(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월08일
(11) 등록번호 10-2131590
(24) 등록일자 2020년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) *C08F 290/14* (2006.01)
C09D 163/10 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
G02B 5/20 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006805(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년11월29일
심사청구일자 2020년03월06일
(85) 번역문제출일자 2020년03월06일
(65) 공개번호 10-2020-0029058
(43) 공개일자 2020년03월17일
(62) 원출원 특허 10-2019-7012591
원출원일자(국제) 2017년11월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/042773
(87) 국제공개번호 WO 2018/101314
국제공개일자 2018년06월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-235064 2016년12월02일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160060645 A*
JP2011146375 A*
KR1020190088972 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

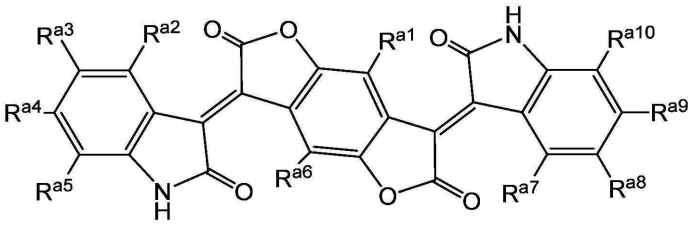
(73) 특허권자
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
오노 유카코
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
사와이 요시타카
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
이토 아츠야
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 **착색 감광성 수지 조성물, 안료 분산액, 격벽, 유기 전계 발광 소자, 화상 표시 장치 및 조명**

(57) 요 약

본 발명의 제 1 과제는, 경화물 형성 후의 아웃 가스량이 적고 신뢰성이 우수하고, 또 경화물 제조시의 현상 공정에 있어서의 패턴의 밀착성이 양호한 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 제 1 양태에 관련된 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지, (D) 광 중합성 모노머 및 (E) 광 중합 개시제를 함유하고, 상기 (A) 착색제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고, 상기 (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함하고, 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함한다.



(I)

(52) CPC특허분류
C08F 2/48 (2013.01)
C08F 290/14 (2013.01)
C09D 163/10 (2013.01)
C09D 7/40 (2018.01)
G02B 5/20 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)

명 세 서

청구범위

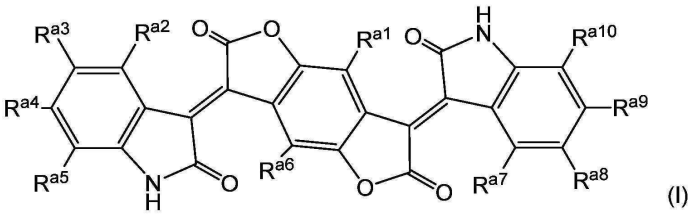
청구항 1

(A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지, (D) 광 중합성 모노머 및 (E) 광 중합 개시제를 함유하는, 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위해 사용되는 착색 감광성 수지 조성물로서,

상기 (A) 착색제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고,

상기 (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함하고,

상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 85 질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.



(I)

(식 (I) 중, R^{a1} 및 R^{a6} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고 ;

R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{a5}, R^{a7}, R^{a8}, R^{a9} 및 R^{a10} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{a11}, COOH, $COOR^{a11}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{a11}$, $CONR^{a11}R^{a12}$, CN, OH, OR^{a11}, $COCR^{a11}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{a11}$, $OOCNR^{a11}R^{a12}$, NO_2, NH_2, NHR^{a11}, $NR^{a11}R^{a12}$, $NHCOR^{a12}$, $NR^{a11}COR^{a12}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{a11}$, $N=CR^{a11}R^{a12}$, SH, SR^{a11}, SOR^{a11}, SO_2R^{a11}, SO_3R^{a11}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{a11} 또는 $SO_2NR^{a11}R^{a12}$ 를 나타내고 ;

또한, R^{a2} 와 R^{a3}, R^{a3} 과 R^{a4}, R^{a4} 와 R^{a5}, R^{a7} 과 R^{a8}, R^{a8} 과 R^{a9}, 및 R^{a9} 와 R^{a10} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{a11} 브릿지에 의해 서로 결합해도 되고 ;

R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

청구항 2

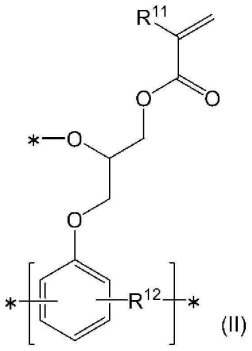
제 1 항에 있어서,

상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 90 질량% 이상 포함하는, 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 일방 또는 양방을 포함하는, 착색 감광성 수지 조성물.



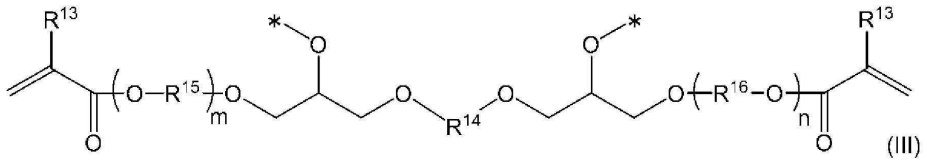
(II)

(식 (II) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

* 는 결합손을 나타낸다.)



(III)

(식 (III) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타내고 ;

m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고 ;

* 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴계 분산제가, 질소 원자를 함유하는 아크릴계 분산제인, 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 착색제의 함유 비율이, 상기 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분당 60 질량% 이하인, 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 착색제가, 추가로 (A2) 유기 착색 안료 및 (A3) 카본 블랙의 일방 또는 양방을 포함하는, 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 착색제에 있어서의 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율이 10 질량% 이상인, 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물로 구성되는 격벽.

청구항 9

제 8 항에 기재된 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 9 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치.

청구항 11

제 9 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는 조명.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가, 주사슬에 방향족 고리를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지인, 착색 감광성 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 착색 감광성 수지 조성물에 관한 것이며, 또 그 착색 감광성 수지 조성물에 사용되는 안료 분산액, 그 착색 감광성 수지 조성물로 구성되는 격벽, 그 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자, 화상 표시 장치 및 조명에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 디스플레이 (LCD) 는 액정에 대한 인가 전압의 온·오프에 의해 액정 분자의 배열법이 바뀌는 성질을 이용하고 있다. 한편, LCD 의 셀을 구성하는 각 부재는, 포토리소그래피로 대표되는, 감광성 조성물을 이용한 방법에 의해 형성되는 것이 많다. 이 감광성 조성물은, 미세한 구조를 형성하기 쉽고, 대화면용의 기판에 대하여 처리하기 쉽다는 이유에서도, 금후 더욱 감광성 조성물의 적용 범위는 넓어지는 경향이 있다.

[0003] 또, 패널 구조 및 제조 공정의 간편화에 수반하여, 액정 패널에 있어서의 2 매의 기판의 간격을 일정하게 유지하기 위해서 사용되는, 소위, 기둥형상 스페이서를 포토리소그래피로 형성하는 방법이 검토되고, 최근에는 포토스페이서와 블랙 매트릭스를 일체화한 착색 스페이서도 개발되고 있다. 단, 이와 같은 착색 스페이서에는, 통상적인 형상이나 압축 특성 이외에, TFT 소자 상에 직접 탑재시켜도 전기 회로의 단락을 일으키지 않도록, 일정 이상의 체적 저항률이나 일정 이하의 비유전률을 갖는 것이 요구된다.

[0004] 이와 같은 착색 스페이서로는, 안료에 복수 종의 유기 착색 안료를 사용한 것이나, 유기 흑색 안료를 사용한 것이 제안되어 있다. 특허문헌 1 에는 특정한 유기 흑색 안료와 분산제를 조합함으로써 우수한 분산성, 차광성을 갖고, 또 낮은 비유전률을 갖는 감광성 착색 조성물이 기재되어 있다.

[0005] 한편 유기 전계 발광 소자 (유기 일렉트로루미네선스, 유기 EL 이라고도 한다.) 를 포함하는 화상 표시 장치는, 콘트라스트나 시야각 등의 시인성이나 응답성이 우수하고, 저소비 전력화, 박형 경량화, 및, 디스플레이 본체의 플렉시블화가 가능하기 때문에, 차세대의 플랫 패널 디스플레이 (FPD) 로서 주목을 받고 있다.

[0006] 유기 전계 발광 소자는, 적어도 일방이 투광성을 갖는 1 쌍의 전극간에, 발광층 혹은 각종 기능층을 포함하는 유기종이 협지 (挾持) 된 구조를 갖는 것이다. 화상 표시 장치는 화소마다 유기 전계 발광 소자가 배치된 패널을 구동시킴으로써, 화상 표시를 실시하는 것이다.

[0007] 종래부터 이와 같은 유기 전계 발광 소자는, 기판 상에, 격벽 (뱅크) 을 형성한 후에, 격벽에 둘러싸인 영역 내에, 발광층 혹은 각종 기능층을 적층하여 제조되고 있다.

[0008] 격벽에 둘러싸인 영역 내에 발광층 등을 성막하려면, 재료를 진공 상태에서 승화시키고, 기판 상에 부착시켜 성

막하는 증착법이 주로 적용되고 있다. 또 최근에는, 캐스트법, 스핀 코트법, 잉크젯 인쇄법과 같은 웨트 프로세스로 성막하는 방법이 주목받고 있다. 특히, 잉크젯 인쇄법은, 대면적으로 했을 경우의 막두께 불균일을 저감할 수 있음과 함께, 도포시의 나누어 도포하는 것에 의한 디스플레이의 고정밀화, 재료의 사용량의 삭감, 수율의 향상을 도모하는 것이 가능해지기 때문에, 대형 패널에 있어서의 유기종의 성막 방법으로서 적합하다.

[0009] 또 이들 격벽을 용이하게 형성하는 방법으로는, 감광성 수지 조성물을 사용한 포토리소그래피법에 의해 형성하는 방법이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2015/046178호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 최근, 화상 표시 장치 등을 구성하는 경화물을 형성한 후에, 그 경화물로부터 발생하는 아웃 가스를 저감하는 요망이 있다. 특히 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 소자 발광시에 격벽으로부터 발생하는 아웃 가스를 저감하는 요망이 강하다. 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 격벽 등의 경화물로부터 발생하는 아웃 가스량이 많으면, 소자의 수명의 저하를 일으켜 버릴 가능성이 있기 때문이다.

[0012] 한편, 화상 표시 장치 중에서도 고해상도의 모델에 있어서는, 그것을 구성하는 경화물을 미세화할 필요가 있고, 미세한 패턴이더라도 현상 공정에 있어서 기판 등에 충분히 밀착하는 것이 요구되고 있다.

[0013] 본 발명자들이 검토한 바, 특허문헌 1 에 기재된 감광성 착색 조성물에서는, 아웃 가스가 많아, 실용상 문제가 있는 것이 발견되었다.

[0014] 또, 특허문헌 1 에는 유기 전계 발광 소자의 격벽에 대한 적용에 대해서는 기재도 시사도 없고, 본 발명자들이 유기 전계 발광 소자의 격벽 형성 용도에 검토한 바 일반적인 해상도의 모델에 요구되는 사이즈의 패턴의 밀착성이 충분한 것이 발견되기는 했지만, 고해상도인 모델에 요구되는 미세 패턴의 밀착성은 충분하지 않은 것이 발견되었다.

[0015] 본 발명의 제 1 과제는, 경화물 형성 후의 아웃 가스량이 적고 신뢰성이 우수하고, 또 경화물 제조시의 현상 공정에 있어서의 미세 패턴의 밀착성이 양호한 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0016] 또, 그 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성된 격벽, 그 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자, 그 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치 및 조명을 제공하는 것에 있다.

[0017] 또 본 발명의 제 2 과제는, 경화물 형성 후의 아웃 가스량이 적고 신뢰성이 우수한, 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위한 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0018] 또, 그 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성된 격벽, 그 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자, 그 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치 및 조명을 제공하는 것에 있다.

[0019] 또한 본 발명의 제 3 과제는, 제 1 과제를 해결하는 감광성 수지 조성물을 구성하기 위한 안료 분산액을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 특정한 유기 흑색 안료를 함유하고, 추가로 특정한 바인더 수지를 일정량 이상 함유하는 착색 감광성 수지 조성물 등에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.

[0021] 즉 본 발명의 요지는 이하와 같다.

[0022] [1] (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지, (D) 광 중합성 모노머 및 (E) 광 중합 개시제를 함유하는 착색

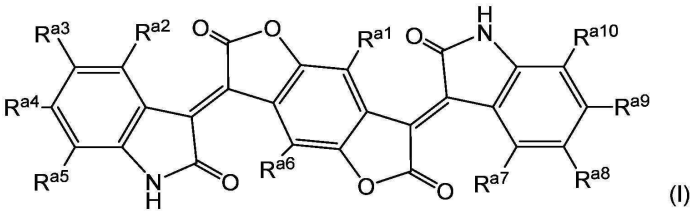
감광성 수지 조성물로서,

[0023] 상기 (A) 착색제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고,

[0024] 상기 (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함하고,

[0025] 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

[0026] [화학식 1]

[0027] 
(I)

[0028] (식 (I) 중, R^{a1} 및 R^{a6} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고 ;

[0029] R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{a5}, R^{a7}, R^{a8}, R^{a9} 및 R^{a10} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{a11}, COOH, $COOR^{a11}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{a11}$, $CONR^{a11}R^{a12}$, CN, OH, OR^{a11}, $COCR^{a11}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{a11}$, $OOCNR^{a11}R^{a12}$, NO_2, NH_2, NHR^{a11}, $NR^{a11}R^{a12}$, $NHCOR^{a12}$, $NR^{a11}COR^{a12}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{a11}$, $N=CR^{a11}R^{a12}$, SH, SR^{a11}, SOR^{a11}, SO_2R^{a11}, SO_3R^{a11}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{a11} 또는 $SO_2NR^{a11}R^{a12}$ 를 나타내고 ;

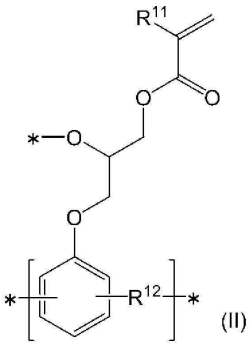
[0030] 또한, R^{a2} 와 R^{a3}, R^{a3} 과 R^{a4}, R^{a4} 와 R^{a5}, R^{a7} 과 R^{a8}, R^{a8} 과 R^{a9}, 및 R^{a9} 와 R^{a10} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{a11} 브릿지에 의해 서로 결합해도 되고 ;

[0031] R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

[0032] [2] 상기 (C) 바인더 수지에 있어서의 상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율이 85 질량% 이상인, [1] 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0033] [3] 상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 일방 또는 양방을 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0034] [화학식 2]

[0035] 
(II)

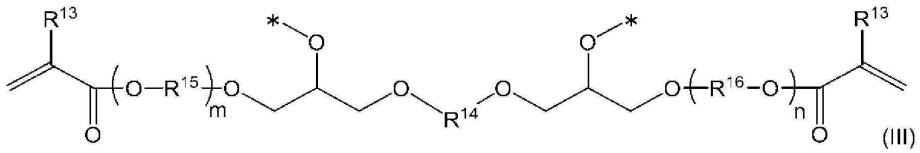
[0036] (식 (II) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0037] R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0038] 식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0039] * 는 결합손을 나타낸다.)

[0040] [화학식 3]

[0041] 

[0042] (식 (III) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0043] R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0044] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타내고 ;

[0045] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고 ;

[0046] * 는 결합손을 나타낸다.)

[0047] [4] 상기 아크릴계 분산제가, 질소 원자를 함유하는 아크릴계 분산제인, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0048] [5] 상기 (A) 착색제의 함유 비율이, 상기 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분당 60 질량% 이하인, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0049] [6] 상기 (A) 착색제가, 추가로 (A2) 유기 착색 안료 및 (A3) 카본 블랙의 일방 또는 양방을 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0050] [7] 상기 (A) 착색제에 있어서의 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율이 10 질량% 이상인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

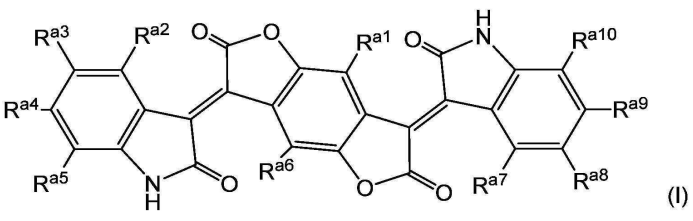
[0051] [8] 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위해서 사용되는, [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0052] [9] (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지, (D) 광 중합성 모노머 및 (E) 광 중합 개시제를 함유하는, 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위한 착색 감광성 수지 조성물로서,

[0053] 상기 (A) 착색제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고,

[0054] 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

[0055] [화학식 4]

[0056] 

[0057] (식 (I) 중, R^{a1} 및 R^{a6} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고 ;

[0058] R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{a5}, R^{a7}, R^{a8}, R^{a9} 및 R^{a10} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{a11}, COOH, $COOR^{a11}$, COO^-,

$CONH_2$, $CONHR^{a11}$, $CONR^{a11}R^{a12}$, CN, OH, OR^{a11}, $COCR^{a11}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{a11}$, $OOCNR^{a11}R^{a12}$, NO_2, NH_2, NHR^{a11}, $NR^{a11}R^{a12}$, $NHCOR^{a12}$, $NR^{a11}COR^{a12}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{a11}$, $N=CR^{a11}R^{a12}$, SH, SR^{a11}, SOR^{a11}, SO_2R^{a11}, SO_3R^{a11}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{a11} 또는 $SO_2NR^{a11}R^{a12}$ 를 나타내고 ;

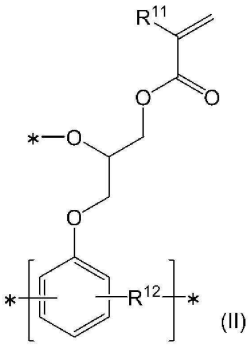
[0059] 또한, R^{a2} 와 R^{a3}, R^{a3} 과 R^{a4}, R^{a4} 와 R^{a5}, R^{a7} 과 R^{a8}, R^{a8} 과 R^{a9}, 및 R^{a9} 와 R^{a10} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{a11} 브릿지에 의해 서로 결합해도 되고 ;

[0060] R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

[0061] [10] 상기 (C) 바인더 수지에 있어서의 상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율이 85 질량% 이상인, [9] 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0062] [11] 상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 일방 또는 양방을 포함하는, [9] 또는 [10] 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0063] [화학식 5]

[0064] 

(II)

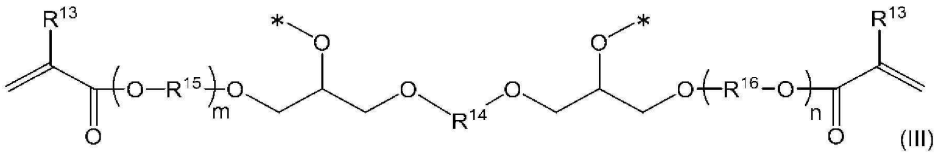
[0065] (식 (II) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0066] R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0067] 식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0068] * 는 결합손을 나타낸다.)

[0069] [화학식 6]

[0070] 

(III)

[0071] (식 (III) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0072] R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0073] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타내고 ;

[0074] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고 ;

[0075] * 는 결합손을 나타낸다.)

[0076] [12] 상기 (A) 착색제의 함유 비율이, 상기 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분당 60 질량% 이하인, [9] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0077] [13] 상기 (A) 착색제가, 추가로 (A2) 유기 착색 안료 및 (A3) 카본 블랙의 일방 또는 양방을 포함하는, [9] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0078] [14] 상기 (A) 착색제에 있어서의 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율이 10 질량% 이상인, [9] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0079] [15] [1] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물로 구성되는 격벽.

[0080] [16] [15] 에 기재된 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자.

[0081] [17] [16] 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치.

[0082] [18] [16] 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는 조명.

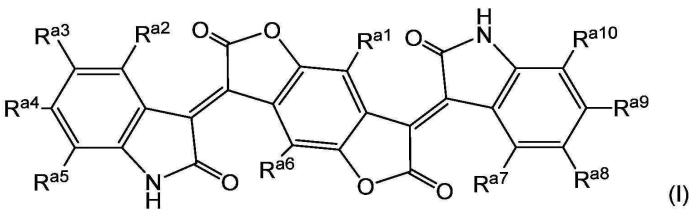
[0083] [19] (A) 착색제, (B) 분산제 및 (C) 바인더 수지를 함유하는 안료 분산액으로서,

[0084] 상기 (A) 착색제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고,

[0085] 상기 (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함하고,

[0086] 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산액.

[0087] [화학식 7]

[0088] 

(I)

[0089] (식 (I) 중, R^{a1} 및 R^{a6} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고 ;

[0090] R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{a5}, R^{a7}, R^{a8}, R^{a9} 및 R^{a10} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{a11}, COOH, $COOR^{a11}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{a11}$, $CONR^{a11}R^{a12}$, CN, OH, OR^{a11}, $COCR^{a11}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{a11}$, $OOCNR^{a11}R^{a12}$, NO_2, NH_2, NHR^{a11}, $NR^{a11}R^{a12}$, $NHCOR^{a12}$, $NR^{a11}COR^{a12}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{a11}$, $N=CR^{a11}R^{a12}$, SH, SR^{a11}, SOR^{a11}, SO_2R^{a11}, SO_3R^{a11}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{a11} 또는 $SO_2NR^{a11}R^{a12}$ 를 나타내고 ;

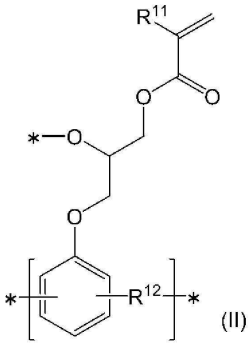
[0091] 또한, R^{a2} 와 R^{a3}, R^{a3} 과 R^{a4}, R^{a4} 와 R^{a5}, R^{a7} 과 R^{a8}, R^{a8} 과 R^{a9}, 및 R^{a9} 와 R^{a10} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{a11} 브릿지에 의해 서로 결합해도 되고 ;

[0092] R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

[0093] [20] 상기 (B) 분산제의 함유 비율이, (A) 착색제 100 질량부에 대하여 10 질량부 이상인, [19] 에 기재된 안료 분산액.

[0094] [21] 상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 일방 또는 양방을 포함하는, [19] 또는 [20] 에 기재된 안료 분산액.

[0095] [화학식 8]

[0096] 

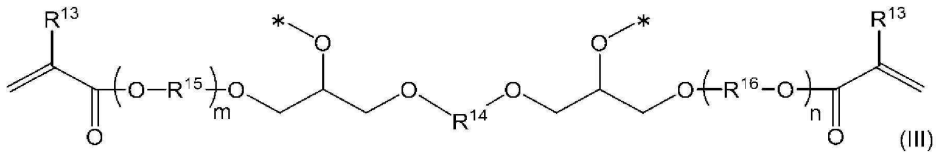
[0097] (식 (II) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0098] R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0099] 식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0100] * 는 결합손을 나타낸다.)

[0101] [화학식 9]

[0102] 

[0103] (식 (III) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0104] R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0105] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타내고 ;

[0106] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고 ;

[0107] * 는 결합손을 나타낸다.)

[0108] [22] 상기 아크릴계 분산제가, 질소 원자를 함유하는 아크릴계 분산제인, [19] ~ [21] 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산액.

[0109] [23] 착색 감광성 수지 조성물을 제조하기 위해서 사용되는, [19] ~ [22] 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산액.

발명의 효과

[0110] 본 발명의 어느 양태에 의해, 경화물 형성 후의 아웃 가스량이 적고 신뢰성이 우수하고, 또 경화물 제조시의 현상 공정에 있어서의 패턴의 밀착성이 양호한 착색 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 경화물은 가동시의 아웃 가스량이 적고, 발광 소자로는 수명의 저하가 적고, 신뢰성이 우수하다.

[0111] 또 본 발명의 다른 양태에 의해, 경화물 형성 후의 아웃 가스량이 적고 신뢰성이 우수한, 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위한 착색 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 경화물은 가동시의 아웃 가스량이 적고, 발광 소자로는 수명의 저하가 적고, 신뢰성이 우수하다.

[0112] 또 본 발명의 안료 분산액에 의해 상기 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0113] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 기재는 본 발명의 실시형태의 일례이며, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이들에 특정되지 않는다.

[0114] 또한, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」 이란, 「아크릴 및/또는 메타크릴」 을 의미하는 것으로 하고, 또, 「전체 고형분」 이란, 착색 감광성 수지 조성물 또는 안료 분산액에 있어서의, 용제 이외의 전체 성분을 의미하는 것으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서 「~」 를 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」 의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0115] 또, 본 발명에 있어서, 「(공)중합체」 란, 단일 중합체 (호모폴리머) 와 공중합체 (코폴리머) 의 쌍방을 포함하는 것을 의미하며, 또, 「(산) 무수물」, 「(무수) … 산」 이란, 산과 그 무수물의 쌍방을 포함하는 것을 의미한다.

[0116] 본 발명에 있어서, 격벽재란, 뱅크재, 벽재, 월재를 가리키고, 마찬가지로, 격벽이란, 뱅크, 벽, 월을 가리킨다. 격벽이란, 예를 들어, 액티브 구동형 유기 전계 발광 소자에 있어서의 기능층 (유기종) 을 구획하기 위한 것이며, 구획된 영역 (화소 영역) 에 기능층을 구성하기 위한 재료를 증착 혹은 잉크젯 등에 의한 도포, 건조를 실시함으로써, 기능층 및 격벽으로 이루어지는 화소 등을 형성시켜 가기 위해서 사용되는 것이다.

[0117] 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량이란, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 가리킨다.

[0118] 본 발명에 있어서, 신뢰성이란, 유기 전계 발광 소자의 구동시의 신뢰성을 의미하며, 특히, 화상 표시 장치에 관해서는 표시 신뢰성을, 조명에 관해서는 발광 신뢰성을 의미한다.

[0119] 본 발명의 제 1 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물은, 상기 제 1 과제를 해결하는 것이며, 상기 (A) 착색제가, 후술하는 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고, 상기 (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함하고, 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함하는 것이다.

[0120] 본 발명의 제 2 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물은, 상기 제 2 과제를 해결하는 것이며, 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위한 착색 감광성 수지 조성물로서, 상기 (A) 착색제가, 후술하는 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고, 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함하는 것이다.

[0121] 본 발명의 제 3 양태에 관련된 안료 분산액은, 상기 제 3 과제를 해결하는 것이며, 상기 (A) 착색제가, 후술하는 일반식 (I) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료를 포함하고, 상기 (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함하고, 상기 (C) 바인더 수지가, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 포함하는 것이다.

[0122] 이하, 특별히 언급이 없는 한, 「본 발명의 착색 감광성 수지 조성물」 은, 상기 제 1 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물, 및 제 2 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물의 양자를 가리킨다.

[0123] [1] 착색 감광성 수지 조성물의 성분 및 조성

[0124] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 구성하는 성분 및 그 조성에 대해서 설명한다.

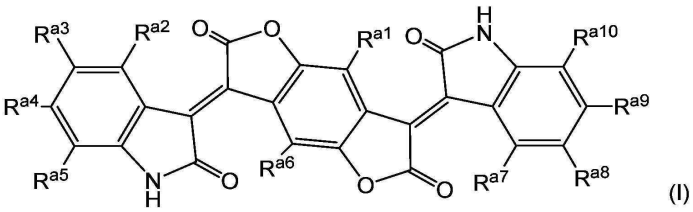
[0125] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 (이하, 간단히 「감광성 수지 조성물」 이라고 하는 경우가 있다) 은, (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지, (D) 광 중합성 모노머 및 (E) 광 중합 개시제를 함유하고, 또한 통상적으로는, 용제도 함유한다.

[0126] [1-1] (A) 착색제

[0127] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서의 (A) 착색제는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (I)」 이라고 칭하는 경우가 있다.), 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 (A1) 유기 흑색 안료 (이하, 「(A1) 유기 흑색 안료」 라고 칭하는 경우가 있다.) 를 포함한다.

[0128] 이와 같이, (A1) 유기 흑색 안료를 포함함으로써, 고저항, 저유전율 또한 고차광율을 실현할 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 보다 흑색에 가까운 색조의 경화물이 얻어지기 때문에, 화상 표시 장치의 화상 표시 영역에서 차지하는 면적 비율이 큰, 유기 전계 발광 소자의 격벽을 형성하기 위한 착색제로서 적합하게 사용할 수 있다. 또 (A1) 유기 흑색 안료를 사용함으로써 분산성, 보존성도 양호하고, 이것을 함유하는 착색 감광성 수지 조성물에 있어서는 현상시의 패터닝 적성도 양호하다.

[0129] [화학식 10]

[0130] 
(I)

[0131] 식 (I) 중, R^{a1} 및 R^{a6} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고 ;

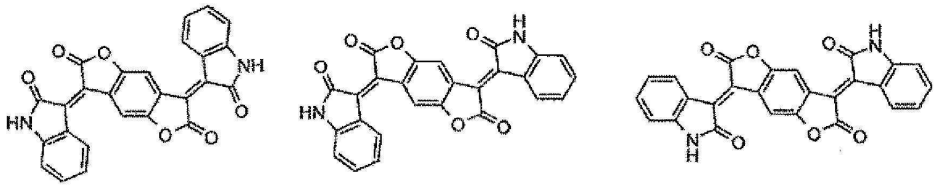
[0132] R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{a5}, R^{a7}, R^{a8}, R^{a9} 및 R^{a10} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{a11}, COOH, $COOR^{a11}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{a11}$, $CONR^{a11}R^{a12}$, CN, OH, OR^{a11}, $COCR^{a11}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{a11}$, $OOCNR^{a11}R^{a12}$, NO_2, NH_2, NHR^{a11}, $NR^{a11}R^{a12}$, $NHCOR^{a12}$, $NR^{a11}COR^{a12}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{a11}$, $N=CR^{a11}R^{a12}$, SH, SR^{a11}, SOR^{a11}, SO_2R^{a11}, SO_3R^{a11}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{a11} 또는 $SO_2NR^{a11}R^{a12}$ 를 나타내고 ;

[0133] 또한, R^{a2} 와 R^{a3}, R^{a3} 과 R^{a4}, R^{a4} 와 R^{a5}, R^{a7} 과 R^{a8}, R^{a8} 과 R^{a9}, 및 R^{a9} 와 R^{a10} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{a11} 브릿지에 의해 서로 결합해도 되고 ;

[0134] R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.

[0135] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 기하 이성체는, 이하의 코어 구조를 갖고 (단, 구조식 중의 치환기는 생략하고 있다), 트랜스-트랜스 이성체가 어쩌면 가장 안정적이다.

[0136] [화학식 11]

[0137] 
시스-시스 시스-트랜스 트랜스-트랜스

[0138] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 아니온성인 경우, 그 전하를 임의의 공지의 적합한 카티온, 예를 들어 금속, 유기, 무기 또는 금속 유기 카티온, 구체적으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 천이 금속, 1 급 암모늄, 2 급 암모늄, 트리알킬암모늄 등의 3 급 암모늄, 테트라알킬암모늄 등의 4 급 암모늄 또는 유기 금속 착물에 의해 보상한 염인 것이 바람직하다. 또, 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 기하 이성체가 아니온성인 경우, 동일한 염인 것이 바람직하다.

[0139] 일반식 (I) 의 치환기에 관해서는, 차폐 비율이 높아지는 경향이 있기 때문에, 이하의 것이 바람직하다. 이것은, 이하의 치환기는 흡수가 없고, 안료의 색상에 영향을 미치지 않는 것으로 생각되기 때문이다.

[0140] R^{a2}, R^{a4}, R^{a5}, R^{a7}, R^{a9} 및 R^{a10} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 불소 원자, 또는 염소 원자이며, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[0141] R^{a3} 및 R^{a8} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, NO_2, OCH_3, OC_2H_5, 브롬 원자, 염소 원자, CH_3, C_2H_5, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)(C_2H_5)$, $N(C_2H_5)_2$, α-나프틸, β-나프틸, SO_3H 또는 SO_3^- 이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 SO_3H 이다.

[0142] R^1 및 R^6 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, CH_3 또는 CF_3 이며, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[0143] 바람직하게는, R^1 과 R^6, R^2 와 R^7, R^3 과 R^8, R^4 와 R^9, 및 R^5 과 R^{10} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합이 동일하고, 보다 바람직하게는, R^1 은 R^6 과 동일하고, R^2 는 R^7 과 동일하고, R^3 은 R^8 과 동일하고, R^4 는 R^9 와 동일하고, 또한, R^5 는 R^{10} 과 동일하다.

[0144] 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 2-메틸부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, 3-펜틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, 헵틸기, n-옥틸기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 운데실기 또는 도데실기이다.

[0145] 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기는, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로프로필메틸기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 트리메틸시클로헥실기, 투질기, 노르보르닐기, 보르닐기, 노르카르일기, 카르일기, 멘틸기, 노르피닐기, 피닐기, 1-아다만틸기 또는 2-아다만틸기이다.

[0146] 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 2-프로펜-2-일기, 2-부텐-1-일기, 3-부텐-1-일기, 1,3-부타디엔-2-일기, 2-펜텐-1-일기, 3-펜텐-2-일기, 2-멘틸-1-부텐-3-일기, 2-메틸-3-부텐-2-일기, 3-메틸-2-부텐-1-일기, 1,4-펜타디엔-3-일기, 헥세닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기 또는 도데세닐기이다.

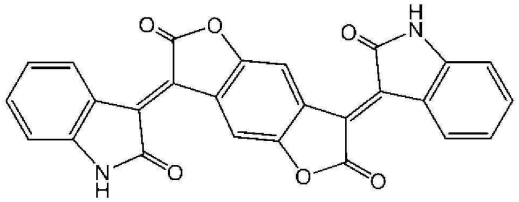
[0147] 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기는, 예를 들어, 2-시클로부텐-1-일기, 2-시클로펜텐-1-일기, 2-시클로헥센-1-일기, 3-시클로헥센-1-일기, 2,4-시클로헥사디엔-1-일기, 1-p-멘텐-8-일기, 4(10)-투젠-10-일기, 2-노르보르넨-1-일기, 2,5-노르보르나디엔-1-일기, 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일기 또는 캠페닐기이다.

[0148] 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기는, 예를 들어, 1-프로핀-3-일기, 1-부틴-4-일기, 1-펜틴-5-일기, 2-메틸-3-부틴-2-일기, 1,4-펜타디인-3-일기, 1,3-펜타디인-5-일기, 1-헥신-6-일기, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일기, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일기, 1,3-헥사디인-5-일기, 1-옥틴-8-일기, 1-노닌-9-일기, 1-데신-10-일기 또는 1-도데신-12-일기이다.

[0149] 할로겐 원자는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이다.

[0150] 상기 (A1) 유기 흑색 안료는, 바람직하게는 하기 일반식 (I-1) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (I-1)」 이라고 칭하는 경우가 있다.), 및 그 화합물의 기하 이성체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.

[0151] [화학식 12]

[0152] 

(I-1)

[0153] 이와 같은 유기 흑색 안료의 구체예로는, 상품명으로, Irgaphor (등록상표) Black S 0100 CF (BASF 사 제조) 를 들 수 있다.

[0154] 이 유기 흑색 안료는, 바람직하게는 후술되는 분산제, 용제, 방법에 의해 분산하여 사용된다. 또, 분산시에 상기 화합물 (I) 의 술폰산 유도체 (술폰산 치환체), 또는 화합물 (I) 의 기하 이성체의 술폰산 유도체, 특히 상기 화합물 (I-1) 의 술폰산 유도체, 또는 상기 화합물 (I-1) 의 기하 이성체의 술폰산 유도체가 존재하면, 분산성이나 보존성이 향상되는 경우가 있다.

[0155] 본 발명에서 사용하는 (A) 착색제는, 상기 (A1) 유기 흑색 안료 이외에 그 밖의 착색제를 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 착색제로는, 안료를 사용하는 것이 바람직하고, 안료는 유기 안료여도 되고 무기 안료여도 되지만, 고저항, 저유전율의 관점에서는, 유기 안료를 사용하는 것이 보다 바람직하고, 특히 유기 착색 안료

(이하 「(A2) 유기 착색 안료」 라고 칭하는 경우가 있다.) 를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0156] 이들 안료의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계 등의 유기 안료가 이용 가능하다. 이하, 사용할 수 있는 유기 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 이하에 예시하는 「C.I. 피그먼트 레드 2」 등의 용어는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.

[0157] 적색 안료로는, C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 50 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 2, 53 : 3, 57, 57 : 1, 57 : 2, 58 : 4, 60, 63, 63 : 1, 63 : 2, 64, 64 : 1, 68, 69, 81, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 81 : 4, 83, 88, 90 : 1, 101, 101 : 1, 104, 108, 108 : 1, 109, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276 을 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 48 : 1, 122, 149, 168, 177, 179, 194, 202, 206, 207, 209, 224, 242, 254, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224, 254 를 들 수 있다.

[0158] 또한, 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 272 를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 적색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 레드 254, 272 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0159] 등색 (橙色) (오렌지) 안료로는, C.I. 피그먼트 오렌지 1, 2, 5, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 34, 36, 38, 39, 43, 46, 48, 49, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79 를 들 수 있다. 이 중에서도, 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 오렌지 13, 43, 64, 72 를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 등색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 오렌지 64, 72 를 사용하는 것이 보다 바람직하고, C.I. 피그먼트 오렌지 64 가 특히 바람직하다.

[0160] 청색 안료로는, C.I. 피그먼트 블루 1, 1 : 2, 9, 14, 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56 : 1, 60, 61, 61 : 1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79 를 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 블루 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 블루 15 : 6 을 들 수 있다.

[0161] 또한, 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 블루 15 : 6, 16, 60 을 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 청색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 블루 60 을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0162] 보라색 안료로는, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1 : 1, 2, 2 : 2, 3, 3 : 1, 3 : 3, 5, 5 : 1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50 을 들 수 있다. 이 중에서도, 차광성의 점에서는, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23 을 사용하는 것이 바람직하고, C.I. 피그먼트 바이올렛 23 을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0163] 또한, 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29 를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 보라색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 바이올렛 29 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0164] 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료, 보라색 안료 외에 사용할 수 있는 유기 착색 안료로는 예를 들어, 녹색 안료, 황색 안료 등을 들 수 있다.

[0165] 녹색 안료로는, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55, 58 을 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 그린 7, 36 을 들 수 있다.

[0166] 황색 안료로는, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 1 : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 31, 32, 34, 35, 35 : 1, 36, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 41, 42, 43, 48, 53, 55, 61, 62, 62 : 1, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 100, 101, 104, 105, 108, 109, 110, 111, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 127 : 1, 128, 129, 133, 134, 136, 138, 139, 142, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161,

162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 을 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로우 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180, 185, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로우 83, 138, 139, 150, 180 을 들 수 있다.

[0167] 이들 안료 중에서도, 적색 안료 및 등색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 청색 안료 및 보라색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 조합을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 특정한 안료의 조합을 이용함으로써, 고차광성을 달성할 수 있는 경향이 있다.

[0168] 이들 중에서도, 차광성이나 색조의 관점에서는, 이하의 안료 중 적어도 1 종 이상을 함유하는 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0169] 적색 안료 : C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 272

[0170] 등색 안료 : C.I. 피그먼트 오렌지 43, 64, 72

[0171] 청색 안료 : C.I. 피그먼트 블루 15:6, 60

[0172] 보라색 안료 : C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29

[0173] 또한, 색의 조합에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 차광성의 관점에서는 예를 들어, 적색 안료와 청색 안료의 조합, 청색 안료와 등색 안료의 조합, 청색 안료와 등색 안료와 보라색 안료의 조합 등을 들 수 있다.

[0174] 또한, 그 밖의 착색제로는, 이들 유기 착색 안료 이외에, 그 밖의 흑색 착색제를 사용할 수 있다.

[0175] 흑색 착색제 중에서도, 차광성이나 색조의 관점에서는, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 것 이외의, 그 밖의 유기 흑색 안료를 사용해도 된다. 그 밖의 유기 흑색 안료로는, 아닐린 블랙, 페릴렌 블랙, 시아닌 블랙 등을 들 수 있다.

[0176] 또, 본 발명에서는, 무기 흑색 안료를 사용할 수 있다. 무기 흑색 안료로는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 티탄 블랙, 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 차광성, 화상 특성의 관점에서 카본 블랙 (이하 「(A3) 카본 블랙」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 을 바람직하게 사용할 수 있다. 카본 블랙의 예로는, 이하와 같은 카본 블랙을 들 수 있다.

[0177] 미츠비시 케미컬사 제조 : MA7, MA8, MA11, MA77, MA100, MA100R, MA100S, MA220, MA230, MA600, MCF88, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #900, #950, #960, #970, #980, #990, #1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #2650, #3030, #3050, #3150, #3250, #3400, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B

[0178] 데구사사 제조 : Printex (등록상표. 이하 동일.) 3, Printex30P, Printex30, Printex300P, Printex40, Printex45, Printex55, Printex60, Printex75, Printex80, Printex85, Printex90, Printex A, Printex L, Printex G, Printex P, Printex U, Printex V, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S160, Color Black S170

[0179] 캐보트사 제조 : Monarch (등록상표. 이하 동일.) 120, Monarch280, Monarch460, Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400, Monarch4630, REGAL (등록상표. 이하 동일.) 99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, REGAL400R, REGAL55R0, REGAL660R, BLACK PEARLS480, PEARLS130, VULCAN (등록상표. 이하 동일.) XC72R, ELFTEX (등록상표)-8

[0180] 비를라사 제조 : RAVEN (등록상표. 이하 동일.) 11, RAVEN14, RAVEN15, RAVEN16, RAVEN22, RAVEN30, RAVEN35, RAVEN40, RAVEN410, RAVEN420, RAVEN450, RAVEN500, RAVEN780, RAVEN850, RAVEN890H, RAVEN1000, RAVEN1020, RAVEN1040, RAVEN1060U, RAVEN1080U, RAVEN1170, RAVEN1190U, RAVEN1250, RAVEN1500, RAVEN2000, RAVEN2500U, RAVEN3500, RAVEN5000, RAVEN5250, RAVEN5750, RAVEN7000

[0181] 카본 블랙은, 수지로 피복된 것을 사용해도 상관없다. 수지로 피복된 카본 블랙을 사용하면, 유리 기판에 대한 밀착성이나 체적 저항값을 향상시키는 효과가 있다. 수지로 피복된 카본 블랙으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평09-71733호에 기재되어 있는 카본 블랙 등을 적합하게 사용할 수 있다. 체적 저항이나 유전

율의 점에서, 수지 피복 카본 블랙이 적합하게 사용된다.

[0182] 수지에 의한 피복 처리에 제공하는 카본 블랙으로는, Na 와 Ca 의 합계 함유량이 100 ppm 이하인 것이 바람직하다. 카본 블랙은, 통상적으로, 제조시의 원료유나 연소유 (또는 가스), 반응 정지수나 조립수 (造粒水), 나아가서는 반응로의 노재 (爐材) 등으로부터 혼입한 Na 나, Ca, K, Mg, Al, Fe 등을 조성으로 하는 회분이 퍼센트의 오더로 함유되어 있다. 이 중, Na 나 Ca 는, 각각 수 백 ppm 이상 함유되어 있는 것이 일반적이지만, 이들을 줄임으로써, 투명 전극 (ITO) 이나 그 밖의 전극에 대한 침투를 억제하여, 전기적 단락을 방지할 수 있는 경향이 있다.

[0183] 이들 Na 나 Ca 를 포함하는 회분의 함유량을 저감하는 방법으로는, 카본 블랙을 제조할 때의 원료유나 연료유 (또는 가스) 그리고 반응 정지수로서, 이들의 함유량이 최대한 적은 것을 엄선하는 것 및 스트럭처를 조정하는 알칼리 물질의 첨가량을 극력 줄임으로써 가능하다. 다른 방법으로는, 노로부터 만들어낸 카본 블랙을 물이나 염산 등으로 씻고 Na 나 Ca 를 용해하여 제거하는 방법을 들 수 있다.

[0184] 구체적으로는 카본 블랙을 물, 염산, 또는 과산화수소수에 혼합 분산시킨 후, 물에 난용인 용매를 첨가해 가면 카본 블랙은 용매측으로 이행하고, 물과 완전히 분리됨과 함께 카본 블랙 중에 존재한 대부분의 Na 나 Ca 는, 물이나 산에 용해, 제거된다. Na 와 Ca 의 합계량을 100 ppm 이하로 저감하기 위해서는, 원재료를 엄선한 카본 블랙 제조 과정 단독 혹은 물이나 산 용해 방식 단독으로도 가능한 경우도 있지만, 이 양 방식을 병용함으로써 더욱 용이하게 Na 와 Ca 의 합계량을 100 ppm 이하로 할 수 있다.

[0185] 또 수지 피복 카본 블랙은, pH 6 이하의 이른바 산성 카본 블랙인 것이 바람직하다. 수중 (水中) 에서의 분산경 (分散徑) (아글로메레이트경) 이 작아지므로, 미세 유닛까지의 피복이 가능해져 적합하다. 또한 평균 입자경 40 ㎚ 이하, 디부틸프탈레이트 (DBP) 흡수량 140 ㎖/100 g 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써, 차광성이 양호한 도막이 얻어지는 경향이 있다. 평균 입자경은 수 평균 입자경을 의미하며, 전자현미경 관찰에 의해 수 만 배의 배율로 수 시야분 촬영하고, 얻어진 사진 중의 카본 블랙 입자를 화상 처리 장치에 의해 2000 ~ 3000 개 정도 계측하는 입자 화상 해석에 의해 구해지는 원 상당경을 의미한다.

[0186] 수지로 피복된 카본 블랙을 조제하는 방법에는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 카본 블랙 및 수지의 배합량을 적절히 조정한 후, 1. 수지와 시클로헥사논, 톨루엔, 자일렌 등의 용제를 혼합하여 가열 용해시킨 수지 용액과, 카본 블랙 및 물을 혼합한 현탁액을 혼합 교반하고, 카본 블랙과 물을 분리시킨 후, 물을 제거하여 가열 혼련하여 얻어진 조성물을 시트상으로 성형하고, 분쇄한 후, 건조시키는 방법 ; 2. 상기와 마찬가지로 하여 조제한 수지 용액과 현탁액을 혼합 교반하여 카본 블랙 및 수지를 입상화 (粒狀化) 한 후, 얻어진 입상물을 분리, 가열하여 잔존하는 용제 및 물을 제거하는 방법 ; 3. 용제에 말레산, 푸마르산 등의 카르복실산을 용해시키고, 카본 블랙을 첨가, 혼합하여 건조시키고, 용제를 제거하여 카르복실산 첨착 카본 블랙을 얻은 후, 이것에 수지를 첨가하여 드라이 블렌드 하는 방법 ; 4. 피복시키는 수지를 구성하는 반응성기 함유 모노머 성분과 물을 고속 교반하여 현탁액을 조제하고, 중합 후 냉각시켜 중합체 현탁액으로부터 반응성기 함유 수지를 얻은 후, 이것에 카본 블랙을 첨가하여 혼련하고, 카본 블랙과 반응성기를 반응시키고 (카본 블랙을 그래프트시키고), 냉각 및 분쇄하는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0187] 피복 처리하는 수지의 종류도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 합성 수지가 일반적이고, 또한, 구조 중에 벤젠고리를 갖는 수지 쪽이 양쪽성계 계면 활성제적인 기능이 보다 강하기 때문에, 분산성 및 분산 안정성의 점에서 바람직하다.

[0188] 구체적인 합성 수지로는, 페놀 수지, 멜라민 수지, 자일렌 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 글리프탈 수지, 에폭시 수지, 알킬벤젠 수지 등의 열경화성 수지나, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 변성 폴리페닐렌옥사이드, 폴리술폰, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아미노비스말레이미드, 폴리에테르술포폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에테르에테르케톤, 등의 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 피복 수지의 양은, 카본 블랙과 피복 수지의 합계량에 대하여 1 ~ 30 질량% 가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 피복을 충분한 것으로 할 수 있는 경향이 있다. 한편, 상기 상한값 이하로 함으로써, 수지끼리의 점착을 막고, 분산성이 양호한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0189] 이와 같이 하여 수지로 피복 처리하여 이루어지는 카본 블랙은, 통상적인 방법에 따라서, 격벽, 착색 스페이서 등의 차광재로서 사용할 수 있으며, 이 격벽, 착색 스페이서를 구성 요소로 하는 유기 발광 소자, 컬러 필터를 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다. 이와 같은 카본 블랙을 사용하면, 고차광율이고 또한 저비용으로 할

수 있는 경향이 있다. 또, 카본 블랙 표면을 수지로 피복한 것에 의해, 고저항, 저유전율의 격벽, 착색 스페이서 등의 차광재를 제조할 수 있다.

[0190] 또, 그 밖의 착색제로서, 상기 서술한 유기 착색 안료, 흑색 착색제 외에, 염료를 사용해도 된다. 착색제로서 사용할 수 있는 염료로는, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료 등을 들 수 있다.

[0191] 아조계 염료로는, 예를 들어, C.I. 애시드 옐로우 11, C.I. 애시드 오렌지 7, C.I. 애시드 레드 37, C.I. 애시드 레드 180, C.I. 애시드 블루 29, C.I. 다이렉트 레드 28, C.I. 다이렉트 레드 83, C.I. 다이렉트 옐로우 12, C.I. 다이렉트 오렌지 26, C.I. 다이렉트 그린 28, C.I. 다이렉트 그린 59, C.I. 리액티브 옐로우 2, C.I. 리액티브 레드 17, C.I. 리액티브 레드 120, C.I. 리액티브 블랙 5, C.I. 디스퍼스 오렌지 5, C.I. 디스퍼스 레드 58, C.I. 디스퍼스 블루 165, C.I. 베이직 블루 41, C.I. 베이직 레드 18, C.I. 모르단트 레드 7, C.I. 모르단트 옐로우 5, C.I. 모르단트 블랙 7 등을 들 수 있다.

[0192] 안트라퀴논계 염료로는, 예를 들어, C.I. 배트 블루 4, C.I. 애시드 블루 40, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 리액티브 블루 19, C.I. 리액티브 블루 49, C.I. 디스퍼스 레드 60, C.I. 디스퍼스 블루 56, C.I. 디스퍼스 블루 60 등을 들 수 있다.

[0193] 이 외에, 프탈로시아닌계 염료로서, 예를 들어, C.I. 배트 블루 5 등이, 퀴논이민계 염료로서, 예를 들어, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 등이, 퀴놀린계 염료로서, 예를 들어, C.I. 솔벤트 옐로우 33, C.I. 애시드 옐로우 3, C.I. 디스퍼스 옐루우 64 등이, 니트로계 염료로서, 예를 들어, C.I. 애시드 옐로우 1, C.I. 애시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐루우 42 등을 들 수 있다.

[0194] 이들 (A1) 유기 흑색 안료, (A2) 유기 착색 안료, 흑색 착색제 등의 안료는, 평균 입자경이 통상적으로 1 ㎛ 이하, 바람직하게는 0.5 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.25 ㎛ 이하가 되도록, 분산하여 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 평균 입자경의 기준은 안료 입자의 수이다.

[0195] 또한, 이 안료의 평균 입자경은, 동적 광 산란 (DLS) 에 의해 측정된 안료 입자경으로부터 구한 값이다. 입자경 측정은, 충분히 희석된 착색 감광성 수지 조성물 (통상적으로는 희석하여, 안료 함유 비율 0.005 ~ 0.2 질량% 정도로 조제. 단 측정 기기에 의해 추장된 농도가 있으면, 그 농도에 따른다.) 에 대하여 실시하고, 25 ℃ 에서 측정한다.

[0196] [1-2] (B) 분산제

[0197] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서는, (A) 착색제를 미세하게 분산시키고, 또한 그 분산 상태를 안정화시키는 것이 품질의 안정성 확보에는 중요하기 때문에, (B) 분산제를 포함한다.

[0198] 본 발명의 제 1 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물, 및 본 발명의 제 3 양태에 관련된 안료 분산액에 있어서는, (B) 분산제가, 아크릴계 분산제를 포함한다. 아크릴계 분산제는, 직사슬형의 분자 구조의 유연한 주골격을 갖기 때문에, 흡착기의 대부분이 착색제에 흡착함으로써 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액 중에 착색제가 균일하게 분산되는 것으로 생각된다. 도포막 중에 착색제가 균일하게 배치됨으로써, 그 도포막이 치밀한 막이 되고, 또한, 알칼리 현상액에 불용인 성분인 착색제가 도포막 중에 균일하게 배치됨으로써, 현상 처리시에 도포막 내부로의 현상액의 침투가 억제되어 패턴 밀착성이 양호해지고, 특히 미세 패턴이더라도 밀착성이 양호해지는 것으로 생각된다.

[0199] 또 아크릴계 분산제로는, 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하다. 또 분산 안정성의 면에서 카르복실기 ; 인산기 ; 술폰산기 ; 또는 이들의 염기 ; 질소 원자를 함유하는 아크릴계 분산제가 바람직하고, 그 중에서도 질소 원자를 함유하는 아크릴계 분산제가 바람직하다. 나아가서는 1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기 ; 4 급 암모늄염기 ; 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기, 등의 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제가, 안료 등의 착색제를 분산할 때에 소량의 분산제로 분산할 수 있다는 관점에서 특히 바람직하다. 이들 관능기는, 착색제에 흡착하는 흡착기로서 작용한다.

[0200] 시판되고 있는 아크릴계 분산제로는, 예를 들어 DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001, BYK-LPN21116, BYK-LPN6919 등 (이상 모두 빅크케미사 제조) 을 들 수 있다.

[0201] 질소 원자를 함유하는 아크릴계 분산제로는, 관능기 (여기서 말하는 관능기란, 고분자 분산제에 함유되는 관능기로서 전술한 관능기이다.) 를 갖는 불포화기 함유 단량체와, 관능기를 갖지 않는 불포화기 함유 단량체의 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체, 블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 공중합체는 공지된 방

법으로 제조할 수 있다.

[0202] 관능기를 갖는 불포화기 함유 단량체로는, (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 아크릴산 다이머 등의 카르복실기를 갖는 불포화 단량체 ; 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 이들의 4 급화물 등의 3 급 아미노기, 4 급 암모늄염기를 갖는 불포화 단량체를 구체예로서 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0203] 관능기를 갖지 않는 불포화기 함유 단량체로는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시메틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 스티렌 및 그 유도체, α-메틸스티렌, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드, N-벤질말레이미드 등의 N-치환 말레이미드, 아크릴로니트릴, 아세트산비닐 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 매크로 모노머, 폴리스티렌 매크로 모노머, 폴리2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 매크로 모노머, 폴리에틸렌글리콜 매크로 모노머, 폴리프로필렌글리콜 매크로 모노머, 폴리카프로락톤 매크로 모노머 등의 매크로 모노머 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 단량체의 측사슬은, 용제에 상용하는 용매 친화부로서 작용한다.

[0204] 아크릴계 분산제는, 분산성의 관점에서, 바람직하게는 관능기를 갖는 A 블록과 관능기를 갖지 않는 B 블록으로 구성되는 A-B 또는 B-A-B 블록 공중합체이다. 이 경우, A 블록 중에는 상기 관능기를 포함하는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조 외에, 상기 관능기를 포함하지 않는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조가 포함되어 있어도 되고, 이들이 그 A 블록 중에 있어서 랜덤 공중합 또는 블록 공중합의 어느 양태로 함유되어 있어도 된다. 또, 관능기를 포함하지 않는 부분 구조의, A 블록 중의 함유 비율은, 통상적으로 80 질량% 이하이고, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하, 가장 바람직하게는 0 질량% 이다.

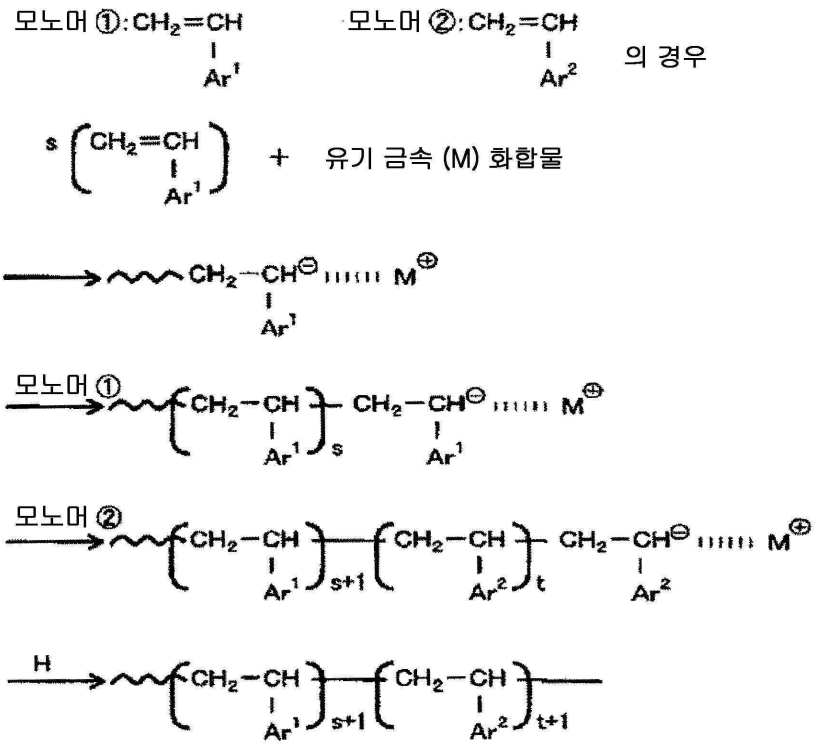
[0205] 분산성의 관점에서, B 블록은 상기 관능기를 포함하지 않는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조만으로 구성되는 것인 것이 바람직하고, 1 개의 B 블록 중에 2 종 이상의 단량체 유래의 부분 구조가 함유되어 있어도 되고, 이들은, 그 B 블록 중에 있어서 랜덤 공중합 또는 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다.

[0206] 그 A-B 또는 B-A-B 블록 공중합체는, 예를 들어, 이하에 나타내는 리빙 중합법으로 조제된다.

[0207] 리빙 중합법에는, 아니온 리빙 중합법, 카티온 리빙 중합법, 라디칼 리빙 중합법이 있으며, 이 중, 아니온 리빙 중합법은, 중합 활성종이 아니온이고, 예를 들어 하기 스킴으로 나타내어진다.

[0208] [화학식 13]

(아니온 리빙 중합법)

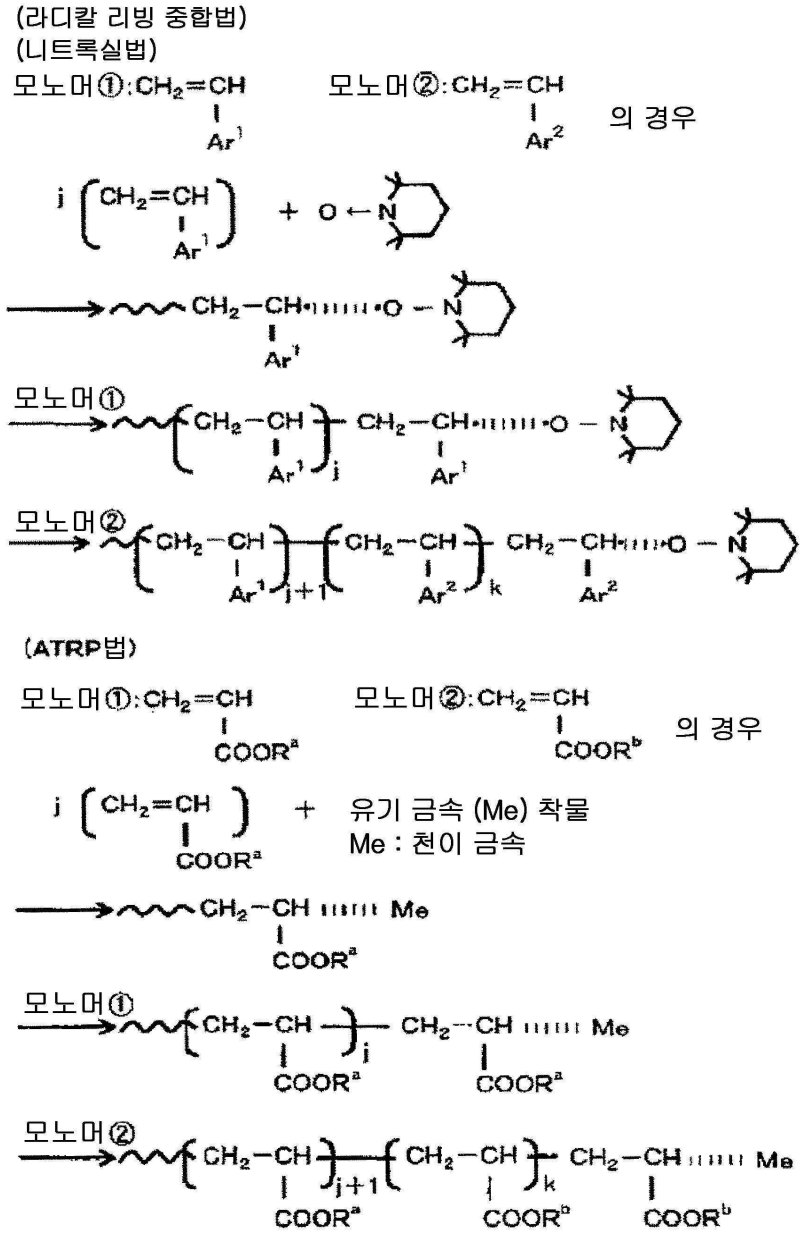


[0209]

[0210] 상기 스킴 중, Ar^1 은 1 가의 유기기이고, Ar^2 는 Ar^1 과는 상이한 1 가의 유기기이고, M 은 금속 원자이고, s 및 t 는 각각 1 이상의 정수이다.

[0211] 라디칼 리빙 중합법은 중합 활성종이 라디칼이고, 예를 들어 하기 스킴으로 나타내어진다.

[0212] [화학식 14]



[0213]

[0214] 상기 스킴 중, Ar^1 은 1 가의 유기기이고, Ar^2 는 Ar^1 과는 상이한 1 가의 유기기이고, j 및 k 는 각각 1 이상의 정수이며, R^a 는 수소 원자 또는 1 가의 유기기이고, R^b 는 R^a 와는 상이한 수소 원자 또는 1 가의 유기기이다.

[0215] 이 아크릴계 분산제를 합성할 때에는, 일본 공개특허공보 평9-62002호나, P.Lutz, P.Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984), B.C.Anderson, G.D.Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981), K.Hatada, K.Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1985), 18, 1037 (1986), 우테 코이치, 하타다 코이치, 고분자 가공, 36, 366 (1987), 히가시무라 토시노부, 사와모토 미츠오, 고분자 논문집, 46, 189 (1989), M.Kuroki, T.Aida, J. Am. Chem. Sic, 109, 4737 (1987), 아이다 타쿠조, 이노우에 쇼헤이, 유기 합성 화학, 43, 300 (1985), D.Y.Sogoh, W.R.Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987) 등에 기재된 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0216] 전술한 바와 같이, 본 발명에서 사용할 수 있는 아크릴계 분산제는 A-B 블록 공중합체여도 되고, B-A-B 블록 공중합체여도 되고, 그 공중합체를 구성하는 A 블록/B 블록비도 특별히 한정되지 않고, 1/99 ~ 80/20 (질량비) 인 것이 바람직하고, 5/95 ~ 60/40 (질량비) 인 것이 보다 바람직하다. 이 범위 내로 함으로써 분산성과 보존 안정성의 밸런스의 확보가 취하기 쉬운 경향이 있다.

[0217] 또, 본 발명에서 사용할 수 있는 A-B 블록 공중합체, B-A-B 블록 공중합체 1 g 중의 4 급 암모늄염기의 양은, 통상적으로 0.1 ~ 10 mmol 인 것이 바람직하다. 이 범위 내로 함으로써 양호한 분산성을 확보하기 쉬운 경

향이 있다.

[0218] 한편, 이와 같은 아크릴계 분산제 중에는, 아미노기가 함유되어 있어도 된다. 아크릴계 분산제의 아민가는 통상적으로 1 ~ 130 mgKOH/g 정도이다. 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 30 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 50 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하고, 또, 120 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 100 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 90 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 분산 후의 보존성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 120 mgKOH/g 이 바람직하고, 30 ~ 100 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 50 ~ 90 mgKOH/g 이 더욱 바람직하고, 60 ~ 80 mgKOH/g 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0219] 여기서, 아크릴계 분산제의 아민가는, 분산제 시료 중의 용제를 제외한 고형분 1 g 당 염기량과 당량의 KOH 의 질량으로 나타내고, 다음의 방법에 의해 측정한다.

[0220] 100 ㎖ 의 비커에 분산제 시료의 0.5 ~ 1.5 g 을 정밀 칭량하고, 50 ㎖ 의 아세트산으로 용해한다. pH 전극을 구비한 자동 적정 장치를 사용하여, 이 용액을 0.1 ㏖/ℓ 의 $HClO_4$ 의 아세트산 용액으로 중화 적정한다.

적정 pH 곡선의 변곡점을 적정 종점으로 하고 다음 식에 의해 아민가를 구한다.

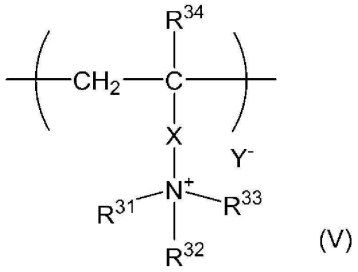
[0221] 아민가 [mgKOH/g] = (561 × V)/(W × S)

[0222] [단, W : 분산제 시료 저울량 [g], V : 적정 종점에서의 적정량 [㎖], S : 분산제 시료의 고형분 농도 [질량%] 를 나타낸다.]

[0223] 아크릴계 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 1000 이상이 바람직하고, 3000 이상이 보다 바람직하고, 4000 이상이 더욱 바람직하고, 5000 이상이 특히 바람직하고, 또, 50000 이하가 바람직하고, 20000 이하가 보다 바람직하고, 15000 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 점도 변화가 잘 일어나지 않는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 3000 ~ 20000 이 보다 바람직하고, 4000 ~ 15000 이 더욱 바람직하고, 5000 ~ 15000 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0224] 아크릴계 분산제가 4 급 암모늄염기를 관능기로서 갖는 경우, 4 급 암모늄염기를 포함하는 반복 단위의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서는, 아크릴계 분산제가 하기 일반식 (V) 로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (V)」 라고 하는 경우가 있다.) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0225] [화학식 15]

[0226] 

(V)

[0227] 상기 식 (V) 중, R^{31} ~ R^{33} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이고, R^{31} ~ R^{33} 중 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성해도 되고 ;

[0228] R^{34} 는 수소 원자 또는 메틸기이고 ;

[0229] X 는 2 가의 연결기이고 ;

[0230] Y^- 는 카운터 아니온이다.

[0231] 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 6 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 이하인 것

이 더욱 바람직하고, 2 이하인 것이 특히 바람직하다. 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더욱 바람직하다. 또, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 된다. 또, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함하는 것이어도 된다.

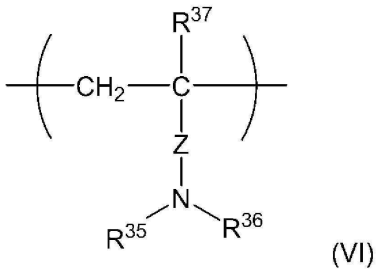
[0232] 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 6 이상이고, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하다. 아릴기의 구체예로는, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 또는 디에틸페닐기인 것이 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 또는 에틸페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0233] 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 7 이상이고, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 더욱 바람직하고, 8 이하인 것이 특히 바람직하다. 아르알킬기의 구체예로는, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (펜네틸기), 페닐프로필기, 페닐부틸기, 페닐이소프로필기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 또는 페닐부틸기인 것이 바람직하고, 페닐메틸기, 또는 페닐에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0234] 이들 중에서도, 분산성의 관점에서, R^{31} ~ R^{33} 이 각각 독립적으로 알킬기, 또는 아르알킬기인 것이 바람직하고, 구체적으로는, R^{31} 및 R^{33} 이 각각 독립적으로 메틸기, 또는 에틸기이고, 또한, R^{32} 가 페닐메틸기, 또는 페닐에틸기인 것이 바람직하고, R^{31} 및 R^{33} 이 메틸기이고, 또한, R^{32} 가 페닐메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0235] 또, 상기 고분자 분산제가 관능기로서 3 급 아민을 갖는 경우, 분산성의 관점에서는, 하기 일반식 (VI) 으로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (VI)」 이라고 하는 경우가 있다.) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0236] [화학식 16]

[0237] 

(VI)

[0238] 상기 식 (VI) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이고, R^{35} 및 R^{36} 이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성해도 되고 ;

[0239] R^{37} 은 수소 원자 또는 메틸기이고 ;

[0240] Z 는 2 가의 연결기이다.

[0241] 또, 상기 식 (VI) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로는, 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 으로서 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0242] 마찬가지로, 상기 식 (VI) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기로는, 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 으로서 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다. 또, 상기 식 (VI) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기로는, 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 으로서 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0243] 이들 중에서도, 분산성의 관점에서, R^{35} 및 R^{36} 이 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 또는 에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0244] 상기 식 (V) 의 R^{31} ~ R^{33} 및 상기 식 (VI) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의 알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 할로겐 원자, 알콕시기, 벤조일기, 수산기 등을 들 수 있다.

[0245] 상기 식 (V) 및 (VI) 에 있어서, 2 가의 연결기 X 및 Z 로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴렌기, -CONH-R^{43}- 기, -COOR^{44}- 기 [단, R^{43} 및 R^{44} 는 단결합, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 에테르기 (알킬옥시알킬기) 이다] 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 -COO-R^{44}- 기, 보다 바람직하게는 -COO-C_2H_4- 기이다.

[0246] 또, 상기 식 (V) 에 있어서, 카운터 아니온의 Y^- 로는, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^-, CH_3COO^-, PF_6^- 등을 들 수 있다.

[0247] 상기 식 (V) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 상기 식 (V) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율과 상기 식 (VI) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율의 합계에 대하여 바람직하게는 60 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 40 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 35 몰% 이하이고, 또, 바람직하게는 5 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 30 몰% 이상이다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 40 몰% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 35 몰% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

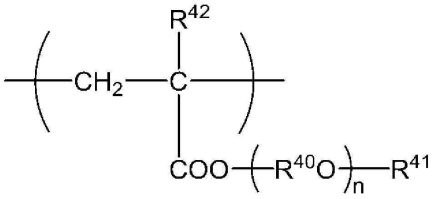
[0248] 또, 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (V) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 5 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 8 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 특히 바람직하고, 또, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 몰% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하고, 8 ~ 20 몰% 가 더욱 바람직하고, 10 ~ 15 몰% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0249] 상기 식 (VI) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 상기 식 (V) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율과 상기 식 (VI) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율의 합계에 대하여 바람직하게는 100 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 90 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 70 몰% 이하이고, 또, 바람직하게는 10 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 30 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 60 몰% 이상이다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 100 몰% 가 바람직하고, 30 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 80 몰% 가 더욱 바람직하고, 60 ~ 70 몰% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0250] 또, 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (VI) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 5 몰% 이상인 것이 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 몰% 이상인 것이 특히 바람직하고, 또, 60 몰% 이하인 것이 바람직하고, 40 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 25 몰% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 600 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 25 몰% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0251] 또, 아크릴계 분산제는, 용매 등의 바인더 성분에 대한 상용성을 높이고, 분산 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 하기 일반식 (VII) 로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (VII)」 이라고 하는 경우가 있다.) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0252] [화학식 17]



(VII)

[0253]

[0254] 상기 식 (VII) 중, R^{40} 은 에틸렌기 또는 프로필렌기이고 ;

[0255] R^{41} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기이고 ;

[0256] R^{42} 는 수소 원자 또는 메틸기이고 ;

[0257] n 은 1 ~ 20 의 정수이다.

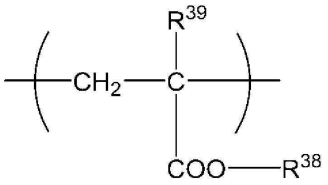
[0258] 상기 식 (VII) 의 R^{41} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상인 것이 바람직하고, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 6 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 이하인 것이 더욱 바람직하다. 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기인 것이 보다 바람직하다. 또, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 된다. 또, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0259] 또, 상기 식 (VII) 에 있어서의 n 은 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성과 분산성의 관점에서, 1 이상인 것이 바람직하고, 2 이상인 것이 보다 바람직하고, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 5 이하인 것이 보다 바람직하다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 2 ~ 5 의 정수를 보다 바람직하게 들 수 있다.

[0260] 또, 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (VII) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 2 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내의 경우에는 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성과 분산 안정성의 양립이 하기 쉬운 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 20 몰% 가 보다 바람직하고, 4 ~ 10 몰% 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0261] 또, 아크릴계 분산제는, 분산제의 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성을 높이고, 분산 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 1 종 이상의 하기 일반식 (VIII) 로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (VIII)」 이라고 하는 경우가 있다.) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0262] [화학식 18]



(VIII)

[0263]

[0264] 상기 식 (VIII) 중, R^{38} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이고 ;

[0265] R^{39} 는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0266] 상기 식 (VIII) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통

상적으로 1 이상이고, 2 이상인 것이 바람직하고, 4 이상인 것이 보다 바람직하고, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하다. 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 또는 2-에틸헥실기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 또는 2-에틸헥실기인 것이 보다 바람직하다. 또, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 된다. 또, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0267] 상기 식 (VIII) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 6 이상이고, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 이하인 것이 더욱 바람직하다. 아릴기의 구체예로는, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 또는 디에틸페닐기인 것이 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 또는 에틸페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0268] 상기 식 (VIII) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 7 이상이고, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 더욱 바람직하다. 아르알킬기의 구체예로는, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (페네틸기), 페닐프로필기, 페닐부틸기, 페닐이소프로필기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 또는 페닐부틸기인 것이 바람직하고, 페닐메틸기, 또는 페닐에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0269] 이들 중에서도, 용제 상용성과 분산 안정성의 관점에서, R^{38} 이 알킬기, 또는 아르알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 2-에틸헥실기 또는 페닐메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0270] R^{38} 에 있어서의, 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 할로겐 원자, 알콕시기 등을 들 수 있다. 또, 아릴기 또는 아르알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 사슬형의 알킬기, 할로겐 원자, 알콕시기 등을 들 수 있다. 또, R^{38} 로 나타내는 사슬형의 알킬기로는, 직사슬형 및 분기사슬형 모두 포함된다.

[0271] 또, 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (VIII) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율 (2 종 이상의 상기 식 (VIII) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 경우에는 그 합계의 함유 비율) 은, 분산성의 관점에서, 30 몰% 이상인 것이 바람직하고, 40 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 80 몰% 이하인 것이 바람직하고, 70 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상한과 하한의 조합으로는, 30 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 40 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 70 몰% 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0272] 아크릴계 분산제는, 반복 단위 (V), 반복 단위 (VI), 반복 단위 (VII) 및 반복 단위 (VIII) 이외의 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 그러한 반복 단위의 예로는, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; (메트)아크릴산클로라이드 등의 (메트)아크릴산염계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체 ; 아세트산비닐 ; 아크릴로니트릴 ; 알릴글리시딜에테르, 크로톤산글리시딜에테르 ; N-메타크릴로일모르폴린 등의 단량체에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다.

[0273] 아크릴계 분산제는, 분산성을 보다 높인다는 관점에서, 반복 단위 (V) 및 반복 단위 (VI) 을 갖는 A 블록과, 반복 단위 (V) 및 반복 단위 (VI) 을 갖지 않는 B 블록을 갖는, 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 그 블록 공중합체는, A-B 블록 공중합체 또는 B-A-B 블록 공중합체인 것이 바람직하다. A 블록에 4 급 암모늄염기 뿐만 아니라 3 급 아미노기도 도입함으로써, 의외로, 분산제의 분산 능력이 현저하게 향상되는 경향이 있다. 또, B 블록이 반복 단위 (VII) 을 갖는 것이 바람직하고, 또한 반복 단위 (VIII) 을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0274] A 블록 중에 있어서, 반복 단위 (V) 및 반복 단위 (VI) 은, 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다. 또, 반복 단위 (V) 및 반복 단위 (VI) 은, 1 개의 A 블록 중에 각각 2 종 이상 함유되어 있어도 되고, 그 경우, 각각의 반복 단위는, 그 A 블록 중에 있어서 랜덤 공중합, 블록 공중합의 어느 양태로 함유되어 있어도 된다.

[0275] 또, 반복 단위 (V) 및 반복 단위 (VI) 이외의 반복 단위가, A 블록 중에 함유되어 있어도 되고, 그러한 반복 단위의 예로는, 전술한 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 유래의 반복 단위 등을 들 수 있다. 반복 단위 (V) 및 반복 단위 (VI) 이외의 반복 단위의, A 블록 중의 함유량은, 바람직하게는 0 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는

0 ~ 20 몰% 이지만, 이러한 반복 단위는 A 블록 중에 함유되지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0276] 반복 단위 (VII) 및 (VIII) 이외의 반복 단위가 B 블록 중에 함유되어 있어도 되고, 그러한 반복 단위의 예로는, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; (메트)아크릴산클로라이드 등의 (메트)아크릴산염계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체 ; 아세트산비닐 ; 아크릴로니트릴 ; 알릴글리시딜에테르, 크로톤산글리시딜에테르 ; N-메타크릴로일모르폴린 등의 단량체에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다. 반복 단위 (VII) 및 반복 단위 (VIII) 이외의 반복 단위의, B 블록 중의 함유 비율은, 바람직하게는 0 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 몰% 이지만, 이러한 반복 단위는 B 블록 중에 함유되지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0277] 이들 아크릴계 분산제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0278] 또, 본 발명의 제 1 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물, 및 본 발명의 제 3 양태에 관련된 안료 분산액에 있어서, (B) 분산제는 전술한 아크릴계 분산제 이외에, 이하에 나타내는 그 밖의 고분자 분산제를 포함하고 있어도 된다.

[0279] 그 밖의 고분자 분산제로는, 예를 들어 우레탄계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리알릴아민계 분산제, 아미노기를 갖는 모노머와 매크로 모노머로 이루어지는 분산제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 분산제, 폴리옥시에틸렌디에스테르계 분산제, 폴리에테르인산계 분산제, 폴리에스테르인산계 분산제, 소르비탄 지방족 에스테르계 분산제, 지방족 변성 폴리에스테르계 분산제 등을 들 수 있다.

[0280] 이와 같은 분산제의 구체예로는, 상품명으로, EFKA (등록상표. BASF 사 제조.), DISPERBYK (등록상표. 빅크케미사 제조.), 디스퍼론 (등록상표. 쿠스모토 화성사 제조.), SOLSPERSE (등록상표. 루브리졸사 제조.), KP (신에츠 화학 공업사 제조), 폴리플로우 (쿄에이샤 화학사 제조), 아지스퍼 (등록상표. 아지노모토사 제조.) 등을 들 수 있다.

[0281] 그 밖의 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 통상적으로 700 이상, 바람직하게는 1000 이상이고, 또 통상적으로 100000 이하, 바람직하게는 50000 이하이다.

[0282] 그 밖의 고분자 분산제 중에서도, 안료의 분산성의 관점에서는, 우레탄계 고분자 분산제를 바람직하게 들 수 있다.

[0283] 또 우레탄계 고분자 분산제 중에서도, 분산성, 보존성의 면에서, 염기성 관능기를 갖고, 폴리에스테르 결합 및/또는 폴리에테르 결합을 갖는 고분자 분산제가 바람직하다.

[0284] 우레탄계 고분자 분산제로는, 예를 들어 DISPERBYK 160 ~ 167, 182 시리즈를 들 수 있다.

[0285] 우레탄계 고분자 분산제로서 바람직한 화학 구조를 구체적으로 예시한다면, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과, 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수 평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물과, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는, 중량 평균 분자량 1000 ~ 200000 의 분산 수지 등을 들 수 있다. 이들을 벤질클로라이드 등의 4 급화제로 처리함으로써, 3 급 아미노기의 전부 또는 일부를 4 급 암모늄염기로 할 수 있다.

[0286] 상기의 폴리이소시아네이트 화합물의 예로는, 파라페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신메틸에스테르디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이머산 디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), ω,ω'-디이소시네이트디메틸시클로헥산 등의 지환족 디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트 등의 방향 고리를 갖는 지방족 디이소시아네이트, 리신에스테르트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 비시클로헵탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리이소시아네이트, 및 이들의 3 량체, 물 부가물, 및 이들의 폴리올 부가물 등을 들 수 있다. 폴리이소시아네이트로서 바람직한 것은 유기 디이소시아네이트의 3 량체이고, 가장 바람직한 것은 톨릴렌디이소시아네이트의 3 량체와 이소포론디이소시아네이트의 3 량체이다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0287] 이소시아네이트의 3 량체의 제조 방법으로는, 상기 폴리이소시아네이트류를 적당한 3 량화 촉매, 예를 들어 제

3 급 아민류, 포스핀류, 알콕시드류, 금속 산화물, 카르복실산염류 등을 사용하여 이소시아네이트기의 부분적인 3 량화를 실시하고, 촉매독의 첨가에 의해 3 량화를 정지시킨 후, 미반응의 폴리이소시아네이트를 용제 추출, 박막 증류에 의해 제거하여 목적으로 하는 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0288] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수 평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물로는, 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카보네이트글리콜, 폴리올레핀글리콜 등, 및 이들 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화 된 것 및 이들 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0289] 폴리에테르글리콜로는, 폴리에테르디올, 폴리에테르에스테르디올, 및 이들 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있다.

폴리에테르디올로는, 알킬렌옥사이드를 단독 또는 공중합시켜 얻어지는 것, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시헥사메틸렌글리콜, 폴리옥시옥타메틸렌글리콜 및 그들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0290] 폴리에테르에스테르디올로는, 에테르기 함유 디올 혹은 다른 글리콜과의 혼합물을 디카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응시키거나, 또는 폴리에스테르글리콜에 알킬렌옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 것, 예를 들어 폴리(폴리옥시테트라메틸렌)아디페이트 등을 들 수 있다. 폴리에테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 또는 이들 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화 된 화합물이다.

[0291] 폴리에스테르글리콜로는, 디카르복실산 (숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 푸마르산, 말레산, 프탈산 등) 또는 그들의 무수물과 글리콜 (에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 1,8-옥타메틸렌글리콜, 2-메틸-1,8-옥타메틸렌글리콜, 1,9-노난디올 등의 지방족 글리콜, 비스하이드록시메틸시클로헥산 등의 지환족 글리콜, 자일릴렌글리콜, 비스하이드록시에톡시벤젠 등의 방향족 글리콜, N-메틸디에탄올아민 등의 N-알킬디알칸올아민 등) 을 중축합시켜 얻어진 것, 예를 들어 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 폴리에틸렌/프로필렌아디페이트 등, 또는 상기 디올류 또는 탄소수 1 ~ 25 의 1 가 알코올을 개시제로서 사용하여 얻어지는 폴리락톤디올 또는 폴리락톤모노올, 예를 들어 폴리카프로락톤글리콜, 폴리메틸발레롤락톤 및 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 폴리에스테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리카프로락톤글리콜 또는 탄소수 1 ~ 25 의 알코올을 개시제로 한 폴리카프로락톤이다.

[0292] 폴리카보네이트글리콜로는, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트 등, 폴리올레핀글리콜로는 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리이소프렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0293] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0294] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물의 수 평균 분자량은, 통상적으로 300 ~ 10000, 바람직하게는 500 ~ 6000, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 4000 이다.

[0295] 본 발명에 사용되는 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 설명한다.

[0296] 활성 수소, 즉, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자에 직접 결합하고 있는 수소 원자로는, 수산기, 아미노기, 티올기 등의 관능기 중의 수소 원자를 들 수 있으며, 그 중에서도 아미노기, 특히 1 급 아미노기의 수소 원자가 바람직하다.

[0297] 3 급 아미노기는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 갖는 아미노기, 또는 헤테로고리 구조, 보다 구체적으로는 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리, 등을 들 수 있다.

[0298] 이와 같은 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 예시한다면, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N-디프로필-1,3-프로판디아민, N,N-디부틸-1,3-프로판디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디프로필에틸렌디아민, N,N-디부틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-1,4-부탄디아민, N,N-디에틸-1,4-부탄디아민, N,N-디프로필-1,4-부탄디아민, N,N-디부틸-1,4-부탄디아민 등을 들 수 있다.

[0299] 또, 3 급 아미노기가 함질소 헤테로 고리 구조인 경우의 그 함질소 헤테로 고리로는, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조티아디아졸 고리 등의 함질소 헤테로 5 원 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘 고리, 이소퀴놀린 고리 등의 함질소 헤테로 6 원 고리를 들 수 있다. 이들 함질소 헤테로 고리 중 바람직한 것은 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리이다.

[0300] 이들 이미다졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물을 구체적으로 예시한다면, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 히스티딘, 2-아미노이미다졸, 1-(2-아미노에틸)이미다졸 등을 들 수 있다. 또, 트리아졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물을 구체적으로 예시한다면, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 5-(2-아미노-5-클로로페닐)-3-페닐-1H-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-4H-1,2,4-트리아졸-3,5-디올, 3-아미노-5-페닐-1H-1,3,4-트리아졸, 5-아미노-1,4-디페닐-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1-벤질-1H-2,4-트리아졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸이 바람직하다.

[0301] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0302] 우레탄계 고분자 분산제를 제조할 때의 원료의 바람직한 배합 비율은 폴리이소시아네이트 화합물 100 질량부에 대하여, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수 평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물이 10 ~ 200 질량부, 바람직하게는 20 ~ 190 질량부, 더욱 바람직하게는 30 ~ 180 질량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물이 0.2 ~ 25 질량부, 바람직하게는 0.3 ~ 24 질량부이다.

[0303] 우레탄계 고분자 분산제의 제조는, 공지된 폴리우레탄 수지 제조 방법에 따라서 실시할 수 있다. 제조할 때의 용매로는, 통상적으로, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산 등의 탄화수소류, 다이아세톤알코올, 이소프로판올, 제2부탄올, 제3부탄올 등 일부의 알코올류, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 염화물, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르류, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등이 사용된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0304] 상기 제조시에, 통상적으로, 우레탄화 반응 촉매가 사용된다. 이 촉매로는, 예를 들어, 디부틸틴디라우레이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디부틸틴디옥토에이트, 스타나스옥토에이트 등의 주석계, 철아세틸아세토네이트, 염화제2철 등의 철계, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 3 급 아민계 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0305] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물의 도입량은 반응 후의 아민가로 1 ~ 100 ㎎KOH/g 의 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 ~ 95 ㎎KOH/g 의 범위이다. 아민가는, 염기성 아미노기를 산에 의해 중화 적정하고, 산가에 대응시켜 KOH 의 ㎎ 수로 나타낸 값이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산 능력이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0306] 또한, 이상의 반응으로 고분자 분산제에 이소시아네이트기가 잔존하는 경우에는 또한, 알코올이나 아미노 화합물로 이소시아네이트기를 부수면 생성물의 시간 경과적 안정성이 높아지므로 바람직하다.

[0307] 우레탄계 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 통상적으로 1000 ~ 200000, 바람직하게는 2000 ~ 100000, 보다 바람직하게는 3000 ~ 50000 의 범위이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성 및 분산 안정성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 용해성이 향상되고 분산성이 양호해지고, 반응의 제어도 용이해지는 경향이 있다.

[0308] 또 분산 안정성 향상의 점에서, (B) 분산제는, 후술하는 안료 유도체와 병용하는 것이 바람직하다.

[0309] 한편, 본 발명의 제 2 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 (B) 분산제는, (A) 착색제를 분산할 수 있는 것이면 조금도 한정되지 않는다. 구체적으로는, 상기 서술한 아크릴계 분산제여도 되고, 상기 서술한 그 밖의 고분자 분산제여도 된다. 이들 중에서도, 분산성의 관점에서는 아크릴계 분산제, 또는 우레탄계 고분자 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0310] [1-3] (C) 바인더 수지

[0311] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액은, (C) 바인더 수지를 포함한다. (C) 바인더 수지를 포함함으로써, 균질인 막을 얻는 것이 가능해진다. (C) 바인더 수지는 균질인 막이 얻어지는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 현상액에 대한 용해성의 관점에서, 알칼리 가용성 수지인 것이 바람직하다.

[0312] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서, (C) 바인더 수지는, 아웃 가스 저감의 관점에서 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다. (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 강직한 골격을 가지고 있고, 내열성이 높아 잘 열 분해되지 않고, 또, 골격이 강직하기 때문에 경화시에 배열 구조를 취하여 가교성이 높은 막이 형성되기 때문에, 경화물 형성 후에 발생하는 아웃 가스량이 적어지는 것으로 생각된다.

[0313] 또 알칼리 현상액에 대한 용해성의 관점에서, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는, 카르복실기 또는 수산기를 포함하는 것인 것이 바람직하다.

[0314] (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는, 에폭시 수지에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 또는 에스테르 화합물을 부가하고, 또한 다염기산 또는 그 무수물을 반응시킨 수지인 것이 바람직하다. 예를 들어, 에폭시 수지의 에폭시기에, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산의 카르복실기가 개환 부가됨으로써, 에폭시 화합물에 에스테르 결합 (-COO-) 을 통해서 에틸렌성 불포화 결합이 부가됨과 함께, 그 때 생긴 수산기에, 다염기산 무수물의 일방의 카르복실기가 부가된 것을 들 수 있다. 또 다염기산 무수물을 부가할 때에, 다가 알코올을 동시에 첨가하여 부가된 것도 들 수 있다.

[0315] 또 상기 반응으로 얻어진 수지의 카르복실기에, 또한 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도, 상기 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지에 포함된다.

[0316] 이와 같이, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 화학 구조상, 실질적으로 에폭시기를 갖지 않고, 또한 「(메트)아크릴레이트」 에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 화합물 (에폭시 수지) 이 원료이고, 또한, 「(메트)아크릴레이트」 가 대표예이므로 관용에 따라 이와 같이 명명되어 있다.

[0317] 여기서, 에폭시 수지란, 열 경화에 의해 수지를 형성하기 이전의 원료 화합물도 포함시켜 말하는 것으로 하고, 그 에폭시 수지로는, 공지된 에폭시 수지 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0318] 또, 에폭시 수지는, 페놀성 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다. 페놀성 화합물로는, 2 가 혹은 3 가 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 바람직하고, 단량체여도 되고 중합체여도 된다.

[0319] 구체적으로는, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비페닐 노볼락 에폭시 수지, 트리스페놀에폭시 수지, 페놀과 디시클로펜탄의 중합 에폭시 수지, 디하이드로옥실플루오렌형 에폭시 수지, 디하이드로옥실알킬렌옥실플루오렌형 에폭시 수지, 9,9-비스(4'-하이드록시페닐)플루오렌의 디글리시딜에테르화물, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)아다만탄의 디글리시딜에테르화물, 등을 들 수 있으며, 이와 같이 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 적합하게 사용할 수 있다.

[0320] 그 중에서도, 높은 경화막 강도의 관점에서, 비스페놀 A 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 페놀과 디시클로펜타디엔의 중합체의 에폭시화물, 9,9-비스(4'-하이드록시페닐)플루오렌의 에폭시화물 (디글리시딜에테르화물), 아다만틸기를 갖는 에폭시 수지 등이 바람직하고, 페놀과 디시클로펜타디엔의 중합체의 에폭시화물, 9,9-비스(4'-하이드록시페닐)플루오렌의 에폭시화물, 아다만틸기를 갖는 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.

[0321] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 중에서도 에틸렌성 불포화 모노카르복실산이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 무수 숙신산 부가물, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트테트라하이드로무수 프탈산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 무수 숙신산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 무수 프탈산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트테트라하이드로 무수 프탈산 부가물, (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 감도의 관점에서, (메트)아크릴산이 바람직하다.

[0322] 다염기산 (무수물) 으로는, 예를 들어, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 3-메틸테트라하이드로프탈산, 4-메틸테트라하이드로프탈산, 3-에틸테트라하이드로프탈산, 4-에틸테트라하이드로프탈산, 헥

사하이드로프탈산, 3-메틸헥사하이드로프탈산, 4-메틸헥사하이드로프탈산, 3-에틸헥사하이드로프탈산, 4-에틸헥사하이드로프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 및 그들의 무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아웃 가스 저감의 관점에서, 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 또는 헥사하이드로프탈산 무수물이 바람직하고, 숙신산 무수물 또는 테트라하이드로프탈산 무수물이 보다 바람직하고, 테트라하이드로프탈산 무수물이 더욱 바람직하다.

[0323] 다가 알코올을 사용함으로써, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 분자량을 증대시키고, 분자 중에 분기를 도입할 수 있고, 분자량과 점도의 밸런스를 잡을 수 있는 경향이 있다. 또, 분자 중으로의 산기의 도입률을 늘릴 수 있고, 감도나 밀착성 등의 균형을 잡기 쉬운 경향이 있다.

[0324] 다가 알코올로는, 예를 들어 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 1,2,3-프로판트리올 중에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 다가 알코올인 것이 바람직하다.

[0325] (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하고, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 180 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 미노광부의 현상성이 양화 (良化) 하는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막 감소 등을 억제할 수 있는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 200 mgKOH/g 이 바람직하고, 20 ~ 180 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 40 ~ 150 mgKOH/g 이 더욱 바람직하고, 60 ~ 130 mgKOH/g 이 보다 더 바람직하고, 80 ~ 120 mgKOH/g 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0326] (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1000 이상, 바람직하게는 2000 이상, 보다 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 특히 바람직하게는 5000 이상, 또, 통상적으로 30000 이하, 바람직하게는 20000 이하, 보다 바람직하게는 15000 이하, 더욱 바람직하게는 10000 이하, 특히 바람직하게는 8000 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 감소 등을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 미노광부의 현상성이 양화하는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1000 ~ 30000 이 바람직하고, 2000 ~ 20000 이 보다 바람직하고, 3000 ~ 15000 이 더욱 바람직하고, 4000 ~ 10000 이 더욱 바람직하고, 5000 ~ 8000 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0327] (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는, 종래 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 구체적으로는, 상기 에폭시 수지를 유기 용제에 용해시키고, 촉매와 열 중합 금지제의 공존하, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 또는 에스테르 화합물을 첨가하여 부가 반응시키고, 또한 다염기산 또는 그 무수물을 첨가하여 반응을 계속하는 방법을 이용할 수 있다.

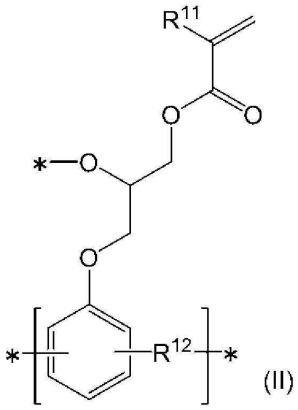
[0328] 여기서, 반응에 사용하는 유기 용제로는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 유기 용제의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다. 또, 상기 촉매로는, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, 트리벤질아민 등의 제 3 급 아민류, 테트라메틸암모늄클로라이드, 메틸트리에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 트리메틸벤질암모늄클로라이드 등의 제 4 급 암모늄염류, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물, 트리페닐스티빈 등의 스티빈류 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다. 또한, 열 중합 금지제로는, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

[0329] 또, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 또는 에스테르 화합물로는, 에폭시 수지의 에폭시기의 1 화학 당량에 대하여 통상적으로 0.7 ~ 1.3 화학 당량, 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 화학 당량이 되는 양으로 할 수 있다. 또, 부가 반응시의 온도로는, 통상적으로 60 ~ 150 ℃, 바람직하게는 80 ~ 120 ℃ 의 온도로 할 수 있다. 또한, 다염기산 (무수물) 의 사용량으로는, 상기 부가 반응으로 생긴 수산기의 1 화학 당량에 대하여, 통상적으로 0.1 ~ 1.2 화학 당량, 바람직하게는 0.2 ~ 1.1 화학 당량이 되는 양으로 할 수 있다.

[0330] (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 아웃 가스 저감의 관점에서, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및/또는 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 고감도이기 때문에 패터닝 성능이 양호하고, 또 소수 골격을 갖고, 용해 속도가 마일드하기 때문에 기판 밀착성이 양호하다. 또한, 아크릴 수지와 달리 강직한 골격을 갖고, 또 경화시에 배열 구조를 취하여 조밀하게 가교되기 때문에, 아웃 가스의 발생을 억제할 수 있는 것으로 생각된다.

[0331] 특히, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및/또는 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는, 중앙부에 부피가 크고 강직한 골격을 가지기 때문에, (메트)아크릴로일기 등의 친수 부위가 외측으로 전개되는 형태가 되고, 현상성이 양호해지는 것으로 생각된다.

[0332] [화학식 19]

[0333] 

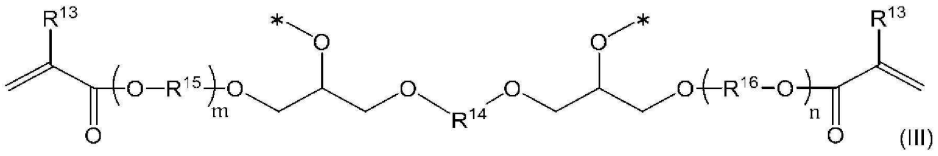
[0334] 식 (II) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0335] R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0336] 식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0337] * 는 결합손을 나타낸다.

[0338] [화학식 20]

[0339] 

[0340] 식 (III) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0341] R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0342] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타내고 ;

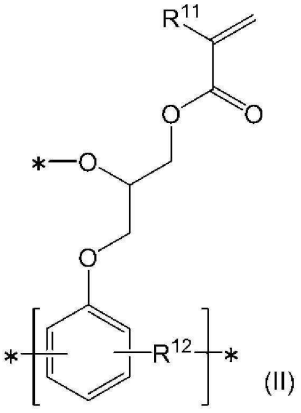
[0343] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고 ;

[0344] * 는 결합손을 나타낸다.

[0345] [(C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지]

[0346] 다음으로, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (이하, 「(C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지」 라고 약기한다.) 에 대해서 상세히 서술한다.

[0347] [화학식 21]

[0348] 

(II)

[0349] 식 (II) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0350] R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0351] 식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0352] * 는 결합손을 나타낸다.

[0353] (R^{12})

[0354] 상기 식 (II) 에 있어서, R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0355] 2 가의 탄화수소기로는, 2 가의 지방족기, 2 가의 방향족 고리기, 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 들 수 있다.

[0356] 2 가의 지방족기는, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형의 것을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 것이 바람직하고, 한편 노광부에 대한 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 것이 바람직하다. 그 탄소수는 통상적으로 1 이상이고, 3 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 20 이 바람직하고, 3 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 10 을 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0357] 2 가의 직사슬형 지방족기의 구체예로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0358] 2 가의 분기사슬형 지방족기의 구체예로는, iso-프로필기, sec-부틸기, tert-부틸기, iso-아밀기 등을 들 수 있다.

[0359] 2 가의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 12 이하, 10 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 되어, 기판 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 2 가의 고리형의 지방족기의 구체예로는, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 트리시클로데칸 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리, 디시클로펜타디엔 등의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성의 관점에서, 트리시클로데칸 고리, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

[0360] 2 가의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0361] 또, 2 가의 방향족 고리기로는, 2 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0362] 2 가의 방향족 탄화수소 고리에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의 기를 들 수 있다.

[0363] 또, 2 가의 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의 기를 들 수 있다.

[0364] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0365] 2 가의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 하이드록실기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기, 글리시딜에테르기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상 용해성, 내흡습성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

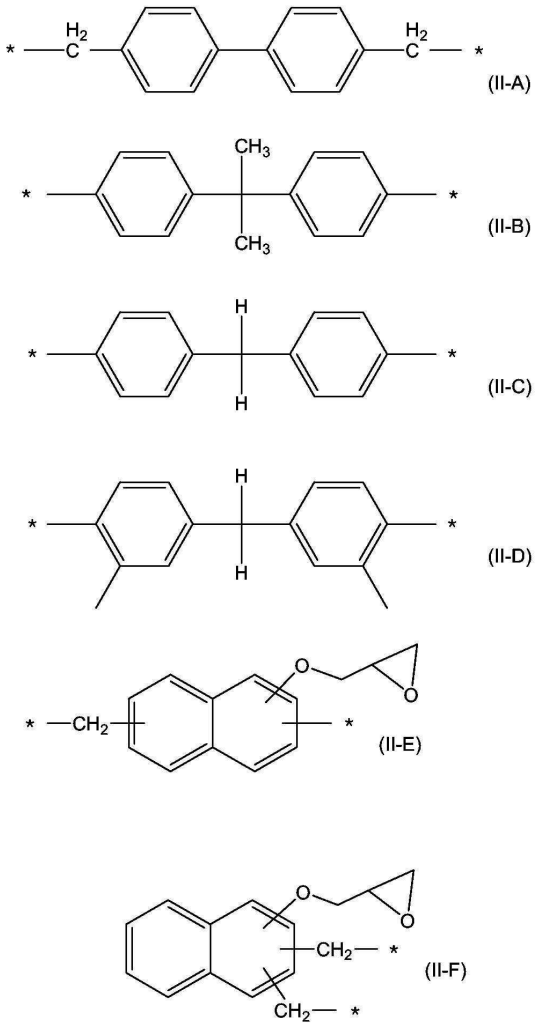
[0366] 또, 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 가의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 가의 방향족 고리기를 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.

[0367] 2 가의 지방족기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0368] 2 가의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0369] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기의 구체예로는, 하기 식 (II-A) ~ (II-F) 로 나타내는 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성과 막의 소수화의 관점에서, 하기 식 (II-A) 로 나타내는 기가 바람직하다. 화학식 중의 * 는 결합손을 나타낸다.

[0370] [화학식 22]



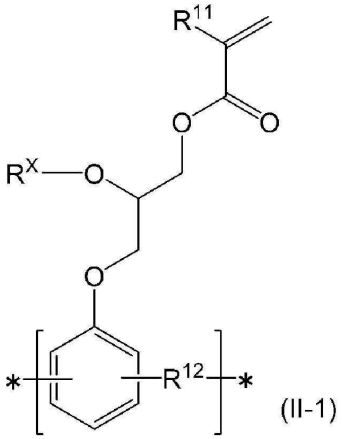
[0371]

[0372] 상기한 바와 같이, 식 (II) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록실기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.

[0373] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0374] 또, 상기 식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조는, 합성의 간이성의 관점에서, 하기 식 (II-1) 로 나타내는 반복 단위 구조인 것이 바람직하다.

[0375] [화학식 23]



[0376]

[0377] 식 (II-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 상기 식 (II) 의 것과 동일한 의미이고 ;

[0378] R^{X} 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타내고 ;

[0379] * 는 결합손을 나타내고 ;

[0380] 식 (II-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0381] 다염기산 잔기란, 다염기산 또는 그 무수물로부터 OH 기를 1 개 제거한 1 가의 기를 의미한다. 다염기산으로는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

[0382] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는, 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이고, 더욱 바람직하게는 테트라하이드로프탈산 무수물이다.

[0383] (C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (II-1) 로 나타내는 반복 단위 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 되며, 예를 들어, R^{X} 가 수소 원자의 것과, R^{X} 가 다염기산 잔기의 것이 혼재하고 있어도 된다.

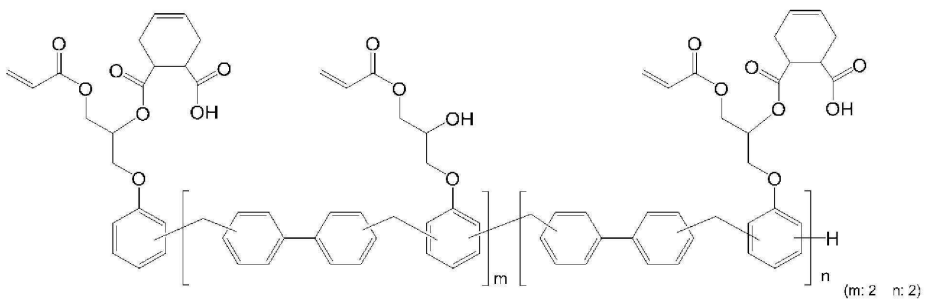
[0384] 또, (C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0385] (C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 1000 이상이 바람직하고, 1500 이상이 보다 바람직하고, 2000 이상이 더욱 바람직하고, 3000 이상이 특히 바람직하고, 또, 30000 이하가 바람직하고, 20000 이하가 보다 바람직하고, 10000 이하가 더욱 바람직하고, 8000 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 착색 감광성 수지 조성물의 잔막률이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1000 ~ 30000 이 바람직하고, 1500 ~ 20000 이 보다 바람직하고, 2000 ~ 10000 이 더욱 바람직하고, 3000 ~ 8000 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

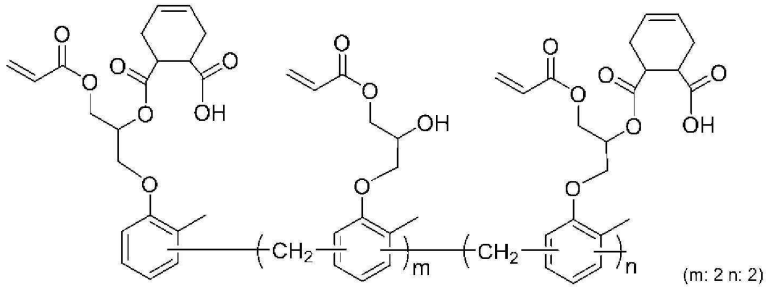
[0386] (C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의, 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 50 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하고, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 100 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 용해성이 향상되고, 해상성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 착색 감광성 수지 조성물의 잔막률이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 200 mgKOH/g 이 바람직하고, 20 ~ 150 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 40 ~ 130 mgKOH/g 이 더욱 바람직하고, 50 ~ 100 mgKOH/g 이 보다 더 바람직하고, 80 ~ 100 mgKOH/g 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0387] 이하에 (C1-1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 구체예를 든다.

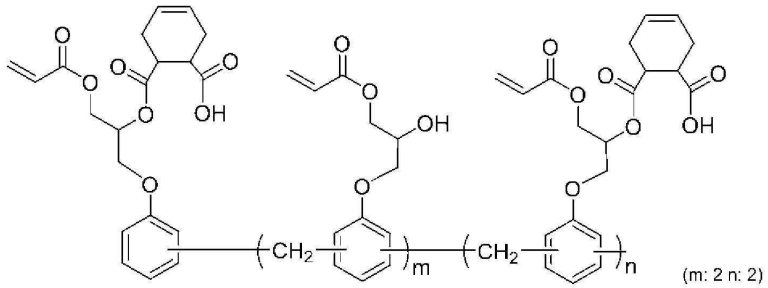
[0388] [화학식 24]

[0389] 

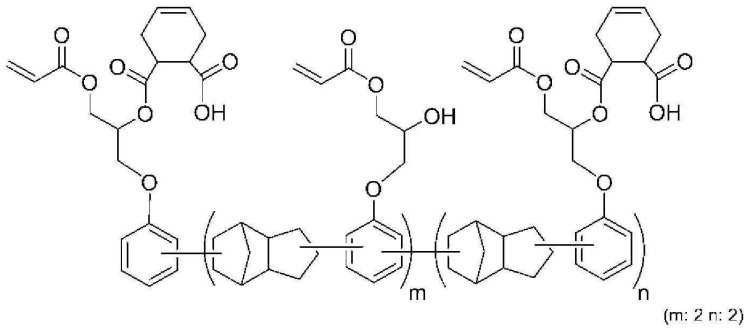
[0390] [화학식 25]

[0391] 

[0392] [화학식 26]

[0393] 

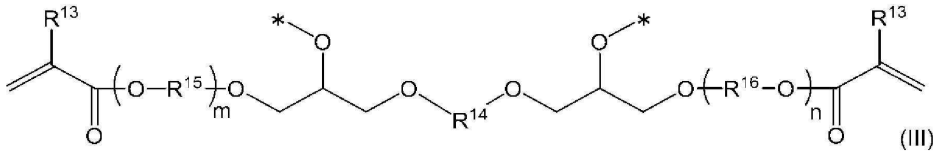
[0394] [화학식 27]

[0395] 

[0396] [(C1-2) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지]

[0397] 다음으로, 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (이하, 「(C1-2) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지」 라고 약기한다.) 에 대해서 상세히 서술한다.

[0398] [화학식 28]

[0399] 

[0400] 식 (III) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0401] R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타내고 ;

[0402] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타내고 ;

[0403] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고 ;

[0404] * 는 결합손을 나타낸다.

[0405] (R^{14})

[0406] 상기 일반식 (III) 에 있어서, R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0407] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0408] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 3 을 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0409] 또, 지방족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 30 이 보다 바람직하고, 8 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 8 ~ 15 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0410] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리의 구체예로는 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 착색 감광성 수지 조성물의 잔막률과 해상성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0411] 한편, 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 3 ~ 4 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0412] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 또, 방향족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 보다 더 바람직하고, 12 이상이 특히 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 30 이 보다 바람직하고, 8 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 10 ~ 15 가 보다 더 바람직하고, 12 ~ 15 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0413] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리의 구체예로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0414] 또, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기에 있어서의, 2 가의 탄화수소기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2 가의 지방족기, 2 가의 방향족 고리기, 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 들 수 있다.

[0415] 2 가의 지방족기는, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형의 것을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 것이 바람직하고, 한편 노광부에 대한 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 것이 바람직하다. 그 탄소수는 통상적으로 1 이상이고, 3 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 25 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0416] 2 가의 직사슬형 지방족기의 구체예로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0417] 2 가의 분기사슬형 지방족기의 구체예로는, 전술한 2 가의 직사슬형 지방족기에, 측사슬로서 메틸기, 에틸기,

n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 갖는 구조를 들 수 있다.

[0418] 2 가의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 10 이하, 5 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 되어, 기판 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 2 가의 고리형의 지방족기의 구체예로는, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리 등의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성의 관점에서, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

[0419] 2 가의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0420] 또, 2 가의 방향족 고리기로는, 2 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0421] 2 가의 방향족 탄화수소 고리에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의 기를 들 수 있다.

[0422] 또, 2 가의 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의 기를 들 수 있다. 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자가를 갖는 플루오렌 고리가 보다 바람직하다.

[0423] 2 가의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 하이드록실기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상 용해성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0424] 또, 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 가의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 가의 방향족 고리기를 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.

[0425] 2 가의 지방족기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0426] 2 가의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0427] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기의 구체예로는, 상기 식 (II-A) ~ (II-F) 로 나타내는 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성과 막의 소수화의 관점에서, 상기 식 (II-C) 로 나타내는 기 또는 상기 식 (II-D) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0428] 이들 2 가의 탄화수소기에 대하여, 측사슬인 고리형 탄화수소기의 결합 양태는 특별히 한정되지 않지만, 예를

들어, 지방족기나 방향족 고리기의 수소 원자 1 개를 그 측사슬로 치환한 양태나, 지방족기의 탄소 원자의 1 개를 포함시켜 측사슬인 고리형 탄화수소기를 구성한 양태를 들 수 있다.

[0429] (R^{15}, R^{16})

[0430] 상기 일반식 (III) 에 있어서, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 지방족기를 나타낸다.

[0431] 2 가의 지방족기는, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형의 것을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 것이 바람직하고, 한편 노광부에 대한 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 것이 바람직하다. 그 탄소수는 통상적으로 1 이상이고, 3 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 기판에 대한 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0432] 2 가의 직사슬형 지방족기의 구체예로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0433] 2 가의 분기사슬형 지방족기의 구체예로는, 전술한 2 가의 직사슬형 지방족기에, 측사슬로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 갖는 구조를 들 수 있다.

[0434] 2 가의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 12 이하, 10 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 되어, 기판 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 2 가의 고리형의 지방족기의 구체예로는, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리, 디시클로펜타디엔 등의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 이들 중에서도 골격의 강직성의 관점에서, 디시클로펜타디엔 고리, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

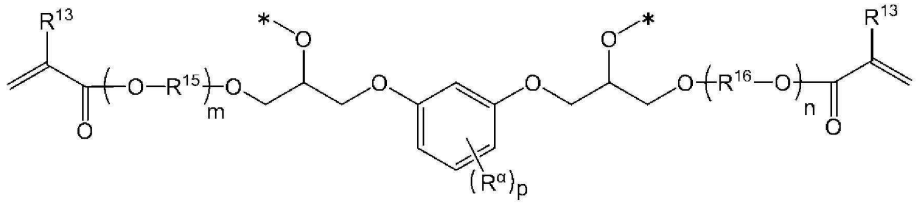
[0435] 2 가의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0436] (m, n)

[0437] 상기 일반식 (III) 에 있어서, m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 패터닝 적정이 양호해지고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 현상성의 관점에서 m 및 n 이 0 인 것이 바람직하고, 한편, 패터닝 적정, 표면 거칠어짐의 관점에서 m 및 n 이 각각 독립적으로 1 이상인 것이 바람직하다.

[0438] 또, 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조는, 기판에 대한 밀착성의 관점에서, 하기 일반식 (III-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0439] [화학식 29]



(III-1)

[0440]

[0441] 식 (III-1) 중, R^{13}, R^{15}, R^{16}, m 및 n 은 상기 식 (III) 과 동일한 의미이고 ;

[0442] R^{α} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타내고 ;

[0443] p 는 1 이상의 정수이고 ;

[0444] 식 (III-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0445] * 는 결합손을 나타낸다.

[0446] (R^{α})

[0447] 상기 일반식 (III-1) 에 있어서, R^{α} 는, 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0448] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0449] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 6 이하, 4 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하고, 2 ~ 3 을 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0450] 또, 지방족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 30 이 보다 바람직하고, 8 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 8 ~ 15 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0451] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리의 구체예로는 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 강고한 막 특성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0452] 한편, 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 3 ~ 5 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0453] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 또, 방향족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 4 ~ 30 이 바람직하고, 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 6 ~ 15 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0454] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리의 구체예로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상 용해성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0455] 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 하이드록실기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, iso-아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 합성의 용이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0456] p 는 1 이상의 정수를 나타내지만, 2 이상이 바람직하고, 또, 3 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 경화도와 잔막률이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 3 이 바람직하고, 2 ~ 3 을 보다 바람직하게 들 수 있다.

[0457] 이들 중에서도, 강고한 막 경화도의 관점에서, R^{α} 가 1 가의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 아다만틸기인

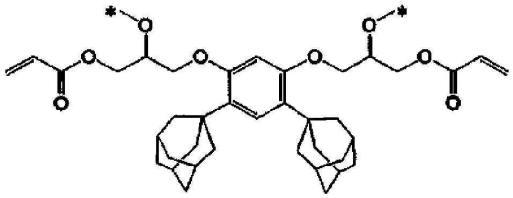
것이 보다 바람직하다.

[0458] 상기한 바와 같이, 식 (III-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록실기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.

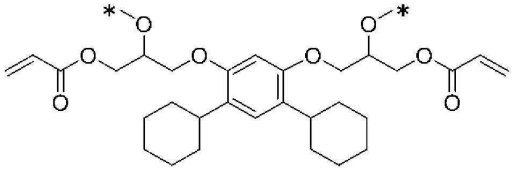
[0459] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0460] 이하에 상기 식 (III-1) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다.

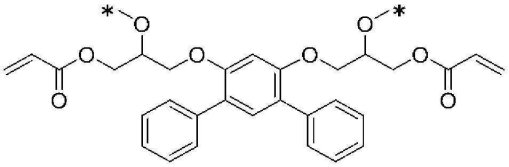
[0461] [화학식 30]

[0462] 

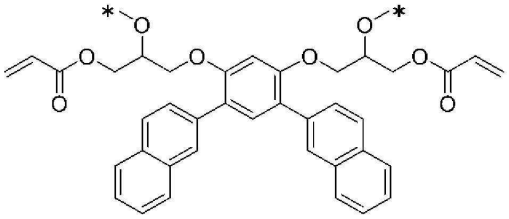
[0463] [화학식 31]

[0464] 

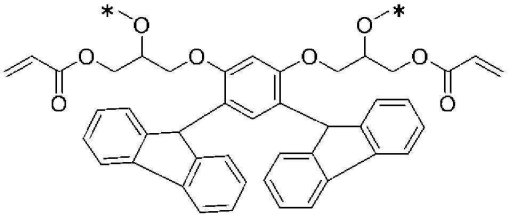
[0465] [화학식 32]

[0466] 

[0467] [화학식 33]

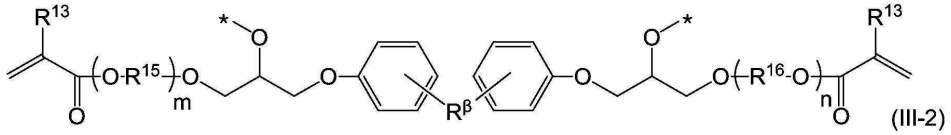
[0468] 

[0469] [화학식 34]

[0470] 

[0471] 또, 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조는, 골격의 강직성, 및 막 소수화의 관점에서, 하기 일반식 (III-2) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0472] [화학식 35]

[0473] 

[0474] 식 (III-2) 중, R^{13}, R^{15}, R^{16}, m 및 n 은 상기 식 (III) 과 동일한 의미이고 ;

[0475] R^{β} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타내고 ;

[0476] 식 (III-2) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고 ;

[0477] * 는 결합손을 나타낸다.

[0478] (R^{β})

[0479] 상기 식 (III-2) 에 있어서, R^{β} 는, 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0480] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0481] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 를 보다 바람직하게 들 수 있다.

[0482] 또, 지방족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 35 이하가 보다 바람직하고, 30 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상시의 막 거칠어짐을 억제하는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 35 가 보다 바람직하고, 8 ~ 30 을 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0483] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리의 구체예로는, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 보존 안정성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0484] 한편, 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 통상적으로 10 이하, 5 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 3 ~ 5 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0485] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 또, 방향족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 30 이 보다 바람직하고, 8 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 10 ~ 15 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0486] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리의 구체예로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 현상성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0487] 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 하이드록실기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, iso-아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서

도 합성의 간이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0488] 이들 중에서도, 보존 안정성 및 전기 특성의 관점에서, R^{β} 가 2 가의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 2 가의 아다만탄 고리기인 것이 보다 바람직하다.

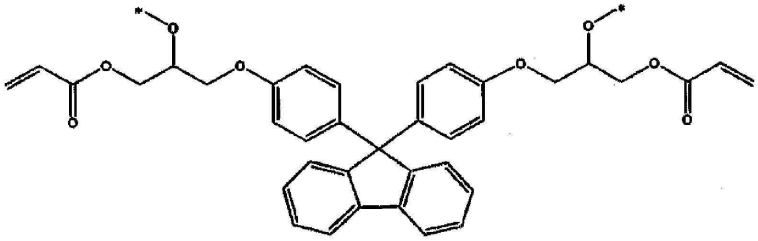
[0489] 한편, 도막의 저흡습성 및 패터닝 특성의 관점에서, R^{β} 가 2 가의 방향족 고리기인 것이 바람직하고, 2 가의 플루오렌 고리기인 것이 보다 바람직하다.

[0490] 상기한 바와 같이, 식 (III-2) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록실기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 또, 이들 치환기를 개재하여, 식 (III-2) 중의 2 개의 벤젠 고리가 연결되어 있어도 된다.

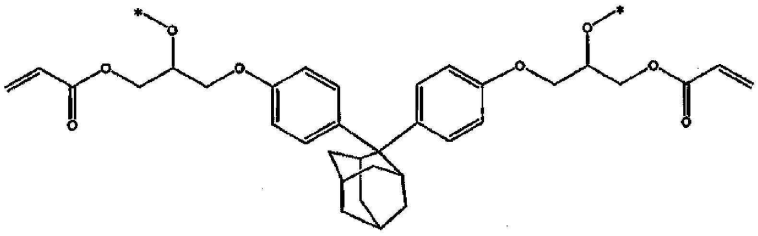
[0491] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다. 또, 감소 등을 잘 생기지 않게 하는 관점에서, 메틸기 치환인 것이 바람직하다.

[0492] 이하에 상기 식 (III-2) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다.

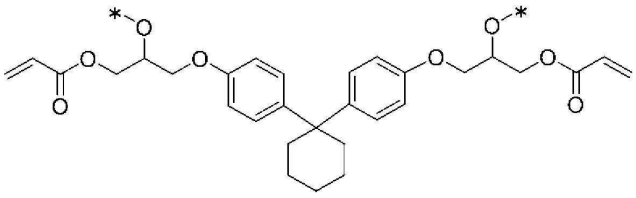
[0493] [화학식 36]

[0494] 

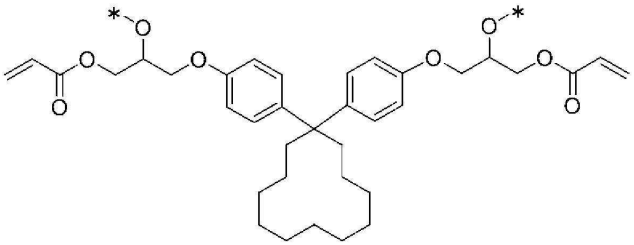
[0495] [화학식 37]

[0496] 

[0497] [화학식 38]

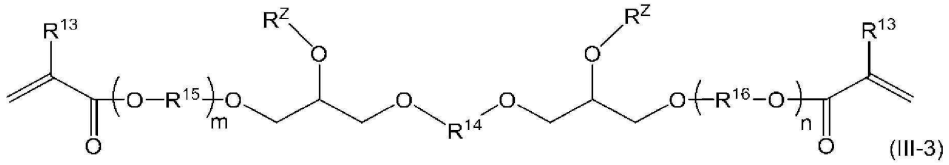
[0498] 

[0499] [화학식 39]

[0500] 

[0501] 한편, 상기 식 (III) 으로 나타내는 부분 구조는, 도막 잔막률과 패터닝 특성의 관점에서, 하기 식 (III-3) 으로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0502] [화학식 40]

[0503] 

(III-3)

[0504] 식 (III-3) 중, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, m 및 n 은 상기 식 (III) 과 동일한 의미이고 ;

[0505] R^{Z} 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.

[0506] 다염기산 잔기란, 다염기산 또는 그 무수물로부터 OH 기를 1 개 제거한 1 가의 기를 의미한다. 또한, 추가로 또 하나의 OH 기가 제거되고, 식 (III-3) 으로 나타내는 다른 분자에 있어서의 R^{Z} 와 공용되고 있어도 되고, 요컨대, R^{Z} 를 개재하여 복수의 식 (III-3) 이 연결되어 있어도 된다.

[0507] 다염기산으로는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

[0508] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는, 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0509] (C1-2) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (III-3) 으로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 되고, 예를 들어, R^{Z} 가 수소 원자의 것과, R^{Z} 가 다염기산 잔기의 것이 혼재하고 있어도 된다.

[0510] 또, (C1-2) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (III) 으로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 생기지 않고, 전기 특성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0511] (C1-2) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 1000 이상이 바람직하고, 2000 이상이 보다 바람직하고, 3000 이상이 더욱 바람직하고, 3500 이상이 특히 바람직하고, 또, 30000 이하가 바람직하고, 20000 이하가 보다 바람직하고, 10000 이하가 더욱 바람직하고, 7000 이하가 보다 더 바람직하고, 5000 이하가 특히 바람직하다.
상기 하한값 이상으로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 표면 거칠어짐이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1000 ~ 30000 이 바람직하고, 2000 ~ 20000 이 보다 바람직하고, 3000 ~ 10000 이 더욱 바람직하고, 3500 ~ 7000 이 보다 더 바람직하고, 3500 ~ 5000 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0512] (C1-2) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하고, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상 용해성이 향상되고, 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 200 mgKOH/g 이 바람직하고, 20 ~ 150 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 40 ~ 150 mgKOH/g 이 더욱 바람직하고, 60 ~ 120 mgKOH/g 이 보다 더 바람직하고, 80 ~ 120 mgKOH/g 을 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0513] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 포함되는 (C) 바인더 수지는, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 이외의 바인더 수지 (이하, 「(C2) 그 밖의 바인더 수지」 라고 약기한다.) 를 포함하고 있어도

된다.

[0514] (C2) 그 밖의 바인더 수지로는, 예를 들어, 아크릴계 수지, 카르복실기 함유 에폭시 수지, 카르복실기 함유 우레탄 수지, 노볼락계 수지, 폴리비닐페놀계 수지 등을 들 수 있으며, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 혼합하여 사용해도 된다.

[0515] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, (C) 바인더 수지는, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함한다. (C) 바인더 수지 중에 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 75 질량% 이상 포함시킴으로써, 경화물의 내열성도 향상되고, 경화물 형성 후에 발생하는 아웃 가스량을 줄일 수 있는 것으로 생각된다.

[0516] (C) 바인더 수지에 대한 (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율은 75 질량% 이상이면 특별히 한정되지 않고, 80 중량% 이상이 바람직하고, 85 중량% 이상이 보다 바람직하고, 90 중량% 이상이 더욱 바람직하고, 95 질량% 이상이 특히 바람직하다. 또, 통상적으로 100 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 아웃 가스가 억제되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 75 ~ 100 질량% 가 바람직하고, 80 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하고, 85 ~ 100 질량% 가 더욱 바람직하고, 90 ~ 100 질량% 가 보다 더 바람직하고, 95 ~ 100 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0517] [1-4] (D) 광 중합성 모노머

[0518] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (D) 광 중합성 모노머를 포함한다. (D) 광 중합성 모노머를 포함함으로써, 감도가 향상된다.

[0519] 본 발명에 사용되는 (D) 광 중합성 모노머는, 분자 내에 에틸렌성 불포화기를 적어도 1 개 갖는 화합물이다. 구체적으로는, 예를 들어 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산알킬에스테르, 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 에틸렌성 불포화 결합을 1 개 갖는 카르복실산과, 다가 또는 1 가 알코올의 에스테르, 등을 들 수 있다.

[0520] 본 발명에 있어서는, 특히, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화기를 2 개 이상 갖는 다관능 에틸렌성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 다관능 에틸렌성 단량체가 갖는 에틸렌성 불포화기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 2 개 이상이고, 바람직하게는 4 개 이상이고, 보다 바람직하게는 5 개 이상이고, 또, 바람직하게는 8 개 이하이며, 보다 바람직하게는 7 개 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 고감도가 되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 용매에 대한 용해성이 향상되는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 2 ~ 8 개가 바람직하고, 4 ~ 8 개가 보다 바람직하고, 5 ~ 7 개를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0521] 다관능 에틸렌성 단량체의 예로는, 예를 들어 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과, 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산과의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르 등을 들 수 있다.

[0522] 상기 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 등의 지방족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르, 이들 예시 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대신한 메타크릴산에스테르, 마찬가지로 이타코네이트로 대신한 이타콘산에스테르, 크로네이트로 대신한 크로톤산에스테르 혹은 말레에이트로 대신한 말레산에스테르 등을 들 수 있다.

[0523] 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 하이드로퀴논디아크릴레이트, 하이드로퀴논디메타크릴레이트, 레조르신디아크릴레이트, 레조르신디메타크릴레이트, 피로갈롤트리아크릴레이트 등의 방향족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있다.

[0524] 다염기성 카르복실산 및 불포화 카르복실산과, 다가 하이드록시 화합물의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르로는 반드시 단일물인 것은 아니지만, 대표적인 구체예를 들면, 아크릴산, 프탈산, 및 에틸렌글리콜의 축합물, 아크릴산, 말레산, 및 디에틸렌글리콜의 축합물, 메타크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리트리톨의 축합물, 아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린의 축합물 등을 들 수 있다.

[0525] 그 외, 본 발명에 사용되는 다관능 에틸렌성 단량체의 예로는, 폴리이소시아네이트 화합물과 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르 또는 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 및 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르를

반응시켜 얻어지는 우레탄 (메트)아크릴레이트류 ; 다가 에폭시 화합물과 하이드록시(메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산과의 부가 반응물과 같은 에폭시아크릴레이트류 ; 에틸렌비스아크릴아미드 등의 아크릴아미드류 ; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류 ; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물 등이 유용하다.

[0526] 상기 우레탄 (메트)아크릴레이트류로는, 예를 들어, DPHA-40H, UX-5000, UX-5002D-P20, UX-5003D, UX-5005 (닛폰 화약사 제조), U-2PPA, U-6LPA, U-10PA, U-33H, UA-53H, UA-32P, UA-1100H (신나카무라 화학 공업사 제조), UA-306H, UA-510H, UF-8001G (쿄에이사 화학사 제조), UV-1700B, UV-7600B, UV-7605B, UV-7630B, UV7640B (닛폰 합성 화학 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0527] 이들 중에서도, 경화성의 관점에서 (D) 광 중합성 모노머로서, (메트)아크릴산알킬에스테르를 사용하는 것이 바람직하고, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0528] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0529] [1-5] (E) 광 중합 개시제

[0530] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은 (E) 광 중합 개시제를 함유한다. (E) 광 중합 개시제는, 광을 직접 흡수하고, 분해 반응 또는 수소 인발 반응을 일으키고, 중합 활성 라디칼을 발생하는 기능을 갖는 성분이다. 필요에 따라 중합 촉진제 (연쇄 이동제), 증감 색소 등의 부가제를 첨가하여 사용해도 된다.

[0531] 광 중합 개시제로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소59-152396호, 일본 공개특허공보 소61-151197호 각 공보에 기재된 티타노센 화합물을 포함하는 메탈로센 화합물 ; 일본 공개특허공보 2000-56118호에 기재된 헥사아릴비이미다졸 유도체 ; 일본 공개특허공보 평10-39503호 기재된 할로메틸화 옥사디아졸 유도체, 할로메틸-s-트리아진 유도체, N-페닐글리신 등의 N-아릴-α-아미노산류, N-아릴-α-아미노산염류, N-아릴-α-아미노산에스테르류 등의 라디칼 활성제, α-아미노알킬페논 유도체 ; 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공개특허공보 2006-36750호 등에 기재되어 있는 옥심에스테르 유도체 등을 들 수 있다.

[0532] 구체적으로는, 예를 들어, 티타노센 유도체류로는, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,6-디플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,4-디플루오로페니-1-일), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페니-1-일), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄[2,6-디-플루오로-3-(피로-1-일)-페니-1-일] 등을 들 수 있다.

[0533] 또, 비이미다졸 유도체류로는, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-비스(3'-메톡시페닐)이미다졸 2 량체, 2-(2'-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, 2-(2'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, (4'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체 등을 들 수 있다.

[0534] 또, 할로메틸화 옥사디아졸 유도체류로는, 2-트리클로로메틸-5-(2'-벤조푸릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-[β-(2'-벤조푸릴)비닐]-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-[β-(2'-(6''-벤조푸릴)비닐)]-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-푸릴-1,3,4-옥사디아졸 등을 들 수 있다.

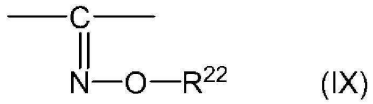
[0535] 또, 할로메틸-s-트리아진 유도체류로는, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0536] 또, α-아미노알킬페논 유도체류로는, 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 4-디메틸아미노에틸벤조에이트, 4-디메틸아미노이소아밀벤조에이트, 4-디에틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 2-에틸헥실-1,4-디메틸아미노벤조에이트, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 7-디에틸아미노-3-(4-디에틸아미노벤조일)쿠마린, 4-(디에틸아미노)칼콘 등을 들 수 있다.

[0537] 광 중합 개시제로는, 특히, 감도나 제판성의 점에서 옥심에스테르 유도체류 (옥심에스테르계 화합물 및 케토옥심에스테르계 화합물) 가 유효하고, 페놀성 수산기를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 사용하는 경우 등은, 감도의 점에서 불리해지기 때문에, 특히 이와 같은 감도가 우수한 옥심에스테르 유도체류 (옥심에스테르계 화합물 및 케토옥심에스테르계 화합물) 가 유용하다.

[0538] 옥심에스테르계 화합물로는, 하기 일반식 (IX) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 바람직하게는, 하기 일반식 (IX-A) 로 나타내는 옥심에스테르계 화합물을 들 수 있다.

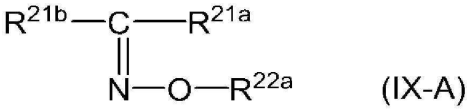
[0539] [화학식 41]

[0540] 

(IX)

[0541] 식 (IX) 중, R^{22} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴알칸오일기, 탄소수 3 ~ 25 의 알켄오일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알칸오일기, 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시카르보닐알칸오일기, 탄소수 8 ~ 20 의 페녹시카르보닐알칸오일기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴옥시카르보닐알칸오일기, 탄소수 2 ~ 10 의 아미노알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기를 나타낸다.

[0542] [화학식 42]

[0543] 

(IX-A)

[0544] 식 (IX-A) 중, R^{21a} 는, 수소 원자, 또는 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴 알킬기, 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시카르보닐알킬기, 탄소수 8 ~ 20 의 페녹시카르보닐알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴옥시카르보닐알킬기 혹은 헤테로아릴티오알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 아미노알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소수 3 ~ 25 의 알켄오일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알칸오일기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 시클로알킬알킬기를 나타내고 ;

[0545] R^{21b} 는 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리 (헤테로 방향 고리) 를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0546] 또한, R^{21a} 는 R^{21b} 와 연결하여 고리를 형성해도 되고, 그 연결기는, 각각 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 폴리에틸렌기 ($-(CH=CH)_r-$), 폴리에티닐렌기 ($-(C\equiv C)_r-$) 혹은 이들을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다 (또한, r 은 0 ~ 3 의 정수이다.).

[0547] 식 (IX-A) 중, R^{22a} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴알칸오일기, 탄소수 3 ~ 25 의 알켄오일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알칸오일기, 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시카르보닐알칸오일기, 탄소수 8 ~ 20 의 페녹시카르보닐알칸오일기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴옥시카르보닐알칸오일기, 탄소수 2 ~ 10 의 아미노카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기를 나타낸다.

[0548] 상기 일반식 (IX) 에 있어서의 R^{22} 및 상기 일반식 (IX-A) 에 있어서의 R^{22a} 로는, 바람직하게는, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴알칸오일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알칸오일기를 들 수 있다.

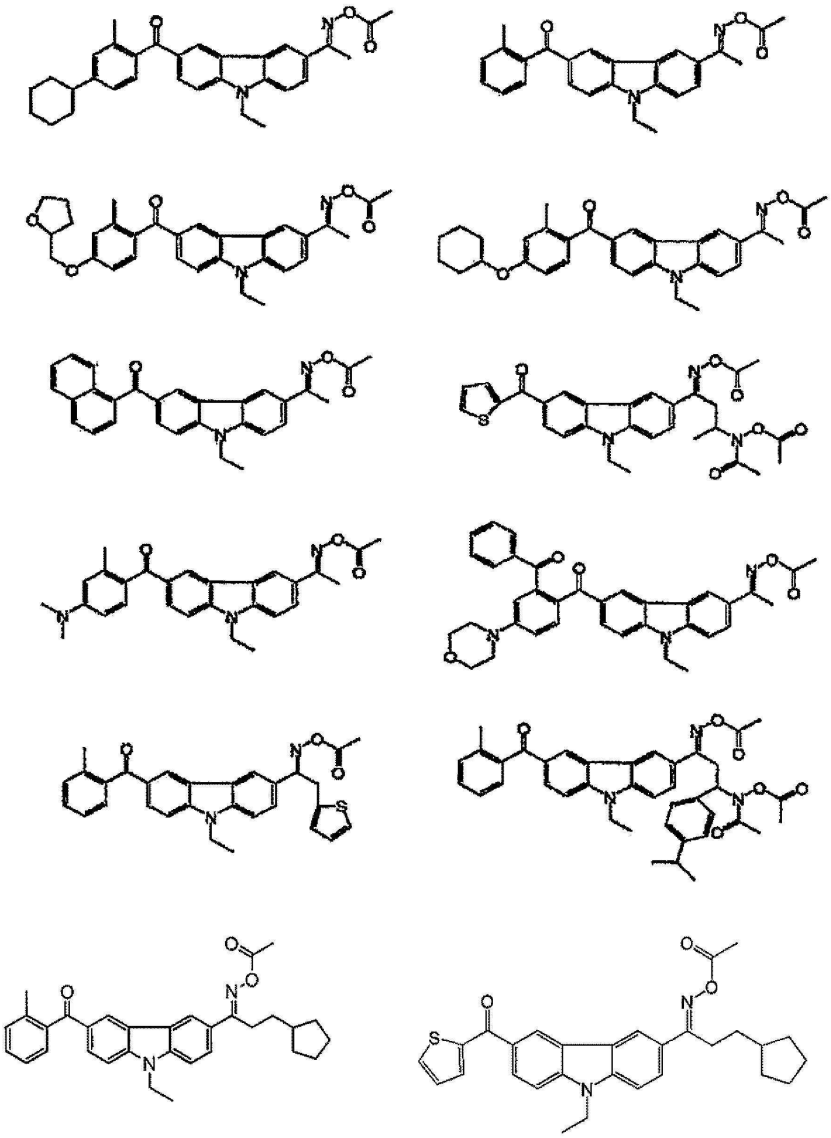
[0549] 상기 일반식 (IX-A) 에 있어서의 R^{21a} 로는, 바람직하게는 무치환의 메틸기, 에틸기, 프로필기나, N-아세틸-N-아세톡시아미노기로 치환된 프로필기를 들 수 있다.

[0550] 또, 상기 일반식 (IX-A) 에 있어서의 R^{21b} 로는, 바람직하게는 치환되어 있어도 되는 카르바조일기, 치환되어 있어도 되는 플루오레닐기, 치환되어 있어도 되는 티오잔토닐기, 치환되어 있어도 되는 페닐술파이드기를 들 수 있다.

[0551] 또, 상기 일반식 (IX) 및 (IX-A) 에 있어서의 임의의 치환기로는, 알킬기, 방향족 탄화수소 고리기 (아릴기), 지방족 고리기, 방향족 복소 고리기, 할로겐 기, 수산기, 카르복실기, 아미노기, 아미드기 등을 들 수 있다.

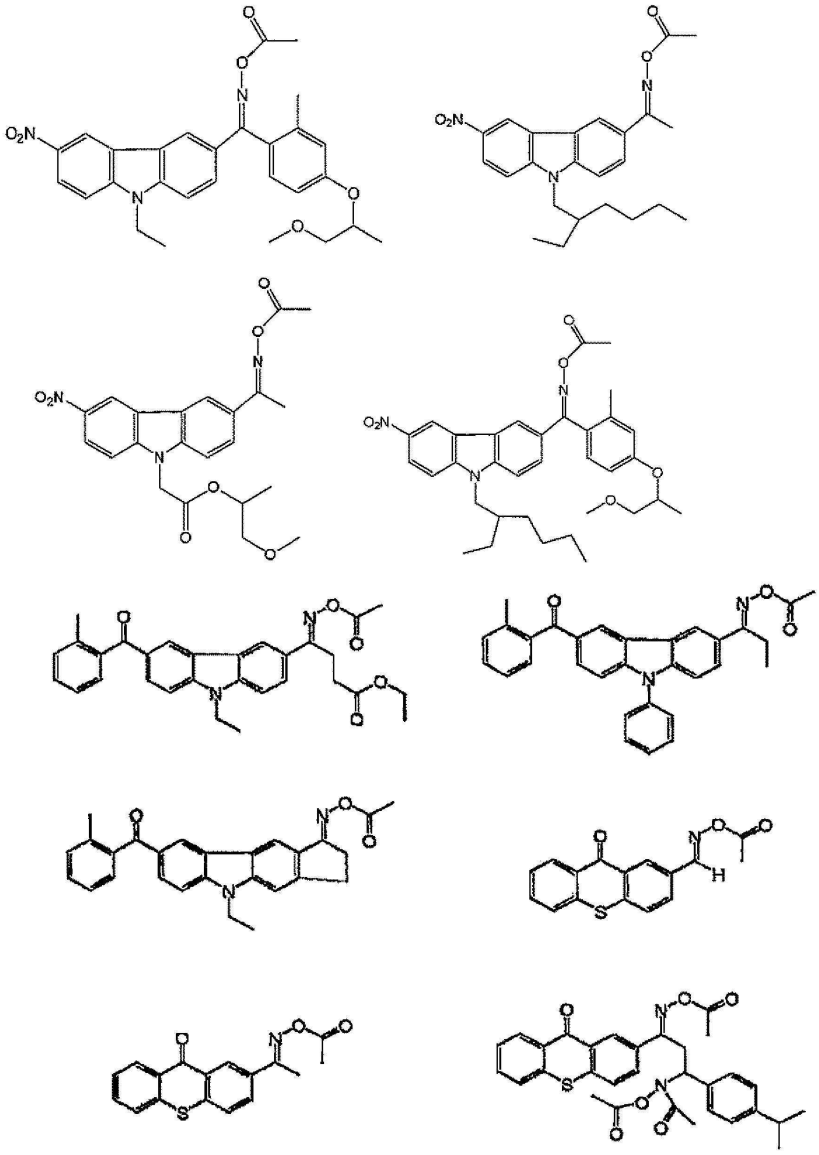
[0552] 본 발명에 적합한 옥심에스테르계 화합물로서 구체적으로는, 이하에 예시되는 바와 같은 화합물을 들 수 있지만, 조금도 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0553] [화학식 43]



[0554]

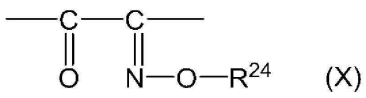
[0555] [화학식 44]



[0556]

[0557] 케토옥심에스테르계 화합물로는, 하기 일반식 (X) 으로 나타내는 부분 구조를 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 바람직하게는, 하기 일반식 (X-A) 로 나타내는 케토옥심에스테르계 화합물을 들 수 있다.

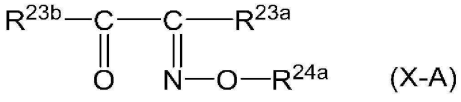
[0558] [화학식 45]

[0559] 

(X)

[0560] 상기 일반식 (X) 에 있어서, R^{24} 는, 상기 일반식 (IX) 에 있어서의 R^{22} 와 동일한 의미이다.

[0561] [화학식 46]

[0562] 

(X-A)

[0563] 상기 일반식 (X-A) 에 있어서, R^{23a} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 페닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시카르보닐알킬기, 탄소수 8 ~ 20 의 페녹시카르보닐알킬기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬티오알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴옥시카르보닐알킬기 혹은 헤테로아릴티오알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 아미노알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소

수 3 ~ 25 의 알켄오일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알칸오일기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 시클로알킬알킬기를 나타내고 ;

[0564] R^{23b} 는 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리 (헤테로 방향 고리) 를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0565] 또한, R^{23a} 는 R^{23b} 와 연결하여 고리를 형성해도 되고, 그 연결기는, 각각 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 폴리에틸렌기 ($-(CH=CH)_r-$), 폴리에티닐렌기 ($-(C\equiv C)_r-$) 혹은 이들을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다 (또한, r 은 0 ~ 3 의 정수이다.).

[0566] 일반식 (X-A) 중, R^{24a} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소수 3 ~ 25 의 알켄오일기, 탄소수 4 ~ 8 의 시클로알칸오일기, 탄소수 7 ~ 20 의 벤조일기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 2 ~ 20 의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알킬아미노카르보닐기를 나타낸다.

[0567] 상기 일반식 (X) 에 있어서의 R^{24} 및 상기 일반식 (X-A) 에 있어서의 R^{24a} 로는, 바람직하게는, 탄소수 2 ~ 12 의 알칸오일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴알칸오일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알칸오일기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기를 들 수 있다.

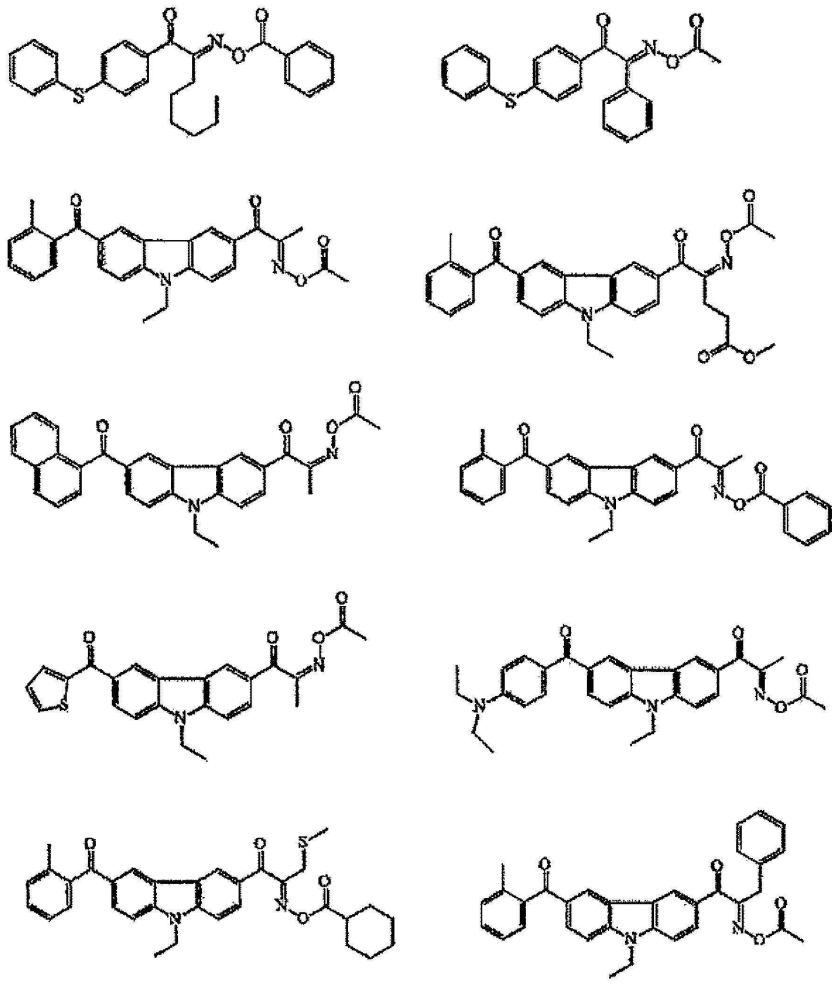
[0568] 상기 일반식 (X-A) 에 있어서의 R^{23a} 로는, 바람직하게는 무치환의 에틸기, 프로필기, 부틸기나, 메톡시카르보닐기로 치환된 에틸기 또는 프로필기를 들 수 있다.

[0569] 또, 상기 일반식 (X-A) 에 있어서의 R^{23b} 로는, 바람직하게는 치환되어 있어도 되는 카르바조일기, 치환되어 있어도 되는 플루오레닐기, 치환되어 있어도 되는 페닐술파이드기를 들 수 있다.

[0570] 또, 상기 일반식 (X) 및 (X-A) 에 있어서의 임의의 치환기로는, 알킬기, 방향족 탄화수소 고리기 (아릴기), 지방족 고리기, 방향족 복소 고리기, 할로겐기, 수산기, 카르복실기, 아미노기, 아미드기 등을 들 수 있다.

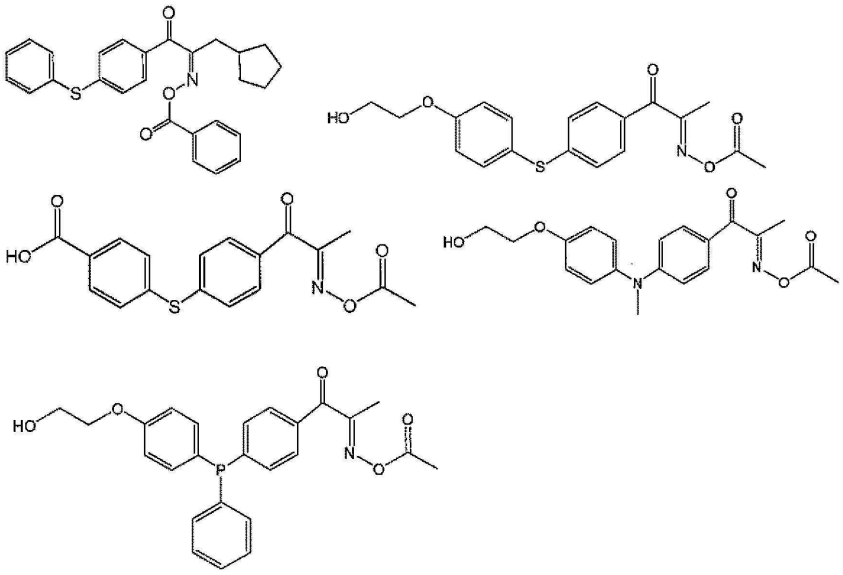
[0571] 본 발명에 적합한 케토옥심에스테르계 화합물로서 구체적으로는, 이하에 예시되는 바와 같은 화합물을 들 수 있지만, 조금도 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0572] [화학식 47]



[0573]

[0574] [화학식 48]



[0575]

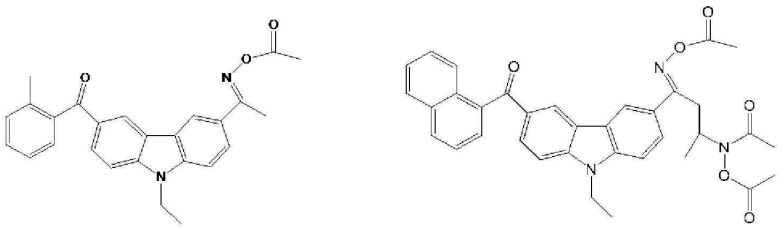
[0576] 이들 옥심에스테르계 화합물 및 케토옥심에스테르계 화합물은, 그 자체 공지된 화합물이며, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-80068호나, 일본 공개특허공보 2006-36750호에 기재되어 있는 일련의 화합물의 일종이다. 감도의 관점에서 본 발명에서는, (E) 광 중합 개시제가, 옥심에스테르계 화합물 및/또는 케토옥심에스테르계 화합물인 것이 바람직하다.

[0577] 상기 광 중합 개시제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

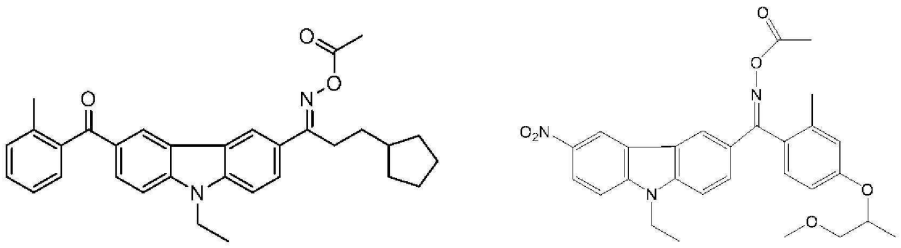
[0578] (E) 광 중합 개시제로는, 상기 서술한 것 외에, 벤조인메틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인알킬에테르류 ; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논 유도체류 ; 벤조페논, 미힐러 케톤, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-클로로벤조페논, 4-브로모벤조페논, 2-카르복시벤조페논 등의 벤조페논 유도체류 ; 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, α-하이드록시-2-메틸페닐프로파논, 1-하이드록시-1-메틸에틸-(p-이소프로필페닐)케톤, 1-하이드록시-1-(p-도데실페닐)케톤, 2-메틸-(4'-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-1-프로파논, 1,1,1-트리클로로메틸-(p-부틸페닐)케톤 등의 아세토페논 유도체류 ; 티오잔톤, 2-에틸티오잔톤, 2-이소프로필티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2,4-디메틸티오잔톤, 2,4-디에틸티오잔톤, 2,4-디이소프로필티오잔톤 등의 티오잔톤 유도체류 ; p-디메틸아미노벤조산에틸, p-디에틸아미노벤조산에틸 등의 벤조산에스테르 유도체류 ; 9-페닐아크리딘, 9-(p-메톡시페닐)아크리딘 등의 아크리딘 유도체류 ; 9,10-디메틸벤즈페나진 등의 페나진 유도체류 ; 벤즈안트론 등의 안트론 유도체류 등도 들 수 있다.

[0579] 이들 광 중합 개시제 중에서는, 감도, 용제에 대한 용해성, 현상시의 패턴 밀착성의 관점에서, 옥심에스테르 유도체류 중에서도, 상기 일반식 (IX) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 화합물인 이하의 화합물,

[0580] [화학식 49]

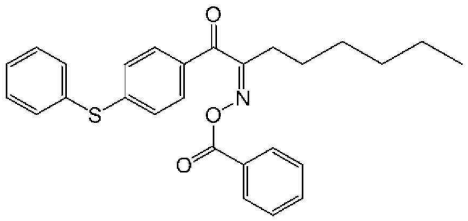
[0581] 

[0582] [화학식 50]

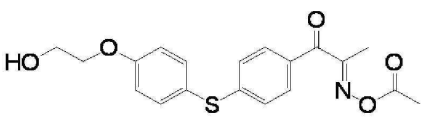
[0583] 

[0584] 또는, 상기 일반식 (X) 으로 나타내는 부분 구조를 포함하는 화합물인 이하의 화합물이 더욱 바람직하다.

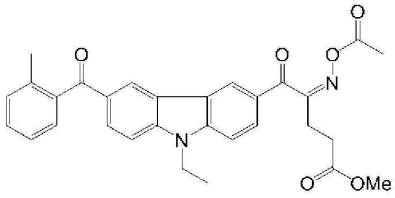
[0585] [화학식 51]

[0586] 

[0587] [화학식 52]

[0588] 

[0589] [화학식 53]

[0590] 

[0591] (E) 광 중합 개시제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0592] (E) 광 중합 개시제에는, 필요에 따라, 감응 감도를 높일 목적으로, 화상 노광 광원의 파장에 따른 증감 색소, 중합 촉진제를 배합시킬 수 있다. 증감 색소로는, 일본 공개특허공보 평4-221958호, 일본 공개특허공보 평4-219756호에 기재된 잔텐 색소, 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 복소 고리를 갖는 쿠마린 색소, 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 3-케토 쿠마린 화합물, 일본 공개특허공보 평6-19240호에 기재된 피로메텐 색소, 그 외, 일본 공개특허공보 소47-2528호, 일본 공개특허공보 소54-155292호, 일본 특허공보 소45-37377호, 일본 공개특허공보 소48-84183호, 일본 공개특허공보 소52-112681호, 일본 공개특허공보 소58-15503호, 일본 공개특허공보 소60-88005호, 일본 공개특허공보 소59-56403호, 일본 공개특허공보 평2-69호, 일본 공개특허공보 소57-168088호, 일본 공개특허공보 평5-107761호, 일본 공개특허공보 평5-210240호, 일본 공개특허공보 평4-288818호에 기재된 디알킬아미노벤젠 골격을 갖는 색소 등을 들 수 있다.

[0593] 이들 증감 색소 중 바람직한 것은, 아미노기 함유 증감 색소이며, 더욱 바람직한 것은, 아미노기 및 페닐기를 동일 분자 내에 갖는 화합물이다. 특히, 바람직한 것은, 예를 들어, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 2-아미노벤조페논, 4-아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4-디아미노벤조페논 등의 벤조페논계 화합물 ; 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[4,5]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[6,7]벤조옥사졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤즈이미다졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤즈이미다졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-티아디아졸, (p-디메틸아미노페닐)피리딘, (p-디에틸아미노페닐)피리딘, (p-디메틸아미노페닐)퀴놀린, (p-디에틸아미노페닐)퀴놀린, (p-디메틸아미노페닐)피리미딘, (p-디에틸아미노페닐)피리미딘 등의 p-디알킬아미노페닐기 함유 화합물 등이다. 이 중 가장 바람직한 것은, 4,4'-디알킬아미노벤조페논이다.

[0594] 증감 색소도 또한 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0595] 중합 촉진제로는, 예를 들어, p-디메틸아미노벤조산에틸, 벤조산2-디메틸아미노에틸 등의 방향족 아민, n-부틸아민, N-메틸디에탄올아민 등의 지방족 아민, 후술하는 메르캅토 화합물 등이 사용된다. 중합 촉진제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0596] [1-6] 착색 감광성 수지 조성물의 그 밖의 배합 성분

[0597] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 상기 서술한 성분 외에, 실란 커플링제 등의 밀착 향상제, 도포성 향상제, 현상 개량제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 계면 활성제, 안료 유도체 등을 적절히 배합할 수 있다.

[0598] [1-6-1] 밀착 향상제

[0599] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 기판과의 밀착성을 개선하기 위해서, 밀착 향상제를 함유시켜도 된다. 밀착 향상제로는, 실란 커플링제, 인산기 함유 화합물 등이 바람직하다.

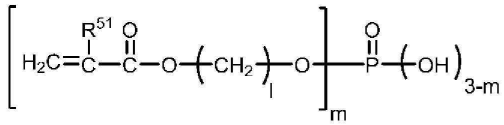
[0600] 실란 커플링제의 종류로는, 에폭시계, (메트)아크릴계, 아미노계 등 여러가지 것을 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0601] 바람직한 실란 커플링제로서, 예를 들어, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴옥시실란류, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 에폭시실란류, 3-우레이드프로필트리에톡시실란 등의 우레이드실란류, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트실란류를 들 수 있지만, 특히 바람직하게는, 에폭시실란류의 실란 커플링제이다.

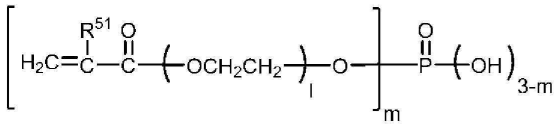
[0602] 인산기 함유 화합물로는, (메트)아크릴로일기 함유 포스페이트류가 바람직하고, 하기 일반식 (XI-A), (XI-B) 또

는 (XI-C) 로 나타내는 것이 바람직하다.

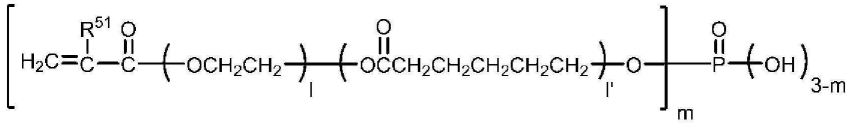
[0603] [화학식 54]



(XI-A)



(XI-B)



(XI-C)

[0604]

[0605] 상기 일반식 (XI-A), (XI-B) 및 (XI-C) 에 있어서, R^{51} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고 ;

[0606] l 및 l' 는 1 ~ 10 의 정수를 나타내고 ;

[0607] m 은 1, 2 또는 3 을 나타낸다.

[0608] 이들 인산기 함유 화합물도 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0609] [1-6-2] 안료 유도체

[0610] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 분산성, 보존성 향상을 위해, 분산 보조제로서 안료 유도체를 함유시켜도 된다.

[0611] 안료 유도체로는 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 퀴노프탈론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 안트라퀴논계, 인단트렌계, 페릴렌계, 페리논계, 디케토피롤로피롤계, 디옥사진계 등의 유도체를 들 수 있지만, 그 중에서도 프탈로시아닌계, 퀴노프탈론계가 바람직하다.

[0612] 안료 유도체의 치환기로는 술폰산기, 술폰아미드기 및 그 4 급 염, 프탈이미드메틸기, 디알킬아미노알킬기, 수산기, 카르복실기, 아미드기 등이 안료 골격에 직접 또는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기 등을 개재하여 결합한 것을 들 수 있으며, 바람직하게는 술폰산기이다. 또 이들 치환기는 하나의 안료 골격에 복수 치환하고 있어도 된다.

[0613] 안료 유도체의 구체예로는 프탈로시아닌의 술폰산 유도체, 퀴노프탈론의 술폰산 유도체, 안트라퀴논의 술폰산 유도체, 퀴나크리돈의 술폰산 유도체, 디케토피롤로피롤의 술폰산 유도체, 디옥사진의 술폰산 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

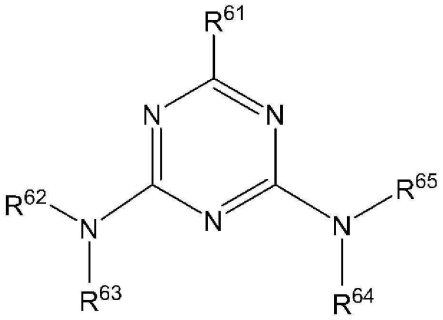
[0614] [1-6-3] 광 산 발생제

[0615] 광 산 발생제란, 자외선에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이며, 노광을 실시했을 때에 발생하는 산의 작용에 의해, 예를 들어 멜라민 화합물 등 가교제가 있음으로써 가교 반응을 진행시키게 된다. 이러한 광 산 발생제 중에서도, 용제에 대한 용해성, 특히 감광성 착색 조성물에 사용되는 용제에 대한 용해성이 큰 것이 바람직한 것이고, 예를 들어, 디페닐요오드늄, 디톨릴요오드늄, 페닐(p-아니실)요오드늄, 비스(m-니트로페닐)요오드늄, 비스(p-tert-부틸페닐)요오드늄, 비스(p-클로로페닐)요오드늄, 비스(n-도데실)요오드늄, p-이소부틸페닐(p-톨릴)요오드늄, p-이소프로필페닐(p-톨릴)요오드늄 등의 디아릴요오드늄, 혹은 트리페닐술포늄 등의 트리아릴술포늄의 클로라이드, 브로마이드, 혹은 붕불화염, 헥사플루오로포스페이트염, 헥사플루오로아르세네이트염, 방향족 술폰산염, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트염 등이나, 디페닐페나실술포늄(n-부틸)트리페닐보레이트 등의 술포늄 유기 붕소 착물류, 혹은, 2-메틸-4,6-비스트리클로로메틸트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스트리클로로메틸트리아진 등의 트리아진 화합물 등을 들 수 있지만 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0616] [1-6-4] 가교제

[0617] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 또한 가교제를 첨가할 수 있으며, 예를 들어 멜라민 또는 구아나민계의 화합물을 사용할 수 있다. 이들 가교제로는, 예를 들어, 하기 일반식 (XII) 로 나타내는 멜라민 또는 구아나민계의 화합물을 들 수 있다.

[0618] [화학식 55]



(XII)

[0619]

[0620] 식 (XII) 중, R^{61} 은 $-NR^{66}R^{67}$ 기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고 ;

[0621] R^{61} 이 $-NR^{66}R^{67}$ 기인 경우에는 R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66} 및 R^{67} 중 하나, 그리고 R^{61} 이 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기인 경우에는 R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65} 중 하나가 $-CH_2OR^{68}$ 기를 나타내고 ;

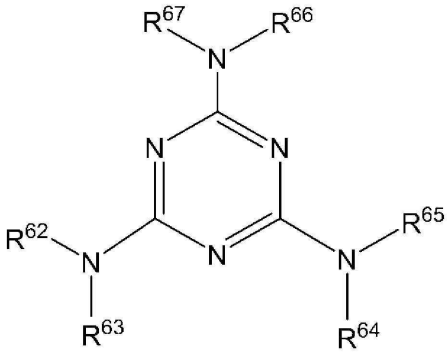
[0622] R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66} 및 R^{67} 의 나머지는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 $-CH_2OR^{68}$ 기를 나타내고 ;

[0623] R^{68} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.

[0624] 여기서, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기는 전형적으로는 페닐기, 1-나프틸기 또는 2-나프틸기이고, 이들 페닐기나 나프틸기에는, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자 등의 치환기가 결합하고 있어도 된다. 알킬기 및 알콕시기는, 각각 탄소수 1 ~ 6 정도일 수 있다. R^{68} 로 나타내는 알킬기는, 상기 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0625] 일반식 (XII) 에 상당하는 멜라민계 화합물, 즉 하기 일반식 (XII-A) 의 화합물에는, 헥사메틸올멜라민, 펜타메틸올멜라민, 테트라메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 펜타메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민 등이 포함된다.

[0626] [화학식 56]



(XII-A)

[0627]

[0628] 식 (XII-A) 중, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66} 및 R^{67} 중 하나가 아릴기인 경우에는 R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65} 중 하나가 $-CH_2OR^{68}$ 기를 나타내고 ;

[0629] R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66} 및 R^{67} 의 나머지는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 $-CH_2OR^{68}$ 기를 나타내고 ;

[0630] R^{68} 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0631] 또, 일반식 (XII) 에 상당하는 구아나민계 화합물, 즉 일반식 (XII) 중의 R^{61} 이 아릴인 화합물에는, 테트라메틸올벤조구아나민, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 트리메톡시메틸벤조구아나민, 테트라에톡시메틸벤조구아나민 등이 포함된다.

[0632] 또한, 메틸올기 또는 메틸올알킬에테르기를 갖는 가교제를 사용할 수도 있다. 이하에 그 예를 든다.

[0633] 2,6-비스(하이드록시메틸)-4-메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-비스(하이드록시메틸)페놀, 5-에틸-1,3-비스(하이드록시메틸)퍼하이드로-1,3,5-트리아진-2-온 (통칭 N-에틸디메틸올트리아존) 또는 그 디메틸에테르체, 디메틸올트리메틸렌우레아 또는 그 디메틸에테르체, 3,5-비스(하이드록시메틸)퍼하이드로-1,3,5-옥사디아진-4-온 (통칭 디메틸올유론) 또는 그 디메틸에테르체, 테트라메틸올글리옥살디우레인 또는 그 테트라메틸에테르체.

[0634] 또한, 이들 가교제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 가교제를 사용할 때의 양은, 감광성 착색 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1 ~ 15 질량% 가 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량% 이다.

[0635] [1-6-5] 메르캅토 화합물

[0636] 중합 촉진제로서, 또, 기판에 대한 밀착성의 향상을 위해, 메르캅토 화합물을 첨가하는 것도 가능하다.

[0637] 메르캅토 화합물의 종류로는, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 헥산디티올, 데칸디티올, 1,4-디메틸메르캅토벤젠, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 부탄디올비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 트리스하이드록시에틸트리스티오프로피오네이트, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트), 부탄디올비스(3-메르캅토부티레이트), 1,4-비스(3-메르캅토부티릴옥시)부탄, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토이소부티레이트), 부탄디올비스(3-메르캅토이소부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토이소부티레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등의 복소 고리를 갖는 메르캅토 화합물 또는 지방족 다관능 메르캅토 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 여러가지 것을 1 종류 단독으로, 혹은 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0638] [1-6-6] 계면 활성제

[0639] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 도포성 향상을 위해서, 계면 활성제를 함유시켜도 된다.

[0640] 계면 활성제로는, 예를 들어, 아니온계 계면 활성제, 카티온계 계면 활성제, 비이온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등의 여러가지 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 여러 특성에 악영향을 미칠 가능성이 낮은 점에서, 비이온계 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 불소계나 실리콘계의 계면 활성제가 도포성의 면에서 효과적이다.

[0641] 이들 시판품으로는, 예를 들어, BM Chemie 사 제조 「BM-1000」, 「BM-1100」, DIC 사 제조 「메가팍 F-142D」, 「메가팍 F-172」, 「메가팍 F-173」, 「메가팍 F-183」, 「메가팍 F-470」, 「메가팍 F-475」, 「메가팍 F-478」, 「메가팍 F-554」, 「메가팍 F-559」, 쓰리엠 재팬사 제조 「FC430」, 네오스사 제조 「DFX-18」 등을 들 수 있다.

[0642] 또, 실리콘계 계면 활성제로는, 예를 들어, 토오레·다오코닝사 제조 「DC3PA」, 「SH7PA」, 「DC11PA」, 「SH21PA」, 「SH28PA」, 「SH29PA」, 「8032 Additive」, 「SH8400」, 빅크케미사 제조 「BYK300」, 「BYK323」, 「BYK325」, 「BYK330」, 신에츠 실리콘사 제조 「KP340」 등의 시판품을 들 수 있다.

[0643] 계면 활성제로서, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제 이외의 것을 포함하고 있어도 되고, 그 밖의 계면 활성제로는, 비이온계 계면 활성제, 아니온계 계면 활성제, 카티온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0644] 또한, 계면 활성제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 그 중에서도, 실리콘계 계면 활성제/불소계 계면 활성제의 조합이 바람직하다. 이 실리콘계 계면 활성제/불소계 계면 활성제의 조합에서는, 예를 들어, 빅크케미사 제조 「BYK-300」 또는 「BYK-330」/DIC 사 제조 「F-475」 「F-478」 「F-554」 또는 「F-559」 등을 들 수 있다.

[0645] [1-6-7] 발액제

[0646] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 발액제를 함유하고 있어도 된다. 특히 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 격벽을 작성하고, 잉크젯법으로 유기 전계 발광 소자를 작성하는 경우에는, 발액제를 함유하는 것이 바람직하다. 발액제를 함유함으로써 그것이 격벽의 표면에 발액성을 부여할 수 있기 때문에, 얻어지는 격벽을 유기종의 화소마다의 혼색을 방지하는 것으로 할 수 있다.

[0647] 발액제로는, 실리콘 함유 화합물이나 불소계 화합물을 들 수 있으며, 바람직하게는, 가교기를 갖는 발액제 (이하, 「가교기 함유 발액제」 라고 칭하는 경우가 있다.) 를 들 수 있다. 가교기로는, 에폭시기 또는 에틸렌성 불포화기를 들 수 있고, 현상액의 발액 성분의 유출 억제의 관점에서, 바람직하게는 에틸렌성 불포화기이다.

[0648] 가교기 함유 발액제를 사용하는 경우에는, 형성한 도포막을 노광할 때에 그 표면에서의 가교 반응을 가속할 수 있고, 발액제가 현상 처리로 유출하기 어려워지고, 그 결과, 얻어지는 격벽을 높은 발액성을 나타내는 것으로 할 수 있는 것으로 생각된다.

[0649] 발액제로서 불소계 화합물을 사용한 경우에는, 당해 불소계 화합물이 격벽의 표면에 배향하여, 잉크의 번짐이나 혼색을 방지하는 기능을 하는 경향이 있다. 또한 상세하게는, 불소 원자를 갖는 기가, 잉크를 튀기고, 잉크가 격벽을 넘어 인접하는 영역에 진입하는 것에 의한 잉크의 번짐이나 혼색을 방지하는 기능을 하는 경향이 있다.

[0650] 가교기 함유 발액제, 특히 에틸렌성 불포화기 함유 불소계 화합물의 구체예로는, 예를 들어 퍼플루오로알킬술폰산, 퍼플루오로알킬카르복실산, 퍼플루오로알킬알킬렌옥사이드 부가물, 퍼플루오로알킬트리알킬암모늄염, 퍼플루오로알킬기와 친수기를 포함하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기와 친유기를 포함하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기와 친수기와 친유기를 포함하는 올리고머, 퍼플루오로알킬과 친수기를 포함하는 우레탄, 퍼플루오로알킬에스테르, 퍼플루오로알킬인산에스테르 등의 불소 함유 유기 화합물을 들 수 있다.

[0651] 이들 불소 함유 화합물의 시판품으로는, DIC 사 제조 「DEFENSAMCF-300」, 「DEFENSAMCF-310」, 「DEFENSAMCF-312」, 「DEFENSAMCF-323」, 「메가팍 RS-72-K」, 쓰리엠 재팬사 제조 「플루오라드 FC-431」, 「플루오라드 FC-4430」, 「플루오라드 FC-4432」, 아사히 가라스사 제조 「아사히가드 AG710」, 「서플론 S-382」, 「서플론 SC-101」, 「서플론 SC-102」, 「서플론 SC-103」, 「서플론 SC-104」, 「서플론 SC-105」, 「서플론 SC-106」, 다이킨 공업사 제조 「옵툴 DAC-HP」, 「HP-650」 등의 상품명으로 시판되고 있는 불소 함유 화합물을 사용할 수 있다.

[0652] 이와 같이, 발액제로서 불소계 화합물을 사용하는 경우에 있어서, 발액제 중의 불소 원자 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 불소 원자 함유 비율이 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또, 50 질량% 이하가 바람직하고, 25 질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 높은 접촉각을 나타내는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 화소부에 대한 유출을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0653] 발액제의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 저분자량의 화합물이어도 되고, 고분자량체여도 된다. 고분자량체의 발액제의 쪽이, 소성에 의한 발액제의 유동성이 억제되기 때문에, 격벽 외로 발액제가 유출하는 것을 억제할 수 있는 경향이 있기 때문에 바람직하고, 이러한 관점에서 발액제의 수 평균 분자량은, 100 이상이 바람직하고, 500 이상이 보다 바람직하고, 100000 이하가 바람직하고, 10000 이하가 보다 바람직하다.

[0654] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 중의 발액제의 함유 비율은, 전체 고형분에 대하여 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 통상적으로 1 질량% 이하, 바람직하게는 0.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 높은 발액성을 나타내는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발액제의 화소부에 대한 유출을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0655] [1-6-8] 자외선 흡수제

[0656] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 자외선 흡수제를 함유해도 된다. 자외선 흡수제는, 노광에 사용되는 광원의 특정한 파장을 자외선 흡수제에 의해 흡수시킴으로써, 광 경화 분포를 제어하는 목적으로 첨가되는 것이다. 자외선 흡수제의 첨가에 의해, 현상 후의 테이퍼 각도 및 형상을 개선하거나, 현상 후에 비노광부에 남는 잔류물을 없애거나 하는 등의 효과가 얻어지는 경향이 있다. 자외선 흡수제로는, 개시제의 광 흡수의 저해의 관점에서, 예를 들어, 파장 250 ㎚ 내지 400 ㎚ 사이에 흡수 극대를 갖는 화합물을 사용할 수 있다.

[0657] 자외선 흡수제로는, 벤조트리아졸계 화합물 및/또는 트리아진계 화합물이 바람직하다. 벤조트리아졸계 화합물 및/또는 트리아진계 화합물을 포함함으로써 개시제의 막저부에서의 광 흡수율이 감소하고, 막표층과 막저부의 경화 면적의 차이가 작아지는 것에 의해 테이퍼 각도의 증대 효과가 얻어지는 것으로 생각된다.

[0658] 벤조트리아졸계 화합물로는, 2-(5메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 옥틸-3[3-tert-부틸-4-하이드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트와 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-하이드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트의 혼합물, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3-tert-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 벤젠프로판산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시, C7-9 측사슬 및 직사슬 알킬에스테르를 들 수 있다.

[0659] 시판되고 있는 벤조트리아졸계 화합물로는 예를 들어, 스미소브 200, 스미소브 250, 스미소브 300, 스미소브 340, 스미소브 350 (스미토모 화학사 제조), JF77, JF78, JF79, JF80, JF83 (죠호쿠 화학 공업사 제조), TINUVIN PS, TINUVIN99-2, TINUVIN109, TINUVIN384-2, TINUVIN 326, TINUVIN900, TINUVIN 928, TINUVIN928, TINUVIN1130 (BASF 사 제조), EVERSORB70, EVERSORB71, EVERSORB72, EVERSORB73, EVERSORB74, EVERSORB75, EVERSORB76, EVERSORB234, EVERSORB77, EVERSORB78, EVERSORB80, EVERSORB81 (대만 영광 화학 공업사 제조), 토미소브 100, 토미소브 600 (에이피아이 코포레이션사 제조), SEESORB701, SEESORB702, SEESORB703, SEESORB704, SEESORB706, SEESORB707, SEESORB709 (시프로 화성사 제조), RUVA-93 (오츠카 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0660] 트리아진계 화합물로는, 2-[4,6-디(2,4-자일릴)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-옥틸옥시페놀, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-[3-(도데실옥시)-2-하이드록시프로폭시]페놀, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 (2-에틸헥실글리시드산에스테르의 반응 생성물, 2,4-비스[2-하이드록시-4-부톡시페닐]-6-(2,4-디부톡시페닐)-1,3-5-트리아진 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 테이퍼 각도와 노광 감도의 관점에서, 하이드록시페닐트리아진 화합물이 바람직하다.

[0661] 시판되고 있는 트리아진계 화합물로는 예를 들어, TINUVIN400, TINUVIN405, TINUVIN460, TINUVIN477, TINUVIN479 (BASF 제조) 등을 들 수 있다.

[0662] [1-6-9] 중합 금지제

[0663] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 중합 금지제를 함유해도 된다. 중합 금지제를 함유함으로써 그것이 라디칼 중합을 저해하기 때문에, 얻어지는 경화물의 테이퍼 각도를 크게 할 수 있는 경향이 있다.

[0664] 중합 금지제로는, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논, 메톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-크레졸 (BHT) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 중합 금지 능력의 관점에서, 2,6-디-tert-부틸-4-크레졸, 하이드로퀴논 또는 메톡시페놀이 바람직하다.

[0665] 중합 금지제는, 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 통상적으로, (C) 바인더 수지를 제조할 때에, 당해 수지 중에 중합 금지제가 포함되는 경우가 있으며, 수지 중에 포함되는 중합 금지제 외에, 그것과 동일, 또는 상이한 중합 금지제를 감광성 수지 조성물 제조시에 첨가해도 된다.

[0666] 착색 감광성 수지 조성물 중의 중합 금지제의 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.0005 질량% 이상, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상이고, 또 통상적으로 0.1 질량% 이하, 바람직하게는 0.08 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 테이퍼 각도를 높게 할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 고감도를 유지할 수 있는 경향이 있다.

[0667] [1-6-10] 무기 충전제

[0668] 또, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 또한, 경화물의 강도의 향상이나, (C) 바인더 수지와의 적당한 상호작용 (매트릭스 구조의 형성) 에 의한 도포막의 평탄성과 테이퍼각의 향상 등을 목적으로 하여, 무기 충전제를 함유하고 있어도 된다. 그러한 무기 충전제로는, 예를 들어, 탤크, 실리카, 알루미나, 황산바륨, 산화마그네슘, 혹은, 이들을 각종 실란 커플링제에 의해 표면 처리한 것 등을 들 수 있다.

[0669] 이들 무기 충전제의 평균 입자경으로는, 통상적으로 0.005 ~ 20 ㎛, 바람직하게는 0.01 ~ 10 ㎛ 이다. 여

기서 본 실시형태에 말하는 평균 입자경이란, 벡크만·쿨터사 제조 등의 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치로 측정한 값이다. 이들 무기 충전제 중, 특히, 실리카 졸 및 실리카 졸 변성물은, 분산 안정성과 함께 테이퍼 각도의 향상 효과가 우수한 경향이 있기 때문에, 바람직하게 배합된다. 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물이 이들 무기 충전제를 포함하는 경우, 그 함유 비율로는, 감도의 관점에서, 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 통상적으로 80 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하이다.

[0670] [1-7] 용제

[0671] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액은, 통상적으로, 용제를 포함한다. 용제를 포함함으로써, 안료 등의 착색제를 용제 중에 분산할 수 있고, 또, 도포가 용이해진다.

[0672] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 통상적으로, (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지, (D) 광 중합성 모노머, (E) 광 중합 개시제 및 필요에 따라 사용되는 그 밖의 각종 재료가, 용제에 용해 또는 분산된 상태로 사용된다. 마찬가지로, 본 발명의 안료 분산액은, 통상적으로, (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지 및 필요에 따라 사용되는 그 밖의 각종 재료가, 용제에 용해 또는 분산된 상태로 사용된다. 용제 중에서도, 분산성이나 도포성의 관점에서 유기 용제가 바람직하다.

[0673] 유기 용제 중에서도, 도포성의 관점에서 비점이 100 ~ 300 ℃ (압력 1013.25 hPa 조건 아래. 이하, 비점에 관해서는 모두 동일.) 의 범위의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 비점이 120 ~ 280 ℃ 범위의 것을 선택하는 것이 보다 바람직하다.

[0674] 이와 같은 유기 용제로는, 예를 들어, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

[0675] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜-t-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 메톡시메틸펜탄올, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르와 같은 글리콜모노알킬에테르류 ;

[0676] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르와 같은 글리콜디알킬에테르류 ;

[0677] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트와 같은 글리콜알킬에테르아세테이트류 ;

[0678] 에틸렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산올디아세테이트 등의 글리콜디아세테이트류 ;

[0679] 시클로헥산올아세테이트 등의 알킬아세테이트류 ;

[0680] 아밀에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 에틸이소부틸에테르, 디헥실에테르와 같은 에테르류 ;

[0681] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아밀에톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸노닐케톤, 메톡시메틸펜타논과 같은 케톤류 ;

[0682] 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메톡시메틸펜탄올, 글리세린, 벤질알코올과 같은 1 가 또는 다가 알코올류 ;

[0683] n-펜탄, n-옥탄, 디이소부틸렌, n-헥산, 헥센, 이소프렌, 디펜텐, 도데칸과 같은 지방족 탄화수소류 ;

[0684] 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 비시클로헥실과 같은 지환식 탄화수소류 ;

[0685] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘과 같은 방향족 탄화수소류 ;

[0686] 아밀포르메이트, 에틸포르메이트, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 아세트산아밀, 메틸이소부티레이트, 에틸렌글리콜아세테이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카프릴레이트, 부틸스테아레이트, 에틸벤조에이트, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ-부티로락톤과 같은 사슬형 또는 고리형 에스테르류 ;

[0687] 3-메톡시프로피온산, 3-에톡시프로피온산과 같은 알콕시카르복실산류 ;

[0688] 부틸클로라이드, 아밀클로라이드와 같은 할로겐화 탄화수소류 ;

[0689] 메톡시메틸펜타논과 같은 에테르케톤류 ;

[0690] 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴류 등.

[0691] 상기에 해당하는 시판되는 유기 용제로는, 미네랄 스피릿, 바르솔 #2, 아프코 #18솔벤트, 아프코 시너, 소컬솔벤트 No.1 및 No.2, 솔벳소 #150, 쉘 TS28 솔벤트, 카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 메틸셀로솔브(「셀로솔브」 는 등록상표. 이하 동일.), 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 디글라임 (모두 상품명) 등을 들 수 있다.

[0692] 이들 유기 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0693] 포토리소그래피법으로 격벽, 착색 스페이서를 형성하는 경우, 유기 용제로는 비점이 100 ~ 200 ℃ 의 범위의 것을 선택하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 120 ~ 170 ℃ 의 비점을 갖는 것이다.

[0694] 상기 유기 용제 중, 도포성, 표면 장력 등의 밸런스가 좋고, 조성물 중의 구성 성분의 용해도가 비교적 높은 점에서는, 글리콜알킬에테르아세테이트류가 바람직하다.

[0695] 또, 글리콜알킬에테르아세테이트류는, 단독으로 사용해도 되지만, 다른 유기 용제를 병용해도 된다. 병용하는 유기 용제로서, 특히 바람직한 것은 글리콜모노알킬에테르류이다. 그 중에서도, 특히 조성물 중의 구성 성분의 용해성으로부터 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하다. 또한, 글리콜모노알킬에테르류는 극성이 높고, 첨가량이 지나치게 많으면 안료가 응집하기 쉽고, 후에 얻어지는 착색 감광성 수지 조성물의 점도가 올라가는 등의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있으므로, 용제 중의 글리콜모노알킬에테르류의 비율은 5 질량% ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 질량% ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.

[0696] 또, 150 ℃ 이상의 비점을 갖는 유기 용제 (이하 「고비등점 용제」 라고 칭하는 경우가 있다.) 를 병용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 고비등점 용제를 병용함으로써, 착색 감광성 수지 조성물은 마르기 어려워지지만, 조성물 중에 있어서의 안료의 균일한 분산 상태가, 급격한 건조에 의해 파괴되는 것을 방지하는 효과가 있다. 즉, 예를 들어 슬릿 노즐 선단에 있어서의, 착색제 등의 석출·고화에 의한 이물질 결함의 발생을 방지하는 효과가 있다. 이와 같은 효과가 높은 점에서, 상기 서술한 각종 용제 중에서도, 특히 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0697] 유기 용제 중의 고비등점 용제의 함유 비율은, 3 질량% ~ 50 질량% 가 바람직하고, 5 질량% ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 5 질량% ~ 30 질량% 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 예를 들어 슬릿 노즐 선단에서 착색재 등이 석출·고화하여 이물질 결함을 야기하는 것을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또 상기 상한값 이하로 함으로써 조성물의 건조 온도가 느려지는 것을 억제되고, 감압 건조 프로세스의 택트 불량이나, 프리베이크의 핀 자국과 같은 문제를 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0698] 또한, 비점 150 ℃ 이상의 고비등점 용제가, 글리콜알킬에테르아세테이트류여도 되고, 또 글리콜알킬에테르류여도 되며, 이 경우에는, 비점 150 ℃ 이상의 고비등점 용제를 별도 함유시키지 않아도 상관없다.

[0699] 바람직한 고비등점 용제로서, 예를 들어 전술한 각종 용제 중에서는 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산올디아세테이트, 트리아세틴 등을 들 수 있다.

[0700] <착색 감광성 수지 조성물 중의 성분 배합량>

[0701] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, (A) 착색제의 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분량에 대하여 통상적으로 20 질량% 이상, 25 질량% 이상인 것이 바람직하고, 30 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고 또, 60 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 45 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 보다 더 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 충분한 광학 농도 (OD) 가 얻어지기 쉬워지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 충분한 화상 형성성이 확보하기 쉬워지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 20 ~ 60 질량% 가 바람직하고, 25 ~ 50 질량% 가 보다 바람직하고, 30 ~ 45 질량% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 40 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0702] 또, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 또, 통상적으로 100 질량% 이하이다. (A) 착색제 중의 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 보다 원하는 검은 색조의 도막이 얻어지고, 또, 강도가 높은 도막이 얻어지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 100 질량% 가 바람직하고, 30 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 100 질량% 가 더욱 바람직하고, 70 ~ 100 질량% 가 보다 더 바람직하고, 80 ~ 100 질량% 가 특히 바람직하고, 90 ~ 100 질량% 를 가장 바람직하게 들 수 있다.

[0703] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제 중에, (A1) 유기 흑색 안료와 함께 (A2) 유기 착색 안료를 함유하는 경우도 있다. 그 경우, (A) 착색제에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상, 또 통상적으로 90 질량% 이하, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하이다. 또, (A2) 유기 착색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 또 통상적으로 90 질량% 이하, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 테이퍼 각도가 낮아지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 보다 검은 색조의 도막이 얻어지는 경향이 있다.

[0704] 또, (A2) 유기 착색 안료 100 질량부에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 15 질량부 이상, 바람직하게는 20 질량부 이상, 통상적으로 900 질량부 이하, 바람직하게는 800 질량부 이하, 보다 바람직하게는 500 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 200 질량부 이하이다.

[0705] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제 중에, (A1) 유기 흑색 안료와 함께 (A3) 카본 블랙을 함유하는 경우도 있다. 그 경우, (A) 착색제에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 50 질량% 이상, 바람직하게는 60 질량% 이상, 또, 통상적으로 95 질량% 이하, 바람직하게는 90 질량% 이하이다. 또, (A3) 카본 블랙의 함유 비율은, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 또 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 충분한 광학 농도 (OD) 가 얻어지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 높은 체적 저항값이나 낮은 비유전률이 얻어지고, 또 큐어시의 주름 등이 잘 발생하지 않게 되는 경향이 있다. 또, (A3) 카본 블랙 100 질량부에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 100 질량부 이상, 바람직하게는 150 질량부 이상, 통상적으로 2000 질량부 이하, 바람직하게는 1000 질량부 이하이다.

[0706] 또, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 및 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제 중에, (A1) 유기 흑색 안료와 함께 (A2) 유기 착색 안료 및 (A3) 카본 블랙을 함유하는 경우도 있다. 그 경우, (A) 착색제에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이상, 또 통상적으로 80 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하이다. 또, (A2) 유기 착색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이상, 또 통상적으로 60 질량% 이하, 바람직하게는 50 질량% 이하이다.
또한 (A3) 카본 블랙의 함유 비율은, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 또 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 이 경우, (A2) 유기 착색 안료 100 질량부에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 15 질량부 이상, 바람직하게는 20 질량부 이상, 통상적으로 800 질량부 이하, 바람직하게는 700 질량부 이하이다. 또, (A3) 카본 블랙 100 질량부에 대한 (A1) 유기 흑색 안료의 함유 비율은, 통상적으로 40 질량부 이상, 바람직하게는 50 질량부 이상, 통상적으로 1000 질량부 이하, 바람직하게는 900 질량부 이하이다.

[0707] (B) 분산제의 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물의 고형분 중, 통상적으로 1 질량% 이상이고, 3 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또 통상적으로 30 질량% 이하, 20 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잉여인 분산제를 줄일 수 있고 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 3 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 15 질량% 가 더욱 바람직하고, 5 ~ 10 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0708] 또, (A) 착색제 100 질량부에 대한 (B) 분산제의 함유 비율은, 통상적으로 5 질량부 이상, 10 질량부 이상이 바람직하고, 통상적으로 50 질량부 이하, 30 질량부 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잉여인 분산제를 줄일 수 있고, 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 50 질량부가 바람직하고, 10 ~ 30 질량부를 보다 바람직하게 들 수 있다.

[0709] 본 발명의 제 1 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, 아크릴계 분산제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 고형분 중, 통상적으로 1 질량% 이상이고, 3 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또 통상적으로 30 질량% 이하, 20 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잉여인 분산제를 줄일 수 있고, 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 3 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 15 질량% 가 더욱 바람직하고, 5 ~ 10 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0710] 또, 본 발명의 제 1 양태에 관련된 착색 감광성 수지 조성물 및 본 발명의 제 3 양태에 관련된 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제 100 질량부에 대한 아크릴계 분산제의 함유 비율은, 통상적으로 5 질량부 이상, 10 질량부 이상이 바람직하고, 통상적으로 50 질량부 이하, 30 질량부 이하가 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잉여인 분산제를 줄일 수 있고, 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 50 질량부가 바람직하고, 10 ~ 30 질량부를 보다 바람직하게 들 수 있다.

[0711] (C) 바인더 수지의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이상, 특히 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 통상적으로 80 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 노광부에 대한 현상액의 침투를 낮게 억제하고, 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉬워지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 70 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 60 질량% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 50 질량% 가 보다 더 바람직하고, 40 ~ 50 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0712] (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율은, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 35 질량% 이상, 특히 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 통상적으로 80 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막의 표면 평활성이나 감도의 악화를 억제하기 쉬워지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 70 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 60 질량% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 60 질량% 가 보다 더 바람직하고, 35 ~ 60 질량% 가 특히 바람직하고, 40 ~ 50 질량% 를 가장 바람직하게 들 수 있다.

[0713] 본 발명에 있어서 (C) 바인더 수지에서 차지하는 상기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및/또는 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율 (양방을 포함하는 경우에는 그 합계의 함유 비율) 은 특별히 한정되지 않지만, 75 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 통상적으로 100 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 아웃 가스 적성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하

한의 조합으로는, 75 ~ 100 질량% 가 바람직하고, 80 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하고, 85 ~ 100 질량% 가 더욱 바람직하고, 90 ~ 100 질량% 가 보다 더 바람직하고, 95 ~ 100 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0714] (D) 광 중합성 모노머의 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 1 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 8 질량% 이상이고, 또, 통상적으로 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 고감도가 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하고, 8 ~ 15 질량% 를 더욱 바람직하게 들 수 있다.

[0715] (E) 광 중합 개시제의 함유 비율은, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상, 특히 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 통상적으로 15 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 양호한 감도가 얻어지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상에 적성인 바인더 수지, 광 중합성 모노머의 양을 확보할 수 있는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 0.1 ~ 15 질량% 가 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하고, 1 ~ 8 질량% 가 더욱 바람직하고, 2 ~ 5 질량% 가 보다 더 바람직하고, 3 ~ 5 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0716] (E) 광 중합 개시제와 함께 중합 촉진제를 사용하는 경우, 중합 촉진제의 함유 비율은, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 바람직하게는 0.05 질량% 이상이고, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 또, 중합 촉진제는 (D) 광 중합 개시제 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0.1 질량부 이상, 바람직하게는 0.2 질량부 이상이고, 통상적으로 100 질량부 이하, 바람직하게는 50 중량부 이하이다.

[0717] 중합 촉진제의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 양호한 감도가 얻어지는 경향이 있고, 또 상한값 이하로 함으로써 미노광 부분의 현상액에 대한 용해성이 양호해지는 경향이 있다.

[0718] 또, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 중에서 차지하는 증감 색소의 배합 비율은, 감도의 관점에서, 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분 중, 통상적으로 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이하이고, 통상적으로 20 질량% 이하, 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하이다.

[0719] 밀착 향상제를 사용하는 경우, 그 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 0.1 ~ 5 질량%, 바람직하게는 0.2 ~ 3 질량%, 더욱 바람직하게는 0.4 ~ 2 질량% 이다. 밀착 향상제의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 밀착성을 향상하는 경향이 있고, 또 상한값 이하로 함으로써, 양호한 감도가 얻어지고, 또 현상 후의 잔류물이 잘 발생하지 않는 경향이 있다.

[0720] 또, 계면 활성제를 사용하는 경우, 그 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 0.001 ~ 10 질량%, 바람직하게는 0.005 ~ 1 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 질량%, 가장 바람직하게는 0.03 ~ 0.3 질량% 이다. 계면 활성제의 함유 비율은 상기 하한값 이상으로 함으로써, 도포막의 평활성, 균일성이 얻어지는 경향이 있고, 또 상한값 이하로 함으로써, 불균일 등의 발생이 억제되는 경향이 있다.

[0721] 또한, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 전술한 유기 용제를 사용하여, 그 고형분 농도가 통상적으로 5 ~ 50 질량%, 바람직하게는 10 ~ 30 질량% 가 되도록 조액 (調液) 된다.

[0722] <착색 감광성 수지 조성물의 물성>

[0723] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 격벽, 착색 스페이서 이외에도 블랙 매트릭스 형성용으로 적합하게 사용할 수 있고, 이러한 관점에서 흑색을 나타내고 있는 것이 바람직하고, 그 도막의 막두께 1 ㎛ 당 광학 농도 (OD) 가 0.5 이상인 것이 바람직하고, 0.8 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.3 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0724] 또, 유기 전계 발광 소자의 격벽 등과 같이, 화상 표시 장치의 화상 표시 영역에서 차지하는 면적 비율이 높은 부재에 적용하는 경우에는, 색조가 보다 흑색에 가까운 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 경화시켰을 때의 색도의 x 가 0.20 이상인 것이 바람직하고, 0.25 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.30 이상인 것이 더욱 바람

직하고, 또, 0.50 이하인 것이 바람직하고, 0.45 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.40 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 색도의 y 가 0.20 이상인 것이 바람직하고, 0.25 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.30 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 0.50 이하인 것이 바람직하고, 0.45 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.40 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0725] [2] 안료 분산액의 성분 및 조성

[0726] 본 발명의 안료 분산액을 구성하는 성분 및 그 조성에 대해서 설명한다.

[0727] 본 발명의 안료 분산액 (이하, 간단히 「안료 분산액」 이라고 하는 경우가 있다) 은, (A) 착색제, (B) 분산제 및 (C) 바인더 수지를 함유한다. 통상적으로는, 또한 용제도 함유한다. 또, 본 발명의 안료 분산액은, 후술하는 바와 같이, 착색 감광성 수지 조성물을 제조할 때에 사용하는 원료의 하나로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0728] 안료 분산액에 사용하는 (A) 착색제, (B) 분산제, (C) 바인더 수지 및 용제로는, 착색 감광성 수지 조성물에 사용하는 것으로서 예시한 것을 적합하게 사용할 수 있다.

[0729] 본 발명의 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제는, 전술한 (A1) 유기 흑색 안료를 포함한다. (A1) 유기 흑색 안료를 포함하는 안료 분산액을 사용하여 제조한 착색 감광성 수지 조성물을 도포하여 얻어진 도막이, 고저항, 저유전율 또한 고차광율을 실현할 수 있고, 보다 흑색에 가까운 색조의 경화물이 되는 경향이 있다.

[0730] 또, (B) 분산제는, 아크릴계 분산제를 포함한다. 아크릴계 분산제를 포함하는 안료 분산액을 사용하여 착색 감광성 수지 조성물을 제조함으로써, 현상시의 패턴 밀착성이 양호해지는 경향이 있다.

[0731] 또, (C) 바인더 수지는, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 포함한다. (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 포함하는 안료 분산액을 사용하여 착색 감광성 수지 조성물을 제조함으로써, 경화물 형성 후에 발생하는 아웃 가스량이 적어지는 경향이 있다.

[0732] <안료 분산액 중의 성분 배합량>

[0733] 본 발명의 안료 분산액에 있어서, (A) 착색제의 함유 비율은, 안료 분산액 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 50 질량% 이상, 특히 바람직하게는 55 질량% 이상, 또, 통상적으로 100 질량% 이하, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 착색 감광성 수지 조성물을 적성인 고형분 농도로 제조할 수 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 10 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 20 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 30 ~ 70 질량% 가 더욱 바람직하고, 40 ~ 70 질량% 가 보다 더 바람직하고, 50 ~ 60 질량% 가 특히 바람직하고, 55 ~ 60 질량% 를 가장 바람직하게 들 수 있다.

[0734] 본 발명의 안료 분산액에 있어서, (B) 분산제의 함유 비율은, 안료 분산액 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 2 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 또, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하, 특히 바람직하게는 15 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잉여인 분산제를 줄어들게 하여, 얻어지는 착색 감광성 수지 조성물의 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 2 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 더 바람직하고, 10 ~ 15 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0735] 본 발명의 안료 분산액에 있어서, 아크릴계 분산제의 함유 비율은, 안료 분산액 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 2 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 또, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하, 특히 바람직하게는 15 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해짐과 함께 경화물의 현상시에 패턴 밀착성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 얻어지는 착색 감광성 수지 조성물의 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 2 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 더 바람직하고, 10 ~ 15 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0736] 본 발명의 안료 분산액에 있어서, (C) 바인더 수지의 함유 비율은, 안료 분산액 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이상, 특히 바람직하게는 25 질량% 이상, 또, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 얻어지는 착색 감광성 수지 조성물 중의 착색제량을 적정화할 수 있고, 충분한 차광성을 확보할 수 있는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 35 질량% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 35 질량% 가 보다 더 바람직하고, 25 ~ 30 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0737] 본 발명의 안료 분산액에 있어서, (C1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율은, 안료 분산액 중의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이상, 특히 바람직하게는 25 질량% 이상, 또, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 경화물의 아웃 가스 적성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 얻어지는 착색 감광성 수지 조성물 중의 착색제량을 적정화할 수 있고, 충분한 차광성을 확보할 수 있는 경향이 있다. 상한과 하한의 조합으로는, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 35 질량% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 35 질량% 가 보다 더 바람직하고, 25 ~ 30 질량% 를 특히 바람직하게 들 수 있다.

[0738] 또한, 본 발명의 안료 분산액은, 전술한 유기 용제를 사용하여, 그 고형분 농도가 통상적으로 5 ~ 50 질량%, 바람직하게는 10 ~ 30 질량% 가 되도록 조액 된다.

[0739] [3] 착색 감광성 수지 조성물의 제조 방법

[0740] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 (이하, 「레지스트」 라고 칭하는 경우가 있다.) 은, 통상적인 방법에 따라서 제조된다.

[0741] 통상적으로, (A) 착색제는, 미리 페인트 컨디셔너, 샌드 그라인더, 볼 밀, 롤 밀, 스톤 밀, 제트 밀, 호모게나이저 등을 사용하여 분산 처리하는 것이 바람직하다. 분산 처리에 의해 (A) 착색제가 미립자화 되기 때문에, 레지스트의 도포 특성이 향상된다.

[0742] 분산 처리는, 통상적으로, (A) 착색제, 유기 용제, 및 (B) 분산제, 그리고 (C) 바인더 수지의 일부 또는 전부를 병용한 계에서 실시하는 것이 바람직하다 (이하, 분산 처리에 제공하는 혼합물, 및 그 처리로 얻어진 조성물을 「잉크」 또는 「안료 분산액」 이라고 칭하는 경우가 있다). 특히 (B) 분산제로서 고분자 분산제를 사용하면, 얻어진 잉크 및 레지스트의 시간 경과적 증점이 억제되 (분산 안정성이 우수하다) 므로 바람직하다.

[0743] 이와 같이, 레지스트를 제조하는 공정에 있어서, (A) 착색제, 유기 용제, 및 (B) 분산제를 적어도 함유하는 안료 분산액을 제조하는 것이 바람직하다.

[0744] 또한, 착색 감광성 수지 조성물에 배합하는 전체 성분을 함유하는 액에 대하여 분산 처리를 실시한 경우, 분산 처리시에 생기는 발열 때문에, 고반응성의 성분이 변성할 가능성이 있다. 따라서, 고분자 분산제를 포함하는 계에서 분산 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0745] 샌드 그라인더로 (A) 착색제를 분산시키는 경우에는, 0.1 ~ 8 ㎜ 정도 지름의 유리 비즈 또는 지르코니아 비즈가 바람직하게 사용된다. 분산 처리 조건은, 온도는 통상적으로 0 ℃ 부터 100 ℃ 이며, 바람직하게는 실온부터 80 ℃ 의 범위이다. 분산 시간은 액의 조성 및 분산 처리 장치의 사이즈 등에 의해 적정 시간이 상이하기 때문에 적절히 조절하면 된다. 레지스트의 20 도 경면 광택도 (JIS Z8741) 가 50 ~ 300 의 범위가 되도록, 잉크의 광택을 제어하는 것이 분산의 기준이다. 레지스트의 광택도를 상기 하한값 이상으로 함으로써, 분산 처리가 충분하지 않고 거친 안료 (착색제) 입자의 잔존을 억제할 수 있고, 현상성, 밀착성, 해상성 등을 충분히 하기 쉬운 경향이 있다. 또, 광택값을 상기 상한값 이하로 함으로써, 안료가 파쇄하여 초미립자가 다수 생기는 것을 회피할 수 있고, 분산 안정성을 유지하기 쉬운 경향이 있다.

[0746] 또, 잉크 중에 분산된 안료의 분산 입경은 통상적으로 0.03 ~ 0.3 ㎛ 이며, 동적 광 산란법 등에 의해 측정된다. 다음으로, 상기 분산 처리에 의해 얻어진 잉크와, 레지스트 중에 포함되는, 상기의 다른 성분을 혼합하고, 균일한 용액으로 한다. 레지스트의 제조 공정에 있어서는, 미세한 먼지가 액 중에 섞이는 경우가 많기 때문에, 얻어진 레지스트는 필터 등에 의해 여과 처리하는 것이 바람직하다.

[0747] [4] 경화물 및 그 형성 방법

[0748] [4-1] 경화물

[0749] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 경화시킴으로써, 경화물을 얻을 수 있다. 착색 감광성 수지 조성물로 구성되는 경화물은, 격벽, 착색 스페이서로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0750] [4-1-1] 격벽

[0751] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은 격벽, 특히 유기 전계 발광 소자의 유기종을 구획하기 위한 격벽을 형성하기 위해서 적합하게 사용할 수 있다. 유기 전계 발광 소자에 사용하는 유기종으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2016-165396호에 기재되어 있는 바와 같은, 정공 주입층, 정공 수송층 혹은 정공 주입층 상의 정공 수송층에 사용하는 유기종을 들 수 있다.

[0752] [4-1-2] 착색 스페이서

[0753] 또, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 격벽 이외에 착색 스페이서용의 레지스트로서 적합하게 사용할 수 있다. 스페이서를 TFT 형 LCD 에 사용하는 경우, TFT 에 입사하는 광에 의해 스위칭 소자로서 TFT 가 오작동을 일으키는 경우가 있고, 착색 스페이서는 이것을 방지하기 위해서 사용된다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-234212호 참조).

[0754] [4-2] 형성 방법

[0755] 다음으로 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용한 격벽, 착색 스페이서에 대해서, 그 제조 방법에 따라서 설명한다. 또 블랙 매트릭스나 그 이외의 경화물도 동일한 방법으로 형성할 수 있다.

[0756] [4-2-1] 지지체

[0757] 격벽, 착색 스페이서를 형성하기 위한 지지체로는, 적당한 강도가 있으면, 그 재질은 특별히 한정되는 것은 아니다. 주로 투명 기판이 사용되지만, 재질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리술폰 등의 열가소성 수지제 시트, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지 등의 열경화성 수지 시트, 또는 각종 유리 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 내열성의 관점에서 유리, 내열성 수지가 바람직하다. 또, 기판의 표면에 ITO, IZO 등의 투명 전극이 성막되어 있는 경우도 있다. 투명 기판 이외에는, TFT 어레이 상에 형성하는 것도 가능하다.

[0758] 지지체에는, 접착성 등의 표면 물성의 개량을 위해, 필요에 따라, 코로나 방전 처리, 오존 처리, 실란 커플링제나, 우레탄계 수지 등의 각종 수지의 박막 형성 처리 등을 실시해도 된다.

[0759] 투명 기판의 두께는, 통상적으로 0.05 ~ 10 ㎜, 바람직하게는 0.1 ~ 7 ㎜ 의 범위가 된다. 또 각종 수지의 박막 형성 처리를 실시하는 경우, 그 막두께는, 통상적으로 0.01 ~ 10 ㎛, 바람직하게는 0.05 ~ 5 ㎛ 의 범위이다.

[0760] [4-2-2] 착색 감광성 수지 조성물의 도포

[0761] 착색 감광성 수지 조성물의 기판 상에 대한 도포는, 스피너법, 와이어바법, 플로우 코트법, 다이 코트법, 롤 코트법, 또는 스프레이 코트법 등에 의해 실시할 수 있다. 그 중에서도, 다이 코트법에 의하면, 도포액 사용량이 대폭 삭감되고, 또한, 스핀 코트법에 따랐을 때에 부착되는 미스트 등의 영향이 전혀 없고, 이물질 발생이 억제되는 등, 종합적인 관점에서 바람직하다.

[0762] 도막의 두께는, 지나치게 두꺼우면, 패턴 현상이 곤란해지는 경우가 있고, 지나치게 얇으면 안료 농도를 높이는 것이 곤란해져 원하는 색 발현이 불가능해지는 경우가 있다. 도막의 두께는, 건조 후의 막두께로서, 통상적으로 0.2 ~ 10 ㎛ 의 범위로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 것은 0.5 ~ 6 ㎛ 의 범위, 더욱 바람직한 것은 1 ~ 4 ㎛ 의 범위이다.

[0763] [4-2-3] 도막의 건조

[0764] 기판에 착색 감광성 수지 조성물을 도포한 후의 도막의 건조는, 핫 플레이트, IR 오븐, 또는 컨벡션 오븐을 사용한 건조법에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 건조의 조건은, 상기 용제 성분의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 건조 시간은, 용제 성분의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따

라, 통상적으로는, 40 ~ 200 ℃ 의 온도에서 15 초 ~ 5 분간의 범위에서 선택되며, 바람직하게는 50 ~ 130 ℃ 의 온도에서 30 초 ~ 3 분간의 범위에서 선택된다.

[0765] 건조 온도는, 높을수록 투명 기판에 대한 도막의 접착성이 향상되지만, 지나치게 높으면 (C) 바인더 수지가 분해되고, 열 중합을 유발하여 현상 불량을 일으키는 경우가 있다. 또한, 이 도막의 건조 공정은, 온도를 높이지 않고, 감압 챔버 내에서 건조를 실시하는, 감압 건조법이어도 된다.

[0766] [4-2-4] 노광

[0767] 화상 노광은, 착색 감광성 수지 조성물의 도막 상에, 네거티브의 마스크 패턴을 겹치고 이 마스크 패턴을 통해서, 자외선 또는 가시광선의 광원을 조사하여 실시한다. 이 때, 필요에 따라, 산소에 의한 광 중합성층의 감도의 저하를 방지하기 위해서, 광 중합성의 도막 상에 폴리비닐알코올층 등의 산소 차단층을 형성한 후에 노광을 실시해도 된다. 상기의 화상 노광에 사용되는 광원은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 광원으로는, 예를 들어, 크세논 램프, 할로겐 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 형광 램프 등의 램프 광원이나, 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저, 질소 레이저, 헬륨 카드뮴 레이저, 반도체 레이저 등의 레이저 광원 등을 들 수 있다. 특정한 파장의 광을 조사하여 사용하는 경우에는, 광학 필터를 이용할 수도 있다.

[0768] [4-2-5] 현상

[0769] 본 발명에 관련된 격벽, 착색 스페이서는, 착색 감광성 수지 조성물에 의한 도막을, 상기의 광원에 의해 화상 노광을 실시한 후, 유기 용제, 또는, 계면 활성제와 알칼리성 화합물을 포함하는 수용액을 사용하는 현상에 의해, 기판 상에 화상을 형성하여 제조할 수 있다. 이 수용액에는, 추가로 유기 용제, 완충제, 착화제, 염료 또는 안료를 포함시킬 수 있다.

[0770] 알칼리성 화합물로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 메타규산나트륨, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산수소나트륨, 인산수소칼륨, 인산2수소나트륨, 인산2수소칼륨, 수산화암모늄 등의 무기 알칼리성 화합물이나, 모노-·디 또는 트리에탄올아민, 모노-·디 또는 트리메틸아민, 모노-·디 또는 트리에틸아민, 모노- 또는 디이소프로필아민, n-부틸아민, 모노-·디 또는 트리이소프로판올아민, 에틸렌이민, 에틸렌디이민, 테트라메틸암모늄하이드록시드 (TMAH), 콜린 등의 유기 알칼리성 화합물을 들 수 있다. 이들의 알칼리성 화합물은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0771] 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르류, 소르비탄알킬에스테르류, 모노글리세리드알킬에스테르류 등의 논이온계 계면 활성제, 알킬벤젠술폰산염류, 알킬 나프탈렌술폰산염류, 알킬황산염류, 알킬술폰산염류, 술포숙신산에스테르염류 등의 아니온성 계면 활성제, 알킬베타인류, 아미노산류 등의 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.

[0772] 유기 용제로는, 예를 들어, 이소프로필알코올, 벤질알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 유기 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 또, 수용액과 병용해도 된다.

[0773] 현상 처리의 조건은 특별히 제한은 없고, 통상적으로, 현상 온도는 10 ~ 50 ℃ 의 범위, 그 중에서도 15 ~ 45 ℃, 특히 바람직하게는 20 ~ 40 ℃ 에서, 현상 방법은, 침지 현상법, 스프레이 현상법, 브러쉬 현상법, 초음파 현상법 등 중 어느 것의 방법에 따를 수 있다.

[0774] [4-2-6] 열 경화 처리

[0775] 현상 후의 기판에는, 열 경화 처리 또는 광 경화 처리, 바람직하게는 열 경화 처리를 실시한다. 이 때의 열 경화 처리 조건은, 온도는 100 ~ 280 ℃ 의 범위, 바람직하게는 150 ~ 250 ℃ 의 범위에서 선택되며, 시간은 5 ~ 60 분간의 범위에서 선택된다.

[0776] [5] 유기 전계 발광 소자, 화상 표시 장치 및 조명

[0777] [5-1] 유기 전계 발광 소자

[0778] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 전술한 착색 감광성 수지 조성물로 구성되는 경화물, 예를 들어 격벽을 구비한다.

[0779] 예를 들어, 이상 설명한 방법에 의해 제조된 격벽 패턴을 구비하는 기판을 사용하여, 각종 유기 전계 발광 소자

가 제조된다. 유기 전계 발광 소자를 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 상기 방법에 의해 기판 상에 격벽의 패턴을 형성한 후에, 기능 재료를 진공 상태로 승화시키고, 기판 상의 격벽에 의해 둘러싸인 영역 내에 부착시켜 성막하는 증착법이나, 캐스트법, 스핀 코트법, 잉크젯 인쇄법과 같은 웨트 프로세스로 화소 등의 유기종을 형성함으로써, 유기 전계 발광 소자가 제조된다.

[0780] 유기 전계 발광 소자를 화상 표시 장치의 화소로서 사용하는 경우에는, 어느 화소의 발광층의 광이 다른 화소에 누설되는 것을 방지할 필요가 있고, 또한, 전극 등이 금속인 경우에는 외광의 반사에 수반하는 화상 품질의 저하를 방지할 필요가 있기 때문에, 유기 전계 발광 소자를 구성하는 격벽에 차광성을 부여하는 것이 바람직하다.

[0781] 또, 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 격벽의 상면 및 하면에 전극을 부여하는 것이 필요하기 때문에, 절연성의 관점에서, 격벽은 고저항, 저유전율인 것이 바람직하다. 그 때문에, 격벽에 차광성을 부여하기 위해서 착색제를 사용하는 경우에는, 고저항 또한 저유전율인 상기 (A1) 유기 흑색 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0782] [5-2] 화상 표시 장치

[0783] 본 발명의 화상 표시 장치로는, 화상이나 영상을 표시하는 장치이면 특별히 한정은 받지 않지만, 액정 표시 장치나 유기 EL 표시 장치 등을 들 수 있다. 예를 들어, 전술한 착색 스페이서를 포함하는 액정 표시 장치나, 전술한 유기 전계 발광 소자를 포함하는 유기 EL 표시 장치 등을 들 수 있다.

[0784] [5-2-1] 액정 표시 장치

[0785] 액정 표시 장치는, 전술한 착색 스페이서를 포함하는 것이면 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없다. 예를 들어, TFT 소자 기판 상에, 본 발명의 블랙 매트릭스를 마련하고, 적색, 녹색, 청색의 화소를 형성하고, 필요에 따라 오버코트층을 형성한 후에, 또한 그 위에, 화상 상에 ITO, IZO 등의 투명 전극을 형성하여, 컬러 디스플레이, 액정 표시 장치 등의 부품의 일부로서 사용된다. 또 일부, 평면 배향형 구동 방식 (IPS 모드) 등의 용도에 있어서는, 투명 전극을 형성하지 않는 경우도 있다.

[0786] 통상적으로, 컬러 필터 상에 배향막을 형성하고, 이 배향막 상에 포토 스페이서를 형성한 후, 대향 기판과 첩합 (貼合) 하여 액정 셀을 형성하고, 형성한 액정 셀에 액정을 주입하고, 대향 전극에 결선하여 완성한다. 배향막으로는, 폴리이미드 등의 수지막이 적합하다. 배향막의 형성에는, 통상적으로, 그라비아 인쇄법 및/또는 플렉소 인쇄법이 채용되며, 배향막의 두께는 수 10 ㎚ 가 된다. 열 소성에 의해 배향막의 경화 처리를 실시한 후, 자외선의 조사나 러빙 천에 의한 처리에 의해 표면 처리하고, 액정의 기울기를 조정할 수 있는 표면 상태로 가공된다.

[0787] [5-2-2] 유기 EL 표시 장치

[0788] 유기 EL 표시 장치는, 전술한 유기 전계 발광 소자를 포함하는 것이면 화상 표시 장치의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 액티브 구동형 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라서 조립할 수 있다. 예를 들어, 「유기 EL 디스플레이」 (오움사, 헤세이 16년 8월 20일 발행, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저) 에 기재되어 있는 방법으로, 본 발명의 화상 표시 장치를 형성할 수 있다. 예를 들어, 백색광을 발광하는 유기 전계 발광 소자와 컬러 필터를 조합하여 화상 표시시켜도 되고, RGB 등의 발광색이 상이한 유기 전계 발광 소자를 조합하여 화상 표시시켜도 된다.

[0789] [5-3] 조명

[0790] 본 발명의 조명은, 전술한 유기 전계 발광 소자를 포함하는 것이다. 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라서 조립할 수 있다. 유기 전계 발광 소자로는, 단순 매트릭스 구동 방식으로 해도 되고, 액티브 매트릭스 구동 방식으로 해도 된다.

[0791] 본 발명의 조명이 백색광을 발광하는 것으로 하기 위해서, 백색광을 발광하는 유기 전계 발광 소자를 사용해도 된다. 또, 발광색이 상이한 유기 전계 발광 소자를 조합하여, 각 색이 혼색하여 백색이 되도록 구성해도 되고, 혼색 비율을 조정할 수 있도록 구성하여 조색 (調色) 기능을 부여해도 된다.

[0792] 실시예

[0793] 다음으로, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

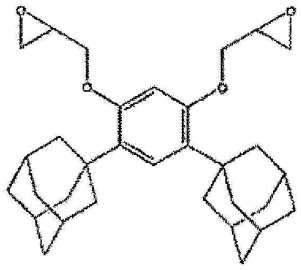
[0794] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 착색 감광성 수지 조성물의 구성 성분은 다음과 같다.

[0795] <바인더 수지-I>

[0796] 닛폰 화약사 제조 「ZCR-1642H」 (중량 평균 분자량 (Mw) 6500, 산가 98 mgKOH/g, 카르복실기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트 수지). 이 수지는 (C1-1) 에 해당하고, 화학식 (II-1) 로 나타내는 반복 단위 구조를 갖고, 그 R^{11} 은 메틸기이고, R^{12} 는 상기 식 (II-A) 로 나타내는 기이고, R^{X} 는 테트라하이드로프탈산 잔기이다.

[0797] <바인더 수지-II>

[0798] [화학식 57]

[0799] 

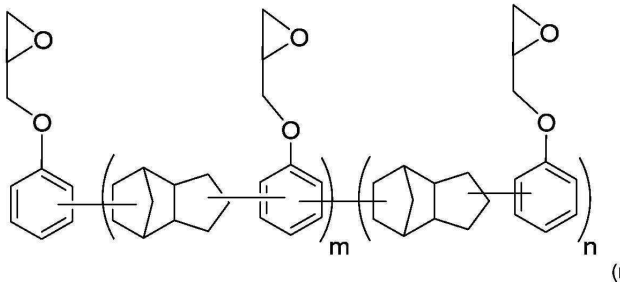
[0800] 상기 구조의 에폭시 화합물 (에폭시 당량 264) 50 질량부, 아크릴산 13.65 질량부, 3-메톡시부틸아세테이트 60.5 질량부, 트리페닐포스핀 0.936 질량부, 및 파라메톡시페놀 0.032 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 90 ℃ 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 반응에는 12 시간을 필요로 하고, 에폭시아크릴레이트 용액을 얻었다.

[0801] 상기 에폭시아크릴레이트 용액 25 질량부 및, 트리메틸올프로판 (TMP) 0.74 질량부, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 3.95 질량부, 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 2.7 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온하여 반응시켰다.

[0802] 수지 용액이 투명하게 된 시점에서, 3-메톡시부틸아세테이트로 희석하고, 고형분 50 질량% 가 되도록 조제하고, 산가 112 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 (Mw) 4100 의 카르복실기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 얻었다. 이 수지는 (C1-2) 에 해당한다.

[0803] <바인더 수지-III>

[0804] [화학식 58]

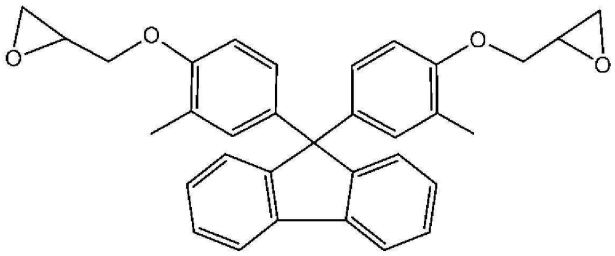
[0805] 

(m: 2 n: 2)

[0806] 상기 구조식으로 나타내는 에폭시 화합물 (DIC 사 제조 EPICLON HP7200HH, 디시클로펜타디엔 · 페놀 중합물의 폴리글리시딜에테르, 중량 평균 분자량 1000, 에폭시 당량 270) 155 질량부, 아크릴산 41 질량부, p-메톡시페놀 0.1 질량부, 트리페닐포스핀 2.5 질량부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 130 질량부를 반응 용기에 투입하고, 100 ℃ 에서 산가가 3.0 mgKOH/g 이하가 될 때까지 가열 교반을 하였다. 산가가 목표에 이를 때까지 9 시간을 필요로 하였다 (산가 2.9 mgKOH/g). 이어서 추가로 테트라하이드로 무수 프탈산 74 질량부를 첨가하고, 120 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 산가 98 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 (Mw) 3500 의 바인더 수지-III 용액을 얻었다. 이 수지는 (C1-1) 에 해당한다.

[0807] <바인더 수지-IV>

[0808] [화학식 59]



[0809]

[0810] 상기 구조식으로 나타내는 에폭시 화합물 (에폭시 당량 245) 98.0 질량부, 아크릴산 28.8 질량부, 3-메톡시부틸아세테이트 113.0 질량부, 트리페닐포스핀 1.1 질량부, 및 파라메톡시페놀 0.02 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 90 ℃ 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 반응에는 15 시간을 필요로 하고, 에폭시아크릴레이트 용액을 얻었다.

[0811] 상기 에폭시아크릴레이트 용액 189.1 질량부에, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 11.8 질량부, 및 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 30.4 질량부를 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온하여 반응시켰다.

[0812] 수지 용액이 투명하게 된 시점에서 3-메톡시부틸아세테이트로 희석하고, 고형분 55 질량% 가 되도록 조제하고, 산가 110 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 (Mw) 2800 의 바인더 수지-IV 를 얻었다. 이 수지는 (C1-2) 에 해당한다.

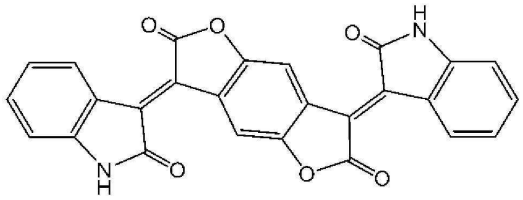
[0813] <바인더 수지-V>

[0814] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 145 질량부를 질소 치환하면서 교반하고, 120 ℃ 로 승온하였다. 여기에 스티렌 10 질량부, 글리시딜메타크릴레이트 85.2 질량부 및 트리시클로데칸 골격을 갖는 모노메타크릴레이트 (히타치 화성사 제조 FA-513M) 66 질량부를 적하하고, 및 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴 8.47 질량부를 3 시간 걸쳐 적하하고, 추가로 90 ℃ 에서 2 시간 계속 교반하였다. 다음으로 반응 용기 내를 공기 치환으로 바꾸고, 아크릴산 43.2 질량부에 트리스디메틸아미노메틸페놀 0.7 질량부 및 하이드로퀴논 0.12 질량부를 투입하고, 100 ℃ 에서 12 시간 반응을 계속하였다. 그 후, 테트라하이드로 무수 프탈산 (THPA) 56.2 질량부, 트리에틸아민 0.7 질량부를 첨가하고, 100 ℃ 3.5 시간 반응시켰다. 이렇게 하여 얻어진 바인더 수지-V 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 약 8400, 산가는 80 mgKOH/g, 이중 결합 당량은 480 g/mol 이었다.

[0815] <착색제-I>

[0816] BASF 사 제조, Irgaphor (등록상표) Black S 0100 CF (하기 식 (I-1) 로 나타내는 화학 구조를 갖는다)

[0817] [화학식 60]

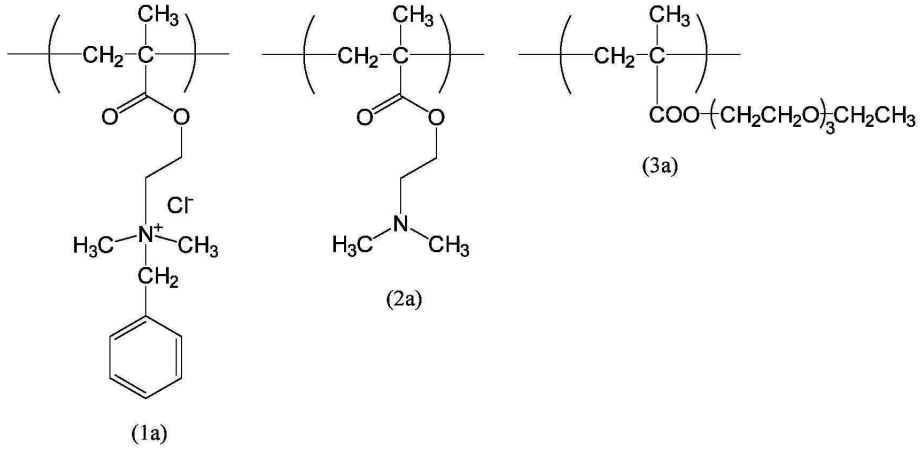
[0818]  (I-1)

[0819] <분산제-I>

[0820] 빅크케미사 제조 BYK-LPN21116 (측사슬에 4 급 암모늄염기 및 3 급 아미노기를 갖는 A 블록과, 4 급 암모늄염기 및 3 급 아미노기를 갖지 않는 B 블록으로 이루어지는, 아크릴계 A-B 블록 공중합체. 아민가는 70 mgKOH/g. 산가는 1 mgKOH/g 이하.)

[0821] 분산제-I 의 A 블록 중에는, 하기 식 (1a) 및 (2a) 의 반복 단위가 포함되고, B 블록 중에는 하기 식 (3a) 의 반복 단위가 포함된다. 분산제-I 의 전체 반복 단위에서 차지하는 하기 식 (1a), (2a), 및 (3a) 의 반복 단위의 함유 비율은 각각 11.1 몰%, 22.2 몰%, 6.7 몰% 이다.

[0822] [화학식 61]



[0823]

[0824] <분산제-II>

[0825] 빅크케미사 제조 DISPERBYK-167 (우레탄계 고분자 분산제)

[0826] <용제-I>

[0827] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0828] <용제-II>

[0829] MB : 3-메톡시-1-부탄올

[0830] <용제-III>

[0831] MBA : 3-메톡시부틸아세테이트

[0832] <광 중합 개시제-I>

[0833] <디케톤체>

[0834] 에틸카르바졸 (5 g, 25.61 mmol) 과 o-나프토일클로라이드 (5.13 g, 26.89 mmol) 를 30 ㎖ 의 디클로로메탄에 용해하고, 빙수 배스에서 2 ℃ 로 냉각시켜 교반하고, $AlCl_3$ (3.41 g, 25.61 mmol) 을 첨가하였다. 또한 실온에서 3 시간 교반 후, 반응액에 크로토노일클로라이드 (2.81 g, 26.89 mmol) 의 15 ㎖ 디클로로메탄 용액을 더하고, $AlCl_3$ (4.1 g, 30.73 mmol) 을 첨가하고, 추가로 1 시간 30 분 교반하였다. 반응액을 빙수 200 ㎖ 에 비우고, 디클로로메탄 200 ㎖ 를 첨가하고 유기종을 분액하였다. 회수한 유기종을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하 농축하고, 백색 고체의 디케톤체 (10 g) 를 얻었다.

[0835] <옥심체>

[0836] 디케톤체 (3.00 g, 7.19 mmol), $NH_2OH \cdot HCl$ (1.09 g, 15.81 mmol), 및 아세트산나트륨 (1.23 g, 15.08 mmol) 을 이소프로판올 30 ㎖ 에 혼합하고, 3 시간 환류하였다.

[0837] 반응 종료 후, 반응액을 농축하고, 얻어진 잔류물에 아세트산에틸 30 ㎖ 를 첨가하고, 포화 탄산수소나트륨 수용액 30 ㎖, 포화 식염수 30 ㎖ 로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 여과한 후, 유기종을 감압하 농축하고, 고체 3.01 g 을 얻었다. 이것을 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 담황색 고체의 옥심체 2.22 g 을 얻었다.

[0838] <옥심에스테르체>

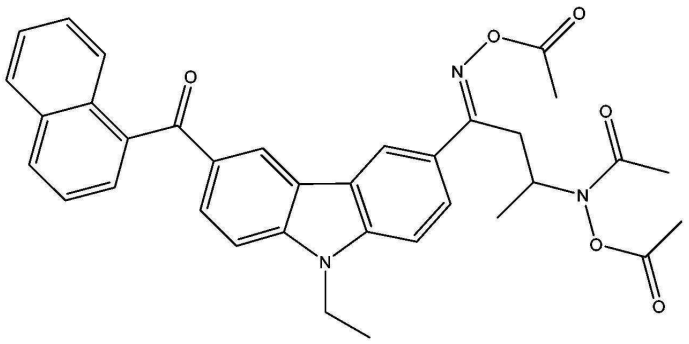
[0839] 옥심체 (2.22 g, 4.77 mmol) 와 아세틸클로라이드 (1.34 g, 17.0 mmol) 를 디클로로메탄 20 ㎖ 에 첨가하여 빙랭하고, 트리에틸아민 (1.77 g, 17.5 mmol) 을 적하하여, 그대로 1 시간 반응하였다. 박층 크로마토그래피에 의해 원료의 소실을 확인한 후, 물을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응액을 포화 탄산수소나트륨 수용액 5 ㎖ 로 2 회 세정하고, 포화 식염수 5 ㎖ 로 2 회 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과한 후, 유기종을 감압하에서 농축하고, 얻어진 잔류물을 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/헥산 = 체적비 2/1) 로 정

제하여, 0.79 g 의 담황색 고체의 광 중합 개시제-I (이하의 화학 구조의 화합물) 을 얻었다. 광 중합 개시제-I 의 케미컬 시프트를 이하에 나타낸다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) : δ1.17 (d, 3H), 1.48 (t, 3H), 1.81 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.17-3.32 (m, 2H), 4.42 (q, 2H), 4.78-4.94 (br, 1H), 7.45-7.59 (m, 5H), 7.65 (dd, 1H), 7.95 (m, 2H), 8.04 (m, 2H), 8.14 (dd, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.64 (d, 1H)

[0840]

[0841] [화학식 62]



[0842]

[0843] <광 중합성 모노머>

[0844] DPHA : 닛폰 화약사 제조 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

[0845] <계면 활성제>

[0846] DIC 사 제조 메가팍 F-559

[0847] <첨가제>

[0848] 닛폰 화약사 제조 KAYAMER PM-21 (메타크릴로일기 함유 포스페이트)

[0849] <안료 분산액 1 ~ 6 의 조제>

[0850] 착색제 (안료), 분산제, 바인더 수지를, 그 고형분 중의 비율이 표 1 기재의 배합 비율이 되도록 첨가하고, 또한 용제가 표 1 기재의 질량비가 되도록 혼합하였다. 이 용액을 페인트 쉐이커에 의해 25 ~ 45 ℃ 의 범위에서 3 시간 분산 처리를 실시하였다. 비즈로는, 0.5 ㎜φ 의 지르코니아 비즈를 사용하고, 분산액의 2.5 배의 질량을 더하였다. 분산 종료 후, 필터에 의해 비즈와 분산액을 분리하여, 안료 분산액 1 ~ 6 을 조제하였다.

표 1

[0851]

			안료 분산액 1	안료 분산액 2	안료 분산액 3	안료 분산액 4	안료 분산액 5	안료 분산액 6
배합 비율 (질량부)	(A) 착색제 (고형분 환산)	착색제-I	36	36	36	36	36	36
	(B) 분산제 (고형분 환산)	분산제-I	7.2	7.2	7.2	7.2		7.2
		분산제-II					7.2	
	(C) 바인더 수지 (고형분 환산)	바인더 수지-I	18				18	
		바인더 수지-II		18				
		바인더 수지-III			18			
		바인더 수지-IV				18		
		바인더 수지-V						12
	용제	용제-I	147	129	147	129	184	133
		용제-II	37	37	37	37		33
		용제-III		18		18		

[0852] [실시예 1 ~ 6, 참고예 1, 및 비교예 1]

[0853] 상기 조제한 안료 분산액 1 ~ 6 을 사용하여, 고형분 중의 비율이 표 2 의 배합 비율이 되도록 각 성분을 첨가하고, 또한 전체 고형분의 함유 비율이 22 질량% 가 되도록 PGMEA 를 첨가하고, 교반, 용해시켜, 착색 감광성 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여, 후술하는 방법으로 패턴을 작성하고 평가를 실시하였다.

표 2

[0854]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	참고예 1	비교예 1
착색 감광성 수지 조성물	배합 비율 (질량부) ※	안료 분산액1	61.20				61.20	61.20		
		안료 분산액2		61.20						
		안료 분산액3			61.20					
		안료 분산액4				61.20				
		안료 분산액5							61.20	
		안료 분산액6								55.20
		바인더 수지 -I	24.18	24.18	24.18	24.18	17.87	15.75	24.18	30.18
		바인더 수지 -V					6.31	8.43		
		광 중합성 모노머	10.55	10.55	10.55	10.55	10.55	10.55	10.55	10.55
		광 중합 개시제	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
		계면 활성제	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
		첨가제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	안료 함유 비율 (전체 고형분 중)		36	36	36	36	36	36	36	36
	바인더 수지 (C) 에서 차지하는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (C1) 의 함유 비율 (C1/C(%))		100	100	100	100	85	80	100	72
결과	최소 밀착 (μm)		7	9	6	5	9	9	17	9
	실온~400 ℃ 의 중량 변화 (질량%)		54.3	61.2	60.1	56.5	62.4	64.6	51.8	68.2

(※ 표 중의 배합 비율 (질량부) 의 수치는, 고형분 환산의 질량부를 나타낸다)

[0855] <격벽 기판의 제조 방법>

[0856] ITO 기판 (막두께 1500 Å 의 ITO 를 증착한 유리 기판) 상에 스피너를 사용하여 각 착색 감광성 수지 조성물을 도포하였다. 이어서, 100 ℃ 에서 80 초간, 핫 플레이트 상에서 가열 건조시켜 도포막을 형성하였다.

[0857] 얻어진 도포막에 대하여, 개구 폭 5 ~ 50 ㎛ (5 ~ 20 ㎛ : 1 ㎛ 간격, 25 ~ 50 ㎛ : 5 ㎛ 간격) 의 각종 폭의 라인상의 개구부를 갖는 노광 마스크를 사용하여 노광 처리를 실시하였다. 노광 갭 (노광 마스크와 도포면간의 거리) 은, 5 ㎛ 였다. 조사 광으로는, 파장 365 ㎚ 에서의 강도가 32 ㎽/㎠ 인 자외선을 사용하고,

노광량은 60 mJ/㎠ 로 하였다. 또, 자외선 조사는 공기하에서 실시하였다.

[0858] 계속해서, 2.38 질량% 의 TMAH (수산화테트라메틸암모늄) 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용하고, 25 ℃ 에 있어서 수압 0.05 ㎫ 의 샤워 현상을 실시한 후, 순수로 현상을 정지시키고, 수세 스프레이로 세정하였다. 샤워 현상 시간은 10 ~ 120 초간의 사이에서 조정하고, 미노광부의 도막이 용해 제거되는 시간의 1.2 배로 하였다.

[0859] 이들 조작에 의해, 불필요 부분을 제거한 패턴을 얻었다. 당해 패턴이 형성된 기판을 오븐 중, 230 ℃ 에서 45 분간 가열하여 패턴을 경화시키고, 막두께가 2.5 ㎛ 인 라인상 패턴 (패턴 1) 을 얻었다. 또, 노광 마스크를 사용하지 않은 것 이외에는 동일한 순서로 막두께가 2.5 ㎛ 인 전체면 피복 패턴 (패턴 2) 도 제조하였다.

[0860] <기판 밀착성의 평가>

[0861] 5 ~ 50 ㎛ 의 라인상 개구부에 대응하는 패턴에 있어서, 양호한 해상성으로 패턴이 기판 상에 남아 있는 것 중, 폭이 최소인 것의 마스크 개구 폭 (㎛) 의 값을 최소 밀착으로서 표 2 에 나타냈다. 이 값이 작을수록 기판 밀착성이 우수하고, 최소 밀착이 20 ㎛ 이하이면 현상에 대한 현상 밀착성이 실용상 충분하고, 특히 10 ㎛ 이하이면 현상에 대한 현상 밀착성이 우수하다고 말할 수 있다.

[0862] <아웃 가스의 평가 방법>

[0863] 패턴 2 의 기판으로부터, 도막을 약 3 ㎎ 깎아내어 아웃 가스 측정용의 시료를 얻었다.

[0864] TG-DTA6300 (히타치 하이테크 사이언스사 제조) 을 사용하여, 시료를 공기 분위기하 (Flow 200 ㎖/min), 실온에서 500 ℃ 까지 10 ℃/min 으로 승온하고, 그 때의 중량 감소를 측정하였다. 각 착색 감광성 수지 조성물에 포함되는 전체 바인더 수지량에 대한, 실온에서 400 ℃ 까지 상승했을 때의 중량 감소량 (질량%) 을 표 2 에 나타냈다. 또한, 각 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한, 실온에서 400 ℃ 까지 상승했을 때의 중량 감소량 (질량%) 은, 실시예 1 : 26.8, 실시예 2 : 30.2, 실시예 3 : 29.7, 실시예 4 : 27.9, 실시예 5 : 30.8, 실시예 6 : 31.9, 참고예 1 : 25.6, 비교예 1 : 33.7 이었다.

[0865] <색도>

[0866] 실시예 1 의 패턴 2 의 기판을 사용하여, 분광 광도계 UV-3100 (시마즈 제작소사 제조) 으로, 알루미늄 증착판을 기준판으로 하고, 파장 380 ~ 780 ㎚ 에서의 5 도의 경면 반사율을 도막측으로부터 측정하고, XYZ 표색계에 있어서의 색도 (D65 광원) 를 산출하였다.

[0867] 실시예 1 의 기판은 sx = 0.323, sy = 0.329 였다.

[0868] 실시예 1 ~ 6 및 참고예 1 의 착색 감광성 수지 조성물을 사용한 도포 기판은, 아웃 가스 특성이 우수한 것이 확인되었다.

[0869] 이에 반해, 비교예 1 의 착색 감광성 수지 조성물을 사용한 도포 기판은, 아웃 가스 특성이 나쁜 것이 확인되었다.

[0870] 비교예 1 의 착색 감광성 수지 조성물에 비해, 실시예 1 ~ 6 및 참고예 1 의 착색 감광성 수지 조성물은 바인더 수지 중의 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율이 높다. 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 강직한 골격을 갖기 때문에 열 분해되기 어렵고, 또, 골격이 강직하기 때문에 경화시에 배열 구조를 취하여 가교성이 높은 막이 형성되기 때문에, 바인더 수지 중의 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율을 높게 함으로써, 아웃 가스 특성이 양호해진 것으로 생각된다.

[0871] 한편, 참고예 1 의 착색 감광성 수지 조성물을 사용한 도포 기판에 비해, 실시예 1 ~ 6 의 착색 감광성 수지 조성물을 사용한 도포 기판 쪽이 세선 패턴의 현상 밀착성이 우수한 것이 확인되었다. 참고예 1 의 착색 감광성 수지 조성물이더라도 일반적인 해상도의 유기 전계 발광 소자의 격벽으로는 충분히 적용할 수 있지만, 실시예 1 ~ 6 의 착색 감광성 수지 조성물이면 고해상도의 유기 전계 발광 소자의 격벽에도 적용할 수 있는 것이 시사되었다.

[0872] 참고예 1 의 착색 감광성 수지 조성물에 포함되는 분산제는 아크릴계 분산제가 아니기 때문에, 현상시에 막 내에 현상액이 침투하기 쉽고, 세선 패턴이 기판 상에 잘 남지 않았던 것으로 생각된다.

[0873] 이에 반해 실시예 1 ~ 6 의 착색 감광성 수지 조성물에 포함되는 분산제는 아크릴계 분산제이므로, 직사슬형의 분자 구조의 유연한 주골격을 갖기 때문에, 흡착기의 대부분이 착색제에 흡착함으로써 착색 감광성 수지 조성물

중에 착색제가 균일하게 분산되어, 얻어지는 도포막 중에 있어서도 현상액 불용 성분인 착색제가 균일하게 배치되어 치밀한 막이 되고, 현상시에 막 내로의 현상액의 침투가 억제되고, 세선 패턴이더라도 기판 상에 형성할 수 있었던 것으로 생각된다.

[0874] 또, 실시예 1 ~ 6 의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서는, 바인더 수지로서 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 포함하는 안료 분산액 1 ~ 5 를 사용하여 조제한 것으로, 얻어진 착색 감광성 수지 조성물에 포함되는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 함유 비율을 높일 수 있었다.