(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0025624
(43) 공개일자 2025년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01) *G03F 7/105* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7041501
(22) 출원일자(국제) 2023년06월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023061
(87) 국제공개번호 WO 2023/249070
국제공개일자 2023년12월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-100020 2022년06월22일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
히라오카 시하루
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
이케다 마사아키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

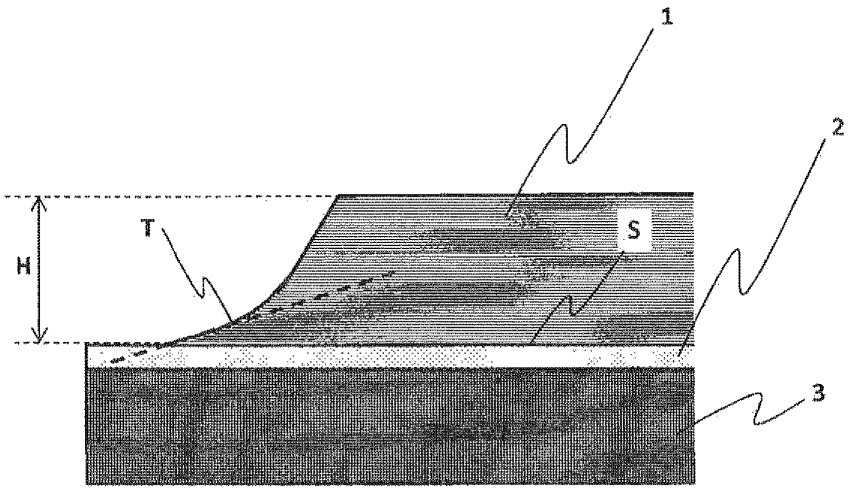
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물, 경화물 및 그 형성 방법, 격벽 그리고 화상 표시 장치**

(57) 요 약

(a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물로서, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 5 이상이고, 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이, 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G03F 7/032 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
(72) 발명자
나카타니 가즈히로
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
스나도메 도모코
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 5 이상이고,

상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이, 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

(a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량 (질량) 을 각각의 에틸렌성 불포화 결합의 몰수로 나눈 수치의 가중 평균값인, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이 350 g/mol 이상이고,

상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이, 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이 380 g/mol 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이 410 g/mol 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 6 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 8 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물에 있어서의 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 의 함유 비율이, 50 질량% 이

상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 이, 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

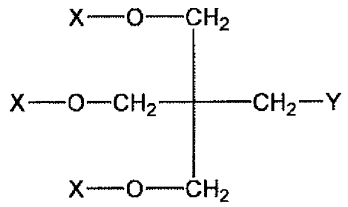
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 이, 알킬렌옥사이드 변성된 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

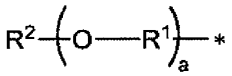
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 이 하기 일반식 (c1-1-1) 로 나타내는 화합물 (c1-1) 을 함유하는, 감광성 수지 조성물.



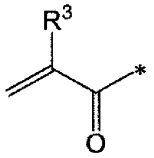
(c1-1-1)

(식 (c1-1-1) 중의 X 는 하기 일반식 (c1-1-2) 로 나타낸다. X 는 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. Y 는 메틸기 또는 하기 일반식 (c1-1-4) 로 나타낸다.)



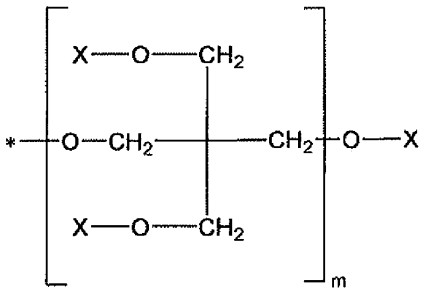
(c1-1-2)

(식 (c1-1-2) 중의 R^1 은 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌기를 나타낸다. a 는 1 ~ 9 의 정수를 나타낸다. a 가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은, 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. R^2 는 하기 일반식 (c1-1-3) 으로 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)



(c1-1-3)

(식 (c1-1-3) 중의 R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)



(c1-1-4)

(식 (c1-1-4) 중의 m 은 0 또는 1 이다. * 는 결합손을 나타낸다. X 는 상기 일반식 (c1-1-2) 로 나타내고, X 는 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다.)

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 식 (c1-1-2) 중의 a 가 2 ~ 9 의 정수를 나타내는, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 식 (c1-1-1) 중의 Y 가 상기 식 (c1-1-4) 로 나타내고, 또한 상기 식 (c1-1-4) 중의 m 이 1 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

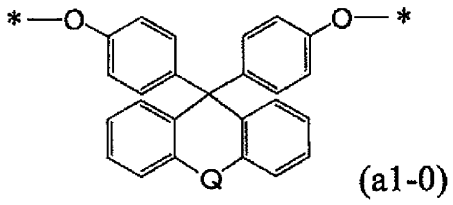
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (a) 알칼리 가용성 수지가, 카르도 골격을 갖는 알칼리 가용성 수지 (a1) 을 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지 (a1) 이, 하기 일반식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물.



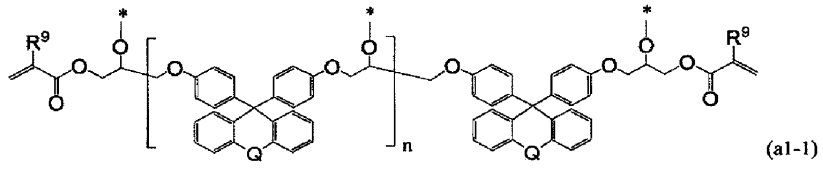
(a1-0)

(식 (a1-0) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. Q 는, O, S, CO, 또는 직접 결합을 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지 (a1) 이, 하기 일반식 (a1-1) 로 나타내는 부분 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물.



(a1-1)

(식 (a1-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R^9 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. Q 는, O, S, CO, 또는 직접 결합을 나타낸다. n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 복수의 Q 는, 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 (d) 착색제를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 17

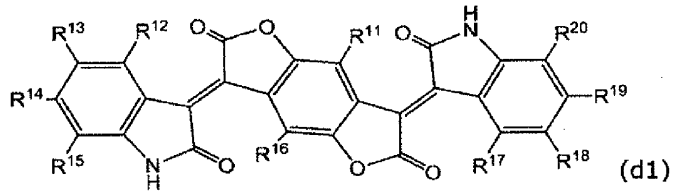
제 16 항에 있어서,

상기 (d) 착색제가, 유기 흑색 안료를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 유기 흑색 안료가, 하기 일반식 (d1) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 감광성 수지 조성물.



(d1)

(식 (d1) 중, R^{11} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타낸다.

R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{21}, COOH, $COOR^{21}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{21}$, $CONR^{21}R^{22}$, CN, OH, OR^{21}, $COCR^{21}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{21}$, $OOCNR^{21}R^{22}$, NO_2, NH_2, NHR^{21}, $NR^{21}R^{22}$, $NHCOR^{22}$, $NR^{21}COR^{22}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{21}$, $N=CR^{21}R^{22}$, SH, SR^{21}, SOR^{21}, SO_2R^{21}, SO_3R^{21}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{21} 또는 $SO_2NR^{21}R^{22}$ 를 나타낸다.

R^{12} 와 R^{13}, R^{13} 과 R^{14}, R^{14} 와 R^{15}, R^{17} 과 R^{18}, R^{18} 과 R^{19}, 및 R^{19} 와 R^{20} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{21} 브릿지를 개재하여 서로 결합해도 된다.

R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물.

청구항 20

제 19 항에 기재된 경화물로 형성되는 격벽.

청구항 21

제 20 항에 기재된 격벽을 구비하는 화상 표시 장치.

청구항 22

(a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하고, 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이 알킬렌옥사이드기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 를 함유하는 감광성 수지 조성물을 사용하고, 적어도 하기 공정 (1) ~ 공정 (4) 를 실시하는 것을 특징으로 하는 경화물의 형성 방법.

공정 (1) : 상기 감광성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정.

공정 (2) : 공정 (1) 에서 형성한 도막의 적어도 일부를 노광하는 공정.

공정 (3) : 공정 (2) 에서 노광된 도막을 현상하는 공정.

공정 (4) : 공정 (3) 에서 현상된 도막을 불활성 분위기하에서 소성하는 공정.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 공정 (4) 가, 불활성 분위기하 또는 진공하에서, 상기 공정 (3) 에서 현상된 도막을 소성하는 공정인, 경화물의 형성 방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 가 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는, 경화물의 형성 방법.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물 중의 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 5 이상인, 경화물의 형성 방법.

청구항 26

제 22 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 가, 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 갖는, 경화물의 형성 방법.

청구항 27

제 22 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 가, 알킬렌옥사이드 변성된 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는, 경화물의 형성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 또 그 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물 및

그 형성 방법과, 그 경화물로 형성되는 격벽, 그 격벽을 구비하는 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 전계 발광 소자 (유기 일렉트로루미네선스, 유기 EL 이라고도 한다) 를 포함하는 화상 표시 장치는, 콘트라스트나 시야각 등의 시인성이나 응답성이 우수하고, 저소비 전력화, 박형 경량화, 및 디스플레이 본체의 플렉시블화가 가능한 점에서, 차세대의 플랫 패널 디스플레이 (FPD) 로서 주목을 끌고 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는, 적어도 일방이 투광성을 갖는 1 쌍의 전극 간에, 발광층 혹은 다양한 기능층을 포함하는 유기층이 협지된 구조를 갖는 것이다.

[0004] 화상 표시 장치는 화소마다 유기 전계 발광 소자가 배치된 패널을 구동시킴으로써, 화상 표시를 실시하는 것이다.

[0005] 종래, 이와 같은 유기 전계 발광 소자는, 기판 상에, 격벽 (뱅크) 을 형성한 후, 격벽에 둘러싸인 영역 내에, 발광층 혹은 다양한 기능층을 적층하여 제조되고 있다.

[0006] 격벽을 용이하게 형성하는 방법으로는, 감광성 수지 조성물을 사용한 포토리소그래피법에 의해 형성하는 방법이 알려져 있다. 또, 차광성 기능을 부여한 착색 격벽도 개발되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 특정한 유기 안료와 특정한 분산제와 특정한 수지를 조합한 감광성 착색 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0007] 포토리소그래피법에 의해 착색 격벽을 제조하는 경우, 먼저 감광성 착색 수지 조성물을 기판 상에 도포한 후에 진공 건조 장치로 감압 건조시키고, 그 후 핫 플레이트에서 가열 건조시키고, 추가로 화상 노광, 현상한 후, 고온 처리에 의해 경화 (큐어) 시킨다.

[0008] 이 경화 공정에서는, 고온 처리에 의한 기판 상의 전극 등에 대한 대미지를 방지할 목적으로, 질소 등의 불활성 분위기하에서 경화시키는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국제공개 제2018/101314호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자가 검토한 결과, 특허문헌 1 에 기재된 감광성 착색 수지 조성물에서는, 질소 분위기하에 있어서 산소에 의한 경화 저해가 일어나지 않기 때문에, 열 플로가 일어나기 전에 신속하게 경화시키며, 이 결과, 격벽의 측면이 기판면에 대하여 수직에 가까워지는, 즉, 격벽의 측면의 테이퍼각이 커지는 문제가 발견되었다. 격벽의 측면의 테이퍼각이 커지면, 다양한 기능층을 적층하였을 때에 각 층이 불연속이 되어, 표시 불량의 원인이 된다.

[0011] 본 발명은, 불활성 분위기하의 경화로도 테이퍼 형상이 우수한 경화물을 형성 가능한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또, 본 발명은, 상기 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물 및 그 형성 방법, 그 경화물로 형성되는 격벽, 그 격벽을 구비하는 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 알칼리 가용성 수지와 특정한 에틸렌성 불포화 화합물을 소정의 비율로 조합하여 배합한 감광성 수지 조성물에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.

[0014] 즉 본 발명의 요지는 이하와 같다.

[0015] [1] (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성

물로서,

[0016] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 5 이상이고,

[0017] 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이, 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0018] [2] (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

[0019] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량 (질량) 을 각각의 에틸렌성 불포화 결합의 몰수로 나눈 수치의 가중 평균값인, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이 270 g/mol 이상이고,

[0020] 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이, 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0021] [3] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이 380 g/mol 이상인, [2] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0022] [4] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이 410 g/mol 이상인, [3] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0023] [5] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 6 이상인, [1] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0024] [6] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 8 이상인, [5] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

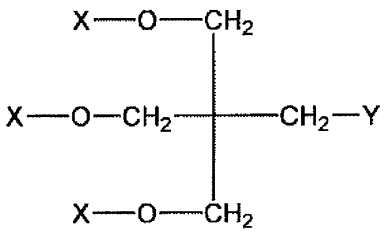
[0025] [7] 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물에 있어서의 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 의 함유 비율이, 50 질량% 이상인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0026] [8] 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 이, 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 갖는, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0027] [9] 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 이, 알킬렌옥사이드 변성된 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0028] [10] 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 이 하기 일반식 (c1-1-1) 로 나타내는 화합물 (c1-1) 을 함유하는, [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0029] [화학식 1]

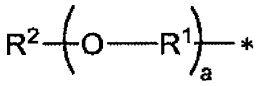


(c1-1-1)

[0030]

[0031] (식 (c1-1-1) 중의 X 는 하기 일반식 (c1-1-2) 로 나타낸다. X 는 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. Y 는 메틸기 또는 하기 일반식 (c1-1-4) 로 나타낸다.)

[0032] [화학식 2]

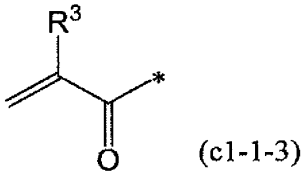


(c1-1-2)

[0033]

[0034] (식 (c1-1-2) 중의 R^1 은 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌기를 나타낸다. a 는 1 ~ 9 의 정수를 나타낸다. a 가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은, 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. R^2 는 하기 일반식 (c1-1-3) 으로 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0035] [화학식 3]

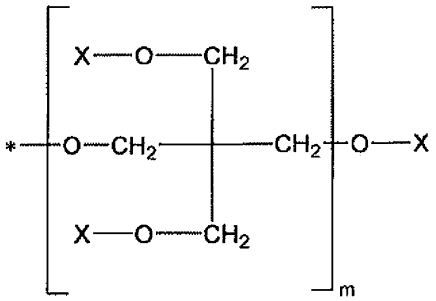


(c1-1-3)

[0036]

[0037] (식 (c1-1-3) 중의 R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0038] [화학식 4]



(c1-1-4)

[0039]

[0040] (식 (c1-1-4) 중의 m 은 0 또는 1 이다. * 는 결합손을 나타낸다. X 는 상기 일반식 (c1-1-2) 로 나타내고, X 는 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다.)

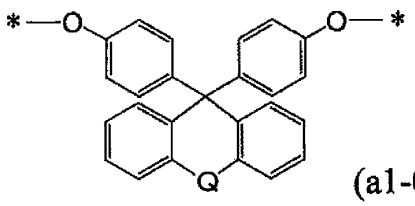
[0041] [11] 상기 식 (c1-1-2) 중의 a 가 2 ~ 9 의 정수를 나타내는, [10] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0042] [12] 상기 식 (c1-1-1) 중의 Y 가 상기 식 (c1-1-4) 로 나타내고, 또한 상기 식 (c1-1-4) 중의 m 이 1 인, [10] 또는 [11] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0043] [13] 상기 (a) 알칼리 가용성 수지가, 카르도 골격을 갖는 알칼리 가용성 수지 (a1) 을 함유하는, [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0044] [14] 상기 알칼리 가용성 수지 (a1) 이, 하기 일반식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는, [13] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0045] [화학식 5]



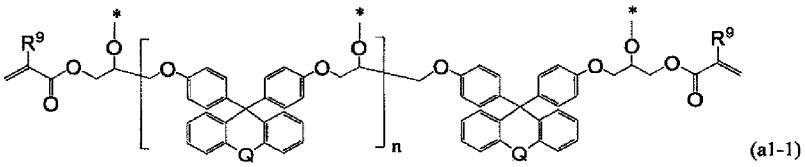
(a1-0)

[0046]

[0047] (식 (a1-0) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. Q 는, O, S, CO, 또는 직접 결합을 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0048] [15] 상기 알칼리 가용성 수지 (a1) 이, 하기 일반식 (a1-1) 로 나타내는 부분 구조를 갖는, [14] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0049] [화학식 6]



(a1-1)

[0050]

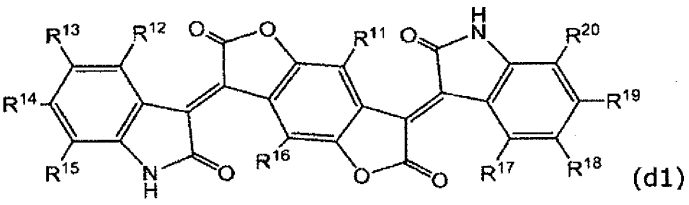
[0051] (식 (a1-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R^9 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. Q 는, O, S, CO, 또는 직접 결합을 나타낸다. n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 복수의 Q 는, 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0052] [16] 추가로 (d) 착색제를 함유하는, [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0053] [17] 상기 (d) 착색제가, 유기 흑색 안료를 함유하는, [16] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0054] [18] 상기 유기 흑색 안료가, 하기 일반식 (d1) 로 나타내는 화합물, 상기 화합물의 기하 이성체, 상기 화합물의 염, 및 상기 화합물의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [17] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0055] [화학식 7]



(d1)

[0056]

[0057] (식 (d1) 중, R^{11} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타낸다.

[0058] R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{21}, COOH, $COOR^{21}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{21}$, $CONR^{21}R^{22}$, CN, OH, OR^{21}, $COCR^{21}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{21}$, $OOCNR^{21}R^{22}$, NO_2, NH_2, NHR^{21}, $NR^{21}R^{22}$, $NHCOR^{22}$, $NR^{21}COR^{22}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{21}$, $N=CR^{21}R^{22}$, SH, SR^{21}, SOR^{21}, SO_2R^{21}, SO_3R^{21}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{21} 또는 $SO_2NR^{21}R^{22}$ 를 나타낸다.

[0059] R^{12} 와 R^{13}, R^{13} 과 R^{14}, R^{14} 와 R^{15}, R^{17} 과 R^{18}, R^{18} 과 R^{19}, 및 R^{19} 와 R^{20} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{21} 브릿지를 개재하여 서로 결합

해도 된다.

[0060] R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

[0061] [19] [1] ~ [18] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물.

[0062] [20] [19] 에 기재된 경화물로 형성되는 격벽.

[0063] [21] [20] 에 기재된 격벽을 구비하는 화상 표시 장치.

[0064] [22] (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하고, 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이 알킬렌옥사이드기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 를 함유하는 감광성 수지 조성물을 사용하고, 적어도 하기 공정 (1) ~ 공정 (4) 를 실시하는 것을 특징으로 하는 경화물의 형성 방법.

[0065] 공정 (1) : 상기 감광성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정.

[0066] 공정 (2) : 공정 (1) 에서 형성한 도막의 적어도 일부를 노광하는 공정.

[0067] 공정 (3) : 공정 (2) 에서 노광된 도막을 현상하는 공정.

[0068] 공정 (4) : 공정 (3) 에서 현상된 도막을 불활성 분위기하에서 소성하는 공정.

[0069] [23] 상기 공정 (4) 가, 불활성 분위기하 또는 진공하에서, 상기 공정 (3) 에서 현상된 도막을 소성하는 공정인, [22] 에 기재된 경화물의 형성 방법.

[0070] [24] 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 가 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는, [22] 또는 [23] 에 기재된 경화물의 형성 방법.

[0071] [25] 상기 감광성 수지 조성물 중의 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 5 이상인, [22] ~ [24] 중 어느 하나에 기재된 경화물의 형성 방법.

[0072] [26] 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 가, 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 갖는, [22] ~ [25] 중 어느 하나에 기재된 경화물의 형성 방법.

[0073] [27] 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 가, 알킬렌옥사이드 변성된 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는, [22] ~ [26] 중 어느 하나에 기재된 경화물의 형성 방법.

발명의 효과

[0074] 본 발명에 의해, 불활성 분위기하의 경화로도 테이퍼 형상이 우수한 경화물을 형성 가능한 감광성 수지 조성물, 경화물, 그것으로 형성되는 격벽, 나아가서는 이와 같은 격벽을 구비하는 화상 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0075] 도 1 은, 완만한 테이퍼 형상을 나타내는 격벽의 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 이하의 기재는 본 발명의 실시형태의 일례이며, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이것들에 특정되지 않는다.

[0077] 본 발명에 있어서,「(메트)아크릴」이란,「아크릴 및 메타크릴 중 어느 일방 또는 양방」을 의미한다. 「(메트)아크릴레이트」,「(메트)아크릴로일」에 대해서도 동일하다.

[0078] 「전체 고형분」이란, 감광성 수지 조성물에 있어서의 용제 이외의 전체 성분을 의미한다. 용제 이외의 성분이 상온에서 액체여도, 그 성분은 용제에는 포함시키지 않고, 전체 고형분에 포함시킨다.

[0079] 본 발명에 있어서「~」를 사용하여 나타내는 수치 범위는,「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0080] 본 발명에 있어서, 격벽재란 뱅크재, 벽재, 월재를 가리키며, 동일하게, 격벽이란 뱅크, 벽, 월을 가리킨다.

[0081] 격벽이란, 예를 들어, 액티브 구동형 유기 전계 발광 소자에 있어서의 기능층 (유기층) 을 구획하기 위한 것으로서, 구획된 영역 (화소 영역) 에 기능층을 구성하기 위한 재료를 증착 혹은 잉크젯 등에 의한 도포, 건조를 실시함으로써, 기능층 및 격벽으로 이루어지는 화소 등을 형성시켜 가기 위해 사용되는 것이다.

[0082] 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량이란, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 가리킨다.

[0083] 본 발명에 있어서,「아민가」란, 특별히 언급이 없는 한, 유효 고형분 환산의 아민가를 나타내며, 분산제의 고형분 1 g 당의 염기량과 당량의 KOH 의 질량으로 나타내는 값이다.

[0084] 아민가의 측정 방법에 대해서는 후술한다.

[0085]「산가」란, 특별히 언급이 없는 한, 유효 고형분 환산의 산가를 나타내며, 중화 적정에 의해 산출된다.

[0086] 본 명세서에 있어서,「질량」으로 나타내는 백분율이나 부는「중량」으로 나타내는 백분율이나 부에 있어서와 동일한 의미이다.

[0087] [1] 감광성 수지 조성물

[0088] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제, 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 필수 성분으로서 함유하고, 필요에 따라, 추가로 (d) 착색제, 분산제, 안료 유도체, 계면 활성제, 발액제, 자외선 흡수제, 중합 금지제, 열중합 개시제, 아미노 화합물, 실란 커플링제, 무기 충전제, 밀착 향상제, 그 밖의 배합 성분을 포함하는 것이며, 통상적으로, 각 배합 성분이, 용제에 용해 또는 분산된 상태에서 사용된다.

[0089] [1-1] 감광성 수지 조성물의 성분 및 조성

[0090] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구성하는 성분 및 그 조성에 대해 순서대로 설명한다.

[0091] [1-1-1] (a) 알칼리 가용성 수지

[0092] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (a) 알칼리 가용성 수지를 함유한다. (a) 알칼리 가용성 수지를 함유함으로써, 알칼리 현상액으로 현상 가능해지고, 격벽 등의 패턴을 제조할 수 있다.

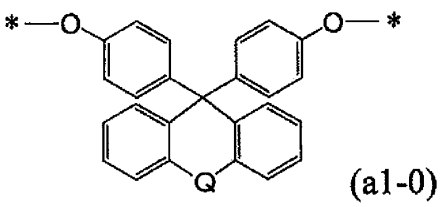
[0093] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (a) 알칼리 가용성 수지는, 카르도 골격을 갖는 알칼리 가용성 수지 (a1) 을 함유할 수 있다.

[0094] 알칼리 가용성 수지 (a1) 을 함유함으로써, 테이퍼각이 작아지는 경향이 있다.

[0095] [알칼리 가용성 수지 (a1)]

[0096] 알칼리 가용성 수지 (a1) 로는, 카르도 골격을 함유하는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 테이퍼각의 관점에서는 하기 일반식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0097] [화학식 8]

[0098] 

(a1-0)

[0099] (식 (a1-0) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. Q 는, O, S, CO, 또는 직접 결합을 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0100] 알칼리 가용성 수지 (a1) 중에 포함되는, 상기 식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

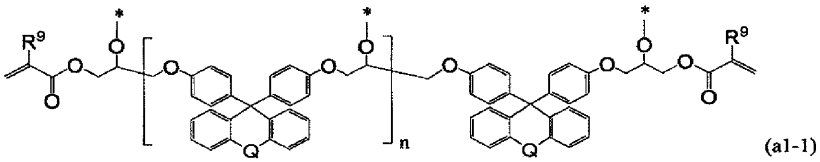
[0101] 상기 일반식 (a1-0) 에 있어서, 테이퍼각의 관점에서는 Q 는 직접 결합이 바람직하다.

[0102] 식 (a1-0) 중의 벤젠 고리는 무치환이거나, 또는 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 임의의 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 메톡시기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환이

바람직하다.

[0103] 또, 상기 식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조는, 현상성의 관점에서, 하기 일반식 (a1-1) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0104] [화학식 9]

[0105] 
(a1-1)

[0106] (식 (a1-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R^9 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. Q 는, O, S, CO, 또는 직접 결합을 나타낸다. n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 복수의 Q 는, 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

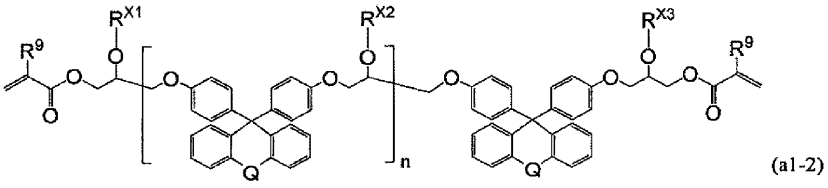
[0107] 상기 식 (a1-1) 에 있어서, 테이퍼각의 관점에서, $n \leq 3$ 이 바람직하고, $n \leq 2$ 가 보다 바람직하고, $n = 0$ 이 더욱 바람직하다. R^9 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0108] 상기 식 (a1-1) 에 있어서, 테이퍼각의 관점에서는 Q 는 직접 결합이 바람직하다.

[0109] 식 (a1-1) 중의 벤젠 고리는 무치환이거나, 또는 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 임의의 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 메톡시기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0110] 또, 상기 식 (a1-1) 로 나타내는 부분 구조는, 현상성의 관점에서, 하기 식 (a1-2) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0111] [화학식 10]

[0112] 
(a1-2)

[0113] (식 (a1-2) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R^9, Q, 및 n 은 식 (a1-1) 에 있어서와 동일한 의미이다. R^{X1}, R^{X2}, R^{X3} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0114] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 또는 2 개 제거한, 1 가 또는 2 가의 기를 의미한다.

[0115] 상기 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0116] 이것들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이고, 더욱 바람직하게는 테트라하이드로프탈산이다.

[0117] 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 20 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 100 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하다. 또, 150 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 140 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하다.

[0118] 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 산가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 산가를 상기 상한값 이하로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0119] 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1000 이상, 바람직하게는 2000 이상, 보다 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 특히 바람직하게는 4500 이상이다. 또, 통상적으로 20000 이하, 바람직하게는 15000 이하, 보다 바람직하게는 10000 이하, 더욱 바람직하게는 8000 이하, 특히 바람직하게는 6000 이하이다.

[0120] 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 Mw 를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 Mw 를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0121] (a) 알칼리 가용성 수지의 총량에 대한 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 함유 비율은, 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 40 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 60 질량% 이상이 특히 바람직하다.

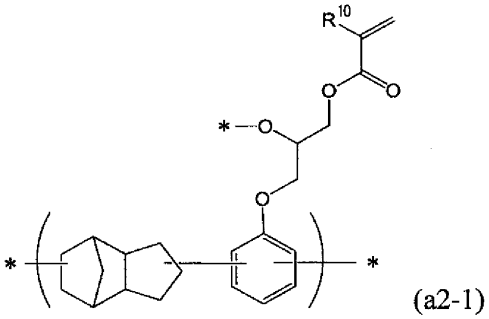
[0122] 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 테이퍼각이 개선되는 경향이 있다. 알칼리 가용성 수지 (a1) 의 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 현상 형태가 개선되는 경향이 있다.

[0123] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (a) 알칼리 가용성 수지는, 알칼리 가용성 수지 (a1) 이외의 알칼리 가용성 수지, 즉, 카르도 골격을 갖지 않는 알칼리 가용성 수지 (이하,「그 밖의 알칼리 가용성 수지」라고 칭하는 경우가 있다) 를 함유해도 된다.

[0124] (a) 알칼리 가용성 수지 중에 포함되는, 그 밖의 알칼리 가용성 수지는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0125] 그 밖의 알칼리 가용성 수지로는, 현상성의 관점에서, 하기 일반식 (a2-1) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 (a2) 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0126] [화학식 11]

[0127] 
(a2-1)

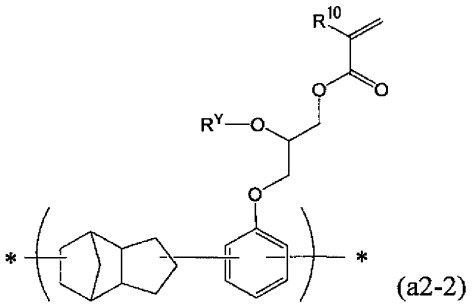
[0128] (식 (a2-1) 중의 R^{10} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0129] 상기 일반식 (a2-1) 에 있어서, 잔류물을 저감시키는 관점에서는 R^{10} 은 메틸기가 바람직하다.

[0130] 알칼리 가용성 수지 (a2) 중에 포함되는, 상기 식 (a2-1) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0131] 또, 상기 식 (a2-1) 로 나타내는 부분 구조는, 현상성의 관점에서, 하기 식 (a2-2) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0132] [화학식 12]

[0133] 
(a2-2)

[0134] (식 (a2-2) 중의 R^{10} 은 식 (a2-1) 에 있어서와 동일한 의미이다. * 는 결합손을 나타낸다. R^{Y} 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.)

[0135] 다염기산 잔기란, 상기 식 (a1-2) 에 있어서와 동일한 의미이다.

[0136] 상기 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0137] 이것들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이고, 더욱 바람직하게는 테트라하이드로프탈산이다.

[0138] 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 20 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 90 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하다. 또, 150 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 140 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하다.

[0139] 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 산가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 산가를 상기 상한값 이하로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0140] 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1000 이상, 바람직하게는 1500 이상, 보다 바람직하게는 2000 이상이고, 더욱 바람직하게는 2500 이상이고, 특히 바람직하게는 3000 이상이다. 또, 통상적으로 20000 이하, 바람직하게는 15000 이하, 보다 바람직하게는 10000 이하, 더욱 바람직하게는 6000 이하, 특히 바람직하게는 4000 이하이다.

[0141] 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 Mw 를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 Mw 를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0142] (a) 알칼리 가용성 수지의 총량에 대한 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 함유 비율은, 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 특히 바람직하며, 또, 90 질량% 이하가 바람직하고, 70 질량% 이하가 보다 바람직하고, 50 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 30 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0143] 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 형태가 개선되는 경향이 있다. 알칼리 가용성 수지 (a2) 의 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 테이퍼각이 개선되는 경향이 있다.

[0144] 또, 그 밖의 알칼리 가용성 수지로는, 측사슬에 에틸렌성 불포화기를 갖는 아크릴 공중합 수지 (A11) (이하, 「아크릴 공중합 수지 (A11)」로 약기하는 경우가 있다) 을 포함하고 있어도 된다. 또, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 를 포함하고 있어도 된다.

[0145] 아크릴 공중합 수지 (A11) 에 대해 이하에 상세히 서술한다.

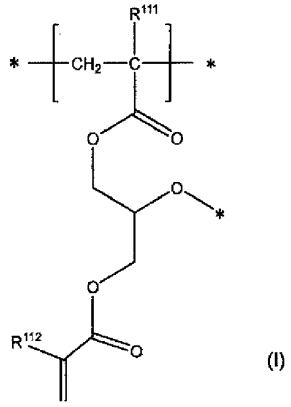
[0146] [아크릴 공중합 수지 (A11)]

[0147] 아크릴 공중합 수지 (A11) 은, 측사슬에 에틸렌성 불포화기를 가져도 된다.

[0148] (일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조)

[0149] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 갖는, 에틸렌성 불포화기를 갖는 측사슬을 포함하는 부분 구조는 특별히 한정되지 않지만, 막의 유연성에 수반되는 라디칼의 발산 용이성의 관점에서, 예를 들어, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0150] [화학식 13]



(I)

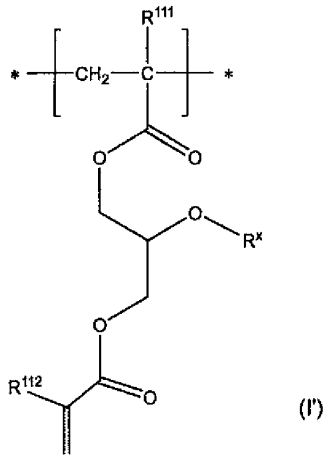
[0151]

[0152] (식 (I) 중, R^{111} 및 R^{112} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0153] 아크릴 공중합 수지 (A11) 중에 포함되는, 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0154] 또, 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조 중에서도, 감도나 알칼리 현상성의 관점에서, 하기 일반식 (I') 로 나타내는 부분 구조가 바람직하다.

[0155] [화학식 14]



(I')

[0156]

[0157] (식 (I') 중, R^{111} 및 R^{112} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^{x} 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0158] (R^{x})

[0159] 상기 식 (I') 에 있어서, R^{x} 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.

[0160] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 또는 2 개 제거한 1 가 또는 2 가의 기를 의미한다.

[0161] 상기 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0162] 이것들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 숙신산이다.

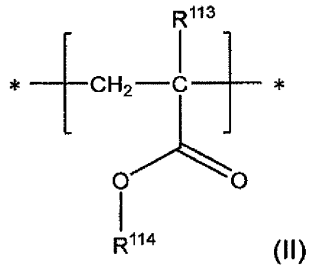
[0163] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 10 몰% 이상, 90 몰% 이하이다.

[0164] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (I') 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 10 몰% 이상, 80 몰% 이하이다.

[0165] (일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조)

[0166] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 밖에 포함되는 부분 구조는 특별히 한정되지 않지만, 현상 밀착성의 관점에서, 예를 들어, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖고 있어도 된다.

[0167] [화학식 15]



[0168]

[0169] (상기 식 (II) 중, R^{113} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^{114} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0170] 아크릴 공중합 수지 (A11) 중에 포함되는, 상기 식 (II) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0171] (R^{114})

[0172] 상기 식 (II) 에 있어서, R^{114} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기를 나타낸다.

[0173] R^{114} 에 있어서의 알킬기로는 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어 1 이상, 20 이하이다.

[0174] R^{114} 의 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 도데카닐기를 들 수 있다.

[0175] 그 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다.

[0176] R^{114} 에 있어서의 방향족 고리기로는, 1 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 1 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 예를 들어 6 이상, 24 이하이다.

[0177] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 되며, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다.

[0178] 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 되며, 예를 들어, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리를 들 수 있다.

[0179] 그 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다.

[0180] R^{114} 에 있어서의 알케닐기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알케닐기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어 2 이상, 22 이하이다.

[0181] 그 알케닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다.

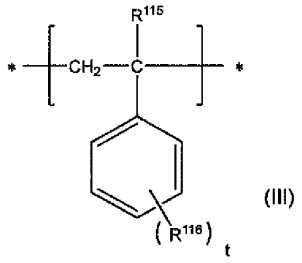
[0182] R^{114} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기를 나타낸다.

[0183] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 예를 들어 1 몰% 이상, 70 몰% 이하이다.

[0184] (일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조)

[0185] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 밖에 포함되는 부분 구조로서, 내열성, 막 강도의 관점에서 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 포함할 수 있다.

[0186] [화학식 16]

[0187] 

[0188] (상기 식 (III) 중, R^{115} 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^{116} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 티올기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬술파이드기를 나타낸다. t 는 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다. t 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{116} 은 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0189] 아크릴 공중합 수지 (A11) 중에 포함되는, 상기 식 (III) 으로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0190] (R^{116})

[0191] 상기 식 (III) 에 있어서 R^{116} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 티올기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬술파이드기를 나타낸다.

[0192] R^{116} 에 있어서의 알킬기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어 1 이상, 20 이하이다.

[0193] R^{116} 의 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 도데카닐기를 들 수 있다.

[0194] 그 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 등을 들 수 있다.

[0195] R^{116} 에 있어서의 알케닐기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알케닐기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어 2 이상, 22 이하이다.

[0196] 그 알케닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다.

[0197] R^{116} 에 있어서의 알키닐기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알키닐기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어 2 이상, 20 이하이다.

[0198] 그 알키닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다.

[0199] R^{116} 에 있어서의 할로겐 원자로는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0200] R^{116} 에 있어서의 알콕시기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알콕시기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어, 1 이상, 20 이하이다.

[0201] 그 알콕시기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다.

[0202] R^{116} 에 있어서의 알킬술파이드기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬술파이드기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 예를 들어, 1 이상, 20 이하이다.

[0203] 그 알킬술파이드기에 있어서의 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다.

[0204] R^{116} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 티올기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬술파이드기를 나타낸다.

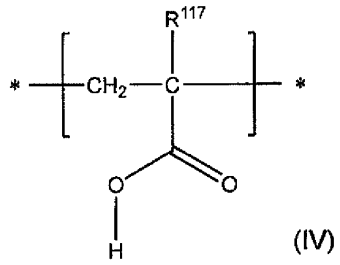
[0205] 상기 식 (III) 에 있어서 t 는 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다.

[0206] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 예를 들어, 0.5 몰% 이상, 50 몰% 이하이다.

[0207] (일반식 (IV) 로 나타내는 부분 구조)

[0208] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 경우, 그 밖에 포함되는 부분 구조로서, 하기 일반식 (IV) 로 나타내는 부분 구조를 갖고 있어도 된다.

[0209] [화학식 17]



(IV)

[0210]

[0211] (식 (IV) 중, R^{117} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0212] 아크릴 공중합 수지 (A11) 중에 포함되는, 상기 식 (IV) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0213] 아크릴 공중합 수지 (A11) 이 상기 식 (IV) 로 나타내는 부분 구조를 포함하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 예를 들어 5 몰% 이상, 80 몰% 이하이다.

[0214] 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만 예를 들어, 30 mgKOH/g 이상, 150 mgKOH/g 이하이다.

[0215] 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1000 이상, 30000 이하이다.

[0216] (a) 알칼리 가용성 수지의 총량에 대한 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 3 질량% 이상, 70 질량% 이하이다.

[0217] 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 구체예로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-297366호나 일본 공개특허공보 2001-89533호에 기재된 수지를 들 수 있다.

[0218] 다음으로, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 에 대해 상세히 서술한다.

[0219] [에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12)]

[0220] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 는, 에폭시 수지에 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및/또는 그 에스테르화합물을 부가하고, 임의로 이소시아네이트기 함유 화합물을 반응시킨 후, 추가로 다염기산 및/또는 그 무수물을 반응시킨 수지이다. 그 중에서도 주사슬에 방향족 고리를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0221] 예를 들어, 에폭시 수지의 에폭시기에, 불포화 모노카르복실산의 카르복시기가 개환 부가됨으로써, 에폭시 화합물에 에스테르 결합 (-COO-) 을 개재하여 에틸렌성 불포화 결합이 부가됨과 함께, 그 때 생성된 수산기에, 다염기산 무수물의 일방의 카르복시기가 부가된 것을 들 수 있다. 또 다염기산 및/또는 그 무수물을 부가할 때에, 다가 알코올을 동시에 첨가하여 부가된 것도 들 수 있다.

[0222] 또 상기 반응으로 얻어진 수지의 카르복시기에, 추가로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도, 상기 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 에 포함된다.

[0223] 이와 같이, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 화학 구조상, 실질적으로 에폭시기를 갖지 않고, 또한「(메트)아크릴레이트」에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 화합물 (에폭시 수지) 이 원료이고, 또한「(메트)아크릴레이트」가 대표예이므로 관용에 따라서 이와 같이 명명되어 있다.

[0224] 여기서, 에폭시 수지란, 열경화에 의해 수지를 형성하기 이전의 원료 화합물도 포함시켜 말하는 것으로 한다. 그 에폭시 수지로는, 공지된 에폭시 수지 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또, 에폭시 수지는, 페놀성 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다. 페놀성 화합물로는, 2 가 혹은 2 가 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 바람직하고, 단량체여도 되고 중합체여도 된다.

[0225] 원료가 되는 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비페닐 노볼락 에폭시 수지, 트리스페놀에폭시

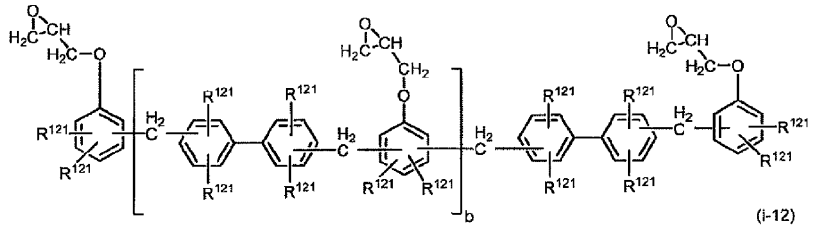
수지, 디하이드로옥실플루오렌형 에폭시 수지, 디하이드로옥실알킬렌옥실플루오렌형 에폭시 수지, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)아다만탄의 디글리시딜에테르화물을 들 수 있고, 이와 같이 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0226] 그 중에서도, 높은 경화막 강도의 관점에서, 비스페놀 A 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지 등이 바람직하다.

[0227] 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의「jER (등록 상표, 이하 동일) 828」,「jER1001」,「jER1002」,「jER1004」, 일본 화약사 제조의「NER-1302」(에폭시 당량 323, 연화점 76 ℃) 등) ; 비스페놀 F 형 에폭시 수지 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의「jER807」,「jER4004P」,「jER4005P」,「jER4007P」, 일본 화약사 제조의「NER-7406」(에폭시 당량 350, 연화점 66 ℃) 등), 비스페놀 S 형 에폭시 수지 ; 비페닐글리시딜에테르 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의「jERYX-4000」) ; 페놀 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 일본 화약사 제조의「EPPN (등록 상표, 이하 동일)-201」, 미츠비시 케미컬사 제조의「jER152」,「jER154」, 다우 케미컬사 제조의「DEN-438」) ; (o, m, p-)크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 일본 화약사 제조의「EOCN (등록 상표, 이하 동일)-102S」,「EOCN-1020」,「EOCN-104S」) ; 트리글리시딜이소시아누레이트 (예를 들어, 닛산 화학사 제조의「TEPIC (등록 상표)」) ; 트리스페놀메탄형 에폭시 수지 (예를 들어, 일본 화약사 제조의「EPPN-501」,「EPPN-502」,「EPPN-503」) ; 지환식 에폭시 수지 (예를 들어, 다이셀사 제조의「셀록사이드 (등록 상표, 이하 동일) 2021P」,「셀록사이드 EHPE」) ; 하기 일반식 (i-12) 및 (i-13) 으로 나타내는 에폭시 수지를 바람직하게 사용할 수 있다.

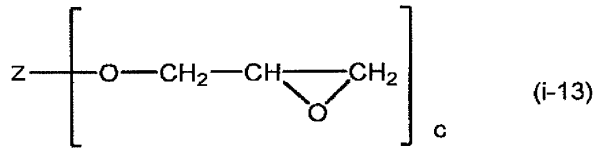
[0228] 구체적으로는, 하기 일반식 (i-12) 로 나타내는 에폭시 수지로서 일본 화약사 제조의「NC-3000」을 들 수 있다.

[0229] [화학식 18]

[0230] 
(i-12)

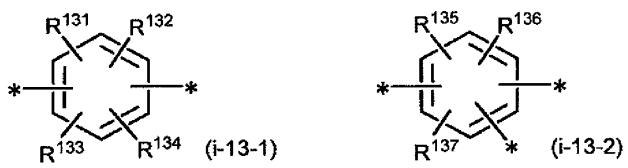
[0231] (식 (i-12) 에 있어서, b 는 평균값이고, 0 ~ 10 의 수를 나타낸다. R^{121} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다. 1 분자 중에 존재하는 복수의 R^{121} 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0232] [화학식 19]

[0233] 
(i-13)

[0234] (식 (i-13) 에 있어서, Z 는 하기 일반식 (i-13-1) 또는 (i-13-2) 로 나타내는 연결기를 나타낸다. 단, 분자 구조 중에 1 개 이상의 아다만탄 구조를 포함한다. c 는 2 또는 3 을 나타낸다.)

[0235] [화학식 20]

[0236] 
(i-13-1) (i-13-2)

[0237] (식 (i-13-1) 및 (i-13-2) 에 있어서, R^{131} ~ R^{134} 및 R^{135} ~ R^{137} 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 아다만틸기, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어

도 되는 페닐기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0238] 이것들 중에서, 식 (i-12) 및 (i-13) 중 어느 것으로 나타내는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0239] 에틸렌성 불포화 모노카르복실산으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등, 및 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 무수 숙신산 부가물, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트테트라하이드로 무수 프탈산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 무수 숙신산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 무수 프탈산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트테트라하이드로 무수 프탈산 부가물, (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물을 들 수 있다. 그 중에서도, 감도의 관점에서, (메트)아크릴산이 바람직하다.

[0240] 다염기산 및/또는 그 무수물로는, 예를 들어, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 3-메틸테트라하이드로프탈산, 4-메틸테트라하이드로프탈산, 3-에틸테트라하이드로프탈산, 4-에틸테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 3-메틸헥사하이드로프탈산, 4-메틸헥사하이드로프탈산, 3-에틸헥사하이드로프탈산, 4-에틸헥사하이드로프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 및 그것들의 무수물을 들 수 있다. 그 중에서도, 아웃 가스의 관점에서, 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물이 바람직하고, 숙신산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물이 보다 바람직하다.

[0241] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 원료로서 다가 알코올을 사용함으로써, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 분자량을 증대시키고, 분자 중에 분기를 도입할 수 있고, 분자량과 점도의 밸런스를 잡을 수 있는 경향이 있다. 또, 분자 중으로의 산기의 도입률을 증가시킬 수 있고, 감도나 밀착성 등의 밸런스가 잡히기 쉬운 경향이 있다.

[0242] 다가 알코올로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 1,2,3-프로판트리올 중에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 다가 알코올이 바람직하다.

[0243] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 로는, 전술한 것 이외에, 예를 들어, 한국 공개특허 제10-2013-0022955호에 기재된 것을 들 수 있다.

[0244] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 30 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 50 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하며, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 180 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 110 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다.

[0245] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 산가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 산가를 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0246] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 산가는 10 ~ 200 mgKOH/g 이 바람직하고, 20 ~ 180 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 30 ~ 150 mgKOH/g 이 더욱 바람직하고, 40 ~ 120 mgKOH/g 이 보다 더 바람직하고, 50 ~ 110 mgKOH/g 이 특히 바람직하다.

[0247] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1000 이상, 바람직하게는 2000 이상, 보다 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 3500 이상이고, 또, 통상적으로 30000 이하, 바람직하게는 15000 이하, 보다 바람직하게는 10000 이하, 더욱 바람직하게는 8000 이하, 특히 바람직하게는 6000 이하이다.

[0248] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 Mw 를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 Mw 를 상기 상한값 이하로 함으로써 잔류물이 저감되는 경향이 있다.

[0249] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 1000 ~ 30000 이 바람직하고, 2000 ~ 15000 이 보다 바람직하고, 3000 ~ 10000 이 더욱 바람직하고, 3500 ~ 8000 이 보다 더 바람직하고, 3500 ~ 6000 이 특히 바람직하다.

[0250] (a) 알칼리 가용성 수지가 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 를 포함하는 경우, (a) 알칼리 가용성 수지의

총량에 대한 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 50 질량% 이상이 바람직하고, 60 질량% 이상이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상이 특히 바람직하다.

[0251] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 잔류물이 저감되는 경향이 있다.

[0252] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 는, 종래 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 구체적으로는, 상기 에폭시 수지를 유기 용제에 용해시키고, 촉매와 열중합 금지제의 공존하, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 및/또는 그 에스테르 화합물을 첨가하여 부가 반응시키고, 추가로 다염기산 및/또는 그 무수물을 첨가하여 반응을 계속하는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 일본 특허공보 제3938375호, 일본 특허공보 제5169422호에 기재되어 있는 방법을 사용할 수 있다.

[0253] 여기서, 반응에 사용하는 유기 용제로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 유기 용제의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

[0254] 상기 촉매로는, 예를 들어, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, 트리벤질아민 등의 제 3 급 아민류, 테트라메틸암모늄클로라이드, 메틸트리에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 트리메틸벤질암모늄클로라이드 등의 제 4 급 암모늄염류, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물, 트리페닐스티빈 등의 스티빈류 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

[0255] 열중합 금지제로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

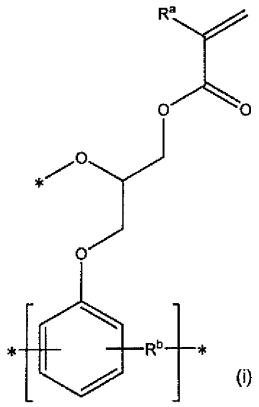
[0256] 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및/또는 그 에스테르 화합물의 사용량으로는, 에폭시 수지의 에폭시기의 1 화학 당량에 대하여 통상적으로 0.7 ~ 1.3 화학 당량, 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 화학 당량이 되는 양으로 할 수 있다.

[0257] 다염기산 및/또는 그 무수물의 사용량으로는, 상기 부가 반응으로 생성된 수산기의 1 화학 당량에 대하여, 통상적으로 0.1 ~ 1.2 화학 당량, 바람직하게는 0.2 ~ 1.1 화학 당량이 되는 양으로 할 수 있다.

[0258] 부가 반응시의 온도로는, 통상적으로 60 ~ 150 ℃, 바람직하게는 80 ~ 120 ℃ 의 온도로 할 수 있다.

[0259] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 중에서도, 막 강도나 직선성의 관점에서, 하기 일반식 (i), 하기 일반식 (ii-1), 하기 일반식 (ii-2), 하기 일반식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조 중, 적어도 1 종을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지가 바람직하다.

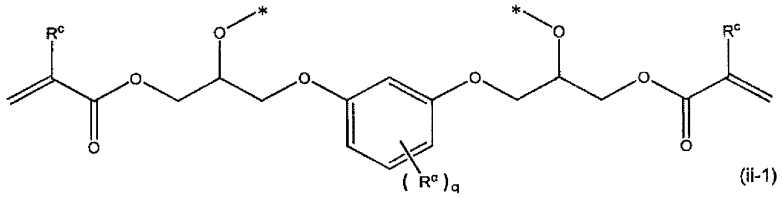
[0260] [화학식 21]

[0261] 

(i)

[0262] (식 (i) 중, R^a 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^b 는 치환기를 가져도 되는 직사슬형 혹은 분기사슬형의 2 가의 지방족기, 치환기를 가져도 되는 2 가의 방향족 고리기, 또는 치환기를 가져도 되는 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 나타낸다. 식 (i) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0263] [화학식 22]

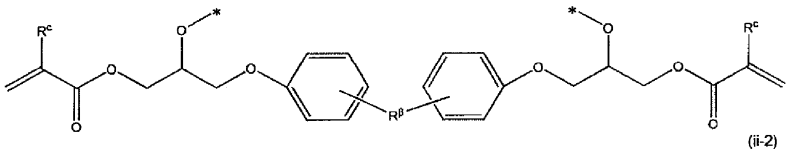


(ii-1)

[0264]

[0265] (식 (ii-1) 중, R^c 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^α 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. q 는 1 이상의 정수이다. 식 (ii-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0266] [화학식 23]

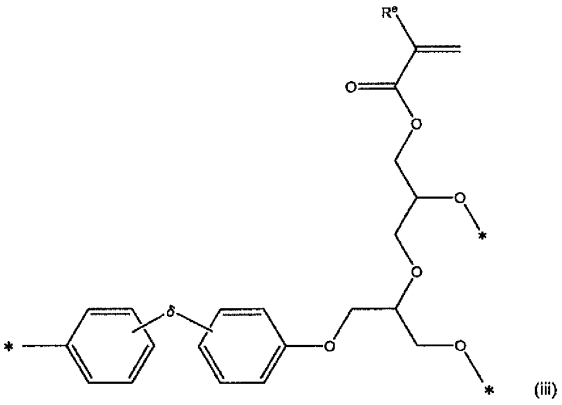


(ii-2)

[0267]

[0268] (식 (ii-2) 중, R^c 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^β 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. 식 (ii-2) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0269] [화학식 24]



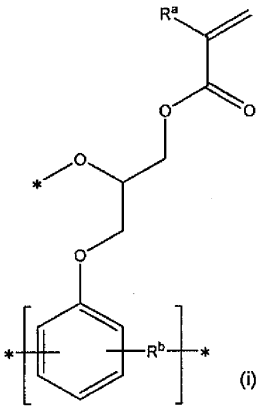
(iii)

[0270]

[0271] (식 (iii) 중, R^e 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. δ 는 단결합, -CO-, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. 식 (iii) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0272] 하기 일반식 (i) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (이하,「에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1)」이라고 칭하는 경우가 있다) 에 대해 상세히 서술한다.

[0273] [화학식 25]

[0274] 

[0275] (식 (i) 중, R^a 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^b 는 치환기를 가져도 되는 직사슬형 혹은 분기사슬형의 2 가의 지방족기, 치환기를 가져도 되는 2 가의 방향족 고리기, 또는 치환기를 가져도 되는 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 나타낸다. 식 (i) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0276] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 중에 포함되는, 상기 식 (i) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0277] (R^b)

[0278] 상기 식 (i) 에 있어서, R^b 는 치환기를 가져도 되는 직사슬형 혹은 분기사슬형의 2 가의 지방족기, 치환기를 가져도 되는 2 가의 방향족 고리기, 또는 치환기를 가져도 되는 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 나타낸다.

[0279] 2 가의 지방족기는, 직사슬형, 분기사슬형의 지방족기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 1 이상이고, 3 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다.

[0280] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0281] 예를 들어, 2 가의 지방족기의 탄소수는 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 15 가 보다 바람직하고, 1 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

[0282] 2 가의 직사슬형 지방족기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 해상성이나 제조 비용의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0283] 2 가의 분기사슬형 지방족기의 구체예로는, 예를 들어, 전술한 2 가의 직사슬형 지방족기에, 측사슬로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기를 갖는 구조를 들 수 있다.

[0284] 2 가의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0285] 2 가의 방향족 고리기로는, 2 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다.

[0286] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0287] 예를 들어, 2 가의 방향족 고리기의 탄소수는 4 ~ 20 이 바람직하고, 5 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 10 이

더욱 바람직하다.

[0288] 2 가의 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다.

[0289] 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리를 들 수 있다.

[0290] 이것들 중에서도 제조 비용의 관점에서, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0291] 2 가의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 경화성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0292] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 가의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 가의 방향족 고리기의 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.

[0293] 2 가의 지방족기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하며, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다.

[0294] 2 가의 지방족기의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. 2 가의 지방족기의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0295] 예를 들어, 2 가의 지방족기의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 1 ~ 3 이 더욱 바람직하다.

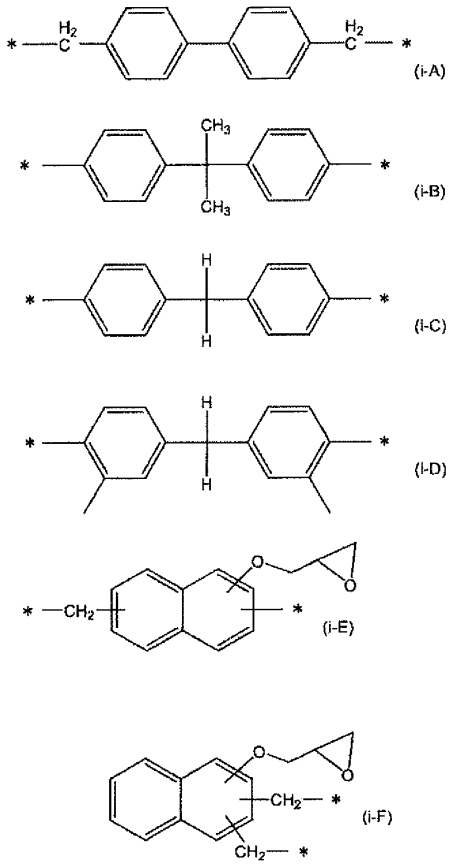
[0296] 2 가의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하며, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다.

[0297] 2 가의 방향족 고리기의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 2 가의 방향족 고리기의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0298] 예를 들어, 2 가의 방향족 고리기의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 1 ~ 3 이 더욱 바람직하다.

[0299] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기의 구체예로는, 예를 들어, 하기 식 (i-A) ~ (i-F) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 골격의 강직성과 막의 소수화의 관점에서, 하기 식 (i-A) 로 나타내는 기가 바람직하다. 이하에 있어서, * 는 결합손을 나타낸다.

[0300] [화학식 26]



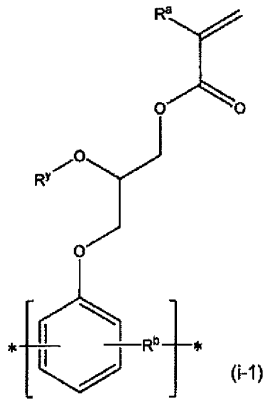
[0301]

[0302] 상기와 같이, 식 (i) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.

[0303] 이것들 중에서도 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0304] 상기 식 (i) 로 나타내는 부분 구조는, 현상 용해성의 관점에서, 하기 식 (i-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0305] [화학식 27]



[0306]

[0307] (식 (i-1) 중, R^a 및 R^b 는, 상기 식 (i) 에 있어서와 동일한 의미이다. R^y 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다. 식 (i-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0308] (R^y)

[0309] R^y 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.

[0310] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 또는 2 개 제거한, 1 가 또는 2 가의 기를 의미한다.

[0311] 상기 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0312] 이것들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0313] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (i-1) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0314] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (i) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다.

[0315] 이 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. 이 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0316] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (i) 로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 8 이 보다 바람직하고, 3 ~ 8 이 더욱 바람직하다.

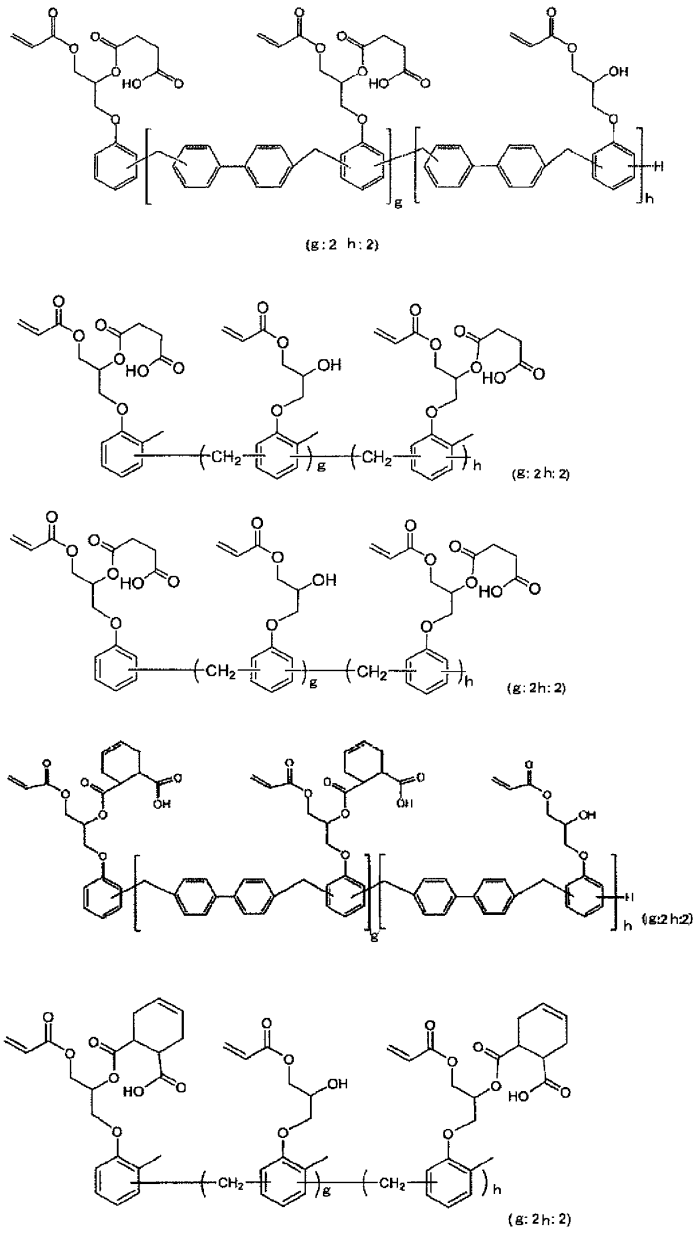
[0317] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (i-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다.

[0318] 이 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. 이 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0319] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (i-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 8 이 보다 바람직하고, 3 ~ 8 이 더욱 바람직하다.

[0320] 이하에 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-1) 의 구체예를 든다.

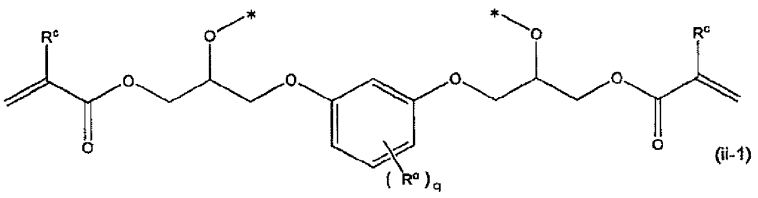
[0321] [화학식 28]



[0322]

[0323] 다음으로, 하기 일반식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및 일반식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지에 대해 상세히 서술한다 (이하, 양방을 합쳐서「에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2)」라고 칭하는 경우가 있다).

[0324] [화학식 29]



[0325]

[0326] (식 (ii-1) 중, R^c 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^a 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. q 는 1 이상의 정수이다. 식 (ii-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0327] 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조를 가짐으로써, 차광성이 양호해지는 경향이 있다.

[0328] (R^{α})

[0329] 상기 식 (ii-1) 에 있어서, R^{α} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0330] R^{α} 에 있어서의 1 가의 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기, 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0331] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하며, 또, 통상적으로 6 이하이고, 4 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다.

[0332] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 지방족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0333] 예를 들어, 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 4 가 보다 바람직하고, 1 ~ 3 이 더욱 바람직하고, 2 ~ 3 이 특히 바람직하다.

[0334] 또, 지방족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다.

[0335] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0336] 예를 들어, 지방족 고리기의 탄소수는 4 ~ 40 이 바람직하고, 4 ~ 30 이 보다 바람직하고, 6 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 8 ~ 15 가 특히 바람직하다.

[0337] 그 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리의 구체예로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0338] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하다.

[0339] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 방향족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0340] 예를 들어, 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 5 가 더욱 바람직하다.

[0341] 그 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다.

[0342] 방향족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하며, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다.

[0343] 탄소수의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0344] 예를 들어, 방향족 고리기의 탄소수는 4 ~ 30 이 바람직하고, 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 6 ~ 15 가 더욱 바람직하다.

[0345] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리의 구체예로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0346] R^{α} 의 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, 이소아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 합성 용이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0347] 이것들 중에서도, 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, R^{α} 가 1 가의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 아다

만틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0348] q 는 1 이상의 정수를 나타내지만, 2 이상이 바람직하고, 또, 3 이하가 바람직하다.

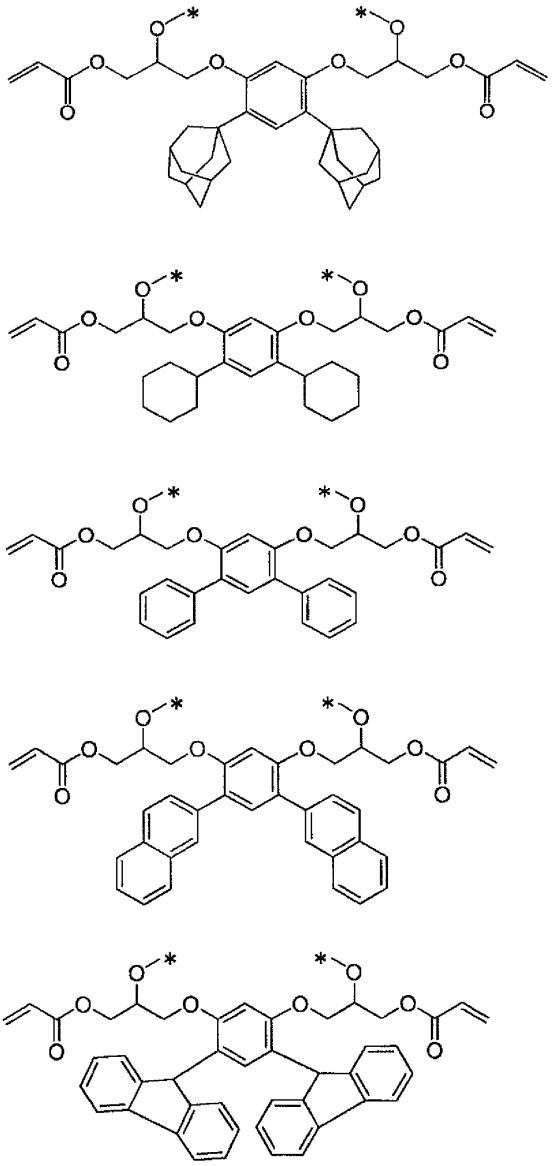
[0349] q 를 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. q 를 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0350] 예를 들어, q 는 1 이상 3 이하의 정수인 것이 바람직하고, 2 이상 3 이하의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0351] 상기와 같이, 식 (ii-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 이것들 중에서도 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0352] 이하에 상기 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다. 이하에 있어서, * 는 결합손을 나타낸다.

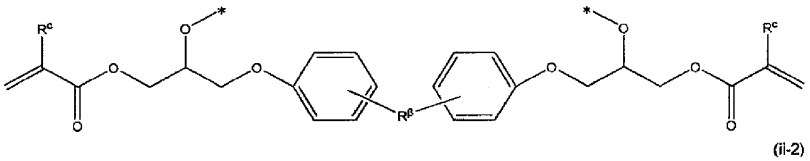
[0353] [화학식 30]



[0354]

[0355] 다음으로, 하기 일반식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지에 대해 상세히 서술한다.

[0356] [화학식 31]

[0357] 

(ii-2)

[0358] (식 (ii-2) 중, R^c 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^β 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. 식 (ii-2) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0359] 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조를 가짐으로써, 차광성이 양호해지는 경향이 있다.

[0360] (R^β)

[0361] 상기 식 (ii-2) 에 있어서, R^β 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0362] R^β 에 있어서의 2 가의 고리형 탄화수소기로는, 2 가의 지방족 고리기, 2 가의 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0363] 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하며, 또, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하다.

[0364] 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0365] 예를 들어, 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 5 가 더욱 바람직하다.

[0366] 2 가의 지방족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 35 이하가 보다 바람직하고, 30 이하가 더욱 바람직하다.

[0367] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0368] 예를 들어, 2 가의 지방족 고리기의 탄소수는 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 35 가 보다 바람직하고, 8 ~ 30 이 더욱 바람직하다.

[0369] 2 가의 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리의 구체예로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0370] 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하다.

[0371] 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0372] 예를 들어, 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 5 가 더욱 바람직하고, 3 ~ 5 가 특히 바람직하다.

[0373] 2 가의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다.

[0374] 2 가의 방향족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다.

[0375] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0376] 예를 들어, 2 가의 방향족 고리기의 탄소수는 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 30 이 보다 바람직하고, 8 ~ 20 이

더욱 바람직하고, 10 ~ 15 가 특히 바람직하다.

[0377] 2 가의 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리의 구체예로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 현상성의 관점에서, 벤젠 고리가 바람직하다.

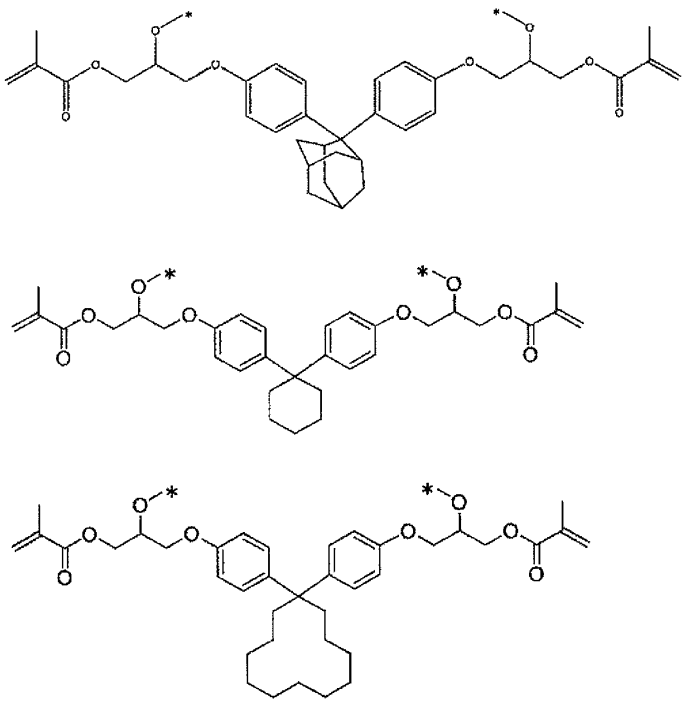
[0378] 2 가의 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 하이드록시기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, 이소아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 합성 간이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0379] 이것들 중에서도, 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, R^{β} 가 2 가의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 2 가의 아다만탄 고리기인 것이 보다 바람직하다.

[0380] 상기와 같이, 식 (ii-2) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 이것들 중에서도 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0381] 이하에 상기 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다. 이하에 있어서, * 는 결합손을 나타낸다.

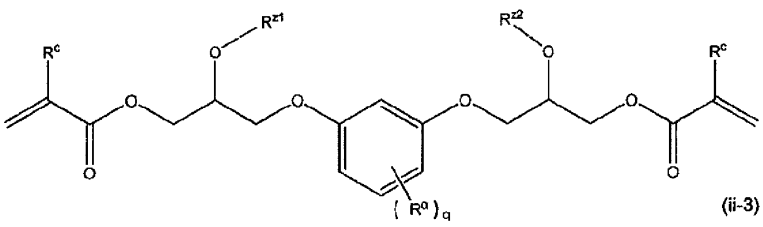
[0382] [화학식 32]



[0383]

[0384] 상기 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조는, 현상성의 관점에서, 하기 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0385] [화학식 33]

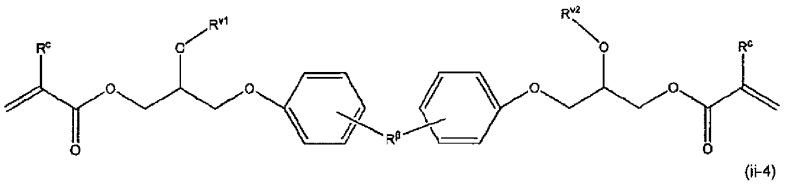


[0386]

[0387] (식 (ii-3) 중, R^c, R^α, 및 q 는 상기 식 (ii-1) 에 있어서와 동일한 의미이다. R^{z1}, R^{z2} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.)

[0388] 상기 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조는, 현상성의 관점에서, 하기 식 (ii-4) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0389] [화학식 34]

[0390] 

[0391] (식 (ii-4) 중, R^c, R^β 는 식 (ii-2) 에 있어서와 동일한 의미이다. R^{v1}, R^{v2} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.)

[0392] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 또는 2 개 제거한, 1 가 또는 2 가의 기를 의미한다.

[0393] 상기 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0394] 이것들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0395] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-1), 상기 식 (ii-2), 상기 식 (ii-3), 또는 상기 식 (ii-4) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0396] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다.

[0397] 상기 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.
상기 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0398] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 15 가 보다 바람직하고, 3 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

[0399] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다.

[0400] 상기 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.
상기 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0401] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 15 가 보다 바람직하고, 3 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

[0402] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다.

[0403] 상기 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향

이 있다.

[0404] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 15 가 보다 바람직하고, 3 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

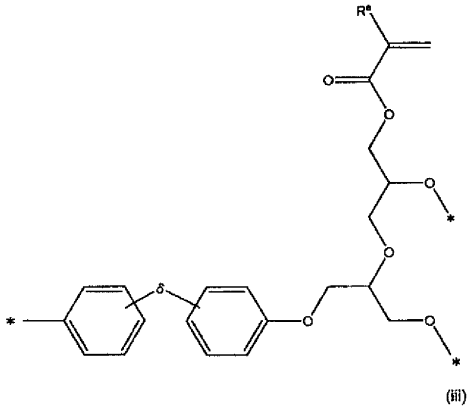
[0405] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-4) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다.

[0406] 상기 식 (ii-4) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.
상기 식 (ii-4) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0407] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-2) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (ii-4) 로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 15 가 보다 바람직하고, 3 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

[0408] 다음으로, 하기 일반식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (이하,「에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3)」이라고 칭하는 경우가 있다) 에 대해 상세히 서술한다.

[0409] [화학식 35]



(iii)

[0410]

[0411] (식 (iii) 중, R^e 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. δ 는 단결합, -CO-, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. 식 (iii) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0412] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3) 중에 포함되는, 상기 식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0413] (δ)

[0414] 상기 식 (iii) 에 있어서, δ 는 단결합, -CO-, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0415] δ 에 있어서의 알킬렌기는 직사슬이어도 되고, 분기사슬이어도 되지만, 현상 용해성의 관점에서는 직사슬인 것이 바람직하고, 현상 밀착성의 관점에서는 분기사슬인 것이 바람직하다.

[0416] 알킬렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하며, 또, 통상적으로 6 이하이고, 4 이하가 바람직하다.

[0417] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0418] 예를 들어, 알킬렌기의 탄소수는 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 4 가 보다 바람직하고, 2 ~ 4 가 더욱 바람직하다.

[0419] 알킬렌기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기를 들 수 있고, 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 에틸렌기, 프로필렌기가 바람직하고, 프로필렌기가 보다 바람직하

다.

[0420] 알킬렌기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0421] δ 에 있어서의 2 가의 고리형 탄화수소기로는, 2 가의 지방족 고리기, 2 가의 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0422] 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하며, 또, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하다.

[0423] 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0424] 예를 들어, 2 가의 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 5 가 더욱 바람직하다.

[0425] 2 가의 지방족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 35 이하가 보다 바람직하고, 30 이하가 더욱 바람직하다.

[0426] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0427] 예를 들어, 2 가의 지방족 고리기의 탄소수는 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 35 가 보다 바람직하고, 8 ~ 30 이 더욱 바람직하다.

[0428] 2 가의 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리의 구체예로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0429] 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 1 이상이고, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 통상적으로 10 이하이고, 5 이하가 바람직하다.

[0430] 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0431] 예를 들어, 2 가의 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 5 가 더욱 바람직하고, 3 ~ 5 가 특히 바람직하다.

[0432] 2 가의 방향족 고리기로는, 2 가의 방향족 탄화수소 고리기, 2 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다.

[0433] 2 가의 방향족 고리기의 탄소수는 통상적으로 4 이상이고, 6 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다.

[0434] 탄소수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 탄소수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0435] 예를 들어, 2 가의 방향족 고리기의 탄소수는 4 ~ 40 이 바람직하고, 6 ~ 30 이 보다 바람직하고, 8 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 10 ~ 15 가 특히 바람직하다.

[0436] 2 가의 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리의 구체예로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 벤젠 고리가 바람직하다.

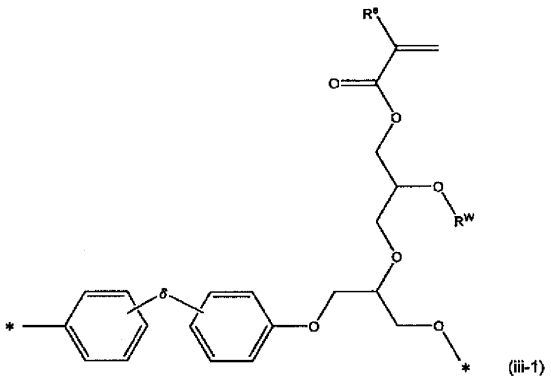
[0437] 2 가의 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, 이소아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 합성 간이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0438] 이것들 중에서도, 현상성의 관점에서, δ 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기인 것이 바람직하고, 디메틸메틸렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0439] 상기와 같이, 식 (iii) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않으며, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 이것들 중에서도 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0440] 상기 식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조는, 현상 용해성의 관점에서, 하기 식 (iii-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0441] [화학식 36]

[0442] 

[0443] (식 (iii-1) 중, R^e 및 δ 는 상기 식 (iii) 에 있어서와 동일한 의미이다. R^W 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다. 식 (iii-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0444] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 또는 2 개 제거한, 1 가 또는 2 가의 기를 의미한다.

[0445] 상기 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0446] 이것들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0447] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하며, 또, 18 이하가 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다.

[0448] 상기 식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기 식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0449] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (iii) 으로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 18 이 바람직하고, 5 ~ 15 가 보다 바람직하고, 10 ~ 15 가 더욱 바람직하다.

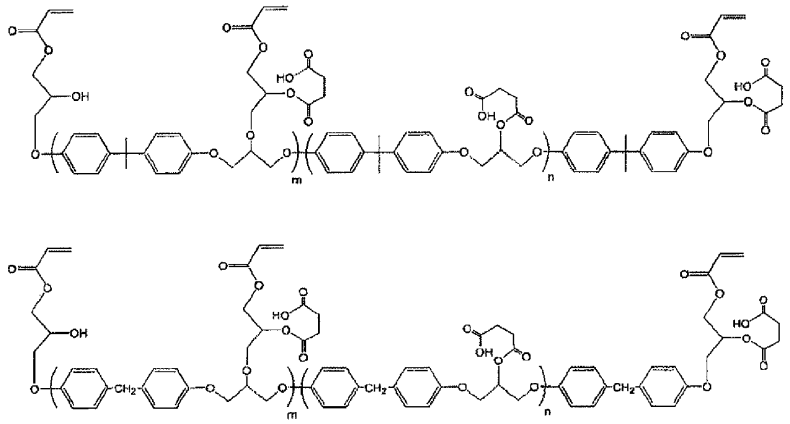
[0450] 또, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (iii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 5 이상이 더욱 바람직하며, 또, 18 이하가 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다.

[0451] 상기 식 (iii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기 식 (iii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0452] 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3) 1 분자 중에 포함되는, 상기 식 (iii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 1 ~ 18 이 바람직하고, 3 ~ 15 가 보다 바람직하고, 5 ~ 15 가 더욱 바람직하다.

[0453] 이하에 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12-3) 의 구체예를 든다.

[0454] [화학식 37]



[0455]

[0456] (a) 알칼리 가용성 수지가 아크릴 공중합 수지 (A11) 과 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 양방을 포함하는 경우, 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 함유 비율은, 아크릴 공중합 수지 (A11) 과 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 합계 함유량에 대하여, 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 40 질량% 이상이 특히 바람직하며, 또 90 질량% 이하가 바람직하고, 75 질량% 이하가 보다 바람직하고, 60 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 50 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0457] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 잔류물이 저감되는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0458] (a) 알칼리 가용성 수지가 아크릴 공중합 수지 (A11) 과 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 양방을 포함하는 경우, 예를 들어, 아크릴 공중합 수지 (A11) 과 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 의 합계 함유량에 대한, 아크릴 공중합 수지 (A11) 의 함유 비율은 10 ~ 90 질량% 가 바람직하고, 20 ~ 75 질량% 가 보다 바람직하고, 30 ~ 60 질량% 가 더욱 바람직하고, 40 ~ 50 질량% 가 특히 바람직하다.

[0459] 본 발명에 있어서의 (a) 알칼리 가용성 수지는, 아크릴 공중합 수지 (A11) 이나, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (A12) 이외에, 그 밖의 알칼리 가용성 수지를 포함하고 있어도 된다.

[0460] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 5 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 40 질량% 이상, 특히 바람직하게는 50 질량% 이상, 또, 통상적으로 90 질량% 이하, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하이다.

[0461] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 표면 경도가 향상되는 경향이 있다.

[0462] 예를 들어, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은 5 ~ 90 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 질량% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 80 질량% 가 보다 더 바람직하고, 40 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하고, 50 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다.

[0463] 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 후술하는 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유 비율 및 (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율의 총합은, 특별히 한정되지 않지만, 10 질량% 이상이 바람직하고, 30 질량% 이상이 보다 바람직하고, 50 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 60 질량% 이상이 특히 바람직하며, 또, 90 질량% 이하가 바람직하고, 85 질량% 이하가 보다 바람직하고, 80 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 75 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0464] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 격벽의 형상이 양호해지는 경향이 있다.

[0465] 예를 들어, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유 비율 및 (a) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율의 총합은 10 ~ 90 질량% 가 바람직하고, 30 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 50

~ 80 질량% 가 더욱 바람직하고, 60 ~ 75 질량% 가 특히 바람직하다.

[0466] [1-1-2] (b) 광중합 개시제

[0467] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (b) 광중합 개시제를 함유한다. (b) 광중합 개시제는, 광을 직접 흡수하여, 분해 반응 또는 수소 인발 반응을 일으켜, 중합 활성 라디칼을 발생시키는 기능을 갖는 성분이다. 필요에 따라, (b) 광중합 개시제에 추가하여, 중합 촉진제 (연쇄 이동제), 증감 색소 등의 부가제를 첨가하여 사용해도 된다.

[0468] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (b) 광중합 개시제로서, 이 분야에서 통상적으로 사용되고 있는 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 이와 같은 광중합 개시제로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소59-152396호, 일본 공개특허공보 소61-151197호에 기재된 티타노센 화합물을 포함하는 메탈로센 화합물 ; 일본 공개특허공보 2000-56118호에 기재된 헥사아릴비이미다졸 유도체 ; 일본 공개특허공보 평10-39503호에 기재된 할로메틸화옥사디아졸 유도체, 할로메틸-s-트리아진 유도체, N-페닐글리신 등의 N-아릴-α-아미노산류, N-아릴-α-아미노산염류, N-아릴-α-아미노산에스테르류 등의 라디칼 활성제, α-아미노알킬페논 유도체 ; 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공개특허공보 2006-36750호 등에 기재되어 있는 옥심에스테르계 화합물을 들 수 있다.

[0469] 구체적으로는, 예를 들어, 메탈로센 화합물로는, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,4-디플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄 [2,6-디-플루오로-3-(피로-1-일)-페닐] 을 들 수 있다.

[0470] 헥사아릴비이미다졸 유도체로는, 예를 들어, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-비스(3'-메톡시페닐)이미다졸 2 량체, 2-(2'-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, 2-(2'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, (4'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체를 들 수 있다.

[0471] 할로메틸화옥사디아졸 유도체로는, 예를 들어, 2-트리클로로메틸-5-(2'-벤조푸릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-[β-(2'-벤조푸릴)비닐]-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-[β-(2'-(6"-벤조푸릴)비닐)]-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-푸릴-1,3,4-옥사디아졸을 들 수 있다.

[0472] 할로메틸-s-트리아진 유도체로는, 예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진을 들 수 있다.

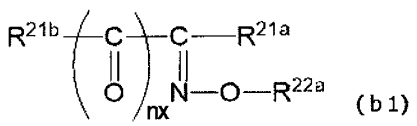
[0473] α-아미노알킬페논 유도체로는, 예를 들어, 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온을 들 수 있다.

[0474] 광중합 개시제로는, 특히, 감도나 제판성의 점에서 옥심에스테르계 화합물이 유효하다.

[0475] 페놀성 수산기를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 사용하는 경우 등에는, 감도의 점에서 불리해지기 때문에, 특히 이와 같은 감도가 우수한 옥심에스테르계 화합물이 유용하다. 옥심에스테르계 화합물은, 광 반응의 양자 수율이 높고, 생성되는 라디칼의 활성이 높기 때문에, 감도가 높고, 또한 열 반응에 대하여 안정적이며, 소량으로 고감도의 감광성 수지 조성물을 얻는 것이 가능하다.

[0476] 옥심에스테르계 화합물로는, 예를 들어, 하기 일반식 (b1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0477] [화학식 38]

[0478] 

(b1)

[0479] 상기 식 (b1) 중, R^{21a} 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0480] R^{21b} 는 방향 고리를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0481] R^{22a} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알카노일기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아로일기를 나타낸다.

[0482] nx 는 0 또는 1 의 정수를 나타낸다.

[0483] R^{21a} 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0484] R^{21a} 에 있어서의 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해성이나 감도의 관점에서, 통상적으로 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 또, 통상적으로 20 이하, 바람직하게는 15 이하, 보다 바람직하게는 10 이하이다.

[0485] 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기를 들 수 있다.

[0486] 그 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 방향족 고리기, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기, 4-(2-메톡시-1-메틸)에톡시-2-메틸페닐기, N-아세틸-N-아세톡시아미노기를 들 수 있고, 감도의 관점에서는, N-아세틸-N-아세톡시아미노기인 것이 바람직하다.

[0487] R^{21a} 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물에 대한 용해성의 관점에서 5 이상인 것이 바람직하다. 또, 현상성의 관점에서 30 이하인 것이 바람직하고, 20 이하인 것이 보다 바람직하고, 12 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0488] 방향족 고리기의 구체예로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 푸릴기를 들 수 있고, 이것들 중에서도 현상성의 관점에서, 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0489] 그 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기, 알킬기, 알콕시기, 이들 치환기가 연결된 기를 들 수 있고, 현상성의 관점에서 알킬기, 알콕시기, 이것들을 연결한 기가 바람직하고, 연결된 알콕시기가 보다 바람직하다.

[0490] R^{21b} 는 방향 고리를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0491] R^{21b} 로는, 바람직하게는 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환되어 있어도 되는 티오크산토닐기, 치환되어 있어도 되는 플루오레닐기, 치환되어 있어도 되는 디페닐술파이드기, 또는 치환되어 있어도 되는 인돌릴기를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 감도의 관점에서, 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기가 바람직하다.

[0492] R^{22a} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알카노일기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아로일기를 나타낸다.

[0493] R^{22a} 에 있어서의 알카노일기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해성이나 감도의 관점에서, 바람직하게는 2 이상이다. 또, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하, 보다 더 바람직하게는 5 이하이다.

[0494] 알카노일기의 구체예로는, 예를 들어, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기를 들 수 있다.

[0495] 그 알카노일기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 방향족 고리기, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기를 들 수 있고, 합성 용이성의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0496] R^{22a} 에 있어서의 아로일기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해성이나 감도의 관점에서, 바람직하게는 7 이상이다. 또, 바람직하게는 20 이하, 바람직하게는 15 이하, 보다 바람직하게는 10 이하이다.

[0497] 아로일기의 구체예로는, 예를 들어, 벤조일기, 나프토일기를 들 수 있다.

[0498] 그 아로일기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기, 알킬기를 들 수 있고, 합성 용이성의 관점에서는, 무치환인 것이 바람직하다.

[0499] 이것들 중에서도, 감도의 관점에서, R^{22a} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알카노일기인 것이 바람직하고, 무치환

의 알카노일기인 것이 보다 바람직하고, 아세틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0500] 상기 식 (b1) 로 나타내는 옥심에스테르계 화합물로는, 예를 들어, 일본 특허공보 4454067호, 국제공개 제2002/100903호, 국제공개 제2012/45736호, 국제공개 제2015/36910호, 국제공개 제2006/18973호, 국제공개 제2008/78678호, 일본 특허공보 4818458호, 국제공개 제2005/80338호, 국제공개 제2008/75564호, 국제공개 제2009/131189호, 국제공개 제2010/133077호, 국제공개 제2010/102502호, 국제공개 제2012/68879호에 기재되어 있는 광중합 개시제 등을 사용할 수 있다.

[0501] (b) 광중합 개시제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0502] (b) 광중합 개시제에는, 필요에 따라, 감응 감도를 높일 목적으로, 화상 노광 광원의 파장에 따른 증감 색소, 중합 촉진제를 배합시킬 수 있다.

[0503] 증감 색소로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평4-221958호, 일본 공개특허공보 평4-219756호에 기재된 크산텐 색소, 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 복소 고리를 갖는 쿠마린 색소, 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 3-케토쿠마린 화합물, 일본 공개특허공보 평6-19240호에 기재된 피로메텐 색소, 그 밖에, 일본 공개특허공보 소47-2528호, 일본 공개특허공보 소54-155292호, 일본 특허공보 소45-37377호, 일본 공개특허공보 소48-84183호, 일본 공개특허공보 소52-112681호, 일본 공개특허공보 소58-15503호, 일본 공개특허공보 소60-88005호, 일본 공개특허공보 소59-56403호, 일본 공개특허공보 평2-69호, 일본 공개특허공보 소57-168088호, 일본 공개특허공보 평5-107761호, 일본 공개특허공보 평5-210240호, 일본 공개특허공보 평4-288818호에 기재된 디알킬아미노벤젠 골격을 갖는 색소를 들 수 있다.

[0504] 이들 증감 색소 중 바람직한 것은, 아미노기 함유 증감 색소이고, 더욱 바람직한 것은, 아미노기 및 페닐기를 동일 분자 내에 갖는 화합물이다.

[0505] 특히, 바람직한 증감 색소로는, 예를 들어, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 2-아미노벤조페논, 4-아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4-디아미노벤조페논 등의 벤조페논계 화합물 ; 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[4,5]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[6,7]벤조옥사졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤즈이미다졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤즈이미다졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-티아디아졸, (p-디메틸아미노페닐)피리딘, (p-디에틸아미노페닐)피리딘, (p-디메틸아미노페닐)퀴놀린, (p-디에틸아미노페닐)퀴놀린, (p-디메틸아미노페닐)피리미딘, (p-디에틸아미노페닐)피리미딘 등의 p-디알킬아미노페닐기 함유 화합물을 들 수 있다.
이 중 가장 바람직한 것은, 4,4'-디알킬아미노벤조페논이다.

[0506] 증감 색소도 또 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0507] 중합 촉진제로는, 예를 들어, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 4-디메틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논 등의 방향족 아민 ; n-부틸아민, N-메틸디에탄올아민, 벤조산 2-디메틸아미노에틸 등의 지방족 아민이 사용된다.

[0508] 중합 촉진제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0509] 또 상기 (b) 광중합 개시제와 병용하여, 연쇄 이동제를 사용해도 된다.

[0510] 연쇄 이동제로는, 예를 들어, 메르캅토기 함유 화합물이나, 사염화탄소를 들 수 있고, 연쇄 이동 효과가 높은 경향이 있는 점에서 메르캅토기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이것은, S-H 결합 에너지가 작음으로써 결합 개열이 일어나기 쉬워, 수소 인발 반응이나 연쇄 이동 반응을 일으키기 쉽기 때문인 것으로 생각되며, 감도 향상이나 표면 경화성에 유효하다.

[0511] 메르캅토기 함유 화합물로는, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸린, β-메르캅토나프탈렌, 1,4-디메틸메르캅토벤젠 등의 방향족 고리를 갖는 메르캅토기 함유 화합물 ; 헥산디티올, 데칸디티올, 부탄디올비스(3-메르캅토프로피오네이트), 부탄디올비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 트리스하이드록시에틸트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 부탄디올비스(3-메르캅토부티레이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트),

트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등의 지방족계의 메르캅토기 함유 화합물 ; 특히, 메르캅토기를 복수 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0512] 이 중, 방향족 고리를 갖는 메르캅토기 함유 화합물 중에서는 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸이 바람직하고, 지방족계의 메르캅토기 함유 화합물 중에서는, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 바람직하다.

[0513] 이것들은 다양한 것을 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0514] 이것들 중에서도, 감도의 관점에서, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 및 2-메르캅토벤조옥사졸로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상과, 광중합 개시제를 조합하여, 광중합 개시제계로서 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸을 사용해도 되고, 2-메르캅토벤조이미다졸을 사용해도 되고, 2-메르캅토벤조티아졸과 2-메르캅토벤조이미다졸을 병용하여 사용해도 된다. 또, (b) 광중합 개시제로서, 비이미다졸 유도체류를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0515] 또, 감도의 관점에서, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트) 로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 감도의 관점에서, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 및 2-메르캅토벤조옥사졸로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상과, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트) 로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상과, (b) 광중합 개시제를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0516] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (b) 광중합 개시제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상, 특히 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 통상적으로 25 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 7 질량% 이하, 특히 바람직하게는 5 질량% 이하이다.

[0517] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 표면 평활성이 향상되는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0518] 또, 감광성 수지 조성물 중의 후술하는 (c) 에틸렌성 불포화 화합물에 대한 (b) 광중합 개시제의 배합비로는, (c) 에틸렌성 불포화 화합물 100 질량부에 대하여, 5 질량부 이상이 바람직하고, 10 질량부 이상이 보다 바람직하고, 20 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 25 질량부 이상이 보다 더 바람직하고, 30 질량부 이상이 특히 바람직하며, 또, 200 질량부 이하가 바람직하고, 100 질량부 이하가 보다 바람직하고, 50 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 40 질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0519] 이 배합비를 상기 하한값 이상으로 함으로써 표면 평활성이 개선되는 경향이 있다. 이 배합비를 상기 상한값 이하로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0520] [1-1-3] (c) 에틸렌성 불포화 화합물

[0521] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유한다. (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 포함함으로써, 도막의 경화성이 높아지고, 또 밀착성이 향상되는 것으로 생각된다.

[0522] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (c) 에틸렌성 불포화 화합물은, 알킬렌옥사이드기를 함유하는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 를 포함하며, 그 중에서도 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이다. 특히 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 함유함으로써, 알킬렌옥사이드기에 포함되는 산소 원자가 친수성인 점에서, 현상액에 대한 친화성이 높아져, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 가 크고, (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량이 적은 경우에 있어서도 용해 시간이 짧아지는 것으로 생각된다.

[0523] (c) 에틸렌성 불포화 화합물은, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물을 의미하지만, 중합

성, 가교성, 및 그것에 수반되는 노광부와 비노광부의 현상액 용해성의 차이를 확대시킬 수 있거나 하는 점에서, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 2 개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하며, 또, 그 불포화 결합은 (메트)아크릴로일옥시기에서 유래하는 것, 요컨대, (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

[0524] 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 은, 알킬렌옥사이드 변성된 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 것이, 감도의 관점에서 바람직하다.

[0525] 본 발명에 있어서는, (c) 에틸렌성 불포화 화합물로는, 특히, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 에틸렌성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0526] 다관능 에틸렌성 단량체가 갖는 에틸렌성 불포화기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 개 이상, 보다 바람직하게는 3 개 이상이고, 또, 바람직하게는 15 개 이하, 보다 바람직하게는 10 개 이하, 더욱 바람직하게는 8 개 이하, 특히 바람직하게는 6 개 이하이다.

[0527] 에틸렌성 불포화기의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 표면 평활성이 향상되는 경향이 있다. 에틸렌성 불포화기의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 보다 양호해지는 경향이 있다.

[0528] 예를 들어, 다관능 에틸렌성 단량체가 갖는 에틸렌성 불포화기의 수는 2 ~ 15 개가 바람직하고, 2 ~ 10 개가 보다 바람직하고, 2 ~ 8 개가 더욱 바람직하고, 3 ~ 8 개가 보다 더 바람직하고, 3 ~ 6 개가 특히 바람직하다.

[0529] 에틸렌성 불포화 화합물 (c1') 중의 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 의 구체예로는, 예를 들어, 측사슬에 알킬렌옥사이드기를 포함하는 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르를 들 수 있다.

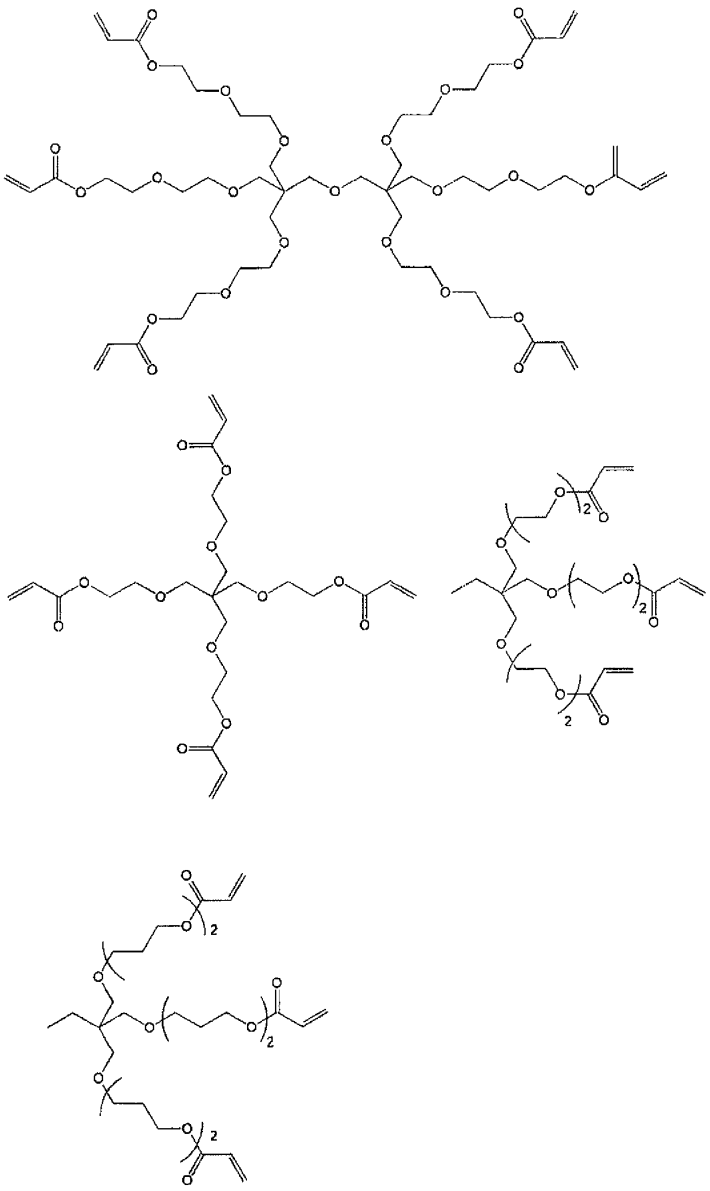
[0530] 상기 알킬렌옥사이드기로는, 예를 들어, 임의의 반복 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0531] 상기 지방족 폴리하이드록시 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 글리세롤 등을 들 수 있다.

[0532] 상기 불포화 카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산을 들 수 있다.

[0533] 이것들 중에서도, 용해 속도의 관점에서 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 로서, 이하의 구조를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0534] [화학식 39]

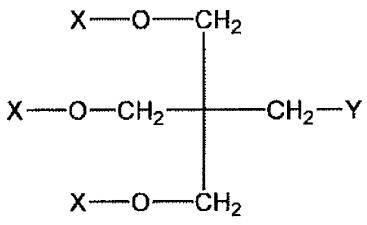


[0535]

[0536] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0537] 또한, 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 은 하기 일반식 (c1-1-1) 로 나타내는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1-1) 을 함유하는 것이 바람직하다.

[0538] [화학식 40]

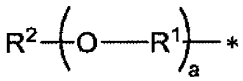


(c1-1-1)

[0539]

[0540] (식 (c1-1-1) 중의 X 는 하기 일반식 (c1-1-2) 로 나타낸다. X 는 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. Y 는 메틸기 또는 하기 일반식 (c1-1-4) 로 나타낸다.)

[0541] [화학식 41]

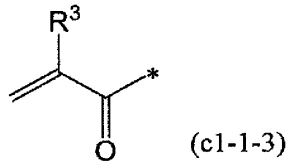


(c1-1-2)

[0542]

[0543] (식 (c1-1-2) 중의 R^1 은 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌기를 나타낸다. a 는 1 ~ 9 의 정수를 나타낸다. a 가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은, 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다. R^2 는 하기 일반식 (c1-1-3) 으로 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0544] [화학식 42]

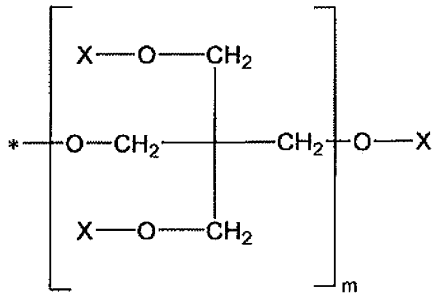


(c1-1-3)

[0545]

[0546] (식 (c1-1-3) 중의 R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0547] [화학식 43]



(c1-1-4)

[0548]

[0549] (식 (c1-1-4) 중의 m 은 0 또는 1 이다. * 는 결합손을 나타낸다. X 는 상기 일반식 (c1-1-2) 로 나타내고, X 는 각각 상이해도 되고, 동일해도 된다.)

[0550] 용해 속도의 점에서, 상기 일반식 (c1-1-1) 중의 Y 는, 상기 일반식 (c1-1-4) 로 나타내는 것이 바람직하고, 상기 일반식 (c1-1-4) 중의 m 이 1 인 것이 바람직하다.

[0551] 또, 합성 용이성의 점에서, X 는 동일한 것이 바람직하다.

[0552] 식 (c1-1-2) 중의 R^1 에 있어서의 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기사슬형이어도 되고, 고리형이어도 되고, 그것들의 조합이어도 된다. 용제 용해성, 내용제성의 관점에서 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하다.

[0553] 알킬렌기의 탄소수는 2 ~ 4 이면 특별히 한정되지 않지만, 2 ~ 3 이 바람직하고, 2 가 더욱 바람직하다. 탄소수를 상기 범위 내로 함으로써 도막 감도, 내용제성이 향상되는 경향이 있다.

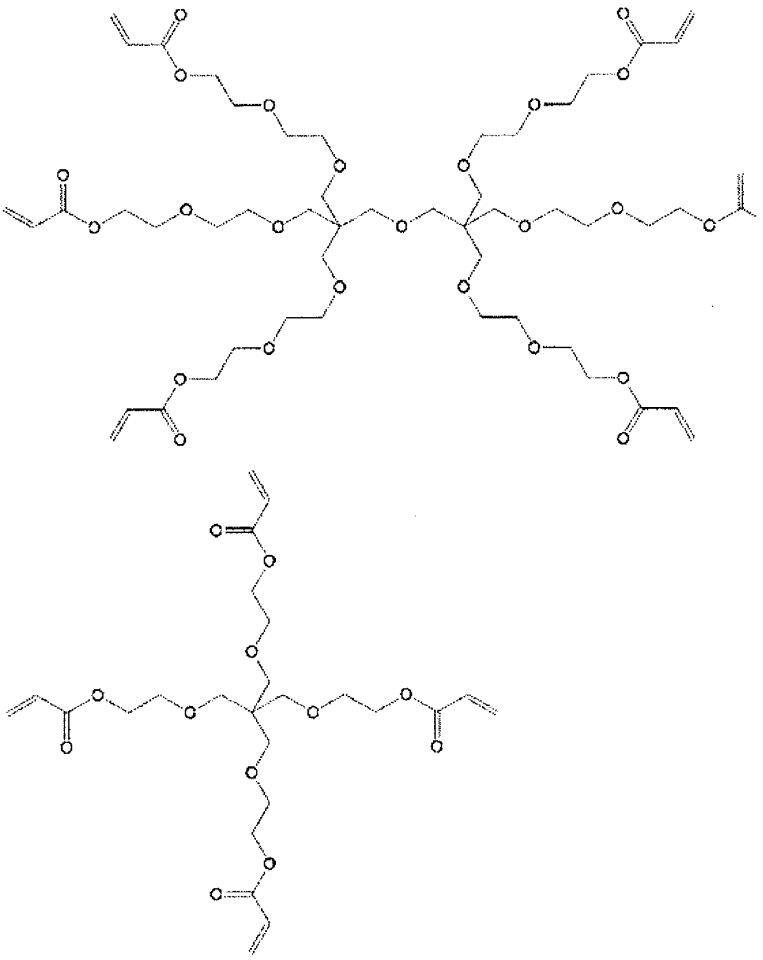
[0554] R^1 의 알킬렌기로는, 예를 들어, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, 이소프로필렌기를 들 수 있다. 용해 속도의 관점에서, n-프로필렌기, 에틸렌기가 바람직하고, 에틸렌기가 보다 바람직하다.

[0555] 용해 속도의 점에서, 상기 일반식 (c1-1-2) 중의 a 는, 2 ~ 9 의 정수인 것이 바람직하고, 2 ~ 4 의 정수인 것이 더욱 바람직하다.

[0556] 이것들 중에서도, 용해 속도의 관점에서 에틸렌성 불포화 화합물 (c1-1) 로서, 이하의 구조를 갖는 것을 사용하

는 것이 바람직하다.

[0557] [화학식 44]



[0558]

[0559] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중의 (c) 에틸렌성 불포화 화합물은, 알킬렌옥사이드기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 3 개 이상 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 외에, 그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물을 포함할 수 있다.

[0560] 여기서 사용되는 그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물은, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물을 의미하지만, 중합성, 가교성, 및 그것에 수반되는 노광부와 비노광부의 현상액 용해성의 차이를 확대시킬 수 있거나 하는 점에서, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 2 개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하며, 또, 그 불포화 결합은 (메트)아크릴로일옥시기에서 유래하는 것, 요컨대, (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

[0561] 본 발명에 있어서는, 그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물로는, 특히, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 에틸렌성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0562] 다관능 에틸렌성 단량체가 갖는 에틸렌성 불포화기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 개 이상, 보다 바람직하게는 3 개 이상이고, 또, 바람직하게는 15 개 이하, 보다 바람직하게는 10 개 이하, 더욱 바람직하게는 8 개 이하, 특히 바람직하게는 6 개 이하이다.

[0563] 에틸렌성 불포화기의 수를 상기 하한값 이상으로 함으로써 표면 평활성이 향상되는 경향이 있다. 에틸렌성 불포화기의 수를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 보다 양호해지는 경향이 있다.

[0564] 예를 들어, 다관능 에틸렌성 단량체가 갖는 에틸렌성 불포화기의 수는 2 ~ 15 개가 바람직하고, 2 ~ 10 개가 보다 바람직하고, 2 ~ 8 개가 더욱 바람직하고, 3 ~ 8 개가 보다 더 바람직하고, 3 ~ 6 개가 특히 바람직하다.

[0565] 그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과, 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르를 들 수 있다.

[0566] 상기 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 등의 지방족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르, 이들 예시 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대체한 메타크릴산에스테르, 동일하게 이타코네이트로 대체한 이타콘산에스테르, 크로토네이트로 대체한 크로톤산에스테르 혹은 말레에이트로 대체한 말레산에스테르를 들 수 있다.

[0567] 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 하이드로퀴논디아크릴레이트, 하이드로퀴논디메타크릴레이트, 레조르신디아크릴레이트, 레조르신디메타크릴레이트, 피로갈롤트리아크릴레이트 등의 방향족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르를 들 수 있다.

[0568] 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과, 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르로는 반드시 단일물은 아니지만, 대표적인 구체예로는, 예를 들어, 아크릴산, 프탈산, 및 에틸렌글리콜의 축합물 ; 아크릴산, 말레산, 및 디에틸렌글리콜의 축합물 ; 메타크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리트리톨의 축합물 ; 아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린의 축합물 ; 을 들 수 있다.

[0569] 그 밖에, 본 발명에 사용되는 그 밖의 다관능 에틸렌성 단량체의 예로는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르 또는 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 및 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르를 반응시켜 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트류 ; 다가 에폭시 화합물과 하이드록시(메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산의 부가 반응물과 같은 에폭시아크릴레이트류 ; 에틸렌비스아크릴아미드 등의 아크릴아미드류 ; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류 ; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물을 들 수 있다.

[0570] 우레탄(메트)아크릴레이트류로는, 예를 들어, DPHA-40H, UX-5000, UX-5002D-P20, UX-5003D, UX-5005 (일본 화약사 제조), U-2PPA, U-6LPA, U-10PA, U-33H, UA-53H, UA-32P, UA-1100H (신나카무라 화학 공업사 제조), UA-306H, UA-510H, UF-8001G (쿄에이샤 화학사 제조), UV-1700B, UV-7600B, UV-7605B, UV-7630B, UV7640B (일본 합성 화학 공업사 제조) 를 들 수 있다.

[0571] 이것들 중에서도, 해상성의 관점에서 그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물로서, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르류 또는 우레탄(메트)아크릴레이트류를 사용하는 것이 바람직하고, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리스(메트)아크릴로일옥시메틸에틸프탈산, 펜타에리트리톨테트라 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 이염기산 무수물 부가물, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트의 이염기산 무수물 부가물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0572] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0573] 본 발명에 있어서, (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 해상성의 관점에서, 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 300 이상이고, 특히 바람직하게는 400 이상이고, 바람직하게는 2000 이하, 보다 바람직하게는 1500 이하이다.

[0574] 예를 들어, (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 분자량은 100 ~ 2000 이 바람직하고, 300 ~ 2000 이 보다 바람직하고, 400 ~ 1500 이 특히 바람직하다.

[0575] (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 해상성의 관점에서, 바람직하게는 7 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 15 이상, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 40 이하, 더욱 바람직하게는 30 이하, 특히 바람직하게는 20 이하이다.

[0576] 예를 들어, (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 탄소수는 7 ~ 50 이 바람직하고, 10 ~ 40 이 보다 바람직하고, 15 ~ 30 이 더욱 바람직하고, 15 ~ 20 이 보다 더 바람직하다.

[0577] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중의 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 1 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 통상적으로 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하이다.

[0578] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 용해 속도가 양호해지는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 테이퍼각이 양호해지는 경향이 있다.

[0579] 예를 들어, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유 비율은 1 ~ 20 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다.

[0580] 또, (c) 에틸렌성 불포화 화합물 중의 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 전체 고형분에 대하여, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 100 질량% 이다. 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 용해 속도가 빨라지는 경향이 있다.

[0581] [(a) 알칼리 가용성 수지와 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량비]

[0582] 본 발명의 일 양태에 있어서, 감광성 수지 조성물 중의 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 는 5 이상이고, 바람직하게는 6 이상, 보다 바람직하게는 8 이상이다. 이 질량비는, 15 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12 이하이다.

[0583] (a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물을 상기 하한값 이상으로 함으로써 테이퍼각이 작아지는 경향이 있다. (a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물을 상기 상한값 이하로 함으로써 용해 속도가 빨라지는 경향이 있다

[0584] 예를 들어, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지와 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 는 5 ~ 15 인 것이 바람직하고, 6 ~ 12 인 것이 보다 바람직하고, 8 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하다.

[0585] 또, 본 발명의 다른 양태에 있어서, 감광성 수지 조성물 중의 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량 (질량) 을 각각의 에틸렌성 불포화 결합의 몰수로 나눈 수치의 가중 평균값인, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량은 350 g/mol 이상이고, 바람직하게는 380 g/mol 이상, 보다 바람직하게는 410 g/mol 이상이다. 한편, 이 합계 이중 결합 당량은 600 g/mol 이하이고, 바람직하게는 550 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 500 g/mol 이하이다.

[0586] 이 합계 이중 결합 당량이 상기 하한값 이상이면, 테이퍼각이 낮아지는 경향이 있다. 이 합계 이중 결합 당량이 상기 상한값 이하이면, 충분한 가교 밀도를 얻을 수 있으면서 레지스트의 용해성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0587] 예를 들어, 이 합계 이중 결합 당량은 바람직하게는 350 ~ 600 g/mol 이고, 보다 바람직하게는 380 ~ 550 g/mol, 더욱 바람직하게는 410 ~ 500 g/mol 이다.

[0588] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 상기 (a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물 질량비와 합계 이중 결합 당량을 모두 만족하는 것이 바람직하다.

[0589] [1-1-4] (d) 착색제

[0590] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (d) 착색제를 함유해도 된다. (d) 착색제를 함유함으로써, 적당한 광 흡수성, 특히 착색 격벽 등의 차광 부재를 형성하는 용도에 사용하는 경우에는 적당한 차광성을 얻을 수 있다.

[0591] (d) 착색제의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 차광성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하고, 15 질량% 이상이 특히 바람직하다.
한편, 표면 평활성 및 현상성의 관점에서, 60 질량% 이하가 바람직하고, 50 질량% 이하가 보다 바람직하고, 40 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0592] 본 발명에서 사용하는 (d) 착색제는 특별히 한정되지 않지만, 비유전율이나 해상성의 관점에서는, 유기 안료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0593] 유기 안료의 종류로는, 특별히 한정되지 않지만, 차광성의 관점에서는, 유기 흑색 안료나 유기 착색 안료가 바

람직하고, 유기 흑색 안료가 더욱 바람직하다. 여기서, 유기 착색 안료란, 흑색 이외의 색을 나타내는 유기 안료를 의미하며, 예를 들어, 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료, 자색 안료, 녹색 안료, 황색 안료를 들 수 있다. 유기 착색 안료는, 1 종을 단독으로 사용해도 되지만, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0594] 특히, 차광성의 용도에 사용하는 경우에는, 색이 상이한 유기 착색 안료를 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하고, 흑색에 가까운 색을 나타내는 유기 착색 안료의 조합을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0595] 이들 유기 안료의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계를 들 수 있다. 이하, 사용할 수 있는 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 이하에 예시하는「C.I. 피그먼트 레드 2」등의 용어는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.

[0596] 적색 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 50 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 2, 53 : 3, 57, 57 : 1, 57 : 2, 58 : 4, 60, 63, 63 : 1, 63 : 2, 64, 64 : 1, 68, 69, 81, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 81 : 4, 83, 88, 90 : 1, 101, 101 : 1, 104, 108, 108 : 1, 109, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276 을 들 수 있다.

[0597] 이 중에서도, 차광성, 분산성의 관점에서 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 48 : 1, 122, 149, 168, 177, 179, 194, 202, 206, 207, 209, 224, 242, 254, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224, 254 를 들 수 있다.

[0598] 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 272 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0599] 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 적색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 레드 254, 272 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0600] 등색 (오렌지) 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 오렌지 1, 2, 5, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 34, 36, 38, 39, 43, 46, 48, 49, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79 를 들 수 있다.

[0601] 이 중에서도 분산성이나 차광성의 관점에서, C.I. 피그먼트 오렌지 13, 43, 64, 72 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0602] 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 오렌지 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 오렌지 64, 72 를 사용하는 것이 보다 바람직하고, C.I. 피그먼트 오렌지 64 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0603] 청색 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 블루 1, 1 : 2, 9, 14, 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56 : 1, 60, 61, 61 : 1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79 를 들 수 있다.

[0604] 이 중에서도, 차광성의 관점에서, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 블루 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 60, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 블루 15 : 6 을 들 수 있다.

[0605] 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 블루 15 : 6, 16, 60 을 사용하는 것이 바람직하다.

[0606] 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 청색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 블루 60 을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0607] 자색 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1 : 1, 2, 2 : 2, 3, 3 : 1, 3 : 3, 5, 5 : 1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50 을 들 수 있다. 이 중에서도, 차광성의 관점에서, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 23 을 들 수 있다.

[0608] 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0609] 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 자색 안료로는 자외선 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 바이올렛 29 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0610] 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료, 자색 안료 외에 사용할 수 있는 유기 착색 안료로는 예를 들어, 녹색 안료, 황색 안료를 들 수 있다.

[0611] 녹색 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55 를 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 그린 7, 36 을 들 수 있다.

[0612] 황색 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 옐로 1, 1 : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 31, 32, 34, 35, 35 : 1, 36, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 41, 42, 43, 48, 53, 55, 61, 62, 62 : 1, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 100, 101, 104, 105, 108, 109, 110, 111, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 127 : 1, 128, 129, 133, 134, 136, 138, 139, 142, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 191 : 1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 을 들 수 있다.

[0613] 이 중에서도, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180, 185, 더욱 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로 83, 138, 139, 150, 180 을 들 수 있다.

[0614] 이것들 중에서도, 차광성이나, 형상의 컨트롤의 관점에서, 이하의 적색 안료 및 등색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 청색 안료 및 자색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0615] 적색 안료 : C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 272

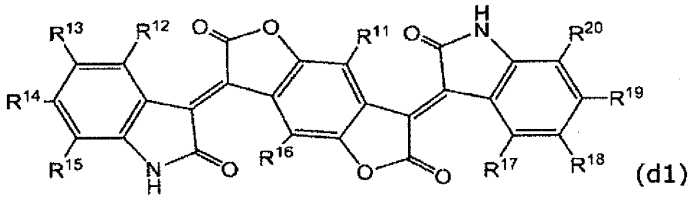
[0616] 등색 안료 : C.I. 피그먼트 오렌지 43, 64, 72

[0617] 청색 안료 : C.I. 피그먼트 블루 15 : 6, 60

[0618] 자색 안료 : C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29

[0619] 유기 흑색 안료로는, 특별히 한정되지 않지만, 차광성의 관점에서는, 하기 일반식 (d1) 로 나타내는 화합물 (이하,「화합물 (d1)」이라고도 한다), 화합물 (d1) 의 기하 이성체, 화합물 (d1) 의 염, 및 화합물 (d1) 의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 유기 흑색 안료 (이하,「일반식 (d1) 로 나타내는 유기 흑색 안료」라고 칭하는 경우가 있다) 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0620] [화학식 45]

[0621] 

(d1)

[0622] (식 (d1) 중, R^{11} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타낸다.

[0623] R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{21}, COOH, $COOR^{21}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{21}$, $CONR^{21}R^{22}$, CN, OH, OR^{21}, $COCR^{21}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{21}$, $OOCNR^{21}R^{22}$, NO_2, NH_2, NHR^{21}, $NR^{21}R^{22}$, $NHCOR^{22}$, $NR^{21}COR^{22}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{21}$, $N=CR^{21}R^{22}$, SH, SR^{21}, SOR^{21}, SO_2R^{21}, SO_3R^{21}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{21} 또는 $SO_2NR^{21}R^{22}$ 를 나타낸다.

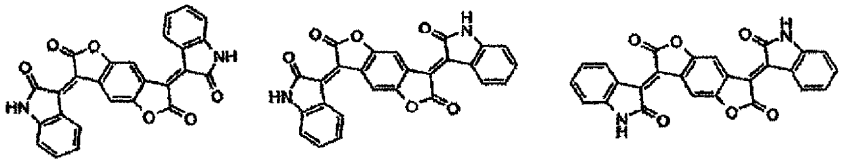
[0624] R^{12} 와 R^{13}, R^{13} 과 R^{14}, R^{14} 와 R^{15}, R^{17} 과 R^{18}, R^{18} 과 R^{19}, 및 R^{19} 와 R^{20} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도

1 개의 조합은, 서로 직접 결합해도 되고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{21} 브릿지를 개재하여 서로 결합해도 된다.

[0625] R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기를 나타낸다.)

[0626] 화합물 (d1) 및 화합물 (d1) 의 기하 이성체는, 이하의 코어 구조를 갖고 (단, 구조식 중의 치환기는 생략하고 있다), 트랜스-트랜스 이성체가 아마 가장 안정적이다.

[0627] [화학식 46]



시스-시스 시스-트랜스 트랜스-트랜스

[0628]

[0629] 화합물 (d1) 이 아니온성인 경우, 그 전하를 임의의 공지된 적합한 카티온, 예를 들어 금속, 유기, 무기 또는 금속 유기 카티온, 구체적으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 천이 금속, 1 급 암모늄, 2 급 암모늄, 트리알킬암모늄 등의 3 급 암모늄, 테트라알킬암모늄 등의 4 급 암모늄 또는 유기 금속 착물에 의해 보상한 염인 것이 바람직하다. 또, 화합물 (d1) 의 기하 이성체가 아니온성인 경우, 동일한 염인 것이 바람직하다.

[0630] 식 (d1) 의 치환기 및 그것들의 정의에 있어서는, 차폐율이 높아지는 경향이 있는 점에서, 이하의 것이 바람직하다. 이것은, 이하의 치환기는 흡수가 없어, 안료의 색상에 영향을 주지 않는 것으로 생각되기 때문이다.

[0631] R^{12}, R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 불소 원자, 또는 염소 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[0632] R^{13} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, NO_2, OCH_3, OC_2H_5, 브롬 원자, 염소 원자, CH_3, C_2H_5, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)(C_2H_5)$, $N(C_2H_5)_2$, SO_3H 또는 SO_3^- 이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 SO_3H 이고, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

[0633] R^{11} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, CH_3 또는 CF_3 이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[0634] 바람직하게는 R^{11} 과 R^{16}, R^{12} 와 R^{17}, R^{13} 과 R^{18}, R^{14} 와 R^{19}, 및 R^{15} 와 R^{20} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합이 동일하며, 보다 바람직하게는 R^{11} 은 R^{16} 과 동일하고, R^{12} 는 R^{17} 과 동일하고, R^{13} 은 R^{18} 과 동일하고, R^{14} 는 R^{19} 와 동일하고, 또한 R^{15} 는 R^{20} 과 동일하다.

[0635] R^{21} 및 R^{22} 의 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 2-메틸부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, 3-펜틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기이다.

[0636] R^{21} 및 R^{22} 의 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기는, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로프로필메틸기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기, 트리메틸시클로헥실기, 투질기, 노르보르닐기, 보르닐기, 노르카릴기, 카릴기, 멘틸기, 노르피닐기, 피닐기, 아다만탄-1-일기, 아다만탄-2-일기이다.

[0637] R^{21} 및 R^{22} 의 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 2-프로펜-2-일기, 2-부텐-1-일기, 3-부텐-1-일기, 1,3-부타디엔-2-일기, 2-펜텐-1-일기, 3-펜텐-2-일기, 2-메틸-1-부텐-3-일기, 2-메틸-3-부텐-2-일기, 3-메틸-2-부텐-1-일기, 1,4-펜타디엔-3-일기, 헥세닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 도데세닐기이다.

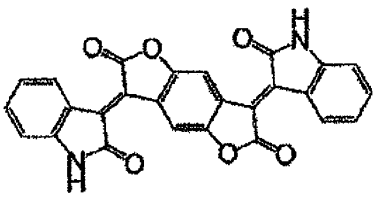
[0638] R^{21} 및 R^{22} 의 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기는, 예를 들어, 2-시클로부텐-1-일기, 2-시클로펜텐-1-일기, 2-시클로헥센-1-일기, 3-시클로헥센-1-일기, 2,4-시클로헥사디엔-1-일기, 1-p-멘텐-8-일기, 4(10)-투젠-10-일기, 2-노르보르넨-1-일기, 2,5-노르보르나디엔-1-일기, 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일기, 캄페닐기이다.

[0639] R^{21} 및 R^{22} 의 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기는, 예를 들어, 1-프로핀-3-일기, 1-부틴-4-일기, 1-펜틴-5-일기, 2-메틸-3-부틴-2-일기, 1,4-펜타디인-3-일기, 1,3-펜타디인-5-일기, 1-헥신-6-일기, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일기, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일기, 1,3-헥사디인-5-일기, 1-옥틴-8-일기, 1-노닌-9-일기, 1-데신-10-일기, 1-도데신-12-일기이다.

[0640] 할로겐 원자는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자이다.

[0641] 식 (d1) 로 나타내는 유기 흑색 안료는, 바람직하게는 하기 구조식 (2) 로 나타내는 화합물 (이하,「화합물 (2)」라고도 한다), 및 화합물 (2) 의 기하 이성체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 유기 흑색 안료이다.

[0642] [화학식 47]

[0643] 

(2)

[0644] 화합물 (2) 의 유기 흑색 안료의 구체예로는, 상품명으로, Irgaphor (등록 상표) Black S 0100 CF (BASF 사 제조) 를 들 수 있다.

[0645] 유기 흑색 안료는, 바람직하게는 후술되는 분산제, 용제, 방법에 의해 분산되어 사용된다. 또, 분산시에 화합물 (d1) 의 술폰산 유도체, 특히 화합물 (2) 의 술폰산 유도체가 존재하면, 분산성이나 보존성이 향상되는 경우가 있기 때문에, 유기 흑색 안료가 이들 술폰산 유도체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0646] 화합물 (d1) 이외의 유기 흑색 안료로는, 예를 들어, 아닐린 블랙이나 페릴렌 블랙을 들 수 있다.

[0647] 또한, 이들 유기 안료 이외에, 무기 안료를 함유해도 된다. 무기 안료로는, 차광성의 관점에서, 무기 흑색 안료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0648] 무기 흑색 안료로는, 예를 들어, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 시아닌 블랙, 티탄 블랙을 들 수 있다.

[0649] 이것들 중에서도, 차광성, 화상 특성의 관점에서 카본 블랙을 바람직하게 사용할 수 있다. 카본 블랙의 예로는, 이하와 같은 카본 블랙을 들 수 있다.

[0650] 미츠비시 케미컬사 제조 : MA7, MA8, MA11, MA77, MA100, MA100R, MA100S, MA220, MA230, MA600, MCF88, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #900, #950, #960, #970, #980, #990, #1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #2650, #3030, #3050, #3150, #3250, #3400, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B

[0651] 데구사사 제조 : Printex (등록 상표, 이하 동일) 3, Printex30P, Printex30, Printex300P, Printex40, Printex45, Printex55, Printex60, Printex75, Printex80, Printex85, Printex90, Printex A, Printex L, Printex G, Printex P, Printex U, Printex V, PrintexG, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S160, Color Black S170

[0652] 캐보트사 제조 : Monarch (등록 상표, 이하 동일) 120, Monarch280, Monarch460, Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400, Monarch4630, REGAL (등록 상표, 이하 동일) 99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, REGAL400R, REGAL550R, REGAL660R,

BLACK PEARLS480, PEARLS130, VULCAN (등록 상표, 이하 동일) XC72R, ELFTEX (등록 상표)-8

[0653] 비를라사 제조 : RAVEN (등록 상표, 이하 동일) 11, RAVEN14, RAVEN15, RAVEN16, RAVEN22, RAVEN30, RAVEN35, RAVEN40, RAVEN410, RAVEN420, RAVEN450, RAVEN500, RAVEN780, RAVEN850, RAVEN890H, RAVEN1000, RAVEN1020, RAVEN1040, RAVEN1060U, RAVEN1080U, RAVEN1170, RAVEN1190U, RAVEN1250, RAVEN1500, RAVEN2000, RAVEN2500U, RAVEN3500, RAVEN5000, RAVEN5250, RAVEN5750, RAVEN7000

[0654] 카본 블랙은, 수지로 피복된 것을 사용해도 된다. 수지로 피복된 카본 블랙을 사용하면, 유리 기판에 대한 밀착성이나 체적 저항값이 향상되는 효과가 있다.

[0655] 수지로 피복된 카본 블랙으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평09-71733호에 기재되어 있는 카본 블랙 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 체적 저항이나 유전율의 점에서, 수지 피복 카본 블랙이 바람직하게 사용된다.

[0656] 수지에 의한 피복 처리에 제공하는 카본 블랙으로는, Na 와 Ca 의 합계 함유량이 100 ppm 이하인 것이 바람직하다. 카본 블랙은, 통상적으로, 제조시의 원료유나 연소유 (또는 가스), 반응 정지수나 조립수, 나아가서는 반응로의 노재 등으로부터 혼입된 Na 나 Ca, K, Mg, Al, Fe 등을 조성으로 하는 회분이 함유되어 있다. 이 중, Na 나 Ca 는, 각각 수백 ppm 이상 함유되어 있는 것이 일반적이지만, 이것들을 줄임으로써, 투명 전극 (ITO) 이나 그 밖의 전극에 대한 침투를 억제하여, 전기적 단락을 방지할 수 있는 경향이 있다.

[0657] 이들 Na 나 Ca 를 포함하는 회분의 함유량을 저감시키는 방법으로는, 카본 블랙을 제조할 때의 원료유나 연료유 (또는 가스) 그리고 반응 정지수로서, 이것들의 함유량이 최대한 적은 것을 엄선함으로써 및 스트럭처를 조정하는 알칼리 물질의 첨가량을 최대한 줄임으로써 가능하다. 다른 방법으로는, 노로부터 제출 (製出) 한 카본 블랙을 물이나 염산 등으로 세정하여 Na 나 Ca 를 용해시켜 제거하는 방법을 들 수 있다.

[0658] 구체적으로는 카본 블랙을 물, 염산, 또는 과산화수소수에 혼합 분산시킨 후, 물에 난용인 용매를 첨가해 가면 카본 블랙은 용매측으로 이행하여, 물과 완전히 분리됨과 함께 카본 블랙 중에 존재한 대부분의 Na 나 Ca 는, 물이나 산에 용해, 제거된다. Na 와 Ca 의 합계량을 100 ppm 이하로 저감시키기 위해서는, 원재료를 엄선한 카본 블랙 제조 과정 단독, 또는 물이나 산 용해 방식 단독으로도 가능한 경우도 있지만, 이 양 방식을 병용함으로써 더욱 용이하게 Na 와 Ca 의 합계량을 100 ppm 이하로 할 수 있다.

[0659] 또 수지 피복 카본 블랙은, pH 6 이하의 이른바 산성 카본 블랙인 것이 바람직하다. 수중에서의 분산 직경 (아글로머레이트 직경) 이 작아지므로, 미세 유닛까지의 피복이 가능해져 바람직하다. 또한 평균 입자경 40 nm 이하, 디부틸프탈레이트 (DBP) 흡수량 140 mL/100 g 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써, 차광성이 양호한 도막이 얻어지는 경향이 있다. 평균 입자경은 수평균 입자경을 의미하며, 전자 현미경 관찰에 의해 수만 배로 촬영된 사진을 수 시야 촬영하고, 이들 사진의 입자를 화상 처리 장치에 의해 2000 ~ 3000 개 정도 계측하는 입자 화상 해석에 의해 구해지는 원 상당 직경을 의미한다.

[0660] 수지로 피복된 카본 블랙을 조제하는 방법에는 특별히 한정이 없지만, 예를 들어 카본 블랙 및 수지의 배합량을 적절히 조정한 후, 이하의 1 ~ 4 의 방법 등을 채용할 수 있다.

[0661] 1. 수지와 시클로헥사논, 톨루엔, 자일렌 등의 용제를 혼합하여 가열 용해시킨 수지 용액과, 카본 블랙 및 물을 혼합한 현탁액을 혼합 교반하고, 카본 블랙과 물을 분리시킨 후, 물을 제거하고 가열 혼련하여 얻어진 조성물을 시트상으로 성형하고, 분쇄한 후, 건조시키는 방법

[0662] 2. 상기와 동일하게 하여 조제한 수지 용액과 현탁액을 혼합 교반하여 카본 블랙 및 수지를 입상화한 후, 얻어진 입상물을 분리, 가열하여 잔존하는 용제 및 물을 제거하는 방법

[0663] 3. 상기 예시한 용제에 말레산, 푸마르산 등의 카르복실산을 용해시키고, 카본 블랙을 첨가, 혼합하여 건조시키고, 용제를 제거하여 카르복실산 첨착 카본 블랙을 얻은 후, 이것에 수지를 첨가하여 드라이 블렌드하는 방법

[0664] 4. 피복시키는 수지를 구성하는 반응성기 함유 모노머 성분과 물을 고속 교반하여 현탁액을 조제하고, 중합 후 냉각시켜 중합체 현탁액으로부터 반응성기 함유 수지를 얻은 후, 이것에 카본 블랙을 첨가하고 혼련하여, 카본 블랙과 반응성기를 반응시키고 (카본 블랙을 그래프트시키고), 냉각 및 분쇄하는 방법

[0665] 피복 처리하는 수지의 종류도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 합성 수지가 일반적이며, 추가로 구조 중에 벤젠 고리를 갖는 수지의 쪽이 양쪽성계 계면 활성제적인 기능이 보다 강하기 때문에, 분산성 및 분산 안정성의 점에서 바람직하다.

[0666] 구체적인 합성 수지로는, 페놀 수지, 멜라민 수지, 자일렌 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 글립탈 수지, 에폭시

수지, 알킬벤젠 수지 등의 열경화성 수지나, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 변성 폴리페닐렌옥사이드, 폴리술폰, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아미노비스말레이미드, 폴리에테르술포폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에테르에테르케톤 등의 열가소성 수지를 사용할 수 있다.

[0667] 피복 수지의 양은, 카본 블랙과 수지의 합계량에 대하여 1 ~ 30 질량% 가 바람직하다.

[0668] 피복 수지량을 상기 하한값 이상으로 함으로써 피복을 충분한 것으로 할 수 있는 경향이 있다. 피복 수지량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 수지끼리의 점착을 방지하여, 분산성이 양호한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0669] 이와 같이 하여 수지로 피복 처리하여 이루어지는 카본 블랙은, 통상적인 방법에 따라서 착색 격벽의 착색제로서 사용할 수 있다. 이와 같은 카본 블랙을 사용하면, 고차광률이고 또한 표면 반사율이 낮은 착색 격벽을 저비용으로 형성할 수 있는 경향이 있다. 또, 카본 블랙 표면을 수지로 피복함으로써, Na 나 Ca 를 포함하는 회분을 카본 블랙 중에 가두는 기능이 있는 것도 추측된다.

[0670] 안료의 평균 1 차 입자경은, 통상적으로 0.2 ㎛ 이하, 바람직하게는 0.1 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 ㎛ 이하이다. 안료의 평균 1 차 입자경은 투과형 전자 현미경 (TEM), 또는 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여, 그 전자 현미경 사진으로부터 1 차 입자의 크기를 직접 계측하는 방법 등으로 측정된다.

[0671] 또, (d) 착색제로서, 상기 서술한 유기 착색 안료, 흑색 안료 외에, 염료를 사용해도 된다. 착색제로서 사용할 수 있는 염료로는, 예를 들어, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료를 들 수 있다.

[0672] 아조계 염료로는, 예를 들어, C.I. 애시드 옐로 11, C.I. 애시드 오렌지 7, C.I. 애시드 레드 37, C.I. 애시드 레드 180, C.I. 애시드 블루 29, C.I. 다이렉트 레드 28, C.I. 다이렉트 레드 83, C.I. 다이렉트 옐로 12, C.I. 다이렉트 오렌지 26, C.I. 다이렉트 그린 28, C.I. 다이렉트 그린 59, C.I. 리액티브 옐로 2, C.I. 리액티브 레드 17, C.I. 리액티브 레드 120, C.I. 리액티브 블랙 5, C.I. 디스퍼스 오렌지 5, C.I. 디스퍼스 레드 58, C.I. 디스퍼스 블루 165, C.I. 베이직 블루 41, C.I. 베이직 레드 18, C.I. 모던트 레드 7, C.I. 모던트 옐로 5, C.I. 모던트 블랙 7 을 들 수 있다.

[0673] 안트라퀴논계 염료로는, 예를 들어, C.I. 배트 블루 4, C.I. 애시드 블루 40, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 리액티브 블루 19, C.I. 리액티브 블루 49, C.I. 디스퍼스 레드 60, C.I. 디스퍼스 블루 56, C.I. 디스퍼스 블루 60 을 들 수 있다.

[0674] 프탈로시아닌계 염료로서, 예를 들어, C.I. 배트 블루 5 를 들 수 있다.

[0675] 퀴논이민계 염료로서, 예를 들어, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 를 들 수 있다.

[0676] 퀴놀린계 염료로서, 예를 들어, C.I. 솔벤트 옐로 33, C.I. 애시드 옐로 3, C.I. 디스퍼스 옐로 64 를 들 수 있다.

[0677] 니트로계 염료로서, 예를 들어, C.I. 애시드 옐로 1, C.I. 애시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐로 42 를 들 수 있다.

[0678] [1-1-5] 분산제

[0679] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (d) 착색제를 미세하게 분산시키고, 또한 그 분산 상태를 안정화시키기 위해, 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0680] 본 발명에 있어서의 분산제로는, 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하고, 또한, 분산 안정성의 면에서 카르복시기 ; 인산기 ; 술폰산기 ; 또는 이것들의 염기 ; 1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기 ; 4 급 암모늄염기 ; 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기 등의 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하다.
그 중에서도 특히, 1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기 ; 4 급 암모늄염기 ; 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기 등의 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제가 안료를 분산시킬 때에 소량의 분산제로 분산시킬 수 있다는 관점에서 특히 바람직하다.

[0681] 고분자 분산제로는, 예를 들어 우레탄계 분산제, 아크릴계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리알릴아민계 분산제, 아미노기를 갖는 모노머와 매크로 모노머로 이루어지는 분산제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 분산제,

폴리옥시에틸렌디에스테르계 분산제, 폴리에테르인산계 분산제, 폴리에스테르인산계 분산제, 소르비탄 지방족 에스테르계 분산제, 지방족 변성 폴리에스테르계 분산제를 들 수 있다.

[0682] 이와 같은 분산제의 구체예로는, 예를 들어, 상품명으로, EFKA (등록 상표. BASF 사 제조.), DISPERBYK (등록 상표. 빅케미사 제조.), 디스파론 (등록 상표. 쿠스모토 화성사 제조.), SOLSPERSE (등록 상표. 루브리졸사 제조.), KP (신에츠 화학 공업사 제조), 폴리플로 (쿄에이샤 화학사 제조), 아지스퍼 (등록 상표. 아지노모토사 제조.) 를 들 수 있다.

[0683] 이들 고분자 분산제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0684] 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 통상적으로 700 이상, 바람직하게는 1000 이상이고, 또 통상적으로 100000 이하, 바람직하게는 50000 이하이다. 예를 들어, 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 700 ~ 100000 이 바람직하고, 1000 ~ 50000 이 보다 바람직하다.

[0685] 이것들 중, 안료의 분산성의 관점에서, 분산제는 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제 및 아크릴계 고분자 분산제 중 어느 일방 또는 양방을 포함하는 것이 바람직하고, 아크릴계 고분자 분산제를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0686] 또 분산성, 보존성의 면에서, 염기성 관능기를 갖고, 폴리에스테르 결합 및 폴리에테르 결합 중 어느 일방 또는 양방을 갖는 고분자 분산제가 바람직하다.

[0687] 우레탄계 및 아크릴계 고분자 분산제로는, 예를 들어 DISPERBYK-160 ~ 167, 182 시리즈 (모두 우레탄계), DISPERBYK-2000, 2001, BYK-LPN21116 등 (모두 아크릴계) (이상 전부 빅케미사 제조) 을 들 수 있다.

[0688] 우레탄계 고분자 분산제로서 바람직한 화학 구조를 구체적으로 예시한다면, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물과, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는, 중량 평균 분자량 1000 ~ 200000 의 분산 수지 등을 들 수 있다. 이것들을 벤질클로라이드 등의 4 급화제로 처리함으로써, 3 급 아미노기의 전부 또는 일부를 4 급 암모늄염기로 할 수 있다.

[0689] 상기 폴리이소시아네이트 화합물의 예로는, 예를 들어, 파라페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 ; 헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신메틸에스테르디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이머산 디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 ; 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), ω,ω'-디이소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 지환족 디이소시아네이트 ; 자일릴렌디이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트 등의 방향 고리를 갖는 지방족 디이소시아네이트 ; 리신에스테르트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 비시클로헵탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리이소시아네이트 ; 및 이것들의 3 량체, 물 부가물, 및 이것들의 폴리올 부가물을 들 수 있다. 폴리이소시아네이트로서 바람직한 것은 유기 디이소시아네이트의 3 량체이고, 가장 바람직한 것은 톨릴렌디이소시아네이트의 3 량체와 이소포론디이소시아네이트의 3 량체이다.

[0690] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0691] 이소시아네이트의 3 량체의 제조 방법으로는, 상기 폴리이소시아네이트 화합물을 적당한 3 량화 촉매, 예를 들어 제 3 급 아민류, 포스핀류, 알콕시드류, 금속 산화물, 카르복실산염류 등을 사용하여 이소시아네이트기의 부분적인 3 량화를 실시하고, 촉매독의 첨가에 의해 3 량화를 정지시킨 후, 미반응의 폴리이소시아네이트 화합물을 용제 추출, 박막 증류에 의해 제거하여 목적으로 하는 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0692] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물로는, 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카보네이트글리콜, 폴리올레핀글리콜 등, 및 이들 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 것 및 이들 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0693] 폴리에테르글리콜로는, 폴리에테르디올, 폴리에테르에스테르디올, 및 이들 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0694] 폴리에테르디올로는, 알킬렌옥사이드를 단독 또는 공중합시켜 얻어지는 것, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 폴리

프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시헥사메틸렌글리콜, 폴리옥시옥타메틸렌글리콜 및 그것들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0695] 폴리에테르에스테르디올로는, 에테르기 함유 디올 혹은 다른 글리콜과의 혼합물을 디카르복실산 또는 그것들의 무수물과 반응시키거나, 또는 폴리에스테르글리콜에 알킬렌옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 것, 예를 들어 폴리(폴리옥시 테트라메틸렌)아디페이트 등을 들 수 있다.

[0696] 폴리에테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 또는 이들 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 화합물이다.

[0697] 폴리에스테르글리콜로는, 디카르복실산 (숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 푸마르산, 말레산, 프탈산 등) 또는 그것들의 무수물과, 글리콜 (에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 1,8-옥타메틸렌글리콜, 2-메틸-1,8-옥타메틸렌글리콜, 1,9-노난디올 등의 지방족 글리콜 ; 비스하이드록시메틸시클로헥산 등의 지환족 글리콜 ; 자일릴렌글리콜, 비스하이드록시에톡시벤젠 등의 방향족 글리콜 ; N-메틸디에탄올아민 등의 N-알킬디알칸올아민 등) 을 중축합시켜 얻어진 것, 예를 들어 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 폴리에틸렌/프로필렌아디페이트 등, 또는 상기 디올류 또는 탄소수 1 ~ 25 의 1 가 알코올을 개시제로서 사용하여 얻어지는 폴리락톤디올 또는 폴리락톤모노올, 예를 들어 폴리카프로락톤글리콜, 폴리메틸발레로락톤 및 이것들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0698] 폴리에스테르글리콜로서 가장 바람직한 것은 폴리카프로락톤글리콜 또는 탄소수 1 ~ 25 의 알코올을 개시제로 한 폴리카프로락톤이다.

[0699] 폴리카보네이트글리콜로는, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0700] 폴리올레핀글리콜로는 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리이소프렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0701] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0702] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물의 수평균 분자량은, 통상적으로 300 ~ 10000, 바람직하게는 500 ~ 6000, 보다 바람직하게는 1000 ~ 4000 이다.

[0703] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 설명한다.

[0704] 활성 수소, 즉, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자에 직접 결합하고 있는 수소 원자로는, 수산기, 아미노기, 티올기 등의 관능기 중의 수소 원자를 들 수 있고, 그 중에서도 아미노기, 특히 1 급의 아미노기의 수소 원자가 바람직하다.

[0705] 3 급 아미노기는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 갖는 아미노기, 또는 헤테로 고리 구조, 보다 구체적으로는 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리 등을 들 수 있다.

[0706] 이와 같은 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N-디프로필-1,3-프로판디아민, N,N-디부틸-1,3-프로판디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디프로필에틸렌디아민, N,N-디부틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-1,4-부탄디아민, N,N-디에틸-1,4-부탄디아민, N,N-디프로필-1,4-부탄디아민, N,N-디부틸-1,4-부탄디아민 등을 들 수 있다.

[0707] 또, 3 급 아미노기가 함질소 헤테로 고리 구조인 경우의 그 함질소 헤테로 고리로는, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조티아디아졸 고리 등의 함질소 헤테로 5 원 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘 고리, 이소퀴놀린 고리 등의 함질소 헤테로 6 원 고리를 들 수 있다. 이들 함질소 헤테로 고리 중 바람직한 것은 이미다졸 고리 또는 트리아졸 고리이다.

[0708] 이들 이미다졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물을 구체적으로 예시한다면, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 히스티딘, 2-아미노이미다졸, 1-(2-아미노에틸)이미다졸 등을 들 수 있다. 또, 트리아졸 고리와 아미노기를 갖는

화합물을 구체적으로 예시한다면, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 5-(2-아미노-5-클로로페닐)-3-페닐-1H-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-4H-1,2,4-트리아졸-3,5-디올, 3-아미노-5-페닐-1H-1,3,4-트리아졸, 5-아미노-1,4-디페닐-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1-벤질-1H-2,4-트리아졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸이 바람직하다.

[0709] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0710] 우레탄계 고분자 분산제를 제조할 때의 원료의 바람직한 배합 비율은, 폴리이소시아네이트 화합물 100 질량부에 대하여, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물이 10 ~ 200 질량부, 바람직하게는 20 ~ 190 질량부, 더욱 바람직하게는 30 ~ 180 질량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물이 0.2 ~ 25 질량부, 바람직하게는 0.3 ~ 24 질량부이다.

[0711] 우레탄계 고분자 분산제의 제조는 폴리우레탄 수지 제조의 공지된 방법에 따라서 실시된다.

[0712] 제조할 때에 사용하는 용매로는, 통상적으로, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산 등의 탄화수소류 ; 다이아세톤알코올, 이소프로판올, 제 2 부탄올, 제 3 부탄올 등 일부의 알코올류 ; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 염화물 ; 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르류 ; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 ; 등이 사용된다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0713] 상기 제조시에, 통상적으로, 우레탄화 반응 촉매가 사용된다. 이 촉매로는, 예를 들어, 디부틸틴디라우레이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디부틸틴디옥토에이트, 스태너스옥토에이트 등의 주석계 ; 철아세틸아세토나토, 염화 제 2 철 등의 철계 ; 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 3 급 아민계 ; 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0714] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물의 도입량은 반응 후의 아민가로 1 ~ 100 mgKOH/g 의 범위로 제어하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 ~ 95 mgKOH/g 의 범위이다. 아민가는, 염기성 아미노기를 산에 의해 중화 적정하고, 산가에 대응시켜 KOH 의 mg 수로 나타낸 값이다.

[0715] 아민가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산 능력이 양화 (良化) 되는 경향이 있다. 아민가를 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양화되는 경향이 있다.

[0716] 또한, 이상의 반응에서 고분자 분산제에 이소시아네이트기가 잔존하는 경우에는 추가로, 알코올이나 아미노 화합물로 이소시아네이트기를 불활성화시키면 생성물의 경시 안정성이 높아지므로 바람직하다.

[0717] 우레탄계 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 통상적으로 1000 ~ 200000, 바람직하게는 2000 ~ 100000, 보다 바람직하게는 3000 ~ 50000 의 범위이다.

[0718] 우레탄계 고분자 분산제의 Mw 를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성 및 분산 안정성이 양화되는 경향이 있다. 우레탄계 고분자 분산제의 Mw 를 상기 상한값 이하로 함으로써 용해성이 향상되고 분산성이 양화되는 경향이 있다.

[0719] 아크릴계 고분자 분산제로는, 관능기 (여기서 말하는 관능기란, 고분자 분산제에 함유되는 관능기로서 전술한 관능기이다) 를 갖는 불포화기 함유 단량체와, 관능기를 갖지 않는 불포화기 함유 단량체의 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체, 블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 공중합체는 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

[0720] 관능기를 갖는 불포화기 함유 단량체로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 아크릴산 다이머 등의 카르복시기를 갖는 불포화 단량체, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 이것들의 4 급화물 등의 3 급 아미노기, 4 급 암모늄염기를 갖는 불포화 단량체를 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0721] 관능기를 갖지 않는 불포화기 함유 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시메틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르

닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 스티렌 및 그 유도체, α-메틸스티렌, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드, N-벤질말레이미드 등의 N-치환 말레이미드, 아크릴로니트릴, 아세트산비닐 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 매크로 모노머, 폴리스티렌 매크로 모노머, 폴리 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 매크로 모노머, 폴리에틸렌글리콜 매크로 모노머, 폴리프로필렌글리콜 매크로 모노머, 폴리카프로락톤 매크로 모노머 등의 매크로 모노머를 들 수 있다.

[0722] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0723] 아크릴계 고분자 분산제는, 특히 바람직하게는 관능기를 갖는 A 블록과 관능기를 갖지 않는 B 블록으로 이루어지는 A-B 또는 B-A-B 블록 공중합체이다. 이 경우, A 블록 중에는 상기 관능기를 포함하는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조 외에, 상기 관능기를 포함하지 않는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조가 포함되어 있어도 되고, 이것들이 그 A 블록 중에 있어서 랜덤 공중합 또는 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다. 관능기를 포함하지 않는 부분 구조의, A 블록 중의 함유량은, 통상적으로 80 질량% 이하이고, 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다.

[0724] B 블록은, 상기 관능기를 포함하지 않는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조로 이루어지는 것이지만, 1 개의 B 블록 중에 2 종 이상의 단량체 유래의 부분 구조가 함유되어 있어도 되고, 이것들은, 그 B 블록 중에 있어서 랜덤 공중합 또는 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다.

[0725] 그 A-B 또는 B-A-B 블록 공중합체는, 예를 들어, 이하에 나타내는 리빙 중합법으로 조제된다.

[0726] 리빙 중합법에는, 아니온 리빙 중합법, 카티온 리빙 중합법, 라디칼 리빙 중합법이 있다.

[0727] 아크릴계 고분자 분산제를 합성할 때에는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평9-62002호나, P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984), B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981), K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1985), 18, 1037 (1986), 우테 코이치, 하타다 코이치, 고분자 가공, 36, 366 (1987), 히가시무라 토시노부, 사와모토 미츠오, 고분자 논문집, 46, 189 (1989), M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Sic, 109, 4737 (1987), 아이다 타쿠조, 이노우에 쇼헤이, 유기 합성 화학, 43, 300 (1985), D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987) 에 기재된 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0728] 본 발명에서 사용할 수 있는 아크릴계 고분자 분산제는 A-B 블록 공중합체여도 되고, B-A-B 블록 공중합체여도 된다. 그 공중합체를 구성하는 A 블록/B 블록비는 1/99 ~ 80/20, 특히 5/95 ~ 60/40 (질량비) 인 것이 바람직하다. 이 범위 내로 함으로써 분산성과 보존 안정성의 밸런스의 확보를 할 수 있는 경향이 있다.

[0729] 본 발명에서 사용할 수 있는 A-B 블록 공중합체, B-A-B 블록 공중합체 1 g 중의 4 급 암모늄염기의 양은, 통상적으로 0.1 ~ 10 mmol 인 것이 바람직하고, 이 범위 내로 함으로써 양호한 분산성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0730] 이와 같은 블록 공중합체 중에는, 통상적으로, 제조 과정에서 생성된 아미노기가 함유되는 경우가 있는데, 그 아민가는 1 ~ 100 mgKOH/g 정도이고, 분산성의 관점에서, 바람직하게는 10 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 30 mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 50 mgKOH/g 이상, 또, 바람직하게는 90 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 80 mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 75 mgKOH/g 이하이다. 예를 들어, 블록 공중합체의 아민가는 10 ~ 90 mgKOH/g 이 바람직하고, 30 ~ 80 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 50 ~ 75 mgKOH/g 이 더욱 바람직하다.

[0731] 여기서, 이들 블록 공중합체 등의 아크릴계 고분자 분산제의 아민가는, 분산제 시료 중의 용제를 제외한 고형분 1 g 당의 염기량과 당량의 KOH 의 질량으로 나타내며, 다음의 방법에 의해 측정한다.

[0732] 100 mL 의 비커에 분산제 시료의 0.5 ~ 1.5 g 을 정밀 칭량하고, 50 mL 의 아세트산으로 용해시킨다. pH 전극을 구비한 자동 적정 장치를 사용하여, 이 용액을 0.1 mol/L 의 $HClO_4$ 아세트산 용액으로 중화 적정한다. 적정 pH 곡선의 변곡점을 적정 종점으로 하고 다음 식에 의해 아민가를 구한다.

[0733] 아민가 [mgKOH/g] = (561 × V)/(W × S)

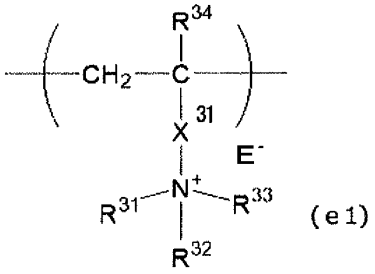
[0734] 〔단, W : 분산제 시료 칭취량 [g], V : 적정 종점에서의 적정량 [mL], S : 분산제 시료의 고형분 농도 [질량%] 를 나타낸다〕

[0735] 아크릴계 고분자 분산제의 산가는, 그 산가의 기초가 되는 산성기의 유무 및 종류에 따라 다르기도 하지만, 일반적으로 낮은 쪽이 바람직하고, 통상적으로 10 mgKOH/g 이하이며, 그 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 1000 ~

100000 의 범위가 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써 양호한 분산성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0736] 아크릴계 고분자 분산제가 4 급 암모늄염기를 관능기로서 갖는 경우, 그 구체적인 구조에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서는, 하기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (e1)」이라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0737] [화학식 48]



(e1)

[0738]

[0739] (식 (e1) 중, R^{31} ~ R^{33} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기를 나타낸다. R^{31} ~ R^{33} 중 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성해도 된다. R^{34} 는 수소 원자 또는 메틸기이다. X^{31} 은 2 가의 연결기이다. E^- 는 카운터 아니온이다.)

[0740] 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상으로서, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 6 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 알킬기의 탄소수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하다.

[0741] 그 알킬기는, 직사슬형, 분지형 중 어느 것이어도 된다. 또, 그 알킬기는, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0742] 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0743] 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 6 이상이며, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 아릴기의 탄소수는 6 ~ 16 이 바람직하고, 6 ~ 12 가 보다 바람직하다.

[0744] 아릴기의 구체예로는, 예를 들어, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기를 들 수 있고, 이것들 중에서도 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기인 것이 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0745] 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 7 이상이며, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 아르알킬기의 탄소수는 7 ~ 16 이 바람직하고, 7 ~ 12 가 보다 바람직하다.

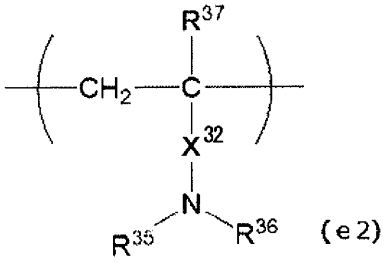
[0746] 아르알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (페네틸기), 페닐프로필기, 페닐부틸기, 페닐이소프로필기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기인 것이 바람직하고, 페닐메틸기, 페닐에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0747] 이것들 중에서도, 분산성의 관점에서, R^{31} ~ R^{33} 이 각각 독립적으로, 알킬기, 아르알킬기인 것이 바람직하며, R^{31} 및 R^{33} 이 각각 독립적으로, 메틸기, 에틸기이고, 또한 R^{32} 가 페닐메틸기, 페닐에틸기인 것이 보다 바람직하며, R^{31} 및 R^{33} 이 메틸기이고, 또한 R^{32} 가 페닐메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0748] 또, 상기 고분자 분산제가 관능기로서 3 급 아민을 갖는 경우, 분산성의 관점에서는, 하기 식 (e2) 로 나타내는

반복 단위 (이하, 「반복 단위 (e2)」 라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0749] [화학식 49]



(e2)

[0750]

[0751] (식 (e2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이다. R^{35} 및 R^{36} 이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성해도 된다. R^{37} 은 수소 원자 또는 메틸기이다. X^{32} 는 2 가의 연결기이다.)

[0752] 상기 식 (e2) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로는, 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 으로서 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0753] 상기 식 (e2) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기로는, 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 으로서 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0754] 상기 식 (e2) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기로는, 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 으로서 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0755] 이것들 중에서도, R^{35} 및 R^{36} 이 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0756] 상기 식 (e1) 의 R^{31} ~ R^{33} 및 상기 식 (e2) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의 알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 알콕시기, 벤조일기, 수산기를 들 수 있다.

[0757] 상기 식 (e1) 및 (e2) 에 있어서, 2 가의 연결기 X^{31} 및 X^{32} 로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴렌기, -CONH-R^{43}- 기, -COO-R^{44}- 기 〔단, R^{43} 및 R^{44} 는 단결합, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 10 의 에테르기 (알킬옥시알킬기) 이다〕 를 들 수 있고, 바람직하게는 -COO-R^{44}- 기이다.

[0758] 또, 상기 식 (e1) 에 있어서, 카운터 아니온의 E^- 로는, 예를 들어, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^-, CH_3COO^-, PF_6^- 를 들 수 있다.

[0759] 아크릴계 고분자 분산제 중의 상기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율과 상기 식 (e2) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율의 합계에 대하여, 바람직하게는 60 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 40 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 35 몰% 이하이며, 또, 바람직하게는 5 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 30 몰% 이상이다.

[0760] 예를 들어, 상기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율과 상기 식 (e2) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율의 합계에 대한, 상기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율 5 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 40 몰% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 35 몰% 가 특히 바람직하다.

[0761] 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 5 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 보다 바

람직하고, 20 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.

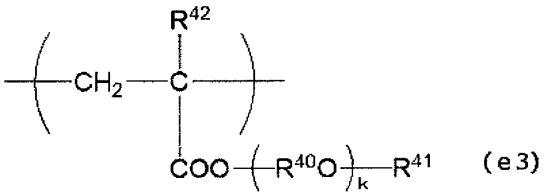
[0762] 예를 들어, 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 1 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 20 몰% 가 더욱 바람직하고, 10 ~ 15 몰% 가 특히 바람직하다.

[0763] 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e2) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 5 몰% 이상인 것이 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 몰% 이상인 것이 특히 바람직하며, 또, 60 몰% 이하인 것이 바람직하고, 40 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 25 몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0764] 예를 들어, 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e2) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 5 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 25 몰% 가 특히 바람직하다.

[0765] 아크릴계 고분자 분산제는, 용매 등의 바인더 성분에 대한 상용성을 높이고, 분산 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 하기 식 (e3) 으로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (e3)」이라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0766] [화학식 50]

[0767] 

(e3)

[0768] (상기 식 (e3) 중, R^{40} 은 에틸렌기 또는 프로필렌기이다. R^{41} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기이다. R^{42} 는 수소 원자 또는 메틸기이다. k 는 1 ~ 20 의 정수이다.)

[0769] 상기 식 (e3) 의 R^{41} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상으로서, 2 이상인 것이 바람직하며, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 6 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 알킬기의 탄소수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 6 이 보다 바람직하다.

[0770] 그 알킬기는, 직사슬형, 분지형 중 어느 것이어도 된다. 또, 그 알킬기는, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0771] 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0772] 또, 상기 식 (e3) 에 있어서의 k 는 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성과 분산성의 관점에서, 1 이상으로서, 2 이상인 것이 바람직하며, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 5 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, k 는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하다.

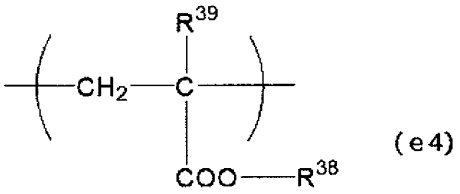
[0773] 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e3) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 2 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 함유 비율이 상기 범위 내인 경우에는 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성과 분산 안정성의 양립이 가능해지는 경향이 있다.

[0774] 예를 들어, 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e3) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 20 몰% 가 보다 바람직하고, 4 ~ 10 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0775] 아크릴계 고분자 분산제는, 분산제의 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성을 높이고, 분산 안정성을 향상시킨다

는 관점에서, 하기 식 (e4) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (e4)」라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0776] [화학식 51]



(e4)

[0777]

[0778] (상기 식 (e4) 중, R^{38} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이다. R^{39} 는 수소 원자 또는 메틸기이다.)

[0779] 상기 식 (e4) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상으로서, 2 이상인 것이 바람직하고, 4 이상인 것이 보다 바람직하며, 또, 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 알킬기의 탄소수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 8 이 보다 바람직하고, 4 ~ 8 이 더욱 바람직하다.

[0780] 그 알킬기는, 직사슬형, 분지형 중 어느 것이어도 된다. 또, 그 알킬기는, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0781] 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0782] 상기 식 (e4) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 6 이상이며, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 이하인 것이 더욱 바람직하다. 예를 들어, 아릴기의 탄소수는 6 ~ 16 이 바람직하고, 6 ~ 12 가 보다 바람직하고, 6 ~ 8 이 더욱 바람직하다.

[0783] 아릴기의 구체예로는, 예를 들어, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기를 들 수 있고, 이것들 중에서도 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기인 것이 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0784] 상기 식 (e4) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 7 이상이며, 또, 16 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 더욱 바람직하다. 예를 들어, 아르알킬기의 탄소수는, 7 ~ 16 이 바람직하고, 7 ~ 12 가 보다 바람직하고, 7 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

[0785] 아르알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (페네틸기), 페닐프로필기, 페닐부틸기, 페닐이소프로필기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기인 것이 바람직하고, 페닐메틸기, 페닐에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0786] 이것들 중에서도, 용제 상용성과 분산 안정성의 관점에서, R^{38} 이 알킬기, 아르알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 페닐메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0787] R^{38} 에 있어서의, 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 알콕시기를 들 수 있다. 또, 아릴기, 아르알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 할로겐 원자, 알콕시기를 들 수 있다.

[0788] 아크릴계 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e4) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은, 분산성의 관점에서, 30 몰% 이상인 것이 바람직하고, 40 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또, 80 몰% 이하인 것이 바람직하고, 70 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0789] 예를 들어, 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 상기 식 (e4) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 30 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 40 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 70 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0790] 아크릴계 고분자 분산제는, 반복 단위 (e1), 반복 단위 (e2), 반복 단위 (e3) 및 반복 단위 (e4) 이외의 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 그러한 반복 단위의 예로는, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; (메트)아크릴산클로라이드 등의 (메트)아크릴산염계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체 ; 아세트산비닐 ; 아크릴로니트릴 ; 알릴글리시딜에테르, 크로톤산글리시딜에테르 ; N-메타크릴로일모르폴린 등의 단량체에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다.

[0791] 아크릴계 고분자 분산제는, 분산성을 보다 높인다는 관점에서, 반복 단위 (e1) 및 반복 단위 (e2) 를 갖는 A 블록과, 반복 단위 (e1) 및 반복 단위 (e2) 를 갖지 않는 B 블록을 갖는, 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 그 블록 공중합체는, A-B 블록 공중합체 또는 B-A-B 블록 공중합체인 것이 바람직하다. A 블록에 4 급 암모늄염기 뿐만 아니라 3 급 아미노기도 도입함으로써, 분산제의 분산 능력이 현저하게 향상되는 경향이 있다. 또, B 블록이 반복 단위 (e3) 을 갖는 것이 바람직하고, 추가로 반복 단위 (e4) 를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0792] A 블록 중에 있어서, 반복 단위 (e1) 및 반복 단위 (e2) 는, 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다. 또, 반복 단위 (e1) 및 반복 단위 (e2) 는, 1 개의 A 블록 중에 각각 2 종 이상 함유되어 있어도 되고, 그 경우, 각각의 반복 단위는, 그 A 블록 중에 있어서 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다.

[0793] 또, 반복 단위 (e1) 및 반복 단위 (e2) 이외의 반복 단위가, A 블록 중에 함유되어 있어도 되고, 그러한 반복 단위의 예로는, 전술한 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 유래의 반복 단위 등을 들 수 있다. 반복 단위 (e1) 및 반복 단위 (e2) 이외의 반복 단위의, A 블록 중의 함유량은, 바람직하게는 0 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 몰% 이지만, 이러한 반복 단위는 A 블록 중에 함유되지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0794] 반복 단위 (e3) 및 (e4) 이외의 반복 단위가 B 블록 중에 함유되어 있어도 되고, 그러한 반복 단위의 예로는, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; (메트)아크릴산클로라이드 등의 (메트)아크릴산염계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체 ; 아세트산비닐 ; 아크릴로니트릴 ; 알릴글리시딜에테르, 크로톤산글리시딜에테르 ; N-메타크릴로일모르폴린 등의 단량체에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다. 반복 단위 (e3) 및 반복 단위 (e4) 이외의 반복 단위의, B 블록 중의 함유량은, 바람직하게는 0 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 몰% 이지만, 이러한 반복 단위는 B 블록 중에 함유되지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0795] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 분산제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 1 질량% 이상이 바람직하고, 2 질량% 이상이 보다 바람직하고, 4 질량% 이상이 특히 바람직하다. 또, 12 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 보다 바람직하고, 9 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0796] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 응집물에 의한 잔류물 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0797] 예를 들어, 감광성 수지 조성물이 분산제를 함유하는 경우, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 분산제의 함유 비율은 1 ~ 12 질량% 가 바람직하고, 2 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하고, 4 ~ 9 질량% 가 특히 바람직하다.

[0798] [1-1-6] 안료 유도체

[0799] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 분산성, 보존성 향상을 위해, 분산 보조제로서 안료 유도체를 함유시켜도 된다.

[0800] 안료 유도체로는, 예를 들어, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 퀴노프탈론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 안트라퀴논계, 인단트렌계, 페릴렌계, 페리논계, 디케토피롤로피롤계, 디옥사진계의 유도체를 들 수 있지만, 그 중에서도 프탈로시아닌계, 퀴노프탈론계가 바람직하다.

[0801] 안료 유도체의 치환기로는, 예를 들어, 술폰산기, 술폰아미드기 및 그 4 급 염, 프탈이미드메틸기, 디알킬아미노알킬기, 수산기, 카르복시기, 아미드기 등이 안료 골격에 직접 또는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기 등을 개재하여 결합한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 술폰산기이다. 또 이들 치환기는 1 개의 안료 골격에 복수 치

환되어 있어도 된다.

[0802] 안료 유도체의 구체예로는, 예를 들어, 프탈로시아닌의 술폰산 유도체, 퀴노프탈론의 술폰산 유도체, 안트라퀴논의 술폰산 유도체, 퀴나크리돈의 술폰산 유도체, 디케토피롤로피롤의 술폰산 유도체, 디옥사진의 술폰산 유도체를 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0803] [1-1-7] 계면 활성제

[0804] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 도포성 향상을 위해, 계면 활성제를 함유시켜도 된다.

[0805] 계면 활성제로는, 예를 들어, 아니온계 계면 활성제, 카티온계 계면 활성제, 비이온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등의 각종의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 제특성에 악영향을 미칠 가능성이 낮은 점에서, 비이온계 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 불소계나 실리콘계의 계면 활성제가 도포성의 면에서 효과적이다.

[0806] 불소계 계면 활성제의 시판품으로는, 예를 들어, BM Chemie 사 제조의「BM-1000」,「BM-1100」, DIC 사 제조의「메가팍 F-142D」,「메가팍 F-172」,「메가팍 F-173」,「메가팍 F-183」,「메가팍 F-470」,「메가팍 F-475」,「메가팍 F-478」,「메가팍 F-554」,「메가팍 F-559」, 3M 재팬사 제조의「FC430」, 네오스사 제조의「DFX-18」을 들 수 있다.

[0807] 실리콘계 계면 활성제로는, 예를 들어, 도레이·다우코닝사 제조의「DC3PA」,「SH7PA」,「DC11PA」,「SH21PA」,「SH28PA」,「SH29PA」,「8032Additive」,「SH8400」, 빅케미사 제조의「BYK300」,「BYK323」,「BYK325」,「BYK330」, 신에츠 실리콘사 제조의「KP340」의 시판품을 들 수 있다.

[0808] 계면 활성제로서, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제 이외의 것을 포함하고 있어도 되고, 그 밖의 계면 활성제로는, 예를 들어, 비이온계 계면 활성제, 아니온계 계면 활성제, 카티온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.

[0809] 계면 활성제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 그 중에서도, 실리콘계 계면 활성제/불소계 계면 활성제의 조합이 바람직하다. 이 실리콘계 계면 활성제/불소계 계면 활성제의 조합에서는, 예를 들어, 빅케미사 제조의「BYK-300」또는「BYK-330」/DIC 사 제조의「F-475」「F-478」「F-554」또는「F-559」를 들 수 있다.

[0810] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 계면 활성제를 함유하는 경우, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중의 계면 활성제의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.03 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이상이고, 통상적으로 2 질량% 이하, 바람직하게는 1.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 도포성이 양호해지는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 잔류물이 발생하기 어려운 경향이 있다.

[0811] [1-1-8] 발액제

[0812] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 발액제를 함유하고 있어도 된다. 특히 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 격벽을 제조하고, 잉크젯법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하는 경우에는, 발액제를 함유하는 것이 바람직하다. 발액제를 함유함으로써 그것이 격벽의 표면에 발액성을 부여할 수 있는 점에서, 얻어지는 격벽을 유기층의 화소마다의 혼색을 방지하는 것으로 할 수 있다.

[0813] 발액제로는, 실리콘 함유 화합물이나 불소계 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 가교기를 갖는 발액제 (이하,「가교기 함유 발액제」라고 칭하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0814] 가교기로는, 에폭시기 또는 에틸렌성 불포화기를 들 수 있고, 현상액의 발액 성분의 유출 억제의 관점에서, 바람직하게는 에틸렌성 불포화기이다.

[0815] 가교기 함유 발액제를 사용하는 경우에는, 형성된 도막을 노광할 때에 그 표면에서의 가교 반응을 가속시킬 수 있고, 발액제가 현상 처리로 유출되기 어려워지고, 그 결과, 얻어지는 격벽을 높은 발액성을 나타내는 것으로 할 수 있는 것으로 생각된다.

[0816] 발액제로서 불소계 화합물을 사용한 경우에는, 당해 불소계 화합물이 격벽의 표면에 배향되어, 잉크의 번짐이나 혼색을 방지하는 기능을 하는 경향이 있다. 더욱 상세하게는, 불소 원자를 갖는 기가, 잉크를 튕겨내, 잉크

가 격벽을 넘어 인접하는 영역에 오버플로되는 것에 의한 잉크의 번짐이나 혼색을 방지하는 기능을 하는 경향이 있다.

[0817] 가교기 함유 발액제, 특히 에틸렌성 불포화기 함유 불소계 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 퍼플루오로알킬술폰산, 퍼플루오로알킬카르복실산, 퍼플루오로알킬알킬렌옥사이드 부가물, 퍼플루오로알킬트리알킬암모늄염, 퍼플루오로알킬기와 친수기를 포함하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기와 친유기를 포함하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기와 친수기와 친유기를 포함하는 올리고머, 퍼플루오로알킬과 친수기를 포함하는 우레탄, 퍼플루오로알킬에스테르, 퍼플루오로알킬인산에스테르 등의 불소 함유 유기 화합물을 들 수 있다.

[0818] 이들 불소 함유 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 사 제조의「DEFENSAMCF-300」,「DEFENSAMCF-310」,「DEFENSAMCF-312」,「DEFENSAMCF-323」,「메가팍 RS-72-K」, 3M 재팬사 제조의「플루오라드 FC-431」,「플루오라드 FC-4430」,「플루오라드 FC-4432」, 아사히 유리사 제조의「아사히가드 AG710」,「서플론 S-382」,「서플론 SC-101」,「서플론 SC-102」,「서플론 SC-103」,「서플론 SC-104」,「서플론 SC-105」,「서플론 SC-106」, 다이킨 공업사 제조의「옵툴 DAC-HP」,「HP-650」의 상품명으로 시판되고 있는 불소 함유 화합물을 사용할 수 있다.

[0819] 발액제로서 불소계 화합물을 사용하는 경우에 있어서, 발액제 중의 불소 원자의 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 불소 원자 함유 비율이 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하며, 또, 50 질량% 이하가 바람직하고, 25 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0820] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 높은 접촉각을 나타내는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 화소부로의 유출을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0821] 발액제의 분자량은 특별히 제한되지 않는다.

[0822] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 발액제를 함유하는 경우, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중의 발액제의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 예를 들어 0.01 질량% 이상, 1 질량% 이하이다.

[0823] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 높은 발액성을 나타내는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 발액제의 화소부로의 유출을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0824] [1-1-9] 자외선 흡수제

[0825] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 자외선 흡수제를 함유해도 된다. 자외선 흡수제는, 노광에 사용되는 광원의 특정한 파장을 자외선 흡수제에 의해 흡수시킴으로써, 광경화 분포를 제어할 목적으로 첨가되는 것이다. 자외선 흡수제의 첨가에 의해, 현상 후의 격벽 측면의 수직성을 개선하거나, 현상 후에 비노광부에 남는 잔류물을 없애거나 하는 등의 효과가 얻어진다.

[0826] 자외선 흡수제로는, (b) 광중합 개시제의 광 흡수의 저해 억제의 관점에서, 예를 들어, 파장 250 ㎚ 내지 400 ㎚ 의 사이에 흡수 극대를 갖는 화합물을 사용할 수 있다.

[0827] 자외선 흡수제로는, 벤조트리아졸계 화합물 및 트리아진계 화합물 중 어느 일방 또는 양방을 포함하는 것이 바람직하다. 벤조트리아졸계 화합물 및 트리아진계 화합물 중 어느 일방 또는 양방을 포함함으로써 (b) 광중합 개시제의 광 흡수율이 감소하고, 광경화성이 낮아짐으로써, 막의 소성시의 멜트 플로가 커지고, 테이퍼각이 낮아지는 효과가 얻어지는 것으로 생각된다.

[0828] 벤조트리아졸계 화합물로는, 예를 들어, 2-(5 메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 3-[3-tert-부틸-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산옥틸, 3-[3-tert-부틸-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산에틸헥실, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t 부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산헵틸, 3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산옥틸, 3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산노닐을 들 수 있다.

[0829] 시판되고 있는 벤조트리아졸계 화합물로는, 예를 들어, 스미소브 (등록 상표, 이하 동일) 200, 스미소브 250, 스미소브 300, 스미소브 340, 스미소브 350 (스미토모 화학사 제조) ; JF77, JF78, JF79, JF80, JF83 (조호쿠

화학 공업사 제조) ; TINUVIN (등록 상표, 이하 동일) PS, TINUVIN99-2, TINUVIN109, TINUVIN384-2, TINUVIN 326, TINUVIN900, TINUVIN928, TINUVIN1130 (BASF 사 제조) ; EVERSORB70, EVERSORB71, EVERSORB72, EVERSORB73, EVERSORB74, EVERSORB75, EVERSORB76, EVERSORB234, EVERSORB77, EVERSORB78, EVERSORB80, EVERSORB81 (대만 영광 화학 공업사 제조) ; 토미소브 (등록 상표, 이하 동일) 100, 토미소브 600 (API 코퍼레이션사 제조) ; SEESORB (등록 상표, 이하 동일) 701, SEESORB702, SEESORB703, SEESORB704, SEESORB706, SEESORB707, SEESORB709 (시프로 화성사 제조) ; RUVA-93 (오오츠카 화학사 제조) 을 들 수 있다.

[0830] 트리아진계 화합물로는, 예를 들어, 2-[4,6-디(2,4-자일릴)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-옥틸옥시페놀, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-[3-(도데실옥시)-2-하이드록시프로폭시]페놀, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 2-에틸헥실글리시딜에테르의 반응 생성물, 2,4-비스[2-하이드록시-4-부톡시페닐]-6-(2,4-디부톡시페닐)-1,3-5-트리아진을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 격벽 측면의 수직성과 해상성의 관점에서, 하이드록시페닐트리아진 화합물이 바람직하다.

[0831] 시판되고 있는 트리아진계 화합물로는, 예를 들어, TINUVIN400, TINUVIN405, TINUVIN460, TINUVIN477, TINUVIN479 (BASF 사 제조) 를 들 수 있다.

[0832] 그 밖의 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 벤조페논 화합물, 벤조에이트 화합물, 신남산 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 및 그 유도체, 디나프탈렌 화합물, 페난트롤린 화합물, 염료를 들 수 있다.

[0833] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 스미소브 130 (스미토모 화학사 제조), EVERSORB10, EVERSORB11, EVERSORB12 (대만 영광 화학 공업사 제조), 토미소브 800 (API 코퍼레이션사 제조), SEESORB100, SEESORB101, SEESORB101S, SEESORB102, SEESORB103, SEESORB105, SEESORB106, SEESORB107, SEESORB151 (시프로 화성사 제조) 등의 벤조페논 화합물 ; 스미소브 400 (스미토모 화학사 제조), 살리실산페닐 등의 벤조에이트 화합물 ; 신남산 2-에틸헥실, 파라메톡시신남산 2-에틸헥실, 메톡시신남산이소프로필, 메톡시신남산이소아밀 등의 신남산 유도체 ; α-나프톨, β-나프톨, α-나프톨메틸에테르, α-나프톨에틸에테르, 1,2-디하이드록시나프탈렌, 1,3-디하이드록시나프탈렌, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 1,7-디하이드록시나프탈렌, 1,8-디하이드록시나프탈렌, 2,3-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌 등의 나프탈렌 유도체 ; 안트라센, 9,10-디하이드록시안트라센 등의 안트라센 및 그 유도체 ; 아조계 염료, 벤조페논계 염료, 아미노케톤계 염료, 퀴놀린계 염료, 안트라퀴논계 염료, 디페닐시아노아크릴레이트계 염료, 트리아진계 염료, p-아미노벤조산계 염료 등의 염료 ; 를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 해상성의 관점에서, 신남산 유도체, 나프탈렌 유도체를 사용하는 것이 바람직하고, 신남산 유도체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이들 광 흡수제는, 단독 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0834] 이것들 중에서도, 테이퍼 형상의 관점에서, 벤조트리아졸 화합물 및 하이드록시페닐트리아진 화합물 중 어느 일방 또는 양방이 바람직하고, 벤조트리아졸 화합물이 특히 바람직하다.

[0835] 자외선 흡수제로는 1 종류의 화합물을 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상의 화합물을 병용해도 된다.

[0836] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 자외선 흡수제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 예를 들어, 0.01 ~ 15 질량% 이다.

[0837] 또, 본 발명의 감광성 수지 조성물이 자외선 흡수제를 함유하는 경우, (b) 광중합 개시제에 대한 배합비로는, (b) 광중합 개시제 100 질량부에 대한 자외선 흡수제의 배합량으로서, 통상적으로 1 질량부 이상, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 30 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 50 질량부 이상이고, 특히 바람직하게는 80 질량부 이상, 통상적으로 500 질량부 이하, 바람직하게는 300 질량부 이하, 보다 바람직하게는 200 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 100 질량부 이하이다.

[0838] 이 배합비를 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 이 배합비를 상기 상한값 이하로 함으로써 밀착성이 높아지는 경향이 있다.

[0839] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 자외선 흡수제를 함유하는 경우, (b) 광중합 개시제 100 질량부에 대한 자외선 흡수제의 배합량은, 예를 들어, 1 ~ 500 질량부가 바람직하고, 10 ~ 300 질량부가 보다 바람직하고, 30 ~ 200 질량부가 더욱 바람직하고, 50 ~ 100 질량부가 보다 더 바람직하고, 80 ~ 100 질량부가 특히 바람직하다.

[0840] [1-1-10] 중합 금지제

[0841] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 중합 금지제를 함유하는 것이 바람직하다. 중합 금지제를 함유함으로써

그것이 라디칼 중합을 저해하는 점에서, 얻어지는 격벽의 테이퍼 형상을 조정할 수 있는 경향이 있다.

[0842] 중합 금지제로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논, 메톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-크레졸 (BHT) 을 들 수 있다. 이것들 중에서도 중합 금지 능력의 관점에서, 하이드로퀴논, 메톡시페놀이 바람직하고, 메틸하이드로퀴논이 보다 바람직하다.

[0843] 중합 금지제는, 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

[0844] 통상적으로, (a) 알칼리 가용성 수지를 제조할 때에, 당해 수지 중에 중합 금지제가 포함되는 경우가 있으며, 그대로 사용해도 되고, 수지 중에 포함되는 중합 금지제 외에, 그것과 동일, 또는 상이한 중합 금지제를 감광성 수지 조성물 제조시에 첨가해도 된다.

[0845] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 중합 금지제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 0.0005 질량% 이상, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상이고, 또 통상적으로 0.1 질량% 이하, 바람직하게는 0.08 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이하이다.

[0846] 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 해상성이 향상되는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 경화성이 향상되는 경향이 있다.

[0847] 예를 들어, 감광성 수지 조성물이 중합 금지제를 함유하는 경우, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 중합 금지제의 함유 비율은 0.0005 질량 ~ 0.1 % 가 바람직하고, 0.001 ~ 0.08 질량% 가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 0.05 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0848] [1-1-11] 열중합 개시제

[0849] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 열중합 개시제가 함유되어 있어도 된다. 열중합 개시제를 함유함으로써, 도막의 가교도를 높게 할 수 있는 경향이 있다.

[0850] 이와 같은 열중합 개시제의 구체예로는, 예를 들어, 아조계 화합물, 유기 과산화물, 과산화수소를 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0851] 광중합 개시제에, 해상성의 향상이나 도막의 가교 밀도의 증대를 기대하여 열중합 개시제를 병용하는 경우, 이것들의 함유 비율의 합계가, 감광성 수지 조성물 중의 광중합 개시제의 함유 비율이 되도록 하는 것이 바람직하다. 또, 광중합 개시제와 열중합 개시제의 병용 비율로는, 잔류물을 저감시키는 관점에서, 광중합 개시제 100 질량부에 대하여 열중합 개시제를 5 ~ 300 질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0852] [1-1-12] 아미노 화합물

[0853] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 열경화를 촉진시키기 위해 아미노 화합물이 포함되어 있어도 된다.

[0854] 아미노 화합물로는, 예를 들어, 관능기로서 메틸올기, 그것을 탄소수 1 ~ 8 의 알코올 축합 변성시킨 알콕시메틸기를 적어도 2 개 갖는 아미노 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 멜라민과 포름알데히드를 중축합시킨 멜라민 수지 ; 벤조구아나민과 포름알데히드를 중축합시킨 벤조구아나민 수지 ; 글리콜우릴과 포름알데히드를 중축합시킨 글리콜우릴 수지 ; 우레아와 포름알데히드를 중축합시킨 우레아 수지 ; 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 또는 우레아 등의 2 종 이상과 포름알데히드를 공중축합시킨 수지 ; 상기 서술한 수지의 메틸올기를 알코올 축합 변성시킨 변성 수지를 들 수 있다.

[0855] 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0856] 아미노 화합물로는 그 중에서도, 멜라민 수지 및 그 변성 수지가 바람직하고, 메틸올기의 변성 비율이, 70 % 이상인 변성 수지가 더욱 바람직하고, 80 % 이상인 변성 수지가 특히 바람직하다.

[0857] 상기 아미노 화합물의 구체예로서, 멜라민 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이텍사 제조의「사이멜」(등록 상표, 이하 동일) 300, 301, 303, 350, 736, 738, 370, 771, 325, 327, 703, 701, 266, 267, 285, 232, 235, 238, 1141, 272, 254, 202, 1156, 1158, 산와 케미컬사 제조의「니카락」(등록 상표, 이하 동일) MW-390, MW-100LM, MX-750LM, MW-30M, MX-45, MX-302 를 들 수 있다. 또, 상기 벤조구아나민 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이텍사 제조의「사이멜」1123, 1125, 1128 을 들 수 있다. 또, 상기 글리콜우릴 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이텍사 제조의「사이멜」1170, 1171, 1174, 1172, 산와 케미컬사 제조의「니카락」MX-270 을 들 수 있다. 또, 상기 우레아 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이텍사 제조의「

UFR」(등록 상표) 65, 300, 산와 케미컬사 제조의「니카락」MX-290 을 들 수 있다.

[0858] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 아미노 화합물을 함유하는 경우, 아미노 화합물의 함유 비율로는, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 통상적으로 40 질량% 이하, 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 또, 통상적으로 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이상이다.

[0859] 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써 보존 안정성을 유지할 수 있는 경향이 있다. 이 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써 충분한 열경화성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0860] 예를 들어, 감광성 수지 조성물이 아미노 화합물을 함유하는 경우, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 함유 비율은, 0.5 ~ 40 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 30 질량% 가 보다 바람직하다.

[0861] [1-1-13] 실란 커플링제

[0862] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 기판과의 밀착성을 개선하기 위해, 실란 커플링제를 첨가하는 것도 바람직하다. 실란 커플링제의 종류로는, 에폭시계, 메타크릴계, 아미노계, 이미다졸계 등 다양한 것을 사용할 수 있지만, 밀착성 향상의 관점에서, 특히 에폭시계, 이미다졸계의 실란 커플링제가 바람직하다.

[0863] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 실란 커플링제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 밀착성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 예를 들어, 0.1 질량% ~ 1 질량% 가 바람직하다.

[0864] [1-1-14] 무기 충전제

[0865] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 또한, 경화물로서의 강도의 향상과 함께, 알칼리 가용성 수지와의 적당한 상호 작용 (매트릭스 구조의 형성) 에 의한 도막의 우수한 수직성과 테이퍼각의 향상 등을 목적으로 하여, 무기 충전제를 함유하고 있어도 된다. 그러한 무기 충전제로는, 예를 들어, 탤크, 실리카, 알루미나, 황산바륨, 산화마그네슘, 산화티탄, 혹은, 이것들을 각종 실란 커플링제에 의해 표면 처리한 것 등을 들 수 있다.

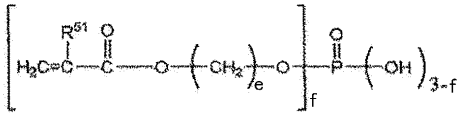
[0866] 이들 무기 충전제의 평균 입자경으로는, 통상적으로 0.005 ~ 2 ㎛, 바람직하게는 0.01 ~ 1 ㎛ 이다. 여기서 본 실시형태에 말하는 평균 입자경이란, 벡크만·쿨터사 제조 등의 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치로 측정한 값이다. 이들 무기 충전제 중, 특히, 실리카 졸 및 실리카 졸 변성물은, 분산 안정성과 함께 테이퍼각의 향상 효과가 우수한 경향이 있기 때문에, 바람직하게 배합된다.

[0867] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 이들 무기 충전제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 해상성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여, 예를 들어, 5 질량% 이상, 80 질량% 이하이다.

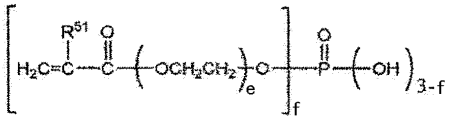
[0868] [1-1-15] 밀착성 향상제

[0869] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 기판과의 밀착성을 부여할 목적으로 인산계의 에틸렌성 단량체를 함유시켜도 된다. 인산계의 에틸렌성 단량체로는, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류가 바람직하고, 하기 일반식 (g1), (g2), (g3) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

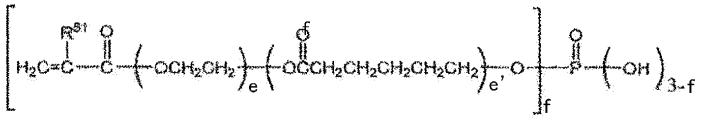
[0870] [화학식 52]



(g1)



(g2)



(g3)

[0871]

[0872] (식 (g1), (g2) 및 (g3) 에 있어서, R^{51} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. e 및 e' 는 각각 독립적으로 1 ~ 10 의 정수이다. f 는 1, 2 또는 3 이다.)

[0873] 이들 인산계 에틸렌성 단량체는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0874] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 이들 인산계 에틸렌성 단량체를 함유하는 경우, 그 함유 비율은, 예를 들어 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.02 ~ 4 질량% 이다.

[0875] [1-1-16] 용제

[0876] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 통상적으로 용제를 함유하고, 전술한 각 성분을 용제에 용해 또는 분산시킨 상태에서 사용된다. 그 용제로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 이하에 기재하는 유기 용제를 들 수 있다.

[0877] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜-t-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 3-메톡시-1-부탄올, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르와 같은 글리콜모노알킬에테르류 ;

[0878] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르와 같은 글리콜디알킬에테르류 ;

[0879] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 3-메톡시-1-부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트와 같은 글리콜알킬에테르아세테이트류 ;

[0880] 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,6-헥산올디아세테이트 등의 글리콜디아세테이트류 ;

[0881] 시클로헥산올아세테이트 등의 알킬아세테이트류 ;

[0882] 아밀에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 에틸이소부틸에테르, 디헥실에테르와 같은 에테르류 ;

[0883] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸노닐케톤, 메톡시메틸펜타논과 같은 케톤류 ;

[0884] 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메톡시메틸펜탄올, 글리세린, 벤질알코올과 같은 1 가 또는 다가 알코올류 ;

[0885] n-펜탄, n-옥탄, 디이소부틸렌, n-헥산, 헥센, 이소프렌, 디펜텐, 도데칸과 같은 지방족 탄화수소류 ;

[0886] 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 비시클로헥실과 같은 지환식 탄화수소류 ;

[0887] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘과 같은 방향족 탄화수소류 ;

[0888] 아밀포르메이트, 에틸포르메이트, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 메틸이소부티레이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카프릴레이트, 벤조산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ-부티로락톤과 같은 사슬형 또는 고리형 에스테르류 ;

[0889] 3-메톡시프로피온산, 3-에톡시프로피온산과 같은 알콕시카르복실산류 ;

[0890] 부틸클로라이드, 아밀클로라이드와 같은 할로겐화 탄화수소류 ;

[0891] 메톡시메틸펜타논과 같은 에테르케톤류 ;

[0892] 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴류 ;

[0893] 테트라하이드로푸란, 디메틸테트라하이드로푸란, 디메톡시테트라하이드로푸란과 같은 테트라하이드로푸란류 :

[0894] 상기에 해당하는 시판되는 용제로는, 예를 들어, 미네랄 스피릿, 바르솔 #2, 아프코 #18 솔벤트, 아프코 시너, 소칼 솔벤트 No.1 및 No.2, 솔벳소 #150, 셀 TS28 솔벤트, 카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 디글라임 (모두 상품명) 을 들 수 있다.

[0895] 상기 용제는, 감광성 수지 조성물 중의 각 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것으로서, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 사용 방법에 따라 선택되지만, 도포성의 관점에서, 대기압하에 있어서의 비점이 60 ~ 280 ℃ 의 범위의 것을 선택하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 70 ℃ 이상, 260 ℃ 이하의 비점을 갖는 것이며, 예를 들어, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메톡시-1-부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시-1-부틸아세테이트가 바람직하다.

[0896] 이들 용제는 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0897] 이들 용제는, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분의 비율이, 통상적으로 1 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 통상적으로 90 질량% 이하, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 45 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하가 되도록 사용되는 것이 바람직하다.

[0898] 감광성 수지 조성물의 전체 고형분을 상기 하한값 이상으로 함으로써 도포 불균일의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다. 감광성 수지 조성물의 전체 고형분을 상기 상한값 이하로 함으로써 이물질, 크레이터링 등의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0899] 예를 들어, 용제는, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분의 비율이, 바람직하게는 1 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 50 질량%, 더욱 바람직하게는 7 ~ 45 질량%, 특히 바람직하게는 10 ~ 40 질량% 가 되도록 사용되는 것이 바람직하다.

[0900] [1-2] 감광성 수지 조성물의 조제 방법

[0901] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 상기의 각 성분을 교반기로 혼합함으로써 조제된다.

[0902] 예를 들어, (d) 착색제로서 안료 등의 용제 불용 성분을 포함하는 경우에는, 미리 페인트 컨디셔너, 샌드 그라인더, 볼 밀, 롤 밀, 스톤 밀, 제트 밀, 호모게나이저 등을 사용하여 분산 처리하는 것이 바람직하다. 분산 처리에 의해 (d) 착색제가 미립자화되기 때문에, 감광성 수지 조성물의 도포 특성이 향상된다.

[0903] 분산 처리는, 통상적으로, (d) 착색제, 용제, 및 분산제에 추가하여 분산 보조제 그리고 (a) 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부를 병용한 계에서 실시하는 것이 바람직하다 (이하, 분산 처리에 제공하는 혼합물, 및 그 처리로 얻어진 조성물을「잉크」또는「안료 분산액」이라고 칭하는 경우가 있다). 특히 분산제로서 고분자 분산제를 사용하면, 얻어진 잉크 및 감광성 수지 조성물의 경시의 증점이 억제되므로 (분산 안정성이 우수하므로) 바람직하다.

[0904] 이와 같이, 감광성 수지 조성물을 제조하는 공정에 있어서, (d) 착색제, 용제, 및 분산제를 적어도 함유하는 안료 분산액을 제조하는 것이 바람직하다.

[0905] 안료 분산액에 사용할 수 있는 (d) 착색제, 용제, 및 분산제로는, 각각 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는 것으로서 기재한 것을 바람직하게 채용할 수 있다. 또, 안료 분산액에 있어서의 (d) 착색제의 각 착색제의 함유 비율로서도, 감광성 수지 조성물에 있어서의 함유 비율로서 기재한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0906] 샌드 그라인더로 (d) 착색제를 분산시키는 경우에는, 0.1 ~ 8 ㎜ 정도의 입자경의 유리 비드 또는 지르코니아 비드가 바람직하게 사용된다. 분산 처리 조건은, 온도는 통상적으로 0 ℃ 내지 100 ℃ 이고, 바람직하게는 실온 내지 80 ℃ 의 범위이다. 분산 시간은 액의 조성 및 분산 처리 장치의 사이즈 등에 따라 적정 시간이 상이하기 때문에 적절히 조절한다. 감광성 수지 조성물의 20 도 경면 광택도 (JIS Z8741) 가 50 ~ 300 의 범위가 되도록, 잉크의 광택을 제어하는 것이 분산의 기준이다.

[0907] 또, 잉크 중에 분산된 안료의 분산 입경은 통상적으로 0.03 ~ 0.3 ㎛ 이며, 동적 광 산란법 등에 의해 측정된다.

[0908] 동적 광 산란 (DLS) 에 의한 분산 입경 측정은, 충분히 희석된 잉크 (통상적으로는 희석시켜, 안료 농도 0.005 ~ 0.2 질량% 정도로 조제한다. 단, 측정 기기에 의해 추장된 농도가 있으면, 그 농도에 따른다.) 에 대하여 실시하고, 25 ℃ 에서 측정한다.

[0909] 상기 분산 처리 후에는, 얻어진 잉크와, 감광성 수지 조성물 중에 포함되는, 상기 이외의 다른 성분을 혼합하여, 균일한 용액으로 한다. 감광성 수지 조성물의 제조 공정에 있어서는, 미세한 먼지가 액 중에 섞이는 경우가 있기 때문에, 얻어진 감광성 수지 조성물은 필터 등에 의해 여과 처리하는 것이 바람직하다.

[0910] [2] 경화물, 격벽 및 그 형성 방법

[0911] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화시킴으로써, 본 발명의 경화물을 얻을 수 있다.

[0912] 예를 들어, 본 발명의 경화물의 형성 방법에 따라서, (a) 알칼리 가용성 수지, (b) 광중합 개시제 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하고, 상기 (c) 에틸렌성 불포화 화합물이 알킬렌옥사이드기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1'), 바람직하게는 상기 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 함유하는 감광성 수지 조성물을 사용하고, 적어도 하기 공정 (1) ~ 공정 (4) 를 실시함으로써 경화물을 형성할 수 있다.

[0913] 공정 (1) : 상기 감광성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정.

[0914] 공정 (2) : 공정 (1) 에서 형성한 도막의 적어도 일부를 노광하는 공정.

[0915] 공정 (3) : 공정 (2) 에서 노광된 도막을 현상하는 공정.

[0916] 공정 (4) : 공정 (3) 에서 현상된 도막을 불활성 분위기하에서 소성하는 공정.

[0917] 또, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 격벽을 형성하기 위해 사용할 수 있고, 특히 유기 전계 발광 소자의 유기층을 구획하기 위한 격벽을 형성하기 위해 바람직하게 사용할 수 있다.

[0918] 즉, 본 발명의 경화물에 의해 격벽이 형성되게 되고, 본 발명의 감광성 수지 조성물 자체가 격벽재가 된다.

[0919] 이상 설명한 감광성 수지 조성물을 사용하여 격벽을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0920] 격벽의 형성 방법으로는, 예를 들어, 감광성 수지 조성물을, 기판 상에 도포하여, 감광성 수지 조성물층을 형성하는 도포 공정 (공정 (1)) 과, 감광성 수지 조성물층을 노광하는 노광 공정 (공정 (2)) 을 포함하는 방법을 들 수 있다. 이와 같은 뱅크의 형성 방법의 구체예로는, 잉크젯법과 포토리소그래피법을 들 수 있다.

[0921] 잉크젯법에서는, 용제에 의한 희석 등에 의해 점도 조정된 감광성 수지 조성물을 잉크로서 사용하고, 소정의 격벽의 패턴을 따라 잉크젯법에 의해 잉크 액적을 기판 상에 토출함으로써 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 미경화의 격벽의 패턴을 형성한다. 그리고, 미경화의 격벽의 패턴을 노광하여, 기판 상에 경화된 격벽을 형성한다. 미경화의 격벽의 패턴의 노광은, 마스크를 사용하지 않는 것 외에는, 후술하는 포토리소그래피법에 있어서의 노광 공정과 동일하게 실시된다.

[0922] 포토리소그래피법에서는, 감광성 수지 조성물을, 기판의 격벽이 형성되는 영역 전체면에 도포하여 감광성 수지 조성물층을 형성한다. 형성된 감광성 수지 조성물층을, 소정의 격벽의 패턴에 따라 노광한 후, 노광된 감광성 수지 조성물층을 현상하여, 기판 상에 격벽이 형성된다.

[0923] 포토리소그래피법에 있어서의, 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정에서는, 격벽이 형성되어야 할 기판 상에, 롤 코터, 리버스 코터, 바 코터 등의 접촉 전사형 도포 장치나 스피너 (회전식 도포 장치), 커튼 플로 코터 등의 비접촉형 도포 장치를 사용하여 감광성 수지 조성물을 도포하고, 필요에 따라, 건조에 의해 용매를 제거하여, 감광성 수지 조성물층을 형성한다.

[0924] 이어서, 노광 공정에서는, 네거티브형의 마스크를 이용하여, 감광성 수지 조성물에 자외선, 엑시머 레이저광 등의 활성 에너지선을 조사하고, 감광성 수지 조성물층을 뱅크의 패턴에 따라 부분적으로 노광한다. 노광에는, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논 램프, 카본 아크등 등의 자외선을 발하는 광원을 사용할 수 있다. 노광량은 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서도 상이하지만, 예를 들어 10 ~ 400 mJ/㎠ 정도가 바람직하다.

[0925] 이어서, 현상 공정 (공정 (3)) 에서는, 격벽의 패턴에 따라 노광된 감광성 수지 조성물층을 현상액으로 현상함으로써 격벽을 형성한다. 현상 방법은 특별히 한정되지 않고, 침지법, 스프레이법 등을 사용할 수 있다. 현상액의 구체예로는, 디메틸벤질아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 유기계의 것이나, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 암모니아, 4 급 암모늄염 등의 수용액을 들 수 있다. 또, 현상액에는, 소포제나 계면 활성제를 첨가할 수도 있다.

[0926] 그 후, 현상 후의 격벽에 포스트베이크를 실시하여 가열 경화시킨다 (공정 (4)). 포스트베이크는, 150 ~ 250 ℃ 에서 15 ~ 60 분간이 바람직하다. 또, 포스트베이크는 통상적으로 공기 중에서 실시되지만, 기판상에 형성된 전극이나, 격벽 이외의 층이 있는 경우, 이것들에 대한 고온하에서의 산화 대미지를 저감시킬 목적으로, 질소 분위기 등의 불활성 분위기하 내지는 진공하에서 포스트베이크를 실시하는 것이 바람직하다.

[0927] 격벽의 형성에 사용하는 기판은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 격벽이 형성된 기판을 사용하여 제조되는 유기 전계 발광 소자의 종류에 맞춰 적절히 선택된다.

[0928] 바람직한 기판의 재료로는, 유리나, 각종 수지 재료를 들 수 있다. 수지 재료의 구체예로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 ; 폴리에틸렌, 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 ; 폴리카보네이트 ; 폴리(메트)아크릴 수지 ; 폴리술폰 ; 폴리이미드를 들 수 있다. 이들 기판의 재료 중에서는, 내열성이 우수한 점에서 유리, 폴리이미드가 바람직하다. 또, 제조되는 유기 전계 발광 소자의 종류에 따라, 격벽이 형성되는 기판의 표면에는, 미리 ITO 나 ZnO 등의 투명 전극층을 형성해 두어도 된다.

[0929] 본 발명의 격벽의 막두께는 통상적으로 0.1 ㎛ 이상이고, 바람직하게는 0.5 ㎛ 이상, 보다 바람직하게는 1 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 ㎛ 이상, 통상적으로 10 ㎛ 이하, 바람직하게는 8 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 4 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 3 ㎛ 이하, 특히 바람직하게는 2 ㎛ 이하이다.

[0930] 격벽의 막두께를 상기 하한값 이상으로 함으로써 차광성이 향상되는 경향이 있다. 격벽의 막두께를 상기 상한값 이하로 함으로써 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0931] 격벽의 막두께는 단차·표면 조도·미세 형상 측정 장치, 주사형 백색 간섭 현미경, 엘립소미터, 반사 분광 막후계, 전자 현미경으로 측정된다.

[0932] [3] 화상 표시 장치

[0933] 본 발명의 화상 표시 장치는, 본 발명의 격벽을 포함한다.

[0934] 화상 표시 장치로는, 화상이나 영상을 표시하는 장치이면 특별히 한정은 받지 않지만, 액정 표시 장치나 유기 EL 표시 장치 등을 들 수 있다.

[0935] 예를 들어,「유기 EL 디스플레이」(오움사, 2004년 8월 20일 발행, 토키토우 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저) 에 기재되어 있는 바와 같은 방법으로, 본 발명의 화상 표시 장치를 형성할 수 있다. 백색광을 발광하는 유기 전계 발광 소자와 컬러 필터를 조합하여 화상 표시시켜도 되고, RGB 등의 발광색이 상이한 유기 전계 발광 소자를 조합하여 화상 표시시켜도 된다.

[0936] 실시예

[0937] 다음으로, 합성예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0938] [합성예]

[0939] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 감광성 수지 조성물의 구성 성분은 이하의 방법으로 합성하였다.

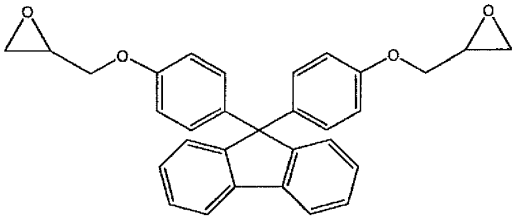
[0940] <합성예 1 : 알칼리 가용성 수지-I>

[0941] DIC 사 제조의 EPICLON HP7200HH (디시클로펜타디엔·페놀 중합물의 폴리글리시딜에테르, 중량 평균 분자량 1000, 에폭시 당량 270) 155 질량부, 메타크릴산 49 질량부, p-메톡시페놀 0.1 질량부, 트리페닐포스핀 2.5 질량부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 280 질량부를 반응 용기에 주입하고, 100 ℃ 에서 산가가 3.0 mgKOH/g 이하가 될 때까지 가열 교반을 하였다. 산가가 목표에 이를 때까지 9 시간을 필요로 하였다 (산가 2.9 mgKOH/g). 이어서 추가로 테트라하이드로 무수 프탈산 77 g 을 첨가하고, 120 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 산가 100 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 3500 의 알칼리 가용성 수지-I 을 얻었다.

[0942] 알칼리 가용성 수지-I 은, 카르도 골격을 갖는 수지에는 해당하지 않는다.

[0943] <합성예 2 : 알칼리 가용성 수지-II>

[0944] [화학식 53]

[0945] 

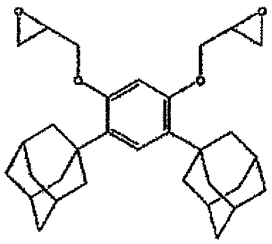
[0946] 상기 구조식으로 나타내는 에폭시 화합물 (에폭시 당량 230) 230 질량부, 아크릴산 72 질량부, 메톡시부틸아세테이트 300 질량부, 트리페닐포스핀 5 질량부, 및 파라메톡시페놀 0.13 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 90 ℃ 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 15 시간 반응시켰다.

[0947] 이어서, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 82.4 질량부, 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 30.4 질량부, 및 메톡시부틸아세테이트 120 질량부를 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온시키고 반응시켜, 산가 110 mgKOH/g, GPC 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 5200 인 알칼리 가용성 수지-II 를 얻었다.

[0948] 알칼리 가용성 수지-II 는 카르도 골격을 갖고, 상기 식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는다.

[0949] <합성예 3 : 알칼리 가용성 수지-III>

[0950] [화학식 54]

[0951] 

[0952] 상기 구조식으로 나타내는 에폭시 화합물 (에폭시 당량 264) 50 g, 아크릴산 13.65 g, 메톡시부틸아세테이트 60.5 g, 트리페닐포스핀 0.936 g, 및 파라메톡시페놀 0.032 g 을, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 90 ℃ 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 반응에는 12 시간을 필요로 하고, 에폭시아크릴레이트 용액을 얻었다.

[0953] 상기 에폭시아크릴레이트 용액 25 질량부 및, 트리메틸올프로판 (TMP) 0.74 질량부, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 3.95 질량부, 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 2.7 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온시키고 반응시켰다.

[0954] 수지 용액이 투명해진 시점에서, 메톡시부틸아세테이트로 희석시키고, 고형분 50 질량% 가 되도록 조제하여, 산가 112 mgKOH/g, GPC 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 4100 의 알칼리 가용성 수지-III 을 얻었다.

[0955] 알칼리 가용성 수지-III 은 카르도 골격을 갖지 않고, 상기 식 (a1-0) 으로 나타내는 부분 구조를 갖지 않는다.

[0956] <합성예 4 : 광중합 개시제-I>

[0957] (디케톤체)

[0958] 에틸카르바졸 (5 g, 25.61 mmol) 과 o-나프토일클로라이드 (5.13 g, 26.89 mmol) 를 30 ml 의 디클로로메탄에 용해시키고, 빙수 배스에서 2 ℃ 로 냉각시켜 교반하고, $AlCl_3$ (3.41 g, 25.61 mmol) 을 첨가하였다. 추가로 실온에서 3 시간 교반 후, 반응액에 크로토노일클로라이드 (2.81 g, 26.89 mmol) 의 15 ml 디클로로메탄 용

액을 첨가하고, $AlCl_3$ (4.1 g, 30.73 mmol) 을 첨가하고, 추가로 1 시간 30 분 교반하였다. 반응액을 빙수 200 ml 에 쏟고, 디클로로메탄 200 ml 를 첨가하여 유기층을 분액하였다. 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하 농축시켜, 백색 고체 (10 g) 의 디케톤체를 얻었다.

[0959] (옥심체)

[0960] 디케톤체 (3.00 g, 7.19 mmol), $NH_2OH \cdot HCl$ (1.09 g, 15.81 mmol), 및 아세트산나트륨 (1.23 g, 15.08 mmol) 을 용제로서 이소프로판올 30 ml 를 사용하여, 3 시간 환류하였다.

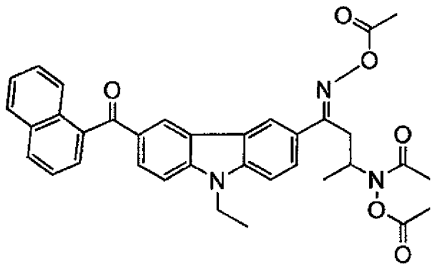
[0961] 반응 종료 후, 반응액을 농축시키고, 얻어진 잔류물에 아세트산에틸 30 ml 를 첨가하고, 포화 탄산수소나트륨 수용액 30 ml, 포화 식염수 30 ml 로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 유기층을 감압하 농축시켜, 고체 1.82 g 을 얻었다. 이것을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 담황색 고체 2.22 g 의 옥심체를 얻었다.

[0962] (옥심에스테르체)

[0963] 옥심체 (2.22 g, 4.77 mmol) 와 아세틸클로라이드 (1.34 g, 17.0 mmol) 를 디클로로메탄 20 ml 에 첨가하여 2 ℃ 까지 빙랭시키고, 트리에틸아민 (1.77 g, 17.5 mmol) 을 적하하여, 그대로 1 시간 반응하였다. 박층 크로마토그래피에 의해 원료의 소실을 확인한 후, 물을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응액을 포화 탄산수소나트륨 수용액 5 ml 로 2 회, 포화 식염수 5 ml 로 2 회 세정한 후, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과 후, 유기층을 감압하 농축시키고, 얻어진 잔류물을 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/헥산 = 2/1) 로 정제하여, 0.79 g 의 담황색 고체의 광중합 개시제-I (옥심에스테르체) 을 얻었다.

[0964] 광중합 개시제-I 의 구조는 이하와 같다.

[0965] [화학식 55]



[0966]

[0967] [감광성 수지 조성물의 구성 성분]

[0968] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 감광성 수지 조성물의 구성 성분은 다음과 같다.

[0969] <착색제>

[0970] 유기 흑색 안료, BASF 사 제조, Irgaphor (등록 상표) Black S 0100 CF (상기 화합물 (2) 에 해당한다)

[0971] <분산제-I>

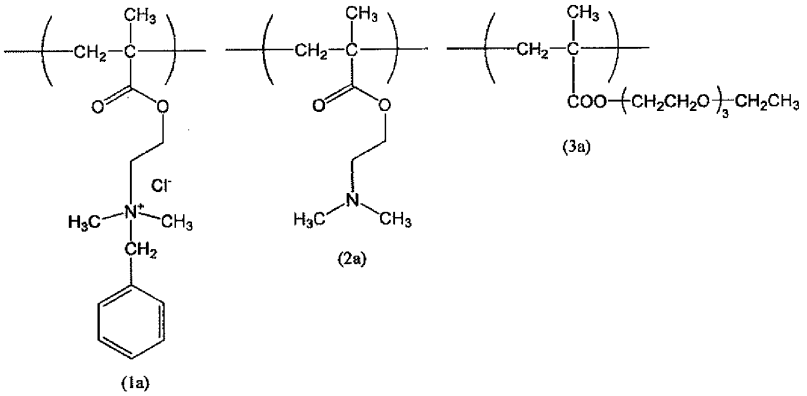
[0972] 측사슬에 4 급 암모늄염기 및 3 급 아미노기를 갖는 A 블록과, 4 급 암모늄염기 및 3 급 아미노기를 갖지 않는 B 블록으로 이루어지는, 아크릴계 A-B 블록 공중합체.

[0973] 아민가 : 70 mgKOH/g

[0974] 산가 : 1 mgKOH/g 이하

[0975] 분산제-I 의 A 블록 중에는, 하기 식 (1a) 및 (2a) 의 반복 단위가 포함되고, B 블록 중에는 하기 식 (3a) 의 반복 단위가 포함된다. 분산제-I 의 전체 반복 단위에서 차지하는 하기 식 (1a), (2a), 및 (3a) 의 반복 단위의 함유 비율은 각각 11.1 몰%, 22.2 몰%, 6.7 몰% 이다.

[0976] [화학식 56]



[0977]

[0978] ＜용제＞

[0979] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0980] MB : 3-메톡시-1-부탄올

[0981] ＜알칼리 가용성 수지＞

[0982] 알칼리 가용성 수지-I : 합성예 1 에 기재된 수지

[0983] 알칼리 가용성 수지-II : 합성예 2 에 기재된 수지

[0984] 알칼리 가용성 수지-III : 합성예 3 에 기재된 수지

[0985] ＜에틸렌성 불포화 화합물＞

[0986] DPEA-12 : 일본 화약사 제조의「KAYARAD DPEA-12」(다관능 아크릴레이트). 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 에 해당한다.

[0987] ATM-4E : 신나카무라 화학 공업사 제조의「NK 에스테르 ATM-4E」(다관능 아크릴레이트). 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 에 해당한다.

[0988] A-9550 : 신나카무라 화학 공업사 제조의「A-9550」(다관능 아크릴레이트). 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 에 해당하지 않는다.

[0989] DPHA-40H : 일본 화약사 제조의「KAYARAD DPHA-40H」(다관능 아크릴레이트). 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 에 해당하지 않는다.

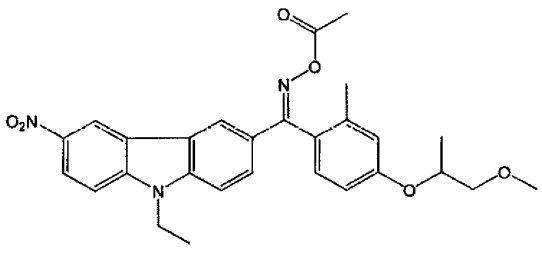
[0990] TMP-A : 쿄에이샤 화학사 제조의「라이트 아크릴레이트 TMP-A」(다관능 아크릴레이트). 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 에 해당하지 않는다.

[0991] ＜광중합 개시제＞

[0992] 광중합 개시제-I : 합성예 4 에 기재된 광중합 개시제

[0993] 광중합 개시제-II : 이하의 화학 구조를 갖는 옥심에스테르계 화합물

[0994] [화학식 57]



[0995]

[0996] ＜계면 활성제＞

[0997] BYK-330 : 빅케미사 제조의「BYK-330」(실리콘계 계면 활성제)

[0998] [안료 분산액 1 의 조제]

[0999] 혼합액 중의 배합 비율이, 질량비로 유기 흑색 안료가 100 질량부, 분산제-I 이 24.1 질량부, 알칼리 가용성 수지-I 이 50 질량부, PGMEA 가 557 질량부, MB 가 139 질량부가 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 또한 용제의 배합 비율에는, 분산제 및 알칼리 가용성 수지 유래의 용제의 양도 포함된다.

[1000] 이 혼합액을 페인트 쉐이커에 의해 25 ~ 45 ℃ 의 범위에서 3 시간 분산 처리를 실시하였다. 비드로는, 0.5 ㎜Φ 의 지르코니아 비드를 사용하고, 분산액의 2.5 배의 질량을 첨가하였다. 분산 종료 후, 필터에 의해 비드와 분산액을 분리하여, 안료 분산액 1 을 조제하였다.

[1001] [실시예 1 ~ 7, 비교예 1 ~ 6]

[1002] ＜감광성 수지 조성물의 조제＞

[1003] 상기 조제한 안료 분산액 1 을 사용하여, 전체 고형분에 대한 각 성분의 고형분의 비율이 표 1A, 1B 의 배합 비율이 되도록 각 성분을 첨가하고, 또한 전체 고형분의 함유 비율이 17 질량% 가 되고, 나아가서는 용제 중의 비율이 PGMEA/MB 가 80/20 질량% 가 되도록 PGMEA 와 MB 를 첨가하고, 교반, 용해시켜, 감광성 수지 조성물인 조성물 1 ~ 13 을 조제하였다.

[1004] 조성물 1 ~ 13 에 대해, 후술하는 방법으로 평가를 실시하였다.

[1005] ＜테이퍼각 평가용 기판의 제조와 현상시의 용해 시간의 평가＞

[1006] 유리 기판 상의 전체면에 막두께 8 ㎚ 의 ITO, 막두께 120 ㎚ 의 은, 막두께 10 ㎚ 의 ITO 가 이 순서로 증착된 전극 기판 상에, 감광성 수지 조성물을 가열 경화 후의 막두께가 1.5 ㎛ 가 되도록 스핀 코터로 도포하고, 1 분간 감압 건조시킨 후, 핫 플레이트에서 100 ℃ 에서 120 초간 건조시켰다. 얻어진 도막에, 격자상의 개구부를 갖는 마스크를 사용하고, 365 ㎚ 에서의 강도가 500 ㎽/㎠ 인 자외선을 사용하여, 노광량이 100 mJ/㎠ 가 되도록 노광 처리를 실시하였다.

[1007] 계속해서, 2.38 질량% 의 TMAH (수산화테트라메틸암모늄) 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용하여, 24 ℃ 에 있어서 수압 0.05 ㎫ 의 샤워 현상한 후, 순수로 현상을 정지시키고, 수세 스프레이로 세정하였다. 이 때, 미노광부의 도막이 용해 제거되는 시간을 용해 시간으로 하고, 샤워 현상 시간은 용해 시간의 2 배로 하였다. 현상시의 용해 시간을 표 1A, 1B 에 나타낸다.

[1008] 그 후, 당해 기판을 진공 감압된 오븐 중, 230 ℃ 에서 30 분간 가열 경화 (큐어) 시킴으로써 격자상의 격벽으로 하여, 테이퍼각 평가용 기판을 얻었다.

[1009] 질소 분위기하 등의 불활성 분위기하 또는 진공하에서 소성함으로써, 테이퍼각이 수직화되어 버리는 이유를 이하와 같이 고찰한다.

[1010] 통상적으로 소성 개시 후, 개시제가 활성 상태가 되고 불포화 결합과 반응하여 가교가 진행되어 가지만, 대기 중 등, 산소 함유 분위기하에서 소성한 경우에는, 동시에 산소 등의 라디칼의 기능을 저해하는 성분이 많이 존재하고 있기 때문에, 그 반응 진행이, 열에 의한 수지의 멜트 플로와 시간적으로 길항하면서 진행된다.

[1011] 그러나, 불활성 분위기하 또는 진공하에서 소성한 경우에는, 막의 경화 저해를 일으키는 산소 등의 존재가 매우 적기 때문에, 대기 등의 산소 함유 분위기하와 비교하면 가열에 의한 막의 멜트 플로가 발생하는 것보다도 조기에 막의 경화가 진행되어 버리는 것이 생각된다.

[1012] 이 점에서, 동일한 감광성 수지 조성물을 동일한 온도·시간 조건에서 소성한 경우에도, 불활성 분위기하 또는 진공하에서 소성한 경우의 쪽이 테이퍼각이 수직화되는 경향이 보인다. 이것이 본 발명의 과제의 원인으로 고찰된다.

[1013] ＜격벽의 테이퍼각의 평가＞

[1014] 얻어진 테이퍼각 평가용 기판을 두께 방향으로 절단하여 단면 관찰용의 샘플을 제조하고, 주사형 전자 현미경 (SEM, 키엔스사 제조) 을 사용하여 단면 형상을 관찰하고, 격벽의 테이퍼각을 측정하였다.

[1015] 즉, 테이퍼각 평가용 기판을 절단하면, 도 1 과 같이, 유리 기판 (3) 의 ITO 막 (2) 상에 형성된 격벽 (1) 의

측면은 완만한 테이퍼 형상을 나타낸다. 이 격벽 (1) 의 측면에 있어서, 격벽 (1) 과 ITO 막 (2) 의 경계면 (S) 과, 경계면 (S) 과 접하는 사변의 접선 (T) 의 교차각을 격벽 (1) 의 테이퍼각으로서 측정하였다. H 는 격벽 (1) 의 높이이고, H = 1.5 ㎛ 이다.

[1016] 테이퍼각의 측정 결과를 표 1A, 1B 에 나타낸다.

[1017] 표 1A, 1B 중,「알칼리 가용성 수지/에틸렌성 불포화 화합물」은, 감광성 수지 조성물 중의 (a) 알칼리 가용성 수지와 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비 ((a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물) 이다.

[1018] 「이중 결합 당량」은, (a) 알칼리 가용성 수지 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량 (질량) 을 각각의 에틸렌성 불포화 결합의 몰수로 나눈 수치의 가중 평균값이며, 즉, (a) 알칼리 가용성 수지 및 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 합계 이중 결합 당량이다.

[1019] [표 1A]

[1020]

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
		조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4	조성물 5	조성물 6
배합 비율 (질량부)	안료 분산액 1 (고형분 환산값)	40.1	40.1	40.1	52.3	40.1	40.1
	알칼리 가용성 수지 －Ⅱ (고형분 환산값)	47.7	47.7	47.7	31.4	45.8	47.7
	알칼리 가용성 수지 －Ⅲ (고형분 환산값)						
	DPEA-12 (고형분 환산값)	7.1					
	ATM-4E (고형분 환산값)		7.1				
	A-9550 (고형분 환산값)			7.1			
	DPHA-40H (고형분 환산값)				6.1	4.5	3.6
	TMP-A (고형분 환산값)				6.1	4.5	3.6
	개시제 －Ⅰ (고형분 환산값)	1	1	1	4		
	개시제 －Ⅱ (고형분 환산값)	4	4	4		5	5
	BYK-330 (고형분 환산값)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
알칼리 가용성 수지/ 에틸렌성 불포화 화합물		8.3	8.3	8.3	3.8	6.3	8.3
이중 결합 당량 (g/mol)		422	416	413	392	410	418
평가 결과	테이퍼각 (°)	35	40	45	>90	45	35
	용해 시간 (초)	28	42	45	45	48	53

[1021] [표 1B]

		비교예 5 조성물 7	비교예 6 조성물 8	실시예 3 조성물 9	실시예 4 조성물 10	실시예 5 조성물 11	실시예 6 조성물 12	실시예 7 조성물 13
배합 비율 (질량부)	안료 분산액 1 (고형분 환산값)	40.1	40.1	40.1		26.1	52.3	40.1
	알칼리 가용성 수지 — Ⅱ (고형분 환산값)	48.4	41.0	49.3	84.7	60.6	36.5	
	알칼리 가용성 수지 — Ⅲ (고형분 환산값)							47.7
	DPEA-12 (고형분 환산값)		13.8	5.5	10.2	8.2	6.2	7.1
	ATM-4E (고형분 환산값)							
	A-9550 (고형분 환산값)	5.4						
	DPHA-40H (고형분 환산값)							
	TMP-A (고형분 환산값)							
	개시제 — Ⅰ (고형분 환산값)		1	1	1	1	1	1
	개시제 — Ⅱ (고형분 환산값)	6	4	4	4	4	4	4
	BYK-330 (고형분 환산값)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
알칼리 가용성 수지/ 에틸렌성 불포화 화합물		11	3.8	11	8.3	8.3	8.3	8.3
이중 결합 당량(g/mol)		421	396	428	415	419	426	480
평가 결과	테이퍼각 (°)	35	>90	32	32	38	40	15
	용해 시간 (초)	60	7	31	3	12	32	17

[1022]

[1023] 표 1A, 1B 에 나타낸 비교예 2 ~ 5 로부터 분명한 바와 같이, 테이퍼 각도를 저감시키기 위해서는, (c) 에틸렌성 불포화 화합물에 대한 (a) 알칼리 가용성 수지의 질량비를 크게 하는 것이 유효하지만, 한편으로 용해 시간이 길어진다는 문제가 있다. 이것은, (a) 알칼리 가용성 수지의 분자량이 (c) 에틸렌성 불포화 화합물보다 크기 때문에, 현상액에 대하여 용해되기 어렵기 때문이다.

[1024] 실시예 1, 2 및 비교예 1 의 비교로부터 분명한 바와 같이, (a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비가 큰 경우에도, 알킬렌옥사이드기를 포함하는 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 을 사용함으로써, 용해 시간이 짧고, 테이퍼각의 작은 경화물을 형성 가능한 것을 알 수 있다.

[1025] (a) 알칼리 가용성 수지/(c) 에틸렌성 불포화 화합물의 질량비가 큰 경우, 감광성 수지 조성물 중의 (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량은 적어, 그 영향은 작다.

[1026] 그러나, 실시예 1, 2 에 있어서는, 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 의 알킬렌옥사이드기에 포함되는 산소 원자가 친수성인 점에서, 현상액에 대한 친화성이 높아져, 용해 시간이 짧아진 것으로 생각된다. 또한, 알킬렌옥사이드기에 포함되는 산소 원자가 (a) 알칼리 가용성 수지의 하이드록시기나 카르복시기와 수소 결합함으로써, 에틸렌성 불포화 화합물 (c1) 과 (a) 알칼리 가용성 수지가 복합체를 형성하고, (c) 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량이 소량이어도 용해 시간을 짧게 하는 효과가 있었던 것으로 생각된다.

[1027] 본 발명을 특정한 양태를 사용하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이 가능한 것은 당업자에게 분명하다.

[1028] 본 출원은, 2022년 6월 22일자로 출원된 일본 특허출원 2022-100020호에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

[1029] 1 : 격벽

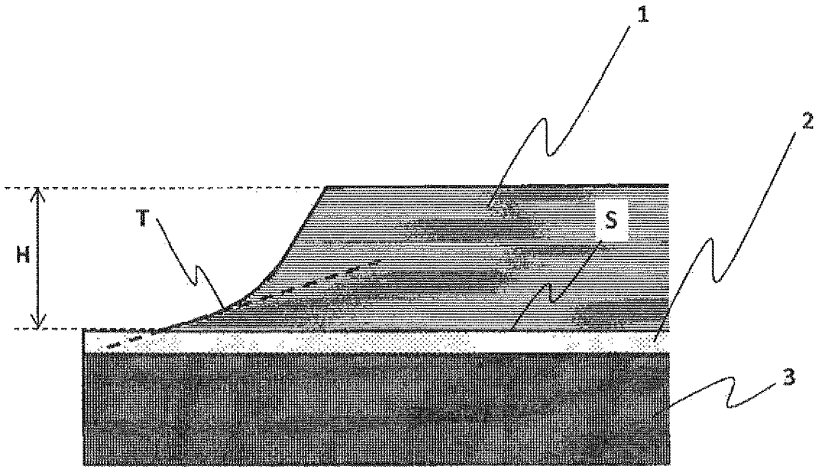
2 : ITO 막

3 : 유리 기판

T : 경계면 (S) 과 접하는 사변의 접선

H : 격벽의 높이

S : 격벽과 ITO 막의 경계면

도면

도면1