(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월04일
(11) 등록번호 10-2830809
(24) 등록일자 2025년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 220/30* (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01) *G02B 5/20* (2022.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/032* (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 220/301 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-7018481
(22) 출원일자(국제) 2021년11월19일
심사청구일자 2023년05월31일
(85) 번역문제출일자 2023년05월31일
(65) 공개번호 10-2023-0098322
(43) 공개일자 2023년07월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/042587
(87) 국제공개번호 WO 2022/124052
국제공개일자 2022년06월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-205539 2020년12월11일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015222279 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
하야시, 슌스케
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시키가이샤 내
기노시타, 다케히로
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 오현식

심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물 및 감광성 수지 조성물의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 감광성 수지 조성물은, 수지 (A)와, 반응성 희석제 (B)와, 용제 (C)와, 광중합 개시제 (D)와, 착색제 (E)를 함유한다. 상기 수지 (A)가, 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)와, 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)와, 구성 단위 (c)와, 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)를 갖고, 상기 구성 단위 (c)는, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1) 및 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다. 상기 수지 (A)의 구성 단위의 총량에 대하여 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이 5 내지 50몰%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류
C08F 220/32 (2022.08)
G02B 5/20 (2022.01)
G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/032 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020190008555 A*
KR1020160008957 A
KR1020120064191 A
KR1020150113567 A
KR1020130111372 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

수지 (A)와,

반응성 희석제 (B)와,

용제 (C)와,

광중합 개시제 (D)와,

착색제 (E)

를 함유하는 감광성 수지 조성물이며,

상기 수지 (A)가,

방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)와,

카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)와,

(메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)와,

탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)

를 갖고,

상기 수지 (A)가, 수지 (A-1)과 수지 (A-2)를 함유하고,

상기 수지 (A-1)은, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-1)의 구성 단위의 총량에 대하여 5 내지 30몰%이고,

상기 수지 (A-2)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-2)의 구성 단위의 총량에 대하여 35몰% 내지 50몰%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)가, 불포화 카르복실산 유래의 구성 단위 (b-1), 다염기산 유래의 구성 단위 (b-2), 및 다염기산 무수물 유래의 구성 단위 (b-3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수지 (A-1)이, 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)를 더 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)가, 스티렌 유래의 구성 단위 및 벤질(메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수지 (A)의 총량에 대하여 상기 수지 (A-1)을 10 내지 90질량% 함유하고, 상기 수지 (A-2)를 10 내지 90질량% 함유하고,

상기 수지 (A-1)이, 에폭시기를 갖는 수지 (A-1) 전구체의 에폭시기에 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물이 부가되고, 상기 에폭시기의 개환에 의해 발생한 히드록시기에 다염기산 또는 다염기산 무수물이 더 부가된 수지이고,

상기 수지 (A-2)가, 카르복시기를 갖는 수지 (A-2) 전구체의 카르복시기의 일부에 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 또는 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트가 부가된 수지이고,

상기 에폭시기를 갖는 수지 (A-1) 전구체는, 방향환 함유 중합성 모노머, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트, 및 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머의 중합체이고,

상기 카르복시기를 갖는 수지 (A-2) 전구체는, 방향환 함유 중합성 모노머, 카르복시기 함유 중합성 모노머, 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머의 중합체인, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 착색제 (E)가 유기 흑색 안료인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

분산제 (F)를 더 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수지 (A)를 2 내지 20질량% 함유하고,

상기 반응성 희석제 (B)를 3 내지 20질량% 함유하고,

상기 용제 (C)를 50 내지 90질량% 함유하며, 또한

상기 착색제 (E)를 3 내지 30질량% 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 블랙 칼럼 스페이서.

청구항 10

제9항에 기재된 블랙 칼럼 스페이서를 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 소자.

청구항 11

공정 Ⅰ: 수지 (A1)과, 용제 (C1)과, 착색제 (E)와, 임의 성분의 분산제 (F)를 혼합하는 공정과,

공정 Ⅱ: 수지 (A2)와, 반응성 희석제 (B)와, 용제 (C2)와, 광중합 개시제 (D)와, 공정 Ⅰ에서 얻어진 혼합물을 혼합하는 공정

을 이 순서로 갖는 감광성 수지 조성물의 제조 방법이며,

상기 수지 (A1) 및 상기 수지 (A2)가, 각각,

방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)와,

카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)와,

(메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)와,

탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)

를 갖고,

상기 수지 (A1)이, 수지 (A-1) 및 수지 (A-2) 중 어느 한쪽이고,

상기 수지 (A2)가, 상기 수지 (A-1) 및 상기 수지 (A-2) 중 상기 수지 (A1)과 다른 한쪽이고,

상기 수지 (A-1)은, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 상기 수지 (A-1)의 구성 단위의 총량에 대하여 5 내지 30몰%이고,

상기 수지 (A-2)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-2)의 구성 단위의 총량에 대하여 35몰% 내지 50몰%인, 감광성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물, 화상 표시 소자, 및 감광성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2020년 12월 11일에, 일본에서 출원된 특허 출원 제2020-205539호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 근년, 자원 절약 및 에너지 절약의 관점에서, 각종 코팅, 인쇄, 도료, 접착제 등의 분야에 있어서, 자외선, 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능한 감광성 수지 조성물이 널리 사용되고 있다. 감광성 수지 조성물은, 프린트 배선 기판 등의 전자 재료의 분야에 있어서, 솔더 레지스트, 컬러 필터용 레지스트 등에 사용되고 있다.

[0004] 컬러 필터는, 일반적으로, 유리 기판 등의 투명 기판과, 투명 기판 위에 형성된 적(R), 녹(G) 및 청(B)의 화소와, 화소의 경계에 형성되는 블랙 매트릭스와, 화소 및 블랙 매트릭스 위에 형성되는 보호막을 갖는다. 컬러 필터는, 통상 투명 기판 위에, 블랙 매트릭스와 각 화소와 보호막을 순차 형성함으로써 제조된다.

[0005] 각 화소 및 블랙 매트릭스의 형성 방법으로서, 다양한 제조 방법이 제안되어 있다. 현재, 감광성 수지 조성물을 레지스트로서 사용하고, 도포, 노광, 현상 및 베이킹을 반복하는 포토리소그래피법을 이용하는 방법이, 각 화소 및 블랙 매트릭스의 형성 방법으로서 주류로 되어 있다. 이 방법을 이용하여 형성한 각 화소 및 블랙 매트릭스는, 내광성 및 내열성이 우수하고, 핀 홀 등의 결함이 적다.

[0006] 일반적으로, 포토리소그래피법에 사용되는 감광성 수지 조성물은, 수지, 반응성 희석제, 광중합 개시제, 착색제 및 용제를 함유하고 있다. 포토리소그래피법에 사용되는 감광성 수지 조성물은, 현상성을 갖고 있을 필요가 있다.

[0007] 종래, 감광성 수지 조성물에 사용되는 수지로서, 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 카르복실산 무수물, 에폭시기를 갖는 라디칼 중합성 화합물, 다른 라디칼 중합성 화합물의 공중합체인 수지가 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0008] 또한, 감광성 수지 조성물에 사용되는 수지로서, 글리시딜(메트)아크릴레이트를 사용하여 합성되고, 산기를 갖지 않고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 1000 내지 50000인 공중합체 및 산기를 갖고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 1000 내지 50000인 공중합체를 포함하는, 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평06-043643호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2015-222279호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 최근, 액정 표시 소자 및 액정 표시 소자를 형성하고 있는 각 부재에 있어서는, 보다 엄밀한 치수 정밀도가 요구되고 있다. 이 때문에, 블랙 매트릭스, 컬러 필터, 블랙 칼럼 스페이서가 재료로서 사용할 수 있는 감광성 수지 조성물에는, 보다 우수한 현상성이 요구되고 있다. 또한, 액정 표시 소자의 표시 특성을 향상시키기 위해서, 상기 용도에 사용되는 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화막은, 양호한 착색제 분산성을 갖고 있을 필요가 있다. 또한, 액정 표시 소자의 열화를 방지하기 위해서, 상기 용도에 사용되는 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화막은, 높은 탄성 회복률을 가질 것이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은, 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 착색제 분산성, 현상성 및 탄성 회복률이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 이하의 양태를 포함한다.

[0013] 본 발명의 제1 양태는, 이하의 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0014] [1] 수지 (A)와,

[0015] 반응성 희석제 (B)와,

[0016] 용제 (C)와,

[0017] 광중합 개시제 (D)와,

[0018] 착색제 (E)

[0019] 를 함유하는 감광성 수지 조성물이며,

[0020] 상기 수지 (A)가,

[0021] 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)와,

[0022] 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)와,

[0023] 구성 단위 (c)와,

[0024] 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)

[0025] 를 갖고,

[0026] 상기 구성 단위 (c)는, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1) 및 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며,

[0027] 상기 수지 (A)의 구성 단위의 총량에 대하여 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이 5 내지 50몰%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0028] 본 발명의 제1 양태의 상기 감광성 수지 조성물은, 이하의 [2] 내지 [9]에 기재되는 특징을 갖는 것이 바람직하다. 이하의 [2] 내지 [9]에 기재되는 특징은, 2개 이상을 임의로 조합하는 것도 바람직하다.

[0029] [2] 상기 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)가, 불포화 카르복실산 유래의 구성 단위 (b-1), 다염기산 유래의 구성 단위 (b-2), 및 다염기산 무수물 유래의 구성 단위 (b-3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, [1]에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0030] [3] 상기 수지 (A)가, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)을 갖는, [1] 또는 [2]에 기재된 감광성

수지 조성물.

[0031] [4] 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)가, 스티렌 유래의 구성 단위 및 벤질(메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0032] [5] 상기 수지 (A)가, 수지 (A-1)과 수지 (A-2)를 함유하고,

[0033] 상기 수지 (A-1)은, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-1)의 구성 단위의 총량에 대하여 5 내지 30몰%이며,

[0034] 상기 수지 (A-2)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-2)의 구성 단위의 총량에 대하여 35몰% 내지 50몰%인, [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0035] [6] 상기 수지 (A)의 총량에 대하여 상기 수지 (A-1)을 10 내지 90질량% 함유하고, 상기 수지 (A-2)를 10 내지 90질량% 함유하며,

[0036] 상기 수지 (A-1)이, 에폭시기를 갖는 수지 (A-1) 전구체의 에폭시기에 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물이 부가되고, 상기 에폭시기의 개환에 의해 발생한 히드록시기에 다염기산 또는 다염기산 무수물이 더 부가된 수지이며,

[0037] 상기 수지 (A-2)가, 카르복시기를 갖는 수지 (A-2) 전구체의 카르복시기의 일부에 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 또는 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트가 부가된 수지이며,

[0038] 상기 에폭시기를 갖는 수지 (A-1) 전구체는, 방향환 함유 중합성 모노머, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트, 및 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머의 중합체이며,

[0039] 상기 카르복시기를 갖는 수지 (A-2) 전구체는, 방향환 함유 중합성 모노머, 카르복시기 함유 중합성 모노머, 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머의 중합체인, [1] 내지 [5] 중 어느 것에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0040] [7] 상기 착색제 (E)가 유기 흑색 안료인, [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0041] [8] 분산제 (F)를 더 함유하는, [1] 내지 [7] 중 어느 것에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0042] [9] 상기 수지 (A)를 2 내지 20질량% 함유하고,

[0043] 상기 반응성 희석제 (B)를 3 내지 20질량% 함유하고,

[0044] 상기 용제 (C)를 50 내지 90질량% 함유하며, 또한

[0045] 상기 착색제 (E)를 3 내지 30질량% 함유하는, [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0046] 본 발명의 제2 양태는, 이하의 블랙 칼럼 스페이서를 제공한다.

[0047] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 블랙 칼럼 스페이서.

[0048] 본 발명의 제3 양태는, 이하의 화상 표시 소자를 제공한다.

[0049] [11] [10]에 기재된 블랙 칼럼 스페이서를 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 소자.

[0050] 본 발명의 제4 양태는, 이하의 감광성 수지 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0051] [12] 공정 Ⅰ: 수지 (A1)과, 용제 (C1)과, 착색제 (E)와, 임의 성분의 분산제 (F)를 혼합하는 공정과,

[0052] 공정 Ⅱ: 수지 (A2)와, 반응성 희석제 (B)와, 용제 (C2)와, 광중합 개시제 (D)와, 공정 Ⅰ에서 얻어진 혼합물을 혼합하는 공정

[0053] 을 이 순서로 갖는 감광성 수지 조성물의 제조 방법이며,

[0054] 상기 수지 (A1) 및 상기 수지 (A2)가, 각각,

[0055] 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)와,

[0056] 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)와,

[0057] 구성 단위 (c)와,

[0058] 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)

[0059] 를 갖고, 상기 구성 단위 (c)는 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1) 및 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며,

[0060] 상기 수지 (A1) 및 상기 수지 (A2)는 각각, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 구성 단위의 총량에 대하여 5 내지 60몰%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조 방법.

[0061] 본 발명의 제4 양태는, 이하의 특징을 갖는 것도 바람직하다.

[0062] [13] 상기 수지 (A1)이, 수지 (A-1) 및 수지 (A-2) 중 어느 한쪽이며,

[0063] 상기 수지 (A2)가, 상기 수지 (A-1) 및 상기 수지 (A-2) 중 상기 수지 (A1)과 다른 한쪽이며,

[0064] 상기 수지 (A-1)은, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 상기 수지 (A-1)의 구성 단위의 총량에 대하여 5 내지 30몰%이며,

[0065] 상기 수지 (A-2)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-2)의 구성 단위의 총량에 대하여 35몰% 내지 50몰%인, [12]에 기재된 감광성 수지 조성물의 제조 방법.

발명의 효과

[0066] 본 발명에 따르면, 착색제 분산성, 현상성 및 탄성 회복률이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화한 수지 경화막은, 착색제 분산성 및 탄성 회복률이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세히 설명한다. 단, 본 발명은, 이하에 기재하는 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 본 발명은 이하의 예에만 한정되지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 수, 양, 비율, 조성, 종류, 위치, 재료, 구성 등에 대하여, 부가, 생략, 치환이나, 변경이 가능하다.

[0068] 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴로일옥시기」란, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기로부터 선택되는 적어도 1종을 의미하고, 「(메트)아크릴산」란, 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택되는 적어도 1종을 의미하며, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로부터 선택되는 적어도 1종을 의미한다.

[0069] 「구성 단위」란, 수지 (A)를 구성하는 모노머 단위이다.

[0070] 「구성 단위의 함유량」이란, 구성 모노머의 총 몰수에 대한 함유량(몰%)이다.

[0071] 「모노머 유래 구성 단위」란, 수지 (A)를 구성하는 모노머 중 특정의 모노머에 유래하는 구성 단위이다.

[0072] <감광성 수지 조성물>

[0073] 이하, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0074] 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물은, 수지 (A), 반응성 희석제 (B), 용제 (C), 광중합 개시제 (D), 및 착색제 (E)를 함유한다. 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라 분산제 (F)를 함유해도 된다.

[0075] [수지 (A)]

[0076] 본 실시 형태의 수지 (A)는, 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)(이하, 단순히 「구성 단위 (a)」라고도 함)와, 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)(이하, 단순히 「구성 단위 (b)」라고도 함)와, 구성 단위 (c)와, 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)(이하, 단순히 「구성 단위 (d)」라고도 함)를 적어도 갖는다. 상기 구성 단위 (c)는, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)(이하, 단순히 「구성 단위 (c-1)」이라고도 함) 및 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)(이하, 단순히 「구성 단위 (c-2)」라고도 함)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0077] 「구성 단위 (a)」

[0078] 구성 단위 (a)는 방향환 골격을 갖는다. 수지 (A)가 구성 단위 (a)를 가짐으로써, 착색제 (E)의 분산성이 보다 우수한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 특히, 착색제 (E)로서 안료를 사용한 경우에, 수지 (A)가 구성 단위 (a)를 가짐에 따른 분산성 향상의 효과가 현저하게 얻어진다. 구성 단위 (a)는, 공중합에 의해 수지 (A)를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 방향환 함유 중합성 모노머 (m-1)을 사용함으로써 도입한다(방향환 함

유 중합성 모노머 유래로 한다). 방향환 함유 중합성 모노머 (m-1)로서는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, o-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, p-비닐톨루엔, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, p-니트로스티렌, p-시아노스티렌, p-아세틸 아미노스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시-폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트(상품명: 라이트 아크릴레이트 P-200A, 교에이 가가쿠사 제조), o-페녹시벤질(메트)아크릴레이트, m-페녹시벤질(메트)아크릴레이트, p-페녹시벤질(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 입수의 용이성의 현상성을 향상시킨다는 관점에서, 스티렌, 벤질(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 이들의 방향환 함유 중합성 모노머 (m-1)은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다. 즉, 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)가, 스티렌 유래의 구성 단위 및 벤질(메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0079] 「구성 단위 (b)」

[0080] 구성 단위 (b)는 방향환 골격을 갖지 않고, 카르복시기를 갖는다. 카르복시기는, 무수물로서 갖고 있어도 된다. 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)가, 불포화 카르복실산 유래의 구성 단위 (b-1), 다염기산 유래의 구성 단위 (b-2) 및 다염기산 무수물 유래의 구성 단위 (b-3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 구성 단위 (b)는, 일반적으로 이하의 2개의 방법에 의해, 수지 (A) 중에 도입할 수 있다.

[0081] 제1 방법은, 공중합에 의해 수지 (A)를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 카르복시기 함유 중합성 모노머를 사용함으로써 도입하는(카르복시기 함유 중합성 모노머 유래로 하는) 방법이다. 카르복시기 함유 중합성 모노머 (m-2)로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, α-브로모(메트)아크릴산, β-프릴(메트)아크릴산, 크로톤산, 프로피올산, 신남산, α-시아노신남산, 말레산모노메틸, 말레산모노에틸, 말레산모노이소프로필, 푸마르산모노메틸, 이타콘산모노에틸 등의 불포화 카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 카르복시기 함유 중합성 모노머는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다. 이들 중에서도, 입수의 용이성 및 반응성의 관점에서, (메트)아크릴산이 바람직하다.

[0082] 제2 방법은, 공중합에 의해 수지 (A)의 전구체를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)을 사용하고, 그 에폭시기에 카르복시기 함유 화합물의 카르복시기를 부가 반응시킴으로써, 에폭시기를 개환하고, 그 때에 발생한 수산기에 다염기산 (n-1) 또는 다염기산 무수물 (n-2)를 부가시켜서 카르복시기를 도입하는 방법이다.

[0083] 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)으로서는, 예를 들어 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-글리시딜옥시에틸(메트)아크릴레이트, 지환식 에폭시를 갖는 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 그 락톤 부가물(예를 들어, 다이셀 가가쿠 고교(주) 제조 사이클로머(등록상표) A200, M100), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트의 모노(메트)아크릴산에스테르, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트의 에폭시화물, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트의 에폭시화물 등을 들 수 있다.

[0084] 이들 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다. 이들 중에서도, 입수의 용이성 및 반응성의 관점에서, 글리시딜(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 카르복시기 함유 화합물로서는, 상술한 제1 방법에서 예를 들은 불포화 카르복실산을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 반응성의 관점에서, (메트)아크릴산이 바람직하다.

[0085] 다염기산 (n-1)로서는, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 4-메틸헥사히드로프탈산, 숙신산 등을 들 수 있다.

[0086] 다염기산 무수물 (n-2)로서는, 상술한 다염기산의 무수물을 들 수 있다. 이들 다염기산 및 다염기산 무수물은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종류 이상을 사용해도 된다. 이들 중에서도, 현상성을 향상시킨다는 관점에서, 테트라히드로프탈산 무수물이 바람직하다.

[0087] 제2 방법에서는, 전구체에 포함되는 에폭시기에 카르복시기 함유 화합물의 카르복시기를 부가 반응시킬 때, 전구체의 에폭시기의 일부를 미반응인 채로 남김으로써, 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)로서 남길 수 있다. 또한, 전구체의 에폭시기에 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 카르복시기 함유 화합물을 부가 반응시켜서, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)을 도입할 수도 있다.

[0088] 「구성 단위 (c)」

[0089] 「구성 단위 (c-1)」

[0090] 구성 단위 (c-1)은, 방향환 골격 및 카르복시기를 갖지 않고, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는다. 구성 단위 (c-1)은, 일반적으로 이하의 2개의 방법에 의해, 수지 (A) 중에 도입할 수 있다.

[0091] 제1 방법은, 공중합에 의해 수지 (A)의 전구체를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)을 사용하고, 그 에폭시기에 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물을 부가시킴으로써 도입하는 방법이다. 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)은, 상술한 것을 사용할 수 있다.

[0092] 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물 (m-2)로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, α-브로모(메트)아크릴산, β-프릴(메트)아크릴산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수지 (A)를 합성할 때의 반응성이나 입수 용이성의 관점에서, (메트)아크릴산이 바람직하다. 이들 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다.

[0093] 제2 방법은, 공중합에 의해 수지 (A)의 전구체를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 카르복시기 함유 모노머를 사용하고, 그 카르복시기에 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3) 또는 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-4)를 부가시킴으로써 도입하는 방법이다. 카르복시기 함유 모노머로서는, 상술한 카르복시기 함유 중합성 모노머로서 예시되어 있는 불포화 카르복실산을 사용할 수 있다. 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)으로서는, 상술한 것을 사용할 수 있다. 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-4)로서는, 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0094] 구성 단위 (c-2)는, 방향환 골격, 카르복시기, 및 (메트)아크릴로일옥시기를 갖지 않고, 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는다. 구성 단위 (c-2)가 갖는 카르복시기와 반응하는 관능기로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 통상 에폭시기, 옥세타닐기, 이소시아나토기 등을 들 수 있으며, 특히 에폭시기가 바람직하다. 구성 단위 (c-2)는, 공중합에 의해 수지 (A)를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 카르복시기와 반응하는 관능기 함유 중합성 모노머를 사용함으로써 도입하는(카르복시기와 반응하는 관능기 함유 중합성 모노머 유래로 하는) 방법이다.

[0095] 카르복시기와 반응하는 관능기 함유 중합성 모노머로서는, 상술한 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3) 외에, 옥세타닐(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산(3-메틸옥세탄-3-일)메틸, (메트)아크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)메틸, (메트)아크릴산(3-메틸옥세탄-3-일)에틸, (메트)아크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)에틸, (메트)아크릴산(3-클로로메틸옥세탄-3-일)메틸, (메트)아크릴산(옥세탄-2-일)메틸, (메트)아크릴산(2-메틸옥세탄-2-일)메틸, (메트)아크릴산(2-에틸옥세탄-2-일)메틸, (1-메틸-1-옥세타닐-2-페닐)-3-(메트)아크릴레이트, (1-메틸-1-옥세타닐)-2-트리플루오로메틸-3-(메트)아크릴레이트, (1-메틸-1-옥세타닐)-4-트리플루오로메틸-2-(메트)아크릴레이트 등의 옥세타닐기 함유 (메트)아크릴레이트; 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트 등의 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 카르복시기와 반응하는 관능기 함유 중합성 모노머는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다.

[0096] 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)와, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)과, 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)를 수지 (A) 중에 도입하는 방법은, 상술한 구성 단위 (b), 구성 단위 (c-1), 구성 단위 (c-2)를 도입하는 방법을 적절히 조합하여 도입할 수 있다. 바람직한 방법은, 공중합에 의해 수지 (A)의 전구체를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3)을 사용하고, 해당 에폭시기의 일부에 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물을 부가시킴으로써, 에폭시기를 개환하고, 그 때에 발생한 수산기의 일부에 다염기산 무수물을 부가시키면 된다. 즉, 수지 (A)에 도입되는 구성 단위로서는, 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)(다염기산 무수물 유래의 구성 단위), (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)(카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물 (m-2) 유래의 구성 단위), 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)(에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위 중 미반응의 에폭시기가 남는 구성 단위)를 들 수 있다. 다른 방법으로서, 공중합에 의해 수지 (A)의 전구체를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 카르복시기 함유 중합성 모노머를 사용하고, 카르복시기 함유 중합성 모노머 유래의 카르복시기의 일부에 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 또는 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트를 부가하면 된다. 즉, 수지 (A)에 도입되는 구성 단위로서는, 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b), (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)을 들 수 있다.

[0097] 「구성 단위 (d)」

[0098] 구성 단위 (d)는, 방향환 골격, 카르복시기, (메트)아크릴로일옥시기 및 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖지 않고, 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는다. 수지 (A)가 구성 단위 (d)를 가짐으로써, 탄성 회복률이 보다 우수한 경화막을 부여하는 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 구성 단위 (d)는, 공중합에 의해 수지 (A)를 제조할 때에 사용하는 중합성 모노머로서, 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머 (m-5)를 사용함으로써 도입한다(탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머 유래로 한다).

[0099] 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머 (m-5)로서는, 예를 들어 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 노르보르넨(비시클로[2.2.1]헵트-2-엔), 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 10]도데카-3-엔, 8-메틸테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 10]도데카-3-엔, 8-에틸테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 10]도데카-3-엔, 디시클로펜타디엔, 트리시클로[5.2.1.02, 6]데크-8-엔, 트리시클로 [5.2.1.02, 6]데크-3-엔, 트리시클로[4.4.0.12, 5]운데카-3-엔, 트리시클로 [6.2.1.01, 8]운데카-9-엔, 트리시클로[6.2.1.01, 8]운데카-4-엔, 테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 10.01, 6]도데카-3-엔, 8-메틸테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 10.01, 6]도데카-3-엔, 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 12]도데카-3-엔, 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.12, 5.17, 10.01, 6]도데카-3-엔, 펜타시클로 [6.5.1.13, 6.02, 7.09, 13]펜타데크-4-엔, 펜타시클로[7.4.0.12, 5.19, 12.08, 13]펜타데크-3-엔 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성의 관점에서, 트리시클로데카닐(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 이들 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다.

[0100] 「기타 구성 단위 (e)」

[0101] 본 실시 형태의 수지 (A)는, 필요에 따라서, 상술한 구성 단위 이외의, 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 라디칼 중합성 모노머 (m-6) 유래의 구성 단위 (e)를 가져도 된다.

[0102] 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 라디칼 중합성 모노머 (m-6)으로서는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 디엔 화합물; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 이소-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, 이소-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 에틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트, 로진O(메트)아크릴레이트, 노르보르닐(메트)아크릴레이트, 5-메틸노르보르닐(메트)아크릴레이트, 5-에틸노르보르닐(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 1,1,1-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로-n-프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로-이소프로필(메트)아크릴레이트, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필(메트)아크릴레이트, 트리페닐메틸(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 쿠밀(메트)아크릴레이트, 4-페녹시페닐(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 비페닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 나프탈렌(메트)아크릴레이트, 안트라센(메트)아크릴레이트, (메트)아크로일옥시에틸이소시아네이트(즉 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트)와 ε-카프로락탐의 반응 생성물, (메트)아크로일옥시에틸이소시아네이트와 프로필렌글리콜모노메틸에테르의 반응 생성물 등의 (메트)아크릴산에스테르 화합물; (메트)아크릴산아미드, (메트)아크릴산N,N-디메틸아미드, (메트)아크릴산N,N-디에틸아미드, (메트)아크릴산N,N-디프로필아미드, (메트)아크릴산N,N-디-이소프로필아미드, (메트)아크릴산안트라세닐아미드 등의 (메트)아크릴산아미드; (메트)아크릴산아닐리드, (메트)아크릴로니트릴, 아크롤레인, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐, 불화비닐리덴, N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 아세트산비닐, 비닐톨루엔 등의 비닐 화합물; 시트라콘산디에틸, 말레산디에틸, 푸마르산디에틸, 이타콘산디에틸 등의 불포화 디카르복실산디에스테르 화합물; N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 등의 모노말레이미드 화합물을 들 수 있다.

[0103] (수지 (A)의 구성 단위의 비율)

[0104] 본 실시 형태에서 사용하는 수지 (A)는, 구성 단위의 총량(구성 모노머의 총 몰수)에 대하여 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이 5 내지 50몰%이다. 구성 단위 (a)의 함유량이 5몰% 이상이면, 감광성 수지 조성물로서 양호한 착색제 분산성을 갖고, 현상성도 양호하다. 구성 단위 (a)의 함유량이 50몰% 이하이면 구성 단위 (b), 구성 단위 (c) 및 구성 단위 (d)의 함유량을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 감광성 수지 조성물로서의 광경화성, 현상성, 또한 경화물로서의 탄성 회복률 등, 필요한 특성의 밸런스가 취해진 감광성 수지

조성물이 얻어진다. 필요에 따라서, 상기 구성 단위 (a)의 함유량은, 5 내지 10몰%나, 10 내지 20몰%나, 20 내지 30몰%나, 30 내지 40몰%나, 40 내지 50몰%여도 된다.

[0105] 그 중에서도, 본 실시 형태에서 사용하는 수지 (A)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이 다른 2종류의 수지 (A-1) 및 수지 (A-2)를 병용함으로써, 상승 효과를 발휘하고, 탄성 회복률이 보다 향상된 경화막을 부여하고, 착색제 분산성이나 현상성이 보다 향상된 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 상기 수지 (A-1)은, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-1)의 구성 단위의 총량에 대하여 바람직하게는 5 내지 30몰%이며, 보다 바람직하게는 5 내지 25몰%이다. 상기 함유량은 필요에 따라서, 5 내지 8몰%나, 5 내지 10몰%나, 5 내지 15몰%나, 10 내지 20몰%인 것도 바람직하다. 상기 수지 (A-2)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-2)의 구성 단위의 총량에 대하여 바람직하게는 35몰% 내지 50몰%이며, 보다 바람직하게는 40 내지 50몰%이다. 상기 함유량은 필요에 따라서, 38 내지 50몰%나, 42 내지 45몰%인 것도 바람직하다.

[0106] 수지 (A)로서 다른 2종류의 수지 (A-1) 및 수지 (A-2)를 병용하는 경우, 수지 (A)에 대한 수지 (A-1)의 비율은, 10 내지 90질량%인 것이 바람직하고, 30 내지 70질량%인 것이 보다 바람직하며, 45 내지 65질량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 비율은, 48 내지 60질량%나, 50 내지 58질량% 등이어도 된다. 수지 (A)에 대한 수지 (A-2)의 비율은, 10 내지 90질량%인 것이 바람직하고, 30 내지 70질량%인 것이 보다 바람직하며, 35 내지 55질량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 비율은, 38 내지 53질량%나, 40 내지 50질량% 등이어도 된다.

[0107] 수지 (A-1)의 바람직한 구성으로서는, 방향환 함유 중합성 모노머 (m-1), 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3), 및 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머 (m-5)의 중합체인 수지 (A) 전구체의 에폭시기에, 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물 (m-2)가 부가되고, 또한 상기 에폭시기의 개환에 의해 발생한 히드록시기에 다염기산 (n-2) 또는 다염기산 무수물 (n-3)이 부가된 수지이다. 수지 (A-1)을 이와 같은 구성으로 함으로써, 다른 구성 단위의 함유량 밸런스를 취하면서, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량을 컨트롤 할 수 있기 때문에, 착색제 분산성이나 현상성이 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있어, 탄성 회복률이 우수한 경화막이 얻어진다.

[0108] 수지 (A-2)의 바람직한 구성으로서는, 방향환 함유 중합성 모노머 (m-1), 카르복시기 함유 중합성 모노머 (m-2), 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 중합성 모노머 (m-5)의 중합체인 수지 (A) 전구체의 카르복시기의 일부에, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-3) 또는 이소시아나토기 함유 (메트)아크릴레이트 (m-4)가 부가된 수지이다. 수지 (A-2)를 이와 같은 구성으로 함으로써, 다른 구성 단위의 함유량 밸런스를 취하면서, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량을 컨트롤할 수 있기 때문에, 착색제 분산성이나 현상성이 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있고, 탄성 회복률이 우수한 경화막이 얻어진다.

[0109] 상기 카르복시기를 갖는 구성 단위 (b)의 함유량은, 구성 단위의 총량(구성 모노머의 총 몰수)에 대하여 5 내지 50몰%인 것이 바람직하고, 8 내지 40몰%인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 30몰%인 것이 더욱 바람직하며, 13 내지 25몰%인 것이 특히 바람직하다. 상기 양은, 15 내지 23몰%나, 18 내지 20몰%인 것도 바람직하다. 구성 단위 (b)의 함유량이 5몰% 이상이면 현상성이 양호한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 구성 단위 (b)의 함유량이 50몰% 이하이면, 현상 시에 노광부가 씻겨나가서 잔막률이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0110] 상기 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위 (c-1)의 함유량은, 구성 단위의 총량(구성 모노머의 총 몰수)에 대하여 5 내지 50몰%인 것이 바람직하고, 10 내지 40몰%인 것이 보다 바람직하며, 12 내지 30몰%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 양은, 15 내지 28몰%나, 18 내지 25몰%인 것도 바람직하다. 구성 단위 (c-1)의 함유량이 5몰% 이상이면 광경화성, 내용제성, 현상성이 양호한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 구성 단위 (c-1)의 함유량이 50몰% 이하이면, 광경화성을 적정 범위로 억제할 수 있어, 현상 시에 미노광부의 잔사가 발생하는 것을 방지할 수 있다. 구성 단위 (c-1)의 함유량은, 상기 수지 (A-1)의 경우, 20 내지 30몰%인 것이 특히 바람직하고, 상기 수지 (A-2)의 경우, 10 내지 20몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0111] 상기 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)의 함유량은, 구성 단위의 총량(구성 모노머의 총 몰수)에 대하여 0 내지 20몰%인 것이 바람직하고, 0 내지 15몰%인 것이 보다 바람직하고, 0 내지 10몰%인 것이 더욱 바람직하며, 0 내지 5몰%인 것이 특히 바람직하다. 구성 단위 (c-2)의 함유량이 20몰% 이하이면, 현상성이 양호한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 구성 단위 (c-1)의 함유량은, 상기 수지 (A-1)의 경우, 0.1 내지 5몰%인 것이 특히 바람직하고, 상기 수지 (A-2)의 경우, 0몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0112] 상기 탄소 원자수 7 내지 20의 가교 지환식 탄화수소기를 갖는 구성 단위 (d)의 함유량은, 구성 단위의 총량(구

성 모노머의 총 몰수)에 대하여 1 내지 40몰%인 것이 바람직하고, 3 내지 35몰%인 것이 보다 바람직하며, 5 내지 30몰%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 양은 필요에 따라서, 8 내지 25몰%나, 10 내지 20몰%나, 15 내지 18몰% 등이어도 된다. 구성 단위 (d)의 함유량이 1몰% 이상이면 탄성 회복률이 우수한 경화막이 얻어진다. 구성 단위 (d)의 함유량이 40몰% 이하이면, 경화성이 우수한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 구성 단위 (d)의 함유량은, 상기 수지 (A-1)의 경우, 10 내지 30몰%인 것이 특히 바람직하고, 상기 수지 (A-2)의 경우, 5 내지 10몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0113] 수지 (A)에는, 필요에 따라 구성 단위 (a), 구성 단위 (b), 구성 단위 (c), 구성 단위 (d) 이외의 구성 단위 (e)를 도입할 수 있다.

[0114] 구성 단위 (a), 구성 단위 (b), 구성 단위 (c), 구성 단위 (d) 이외의 구성 단위 (e)를 도입하는 경우, 구성 단위의 총량(구성 모노머의 총 몰수)에 대하여 0몰% 초과 내지 60몰%인 것이 바람직하고, 0몰% 초과 내지 50몰%인 것이 보다 바람직하다.

[0115] 구성 단위 (a) 내지 (d) 이외의 구성 단위 (e)의 도입예로서는, 구성 단위 (a) 내지 (d)의 도입에 사용하는 상술한 중합성 모노머 이외의 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 라디칼 중합성 모노머를 사용하여, 수지 (A)의 합성을 행하는 것 외에, 이하의 도입예를 들 수 있다. 예를 들어, 상기 수지 (A-1)의 바람직한 구성의 경우, 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합체인 수지 (A) 전구체의 에폭시기에 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물을 부가시킨 경우에는, 미반응의 에폭시기가 잔존하고 있는 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위에 대해서는, 카르복시기와 반응하는 관능기를 갖는 구성 단위 (c-2)로서 카운트된다. 또한, 카르복시기 함유 (메트)아크릴 화합물이 부가되어 에폭시기가 소실된 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위에 대해서는, 구성 단위 (a), 구성 단위 (b), 구성 단위 (c), 구성 단위 (d) 이외의 구성 단위 (e)로서 카운트된다.

[0116] (수지 (A)의 제조 방법)

[0117] 본 실시 형태에서 사용하는 수지 (A)를 얻기 위한 공중합 반응, 또는 부가 반응을 행하기 전의 수지 (A) 전구체를 얻기 위한 공중합 반응에 있어서의 반응 조건은, 통상법에 따라서 적절히 설정하면 된다. 공중합 반응은, 예를 들어 용매 중에 공중합시키기 위한 중합성 모노머와 중합 개시제를 적하하면서, 바람직하게는 50 내지 150℃, 보다 바람직하게는 60 내지 140℃에서, 1 내지 12시간 정도의 반응을 행하면 된다. 수지 (A) 전구체에 대한 부가 반응은, 용매 중에 수지 (A) 전구체와 부가 반응시키기 위한 모노머를 첨가하고, 부가 반응 촉매를 더 첨가하고, 바람직하게는 50 내지 150℃, 보다 바람직하게는 80 내지 130℃에서, 3 내지 12시간 정도의 반응을 행하면 된다. 또한, 이 부가 반응에서는, 수지 (A) 전구체를 얻기 위한 공중합 반응에 사용한 용매가 포함되어 있어도 문제는 없다. 그 때문에, 수지 (A) 전구체를 얻기 위한 공중합 반응이 종료한 후에, 용매를 제거하지 않고, 계속해서 부가 반응을 행할 수 있다.

[0118] 공중합 반응에 사용할 수 있는 용매로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있다. 용매의 구체예로서는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트; 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 다른 에테르 화합물; 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤 화합물; 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부티르산메틸, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산n-프로필, 아세트산i-프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 아세트산n-아밀, 아세트산i-아밀, 프로피온산n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산n-프로필, 부티르산i-프로필, 부티르산n-부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산n-프로필, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 2-옥소부티르산에틸 등의 에스테르 화합물; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 화합물; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세

트아미드 등의 카르복실산아미드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다.

[0119] 이들 중에서도, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트, 즉, 글리콜에테르계 용매가 바람직하다.

[0120] 공중합 반응용 용매의 사용량은, 특별히 한정되지는 않지만, 모노머의 투입량 합계를 100질량부로 한 경우에, 일반적으로는 30 내지 1000질량부, 바람직하게는 50 내지 800질량부이다. 용매의 사용량이 1000질량부 이하이면 연쇄 이동 작용에 의한 수지 (A)의 분자량의 저하를 효율적으로 억제하고, 또한 수지 (A)의 점도를 적절한 범위로 제어할 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 용매의 사용량이 30질량부 이상이면, 공중합 반응에 이상이 일어나는 것을 방지할 수 있어, 공중합 반응을 안정적으로 행할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 수지 (A)의 착색이나 겔화도 방지할 수 있다.

[0121] 공중합 반응에 사용할 수 있는 중합 개시제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있다. 중합 개시제의 구체예로서는, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴, 과산화벤조일 및 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등을 들 수 있다. 이들 중합 개시제는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다. 중합 개시제의 사용량은, 특별히 한정되지는 않지만, 모노머의 전체 투입량을 100질량부로 한 경우에, 일반적으로는 0.5 내지 20질량부이고, 바람직하게는 0.7 내지 15질량부이며, 보다 바람직하게는 1 내지 10질량부이다.

[0122] 수지 (A) 전구체에 모노머를 부가 반응시키기 위해서 사용하는 부가 반응 촉매의 종류는 특별히 한정되지 않고, 필요에 따라 선택된다. 부가 반응 촉매로서는, 예를 들어 트리에틸아민과 같은 제3급 아민, 트리에틸벤질암모늄 클로라이드와 같은 제4급 암모늄염, 트리페닐포스핀과 같은 인 화합물, 크롬의 킬레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들 부가 반응 촉매는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다. 부가 반응 촉매의 사용량은, 특별히 한정되지는 않지만, 수지 (A) 전구체의 양을 100질량부로 한 경우에, 일반적으로는 0.01 내지 5질량부이고, 바람직하게는 0.1 내지 2질량부이며, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1질량부이다.

[0123] 수지 (A) 전구체에 모노머를 부가 반응시킬 때에는, 겔화 방지를 위해서 중합 금지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 금지제의 종류는, 특별히 한정되지 않고 필요에 따라 선택된다. 중합 금지제로서는, 예를 들어 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 부틸히드록시톨루엔 등을 들 수 있다. 이들 중합 금지제는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다. 중합 금지제의 사용량은, 특별히 한정되지는 않지만, 수지 (A) 전구체의 양을 100질량부로 한 경우에, 일반적으로는 0.01 내지 5질량부이고, 바람직하게는 0.1 내지 2질량부이며, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1질량부이다.

[0124] (수지 (A)의 특성)

[0125] 본 발명에서 사용하는 수지 (A)는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산으로 얻어지는 중량 평균 분자량이, 1000 내지 50000인 것이 바람직하고, 3000 내지 40000인 것이 보다 바람직하며, 5000 내지 20000인 것이 더욱 바람직하다. 중량 평균 분자량이 1000 이상이면, 알칼리 현상 후에 패턴의 누락이 발생하지 않기 때문에 바람직하다. 한편, 중량 평균 분자량이 50000 이하이면 현상 시간이 적당한 시간이 되어, 사용상 실용적이기 때문에 바람직하다.

[0126] 본 발명에서 사용하는 수지 (A)의 산가(JIS K6901 5.3)는, 본 발명이 원하는 효과를 발휘하는 한 제한되지는 않지만, 통상 20 내지 300KOHmg/g, 바람직하게는 30 내지 200KOHmg/g이다. 산가가 20KOHmg/g 이상이면, 현상성이 양호해지기 때문에 바람직하다. 한편, 산가가 300KOHmg/g 이하이면 노광 부분(광경화 부분)이 알칼리 현상액에 대하여 용해되기 어려워지기 때문에 바람직하다.

[0127] 본 발명에서 사용하는 수지 (A)의 불포화기 당량은, 본 발명이 원하는 효과를 발휘하는 한 제한되지는 않지만, 통상 100 내지 4000g/몰이고, 바람직하게는 200 내지 2000g/몰이며, 보다 바람직하게는 300 내지 500g/몰이다. 불포화기 당량이 100g/몰 이상이면, 도막 물성 및 알칼리 현상성을 높일 수 있을 뿐만 아니라 효과적이기 때문에 바람직하다. 한편, 불포화기 당량이 4000g/몰 이하이면 감도를 보다 높일 수 있을 뿐만 아니라 효과적이기 때문에 바람직하다. 또한, 불포화기 당량이란, 수지 (A) 중의 불포화 결합(에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합) 1몰당 수지 (A)의 질량이다. 불포화기 당량은, 수지 (A)의 질량을 수지 (A) 중의 불포화기수로 나눔으로써 구하는 것이 가능하다(g/몰). 또한, 본 명세서에 있어서, 불포화기 당량은, 불포화기를 도입하기 위해서 사용되는 원료의 투입량으로부터 계산한 이론값이다.

[0128] 본 발명에서 사용하는 수지 (A)의 에폭시 당량은, 본 발명이 원하는 효과를 발휘하는 한 제한되지는 않지만, 통상 100 내지 4000g/몰이고, 바람직하게는 200 내지 2000g/몰이며, 보다 바람직하게는 300 내지 500g/몰이다. 에폭시 당량이 100g/몰 이상이면 도막 물성 및 보존 안정성을 높일 수 있을 뿐만 아니라 효과적이어서 바람직하다. 반대로, 에폭시 당량이 4000g/몰 이하이면, 내용제성을 보다 높일 수 있기 때문에, 효과적이다. 또한, 상기 에폭시 당량이란, 중합체의 에폭시기 1몰당 중합체의 질량이다. 이 값은, 중합체의 질량을 중합체의 에폭시기량으로 나눔으로써 구하는 것이 가능하다(g/몰). 본 명세서에 있어서 「에폭시 당량」은, 에폭시기를 도입하기 위해서 사용되는 원료의 투입량으로부터 계산한, 이론값이다.

[0129] (수지 (A)의 배합량)

[0130] 수지 (A)의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 용제 (C)를 제외한 감광성 수지 조성물의 총량 100질량부에 대하여 5 내지 40질량부인 것이 바람직하고, 10 내지 30질량부인 것이 보다 바람직하다. 수지 (A)의 배합량이 5질량% 이상이면, 양호한 경화성을 갖기 때문에 바람직하다. 한편, 수지 (A)의 배합량이 40질량부 이하이면, 양호한 도포성을 갖기 때문에 바람직하다.

[0131] [반응성 희석제 (B)]

[0132] 본 실시 형태에 사용되는 반응성 희석제 (B)는, 분자 내에 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이다. 그 중에서도 에틸렌성 불포화기를 복수 갖는 화합물이 바람직하다. 반응성 희석제 (B)를 사용함으로써, 경화막의 강도나, 기재에 대한 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0133] 반응성 희석제 (B)로서 사용되는 단관능 모노머로서는, 예를 들어 (메트)아크릴아미드, 메틸올(메트)아크릴아미드, 메톡시메틸(메트)아크릴아미드, 에톡시메틸(메트)아크릴아미드, 프로폭시메틸(메트)아크릴아미드, 부톡시메톡시메틸(메트)아크릴아미드, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-페녹시-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시-2-히드록시프로필프탈레이트, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 프탈산 유도체의 하프(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트 화합물; 스티렌, α-메틸스티렌, α-클로로메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐 화합물; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 카르복실산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 단관능 모노머는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0134] 반응성 희석제 (B)로서 사용되는 다관능 모노머로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 2,2-비스(4-(메트)아크릴록시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴록시폴리에톡시페닐)프로판, 2-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르디(메트)아크릴레이트, 프탈산디글리시딜에스테르디(메트)아크릴레이트, 글리세린트리아크릴레이트, 글리세린폴리글리시딜에테르폴리(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트(즉, 톨릴렌디이소시아네이트), 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트와 헥사메틸렌디이소시아네이트 등과 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트의 반응물, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트 화합물; 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 디아릴벤젠포스포네이트 등의 방향족 비닐 화합물; 아디프산디비닐 등의 디카르복실산에스테르 화합물; 트리알릴시아누레이트, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드메틸렌에테르, 다가 알코올과 N-메틸올(메트)아크릴아미드와의 축합물을 들 수 있다. 이들 다관능 모노머는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0135] 그 중에서도, 밀착성의 관점에서, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0136] 반응성 희석제 (B)의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 용제 (C)를 제외한 감광성 수지 조성물의 총량 100질량부에 대하여 10 내지 50질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 40질량부인 것이 보다 바람직하다. 반응성 희석제 (B)의 배합량이 10질량부 이상이면, 감광성 수지 조성물이 양호한 광경화성을 갖기 때문에 바람직하다. 반응성 희석제 (B)의 배합량이 40질량부 이하이면 감광성 수지 조성물의 도막 노광, 현상 후에 미노광부의 잔사

가 발생하기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0137] [용제 (C)]

[0138] 본 실시 형태에서 사용하는 용제 (C)는, 수지 (A)를 용해할 수 있으며 또한 수지 (A)와 반응하지 않는 불활성의 용제이면 특별히 한정되지 않고, 임의로 선택할 수 있다. 또한, 용제 (C)는, 전술한 반응성 희석제 (B)와 상용성을 갖는 것이 바람직하다. 용제 (C)로서는, 수지 (A)를 제조할 때에 사용할 수 있는 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 용제 (C)로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트가 바람직하다.

[0139] 용제 (C)는, 공중합 반응을 종료한 수지 (A) 용액으로부터 목적의 수지 (A)를 단리하고, 단리된 수지 (A)에 적절히 첨가할 수 있다. 그러나, 반드시 수지 용액으로부터 목적의 수지 (A)를 단리할 필요는 없다. 공중합 반응 종료 시에 포함되어 있는 용매를 수지 (A) 용액으로부터 분리하지 않고, 용매를 용제 (C)로서 그대로 사용할 수도 있다. 필요에 따라서, 다른 용제를 수지 (A) 용액에 첨가해도 된다. 또한, 감광성 수지 조성물을 조정할 때에 사용하는 다른 성분에 포함되어 있는 용제를 용제 (C)로서 그대로 사용해도 된다.

[0140] 용제 (C)의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 용제 (C)를 제외한 감광성 수지 조성물의 총량 100질량부에 대하여 150 내지 300질량부인 것이 바람직하고, 200 내지 250질량부인 것이 보다 바람직하다. 용제 (C)의 배합량이 150질량부 이상이면, 감광성 수지 조성물이 양호한 도포성을 갖기 때문에 바람직하다. 한편, 용제 (C)의 배합량이 300질량부 이하이면 도막에 충분한 막 두께를 갖게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0141] [광중합 개시제 (D)]

[0142] 본 실시 형태에 사용하는 광중합 개시제 (D)로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인부틸에테르 등의 벤조인 화합물; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1등의 아세토페논 화합물; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논 화합물; 크산톤, 티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 크산톤 화합물; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈 화합물; 벤조페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라키스(t-부틸디옥시카르보닐)벤조페논 등의 벤조페논 화합물; 아실포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 광중합 개시제는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용해도 된다.

[0143] 광중합 개시제 (D)의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 용제 (C)를 제외한 감광성 수지 조성물의 총량 100질량부에 대하여 0.03 내지 15질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 10질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.3 내지 6질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 양은 필요에 따라서, 0.5 내지 8질량부나, 1 내지 5질량부 등이어도 된다. 광중합 개시제 (D)의 배합량이 0.03질량부 이상이면, 감광성 수지 조성물이 충분한 광경화성을 갖기 때문에 바람직하다. 한편, 광중합 개시제 (D)의 배합량이 15질량부 이하이면 현상 후의 미노광부의 잔사가 발생하기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0144] [착색제 (E)]

[0145] 착색제 (E)는, 용제 (C)에 용해 또는 분산되는 것이면 되며, 특별히 한정되지는 않는다. 착색제 (E)로서는, 예를 들어 염료 및 안료를 들 수 있다. 착색제 (E)로서는, 염료만 사용해도 되고, 안료만 사용해도 되며, 염료와 안료를 조합해서 사용해도 된다. 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물의 수지 경화막을 블랙 매트릭스, 컬러 필터, 블랙 칼럼 스페이서 중 어느 것으로서 사용하는 경우, 상기 착색제 (E)는, 수지 경화막으로 형성되는 부재의 목적 등에 따라 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 예를 들어, 착색제 (E)로서, 흑색의 것을 사용한 경우, 감광성 수지 조성물의 수지 경화막은, 블랙 매트릭스 및 블랙 칼럼 스페이서로서 적합한 것으로 된다.

[0146] 염료의 예로서는, 예를 들어 acid alizarin violet N; acid black1, 2, 24, 48; acid blue 1, 7, 9, 25, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83, 90, 92, 112, 113, 120, 129, 147; acid chrome violet K; acid Fuchsin;acid green1, 3, 5, 25, 27, 50; acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63, 74, 95; acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 69, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 183, 198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 260, 266, 274; acid violet 6B, 7, 9, 17, 19; acid yellow1, 3, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36,

42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 116; food yellow3 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0147] 이들 염료 중에서도, 아조계, 크산텐계, 안트라퀴논계 혹은 프탈로시아닌계의 산성 염료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0148] 이들 염료는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0149] 안료의 예로서는, 예를 들어 C.I. 피그먼트 옐로우1, 3, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 24, 31, 53, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 128, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 194, 214 등의 황색 안료; C.I. 피그먼트 오렌지13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71, 73 등의 주황색 안료; C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 176, 177, 180, 192, 209, 215, 216, 224, 242, 254, 255, 264, 265 등의 적색 안료; C.I. 피그먼트 블루 15, 15:3, 15:4, 15:6, 60 등의 청색 안료; C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23, 29, 32, 36, 38 등의 바이올렛 색 안료; C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 58 등의 녹색 안료; C.I. 피그먼트 브라운 23, 25 등의 갈색 안료; 아닐린 블랙, 페릴렌 블랙, 티타늄 블랙, 시아닌 블랙, 리그닌 블랙, 락탐계 유기 블랙, RGB 블랙, 카본 블랙, 산화철 등의 흑색 안료 등을 들 수 있다.

[0150] 이들 안료는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0151] 흑색 안료로서는, 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물의 수지 경화막을 구비하는 화상 표시 소자의 광학 밀도의 관점에서, 유기 흑색 안료가 바람직하고, 락탐계 유기 블랙이 보다 바람직하다.

[0152] 착색제 (E)의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 용제 (C)를 제외한 감광성 수지 조성물의 총량 100질량부에 대하여 10 내지 50질량부인 것이 바람직하고, 15 내지 45질량부인 것이 보다 바람직하며, 20 내지 40질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 양은 필요에 따라서, 25 내지 45질량부나, 30 내지 35질량부 등이어도 된다. 착색제 (E)의 배합량이 10질량부 이상이면, 경화막이 충분한 색 재현성을 갖고, 착색제 (E)로서 흑색 안료를 사용한 경우에는 충분한 차광성을 갖기 때문에 바람직하다. 한편, 착색제 (E)의 배합량이 50질량부 이하이면 현상 후에 미노광부의 잔사가 발생하기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0153] [분산제 (F)]

[0154] 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물은, 분산제 (F)를 함유해도 된다. 분산제 (F)는, 공지된 분산제를 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 분산제 (F)를 사용함으로써, 특히 착색제 (E)로서 안료를 사용한 경우의 착색제 분산성이 향상된다. 분산제 (F)로서는, 경시의 분산 안정성이 우수하다는 점에서 고분자 분산제를 사용하는 것이 바람직하다. 고분자 분산제는 임의로 선택할 수 있지만, 예를 들어 우레탄계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르계 분산제, 폴리옥시에틸렌글리콜디에스테르계 분산제, 소르비탄 지방족 에스테르계 분산제, 지방족 변성 에스테르계 분산제 등을 들 수 있다. 이와 같은 고분자 분산제로서, EFKA(등록상표, BASF 재팬사 제조), Disperbyk(등록상표, 빅 케미사 제조), 디스팔론(등록상표, 구스모토 가세이(주) 제조), SOLSPERSE(등록상표, 제네카사 제조) 등의 상품명이며 시판 중인 것을 사용해도 된다. 분산제의 배합량은, 사용하는 안료 등의 종류에 따라 적절히 설정하면 된다.

[0155] 분산제 (F)의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 용제 (C)를 제외한 감광성 수지 조성물의 총량 100질량부에 대하여 0.03 내지 15질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 10질량부인 것이 보다 바람직하며, 0.3 내지 6질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 양은 필요에 따라서, 1 내지 8질량부나, 2 내지 5질량부 등이어도 된다. 분산제 (F)의 배합량이 0.03질량부 이상이면, 분산성을 더 높이기 때문에 바람직하다. 한편, 분산제 (F)의 배합량이 15질량부 이하이면 현상 후에 미노광부의 잔사가 발생하기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0156] 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 커플링제, 레벨링제, 열중합 금지제 등의 공지된 첨가제를 함유해도 된다. 이들 첨가제의 배합량은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면, 특별히 한정되지는 않는다.

[0157] <감광성 수지 조성물의 제조 방법>

[0158] 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물은, 공지된 혼합 장치를 사용하여, 상술한 각 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0159] 일 실시 형태에 있어서의 감광성 수지 조성물의 제조 방법으로서는, 이하의 공정 Ⅰ 및 공정 Ⅱ를 이 순서로 갖는 제조 방법을 들 수 있다.

[0160] 공정 Ⅰ: 수지 (A1), 용제 (C1), 착색제 (E), 및 임의 성분의 분산제 (F)를 혼합하는 공정.

[0161] 공정 Ⅱ: 수지 (A2), 반응성 희석제 (B), 용제 (C2), 광중합 개시제 (D), 및 공정 Ⅰ에서 얻어진 혼합물을 혼합하는 공정.

[0162] 감광성 수지 조성물에 있어서의 용제 (C)로서 혼합되는 공정 Ⅰ의 용제 (C1) 및 공정 Ⅱ의 용제 (C2)는, 동일한 종류의 용제를 사용해도, 다른 종류의 용제를 사용해도 된다. 또한, 각각의 공정에서 사용하는 용제 (C1) 또는 용제 (C2)는, 상술한 용제 (C)를 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0163] 마찬가지로, 감광성 수지 조성물에 있어서의 수지 (A)로서 혼합되는 공정 Ⅰ의 수지 (A1) 및 공정 Ⅱ의 수지 (A2)는, 동일한 종류의 수지를 사용해도 되고, 다른 종류의 수지를 사용해도 된다. 또한, 각각의 공정에서 사용하는 수지 (A1) 또는 수지 (A2)는, 상술한 수지 (A)를 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0164] 공정 Ⅰ의 수지 (A1) 및 공정 Ⅱ의 수지 (A2)는, 감광성 수지 조성물로서의 착색제 분산성이나 현상 시간, 경화물로서의 탄성 회복률의 모든 특성을 더 균형있게 향상시킨다는 관점에서, 다른 종류의 수지 (A)를 사용하는 것이 바람직하다. 수지 (A1) 및 수지 (A2)에 사용하는 다른 종류의 수지 (A)의 조합으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 감광성 수지 조성물로서의 착색제 분산성이나 현상 시간, 경화물로서의 탄성 회복률을 균형있게 향상시킨다는 관점에서, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이 다른 2종류의 수지 (A-1) 및 수지 (A-2)를 병용함으로써, 상승 효과를 발휘한다. 전술한 바와 같이, 상기 수지 (A-1)은, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-1)의 구성 단위의 총량에 대하여 바람직하게는 5 내지 30몰%이며, 보다 바람직하게는 5 내지 25몰%이다. 상기 수지 (A-2)는, 상기 방향환 골격을 갖는 구성 단위 (a)의 함유량이, 수지 (A-2)의 구성 단위의 총량에 대하여 바람직하게는 35몰% 내지 50몰%이며, 보다 바람직하게는 40 내지 50몰%이다.

[0165] <수지 경화막>

[0166] 본 실시 형태의 수지 경화막은, 본 실시 형태의 감광성 수지 조성물을 광경화시킨 수지 경화막이다.

[0167] 본 실시 형태의 수지 경화막은, 착색제 분산성, 내용제성 및 탄성 회복률이 양호하기 때문에, 화상 표시 소자의 부재인 블랙 매트릭스, 컬러 필터, 블랙 칼럼 스페이서, BPDL로서 적합하다.

[0168] <수지 경화막의 제조 방법>

[0169] 본 실시 형태의 수지 경화막은, 예를 들어 이하에 나타내는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0170] 우선, 수지 경화막의 피형성면 위에 감광성 수지 조성물을 도포하고, 수지층(도막)을 형성한다. 이어서, 소정의 패턴의 마스크를 통해 수지층을 노광하고, 노광 부분을 광경화시킨다. 다음으로, 수지층의 미노광 부분을 현상액으로 현상하고, 소정의 패턴을 갖는 수지 경화막으로 한다. 그 후, 필요에 따라서, 수지 경화막의 포스트베이크(열처리)를 행한다.

[0171] 수지층을 노광할 때에는, 소정의 패턴의 하프톤 마스크를 사용해도 된다. 이 경우, 미노광 부분 및 반노광 부분을 현상액으로 현상하여, 소정의 패턴을 갖는 수지 경화막으로 한다.

[0172] 기판의 재질은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 유리 기판, 실리콘 기판, 폴리카르보네이트 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리아미드 기판, 폴리아미드이미드 기판, 폴리이미드 기판, 알루미늄 기판, 프린트 배선 기판, 어레이 기판 등을 들 수 있다.

[0173] 감광성 수지 조성물을 도포하는 방법으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 스크린 인쇄법, 롤 코트법, 커튼 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법 등을 들 수 있다.

[0174] 감광성 수지 조성물을 도포한 후에는, 필요에 따라서, 순환식 오븐, 적외선 히터, 핫 플레이트 등의 가열 수단을 이용하여 가열함으로써, 수지층에 포함되는 용제 (C)를 휘발시켜도 된다. 도포 후의 가열 조건은, 특별히 한정되지 않고 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 도포 후의 가열 온도는 50℃ 내지 120℃로 할 수 있고, 가열 시간은 30초 내지 30분간으로 할 수 있다.

[0175] 수지층의 노광 방법은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 자외선, 엑시머 레이저광 등의 활성 에너지선의 조사를 들 수 있다. 조사하는 에너지선량은, 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 30 내지 2000mJ/㎠인 것이 바람직하지만, 이 범위로 한정되지는 않는다. 노광에 사용되는 광원으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 저압 수은 램프, 중압 수은 램프, 고압 수은 램프, 크세논 램프, 메탈 할라이드 램프 등을 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0176] 현상에 사용되는 알칼리 현상액은, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 수용액; 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민 등의 아민계 화합물의 수용액; 테트라메틸암모늄, 3-메틸-4-아미노-N,N-디에틸아닐린, 3-메틸-4-아미노-N-에틸-N-β-히드록시에틸아닐린, 3-메틸-4-아미노-N-에틸-N-β-메탄술폰아미드에틸아닐린, 3-메틸-4-아미노-N-에틸-N-β-메톡시에틸아닐린 및 이들 황산염, 염산염 또는 p-톨루엔술폰산염 등의 p-페닐렌디아민계 화합물의 수용액 등을 들 수 있다. 또한, 이들 알칼리 현상액에는, 필요에 따라서, 소포제, 계면 활성제 등을 첨가해도 된다. 또한, 알칼리 현상액에 의한 현상의 후, 수세해서 건조시키는 것이 바람직하다.

[0177] 알칼리 현상에 의해 형성된 수지 경화막을 포스트베이크함으로써, 수지의 경화를 보다 진행시킬 수 있다. 포스트베이크의 조건은, 특별히 한정되지 않고 임의로 선택할 수 있다. 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서, 바람직한 조건을 선택해서 가열 처리를 행하면 된다. 예를 들어, 130℃ 내지 250℃의 온도에서, 바람직하게는 10분 내지 4시간, 보다 바람직하게는 20분 내지 2시간의 가열을 행하면 된다.

[0178] 이와 같이 하여 제조되는 수지 경화막은 착색제 분산성 및 탄성 회복률이 우수하다.

[0179] <화상 표시 소자>

[0180] 화상 표시 소자의 구체예로서는, 액정 표시 소자, 유기 EL 표시 소자 등을 들 수 있다. 화상 표시 소자를 제조하는 데 있어서는, 제한은 없고, 통상법에 따라서 제조를 행할 수 있다.

[0181] **실시예**

[0182] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0183] 수지 (A)의 합성예를 이하에 나타낸다.

[0184] [합성예 1]

[0185] 교반 장치, 적하 깔때기, 콘덴서, 온도계 및 가스 도입관을 구비한 플라스크에, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 140g을 추가하고, 플라스크내를 질소 가스 치환하면서 교반하고, 120℃로 승온시켰다.

[0186] 이어서, 트리시클로데카닐메타크릴레이트 68.0g(몰비 0.3), 스티렌 11.0g(몰비 0.1) 및 글리시딜메타크릴레이트 88.0g(몰비 0.6)을 포함하는 모노머 혼합물에, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(중합 개시제, 니치유(주) 제조, 퍼부틸(등록상표) O) 18.4g을 첨가한 것을 별도 준비하였다. 이 모노머 및 중합 개시제의 혼합물을, 적하 깔때기로부터 2시간에 걸쳐 플라스크중에 적하하였다. 적하 종료 후, 120℃에서 추가로 2시간 교반해서 공중합 반응을 행하고, 수지 (A-1)의 전구체를 생성시켰다. 그 후, 플라스크 내를 공기로 치환하여, 아크릴산 43.4g(몰비 0.58), 트리페닐포스핀(촉매) 1.1g, 메틸하이드로퀴논(중합 금지제) 0.1g을, 상기 수지 (A-1) 전구체 용액 중에 투입하였다. 그 후, 110℃에서 10시간에 걸쳐 반응을 계속하였다. 이어서, 플라스크 내에 테트라히드로프탈산 무수물 61.0g(몰비 0.39)을 첨가하고, 110℃에서 3시간에 걸쳐 반응을 계속해서, 수지 (A-1)(수지 시료 No. p1)의 용액을 얻었다. 이 수지 용액 중에 포함되는 수지 (A-1)의 산가는 79KOHmg/g이며, 중량 평균 분자량은 8300, 불포화기 당량은 480이었다.

[0187] 이 수지 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더 첨가하여, 합성예 1의 수지 (A-1) 용액(고형분 농도 44질량%)을 조제하였다. 또한, 고형분이란, 수지 용액을 130℃에서 2시간 가열했을 때의 가열 잔분을 의미하고, 수지 (A-1)과 중합 개시제가 주성분이 된다.

[0188] [합성예 2 내지 5, 비교 합성예 1]

[0189] 표 1의 재료를 사용하는 것 이외에는, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 합성예 2 내지 5, 비교 합성예 1의 수지 (A-1)(수지 시료 No. p2 내지 5, No. cp1)의 용액을 얻었다. 이 수지 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더 첨가하여, 합성예 2 내지 5 및 비교 합성예 1의 수지 (A-1) 용액(고형분 농도 44질량%)을 조제하였다.

[0190] 각각, 수지 (A-1)(수지 시료 No. p2 내지 5, No. cp1)의 산가, 중량 평균 분자량, 불포화기 당량의 값을 표 1에 나타낸다.

[0191] [합성예 6]

[0192] 교반 장치, 적하 깔때기, 콘덴서, 온도계 및 가스 도입관을 구비한 플라스크에, 용매로서 프로필렌글리콜모노메

틸에테르아세테이트 140g을 추가하고, 플라스크내를 질소 가스 치환하면서 교반하고, 120℃로 승온시켰다.

[0193] 이어서, 트리시클로데카닐메타크릴레이트 24.9g(몰비 0.1), 벤질메타크릴레이트 99.6g(몰비 0.5) 및 메타크릴산 38.9g(몰비 0.4)을 포함하는 모노머 혼합물에, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(중합 개시제, 니치유(주) 제조, 퍼부틸(등록상표) O) 4.3g을 첨가한 것을 별도 준비하였다. 이 모노머 및 중합 개시제의 혼합물을, 적하 깔때기로부터 2시간에 걸쳐 플라스크 중에 적하하였다. 적하 종료 후, 120℃에서 더 2시간 교반해서 공중합 반응을 행하고, 수지 (A-2)의 전구체를 합성하였다. 그 후, 플라스크 내를 공기로 치환하여, 글리시딜메타크릴레이트 24.1g(몰비 0.15), 트리페닐포스핀(촉매) 1.8g 및 메틸하이드로퀴논(중합 금지제) 1.0g을, 상기 수지 (A-2) 전구체 용액 중에 투입하였다. 그 후, 110℃에서 10시간에 걸쳐 반응을 계속해서, 수지 (A-2)의 용액을 얻었다. 이 수지 용액 중에 포함되는 수지 (A-2)의 산가는 80KOHmg/g이며, 중량 평균 분자량은 9000, 불포화기 당량은 1200이었다.

[0194] 이 수지 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더 첨가하여, 합성예 6의 수지 (A-2)(수지 시료 No. p6)의 용액(고형분 농도 40질량%)을 조제하였다.

[0195] [합성예 7, 비교 합성예 2]

[0196] 표 1의 재료를 사용하는 것 이외에에는, 합성예 6과 마찬가지로 하여, 수지 (A-2)의 용액을 얻었다. 이 수지 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더 첨가하여, 합성예 7 및 비교 합성예 2의 수지 (A-2)(수지 시료 No. p7, No. cp2)의 용액(고형분 농도 40질량%)을 조제하였다.

[0197] 각각, 수지 (A-2)(수지 시료 No. p1 내지 p7, mp1, mp2)의 산가, 중량 평균 분자량, 불포화기 당량의 값을 표 1에 나타낸다.

표 1

		합성예 1	합성예 2	합성예 3	합성예 4	합성예 5	비교 합성예1	합성예 6	합성예 7	비교 합성예2
	수지 (A)	수지 (A-1)						수지 (A-2)		
	수지 시료 No.	p1	p2	p3	p4	p5	cp1	p6	p7	cp2
중합 반응	스티렌 (m-1) 구성 단위(a)	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4		0.5	0.56	
	벤질메타크릴레이트 (m-1) 구성 단위(a)									
	2-에틸헥실아크릴레이트 (m-6) 구성 단위 (e)						0.1			0.1
	트리시클로데카닐메타크릴레이트 (m-5) 구성 단위 (d)	0.3	0.3	0.5	0.3	0.22	0.2	0.1	0.1	0.1
	글리시딜메타크릴레이트 (m-3) 구성 단위(c-2)	0.6	0.4	0.4	0.6	0.38	0.7			
	메타크릴산 (m-2) 구성 단위(b-1)							0.4	0.34	0.3
	아크릴산 (m-2) 구성 단위(b-1)	0.58	0.39	0.39	0.58	0.37	0.6			
부가 반응	글리시딜메타크릴레이트 (m-3) 구성 단위(c-1)							0.15	0.15	0.15
	테트라히드로프탈산 무수물 (n-2) 구성 단위(b-3)	0.39	0.25	0.29	0.36	0.24	0.43			
평가	구성 단위 (a) 함유량[몰%]	5.1	18.3	6.0	5.2	24.8	0.0	43.5	48.7	0.0
	산가[KOHmg/g]	79	62	69	78	65	90	80	65	90
	중량 평균 분자량[Mw]	8300	9100	5500	12500	8400	7000	9000	9000	8000
	불포화기 당량[g/몰]	480	610	700	470	610	480	1200	1200	900

[0198]

[0199] <물성값의 측정법>

[0200] 합성예에 기재된, 산가, 불포화기 당량 및 중량 평균 분자량은, 이하에 기재하는 방법에 의해 얻어진 값이다.

[0201] (1) 산가: JIS K6901 5.3.2에 따라서 브로모 티몰 블루와 페놀 레드의 혼합 지시약을 사용하여 측정된 수지(A)의 산가이다. 수지 (A) 1g 중에 포함되는 산성 성분을 중화하는 데 요하는 수산화칼륨의 mg 수를 의미한다.

[0202] (2) 불포화기 당량: 중합성 불포화 결합의 몰수당 중합체의 질량이며, 모노머의 사용량에 기초하여 산출한 계산값이다.

[0203] (3) 중량 평균 분자량(Mw): 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여, 하기 조건에서 측정한 표준 폴리스티렌 환산한 중량 평균 분자량을 의미한다. 칼럼: 쇼덱스(등록상표) LF-804+LF-804(쇼와 덴코(주) 제조)

[0204] 칼럼 온도: 40℃

[0205] 시료: 공중합체의 0.2% 테트라히드로푸란 용액

[0206] 전개 용매: 테트라히드로푸란

[0207] 검출기: 시차 굴절계(쇼덱스(등록상표) RI-71S)(쇼와 덴코(주) 제조)

[0208] 유속: 1mL/min

[0209] 수지 (A1), 용제 (C1), 착색제 (E), 및 분산제 (F)를 혼합한 착색제 분산액(밀베이스)의 제작예를 이하에 나타낸다.

[0210] [제작예 1]

[0211] 수지 (A1)로서, 합성예 1의 수지 (A-1)(수지 시료 No. p1)을 고형분 환산으로 10.7질량부, 용제 (C1)로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 200질량부, 착색제 (E)로서 3,7-비스(2-옥소-1H-인돌3(2H)-일리덴)벤조[1,2-b: 4,5-b']디푸란-2,6-(3H, 7H)-디온(IBS0100CF, 제품명: Irgaphor Black S 0100CF, BASF사 제조) 35.7질량부, 분산제 (F)로서 아지스퍼 PB822(PB822, 아지노모토 파인테크노(주) 제조) 3.7질량부를 페인트 셰이커로 3시간 혼합함으로써, 밀베이스(시료 No. m1)를 제작하였다. 합성예 1의 수지 (A-1) 용액에 포함되어 있던 용제의 양은, 배합 성분으로서의 용제 (C1) 중에 합산되어 있다.

[0212] [제작예 2 내지 4, 6, 7, 비교 제작예 1, 2]

[0213] 하기 표 2에 기재된 배합(질량부 기준)을 사용하는 것 이외에는 제작예 1과 마찬가지로 하여, 제작예 2 내지 4, 6, 7, 비교 제작예 1, 2의 밀베이스(시료 No. m2 내지 m4, m6, m7, cm1, cm㎡)를 제작하였다.

표 2

	밀베이스 시료 No.	수지 (A1) (A-1) 수지 시료 No.	수지 (A1) (A-2)	착제 (C1)	착색제 (E)	분산제 (F)
제작예 1	m1	p1		PGMEA	IBS0100CF	PB822
제작예 2	m2	p2		200	35.7	3.7
제작예 3	m3	p3		200	35.7	3.7
제작예 4	m4	p4		200	35.7	3.7
비교 제작예1	cm1	cp1		200	35.7	3.7
제작예 6	m6	p6		200	35.7	3.7
제작예 7	m7	p7		200	35.7	3.7
비교 제작예2	cm2	cp2		200	35.7	3.7
		10.7		10.7		
		10.7				
		10.7				
		10.7				
		10.7				
		10.7				
		10.7				

[0214]

[0215] 수지 (A2), 반응성 희석제 (B), 용제 (C2), 광중합 개시제 (D), 및 상기 제작예의 밀베이스를 혼합한 감광성 수지 조성물의 실시예를 이하에 나타낸다.

[0216] [실시예 1]

[0217] 수지 (A2)로서, 합성예 1의 수지 (A-1)(수지 시료 No. p1)을 고형분 환산으로 9.3질량부, 반응성 희석제 (B)로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA, 제품명: A-DPH, 신나카무라고교(주) 제조) 37질량부, 용제 (C2)로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 33질량부, 광중합 개시제 (D)로서 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(o-아세틸옥심)(OXE 02, 제품명: IRGACURE OXE 02, BASF사 제조) 3.7질량부, 및

제작예 1의 밀베이스(밀베이스 시료 No. m1, 합성예 1의 수지 (A-1)(수지 시료 No1)을 고형분 환산으로 10.7질량부, PGMEA 200질량부, IBS0100CF 35.7질량부, 및 아지스퍼 PB822 3.7질량부의 혼합물)를 혼합해서 감광성 수지 조성물을 조정하였다. 표 3의 배합에 있어서, 밀베이스에 포함되어 있던 수지 (A1) 10.7질량부(표 3에 있어서, 「* 1」을 붙였다. 「*1」은, 밀베이스에 포함되어 있던 수지임을 의미함)와 새롭게 첨가하는 수지 (A2)(수지 시료 No. p1) 9.3질량부는, 수지 (A) 성분으로서 고형분 환산으로 합산해서 기재하였다. 합성예 1의 수지 (A-1) 용액에 포함되어 있던 용제의 양은, 배합 성분으로서의 용제 (C) 중에 합산되어 있다. 또한, 밀베이스에 포함되어 있던 용제 (C1) 200질량부와, 새롭게 첨가한 용제 (C2) 33질량부는, 용제 (C) 성분으로서 합산해서 기재하였다.

[0218] [실시예 2 내지 17, 비교예 1 내지 8]

[0219] 표 3 내지 5의 배합을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 2 내지 17, 비교예 1 내지 8의 감광성 수지 조성물을 조정하였다.

표 3

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
밀베이스 시료 No.		m1	m1	m1	m2	m2	m2	m3	m3	m3	m3
수지 (A) (A1+A2)	(A-1) 수지 시료 No. p1	10.7*1 + 9.3	10.7*1	10.7*1	9.3			9.3			
	(A-1) 수지 시료 No. p2		9.3		10.7*1	10.7*1 + 9.3	10.7*1		9.3		
	(A-1) 수지 시료 No. p3							10.7*1	10.7*1	10.7*1	10.7*1
	(A-1) 수지 시료 No. p4										
	(A-1) 수지 시료 No. p5									9.3	
	(A-1) 수지 시료 No. p6			9.3			9.3				9.3
	(A-2) 수지 시료 No. p7										
구성 단위 (a) 함유량[몰%]		5.1	11.1	19.2	5.1	18.3	28.7	5.5	12.0	15.2	21.2
반응성 희석제 (B)		DPHA									
용제 (C)(C1+ C2)		PGMEA	233	233	233	233	233	233	233	233	233
광중합 개시제 (D)		OXE 02	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
착색제 (E)		IBS0100CF	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
분산제 (F)		PB822	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7

*1밀베이스에 포함되어 있는 수지 (A)

[0220]

표 4

		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
밀베이스 시료 No.		m4	m4	m4	m6	m6	m7	m7
수지 (A) (A1+A2)	(A-1) 수지 시료 No. p1	9.3						
	(A-1) 수지 시료 No. p2		9.3					
	(A-1) 수지 시료 No. p3							
	(A-1) 수지 시료 No. p4	10.7*1	10.7*1	10.7 *1				
	(A-1) 수지 시료 No. p5					9.3		9.3
	(A-2) 수지 시료 No. p6			9.3	10.7*1 + 9.3	10.7*1		
	(A-2) 수지 시료 No. p7						10.7*1 + 9.3	10.7*1
구성 단위 (a) 함유량[몰%]		5.1	11.2	19.4	43.5	32.6	48.7	34.8
반응성 희석계 (B)	DPHA	37	37	37	37	37	37	37
광중합 개시계 (D)	OXE 02	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
착색계 (E)	IBSO1000F	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
분산계 (F)	PB822	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7

*1밀베이스에 포함되어 있는 수지 (A)

[0221]

표 5

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
밀베이스 시료 No.		m1	m1	m3	m3	m4	m4	cm1	cm2
수지 (A) (A1+A2)	(A-1) 수지 시료 No.	p1	10.7*1	10.7*1					9.3*1	9.3
		p2								
		p3			10.7*1	10.7*1				
		p4					10.7*1	10.7*1		
		p5								
		cp1	9.3	9.3			9.3		10.7*1	
	(A-2)	p6								
		p7								
		cp2		9.3		9.3		9.3		10.7*1
구성 단위 (a) 함유량[몰%]			2.5	3.8	2.7	4.3	2.5	3.9	2.5	3.8
반응성 희석제 (B)		DPHA	37	37	37	37	37	37	37	37
광중합 개시제 (D)		OXE 02	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
착색제 (E)		IB501000F	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
분산제 (F)		PB822	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7

*1밀베이스에 포함되어 있는 수지 (A)

[0222]

[0223] <착색제 분산성의 평가>

[0224] 이하에 나타내는 방법에 의해 감광성 수지 조성물의 착색제 분산성을 평가하였다.

[0225] 우선, 실시예 1 내지 17 및 비교예 1 내지 8의 감광성 수지 조성물을 10㎝×10㎝의 IZO 기판 위에, 도막의 두께가 1.5㎛가 되도록 스핀 코트하였다. 이후, 90℃에서 3분간 가열함으로써 용제를 휘발시켰다. 다음으로, 도막의 전체면을 우시오덴키(주) 제조 멀티 라이트 ML-251D/B와 조사광학 유닛 PM25C-100을 사용하여 노광(노광량 50mJ/㎠)하여, 광경화시켰다. 그 후, 0.2질량%의 수산화칼륨 수용액에서 120초간 현상하고, 추가로 230℃에서 30분간 포스트베이크함으로써, 목적으로 하는 경화 도막을 얻었다. 투과 농도계(361T, X-lite사)를 사용함으로써, 두께 1㎛의 경화 도막에 관한 광학 밀도(Optical Density: OD)를 측정하였다. 결과를 표 6 내지 8에 나타낸다. 광학 밀도가 높을수록 착색제 분산성이 우수하다고 할 수 있다.

[0226] <탄성 회복률의 평가>

[0227] 광학 밀도와 마찬가지의 방법으로 기판 위에 2.5㎛의 도막을 제작하고 25℃에 있어서, 압축 변위 및 탄성 회복률을, 탄성 측정 장치(DUH-W201S, (주)시마즈 세이사쿠쇼)를 이하의 측정 조건에 따라 사용함으로써 측정하였다.

[0228] 패턴을 누르는 압박체로서, 50㎛의 직경을 갖는 평평한 압박체를, 하중을 부하-제하하는 방법으로 사용하였다. 탄성 회복률은, 비교한 군간에서 식별 가능한 결과를 얻기 위해서 300mN의 하중을 가하는 시험으로 측정하였다. 3gf/초의 하중 속도 및 3초의 유지 시간을 일정하게 유지하였다. 탄성 회복률에 관하여, 평평한 압박체에 3초간 일정하게 하중을 가하고, 다음으로, 하중 전후의 패턴의 실제의 탄성 회복률을, 3차원 두께 측정 장치를 사용함으로써 측정하였다. 탄성 회복률은, 10분의 회복 시간의 경과 후에 회복한 거리의, 일정한 힘을 가했을 때에 압축된 거리(압축 변위)에 대한 비를 의미하고, 그것은 다음 식으로 표시된다.

[0229] 탄성 회복률(%)=[(회복 거리/압축 변위)×100]

[0230] 결과를 6 내지 8에 나타낸다.

[0231] <현상성의 평가>

[0232] 실시예 1 내지 실시예 17 및 비교예 1 내지 비교예 8의 감광성 수지 조성물을 10㎝×10㎝의 IZO 기판(표면이 IZO를 포함하는 배선 패턴이 형성되어 있는 기판) 위에, 도막의 두께가 1.5㎛가 되도록 스핀 코트하였다. 이후,IZO 기판을 90℃에서 3분간 가열함으로써 용제를 휘발시켰다. 다음으로, 도막에 패턴 마스크를 얹고, 마스크의 위로부터 우시오덴키(주) 제조 멀티 라이트 ML-251D/B와 조사광학 유닛 PM25C-100을 사용하여 노광(노광량 120mJ/㎠)하여, 광경화시켰다. 그 후, 0.2질량%의 수산화칼륨 수용액으로 현상하고, 현상 시간(미노광부가 씻겨나가기 시작하고나서부터 패턴의 변화가 없어질 때까지의 시간)과 현상 형태를 확인하였다.

[0233] 현상 형태는 미노광부가 벗겨지면서 씻겨나가는 박리 형태와 미노광부가 녹으면서 씻겨나가는 용해 형태가 있지만 박리가 일어나면 표시 불량이 일어날 가능성이 있기 때문에 용해가 바람직하다. 분말 용해는 약간의 미노광부가 분말로 남은 상태로 용해되는 형태를 말한다.

[0234] 결과를 6 내지 8에 나타낸다.

[0235] ◎(우수): 현상 시간이 10 내지 40초 및 현상 형태가 완전 용해

[0236] ○(가능): 현상 시간이 10 내지 40초 및 현상 형태가 분말 용해

[0237] ×(불가): 현상 시간 41초 이상 및 현상 형태가 완전 박리 혹은 분말 박리

표 6

[0238]

	광학 밀도	탄성 회복률(%)	현상성		
			현상 시간(s)	현상 형태	판정
실시예 1	2.3	94	7-33	분말 용해	○
실시예 2	2.3	96	5-29	분말 용해	○
실시예 3	2.6	96	4-17	완전 용해	◎
실시예 4	2.3	93	4-26	분말 용해	○
실시예 5	2.5	94	9-18	완전 용해	○
실시예 6	2.6	95	4-10	완전 용해	◎
실시예 7	2.4	93	5-31	분말 용해	○
실시예 8	2.4	93	5-25	분말 용해	○
실시예 9	2.5	94	5-20	완전 용해	○
실시예 10	2.5	95	4-15	완전 용해	◎

표 7

[0239]

		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
광학 밀도		2.3	2.3	2.6	2.5	2.6	2.4	2.5
탄성 회복률(%)		94	93	93	94	95	94	94
현상성	현상 시간(s)	3-38	3-32	3-14	10-23	4-13	10-18	4-12
	현상 형태	분말 용해	분말 용해	완전 용해	분말 용해	완전 용해	분말 용해	완전 용해
	판정	○	○	◎	○	◎	○	◎

표 8

[0240]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
광학 밀도		2.1	2.2	2.1	2	2.1	2.1	2.1	2.1
탄성 회복률(%)		91	92	91	92	92	92	90	92
현상성	현상 시간(s)	5-68	5-62	5-63	5-60	4-76	4-72	5-72	5-67
	현상 형태	완전 박리	완전 박리	완전 박리	완전 박리	완전 박리	완전 박리	완전 박리	완전 박리
	판정	×	×	×	×	×	×	×	×

[0241] 상기 결과로부터, 실시예 1 내지 17의 감광성 수지 조성물은, 착색제 분산성, 현상성 및 탄성 회복률이 우수하다. 한편, 비교예 1 내지 8의 감광성 수지 조성물은, 착색제 분산성, 현상성 및 탄성 회복률의 평가가 떨어지는 것이었다.

산업상 이용가능성

[0242] 본 발명은, 착색제 분산성, 현상성 및 탄성 회복률이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0243] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 착색제 분산성, 현상성 및 탄성 회복률이 우수하기 때문에, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화한 수지 경화막은, 착색제 분산성 및 탄성 회복률이 우수하다. 그와 같은 수지 경화막은, 화상 표시 소자의 부재인 블랙 매트릭스, 컬러 필터, 블랙 칼럼 스페이서, BPDL로서 적합하다.