



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월22일
(11) 등록번호 10-1678473
(24) 등록일자 2016년11월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/20 (2006.01) *A44B 19/36* (2006.01)
A44B 19/60 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G02B 5/20 (2013.01)
A44B 19/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7018152
- (22) 출원일자(국제) 2014년01월16일
심사청구일자 2015년07월07일
- (85) 번역문제출일자 2015년07월07일
- (65) 공개번호 10-2015-0094687
- (43) 공개일자 2015년08월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/050676
- (87) 국제공개번호 WO 2014/112556
국제공개일자 2014년07월24일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-007220 2013년01월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2006092975 A*

JP2009079148 A*

JP2009103746 A*

JP2011032366 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 경천수

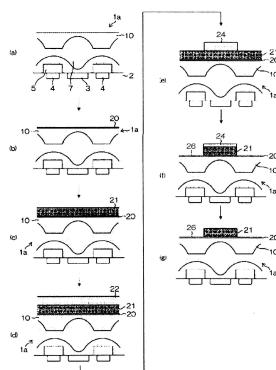
(54) 발명의 명칭 컬러 필터의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 레지스트 패턴의 제거 공정에 있어서의 컬러 필터의 박리가 억제된 컬러 필터의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 컬러 필터의 제조 방법은 지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하는 경화막 형성 공정과, 경화막 상에 착색층을 형성하는 착색층 형성 공정과,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 포토레지스트층 형성 공정과, 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정과, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 해서 에칭 가스를 사용한 드라이 에칭법에 의해 착색층을 에칭하는 에칭 공정과, 에칭 공정 후에 잔존하는 레지스트 패턴을 제거하는 레지스트 패턴 제거 공정을 포함한다.

(52) CPC특허분류

A44B 19/60 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하는 경화막 형성 공정과,

상기 경화막 상에 착색층을 형성하는 착색층 형성 공정과,

상기 착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 포토레지스트층 형성 공정과,

상기 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 상기 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정과,

상기 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 해서 에칭 가스를 사용한 드라이 에칭법에 의해 착색층을 에칭하는 에칭 공정과,

상기 에칭 공정 후에 잔존하는 상기 레지스트 패턴을 제거하는 레지스트 패턴 제거 공정을 포함하는 컬러 필터의 제조 방법으로서,

상기 경화막 중에 있어서의 상기 금속 산화물 입자의 함유량은 상기 경화막 전체 질량에 대하여 50질량% 이상 77질량% 이하인 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 2

지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하는 경화막 형성 공정과,

상기 경화막 상에 착색층을 형성하는 착색층 형성 공정과,

상기 착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 포토레지스트층 형성 공정과,

상기 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 상기 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정과,

상기 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 해서 에칭 가스를 사용한 드라이 에칭법에 의해 착색층을 에칭하는 에칭 공정과,

상기 에칭 공정 후에 잔존하는 상기 레지스트 패턴을 제거하는 레지스트 패턴 제거 공정을 포함하는 컬러 필터의 제조 방법으로서,

상기 금속 산화물 입자는 유기 화합물에 의해 표면 처리된 것임을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 유기 화합물은 폴리올, 알칸올아민, 스테아르산, 실란 커플링제 및 티타네이트 커플링제로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 유기 화합물은 스테아르산인 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 5

지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하는 경화막 형성

공정과,

상기 경화막 상에 착색층을 형성하는 착색층 형성 공정과,

상기 착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 포토레지스트층 형성 공정과,

상기 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 상기 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정과,

상기 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 해서 에칭 가스를 사용한 드라이 에칭법에 의해 착색층을 에칭하는 에칭 공정과,

상기 에칭 공정 후에 잔존하는 상기 레지스트 패턴을 제거하는 레지스트 패턴 제거 공정을 포함하는 컬러 필터의 제조 방법으로서,

상기 경화막 형성 공정은 상기 금속 산화물 입자와 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물을 적어도 함유하는 경화막 형성용 조성물을 사용하여 경화막을 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물은 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 또는 지방족 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물은 페놀 노볼락형 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 경화막 형성용 조성물은 불소계 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물 입자는 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화아연, 및 산화알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 금속 산화물 입자는 이산화티탄 및 산화지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화막의 두께는 5nm ~ 500nm인 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화막은 중량 평균 문자량 10000 이하의 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 고분자 화합물(A)을 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

(A¹R²)_mR¹(P¹)_n 일반식(1)

[일반식(1) 중, R¹은 (m+n)가의 연결기를 나타낸다. R²는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. A¹은 탄화수소기, 산성기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소원자를 갖는 기, 염기성 질소원자를 갖는 기, 알킬옥시카르보닐기, 알킬아미노카르보닐기, 카르복실산염기, 술폰아미드기, 복소환기, 이미드기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기를 나타낸다. n개의 A¹ 및 R²는 각각 동일해도 좋고 달라도 좋다.

m은 8 이하의 양의 수, n은 1~9를 나타내고, m+n은 3~10을 충족시킨다.

P¹은 폴리머쇄를 나타낸다. m개의 P¹은 같아도 좋고 달라도 좋다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 컬러 필터의 제조 방법에 관한 것이고, 특히 드라이 에칭법을 사용한 컬러 필터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자나 고체 활성 소자에 사용되는 컬러 필터에 있어서는 한층 더 고정세화가 기대되고 있다. 특히, 고체 활성 소자의 미세화는 현저하여, 2.0μm 사이즈를 밑도는 고해상 기술이 필요해지고 있어 종래의 포토리소그래피법으로는 해상력의 한계가 되고 있다.

[0003] 포토리소그래피법을 이용하는 컬러 필터의 제조법에 대하여, 보다 박막이고 또한 미세 패턴의 형성에 유효한 방법으로서 드라이 에칭법이 알려져 있다. 드라이 에칭법은 색소의 중착 박막에 대하여 패턴 형성하는 방법으로서 종래부터 채용되고 있고, 다양한 방법이 제안되어 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에서는 착색층을 제거한 영역의 지지체의 일부까지도 깎여 단차가 발생해 벼리는 것을 억제하기 위해서, 금속에 의한 스토퍼층을 사용하는 것이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2008-241744호 공보

발명의 내용

[0006] 그러나, 본 발명자들이 특허문헌 1에 구체적으로 개시되어 있는 스토퍼막(라사코교사 제 ACCUGLASS)을 사용하여 그 평가를 행한 결과, 후공정의 레지스트 패턴을 제거할 때, 형성된 컬러 필터가 지지체로부터 박리되어 벼리는 경우가 있는 것을 지견했다.

[0007] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 레지스트 패턴의 제거 공정에 있어서의 컬러 필터의 박리가 억제된 컬러 필터의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명자는 상기 과제를 달성하기 위해 예의 연구한 결과, 지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을

완성시켰다.

[0009] 즉, 본 발명자들은 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다.

[0010] (1) 지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하는 경화막 형성 공정과,

[0011] 경화막 상에 착색층을 형성하는 착색층 형성 공정과,

[0012] 착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 포토레지스트층 형성 공정과,

[0013] 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정과,

[0014] 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 해서 에칭 가스를 사용한 드라이 에칭법에 의해 착색층을 에칭하는 에칭 공정과,

[0015] 에칭 공정 후에 잔존하는 레지스트 패턴을 제거하는 레지스트 패턴 제거 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

[0016] (2) 경화막 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 함유량이 경화막 전체 질량에 대하여 50질량% 이상 77질량% 이하인 (1)에 기재된 컬러 필터의 제조 방법.

[0017] (3) 금속 산화물 입자가 이산화티탄 및 산화지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 (1) 또는 (2)에 기재된 컬러 필터의 제조 방법.

[0018] (4) 경화막의 두께가 5nm~500nm인 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 컬러 필터의 제조 방법.

[0019] (5) 경화막이 중량 평균 분자량 10000 이하의 후술하는 일반식(1)으로 나타내어지는 고분자 화합물(A)을 함유하는 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 컬러 필터의 제조 방법.

[0020] (6) 경화막 형성이 금속 산화물 입자와 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물을 적어도 함유하는 경화막 형성용 조성물을 사용하여 경화막을 형성하는 공정인 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 컬러 필터의 제조 방법.

[0021] (발명의 효과)

[0022] 본 발명에 의하면, 레지스트 패턴의 제거 공정에 있어서의 컬러 필터의 박리가 억제된 컬러 필터의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 의한 컬러 필터가 사용되는 고체 활상 소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 컬러 필터의 제조 방법을 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부된 도면에 따라서 본 발명에 의한 컬러 필터의 제조 방법의 바람직한 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0025] 우선, 본 발명에 의한 컬러 필터의 제조 방법에 의해 형성되는 컬러 필터가 사용된 고체 활상 소자 등의 예를 나타낸다. 도 1은 고체 활상 소자의 단면도이다.

[0026] 고체 활상 장치(1)는 n형의 기판 상에 p형의 웨이팅이 형성된 반도체 기판(2)의 표면에 n형의 고체 활상 소자(3), n형의 전송 채널(4)이 형성되어 있다. 전송 채널(4)의 상방에는 산화규소 등으로 이루어진 절연막을 통해서 전송 전극(5)이 형성되어 있다.

[0027] 전송 전극(5)은 W(텅스텐) 등에 의해 형성되고, 고체 활상 소자(3) 상방에 개구부를 갖는 차광막에 의해 덮여 있다. 차광막에 의해 덮인 전송 전극(5) 상에는 상압 CVD법에 의해 성막되고 리플로우된 BPSG막(6)이 형성되어 있다.

[0028] BPSG막(6)에는 아래가 볼록한 렌즈의 형상이 형성되어 있고, 아래가 볼록한 렌즈 형상 부분에는 충내 렌즈(7)가 고온 절률이며 투과성이 높은 SiN을 플라즈마 CVD함으로써 형성되어 있다.

- [0029] 층내 렌즈(7)의 상방에는 유기 수지막, BPSG막, 또는 산화규소계 절연막 등에 의해 형성된 평탄화층(10)이 형성되어 있다.
- [0030] 평탄화층(10) 상에는 적(R), 녹(G), 청(B)의 삼원색으로 구성되는 컬러 필터(8)가 형성된다. 컬러 필터(8) 상에는 포토레지스트 재료에 의해 마이크로렌즈(9)가 형성되어 있다.
- [0031] 고체 활상 장치(1)는 이러한 구성을 구비하고, 마이크로렌즈(9)로 입사된 광이 컬러 필터(8)를 통과함으로써 각 색의 광이 추출되고, 층내 렌즈(7)에 의해 모여진 각 색의 광은 고체 활상 소자(3)에 의해 전기 신호로 변환된다.
- [0032] 계속해서, 본 발명에 의한 컬러 필터의 제조 방법에 대하여 설명한다. 도 2는 컬러 필터의 제조 방법을 나타낸 단면도이다.
- [0033] 본 발명의 컬러 필터의 제조 방법은 지지체 상에 경화막을 형성하는 경화막 형성 공정과, 경화막 상에 착색층을 형성하는 착색층 형성 공정과, 착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 포토레지스트층 형성 공정과, 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정과, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 해서 착색층의 에칭을 행하는 에칭 공정과, 레지스트 패턴을 제거하는 레지스트 패턴 제거(박리) 공정을 구비한다.
- [0034] 이하, 각 공정에서 사용되는 재료·순서에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0035] <경화막 형성 공정>
- [0036] 경화막 형성 공정은 지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하는 공정이다.
- [0037] 보다 구체적으로는, 도 2의 (a) 및 (b)에 나타내는 바와 같이 평탄화층(10)까지 형성된 지지체로서의 기판(1a)의 평탄화층(10) 상에, 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막(20)이 형성된다.
- [0038] 또한, 도 2(b)에 있어서는 평탄화층(10) 상에 경화막(20)이 형성되어 있지만, 평탄화층(10) 그 자체가 상기 경화막이어도 좋다.
- [0039] 우선, 지지체, 및 경화막 중에 함유되는 재료에 대해서 상세하게 설명하고, 그 후 공정의 순서에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0040] (지지체)
- [0041] 지지체가 되는 기판(1a)으로서는 컬러 필터가 사용되는 것이면 특별히 제한은 없지만, 고체 활상 소자 등에 사용되는 광전 변환 소자 기판, 예를 들면 규소 기판, 산화막, 질화규소 등을 들 수 있다. 또한, 이들 지지체와 착색층 사이에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 중간층 등 다른 층이 형성되어 있어도 좋다.
- [0042] [(A) 금속 산화물 입자]
- [0043] 경화막 중에 포함되는 금속 산화물 입자의 1차 입자 지름은 1~100nm이다. 그 중에서도 경화막의 투명성과 경화성 조성물의 경시 안정성의 관점에서 5~80nm가 바람직하고, 10~70nm가 더욱 바람직하다.
- [0044] 1차 입자 지름이 1nm 미만인 경우, 경화성 조성물의 경시 안정성이 나빠짐과 아울러 레지스트 패턴 제거시에 지지체로부터 컬러 필터의 박리도 발생한다. 또한, 100nm 초과인 경우, 광 산란에 의해 경화막의 투명성이 저하됨과 아울러 레지스트 패턴 제거시에 지지체로부터 컬러 필터의 박리도 발생한다.
- [0045] 금속 산화물 입자의 1차 입자 지름은 평균값이며, 그 측정 방법으로서는 경화막의 단면을 전자 현미경으로 관찰하여 적어도 20개 이상의 금속 산화물 입자의 1차 입자 지름(직경)을 측정하고, 그것들을 산술 평균하여 구한다. 또한, 금속 산화물 입자가 구 형상이 아닐 경우, 그 장경을 직경으로서 취급한다.
- [0046] 또한, 후술하는 바와 같이 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막 형성용 조성물을 사용하는 경우에는, 조성물 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 1차 입자 지름을 공지의 장치[예를 들면, 니키소 마이크로 트랙 UPA-EX150(동적 광산란법)]에 의해 측정하여 구할 수 있다.
- [0047] 금속 산화물 입자에 함유되는 금속원자의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 주기율표(IUPAC1991)의 제 4주기, 제 5주기, 및 제 6주기로 이루어진 군에서 선택되는 금속원자를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 제 2~14족으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속을 함유하는 것이 바람직하고, 제 2족, 제 8족,

제 9족, 제 10족, 제 11족, 제 12족, 제 13족, 및 제 14족으로 이루어진 군에서 선택되는 금속원자를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0048] 보다 구체적으로는, 예를 들면 구리, 은, 금, 백금, 아연, 팔라듐, 니켈, 주석, 인듐, 로듐, 이리듐, 철, 규소, 알루미늄, 루테늄, 오스뮴, 망간, 몰리브덴, 텅스텐, 니오브, 탄탈, 티탄, 비스무트, 안티몬, 지르코늄 및 납으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속원자를 들 수 있다. 그 중에서도 티탄, 지르코늄, 아연, 알루미늄이 보다 바람직하고, 티탄이 더욱 바람직하다. 이들 금속원자가 바람직한 이유로서는, 전자 밀도가 높은 것이 영향을 끼치고 있다고 추측된다.

[0049] 금속 산화물 입자의 구체예로서는, 예를 들면 산화티탄, 산화지르코늄, 산화아연, 산화알루미늄 등을 들 수 있다.

[0050] 무색 또는 투명한 이산화티탄 입자로서는 화학식 TiO_2 로 나타낼 수 있고, 순도가 70% 이상인 것이 바람직하고, 순도 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 순도 85% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 일반식 Ti_nO_{2n-1} (n은 2~4의 수를 나타냄)로 나타내어지는 저차 산화티탄, 산질화티탄 등은 입자의 전체 질량에 대하여 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 15질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이산화티탄 입자로서는 루틸형 결정인 것이 바람직하다.

[0051] 금속 산화물 입자의 굴절률로서는 특별히 제한은 없지만, 고굴절률을 얻는 관점에서 1.75~2.70인 것이 바람직하고, 1.90~2.70인 것이 더욱 바람직하다. 이 굴절률의 측정 방법은 아베 굴절률계[아타고(주) 제]로 측정할 수 있다(측정 온도 25°C, 파장 633nm).

[0052] 또한, 금속 산화물 입자의 비표면적은 10m²/g~400m²/g인 것이 바람직하고, 20m²/g~200m²/g인 것이 더욱 바람직하며, 30m²/g~150m²/g인 것이 가장 바람직하다.

[0053] 또한, 금속 산화물 입자의 형상에는 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 미립상, 구형상, 입방체상, 방추형상 또는 부정형상일 수 있다.

[0054] 금속 산화물 입자는 유기 화합물에 의해 표면 처리된 것이어도 좋다. 표면 처리에 사용하는 유기 화합물의 예로는 폴리올, 알칸올아민, 스테아르산, 실란 커플링제 및 티타네이트 커플링제가 포함된다. 그 중에서도 스테아르산이 바람직하다.

[0055] 표면 처리는 1종 단독의 표면 처리제여도 좋고, 2종류 이상의 표면 처리제를 조합시켜서 실시해도 좋다.

[0056] 또한, 금속 산화물 입자의 표면이 알루미늄, 규소, 지르코니아 등의 산화물에 의해 처리되어 있는 것도 또한 바람직하다. 이것에 의해, 내후성이 향상된다.

[0057] 금속 산화물 입자로서는 시판되어 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0058] 이산화티탄 입자의 시판물로서는, 예를 들면 이시하라산교(주) 제 TT0시리즈[TT0-51(A), TT0-51(C), TT0-55(C) 등], TT0-S, V시리즈(TT0-S-1, TT0-S-2, TT0-V-3 등), 테이카(주) 제 MT시리즈(MT-01, MT-05 등) 등을 들 수 있다.

[0059] 이산화지르코늄 입자의 시판물로서는, 예를 들면 UEP[다이이치키젠타카가코교(주) 제], PCS[니혼덴코(주) 제], JS-01, JS-03, JS-04[니혼덴코(주) 제], UEP-100[다이이치키젠타카가코교(주) 제] 등을 들 수 있다.

[0060] 이산화규소 입자의 시판물로서는, 예를 들면 OG502-31 클라리언트사(Clariant Co.) 제 등을 들 수 있다.

[0061] 금속 산화물 입자는 1종 단독이어도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.

[0062] 경화막 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 컬러 필터의 박리가 보다 억제되는 점에서 경화막 전체 질량에 대하여 5~85질량%가 바람직하고, 5~80질량%가 보다 바람직하다. 특히, 한층 더 컬러 필터의 박리가 억제되는 점에서 50~77질량%가 더욱 바람직하고, 60~75질량%가 특히 바람직하다.

[0063] 경화막의 두께는 특별히 제한되지 않고, 컬러 필터의 박리가 보다 억제되는 점에서 5~500nm가 바람직하고, 20~450nm가 보다 바람직하며, 50~400nm가 더욱 바람직하다.

[0064] 경화막은 컬러 필터의 밀착성의 점에서 굴절률이 1.85~2.60인 것이 바람직하고, 1.90~2.60인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 경화막의 굴절률이 1.85~2.60이라고 하는 물성은 후술하는 (B) 고분자 분산체를 함유함으로써 바람직하게 달성

할 수 있지만, 또 어떤 수단에 의해 달성되어도 좋다. 예를 들면, 후술하는 (C) 중합성 화합물이나, 더 첨가될 수 있는 바인더 폴리머의 종류 및 함유량을 조정하는 것이나, 금속 산화물 입자의 종류 및 함유량을 조정함으로써도 보다 확실하게 달성될 수 있다.

[0066] (경화막의 제조 방법)

경화막의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 상술한 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막 형성용 조성물을 지지체 상에 도포하고, 필요에 따라서 경화 처리(예를 들면, 가열 처리 및/또는 노광 처리)를 실시하는 방법을 채용할 수 있다.

[0068] 도포의 방법은 특별히 제한되지 않고, 스프레이법, 롤 코트법, 회전 도포법(스핀 코트법), 바 도포법 등을 들 수 있다.

[0069] 또한, 경화막 형성용 조성물에는 후술하는 바와 같이 금속 산화물 입자 이외의 성분이 함유되어 있어도 좋다. 예를 들면, 후술하는 고분자 분산체, 중합성 화합물, 용매 등을 들 수 있다.

[0070] 또한, 경화막 형성용 조성물은 투명한 조성물인 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는 조성물에 의해 막 두께 $1.0\mu\text{m}$ 의 경화막을 형성했을 때, 경화막의 두께 방향에 대한 광 투과율이 $400\text{~}700\text{nm}$ 의 광장 영역 전역에 걸쳐서 90% 이상이 되는 조성물인 것이 바람직하다.

[0071] 즉, 경화막(투명막)은 막 두께 $1.0\mu\text{m}$ 에 있어서 막의 두께 방향에 대한 광 투과율이 $400\text{~}700\text{nm}$ 의 광장 영역 전역에 걸쳐서 90% 이상이 되는 막이 바람직하다.

[0072] 이와 같은 광 투과율의 물성은 어떤 수단에 의해 달성되어도 좋지만, 예를 들면 경화막 형성용 조성물에 후술하는 (C) 중합성 화합물이나, 더 첨가될 수 있는 (I) 바인더 폴리머의 종류 및 함유량을 조정함으로써 바람직하게 달성된다. 또한, (A) 금속 산화물 입자의 입자 지름이나, 후술하는 (B) 고분자 분산체의 종류 및 첨가량을 조정함으로써도 상기 광 투과율의 물성을 바람직하게 달성할 수 있다.

[0073] 또한, 상기 광 투과율은 $400\text{~}700\text{nm}$ 의 광장 영역 전역에 걸쳐서 95% 이상인 것이 바람직하고, 99% 이상인 것이 보다 바람직하며, 100%인 것이 가장 바람직하다.

[0074] 경화막 형성용 조성물은 실질적으로는 착색제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 착색제의 함유량은 조성물의 전고형분에 대하여 0질량%인 것이 바람직하다.

[0075] (기타 임의 성분)

[0076] 경화막 또는 경화막 형성용 조성물에는 상술한 금속 산화물 입자 이외의 성분이 함유되어 있어도 좋다. 예를 들면, (B) 고분자 분산체, (C) 중합성 화합물, (D) 용매, (E) 중합 개시제, (F) 중감제, (G) 공중감제, (H) 중합 금지제, (I) 바인더 폴리머, (J) 계면활성제 등을 들 수 있다. 특히, 경화막에는 상기 (B) 고분자 분산체, (I) 바인더 폴리머, (J) 계면활성제 등이 함유되는 것이 바람직하다.

[0077] 이하에, 각 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

[0078] [(B) 고분자 분산체]

[0079] 경화막에는 고분자 분산체가 함유되어 있어도 좋다. 또한, 경화막에 고분자 분산체를 함유시키는 방법으로서는 상술한 경화막 형성용 조성물에 고분자 분산체를 함유시키는 방법이 있다.

[0080] 고분자 분산체의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 일반적인 고분자 분산체(이후, 적당하게 분산 수지라고도 칭함) [예를 들면, 폴리아미드아민과 그 염, 폴리카르복실산과 그 염, 고분자량 불포화산 에스테르, 변성 폴리우레탄, 변성 폴리에스테르, 변성 폴리(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴계 공중합체, 나프탈렌슬픈산 포르말린 축합물], 폴리옥시에틸렌알킬인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민 등을 들 수 있다.

[0081] 이들 분산 수지는 그 구조로부터 또한 직쇄상 고분자, 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자로 분류할 수 있다.

[0082] 분산 수지는 금속 산화물 입자의 표면에 흡착하여 재응집을 방지하도록 작용한다. 그 때문에, 금속 산화물 입자 표면으로의 앵커 부위를 갖는 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자를 바람직한 구조로서 들 수 있다.

[0083] 한편으로, 분산 수지는 금속 산화물 입자 표면을 개질함으로써 분산 수지의 흡착을 촉진시키는 효과를 갖는다.

[0084] 분산 수지의 구체예로서는, BYK Chemie사 제 「DISPERBYK101(폴리아미드아민인산염), 107(카르복실산 에스테르), 110, 180(산성기를 포함하는 공중합물), 130(폴리아미드), 161, 162, 163, 164, 165, 166, 170(고분자 공중합물)」, 「BYK-P104, P105(고분자량 불포화 폴리카르복실산), EFKA사 제 「EFKA 4047, 4050, 4010, 4165(폴리우레탄계), EFKA 4330, 4340(블록 공중합체), 4400, 4402(변성 폴리아크릴레이트), 5010(폴리에스테르아미드), 5765(고분자량 폴리카르복실산염), 6220(지방산 폴리에스테르), 6745(프탈로시아닌 유도체), 6750(아조 안료 유도체)」, 아지노모토파인테크노사 제 「아지스파 PB821, PB822」, 쿄에이샤카가쿠사 제 「플로렌 TG-710(우레탄 올리고머)」, 「폴리플로 No. 50E, No. 300(아크릴계 공중합체)」, 쿠스모토카세이사 제 「디스파론 KS-860, 873SN, 874, #2150(지방족 다가 카르복실산), #7004(폴리에스테르), DA-703-50, DA-705, DA-725」, 카오사 제 「데몰 RN, N(나프탈렌술폰산 포르말린 중축합물), MS, C, SN-B(방향족 술폰산 포르말린 중축합물)」, 「호모게놀 L-18(고분자 폴리카르복실산)」, 「에뮬겐 920, 930, 935, 985(폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르)」, 「아세타민 86(스테아릴아민아세테이트)」, 루브리콜사제 「솔스퍼스 5000(프탈로시아닌 유도체), 22000(아조 안료유도체), 13240(폴리에스테르아민), 3000, 17000, 27000(말단부에 기능부를 갖는 고분자), 24000, 28000, 32000, 38500(그래프트형 고분자)」, 낫코케미컬사 제 「낫콜 T106(폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레이트), MYS-IEX(폴리옥시에틸렌모노스테아레이트)」 등을 들 수 있다.

[0085] 이들 수지는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.

[0086] 분산 수지의 바람직한 형태의 하나로서는 pK_a 14 이하의 관능기를 갖는 기 X를 갖는 반복단위와, 측쇄에 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y를 갖고, 또한 염기성 질소원자를 함유하는 수지(B1)를 들 수 있다.

[0087] pK_a 14 이하의 관능기를 갖는 기 X, 및 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 상세에 대해서는 후술한다.

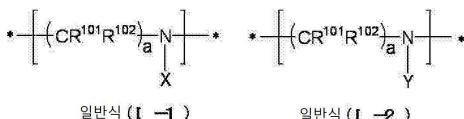
[0088] 염기성 질소원자란 염기성을 보이는 질소원자이면 특별히 제한은 없지만, 수지(B1)가 pK_b 14 이하의 질소원자를 갖는 구조를 함유하는 것이 바람직하고, pK_b 10 이하의 질소원자를 갖는 구조를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0089] 염기 강도 pK_b 란 수온 25°C에서의 pK_b 를 말하고, 염기의 강도를 정량적으로 나타내기 위한 지표의 하나이며, 염기성도 정수와 동의이다. 염기 강도 pK_b 와 후술의 산 강도 pK_a 는 $pK_b=14-pK_a$ 의 관계에 있다.

[0090] 상기 수지(B1)는 pK_a 14 이하의 관능기를 갖는 기 X가 결합되는 질소원자를 함유하는 반복단위와, 측쇄에 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y를 갖는 수지(B2)인 것이 바람직하다.

[0091] 수지(B1)는 (i) 폴리(저급 알킬렌이민)계 반복단위, 폴리알릴아민계 반복단위, 폴리디알릴아민계 반복단위, 메타크실렌디아민-에피클로로히드린 중축합물계 반복단위, 및 폴리비닐아민계 반복단위로부터 선택되는, 적어도 1종의 질소원자를 함유하는 반복단위이며, 질소원자에 결합하고 또한 pK_a 14 이하의 관능기를 갖는 기 X를 갖는 반복단위와, 측쇄에 (ii) 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y를 갖는 수지(이하, 적당하게 「특정 수지」라고 칭함)인 것이 특히 바람직하다. 또한, 폴리(저급 알킬렌이민)에 있어서의 저급이란 탄소수가 1~5인 것을 나타내고, 저급 알킬렌이민이란 탄소수 1~5의 알킬렌이민을 나타낸다.

[0092] 또한, 본 발명의 특정 수지는 일반식(I-1)으로 나타내어지는 반복단위 및 일반식(I-2)으로 나타내어지는 반복단위를 갖는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.



[0093]

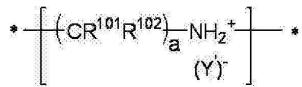
[0094] 상기 일반식 (I-1) 및 (I-2) 중, R^{101} 및 R^{102} 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타낸다. a는 각각 독립적으로 1~5의 정수를 나타낸다. *은 반복단위간의 연결부를 나타낸다.

[0095] X는 pK_a 14 이하의 관능기를 갖는 기를 나타낸다.

[0096] Y는 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄를 나타낸다.

[0097] 본 발명의 특정 수지는 일반식(I-1) 또는 일반식(I-2)으로 나타내어지는 반복단위에 추가해서, 또한 일반식(I-3)으로 나타내어지는 반복단위를 공중합 성분으로서 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 반복단위를

병용함으로써, 이 수지를 금속 산화물 입자(A)의 분산제로서 사용했을 때에 분산 성능이 더욱 향상된다.



일반식(I-3)

[0098]

[0099] 상기 일반식(I-3) 중, *, R^{101} , R^{102} 및 a 는 일반식(I-1)과 동의이다.

[0100]

Y'는 음이온기를 갖는 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄를 나타낸다.

[0101]

상기 일반식(I-3)으로 나타내어지는 반복단위는 주쇄부에 1급 또는 2급 아미노기를 갖는 수지에, 아민과 반응해서 염을 형성하는 기를 갖는 올리고머 또는 폴리머를 첨가해서 반응시킴으로써 형성하는 것이 가능하다. 여기에서, 음이온기로서는 CO_3^- 또는 SO_3^- 가 바람직하고, CO_2^- 가 가장 바람직하다. 음이온기는 Y'가 갖는 올리고머쇄 또는 폴리머쇄의 말단 위치에 있는 것이 바람직하다.

[0102]

일반식(I-1), 일반식(I-2) 및 일반식(I-3)에 있어서, R^{101} 및 R^{102} 는 특히 수소원자인 것이 바람직하다. a 는 2인 것이 원료 입수의 관점에서 바람직하다.

[0103]

일반식(I-1)으로 나타내어지는 반복단위의 함유량은 보존 안정성·현상성의 관점에서 특정 수지에 포함되는 전체 반복단위 중 1~80몰%가 바람직하고, 3~50몰%가 가장 바람직하다.

[0104]

일반식(I-2)으로 나타내어지는 반복단위의 함유량은 보존 안정성의 관점에서 특정 수지의 전체 반복단위 중 10~90몰%가 바람직하고, 30~70몰%가 가장 바람직하다.

[0105]

양자의 함유비에 대해서 검토함에 있어서 분산 안정성 및 친소수성의 밸런스의 관점에서는 반복단위 (I-1):(I-2)는 몰비로 10:1~1:100의 범위인 것이 바람직하고, 1:1~1:10의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0106]

또한, 소망에 의해 병용되는 일반식(I-3)으로 나타내어지는 반복단위는 원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄를 포함하는 부분 구조가 주쇄의 질소원자에 이온적으로 결합하고 있는 것이며, 특정 수지의 전체 반복단위 중 효과의 관점에서는 0.5~20몰% 함유하는 것이 바람직하고, 1~10몰% 함유하는 것이 가장 바람직하다.

[0107]

또한, 폴리머쇄 Y가 이온적으로 결합하고 있는 것은 적외 분광법이나 염기 적정에 의해 확인할 수 있다.

[0108]

(pKa 14 이하의 관능기를 갖는 기 X)

[0109]

기 X는 수온 25°C에서의 pKa가 14 이하인 관능기를 갖는다. 여기에서 말하는 「pKa」란, 화학평람(Ⅱ)(개정 4판, 1993년, 니혼카가쿠카이 편, 마루젠가부시키가이샤)에 기재되어 있는 정의의 것이다.

[0110]

「pKa 14 이하의 관능기」는 물성이 이 조건을 충족시키는 것이면 그 구조 등은 특별하게 한정되지 않고, 공지의 관능기에 의해 pKa가 상기 범위를 충족시키는 것을 들 수 있지만, 특히 pKa가 12 이하인 관능기가 바람직하고, pKa가 11 이하인 관능기가 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 카르복실산(pKa 3~5 정도), 술폰산(pKa -3~-2 정도), 포스폰산(pKa -1~4 정도), $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pKa 8~10 정도), $-\text{COCH}_2\text{CN}$ (pKa 8~11 정도), $-\text{CONHCO}-$, 페놀성 수산기, $-\text{RFCH}_2\text{OH}$ 또는 $-(\text{RF})_2\text{CHOH}$ (RF는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. pKa 9~11 정도), 술폰아미드기(pKa 9~11 정도) 등을 들 수 있고, 특히 카르복실산(pKa 3~5 정도), 술폰산(pKa -3~-2 정도), $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pKa 8~10 정도)가 바람직하다.

[0111]

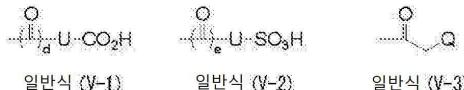
기 X가 갖는 관능기의 pKa가 14 이하임으로써, 금속 산화물 입자의 보다 강고한 상호 작용을 달성할 수 있다.

[0112]

이 pKa 14 이하의 관능기를 갖는 기 X는 질소원자를 함유하는 반복단위에 있어서의 질소원자에 직접 결합하는 것이 바람직하지만, 질소원자를 함유하는 반복단위의 질소원자와 X는 공유 결합뿐만 아니라 이온 결합해서 염을 형성하는 형태로 연결되어 있어도 좋다.

[0113]

본 발명에 있어서의 pKa 14 이하의 관능기를 함유하는 기 X로서는 특히 일반식(V-1), 일반식(V-2) 또는 일반식(V-3)으로 나타내어지는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0114]

[0115] 상기 일반식(V-1), 일반식(V-2) 중, U는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. d 및 e는 각각 독립하여 0 또는 1을 나타낸다. 상기 일반식(V-3) 중, Q는 아실기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

[0116]

U로 나타내어지는 2가의 연결기로서는, 예를 들면 알킬렌기[보다 구체적으로는, 예를 들면 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CHMe}-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{n}-\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ 등], 산소를 함유하는 알킬렌기(보다 구체적으로는, 예를 들면 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 등), 아릴렌기(예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 푸라닐렌기, 피롤릴렌기 등), 알킬렌옥시기(예를 들면 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기, 페닐렌옥시기 등) 등을 들 수 있지만, 특히 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 탄소수 6~20의 아릴렌기가 바람직하고, 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 6~15의 아릴렌기가 가장 바람직하다.

[0117]

또한, 생산성의 관점에서 d는 1이 바람직하고, 또한 e는 0이 바람직하다.

[0118]

Q는 아실기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. Q에 있어서의 아실기로서는 탄소수 1~30의 아실기(예를 들면, 포르밀기, 아세틸기, n-프로파노일기, 벤조일기 등)가 바람직하고, 특히 아세틸이 바람직하다. Q에 있어서의 알콕시카르보닐기로서는 탄소수 2~30의 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로포록시카르보닐기 등)가 바람직하다. Q는 특히 아실기가 바람직하고, 아세틸기가 제조의 용이함, 원료의 입수성의 관점에서 바람직하다.

[0119]

(원자수 40~10,000의 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y)

[0120]

올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y로서는 특정 수지의 주쇄부와 연결할 수 있는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리(메타)아크릴산 에스테르 등의 공지의 폴리머쇄를 들 수 있다. 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 특정 수지와의 결합 부위는 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 말단인 것이 바람직하다.

[0121]

올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y는 폴리(저급 알킬렌이민)계 반복단위, 폴리알릴아민계 반복단위, 폴리디알릴아민계 반복단위, 메타크실렌디아민-에피클로로히드린 중축합물계 반복단위, 및 폴리비닐아민계 반복단위로부터 선택되는 적어도 1종의 질소원자를 함유하는 반복단위의 질소원자와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 폴리(저급 알킬렌이민)계 반복단위, 폴리알릴아민계 반복단위, 폴리디알릴아민계 반복단위, 메타크실렌디아민-에피클로로히드린 중축합물계 반복단위, 및 폴리비닐아민계 반복단위로부터 선택되는 적어도 1종의 질소원자를 함유하는 반복단위 등의 주쇄부와, 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 결합 양식은 공유 결합, 이온 결합, 또는 공유 결합 및 이온 결합의 혼합이다. 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y와 주쇄부의 결합 양식의 비율은 공유 결합:이온 결합 = 100:0~0:100이지만, 95:5~5:95가 바람직하고, 90:10~10:90이 가장 바람직하다. 이 범위 외이면, 분산성·분산 안정성이 악화되고, 또한 용제 용해성이 낮아진다.

[0122]

올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y는 질소원자를 함유하는 반복단위의 질소원자와 아미드 결합, 또는 카르복실산염으로서 이온 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0123]

올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 원자수로서는 분산성·분산 안정성·현상성의 관점에서 50~5,000인 것이 바람직하고, 60~3,000인 것이 보다 바람직하다. 또한, 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 수평균 분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산값에 의해 측정할 수 있다. 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y의 수평균 분자량은 특히 1,000~50,000이 바람직하고, 1,000~30,000이 분산성·분산 안정성·현상성의 관점에서 가장 바람직하다.

[0124]

특히, 올리고머쇄 또는 폴리머쇄 Y는 일반식(III-1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 특정 수지가 일반식 (I-3) 또는 (II-3)으로 나타내어지는 반복단위를 함유할 경우, Y'가 일반식(III-2)인 것이 바람직하다. 일반식(III-2) 중, Z는 일반식(III-1)의 Z와 동의이다.



[0125]

[0126] 특정 수지의 구체예로서는, 일본 특허공개 2012-255148호 공보의 단락 [0075]~[0084]로 예시되는 수지를 들 수

있다.

[0127] 고분자 분산제의 다른 바람직한 형태로서는 중량 평균 분자량 10000 이하의 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 고분자 화합물을 들 수 있다.

$$(A^1 R^2)_n R^1 (P^1)_m \quad \text{일반식 (1)}$$

[0128]

[0129] R^1 은 $(m+n)$ 가의 연결기를 나타낸다. R^2 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. A^1 은 탄화수소기, 산성기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소원자를 갖는 기, 염기성 질소원자를 갖는 기, 복소환기(복소환 구조를 갖는 기), 알킬옥시카르보닐기, 알킬아미노카르보닐기, 이미드기, 카르복실산염기, 술폰아미드기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기(이후, 단지 치환기 A^1 이라고도 칭함)를 나타낸다. n 개의 A^1 및 R^2 는 각각 동일해도 좋고 달라도 좋다.

[0130] m 은 8 이하의 양의 수, n 은 1~9를 나타내고, $m+n$ 은 3~10을 충족시킨다.

[0131] P^1 은 폴리머체를 나타낸다. m 개의 P^1 은 동일해도 좋고 달라도 좋다.

[0132] 고분자 화합물이 갖는 치환기 A^1 은 금속 산화물 입자와 상호 작용할 수 있으므로, 고분자 화합물은 n 개(1~9개)의 치환기 A^1 을 가짐으로써 금속 산화물 입자와 강고하게 상호 작용할 수 있다. 또한, 고분자 화합물이 m 개 갖는 폴리머체 P^1 은 입체 반발기로서 기능할 수 있어, m 개 가짐으로써 양호한 입체 반발력을 발휘해서 금속 산화물 입자를 균일하게 분산시킬 수 있다. 또한, 고분자 화합물은 분자 구조적으로 종래의 그래프트 랜덤 구조의 분산제에 의해 발생할 수 있었던 입자간 가교에 의한 입자의 응집 등의 폐해가 발생할 일도 없을 것으로 추정된다.

[0133] 일반식(1)으로 나타내어지는 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은 10000 이하이며, 8000 이하인 것이 바람직하다.

[0134] 중량 평균 분자량이 지나치게 크면 분산 조성물(경화막 형성용 조성물) 중의 금속 산화물 입자(A)-고분자 분산제(B) 복합체의 입경이 커지고, 얻어지는 막에 있어서 입자끼리가 밀착되지 않아 굴절률을 높이는 것이 어려운 것으로 생각된다. 한편, 중량 평균 분자량을 상기 범위로 함으로써 금속 산화물 입자(A)-고분자 분산제(B) 복합체의 입경을 작게 억제할 수 있고, 얻어지는 막에 있어서 입자끼리가 빽빽해져서 굴절률을 높일 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 이유는 확실하지 않지만, 상기 범위로 함으로써 분산성도 향상시킬 수 있고, 점도를 저감할 수 있는 것으로 생각된다.

[0135] 또한, 중량 평균 분자량의 하한값으로서는 특별히 제한은 없지만, 분산제로서의 기능을 발휘하고 나아가서는 본 발명의 효과를 보다 확실하게 달성하는 관점에서 1000 이상인 것이 바람직하고, 3000 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0136] 이하, 일반식(1)에 있어서의 각 기에 대해서 상세하게 설명한다.

[0137] A^1 은 탄화수소기, 산성기, 염기성 질소원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소원자를 갖는 기, 알킬옥시카르보닐기, 알킬아미노카르보닐기, 이미드기, 카르복실산염기, 술폰아미드기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기와 같은 금속 산화물 입자(A)에 대한 흡착능을 갖는 관능기, 복소환 구조와 같은 금속 산화물 입자(A)에 대한 흡착능을 가질 수 있는 구조를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기를 나타낸다.

[0138] 또한, 이하, 이 금속 산화물 입자(A)에 대한 흡착능을 갖는 부위(상기 관능기 및 구조)를 적당하게 「흡착 부위」라고 총칭하여 설명한다.

[0139] 흡착 부위는 1개의 A^1 중에 적어도 1개 포함되어 있으면 좋고, 2개 이상을 포함하고 있어도 좋다.

[0140] 또한, 1개의 A^1 중에 2개 이상의 흡착 부위가 포함되는 형태로서는 쇄상 포화 탄화수소기(직쇄상이어도 좋고 분기상이어도 좋고, 탄소수 1~10인 것이 바람직함), 환상 포화 탄화수소기(탄소수 3~10인 것이 바람직함), 방향족기(탄소수 5~10인 것이 바람직하고, 예를 들면 페닐렌기) 등을 통해서 2개 이상의 흡착 부위가 결합하여 1가의 치환기 A^1 을 형성하는 형태 등을 들 수 있고, 쇄상 포화 탄화수소기를 통해서 2개 이상의 흡착 부위가 결합하여

1가의 치환기 A¹을 형성하는 형태가 바람직하다. 또한, 흡착 부위 자체가 1가의 치환기를 구성할 경우에는, 흡착 부위 그 자체가 A¹로 나타내어지는 1가의 치환기여도 좋다.

[0141] 우선, A¹을 구성하는 흡착 부위에 대해서 이하에 설명한다.

[0142] 상기 「탄화수소기」로서는 지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 그 중에서도 탄소수 1~20의 기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 기가 보다 바람직하다.

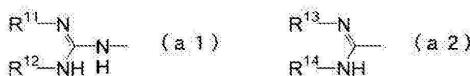
[0143] 상기 「산성기」로서, 예를 들면 카르복실산기, 술폰산기, 모노황산 에스테르기, 인산기, 모노인산 에스테르기, 봉산기를 바람직한 예로서 들 수 있고, 카르복실산기, 술폰산기, 모노황산 에스테르기, 인산기, 모노인산 에스테르기, 포스폰산기, 포스핀산기가 보다 바람직하고, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 포스폰산기, 포스핀산기가 더욱 바람직하고, 카르복실산기가 특히 바람직하다.

[0144] 상기 「우레아기」로서, 예를 들면 -NR¹⁵CONR¹⁶R¹⁷(여기에서, R¹⁵, R¹⁶, 및 R¹⁷은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.)을 바람직한 예로서 들 수 있고, -NR¹⁵CONHR¹⁷(여기에서, R¹⁵ 및 R¹⁷은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.)이 보다 바람직하고, -NHCONHR¹⁷(여기에서, R¹⁷은 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.)이 특히 바람직하다.

[0145] 상기 「우레탄기」로서는, 예를 들면 -NHCOOR¹⁸, -NR¹⁹COOR²⁰, -OCONHR²¹, -OCONR²²R²³(여기에서, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² 및 R²³은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.) 등을 바람직한 예로서 들 수 있고, -NHCOOR¹⁸, -OCONHR²¹(여기에서, R¹⁸ 및 R²¹은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.) 등이 보다 바람직하고, -NHCOOR¹⁸, -OCONHR²¹(여기에서, R¹⁸ 및 R²¹은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.) 등이 특히 바람직하다.

[0146] 상기 「배위성 산소원자를 갖는 기」로서는, 예를 들면 아세틸아세토나토기, 크라운에테르 등을 들 수 있다.

[0147] 또한, 상기 「염기성 질소원자를 갖는 기」로서는, 예를 들면 아미노기(-NH₂), 치환 아미노기(-NHR⁸, -NR⁹R¹⁰, 여기에서, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.), 하기 식(a1)으로 나타내어지는 구아니딜기, 하기 식(a2)으로 나타내어지는 아미디닐기 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.



[0148]

[0149] 식(a1) 중, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.

[0150]

[0150] 식(a2) 중, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 또는 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타낸다.

[0151]

[0151] 이들 중에서도 아미노기(-NH₂), 치환 아미노기(-NHR⁸, -NR⁹R¹⁰, 여기에서, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 폐닐기, 또는 벤질기를 나타낸다.), 식(a1)으로 나타내어지는 구아니딜기 [식(a1) 중, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 폐닐기, 또는 벤질기를 나타낸다.], 식(a2)으로 나타내어지는 아미디닐기 [식(a2) 중, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 폐닐기, 또는 벤질기를 나타낸다.] 등이 보다 바람직하다.

[0152] 특히, 아미노기($-\text{NH}_2$), 치환 이미노기($-\text{NHR}^8$, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, 여기에서, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타낸다.), 식(a1)으로 나타내어지는 구아니딜기 [식(a1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타낸다.] , 식(a2)으로 나타내어지는 아미디닐기 [식(a2) 중, R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기, 페닐기, 또는 벤질기를 나타낸다.] 등이 바람직하게 사용된다.

[0153] 상기 「알킬옥시카르보닐기」에 있어서의 알킬기 부분으로서는 탄소수 1~20의 알킬기인 것이 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다.

[0154] 상기 「알킬아미노카르보닐기」에 있어서의 알킬기 부분으로서는 탄소수 1~20의 알킬기인 것이 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있다.

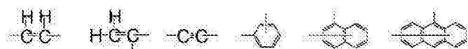
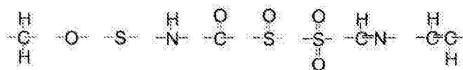
[0155] 상기 「카르복실산염기」로서는 카르복실산의 암모늄염으로 이루어진 기 등을 들 수 있다.

[0156] 상기 「술폰아미드기」로서는 질소원자에 결합하는 수소원자가 알킬기(메틸기 등), 아실기(아세틸기, 트리플루오로아세틸기 등) 등으로 치환되어 있어도 좋다.

[0157] 상기 「복소환 구조」로서는, 예를 들면 티오펜, 푸란, 크산텐, 피롤, 피롤린, 피롤리딘, 디옥솔란, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피란, 피리딘, 피페리딘, 디옥산, 모르폴린, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 트리아진, 트리티안, 이소인돌린, 이소인돌리논, 벤즈이미다졸론, 벤조티아졸, 숙신이미드, 프탈이미드, 나프탈이미드 등의 이미드기, 히단토인, 인돌, 퀴놀린, 카르바졸, 아크리딘, 아크리돈, 안트라퀴논을 바람직한 예로서 들 수 있고, 피롤린, 피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피페리딘, 모르폴린, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 트리아진, 이소인돌린, 이소인돌리논, 벤즈이미다졸론, 벤조티아졸, 히단토인, 카르바졸, 아크리딘, 아크리돈, 안트라퀴논이 보다 바람직하다.

[0158] 상기 「이미드기」로서는 숙신이미드, 프탈이미드, 나프탈이미드 등을 들 수 있다.

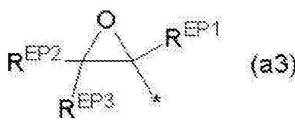
[0159] 또한, 상기 「복소환 구조」는 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 그 치환기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술포닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~20의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다. 여기에서, 이들 치환기는 하기의 구조단위 또는 그 구조단위가 조합되어 구성되는 연결기를 통해서 복소환과 결합하고 있어도 좋다.



[0160]

[0161] 상기 「알콕시실릴기」로서는 모노알콕시실릴기, 디알콕시실릴기, 트리알콕시실릴기 중 어느 하나여도 좋지만 트리알콕시실릴기인 것이 바람직하고, 예를 들면 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기 등을 들 수 있다.

[0162] 상기 「에폭시기」로서는 치환 또는 무치환의 옥시란기(에틸렌옥사이드기)를 들 수 있다. 에폭시기로서는, 예를 들면 하기 일반식(a3)으로 나타낼 수 있다.



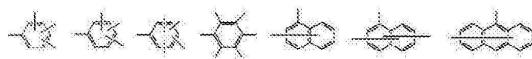
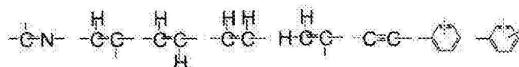
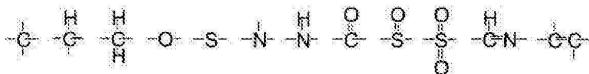
[0163]

[0164] 상기 일반식(a3) 중, $\text{R}^{\text{EP}1} \sim \text{R}^{\text{EP}3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

또한, R^{EP1} 과 R^{EP2} , R^{EP2} 와 R^{EP3} 은 서로 결합해서 환 구조를 형성하고 있어도 좋다. *은 연결손을 나타낸다.

흡착 부위와 결합하는 연결기로서는 단결합, 또는 1개~100개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~50개의 산소원자, 1개~200개의 수소원자, 및 0개~20개의 황원자로 구성되는 연결기가 바람직하고, 이 유기 연결기는 무침 환이어도 좋고 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

이 연결기의 구체적인 예로서, 하기의 구조단위 또는 그 구조단위가 조합되어 구성되는 기를 들 수 있다.



연결기가 또 다른 치환기를 가질 경우, 그 치환기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술포닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.

상기 중에서는 A¹로서 산성기, 우레아기, 우레탄기, 술품아미드기, 이미드기 및 배위성 산소원자를 갖는 기로 이루어진 군에서 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 바람직하다.

특히, 금속 산화물 입자(A)와의 상호 작용을 양호하게 하고, 굴절률을 향상시키며, 또한 조성물의 점도를 저감하는 관점에서 A¹은 pKa 5 이상의 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 바람직하고, pKa 5~14의 관능기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기인 것이 보다 바람직하다.

여기에서 말하는 「pKa」란, *화학편람(Ⅱ)*(개정 4판, 1993년, 니혼카가쿠카이 편, 마루젠가부시키가이샤)에 기재되어 있는 정의의 것이다.

상기 pK_a 5 이상의 관능기로서는 우레아기, 우레탄기, 슬픈아미드기, 이미드기 또는 배위성 산소원자를 갖는 기를 들 수 있다.

구체적으로는, 예를 들면 우레아기(pK_a 12~14 정도), 우레탄기(pK_a 11~13 정도), 배위성 산소원자를 갖는 기로서의 $-COCH_2CO-$ (pK_a 8~10 정도), 술폰아미드기(pK_a 9~11 정도) 등을 들 수 있다.

A^1 은 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 1가의 치환기로서 나타내어지는 것이 바람직하다.



일반식(4) 중, B^1 은 흡착 부위를 나타내고, R^{24} 는 단결합 또는 $(a+1)$ 가의 연결기를 나타낸다. a 는 1~10의 정수를 나타내고, 익방식(4) 중에 a 개 존재하는 B^1 을 동일해도 좋고 달라도 좋다

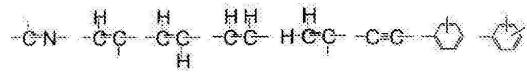
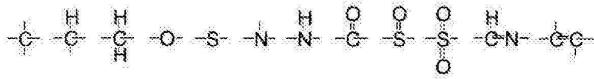
B^1 로 나타내어지는 흡착 부위로서는 상술의 일반식(1)의 A^1 을 구성하는 흡착 부위와 마찬가지의 것을 들 수 있고, 바란진한 예도 마찬가지이다.

그 중에서도 산성기, 우레아기, 우레탄기, 슬픈아미드기, 이미드기 또는 배위성 산소원자를 갖는 기인 것이 바람직하고, pK_a 5~14의 관능기인 것이 보다 바람직한 관점에서 우레아기, 우레탄기, 슬픈아미드기, 이미드기 또는 배위성 산소원자를 갖는 기이 것이 보다 바람직하다.

[0179] R^{24} 는 단결합 또는 $(a+1)$ 가의 연결기를 나타내고, a 는 1~10을 나타낸다. 바람직하게는 a 는 1~7이고, 보다 바람직하게는 a 는 1~5이며, 특히 바람직하게는 a 는 1~3이다.

[0180] $(a+1)$ 가의 연결기로서는 1개~100개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~50개의 산소원자, 1개~200개의 수소원자, 및 0개~20개의 황원자로 구성되는 기가 포함되고, 무치환이어도 좋고 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0181] $(a+1)$ 가의 연결기는, 구체적인 예로서 하기의 구조단위 또는 그 구조단위가 조합되어 구성되는 기(환 구조를 형성하고 있어도 좋음)를 들 수 있다.



[0182]

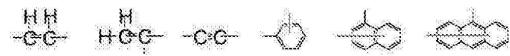
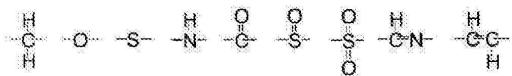
[0183] R^{24} 로서는 단결합, 또는 1개~50개의 탄소원자, 0개~8개의 질소원자, 0개~25개의 산소원자, 1개~100개의 수소원자, 및 0개~10개의 황원자로 구성되는 $(a+1)$ 가의 연결기가 바람직하고, 단결합, 또는 1개~30개의 탄소원자, 0개~6개의 질소원자, 0개~15개의 산소원자, 1개~50개의 수소원자, 및 0개~7개의 황원자로 구성되는 $(a+1)$ 가의 연결기가 보다 바람직하며, 단결합, 또는 1개~10개의 탄소원자, 0개~5개의 질소원자, 0개~10개의 산소원자, 1개~30개의 수소원자, 및 0개~5개의 황원자로 구성되는 $(a+1)$ 가의 연결기가 특히 바람직하다.

[0184] 상기 중, $(a+1)$ 가의 연결기가 치환기를 가질 경우, 그 치환기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술폰닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.

[0185] 일반식(1) 중, R^2 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. n 개의 R^2 는 같아도 좋고 달라도 좋다.

[0186] 2가의 연결기로서는 1개~100개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~50개의 산소원자, 1개~200개의 수소원자, 및 0개~20개의 황원자로 구성되는 기가 포함되고, 무치환이어도 좋고 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0187] 상기 2가의 연결기는 구체적인 예로서, 하기의 구조단위 또는 그 구조단위가 조합되어 구성되는 기를 들 수 있다.



[0188]

[0189] R^2 로서는 단결합, 또는 1개~50개의 탄소원자, 0개~8개의 질소원자, 0개~25개의 산소원자, 1개~100개의 수소원자, 및 0개~10개의 황원자로 구성되는 2가의 연결기가 바람직하고, 단결합, 또는 1개~30개의 탄소원자, 0개~6개의 질소원자, 0개~15개의 산소원자, 1개~50개의 수소원자, 및 0개~7개의 황원자로 구성되는 2가의 연결기가 보다 바람직하며, 단결합, 또는 1개~10개의 탄소원자, 0개~5개의 질소원자, 0개~10개의 산소원자, 1개~30개의 수소원자, 및 0개~5개의 황원자로 구성되는 2가의 연결기가 특히 바람직하다.

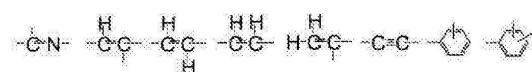
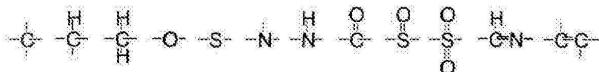
[0190] 상기 중에서 2가의 연결기가 치환기를 가질 경우, 그 치환기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술폰닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.

소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t -부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.

일반식(1) 중, R^1 은 $(m+n)$ 가의 연결기를 나타낸다. $m+n$ 은 3~10을 충족시킨다.

R^1 로 나타내어지는 $(m+n)$ 가의 연결기로서는 1개~100개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~50개의 산소원자, 1개~200개의 수소원자, 및 0개~20개의 황원자로 구성되는 기가 포함되고, 무치환이어도 좋고 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

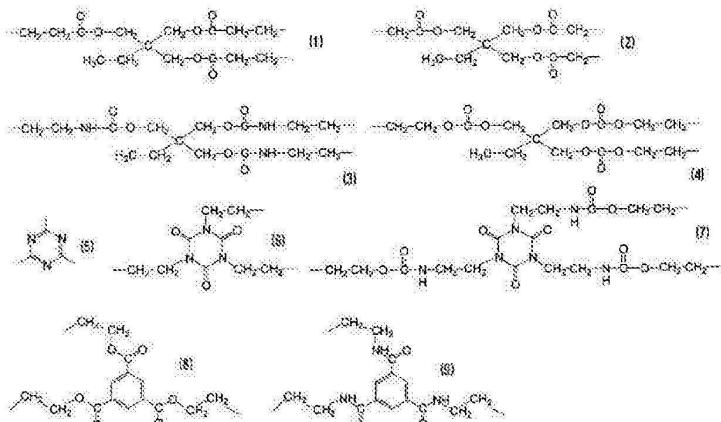
($m+n$)가의 연결기는 구체적인 예로서, 하기의 구조단위 또는 그 구조단위가 조합되어 구성되는 기(환 구조를 형성하고 있어도 좋음)를 들 수 있다.



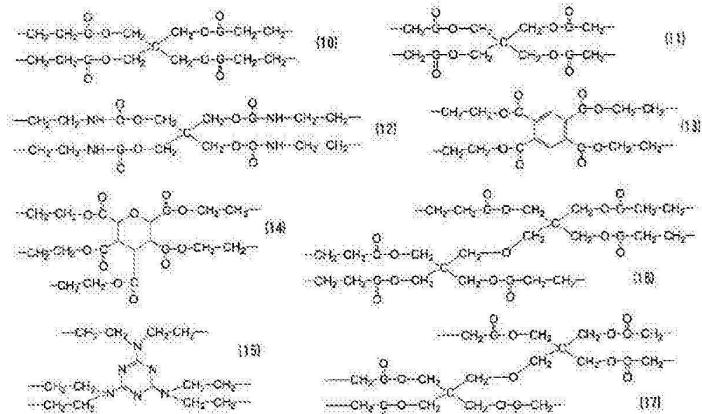
(m+n)가의 연결기로서는 1개~60개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~40개의 산소원자, 1개~120개의 수소원자, 및 0개~10개의 황원자로 구성되는 기가 바람직하고, 1개~50개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~30개의 산소원자, 1개~100개의 수소원자, 및 0개~7개의 황원자로 구성되는 기가 보다 바람직하며, 1개~40개의 탄소원자, 0개~8개의 질소원자, 0개~20개의 산소원자, 1개~80개의 수소원자, 및 0개~5개의 황원자로 구성되는 기가 특히 바람직하다.

상기 중, $(m+n)$ 가의 연결기가 치환기를 가질 경우, 그 치환기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술포닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t -부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.

R^1 로 나타내어지는 $(m+n)$ 가의 연결기의 구체적인 예 [구체예 (1)~(17)]를 이하에 나타낸다. 단, 본 발명에 있어서는 이것들에 제한되는 것은 아니다.

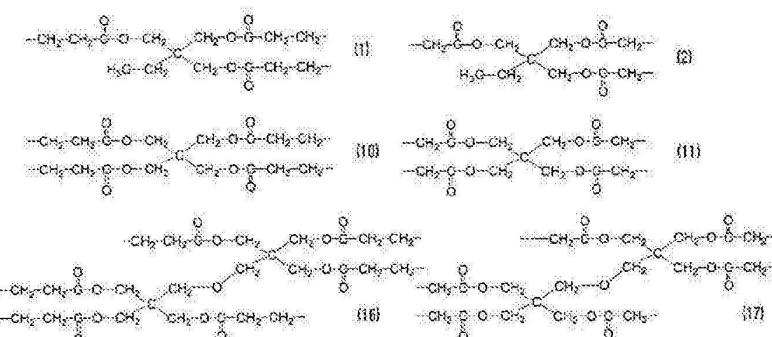


[0198]



[0199]

상기 구체예 중에서도 원료의 입수성, 합성의 용이함, 각종 용매로의 용해성의 관점에서 가장 바람직한 $(m+n)$ 가의 연결기는 하기의 기이다.



[0201]

일반식(1) 중, m 은 8 이하의 양의 수를 나타낸다. m 으로서는 0.5~5가 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다.

[0202]

또한, 일반식(1) 중 n 은 1~9를 나타낸다. n 으로서는 2~8이 바람직하고, 2~7이 보다 바람직하며, 3~6이 특히 바람직하다.

[0204]

일반식(1) 중, P^1 은 폴리머쇄를 나타내고, 공지의 폴리머 등에서 목적 등에 따라 선택할 수 있다. m 개의 P^1 은 같아도 좋고 달라도 좋다.

[0205]

폴리머 중에서도 폴리머쇄를 구성하기 위해서는 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체, 에스테르계 폴리머, 에테르계 폴리머, 우레탄계 폴리머, 아미드계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 실리콘계 폴리머, 및 이것들의 변성물, 또는 공중합체 [예를 들면, 폴리에테르/폴리우레탄 공중합체, 폴리에테르/비닐 모노머의 중합체의 공중합체 등(랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그레프트 공중합체 중 어느 것이어도 좋음)을 포함한다.]로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체, 에스테르계 폴리머, 에테르계 폴리머, 우레탄계 폴리머, 및 이것들의 변성물 또는 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하며, 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체가 특히 바람직하다.

[0206]

폴리머쇄 P^1 은 적어도 1종의 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0207]

폴리머쇄 P^1 에 있어서의 적어도 1종의 반복단위의 반복단위수(k)가 입체 반발력을 발휘해 분산성을 향상시키고, 고굴절률과 저점도를 달성하는 관점에서 3 이상인 것이 바람직하고, 5 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0208]

또한, 고분자 분산제(B)의 부피가 커지는 것을 억제하여 저점도를 달성하고, 또한 경화막(투명막) 중에 금속 산화물 입자(A)를 빼빼하게 존재시켜 고굴절률을 달성하는 관점에서 적어도 1종의 반복단위의 반복단위수(k)는 50이하인 것이 바람직하고, 40 이하인 것이 보다 바람직하며, 30 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0209]

또한, 폴리머쇄를 구성하는 폴리머는 유기 용매에 가용인 것이 바람직하다. 유기 용매와의 친화성이 낮으면, 분

산매와의 친화성이 약해져서 분산 안정화에 충분한 흡착층을 확보할 수 없게 될 경우가 있다.

[0210] 상기 비닐 모노머로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 (메타)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류, 비닐에스테르류, 산기를 갖는 비닐 모노머, 말레산 디에스테르류, 푸마르산 디에스테르류, 이타콘산 디에스테르류, (메타)아크릴아미드류, 스티렌류, 비닐에테르류, 비닐케톤류, 올레핀류, 말레이아미드류, (메타)아크릴로니트릴 등이 바람직하고, (메타)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류, 비닐에스테르류, 산기를 갖는 비닐 모노머인 것이 보다 바람직하며, (메타)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류인 것이 더욱 바람직하다.

[0211] 이를 비닐 모노머의 바람직한 예로서는 일본 특허공개 2007-277514호 공보(대응 US 공보: US2010/233595 A1)의 단락 0089~0094, 0096, 및 0097에 기재된 비닐 모노머를 들 수 있고, 이것들의 내용은 본원 명세서에 도입된다.

[0212] 상기 화합물 이외에도, 예를 들면 우레탄기, 우레아기, 술품아미드기, 폐놀기, 이미드기 등의 관능기를 갖는 비닐 모노머도 사용할 수 있다. 이와 같은 우레탄기, 또는 우레아기를 갖는 단량체로서는 예를 들면 이소시아나토기와 수산기, 또는 아미노기의 부가 반응을 이용하여 적당하게 합성하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 이소시아나토기 함유 모노머와 수산기를 1개 함유하는 화합물 또는 1급 또는 2급 아미노기를 1개 함유하는 화합물의 부가 반응, 또는 수산기 함유 모노머 또는 1급 또는 2급 아미노기 함유 모노머와 모노이소시아네이트의 부가 반응 등에 의해 적당하게 합성할 수 있다.

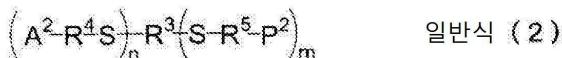
[0213] 산성기를 갖는 비닐 모노머의 예로서는, 카르복실기를 갖는 비닐 모노머나 술품산기를 갖는 비닐 모노머를 들 수 있다.

[0214] 카르복실기를 갖는 비닐 모노머로서 (메타)아크릴산, 비닐벤조산, 말레산, 말레산 모노알킬에스테르, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 계피산, 아크릴산 다이머 등을 들 수 있다. 또한, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체와 무수 말레산이나 무수 프탈산, 시클로헥산디카르복실산 무수물과 같은 환상 무수물의 부가 반응물, ω -카르복시-폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등도 이용할 수 있다. 또한, 카르복실기의 전 구체로서 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등의 무수를 함유 모노머를 사용해도 좋다. 또한, 이들 중에서는 공중합성이나 비용, 용해성 등의 관점에서 (메타)아크릴산이 특히 바람직하다.

[0215] 또한, 술품산기를 갖는 비닐 모노머로서 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등을 들 수 있고, 인산기를 갖는 비닐 모노머로서 인산 모노(2-아크릴로일옥시에틸에스테르), 인산 모노(1-메틸-2-아크릴로일옥시에틸에스테르) 등을 들 수 있다.

[0216] 또한, 산성기를 갖는 비닐 모노머로서 폐놀성 히드록실기를 함유하는 비닐 모노머나 술품아미드기를 함유하는 비닐 모노머 등도 이용할 수 있다.

[0217] 일반식(1)으로 나타내어지는 고분자 화합물 중에서도 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 고분자 화합물이 바람직하다.



일반식 (2)

[0218]

[0219] 일반식(2)에 있어서, A^2 는 탄화수소기, 산성기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소원자를 갖는 기, 염기성 질소원자를 갖는 기, 알킬옥시카르보닐기, 알킬아미노카르보닐기, 이미드기, 카르복실산염기, 술품아미드기, 복소환기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택되는 기를 적어도 1종 갖는 1가의 치환기를 나타낸다. n 개의 A^2 는 동일해도 좋고 달라도 좋다.

[0220]

또한, A^2 는 일반식(1)에 있어서의 상기 A^1 과 동의이며, 바람직한 형태도 마찬가지이다.

[0221]

일반식(2)에 있어서, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. n 개의 R^4 는 동일해도 좋고 달라도 좋다. 또한, m 개의 R^5 는 동일해도 좋고 달라도 좋다.

[0222]

R^4 , R^5 로 나타내어지는 2가의 연결기로서는 일반식(1)의 R^2 로 나타내어지는 2가의 연결기로서 예시한 것과 마찬가지의 것이 사용되고, 바람직한 형태도 마찬가지이다.

[0223] 일반식(2)에 있어서, R^3 은 $(m+n)$ 가의 연결기를 나타낸다. $m+n$ 은 3~10을 충족시킨다.

[0224] R^3 으로 나타내어지는 $(m+n)$ 가의 연결기로서는 1개~60개의 탄소원자, 0개~10개의 질소원자, 0개~50개의 산소원자, 1개~100개의 수소원자, 및 0개~20개의 황원자로 구성되는 기가 포함되고, 무치환이어도 좋고 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0225] R^3 으로 나타내어지는 $(m+n)$ 가의 연결기로서, 구체적으로는 일반식(1)의 R^1 로 나타내어지는 $(m+n)$ 가의 연결기로서 예시한 것과 마찬가지의 것이 사용되고, 바람직한 형태도 마찬가지이다.

[0226] 일반식(2) 중, m 은 8 이하의 양의 수를 나타낸다. m 으로서는 0.5~5가 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다.

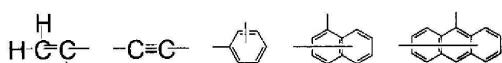
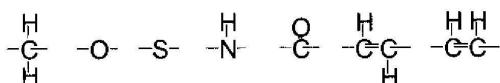
[0227] 또한, 일반식(2) 중, n 은 1~9를 나타낸다. n 으로서는 2~8이 바람직하고, 2~7이 보다 바람직하며, 3~6이 특히 바람직하다.

[0228] 또한, 일반식(2) 중의 P^2 는 폴리머쇄를 나타내고, 공지의 폴리머 등에서 목적 등에 따라 선택할 수 있다. m 개의 P^2 는 같아도 좋고 달라도 좋다. 폴리머의 바람직한 형태에 대해서는, 일반식(1)에 있어서의 P^1 과 마찬가지이다.

[0229] 일반식(2)으로 나타내어지는 고분자 화합물 중, 이하에 나타내는 R^3 , R^4 , R^5 , P^2 , m , 및 n 을 모두 충족시키는 것이 가장 바람직하다.

[0230] R^3 : 상기 구체예 (1), (2), (10), (11), (16), 또는 (17)

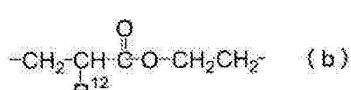
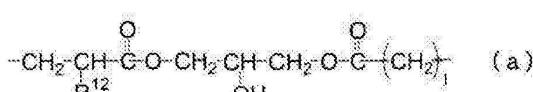
[0231] R^4 : 단결합, 또는 하기의 구조단위 또는 그 구조단위가 조합되어 구성되는 「1개~10개의 탄소원자, 0개~5개의 질소원자, 0개~10개의 산소원자, 1개~30개의 수소원자, 및 0개~5개의 황원자」로 구성되는 2가의 연결기(치환기를 갖고 있어도 좋고, 그 치환기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술포닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산 에스테르기 등을 들 수 있다.)



[0232]

[0233] R^5 : 단결합, 에틸렌기, 프로필렌기, 하기 기(a), 또는 하기 기(b)

[0234] 또한, 하기 기 중, R^{12} 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, 1은 1 또는 2를 나타낸다.



[0235]

[0236] P^2 : 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체, 에스테르계 폴리머, 에테르계 폴리머, 우레탄계 폴리머 및 이것들의 변성물

[0237] m: 1~3

[0238] n: 3~6

[0239] 고분자 분산체(B)의 산가는 특별히 제한은 없지만, 점도 또는 분산성의 관점에서 산가가 400mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 300mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 250mgKOH/g 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0240] 또한, 산가의 하한값으로서는 특별히 제한은 없지만, 금속 산화물 입자의 분산 안정성의 관점에서 5mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 10mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0241] 여기에서, 고분자 분산체의 산가는 고분자 화합물의 고형분 산가이다.

[0242] 본 발명에 있어서, 고분자 분산체의 산가는 예를 들면 고분자 분산체 중에 있어서의 산성기의 평균 함유량으로부터 산출할 수 있다. 고분자 분산체의 산가는 고분자 분산체 중의 산기의 양과, 후술의 pKa 5~14의 관능기의 양을 적당하게 조정함으로써 조정할 수 있다. 예를 들면, 고분자 분산체의 합성시에 원료가 되는 산성기 및 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물의 투입량, pKa 5~14의 관능기 및 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물의 투입량, 산성기를 갖는 비닐 모노머의 투입량을 적당하게 조정함으로써 소망의 산가를 갖는 고분자 분산체를 합성할 수 있다.

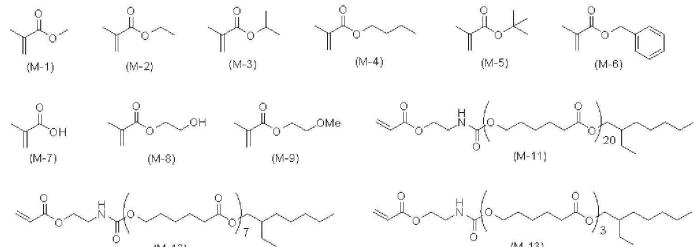
[0243] [일반식 (1) 또는 (2)로 나타내어지는 고분자 화합물의 합성 방법]

[0244] 일반식 (1) 또는 (2)로 나타내어지는 고분자 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 일본 특허공개 2007-277514호 공보의 단락 0114~0140 및 0266~0348에 기재된 합성 방법에 준해서 합성할 수 있다.

[0245] 특히, 복수의 흡착 부위를 갖는 메르캅탄 화합물 존재 하에서, 비닐 모노머를 라디칼 중합하는 방법에 의해 일반식 (1) 또는 (2)로 나타내어지는 고분자 화합물을 합성하는 것이 바람직하다.

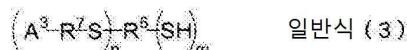
[0246] 상기 비닐 모노머는 1종만으로 중합시켜도 좋고, 2종 이상을 병용해서 공중합시켜도 좋다.

[0247] 여기에서, 비닐 모노머의 구체예 (M-1)~(M-13)을 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.



[0248]

[0249] 일반식 (1) 또는 (2)로 나타내어지는 고분자 화합물의 합성 방법으로서, 보다 구체적으로는 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물 존재 하에서 비닐 모노머를 라디칼 중합시키는 방법이 바람직하다.



[0250]

[0251] 일반식(3)에 있어서, R^6 , R^7 , A^3 , m , 및 n 은 각각 일반식(2)에 있어서의 R^3 , R^4 , A^2 , m , 및 n 과 동의이며, 그 바람직한 형태도 마찬가지이다.

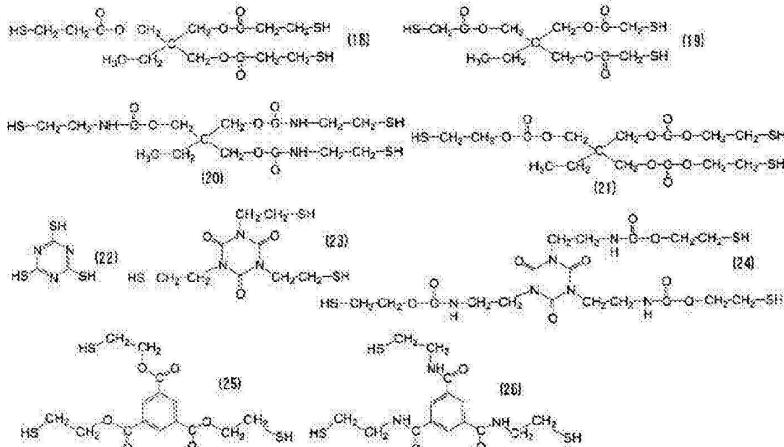
[0252] 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물은 하기 방법에 의해 합성하는 것이 바람직하다.

[0253] 1분자 중에 3~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물과, 흡착 부위를 갖고 또한 메르캅토기와 반응 가능한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물을 부가 반응시키는 방법.

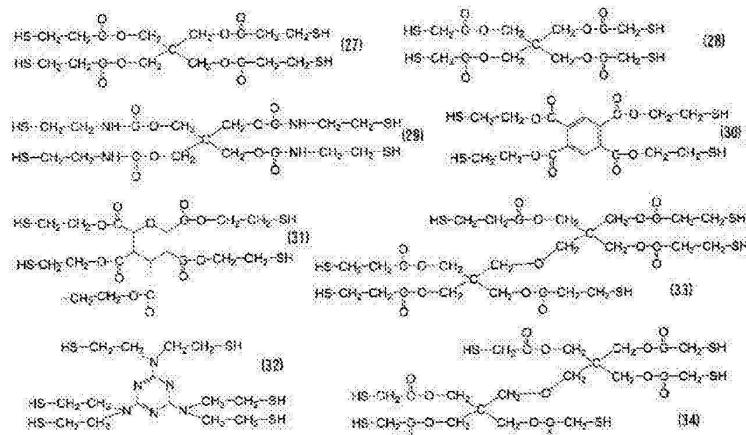
[0254] 부가 반응이 라디칼 부가 반응인 것이 특히 바람직하다. 또한, 탄소-탄소 이중결합으로서는 메르캅토기와의 반응성의 점에서 1치환 또는 2치환의 비닐기가 보다 바람직하다.

[0255] 1분자 중에 3~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물의 구체적인 예 [구체예 (18)~(34)]로서는, 이하의 화합물을 들

수 있다.



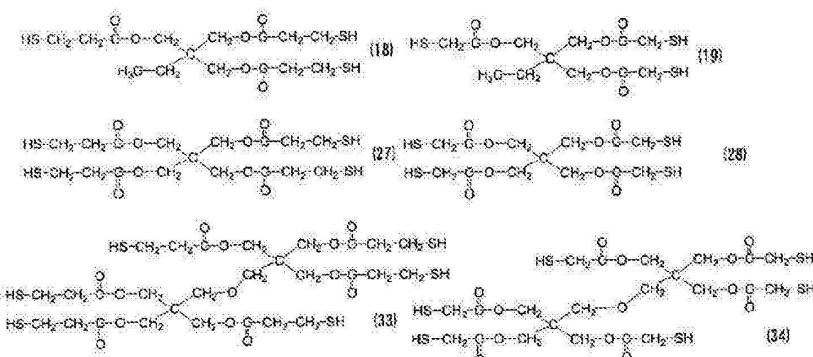
[0256]



[0257]

[0258]

상기 중에서도 원료의 입수성, 합성의 용이함, 각종 용매로의 용해성의 관점에서 특히 바람직한 화합물은 이하의 화합물이다.



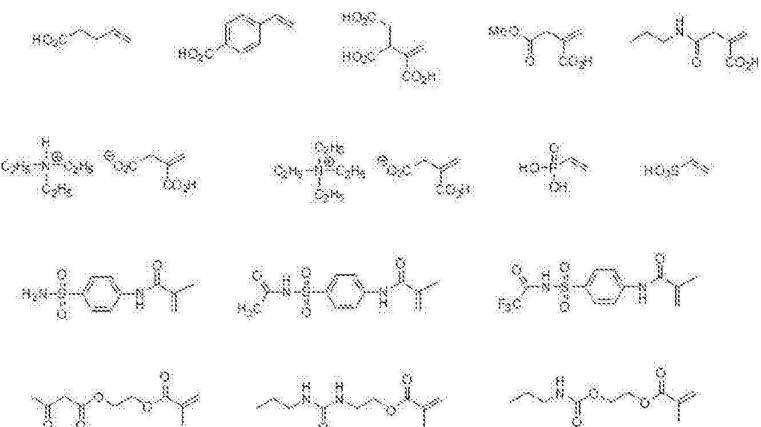
[0259]

[0260]

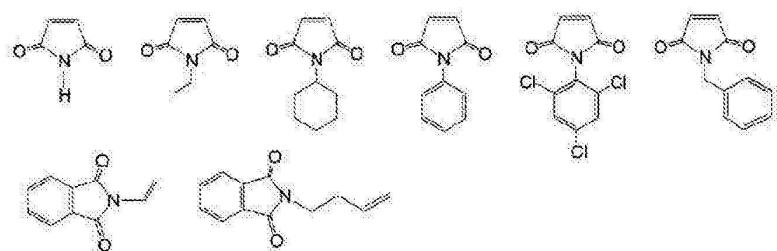
상기는 시판품으로서 [예를 들면, (33)은 디펜타에리스리톨헥사카이스(3-메르캅토프로파오네이트): 사카이카가쿠 코교(주) 제] 등이 입수 가능하다.

[0261]

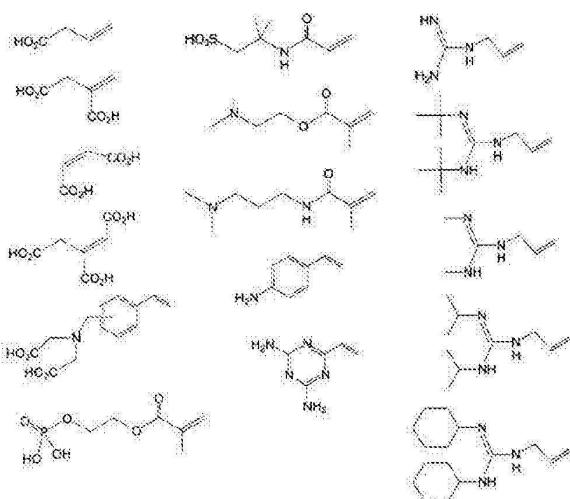
흡착 부위를 갖고 또한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물(구체적으로는 탄화수소기, 산성기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소원자를 갖는 기, 염기성 질소원자를 갖는 기, 알킬옥시카르보닐기, 알킬아미노카르보닐기, 카르복실산염기, 슬픈아미드기, 복소환기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택되는 기를 적어도 1종 갖고, 또한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물)로서는 특별히 제한되지 않지만, 이하와 같은 것을 들 수 있다.



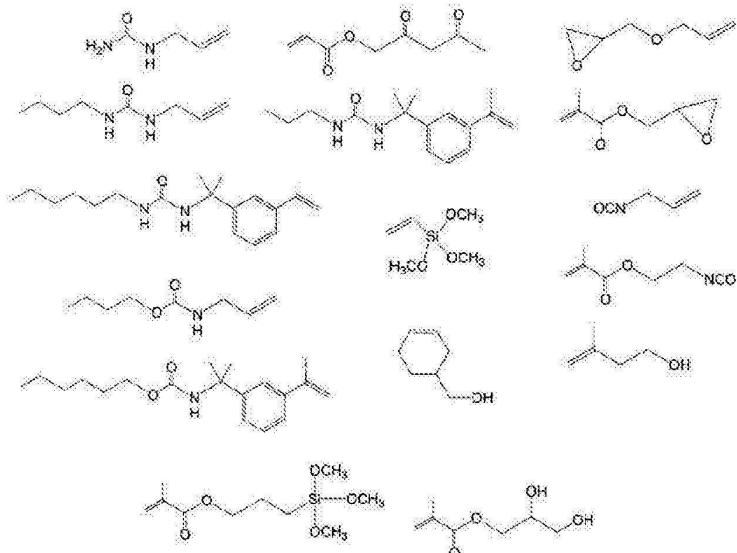
[0262]



[0263]



[0264]



[0265]

[0266]

「1분자 중에 3개~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물」과 「흡착 부위를 갖고 또한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물」의 라디칼 부가 반응 생성물은, 예를 들면 상기 「1분자 중에 3개~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물」 및 「흡착 부위를 갖고 또한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물」을 적당한 용매 중에 용해하고, 여기에 라디칼 발생제를 첨가하여 약 50°C~100°C에서 부가시키는 방법(티올-엔 반응법)을 이용해서 얻어진다.

[0267]

티올-엔 반응법에서 사용되는 적당한 용매의 예로서는, 사용하는 「1분자 중에 3개~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물」, 「흡착 부위를 갖고 또한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물」, 및 「생성되는 라디칼 부가 반응 생성물」의 용해성에 따라 임의로 선택할 수 있다.

[0268]

예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에틸헥산올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 락트산 에틸, 아세트산 에틸, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 툴루엔을 들 수 있다. 이들 용매는 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.

[0269]

또한, 라디칼 발생제로서는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4'-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티르산 디메틸 [V-601, 와코준야쿠코교(주) 제] 과 같은 아조 화합물, 벤조일페록사이드와 같은 과산화물, 및 과황산 칼륨, 과황산 암모늄과 같은 과황산염 등을 이용할 수 있다.

[0270]

고분자 화합물로서는, 이것들의 비닐 모노머와 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물을 이용하여 공지의 방법으로 상법에 따라서 중합시킴으로써 얻어지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물은 연쇄 이동제로서 기능하는 것으로, 이하, 단순히 「연쇄 이동제」라고 칭할 경우가 있다.

[0271]

예를 들면, 이들 비닐 모노머, 및 연쇄 이동제를 적당한 용매 중에 용해하고, 여기에 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 약 50°C~220°C에서 용액 중에서 중합시키는 방법(용액 중합법)을 이용해서 얻어진다.

[0272]

용액 중합법에서 사용되는 적당한 용매의 예로서는, 사용하는 단량체, 및 생성되는 공중합체의 용해성에 따라 임의로 선택할 수 있다. 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에틸헥산올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 락트산 에틸, 아세트산 에틸, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 툴루엔 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.

[0273]

또한, 라디칼 중합 개시제로서는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4'-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티르산 디메틸 [V-601, 와코준야쿠코교(주) 제] 과 같은 아조 화합물, 벤조일페록사이드와 같은 과산화물, 및 과황산 칼륨, 과황산 암모늄과 같은 과황산염 등을 이용할 수 있다.

[0274]

경화막 중에 있어서의 고분자 분산제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 분산성, 고굴절률 및 도포면 형상의 관점에서 경화막 전체 질량에 대한 5~40질량%의 범위가 바람직하고, 10~35질량%의 범위가 보다 바람직하며,

12~30질량%의 범위가 더욱 바람직하다.

[0275] 또한, 경화막 형성용 조성물 중에 있어서의 고분자 분산제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0276] [(C) 중합성 화합물]

[0277] 경화막의 내용제성의 관점에서 경화막 형성용 조성물에는 중합성 화합물이 포함되는 것이 바람직하다. 그 중에서도 중합성 화합물로서 「분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물」을 사용하는 것이 바람직하다.

[0278] 중합성 화합물로서의 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물의 구체예로서는, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 폐놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0279] 이것들은 시판품으로서 입수할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지로서는 JER-827, JER-828, JER-834, JER-1001, JER-1002, JER-1003, JER-1055, JER-1007, JER-1009, JER-1010[이상, 미쓰비시카가쿠(주) 제], EPICLON860, EPICLON1050, EPICLON1051, EPICLON1055[이상, DIC(주) 제] 등이고, 비스페놀F형 에폭시 수지로서는 JER-806, JER-807, JER-4004, JER-4005, JER-4007, JER-4010[이상, 미쓰비시카가쿠(주) 제], EPICLON830, EPICLON835[이상, DIC(주) 제], LCE-21, RE-602S[이상, 니혼카야쿠(주) 제] 등이고, 폐놀 노볼락형 에폭시 수지로서는 JER-152, JER-154, JER-157S70, JER-157S65[이상, 미쓰비시카가쿠(주) 제], EPICLON N-740, EPICLON N-740, EPICLON N-770, EPICLON N-775[이상, DIC(주) 제] 등이며, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지로서는 EPICLON N-660, EPICLON N-665, EPICLON N-670, EPICLON N-673, EPICLON N-680, EPICLON N-690, EPICLON N-695[이상, DIC(주) 제], EOCN-1020[이상, 니혼카야쿠(주) 제] 등이며, 지방족 에폭시 수지로서는 ADEKA RESIN EP-4080S, 동 EP-4085S, 동 EP-4088S[이상, (주)ADEKA 제], 셀록사이드 2021P, 셀록사이드 2081, 셀록사이드 2083, 셀록사이드 2085, EHPE-3150, EPOLEAD PB 3600, 동 PB 4700[이상, 다이셀카가쿠코교(주) 제], 테나콜 EX-211L, EX-212L, EX-214L, EX-216L, EX-321L, EX-850L[이상, 나가세켐텍스(주) 제] 등이다. 그 밖에도 ADEKA RESIN EP-4000S, 동 EP-4003S, 동 EP-4010S, 동 EP-4011S[이상, (주)ADEKA 제], NC-2000, NC-3000, NC-7300, XD-1000, EPPN-501, EPPN-502[이상, (주)ADEKA 제], JER-1031S[미쓰비시카가쿠(주) 제] 등을 들 수 있다.

[0280] 이것들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0281] 분자 내에 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물의 구체예로서는, 아론 옥세탄 OXT-121, OXT-221, OX-SQ, PNOX [이상, 토아고세이(주) 제]를 사용할 수 있다.

[0282] 또한, 옥세타닐기를 포함하는 화합물은 단독으로 또는 에폭시기를 포함하는 화합물과 혼합해서 사용하는 것이 바람직하다.

[0283] 또한, 중합성 화합물로서 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 부가 중합성 화합물을 사용할 수도 있고, 말단 에틸렌성 불포화 결합을 적어도 1개, 바람직하게는 2개 이상 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물은 해당 기술분야에 있어서 널리 알려지는 것이며, 본 발명에 있어서는 이것들을 특별히 한정없이 사용할 수 있다.

[0284] 이와 같은 화합물을 중합성 화합물로서 사용할 경우, 경화막 형성용 조성물은 후술의 중합 개시제를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0285] 이와 같은 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 부가 중합성 화합물은 예를 들면 모노머, 프리폴리머, 즉 2량체, 3량체 및 올리고머, 또는 그것들의 혼합물 및 그것들의 공중합체 등의 화학적 형태를 갖는다. 모노머 및 그 공중합체의 예로서는, 불포화 카르복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 밀레산 등)이나 그 에스테르류, 아미드류를 들 수 있고, 바람직하게는 불포화 카르복실산과 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르, 불포화 카르복실산과 지방족 다가 아민 화합물의 아미드류가 사용된다. 또한, 히드록실기나 아미노기, 메르캅토기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르류 또는 불포화 카르복실산 아미드류와 단관능 또는 다관능 이소시아네이트류 또는 에폭시류의 부가 반응물, 및 단관능 또는 다관능의 카르복실산의 탈수 축합 반응물 등도 바람직하게 사용된다. 또한, 이소시아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 불포화 카르복실산 아미드류와 단관능 또는 다관능의 알코올류, 아민류, 티올류의 부가 반응물; 또한 할로겐기나, 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 불포화 카르복실산 아미드류와 단관능 또는 다관능의 알코올류, 아민류, 티올류

류의 치환 반응물도 바람직하다. 또한, 다른 예로서 상기 불포화 카르복실산 대신에 불포화 포스폰산, 스티렌, 비닐에테르 등으로 치환된 화합물군을 사용하는 것도 가능하다. 이것들의 구체적인 화합물로서는, 일본 특허공개 2009-288705호 공보의 단락번호 0095~단락번호 0108에 기재되어 있는 화합물을 본 발명에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0286] 또한, 중합성 화합물(이하, 단순히 「중합성 모노머 등」, 「중합성 모노머」라고도 함)로서는 적어도 1개의 부가 중합 가능한 에틸렌기를 갖는, 상압 하에서 100°C 이상의 비점을 갖는 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물도 바람직하다.

그 예로서는 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폐녹시에틸(메타)아크릴레이트 등의 단관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 웬타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 웬타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디웬타에리스리톨웬타(메타)아크릴레이트, 디웬타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세린이나 트리메틸올에탄 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후 (메타)아크릴레이트화한 것, 일본 특허공고 소 48-41708호, 일본 특허공고 소 50-6034호, 일본 특허공개 소 51-37193호 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 우레탄(메타)아크릴레이트류, 일본 특허공개 소 48-64183호, 일본 특허공고 소 49-43191호, 일본 특허공고 소 52-30490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 폴리머와 (메타)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트 및 이것들의 혼합물을 들 수 있다.

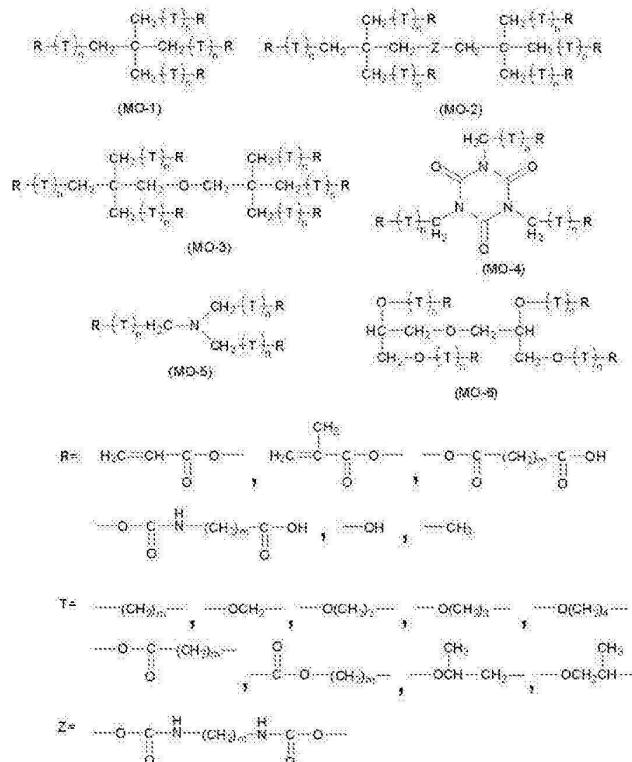
[0287] 다관능 카르복실산에 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 환상 에테르기와 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메타)아크릴레이트 등도 들 수 있다.

[0288] 또한, 기타 바람직한 중합성 모노머 등으로서 일본 특허공개 2010-160418, 일본 특허공개 2010-129825, 일본 특허 4364216 등에 기재된 플루오렌환을 갖고, 에틸렌성 중합성기를 2관능 이상 갖는 화합물, 카르도 폴리머도 사용하는 것이 가능하다.

[0289] 또한, 상압 하에서 100°C 이상의 비점을 갖고, 적어도 하나의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로서는 일본 특허공개 2008-292970호 공보의 단락번호 [0254]~[0257]에 기재된 화합물도 바람직하다.

[0290] 또한, 일본 특허공개 평 10-62986호 공보에 있어서 일반식 (1) 및 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메타)아크릴레이트화한 화합물도 중합성 모노머로서 사용할 수 있다.

[0291] 본 발명에서 사용하는 중합성 모노머는 또한 하기 일반식 (M0-1)~(M0-6)으로 나타내어지는 중합성 모노머인 것 이 바람직하다.



[0292]

[0293] (식 중, n은 각각 0~14이며, m은 각각 1~8이다. 1분자 내에 복수 존재하는 R, T 및 Z는 각각 동일해도 좋고 달라도 좋다. T가 옥시알킬렌기인 경우에는 탄소원자측의 말단이 R에 결합된다. R 중 적어도 1개는 중합성기이다.)

[0294]

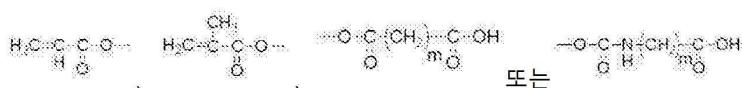
n은 0~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0295]

m은 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0296]

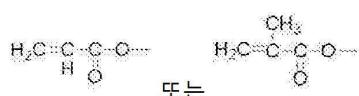
R은



[0297]

[0298]

로 나타내어지는 기인 것이 바람직하고,



[0299]

[0300]

로 나타내어지는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0301]

상기 일반식 (MO-1)~(MO-6)으로 나타내어지는 라디칼 중합성 모노머의 구체예로서는, 일본 특허공개 2007-269779호 공보의 단락 [0248]~단락 [0251]에 기재되어 있는 화합물을 본 발명에 있어서도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0302]

그 중에서도 라디칼 중합성 모노머로서는 디펜타에리스리톨트리아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-330; 니혼카야쿠가부시키가이샤 제), 디펜타에리스리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-320; 니혼카야쿠가부시키가이샤 제), 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-310; 니혼카야쿠가부시키가이샤 제), 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD DPHA; 니혼카야쿠가부시키가이샤 제), 및 이것들의 (메타)아크릴로일기(에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜) 잔기를 개재하고 있는 구조나, 디글리세린 EO(에틸렌옥사이드) 변성 (메타)아크릴레이트(시판품으로서는 M-460; 토아고세이 제)가 바람직하다.

이것들의 올리고머 태입도 사용할 수 있다.

[0303] 예를 들면, RP-1040(니혼카야쿠가부시키가이사 제) 등을 들 수 있다.

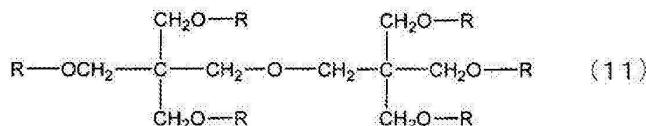
[0304] 중합성 모노머 등으로서는 다관능 모노머로서 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 산기를 갖고 있어도 좋다. 따라서, 에틸렌성 화합물이 상기한 바와 같이 혼합물일 경우와 같이 미반응의 카르복실기를 갖는 것이면 이것을 그대로 이용할 수 있지만, 필요에 있어서 상술의 에틸렌성 화합물의 헤드록실기에 비방향족 카르복실산 무수물을 반응시켜서 산성기를 도입해도 좋다. 이 경우, 사용되는 비방향족 카르복실산 무수물의 구체예로서는 무수 테트라하이드로프탈산, 알킬화 무수 테트라하이드로프탈산, 무수 헥사하이드로프탈산, 알킬화 무수 헥사하이드로프탈산, 무수 숙신산, 무수 말레산을 들 수 있다.

[0305] 본 발명에 있어서, 산가를 갖는 모노머로서는 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르이며, 지방족 폴리히드록시 화합물의 미반응의 헤드록실기에 비방향족 카르복실산 무수물을 반응시켜서 산성기를 갖게 한 다관능 모노머가 바람직하고, 특히 바람직하게는 이 에스테르에 있어서 지방족 폴리히드록시 화합물이 펜타에리스리톨 및/또는 디펜타에리스리톨인 것이다. 시판품으로서는, 예를 들면 토아고세이가부시키가이사 제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서 아로닉스 시리즈의 M-305, M-510, M-520 등을 들 수 있다.

[0306] 산성기를 갖는 다관능 모노머의 바람직한 산가로서는 0.1~40mg-KOH/g이며, 특히 바람직하게는 5~30mg-KOH/g이다. 다른 산성기의 다관능 모노머를 2종 이상 병용할 경우, 또는 산성기를 갖지 않는 다관능 모노머를 병용할 경우, 전체 다관능 모노머로서의 산가가 상기 범위에 들어가도록 조제하는 것이 필수이다.

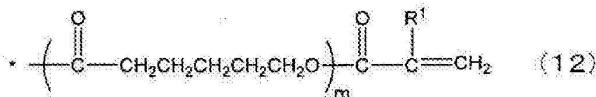
[0307] 또한, 중합성 모노머 등으로서 카프로락톤 변성 구조를 갖는 다관능성 단량체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0308] 카프로락톤 변성 구조를 갖는 다관능성 단량체로서는 그 분자 내에 카프로락톤 변성 구조를 갖는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 트리메틸올에탄, 디트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리펜타에리스리톨, 글리세린, 디글리세롤, 트리메틸올멜라민 등의 다가알코올과, (메타)아크릴산 및 ϵ -카프로락톤을 에스테르화함으로써 얻어지는 ϵ -카프로락톤 변성 다관능 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 그 중에서도 하기 식 (11)으로 나타내어지는 카프로락톤 변성 구조를 갖는 다관능성 단량체가 바람직하다.



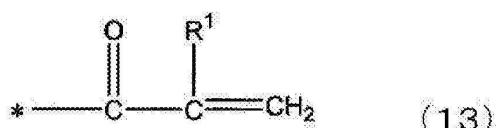
[0309]

[식 중, 6개의 R은 모두가 하기 식(12)으로 나타내어지는 기이거나, 또는 6개의 R 중 1개~5개가 하기 식(12)으로 나타내어지는 기이며, 나머지가 하기 식(13)으로 나타내어지는 기이다.]



[0311]

[식 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, m 은 1 또는 2의 수를 나타내며, 「*」은 결합순인 것을 나타낸다.]



[0313]

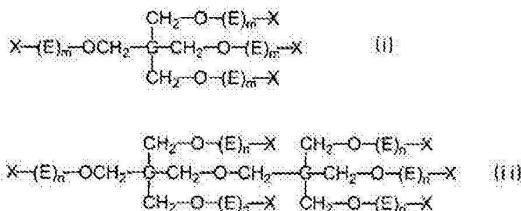
[식 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, 「*」은 결합순인 것을 나타낸다.]

[0315] 이러한 카프로락톤 변성 구조를 갖는 다관능성 단량체는, 예를 들면 니혼카야쿠(주)로부터 KAYARAD DPCA시리즈

로서 시판되고 있고, DPCA-20[상기 식 (11)~(13)에 있어서 $m=1$, 식(12)으로 나타내어지는 기의 수=2, R^1 이 모두 수소원자인 화합물], DPCA-30[동 식, $m=1$, 식(2)으로 나타내어지는 기의 수=3, R^1 이 모두 수소원자인 화합물], DPCA-60[동 식, $m=1$, 식(12)으로 나타내어지는 기의 수=6, R^1 이 모두 수소원자인 화합물], DPCA-120[동 식에 있어서 $m=2$, 식(12)으로 나타내어지는 기의 수=6, R^1 이 모두 수소원자인 화합물] 등을 들 수 있다.

[0316] 본 발명에 있어서, 카프로락톤 변성 구조를 갖는 다관능성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0317] 또한, 본 발명에 있어서의 중합성 모노머 등으로서는 하기 일반식 (i) 또는 (ii)로 나타내어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1종인 것도 바람직하다.



[0318]

[0319] 일반식 (i) 및 (ii) 중, E는 각각 독립적으로 $-((CH_2)_yCH_2O)-$, 또는 $-((CH_2)_yCH(CH_3)O)-$ 를 나타내고, y는 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타내며, X는 각각 독립적으로 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 수소원자, 또는 카르복실기를 나타낸다.

[0320] 일반식(i) 중, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 3개 또는 4개이고, m은 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타내며, 각 m의 합계는 0~40의 정수이다. 단, 각 m의 합계가 0인 경우, X 중 어느 1개는 카르복실기이다.

[0321] 일반식(ii) 중, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 5개 또는 6개이고, n은 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타내며, 각 n의 합계는 0~60의 정수이다. 단, 각 n의 합계가 0인 경우, X 중 어느 1개는 카르복실기이다.

[0322] 일반식(i) 중, m은 0~6의 정수가 바람직하고, 0~4의 정수가 보다 바람직하다. 또한, 각 m의 합계는 2~40의 정수가 바람직하고, 2~16의 정수가 보다 바람직하며, 4~8의 정수가 특히 바람직하다.

[0323] 일반식(ii) 중, n은 0~6의 정수가 바람직하고, 0~4의 정수가 보다 바람직하다. 또한, 각 n의 합계는 3~60의 정수가 바람직하고, 3~24의 정수가 보다 바람직하며, 6~12의 정수가 특히 바람직하다.

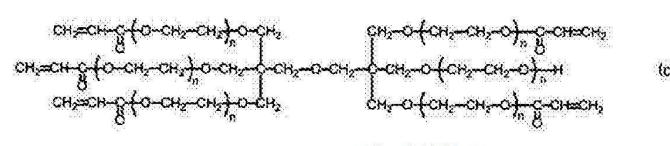
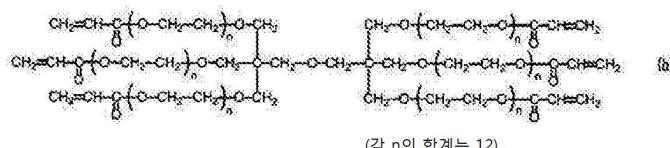
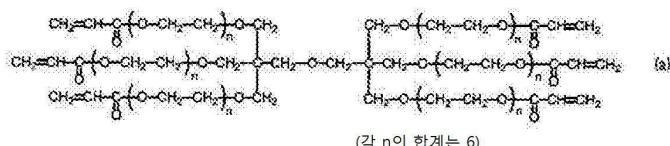
[0324] 또한, 일반식(i) 또는 일반식(ii) 중의 $-((CH_2)_yCH_2O)-$ 또는 $-((CH_2)_yCH(CH_3)O)-$ 는 산소원자측의 말단이 X에 결합되는 형태가 바람직하다.

[0325] 일반식 (i) 또는 (ii)로 나타내어지는 화합물은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 특히, 일반식(ii)에 있어서, 6개의 X 모두가 아크릴로일기인 형태가 바람직하다.

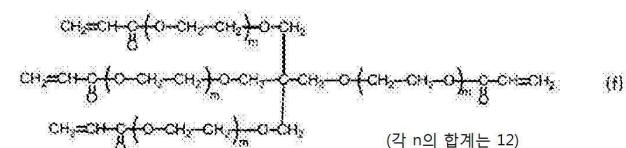
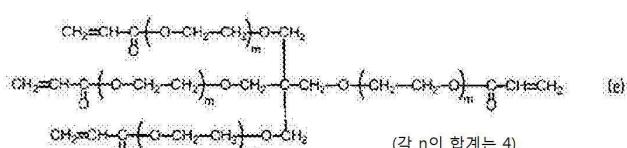
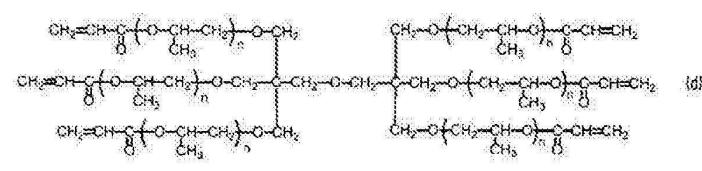
[0326] 일반식 (i) 또는 (ii)로 나타내어지는 화합물은 종래 공지의 공정인 펜타에리스리톨 또는 디펜타에리스리톨에 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 개환 부가 반응에 의해 개환 골격을 결합하는 공정과, 개환 골격의 말단 수산기에 예를 들면 (메타)아크릴로일클로라이드를 반응시켜서 (메타)아크릴로일기를 도입하는 공정으로 합성할 수 있다. 각 공정은 잘 알려진 공정이며, 당 업자는 용이하게 일반식 (i) 또는 (ii)로 나타내어지는 화합물을 합성할 수 있다.

[0327] 일반식 (i) 또는 (ii)로 나타내어지는 화합물 중에서도 펜타에리스리톨 유도체 및/또는 디펜타에리스리톨 유도체가 보다 바람직하다.

[0328] 구체적으로는, 하기 식 (a)~(f)로 나타내어지는 화합물[이하, 「예시 화합물 (a)~(f)」라고도 함]을 들 수 있고, 그 중에서도 예시 화합물 (a), (b), (e), (f)가 바람직하다.



[0329]



[0330]

[0331]

일반식 (i), (ii)로 나타내어지는 중합성 모노머 등의 시판품으로서는, 예를 들면 사토미사 제의 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494, 니혼카야쿠가부시키가이샤 제의 펜틸렌옥시쇄를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60, 이소부틸렌옥시쇄를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330 등을 들 수 있다.

[0332]

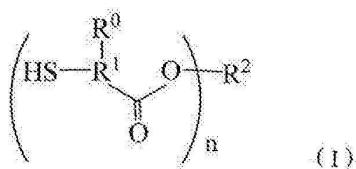
라디칼 중합성 모노머로서는 일본 특허공고 소 48-41708호, 일본 특허공개 소 51-37193호, 일본 특허공고 평 2-32293호, 일본 특허공고 평 2-16765호에 기재되어 있는 바와 같은 우레탄아크릴레이트류나, 일본 특허공고 소 58-49860호, 일본 특허공고 소 56-17654호, 일본 특허공고 소 62-39417호, 일본 특허공고 소 62-39418호 기재의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 우레탄 화합물류도 바람직하다. 또한, 중합성 모노머로서 일본 특허공개 소 63-277653호, 일본 특허공개 소 63-260909호, 일본 특허공개 평 1-105238호에 기재된, 분자 내에 아미노 구조나 술파이드 구조를 갖는 부가 중합성 모노머류를 사용함으로써 매우 감광 스피드가 뛰어난 경화막 형성용 조성물을 얻을 수 있다.

[0333]

중합성 모노머 등의 시판품으로서는 우레탄 올리고머 UAS-10, UAB-140(산요고쿠사쿠필프사 제), UA-7200(신나카 무라카가쿠사 제), DPHA-40H(니혼카야쿠사 제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(쿄에이사

제) 등을 들 수 있다.

[0334] 중합성 모노머 등으로서는, 동일 분자 내에 2개 이상의 메르캅토(SH)기를 갖는 다관능 티올 화합물도 바람직하다. 특히, 하기 일반식(I)으로 나타내는 것이 바람직하다.

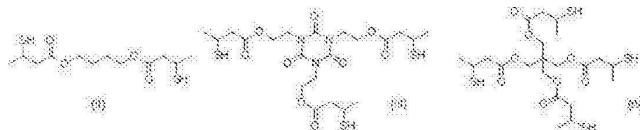


[0335]

[0336] (식 중, R^1 은 알킬기, R^2 는 탄소 이외의 원자를 함유해도 좋은 n 가의 지방족기, R^0 은 H가 아닌 알킬기, n 은 2~4를 나타낸다.)

[0337]

상기 일반식(I)으로 나타내어지는 다관능 티올 화합물을 구체적으로 예시하면, 하기 구조식을 갖는 1,4-비스(3-메르캅토부티릴옥시)부탄 [식(II)], 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H5H)-트리온 [식(III)], 및 펜타에리스리톨테트라카이스(3-메르캅토부틸레이트) [식(IV)] 등을 들 수 있다. 이를 다관능 티올은 1종 또는 복수 조합해서 사용하는 것이 가능하다.



[0338]

[0339] 기타 에스테르의 예로서, 예를 들면 일본 특허공고 소 51-47334호 공보, 일본 특허공개 소 57-196231호 공보 기재의 지방족 알코올계 에스테르류나, 일본 특허공개 소 59-5240호 공보, 일본 특허공개 소 59-5241호 공보, 일본 특허공개 평 2-226149호 공보 기재의 방향족계 골격을 갖는 것, 일본 특허공개 평 1-165613호 공보 기재의 아미노기를 함유하는 것 등도 바람직하게 사용된다. 또한, 상술의 에스테르 모노머는 혼합물로서도 사용할 수 있다.

[0340]

또한, 지방족 다가 아민 화합물과 불포화 카르복실산의 아미드계 모노머의 구체예로서는, 메틸렌비스-아크릴아미드, 메틸렌비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스-아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스-메타크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스아크릴아미드, 크실릴렌비스아크릴아미드, 크실릴렌비스메타크릴아미드 등이 있다.

[0341]

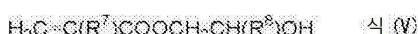
기타 바람직한 아미드계 모노머의 예로서는, 일본 특허공고 소 54-21726호 공보 기재의 시클로헥실렌 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0342]

또한, 이소시아네이트와 수산기의 부가 반응을 이용하여 제조되는 우레탄계 부가 중합성 화합물도 바람직하고, 그와 같은 구체예로서는 예를 들면 일본 특허공고 소 48-41708호 공보 중에 기재되어 있는 1분자에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물에, 하기 식(V)으로 나타내어지는 수산기를 갖는 비닐 모노머를 부가시킨 1분자 중에 2개 이상의 중합성 비닐기를 함유하는 비닐우레탄 화합물 등을 들 수 있다.

[0343]

하기 식(V) 중, R^7 및 R^8 은 각각 독립하여 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.



[0344]

[0345] 또한, 일본 특허공개 소 51-37193호 공보, 일본 특허공고 평 2-32293호 공보, 일본 특허공고 평 2-16765호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 우레탄아크릴레이트류나, 일본 특허공고 소 58-49860호 공보, 일본 특허공고 소 56-17654호 공보, 일본 특허공고 소 62-39417호 공보, 일본 특허공고 소 62-39418호 공보 기재의 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 우레탄 화합물류도 바람직하다. 또한, 일본 특허공개 소 63-277653호 공보, 일본 특허공개 소 63-260909호 공보, 일본 특허공개 평 1-105238호 공보에 기재되는 분자 내에 아미노 구조나 술파이드 구조를 갖는 중합성 화합물류를 사용하는 것에 의해서는 매우 감광 스피드가 뛰어난 경화막 형성용 조성물을 얻을 수 있다.

- [0346] 기타 예로서는 일본 특허공개 소 48-64183호, 일본 특허공고 소 49-43191호, 일본 특허공고 소 52-30490호, 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산을 반응시켜서 얻어진 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 일본 특허공고 소 46-43946호 공보, 일본 특허공고 평 1-40337호 공보, 일본 특허공고 평 1-40336호 공보 기재의 특정 불포화화합물이나, 일본 특허공개 평 2-25493호 공보 기재의 비닐포스폰산계 화합물 등도 들 수 있다. 또한, 어느 경우에는 일본 특허공개 소 61-22048호 공보 기재의 퍼플루오로알킬기를 함유하는 구조가 바람직하게 사용된다. 또한, 일본 접착 협회지 vol.20, No.7, 300~308페이지(1984년)에 기재되어 있는 광경화성 모노머 및 올리고머도 사용할 수 있다.
- [0347] 이들 중합성 화합물에 대해서, 그 구조, 단독 사용인지 병용인지, 첨가량 등의 사용 방법의 상세는 경화막 형성용 조성물의 최종적인 성능 설계에 맞춰서 임의로 설정할 수 있다. 예를 들면, 다음과 같은 관점에서 선택된다.
- [0348] 감도의 점에서는 1분자당의 불포화기 함량이 많은 구조가 바람직하고, 많은 경우, 2관능 이상이 바람직하다. 또한, 경화막의 강도를 높게 하기 위해서는 3관능이상의 것이 좋고, 또한 다른 관능수 · 다른 중합성기(예를 들면, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 스티렌계 화합물, 비닐에테르계 화합물)의 것을 병용함으로써 감도와 강도 양쪽을 조절하는 방법도 유효하다.
- [0349] 또한, 경화막 형성용 조성물에 함유되는 다른 성분(예를 들면, 중합 개시제, 금속 산화물 입자 등)과의 상용성, 분산성에 대해서도 중합성 화합물의 선택 · 사용법은 중요한 요인이며, 예를 들면 저순도 화합물의 사용이나 2종 이상의 다른 성분의 병용에 의해 상용성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 또한, 기판 등의 경질 표면과의 밀착성을 향상시키는 목적으로 특정 구조를 선택할 수도 있다.
- [0350] 경화막 형성용 조성물의 전고형분에 대하여, (C) 중합성 화합물의 함유량은 1질량%~40질량%의 범위인 것이 바람직하고, 3질량%~35질량%의 범위인 것이 보다 바람직하며, 5질량%~30질량%의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0351] 이 범위 내에 있으면, 굴절률을 저하시키지 않고 경화성이 양호해서 바람직하다.
- [0352] [(D) 용매]
- [0353] 경화막 형성용 조성물에는 용매가 함유되어 있어도 좋다.
- [0354] 사용되는 용매의 종류는 특별히 제한되지 않고, 공지의 용매(물 또는 유기 용매)를 들 수 있다. 유기 용매로서는, 예를 들면 알코올계 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올), 케톤계 용매(예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온), 방향족 탄화수소 용매(예를 들면, 틀루엔, 크실렌), 아미드계 용매(예를 들면, 포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈), 니트릴계 용매(예를 들면, 아세토니트릴, 프로피오니트릴), 에스테르계 용매(예를 들면, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸), 카보네이트계 용매(예를 들면, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트), 에테르계 용매, 할로겐계 용매 등을 들 수 있다. 이들 용매를 2종 이상 혼합해서 사용해도 좋다. 특히, 스픬 도포시의 도포면상이 양호한 프로필렌글리콜모노에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥산온, 에틸에톡시프로파오네이트를 용매의 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다.
- [0355] [(E) 중합 개시제]
- [0356] 경화막 형성용 조성물은 중합 개시제를 더 함유하는 것이 더 나은 경화성 향상의 관점에서 바람직하다. 중합 개시제로서는, 아래에 설명하는 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0357] 중합 개시제로서는 중합성 화합물의 중합을 개시하는 능력을 갖는 한 특별히 제한은 없고, 공지의 중합 개시제 중에서 적당하게 선택할 수 있다.
- [0358] 또한, 중합 개시제는 약 300nm~500nm(330nm~400nm가 보다 바람직함)의 범위 내에 적어도 약 50의 분자 흡광 계수를 갖는 화합물을 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0359] 중합 개시제로서는, 예를 들면 할로겐화 탄화수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 것, 옥사디아졸 골격을 갖는 것 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 헥사아릴비이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심화합물, 유기 과산화물, 티오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케토옥심에테르, 아미노아세토페논 화합물, 히드록시아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0360] 이것들의 구체예로서, 일본 특허공개 2010-106268호의 공보 단락 [0135](대응하는 미국 특허출원 공개 제 2011/0124824호 명세서의 [0163]) 이후의 기재를 참작할 수 있고, 이것들의 내용은 본원 명세서에 도입된다.

- [0361] 중합 개시제로서는 옥심계 화합물도 바람직하게 사용할 수 있다. 옥심계 개시제의 구체예로서는, 일본 특허공개 2001-233842호 공보 기재의 화합물, 일본 특허공개 2000-80068호 공보 기재의 화합물, 일본 특허공개 2006-342166호 공보 기재의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0362] 중합 개시제로서 바람직하게 사용되는 옥심 유도체 등의 옥심 화합물로서는, 예를 들면 3-벤조일옥시이미노부탄-2-온, 3-아세톡시이미노부탄-2-온, 3-프로피오닐옥시이미노부탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔술포닐옥시)이미노부탄-2-온, 및 2-에톡시카르보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다.
- [0363] 옥심 에스테르 화합물로서는 J.C.S.Perkin II(1979년) pp.1653-1660, J.C.S.Perkin II(1979년) pp.156-162, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995년) pp.202-232, Journal of Applied Polymer Science(2012년) pp.725-731, 일본 특허공개 2000-66385호 공보 기재의 화합물, 일본 특허공개 2000-80068호 공보, 일본 특허공표 2004-534797호 공보, 일본 특허공개 2006-342166호 공보의 각 공보에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0364] 시판품으로는 IRGACURE-OXE01(BASF사 제), IRGACURE-OXE02(BASF사 제)도 바람직하게 사용된다.
- [0365] 또한, 상기 기재 이외의 옥심 에스테르 화합물로서 카르바졸 N위치에 옥심이 연결된 일본 특허공표 2009-519904호 공보에 기재된 화합물, 벤조페논 부위에 헤테로 치환기가 도입된 미국 특허 7626957호 공보에 기재된 화합물, 색소 부위에 니트로기가 도입된 일본 특허공개 2010-15025호 공보 및 미국 특허공개 2009-292039호 기재의 화합물, 국제공개 특허 2009-131189호 공보에 기재된 케토옥심계 화합물, 트리아진 골격과 옥심 골격을 동일 분자 내에 함유하는 미국 특허 7556910호 공보에 기재된 화합물, 405nm에 흡수 극대를 갖고 g선 광원에 대하여 양호한 감도를 갖는 일본 특허공개 2009-221114호 공보 기재의 화합물 등을 사용해도 좋다.
- [0366] 또한, 일본 특허공개 2007-231000호 공보, 및 일본 특허공개 2007-322744호 공보에 기재된 환상 옥심 화합물도 바람직하게 사용할 수 있다. 환상 옥심 화합물 중에서도 특히 일본 특허공개 2010-32985호 공보, 일본 특허공개 2010-185072호 공보에 기재된 카르바졸 색소에 축환된 환상 옥심 화합물은 높은 광흡수성을 가져 고감도화의 관점에서 바람직하다.
- [0367] 또한, 옥심 화합물의 특정 부위에 불포화 결합을 갖는 일본 특허공개 2009-242469호 공보에 기재된 화합물도 중합 불활성 라디칼로부터 활성 라디칼을 재생함으로써 고감도화를 달성할 수 있어 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0368] 그 밖에도 일본 특허공개 2007-269779호 공보에 나타내어지는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 특허공개 2009-191061호 공보에 나타내어지는 티오아릴기를 갖는 옥심 화합물을 들 수 있다.
- [0369] 옥심 개시제로서는 일본 특허공개 2012-208494호 공보 단락 0513(대응하는 미국 특허출원 공개 제 2012/235099호 명세서의 [0632]) 이후의 식 (OX-1), (OX-2) 또는 (OX-3)으로 나타내어지는 화합물의 설명을 참작할 수 있고, 이것들의 내용은 본원 명세서에 도입된다.
- [0370] 옥심 화합물은 350nm~500nm의 광장 영역에 극대 흡수 광장을 갖는 것이며, 360nm~480nm의 광장 영역에 흡수 광장을 갖는 것이 바람직하고, 365nm 및 455nm의 흡광도가 높은 것이 특히 바람직하다.
- [0371] 옥심 화합물은 365nm 또는 405nm에 있어서의 몰 흡광계수는 감도의 관점에서 1,000~300,000인 것이 바람직하고, 2,000~300,000인 것이 보다 바람직하며, 5,000~200,000인 것이 특히 바람직하다.
- [0372] 화합물의 몰 흡광계수는 공지의 방법을 사용할 수 있지만, 구체적으로는 예를 들면 자외 가시 분광 광도계 (Varian사 제 Carry-5 spectrophotometer)로 아세트산 에틸 용매를 사용하여 0.01g/L의 농도에서 측정하는 것이 바람직하다.
- [0373] 중합 개시제는 필요에 따라서 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0374] 중합 개시제로서는 경화성의 관점에서 트리할로메틸트리아진 화합물, 벤질디메틸케탈 화합물, α -히드록시케톤 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리알릴이미다졸 다이머, 오늄 화합물, 벤조티아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 시클로펜타디엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사디아졸 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이 바람직하다.
- [0375] 더 바람직하게는 트리할로메틸트리아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 옥심 화합물, 트리알릴이미다졸 다이머, 오늄 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트리할

로메틸트리아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 옥심 화합물, 트리알릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물이 가장 바람직하다.

[0376] 중합 개시제로서는 옥심 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히, 고체 활상 소자에 있어서 미세한 패턴을 형성할 경우 경화용 노광에 스텝퍼 노광을 사용하지만, 이 노광기는 할로겐에 의해 손상될 경우가 있고, 중합 개시제의 첨가량도 낮게 억제하는 것이 요구되기 때문에 이것들의 점을 고려하면 고체 활상 소자와 같은 미세 패턴을 형성하기 위해서는 중합 개시제로서는 옥심 화합물을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0377] 경화막 형성 조성물에 함유되는 중합 개시제의 함유량(2종 이상의 경우에는 총 함유량)은 경화막 형성 조성물의 전고형분에 대하여 0.1질량% 이상 40질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상 20질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이상 15질량% 이하이다. 이 범위에서 양호한 경화성이 얻어진다.

[0378] [(F) 증감제]

[0379] 경화막 형성용 조성물은 중합 개시제의 라디칼 발생 효율의 향상, 감광 파장의 장파장화의 목적으로 증감제를 함유하고 있어도 좋다. 증감제로서는 상술한 중합 개시제에 대하여 전자 이동 기구 또는 에너지 이동 기구로 증감시키는 것이 바람직하다.

[0380] 증감제로서는, 일본 특허공개 2012-255148호 공보의 단락 [0228]~[0250]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0381] [(G) 공증감제]

[0382] 경화막 형성용 조성물은 공증감제를 더 함유하는 것도 바람직하다. 공증감제는 상술한 중합 개시제나 증감제의 활성 방사선에 대한 감도를 한층 향상시키거나, 또는 산소에 의한 중합성 화합물의 중합 저해를 억제하는 등의 작용을 갖는다.

[0383] 공증감제로서는, 일본 특허공개 2012-255148호 공보의 단락 [0252]~[0256]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0384] [(H) 중합 금지제]

[0385] 경화막 형성용 조성물의 제조 중 또는 보존 중에 있어서 중합 가능한 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 화합물의 불필요한 중합을 저지하기 위해서 중합 금지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0386] 중합 금지제로서는 폐놀계 수산기 함유 화합물, N-옥사이드 화합물류, 피페리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물류, 피롤리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물류, N-니트로소페닐히드록실아민류, 디아조늄 화합물류, 및 양이온 염료류, 술파이드기 함유 화합물류, 니트로기 함유 화합물류, FeCl_3 , CuCl_2 등의 전이금속 화합물류를 들 수 있다.

[0387] 더욱 바람직한 형태로서는 이하와 같다.

[0388] 폐놀계 수산기 함유 화합물이 히드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈룰, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀(BHT), 폐놀 수지류, 및 크레졸 수지류로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0389] N-옥사이드 화합물류가 5,5-디메틸-1-피롤린 N-옥사이드, 4-메틸모르폴린 N-옥사이드, 피리딘 N-옥사이드, 4-니트로피리딘 N-옥사이드, 3-히드록시피리딘 N-옥사이드, 피콜린산 N-옥사이드, 니코틴산 N-옥사이드, 및 이소니코틴산 N-옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

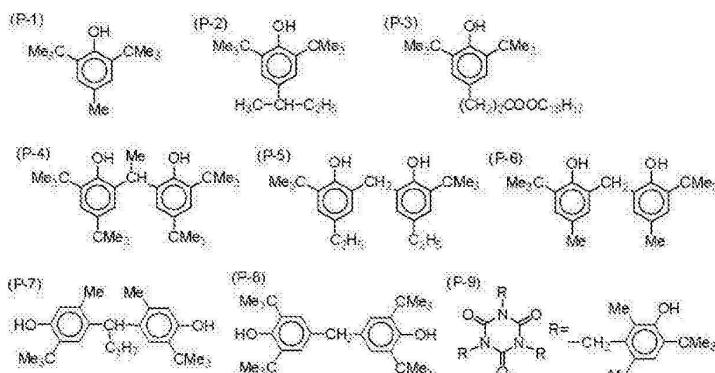
[0390] 피페리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물류가 피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-아세트아미드-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-말레이이미드-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 및 4-포스포노옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0391] 피롤리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물류가 3-카르복시프록실 프리 라디칼(3-카르복시-2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘 1-옥실 프리 라디칼)인 것이 바람직하다.

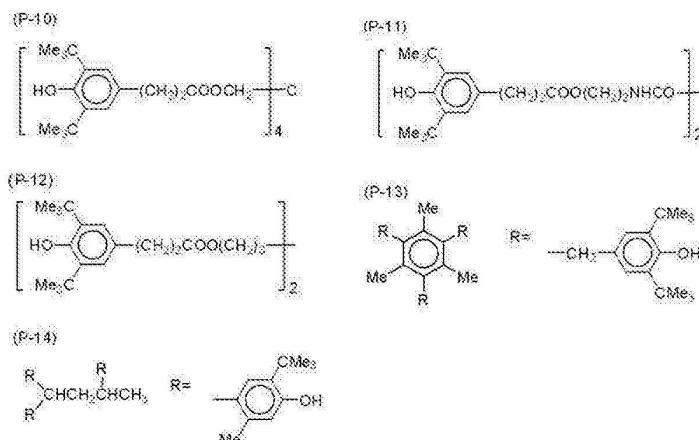
[0392] N-니트로소페닐히드록실아민류가 N-니트로소페닐히드록실아민 제 1 세륨염 및 N-니트로소페닐히드록실아민 알루미늄염으로 이루어진 화합물 군에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0393] 디아조늄 화합물류가 4-디아조페닐디메틸아민의 황산 수소염, 4-디아조디페닐아민의 테트라플루오로봉산염, 및 3-메톡시-4-디아조디페닐아민의 헥사플루오로인산염으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

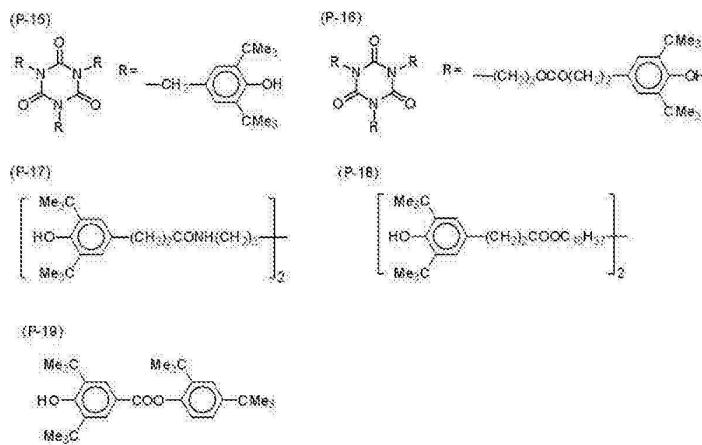
[0394] 바람직한 중합 금지체를 이하에 예시하지만, 본 발명은 이것들에 제한되는 것은 아니다. 또한, 폐놀계 중합 금지체로서는 하기 예시 화합물 (P-1)~(P-24)를 들 수 있다.



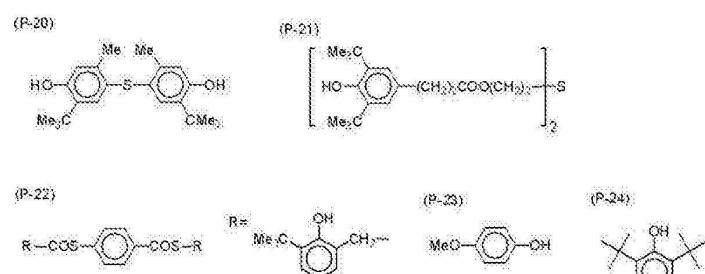
[0395]



[0396]



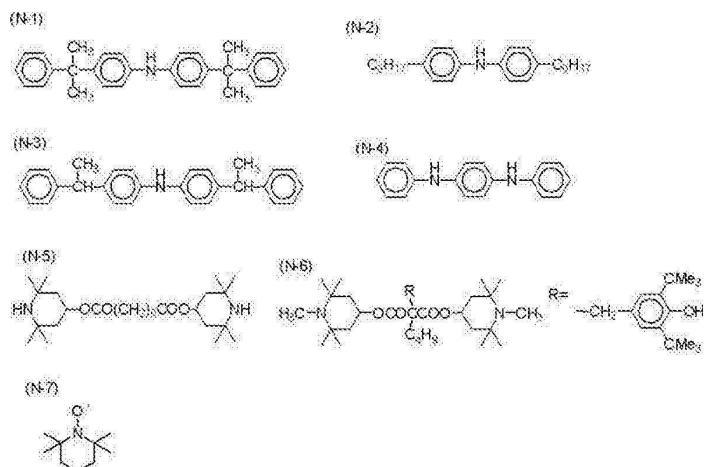
[0397]



[0398]

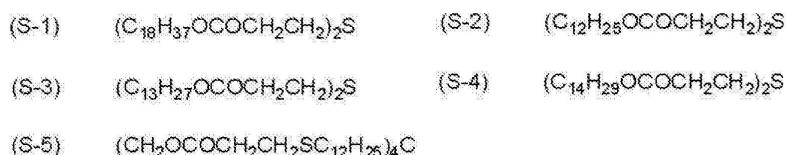
[0399]

아민계 중합 금지제로서는, 하기 예시 화합물 (N-1)~(N-7)을 들 수 있다.



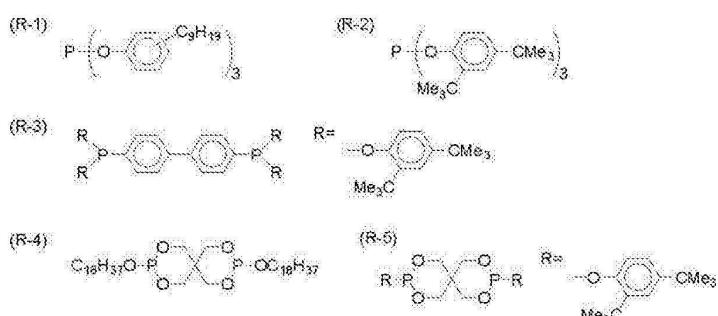
[0400]

유황계 중합 금지제로서는, 하기 예시 화합물 (S-1)~(S-5)을 들 수 있다.



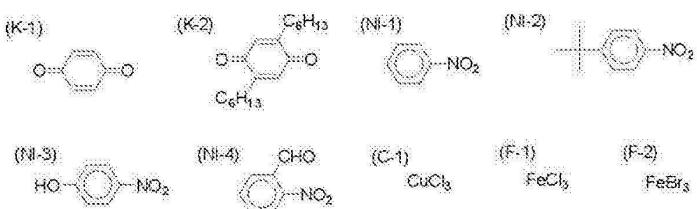
[0402]

포스파이트계 중합 금지제로서는, 하기 예시 화합물 (R-1)~(R-5)을 들 수 있다.



[0404]

또한, 아래에 나타내는 각 화합물도 또한 바람직한 중합 금지제로서 사용할 수 있다.



[0406]

상기 예시 화합물 중에서도 바람직하게는 히드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)의 페놀계 수산기 함유 화합물, 피페리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물류 또는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-아세트아미드-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-말레이미드-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 및 4-포스포노옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼의 피페리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물, 또는 N-니트로소페닐히드록실아민 제 1 세륨염 및 N-니트로소페닐히드록실아민 알루미늄염의 N-니트로소페닐히드록실아민 화합물이고, 보다 바람직하게는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥

실 프리 라디칼, 4-아세트아미드-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 4-말레이미드-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 및 4-포스포노옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼의 피페리딘 1-옥실 프리 라디칼 화합물, 또는 N-니트로소페닐히드록실아민 제 1 세롭염 및 N-니트로소페닐히드록실아민 알루미늄염의 N-니트로소페닐히드록실아민 화합물이며, 더욱 바람직하게는 N-니트로소페닐히드록실아민 제 1 세롭염 및 N-니트로소페닐히드록실아민 알루미늄염의 N-니트로소페닐히드록실아민 화합물이다.

[0408] 중합 금지제의 바람직한 첨가량으로서는 중합 개시제 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 또한 0.01질량부 이상 8질량부 이하인 것이 바람직하며, 0.05질량부 이상 5질량부 이하의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

[0409] [(I) 바인더 폴리머]

[0410] 경화막에는 피막 특성 향상 등의 관점에서 바인더 폴리머를 더 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 경화막에 바인더 폴리머를 함유시키는 방법으로서는, 상술한 경화막 형성용 조성물에 바인더 폴리머를 함유시키는 방법이 있다.

[0411] 바인더 폴리머로서는 선상 유기 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 선상 유기 폴리머로서는 공지의 것을 임의로 사용할 수 있다. 바람직하게는 수 현상 또는 약알칼리수 현상을 가능하게 하기 위해서, 물 또는 약알칼리수에 가용성 또는 팽윤성인 선상 유기 폴리머가 선택된다. 선상 유기 폴리머는 피막 형성제로서뿐만 아니라, 물, 약알칼리수 또는 유기 용제 현상제로서의 용도에 따라 선택 사용된다. 예를 들면, 수가용성 유기 폴리머를 사용하면 수 현상이 가능하게 된다. 이와 같은 선상 유기 폴리머로서는 측쇄에 카르복실산기를 갖는 라디칼 중합체, 예를 들면 일본 특허공개 소 59-44615호 공보, 일본 특허공고 소 54-34327호 공보, 일본 특허공고 소 58-12577호 공보, 일본 특허공고 소 54-25957호 공보, 일본 특허공개 소 54-92723호 공보, 일본 특허공개 소 59-53836호 공보, 일본 특허공개 소 59-71048호 공보에 기재되어 있는 것, 즉 카르복실기를 갖는 모노머를 단독 또는 공중합시킨 수지, 산 무수물을 갖는 모노머를 단독 또는 공중합시켜 산 무수물 유닛을 가수분해 또는 하프 에스테르화 또는 하프 아미드화시킨 수지, 에폭시 수지를 불포화 모노카르복실산 및 산 무수물로 변성시킨 에폭시아크릴레이트 등을 들 수 있다. 카르복실기를 갖는 모노머로서는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 4-카르복실스티렌 등을 들 수 있고, 산 무수물을 갖는 모노머로서는 무수 말레산 등을 들 수 있다.

[0412] 또한, 마찬가지로 측쇄에 카르복실산기를 갖는 산성 셀룰로오스 유도체가 있다. 이 밖에 수산기를 갖는 중합체에 환상 산 무수물을 부가시킨 것 등이 유용하다.

[0413] 바인더 폴리머로서 공중합체를 사용할 경우, 공중합시키는 화합물로서 앞서 예시한 모노머 이외의 다른 모노머를 사용할 수도 있다. 다른 모노머의 예로서는, 하기 (1)~(12)의 화합물을 들 수 있다.

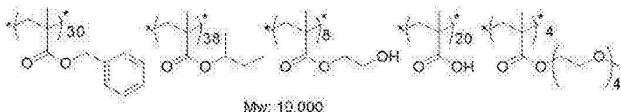
[0414] (1) 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등의 지방족 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르류, 및 메타크릴산 에스테르류.

[0415] (2) 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 아밀, 아크릴산 헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 옥틸, 아크릴산 벤질, 아크릴산-2-클로로에틸, 글리시딜아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 2-페닐비닐아크릴레이트, 1-프로페닐아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 2-알릴옥시에틸아크릴레이트, 프로파르길아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트.

[0416] (3) 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 아밀, 메타크릴산 헥실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산-2-클로로에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트, 비닐메타크릴레이트, 2-페닐비닐메타크릴레이트, 1-프로페닐메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-알릴옥시에틸메타크릴레이트, 프로파르길메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트.

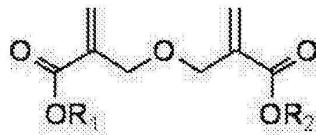
[0417] (4) 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-헥실메타크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드, N-히드록시에틸아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-니트로페닐아크릴아미드, N-에틸-N-페닐아크릴아미드, 비닐아크릴아미드, 비닐메타크릴아미드, N,N-디알릴아크릴아미드, N,N-디알릴메타크릴아미드, 알릴아크릴아미드, 알릴메타크릴아미드 등의 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드.

- [0418] (5) 에틸비닐에테르, 2-클로로에틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 페닐비닐에테르 등의 비닐에테르류.
- [0419] (6) 비닐아세테이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐부틸레이트, 벤조산 비닐 등의 비닐에스테르류.
- [0420] (7) 스티렌, α -메틸스티렌, 메틸스티렌, 클로로메틸스티렌, p-아세톡시스티렌 등의 스티렌류.
- [0421] (8) 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 프로필비닐케톤, 페닐비닐케톤 등의 비닐케톤류.
- [0422] (9) 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 부타디엔, 이소프렌 등의 올레핀류.
- [0423] (10) N-비닐피롤리돈, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등.
- [0424] (11) 말레이이미드, N-아크릴로일아크릴아미드, N-아세틸메타크릴아미드, N-프로피오닐메타크릴아미드, N-(p-클로로벤조일)메타크릴아미드 등의 불포화 이미드.
- [0425] (12) α 위치에 헤테로원자가 결합된 메타크릴산계 모노머. 예를 들면 일본 특허공개 2002-309057호, 일본 특허공개 2002-311569호 등의 각 공보에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0426] 본 발명에 있어서, 이들 모노머는 본 발명의 범위 내에 있어서 특별히 제한 없이 조합함으로써 공중합체의 합성에 적용할 수 있다. 예를 들면, 하기에 이들 모노머를 포함하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 공중합체의 일례를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 하기에 나타내는 예시 화합물의 조성비는 몰%이다.



[0427]

[0428] 바인더 폴리머에는 하기 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물(이하 「에테르 다이머」라고 칭하는 경우도 있음)을 필수로 하는 단량체 성분을 중합해서 이루어지는 반복단위를 함유하는 것도 바람직하다.



일반식 (ED)

[0429]

[0430] 식(ED) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립하여 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 탄화수소기를 나타낸다.

[0431] 이것에 의해, 경화막 형성용 조성물은 내열성과 함께 투명성에도 매우 뛰어난 경화 도막을 형성할 수 있다. 에테르 다이머를 나타내는 일반식(ED) 중, R₁ 및 R₂로 나타내어지는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 탄화수소기로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, t-아밀, 스테아릴, 라우릴, 2-에틸헥실 등의 치환기 또는 분기상의 알킬기; 페닐 등의 아릴기; 시클로헥실, t-부틸시클로헥실, 디시클로펜타디에닐, 트리시클로테카닐, 이소보르닐, 아다만틸, 2-메틸-2-아다만틸 등의 치환식기; 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸 등의 알콕시로 치환된 알킬기; 벤질 등의 아릴기로 치환된 알킬기; 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도 특히 메틸, 에틸, 시클로헥실, 벤질 등과 같은 산이나 열에 의해 탈리되기 어려운 1급 또는 2급 탄소의 치환기가 내열성의 점에서 바람직하다.

[0432] 에테르 다이머의 구체예로서는, 예를 들면 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디에틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-프로필)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(이소프로필)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(이소부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(t-부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(t-아밀)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(스테아릴)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(라우릴)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(2-

에틸헥실)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(1-메톡시에틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(1-에톡시에틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디벤질-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디페닐-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(t-부틸시클로헥실)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(디시클로펜타디에닐)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(트리시클로데카닐)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디아다만틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(2-메틸-2-아다만틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도 특히 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디에틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디시클로헥실-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디벤질-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트가 바람직하다. 이들 에테르 다이머는 1종만을 사용해도 좋고, 2종 이상 사용해도 좋다. 또한, 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물 유래의 구조체는 기타 모노머를 공중합 시켜도 좋다.

[0433]

에테르 다이머와 함께 공중합할 수 있는 기타 단량체로서는, 예를 들면 산성기를 도입하기 위한 단량체, 라디칼 중합성 이중결합을 도입하기 위한 단량체, 에폭시기를 도입하기 위한 단량체, 및 이것들 이외의 다른 공중합 가능한 단량체를 들 수 있다. 이와 같은 단량체는 1종만을 사용해도 좋고, 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0434]

산성기를 도입하기 위한 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산이나 이타콘산 등의 카르복실기를 갖는 모노머, N-히드록시페닐말레이미드 등의 폐놀성 수산기를 갖는 모노머, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 카르복실산 무수물기를 갖는 모노머 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 (메타)아크릴산이 바람직하다.

[0435]

또한, 산성기를 도입하기 위한 단량체는 중합 후에 산성기를 부여할 수 있는 단량체여도 좋고, 예를 들면 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기를 갖는 단량체, 2-이소시아나토에틸(메타)아크릴레이트 등의 이소시아네이트기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다. 라디칼 중합성 이중결합을 도입하기 위한 단량체를 사용할 경우, 중합 후에 산성기를 부여할 수 있는 단량체를 사용할 경우, 중합 후에 산성기를 부여하는 처리를 행하는 것이 요구될 수 있다. 중합 후에 산성기를 부여하는 처리는 단량체의 종류에 따라 다르고, 예를 들면 다음의 처리를 들 수 있다. 수산기를 갖는 단량체를 사용할 경우이면, 예를 들면 숙신산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 말레산 무수물 등의 산 무수물을 부가시키는 처리를 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 단량체를 사용할 경우이면, 예를 들면 N-메틸아미노벤조산, N-메틸아미노페놀 등의 아미노기와 산성기를 갖는 화합물을 부가시키거나, 또는 예를 들면 (메타)아크릴산과 같은 산을 부가시킨 후에 발생한 수산기에, 예를 들면 숙신산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 말레산 무수물 등의 산 무수물을 부가시키는 처리를 들 수 있다. 이소시아네이트기를 갖는 단량체를 사용할 경우이면, 예를 들면 2-히드록시부티르산 등의 수산기와 산성기를 갖는 화합물을 부가시키는 처리를 들 수 있다.

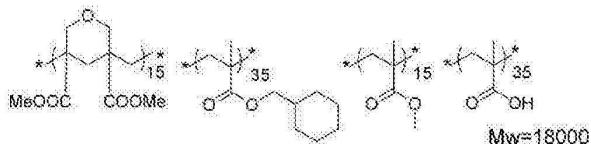
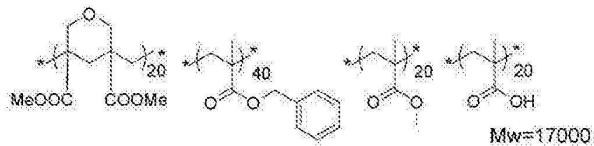
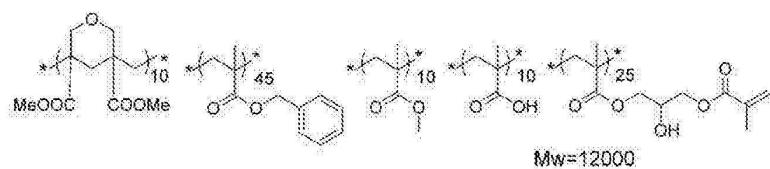
[0436]

일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 단량체 성분을 중합해서 이루어지는 중합체가 산성기를 도입하기 위한 단량체를 함유할 경우, 그 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 전체 단량체 성분 중 5~70질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~60질량%이다.

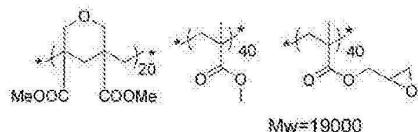
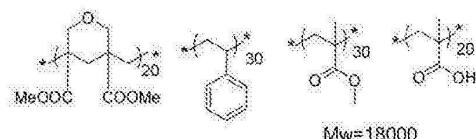
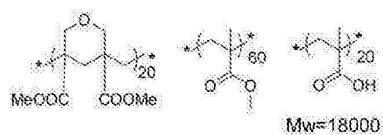
[0437]

라디칼 중합성 이중결합을 도입하기 위한 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산, 이타콘산 등의 카르복실기를 갖는 모노머; 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 카르복실산 무수물기를 갖는 모노머; 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, o-(또는 m-, 또는 p-)비닐벤질글리시딜에테르 등의 에폭시기를 갖는 모노머; 등을 들 수 있다. 라디칼 중합성 이중결합을 도입하기 위한 단량체를 사용할 경우, 중합 후에 라디칼 중합성 이중결합을 부여하기 위한 처리를 행할 필요가 있다. 중합 후에 라디칼 중합성 이중결합을 부여하기 위한 처리는 사용하는 라디칼 중합성 이중결합을 부여할 수 있는 모노머의 종류에 따라 다르고, 예를 들면 다음의 처리를 들 수 있다. (메타)아크릴산이나 이타콘산 등의 카르복실기를 갖는 모노머를 사용하는 경우이면 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, o-(또는 m-, 또는 p-)비닐벤질글리시딜에테르 등의 에폭시기와 라디칼 중합성 이중결합을 갖는 화합물을 부가시키는 처리를 들 수 있다. 무수 말레산이나 무수 이타콘산 등의 카르복실산 무수물기를 갖는 모노머를 사용하는 경우이면 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기와 라디칼 중합성 이중결합을 갖는 화합물을 부가시키는 처리를 들 수 있다. 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, o-(또는 m-, 또는 p-)비닐벤질글리시딜에테르 등의 에폭시기를 갖는 모노머를 사용하는 경우이면 (메타)아크릴산 등의 산성기와 라디칼 중합성 이중결합을 갖는 화합물을 부가시키는 처리를 들 수 있다.

- [0438] 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체가 라디칼 중합성 이 중결합을 도입하기 위한 단량체를 함유할 경우, 그 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 전체 단량체 성분 중 5~70질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~60질량%이다.
- [0439] 에폭시기를 도입하기 위한 단량체로서는, 예를 들면 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, o-(또는 m-, 또는 p-)비닐벤질글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0440] 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체가 에폭시기를 도입하기 위한 단량체를 함유할 경우, 그 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 전체 단량체 성분 중 5~70질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~60질량%이다.
- [0441] 다른 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 메틸 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 2-히드록시에틸 등의 (메타)아크릴산 에스테르류; 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; N-페닐 말레이이미드, N-시클로헥실말레이이미드 등의 N-치환 말레이이미드류; 부타디엔, 이소프렌 등의 부타디엔 또는 치환 부타디엔 화합물; 에틸렌, 프로필렌, 염화비닐, 아크릴로니트릴 등의 에틸렌 또는 치환 에틸렌 화합물; 아세트산 비닐 등의 비닐 에스테르류; 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 벤질, 스티렌이 투명성이 양호하고 내열성을 손상시키기 어려운 점에서 바람직하다.
- [0442] 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체가 다른 공중합 가능한 단량체를 함유할 경우, 그 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 95질량% 이하가 바람직하고, 85질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0443] 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체의 중량 평균 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 경화막 형성용 조성물의 점도, 및 그 조성물에 의해 형성되는 도막의 내열성의 관점에서 바람직하게는 2000~200000, 보다 바람직하게는 5000~100000이며, 더욱 바람직하게는 5000~20000이다.
- [0444] 또한, 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체가 산성기를 가질 경우에는, 산가가 바람직하게는 30~500mgKOH/g, 보다 바람직하게는 50~400mgKOH/g인 것이 좋다.
- [0445] 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체는 적어도 에테르 다이머를 필수로 하는 상기 단량체를 중합함으로써 용이하게 얻을 수 있다. 이때, 중합과 동시에 에테르 다이머의 환화 반응이 진행되어 테트라하이드로파란화 구조가 형성된다.
- [0446] 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체의 합성에 적용되는 중합 방법으로서는 특별히 제한은 없고, 종래 공지의 각종 중합 방법을 채용할 수 있지만, 특히 용액 중합법에 의한 것이 바람직하다. 상세하게는, 예를 들면 일본 특허공개 2004-300204호 공보에 기재된 폴리머(a)의 합성 방법에 준하여, 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체를 합성할 수 있다.
- [0447] 이하, 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 단량체 성분을 중합해서 이루어진 중합체의 예시 화합물을 나타내지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다. 하기에 나타내는 예시 화합물의 조성비는 몰%이다.



[0448]



[0449]

[0450]

본 발명에서는 특히 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트(이하 「DM」이라고 칭함), 벤질메타크릴레이트(이하 「BzMA」라고 칭함), 메타크릴산 메틸(이하 「MMA」라고 칭함), 메타크릴산(이하 「MAA」라고 칭함), 글리시딜메타크릴레이트(이하 「GMA」라고 칭함)를 공중합시킨 중합체가 바람직하다. 특히, DM:BzMA:MMA:MAA:GMA의 몰비가 5~15:40~50:5~15:5~15:20~30인 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용하는 공중합체를 구성하는 성분의 95질량% 이상이 이들 성분인 것이 바람직하다. 또한, 중합체의 중량 평균 분자량은 9000~20000인 것이 바람직하다.

[0451]

본 발명에서 사용하는 중합체는 중량 평균 분자량(GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산값)이 $1000\sim2\times10^5$ 인 것이 바람직하고, $2000\sim1\times10^5$ 인 것이 보다 바람직하며, $5000\sim5\times10^4$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0452]

이것들 중에서, 측쇄에 알릴기나 비닐에스테르기와 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴 수지 및 일본 특허공개 2000-187322호 공보, 일본 특허공개 2002-62698호 공보에 기재되어 있는 측쇄에 이중결합을 갖는 알칼리 가용성 수지나, 일본 특허공개 2001-242612호 공보에 기재되어 있는 측쇄에 아미드기를 갖는 알칼리 가용성 수지가 막강도, 감도, 현상성의 뱐런스가 뛰어나 바람직하다. 상술 폴리머의 예로서는 다이아날 NR시리즈(미쓰비시레이온 가부시키가이샤 제), Photomer6173(COOH 함유 polyurethane acrylic oligomer. Diamond Shamrock Co. Ltd., 제), 비스코트 R-264, KS 레지스트106(모두 오사카유기카가쿠코교가부시키가이샤 제), 사이크로머 P ACA230AA 등의 사이크로머 P시리즈, 프락셀 CF200시리즈 (모두 다이셀카가쿠코교가부시키가이샤 제), Ebecryl3800(다이셀 유씨비가부시키가이샤 제) 등을 들 수 있다.

[0453]

또한, 일본 특허공고 평 7-12004호 공보, 일본 특허공고 평 7-120041호 공보, 일본 특허공고 평 7-120042호 공보, 일본 특허공고 평 8-12424호 공보, 일본 특허공개 소 63-287944호 공보, 일본 특허공개 소 63-287947호 공보, 일본 특허공개 평 1-271741호 공보 등에 기재된 산성기를 함유하는 우레탄계 바인더 폴리머나, 일본 특허공

개 2002-107918호 공보에 기재된 산성기와 이중결합을 측쇄에 갖는 우레탄계 바인더 폴리머는 매우 강도가 뛰어나므로 막 강도의 점에서 유리하다.

[0454] 또한, 유럽특허 제 993966호, 유럽특허 제 1204000호, 일본 특허공개 2001-318463호 공보 등에 기재된 산성기를 갖는 아세탈 변성 폴리비닐알코올계 바인더 폴리머도 막 강도가 뛰어나 바람직하다.

[0455] 또한, 이밖에 수용성 선상 유기 폴리머로서 폴리비닐파롤리돈이나 폴리에틸렌옥사이드 등이 유용하다. 또한, 경화 피막의 강도를 높이기 위해서 알코올 가용성 나일론이나 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로히드린의 폴리에테르 등도 유용하다.

[0456] 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량(GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산값)으로서는 바람직하게는 5,000 이상이고, 더욱 바람직하게는 1만 이상 30만 이하의 범위이며, 수평균 분자량에 대해서는 바람직하게는 1,000 이상이고, 더욱 바람직하게는 2,000 이상 25만 이하의 범위이다. 다분산도(중량 평균 분자량/수평균 분자량)는 1 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.1 이상 10 이하의 범위이다.

[0457] 이들 바인더 폴리머는 랜덤 폴리머, 블록 폴리머, 그래프트 폴리머 등 어느 것이든 좋다.

[0458] 바인더 폴리머는 종래 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다. 합성할 때에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 테트라히드로포란, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥산온, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 툴루엔, 아세트산에틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 디메틸술포시드, 물 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용된다.

[0459] 바인더 폴리머를 합성할 때에 사용되는 라디칼 중합 개시제로서는 아조계 개시제, 과산화물 개시제 등 공지의 화합물을 들 수 있다.

[0460] 바인더 폴리머는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0461] 경화막에는 바인더 폴리머를 함유해도 좋고 함유하지 않아도 좋지만, 함유할 경우 바인더 폴리머의 함유량은 경화막 전체 질량에 대하여 1질량% 이상 40질량% 이하인 것이 바람직하고, 3질량% 이상 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 4질량% 이상 20질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0462] 또한, 바인더 폴리머가 경화막 형성용 조성물에 함유되는 경우에는, 경화막 형성용 조성물의 전고형분에 대하여 상기 함유량이 되는 것이 바람직하다.

[0463] [(J) 계면활성제]

[0464] 경화막 형성용 조성물에는 도포성을 보다 향상시키는 관점에서 각종 계면활성제가 첨가되어 있어도 좋다. 계면활성제로서는 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0465] 특히, 경화막 형성용 조성물은 불소계 계면활성제를 함유함으로써 도포액으로서 조제했을 때의 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되기 때문에, 도포 두께의 균일성이나 액 절약성을 보다 개선할 수 있다.

[0466] 즉, 불소계 계면활성제를 함유하는 경화막 형성용 조성물을 이용하여 막 형성할 경우에 있어서는, 피도포면과 도포액의 계면장력을 저하시킴으로써 피도포면으로의 습윤성이 개선되어 피도포면으로의 도포성이 향상된다. 이 때문에, 소량의 액량으로 수 μm 정도의 박막을 형성했을 경우에도 두께 불균일이 작은 균일 두께의 막 형성을 보다 바람직하게 행할 수 있는 점에서 유효하다.

[0467] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은 3질량%~40질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량%~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7질량%~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는 도포막의 두께의 균일성이나 액 절약성의 점에서 효과적이고, 경화막 형성용 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0468] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면 메가팩 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, 동 F781[이상, DIC(주) 제], 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171[이상, 스미토모스리엠(주) 제], 서프론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동 KH-40[이상, 아사히가라스(주) 제], PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(OMNOVA사 제) 등을 들 수 있다.

- [0469] 비이온계 계면활성제로서 구체적으로는 일본 특허공개 2012-208494호 공보의 단락 0553(대응하는 미국 특허출원 공개 제 2012/0235099호 명세서의 [0679]) 등에 기재된 비이온계 계면활성제를 들 수 있고, 이들 내용은 본원 명세서에 도입된다.
- [0470] 양이온계 계면활성제로서 구체적으로는 일본 특허공개 2012-208494호 공보의 단락 0554(대응하는 미국 특허출원 공개 제 2012/0235099호 명세서의[0680])에 기재된 양이온계 계면활성제를 들 수 있고, 이들 내용은 본원 명세서에 도입된다.
- [0471] 음이온계 계면활성제로서 구체적으로는 W004, W005, W017[유쇼(주) 제] 등을 들 수 있다.
- [0472] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 도레이 다우코닝(주) 제 「도레이 실리콘 DC3PA」, 「도레이 실리콘 SH7PA」, 「도레이 실리콘 DC11PA」, 「도레이 실리콘 SH21PA」, 「도레이 실리콘 SH28PA」, 「도레이 실리콘 SH29PA」, 「도레이 실리콘 SH30PA」, 「도레이 실리콘 SH8400」, 모멘티브 퍼포먼스 머테리얼즈사 제 「TSF-4440」, 「TSF-4300」, 「TSF-4445」, 「TSF-4460」, 「TSF-4452」, 신에쓰실리콘가부시키가이샤 제 「KP341」, 「KF6001」, 「KF6002」, 빅케미사 제 「BYK307」, 「BYK323」, 「BYK330」 등을 들 수 있다.
- [0473] 계면활성제는 1종만을 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합시켜도 좋다.
- [0474] 경화막 형성용 조성물은 계면활성제를 함유해도 좋고 함유하지 않아도 좋지만, 함유할 경우 계면활성제의 첨가량은 경화막 형성용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.001질량%~2.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005질량%~1.0질량%이다.
- [0475] [(K) 기타 첨가제]
- [0476] 또한, 경화막 형성용 조성물에 대해서는 경화 피막의 물성을 개량하기 위해서 가소제나 감지화제 등의 공지의 첨가제를 첨가해도 좋다.
- [0477] 가소제로서는 예를 들면 디옥틸프탈레이트, 디도데실플탈레이트, 트리에틸렌글리콜디카프릴레이트, 디메틸글리콜프탈레이트, 트리크레질포스페이트, 디옥틸아디페이트, 디부틸세바케이트, 트리아세틸글리세린 등이 있고, 바인더 폴리머를 사용했을 경우, 중합성 화합물과 바인더 폴리머의 합계 질량에 대하여 10질량% 이하 첨가할 수 있다.
- [0478] <착색층 형성 공정>
- [0479] 착색층 형성 공정은 경화막 상에 착색층을 형성하는 공정이다.
- [0480] 보다 구체적으로는, 도 2(c)에 나타내는 바와 같이 경화막(20) 상에 착색층(21)이 형성된다. 착색층(21)은 본 발명에 있어서의 컬러 필터 화소의 적어도 1종을 구성할 수 있고, 착색제를 함유하는 경화성 조성물에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 착색층 형성 공정에서는 착색제를 함유하는 경화성 조성물을 경화막 상에 직접 또는 다른 층을 통해서 도포하고, 그 후 건조해서 도포막을 형성하는 공정(도막 형성 공정)과, 가열 처리를 실시하는 공정(포스트베이킹 공정)을 포함하는 것이 가능하다.
- [0481] 이하에서는, 경화성 조성물을 사용한 형태에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0482] (경화성 조성물)
- [0483] 경화성 조성물로서는 착색 광경화성 조성물, 또는 비감광성의 착색 열경화성 조성물을 들 수 있고, 분광 특성의 관점에서 착색층은 비감광성의 착색 열경화성 조성물을 이용하여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0484] 비감광성의 착색 열경화성 조성물로서는 착색제와 열경화성 화합물을 함유하고, 전고형분 중의 착색제 농도가 50질량% 이상 100질량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0485] 또한, 착색 광경화성 조성물로서는 착색제, 광경화성 성분을 적어도 포함하는 것으로서, 이 중 「광경화성 성분」으로서는 포토리소그래피법에 통상 사용되는 광경화성 조성물이며, 바인더 수지(알칼리 가용성 수지 등), 감광성 중합 성분(광중합성 모노머 등), 광중합 개시제 등을 적어도 함유하는 조성물을 사용할 수 있다.
- [0486] 착색 광경화성 조성물에 대해서는, 예를 들면 일본 특허공개 2005-326453호 공보의 단락번호 0017~0064에 기재된 사항을 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0487] (착색제)
- [0488] 착색층에 사용되는 착색 광경화성 조성물 또는 비감광성의 착색 열경화성 조성물에 함유되는 착색제로서는 특별

하게 한정되지 않고, 종래 공지의 다양한 염료나 안료를 1종 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0489] 안료로서는 종래 공지의 다양한 무기 안료 또는 유기 안료를 들 수 있다. 또한, 무기 안료든 유기 안료든 고투파울인 것이 바람직한 것을 고려하면 평균 입자 지름이 가능한 한 작은 안료의 사용이 바람직하고, 헨들링성도 고려하면 상기 안료의 평균 입자 지름은 $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.1\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.05\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.

[0490] 바람직하게 사용할 수 있는 안료로서, 이하의 것을 들 수 있다. 단, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0491] C.I. 피그먼트 옐로우 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185;

[0492] C.I. 피그먼트 오렌지 36, 71;

[0493] C.I. 피그먼트 레드 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264;

[0494] C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 32;

[0495] C.I. 피그먼트 블루 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66;

[0496] C.I. 피그먼트 블랙 1

[0497] 또한, 착색제가 염료일 경우에는 조성물 중에 균일하게 용해되어 비감광성의 열경화성 착색 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0498] 착색제로서 사용할 수 있는 염료는 특별히 제한은 없고, 종래 컬러 필터용으로서 공지의 염료를 사용할 수 있다.

[0499] 화학 구조로서는 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트리페닐메탄계, 안트라퀴논계, 안트라피리돈계, 벤질리텐계, 옥소놀계, 피라졸로트리아졸아조계, 피리돈아조계, 시아닌계, 페노티아진계, 피롤로피라졸아조메틴계, 크산텐계, 프탈로시아닌계, 벤조피란계, 인디고계 등의 염료를 사용할 수 있다.

[0500] 본 발명에 있어서의 착색 열경화성 조성물의 전고형분 중의 착색제 함유율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 50질량% 이상 100질량% 미만이고, 55질량% 이상 90질량% 이하가 보다 바람직하다. 50질량% 이상으로 함으로써 컬러 필터로서 적당한 색도를 얻을 수 있다. 또한, 100질량% 미만으로 함으로써 광경화를 충분히 진행시킬 수 있고, 막으로서의 강도 저하를 억제할 수 있다.

[0501] (열경화성 화합물)

[0502] 비감광성의 착색 열경화성 조성물에 함유되는 열경화성 화합물로서는 가열에 의해 막 경화를 행할 수 있는 것이면 특별하게 한정은 없고, 예를 들면 열경화성 관능기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 열경화성 화합물로서는, 예를 들면 에폭시기, 메틸올기, 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기에서 선택되는 적어도 1개의 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0503] 더욱 바람직한 열경화성 화합물로서는, (a) 에폭시 화합물, (b) 메틸올기, 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기에서 선택되는 적어도 1개의 치환기로 치환된 멜라민 화합물, 구아나민 화합물, 글리콜우릴 화합물 또는 우레아 화합물, (c) 메틸올기, 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기에서 선택되는 적어도 1개의 치환기로 치환된 페놀 화합물, 나프톨 화합물 또는 히드록시안트라센 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 열경화성 화합물로서는 다관능 에폭시 화합물이 특히 바람직하다.

[0504] 착색 열경화성 조성물 중에 있어서의 열경화성 화합물의 총 함유량으로서는 소재에 따라 다르지만, 착색 열경화성 조성물의 전고형분(질량)에 대하여 0.1~50질량%가 바람직하고, 0.2~40질량%가 보다 바람직하며, 1~35질량%가 특히 바람직하다.

[0505] 착색 열경화성 조성물에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라서 각종 첨가물, 예를 들면 바인더, 경화제, 경화 촉매, 용제, 충전제, 상기 이외의 고분자 화합물, 계면활성제, 밀착 촉진제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 분산제 등을 배합할 수 있다.

[0506] 바인더로서는 안료 분산액 조제시에 첨가하는 경우가 많고, 알칼리 가용성을 필요로 하지 않고, 유기 용제에 가용이면 좋고, 선상 유기 고분자 중합체에서 유기 용제에 가용인 것이 바람직하다. 이와 같은 선상 유기 고분자 중합체로서는 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머, 예를 들면 일본 특허공개 소 59-44615호, 일본 특허공고 소 54-34327호, 일본 특허공고 소 58-12577호, 일본 특허공고 소 54-25957호, 일본 특허공개 소 59-53836호, 일본 특허공개 소 59-71048호의 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타

콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 공중합체, 부분 에스테르화 말레산 공중합체 등을 들 수 있고, 또한 마찬가지로 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체가 유용하다.

[0507] 이들 각종 바인더 중에서도 내열성의 관점에서는 폴리히드록시스티렌계 수지, 폴리실록산계 수지, 아크릴계 수지, 아크릴아미드계 수지, 아크릴/아크릴아미드 공중합체 수지가 바람직하고, 현상성 제어의 관점에서는 아크릴계 수지, 아크릴아미드계 수지, 아크릴/아크릴아미드 공중합체 수지가 바람직하다.

[0508] 특히, 아크릴계 수지로서는 벤질(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드 등에서 선택되는 모노머로 이루어지는 공중합체, 예를 들면 벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산, 벤질메타아크릴레이트/벤질메타아크릴아미드와 같은 각 공중합체, KS 레지스트-106[오사카유키카가쿠코교(주) 제], 사이크로머 P시리즈[다이셀카가쿠코교(주) 제] 등이 바람직하다.

[0509] 이들 바인더 중에 착색제를 고농도로 분산시킴으로써 하층 등과의 밀착성을 부여할 수 있고, 이것들은 스픬 코트, 슬릿 코트시의 도포면 형상에도 기여하고 있다.

[0510] 본 발명에 있어서 열경화성 화합물로서 에폭시 수지를 사용할 경우, 경화제를 첨가하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지의 경화제는 종류가 매우 많고, 성질, 수지와 경화제의 혼합물의 가사 시간, 점도, 경화 온도, 경화 시간, 발열 등이 사용하는 경화제의 종류에 따라 매우 다르기 때문에 경화제의 사용 목적, 사용 조건, 작업 조건 등에 따라 적당한 경화제를 선택해야 한다. 경화제에 관해서는 카키우치 히로시 편 「에폭시 수지(쇼코도)」 제5장에 상세하게 해설되어 있다. 경화제의 예를 들면 이하와 같다.

[0511] 촉매적으로 작용하는 것으로서는 제 3 아민류, 3불화 봉소-아민 캠플렉스, 에폭시 수지의 관능기와 화학양론적으로 반응하는 것으로서 폴리아민, 산 무수물 등; 또한, 상온 경화인 것의 예로서 디에틸렌트리아민, 폴리아미드 수지, 중온 경화인 것의 예로서 디에틸아미노프로필아민, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀; 고온 경화의 예로서 무수 프탈산, 메타페닐렌디아민 등이 있다. 또한, 화학 구조별로 보면 아민류에서는 지방족 폴리아민으로서는 디에틸렌트리아민; 방향족 폴리아민으로서는 메타페닐렌디아민; 제 3 아민으로서는 트리스(디메틸아미노메틸)페놀; 산 무수물로서는 무수 프탈산, 폴리아미드 수지, 폴리술파이드 수지, 3불화 봉소-모노에틸아민 캠플렉스; 합성 수지 초기 촉합물로서는 폐놀 수지, 기타 디시안디아미드 등을 들 수 있다.

[0512] 이들 경화제는 가열에 의해 에폭시기와 반응하고, 중합함으로써 가교밀도가 높아져 경화되는 것이다. 박막화를 위해서는 바인더, 경화제도 최대한 소량인 편이 바람직하고, 특히 경화제에 관해서는 열경화성 화합물에 대하여 35질량% 이하, 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0513] 본 발명에 있어서 높은 착색제 농도를 실현하기 위해서는 경화제와의 반응에 의한 경화 외에, 주로 에폭시기끼리의 반응에 의한 경화가 유효하다. 이 때문에, 경화제는 사용하지 않고 경화 촉매를 사용할 수도 있다. 경화 촉매의 첨가량으로서는 에폭시 당량이 150~200 정도인 에폭시 수지에 대하여 질량 기준으로 1/10~1/1000 정도, 바람직하게는 1/20~1/500 정도, 더욱 바람직하게는 1/30~1/250 정도의 얼마 안되는 양으로 경화시키는 것이 가능하다.

[0514] 착색 열경화성 조성물은 각종 용제에 용해된 용액으로서 사용할 수 있다. 용제는 각 성분의 용해성이나 착색 열경화성 조성물의 도포성을 만족시키면 기본적으로 특별하게 한정되지 않는다.

[0515] 또한, 안료의 분산성을 향상시키기 위해서 분산제를 첨가할 수 있다. 분산제로서는 공지의 것을 적당하게 선정해서 사용할 수 있고, 예를 들면 양이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 고분자 분산제 등을 들 수 있다.

[0516] 이들 분산제로서는 많은 종류의 화합물이 사용되지만, 예를 들면 프탈로시아닌 유도체[시판품 EFKA-745(에프카사 제)], 솔스퍼스 5000(니혼루브리졸사 제); 오가노실록산 폴리머 KP341[신에쓰 가가꾸 고교(주) 제], (메타)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로 No. 75, No. 90, No. 95[쿄에이샤카가쿠(주) 제], W001[유쇼(주) 제] 등의 양이온계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르 등의 비이온계 계면활성제; W004, W005, W017[유쇼(주) 제] 등의 음이온계 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA 폴리머 100, EFKA 폴리머 400, EFKA 폴리머 401, EFKA 폴리머 450[이상 모리시타산교(주) 제], 디스퍼스에이드 6, 디스퍼스에이드 8, 디스퍼스에이드 15, 디스퍼스에이드 9100[산노푸코(주) 제] 등의 고분자 분산제; 솔스퍼스 3000, 5000, 9000, 12000, 13240, 13940, 17000, 24000, 26000, 28000 등의 각종 솔스퍼스 분산제(니혼루브리졸사 제); 아데카 플루로닉 L31, F38, L42, L44, L61, L64, F68, L72, P95, F77, P84, F87, P94, L101, P103, F108, L121, P-123[아사히텐카(주) 제] 및

이소넷 S-20[산요카세이(주) 제]을 들 수 있다.

[0517] 분산제는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상 조합시켜서 사용해도 좋다.

[0518] 분산제의 착색 열경화성 조성물 중의 첨가량은 통상 안료 100질량부에 대하여 0.1~50질량부 정도가 바람직하다.

[0519] 본 발명에 있어서의 착색 열경화성 조성물에는 필요에 따라서 각종 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 각종 첨가물의 구체예로서는, 예를 들면 상기 일본 특허공개 2005-326453호 공보에 기재된 각종 첨가제를 들 수 있다.

[0520] 본 발명에 있어서의 착색층은, 예를 들면 상기 착색 열경화성 조성물을 경화막 상에 도포하고 건조해서 형성할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 착색 열경화성 조성물을 경화막 상에 회전 도포, 슬릿 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 도포 방법에 의해 도포해서 형성할 수 있다.

[0521] 착색층의 구체적인 두께로서는 $0.005\mu\text{m}$ ~ $0.9\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.8\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $0.1\mu\text{m}$ ~ $0.7\mu\text{m}$ 로 제작되는 것이 더욱 바람직하다.

[0522] 착색층 형성 공정은 가열 공정(포스트베이킹 공정이어도 좋음)을 더 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로 착색층은 착색 열경화성 조성물을 지지체에 도포해서 도포막을 형성한 후, 가열 공정에 의해 그 도포막을 열경화시켜서 형성할 수 있다.

[0523] 가열 공정은 도포 후의 건조와 동시여도 좋고, 또한 도포 건조 후에 별도 열경화의 공정을 형성해도 좋다. 가열 공정은 오븐, 핫플레이트 등 공지의 가열 수단을 사용하고, 바람직하게는 130°C ~ 300°C , 더욱 바람직하게는 150°C ~ 280°C , 특히 바람직하게는 170°C ~ 260°C 의 조건 하에서, 바람직하게는 10초~3시간, 더욱 바람직하게는 30초~2시간, 특히 바람직하게는 60초~60분의 범위에서 행할 수 있다. 단, 제조를 고려하면 경화에 요하는 시간은 단시간일수록 바람직하다.

[0524] <포토레지스트층 형성 공정>

[0525] 포토레지스트층 형성 공정은 상기 착색층 상에 포토레지스트층을 형성하는 공정이다.

[0526] 보다 구체적으로는, 도 2(d)에 나타내는 바와 같이 착색층 형성 공정에 의해 착색층(21)이 형성된 후, 이 착색층(21) 상에 포토레지스트층(22)(감광성 수지층)이 더 형성된다.

[0527] 포토레지스트층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 착색층 상에 포지티브 또는 네거티브형의 감광성 수지 조성물을 도포하고, 이것을 건조시켜서 포토레지스트층이 형성되는 것이 바람직하다. 또한, 포토레지스트층의 형성에 있어서는 프리베이킹 처리를 더 행하는 것이 바람직하다.

[0528] 이하, 상기 바람직한 포토레지스트층의 형성 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0529] 포지티브 또는 네거티브형의 감광성 수지 조성물로서는, 예를 들면 일본 특허공개 2007-11324호 공보의 단락번호 0112~0117에 기재된 사항을 본 발명에 있어서도 바람직하게 적용할 수 있다.

[0530] 감광성 수지 조성물의 도포 방법으로서는 상술의 도포 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 감광성 수지층의 구체적인 두께로서는 $0.01\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.1\mu\text{m}$ ~ $2.5\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $0.15\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 로 형성되는 것이 더욱 바람직하다.

[0531] 포지티브형의 감광성 수지 조성물로서는 자외선(g선, i선), 엑시머 레이저 등을 포함하는 원자외선, 전자선, 이온빔 및 X선 등의 방사선에 감응하는 포지티브형 포토레지스트용에 바람직한 포지티브형 레지스트 조성물을 사용할 수 있다. 방사선 중, 감광성 수지층을 노광하는 것으로서는 본 발명의 목적으로부터는 g선, i선이 바람직하고, 그 중에서도 i선 노광이 바람직하다.

[0532] 본 발명의 컬러 필터의 제조 방법에 있어서는, 포토레지스트층으로부터 형성되는 레지스트 패턴을 마스크로 해서 후술하는 에칭 공정에 의해 에칭 처리함으로써 착색층을 소망의 형상(예를 들면, 직사각형)으로 형성할 수 있다.

[0533] <패턴 형성 공정>

[0534] 패턴 형성 공정은 상기에서 제작한 포토레지스트층을 패턴 모양으로 제거함으로써 착색층 상에 레지스트 패턴을 형성하는 공정이다.

[0535] 보다 구체적으로는, 도 2(e)에 나타내어지는 바와 같이 포토레지스트층(22)을 소망의 패턴, 예를 들면 착색층(21)과는 다른 색으로 이루어진 제 2 착색층이 경화막(20) 상에 형성되는 영역에 대응하는 패턴 모양으로 노광

하고, 현상액으로 현상하여 에칭용 마스크로서 기능하는 레지스트 패턴(24)(포토레지스트 패턴)을 형성한다.

가스 및 산소 가스에 추가해서 다른 가스로서 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 크세논(Xe) 등의 희가스, 염소원자, 불소원자, 브롬원자 등의 할로겐원자를 함유하는 할로겐계 가스(예를 들면, CCl_4 , CClF_3 , AlF_3 , AlCl_3 등), N_2 , CO , 및 CO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 더 함유하는 것이 바람직하고, Ar, He, Kr, N_2 , 및 Xe로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하며, He, Ar, 및 Xe로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0552] 단, 에칭 플라즈마의 분압 컨트롤 안정성, 및 피에칭 형상의 수직성을 유지하는 것이 가능한 경우에는 혼합 가스가 불소계 가스 및 산소 가스만으로 이루어져 있어도 좋다.

[0553] 혼합 가스에 있어서, 불소계 가스 및 산소 가스에 추가해서 함유하고 있어도 좋은 다른 가스의 함유량은 산소 가스를 1이라고 했을 때의 유량비로 25 이하인 것이 바람직하고, 10 이상 20 이하인 것이 보다 바람직하며, 14 이상 18 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0554] 경화막(20)으로의 손상을 가능한 한 억제하기 위해서, 드라이 에칭 처리의 개시로부터 하기 소정의 처리 시간 경과 후에 드라이 에칭 처리를 종료하는 것이 바람직하다.

[0555] 드라이 에칭 처리 시간의 산출 방법은 에칭 공정에 있어서의 에칭 레이트($\text{nm}/\text{min.}$)를 산출하고, 산출한 에칭 레이트로부터 에칭에 요하는 처리 시간을 산출한다. 에칭 레이트는 예를 들면 에칭 시간과 잔막의 관계를 채취함으로써 산출할 수 있다.

[0556] 에칭 처리 시간으로서는 10분 이내로 에칭 처리를 행하는 것이 바람직하고, 7분 이내로 처리하는 것이 보다 바람직하다.

[0557] 에칭 공정에 있어서의 챔버의 내부 압력은 2.0~6.0Pa인 것이 바람직하고, 4.0~5.0Pa인 것보다 바람직하며, 챔버의 내부 압력이 상기 범위인 것에 의해 패턴의 직사각형성이 양호해져 에칭에 의해 생성되는 측벽 보호막의 포토레지스트로의 부착을 억제할 수 있다. 챔버의 내부 압력은, 예를 들면 에칭 가스의 유량과 챔버의 감압도를 적당하게 제어함으로써 조정할 수 있다.

[0558] 또한, 에칭 공정에서는 기판(1a)의 온도가 30°C 이상 100°C 이하인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 에칭 처리시에 있어서의 레지스트 패턴(24) 측벽으로의 에칭 생성물의 부착을 보다 억제할 수 있고, 후술하는 레지스트 패턴 제거 공정에 있어서의 레지스트 패턴(24)의 박리를 보다 용이하게 할 수 있다. 그 중에서도 피에칭 부분의 직사각형성 유지와, 에칭 생성물의 레지스트 패턴(24) 측벽으로의 재부착 억제의 관점에서 30°C~80°C인 것이 보다 바람직하고, 40°C~60°C인 것이 특히 바람직하다.

[0559] 에칭 공정에 있어서는, 예를 들면 웨이퍼 스테이지의 온도를 30°C 이상 100°C 이하로 제어함으로써 기판(1a)의 온도를 30°C 이상 100°C 이하로 할 수 있다.

[0560] 에칭 공정에 있어서의 드라이 에칭의 조건은 착색층(21)의 재질이나 층 두께 등에 따라 다르지만, 상기 조건 이외의 바람직한 조건에 대해서 이하 설명한다.

[0561] 혼합 가스의 가스 유량으로서는 $1500\text{mL}/\text{min}(0^\circ\text{C}, 1013\text{hPa})$ 이하가 바람직하고, $500\text{~}1000\text{mL}/\text{min}(0^\circ\text{C}, 1013\text{hPa})$ 이 보다 바람직하다.

[0562] 고주파로서는 400kHz, 60MHz, 13.56MHz, 2.45GHz 등에서 선택 가능하고, 50~2000W 바람직하게는 100~1000W의 RF 파워로 처리할 수 있다.

[0563] 소스 파워(RF)와 바이어스의 관계로서는 RF 파워/안테나 바이어스/기판 바이어스(웨이퍼 바이어스)가 각각 600~1000W/300~500W/150~250W인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 700~900W/350~450W이다.

[0564] 또한, 상술한 바와 같이 에칭 공정으로서는 불소계 가스를 함유하는 에칭 가스를 사용하여 착색층의 일부 또는 전부를 에칭하는 공정이 바람직하지만, 상기 에칭 공정은 에칭 조건이 다른 2단계 이상의 에칭 공정을 갖고 있어도 좋다. 예를 들면, 다른 에칭 가스를 사용한 에칭 공정을 갖고 있어도 좋다. 보다 구체적으로는, 불소 가스를 함유하는 에칭 가스를 사용하여 착색층의 에칭(제 1 에칭 공정)을 행하고, 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막이 완전하게 노출되기 전에 에칭을 멈추고, 또 다른 가스(예를 들면, 질소 가스와 산소 가스를 함유하는 혼합 가스)에 의한 제 2 에칭을 실시해도 좋다.

[0565] 이하에서는 제 2 에칭에서 사용되는 가스가 질소 가스와 산소 가스를 함유하는 혼합 가스인 경우에 대해서 상세하게 설명한다.

- [0566] 종래 착색층(21)을 패턴 모양으로 제거하는 예칭 공정에 있어서, 제 1 혼합 가스만을 사용하여 경화막(20) 아래에 위치하는 평탄화층(10) 등에 의해 형성되는 지지체가 되는 기판(1a)이 노출될 때까지 예칭 처리를 행하면, 지지체 손상이 발생해 버리는 경향이 있다. 또한, 발생하는 지지체 손상은 특히 오버 예칭 처리를 실시할 경우에 현저했다. 이것에 대하여, 제 1 예칭 공정에서 사용하는 제 1 혼합 가스와는 다른, 질소 가스와 산소 가스를 함유하는 제 2 혼합 가스를 사용하여 제 2 예칭 공정을 행함으로써 지지체 손상의 발생이 억제된 예칭 가공이 가능하게 된다.
- [0567] 또한, 질소 가스와 산소 가스를 함유하는 제 2 혼합 가스를 사용하는 제 2 예칭 공정을 행함으로써, 제 1 예칭 공정시에 레지스트 패턴(24)의 표층에 형성된 플라즈마에 기인하는 변질층을 제거할 수 있다. 이것에 의해, 후의 레지스트 패턴 제거 공정에 있어서 박리액이나 용제에 의한 레지스트 패턴(24)의 박리를 보다 용이하게 행할 수 있다.
- [0568] 또한, 기판(1a)의 평탄화층(10) 상에 형성된 경화막(20)은 제 2 혼합 가스에 대하여 예칭 레이트가 낮기 때문에 약간 예칭될 뿐이며, 경화막(20) 아래의 지지체로의 손상이 억제된다.
- [0569] 제 2 예칭 공정에서 사용되는 제 2 혼합 가스는 질소 가스와 산소 가스를 함유하지만, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 불소계 가스를 함유하고 있어도 좋다. 불소계 가스의 함유 비율(불소계 가스/산소 가스)이 유량비로 5% 이하인 것이 바람직하고, 불소계 가스를 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다. 불소계 가스의 함유량이 상기 범위임으로써 지지체의 손상을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0570] 제 2 혼합 가스에 있어서의 질소 가스와 산소 가스의 함유 비율(질소 가스/산소 가스)로서는 유량비로 10/1~3/1로 하는 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써 예칭 처리시에 있어서의 레지스트 패턴(24) 측벽으로의 예칭 생성물의 부착을 보다 효과적으로 억제할 수 있고, 후술하는 레지스트 패턴 제거 공정에 있어서의 레지스트 패턴(24)의 박리를 보다 용이하게 할 수 있다. 상기 함유 비율은 피예칭 부분의 직사각형성 유지와, 예칭 생성물의 레지스트 패턴(24) 측벽으로의 재부착 방지의 관점에서 20/1~3/1이 바람직한 범위이고, 15/1~4/1인 것이 보다 바람직하며, 10/1~5/1인 것이 특히 바람직하다.
- [0571] 제 2 혼합 가스는 예칭 플라즈마의 분압 컨트롤 안정성, 및 피예칭 형상의 수직성을 유지하는 관점에서 질소가스 및 산소가스에 추가해서 다른 가스로서 헬륨(He), 네온(He), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 및 크세논(Xe)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 가스를 더 함유하고 있는 것이 바람직하고, He, Ar, 및 Xe로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 가스를 함유하고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0572] 단, 예칭 플라즈마의 분압 컨트롤 안정성, 및 피예칭 형상의 수직성을 유지하는 것이 가능한 경우에는, 상기 제 2 혼합 가스가 질소 가스 및 산소 가스만으로 이루어질 수 있다.
- [0573] 제 2 혼합 가스에 있어서, 질소 가스 및 산소 가스에 추가해시 더 함유해도 좋은 다른 가스의 함유량은 산소 가스를 1로 했을 때의 유량비로 25 이하인 것이 바람직하고, 5 이상 20 이하인 것이 바람직하며, 8 이상 12 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0574] 제 2 예칭 공정에 있어서는, 예를 들면 제 1 예칭 공정에서 잔존한 착색층(21)을 제거하는 드라이 예칭 처리의 개시로부터 제 1 예칭 공정과 마찬가지로 산출되는 처리 시간의 경과 후에 드라이 예칭 처리를 종료할 수 있다. 또한, 엔드 포인트 검출에 의해 잔존하는 착색층(21)을 제거하는 드라이 예칭 처리 시간을 관리해도 좋다. 제 2 예칭 공정에 있어서는, 엔드 포인트 검출에 의해 착색층(21)을 제거하는 드라이 예칭 처리 시간을 관리하는 것이 바람직하다.
- [0575] 예칭 처리 시간으로서는 10분 이내인 것이 바람직하고, 7분 이내로 처리하는 것이 보다 바람직하다.
- [0576] 제 2 예칭 공정이 챔버의 내부 압력이 1.0~5.0Pa인 것이 바람직하고, 2.0~4.0Pa인 것이 보다 바람직하다.
- [0577] 상기 혼합 가스의 혼합 비율, 및 챔버의 내부 압력을 충족시키는 조건에 있어서 패턴의 직사각형성을 손상시키지 않고, 지지체 손상의 발생이 억제된 패턴을 보다 효율적으로 형성할 수 있다.
- [0578] 제 2 예칭 공정에 있어서의 소스 파워(RF)와 바이어스의 관계로서는 RF 파워/안테나 바이어스/기판 바이어스가 각각 400~800W/50~200W/100~300W인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500~700W/100~150W/200~300W이다.
- [0579] 제 2 예칭 처리 공정에 있어서의 예칭 처리시의 지지체 온도 및 기타 조건에 대해서는, 제 1 예칭 처리 공정에 있어서 설명한 사항을 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0580] 제 2 예칭 공정은 오버 예칭 처리 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 제 2 혼합 가스를 사용한 드라이 예칭

에 의해 착색층(21)을 제거하고, 경화막 노출부(26)를 형성한 후에 또한 제 2 혼합 가스를 사용하여 오버 에칭 처리함으로써 잔존하는 에칭 잔사를 패턴의 직사각형성을 유지한 채 효율적으로 제거할 수 있고, 또한 지지체 손상의 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0581] 오버 에칭 처리는 오버 에칭 시간을 설정해서 행하는 것이 바람직하다. 오버 에칭 시간은 임의로 설정할 수 있지만, 레지스트 패턴(24)의 에칭 내성과 피에칭 패턴의 직사각형성 유지의 점에서 제 1 에칭 공정에 있어서의 에칭 처리 시간(t_1)과 제 2 에칭 공정에 있어서의 에칭 처리 시간(t_2)의 합계 처리 시간(t_1+t_2)의 30% 이하인 것이 바람직하고, 5~25%인 것이 보다 바람직하며, 15~20%인 것이 특히 바람직하다.

[0582] <레지스트 패턴 제거 공정>

[0583] 레지스트 패턴 제거 공정은 상기 에칭 공정 후에 잔존하는 레지스트 패턴을 제거하는 공정이다.

[0584] 보다 구체적으로는, 도 2(g)에 나타내는 바와 같이 에칭 처리 종료 후에 마스크의 레지스트 패턴(24)을 전용 박리액이나 용제에 의해 제거 가능한 상태로 하고, 세정수를 사용하여 제거한다.

[0585] 또한, 본 발명에 있어서는 금속 산화물 입자를 함유하는 경화층을 적용하고 있음으로써 레지스트 패턴(24) 박리시에 컬러 필터(패턴화된 착색층)의 박리를 충분히 억제해서 레지스트 패턴(24)을 제거할 수 있다.

[0586] 레지스트 패턴(24) 상에 박리액 또는 용제를 부여하여 제거 가능한 상태로 하기 위해서는, 예를 들면 박리액 또는 용제를 적어도 레지스트 패턴(24) 상에 부여하고 소정 시간 정체시키는 패들 현상 공정을 들 수 있다. 박리액 또는 용제를 정체시키는 시간으로서는 특별히 제한은 없지만, 수십초~수분인 것이 바람직하다.

[0587] 세정수를 사용하여 레지스트 패턴(24)을 제거하기 위해서는, 예를 들면 스프레이식 또는 샤워식의 분사 노즐로부터 레지스트 패턴(24)에 세정수를 분사하여 레지스트 패턴(24)을 제거한다. 세정수로서는 순수를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0588] 분사 노즐로서는 그 분사 범위 내에 지지체 전체가 포함되는 분사 노즐이나, 가동식의 분사 노즐로서 그 가동 범위가 지지체 전체를 포함하는 분사 노즐을 들 수 있다. 분사 노즐이 가동식인 경우, 레지스트 패턴(24)을 제거하는 공정 중에 기판(1a) 중심부로부터 기판(1a) 단부까지를 2회 이상 이동해서 세정수를 분사함으로써 보다 효과적으로 레지스트 패턴(24)을 제거할 수 있다.

[0589] 박리액은 일반적으로는 유기 용제를 함유하지만, 무기 용매를 더 함유해도 좋다. 유기 용제로서는, 예를 들면 탄화수소계 화합물, 할로겐화 탄화수소계 화합물, 알코올계 화합물, 에테르 또는 아세탈계 화합물, 케톤 또는 알데히드계 화합물, 에스테르계 화합물, 다가 알코올계 화합물, 카르복실산 또는 그 산 무수물계 화합물, 페놀계 화합물, 함질소 화합물, 함황 화합물, 또는 함불소 화합물을 들 수 있다.

[0590] 박리액으로서는 함질소 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 비환상 함질소 화합물과 환상 함질소 화합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0591] 비환상 함질소 화합물로서는, 수산기를 갖는 비환상 함질소 화합물인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민, N-에틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, N-부틸에탄올아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있고, 바람직하게는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민이며, 보다 바람직하게는 모노에탄올아민($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)이다.

[0592] 환상 함질소 화합물로서는 이소퀴놀린, 이미다졸, N-에틸모르폴린, ε -카프로락탐, 퀴놀린, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, α -피콜린, β -피콜린, γ -피콜린, 2-피페콜린, 3-피페콜린, 4-피페콜린, 피페라진, 피페리딘, 피라진, 피리딘, 피롤리딘, N-메틸-2-피롤리돈, N-페닐모르폴린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘 등을 들 수 있고, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸모르폴린이며, 보다 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이다.

[0593] 박리액은 비환상 함질소 화합물과 환상 함질소 화합물을 함유하는 것이 바람직하지만, 그 중에서도 비환상 함질소 화합물로서 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민에서 선택되는 적어도 1종과, 환상 함질소 화합물로서 N-메틸-2-피롤리돈 및 N-에틸모르폴린에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 보다 바람직하고, 모노에탄올아민과 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0594] 비환상 함질소 화합물의 함유량으로서는 박리액 100질량부에 대하여 9질량부 이상 11질량부 이하이며, 환상 함질소 화합물의 함유량이 65질량부 이상 70질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0595] 또한, 박리액은 비환상 함질소 화합물과 환상 함질소 화합물의 혼합물을 순수로 회석한 것이 바람직하다.

[0596] 레지스트 패턴(24) 박리 후에는 경화막 노출부(26)에 이미 형성된 착색층과는 다른 착색층을 형성함으로써 2색의 컬러 필터가 제조되고, 2색의 컬러 필터 상에 다시 포토레지스트층 형성 공정을 더 형성하고, 마찬가지로 패턴 형성 공정, 에칭 공정, 및 레지스트 패턴 제거 공정을 반복하면 다색의 컬러 필터가 형성된다.

[0597] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 컬러 필터의 제조 방법에 의하면 지지체 상에 1차 입자 지름이 1nm ~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막을 형성하고, 에칭 공정에서 에칭 가스를 사용하여 드라이 에칭 처리를 행하여 착색층을 에칭해서 패턴 형상의 착색층을 형성함으로써, 레지스트 패턴 박리시에 착색층의 패턴 박리를 억제하는 것이 가능해져 매우 유용하다.

[0598] 본 발명의 제조 방법에 의해 제작한 컬러 필터는 액정 표시 소자나 CCD 등의 고체 활성 소자에 사용할 수 있고, 특히 100만 화소를 초과하는 고해상도의 CCD 소자나 CMOS 등에 바람직하다. 본 발명의 컬러 필터는, 예를 들면 CCD를 구성하는 각 화소의 수광부와 집광하기 위한 마이크로렌즈 사이에 배치되는 컬러 필터로서 사용하는 것이 가능해진다.

[0599] 실시예

[0600] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0601] 또한, 이하의 각 공정에 있어서 시판의 처리액을 사용한 처리를 행할 경우, 특기하지 않는 한 메이커 지정의 방법에 따라서 각 처리를 행하였다.

[0602] 또한, 후술하는 실시예 중의 「부」는 「질량부」를 의도한다.

[0603] <실시예 1>

[0604] [금속 산화물 미립자 분산액(분산 조성물)의 조제]

[0605] 하기 조성의 혼합액에 대하여, 순환형 분산 장치(비드밀)로서 고도부키코교가부시키가이샤 제 울트라 아페스밀을 사용하여 이하와 같이 해서 분산 처리를 행하고, 분산 조성물로서 이산화티탄 분산액을 얻었다.

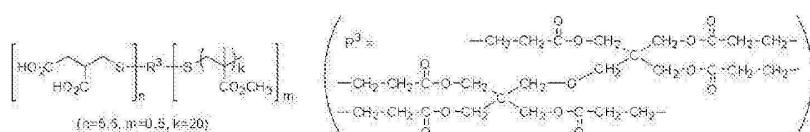
[0606] ~조성~

[0607] · 이산화티탄[이시하라산교(주) 제 TT0-51(C)]

[0608] 결정형: 루틸, TiO₂%: 79~85%, Al₂O₃ 및 스테아르산으로 표면 처리, 비표면적 50~60m²/g, 1차 입자 지름 10~30nm, 흡유량 24~30g/100g : 181.8부

[0609] · 분산제[고분자 분산제(B)] B-1(30질량% 용액) : 133.3부

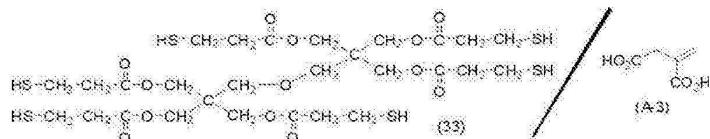
[0610] · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) : 284.9부



(B-1)

[0611] [0612] 또한, 상기 분산제(B-1)는 일본 특허공개 2007-277514호 공보의 단락 [0266]~[0348]에 기재된 합성 방법에 준하여 합성했다. 구체적으로는 이하와 같다.

[0613] 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트) [(33); 사카이카가쿠코교(주) 제] 100부, 및 하기의 흡착 부위를 갖고 또한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물(A-3) 91.38부를 1-메톡시-2-프로판을 446.6부에 용해시켜 질소 기류 하, 90°C로 가열했다. 이것에 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) [V-601, 와코준야쿠코교(주) 제] 0.81부를 첨가해서 2시간 가열했다. 또한, V-601을 0.81부 첨가하여 질소 기류 하, 90°C에서 2시간 반응시켰다. 실온까지 냉각시킴으로써 메르캅탄 화합물의 30질량% 용액을 얻었다.



[0614]

[0615] 상기 메르캅탄 화합물의 30질량% 용액 499.57부, 및 메타크릴산 메틸(M-1) 100.13부의 혼합 용액을 질소 기류 하, 90°C로 가열했다. 이것에 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로파오네이트) [V-601, 와코준야쿠코교(주) 제] 0.681부를 프로필렌글리콜 1-모노메틸에테르 72.73부에 용해시킨 액을 2시간에 걸쳐서 적하하고, 계속해서 90°C에서 2시간 가열했다. 또한, V-601을 0.230부 첨가하여 질소 기류 하, 90°C로 2시간 반응시키고, 다시 V-601을 0.230부 첨가하여 질소 기류 하, 90°C에서 2시간 반응시켰다. 그 후, 프로필렌글리콜 1-모노메틸에테르 2-아세테이트 160.9부를 첨가하여 실온까지 냉각시킴으로써, 상기에 나타내는 분산제[고분자 분산제(B)] B-1(B-1: 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 3300, 산가 241mgKOH/g)의 30질량% 용액을 얻었다.

[0616]

또한, 분산 장치는 이하의 조건으로 운전했다.

[0617]

· 비드 지름: $\phi 0.05\text{mm}$

[0618]

· 비드 충전율: 75체적%

[0619]

· 주속: 10m/sec

[0620]

· 펌프 공급량: 10kg/시간

[0621]

· 냉각수: 수돗물

[0622]

· 비드밀 환상 통로 내용적: 0.15ℓ

[0623]

· 분산 처리하는 혼합액량: 0.44kg

[0624]

분산 개시 후, 30분 간격(1패스의 시간)으로 평균 입자 지름의 측정을 행하였다.

[0625]

평균 입자 지름은 분산 시간(패스 횟수)과 함께 감소해 갔지만, 점차 그 변화량이 적어져 갔다. 분산 시간을 30분간 연장했을 때의 1차 입자 지름의 변화가 5nm 이하로 된 시점에서 분산을 종료했다. 또한, 이 분산액 중의 이산화티탄 입자의 1차 입자 지름은 40nm 였다.

[0626]

또한, 이산화티탄의 1차 입자 지름은 이산화티탄을 함유하는 혼합액 또는 분산액을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 80배로 희석하고, 얻어진 희석액에 대해서 동적 광산란법을 이용하여 측정함으로써 얻어진다. 이 측정은 니키소가부시키가이샤 제 마이크로 트랙 UPA-EX150을 사용해서 행하여 얻어진 수평균 입자 지름의 것으로 한다.

[0627]

[경화막 형성용 조성물의 조제]

[0628]

상기에서 얻어진 금속 산화물 미립자 분산액(분산 조성물)을 사용하여, 이하의 조성이 되도록 각 성분을 혼합해서 경화막 형성용 조성물을 얻었다.

[0629]

~경화막 형성용 조성물의 조성~

[0630]

· 상기에서 조제한 이산화티탄 분산액(분산 조성물) ... 82.00부

[0631]

· 중합성 화합물: JER-157S65[미쓰비시카가쿠(주) 제] [중합성 화합물(C)]
... 3.70부

[0632]

· 바인더 폴리머 M-1[바인더 폴리머(I)] ... 0.44부

[0633]

[하기 M-1; 중량 평균 분자량(M_w) 및 공중합비(중량비)는 하기와 같다]

[0634]

· 계면활성제 메가페 F-781[계면활성제(J)] ... 0.03부

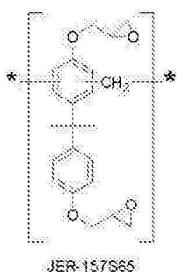
[0635]

· p-메톡시페놀[중합 금지제(H)] ... 0.01부

[0636]

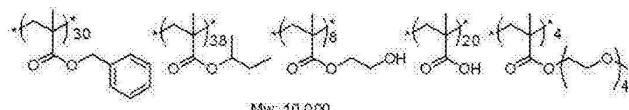
· 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

... 13.82부



[0637]

바인더 폴리머 M-1



[0638]

[0639]

경화막 형성 공정으로서, 상기 경화막 형성용 조성물을 규소 웨이퍼 상에 스핀 코터(도쿄일렉트론 제, ACT-8)로 도포했다. 핫플레이트를 사용해서 230°C에서 10분간의 가열을 행하여 막 두께가 0.4μm인 경화막을 형성했다. 또한, 경화막 중에는 1차 입자 지름이 40nm인 이산화티탄이 함유된다.

[0640]

착색층 형성 공정으로서는, 경화막 상에 안료 함유 열경화성 조성물(착색 열경화성 조성물)(후지필름 일렉트로닉 마테리얼스사 제 SG-5000L)을 스핀 코터(도쿄일렉트론 제, ACT-8)로 막 두께가 0.8μm인 도포막이 되도록 도포했다. 핫플레이트를 사용하여 220°C에서 5분간의 가열을 행하여 도포막을 경화시켜서 착색층(21)을 형성했다. 안료 함유 열경화성 조성물(착색 열경화성 조성물)에 의해 형성된 착색층의 막 두께는 0.6μm였다.

[0641]

포토레지스트층 형성 공정으로서는, 상기 SG-5000L 상에 포지티브형 포토레지스트 「FHi622BC」(후지필름 일렉트로닉 마테리얼스사 제)를 스핀 코터(도쿄일렉트론 제, ACT-8)로 도포하고, 100°C에서 2분간의 가열 처리를 행하여 막 두께가 0.8μm가 되도록 포토레지스트층을 형성했다.

[0642]

패턴 형성 공정으로서는 RED의 필터 어레이에 대응하는 영역을 i선 스텝페[캐논(주) 제, FPA3000i5+]로 350mJ/cm²의 패턴 노광을 행하고 110°C에서 1분간의 가열 처리를 실시한 후, 현상액 「FHD-5」(후지필름 일렉트로닉 마테리얼스사 제)로 1분간의 현상 처리 후, 110°C에서 2분간의 포스트베이킹 처리를 실시하고, RED의 필터 어레이를 형성해야 할 영역의 포토레지스트를 제거하여 1.4μm×1.4μm 사이즈의 아일랜드 패턴(레지스트 패턴)을 형성했다.

[0643]

에칭 공정으로서는, 드라이 에칭 장치(히타치하이테크놀러지즈사 제, U-621)로 RF 파워: 800W, 안테나 바이어스: 400W, 웨이퍼 바이어스: 200W, 챔버의 내부 압력: 4.0Pa, 기판 온도: 50°C, 혼합 가스의 가스 종류 및 유량을 CF₄: 200ml/min., O₂: 50ml/min., Ar: 800ml/min.으로 해서 111초의 에칭 처리를 실시했다.

[0644]

에칭 조건에서의 SG-5000L의 에칭 레이트는 326nm/min이고, 착색층의 마모량은 603nm였다. 따라서, 에칭 공정에 있어서 SG-5000L로 형성된 착색층이 모두 제거되었다.

[0645]

레지스트 패턴 제거 공정으로서는 포토레지스트 박리액 「MS-230C」(후지필름 일렉트로닉 마테리얼스사 제)를 사용하여 120초의 박리 처리를 실시하여 레지스트 패턴의 제거를 행하였다.

[0646]

이상의 순서에 따라 컬러 필터 패턴을 형성하고, 단색의 컬러 필터를 제작했다.

[0647]

(박리 평가)

[0648]

상기에서 제작한 컬러 필터에 대해서, 패턴 박리의 발생수를 Applied Materials technology사 제의 결함 검사 장치 ComPLUS3으로 검사하여 결함 부분을 검출하고, 이를 결함 부위로부터 박리에 의한 결함수를 추출했다. 보다 구체적으로는, 상기 장치를 이용하여 상기에서 제작된 100억개의 1.4μm×1.4μm의 픽셀 형상의 컬러 필터(패턴화된 착색층) 중, 박리가 발생하고 있는 컬러 필터의 수(박리 결함수)를 측정하고, 하기의 평가 기준에 의해 평가했다. 실용상, A 또는 B일 필요가 있다.

[0649]

~평가 기준~

- [0650] A: 박리 결함수가 0개 이상 10개 이하

[0651] B: 박리 결함수가 11개 이상 20개 이하(실용상 허용할 수 있는 정도)

[0652] C: 박리 결함수가 21개 이상

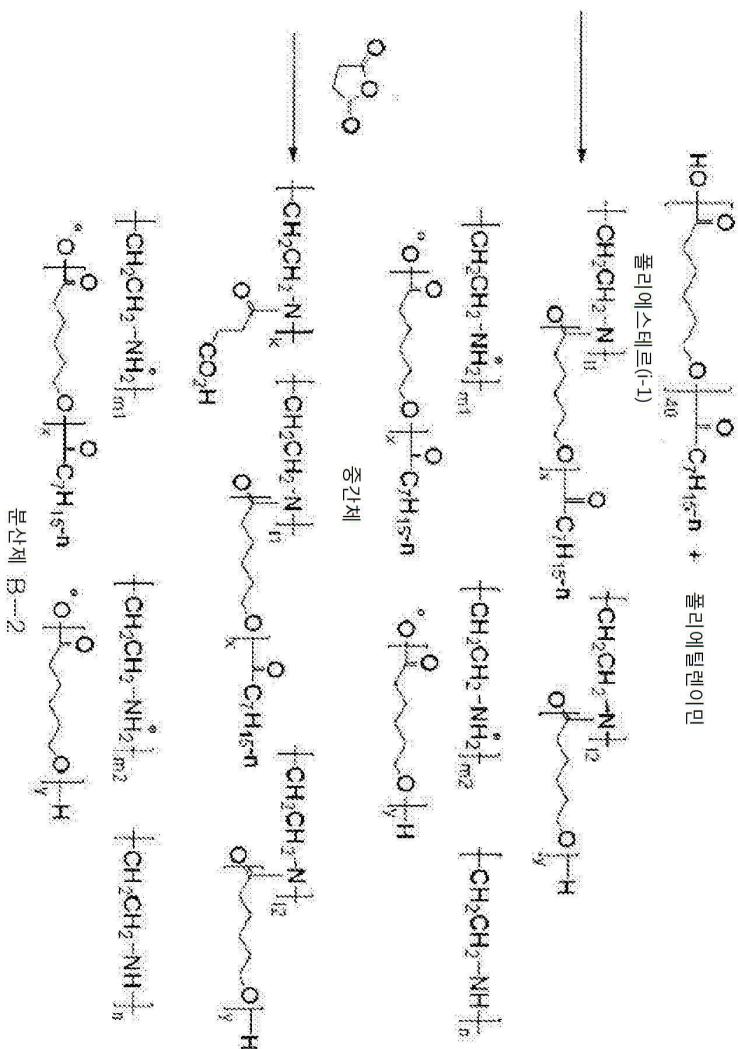
[0653] <실시예 2~12, 비교예 1>

[0654] 이하의 표 1에 나타내는 바와 같이, 사용하는 재료 및 성분비를 변경하여 상기 실시예 1과 마찬가지의 순서에 따라 컬러 필터를 제조하고, 박리 평가를 행하였다.

[0655] 또한, 표 1에 나타내는 「이산화티탄」의 1차 입자 지름은 40nm이고, 「산화지르코늄」의 1차 입자 지름은 20nm 였다.

[0656] 또한, 비교예 1에서는 경화막 중에 금속 산화물 입자가 함유되어 있지 않다.

[0657] 또한, 표 1에 나타내는 「B-2」는 이하의 화합물이다.



- [0658]

[0659] 분산제 B-2는 이하의 순서에 따라 합성했다.

[0660] 폴리에틸렌이민(SP-018, 수평균 분자량 1,800, 니혼쇼쿠바이 제) 10g 및, 이하의 폴리에스테르(i-1) 100g을 혼합하고, 120°C에서 3시간 가열하여 중간체를 얻었다. 그 후, 65°C까지 방치 냉각시키고 무수 숙신산 2.3g을 함유하는 프로필렌글리콜 1-모노메틸에테르 2-아세테이트(이하, PGMEA라고 칭할 경우가 있음) 200g을 천천히 첨가하고 2시간 교반하여 분산제 B-2를 얻었다.

[0661] 중간체의 산가 적정을 행한 결과, 산가가 6.4mgKOH/g인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 분산제 B-2의 아민가 적정, 산 적정을 행한 결과, 산가가 17.9mgKOH/g, 아민가가 46.2mgKOH/g이었다. 즉, 분산제 B-2의 산가와 중간체

의 산가의 차로부터 (k)를, 분산제 B-2의 아민가와 반응 전의 수지의 질소원자수의 차로부터 (11+12)를, 중간체의 산가로부터 (m_1+m_2)의 몰%를 계산할 수 있고, $k/(11+12)/(m_1+m_2)/n=10/50/5/35$ 였다.

[0662] 또한, GPC법에 의한 중량 평균 분자량은 15,000이었다.

[0663] <비교예 2>

[0664] 1차 입자 지름이 1nm~100nm인 금속 산화물 입자를 함유하는 경화막 대신에 ACCUGLASS(라사코교사 제)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 순서에 따라 컬러 필터를 제조하고, 박리 평가를 행하였다.

[0665] 또한, 비교예 2는 상술한 특허문헌 1에 구체적으로 개시되는 형태에 해당한다.

표 1

	금속 산화물	분산제	분산액량	중합성 화합물		바인더 폴리머		계면활성제		PGMEA양	금속 산화물 함유량	박리수	박리 평가
				종류	양	종류	양	종류	양				
실시예 1	이산화티탄	비-1	82.00	JER157-S65	3.70	M-I	0.44	메가백 F-781	0.03	1382	72.04wt%	0	A
실시예 2	이산화티탄	비-1	70.00	JER157-S65	10.70	M-I	0.44	메가백 F-781	0.03	1382	50.49wt%	7	A
실시예 3	이산화티탄	비-1	87.00	JER157-S65	2.00	M-I	0.20	메가백 F-781	0.02	1077	76.65wt%	8	A
실시예 4	이산화티탄	비-1	39.00	JER157-S65	14.70	M-I	10.44	메가백 F-781	0.03	4482	25.06wt%	13	B
실시예 5	이산화티탄	비-1	92.00	JER157-S65	1.00	M-I	0.10	메가백 F-781	0.01	638	79.36wt%	12	B
실시예 6	이산화티탄	비-1	30.00	JER157-S65	14.70	M-I	11.44	메가백 F-781	0.03	4382	24.39wt%	18	B
실시예 7	이산화티탄	비-1	93.00	JER157-S65	0.70	M-I	0.10	메가백 F-781	0.01	618	80.06wt%	19	B
실시예 8	이산화티탄	비-2	82.00	JER157-S65	3.70	M-I	0.44	메가백 F-781	0.03	1382	72.04wt%	8	A
실시예 9	이산화티탄	OXE-01	82.00	JER157-S65	3.70	M-I	0.44	메가백 F-781	0.03	1382	72.04wt%	8	A
실시예 10	산화지르코늄	비-1	82.00	JER157-S65	3.70	M-I	0.44	메가백 F-781	0.03	1382	72.04wt%	12	B
실시예 11	이산화티탄	비-1	82.00	DPHA	3.70	M-I	0.44	메가백 F-781	0.03	1382	72.04wt%	7	A
실시예 12	이산화티탄	비-1	82.00	DPHA-A	3.70	M-I	0.44	KF-6001	0.03	1382	72.04wt%	7	A
비교예 1	없음	없음	0.00	JER157-S65	12.00	M-I	0.00	메가백 F-781	0.03	7996	0wt%	53	C
비교예 2				ACCOUGLASS							0wt%	48	C

[0666]

[0667] 상기 표 1 중, 「분산액량」은 경화막 형성용 조성물 중에 첨가되는 금속 산화물 미립자 분산액(분산 조성물)의 질량부를 의도한다.

[0668] 「중합성 화합물」란의 「양」란은 경화막 형성용 조성물 중에 첨가되는 중합성 화합물의 질량부를 의도한다.

[0669] 「바인더 폴리머」란의 「양」란은 경화막 형성용 조성물 중에 첨가되는 바인더 폴리머의 질량부를 의도한다.

[0670] 「계면활성제」란의 「양」란은 경화막 형성용 조성물 중에 첨가되는 계면활성제의 질량부를 의도한다.

[0671] 「PGMEA양」란은 경화막 형성용 조성물 중에 첨가되는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)의 질량부를 의도한다.

[0672] 「금속 산화물 함유량」란은 경화막 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 함유량(질량%:wt%)을 의도한다.

[0673] 「박리수」란은 박리 결함수를 의도한다.

[0674] 표 1 중, DPFA는 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트[니혼카야쿠(주)사 제]를 의미한다.

[0675] 표 1 중, OXE-01은 BASF사 제의 개시제이다.

[0676] 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 컬러 필터에 있어서는 레지스트 패턴의 박리 후의 패턴 박리가 적어 양호했다.

[0677] 그 중에서도 실시예 1과 10의 비교에 의해 금속 산화물 입자로서 산화티탄을 사용했을 경우, 보다 패턴 박리가 적어지는 것이 확인되었다.

[0678] 또한, 실시예 1~8의 비교에 의해, 경화막 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 함유량이 경화막 전체 질량에 대하여 50질량% 이상 77질량% 이하일 경우(실시예 1~3의 경우), 보다 패턴 박리가 적어지는 것이 확인되었다.

[0679] 또한, 실시예 1과 9의 비교에 의해, 상술한 일반식(1)으로 나타내어지는 고분자 화합물을 사용했을 경우, 보다 패턴 박리가 적어지는 것이 확인되었다.

[0680] 또한, 실시예 1과 11의 비교에 의해, 중합성 화합물로서 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물을 사용했을 경우, 보다 패턴 박리가 적어지는 것이 확인되었다.

[0681] 한편, 경화막을 형성하지 않은 비교예 1, 및 특허문헌 1에 구체적으로 개시되어 있는 비교예 2에서는 패턴 박리가 많아 효과가 떨어졌다.

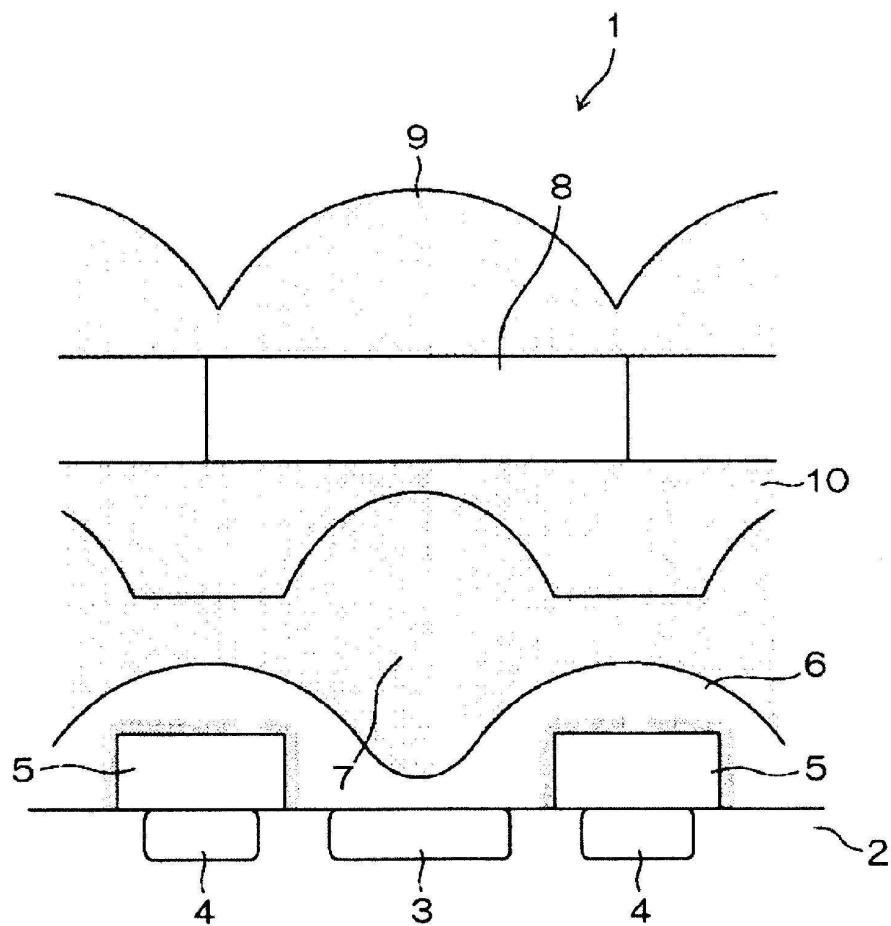
부호의 설명

[0682]

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 : 고체 활상 장치 | 1a : 기판(지지체) |
| 2 : 반도체 기판 | 3 : 고체 활상 소자 |
| 4 : 전송 채널 | 5 : 전송 전극 |
| 6 : BPSG막 | 7 : 충내 렌즈 |
| 8 : 컬러 필터 | 9 : 마이크로렌즈 |
| 10 : 평탄화층 | 20 : 경화막 |
| 21 : 착색층 | 22 : 포토레지스트층 |
| 24 : 레지스트 패턴 | 26 : 경화막 노출부 |

도면

도면1



도면2

