



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월06일

(11) 등록번호 10-1337283

(24) 등록일자 2013년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/82 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7004732

(22) 출원일자(국제) 2007년12월06일

심사청구일자 2010년05월03일

(85) 번역문제출일자 2009년03월06일

(65) 공개번호 10-2009-0090296

(43) 공개일자 2009년08월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/073560

(87) 국제공개번호 WO 2008/075564

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-343065 2006년12월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004359639 A

JP2006036750 A

JP2006053569 A

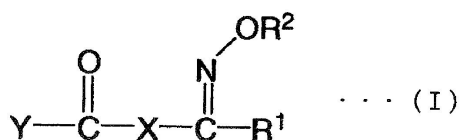
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이정아

(54) 발명의 명칭 옥심에스테르계 화합물, 광중합 개시제, 광중합성 조성물, 컬러 필터 및 액정 표시 장치

(57) 요약

수지 블랙 매트릭스 등의 형성에 사용되는 광중합성 조성물용의 고감도의 광중합 개시제는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 옥심에스테르계 화합물을 함유한다.

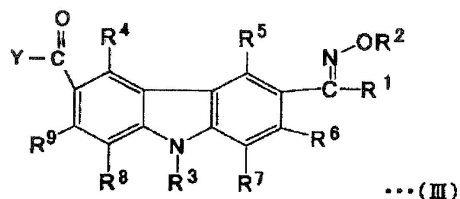


R¹ 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 헤테로아릴기 또는 헤테로아릴알킬기. R¹ 은 X 또는 Y 와 결합하여 고리를 형성해도 된다. R² 는 알카노일기, 알케노일기, 시클로알카노일기, 아릴로일기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시 카르보닐기, 헤테로아릴기, 헤테로아릴로일기 또는 알킬아미노카르보닐기. X 는 2 개 이상의 고리가 축합되어 이루어지는, 2 개의 방향족 탄화수소기 및/또는 방향족 복소기. Y 는 페닐기 또는 방향족 복소 고리 단 고리 유래의 1 개의 기에, 1 이상의 고리가 축합되어 이루어지는 축합 고리기.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 옥심에스테르계 화합물로 이루어지는 광중합 개시제:



[식 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기는, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 및 메시틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아릴기, N-아세틸-N-아세톡시아미노기, 또는 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 및 메시틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아릴기 및 N-아세틸-N-아세톡시아미노기로 치환될 수 있다.

R^2 는 탄소수 2 ~ 20 의 알카노일기를 나타낸다.

$R^3 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타낸다.

Y 는 나프탈렌 고리 또는 벤조티오펜일을 나타낸다.].

청구항 2

삭제

청구항 3

(A) 유기 결합제, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 광중합성 단량체를 함유하는 광중합성 조성물에 있어서,

(A) 유기 결합제가 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지이고, (B) 광중합 개시제가 제 1 항에 기재된 광중합 개시제를 함유하고, (C) 광중합성 단량체가 에틸렌성 불포화기를 1 개 이상 갖는 화합물인, 광중합성 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 옥심에스테르계 화합물의 함유량이, (A) 유기 결합제와 (C) 광중합성 단량체의 총량 100 중량부에 대해 5 중량부 이상 20 중량부 이하인 광중합성 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지가,

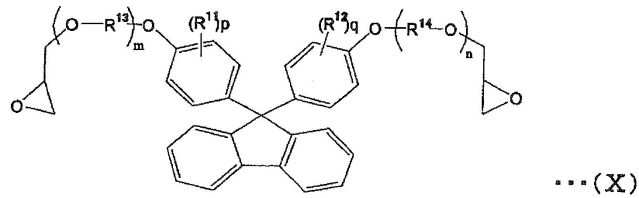
(a) 와 (b) 의 반응 생성물에, (c) 를 반응시켜 얻어지는 에폭시아크릴레이트 수지인 광중합성 조성물로서,

여기서, (a) 는 노불락형 에폭시 수지 또는 하기 일반식 (X) 로 나타내는 에폭시 수지이고;

(b) 는 α, β -불포화 모노 카르복실산, 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노 카르복실산에스테르, 또는 α, β -불포화 모노 카르복실산 및 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노 카르복실산에스테르이고;

(c) 는 다염기산 무수물인, 광중합성 조성물:

[화학식 32]



[식 중, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, R¹¹ 및 R¹² 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 할로젠기를 나타낸다. R¹³ 및 R¹⁴ 는 각각 독립적으로 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기를 나타낸다. m 및 n 은 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타낸다.].

청구항 6

제 3 항에 있어서,

추가로 (D) 색재를 함유하는 광중합성 조성물.

청구항 7

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 (E) 용제를 함유하는 광중합성 조성물.

청구항 8

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 광중합성 조성물에 의해 형성된 화상을 갖는 컬러 필터.

청구항 9

제 8 항에 기재된 컬러 필터를 사용하여 형성된 액정 표시 장치.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 광중합 개시제로서 유용한 옥시메스테르계 화합물과, 이것을 함유하는 광중합 개시제 및 그 용도에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명의 광중합 개시제를 함유하는 광중합성 조성물은, 컬러 텔레비전, 액정 표시 소자, 고체 촬상 소자, 카메라 등에 사용되는 광학적 컬러 필터의 제조에 유용하다. 본 발명의 광중합 개시제를 함유하는 광중합성 조성물은, 특히 고감도이고 해상성이 우수하기 때문에, 고정세(高精細)이고 고차광성인 블랙 매트릭스(Black Matrix. 이하 「BM」 이라고 약칭하는 경우가 있다.)를 제조할 수 있다. 이와 같은 광중합성 조성물을 사용함으로써, 고정세이고 고품질인 컬러 필터 및 액정 표시 장치를 실현할 수 있다.
- [0003] 본 발명의 옥시메스테르계 화합물은 고감도의 광중합 개시제이기 때문에, BM 용이나 컬러 필터의 화소 형성 용도 등에 한정되지 않고, 포토스페이서나 리브(액정 분할 배향 돌기) 등, 색재를 사용하지 않는 투명한 광중합성 조성물에도 이용할 수 있어, 그 응용 기술 분야는 광범위하다.

배경기술

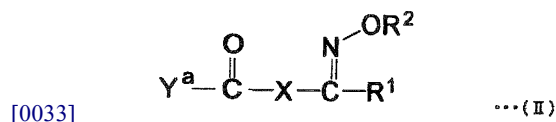
- [0004] 종래, 안료를 사용한 컬러 필터의 제조법으로는, 염색법, 전착법, 잉크젯법, 안료 분산법 등이 알려져 있다.
- [0005] 안료 분산법에서는, 통상적으로 분산제 등에 의해 안료를 분산하여 이루어지는 안료 분산액에, 바인더 수지, 광중합 개시제, 광중합성 모노머 등을 첨가하여 이루어지는 광중합성 조성물을 유리 기판 상에 도포하여 건조시킨 후, 포토 마스크를 사용하여 노광하고, 현상을 실시함으로써 착색 패턴을 형성하고, 그 후 이것을 가열함으로써 패턴을 고착시켜 화소를 형성한다. 이들 공정을, 각 색마다 반복하여 컬러 필터를 형성한다.
- [0006] 컬러 필터의 화상 형성에 사용되는 광중합성 조성물에는, 충분한 해상성, 기관과의 밀착성, 저현상 잔사 등의 특성이 요구되고 있다. 최근에는, 색 농도가 높은 화소나 광학 농도가 높은 수지 블랙 매트릭스가 요구되고 있고, 광중합성 조성물 중의 안료나 카본 블랙 등의 색재의 함유량은 높아지는 경향이 있다. 색재의 함유량이 증가되면, 상기 서술한 해상성, 기관과의 밀착성, 현상성 등이 악화되는 문제가 있어, 생산성의 저하뿐만 아니라 컬러 필터에 요구되는 정밀도, 신뢰성을 얻을 수 없게 된다.
- [0007] 이와 같은 문제를 해결하는 수단 중의 하나로, 광중합성 조성물의 경화용 조사광에 대한 감도를 향상시키기 위해서, 여러가지 광중합 개시제가 제안되어 있다. 예를 들어 광중합 개시제로서 특정한 옥시메스테르 화합물을 사용하는 기술이 제안되어 있다(특허 문헌 1 ~ 5 참조).
- [0008] 색 농도나 차광성의 추가의 향상, 및 제조 효율의 향상에 대한 요구에 부응하기 위해서는, 보다 더 고감도의 광중합 개시제가 필요하게 된다.
- [0009] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 2000-80068호
- [0010] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2006-53569호
- [0011] 특허 문헌 3 : W002/100903호
- [0012] 특허 문헌 4 : W02006/018405호
- [0013] 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2006-36750호

발명의 상세한 설명

- [0014] 본 발명은 박막이고 고차광성인 패턴을 포토리소그래피법으로 용이하게 형성할 수 있고, 게다가, 충분한 감도와 해상성을 갖는 광중합성 조성물을 실현할 수 있는 광중합 개시제를 제공하는 것을 제 1 목적으로 한다. 이 광중합 개시제를 포함하는 광중합성 조성물을 사용함으로써, 컬러 필터의 수지 BM 을 고정밀도이고 또한 저비용으로 제조하는 것이 가능해진다. 본 발명의 광중합성 조성물에 의해 제조된 컬러 필터를 사용한 액정 표시 장치는, 콘트라스트 등의 표시 능력이 우수한 것이다.
- [0015] 최근, 컬러 필터에 요구되는 「고농도」, 즉 높은 색 농도나 차광성을 달성하기 위해서는, 사용되는 착색 조성물 중의 색재 농도를 높일 필요가 있다. 그러나, 착색 조성물 중의 색재 농도를 높이면 착색 조성물의 광투과성이 저하된다. 화상 형성 성능을 유지, 향상시키기 위해서는 더욱 고감도의 광중합성 재료가 요구되고 있다.
- [0016] 또한 액정 표시 장치의 제조에 사용되는 포토스페이서, 리브용 감광성 조성물, 나아가서는 광중합성 재료를 사용한 광중합성 조성물 일반에 있어서도 동일하게, 고정밀도, 저비용인 제조 기술에 대한 요구가 높아져, 더욱 고감도의 광중합성 화상 형성 재료가 요구되고 있다.
- [0017] 본 발명은 보다 고감도의 광중합성 조성물을 제공하는 것을 제 2 목적으로 한다.
- [0018] 본 발명자들은 예의 연구를 진행한 결과, 광중합 개시제로서, 보다 광중합 효율을 향상시키는 특정 구조의 옥시메스테르계 화합물을 사용하고, 나아가서는, 유기 결합체로서 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지를 조합함으로써, 이러한 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내었다.
- [0019] 이러한 특정한 옥시메스테르계 화합물은 그 자체가 신규한 화합물이고, 또한 우수한 광중합 개시제로서, 색재의 존재 유무에 관계없이 유효하다.
- [0020] 본 발명은 이와 같은 지견에 따라 달성된 것으로 이하를 요지로 한다.
- [0021] 본 발명의 광중합 개시제는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 옥시메스테르계 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0022] [화학식 1]
- $$\text{Y}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{X}-\overset{\text{N}-\text{OR}^2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}^1 \quad \cdots \quad (\text{I})$$
- [0023]
- [0024] 식 중, R^1 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴기 또는 탄소수 4 ~ 25 의 헤테로아릴알킬기를 나타내고, 이들은 모두 치환기를 가지고 있어도 된다. 혹은, R^1 은 X 또는 Y 와 결합하여 고리를 형성해도 된다.
- [0025] R^2 는 탄소수 2 ~ 20 의 알카노일기, 탄소수 3 ~ 25 의 알케노일기, 탄소수 4 ~ 8 의 시클로알카노일기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 2 ~ 20 의 헤테로아릴기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴로일기 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알킬아미노카르보닐기를 나타내고, 이들은 모두 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0026] X 는 치환기를 가지고 있어도 되는, 2 개 이상의 고리가 축합하여 이루어지는 2 가 (價) 의 방향족 탄화수소기 및/또는 방향족 복소기를 나타낸다.
- [0027] Y 는 페닐기 또는 방향족 복소 고리 단 고리 유래의 1 가의 기에 1 이상의 고리가 축합하여 이루어지는 축합 고리기를 나타내고, 그 축합 고리기는 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0028] 본 발명의 광중합성 조성물은, (A) 유기 결합체, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 광중합성 단량체를 함유하는 광중합성 조성물에 있어서, (B) 광중합 개시제가 본 발명의 광중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 컬러 필터는, 본 발명의 광중합성 조성물에 의해 형성된 화상을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 액정 표시 장치는, 본 발명의 컬러 필터를 사용하여 형성된 것을 특징으로 한다.

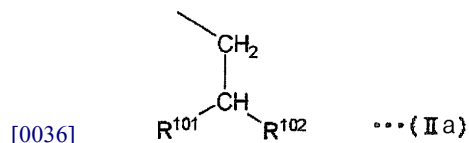
[0031] 본 발명의 옥심에스테르계 화합물은, 하기 일반식 (II) 의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0032] [화학식 2]



[0034] 식 중, R^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 또는 하기 식 (IIa) 로 나타내는 기를 나타낸다.

[0035] [화학식 3]



[0037] 식 중, R^{101} 및 R^{102} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 페닐기 또는 N-아세틸-N-아세톡시아미노기를 나타낸다.

[0038] R^2 는 탄소수 2 ~ 4 의 알카노일기를 나타내고, X 는 질소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 2 개의 카바졸릴기를 나타낸다. Y^a 는 모르폴리노기로 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 또는 벤조티오펜릴기를 나타낸다.

[0039] 상세한 설명

[0040] 본 발명의 옥심에스테르계 화합물은, 신규 또한 고감도의 광증합 개시제로서 이용할 수 있다. 이 옥심에스테르계 화합물을 유기 결합제 및 색재와 조합시킴으로써 컬러 필터 용도에 유용한 광증합성 조성물을 구성할 수 있다. 특히, 이 옥심에스테르계 화합물을 광증합 개시제로서 흑색 안료와 조합하여 사용한 광증합성 조성물은, 박막에 있어서 고차광성이면서 감도, 해상성이 우수하기 때문에, 저비용이고 고품질인 수지 BM 을 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명의 광증합성 조성물을 사용하여 수지 BM 을 형성한 컬러 필터는, 정밀도, 평탄성, 내구성에 있어서 우수하므로 액정 소자의 표시 품질을 향상시킬 수 있다. 또, 제조 공정 및 컬러 필터 자체에도 유해한 물질을 함유하지 않기 때문에, 인체에 대한 위험성을 저감시켜 환경 안전성이 향상된다.

[0042] 본 발명의 광증합 개시제 및 광증합성 조성물은, BM 용에 한정되지 않고, 포토스페이서나 리브(액정 분할 배향 돌기) 등, 색재를 사용하지 않는 투명한 광증합성 조성물에도 이용할 수 있어, 그 응용 기술 분야는 매우 광범위하다.

[0043] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0044] 이하, 본 발명의 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있다.

[0045] 「(메트)아크릴」 이란 「아크릴 및/또는 메타크릴」 을 의미하고, 「(메트)아크릴로일」 에 대해서도 동일하다.

[0046] 「(폴리)히드록시」 란 「히드록시 및/또는 폴리히드록시」 를 의미한다.

[0047] 「아민가(價)」 란, 특별히 언급이 없는 한 유효 고형분 환산의 아민가를 나타내고, 분산제의 고형분 1g 당의 염기량과 당량의 KOH 의 중량으로 나타내는 값이다. 측정 방법에 대해서는 후술한다.

[0048] [광증합성 조성물]

[0049] 본 발명의 광증합성 조성물(이하, 「레지스트」 또는 「레지스트액」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 에 대해 설명한다.

[0050] 본 발명의 광증합성 조성물은, (A) 유기 결합제, (B) 광증합 개시제, 및 (C) 광증합성 단량체를 함유하는 광증합성 조성물에 있어서, (B) 광증합 개시제로서 특정의 화합물을 포함하는 것이다.

[0051] {배합 성분}

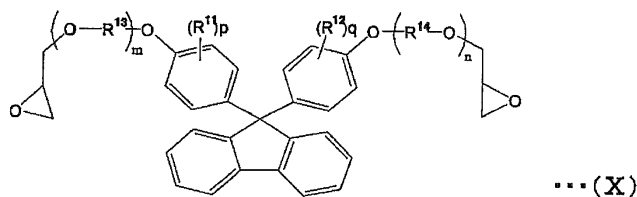
[0052] (A) 유기 결합제

[0053] 본 발명의 광중합성 조성물에 사용하는 유기 결합제는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 특히 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지가 바람직하게 사용된다.

[0054] 상기 에폭시아크릴레이트 수지는, 에폭시 수지 (a) 에, α, β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 모노 카르복실산에스테르 (b) 를 부가시키고, 추가로 다염기산 무수물 (c) 를 반응시킴으로써 합성된다. 이러한 반응 생성물은 화학 구조상 실질적으로 에폭시기를 갖지 않고, 또한 「아크릴레이트」 에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 수지가 원료이며, 또한 「아크릴레이트」 가 대표예이므로, 관용에 따라 이와 같이 명명된다.

[0055] 원료가 되는 에폭시 수지 (a) 로서, (o, m, p-)크레졸노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 트리스페놀메탄형 에폭시 수지, 하기 일반식 (X) 로 나타내는 에폭시 수지 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0056] [화학식 4]



[0057] ... (X)

[0058] 식 중, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 할로젠기를 나타낸다. R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 알킬렌기를 나타낸다. m 및 n 은 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0059] 원료가 되는 에폭시 수지 (a) 로는, 그 중에서도, 노볼락형 에폭시 수지이거나, 혹은 상기 일반식 (X) 로 나타내는 에폭시 수지가 바람직하고, 특히 내알칼리 현상액 적성과 현상성의 밸런스의 관점에서, 불포화 결합 농도가 높고, 또, 카르복실산 농도가 적성이며, 모핵이 건뢰한 수지가 바람직하고, 상기 일반식 (X) 로 나타내는 에폭시 수지가 특히 바람직하다.

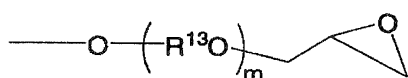
[0060] 상기 일반식 (X) 에 있어서, R^{11} 및 R^{12} 의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 바람직하다. 할로젠기로는 Cl, Br, F 등을 들 수 있다. R^{11} 및 R^{12} 로는, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 특히 바람직하다.

[0061] R^{11} 및 R^{12} 의 알킬기, 할로젠기의 작용 기구의 상세는 분명하지 않지만, 3 차원 구조에 영향을 주고, 현상액에 대한 용해 용이함을 제어하고 있는 것으로 추측된다.

[0062] 따라서 상기 관점에서는, 상기 일반식 (X) 에 있어서의 p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내지만, 바람직하게는 1 또는 2 이다.

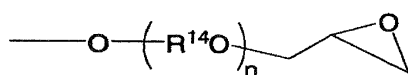
[0063] R^{11} 및 R^{12} 의 벤젠 고리에 대한 결합 위치는 특별히 제한은 없지만,

[0064] [화학식 5]



[0065] 또는

[0067] [화학식 6]



[0068]

- [0069] 에 대해 α -위치가 바람직하다.
- [0070] R^{11} 및 R^{12} 는 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 되지만, 제조상의 비용 면에서 동일한 기인 것이 바람직하다.
- [0071] R^{13} 및 R^{14} 의 알킬렌기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기를 들 수 있고, 특히 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기인 경우가 바람직하다.
- [0072] m 및 n 은, 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타내지만, 통상적으로 0 ~ 6 정도이고, 바람직하게는 0 ~ 3 정도이다. 일반적으로 m 및 n 은 클수록 일반식 (X) 로 나타내는 에폭시 수지의 용제에 대한 용해성이 높지만, 너무 큰 경우에는, 감도가 저하될 가능성이 있다.
- [0073] R^{13} 및 R^{14} 는 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 되지만, 제조상의 비용 면에서 동일한 기인 것이 바람직하다.
- [0074] 에폭시 수지 (a) 의 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로서, 통상적으로 200 ~ 20만, 바람직하게는 300 ~ 100000 의 범위이다. 분자량이 상기 범위 미만이면 피막 형성에 문제를 일으키는 경우가 많고, 반대로, 상기 범위를 초과한 수치에서는 α , β -불포화 모노 카르복실산의 부가 반응시에 겔화가 일어나기 쉬워 제조가 곤란해질 우려가 있다.
- [0075] α , β -불포화 모노 카르복실산으로는, 이타콘산, 크로톤산, 신남산, 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 아크릴산 및 메타크릴산이고, 특히 아크릴산이 반응성이 풍부하므로 바람직하다.
- [0076] 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α , β -불포화 모노 카르복실산에스테르로는, 아크릴산-2-숙시노일옥시에틸, 아크릴산-2-말레이노일옥시에틸, 아크릴산-2-프탈로일옥시에틸, 아크릴산-2-헥사히드로프탈로일옥시에틸, 메타크릴산-2-숙시노일옥시에틸, 메타크릴산-2-말레이노일옥시에틸, 메타크릴산-2-프탈로일옥시에틸, 메타크릴산-2-헥사히드로프탈로일옥시에틸, 크로톤산-2-숙시노일옥시에틸 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 아크릴산-2-말레이노일옥시에틸 및 아크릴산-2-프탈로일옥시에틸이고, 특히 아크릴산-2-말레이노일옥시에틸이 바람직하다.
- [0077] α , β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 그 에스테르 (b) 와 에폭시 수지 (a) 의 부가 반응은 공지된 수법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 에스테르화 촉매의 존재하, 50 ~ 150℃ 의 온도에서, α , β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 그 에스테르 (b) 와 에폭시 수지 (a) 를 반응시킬 수 있다. 여기에서 사용하는 에스테르화 촉매로는, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 벤질디메틸아민, 벤질디에틸아민 등의 3 급 아민, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 도데실트리메틸암모늄클로라이드 등의 4 급 암모늄염 등을 사용할 수 있다.
- [0078] 에폭시 수지 (a), α , β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 에스테르 부분에 카르복실기를 갖는 α , β -불포화 모노 카르복실산에스테르 (b), 에스테르화 촉매는, 모두 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0079] α , β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 그 에스테르 (b) 의 사용량은, 원료 에폭시 수지 (a) 의 에폭시기 1 당량에 대해 0.5 ~ 1.2 당량의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.7 ~ 1.1 당량의 범위이다. α , β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 그 에스테르 (b) 의 사용량이 적으면 불포화기의 도입량이 부족하여, 계속되는 다염기산 무수물 (c) 과의 반응도 불충분해진다. 다량의 에폭시기가 잔존하는 것도 유리하지 않다. 한편, 그 사용량이 많으면 α , β -불포화 모노 카르복실산 및/또는 그 에스테르가 미반응물로서 잔존한다. 어느 경우도 경화 특성이 악화되는 경향이 확인된다.
- [0080] α , β -불포화 카르복실산 및/또는 그 에스테르 (b) 가 부가된 에폭시 수지 (a) 에, 추가로 부가시키는 다염기산 무수물 (c) 로는, 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 무수 테트라히드로프탈산, 무수 헥사히드로프탈산, 무수 피로멜리트산, 무수 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산2무수물, 무수 메틸헥사히드로프탈산, 무수 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 무수 클로렌드산, 무수 메틸테트라히드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산2무수물 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다. 바람직하게는, 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 무수 테트라히드로프탈산, 무수 헥사히드로프탈산, 무수 피로멜리트산, 무수 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산2무수물이고, 특히 바람직한 화합물은, 무수 테트라히드로프탈산 및 비페닐테트라카르복실산2무수물이다.

- [0081] 다염기산 무수물 (c) 의 부가 반응에 관해서도 공지된 수법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 다염기산 무수물 (c) 의 부가 반응은, 에폭시 수지 (a) 에 대한 α, β -불포화 카르복실산 및/또는 그 에스테르 (b) 의 부가 반응과 동일한 조건하에서 계속 반응시킴으로써 실시할 수 있다. 다염기산 무수물 (c) 의 부가량은, 생성되는 에폭시아크릴레이트 수지의 산가가 10 ~ 150mg-KOH/g 의 범위가 되는 정도인 것이 바람직하고, 또한 20 ~ 140mg-KOH/g 가 특히 바람직하다. 수지 산가가 상기 범위 미만이면 알칼리 현상성이 부족해지고, 또, 상기 범위를 초과하면 경화 성능이 열등한 경향이 확인된다.
- [0082] 이 다염기산 무수물의 부가 반응시에, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 다관능 알코올을 첨가하여, 다분기 구조를 도입해도 된다.
- [0083] (A) 유기 결합제로서 사용되는 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 통상적으로 1,000 이상, 바람직하게는 1,500 이상이고, 통상적으로 30,000 이하, 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하, 특히 바람직하게는 8,000 이하이다. 분자량이 너무 크면 현상성이 악화될 우려가 있고, 반대로 너무 작으면 내알칼리성이 열등할 가능성이 있다.
- [0084] (A) 유기 결합제로는, 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어지는 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지 이외에, 다음과 같은 수지도 사용할 수 있다. 이하에 설명하는 수지에는 에폭시아크릴레이트 수지에 속하는 것도 일부 중복적으로 포함하고 있어, 완전하게 상이한 별도 물질이라는 분류는 아니다.
- [0085] (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 말레산, 스티렌, 아세트산비닐, 염화비닐리덴, 말레이미드 등의 단독 중합체 또는 공중합체, 또는 카르복실기 함유 비닐계 수지, 그리고, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 아세틸셀룰로오스 등도 바람직하게 들 수 있다.
- [0086] 그 중에서도, 알칼리 현상성과 화상 형성성의 면에서, 상기 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지 및 카르복실기 함유 비닐계 수지가 바람직하고, 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지가 더욱 바람직하다.
- [0087] 그 카르복실기 함유 비닐계 수지로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α -메틸스티렌, 히드록시스티렌, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(메트)아크릴로일모르폴린, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 아세트산비닐 등의 비닐 화합물의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기의 공중합체 중에서는, 스티렌-(메트)아크릴레이트-(메트)아크릴산 공중합체가 바람직하고, 스티렌 3 ~ 30 몰%, (메트)아크릴레이트 10 ~ 70 몰%, (메트)아크릴산 10 ~ 60 몰% 로 이루어지는 공중합체가 더욱 바람직하고, 스티렌 5 ~ 25 몰%, (메트)아크릴레이트 20 ~ 60 몰%, (메트)아크릴산 15 ~ 55 몰% 로 이루어지는 공중합체가 특히 바람직하다. 이들 카르복실기 함유 비닐계 수지의 산가는 통상적으로 30 ~ 250mg-KOH/g, 바람직하게는 50 ~ 200mg-KOH/g, 더욱 바람직하게는 70 ~ 150mg-KOH/g 이다.
- [0089] 카르복실기 함유 비닐계 수지로서, 측사슬에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어, 카르복실기 함유 중합체에, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트, α -에틸글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜이소크로토네이트, 크로토닐글리시딜에테르, 이타콘산모노알킬모노 글리시딜에스테르, 푸마르산모노알킬모노글리시딜에스테르, 말레산모노알킬모노글리시딜에스테르 등의 지방족 에폭시기 함유 불포화 화합물, 또는, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로펜틸메틸(메트)아크릴레이트, 7,8-에폭시 [트리시클로[5.2.1.0]데시-2-일] 옥시메틸(메트)아크릴레이트 등의 지환식 에폭시기 함유 불포화 화합물을, 카르복실기 함유 중합체가 갖는 카르복실기의 5 ~ 90 몰%, 바람직하게는 30 ~ 70 몰% 정도를 반응시켜 얻어진 반응 생성물, 및, 알릴(메트)아크릴레이트, 3-알릴옥시-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 신나밀(메트)아크릴레이트, 크로토닐(메트)아크릴레이트, 메탈릴(메트)아크릴레이트, N,N-디알릴(메트)아크릴아미드 등의 2 종 이상의 불포화기를 갖는 화합물, 또는, 비닐(메트)아크릴레이트, 1-클로로비닐(메트)아크릴레이트, 2-페닐비닐(메트)아크릴레이트, 1-프로페닐(메트)아크릴레이트, 비닐크로토네이트, 비닐(메트)아크릴아미드

등의 2 종 이상의 불포화기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산, 또는 추가로 불포화 카르복실산에스테르를, 전자의 불포화기를 갖는 화합물이 전체에 차지하는 비율을 10 ~ 90 몰%, 바람직하게는 30 ~ 80 몰% 정도가 되도록 공중합시켜 얻어진 반응 생성물 등을 들 수 있다.

[0090] 카르복실기 함유 비닐계 수지의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 통상적으로 1,000 이상, 바람직하게는 1500 이상, 더욱 바람직하게는 2000 이상이고, 통상적으로 100,000 이하, 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하, 특히 바람직하게는 10,000 이하이다. 분자량이 너무 크면 현상성이 악화될 우려가 있고, 반대로 너무 작으면 내알칼리성이 불충분해질 가능성이 있다.

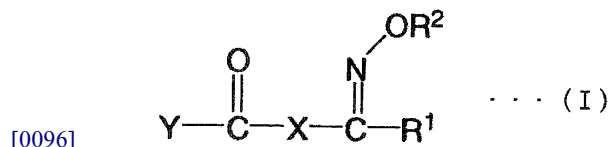
[0091] 본 발명의 광중합성 화합물을 액정 분할 배향 돌기의 형성에 사용하는 경우, (A) 유기 결합체로서의 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 통상적으로 1,000 이상, 바람직하게는 1,500 이상이고, 통상적으로 30,000 이하, 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하, 특히 바람직하게는 5,000 이하이다. 카르복실기 함유 비닐계 수지의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 통상적으로 1,000 이상, 바람직하게는 1500 이상, 더욱 바람직하게는 2000 이상이고, 통상적으로 100,000 이하, 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하, 특히 바람직하게는 10,000 이하이다.

[0092] 상기 분자량 범위의 유기 결합체를 함유하는 경우에는, 광중합성 조성물의 가열시의 변형이 크기 때문에, 액정 분할 배향 돌기의 양호한 형상인 아치상의 돌기가 형성되므로 바람직하다.

[0093] (B) 광중합 개시제

[0094] 본 발명의 광중합성 조성물은, 광중합 개시제로서 하기 일반식 (I) 로 나타내는 옥심에스테르계 화합물 (이하 「옥심에스테르계 화합물 (I)」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 을 함유한다.

[0095] [화학식 7]



[0097] 식 중, R^1 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴기 또는 탄소수 4 ~ 25 의 헤테로아릴알킬기를 나타내고, 이들은 모두 치환기를 가지고 있어도 된다. 혹은, R^1 은 X 또는 Y 와 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0098] R^2 는 탄소수 2 ~ 20 의 알카노일기, 탄소수 3 ~ 25 의 알케노일기, 탄소수 4 ~ 8 의 시클로알카노일기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 2 ~ 20 의 헤테로아릴기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴로일기 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알킬아미노카르보닐기를 나타내고, 이들은 모두 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0099] X 는 치환기를 가지고 있어도 되는, 2 개 이상의 고리가 축합하여 이루어지는 2 개의 방향족 탄화수소기 및/또는 방향족 복소기를 나타낸다.

[0100] Y 는 페닐기 또는 방향족 복소 고리 단 고리 유래의 1 개의 기에, 1 이상의 고리가 축합하여 이루어지는 축합 고리기를 나타내고, 그 축합 고리기는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0101] 상기 옥심에스테르계 화합물 (I) 에 있어서, Y-C(=O)-X 부분은 흡광부를 형성하고, 옥심 구조부 : -C(R^1)=N-OR² 부분이 라디칼 발생 부위가 된다. 흡광부 : Y-C(=O)-X 가 효율적으로 광을 흡수하고, 흡수된 에너지를 옥심 구조부에 효율적으로 이동시킴으로써 고감도가 달성된다. Y-C(=O)-X 부분으로 나타내는 흡광부는, 특히 조성물 중에 고농도로 첨가되는 경우에는, 분자끼리가 회합하여 외관상 복수 분자가 단분자로서 작용함으로써 흡광도 및 흡수 효율이 저하되는 경향이 있는 것으로 생각된다. 본 발명의 옥심에스테르계 화합물 (I) 은, Y 부분을 부피가 큰 기로 함으로써, 고농도로 첨가했을 경우에도 높은 흡광도를 가질 수 있다.

[0102] 옥심 구조부에서 라디칼 발생에 활용하기 쉬운 3 중항 에너지를 Y-C(=O)-X 부분이 고효율로 생성하는 것이 중요

하여, 분자 내에서의 효율적인 에너지 이동을 달성하기 위해서, 가능한 한 $Y-C(=O)-X$ 부분과 옥심 구조부를 공간적으로 근접시키는 것이 중요하다.

[0103] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, $Y-C(=O)-X$ 부분에, 1 중항 상태에서 3 중항 상태로의 상태 변화의 효율이 높은 벤조페논 구조 또는 이것에 유사한 구조가 함유되므로, 흡수된 광을 효율적으로 3 중항 에너지로 변환할 수 있다.

[0104] 또한 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 벤조페논 구조 또는 이것에 유사한 구조가, 분자 내에서의 공간적 회전에 의해 옥심 구조부와 오버랩되기 쉬운 화합물이기 때문에, 분자 내에서의 효율적인 에너지 이동이 가능해져, 보다 고감도를 달성할 수 있다.

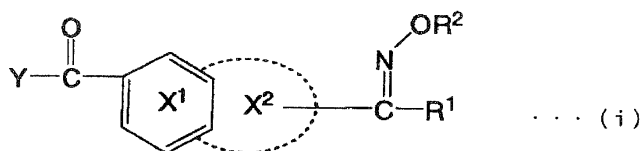
[0105] 일반식 (I) 에 있어서, X 는 치환기를 가지고 있어도 되는, 2 개 이상의 고리가 축합하여 이루어지는 2 개의 방향족 탄화수소기 및/또는 방향족 복소기의 기를 나타낸다.

[0106] X 로서, 구체적으로는, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 크리센 고리, 페난트렌 고리, 아줄렌 고리, 플루오렌 고리, 아세나프틸렌 고리, 인텐 고리 등의 방향족 탄화수소 고리로 이루어지는 축합 고리 유래의 기 ; 아크리딘 고리, 페난트리딘 고리, 잔텐 고리, 카르바줄 고리, 페나진 고리, 페노티아진 고리, 페녹사진 고리, 벤조티아졸 고리 등의 방향족 탄화수소 고리와 방향족 복소 고리로 이루어지는 축합 고리 유래의 기 등을 들 수 있다.

[0107] 이들은 모두 임의의 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 「임의의 치환기」 에 대해서는 후술한다.

[0108] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 중에서도, 특히 하기 일반식 (i) 로 나타내는 화합물, 즉 일반식 (I) 에 있어서의 X 가, 일반식 (i) 에 있어서의 벤젠 고리 X^1 및 이것에 축합되는 고리 X^2 로 나타내는 구조인 화합물이 바람직하다.

[0109] [화합식 8]



[0110]

[0111] 식 중, R^1 , R^2 및 Y 는, 상기 일반식 (I) 에 있어서와 동일한 의미이다. 고리 X^2 는 벤젠 고리 X^1 에 축합된 고리를 나타내고, 단 고리이어도 되고 2 이상의 고리로 이루어지는 축합 고리이어도 된다. 또 고리 X^2 는 벤젠 고리 X^1 의 어느 위치에 축합되어 있어도 된다. 벤젠 고리 X^1 및 이것에 축합되는 고리 X^2 는 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0112] 일반식 (i) 로 나타내는 화합물은, 벤젠 고리 X^1 이 $-C(=O)-Y$ 와 함께 벤조페논 구조 또는 그 유사 구조를 형성할 수 있으므로, 흡광도가 높음과 함께, 1 중항 상태에서 3 중항 상태로의 여기 효율이 높기 때문에 바람직하다.

[0113] 일반식 (I) 에 있어서의 X 로는 방향족 복소 고리를 함유하는 기가 바람직하고, 특히 일반식 (i) 에 있어서 벤젠 고리 X^1 에 축합되는 고리 X^2 가 복소 고리인 경우가 바람직하다.

[0114] 또, X 는 통상적으로 2 ~ 4 축합 고리 유래의 2 개의 기이고, 분자량이 비교적 작아지는 점에서 2 또는 3 축합 고리 유래의 2 개의 기가 바람직하다. X 는, 후술하는 광중합성 조성물의 광경화에 사용하는 조사광의 파장에 적합하기 쉬운 점에서는, 3 축합 고리 유래의 2 개의 기가 보다 바람직하다.

[0115] 일반식 (I) 에 있어서의 X , 및 일반식 (i) 에 있어서 벤젠 고리 X^1 및 고리 X^2 가 형성하는 구조로서, 특히 바람직한 것은 카르바줄 고리 유래의 기이다. X 가 카르바줄기 유래의 기인 경우에는, 노광시의 조사광에 대한 적합성에 추가하여, 견뢰한 골격이기 때문에 바람직하다.

[0116] 일반식 (I) 에 있어서, R^1 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴기 또는 탄소수 4 ~ 25 의 헤테로아릴알킬기를 나타내고, 이들 알킬기, 알케닐기, 헤테로아릴기, 헤테로아릴알킬기는 모두 치환기를 가지고 있어도 된다. R^1 을 이와 같은 기로 함으로써, R^1 이 페닐기

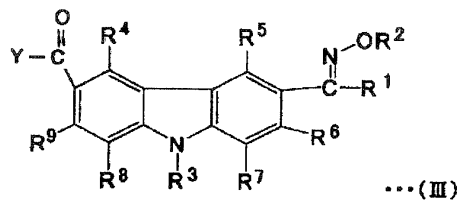
등인 화합물에 비해, 광에 대한 감도가 높아진다. 또 화합물의 합성도 용이하기 때문에, 공업적인 관점에서 도 바람직하다.

- [0117] R^1 의 탄소수 1 ~ 20의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12, 보다 바람직하게는 1 ~ 6의 알킬기이다.
- [0118] R^1 의 탄소수 2 ~ 25의 알케닐기로는, 비닐기, 프로페닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 프로페닐기 등의 탄소수 3 ~ 12의 알케닐기, 보다 바람직하게는 2 ~ 5의 알케닐기이다.
- [0119] R^1 의 탄소수 3 ~ 20의 헤테로아릴기로는, 티오닐기, 푸릴기, 이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 15, 보다 바람직하게는 탄소수 4 ~ 10의 헤테로아릴기이다.
- [0120] R^1 의 탄소수 4 ~ 25의 헤테로아릴알킬기로는, 티오닐메틸기, 푸르푸릴기, 이미다졸릴메틸기, 벤즈티아졸릴메틸기, 벤즈옥사졸릴메틸기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 18, 보다 바람직하게는 탄소수 4 ~ 10의 헤테로아릴알킬기이다.
- [0121] 상기 서술한 각 기는 모두 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기에 대해 후술한다.
- [0122] R^1 로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 제조상의 용이함 면에서는 비치환의 알킬기가 바람직하다. 또, 후술하는 바와 같이 일반식 (I)로 나타내는 화합물을 광중합성 조성물에 사용한 경우, 그 조성물의 기관에 대한 밀착성의 관점에서는 치환 아미노기로 치환된 알킬기가 바람직하고, N-아세틸-N-아세톡시아미노기로 치환된 알킬기가 가장 바람직하다.
- [0123] 일반식 (I)에 있어서의 R^2 의 탄소수 2 ~ 20의 알카노일기로는, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 아세틸 등의 탄소수 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 7의 알카노일기이다.
- [0124] R^2 의 탄소수 3 ~ 25의 알케노일기로는, 크로토노일기, 아크릴로일기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 크로토노일 등의 탄소수 3 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 7의 알케노일기이다.
- [0125] R^2 의 탄소수 4 ~ 8의 시클로알카노일기로는, 시클로헥실카르보닐기, 메틸시클로헥실카르보닐기, 시클로펜틸카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 시클로헥실카르보닐 등의 탄소수 4 ~ 8, 보다 바람직하게는 탄소수 4 ~ 7의 시클로알카노일기이다.
- [0126] R^2 의 탄소수 7 ~ 20의 아릴로일기로는, 벤조일기, 메틸벤조일기, 나프토일기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 나프토일 등의 탄소수 7 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 10의 아릴로일기이다.
- [0127] R^2 의 탄소수 2 ~ 10의 알콕시카르보닐기로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메톡시카르보닐기 등의 탄소수 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 8의 알콕시카르보닐기이다.
- [0128] R^2 의 탄소수 7 ~ 20의 아릴옥시카르보닐기로는, 페녹시카르보닐기, p-메틸페녹시카르보닐기, 나프톡시카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 나프톡시카르보닐기 등의 탄소수 7 ~ 15, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 10의 아릴옥시카르보닐기이다.
- [0129] R^2 의 탄소수 2 ~ 20의 헤테로아릴기로는, 티오펜릴기, 피롤릴기, 피리딜기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 티오펜릴기 등의 탄소수 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 7의 헤테로아릴기이다.
- [0130] R^2 의 탄소수 3 ~ 20의 헤테로아릴로일기로는, 티오펜카르보닐기, 피롤릴 카르보닐기, 피리딘카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 티오펜카르보닐기 등의 탄소수 5 ~ 15, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 10의 헤테로아릴로일기이다.
- [0131] R^2 의 탄소수 2 ~ 20의 알킬아미노카르보닐기로는, 모르폴리노카르보닐기, 디메틸아미노카르보닐기, 메틸아미

노카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 디메틸아미노카르보닐 등의 탄소수 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 10 의 알킬아미노카르보닐기이다.

- [0132] 상기 서술한 각 기 중, 노광 감도 면에서, R^2 로는 알카노일기, 시클로알카노일, 아릴로일기가 바람직하고, 알카노일기, 아릴로일기가 보다 바람직하다.
- [0133] R^2 로서 상기 서술한 각 기가 가질 수 있는 치환기에 대해 후술하지만, 상기 서술한 각 기로는, 치환기를 갖지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0134] 일반식 (I) 에 있어서, Y 는 페닐기 또는 방향족 복소 고리 단 고리 유래의 1 개의 기에 1 이상의 고리가 축합되어 이루어지는 축합 고리기를 나타내고, 그 축합 고리기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 전술한 바와 같이, $-(C=O)-$ 기를 개재하여 Y 에 함유되는 페닐기 또는 방향족 복소 고리의 부분과 X 의 일부에서, 벤조페논 구조 또는 그 유사 구조를 형성하기 때문에 바람직하다.
- [0135] 또 전술한 바와 같이, 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 벤조페논 구조 또는 이것에 유사한 구조가, 분자 내에서의 공간적 회전에 의해 옥심 구조부와 오버랩되기 쉬운 화합물이기 때문에, 분자 내에서의 효율적인 에너지 이동이 가능해져, 보다 고감도를 달성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0136] Y 가, 페닐기에 1 이상의 고리가 축합되어 이루어지는 축합 고리기인 경우, 그 페닐기의 2,3-위치, 3,4-위치 및 4,5-위치에서 선택된 적어도 1 지점에, 5 또는 6 원자 고리가 1 ~ 3 개 축합되어 이루어지는 2 ~ 4 축합 고리 유래의 기인 것이 바람직하다. 또, Y 에 있어서의 페닐기에 축합되는 고리는, 탄화수소 고리이거나, 방향족 탄화수소 고리 및/또는 방향족 복소 고리인 것이 바람직하다. Y 에 있어서의 페닐기에 축합되는 고리는, 양자 수율이 높은 점에서는 탄화수소 고리인 것이 바람직하고, 또 흡광 파장이 폭넓게 이루어지는 점에서는 방향족 고리인 것이 바람직하다.
- [0137] Y 의 구체예로는, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 크리센 고리, 페난트렌 고리, 아줄렌 고리, 플루오렌 고리, 아세나프틸렌 고리, 인덴 고리 등의 2 축합 고리 이상의 방향족 탄화수소 고리 유래의 기, 또는 아크리딘 고리, 페난트리딘 고리, 잔텐 고리, 카르바졸 고리, 페나진 고리, 페노티아진 고리, 페녹사진 고리, 벤조티아졸 고리 등의 방향족 탄화수소 고리와 방향족 복소 고리로 이루어지는 축합 고리 유래의 기를 들 수 있다.
- [0138] Y 는, 방향족 복소 고리 유래의 1 개의 기에, 1 이상의 고리가 축합되어 이루어지는 축합 고리기이어도 된다. 이 경우의 Y 로는, 「방향족 탄화수소 고리와 방향족 복소 고리로 이루어지는 축합 고리」 유래의 기이고, 방향족 복소 고리로부터 결합수(手)가 연장되어 있는 기를 들 수 있다. Y 가, 방향족 복소 고리 유래의 1 개의 기에, 1 이상의 고리가 축합하여 이루어지는 축합 고리기, 특히 벤조티오펜기인 경우에는, 파장 300nm 이하의 광의 흡광도가 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0139] Y 로는, 2 ~ 4 축합 고리기가 바람직하고, 분자량이 너무 커지지 않는 점에서는, 2 ~ 3 축합 고리기가 보다 바람직하며, 2 축합 고리기가 특히 바람직하다. Y 가 3 ~ 4 축합 고리 유래의 기인 경우에는, 흡수 파장역이 비교적 장파장화되어 염가의 광원에도 적용하기 때문에, 공업적으로는 바람직하다.
- [0140] Y 로는, 2 축합 고리기 중에서도, 나프틸기 또는 벤조티오펜기가 가장 바람직하다.
- [0141] 상기 서술한 Y 에 있어서의 축합 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어 메틸티오기, 에틸티오기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬티오기 ; $-SO_3R$ (단, R 은 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기) 로 나타내는 술포산알킬에스테르기 ; 펜틸옥시기, 헥실옥시기 등의 탄소수 5 ~ 20 의 알콕시기 ; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 5 ~ 20 의 시클로알킬기 ; 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기 등의 탄소수 5 ~ 20 의 시클로알킬옥시기 ; 모르폴리노기, 피페리디노기 등의 원자수 5 ~ 20 의 고리형 아미노기 ; 디이소프로필아미노기, 디-t-부틸아미노기 등의 탄소수 4 ~ 20 인 디알킬아미노기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; 피리딜기 등의 헤테로아릴기 ; Cl, Br, I, F 등의 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0142] 이 중에서도 알콕시기, $-SO_3R$, 고리형 아미노기 또는 디알킬아미노기가 바람직하고, 보다 감도가 향상되는 점에서 고리형 아미노기 또는 디알킬아미노기가 특히 바람직하다.
- [0143] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 중 특히 바람직한 형태인, X 가 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸 고리 유래의 기인 화합물은, 예를 들어 하기 일반식 (III) 으로 나타낸다.

[0144] [화학식 9]



[0145]

[0146] 식 중, R^1 , R^2 및 Y 는 상기 일반식 (I) 에 있어서와 동일한 의미이다. $R^3 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 후술하는 임의의 치환기 Z 를 나타낸다.

[0147] 전술한 일반식 (I) 에 있어서의 X 가 가질 수 있는 치환기 (일반식 (i) 에 있어서의 벤젠 고리 X^1 과 이것에 축합되는 고리 X^2 가 가질 수 있는 치환기), 일반식 (I), (i) 및 (III) 에 있어서의 R^1 및 R^2 가 가질 수 있는 치환기, 그리고 일반식 (III) 에 있어서의 $R^3 \sim R^9$ 로는, 각각 독립적으로, 다음의 치환기 Z 에서 선택되는 것을 들 수 있다.

[0148] [치환기군 Z]

[0149] 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 임의의 유기기를 들 수 있다.

[0150] 그 임의의 유기기로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0151] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, t-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기 등의 탄소수 1 ~ 18 의 직사슬 또는 분기의 알킬기 ; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3 ~ 18 의 시클로알킬기 ; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2 ~ 18 의 직사슬 또는 분기의 알케닐기 ; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3 ~ 18 의 시클로알케닐기 ; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-아밀옥시기, t-아밀옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, t-옥틸옥시기 등의 탄소수 1 ~ 18 의 직사슬 또는 분기의 알콕시기 ; 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, 이소프로필티오기, n-부틸티오기, s-부틸티오기, t-부틸티오기, n-아밀티오기, t-아밀티오기, n-헥실티오기, n-헵틸티오기, n-옥틸티오기, t-옥틸티오기 등의 탄소수 1 ~ 18 의 직사슬 또는 분기의 알킬티오기 ; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6 ~ 18 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 아릴기 ; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7 ~ 18 의 아르알킬기 ; 비닐옥시기, 프로페닐옥시기, 헥세닐옥시기 등의 탄소수 2 ~ 18 의 직사슬 또는 분기의 알케닐옥시기 ; 비닐티오기, 프로페닐티오기, 헥세닐티오기 등의 탄소수 2 ~ 18 의 직사슬 또는 분기의 알케닐티오기 ; $-COR^{17}$ 로 나타내는 아실기 ; 카르복실기 ; $-OCOR^{18}$ 로 나타내는 아실옥시기 ; $-NR^{19}R^{20}$ 으로 나타내는 아미노기 ; $-NHCOR^{21}$ 로 나타내는 아실아미노기 ; $-NHCOOR^{22}$ 로 나타내는 카바메이트기 ; $-CONR^{23}R^{24}$ 로 나타내는 카르바모일기 ; $-COOR^{25}$ 로 나타내는 카르복실산에스테르기 ; $-SO_3NR^{26}R^{27}$ 로 나타내는 술포모일기 ; $-SO_3R^{28}$ 로 나타내는 술포산에스테르기 ; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 옥사졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 혹은 불포화의 방향족 복소 고리, 트리메틸실릴기 등의 트리알킬실릴기 등.

[0152] $R^{17} \sim R^{28}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알카노일기, 치환되어 있어도 되는 알킬카르보닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 또는 치환되어 있어도 되는 아르알킬기를 나타낸다. $R^{17} \sim R^{28}$ 의 위치 관계는 특별히 한정되지 않고, 복수의 치환기를 갖는 경우, 동중이어도 되고 상이해도 된다.

[0153] 상기의 치환기군 Z 에 있어서, 복수의 치환기끼리가 결합하여 고리를 형성해도 된다. 이 경우, 형성되는 고리는 포화 혹은 불포화의 방향족 탄화수소 고리 혹은 방향족 복소 고리이어도 된다. 이 고리 상에는, 추가로 각각 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기가 추가로 고리를 형성해도 된다.

[0154] 일반식 (III) 에 있어서, $R^3 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 상기 치환기군 Z 에서 선택되는

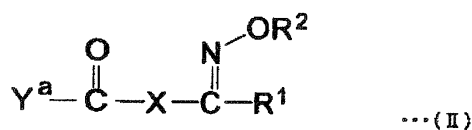
것이지만, 치환기군 Z 중, 바람직하게는, 치환기를 가지고 있어도 되는 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 ; 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기 등의 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 ; 치환기를 가지고 있어도 되는 피리딜기 등의 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴기 ; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 18 의 아르알킬기 ; 치환기를 가지고 있어도 되는 트리알킬실릴기를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 알킬기이다.

[0155] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 X 가 가질 수 있는 치환기 (일반식 (i) 에 있어서의 벤젠 고리 X^1 과 이것에 축합되는 고리 X^2 가 가질 수 있는 치환기) 로서 바람직한 것은, 상기 $R^3 \sim R^9$ 로서 바람직한 것과 동일하다.

[0156] R^1 이 가질 수 있는 치환기로는, $-NR^{19}R^{20}$ 으로 나타내는 아미노기 및 아릴기가 바람직하고, R^9 및 R^{20} 으로는 치환되어 있어도 되는 알카노일기, 치환되어 있어도 되는 알킬카르보닐옥시기가 바람직하다. 전술한 바와 같이, 조성물의 밀착성 향상에도 유효한 점에서, N-아세틸-N-아세톡시아미노기 등의 $-NR^{19}R^{20}$ 으로 나타내는 아미노기가 특히 바람직하다.

[0157] 본 발명의 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 중 가장 바람직한 것은, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 화합물이다.

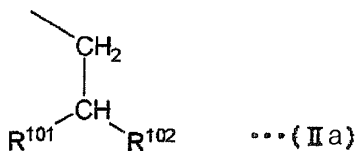
[0158] [화학식 10]



[0159]

[0160] 식 중, R^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 또는 하기 식 (IIa) 로 나타내는 기를 나타낸다.

[0161] [화학식 11]



[0162]

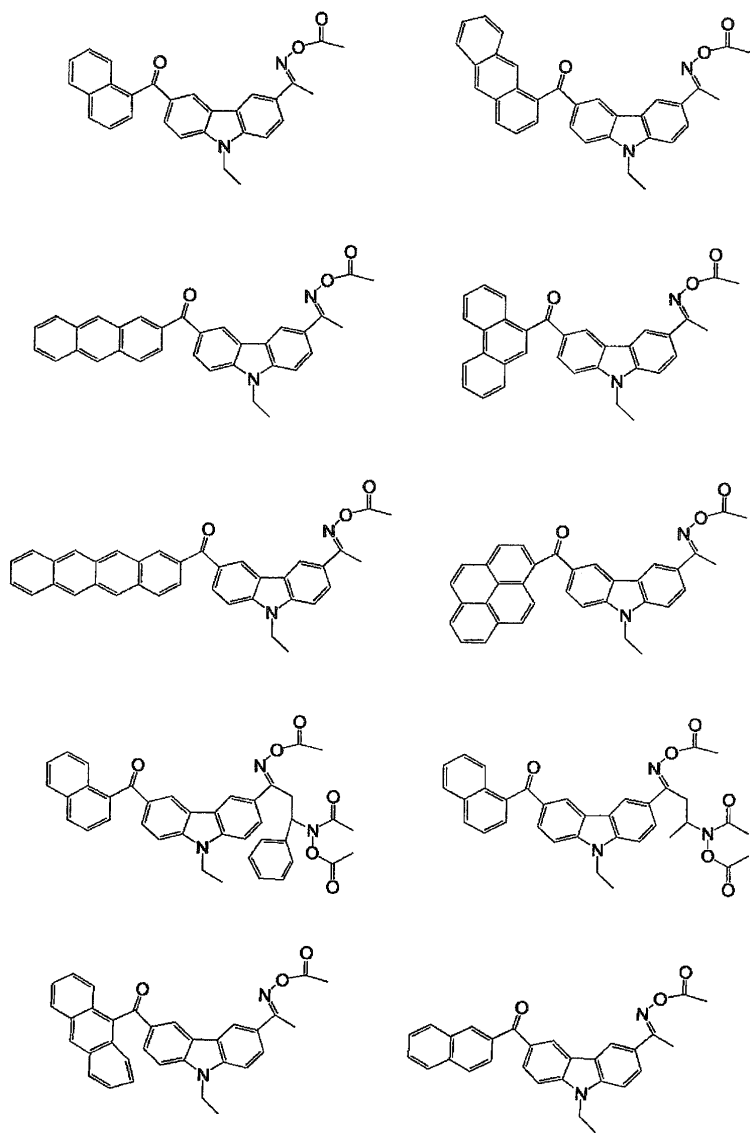
[0163] 식 중, R^{101} 및 R^{102} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 페닐기 또는 N-아세틸-N-아세톡시아미노기를 나타낸다.

[0164] R^2 는 탄소수 2 ~ 4 의 알카노일기를 나타내고, X 는 질소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 2 개의 카르바줄릴기를 나타낸다. Y^a 는 모르폴리노기로 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 또는 벤조티오펜을 나타낸다.

[0165] 본 발명에 바람직한 광중합 개시제의 구체예를 이하에 예시하지만, 본 발명에서 사용하는 광중합 개시제는, 조금도 이하의 것에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서, Me 는 메틸기를 나타낸다.

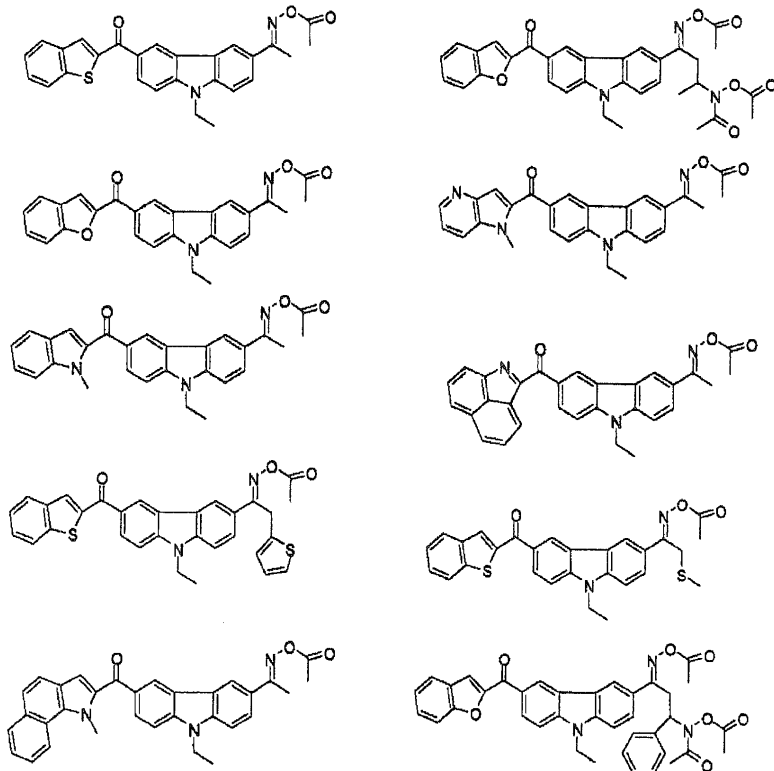
[0166]

[화학식 12]



[0167]

[0170] [화학식 14]



[0171]

[0172]

본 발명의 광증합 개시제로는, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 옥심에스테르계 화합물의 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 또, 이들 옥심에스테르계 화합물 (I) 과, 다른 광증합 개시제를 병용할 수도 있고, 경우에 따라서는 병용에 의한 고감도화를 기대할 수 있다. 본 발명에 관련된 옥심에스테르계 화합물 (I) 과 병용할 수 있는 다른 광증합 개시제 화합물로는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

[0173]

예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 할로메틸화트리아진 유도체, 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 등의 할로메틸화옥사디아졸 유도체, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸2량체, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-비스(3'-메톡시페닐)이미다졸2량체, 2-(2'-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸2량체, 2-(2'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸2량체, (4'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸2량체 등의 이미다졸 유도체, 벤조인메틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인알킬에테르류, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논 유도체, 벤즈안트론 유도체, 벤조페논, 미힐라케톤, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-클로로벤조페논, 4-브로모벤조페논, 2-카르복시벤조페논 등의 벤조페논 유도체, 2,2-디메톡시-2-페닐아세트페논, 2,2-디에톡시아세트페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, α-히드록시-2-메틸페닐프로판, 1-히드록시-1-메틸에틸-(p-이소프로필페닐)케톤, 1-히드록시-1-(p-도데실페닐)케톤, 2-메틸-(4'-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노-1-프로판, 1,1,1-트리클로로메틸-(p-부틸페닐)케톤 등의 아세트페논 유도체, 티옥산톤, 2-에틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤 유도체, p-디메틸아미노벤조산에틸, p-디에틸아미노벤조산에틸 등의 벤조산에스테르 유도체, 9-페닐아크리딘, 9-(p-메톡시페닐)아크리딘 등의 아크리딘 유도체, 9,10-디메틸벤즈페나진 등의 페나진 유도체, 비스-시클로펜타디에닐-Ti-디클로라이드, 비스-시클로펜타디에닐-Ti-비스-페닐, 비스-시클로펜타디에닐-Ti-비스-(2,3,4,5,6-펜타플루오로페니-1-일), 비스-시클로펜타디에닐-Ti-비스-(2,3,5,6-테트라플루오로페니-1-일), 비스-시클로펜타디에닐-Ti-비스-(2,4,6-트리플루오로페니-1-일), 비스-시클로펜타디에닐-Ti-2,6-디-플루오로페니-1-일, 비스-시클로펜타디에닐-Ti-2,4-디-플루오로페니-1-일, 비스-메틸시클로펜타

디에닐-Ti-비스-(2,3,4,5,6-펜타플루오로페니-1-일), 비스-메틸시클로펜타디에닐-Ti-비스-(2,6-디-플루오로페니-1-일), 비스-시클로펜타디에닐-Ti-2,6-디-플루오로-3-(필-1-일)-페니-1-일 등의 티타노센 유도체 등.

[0174] 본 발명의 광중합성 조성물에는, 상기 광중합 개시제 성분 이외에, 추가로 증감 색소를 첨가할 수도 있다. 고차광성의 수지 조성물 중에서 광중합 반응을 일으키게 하기 위해서는, 증감 색소를 첨가하는 것은 바람직하다.

[0175] 이와 같은 증감 색소로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 복소 고리를 갖는 쿠마린 화합물, 일본 공개특허공보 소63-221110호에 기재된 3-케토쿠마린 화합물, 일본 공개특허공보 평4-221958호, 일본 공개특허공보 평4-219756호에 기재된 잔텐 색소, 일본 공개특허공보 평6-19240호에 기재된 피로메텐 색소, 일본 공개특허공보 소47-2528호, 일본 공개특허공보 소54-155292호, 일본 공개특허공보 소56-166154호, 일본 공개특허공보 소59-56403호에 기재된 (p-디알킬아미노벤질리덴)케톤, 스티릴계 색소, 일본 공개특허공보 평6-295061호에 기재된 줄몰리딜기를 갖는 증감 색소, 일본 공개특허공보 평11-326624호에 기재된 디아미노벤젠 화합물 등을 들 수 있다.

[0176] 이들 증감 색소 중에서 특히 바람직한 것은, 아미노기 함유 증감 색소 및 잔텐 색소이다.

[0177] (C) 광중합성 단량체

[0178] 본 발명에서 사용하는 광중합성 단량체로는, 에틸렌성 불포화기를 1 개 이상 갖는 화합물 (이하, 에틸렌성 화합물이라고 한다) 이 사용된다. 구체적으로는, 지방족 (폴리)히드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르, 방향족 (폴리)히드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르, 불포화 카르복실산과 다가 카르복실산과 지방족 폴리히드록시 화합물에 의해 얻어지는 에스테르, 방향족 폴리히드록시 화합물의 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 부가물과 불포화 카르복실산의 에스테르화 반응물, 지방족 폴리히드록시 화합물의 에틸렌옥사이드, 카프로락톤 변성 다가 알코올과 불포화 카르복실산의 에스테르, 다가 알코올과 다가 이소시아네이트와 불포화 카르복실산의 반응물, 스티릴 말단 화합물, 함인산 불포화 화합물, 폴리에폭시와 불포화 카르복실산의 부가물 등을 들 수 있다.

[0179] 이들 중, 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는 구체적으로는, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헵타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 등의 아크릴산에스테르, 이들 에시 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대신한 메타크릴산에스테르, 동일하게 이타코네이트로 대신한 이타콘산에스테르, 크로토네이트로 대신한 크로톤산에스테르 혹은 말레에이트로 대신한 말레산에스테르 등을 들 수 있다.

[0180] 방향족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 하이드로퀴논디아크릴레이트, 하이드로퀴논 디메타크릴레이트, 레졸신디아크릴레이트, 레졸신디메타크릴레이트, 피로갈롤트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0181] 불포화 카르복실산과 다가 카르복실산 및 다가 히드록시 화합물의 반응에 의해 얻어지는 에스테르의 대표적인 구체예로는, (메트)아크릴산, 프탈산 및 에틸렌글리콜의 축합물, (메트)아크릴산, 말레산 및 디에틸렌글리콜의 축합물, (메트)아크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리스리톨의 축합물, (메트)아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린의 축합물 등을 들 수 있다. 이들은, 반드시 단일물은 아니고, 복수의 유사 구조를 가지는 화합물의 혼합물인 경우도 있다.

[0182] 그 외, 본 발명에 사용되는 에틸렌성 화합물의 예로는, 에틸렌비스아크릴아미드 등의 아크릴아미드류 ; 프탈산 디알릴 등의 알릴에스테르류 ; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물 등도 유용하다.

[0183] 이상 열거한 에틸렌성 화합물 중에서 바람직한 것은, (메트)아크릴로일기, 더욱 바람직하게는 아크릴로일기를 갖는 것이다. 이와 같은 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헵타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0184] 이들 광중합성 단량체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0185] (D) 색재
- [0186] 본 발명의 광중합성 조성물에 있어서 색재는 필수 성분은 아니지만, 많은 용도에 있어서 색재를 조합하여 이용한다. 여기에서, 색재란 광중합성 조성물을 착색하는 성분을 말한다.
- [0187] 색재로는 염안료를 사용할 수 있지만, 내열성, 내광성 등의 점에서 안료가 바람직하다. 안료로는 청색 안료, 녹색 안료, 적색 안료, 황색 안료, 자색 안료, 오렌지 안료, 브라운 안료, 흑색 안료 등 각종 색의 안료를 사용할 수 있다. 또, 그 구조로는 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계 등의 유기 안료 외에 여러 가지의 무기 안료 등도 이용할 수 있다. 이하, 사용할 수 있는 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 이하에 열거하는 「C.I. 피그먼트 레드 2」 등의 용어는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.
- [0188] 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, 20
0, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 2
32, 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
- [0189]
- [0190] 을 들 수 있다. 그 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.
- [0191] 청색 안료로는, C.I. 피그먼트 블루
- 1, 1:1, 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
- [0192]
- [0193] 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.
- [0194] 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 를 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 그린 7, 36 을 들 수 있다.

[0195] 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, 18
 4, 185, 188, 189, 190, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198
 , 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208

[0196]

[0197] 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.

[0198] 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

[0199]

[0200] 를 들 수 있다. 이 중에서도, C.I. 피그먼트 오렌지 38, 71 을 들 수 있다.

[0201]

자색 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.

[0202]

흑색 안료로는, 단독의 흑색 안료, 또는 적, 녹, 청색 등의 혼합에 의한 흑색 안료를 사용할 수 있다. 이들 흑색 안료는, 무기 또는 유기 안료, 염료 중에서 적절히 선택할 수 있고, 단독 사용 혹은 복수종 혼합하여 사용할 수 있다.

[0203]

단독의 흑색 안료로는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 티탄 블랙 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히 카본 블랙, 티탄 블랙이 차광률, 화상 특성의 관점에서 바람직하다. 카본 블랙 시판품의 예로는, 이하와 같은 상품을 들 수 있다.

[0204]

미즈비시 화학사 제조 : MA7, MA8, MA11, MA100, MA220, MA230, #52, #50, #47, #45, #2700, #2650, #2200, #1000, #990, #900 등.

[0205]

테구사사 제조: Printex 95, Printex 90, Printex 85, Printex 75, Printex 55, Printex 45, Printex 40, Printex 30, Printex 3, Printex A, Printex G, Special Black 550, Special Black 350, Special Black 250, Special Black 100 등.

[0206]

캐봇사 제조 : Monarch 460, Monarch 430, Monarch 280, Monarch 120, Monarch 800, Monarch 4630, REGAL 99, REGAL 99R, REGAL 415, REGAL 415R, REGAL 250, REGAL 250R, REGAL 330, BLACK PEARLS 480, PEARLS 130 등.

[0207]

컬럼비안 카본사 제조 : RAVEN 11, RAVEN 15, RAVEN 30, RAVEN 35, RAVEN 40, RAVEN 410, RAVEN 420, RAVEN 450, RAVEN 500, RAVEN 780, RAVEN 850, RAVEN 890H, RAVEN 1000, RAVEN 1020, RAVEN 1040 등.

[0208]

다음으로, 혼합에 의한 흑색 안료에 대해 설명한다. 혼합의 베이스가 되는 색재의 구체예로는, 빅토리아 푸어 블루 (42595), 아우라민 O (41000), 카티론브릴리안트 플라빈 (베이직 13), 로다민 6GCP (45160), 로다민 B (45170), 사프라닌 OK70:100 (50240), 에리오글라우신 X (42080), NO.120/리오놀 옐로우 (21090), 리오놀 옐로우 GRO (21090), 시무라 퍼스트 옐로우 8GF (21105), 벤지딘 옐로우 4T-564D (21095), 시무라 퍼스트 레드 4015 (12355), 리오놀 레드 7B4401 (15850), 퍼스트젠 블루 TGR-L (74160), 리오놀 블루 SM (26150), 리오놀 블루 ES (피그먼트 블루 15:6), 리오노젠 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).

- [0209] 또한 다른 혼합 사용 가능한 안료에 대해 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.
- [0210] 상기의 카본 블랙은, 다른 흑색 또는 유색의 무기, 유기 안료와 병용해도 된다. 다른 안료는, 카본 블랙보다 차광성 또는 화상 특성이 낮기 때문에 저절로혼합 비율은 제한된다.
- [0211] 티탄 블랙의 제조 방법으로는, 이산화티탄과 금속 티탄의 혼합체를 환원 분위기로 가열하여 환원하는 방법 (일본 공개특허공보 소49-5432호), 4염화티탄의 고온 가수 분해에 의해 얻어진 초미세 이산화티탄을 수소를 함유하는 환원 분위기 중에서 환원하는 방법 (일본 공개특허공보 소57-205322호), 이산화티탄 또는 수산화티탄을 암모니아 존재하에서 고온 환원하는 방법 (일본 공개특허공보 소60-65069호, 일본 공개특허공보 소61-201610호), 이산화티탄 또는 수산화티탄에 바나듐 화합물을 부착시켜, 암모니아 존재하에서 고온 환원하는 방법 (일본 공개특허공보 소61-201610호) 등이 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0212] 티탄 블랙의 시판품의 예로는, 미즈비시 머티리얼사 제조 티탄 블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C 등을 들 수 있다.
- [0213] 이들의 색재는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0214] 본 발명의 광중합성 조성물은, 전술한 바와 같이 여러가지 용도로 사용할 수 있지만, 그 조사광에 대한 높은 감도나, 우수한 화상 형성성은, 컬러 필터용 블랙 매트릭스의 형성에 사용한 경우에 특히 효과적이다. 블랙 매트릭스 형성에 사용하는 경우에는, (D) 색재로서, 전술한 카본 블랙이나 티탄 블랙 등의 흑색 안료를 사용하거나, 흑색 이외의 안료를 복수 종류 혼합하여, 흑색으로 조정하여 사용하면 된다.
- [0215] (E) 용제
- [0216] 본 발명의 광중합성 조성물은, 통상적으로 (A) 유기 결합제, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 광중합성 단량체와, 필요에 따라 배합되는 (D) 색재나 후술하는 임의 성분을 (E) 용제에 용해시킨 상태에서 사용된다.
- [0217] (E) 용제로는, 조성물을 구성하는 각 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것으로, 비점이 100 ~ 200℃ 의 범위인 것을 선택하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 120 ~ 170℃ 의 비점을 갖는 것이다.
- [0218] 이와 같은 용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜-t-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메톡시메틸펜타놀, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 트리프로필렌글리콜메틸에테르와 같은 글리콜모노알킬에테르류;
- [0219] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르와 같은 글리콜디알킬에테르류;
- [0220] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트와 같은 글리콜알킬에테르아세테이트류;
- [0221] 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸에테르, 디아밀에테르, 에틸이소부틸에테르, 디헥실에테르와 같은 에테르류;
- [0222] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸노닐케톤과 같은 케톤류;
- [0223] 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥사놀, 시클로헥사놀, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 글리세린과 같은 1 가 또는 다가 알코올류;
- [0224] n-펜탄, n-옥탄, 디이소부티렌, n-헥산, 헥센, 이소펜텐, 디펜텐, 도데칸과 같은 지방족 탄화수소류 ;
- [0225] 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 비시클로헥실과 같은 지환식 탄화수소류 ;

- [0226] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘과 같은 방향족 탄화수소류 ;
- [0227] 아밀포르메이트, 에틸포르메이트, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 아세트산아밀, 에틸렌글리콜아세테이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카프릴레이트, 부틸스테아레이트, 에틸벤조에이트, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ -부티로락톤과 같은 사슬형 또는 고리형 에스테르류 ;
- [0228] 3-메톡시프로피온산, 3-에톡시프로피온산과 같은 알콕시카르복실산류 ;
- [0229] 부틸클로라이드, 아밀클로라이드와 같은 할로젠화 탄화수소류 ;
- [0230] 메톡시메틸펜타논과 같은 에테르케톤류 ;
- [0231] 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴류 ;
- [0232] 등을 들 수 있다.
- [0233] 상기에 해당하는 용제로는, 미네랄 스피리트, 바르솔#2, 아프코#18솔벤트, 아프코시너, 소겔솔벤트 N0.1 및 N0.2, 솔벳소#150, 쉘TS28 솔벤트, 카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 디글라임과 같은 상품명의 시판품을 들 수 있다.
- [0234] 상기 서술한 각종 용제 중에서도, 휘발성, 안정성, 각 성분의 용해성 등의 점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 아세트산아밀, 에틸렌글리콜아세테이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카프릴레이트, 부틸스테아레이트, 에틸벤조에이트, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ -부티로락톤이 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 아세트산아밀, 에틸렌글리콜아세테이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ -부티로락톤이 보다 바람직하다.
- [0235] 이들 용제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0236] (F) 그 밖의 성분 (임의 성분)
- [0237] 본 발명의 광중합성 조성물은, (A) 유기 결합제, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 광중합성 단량체, 필요에 따라 함유되는 (D) 색재 외, 추가로 필요에 따라 임의 성분이 첨가되지만, 그 임의 성분으로는, 예를 들어 안료 분산제, 밀착 향상제, 도포성 향상제, 현상 개량제 등을 들 수 있다. 특히, 본 발명의 조성물에서는 흑색 안료 등의 색재를 미세하게 분산하고, 또한, 그 분산 상태를 안정화시키는 것이 품질 안정성 중요하기 때문에 안료 분산제를 배합하는 것이 바람직하다.
- [0238] 안료 분산제는, (D) 흑색 안료 등의 색재 및 (A) 유기 결합제의 쌍방에 친화성을 갖는 것으로, 노니온, 카티온, 아니온 등의 계면 활성제, 고분자 분산제 등을 들 수 있다. 그 중에서도 고분자 분산제가 바람직하고, 특히 1 급, 2 급, 혹은 3 급 아미노기나, 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 등의 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제가 유리하게 사용된다.
- [0239] 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제로서 바람직한 화학 구조를 구체적으로 예시하면, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물, 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물, 및 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 수지 등을 들 수 있다.
- [0240] 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, 다이머산다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트, 이소포

론디소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실소시아네이트), ω, ω' -디소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 지방족 디소시아네이트, 자일릴렌디소시아네이트, $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -테트라메틸자일릴렌디소시아네이트 등의 방향 고리를 갖는 지방족 디소시아네이트, 리신에스테르트리소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리소시아네이트, 1,8-디소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리소시아네이트, 비시클로헥탄트리소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리소시아네이트, 및 이들의 3 량체, 수소 부가물, 및 이들의 폴리올 부가물 등을 들 수 있다. 폴리소시아네이트로서 바람직한 것은 유기 디소시아네이트의 3 량체이고, 가장 바람직한 것은 톨릴렌디소시아네이트의 3 량체와 이소포론디소시아네이트의 3 량체이다. 이들은 단독으로 사용해도 되고 병용해도 된다.

[0241] 이소시아네이트의 3 량체의 제조 방법으로는, 상기 폴리소시아네이트류를 적당한 3 량화 촉매, 예를 들어 제 3 급 아민류, 포스핀류, 알콕사이드류, 금속 산화물, 카르복실산염류 등을 사용하여 이소시아네이트기의 부분적인 3 량화를 실시하고, 촉매독의 첨가에 의해 3 량화 반응을 정지시킨 후, 미반응 폴리소시아네이트를 용제 추출, 박막 증류에 의해 제거하여 목적하는 이소시아누레이트기 함유 폴리소시아네이트를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0242] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물로는, 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카보네이트글리콜, 폴리올레핀글리콜 등, 및 이들 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기에 의해 알콕시화된 것 등을 들 수 있다. 또, 이들의 2 종류 이상의 혼합물도 들 수 있다.

[0243] 폴리에테르글리콜로는, 폴리에테르디올, 폴리에테르에스테르디올, 및 이들 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0244] 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.

[0245] 폴리에테르에스테르디올로는, 에테르기 함유 디올 혹은 다른 글리콜과의 혼합물을 디카르복실산과 또는 그들의 무수물과 반응시키거나, 또는 폴리에스테르글리콜에 알킬렌옥사이드를 반응시키는 것에 의해 얻어지는 것, 예를 들어 폴리(폴리옥시테트라메틸렌)아디페이트 등을 들 수 있다.

[0246] 폴리에테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 또는 이들 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 화합물이다.

[0247] 폴리에스테르글리콜로는, 디카르복실산 (숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 푸마르산, 말레산, 프탈산 등) 또는 그들의 무수물과 글리콜 (에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리 프로필렌글리콜, 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, 비스히드록시메틸시클로헥산 등의 지방족 글리콜, 자일릴렌글리콜, 비스히드록시에톡시벤젠 등의 방향족 글리콜, N-메틸디에탄올아민 등의 N-알킬디아칸올아민 등) 을 중축합시켜 얻어진 것, 예를 들어 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 폴리에틸렌/프로필렌아디페이트 등, 또는 상기 디올류 또는 탄소수 1 ~ 25 의 1 가 알코올을 개시제로서 사용하여 얻어지는 폴리락톤디올 또는 폴리락톤모노올, 예를 들어 폴리카프로락톤글리콜, 폴리메틸발레로락톤 및 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0248] 폴리에스테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리카프로락톤글리콜 또는 탄소수 1 ~ 25 의 알코올을 개시제로 한 폴리카프로락톤이다.

[0249] 폴리카보네이트글리콜로는, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트 등을 들 수 있고, 폴리올레핀글리콜로는 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리이소프렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0250] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물의 수평균 분자량은 300 ~ 10,000, 바람직하게는 500 ~ 6,000, 더욱 바람직하게는 1,000 ~ 4,000 이다.

[0251] 본 발명에 사용되는 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물에 대해 설명한다.

[0252] 활성 수소, 즉, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자에 직접 결합되어 있는 수소 원자로는, 수산기, 아미노기,

티올기 등의 관능기 중의 수소 원자를 들 수 있고, 그 중에서도 아미노기, 특히 1 급 아미노기의 수소 원자가 바람직하다. 3 급 아미노기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 갖는 아미노기, 또는 헤테로 고리 구조, 보다 구체적으로는 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리 등을 들 수 있다.

[0253] 이와 같은, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 예시하면, 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-부탄 디아민, N,N-디부틸-1,4-부탄디아민 등을 들 수 있다.

[0254] 또, 3 급 아미노기가 N 함유 헤테로 고리인 것으로서, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조티아디아졸 고리 등의 N 함유 헤테로 5 원자 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘 고리, 이소퀴놀린 고리 등의 N 함유 헤테로 6 원자 고리를 들 수 있다. 이들 N 함유 헤테로 고리로서 바람직한 것은 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리이다.

[0255] 이들 이미다졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물을 구체적으로 예시하면, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 히스티딘, 2-아미노이미다졸, 1-(2-아미노에틸)이미다졸 등을 들 수 있다. 또, 트리아졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물을 구체적으로 예시하면, 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.

[0256] 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.

[0257] 분산제 원료의 바람직한 배합 비율은 폴리이소시아네이트 화합물 100 중량부에 대해, 동일 분자내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10,000 의 화합물이 10 ~ 200 중량부, 바람직하게는 20 ~ 190 중량부, 더욱 바람직하게는 30 ~ 180 중량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물은 0.2 ~ 25 중량부, 바람직하게는 0.3 ~ 24 중량부이다.

[0258] 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 1,000 ~ 200,000, 바람직하게는 2,000 ~ 100,000, 보다 바람직하게는 3,000 ~ 50,000 의 범위이다. 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제의 분자량이 1,000 미만에서는 분산성 및 분산 안정성이 떨어지고, 200,000 을 초과하면 용해성이 저하되어 분산성이 열등함과 함께 반응의 제어가 곤란해진다. 고분자 분산제의 제조는 폴리우레탄 수지 제조의 공지된 방법에 따라 실시된다.

[0259] 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제를 제조할 때의 용매로는, 통상적으로 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소프로판 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀룰로솔브 등의 에스테르류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산 등의 탄화수소류, 다이아세톤알코올, 이소프로판올, 제 2 부탄올, 제 3 부탄올 등 일부의 알코올류, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 염화물, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르류, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등이 사용된다.

[0260] 상기 제조시에 통상적으로 우레탄화 반응 촉매가 사용된다. 우레탄화 반응 촉매로는 예를 들어, 디부틸틴디라우레이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디부틸틴디옥토에이트, 스타나스옥토에이트 등의 주석계, 철아세틸아세토네이트, 염화 제 2 철 등의 철계, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 3 급 아민계 등을 들 수 있다.

[0261] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물의 도입량은 반응 후의 아민가로 1 ~ 100mg-KOH/g 의 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 ~ 95mg-KOH/g 의 범위이다. 아민가는, 염기성 아미노기를 산에 의해 중화 적정하고, 산가에 대응시켜 KOH 의 mg 수로 나타낸 값이다. 아민가가 상기 범위 미만이면 분산 능력이 저하되는 경향이 있고, 또, 상기 범위를 초과하면 현상성이 저하되기 쉬워진다.

[0262] 또한, 이상의 반응에 의해 고분자 분산제에 이소시아네이트기가 잔존하는 경우에는 추가로 알코올이나 아미노 화합물로 이소시아네이트기를 변형시키면 생성물의 시간 경과적 안정성이 높아지므로 바람직하다.

[0263] {배합 비율}

[0264] 본 발명의 광중합성 조성물에 있어서, (B) 광중합 개시제는, (A) 유기 결합제 100 중량부에 대해 통상적으로

0.1 ~ 50 중량부, 바람직하게는 1 ~ 45 중량부, (C) 광중합성 단량체는 (A) 유기 결합제 100 중량부에 대해 통상적으로 0 ~ 200 중량부, 바람직하게는 3 ~ 180 중량부의 범위에서 사용되지만, 특히, 본 발명에서는, 상기 옥시메스테르계 화합물 (I) 을 (A) 유기 결합제와 (C) 광중합성 단량체의 합계 100 중량부에 대해 5 중량부 이상, 특히 8 ~ 20 중량부 함유하는 것이 바람직하다.

[0265] 또, 흑색 안료 등의 (D) 색재의 배합량은, (E) 용제를 제외한 전체 고형분 중, 통상적으로 30 ~ 70 중량%, 바람직하게는 35 ~ 65 중량% 이다.

[0266] 또한 전술한 증감 색소의 배합량은, (A) 유기 결합제 100 중량부에 대해 통상적으로 0 ~ 30 중량부, 바람직하게는 0 ~ 10 중량부이다.

[0267] 또, 안료 분산제로서 고분자 분산제를 사용하는 경우, 그 사용 비율은 (D) 색재에 대해 0.1 ~ 30 중량% 가 바람직하고, 특히 0.5 ~ 25 중량% 가 바람직하다.

[0268] (B) 광중합 개시제가 상기 범위 미만이면, 저감도로 되어 작업 효율 면에서 열등한 경우가 있고, 또, 상기 범위를 초과하면 도막 형성 기능에 악영향을 미치기 쉽다.

[0269] (C) 광중합성 단량체가 상기 미만이면, 가교 밀도 저하에 의한 내구성, 내열성 등에 문제가 발생하기 쉽고, 또, 상기 범위를 초과하면 현상성이 저하되는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0270] (D) 색재가 상기 범위 미만이면, 차광성 등의 착색성이 저하되므로, 특히 BM 용 광중합성 조성물의 경우에는, 충분한 광학 농도를 갖는 수지 BM 을 형성하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 반대로, 상기 범위를 초과하면 감도, 해상성, 현상성 등의 저하가 심해지기 때문에 화상 형성이 곤란해지는 경향이 있다.

[0271] 또한, 본 발명의 광중합성 조성물은, 전술한 (E) 용제를 사용하여, 그 고형분 농도가 5 ~ 50 중량%, 바람직하게는 10 ~ 30 중량% 의 범위가 되도록 조액되는 것이 바람직하다.

[0272] {제조 방법}

[0273] 다음으로 본 발명의 광중합성 조성물의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0274] 본 발명의 광중합성 조성물이 색재로서 안료를 함유하는 경우, 통상적으로 색재는 미리 페인트 컨디셔너, 샌드 글라인더, 볼밀, 롤밀, 스톤밀, 제트밀, 호모지나이저 등을 사용하여 분산 처리하는 것이 바람직하다. 분산 처리에 의해 색재가 미립자화되기 때문에 레지스트의 도포 특성의 향상이 달성된다. 또, 색재로서 흑색 안료를 사용한 경우에는 차광 능력의 향상에 기여한다.

[0275] 분산 처리에 있어서는 흑색 안료와 용제 또는 분산 기능을 갖는 유기 결합제, 혹은 상기한 안료 분산제를 추가로 병용한 계에서 처리하는 것이 바람직하다. 특히 고분자 분산제를 사용하면 시간 경과적 분산 안정성이 우수하므로 바람직하다. 또, 레지스트액으로서 배합하는 전체 성분을 동시에 혼합한 액에서의 분산 처리는, 분산시에 발생하는 발열 때문에 고반응성 성분이 변성될 우려가 있으므로 바람직하지 않다.

[0276] 샌드 글라인더에 의해 분산시키는 경우에는, 0.1 ~ 8mm 직경의 유리 비즈 또는 지르코니아 비즈가 바람직하게 사용된다. 분산시키는 조건은, 통상적으로 온도는 0℃ 내지 100℃ 이고, 바람직하게는, 실온 내지 80℃ 의 범위이다. 분산 시간은 잉크의 조성 (색재, 용제, 분산제) 및 샌드 글라인더의 장치 사이즈 등에 의해 적정 시간이 상이하므로 적절히 조절한다. 레지스트의 20 도 광택값이 100 ~ 200 의 범위가 되도록 잉크의 광택을 제어하는 것이 분산의 기준이다. 레지스트 광택이 낮은 경우에는 분산 처리가 충분하지 않아 거친 안료 입자가 남아 있는 경우가 많아, 현상성, 밀착성, 해상성 등의 점에서 불충분하다. 또, 광택값을 상기 범위를 초과할 때까지 분산 처리하면 초미립자가 다수 발생하기 때문에 오히려 분산 안정성이 저해되기 쉽다.

[0277] 다음으로 상기 분산 처리에 의해 얻어진 잉크와 레지스트 성분으로서 필요한 상기의 다른 성분을 첨가, 혼합하여 균일한 용액으로 한다. 제조 공정에 있어서는 미세한 먼지가 감광액에 섞이는 경우가 많기 때문에, 얻어진 레지스트 감광액은 필터 등에 의해 여과 처리하는 것이 바람직하다.

[0278] [컬러 필터]

[0279] 다음으로, 본 발명의 광중합성 조성물을 사용한 컬러 필터에 대해, 그 제조 방법에 따라 설명한다.

[0280] 또한, 본 발명의 광중합성 조성물은, 컬러 필터에 있어서의 블랙 매트릭스뿐만 아니라, 화소의 형성에도 사용할 수 있고, 또 액정 표시 장치에 있어서의 포토스페이서나 리브 (액정 분할 배향 돌기) 등의 형성에 사용할 수도 있다.

- [0281] 이하의 설명은, 본 발명의 광중합성 조성물을, 컬러 필터에 있어서의 블랙 매트릭스의 형성에 사용하는 경우를 예로 설명한다.
- [0282] 본 발명의 컬러 필터를 제조하기 위해서는, 먼저, 투명 기판 상에 본 발명의 광중합성 조성물을 도포하여 건조시킨 후, 그 시료 상에 포토 마스크를 두고, 그 포토 마스크를 통하여 화상 노광, 현상, 필요에 따라 열경화 혹은 광경화에 의해 차광용 수지 BM 화상을 형성하고, 추가로 이 조작을 RGB 3 색에 대해 각각 반복하여, 컬러 필터 화상을 형성한다.
- [0283] {투명 기판}
- [0284] 여기에서 사용하는 투명 기판은 컬러 필터용 투명 기판으로, 그 재질은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르나 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 등, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스폰 등의 열가소성 플라스틱 시트, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리(메트)아크릴 수지 등의 열경화성 플라스틱 시트, 혹은 각종 유리 판 등을 들 수 있다. 특히, 내열성 면에서 유리판, 내열성 플라스틱 시트가 바람직하게 사용된다.
- [0285] 이와 같은 투명 기판에는, 표면의 접착성 등의 물성을 개량하기 위해서, 미리, 코로나 방전 처리, 오존 처리, 실란 커플링제나 우레탄 폴리머 등의 각종 폴리머의 박막 처리 등을 실시할 수도 있다.
- [0286] {광중합성 조성물의 도포 및 건조}
- [0287] 투명 기판에 대한 광중합성 조성물의 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 스피너, 와이어바, 플로우코터, 다이코터, 롤코터, 스프레이 등의 도포 장치를 사용하여 실시된다.
- [0288] 도포 후의 건조에 있어서 핫 플레이트, IR 오븐, 컨벡션 오븐 등을 사용할 수 있고, 바람직한 건조 조건은 40 ~ 150℃, 건조 시간은 10 초 ~ 60 분의 범위이다.
- [0289] 도포, 건조 후의 수지 BM 의 막두께는, 0.1 ~ 2 μ m, 바람직하게는 0.1 ~ 1.5 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 1 μ m 의 범위로 하는 것이 좋다. 또한, 본 발명의 컬러 필터의 수지 BM 은, 차광성 면에서 막 두께 1 μ m 에 있어서, 광학 농도가 3.0 이상인 것이 바람직하다. 또, 안료 등 고형분의 분산 상태의 지표로서, BM 의 20 도 광택값이 100 ~ 200 인 것이 유리하다.
- [0290] {노광 및 현상}
- [0291] 노광에 사용하는 광원은, 예를 들어, 크세논 램프, 할로젠 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등 등의 램프 광원이거나 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저, 질소 레이저 등의 레이저 광원 등을 들 수 있다. 특정 조사광의 파장만을 사용하는 경우에는 광학 필터를 이용할 수도 있다.
- [0292] 현상 처리에 사용하는 용제는, 미노광부의 레지스트막을 용해시키는 능력이 있는 용제이면 특별히 제한은 받지 않는다. 예를 들어 아세톤, 염화메틸렌, 트리클렌, 시클로헥산 등의 유기 용제를 사용할 수 있다. 그러나, 유기 용제는 환경오염, 인체에 대한 유해성, 화재 위험성 등을 가지는 것이 많기 때문에, 이와 같은 위험성이 없는 알칼리 현상액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0293] 이와 같은 알칼리 현상액으로서, 예를 들어, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기 알칼리제, 혹은 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 수산화테트라알킬암모늄염 등의 유기 알칼리제를 함유한 수용액을 들 수 있다.
- [0294] 알칼리 현상액에는, 필요에 따라 계면 활성제, 수용성의 유기 용제, 수산기 또는 카르복실기를 갖는 저분자 화합물 등을 함유시킬 수도 있다. 특히, 계면 활성제는 현상성, 해상성, 스커밍 등에 대해 개량 효과를 갖는 것이 많기 때문에 첨가하는 것은 바람직하다.
- [0295] 예를 들어, 현상액용의 계면 활성제로는, 나프탈렌술폰산나트륨기, 벤젠술폰 산나트륨기를 갖는 아니온성 계면 활성제, 폴리알킬렌옥시기를 갖는 노니온성 계면 활성제, 테트라알킬암모늄기를 갖는 카티온성 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0296] 현상 처리 방법에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 10 ~ 50℃, 바람직하게는 15 ~ 45℃ 의 현상 온도에서, 침지 현상, 스프레이 현상, 브러시 현상, 초음파 현상 등의 방법에 의해 실시된다.
- [0297] 상기 광중합성 조성물의 도포, 건조, 노광, 현상을 BM 및 RGB 3 색에 대해 실시하여, 컬러 필터를 제작한다.

이 때, 본 발명의 광중합성 조성물은 BM의 형성에도 RGB의 화소 형성에도 사용할 수 있다.

- [0298] 본 발명의 광중합성 조성물을 사용하여 컬러 필터의 화소를 형성하는 경우에는, 매우 고감도, 고해상력이기 때문에, 폴리비닐알코올 등의 산소 차단층을 형성하지 않고 노광, 현상하여 화상을 형성할 수 있다.
- [0299] [액정 표시 장치 (패널)]
- [0300] 본 발명의 액정 표시 장치는, 상기의 컬러 필터를 사용하여 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [0301] 먼저, 컬러 필터 상에 배향막을 형성하고, 이 배향막 상에 스페이서를 배치한 후, 대향 기판과 부착하여 액정 셀을 형성한다. 이어서, 형성된 액정 셀에 액정을 주입하고, 대향 전극에 결선하여 완성한다.
- [0302] 배향막은, 폴리이미드 등의 수지막이 바람직하다. 배향막의 형성에는, 통상적으로 그라비아 인쇄법이나 플렉소 인쇄법이 채용되고, 배향막의 두께는, 통상적으로 10 ~ 100nm로 된다. 열 소성에 의해 배향막의 경화 처리를 실시한 후, 자외선의 조사나 러빙포에 의한 처리에 의해 표면 처리하여, 액정의 기울기를 조절할 수 있는 표면 상태로 가공된다.
- [0303] 스페이서는, 2개의 대향 기판과의 갭 (간극)에 따른 크기의 것이 사용되고, 통상적으로 2 ~ 8 μ m인 것이 바람직하다. 컬러 필터 기판 상에, 포토리소그래피법에 의해 투명 수지막의 포토스페이서 (PS)를 형성하고, 이것을 스페이서 대신에 활용할 수도 있다. 대향 기판으로는, 통상적으로 어레이 기판이 사용되고, 특히 TFT (박막 트랜지스터) 기판이 바람직하다.
- [0304] 부착된 2개의 대향 기판 사이의 갭은 액정 표시 장치의 용도에 따라 상이하지만, 통상적으로 2 ~ 8 μ m의 범위에서 선택된다. 대향 기판과 부착시킨 후, 액정 주입구 이외의 부분은, 에폭시 수지 등의 시일재에 의해 밀봉된다. 시일재는, UV 조사 및/또는 가열에 의해 경화시켜, 액정 셀 주변이 시일된다.
- [0305] 주변이 시일된 액정 셀은 패널 단위로 절단한 후, 진공 챔버 내에서 감압으로 하고, 상기의 액정 주입구를 액정에 침지한 후, 챔버 내를 리크함으로써, 액정 셀 내에 액정을 주입한다. 액정 셀 내의 감압도는, 통상적으로 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ Pa, 바람직하게는 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa이다. 또, 감압시에 액정 셀을 가온하는 것이 바람직하고, 가온 온도는, 통상적으로 30 ~ 100℃, 바람직하게는 50 ~ 90℃이다. 감압시의 가온 유지 시간은, 통상적으로 10 ~ 60 분간의 범위이다. 그 후에는 액정 셀을 액정 중에 침지하여 액정을 주입한다. 액정이 주입된 액정 셀은, UV 경화 수지의 경화에 의해, 액정 주입구를 밀봉함으로써 액정 표시 장치 (패널)가 완성된다.
- [0306] 액정의 종류는 특별히 제한되지 않고, 방향족계, 지방족계, 다고리형 화합물 등, 종래 공지된 액정으로서, 리오트로픽 액정, 서모트로픽 액정 등의 어느 것이어도 된다. 서모트로픽 액정에는, 네마틱 액정, 스멕틱 액정, 콜레스테릭 액정 등이 알려져 있지만, 이들의 어느 것이어도 된다.
- [0307] [그 밖의 용도]
- [0308] 본 발명의 광중합성 조성물은, 상기 서술한 바와 같은 컬러 필터의 수지 BM나 RGB 3색 화소 이외에, 포토스페이서나 리브 (액정 분할 배향 돌기)의 형성에도 사용할 수 있다.
- [0309] 이하, 이 사용 형태에 대해 설명한다.
- [0310] <포토스페이서>
- [0311] 포토스페이서는, 본 발명의 광중합성 조성물을 기판에 도포, 건조, 노광, 현상, 열경화 처리함으로써 형성된다.
- [0312] 포토스페이서의 형성에 있어서, 본 발명의 광중합성 조성물은, 통상적으로 용제에 용해 혹은 분산된 상태에서 기판 상에 공급된다. 그 공급 방법으로는, 종래 공지된 방법, 예를 들어, 스핀너법, 와이어바법, 플로우코트법, 다이코트법, 롤코트법, 스프레이코트법 등에 의해 실시할 수 있다. 그 중에서도, 다이코트법에 의하면, 도포액 사용량이 큰 폭으로 삭감되고, 또한, 스프레이코트법에 의해 실시했을 때에 부착되는 미스트 등의 영향이 전혀 없고 이물질 발생이 억제되는 등, 종합적인 관점에서 바람직하다.
- [0313] 도포량은, 건조 막 두께로서, 통상적으로 0.5 ~ 10 μ m, 바람직하게는 1 ~ 8 μ m, 특히 바람직하게는 1 ~ 5 μ m의 범위이다. 또 건조 막 두께 혹은 최종적으로 형성된 스페이서의 높이가 기판 전역에 걸쳐 균일하다는 것이 중요하다. 편차가 큰 경우에는, 액정 패널에 불균일 결함을 발생시키게 된다. 광중합성 조성물은, 잉크

젯법이나 인쇄법 등에 의해, 패턴 상태에 공급되어도 된다.

- [0314] 기관 상에 광증합성 조성물을 공급한 후의 건조는, 핫 플레이트, IR 오븐, 컨벡션 오븐을 사용한 건조법에 의한 것이 바람직하다. 또 온도를 높이지 않고, 감압 챔버 내에서 건조를 실시하는 감압 건조법을 조합해도 된다. 건조 조건은, 용제 성분의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 건조 조건은, 용제 성분의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따라, 통상적으로는, 40 ~ 100℃ 의 온도에서 15 초 ~ 5 분간의 범위에서 선택되고, 바람직하게는 50 ~ 90℃ 의 온도에서 30 초 ~ 3 분간의 범위에서 선택된다.
- [0315] 노광은, 광증합성 조성물의 도포막 상에 네거티브의 마스크 패턴을 포개고, 이 마스크 패턴을 통해서, 자외선 또는 가시광선의 광원을 조사하여 실시한다. 또 레이저 광에 의한 주사 노광 방식에 의해 실시해도 된다. 이 때, 필요에 따라 산소에 의한 광증합성층의 감도의 저하를 방지하므로, 광증합성층 상에 폴리비닐알코올 층 등의 산소 차단층을 형성한 후에 노광을 실시해도 된다. 상기의 노광에 사용되는 광원은 특별히 한정되는 것은 아니다. 광원으로는, 예를 들어, 크세논 램프, 할로겐 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 형광 램프 등의 램프 광원이나, 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저, 질소 레이저, 헬륨카드뮴 레이저, 청자색 반도체 레이저, 근적외 반도체 레이저 등의 레이저 광원 등을 들 수 있다. 특정 파장의 광을 조사하여 사용하는 경우에는, 광학 필터를 이용할 수도 있다.
- [0316] 상기의 노광을 실시한 후, 알칼리성 화합물과 계면 활성제를 함유하는 수용액, 또는 유기 용제를 사용하는 현상에 의해 기관 상에 화상 패턴을 형성할 수 있다. 이 수용액에는, 추가로 유기 용제, 완충제, 착화제, 염료 또는 안료를 함유시킬 수 있다.
- [0317] 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, 테트라메틸암모늄히드록시드 (TMAH), 콜린 등의 유기 알칼리성 화합물을 들 수 있다. 이들 알칼리성 화합물은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0318] 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르류, 소르비탄알킬에스테르류, 모노글리세리드알킬에스테르류 등의 노니온계 계면 활성제, 알킬벤젠 술포산염류, 알킬나프탈렌술포산염류, 알킬황산염류, 알킬술포산염류, 술포숙신산에스테르염류 등의 아니온성 계면 활성제, 알킬베타인류, 아미노산류 등의 양성 계면 활성제를 들 수 있다.
- [0319] 유기 용제로는, 예를 들어, 이소프로필알코올, 벤질알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 유기 용제는, 단독으로도 사용할 수 있고, 수용액과 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0320] 현상 후의 기관에는, 열경화 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 때의 열경화 처리 조건은, 온도는 100 ~ 280℃ 의 범위, 바람직하게는 150 ~ 250℃ 의 범위에서 선택되고, 시간은 5 ~ 60 분간의 범위에서 선택된다.
- [0321] <리브 (액정 분할 배향 돌기)>
- [0322] 리브 (액정 분할 배향 돌기)란, 액정 표시 장치의 시야각을 개선하기 위해서, 투명 전극 상에 형성하는 돌기를 말하고, 상기 돌기의 슬로프를 이용하여 액정을 국소적으로 기울여, 1 화소 내에서 액정을 다방향으로 분할시키는 것이다.
- [0323] 본 발명의 광증합성 조성물에 의해 리브를 형성하기 위해서는, BM 과 RGB 의 3 색 화소를 형성하고, 컬러 필터, 추가로 그 위에 150nm 두께의 ITO 를 증착한 통상적으로 0.1 ~ 2mm 두께의 투명 기관 상에, 본 발명의 광증합성 조성물을 스핀너, 와이어바, 플로우코터, 다이코터, 롤코터, 스프레이 등의 도포 장치를 사용하여 도포한다. 조성물의 도포 막 두께는 통상적으로 0.5 ~ 5μm 이다. 그 조성물로 이루어지는 도포막을 건조시킨 후, 건조 도막 상에 포토 마스크를 두고, 그 포토 마스크를 통하여 화상 노광한다. 노광 후, 미노광된 미경화 부분을 현상에 의해 제거함으로써, 화소를 형성한다. 통상적으로 현상 후 얻어지는 화상은 5 ~ 20μm 폭의 세션 재현성이 구해지며, 고화질 디스플레이의 요구로부터 보다 고정세한 세션 재현성이 요구되는 경향이 있다. 고정세한 세션을 안정되게 재현하는데 있어서, 현상 후의 세션 화상의 단면 형상은, 비화상과 화상부의 콘트

라스트가 명료한 직사각형 형태가, 현상 시간, 시간 경과에 따른 현상액, 현상 샤워의 물리 자극 등의 현상 마진이 넓어 바람직하다.

[0324] 본 발명의 광중합성 조성물을 사용한 경우, 현상 후의 화상은, 직사각형 형태에 가까운 단면 형상을 가지고 있다. 리브의 형상에 필요한 아치상의 형상을 얻기 위해서, 통상적으로 150℃ 이상, 바람직하게는 180℃ 이상, 더욱 바람직하게는 200℃ 이상, 통상적으로 400℃ 이하, 바람직하게는 300℃ 이하, 더욱 바람직하게는 280℃ 이하이고, 또한, 통상적으로 10 분 이상, 바람직하게는 15 분 이상, 더욱 바람직하게는 20 분 이상, 통상적으로 120 분 이하, 바람직하게는 60 분 이하, 더욱 바람직하게는 40 분 이하의 가열 처리를 실시하고, 직사각형상의 단면 형상을 아치상의 형상으로 변형시켜, 폭 0.5 ~ 20 μ m 높이 0.2 ~ 5 μ m 의 리브를 형성시킨다.

[0325] 이 가열시의 변형의 범위로는 광중합성 조성물과 가열 조건을 적절히 조정하고, 가열 전의 세션 화상(직사각형 화상 단면 형상)의 측면과 기판 평면으로부터 형성되는 접촉각(W1)이 상기 가열 처리 후의 세션 화상의 측면과 기판 평면으로부터 형성되는 접촉각(W2)을 비교했을 경우, W1/W2이 통상적으로 1.2 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상, 통상적으로 10 이하, 바람직하게는 8 이하가 되도록 한다. 가열 온도가 높을수록, 또는 가열 시간이 길수록 변형률이 크고, 반대로 가열 온도가 낮을수록, 또는 가열 시간이 짧을수록 그 변형률은 낮다.

실시예

[0326] 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0327] [합성예 1 (카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 합성)]

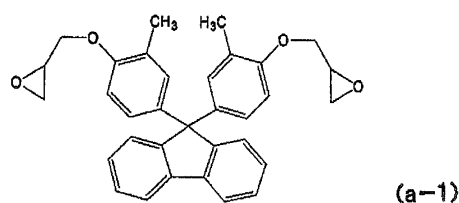
[0328] 500mL 4 구 플라스크 중에, 하기 식 (a-1)로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 245g (에폭시 당량 245)과 테트라메틸암모늄클로라이드 110mg, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 100mg 및 아크릴산 72.0g 과, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 300g 을 주입하고, 이것에 25mL/분의 속도로 공기를 불어넣으면서 90 ~ 100℃ 에서 가열 용해하였다.

[0329] 다음으로, 용액이 백탁된 상태로 서서히 승온하고, 120℃ 로 가열하여 완전 용해시켰다. 여기에서 용액은 점차 투명 점조가 되었지만 그대로 교반을 계속하였다. 그 동안, 산가를 측정하여, 1.0mg-KOH/g 미만이 될 때까지 가열 교반을 계속하였다. 산가가 목표에 도달할 때까지 12 시간을 필요로 하였다. 그리고 실온까지 냉각시켜, 비스페놀플루오렌형 에폭시아크릴레이트를 얻었다.

[0330] 이어서, 이와 같이 하여 얻어진 상기의 비스페놀플루오렌형 에폭시아크릴레이트 617.0g 에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 300g 을 첨가하여 용해한 후, 비페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2산 무수물 73.5g 및 브롬화테트라에틸암모늄 1g 을 혼합하고, 서서히 승온하여 110 ~ 115℃ 에서 4 시간 반응시켰다.

[0331] 산 무수물기의 소실을 확인한 후, 1,2,3,6-테트라히드로 무수 프탈산 38.0g 을 혼합하고, 90℃ 에서 6 시간 반응시켜, 산가 100mg-KOH/g, 분자량 (겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량, 이하 동일) 4200 의 수지를 얻었다.

[0332] [화학적식 15]

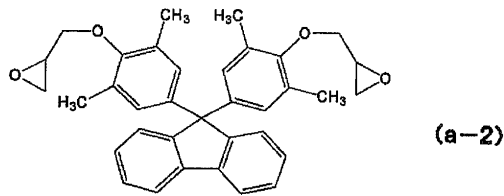


[0333] [합성예 2 (카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 합성)]

[0334]

[0335] 식 (a-1)로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 대신에, 하기 식 (a-2)로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 (에폭시 당량 261) 261g 을 사용한 것 이외에는, 합성예 1 과 동일하게 합성하여, 산가 103mg-KOH/g, 분자량 4400 의 수지를 얻었다.

[0336] [화학식 16]



[0337]

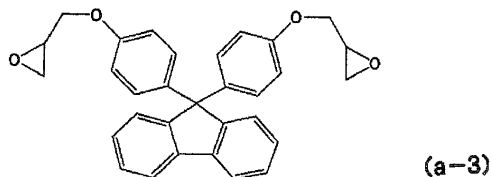
[0338] [합성예 3 (카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 합성)]

[0339] 식 (a-1) 로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 대신에, 상기 식 (a-2) 로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 (에폭시 당량 261) 261g 을 사용하고, 비페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2산 무수물의 첨가량 73.5g 인 것을 28.3g, 1,2,3,6-테트라히드로 무수 프탈산의 첨가량 38.0g 인 것을 117g 로 변경한 이외에는 합성예 1 과 동일하게 합성하여, 산가 109mg-KOH/g, 분자량 2600 의 수지를 얻었다.

[0340] [합성예 4 (카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 합성)]

[0341] 식 (a-1) 로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 대신에, 하기 식 (a-3) 으로 나타내는 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지 (에폭시 당량 235) 235g 을 사용한 것 이외에는 합성예 1 과 동일하게 합성하여, 산가 100mg-KOH/g, 분자량 3900 의 수지를 얻었다.

[0342] [화학식 17]



[0343]

[0344] [합성예 5 (고분자 분산제 용액의 조제)]

[0345] 톨릴렌다이소시아네이트의 3 량체 (미즈비시 화학사 제조, 마이테크 GP750A, 수지 고형분 50 중량%, 아세트산부틸 용액) 32g 과 촉매로서 디부틸틴디라우레이트 0.02g 을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 47g 으로 희석 용해하였다.

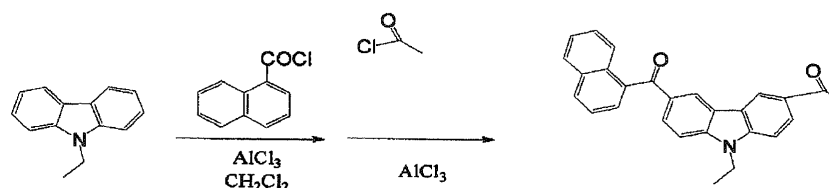
[0346] 교반 하에, 이것에, 편말단이 메톡시기로 되어 있는 수평균 분자량 1,000 의 폴리에틸렌글리콜 (닛폰 유지사 제조, 유니옥스 M-1000) 14.4g 과 수평균 분자량 1,000 의 폴리프로필렌글리콜 (산요 화학 공업사 제조, 산닉스 PP-1000) 9.6g 의 혼합물을 적하시킨 후, 70℃ 에서 추가로 3 시간 반응시켰다.

[0347] 다음으로, N,N-디메틸아미노-1,3-프로판디아민 1g 을 첨가하고, 40℃ 에서 추가로 1 시간 반응시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 고분자 분산제를 함유하는 용액의 아민가를 중화 적정에 의해 구한 결과 14mg-KOH/g 이었다. 또, 수지 함유량을 드라이업법 (150℃ 에서 30 분간, 핫 플레이트 상에서 용제를 제거하여 중량 변화량에 의해 수지 농도를 산출) 에 의해 구한 결과 40 중량% 이었다.

[0348] [합성예 6 (옥심에스테르계 화합물 B-1 의 합성)]

[0349] <디케톤체>

[0350] [화합물 18]



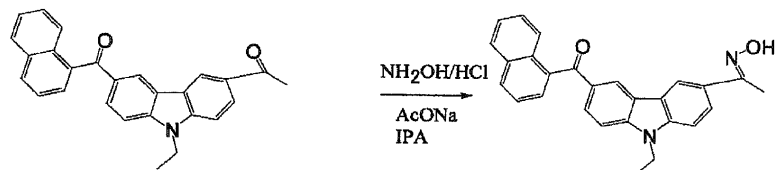
[0351]

[0352] 에틸카르바졸 (5g, 25.61mmol) 과 1-나프토일클로라이드 (5.13g, 26.89mmol)를 30ml 의 디클로로메탄에 용해하고, 얼음물 배스에서 2℃ 로 냉각시켜 교반하고, AlCl₃ (3.41g, 25.61mmol) 을 첨가하였다. 추가로 실온에서 3 시간 교반 후, 반응액에 아세틸클로라이드 (2.11g, 26.89mmol) 의 15ml 디클로로메탄 용액을 첨가하고,

AlCl_3 (4.1g, 30.73mmol) 를 첨가하고, 추가로 1 시간 30 분 교반하였다. 반응액을 얼음물 200ml 에 붓고, 디클로로메탄 200ml 를 첨가하여 유기층을 분액하였다. 회수한 유기층을 황산 마그네슘으로 건조 후, 에바포레이트하여, 디케톤체의 백색 고체 (10g) 를 얻었다.

<옥심체>

[화학식 19]

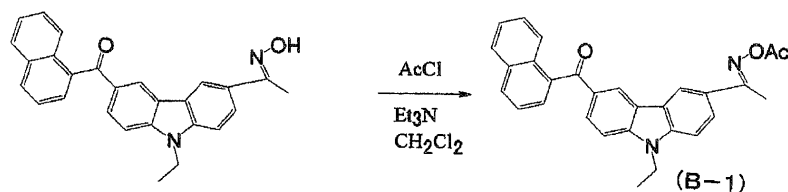


디케톤체 (1.4g, 3.59mmol), $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (0.261g, 3.76mmol), 및 아세트산나트륨 (0.32g, 3.9mmol) 을 이소프로판올 15ml 에 혼합하고, 3 시간 환류하였다.

전체를 에바포레이트하고, 아세트산에틸 30ml 를 첨가하여 포화 식염수 30ml 로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 에바포레이트하여 고체 1.82g 을 얻었다. 이것을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 옥심체의 결정 1.09g 을 얻었다.

<옥심에스테르체>

[화학식 20]



옥심체 (1.09g, 2.67mmol) 와 아세틸클로라이드 (1.04g, 13.4mmol) 를 디클로로메탄 20g 에 용해하여 병행하고, 트리에틸아민 (1.35g, 13.4mmol) 을 적하하여, 추가로 실온에서 4 시간 반응하였다. 박층 크로마토그래피에 의해 원료의 소실을 확인한 후, 물을 넣고 디클로로메탄 30g 을 넣어 유기층을 분액하고, NH_4Cl 수용액으로 2 회, 5% Na_2CO_3 수용액으로 3 회 세정 후, 포화 식염수로 2 회 세정하고, 황산 나트륨으로 건조시켜, 에바포레이트하였다. 잔사를 아세트산에틸/헥산=2/1 의 칼럼에 의해 정제하여 0.79g 의 백색 결정을 얻었다.

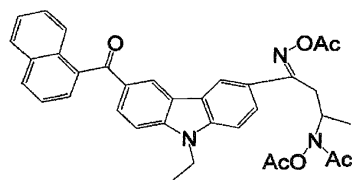
NMR σ 1.50(t, 3H), 2.30(s, 3H), 2.50(s, 3H), 4.45(q, 2H), 7.45-7.7(m, 6H), 7.95-8.1(m, 4H), 8.18(dd, 1H), 8.39(d, 1H), 8.63(d, 1H)

[합성예 7 (옥심에스테르계 화합물 B-2 의 합성)]

합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-2) 을 합성하였다.

NMR σ 1.20(t, 3H), 1.51(t, 3H), 2.19(s, 3H), 2.33(s, 3H), 3.15-3.75(m, 2H), 4.45(q, 2H), 7.45-7.7(m, 6H), 7.95-8.1(m, 4H), 8.17(dd, 1H), 8.45(d, 1H), 8.67(d, 1H)

[0366] [화학식 21]



(B-2)

[0367]

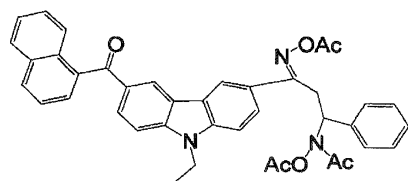
[합성예 8 (옥심에스테르계 화합물 B-7 의 합성)]

[0369] 합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-7) 을 합성하였다.

NMR σ 1. 50(t, 3H), 1. 18(d, 3H), 1. 50(t, 3H), 1. 83(s, 3H), 2. 20(s, 3H), 2. 32(s, 3H), 3. 6-3. 83(m, 2H), 4. 43(q, 2H), 4. 9(br, 1H), 7. 22-7. 33(m, 4H), 7. 44-7. 68(m, 6H), 7. 87-8. 1(m, 4H), 8. 16(dd, 1H), 8. 23(d, 1H), 8. 60(d, 1H)

[0370]

[0371] [화학식 22]



(B-7)

[0372]

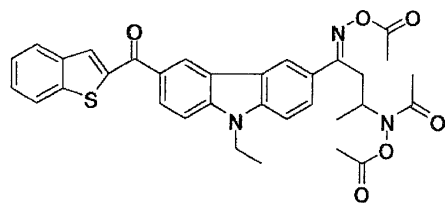
[합성예 9 (옥심에스테르계 화합물 B-10 의 합성)]

[0374] 합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-10) 을 합성하였다.

NMR σ 1. 21(d, 3H), 1. 51(t, 3H), 1. 84(s, 3H), 2. 20(s, 3H), 2. 32(s, 3H), 3. 2-3. 4(m, 2H), 4. 43(q, 2H), 4. 9(br, 1H), 7. 4-7. 6(m, 4H), 7. 92-8. 0(m, 3H), 8. 02(dd, 1H), 8. 18(dd, 1H), 8. 60(s, 1H), 8. 83(d, 1H)

[0375]

[0376] [화학식 23]



(B-10)

[0377]

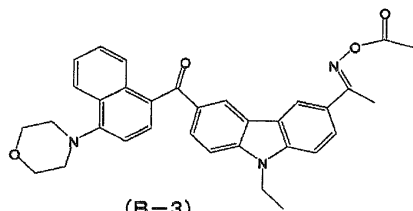
[합성예 10 (옥심에스테르계 화합물 B-3 의 합성)]

[0379] 합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-3) 을 합성하였다.

NMR σ 1. 48(t, 3H), 2. 27(s, 3H), 2. 48(s, 3H), 3. 23(t, 4H), 4. 03(t, 4H), 4. 42(q, 2H), 7. 13(d, 1H), 7. 43-7. 57(m, 4H), 7. 61(d, 1H), 7. 94-7. 97(dd, 1H), 8. 15-8. 2(m, 2H), 8. 3(d, 1H), 8. 39(d, 1H), 8. 59(d, 1H).

[0380]

[0381] [화학식 24]



[0382]

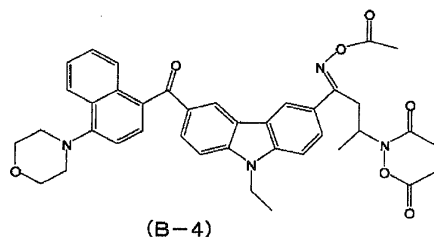
[0383] [합성예 11 (옥심에스테르계 화합물 B-4 의 합성)]

[0384] 합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-4) 을 합성하였다.

NMR σ 1. 18(d, 3H), 1. 48(t, 3H), 1. 82(s, 3H), 2. 18(s, 3H), 2. 30(s, 3H), 3. 22(t, 4H), 3. 29(m, 1H), 4. 03(t, 4H), 4. 41(q, 2H), 7. 12(d, 1H), 7. 43-7. 56(m, 4H), 7. 61(d, 1H), 7. 93(dd, 1H), 8. 14(dd, 1H), 8. 18-8. 22(m, 1H), 8. 27-8. 32(m, 1H), 8. 45(d, 1H), 8. 64(d, 1H)

[0385]

[0386] [화학식 25]



[0387]

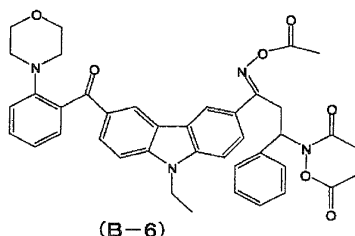
[0388] [합성예 12 (옥심에스테르계 화합물 B-6 의 합성)]

[0389] 합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-6) 을 합성하였다.

NMR σ 1. 48(t, 3H), 1. 84(s, 3H), 2. 04(s, 3H), 2. 26(s, 3H), 2. 96(t, 4H), 3. 26(t, 4H), 4. 6-4. 8(m, 1H), 4. 41(quartert, 2H), 7. 11(doublet, 1H), 7. 17(t, 1H), 7. 25-7. 30(m, 5H), 7. 39-7. 52(m, 4H), 7. 86(dd, 1H), 8. 00(dd, 1H), 8. 30(d, 1H), 8. 56(d, 1H).

[0390]

[0391] [화학식 26]



[0392]

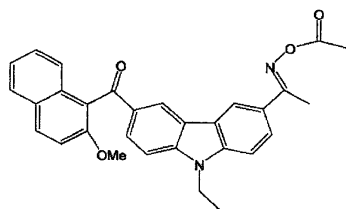
[0393] [합성예 13 (옥심에스테르계 화합물 B-5 의 합성)]

[0394] 합성예 6 과 동일하게 하여 하기 옥심에스테르계 화합물 (B-5) 을 합성하였다.

NMR σ 1. 46(t, 3H), 2. 26(s, 3H), 2. 46(s, 3H), 3. 87(s, 3H), 4. 39(q, 2H), 7. 10(s, 1H), 7. 3(s, 1H), 7. 4-7. 5(m, 3H), 7. 55-7. 60(m, 1H), 7. 84(t, 1H), 7. 88(s, 1H), 8. 1-8. 2(dd, 2H), 8. 61(d, 1H), 8. 65(d, 1H).

[0395]

[0396] [화학식 27]



(B-5)

[0397]

[0398] [유기 결합체의 종류]

[0399] 이하의 실시예 및 비교예에서는, 유기 결합체로서 이하의 것을 사용하였다.

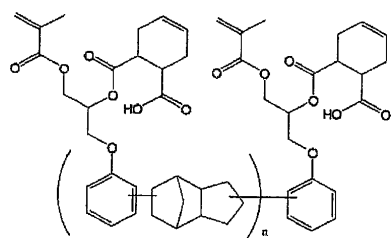
[0400] A-1 ; 합성예 1 에서 합성한 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지

[0401] A-2 ; 합성예 2 에서 합성한 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지

[0402] A-3 ; 합성예 1 에서 합성한 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지와 합성예 3 에서 합성한 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지의 1 : 1 (중량비) 혼합물

[0403] A-4 ; 중량 평균 분자량 2000, 산가 100mg-KOH/g 의 하기 유기 결합체

[0404] [화합물 28]



A-4

[0405]

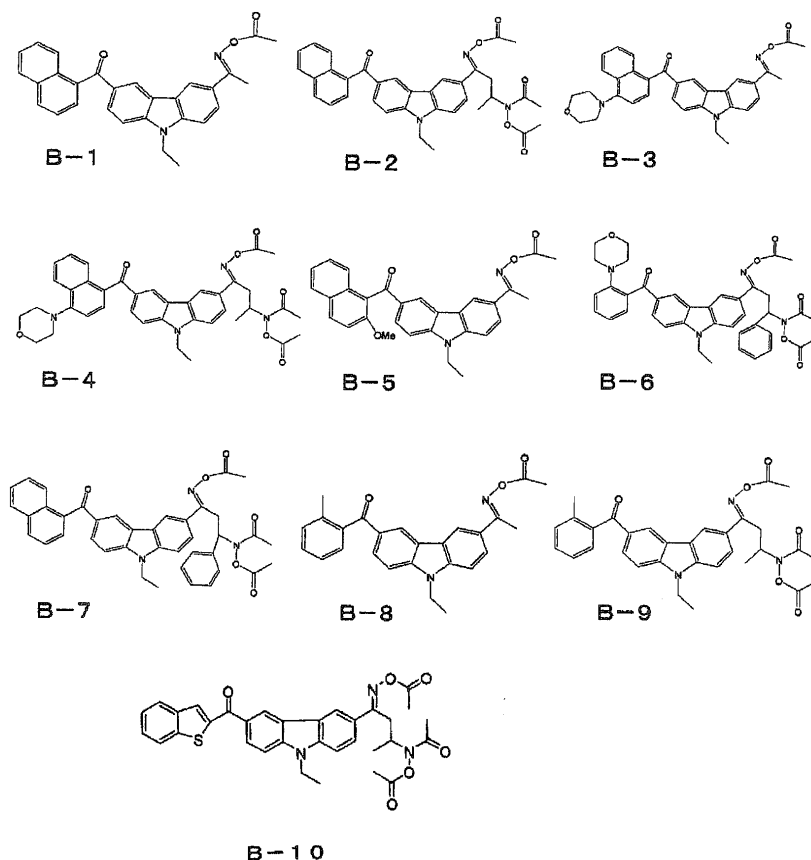
[0406] A-5 ; ACA200M (다이셀 화학 공업사 제조. 아크릴계 폴리머의 카르복실산기에, 에폭시기를 가진 아크릴 모노머를 부가시켜 이루어지는 폴리머. 즉 측사슬에 아크릴기를 갖는 아크릴계 폴리머)

[0407] A-6 ; 합성예 4 에서 합성한 카르복실기를 갖는 에폭시아크릴레이트 수지

[0408] [광중합 개시제의 종류]

[0409] 이하의 실시예 및 비교예에서는, 광중합 개시체로서 이하의 것을 사용하였다.

[0410] [화학식 29]



[0411]

[0412] 또한, B-8 : 치바 · 스페셜티 · 케미컬즈사 제조 「OXE-02」, B-9 : 일본 공개특허공보 평2006-36750호에 기재된 화합물이다.

[0413] [실시에 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 2 (블랙 레지스트의 평가)]

[0414] <카본 블랙의 분산>

[0415] 컬러용 카본 블랙 (미즈비시 화학사 제조, MA-220) 50 중량부, 합성에 5 에서 조제한 고분자 분산제를 고형분으로서 5 중량부의 비율로, 또한 고형분 농도가 50 중량% 가 되도록 카본 블랙, 고분자 분산제 용액 및 PGMEA 를 첨가하였다. 분산액의 전체 중량은 50g 이었다. 이것을 교반기에 의해 잘 교반하여 프리믹싱을 실시하였다.

[0416] 다음으로, 페인트 셰이커에 의해 25 ~ 45℃ 의 범위에서 6 시간 분산 처리를 실시하였다. 비즈는 0.5mmφ 의 지르코니아 비즈를 사용하고, 분산액과 동일한 중량을 첨가하였다. 분산 종료 후, 필터에 의해 비즈와 분산액을 분리하였다.

[0417] <레지스트액의 조합>

[0418] 상기 서술한 카본 블랙의 분산 잉크를 사용하여 고형분으로서 하기의 배합 비율이 되도록 각 성분을 첨가하고 스터러에 의해 교반, 용해시켜, 블랙 레지스트 감광액을 조제하였다.

[0419] (배합 비율)

[0420] (1) 흑색 안료

[0421] 카본 블랙 (미즈비시 화학사 제조, MA-220) 50g

[0422] (2) 유기 결합제

[0423] 표 1 에 기재된 화합물 25g

[0424] (3) 광중합성 단량체 : 에틸렌성 화합물

- [0425] 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 14g
- [0426] (4) 광중합 개시제
- [0427] 표 1 에 기재된 광중합 개시제 14g
- [0428] (5) 유기 용제
- [0429] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 300g
- [0430] (6) 고분자 분산제 (합성에 5 에서 조제한 것) 5g
- [0431] (7) 계면 활성제 (스미토모 3M 사 제조, FC-430) 100ppm
- [0432] <레지스트의 평가>
- [0433] 블랙 레지스트 감광액을 스핀 코터에 의해 유리 기판 (코닝사 제조, 7059) 에 도포하고, 핫 플레이트로 80℃, 1 분간 건조시켰다. 건조 후의 레지스트의 막 두께를 촉침식 막후계 (텐콜사 제조, α-단계) 에 의해 측정한 결과 1 μ m 이었다. 다음으로, 이 샘플을 마스크를 통해 고압 수은등에 의해 노광량을 바꾸어 이미지 노광하였다. 온도 25℃, 농도 0.8 중량% 탄산나트륨 수용액을 사용하여 스프레이 현상함으로써 레지스트 패턴을 얻었다.
- [0434] 감도, 해상력 및 차광성을 하기의 기준으로 평가하여, 표 1 에 나타내는 결과를 얻었다.
- [0435] 1. 감도
- [0436] 20 μ m 의 마스크 패턴을 치수대로 형성할 수 있는 적정 노광량 (mj/cm²) 을 가지고 표시하였다. 즉, 노광량이 적은 레지스트는 저노광량으로 화상 형성이 가능하기 때문에 고감도인 것을 나타낸다.
- [0437] 2. 잔사
- [0438] 미노광부가 용해되는 시간에 있어서, 레지스트가 완전하게 현상 제거되어 있어야 하고, 미노광부의 상세 관찰을 실시하여, 하기 기준으로 평가하였다.
- [0439] 완전히 막이 보이지 않는다. : ○
- [0440] 흰 막이 얇게 보이지만, 추가로 시간을 2 배로 연장함으로써, 완전히 막이 보이지 않게 된다. : △
- [0441] 흰 막이 보인다. 시간을 2 배로 연장해도 막은 남아 있다. : ×
- [0442] 3. 내알칼리성
- [0443] 20 μ m 의 마스크 패턴을 충실히 재현하는 노광량에 있어서, 현상 시간을 80 초로 한 해상 가능한 레지스트 최소 패턴 치수를 200 배의 배율로 현미경 관찰하고, 하기 기준으로 평가하였다.
- [0444] 최소 패턴 치수가 10 μ m 이하 : ◎
- [0445] 최소 패턴 치수가 10 ~ 15 μ m : ○
- [0446] 최소 패턴 치수가 15 μ m 를 초과한다 : ×
- [0447] 4. 차광성
- [0448] 화선부의 광학 농도 (OD) 를 마크베스 반사 농도계 (코르모르군사 제조, TR927) 로 측정하였다. 또한, OD 값은 차광 능력을 나타내는 수치로 수치가 클수록 고차광성인 것을 나타낸다.

표 1

	사용재료		평가결과			
	유기 결합제	광중합 개시제	감도 (mJ)	잔사	내알칼리성	차광성 (OD값)
실시예 1	A-1	B-1	7	○	○	3.8
실시예 2	A-1	B-2	6	○	◎	3.8
실시예 3	A-1	B-3	3	○	○	3.8
실시예 4	A-1	B-4	3	○	◎	3.8
실시예 5	A-1	B-5	8	○	○	3.8
실시예 6	A-1	B-6	15	○	◎	3.8
실시예 7	A-1	B-7	5	○	◎	3.8
실시예 8	A-2	B-2	4	○	◎	3.8
실시예 9	A-3	B-2	4	○	◎	3.8
실시예 10	A-4	B-2	7	○	◎	3.8
실시예 11	A-6	B-2	6	△	◎	3.8
실시예 12	A-1	B-10	3	○	◎	3.8
비교예 1	A-1	B-8	20	○	○	3.8
비교예 2	A-1	B-9	20	○	◎	3.8

[실시예 13, 14, 참고예 1, 2, 및 비교예 3 ~ 6 (클리어 레지스트의 평가)]

고형분으로서 하기의 배합 비율이 되도록 각 성분을 첨가하여 스테러에 의해 교반, 용해시켜, 클리어 레지스트 감광액을 조제하였다.

(배합 비율)

유기 결합제 (A-4) 46.6 중량부

광중합성 단량체 (디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트) 6.5 중량부

크리스탈 바이올렛 0.1 중량부

불소계 계면 활성제 (다이닛폰 잉크사 제조) 0.0015 중량부

광중합 개시제 (표 2 에 기재)

유기 용제 (프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트) 300 중량부

상기 클리어 레지스트 감광액을 스핀 코터에 의해 유리 기판 (코닝사 제조, 7059) 에 도포하고, 핫 플레이트에 의해 80℃ 에서 1 분간 건조시켰다. 건조 후의 레지스트의 막 두께를 측정식 막후계 (텐콜사 제조, α-스텝) 에 의해 측정한 결과 1μm 이었다. 온도 25℃, 농도 0.8% 탄산나트륨 수용액을 사용하여 스프레이 현상함으로써 레지스트 패턴을 얻었다.

다음으로, 이 샘플을 마스크를 통해 고압 수은등으로 스텝 타블렛을 사용하여 200mJ/cm² 의 노광량으로 이미지 노광하였다. 스텝 타블렛은 0 단계를 투과율 100% 로 하고, 2 단 오를 때마다 투과율이 50% 저하되는 것을 사용하고, 화상이 형성되는 단수로 감도를 표현하였다.

표 2

	광중합 개시제		감도 (단수)
	종류	사용량 (중량부)	
실시예 13	B-2	35	6.5
실시예 14	B-2	7	4.5
참고예 1	B-2	4	3.5
참고예 2	B-2	1	1.5
비교예 3	B-8	35	3.5
비교예 4	B-8	7	2.5
비교예 5	B-8	4	2
비교예 6	B-8	1	1.5

[0461]

[0462] 본 발명을 특정의 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 여러가지 변경이 가능한 것은 당업자에게 분명하다.

[0463] 또한, 본 출원은 2006년 12월 20일자로 출원된 일본 특허 출원 (일본 특허출원 2006-343065) 에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.