



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년08월22일

(11) 등록번호

10-0750840

(24) 등록일자

2007년08월14일

(21) 출원번호 10-2005-7010982

(65) 공개번호

10-2006-0041154

(22) 출원일자 2005년06월15일

(43) 공개일자

2006년05월11일

심사청구일자 2005년12월26일

번역문 제출일자 2005년06월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/017030

(87) 국제공개번호

WO 2005/045526

국제출원일자 2004년11월10일

국제공개일자

2005년05월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00380666

2003년11월11일

일본(JP)

(73) 특허권자

미쓰비시 가가꾸 가부시킴이샤

일본 도쿄도 미나토구 시바 4초메 14방 1고

(72) 발명자

우라노 도시유키

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시킴이

이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기쥬츠 갱큐센타 나이

마스다 데즈야

미국 29652 사우스 캐롤라이나주 그리어 후드 로드 2001 미쓰비시케미

칼 아메리카 인크 나이

후쿠이 마코토

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시킴이

이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기쥬츠 갱큐센타 나이

미즈호 유지

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시킴이

이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기쥬츠 갱큐센타 나이

미즈카미 준지

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시킴이

이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기쥬츠 갱큐센타 나이

다나카 도시유키

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시킴이

이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기쥬츠 갱큐센타 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌

JP14265840 A

JP 11258792 A

JP 15156841 A

JP 06211936 A

JP 15176343 A

심사관 : 오현식

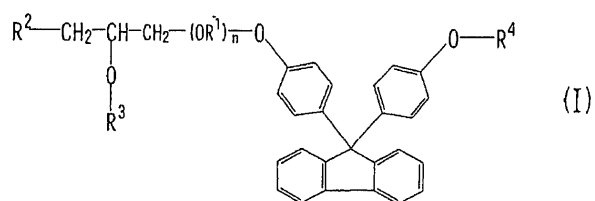
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 경화성 조성물, 경화물, 컬러 필터 및 액정 표시 장치

(57) 요약

고감도이면서 기관에 대한 밀착성 및 그 내열성이 우수한 경화성 조성물, 특히 솔더 레지스트용으로서, 또한 레이저광에 의한 직접 묘화에 사용하기에 적합한 경화성 조성물. 또한, 높은 경화성 및 뛰어난 기계적 특성을 갖는 액정 디스플레이 등의 액정 패널에 사용되는, 컬러 필터용, 블랙 매트릭스용, 오버코트용, 리브용 및 스페이서용 경화성 조성물 및 그 조성물로부터 수득되는 경화물이 제공된다.

상기 경화성 조성물은 하기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물을 함유한다:

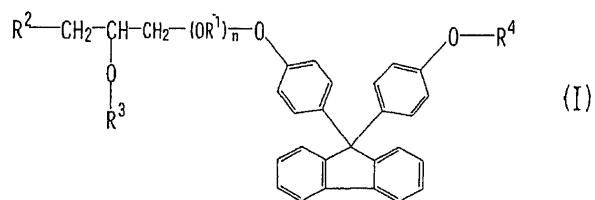


[식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고, n 은 0~10 의 정수이고, 4 개의 벤젠 고리는 추가로 치환기를 가질 수 있다. R^2 는 치환기를 가질 수 있는 C_5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 나타내고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타낸다].

특허청구의 범위

청구항 1.

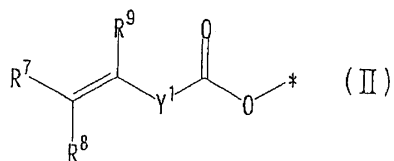
하기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물을 함유하는 경화성 조성물:



[식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고, R^2 는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 나타내고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타내고, n 은 0~10 의 정수이며, 4 개의 벤젠 고리는 추가로 치환기를 가질 수 있다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, R² 가 하기 화학식 (II) 로 표시되는 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기인 경화성 조성물:



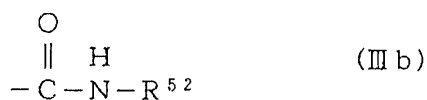
[식 (II) 중, R⁷, R⁸ 및 R⁹ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y¹ 은 임의의 2 가 기를 나타내며, 식 중 * 은, 화학식 (I) 로 표시되는 화합물의 -CH₂- 와 R² 의 결합을 나타낸다].

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R³ 이 수소원자, 하기 화학식 (IIIa) 로 표시되는 치환기 및 화학식 (IIIb) 로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것인 경화성 조성물:



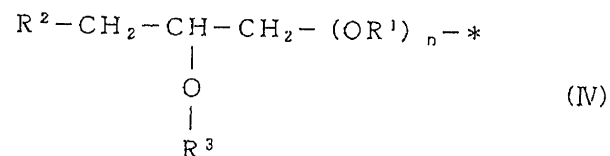
[식 (IIIa) 중, R⁵¹ 은 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알케닐기, 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다],



[식 (IIIb) 중, R⁵² 는 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다].

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R⁴ 가 하기 화학식 (IV) 로 표시되는 치환기인 경화성 조성물:



[식 (IV) 중, R¹, R², R³ 및 n 은 화학식 (I) 에서의 것과 동일한 의미를 갖고, 식 중 * 은 화학식 (I) 로 표시되는 화합물의 -O- 와 R⁴ 의 결합을 나타낸다].

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 (I) 로 표시되는 화합물이 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물에서 얻어지는 화합물인 경화성 조성물.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 (I) 로 표시되는 화합물이, 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물에 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 형성시키고, 추가로 다가(polybasic) 카르복실산과 그 무수물 및 이 소시아네이트기를 갖는 화합물에서 선택되는 1 이상의 화합물을 반응시켜 얻어지는 경화성 조성물.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가로 하기 (B) 성분을 함유하는 경화성 조성물:

(B) 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가로 하기 (C) 성분을 함유하는 경화성 조성물:

(C) 에틸렌성 불포화 화합물.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가로 하기 (J) 성분을 함유하는 경화성 조성물:

(J) 증감(sensitizing) 색소.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 있어서, (i) 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이거나, 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 일 때의 하중 N 이 0.50 gf 이하이거나, 또는 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이고 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 일 때의 하중 N 이 0.50 gf 이하이고, (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복율이 80% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이고 회복율이 80% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 조성물.

청구항 14.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (i) 바닥면 단면적이 $25\mu\text{m}^2$ 이하이고, (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복률이 85% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이고 회복률이 85% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 조성물.

청구항 15.

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 경화성 조성물을 사용하여 형성된 경화물.

청구항 16.

제 15 항에 기재된 경화물을 갖는 컬러 필터.

청구항 17.

제 15 항에 기재된 경화물을 갖는 액정 표시 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 빛 또는 열에 의한 경화성 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 프린트 배선판, 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지, 컬러 필터, 유기 일렉트로 루미네이션스 등에서의 솔더 레지스트막(solder resist film)이나 커버레이막(cover ray film) 및 각종 전자부품의 절연 피복층의 형성에 유용하고, 특히 레이저광에 의한 직접 묘화(direct imaging)에 사용하기에 적합한 경화성 조성물에 관한 것이다.

또한 본 발명은, 액정 디스플레이 등의 액정 패널에 사용되는, 컬러 필터용, 블랙 매트릭스용, 오버코트용, 리브(rib)용 및 스페이서(spacer)용 경화성 조성물 및 이것을 사용하여 형성된 경화물 및 이것이 있는 컬러 필터, 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

종래부터, 예를 들어 프린트 배선판에서는, 전자부품을 납땜하여 배선할 때, 불필요한 부분에 납땜이 부착되는 것을 방지함과 함께, 회로가 직접 공기에 노출되는 것을 방지하는 보호 피막으로서, 회로 도체의 납땜하는 부분을 제외한 면에 솔더 레지스트를 형성하는 것이 행해지고 있다. 그 솔더 레지스트의 형성에는, 감광성 화상 형성 재료(light sensitive image forming material) (이하, 화상 형성 재료 (A) 라 칭하는 경우가 있음) 등을 사용한 리소그래피법(lithography)이 널리 이용되고 있다.

화상 형성 재료 (A) 란, 임시 지지 필름 위에 감광성 조성물층을 형성하고, 그 감광성 조성물층 표면을 피복 필름으로 덮은 드라이 필름 레지스트재를 말한다.

리소그래피법은 하기 순서로 행해진다. 먼저, 화상 형성 재료 (A) 의 피복 필름을 박리하여 피가공 기관 위에 적층함으로써 감광성 화상 형성재 (이하, 화상 형성재 (B) 라 칭함) 가 제작된다. 화상 형성재 (B) 는, 피가공 기관 위에 직접 감광성 조성물의 도포액을 도포하고 건조시켜 감광성 조성물층을 형성하고, 필요에 따라 그 감광성 조성물층 표면을 보호층으로 덮는 것에 의해서도 제작된다.

다음으로, 이들 화상 형성재 (B) 의 피가공 기관 위의 감광성 조성물층을, 회로 패턴이 그려진 마스크 필름을 통하여 화상 노광한다. 그리고, 임시 지지 필름 또는 보호층을 박리하여, 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해성의 차이를 이용하여 현상 처리함으로써 회로 패턴에 대응한 레지스트 화상을 형성한다. 또한, 이 레지스트 화상을 레지스트로 하여 피가공 기관에 솔더 가공 등을 행함으로써, 마스크 필름에 그려진 회로 패턴이 기관 위에 형성된다.

한편, 최근 노광 광원에 레이저광을 사용함으로써, 마스크 필름을 사용하지않고 컴퓨터 등의 디지털 정보로부터 직접 화상을 형성하는 레이저 직접 묘화법이, 생산성뿐만 아니라, 해상성이나 위치 정밀도 등의 향상도 도모할 수 있기 때문에 주목되기에 이르러, 그에 따라 리소그래피법에 있어서도 레이저광의 이용이 활발하게 연구되고 있다.

그런데, 레이저 광원으로는, 자외로부터 적외 영역까지의 여러 가지 광원이 알려져 있지만, 화상 노광에 이용할 수 있는 레이저 광원으로는, 출력, 안정성, 감광 능력 및 비용 등의 점에서, 아르곤이온 레이저, 헬륨네온 레이저, YAG 레이저 및 반도체 레이저 등의 가시 영역으로부터 적외 영역의 빛을 발하는 것이 주력이 되고 있다. 예를 들어, 파장 488nm의 아르곤이온 레이저, 파장 532nm의 FD-YAG 레이저를 사용한 리소그래피법은 이미 실용화에 이르렀다. 또한, 최근의 레이저 기술의 현저한 진보에 따라, 청자색 영역에서 안정적으로 진동(oscillating)할 수 있는 반도체 레이저도 이용할 수 있게 되었다.

그러나, 종래의 감광성 조성물은, 레이저광에 의한 직접 묘화법에 있어서는, 아직 감도가 충분하다고는 말할 수 없고, 특히 청자색 반도체 레이저의 경우에는 그 출력이 다른 가시 영역 등에 비하여 낮기도 하므로, 그에 대응하는 감광성 조성물의 감도 및 현상성 등은, 직접 묘화법에 있어서는 물론 리소그래피법에 있어서는 실용화할 수 있는 레벨에는 이르지 못한 것이 현 상황이다. 이 때문에, 레이저 노광이 가능한 솔더 레지스트용 재료가 강력하게 요구되고 있다.

한편, 프린트 배선관용의 솔더 레지스트로는, 고정밀도, 고밀도, 환경 문제에 대한 배려 등의 관점에서 액상의 레지스트 잉크가 사용되고, 그 액상 레지스트 잉크로서, 오래 전부터 예를 들어, 에폭시 수지의 α, β -불포화 모노카르복실산 부가 생성물과 이염기성 카르복실산 무수물과의 반응 생성물, 광중합성 단량체 및 광중합 개시제를 함유하는 광경화성 레지스트 잉크 조성물 등이 알려져 있다.

또한, 도금 레지스트, 에칭 레지스트 또는 솔더 레지스트용 등의 광경화성 감광성 조성물의 감도, 현상성 및 그에 의해 형성된 화상의 내구성 등의 개량을 목적으로, 에폭시 수지의 α, β -불포화 모노카르복실산 부가체에, 다가 카르복실산 또는 그 무수물을 부가시킨, 알칼리 가용성의 변성 에폭시아크릴레이트 수지를 함유시킨 감광성 조성물 및 그것을 드라이 필름 레지스트재로서 기판 위에 적층하거나 또는 그 조성물 도포액을 기판 위에 도포하고 건조시켜 감광성 조성물층을 형성한 포토레지스트용 화상 형성재를 고압 수은등 또는 가시 레이저 또는 적외 레이저로 노광하여 현상 처리하는 화상 형성 방법(예를 들어, 특허문헌 1, 특허문헌 2 및 특허문헌 3 참조) 등이 알려져 있다.

또한, 납땜 내열성 등을 높이는 것을 목적으로, 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응물을 더욱 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물과 반응시켜 얻어지는 변성 에폭시아크릴레이트 수지를 사용한 솔더 레지스트 수지 조성물도 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 4 참조).

그러나, 이들에 기재된 광경화성 조성물은, 감도의 면에서 아직 개량의 여지를 남기는 것임과 함께, 피가공 기판과의 밀착성, 특히 솔더 레지스트 등으로서 고온하에서의 밀착성이 떨어지는 것이었다.

한편, 액정 디스플레이 등의 분야에서는, 액정 패널에 사용되는 컬러 필터, 블랙 매트릭스, 오버코트, 리브 및 스페이서 등을 형성할 때, 수지, 광중합성 모노머 및 광중합 개시제 등으로 이루어지는 수지 조성물이 사용되어 왔다. 수지 조성물은, 현상성, 패턴 정밀도, 밀착성 등의 관점에서 여러 가지의 조성이 제안되어 있는데, 그 하나로서, 형성 프로세스에 있어서 단시간의 형성, 수율의 향상을 목적으로, 상기 수지 조성물에 포함되는 수지로서, 에폭시 수지와 불포화기 함유 카르복실산 또는 그 무수물의 반응물을 추가로 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물과 반응시켜 얻어지는 불포화기 함유 수지를 사용한 기술이 개시되어 있다(특허문헌 5). 한편, 액정 패널용 수지 조성물에는, 높은 경화성이나 뛰어난 기계적 특성이 요구되는 경우가 있다.

예를 들어, 스페이서(본 명세서에 있어서, 「스페이서」란 수지 조성물에 의해 형성되는 것으로, 소위 기둥형상 스페이서, 포토 스페이서 등을 나타냄)는, 액정 패널에 있어서 기판의 간격을 일정하게 유지할 목적으로 사용되는 것이지만, 액정 패널 제조시에 컬러 필터와 기판을 고온 고압하에 압착하는 공정을 거치기 때문에, 압착 전후에서의 변형이 적고, 스페이서 기능이 유지된다는 물성이 요구되고 있다. 즉, 외부 압력에 의해 변형되더라도, 외부 압력이 제거된 경우에는 원래의 형상으로 되돌아가는 것이, 실제 사용 환경하에서의 스페이서용 수지 조성물의 기계적 특성으로서 필요하였다. 이 기계적 특성을 만족하는 것으로는, 다관능 아크릴레이트 모노머의 함유량을 규정한 수지 조성물 등이 제안되어 있다(특허문헌 6).

그러나, 이러한 스페이서는 상기의 기계적 특성을 가지면서, 게다가 패턴 정밀도 및 밀착성도 요구된다. 한편, 패턴 정밀도, 밀착성의 향상을 목적으로, 단순히 상기 기술한 일반적인 불포화기 함유 수지를 사용하는 것만으로는 스페이서에 적합한 기계적 특성을 갖는 수지 조성물을 형성하는 것은 불가능하였다. 또한 요구되는 기계 특성 중 압착 공정에서의 총변형량이 큰, 즉 부드러운 스페이서의 요구가 있지만, 상기 기술한 일반적인 불포화기 함유 수지를 사용한 것만으로는, 단순히 부드러운 스페이서를 형성할 수는 있지만, 외부 압력이 제거된 후의 회복이 불충분하여 압착 전후에서의 변형이 커 실제 사용에 견딜 수 있는 것이 아니었다.

[특허문헌 1] 일본 공개특허공보 평 5-204150 호

[특허문헌 2] 일본 공개특허공보 2000-147767 호

[특허문헌 3] 일본 공개특허공보 2001-228611 호

[특허문헌 4] 일본 공개특허공보 평 4-355450 호

[특허문헌 5] 일본 공개특허공보 2001-174621 호

[특허문헌 6] 일본 공개특허공보 2002-174812 호

발명의 상세한 설명

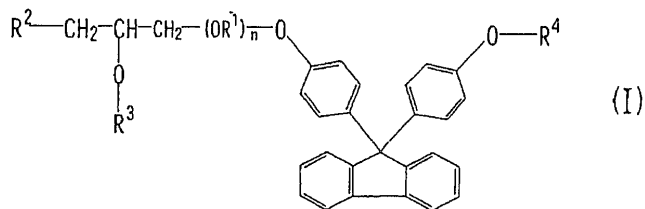
발명의 개시

본 발명은, 상기 기술한 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로서, 따라서 본 발명의 목적은, 고감도이면서 피가공 기관에 대한 밀착성 및 그 내열성이 우수한 경화성 조성물로서, 특히 솔더 레지스트용으로서, 또한 레이저광에 의한 직접 묘화에 사용하기에 적합한 경화성 조성물을 제공하는 것에 있다.

또한 본 발명의 다른 목적은, 상기 과제를 해결한 액정 디스플레이 등의 액정 패널에 사용되는, 컬러 필터의 화상 형성용, 블랙 매트릭스용, 오버코트용, 리브용 및 스페이서용 경화성 조성물을 제공하는 것에 있다.

본 발명자들은, 상기 과제에 대해 예의 검토한 결과, 경화성 조성물 중에 특정한 (특히 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 갖는 것에 특징이 있음) 불포화기 함유 화합물을 함유시킴으로써, 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명의 요지는 다음과 같다.

1. 하기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물을 함유하는 경화성 조성물



[식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고, n 은 0~10 의 정수이고, 4 개의 벤젠 고리는 추가로 치환기를 가질 수 있다. R^2 는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 나타내고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타낸다].

2. 미소 경도계에 의한 부하-제하(load-unloading) 시험에 있어서, (i) 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이거나, 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 일 때의 하중 N 이 0.50 gf 이하이거나, 또는 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이거나 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 일 때의 하중 N 이 0.50 gf 이하이고, 또한 (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복률이 80% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이거나 회복률이 80% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 조성물.

3. (i) 바닥면 단면적이 $25\mu\text{m}^2$ 이하이고, 또한 (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복률이 85% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이거나 회복률이 85% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 경화성 조성물.

4. 상기 1 또는 2 에 기재된 경화성 조성물을 사용하여 형성된 경화물.

5. 상기 4 에 기재된 경화물을 갖는 컬러 필터.

6. 상기 4 에 기재된 경화물을 갖는 액정 표시 장치.

본 발명은, 고감도이면서 기관에 대한 밀착성 및 그 내열성이 우수한 경화성 조성물로서, 특히 솔더 레지스트용으로서, 그리고 레이저광에 의한 직접 묘화에 사용하기에 적합한 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

또한 본 발명에 의해, 높은 경화성 및 뛰어난 기계적 특성을 갖는, 액정 디스플레이 등의 액정 패널에 사용되는, 컬러 필터용, 블랙 매트릭스용, 오버코트용, 리브용 및 스페이서용 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

[도면의 간단한 설명]

도 1 은 스페이서 패턴을 위에서 보았을 때의 프로파일 위치를 나타내는 모식도이다.

도 2 는 스페이서 패턴의 종적 단면의 프로파일을 나타내는 모식도이다.

도 3 은 스페이서의 부하-제하 시험에서의 하중-변위 곡선을 나타내는 모식도이다.

도면 1 내지 3 에서, 부호 1 은 스페이서 패턴, 2 는 스페이서 패턴의 중축, 3 은 프로파일 위치, 4 는 스페이서 패턴의 종적 단면의 프로파일, 5 는 기관면으로부터 최고 위치까지의 높이, 6 은 기관면으로부터 최고 위치까지의 높이의 90% 의 높이, 7 은 상단면의 원의 직경 AA' 를 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 또, 이하의 기재는 본 발명의 실시양태의 일례이고, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않은 한, 이들에 특정되지 않는다.

[1] 경화성 조성물

본 발명의 경화성 조성물은, (A-1) 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및/또는 (A-2) 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 화합물 {이하, 합쳐서 (A) 성분이라 칭하는 경우가 있음} 을 함유하는 것이 특징이다. 또한, 추가로 (B) 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제 및 (C) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 경화성 조성물을 솔더 레지스트용, 오버코트용, 리브용 또는 스페이서용으로 사용하는 경우에는, 추가로 (D) 에폭시 화합물, (E) 에폭시 경화제, (F) 아미노 화합물, (H) 무기 충전제를 함유시켜도 된다. 또한 본 발명의 경화성 조성물을 컬러 필터용 또는 블랙 매트릭스용으로 사용하는 경우에는, 추가로 (L) 색재(colorant) 및 (M) 분산제 및/또는 분산 보조제를 함유하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 경화성 조성물을 레이저 직접 묘화법에 사용하는 경우에는, 추가로 (J) 증감 색소를 함유하는 것이 바람직하다.

또한 다른 구성요건으로서, 추가로 (G) 중합 가속제, (I) 계면활성제, (K) 그 밖의 알칼리 가용성 수지, (N) 그 밖의 첨가제 등을 들 수 있다.

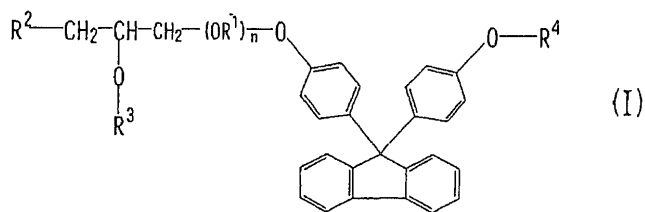
또는, 본 발명의 경화성 조성물은 후술하는 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 있어서, (i) 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이거나, 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 이거나, 또는 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이고 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 일 때의 하중 N 이 0.50 gf 이하이고, 또한 (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복률이 80% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이고 회복률이 80% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 것이 특징이다.

또는, 본 발명의 경화성 조성물은, 후술하는 (i) 바닥면 단면적이 $25\mu\text{m}^2$ 이하이고, 또한 (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복률이 85% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이고 회복률이 85% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 것이 특징이다.

이하, 본 발명의 경화성 조성물의 각 구성요건에 관해 설명한다.

[1-1] (A-1) 화학식 (I) 로 표시되는 화합물

본 발명의 경화성 조성물은 하기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 (A-1) 을 함유하는 것이 특징이다.



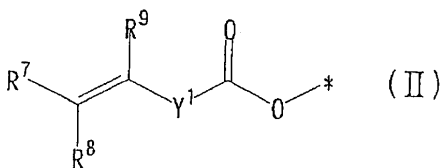
[식 (I) 중, R^1 은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고, R^2 는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 나타내고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타내고, n 은 0~10 의 정수이며, 4 개의 벤젠 고리는 추가로 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있다].

여기서, R^1 의 알킬렌기로는, 탄소수가 1~5 인 것이 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기가 더욱 바람직하고, 또한 아릴렌기로는, 탄소수가 6~10 인 것이 바람직하고, 페닐렌기인 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서, 본 발명에 있어서는 알킬렌기인 것이 바람직하다. 또한, 이들 알킬렌기, 아릴렌기의 치환기로는, 예를 들어 탄소수가 1~15 인 알킬기 등을 들 수 있다. 또한, n 은 0~10 의 정수이고, 0~5 인 것이 바람직하고, 0~3 인 것이 더욱 바람직하다. n 이 상기 범위를 초과하면, 경화성 조성물을 경화물로 했을 때, 현상시에 화상부로서 막 두께의 감소 등이 발생하거나 내열성이 저하되게 된다.

R^1 이 「가질 수 있는」 치환기로는, 예를 들어, 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 탄소수 1~10 의 알킬기, 탄소수 2~10 의 알케닐기, 페닐기, 카르복실기, 술폰닐기, 포스포노기, 아미노기 및 니트로기 등을 들 수 있다.

R^2 의 치환기를 가질 수 있는 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기의 탄소수는 5 이상이면 상한은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 50, 더욱 바람직하게는 30 이다. 본 발명의 경화성 조성물을 솔더 레지스트용으로 사용하는 경우에는, 탄소수의 상한은 20 이 더욱 바람직하고, 10 이 특히 바람직하다.

또한, R^2 의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기는, 하기 화학식 (II) 로 표시되는 기인 것이 더욱 바람직하다:



[식 (II) 중, R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y^1 은 임의의 2 가 기를 나타낸다. 식중 * 은, 화학식 (I) 로 표시되는 화합물의 $-CH_2-$ 와 R^2 의 결합을 나타낸다].

Y^1 은 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기 및/또는 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기와, 카르보닐옥시기를 포함하는 2 가 기를 나타낸다.

더욱 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1~10 의 알킬렌기 및/또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1~10 의 아릴렌기와, 카르보닐옥시기를 포함하는 2 가 기를 나타낸다.

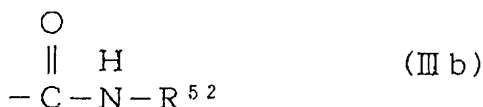
R^3 은 바람직하게는 수소원자, 하기 식 (IIIa) 로 표시되는 치환기 및 (IIIb) 로 표시되는 치환기를 나타낸다:



[식 (IIIa) 중, R^{51} 은 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다].

여기서, R^{51} 의 알킬기로는 탄소수가 1~20 인 것이 바람직하고, 또한 알케닐기로는 탄소수가 2~20 인 것이 바람직하고, 또한 시클로알킬기로는 탄소수가 3~20 인 것이 바람직하고, 또한 시클로알케닐기로는 탄소수가 3~20 인 것이 바람직하고, 또한 아릴기로는 탄소수가 6~20 인 것이 바람직하다.

R^{51} 이 「가질 수 있는」 치환기로는, 예를 들어, 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 탄소수 1~10 의 알킬기, 탄소수 2~10 의 알케닐기, 페닐기, 카르복실기, 카르보닐기, 술폰기, 포스포노기, 아미노기, 니트로기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르복실기를 갖고 있는 것이 바람직하다:

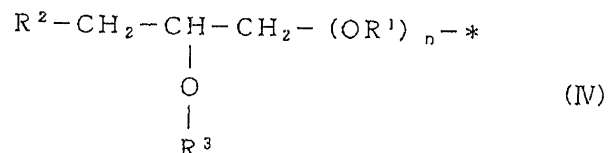


[식 (IIIb) 중, R^{52} 는 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알케닐기, 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다].

여기서, R^{52} 의 알킬기로는 탄소수가 1~20 인 것이 바람직하고, 또한 알케닐기로는 탄소수가 2~20 인 것이 바람직하고, 또한 시클로알킬기로는 탄소수가 3~20 인 것이 바람직하고, 또한 시클로알케닐기로는 탄소수가 3~20 인 것이 바람직하고, 또한 아릴기로는 탄소수가 6~20 인 것이 바람직하다.

R^{52} 가 「가질 수 있는」 치환기로는, 예를 들어, 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 탄소수 1~10 의 알킬기, 탄소수 2~10 의 알케닐기, 페닐기, 카르복실기, 카르보닐기, 술폰기, 포스포노기, 아미노기, 니트로기 등을 들 수 있다.

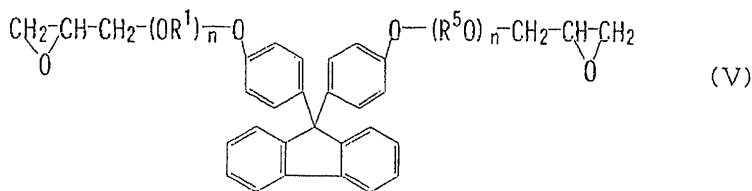
R^4 로 표시되는 치환기는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어, 하기 화학식 (IV) 로 표시되는 치환기를 들 수 있다:



[식 (IV) 중, R^1 , R^2 , R^3 및 n 은 화학식 (I) 에서의 것과 동일한 의미를 갖고, 식 중 * 은, 화학식 (I) 로 표시되는 화합물의 -O- 와 R^4 의 결합을 나타낸다].

화학식 (I) 에서의 벤젠 고리의 치환기로는, 예를 들어, 탄소수가 1~15 인 알킬기, 탄소수가 1~15 인 알콕시기, 탄소수가 2~15 인 아실기, 탄소수가 6~14 인 아릴기, 카르복실기, 히드록실기, 탄소수 2~16 인 알콕시카르보닐기, 할로젠원자 등을 들 수 있고, 탄소수가 2~5 인 알킬기, 페닐기, 할로젠원자가 더욱 바람직하다.

화학식 (I) 로 표시되는 화합물은, 그 구조를 가지고 있는 것이면, 그 제조방법에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 화학식 (V) 로 표시되는 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물에서 얻어지는 화합물을 들 수 있고, 더욱 구체적으로는 화학식 (V) 로 표시되는 화합물을 원료로 하여, 여기에 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 형성하고, 추가로 다카르복실산 및 그 무수물 및 이소시아네이트기를 갖는 화합물 중 어느 하나에서 선택되는 1 이상의 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 화합물을 들 수 있다:

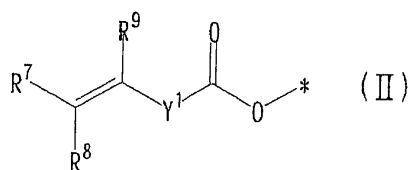


[식 (V) 중, R^1 , n 및 4 개의 벤젠 고리의 추가로 가질 수 있는 치환기는, 각각 식 (I) 에서의 것과 동일한 의미를 갖고, R^5 는 식 (I) 에서의 R^1 과 동일한 의미를 가진다].

이들 상기 화학식 (V) 로 표시되는 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물을 형성하는 비스(히드록시페닐)플루오렌으로는, 예를 들어, 9,9-비스(4'-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3'-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3',5'-디메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3'-메톡시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3'-플루오로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3'-클로로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3',5'-디클로로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4'-히드록시-3'-브로모페닐)플루오렌 및 9,9-비스(4'-히드록시-3',5'-디브로모페닐)플루오렌 등을 들 수 있다. 이들 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물은 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 병용해도 된다.

또한, 상기 화학식 (V) 로 표시되는 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물에 형성시키는 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기의 탄소수는 상한은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 50, 더욱 바람직하게는 20 이다. 본 발명의 경화성 조성물을 솔더 레지스트용으로 사용하는 경우는, 탄소수의 상한은 20 이 더욱 바람직하고, 15 가 특히 바람직하다. 탄소수가 상기 범위 미만이면, 경화성 조성물을 경화물로 했을 때, 유연성이 부족하여 기판에 대한 밀착성이 떨어지게 되는 한편, 탄소수가 지나치게 많으면 내열성이 저하되게 된다.

이들 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기는, 하기 화학식 (II) 로 표시되는 기인 것이 바람직하다:



[식 (II) 중, R^7 , R^8 및 R^9 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y^1 은 임의의 2 가 기를 나타낸다. 식 중 * 은, 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물의 에폭시기의 개환에 의해 발생하는 메틸렌기와의 결합을 나타낸다].

여기서, 상기 화학식 (II) 로 표시되는 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기는, 상기 화학식 (V) 로 표시되는 화합물을 원료로 한 반응에 의해, 결과로서 형성되어 있으면 그 형성방법은 한정되는 것이 아니다. 그 형성방법으로는, 구체적으로는, 상기 화학식 (V) 로 표시되는 화합물에 에틸렌성 불포화기 함유 카르복실산류를 반응시키는 방법, 또는 먼저 에틸렌성 불포화기를 함유하지 않는 카르복실산류를 반응시킨 후에, 이어지는 반응에 의해 형성시키는 등의 방법을 들 수 있다.

그 에틸렌성 불포화기 함유 카르복실산류로는, 예를 들어, (메트)아크릴산 [본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」이란, 「아크릴」 또는/ 및 「메타크릴」을 의미하는 것으로 함] 과 락톤 또는 폴리락톤과의 반응 생성물류, 무수숙신산, 무수아디프산, 무수말레산, 무수푸마르산, 무수이타콘산, 테트라히드로 무수프탈산, 메틸테트라히드로 무수프탈산, 헥사히드로 무수프탈산, 메틸헥사히드로 무수프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로 무수프탈산, 무수프탈산 등의 포화 또는 불포화 디카르복실산 무수물과, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트 등의 1 분자 중에 1 개 이상의 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트 유도체를 반응시켜 얻어지는 반에스테르류, 상기과 같은 포화 또는 불포화 디카르복실산 무수물과, 페닐글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 8,9-에폭시[비시클로[4.3.0]논-3-일](메트)아크릴레이트, 8,9-에폭시[비시클로[4.3.0]논-3-일]옥시메틸(메트)아크릴레이트 등의 불포화기 함유 글리시딜 화합물을 반응시켜 얻어지는 반에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 본 발명에 있어서는, 무수숙신산, 무수말레산, 테트라히드로 무수프탈

산, 무수프탈산 등과, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등을 반응시켜 얻어지는 반에스테르류가 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 병용해도 된다.

또한 그 에틸렌성 불포화기를 함유하지 않는 카르복실산류로는, 락트산, 디히드록시프로피온산 등의 히드록실기 함유 카르복실산 및 그 무수물, 숙신산, 말레산, 테트라히드로프탈산, 프탈산, 타르타르산 등의 포화 또는 불포화 디카르복실산 및 그 무수물을 들 수 있다. 계속해서, 생성되는 히드록실기나 카르복실기에 반응하는 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜, 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 형성시킨다. 여기서, 히드록실기나 카르복실기에 반응하는 관능기를 갖는 화합물로는, 에폭시기, 카르복실기, 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 카르복실산류, 상기 불포화기 함유 글리시딜 화합물 등의 에틸렌성 불포화기 함유 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 화학식 (V) 로 표시되는 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물을 원료로 하고, 여기에 탄소수 5 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 카르보닐옥시기를 형성한 후, 추가로 반응시키는 다가(polybasic) 카르복실산 또는 그 무수물로는, 예를 들어, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 프탈산 등의 포화 또는 불포화 디카르복실산 및 그들의 산무수물, 트리멜리트산 및 그 무수물 및 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 비페닐에테르테트라카르복실산, 부탄테트라카르복실산 등의 치환되어 있어도 되는 지방족 또는 방향족 테트라카르복실산 및 그들의 산무수물 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 테트라히드로프탈산, 프탈산 등의 디카르복실산 및 그 산무수물, 트리멜리트산 및 그 무수물, 피로멜리트산, 비페닐테트라카르복실산, 부탄테트라카르복실산 등의 테트라카르복실산 및 그 산이무수물 등이, 경화성 조성물로서 알칼리 현상시의 비화상부의 용해제거성이 뛰어나기 때문에 바람직하고, 테트라히드로프탈산, 프탈산 등의 디카르복실산 및 그 산무수물, 트리멜리트산 및 그 무수물 등의 3 가 이하의 카르복실산 및 그 무수물이 특히 바람직하다.

또한 그 이소시아네이트기를 갖는 화합물로는, 부탄이소시아네이트, 3-클로로벤젠이소시아네이트, 시클로헥산이소시아네이트, 3-이소프로페노일- α,α' -디메틸벤질이소시아네이트 등의 유기 모노이소시아네이트, 파라페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 다이머산다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), ω,ω' -다이소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 치환족 다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -테트라메틸자일렌다이소시아네이트 등의 방향족을 갖는 지방족 다이소시아네이트, 리신에스테르트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 비시클로헥탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리이소시아네이트 및 이들의 삼량체, 물부가물 및 이들의 폴리올 부가물 등을 들 수 있다.

바람직한 것은 유기 다이소시아네이트의 이량체 또는 삼량체이고, 가장 바람직한 것은 톨릴렌다이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가물, 톨릴렌다이소시아네이트의 삼량체, 이소포론다이소시아네이트의 삼량체이다. 이들은 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 병용해도 된다.

본 발명에서의 화학식 (I) 로 표시되는 화합물로는, 산가가 30~150mg·KOH/g 인 것이 바람직하고, 40~100mg·KOH/g 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 겔투파 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 1,000~100,000 인 것이 바람직하고, 1,500~10,000 인 것이 더욱 바람직하다.

또한, 본 발명에서의 화학식 (I) 로 표시되는 화합물의 구체적인 합성방법을 들면, 예를 들어 상기 특허문헌 4 등에 기재된 종래 공지의 방법에 의해, 구체적으로는, 상기 비스(히드록시페닐)플루오렌형 에폭시 화합물을 메틸에틸케톤, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트 등의 유기 용제에 현탁 또는 용해시키고, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, 트리벤질아민 등의 제 3 급 아민류 또는 테트라메틸암모늄클로라이드, 메틸트리에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 트리메틸벤질암모늄클로라이드 등의 제 4 급 암모늄염류, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 또는 트리페닐스티빈 등의 스티빈류 등의 촉매의 존재하에, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논 등의 열중합 금지제의 공존하에, 상기 에틸렌성 불포화기 함유 카르복실산류를, 에폭시 화합물의 에폭시기의 1 화학 당량에 대하여 통상 0.8~1.5 화학 당량, 바람직하게는 0.9~1.1 화학 당량이 되는 양으로 첨가하여 통상 60~150℃,

바람직하게는 80~120℃ 의 온도에서 부가 반응시키고, 이어서 상기 다가 카르복실산 또는 그 무수물을, 상기 반응에서 발생한 히드록실기의 1 화학 당량에 대하여 통상 0.05~1.0 화학 당량이 되는 양으로 첨가하여, 상기 조건하에서 반응을 계속하는 등의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[1-2] (A-2) 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 수지

본 발명의 경화성 조성물은 후술하는 [1-15] 및/또는 [1-16] 에 기재된 물성조건을 만족하면, [1-1] 에 기재된 (A-1) 성분 에 더하여 또는 (A-1) 성분 대신, (A-2) 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 수지를 함유하고 있어도 된다.

본 발명의 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 수지로는, 그 수지 구조 중에 트리스페놀 메탄 구조를 갖고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 에폭시 수지와, (메트)아크릴산 및 그 무수물 또는 상기 에틸렌성 불포화기 함유 카르복실산류와의 반응 생성물에, 상기 다가 카르복실산 또는 그 무수물을 반응시켜 얻어지는 수지를 바람직한 것으로 들 수 있다.

여기서, 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 에폭시 수지는, 예를 들어 Nippon Kayaku Co. 제조 「EPPN-501H」, 「EPPN-501HY」, 「EPPN-502H」 등을 들 수 있다.

또한, 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 수지로는, 예를 들어, Nippon Kayaku Co. 제조 「TCR1025」, 「TCR1064」, 「TCR1286」 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물의 구성 요건이 되는 (A-1) 성분 및/또는 (A-2) 성분의 이중결합의 중량당 양은, 이중결합 당량 : (이중결합 당량)=(화합물의 중량 (g))/(화합물의 이중결합 함유 mol 수) 로 표시되고, 단위중량당 이중결합이 많을수록 이중결합 당량의 값은 작아진다. 본 발명의 경화성 조성물을 스페이서 용도로 사용하는 경우는, 회복률 및/또는 탄성회복률의 향상을 위해, (A) 전체 이중결합량이 550 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 400 이하, 가장 바람직하게는 350 이하이다.

본 발명의 경화성 조성물 전체로서의 이중결합량은 200 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 160 이하, 가장 바람직하게는 150 이하이다.

이중결합 당량은 에틸렌성 이중결합을 갖는 화합물의 합성시의 주입량으로부터 상기 식으로 계산할 수도 있고, 레지스트 등의 복잡계에서는 공지의 방법에 의해 용액의 이중결합 당량을 측정한 후, 레지스트의 고형분 농도를 공지의 방법에 의해 측정하여, (이중결합 당량)=(레지스트의 이중결합 당량)×(레지스트내 고형분 농도) 에 의해 산출할 수도 있다.

[1-3] (B) 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제

본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제를 함유하고 있어도 된다. (B) 성분으로서 광중합 개시제는, 경화성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에, 라디칼, 산 또는 염기 등의 활성종을 발생시키고, 상기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및 필요에 따라 사용되는, 후술하는 (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물을 중합에 이르게 하는 활성 화합물로서, 예를 들어, 아세토페논류, 벤조페논류, 히드록시벤젠류, 티옥산톤류, 안트라퀴논류, 케탈류, 헥사아릴비이미다졸류, 티타노센류, 할로겐화 탄화수소 유도체류, 유기 붕소산염류, 오늄염류, 술폰 화합물류, 카바민산 유도체류, 술폰아미드류, 트리아릴메탄올류 등을 들 수 있다.

그 아세토페논류로는, 예를 들어, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 1-히드록시-1-(p-도데실페닐)케톤, 1-히드록시-1-메틸에틸-(p-이소프로필페닐)케톤, 1-트리클로로메틸-(p-부틸페닐)케톤, α-히드록시-2-메틸페닐프로판 및 α-아미노아세토페논 등이, 또한 벤조페논류로는, 예를 들어, 벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-카르복시벤조페논, 2-클로로벤조페논, 4-브로모벤조페논, 미힐러(Michler)케톤 등이, 또한 히드록시벤젠류로는, 예를 들어, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-벤질벤조페논, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 등이, 또한 티옥산톤류로는, 예를 들어, 티옥산톤, 2-에틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤 등이, 또한 안트라퀴논류로는, 예를 들어, 2-메틸안트라퀴논 등이, 또한 케탈류로는, 예를 들어, 벤질디메틸케탈 등을 각각 들 수 있다.

또한, 그 헥사아릴비이미다졸류로는, 예를 들어, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-

디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-플루오로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디브로모페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-클로로나프틸)비이미다졸 등을 들 수 있다. 그 중에서, 헥사페닐비이미다졸 화합물이 바람직하고, 그 이미다졸 고리상의 2,2'-위치에 결합한 벤젠 고리의 o-위치가 할로겐원자로 치환된 것이 더욱 바람직하고, 그 이미다졸 고리상의 4,4',5,5'-위치에 결합한 벤젠 고리가 치환되지 않거나 또는 할로겐원자 또는 알콕시카르보닐기로 치환된 것이 특히 바람직하다.

또한, 그 티타노센류로는, 예를 들어, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스[2,6-디플루오로-3-(1-피롤릴)페닐] 등을 들 수 있다. 그 중에서, 디시클로펜타디에닐 구조와 비스페닐 구조를 갖는 티탄 화합물이 바람직하고, 비스페닐 고리의 o-위치가 할로겐원자로 치환된 것이 특히 바람직하다.

또한, 그 할로겐화 탄화수소 유도체류로는, 할로메틸화 s-트리아진 유도체류를 들 수 있고, 예를 들어, 2,4,6-트리스(모노클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(디클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(α,α,β -트리클로로에틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-부타디에닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-스티릴-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시-m-히드록시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-i-프로필옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐티오-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-벤질티오-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(디브로모메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메톡시-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진 등의 할로메틸화 s-트리아진 유도체류를 들 수 있고, 그 중에서 비스(트리할로메틸)-s-트리아진류가 바람직하다.

또한, 그 유기 붕소산염류로는, 예를 들어, 유기 붕소암모늄 착물, 유기 붕소포스포늄 착물, 유기 붕소술포늄 착물, 유기 붕소옥소술포늄 착물, 유기 붕소이오도늄 착물, 유기 붕소천이금속 배위 착물 등을 들 수 있고, 그 유기 붕소 음이온으로는, 예를 들어, n-부틸-트리페닐붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(p-메톡시페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(p-플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(m-플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(3-플루오로-4-메틸페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,6-디플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(p-클로로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,6-디플루오로-3-피롤릴페닐)-붕소 음이온 등의 알킬-트리페닐붕소 음이온이 바람직하고, 또한 쌍양이온으로는, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 술포늄 양이온, 이오도늄 양이온 등의 양이온 화합물이 바람직하고, 테트라알킬암모늄 등의 유기 암모늄 양이온이 특히 바람직하다.

또한, 그 오늄염류로는, 예를 들어, 테트라메틸 암모늄브로마이드, 테트라에틸 암모늄브로마이드 등의 암모늄염, 디페닐 이오도늄 헥사플루오로아르세나이트, 디페닐 이오도늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐 이오도늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐 이오도늄 캄페술포네이트, 디시클로헥실 이오도늄 헥사플루오로아르세네이트, 디시클로헥실 이오도늄 테트라플루오로보레이트, 디시클로헥실 이오도늄 p-톨루엔술포네이트, 디시클로헥실 이오도늄 캄페술포네이트 등의 이오도늄염, 트리페닐 술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐 술포늄 테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐 술포늄 캄페술포네이트, 트리시클로헥실 술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 트리시클로헥실 술포늄 테트라플루오로보레이트, 트리시클로헥실술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리시클로헥실 술포늄 캄페술포네이트 등의 술포늄염 등을 들 수 있다.

또한, 그 술포 화합물류로는, 예를 들어, 비스(페닐술포닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐술포닐)메탄, 비스(p-메톡시페닐술포닐)메탄, 비스(α -나프틸술포닐)메탄, 비스(β -나프틸술포닐)메탄, 비스(시클로헥실술포닐)메탄, 비스(t-부틸술포닐)메탄, 페닐술포닐(시클로헥실술포닐)메탄 등의 비스(술포닐)메탄 화합물, 페닐카르보닐(페닐술포닐)메탄, 나프틸카르보닐(페닐술포닐)메탄, 페닐카르보닐(나프틸술포닐)메탄, 시클로헥실카르보닐(페닐술포닐)메탄, t-부틸카르보닐(페닐술포닐)메탄, 페닐카르보닐(시클로헥실술포닐)메탄, 페닐카르보닐(t-부틸카르보닐)메탄 등의 카르보닐(술포닐)메탄 화합물, 비스

(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-히드록시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(α-나프틸술포닐)디아조메탄, 비스(β-나프틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(술포닐)디아조메탄 화합물, 페닐카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 나프틸카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(나프틸술포닐)디아조메탄, 시클로헥실카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, t-부틸카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(t-부틸카르보닐)디아조메탄 등의 카르보닐(술포닐)디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.

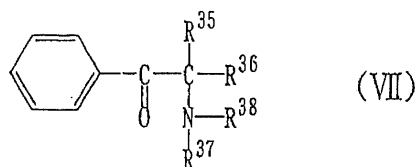
또한, 그 카르바민산 유도체류로는, 예를 들어, 벤조일시클로헥실 카르바메이트, 2-니트로벤질시클로헥실 카르바메이트, 3,5-디메톡시벤질 시클로헥실 카르바메이트, 3-니트로페닐시클로헥실 카르바메이트 등이, 또한 그 술폰아미드류로는, 예를 들어, N-시클로헥실-4-메틸페닐술폰아미드, N-시클로헥실-2-나프틸술폰아미드 등이, 또한 그 트리아릴메탄올류로는, 예를 들어, 트리페닐메탄올, 트리(4-클로로페닐)메탄올 등을 각각 들 수 있다.

또한, 본 발명의 경화성 조성물을 구성하는 (B) 성분의 열중합 개시제는, 경화성 조성물이 가열되었을 때, 라디칼 등의 활성종을 발생시켜 상기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및 필요에 따라 사용되는, 후술하는 (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물을 중합에 이르게 하는 활성 화합물로서, 예를 들어, 유기 과산화물류 및 아조계 화합물류 등을 들 수 있다.

그 유기 과산화물류로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 메틸이소부틸케톤퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드, 메틸시클로헥사논퍼옥사이드, 3,3,5-트리메틸시클로헥사논퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥사이드류, 이소부틸퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, o-메틸벤조일퍼옥사이드, m-클로로벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, m-톨루오일퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, 2,4,4-트리메틸펜틸-2-하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 1,3(또는 1,4)-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3 등의 디알킬퍼옥사이드류, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레르산-n-부틸에스테르 등의 퍼옥시케탈류, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시옥토에이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, 디-t-부틸퍼옥시트리메틸아디페이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, α-쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, 2,4,4-트리메틸펜틸퍼옥시페녹시아세테이트 등의 알킬퍼에스테르류, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 디-2-에톡시에틸퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디메톡시이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-3-메톡시부틸퍼옥시디카보네이트, 비스(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시알릴카보네이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 아세틸시클로헥실술포닐퍼옥시디카보네이트 등의 퍼옥시카보네이트류 등을 들 수 있다.

또한, 그 아조계 화합물류로는, 예를 들어, 1,1'-아조비스시클로헥산-1-카르보니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(메틸이소부티레이트), α,α'-아조비스(이소부티로니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등을 들 수 있다.

이상의 (B) 성분의 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제 중에서, 본 발명에 있어서는, 광중합 개시제의 아세토페논류로서의 α-아미노아세토페논 유도체가 바람직하고, 하기 화학식 (VII) 로 표시되는 것이 특히 바람직하다:



[식 (VII) 중, R³⁵ 는 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알릴기 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타내고, R³⁶ 는 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 치환기를 가질 수 있는 알릴기를 나타내고, R³⁷ 및 R³⁸ 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알릴기 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타내고, R³⁷ 및 R³⁸ 이 서로 연결되어, 또는 R³⁷ 또는 R³⁸ 및 R³⁵ 또는 R³⁶ 이 서로 연결되어 환상 구조를 형성할 수 있고, 벤젠 고리는 치환기를 가질 수 있다].

여기서, 상기 화학식 (VII) 에서의 R^{35} , R^{36} , R^{37} 및 R^{38} 의 알킬기로는, 탄소수 1~15, 특히 1~10 인 것이 바람직하다. 또한, 알킬기, 알릴기 및 페닐기에서의 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 히드록시알킬기, 히드록시알콕시기, 아세톡시알콕시기, 알콕시알콕시기, 알킬카르보닐알킬기, 알킬티오기, 할로알킬기, 페닐기, 할로젠원자 등을 들 수 있다. 또한, R^{34} 와 R^{35} 가 서로 연결되어, 또는 R^{37} 또는 R^{38} 과 R^{35} 또는 R^{36} 가 서로 연결되어 형성하고 있는 환상 구조로는, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 옥사졸리딘, 피리진 등을 들 수 있다.

또한, 벤젠 고리에서의 치환기로는, 알킬기, 히드록시기, 알콕시기, 알릴옥시기, 페녹시기, 벤조일기, 실릴옥시기, 메르캅토기, 알킬티오기, 알릴티오기, 시클로알킬티오기, 벤질티오기, 페닐티오기, 알킬술폰닐기, 페닐술폰닐기, 알킬술피닐기, 알킬아미노기, 알릴아미노기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 할로젠원자 등을 들 수 있고, 또한 벤젠 고리는 축합고리를 형성할 수 있고, 그 축합고리로는, 플루오레논, 디벤조수베론, 인돌린, 퀴놀살린, 카르바졸, 페나진, 아크리다논, 벤조디옥솔, 벤조푸란, 잔텐, 잔톤, 페녹사딘, 벤조티아졸, 페노티아진 등을 들 수 있다.

이상의 상기 화학식 (VII) 로 표시되는 α -아미노아세트페논 유도체로서, 구체적으로 화합물의 기본 골격에 의해 분류하여 그 탄소수마다 예시하면 이하의 화합물을 들 수 있고, 이들 중에서 특히 바람직한 것은, R^{35} 및 R^{36} 이 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 또는 벤질기이고, R^{37} 과 R^{38} 가 각각 메틸기 또는 서로 연결되어 환상 구조를 형성한 모르폴리노기이고, 벤젠 고리가 치환되지 않거나 또는 치환기로서 메틸티오기, 디메틸아미노기 또는 모르폴리노기를 갖는, 특히 바람직하게는 p-위치에만 모르폴리노기를 갖는 화합물이다.

기본 골격의 탄소수 3 으로 분류하는 프로판-1-온으로서, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-메틸페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-메톡시페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(3,4-디메톡시페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-메틸티오페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-플루오로페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(2-클로로페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-클로로페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-브로모페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-벤조일페닐)-프로판-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1,3-디페닐-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-3-페닐-프로판-1-온, 1-(4-벤조일페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-메틸페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-메톡시페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(3,4-디메톡시페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-플루오로페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(2-클로로페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-클로로페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-브로모페닐)-프로판-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-3-(4-벤조일페닐)-프로판-1-온, 1,3-비스(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-프로판-1-온, 1-(4-부틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-3-페닐-프로판-1-온, 1-(4-시클로헥실티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-3-페닐-프로판-1-온, 1-(4-벤질티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-3-페닐-프로판-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(2-클로로펜테닐)-프로판-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-3-페닐-프로판-1-온, 1-(N-메틸인돌린-5-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-프로판-1-온, 1-(N-부틸페녹사진-2-일)-2-모르폴리노-2-벤질-프로판-1-온 등을 들 수 있다.

기본 골격의 탄소수 4 로 분류하는 부탄-1-온으로서, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메틸페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(3,5-디메틸-4-메톡시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(3,4-디메톡시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(3,4,5-트리메톡시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-히드록시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-알릴옥시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-에톡시카르보닐메톡시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(1,1,2-트리메틸프로필디메틸실릴옥시)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-클로로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(2,4-디클로로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(3,4-디클로로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(3,5-디클로로페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-브로모페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메르캅토페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온

온, 1-(4-메틸티오펜일)-2-디(2-메톡시에틸)아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(2-메톡시에틸티오)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(2-히드록시에틸티오)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-옥틸티오펜일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메틸술폰페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(4-메틸페닐술폰)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-벤젠술폰페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메틸술폰페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-이소프로필벤질)-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-도데실벤질)-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-(1-클로로헥세닐메틸)-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-(2-피넨-10-일)-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노-3-에틸페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-이소프로필아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-부틸-부탄-1-온, 1-[4-(2-메톡시에틸아미노)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(3-메톡시프로필아미노)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-아세틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(N-아세틸메틸아미노)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(N-아세틸-3-메톡시프로필아미노)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-피페리디노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(3,4-디메틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-에틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-이소프로필벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-부틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-이소부틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-도데실벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-히드록시메틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-아세톡시에틸벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-메톡시벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-부톡시벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-히드록시에톡시)벤질]-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)벤질]-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)벤질]-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)벤질]-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-브로모에틸)벤질]-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-디에틸아미노에틸)벤질]-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온-트리플루오로아세트이트, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온-도데실벤젠술폰이트, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온-p-톨루엔술폰이트, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온-캄페솔포네이트, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디(2-메톡시에틸)아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-부틸메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-부틸메틸아미노-2-(4-이소프로필벤질)-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디부틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-벤질메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(3-클로로-4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-[4-(2,6-디메틸모르폴린-4-일)페닐]-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(1,4-디메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(N-부틸카바졸-3-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(1,3-벤조디옥솔-5-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(2,3-디히드로벤조푸란-5-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(잔텐-2-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 1-(2,3-디히드로-2,3-디메틸벤조티아졸-5-일)-2-디메틸아미노-2-벤질-부탄-1-온, 2-(2-디메틸아미노-2-벤질-부타노일)-플루오레논, 2-(2-디메틸아미노-2-벤질-부타노일)-디벤조수베론, 3,6-디(2-디메틸아미노-2-벤질-부타노일)-9-부틸-카바졸 등을 들 수 있다.

기본 골격의 탄소수 5 로 분류하는 펜탄-1-온으로서, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-알릴-펜탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-펜탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(2-이소프로필벤질)-펜탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-부틸메틸아미노-2-(4-이소부틸벤질)-펜탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-부틸메틸아미노-2-(4-부톡시벤질)-펜탄-1-온 등을 들 수 있다.

또한, 펜텐-1-온으로서, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-페닐-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-페닐-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-페닐-2-모르폴리노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1,2-디페닐-2-모르폴리노-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-디부틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-피페리디노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-옥사졸리디노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-모르폴리노-2-페닐-4-펜텐-1-온, 1-(3,4-디메톡시페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-

펜텐-1-온, 1-[4-(2-메톡시에톡시)페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-메톡시에톡시)페닐]-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-이소프로필옥시페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-부틸옥시페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-알릴옥시에톡시)페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-알릴옥시에톡시)페닐]-2-모르폴리노-2-에테르-4-펜텐-1-온, 1-(4-트리메틸실릴옥시페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-플루오로페닐)-2-모르폴리노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(3,4-디클로로페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(3,5-디클로로-4-메톡시페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-브로모페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-브로모페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-브로모페닐)-2-모르폴리노-2-t-부틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-페닐-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-피페리디노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-페닐-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-이소프로필티오페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-알릴티오페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-히드록시에틸티오)페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-히드록시에틸티오)페닐]-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-히드록시에틸티오)페닐]-2-모르폴리노-2-프로필-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-히드록시에틸티오)페닐]-2-모르폴리노-2-t-부틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2-메톡시카르보닐에틸티오)페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-메틸술폰페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-부틸술폰페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(4-메틸페닐술폰)페닐]-2-모르폴리노-2-에틸-4-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-클로로페닐티오페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-메틸페닐아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-(피롤리딘-1-일)-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-모르폴리노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-(2,6-디메틸모르폴린-4-일)-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-[4-비스(2-메톡시에틸)아미노페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-부틸아미노페닐)-2-디부틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-부틸아미노페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디부틸아미노페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-디알릴아미노페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(피롤리딘-1-일)페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-피페리디노페닐)-2-피페리디노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(피페라진-1-일)페닐]-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(4-메틸피페라진-1-일)페닐]-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(N-메틸피페라진-1-일)페닐]-2-(N-메틸피페라진-1-일)-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-이소프로필-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디(2-메톡시에틸)아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-부틸메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-알릴메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디알릴아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-벤질메틸아미노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-(피페라진-1-일)-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-모르폴리노-2-벤질-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2,6-디메틸모르폴린-4-일)페닐]-2-모르폴린-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-[4-(2,6-디메틸모르폴린-4-일)페닐]-2-(2,6-디메틸모르폴린-4-일)-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(N-부틸인돌린-5-일)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(1,4-디부틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀살린-6-일)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(N-부틸카르바졸-3-일)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(5,10-디부틸-5,10-디히드로페나진-6-일)-2-디메틸아미노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(1,3-벤조디옥솔-5-일)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(벤조푸란-3-일)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(벤조푸란-6-일)-2-모르폴리노-2-에틸-4-펜텐-1-온, 1-(2,3-디히드로벤조푸란-5-일)-2-모르폴리노-2-메틸-4-펜텐-1-온, 1-(N-메틸

페노티아진-2-일)-2-디메틸아미노-2-알릴-4-펜텐-1-온, 3,6-디(2-모르폴리노-2-메틸-4-펜테노일)-카르바졸, 2-(2-디메틸아미노-2-알릴-4-펜테노일)-아크리다논, 2-(2-모르폴리노-2-메틸-4-펜테노일)-잔톤, 2-(4-모르폴리노벤조일)-2-에틸-N-메틸-1,2,3,6-테트라히드로피리딘 등을 들 수 있다.

기본 골격의 탄소수 6 으로 분류하는 헥산-1-온으로서, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-알릴-헥산-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-헥산-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-4,5,5-트리메틸-헥산-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-부틸메틸아미노-2-(4-부틸벤질)-헥산-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디옥틸아미노-2-(4-메틸벤질)-헥산-1-온 등을 들 수 있다.

또한, 헥센-1-온으로서, 1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-메틸-4-헥센-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2,4,5-트리메틸-4-헥센-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-헥센-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-모르폴리노-2-에틸-4-헥센-1-온 등을 들 수 있다.

기본 골격의 탄소수 7 로 분류하는 헵탄-1-온으로서, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-디메틸아미노-2-[4-(2-메톡시)벤질]-헵탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-헵탄-1-온 등을 들 수 있다.

또한, 헵타-1,6-디엔으로서, 4-벤조일-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-메톡시벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-메톡시벤조일)-4-모르폴리노-헵타-1,6-디엔, 4-(3,4-디메톡시벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-페녹시벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-플루오로벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-플루오로벤조일)-4-모르폴리노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-메틸티오벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-메틸티오벤조일)-4-모르폴리노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-디메틸아미노벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-디메틸아미노벤조일)-4-모르폴리노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-모르폴리노벤조일)-4-디메틸아미노-헵타-1,6-디엔, 4-(4-모르폴리노벤조일)-4-모르폴리노-헵타-1,6-디엔 등을 들 수 있다.

기본 골격의 탄소수 8 로 분류하는 옥탄-1-온으로서, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-벤질-옥탄-1-온, 1-(4-모르폴리노페닐)-2-디메틸아미노-2-(4-도데실벤질)-옥탄-1-온 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물은, 상기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물과 상기 (B) 성분의 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제를 함유하는 경우, 그들 각 성분의 함유 비율은, 경화성 조성물의 전량에 대하여, (A) 성분이 20~95 중량% 인 것이 바람직하고, 30~90 중량% 인 것이 더욱 바람직하다.

또, (B) 성분이 0.1~40 중량% 인 것이 바람직하고, 0.2~20 중량% 인 것이 더욱 바람직하다. (A) 성분이 너무 많거나 너무 적어도, 그리고 (B) 성분이 너무 적으면, 경화성 조성물로서의 경화성이 불충분해지는 경향이 있고, 한편 (B) 성분이 지나치게 많으면, 현상시에 배경 오염이 발생하기 쉬운 경향이 있다.

[1-3] (C) 에틸렌성 불포화 화합물

본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (C) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하고 있어도 된다. (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물은, 본 발명의 경화성 조성물의 경화성을 더욱 향상시키는 등의 목적에서 함유하고 있는 것이 바람직하다. 그 에틸렌성 불포화 화합물은, 경화성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때 또는 가열되었을 때, 상기 (B) 성분의 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제를 포함하는 중합개시 시스템의 작용에 의해 첨가 중합하고, 경우에 따라 가교, 경화하는 라디칼 중합성의 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 하나 이상 가지는 화합물이다.

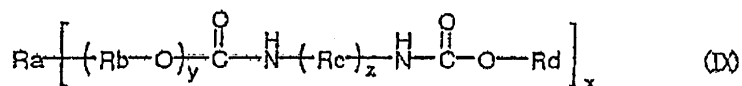
본 발명에서의 (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물로는, 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 1 개 갖는 화합물, 구체적으로는 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복실산 및 그 알킬 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 스티렌 등이어도 되지만, 중합성, 가교성 및 그에 따른 노광부와 비노광부의 현상액 용해성의 차이를 확대할 수 있다는 등의 점에서, 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 2 개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 또한 그 불포화 결합이 (메트)아크릴로일옥시기에 유래하는 아크릴레이트 화합물이 특히 바람직하다. 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 2 개 이상 갖는 화합물로는, 대표적으로는, 불포화 카르복실산과 폴리히드록시 화합물과의 에스테르류 (이하, 에스테르(메트)아크릴레이트류라고도 함), (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류, 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물과의 우레탄(메트)아크릴레이트류 및 (메트)아크릴산 또는 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과 폴리에폭시 화합물과의 에폭시(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

소포론다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트 등의 다이소시아네이트 화합물을 반응시켜 얻어진 화합물 (i-1) 또는 에틸렌글리콜 등의 1 분자 중에 2 개 이상의 히드록실기를 갖는 화합물에, Asahi Kasei Kogyo Co. 제조 「DURANATE 24A-100」, 「DURANATE 22A-75PX」, 「DURANATE 21S-75E」, 「DURANATE 18H-70B」 등 뷰렛 타입, 「DURANATE P-301-75E」, 「DURANATE E-402-90T」, 「DURANATE E-405-80T」 등의 부가물 타입 등의 1 분자 중에 3 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어진 화합물 (i-2) 또는 이소시아네이트에틸(메트)아크릴레이트 등을 중합 또는 공중합시켜 얻어진 화합물 (i-3) 등의, 1 분자 중에 4 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 등, 구체적으로는 예를 들어, Asahi Kasei Kogyo Co. 제조 「DURANATE ME200」 과, 1 분자 중에 1 개 이상의 히드록실기 및 2 개 이상, 바람직하게는 3 개 이상의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물 (ii) 를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

여기서, 상기 화합물 (i) 의 분자량은, 500~200,000 인 것이 바람직하고, 1,000~150,000 인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기한 바와 같은 우레탄(메트)아크릴레이트류의 분자량은 600~150,000 인 것이 바람직하다. 또한, 우레탄 결합을 6 개 이상 갖는 것이 바람직하고, 8 개 이상 갖는 것이 특히 바람직하고, (메트)아크릴로일옥시기를 6 개 이상 갖는 것이 바람직하고, 8 개 이상 갖는 것이 특히 바람직하다.

또한, 이러한 우레탄(메트)아크릴레이트류는, 예를 들어 상기 화합물 (i) 과 상기 화합물 (ii) 를, 톨루엔이나 아세트산에틸 등의 유기 용매 중에서, 전자 이소시아네이트기와 후자 히드록실기의 몰비를 1/10~10/1 의 비율로 하여 필요에 따라 디라우르산 n-부틸주석 등의 촉매를 사용하여, 10~150℃ 에서 5 분~3 시간 정도 반응시키는 방법에 의해 제조할 수 있다.

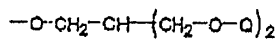
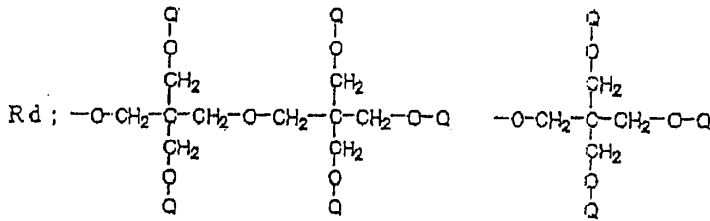
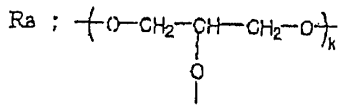
본 발명에 있어서, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트류 중에서도, 하기 화학식 (IX) 로 표시되는 것이 특히 바람직하다.



[식 (IX) 중, Ra 는 알킬렌옥시기 또는 아릴렌옥시기의 반복 구조를 가지고, 또한 Rb 와 결합할 수 있는 옥시기를 4~20 개 갖는 기를 나타내고, Rb 및 Rc 는 각각 독립적으로 탄소수가 1~10 인 알킬렌기를 나타내고, Rd 는 (메트)아크릴로일옥시기를 1~10 개 갖는 유기 잔기를 나타내고, 각 Ra, Rb, Rc 및 Rd 는 치환기를 갖고 있어도 되고, x 는 4~20 의 정수, y 는 0~15 의 정수, z 는 1~15 의 정수이다].

상기 식 (IX) 중의 Ra 의 알킬렌옥시기의 반복 구조로는, 예를 들어 프로필렌트리올, 글리세린, 펜타에리트리톨 등에 유래하는 것을, 또한 아릴렌옥시기의 반복 구조로는, 예를 들어 피로갈롤, 1,3-벤젠트리올 등에 유래하는 것을 각각 들 수 있다. 또한, Rb 및 Rc 의 알킬렌기의 탄소수는, 각각 독립적으로 1~5 인 것이 바람직하고, 또한 Rd 에서의 (메트)아크릴로일옥시기는 1~7 개인 것이 바람직하다. 또한, x 는 4~15, y 는 1~10, z 는 1~10 인 것이 각각 바람직하다.

또한, Ra 로는 하기 식 (식 중, k 는 2~10 의 정수이다) 인 것이, 또한 Rb 및 Rc 로는 각각 독립적으로 디메틸렌기, 모노메틸디메틸렌기 또는 트리메틸렌기인 것이, 또한 Rd 로는 하기 식인 것이 각각 특히 바람직하다.



(식에서, Q는 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-CH=CH_2 \end{array}$ 를 나타낸다)

또한, 그 에폭시(메트)아크릴레이트류로는, 구체적으로는 예를 들어, (메트)아크릴산 또는 상기와 같은 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과, (폴리)에틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)테트라메틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)펜타메틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)네오펜틸글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)헥사메틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, (폴리)글리세롤폴리글리시딜에테르, (폴리)소르비톨폴리글리시딜에테르 등의 지방족 폴리에폭시 화합물, 페놀노볼락폴리에폭시 화합물, 브롬화페놀노볼락폴리에폭시 화합물, (o-, m-, p-)크레졸노볼락폴리에폭시 화합물, 비스페놀 A 폴리에폭시 화합물, 비스페놀 F 폴리에폭시 화합물 등의 방향족 폴리에폭시 화합물, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 트리글리시딜트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 등의 복소환식 폴리에폭시 화합물 등의 폴리에폭시 화합물과의 반응물 등을 들 수 있다.

또한, 그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물로서, 상기 이외에, 예를 들어, 에틸렌비스(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드류, 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류, 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물류, 에테르 결합 함유 에틸렌성 불포화 화합물의 에테르 결합을 오황화인 등에 의해 황화(sulfiding)하여 티오에테르 결합으로 바꾸는 것에 의해 가교 속도를 향상시킨 티오에테르 결합 함유 화합물류 및 예를 들어, 일본특허 제 3164407 호 및 일본 공개특허공보 평 9-100111 호 등에 기재된 다관능(메트)아크릴레이트 화합물과, 입자 직경 5~30nm의 실리카졸 [예를 들어, 이소프로판올 분산 오르가노실리카졸 (Nissan Chemical Co. 제조 「IPA-ST」), 메틸에틸케톤 분산 오르가노실리카졸 (Nissan Chemical Co. 제조 「MEK-ST」), 메틸이소부틸케톤 분산 오르가노실리카졸 (Nissan Chemical Co. 제조 「MIBK-ST」) 등]을, 이소시아네이트기 또는 메르캅토기 함유 실란커플링제를 사용하여 결합시킨 화합물 등의, 에틸렌성 불포화 화합물에 실란커플링제를 통하여 실리카졸을 반응시켜 결합시킴으로써 경화물로서의 강도나 내열성을 향상시킨 화합물류 등을 들 수 있다.

이상의 에틸렌성 불포화 화합물은, 각각 단독으로 사용되거나 2 종 이상이 병용되어도 된다. 본 발명에 있어서, 이상의 (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물로서, 에스테르(메트)아크릴레이트류, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류 또는 우레탄(메트)아크릴레이트류가 바람직하고, 에스테르(메트)아크릴레이트류가 특히 바람직하고, 그 에스테르(메트)아크릴레이트류 중에서도, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 비스페놀 A의 폴리에틸렌옥사이드 부가물 등의 폴리옥시알킬렌기를 포함하고, (메트)아크릴로일옥시기를 2 개 이상 포함하는 에스테르(메트)아크릴레이트류가 특히 바람직하다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물의 함유 비율은, 경화성 조성물의 전량에 대하여 1~70 중량% 인 것이 바람직하고, 5~60 중량% 인 것이 더욱 바람직하다. (C) 성분이 상기 범위 미만이면 경화성 조성물로서의 경화성이 불충분해지는 경향이 있는 한편, 상기 범위를 초과하면 점착성이 불충분해지는 경향이 있다.

[1-4] (D) 에폭시 화합물

본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (D) 에폭시 화합물을 함유하고 있어도 된다. (D) 성분의 에폭시 화합물은, 본 발명의 경화성 조성물을 솔더 레지스트용, 오버코트용, 리브용 또는 스페이서용으로 사용하는 경우에, 경화물의 내열성이나 내약품

성의 향상 등을 목적으로 함유하고 있어도 된다. 그 에폭시 화합물로는, 이른바 에폭시 수지의 반복 단위를 구성하는 폴리히드록시 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에테르 화합물, 폴리카르복실산 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에스테르 화합물 및 폴리아민 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜아민 화합물 등의, 저분자량물로부터 고분자량물에 걸친 화합물을 들 수 있다.

그 폴리글리시딜에테르 화합물로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스(4-히드록시페닐)의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스페놀 F의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스페놀 A의 디글리시딜에테르형 에폭시, 테트라메틸비스페놀 A의 디글리시딜에테르형 에폭시, 에틸렌옥시드 부가 비스페놀 A의 디글리시딜에테르형 에폭시, 페놀노볼락형 에폭시, 크레졸노볼락형 에폭시 등을 들 수 있고, 이들 폴리글리시딜에테르 화합물은, 잔존하는 히드록실기에 산무수물이나 2 개의 산화합물 등을 반응시켜 카르복실기를 도입한 것이어도 된다.

또한, 그 폴리글리시딜에스테르 화합물로는, 예를 들어, 헥사히드로프탈산의 디글리시딜에스테르형 에폭시, 프탈산의 디글리시딜에스테르형 에폭시 등을, 또한 그 폴리글리시딜아민 화합물로는, 예를 들어, 비스(4-아미노페닐)메탄의 디글리시딜아민형 에폭시, 이소시아누르산의 트리글리시딜아민형 에폭시 등을 각각 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (D) 성분의 에폭시 화합물의 함유 비율은, 경화성 조성물의 전량에 대하여 1~70 중량% 인 것이 바람직하고, 5~50 중량% 인 것이 더욱 바람직하다. (D) 성분이 상기 범위 미만이면 경화성 조성물로서의 경화성이 불충분해지는 경향이 있는 한편, 상기 범위를 초과하면 현상시에 비화상부의 빠짐 불량 등의 문제가 발생하기 쉬운 경향이 있다.

[1-5] (E) 에폭시 경화제

본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (E) 에폭시 경화제를 함유하고 있어도 된다. (E) 성분의 에폭시 경화제는, 경화성 조성물로서의 경화성의 향상 등을 목적으로 (D) 성분의 에폭시 화합물을 함유하는 경우에 병용되는 것이 바람직하다. 그 (E) 성분의 에폭시 경화제로는, 예를 들어, 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 3-메틸테트라히드로프탈산 무수물, 4-메틸테트라히드로프탈산 무수물, 3-에틸테트라히드로프탈산 무수물, 4-에틸테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 3-메틸헥사히드로프탈산 무수물, 4-메틸헥사히드로프탈산 무수물, 3-에틸헥사히드로프탈산 무수물, 4-에틸헥사히드로프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 비페닐테트라카르복실산 무수물 등의 다가 카르복실산 무수물류, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리스-2-시아노에틸포스핀 등의 유기 포스핀류, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 디시안디아미드, 벤질 메틸아민, 4-메틸벤질-N,N-디메틸아민, 4-메톡시벤질-N,N-디메틸아민, 4-디메틸아미노벤질-N,N-디메틸아민 등의 아민 화합물류, 2,4,6-트리아미노-s-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-s-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-s-트리아진·이소시아누르산부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-s-트리아진·이소시아누르산부가물 등의 아미노-s-트리아진류, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 페닐트리부틸암모늄클로라이드 등의 4 급 암모늄염류, 트리 n-부틸-2,5-디히드록시페닐-포스포늄브로마이드, 헥사데실트리부틸포스포늄클로라이드 등의 포스포늄염류 등을 들 수 있고, 이들 중에서 -NH- 기를 갖는 것이 바람직하고, 아민 화합물류 및 아미노-s-트리아진류가 바람직하고, 디시안디아미드, 2,4,6-트리아미노-s-트리아진이 특히 바람직하다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (E) 성분의 에폭시 경화제의 함유 비율은, 경화성 조성물로서의 경시안정성 (aging stability)의 면에서, 경화성 조성물의 전량에 대하여 1 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.7 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[1-6] (F) 아미노 화합물

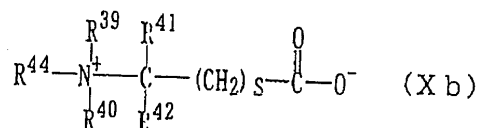
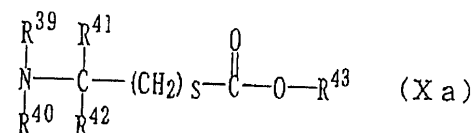
본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (F) 아미노 화합물을 함유할 수 있다. (F) 성분의 아미노 화합물은, 경화물의 내열성이나 내약품성의 향상 등을 목적으로 함유하고 있는 것이 바람직하다. 그 (F) 성분의 아미노 화합물로는, 관능기로서 메틸올기, 그것을 탄소수 1~8 의 알콜 축합 변성한 알콕시메틸기를 적어도 2 개 갖는 아미노 화합물을 들 수 있고, 예를 들어, 멜라민과 포름알데히드를 중축합시킨 멜라민 수지, 벤조구아나민과 포름알데히드를 중축합시킨 벤조구아나민 수지, 글리콜 우렐과 포름알데히드를 중축합시킨 글리콜우렐 수지, 우레아와 포름알데히드를 중축합시킨 우레아 수지, 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우렐 또는 우레아 등의 2 종 이상과 포름알데히드를 공중축합시킨 수지 및, 그들 수지의 메틸올기를 알콜 축합 변성한 변성 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서, 본 발명에 있어서는, 멜라민 수지 및 그 변성 수지가 바람직하고, 메틸올기의 변성 비율이 70% 이상인 변성 수지가 더욱 바람직하고, 80% 이상인 변성 수지가 특히 바람직하다.

이들 (F) 성분의 아미노 화합물의 구체예로서, 펠라민 수지 및 그 변성 수지로서, Mitsui Thytec Co.의 「THYMEL」(등록상표) 300, 301, 303, 350, 736, 738, 370, 771, 325, 327, 703, 701, 266, 267, 285, 232, 235, 238, 1141, 272, 254, 202, 1156, 1158 및 Sanwa Chemical Co.의 「NIKALACK」(등록상표) E-2151, MW-100LM, MX-750LM, 벤조구아나민 수지 및 그 변성 수지로서 「THYMEL」(등록상표) 1123, 1125, 1128, 글리콜우릴 수지 및 그 변성 수지로서 「THYMEL」(등록상표) 1170, 1171, 1174, 1172 및 「NIKALACK」(등록상표) MX-270, 우레아 수지 및 그 변성 수지로서 Mitsui Thytec Co.의 「UFR」(등록상표) 65,300 및 「NIKALACK」(등록상표) MX-290 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (F) 성분의 아미노 화합물의 함유 비율은 경화성 조성물의 전량에 대하여 20 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[1-7] (G) 중합 가속제

본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (G) 중합 가속제를 함유하고 있어도 된다. (G) 중합 가속제는 경화성 조성물의 중합 개시 능력의 향상 등을 목적으로 함유하고 있어도 된다. 그 (G) 성분의 중합 가속제로서, 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물이 바람직하고, 그 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물로는, 하기 화학식 (Xa) 또는 (Xb) 로 표시되는 것이 바람직하다.



[식 (Xa) 및 (Xb) 중, R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 복소환기 또는 수소원자를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 수소원자를 나타내고, R^{43} 은 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알케닐기 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타내고, R^{44} 는 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 아릴기 또는 치환기를 가질 수 있는 복소환기를 나타내고, s 는 0~10 의 정수이다].

여기서, 식 (Xa) 및 (Xb) 중의 R^{39} , R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} 및 R^{44} 의 알킬기로는, 탄소수가 1~8 인 것이 바람직하고, 1~4 인 것이 더욱 바람직하다. 또, R^{43} 의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기 등을, 또한 R^{39} , R^{40} , R^{41} 및 R^{44} 의 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등을, 또한 R^{39} , R^{40} 및 R^{44} 의 복소환기로는, 예를 들어, 푸릴기, 푸라닐기, 피롤릴기, 피리딜기 등을 각각 들 수 있다.

또한, 그들 알킬기 및 알케닐기에서의 치환기로는, 예를 들어, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시기, 알케닐옥시카르보닐기, 페닐기, 할로젠원자 등을, 또한, 그들의 아릴기, 복소환기에서의 치환기로는, 예를 들어, 추가로 알콕시기나 페닐기 등의 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 동일하게 알콕시기, 동일하게 알케닐기, 동일하게 알케닐옥시기, 동일하게 아실기, 동일하게 아실옥시기, 동일하게 알콕시카르보닐기, 동일하게 페녹시기, 동일하게 알킬티오기, 동일하게 알킬술포닐기 및 알데히드기, 카르복실기, 히드록실기, 술포기, 니트로기, 시아노기, 할로젠원자 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 이상의 상기 화학식 (Xa) 또는 (Xb) 로 표시되는 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물 중에서, 식 (Xa) 중의 R^{39} 및 R^{40} 의 일방이 수소원자이고 타방이 치환기를 가질 수 있는 페닐기이고, R^{41} 및 R^{42} 가 모두 수소원자이고, R^{43} 이 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기이고, s 가 0, 1 또는 2 인 아미노산에스테르 또는 식 (Xb) 중의 R^{39} 및 R^{40} 이 모두 수소원자이거나 또는 일방이 치환기를 가질 수 있는 알킬기이고, R^{41} 및 R^{42} 가 모두 수소원자이고, R^{44} 가 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기이고, s 가 0, 1 또는 2 인 아미노산 쌍극 이온 화합물인 것이 바람직하고, 상기 화학식 (Xa) 에 있어서 s 가 0, R^{39} 및 R^{40} 의 일방이 수소원자이고 타방

이 페닐기, R^{41} 및 R^{42} 가 모두 수소원자인 N-페닐글리신의 에스테르, 그 중에서 R^{43} 이 벤질기인 N-페닐글리신벤질에스테르 또는 상기 화학식 (Xb) 에 있어서 s 가 0, R^{39} , R^{40} , R^{41} 및 R^{42} 이 모두 수소원자이고, R^{44} 가 페닐기인 N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물이 특히 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서, (G) 성분의 중합 가속제로는, 상기 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물 이외의 중합 가속제를 추가로 함유할 수 있고, 그 중합 가속제로는, 예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸린, β -메르캅토나프탈렌, 에틸렌글리콜디티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트 등의 메르캅토기 함유 화합물류, 헥산디티올, 트리메틸올프로판트리스티오클리코네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트 등의 다관능 티올 화합물류, N,N-디알킬아미노벤조산에스테르, N-페닐글리신 또는 그 암모늄염이나 나트륨염 등의 염 등의 유도체, 페닐알라닌 또는 그 암모늄염이나 나트륨염 등의 염, 에스테르 등의 유도체 등의 방향족 고리를 갖는 아미노산 또는 그 유도체류 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (G) 성분의 중합 가속제의 함유 비율은 경화성 조성물의 전량에 대하여 20 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[1-8] (H) 무기 충전제

또한, 본 발명의 경화성 조성물에 사용되는 (H) 성분의 무기 충전제는, 경화물로서의 강도의 향상 등을 목적으로 함유하고 있어도 된다. 그 (H) 성분의 무기 충전제로는, 예를 들어, 탈크, 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 산화마그네슘 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (H) 성분의 무기 충전제의 함유 비율은 경화성 조성물의 전량에 대하여 70 중량% 이하인 것이 바람직하고, 50 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[1-9] (I) 계면활성제

또한, 본 발명의 경화성 조성물에 사용되는 (I) 성분의 계면활성제는, 경화성 조성물의 도포액으로서의 도포성 및 현상성의 향상 등을 목적으로 함유하고 있어도 된다. 구체적으로는, 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양성 및 불소계 등의 계면활성제를 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 그 비이온성 계면활성제로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르류, 글리세린지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌글리세린지방산에스테르류, 펜타에리트리톨지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌펜타에리트리톨지방산에스테르류, 소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르류, 소르비톨지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비톨지방산에스테르류 등을, 또한 그 음이온성 계면활성제로는, 알킬술포산염류, 알킬벤질술포산염류, 알킬나프탈렌술포산염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르술포산염류, 알킬황산염류, 알킬황산에스테르염류, 고급알콜황산에스테르염류, 지방족알콜황산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산염류, 알킬인산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산염류 등을, 또한 그 양이온성 계면활성제로는, 제 4 급암모늄염류, 이미다졸린 유도체류, 아민염류 등을, 또한 양성 계면활성제로는, 베타인형 화합물류, 이미다졸륨염류, 이미다졸린류, 아미노산류 등을 각각 들 수 있다.

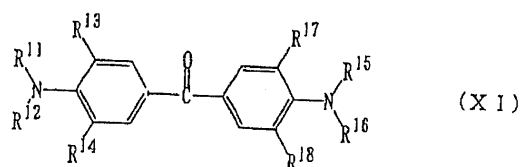
본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (I) 성분의 계면활성제의 함유 비율은, 경화성 조성물의 전량에 대하여 10 중량% 이하인 것이 바람직하고, 5 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[1-10] (J) 증감 색소

또한, 본 발명의 경화성 조성물에 사용되는 (J) 성분의 증감 색소는, 경화성 조성물의 감광성의 향상 등을 목적으로 함유하는 것이 바람직하다. 그 증감 색소로는, 파장 350~430nm 의 청자색 영역에 흡수 극대를 갖는 광흡수 색소이고, 디알킬아미노벤젠계 화합물, 피로메텐계 화합물, 트리히드록시피리미딘 유도체 등 중에서, 디알킬아미노벤젠계 화합물이 바람직하다.

그 바람직한 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 특히, 디알킬아미노벤조페논계 화합물, 벤젠 고리상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물, 벤젠 고리상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 술폰닐이미노기를 포함하는 치환기를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물 및 카르보스티릴 골격을 형성한 디알킬아미노벤젠계 화합물이 바람직하다.

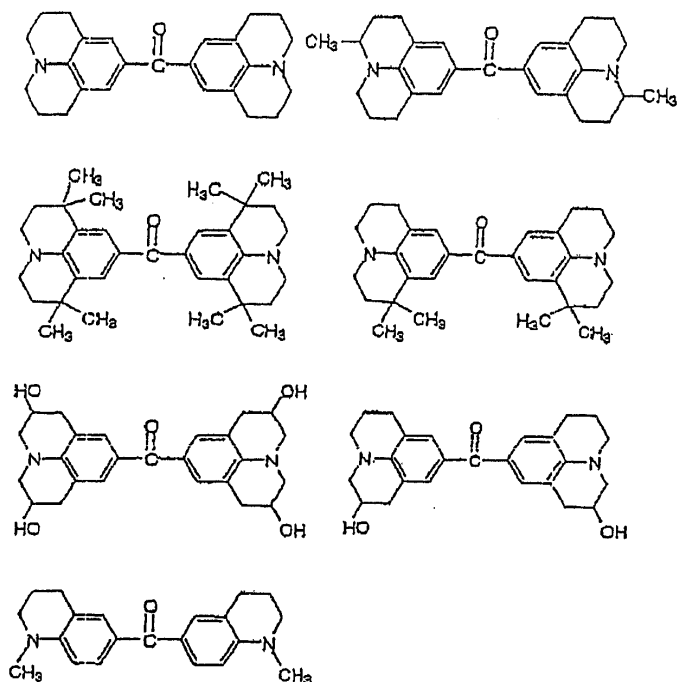
그 디알킬아미노벤조페논계 화합물로는, 하기 화학식 (XI) 로 표시되는 것이 바람직하다.



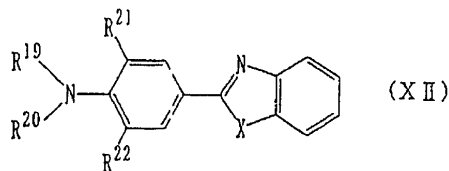
[식 (XI) 중, R^{11} , R^{12} , R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고, R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 수소원자를 나타내고, R^{11} 과 R^{12} , R^{11} 과 R^{13} , R^{12} 와 R^{14} , R^{15} 와 R^{16} , R^{15} 와 R^{17} 및 R^{16} 과 R^{18} 은 각각 독립적으로 질소 함유 복소환을 형성할 수 있다].

여기서, 식 (XI) 중의 R^{11} , R^{12} , R^{15} 및 R^{16} 의 알킬기의 탄소수 및 R^{13} , R^{14} , R^{17} 및 R^{18} 가 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하다. 또한, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, R^{11} 과 R^{13} , R^{12} 와 R^{14} , R^{15} 와 R^{17} 또는 R^{16} 과 R^{18} 이 6 원환의 테트라히드로퀴놀린 고리를 형성하고 있는 것이 바람직하고, R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 및/또는 R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 이 듀롤리딘(dulolidine) 고리를 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다. 또한, 2 위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 테트라히드로퀴놀린 고리 또는 그 테트라히드로퀴놀린 고리를 포함하는 듀롤리딘 고리가 특히 바람직하다.

상기 화학식 (XI) 로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 및 하기 구조의 화합물을 들 수 있다.



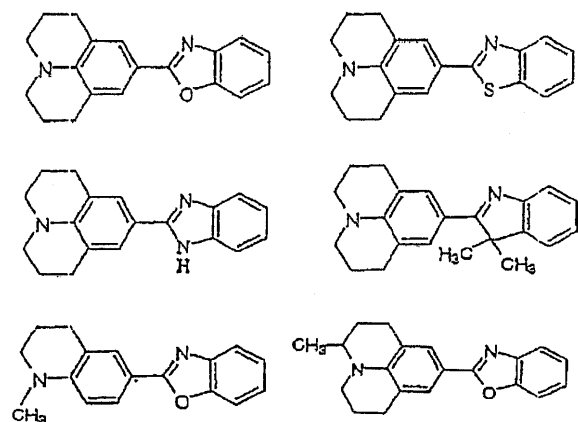
또한, 벤젠 고리상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물에서의 복소환기로는, 질소원자, 산소원자 또는 황원자를 포함하는 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, 축합 벤젠 고리를 갖는 5 원환이 특히 바람직하고, 하기 화학식 (XII) 로 표시되는 것이 바람직하다.



[식 (XII) 중, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 수소원자를 나타내고, R^{19} 와 R^{20} , R^{19} 와 R^{21} 및 R^{20} 과 R^{22} 는 각각 독립적으로 질소 함유 복소환을 형성할 수 있고, X 는 산소원자, 황원자, 디알킬메틸렌기, 이미노기 또는 알킬이미노기를 나타내고, 복소환에 축합하는 벤젠 고리는 치환기를 가질 수 있다].

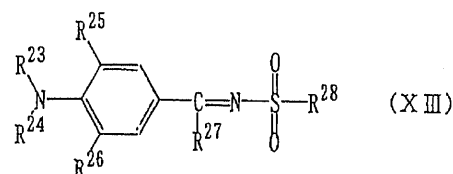
여기서, 식 (XII) 중의 R^{19} 및 R^{20} 의 알킬기의 탄소수 및 R^{21} 및 R^{22} 가 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또한 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, R^{19} 와 R^{21} , R^{20} 과 R^{22} 가 6 원환의 테트라히드로퀴놀린 고리를 형성하고 있는 것이 바람직하고, R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 가 듀롤리딘 고리를 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다. 또한, 2 위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 테트라히드로퀴놀린 고리 또는 그 테트라히드로퀴놀린 고리를 포함하는 듀롤리딘 고리가 특히 바람직하다. 또한, X 가 디알킬메틸렌기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 알킬이미노기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하다.

상기 화학식 (XII) 로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[4,5]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[6,7]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조이미다졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조이미다졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)-3,3-디메틸-3H-인돌, 2-(p-디에틸아미노페닐)-3,3-디메틸-3H-인돌 및 하기 구조의 화합물을 들 수 있다.



또한, 상기 화학식 (XII) 로 표시되는 화합물 이외의, 벤젠 고리상의 아미노기로 대하여 p-위치의 탄소원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 예를 들어 2-(p-디메틸아미노페닐)피리딘, 2-(p-디에틸아미노페닐)피리딘, 2-(p-디메틸아미노페닐)퀴놀린, 2-(p-디에틸아미노페닐)퀴놀린, 2-(p-디메틸아미노페닐)피리미딘, 2-(p-디에틸아미노페닐)피리미딘, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-티아디아졸 등을 들 수 있다.

또한, 벤젠 고리상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 술폰이미노기를 포함하는 치환기를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 하기 화학식 (XIII) 로 표시되는 것이 바람직하다.

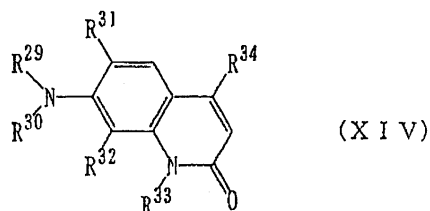


[식 (XIII) 중, R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고, R^{25} 및 R^{26} 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 수소원자를 나타내고, R^{23} 과 R^{24} , R^{23} 과 R^{25} 및 R^{24} 와 R^{26} 은 각각 독립적으로 질소 함유 복소환을 형성할 수 있고, R^{27} 은 1 가 기 또는 수소원자를 나타내고, R^{28} 은 1 가 기를 나타낸다].

여기서, 식 (XIII) 중의 R^{23} 및 R^{24} 의 알킬기의 탄소수 및 R^{25} 및 R^{26} 이 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또한 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하지만, R^{25} 및 R^{26} 는 수소원자인 것이 바람직하다. 또한, R^{27} 및 R^{28} 의 1 가 기로는, 예를 들어, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 아릴알케닐기, 히드록시기, 포르밀기, 카르복실기, 카르복실산에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 아실아미노기, 카바메이트기, 술폰아미드기, 술폰산기, 술폰산에스테르기, 술포모일기, 알킬티오기, 이미노기, 시아노기 및 복소환기 등을 들 수 있다.

이들 중에서, R^{27} 로는 수소원자가, 또한 R^{28} 로는 아릴기가 바람직하다.

또한, 카르보스티릴 골격을 형성한 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 하기 화학식 (XIV) 로 표시되는 것이 바람직하다.



[식 (XIV) 중, R^{29} , R^{30} 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 알킬기 또는 수소원자를 나타내고, R^{29} 와 R^{30} , R^{29} 와 R^{31} 및 R^{30} 과 R^{32} 는 각각 독립적으로 질소 함유 복소환을 형성할 수 있고, R^{34} 는 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 아릴기 또는 수소원자를 나타낸다].

여기서, 식 (XIV) 중의 R^{29} , R^{30} 및 R^{33} 의 알킬기의 탄소수 및 R^{31} , R^{32} 및 R^{35} 가 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또한 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하지만, R^{31} 및 R^{32} 는 수소원자인 것이 바람직하다. 또한, R^{34} 로는 페닐기인 것이 바람직하다.

이상의 (J) 성분의 증감 색소로서, 본 발명에 있어서는, 상기 화학식 (XI) 로 표시되는 디알킬아미노벤조페논계 화합물, 상기 화학식 (XIII) 로 표시되는 벤젠 고리상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 술폰일이미노기를 포함하는 치환기를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물, 또는 상기 화학식 (XIV) 로 표시되는 카르보스티릴 골격을 형성한 디알킬아미노벤젠계 화합물이 특히 바람직하다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (J) 성분의 증감 색소의 함유 비율은 경화성 조성물의 전량에 대하여 0.01~20 중량% 인 것이 바람직하고, 0.1~10 중량% 인 것이 더욱 바람직하다. (J) 성분이 상기 범위 미만이면 경화성 조성물로서의 광경화성이 불충분해지는 경향이 있는 한편, 상기 범위를 초과하면 현상시에 배경 오염이 발생하기 쉬운 경향이 있다.

또한 본 발명의 경화성 조성물은, 350~430nm 의 파장 영역에 분광 감도의 극대 피크를 갖는 것이 바람직하고, 390~430nm 의 파장 영역에 분광 감도의 극대 피크를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 분광 감도의 극대 피크를 상기 범위 미만의 파장 영역에 갖는 경우에는, 광경화성 조성물로서 파장 350~430nm 의 레이저광에 대한 감도가 떨어지는 경향이 있고, 한편 상기 범위를 초과하는 파장 영역에 갖는 경우에는, 황색등 하에서의 안전광 특성(safe light property)이 떨어지는 경향이 있다.

한편 상기 범위를 초과하는 파장 영역에 갖는 경우에는, 황색등 하에서의 안전광 특성이 떨어지는 경향이 있다. 이들 분광 감도의 최대 피크의 파장 영역은, 경화성 조성물을 구성하는 각 성분을 적절히 선택함으로써 조정 가능하지만, 특히 (B) 성분의 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제 및 (J) 성분의 증감 색소의 종류 및 함유량에 따라 조정할 수 있다.

또, 본 발명에 있어서, 분광 감도의 최대 피크란, 예를 들어 「Photopolymer Technology」(Tsugio Yamaoka 저, 1988년 Nikkan Kogyo Shinbunsha 발행, 262 페이지) 등에 상세히 기술되어 있는 바와 같이, 기판 표면에 광경화성 조성물층을 형성한 광경화성 화상 형성재 시료를, 분광 감도 측정 장치를 사용하여, 제논 램프 또는 텅스텐 램프 등의 광원으로부터 분광한 빛을, 횡축 방향에 노광 파장이 직선적으로, 종축 방향에 노광 강도가 대수적으로 변화하도록 설정하여 조사하여 노광한 후 현상 처리함으로써, 각 노광 파장의 감도에 따른 화상이 얻어지고, 그 화상 높이로부터 화상 형성 가능한 노광 에너지를 산출하여, 횡축에 파장, 종축에 그 노광 에너지의 역수를 플롯함으로써 얻어지는 분광 감도 곡선에서의 최대 피크를 가리킨다.

또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 노광 광원으로서 청자색 반도체 레이저를 사용한 경우, 파장 410nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 (S_{410}) 이 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하인 것이 바람직하고, $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하인 것이 더욱 바람직하고, $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하인 것이 특히 바람직하다. 이 최소 노광량 [S_{410}] 이 상기 범위를 초과하면, 레이저 광원의 노광 강도에 따라 달라지기도 하지만, 노광 시간이 길어져 실용성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 이 최소 노광량 [S_{410}] 의 하한은 작을수록 바람직하지만, 통상 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상이다.

또한, 상기 [S_{410}] 의 파장 450nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [$S_{450}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$] 에 대한 비 [S_{410}/S_{450}] 가 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 비 [S_{410}/S_{450}] 가 상기 범위를 초과하면, 청자색 레이저 감광성과 황색등 하에서의 안전광 특성을 양립시키기 어려운 경향이 있다.

또한, 파장 450nm 이상 650nm 이하의 각 파장에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [$S_{450-650}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$] 의 파장 450nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [$S_{450}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$] 에 대한 비 [$S_{450-650}/S_{450}$] 가 1 초과인 것이 바람직하다. 이 비 [$S_{450-650}/S_{450}$] 가 상기 범위 미만인 경우, 청자색 레이저 감광성과 황색등 하에서의 안전광 특성을 양립시키는 것이 곤란한 경향이 있다.

또, 상기 파장 410nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S_{410}], 파장 450nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S_{450}] 및 파장 450nm 이상 650nm 이하의 각 파장에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [$S_{450-650}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$] 은, 상기 기술한 분광 감도 측정 장치를 사용한 분광 감도의 최대 피크의 측정에 있어서, 얻어지는 화상 높이로부터 산출되는 화상 형성 가능한 노광 에너지로서 구해지며, 그 때의, 현상액의 종류, 현상 온도, 현상 시간 등의 현상 조건을 변화시켜 결정되는 최적 현상 조건으로 화상을 형성할 수 있는 최소 노광량을 의미하고, 그 최적 현상 조건으로는, 통상 pH 11~14의 알칼리 현상액에 온도 25°C 에서 0.5~3분 침지하는 조건이 채택된다.

[1-11] (K) 다른 알칼리 가용성 수지

본 발명의 경화성 조성물에 사용되는 (K) 성분의 알칼리 가용성 수지는, 경화성 조성물의 바인더로서 함유할 수 있다. 그 알칼리 가용성 수지로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 말레산, 스티렌, 아세트산비닐, 염화비닐리덴, 말레이미드 등의 단독 또는 공중합체, 산변성형 에폭시아크릴레이트류, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 아세틸셀룰로스 등을 들 수 있다.

그 중에서, 알칼리 현상성 등의 면에서, 카르복실기 함유 비닐계 수지, 산변성형 에폭시아크릴레이트류가 바람직하다.

그 카르복실기 함유 비닐계 수지로는, 구체적으로는 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 무수말레산, 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, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(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 화합물과의 공중합체 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 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)아크

릴레이트 20~60 몰%, (메트)아크릴산 15~55 몰% 로 이루어지는 공중합체가 특히 바람직하다. 또한, 이들 카르복실기 함유 비닐계 수지는, 산가가 30~250mg·KOH/g, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 1,000~300,000 인 것이 바람직하다.

또한, 그 카르복실기 함유 비닐계 수지로서, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하고, 구체적으로는 예를 들어, 카르복실기 함유 중합체에, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트, α-에틸글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜이소크로토네이트, 크로토닐글리시딜에테르, 이타콘산모노알킬모노글리시딜에스테르, 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 중 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 중 이상의 불포화기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산 또는 추가로 불포화 카르복실산에스테르를, 전자의 불포화기를 갖는 화합물 전체에 차지하는 비율을 10~90 몰%, 바람직하게는 30~80 몰% 정도가 되도록 공중합시켜 얻어진 반응 생성물 등을 들 수 있다.

또한, 에폭시기 함유 중합체와, 카르복실기 또는 히드록실기 등의 에폭시기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물과의 반응 생성물도 들 수 있다.

또한 그 산변성형 에폭시아크릴레이트류로는, 에폭시기 함유 화합물과 불포화기 함유 카르복실산 또는 그 무수물의 반응물을 추가로 다염기성 카르복실산 또는 그 무수물 (c) 과 반응시킴으로써 얻어지는 화합물이다. 또한 그 화합물 중의 카르복실기의 일부에 추가로 에폭시기 함유 화합물을 부가시킨 수지이어도 된다. 그 제조는, 공지의 방법에 의해 실시할 수 있다.

그 에폭시기 함유 화합물로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-174621 호에 기재되어 있는 에폭시 화합물 [그 공보에서의 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물 (a)] 등을 들 수 있고, 구체적으로는 비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 비스페놀 F 형 에폭시 화합물, 비스페놀 S 형 에폭시 화합물, 비페닐글리시딜에테르, 페놀노블락형 에폭시 화합물, 크레졸노블락형 에폭시 화합물, 트리글리시딜이소시아누레이트, 지환식 에폭시 화합물, 1 분자당 2 개 이상의 불포화기를 갖는 환상 탄화수소 화합물과 페놀류와의 중부가체 구조를 갖는 에폭시 화합물, 공중합형 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 (K) 성분의 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은 경화성 조성물의 전량에 대하여 70 중량% 이하인 것이 바람직하고, 40 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[1-12] (L) 색재 (Colorant)

본 발명의 경화성 조성물을 컬러 필터용 또는 블랙 매트릭스용으로 사용하는 경우에는, 색재를 함유시켜 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 색재란 본 발명에 관한 경화성 조성물을 착색하는 것을 말한다. 색재로는 염안료를 사용할 수 있는데, 내열성, 내광성 등의 점에서 안료가 바람직하다. 안료로는 청색 안료, 녹색 안료, 적색 안료, 황색 안료, 보라색 안료, 옅은 안료, 브라운 안료, 흑색 안료 등 각종 색의 안료를 사용할 수 있다.

또한, 그 구조로는 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페틸렌계 등의 유기 안료 외에 여러 가지 무기 안료 등도 이용 가능하다. 이하, 사용할 수 있는 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 이하에 드는 「C.I. 피그먼트 레드 2」 등의 용어는, 컬러인덱스 (C.I.) 를 의미한다.

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

265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276 을 들 수 있다. 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.

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

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. 그 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 그린 7, 36 을 들 수 있다.

황색 안료로는, C.I. 피그먼트 옐로 1, 1:1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 41, 42, 43, 48, 53, 55, 61, 62, 62:1, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 100, 101, 104, 105, 108, 109, 110, 111, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 127:1, 128, 129, 133, 134, 136, 138, 139, 142, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 을 들 수 있다.

그 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180, 185, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로 83, 138, 139, 150, 180 을 들 수 있다.

오렌지 안료로는, C.I. 피그먼트 오렌지 1, 2, 5, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 34, 36, 38, 39, 43, 46, 48, 49, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79 를 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는, C.I. 피그먼트 오렌지 38, 71 을 들 수 있다.

보라색 안료로는, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1:1, 2, 2:2, 3, 3:1, 3:3, 5, 5:1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50 을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 23 을 들 수 있다.

또한 본 발명의 경화성 조성물을 사용하여 블랙 매트릭스를 형성하는 경우에는 흑색의 색재를 사용할 수 있다. 흑색 색재는, 흑색 색재 단독이어도 되고 또는 적, 녹, 청 등의 혼합에 의한 것이어도 된다. 또한, 이들 색재는 무기 또는 유기 안료, 염료 중에서 적절히 선택할 수 있다. 무기, 유기 안료의 경우에는 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이하로 분산하여 사용하는 것이 바람직하다.

흑색 색재를 조제하기 위해 혼합 사용 가능한 색재로는, 빅토리아푸어블루(Victoria pure blue) (42595), 오라민 O (Auramine O) (41000), 카틸론브릴리언트플라빈(Cathilon brilliant flavine) (베이직 13), 로다민(Rhodamine) 6GCP (45160), 로다민 B (45170), 사프라닌(Safranin) OK 70:100 (50240), 에리오글라우신(Erioglaucine) X (42080), No.120/리오놀옐로(Lionel Yellow) (21090), 리오놀옐로 GRO (21090), 시플러퍼스트옐로(Similar First Yellow) 8GF (21105), 벤지딘옐로(Benzidine Yellow) 4T-564D (21095), 시플러퍼스트레드 4015 (12355), 리오놀레드 7B 4401 (15850), 퍼스트겐블루(Firstgen Blue) TGR-L (74160), 리오놀블루 SM (26150), 리오놀블루 ES (피그먼트 블루 15:6), 리오놀겐레드(Lionolgen red) GD (피그먼트 레드 168), 리오놀그린 2YS (피그먼트 그린 36) 등을 들 수 있다 (상기의 괄호안의 숫자는 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미함).

또한, 혼합물에 사용가능한 다른 안료에 관해 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.

또한, 단독 사용 가능한 흑색 색재로는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 티탄 블랙 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 카본 블랙이 차광율, 화상 특성의 관점에서 바람직하다. 카본 블랙의 예로는, 이하와 같은 카본 블랙을 들 수 있다. Mitsubishi Chemical Corp. 제조 : MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA220, MA230, MA600, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #950, #960, #970, #980, #990, #

1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #3050, #3150, #3250, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B, Degussa Co. 제조 : Printex3, Printex3OP, Printex30, Printex30OP, Printex40, Printex45, Printex55, Printex60, Printex75, Printex80, Printex85, Printex90, PrintexA, PrintexL, PrintexG, PrintexP, PrintexU, PrintexV, PrintexG, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S160, Color Black S170, Cabot Co. 제조 : Monarch120, Monarch280, Monarch460, Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400, Monarch4630, REGAL99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, REGAL400R, REGAL55R0, REGAL660R, BLACK PEARLS480, PEARLS130, VULCAN XC72R, ELFTEx-8, Columbian Carbon Japan Ltd. 제조 : RAVEN11, RAVEN14, RAVEN15, RAVEN16, RAVEN22, RAVEN30, RAVEN35, RAVEN40, RAVEN410, RAVEN420, RAVEN450, RAVEN500, RAVEN780, RAVEN850, RAVEN890H, RAVEN1000, RAVEN1020, RAVEN1040, RAVEN1060U, RAVEN1080U, RAVEN1170, RAVEN1190U, RAVEN1250, RAVEN1500, RAVEN2000, RAVEN2500U, RAVEN3500, RAVEN5000, RAVEN5250, RAVEN5750, RAVEN7000.

다른 흑색 안료의 예로는, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 산화철계 흑색 안료 및 적색, 녹색, 청색의 삼색의 유기 안료를 혼합하여 흑색 안료로 사용할 수 있다.

또한, 안료로서, 황산바륨, 황산납, 산화티탄, 황색납, 아이언레드(iron red), 산화크롬 등을 사용할 수도 있다.

이들 각종 안료는, 다수의 것을 병용할 수도 있다. 예를 들어, 색도의 조정을 위해, 안료로서 녹색 안료와 황색 안료를 병용하거나, 청색 안료와 보라색 안료를 병용할 수 있다.

또, 이들 안료의 평균 입경은 통상 $1\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $0.25\mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 색재로서 사용할 수 있는 염료로는, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료 등을 들 수 있다.

아조계 염료로는, 예를 들어, C.I. 애시드옐로 11, C.I. 애시드오렌지 7, C.I. 애시드레드 37, C.I. 애시드레드 180, C.I. 애시드블루 29, C.I. 다이렉트레드 28, C.I. 다이렉트레드 83, C.I. 다이렉트옐로 12, C.I. 다이렉트오렌지 26, C.I. 다이렉트그린 28, C.I. 다이렉트그린 59, C.I. 리액티브옐로 2, C.I. 리액티브레드 17, C.I. 리액티브레드 120, C.I. 리액티브블랙 5, C.I. 디스퍼스오렌지 5, C.I. 디스퍼스레드 58, C.I. 디스퍼스블루 165, C.I. 베이직블루 41, C.I. 베이직레드 18, C.I. 모던트(Mordant)레드 7, C.I. 모던트옐로 5, C.I. 모던트블랙 7 등을 들 수 있다.

안트라퀴논계 염료로는, 예를 들어, C.I. 배트블루 4, C.I. 애시드블루 40, C.I. 애시드그린 25, C.I. 리액티브블루 19, C.I. 리액티브블루 49, C.I. 디스퍼스레드 60, C.I. 디스퍼스블루 56, C.I. 디스퍼스블루 60 등을 들 수 있다.

그 밖에, 프탈로시아닌계 염료로서, 예를 들어, C.I. 패드블루 5 등, 퀴논이민계 염료로서, 예를 들어, C.I. 베이직블루 3, C.I. 베이직블루 9 등, 퀴놀린계 염료로서, 예를 들어, C.I. 솔벤트옐로 33, C.I. 애시드옐로 3, C.I. 디스퍼스옐로 64 등, 니트로계 염료로서, 예를 들어, C.I. 애시드옐로 1, C.I. 애시드오렌지 3, C.I. 디스퍼스옐로 42 등을 들 수 있다.

경화성 조성물 중의 전체 고형분 중에 차지하는 (L) 성분의 색재의 비율은, 통상 경화성 조성물 중의 전체 고형분량에 대하여 1~70 중량%의 범위에서 선택할 수 있다. 이 범위 중에서는, 10~70 중량%가 보다 바람직하고, 그 중에서도 20~60 중량%이 특히 바람직하다. 색재의 비율이 지나치게 적으면, 색농도에 대한 막두께가 지나치게 커져, 액정 셀화시의 갭 제어 등에 악영향을 미친다. 또한, 반대로 색재의 비율이 지나치게 많으면, 충분한 화상 형성성을 얻을 수 없게 되는 경우가 있다. 또한, 본 발명의 경화성 조성물 중의 전체 고형분은, 통상 10 중량% 이상, 80 중량% 이하이다.

또한 안료의 분산성의 향상, 분산 안정성의 향상을 위해 안료 유도체 등을 첨가해도 된다. 안료 유도체로는 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리논계, 벤즈이미다졸론계, 퀴노프탈론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 안트라퀴논계, 인단트렌계, 페릴렌계, 페리논계, 디케토피롤로피롤계, 디옥사진계 등의 유도체를 들 수 있지만, 그 중에서도 퀴노프탈론계가 바람직하다. 안료 유도체의 치환기로는 술폰산기, 술폰아미드기 및 그 4 급 염, 프탈아미드메틸기, 디알킬아미노알킬기, 히드록실기, 카르복실기, 아미드기 등이 안료 골격에 직접 또는 알킬기, 아릴기, 복소환기 등을 통하여 결합한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 술폰산기이다. 또, 이들 치환기는 하나의 안료 골격에 복수 치환할 수 있다. 안료 유도체의 구체예로는 프탈로시아닌의 술폰산 유도체, 퀴노프탈론의 술폰산 유도체, 안트라퀴논의 술폰산 유도체, 퀴나크리논의 술폰산 유도체, 디케토피롤로피롤의 술폰산 유도체, 디옥사진의 술폰산 유도체 등을 들 수 있다.

안료 유도체의 첨가량은 안료에 대하여 통상 0.1~30 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1~10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~5 중량% 이하이다.

[1-13] (M) 분산제 및/또는 분산 보조제

본 발명의 경화성 조성물을 컬러 필터용 또는 블랙 매트릭스용으로 사용하는 경우로, 특히, 상기 기술한 (L) 성분의 색재로서 안료를 사용할 때에는, 안료의 분산성의 향상, 분산안정성의 향상을 위해, (M) 성분으로서 분산제 및/또는 분산 보조제를 병용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 특히 안료분산제로서 고분자 분산제를 사용하면 경시의 분산안정성이 우수하므로 바람직하다. 고분자 분산제로는, 예를 들어, 우레탄계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 분산제, 폴리옥시에틸렌글리콜디에스테르계 분산제, 소르비탄지방족에스테르계 분산제, 지방족 변성 폴리에스테르계 분산제 등을 들 수 있다. 이러한 분산제의 구체예로는, 상품명으로 EFKA (FKA Chemical BV (EFKA) 사 제조), Disperbik (Big Chemir Co. 제조), Disparon (Hashimoto Kasei 제조), SOLSPERSE (Zeneka Co. 제조), KP (Shinetsu Chemical Industry Co. 제조), Polyflow (Kyoisha Chemical Co. 제조) 등을 들 수 있다. 이들 분산제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 안료분산제의 함유량은, 감광성 착색 조성물의 고형분 중, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하이다.

또한 분산 보조제로서, 화학식 (I) 로 표시되는 화합물, (C) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물, (D) 에폭시 화합물, (K) 다른 알칼리 용액 수지 등에서 임의로 선택하여 분산 처리시에 사용해도 된다.

[1-14] (N) 기타 첨가제

본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 각종 첨가제, 예를 들어, 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 등의 열중합 방지제를, 경화성 조성물에 대하여 2 중량% 이하, 유기 또는 무기의 염안료로 이루어지는 착색제를 동일하게 20 중량% 이하, 디옥틸프탈레이트, 디도데실프탈레이트, 트리크레질포스페이트 등의 가소제를 동일하게 40 중량% 이하, 3급 아민이나 티올 등의 감도 특성 개선제를 동일하게 10 중량% 이하, 색소 전구체를 동일하게 30 중량% 이하, 실란커플링제를 동일하게 10 중량% 이하의 비율로 함유할 수 있다.

[1-15] 총변형량, 부하시의 변위와 탄성복원율 및 회복률

본 발명의 경화성 조성물은, 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 있어서, (i) 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이거나, 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 시의 하중 N 이 0.50 gf 이하이거나, 또는 총변형량이 $1.35\mu\text{m}$ 이상이고 부하시의 변위가 $0.25\mu\text{m}$ 시의 하중 N 이 0.50 gf 이하이고, 또한 (ii) 탄성복원율이 50% 이상이거나, 회복률이 80% 이상이거나, 또는 탄성복원율이 50% 이상이고 회복률이 80% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 것이 특징이다.

예를 들어, 대형 액정화면 TV 의 액정 표시 장치 (이하 「패널」이라 칭하는 경우가 있음) 등에 사용되는 스페이서는, 그 패널의 제조 공정에서, 하중이 가해지기 쉬워 스페이서의 총변형량이 커지는 경향이 있다. 또한, 특히 대화면의 패널에서는 각 부에서 하중에 편차가 생기기 쉽다. 본 발명의 경화성 조성물은 이러한 경우에 있어서도 경화물 (스페이서) 의 탄성복원율 및/또는 회복률이 높다는 점에서 의의가 있다.

여기서, 미소 고도계에 의한 부하-제하 시험은 이하와 같이 실시된다.

후술하는 [2-2] 나 공지의 방법에 의해 형성된 스페이서 패턴 중 상단면적이 $80\pm 10\mu\text{m}^2$ 인 패턴 1 개에 대해 미소 경도계를 사용하여 측정된다.

스페이서 패턴의 상단면적이란 이하의 면적을 말한다. 우선, 1 개의 스페이서 패턴에 대해 초심도 컬러 3D 형상 측정 현미경(Keyence Corp., VK-9500)을 사용하여 스페이서 패턴의 중축을 통과하는 종적 단면의 프로파일을 만들었다. 프로파일 위치를 도 1 에 나타냈다.

다음으로, 프로파일한 도형 (도 2 에 모식도를 나타냄) 의 기판면으로부터 최고 위치의 점 Q 까지의 높이의 90% 의 높이에서의, 스페이서 패턴의 도형내의 기판면에 평행한 직선 AA' 의 길이를 측정한다. 이 AA' 를 직경으로 하는 원의 면적을 스페이서 패턴의 상단면적으로 한다.

미소 경도계는, Shimazu Seisakusho Co. 제조 (시마즈 다이내믹 초미소 경도계 DUH-W201S) 가 사용된다.

시험 조건은, 측정 온도 23℃, 직경 50 μ m 의 평면 압자를 사용하여 일정 속도 (0.22 gf/sec) 로 스페이서에 하중을 가하고, 하중이 5 gf 에 도달한 지점에서 5 초간 유지하고, 계속해서 동일 속도로 제하를 실시한다. 이 시험에서 구해지는 하중-변위 곡선 (도 3 에 모식도를 나타냄) 으로부터, 최대 변위 H[max], 최종 변위 H[Last], 부하시의 변위가 0.25 μ m 일 때의 하중 N(gf) 를 측정한다. 상기 최대 변위 H[max] 를 총변형량으로 한다.

총변형량은, 바람직하게는 1.4 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 μ m 이상이고, 바람직하게는 5 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 3 μ m 이하이다.

부하시의 변위가 0.25 μ m 일 때의 하중 N 은, 바람직하게는 0.45 gf 이하이고, 바람직하게는 0.1 gf 이상이다.

총변형량이 지나치게 크면 및/또는 상기 하중 N 이 지나치게 작으면, 탄성회복률 및/또는 회복률이 악화된다. 한편, 총변형량이 지나치게 작으면 및/또는 상기 하중 N 이 지나치게 크면, 패넬 제조시의 하중의 편차에 경화물이 대응할 수 없다.

또한, 탄성복원율, 회복률은, 상기 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 의해 측정된 값에 따라 각각 이하와 같이 계산된다.

회복률(%) = H[last]/(시험전의 패턴 높이)×100

탄성복원율(%) = (H[max]-H[last])/H[max]×100,

회복률은, 바람직하게는 85% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다.

탄성복원율은, 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다.

회복률 및/또는 탄성복원율이 지나치게 작으면, 패넬 제조시의 하중의 편차에 경화물이 대응할 수 없다.

본 발명의 경화성 조성물은, 상기 특징을 갖는 것이라면, 특별히 그 조성이 한정되는 것은 아니지만, 특히 (A-1) 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및/또는 (A-2) 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 화합물을 가짐으로써 달성된다.

[1-16] 바닥면 단면적, 및 탄성복원율 및 회복률

또는, 본 발명의 경화성 조성물은, 바닥면 단면적이 24.5 μ m² 이하이고 또한 탄성복원율이 50% 이상 및/또는 회복률이 85% 이상인 경화물을 형성할 수 있는 것이 특징이다.

예를 들어, 휴대전화기의 화면용 패넬 등에 사용되는 스페이서는, 화소가 작기 때문에 화상을 손상시키지 않도록 바닥면적이 작다. 한편, 휴대전화기 등의 제품은 사용시 등에 충격을 받기 쉽기 때문에 하중이 가해지기 쉽다. 본 발명의 경화성 조성물은 이러한 경우에 있어서도 경화물 (스페이서) 의 탄성복원율 및/또는 회복률이 높다는 점에서 의의가 있다.

여기서, 바닥면 단면적은 스페이서 등 본 발명의 경화성 조성물에 의해 형성된 경화물의 기관과의 접촉 면적을 말하며, 광학 현미경에 의한 스페이서 패턴을 관찰함으로써 측정된다. 바닥면 단면적은, 바람직하게는 20 μ m² 이하, 더욱 바람직하게는 15 μ m² 이하이고, 바람직하게는 1 μ m² 이상, 더욱 바람직하게는 5 μ m² 이상이다.

바닥면 단면적이 지나치게 크면, 화소가 작은 휴대전화기 등의 패넬에는 적합하지 않다. 한편, 바닥면 단면적이 지나치게 작으면, 충분한 탄성복원율 및/또는 회복률을 얻을 수 없다.

또한, 탄성복원율, 회복률은, 상기 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 의해 측정된 값에 따라 상기와 동일하게 계산된다.

회복률은, 바람직하게는 90% 이상이다.

탄성복원율은, 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다.

회복률 및/또는 탄성복원율이 지나치게 작으면, 패널의 제조 중의 하중에 경화물이 대응할 수 없다.

본 발명의 경화성 조성물은, 상기 특징을 갖는 것이라면, 특별히 그 조성이 한정되는 것은 아니지만, 특히 (A-1) 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및/또는 (A-2) 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 화합물을 가짐으로써 달성된다.

[2] 경화성 조성물의 사용방법

본 발명의 경화성 조성물은, 프린트 배선판, 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지, 컬러 필터, 유기 일렉트로 루미네선스 등에서의 솔더 레지스트막이나 커버레이막 및 각종 전자부품의 절연 피복층 등의 경화물을 형성하거나, 액정 디스플레이 등의 액정 패널에 사용되는 컬러 필터의 화소, 블랙 매트릭스, 오버코트, 리브 및 스페이서 등의 경화물을 형성하는 등 각 용도에 있어서 공지의 방법에 의해 사용할 수 있지만, 이하에 특히 솔더 레지스트로서 사용되는 경우 및 스페이서로서 사용되는 경우에 관해 설명한다.

[2-1] 솔더 레지스트로서의 사용

통상, 솔더 레지스트가 형성되어야 할 기관 위에, 용제에 용해 또는 분산된 경화성 조성물을 도포 등의 방법에 의해 막형상 또는 패턴형상으로 공급하여, 용제를 건조시킨 후, 막형상으로 공급된 경우에는, 필요에 따라 노광-현상을 하는 포토리소그래피 등의 방법에 의해 패턴을 형성한다. 또는 미리 드라이 필름 레지스트재로 한 경화성 조성물을 정법에 의해 기관 위에 공급하여, 필요에 따라 노광-현상하는 포토리소그래피 등의 방법에 의해 패턴을 형성한다. 이렇게 하여 얻어진 막형상 또는 패턴형상의 경화성 조성물층에 대해, 필요에 따라 열경화 처리를 행함으로써 그 기관 위에 솔더 레지스트층이 형성된다.

[2-1-1] 기관

그 기관으로는, 그 위에 형성되는 경화성 조성물층을 레이저광 등에 의해 노광하여 현상 처리함으로써 현출된 화상을 레지스트로서 솔더 가공하는 등에 의해, 그 표면에 회로나 전극 등의 패턴이 형성되는 것으로, 구리, 알루미늄, 금, 은, 크롬, 아연, 주석, 납, 니켈 등의 금속판 그 자체이어도 되지만, 통상, 예를 들어, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지 등의 열경화성 수지, 포화 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰 수지, 아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리올레핀 수지, 불소 수지 등의 열가소성 수지 등의 수지, 종이, 유리 및 알루미늄, 실리카, 황산바륨, 탄산칼슘 등의 무기물 또는 유리포 기재 에폭시 수지, 유리부직포 기재 에폭시 수지, 종이 기재 에폭시 수지, 종이 기재 페놀 수지 등의 복합 재료 등으로 이루어지고, 그 두께가 0.02~10mm 정도의 절연성 지지체 표면에, 상기 금속 또는 산화인듐, 산화주석, 인듐-도핑된 산화주석 등의 금속 산화물 등의 금속호일을 가열, 압착 라미네이트하거나, 금속을 스퍼터링, 증착, 도금하는 등의 방법에 의해, 그 두께가 1~100 μ m 정도의 도전층을 형성한 금속 피복 적층판이 바람직하게 사용된다.

[2-1-2] 기관으로의 공급 방법

용제에 용해 또는 분산된 상태로 기관 위에 공급되는 경우, 종래 공지의 방법, 예를 들어, 회전 도포, 와이어바 도포, 스프레이 도포, 딥 도포, 에어나이프 도포, 롤 도포, 블레이드 도포, 스크린 도포 및 커튼 도포 등을 사용할 수 있다. 그 때의 도포량은, 후술하는 화상 형성 및 그에 이어지는 솔더 가공 등의 가공성 등의 면에서, 건조막 두께로서 5 μ m 이상인 것이 바람직하고, 10 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한 감도 등의 면에서 200 μ m 이하인 것이 바람직하고, 100 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

그 때의 건조 온도로는, 예를 들어, 30~150℃ 정도, 바람직하게는 40~110℃ 정도, 건조 시간으로는, 예를 들어, 5 초~60 분간 정도, 바람직하게는 10 초~30 분간 정도가 채택된다.

또, 상기 경화성 조성물 도포액을 직접 도포하여 건조시키는 것에 의해 경화성 화상 형성재를 제작한 경우에는, 상기 기술한 바와 같이 하여 상기 피가공 기관 위에 형성된 상기 경화성 조성물층 위에, 경화성 조성물의 산소에 의한 중합 금지 작용의 방지 등을 위해, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 메틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 히드록시메틸셀룰로스 등의 용액을 도포하여 건조시키는 것에 의해 보호층이 형성되어도 된다.

또한 드라이 필름 레지스트재로서 기판 위에 공급되는 경우, 종래 공지의 방법에 의해 실시할 수 있다. 구체적으로는, 상기 각 성분을 적당한 용제에 용해또는 분산시킨 도포액으로서 임시 지지 필름 위에 도포하여 건조시키고, 필요에 따라, 형성된 경화성 조성물층 표면을 피복 필름으로 덮는 것에 의해, 이른바 드라이 필름 레지스트재 등으로 되고, 그 드라이 필름 레지스트재의 경화성 조성물층측을, 피복 필름으로 덮여져 있는 경우에는 그 피복 필름을 박리하여 피가공 기판 위에 가열 라미네이트 등의 방법에 의해 적층함으로써 기판 위에 공급된다.

그 드라이 필름 레지스트재 등으로 사용되는 경우에서의 임시 지지 필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 종래 공지의 필름이 사용된다. 그 때, 이들 필름이 드라이 필름 레지스트재의 제작시에 필요한 내용제성이나 내열성 등을 갖고 있는 것일 때에는, 이들 임시 지지 필름 위에 직접 경화성 조성물 도포액을 도포하여 건조시켜 드라이 필름 레지스트재를 제작할 수 있고, 또한 이들 필름이 내용제성이나 내열성 등이 낮은 것이라 하더라도, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름이나 이형 필름 등의 이형성(releasability)을 갖는 필름 위에 먼저 경화성 조성물층을 형성한 후, 그 층 위에 내용제성이나 내열성 등이 낮은 임시 지지 필름을 적층하고, 그 후 이형성을 갖는 필름을 박리함으로써 드라이 필름 레지스트재를 제작할 수도 있다.

또한, 도포액에 사용되는 용제로는, 사용 성분에 대하여 충분한 용해도를 가지며, 양호한 도막성을 부여하는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브계 용제, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 프로필렌글리콜계 용제, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 디에틸옥살레이트, 피루브산에틸, 에틸-2-히드록시부틸레이트, 에틸아세토아세테이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르계 용제, 헵탄올, 헥산올, 디아세톤알콜, 푸르푸릴알콜 등의 알콜계 용제, 시클로헥사논, 메틸아밀케톤 등의 케톤계 용제, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 고극성 용제 및 이들의 혼합 용제, 또한 이들에 방향족 탄화수소를 첨가한 것 등을 들 수 있다. 용제의 사용 비율은, 경화성 조성물의 각 성분의 총량에 대하여 통상 중량비로 1~20 배 정도의 범위이다.

[2-1-3] 노광 방법

그리고, 경화성 조성물층을 피가공 기판 위에 갖는 경화성 화상 형성재는, 그 경화성 조성물층을, 광조사 또는 가열에 의해, 바람직하게는, 레이저광을 노광 광원으로 주사 노광함으로써 노광된다. 이 때, 상기 보호층 등을 갖는 경우에는 그 보호층 등을 가진 상태여도 되고 또는 박리한 후여도 된다. 또한 상기 드라이 필름 레지스트재에 의해 경화성 조성물층이 형성되어 있는 경우에는 임시 지지 필름을 가진 상태여도 되고 또는 박리한 후여도 된다.

그 노광 광원으로는, 카본아크등, 수은등, 제논 램프, 메탈할라이드 램프, 형광 램프, 텅스텐 램프, 할로젠 램프 및 HeNe 레이저, 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, HeCd 레이저, 반도체 레이저, 루비 레이저 등의 레이저 광원을 들 수 있지만, 특히 파장 영역 350~430nm 의 청자색 영역의 레이저광을 발생하는 광원이 바람직하고, 그 중심 파장이 약 405nm 인 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 405nm 을 진동하는 질화인듐갈륨 반도체 레이저 등을 들 수 있다.

또한, 레이저 광원에 의한 주사 노광 방법은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들어, 평면 주사 노광 방식, 외면 드럼 주사 노광 방식, 내면 드럼 주사 노광 방식 등을 들 수 있고, 주사 노광 조건으로는, 레이저의 출력 광강도를, 바람직하게는 1~100mW, 더욱 바람직하게는 3~70mW, 진동 파장을, 바람직하게는 390~430nm, 더욱 바람직하게는 400~420nm, 빔스폿 직경을, 바람직하게는 2~30 μ m, 더욱 바람직하게는 4~20 μ m, 주사속도를, 바람직하게는 50~500m/초, 더욱 바람직하게는 100~400 m/초, 주사밀도를, 바람직하게는 2,000dpi 이상, 더욱 바람직하게는 4,000dpi 이상으로서 주사 노광한다.

또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 상기 기술한 광경화를 시키지 않고, 열중합 개시제의 존재하에 가열함으로써도 기판 위에 경화층을 형성할 수 있다. 그 때의 가열 조건으로는, 통상 80~250℃, 바람직하게는 100~200℃ 의 온도, 통상 10~120 분간, 바람직하게는 20~60 분간의 시간이 채택된다.

[2-1-4] 현상 방법

또한, 상기 노광후의 현상 처리는, 바람직하게는 알칼리 성분과 필요에 따라 계면활성제를 함유하는 수성 현상액을 사용하여 이루어진다. 그 알칼리 성분으로는, 예를 들어, 규산나트륨, 규산칼륨, 규산리튬, 규산암모늄, 메트규산나트륨, 메트규산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 제 2 인산나트륨, 제 3 인산나트륨,

제 2 인산암모늄, 제 3 인산암모늄, 붕산나트륨, 붕산칼륨, 붕산암모늄 등의 무기 알칼리염, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노이소프로필아민, 디이소프로필아민, 모노부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 등의 유기 아민 화합물 등을 들 수 있고, 그 0.1~5 중량% 정도의 농도로 사용된다.

또한, 계면활성제로는, 상기 경화성 조성물에 있어서 든 것과 동일한 계면활성제를 들 수 있고, 그 중에서, 비이온성, 음이온성 또는 양성 계면활성제가 바람직하고, 특히 양성 계면활성제, 특히 베타인형 화합물류가 바람직하다.

상기 계면활성제는, 바람직하게는 0.0001~20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.0005~10 중량%, 특히 바람직하게는 0.001~5 중량%의 농도로 사용된다.

또한, 현상액에는, 예를 들어, 이소프로필알콜, 벤질알콜, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알콜 등의 유기 용제를 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 또한, 현상액의 pH 는 9~14 로 하는 것이 바람직하고, 11~14 로 하는 것이 더욱 바람직하다.

또, 현상은 통상 상기 현상액에 화상 형성재를 침지하거나, 화상 형성재에 상기 현상액을 스프레이하는 등의 공지의 현상법에 의해, 바람직하게는 10~50℃ 정도, 더욱 바람직하게는 20~40℃ 정도의 온도에서 5 초~10 분 정도의 시간으로 행해진다. 또한, 현상 처리후 경화물로서 형성된 화상의 레지스트로서의 내열성이나 내약품성 등을 향상시키기 위해, 예를 들어 140~160℃ 정도의 온도로 가열처리하는 것이 바람직하다.

[2-2] 스페이서로서의 사용

통상, 스페이서가 형성되어야 할 기관 위에, 용제에 용해 또는 분산된 경화성 조성물을, 도포 등의 방법에 의해 막형상 또는 패턴형상으로 공급하고, 용제를 건조시킨 후, 막형상으로 공급된 경우에는, 필요에 따라 노광-현상을 행하는 포토리소그래피 등의 방법에 의해 패턴을 형성한다. 그 후 필요에 따라, 추가 노광이나 열경화 처리를 행함으로써 그 기관 위에 스페이서가 형성된다.

[2-2-1] 기관으로의 공급 방법

본 발명의 경화성 조성물은, 통상 용제에 용해 또는 분산된 상태로 기관 위에 공급된다. 그 공급 방법으로는, 종래 공지의 방법, 예를 들어, 스피너법, 와이어바법, 플로우코트법, 다이코트법, 롤코트법, 스프레이코트법 등에 의해 행할 수 있다. 그 중에서도, 다이코트법에 따르면 도포액 사용량이 대폭 삭감되고 또한 스펀코트법에 따른 경우에 부착되는 미스트(mist) 등의 영향이 전혀 없고, 이물질 발생이 억제되는 등 종합적인 관점에서 바람직하다. 도포량은 용도에 따라 다르지만, 예를 들어 스페이서의 경우에는, 건조 막두께로서 통상 0.5~10 μ m, 바람직하게는 1~8 μ m, 특히 바람직하게는 1~7 μ m 의 범위이다. 또한 건조 막두께 또는 최종적으로 형성된 스페이서의 높이가, 기관 전역에 걸쳐 균일한 것이 중요하다. 편차가 큰 경우에는, 액정 패널에 불균일 결함을 발생시키게 된다. 또, 잉크젯법이나 인쇄법 등에 의해 패턴형상으로 공급되어도 된다.

[2-2-2] 건조 방법

기관 위에 경화성 조성물을 공급한 후의 건조는, 핫플레이트, IR 오븐, 컨벡션 오븐을 사용한 건조법에 따르는 것이 바람직하다. 또한 온도를 높이지 않고, 감압 챔버내에서 건조를 행하는 감압 건조법을 조합하여도 된다. 건조의 조건은, 용제 성분의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 건조 시간은, 용제 성분의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따라, 통상은 40~130℃ 의 온도로 15 초~5 분간의 범위에서 선택되고, 바람직하게는 50~110℃ 의 온도로 30 초~3 분간의 범위에서 선택된다.

[2-2-3] 노광 방법

노광은, 경화성 조성물의 도포막 위에 네가티브의 마스크패턴을 겹치고 이 마스크 패턴을 통하여 자외선 또는 가시광선의 광원을 조사하여 행한다. 또한 레이저광에 의한 주사 노광 방식이어도 된다. 이 때, 필요에 따라 산소에 의한 광중합성층의 감도의 저하를 막기 위해, 탈산소 분위기하 또는 광중합성층 위에 폴리비닐알콜층 등의 산소 차단층을 형성한 후에 노광을 행해도 된다. 상기 노광에 사용되는 광원은 특별히 한정되는 것이 아니다. 광원으로는, 예를 들어, 제논 램프, 할로젠 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등, 카본아크, 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. 특정한 파장의 광을 조사하여 사용하는 경우에는, 광학 필터를 이용할 수도 있다.

[2-2-4] 현상 방법

상기 노광을 실시한 후, 알칼리성 화합물과 필요에 따라 계면활성제를 함유하는 수용액 또는 유기 용제를 사용하는 현상에 의해 기판 위에 화상 패턴을 형성할 수 있다. 이 수용액에는, 추가로 유기 용제, 완충제, 착화제, 염료 또는 안료를 함유시킬 수 있다.

알칼리성 화합물로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 메트규산나트륨, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산수소나트륨, 인산수소칼륨, 인산 2 수소나트륨, 인산 2 수소칼륨, 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 트리에틸아민, 에틸렌이민, 에틸렌다이민, 테트라메틸암모늄히드록시드 (TMAH), 콜린 등의 유기 알칼리성 화합물을 들 수 있다. 이들 알칼리성 화합물은 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

계면활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 소르비탄알킬에스테르류, 모노글리세리드알킬에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 알킬벤젠술포산염류, 알킬나프탈렌술포산염류, 알킬황산염류, 알킬술포산염류, 술포숙신산에스테르류 등의 음이온성 계면활성제, 알킬베타인류, 아미노산류 등의 양성 계면활성제를 들 수 있다.

유기 용제로는, 예를 들어, 이소프로필알콜, 벤질알콜, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알콜 등을 들 수 있다. 유기 용제는 단독으로 또는 수용액과 병용하여 사용할 수 있다.

[2-2-5] 추가 노광 및 열경화 처리

현상후의 기판에는, 필요에 따라 상기 노광 방법과 동일한 방법에 의해 추가 노광을 행해도 되고, 또한 열경화 처리를 행해도 된다. 특히 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.

실시예

하기에서는 본 발명의 경화성 조성물에 관하여, 솔더 레지스트용 및 스페이서용에 관해서가 구체적인 실시예를 들고 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 하기 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[1] 솔더 레지스트용 경화성 조성물

실시예 1~3, 비교예 1~2

하기 (A1)~(A6) 성분의 상기 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및 그 밖의 화합물, (B-1~B-4) 성분의 광중합 개시제, (C-1) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물, (D1) 성분의 에폭시 화합물, (E1) 성분의 에폭시 경화제, (H1~H2) 성분의 무기 충전제, (J1~J3) 성분의 증감 색소 및 (X1) 성분의 그 밖의 성분을, 표 1 에 나타내는 배합 비율로 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 100 중량부에 첨가하여 실온에서 교반하여 도포액을 제조하였다.

별도로, 두께 35 μ m 의 구리 호일을 접합한 폴리이미드 수지의 구리 피복 적층 기판(두께 1.5mm, 크기 250mm×200mm)의 구리 호일 표면을, Sumitomo 3M Co. 제조 「스카치브라이트 SF」를 사용하여 연마하여 물로 세정하고, 공기 흐름으로 건조시켜 면을 정리한 다음, 이것을 오븐에서 60℃로 예열한 후, 그 구리피복 적층판의 구리 호일 위에, 상기에서 얻어진 도포액을 건조 막두께가 25 μ m 가 되도록 도포하여, 열풍 순환식 건조로에서 80℃로 30 분간 건조시켜 광경화성 화상 형성재를 제작하였다.

(A1) 이하의 제조예에 의해 얻어진 화합물

500ml 의 사구 플라스크에, 9,9-비스(4'-히드록시페닐)플루오렌의 디에폭시화물 (에폭시 당량 231) 231g, 2-아크릴로 일옥시에틸숙시네이트 (산가 260, Kyoei Chemical Co. 제조 「HOA-MS」) 216g, 트리에틸렌질 암모늄 클로라이드 0.45g 및 p-메톡시페놀 0.1g 을 넣고, 25 ml/분의 속도로 공기를 불어 넣으면서 90~100℃ 로 가열 용해시키고, 용액이 백탁된 상태에서 서서히 120℃ 까지 승온시켜 완전히 용해시키고, 이어서 투명한 점액질로 된 용액을 산가가 0.8 KOH·mg/g 이 될 때까지 8 시간 계속 가열 교반하여 무색 투명의 반응 생성물을 얻었다. 이어서, 얻어진 반응 생성물 447g 에 셀로솔브아세테이트 20g 을 첨가하여 용해시킨 후, 1,2,3,6-테트라히드로 무수프탈산 38g, 비페닐 테트라카르복실산 이무수물 73.5g 및 브롬화테트라에틸암모늄 1g 을 첨가하여 서서히 승온시켜 110~115℃ 로 2 시간 반응시킴으로써 화합물 (A1) 을 얻었다. 얻어진 화합물의 중량 평균 분자량은 3,500, 이중결합 당량은 560 이었다.

(A2) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

투수숙신산 200 중량부와 시판하는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 596 중량부를, 트리에틸아민 2.5 중량부 및 하이드로퀴논 0.25 중량부의 존재하에 100℃로 5 시간 반응시킴으로써, 1 분자 중에 1 개의 카르복실기와 2 개 이상의 아크릴로일기를 갖는 다관능 아크릴레이트 67몰% 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 33몰% 을 포함하는 산가 94 의 다관능 아크릴레이트 혼합물을 얻었다. 2-아크릴로일옥시에틸숙신산 216g 대신 다관능 아크릴레이트 혼합물 597g 을 사용한 것 외에는, 상기 (A1) 의 제조예와 동일한 방법으로 화합물 (A2) 를 얻었다. 얻어진 화합물의 중량 평균 분자량은 3,000, 이중결합 당량은 210 이었다.

(A3) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

상기 (A1)의 제조예에 있어서, 비페닐 테트라카르복실산 이무수물 73.5g 대신 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물 80.5g을 사용한 것 외에는, 상기 (A1)의 제조예와 동일한 방법으로 화합물 (A3)을 얻었다. 얻어진 화합물의 중량 평균 분자량은 3,500, 이중결합 당량은 189이었다.

(A4) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

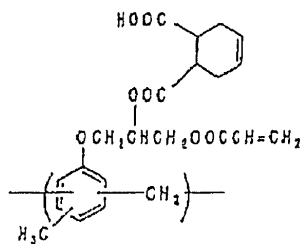
상기 (A1)의 제조예에 있어서, 9,9-비스(4'-히드록시페닐)플루오렌 231g 대신 9,9-비스(4'-히드록시-3'-메틸페닐)플루오렌의 디에폭시화물 231g을 사용한 것 외에는, 상기 (A1)의 제조예와 동일한 방법으로 화합물 (A4)을 얻었다. 얻어진 화합물의 중량 평균 분자량은 3,000, 이중결합 당량은 187이었다.

(A5; 비교예용) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

상기 (A1)의 제조예에 있어서, 2-아크릴로일옥시에틸숙신산 216g 대신 아크릴산 72g을 사용한 것 외에는, 상기 (A1)의 제조예와 동일한 방법으로 화합물 (A5)를 얻었다. 얻어진 화합물의 중량 평균 분자량은 3,200, 이중결합 당량은 416이었다.

(A6; 비교예용)

하기의 구성 반복단위 갖는 화합물 (A6) (산가 100 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 5,000, 이중결합 당량이 398, Showa Kobunshi Co. 제조 「PR-300J」)



(B1) 1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노-2-메틸-프로판-1-온

(B2) 2,4-디에틸티옥산톤

(B3) 2-히드록시-4-n-옥타노일벤조페논

(B4) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸

(C1) 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

(D1) o-크레졸노볼락형 에폭시 수지 (에폭시가 216, Japan Epoxy Resin Co. 제조 「Epicoat 180S70」)

(E1) 디시안디아미드

(H1) 황산바륨

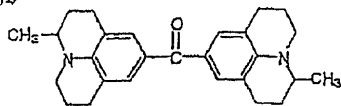
(H2) 탈크

(J1) 하기의 증감 색소

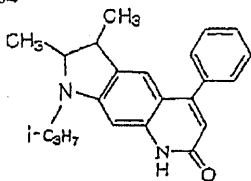
(J2) 하기의 증감 색소

(J3) 하기의 증감 색소

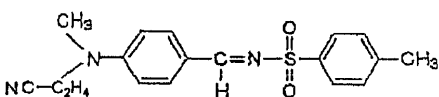
(J1)



(J2)



(J3)



(X1) 프탈로시아닌 그린

[1-1] 고압 수은등 노광 감도

상기에서 얻어진 광경화성 화상 형성재에 대해, 이하에 나타내는 방법으로 노광 감도를 측정하여 결과를 표 1 에 나타내었다.

얻어진 화상 형성재의 광경화성 조성물층에, 1kW 초고압 수은등을 조사하여, 1 중량% 탄산나트륨 수용액을 사용하여 30℃ 로 80 초간 현상했을 때, 단계 화상(step image)이 재현되는 최소 노광량 (mJ/cm²) 을 감도로서 측정하였다.

[1-2] 기관에 대한 밀착성

또한, 얻어진 광경화성 화상 형성재에 대해, 이하에 나타내는 방법으로, 경화층의 피가공 기관에 대한 밀착성 및 그 내열성을 평가하여 결과를 표 1 에 나타냈다.

얻어진 화상 형성재의 광경화성 조성물층에, 1kW 초고압 수은등을 사용하여 상기에서 구한 최소 노광량으로 조사하여 전면 경화층을 형성한 후, 얻어진 경화층을 150℃ 로 60 분간 가열 처리한 후, JIS D0202 에 준거하여 경화층 위에 1mm 간격으로 100 개의 모눈형상이 되도록 커터로 칼집을 넣고, 그 경화층 위에 셀로판 테이프 (Nichiban Co. 제조) 를 부착하여 그 테이프를 박리했을 때의 경화층의 박리 모눈수를 측정하여 하기 기준으로 평가하였다.

A : 100 개의 모눈 중, 경화층의 박리 모눈수가 0.

B : 100 개의 모눈 중, 경화층의 박리 모눈수가 1 개 이상 5 개 미만.

C : 100 개의 모눈 중, 경화층의 박리 모눈수가 5 개 이상 10 개 미만.

D : 100 개의 모눈 중, 경화층의 박리 모눈수가 10 개 이상.

[1-3] 밀착성의 내열성

상기와 동일한 방법으로 100 개의 모눈형상이 되도록 커터로 칼집을 넣은 후, 표면에 플렉스 (Tamura Kaken Co. 제조) 를 도포한 다음 290℃ 의 솔더조(solder bath)에 30 초간 침지한 후 실온으로 되돌리는 조작을 6 회 반복하여 실시하였다. 그 후, 경화층 위에 셀로판 테이프를 접착하여, 상기와 동일한 방법으로 그 테이프를 박리했을 때의 경화층의 박리 모눈수를 측정하여 동일한 기준으로 평가하였다.

[1-4] 레이저 노광 감도

실시예 4 (솔더 레지스트용 경화성 조성물: 레이저 노광)

실시예 1~3 과 동일한 방법으로 제작한 광경화성 화상 형성재에 대해, 노광 광원으로서 레이저광을 사용하여 이하에 나타내는 방법으로 레이저 노광 감도를 측정하고, 노광 광원을 레이저광으로 바꾼 것 외에는 상기와 동일한 방법으로 기관에 대한 밀착성 및 그 내열성을 평가하여 결과를 표 1 에 나타냈다. 얻어진 화상 형성재의 광경화성 조성물층을, 직경 7cm 의 알루미늄제 실린더 위에 고정하고, 10~100 rpm으로 회전수를 변화시키면서, 중심 파장 405nm, 레이저 출력 5mW 의 레이저 광원 (Nichia Chemical Industry Co. 제조 「NLHV500C」) 을 사용하여, 이미지면 조도 2mW, 빔스폿 직경 20 μ m 로, 빔주사 간격 및 주사 속도를 바꾸면서 주사 노광하고, 이어서 30℃ 의 1 중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 뽑아내어, 최소 현상 시간의 1.5 배의 시간으로 스프레이 현상함으로써 화상을 현출시켰다. 얻어진 화상에 대해, 20 μ m 의 선폭이 재현되는 데 필요한 노광량을 구하여 청자색 레이저에 대한 감도로 정하였다.

[2] 솔더 레지스트용 경화성 조성물 : 드라이 필름 레지스트

실시예 5~7

임시 지지 필름으로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (두께 19 μ m) 위에, 애플리케이션을 사용하여 건조 막두께가 25 μ m 가 되는 양으로 도포하여 90℃ 의 오븐에서 5 분간 건조시키고, 형성된 광경화성 조성물층 위에, 피복 필름으로서의 폴리에틸렌 필름 (두께 25 μ m) 을 적층하여 1 일간 방치함으로써 드라이 필름 레지스트재를 제작하였다. 이어서, 실시예 1~3 에 있어서 사용한 것과 동일한 구리장 적층판의 구리 호일 위에, 얻어진 드라이 필름 레지스트재를, 그 폴리에틸렌 필름을 박리하면서 그 박리면에서, 핸드식 롤 라미네이터를 사용하여 롤 온도 100 ℃, 롤 압 0.3MPa, 라미네이트 속도 1.5m/분으로 라미네이트함으로써, 구리장 적층 기관 위에 광경화성 조성물층이 형성된 광경화성 화상 형성재를 제작하였다.

얻어진 광경화성 화상 형성재의 광경화성 조성물층에 대해, 실시예 4 에서와 동일한 방법으로 레이저 노광 감도를 측정하고, 또한 기관에 대한 밀착성 및 그 내열성을 평가하여, 결과를 표 1 에 나타냈다.

[표 1]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	비교예 1	비교예 2
경화성 조성물 (wt%)	(A1) (A2) (A3) (A4) (A5) (A6)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 중합 개시제	(B1) (B2) (B3) (B4)	12 0.5	12 0.5	12 0.5 5 4	12 0.5 5 4	12 0.5 5 4	12 0.5 5 4	12 0.5	12 0.5
(C) 에틸렌성 불포화 화합물	(C1)	50	50	50	50	50	50	50	50
(D) 에폭시 화합물	(D1)	20	20	20	20	20	20	20	20
(E) 에폭시 경화제	(E1)					0.5			
(H) 무기 충전제	(H1) (H2)	30 15	30 15	30 15	30 15	30 15	30 15	30 15	30 15
(J) 중간 색소	(J1) (J2) (J3)				0.6		0.6		
(X) 기타	(X1)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
고압수 등		300	300	300				500	600
레이저 광					15	17	13		
내열시험 전		A	A	A	A	A	A	C	B
내열시험 후		A	A	A	A	A	A	B	D
조성물 물성									

[3] 스페이서용 경화성 조성물

삭제

실시에 8~14, 비교예 3~4

(A2), (A5) 및 하기 (A8)~(A12) 성분의 화학식 (I) 로 표시되는 화합물 및 그 밖의 화합물, (B1) 성분의 중합개시제, (C1) 및 (C2) 성분의 에틸렌성 불포화 화합물, (F1) 성분의 아미노 화합물, (I1) 성분의 계면활성제 및 (N1) 성분의 첨가제를, 표 2 에 나타내는 배합 비율로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100 중량부에 첨가하고 실온에서 교반하여 도포액을 제조하였다. 얻어진 도포액에 대해, 이하에 나타내는 방법으로 보존안정성을 평가하여 결과를 표 2 에 나타냈다.

[3-1] 보존안정성

도포 용액을 샘플병 중에 밀봉하여 35℃ 에서 7 일간 보관한 경우에, 보관 전후에서의 점도 및 최소 현상 시간의 변화를 측정하여 하기 기준으로 평가하였다.

○ : 점도 변화가 $\pm 3\%$ 이내이고, 최소 현상 시간의 변화가 $\pm 3\%$ 이내.

△ : 점도 변화가 $\pm 3\%$ 초과이지만, 최소 현상 시간의 변화가 $\pm 3\%$ 이내.

× : 점도 변화가 $\pm 3\%$ 이내이지만, 최소 현상 시간의 변화가 $\pm 3\%$ 초과.

(A8) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 38g 및 비페닐테트라카르복실산 이무수물 73.5g 대신 1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 137g 을 사용한 것 외에는, 상기 (A2) 의 제조예와 동일한 방법으로 화합물 (A8) 을 얻었다. 얻어진 화합물의 산가는 56, 중량 평균 분자량은 2,620, 이중결합 당량은 216 이었다.

(A9) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

9,9-비스(4'-히드록시페닐)플루오렌의 디글리시딜에테르화물 (에폭시 당량 231) 100 부, 상기 (A2) 의 제조예에 있어서 사용한 것과 동일한 무수숙신산과 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와의 반응 혼합물 (산가 90.5) 273.2 부, p-메톡시페놀 0.19 부, 트리페닐포스핀 7.4 부, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 368부를 반응 용기에 넣고, 90℃ 에서 산가가 5mg-KOH/g 이하가 될 때까지 교반하였다. 산가가 목표에 도달하기까지 10 시간을 요했다 (산가 1.0). 이어서, 상기 반응에 의해 얻어진 반응액 80 부에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 6 부를 첨가하고, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 1.9 부 및 디부틸 주석 디라우레이트 0.01 부를 첨가하여 90℃ 로 3 시간 반응시키고, 추가로 트리멜리트산 무수물 3.8 부를 첨가하여 90℃ 로 3 시간 반응시켜, 산가 52, GPC 로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 3100, 이중결합 당량이 199 인 화합물 (A9) 용액을 얻었다.

(A10) 트리스페놀 메탄 구조를 갖는 수지 (Nippon Kayaku Co. 제조 TCR1286, 산가 101, 이중결합 당량이 315, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트 용액)

(A11) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물 (일본 공개특허공보 평 11-133600 호 중 합성예 3 에 기재된 아크릴 수지를 추가로 시험)

냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7 중량부, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 200 중량부를 넣었다. 이어서 스티렌 10 중량부, 메타크릴산 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 45 중량부, 디시클로펜타닐 메타크릴레이트 25 중량부를 넣고 질소 소재(purge)후 서서히 교반하기 시작했다. 용액의 온도를 70℃ 로 상승시키고, 이 온도를 5 시간 유지하여 공중합체 (A11) 를 포함한 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 33% 이고, 중합체의 중량 평균 분자량은 18,000 였다.

(A12) 하기 제조예에 의해 얻어진 화합물

1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 38g 및 비페닐테트라카르복실산이무수물 73.5g 대신, 테트라카르복실산이무수물인 New Japan Chemical 제조, RIKACID BT-100 57.5g, 1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 43.8g 을 사용한 것 외에는, 상기 (A2) 의 제조예와 동일한 방법으로 화합물 (A12) 을 얻었다. 얻어진 화합물의 산가는 55, 중량 평균 분자량은 4450 및 이중결합 당량은 208 이었다.

(C2) 상기 화학식 (VIIIc) 로 표시되는 (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류 (Nippon Kayaku Co. 제조 KAYARAD PM21)

(F1) 멜라민 수지 및 그 변성 수지 (Sanwa Chemical Co 제조 NIKALAC E-2151)

(I1) 불소계 계면활성제 (DaiNippon Ink Chemical Industry Co. 제조 MEGAFAX F475)

(N1) 실란커플링제 (Toray Dow Corning Co. 제조 SH6040)

이어서, 표면에 ITO 막을 형성한 유리 기판의 그 ITO 막 위에 스피너를 사용하여 상기 도포액을 도포한 후, 80℃ 로 3 분간 핫플레이트 위에서 가열 건조하여 코팅층을 형성하였다. 얻어진 코팅층에 직경 5~20 μ m 의 원형 개구부를 각각 9 개씩 및 가로세로 5mm 이상의 개구부를 갖는 패턴 마스크를 사용하여, 노광 갭 150 μ m 이며, 365nm 에서의 강도가 32mW/cm² 인 자외선을 사용하여, 노광량이 60mJ/cm² 가 되도록 노광하였다. 이 때의 자외선 조사는 공기하에 실시하였다. 이어서, 23℃ 의 0.1% 수산화칼륨 수용액으로 최소 현상 시간의 2 배의 시간동안 스프레이 현상한 후 순수로 1 분간 세정하였다. 여기서, 최소 현상 시간이란, 동일한 현상 조건에서 미노광부가 완전히 용해되는 시간을 의미한다. 이들 조작에 의해, 불필요한 부분을 제거하여 스페이스 패턴이 형성된 기판을, 오븐 중 230℃ 로 30 분간 가열하여 경화시키고, 가로세로 5mm 이상의 개구부에 형성된 막부분의 높이가 약 4 μ m 이고, 또한 바닥 면적이 상이한 복수의 스페이스 패턴을 얻었다. 얻어진 스페이스 패턴에 대해, 후술할 방법에 의해, 밀착성 및 압축 특성을 평가하여 결과를 표 2 에 나타냈다.

[3-2] 밀착성

밀착성 평가는 실시예 8~11 및 비교예 3 및 4 에 대해 실시하였다.

마스크 개구 직경이 상이한 패턴 마스크에서 얻어진 바닥 면적이 상이한 스페이스 패턴에 대해, 패턴 높이가 3 μ m 이상이고, 또한 9 개의 동일 사이즈의 스페이스 패턴 중 8 개 이상의 패턴이 형성되어 있는 (즉, 형성되어야 할 9 개의 패턴중 결락된 패턴이 1 개 이하), 최소의 패턴 사이즈를 밀착성으로 하여 그 바닥 면적을 표 2 에 나타냈다.

[3-3] 압축 특성 : 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험

상기에서 얻어진 스페이스 패턴에 대해, 초심도 컬러 3D 형상 측정 현미경(Keyence Corp., VK-9500)을 사용하여, 스페이스 패턴의 중축을 통과하는 종단면을 프로파일하였다. 프로파일한 도형 (도 2 에 모식도를 나타냄) 의 기판면으로부터 최고 위치의 점 Q 까지의 높이의 90% 의 높이에서의, 스페이스 패턴의 도형내의 기판면에 평행한 직선 AA' 의 길이를 측정하였다. 다음으로, 이 AA' 를 직경으로 하는 원의 면적을 스페이스 패턴의 상단면적으로 하였다.

이 중, 상단면적이 $80 \pm 10 \mu\text{m}^2$ 인 패턴 1 개에 대해, 시마즈 다이내믹 초미소 경도계 DUH-W201S 를 사용한 부하-제하 시험에 의해 압축 특성을 평가하였다. 시험 조건은, 측정 온도 23℃, 직경 50 μ m 의 평면 압자를 사용하여 일정 속도 (0.22gf/초) 로 스페이스에 하중을 가하여, 하중이 5gf 에 도달한 지점에서 5 초간 유지하고, 계속해서 동일한 속도로 제하하는 방법으로 하였다. 이 시험에서 구해지는 하중-변위 곡선 (도 3 에 모식도를 나타냄) 으로부터, 최대 변위 H[max], 최종 변위 H[Last], 회복률(%)=H[last]/(시험전의 패턴높이)×100, 탄성복원율(%)=(H[max]-H[last])/H[max]×100, 부하시의 변위가 0.25 μ m 일 때의 하중 N(gf) 을 구하여 표 2 에 나타냈다.

[3-4] 스페이스 특성의 평가 (패널 평가)

이하에 나타내는 방법으로 액정 셀을 제작하여 스페이스 특성을 평가하였다.

전극 기판 A 와 전극 기판 B 를 제조하였다.

전자는 편면 전면에 ITO 층으로 코팅된 가로세로 2.5cm 의 무알칼리 유리 기판(Asahi 유리, AN-100) 이었고, 후자는 편면 중앙부에 2mm 폭의 상호연결 전극이 연결된 가로세로 1cm 의 ITO 층으로 코팅된 가로세로 2.5cm 의 동일한 유리 기판이었다.

전극 기판 A 위에 경화성 조성물(각 실시예에의 의해 제조된 것)을 스펀코트법에 의해 도포하고, 핫플레이트 위에서 80℃ 로 3 분간 가열하여, 중앙부(면적이 1 평방센티미터)에 바닥 면적이 80 μm^2 인 900 개의 원형 패턴이 격자 위에 (30 개/cm×30 개/cm), 등간격으로 나란히 설계된 노광 마스크를 사용하여 노광 갭 150 μ m 로 노광하였다. 조사 에너지는 60mJ/cm² 이었다. 이어서 수산화칼륨 수용액을 사용하여 현상한 후 순수로 세정하고, 열풍 순환로 내에서 230℃ 로 30 분간 가열하였다. 가열후의 스페이스 높이가 4 μ m 가 되도록 도포 조건을 조정하였다. 이렇게 하여, 중앙부에 스페이스의 테스트 패턴이 형성된 전극 기판 A 를 준비하였다.

계속해서 전극 기판 A 및 전극 기판 B 위에 스펀코트법에 의해, 배향막제 (Nissan Chemical Industries 제조, SUNEVER 7492) 를 도포한 후, 핫플레이트 위에서 110℃ 로서 1 분간 건조시킨 후, 열풍 순환로 내에서 200℃ 로 1 시간 가열하여 막두께 70nm 의 코팅층을 형성하였다. 러빙 머신(rubbing machine)을 사용하여 배향 처리를 실시한 후, 전극 기판 B 의

배향막을 도포한 면의 외주상에 디스펜서를 사용하여 직경 $4\mu\text{m}$ 의 실리카 비드를 함유하는 에폭시 수지계 봉합제(sealant)를 도포하고, 전극 기관 A의 스페이서 테스트 패턴이 형성된 면에 대하여, 외연부가 3mm 어긋나도록 마주보게 배치하여 압착한 채로 열풍 순환로 내에서 180°C 로 2시간 가열하였다.

이렇게 하여 얻어진 빈 셀에 액정(Merck & Co. 제조 ZLI-4792)을 주입하고 주변부를 UV 경화형 봉합제에 의해 밀봉하여 테스트용 셀을 제작하였다.

얻어진 액정 셀에 AC 전압(5V, 60Hz)을 가하고, 전극 형성 부분의 전기 광학적 반응을 육안 및 현미경으로 관찰하였다. 하기 기준에 따라 상기 셀을 평가하였다.

○: 육안으로도 현미경으로도 불균일이 확인되지 않는 경우

△: 육안으로는 확인할 수 없지만 현미경으로는 불균일이 확인되는 경우

×: 육안으로 불균일이 확인되는 경우

그 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

		실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	비교예 3	비교예 4	
경화성 조성물 (종량비)	화합물	(A2)	46.95								
		(A8)		46.95	46.95						
		(A9)				46.95					
		(A10)					46.95				
		(A12)						46.95			
		(A5)							46.95		
	(B) 중합개시제	(A11)								46.95	
		(B1)	3	3	3	3	3	3	3	3	
	(C) 에틸렌성 불포화 화합물	(C1)	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	
		(C2)	3	3			3	3	3	3	
(D) 계면활성제 (F) 아미노 화합물 (N) 첨가제	(I1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
	(F1)			3							
	(N1)				1						
	보존 안정성	△	○	○	△	○	○	△	△		
조성물 물성	조성물 전체의 이종결합 당량		139.0	140.1	141.9	139.1	136.6	155.1	164.3	205.4	
		밀착성									
	압축 특성	바닥 면적 (μm ²)	12.6	13.8	19.6	22.9					
		최대 범위 (종 변형량)	1.35	1.42	1.39	1.38	1.40	1.58	1.65	1.30	1.26
		H _{max} (μm)									
		최종 변위	0.55	0.57	0.54	0.55	0.59	0.74	0.80	0.75	0.67
		H _{last} (μm)									
		회복률(%)	86%	87%	87%	86%	85%	81%	84%	81%	83%
		탄성복원률	59%	60%	61%	60%	58%	53%	57%	42%	47%
		변위 0.25 μm 시의 하중 N (gf)	0.63	0.60	0.62	0.63	0.60	0.41	0.38	0.60	0.56
패널 평가		○	○	○	○	○	○	○	X	△	

본 발명을 특정한 구현예를 이용하여 상세히 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 다양하게 변경 및 변형이 가능하다는 것은 당업자에게 있어 명확하다.

본 출원은, 2003년 11월 11일자로 출원된 일본 특허출원(출원 제2003-380666호)에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

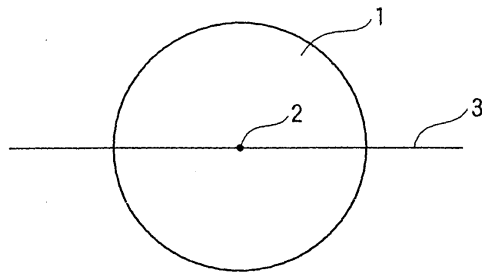
산업상 이용 가능성

본 발명의 경화성 조성물은, 프린트 배선판, 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지, 컬러 필터, 유기 일렉트로 루미네선스 등에서의 솔더 레지스트막이나 커버레이막 및 각종 전자부품의 절연 피복층의 형성에 유용하고, 특히, 레이저광에 의한 직접 묘화에 사용하기에 적합하다.

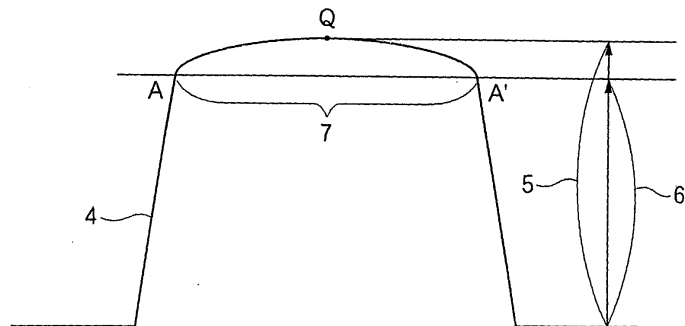
또한 본 발명의 경화성 조성물은, 액정 디스플레이 등의 액정 패널에 사용되는, 컬러 필터용, 블랙 매트릭스용, 오버코트용, 리브용 및 스페이서용 경화성 조성물로서 유용하다.

도면

도면1



도면2



도면3

