



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월01일

(11) 등록번호 10-2427008

(24) 등록일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01) C08G 65/26 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/3417 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/105 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

C08G 65/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7012048

(22) 출원일자(국제) 2020년11월17일

심사청구일자 2022년04월12일

(85) 번역문제출일자 2022년04월12일

(65) 공개번호 10-2022-0057626

(43) 공개일자 2022년05월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/042729

(87) 국제공개번호 WO 2021/111860

국제공개일자 2021년06월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2019-217792 2019년12월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008256769 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김효석

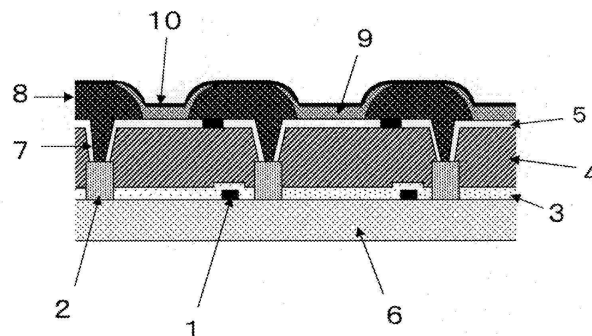
(54) 발명의 명칭 감광성 조성물, 네거티브형 감광성 조성물, 화소 분할층 및 유기 EL 표시 장치

(57) 요약

전극의 표면에 있어서의 현상 잔사의 발생 및 상기 전극의 부식을 억제해서 흑색의 화소 분할층을 형성할 수 있고, 또한 상기 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치에 있어서 비점등이 되는 화소의 발생을 억제할 수 있는 감광성 조성물을 제공하는 것.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



- (a) 안료와,
 (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와,
 (c) 감광제를 함유하는 감광성 조성물로서,
 상기 (b) 성분이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 감광성 조성물.

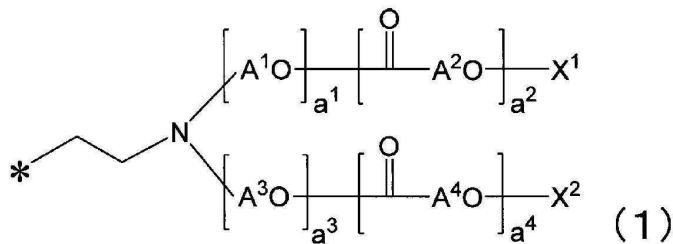
- | | |
|-------------------------------|----------------|
| (52) CPC특허분류 | (56) 선행기술조사문헌 |
| <i>C08K 5/0041</i> (2013.01) | JP2008250196 A |
| <i>C08K 5/3417</i> (2013.01) | JP2002341497 A |
| <i>G03F 7/0384</i> (2013.01) | JP2003043701 A |
| <i>G03F 7/0387</i> (2013.01) | JP2002296803 A |
| <i>G03F 7/105</i> (2013.01) | |
| <i>H01L 27/32</i> (2013.01) | |
| <i>H01L 51/5281</i> (2013.01) | |
| <i>H05B 33/12</i> (2013.01) | |
| <i>H05B 33/22</i> (2013.01) | |
-

명세서

청구범위

청구항 1

- (a-1) 유기 흑색 안료 또는 (a-2) 혼색 유기 흑색 안료와,
(b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와,
(c) 감광제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물로서,
상기 (b) 성분이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.

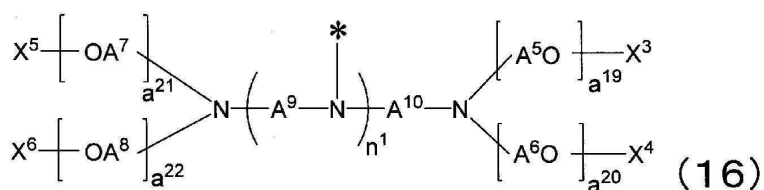


(일반식(1) 중, *는 탄소 원자 또는 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. A^1O , A^2O , A^3O 및 A^4O 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a^1 및 a^3 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다. a^2 및 a^4 는 정수이며, 각각 독립적으로 0~100을 나타낸다. X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소기를 나타낸다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가 일반식(16)으로 나타내어지는 수지를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.



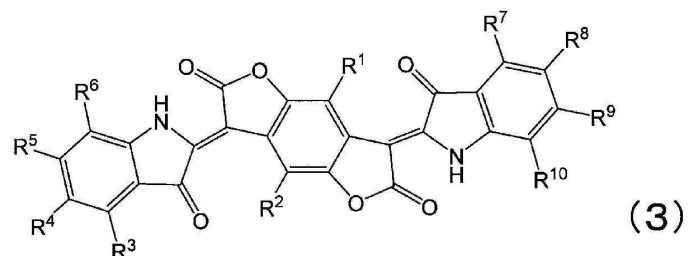
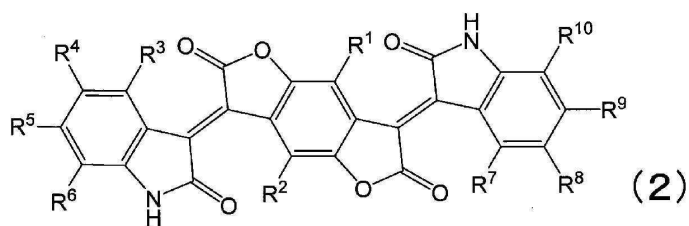
(일반식(16) 중, *는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. A^5O , A^6O , OA^7 및 OA^8 은 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. A^9 및 A^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 2~6개의 알킬렌기를 나타낸다.

n 은 정수이며, 0~7을 나타낸다. $X^3 \sim X^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소기를 나타낸다. $a^{19} \sim a^{22}$ 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다)

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (a-1) 유기 흑색 안료를 함유하고, 상기 유기 흑색 안료가 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.



(일반식(2) 및 일반식(3) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~12개의 알킬기를 나타낸다)

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료가 그 표면에 피복층을 갖고, 상기 피복층이 실리카, 금속 산화물 및 금속 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 피복재를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가 탄소수 1개 및 2개의 옥시알킬렌기를 포함하는 반복 단위의 합계 mol수를 탄소수 3~5개의 옥시알킬렌기를 포함하는 반복 단위의 합계 mol수로 나눈 값이 0.76~4.00인 수지를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.

청구항 6

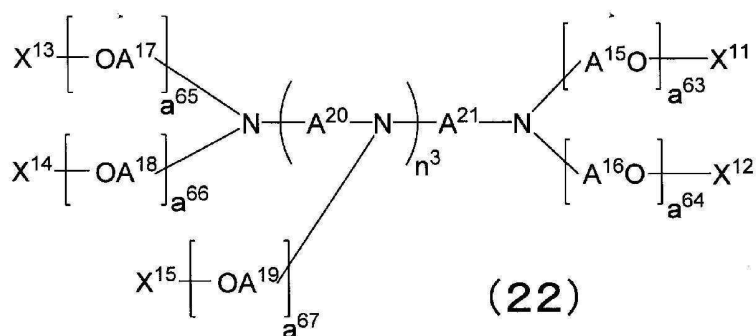
제 1 항에 있어서,

(d) 알칼리 가용성 수지를 더 함유하고, 상기 (d) 성분이 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 및/또는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.

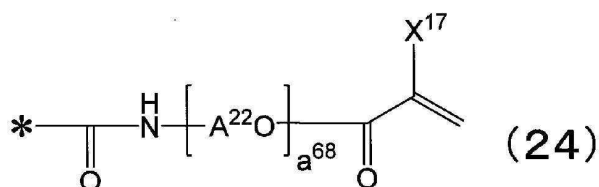
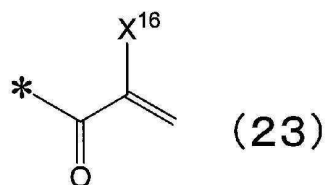
청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 성분이 일반식(22)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 더 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.



(일반식(22) 중, A^{15}O , A^{16}O , OA^{17} , OA^{18} 및 OA^{19} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. A^{20} 및 A^{21} 은 각각 독립적으로 탄소수 2~6개의 알킬렌기를 나타낸다. n^3 은 정수이며, 0~9를 나타낸다. $\text{X}^{11} \sim \text{X}^{15}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5개의 탄화수소기, 일반식(23)으로 나타내어지는 기 또는 일반식(24)으로 나타내어지는 기를 나타낸다. 단, X^{11} 및 X^{12} 중 적어도 어느 일방과, X^{13} 및 X^{14} 중 적어도 어느 일방이 일반식(23)으로 나타내어지는 유기기 또는 일반식(24)으로 나타내어지는 유기기이다. $\text{a}^{63} \sim \text{a}^{67}$ 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다)



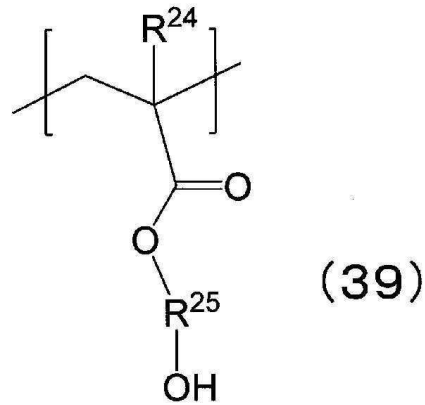
(일반식(23) 중, *는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. X^{16} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

일반식(24) 중, *는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. X^{17} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. A^{22}O 는 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a^{68} 은 정수이며, 1~5를 나타낸다)

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 (d) 성분이 일반식(39)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 아크릴 수지를 더 함유하는 네거티브형 감광성 조성물.



(일반식(39) 중, R^{24} 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^{25} 는 2가의 연결 기이며, 탄소수 2~6개의 탄화수소기를 나타낸다)

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
화소 분할층 형성용인 네거티브형 감광성 조성물.

청구항 10

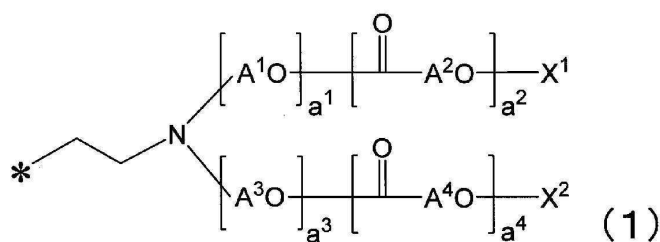
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 포함하는 화소 분할층.

청구항 11

제 10 항에 기재된 화소 분할층에 추가하여, 제 1 전극, 발광 화소, 제 2 전극을 구비하는 유기 EL 표시 장치로서, 상기 제 1 전극이 은합금막을 포함하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 12

3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖고, 또한 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치.



(일반식(1) 중, *는 탄소 원자 또는 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. A^1O , A^2O , A^3O 및 A^4O 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a^1 및 a^3 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다. a^2 및 a^4 는 정수이며, 각각 독립적으로 0~100을 나타낸다. X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소기를 나타낸다)

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 유기 EL 표시 장치가 톱 에미션형인 유기 EL 표시 장치.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 화소 분할층이 막두께 0.5 μm 이상 2.0 μm 미만의 박막 부위와, 막두께 2.0 μm 이상 5.0 μm 이하의 후막 부위를 갖고, 상기 박막 부위와 상기 후막 부위의 막두께의 차가 1.0 μm 이상인 부위를 갖는 유기 EL 표시 장치.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감광성 조성물, 네거티브형 감광성 조성물, 화소 분할층 및 유기 EL 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 스마트폰이나 텔레비전, 차량 탑재용 모니터 등의 기술분야에 있어서 유기 일렉트로루미네선스(EL) 디스플레이를 탑재한 표시 장치가 수많게 개발되어 있으며, 플렉시블 디스플레이로 대표되는 다양한 디자인의 제품이 제안되어 있다. 일반적으로, 유기 EL 표시 장치가 구비하는 발광 소자에 있어서 광 인출 방향의 반대측에 배치된 전극으로서는 금속 반사층의 표면에 투명 도전막이 적층된 적층막이 사용되고 있다. 투명 도전막으로서는 ITO(Indium Tin Oxide), ITZO(Indium Tin Zinc Oxide) 또는 IZO(Indium Zinc Oxide) 등이 사용되고 있다. 한편, 금속 반사층으로서는 가시광선의 반사율이나 도전성이 우수한 점에서, Ag/Cu 또는 Ag/Pd/Cu 등의 은합금이 특히 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는 디스플레이부를 권취할 수 있는 바텀 에미션형의 유기 EL 표시 장치가 개시되어 있으며, 발광 소자의 금속 반사층으로서 은합금의 사용이 예시되어 있다. 특허문헌 2에서는 은합금(막두께 100nm)의 표면에 투명 도전막(막두께 10nm)이 형성된 패턴 형상의 적층막으로 이루어지는 애노드 전극을 포함하는 발광 소자를 구비하는 탑 에미션형의 유기 EL 표시 장치가 개시되어 있다. 특허문헌 3에서는 발광 소자에 전기적인 단락이 생기면, 다수 배치된 화소 1개 마다의 발광 출력이 저하되거나 또는 화소의 일부가 비점등이 됨으로써 표시 장치의 품질이 저하되어 버리는 것이 개시되어 있다.

[0003] 그런데, 자발광형인 유기 EL 표시 장치는 태양광 등의 외광이 표시부에 입사하면 시인성이 저하되기 쉽다고 하는 문제가 있다. 최근, 시인성의 저하를 억제할 목적으로, 레드/블루/그린 등의 각 발광 소자의 화소 사이를 분할하기 위해서 형성되는 화소 분할층을 흑색화하여 차광성을 부여하는 기술이 주목받고 있다. 화소 분할층은 절연성이 높고, 유전율이 낮은 것이 요구되기 때문에 차광성을 부여하기 위한 색재로서 흑색을 나타내는 유기 안료를 함유시킨 감광성 조성물이 제안되어 있으며, 상기 유기 안료를 미세화하고, 분산 안정화하기 위해서 각종 분산제가 사용되고 있다. 예를 들면, 안료 흡착기로서 3급 아미노기를 분자 내에 1개 갖는 폴리에테르계 분산제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물이나, 복소환을 갖는 우레탄계 분산제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물이 특허문헌 4에 개시되어 있다. 또한, 안료 흡착기로서 4급 암모늄염기와 3급 아미노기를 갖는 아크릴계 분산제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물이 특허문헌 5에 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2019-113847호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2008-108533호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공표 2017-516271호 공보
(특허문헌 0004) 국제 공개 제2017/057281호
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 2018-155878호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 제 1 전극이 은합금막을 포함하는 적층막인 경우, 특허문헌 4 및 특허문헌 5에서 개시된 네거티브형 감광성 조성물을 이용하여 각각 화소 분할층을 형성하면, 현상 잔사의 발생에 의해 화소 분할층의 개구부에 위치하는 전극의 표면에 불록부가 생긴다고 하는 과제가 있었다. 또한, 전극의 부식에 의해 용기물이 생겨서 불록부가 생긴다고 하는 과제가 있었다. 한편, 화소 분할층 형성용의 감광성 조성물은 열에 의해 변질되기 쉬운 경향이 있는 감광제나 열경화제 등의 성분을 불활성화할 목적으로, -15°C 이하의 항온 하에서 장기간 저장되는 경우가 많고, 그러한 냉동 환경에서는 분산제가 본래 발현되어야 하는 분산 안정화 기능이 손상되기 쉽고, 전극 상의 불록부가 더욱 생기기 쉬워져 버린다고 하는 과제도 있었다. 불록부의 발생은 유기 EL 표시 장치를 구동시켰을 때에 전기적인 단락을 야기하고, 비점등이 되는 화소가 생기는 요인 중 하나가 되기 때문에, 현상 잔사의 발생 및 전극의 부식을 억제해서 화소 분할층을 형성할 수 있고, 또한 냉동 저장 안정성이 우수한 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물이 갈망되고 있었다. 또한, 비점등이 되는 화소의 발생을 억제한 유기 EL 표시 장치가 갈망되고 있었다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 제 1 형태는 (a) 안료와, (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와, (c) 감광제를 함유하는 감광성 조성물로서, 상기 (b) 성분이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 감광성 조성물이다.

[0007] 또한, 본 발명의 제 2 형태는 (a-1) 유기 흑색 안료 또는 (a-2) 혼색 유기 흑색 안료와, (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와, (c) 감광제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물로서, 상기 (b) 성분이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브형 감광성 조성물이다.

[0008] 또한, 본 발명의 제 3 형태는 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖고, 또한 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물에 의하면, 투명 도전막과 은합금막의 적층막으로 이루어지는 전극의 표면에 있어서의 현상 잔사의 발생 및 전극의 부식을 억제해서 차광성을 갖는 화소 분할층을 형성할 수 있고, 또한 냉동 하에서 저장할 수 있고, 상기 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치에 있어서 비점등이 되는 화소의 발생을 억제할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 유기 EL 표시 장치에 의하면, 비점등이 되는 화소의 발생을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 실시형태의 일례를 나타내는 화소 분할층을 구비하는 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치의 TFT 기관의 단면도이다.

도 2는 모든 실시예 및 비교예에 있어서의 최대 고저차 R_{max}^2 의 측정 개소를 나타내는 단면도이다.

도 3은 참고예 1에 있어서의 큐어 공정 후의 은합금막의 표면 상태를 나타내는 원자간력 현미경에 의한 3차원 계측 화상이다.

도 4는 실시예 5(냉동 저장 3개월 후의 평가)에 있어서의 화소 분할층의 개구부에 위치하는 은합금막의 표면 상태를 나타내는 원자간력 현미경에 의한 3차원계측 화상이다.

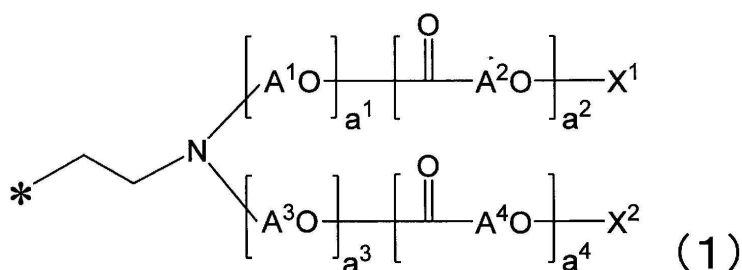
도 5는 비교예 3(냉동 저장 3개월 후의 평가)에 있어서의 화소 분할층의 개구부에 위치하는 은합금막의 표면 상태를 나타내는 원자간력 현미경에 의한 3차원계측 화상이다.

도 6은 모든 실시예 및 비교예에 있어서의 화소 분할층의 형성 공정을 포함하는 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치의 제작 공정이다.

도 7은 실시예 15에서 제작한 박막 부위와 후막 부위를 갖는 화소 분할층 형성 기관을 나타내는 단면도이다.

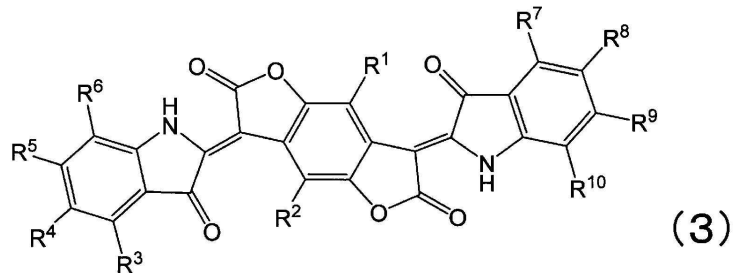
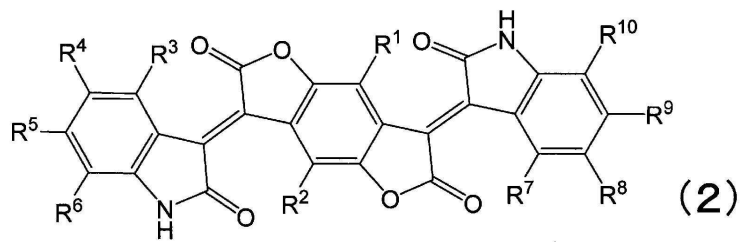
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다. 「~」를 이용하여 나타내어지는 수치 범위는 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 화소 분할층이란 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층의 것을 의미한다. 가시광선이란 파장 380nm 이상 780nm 미만의 영역의 광을 의미하고, 근자외선이란 파장 200nm 이상 380nm 미만의 영역의 광을 의미한다. 차광이란 경화막에 대하여 수직 방향으로 입사한 광의 강도와 비교해서 투과한 광의 강도를 저하시키는 기능을 의미하고, 차광성이란 가시광선을 차폐하는 정도의 것을 말한다.
- [0013] 네거티브형 감광성 조성물이란 근자외선에 대하여 감광성을 갖고, 또한 알칼리 현상형의 네거티브형 감광성 조성물의 것을 의미하고 있으며, 근자외선에 대하여 감광성을 갖지 않는 조성물이나, 유기용제 현상형의 조성물을 포괄하지 않는다. 본 명세서 중에 있어서, 수지란 고분자쇄를 갖는 중량 평균 분자량 1000 이상의 화합물의 것을 의미하고, 중량 평균 분자량 1000 미만의 저분자 화합물을 포괄하지 않는다. 중량 평균 분자량(Mw)이란 테트라히드로푸란을 캐리어라고 하는 겔퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 분석하고, 표준 폴리스티렌에 의한 검량선을 이용하여 환산한 값이다.
- [0014] 현상액이라는 기재는 특별히 명시하지 않는 한, 유기계 알칼리 수용액의 것을 의미한다. 착색재의 호칭에 사용하는 「C. I.」란 Colour Index Generic name의 약기이며, The Society Of Dyers and Colourists 발행의 컬러 인덱스에 의거해 컬러 인덱스에 등록필의 착색재에 관해서는 Colour Index Generic name이 안료 또는 염료의 화학구조나 결정형을 나타낸다.
- [0015] 색의 분류에 대해서는, 예를 들면 황색 안료란 「C. I. 피그먼트 옐로」에 속하는 안료, 청색 안료란 「C. I. 피그먼트 블루」에 속하는 안료, 적색 안료란 「C. I. 피그먼트 레드」에 속하는 안료, 자색 안료란 「C. I. 피그먼트 바이올렛」에 속하는 안료를 포괄하고, 등색 안료, 다색 안료, 녹색 안료, 흑색 안료 등의 기재도 또한 마찬가지이다. 또한, 컬러 인덱스에 미등록된 착색제에 대한 구체적 구조를 예시한다.
- [0016] 또한, C. I. 피그먼트 블랙 7 등으로 분류되는 카본 블랙은 그 결정성이나 절연성의 고저에 의하지 않고, 무기 흑색 안료로 분류한다. 또한, 아닐린 블랙 등으로 대표되는 아진계 화합물은 흑색 염료로 분류한다. 따라서, 이것에 해당하는 C. I. 피그먼트 블랙 1, 21은 본 명세서 중에 있어서의 유기 흑색 안료에 포괄되지 않는다. 또한, 아조계 흑색 안료란 아조기를 갖는 유기기에 의해 표면 수식된 무기 흑색 안료를 포괄하지 않는다.
- [0017] 본 발명의 제 1 형태 및 제 2 형태에 대해서 설명한다.
- [0018] 본 발명의 제 1 형태인 감광성 조성물(이하, 감광성 조성물이라고 부르는 경우가 있다)은 (a) 안료와, (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와, (c) 감광제를 함유하는 감광성 조성물이며, 상기 (b) 성분이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 제 2 형태인 네거티브형 감광성 조성물(이하, 네거티브형 감광성 조성물이라고 부르는 경우가 있다)은 (a-1) 유기 흑색 안료 또는 (a-2) 혼색 유기 흑색 안료와, (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와, (c) 감광제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물이며, 상기 (b) 성분이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유한다.



- [0020]
- [0021] 일반식(1) 중, *는 탄소 원자 또는 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. A^1O , A^2O , A^3O 및 A^4O 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a^1 및 a^3 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다. a^2 및 a^4 는 정수이며, 각각 독립적으로 0~100을 나타낸다. X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소를 나타낸다.

- [0022] 본 발명의 제 1 형태와 제 2 형태에 있어서의 (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지와, (c) 감광제는 제 1 형태와 제 2 형태에서 공통되는 성분이다.
- [0023] 본 발명의 제 1 형태에 있어서의 감광성 조성물은 (a) 안료를 함유한다. 여기서 말하는 안료란 감광성 조성물 중에 함유하는 입자 성분 중, 가시광선의 적어도 일부의 파장의 광을 흡수하는 성질을 갖는 것을 말한다. 또한, 당업자의 기술 상식에 의거해 은이나 구리 등의 금속 필러는 광학 특성에 의하지 않고 (a) 안료의 분류에 속하지 않는다. (a) 안료를 함유함으로써, 본 발명의 감광성 조성물을 경화해서 얻어지는 화소 분할층에 차광성을 부여할 수 있다. (a) 안료로서는 공지의 유기 안료 또는 무기 안료가 예시되고, 차광성이 우수한 점에서 흑색을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0024] 유기 안료로서는, 예를 들면 후술하는 (a-1) 유기 흑색 안료, (a-2) 혼색 유기 흑색 안료가 예시된다. 여기서 말하는 (a-2) 혼색 유기 흑색 안료란 (a-1) 유기 흑색 안료를 함유하지 않고, (a-2-1) 유기 황색 안료, 유기 적색 안료 및 유기 등색 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1색의 안료와, (a-2-2) 유기 청색 안료 및/또는 유기 자색 안료의 혼합물로 이루어지고, (a-2-1) 성분과 (a-2-2)성분의 합계량에 대하여, (a-2-2) 성분의 비율이 20~90중량%의 범위에 있는 안료혼합물의 것을 말한다. (a-2-1) 성분과 (a-2-2) 성분의 감법 혼색에 의해 의사 흑색화된 화소 분할층을 얻을 수 있다. 또한, (a-1) 유기 흑색 안료를 함유하는 경우에는 상기 (a-2-1) 성분 및/또는 (a-2-2) 성분에 속하는 유기 안료를 함유하고 있어도, (a-1) 유기 흑색 안료의 분류에 속하는 것으로 정의한다.
- [0025] 무기 안료로서는, 예를 들면 카본 블랙, 질화티타늄, 산질화티타늄, 질화지르코늄, 산질화지르코늄이 예시된다. 절연성이 높고, 유전율이 낮은 점에서, 적어도 유기 안료를 함유시켜서 소량의 차광성을 얻는 것이 바람직하다. 유기 안료는 (a-1) 성분 또는 (a-2) 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0026] (a) 안료의 함유량으로서의 화소 분할층의 차광성과 현상성을 양립하는 점에서, 감광성 조성물의 전고형분 중 15~45중량%가 바람직하다. 고형분이란 감광성 조성물 중에 함유하는 용매 이외의 성분을 의미한다.
- [0027] 유기 안료와 무기 안료를 혼합해서 사용해도 상관없지만, 근적외선을 사용한 노광 얼라인먼트, 즉 후술하는 노광 마스크와 기관의 위치 맞춤 정밀도를 높이는 점에서, (a) 안료 중, 유기 안료를 50중량% 이상 함유시켜서 소량의 차광성을 얻는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 감광성 조성물은 네거티브형 감광성 또는 포지티브형 감광성 중 어느 하나를 갖는다. 후술하는 노광 마스크를 통한 패턴 노광에 의해 노광부의 막을 광경화시켜서 알칼리 용해성을 저하시키고, 알칼리 현상액에 의해 미노광부의 막을 제거해서 패턴 형성하는 네거티브형 감광성을 갖고 있어도 좋다. 또는, 노광 마스크를 통한 패턴 노광에 의해 노광부의 막의 알칼리 용해성을 미노광부의 막의 알칼리 용해성과 비교해서 상대적으로 높게 함으로써 알칼리 현상액에 의해 노광부의 막을 제거해서 패턴 형성하는 포지티브형 감광성을 갖고 있어도 좋다. 소량의 차광성을 갖는 화소 분할층을 얻기 위한 필요 최저 노광량을 적게 할 수 있고, 생산성을 향상시킬 수 있는 점에서, 네거티브형 감광성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 본 발명의 제 2 형태에 있어서의 네거티브형 감광성 조성물은 (a-1) 유기 흑색 안료 또는 (a-2) 혼색 유기 흑색 안료를 함유한다. (a-1) 유기 흑색 안료 및 (a-2) 혼색 유기 흑색 안료에 대해서는 상기한 제 1 형태에 있어서 설명한 것과 마찬가지로이다.
- [0030] (a-1) 유기 흑색 안료로서는 벤조디푸라논계 흑색 안료, 페릴렌계 흑색 안료, 아조계 흑색 안료, 안트라퀴논계 흑색 안료가 예시된다. 그 중에서도, 내열성 및 분산성이 우수한 점에서, 벤조디푸라논계 흑색 안료, 페릴렌계 흑색 안료가 바람직하고, 차광성이 우수한 점에서, 벤조디푸라논계 흑색 안료가 보다 바람직하다.
- [0031] 벤조디푸라논계 흑색 안료란 1개의 벤젠환에 2개의 푸라논환이 축합한 다환구조를 분자 내에 갖는 유기 흑색 안료인 것을 말하고, 예를 들면 국제 공개 제2009/010521호에 기재된 비스-옥소디히드로인돌릴렌-벤조디푸라논이 예시된다. 그 중에서도, 내열성의 관점에서, 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료가 바람직하게 예시된다. 이성체란 기하 이성체 및 호변 이성체를 포괄한다. 이성체는 혼합물로서 포함되어 있어도 좋고, 이성체의 관계에 있는 복수종의 화합물이 혼정을 이루어 1개의 결정자 또는 1차 입자를 구성하고 있어도 좋다.

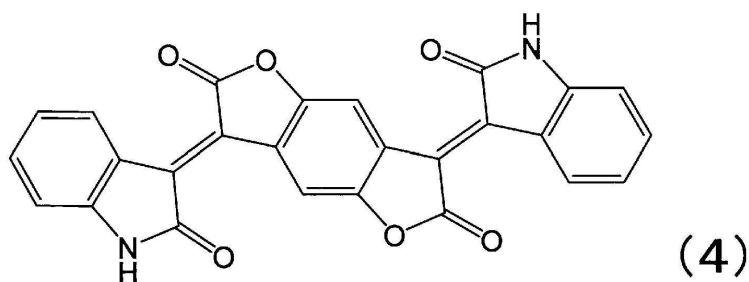


[0032]

[0033] 일반식(2) 및 일반식(3) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~12개의 알킬기를 나타낸다.

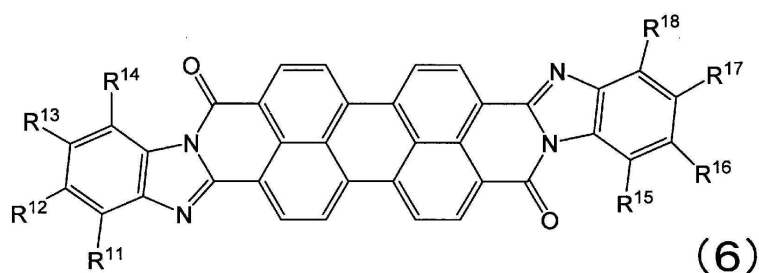
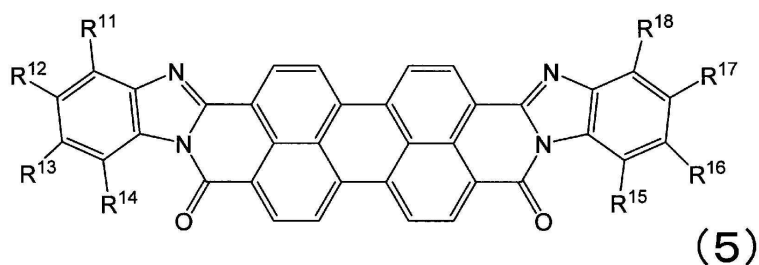
[0034]

그 중에서도, 내열성이 우수한 점에서, $R^1 \sim R^{10}$ 이 수소 원자이고, 락탐환 구조를 갖는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 더 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 구조식(4)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료가 보다 바람직하다. 안료 자신의 내열성이 우수하기 때문에, 비점등이 되는 화소의 발생을 억제하는 관점에서 230℃ 이상의 고내열성이 요구되는 화소 분할층의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료는 이사틴 또는 그 유도체와, 2,5-디히드로벤젠-1,4-디아세트산을 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하는 점에서, 이사틴 또는 그 유도체의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다. 구조식(4)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료는 시판품을 이용해도 좋고, 예를 들면 "Irgaphor"(등록상표) Black S0100(BASF Japan Ltd.제)이 예시된다.



[0035]

[0036] 페릴렌계 흑색 안료란 페릴렌 골격을 분자 내에 갖는 유기 흑색 안료의 것을 말하고, 예를 들면 구조식 (5) 또는 (6)으로 나타내어지는 페릴렌계 흑색 안료 및 C. I. 피그먼트 블랙 31, 32가 예시된다.

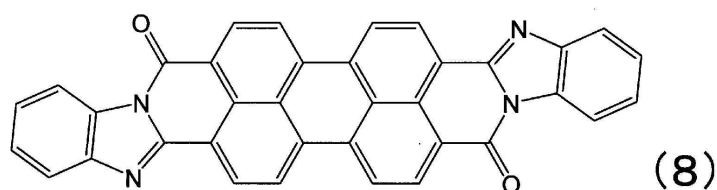
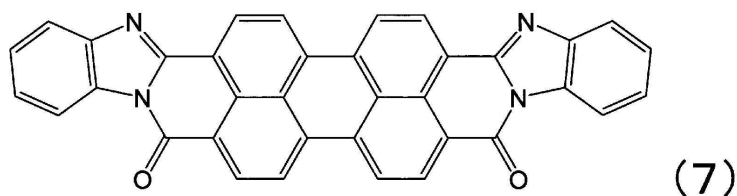


[0037]

[0038] R¹¹~R¹⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~12개의 알킬기, 탄소수 1~6개의 알콕시기, 또는 수산기를 나타낸다.

[0039]

그 중에서도, 차광성과 내열성이 우수한 점에서, 시스체인 구조식(7)으로 나타내어지는 화합물과, 트랜스체인 구조식(8)으로 나타내어지는 화합물의 이성체 혼합물로 이루어지는 페틸렌계 흑색 안료가 보다 바람직하다. 자외선 투과율이 높아 광경화성이 우수한 점에서 시스체와 트랜스체의 합계를 기준으로 해서 트랜스체를 30중량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다.



[0040]

[0041] 시스체인 구조식(5)으로 나타내어지는 화합물과, 트랜스체인 구조식(6)으로 나타내어지는 화합물의 이성체 혼합물은 0-페닐렌디아민 또는 그 유도체와, 페틸렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물을 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하기 위해, 0-페닐렌디아민 또는 그 유도체의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다.

[0042]

아조계 흑색 안료란 아조 결합을 분자 내에 갖는 유기 흑색 안료의 것을 말하고, 예를 들면 일본 특허 공개 2010-116549호, 일본 특허 공개 2017-193689호에 기재된 아조계 흑색 안료가 바람직하게 예시되고, 이들 아조계 흑색 안료는 아조 커플링 반응에 의해 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하는 점에서, 부생 하는 유리 염소의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다.

[0043]

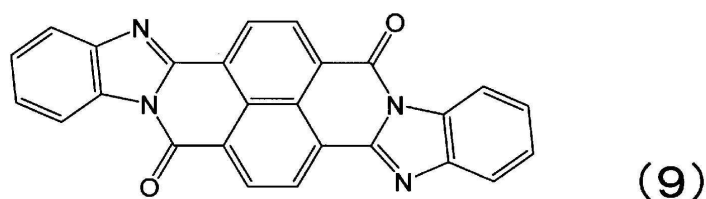
안트라퀴논계 흑색 안료란 안트라퀴논 골격을 분자 내에 갖는 흑색 안료를 말하고, 예를 들면 일본 특허 공개

2018-145353호에 기재된 락탐환을 분자 내에 2개 갖는 안트라퀴논계 흑색 안료가 예시되고, 이들 안트라퀴논계 흑색 안료는 이사틴 또는 그 유도체와, 1,5-디아미노안트라퀴논을 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하는 점에서, 이사틴 또는 그 유도체, 및 1,5-디아미노안트라퀴논 각각의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다.

[0044] 이어서, (a-2) 혼색 유기 흑색 안료를 구성하는 유기 안료의 구체예를 설명한다.

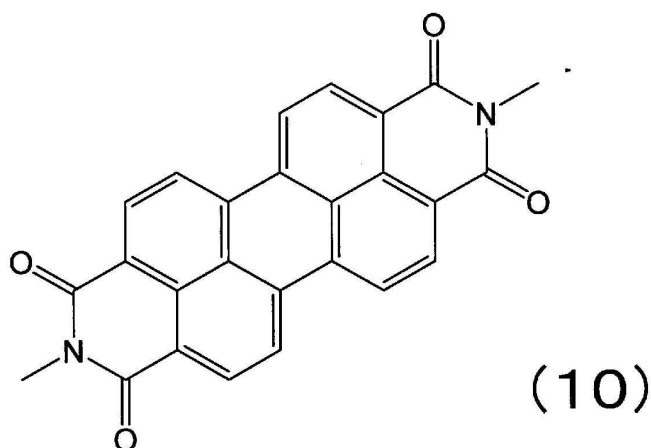
[0045] (a-2-1)에 속하는 유기 황색 안료로서는, 예를 들면 C. I. 피그먼트 옐로120, 138, 139, 151, 175, 180, 185, 181, 192, 194를 바람직하게 예시할 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합해서 사용해도 상관없다.

[0046] (a-2-1)에 속하는 유기 등색 안료로서는, 예를 들면 C. I. 피그먼트 오렌지13, 36, 43, 61, 64, 71, 72를 예시할 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합해서 사용해도 상관없다. 은합금막 상에 있어서의 현상성 및 내열성이 우수한 점에서 페리논계 등색 안료가 좋고, 그 중에서도 구조식(9)으로 나타내어지는 C. I. 피그먼트 오렌지 43이 바람직하다. C. I. 피그먼트 오렌지 43은 나프탈렌테트라카르복실산 무수물과 0-페닐렌디아민을 반응시키고, 부생하는 트랜스 이성체를 제거함으로써 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하는 점에서, 0-페닐렌디아민의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다.



[0047]

[0048] (a-2-1)에 속하는 유기 적색 안료로서는, 예를 들면 C. I. 피그먼트 레드 122, 123, 149, 179, 180, 189, 190, 202, 209, 254, 255, 264를 바람직하게 예시할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합해서 사용해도 상관없다. 은합금막 상에 있어서의 현상성 및 내열성이 우수한 점에서 페릴렌계 적색 안료가 좋고, 그 중에서도 C. I. 피그먼트 레드 179가 바람직하다. C. I. 피그먼트 레드 179는 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물과 메틸아민의 반응에 의해 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하는 점에서, o-페닐렌디아민의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다.

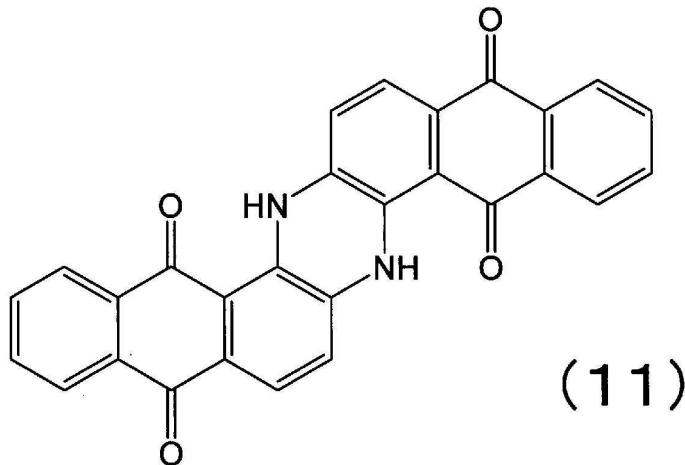


[0049]

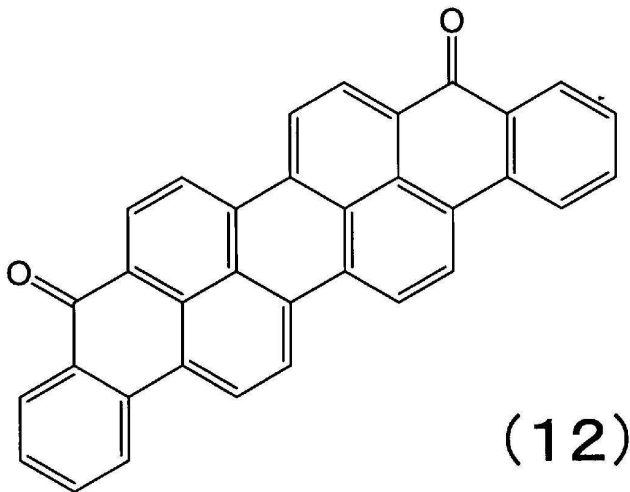
[0050] (a-2-2)에 속하는 유기 청색 안료로서는, 예를 들면 C. I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:6, 16, 25, 26, 56, 57, 60, 61, 64, 65, 66, 75, 79, 80을 바람직하게 예시할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합해서 사용해도 상관없다. 은합금막 상에 있어서의 현상성 및 내열성이 우수한 점에서, 인단트렌계 청색 안료인 구조식(11)으로 나타내어지는 C. I. 피그먼트 블루 60, 바이올란트론계 청색 안료인 구조식(12)으로 나타내어지는 C. I. 피그먼트 블루 65가 바람직하다.

[0051] C. I. 피그먼트 블루 60은 2-아미노안트라퀴논을 알칼리 용해시키고, 축합 반응에 의해 합성할 수 있다. 은합금막의 부식을 억제하는 점에서, 2-아미노안트라퀴논의 잔류량이 안료 중 100ppm 이하가 되도록 정제해 두는 것이 바람직하다. 한편, C. I. 피그먼트 블루 65는 벤잔트론의 2량화 커플링 반응에 의해 합성할 수 있다. 또한, 노광 감도를 높이는 점에서는, 근자외선 투과율이 우수한 C. I. 피그먼트 블루 25, 26을 C. I. 피그먼트 블루 60,

65와 혼합해서 사용하는 것이 바람직하다.



[0052]



[0053]

[0054]

(a-2-2)에 속하는 유기 자색 안료로서는, 예를 들면 C. I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 32, 37을 바람직하게 예시할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 복수종을 혼합해서 사용해도 상관없다. 은합금막 상에 있어서의 현상성 및 내열성이 우수한 점에서, 페틸렌계 자색 안료인 C. I. 피그먼트 바이올렛 29, 또는 디옥사진계 자색 안료인 C. I. 피그먼트 바이올렛 37이 바람직하다.

[0055]

이상의 (a-1) 성분 및 (a-2) 성분의 화학 구조는 원심 분리 또는 감압 처리에 의해 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물의 농축물을 얻고, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(TOF-SIMS), 비행 시간 질량 분석(TOF-MS), 직접 시료 도입법-이온 트랩형 질량 스펙트럼, NMR 분석, LC-MS, ICP 질량 분석, 적외 흡수 스펙트럼, CuK α선에 의한 분말 X선 회절을 조합함으로써 동정할 수 있다. 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 유기 용제 중에 용해시킨 용액을 분석 시료로서 동정 정밀도를 높여도 좋다.

[0056]

투명 도전막 및 은합금막의 표면에 대한 흡착성을 낮게 하고, 보다 우수한 현상성을 얻는 점에서, 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물이 함유하는 (a-1) 성분 및 (a-2) 성분은 그 표면에 피복층을 갖고, 그 피복층이 실리카, 금속 산화물 및 금속 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 피복재를 함유하는 것이 바람직하고, 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료가 그 표면에 피복층을 갖고, 그 피복층이 실리카, 금속산화물 및 금속수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 피복 재를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 은합금에 대하여 불활성이며, 절연성이 높고, 또한 등전점이 마이너스측에 있는 점에서, 상기 피복층이 실리카를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 현상액에 대한 내알칼리성이 높고, 모스 경도가 높고, 치밀한 실리카층이 얻어지는 점에서, 유기산 또는 무기산과, 알칼리 금속 규산염의 반응에 의해 얻어지는 실리카가 더욱 바람직하다. 구체예로서는, pH2~7로 유지된 수계 매체에 황산의 희박 수용액과, 알칼리성인 알칼리 금속 규산염의 희박수용액을 각각 병행으로 첨가하고, 안료의 표면에 서 실리카 수화물을 석출시키고, 또한 가열에 의해 탈수 소결시켜서 실리카층을 형성하는 방법이 예시된다. 가

열 온도로서는 화소 분할층으로부터의 수분의 발생을 억제하여 발광 소자의 열화를 막기 위해 200℃ 이상이 바람직하고, 후술하는 습식 미디어 분산 처리에 있어서의 피복층의 결합을 억제하기 위한 높은 정도와, 박리를 억제하기 위한 안료 표면에 대한 높은 밀착성을 얻는 점에서, 230℃ 이상이 보다 바람직하다. 유기 안료의 결정 전이나 열분해를 억제하기 위해 300℃ 이하가 바람직하고, 승화 이물의 발생을 억제하는 점에서, 280℃ 이하가 보다 바람직하다. 가열 시간으로서의 마찬가지로의 관점에서 1~6시간이 바람직하다.

[0057] 핵이 되는 유기 안료로서는 높은 친수성, 높은 내산성, 높은 내열성을 겸비한 것이 바람직하고, (a-1) 성분 및 (a-2) 성분 중, 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료가 가장 바람직하다. 실리카를 포함하는 피복층의 현상액에 대한 내알칼리성을 더욱 높이는 점에서는, 규소 원자와 산소 원자로 이루어지는 매트릭스 구조 중의 일부에, 지르코늄 원자를 일부 더 함유시켜 -Si-O-Zr-O-Si-의 복합 구조를 더 도입해도 상관없다. 실리카를 포함하는 피복층에 지르코늄원을 부착시키고, 이어서 소성함으로써 피복층의 일부에 지르코늄 원자를 도입할 수 있다. 지르코늄원으로서의 지르코늄테트라-n-프로폭시드, 지르코늄테트라-iso-프로폭시드, 지르코늄테트라에톡시드, 지르코늄테트라-n-부톡시드 등의 테트라알콕시지르코늄 등을 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물이 함유하는 (a-1) 성분 또는 (a-2) 성분으로서의 차광성이 높고, 은합금막 상에서의 현상성이 우수한 점에서, 실리카를 함유하는 피복층과, 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료 또는 그 이성체를 함유하는 핵으로 이루어지는 유기 흑색 안료가 가장 바람직하다. 실리카를 함유하는 피복층을 가짐으로써, 후술하는 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 안료 표면에 대한 흡착성을 높일 수 있고, 현상 공정에서 현상액과의 접촉에 의한 안료의 재응집, 재부착을 기인으로 하는 현상 잔사의 발생을 저감할 수 있다.

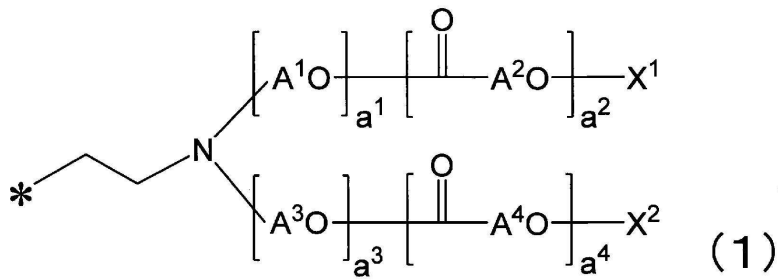
[0059] (a-1) 성분의 함유량으로서의 화소 분할층의 차광성과 현상성을 양립하는 점에서, 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물의 전고형분 중 15~40중량%가 바람직하고, (a-2) 성분의 함유량으로서의 동 관점에서, 전고형분 중 25~45중량%가 바람직하다. 전고형분이란 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물 중에 함유하는 용매 이외의 성분을 의미한다.

[0060] 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 분산 안정화 효과와 현상 잔사 억제 효과를 높이는 점에서, (a-1) 성분 및 (a-2) 성분을 구성하는 유기 안료 1종류마다 각각의 비표면적은 조대 입자의 혼재를 회피하고, 비점등이 되는 화소의 발생을 억제하는 점에서 10m²/g 이상이 바람직하다. 소망의 평균 분산 입자지름까지 미세화시켰을 때, 안료 분산액의 점도 상승을 억제하는 점에서, 80m²/g 이하가 바람직하다. 비표면적은 질소 가스 흡착량에 의거한 BET법에 의해 측정할 수 있다.

[0061] 기타, 화소 분할층의 광학 특성에 기여하는 성분으로서, 염료를 본 발명의 효과에 악영향이 없는 범위에서 함유시키고, 화소 분할층의 분광 반사율이나 막 내부의 광 산란성 등을 미세 조정해도 좋다.

[0062] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 (b) 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지를 함유하고, 상기 (b) 성분으로서, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유한다. 3급 아미노기란, 분자 내에 있어서의 결합 위치는 특별히 한정되지 않고, 말단기 또는 측쇄인 3급 아미노기뿐만 아니라, 폴리아민 유래의 주쇄나, 연결기로서의 3급 아민 구조도 더 포괄한다.

[0063] 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지는 제 1 효과로서, (a) 안료, 특히 (a-1) 성분 및 (a-2) 성분에게 대한 높은 분산 안정화 효과를 갖고 있는 점에서, 후술하는 안료 분산액 제조 시에 충분하게 미세화를 촉진할 수 있고, 또한 냉동 하에서 장기로 저장한다고 해도, 그 분산 상태를 안정화시키는 효과가 우수하기 때문에, 안료 응집물을 포함하는 현상 잔사를 기인으로 한 전극 상이 바람직하지 않은 불록부의 발생을 억제할 수 있다. 안료 응집물이란 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물 중에 생길 수 있는 안료 응집물뿐만 아니라, 현상 공정 중에 현상액과의 접촉에 의해 생길 수 있는 안료 응집물을 포괄한다. 제 2 효과로서, 냉동 하에서도 결정화나 농도 구배가 생기는 않고, 분산제 자신의 불용분을 기인으로 하는 현상 잔사의 발생을 억제할 수 있다. 제 3으로, 은합금막의 표면과 접촉해도 부식을 촉진하는 일이 없고, 오히려 부식을 방지하는 기능을 가져 용기물의 발생을 억제하는 효과를 나타낸다.



[0064]

[0065] 일반식(1) 중, *는 탄소 원자 또는 질소 원자의 결합 부위를 나타낸다. A¹O, A²O, A³O 및 A⁴O는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a¹ 및 a³은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다. a² 및 a⁴는 정수이며, 각각 독립적으로 0~100을 나타낸다. X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소기를 나타낸다.

[0066] 또한, 일반식(1) 중, 반복 단위수 a¹이 2 이상인 경우, [A¹O]a¹로 나타내어지는 부분 구조는 서로 탄소수가 다른 복수종의 알킬렌기를 포함하는 반복 단위로 구성되어 있어도 좋다. [CO-A²O]a², [A³O]a³, 및 [CO-A⁴O]a⁴로 나타내어지는 부분 구조에 대해서도, 또한 마찬가지이다.

[0067] A¹O, A²O, A³O 및 A⁴O로서는, 예를 들면 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기(이하, 「C₂H₄O」라고 기재하는 경우가 있다), 옥시프로필렌기(이하, 「C₃H₆O」이라고 기재하는 경우가 있다), 옥시부틸렌기(이하, 「C₄H₈O」이라고 기재하는 경우가 있다), 옥시펜틸렌기가 예시된다. A¹O 및 A³O로서는 유기 안료의 분산성이 우수하고, 또한 은합금막 상에서의 현상성이 높은 점에서, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기가 바람직하고, 분산성과 현상성을 양립하는 점에서, 옥시에틸렌기와 옥시프로필렌기의 양방을 포함하는 것이 보다 바람직하다. A²O 및 A⁴O로서는 분산 안정화 효과가 우수하고, 또한 합성 상의 용이성에서 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 옥시펜틸렌기가 바람직하다. X¹ 및 X²로서는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기가 예시되고, 그 중에서도 현상성이 우수한 점에서 수소 원자, 메틸기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0068] 반복 단위의 수를 나타내는 a¹ 및 a³은 정수이고, 분산 안정화 효과와, 현상성을 양립하는 점에서, 각각 5~60이 바람직하고, 10~40이 보다 바람직하다. a² 및 a⁴는 a¹ 및 a³과 같은 관점에서, 0~20이 바람직하고, 0~10이 보다 바람직하다.

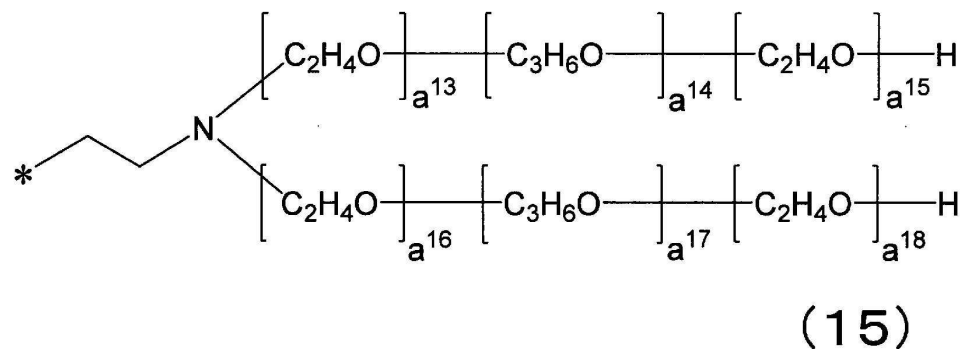
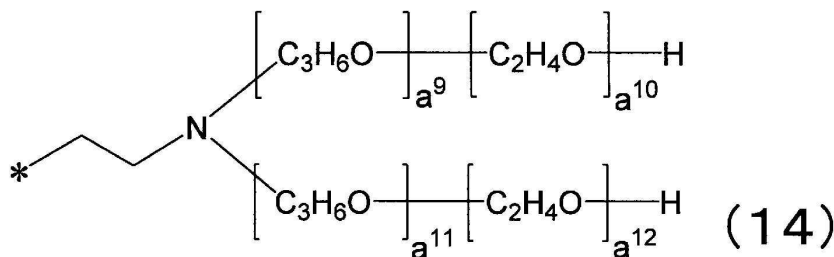
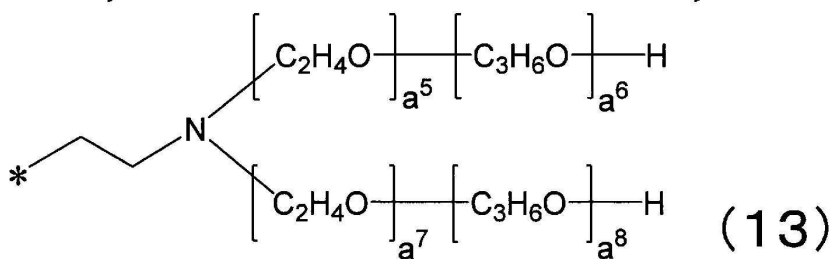
[0069] [A¹O]a¹ 및 [A³O]a³으로 나타내어지는 부분 구조, 즉 (폴리)옥시알킬렌기는, 예를 들면 에틸렌옥시드, 프로필렌 옥시드 등의 환상 에테르, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜의 호모폴리머, 폴리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌글리콜의 블록형 폴리알킬렌글리콜을 첨가하고, 후술하는 1급 아미노기를 갖는 지방족 아민 등이 갖는 1급 아미노기(또는, 1급 아민 및 2급 아미노기)의 수소 원자를 변환함으로써 얻을 수 있다. 블록형 폴리알킬렌글리콜은 각각의 탄소수/반복 단위수의 시판품을 공업적으로 입수가 가능하며, 예를 들면 "Synperonic"(등록상표) F108, 동 L35, 동 L64, 동 121, "Poloxamer"(등록상표) 237(이상, 모두 SIGMA-ALDRICH제), "Pluronic"(등록상표) P65, 동 P84, 동 P102, 동 105, 동 F38, 동 F77, 동 F87(모두, BASF제)이 예시된다. 한편, [CO-A²O]a² 및 [CO-A⁴O]a⁴로 나타내어지는 부분 구조, 즉 (폴리)옥시알킬렌카르보닐 구조는, 예를 들면 α-락톤, β-프로피오락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤, ε-카프로락톤 등의 환상 에스테르 화합물(또는 그 중축합물)을 (폴리)옥시알킬렌기의 말단 수산기에 첨가하여 얻을 수 있다.

[0070] 반복 단위의 배열로서는 보다 높은 분산 안정화 효과가 얻어지는 점에서, [A¹O]a¹ 및 [A³O]a³ 중 적어도 어느 하나가 폴리옥시에틸렌 구조와 폴리옥시프로필렌 구조로 이루어지는 블록형 폴리옥시알킬렌기를 갖는 것이 바람직하다. 블록형이란 탄소수가 다른 복수종의 알킬렌기를 포함하는 반복 단위로 이루어지는 폴리옥시알킬렌쇄에 있어서, 어떤 특정한 탄소수의 옥시알킬렌기가 2종 이상, 각각 5 이상의 반복 단위수로 연결되어 결합한 배열인

것을 말한다.

[0071] X^1 및 X^2 는 친수성을 높여서 현상성을 향상시킴과 아울러, 각각 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 적어도 어느 하나가 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0072] 폴리옥시에틸렌 구조가 폴리옥시프로필렌기로 이루어지는 블록형 폴리옥시알킬렌기를 갖고, 또한 폴리옥시알킬렌쇄의 말단이 수소 원자인 구조의 구체예로서는 일반식(13)으로 나타내어지는 구조, 일반식(14)으로 나타내어지는 구조, 일반식(15)으로 나타내어지는 구조가 예시되고, 그 중에서도 은합금막 상에서의 현상성이 우수한 점에서, 일반식(13)으로 나타내어지는 구조가 보다 바람직하다. a^5 와 a^6 의 합계가 일반식(1) 중의 반복 단위수 a^1 에 상당하고, a^7 과 a^8 의 합계가 일반식(1) 중의 반복 단위수 a^3 에 상당한다. $a^9 \sim a^{18}$ 에 대해서도 또한 마찬가지이다. 또한, 2개 이상 갖는 3급 아미노기가 부분 4급화되어 있어도 좋고, 은합금막 상에서의 현상성 향상의 관점에서 전혀 4급화되어 있지 않는 것이 바람직하다. 즉, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지는 4급 암모늄 양이온을 갖는 기 또는 4급 암모늄 염기를 분자 내에 갖지 않는 것이 바람직하다.



[0073]

[0074] 일반식(13) 중, a^5 , a^6 , a^7 , a^8 은 정수이며, a^5 와 a^6 의 합계가 1~100이며, a^7 과 a^8 의 합계가 1~100이다.

[0075] 일반식(14) 중, a^9 , a^{10} , a^{11} , a^{12} 은 정수이며, a^9 와 a^{10} 의 합계가 1~100이며, a^{11} 과 a^{12} 의 합계가 1~100이다.

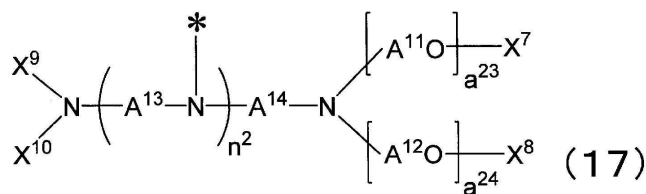
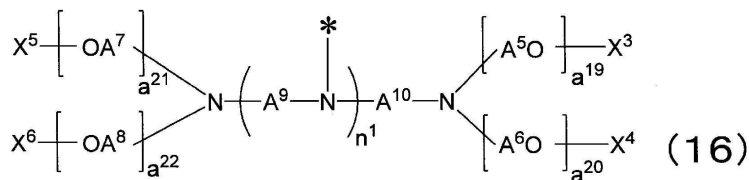
[0076] 일반식(15) 중, a^{13} , a^{14} , a^{15} , a^{16} , a^{17} , a^{18} 은 정수이며, a^{13} 과 a^{14} 와 a^{15} 의 합계가 1~100이며, a^{16} 과 a^{17} 과 a^{18} 의

합계가 1~100이다.

[0077] 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가, 탄소수 1 및 2의 옥시알킬렌기를 포함하는 반복 단위의 합계 mol수를 탄소수 3~5개의 옥시알킬렌기를 포함하는 반복 단위의 합계 mol수로 나눈 값이 0.76~4.00인 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 포함하는 반복 단위의 합계를 100mol%라고 했을 때, 탄소수 1개 및 2개의 옥시알킬렌기를 포함하는 반복 단위의 합계가 43.20~80.00mol%를 차지하는 것이 바람직하다. 0.76 이상이면, 후술하는 현상 공정에서 투명한 도전막의 표면 근방에 있어서의 미노광부의 막을 용해해 제거하기 위해서 요하는 현상 시간과 비교해서, 은합금막의 표면 근방에 있어서의 미노광부의 막을 용해해 제거하기 위해 요하는 현상 시간이 짧아진다고 하는 이질적인 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 통상, 투명 도전막 상에서의 필요 최저 현상 시간을 기준으로 최적화해 적절히 설정되는 현상 시간에서 현상했을 때, 결과적으로 은합금막 상의 현상 잔사를 보다 적게 할 수 있다. 1.00 이상이 보다 바람직하다. 한편, 4.00 이하이면, 적절하게 소수성이 부여되고, 노광부의 막이 현상 공정중에 박리되어 떨어지는 것에 의한 현상 잔사의 발생을 억제할 수 있다. 3.00 이하가 보다 바람직하다.

[0078] 또한, 중량 평균 분자량은 분산 안정성을 높이는 점에서 2000 이상이 바람직하고, 현상성을 높이는 점에서 10000 이하가 바람직하다. 아민가는 분산 안정성을 높이는 점에서 5(mgKOH/g) 이상이 바람직하고, 현상성을 높이는 점에서 100(mgKOH/g) 이하가 바람직하다. 아민가는 「JIS K2501(2003)」에 의거해, 전위차 측정법에 의해 측정할 수 있다. 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 함유량은 (a) 안료에 대하여 5~60중량%가 바람직하다. (a-1) 성분 또는 (a-2) 성분을 함유하는 경우, 분산 안정성을 높이는 점에서, (a-1) 성분 및 (a-2) 성분의 합계에 대하여 5중량% 이상이 바람직하고, 15중량% 이상이 보다 바람직하다. 노광 공정에 있어서의 광경화성을 높이고, 후술하는 현상 잔막물을 높이는 점에서, 60중량% 이하가 바람직하고, 40중량% 이하가 보다 바람직하다.

[0079] 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 바람직한 구체예로서는, 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지, 일반식(17)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가 예시된다. 은합금막 상에서의 현상성의 관점에서, 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가 보다 바람직하다.



[0080]

[0081] 일반식(16) 중, *는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. A⁵O, A⁶O, OA⁷ 및 OA⁸은 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다.

[0082] A⁹ 및 A¹⁰은 각각 독립적으로 탄소수 2~6개의 알킬렌기를 나타낸다.

[0083] n¹은 정수이며, 0~7을 의미한다.

[0084] X³~X⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소기를 나타낸다. a¹⁹~a²²는 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다.

[0085] 일반식(17) 중, *는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. A¹¹O, A¹²O는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시

알킬렌기를 나타낸다. A^{13} 및 A^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 2~6개의 알킬렌기를 나타낸다.

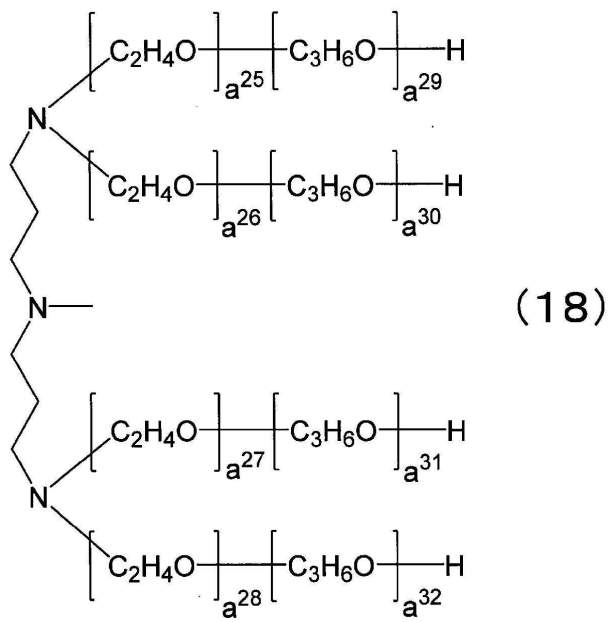
[0086] n^2 는 정수이며, 0~7을 나타낸다. X^7 및 X^8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 탄화수소기를 나타낸다. X^9 및 X^{10} 은 서로 동일해서 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. $A^{23} \sim A^{24}$ 는 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다.

[0087] 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가 분자 내에 갖는 3급 아미노기의 합계수는 2~9이지만, 안료 표면에서의 흡착성을 높여서 안료 응집물을 유래로 하는 은합금막 상에서의 현상 잔사의 억제 효과가 우수한 점에서, n^1 이 1 이상인 것이 바람직하다. 안료의 표면과 은합금막의 표면에서의 가교 흡착을 억제하고, 분산제를 유래로 하는 은합금막 상에서의 현상 잔사의 억제 효과가 우수한 점에서, n^1 이 5 이하인 것이 바람직하다. 즉, 분자 내에 갖는 3급 아미노기의 합계수는 3~7의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 분산 안정화 효과가 우수한 점에서, A^9 및 A^{10} 은 각각 탄소수 2~4개의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 직쇄상 알킬렌기가 바람직하다. 즉, 구체적으로는 에틸렌기, 프로필렌기 또는 부틸렌기가 바람직하다. *는 탄소수 1~5개의 알킬렌기 또는 탄소수 1~5개의 알킬기의 결합 부위인 것이 바람직하고, 탄소수 1~5개의 알킬렌기가 보다 바람직하다. 이상의 관점은 일반식(17)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 대해서도 마찬가지로 적용된다.

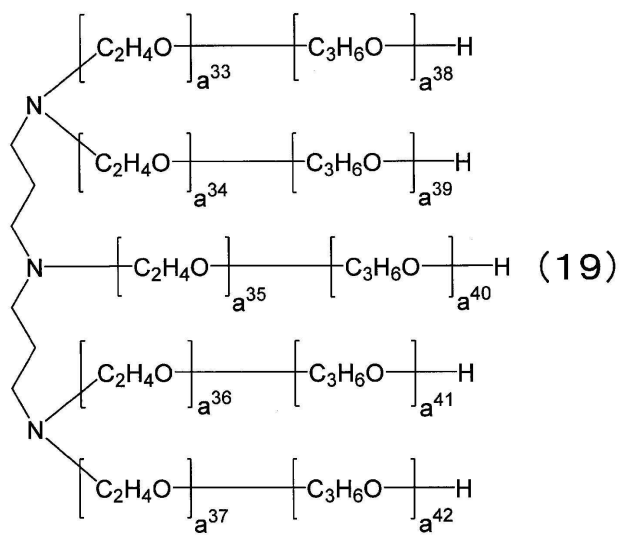
[0088] 이들 수지를 합성하는 방법으로서 1급 아미노기를 갖는 지방족 아민을 모체 원료로서, 상술의 방법에 의해 폴리옥시알킬렌쇄를 부가 중합하는 방법이 예시된다. 1급 아미노기를 갖는 지방족 아민으로서, 예를 들면 에틸렌디아민(질소 원자의 수: 2), 디에틸렌트리아민(질소 원자의 수: 3), 트리에틸렌테트라민(질소 원자의 수: 4), 테트라에틸렌펜타민(질소 원자의 수: 5), 펜타에틸렌헥사민(질소 원자의 수: 6), 헥타에틸렌옥타민(질소 원자의 수: 8), 디프로필렌트리아민(질소 원자의 수: 3), 프로필렌디아민(질소 원자의 수: 2), 헥사메틸렌디아민(질소 원자의 수: 2), N,N-비스(3-아미노프로필)메틸아민(질소 원자의 수: 3), 3-디에틸아미노프로필아민(질소 원자의 수: 2), 3-디메틸아미노프로필아민(질소 원자의 수: 2), 3-디에틸아미노에틸아민(질소 원자의 수: 2), 스펜트민(질소 원자의 수: 4)이 예시된다. 또한, 분산 안정성 및 은합금막 상에서의 현상성을 높이는 점에서, 원료 유래의 1급 아미노기(또는, 1급 아미노기 및 2급 아미노기)를 모두 3급 아미노기로 변환하는 것이 좋고, 또한 분자 내의 각 폴리옥시알킬렌쇄 길이를 정렬시키기 위해 촉매의 존재 하에서 합성하는 것이 바람직하다.

[0089] 촉매로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기계 알칼리 촉매를 사용할 수 있다. 유기 EL 표시 장치의 발광 특성에의 악영향을 회피하기 위해, 반응 종료 후에 촉매 포착제로 무기계 알칼리 촉매를 제거하고 나서 분산제로서 사용하는 것이 바람직하다. 촉매 포착제로서는 고체 산 흡착제가 좋고, 예를 들면 합성 규산알루미나가 예시된다. 또한, 1급 아미노기를 갖는 지방족 아민의 잔존은 산성 조건 하, 아질산나트륨을 작용시키고, 디아조화 분해에 의해 생기는 질소 가스의 방출에 의해 판정할 수 있다. 또한, 적외 흡수 스펙트럼을 사용하고, 파장 1550cm^{-1} 에 있어서의 흡수 피크에 의해 잔존 2급 아미노기의 유무를 확인할 수 있고, 한편 1600cm^{-1} 에 있어서의 흡수 피크에 의해 1급 아미노기의 유무를 확인할 수 있다. 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 구조는 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물을 원심 분리 등의 방법에 의해 농축한 후 컬럼 분리하고, NMR, IR, 질량 스펙트럼 등의 공지 방법을 이용하여 해석할 수 있다.

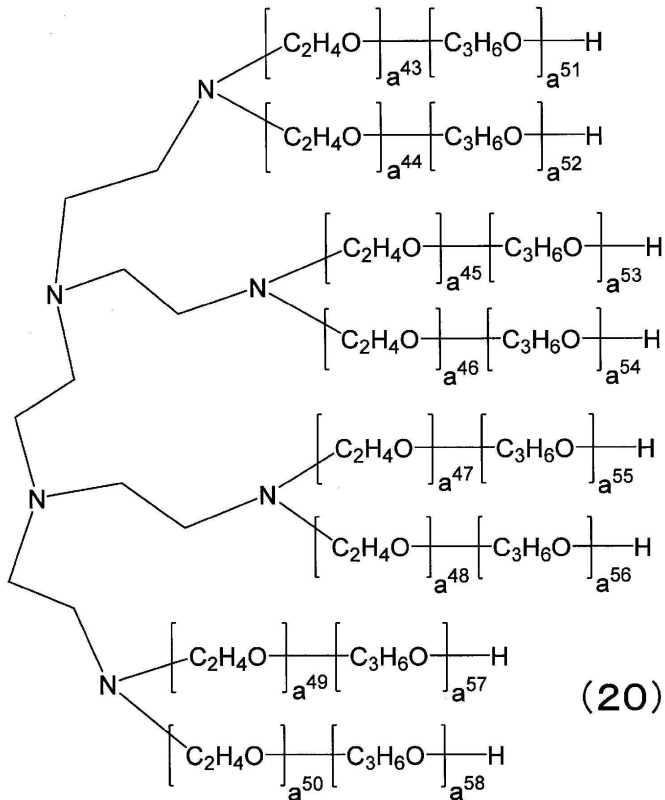
[0090] 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 3급 폴리아민 주쇄로서는 직쇄상이어도 좋고 분기상이어도 좋지만, 분산 안정화 효과가 우수한 점에서, 직쇄상이 바람직하다. 3급 폴리아민 주쇄가 직쇄상일 때, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조는 3급 폴리아민 주쇄의 양 말단에만 배치된다. 즉, 본 발명의 네거티브형 감광성 조성물은 (b) 성분으로서, 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖고, 또한 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 분자 내에 2개 갖는 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 구체예로서, 일반식(18) 및 일반식(19)으로 나타내어지는 직쇄상의 3급 폴리아민 수지, 일반식(20)으로 나타내어지는 분기 상의 3급 폴리아민 수지를 이하에 예시한다. 또한, 일반식(17)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지로서는, 예를 들면 일반식(21)으로 나타내어지는 수지가 예시된다.



[0091]

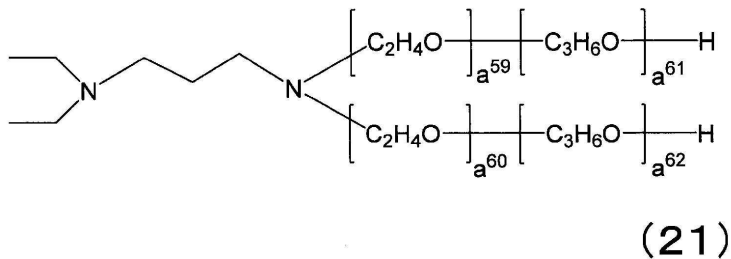


[0092]



[0093]

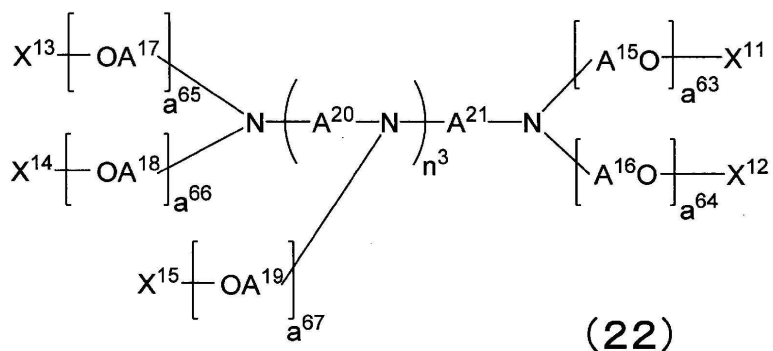
[0094] 일반식(18), 일반식(19) 및 일반식(20) 중, $a^{25} \sim a^{58}$ 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~20을 나타낸다.



[0095]

[0096] 일반식(21) 중, $a^{59} \sim a^{62}$ 는 정수이며, 각각 독립적으로 1~20을 나타낸다.

[0097] 본 발명의 감광성 조성물이 네거티브형 감광성을 갖는 경우, 또는 본 발명의 네거티브형 감광성 조성물은 (b) 성분으로서, 일반식(22)으로 나타내어지는 수지를 더 함유하는 것이 바람직하다. 일반식(22)으로 나타내어지는 수지는 상술의 (a-1) 성분 또는 (a-2) 성분의 분산 상태를 안정화시켜서 미노광부를 원래로 하는 현상 잔사를 억제하는 효과에 추가하여, 후술의 노광 공정에 있어서의 광경화를 촉진하고, 노광부 패턴 에지 저부의 경화 부족을 기인으로 하는 현상 잔사의 발생을 억제하는 효과를 나타낸다.

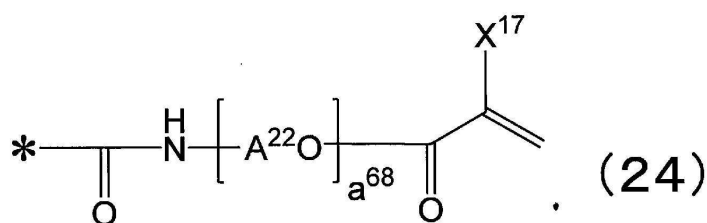
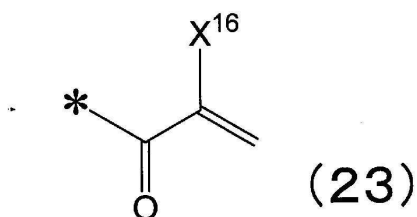


[0098]

[0099] 일반식(22) 중, $A^{15}O$, $A^{16}O$, OA^{17} , OA^{18} 및 OA^{19} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다.

[0100] A^{20} 및 A^{21} 은 각각 독립적으로 탄소수 2~6개의 알킬렌기를 나타낸다.

[0101] n^3 은 정수이고, 0~9를 나타낸다. $X^{11} \sim X^{15}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5개의 탄화수소기, 일반식(23)으로 나타내어지는 유기기 또는 일반식(24)으로 나타내어지는 유기기를 나타낸다. 단, X^{11} 및 X^{12} 중 적어도 어느 일방과 X^{13} 및 X^{14} 중 적어도 어느 일방이 일반식(23)으로 나타내어지는 유기기 또는 일반식(24)으로 나타내어지는 유기기이다. $a^{63} \sim a^{67}$ 은 정수이며, 각각 독립적으로 1~100을 나타낸다.



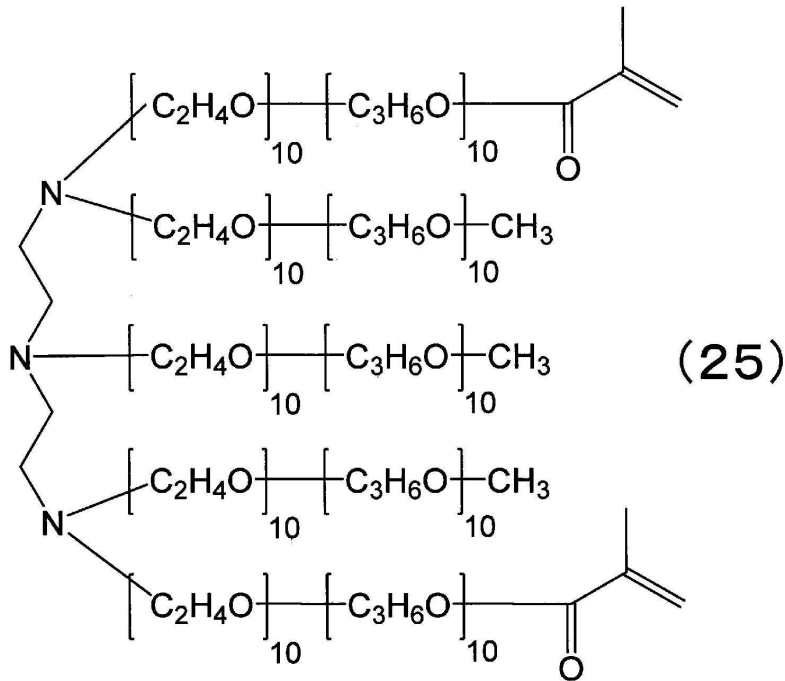
[0102]

[0103] 일반식(23) 중, *는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. X^{16} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

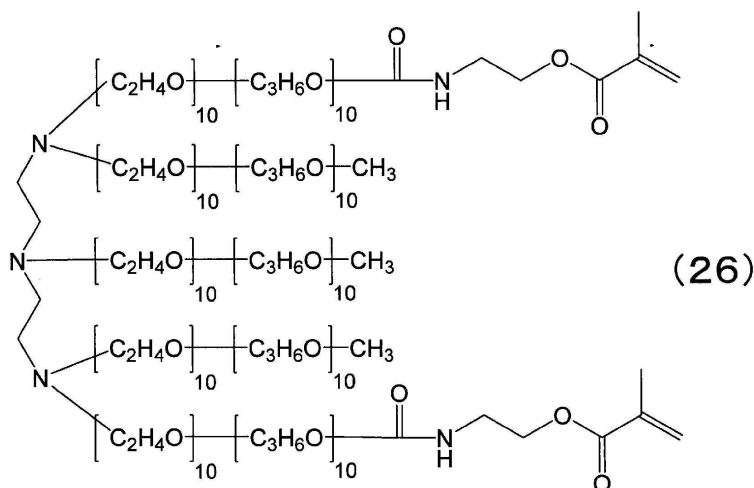
[0104] 일반식(24) 중, *는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. X^{17} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. $A^{22}O$ 는 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a^{68} 은 정수이며, 1~5를 나타낸다.

[0105] 일반식(22)으로 나타내어지는 수지는 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 유도화함으로써 합성할 수 있다. 유도화의 구체예로서는, 아크릴로일 염화물 및/또는 메타크릴로일 클로라이드 등의 라디칼 중합성 아실할라이드 화합물을 용액 중에서 반응시키고, 폴리옥시알킬렌쇄의 말단 수소 원자를 일반식(23)으로 나타내어지는 유기기로 변환한 후에 염소 이온을 제거하는 방법이 예시된다. 또한, 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트, 2-이소시아나토에틸아크릴레이트 및/또는 2-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)에틸이소시아네이트 등의 라디칼 중합성 이소시아네이트 화합물을 용액 중에서 반응시키고, 폴리옥시알킬렌쇄의 말단 수소 원자를 일반식(24)으로 나타내어지는 유기기로 변환하는 방법이 예시된다. 일반식(23)으로 나타내어지는 유기기 및/또는 일반식(24)으로 나타내어지는 유기기의 도입수는 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지가 갖는 폴리옥시알킬렌쇄의 말단에 위치하는 수소 원자와, 탄소수 1~5개의 탄화수소기의 비율을 조정해서 제어할 수 있다.

[0106] $A^{15}O$, $A^{16}O$, OA^{17} , OA^{18} , OA^{19} , A^{20} , A^{21} 및 n^3 의 바람직한 범위에 대해서는 상술의 일반식(16)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 있어서의 바람직한 범위와 동일한 관점이 적용된다. 일반식(22)으로 나타내어지는 수지의 구체예로서는, 구조식(25)으로 나타내어지는 수지, 구조식(26)으로 나타내어지는 수지가 예시된다.



[0107]



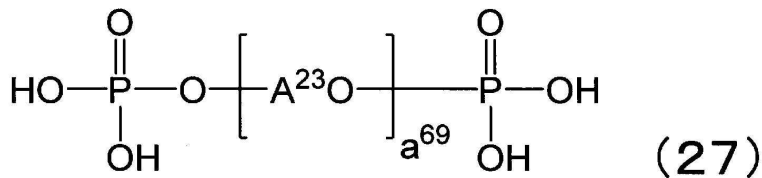
[0108]

[0109] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 (b) 성분으로서, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지를 더 병용해도 상관없다. (b) 성분내 속하고, 또한 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지로서는, 폴리아미드 폴리에스테르계 수지, 3급 아미노기를 갖는 A블록과 3급 아미노기를 갖지 않는 B블록을 포함하는 블록 중합형 아크릴계 수지, 3급 아미노기를 갖지 않는 구조 단위와 3급 아미노기를 갖는 구조 단위가 폴리머 측쇄에 불규칙하게 배치된 랜덤 중합형 아크릴계 수지가 바람직하게 예시된다.

[0110] 이들 수지를 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위에서, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지와 혼합해서 사용함으로써, 소망의 범위의 적정 현상 시간이 되도록 미노광부의 막의 현상액에 대한 용해 속도나 노광 감도를 조정해도 좋다. 폴리아미드 폴리에스테르계 수지로서는, 예를 들면 "DISPERBYK"(등록상표)-2200(BYK-Chemie GmbH제), "Solsperser"(등록상표) 11200, 동 28000, 동 32000, 32500, 32600, 33500, M385(이상, 모두 The Lubrizol Corporation제)이 예시된다. 블록 중합형 아크릴계 수지의 구체예로서는, 예를 들면 "DISPERBYK"(등록상표)-2000, "BYK"(등록상표)-6919(이상, 모두 BYK-Chemie GmbH제)나, 일본 특허 공개 2019/89954호 공보에 기재된 수지가 예시된다. 랜덤 중합형 아크릴계 수지로서는, 일본 특허 공개 2013/245221호 공보에 기재된 라디칼 중합성기가 도입된 수지가 예시된다.

[0111] 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물 중에 있어서의 존재 형태로서는 적어도 일부의 3급 아미노기가 다른 함유 성분과 염을 형성하고 있어도 좋다. 염 형성 성분으로서 인산 에스테르계 수지가 좋고, 예를 들면 편말단에 인산기를 갖는 직쇄상 폴리에테르(또는 폴리에테르

폴리에스테르)계 수지나, 양말단에 인산기를 갖는 직쇄상 폴리에테르(또는 폴리에테르 폴리에스테르)계 수지가 예시되지만, 현상성이 우수한 점에서 양말단에 인산기를 갖는 직쇄상 폴리에테르계 수지가 보다 바람직하다. 편말단에 인산기를 갖는 직쇄상 폴리에테르 폴리에스테르계 수지의 구체예로서는, 폴리에틸렌글리콜과 폴리카프로락톤의 직쇄상 블록 공중합체의 편말단에 인산기를 갖는 인산 모노에스테르인 "DISPERBYK"(등록상표)-111(BYK-Chemie GmbH제)이 예시된다. 양말단에 인산기를 갖는 직쇄상 폴리에테르계 수지로서는 일반식(27)으로 나타내어지는 화합물이 예시되고, 그 함유량은 현상성 향상 효과와 분산 안정성을 양립하는 관점에서, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 대하여 0.5~20중량%가 바람직하다.



[0112]

[0113] 일반식(27) 중, A^{23} 은 탄소수 1~5개의 옥시알킬렌기를 나타낸다. a^{69} 는 정수이며, 20~100을 나타낸다.

[0114] $[\text{A}^{23}\text{O}]_{a^{69}}$ 로 나타내어지는 부분 구조는 현상성의 관점에서 옥시에틸렌기, 옥시n-프로필렌기 및/또는 옥시이소프로필렌기를 포함하는 폴리옥시알킬렌체인 것이 바람직하고, a^{69} 는 20~80인 것이 바람직하다.

[0115] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 (c) 감광제를 함유한다. 본 발명의 감광성 조성물이 네거티브형을 갖는 경우에 있어서의, 또한 본 발명의 네거티브형 감광성 조성물에 있어서의 감광제란 3급 아미노기를 갖지 않는 라디칼 중합성기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물, 및 광중합 개시제인 것을 의미하고, 양성분을 함유함으로써 자외선 등의 활성 화학선에 감광해서 라디칼 중합반응을 일으켜서 광경화하는 기능을 주고, 노광부가 현상액에 대하여 불용화하는 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다. 라디칼 중합성기로서는 비닐기, (메타)아크릴기가 예시되고, 광경화성이 우수한 점에서 (메타)아크릴기가 바람직하다. (메타)아크릴기란 메타크릴기 또는 아크릴기를 의미한다.

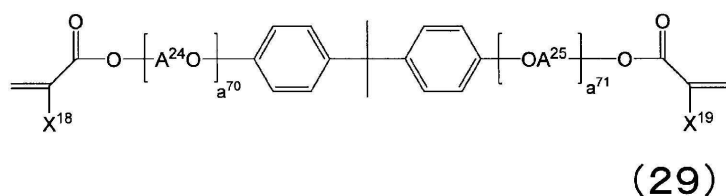
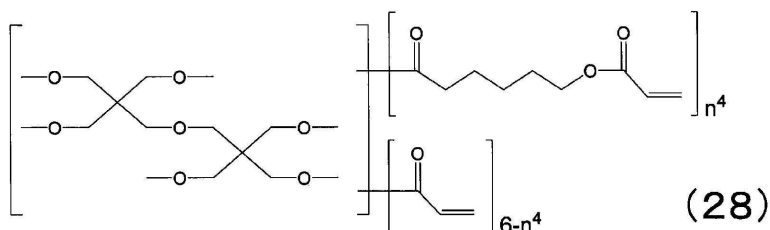
[0116] 3급 아미노기를 갖지 않는 라디칼 중합성기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸 디올디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨옥타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리스리톨노나(메타)아크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)플루오렌, DPHA-40H(2분자의 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트가 헥사메틸렌디이소시아네이트를 유래로 하는 우레탄 결합에 의해 연결된 구조를 갖는 10관능 모노머(Nippon Kayaku Seizo Co., Ltd. (제)), ϵ -카프로락톤 변성 6관능(메타)아크릴레이트, 비스페놀A 골격을 갖는 2관능(메타)아크릴레이트가 예시된다.

[0117] 현상 잔사의 억제와, 패턴 에지 형상을 양립하는 관점에서, 라디칼 중합성기를 분자 내에 5개 이상 갖는 화합물과, 4개 이하 갖는 화합물을 병용하는 것이 바람직하고, 6개 이상 갖는 화합물과, 2개 갖는 화합물을 병용하는 것이 보다 바람직하다.

[0118] 그 중에서도, 광경화성이 우수한 점에서, 일반식(28)으로 나타내어지는 ϵ -카프로락톤 변성 6관능 아크릴레이트가 바람직하고, 시판품의 구체예로서, 일반식(28) 중, n^4 가 2인 "KAYARAD"(등록상표) DPCA-20, n^4 가 3인 동 DPCA-30, n^4 가 6인 동 DPCA-60, n^4 가 6인 동 DPCA-120(이상, 모두 Nippon Kayaku Seizo Co., Ltd.제)이 예시된다.

[0119] 또한, 화소 분할층의 투명 도전막에 대한 밀착성을 향상할 수 있는 점에서, 일반식(29)으로 나타내어지는 비스페놀 A 골격을 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 시판품의 구체예로서, 일반식(29) 중, A^{24} 이 옥시에틸렌기이며, X^{18} 및 X^{19} 가 수소 원자이며, a^{70} 과 a^{71} 의 합이 4인 "라이트 아크릴레이트"(등록상표) BP-4EAL,

A²⁵가 옥시이소프로필렌기이며, X¹⁸ 및 X¹⁹가 수소 원자이며, a⁷⁰과 a⁷¹의 합이 4인 동 BP-4PA(이상, 모두 KYOEISHA CO., LTD.제)이 예시된다. 또한, 막의 소수성을 적절하게 높여서 현상 시의 박리를 억제하고, 화소 분할층의 패턴 에지를 저테이퍼 형상으로 하는 점에서, 플루오렌 구조를 갖는 2관능 아크릴레이트를 병용하는 것이 바람직하고, 구체예로서, OGSOL EA-0250P, 동 EA-0200, 동 EA-0300(이상, 모두 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.제)이 예시된다.



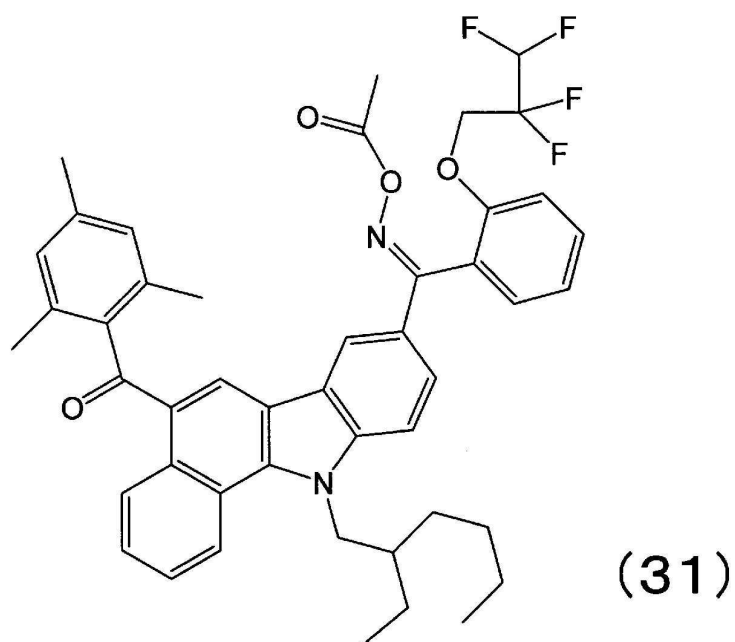
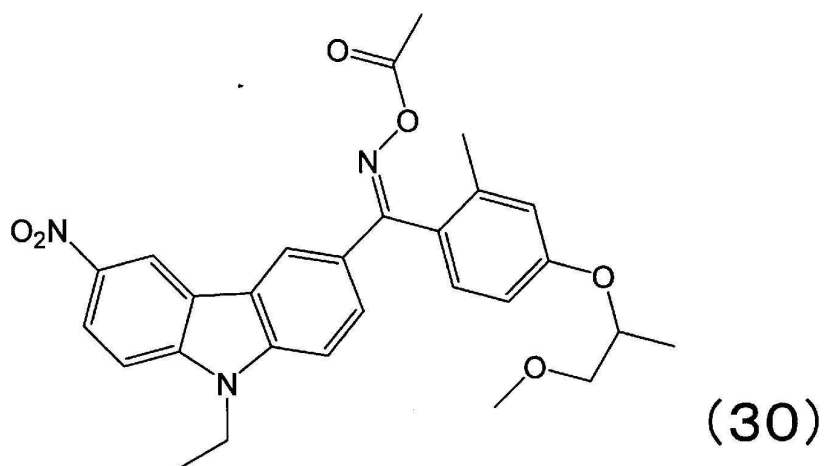
[0120]

[0121] 일반식(28) 중, n⁴는 정수이며, 1~6을 나타낸다.

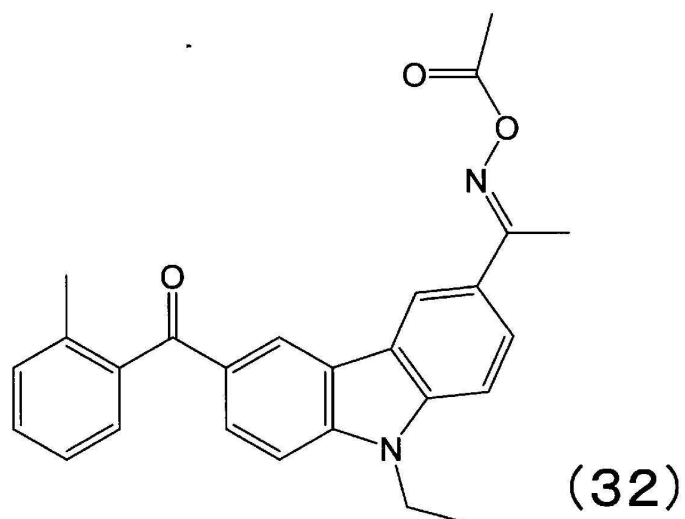
[0122] 일반식(29) 중, a⁷⁰ 및 a⁷¹은 정수이며, 1~4를 나타낸다. A²⁴O 및 A²⁵O는 각각 독립적으로 탄소수 1~3개의 옥시 알킬렌기를 나타낸다. X¹⁸ 및 X¹⁹는 서로 동일하고, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 3급 아미노기를 갖지 않는 라디칼 중합성 기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물의 함유량은 현상 잔사의 억제와, 패턴 에지의 저테이퍼 형상을 양립하는 관점에서, 네거티브형 감광성 조성물 중의 전고형분중, 10~40중량%가 바람직하다.

[0123] 광중합 개시제로서는, 예를 들면 옥심에스테르계 광중합 개시제, 알킬페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제가 바람직하게 예시된다.

[0124] 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는 구조식(30)으로 나타내어지는 화합물인 "ADEKA ARKLS"(등록상표) NCI-831E(ADEKA CORPORATION제, 「이하, NCI-831E」), 구조식(31)으로 나타내어지는 화합물, 일본 특허 공개 2008/100955호 공보에 기재된 화합물, 국제 공개 2006/018405 공보에 기재된 화합물, 구조식(32)으로 나타내어지는 화합물인 "Irgacure"(등록상표) OXE02(이하, 「OXE02」) 등이 예시된다. 또한, NCI-831E는 특허문헌 4에 기재된 NCI-831과 동일한 구조이다.



[0125]



[0126]

[0127] 알킬페논계 광중합 개시제로서는 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질)페닐)-2-메틸프로판-1-온인 "Omnirad"(등록상표) 127, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4-[모르폴리노부티로페논]인 "Omnirad"(등록상표) 369, 2-(디메틸아미노)-2-[4-메틸페닐]메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄온인 "Omnirad"(등록상표) 379EG(이상, 모두 I.G.M. Resins B.V.) 등이 예시된다. 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제로서는 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥시드인 "Omnirad"(등록상표) TPO H, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥시드인 "Omnirad"(등록상표) 819 등이 예시된다. 이들 광중합 개시제는 2종 이상을 조합시켜서 함유시켜도 좋고, 그 중에서도 노광시의 막의 저부 경화성이 우수하고, 현상 잔사의 억제가 우수한 점에서, 적어도 옥시메스테르계 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제의 함유량은 현상 잔사의 억제와, 패턴 에지의 테이퍼 형상을 양립하는 관점에서, 네거티브형 감광성 조성물 중의 전체 고형분 중, 1~10중량%가 바람직하다.

[0128] 한편, 본 발명의 감광성 조성물이 포지티브형 감광성 조성물인 경우, (c) 감광제란 퀴논디아지드 화합물을 의미하고, 자외선 등의 활성화학선으로 감광해서 인텐카르복실산을 발생하여 현상액에 대한 용해성을 높이는 기능을 주고, 노광부의 막의 용해성을 미노광부의 막의 용해성과 비교해서 상대적으로 높게 함으로써 포지티브형의 패턴을 형성할 수 있다. 퀴논디아지드 화합물로서는 노광 감도가 우수한 점에서 나프토퀴논디아지드 화합물이 바람직하다.

[0129] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 또한 (d) 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성 수지란 그 구조 중에 알칼리 가용성기로서, 카르복실기 및/또는 수산기를 갖고, 아미노기 및 인산기를 갖지 않고, 또한 상술의 (b) 성분에 속하지 않는 수지의 것을 말한다. 카르복실기 및/또는 수산기를 가짐으로써 현상액에 대한 용해성을 갖고, 네거티브형 또는 포지티브형의 포토리소그래피에 있어서 미노광부 또는 노광부를 선택적으로 제거하기 쉬워져, 화소 분할층의 패터닝성이 양호한 것이 된다.

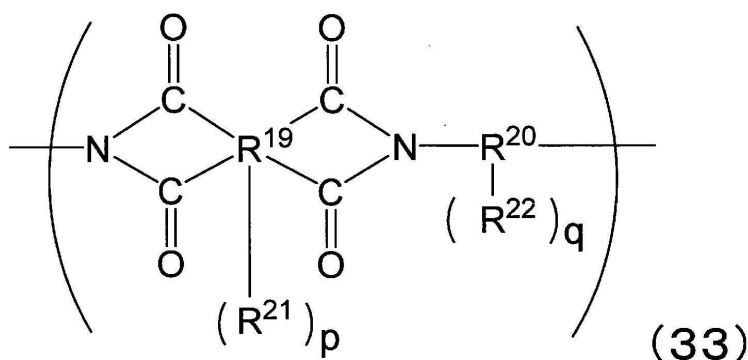
[0130] 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 알칼리 가용성 폴리이미드 수지, 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체(알칼리 가용성 폴리아믹산 수지), 알칼리 가용성 에폭시아크릴레이트 수지, 알칼리 가용성 카르도 수지, 알칼리 가용성 아크릴 수지, 알칼리 가용성 우레탄(메타)아크릴레이트 수지, 알칼리 가용성 폴리벤조옥사졸 수지, 알칼리 가용성 폴리벤조옥사졸 전구체, 알칼리 가용성 폴리실록산 수지, 알칼리 가용성 노볼락 수지 등이 예시된다. 이들을 2종 이상 조합시켜서 함유시켜도 좋다.

[0131] 또한, 본 명세서 중에 있어서, 알칼리 가용성 카르도 수지란 분자 내에 카르도 골격을 갖고, 또한 이미드 골격을 갖지 않는 알칼리 가용성 수지를 의미한다.

[0132] 한편, 카르도 골격을 갖는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 폴리이미드 수지는 알칼리 가용성 폴리이미드 수지로 분류되는 것으로 한다. 카르도 골격이란 환상 구조를 구성하는 환탄소 원자인 4급 탄소 원자에, 2개의 방향족기가 단결합에 의해 연결된 골격을 말한다.

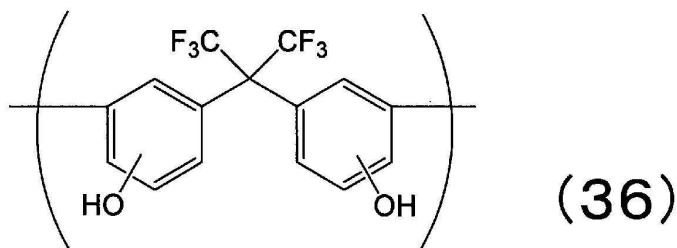
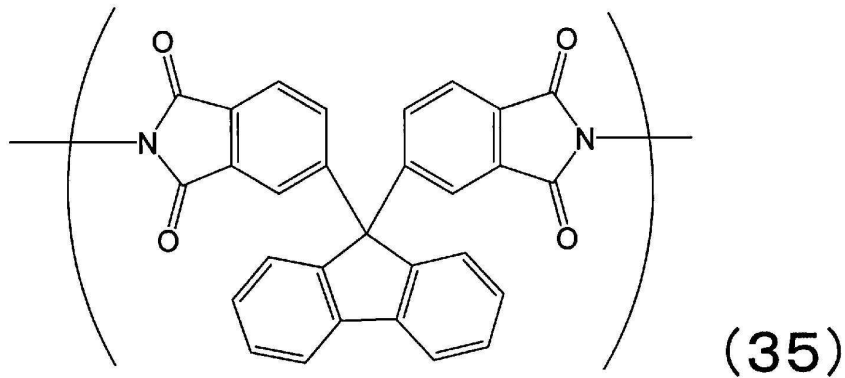
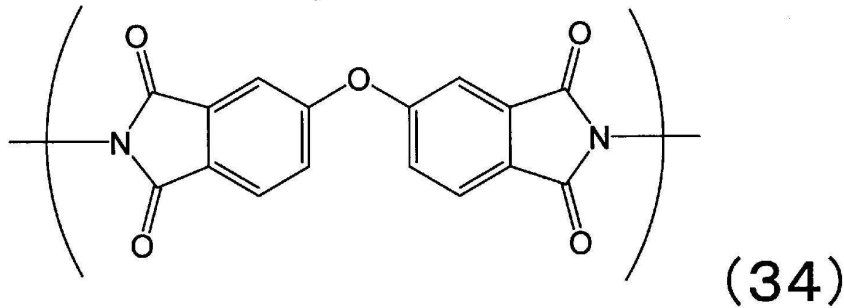
[0133] 그 중에서도, 냉동 하에 있어서, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 의한 분산 안정화 효과를 저해하는 일이 없는 점에서, 알칼리 가용성 폴리이미드 수지, 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 알칼리 가용성 아크릴 수지가 바람직하다. (d) 성분은 화소 분할층의 내열성을 향상시키는 점에서, 적어도 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 및/또는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0134] 알칼리 가용성 폴리아미드 수지로서는 폐놀성 수산기를 갖는 것이 바람직하고, 일반식(33)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 폴리아미드 수지가 예시된다.



[0135]

- [0136] 일반식(33) 중, R^{19} 는 4~10개의 유기기를 나타낸다. R^{20} 은 2~8개의 유기기를 나타낸다. R^{21} 및 R^{22} 는 페놀성 수산기를 나타낸다. p 및 q는 정수이며, 각각 독립적으로 0~6을 나타낸다.
- [0137] 일반식(33) 중, $R^{19}-(R^{21})_p$ 는 산 이무수물의 잔기를 나타낸다. R^{19} 는 방향족환 또는 환상 지방족기를 갖는 탄소 원자수 5~50개의 유기기가 바람직하다.
- [0138] 산 이무수물로서는, 예를 들면 피로멜리트산 이무수물, 3,3', 4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3', 4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 부탄테트라카르복실산 이무수물, 4,4-옥시디프탈산 이무수물, 1,2,3,4-시클로헥탄테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥토-7-엔-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄테트라카르복실산 이무수물이 예시된다.
- [0139] 일반식(33) 중, $R^{20}-(R^{22})_q$ 는 디아민의 잔기를 나타낸다. R^{20} 은 방향족환 또는 환상 지방족기를 갖는 탄소 원자수 5~40개의 유기기가 바람직하다.
- [0140] 디아민으로서, 예를 들면 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 디아미노디페닐에테르, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐프로판, 디아미노디페닐헥사플루오로프로판, 2,2'-비스트리플루오로벤지딘, 2,2'-비스트리플루오로벤지딘, 2,5-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 2,6-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄이 예시된다.
- [0141] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 분산 안정화 효과를 높이는 점에서, 후술하는 용제 중, 아세테이트계 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 아세테이트계 유기용제에 대한 용해도를 높이기 위해서, 일반식(33)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 폴리이미드 수지는 분자 내에 불소 원자를 갖는 것이 바람직하다.
- [0142] 구체예로서는, 구조식(34) 및/또는 (35)로 나타내어지는 산 이무수물 유래의 구조 단위와, 구조식(36)으로 나타내어지는 디아민 유래의 구조 단위를 갖는 수지가 바람직하게 예시된다.



[0143]

[0144]

알칼리 가용성 폴리이미드 수지의 산가는 현상 잔사를 억제하는 점에서, 100mgKOH/g 이상이 바람직하다. 현상 공정에서의 패턴 에지 박리를 억제하는 점에서, 산가는 400mgKOH/g 이하가 바람직하다. 산가란, 전위차 자동 적정 장치(AT-510; Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.제)를 사용하고, 적정 시약으로서 0.1mol/L의 NaOH/에탄올 용액, 적정 용제로서 크실렌/디메틸포름아미드=1/1(중량비)을 이용하여, 「JIS K2501(2003)」에 의거해, 전위차 적정법에 의해 측정해서 구할 수 있다.

[0145]

본 명세서 중, 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지란 에틸렌성 불포화 모노카르복실산이 갖는 카르복실기를 모체의 에폭시 수지가 갖는 에폭시기에 개환 부가시킴으로써 에틸렌성 불포화기를 도입하고, 또한 에폭시기의 개환에 의해 생긴 수산기의 적어도 일부에 다염기성 카르복실산(또는 그 무수물)을 부가시킴으로써 카르복실기를 도입해서 얻어지는 라디칼 중합성기를 갖는 산 변성 에폭시 수지 중, 분자 내에 카르도 골격을 갖지 않는 수지를 말한다. 「(메타)아크릴레이트 수지」라는 표기는 메타크릴기 및/또는 아크릴기를 갖는 수지인 것을 의미한다.

[0146]

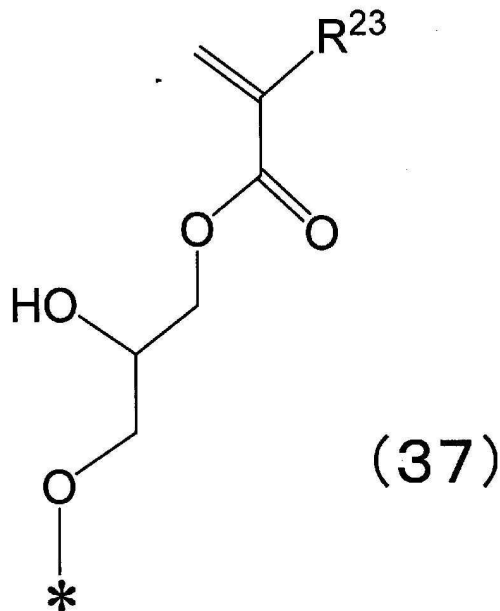
모체가 되는 에폭시 수지로서는 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지가 예시된다. 에폭시 수지를 변성하기 위해서 사용하는 에틸렌성 불포화 모노카르복실산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산이 예시된다. 다염기성 카르복실산(또는 그 무수물)로서는, 예를 들면 말레인산 무수물, 숙신산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물이 예시된다.

[0147]

알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지의 PGMEA 용액의 시판품으로서, 예를 들면 ZAR-1494H, ZAR-

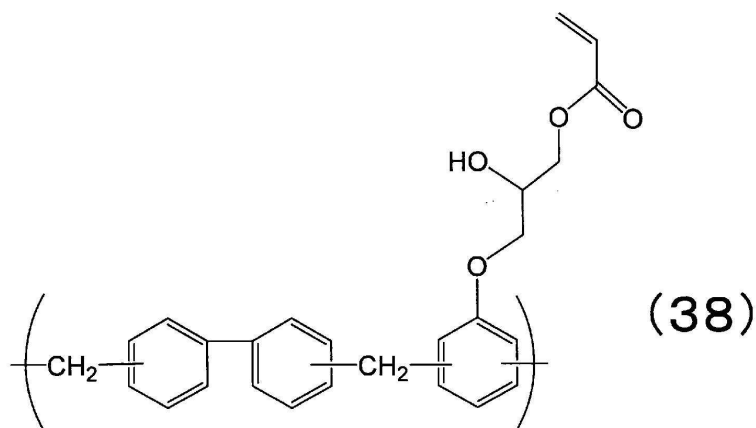
2001H, ZFR-1491H, ZCR-1569H, ZCR-1797H, ZCR-1798H, ZCR-1761H(모두, Nippon Kayaku Co., Ltd.제)가 예시된다.

[0148] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물에 바람직하게 사용할 수 있는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지로서는, 은합금막 상에서의 현상성이 우수한 점에서, 에폭시기의 개환에 의해 생긴 수산기를 잔기로써 갖는 일반식(37)으로 나타내어지는 구조를 갖는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지가 예시된다.



[0149]

[0150] 일반식(37) 중, *는 방향환을 구성하는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. R²³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 그 중에서도, 은합금막 상에서의 현상성이 우수한 점에서 일반식(37)으로 나타내어지는 구조에 추가하여, 비페닐 구조를 갖는 것이 좋고, 구체예로서, 일반식(38)으로 나타내어지는 구조를 갖는 것이 바람직하고, 상기 시판품의 군 중, ZCR-1569H, ZCR-1797H, ZCR-1798H, ZCR-1761H가 해당한다.



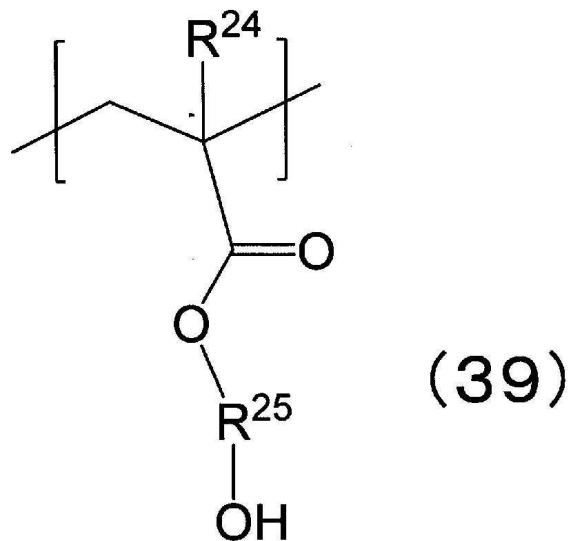
[0151]

[0152] 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지의 산가는 현상 잔사를 억제하는 점에서, 30mgKOH/g 이상이 바람직하다. 현상 공정에서의 패턴 에지 박리를 억제하는 점에서, 200mgKOH/g 이하가 바람직하다.

[0153] 알칼리 가용성 아크릴 수지로서는, 에틸렌성 불포화 이중결합을 분자 내에 1개 갖는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 2종류 이상 선택하고, 공중합해서 얻어지는 수지가 예시된다. (메타)아크릴레이트계 화합물로서는, 예를 들면 벤질(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸

(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, (메타)아크릴산, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 옥사졸리돈(메타)아크릴레이트, 트리스클로테카닐(메타)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0154] 그 중에서도, 은합금막 상에 있어서의 현상성을 향상시키는 점에서, (d) 성분은 구조식(39)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 아크릴 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 적당한 노광 감도와 현상액에 대한 용해 속도를 부여할 수 있는 점에서, 후술하는 후막 부위와 박막 부위를 면내에 갖는 화소 분할층을 하프톤 가공에 의해 형성하는 경우에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 이중결합을 분자 내에 1개 갖는 (메타)아크릴레이트계 화합물 중, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 유래의 구조단위가 구조식(39)으로 나타내어지는 구조 단위에 상당한다. 구체적으로는, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타아크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체, 아크릴산/4-히드록시부틸아크릴레이트/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체가 바람직하게 예시된다.



[0155]

[0156] 일반식(39) 중, R^{24} 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^{25} 는 2가의 연결 기이며, 탄소수 2~6개의 탄화수소기를 나타낸다.

[0157] 알칼리 가용성 아크릴 수지의 산가는 현상 잔사를 억제하는 점에서, 5mgKOH/g 이상이 바람직하다. 현상 공정에서의 패턴 에지 박리를 억제하는 관점에서, 200mgKOH/g 이하가 바람직하다.

[0158] 알칼리 가용성 수지로서, 상술의 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 및/또는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에 추가하여, 구조식(39)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 아크릴 수지를 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0159] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 용제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 용제를 함유함으로써 감광성 조성물의 점도를 소망의 도포방식에 따라 조정하고, 도포성을 향상시킬 수 있다.

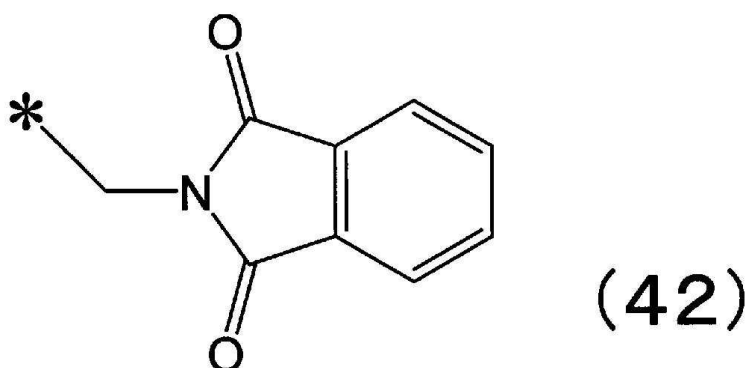
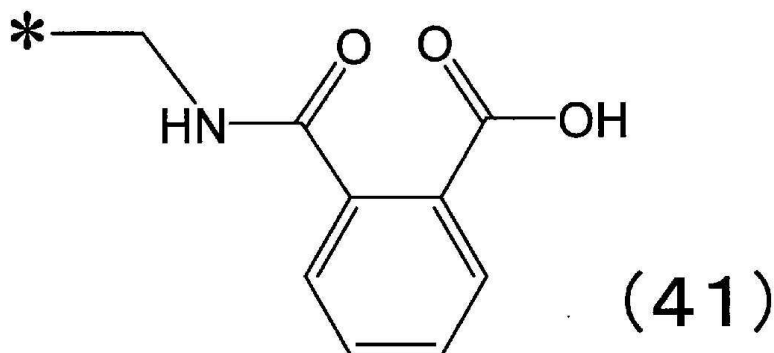
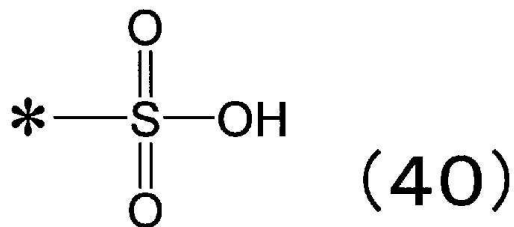
[0160] 용제로서는, 예를 들면 에테르계 용제, 아세테이트계 용제, 에스테르계 용제, 케톤계 용제, 알코올계 용제 등이 예시되고, 그 중에서도 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지의 분산 안정화 효과를 향상시킬 수 있는 점에서 아세테이트계 용제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0161] 아세테이트계 유기용제로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트가 예시된다. 그 중에서도, 분산 안정화 효과를 향상시킬 수 있는 점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, 「PGMEA」), 3-메톡시부틸아세테이트(이하, 「MBA」)가 바람직하다. 또한, 프리베이킹 시의 건조 속도를 조정하기 위해서, 3-메톡시-1-부탄올(이하, 「MB」)이나, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 소량 병용해도 좋다.

[0162] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 물을 더 함유하고 있어도 좋다. 물을 약간 함유시킴으로써 (a) 안료의 분산 안정성이 향상되는 경우가 있다. 물의 함유량은 감광성 조성물 중, 1중량% 이하가 바람직하고, 0.5중량% 이하가 보다 바람직하다. 물을 함유하는 경우, 그 일부가 안료 표면의 흡착수로서 존재하는 것이 바람직하다.

[0163] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 분산조제로서 유기 색소 유도체(시너지스트)를 함유해도 상관없다. 유기 색소 유도체란 산성 관능기, 염기성 관능기 및 중성 관능기로부터 선택되는 관능기가 유기 색소 골격과 결합한 화합물의 것을 말하고, 유기 색소 골격이란 안료 또는 염료 등의 색소를 유래로 하는 골격을 의미한다. 유기 색소 유도체는 복수종의 안료 표면에 있어서 분산제의 피흡착력의 차이를 적게 함으로써 특정한 안료가 선택적으로 재응집하는 경향이나, 저장 중의 색 분리를 억제할 수 있다.

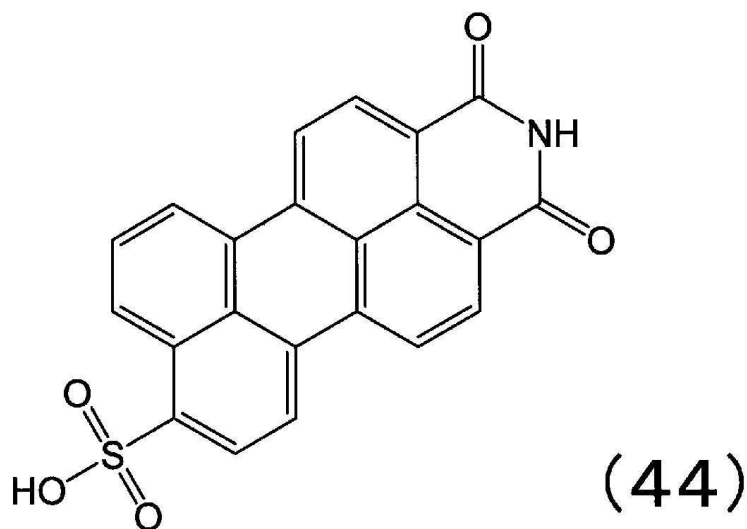
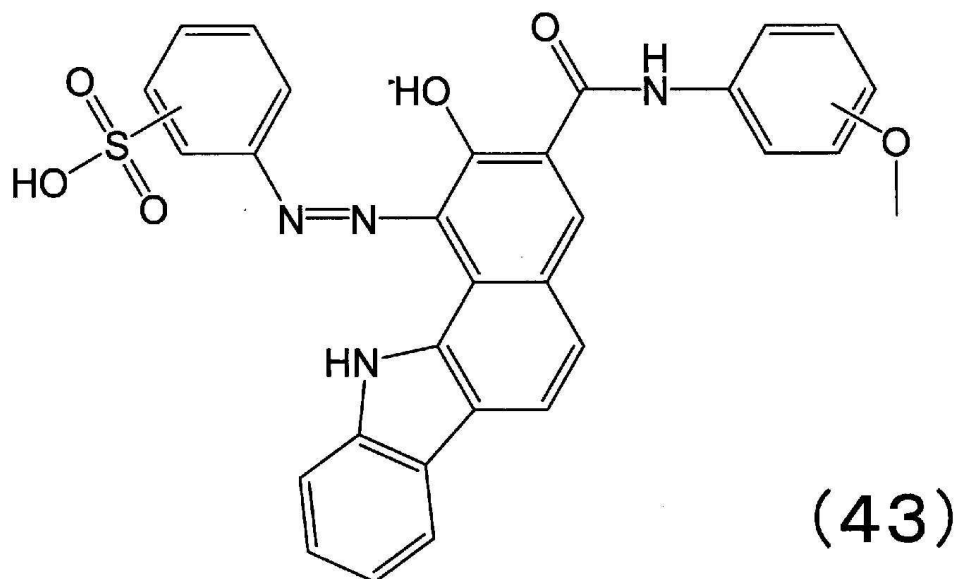
[0164] 모체가 되는 색소로서는 페릴렌계 색소, 페리논계 색소, 시아닌계 색소, 프탈로시아닌계 색소, 아조계 색소, 아조메틴계 색소, 안트라퀴논계 색소, 퀴나크리돈계 색소, 디옥사진계 색소, 크산텐계 색소, 트리아릴 메탄계 색소, 인디고계 색소, 티오인디고계 색소, 인디고이드계 색소, 퀴노프탈론계 색소가 예시된다. 산성 관능기로서는 구조식(40)으로 나타내어지는 술포기나, 구조식(41)으로 나타내어지는 카르복실기를 갖는 방향족기가 예시된다. 염기성 관능기로서는 술포아미드 구조 또는 트리아진환으로 이루어지는 연결기를 통해서 말단에 3급 아미노기를 1개 또는 복수 갖는 유기기가 예시된다. 중성 관능기로서는 구조식(42)으로 나타내어지는 프탈이미드 구조를 갖는 유기기가 예시된다.



[0165]

[0166] 구조식(40), 구조식(41) 및 구조식(42) 중, *는 색소 골격과의 결합 부위를 나타낸다.

[0167] (a-1) 성분에 대한 분산 안정화 효과를 높이는 점에서, 예를 들면 구조식(43)으로 나타내어지는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있는 경우가 있다. (a-2) 성분에 대한 분산 안정화 효과를 높이는 점에서는, 예를 들면 구조식(44)으로 나타내어지는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있는 경우가 있다.



[0168]

[0169] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 열가교제를 함유시켜도 좋다. 열가교제를 함유시킴으로써 화소 분할층 형성 후의 전극 표면의 평활성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 열가교제로서는 다관능 에폭시 화합물이 좋고, 바람직한 시판품의 구체예로서는 TEPIC-L, TEPIC-S, TEPIC-PAS(이상, 모두 Nissan Chemical Industries, Ltd.제), NC-3000, XD-1000, XD-1000H(이상, 모두 Nippon Kayaku Seizo Co., Ltd.제)가 예시된다.

[0170] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 기타 성분으로서, 계면활성제, 레벨링제, 산화방지제, 자외선흡수제 등을 더 함유해도 상관없다.

[0171] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물을 조제하는 방법으로서, 예를 들면 (a) 안료와 (b) 성분과 용제, 또는 (a-1) 성분 또는 (a-2) 성분과 (b) 성분과 용제를 혼합하고, 습식 미디어 분산 처리에 의해 안료 분산액을 제작하고, 이어서 (c) 감광제 및 기타 성분을 상기 안료 분산액 중에 첨가해 교반하고, 필요에 따라 필터 여과를 행함으로써 조제해도 좋다.

[0172] 습식 미디어 분산 처리를 행하기 위한 분산기로서는, 예를 들면 "REVO-MILL" (등록상표)(ASADA IRON WORKS.

CO., LTD.제), "NANO GETTER"(등록상표)(Ashizawa Finetech Ltd.제), "DYNO-MILL"(등록상표)(Willy A. Bachofen AG제), "SPIKE Mill"(등록상표)(INOUE MFG., INC.제), "SAND GRINDER"(등록상표)(DuPont 제) 등의 비드밀이 예시된다. 분산기용 미디어로서는 지르코늄 비드, 지르콘 비드 또는 무알칼리 유리 비드가 예시된다. 또한, 비드 직경은 0.03~5mmφ가 바람직하고, 진구도가 높을수록 바람직하다. 시판품의 구체예로서는 "TORAYCERAM"(등록상표)(TORAY INDUSTRIES, INC.제)가 예시되고, 후술하는 소망의 평균 분산 입자지름을 얻는 점에서, 특히 0.05mmφ, 0.4mmφ, 1mmφ, 5mmφ의 사용이 바람직하다.

- [0173] 습식 분산기의 운전 조건은 후술하는 안료의 평균 분산 입자지름이 소망의 범위가 되도록 적절히 설정하면 좋다. 안료 분산액 중, 또는 그것을 배합해서 얻어지는 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물 중에 함유하는 모든 입자 성분의 평균 분산 입자지름은 화소 분할층의 형성 공정에 있어서 막 중에서의 안료 유래의 재결정 이물의 발생에 의한 전압 인가 시의 단락을 회피하는 점에서 30nm 이상이 바람직하고, 50nm 이상이 보다 바람직하다. 조대 입자에 의한 전압 인가 시의 단락을 회피하는 점에서, 200nm 이하가 바람직하고, 150nm 이하가 보다 바람직하다. 평균 분산 입자지름이란 광원(파장 532nm/10mW, 반도체 여기 고체 레이저)에 대한 광산란 강도를 기준으로 한 안료 입자의 2차 입자지름 D50(누적 50% 평균 지름)이며, D50은 동적 광산란법의 입도 분포 측정 장치 「SZ-100(HORIBA, Ltd.)」을 이용하여, 정밀한 입자지름의 측을 기점(0%)으로 한 누적 평균 지름으로서 산출할 수 있다.
- [0174] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물은 화소 분할층 형성의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0175] 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물을 사용한 화소 분할층을 형성하는 방법에 대해서 설명한다. 화소 분할층은, 예를 들면 도포 공정, 프리베이킹 공정, 노광 공정, 현상 공정, 큐어 공정을 이 순서로 포함하는 포토리소그래피법에 의할 수 있다.
- [0176] 도포 공정에 있어서는 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물을 기판에 도포해서 도포막을 얻는다. 기판 으로서는, 예를 들면 톱 에미션형의 유기 표시 장치를 제조하는 경우, 도포 공정에 사용하는 도포 장치로서는, 예를 들면 슬릿 코터, 스핀 코터, 그라비아 코터, 딥 코터, 커튼 플로우 코터, 롤 코터, 스프레이 코터, 스크린 인쇄기, 잉크젯이 예시된다. 화소 분할층은 패널 구성상, 큐어 공정 후의 시점에서 0.5~3μm 정도의 막두께가 되도록 형성되기 때문에, 박막 도포에 적합하고 도포 결함이 발생하기 어려워, 막두께 균일성과 생산성이 우수 하기 때문에, 슬릿 코터 또는 스핀 코터가 바람직하고, 액 절약의 관점에서 슬릿 코터가 보다 바람직하다.
- [0177] 프리베이킹 공정에 있어서는 가열에 의해 도포막 중의 용제를 휘산시킴으로써 프리베이킹막을 얻는다. 가열 장치로서는, 예를 들면 열풍 오븐, 핫 플레이트, 원적외선 오븐(IR 오븐) 등이 예시된다. 핀 갭 프리베이킹 또는 콘택트 프리베이킹을 행해도 상관없다. 프리베이킹 온도는 50~150℃가 바람직하고, 프리베이킹 시간은 30초간 ~30분간이 바람직하다. 막두께 균일성을 보다 향상시키기 위해서, 도포공정 후에 진공/감압 건조기에 의해 도 포막이 포함하는 용제의 일부를 휘산시킨 후에, 가열에 의한 프리베이킹 공정을 행해도 좋다.
- [0178] 노광 공정에 있어서는 프리베이킹막의 면측에서 노광 마스크를 통해서 활성화확선을 조사해서 노광막을 얻는다. 노광 공정에 사용하는 노광 장치로서는 스텝퍼, 미러 프로젝션 마스크 얼라이너(MPA), 패러렐 라이트 마스크 얼 라이너(PLA) 등이 예시된다. 노광 시에 조사하는 활성화확선으로서는 통상 j선(파장 313nm)과 i선(파장 365nm) 과 h선(파장 405nm)과 g선(파장 436nm) 등의 혼합선, 또는 i단선이며, 노광량은 통상 10~500mJ/cm²(i선 환산 값)이다.
- [0179] 노광 마스크로서는, 예를 들면 유리, 석영 또는 필름 등의 노광 파장에 있어서의 투광성을 갖는 기재의 편측의 표면에, 크롬 등의 금속이나 흑색 유기 수지로 이루어지는 노광광 차폐성을 갖는 박막이 패턴 형상으로 성막된 마스크가 예시된다. 개구부만 활성화확선을 투과시켜서 패턴 노광함으로써 노광부와 미노광부를 갖는 노광막을 얻는다.
- [0180] 노광부란 마스크 개구부를 통해서 노광광이 조사된 부위를 말하고, 미노광부란 노광광이 조사되지 않는 부위를 말한다. 또한, 패널 부재 구성에 있어서의 스페이서 기능을 겸비한 층으로서 사용하는 경우, 화소 분할층은 박 막 부위와 후막 부위를 면내에 갖고 있어도 좋다. 박막 부위와 후막 부위를 갖는 화소 분할층을 얻는 방법으로서 는 노광 공정에 있어서 노광광 영역의 광투과율이 다른 복수종의 개구부가 형성된 하프톤 노광 마스크를 통해서 패턴 노광하는 방법, 소위 하프톤 가공이 예시된다.
- [0181] 현상 공정에 있어서는, 본 발명의 감광성 조성물이 네거티브형 감광성 조성물인 경우, 미노광부만을 제거해서 패턴 형상의 현상막을 얻는다. 미노광부가 화소 분할층의 개구부가 되고, 전극이 노출된다. 포지티브형 감광성

조성물인 경우, 노광부를 제거해서 패턴 형상의 현상막을 얻는다. 노광부가 화소 분할층의 개구부가 되고, 전극이 노출된다. 개구부는 최종적으로 유기 EL 표시 장치에 있어서의 발광 화소부가 된다. 현상 방식으로는, 예를 들면 샤워 방식, 딥핑 방식, 패들 방식 등의 방법에 의해 알카리 수용액인 현상액에 노광막을 10초~5분간 침지하는 방법이 예시된다.

[0182] 패들 방식이란 현상액의 도포 또는 샤워 직후에 정치시킴으로써 미노광부를 용해해 제거하는 방식의 것을 말한다. 현상액으로서는 0.3~3.0중량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액(이하, 「TMAH」라고 한다)이 바람직하고, 2.38중량% TMAH 수용액이 통상 사용된다.

[0183] 또한, 현상 후에는 탈이온수의 샤워에 의한 세정 처리 및/또는 에어 분사에 의한 물 끓김 처리를 추가해도 상관없다.

[0184] 큐어 공정에 있어서는, 가열에 의해 현상막을 열경화시켜서 내열성을 향상시킴과 동시에, 수분, 침투해 잔류한 현상액 등의 성분을 휘산시킴으로써 화소 분할층을 얻는다. 가열 장치로서는, 예를 들면 열풍 오븐, IR 오븐 등이 예시된다. 가열 온도는 충분히 열경화해서 높은 발광 특성을 얻는 점에서 230~300℃가 바람직하다.

[0185] 이상의 각 공정을 거쳐 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물의 경화막을 포함하는 화소 분할층을 얻을 수 있다.

[0186] 화소 분할층의 막두께 1.0 μ m당의 광학 농도(Optical Density)는 외광 반사를 억제해서 표시 장치로서의 가치를 높이는 점에서, 0.5 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하다. 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 비점 등이 되는 화소의 발생을 억제하는 점에서, 2.5 이하가 바람직하고, 2.0 이하가 보다 바람직하다. 광학 농도란 투명 기재 상에 막두께 1.5 μ m의 막두께가 되도록 형성한 화소 분할층을 광학 농도계(X-Rite Inc.제; X-Rite 361T)를 이용하여 입사광 강도와 투과광 강도를 측정하고, 이하의 식으로부터 산출된 값을 막두께의 값인 1.5로 나눈 값인 것을 의미하고, 광학 농도가 높을수록 차광성이 높은 것을 나타낸다. 투명 기재로서는, 투명 유리 기재인 「TEMPAX(AGC Techno Glass Co., Ltd.제)」를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0187] 광학 농도= $\log_{10}(I_0/I)$

[0188] I_0 : 입사광 강도

[0189] I: 투과광 강도

[0190] 이어서, 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 포함하는 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치에 대해서 설명한다.

[0191] 유기 EL 표시 장치는, 예를 들면 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 구비하는 구성이 예시된다. 도 1에, 본 발명의 실시형태의 구체예로서 바람직하게 예시되는 유기 EL 표시 장치에 있어서의 TFT 기관의 단면도를 나타낸다.

[0192] 기재(6)의 표면에, 바텀 게이트형 또는 톱 게이트형의 TFT1(박막 트랜지스터)이 행렬 형상으로 설치되어 있고, TFT1과, TFT1에 접속된 배선(2)을 덮는 상태에서 TFT 절연층(3)이 형성되어 있다. 또한, TFT 절연층(3)의 표면에는 평탄화층(4)이 형성되어 있으며, 평탄화층(4)에는 배선(2)을 개구하는 콘택트홀(7)이 형성되어 있다. 평탄화층(4)의 표면에는 제 1 전극(5)이 패턴 형성되어 있고, 배선(2)에 접속되어 있다. 제 1 전극(5)의 패턴 둘레 가장자리를 둘러싸도록 해서 화소 분할층(8)이 형성되어 있다. 화소 분할층(8)에는 개구부가 형성되어 있고, 개구부에는 유기 EL 발광 재료를 포함하는 발광 화소(9)가 형성되어 있고, 제 2 전극(10)이 화소 분할층(8)과 발광 화소(9)를 덮는 상태에서 성막되어 있다. 이상의 적층 구성으로 이루어지는 TFT 기관을 진공 상태에서 밀봉한 후에 발광 화소부에 직접 전압을 인가하면, 유기 EL 표시 장치로서 발광 화소(9)를 발광시킬 수 있다.

[0193] 발광 화소(9)는 광의 3원색인 적색, 청색, 녹색 영역 각각의 발광 피크 파장을 갖는 다른 종류의 화소가 배열된 것, 또는 백색의 발광광을 발하는 발광 화소를 전면에서 제작하고, 별도의 적층 부재로서 적색, 청색, 녹색의 컬러 필터를 조합시킨 것이어도 좋다. 통상, 표시되는 적색 영역의 피크 파장은 560~700nm, 청색 영역의 피크 파장은 420~500nm, 녹색 영역의 피크 파장은 500~550nm이다. 발광 화소를 구성하는 유기 EL 발광 재료로서는 발광층에 추가하여 정공 수송층 및 전자 수송층을 더 조합시킨 재료를 적합하게 사용할 수 있다.

[0194] 발광 화소를 패턴 형성하는 방법으로는 마스크 증착법이 예시된다. 마스크 증착법이란 증착 마스크를 이용하여 유기 화합물을 증착해서 패터닝하는 방법이며, 구체적으로는, 소망의 패턴을 개구부라고 한 증착 마스크를 기관 측에 배치해서 증착을 행하는 방법이 예시된다. 고정밀도의 증착 패턴을 얻기 위해서는 평탄성이 높은 증

착 마스크를 기판에 밀착시키는 것이 중요하고, 일반적으로 증착 마스크에 장력을 작용하는 기술이나, 기판 배면에 배치한 자석에 의해 증착 마스크를 기판에 밀착시키는 기술 등을 사용할 수 있다.

[0195] 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치인 경우, 제 1 전극(5)으로서는, 금속 반사층의 표면에 투명 도전막이 적층된 적층 패턴이 예시된다. 톱 에미션형이란 발광 화소로부터 발광되는 발광광을 제 2 전극을 통해서 기판(6)과는 반대 방향으로 인출하는 발광 방식인 것을 말한다. 금속 반사층으로서는, 가시광선의 반사율과 도전성이 우수하기 때문에 은합금막이 통상 사용될 수 있다. 은합금이란 은과, 은 이외의 금속으로 이루어지는 합금이며, 또한 은 원자의 비율이 60.0~99.9중량%의 범위 내에 있는 합금인 것을 말한다. 가시광선의 반사율과 도전성을 높이는 점에서 90.0중량% 이상이 바람직하고, 화학적 안정성을 높이는 점에서 99.5중량% 이하가 바람직하다. 은합금의 구체예로서는, Ag/Cu(은과 구리의 합금), Ag/Cu/Pd(은과 구리와 팔라듐의 합금), Ag/Cu/Nd(은과 구리와 네오디뮴의 합금)이 바람직하게 예시된다. 유기 EL 발광 소자가 구비하는 제 1 전극 또는 후술하는 제 2 전극의 성막에 사용할 수 있는 스퍼터링용 은합금 타겟의 시판품으로서는 "DIASILVER"(등록상표) 시리즈(Mitsubishi Materials Corporation제)가 예시된다.

[0196] 투명 도전막으로서는 ITO(Indium Tin Oxide), ITZO(Indium Tin Zinc Oxide) 또는 IZO(Indium Zinc Oxide) 등의 도전성 금속 산화물을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 투명성과 도전성이 우수한 점에서 ITO가 통상 사용될 수 있다. 그 중에서도, 은합금의 열화를 억제하는 점에서, 어모퍼스 ITO(이하, 「a-ITO」라고 약기하는 경우가 있다) 또는 저결정성 ITO가 바람직하다. 본 명세서 중, 저결정성 ITO란 스퍼터법 등에 의해 얻어진 어모퍼스 ITO막을 140~200℃의 온도 영역에서만 열처리를 한 ITO를 의미한다. 어모퍼스 ITO 또는 저결정성 ITO는 화소 분할층 형성 시에 있어서의 큐어 공정(예를 들면, 230℃ 이상)에서의 열에 의해 실질적으로 고온 어닐링 처리되고, 최종적으로 얻어지는 발광 소자 중에서는 고결정성 ITO의 형태로 변환되어 있어도 상관없다.

[0197] 발광 화소의 휘도를 향상시키기 위해서, 반사율을 높이는 점에서 금속 반사층의 막두께는 50nm 이상이 바람직하고, 투과율을 높이는 점에서 투명 도전막의 막두께는 15nm 이하가 바람직하다.

[0198] 제 1 전극(5)을 형성하는 방법으로는 스퍼터법에 의해 금속 반사층을 전면성막한 후에 에칭용 포지티브형 레지스트를 포토리소그래픽법에 의해 패턴 형상의 레지스트막을 얻고, 레지스트 비형성부의 금속 반사층만을 에칭액에 의해 제거하고, 레지스트 박리액에 의해 레지스트막을 제거하고, 마찬가지로의 순서로 동 패턴 형상의 투명 도전막을 더 적층한다. 투명 도전막은 금속 반사층의 상부뿐만 아니라, 측면부를 덮도록 해서 형성되어도 상관없다. 또한, 측면부를 덮는 적층 구성이 아닌 경우, 금속 반사층과 투명 도전막을 일괄 형성해도 좋다. 금속 반사층의 기판에 대한 밀착성을 높이기 위해서, 기판/투명 도전막/금속 반사층/투명 도전막의 적층 구성이어도 좋다.

[0199] 은 합금막용의 에칭액으로서는, 예를 들면 인산과 질산의 혼산 등의 무기계 에칭액을 사용할 수 있다. 시판품으로서는, SEA-1, SEA-2, SEA-3, SEA-5(이상, 모두 Kanto Corporation제)가 예시된다. 결정성 ITO용의 에칭액으로서는, 예를 들면 염산 등을 함유하는 무기산계 에칭액을 사용할 수 있고, 시판품으로서는 ITO-02, ITO-301(이상, 모두 Kanto Corporation제)이 예시된다. 어모퍼스 ITO, IZO용의 에칭액으로서는, 예를 들면 옥살산 등을 함유하는 유기산계 에칭액을 사용할 수 있고, 시판품으로서는 ITO-07N, ITO-101N(이상, 모두 Kanto Corporation제)이 예시된다. 에칭용 포지티브형 레지스트로서는 알칼리 가용성 노블락계 수지를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물을 사용할 수 있다. 레지스트 박리액으로서는 유기 아민계 수용액을 사용할 수 있고, 시판품으로서는, 예를 들면 "언라스트"(등록상표) M6, 동 M6B, 동 TN-1-5, 동 M71-2(이상, 모두 Mitsuwaka Pure Chemicals Research Institute Ltd.)가 예시된다.

[0200] 제 2 전극(10)으로서는 가시광선의 투과성이 우수한 점에서, Ag/Mg(은과 마그네슘의 합금)로 이루어지는 은합금막을 바람직하게 사용할 수 있고, 스퍼터법에 의해 전면 성막해서 형성할 수 있다. 제 2 전극의 막두께는 전극의 단선을 회피하는 점에서 10nm 이상이 바람직하다. 투과율을 높여서 발광 화소의 휘도의 로스를 적게 하는 점에서, 40nm 이하가 바람직하다.

[0201] 기판(6)에 유리 등으로 대표되는 경질의 판 형상 기판을 사용하면, 굽힘이 불가능한 리지드 타입의 유기 EL 표시 장치로 할 수 있다. 유리로서는 알칼리 금속 원소의 함유량이 0.5% 미만이며, 규소를 주성분으로 하는 무알칼리 유리를 적합하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 열팽창계수가 작고, 250℃ 이상의 고온 프로세스에 있어서의 치수 안정성이 우수한 것이 좋고, 예를 들면 OA-10G, OA-11(이상, 모두 Nippon Electric Glass Co., Ltd.제), AN-100(Asahi Glass Co., Ltd.제)이 예시되고, 그 두께는 물리적 내구성의 관점에서 통상 0.1~0.5mm 이다.

- [0202] 한편, 기관(6)에 플렉시블 기관을 사용하면, 굽힘이 가능한 플렉시블 타입의 유기 EL 표시 장치로 할 수 있다. 플렉시블 기관으로서는 굴곡성이 높아 기계적 강도가 우수한 폴리이미드 수지로 이루어지는 기관을 적합하게 사용할 수 있고, 이것을 제작하는 방법으로서 폴리아미드산을 포함하는 용액을 가지지체의 표면에 도포하고, 이어서 300~500℃의 고온에서 가열 처리함으로써 폴리아미드산을 이미드화해서 폴리이미드 수지로 변환한 후에 가지지체를 레이저 등에 의해 박리하는 방법이 예시된다. 폴리아미드산은 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용제 중에서 반응시켜서 합성할 수 있고, 그 중에서도 열선펡창계수가 작아 치수 안정성이 우수한 점에서, 방향족 테트라카르복실산 이무수물의 잔기와, 방향족 디아민 화합물의 잔기를 갖는 폴리아미드산이 바람직하다. 구체예로서는 3,3', 4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물의 잔기와, p-페닐렌디아민의 잔기를 갖는 폴리아미드산을 예시할 수 있다. 그 두께는, 통상 10~40μm이며, 상기 무알칼리 유리를 사용하는 경우와 비교해서 기관(6)을 얇게 할 수 있다.
- [0203] 이어서, 본 발명의 제 3 형태인 유기 EL 표시 장치에 대해서 설명한다.
- [0204] 본 발명의 제 3 형태인 유기 EL 표시 장치는 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖고, 또한 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유하는 화소 분할층을 구비한다.
- [0205] 화소 분할층이 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖고, 또한 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지를 함유함으로써, 비점등이 되는 화소의 발생을 억제할 수 있다.
- [0206] 비점등이 되는 화소의 발생을 억제하는 관점에서, 유기 EL 표시 장치가 톱 에미션형인 것이 바람직하다.
- [0207] 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층은 막두께 0.5μm 이상 2.0μm 미만의 박막 부위와, 막두께 2.0μm 이상 5.0μm 이하의 후막 부위를 갖고, 상기 박막 부위와 상기 후막 부위의 막두께의 차가 1.0μm 이상인 부위를 갖는 것이 바람직하다. 하프톤 가공성의 관점에서, 상기 박막 부위와 상기 후막 부위의 막두께의 차는 1.0μm 이상 2.0μm 이하가 보다 바람직하다. 여기서 말하는 박막 부위, 후막 부위란 유기 EL 표시 장치의 표시 에리어 내에 있어서의 화소 분할층 중, 개구부 에지 부분 중 경사진 부위를 제외하고, 가장 막두께가 얇은 부위, 가장 막두께가 두터운 부위를 각각 의미한다.
- [0208] 막두께 2.0μm 이상 5.0μm 이하의 후막 부위는 스페이서로서 기능시키는 것이 바람직하다. 한편, 막두께 0.5μm 이상 2.0μm 미만의 박막 부위는 발광 화소를 배치하기 위한 개구부를 설치하는 것이 바람직하고, 격벽 형상으로 형성하는 것이 좋다. 또한, 박막 부위와, 후막 부위의 막두께의 차가 1.0μm 이상인 부위를 가짐으로써, 상술한 마스크 증착법에 의한 발광 화소의 패턴 형성 시, 후막 부위를 볼록부 형상의 스페이서로서 기능시키고, 증착 마스크와의 접촉에 의한 박막부의 손상이나, 증착 마스크 자체의 손상을 회피할 수 있고, 유기 EL 표시 장치를 생산할 때의 수율을 향상시킬 수 있다. 이러한 화소 분할층은 후막 부위를 갖는 층을 박막 부위를 갖는 층의 표면에 적층해서 2층으로 형성함으로써 얻어도 좋지만, 공정수의 삭감의 관점에서, 상술의 하프톤 가공에 의해 일괄적으로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0209] **실시예**
- [0210] 이하에, 본 발명을 그 실시예 및 비교예를 예시하여 상세하게 설명하지만, 본 발명의 형태는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0211] 우선, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 평가 방법에 대해서 설명한다.
- [0212] <필요 최저 노광량의 산출>
- [0213] 150mm×150mm의 무알칼리 유리 기관의 표면에, 스퍼터법에 의해 어모퍼스 ITO막을 전면 성막하고, 건조 질소 분위기 하 150℃ 30분간의 저온 어닐링 처리를 행하여, 막두께 10nm의 저결정성 ITO막을 구비하는 기관을 얻었다. 저결정성 ITO막의 표면에 네거티브형 감광성 조성물을 최종적으로 얻어지는 경화막의 두께가 1.5μm가 되도록 회전수를 조절해서 스핀 코터로 도포해서 도포막을 얻고, 핫 플레이트(SCW-636; Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.제)를 이용하여, 도포막을 대기압 하 100℃에서 2분간 프리베이킹하고, 프리베이킹막 형성 기관을 얻고, 그것을 2장으로 할단했다. 2.38중량% TMAH 수용액을 넣은 트레이에 일방의 프리베이킹막 형성 기관을 침지하고, 프리베이킹막을 용해시켜, 면내의 일부에 기관이 목시된 시점의 시간을 필요 최저 현상 시간으로 했다. 또한, 다른 일방의 프리베이킹막 형성 기관을 이용하여, 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; Union Optical Co., Ltd.제) i선만을 투과하는 i선 패스 필터를 셋팅해서 감도 측정용 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International, Inc.제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365nm)으로 패턴링 노광하고, 노광막을 얻었다. 이어서, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; TAKIZAWA SANGYO K. K.제)를

이용하여 필요 최저 현상 시간에 대하여 1.5배의 현상 시간, 2.38중량% TMAH 수용액으로 퍼들식 현상하고, 또한 탈이온수로 30초간 린싱한 후에 에어 블로우에 의해 건조시켜, 패턴 형상의 현상막을 구비하는 현상막 형성 기판을 얻었다. 이어서, FPD 검사 현미경(MX-61L; Olympus Corporation제)을 이용하여, 제작한 현상막의 해상 패턴을 관찰하고, 라인 앤드 스페이스 패턴의 개구 치수 $40\mu\text{m}$ 폭에 대하여, 마스크 바이어스+ $2\mu\text{m}$ 의 조건에서, 현상막의 패턴 선폴이 $42\mu\text{m}$ 에서 형성하는 노광량(mJ/cm^2 : i선 조도계의 값)을 네거티브형 감광성 조성물의 필요 최저 노광량(감도)으로 했다. 또한, 필요 최저 노광량의 산출을 위해 제작한 현상막 형성 기판을 후술하는 투명 도전막 상의 현상 잔사 평가용 기판으로서 그대로 활용했다.

[0214] <하프톤 가공에 있어서의 풀톤 노광량의 산출>

[0215] 상술과 마찬가지로의 방법으로 얻은 저결정성 ITO막을 구비하는 기판의 표면에 네거티브형 감광성 조성물을 최종적으로 얻어지는 경화막에 있어서 후술하는 풀톤 노광량의 조사를 거쳐 형성되는 후막 부위의 막두께가 $3.0\mu\text{m}$ 가 되도록 회전수를 조절해서 스핀 코터로 도포해서 도포막을 얻었다. 핫 플레이트를 이용하여 도포막을 대기압 하 100°C 에서 2분간 프리베이킹하고, 프리베이킹막 형성 기판을 얻고, 그것을 2장으로 할단했다. 2.38중량% TMAH 수용액을 넣은 트레이에 일방의 프리베이킹막 형성 기판을 침지하고, 프리베이킹 막을 용해시켜, 면내의 일부에 기판이 목시된 시점의 시간을 필요 최저 현상 시간으로 했다. 또한, 다른 일방의 프리베이킹막 형성 기판을 이용하여, 상술과 마찬가지로의 방법에 의해 감도 측정용 그레이 스케일 마스크를 통해서 초고압 수은등의 i선으로 패턴링 노광하고, 노광막을 얻었다. 이어서, AD-2000을 사용해서 필요 최저 현상 시간에 대하여 1.5배의 현상 시간, 2.38중량% TMAH 수용액으로 퍼들식 현상했다. 또한, 탈이온수로 30초간 린싱한 후에 에어 블로우에 의해 건조시켜, 패턴 형상의 현상막을 구비하는 현상막 형성 기판을 얻었다. 이어서, 공기 하 230°C 에서 30분간 가열해서 경화막 형성 기판을 얻고, 경화막의 막두께가 $1.5\mu\text{m}$ 로 형성되었을 때의 노광량(mJ/cm^2 : i선 조도계의 값)을 네거티브형 감광성 조성물의 하프톤 노광량으로 했다. 별도, 하프톤(hAlftONe) 노광량의 값에 100을 곱하고, 30으로 나눈 값을 풀톤 노광량으로 했다. 즉, 하프톤 노광량이란 풀톤 노광량의 30%에 상당한다.

[0216] (1) 경화막의 광학 농도($\text{OD}/\mu\text{m}$)의 평가

[0217] 실시예 1~16 및 비교예 1~10에 의해 얻어진 투명 유리 기재인 「TEMPAX(AGC Techno Glass Co., Ltd.제)의 표면에 두께 $1.5\mu\text{m}$ 의 경화막을 형성한 광학 농도 평가용 기판에 대해서, 광학 농도계(X-Rite Inc.제; X-Rite 361T)를 이용하여 막면측으로부터 면내 3개소에 있어서 전광학 농도(Total OD값)를 측정해서 평균값을 산출하고, 그 수치를 1.5로 나눈 값을 소수점 둘째자리를 사사오입한 소수점 첫째자리의 수치를 경화막의 두께 $1.0\mu\text{m}$ 당의 OD값($\text{OD}/\mu\text{m}$)으로 했다. $\text{OD}/\mu\text{m}$ 가 높을수록 차광성이 우수한 경화막이라고 하는 기준으로 평가를 행했다. 경화막을 형성하고 있지 않는 TEMPAX의 OD값을 별도 측정한 결과, 0.00이었기 때문에 광학 농도 평가용 기판의 OD값을 경화막의 OD값으로 간주했다. 경화막의 두께는 측정식 막두께 측정 장치(TOKYO SEIMITSU TANZO. CO., LTD.; SURFCOM)를 이용하여, 면내 3개소에 있어서 측정하고, 그 평균값의 소수점 둘째자리를 사사오입하고, 소수점 첫째자리까지의 수치를 구했다.

[0218] (2) 투명 도전막 상의 현상 잔사의 평가

[0219] 실시예 1~16 및 비교예 1~10에 의해 얻어진 투명 도전막 상의 현상 잔사 평가용 기판의 중앙부에 위치하는 개구부 10개소를 광학 현미경을 이용하여 배율 100배로 확대해서 관찰하고, 각 개구부에 있어서의 장경 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 미만의 현상 잔사의 개수를 계수했다. 개구부 1개소당으로 관측된 현상 잔사의 평균 개수로부터, 이하의 판정 기준에 의거하여 평가하고, AA 및 A~C를 합격, D~E를 불합격으로 했다. 단, 장경 $3.0\mu\text{m}$ 를 초과하는 잔사가 관찰된 경우에는 잔사의 평균 개수에 상관없이, E라고 평가했다.

[0220] AA: 현상 잔사가 전혀 관찰되지 않았다.

[0221] A: 5개 미만의 잔사가 관찰된다.

[0222] B: 5개 이상 10개 미만의 현상 잔사가 관찰된다.

[0223] C: 10개 이상 20개 미만의 현상 잔사가 관찰된다.

[0224] D: 20개 이상의 현상 잔사가 관찰된다.

[0225] E: 장경 $3.0\mu\text{m}$ 를 초과하는 현상 잔사가 관찰된다.

[0226] (3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가

[0227] 실시예 1~16 및 비교예 1~10에 의해 얻어진 은합금막의 표면 조도 평가용 기판에 대해서, 측정 항목 (i) 및

(ii)를 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 이하의 측정을 행하고, μm 의 단위로 출력된 값을 nm 의 단위로 환산하고, 소수점 둘째자리를 사사오입하여, 소수점 첫째자리까지의 수치를 구했다. 또한, 도 2에 최대 고저차(R_{max}^2)의 측정 개소를 나타내는 단면도를 나타낸다.

[0228] <측정 조건>

[0229] 원자간력 현미경: Dimension Icon(Bruker Corporation제)

[0230] 측정 에리어: $91.9\mu\text{m} \times 91.9\mu\text{m}$ (면내 256포인트 측정)

[0231] 시료 온도: 25°C

[0232] 출력값: 최대 고저차(R_{max})

[0233] 출력 단위: μm

[0234] <측정 항목>

[0235] (i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차(R_{max}^1)

[0236] (ii) 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은합금막의 표면의 최대 고저차(R_{max}^2)

[0237] R_{max}^2 로부터 R_{max}^1 을 뺀 값이, 초기 상태인 도포 전을 기준으로 해서 화소 분할층 형성 후의 변화를 의미하고, 그 값이 작을수록 은합금막의 표면 조도가 유지되고 있어 우수한 것을 나타낸다. 이하의 판정 기준에 의거하여 평가하고, AA 및 A~C를 합격, D~E를 불합격으로 했다.

[0238] AA: 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)이 5.0nm 미만이다.

[0239] A: 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)이 5.0nm 이상 10.0nm 미만이다.

[0240] B: 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)이 10.0nm 이상 50.0nm 미만이다.

[0241] C: 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)이 50.0nm 이상 100.0nm 미만이다.

[0242] D: 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)이 100.0nm 이상 200.0nm 미만이다.

[0243] E: 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)이 200.0nm 이상이다.

[0244] (4) 비점등이 되는 화소의 발생률(%)의 평가

[0245] 실시예 1~16 및 비교예 1~10에 의해 얻어진 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치를 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 직류 구동에 의해 500시간 발광시키고, 1부당 면내에 갖는 화소부 40개소를 배율 50배로 모니터 상에 확대 표시시켜서 관찰했다. 동일한 조건에서 제작한 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치 10부당에 포함되는 비점등이 되는 화소수를 계수하고, 이하의 식에 의해 비점등이 되는 화소의 발생률(%)을 구하고, 소수점 첫째자리를 사사오입한 값을 산출했다. 또한, 평가 대상으로 한 모든 화소의 합계수는 400이다. 이하의 판정 기준에 의거하여 평가하고, A~C를 합격, D~E를 불합격으로 했다.

[0246] 비점등이 되는 화소의 발생률(%)=비점등이 되는 화소의 합계수/모든 화소의 합계수 $\times 100$

[0247] A: 비점등이 되는 화소의 발생률이 10% 미만이다.

[0248] B: 비점등이 되는 화소의 발생률이 10% 이상 15% 미만이다.

[0249] C: 비점등이 되는 화소의 발생률이 15% 이상 20% 미만이다.

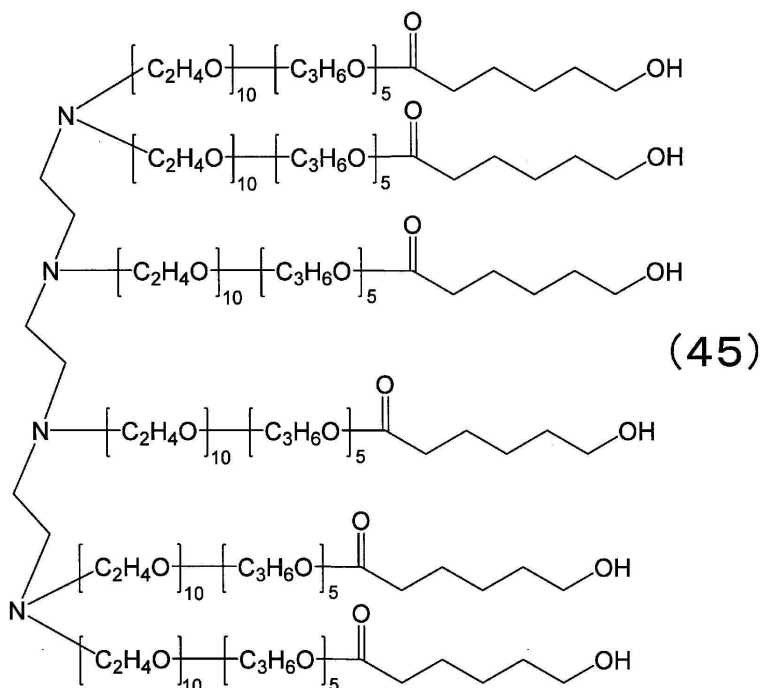
[0250] D: 비점등이 되는 화소의 발생률이 20% 이상 30% 미만이다.

[0251] E: 비점등이 되는 화소의 발생률이 30% 이상이다.

[0252] 이하에, 실시예 및 비교예에서 사용한 각종 원료에 대해서 화학 구조나 고형분 등의 정보를 나타낸다.

[0253] 「분산제 1」: 구조식(45)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다.

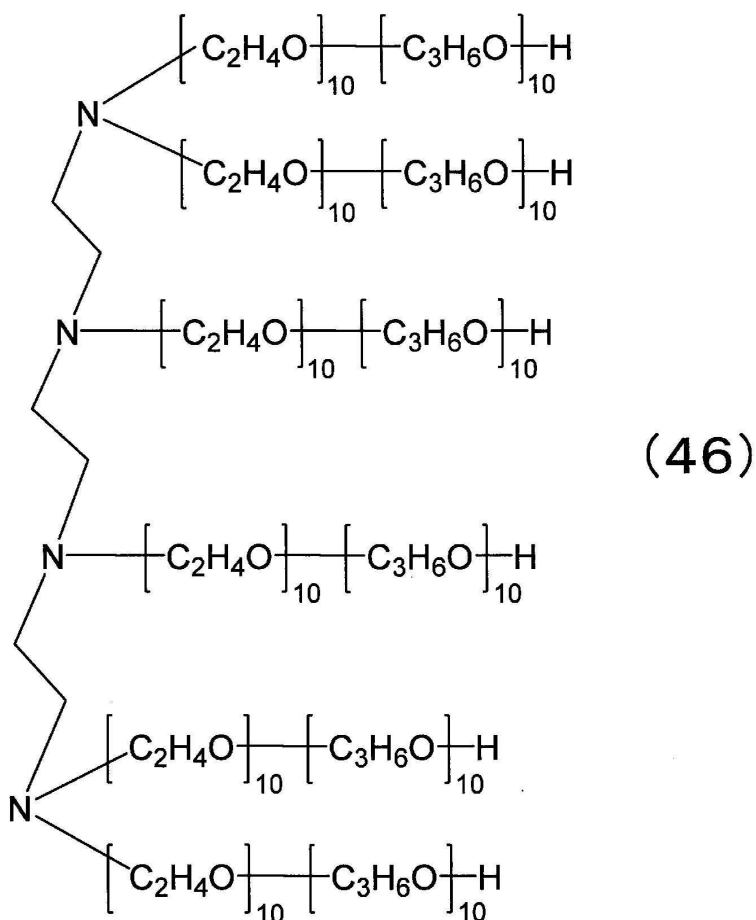
고형분 100중량%).



[0254]

[0255]

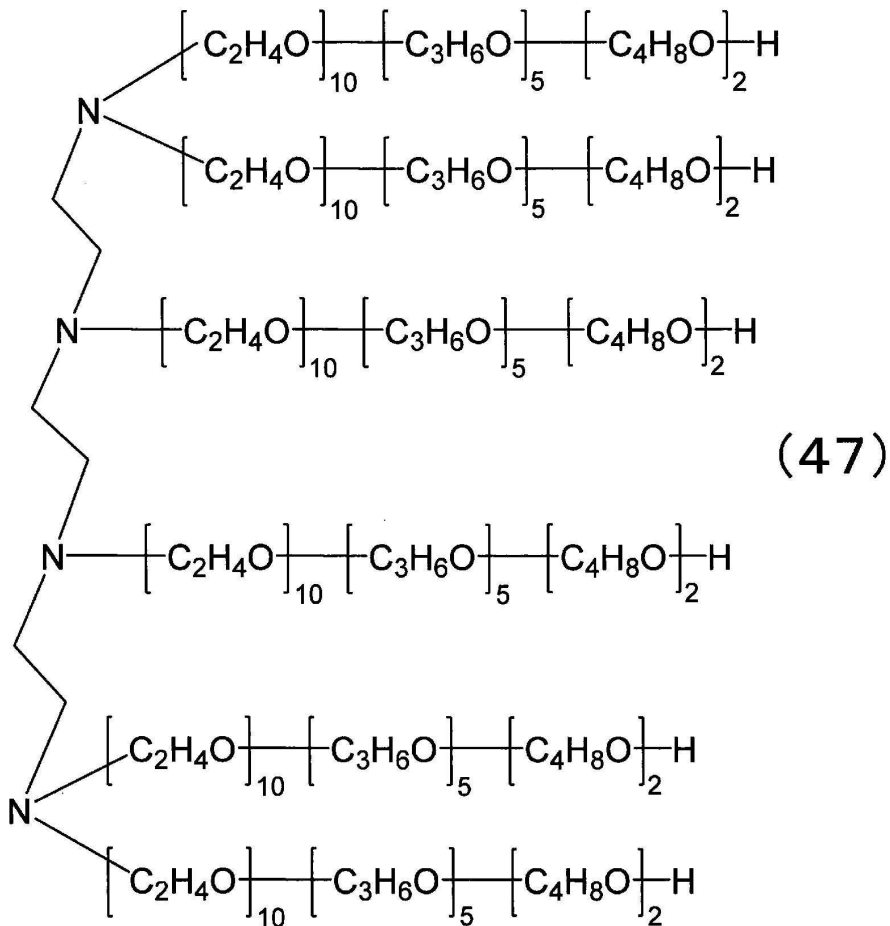
「분산제 2」: 구조식(46)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다. 고형분 100중량%).



[0256]

[0257]

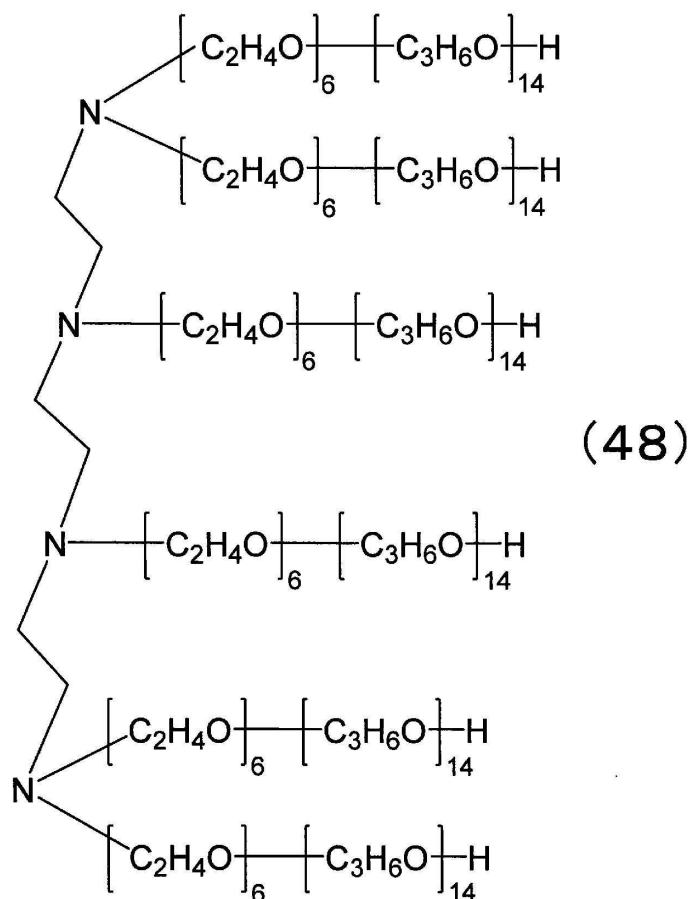
「분산제 3」: 구조식(47)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다. 고형분 100중량%).



[0258]

[0259]

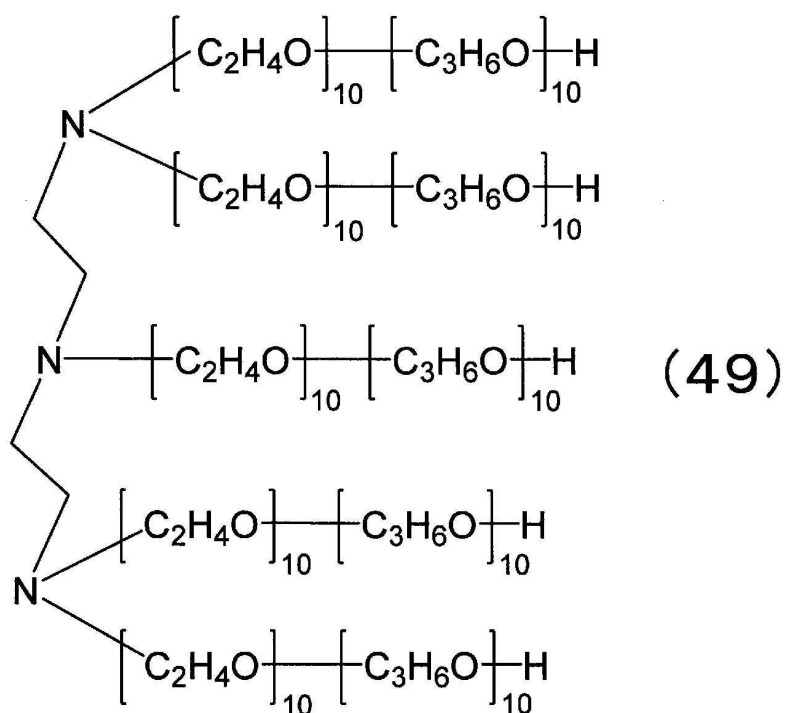
「분산제 4」: 구조식(48)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다. 고형분 100중량%).



[0260]

[0261]

「분산제 5」: 구조식(49)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다. 고형분 100중량%).

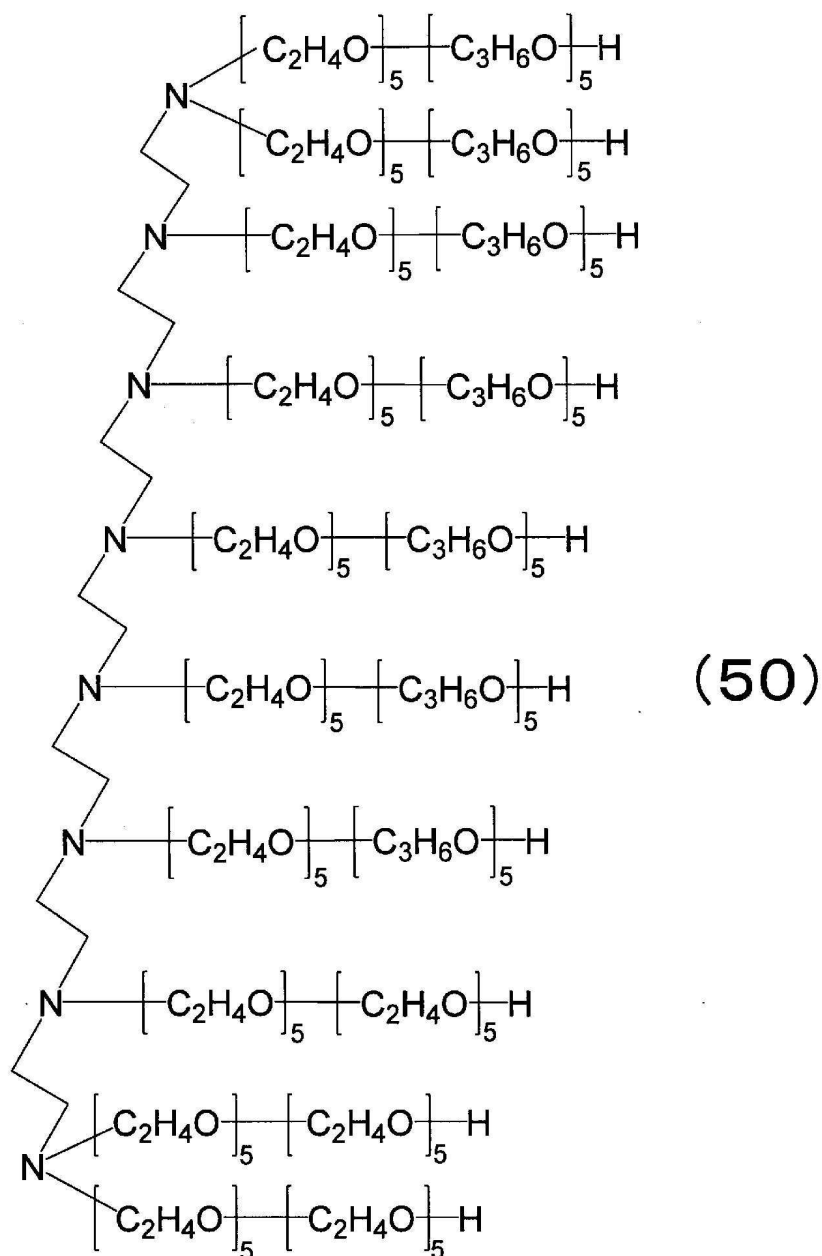


[0262]

[0263]

「분산제 6」: 구조식(50)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다.

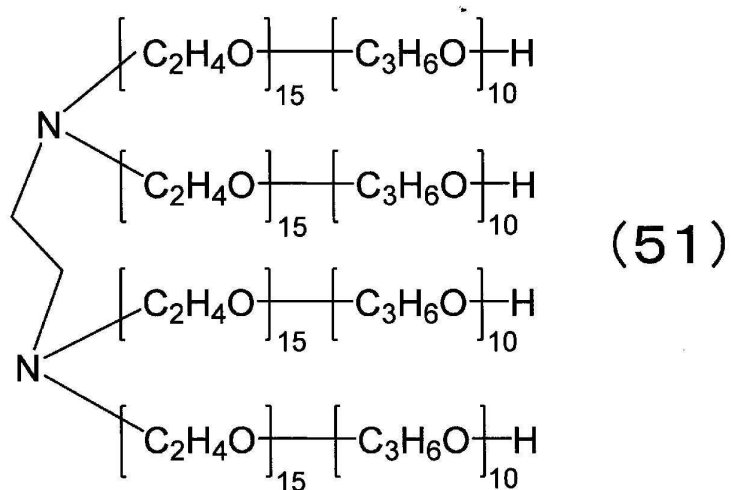
고형분 100중량%).



[0264]

[0265]

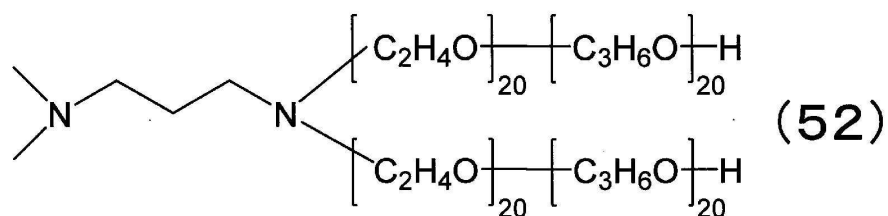
「분산제 7」: 구조식(51)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다. 고형분 100중량%).



[0266]

[0267]

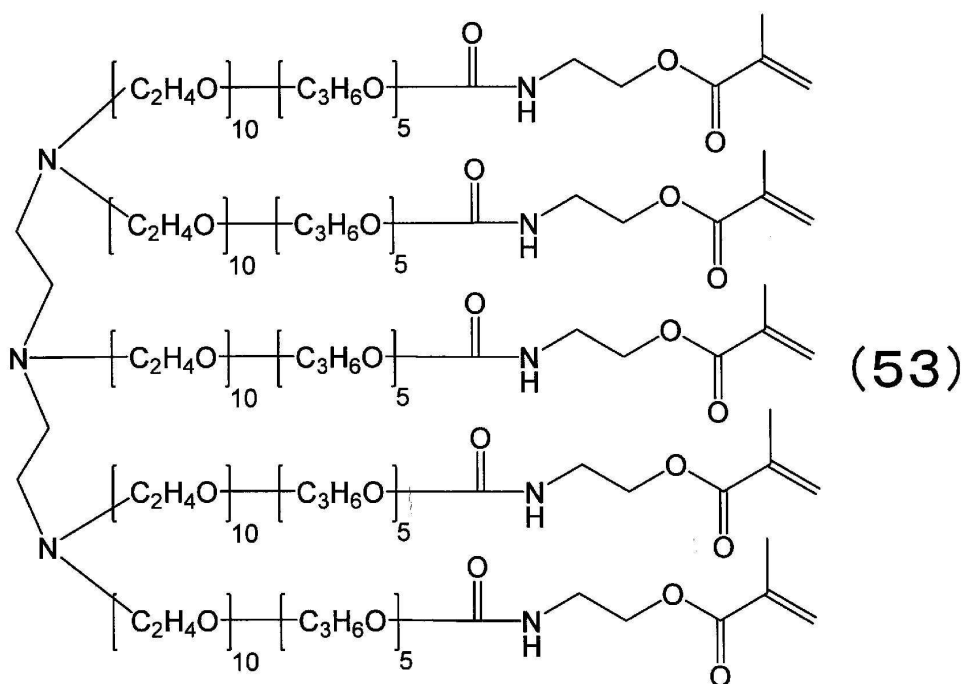
「분산제 8」: 구조식(52)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 수지에 상당한다. 고형분 100중량%).



[0268]

[0269]

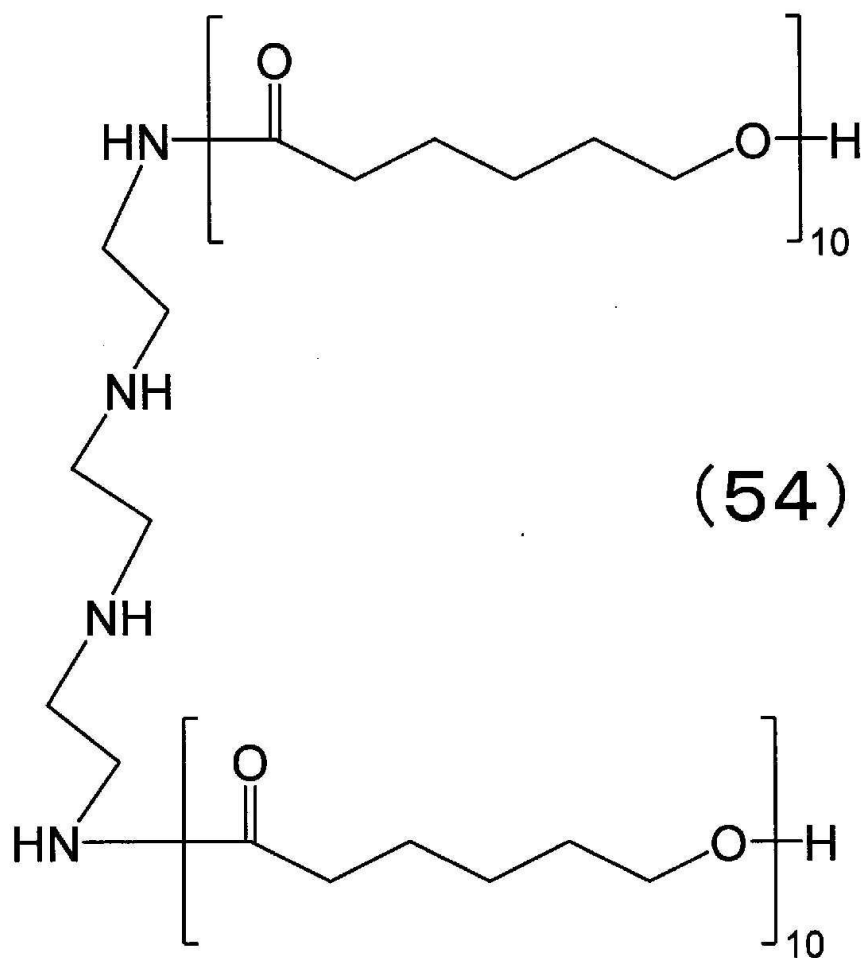
「분산제 9」: 구조식(53)으로 나타내어지는 화합물의 PGMEA 용액(일반식(22)으로 나타내어지는 수지에 상당한다. 고형분 20중량%).



[0270]

[0271]

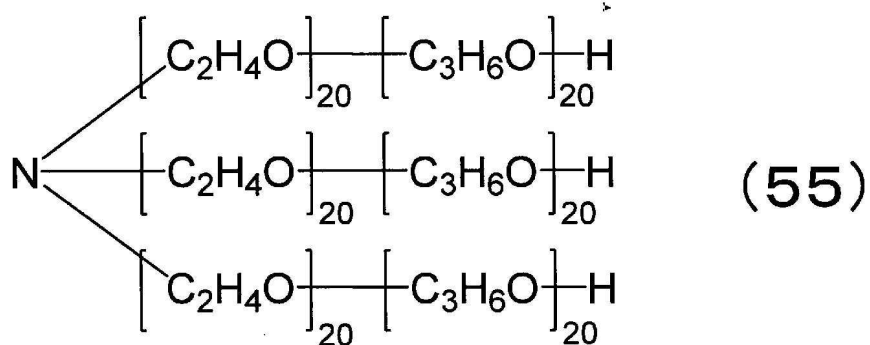
「분산제 10」: 구조식(54)으로 나타내어지는 화합물(일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지. 고형분 100중량%).



[0272]

[0273]

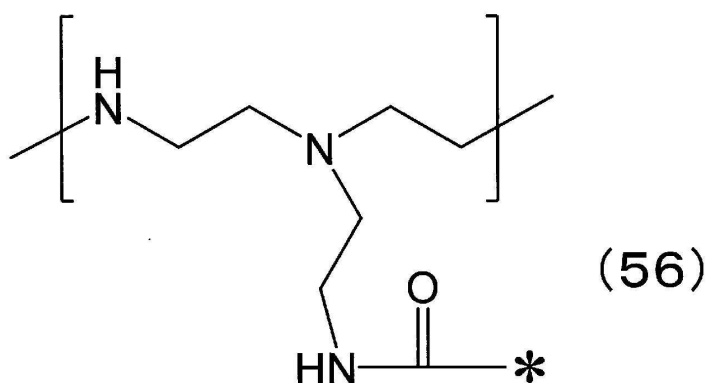
「분산제 11」: 구조식(55)으로 나타내어지는 화합물(3급 아미노기를 분자 내에 1개 갖는다. 고형분 100중량%).



[0274]

[0275]

「Solsperse24000GR」: 구조식(56)으로 나타내어지는 구조 단위를 분자 내에 갖는 화합물(The Lubrizol Corporation제: 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지이며, 폴리에틸렌이민을 유래로 하는 주쇄에 지방족쇄를 갖는 복수의 측쇄를 그래프트한 폴리머. 고형분 100중량%).



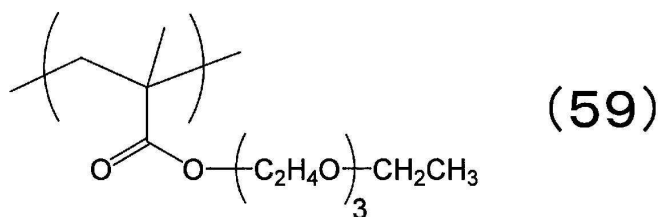
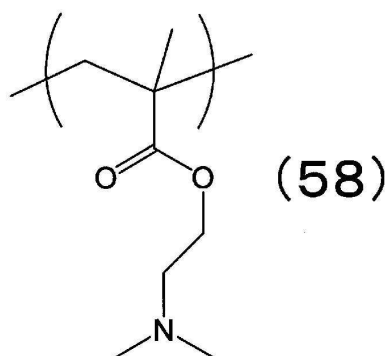
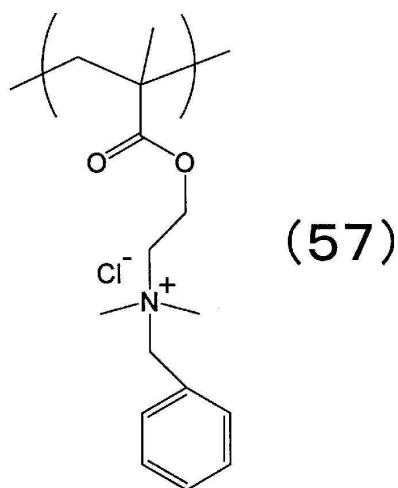
[0276]

[0277]

구조식(56) 중, *는 결합 부위를 나타낸다.

[0278]

「DISPERBYK-LPN21116」: 구조식(57)으로 나타내어지는 구조 단위와, 구조식(58)으로 나타내어지는 구조 단위와, 구조식(59)으로 나타내어지는 구조 단위를 분자 내에 갖는 화합물의 에틸렌글리콜모노부틸에테르/1-메톡시-2-프로필아세테이트 용액(BYK-Chemie GmbH제: 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지이며, 4급 암모늄 염기와 3급 아미노기를 갖는 블록형 아크릴 공중합체, 고형분 40중량%).



[0279]

[0280]

「Solsperse20000」: 옥시에틸렌 구조와 옥시프로필렌 구조를 갖는 직쇄상 폴리알킬렌쇄의 편말단에 3급 아미노기를 1개 갖는 수지(The Lubrizol Corporation제: 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지, 고형분 100중량%).

[0281]

「DISPERBYK-167」: 이소시아누레이트환과 폴리카프로락톤쇄를 분자 내에 갖는 우레탄 수지의 고형분 52중량% 용액(BYK-Chemie GmbH제: 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지).

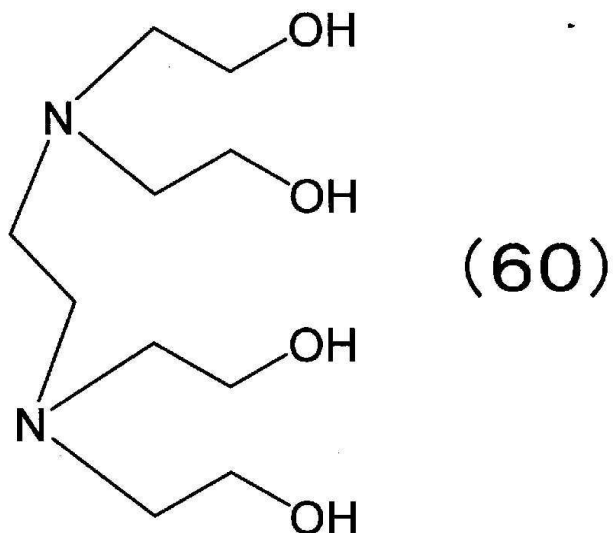
[0282]

「DISPERBYK-111」: 폴리에틸렌글리콜과 폴리카프로락톤의 직쇄상 블록 공중합체의 편말단에 인산기를 갖는 인산모노에스테르계 분산제(BYK-Chemie GmbH제: 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖지 않는 수지, 고형분 100

중량%).

[0283] 「분산조제 a」: 구조식(44)으로 나타내어지는 화합물.

[0284] 「분산제 12」: 구조식(60)으로 나타내어지는 화합물(본 명세서 중에 있어서의 수지에 속하지 않는 저분자 화합물. 고형분 100중량%).



[0285]

[0286] 분산제 1~12에 대해서, 분자 내에 갖는 3급 아미노기의 수나, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조의 유무 등의 정보를 정리해서 표 1에 나타낸다.

표 1

본산계의 명칭	본자 내에 갖는 3급 아미노기의 수	일반식(1)으로 나타내어지는 구조의 유무	일반식(2)으로 나타내어지는 구조의 유무	탄소수 1개 또는 2개의 옥시알킬 렌기를 포함하는 반복 단위의 합계 몰수	탄소수 3~5 개의 옥시알킬렌 기를 포함하는 반복 단위의 합계 몰수	탄소수 1개 및 2개의 옥시알킬렌 기를 포함하는 반복 단위의 합계 몰 수를 탄소수 3~5개의 옥시알킬렌 기를 포함하는 반복 단위의 합계 몰 수로 나눈 값
본산계 1	4	있음	없음	60	36	1.67
본산계 2	4	있음	없음	60	60	1.00
본산계 3	4	있음	없음	60	42	1.43
본산계 4	4	있음	없음	36	84	0.43
본산계 5	3	있음	없음	50	50	1.00
본산계 6	8	있음	없음	50	50	1.00
본산계 7	2	있음	없음	60	40	1.50
본산계 8	2	있음	없음	40	40	1.00
본산계 9	3	없음	있음	55	25	2.20
본산계 10	0	없음	없음	0	20	0.00
본산계 11	1	있음	없음	60	60	1.00
본산계 12	2	있음	없음	4	0	0.00

[0287]

[0288]

「ZCR-1569H」: 일반식(38)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지의 PGMEA 용액(Nippon Kayaku Seizo Co., Ltd.제: 고휘분 산가 98mgKOH/g: 중량 평균 분자량 4500: 고휘분 70 중량%).

[0289]

「ZCR-1797H」: 일반식(38)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지의 PGMEA 용액(Nippon Kayaku Seizo Co., Ltd.제: 고휘분 산가 98mgKOH/g: 중량 평균 분자량 6400: 고휘분 62 중량%).

[0290]

「WR-301」: 알칼리 가용성 카르도 수지의 PGMEA 용액(ADEKA제: 고휘분 산가98mgKOH/g: 중량 평균 분자량 5500: 고휘분 42중량%).

[0291]

「벤조디푸라논계 흑색 안료 1」: 구조식(4)로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료(BET법에 의한 비표면적 30m²/g).

[0292]

(합성예 1: 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A의 합성)

[0293]

건조 질소 기류 하, 150.15g의 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(0.41mol), 6.20g의 1,3-

비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산(0.02mol), 및 말단 밀봉제인 13.65g의 3-아미노페놀(0.13mol)을 유기 용제인 500.00g의 N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」)에 용해하고, 거기에 155.10g의 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물(0.50mol) 및 150g의 NMP를 첨가하여 20℃에서 1시간 교반하고, 또한 물을 제거하면서 180℃에서 4시간 교반했다. 반응 종료후, 반응액을 10L의 물에 투입하고, 생성된 침전물을 여과해서 모으고, 물로 5회 세정하고, 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조하고, 백색 분말상이며, 중량 평균 분자량(Mw)이 25000인 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A를 합성했다.

[0294] (합성예 2: 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 B의 합성)

[0295] 건조 질소 기류 하, 액온 120℃로 유지해서 교반 중의 260.83g의 PGMEA 중에, 팔메기를 이용하여 72.10g의 4-히드록시부틸아크릴레이트(0.50mol)와, 92.15g의 2-에틸헥실아크릴레이트(0.50mol)와, 1.47g의 아크릴산(0.02mol)과, 중합 개시제인 8.16g의 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트의 혼합물을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 최종적으로 얻어지는 공중합체의 중량 평균 분자량이 10000이 될 때까지 120℃에서 교반하여 공중합해서 수지 용액을 얻었다. 이것을 25℃로 냉각한 후에 PGMEA 를 이용하여 고형분 30중량%로 희석하고, 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 B를 얻었다. 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 B는 4-히드록시부틸아크릴레이트/2-에틸헥실아크릴레이트/아크릴산=49/49/2의 mol% 비율로 이루어지는 공중합체를 함유하는 PGMEA 용액이다.

[0296] (합성예 3: 실리카로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 벤조디푸라논계 흑색안료 2의 합성)

[0297] 500.00g의 구조식(4)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 4500.00g의 탈이온수를 넣은 유리 용기에 투입하고 디졸바로 교반하고, 수성 안료 현탁액의 예비 교반액을 얻었다. 이것을 튜브 펌프로 빨아올리고, 0.4 mm φ 산화지르코늄 비드(TORAY INDUSTRIES, INC. 제: TORAYCERAM(등록상표))가 충전을 75체적%로 충전된 베셀을 구비하는 비드밀 내에 송액하고, 토출량 300mL/min으로 2패스 분산을 행했다. 이어서, 0.05mm φ 산화지르코늄 비드(TORAY INDUSTRIES, INC. 제: TORAYCERAM(등록상표))가 충전을 75체적%로 충전된 베셀을 구비하는 비드밀 내에 송액해서 토출량 300mL/min으로 6시간 순환 분산을 행하고, 원래의 유리 용기 내에 전량을 토출시켜, 다시 디졸바로 교반했다. 수성 안료 현탁액 중 10mL를 샘플링하고, 구경 0.45mm의 시린지 필터로 여과한 결과, 폐색 하지 않고 전량을 통액할 수 있는 것을 확인했다. pH 미터를 그 선단 전극부가 유리 용기 내에서 교반 중인 수성 안료 현탁액의 액면으로부터 3~5cm의 깊이로 침지되도록 셋팅하고, 얻어진 수성 안료 현탁액의 pH를 측정한 결과, pH4.5(액온 25℃)를 나타냈다. 그 후, 교반하면서 수성 안료 현탁액의 액온을 40℃까지 승온하고, 30분 후에 일단 교반을 멈추고, 2분 후에 유리 용기의 바닥에 침강 퇴적물이 없는 것을 확인하고, 교반을 재개했다.

[0298] 구조식(4)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료 100중량부에 대하여, 실리카의 피복량이 10중량부가 되도록, 규산나트륨($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$: 산화나트륨으로서 10중량%, 이산화규소로서 30중량%: 알칼리성)을 탈이온수로 100배 희석한 액과, 0.001mol/L의 황산수용액을 수성 안료 현탁액의 pH가 2 이상 7 미만의 범위로 유지되도록 각각의 첨가 속도를 조절해서 동시에 병행 첨가하고, 구조식(4)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료의 표면에 실리카 수화물을 석출시켜서 피복했다. 이어서, 누체(Nutsche) 필터를 이용하여 여과 및 수세를 3회 반복해서 수용성 불순물의 일부를 제거해 정제했다. 이온성 불순물을 제거하기 위해, 각 50g의 양이온 교환수지와 음이온 교환수지(모두 ORGANO CORPORATION제: Amberlite)를 수성 안료 현탁액에 첨가해서 12시간 교반하고, 여과해서 흑색 여과물을 얻었다. 이것을 실온 90℃의 오븐 내에서 건조 공기 하 6시간 가열해서 수분을 제거해서 파우더화하고, 실온 250℃의 오븐 내에서 건조 공기 하 1시간 더 가열해서 탈수 소결시켜, 실리카로 이루어지는 피복층을 형성했다.

[0299] 최후에, 제트밀을 이용하여 건식 분쇄 처리를 30분간 행해서 정립하고, 벤조디푸라논계 흑색 안료 2를 460.50g 얻었다. 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 표면 및 할단면의 원소를 SEM-EDX로 해석하고, 안료 표면이 규소 원자와 산소 원자로 덮여져 있는 것을 확인했다. 또한, 실온 800℃의 전기로에서 6시간 소성함으로써 유기성분을 열분해시켜서 제거한 결과, 그 잔분의 중량으로부터 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 구성 성분이 핵인 100중량부의 구조식(4)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료와, 피복제인 10중량부의 실리카인 것으로 생각되었다. 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 BET법에 의한 비표면적은 40m²/g이었다.

[0300] (합성예 4: 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 C의 합성)

[0301] 65.07g의 2-히드록시에틸메타크릴레이트(0.50mol)와, 211.45g의 벤질메타크릴레이트(1.20mol)와, 25.83g의 메타크릴산(0.30mol)과, 중합 개시제인 5.00g의 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)와, 200.00g의 PGMEA의 혼합 용액을 제작했다. 이것을 건조 질소 기류 하, 액온 90℃로 유지해서 교반 중의 261.02g의 PGMEA 중에 팔메기를 이용하여 1시간에 걸쳐서 적하했다. 그 후, 용액을 120℃로 승온해서 유지하고, 최종적으로 얻어지는 공중합체의

중량 평균 분자량이 8000이 될 때까지 교반하면서 공중합해서 수지 용액을 얻었다. 이것을 25℃로 냉각한 후에 PGMEA를 이용하여 고형분 30중량%가 되도록 희석하고, 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 C를 얻었다.

[0302] 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 C는 2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/메타크릴산=25/60/15의 mol% 비율로 이루어지는 공중합체를 함유하는 PGMEA 용액이다.

[0303] (조제예 1: 안료 분산액 1의 제조)

[0304] 37.50g의 분산제 1과, 53.57g의 ZCR-1569H(고형분 70.00중량%)를 유기용제인 783.93g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 0.4 mm ϕ 의 지르코니아 비드(TORAY INDUSTRIES, INC.제 "TORAYCERAM"(등록상표))가 충전된 비드밀에 예비 교반액을 송액하고, 30분간 순환 방식에 의해 습식 미디어 분산 처리를 행했다. 또한, 0.05mm ϕ 의 지르코니아 비드(TORAY INDUSTRIES, INC.제 "TORAYCERAM"(등록상표))가 충전된 비드밀에 송액하고, 순환식으로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 30분간을 경과해서, 이후 분산 처리 시간이 15분간 경과할 때마다 유리병으로 적당량 뽑아내서 샘플링한 안료 분산액을 동적 광산란법 입도 분포 측정 장치 「SZ-100」에 셋팅하고, 평균 분산 입자지름을 측정했다. 샘플링 후 30분간 경과 후의 평균 분산 입자지름이 $100 \pm 10 \text{ nm}$ 의 범위 내가 된 안료 분산액 중, 분산 처리 시간이 가장 짧은 안료 분산액을 「안료 분산액 1」이라고 했다. 또한, 안료 분산액 1은 고형분 20.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 2/분산제 1/ZCR-1569H=100/30/30이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 2에 나타낸다.

표 2

	안료 분산액 의 명칭	안료		분산제		알킬리 가용성 수지		유기용제		안료 분산 액의 고형 분 (중량%)	평균 분산 입자지름 (nm)
		명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)		
조제예 1	안료 분산액 1	벤조디푸라논계 홍색 안료 1	125.00	분산제 1	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	101
조제예 2	안료 분산액 2	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 2	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	102
조제예 3	안료 분산액 3	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 3	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	99
조제예 4	안료 분산액 4	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 4	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	104
조제예 5	안료 분산액 5	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 5	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	99
조제예 6	안료 분산액 6	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 6	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	102
조제예 7	안료 분산액 7	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 7	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	100
조제예 8	안료 분산액 8	벤조디푸라논계 홍색 안료 2	125.00	분산제 8	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	103

[0305]

[0306] (조제예 2~8: 안료 분산액 2~8의 제조)

[0307] 분산제 1로 교체하고, 분산제 2~8을 각각 사용하여, 조제예 1과 마찬가지로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 2~8을 조제했다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 2에 나타낸다.

[0308] (조제예 9: 안료 분산액 9의 제조)

[0309] 분산제 1로 교체하고, 분산제 5와 분산제 9를 분산제 5:분산제 9=고형분 중량비율 2:1이 되도록 사용하고, 조제

예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 9를 조제했다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 3에 나타낸다.

표 3

	안료 분산액 의 명칭	안료 또는 유기 색소 유도체		분산제		알칼리 가용성 수지		유기용제		안료 분산 액의 고형 분 (중량%)	평균 분산 입자지름 (nm)
		명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)		
조제예 9	안료 분산액 9	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	분산제 5	25.00	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	733.93	20.00	98
조제예 10	안료 분산액 10	벤조디푸라논계 흑색 안료 1	113.64	분산제 5	34.09	ZCR-1569H	74.68	PGMEA	777.60	20.00	101
조제예 11	안료 분산액 11	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	분산제 5	37.50	알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A	37.50	PGMEA	800.00	20.00	100
조제예 12	안료 분산액 12	피그먼트 블루 60	31.25	분산제 5	37.50	ZCR-1569H	48.21	PGMEA	785.54	20.00	108
		피그먼트 블루 65	31.25								
		피그먼트 레드 179	37.50								
		분산조제 a	3.75								

(조제예 10: 안료 분산액 10의 제조)

34.09g의 분산제 5와, 74.68g의 ZCR-1569H를 777.60g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 113.64g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1을 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 10을 조제했다. 안료 분산액 10은 고형분 20.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 1/분산제 5/ZCR-1569H=100/30/46이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 3에 나타낸다.

(조제예 11: 안료 분산액 11의 제조)

- [0314] 37.50g의 분산제 5와, 37.50g의 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A를 800.00g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 11을 조제했다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 3에 나타낸다.
- [0315] (조제예 12: 안료 분산액 12의 제조)
- [0316] 37.50g의 분산제 5와, 48.21g의 ZCR-1569H와, 3.75g의 분산조제 A를 785.54g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 유기 등색 안료인 25.00g의 C. I. 피그먼트 오렌지 43과, 유기 청색 안료인 31.25g의 C. I. 피그먼트 블루 60과, 유기 청색 안료인 31.25g의 C. I. 피그먼트 블루 65와, 유기 적색 안료인 37.50g의 C. I. 피그먼트 레드 179를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 12를 조제했다. 안료 분산액 12는 고형분 20.00중량%이고, 고형분 중량 비율은 (a-2) 성분/분산조제 a/분산제 5/ZCR-1569H=100/3/30/27이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 3에 나타낸다.
- [0317] (조제예 13: 안료 분산액 13의 제조)
- [0318] 15.00g의 Solsperser20000과, 45.00g의 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A를 유기용제인 850.00g의 MBA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 90.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1을 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 13을 조제했다. 안료 분산액 13은 고형분 15.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 1/Solsperser20000/알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A=100/16.67/50이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 4에 나타낸다.

표 4

	안료 분산액 의 명칭	안료		분산제		알킬리 가용성 수지		유기용제		안료 분산 액의 고형 분 (중량%)	평균 분산 입자지름 (nm)
		명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)		
조제예 13	안료 분산액 13	벤조디푸라논계 흑색 안료 1	90.00	Solsperse 20000	15.00	알킬리 가용성 폴리이미드 수지 A	45.00	MBA	850.00	15.00	102
조제예 14	안료 분산액 14	벤조디푸라논계 흑색 안료 1	100.00	DISPERBYK -LPN21116	125.00	ZCR-1569H	71.43	PGMEA	543.57	20.00	101
				DISPERBYK -LPN21116	125.00			MB	160.00		
조제예 15	안료 분산액 15	벤조디푸라논계 흑색 안료 1	100.00	DISPERBYK -111	6.00	ZCR-1569H	62.86	PGMEA	546.14	20.00	106
				DISPERBYK -111	6.00			MB	160.00		
조제예 16	안료 분산액 16	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	DISPERBYK -LPN21116	93.75	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	727.88	20.00	107
조제예 17	안료 분산액 17	벤조디푸라논계 흑색 안료 1	125.00	-	-	ZCR-1569H	107.14	PGMEA	767.86	20.00	100±10nm 에 도달하지 않음

[0319]

[0320]

(조제예 14: 안료 분산액 14의 제조)

[0321]

125.00g의 DISPERBYK-LPN21116(고형분 40.00중량%)과, 71.43g의 ZCR-1569H를 혼합 용제(160.00g의 MB와, 543.57g의 PGMEA)에 혼합해서 10분간 교반한 후, 100.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1을 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 14를 조제했다. 안료 분산액 14는 고형분 20.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 1/DISPERBYK-LPN21116/ZCR-1569H=100/50/50이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 4에 나타낸다.

[0322] (조제예 15: 안료 분산액 15의 제조)

[0323] 125.00g의 DISPERBYK-LPN21116과, 6.00g의 DISPERBYK-111과, 62.86g의 ZCR-1569H를 혼합 용제(160.00g의 MB와, 546.14g의 PGMEA)에 혼합해서 10분간 교반한 후, 100.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1을 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반 액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 15를 조제했다. 안료 분산액 15는 고형분 20.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 1/DISPERBYK-LPN21116/DISPERBYK-111/ZCR-1569H=100/50/6/44이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 4에 나타낸다.

[0324] (조제예 16: 안료 분산액 16의 제조)

[0325] 93.75g의 DISPERBYK-LPN21116과, 53.57g의 ZCR-1569H를 727.68g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 15를 조제했다. 안료 분산액 15는 고형분 20.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 2/DISPERBYK-LPN21116/ZCR-1569H=100/30/30이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산입자지름을 표 4에 나타낸다.

[0326] (조제예 17: 안료 분산액 17의 제조)

[0327] 분산제를 사용하지 않고, 107.14g의 ZCR-1569H를 767.86g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1을 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 17을 얻으려고 했지만, 평균 분산 입자지름 $100 \pm 10\text{nm}$ 의 범위 내에 도달하기 전의 단계에서 재응집이 현저하게 발생했다. 안료 분산액의 심한 점도 상승에 의해 펌프 내압이 상승하고, 비드밀의 베셀 내로의 송액이 곤란해졌기 때문에 습식 미디어 분산 처리를 중지하지 않을 수 없어 안료 분산액 17을 얻을 수 없었다. 각 원료의 배합량(g)을 표 4에 나타낸다.

[0328] (조제예 18~19: 안료 분산액 18~19의 제조)

[0329] 분산제 1로 교체하고, 분산제 10~11을 각각 사용하고, 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 18~19를 조제했다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 5에 나타낸다.

표 5

조제예	안료 분산액의 명칭	안료		분산제		알칼리 기용성 수지		유기용제		안료 분산액의 고형분 (중량%)	평균 분산 입자지름 (nm)
		명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)		
조제예 18	안료 분산액 18	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	분산제 10	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	105
조제예 19	안료 분산액 19	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	분산제 11	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	98
조제예 20	안료 분산액 20	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	분산제 12	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	100±10nm에 도달하지 않음
조제예 21	안료 분산액 21	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	Solsperse 24000GR	37.50	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	783.93	20.00	100±10nm에 도달하지 않음
조제예 22	안료 분산액 22	벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00	DISPERBYK-167	72.12	ZCR-1569H	53.57	PGMEA	749.31	20.00	102
조제예 23	안료 분산액 23	피그먼트 옐로우 43	25.00	DISPERBYK-LPN21116	93.75	ZCR-1569H	48.21	PGMEA	729.29	20.00	108
		피그먼트 블루 60	31.25								
		피그먼트 블루 65	31.25								
		피그먼트 레드 179	37.50								
조제예 24	안료 분산액 24	분산제 a	3.75	분산제 5	37.50	WR-301	89.29	PGMEA	748.21	20.00	102
		벤조디푸라논계 흑색 안료 2	125.00								

[0330]

[0331]

(조제예 20~21: 안료 분산액 20~21의 제조)

[0332]

분산제 1로 교체하고, 분산제 12, Solsperse24000GR을 각각 사용하고, 조제 예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 20~21을 얻으려고 했지만, 모두 평균 분산 입자지름 100±10nm의 범위 내에 도달하기 전의 단계에서 재응집이 현저하게 발생했다. 안료 분산액의 심한 점도 상승에 의해 펌프 내압이 상승하고, 비드밀의 베셀 내의 송액이 곤란해졌기 때문에 습식 미디어 분산 처리를 중지시키지 않을 수 없어 안료 분산액 20~21을 얻을 수 없었다. 각 원료의 배합량(g)을 표 5에 나타낸다.

[0333]

(조제예 22: 안료 분산액 22의 제조)

- [0334] 72.12g의 DISPERBYK-167(고형분 52.00중량%)과, 53.57g의 ZCR-1569H를 749.31g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 22를 조제했다. 안료 분산액 22는 고형분 20.00중량%이고, 고형분 중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 1/DISPERBYK-167/ZCR-1569H=100/30/30이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 5에 나타낸다.
- [0335] (조제예 23: 안료 분산액 23의 제조)
- [0336] 93.75g의 DISPERBYK-LPN21116과, 48.21g의 ZCR-1569H와, 3.75g의 분산조제 a를 729.29g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 유기 등색 안료인 25.00g의 C. I. 피그먼트 오렌지 43과, 유기 청색 안료인 31.25g의 C. I. 피그먼트 블루 60과, 유기 청색 안료인 31.25g의 C. I. 피그먼트 블루 65와, 유기 적색 안료인 37.50g의 C. I. 피그먼트 레드 179를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 23을 조제했다. 안료 분산액 23은 고형분 20.00중량%이며, 고형분 중량 비율은 (a-2) 성분/분산조제 a/DISPERBYK-LPN21116/ZCR-1569H=100/3/30/27이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 5에 나타낸다.
- [0337] (조제예 24: 안료 분산액 24의 제조)
- [0338] 37.50g의 분산제 5와, 알칼리 가용성 카르도 수지 용액인 89.29g의 WR-301(고형분 42.00중량%)을 748.21g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2를 투입해서 30분간 교반해서 예비 교반액을 얻었다. 이후의 공정은 조제예 1과 마찬가지로의 순서로 습식 미디어 분산 처리를 행하고, 안료 분산액 24를 조제했다. 안료 분산액 24는 고형분 20.00중량%이며, 고형분중량 비율은 벤조디푸라논계 흑색 안료 2/분산제 5/WR-301=100/30/30이다. 각 원료의 배합량(g)과 평균 분산 입자지름을 표 5에 나타낸다.
- [0339] (실시예 1: 네거티브형 감광성 조성물 1의 조제 및 평가)
- [0340] 황색등 하, 1.28g의 MBA와 12.66g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 광중합 개시제인 0.18g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 1.29g의 ZCR-1569H와, 0.60g의 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 B를 첨가하고, 3급 아미노기를 갖지 않는 라디칼 중합성기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물인 0.23g의 DPCA-20과, 0.23g의 BP-4EAL과, 0.72g의 EA-0250P(고형분 50중량%의 PGMEA 용액)를 첨가했다. 또한, 비이온계 계면활성제인 EMULGEN A-60(Kao Corporation제)의 5중량% PGMEA 용액을 0.90g 첨가해서 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 11.93g의 안료 분산액 1을 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 1을 얻었다. 네거티브형 감광성 조성물 1의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 33.13중량%이다(핵의 함유량은 30.11중량%). 각 원료의 배합량(g)을 표 6에 나타낸다.

표 6

	네거티브 형 감광성 조성물의 명칭	안료 분산액		(d) 알칼리 기용성 수지	(c) 감광제			광중합 개시제 (NCI-831E)	비이온계 계 (A-60의 고형분 5중 량% 용액)	용제		네거티브형 감광성 조성 물의 고형분 (중량%)
		명칭	중량(g)		명칭	중량(g)	중량(g)			명칭	중량(g)	
실시에 1	네거티브 형 감광성 조성물 1	안료 분산액 1	11.93	ZCR-1569H 알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	1.29	DPCA-20 BP-4EAL EA-0250P	0.23 0.23 0.72	0.18	0.90	MBA PGMEA	1.28 12.66	15.00
실시에 2	네거티브 형 감광성 조성물 2	안료 분산액 2	11.93	ZCR-1569H 알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	1.29	DPCA-20 BP-4EAL EA-0250P	0.23 0.23 0.72	0.18	0.90	MBA PGMEA	1.28 12.66	15.00
실시에 3	네거티브 형 감광성 조성물 3	안료 분산액 3	11.93	ZCR-1569H 알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	1.29	DPCA-20 BP-4EAL EA-0250P	0.23 0.23 0.72	0.18	0.90	MBA PGMEA	1.28 12.66	15.00
실시에 4	네거티브 형 감광성 조성물 4	안료 분산액 4	11.93	ZCR-1569H 알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	1.29	DPCA-20 BP-4EAL EA-0250P	0.23 0.23 0.72	0.18	0.90	MBA PGMEA	1.28 12.66	15.00

[0341]

[0342]

투명 유리 기재인 「TEMPAX(AGC Techno Glass Co., Ltd.제)의 표면에, 네거티브형 감광성 조성물 1을 최종적으로 얻어지는 경화막의 두께가 1.5 μ m가 되도록 회전수를 조절해서 스핀 코터로 도포해서 도포막을 얻고, 핫 플레이트(SCW-636; Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.제)를 이용하여 도포막을 대기압 하 100℃에서 120초간 프리베이킹하고, 프리베이킹막을 얻었다. 양면 열라인먼트 편면 노광 장치를 사용하고, i선 패스 필터를 셋팅해서 초고압 수은등의 i선을 노광량 80mJ/cm²(i선 환산값), 프리베이킹막의 전면에 조사해서 노광막을 얻었다. 이어서, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; TAKIZAWA SANGYO K. K.제)를 이용하여 필요 최저 현상 시간에 대하여 1.5배의 현상 시간, 2.38중량% TMAH 수용액으로 현상하고, 탈이온수로 30초간 린싱해서 현상막을 얻고, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; KOYO THERMO SYSTEMS CO., LTD.제)을 이용하여, 공기 분위기 하, 현상막을 230℃

에서 30분간 가열해서 두께 $1.5\mu\text{m}$ 의 경화막을 구비하는 광학 농도 평가용 기판 1을 얻고, 상술의 방법에 의해 광학 농도($\text{OD}/\mu\text{m}$)를 평가한 결과, 1.4이었다. 또한, 경화막의 두께는 경화막의 면내 3개소에 있어서 측정하고, 그 평균값의 소수점 둘째자리를 사사오입하고, 소수점 첫째자리까지의 수치를 구한 결과가 $1.5\mu\text{m}$ 인 것을 의미한다.

[0343] 상술의 방법에 의해 네거티브형 감광성 조성물 1의 필요 최저 노광량을 산출하고, 또한 동 기판을 이용하여 투명 도전막 상의 현상 잔사 평가를 행했다.

[0344] $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 의 무알칼리 유리 기판의 표면에, 스퍼터법에 의해 은합금(99.00중량%의 은과, 1.00중량%의 구리로 이루어지는 합금)을 전면 성막했다. 은합금막의 표면 상태를, 또한 저결정성 ITO막을 적층했을 때와 비교해서 근접한 외적 부하 이력으로서 평가하기 위해서 액온 50°C 로 유지한 5중량% 옥살산 수용액에 5분간 침지하고, 탈이온수로 2분간 샤워 수세한 후에 공기 블로우로 건조시켰다. 또한, 은합금막은 5중량% 옥살산 수용액에 대하여 불용이었다. 또한, 건조 질소 분위기 150°C 30분간 가열하고, 막두께 100nm의 은합금막만을 구비하는 기판 1을 얻고, 상술의 방법에 의해 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차(R_{max}^1)를 측정한 결과, 60.0nm이었다.

[0345] 막두께 100nm의 은합금막만을 구비하는 기판 1의 은합금막의 표면에 조제후 25°C 에서 24시간 저장시킨 후의 네거티브형 감광성 조성물 1을 최종적으로 얻어지는 경화막의 두께가 $1.5\mu\text{m}$ 가 되도록 회전수를 조절해서 스핀 코터로 도포해서 도포막을 얻고, 핫 플레이트를 이용하여 도포막을 대기압 하 100°C 에서 2분간 프리베이킹하고, 프리베이킹막을 얻었다. 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 이용하여, 초고압 수은등의 i선(파장 365nm)으로 필요 최저 노광량을 패터닝 노광하고, 노광 막을 얻었다. 이어서, 포토리소그래피용 소형 현상 장치를 이용하여 필요 최저 현상 시간에 대하여 1.5배의 현상 시간, 2.38중량% TMAH 수용액으로 퍼들식 현상을 하고, 또한 탈이온수로 30초간 린싱한 후에 공기 블로우에 의해 건조시켜서 패터닝 현상막을 얻고, 큐어 공정으로서 고온 이너트 가스 오븐을 이용하여 공기 하 230°C 30분간 가열하여, 은합금막의 표면에 화소 분할층 1을 형성했다.

[0346] 상술의 방법에 의해 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은합금막의 표면의 최대 고저차(R_{max}^2)를 측정한 결과, 75.2nm이며, 차분($R_{\text{max}}^2 - R_{\text{max}}^1$)은 15.2nm인 것을 판명했다.

[0347] 별도, 네거티브형 감광성 조성물 1의 평가 결과를 고찰하기 위해서, 참고예 1로서, 네거티브형 감광성 조성물 1을 사용하지 않고, 막두께 100nm의 은합금막만을 구비하는 기판 1(R_{max}^1 : 60.0nm) 단독을 화소 분할층 1 형성 시와 동일한 가공 조건에서 프리베이킹 공정, 노광 공정, 현상 공정 및 큐어 공정에 통과시킨 후의 최대 고저차를 측정한 결과, 86.0nm였다. 즉, 네거티브형 감광성 조성물 1의 관여가 전혀 없는 경우, 공정 중의 부식에 의한 차분이 26.0nm였던 것에 대해서, 화소 분할층 1을 형성한 경우의 차분이 15.2nm로 작아져 있는 것, 또한 어느 쪽의 차분도 오목부가 아니라 볼록부의 국소적인 발생에 의한 것임을 별도 SEM을 이용하여 확인한 것으로부터, 네거티브형 감광성 조성물 1은 은합금막의 표면에 있어서 볼록부의 발생을 억제하는 작용 효과가 있는 것으로 생각되었다.

[0348] 이어서, 네거티브형 감광성 조성물 1을 대기압 하 -20°C 로 유지된 냉동고 내에서 3개월간 정치 저장한 후에, 액온 25°C 의 수욕에서 해동하고, 셰이커 상에서 교반하면서 동일한 평가를 행하고, 네거티브형 감광성 조성물 1의 냉동 저장 안정성을 평가했다.

[0349] 이상의 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성에 대해서 평가 결과를 표 7에 정리해서 나타낸다.

표 7

	네거티브형 감광성 조성물의 명칭	네거티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학중도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명도전막 상의 현상 전사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)			(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
					(i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(ii) 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은 합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 (Rmax ² -Rmax ¹)	
참고예 1	없음	—	—	—	60.0	86.0 (기판 단독)	26.0	B
실시예 1	네거티브형 감광성 조성물 1	25℃24시간 후	1.4	A	60.0	65.2	5.2	A
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	65.5	5.5	A
실시예 2	네거티브형 감광성 조성물 2	25℃24시간 후	1.4	A	60.0	64.2	4.2	AA
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	64.3	4.3	AA
실시예 3	네거티브형 감광성 조성물 3	25℃24시간 후	1.4	A	60.0	68.2	8.2	A
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	69.5	9.5	A
실시예 4	네거티브형 감광성 조성물 4	25℃24시간 후	1.4	A	60.0	89.3	29.3	B
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	117.6	57.6	C

[0350]

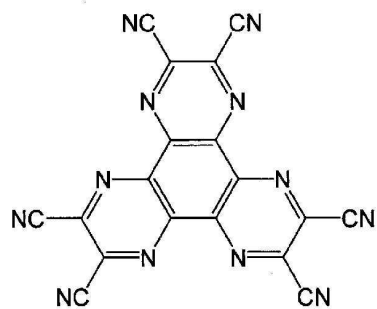
[0351]

[0352]

이어서, 이하의 방법에서, 네거티브형 감광성 조성물 1로 이루어지는 경화막을 화소 분할층으로서 구비하는 톱 에미션형의 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 비점등이 되는 화소의 발생률(%)을 평가했다.

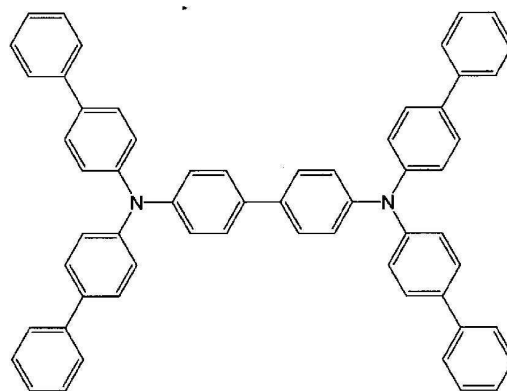
도 6에, 화소 분할층의 형성 공정을 포함하는 톱 에미션형의 유기 EL 표시 장치의 제작 공정을 나타낸다. 세로 70mm/가로 70mm의 무알칼리 유리 기판(14)의 표면에, 스퍼터법에 의해 은합금(99.00중량%의 은과, 1.00중량%의 구리로 이루어지는 합금)을 전면 성막했다. 알칼리 가용성 노블락계 포지티브형 레지스트를 이용하여, 액온 30℃의 은합금 에칭액 SEA-1에 침지해서 에칭하고, 막두께 100nm의 패턴 형상의 은합금막(15)을 얻었다. 또한, 스퍼터법에 의해 준안정상인 어모퍼스ITO막을 전면 성막했다. 알칼리 가용성 노블락계 포지티브형 레지스트를 이용하여 액온 50℃의 5중량% 옥살산 수용액에 5분간 침지하고, 탈이온수로 2분간 샤워 수세한 후에 공기 블로우로 건조시켜, 막두께 10nm의 동 패턴 형상의 어모퍼스 ITO막을 얻었다. 건조 질소 분위기 하 150℃ 30분간, 저온 어닐링 처리를 해서 저결정성 ITO막(16)으로 했다. 이상의 공정에 의해, 은합금막/저결정성 ITO의 적층 패턴으로 이루어지는 제 1 전극을 구비하는 제 1 전극 형성 기판 1을 얻었다.

- [0353] 네거티브형 감광성 조성물 1을, 스핀코터를 이용하여, 최종적으로 얻어지는 화소 분할층의 막두께가 $1.5\mu\text{m}$ 가 되도록 회전수를 조절하고, 제 1 전극 형성 기관 1의 표면에 도포하고, 도포막을 얻었다. 또한, 핫플레이트를 이용하여, 도포막을 대기압 하 100°C 에서 120초간 프리베이킹하고, 프리베이킹막을 얻었다. i선 패스 필터를 셋팅한 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 이용하여, 네거티브형 노광 마스크를 통해서 필요 최저 노광량으로 프리베이킹막에 패턴 노광하고, 노광막을 얻었다. 이어서, 포토리소그래피용 소형 현상 장치를 이용하여 필요 최저 현상 시간에 대하여 1.5배의 현상 시간으로 2.38중량% TMAH 수용액으로 퍼들 현상하고, 탈이온수로 30초간 린싱하고, 패턴 형상의 현상막을 얻었다. 고온 이너트 가스 오븐을 이용하여, 현상막을 공기 하 230°C 에서 30분간 가열하고, 제 1 전극 형성 기관 중앙부의 세로 30mm /가로 30mm 의 에리어 내에 개구부(세로 $300\mu\text{m}$ /가로 $100\mu\text{m}$)가 55개 배열된 막두께 $1.5\mu\text{m}$ 의 화소 분할층(17)을 구비하는 화소 분할층 형성 기관 1을 얻었다. 이어서, 진공 증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL층(18)을 형성하기 위해 진공도 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 이하의 증착 조건 하에서, 증착원에 대하여 화소 분할층 형성 기관 1을 회전시키고, 우선 정공 주입층으로서 구조식(61)으로 나타내어지는 화합물(HT-1)을 10nm , 정공 수송층으로서 구조식(62)으로 나타내어지는 화합물(HT-2)을 50nm 의 막두께로 성막했다. 이어서, 발광층 상에 호스트 재료로서 구조식(63)으로 나타내어지는 화합물(GH-1), 도펀트 재료로서 구조식(64)으로 나타내어지는 화합물(GD-1)을 40nm 의 막두께로 증착했다. 이어서, 전자 수송 재료로서 구조식(66)으로 나타내어지는 화합물(ET-1)과, 구조식(65)으로 나타내어지는 화합물(LiQ)을 체적비 1:1로 40nm 의 두께로 적층했다.
- [0354] 이어서, 화합물(LiQ)을 2nm 증착한 후, 은/마그네슘 합금(체적비 10:1)으로 패턴 증착하고, 화소 분할층 1이 갖는 55개의 개구부 중 40개를 발광 화소부로서 기능할 수 있도록 막두께 20nm 의 제 2 전극(19)을 형성했다. 그 후, 저습/질소 분위기 하, 에폭시 수지계 접착제를 이용하여, 캡 형상 유리판을 접착함으로써 밀봉하고, 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치 1을 얻었다. 또한, 유기 EL층(18)을 구성하는 각 층 및 제 2 전극의 막두께는 상술의 화소 분할층과 비교해서 매우 얇고, 촉침식 막두께 측정 장치로는 고밀도에서의 측정이 어렵기 때문에 100nm 미만의 박막에 적합한 수정 발진식 막두께 모니터를 이용하여 각각 측정하고, 면내 3점의 평균값의 소수점 첫째 자리를 사사오입해서 얻어진 값을 막두께로 했다.



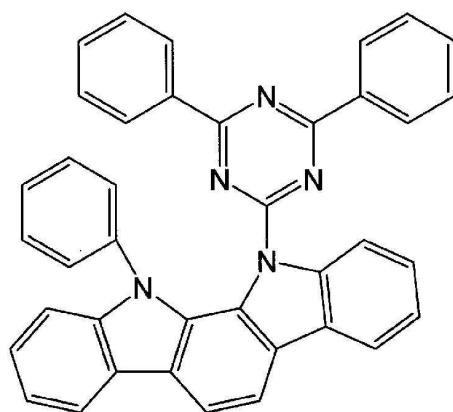
HT-1

(61)



HT-2

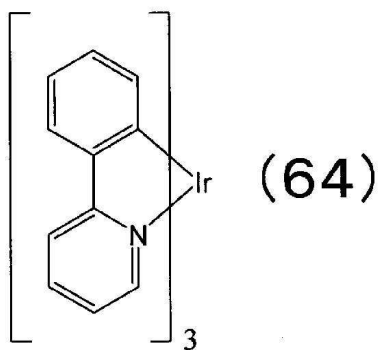
(62)



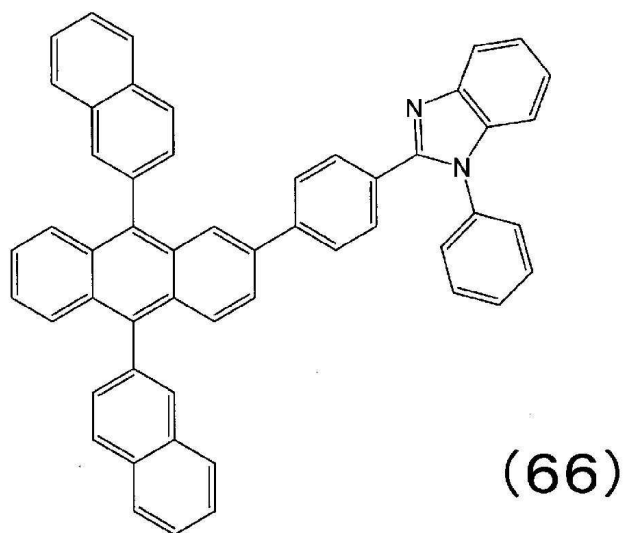
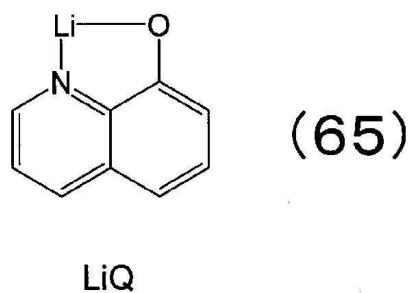
GH-1

(63)

[0355]



GD-1



ET-1

[0356]

[0357]

마찬가지의 방법으로, 네거티브형 감광성 조성물 1을 사용해서 같은 것을 추가하여 9부 제작하고, 함께 10부의 톱 에미션형 유기 EL 표시 장치 1에 대해서 상술의 방법에 의해 비점등이 되는 화소의 발생률을 평가한 결과를 표 7에 나타낸다.

[0358]

(실시에 2~9: 네거티브형 감광성 조성물 2~9의 조제 및 평가)

[0359]

안료 분산액 1로 교체하고, 안료 분산액 2~9를 각각 사용하여 실시예 1과 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 2~9를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 2~9의 고형분은 모두 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 모두 33.13중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 6, 표 8 및 표 10에, 평가 결과를 표 7, 표 9 및 표 11에 나타낸다.

8 표

네거티브형 감광성 조성물의 명칭	안료 분산액		(d) 알칼리 가용성 수지	(e) 감광제			비이온계 계면활성제 (A-60의 고형분 5중 량% 용액	용제		네거티브형 감광성 조성 물의 고형분 (중량%)									
				3급 아미노기를 갖지 않고 라디칼 중합성을 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	관중합 개시제 (NCI-831 E)	중량 (g)													
실시에 5	네거티브 형 감광성 조성물 5	안료 분산액 5	11.93	명칭	중량 (g)	1.29	DPCA-20	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00						
														알칼리 가용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	BP-4EAL	0.23	PGMEA	12.66
														EA-0250P	0.72				
실시에 6	네거티브 형 감광성 조성물 6	안료 분산액 6	11.93	명칭	중량 (g)	1.29	DPCA-20	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00						
														알칼리 가용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	BP-4EAL	0.23	PGMEA	12.66
														EA-0250P	0.72				
실시에 7	네거티브 형 감광성 조성물 7	안료 분산액 7	11.93	명칭	중량 (g)	1.29	DPCA-20	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00						
														알칼리 가용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	BP-4EAL	0.23	PGMEA	12.66
														EA-0250P	0.72				
실시에 8	네거티브 형 감광성 조성물 8	안료 분산액 8	11.93	명칭	중량 (g)	1.29	DPCA-20	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00						
														알칼리 가용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	BP-4EAL	0.23	PGMEA	12.66
														EA-0250P	0.72				

표 6

	네가티브형 감광성 조성물의 명칭	네가티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명 도전막 상의 현상 전사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)			평가	(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
					(i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(ii) 최소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은 합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 (Rmax ² -Rmax ¹)		
실시에 5	네가티브형 감광성 조성물 5	25℃24시간 후	1.4	A	60.0	63.1	3.1	AA	A
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	63.6	3.6	AA	A
실시에 6	네가티브형 감광성 조성물 6	25℃24시간 후	1.4	B	60.0	97.3	37.3	B	A
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	B	60.0	105.9	45.9	B	A
실시에 7	네가티브형 감광성 조성물 7	25℃24시간 후	1.4	B	60.0	70.9	10.9	B	A
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	B	60.0	85.2	25.2	B	A
실시에 8	네가티브형 감광성 조성물 8	25℃24시간 후	1.4	B	60.0	123.7	63.7	C	B
		냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	B	60.0	147.2	87.2	C	B

표 10

네거티브 형 감광성 조성물의 명칭	안료 분산액	증량(g)	(d) 알킬리 기용성 수지	(c) 감광제			비이온계 계면활성제 (A-60의 고형분 5중 량% 용액	응제		네거티브형 감광성 조성 물의 고형분 (중량%)
				명칭	증량(g)	광중합 개시제 (NCI-831 E)		명칭	증량(g)	
실시에 9	네거티브 형 감광성 조성물 9	안료 분산액 9	11.93	ZCR-1569H	1.29	DPCA-20	0.23	MBA	1.28	15.00
				알킬리 기용성 아크릴 수지 용액 B	0.60	BP-4EAL	0.23	PGMEA	12.66	
				EA-0250P	0.72					
실시에 10	네거티브 형 감광성 조성물 10	안료 분산액 10	13.12	ZCR-1569H	0.95	DPCA-20	0.23	MBA	1.28	15.00
				알킬리 기용성 아크릴 수지 용액 B	0.60	BP-4EAL	0.23	PGMEA	11.81	
				EA-0250P	0.72					
실시에 11	네거티브 형 감광성 조성물 11	안료 분산액 11	11.93	ZCR-1569H	0.13	DPCA-20	0.23	MBA	1.28	15.00
				알킬리 기용성 폴리아미드 수지 A	0.81	BP-4EAL	0.23	PGMEA	13.01	
				알킬리 기용성 아크릴 수지 용액 B	0.60	EA-0250P	0.72			
실시에 12	네거티브 형 감광성 조성물 12	안료 분산액 12	11.93	ZCR-1569H	0.13	DPCA-20	0.23	MBA	1.28	15.00
				알킬리 기용성 폴리아미드 수지 A	0.81	BP-4EAL	0.23	PGMEA	13.01	
				알킬리 기용성 아크릴 수지 용액 B	0.60	EA-0250P	0.72			

표 11

(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)										(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
네거티브형 감광성 조성물의 명칭	네거티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명 도전막 상의 현상 잔사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)			평가			
				(i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(ii) 화소 분할층 형성 후의 계구부에 위치하는 은 합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 (Rmax ² -Rmax ¹)				
실시에 9	네거티브형 감광성 조성물 9	25℃24시간 후	1.4	AA	60.0	61.1	1.1	AA	A	
		냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	AA	60.0	62.3	2.3	AA	A	
실시에 10	네거티브형 감광성 조성물 10	25℃24시간 후	1.4	B	60.0	125.5	65.5	C	B	
		냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	B	60.0	138.2	78.2	C	B	
실시에 11	네거티브형 감광성 조성물 11	25℃24시간 후	1.4	A	60.0	63.3	3.3	AA	A	
		냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	63.8	3.8	AA	A	
실시에 12	네거티브형 감광성 조성물 12	25℃24시간 후	1.0	B	60.0	88.7	28.7	B	A	
		냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.0	B	60.0	95.2	35.2	B	A	

(실시에 10: 네거티브형 감광성 조성물 10의 조제 및 평가)

황색등 하, 1.28g의 MBA와 11.81g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 0.18g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 0.95g의 ZCR-1569H와, 0.60g의 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 B를 첨가하고, 0.23g의 DPCA-20과, 0.23g의 BP-4EAL과, 0.72g의 EA-0250P를 첨가했다. 또한, A-60(KAO CORPORATION제)의 5중량% PGMEA 용액을 0.90g 첨가해서 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 13.12g의 안료 분산액 10을 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 10을 조제하여, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 10의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1의 함유량은 30.11중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 10에, 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

(실시에 11: 네거티브형 감광성 조성물 11의 조제 및 평가)

황색등 하, 1.28g의 MBA와 13.01g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 0.18g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 0.13g의 ZCR-1569H와, 0.81g의 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A와, 0.60g의 알칼리 가용성

아크릴 수지 용액 B를 첨가하고, 0.23g의 DPCA-20과, 0.23g의 BP-4EAL과, 0.72g의 EA-0250P를 첨가했다. 또한, EMULGEN A-60의 5중량% PGMEA 용액을 0.90g 첨가해서 10분간 교반하고, 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 11.93g의 안료 분산액 11을 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 11을 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 11의 고형분은 15.00중량%이고, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 33.13중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 10에, 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

[0368] (실시에 12: 네거티브형 감광성 조성물 12의 조제 및 평가)

[0369] 안료 분산액 11로 교체하고, 안료 분산액 12를 사용하고, 실시에 11과 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 12를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 12의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 (a-2) 성분은 30.11중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 10에, 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

[0370] (실시에 13: 네거티브형 감광성 조성물 13의 조제 및 평가)

[0371] 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 B를 사용하지 않고, ZCR-1569H로 대체하고, PGMEA를 13.01g으로 변경한 것 이외에는 실시에 5와 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 13을 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 13의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 33.13중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 12에, 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

표 12

	네거티브 형 감광성 조성물의 명칭	인로 분산액		(d) 말랄리 기용성 수치		(e) 감광제		비이온계 개면활성제 (A-60의 고형분 5중 량% 용액		용제		네거티브형 감광성 조성 물의 고형분 (중량%)
		명칭	중량(g)	명칭	중량(g)	명칭	중량(g)	명칭	중량(g)	명칭	중량(g)	
실시에 13	네거티브 형 감광성 조성물 13	인로 분산액 5	11.93	ZCR-1569H	1.54	DPCA-20	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00
						BP-4EAL	0.23			PGMEA	13.01	
						EA-0250P	0.72					
						DPCA-20	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00
						BP-4EAL	0.23			PGMEA	13.01	
						EA-0250P	0.72					
실시에 14	네거티브 형 감광성 조성물 14	인로 분산액 24	11.93	WR-301	2.57							

표 13

	네거티브형 감광성 조성물의 명칭	네거티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명 도전막 상의 현상 잔사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)			(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
					(i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(ii) 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은 합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 치분 (Rmax ² -Rmax ¹)	
실시에 13	네거티브형 감광성 조성물 13	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	A	60.0	63.6	3.6	A
			1.4	A	60.0	64.5	4.5	A
실시에 14	네거티브형 감광성 조성물 14	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	C	60.0	115.4	55.4	B

[0373]

[0374]

[0375]

(실시에 14: 네거티브형 감광성 조성물 14의 조제 및 평가)

황색등 하, 1.28g의 MBA와 11.98g의 PGMEA의 혼합 용제 중에 0.18g의 NCI-831E를 첨가하고 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 2.57g의 WR-301과, 0.23g의 DPCA-20과, 0.23g의 BP-4EAL과, 0.72g의 EA-0250P를 첨가했다. 또한, EMULGEN A-60의 5중량% PGMEA 용액을 0.90g 첨가해서 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 11.93g의 안료 분산액 24를 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 14를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 14의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 33.13중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 12에, 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0376]

[0377]

(비교예 1: 네거티브형 감광성 조성물 15의 조제 및 평가)

황색등 하, 11.42g의 MBA 중에, 0.18g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 0.80g의 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A와, 0.45g의 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(표 중, 「DPHA」)를 첨가해서 10

분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 16.56g의 안료 분산액 13을 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 15를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 15의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1의 함유량은 30.11중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 14에, 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

표 14

비교예1	네거티브형 감광성 조성물 15	안료 분산액	(d) 알칼리 기용성 수지		(c) 감광제		계면활성제				용제		네거티브형 감광성 조성물의 고형분 (중량%)				
			명칭	중량(%)	명칭	중량(%)	3급 아미노기를 갖지 않고 라디칼 중합성기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	광중합 개시제	명칭	중량(%)	첨가제 (PM-21의 고형분 5중량% 용액)	명칭		중량(%)			
비교예2	네거티브형 감광성 조성물 16	안료 분산액 13	16.56	알칼리 기용성 아크릴 수지 용액 B	0.60	ZCR-1569H	1.14	DPCA-20	0.23	NCI-831E	0.18	A-60의 고형분 5중량% 용액	0.90	-	MBA	11.42	15.00
비교예3	네거티브형 감광성 조성물 17	안료 분산액 14	23.76	ZCR-1797H	2.14	ZCR-1797H	2.14	DPHA-40H	0.55	OXE02	0.26	F-559의 고형분 5중량% 용액	0.10	0.66	MBA	1.14	22.00
비교예4	네거티브형 감광성 조성물 18	안료 분산액 15	21.86	ZCR-1797H	1.75	ZCR-1797H	1.75	DPHA	0.87	NCI-831E	0.26	F-559의 고형분 5중량% 용액	0.10	-	PGMEA	3.97	22.00
비교예5	네거티브형 감광성 조성물 19	안료 분산액 16	11.93	알칼리 기용성 아크릴 수지 용액 B	0.60	ZCR-1569H	1.29	DPCA-20	0.23	NCI-831E	0.18	A-60의 고형분 5중량% 용액	0.90	-	PGMEA	12.66	15.00

표 15

	네거티브형 감광성 조성물의 명칭	네거티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명도전막 상의 현상 잔사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)			(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
					(I) 도표전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(II) 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은 합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 (Rmax ² -Rmax ¹)	
비교예 1	네거티브형 감광성 조성물 15	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	D	60.0	199.6	139.6	D
			1.3	E	60.0	288.9	228.9	E
비교예 2	네거티브형 감광성 조성물 16	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	D	60.0	185.4	125.4	D
			1.3	D	60.0	227.6	167.6	D
비교예 3	네거티브형 감광성 조성물 17	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	D	60.0	343.3	283.3	E
			1.4	E	60.0	352.0	292.0	E
비교예 4	네거티브형 감광성 조성물 18	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	C	60.0	389.8	329.8	E
			1.4	D	60.0	455.0	395.0	E
비교예 5	네거티브형 감광성 조성물 19	25℃24시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	B	60.0	298.6	238.6	E
			1.4	C	60.0	305.7	245.7	E

[0379]

[0380] (비교예 2: 네거티브형 감광성 조성물 16의 조제 및 평가)

[0381] 황색등 하, 9.44g의 PGMEA 중에, 0.18g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 1.14g의 ZCR-1569H와, 0.23g의 DPCA-20과, 0.23g의 BP-4EAL과, 0.72g의 EA-0250P를 첨가했다. 또한, EMULGEN A-60의 5 중량% PGMEA 용액을 0.90g 첨가해서 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 16.56g의 안료 분산액 13을 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 16을 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 16의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1의 함유량은 30.11중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표14에, 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

[0382] (비교예 3: 네거티브형 감광성 조성물 17의 조제 및 평가)

[0383] 황색등 하, 1.14g의 MBA와 3.03g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 광중합 개시제인 0.26g의 OXE02를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 2.14g의 ZCR-1797H와, 0.55g의 DPHA-40H를 첨가했다. 또한, 메타크릴로일기 함유 포스페이트인 KAYAMER PM-21의 5중량% PGMEA 용액을 0.66g 첨가하고, 계면활성제인 MEGAFACE F-559(DIC CORPORATION제)의 5중량% PGMEA 용액을 0.10g 첨가해서 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과,

23.76g의 안료 분산액 14를 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 17을 조제했다. 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 17의 고형분은 22.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1의 함유량은 32.73중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 14에, 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

[0384] (비교예 4: 네거티브형 감광성 조성물 18의 조제 및 평가)

[0385] 황색등 하, 1.18g의 MBA와 3.97g의 PGMEA의 혼합 용제 중에 광중합 개시제인 0.26g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 1.75g의 ZCR-1797H와, 0.87g의 DPHA를 첨가했다. 또한, 비이온계 계면활성제인 MEGAFACE F-559(DIC CORPORATION제)의 5중량% PGMEA 용액을 0.10g 첨가해서 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 21.86g의 안료 분산액 15를 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 18을 조제했다. 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 18의 고형분은 22.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1의 함유량은 30.11중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 14에, 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

[0386] (비교예 5: 네거티브형 감광성 조성물 19의 조제 및 평가)

[0387] 안료 분산액 1로 교체하고, 안료 분산액 16을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 19를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 19의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 33.13중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 14에, 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

[0388] (비교예 6~8: 네거티브형 감광성 조성물 20~22의 조제 및 평가)

[0389] 안료 분산액 1로 교체하고, 안료 분산액 18, 19, 22를 각각 사용하고, 실시예 1과 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 20~22를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 20~22의 고형분은 모두 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 33.13중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 16에, 평가 결과를 표 17에 나타낸다.

표 16

	네거티브 형 감광성 조성물의 명칭	안료 분산액		(d) 알칼리 기용성 수지	(c) 감광제		비이온계 계면활성 제 (A-60의 고형분 5중 량% 용액)	용제		네거티브형 감광성 조성 물의 고형분 (중량%)		
					3급 아미노기를 갖지 않고 라디칼 중합성기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	광중합 개시제 (NCI-831 E)		용제	중량 (g)			
비교예 6	네거티브 형 감광성 조성물 20	안료 분산액 18	11.93	ZCR-1569H	1.29	DP-4EAL	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00
				알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	EA-0250P	0.72			PGMEA	12.66	
비교예 7	네거티브 형 감광성 조성물 21	안료 분산액 19	11.93	ZCR-1569H	1.29	DP-4EAL	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00
				알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	EA-0250P	0.72			PGMEA	12.66	
비교예 8	네거티브 형 감광성 조성물 22	안료 분산액 22	11.93	ZCR-1569H	1.29	DP-4EAL	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00
				알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	EA-0250P	0.72			PGMEA	12.66	
비교예 9	네거티브 형 감광성 조성물 23	안료 분산액 23	11.93	ZCR-1569H	1.29	DP-4EAL	0.23	0.18	0.90	MBA	1.28	15.00
				알칼리 기용성 아 크릴 수지 용액 B	0.60	EA-0250P	0.72			PGMEA	12.66	

표 17

	네거티브형 감광성 조성물의 명칭	네거티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명 도전막 상의 현상 잔사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)			(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
					(i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(ii) 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 (Rmax ² -Rmax ¹)	
비교예 6	네거티브형 감광성 조성물 20	25℃24 시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	E	60.0	239.5	179.5	E
			1.3	E	60.0	280.9	220.9	E
			1.4	D	60.0	341.6	281.6	E
비교예 7	네거티브형 감광성 조성물 21	25℃24 시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.3	E	60.0	358.9	298.9	E
			1.4	C	60.0	245.0	185.0	D
비교예 8	네거티브형 감광성 조성물 22	25℃24 시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.4	D	60.0	259.0	199.0	D
			1.0	C	60.0	390.5	330.5	E
비교예 9	네거티브형 감광성 조성물 23	25℃24 시간 후 냉동고(-20℃) 3개월간 저장 후	1.0	E	60.0	476.0	416.0	E

[0391]

[0392] (비교예 9: 네거티브형 감광성 조성물 23의 조제 및 평가)

[0393] 안료 분산액 1로 교체하고, 안료 분산액 23을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 23을 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성, 비점등이 되는 화소의 발생률에 대해서 평가했다. 네거티브형 감광성 조성물 23의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 (a-2) 성분의 함유량은 30.11중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 16에, 평가 결과를 표 17에 나타낸다.

[0394] (실시예 15: 네거티브형 감광성 조성물 24의 조제 및 평가)

[0395] 황색등 하, 2.55g의 MBA와 12.91g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 광중합 개시제인 0.18g의 구조식(31)으로 나타내어지는 화합물을 첨가해서 3분간 교반하여 용해시켰다. 이것에, 0.95g의 ZCR-1569H와, 3.00g의 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 C를 첨가하고, 0.23g의 DPCA-60과, 1.17g의 EA-0250P(고형분 50중량%의 PGMEA 용액)를 첨가

하고, 10분간 교반하여 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 8.84g의 안료 분산액 5를 혼합해서 30분간 교반하고, 네거티브형 감광성 조성물 24를 얻고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성에 대해서 평가했다. 또한, 최종적으로 얻어지는 화소 분할층에 있어서, 박막 부위의 막두께가 1.5 μm , 후막 부위의 막두께가 3.0 μm 이 되도록 회전수를 조절하고, 네거티브형 감광성 조성물 24를 제 1 전극 형성 기관의 표면에 도포한 것, i선 투과율이 전투과부와 비교해서 30%에 상당하는 반투과부와, 전투과부와, 전차광부를 면내에 갖는 네거티브형 하프톤 노광 마스크를 통해서 상술의 방법에 의해 산출한 하프톤 가공에 있어서의 풀톤 노광량을 패턴 노광한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 막두께가 1.5 μm 인 박막 부위와, 막두께가 3.0 μm 인 후막 부위를 갖는 화소 분할층 형성 기관을 얻었다(도 7). 박막 부위와 후막 부위의 막두께의 차는 1.5 μm 이다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 비점등이 되는 화소의 발생률(%)을 평가했다. 또한, 네거티브형 감광성 조성물 24의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 2의 함유량은 24.56중량%이다(흑의 함유량은 22.33중량%). 각 원료의 배합량(g)을 표 18에, 평가 결과를 표 19에 나타낸다.

표 18

	네거티브형 감광성 조성물의 명칭	안료 분산액		(d) 알칼리 가공성 수지		(c) 감광제			용제		네거티브형 감광성 조성물의 고형분 (중량%)
		명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	명칭	중량 (g)	중량 (g)	명칭	중량 (g)	
실시예 15	네거티브형 감광성 조성물 24	안료 분산액 5	8.84	ZCR-1569H 알칼리 가공성 아크릴 수지 용액 C	0.95 3.00	DPCA-60	0.23 1.17	0.18	MBA PGMEA	2.55 12.91	15.00
실시예 16	네거티브형 감광성 조성물 25	안료 분산액 5	8.84	알칼리 가공성 폴리이미드 수지 A 알칼리 가공성 아크릴 수지 용액 C	1.11 1.50	DPCA-60	0.23 1.17	0.18	MBA PGMEA	2.55 14.24	15.00
비교예 10	네거티브형 감광성 조성물 26	안료 분산액 14	10.05	ZCR-1569H 알칼리 가공성 아크릴 수지 용액 C	0.60 3.00	DPCA-60 EA-0250P	0.23 1.17	0.18	MBA PGMEA	2.55 12.05	15.00

표 19

	네거티브형 감광성 조성물의 명칭	네거티브형 감광성 조성물의 조제 후	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	(2) 투명 도전막 상의 현상 잔사의 평가	(3) 은합금막의 표면 조도 변화의 평가 (nm)				(4) 비점등이 되는 화소의 발생률 (%)의 평가
					(i) 도포 전의 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ¹)	(ii) 화소 분할층 형성 후의 개구부에 위치하는 은합금막의 표면의 최대 고저차 (Rmax ²)	차분 (Rmax ² -Rmax ¹)	평가	
실시에 15	네거티브형 감광성 조성물 24	25℃/24 시간 후 냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.0	A	60.0	61.9	1.9	AA	A
			1.0	A	60.0	62.5	2.5	AA	A
실시에 16	네거티브형 감광성 조성물 25	25℃/24 시간 후 냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.0	A	60.0	62.0	2.0	AA	A
			1.0	A	60.0	62.2	2.2	AA	A
비교예 10	네거티브형 감광성 조성물 26	25℃/24 시간 후 냉동고 (-20℃) 3개월간 저장 후	1.0	D	60.0	367.6	307.6	E	E
			1.0	E	60.0	373.2	313.2	E	E

[0397]

[0398]

[0399]

(실시에 16: 네거티브형 감광성 조성물 25의 조제 및 평가)

ZCR-1569H로 교체하고, 알칼리 가용성 폴리이미드 수지 A를 사용하고, 실시에 15와 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 25를 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동 저장 안정성을 평가했다. 또한, 실시에 15와 마찬가지로의 방법에 의해 막두께가 1.5μm인 박막 부위와 막두께가 3.0μm인 후막 부위를 갖는 화소 분할층 형성 기판을 얻고, 비점등이 되는 화소의 발생률을 평가했다. 또한, 네거티브형 감광성 조성물 25의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라는 계 흑색 안료 2의 함유량은 24.56중량%이다(핵의 함유량은 22.33중량%). 각 원료의 배합량(g)을 표 18에, 평가 결과를 표 19에 나타낸다.

[0400]

(비교예 10: 네거티브형 감광성 조성물 26의 조제 및 평가)

[0401] 안료 분산액 5로 교체하고, 안료 분산액 14를 사용하여 실시예 15와 마찬가지로의 순서로 네거티브형 감광성 조성물 26을 조제하고, 상술의 방법에 의해 광학 농도, 투명 도전막 상의 현상 잔사, 은합금막의 표면의 최대 고저차의 변화, 냉동저장 안정성에 대해서 평가했다. 또한, 실시예 15와 마찬가지로의 방법에 의해 막두께가 1.5 μm 인 박막 부위와, 막두께가 3.0 μm 인 후막 부위를 갖는 화소 분할층 형성 기판을 얻었다. 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 비점등이 되는 화소의 발생률을 평가했다. 또한, 네거티브형 감광성 조성물 26의 고형분은 15.00중량%이며, 고형분 중의 벤조디푸라논계 흑색 안료 1의 함유량은 22.33중량%이다. 각 원료의 배합량(g)을 표 18에 평가 결과를 표 19에 나타낸다.

[0402] (비교예 11)

[0403] 상술의 네거티브형 감광성 조성물 17을 동일 배합량으로 다시 조제하고, 하프톤 가공을 시험해 보았지만, 막의 박리가 현저하고, 막두께가 1.5 μm 인 박막 부위와, 막두께가 3.0 μm 인 후막 부위를 갖는 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 제작할 수 없었다.

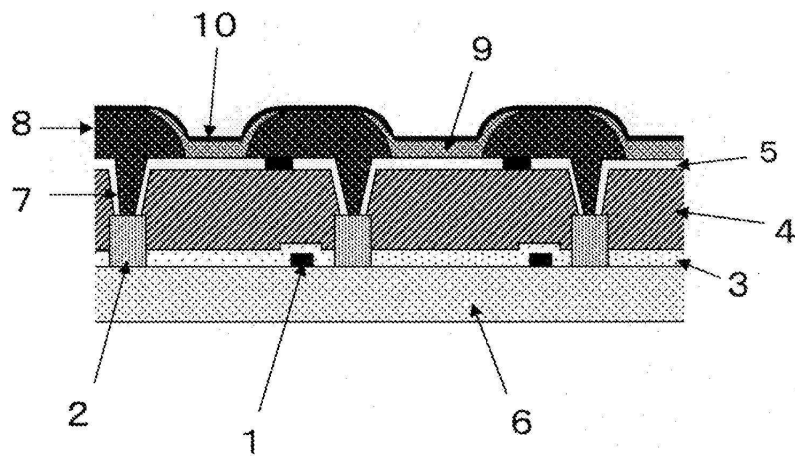
[0404] 실시예 1~16에서는 비교예 1~10과 비교해서 투명 도전막 상의 현상성이 우수한 것뿐만 아니라, 은합금막의 표면의 최대 고저차(R_{max}^2)를 작게 할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 유기 EL 표시 장치에 있어서 비점등이 되는 화소의 발생률을 낮게 억제할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 냉동 저장 안정성에도 우수하여 감광성 조성물로서의 성능이 유지되어 있다. 이상의 결과로부터, 본 발명의 감광성 조성물 또는 네거티브형 감광성 조성물이 매우 유용한 것을 알 수 있다.

부호의 설명

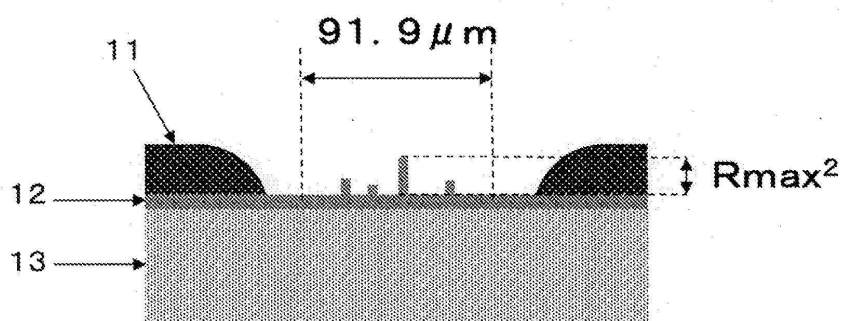
- | | |
|------------------------|------------------------|
| [0405] 1: TFT | 2: 배선 |
| 3: TFT 절연층 | 4: 평탄화층 |
| 5: 제 1 전극 | 6: 기재 |
| 7: 콘택트홀 | 8: 화소 분할층 |
| 9: 발광 화소 | 10: 제 2 전극 |
| 11: 화소 분할층 | 12: 은합금막 |
| 13: 무알칼리 유리 기판 | 14: 무알칼리 유리 기판 |
| 15: 은합금막 | 16: 저결정성 ITO막 |
| 17: 화소 분할층 | 18: 유기 EL층 |
| 19: 제 2 전극 | 20: 화소 분할층에 있어서의 박막 부위 |
| 21: 화소 분할층에 있어서의 후막 부위 | |
| 22: 제 1 전극 | 23: 무알칼리 유리 기판 |

도면

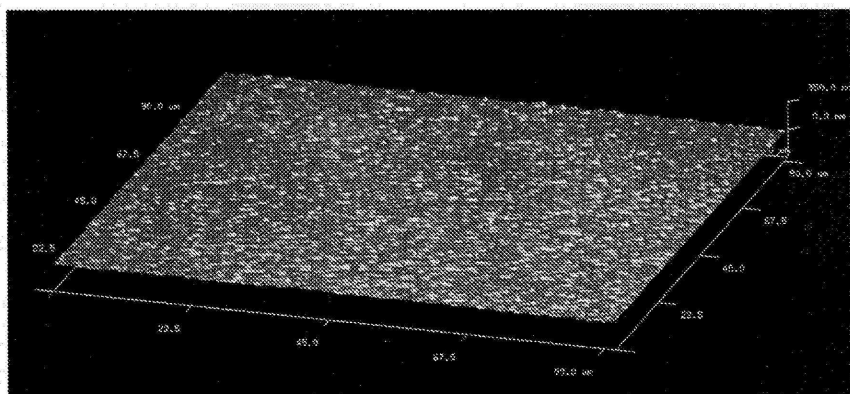
도면1



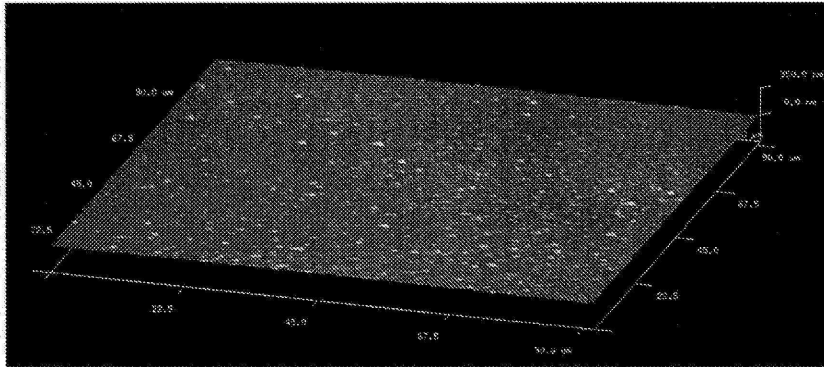
도면2



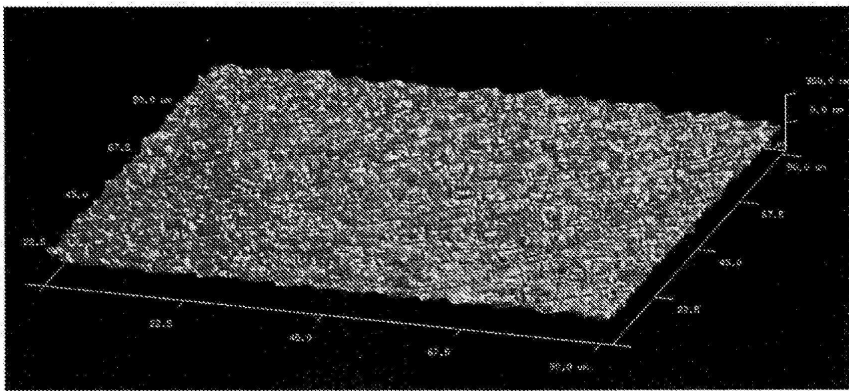
도면3



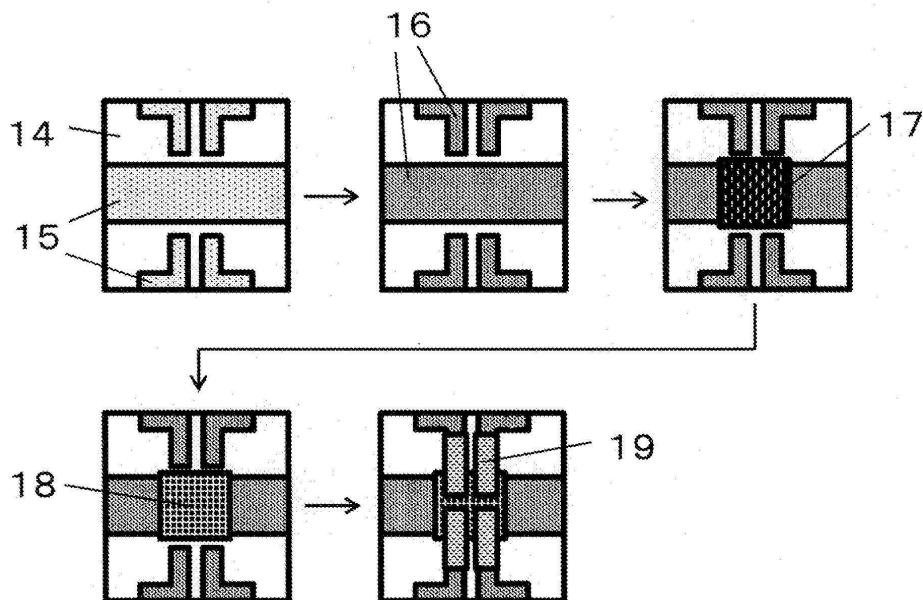
도면4



도면5



도면6



도면7

