



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월27일
(11) 등록번호 10-2402726
(24) 등록일자 2022년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/031 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7007411
(22) 출원일자(국제) 2017년09월13일
심사청구일자 2020년03월30일
(85) 번역문제출일자 2019년03월13일
(65) 공개번호 10-2019-0051976
(43) 공개일자 2019년05월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/033037
(87) 국제공개번호 WO 2018/052024
국제공개일자 2018년03월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-181932 2016년09월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090113780 A
KR1020130038151 A
KR1020150082113 A
KR1020150109843 A

(73) 특허권자
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
우에마츠 다쿠야
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
세키구치 나오토
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

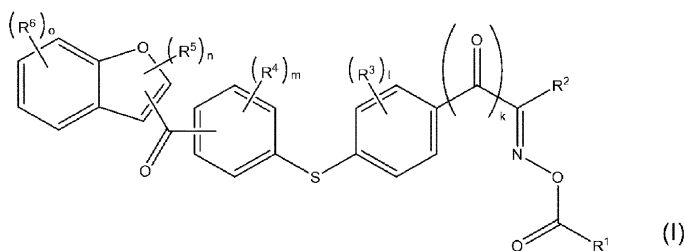
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 경화물 및 화상 표시 장치

(57) 요약

본 발명의 과제는 고감도 또한 세션 밀착성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광 중합성 모노머, (c) 광 중합 개시제 및 (d) 색재를 함유하고, (c) 광 중합 개시제가, 일반식 (I) 로 나타내는 광 중합 개시제 (c1), 및, 파장 320 nm ~ 400 nm 의 범위에 있어서의 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2) 를 함유한다.

[화학식 1]



(식 (I) 중, $R^1 \sim R^6$, k, l, m, n 및 o 는 각각, 명세서에 기재된 정의와 동일하다.)

(52) CPC특허분류
G03F 7/105 (2013.01)

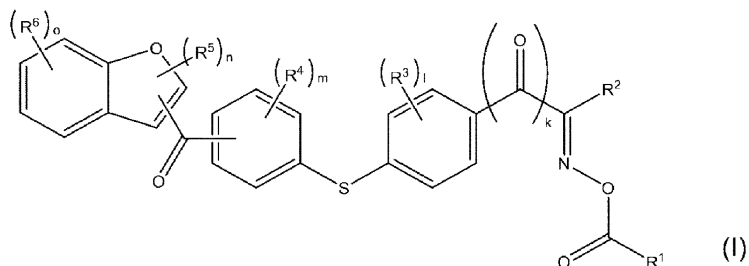
명세서

청구범위

청구항 1

(a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광 중합성 모노머, (c) 광 중합 개시제 및 (d) 색재를 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

상기 (c) 광 중합 개시제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 광 중합 개시제 (c1), 및, 파장 320 nm ~ 400 nm 의 범위에 있어서의 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.



(식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

R^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

k 는 0 또는 1 을 나타낸다.

$R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다.

i, m 및 o 는 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. n 은 0 또는 1 을 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전체 고형분에 대한 상기 (d) 색재의 함유 비율이 20 질량% 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

전체 고형분에 대한 상기 (d) 색재의 함유 비율이 30 질량% 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

전체 고형분에 대한 상기 (d) 색재의 함유 비율이 60 질량% 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

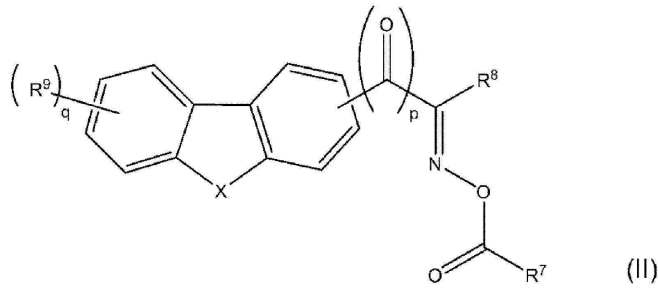
제 1 항에 있어서,

상기 광 중합 개시제 (c2) 가, 플루오렌 골격 또는 카르바졸 골격을 갖는 광 중합 개시제인, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 광 중합 개시제 (c2) 가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 광 중합 개시제인, 감광성 수지 조성물.



(식 (II) 중, R^7 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

R^8 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

p 는 0 또는 1 을 나타낸다.

R^9 는 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다. q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

X 는 $-N(R^{10})-$ 또는 $-C(R^{11})(R^{12})-$ 를 나타낸다.

$R^{10} \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다. (R^{11} 과 R^{12} 는 상호 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

청구항 7

제 1 항에 있어서,

전체 고형분에 대한 상기 (c) 광 중합 개시제의 함유 비율이 2 질량% 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 광 중합 개시제에 있어서의, 상기 광 중합 개시제 (c1) 의 함유 비율이 1 질량% 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 색제가 카본 블랙인, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지가, 카르복실기를 갖는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화물.

청구항 12

제 11 항에 기재된 경화물을 갖는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물, 경화물 및 화상 표시 장치에 관한 것이다. 특히, 고감도 또한 세션(細線) 밀착성이 우수한 감광성 수지 조성물, 그것을 경화시킨 경화물, 그 경화물을 갖는 화상 표시 장치에 관한 것이다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 특히, 고감도로 고정밀 세션을 형성할 수 있는 블랙 매트릭스(Black Matrix, 이하 「BM」 이라고 약칭하는 경우가 있다.) 용의 감광성 수지 조성물에 적합하다.

배경기술

[0002] 컬러 필터는, 통상적으로, 유리, 플라스틱 등의 투명 기판의 표면에, 흑색 블랙 매트릭스를 형성하고, 계속해서, 적, 녹, 청 등의 3 종 이상의 상이한 색의 화소를 순차, 격자상, 스트라이프상 또는 모자이크상 등의 패턴으로 형성한 것이다. 패턴 사이즈는 컬러 필터의 용도 그리고 각각의 색에 따라 상이하지만, 통상적으로 5 ~ 700 μm 정도이다.

[0003] 컬러 필터의 대표적인 제조 방법으로서, 현재 안료 분산법이 알려져 있다. 안료 분산법에 의해 컬러 필터를 제조하는 경우, 먼저 흑색 안료를 함유하는 감광성 수지 조성물을 투명 기판 상에 도포한 후에 건조시키고, 또한 화상 노광, 현상한 후, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온 처리에 의해 경화시킴으로써 BM 을 형성한다. 이것을 적, 녹, 청 등의 각 색마다 반복함으로써 컬러 필터를 형성한다.

[0004] BM 은, 적, 녹, 청 등의 화소의 사이에 격자상, 스트라이프상 또는 모자이크상으로 배치하는 것이 일반적이고, 각 화소 사이의 혼색 억제에 의한 콘트라스트 향상 혹은 광 누출을 방지하는 역할이 있다. 이 때문에, BM 에는 높은 차광성이 요구된다. 또, BM 형성 후에 형성하는 적, 녹, 청 등의 화소의 에지부는, 이 BM 과 일부가 겹치기 때문에, BM 의 막두께의 영향을 받아, 겹침 부분에서 단차가 형성된다. 이 겹침 부분에서는, 화소의 평탄성이 손상되고, 액정 셀 갭의 불균일화 혹은 액정의 배향의 흐트러짐이 발생하여, 표시 능력 저하의 원인이 된다. 그래서 최근에는 특히 BM 의 막두께를 박막화하는 것이 요구되고 있고, 박막화했을 때에도 충분한 차광성을 발현하기 위해서, 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 안료 함유 비율은 보다 높아지는 방향에 있다. 그 때문에, 첨가할 수 있는 광 중합 개시제의 비율은 줄어드는 방향이며, 소량 첨가라도 가교도를 유지할 수 있는 고감도의 개시제가 요구되고 있다.

[0005] 한편, 에너지 절약이나 모바일 배터리의 장기 수명화를 위해서, 백라이트의 출력은 낮아지는 방향에 있고, 그러한 조건 아래에 있어도 고휘도로 화상 표시할 수 있도록, 차광부인 BM 의 세션화가 진행되고 있다. 또, 최근에는, 액정 디스플레이의 시장에 있어서, 태블릿 등과 같은 소형화가 주류가 되어, 대형 텔레비전에 있어서는 고해상도의 요구가 높아져 오고 있다. 이들 이유로부터도, BM 의 고정밀화의 요망이 높아져 오고 있고, 최근, BM 세션의 선포는 종래의 10 μm 전후부터, 현재는 6 ~ 8 μm 전후가 요구되게 되어 오고 있다. 노광 마스크의 패턴 선포가 10 μm 미만의 영역에 오면, 통과한 광의 회절에 의한 영향이 커지고, 그만큼, BM 표면에 닿는 광량은 감소해 버린다. 그 때문에, 고감도의 개시제가 요구되고 있다. 또 노광 후의 현상에 있어서는 잔류물을 없애기 위해서 현상 시간은 약간 길게 설정하는 것이 일반적이지만, 이에 따라 BM/기판 계면의 용해(삽입)가 진행되고, 라인 패턴의 박리가 일어나기 쉬워진다. 패턴 선포가 10 μm 이상인 경우에는 약 1 ~ 2 μm 의 삽입(라인 양측의 합계로 약 2 ~ 4 μm)이 발생해도 세션 밀착을 유지할 수 있지만, 10 μm 미만의 세션 패턴에서는 BM/기판의 밀착 면적이 작아져, 선포를 1 μm 좁힐 때마다의 현상 밀착의 저하폭이 현저하게 커진다. 특히 컬러 필터 제조 장치 등에서 사용되는 샤워 현상 방식으로는 BM 의 물리적 밀착력도 요구되기 때문에, 10 μm 미만의 세션 패턴 형성이 곤란하였다. 그 때문에, 노광시의 내부 경화성 향상 등의 수단에 의해 세션 밀착성을 높일 필요가 있다.

[0006] 이러한 배경으로부터, 고감도, 또한 10 μm 미만의 세션 밀착성이 우수한 BM용의 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다.

[0007] 특허문헌 1 에는 니트로화한 카르바졸릴 구조를 갖는 옥시메스테르 화합물이, 405 nm 나 365 nm 등의 장파장의 광을 효율적으로 흡수하여 활성화되는 고감도의 광 중합 개시제라고 기재되어 있다. 특허문헌 2 에는 벤조 불포화 5 원 고리-카르보닐기를 갖는 옥시메스테르 화합물이, 고감도인 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2008/078678호
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2015/036910호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들이, 특허문헌 1 에 기재된 광 중합 개시제를 사용하여 BM 평가를 실시한 바, 감도는 조금 높아지기는 하지만, 샤워 현상 방식에서의 세션 밀착이 불충분한 것이 발견되었다. 또, 특허문헌 2 에 기재된 광 중합 개시제를 사용하여 BM 평가를 실시한 바, 세션 밀착은 양호해지기는 하지만, 선풍 가늘어짐이나 패턴 탑의 막 감소가 있어, 감도가 충분하지 않는 것이 발견되었다.

[0010] 그래서 본 발명은, 고감도 또한 세션 밀착성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

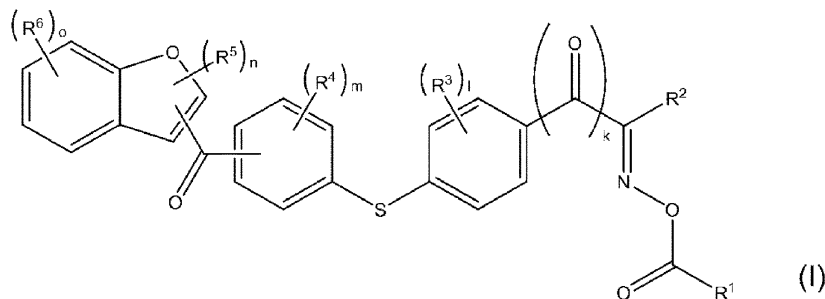
과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 감광성 수지 조성물에 있어서, 특정한 조합의 광 중합 개시제를 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다. 즉 본 발명의 요지는 이하에 있다.

[0012] [1] (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광 중합성 모노머, (c) 광 중합 개시제 및 (d) 색재를 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

[0013] 상기 (c) 광 중합 개시제가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 광 중합 개시제 (c1), 및, 파장 320 nm ~ 400 nm 의 범위에 있어서의 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] (식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0017] R^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0018] k 는 0 또는 1 을 나타낸다.

[0019] $R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다.

[0020] l, m 및 o 는 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. n 은 0 또는 1 을 나타낸다.)

[0021] [2] 전체 고형분에 대한 상기 (c) 광 중합 개시제의 함유 비율이 2 질량% 이상인, [1] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

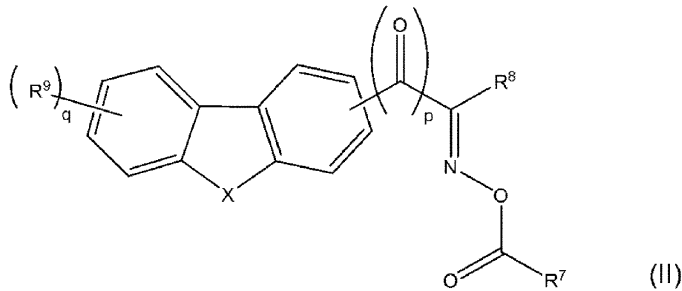
[0022] [3] 상기 (c) 광 중합 개시제에 있어서의, 상기 광 중합 개시제 (c1) 의 함유 비율이 1 질량% 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0023] [4] 상기 광 중합 개시제 (c2) 가, 플루오렌 골격 또는 카르바졸 골격을 갖는 광 중합 개시제인, [1] ~ [3] 중

어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0024] [5] 상기 광 중합 개시제 (c2) 가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 광 중합 개시제인, [4] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] (식 (II) 중, R^7 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0028] R^8 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0029] p 는 0 또는 1 을 나타낸다.

[0030] R^9 는 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다. q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0031] X 는 $-N(R^{10})-$ 또는 $-C(R^{11})(R^{12})-$ 를 나타낸다.

[0032] $R^{10} \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다. R^{11} 과 R^{12} 는 상호 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0033] [6] 상기 (d) 색재가 카본 블랙인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0034] [7] 전체 고형분에 대한 상기 (d) 색재의 함유 비율이 30 질량% 이상인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0035] [8] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지가, 카르복실기를 갖는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지를 함유하는, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0036] [9] [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화물.

[0037] [10] [9] 에 기재된 경화물을 갖는 화상 표시 장치.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 의하면, 고감도 또한 세션 밀착성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1 은, 본 발명의 컬러 필터를 구비한 유기 EL (Electro Luminescence) 소자의 일례를 나타내는 단면 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 실시형태를 구체적으로 설명하는데, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변경하여 실시 할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」 이란 「아크릴 및/또는 메타크릴」 을 의미하며, 「(메트)아크릴레이트」, 「(메트)아크릴로일」 에 대해서도 동일하다.

[0042] 또, 본 발명에 있어서, 질량으로 나타내는 모든 백분율이나 부는, 중량으로 나타내는 백분율이나 부와

동일하다.

[0043] 본 발명에 있어서 「전체 고형분」이란, 감광성 수지 조성물 중 또는 후술하는 잉크 중에 포함되는, 용제 이외의 전체 성분을 의미하는 것으로 한다.

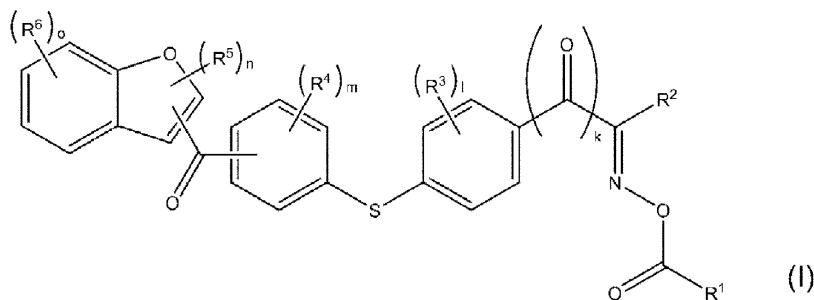
[0044] 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량이란, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가리킨다.

[0045] 또, 본 발명에 있어서, 「아민가」란, 특별히 언급이 없는 한, 유효 고형분 환산의 아민가를 나타내고, 분산제의 고형분 1 g 당 염기량과 당량의 KOH의 중량으로 나타내는 값이다. 또한, 측정 방법에 대해서는 후술한다.

[0046] [감광성 수지 조성물]

[0047] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광 중합성 모노머, (c) 광 중합 개시제 및 (d) 색재를 함유하는 감광성 수지 조성물로서, 상기 (c) 광 중합 개시제가, 하기 일반식 (I)로 나타내는 광 중합 개시제 (c1), 및, 파장 320 nm ~ 400 nm의 범위에 있어서의 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2)를 함유하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서 (c) 광 중합 개시제의 「극대 흡수 파장」이란, 파장 320 nm ~ 400 nm의 범위에 있어서의 극대 흡수 파장을 의미하는 것으로 한다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0051] R^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0052] k는 0 또는 1을 나타낸다.

[0053] $R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 임의의 1개의 치환기를 나타낸다.

[0054] l, m 및 o는 각각 독립적으로, 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 0 또는 1을 나타낸다.

[0055] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 또한, 분산제, 티올류 함유하고 있어도 되고, 필요에 따라, 밀착 향상제, 도포성 향상제, 현상 개량제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 안료 유도체 등의 그 밖의 배합 성분을 포함하고 있어도 되고, 통상적으로, 각 배합 성분이, 유기 용제에 용해 또는 분산된 상태에서 사용된다.

[0056] 본 발명의 특징은, 감광성 수지 조성물에 있어서 (c) 광 중합 개시제가, 광 중합 개시제 (c1) 및 광 중합 개시제 (c2)를 함유하는 것에 있다. 먼저, (c) 광 중합 개시제에 대해서 설명한다.

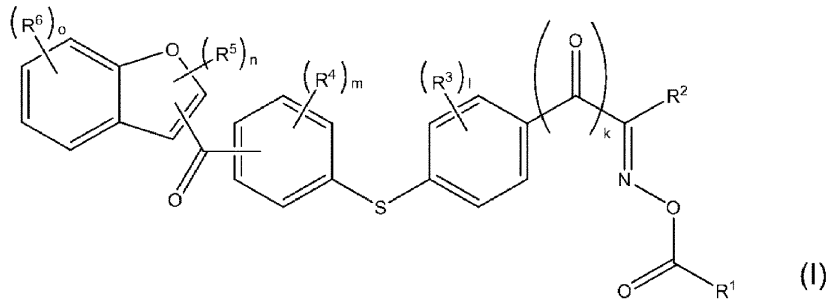
[0057] <(c) 광 중합 개시제>

[0058] 본 발명에 있어서의 (c) 광 중합 개시제는, 후술하는 일반식 (I)로 나타내는 광 중합 개시제 (c1), 및, 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2)를 함유한다.

[0059] <광 중합 개시제 (c1)>

[0060] 광 중합 개시제 (c1)은, 하기 일반식 (I)로 나타내는 광 중합 개시제이다.

[0061] [화학식 4]



[0062]

[0063] 식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0064] R^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0065] k 는 0 또는 1 을 나타낸다.

[0066] $R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다.

[0067] l, m 및 o 는 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. n 은 0 또는 1 을 나타낸다.

[0068] 이와 같이, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 광 중합 개시제 (c1) 을 함유함으로써, 색재 입자 표면에 대한 광 중합 개시제의 흡착이 촉진되고, 노광시의 광 중합 개시제의 광 흡수율이 향상됨과 함께, 수지 성분의 UV (Ultraviolet) 광 투과성이 올라 내부 경화성이 향상되고, 세션 밀착성이 양호해지는 것으로 생각된다.

[0069] (R^1)

[0070] 상기 식 (I) 에 있어서, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0071] R^1 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되고, 고리형이어도 되고, 그것들이 결합한 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 또 바람직하게는 12 이하, 보다 바람직하게는 6 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하, 특히 바람직하게는 2 이하이다. 알킬기의 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써, 가교 밀도가 높아지는 경향이 있다.

[0072] 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 감도의 관점에서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0073] 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 메톡시기 또는 수산기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0074] R^1 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 방향족 고리기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 보존 안정성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있다.

[0075] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 1 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.

[0076] 또, 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족

복소 고리기로는, 예를 들어, 1 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.

[0077] 이들 중에서도 용제 용해성의 관점에서, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0078] 방향족 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 메톡시기 또는 수산기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0079] 이들 중에서도 경화성의 관점에서, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기인 것이 바람직하고, 무치환인 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0080] (R^2)

[0081] 상기 식 (I) 에 있어서, R^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0082] R^2 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되고, 고리형이어도 되고, 그것들이 결합한 것이어도 되지만, 용제 용해성의 관점에서 직사슬형 또는 분기형이 바람직하고, 분기형이 보다 바람직하다.

[0083] 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 특히 바람직하게는 5 이상, 또, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 7 이하, 특히 바람직하게는 6 이하이다. 알킬기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 고감도가 되는 경향이 있다.

[0084] 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용제 용해성의 관점에서, 이소프로필기, 이소부틸기, 이소펜틸기, 또는 시클로펜틸이 바람직하고, 이소부틸기 또는 이소펜틸기가 보다 바람직하고, 이소펜틸기가 더욱 바람직하다.

[0085] 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 고리기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0086] R^2 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 방향족 고리기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분자가 안정되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있다.

[0087] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페틸렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의 기를 들 수 있다.

[0088] 또, 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 1 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 고

리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의 기를 들 수 있다.

[0089] 이들 중에서도 용제 용해성의 관점에서, 1 개의 유리 원자기를 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 1 개의 유리 원자기를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0090] 방향족 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기 또는 수산기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0091] 이들 중에서도 감도의 관점에서, R^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기인 것이 바람직하고, 무치환의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 이소펜틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0092] (k)

[0093] 상기 식 (I) 에 있어서, k 는 0 또는 1 을 나타낸다. 감도의 관점에서는 k 가 0 인 것이 바람직하고, 한편 용제 용해성의 관점에서는 k 가 1 인 것이 바람직하다.

[0094] ($R^3 \sim R^6$)

[0095] 상기 식 (I) 에 있어서, $R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다.

[0096] 임의의 1 개의 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기; F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자; 탄소수 1 ~ 10 의 아실기; 탄소수 1 ~ 10 의 알킬에스테르; 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시카르보닐기; 탄소수 1 ~ 10 의 할로겐화 알킬기; 탄소수 4 ~ 10 의 방향족 고리; 아미노기; 탄소수 1 ~ 10 의 아미노알킬기; 수산기; 니트로기; CN 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 용제 용해성의 관점에서, 메틸기, 메톡시기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0097] R^3 , R^4 및 R^6 에 있어서, l, m 및 o 가 2 이상인 경우, 복수의 R^3 , R^4 및 R^6 끼리가 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 고리는 지방족 고리여도 되고, 방향족 고리여도 된다.

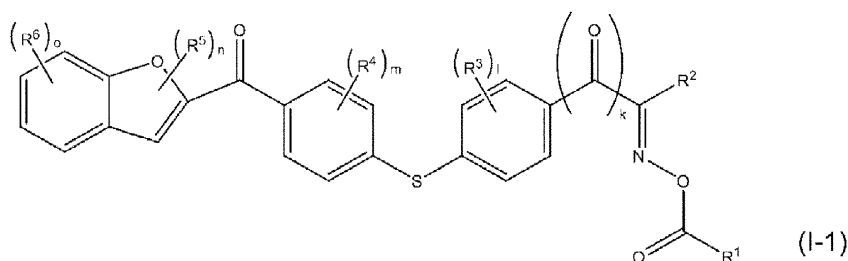
[0098] (l, m, n, o)

[0099] 상기 식 (I) 에 있어서, l, m 및 o 는 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은 0 또는 1 을 나타낸다.

[0100] 감도의 관점에서, l, m 및 o 는 각각 독립적으로 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다. 또, 감도의 관점에서, n 은 0 인 것이 바람직하다.

[0101] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 광 중합 개시제는, 용제 용해성과 감도의 밸런스에 더하여, 색재와의 적당한 상호작용의 관점에서, 하기 일반식 (I-1) 로 나타내는 광 중합 개시제인 것이 바람직하다.

[0102] [화학식 5]



[0103] 식 (I-1) 중, $R^1 \sim R^6$, k ~ o 는 상기 식 (I) 과 동일한 의미이다.

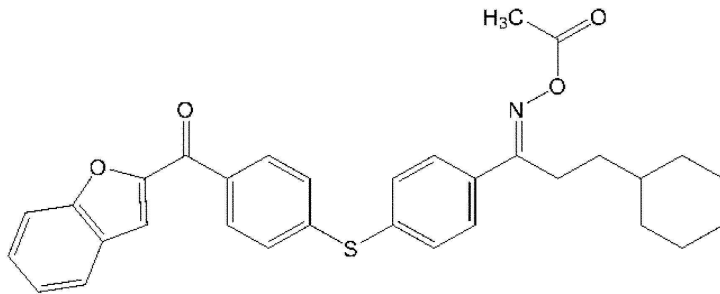
[0105] 상기 광 중합 개시제 (c1) 의 극대 흡수 파장은 특별히 한정되지 않지만, 감도의 관점에서, 322 nm 이상이 바람직하고, 325 nm 이상이 보다 바람직하고, 328 nm 이상이 더욱 바람직하고, 329 nm 이상이 보다 더 바람직하고, 330 nm 이상이 특히 바람직하고, 또, 337 nm 이하가 바람직하고, 336 nm 이하가 보다 바람직하고, 334 nm 이하

가 더욱 바람직하고, 333 nm 이하가 보다 더 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써 UV 광원이 발하는 333 nm의 휘선으로부터 365 nm의 휘선 (i 선) 사이의 광을 유효 이용할 수 있는 경향이 있다.

[0106] 상기 광 중합 개시제 (c1)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 국제 공개 제2015/036910호에 기재된 방법을 채용할 수 있다.

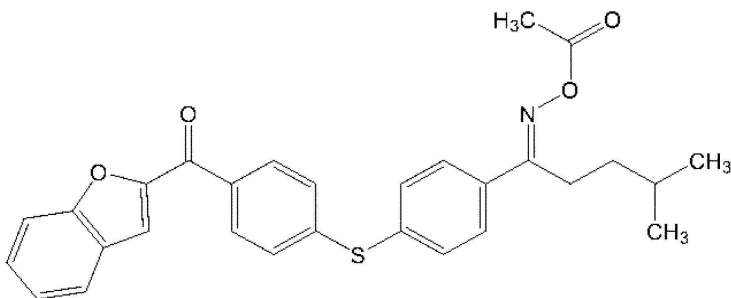
[0107] 또, 상기 광 중합 개시제 (c1)의 구체예로는, 예를 들어, 이하의 것을 들 수 있다.

[0108] [화학식 6]



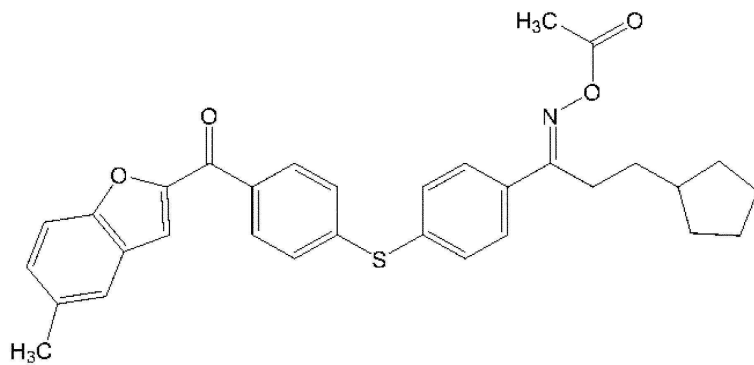
[0109]

[0110] [화학식 7]



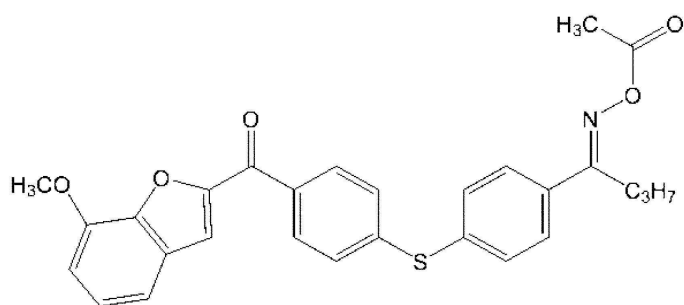
[0111]

[0112] [화학식 8]



[0113]

[0114] [화학식 9]



[0115]

[0116] 본 발명에 있어서의 (c) 광 중합 개시제는, 상기 광 중합 개시제 (c1) 외에, 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2) 를 함유한다.

[0117] <광 중합 개시제 (c2)>

[0118] 광 중합 개시제 (c2) 는, 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제이다.

[0119] 이와 같이, 광 중합 개시제 (c1) 에 더하여, 극대 흡수 파장이 334 nm 이상인 광 중합 개시제 (c2) 를 사용함으로써, 유효 이용할 수 있는 광 파장 범위가 넓어지고, 감도가 양호해지는 것으로 생각된다.

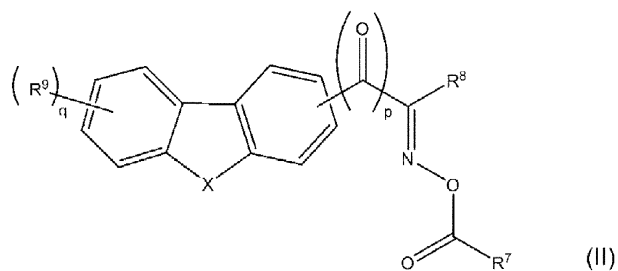
[0120] 상기 광 중합 개시제 (c2) 의 극대 흡수 파장은, 334 nm 이상이면 특별히 한정되지 않지만, 감도의 관점에서, 335 nm 이상이 바람직하고, 336 nm 이상이 보다 바람직하고, 338 nm 이상이 더욱 바람직하고, 340 nm 이상이 보다 더 바람직하고, 345 nm 이상이 특히 바람직하고, 350 nm 이상이 가장 바람직하고, 또, 390 nm 이하가 바람직하고, 380 nm 이하가 보다 바람직하고, 375 nm 이하가 더욱 바람직하고, 370 nm 이하가 특히 바람직하다. 광 중합 개시제 (c2) 의 극대 흡수 파장을 상기 하한값 이상으로 함으로써 내부 경화가 높아지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 고감도가 되는 경향이 있다.

[0121] 또한, 광 중합 개시제 (c2) 와 광 중합 개시제 (c1) 의 극대 흡수 파장의 차는, 5 nm 이상이 바람직하고, 10 nm 이상이 보다 바람직하고, 20 nm 이상이 더욱 바람직하고, 30 nm 이상이 특히 바람직하고, 또, 60 nm 이하가 바람직하고, 50 nm 이하가 보다 바람직하고, 40 nm 이하가 더욱 바람직하고, 적당한 극대 흡수 파장을 가지는 광 중합 개시제 (c1) 과 광 중합 개시제 (c2) 의 조합을 선택하여 사용하면 된다. 광 중합 개시제 (c1) 과 광 중합 개시제 (c2) 의 극대 흡수 파장의 차를 상기 하한값 이상으로 함으로써 유효 이용할 수 있는 광 파장 범위가 넓어져 고감도화하는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 UV 광의 i 선 (365 nm) 에 대한 감도가 높아지는 경향이 있다.

[0122] 상기 광 중합 개시제 (c2) 의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 감도의 관점에서, 옥심에스테르계 광 중합 개시제인 것이 바람직하고, 특히, 플루오렌 골격 또는 카르바졸 골격을 갖는 광 중합 개시제인 것이 바람직하다. 또한, 플루오렌 골격 또는 카르바졸 골격을 갖는다는 것은, 분자 구조 중에 플루오렌 고리 또는 카르바졸 고리를 갖는 것을 의미하며, 그들 고리는 치환되어 있어도 된다.

[0123] 또, 표면 경화성의 관점에서, 광 중합 개시제 (c2) 는 하기 일반식 (II) 로 나타내는 광 중합 개시제인 것이 바람직하다.

[0124] [화학식 10]



[0125]

[0126] 식 (II) 중, R⁷ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나

타낸다.

- [0127] R^8 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.
- [0128] p 는 0 또는 1 을 나타낸다.
- [0129] R^9 는 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다. q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.
- [0130] X 는 $-N(R^{10})-$ 또는 $-C(R^{11})(R^{12})-$ 를 나타낸다.
- [0131] $R^{10} \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다. R^{11} 과 R^{12} 는 상호 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.
- [0132] (R^7)
- [0133] 상기 식 (II) 에 있어서, R^7 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.
- [0134] R^7 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되고, 고리형이어도 되고, 그것들이 결합한 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 7 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하, 특히 바람직하게는 3 이하, 가장 바람직하게는 2 이하이며, 통상적으로 1 이상이다. 알킬기의 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써, 가교 밀도가 높아지는 경향이 있다.
- [0135] 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 감도의 관점에서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0136] 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 고리기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.
- [0137] R^7 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 방향족 고리기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분자가 안정되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0138] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 1 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.
- [0139] 또, 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 1 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.
- [0140] 이들 중에서도 용제 용해성의 관점에서, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.
- [0141] 방향족 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있고, 용제 용해성

의 관점에서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기 또는 수산기가 바람직하다.

[0142] 이들 중에서도 감도의 관점에서, R^7 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기인 것이 바람직하고, 무치환의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0143] (R^8)

[0144] 상기 식 (II) 에 있어서, R^8 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0145] R^8 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되고, 고리형이어도 되고, 그것들이 결합한 것이어도 되지만, 용제 용해성의 관점에서 직사슬형 또는 분기형이 바람직하고, 분기형이 보다 바람직하다. 한편, 감도의 관점에서는 직사슬형 알킬기와 고리형 알킬기를 결합한 기가 바람직하다.

[0146] 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 보다 더 바람직하게는 5 이상, 특히 바람직하게는 6 이상, 가장 바람직하게는 7 이상, 또, 바람직하게는 12 이하, 보다 바람직하게는 10 이하, 더욱 바람직하게는 9 이하, 특히 바람직하게는 8 이하이다. 알킬기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 고감도가 되는 경향이 있다.

[0147] 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 고리기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0148] 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 시클로헥틸메틸기, 시클로헥틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용제 용해성의 관점에서, 이소펜틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥틸에틸기, 또는 시클로헥실에틸기가 바람직하고, 시클로헥틸에틸기 또는 시클로헥실에틸기가 보다 바람직하고, 시클로헥실에틸기가 더욱 바람직하다.

[0149] R^8 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 방향족 고리기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분자가 안정되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있다.

[0150] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페틸렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의 기를 들 수 있다.

[0151] 또, 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 1 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.

[0152] 이들 중에서도 용제 용해성의 관점에서, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0153] 방향족 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 또는 수산기가 바람직하다. 치환기의 알킬 사슬 부분은, 직사슬형

이어도 되고 분기형이어도 되고, 또한, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬티오기, 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0154] 이들 중에서도 광 흡수 파장의 장파장화 등의 관점에서, R^8 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기인 것이 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리기인 것이 보다 바람직하다.

[0155] (p)

[0156] 상기 식 (II) 에 있어서, p 는 0 또는 1 을 나타낸다. 감도의 관점에서는 p 가 0 인 것이 바람직하고, 한편 용제 용해성의 관점에서는 p 가 1 인 것이 바람직하다.

[0157] (R^9)

[0158] 상기 식 (II) 에 있어서, R^9 는 임의의 1 개의 치환기를 나타낸다.

[0159] 임의의 1 개의 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기; F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자; 탄소수 1 ~ 10 의 아실기; 탄소수 1 ~ 10 의 알킬에스테르; 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시카르보닐기; 탄소수 1 ~ 10 의 할로젠화 알킬기; 탄소수 4 ~ 10 의 방향족 고리기; 아미노기; 탄소수 1 ~ 10 의 아미노알킬기; 수산기; 니트로기; CN 기; 치환기를 가지고 있어도 되는 벤조일기; 치환기를 가지고 있어도 되는 테노일기 등을 들 수 있다. 벤조일기, 또는, 테노일기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기 등을 들 수 있고, 0 ~ 3 개의 범위에서 가져도 된다. 이들 중에서도 흡수 파장의 장파장화의 관점에서, 니트로기, 2-테노일기가 바람직하고, 니트로기가 보다 바람직하다.

[0160] R^9 에 있어서, q 가 2 이상인 경우, 복수의 R^9 끼리가 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 고리는 지방족 고리여도 되고, 방향족 고리여도 된다.

[0161] (q)

[0162] 상기 식 (II) 에 있어서, q 는 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. 라디칼 생성 효율의 관점에서, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 보다 바람직하다.

[0163] (X)

[0164] 상기 식 (II) 에 있어서, X 는 $-N(R^{10})-$ 또는 $-C(R^{11})(R^{12})-$ 를 나타낸다. 이들 중에서도, 감도의 관점에서는 $-N(R^{10})-$ 가 바람직하다.

[0165] ($R^{10} \sim R^{12}$)

[0166] 상기 식 (II) 에 있어서, $R^{10} \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0167] $R^{10} \sim R^{12}$ 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되고, 고리형이어도 되고, 그것들이 결합한 것이어도 되지만, 감도의 관점에서 직사슬형 또는 분기형이 바람직하고, 직사슬형이 보다 바람직하다.

[0168] 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 특히 바람직하게는 5 이상, 또, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하, 특히 바람직하게는 4 이하이다. 알킬기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 고감도가 되는 경향이 있다.

[0169] 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 감도와 용제 용해성의 밸런스의 관점에서, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 또는 부틸기가 바람직하고, 에틸기 또는 프로필기가 보다 바람직하고, 에틸기가 더욱 바람직하다.

[0170] 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 고리기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서

서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0171] $R^{10} \sim R^{12}$ 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 방향족 고리기의 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분자가 안정되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 용제 용해성이 양호해지는 경향이 있다.

[0172] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 1 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.

[0173] 또, 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 1 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 용제 용해성의 관점에서, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 1 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0174] 방향족 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬티오기, F, Cl, Br, I 등의 할로젠 원자, 수산기, 니트로기 등을 들 수 있고, 용제 용해성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기 또는 수산기가 바람직하다. 또, 감도의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

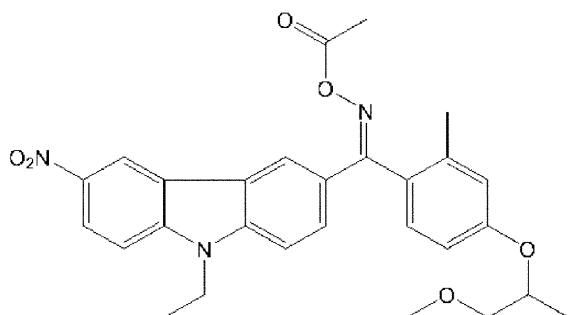
[0175] 또, R^{11} 과 R^{12} 는 상호 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, 그 고리는 지방족 고리여도 되고 방향족 고리여도 된다.

[0176] 이들 중에서도 감도의 관점에서, $R^{10} \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기인 것이 바람직하고, 무치환의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, R^{10} 은 메틸기 또는 에틸기인 것이, R^{11} 및 R^{12} 는 부틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0177] 또, 광 중합 개시제 (c2) 의 시판품으로는, BASF 사 제조의 OXE-02, 상주 강력 전자 신재료사 제조의 TR-PBG-304, TR-PBG-314, TR-PBG-358 등을 들 수 있다. 또, 일본 특허공보 제4223071호에 기재된 것, 국제 공개 제2016/010036호에 기재된 것, 일본 특허공보 제5682094호에 기재된 것을 사용할 수도 있다.

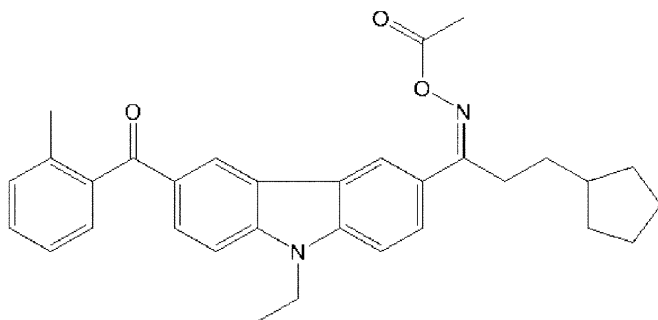
[0178] 광 중합 개시제 (c2) 의 구체예로는, 예를 들어, 이하의 것을 들 수 있다. 또한, 식 중, nBu 는 노르말부틸기를 나타낸다.

[0179] [화학식 11]



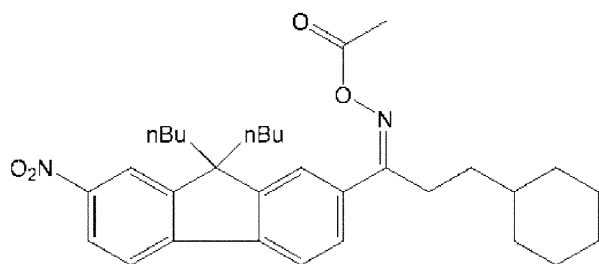
[0180]

[0181] [화학식 12]



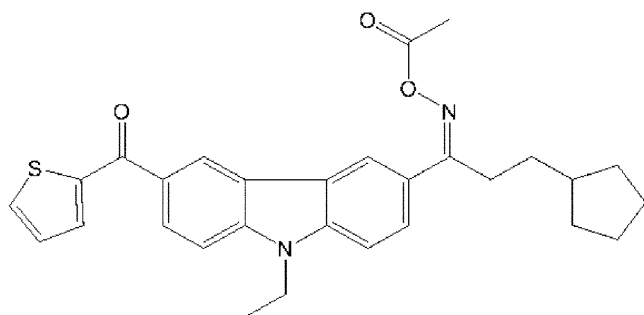
[0182]

[0183] [화학식 13]



[0184]

[0185] [화학식 14]



[0186]

[0187] (c) 광 중합 개시제는, 상기 광 중합 개시제 (c1) 및 상기 광 중합 개시제 (c2) 이외의, 그 밖의 광 중합 개시제를 추가로 포함하고 있어도 된다.

[0188] 그 밖의 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 -아미노산 염류, N-아릴- α -아미노산에스테르류 등의 라디칼 활성화제, α -아미노알킬페논 유도체; 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공개특허공보 2006-36750호 등에 기재되어 있는 옥심에스테르 유도체 등을 들 수 있다.

[0189] 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.

[0190] 또, 비이미다졸 유도체류로는, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-비스(3'-메톡시페닐)이미다졸 2량체, 2-(2'-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(2'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, (4'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체 등을 들 수 있다.

- [0191] 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.
- [0192] 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-에톡시카르보닐 나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0193] 또, α -아미노알킬페논 유도체류로는, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-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.
- [0194] 옥심에스테르 유도체로는, 일본 공표특허공보 2004-534797호, 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공개특허공보 2006-36750호, 일본 공개특허공보 2008-179611호, 일본 공표특허공보 2012-526185호, 일본 공표특허공보 2012-519191호 등에 기재되어 있는 옥심에스테르 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 감도의 관점에서 4-아세톡시이미노-5-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-5-옥소 펜탄산메틸이, 또 제품명으로서, OXE-01 (BASF 사 제조), TR-PBG-305 (상주 강력사 제조), NCI-930 (ADEKA 사 제조) 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0195] 상기 그 밖의 광 중합 개시제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0196] <증감 색소>
- [0197] 광 중합 개시제에는, 필요에 따라, 감응 감도를 높이는 목적으로, 화상 노광 광원의 파장에 따른 증감 색소를 병용시킬 수 있다. 이들 증감 색소로는, 일본 공개특허공보 평4-221958호, 일본 공개특허공보 평4-219756호 등에 기재된 잔텐 색소, 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호 등에 기재된 복소고리를 갖는 쿠마린 색소, 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호 등에 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 평4-288818호 등에 기재된 디알킬아미노벤젠 골격을 갖는 색소 등을 들 수 있다.
- [0198] 이들의 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.
- [0199] 이 중 가장 바람직한 것은, 4,4'-디알킬아미노벤조페논이다.
- [0200] 증감 색소도 또한 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0201] (c) 광 중합 개시제의 함유 비율은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이상, 특히 바람직하게는 4 질량% 이상이고, 통상적으로 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 8 질량% 이하, 특히 바람직하게는 6 질량% 이하이다. (c) 광 중합 개시제의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 산소 저해의

영향을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 기관 밀착성이 양호해지는 경향이 있다.

[0202] (c) 광 중합 개시제에 있어서의 광 중합 개시제 (c1) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 더 바람직하고, 30 질량% 이상이 특히 바람직하고, 40 질량% 이상이 가장 바람직하고, 또, 99.9 질량% 이하가 바람직하고, 99 질량% 이하가 보다 바람직하고, 90 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 60 질량% 이하가 가장 바람직하다. 광 중합 개시제 (c1) 의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 내부 경화성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 패턴의 탑 부분의 경화성이 양호해지는 경향이 있다.

[0203] (c) 광 중합 개시제에 있어서의 광 중합 개시제 (c2) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 40 질량% 이상이 가장 바람직하고, 또, 99.9 질량% 이하가 바람직하고, 99 질량% 이하가 보다 바람직하고, 90 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 80 질량% 이하가 보다 더 바람직하고, 60 질량% 이하가 특히 바람직하다. 광 중합 개시제 (c2) 의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 패턴의 탑 부분의 경화성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 내부 경화성이 양호해지는 경향이 있다.

[0204] <(a) 알칼리 가용성 수지>

[0205] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (a) 알칼리 가용성 수지를 포함한다. (a) 알칼리 가용성 수지는, 감광성 수지 조성물을 도포, 건조시켜 얻어지는 도막을 노광 후, 노광부와 비노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 수산기, 카르복실기, 인산기, 술폰산기 등의 산성의 관능기를 갖는 알칼리 가용성 수지가 바람직하고, 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 수지가 보다 바람직하다. 또, 경화성의 관점에서 에틸렌성 불포화기를 갖는 것이 바람직하고, 경화성과 현상성의 관점에서 에틸렌성 불포화기와 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 수지가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 카르복실기를 갖는 에폭시 (메트) 아크릴레이트 수지나 아크릴 공중합 수지를 들 수 있고, 바람직한 것으로서 보다 구체적으로는, 후술하는 (A1-1), (A1-2), (A2-1), (A2-2), (A2-3) 및 (A2-4) 로서 기재된 것을 들 수 있으며, 이들은 1 종을 사용해도 2 종 이상을 사용해도 된다. 상기 중에서도, 카르복실기를 갖는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-1), (A1-2) 가 특히 바람직하다.

[0206] 카르복실기를 갖는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지는, 에폭시 수지와 α, β -불포화 모노카르복실산 및/또는 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 반응물의, 반응으로 생성된 수산기에 추가로 다염기산, 및/또는 그 무수물을 반응시켜 얻어지는 수지이다. 또, 다염기산 및/또는 그 무수물을 수산기와 반응시키기 전에, 그 수산기와 반응할 수 있는 치환기를 2 개 이상 갖는 화합물을 반응시킨 후, 다염기산, 및/또는 그 무수물을 반응시켜 얻어지는 수지도, 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지에 포함된다. 또한 상기 반응으로 얻어진 수지의 카르복실기에, 추가로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도, 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지에 포함된다.

[0207] 이와 같이, 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지는 화학 구조상, 실질적으로 에폭시기를 갖지 않고, 또한 「(메트)아크릴레이트」 에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 수지가 원료이며, 또한, 「(메트)아크릴레이트」 가 대표에 이므로 관용에 따라 이와 같이 명명되어 있다.

[0208] 카르복실기를 갖는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지로는, 예를 들어, 이하의 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-1) 및/또는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-2) 를 들 수 있다.

[0209] <에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-1)>

[0210] 에폭시 수지에 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르를 부가시키고, 또한, 다염기산 및/또는 그 무수물을 반응시킴으로써 얻어진 알칼리 가용성 수지.

[0211] <에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-2)>

[0212] 에폭시 수지에 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르를 부가시키고, 또한, 다가 알코올, 및 다염기산 및/또는 그 무수물과 반응시킴으로써 얻어진 알칼리 가용성 수지.

[0213] <에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-1)>

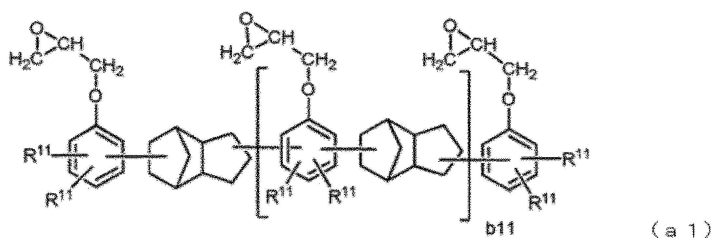
[0214] 원료가 되는 에폭시 수지란, 열 경화에 의해 수지를 형성하기 이전의 원료 화합물도 포함시켜 말하는 것으로 하고, 그 에폭시 수지로는, 공지된 에폭시 수지 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또, 에폭시 수지는,

페놀성 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다. 페놀성 화합물로는, 2 가 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 바람직하고, 단량체여도 되고 중합체여도 된다.

[0215] 에폭시 수지의 종류로는, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 트리스페놀메탄형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌 노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔과 페놀 또는 크레졸과의 중부가 반응물과 에피할로히드린과의 반응 생성물인 에폭시 수지, 아다만틸기 함유 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지 등을 적합하게 사용할 수 있으며, 이와 같이 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 적합하게 사용할 수 있다.

[0216] 에폭시 수지의 구체예로는, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (예를 들어, 미즈비시 케미컬사 제조의 「jER (등록상표. 이하 동일.) 828」, 「jER1001」, 「jER1002」, 「jER1004」 등), 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 알코올성 수산기와 에피클로로히드린의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 (예를 들어, 닛폰 화약사 제조의 「NER-1302」 (에폭시 당량 323, 연화점 76 ℃)), 비스페놀 F 형 수지 (예를 들어, 미즈비시 케미컬사 제조의 「jER807」, 「EP-4001」, 「EP-4002」, 「EP-4004」 등), 비스페놀 F 형 에폭시 수지의 알코올성 수산기와 에피클로로히드린의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화약사 제조의 「NER-7406」 (에폭시 당량 350, 연화점 66 ℃)), 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 비페닐글리시딜에테르 (예를 들어, 미즈비시 케미컬사 제조의 「YX-4000」), 페놀 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화약사 제조의 「EPPN-201」, 미즈비시 케미컬사 제조의 「EP-152」, 「EP-154」, 다우 케미컬사 제조의 「DEN-438」), (o, m, p-) 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화약사 제조의 「EOCN (등록상표. 이하 동일.) -102S」, 「EOCN-1020」, 「EOCN-104S」), 트리글리시딜이소시아누레이트 (예를 들어, 닛산 화학사 제조의 「TEPIC (등록상표)」), 트리스페놀메탄형 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화약사 제조의 「EPPN (등록상표. 이하 동일.) -501」, 「EPPN-502」, 「EPPN-503」), 지환식 에폭시 수지 (다이 셀사 제조의 「셀록사이드 (등록상표. 이하 동일.) 2021P」, 「셀록사이드 EHPE」), 디시클로펜타디엔과 페놀의 반응에 의한 페놀 수지를 글리시딜화한 에폭시 수지 (예를 들어, DIC사 제조의 「EXA-7200」, 닛폰 화약사 제조의 「NC-7300」), 하기 일반식 (a1) ~ (a5) 로 나타내는 에폭시 수지, 등을 적합하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 하기 일반식 (a1) 로 나타내는 에폭시 수지로서 닛폰 화약사 제조의 「XD-1000」, 하기 일반식 (a2) 로 나타내는 에폭시 수지로서 닛폰 화약사 제조의 「NC-3000」, 하기 일반식 (a4) 로 나타내는 에폭시 수지로서 신닛테츠 주금 화학사 제조의 「ESF-300」 등을 들 수 있다.

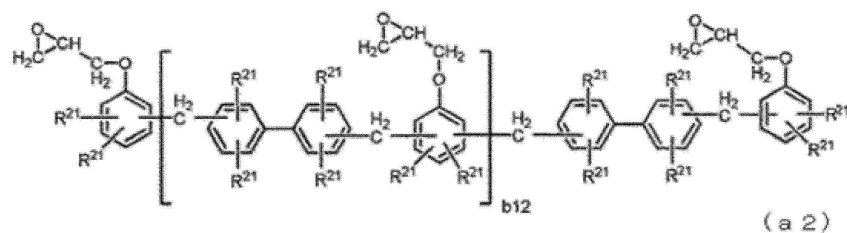
[0217] [화학식 15]



[0218]

[0219] 상기 일반식 (a1) 에 있어서, b11 은 평균값을 나타내고 0 ~ 10 의 수를 나타낸다. R¹¹ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다. 또한, 1 분자 중에 존재하는 복수의 R¹¹ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0220] [화학식 16]

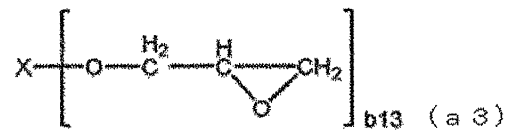


[0221]

[0222] 상기 일반식 (a2) 에 있어서, b12 는 평균값을 나타내고 0 ~ 10 의 수를 나타낸다. R²¹ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다.

타낸다. 또한, 1 분자 중에 존재하는 복수의 R^{21} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

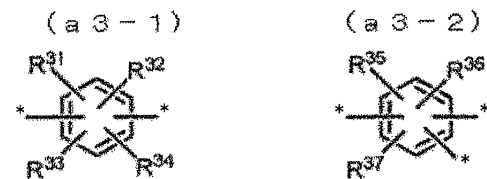
[0223] [화학식 17]



[0224]

[0225] 상기 일반식 (a3) 에 있어서, X 는 하기 일반식 (a3-1) 또는 (a3-2) 로 나타내는 연결기를 나타낸다. 단, 분자 구조 중에 1 개 이상의 아다만탄 구조를 포함한다. b13 은 2 또는 3 의 정수를 나타낸다.

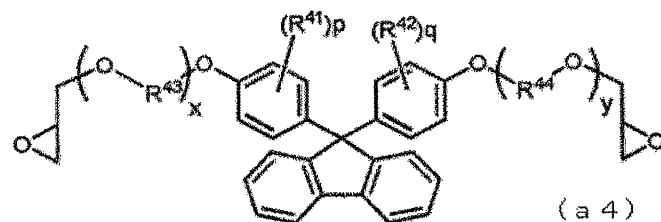
[0226] [화학식 18]



[0227]

[0228] 상기 일반식 (a3-1) 및 (a3-2) 에 있어서, $R^{31} \sim R^{34}$ 및 $R^{35} \sim R^{37}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 아다만틸기, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다. 또, 식 중의 * 표시는 (a3) 중의 결합 부위를 나타낸다.

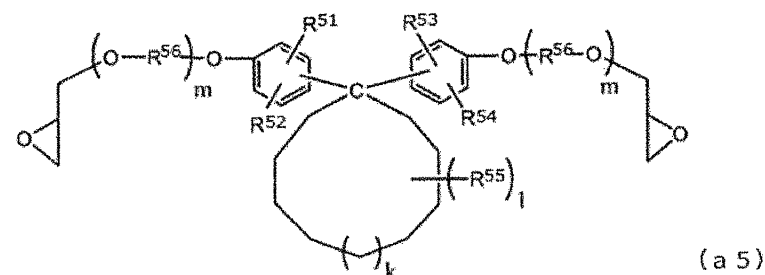
[0229] [화학식 19]



[0230]

[0231] 상기 일반식 (a4) 에 있어서, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. R^{43} 및 R^{44} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기를 나타낸다. x 및 y 는 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0232] [화학식 20]



[0233]

[0234] 상기 일반식 (a5) 에 있어서, $R^{51} \sim R^{54}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 또는, 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이고, R^{55} 는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이고, R^{56} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기이다. k 는 1 ~ 5 의 정수이고, l 은 0 ~ 13 의 정수이고, m 은 각각 독립적으로 0 ~ 5 의 정수이다.

[0235] 이들 중에서, 일반식 (a1) ~ (a5) 중 어느 것으로 나타내는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0236] α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르로는, (메트)아크릴산, 크로톤산, o-, m-, p-비닐벤조산, (메트)아크릴산의 α 위치 할로알킬, 알콕실, 할로젠, 니트로, 시아노 치환체 등의 모노카르복실산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸아디프산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸말레산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필아디프산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필테트라하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필말레산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸아디프산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸말레산,
- [0237] (메트)아크릴산에스테르로는, (메트)아크릴산에 ϵ -카프로락톤, β -프로피오락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 등의 락톤류를 부가시키고 말단에 1 개의 수산기를 갖는 단량체나,
- [0238] 혹은 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트와 같은 말단에 1 개의 수산기를 갖는 단량체나, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트와 같은 말단에 1 개의 수산기를 갖는 화합물에, (무수) 숙신산, (무수) 프탈산, (무수) 말레산 등의 산 (무수물) 을 부가시키고, 1 개 이상의 에틸렌 불포화기와 말단에 1 개의 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 또, (메트)아크릴산 다이머 등도 들 수 있다.
- [0239] 이들 중, 감도의 점에서, 특히 바람직한 것은 (메트)아크릴산이다.
- [0240] 에폭시 수지에 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르를 부가시키는 방법으로는, 공지된 수법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 에스테르화 촉매의 존재하, 50 ~ 150 °C 의 온도에서, α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르와 에폭시 수지를 반응시킬 수 있다. 여기서 사용하는 에스테르화 촉매로는, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 벤질디메틸아민, 벤질디에틸아민 등의 3 급 아민, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 도데실트리메틸암모늄클로라이드 등의 4 급 암모늄염 등을 사용할 수 있다.
- [0241] 또한, 에폭시 수지, α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르, 및 에스테르화 촉매는, 모두 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0242] α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 사용량은, 에폭시 수지의 에폭시기 1 당량에 대하여 0.5 ~ 1.2 당량의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.7 ~ 1.1 당량의 범위이다.
- [0243] α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 사용량이 상기 하한값 이상이면, 불포화기의 도입량이 충분해지고, 계속되는 다염기산 및/또는 그 무수물과의 반응도 충분해지고, 또, 에폭시기의 잔존도 억제할 수 있는 경향이 있다. 한편, 그 사용량이 상기 상한값 이하이면 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르가 미반응물로서 잔존하여 경화 특성이 악화되는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0244] 다염기산 및/또는 그 무수물로는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산, 및 이들의 무수물 등에서 선택된, 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.
- [0245] 바람직하게는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산, 또는 이들의 무수물이다. 특히 바람직하게는, 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산, 무수 테트라하이드로프탈산, 또는 비페닐테트라카르복실산 2 무수물이다.
- [0246] 다염기산 및/또는 그 무수물의 부가 반응에 관해서도 공지된 수법을 이용할 수 있으며, 에폭시 수지에 대한 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 부가 반응과 동일한 조건 아래에서, 계속 반응시켜 목적물을 얻을 수 있다. 다염기산 및/또는 그 무수물 성분의 부가량은, 생성하는 카르복실기 함유 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지의 산가가 10 ~ 150 mgKOH/g 의 범위가 되는 정도인 것이 바람직하고, 또한 20 ~ 140 mgKOH/g 의 범위가 되는 정도인 것이 바람직하다. 카르복실기 함유 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지의 산가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 알칼리 현상성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 경화성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0247] <(A1-1) 수지의 합성과 (A1-1) 수지에 다가 알코올을 첨가하여 분기 구조를 도입한 (A1-2) 수지의 합성>

- [0248] 상기 (A1-1) 수지의 다염기산 및/또는 그 무수물의 부가 반응 합성시에, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 다가 알코올을 첨가하고, 다분기 구조를 도입한 것으로 해도 된다.
- [0249] 카르복실기 함유 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지는, 통상적으로, 에폭시 수지와 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 반응물에, 다염기산 및/또는 그 무수물을 혼합한 후, 혹은, 에폭시 수지와 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 반응물에, 다염기산 및/또는 그 무수물 및 다가 알코올을 혼합한 후에, 가온함으로써 얻어진다. 이 경우, 다염기산 및/또는 그 무수물과 다가 알코올의 혼합 순서에, 특별히 제한은 없다. 가온에 의해, 에폭시 수지와 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르와의 반응물과 다가 알코올과의 혼합물 중에 존재하는 어느 것의 수산기에 대하여 다염기산 및/또는 그 무수물이 부가 반응한다.
- [0250] 카르복실기 함유 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 수지를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0251] 다가 알코올의 사용량은, 증점이나 겔화를 억제하면서 효과를 발현한다는 관점에서, 에폭시 수지 성분과 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르 성분과의 반응물에 대하여, 통상적으로 0.01 ~ 0.5 질량배 정도, 바람직하게는 0.02 ~ 0.2 질량배 정도이다.
- [0252] 이와 같이 하여 얻어지는 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-1), (A1-2) 의 산가는, 통상적으로 10 mgKOH/g 이상, 바람직하게는 50 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 70 mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 90 mgKOH/g 이상이고, 또 바람직하게는 200 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 150 mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 120 mgKOH/g 이하이다. 상기 수지의 산가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 알칼리 내성을 양호하게 할 수 있는 경향이 있다.
- [0253] 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지 (A1-1), (A1-2) 의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 1,000 이상인 것이 바람직하고, 1,500 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 20,000 이하인 것이 바람직하고, 15,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 10,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 8,000 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 6,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량 (Mw) 을 상기 하한값 이상으로 함으로써 감도, 도막 강도, 알칼리 내성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이나 재용해성을 양호한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.
- [0254] <아크릴 공중합 수지 (A2-1), (A2-2), (A2-3), (A2-4)>
- [0255] 아크릴 공중합 수지로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평7-207211호, 일본 공개특허공보 평8-259876호, 일본 공개특허공보 평10-300922호, 일본 공개특허공보 평11-140144호, 일본 공개특허공보 평11-174224호, 일본 공개특허공보 2000-56118호, 일본 공개특허공보 2003-233179호, 일본 공개특허공보 2007-270147호 등의 각 공보 등에 기재된 다양한 고분자 화합물을 사용할 수 있지만, 바람직하게는, 이하의 (A2-1) ~ (A2-4) 의 수지 등을 들 수 있고, 그 중에서도, (A2-1) 수지가 특히 바람직하다.
- [0256] (A2-1) : 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트와, 다른 라디칼 중합성 단량체의 공중합체에 대하여, 당해 공중합체가 갖는 에폭시기의 적어도 일부에 불포화 1염기산을 부가시켜 이루어지는 수지, 혹은 당해 부가 반응에 의해 생긴 수산기의 적어도 일부에 다염기산 무수물을 부가시켜 얻어지는 수지
- [0257] (A2-2) : 주사슬에 카르복실기를 함유하는 직사슬형 알칼리 가용성 수지
- [0258] (A2-3) : 상기 (A2-2) 수지의 카르복실기 부분에, 에폭시기 함유 불포화 화합물을 부가시킨 수지
- [0259] (A2-4) : (메트)아크릴계 수지
- [0260] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감도의 관점에서, 에틸렌성 불포화기를 함유하는 알칼리 가용성 수지로서 (A1-1), (A1-2), (A2-1), (A2-3) 중 적어도 어느 것을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 표면 경화성의 관점에서, 에틸렌성 불포화기를 함유하는 알칼리 가용성 수지로서 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지인 (A1-1), (A1-2) 중 적어도 어느 것을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0261] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 그 밖의 알칼리 가용성 수지를 병용해도 된다.
- [0262] 그 밖의 알칼리 가용성 수지에 제한은 없고, 컬러 필터용 감광성 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 수지에서 선택하면 된다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-271727호, 일본 공개특허공보 2007-316620호, 일본 공

개특허공보 2007-334290호 등에 기재된 알칼리 가용성 수지 등을 들 수 있다.

- [0263] (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 통상적으로 90 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다. (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 미노광부의 현상액에 대한 용해성이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 노광부에 대한 현상액의 과잉된 침투를 억제할 수 있고, 화상의 샤프제나 밀착성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0264] 또한, 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (a) 알칼리 가용성 수지로서, 전술한 (A1-1), (A1-2), (A2-1), (A2-2), (A2-3) 및 (A2-4) 중 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하고, 그 밖의 알칼리 가용성 수지를 포함하는 경우, 그 함유 비율은, (a) 알칼리 가용성 수지의 합계에 대하여, 20 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하이다.
- [0265] <(b) 광 중합성 모노머>
- [0266] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감도 등의 점에서 (b) 광 중합성 모노머를 함유한다.
- [0267] 본 발명에 사용되는 (b) 광 중합성 모노머로는, 분자 내에 에틸렌성 불포화기를 적어도 1 개 갖는 화합물 (이하, 「에틸렌성 단량체」 라고 칭하는 경우가 있다) 을 들 수 있다. 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.
- [0268] 본 발명에 있어서는, 특히, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화기를 2 이상 갖는 다관능 에틸렌성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 다관능 에틸렌성 단량체에 있어서의 에틸렌성 불포화기의 수는 통상적으로 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상, 특히 바람직하게는 6 이상, 또 통상적으로 10 이하, 바람직하게는 8 이하이다. 에틸렌성 불포화기의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 감광성 수지 조성물이 고감도가 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 중합시의 경화 수축이 작아지는 경향이 있다.
- [0269] 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 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0270] 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.
- [0271] 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 하이드로퀴논디아크릴레이트, 하이드로퀴논디메타크릴레이트, 레조르신디아크릴레이트, 레조르신디메타크릴레이트, 피로갈롤트리아크릴레이트 등의 방향족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0272] 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.
- [0273] 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)아크릴산의 부가 반응물과 같은 에폭시 아크릴레이트류; 에틸렌비스아크릴아미드 등의 아크릴아미드류; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물 등이 유용하다.

- [0274] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0275] (b) 광 중합성 모노머의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 90 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20 질량% 이하, 특히 바람직하게는 10 질량% 이하이다. 광 중합성 모노머의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 노광부에 대한 현상액의 침투성이 적당해지고 양호한 화상을 얻을 수 있는 경향이 있다. (b) 광 중합성 모노머의 함유량의 하한값은, 통상적으로 1 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상이다. 상기 하한값 이상임으로써, 자외선 조사에 의한 광 경화를 향상시킴과 함께 알칼리 현상성도 양호해지는 경향이 있다.
- [0276] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (b) 광 중합성 모노머의 함유 비율에 대한 (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율의 질량비는, 통상적으로 0.5 이상, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 2.5 이상, 또 통상적으로 15 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 경화시의 경화 수축이 작아지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써, 경화막의 경도가 높아지는 경향이 있다.
- [0277] <(d) 색재>
- [0278] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 컬러 필터의 화소, 블랙 매트릭스, 착색 스페이서의 형성 등에 사용되는 경우에는, 색재를 함유한다. 색재는, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 착색하는 것을 말한다. 색재로는, 염료나 안료를 사용할 수 있지만, 내열성, 내광성 등의 점에서 안료가 바람직하다.
- [0279] 안료로는 청색 안료, 녹색 안료, 적색 안료, 황색 안료, 보라색 안료, 오렌지 안료, 브라운 안료, 흑색 안료 등 각종 색의 안료를 사용할 수 있다. 또, 그 구조로는 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리논계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페틸렌계 등의 유기 안료 외에 각종 무기 안료 등도 이용 가능하다.
- [0280] 이하에, 본 발명에 사용할 수 있는 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 또한, 이하에 예시하는 「C.I. 피그먼트 레드 2」 등의 용어는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.
- [0281] 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, 168, 177, 202, 206, 207, 209, 224, 242, 254, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224, 254 를 들 수 있다.
- [0282] 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.
- [0283] 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, 58 을 들 수 있다.
- [0284] 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.

- [0285] 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, 바람직하게는, C.I. 피그먼트 오렌지 38, 71 을 들 수 있다.
- [0286] 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, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 23 을 들 수 있다.
- [0287] 또, 본 발명의 감광성 수지 조성물이, 컬러 필터의 수지 블랙 매트릭스용 감광성 수지 조성물인 경우, (d) 색재로는, 흑색 색재를 사용할 수 있다. 흑색 색재는, 흑색 색재 단독으로 해도 되고, 적, 녹, 청 등의 혼합으로 해도 된다. 또, 이들 색재는 무기 또는 유기 안료, 염료 중에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0288] 흑색 색재를 조제하기 위해서 혼합 사용 가능한 색재로는, 빅토리아 푸어 블루 (42595), 오라민 O (41000), 카티온 브릴리언트 플라빈 (베이직 13), 로다민 6 GCP (45160), 로다민 B (45170), 사프라닌 OK70:100 (50240), 에리오글라우신 X (42080), No.120/리오놀 옐로우 (21090), 리오놀 옐로우 GRO (21090), 시플러 페스트 옐로우 8GF (21105), 벤지딘 옐로우 4T-564D (21095), 시플러 페스트 레드 4015 (12355), 리오놀 레드 7B4401 (15850), 페스토겐 블루 TGR-L (74160), 리오놀 블루 SM (26150), 리오놀 블루 ES (피그먼트 블루 15:6), 리오노겐 레드 GD (피그먼트 레드 168), 리오놀 그린 2YS (피그먼트 그린 36) 등을 들 수 있다 (또한, 상기 () 중의 숫자는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.).
- [0289] 또, 추가로 다른 혼합 사용 가능한 안료에 대해서 C.I. 넘버로 나타내면, 예를 들어, C.I. 황색 안료 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166, C.I. 오렌지 안료 36, 43, 51, 55, 59, 61, C.I. 적색 안료 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, C.I. 바이올렛 안료 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50, C.I. 청색 안료 15, 15:1, 15:4, 22, 60, 64, C.I. 녹색 안료 7, C.I. 브라운 안료 23, 25, 26 등을 들 수 있다.
- [0290] 또, 단독 사용 가능한 흑색 색재로는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 티탄 블랙, 페릴렌 블랙, 락탐 블랙 등을 들 수 있다.
- [0291] 이들 (d) 색재 중에서 흑색 색재를 사용하는 경우에는, 차광율, 화상 특성의 관점에서 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙의 예로는, 이하와 같은 카본 블랙을 들 수 있다.
- [0292] 미즈비시 케미컬사 제조: MA7, MA77, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA220, MA230, MA600, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #950, #960, #970, #980, #990, #1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #3050, #3150, #3250, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B
- [0293] 테구사사 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, Printex G, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S160, Color Black S170
- [0294] 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, REGAL550R, REGAL660R, BLACK PEARLS480, PEARLS130, VULCAN (등록상표) XC72R, ELFTX (등록상표) -8
- [0295] 비를라사 제조: RAVEN11, RAVEN14, RAVEN15, RAVEN16, RAVEN22RAVEN30, 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
- [0296] 다른 흑색 안료의 예로는, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 산화철계 흑색 안료, 및, 적색, 녹색, 청색의 삼색의 유기

안료를 혼합하여 흑색 안료로서 사용할 수 있다.

- [0297] 또, 안료로서, 황산바륨, 황산납, 산화티탄, 황색 납, 벵갈라, 산화크롬 등을 사용할 수도 있다. 이들 각종 안료는, 복수 종을 병용할 수도 있다. 예를 들어, 색도의 조정을 위해서, 녹색 안료와 황색 안료를 병용하거나, 청색 안료와 보라색 안료를 병용할 수 있다.
- [0298] 본 발명에 사용되는 안료의 평균 입경으로는, 컬러 필터의 착색층으로 했을 경우에, 원하는 발색이 가능한 것이면 되고, 특별히 한정되지 않고, 사용하는 안료의 종류에 따라서도 상이하지만, 10 ~ 100 nm 의 범위 내인 것이 바람직하고, 10 ~ 70 nm 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 그 안료의 평균 입경이 상기 범위임으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 액정 표시 장치의 색 특성을 고품질인 것으로 할 수 있는 경향이 있다.
- [0299] 또, 안료가 카본 블랙인 경우의 평균 입경은, 60 nm 이하가 바람직하고, 50 nm 이하가 더욱 바람직하고, 또, 20 nm 이상이 바람직하다. 평균 입경을 상기 상한값 이하로 함으로써, 산란이 작아져, 차광성이나 콘트라스트 등의 색 특성의 저하를 억제할 수 있는 경향이 있다. 또, 평균 입경을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 분산제의 양이 과도하게 많아지지 않고 끝나, 분산성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0300] 또한, 상기 안료의 평균 입경은, 전자 현미경 사진으로부터 1 차 입자의 크기를 직접 측정하는 방법으로 구할 수 있다. 구체적으로는, 개개의 1 차 입자의 단축경과 장축경을 측정하고, 그 평균을 그 입자의 입경으로 한다. 다음으로, 100 개 이상의 입자에 대해서, 각각의 입자의 체적 (질량) 을, 구한 입경의 직방체와 근사하여 구하고, 체적 평균 입경을 구하고 그것을 평균 입경으로 한다. 또한, 전자 현미경은 투과형 (TEM) 또는 주사형 (SEM) 중 어느 것을 사용해도 동일한 결과를 얻을 수 있다.
- [0301] 또, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 적어도 안료를 포함하는 것이 바람직하지만, 그 외에, 본 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 염료를 병용해도 된다. 병용할 수 있는 염료로는, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료 등을 들 수 있다.
- [0302] 아조계 염료로는, 예를 들어, C.I. 액시드 옐로우 11, C.I. 액시드 오렌지 7, C.I. 액시드 레드 37, C.I. 액시드 레드 180, C.I. 액시드 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.
- [0303] 안트라퀴논계 염료로는, 예를 들어, C.I. 배트 블루 4, C.I. 액시드 블루 40, C.I. 액시드 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.
- [0304] 이 외에, 프탈로시아닌계 염료로서, 예를 들어, C.I. 배트 블루 5 등을, 퀴논이민계 염료로서, 예를 들어, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 등을, 퀴놀린계 염료로서, 예를 들어, C.I. 솔벤트 옐로우 33, C.I. 액시드 옐로우 3, C.I. 디스퍼스 옐로우 64 등을, 니트로계 염료로서, 예를 들어, C.I. 액시드 옐로우 1, C.I. 액시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐로우 42 등을 들 수 있다.
- [0305] (d) 색재의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형 분량에 대하여 통상적으로 1 ~ 70 질량% 의 범위에서 선택할 수 있다. 이 범위 중에서는, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 40 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 60 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0306] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 전술한 바와 같이 다양한 용도에 사용할 수 있지만, 우수한 화상 형성성은, 컬러 필터용 블랙 매트릭스의 형성에 사용했을 경우에, 특히 효과적이다. 블랙 매트릭스 형성에 사용하는 경우에는 (d) 색재로서, 전술한 카본 블랙이나 티탄 블랙 등의 흑색 색재를 사용하거나, 흑색 이외의 색재를 복수 종류 혼합하고 흑색으로 조정하여 사용하면 된다. 그 중에서도 분산 안정성 및 차광성의 관점에서, 카본 블랙을 사용하는 것이, 특히 바람직하다.
- [0307] 본 발명은 특히 흑색 안료의 안료 농도가 커지는 영역에서 효과가 크다. 특히 최근에는 차광도를 올리기 위해서 흑색 안료 농도를 많이 할 필요가 있다. 이와 같이 효과가 커지는 영역에 있어서의 흑색 안료의 함유 비율은 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 40 질량% 이상이고, 45 질량% 이상인 것이 바람직하고,

50 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0308] 감광성 수지 조성물에 있어서, 흑색 안료의 함유 비율이 상기 범위 내임으로써, 차광성 (광학 밀도, OD 값) 이 높은 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 구체적으로는, 흑색 안료의 함유량을 45 질량% 이상으로 함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 두께 1 μm 의 블랙 매트릭스를 형성했을 경우에 있어서의 광학 농도를 4.0 이상의 값으로 할 수 있다. 광학 농도는 보다 바람직하게는 4.2 이상이다. 차광성이 높은 영역에서는 자외선이 심부에 잘 투과하지 않고, 광 중합에 의한 가교가 특히 기판과 세선의 밀착하는 부분에서 약해지지만, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용한 경우에는, 특히 그 흑색 안료의 함유 비율이 큰 경우에, 본 발명의 효과를 잘 확인할 수 있다. 흑색 안료의 함유 비율로는 40 ~ 65 질량% 가 특히 효과적이다. 흑색 안료의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 색 농도에 대한 막두께가 지나치게 커지는 것을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 충분한 화상 형성성을 확보하기 쉬운 경향이 있다.

[0309] 또한 감광성 수지 조성물에 있어서, (d) 색재의 함유 비율은, (a) 알칼리 가용성 수지 100 질량부당, 통상적으로 20 질량부 이상, 바람직하게는 30 질량부 이상, 보다 바람직하게는 40 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 80 질량부 이상, 특히 바람직하게는 120 질량부 이상, 가장 바람직하게는 160 질량부 이상이고, 또 통상적으로 500 질량부 이하, 바람직하게는 300 질량부 이하, 보다 바람직하게는 280 질량부 이하이다. (d) 색재의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 미노광부의 현상액에 대한 용해성의 저하를 억제하기 쉬운 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 원하는 화상 막두께가 얻어지기 쉬운 경향이 있다.

[0310] <(e) 분산제>

[0311] 본 발명에 있어서는, 색재를 미세하게 분산시키고, 또한 그 분산 상태를 안정화 시키는 것이 품질의 안정성 확보에는 중요하기 때문에, (e) 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0312] 분산제로는, 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하고, 나아가서는, 분산 안정성의 면에서 카르복실기;인산기;술폰산기;또는 이들의 염기;1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기;4 급 암모늄염기;피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기, 등의 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하다. 그 중에서도 특히, 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 특히 바람직하다. 이들 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제를 사용함으로써, 분산성을 양호하게 할 수 있고, 높은 차광성을 달성할 수 있는 경향이 있다.

[0313] 또 고분자 분산제로는, 예를 들어 우레탄계 분산제, 아크릴계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리알릴아민계 분산제, 아미노기를 가지는 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.

[0314] 이와 같은 분산제의 구체예로는, 상품명으로, EFKA (등록상표. 에프카 케미컬즈 비브이 (EFKA) 사 제조.), Disperbyk (등록상표. 빅크케미사 제조.), 디스파론 (등록상표. 쿠스모토 화성사 제조.), SOLSPERSE (등록상표. 루브리졸사 제조.), KP (신에츠 화학 공업사 제조), 폴리플로우 또는 플로렌 (등록상표. 교에이샤 화학사 제조.), 아지스퍼 (등록상표. 아지노모토 파인 테크노사 제조.) 등을 들 수 있다.

[0315] 이들 고분자 분산제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0316] 이들 중, 밀착성 및 직선성의 면에서, (e) 분산제는 염기성 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제 및/또는 아크릴계 고분자 분산제를 포함하는 것이, 특히 바람직하다. 특히 우레탄계 고분자 분산제가 밀착성의 면에서 바람직하다. 또 분산성, 보존성의 면에서, 염기성 관능기를 갖고, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 결합을 갖는 고분자 분산제가 바람직하다.

[0317] 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 통상적으로 700 이상, 바람직하게는 1,000 이상이고, 또 통상적으로 100,000 이하, 바람직하게는 50,000 이하이고, 보다 바람직하게는 30,000 이하이다. 중량 평균 분자량 (Mw) 을 상기 상한값 이하로 함으로써, 안료 농도가 높을 때에도 알칼리 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0318] 우레탄계 및 아크릴계 고분자 분산제로는, 예를 들어 DISPERBYK-160 ~ 167, 182 시리즈 (모두 우레탄계), DISPERBYK-2000, 2001 등 (모두 아크릴계) (이상 모두 빅크케미사 제조) 을 들 수 있다. 상기의 염기성 관능기를 갖고, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 결합을 갖는 우레탄계 고분자 분산제로 중량 평균 분자량

30,000 이하의 특히 바람직한 것으로서 DISPERBYK-167, 182 등을 들 수 있다.

[0319]

<우레탄계 고분자 분산제>

[0320]

우레탄계 고분자 분산제로서 바람직한 화학 구조를 구체적으로 예시한다면, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과, 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10,000 의 화합물과, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는, 중량 평균 분자량 1,000 ~ 200,000 의 분산 수지 등을 들 수 있다.

[0321]

상기의 폴리이소시아네이트 화합물의 예로는, 파라페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신메틸에스테르다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 다이머산 다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), ω, ω' -다이소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 지환족 다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -테트라메틸자일릴렌다이소시아네이트 등의 방향 고리를 갖는 지방족 다이소시아네이트, 리신에스테르트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 비시클로헥판트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리이소시아네이트, 및 이들의 3량체, 물 부가물, 및 이들의 폴리올 부가물 등을 들 수 있다. 폴리이소시아네이트로서 바람직한 것은 유기 다이소시아네이트의 3량체이고, 가장 바람직한 것은 톨릴렌다이소시아네이트의 3량체와 이소포론다이소시아네이트의 3량체이다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0322]

이소시아네이트의 3량체의 제조 방법으로는, 상기 폴리이소시아네이트류를 적당한 3량화 촉매, 예를 들어 제 3 급 아민류, 포스핀류, 알콕시드류, 금속 산화물, 카르복실산 염류 등을 사용하여 이소시아네이트기의 부분적인 3량화를 실시하고, 촉매독의 첨가에 의해 3량화를 정지시킨 후, 미반응의 폴리이소시아네이트를 용제 추출, 박막 증류에 의해 제거하여 목적으로 하는 이소시아나이드류 함유 폴리이소시아네이트를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0323]

동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10,000 의 화합물로는, 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카보네이트글리콜, 폴리올레핀글리콜 등, 및 이들의 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화 된 것 및 이들 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0324]

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.

[0325]

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 알콕시화된 화합물이다.

[0326]

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-알킬디아민(알칸올아민 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 폴리락톤노올, 예를 들어 폴리카프로락톤글리콜, 폴리메틸발레로락톤 및 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

폴리에스테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리카프로락톤글리콜 또는 탄소수 1 ~ 25 의 알코올을 개시제로 한 폴리카프로락톤모노올이다.

- [0327] 폴리카보네이트글리콜로는, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트 등, 폴리올레핀글리콜로는 폴리부타디엔글리콜, 수소첨가형 폴리부타디엔글리콜, 수소첨가형 폴리이소프렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0328] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0329] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물의 수평균 분자량은, 통상적으로 300 ~ 10,000, 바람직하게는 500 ~ 6,000, 더욱 바람직하게는 1,000 ~ 4,000 이다.
- [0330] 본 발명에 사용되는 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 설명한다. 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 있고, 그 중에서도 아미노기, 특히 1 급 아미노기의 수소 원자가 바람직하다.
- [0331] 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.
- [0332] 이와 같은 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 예시 한다면, 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.
- [0333] 또, 3 급 아미노기가 함질소 헤테로고리 구조인 경우의 그 함질소 헤테로고리로는, 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 헤테로고리 중 바람직한 것은 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리이다.
- [0334] 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.
- [0335] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0336] 우레탄계 고분자 분산제를 제조할 때의 원료의 바람직한 배합 비율은 폴리이소시아네이트 화합물 100 질량부에 대하여, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10,000 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.
- [0337] 우레탄계 고분자 분산제의 제조는 폴리우레탄 수지 제조의 공지된 방법에 따라서 실시된다. 제조할 때의 용매로는, 통상적으로, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소프로판 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산 등의 탄화수소류, 다이아세톤알코올, 이소프로판올, 제 2 부탄올, 제 3 부탄올 등 일부의 알코올류, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 염화물, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르류, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등이 사용된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0338] 상기 제조시에, 통상적으로, 우레탄화 반응 촉매가 사용된다. 이 촉매로는, 예를 들어, 디부틸틴디라우레이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디부틸틴디옥토에이트, 스타노우스옥토에이트 등의 주석계, 철 아세틸아세토네이트, 염화제2철 등의 철계, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 3 급 아민계 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있

다.

[0339] <아민가의 측정 방법>

[0340] 분산제의 3 급 아민가는, 분산제 시료 중의 용제를 제외한 고형분 1 g 당 염기량과 당량의 KOH 의 질량으로 나타내고, 다음의 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0341] 100 ml 의 비커에 분산제 시료의 0.5 ~ 1.5 g 을 정밀 칭량하고, 50 ml 의 아세트산으로 용해한다. pH 전극을 구비한 자동 적정 장치를 사용하여, 이 용액을 0.1 mol/l 의 HClO₄ (과염소산) 아세트산 용액으로 중화 적정한다. 적정 pH 곡선의 변곡점을 적정 종점으로 하여 다음 식에 의해 아민가를 구한다.

[0342] 아민가 [mgKOH/g] = (561 × V) / (W × S)

[0343] [단, W : 분산제 시료 칭량량 [g], V : 적정 종점에서의 적정량 [ml], S : 분산제 시료의 고형분 농도 [질량%] 를 나타낸다.]

[0344] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물의 도입량은 반응 후의 아민가로 1 ~ 100 mgKOH/g 의 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 ~ 95 mgKOH/g 의 범위이다. 아민가는, 염기성 아미노기를 산에 의해 중화 적정하고, 산가에 대응시켜 KOH 의 mg 수로 나타낸 값이다. 아민가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산 능력이 양호해지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0345] 또한, 이상의 반응으로 고분자 분산제에 이소시아네이트기가 잔존하는 경우에는 또한, 알코올이나 아미노 화합물로 이소시아네이트기를 부수면 생성물의 시간 경과적 안정성이 높아지므로 바람직하다.

[0346] 우레탄계 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 통상적으로 1,000 ~ 200,000, 바람직하게는 2,000 ~ 100,000, 보다 바람직하게는 3,000 ~ 50,000 의 범위이다. 우레탄계 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 특히 30,000 이하가 바람직하다. 중량 평균 분자량 (Mw) 을 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성 및 분산 안정성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 용해성이 양호해지고, 분산성도 양호해지는 경향이 있다. 분자량이 30,000 이하이면, 특히 안료 농도가 높은 경우에도, 알칼리 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 이와 같은 특히 바람직한 시판되는 우레탄 분산제의 예로서 DISPERBYK-167, 182 (빅크 케미사) 등을 들 수 있다.

[0347] (e) 분산제의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 중, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하, 특히 바람직하게는 10 질량% 이하이며, 통상적으로 1 질량% 이상, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이상이다. 또, 분산제의 함유 비율은, (d) 색재 100 질량부에 대하여, 통상적으로 5 질량부 이상이고, 10 질량부 이상이 바람직하고, 통상적으로 200 질량부 이하이고, 80 질량부 이하가 바람직하고, 50 질량부 이하가 보다 바람직하고, 30 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 20 질량부 이하가 특히 바람직하다. 분산제의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 충분한 분산성을 확보하기 쉬운 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 다른 성분의 비율을 줄이는 일 없이, 색 농도, 감도, 성막성 등을 충분한 것으로 하기 쉬운 경향이 있다.

[0348] 특히, 분산제로는, 고분자 분산제와 안료 유도체 (분산 보조제) 를 병용하는 것이 바람직하지만, 이 경우, 안료 유도체의 함유 비율은 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하이다.

[0349] <티올류>

[0350] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 고감도화, 기관에 대한 밀착성의 향상을 위해, 티올류를 함유하는 것이 바람직하다. 티올류의 종류로는, 헥산디티올, 데칸디티올, 1,4-디메틸메르캅토벤젠, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 에틸렌글리콜비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 트리스(하이드록시에틸)트리스티오프로피오네이트, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트), 프로필렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트); (약기하여 PGMB), 부탄디올비스(3-메르캅토부티레이트), 1,4-비스(3-메르캅토부티릴옥

시)부탄; (상품명; 카렌즈MT BD1, 쇼와 전공 (주) 제조), 부탄디올트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트); (상품명; 카렌즈MT PE1, 쇼와 전공 (주) 제조), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토이소부티레이트), 부탄디올비스(3-메르캅토이소부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토이소부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트); (약기하여 TPMB), 트리메틸올프로판트리스(2-메르캅토이소부티레이트); (약기하여 TPMIB), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온; (상품명; 카렌즈MT NR1, 쇼와 전공 (주) 제조) 등을 들 수 있으며, 이들은 다양한 것을 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기, PGMB, TPMB, TPMIB, 카렌즈MT BD1, 카렌즈MT PE1, 카렌즈MT NR1 등의 다관능티올이 바람직하고, 그 중에서도 카렌즈MT BD1, 카렌즈MT PE1, 카렌즈MT NR1 이 더욱 바람직하고, 카렌즈MT PE1 이 특히 바람직하다.

[0351] 티올 화합물을 사용하는 경우, 티올 화합물의 함유 비율은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이고, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 티올 화합물의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 감도 저하를 억제할 수 있는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 보존 안정성을 양호한 것으로 하기 쉬운 경향이 있다.

[0352] <용제>

[0353] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 통상적으로, (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광 중합성 모노머, (c) 광 중합 개시제, (d) 색재 및 필요에 따라 사용되는 각종 재료가, 유기 용제에 용해 또는 분산된 상태로 사용된다.

[0354] 유기 용제로는, 비점 (압력 1013.25 [hPa] 조건하. 이하, 비점에 관해서는 모두 동일.) 이 100 ~ 300 ℃의 범위인 것을 선택하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 120 ~ 280 ℃의 비점을 가지는 용제이다.

[0355] 이와 같은 유기 용제로는, 예를 들어, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

[0356] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜-t-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 메톡시메틸펜탄올, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르와 같은 글리콜모노알킬에테르류;

[0357] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르와 같은 글리콜디알킬에테르류;

[0358] 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;

[0359] 에틸렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산올디아세테이트 등의 글리콜디아세테이트류;

[0360] 시클로헥산올아세테이트 등의 알킬아세테이트류;

[0361] 아밀에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 에틸이소부틸에테르, 디헥실에테르와 같은 에테르류;

[0362] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸노닐케톤, 메톡시메틸펜타논과 같은 케톤류;

- [0363] 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메톡시메틸펜탄올, 글리세린, 벤질알코올과 같은 1 가 또는 다가 알코올류 ;
- [0364] n-펜탄, n-옥탄, 디이소부틸렌, n-헥산, 헥센, 이소프렌, 디펜텐, 도데칸과 같은 지방족 탄화수소류 ;
- [0365] 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 비시클로헥실과 같은 지환식 탄화수소류 ;
- [0366] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘과 같은 방향족 탄화수소류 ;
- [0367] 아밀포르메이트, 에틸포르메이트, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 아세트산아밀, 메틸이소부티레이트, 에틸렌글리콜아세테이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카푸릴레이트, 부틸스테아레이트, 에틸벤조에이트, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ-부티로락톤과 같은 사슬형 또는 고리형 에스테르류 ;
- [0368] 3-메톡시프로피온산, 3-에톡시프로피온산과 같은 알콕시카르복실산류 ;
- [0369] 부틸클로라이드, 아밀클로라이드와 같은 할로젠화 탄화수소류 ;
- [0370] 메톡시메틸펜타논과 같은 에테르케톤류 ;
- [0371] 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴류 등.
- [0372] 상기에 해당하는 시판되는 용제로는, 미네랄 스피릿, 바르솔 #2, 아프코 #18솔벤트, 아프코 시너, 소컬 솔벤트 No.1 및 No.2, 솔벡스 #150, 셀 TS28 솔벤트, 카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 메틸셀로솔브 (「셀로솔브」는 등록상표. 이하 동일.), 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 디글라임 (모두 상품명) 등을 들 수 있다.
- [0373] 이들 유기 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0374] 포토리소그래피법으로 컬러 필터의 화소 또는 블랙 매트릭스를 형성하는 경우, 유기 용제로는 비점이 100 ~ 250 ℃ 의 범위인 것을 선택하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 120 ~ 230 ℃ 의 비점을 가지는 것이다.
- [0375] 상기 유기 용제 중, 도포성, 표면 장력 등의 밸런스가 좋고, 조성물 중의 구성 성분의 용해도가 비교적 높은 점에서는, 글리콜알킬에테르아세테이트류가 바람직하다.
- [0376] 또, 글리콜알킬에테르아세테이트류는, 단독으로 사용해도 되지만, 다른 유기 용제를 병용해도 된다. 병용해도 되는 다른 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 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.
- [0377] 또, 200 ℃ 이상의 비점을 가지는 유기 용제 (이하 「고비등점 용제」라고 칭하는 경우가 있다.)를 병용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 고비등점 용제를 병용함으로써, 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, 색재 등의 석출·고화에 의한 이물질 결함의 발생을 방지하는 효과가 있다. 이와 같은 효과가 높은 점에서, 상기 서술한 각종 용제 중에서도, 특히 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 트리아세틴, 1,6-헥산디올디아세테이트가 바람직하다.
- [0378] 유기 용제 중의 고비등점 용제의 함유 비율은, 0 질량% ~ 50 질량% 가 바람직하고, 0.5 질량% ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 1 질량% ~ 30 질량% 가 특히 바람직하다. 고비등점 용제의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 예를 들어 슬릿 노즐 선단에서 색재 등이 석출·고화하여 이물질 결함을 야기하는 것을 회피할 수 있는 경향이 있고, 또 상기 상한값 이하로 함으로써 조성물의 건조 속도가 늦어져 감압 건조 프로세스의 택트 불량이나 프리베이크의 핀 자국과 같은 문제를 회피할 수 있는 경향이 있다.

[0379] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 유기 용제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 도포하기 쉬움이나 점도 안정성의 관점에서, 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분량이 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 8 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 특히 바람직하게는 12 질량% 이상, 또, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하, 특히 바람직하게는 20 질량% 이하이다.

[0380] <감광성 수지 조성물의 그 밖의 배합 성분>

[0381] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 상기 서술한 성분 외에, 밀착 향상제, 도포성 향상제, 안료 유도제, 현상 개량제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등을 적절히 배합할 수 있다.

[0382] <밀착 향상제>

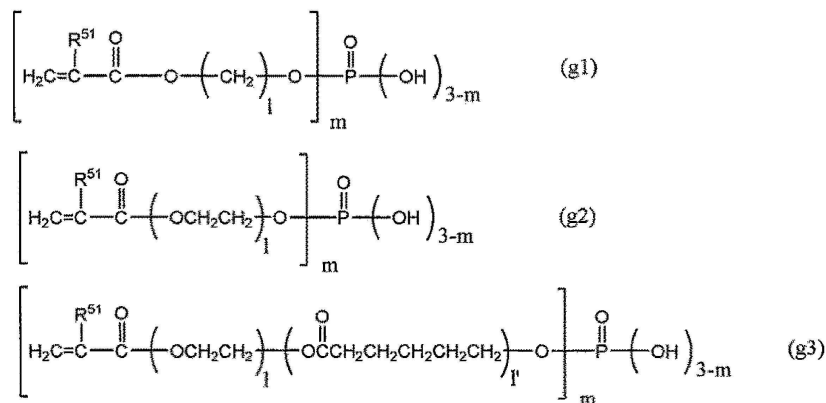
[0383] 기관과의 밀착성을 개선하기 위해서, 밀착 향상제를 함유시켜도 되고, 예를 들어, 실란 커플링제, 티탄 커플링제 등을 들 수 있지만, 특히 실란 커플링제가 바람직하다.

[0384] 이와 같은 실란 커플링제로는, 예를 들어, KBM-402, KBM-403, KBM-502, KBM-5103, KBE-9007, X-12-1048, X12-1050 (신에츠 실리콘사 제조), Z-6040, Z-6043, Z-6062 (토오레·다우코닝사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 실란 커플링제는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0385] 또한, 실란 커플링제 이외의 밀착 향상제를 본 발명의 감광성 수지 조성물에 함유시켜도 되고, 예를 들어, 인산계 밀착 향상제, 그 밖의 밀착 향상제 등을 들 수 있다.

[0386] 인산계 밀착 향상제로는, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류가 바람직하고, 그 중에서도 하기 일반식 (g1), (g2), (g3) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

[0387] [화학식 21]



[0388]

[0389] 상기 일반식 (g1), (g2), (g3) 에 있어서, R⁵¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 1 및 1' 은 각각 독립적으로 1 ~ 10 의 정수, m 은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3 이다.

[0390] 그 밖의 밀착 향상제로는, TEGO*Add Bond LTH (Evonik 사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 인산계 함유 화합물이나 그 밖의 밀착제도 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0391] 감광성 수지 조성물 중의 밀착 향상제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 전체 고형분 중 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 1 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 25 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 8 질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 6 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 기관과의 밀착성을 양호하게 할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 알칼리 현상시의 잔류물을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0392] <도포성 향상제>

[0393] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 도포성 향상을 위해서, 도포성 향상제로서 계면 활성제를 함유시켜도 된다. 계면 활성제로는, 예를 들어, 아니온계, 카티온계, 비이온계 및 양쪽성 계면 활성제 등 각종의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 여러 특성에 악영향을 미칠 가능성이 낮은 점에서, 비이온계 계면 활성제를 사용하

는 것이 바람직하고, 그 중에서도 불소계 또는 실리콘계의 계면 활성제가 도포성의 면에서 효과적이다.

[0394] 이와 같은 계면 활성제로는, 예를 들어, TSF4460 (모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사 제조), DFX-18 (네오스사 제조), BYK-300, BYK-325, BYK-330 (빅크케미사 제조), KP340 (신에즈 실리콘사 제조), F-470, F-475, F-478, F-554, F-559 (DIC 사 제조), SH7PA (토오레·다우코닝사 제조), DS-401 (다이킨사 제조), L-77 (닛폰 유리카사 제조) 및 FC4430 (3M 재팬사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 계면 활성제는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0395] 감광성 수지 조성물 중의 계면 활성제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 전체 고형분 중 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.10 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 1.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.7 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 계면 활성제의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 레지스트 도포 균일성이 좋아지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 레지스트 감도가 내려가지 않는 경향이 있다.

[0396] <안료 유도체>

[0397] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 분산성, 보존성 향상을 위해서, 안료 유도체를 함유시켜도 된다. 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.

[0398] 안료 유도체의 치환기로는 술폰산기, 술폰아미드기 및 그 4 급염, 프탈이미드메틸기, 디알킬아미노알킬기, 수산기, 카르복실기, 아미드기 등이 안료 골격에 직접 또는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기 등을 개재하여 결합한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 술폰산기이다. 또 이들 치환기는 하나의 안료 골격에 복수 치환하고 있어도 된다. 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.

[0399] <감광성 수지 조성물의 제조 방법>

[0400] 본 발명의 감광성 수지 조성물 (이하, 「레지스트」 라고 칭하는 경우가 있다.) 은, 통상적인 방법에 따라 제조된다.

[0401] 통상적으로, (d) 색재는, 미리 페인트 컨디셔너, 샌드 그라인더, 볼 밀, 롤 밀, 스톤 밀, 제트 밀, 호모게나이저 등을 사용하여 분산 처리하는 것이 바람직하다. 분산 처리에 의해 (d) 색재가 미립자화 되기 때문에, 레지스트의 도포 특성이 향상된다. 또, (d) 색재로서 흑색 색재를 사용한 경우에는 차광 능력의 향상에 기여한다.

[0402] 분산 처리는, 통상적으로, (d) 색재, 용제, 및 필요에 따라 (e) 분산제, (a) 알칼리 가용성 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 분산제로서 고분자 분산제를 사용하면, 얻어진 잉크 및 레지스트의 시간 경과적 증점이 억제되 (분산 안정성이 우수하) 므로 바람직하다.

[0403] 또한, 감광성 수지 조성물에 배합하는 전체 성분을 함유하는 액에 대하여 분산 처리를 실시한 경우, 분산 처리시에 발생하는 발열 때문에, 고반응성의 성분이 변성할 가능성이 있다. 따라서, 고분자 분산제를 포함하는 계에서 분산 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0404] 샌드 그라인더로 (d) 색재를 분산시키는 경우에는, 0.1 ~ 8 mm 정도 직경의 유리 비즈 또는 지르코니아 비즈가 바람직하게 사용된다. 분산 처리 조건은, 온도는 통상적으로, 0 ℃ 내지 100 ℃ 이며, 바람직하게는, 실온 내지 80 ℃ 의 범위이다. 분산 시간은 액의 조성 및 분산 처리 장치의 사이즈 등에 따라 적정 시간이 상이하기 때문에 적절히 조절한다. 레지스트의 20 도 경면 광택도 (JIS Z8741) 가 100 ~ 200 의 범위가 되도록, 잉크의 광택을 제어하는 것이 분산의 기준이다. 레지스트의 광택도가 상기 하한값 이상인 경우에는, 분산 처리가 충분해지고, 거친 안료 (색재) 입자가 남아 있는 경우가 적고, 현상성, 밀착성, 해상성 등이 충분해지는 경향이 있다. 또, 광택값이 상기 상한값 이하인 경우에는, 안료가 과쇄하여 초미립자가 다수 발생하고, 오히려 분산 안정성이 손상되는 것을 회피할 수 있는 경향이 있다.

- [0405] 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.
- [0406] [경화물]
- [0407] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화시킴으로써, 경화물을 얻을 수 있다. 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물은, 화소, 블랙 매트릭스나 착색 스페이스 등의 컬러 필터를 구성하는 부재로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0408] [블랙 매트릭스]
- [0409] 다음으로, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용한 블랙 매트릭스에 대해서, 그 제조 방법에 따라서 설명한다.
- [0410] (1) 지지체
- [0411] 블랙 매트릭스를 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 수지계 시트, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 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 이외에서는, TFT 어레이 상에 형성하는 것도 가능하다.
- [0412] 지지체에는, 접착성 등의 표면 물성의 개량을 위해서, 필요에 따라, 코로나 방전 처리, 오존 처리, 대기압 플라즈마 처리, 실란 커플링제나, 우레탄계 수지 등의 각종 수지의 박막 형성 처리 등을 실시해도 된다.
- [0413] 투명 기판의 두께는, 통상적으로 0.05 ~ 10 mm, 바람직하게는 0.1 ~ 7 mm 의 범위가 된다. 또 각종 수지의 박막 형성 처리를 실시하는 경우, 그 막두께는, 통상적으로 0.01 ~ 10 μm , 바람직하게는 0.05 ~ 5 μm 의 범위이다.
- [0414] (2) 블랙 매트릭스
- [0415] 상기 서술한 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의해, 본 발명의 블랙 매트릭스를 형성하려면, 투명 기판 상에 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포하여 건조시킨 후, 도막 상에 포토마스크를 두고, 그 포토마스크를 통해서 화상 노광, 현상, 필요에 따라 열 경화 혹은 광 경화함으로써 블랙 매트릭스를 형성시킨다.
- [0416] (3) 블랙 매트릭스의 형성
- [0417] (3-1) 감광성 수지 조성물의 도포
- [0418] 블랙 매트릭스용의 감광성 수지 조성물의 투명 기판 상에 대한 도포는, 스피너법, 와이어 바법, 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 의해 실시했을 때에 부착되는 미스트 등의 영향이 전혀 없고, 이물질 발생이 억제되는 등, 종합적인 관점에서 바람직하다.
- [0419] 도막의 두께는, 건조 후의 막두께로서, 통상적으로 0.2 ~ 10 μm 의 범위로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 것은 0.5 ~ 6 μm 의 범위, 더욱 바람직한 것은 1 ~ 4 μm 의 범위이다. 상기 상한값 이하로 함으로써 패턴 현상이 용이해지고, 액정 셀화 공정에서의 갭 조정도 용이해지는 경향이 있다. 또 상기 하한값 이상으로 함으로써 원하는 색 발현이 용이해지는 경향이 있다.
- [0420] (3-2) 도막의 건조
- [0421] 기판에 감광성 수지 조성물을 도포한 후의 도막의 건조는, 핫 플레이트, IR오븐, 또는 컨벡션 오븐을 사용한 건조법에 의한 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 따라, 통상적으로는, 40 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 15 초 ~ 5 분 간의 범위에서 선택되며, 바람직하게는 50 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 30 초 ~ 3 분간의 범위에서 선택된다.
- [0422] 건조 온도는, 높을수록 투명 기판에 대한 도막의 접착성이 향상되지만, 지나치게 높으면, 알칼리 가용성 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.

[0423] (3-3) 노광

[0424] 화상 노광은, 감광성 수지 조성물의 도막 상에, 네거티브의 마스크 패턴을 겹치고, 이 마스크 패턴을 통해서, 자외역으로부터 가시역에 이르는 파장의 광을 조사하여 실시한다. 이 때, 필요에 따라, 산소에 의한 광 중합성 층의 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, 할로젠 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크 등의 램프 광원 등을 들 수 있다. 특정한 파장의 광을 조사하여 사용하는 경우에는, 광학 필터를 이용할 수도 있다.

[0425] (3-4) 현상

[0426] 본 발명에 관련된 블랙 매트릭스는, 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.

[0427] 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 트리아이소프로판올아민, 에틸렌아민, 에틸렌다이민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH), 콜린 등의 유기 알칼리성 화합물을 들 수 있다. 이들 알칼리성 화합물은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0428] 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 소르비탄알킬에스테르류, 모노글리세리드알킬에스테르류 등의 논이온계 계면 활성제, 알킬벤젠술포산염류, 알킬 나프탈렌술포산염류, 알킬황산염류, 알킬술포산염류, 술포숙신산에스테르류 등의 아니온성 계면 활성제, 알킬베타인류, 아미노산류 등의 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.

[0429] 유기 용제로는, 예를 들어, 이소프로필알코올, 벤질알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 유기 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 또, 수용액과 병용해도 된다.

[0430] 현상 처리의 조건은 특별히 제한은 없고, 통상적으로, 현상 온도는 10 ~ 50 °C 의 범위, 그 중에서도 15 ~ 45 °C, 특히 바람직하게는 20 ~ 40 °C 에서, 현상 방법은, 침지 현상법, 스프레이 현상법, 브러시 현상법, 초음파 현상법 등 중 어느 것의 방법에 따를 수 있다.

[0431] (3-5) 열 경화 처리

[0432] 현상 후의 기판에는, 열 경화 처리 또는 광 경화 처리, 바람직하게는 열 경화 처리를 실시한다. 이 때의 열 경화 처리 조건은, 온도는 100 ~ 280 °C 의 범위, 바람직하게는 150 ~ 250 °C 의 범위에서 선택되며, 시간은 5 ~ 60 분간의 범위에서 선택된다.

[0433] 이상과 같이 하여 형성시킨 블랙 매트릭스의 높이는 통상적으로 0.5 ~ 5 μm , 바람직하게는 0.8 ~ 4 μm 이다.

[0434] 또한, 두께 1 μm 당 광학 농도 (OD) 가 3.0 이상, 바람직하게는 3.5 이상, 보다 바람직하게는 3.8 이상, 특히 바람직하게는 4.0 이상, 가장 바람직하게는 4.2 이상이다.

[0435] [그 밖의 컬러 필터 화상의 형성]

[0436] 블랙 매트릭스를 형성한 투명 기판 상에, 상기 (3-1) ~ (3-5) 와 동일한 프로세스로 적색, 녹색, 청색 중 1 색의 색재를 함유하는 감광성 수지 조성물을 도포하고, 건조시킨 후, 도막 상에 포토마스크를 겹치고, 이 포토마스크를 통해서 화상 노광, 현상, 필요에 따라 열 경화 또는 광 경화에 의해 화소 화상을 형성시키고, 착색층을 제조한다. 이 조작을, 적색, 녹색, 청색의 삼색 감광성 수지 조성물에 대해서 각각 실시함으로써, 컬러 필터 화상을 형성할 수 있다. 이들 순번은 상기에 한정되는 것은 아니다.

- [0437] [착색 스페이서]
- [0438] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 블랙 매트릭스 이외에 착색 스페이서용 레지스트로서 사용하는 것도 가능하다. 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 사용되며, 예를 들어, 일본 공개특허 공보 평8-234212호에 스페이서를 차광성으로 하는 것이 기재되어 있다. 착색 스페이서는 착색 스페이서용 마스크를 사용하는 것 이외에는 전술한 블랙 매트릭스와 동일한 방법으로 형성할 수 있다.
- [0439] (3-6) 투명 전극의 형성
- [0440] 컬러 필터는, 이대로의 상태에서 화상 상에 ITO 등의 투명 전극을 형성하여, 컬러 디스플레이, 액정 표시 장치 등의 부품의 일부분으로 사용되지만, 표면 평활성이나 내구성을 높이기 때문에, 필요에 따라, 화상 상에 폴리이미드, 폴리이미드 등의 탑코트 층을 형성할 수도 있다. 또 일부, 평면 배향형 구동 방식 (IPS 모드) 등의 용도에 있어서는, 투명 전극을 형성하지 않는 것도 있다.
- [0441] [화상 표시 장치]
- [0442] 본 발명의 화상 표시 장치는, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화물을 갖는다. 화상 표시 장치로는, 화상이나 영상을 표시하는 장치이면 특별히 한정은 받지 않지만, 후술하는 액정 표시 장치나 유기 EL 디스플레이 등을 들 수 있다.
- [0443] [액정 표시 장치]
- [0444] 본 발명의 액정 표시 장치는, 상기 서술한 본 발명의 블랙 매트릭스, 컬러 필터 화소, 착색 스페이서 등의 경화물을 갖는 것이며, 컬러 화소나 블랙 매트릭스의 형성 순서나 형성 위치 등 특별히 제한을 받는 것은 아니다.
- [0445] 액정 표시 장치는, 통상적으로, 컬러 필터 상에 배향막을 형성하고, 이 배향막 상에 스페이서를 산포한 후, 대향 기관과 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 채용되고, 배향막의 두께는 수 10 nm 가 된다. 열 소성에 의해 배향막의 경화 처리를 실시한 후, 자외선의 조사나 리빙포에 의한 처리에 의해 표면 처리하여, 액정의 기울기를 조정할 수 있는 표면 상태로 가공된다.
- [0446] 스페이서로는, 대향 기관과의 겹 (간극) 에 따른 크기의 것이 사용되며, 통상적으로 2 ~ 8 μm 의 것이 적합하다. 컬러 필터 기관 상에, 포토리소그래피법에 의해 투명 수지막의 포토 스페이서 (PS) 를 형성하고, 이것을 스페이서 대신에 활용할 수도 있다. 대향 기관으로는, 통상적으로, 어레이 기관이 사용되며, 특히 TFT (박막 트랜지스터) 기관이 적합하다.
- [0447] 대향 기관과의 첩합의 겹은, 액정 표시 장치의 용도에 따라 상이하지만, 통상적으로 2 ~ 8 μm 의 범위에서 선택된다. 대향 기관과 첩합한 후, 액정 주입구 이외의 부분은, 에폭시 수지 등의 시일재에 의해 봉지 (封止) 한다. 시일재는, UV 조사 및/또는 가열함으로써 경화시키고, 액정 셀 주변이 시일된다.
- [0448] 주변이 시일된 액정 셀은, 패널 단위로 절단한 후, 진공 챔버 내에서 감압으로 하고, 상기 액정 주입구를 액정에 침지한 후, 챔버 내를 리크함으로써, 액정을 액정 셀 내에 주입한다. 액정 셀 내의 감압도는, 통상적으로, $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ Pa 이지만, 바람직하게는 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa 이다. 또, 감압시에 액정 셀을 가온하는 것이 바람직하고, 가온 온도는 통상적으로 30 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 감압시의 가온 유지는, 통상적으로 10 ~ 60 분간의 범위가 되고, 그 후 액정 중에 침지된다. 액정을 주입한 액정 셀은, 액정 주입구를 UV 경화 수지를 경화시켜 봉지함으로써, 액정 표시 장치 (패널) 가 완성된다.
- [0449] 액정의 종류에는 특별히 제한이 없고, 방향족계, 지방족계, 다고리형 화합물등, 종래부터 알려져 있는 액정으로서, 리오트로픽 액정, 서모트로픽 액정 등 중 어느 것이어도 된다. 서모트로픽 액정에는, 네마틱 액정, 스멕틱 액정 및 콜레스테릭 액정 등이 알려져 있지만, 어느 것이어도 된다.
- [0450] [유기 EL 디스플레이]
- [0451] 본 발명의 유기 EL 디스플레이는, 본 발명의 컬러 필터를 사용하여 제조된 것이다.
- [0452] 본 발명의 컬러 필터를 사용하여 유기 EL 디스플레이를 제조하는 경우, 예를 들어 도 1 에 나타내는 바와 같이,

먼저 투명 지지 기판 (10) 상에, 감광성 수지 조성물에 의해 형성된 패턴 (즉, 화소 (20), 및 인접하는 화소 (20) 의 사이에 형성된 수지 블랙 매트릭스 (도시하지 않음)) 이 형성되어 이루어지는 컬러 필터를 제조하고, 그 컬러 필터 상에 유기 보호층 (30) 및 무기 산화막 (40) 을 통해서 유기 발광체 (500) 를 적층함으로써, 유기 EL 소자 (100) 를 제조할 수 있다. 또한, 화소 (20) 및 수지 블랙 매트릭스 중, 적어도 하나는 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 것이다. 유기 발광체 (500) 의 적층 방법으로는, 컬러 필터 상면에 투명 양극 (50), 정공 주입층 (51), 정공 수송층 (52), 발광층 (53), 전자 주입층 (54), 및 음극 (55) 을 축차 형성해 가는 방법이나, 별도 기판 상에 형성한 유기 발광체 (500) 를 무기 산화막 (40) 상에 첩합하는 방법 등을 들 수 있다. 이와 같이 하여 제조된 유기 EL 소자 (100) 를 사용하고, 예를 들어 「유기 EL 디스플레이」 (오옴사, 2004년 8월 20일 발행, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저) 에 기재된 방법 등으로, 유기 EL 디스플레이를 제조할 수 있다.

[0453] 또한, 본 발명의 컬러 필터는, 패시브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 액티브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 적용 가능하다.

[0454] 실시예

[0455] 다음으로, 합성예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0456] <카본 블랙 잉크의 조제>

[0457] 이하의 조성 및 방법으로 안료, 분산제, 분산 보조제 (안료 유도제), 용제를 조합하고, 카본 블랙 잉크를 조제하였다.

[0458] 구체적으로는 먼저, 안료, 분산제, 분산 보조제의 고형분과 용제가 이하의 양비 (量比) 가 되도록 조합 (調合) 하였다.

[0459] · 안료 : RAVEN1060U (비를라사 제조, 카본 블랙) ; 52.00 질량부

[0460] · 분산제 : DISPERBYK-167 (빅크케미사 제조, 염기성 우레탄 분산제) ; 7.30 질량부 (고형분 환산)

[0461] · 분산 보조제 (안료 유도제) : S12000 (루브리졸사 제조, 산성기를 갖는 프탈로시아닌계 안료 유도제) ; 1.03 질량부

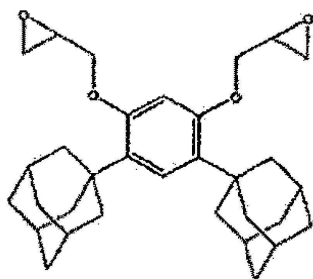
[0462] · 용제 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) ; 112.04 질량부

[0463] 이들을 충분히 교반 · 혼합하고, 분산액을 얻었다.

[0464] 다음으로, 페인트 셰이커에 의해 25 ~ 45 °C 의 범위에서 6 시간 분산 처리를 실시하였다. 비즈로는, 직경 0.5 mm 의 지르코니아 비즈를 사용하고, 분산액 60 질량부에 대하여 비즈 180 질량부의 비율로 첨가하였다. 분산 종료 후, 필터에 의해 비즈와 분산액을 분리하여, 고형분 35 질량% 의 카본 블랙 잉크를 조제하였다.

[0465] <합성예 1 : 알칼리 가용성 수지 (1) 의 합성>

[0466] [화학식 22]



[0467]

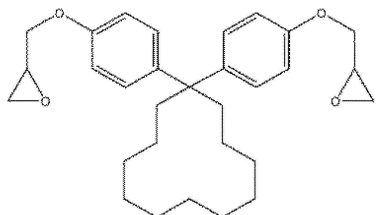
[0468] 상기 화학 구조의 에폭시 화합물 (에폭시 당량 264) 50 g, 아크릴산 13.65 g, 3-메톡시부틸아세테이트 60.5 g, 트리페닐포스핀 0.936 g, 및 파라메톡시페놀 0.032 g 을, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 90 °C 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 반응에는 12 시간을 필요로 하고, 에폭시 아크릴레이트 용액을 얻었다.

[0469] 얻어진 에폭시 아크릴레이트 용액 25 질량부 및, 트리메틸올프로판 (TMP) 0.76 질량부, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 3.3 질량부, 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 3.5 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온하여 반응시켰다.

[0470] 수지 용액이 투명하게 된 시점에서, 3-메톡시부틸아세테이트 (MBA) 로 희석하고, 고형분 50 질량% 가 되도록 조제하고, 산가 115 mgKOH/g, GPC 로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 2,600 의 알칼리 가용성 수지 (1) 을 얻었다.

[0471] <합성에 2 : 알칼리 가용성 수지 (2) 의 합성>

[0472] [화학식 23]



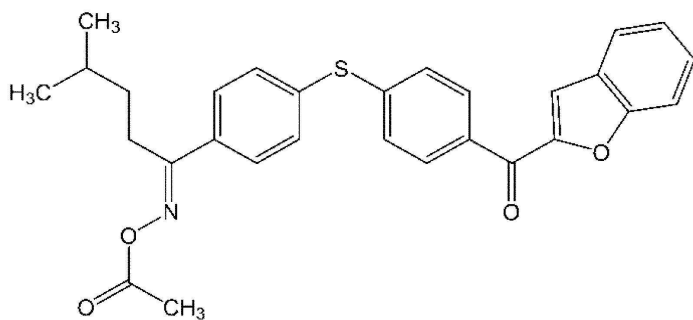
[0473]

[0474] 상기 화학 구조의 에폭시 화합물 (에폭시 당량 240) 7.3 g, 아크릴산 2.2 g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 6.4 g, 테트라에틸암모늄클로라이드 0.18 g, 및 p-메톡시페놀 0.007 g 을 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 100 ℃ 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 반응에는 9 시간을 필요로 하고, 에폭시 아크릴레이트 용액을 얻었다.

[0475] 얻어진 에폭시 아크릴레이트 용액 16 질량부, 트리메틸올프로판 (TMP) 0.4 질량부, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 3.5 질량부, 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 0.06 질량부, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 14 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온하여 반응시키고, 고형분 40 질량%, 산가 100 mgKOH/g, GPC 로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 10,400 의 알칼리 가용성 수지 (2) 를 얻었다.

[0476] <광 중합 개시제 (1)>

[0477] [화학식 24]

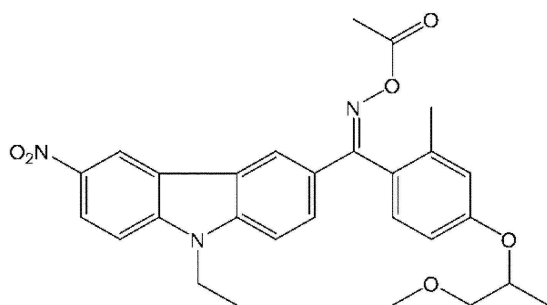


[0478]

[0479] 국제 공개 제2015/036910호에 기재된 방법으로 합성한 상기 화학 구조의 광 중합 개시제 (1) 을 사용하였다. 얻어진 광 중합 개시제 (1) 을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 에 용해하여 0.01 질량% 용액을 조제하고, 분광 광도계 U-3900H (히타치 하이테크 사이언스사 제조) 를 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정된 결과, 파장 320 nm ~ 400 nm 의 범위에 있어서의 극대 흡수 파장은 331 nm 였다.

[0480] <광 중합 개시제 (2)>

[0481] [화학식 25]



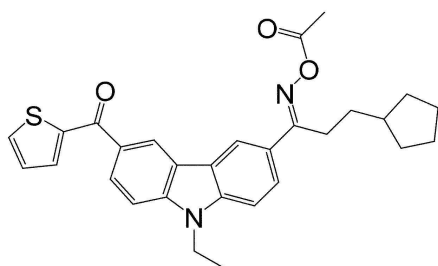
[0482]

[0483] 국제 공개 제2008/078678호에 기재된 방법으로 합성한 상기 화학 구조의 광 중합 개시제 (2) 를 사용하였다.
광 중합 개시제 (1) 과 동일한 방법으로 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 극대 흡수 파장은 368 nm 였다.

[0484] < 광 중합 개시제 (3) >

[0485] 광 중합 개시제 (3) 으로서, 상주 강력 전자 신재료사 제조의 TR-PBG-314 (이하의 화학 구조를 갖는 화합물) 를 사용하였다.

[0486] [화학식 26]



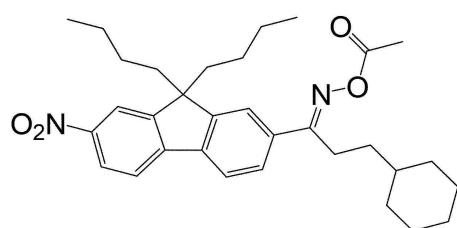
[0487]

[0488] 광 중합 개시제 (1) 과 동일한 방법으로 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 극대 흡수 파장은 339 nm 였다.

[0489] < 광 중합 개시제 (4) >

[0490] 광 중합 개시제 (4) 로서, 상주 강력 전자 신재료사 제조의 TR-PBG-358 (이하의 화학 구조를 갖는 화합물) 을 사용하였다.

[0491] [화학식 27]



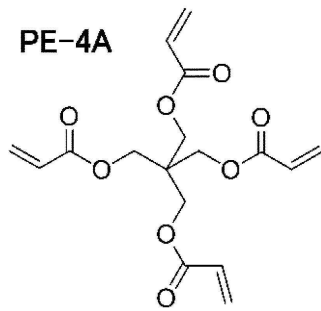
[0492]

[0493] 광 중합 개시제 (1) 과 동일한 방법으로 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 극대 흡수 파장은 344 nm 였다.

[0494] < 광 중합성 모노머 >

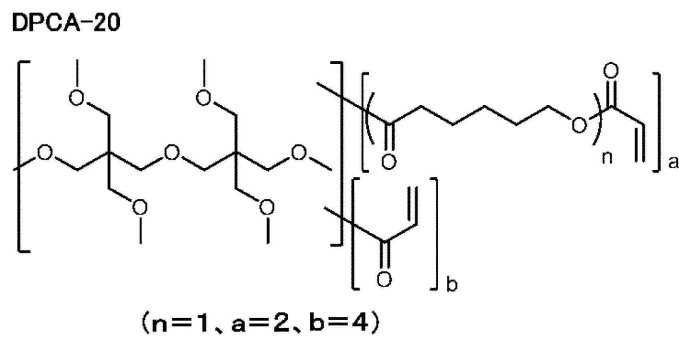
[0495] 광 중합성 모노머로서 코에이샤 화학사 제조의 라이트 아크릴레이트 PE-4A, 닛폰 화약 제조의 KAYARAD DPCA-20 을 준비하였다.

[0496] [화학식 28]



[0497]

[0498] [화학식 29]



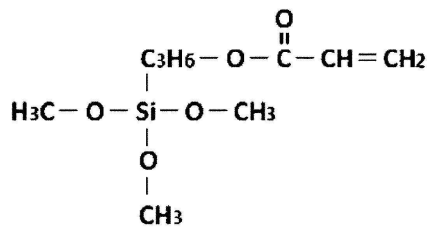
[0499]

[0500] < 밀착 향상제 >

[0501] 밀착 향상제로서, 실란 커플링제인 신에츠 화학 공업사 제조의 KBM-5103, 및, 인산계 밀착 향상제인 닛폰 화약 사 제조의 KAYAMER PM-21 을 준비하였다.

[0502] [화학식 30]

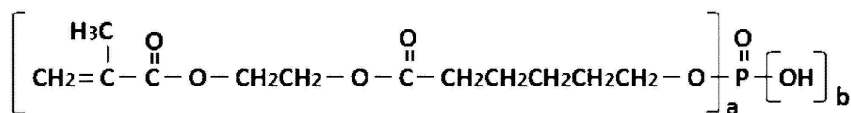
KBM-5103



[0503]

[0504] [화학식 31]

PM-21



a의 평균값 ≒ 1.5, b의 평균값 ≒ 1.5

[0505]

[0506] < 도포성 향상제 >

[0507] 도포성 향상제로서 계면 활성제인 DIC 사 제조의 메가팩 F-554 (함불소기 · 친유성기 함유 올리고머, 논이온형 계면 활성제) 를 준비하였다.

[0508] <실시예 1>

[0509] (블랙 레지스트 1 의 조제)

[0510] 상기 <카본 블랙 잉크의 조제> 에서 조제한 카본 블랙 잉크를 사용하여, 표 1 에 기재된 비율이 되도록 각 성분을 첨가하고, 스테리레 의해 교반, 용해시켜, 블랙 레지스트 1 을 조제하였다. 블랙 레지스트 1 중의 전체 고형분은 15 질량% 이다.

표 1

블랙 레지스트 구성 성분의 분류		용제	블랙 레지스트 1	
			전체 성분 (질량%)	고형분 (질량%)
잉크 유래 고형분	안료 (색재)	RAVEN1060U	7.80	52.00
	분산제	BYK167	1.10	7.30
	분산 보조제	S12000	0.15	1.03
기타 고형분	알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 수지 (1)	3.36	22.42
		알칼리 가용성 수지 (2)	0.37	2.49
	광 중합성 모노머	PE-4A	0.53	3.56
		DPCA-20	0.60	4.00
	광 중합 개시제	광 중합 개시제 (1)	0.51	3.38
		광 중합 개시제 (2)	0.17	1.13
	밀착 향상제	KBM-5103	0.30	2.00
		PM-21	0.08	0.50
용제		메가팩 F-554	0.03	0.20
		PGMEA	40.80	
		MBA	42.50	
합계		EDGAC	1.70	
			100.00	100.00

[0511]

[0512] 또한, 표 1 중의 용제의 약칭의 의미는 이하와 같다.

[0513] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0514] MBA : 3-메톡시부틸아세테이트

[0515] EDGAC : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트

[0516] <실시예 2>

[0517] (블랙 레지스트 2 의 조제)

[0518] 표 1 에 나타내는 블랙 레지스트 1 에 있어서, 광 중합 개시제의 합계량은 그대로, 광 중합 개시제 (1) 및 (2) 의 혼합 비율 (질량%) 을 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 블랙 레지스트 1 과 동일한 방법으로 고형분 농도 15 질량% 의 블랙 레지스트 2 를 조제하였다.

표 2

광 중합 개시제의 혼합 비율 (%)

		광 중합 개시제(1)	광 중합 개시제(2)	광 중합 개시제(3)	광 중합 개시제(4)
실시예1	블랙 레지스트 1	75	25	0	0
실시예2	블랙 레지스트 2	50	50	0	0
실시예3	블랙 레지스트 3	25	75	0	0
비교예1	블랙 레지스트 4	0	100	0	0
비교예2	블랙 레지스트 5	100	0	0	0
실시예4	블랙 레지스트 6	50	0	50	0
실시예5	블랙 레지스트 7	50	0	0	50

[0519]

- [0520] <실시에 3>
- [0521] (블랙 레지스트 3 의 조제)
- [0522] 표 1 에 나타내는 블랙 레지스트 1 에 있어서, 광 중합 개시제의 합계량은 그대로, 광 중합 개시제 (1) 및 (2) 의 혼합 비율 (질량%) 을 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 블랙 레지스트 1 과 동일한 방법으로 고형분 농도 15 질량% 의 블랙 레지스트 3 을 조제하였다.
- [0523] <비교예 1>
- [0524] (블랙 레지스트 4 의 조제)
- [0525] 표 1 에 나타내는 블랙 레지스트 1 에 있어서, 광 중합 개시제의 합계량은 그대로, 광 중합 개시제 (1) 및 (2) 의 혼합 비율 (질량%) 을 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 블랙 레지스트 1 과 동일한 방법으로 고형분 농도 15 질량% 의 블랙 레지스트 4 를 조제하였다.
- [0526] <비교예 2>
- [0527] (블랙 레지스트 5 의 조제)
- [0528] 표 1 에 나타내는 블랙 레지스트 1 에 있어서, 광 중합 개시제의 합계량은 그대로, 광 중합 개시제 (1) 및 (2) 의 혼합 비율 (질량%) 을 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 블랙 레지스트 1 과 동일한 방법으로 고형분 농도 15 질량% 의 블랙 레지스트 5 를 조제하였다.
- [0529] <실시에 4>
- [0530] (블랙 레지스트 6 의 조제)
- [0531] 실시예 2 의 블랙 레지스트 2 에 있어서, 광 중합 개시제의 합계량은 그대로, 광 중합 개시제 (2) 를 광 중합 개시제 (3) 으로 변경한 것 이외에는, 블랙 레지스트 2 와 동일한 방법으로 고형분 농도 15 질량% 의 블랙 레지스트 6 을 조제하였다.
- [0532] <실시에 5>
- [0533] (블랙 레지스트 7 의 조제)
- [0534] 실시예 2 의 블랙 레지스트 2 에 있어서, 광 중합 개시제의 합계량은 그대로, 광 중합 개시제 (2) 를 광 중합 개시제 (4) 로 변경한 것 이외에는, 블랙 레지스트 2 와 동일한 방법으로 고형분 농도 15 질량% 의 블랙 레지스트 7 을 조제하였다.
- [0535] (블랙 레지스트의 평가)
- [0536] (1) 블랙 매트릭스 (BM) 세션 패턴의 제조
- [0537] 조제한 블랙 레지스트 1 ~ 7 을 스핀 코터로 유리 기판에 도포하고, 감압 건조 후, 핫 플레이트로 90 ℃ 에서 100 초간 건조시켰다. 또한, 각각 도포 막두께가 약 1.2 μm 가 되도록 도포 조건을 조정하였다. 계속해서, 얻어진 건조 도포막에 대하여, 노광기 (오크 제작소사 제조 EXF-2829-F-00) 를 사용하여, 고압 수은등 (오크 제작소사 제조 ADH-3000M-F-N, 광학 필터 없음) 에 의해 35 mJ/cm^2 으로, 개구 폭 1 ~ 10 μm (1 μm 마다) 및 15 μm 의 직선상 개구부를 갖는 노광 마스크를 통해서 패턴 노광 (프록시미티 겍 : 180 μm) 을 실시하였다. 그 후, 실온 (23 ℃) 하, 초순수로 0.04 질량% 로 조제한 KOH 수용액을 알칼리 현상액으로서 사용하여 용해 시간의 2.2 배의 시간, 스프레이 현상 (스프레이 압력 : 0.1 MPa) 하여, 미노광부를 제거한 후, 초순수로 스프레이 세정 (스프레이 압력 : 0.1 MPa) 을 실시하고, BM 세션 패턴을 형성하였다. 또한, 용해 시간이란, 현상 처리시에 미노광부의 블랙 레지스트막이 용해하여 기판 표면이 보이기 시작할 때까지의 시간이며, 각각의 블랙 레지스트의 용해 시간은 20 ~ 30 초의 범위였다.
- [0538] (2) BM 세션 패턴 평가
- [0539] 제조한 현상 후의 BM 세션 패턴에 대하여 광학 현미경 관찰을 실시하고, BM 세션 형성 상태를 확인하고, 세션 밀착과 감도의 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타냈다. 또한, 세션 밀착과 감도의 평가는 이하의 기준으로 실시하였다.
- [0540] (세션 밀착 평가)

[0541] BM 세선은, 알칼리 현상 중에 BM 세선/유리 기판의 접촉면이 침식되어 삽입이 발생하고, 세선 밀착성이 나빠지는 경우가 있다. 광학 현미경에 의해 10 μm 이하의 라인 패턴 부분을 관찰하고, 예를 들어, 8 μm 이상의 패턴이 밀착하고 7 μm 이하의 패턴이 박리하고 있던 경우에는, 세선 밀착을 8 μm 라고 평가하고, 이하와 같이 분류하였다 (여기서는 예를 들어, 노광 마스크의 개구부의 폭이 7 μm 에 대응하는 패턴을, 7 μm 의 패턴으로 기재하고 있다.). 또한, 평가가 「○」 이면 세선 밀착성이 양호하고, 「◎」 이면 더욱 양호한 것으로 평가할 수 있고, 「×」 는 세선 밀착성이 나쁜 것으로 평가된다.

[0542] ◎ : 7 μm 이상의 패턴의 세선이 밀착되어 있다.

[0543] ○ : 8 μm 이상의 패턴의 세선이 밀착되어 있다 (7 μm 이하의 패턴은 박리).

[0544] × : 9 μm 이상의 패턴의 세선이 밀착되어 있다 (8 μm 이하의 패턴은 박리).

[0545] (감도 평가)

[0546] 블랙 레지스트는 감광성 수지 조성물로서의 노광 감도가 오르면, 형성되는 BM 세선의 선폭이 증가하는 경향이 있다. 광학 현미경에 의해 15 μm 의 라인 패턴의 선폭을 측정하여, 감도의 판정을 이하와 같이 분류하였다 (여기서 예를 들어, 노광 마스크의 개구부의 폭이 15 μm 에 대응하는 패턴을, 15 μm 의 패턴으로 기재하고 있다.). 또한, 평가가 「○」 이면 감도가 양호한 것으로 평가할 수 있고, 「×」 는 감도가 낮은 것으로 평가된다.

[0547] ○ : 15 μm 의 패턴의 선폭이 15 μm 이상.

[0548] × : 15 μm 의 패턴의 선폭이 15 μm 미만.

표 3

	광 중합 개시제(1)	광 중합 개시제(2)	광 중합 개시제(3)	광 중합 개시제(4)	세선 밀착 (μm)	세선 밀착 의 판정	15 μm 패턴 선폭(μm)	감도의 판정
실시예 1	75	25	0	0	8	○	15.51	○
실시예 2	50	50	0	0	7	◎	15.28	○
실시예 3	25	75	0	0	8	○	15.26	○
비교예 1	0	100	0	0	9	×	15.24	○
비교예 2	100	0	0	0	7	◎	14.82	×
실시예 4	50	0	50	0	7	◎	15.63	○
실시예 5	50	0	0	50	7	◎	15.40	○

[0549]

[0550] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 5 의 BM 세선은, 모두 세선 밀착과 감도가 함께 양호하였다. 비교예 1 의 BM 세선은, 고감도를 나타내는 한편 세선 밀착이 낮은 결과가 되었다. 또, 비교예 2 의 BM 세선은, 양호한 세선 밀착을 나타내는 한편 감도가 낮은 결과가 되었다.

[0551] 비교예 1 에서는, BM 표면의 경화가 강하지만 BM 내부의 경화는 불충분하기 때문에, 선폭이 굵은 것에 비해 세선 밀착이 나쁜 결과로 되어 있는 것으로 생각된다. 비교예 2 에서는, BM 표면의 경화가 완만하지만 BM 내부의 경화는 강한 편이기 때문에 선폭이 가는 것에 비해, 세선 밀착이 좋은 결과로 되어 있는 것으로 생각된다. 또, 실시예 1 ~ 5 에서는, BM 표면과 내부의 경화가 균형있게 진행되고 있는 것이 세선 밀착과 고감도의 양립으로 이어지는 것으로 생각된다.

[0552] 실시예 1 ~ 5 는 고감도임으로써 선폭은 굵어지지만, 이하에 예시하는 관점에서 메리트가 많아 바람직한 것이다.

[0553] · 감도에 여유가 있는 만큼, 광 중합 개시제의 감량이 가능하고, 감량분을 알칼리 가용성 수지나 광 중합성 모노머 등으로 치환함으로써 내현상성이나 기판 밀착성 등의 성능 향상으로 배분된다.

[0554] · 목표 선폭의 형성에 필요한 노광량이 내려가는 만큼, 노광 속도를 증가할 수 있어 생산성이 향상된다. 한편, 비교예 1 도 고감도의 결과이지만, BM 내부의 경화는 불충분하기 때문에, 광 중합 개시제의 감량이나 노광량의 저감을 실시하면 추가적인 세선 밀착 악화를 일으킨다.

[0555] 본 발명의 효과에 관해서 상세한 기구는 밝혀져 있지 않지만 이하와 같이 생각된다. 즉, 페닐술폰아이드계의 광 중합 개시제는 330 nm 부근의 UV 흡수 능력이 우수하지만, 일반식 (I) 로 나타내는 광 중합 개시제 (c1) 이 가지는 축합 복소 고리의 벤조푸란부는 색재, 특히 카본 블랙과의 상호 작용력을 높임으로써 광 중합 개시제

(c1)의 색재 입자 표면에 대한 흡착을 촉진한다. 색재에 흡수된 광은 중합에 기여하지 않고 노광 감도 저하의 큰 원인이 되지만, 광 중합 개시제가 색재 표면을 덮음으로써, 광 중합 개시제에 대해서는 광 흡수율이 향상된다. 또, 광 중합 개시제의 색재에 대한 흡착은, 상대적으로 수지 성분 중의 광 중합 개시제 농도를 낮추기 때문에, 심부에 대한 광 투과성이 향상된다. 이에 따라, 레지스트막의 내부 경화성이 향상되고, 세션 밀착성의 개선으로 이어지는 것으로 생각된다.

[0556] 단, 광 중합 개시제 (c1) 만으로는, 노광 광원의 UV 파장역의 저파장측의 일부밖에 이용하고 있지 않고, 충분한 감도가 얻어지지 않기 때문에, 극대 흡수 파장이 장파장역에 있는 광 중합 개시제 (c2)와 조합함으로써 감도, 특히 표면 감도를 끌어올릴 수 있다. 광 중합 개시제 (c1)과 광 중합 개시제 (c2)의 사이에는 극대 흡수 파장의 차가 있기 때문에, 병용에 의한 내부 경화성에 대한 영향은 억제된다. 이들에 의해, 표면 감도와 내부 경화를 동시에 높일 수 있었을 것으로 생각된다.

[0557] 이상으로부터, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용함으로써, 고감도 또한 세션 밀착성능이 우수한 감광성 수지 조성물이 제공 가능한 것을 알 수 있다.

[0558] 본 발명을 특정한 양태를 이용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나는 일 없이 다양한 변경 및 변형이 가능한 것은, 당업자에게 있어 분명하다. 또한, 본 출원은 2016년 9월 16일자로 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2016-181932)에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

- [0559] 10 : 투명 지지 기판
20 : 화소
30 : 유기 보호층
40 : 무기 산화막
50 : 투명 양극
51 : 정공 주입층
52 : 정공 수송층
53 : 발광층
54 : 전자 주입층
55 : 음극
100 : 유기 EL 소자
500 : 유기 발광체

도면

도면1

