



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0123312
(43) 공개일자 2024년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
H10K 59/38 (2023.01) H10K 59/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7008862
(22) 출원일자(국제) 2022년12월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/046156
(87) 국제공개번호 WO 2023/120352
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-205731 2021년12월20일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시카이가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2쥬메 1-1
(72) 발명자
코모리 유스케
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도
레이 카부시카이가이샤 시가 지교쥬 나이
니시오카 히로키
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도
레이 카부시카이가이샤 시가 지교쥬 나이
미요시 카즈토
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도
레이 카부시카이가이샤 시가 지교쥬 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 14 항

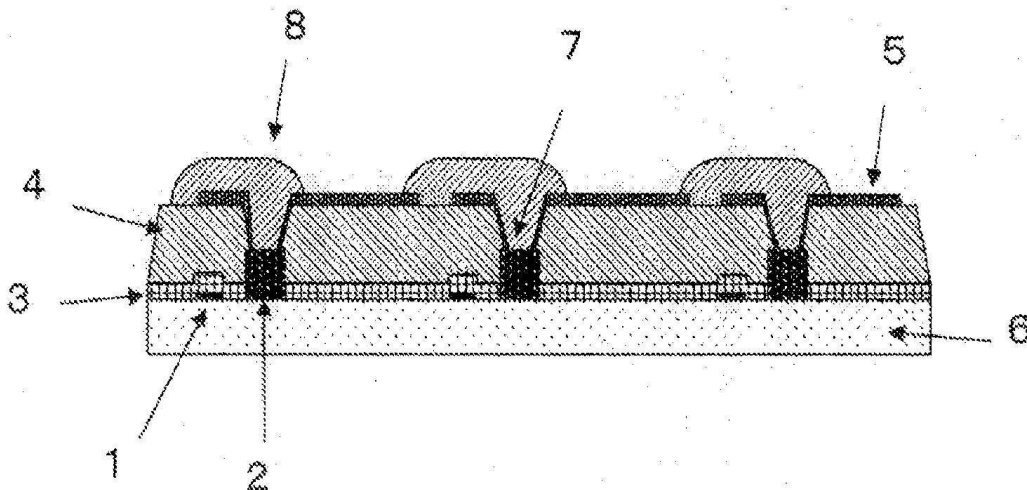
(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 경화물, 경화물의 제조 방법, 유기 EL 표시 장치 및 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 감도가 높고, 잔사 없이 패턴을 형성할 수 있고, 냉동 보관 시의 보존 안정성이 높은 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지(a), 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b), 및 감광성 화합물(c)을 함유하는 감광성 수지 조성물로서, 상기 이온성 염료(b)를 n중 포함하고, 상기 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온이 (n+1)중이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/037 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

G03F 7/40 (2013.01)

H10K 59/38 (2023.02)

H10K 59/8792 (2023.02)

명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 가용성 수지(a), 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b), 및 감광성 화합물(c)을 함유하는 감광성 수지 조성물로서, 상기 이온성 염료(b)를 n종 포함하고, 상기 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온이 (n+1)종인 감광성 수지 조성물.(n은 2~10의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이온성 염료(b)가 350~800nm에 있어서, 490nm 이상 580nm 미만의 범위 중 어느 한 곳에 최대 흡수 파장을 갖는 이온성 염료(b1) 및 350~800nm에 있어서, 580nm 이상 800nm 미만의 범위 중 어느 한 곳에 최대 흡수 파장을 갖는 이온성 염료(b2)를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 이온성 염료(b)의 유기 음이온부 및/또는 유기 양이온부가 크산텐 골격을 갖는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 염료(b)가 술폰산기 및/또는 술포네이트기를 갖는 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지(a)가 폴리아미드, 폴리아미드 전구체, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미드이미드, 폴리아미드이미드 전구체 및 그것들의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

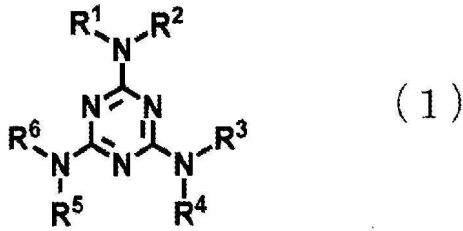
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 염료(b)가 산성 염료의 유기 음이온부와 염기성 염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 적어도 3개의 페놀성 수산기를 갖는 방향족 탄화수소(f) 및 식(1)으로 나타내어지는 트리아진환 함유 화합물(g)을 더 함유하는 감광성 수지 조성물.



(식(1) 중, R¹~R⁶은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐에테르기, 메틸롤기, 또는 알콕시메틸기를 나타낸다. 단, R¹~R⁶ 중, 적어도 1개는 메틸롤기 또는 알콕시메틸기이다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 전 염소 원자와 전 브롬 원자의 총질량이 감광성 수지 조성물 중으로부터 용제를 제외한 고형분의 총질량에 대해서, 150ppm 이하인 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화한 경화물.

청구항 10

기관 상에, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물로 이루어지는 수지막을 형성하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법.

청구항 11

기관 상에, 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층, 및 제 2 전극을 갖는 유기 EL 표시 장치로서, 상기 평탄화층 및/또는 절연층이 제 9 항에 기재된 경화물을 갖는 유기 EL 표시 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 절연층이 상기 경화물을 갖고, 상기 절연층의 막 두께 1μm당의 가시광에 있어서의 광학 농도가 0.5~1.0인 유기 EL 표시 장치.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 유기 EL 표시 장치가 블랙 매트릭스를 더 갖는 컬러 필터를 구비하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 14

적어도 금속 배선, 제 9 항에 기재된 경화물, 및 복수의 발광 소자를 갖는 표시 장치로서, 상기 발광 소자는 어느 한쪽의 면에 한 쌍의 전극 단자를 구비하고, 상기 한 쌍의 전극 단자는 상기 경화물 중에 연장되는 복수개의 상기 금속 배선과 접촉하고, 복수개의 상기 금속 배선은 상기 경화물에 의해 전기적 절연성을 유지하는 구성인 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 발명은 유기 EL 표시 장치의 평탄화층이나 절연층 등에 적합하게 사용할 수 있는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트폰, 태블릿 PC, 텔레비전 등, 박형 디스플레이를 갖는 표시 장치에 있어서, 유기 일렉트로 루미네선스(이하, 「유기 EL」) 표시 장치를 사용한 제품이 많이 개발되고 있다. 일반적으로, 유기 EL 표시 장치는 기판 상에, 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층 및 제 2 전극을 갖고, 대향하는 제 1 전극과 제 2 전극 간에 전압을 인가함으로써 발광할 수 있다. 이것들 중, 평탄화층용 재료 및 절연층용 재료로서는, 자외선 조사에 의한 패턴 형성이 가능한 감광성 수지 조성물이 일반적으로 사용되고 있다. 그중에서도 폴리이미드계의 수지를 사용한 감광성 수지 조성물은 수지의 내열성이 높고, 경화물로부터 발생하는 가스 성분이 적기 때문에, 고신뢰성의 유기 EL 표시 장치가 얻어지는 점에서 적합하게 사용되고 있다.

[0003] 근년, 유기 EL 표시 장치의 광 추출 효율 향상을 목적으로 해서, 편광판의 박막화나 편광판리스의 표시 장치가 개발되고 있고, 콘트라스트를 향상시키기 위해서 절연층이나 평탄화층의 가시광의 투과율을 낮게 하는 것이 요구되고 있다.

[0004] 경화물에 있어서의 가시광의 투과율을 저하시키고, 흑색도를 높이는 기술로서는, 액정 표시 장치용 블랙 매트릭스 재료나 RGB 페이스트 재료에서 볼 수 있는 바와 같이, 수지 조성물에 카본 블랙이나 유기·무기 안료, 염료 등의 착색제를 첨가하는 방법을 예로 들 수 있다. 예를 들면 알칼리 가용성 내열성 수지에 에스테르화한 퀴논디아지드 화합물과 염료, 무기 안료, 유기 안료로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제를 첨가하는 방법(특허문헌 1 참조), 알칼리 가용성 수지에 퀴논디아지드 화합물, 알칼리성 현상액 및 유기 용제의 쌍방에 가용인 산성 염료를 첨가하는 방법(특허문헌 2 참조), 폴리이미드 및/또는 폴리이미드 전구체로 이루어지는 알칼리 가용성 수지에 감광제와 황색, 적색, 청색의 염료 및/또는 안료를 첨가하는 방법(특허문헌 3 참조) 등이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2004-145320호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 평7-261015호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2018-63433호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 출원인이 검토한 바, 흑색도를 높이기 위해서 착색제로서 비이온성 염료를 사용했을 경우는 감도가 저하하거나, 잔사가 발생하거나 하는 과제가 판명되었다. 한편, 분자 간에서 이온쌍을 형성하는 이온성 염료를 복수종 사용했을 경우는, 냉동 보관 시의 보존 안정성이 악화하는 과제가 판명되었다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지(a), 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b), 및 감광성 화합물(c)을 함유하는 감광성 수지 조성물로서, 상기 이온성 염료(b)를 n종 포함하고, 상기 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온이 (n+1)종이다.(n은 2~10의 정수를 나타낸다.)

발명의 효과

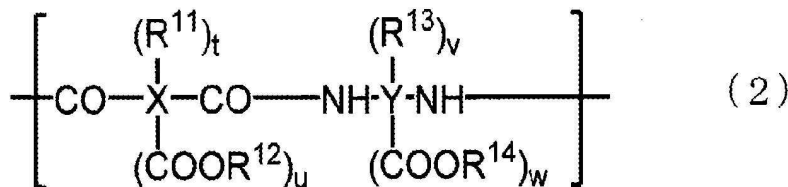
[0008] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감도가 높고, 잔사 없이 패턴을 형성할 수 있고, 냉동 보관 시의 보존 안정성이 높다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 유기 EL 표시 장치의 일례의 단면도이다.
- 도 2는 표시 장치의 일례의 단면도이다.
- 도 3은 실시예에 있어서의 유기 EL 표시 장치의 제작 순서의 개략도이다.

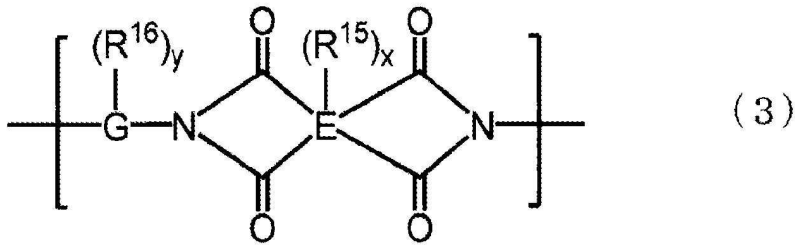
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0011] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지(a), 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b), 및 감광성 화합물(c)을 함유하는 감광성 수지 조성물로서, 상기 이온성 염료(b)를 n종 포함하고, 상기 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온이 (n+1)종이다.(n은 2~10의 정수를 나타낸다.)
- [0012] <알칼리 가용성 수지(a)>
- [0013] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지(a)를 포함한다. 알칼리 가용성이란, 수지를 γ -부티로락톤에 용해한 용액을 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 120℃에서 4분간 프리베이크를 행해서 막 두께 $10\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$ 의 프리베이크막을 형성하고, 상기 프리베이크막을 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 1분간 침지한 후, 순수로 린스 처리했을 때의 막 두께 감소로부터 구해지는 용해 속도가 50nm/분 이상인 것을 말한다.
- [0014] 알칼리 가용성 수지(a)는 알칼리 가용성을 갖기 위해서, 수지의 구조 단위 중 및/또는 그 주쇄 말단에 수산기 및/또는 산성기를 갖는다. 산성기로서는, 예를 들면, 카르복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 등을 가질 수 있다.
- [0015] 알칼리 가용성 수지(a)로서는, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미드이미드, 폴리아미드이미드 전구체, 폴리아미드, 산성기를 갖는 라디칼 중합성 모노머의 중합체, 페놀 수지 등을 함유할 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 이것들의 수지를 2종 이상 함유해도 좋다.
- [0016] 이것들의 알칼리 가용성 수지(a) 중에서도, 현상 밀착성이 높은 것, 내열성이 뛰어나고, 고온 하에 있어서의 아웃 가스량이 적은 것에 의해, 경화물을 유기 EL 표시 장치에 사용했을 때의 장기 신뢰성이 높은 것으로부터, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미드이미드, 폴리아미드이미드 전구체 및 그것들의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그것들의 공중합체가 보다 바람직하다. 또한, 감도를 보다 향상시키는 관점으로부터, 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤조옥사졸 전구체가 더욱 바람직하다. 여기에서, 폴리이미드 전구체란, 가열 처리나 화학 처리에 의해 폴리이미드로 변환되는 수지를 가리키고, 예를 들면, 폴리아미드산, 폴리아미드산 에스테르 등을 함유할 수 있다. 폴리벤조옥사졸 전구체란, 가열 처리나 화학 처리에 의해 폴리벤조옥사졸로 변환되는 수지를 가리키고, 예를 들면, 폴리히드록시아미드 등을 함유할 수 있다.
- [0017] 상술된 폴리이미드 전구체 및 폴리벤조옥사졸 전구체는 하기 식(2)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖고, 폴리이미드는 하기 식(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는다. 이것들을 2종 이상 함유해도 좋고, 식(2)으로 나타내어지는 구조 단위 및 식(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 공중합한 수지를 함유해도 좋다.



- [0018]
- [0019] 식(2) 중, X는 탄소수 4~40 또한 2~8가의 유기기, Y는 탄소수 6~40 또한 2~11가의 유기기를 나타낸다. R¹¹ 및 R¹³은, 각각 독립적으로, 수산기 또는 술폰산기를 나타낸다. R¹² 및 R¹⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. t, u 및 w는 0~3의 정수를 나타내고, v는 0~6의 정수를 나타낸다. 단 식(2)으로 나타내어지는 구조 단위가 폴리이미드 전구체의 구조 단위를 나타낼 때는, u≥2이며, 식(2)으

로 나타내어지는 구조 단위가 폴리벤조옥사졸 전구체의 구조 단위를 나타낼 때는, $v \geq 2$ 이며, 복수의 R^{13} 중 적어도 2개는 수산기이다.



[0020]

[0021]

식(3) 중, E는 탄소수 4~40 또한 4~10개의 유기기, G는 탄소수 6~40 또한 2~8개의 유기기를 나타낸다. R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 카르복시기, 술폰산기 또는 수산기를 나타낸다. x 및 y는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다. 단 $x+y > 0$ 이다.

[0022]

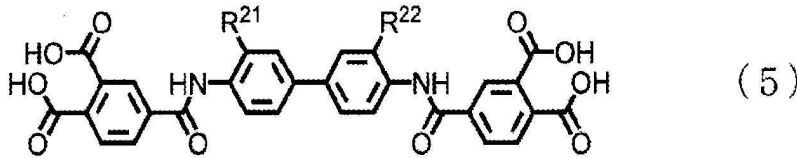
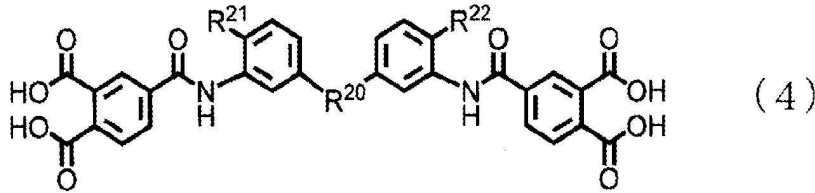
폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그것들의 공중합체는 식(2) 또는 식(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 5~100000개 갖는 것이 바람직하다. 또한, 식(2) 또는 식(3)으로 나타내어지는 구조 단위에 추가해서, 다른 구조 단위를 가져도 좋다. 이 경우, 식(2) 또는 식(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 전 구조 단위 중 50몰% 이상 갖는 것이 바람직하다.

[0023]

상기 식(2) 중, $X(R^{11})_i(COOR^{12})_v$ 는 산의 잔기를 나타낸다. X는 탄소수 4~40 또한 2~8개의 유기기이며, 그중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 2~8개의 유기기가 바람직하다.

[0024]

$X(R^{11})_i(COOR^{12})_v$ 로 나타내어지는 산의 잔기로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르디카르복실산, 비스(카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 비페닐디카르복실산, 벤조페논디카르복실산, 트리페닐디카르복실산 등의 디카르복실산의 잔기, 트리멜리트산, 트리메신산, 디페닐에테르트리카르복실산, 비페닐트리카르복실산 등의 트리카르복실산의 잔기, 피로멜리트산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 및 하기의 식(4) 또는 식(5)으로 나타내어지는 구조의 방향족 테트라카르복실산이나, 부탄테트라카르복실산 등의 지방족 테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 등의 환상 지방족기를 함유하는 지방족 테트라카르복실산 등의 테트라카르복실산의 잔기 등을 예로 들 수 있다. $X(R^{11})_i(COOR^{12})_v$ 는 이것들의 잔기를 2종 이상 갖고 있어도 좋다.



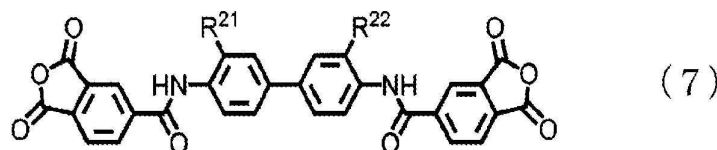
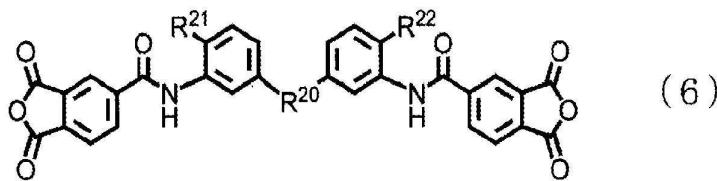
[0025]

[0026] 식(4) 중, R²⁰은 산소 원자, C(CF₃)₂ 또는 C(CH₃)₂를 나타낸다. 또한 식(4) 및 식(5) 중, R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0027] 상기 식(2) 중의 산의 잔기 중, 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산의 잔기의 경우는, 1개 또는 2개의 카르복시기에 식(2)에 있어서의 (COOR¹²)에 상당한다.

[0028] 상기 식(3) 중, E(R¹⁵)_x는 산 이무수물의 잔기를 나타낸다. E는 탄소수 4~40 또한 4가~10가의 유기기이며, 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 유기기가 바람직하다.

[0029] E(R¹⁵)_x로 나타내어지는 산 이무수물의 잔기로서는, 구체적으로는, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 이무수물, 9,9-비스(4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐)플루오렌산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5,6-피리덴테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 및 하기의 식(6) 또는 식(7)으로 나타내어지는 구조의 산 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물이나, 부탄테트라카르복실산 이무수물 등의 지방족 테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물 등의 환상 지방족기를 함유하는 지방족 테트라카르복실산 이무수물의 잔기 등을 예로 들 수 있다. E(R¹⁵)_x는 이것들의 잔기를 2종 이상 갖고 있어도 좋다.



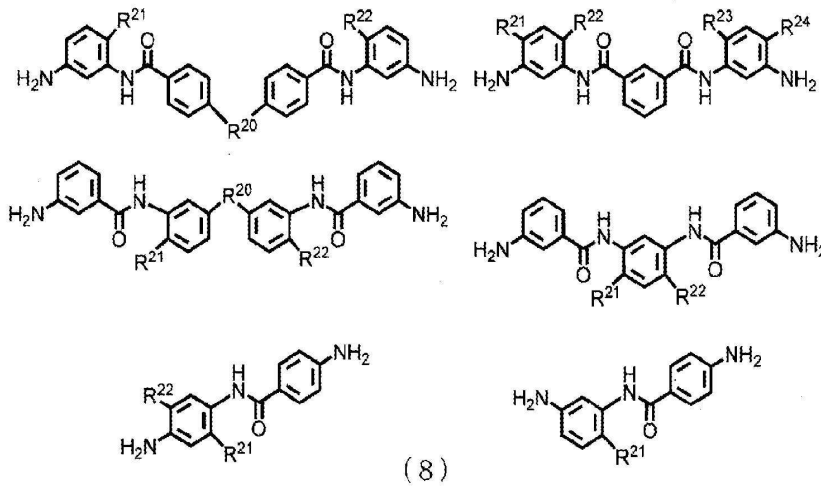
[0030]

[0031] 식(6) 중, R²⁰은 산소 원자, C(CF₃)₂ 또는 C(CH₃)₂를 나타낸다. 또한 식(6) 및 식(7) 중, R²¹ 및 R²²는 각각 독립

적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0032] 상기 식(2)의 $Y(R^{13})_v(COOR^{14})_w$ 및 상기 식(3)의 $G(R^{16})_y$ 는 디아민의 잔기를 나타낸다. Y는 탄소수 6~40 또한 2~11개의 유기기이며, 그중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 2~11개의 유기기가 바람직하다. G는 탄소수 6~40 또한 2~8개의 유기기이며, 그중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 2~8개의 유기기가 바람직하다.

[0033] $Y(R^{13})_v(COOR^{14})_w$ 및 $G(R^{16})_y$ 로 나타내어지는 디아민의 잔기의 구체적인 예로서는, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 벤지딘, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스{4-(4-아미노페녹시)페닐}에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',3,3'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3',4,4'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-5,5'-디히드록시벤지딘, 3,5-디아미노벤조산, 3,4-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산, 이것들의 방향족환의 수소 원자의 적어도 일부를 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물 등의 방향족 디아민의 잔기, 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민 등의 환상 지방족기를 함유하는 지방족 디아민의 잔기 및 하기의 화학식군(8)으로 나타내어지는 구조의 디아민의 잔기 등을 함유할 수 있다. $Y(R^{13})_v(COOR^{14})_w$ 및 $G(R^{16})_y$ 는 이것들의 잔기를 2중 이상 갖고 있어도 좋다.



[0034] 화학식군(8) 중, R^{20} 은 산소 원자, $C(CF_3)_2$ 또는 $C(CH_3)_2$ 를 나타낸다. 또한 화학식군(8) 중, $R^{21} \sim R^{24}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0036] 또한, 이것들의 수지의 말단을 공지의 산성기를 갖는 모노아민, 산 무수물, 산 클로라이드, 모노카르복실산, 활성 에스테르 화합물에 의해 밀봉해도 좋다.

[0037] 알칼리 가용성 수지(a)는 공지의 방법에 의해 합성하면 좋다.

[0038] 폴리이미드 전구체인 폴리이미드 산의 제조 방법으로서, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 용제 중에서 반응시키는 방법을 예로 들 수 있다.

[0039] 마찬가지로 폴리이미드 전구체인 폴리이미드산 에스테르의 제조 방법으로서, 상술된 폴리이미드산을 에스테르 화제와 반응시키는 방법 외에, 테트라카르복실산 이무수물과 알콜에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후, 축합체의 존재 하에서 아민과 용제 중에서 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알콜에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후, 나머지 디카르복실산을 산 클로라이드화하고, 아민과 용제 중에서 반응시키는 방법 등을 예로 들 수 있다. 합성의 용이함의 관점으로부터, 폴리이미드 산과 에스테르화제를 반응시키는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 에스테르화제로서는, 특별히 한정은 없고, 공지의 방법을 적용할 수 있지만, 얻어진 수지의 정제가 용

이한 것으로부터, N,N-디메틸포름아미드디알킬아세탈이 바람직하다.

- [0040] 폴리벤조옥사졸 전구체인 폴리히드록시아미드의 제조 방법으로서, 예를 들면, 비스아미노페놀 화합물과 디카르복실산을 용제 중에서 축합 반응시키는 방법을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 디시클로헥실카르보디이미드(DCC) 등의 탈수 축합제와 산을 반응시키고, 여기에 비스아미노페놀 화합물을 추가하는 방법. 피리딘 등의 3급 아민을 추가한 비스아미노페놀 화합물의 용액에 디카르복실산 디클로라이드의 용액을 적하하는 방법 등을 예로 들 수 있다.
- [0041] 폴리아미드의 제조 방법으로서, 예를 들면, 상술된 방법으로 얻어진 폴리아미드산 또는 폴리아미드산 에스테르를 용제 중에서 탈수 폐환하는 방법 등을 예로 들 수 있다. 탈수 폐환의 방법으로서, 산이나 염기 등에 의한 화학 처리, 가열 처리 등을 예로 들 수 있다.
- [0042] 폴리벤조옥사졸의 제조 방법으로서, 예를 들면, 상술된 방법으로 얻어진 폴리히드록시아미드를 용제 중에서 탈수 폐환하는 방법 등을 예로 들 수 있다. 탈수 폐환의 방법으로서, 산이나 염기 등에 의한 화학 처리, 가열 처리 등을 예로 들 수 있다.
- [0043] 폴리아미드이미드 전구체로서, 트리카르복실산, 대응하는 트리카르복실산 무수물, 트리카르복실산 무수물 할라이드와 디아민 화합물의 중합체를 예로 들 수 있고, 무수 트리멜리트산 클로라이드와 방향족 디아민 화합물의 중합체가 바람직하다. 폴리아미드이미드 전구체의 제조 방법으로서, 예를 들면, 저온 중에서 트리카르복실산, 대응하는 트리카르복실산 무수물, 트리카르복실산 무수물 할라이드 등과 디아민 화합물을 용제 중에서 반응시키는 방법 등을 예로 들 수 있다.
- [0044] 폴리아미드이미드의 제조 방법으로서, 예를 들면, 무수 트리멜리트산과 방향족 디이소시아네이트를 용제 중에서 반응시키는 방법, 상술된 방법으로 얻어진 폴리아미드이미드 전구체를 용제 중에서 탈수 폐환하는 방법 등을 예로 들 수 있다. 탈수 폐환의 방법으로서, 산이나 염기 등에 의한 화학 처리, 가열 처리 등을 예로 들 수 있다.
- [0045] 라디칼 중합성 모노머의 중합체로서, 아크릴 수지, 폴리히드록시스티렌 수지 등을 예로 들 수 있다. 라디칼 중합성 모노머로서, 공지의 재료를 사용할 수 있지만, 예를 들면, o-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌 및 p-히드록시스티렌, 및 이것들의 알킬, 알콕시 치환체, 메타크릴산 및 아크릴산, 및 이것들의 α-위치의 할로알킬, 알콕시, 할로젠, 니트로, 시아노 치환체를 예로 들 수 있다. 이것들 중, 특히, o-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌 및 p-히드록시스티렌, 및 이것들의 알킬, 알콕시 치환체가 패터닝 시의 감도나 해상도, 현상 후의 잔막물, 내열 변형성, 내용제성, 하지와의 밀착성, 용액의 보존 안정성 등의 점으로부터 바람직하게 사용된다. 이것들은 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 그 밖의 라디칼 중합성 모노머로서, 공지의 재료를 사용할 수 있지만, 예를 들면 스티렌, 및 스티렌의 α-위치, o-위치, m-위치, 또는 p-위치의 알킬, 알콕시, 할로젠, 할로알킬, 니트로, 시아노, 아마이드, 에스테르 치환체, 부타디엔, 이소프렌 등의 디올레핀류, 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르화물 등을 사용할 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상 병용할 수 있다.
- [0047] 중합 용제로서는 특별히 한정은 없고, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 알킬렌글리콜모노알킬에테르류, 프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 이소부틸아세테이트 등의 알킬아세테이트류, 메틸이소부틸케톤, 메틸프로필케톤 등의 케톤류, 부틸알콜, 이소부틸알콜 등의 알콜류, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 3-메톡시부틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 감마부티로락톤, N-메틸-2-피롤리돈, 디아세톤알콜, N-시클로헥실-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, N,N-디메틸이소부티르산 아마이드, 3-메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, N,N-디메틸프로필렌 요소, 텔타발레오락톤, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리돈, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜부틸에테르, 트리아세틴, 벤조산 부틸, 시클로헥실벤젠, 비시클로헥실, o-니트로아니졸, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, N-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로판아미드, N,N-디메틸이소부틸아미드, N,N,N',N'-테트라메틸 요소, 3-메틸-2-옥사졸리딘 등을 함유할 수 있다.
- [0048] <분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b)>
- [0049] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 추가로 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b)(이하, 이온성 염료(b)라고 부를 경우가 있다.)를 n중 함유하고, 상기 감광성 수지 조성물 중에 포함되

는 유기 이온이 (n+1)종이다. 단 n은 2~10의 정수를 나타내고, 유기 이온은 탄소를 포함하는 유기 화합물의 이온을 나타낸다. 감광성 수지 조성물이 유기 음이온부끼리 및 유기 양이온부끼리가 다른 이온성 염료(b)를 n종 포함할 경우, 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온은 (n×2)종이 된다. 이 경우, 감광성 수지 조성물 중에 유기 음이온, 유기 양이온이 복수종 존재함으로써, 이온성 염료끼리의 이온 교환에 의해 냉동 보관 중에 이물이 증가해서, 보존 안정성이 악화하는 문제가 발생한다. 한편, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 이온성 염료(b)를 n종 포함하고, 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온이 (n+1)종임으로써, 감도를 유지하고 잔사를 억제하면서, 냉동 보관 시의 보존 안정성이 향상한다. 이것은 이온 염료(b)에 대한 유기 이온종이 한정됨으로써, 감광성 수지 조성물 중에 있어서 이온성 염료끼리의 이온 교환이 억제되었기 때문이라고 추정된다.

[0050] 이온성 염료(b)를 n종 포함하고, 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 유기 이온이 (n+1)종을 만족시키는 제 1 형태로서, n종의 이온성 염료(b)의 유기 음이온부 또는 유기 양이온부가 모두 동일한 경우를 예로 들 수 있다. 예를 들면 n이 3일 경우, 이온성 염료 1, 이온성 염료 2, 이온성 염료 3에 있어서, 유기 음이온부 또는 유기 양이온부 중 어느 한쪽이 모두 동일한 경우를 나타낸다. 또한, n≥3의 경우, 제 2 형태로서, n종의 이온성 염료(b)의 유기 음이온부 및 유기 양이온부가 2종 이상씩 동일한 경우를 예로 들 수 있다. 예를 들면 n이 3일 경우, 이온성 염료 1과 이온성 염료 2의 유기 음이온부가 동일, 이온성 염료 1과 이온성 염료 3의 유기 양이온부가 동일한 경우를 나타낸다. 이온성 염료끼리의 이온 교환을 억제하고, 냉동 보관 시의 보존 안정성을 높이는 관점으로부터 제 1 형태가 바람직하다. 보존 안정성을 높이는 관점으로부터 n은 2~5가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.

[0051] 본 발명에 있어서의 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b)란, 산성 염료의 유기 음이온부와 비염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물, 염기성 염료의 유기 양이온부와 비염료의 유기 음이온부로 이루어지는 조염 화합물, 또는 산성 염료의 유기 음이온부와 염기성 염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물을 말한다. 1분자당의 착색 성분의 비율을 높이고, 이온성 염료의 첨가량을 낮춤으로써 감도를 향상시키는 관점으로부터, 본 발명의 이온성 염료는 산성 염료의 유기 음이온부와 염기성 염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0052] 산성 염료의 유기 음이온부와 비염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물은 산성 염료를 원료로 하고, 공지의 방법으로 카운터 양이온을 비염료의 유기 양이온으로 교환해서 제조할 수 있다. 염기성 염료의 유기 양이온부와 비염료의 유기 음이온부로 이루어지는 조염 화합물은, 염기성 염료를 원료로 하고, 공지의 방법으로 카운터 음이온을 비염료의 유기 음이온으로 교환해서 제조할 수 있다. 산성 염료의 유기 음이온부와 염기성 염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물은, 산성 염료와 염기성 염료를 원료로 하고, 공지의 방법으로 각각의 카운터 이온을 교환해서 제조할 수 있다.

[0053] 이온성 염료(b)의 원료가 되는 산성 염료란, 색소의 분자 중에 술포기나 카르복시기 등의 산성의 치환기를 갖는 화합물이나, 또는 그 염인 음이온성의 수용성 염료이다. 또한 산성 염료로서는, 술포기나 카르복시기 등의 산성의 치환기를 갖고, 직접 염료로 분류되는 것을 포함한다.

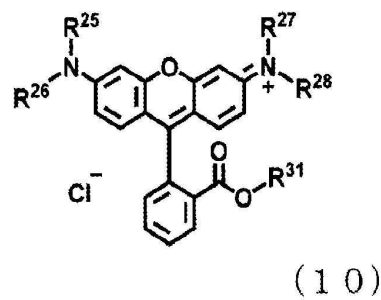
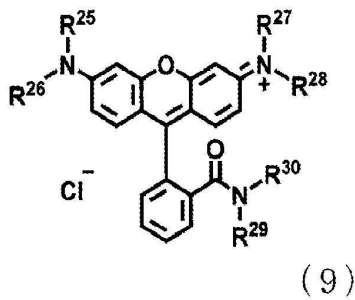
[0054] 산성 염료로서는, 예를 들면, C.I.에시드 옐로 1, 17, 18, 23, 25, 36, 38, 42, 44, 54, 59, 72, 78, 151; C.I.에시드 오렌지 7, 10, 12, 19, 20, 22, 28, 30, 52, 56, 74, 127; C.I.에시드 레드 1, 3, 4, 6, 8, 11, 12, 14, 18, 26, 27, 33, 37, 53, 57, 88, 106, 108, 111, 114, 131, 137, 138, 151, 154, 158, 159, 173, 184, 186, 215, 257, 266, 296, 337; C.I.에시드 브라운 2, 4, 13, 248; C.I.에시드 바이올렛 11, 56, 58; C.I.에시드 블루 92, 102, 113, 117 등의 아조계 산성 염료; C.I.에시드 옐로 2, 3, 5 등의 퀴놀린계 산성 염료; C.I.에시드 레드 50, 51, 52, 87, 91, 92, 93, 94, 289 등의 크산텐계 산성 염료; C.I.에시드 레드 82, 92; C.I.에시드 바이올렛 41, 42, 43; C.I.에시드 블루 14, 23, 25, 27, 40, 45, 78, 80, 127:1, 129, 145, 167, 230; C.I.에시드 그린 25, 27 등의 안트라퀴논계 산성 염료; C.I.에시드 바이올렛 49; C.I.에시드 블루 7, 9, 22, 83, 90; C.I.에시드 그린 9, 50; C.I.푸드 그린 3 등의 트리아릴 메탄계 산성 염료; C.I.에시드 블루 249 등의 프탈로시아닌계 산성 염료; C.I.에시드 블루 74 등의 인디고이드계 산성 염료를 예로 들 수 있다. 그중에서도, 산성 염료는, 내열성의 높음의 점에서, 크산텐계 산성 염료를 함유하는 것이 바람직하다. 크산텐계 산성 염료는 C.I.에시드 레드 50, 52, 289 등의 로다민계 산성 염료를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0055] 이온성 염료(b)의 원료가 되는 비염료의 유기 양이온부로서는, 암모늄 이온[N(R)₄]⁺, 포스포늄 이온[P(R)₄]⁺, 이미늄 이온[(R)₂-N=C(R)₂]⁺, 아르소늄 이온[As(R)₄]⁺, 스티보늄 이온[Sb(R)₄]⁺, 옥소늄 이온[O(R)₃]⁺, 술포늄 이온

$[S(R)_3]^+$, 셀레노늄 이온 $[Se(R)_3]^+$, 스타노늄 이온 $[Sn(R)_3]^+$, 요오드늄 이온 $[I(R)_2]^+$, 디아조늄 이온 $[R-N^+ \equiv N]$ 등을 예로 들 수 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 경화물을 적용했을 때의 절연성의 관점으로부터, 암모늄 이온 $[N(R)_4]^+$, 포스포늄 이온 $[P(R)_4]^+$, 이미늄 이온 $[(R)_2-N=C(R)_2]^+$ 가 바람직하다. 또한, 이온식 중의 R은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 좋고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 탄화수소기이다. 1분자당의 착색 성분의 비율을 높이고, 이온성 염료의 첨가량을 낮춤으로써 감도를 향상시키는 관점으로부터, 비염료의 유기 양이온부의 분자량은 1000 이하가 바람직하고, 700 이하가 바람직하고, 400 이하가 더욱 바람직하다. 비염료의 유기 양이온부의 분자량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 100 이상이 더욱 바람직하다.

[0056] 이온성 염료(b)의 원료가 되는 염기성 염료란, 분자 중에 아미노기나 이미노기 등의 염기성의 기를 갖는 화합물이나, 또는 그 염이며, 수용액 중에서 양이온이 되는 염료이다.

[0057] 염기성 염료로서는, 예를 들면, C.I.베이식 레드 17, 22, 23, 25, 29, 30, 38, 39, 46, 46:1, 82; C.I.베이식 오렌지 2, 24, 25; C.I.베이식 바이올렛 18; C.I.베이식 옐로 15, 24, 25, 32, 36, 41, 73, 80; C.I.베이식 브라운 1; C.I.베이식 블루 41, 54, 64, 66, 67, 129 등의 아조계 염기성 염료; C.I.베이식 레드 1, 2; C.I.베이식 바이올렛 10, 11 등의 크산텐계 염기성 염료; C.I.베이식 옐로 11, 13, 21, 23, 28; C.I.베이식 오렌지 21; C.I.베이식 레드 13, 14; C.I.베이식 바이올렛 16, 39; 등의 메틴계 염기성 염료; C.I.베이식 블루 22, 35, 45, 47 등의 안트라퀴논계 염기성 염료; C.I.베이식 바이올렛 1, 2, 3, 4, 13, 14, 23; C.I.베이식 블루 1, 5, 7, 8, 11, 15, 18, 21, 24, 26; C.I.베이식 그린 1, 4 등의 트리아릴 메탄계 염기성 염료 및 하기의 식(9) 또는 식(10)으로 나타내어지는 구조의 크산텐계 염기성 염료를 예로 들 수 있다.



[0058]

[0059] 식(9) 및 식(10) 중, $R^{25} \sim R^{31}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다.

[0060] 그중에서도, 염기성 염료는, 경화막의 흑색도를 높게 할 수 있는 점에서, 크산텐계 염기성 염료, 트리아릴 메탄계 염기성 염료를 함유하는 것이 바람직하고, 내열성의 높음의 점에서, 크산텐계 산성 염료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0061] 이온성 염료(b)의 원료가 되는 비염료의 유기 음이온부로서는, 지방족 또는 방향족의 술포네이트 이온, 지방족 또는 방향족 카르복실레이트 이온 외에 술폰이미드 음이온 $[(RSO_2)_2N]^-$, 보레이트 음이온 $(BR_4)^-$ 등을 예로 들 수 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 경화물을 적용했을 때의, 유기 EL 표시 장치의 전극이나 발광층의 열화를 억제하는 관점으로부터, 음이온 화합물은 지방족 또는 방향족의 술포네이트 이온, 지방족 또는 방향족 카르복실레이트 이온이 바람직하다. 또한, 고감도화의 관점 및 잔사를 저감하는 관점으로부터 지방족 또는 방향족의 술포네이트 이온이 바람직하다. 또한, 이온식 중의 R은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 좋고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 탄화수소기이다. 1분자당의 착색 성분의 비율을 높이고, 이온성 염료의 첨가량을 낮춤으로써 감도를 향상시키는 관점으로부터, 비염료의 유기 음이온부의 분자량은 1000 이하가 바람직하고, 700 이하가 바람직하고, 400 이하가 더욱 바람직하다. 비염료의 음이온부의 분자량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 100 이상이 더욱 바람직하다.

[0062] 내열성의 높음의 관점으로부터, 이온성 염료(b)의 유기 음이온부 및/또는 유기 양이온부가 크산텐 골격을 갖는

것이 바람직하다. 내열성이 높은 이온성 염료(b)를 사용함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 큐어를 반복해도, OD값의 변화량을 작게 할 수 있다.

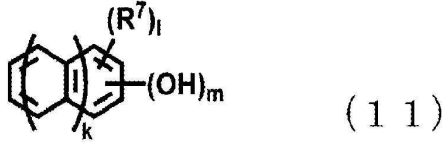
- [0063] 크산텐 골격을 갖는 유기 음이온으로서, 상술된 크산텐계 산성 염료를 예로 들 수 있고, 크산텐 골격을 갖는 유기 양이온으로서, 상술된 크산텐계 염기성 염료를 예로 들 수 있다. n종의 이온성 염료(b) 중, 1종 이상이 유기 음이온부 및/또는 유기 양이온부에 크산텐 골격을 갖는 것이 바람직하고, n≥3의 경우는 2종 이상이 유기 음이온부 및/또는 유기 양이온부에 크산텐 골격을 갖는 것이 더욱 바람직하고, n종 모두가 유기 음이온부 및/또는 유기 양이온부에 크산텐 골격을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 이온성 염료(b)는 현상 시의 알칼리 용해성을 높이고, 감도를 향상시키는 관점으로부터, 산성기를 갖는 것이 바람직하다. 산성기로서는, 예를 들면, 카르복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 술포네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종기 등을 가질 수 있고, 술폰산기, 및/또는 술포네이트기가 특히 바람직하다.
- [0065] 산성 염료나 염기성 염료의 이온 교환에 의한 조염 화합물은 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 산성 염료의 수용액과 염기성 염료의 수용액을 각각 조제하고, 양자를 교반하면서 천천히 혼합하면, 석출물로서, 산성 염료의 유기 음이온부와 염기성 염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물이 생성된다. 이것을 여과에 의해 회수함으로써, 상기 조염 화합물을 얻을 수 있다. 얻어진 상기 조염 화합물은 60~70℃ 정도에서 건조하는 것이 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 포함되는 2종 이상의 이온성 염료(b)의 총 함유량은 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상 300질량부 이하가 바람직하고, 0.2질량부 이상 200질량부 이하가 더욱 바람직하고, 특히 1질량부 이상 200질량부 이하가 바람직하다. 이온성 염료(b)의 함유량을 0.1질량부 이상으로 함으로써, 대응하는 파장의 광을 흡수시킬 수 있다. 또한, 300질량부 이하로 함으로써, 감광성 착색 수지막과 기판의 밀착 강도나 열처리 후의 막의 내열성, 기계 특성을 유지하면서, 대응하는 파장의 광을 흡수시킬 수 있다.
- [0067] 본 발명의 이온성 염료(b)는, 350~800nm에 있어서, 490nm 이상 580nm 미만의 범위 중 어느 한 곳에 최대 흡수 파장을 갖는 이온성 염료(b1)(이하, 이온성 염료(b1)라고 부를 경우가 있다.) 및 350~800nm에 있어서, 580nm 이상 800nm 미만의 범위 중 어느 한 곳에 최대 흡수 파장을 갖는 이온성 염료(b2)(이하, 이온성 염료(b2)라고 부를 경우가 있다.)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0068] 이온성 염료(b1)는, 350~800nm에 있어서, 490nm 이상 580nm 미만 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 것으로부터, 예를 들면, 적색 염료나 보라색 염료 등을 예로 들 수 있다.
- [0069] 이온성 염료(b2)는 350~800nm에 있어서, 580nm 이상 800nm 이하 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 것으로부터, 예를 들면 청색 염료나 녹색 염료 등을 예로 들 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 이온성 염료(b)는, 350~800nm에 있어서, 400nm 이상 490nm 미만 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 이온성 염료(b3)(이하, 이온성 염료(b3)라고 부를 경우가 있다.)를 함유해도 좋다. 본 발명의 감광성 수지 조성물이 이온성 염료(b1) 및 이온성 염료(b2)에 추가해서 이온성 염료(b3)도 함유함으로써, 그 경화물의 가시광 투과율을 낮추고, 흑색으로 하는 것이 가능하다. 이온성 염료(b3)는 파장 400nm 이상 490nm 미만 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수를 갖는 것으로부터, 예를 들면, 황색 염료나 귤색 염료 등을 예로 들 수 있다.
- [0071] <감광성 화합물(c)>
- [0072] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 추가로 감광성 화합물(c)을 함유한다.
- [0073] 감광성 화합물(c)의 함유량은, 고감도화의 관점으로부터, 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서 0.1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1질량부 이상이며, 10질량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명의 경화물을 유기 EL 표시 장치의 평탄화층 및/또는 절연층으로 했을 때의 장기 신뢰성의 관점으로부터, 100질량부 이하가 바람직하다. 감광성 화합물(c)로서는, 광산 발생제(c1)나, 광중합 개시제(c2) 등을 함유할 수 있다. 광산 발생제(c1)는 광조사에 의해 산을 발생시키는 화합물이며, 광중합 개시제(c2)는 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응하여, 라디칼을 발생하는 화합물이다.
- [0074] 광산 발생제(c1)를 함유함으로써, 광조사부에 산이 발생해서 광조사부의 알칼리 수용액에 대한 용해성이 증대하고, 광조사부가 용해하는 포지티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 광산 발생제(c1)와 후술하는 에폭시 화합물 또는 열가교제를 함유함으로써, 광조사부에 발생한 산이 에폭시 화합물이나 열가교제의 가교 반응을 촉진하고, 광조사부가 불용화하는 네거티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다. 한편, 광중합 개시제(c2) 및 후술하

는 라디칼 중합성 화합물을 함유함으로써, 광조사부에 있어서 라디칼 중합이 진행되고, 광조사부가 불용화하는 네거티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다. 본 발명의 경화물을 유기 EL 표시 장치의 평탄화층 및/또는 절연층으로 했을 때, 미세 패턴을 형성할 수 있는 관점으로부터, 감광성 화합물(c)로서는 포지티브형의 릴리프 패턴이 얻어지는 광산 발생제(c1)를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0075] 광산 발생제(c1)로서는, 예를 들면, 퀴논디아지드 화합물을 함유할 수 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광산 발생제(c1)를 2종 이상 함유하는 것이 바람직하고, 2종 이상 함유할 경우에는, 보다 고감도인 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0076] 퀴논디아지드 화합물로서는, 폴리히드록시 화합물에 퀴논디아지드의 술폰산이 에스테르로 결합한 것, 폴리아미노 화합물에 퀴논디아지드의 술폰산이 술폰아미드 결합한 것, 폴리히드록시폴리아미노 화합물에 퀴논디아지드의 술폰산이 에스테르 결합 및/또는 술폰아미드 결합한 것 등을 함유할 수 있다.
- [0077] 퀴논디아지드 구조로서는, 5-나프토퀴논디아지드술폰닐기, 4-나프토퀴논디아지드술폰닐기 중 어느 것도 바람직하게 사용된다. 동일 분자 중에 4-나프토퀴논디아지드술폰닐기, 5-나프토퀴논디아지드술폰닐기를 갖는 나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 함유해도 좋고, 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물과 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 함유해도 좋다. 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물은 수은등의 i 선 영역에 흡수를 갖고 있어, i 선 노광에 적합하다. 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물은 수은등의 g 선 영역까지 흡수가 신장되어 있어, g 선 노광에 적합하다.
- [0078] 노광하는 파장에 의해 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물, 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 선택하는 것이 바람직하지만, 고감도화의 관점으로부터 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 퀴논디아지드 화합물은 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 퀴논디아지드술폰산 화합물로부터, 임의의 에스테르화 반응에 의해 합성할 수 있다. 이것들의 퀴논디아지드 화합물을 사용함으로써, 해상도, 감도, 잔막률이 보다 향상한다.
- [0080] 광산 발생제(c1)의 함유량은, 고감도화의 관점으로부터, 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서 0.1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량부 이상이며, 25질량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명의 경화물을 유기 EL 표시 장치의 평탄화층 및/또는 절연층으로 했을 때의 장기 신뢰성의 관점으로부터, 100질량부 이하가 바람직하다.
- [0081] 광중합 개시제(c2)로서는, 예를 들면, 벤질 케탈계 광중합 개시제, α-히드록시케톤계 광중합 개시제, α-아미노케톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 옥심에스테르계 광중합 개시제, 아크리딘계 광중합 개시제, 티타노센계 광중합 개시제, 벤조페논계 광중합 개시제, 아세토펜계 광중합 개시제, 방향족 케토에스테르계 광중합 개시제, 벤조산 에스테르계 광중합 개시제 등을 함유할 수 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제(c2)를 2종 이상 함유해도 좋다. 감도를 보다 향상시키는 관점으로부터, 광중합 개시제(c2)는 α-아미노케톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제 또는 옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0082] α-아미노케톤계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 3,6-비스(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-옥탈-9H-카르바졸 등을 함유할 수 있다.
- [0083] 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀옥사이드 등을 함유할 수 있다.
- [0084] 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 1-페닐프로판-1,2-디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐부탄-1,2-디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1,3-디페닐프로판-1,2,3-트리온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온-2-(0-벤조일)옥심, 1-[4-[4-(카르복시페닐)티오]페닐]프로판-1,2-디온-2-(0-아세틸)옥심, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온-1-(0-아세틸)옥심, 1-[9-에틸-6-[2-메틸-4-[1-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸옥시]벤조일]-9H-카르바졸-3-일]에탄온-1-(0-아세틸)옥심 또는 1-(9-에틸-6-니트로-9H-카르바졸-3-일)-1-[2-메틸-4-(1-메톡시프로판-2-일옥시)페닐]메타논-1-(0-아세틸)옥심 등을 함유할 수 있다.

- [0085] 광중합 개시제(c2)의 함유량은, 고감도화의 관점으로부터, 알칼리 가용성 수지(a) 및 후술의 라디칼 중합성 화합물의 합계 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1질량부 이상이며, 10질량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 해상도를 보다 향상시키고, 테이퍼 각도를 저감하는 관점으로부터, 50질량부 이하가 바람직하다.
- [0086] <착색제(d)>
- [0087] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 이온성 염료(b) 이외의 착색제(d)를 함유해도 좋다. 이온성 염료(b)에 추가해서, 착색제(d)를 함유시킴으로써, 감광성 수지 조성물의 막을 투과하는 광, 또는 감광성 수지 조성물의 막으로부터 반사하는 광으로부터, 착색제(d)가 흡수하는 파장의 광을 차광하는, 차광성을 부여할 수 있다. 차광성을 부여함으로써, 후술하는 본 발명의 경화물을 유기 EL 표시 장치의 평탄화층 및/또는 절연층으로 했을 때 TFT에 의한 침입에 의한 열화나 오작동, 리크 전류 등을 막을 수 있다. 또한, 배선이나 TFT로부터의 외광 반사의 억제나, 발광 에리어와 비발광 에리어의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다.
- [0088] 착색제(d)로서는, 비이온성 염료(d1) 및/또는 안료(d2)를 사용하는 것이 바람직하다. 착색제(d)는 적어도 1종류 함유하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 1종의 염료 또는 유기 안료를 함유하거나, 또는 2종 이상의 염료 또는 안료를 함유하거나, 1종 이상의 염료와 1종 이상의 안료를 함유하거나 하는 것이 바람직하다. 비이온성 염료(d1)의 종류로서 예를 들면, 유용성 염료, 분산 염료 등을 함유할 수 있다.
- [0089] 용제 용해성의 관점으로부터 본 발명에 있어서의 착색제(d)로서는, 비이온성 염료(d1)가 바람직하다. 한편, 후술하는 본 발명의 감광성 수지 조성물의 가열 처리 공정에 있어서의 착색제의 퇴색을 억제할 수 있는 관점으로부터는, 안료(d2)가 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용하는 착색제(d)는, 350~800nm에 있어서, 400nm 이상 490nm 미만 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 착색제(d-1), 490nm 이상 580nm 미만 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 착색제(d-2), 580nm 이상 800nm 이하 중 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 착색제(d-3)가 바람직하고, 이것들을 병용해도 좋다.
- [0091] 본 발명에 있어서, 착색제(d)는 보존 안정성, 경화 시, 광조사 시의 퇴색의 관점으로부터 알칼리 가용성 수지(a)를 용해하는 유기 용제에 가용하고 또한 수지와 상용하는 염료, 내열성, 내광성이 높은 염료를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0092] 비이온성 염료(d1)의 골격 구조로서는, 안트라퀴논계, 아조계, 프탈로시아닌계, 메틴계, 옥사진계, 퀴놀린계, 트리아릴메탄계, 크산텐계 등을 예로 들 수 있지만 이것들에 한정되지 않는다. 이것들 중, 유기 용제에 대한 용해성이나 내열성의 관점으로부터, 안트라퀴논계, 아조계, 메틴계, 트리아릴메탄계, 크산텐계가 바람직하다. 내열성의 높이의 관점으로부터 크산텐계가 더욱 바람직하다.
- [0093] 착색제(d)의 함유량은 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서, 0.1~300질량부가 바람직하고, 0.2~200질량부가 더욱 바람직하고, 특히 1~200질량부가 바람직하다. 착색제(d)의 함유량을 0.1질량부 이상으로 함으로써, 대응하는 파장의 광을 흡수시킬 수 있다. 또한, 300질량부 이하로 함으로써, 감광성 착색 수지막과 기판의 밀착 강도나 열처리 후의 막의 내열성, 기계 특성을 유지하면서, 대응하는 파장의 광을 흡수시킬 수 있다.
- [0094] <1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 적어도 3개의 페놀성 수산기를 갖는 방향족 탄화수소(f)>
- [0095] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 적어도 3개의 페놀성 수산기를 갖는 방향족 탄화수소(f)(이하, 화합물(f)이라고 부를 경우가 있다.)를 더 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 감광성 수지 조성물이 화합물(f) 및 후술하는 식(1)으로 나타내어지는 트리아진환 함유 화합물(g)(이하, 화합물(g)이라고 부를 경우가 있다.)을 함유함으로써, 경화 시의 분위기에 의존하지 않고 가열에 의해 발색하고, 경화 후에 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 낮출 수 있다. 이러한 발색의 메커니즘은 확실하지 않지만, 가열에 의해 화합물(f)에 포함되는 화합물(g)과 가교 반응이 진행되고, 그 가교체가 퀴논 구조를 취함으로써, 300nm~500nm의 파장 영역에 흡수를 갖는 발색체가 생성된다고 생각된다. 가교 반응은 경화 시의 가열 분위기에 의존하지 않기 때문에, 경화 조건의 제약을 받는 일 없이, 경화 후에 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 낮출 수 있다. 또한 가열 전의 상태에서는, 화합물(f) 및 화합물(g)은 모두 300nm~500nm의 파장 영역에 흡수를 갖지 않기 때문에, 경화 전에는 노광 광원으로서 일반적으로 사용되는 수은등의 파장 영역 350nm~450nm의 빛을 차단하는 일이 없고, 높은 감도로 패턴 형성할 수 있다. 또한 이온성 염료(b1) 및 이온성 염료(b2)를 함유함으로써, 경화 후의 가시광 차광성이 높은 막을 얻을 수 있다.

[0096] 화합물(f)이 갖는 방향족 탄화수소 구조로서는 공지의 단환식, 축합 다환식의 것을 예로 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 탄화수소는 1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 적어도 3개의 페놀성 수산기를 갖는다. 1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합을 갖는 방향족 탄화수소란, 방향족 내에 있어서 무치환인 방향족 C-H 결합이 1개 이상 존재하는 것을 의미한다. 또한, 「1개의 방향환 내에」란, 「단일의 방향환 내에」소정의 구성을 갖는 것을 나타내고, 예를 들면 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 페놀성 수산기를 1개 갖는 방향환을 3개 갖는 화합물은, 화합물(f)의 양태에는 포함되지 않는다. 화합물(f)로서, 구체적으로는 예를 들면 하기의 식(11)으로 나타내어지는 구조를 예로 들 수 있지만, 이것에만 한정되지 않는다.



[0097] ...
 [0098] 식(11) 중, R⁷은 독립적으로 탄소수 1~20의 1가의 유기기, k는 0~2의 정수, l은 0~6의 정수, m은 3~9의 정수를 나타낸다. 단, k, l 및 m은 하기의 관계식을 만족한다.

[0099] $\{(2k+6)-(l+m)\} \geq 1$ (식).

[0100] 화합물(f)이 1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합을 가짐으로써, 화합물(g)과 이루어지는 가교체를 형성할 수 있고, 경화 후에 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 낮출 수 있다.

[0101] 화합물(f)에 포함되는 1개의 방향환 내의 방향족 C-H 결합이 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상임으로써, 화합물(g)과의 가교점이 증가함으로써 경화 후에 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 보다 효과적으로 낮출 수 있다.

[0102] 1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 3개의 페놀성 수산기를 갖는 방향족 탄화수소로서는 예를 들면, 플로로글루시놀, 피로갈롤, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 2,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 2,3,4-트리히드록시벤즈알데히드, 3,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 갈라세토페논, 2,3,4-트리히드록시벤조산, 몰식자산, 몰식자산 메틸, 몰식자산 에틸, 몰식자산 프로필, 몰식자산 옥틸, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 등을 예로 들 수 있다.

[0103] 또한, 1개의 방향환 내에 적어도 1개의 방향족 C-H 결합 및 4개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 방향족 탄화수소로서는 예를 들면, 1,2,3,4-테트라히드록시벤젠, 1,2,3,5-테트라히드록시벤젠, 1,2,4,5-테트라히드록시벤젠, 류코퀴니자린 등을 예로 들 수 있다.

[0104] 화합물(f)로서는, 그 구조 중의 어느 하나의 페놀성 수산기에 대한 그 이외의 페놀성 수산기의 적어도 1개의 치환 위치가, 오르토 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다. 상기 치환 위치가 오르토 위치 또는 파라 위치, 보다 바람직하게는 파라 위치임으로써, 경화 후의 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 보다 효과적으로 낮출 수 있다. 이것은 화합물(f)과 화합물(g)의 가교체가 오르토티는 또는 파라티는 구조를 취함으로써, 보다 발색성이 증가하기 때문이라고 추측된다.

[0105] 화합물(f) 중, 어느 하나의 페놀성 수산기에 대한 그것 이외의 페놀성 수산기의 적어도 1개의 치환 위치가 오르토 위치인 화합물(f1)로서는 예를 들면, 피로갈롤, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 2,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 2,3,4-트리히드록시벤즈알데히드, 3,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 갈라세토페논, 2,3,4-트리히드록시벤조산, 몰식자산, 몰식자산 메틸, 몰식자산 에틸, 몰식자산 프로필, 몰식자산 옥틸, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 1,2,3,4-테트라히드록시벤젠, 1,2,3,5-테트라히드록시벤젠, 1,2,4,5-테트라히드록시벤젠 등을 예로 들 수 있다.

[0106] 화합물(f) 중, 어느 하나의 페놀성 수산기에 대한 그 이외의 페놀성 수산기의 적어도 1개의 치환 위치가 파라 위치인 화합물(f2)로서는 예를 들면, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 2,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 1,2,3,4-테트라히드록시벤젠, 1,2,3,5-테트라히드록시벤젠, 1,2,4,5-테트라히드록시벤젠, 류코퀴니자린 등을 예로 들 수 있다.

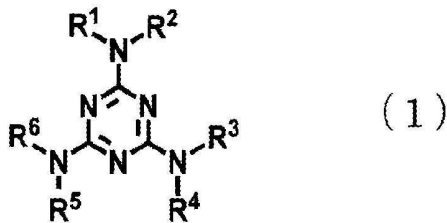
[0107] 화합물(f)의 분자량은 1000 이하가 바람직하고, 800 이하가 바람직하고, 600 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 화

합물(f)의 분자량은 126 이상이다.

[0108] 화합물(f)의 함유량은 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서, 1질량부 이상, 50질량부 이하가 바람직하다. 상기 함유량을 1질량부 이상, 보다 바람직하게는 5질량부 이상, 더욱 바람직하게는 10질량부 이상으로 함으로써, 후술하는 화합물(g)과 조합하고, 경화 후의 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 효과적으로 낮출 수 있다. 또한, 상기 함유량을 50질량부 이하, 보다 바람직하게는 40질량부 이하, 더욱 바람직하게는 30질량부 이하, 더욱 바람직하게는 20질량부 이하로 함으로써, 경화물의 내약품성을 유지할 수 있다.

[0109] <식(1)으로 나타내어지는 트리아진환 함유 화합물(g)>

[0110] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 식(1)으로 나타내어지는 트리아진환 함유 화합물(g)(화합물(g)라고도 부른다.)을 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0111]

[0112] 식(1) 중, R¹~R⁶은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐에테르기, 메틸롤기, 또는 알콕시메틸기를 나타낸다. 단, R¹~R⁶ 중, 적어도 1개는 메틸롤기 또는 알콕시메틸기이다.

[0113] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 화합물(g) 및 화합물(f)을 함유함으로써, 경화 시의 분위기에 의존하지 않고 가열에 의해 발색하고, 경화 후의 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 효과적으로 낮출 수 있다. 즉, 본 발명의 감광성 수지 조성물이 이온성 염료(b1) 및 이온성 염료(b2)에 추가해서 화합물(g) 및 화합물(f)을 함유함으로써, 그 경화물의 가시광 투과율을 낮추고, 흑색으로 하는 것이 가능하다.

[0114] R¹~R⁶ 중, 적어도 1개는 메틸롤기 또는 알콕시메틸기이며, 메틸롤기 또는 알콕시메틸기는 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하고, 4개 이상이 더욱 바람직하고, 6개 모두가 메틸롤기 또는 알콕시메틸기인 것이 가장 바람직하다. 메틸롤기 또는 알콕시메틸기의 수가 많을수록, 화합물(f)과의 가교점이 증가함으로써, 경화 후의 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 보다 효과적으로 낮출 수 있다.

[0115] 상기 알콕시메틸기로서는 예를 들면, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기 등을 예로 들 수 있다.

[0116] 화합물(g)의 함유량은 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서, 1질량부 이상, 100질량부 이하가 바람직하다. 상기 함유량을 1질량부 이상, 보다 바람직하게는 5질량부 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10질량부 이상으로 함으로써, 화합물(f)과 조합해서, 경화 후의 300nm~500nm의 파장 영역에 있어서의 투과율을 보다 효과적으로 낮출 수 있다. 또한, 상기 함유량을 100질량부 이하, 보다 바람직하게는 80질량부 이하, 더욱 바람직하게는 50질량부 이하, 더욱 바람직하게는 30질량부 이하로 함으로써, 감광성 수지 조성물의 감도를 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0117] <열발색성 화합물>

[0118] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 열발색성 화합물을 함유해도 좋다. 열발색성 화합물은 가열 처리에 의해 발색하고, 350nm 이상, 700nm 이하에 최대 흡수를 갖는 열발색성 화합물이며, 보다 바람직하게는 가열 처리에 의해 발색하고, 350nm 이상, 500nm 이하에 최대 흡수를 갖는 열발색성 화합물이다. 본 발명의 감광성 수지 조성물이 이온성 염료(b1) 및 이온성 염료(b2)에 추가해서 열발색성 화합물을 함유함으로써, 그 경화물의 가시광 투과율을 낮추고, 흑색으로 하는 것이 가능하다.

[0119] 본 발명에 있어서, 열발색성 화합물은 120℃보다 고온에서 발색하는 화합물이 바람직하고, 180℃보다 고온에서 발색하는 열발색성 화합물이 보다 바람직하다. 열발색성 화합물의 발색 온도가 높을수록 고온 조건 하에서의 내

열성이 뛰어나고, 또한 장시간의 자외광 및 가시광의 조사에 의해 퇴색되는 일이 적어 내광성이 뛰어나다.

[0120] 본 발명에 있어서, 열발색성 화합물은 일반의 감열 색소 또는 감압 색소여도 좋고, 그 밖의 화합물이어도 좋다. 열발색성 화합물의 예로서는, 가열 처리 시에 계 중에 공존하는 산성기의 작용에 의해, 그 화학 구조나 전하 상태를 변화시킴으로써 발색하는 것, 혹은 공기 중의 산소의 존재에 의해 열산화 반응 등을 일으켜서 발색하는 것 등을 함유할 수 있다. 본 발명의 열발색성 화합물은 가열 처리 전에는 350nm 이상, 700nm 이하의 범위 중 어느 한 곳에 최대 흡수를 갖지 않기 때문에, 착색제(d)와는 다르다. 예를 들면, 트리아릴메탄 골격을 갖는 열발색성 화합물은 가열 처리에 의해 메틴기의 수소가 탈리하고, 1개의 아릴기가 쪼개는 구조가 됨으로써 발색한다고 한다. 한편, 트리아릴메탄 골격을 갖는 이온성 염료(b) 및 착색제(d)는 가열 처리 전부터 쪼개는 구조를 갖기 때문에, 본 발명의 열발색성 화합물과는 다르다.

[0121] 열발색성 화합물의 골격 구조로서는, 트리아릴메탄 골격, 디아릴메탄 골격, 플루오란 골격, 비스락톤 골격, 프탈라이드 골격, 크산텐 골격, 로다민락탐 골격, 플루오렌 골격, 페노티아진 골격, 페녹사진 골격, 스피로피란 골격 등을 함유할 수 있다. 그중에서도, 열발색 온도가 높고 내열성이 뛰어나기 때문에 트리아릴메탄 골격이 바람직하다.

[0122] 트리아릴 메탄 골격의 구체예로서는, 2,4',4''-메틸리던트리스페놀, 4,4',4''-메틸리던트리스페놀, 4,4'-[(4-히드록시페닐)메틸렌]비스(벤젠아민), 4,4'-[(4-아미노페닐)메틸렌]비스페놀, 4,4'-[(4-아미노페닐)메틸렌]비스[3,5-디메틸페놀], 4,4'-[(2-히드록시페닐)메틸렌]비스[2,3,6-트리메틸페놀], 4-[비스(4-히드록시페닐)메틸]-2-메톡시페놀, 4,4'-[(2-히드록시페닐)메틸렌]비스[2-메틸페놀], 4,4'-[(4-히드록시페닐)메틸렌]비스[2-메틸페놀], 4-[비스(4-히드록시페닐)메틸]-2-에톡시페놀, 4,4'-[(4-히드록시페닐)메틸렌]비스[2,6-디메틸페놀], 2,2'-[(4-히드록시페닐)메틸렌]비스[3,5-디메틸페놀], 4,4'-[(4-히드록시-3-메톡시페닐)메틸렌]비스[2,6-디메틸페놀], 2,2'-[(2-히드록시페닐)메틸렌]비스[2,3,5-트리메틸페놀], 4,4'-[(4-히드록시페닐)메틸렌]비스[2,3,6-트리메틸페놀], 4,4'-[(2-히드록시페닐)메틸렌]비스[2-시클로헥실-5-메틸페놀], 4,4'-[(4-히드록시페닐)메틸렌]비스[2-시클로헥실-5-메틸페놀], 4,4'-[(3-메톡시-4-히드록시페닐)메틸렌]비스[2-시클로헥실-5-메틸페놀], 4,4'-[(3,4-디히드록시페닐)메틸렌]비스[2-메틸페놀], 4,4'-[(3,4-디히드록시페닐)메틸렌]비스[2,6-디메틸페놀], 4,4'-[(3,4-디히드록시페닐)메틸렌]비스[2,3,6-트리메틸페놀] 등을 함유할 수 있다. 이것들은 단독으로 혹은 혼합해서 사용된다. 또한, 트리아릴메탄 골격을 갖는 수산기 함유 화합물은 상기 화합물에 나프토퀴논디아지드의 술폰산을 에스테르 결합시켜서, 퀴논디아지드 화합물로서 사용해도 좋다.

[0123] 본 발명에 있어서, 열발색성 화합물을 함유할 경우의 함유량은 알칼리 가용성 수지(a) 100질량부에 대해서, 5~80질량부가 바람직하고, 특히 10~60질량부가 바람직하다. 열발색성 화합물의 함유량이 5질량부 이상이면, 경화물의 자외 가시광 영역에 있어서의 투과율을 저하시킬 수 있다. 또한 80질량부 이하이면, 경화물의 내열성이나 강도를 유지하고, 흡수율을 저감할 수 있다.

[0124] <라디칼 중합성 화합물>

[0125] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 라디칼 중합성 화합물을 함유해도 좋다. 특히, 상기 감광성 수지 조성물이 광중합 개시제(c2)를 함유할 경우는, 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것이 필수이다. 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 말한다. 노광 시, 상술된 광중합 개시제(c2)로부터 발생하는 라디칼에 의해, 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합이 진행되고, 광조사부가 불용화함으로써, 네거티브형의 패턴을 얻을 수 있다. 또한 라디칼 중합성 화합물을 함유함으로써, 광조사부의 광경화가 촉진되어서, 감도를 보다 향상시킬 수 있다. 추가적으로, 열경화 후의 가교 밀도가 향상함으로써, 경화물의 경도를 향상시킬 수 있다.

[0126] 라디칼 중합성 화합물로서는, 라디칼 중합이 진행되기 쉬운, (메타)아크릴기를 갖는 화합물이 바람직하다. 노광 시의 감도 향상 및 경화물의 경도 향상의 관점으로부터, (메타)아크릴기를 분자 내에 두개 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다. 라디칼 중합성 화합물의 이중 결합 당량으로서, 노광 시의 감도 향상 및 경화물의 경도 향상의 관점으로부터, 80~400g/mol이 바람직하다.

[0127] 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 트리메티롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메티롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메티롤프로판테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨옥타(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]프로판, 1,3,5-트리스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산,

1,3-비스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 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 또는 그것들의 산 변성체, 에틸렌옥시드 변성체, 프로필렌옥사이드 변성체 등을 함유할 수 있다.

[0128] 라디칼 중합성 화합물의 함유량은 감도를 보다 향상시키고, 테이퍼 각도를 저감하는 관점으로부터, 알칼리 가용성 수지(a) 및 라디칼 중합성 화합물의 합계 100질량부에 대해서, 15질량부 이상이 바람직하고, 30질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, 경화물의 내열성을 보다 향상시키고, 테이퍼 각도를 저감하는 관점으로부터, 알칼리 가용성 수지(a) 및 라디칼 중합성 화합물의 합계 100질량부에 대해서, 65질량부 이하가 바람직하고, 50질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0129] <열가교제>

[0130] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 열가교제를 함유해도 좋다. 열가교제란, 알콕시메틸기, 메티롤기, 에폭시기, 옥세타닐기 등의 열반응성의 관능기를 분자 내에 적어도 2개 갖는 화합물을 가리킨다. 열가교제를 함유함으로써, 열가교제와 알칼리 가용성 수지(a)의 사이, 또는 열가교제끼리에 가교하고, 열경화 후의 경화물의 내열성, 내약품성 및 절곡 내성을 향상시킬 수 있다.

[0131] 알콕시메틸기 또는 메티롤기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는, DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DML-BisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 상품명, 혼슈카가쿠고교(주)제), "NIKALAC"(등록 상표)MX-290, "NIKALAC" MX-280, "NIKALAC" MX-270, "NIKALAC" MX-279, "NIKALAC" MW-100LM, "NIKALAC" MX-750LM(이상, 상품명, (주)산와케미컬제) 등을 함유할 수 있다.

[0132] 에폭시기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는, "에포라이트"(등록 상표) 40E, "에포라이트" 100E, "에포라이트" 200E, "에포라이트" 400E, "에포라이트" 70P, "에포라이트" 200P, "에포라이트" 400P, "에포라이트" 1500NP, "에포라이트" 80MF, "에포라이트" 4000, "에포라이트" 3002(이상, 교에이샤 카가쿠(주)제), "테나콜"(등록 상표) EX-212L, "테나콜" EX-214L, "테나콜" EX-216L, "테나콜" EX-850L(이상, 나가세 켐텍스(주)제), GAN, GOT(이상, 니폰 카야쿠(주)제), "에피코트"(등록 상표) 828, "에피코트" 1002, "에피코트" 1750, "에피코트" 1007, YX8100-BH30, E1256, E4250, E4275(이상, 재팬 에폭시레진(주)제), "에피클론"(등록 상표)EXA-9583, HP4032(이상, DIC(주)제), VG3101(미즈이 카가쿠(주)제), "테픽"(등록 상표) S, "테픽" G, "테픽" P(이상, 닛산 카가쿠 고교(주)제), "테나콜" EX-321L(나가세 켐텍스(주)제), NC6000(니폰 카야쿠(주)제), "에포토토"(등록 상표) YH-434L(도토 카세이(주)제), EPPN502H, NC3000(니폰 카야쿠(주)제), "에피클론"(등록 상표) N695, HP7200(이상, DIC(주)제) 등을 함유할 수 있다.

[0133] 옥세타닐기를 적어도 2개 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 에터나콜 EHO, 에터나콜 OXBP, 에터나콜 OXTP, 에터나콜 OXMA(이상, 우베 코산(주)제), 옥세탄화페놀노볼락 등을 함유할 수 있다.

[0134] 열가교제는 2종류 이상을 조합해서 함유해도 좋다.

[0135] 열가교제를 함유할 경우의 함유량은, 용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전량 100질량부 중에, 1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하다. 열가교제의 함유량이 1질량부 이상이면, 경화물의 내약품성 및 절곡 내성을 보다 높일 수 있다. 또한, 열가교제의 함유량이 30질량부 이하이면, 경화물로부터의 아웃 가스량을 보다 저감하고, 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성을 보다 높일 수 있고, 감광성 수지 조성물의 보존 안정성도 뛰어나다.

[0136] <용제>

[0137] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 용제를 함유해도 좋다. 용제를 함유함으로써, 바니시의 상태로 할 수 있어, 도포성을 향상시킬 수 있다.

[0138] 용제로서는, γ -부티로락톤 등의 극성의 비프로톤성 용제, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸

에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 디아세톤알콜 등의 케톤류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락산 에틸 등의 에스테르류, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-펜틸, 아세트산 i-펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸 등의 다른 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 3-메톡시-N, N-디메틸프로피온아미드, 3-부톡시-N, N-디메틸프로피온아미드, N,N-디메틸프로판아미드, N,N-디메틸이소부틸아미드 등의 아미드류, 3-메틸-2-옥사졸리딘 등을 함유해도 좋다. 용제는 이것들을 2종 이상 함유해도 좋다.

[0139] 용제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전량 100질량부에 대해서, 100~3000질량부가 바람직하고, 150~2000질량부가 더욱 바람직하다. 또한, 용제 전량 100질량부 중에 있어서의 비점 180℃ 이상의 용제가 차지하는 비율은 20질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이하가 더욱 바람직하다. 비점 180℃ 이상의 용제의 비율을 20질량부 이하로 함으로써, 열경화 후의 아웃 가스량을 보다 저감할 수 있고, 유기 EL 장치의 장기 신뢰성을 보다 높일 수 있다.

[0140] <밀착 개량제>

[0141] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 밀착 개량제를 함유해도 좋다. 밀착 개량제로서는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 에폭시시클로헥실에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제, 티타늄 킬레이트제, 알루미늄 킬레이트제, 방향족 아민 화합물과 알콕시기 함유 규소 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물 등을 함유할 수 있다. 이것들을 2종 이상 함유해도 좋다. 이것들의 밀착 개량제를 함유함으로써, 수지막을 현상할 경우 등에, 실리콘 웨이퍼, 산화 인듐 주석(ITO), SiO₂, 질화규소 등의 하지 기재와의 현상 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 세정 등에 사용되는 산소 플라즈마, UV 오존 처리에 대한 내성을 높일 수 있다. 밀착 개량제의 함유량은 용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전량 100질량부 중에, 0.01~10질량부가 바람직하다.

[0142] <계면 활성제>

[0143] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 밀착 개량제를 함유해도 좋고, 기관과의 젖음성을 향상시킬 수 있다. 계면 활성제로서는, 예를 들면, 도레이·다우 코닝(주)의 SH 시리즈, SD 시리즈, ST 시리즈, 빅케미·재팬(주)의 BYK 시리즈, 신에츠 카가쿠 고교(주)의 KP 시리즈, 니치유(주)의 디스폼 시리즈, DIC(주)의 "메가팩(등록 상표)" 시리즈, 스미토모 쓰리엠(주)의 플루오라드 시리즈, 아사히 가라스(주)의 "서플론(등록 상표)" 시리즈, "아사히 가드(등록 상표)" 시리즈, 움노바·설루션사의 폴리폭스 시리즈 등의 불소계 계면 활성제, 교에이샤 카가쿠(주)의 폴리플로 시리즈, 쿠스모토 카세이(주)의 "디스파론(등록 상표)" 시리즈 등의 아크릴계 및/또는 메타크릴계의 계면 활성제 등을 함유할 수 있다.

[0144] 계면 활성제를 함유할 경우의 함유량은, 용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전량 100질량부중에, 바람직하게는 0.001~1질량부이다.

[0145] <무기 입자>

[0146] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 무기 입자를 함유해도 좋다. 무기 입자의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면, 산화규소, 산화티타늄, 티타늄산 바륨, 알루미늄, 텔크 등을 함유할 수 있다. 무기 입자의 일차 입자 지름은 100nm 이하가 바람직하고, 60nm 이하가 보다 바람직하다.

[0147] 무기 입자의 함유량은 용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전량 100질량부 중에, 바람직하게는 5~90질량부이다.

[0148] <전 염소 원자, 전 브롬 원자>

[0149] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 전 염소 원자와 전 브롬 원자의 총질량이,

감광성 수지 조성물 중으로부터 용제를 제외한 고형분의 총질량에 대해서, 150ppm 이하인 것이 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 연소 이온 크로마토그래피의 검출 하한인 2ppm 미만인 것이 더욱 바람직하다.

- [0150] 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 전 염소 원자와 전 브롬 원자의 총량을 감광성 수지 조성물 중으로부터 용제를 제외한 고형분에 대해서, 150ppm 이하로 함으로써, 감광성 수지 조성물을 경화한 경화물을 갖는 유기 EL 표시 장치의 전극이나 발광층의 열화를 억제하고, 장기 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0151] 또한, 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 전 염소 원자와 전 브롬 원자의 총량을 감광성 수지 조성물 중으로부터 용제를 제외한 고형분에 대해서, 150ppm 이하로 함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 냉동 보관 시의 보존 안정성을 높일 수 있다.
- [0152] 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 전 염소 원자와 전 브롬 원자의 총질량은, 예를 들면 감광성 수지 조성물을 분석 장치의 연소관 내에서 연소시키고, 발생한 가스를 용액에 흡수 후, 흡수액의 일부를 이온 크로마토그래피로 분석을 행하는 연소 이온 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.
- [0153] <무기 이온>
- [0154] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 무기 이온의 총질량이 감광성 수지 조성물 중의 고형분의 총질량에 대해서, 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 50ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 10ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 이온 크로마토그래피의 검출 하한인 5ppm 미만인 것이 가장 바람직하다.
- [0155] 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 무기 이온의 총질량을 100ppm 이하로 함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 냉동 보관 시의 보존 안정성을 높일 수 있다.
- [0156] 무기 이온은 탄소를 포함하지 않는 무기 화합물의 이온을 나타내고, 할로겐 이온, 금속 이온, 질산 이온, 인산 이온, 황산 이온, 암모늄 이온 등을 예로 들 수 있다.
- [0157] 감광성 수지 조성물 중의 무기 이온의 총질량은, 예를 들면 감광성 수지 조성물을 순수에 현탁하고, 여과한 수 용액을 이온 크로마토그래피로 분석함으로써 측정할 수 있다.
- [0158] <감광성 수지 조성물의 제조 방법>
- [0159] 다음으로, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 제조하는 방법에 대해서 설명한다. 예를 들면, 알칼리 가용성 수지 (a) 분자 간에서 유기 이온끼리의 이온쌍을 형성하는 이온성 염료(b), 감광성 화합물(c)과, 필요에 따라, 착색제(d), 열발색성 화합물, 라디칼 중합성 화합물, 열가교제, 용제, 밀착 개량제, 계면 활성제, 무기 입자 등을 용해시킴으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0160] 용해 방법으로서, 교반이나 가열을 예로 들 수 있다. 가열할 경우, 가열 온도는 감광성 수지 조성물의 성능을 손상시키지 않는 범위에서 설정하는 것이 바람직하고, 통상, 실온~80℃이다. 또한, 각 성분의 용해 순서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 용해성이 낮은 화합물로부터 순차 용해시키는 방법을 예로 들 수 있다. 또한, 계면 활성제나 일부의 밀착 개량제 등, 교반 용해 시에 기포를 발생시키기 쉬운 성분에 대해서는, 다른 성분을 용해하고 나서 마지막에 첨가함으로써, 기포의 발생에 의한 타성분의 용해 불량을 막을 수 있다.
- [0161] 얻어진 감광성 수지 조성물은 여과 필터를 사용하여 여과해서, 먼지나 입자를 제거하는 것이 바람직하다. 필터 구멍 지름은, 예를 들면 0.5 μ m, 0.2 μ m, 0.1 μ m, 0.07 μ m, 0.05 μ m, 0.02 μ m 등을 예로 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 여과 필터의 재질에는, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론(NY), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 예로 들 수 있다. 그중에서도, 폴리에틸렌이나 나일론이 바람직하다.
- [0162] <경화물의 제조 방법>
- [0163] 본 발명의 경화물의 제조 방법은 기관 상에, 본 발명의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 수지막을 형성하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법이다.
- [0164] 기관 상에, 본 발명의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 수지막을 형성하는 공정에 대해서 설명한다. 본 발명에 있어서, 수지막은 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포해서 감광성 수지 조성물의 도포막을 얻고, 건조함으로써 얻을 수 있다.
- [0165] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들면, 스핀 코팅법, 슬릿 코팅법, 딥 코팅법, 스

프레이 코팅법, 인쇄법 등을 예로 들 수 있다. 이것들 중에서도, 소량의 도포액으로 도포를 행할 수 있어, 비용 저감에 유리한 것으로부터, 슬릿 코팅법이 바람직하다. 슬릿 코팅법에 필요로 되는 도포액의 양은, 예를 들면, 스핀 코팅법과 비교하면, 1/5~1/10 정도이다. 도포에 사용하는 슬릿 노즐로서는, 예를 들면, 다이니폰 스크린 세이조(주)제 「리니어 코터」, 도쿄 오카 고교(주)제 「스핀리스」, 도레이 엔지니어링(주)제 「TS 코터」, 주가이로 고교(주)제 「테이블 코터」, 도쿄 일렉트론(주)제 「CS 시리즈」 「CL 시리즈」, 서마트로닉스 보에키(주)제 「인라인형 슬릿 코터」, 히라타 키코우(주)제 「헤드 코터 HC 시리즈」 등, 복수의 메이커로부터 출시되어 있는 것을 선택할 수 있다. 도포 속도는 10mm/초~400mm/초의 범위가 일반적이다. 도포막의 막 두께는 감광성 수지 조성물의 고형분 농도, 점도 등에 따라 다르지만, 통상, 건조 후의 막 두께가 0.1~10 μ m, 바람직하게는 0.3~5 μ m가 되도록 도포된다.

[0166] 도포에 앞서, 감광성 수지 조성물을 도포하는 기재를 미리 상술한 밀착 개량제로 전처리해도 좋다. 전처리 방법으로서, 예를 들면, 밀착 개량제를 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 물, 테트라히드로푸란, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 락트산 에틸, 아디프산 디에틸 등의 용매에 0.5~20질량% 용해시킨 용액을 사용해서, 기재 표면을 처리하는 방법을 예로 들 수 있다. 기재 표면의 처리 방법으로서, 스핀 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 증기 처리법 등의 방법을 예로 들 수 있다.

[0167] 도포 후, 필요에 따라서 감압 건조 처리를 실시한다.

[0168] 감압 건조 속도는 진공 챔버 용적, 진공 펌프 능력이나 챔버와 펌프 간의 배관 지름 등에도 의하지만, 예를 들면, 도포 기관이 없는 상태에서, 진공 챔버 내가 60초 경과 후 40Pa까지 감압되는 조건 등으로 설정하는 것이 바람직하다. 일반적인 감압 건조 시간은 30초부터 100초 정도인 일이 많고, 감압 건조 종료 시의 진공 챔버 내 도달 압력은 도포 기관이 있는 상태에서 통상 100Pa 이하이다. 도달압을 100Pa 이하로 함으로써 도포막 표면의 끈적함을 저감한 건조 상태로 할 수 있고, 이것에 의해, 계속되는 기관 반송에 있어서의 표면 오염이나 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0169] 도포 후 또는 감압 건조 후, 도포막을 가열 건조하는 것이 일반적이다. 이 공정을 프리베이크라고도 한다. 건조는 핫플레이트, 오븐, 적외선 등을 사용한다. 핫플레이트를 사용할 경우, 플레이트 상에 직접, 혹은, 플레이트 상에 설치한 프록시핀 등의 지그 상에 도포막을 유지해서 가열한다. 가열 시간은 1분간~수시간이 바람직하다. 가열 온도는 도포막의 종류나 목적에 따라 다양하지만, 프리베이크 시의 용제 건조를 촉진하는 관점으로부터, 80 $^{\circ}$ C 이상이 바람직하고, 90 $^{\circ}$ C 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 프리베이크 시의 경화 진행을 저감하는 관점으로부터 150 $^{\circ}$ C 이하가 바람직하고, 140 $^{\circ}$ C 이하가 더욱 바람직하다.

[0170] 다음으로 상기 수지막을 노광하는 공정에 대해서 설명한다.

[0171] 본 발명의 수지막은 패턴을 형성할 수 있다. 예를 들면, 수지막에 소망의 패턴을 갖는 포토마스크를 통해서 화학선을 조사함으로써 노광하고, 현상함으로써, 소망의 패턴을 형성할 수 있다.

[0172] 수지막을 노광하는 공정에 있어서, 노광 시에 사용하는 포토마스크는 투광부, 차광부 및 반투광부를 갖는 하프톤 포토마스크인 것이 바람직하다. 하프톤 포토마스크를 사용해서 노광함으로써, 현상 후에 단차 형상을 갖는 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 포지티브형의 수지막을 사용했을 경우, 단차 형상을 갖는 패턴에 있어서, 상기 차광부로부터 형성한 개소는 후막부에 상당하고, 상기 반투광부를 통해서 활성 화학선을 조사한 하프톤 노광부로 형성한 개소는 박막부에 상당한다. 하프톤 포토마스크에 있어서의 투광부의 투과율을 100%로 했을 때의 반투광부의 투과율은 5% 이상이 바람직하고, 10% 이상이 더욱 바람직하다. 반투광부의 투과율이 상술된 범위 내이면, 후막부와 박막부의 단차를 명확히 형성할 수 있다. 한편, 반투광부의 투과율은 30% 이하가 바람직하고, 25% 이하가 바람직하고, 20% 이하가 더욱 바람직하고, 15% 이하가 가장 바람직하다. 반투광부의 투과율이 상술된 범위 내이면, 박막부의 막 두께를 두껍게 형성할 수 있어, 막 두께 1 μ m당의 가시광에 있어서의 광학 농도가 낮은 흑색의 경화물을 형성할 경우라도, 막 전체의 광학 농도를 높일 수 있다.

[0173] 노광에 사용되는 화학선으로서, 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등을 예로 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 수은등의 i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)을 사용하는 것이 바람직하다. 포지티브형의 감광성을 가질 경우, 노광부가 현상액에 용해한다. 네거티브형의 감광성을 가질 경우, 노광부가 경화하고, 현상액에 불용화한다.

[0174] 다음으로, 노광한 수지막을 현상하는 공정에 대해서 설명한다.

[0175] 노광 후, 포지티브형의 경우는 노광부를, 네거티브형의 경우는 비노광부를 현상액에 의해 제거함으로써 소망의 패턴을 형성한다. 현상액으로서, 테트라메틸암모늄히드록시드, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화나

트륨, 수산화칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산 디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하다. 이것들의 알칼리 수용액에, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, γ -부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 1종 이상 첨가해도 좋다. 현상 방식으로는, 스프레이, 패들, 침지, 초음파 등의 방식을 예로 들 수 있다.

[0176] 그 다음에, 현상에 의해 형성한 패턴을 증류수에 의해 린스 처리하는 것이 바람직하다. 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알코올류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 등을 증류수에 추가해서 린스 처리해도 좋다.

[0177] 다음으로, 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정에 대해서 설명한다.

[0178] 현상 후, 현상한 수지막을 가열 처리함으로써, 경화물을 얻는다.

[0179] 가열 처리 온도는, 경화물로부터 발생하는 아웃 가스량을 보다 저감시키는 관점으로부터, 180℃ 이상이 바람직하고, 200℃ 이상이 보다 바람직하고, 230℃ 이상이 더욱 바람직하고, 250℃ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 경화물의 막 인성을 향상시키는 관점으로부터, 500℃ 이하가 바람직하고, 450℃ 이하가 보다 바람직하다. 이 온도 범위에 있어서, 단계적으로 승온해도 좋고, 연속적으로 승온해도 좋다. 가열 처리 시간은, 아웃 가스량을 보다 저감시키는 관점으로부터, 30분간 이상이 바람직하다. 또한, 경화물의 막 인성을 향상시키는 관점으로부터 3시간 이하가 바람직하다. 예를 들면, 150℃, 250℃에서 각 30분간씩 가열 처리하는 방법이나, 실온으로부터 300℃까지 2시간에 걸쳐서 직선적으로 승온하면서 가열 처리하는 방법 등을 예로 들 수 있다.

[0180] <경화물>

[0181] 본 발명의 경화물은 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화한 경화물이다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 가열 처리함으로써, 내열성이 낮은 성분을 제거할 수 있기 때문에, 내열성 및 내약품성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 감광성 수지 조성물이 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체, 그것들의 공중합체 또는 그것들과 폴리이미드의 공중합체를 포함할 경우는, 가열 처리에 의해 이미드환, 옥사졸환을 형성하기 때문에, 내열성 및 내약품성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0182] 가열 처리 온도는, 경화물로부터 발생하는 아웃 가스량을 보다 저감시키는 관점으로부터, 180℃ 이상이 바람직하고, 200℃ 이상이 보다 바람직하고, 230℃ 이상이 더욱 바람직하고, 250℃ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 경화물의 막 인성을 향상시키는 관점으로부터, 500℃ 이하가 바람직하고, 450℃ 이하가 보다 바람직하다. 이 온도 범위에 있어서, 단계적으로 승온해도 좋고, 연속적으로 승온해도 좋다. 가열 처리 시간은, 아웃 가스량을 보다 저감시키는 관점으로부터, 30분간 이상이 바람직하다. 또한, 경화물의 막 인성을 향상시키는 관점으로부터 3시간 이하가 바람직하다. 예를 들면, 150℃, 250℃에서 각 30분간씩 열처리하는 방법이나, 실온으로부터 300℃까지 2시간에 걸쳐서 직선적으로 승온하면서 열처리하는 방법 등을 예로 들 수 있다.

[0183] 본 발명의 경화물의 막 두께 1 μ m당의 광학 농도(이하, OD)는 바람직하게는 OD값 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.7 이상이다. OD값이 상기 범위 내이면, 경화물에 의해 차광성을 향상시킬 수 있기 때문에, 유기 EL 표시 장치 또는 액정 표시 장치 등의 표시 장치에 있어서, 전극 배선의 가시화나 외광 반사를 보다 저감하고, 화상 표시에 있어서의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 한편, 후술의 감광 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물로 했을 때의 노광 시의 감도를 향상시킬 수 있는 관점으로부터, OD값은 1.0 이하가 바람직하다.

[0184] 본 발명의 경화물에 있어서 OD값은 본 발명의 감광성 수지 조성물에, 이온성 염료(b1), 이온성 염료(b2)에 추가해서, 이온성 염료(b3), 열발색성 화합물, 또는, 화합물(f) 및 화합물(g)도 함유시킴으로써, 제어할 수 있다. 또한, 착색제(d)를 병용해도 좋다.

[0185] <감광성 수지 조성물 및 경화물의 적용예>

[0186] 본 발명의 감광성 수지 조성물 및 경화물은 반도체 소자의 표면 보호층이나 층간 절연층, 유기 일렉트로루미네선스(Electroluminescence: 이하 EL이라고 기재한다) 소자의 절연층, 유기 EL 소자를 사용한 표시 장치의 구동용 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor: 이하 TFT라고 기재한다) 기관의 평탄화층, 회로 기관의 배선 보호 절연층, 고체 촬상 소자의 온 칩 마이크로 렌즈나 각종 표시 장치·고체 촬상 소자용 평탄화층에 적합하게 사용된다. 예를 들면, 내열성이 낮은 MRAM, 차세대 메모리로서 유망한 폴리머 메모리(Polymer Ferroelectric RAM:

PFRAM)나 상변화 메모리(Phase Change RAM: PCRAM, Ovonic Unified Memory: OUM) 등의 표면 보호층이나 층간 절연층으로서 적합하다. 또한, 기판 상에 형성된 제 1 전극과, 상기 제 1 전극에 대향해서 형성된 제 2 전극을 포함하는 표시 장치, 예를 들면, LCD, ECD, ELD, 유기 전계 발광 소자를 사용한 표시 장치(유기 전계 발광 장치) 등의 절연층에도 사용할 수 있다. 이하, 유기 EL 표시 장치 및 반도체 장치, 반도체 전자 부품을 예로 설명한다.

- [0187] <유기 EL 표시 장치>
- [0188] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 기판 상에, 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층 및 제 2 전극을 갖는 유기 EL 표시 장치로서, 평탄화층 및/또는 절연층이 본 발명의 경화물을 갖는다.
- [0189] 상기 절연층이 본 발명의 경화물을 가질 경우, 상기 절연층의 막 두께 1 μ m당의 가시광에 있어서의 OD값이 0.5~1.0인 것이 바람직하다. OD값이 0.5 이상이면, 경화물에 의해 차광성을 향상시킬 수 있기 때문에, 유기 EL 표시 장치 또는 액정 표시 장치 등의 표시 장치에 있어서, 전극 배선의 가시화나 외광 반사를 보다 저감하고, 화상 표시에 있어서의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 또한 OD값이 1.0 이하이면, 감광 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물로 했을 때의 노광 시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0190] 상기 절연층이 흑색막일 경우, 절연층의 막 두께는 1.0~5.0 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 μ m 이상이다. 흑색의 절연층을 상술된 범위 내로 함으로써, 막 두께 1 μ m당의 가시광에 있어서의 광학 농도가 낮은 흑색막이어도, 막 전체의 광학 농도를 높일 수 있고, 외광 반사의 저감 효과를 높일 수 있다.
- [0191] 액티브 매트릭스형의 표시 장치를 예로 들면, 유리나 각종 플라스틱 등의 기판 상에, TFT와, TFT의 측방부에 위치하고 TFT와 접촉된 배선을 갖고, 그 위에 요철을 덮도록 해서 평탄화층을 갖고, 추가로 평탄화층 상에 표시 소자가 형성되어 있다. 표시 소자와 배선은 평탄화층에 형성된 콘택트 홀을 통해서 접속된다. 특히, 근년 유기 EL 표시 장치의 플렉시블화가 주류가 되어 있기 때문에, 상술된 구동 회로를 갖는 기판이 수지 필름을 포함하는 유기 EL 표시 장치인 것이 바람직하다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화한 경화물을 그러한 플렉시블 표시 장치의 절연층, 평탄화층으로서 사용하면, 절곡 내성이 뛰어나기 때문에 특히 바람직하게 사용된다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화한 경화물과의 밀착성을 향상시키는 관점으로부터, 수지 필름으로서는 폴리이미드가 특히 바람직하다.
- [0192] 유기 EL 표시 장치는, 외광 반사의 저감 효과를 높이기 위해서, 블랙 매트릭스를 더 갖는 컬러 필터를 구비하는 것이 바람직하다. 블랙 매트릭스는, 예를 들면, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리올레핀계 수지 또는 실록산계 수지 등의 수지를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0193] 블랙 매트릭스는 착색제를 함유한다. 착색제로서는, 예를 들면, 흑색 유기 안료, 혼색 유기 안료, 무기 안료 등을 함유할 수 있다. 흑색 유기 안료로서는, 예를 들면, 카본 블랙, 페틸렌 블랙 아닐린 블랙, 벤조푸라논계 안료 등을 함유할 수 있다. 혼색 유기 안료로서는, 예를 들면, 빨강, 파랑, 초록, 보라, 노랑, 마젠타 및/또는 시안 등의 2종 이상의 안료를 혼합해서 유사 흑색화한 것 등을 함유할 수 있다. 흑색 무기 안료로서는, 예를 들면, 그래파이트; 티타늄, 구리, 철, 망간, 코발트, 크롬, 니켈, 아연, 칼슘, 은 등의 금속의 미립자; 금속 산화물; 금속 복합 산화물; 금속 황화물; 금속 질화물; 금속산 질화물; 금속 탄화물 등을 함유할 수 있다. 이것들 중에서도, 높은 차광성을 갖는 카본 블랙, 티타늄 질화물, 티타늄 탄화물이나, 이것들과 은 등의 금속의 복합 입자가 바람직하다.
- [0194] 블랙 매트릭스의 OD값으로서는, 1.5 이상인 것이 바람직하고, 2.5 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.5 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0195] 도 1에 유기 EL 표시 장치의 일례의 단면도를 나타낸다. 기판(6) 상에, 보텀 게이트형 또는 톱 게이트형의 TFT(박막 트랜지스터)(1)가 행렬상으로 설치되어 있고, 이 TFT(1)를 덮는 상태로 TFT 절연층(3)이 형성되어 있다. 또한, 이 TFT 절연층(3) 상에 TFT(1)에 접속된 배선(2)이 설치되어 있다. 또한 TFT 절연층(3) 상에는, 배선(2)을 매입하는 상태로 평탄화층(4)이 형성되어 있다. 평탄화층(4)에는, 배선(2)에 달하는 콘택트 홀(7)이 형성되어 있다. 그리고, 이 콘택트 홀(7)을 통해서, 배선(2)에 접속된 상태로, 평탄화층(4) 상에 ITO(투명 전극)(5)가 형성되어 있다. 여기에서, ITO(5)는 표시 소자(예를 들면 유기 EL 소자)의 전극이 된다. 그리고 ITO(5)의 둘레 가장자리를 덮도록 절연층(8)이 형성된다. 유기 EL 소자는 기판(6)과 반대측으로부터 발광광을 방출하는 톱 에미션형이어도 좋고, 기판(6)측으로부터 광을 취출하는 보텀 에미션형이어도 좋다. 이렇게 해서, 각 유기 EL 소자에 이것을 구동하기 위한 TFT(1)를 접속한 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시 장치가 얻어진다.

- [0196] 이러한 TFT 절연층(3), 평탄화층(4) 및/또는 절연층(8)은 상술된 대로 본 발명의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 수지막을 형성하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정에 의해 형성할 수 있다. 이것들의 공정을 갖는 제조 방법에 의해, 유기 EL 표시 장치를 얻을 수 있다.
- [0197] <유기 EL 표시 장치 이외의 표시 장치>
- [0198] 본 발명의 유기 EL 표시 장치 이외의 표시 장치는 적어도 금속 배선, 본 발명의 경화물, 및 복수의 발광 소자를 갖는 표시 장치로서, 상기 발광 소자는 어느 한쪽의 면에 한 쌍의 전극 단자를 구비하고, 상기 한 쌍의 전극 단자는 상기 경화물 중에 연장되는 복수개의 상기 금속 배선과 접촉하고, 복수개의 상기 금속 배선은 상기 경화물에 의해 전기적 절연성을 유지하는 구성이다.
- [0199] 상기 표시 장치에 대해서, 도 2를 일양태의 예로서 설명한다.
- [0200] 도 2에 있어서, 표시 장치(11)는 대향 기판(15) 상에 복수의 발광 소자(12)를 배치하고, 발광 소자(12) 상에 경화물(13)을 배치한다. 발광 소자 상이란, 발광 소자의 표면뿐만 아니라, 지지 기판이나 발광 소자의 상측에 있으면 좋다. 도 2에 나타내는 양태에서는, 발광 소자(12)의 적어도 일부와 접하도록 배치한 경화물(13) 상에 추가로 복수의 경화물(13)을 적층하여 합계해서 3층 적층하는 구성을 예시하고 있지만, 경화물(13)은 단층이어도 좋다. 발광 소자(12)는 대향 기판(15)과 접하는 면과는 반대인 면에 한 쌍의 전극 단자(16)를 구비하고, 각각의 전극 단자(16)가 경화물(13) 중에 연장되는 금속 배선(14)과 접촉되어 있다. 또한, 경화물(13) 중에 연장되는 복수개의 금속 배선(14)은 경화물(13)에 의해 덮여져 있으면, 경화물(13)은 절연층으로서도 기능하기 때문에, 전기적 절연성을 유지하는 구성이 되어 있다. 금속 배선이 전기적 절연성을 유지하는 구성이 되어 있다란, 알칼리 가용성 수지(a)를 포함하는 감광성 수지 조성물을 경화한 경화물에 의해 금속 배선의 전기적 절연성이 필요한 부분이 덮여지는 것을 의미한다. 또한, 본 발명에 있어서 절연층이 전기적 절연성이 있는 상태란, 절연층의 체적 저항률이 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 상태를 의미한다. 또한 발광 소자(12)가 대향 기판(15)에 대해서 대향한 위치에 설치된 발광 소자 구동 기판(17)에 부가된 구동 소자(18)와, 금속 배선(14나 14c)을 통해서 전기적으로 접속되어서, 발광 소자(12)의 발광을 제어시킬 수 있다. 또한, 발광 소자 구동 기판(17)은, 예를 들면 뎀납 범프(20)를 통해서 금속 배선(14)과 전기적으로 접속되어 있다. 또한 금속 배선(14) 등의 금속의 확산을 방지하기 위해서, 배리어 메탈(19)을 배치해도 좋다.
- [0201] 상기 경화물(13)은 흑색 또한 상기 절연층의 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 가시광에 있어서의 OD값이 0.5~1.0인 것이 바람직하다. OD값이 0.5 이상이면, 경화물에 의해 차광성을 향상시킬 수 있기 때문에, 유기 EL 표시 장치 또는 액정 표시 장치 등의 표시 장치에 있어서, 전극 배선의 가시화나 외광 반사를 보다 저감하고, 화상 표시에 있어서의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 또한 OD값이 1.0 이하이면, 감광 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물로 했을 때의 노광 시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0202] (실시에)
- [0203] 이하, 실시예 등을 예로 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이것들의 예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0204] [측정·평가 방법]
- [0205] (1) 감도와 잔사
- [0206] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 감광성 수지 조성물을 도포 현상 장치(도쿄 일렉트론(주)제 ACT-8)를 사용해서, 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120°C 에서 2분간 베이크를 해서 막 두께 $4.0\mu\text{m}$ 의 프리베이크막을 제작했다. 또한, 막 두께는 다이니폰 스크린 세이조(주)제 램다 에이스 STM-602를 사용해서, 굴절률 1.63의 조건으로 측정했다. 그 후, 노광기 i선 스텝퍼 NSR-2005i9C(니콘사제)를 사용해서, $10\mu\text{m}$ 의 홀의 패턴을 갖는 마스크를 통하여, 노광량 $50\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 마다 노광했다. 노광 후, 상기 ACT-8의 현상 장치를 사용해서, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄 수용액(이하 TMAH, 타마 카가쿠 고교(주)제)을 현상액으로 해서, 막 감소량이 $0.5\mu\text{m}$ 가 될 때까지 현상한 후, 증류수로 린스를 행하고, 흔들어 건조해서, 패턴을 얻었다.
- [0207] 얻어진 패턴을 FPD 현미경(올림푸스(주)제 MX61)을 사용해서 배율 20배로 관찰하고, 홀의 개구 지름을 측정했다. 콘택트 홀의 개구 지름이 $10\mu\text{m}$ 에 달한 최저 노광량을 구하고, 이것을 감도로 했다. 감도가 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 미만이었을 경우는 「S」, $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 미만이었을 경우는 「A」, $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 미만

이었을 경우는 「B」, $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상이었을 경우는 「C」, 감도에 상관없이 홀 패턴 내에 잔사가 발생했을 경우는 「D」로 판정했다.

[0208] (2) 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값

[0209] $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 의 유리 기판 상에 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 감광성 수지 조성물을 가열 처리(큐어) 후의 막 두께가 $2.0\mu\text{m}$ 가 되도록 스핀 코팅으로 도포하고, 120°C 에서 120초간 프리베이크해서, 프리베이크막을 제작했다. 그 후, 고온 클린 오븐(코요 서모 시스템(주)제 INH-9CD-S)을 사용해서, 대기 분위기 하 또는 질소 분위기 하에서 230°C , 60분간 큐어해서, 경화막을 제작했다. 또한, 경화막의 막 두께는, 측정식 프로파일러를 사용해서 측정했다. 이렇게 해서 얻어진 경화막에 대해서, 광학 농도계(361T; X-Rite사제)를 사용해서, OD값을 측정했다. 얻어진 OD값을 경화막의 막 두께로 나눔으로써, 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값으로 했다(막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값=OD값/경화막의 막 두께). 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값이 0.70 이상이었을 경우는 「A」, 0.70 미만 0.50 이상이었을 경우는 「B」, 0.50 미만이었을 경우는 「C」로 판정했다.

[0210] (3) 반복 큐어에 의한 OD값의 변화량

[0211] 상기 (2)에서 얻어진 경화막을 고온 클린 오븐(코요 서모 시스템(주)제 INH-9CD-S)을 다시 사용해서, 대기 분위기 하, 230°C 에서 60분간 큐어해서, 2회 큐어를 행한 경화막을 제작했다. 상기 (2)와 마찬가지로 해서 경화막의 막 두께 및 OD값을 측정하고, 얻어진 OD값을 경화막의 막 두께로 나눔으로써, 2회 큐어 후의 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값을 산출했다. 1회 큐어 후의 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값과 2회 큐어 후의 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당의 OD값의 차의 절댓값을 반복 큐어에 의한 OD값의 변화량으로 하고, 상기 변화량이 0.05 미만이었을 경우는 「A」, 0.05 이상 0.15 미만이었을 경우는 「B」, 0.15 이상이었던 경우는 「C」로 판정했다.

[0212] (4) 냉동 보존 안정성

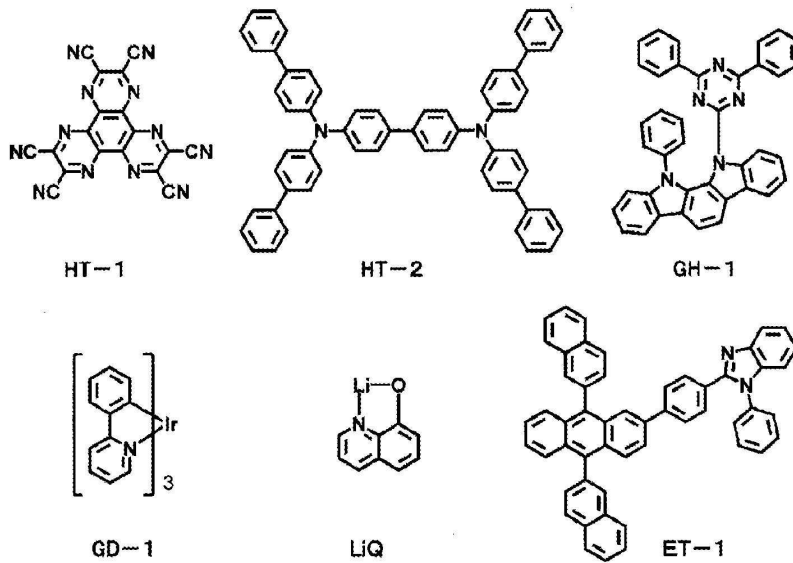
[0213] 도포·현상 장치(도쿄 일렉트론(주)제 "CLEAN TRACK ACT-12")를 사용해서, 여과 후에 -18°C 의 냉동고에서 60일간 정치 보존한 각 감광성 수지 조성물을 12인치 Si 웨이퍼 상에 도포하고, 100°C 에서 3분간, 핫플레이트에서 건조시켜서, 막 두께 1000nm의 감광성 수지막을 얻었다. 얻어진 감광성 수지막에 대해서, 웨이퍼 표면 검사 장치((주) 탐콘제 "WM-10")에서 $0.27\mu\text{m}$ 이상의 크기의 이물수를 계측했다. 계측 면적은 웨이퍼의 중심으로부터 반경 8cm의 원의 내측의 약 201cm^2 로 하고, 도막 1cm^2 당의 이물수(결함 밀도)를 구했다. 기판 1매당의 결함 밀도가 $0.30\text{개}/\text{cm}^2$ 미만이었을 경우는 「A」, $0.30\text{개}/\text{cm}^2$ 이상 $1.00\text{개}/\text{cm}^2$ 미만이었을 경우는 「B」, $1.00\text{개}/\text{cm}^2$ 이상이었던 경우는 「C」로 판정했다.

[0214] (5) 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성

[0215] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용한 유기 EL 표시 장치의 제작 순서의 개략도를 도 3에 나타낸다. 우선, $38\text{mm}\times 46\text{mm}$ 의 무알칼리 유리 기판(21)에, ITO 투명 도전막 10nm를 스퍼터법에 의해 기판 전체 면에 형성하고, 제 1 전극(투명 전극)(22)으로서 에칭했다. 또한 동시에, 제 2 전극을 취출하기 위한 보조 전극(23)도 형성했다. 얻어진 기판을 세정액(후루우치 카가쿠(주)제 세미코 클린 56(상품명))으로 10분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 그 다음에 이 기판 전체 면에, 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120°C 의 핫플레이트 상에서 2분간 프리베이크했다. 이 막에 포토마스크를 통해서 고압 수은등을 광원으로 해서 각 감광성 수지 조성물의 최소 노광량으로 노광한 후, 2.38질량% TMAH 수용액으로 현상하고, 불필요한 부분을 용해시키고, 순수로 린스했다. 얻어진 수지 패턴을 고온 클린 오븐(코요 서모 시스템(주)제 INH-9CD-S)을 사용해서, 대기 분위기 하 또는 질소 분위기 하에서 230°C , 60분간 가열 처리했다. 이렇게 해서, 폭 $70\mu\text{m}$, 길이 $260\mu\text{m}$ 의 개구부가 폭 방향으로 피치 $155\mu\text{m}$, 길이 방향으로 피치 $465\mu\text{m}$ 로 배치되어, 각각의 개구부가 제 1 전극을 노출시키는 형상의 절연층(24)을 기판 유효 에리어에 한정해서 형성했다. 이렇게 해서, 1번이 16mm인 사각형인 기판 유효 에리어에 절연층 개구율 25%의 절연층을 형성했다. 절연층의 두께는 어느 실시예·비교예도 약 $1.5\mu\text{m}$ 이었다.

[0216] 그 다음에, 전처리로서 질소 플라즈마 처리를 행한 후, 진공 증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL층(25)을 형성했다. 또한, 증착 시의 진공도는 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 이하이며, 증착 중에는 증착원에 대해서 기판을 회전시켰다. 우선, 정공 주입층으로서 화합물(HT-1)을 10nm, 정공 수송층으로서 화합물(HT-2)을 50nm 증착했다. 그 다음에 발광층에, 호스트 재료로서의 화합물(GH-1)과 도펀트 재료로서의 화합물(GD-1)을 도프 농도가 10%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 그 다음에, 전자 수송 재료로서 화합물(ET-1)과 화합물(LiQ)을 체적비 1:1로 40nm의

두께로 적층했다. 유기 EL층에서 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.



[0217]

[0218]

그 다음에, 화합물(LiQ)을 2nm 증착한 후, Mg 및 Ag를 체적비 10:1로 10nm 증착해서 제 2 전극(비투명 전극)(26)으로 했다. 마지막으로, 저습 질소 분위기 하에서 캡상 유리판을 에폭시 수지계 접착제를 사용해서 접착함으로써 밀봉을 하고, 1매의 기관 상에 1번이 5mm인 사각형인 톱 에미션 방식의 유기 EL 표시 장치를 4개 제작했다. 또한, 여기에서 말하는 막 두께는 수정 발진식 막 두께 모니터에 있어서의 표시 값이다.

[0219]

상기 방법에 의해, 유기 EL 표시 장치를 각 실시예 및 비교예마다 20개 작성해서, 발광면을 위로 하여 80℃로 가열한 핫플레이트에 올리고, 파장 365nm, 조도 0.6kmW/cm²의 UV광을 조사했다. 500 시간 및, 1000 시간 경과 후의 유기 EL 표시 장치에 대해서 각각 표시 시험을 실시했다. 각 시간 경과 후에, 비점등 장치가 0개였던 경우를 「A」, 비점등 장치가 1~4개였던 경우를 「B」, 비점등 장치가 5개 이상이었던 경우를 「C」로 판정했다.

[0220]

(6) 각 원료 및 감광성 수지 조성물의 고형분의 총질량에 대한 전 염소, 전 브롬 원자의 질량

[0221]

각 이온성 염료 및 각 실시예, 비교예에 기재된 감광성 수지 조성물에 대해서, 염소 이온 크로마토그래피에 의해, 각 원료 또는 감광성 수지 조성물의 고형분의 총질량에 대한 전 염소, 전 브롬 원자의 질량(ppm)을 정량했다.

[0222]

연소 · 흡수 조건

[0223]

시스템: AQF-2100H, GA-211(미쓰비시 카가쿠제)

[0224]

전기로 온도: Inlet900℃ Outlet1000℃

[0225]

가스: Ar/O₂ 200mL/min

[0226]

O₂ 400mL/min

[0227]

흡수액: H₂O₂ 0.1% 내표 P 2 μg/mL

[0228]

흡수액 양: 5mL

[0229]

이온 크로마토그래피 · 음이온 분석 조건

[0230]

시스템: ICS-1600(DIONEX)

[0231]

이동상: 2.7mmol/L Na₂CO₃/0.3mmol/L NaHCO₃

[0232]

유속: 1.50mL/min

[0233]

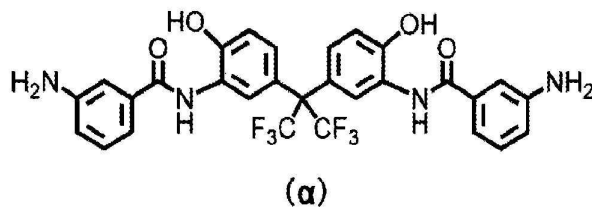
검출기: 전기 전도도 검출기

[0234] 주입량: 100 μ L.

[0235] [합성예 1] 히드록실기 함유 디아민 화합물(α)의 합성

[0236] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(이후 BAHF라고 부른다) 18.3g(0.05몰)을 아세톤 100mL, 프로필렌 옥사이드 17.4g(0.3몰)에 용해시키고, -15°C 로 냉각했다. 여기에 3-니트로벤조일클로라이드 20.4g(0.11몰)을 아세톤 100mL에 용해시킨 용액을 적하했다. 적하 종료 후, -15°C 에서 4시간 반응시키고, 그 후 실온으로 되돌렸다. 석출한 백색 고체를 여별하고, 50°C 에서 진공 건조했다.

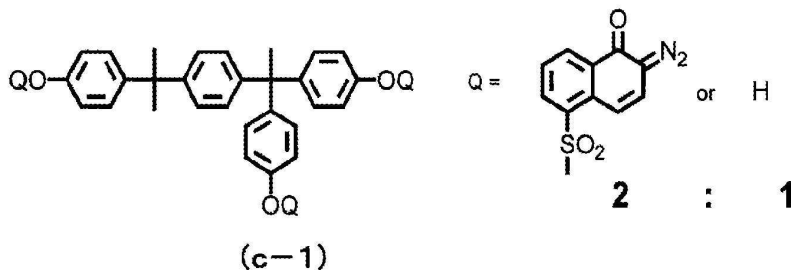
[0237] 고체 30g을 300mL의 스테인리스 오토클레이브에 넣고, 메틸셀로솔브 250mL에 분산시키고, 5질량% 팔라듐-탄소를 2g 추가했다. 여기에 수소를 풍선으로 도입하고, 환원 반응을 실온에서 행했다. 약 2시간 후, 풍선이 이것 이상 오므라들지 않는 것을 확인하고 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후, 여과해서 촉매인 팔라듐 화합물을 제거하고, 로터리 이베퍼레이터로 농축해서, 하기 식으로 나타내어지는 히드록실기 함유 디아민 화합물(α)을 얻었다.



[0238]

[0239] [합성예 2] 퀴논디아지드 화합물(c-1)의 합성

[0240] 건조 질소 기류 하, α, α -비스(4-히드록시페닐)-4-(4-히드록시- α, α -디메틸벤질)-에틸벤젠(혼슈 카가쿠 고교(주)제 TrisP-PA(상품명)) 21.22g(0.05몰)과 5-나프토퀴논디아지드술폰산 클로라이드 26.87g(0.10몰)을 1,4-디옥산 450g에 실온에서 용해시켰다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합한 트리에틸아민 15.18g을 계 내가 35°C 이상이 되지 않도록 적하했다. 적하 후 30°C 에서 2시간 교반했다. 트리에틸아민염을 여과하고, 여액을 물에 투입했다. 그 후, 석출한 침전을 여과로 모았다. 이 침전을 진공 건조기로 건조시켜, 하기 식으로 나타내어지는 퀴논디아지드 화합물(c-1)을 얻었다.



[0241]

[0242] [합성예 3] 알칼리 가용성 수지(a-1)의 합성

[0243] 건조 질소 기류 하, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물(이후 ODPA라고 부른다) 31.0g(0.10몰)을 N-메틸피롤리돈(이후 NMP라고 부른다) 500g에 용해시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 화합물(α) 45.35g(0.075몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산(이후 SiDA라고 부른다) 1.24g(0.005몰)을 NMP 50g과 함께 추가해서, 40°C 에서 2시간 반응시켰다. 그 다음에 말단 밀봉제로서 3-아미노페놀(이후 MAP라고 부른다) 4.36g(0.04몰)을 NMP 5g과 함께 추가해, 50°C 에서 2시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디에틸아세탈 32.39g(0.22몰)을 NMP 50g으로 희석한 용액을 투입했다. 투입 후, 50°C 에서 3시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 실온까지 냉각한 후, 용액을 물 3L에 투입해서 백색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과로 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80°C 의 진공 건조기로 24시간 건조해서, 알칼리 가용성 수지인 폴리이미드 전구체(a-1)를 얻었다.

[0244] [합성예 4] 이온성 염료(b2-4)의 합성

[0245] 하기 반응식에 있어서 (β -1)로 나타내어지는 화합물 18.46g(0.05몰), 술폰 란 120g, 염화아연 13.63g 및 4-에

특시아닐린 20.58g(0.15몰)의 혼합물을 170℃에서 8시간 가열 교반을 했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 실온까지 방냉한 후, 반응 용액을 0~10℃의 17.5%질량 염산 450g에 적하해서 1시간 교반을 했다. 계속해서, 석출물을 여취하고, 5질량% 탄산 나트륨 수용액 500g에 추가해, 1시간 교반을 하고, 여취 후에 순수로 세정하고, 60℃에서 24시간 건조시켜, 질소 원자 상의 2개가 아릴기로 치환된 크산텐 화합물(β-2)을 얻었다.

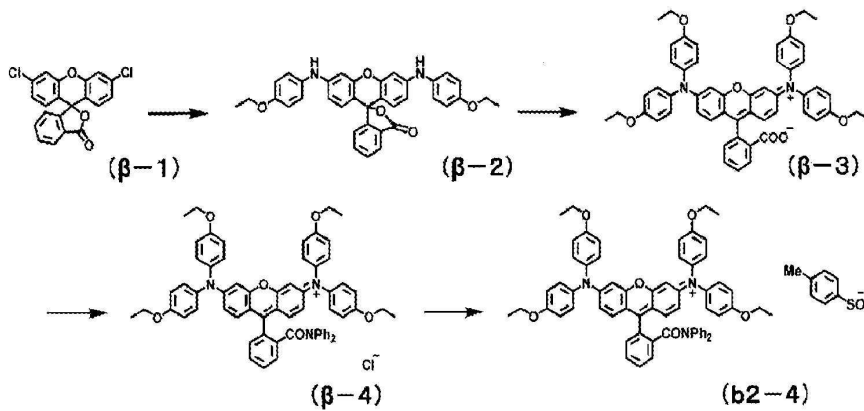
[0246] 그 다음에, 얻어진 화합물(β-2) 22.83g(0.04몰), 1-메틸-2-피롤리돈 150g, 구리 분말 1.3g, 탄산 칼륨 8.3g 및 4-요오드페넨톨 19.84g(0.08몰)의 혼합물을 150℃에서 12시간 가열 교반을 했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 여과해서 불용해물을 제거하고, 반응 용액을 0~10℃의 17.5%질량 염산 450g에 적하해서 1시간 교반을 했다. 그 후, 석출물을 여취하고, 60℃에서 24시간 건조함으로써, 질소 원자 상의 4개가 아릴기로 치환된 크산텐 화합물(β-3)을 얻었다.

[0247] 그 다음에, 얻어진 화합물(β-3) 8.10g(0.01몰), 디페닐아민 2.54g(0.015몰), 트리에틸아민 10.11g(0.1몰) 및 1,2-디클로로에탄 150g의 혼합물 중에, 실온에서 옥시염화인 1.69g(0.011몰)을 적하하고, 85℃에서 3시간 가열 교반을 했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 실온까지 방냉한 후, 반응 용액을 순수 300g에 넣어, 클로로포름 100g으로 추출했다. 유기층을 4mol/L의 염산 150g, 순수 150g으로 세정한 뒤, 용제를 증류 제거하고, 크산텐 화합물(β-3)이 아미드화된 크산텐 화합물(β-4)을 얻었다.

[0248] 그 다음에, 얻어진 화합물(β-4) 9.98g(0.01몰)을 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 150g 중에 용해시키고, 파라톨루엔술폰산 나트륨 2.91g(0.015몰)을 추가해서, 40℃에서 3시간 가열 교반했다. 반응 용액을 실온까지 방냉한 후, 반응 용액을 순수 1000g에 붓고, 석출한 결정을 여취하고, 수세정 후, 60℃에서 24시간 건조시킴으로써, (β-4)의 카운터 이온을 교환시킨 이온성 염료(b2-4)를 얻었다. 얻어진 화합물은 액체 크로마토그래프 질량 분석계(시마즈 세이사쿠쇼(주)제 LC-MS2020)를 사용해서 LC-MS 분석을 행해서, 목적의 화합물인 것을 확인했다.

[0249] LC-MS(ESI, posi): m/z 963[M+H]⁺

[0250] LC-MS(ESI, nega): m/z 171[M]⁻.



[0251]

[0252] 각 실시예, 비교예에서 사용한 화합물 중, 상기된 합성예에서 나타낸 것 이외의 것의 명칭 또는 정보를 이하에 나타낸다. 또한, 시판품 및 (b2-4) 이외의 이온성 염료는 공지의 방법을 사용해서 산성 염료의 유기 음이온부와 비염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물, 염기성 염료의 유기 양이온부와 비염료의 유기 음이온부로 이루어지는 조염 화합물, 및 산성 염료의 유기 음이온부와 염기성 염료의 유기 양이온부로 이루어지는 조염 화합물을 합성했다. 또한, 각 이온성 염료의 최대 흡수 파장은 자외가시 분광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼(주)제 MultiSpec-1500)를 사용해서, GBL 용액 중의 파장 300nm~800nm의 투과 스펙트럼을 측정함으로써 산출했다.

[0253] d1-3-1: Solvent Blue 45(580nm 이상 800nm 이하의 어느 하나의 범위에 최대 흡수 파장을 갖는 비이온성 염료)

[0254] e-1: 4,4',4''-메틸리딘트리스페놀(열발색성 화합물)

[0255] f12-1: 1,2,4-트리히드록시벤젠(어느 하나의 페놀성 수산기에 대한 그것 이외의 페놀성 수산기의 적어도 1개의 치환 위치가, 오르토 위치인 조건 및 파라 위치인 조건을 만족시키는 화합물(f))

[0256] g-1: 2,4,6-트리스[비스(메톡시메틸)아미노]-1,3,5-트리아진

- [0257] GBL: γ -부티로락톤
- [0258] EL: 락트산 에틸
- [0259] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르.

표 1

이온성 염료 (b)	유기 음이온부	유기 양이온부	최대 흡수 파장	술폰산기, 술폰네이트기의 유무	크산텐 골격의 유무	전 염소 원자 질량 (p.p.m)	전 브롬 원자 질량 (p.p.m)
b1-1	C.I. Acid Red 52의 음이온부	테트라핵실암모늄이온의 양이온부	571nm	있음	있음	30	170
b1-2	C.I. Acid Red 52의 음이온부	C.I. Basic Blue 7의 양이온부	572nm	있음	있음	80	<2
b1-3 Aizen Spilion Red C-GH (호도기아 카기쿠 고교제)	2-dodecyl-5-(sulfonatophenoxy) benzenesulfonate	C.I. Basic Red 1:1의 양이온부	535nm	있음	있음	200	<2
b1-4	p-toluenesulfonate	C.I. Basic Red 1:1의 양이온부	535nm	있음	있음	120	<2
b2-1	C.I. Acid Blue 90의 음이온부	테트라핵실암모늄이온의 양이온부	620nm	있음	없음	3600	1200
b2-2	C.I. Acid Blue 9의 음이온부	C.I. Basic Blue 7의 양이온부	631nm	있음	없음	280	<2
b2-3	2-dodecyl-5-(sulfonatophenoxy) benzenesulfonate	C.I. Basic Blue 7의 양이온부	618nm	있음	없음	360	<2
b2-4	p-toluenesulfonate	b2-4의 양이온부	622nm	있음	있음	480	<2

[0260]

[0261] [실시예 1]

[0262] 폴리이미드 전구체(a-1) 10.0g, 이온성 염료(b1-1) 1.1g, 이온성 염료(b2-1) 2.4g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g, (e-1) 2.0g을 GBL 10g, EL 20g, PGME 70g에 용해한 후, 0.2 μ m의 폴리테트라플루오로에틸렌제의 필터로 여과하고, 포지티브형의 감광성 수지 조성물 AA를 얻었다. 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용해서 상기된 바와 같이 감도와 잔사, 막 두께 1 μ m당의 OD값, 냉동 보존 안정성, 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성, 감광성 수지

조성물의 고형분의 총질량에 대한 전 염소, 전 브롬 원자의 질량의 평가를 행했다. 단, OD값에 관한 평가, 및 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성 평가는 대기 분위기 하에서 큐어한 경화막을 사용했다.

[0263] [실시예 2~5, 7, 비교예 1~3]

[0264] 알칼리 가용성 수지(a), 이온성 염료(b), 기타 첨가제, 용제의 종류 또는 배합량을 표 2에 기재된 대로 변경한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 포지티브형의 감광성 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용해서 감도와 잔사, 막 두께 1 μ m당의 OD값, 냉동 보존 안정성, 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성, 감광성 수지 조성물의 고형분의 총질량에 대한 전 염소, 전 브롬 원자의 질량의 평가를 행했다. 단, OD값에 관한 평가, 및 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성 평가는 대기 분위기 하에서 큐어한 경화막을 사용했다.

[0265] [실시예 6]

[0266] 실시예 5에서 얻어진 감광성 수지 조성물 AE를 사용해서 상기된 바와 같이 감도와 잔사, 막 두께 1 μ m당의 OD값, 냉동 보존 안정성, 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성, 감광성 수지 조성물의 고형분의 총질량에 대한 전 염소, 전 브롬 원자의 질량의 평가를 행했다. 단, OD값에 관한 평가, 및 유기 EL 표시 장치의 장기 신뢰성 평가는 질소 분위기 하에서 큐어한 경화막을 사용했다.

[0267] [실시예 8, 9]

[0268] 실시예 3에서 얻어진 감광성 수지 조성물 AC 및 실시예 7에서 얻어진 감광성 수지 조성물 AF를 사용해서, 상기된 바와 같이 막 두께 1 μ m당의 OD값, 반복 큐어에 의한 OD값의 변화량의 평가를 행했다. 단, 1, 2회째 모두 대기 분위기 하에서 큐어한 경화막을 사용했다.

[0269] 각 실시예 및 비교예의 조성 및 평가 결과를 표 2~4에 나타낸다.

표 2

실시예	수지 조성물	알칼리 가용성 (수지(a) (종류) (배합량))		이온성 염료 (b) (종류) (배합량))		감광성 화합물 (c) (종류) (배합량))		기타 (종류) (배합량))		용제 (종류) (배합량))			이온성 염료 (b)의 종류 수 (n)	유기 이온의 종류수
실시예 1	AA	a-1 10.0g	b1-1 1.1g	b2-1 2.4g	c-1 2.0g	e-1 2.0g				GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
실시예 2	AB	a-1 10.0g	b1-2 1.0g	b2-2 0.8g	c-1 2.0g	e-1 2.0g				GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
실시예 3	AC	a-1 10.0g	b1-3 1.5g	b2-3 2.1g	c-1 2.0g	e-1 2.0g				GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
실시예 4	AD	a-1 10.0g	b1-2 1.0g	b2-2 0.8g	c-1 2.0g	e-1 2.0g	d1-3-1 1.0g			GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
실시예 5	AE	a-1 10.0g	b1-2 1.0g	b2-2 0.8g	c-1 2.0g	f12-1 2.0g	g-1 2.0g			GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
실시예 6	AE	a-1 10.0g	b1-2 1.0g	b2-2 0.8g	c-1 2.0g	f12-1 2.0g	g-1 2.0g			GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
실시예 7	AF	a-1 10.0g	b1-4 1.5g	b2-4 2.3g	c-1 2.0g	e-1 2.0g				GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	3
비교예 1	ZA	a-1 10.0g	b1-2 1.0g		c-1 2.0g	e-1 2.0g	d1-3-1 2.4g			GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	1	2
비교예 2	ZB	a-1 10.0g	b1-2 1.0g		c-1 2.0g	e-1 2.0g	d1-3-1 1.2g			GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	1	2
비교예 3	ZC	a-1 10.0g	b1-2 1.0g	b2-1 1.6g	c-1 2.0g	e-1 2.0g				GBL 10g	EL 20g	PGME 70g	2	4

표 3

실시예	큐어 분위기	검도와 잔사			막 두께 1 μm당의 OD값		냉동 보존 안정성		유기 E L 표시 장치의 장기 신뢰성		조성물 중의 전염소 원자의 질량	조성물 중의 전 브롬 원자의 질량
		(mj/cm ²)	잔사	판정	(/ μm)	판정	(개 / cm ²)	판정	500hr	1000hr		
실시예 1	대기	115	없음	A	0.75	A	0.40	B	B	C	500	180
실시예 2	대기	90	없음	S	0.75	A	0.04	A	A	A	20	<2
실시예 3	대기	105	없음	A	0.75	A	0.10	A	A	A	60	<2
실시예 4	대기	105	없음	A	0.80	A	0.08	A	A	A	20	<2
실시예 5	대기	80	없음	S	0.80	A	0.10	A	A	A	30	<2
실시예 6	질소	80	없음	S	0.78	A	0.10	A	A	A	30	<2
실시예 7	대기	100	없음	A	0.75	A	0.08	A	A	A	70	<2
비교예 1	대기	140	있음	D	0.75	A	0.12	A	A	A	5	<2
비교예 2	대기	115	없음	A	0.45	C	0.06	A	A	A	5	<2
비교예 3	대기	110	없음	A	0.75	A	1.30	C	B	C	500	170

[0271]

표 4

수지 조성물	막 두께 1 μm당의 OD값			반복 큐어에 의한 OD값의 변화율		
	1 회 큐어		2 회 큐어		변화량	판정
	(/ μm)	판정	(/ μm)	판정		
실시예 8	A C	0.75	A	0.65	0.10	B
실시예 9	A F	0.75	A	0.74	0.01	A

[0272]

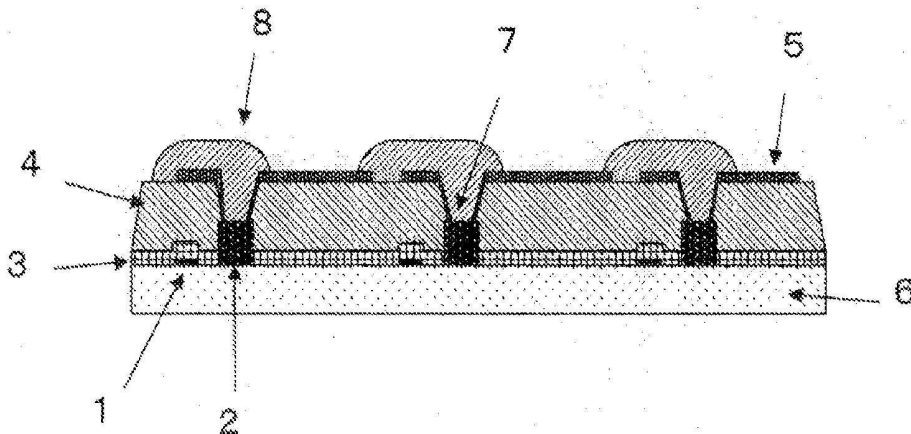
부호의 설명

[0273]

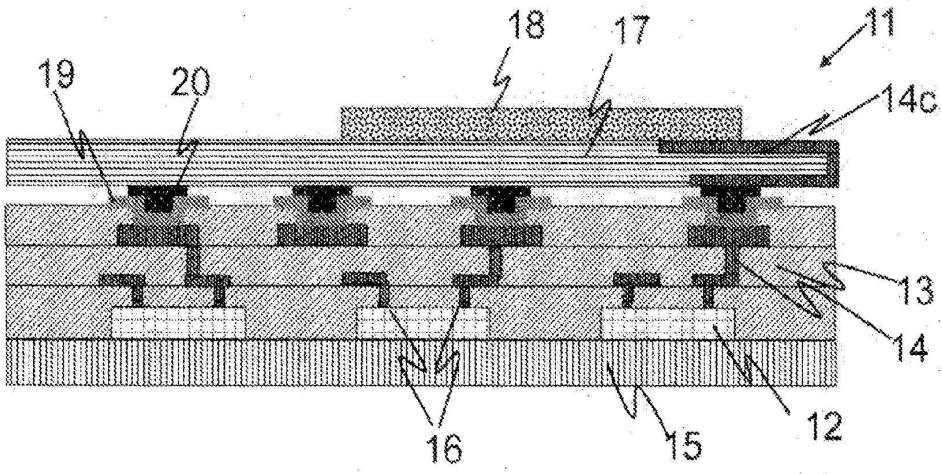
- 1 TFT(박막 트랜지스터)
- 2 배선
- 3 TFT 절연층
- 4 평탄화층
- 5 ITO(투명 전극)
- 6 기판
- 7 콘택트 홀
- 8 절연층
- 11 표시 장치
- 12 발광 소자
- 13 경화물
- 14, 14c 금속 배선
- 15 대향 기판
- 16 전극 단자
- 17 발광 소자 구동 기관
- 18 구동 소자
- 19 배리어 메탈
- 20 뿔납 범프
- 21 무알칼리 유리 기판
- 22 제 1 전극(투명 전극)
- 23 보조 전극
- 24 절연층
- 25 유기 EL층
- 26 제 2 전극(비투명 전극)

도면

도면1



도면2



도면3

