



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0144044
(43) 공개일자 2023년10월13일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09K 3/18</i> (2006.01) <i>C08F 212/14</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/24</i> (2006.01) <i>C08F 220/26</i> (2006.01)
 <i>C08F 236/16</i> (2006.01) <i>C08F 290/12</i> (2006.01)
 <i>C09D 5/00</i> (2006.01) <i>G03F 7/038</i> (2006.01)
 <i>H05B 3/22</i> (2006.01) <i>H10K 50/00</i> (2023.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09K 3/18</i> (2013.01)
 <i>C08F 212/22</i> (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7029963
 (22) 출원일자(국제) 2022년02월01일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년09월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/003827
 (87) 국제공개번호 WO 2022/168829
 국제공개일자 2022년08월11일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2021-018545 2021년02월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253</p> <p>(72) 발명자
 사카이다 유타
 일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2초메
 17-5 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
 치 센터 내
 핫토리 게이타
 일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2초메
 17-5 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
 치 센터 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인(유)화우</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **발액제, 경화성 조성물, 경화물, 격벽, 유기 전계 발광 소자, 합불소 도막의 제조 방법 및 합 불소 도막**

(57) 요약

산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행해도 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있는 발액제를 제공한다. 본 발명의 발액제 (A)는, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 상기 중합 단위 (a1) 이외의 1종 또는 2종 이상의 중합 단위 (a2)를 가지는 중합체를 함유하고, 상기 중합 단위 (a1) 및 상기 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 3 이상인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/24 (2013.01)
C08F 220/26 (2013.01)
C08F 236/16 (2013.01)
C08F 290/12 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
G03F 7/038 (2013.01)
H05B 3/22 (2013.01)
H10K 50/00 (2023.02)

(72) 발명자

후루야 유키

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

가네코 유즈루

일본국 사이타마 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센
터 내

명세서

청구범위

청구항 1

수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 상기 중합 단위 (a1) 이외의 1종 또는 2종 이상의 중합 단위 (a2)를 가지는 중합체를 함유하고,

상기 중합 단위 (a1) 및 상기 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 3 이상인 것을 특징으로 하는 발액제 (A).

청구항 2

수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')을 가지는 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발액제 (A).

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체에 있어서의 불소 원자 함유량이 10~55질량%인 발액제 (A).

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

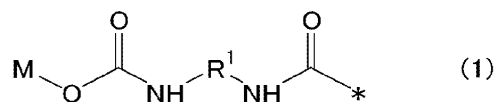
상기 에틸렌성 불포화 이중 결합은 아크릴기 또는 메타크릴기에 유래하는 발액제 (A).

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 하기 식 (1)로 나타나는 구조를 가지는 발액제 (A).

[화학식 1]



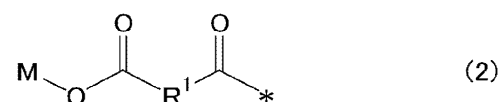
(식 (1) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타낸다. R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. *은, 결합손을 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 하기 식 (2)로 나타나는 구조를 가지는 발액제 (A).

[화학식 2]

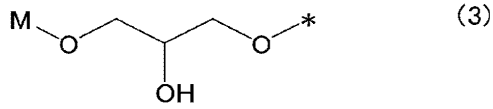


(식 (2) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타낸다. R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. *은, 결합손을 나타낸다.)

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체가, 하기 식 (3)으로 나타나는 구조를 가지는 발액제 (A).

[화학식 3]



(식 (3) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타내고, *은, 결합손을 나타낸다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 발액제 (A)와,
알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하는 수지 성분 (B)와, 광중합 개시제 (C)를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
추가로 가교제 (D)를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,
추가로 중합 금지제 (E)를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
추가로 자외선 흡수제 (F)를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
추가로 연쇄 이동제 (G)를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
격벽 형성용인 경화성 조성물.

청구항 14

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시킨 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 15

제 14 항에 기재된 경화물인 것을 특징으로 하는 격벽.

청구항 16

제 15 항에 기재된 격벽을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 17

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 발액제 (A)와, 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하는 수지 성분 (B)와, 광중합 개시제 (C)를 혼합하여, 경화성 조성물을 준비하는 혼합 공정과,

상기 경화성 조성물을 기재에 도포하는 도포 공정과,

상기 도포 공정 후에, 상기 경화성 조성물에 고에너지선을 조사함으로써 경화시키는 경화 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 합불소 도막의 제조 방법.

청구항 18

기재에 형성된 합불소 도막으로서,

30분간의 산소 플라즈마 처리를 행한 후의 상기 합불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치가, 상기 산소 플라즈마 처리를 행하기 전의 상기 합불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치의 95%~100%의 값인 것을 특징으로 하는 합불소 도막.

청구항 19

기재에 형성된 합불소 도막으로서,

30분간의 UV 오존 처리를 행한 후의 상기 합불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치가, 상기 UV 오존 처리를 행하기 전의 상기 합불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치의 95% ~100%의 값인 것을 특징으로 하는 합불소 도막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 발액제(撥液劑), 경화성 조성물, 경화물, 격벽, 유기 전계 발광 소자, 합불소 도막의 제조 방법 및 합불소 도막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 EL 디스플레이, 마이크로 LED 디스플레이, 양자닷 디스플레이 등의 표시 소자를 제조할 때, 발광 등의 기능을 가지는 유기층의 형성 방법으로서 잉크젯법이 알려져 있다. 잉크젯법에는 몇 개의 방법이 있으며, 구체적으로는, 기관 상에 형성한 요철을 가지는 패턴막의 오목부에 노즐로부터 적하된 잉크를 고화(固化)하는 방법, 또는 잉크에 젖는 부위인 친액부(親液部)와 잉크를 튕겨 내는 부위인 발액부로 하여, 미리 기관 상에 형성한 패턴막 상에 잉크의 액적을 적하하고, 친액부에만 잉크를 부착시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0003] 특히, 전자에 든 패턴막의 오목부에 노즐로부터 적하된 잉크를 고화시키는 방법에 있어서, 이와 같은 요철을 가지는 패턴막을 제작하기 위해, 주로 2개의 방법을 채용할 수 있다. 하나는 기관 상에 도포한 감광성 레지스트막의 표면을 패턴 형상으로 노광함으로써 노광부와 미노광부를 형성하고, 어느 부위를 현상액으로 용해하여 제거하는 포토리소그래피법이며, 다른 하나는 인쇄 기술을 이용하는 임프린트법이다. 요철을 가지는 패턴막을 형성 후, 기관 전면(全面)에 대하여, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 행하는 것이 일반적이다. 이 UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리에 의해, 특히 패턴막의 오목부의 잔존 유기물을 제거할 수 있고, 적하된 잉크의 젖음 불균일을 저감함으로써, 표시 소자의 문제를 미연에 방지할 수 있다.

[0004] 형성한 요철을 가지는 패턴막의 볼록부는 बैं크(격벽)라고 불리고, बैं크는 패턴막의 오목부에 잉크를 적하하였을 때, 잉크끼리가 섞이지 않게 하기 위한 장벽으로서 작용한다. 이 장벽으로서의 효과를 높이기 위해, 패턴막 오목부는 기관 표면이 노출되고, 그 기관 표면은 잉크에 대하여 친액성이고, 또한, बैं크 상면은 잉크에 대하여 발액성인 것이 요구되고 있다.

[0005] 이와 같은 격벽을 형성하기 위한 수지로서, 합불소 수지가 이용되고 있다. 합불소 수지를 이용함으로써 형성되는 격벽의 발액성이 향상된다.

[0006] 특히 문헌 1에는, 합불소 수지를 포함하는 레지스트 조성물로서, 식 1로 나타나는 단량체로부터 형성되는 단량체 단위를 가지고, 불소 원자 함유율이 7~35질량%인 합불소 수지 (A) 및 파장 100~600nm의 광에 반응하는 감광성 성분을 포함하는 레지스트 조성물로서, 당해 레지스트 조성물의 전(全)고형분에 대한 상기 합불소 수지 (A)

의 비율은 0.1~30질량%이며, 상기 감광성 성분은 광산 발생제 (B)와, 카르복실기 및/또는 페놀성 수산기를 가지는 알칼리 가용성 수지 (C)와, 산의 작용에 의해 카르복실기 또는 페놀성 수산기와 반응할 수 있는 기를 2개 이상 가지는 화합물인 산가교제 (D)를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

[0007] $CH_2=C(R^1)COOXR^f \cdots$ 식 1

[0008] 식 1 중, R^1 은, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기, X는 탄소수 1~6의 2가의 불소 원자를 포함하지 않는 유기기를 나타내고, R^f 는, 탄소수 4~6의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0009] 특허 문헌 2에는, 불소 원자를 포함하는 중합 단위를 포함하는 발(撥)잉크제로서, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된 탄소수 20 이하의 알킬기(단, 상기 알킬기는 에테르성의 산소를 가지는 것을 포함한다.)를 가지는 중합 단위 (b1), 및 에틸렌성 이중 결합을 가지는 중합 단위 (b2)를 가지는 중합체로 이루어지고, 불소 함 유량이 5~25질량%이며, 수평균 분자량이 500 이상 10,000 미만인 것을 특징으로 하는 발잉크제가 개시되어 있다.

[0010] 특허 문헌 3에는, 함불소 수지를 포함하는 레지스트 조성물로서, 식 1로 나타나는 단량체로부터 형성되는 단량체 단위를 가지고, 에틸렌성 이중 결합을 가지며, 불소 원자 함유율이 7~35질량%인 함불소 수지 (A) 및 파장 100~600nm의 광에 반응하는 감광성 성분을 포함하는 레지스트 조성물로서, 당해 레지스트 조성물의 전고형분에 대한 상기 함불소 수지 (A)의 비율은 0.1~30질량%이며, 상기 감광성 성분은 광 라디칼 개시제 (E)와, 1분자 내에 산성기 및 2개 이상의 에틸렌성 이중 결합을 가지는 알칼리 가용성 수지 (F)를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

[0011] $CH_2=C(R^1)COOXR^f \cdots$ 식 1

[0012] 식 1 중, R^1 은, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기, X는 탄소수 1~6의 2가의 불소 원자를 포함하지 않는 유기기를 나타내고, R^f 는, 탄소수 4~6의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0013] 특허 문헌 4에는, 불소 원자를 가지는 발잉크제를 포함하는 네거티브형 감광성 수지 조성물로서, 광경화성을 가지는 알칼리 가용성 수지 또는 알칼리 가용성 단량체 (A)와, 광 라디칼 중합 개시제 (B)와, 광산 발생제 (C)와, 산 경화제 (D)와, 불소 원자를 가지는 발잉크제 (E)를 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물로서, 상기 발잉크제 (E) 중의 상기 불소 원자의 함유율은 1~40질량%이며, 상기 발잉크제 (E)는 에틸렌성 이중 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 네거티브형 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본특허 제4474991호
- (특허문헌 0002) 일본특허 제4488098호
- (특허문헌 0003) 일본특허 제4905563호
- (특허문헌 0004) 일본특허 제6536578호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기한 바와 같이, 특허 문헌 1~4에 기재된 레지스트 조성물 등을 이용하여 बैं크(격벽)를 제작할 때, 패턴막을 형성 후, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 행한다. 이 처리에 의해, 패턴막에 남은 잔존 유기물을 제거할 수 있어, 적하된 잉크의 젖음 불균일을 저감할 수 있지만, 한편, बैं크(격벽)의 발액성도 저하되어버린다. बैं크(격벽)는, 그 후, 가열 처리를 받게 되며, 이 가열 처리에 의해 बैं크(격벽)의 발액성은 어느 정도 회복된다. 그러나, 가열 처리를 행했다고 해도, बैं크(격벽)의 발액성은 충분하다고는 할 수 없다.

[0016] 본 개시에서는, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행해도 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있는 발액제를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명자들은, 상기의 문제점을 감안하여, 예의 검토를 행했다. 그 결과, 소정의 구조를 가지는 중합체를 포함하는 발액제를 사용하여 격벽을 형성함으로써, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 행했다고 해도, 격벽의 발액성이 저하되기 어려워지는 것을 찾아내어 본 개시에 이르렀다.

[0018] 즉, 본 개시는 다음과 같다.

[0019] 본 개시의 발액제 (A)는, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 상기 중합 단위 (a1) 이외의 1종 또는 2종 이상의 중합 단위 (a2)를 가지는 중합체를 함유하고, 상기 중합 단위 (a1) 및 상기 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 3 이상인 것을 특징으로 한다.

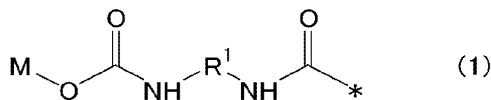
[0020] 본 개시의 발액제 (A)는, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')을 가지는 중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 개시의 발액제 (A)에서는, 상기 중합체에 있어서의 불소 원자 함유량이 10~55질량%인 것이 바람직하다.

[0022] 본 개시의 발액제 (A)에서는, 상기 에틸렌성 불포화 이중 결합은 아크릴기 또는 메타크릴기에 유래하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 개시의 발액제 (A)에서는, 상기 중합체가, 하기 식 (1)로 나타나는 구조를 가지는 것이 바람직하다.

화학식 1

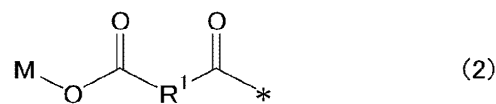


[0024]

[0025] (식 (1) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타낸다. R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. *은, 결합손을 나타낸다.)

[0026] 본 개시의 발액제 (A)에서는, 상기 중합체가, 하기 식 (2)로 나타나는 구조를 가지는 것이 바람직하다.

화학식 2

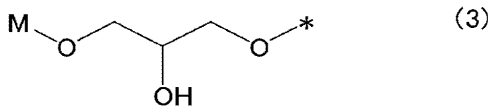


[0027]

[0028] (식 (2) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타낸다. R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. *은, 결합손을 나타낸다.)

[0029] 본 개시의 발액제 (A)에서는, 상기 중합체가, 하기 식 (3)으로 나타나는 구조를 가지는 것이 바람직하다.

화학식 3



- [0030]
- [0031] (식 (3) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타내고, *은, 결합손을 나타낸다.)
- [0032] 본 개시의 경화성 조성물은, 상기 본 개시의 발액제 (A)와, 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하는 수지 성분 (B)와, 광중합 개시제 (C)를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 개시의 경화성 조성물은, 추가로 가교제 (D)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 개시의 경화성 조성물은, 추가로 중합 금지제 (E)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 개시의 경화성 조성물은, 추가로 자외선 흡수제 (F)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 개시의 경화성 조성물은, 추가로 연쇄 이동제 (G)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 개시의 경화성 조성물은, 격벽 형성용인 것이 바람직하다.
- [0038] 본 개시의 경화물은, 상기 본 개시의 경화성 조성물을 경화시킨 것을 특징으로 한다.
- [0039] 본 개시의 격벽은, 상기 본 개시의 경화성 조성물의 경화물인 것을 특징으로 한다.
- [0040] 본 개시의 유기 전계 발광 소자는, 상기 본 개시의 격벽을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 개시의 함불소 도막의 제조 방법은, 상기 본 개시의 발액제 (A)와, 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하는 수지 성분 (B)와, 광중합 개시제 (C)를 혼합하고, 경화성 조성물을 준비하는 혼합 공정과, 상기 경화성 조성물을 기재에 도포하는 도포 공정과, 상기 도포 공정 후에, 상기 경화성 조성물에 고(高)에너지선을 조사함으로써 경화시키는 경화 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 본 개시의 함불소 도막은, 기재에 형성된 함불소 도막으로서, 30분간의 산소 플라즈마 처리를 행한 후의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치가, 상기 산소 플라즈마 처리를 행하기 전의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치의 95%~100%의 값인 것을 특징으로 한다.
- [0043] 본 개시의 함불소 도막은, 기재에 형성된 함불소 도막으로서, 30분간의 UV 오존 처리를 행한 후의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치가, 상기 UV 오존 처리를 행하기 전의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치의 95%~100%의 값인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0044] 본 개시의 발액제를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

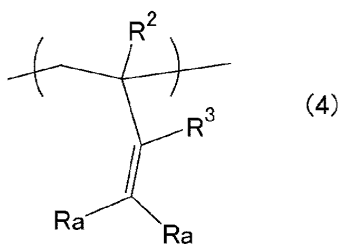
- [0045] 이하, 본 개시에 대하여 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 개시의 실시 형태의 일례이며, 이들의 구체적 내용에 한정은 되지 않는다. 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.
- [0046] 본 명세서의 「발명을 실시하기 위한 구체적인 내용」의 란에 있어서, 「[」 및 「]」, 「<」 및 「>」로 표시하는 사항은, 단순한 기호이며, 그 자체에 의미를 가지지 않는다.
- [0047] 본 명세서에 있어서, 「뱅크」와 「격벽」은 동의어이며, 별도 주석이 없는 한, 잉크젯법에 있어서의 요철을 가지는 패턴막의 블록부를 의미한다.

- [0048] (제 1 실시 형태)
- [0049] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)는, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 상기 중합 단위 (a1) 이외의 1종 또는 2종 이상의 중합 단위 (a2)를 가지는 중합체를 함유하고, 상기 중합 단위 (a1) 및 상기 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 3 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0050] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 개시의 발액제 (A)를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있는 이유로서는, 아래와 같이 예측된다.
- [0052] 종래의 발액제를 이용하여 격벽을 제작하였을 때에, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행하면 발액성이 저하되는 이유는, 이들 처리에 의해, 격벽을 구성하는 중합체의 결합이 절단되어, 격벽 표면의 친수성이 증가하기 때문이다.
- [0053] 중합체에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합은, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리에 의해 중합체의 결합이 절단되는 것을 저해할 수 있다.
- [0054] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 포함되는 중합체는, 중합체를 구성하는 중합 단위가 많은 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함한다. 이 때문에, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용하여 격벽을 제작하였을 때에, 당해 격벽에 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도 격벽 표면의 친수성이 증가되기 어려우므로, 격벽의 발액성이 저하되기 어려워진다.
- [0055] 또한, 본 명세서에 있어서, 「중합 단위」란, 이하를 의미한다.
- [0056] 중합체는, 단일의 또는 복수의 단량체가 중합함으로써 형성된다. 「중합 단위」란, 중합체를 구성하는 단량체에 유래하는 부분의 종류를 의미한다.
- [0057] 또한, 「중합 단위에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합」이란, 중합체의 측쇄에 위치하는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 의미하고, 중합 반응에 기여하는 단량체의 에틸렌성 불포화 이중 결합은 포함하지 않는다.
- [0058] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 중합체에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 비율은, 중합체 전체의 질량에 대하여 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 0.5~3질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0059] 상기 하한값 이상으로 함으로써, 산소 플라즈마 처리 및 UV 오존 처리에 대한 내성이 향상되는 경향이 있어, 상기 상한값 이하로 함으로써 원하는 패턴을 형성하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0060] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 중합 단위 (a1) 및 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 3 이상이다.
- [0061] 중합 단위 (a1) 및 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수란, 중합체를 구성하는 각 중합 단위 (a1) 및 각 중합 단위 (a2)의 화학 구조를 각각 보았을 때에, 각 화학 구조에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 합계의 수를 의미한다.
- [0062] 이와 같은, 중합 단위 (a1) 및 중합 단위 (a2)의 조합으로서는, 예를 들면 이하의 예를 들 수 있다.
- [0063] 조합 1: 중합 단위 (a1)이 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하지 않고, 중합 단위 (a2)가 에틸렌성 불포화 이중 결합을 3개, 또는, 4개 이상 포함하는 조합.
- [0064] 조합 2: 중합 단위 (a1)이 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개 포함하고, 중합 단위 (a2)가 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개, 또는, 3개 이상 포함하는 조합.
- [0065] 조합 3: 중합 단위 (a1)이 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 포함하고, 중합 단위 (a2)가 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개, 또는, 2개 이상 포함하는 조합.
- [0066] 조합 4: 중합 단위 (a1)이 에틸렌성 불포화 이중 결합을 3개 이상 포함하고, 중합 단위 (a2)가 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하지 않거나, 또는, 1개 이상 포함하는 조합.
- [0067] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 「중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중

결합의 수」란, 이하를 의미한다.

- [0068] 중합 단위 (a2)가 1종류인 경우, 그 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 「중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수」이다.
- [0069] 중합 단위 (a2)가 2종류 이상이며, 1종의 중합 단위 (a2)만이 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 경우, 그 1종의 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가, 「중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수」이다.
- [0070] 중합 단위 (a2)가 2종류 이상이며, 2종 이상의 중합 단위 (a2)가, 각각 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 경우, 각종의 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수의 합계값이, 「중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수」이다.
- [0071] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 중합 단위 (a1) 및 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수는, 3 이상인 것이 바람직하고, 5 이상인 것이 보다 바람직하고, 6 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0072] 또한, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 중합 단위 (a1) 및 중합 단위 (a2)에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수는, 10 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 에틸렌성 불포화 이중 결합은 아크릴기 또는 메타크릴기에 유래하는 것이 바람직하고, 아크릴기에 유래하는 것이 보다 바람직하다.
- [0074] 이하, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)의 구성 요소에 대하여 설명한다.
- [0075] <중합 단위 (a1)>
- [0076] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서의 중합 단위 (a1)은, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지면, 그 화학 구조는 특별히 한정되지 않는다.
- [0077] 발액제 (A)에 있어서 중합 단위 (a1)은 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0078] 중합 단위 (a1)은 불소 원자를 가지므로, 중합 단위 (a1)을 가지는 중합체를 함유하는 본 개시의 발액제 (A)를 이용하여 격벽을 형성하면, 격벽의 발액성이 향상된다.
- [0079] 중합 단위 (a1)은, 하기 식 (4)로 나타나는 중합 단위 (a11)이어도 된다.

화학식 4



- [0080]
- [0081] (식 (4) 중, Ra는, 각각 독립적으로, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분기쇄상 혹은 탄소수 3~6의 환상(環狀)의 알킬기 또는 불소 원자를 나타낸다. R²는, 수소 원자, 불소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R³은 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분기쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기를 나타낸다.)
- [0082] 식 (4)에 있어서, R²는 수소 원자, 메틸기가 바람직하다. 또한, R³으로서는, 예를 들면, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기가 바람직하며, 수소 원자, 메틸기가 보다 바람

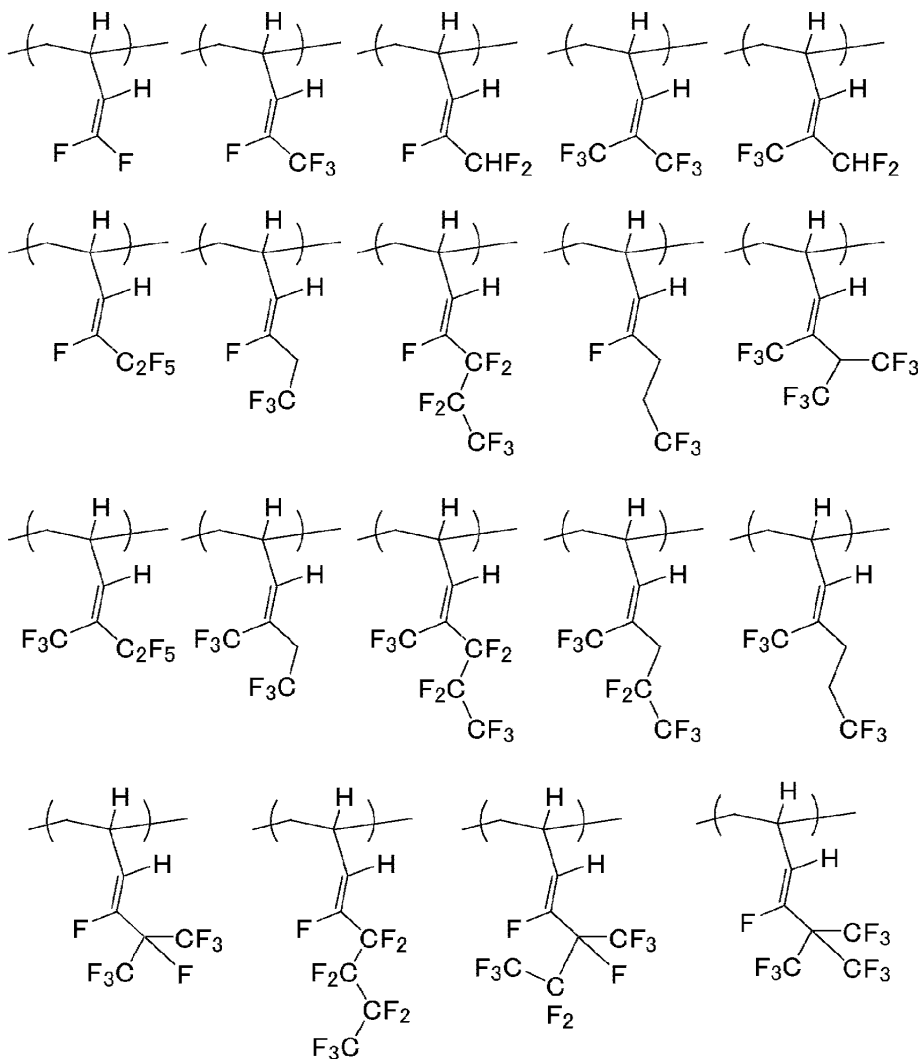
직하다.

[0083] 또한, 식 (4) 중의 Ra는, 불소 원자, 트리플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, n-헵타플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, n-노나플루오로부틸기, 이소노나플루오로부틸기, tert-노나플루오로부틸기가 바람직하고, 불소 원자, 트리플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, n-헵타플루오로 프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기가 보다 바람직하며, 불소 원자, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기가 특히 바람직하다.

[0084] 중합 단위 (a11)은, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개 포함하는 중합 단위이다.

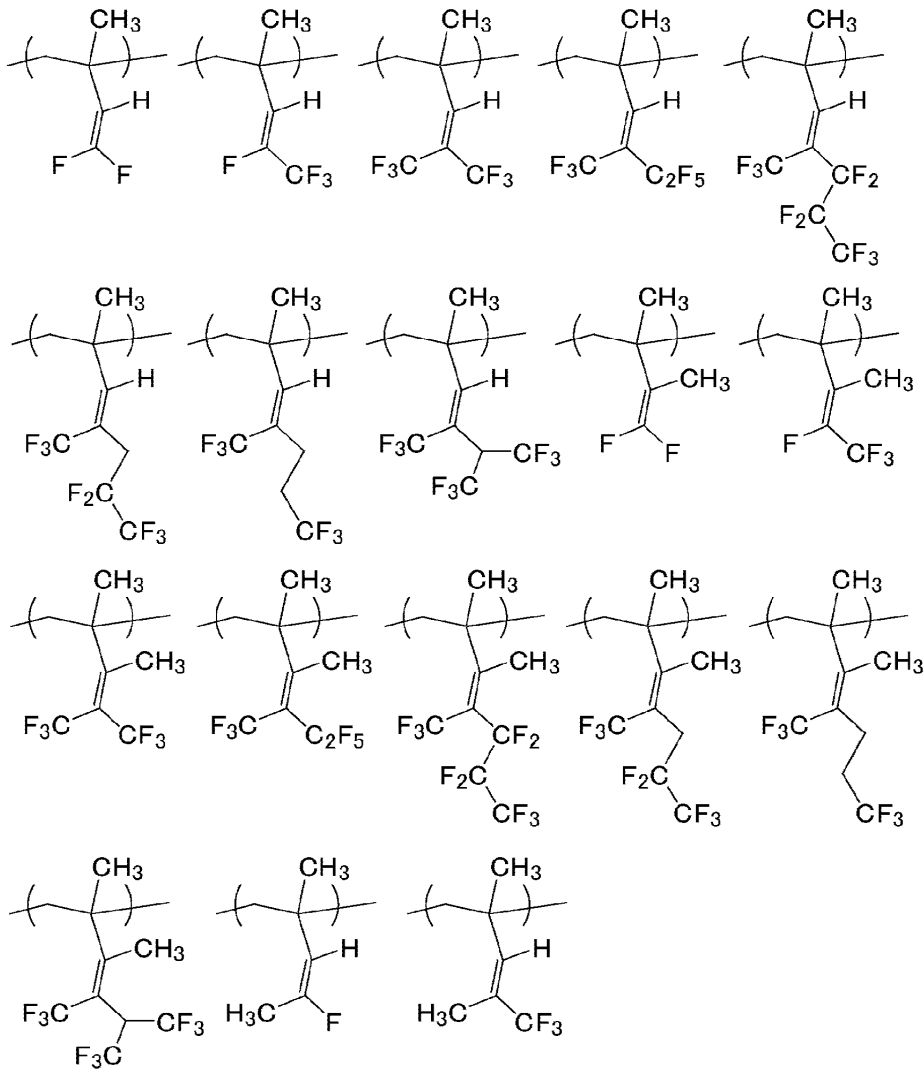
[0085] 중합 단위 (a11)에 대하여, 바람직한 구조는 이하의 것을 예시할 수 있다.

화학식 5



[0086]

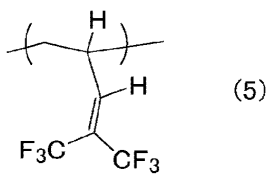
화학식 6



[0087]

[0088] 이들 중에서는, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-1,3-부타디엔(BTFBE)에 유래하는, 하기 식 (5)로 나타나는 중합 단위인 것이 바람직하다.

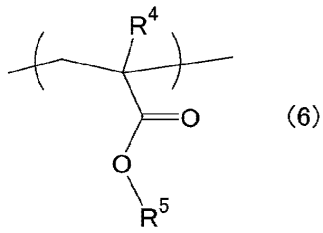
화학식 7



[0089]

[0090] 중합 단위 (a1)은, 하기 식 (6)으로 나타나는 중합 단위 (a12)여도 된다.

화학식 8



[0091]

[0092]

식 (6) 중, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0093]

식 (6) 중, R⁵는, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~15의 직쇄상, 탄소수 3~15의 분기쇄상 또는 탄소수 3~15의 환상의 알킬기를 나타낸다.

[0094]

R⁵가 직쇄상의 알킬기일 때, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 또는 탄소수 10~14의 직쇄상 알킬기의 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환되어 있는 것을 예시할 수 있다.

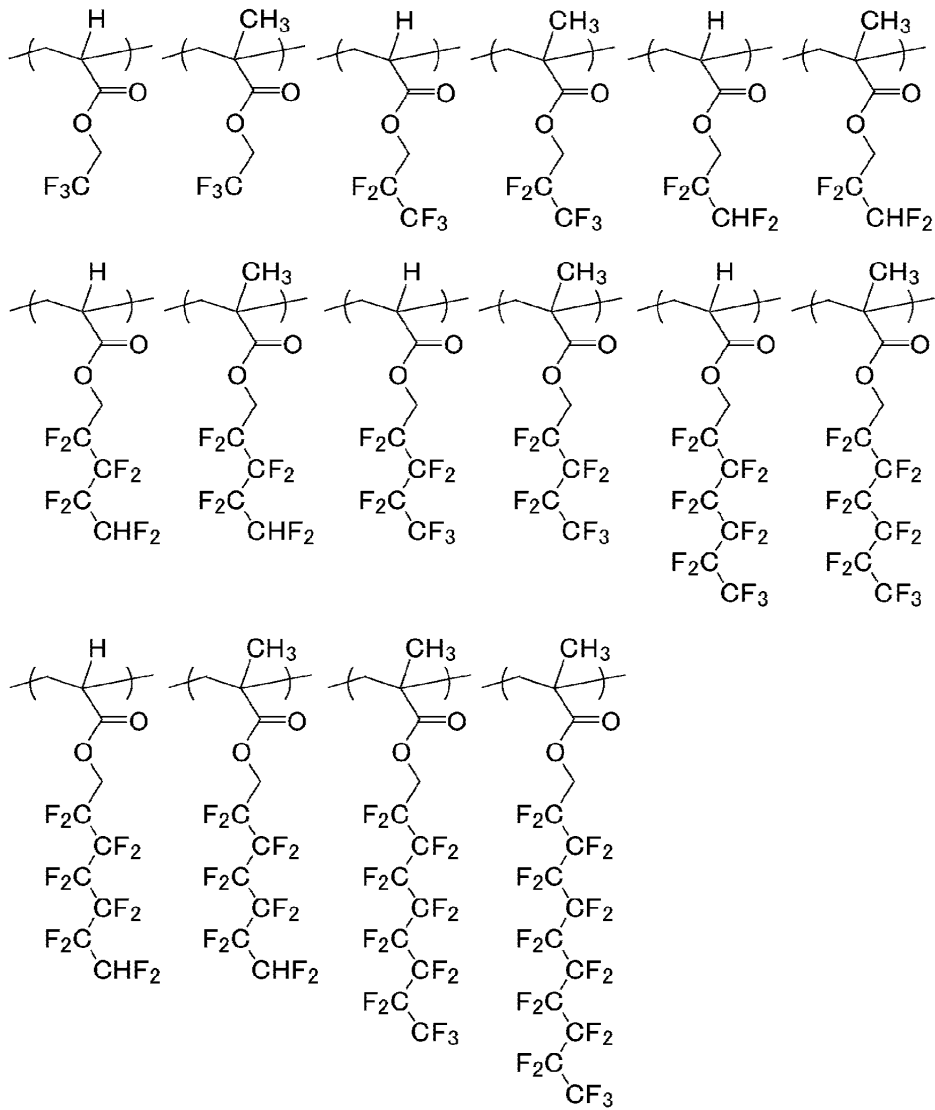
[0095]

중합 단위 (a12)는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하지 않는 중합 단위이다.

[0096]

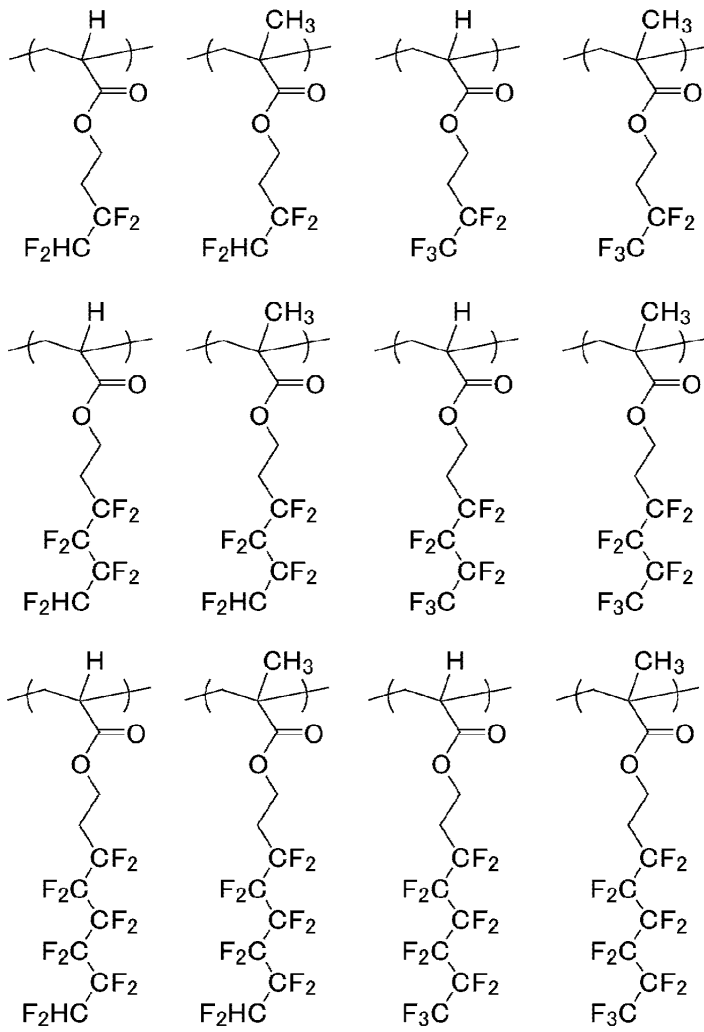
식 (6)으로 나타나는 중합 단위 (a12)로서, 바람직한 구조는 이하의 것을 예시할 수 있다.

화학식 9



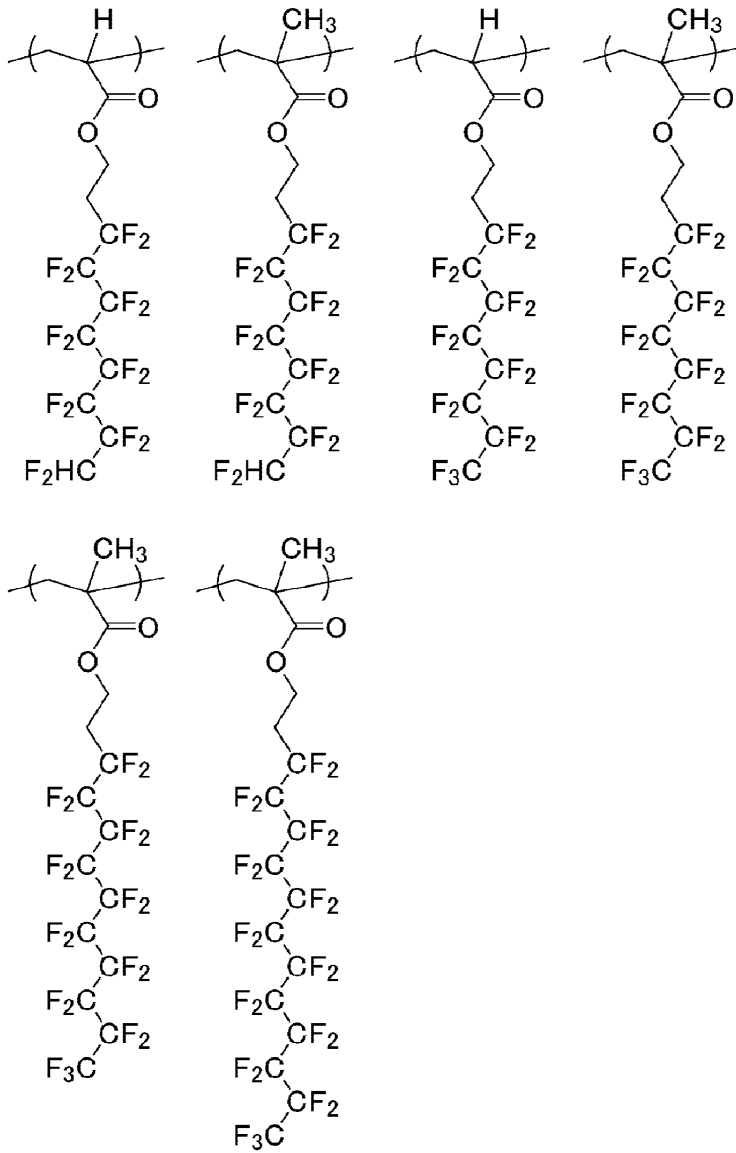
[0097]

화학식 10



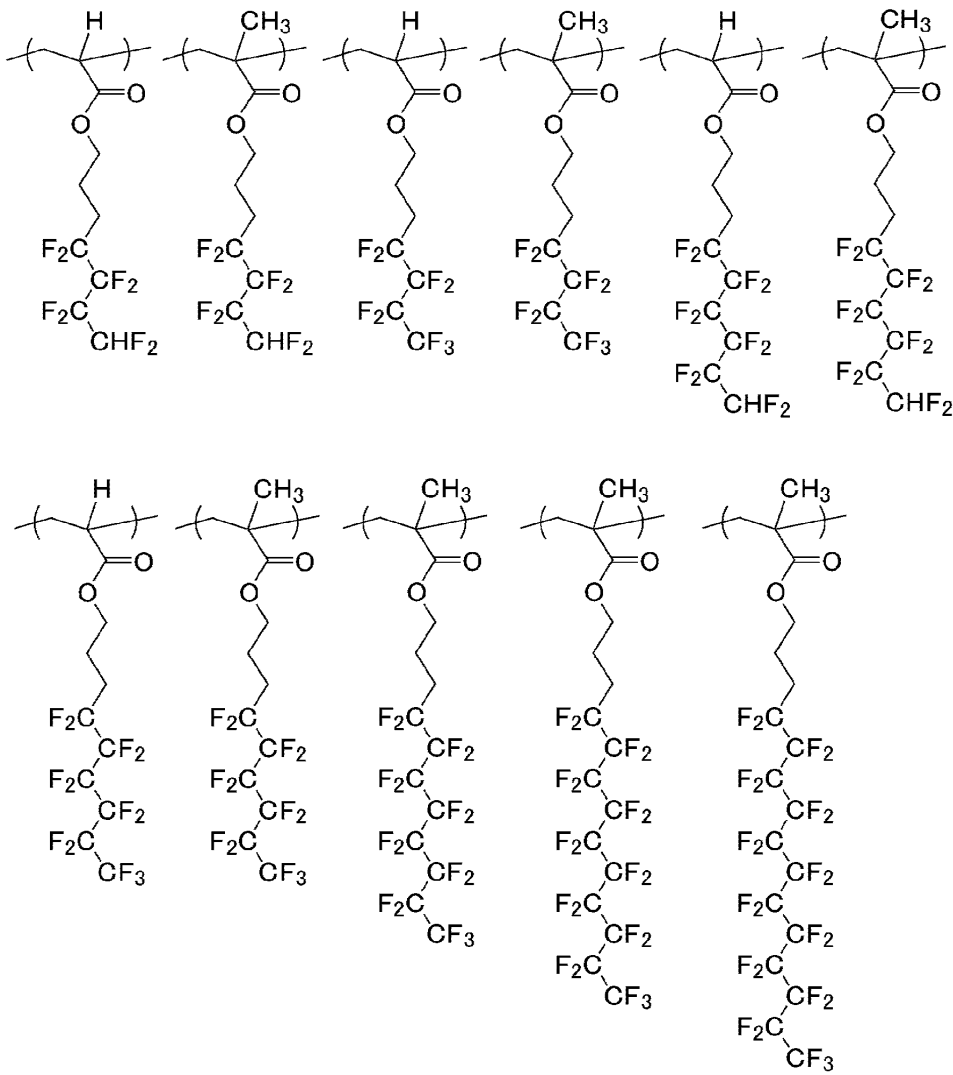
[0098]

화학식 11



[0099]

화학식 12



[0100]

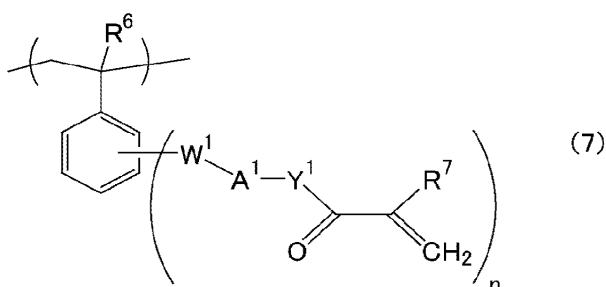
[0101] <중합 단위 (a2)>

[0102] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서의 중합 단위 (a2)는, 중합 단위 (a1) 이외의 구조를 가지면, 그 화학 구조는 특별히 한정되지 않는다.

[0103] 중합 단위 (a2)는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 중합 단위 (a21)인 것이 바람직하다.

[0104] 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 중합 단위 (a21)은 하기 식 (7)로 나타내는 구조여도 된다.

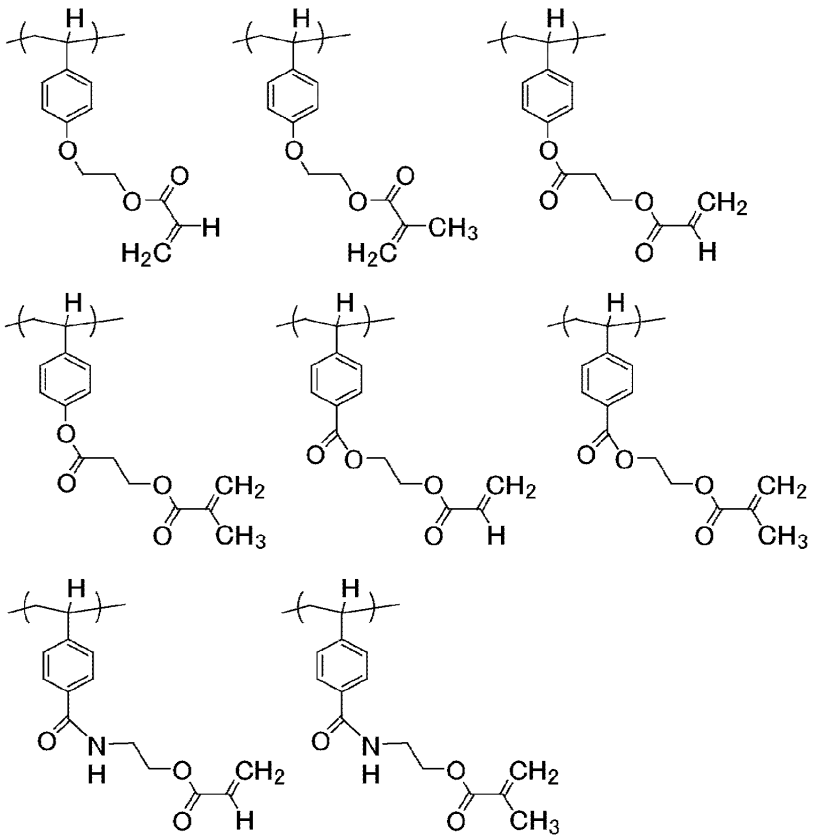
화학식 13



[0105]

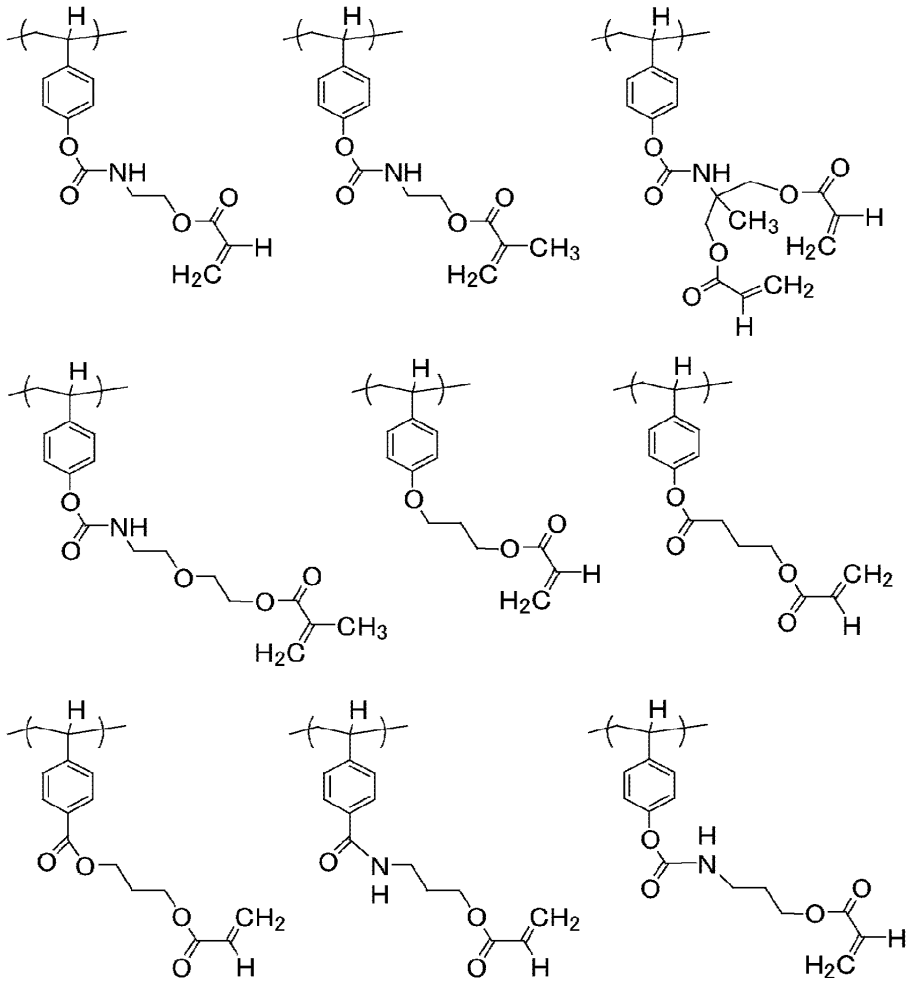
- [0106] 식 (7)에 있어서, R^6 , R^7 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- [0107] 식 (7)에 있어서, W^1 은 2가의 연결기를 나타내고, $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-NH-$, $-C(=O)-O-C(=O)-NH-$ 또는 $-C(=O)-NH-$ 를 나타낸다. 그 중에서도, $-O-C(=O)-NH-$, $-C(=O)-O-C(=O)-NH-$ 또는 $-C(=O)-NH-$ 인 것이 바람직하다.
- [0108] W^1 이, $-O-C(=O)-NH-$ 일 때, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 보다 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.
- [0109] 식 (7)에 있어서, A^1 은 2가의 연결기를 나타내고, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기쇄상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기를 나타내고, 당해 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기 또는 $-O-C(=O)-CH_3$ 으로 치환되어도 된다.
- [0110] 2가의 연결기 A^1 은, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥살렌기, n-헵탈렌기, n-옥탈렌기, n-노날렌기, n-데칼렌기를 들 수 있다.
- [0111] 2가의 연결기 A^1 은, 탄소수 3~10의 분기쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 이소펜탈렌기, 이소헥살렌기 등을 들 수 있다.
- [0112] 2가의 연결기 A^1 은, 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 2치환의 시클로프로판, 2치환의 시클로부탄, 2치환의 시클로펜탄, 2치환의 시클로헥산, 2치환의 시클로헵탄, 2치환의 시클로옥탄, 2치환의 시클로데칸, 2치환의 4-tert-부틸시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0113] 이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기로 치환되어 있는 경우, 당해 수산기 치환 알킬렌기로서, 예를 들면, 히드록시에틸렌기, 1-히드록시-n-프로필렌기, 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기($-CH(CH_2OH)CH_2-$), 1-히드록시-n-부틸렌기, 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌기($-CH(CH_2OH)CH_2CH_2-$), 히드록시-이소부틸렌기($-CH_2CH(CH_2OH)CH_2-$), 히드록시-tert-부틸렌기($-C(CH_2OH)(CH_3)CH_2-$) 등을 들 수 있다.
- [0114] 또한, 이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, $-O-C(=O)-CH_3$ 으로 치환되어 있는 경우, 당해 치환 알킬렌기로서, 상기에 예시한 수산기 치환 알킬렌기의 수산기가 $-O-C(=O)-CH_3$ 으로 치환된 것을 들 수 있다.
- [0115] 그 중에서도, 2가의 연결기 A^1 은, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, 시클로헥실기, 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기($-CH(CH_2OH)CH_2-$), 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌기($-CH(CH_2OH)CH_2CH_2-$)가 바람직하고, 에틸렌기, 프로필렌기, 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기($-CH(CH_2OH)CH_2-$)가 보다 바람직하고, 에틸렌기, 2-히드록시-n-프로필렌기가 특히 바람직하다.
- [0116] 식 (7)에 있어서, Y^1 은 2가의 연결기를 나타내고, $-O-$ 또는 $-NH-$ 를 나타내고, $-O-$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 식 (7)에 있어서, n은 1~3의 정수를 나타내고, n은 1인 것이 특히 바람직하다.
- [0118] 방향환의 치환 위치는 각각 독립적으로, 오르토 위치, 메타 위치, 파라 위치를 나타내고, 파라 위치인 것이 바람직하다.
- [0119] 식 (7)로 나타나는 중합 단위에 대하여, 바람직한 것으로서 이하의 구조를 예시할 수 있다. 또한, 방향환의 치환 위치는 파라 위치의 것을 예시하지만, 각각 독립적으로 치환 위치가 오르토 위치, 메타 위치여도 된다.

화학식 14



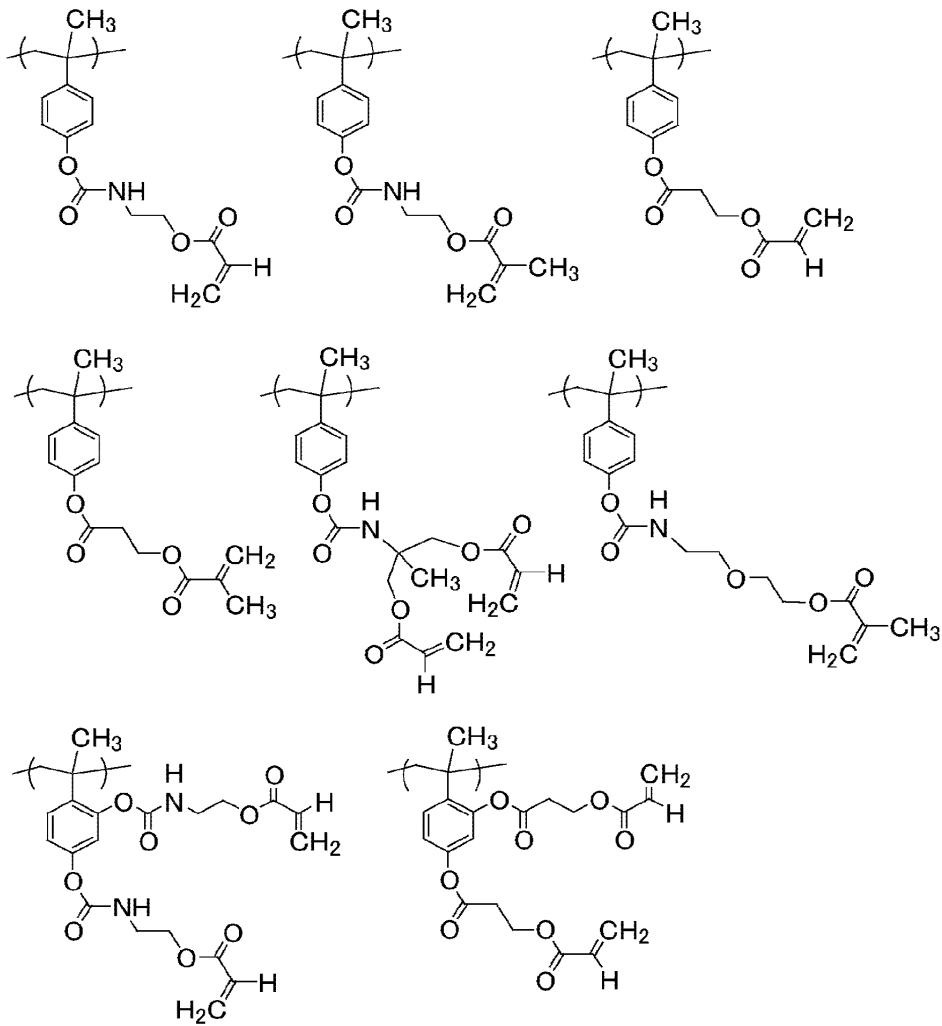
[0120]

화학식 15



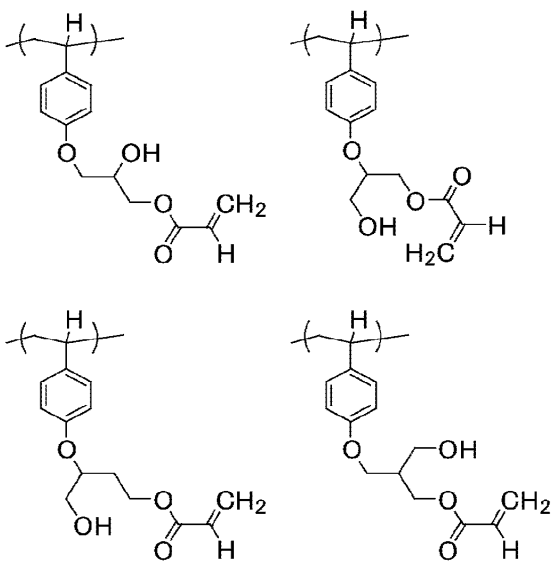
[0121]

화학식 16



[0122]

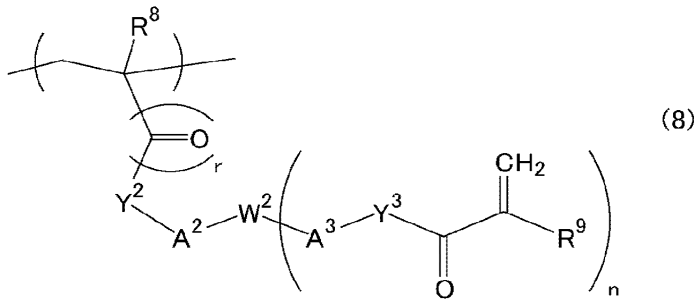
화학식 17



[0123]

[0124] 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 중합 단위 (a21)은 하기 식 (8)로 나타내는 구조여도 된다.

화학식 18



[0125]

[0126] 식 (8)에 있어서, R⁸, R⁹는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0127] 식 (8)에 있어서, W²는 2가의 연결기를 나타내고, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-NH-, -C(=O)-O-C(=O)-NH- 또는 -C(=O)-NH-를 나타낸다. 그 중에서도, -O-C(=O)-NH-, -C(=O)-O-C(=O)-NH- 또는 -C(=O)-NH-인 것이 바람직하다.

[0128] W²가, -O-C(=O)-NH-일 때, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 보다 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.

[0129] 식 (8)에 있어서, A², A³은, 각각 독립적으로, 2가의 연결기를 나타내고, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기쇄상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기를 나타내고, 당해 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기 또는 -O-C(=O)-CH₃으로 치환되어도 된다.

[0130] 2가의 연결기 A², A³은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥살렌기, n-헵탈렌기, n-옥탈렌기, n-노날렌기, n-데칼렌기를 들 수 있다.

[0131] 2가의 연결기 A², A³은, 각각 독립적으로, 탄소수 3~10의 분기쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 이소펜탈렌기, 이소헥살렌기 등을 들 수 있다.

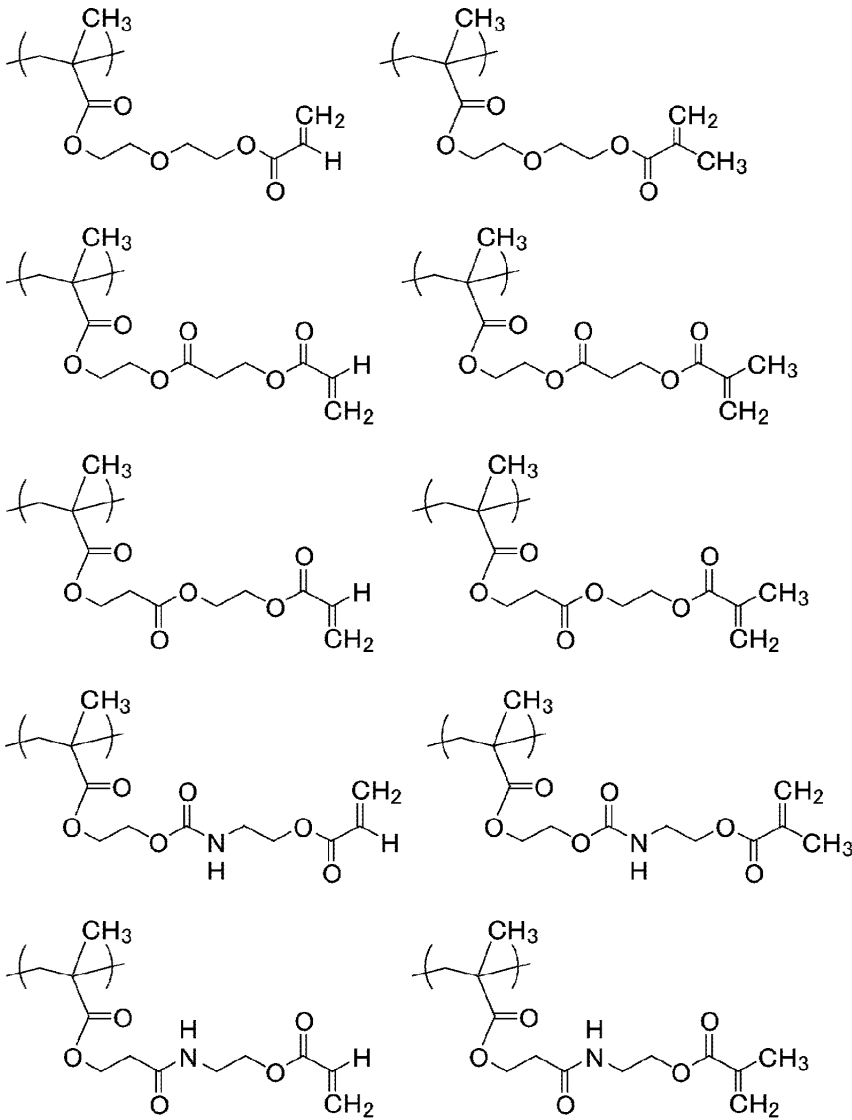
[0132] 2가의 연결기 A², A³은, 각각 독립적으로, 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 2치환의 시클로프로판, 2치환의 시클로부탄, 2치환의 시클로펜탄, 2치환의 시클로헥산, 2치환의 시클로헵탄, 2치환의 시클로옥탄, 2치환의 시클로데칸, 2치환의 4-tert-부틸시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0133] 이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기로 치환되어 있는 경우, 당해 수산기 치환 알킬렌기로서, 예를 들면, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-), 1-히드록시-n-프로필렌기, 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기(-CH(CH₂OH)CH₂-), 1-히드록시-n-부틸렌기, 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌기(-CH(CH₂OH)CH₂CH₂-), 히드록시-이소부틸렌기(-CH₂CH(CH₂OH)CH₂-), 히드록시-tert-부틸렌기(-C(CH₂OH)(CH₃)CH₂-) 등을 들 수 있다.

[0134] 또한, 이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, -O-C(=O)-CH₃으로 치환되어 있는 경우, 당해 치환 알킬렌기로서, 상기에 예시한 수산기 치환 알킬렌기의 수산기가 -O-C(=O)-CH₃으로 치환된 것을 들 수 있다.

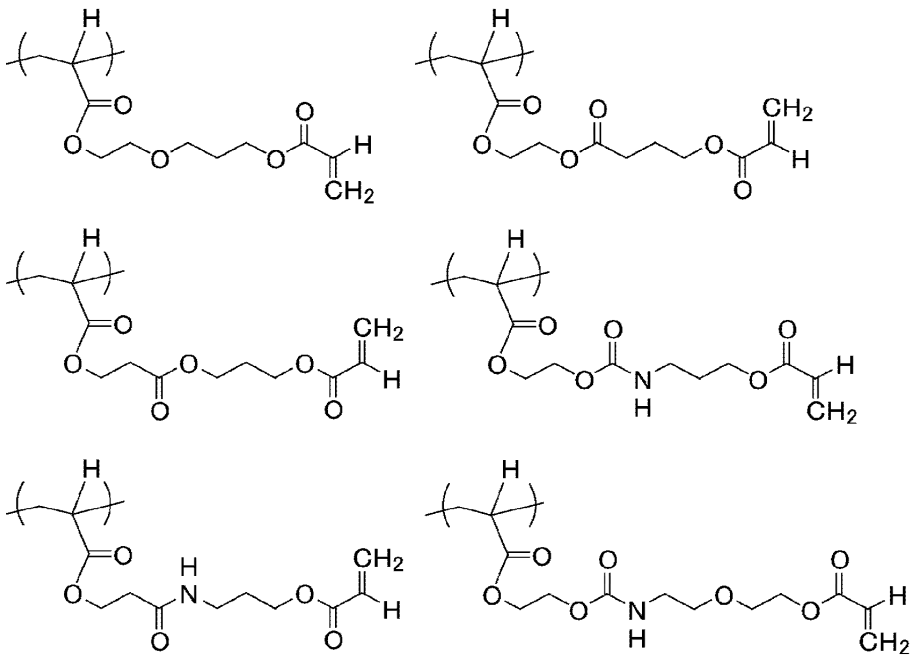
[0135] 그 중에서도, 2가의 연결기 A², A³은, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, 시클로헥실기, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-), 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기(-CH(CH₂OH)CH₂-), 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌

화학식 20



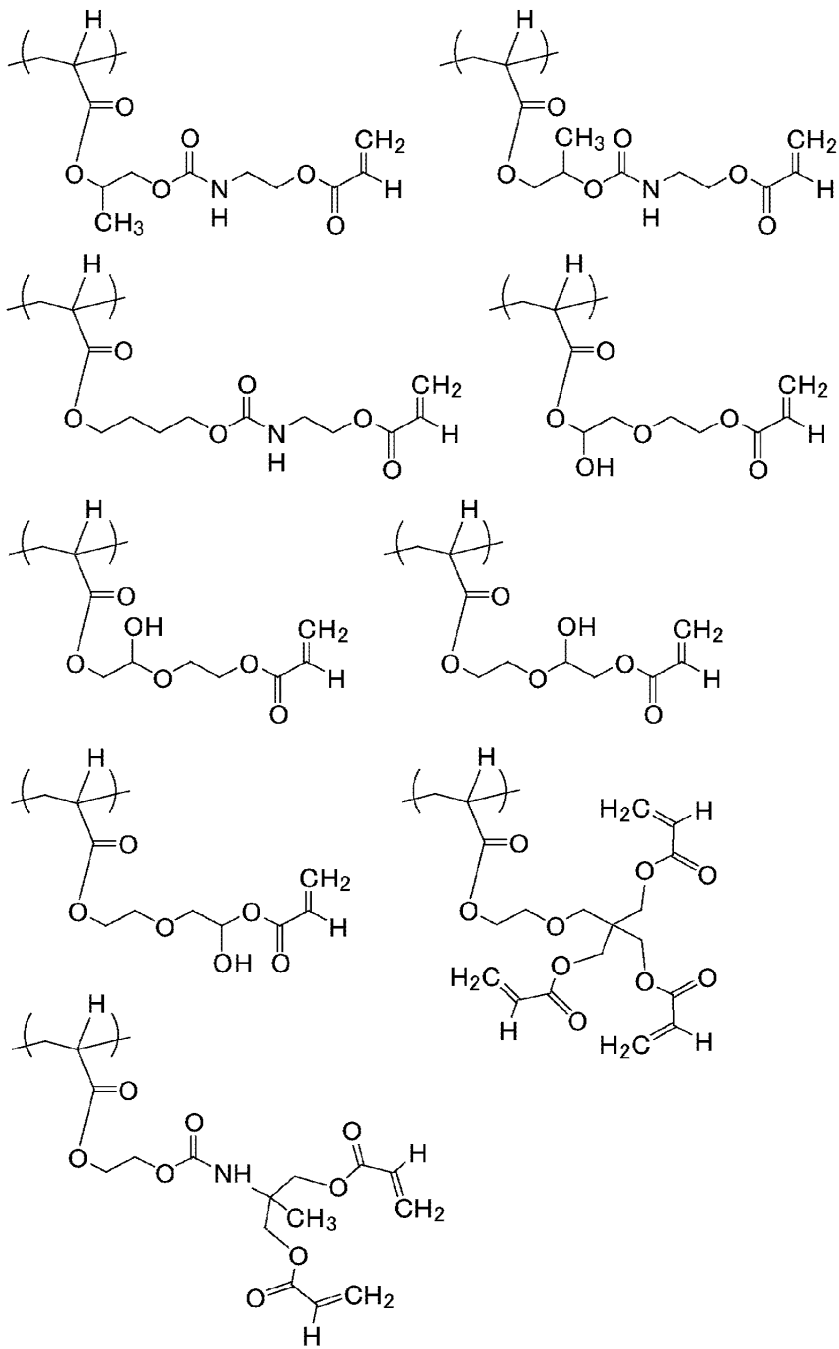
[0141]

화학식 21



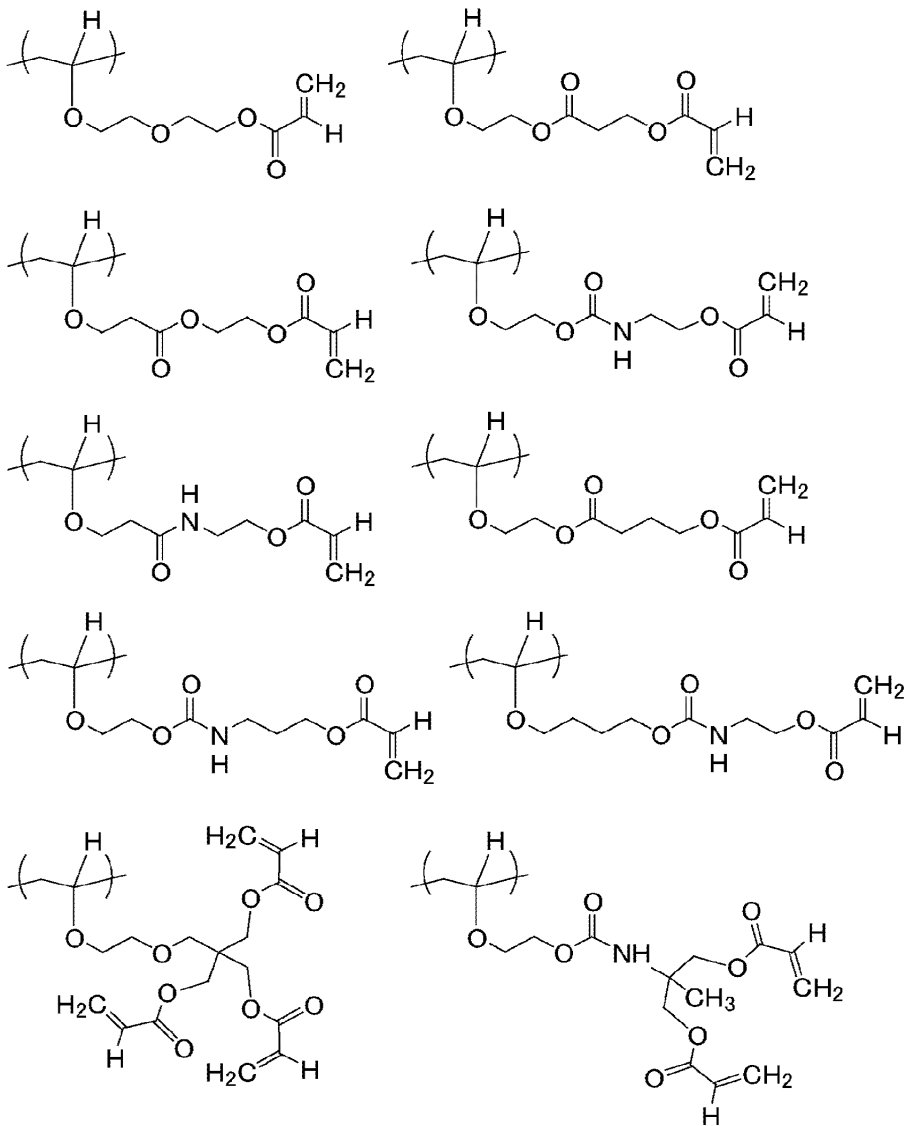
[0142]

화학식 22



[0143]

화학식 23



[0144]

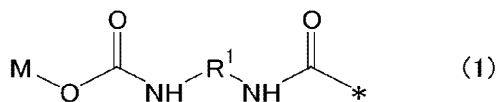
[0145] 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 중합 단위 (a21)로서는, 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')인 것이 바람직하다.

[0146] 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')은, 하기 식 (1)~(3)으로 나타나는 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0147] 중합 단위 (a21')이, 하기 식 (1)~(3)으로 나타나는 구조를 가지는 경우, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 포함되는 중합체도 하기 식 (1)~(3)으로 나타나는 구조를 가지게 된다.

[0148] 이와 같은 중합체를 포함하는 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 보다 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.

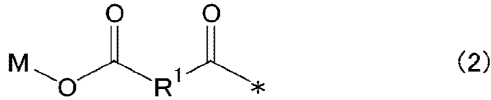
화학식 24



[0149]

[0150] 식 (1) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타낸다. R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. *은, 결합손을 나타낸다.

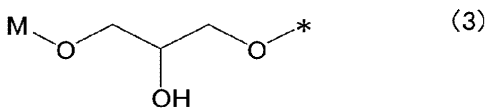
화학식 25



[0151]

[0152] 식 (2) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타낸다. R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. *은, 결합손을 나타낸다.

화학식 26



[0153]

[0154] 식 (3) 중, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조를 나타내고, *은, 결합손을 나타낸다.

[0155] 식 (1) 및 식 (2)에 있어서, R¹은, 치환기를 가지거나, 또는, 치환기를 가지지 않는 2가의 유기 연결기이면, 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기쇄상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기여도 되고, 당해 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기 또는 -O-C(=O)-CH₃으로 치환되어도 된다.

[0156] R¹이 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥살렌기, n-헵탈렌기, n-옥탈렌기, n-노날렌기, n-데칼렌기를 들 수 있다.

[0157] R¹이 탄소수 3~10의 분기쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 이소펜탈렌기, 이소헥살렌기 등을 들 수 있다.

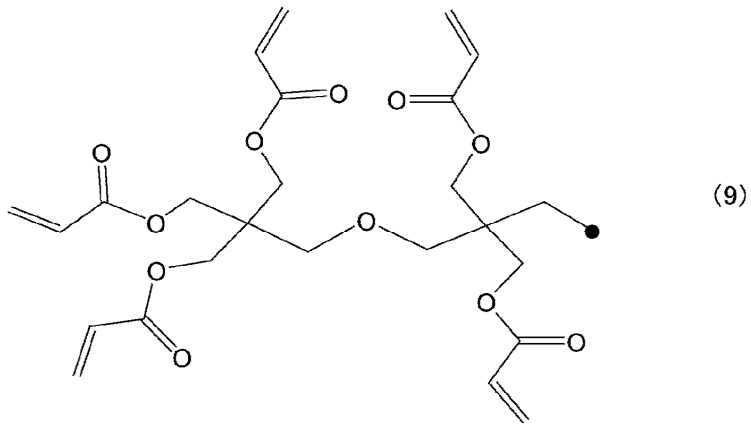
[0158] R¹이 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 2치환의 시클로프로판, 2치환의 시클로부탄, 2치환의 시클로펜탄, 2치환의 시클로헥산, 2치환의 시클로헵탄, 2치환의 시클로옥탄, 2치환의 시클로데칸, 2치환의 4-tert-부틸시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0159] 이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기로 치환되어 있는 경우, 당해 수산기 치환 알킬렌기로서, 예를 들면, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-), 1-히드록시-n-프로필렌기, 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기(-CH(CH₂OH)CH₂-), 1-히드록시-n-부틸렌기, 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌기(-CH(CH₂OH)CH₂CH₂-), 히드록시-이소부틸렌기(-CH₂CH(CH₂OH)CH₂-), 히드록시-tert-부틸렌기(-C(CH₂OH)(CH₃)CH₂-) 등을 들 수 있다.

[0160] 또한, 중합 단위 (a21')이, 식 (1)~(3)으로 나타나는 구조 중 다른 종류의 구조를 2개 이상 포함하는 경우, R¹ 및 M은, 각 구조에 있어서, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0161] 식 (1)~식 (3)에 있어서, M은 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 구조이면 특별히 한정되지 않지만, 다관능의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트인 것이 바람직하고, 2~5관능의 아크릴레이트인 것이 보다 바람직하고, 하기 식 (9)로 나타내는 구조인 것이 더 바람직하다.

화학식 27

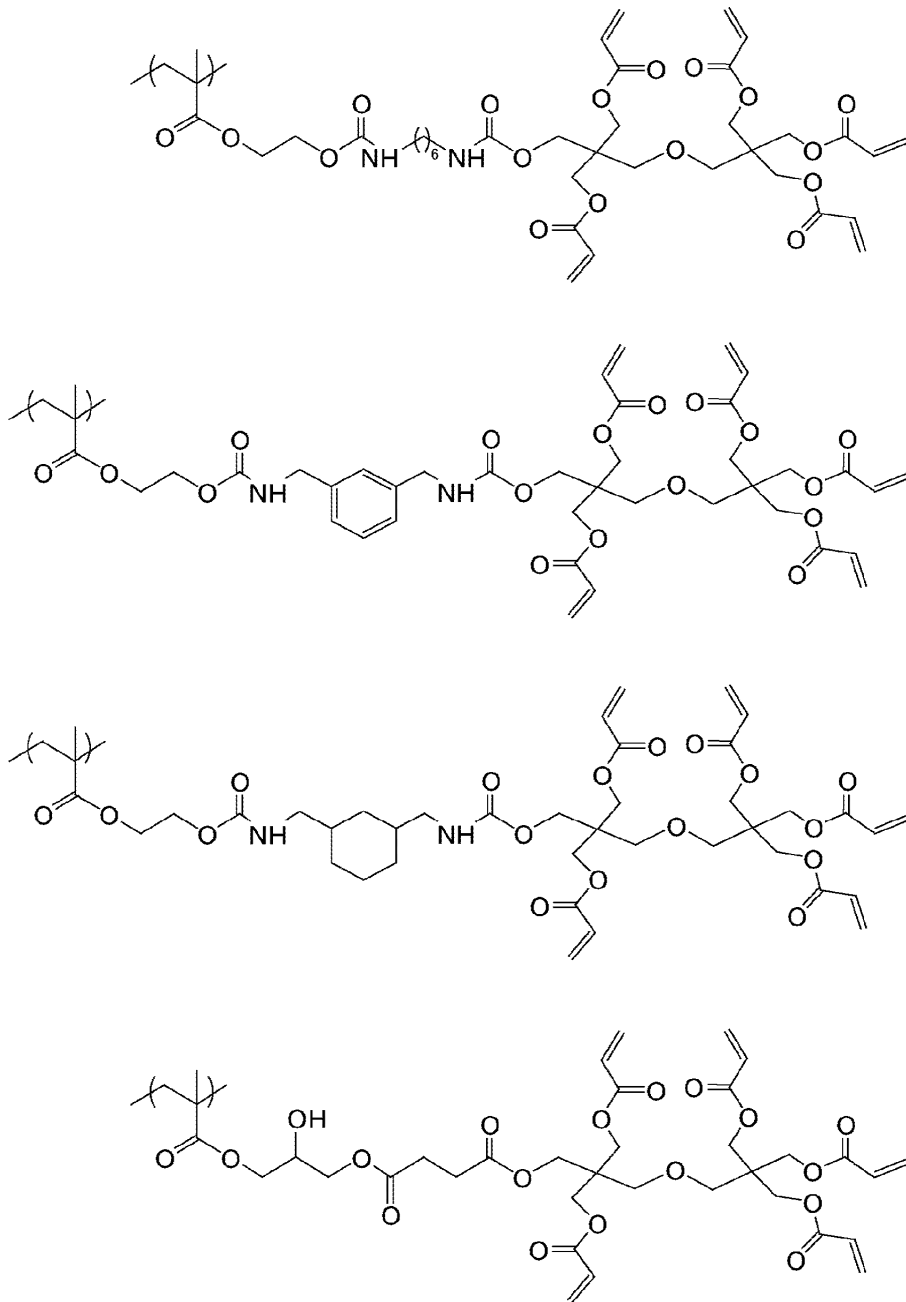


[0162]

[0163] 식 (9) 중, ●은 결합손을 나타낸다.

[0164] 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')로서, 바람직한 구조는 이하의 것을 예시할 수 있다.

화학식 28

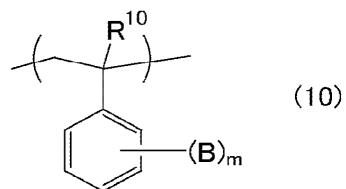


[0165]

[0166] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 중합 단위 (a2)는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하지 않는 중합 단위 (a22)를 포함하고 있어도 된다.

[0167] 중합 단위 (a22)로서는, 하기 식 (10)으로 나타나는 구조여도 된다.

화학식 29



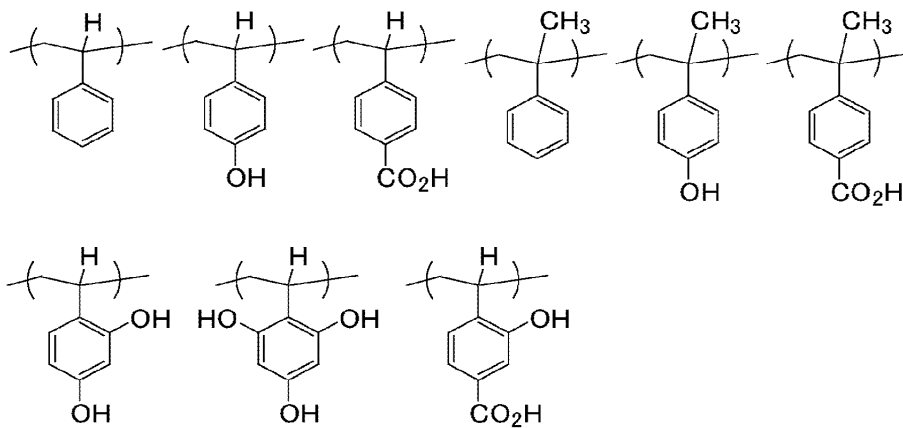
[0168]

[0169] 식 (10) 중, R¹⁰은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0170] 식 (10) 중, B는 각각 독립적으로, 수산기, 카르복실기, -C(=O)-O-R¹¹(R¹¹은 탄소수 1~15의 직쇄상, 탄소수 3~15의 분기쇄상 또는 탄소수 3~15의 환상의 알킬기를 나타냄) 또는 -O-C(=O)-R¹²(R¹²은 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분기쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. 또한, m은 0~3의 정수를 나타낸다.

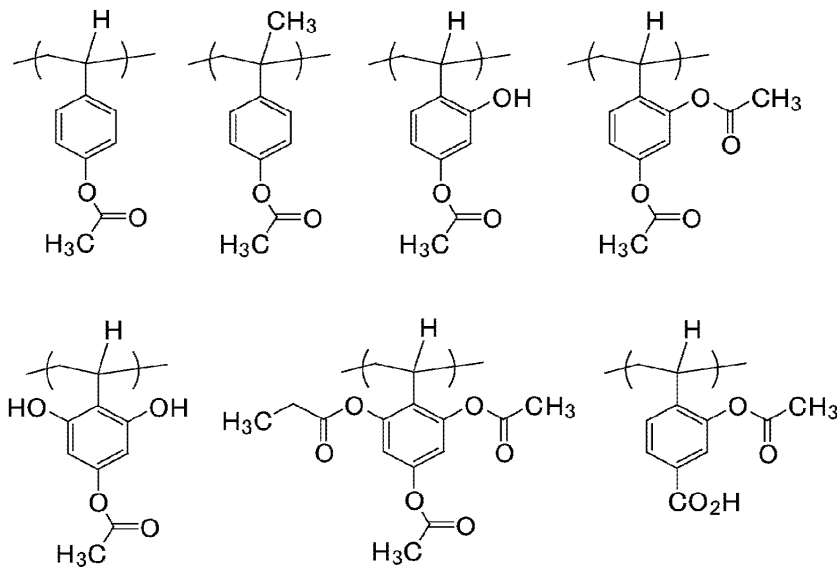
[0171] 식 (10)으로 나타나는 중합 단위에 대하여, 바람직한 것으로서 이하의 구조를 예시할 수 있다.

화학식 30



[0172]

화학식 31

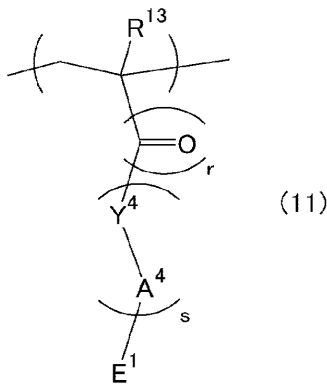


[0173]

[0174] 식 (10)에 있어서, B가 수산기 또는 카르복실기인 경우, 식 (10)으로 나타나는 중합 단위는, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 가진다. 이 때문에, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용하여 격벽을 형성할 때에, 알칼리 현상성을 부여하고 싶다고 하는 경우에는, B가 수산기 또는 카르복실기인 경우의 식 (10)으로 나타나는 중합 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0175] 중합 단위 (a22)로서는, 하기 식 (11)로 나타내는 구조여도 된다.

화학식 32



[0176]

[0177]

식 (11)에 있어서, R¹³은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0178]

식 (11)에 있어서, A⁴는, 2가의 연결기를 나타내고, 탄소수 1~10의 직쇄상, 탄소수 3~10의 분기쇄상 또는 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기를 나타내고, 당해 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기 또는 -O-C(=O)-CH₃으로 치환되어도 된다.

[0179]

2가의 연결기 A⁴는, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥살렌기, n-헵탈렌기, n-옥탈렌기, n-노날렌기, n-데칼렌기를 들 수 있다.

[0180]

2가의 연결기 A⁴는, 탄소수 3~10의 분기쇄상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 이소펜탈렌기, 이소헥살렌기 등을 들 수 있다.

[0181]

2가의 연결기 A⁴는, 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기인 경우, 예를 들면, 2치환의 시클로프로판, 2치환의 시클로부탄, 2치환의 시클로펜탄, 2치환의 시클로헥산, 2치환의 시클로헵탄, 2치환의 시클로옥탄, 2치환의 시클로데칸, 2치환의 4-tert-부틸시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0182]

이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, 수산기로 치환되어 있는 경우, 당해 수산기 치환 알킬렌기로서, 예를 들면, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-), 1-히드록시-n-프로필렌기, 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기(-CH(CH₂OH)CH₂-), 1-히드록시-n-부틸렌기, 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌기(-CH(CH₂OH)CH₂CH₂-), 히드록시-이소부틸렌기(-CH₂CH(CH₂OH)CH₂-), 히드록시-tert-부틸렌기(-C(CH₂OH)(CH₃)CH₂-) 등을 들 수 있다.

[0183]

또한, 이들 알킬렌기 중의 임의의 수의 수소 원자가, -O-C(=O)-CH₃으로 치환되어 있는 경우, 당해 치환 알킬렌기로서, 상기에 예시한 수산기 치환 알킬렌기의 수산기가 -O-C(=O)-CH₃으로 치환된 것을 들 수 있다.

[0184]

그 중에서도, 2가의 연결기 A⁴는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, 시클로헥실기, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-), 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기(-CH(CH₂OH)CH₂-), 2-히드록시-n-부틸렌기, 히드록시-sec-부틸렌기(-CH(CH₂OH)CH₂CH₂-)가 바람직하고, 에틸렌기, 프로필렌기, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-), 2-히드록시-n-프로필렌기, 히드록시-이소프로필렌기(-CH(CH₂OH)CH₂-)가 보다 바람직하고, 에틸렌기, 1-히드록시에틸렌기(-CH(OH)CH₂-), 2-히드록시에틸렌기(-CH₂CH(OH)-)가 특히 바람직하다.

[0185]

식 (11)에 있어서, Y⁴는, 2가의 연결기를 나타내고, -O- 또는 -NH-를 나타내고, -O-인 것이 보다 바람직하다.

[0186]

식 (11)에 있어서, r은 0 또는 1을 나타낸다. r이 0일 때 (-C(=O)-)는 단결합을 나타낸다.

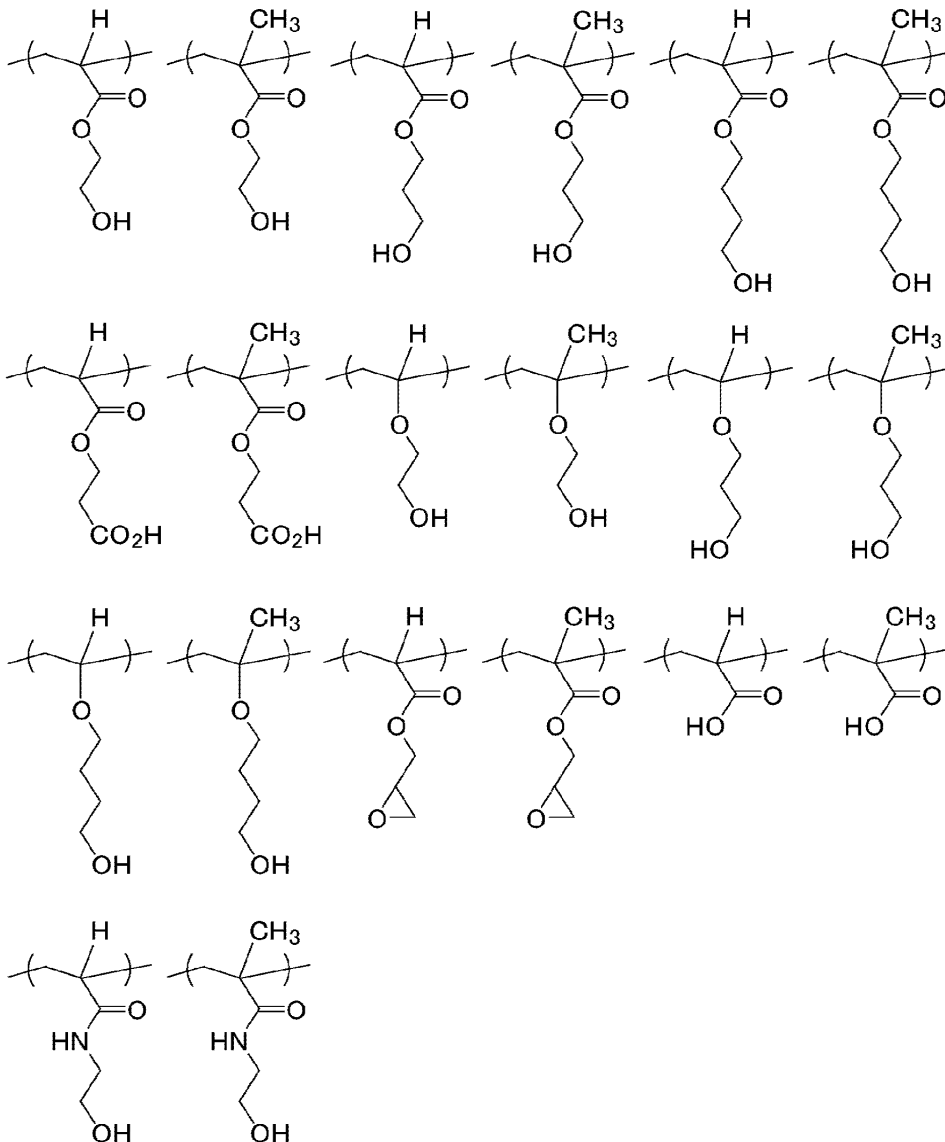
[0187] 식 (11)에 있어서, E¹은, 수산기, 카르복실기 또는 옥시란기를 나타낸다.

[0188] E¹이 옥시란기일 때, 예를 들면, 에틸렌옥사이드기, 1,2-프로필렌옥사이드기, 1,3-프로필렌옥사이드기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌옥사이드기인 것이 바람직하다.

[0189] 식 (11)에 있어서, s는 0 또는 1을 나타낸다. s가 0일 때, (-Y⁴-A⁴-)는 단결합을 나타낸다. r이 0, 또한, s가 0일 때에는, 중합 단위의 주쇄에 E¹이 결합된 구조가 된다.

[0190] 식 (11)로 나타나는 중합 단위에 대하여, 바람직한 것으로서 이하의 구조를 예시할 수 있다.

화학식 33



[0191]

[0192] 식 (11)에 있어서, E¹이 수산기 또는 카르복실기일 경우, 식 (11)로 나타나는 중합 단위는, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 가진다. 이 때문에, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용하여 격벽을 형성할 때에, 알칼리 현상성을 부여하고자 하는 경우에는, E¹이 수산기 또는 카르복실기인 경우의 식 (11)로 나타나는 중합 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0193] 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에서는, 중합체에 있어서의 불소 원자 함유량이 10~55질량%인 것

이 바람직하고, 10~30질량%인 것이 보다 바람직하다.

- [0194] 중합체에 있어서의 불소 원자 함유량이 이 범위 내이면, 발액제 (A)가 용매에 용해되기 쉬워진다. 또한, 이와 같은 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용하여 형성한 격벽은 발액성이 향상된다.
- [0195] 또한, 본 명세서에 있어서, 「중합체의 불소 원자 함유량」은, NMR(핵자기 공명 분광법)에 의해 측정된 중합체를 구성하는 모노머의 몰 비율, 중합체를 구성하는 모노머의 분자량, 모노머에 포함되는 불소의 함유량으로부터 산출한 값을 의미한다.
- [0196] 여기서, 중합체가, 1,1-비스트리플루오로메틸부타디엔, 4-히드록시스티렌 및 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트를 중합하여 이루어지는 수지인 경우의 불소 원자의 함유량의 측정 방법을 설명한다.
- [0197] (i) 우선, 중합체를 NMR 측정함으로써, 각 조성의 비율을 산출한다(몰 비율).
- [0198] (ii) 중합체의 각 조성의 모노머의 분자량(Mw)과, 몰 비율을 곱하고, 얻어진 값을 모두 더하여, 합계값을 구한다. 그 합계값으로부터 각 조성의 중량 비율(wt%)을 산출한다.
- [0199] 또한, 1,1-비스트리플루오로메틸부타디엔의 분자량은 190이고, 1,1-비스트리플루오로메틸부타디엔의 분자량은 120이며, 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트의 분자량은 432이다.
- [0200] (iii) 이어서, 불소 원자를 함유하는 조성에 있어서, 모노머 중의 불소 원자 함유량을 계산한다.
- [0201] (iv) 각 성분에서 「모노머 중의 불소 원자 함유량 ÷ 모노머 분자량(Mw) × 중량 비율(wt%)」의 산출을 산출하여, 얻어진 수치를 합산한다.
- [0202] (v) 「상기 (iv)에서 얻어진 수치」 / 「상기 (ii)에서 얻어진 합계값」을 산출하고, 중합체의 불소 원자 함유량을 산출한다.
- [0203] 중합체의 분자량은, 폴리스티렌을 표준 물질로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 질량 평균 분자량으로, 바람직하게는 1,000 이상, 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이상, 500,000 이하이며, 특히 바람직하게는 3,000 이상, 100,000 이하이다. 분자량이 1,000보다 작으면 형성하는 격벽의 강도가 저하되는 경향이 있고, 분자량이 1,000,000보다 크면 용매에 대한 용해성이 부족하여 격벽의 형성이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0204] 분산도(Mw/Mn)는, 1.01~5.00이 바람직하고, 1.01~4.00이 보다 바람직하며, 1.01~3.00이 특히 바람직하다.
- [0205] 중합체는, 랜덤 공중합체여도 되고, 교호 공중합체여도 되며, 블록 공중합체여도 되고, 그래프트 공중합체여도 된다. 각각의 특성을 국소적으로가 아니라 적절하게 분산시키는 관점에서, 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0206] (제 2 실시 형태)
- [0207] 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)는, 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환된, 에테르성 산소를 포함하고 있어도 되는 알킬기를 가지는 탄화수소로 이루어지는 중합 단위 (a1)과, 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')을 가지는 중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0208] 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 이용함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.
- [0209] 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에서는, 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')을 포함하면, 중합 단위 (a1)은 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하지 않아도 되고, 1개 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0210] 또한, 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서, 중합체에 포함되는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 비율은, 중합체 전체의 질량에 대하여 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 0.5~3질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0211] 상기 하한값 이상으로 함으로써, 산소 플라즈마 처리 및 UV 오존 처리에 대한 내성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 원하는 패턴을 형성하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0212] 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서의 중합 단위 (a1)로서 바람직한 구조는, 상기 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서의 중합 단위 (a1)로서 바람직한 구조와 동일하다.
- [0213] 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서의 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중

합 단위 (a21')로서 바람직한 구조는, 상기 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A)에 있어서의 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 중합 단위 (a21')의 바람직한 구조와 동일하다.

- [0214] (제 3 실시 형태)
- [0215] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물은, 상기 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A) 및/또는 상기 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)와, 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하는 수지 성분 (B)와, 광중합 개시제 (C)를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0216] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물은, 상기 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A) 및/또는 상기 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 포함하므로, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 이용하여 격벽을 형성함으로써, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.
- [0217] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서, 발액제 (A)의 중합체의 함유량은, 경화성 조성물의 전고형분의 질량에 대하여 0.1~50질량%인 것이 바람직하고, 0.5~10질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0218] <수지 성분 (B)>
- [0219] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서, 수지 성분 (B)는 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함한다. 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물이 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하면, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 이용하여 제작한 격벽의 형상을 양호하게 할 수 있다.
- [0220] 알칼리 가용성 수지 (B1)로서는, 예를 들면, 알칼리 가용성 노블락 수지를 들 수 있다.
- [0221] 알칼리 가용성 노블락 수지는, 페놀류와 알데히드류를 산성 촉매 존재하에서 축합하여 얻을 수 있다.
- [0222] 페놀류로서는, 구체적으로, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 3,5-디메틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-에틸레조르시놀, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 카테콜, 4-메틸-카테콜, 피로갈롤, 플로로글루시놀, 티몰, 이소티몰 등을 예시할 수 있다. 이들 페놀류는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0223] 알데히드류로서는, 구체적으로, 포름알데히드, 트리옥산, 파라포름알데히드, 벤즈알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 페닐아세트알데히드, α-페닐프로필알데히드, β-페닐프로필알데히드, o-히드록시벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, 니트로벤즈알데히드, 푸르푸랄, 글리옥살, 글루타르알데히드, 테레프탈알데히드, 이소프탈알데히드 등을 예시할 수 있다.
- [0224] 산촉매로서는, 구체적으로, 염산, 질산, 황산, 인산, 아인산, 포름산, 옥살산, 아세트산, 메탄술폰산, 디에틸황산, p-톨루엔술폰산 등을 예시할 수 있다. 이들 산촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0225] 그 외에, 알칼리 가용성 수지 (B1)로서, 산변성 에폭시아크릴레이트계를 들 수 있다. 시판의 산변성 에폭시아크릴레이트계로서, 예를 들면, 니혼카야쿠주식회사제의 제품명: CCR-1218H, CCR-1159H, CCR-1222H, CCR-1291H, CCR-1235, PCR-1050, TCR-1335H, UXE-3024, ZAR-1035, ZAR-2001H, ZFR-1185 및 ZCR-1569H 등을 사용할 수 있다.
- [0226] 알칼리 가용성 수지 (B1) 성분의 질량 평균 분자량은, 경화성 조성물의 현상성 및 해상성의 관점에서 1,000~50,000이 바람직하다.
- [0227] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서의 알칼리 가용성 수지 (B1)의 함유량은, 발액제 (A)에 포함되는 중합체 100질량부에 대하여 500질량부 이상 10,000질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1,000질량부 이상 7,000질량부 이하이다.
- [0228] 알칼리 가용성 수지 (B1)의 함유량이 10,000질량부를 초과하면, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 이용하여 형성한 격벽에 있어서, UV 오존 처리 후 또는 산소 플라즈마 처리 후의 발액성이 충분히 높아지지 않는 경향이 있다.

- [0229] 알칼리 가용성 단량체 (B2)로서는, 예를 들면, 산성기와 에틸렌성 이중 결합을 가지는 단량체를 들 수 있고, 2,2,2-트리아크릴로일옥시메틸에틸프탈산 등이 바람직하다.
- [0230] <광중합 개시제 (C)>
- [0231] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서, 광중합 개시제 (C)는, 전자파나 전자선 등의 고에너지선에 의해, 중합성 이중 결합을 가지는 단량체를 중합시키는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 광중합 개시제를 이용할 수 있다.
- [0232] 광중합 개시제 (C)로서, 광 라디칼 개시제 또는 광산 개시제를 이용할 수 있고, 이들은 단독으로 이용해도 되고, 광 라디칼 개시제 및 광산 개시제를 병용해도 되고, 2종 이상의 광 라디칼 개시제 또는 광산 개시제를 혼합하여 이용해도 된다. 또한, 광중합 개시제 (C)와 더불어 첨가제를 사용함으로써, 경우에 따라 리빙 중합을 행하는 것도 가능하며, 당해 첨가제는 공지의 것을 사용할 수 있다.
- [0233] 광 라디칼 개시제로서는, 구체적으로, 분자 내의 결합이 전자파 또는 전자선의 흡수에 의해 개열(開裂)하여 라디칼을 생성하는 분자 내 개열형이나, 3급 아민이나 에테르 등의 수소 공여체를 병용함으로써 라디칼을 생성하는 수소 인발형 등으로 분류할 수 있으며, 어느 것을 사용해도 된다. 상기에 든 형(型) 이외의 광 라디칼 개시제를 이용할 수도 있다.
- [0234] 광 라디칼 개시제로서, 구체적으로는, 벤조페논계, 아세토페논계, 디케톤계, 아실포스핀옥사이드계, 퀴논계, 아실로인계 등을 들 수 있다.
- [0235] 벤조페논계로서는, 구체적으로, 벤조페논, 4-히드록시벤조페논, 2-벤조일벤조산, 4-벤조일벤조산, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2-벤조일벤조산, 4-벤조일벤조산, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논이 바람직하다.
- [0236] 아세토페논계로서는, 구체적으로, 아세토페논, 2-(4-톨루엔술포닐옥시)-2-페닐아세토페논, p-디메틸아미노아세토페논, 2,2'-디메톡시-2-페닐아세토페논, p-메톡시아세토페논, 2-메틸-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 등을 들 수 있다. 그 중에서도, p-디메틸아미노아세토페논, p-메톡시아세토페논이 바람직하다.
- [0237] 디케톤계로서는, 구체적으로, 4,4'-디메톡시벤질, 벤조일포름산 메틸, 9,10-페난트렌퀴논 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 4,4'-디메톡시벤질, 벤조일포름산 메틸이 바람직하다.
- [0238] 아실포스핀옥사이드계로서는, 구체적으로, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0239] 퀴논계로서는, 구체적으로, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 캄퍼퀴논, 1,4-나프토퀴논 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 캄퍼퀴논, 1,4-나프토퀴논이 바람직하다.
- [0240] 아실로인계로서는, 구체적으로, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤조인, 벤조인메틸에테르가 바람직하다.
- [0241] 광 라디칼 개시제로서, 벤조페논계, 아세토페논계, 디케톤계가 바람직하고, 벤조페논계가 보다 바람직하다.
- [0242] 시판의 광 라디칼 개시제의 중에서, 바람직한 것으로서, BASF주식회사제의 제품명: 이르가큐어 127, 이르가큐어 184, 이르가큐어 369, 이르가큐어 651, 이르가큐어 819, 이르가큐어 907, 이르가큐어 2959, 이르가큐어 OXE-01, 다로큐어 1173, 루시린 TPO 등을 들 수 있다. 그 중에서도 이르가큐어 651, 이르가큐어 369가 보다 바람직하다.
- [0243] 광산 개시제는, 구체적으로, 방향족 술포산, 방향족 요오도늄, 방향족 디아조늄, 방향족 암모늄, 티안트레늄, 티오크산토늄, (2,4-시클로헥사디엔-1-일)(1-메틸에틸벤젠)철로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 펜타플루오로페닐보레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 아니온의 쌍으로 이루어지는 염이다.
- [0244] 그 중에서도, 비스[4-(디페닐술포니오)페닐]술포드비스헥사플루오로포스페이트, 비스[4-(디페닐술포니오)페닐]술포드테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트가 특히 바람직하다.
- [0245] 시판의 광산 개시제로서는, 예를 들면, 산아프로주식회사제의 제품명: CPI-100P, CPI-110P, CPI-101A, CPI-200K, CPI-210S, 다우·케미컬 일본주식회사제의 제품명: 사이라큐어 광경화 개시제 UVI-6990, 사이라큐어 광경화 개시제 UVI-6992, 사이라큐어 광경화 개시제 UVI-6976, 주식회사ADEKA제의 제품명: 아테카옵토머 SP-150, 아

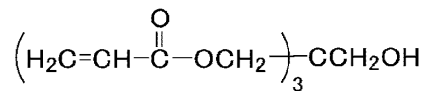
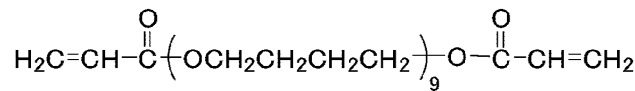
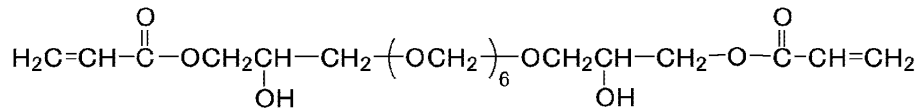
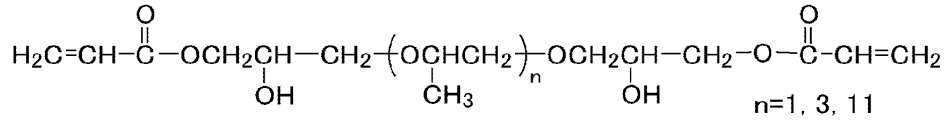
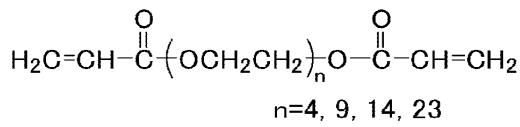
테카옵토머 SP-152, 아테카옵토머 SP-170, 아테카옵토머 SP-172, 아테카옵토머 SP-300, 니혼소다주식회사제의 제품명: CI-5102, CI-2855, 산신화학공업주식회사제의 제품명: 산에이드 SI-60L, 산에이드 SI-80L, 산에이드 SI-100L, 산에이드 SI-110L, 산에이드 SI-180L, 산에이드 SI-110, 산에이드 SI-180, 람베르티사제의 제품명: 에사큐어 1064, 에사큐어 1187, 치바·스페셜리티·케미컬즈주식회사제의 제품명: 이르가큐어 250 등을 들 수 있다.

- [0246] 광중합 개시제 (C)의 함유량은, 발액제 (A)에 포함되는 중합체 및 수지 성분 (B)를 합한 질량을 100질량부로 하였을 때에, 0.1질량부 이상 30질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1질량부 이상 20질량부 이하이다. 광중합 개시제의 함유량이 0.1질량부보다 적으면 가교 효과가 충분히 얻어지지 않는 경향이 있고, 30질량부를 초과하면 해상성이나 감도가 저하되는 경향이 있다.
- [0247] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서, 발액제 (A), 수지 성분 (B) 및 광중합 개시제 (C)는 용매에 용해되어 있어도 된다.
- [0248] 용매는, 특별히 한정되지 않지만, 케톤류, 알코올류, 다가 알코올류 및 그 유도체, 에테르류, 에스테르류, 방향족계 용매, 불소계 용제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.
- [0249] 케톤류로서는, 구체적으로, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 시클로헥산온, 메틸이소아밀케톤, 2-헵탄온, 시클로헥산온, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소펜틸케톤, 2-헵탄온 등을 들 수 있다.
- [0250] 알코올류로서는, 구체적으로, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, tert-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 2,3-디메틸-2-펜탄올, n-헥산올, n-헵탄올, 2-헵탄올, n-옥탄올, n-데칸올, s-아밀알코올, t-아밀알코올, 이소아밀알코올, 2-에틸-1-부탄올, 라우릴알코올, 헥실데칸올, 올레일알코올 등을 들 수 있다.
- [0251] 다가 알코올류 및 그 유도체로서는, 구체적으로, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 디프로필렌글리콜 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르, 모노페닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0252] 에테르류로서는, 구체적으로, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아니솔 등을 들 수 있다.
- [0253] 에스테르류로서는, 구체적으로, 젯산 메틸, 젯산 에틸(EL), 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다.
- [0254] 방향족계 용매로서는, 크실렌, 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0255] 불소계 용제로서는, 프레온, 대체 프레온, 퍼플루오로 화합물, 헥사플루오로이소프로필알코올 등을 들 수 있다.
- [0256] 그 외에, 도포성을 높일 목적으로 고비점 약용제인 테르펜계의 석유 나프타 용매나 파라핀계 용매 등을 들 수 있다.
- [0257] 그 중에서도, 용매는, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 메틸이소아밀케톤, 2-헵탄온, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노페닐에테르, 1,4-디옥산, 젯산 메틸, 젯산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 메톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸, γ -부티로락톤 및 헥사플루오로이소프로필알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 시클로헥산온, 젯산 에틸, 아세트산 부틸, γ -부티로락톤인 것이 보다 바람직하다.
- [0258] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서, 용매의 양은, 발액제 (A)에 포함되는 중합체 및 수지 성분 (B)를 더한 질량을 100질량부로 하였을 때에, 50질량부 이상, 2,000질량부 이하가 되는 범위인 것이

바람직하고, 보다 바람직하게는 100질량부 이상, 1,000질량부 이하이다. 용매의 양을 조제함으로써, 기재에 도포하는 경화성 조성물의 막 두께를 조제하기 쉬워진다.

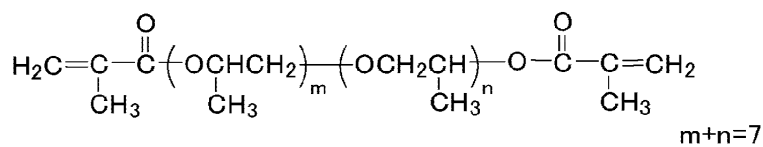
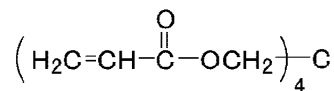
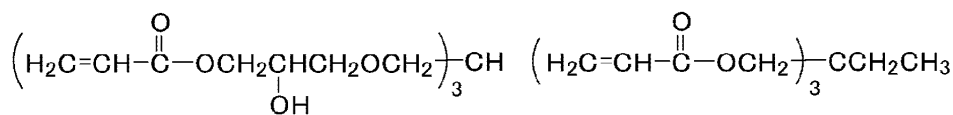
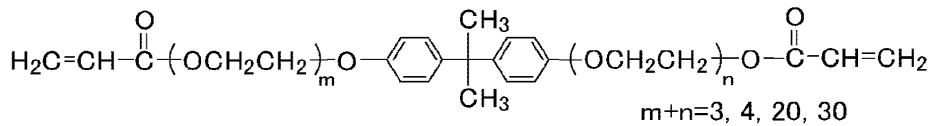
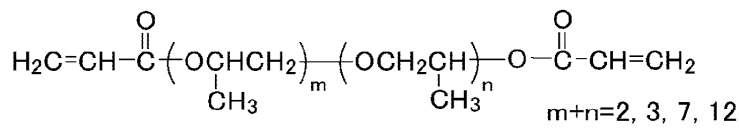
- [0259] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물은, 필수 성분인 발액제 (A), 수지 성분 (B) 및 광중합 개시제 (C) 이외에, 가교제 (D), 중합 금지제 (E), 자외선 흡수제 (F), 연쇄 이동제 (G)를 포함하고 있어도 된다.
- [0260] <가교제 (D)>
- [0261] 가교제 (D)로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 요소, 에틸렌 요소, 프로필렌 요소, 글리콜우릴 등의 아미노기 함유 화합물에 포름알데히드 또는 포름알데히드와 저급 알코올을 반응시키고, 당해 아미노기의 수소 원자를 히드록시메틸기 또는 저급 알콕시메틸기로 치환한 화합물, 다관능 에폭시 화합물, 다관능 옥세탄 화합물, 다관능 이소시아네이트 화합물, 다관능 아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 여기서, 멜라민을 이용한 것을 멜라민계 가교제, 요소를 이용한 것을 요소계 가교제, 에틸렌 요소, 프로필렌 요소 등의 알킬렌 요소를 이용한 것을 알킬렌 요소계 가교제, 글리콜우릴을 이용한 것을 글리콜우릴계 가교제라고 한다. 이들 가교제는 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0262] 가교제 (D)로서는, 이들 가교제로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 특히 글리콜우릴계 가교제, 다관능 아크릴레이트 화합물이 바람직하다.
- [0263] 멜라민계 가교제로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사프로톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 헥사메톡시메틸멜라민이 바람직하다.
- [0264] 요소계 가교제로서는, 비스메톡시메틸 요소, 비스에톡시메틸 요소, 비스프로톡시메틸 요소, 비스부톡시메틸 요소 등을 들 수 있고, 그 중에서도 비스메톡시메틸 요소가 바람직하다.
- [0265] 알킬렌 요소계 가교제로서는, 예를 들면, 모노, 및/또는 디히드록시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디메톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디에톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디프로톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디부톡시메틸화 에틸렌 요소 등의 에틸렌 요소계 가교제; 모노 및/또는 디히드록시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디메톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디에톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디프로톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디부톡시메틸화 프로필렌 요소 등의 프로필렌 요소계 가교제; 1,3-디(메톡시메틸) 4,5-디히드록시-2-이미다졸리딘, 1,3-디(메톡시메틸)-4,5-디메톡시-2-이미다졸리딘 등을 들 수 있다.
- [0266] 글리콜우릴계 가교제로서는, 예를 들면 모노, 디, 트리 및/또는 테트라히드록시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라메톡시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라에톡시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라프로톡시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라부톡시메틸화 글리콜우릴 등을 들 수 있다.
- [0267] 다관능 아크릴레이트 화합물로서는, 다관능 아크릴레이트(예를 들면, 신나카무라화학공업주식회사제의 제품명: A-TMM-3, A-TMM-3L, A-TMM-3LM-N, A-TMPT, AD-TMP), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(예를 들면, 신나카무라화학공업주식회사제의 제품명: A-200, A-400, A-600), 우레탄아크릴레이트(예를 들면, 신나카무라화학공업주식회사제의 제품명: UA-122P, UA-4HA, UA-6HA, UA-6LPA, UA-11003H, UA-53H, UA-4200, UA-200PA, UA-33H, UA-7100, UA-7200), 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0268] 다관능 아크릴레이트 화합물로서, 바람직한 것을 이하에 예시한다.

화학식 34



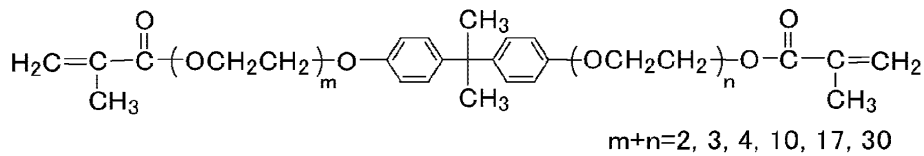
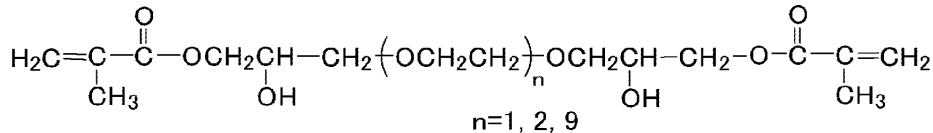
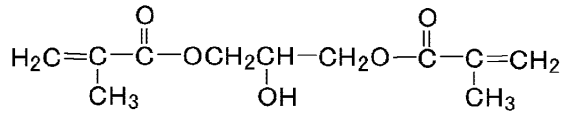
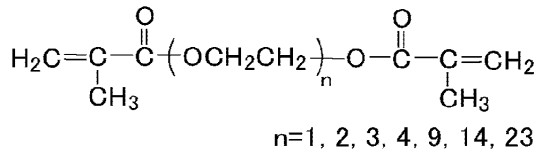
[0269]

화학식 35



[0270]

화학식 36



[0271]

[0272]

가교제의 함유량은, 발액제 (A)에 포함되는 중합체 및 수지 성분 (B)를 합한 질량을 100질량부로 하였을 때에, 10질량부 이상 300질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50질량부 이상 200질량부 이하이다.

[0273]

가교제의 함유량이 10질량부보다 적으면 가교 효과가 충분히 얻어지지 않는 경향이 있고, 300질량부를 초과하면 해상성이나 감도가 저하되는 경향이 있다.

[0274]

<중합 금지제 (E)>

[0275]

중합 금지제 (E)로서는, 특별히 한정되지 않지만, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 6-t-부틸-2,4-크실레놀, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 히드로퀴논, 카테콜, 4-t-부틸피로카테콜, 2,5-비스테트라메틸부틸히드로퀴논, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, p-메톡시페놀, 1,2,4-트리히드로キシ벤젠, 1,2-벤조퀴논, 1,3-벤조퀴논, 1,4-벤조퀴논, 류코퀴니자린, 페노티아진, 2-메톡시페노티아진, 테트라에틸티우람디술폰과이드, 1,1-디페닐-2-피크릴히드라질 또는 1,1-디페닐-2-피크릴히드라진을 예시할 수 있다.

[0276]

시판되는 중합 금지제로서는, 세이코화학주식회사제의 N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민(상품명, 논플렉스 F), N,N-디페닐-p-페닐렌디아민(상품명, 논플렉스 H), 4,4'-비스(a,a-디메틸벤질)디페닐아민(상품명, 논플렉스 DCD), 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀)(상품명, 논플렉스 MBP), N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민(상품명, 오조논 35) 또는 후지필름와코준야쿠주식회사제의 암모늄 N-니트로소페닐히드록시아민(상품명, Q-1300) 또는 N-니트로소페닐히드록시아민알루미늄염(상품명, Q-1301)을 예시할 수 있다.

[0277]

<자외선 흡수제 (F)>

[0278]

자외선 흡수제 (F)로서는, 살리실산계, 벤조페논계, 트리아졸계, 트리아진계 등을 들 수 있다.

[0279]

자외선 흡수제의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 전고형분 중에 있어서, 0.01~15질량%인 것이 바람직하고, 1~3질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0280]

<연쇄 이동제 (G)>

[0281]

연쇄 이동제로서는, n-부틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-부틸메르캅탄, 티오글리콜산 에틸, 티오글리콜산 2-에틸헥실, 2-메르캅토에탄올 등의 메르캅탄류; 클로로포름, 사업화 탄소, 사브롬화 탄소 등의 할로겐화 알킬류 등을 들 수 있다.

[0282]

연쇄 이동제의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 전고형분 중에 있어서, 0.01~15질량%인 것이 바람직하고, 1~5질

량%인 것이 보다 바람직하다.

- [0283] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물은, 추가로 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물, 염기성 화합물이나, 그 밖의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0284] (나프토퀴논디아지드기 함유 화합물)
- [0285] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물이 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물을 포함하면, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 이용하여 격벽을 형성하였을 때에, 격벽의 형상을 양호하게 할 수 있다.
- [0286] 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물은, 특별히 제한은 없고, i선용 레지스트 조성물의 감광성 성분으로서 통상 이용되는 것을 사용할 수 있다.
- [0287] 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물로서, 구체적으로는, 나프토퀴논-1,2-디아지드-4-술폰산 에스테르 화합물, 나프토퀴논-1,2-디아지드-5-술폰산 에스테르 화합물, 나프토퀴논-1,2-디아지드-6-술폰산 에스테르 화합물, 나프토퀴논-1,2-디아지드술폰산 에스테르 화합물, 오르토벤조퀴논디아지드술폰산 에스테르 화합물, 오르토안트라퀴논디아지드술폰산 에스테르 화합물 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 용해성이 우수한 점에서, 나프토퀴논-1,2-디아지드-4-술폰산 에스테르 화합물, 나프토퀴논-1,2-디아지드-5-술폰산 에스테르 화합물, 나프토퀴논-1,2-디아지드-6-술폰산 에스테르 화합물이 바람직하다. 이들의 화합물은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0288] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서의 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물의 함유량은, 발액제 (A)에 포함되는 중합체 및 수지 성분 (B)를 합한 질량을 100질량부로 하였을 때에, 10질량부~60질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20질량부~50질량부이다. 60중량부를 초과하면 경화성 조성물로서의 감도가 얻어지기 어려워지는 경향이 있다.
- [0289] <염기성 화합물>
- [0290] 염기성 화합물에는, 상기 광산 발생제로부터 발생하는 산이, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물의 막 중에 확산될 때의 확산 속도를 느리게 하는 기능이 있다.
- [0291] 염기성 화합물을 배합함으로써, 산 확산 거리를 조정할 수 있고, 격벽의 형상을 양호하게 할 수 있다.
- [0292] 또한, 염기성 화합물을 배합함으로써, 격벽 형성 후에 노광할 때까지의 놓아둔 시간이 길더라도, 격벽이 변형되기 어려워져, 원하는 정밀도의 격벽을 안정적으로 형성할 수 있다.
- [0293] 염기성 화합물로서는, 지방족 아민류, 방향족 아민류, 복소환식 아민류, 지방족 다환식 아민류 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는, 지방족 아민류이며, 구체적으로는, 제 2 급 또는 제 3 급의 지방족 아민, 알킬알코올아민 등을 들 수 있다. 이들 염기성 화합물은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0294] 지방족 아민으로서, 암모니아(NH₃)의 수소 원자의 적어도 1개를, 탄소수 12 이하의 알킬기 또는 히드록시알킬기로 치환한 알킬아민 또는 알킬알코올아민을 들 수 있다. 그 구체적으로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데카닐아민, 트리-n-도데실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-n-헥실아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디-n-노닐아민, 디-n-데카닐아민, 디-n-도데실아민, 디시클로헥실아민, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데카닐아민, n-도데실아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0295] 이들 중에서도, 디알킬아민, 트리알킬아민, 알킬알코올아민이 바람직하고, 알킬알코올아민이 보다 바람직하다. 알킬알코올아민 중에서도 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민이 특히 바람직하다.
- [0296] 방향족 아민류 및 복소환식 아민류로서는, 예를 들면, 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 2-니트로아닐린, 3-니트로아닐린, 4-니트로아닐린, 2,4-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린, N,N-디메틸톨루이딘 등등의 아닐린 유도체, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 피리딘, 비피리딘, 4-디메틸아미노피리딘,

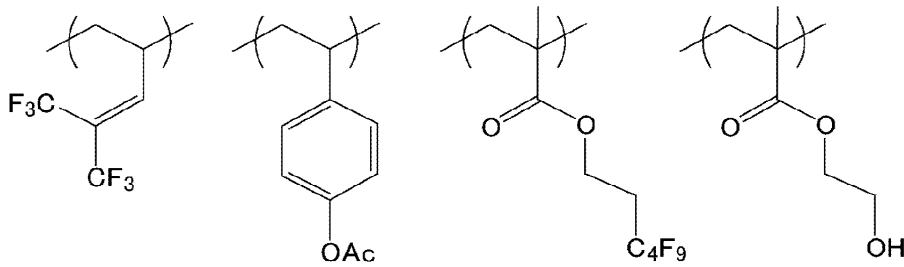
헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린 등의 복소환식 아민류, 비스(1,2,2,6,6-헵타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 힌더드아민류, 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올하이드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트라이소프로판올아민, 2,2'-이미노디에탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 2-(2-히드록시에틸)피리딘, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 1-[2-(2-히드록시에톡시)에틸]피페라진 등의 알코올성 함질소 화합물, 피콜린, 루티딘, 피롤, 피페리딘, 피페라진, 인돌, 헥사메틸렌테트라민 등을 들 수 있다.

- [0297] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물에 있어서 염기성 화합물의 함유량은, 발액제 (A)에 포함되는 중합체 및 수지 성분 (B)를 합한 질량을 100질량부로 하였을 때에, 0.001질량부~2질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01질량부~1질량부이다. 염기성 화합물의 배합량이 0.001질량부보다 적으면 첨가제로서의 효과가 충분히 얻어지기 어려워지고, 2질량부를 초과하면 해상성이나 감도가 저하되는 경향이 있다.
- [0298] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물은, 필요에 따라, 기타 첨가제를 포함해도 된다. 기타 첨가제로서, 용해 억제제, 가스제, 안정제, 착색제, 계면활성제, 증점제, 레벨링제, 소포제, 상용화제, 밀착제, 산화 방지제 등의 다양한 첨가제를 들 수 있다.
- [0299] 이들 기타 첨가제는 공지의 것이어도 된다.
- [0300] 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물은, 격벽을 형성하기 위해 이용되는 것이 바람직하다.
- [0301] 지금까지 설명한 바와 같이, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 이용하여 격벽을 형성하면, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 오존 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어려운 격벽을 제작할 수 있다.
- [0302] 또한, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물의 경화물은, 본 개시의 일 양태이다.
- [0303] 또한, 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물의 경화물로 이루어지는 격벽은, 본 개시의 일 양태이다.
- [0304] 게다가, 본 개시의 격벽을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자도 본 개시의 일 양태이다.
- [0305] (제 4 실시 형태)
- [0306] 이어서, 본 개시의 제 4 실시 형태와 관련된 함불소 도막의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0307] 본 개시의 제 4 실시 형태와 관련된 함불소 도막의 제조 방법은, (1) 혼합 공정, (2) 도포 공정 및 (3) 경화 공정을 포함한다.
- [0308] 각 공정에 대하여 이하에 설명한다.
- [0309] (1) 혼합 공정
- [0310] 본 공정에서는, 상기 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A) 또는 상기 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)와, 알칼리 가용성 수지 (B1) 및/또는 알칼리 가용성 단량체 (B2)를 포함하는 수지 성분 (B)와, 광중합 개시제 (C)를 혼합하여, 경화성 조성물을 준비한다.
- [0311] 즉, 본 공정에서는, 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 준비한다.
- [0312] 경화성 조성물에 포함되는 바람직한 조성은 이미 설명하고 있으므로, 여기서의 설명은 생략한다.
- [0313] (2) 도포 공정
- [0314] 이어서, 기재에 경화성 조성물을 도공한다.
- [0315] 도공 방법은, 특별히 한정되지 않고, 스핀 코팅 등, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0316] 기재로서는, 특별히 한정되지 않지만, 실리콘 웨이퍼, 금속, 유리, ITO 기재, 산화 금속류를 포함하는 기재, 합성 수지(폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르) 등을 이용할 수 있다.
- [0317] 기재에는, 발광층이 형성되어 있어도 된다. 발광층으로서, 유기 전계 발광 재료, mini-LED, μ -LED, 나노-LED 등의 LED 발광 재료, 양자닷 발광 재료로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0318] 기재와 발광층과의 사이에는, 유기계 혹은 무기계의 막이 마련되어 있어도 된다. 예를 들면, 반사 방지막, 다층 레지스트의 하층이 있었도 된다.

- [0319] 또한, 기재와 발광층과의 사이에는, 구동 회로나 평탄화층이 형성되어 있어도 된다.
- [0320] 평탄화층으로서, TFT 평탄화층을 들 수 있다.
- [0321] 또한, 발광층이, LED 발광 재료로 이루어지는 경우, 기재와 발광층과의 사이에는 전극이 형성되어 있어도 된다.
- [0322] 기재 상에 발광층을 배치하는 경우에는, 기재를 미리 세정해도 된다. 예를 들면, 초순수, 아세톤, 알코올(메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올) 등을 이용하여 세정할 수 있다.
- [0323] 이어서, 가열함으로써 경화성 조성물을 도막으로 한다.
- [0324] 가열의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 80~100℃, 60~200초인 것이 바람직하다.
- [0325] 이에 따라, 경화성 조성물에 포함되는 용매 등을 제거할 수 있다.
- [0326] (3) 경화 공정
- [0327] 경화 공정에서는, 상기 도포 공정 후에, 경화성 조성물로 이루어지는 도막에 고에너지선을 조사함으로써 경화시킨다. 이에 따라, 함불소 도막을 제조한다.
- [0328] 고에너지선은, 자외선, 감마선, X선, 및 α선으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0329] 고에너지선의 노광량은, 1mJ/cm² 이상, 200mJ/cm² 이하인 것이 바람직하고, 10mJ/cm² 이상, 100mJ/cm² 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0330] 본 개시의 함불소 도막의 제조 방법에서는, 도막에 고에너지선을 조사함으로써 경화만 되면, 그 외에 어떠한 공정을 포함하고 있어도 되고, 예를 들면, 이하의 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0331] 본 개시의 함불소 도막의 제조 방법에서는, 도막에 고에너지선을 조사할 때에, 원하는 포토마스크를 노광 장치에 세팅하고, 고에너지선을, 당해 포토마스크를 개재하여 상기 도막에 노광해도 된다.
- [0332] 이 경우, 노광 후의 도막을 알칼리 수용액으로 현상하여, 오목부를 가지는 소정의 패턴을 형성하는 함불소 도막으로 한다. 즉, 도막의 미노광부를 알칼리 수용액에 용해시킴으로써, 소정의 패턴을 형성하는 함불소 도막으로 한다.
- [0333] 알칼리 수용액으로서, 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액, 테트라부틸암모늄히드록시드(TBAH) 수용액, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등을 사용할 수 있다.
- [0334] 알칼리 수용액이 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액인 경우, 그 농도는, 0.1질량% 이상 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 2질량% 이상 3질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0335] 현상 방법은, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들면, 딥법, 패들법, 스프레이법 등을 들 수 있다.
- [0336] 현상 시간은, 10초 이상 3분간 이하인 것이 바람직하고, 30초 이상 2분간 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0337] 현상한 후, 필요에 따라, 탈이온수 등을 이용하여, 격벽을 세정하는 공정을 형성해도 된다. 세정 방법 및 세정 시간에 대해서는, 10초 이상 3분간 이하인 것이 바람직하고, 30초 이상 2분간 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0338] 이상의 방법을 거쳐, 함불소 도막을 제조할 수 있다.
- [0339] 당해 함불소 도막은, 소정 패턴의 오목부에 잉크를 적하하였을 때에, 잉크끼리가 섞이지 않기 위한 격벽으로서 기능한다.
- [0340] 이와 같이 제조된, 함불소 도막은, 도막에 남은 잔존 유기물을 제거하고, 젖음 불균일을 저감하기 위해, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 행해도 된다.
- [0341] 당해 함불소 도막은, 본 개시의 제 1 실시 형태와 관련된 발액제 (A) 및/또는 본 개시의 제 2 실시 형태와 관련된 발액제 (A)를 포함하는 본 개시의 제 3 실시 형태와 관련된 경화성 조성물을 이용하여 형성되어 있으므로, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 행했다고 해도, 발액성이 저하되기 어렵다.
- [0342] UV 오존 처리는, 예를 들면, UV 오존 처리 장치(센특수광원주식회사제, 형번(型番) PL17-110)를 이용함으로써 행할 수 있다.

- [0343] 산소 플라즈마 처리는, 예를 들면, 산소 플라즈마 처리 장치(야마토과학주식회사제, 형번: 플라즈마 드라이 클리너 PDC210)를 이용하여, 산소 가스 유량 30cc/분, 출력 300W의 조건으로 행할 수 있다.
- [0344] 상기 조건으로 처리한 후의 발액성이 저하되기 어려운 함불소 도막으로서, 이하의 함불소 도막은 본 개시의 일 양태이다.
- [0345] 기재에 형성된 함불소 도막으로서, 30분간의 산소 플라즈마 처리를 행한 후의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치가, 상기 산소 플라즈마 처리를 행하기 전의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치의 95%~100%의 값인 것을 특징으로 하는 함불소 도막.
- [0346] 또한, 여기서의 효소 플라즈마 처리란, 산소 플라즈마 처리 장치(야마토과학주식회사제, 형번: 플라즈마 드라이 클리너 PDC210)를 이용하여, 산소 가스 유량 30cc/분, 출력 300W, 30분간의 조건으로 처리를 행하는 것을 의미한다.
- [0347] 기재에 형성된 함불소 도막으로서, 30분간의 UV 오존 처리를 행한 후의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치가, 상기 UV 오존 처리를 행하기 전의 상기 함불소 도막의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대한 접촉각의 수치의 95%~100%의 값인 것을 특징으로 하는 함불소 도막.
- [0348] 또한, 여기서의 UV 오존 처리란, UV 오존 처리 장치(센특수광원주식회사제, 형번 PL17-110)를 이용하여 30분의 조건으로 처리를 행하는 것을 의미한다.
- [0349] (실시예)
- [0350] 이하, 실시예에 의해 본 개시의 실시 형태의 양태를 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이들의 실시 양태에 한정되지 않는다.
- [0351] 1. 중합체의 제조
- [0352] [각 중합 단위의 몰비의 측정] NMR
- [0353] 중합체에 있어서의 각 중합 단위의 몰비는, $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 또는 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정값으로부터 결정했다.
- [0354] [중합체의 분자량의 측정] GPC
- [0355] 중합체의 중량 평균 분자량 M_w 와 분자량 분산도(수평균 분자량 M_n 과 중량 평균 분자량 M_w 의 비; M_w/M_n)는, 고속 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 하는 경우가 있다. 도소주식회사제, 형식 HLC-8320GPC)를 사용하고, ALPHA-M 칼럼과 ALPHA-2500 칼럼(모두 도소주식회사제)을 1개씩 직렬로 연결하고, 전개 용매로서 테트라히드로푸란(THF)을 이용하여 측정했다. 검출기에는, 굴절률차 측정 검출기를 이용했다.
- [0356] 2. 중합체의 합성
- [0357] [중합체 전구체 1의 합성]
- [0358] 교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에 실온(약 20℃)에서, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-1,3-부타디엔(샌트랄 글래스가부시키가이샤제. 이하, BTFBE라고 표기함)을 4.3질량부, 4-아세톡시스티렌(도쿄화학공업주식회사품. 이하, p-AcO-St라고 표기함)을 2.7질량부, 2-(퍼플루오로부틸)에틸메타크릴레이트(도쿄화학공업주식회사품. 이하, MA-C4F라고 표기함)를 21.4질량부, 메타크릴산 2-히드록시에틸(도쿄화학공업주식회사품. 이하, HEMA라고 표기함)을 6.1질량부, 메틸에틸케톤(이하, MEK라고 표기함)을 36.9질량부 채취하고, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(도쿄화학공업주식회사품. 이하, AIBN이라고 표기함)을 2.46질량부 더해, 교반하면서 탈기한 후에, 플라스크 내를 질소 가스로 치환하고, 내부 온도 79℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 반응계에 n-헥산 250질량부를 적하한 바, 백색의 침전을 얻었다. 이 침전을 여과 분리하고, 온도 45℃하에서 감압 건조를 행하여, 백색 고체로서 중합체 전구체 1을 수율 88%로 얻었다.
- [0359] <NMR 측정 결과>
- [0360] 중합체 전구체 1의 각 중합 단위의 조성비는, mol비로 나타내어, BTFBE에 의한 중합 단위:p-AcO-St에 의한 중합 단위:MA-C4F에 의한 중합 단위:HEMA에 의한 중합 단위=15:11:43:31이었다.

화학식 37



중합체 전구체 1

[0361]

[0362] <GPC 측정 결과>

[0363] Mw=7,201, Mw/Mn=1.4

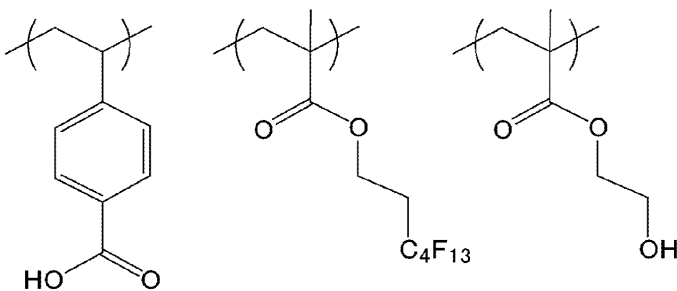
[0364] [중합체 전구체 2의 합성]

[0365] 교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에 실온(약 20℃)에서, 비닐벤조산(도쿄화학공업주식회사품. 이하, VBA라고 표기한다.)을 11질량부, 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트(도쿄화학공업주식회사품. 이하, MA-C6F라고 표기함)를 43질량부, HEMA 13질량부, MEK를 75질량부 채취하고, AIBN을 1.6질량부 더해, 교반하면서 탈기한 후에, 플라스크 내를 질소 가스로 치환하고, 내부 온도 75℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 반응계에 n-헵탄 400질량부를 적하한 바, 투명한 점성 물질이 석출되었다. 이 점성 물질을 디캔테이션에 의해 단리했다. 60℃에서 감압 건조를 행하여, 투명 점성 물질로서 중합체 전구체 2를 수율 83%로 얻었다.

[0366] <NMR 측정 결과>

[0367] 중합체 전구체 2의 각 중합 단위의 조성비는, mol비로 나타내어, VBA에 의한 중합 단위:MA-C6F에 의한 중합 단위:HEMA에 의한 중합 단위=33:32:35였다.

화학식 38



중합체 전구체 2

[0368]

[0369] <GPC 측정 결과>

[0370] Mw=12,300, Mw/Mn=1.6

[0371] [중합체 전구체 3의 합성]

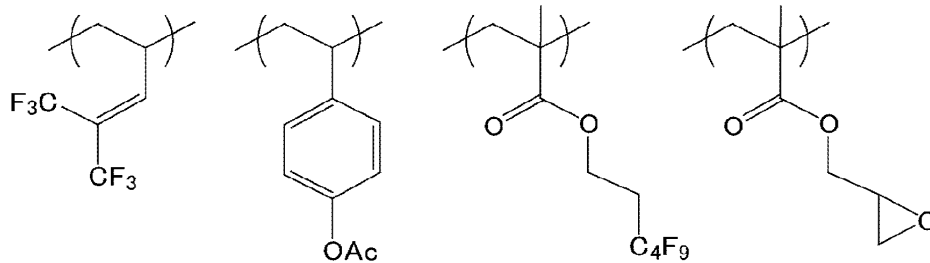
[0372] 교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에 실온(약 20℃)에서, BTFBE를 4.3질량부, p-AcO-St를 2.7질량부, MA-C4F를 21.4질량부, 글리시딜메타크릴레이트(도쿄화학공업주식회사품. 이하, Gly-MA라고 표기함)를 6.6질량부, MEK를 36.9질량부 채취하고, AIBN을 2.46질량부 더해, 교반하면서 탈기한 후에, 플라스크 내를 질소 가스로 치환하고, 내부 온도 79℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 반응계에 n-헵탄 250질량부를 적하한 바, 백색의 침전을 얻었다. 이 침전을 여과 분리하고, 온도 45℃하에서 감압 건조를 행하여, 백색 고체로서 중합체 전구체 3

을 수율 83%로 얻었다.

[0373] <NMR 측정 결과>

[0374] 중합체 전구체 1의 각 중합 단위의 조성비는, mol비로 나타내어, BTFBE에 의한 중합 단위:p-AcO-St에 의한 중합 단위:MA-C4F에 의한 중합 단위:Gly-MA에 의한 중합 단위=15:11:43:31이었다.

화학식 39



중합체 전구체 3

[0375]

[0376] <GPC 측정 결과>

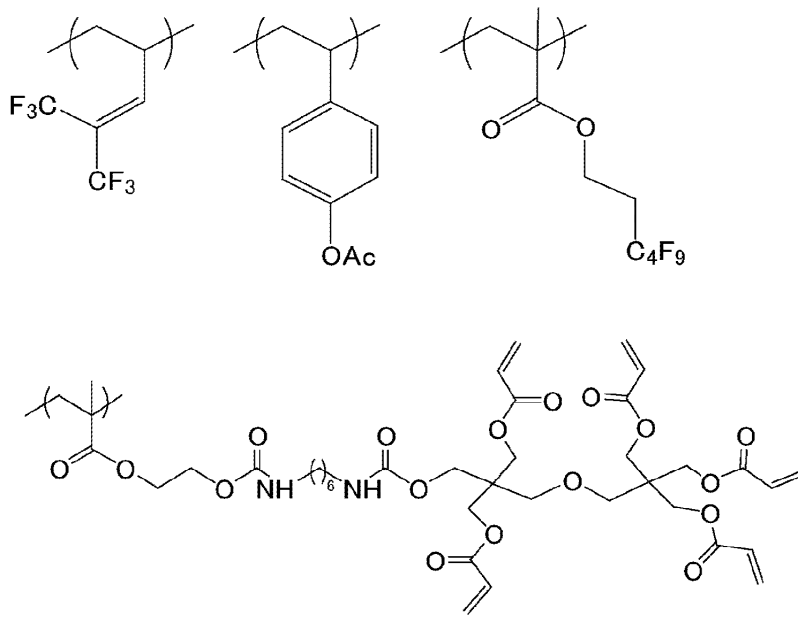
[0377] Mw=10,200, Mw/Mn=1.5

[0378] [5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1의 합성]

[0379] 교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에, 실온에서, 헥사메틸렌디소시아네이트(도료화성공업주식회사품. 이하, HDI라고 표기함)를 12질량부, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(신나카무라화학공업주식회사품, 수산기값: 95)을 30질량부, 디부틸히드록시톨루엔(도료화성공업주식회사품. 이하, BHT라고 표기함)을 0.06질량부, 트리에틸아민(도료화성공업주식회사품)을 1.1질량부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(도료화성공업주식회사품. 이하, PGMEA라고 표기함)를 60질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켜, 5관능 모노이소시아네이트 용액을 얻었다.

[0380] 교반기 구비 200ml 유리제 플라스크 내에 상기 5관능 모노이소시아네이트 용액 30질량부, 중합체 전구체 1을 45질량부, PGMEA를 34질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 이 용액을 실온(약 20℃)으로 냉각하여, 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1을 얻었다.

화학식 40



5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1

[0381]

[0382] <GPC 측정 결과>

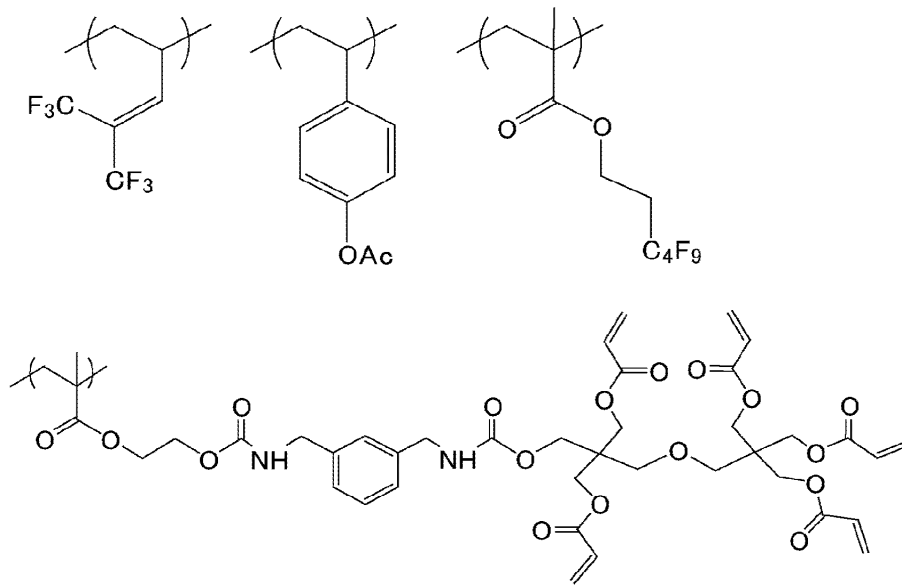
[0383] Mw=14,900, Mw/Mn=1.3

[0384] [5관능 아크릴레이트 함유 발액제 2의 합성]

[0385] 교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에, 실온에서, m-크실릴렌다이소시아네이트(도료화성공업주식회사품. 이하, XDI라고 표기함)를 13질량부, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(수산기값: 95)을 30질량부, BHT를 0.06질량부, 트리에틸아민을 1질량부, PGMEA를 60질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켜, 5관능 모노이소시아네이트 용액을 얻었다.

[0386] 교반기 구비 200ml 유리제 플라스크 내에 상기 5관능 모노이소시아네이트 용액 30질량부, 중합체 전구체 1을 41질량부, PGMEA를 34질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 이 용액을 실온(약 20℃)으로 냉각하여, 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 2를 얻었다.

화학식 41



5관능 아크릴레이트 함유 발액제 2

[0387]

[0388]

<GPC 측정 결과>

[0389]

Mw=14,400, Mw/Mn=1.4

[0390]

[5관능 아크릴레이트 함유 발액제 3의 합성]

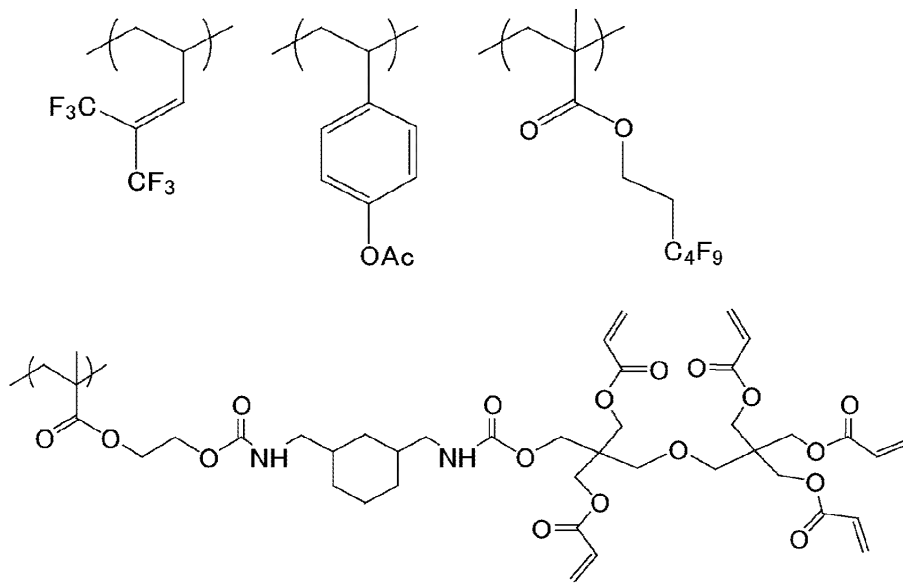
[0391]

교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에, 실온에서, 1,4-디시클로헥실메탄디이소시아네이트(도교화성공업주식회사품. 이하, CHDI라고 표기함)를 14질량부, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(수산기값: 95)을 30질량부, BHT를 0.06질량부, 트리에틸아민을 1질량부, PGMEA 60질량부를 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켜, 5관능 모노이소시아네이트 용액을 얻었다.

[0392]

교반기 구비 200ml 유리제 플라스크 내에 상기 5관능 모노이소시아네이트 용액 30질량부, 중합체 전구체 1을 41질량부, PGMEA를 34질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 이 용액을 실온(약 20℃)으로 냉각하여, 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 3을 얻었다.

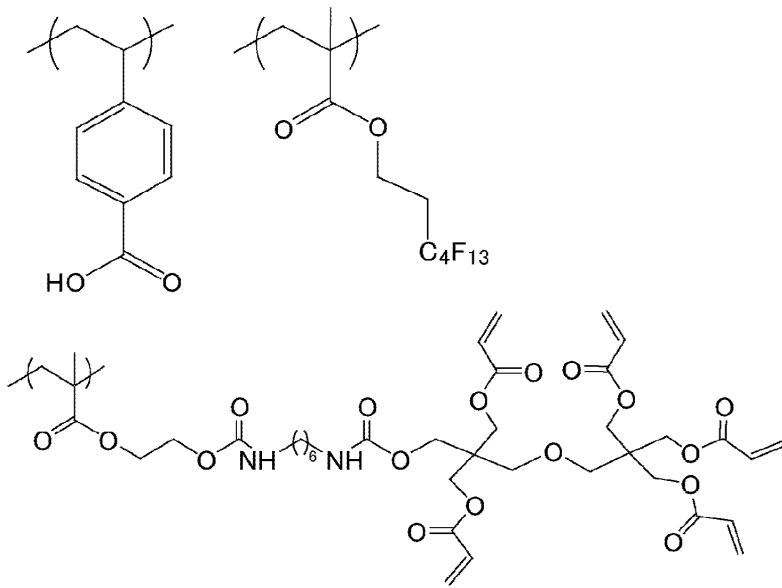
화학식 42



5관능 아크릴레이트 함유 발액제 3

- [0393]
- [0394] <GPC 측정 결과>
- [0395] Mw=13,200, Mw/Mn=1.5
- [0396] [5관능 아크릴레이트 함유 발액제 4의 합성]
- [0397] 교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에, 실온에서, HDI를 12질량부, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(수산기값: 95)을 30질량부, BHT를 0.06질량부, 트리에틸아민을 1.1질량부, PGMEA를 60질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켜, 5관능 모노이소시아네이트 용액을 얻었다.
- [0398] 교반기 구비 200ml 유리제 플라스크 내에 상기 5관능 모노이소시아네이트 용액 30질량부, 중합체 전구체 2를 50질량부, PGMEA를 34질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 이 용액을 실온(약 20℃)으로 냉각하여, 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 4를 얻었다.

화학식 43



5관능 아크릴레이트 함유 발액제 4

[0399]

[0400]

<GPC 측정 결과>

[0401]

Mw=14,900, Mw/Mn=1.3

[0402]

[5관능 아크릴레이트 함유 발액제 5의 합성]

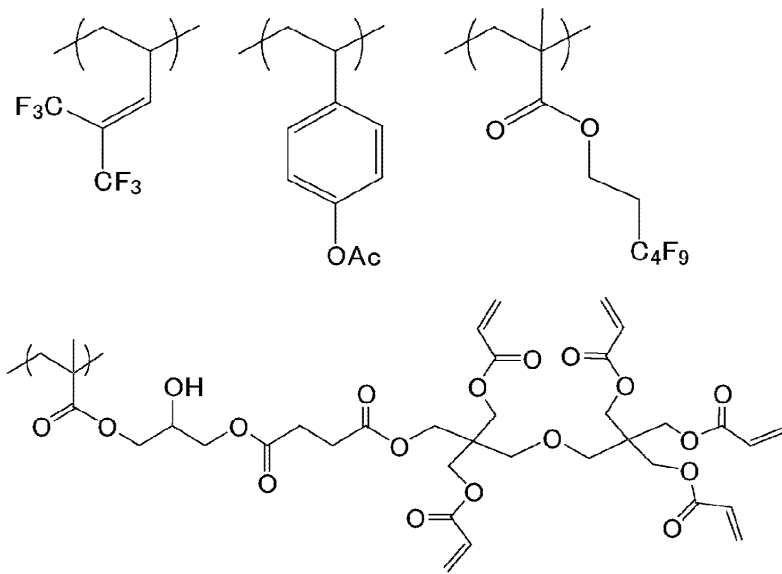
[0403]

교반기 구비 300ml 유리제 플라스크 내에, 실온에서, 무수 숙신산을 5.1질량부, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(수산기값: 95)을 30질량부, BHT를 0.05질량부, 트리페닐포스핀을 1.1질량부, PGMEA를 60질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켜, 5관능 카르본산 용액을 얻었다.

[0404]

교반기 구비 200ml 유리제 플라스크 내에 상기 5관능 카르본산 용액 30질량부, 중합체 전구체 3을 67질량부, PGMEA를 40질량부 더해, 플라스크 내를 건조 공기로 치환하고, 내부 온도 45℃로 승온하여 밤새도록 반응시켰다. 이 용액을 실온(약 20℃)으로 냉각하여, 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 5를 얻었다.

화학식 44



5관능 아크릴레이트 함유 발액제 5

[0405]

[0406]

<GPC 측정 결과>

[0407]

Mw=16,400, Mw/Mn=1.3

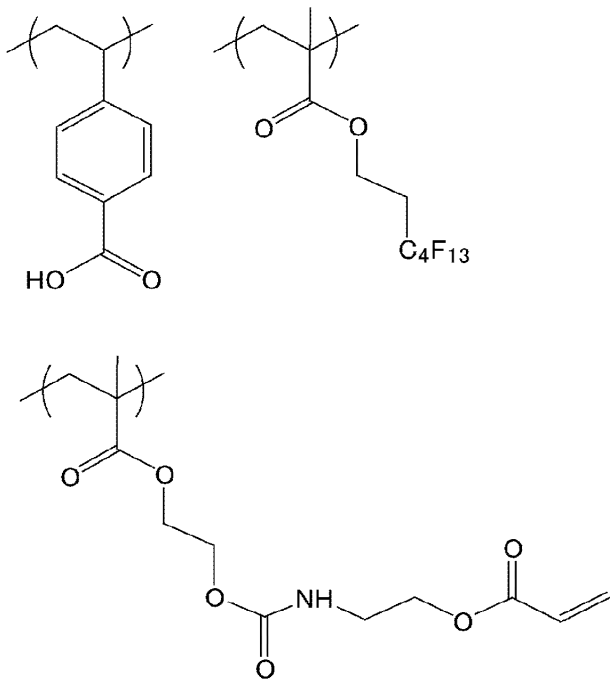
[0408]

[비교 단관능 아크릴레이트 함유 발액제 1의 합성]

[0409]

교반기 구비 100ml 유리제 플라스크 내에, 중합체 전구체 2를 10질량부, 트리에틸아민을 0.07질량부, PGMEA를 30질량부 채취하고, 카렌즈-AOI(쇼와전공주식회사품)를 1.6질량부 더해, 45℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 반응액을 농축 후, n-헵탄 100g을 더해, 침전을 석출시켰다. 이 침전을 여과 분리하고, 40℃에서 감압 건조를 행하여, 백색 고체로서 비교 단관능 아크릴레이트 함유 발액제 1을 11.1g, 수율 75%로 얻었다.

화학식 45



비교 단관능 아크릴레이트 함유 발액제 1

[0410]

[0411] <¹³C-NMR 측정 결과>

[0412] 비교 단관능 아크릴레이트 함유 발액제 1에 있어서, 카렌즈-AOI 유래의 아크릴산 유도체 도입량(반응률) 및 잔여 수산기량(미반응율)은, mol비로 나타내어 96:4였다. 또한, 가교기 부위와 반응하지 않는 각 중합 단위(VBA에 의한 중합 단위, MA-C6F에 의한 중합 단위)의 조성비는, 이용한 중합체 전구체 2로부터 변화가 없는(가교기 도입 전과 동일한) 것을 확인했다.

[0413] 3. 경화성 조성물의 조제

[0414] [경화성 조성물 1의 조제]

[0415] 제조한 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1을 0.3질량부, 중합 개시제로서 Omnirad 369(IGM Resins B.V. 제품)를 1.0질량부, 가교제로서 A9550(신나카무라화학주식회사 제품)을 9.0질량부, 알칼리 가용성 수지로서 ZCR-1569H(니혼카야쿠주식회사)를 9.0질량부, 용매로서 PGMEA를 56질량부와 PGME를 24질량부를 배합하고, 얻어진 용액을 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 경화성 조성물 1을 조제했다.

[0416] [경화성 조성물 2의 조제]

[0417] 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1 대신에 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 2를 이용한 것 이외는, 경화성 조성물 1의 조제와 마찬가지로 순서로 경화성 조성물 2를 조제했다.

[0418] [경화성 조성물 3의 조제]

[0419] 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1 대신에 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 3을 이용한 것 이외는, 경화성 조성물 1의 조제와 마찬가지로 순서로 경화성 조성물 3을 조제했다.

[0420] [경화성 조성물 4의 조제]

[0421] 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1 대신에 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 4를 이용한 것 이외는, 경화성 조성물 1의 조제와 마찬가지로 순서로 경화성 조성물 4를 조제했다.

[0422] [경화성 조성물 5의 조제]

- [0423] 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 1 대신에 5관능 아크릴레이트 함유 발액제 5를 이용한 것 이외는, 경화성 조성물 1의 조제와 마찬가지로의 순서로 경화성 조성물 5를 조제했다.
- [0424] [비교 경화성 조성물 1의 조제]
- [0425] 제조한 비교 단관능 아크릴레이트 함유 발액제 1을 1.0질량부, 중합 개시제로서 Omirad 369(IGM Resins B.V. 제품)를 1.0질량부, 가교제로서 A9550(신나카무라화학주식회사 제품)을 9.0질량부, 알칼리 가용성 수지로서 ZCR-1569H(니혼카야쿠주식회사)를 9.0질량부, 용매로서 PGMEA를 56질량부와 PGME를 24질량부를 배합하고, 얻어진 용액을 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 비교 경화성 조성물 1을 조제했다.
- [0426] 4. 격벽의 평가
- [0427] 「3. 경화성 조성물의 조제」에서 얻어진 경화성 조성물 1~5 및 비교 경화성 조성물 1을 이용하여, 격벽을 형성하고, 격벽 성능을 평가 및 비교했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0428] [격벽의 형성]
- [0429] 10cm 사방의 ITO 기판을 초순수, 이어서 아세톤에 의해 세정 후, UV 오존 처리 장치(센트수광원주식회사제, 형번 PL17-110)를 이용하여, 당해 기판에 대한 UV 오존 처리를 5분간 행했다. 이어서, 「3. 경화성 조성물의 조제」에서 얻어진 경화성 조성물 1~5 및 비교 경화성 조성물 1을 이용하여, 얻어진 UV 오존 처리 후의 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 회전수 1,000rpm으로 도포하고, 핫플레이트 상에서 100℃ 150초간, 가열하여, 막 두께 2 μ m의 함불소 도막 및 비교 함불소 도막을 형성했다. 마스크 얼라이너(수스·마이크로텍주식회사 제품)를 이용하여, 라인 앤드 스페이스가 5 μ m인 마스크를 개재하여, 얻어진 수지막에 i선(파장 365nm)을 조사하여, 노광을 행했다. 얻어진 노광 후의 함불소 도막에 대하여 현상액 용해성, 격벽성능의 평가(감도, 해상도), 및 접촉각의 측정을 행했다.
- [0430] [현상액 용해성]
- [0431] ITO 기판 상의 노광 후의 수지막을, 알칼리 현상액에 실온에서 80초간 침지하여, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 평가했다. 알칼리 현상액에는, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(이하, TMAH라고 하는 경우가 있음)을 이용했다. 격벽의 용해성은, 침지 후의 격벽의 막 두께를 접촉식 막후계로 측정함으로써 평가했다. 격벽이 완전히 용해되어 있는 경우를 「가용」, 레지스트막이 미용해로 남아 있는 경우를 「불용」이라고 했다.
- [0432] [격벽 성능(감도, 해상도)]
- [0433] 상기 라인 앤드 스페이스의 패턴인 격벽을 형성할 때의 최적 노광량 $Eop(mJ/cm^2)$ 를 구하여, 감도의 지표로 했다.
- [0434] 또한, 얻어진 격벽 패턴을 현미경으로 관찰하여 해상도를 평가했다. 라인 에지 러프니스를 확인할 수 없는 것을 「우수」, 약간 확인되는 것을 「양호」, 현저한 것을 「불가」라고 했다.
- [0435] [접촉각]
- [0436] 상기 공정에 의해 얻어진 격벽을 가지는 기판을, 230℃에서 60분간, 가열을 행한 후, 당해 기판 전면(全面)에 대하여, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 10분간 행했다. UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리 전후에 있어서, 격벽 및 비교 격벽 표면의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 대한 접촉각을 접촉각계(교와계면화학주식회사제 GMS-601)를 이용하여 측정했다.
- [0437] 사용한 UV 오존 처리 장치는 상기 서술과 동일한 것을 이용했다. 또한, 산소 플라즈마 처리 장치는, 야마토과학주식회사제 플라즈마 드라이 클리너 PDC210을 이용하여, 산소 가스 유량 30cc/분, 출력 300W의 조건으로 산소 플라즈마 처리를 행했다.
- [0438] [UV 오존 내성, 산소 플라즈마 내성]
- [0439] 상기 접촉각 측정에 있어서 얻어진 UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리 전후의 접촉각을 이용하여, 이하의 식으로부터 UV 오존 처리 전후 또는 산소 플라즈마 처리 전후에서의 PGMEA 접촉각의 보지율(保持率)을 산출하여, UV 오존 내성 또는 산소 플라즈마 처리 내성의 지표로 했다.
- [0440] UV 오존 내성=UV 오존 처리 후의 PGMEA 접촉각/UV 오존 처리 전의 PGMEA 접촉각×100

[0441] 산소 플라즈마 내성=산소 플라즈마 처리 후의 PGMEA 접촉각/산소 플라즈마 처리 전의 PGMEA 접촉각×100

표 1

경화성 조성물	격벽						비교 1
	1	2	3	4	5	1	
에틸렌성 불포화 이중 결합의 수	1	2	3	4	5	6	비교 1
	6	6	6	5	6	1	1
현상액 용해성	가용	가용	가용	가용	가용	가용	가용
	불용	불용	불용	불용	불용	불용	불용
격벽 성능	감도 (mj/cm ²)	56	56	56	56	56	100
	해상도	우수	우수	우수	우수	우수	우수
PGMEA 접촉각	UV 오존 처리 전	43	45	43	39	42	40
	UV 오존 처리 후	42	43	41	37	41	15
UV 오존 내성	접촉각 보지율	98%	96%	95%	95%	98%	38%
	산소 플라즈마 처리 전	44	45	43	38	43	41
PGMEA 접촉각	산소 플라즈마 처리 후	43	44	42	37	41	14
	접촉각 보지율	98%	98%	98%	97%	95%	34%

[0442]

[0443] 표 1에 나타내는 바와 같이, 각 격벽은, 현상액 용해성의 평가에서는 미노광부만이 용해되는 네거티브형 레지스트이며, 격벽 성능의 평가에서는 동(同) 정도의 감도를 나타내고, 마스크의 5 μ m의 라인 앤드 스페이스가 해상도 좋게 전사되어, 라인 에지 러프니스를 볼 수 없는 해상도 「우수」였다. 즉, 이들 평가에서는, 본 개시의 발액제와 비교 발액제가 형성된 격벽에 주는 영향은 적은 것을 알 수 있었다.

[0444] 경화성 조성물 1~5를 이용하여 형성된 격벽에 있어서 노광부(격벽 상면에 해당함)의 PGMEA 접촉각은 UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리에 의한 저하율은 낮아, UV 오존 처리 전 또는 산소 플라즈마 처리 전의 접촉각을 보지했다.

[0445] 한편, 비교 경화성 조성물 1을 이용하여 형성된 격벽에 있어서는, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리에 의해 PGMEA 접촉각이 크게 저하되어, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리 후의 발액성은 경화성 조성물 1~5를 이용하여 형성된 격벽의 쪽이 유의미하게 우수했다.