(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0026179
(43) 공개일자 2024년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/105 (2006.01) *G02B 5/20* (2022.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/105 (2013.01)
G02B 5/20 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2024-7001782
(22) 출원일자(국제) 2022년06월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/023797
(87) 국제공개번호 WO 2022/270358
국제공개일자 2022년12월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-105552 2021년06월25일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 디엔피 파인 케미칼
일본 226-0022 가나가와껭 요꼬하마시 미도리꾸 아오또쪼 450반찌
(72) 발명자
후지타 마키
일본 226-0022 가나가와껭 요꼬하마시 미도리꾸 아오또쪼 450반찌 가부시키가이샤 디엔피 파인 케미칼 나이
이시하라 세이지
일본 226-0022 가나가와껭 요꼬하마시 미도리꾸 아오또쪼 450반찌 가부시키가이샤 디엔피 파인 케미칼 나이
(74) 대리인
김진회, 김태홍

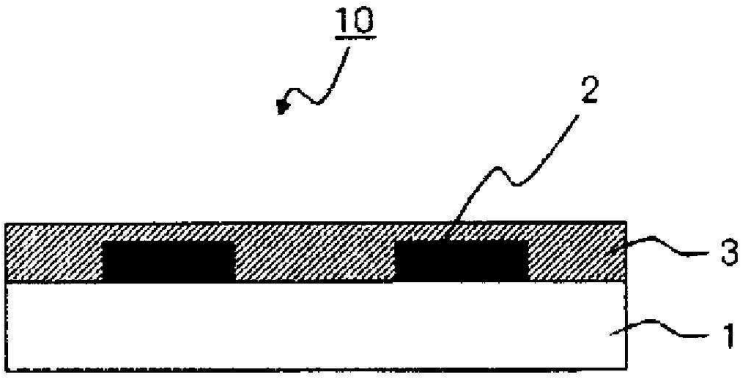
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 착색 수지 조성물, 경화물, 컬러 필터, 표시 장치, 및 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법**

(57) 요 약

색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 용제를 함유하고, 상기 알칼리 가용성 수지는, 산가가 50 mgKOH/g 초과이며, 상기 비반응성 수지는, 산가가 7 mgKOH/g~50 mgKOH/g이고, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 50 질량%~99 질량%이며, 중량 평균 분자량이 5000~50000인 감광성 착색 수지 조성물.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/031 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
H05B 33/10 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 용제를 함유하고,

상기 알칼리 가용성 수지는, 산가가 50 mgKOH/g 초과이며,

상기 비반응성 수지는, 산가가 7 mgKOH/g～50 mgKOH/g이고, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 50 질량%～99 질량%이며, 중량 평균 분자량이 5000～50000인, 감광성 착색 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비반응성 수지의 함유량은, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여 1 질량%～20 질량%인, 감광성 착색 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량이 3000～30000인, 감광성 착색 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비반응성 수지의 함유량은, 상기 알칼리 가용성 수지와 상기 비반응성 수지의 합계 함유량에 대하여 1 질량%～80 질량%인, 감광성 착색 수지 조성물.

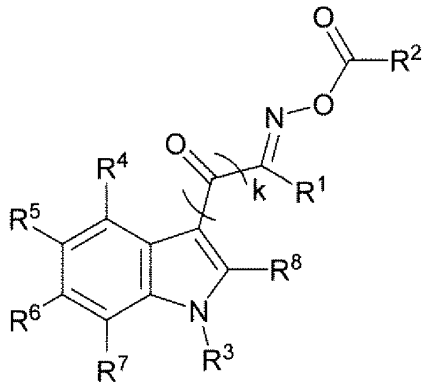
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비반응성 수지는, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 90 질량%～99 질량%인, 감광성 착색 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광개시제가, 하기 일반식 (A)로 표시되는 화합물 및 하기 일반식 (B)로 표시되는 화합물 중 적어도 1종을 포함하는, 감광성 착색 수지 조성물:

일반식 (A)



(식 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 R^{11}, OR^{11}, COR^{11}, SR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$ 또는 CN을 나타내고,

R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1～20의 알킬기, 탄소수 6～30의 아릴기, 탄소수 7～30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2～20의 복소환기를 나타내며,

R^{11}, R^{12} 및 R^{13}으로 표시되는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 또는 할로겐 원자로 더 치환되어 있어도 좋고,

R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며,

R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 표시되는 기의 수소 원자는, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 카르복시기로 더 치환되어 있어도 좋고,

R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 표시되는 기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를 산소 원자가 인접하지 않는 조건으로 1~5개 포함하고 있어도 좋으며,

R^{24}는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋으며, 환상 알킬이어도 좋고,

R^{3}은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며, R^{3}으로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋으며, 또한, R^{3}과 R^{7}, 및 R^{3}과 R^{8}은 각각 함께 고리를 형성하고 있어도 좋고,

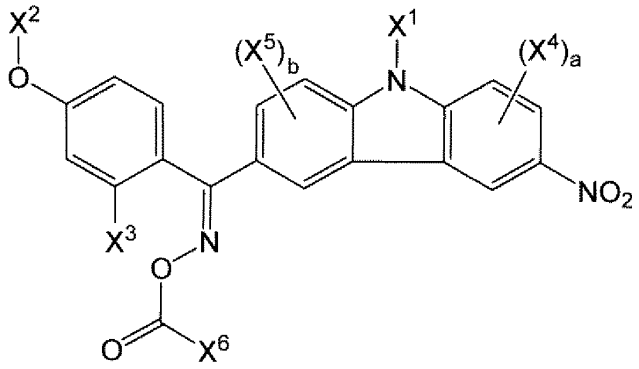
R^{3}으로 표시되는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 또는 할로겐 원자로 더 치환되어 있어도 좋으며,

R^{4}, R^{5}, R^{6} 및 R^{7}은 각각 독립적으로 R^{11}, OR^{11}, SR^{11}, COR^{14}, $CONR^{15}R^{16}$, $NR^{12}COR^{11}$, $OCOR^{11}$, $COOR^{14}$, $SCOR^{11}$, $OCSR^{11}$, $COSR^{14}$, $CSOR^{11}$, 수산기, CN 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^{4}와 R^{5}, R^{5}와 R^{6}, 및 R^{6}과 R^{7}은 각각 함께 고리를 형성하고 있어도 좋으며,

R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}으로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋으며, 환상 알킬이어도 좋고, R^{8}은 R^{11}, OR^{11}, SR^{11}, COR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$, $NR^{12}COR^{11}$, $OCOR^{11}$, $COOR^{11}$, $SCOR^{11}$, $OCSR^{11}$, $COSR^{11}$, $CSOR^{11}$, 수산기, CN 또는 할로겐 원자를 나타내며,

k는 0 또는 1을 나타낸다.)

일반식 (B)



(식 (B)에 있어서, X^1, X^3 및 X^6은 각각 독립적으로 R^{41}, OR^{41}, COR^{41}, SR^{41}, $CONR^{42}R^{43}$ 또는 CN을 나타내고, X^2는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며, X^4 및 X^5는 각각 독립적으로 R^{41}, OR^{41}, SR^{41}, COR^{41}, $CONR^{42}R^{43}$, $NR^{42}COR^{41}$, $OCOR^{41}$, $COOR^{41}$, $SCOR^{41}$, $OCSR^{41}$, $COSR^{41}$, $CSOR^{41}$, CN, 할로겐 원자 또는 수산기를 나타낸다.

R^{41}, R^{42} 및 R^{43}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

R^{41}, R^{42} 및 R^{43}, 그리고 X^2로 표시되는 기의 수소 원자는, R^{51}, OR^{51}, COR^{51}, SR^{51}, $NR^{52}R^{53}$, $CONR^{52}R^{53}$, $-NR^{52}-OR^{53}$, $-NCOR^{52}-OCOR^{53}$, $NR^{52}COR^{51}$, $OCOR^{51}$, $COOR^{51}$, $SCOR^{51}$, $OCSR^{51}$, $COSR^{51}$, $CSOR^{51}$, 수산기, 니트로기, CN, 또는 할로겐 원자로 더 치환되어 있어도 좋으며,

R^{51}, R^{52} 및 R^{53}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

R^{51}, R^{52} 및 R^{53}으로 표시되는 기의 수소 원자는, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 카르복시기로 더 치환되어 있어도 좋으며,

R^{41}, R^{42}, R^{43}, X^2, R^{51}, R^{52} 및 R^{53}으로 표시되는 기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{54}-$, $-NR^{54}CO-$, $-NR^{54}COO-$, $-OCONR^{54}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를 산소 원자가 인접하지 않는 조건으로 1~5개 포함하고 있어도 좋고,

R^{54}는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며,

R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{51}, R^{52}, R^{53} 및 R^{54}로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋다.

a 및 b는 각각 독립적으로 0~3의 정수이다.)

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다작용 에폭시 화합물 및 다작용 블록 이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종을, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여 5 질량%~20 질량% 더 함유하는, 감광성 착색 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 발광 소자 상에 형성하는 경화막에 이용하는, 감광성 착색 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 착색 수지 조성물의 경화물.

청구항 10

기판과, 상기 기판 상에 설치된 착색층을 적어도 구비하는 컬러 필터로서, 상기 착색층 중 적어도 하나가 제9항에 기재된 감광성 착색 수지 조성물의 경화물인, 컬러 필터.

청구항 11

상기 제10항에 기재된 컬러 필터를 갖는 표시 장치.

청구항 12

유기 발광 소자 상에, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 갖는 표시 장치.

청구항 13

유기 발광 소자 상에, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 착색 수지 조성물을 도포함으로써 도막을 형성하는 공정,

상기 도막에 광조사하는 공정,

상기 광조사 후의 막을 가열하는 포스트 베이크 공정, 및

상기 광조사 후의 막을 현상하는 공정을 함유함으로써,

유기 발광 소자 상에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 형성하는 공정을 갖는, 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 포스트 베이크 공정에 있어서의 가열 온도가 130℃ 이하인, 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 감광성 착색 수지 조성물, 경화물, 컬러 필터, 표시 장치, 및 상기 감광성 착색 수지 조성물을 이용한 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 퍼스널 컴퓨터의 발달, 특히 휴대용 퍼스널 컴퓨터의 발달에 따라, 액정 디스플레이의 수요가 증가하고 있다. 모바일 디스플레이(휴대전화, 스마트폰, 태블릿 PC)의 보급률도 높아지고 있어, 액정 디스플레이 시장은 점점 더 확대되는 상황에 있다. 자발광에 의해 시인성이 높은 유기 EL 디스플레이와 같은 유기 발광 표시 장치도, 차세대 화상 표시 장치로서 주목받고 있다.

[0003] 이들 액정 표시 장치나 유기 발광 표시 장치에는, 컬러 필터가 이용된다. 예컨대 액정 표시 장치의 컬러 화상의 형성은, 컬러 필터를 통과한 광이 그대로 컬러 필터를 구성하는 각 화소의 색으로 착색되고, 이들 색의 광이 합성되어 컬러 화상을 형성한다. 그때의 광원으로서는, 종래의 냉음극관 외에, 백색 발광의 유기 발광 소자나 백색 발광의 무기 발광 소자가 이용되는 경우가 있다. 유기 발광 표시 장치에서는, 색조정 등을 위해 컬러 필터를 이용한다.

[0004] 여기서, 컬러 필터는, 일반적으로, 기판과, 기판 상에 형성되며, 적, 녹, 청의 삼원색의 착색 패턴을 포함하는

착색층과, 각 착색 패턴을 구획하도록 기판 상에 형성된 차광부를 갖고 있다.

[0005] 컬러 필터에 있어서의 착색층의 형성 방법으로서는, 예컨대, 분산제 등에 의해 색재를 분산하여 이루어지는 색재 분산액에 바인더 수지, 광중합성 화합물 및 광개시제를 첨가하여 이루어지는 착색 수지 조성물을 기판에 도포하여 건조시킨 후, 포토마스크를 이용하여 노광하고, 현상을 행함으로써 착색 패턴을 형성하며, 가열함으로써 패턴을 고착하여 착색층을 형성한다. 혹은, 착색 수지 조성물을 기판에 잉크젯법 등에 의해 패턴형으로 도포하여 건조시킨 후, 경화시킴으로써, 착색 패턴을 형성하고, 가열함으로써 패턴을 고착하여 착색층을 형성한다. 이들 공정을, 각 색마다 반복하여 컬러 필터를 형성한다.

[0006] 최근, 컬러 필터의 고휘도화 등의 요구가 고조를 보이는 가운데, 종래에 비해 컬러 필터의 착색층에 있어서의 색재 농도가 높아짐으로써, 상대적으로 색재 이외의 경화 성분이 적어져, 패터닝이 어려워지고 있다.

[0007] 예컨대, 착색 패턴을 형성할 때, 착색 수지 조성물을 노광하면 층의 위쪽에서부터 노광이 행해지기 때문에, 노광량은, 층의 상부일수록 많고, 층의 하부로 갈수록 적어진다. 그 때문에, 노광 후에 현상을 행하면, 현상시의 층의 하부가 깎여 패턴 형상이 악화되기 쉽다. 즉, 얻어지는 패턴의 단면 형상은, 패턴의 상면이 가장 폭넓고 하면이 가장 좁은 형상, 즉, 언더컷 형상(역테이퍼 형상이라고도 함)이 되기 쉽다. 언더컷 형상이 되면, 패턴의 벗겨짐이나 이지러짐이 발생하기 쉬워지거나, 화소 단부에 공극이 발생하거나, 다음 공정에서 위에 도포하는 경우에 균일하게 도공할 수 없는 등, 다양한 문제가 드러나게 된다.

[0008] 특허문헌 1에는, 포스트 베이크 전에 패턴의 형상이 역테이퍼의 형태로 형성되어, 공정 상의 에러가 발생하는 문제를 해결하는 수단으로서, 비반응성 알칼리 가용성 수지와 광중합 개시제(A)를 포함하고, 상기 광중합 개시제(A)는, 하나의 분자 내에 옥심기를 2개 포함하는 광중합 개시제(a1)를 포함하며, 상기 비반응성 알칼리 가용성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 0℃ 이하인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 개시하고 있다. 특허문헌 1의 착색 감광성 수지 조성물은, 유리 전이 온도가 낮은 수지를 포함함으로써, 컬러 필터 제조 공정 중 220℃ 등 고열 처리에 속하는 포스트 베이크를 행함으로써 착색층을 멜트 플로우시키고, 포스트 베이크 공정 후의 패턴의 형태를 순테이퍼 형태로 형성 가능하다고 하는 기술이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 제6763990호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 종래, 컬러 필터는 유리 기판 상에 형성되어 있지만, 최근, 소자 기판 상에 직접 컬러 필터를 형성하는 것이 요구되어 오고 있다.

[0011] 유기 발광 소자 등의 소자는, 내열성이 낮기 때문에, 소자 기판 상에 직접 컬러 필터를 형성하는 제조 공정에서의 가열 처리는, 예컨대 130℃ 이하, 또한 100℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다고 되어 있다. 통상의 컬러 필터 제조 공정에서는 유리 기판 상에서 230℃ 정도의 가열 처리를 행하여 착색층을 경화시키는 데 반해, 130℃ 이하나 100℃ 이하의 가열 처리에서는, 열에 의한 멜트 플로우가 일어나지 않아, 가열 처리 후에도 언더컷 형상인 채로 되기 쉽다는 과제가 있다.

[0012] 한편, 산가를 갖지 않는 성분을 사용하여, 언더컷을 억제하는 경우에는, 현상 잔사가 발생하기 쉽다는 과제가 있다. 그 때문에, 현상 잔사의 억제와 양호한 패턴 형상의 양립은 곤란하였다.

[0013] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 저온 가열 처리에서도, 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 패턴 형상이 양호한 착색층을 형성 가능한 감광성 착색 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 감광성 착색 수지 조성물을 이용하여 형성된 컬러 필터 및 표시 장치, 그리고, 상기 감광성 착색 수지 조성물을 이용한 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 용제를 함유하고,

[0015] 상기 알칼리 가용성 수지는, 산가가 50 mgKOH/g 초과이며,

[0016] 상기 비반응성 수지는, 산가가 7 mgKOH/g～50 mgKOH/g이고, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 50 질량%～99 질량%이며, 중량 평균 분자량이 5000～50000이다.

[0017] 본 발명에 따른 경화물은, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화물이다.

[0018] 본 발명에 따른 컬러 필터는, 기판과, 상기 기판 상에 설치된 착색층을 적어도 구비하는 컬러 필터로서, 상기 착색층 중 적어도 하나가 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화물이다.

[0019] 본 발명에 따른 표시 장치는, 상기 본 발명에 따른 컬러 필터를 갖는다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 표시 장치는, 유기 발광 소자 상에, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 갖는다.

[0021] 본 발명에 따른 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법은, 유기 발광 소자 상에, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을 도포함으로써 도막을 형성하는 공정,

[0022] 상기 도막에 광조사하는 공정,

[0023] 상기 광조사 후의 막을 가열하는 포스트 베이크 공정, 및

[0024] 상기 광조사 후의 막을 현상하는 공정을 함유함으로써,

[0025] 유기 발광 소자 상에 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 형성하는 공정을 갖는다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 저온 가열 처리에서도, 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 패턴 형상이 양호한 착색층을 형성 가능한 감광성 착색 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 감광성 착색 수지 조성물을 이용하여 형성된 컬러 필터 및 표시 장치, 그리고, 상기 감광성 착색 수지 조성물을 이용한 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 컬러 필터의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 액정 표시 장치의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 유기 발광 표시 장치의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

도 4는 본 발명에 따른 유기 발광 소자를 구비한 표시 장치의 다른 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

도 5는 착색층의 단면 형상의 테이퍼각(θ1)을 설명한 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시형태나 실시예 등을, 도면 등을 참조하면서 설명한다. 단, 본 발명은 많은 상이한 양태로 실시하는 것이 가능하고, 이하에 예시하는 실시형태나 실시예 등의 기재 내용으로 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 도면은 설명을 보다 명확하게 하기 위해, 실제의 양태에 비해, 각부의 폭, 두께, 형상 등에 대해서 모식적으로 표시되는 경우가 있지만, 어디까지나 일례이며, 본 발명의 해석을 한정하는 것은 아니다. 또한, 본 명세서와 각 도면에 있어서, 기출 도면에 관하여 전술한 것과 동일한 요소에는 동일한 부호를 붙이고, 상세한 설명을 적절하게 생략하는 경우가 있다. 또한, 설명의 편의상, 위쪽 또는 아래쪽이라는 어구를 이용하여 설명하는 경우가 있지만, 상하 방향이 뒤집혀도 좋다.

[0029] 본 명세서에 있어서, 어떤 부재 또는 어떤 영역 등의 어떤 구성이, 다른 부재 또는 다른 영역 등의 다른 구성의 「위에(또는 하래에)」 있다고 하는 경우, 특별한 한정이 없는 한, 이것은 다른 구성의 바로 위(또는 바로

아래)에 있는 경우뿐만 아니라, 다른 구성의 위쪽(또는 아래쪽)에 있는 경우를 포함하고, 즉, 다른 구성의 위쪽(또는 아래쪽)에 있어서 사이에 별도의 구성 요소가 포함되어 있는 경우도 포함한다.

[0030] 또한, 본 발명에 있어서 광에는, 가시 및 비가시 영역의 파장의 전자파, 나아가서는 방사선이 포함되며, 방사선에는, 예컨대 마이크로파, 전자선이 포함된다. 구체적으로는, 파장 5 ㎛ 이하의 전자파, 및 전자선을 말한다.

[0031] 본 발명에 있어서 (메트)아크릴로일이란, 아크릴로일 및 메타크릴로일 각각을 나타내고, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴 각각을 나타내며, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 각각을 나타낸다.

[0032] 또한, 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 「~」란, 그 전후에 기재된 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0033] 이하, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물, 경화물, 컬러 필터, 표시 장치, 및 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법에 대해서, 차례로 상세히 설명한다.

[0034] I. 감광성 착색 수지 조성물

[0035] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 용제를 함유하고,

[0036] 상기 알칼리 가용성 수지는, 산가가 50 mgKOH/g 초과이며,

[0037] 상기 비반응성 수지는, 산가가 7 mgKOH/g~50 mgKOH/g이고, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 50 질량%~99 질량%이며, 중량 평균 분자량이 5000~50000이다.

[0038] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 산가가 50 mgKOH/g 초과인 알칼리 가용성 수지에, 산가가 7 mgKOH/g~50 mgKOH/g인 비반응성 수지를 포함하고, 상기 비반응성 수지는, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 50 질량%~99 질량%이며, 중량 평균 분자량이 5000~50000임으로써, 저온 가열 처리에서도, 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 패턴 형상이 양호한 착색층을 형성 가능하다.

[0039] 산가가 특정 이상의 알칼리 가용성 수지에, 상기 특정한 산가, 구성 단위 및 중량 평균 분자량을 갖는 비반응성 수지를 조합하여 포함하기 때문에, 조합의 작용에 의해, 미노광부의 현상성이 확보됨과 더불어, 노광부의 수지 조성물층의 하부가 현상으로 흐르기 어렵게 되어, 현상 후의 단면의 언더컷을 억제할 수 있다.

[0040] 조합하는 비반응성 수지의 종류에 따라서는, 현상 잔사가 발생하기 쉬워지지만, 본 발명에서 이용되는 특정 비반응성 수지는 상기 특정 산가, 구성 단위 및 중량 평균 분자량을 갖도록 선택되어 있기 때문에, 산가가 특정 이상의 알칼리 가용성 수지와 조합한 경우에, 현상 잔사를 억제할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 저온 가열 처리에서도, 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 패턴 형상이 양호한 착색층을 형성 가능하기 때문에, 유기 발광 소자 상에 형성하는 경화막에 적합하게 이용할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판 상에 직접 형성하는 경화막에 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을, 유기 발광 소자 상에 인접하여 또는 적어도 1층을 개재하여 형성하는 경화막에 이용하는 경우에는, 유리 기판 등의 기판 상에 형성된 외부 부착의 컬러 필터를 유기 발광 소자에 접합한 표시 장치에 비해, 박형화나 플렉시블화가 향상된 표시 장치를 제조 가능하다. 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을, 유기 발광 소자 상에 인접하여 또는 적어도 1층을 개재하여 형성하는 경화막에 이용하는 경우에는, 외광 반사를 억제하기 위한 편광판 대체의 컬러 필터로서 이용하는 것도 가능하다.

[0042] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 적어도 색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 용제를 함유하는 것이며, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 다른 성분을 더 함유하여도 좋은 것이다.

[0043] 이하, 이러한 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 각 성분에 대해서, 차례로 상세히 설명한다.

[0044] <색재>

[0045] 본 발명에 있어서, 색재는, 컬러 필터의 착색층을 형성했을 때에 원하는 발색이 가능한 것이면 되고, 특별히 한정되지 않으며, 여러 가지 유기 안료, 무기 안료, 분산 가능한 염료, 염료의 조염(造鹽) 화합물 등을, 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도 유기 안료는, 발색성이 높고, 내열성도 높기 때문에, 바람직하게 이용된다. 유기 안료로서는, 예컨대 컬러 인덱스(C.I.; The Society of Dyers and Colourists사

발행)에 있어서 피그먼트(Pigment)로 분류되어 있는 화합물, 구체적으로는, 하기와 같은 컬러 인덱스(C.I.) 번호가 붙여져 있는 것을 들 수 있다.

[0046] C.I. 피그먼트 옐로우 1, 3, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 24, 31, 55, 60, 61, 65, 71, 73, 74, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 166, 168, 175, 185, 및 C.I. 피그먼트 옐로우 150의 유도체 안료;

[0047] C.I. 피그먼트 오렌지 1, 5, 13, 14, 16, 17, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 46, 49, 51, 61, 63, 64, 71, 73;

[0048] C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23, 29, 32, 36, 38;

[0049] C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 40, 41, 42, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 53:1, 57, 57:1, 57:2, 58:2, 58:4, 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 81:1, 83, 88, 90:1, 97, 101, 102, 104, 105, 106, 108, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 151, 166, 168, 170, 171, 172, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 202, 206, 207, 208, 209, 215, 216, 220, 224, 226, 242, 243, 245, 254, 255, 264, 265, 269, 272, 291;

[0050] C.I. 피그먼트 블루 15, 15:3, 15:4, 15:6, 60;

[0051] C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 58, 59, 62, 63;

[0052] C.I. 피그먼트 브라운 23, 25;

[0053] C.I. 피그먼트 블랙 1, 7.

[0054] 또한, 상기 무기 안료의 구체예로서는, 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 아연화, 황산납, 황색납, 아연황, 벵갈라(적색산화철(III)), 카드뮴 레드, 군청, 감청, 산화크롬 그린, 코발트 그린, 앰버, 티탄 블랙, 합성철 블랙, 카본 블랙 등을 들 수 있다.

[0055] 예컨대, 컬러 필터의 기판 상에, 본 발명에 따른 색재 분산액을 후술하는 감광성 착색 수지 조성물로서 차광층의 패턴을 형성하는 경우에는, 잉크 중에 차광성이 높은 흑색 안료를 배합한다. 차광성이 높은 흑색 안료로서는, 예컨대, 카본 블랙이나 사삼산화철 등의 무기 안료, 혹은, 시아닌 블랙 등의 유기 안료를 사용할 수 있다.

[0056] 상기 분산 가능한 염료로서는, 염료에 각종 치환기를 부여하거나, 용해도가 낮은 용제와 조합하여 이용함으로써 분산 가능해진 염료를 들 수 있다.

[0057] 염료의 조염 화합물로서는, 염료가 카운터 이온과 염을 형성한 화합물을 말하며, 예컨대, 염기성 염료와 산의 조염 화합물, 산성 염료와 염기의 조염 화합물을 들 수 있고, 용제에 가용성인 염료를 공지된 레이크화(조염화) 수법을 이용하여, 용제에 불용화한 레이크 안료도 포함한다.

[0058] 본 발명에 있어서는, 염료 및 염료의 조염 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 색재와, 상기 본 발명의 분산제를 조합하여 이용함으로써 상기 색재의 분산성이나 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0059] 상기 염료로서는, 종래 공지된 염료 중에서 적절하게 선택할 수 있다. 이러한 염료로서는, 예컨대, 아조 염료, 금속 착염 아조 염료, 안트라퀴논 염료, 트리페닐메탄 염료, 크산텐 염료, 시아닌 염료, 나프토퀴논 염료, 퀴논이민 염료, 메틴 염료, 푸탈로시아닌 염료 등을 들 수 있다.

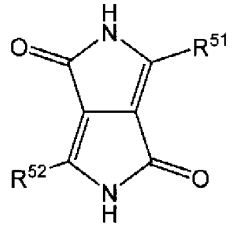
[0060] 또한, 기준으로서, 10 g의 용제(또는 혼합 용제)에 대하여 염료의 용해량이 10 mg 이하이면, 상기 용제(또는 혼합 용제)에 있어서, 상기 염료가 분산 가능하다고 판정할 수 있다.

[0061] 그 중에서도, 색재가, 디케토피롤로피롤 안료, 퀴노프탈론 안료, 구리 프탈로시아닌 안료, 아연 프탈로시아닌 안료, 퀴노프탈론 염료, 쿠마린 염료, 시아닌 염료, 및 이들 염료의 조염 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 경우, 상기 분산제를 이용함으로써 색재의 승화 내지 석출을 억제하는 효과가 높고, 고휘도의 착색층을 형성 가능하다는 점에서 바람직하다. 또한, 상기 색재로서는, 그 중에서도, 디케토피롤로피롤 안료, 퀴노프탈론 안료, 구리 프탈로시아닌 안료, 아연 프탈로시아닌 안료, 퀴노프탈론 염료로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0062] 디케토피롤로피롤 안료로서는, 예컨대, C.I. 피그먼트 레드 254, 255, 264, 272, 291, 및 하기 일반식 (i)로 표시되는 디케토피롤로피롤 안료를 들 수 있고, 그 중에서도 C.I. 피그먼트 레드 254, 272, 291, 및 하기 일반식

(i)에 있어서 R^{51} 및 R^{52}가 각각 4-브로모페닐기인 디케토피롤로피롤 안료로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

일반식 (i)



[0063]

[0064] (일반식 (i) 중, R^{51} 및 R^{52}는 각각 독립적으로 4-클로로페닐기, 또는 4-브로모페닐기이다.)

[0065] 퀴노프탈론 안료로서는, 예컨대, C.I. 피그먼트 옐로우 138 등을 들 수 있다.

[0066] 구리 프탈로시아닌 안료로서는, 예컨대, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, C.I. 피그먼트 그린 7, 36 등을 들 수 있고, 그 중에서도, C.I. 피그먼트 블루 15:6이 바람직하다.

[0067] 아연 프탈로시아닌 안료로서는, 예컨대, C.I. 피그먼트 그린 58, 59 등을 들 수 있다.

[0068] 퀴노프탈론 염료로서는, 예컨대, C.I. 디스퍼스 옐로우 54, 64, 67, 134, 149, 160, C.I. 솔벤트 옐로우 114, 157 등을 들 수 있고, 그 중에서도, C.I. 디스퍼스 옐로우 54가 바람직하다.

[0069] 본 발명에 이용되는 색재의 평균 일차 입경으로는, 경화막으로 했을 경우에, 외광 반사를 억제 가능하고, 또한, 발광 소자로부터의 원하는 광을 투과시켜 표시 장치의 휘도 저하를 억제 가능한 것이면 되며, 특별히 한정되지 않고, 이용하는 색재의 종류에 따라서도 상이하지만, 10 nm~100 nm 범위 내인 것이 바람직하고, 15 nm~60 nm인 것이 보다 바람직하다. 색재의 평균 일차 입경이 상기 범위임으로써, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막을 구비한 표시 장치를, 외광 반사를 억제 가능하고, 고콘트라스트이며, 또한 고품질인 것으로 할 수 있다.

[0070] 또한, 감광성 착색 수지 조성물 중의 색재의 평균 분산 입경은, 이용하는 색재의 종류에 따라서도 상이하지만, 10 nm~100 nm 범위 내인 것이 바람직하고, 15 nm~60 nm 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 감광성 착색 수지 조성물 중의 색재의 평균 분산 입경은, 적어도 용제를 함유하는 분산 매체 중에 분산되어 있는 색재 입자의 분산 입경으로서, 레이저광 산란 입도 분포계에 의해 측정되는 것이다. 레이저광 산란 입도 분포계에 의한 입경의 측정으로서는, 감광성 착색 수지 조성물에 이용되고 있는 용제이며, 감광성 착색 수지 조성물을 레이저광 산란 입도 분포계로 측정 가능한 농도로 적절하게 희석(예컨대, 1000배 등)하여, 레이저광 산란 입도 분포계(예컨대, 니키소사 제조 나노 트랙 입도 분포 측정 장치 UPA-EX150)를 이용하여 동적 광산란법에 의해 23℃에서 측정할 수 있다. 여기서의 평균 분포 입경은, 체적 평균 입경이다.

[0072] 본 발명에 이용되는 색재는, 재결정법, 솔벤트 솔트 밀링법 등의 공지된 방법으로써 제조할 수 있다. 또한, 시판되고 있는 색재를 미세화 처리하여 이용하여도 좋다.

[0073] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물에 있어서, 색재의 함유량은, 특별히 한정되지 않는다. 색재의 함유량은, 분산성 및 분산 안정성의 점에서, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 예컨대 바람직하게는 3 질량%~65 질량%, 보다 바람직하게는 4 질량%~60 질량% 범위 내이다. 상기 하한치 이상이면, 감광성 착색 수지 조성물을 소정의 막 두께(통상은 1.0 ㎛~5.0 ㎛, 예컨대, 3.0 ㎛)로 도포했을 때의 경화막이 충분한 색농도를 갖기 쉽다. 또한, 상기 상한치 이하이면, 보존 안정성이 우수함과 더불어, 충분한 경도나, 기판과의 밀착성을 갖는 경화막을 얻을 수 있다. 저온 가열 처리를 행하는 경우에는, 색재의 함유량(색재 농도)은 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 예컨대 바람직하게는 3 질량%~50 질량%, 보다 바람직하게는 4 질량%~40 질량% 범위 내이다.

[0074] 또한, 본 발명에 있어서 고형분은, 후술하는 용제 이외의 것 전부이며, 용제 중에 용해되어 있는 모노머 등도 포함된다.

[0075] <알칼리 가용성 수지>

[0076] 본 발명에 이용되는 알칼리 가용성 수지는 산가가 50 mgKOH/g 초과로서, 산성기를 갖는 수지이며, 바인더 수지로서 작용하고, 또한 패턴 형성할 때에 이용되는 알칼리 현상액에 가용성인 것 중에서, 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명에 있어서의 바람직한 알칼리 가용성 수지는, 구체적으로는, 카르복시기를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체 및 카르복시기를 갖는 스티렌-(메트)아크릴계 공중합체 등의 (메트)아크릴계 수지, 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서 특히 바람직한 것은, 측쇄에 카르복시기를 가짐과 더불어, 측쇄에 반응성기를 더 갖는 반응성 알칼리 가용성 수지이다. 반응성기를 함유함으로써 형성되는 경화막의 막강도가 향상되기 때문이다. 반응성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합 함유기, 에폭시기, 옥세탄기, 및 블록 이소시아네이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.

[0078] 카르복시기를 갖는 구성 단위를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체, 및 카르복시기를 갖는 스티렌-(메트)아크릴계 공중합체 등의 (메트)아크릴계 수지는, 예컨대, 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머, 및 필요에 따라 공중합 가능한 그 밖의 모노머를, 공지된 방법에 의해 (공)중합하여 얻어진 (공)중합체이다.

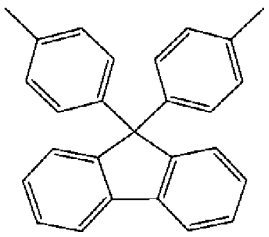
[0079] 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 예컨대, (메트)아크릴산, 비닐안식향산, 말레산, 말레산모노알킬에스테르, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 계피산, 아크릴산 다이머 등을 들 수 있다. 또한, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체와 무수말레산이나 무수프탈산, 시클로헥산디카르복실산무수물과 같은 환상 무수물과의 부가 반응물, ω-카르복시-폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등도 이용할 수 있다. 또한, 카르복시기의 전구체로서 무수말레산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산 등의 무수물 함유 모노머를 이용하여도 좋다. 그 중에서도, 공중합성이나 비용, 용해성, 유리 전이 온도 등의 점에서 (메트)아크릴산이 특히 바람직하다.

[0080] 알칼리 가용성 수지는, 착색층의 밀착성이 우수하다는 점에서, 탄화수소환을 더 갖는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성 수지에, 부피가 큰 기인 탄화수소환을 가짐으로써, 얻어진 착색층의 내용제성, 특히 착색층의 팽윤이 억제된다는 지견을 얻었다. 작용에 대해서는 아직 해명되지 않았지만, 착색층 내에 부피가 큰 탄화수소환이 포함됨으로써, 착색층 내에 있어서의 분자의 움직임이 억제되는 결과, 도막의 강도가 높아져서 용제에 의한 팽윤이 억제되는 것으로 추정된다.

[0081] 이러한 탄화수소환으로서는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 환상의 지방족 탄화수소환, 치환기를 갖고 있어도 좋은 방향족환, 및 이들의 조합을 들 수 있고, 탄화수소환이 카르보닐기, 카르복시기, 옥시카르보닐기, 아미드기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다. 그 중에서도, 지방족환을 포함하는 경우에는, 착색층의 내열성이나 밀착성이 향상됨과 더불어, 얻어진 착색층의 휘도가 향상된다.

[0082] 탄화수소환의 구체예로서는, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난, 트리시클로[5.2.1.0(2,6)]데칸(디시클로펜탄), 아다만탄 등의 지방족 탄화수소환; 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오렌 등의 방향족환; 비페닐, 터페닐, 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 스틸벤 등의 쇄상 다환이나, 하기 화학식(ii)로 표시되는 카르도 구조 등을 들 수 있다.

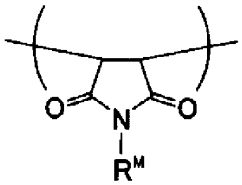
화학식 (ⅱ)



[0083]

[0084] 또한, 알칼리 가용성 수지는, 하기 일반식 (iii)으로 표시되는 말레이미드 구조를 갖는 것도 바람직하다.

일반식 (iii)



[0085]

[0086] (일반식 (iii)에 있어서, R^M은 치환되어 있어도 좋은 탄화수소환이다.)

[0087] 알칼리 가용성 수지가, 상기 일반식 (iii)으로 표시되는 말레이미드 구조를 갖는 경우, 탄화수소환에 질소 원자를 갖기 때문에, 본 발명의 분산제와의 상용성이 매우 좋아, 현상 잔사 억제 효과가 향상된다.

[0088] 상기 일반식 (iii)의 R^M에 있어서의 치환되어 있어도 좋은 탄화수소환의 구체예로서는, 상기 탄화수소환의 구체예와 동일한 것을 들 수 있다.

[0089] 탄화수소환으로서, 지방족환을 포함하는 경우에는, 착색층의 내열성이나 밀착성이 향상됨과 더불어, 얻어진 착색층의 휘도가 향상된다는 점에서 바람직하다.

[0090] 또한, 상기 화학식 (ii)로 표시되는 카르도 구조를 포함하는 경우에는, 착색층의 경화성이 향상되고, 내용제성(NMP 팽윤 억제)이 향상된다는 점에서 특히 바람직하다.

[0091] 본 발명에서 이용되는 알칼리 가용성 수지에 있어서, 카르복시기를 갖는 구성 단위와는 별도로, 상기 탄화수소환을 갖는 구성 단위를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체를 이용하는 것이, 각 구성 단위량을 조정하기 쉽고, 상기 탄화수소환을 갖는 구성 단위량을 증가시켜 상기 구성 단위가 갖는 기능을 향상시키기 쉽다는 점에서 바람직하다.

[0092] 카르복시기를 갖는 구성 단위와, 상기 탄화수소환을 갖는 (메트)아크릴계 공중합체는, 전술한 “공중합 가능한 그 밖의 모노머”로서 탄화수소환을 갖는 에틸렌성 불포화 모노머를 이용함으로써 조제할 수 있다.

[0093] 상기 탄화수소환을 갖는 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 예컨대, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 스티렌 등을 들 수 있고, 현상 후의 착색층의 단면 형상이 가열 처리에 있어서도 유지되는 효과가 크다는 점에서, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 스티렌이 바람직하다.

[0094] 본 발명에서 이용되는 알칼리 가용성 수지는 또한, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 반응성 알칼리 가용성 수지인 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 경우에는, 수지 조성물의 경화 공정에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지끼리, 내지, 상기 알칼리 가용성 수지와 광중합성 화합물 등이 가교 결합을 형성할 수 있다. 그 때문에, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 반응성 알칼리 가용성 수지를 이용하면, 상승 효과에 의해 경화막의 막강도가 보다 향상되기 때문에, 저온 가열 처리에서도, 착색층의 내용제성을 보다 향상시킬 수 있고, 더욱이, 현상 내성이 향상되며, 또한, 경화막의 열수축이 억제되어 기판과의 밀착성이 우수해진다.

[0095] 알칼리 가용성 수지 중에, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 도입하는 방법은, 종래 공지된 방법으로부터 적절하게 선택하면 된다. 예컨대, 알칼리 가용성 수지가 갖는 카르복시기에, 분자 내에 에폭시기와 에틸렌성 불포화 결합을 겸비하는 화합물, 예컨대 글리시딜(메트)아크릴레이트 등을 부가시켜, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 도입하는 방법이나, 수산기를 갖는 구성 단위를 공중합체에 도입해 두고, 분자 내에 이소시아네이트기와 에틸렌성 불포화 결합을 구비한 화합물을 부가시켜, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 도입하는 방법 등을 들 수 있다.

[0096] 본 발명에서 이용되는 알칼리 가용성 수지는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트 등, 에스테르기를 갖는 구성 단위 등의 다른 구성 단위를 더 함유하고 있어도 좋다. 에스테르기를 갖는 구성 단위는, 감광성 착색 수지 조성물의 알칼리 가용성을 억제하는 성분으로서 기능할 뿐만 아니라, 용제에 대한 용해성, 나아가서

는 용제 재용해성을 향상시키는 성분으로서도 기능한다.

[0097] 본 발명에서 이용되는 알칼리 가용성 수지는, 카르복시기를 갖는 구성 단위와, 탄화수소환을 갖는 구성 단위를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체 및 스티렌-(메트)아크릴계 공중합체 등의 (메트)아크릴계 수지인 것이 바람직하고, 카르복시기를 갖는 구성 단위와, 탄화수소환을 갖는 구성 단위와, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체 및 스티렌-(메트)아크릴계 공중합체 등의 (메트)아크릴계 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0098] 알칼리 가용성 수지는, 각 구성 단위의 주입량을 적절하게 조정함으로써, 원하는 성능을 갖는 알칼리 가용성 수지로 할 수 있다.

[0099] 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 주입량은, 양호한 패턴을 얻을 수 있다는 점에서, 모노머 전량에 대하여 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 현상 후의 패턴 표면의 막 거칠을 등을 억제한다는 점에서, 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 주입량은, 모노머 전량에 대하여 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0100] 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 비율이 상기 하한치 이상이면 얻어지는 도막의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 충분하며, 또한, 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 비율이 상기 상한치 이하이면, 알칼리 현상액에 의한 현상시에, 형성된 패턴의 기판으로부터의 탈락이나 패턴 표면의 막 거칠음이 쉽게 일어나지 않는 경향이 있다.

[0101] 또한, 알칼리 가용성 수지로서 보다 바람직하게 이용되는, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체 및 스티렌-(메트)아크릴계 공중합체 등의 (메트)아크릴계 수지에 있어서, 에폭시기와 에틸렌성 불포화 결합을 겸비하는 화합물은 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 주입량에 대하여, 10 질량%～95 질량%인 것이 바람직하고, 15 질량%～90 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 카르복시기 함유 공중합체 등의 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 경화 후의 바인더 기능의 점에서, 바람직하게는 3,000 이상, 보다 바람직하게는 5,000 이상이고, 알칼리 현상액에 의한 현상시의 패턴 형성성의 점에서, 바람직하게는 30,000 이하이며, 보다 바람직하게는 20,000 이하이다.

[0103] 또한, 본 발명에 있어서의 중량 평균 분자량(Mw)은, 폴리스티렌을 표준 물질로 하고, THF를 용리액으로 하여 쇼덱스 GPC 시스템-21H(Shodex GPC System 21H)에 의해 측정할 수 있다.

[0104] 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 화합물과 불포화기 함유 모노카르복실산과의 반응물을 산무수물과 반응시켜 얻어지는 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물이 적합하다.

[0105] 에폭시 화합물, 불포화기 함유 모노카르복실산, 및 산무수물은, 공지된 것 중에서 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 예컨대, 일본 특허 제6911365호 공보의 단락 0226～0240의 기재를 참조하여 적절하게 이용할 수 있다. 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지로서는, 예컨대, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트의 중합체 또는 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트와 다른 에틸렌성 불포화 모노머와의 공중합체의 에폭시기 중 적어도 일부에, 불포화기 함유 모노 카르복실산을 부가시켜, 상기 부가 반응에 의해 발생한 수산기의 적어도 일부에 산무수물을 부가시켜 얻어지는 알칼리 가용성 수지여도 좋다.

[0106] 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는, 각각 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0107] 알칼리 가용성 수지는, 현상액에 이용하는 알칼리 수용액에 대한 현상성(용해성)의 점에서, 산가가 50 mgKOH/g 초과인 것을 선택하여 이용한다. 알칼리 가용성 수지는, 현상액에 이용하는 알칼리 수용액에 대한 현상성의 점, 및 기판에 대한 밀착성의 점에서, 산가가 60 mgKOH/g 이상 300 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 70 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다. 산가의 상한치는 150 mgKOH/g 이하여도 좋고, 120 mgKOH/g 이하여도 좋으며, 100 mgKOH/g 이하여도 좋다.

[0108] 또한, 본 발명에 있어서의 산가는 JIS K 0070:1992에 따라 측정할 수 있다.

[0109] 알칼리 가용성 수지의 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 경우의 에틸렌성 불포화 결합 당량은, 경화막의 막강도가 향상되어 내용제성이나 현상 내성이 향상되고, 기판과의 밀착성이 우수하다고 하는 효과를 얻는 점에서, 100～2000의 범위인 것이 바람직하며, 특히, 140～1500의 범위인 것이 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합

당량이, 2000 이하이면 내용제성이나 현상 내성이나 밀착성이 우수하다. 또한, 100 이상이면, 상기 카르복시기를 갖는 구성 단위나, 탄화수소환을 갖는 구성 단위 등의 다른 구성 단위의 비율을 상대적으로 늘릴 수 있기 때문에, 현상성이나 내열성이 우수하다.

[0110] 여기서, 에틸렌성 불포화 결합 당량이란, 상기 알칼리 가용성 수지에 있어서의 에틸렌성 불포화 결합 1몰당의 중량 평균 분자량을 말하며, 하기 수식 (1)로 표된다.

[0111] 수식 (1) 에틸렌성 불포화 결합 당량(g/mol)=W(g)/M(mol)

[0112] (수식 (1) 중, W는 알칼리 가용성 수지의 질량(g)을 나타내고, M은 알칼리 가용성 수지 W(g) 중에 포함되는 에틸렌성 불포화 결합의 몰수(mol)를 나타낸다.)

[0113] 상기 에틸렌성 불포화 결합 당량은, 예컨대, JIS K 0070:1992에 기재된 바와 같이 소가의 시험 방법에 준거하여, 알칼리 가용성 수지 1 g당 포함되는 에틸렌성 불포화 결합의 수를 측정함으로써 산출하여도 좋다.

[0114] 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 알칼리 가용성 수지는, 1종 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 알칼리 가용성 수지의 함유량으로서는 특별히 제한은 없지만, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 예컨대 바람직하게는 5 질량%~60 질량%, 더욱 바람직하게는 10 질량%~40 질량% 범위 내이다. 알칼리 가용성 수지의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 충분한 알칼리 현상성을 얻을 수 있고, 또한, 알칼리 가용성 수지의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 현상시에 막 거칠음이나 패턴의 이지러짐을 억제할 수 있다.

[0115] <비반응성 수지>

[0116] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 산가가 7 mgKOH/g~50 mgKOH/g이며, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 50 질량%~99 질량%이며, 중량 평균 분자량이 5000~50000이다.

[0117] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 기본적으로 에틸렌성 불포화 결합 함유기, 에폭시기, 옥세탄기, 및 블록이소시아네이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성기를 갖지 않는 수지이다.

[0118] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 현상 잔사 억제의 점에서 산가가 7 mgKOH/g 이상이며, 바람직하게는 20 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 30 mgKOH/g 이상이다. 한편, 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 언더컷 형상 개선의 점에서, 산가가 50 mgKOH/g 이하이며, 47 mgKOH/g 이하여도 좋고, 바람직하게는 45 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 40 mgKOH/g 이하이다.

[0119] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위를 함유하는 공중합체여도 좋다. 본 발명에 이용되는 비반응성 수지에 있어서, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량은 전체 구성 단위 중, 언더컷 형상 개선의 점에서, 50 질량% 이상이고, 바람직하게는 90 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 92 질량% 이상이다. 한편, 현상 잔사 억제의 점에서, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량은 전체 구성 단위 중, 99 질량% 이하이며, 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 97 질량% 이하이다.

[0120] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 구성 단위를 함유하는 (메트)아크릴계 공중합체여도 좋고, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 산성기를 갖는 구성 단위를 갖는 (메트)아크릴계 공중합체여도 좋으며, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 카르복시기를 갖는 구성 단위를 함유하는 (메트)아크릴계 공중합체여도 좋다.

[0121] 카르복시기를 갖는 구성 단위로서는, 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 구성 단위를 들 수 있다. 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 상기 알칼리 가용성 수지에서 예시한 카르복시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 동일하여도 좋고, 그 중에서도, 공중합성이나 비용, 용해성 등의 점에서 (메트)아크릴산이 특히 바람직하다.

[0122] 카르복시기를 갖는 구성 단위의 함유량은, 산가에 맞춰 적절하게 조정되면 좋지만, 전체 구성 단위 중 1 질량%~10 질량% 범위에서 선택되고, 바람직하게는 2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상이며, 바람직하게는 9 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하이다.

[0123] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 산성기를 갖는 구성 단위 외에도, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 그 밖의 구성 단위를 가져도 좋다. 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 상기 알칼리 가용성 수지에서 예시한 에틸렌성 불포화 모노머와 동일하여도 좋다.

[0124] 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 그 중에서도, 언더컷 형상 억제의 점에서, 알칼리 가용성의 치환기를 갖지 않는 것이 좋다. 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 예컨대, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 벤질메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 디시클로펜타닐메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 메타크릴산2-메톡시에틸, 메타크릴산2-에톡시에틸, 메타크릴산디메틸아미노메틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메카크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 그 밖의 구성 단위는, 2종 이상 혼합하여 이용되어도 좋다.

[0125] 상기 그 밖의 구성 단위는, 바람직하게는 49 질량% 이하, 보다 바람직하게는 9 질량% 이하이며, 5 질량% 이하여도 좋고, 0 질량%여도 좋다.

[0126] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 산성기를 갖는 구성 단위의 합계 함유량이 전체 구성 단위 중 100 질량%이면 좋고, 메타크릴산메틸 유래의 구성 단위와 카르복시기를 갖는 구성 단위의 합계 함유량이 전체 구성 단위 중 100 질량%여도 좋다.

[0127] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 언더컷 형상 개선의 점에서 5000 이상이며, 바람직하게는 7000 이상, 보다 바람직하게는 9000 이상이다. 한편, 현상 잔사 억제의 점에서 중량 평균 분자량(Mw)은 50000 이하이며, 바람직하게는 30000 이하, 보다 바람직하게는 20000 이하이다.

[0128] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 상기 알칼리 가용성 수지와 마찬가지로 조제할 수 있다.

[0129] 본 발명에 이용되는 비반응성 수지는, 유리 전이 온도(Tg)가 0℃ 초과여도 좋고, 20℃ 이상이어도 좋으며, 50℃ 이상이어도 좋다.

[0130] 또한, 알칼리 가용성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, JIS K 7121에 기재된 방법에 준하는 방법에 의해, 시차 주사 열량 측정(DSC)(예컨대, SII 나노테크놀로지사 제조, EXSTAR DSC 7020)을 이용하여 측정할 수 있다. 유리 전이 온도를 나타내는 피크가 2개 이상 보이는 경우에는, 피크 면적, 즉, 얻어진 차트의 베이스 라인으로부터 돌출된 부분의 면적이 가장 큰 피크를 유리 전이 온도의 대표값으로 한다.

[0131] 또한, 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 하기 식으로 계산하여 기준으로 할 수 있다.

[0132] $1/Tg=\Sigma(Xi/Tgi)$

[0133] 여기서는, 공중합체는 i=1부터 n까지의 n개의 모노머 성분이 공중합되어 있는 것으로 한다. Xi는 i번째 모노머의 중량 분율($\Sigma Xi=1$), Tgi는 i번째 모노머의 단독 중합체의 유리 전이 온도(절대 온도)이다. 단 Σ는 i=1부터 n까지의 합을 취한다. 또한, 각 모노머의 단독 중합체 유리 전이 온도의 값(Tgi)은, Polymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H. Immergut 지음(Wiley-Interscience, 1989))의 값을 채용할 수 있다.

[0134] 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 비반응성 수지는, 1종 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 비반응성 수지의 함유량으로서는 적절하게 선택하여 이용하면 좋지만, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 언더컷 형상 개선의 점에서 바람직하게는 1 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이상이다. 한편, 현상 잔사 억제의 점에서, 비반응성 수지의 함유량은, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 12 질량% 이하이다.

[0135] 또한, 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 비반응성 수지의 함유량은, 언더컷 형상 개선의 점에서, 상기 반응성 알칼리 가용성 수지와 상기 비반응성 수지의 합계 함유량에 대하여, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이다. 한편, 현상 잔사 억제의 점에서, 비반응성 수지의 함유량은, 상기 반응성 알칼리 가용성 수지와 상기 비반응성 수지의 합계 함유량에 대하여, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이하이다.

[0136] <광중합성 화합물>

[0137] 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 광중합성 화합물로서는, 광중합성기를 분자 중에 갖는 화합물을 들 수 있다. 광중합성기로서는, 광개시제에 의해 중합 가능한 것이면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 들 수 있으며, 예컨대, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기 등을 들 수 있다. 광중합성기로서는, 그 중에서도 자외선 경화성의 점에서, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기가 적합하게 이용된다.

[0138] 광중합성 화합물로서는, 경화성의 점에서, 1분자 중에 광중합성기를 2개 이상 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 1분자 중에 광중합성기를 3개 이상 갖는 화합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0139] 광중합성 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 화합물이 적합하게 이용되고, 특히 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 2개 이상 갖는 다작용 (메트)아크릴레이트인 것이 바람직하다.

[0140] 이러한 다작용 (메트)아크릴레이트로서는, 종래 공지된 것 중에서 적절하게선택하여 이용하면 좋다. 구체예로서는, 예컨대, 일본 특허 공개 제2013-029832호 공보에 기재된 것 등을 들 수 있다.

[0141] 이들 다작용 (메트)아크릴레이트는 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 또한, 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물에 우수한 광경화성(고감도)이 요구되는 경우에는, 다작용 (메트)아크릴레이트가, 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 3개(3작용) 이상 갖는 것이 바람직하고, 3가 이상의 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트류나 이들의 디카르복실산 변성물이 바람직하며, 구체적으로는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등이 바람직하다.

[0142] 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 상기 광중합성 화합물의 함유량은, 특별히 제한은 없지만, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 예컨대 바람직하게는 5 질량%～60 질량%, 더욱 바람직하게는 10 질량%～40 질량% 범위 내이다. 광중합성 화합물의 함유량이 상기 하한치 이상이면 충분히 광경화가 진행되어, 노광 부분이 현상시의 용출을 억제할 수 있고, 또한, 광중합성 화합물의 함유량이 상기 상한치 이하이면 알칼리 현상성이 충분하다.

[0143] <광개시제>

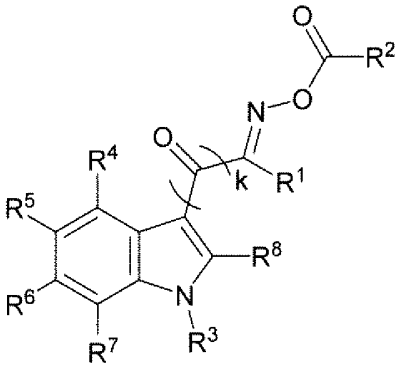
[0144] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 광개시제로서는, 종래 알려져 있는 각종 광개시제 중에서, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0145] 광개시제로서는, 예컨대, 방향족 케톤류, 벤조인에테르류, 할로메틸옥사디아졸 화합물, α-아미노케톤류, 비이미다졸류, N,N-디메틸아미노벤조페논, 할로메틸-S-트리아진계 화합물, 티오크산톤, 옥심에스테르류 등을 들 수 있다. 이러한 광개시제로서는, 종래 공지된 광개시제를 이용할 수 있으며, 예컨대, 국제 공개 2018/062105호 공보에 기재되어 있는 광개시제를 들 수 있다.

[0146] 또한, 본 발명에 이용되는 옥심에스테르계 광개시제로서는, 예컨대, 1, 2-옥타디온-1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(o-벤조일옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(o-아세틸옥심), 일본 특허 공개 제2000-80068호 공보, 일본 특허 공개 제2001-233842호 공보, 특허 공표 제2010-527339호 공보, 특허 공표 2010-527338호 공보, 일본 특허 공개 제2013-041153호 공보, 국제 공개 2015/152153호 공보, 일본 특허 공개 제2010-256891호 공보 등에 기재된 옥심에스테르계 광개시제 중에서 적절하게 선택할 수 있다.

[0147] 그 중에서도 저온 가열 처리에서도, 내용제성 및 기판 밀착성이 양호한 경화막을 형성하기 쉽다는 점에서, 상기 옥심에스테르계 광개시제가, 하기 일반식 (A)로 표시되는 화합물 및 하기 일반식 (B)로 표시되는 화합물 중 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.

일반식 (A)



[0148]

[0149] (식 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 R^{11}, OR^{11}, COR^{11}, SR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$ 또는 CN을 나타내고,

[0150] R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며,

[0151] R^{11}, R^{12} 및 R^{13}으로 표시되는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 또는 할로겐 원자로 더 치환되어 있어도 좋고,

[0152] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며,

[0153] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 표시되는 기의 수소 원자는, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 카르복시기로 더 치환되어 있어도 좋고,

[0154] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 표시되는 기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를 산소 원자가 인접하지 않는 조건으로 1~5개 포함하고 있어도 좋으며,

[0155] R^{24}는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

[0156] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋으며, 환상 알킬이어도 좋고,

[0157] R^3은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며, R^3으로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋으며, 또한, R^3과 R^7, 및 R^3과 R^8은 각각 함께 고리를 형성하고 있어도 좋고,

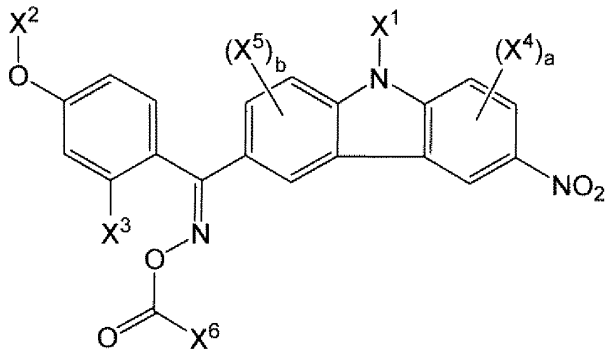
[0158] R^3으로 표시되는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋으며,

[0159] R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 R^{11}, OR^{11}, SR^{11}, COR^{14}, $CONR^{15}R^{16}$, $NR^{12}COR^{11}$, $OCOR^{11}$, $COOR^{14}$, $SCOR^{11}$, $OCSR^{11}$, $COSR^{14}$, $CSOR^{11}$, 수산기, CN 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^4와 R^5, R^5와 R^6, 및 R^6과 R^7은 각각 함께 고리를 형성하고 있어도 좋으며,

[0160] R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}으로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋으며, 환상 알킬이어도 좋고, R^{8}은 R^{11}, OR^{11}, SR^{11}, COR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$, $NR^{12}COR^{11}$, $OCOR^{11}$, $COOR^{11}$, $SCOR^{11}$, $OCSR^{11}$, $COSR^{11}$, $CSOR^{11}$, 수산기, CN 또는 할로겐 원자를 나타내며,

[0161] k는 0 또는 1을 나타낸다.)

일반식 (B)



[0162]

[0163] (식 (B)에 있어서, X^{1}, X^{3} 및 X^{6}은 각각 독립적으로 R^{41}, OR^{41}, COR^{41}, SR^{41}, $CONR^{42}R^{43}$ 또는 CN을 나타내고, X^{2}는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며, X^{4} 및 X^{5}는 각각 독립적으로 R^{41}, OR^{41}, SR^{41}, COR^{41}, $CONR^{42}R^{43}$, $NR^{42}COR^{41}$, $OCOR^{41}$, $COOR^{41}$, $SCOR^{41}$, $OCSR^{41}$, $COSR^{41}$, $CSOR^{41}$, CN, 할로겐 원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0164] R^{41}, R^{42} 및 R^{43}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

[0165] R^{41}, R^{42} 및 R^{43}, 그리고 X^{2}로 표시되는 기의 수소 원자는, R^{51}, OR^{51}, COR^{51}, SR^{51}, $NR^{52}R^{53}$, $CONR^{52}R^{53}$, $-NR^{52}-OR^{53}$, $-NCOR^{52}-OCOR^{53}$, $NR^{52}COR^{51}$, $OCOR^{51}$, $COOR^{51}$, $SCOR^{51}$, $OCSR^{51}$, $COSR^{51}$, $CSOR^{51}$, 수산기, 니트로기, CN, 또는 할로겐 원자로 더 치환되어 있어도 좋으며,

[0166] R^{51}, R^{52} 및 R^{53}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

[0167] R^{51}, R^{52} 및 R^{53}으로 표시되는 기의 수소 원자는, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 카르복시기로 더 치환되어 있어도 좋으며,

[0168] R^{41}, R^{42}, R^{43}, X^{2}, R^{51}, R^{52} 및 R^{53}으로 표시되는 기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{54}-$, $-NR^{54}CO-$, $-NR^{54}COO-$, $-OCONR^{54}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를 산소 원자가 인접하지 않는 조건으로 1~5개 포함하고 있어도 좋고,

[0169] R^{54}는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내며,

[0170] R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{51}, R^{52}, R^{53} 및 R^{54}로 표시되는 기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋다.

[0171] a 및 b는 각각 독립적으로 0~3의 정수이다.)

[0172] (일반식 (A)로 표시되는 화합물)

[0173] 상기 일반식 (A)로 표시되는 옥심에스테르 화합물에는, 옥심의 이중 결합에 의한 기하 이성체가 존재하지만, 이

들을 구별하는 것은 아니다. 즉, 본 명세서에 있어서, 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물, 그리고 후술하는 이 화합물의 바람직한 형태인 하기 일반식 (A')로 표시되는 화합물 및 그 예시 화합물은, 양쪽 혼합물 또는 어느 쪽인지 한쪽을 나타내는 것이며, 이성체를 나타낸 구조로 한정하는 것은 아니다.

[0174] 상기 일반식 (A) 중의, R^{3}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 표시되는 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 이코실, 시클로펜틸, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸 등을 들 수 있다.

[0175] 상기 일반식 (A) 중의, R^{3}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 표시되는 탄소수 6~30의 아릴기로서는, 예컨대, 페닐, 톨릴, 크실릴, 에틸페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트레닐, 상기 알킬기로 하나 이상 치환된 페닐, 비페닐렐, 나프틸, 안트릴 등을 들 수 있다.

[0176] 상기 일반식 (A) 중의, R^{3}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 표시되는 탄소수 7~30의 아릴알킬기로서는, 예컨대, 벤질, α-메틸벤질, α,α-디메틸벤질, 페닐에틸 등을 들 수 있다.

[0177] 상기 일반식 (A) 중의, R^{3}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, 및 R^{24}로 표시되는 탄소수 2~20의 복소환기로서는, 예컨대, 피리딜, 피리미딜, 푸릴, 티에닐, 테트라히드로푸릴, 디옥소라닐, 벤조옥사졸-2-일, 테트라히드로피라닐, 피리딜, 이미다졸리딜, 피라졸리딜, 티아졸리딜, 이소티아졸리딜, 옥사졸리딜, 이소옥사졸리딜, 피페리딜, 피페라질, 모르폴리닐 등의 5~7원 복소환을 들 수 있다.

[0178] 상기 일반식 (A) 중의, R^{4}와 R^{5}, R^{5}와 R^{6} 및 R^{6}과 R^{7} 그리고 R^{3}과 R^{7} 및 R^{3}과 R^{8}이 함께 형성할 수 있는 고리로서는, 예컨대, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로펜펜환, 벤젠환, 피페리딘환, 모르폴린환, 락톤환, 락탐환 등의 5~7원환을 바람직하게 들 수 있다.

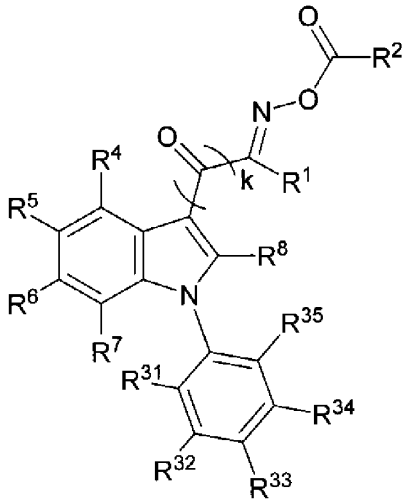
[0179] 또한, 상기 일반식 (A) 중의, R^{4}, R^{5}, R^{6}, R^{7} 및 R^{8}로 표시되는 할로겐 원자, 그리고 상기 일반식 (A) 중의, R^{3}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}을 치환하여도 좋은 할로겐 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다.

[0180] 상기 일반식 (A) 중의, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 표시되는 기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를 산소 원자가 이웃하지 않는 조건으로 1~5개 포함하고 있어도 좋고, 이때 포함되는 2가의 기는 1종 또는 2종 이상의 기여도 좋으며, 연속하여 포함될 수 있는 기의 경우는 2개 이상 연속하여 포함되어 있어도 좋다.

[0181] 또한, 상기 일반식 (A) 중의, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 표시되는 기의 알킬(알킬렌) 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋다.

[0182] 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물 중에서도, R^{3}이 축합되어 있어도 좋은 방향족환인 것, 혹은 하기 일반식 (A')로 표시되는 화합물은, 감도가 높고, 제조가 용이하기 때문에 바람직하다.

일반식 (A')



[0183]

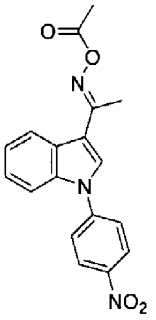
[0184] (식 중, R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 k는 상기 일반식 (A)와 동일하며, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34} 및 R^{35}는 각각 독립적으로 R^{11}, OR^{11}, SR^{11}, COR^{11}, $CONR^{15}R^{16}$, $NR^{12}COR^{11}$, $OCOR^{11}$, $COOR^{14}$, $SCOR^{11}$, $OCSR^{11}$, $COSR^{14}$, $CSOR^{11}$, 수산기, 니트로기, CN 또는 할로겐 원자를 나타내고, R^{31}과 R^{32}, R^{32}와 R^{33}, R^{33}과 R^{34} 및 R^{34}와 R^{35}는 각각 함께 고리를 형성하고 있어도 좋다.)

[0185] R^{31}과 R^{32}, R^{32}와 R^{33}, R^{33}과 R^{34} 및 R^{34}와 R^{35}가 함께 형성하는 고리의 예로서는, R^4와 R^5, R^5와 R^6 및 R^6과 R^7 그리고 R^3과 R^7 및 R^3과 R^8이 함께 형성할 수 있는 고리의 예로서 상기에서 예시한 것과 동일한 고리를 들 수 있다.

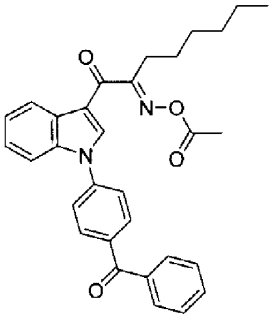
[0186] 상기 일반식 (A) 및 (A')에 있어서, R^1로서 탄소수 1~12의 알킬기 또는 탄소수 7~15의 아릴알킬기, R^{11}이 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 1~8의 알킬기인 것이, 용매 용해성이 높기 때문에 바람직하고, R^2로서 메틸기, 에틸기 또는 페닐기인 것이 반응성이 높기 때문에 바람직하며, R^4~R^7로서 수소 원자 또는 시아노기, 특히 수소 원자인 것이 합성이 용이하기 때문에 바람직하고, R^8로서 수소 원자인 것이 합성이 용이하기 때문에 바람직하며, k는 1인 것이, 감도가 높기 때문에 바람직하고, 상기 일반식 (A')에 있어서, R^{31}~R^{35} 중 적어도 하나가 니트로기, CN, 할로겐 원자, COR^{11}이며, R^{11}이 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 감도가 높기 때문에 바람직하며, R^{31}~R^{35} 중 적어도 하나가 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 COPh(여기서 Ph는 페닐기)인 것이 보다 바람직하고, R^{33}이 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 COPh인 것이 특히 바람직하다.

[0187] 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는, 예컨대, 이하의 화합물을 들 수 있다. 또한, 국제공개 제2015/152153호 공보에 기재되어 있는 화합물 No. 1~No. 212를 들 수 있다.

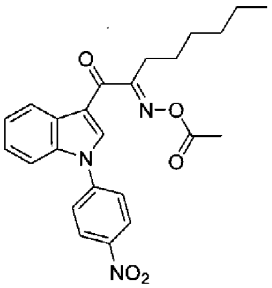
(A－1)



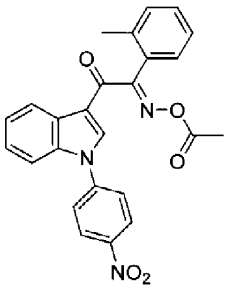
(A－2)



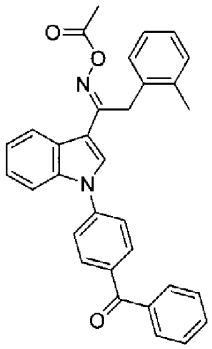
(A－3)



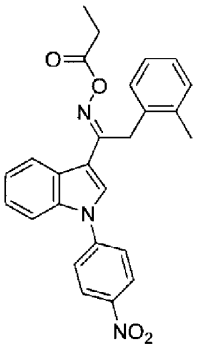
(A－4)



(A－5)



(A－6)



[0188]

[0189] 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물은, 예컨대, 국제 공개 제2015/152153호 공보를 참조하여, 사용하는 재료에 따라 용제, 반응 온도, 반응 시간, 정제 방법 등을 적절하게 선택함으로써, 합성할 수 있다. 또한, 시판품을 적절하게 입수하여 이용하여도 좋다.

[0190] (일반식 (B)로 표시되는 화합물)

[0191] 상기 일반식 (B)로 표시되는 옥심 에스테르 화합물에도, 옥심의 이중 결합에 의한 기하 이성체가 존재하지만, 이들을 구별하는 것은 아니다. 즉, 본 명세서에 있어서, 상기 일반식 (B)로 표시되는 화합물 및 그 예시 화합물은, 양쪽 혼합물 또는 어느 쪽인지 한쪽을 나타내는 것이며, 이성체를 나타낸 구조로 한정하는 것은 아니다.

[0192] 상기 일반식 (B) 중의, X^2, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{51}, R^{52}, R^{53} 및 R^{54}로 표시되는 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 상기 일반식 (A)에 있어서의 탄소수 1~20의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0193] 상기 일반식 (B) 중의, X^2, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{51}, R^{52}, R^{53} 및 R^{54}로 표시되는 탄소수 6~30의 아릴기로서는, 상기 일반식 (A)에 있어서의 탄소수 6~30의 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0194] 상기 일반식 (B) 중의, X^2, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{51}, R^{52}, R^{53} 및 R^{54}로 표시되는 탄소수 7~30의 아릴알킬기로서는, 상기 일반식 (A)에 있어서의 탄소수 7~30의 아릴알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0195] 상기 일반식 (B) 중의, X^2, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{51}, R^{52}, R^{53} 및 R^{54}로 표시되는 탄소수 2~20의 복소환기로서는, 상기 일반식 (A)에 있어서의 탄소수 2~20의 복소환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0196] 또한, 상기 일반식 (B) 중의 할로겐 원자로서는, 상기 일반식 (A)에 있어서의 할로겐 원자와 동일한 것을 들 수 있다.

[0197] 상기 일반식 (B) 중의, R^{41}, R^{42}, R^{43}, X^2, R^{51}, R^{52} 및 R^{53}으로 표시되는 기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{54}-$, $-NR^{54}CO-$, $-NR^{54}COO-$, $-OCONR^{54}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를 산소 원자가 인접하지 않는 조건으로 1~5개 포함하고 있어도 좋고, 이때 포함되는 2가의 기는 1종 또는 2종 이상의 기라도 좋으며, 연속하여 포함될 수 있는 기의 경우는 2개 이상 연속하여 포함되어 있어도 좋다.

[0198] 상기 일반식 (B) 중의, X^1은 감도, 용해성, 상용성의 점에서, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-아밀기, 이소아밀기, t-아밀기, n-헥실기 및 2-에틸헥실기 등의 탄소수가 1~10인 알킬기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 탄소수가 5~10인 측쇄를 가져도 좋은 환상 알킬기, 또는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 에톡시에틸기, 2-(1-메톡시프로필)기 및 2-(1-에톡시프로필)기 등의 탄소수가 2~10인 메틸렌쇄 중에 하나의 에테르 결합을 갖는 알킬기이며, 더욱 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 2-에틸헥실기 등의 탄소수가 1~10인 알킬기이다.

[0199] 상기 일반식 (B) 중의, X^2, X^3 및 X^6은 각각 독립적으로 감도, 용해성, 상용성의 점에서, 특히 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-아밀기, 이소아밀기, t-아밀기 및 n-헥실기 등의 탄소수가 1~6인 알킬기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 탄소수가 5~6인 환상 알킬기, 또는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 에톡시에틸기, 2-(1-메톡시프로필)기 및 2-(1-에톡시프로필)기 등의 탄소수가 2~6인 또한 메틸렌쇄 중에 하나의 에테르 결합을 갖는 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1~6인 알킬기, 또는, 탄소수가 2~6인 메틸렌쇄 중에 하나의 에테르 결합을 갖는 알킬기이다.

[0200] X^3, 및 X^6은 각각 독립적으로 감도, 용해성, 상용성의 점에서, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1~6인 알킬기이다.

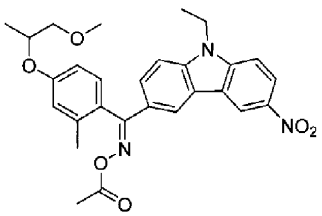
[0201] X^2는 감도, 용해성, 상용성의 점에서, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2~6인 메틸렌쇄 중에 하나의 에테르 결합을 갖는 알킬기이다.

[0202] 상기 일반식 (B) 중의, X^4, 및 X^5는 각각 독립적으로 감도, 용해성, 상용성의 점에서, 특히 바람직하게는, 수소, 또는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-아밀기, 이소아밀기, t-아밀기 및 n-헥실기 등의 탄소수가 1~6인 알킬기이다.

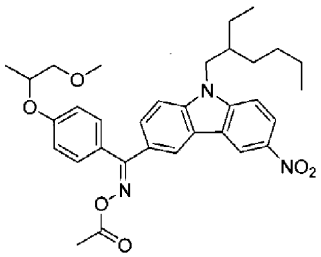
[0203] a 및 b는 각각 독립적으로 0~3의 정수이지만, 0~1의 정수여도 좋고, 0이어도 좋다.

[0204] 상기 일반식 (B)로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 예컨대, 이하의 화합물을 들 수 있다.

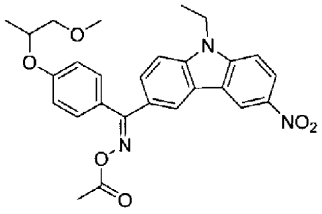
(B-1)



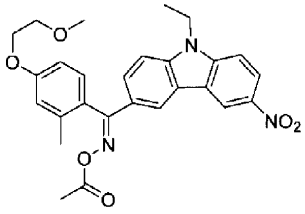
(B-2)



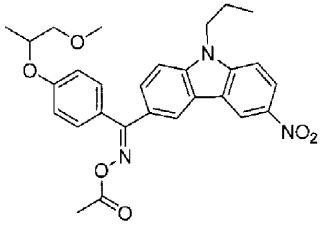
(B-3)



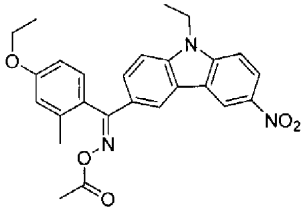
(B-4)



(B-5)

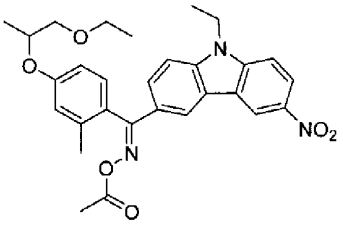


(B-6)

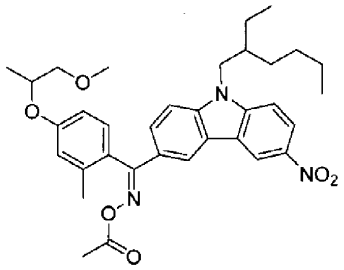


[0205]

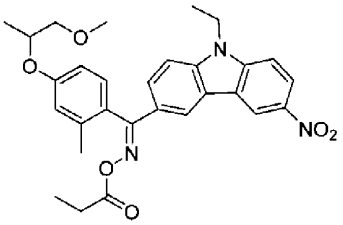
(B－7)



(B－8)



(B－9)



[0206]

[0207] 상기 일반식 (B)로 표시되는 화합물은, 예컨대, 일본 특허 공개 제2010-256891호 공보를 참조하여, 사용하는 재료에 따라 용제, 반응 온도, 반응 시간, 정제 방법 등을 적절하게 선택함으로써, 합성할 수 있다. 또한, 시판품을 적절하게 입수하여 이용하여도 좋다.

[0208] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물에 있어서 이용되는 광개시제의 합계 함유량은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한 특별히 제한은 없지만, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량%～15.0 질량%, 더욱 바람직하게는 1.0 질량%～10.0 질량% 범위 내이다. 이 함유량이 상기 하한치 이상이면 충분히 광경화가 진행되기 쉽고, 내용제성이나 기판 밀착성이 양호해지기 쉬우며, 한편, 상기 상한치 이하이면, 선폭 시프트가 억제되어, 고정밀도의 패턴을 형성하기 쉽다.

[0209] 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물 및 상기 일반식 (B)로 표시되는 화합물의 적어도 1종의 합계 함유량은, 저온 가열 처리에서도 기판 밀착성, 및 내용제성이 양호한 경화막을 형성 가능한 점에서, 광개시제의 전량에 대하여, 바람직하게는 30.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 50.0 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70.0 질량% 이상이며, 100 질량%여도 좋다.

[0210] <용제>

[0211] 본 발명에 이용되는 용제로서는, 감광성 착색 수지 조성물 중의 각 성분과는 반응하지 않고, 이들을 용해 혹은 분산 가능한 유기 용제이면 좋으며, 특별히 한정되지 않는다. 용제는 단독 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0212] 용제의 구체예로서는, 예컨대, 메틸알코올, 에틸알코올, N-프로필알코올, i-프로필알코올, 메톡시알코올, 에톡시알코올 등의 알코올계 용제; 메톡시에톡시에탄올, 에톡시에톡시에탄올 등의 카르비톨계 용제; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메톡시프로피온산메틸, 메톡시프로피온산에틸, 에톡시프로피온산에틸, 젖산에틸, 히드록시프로피온산메틸, 히드록시프로피온산에틸, n-부틸아세테이트, 이소부틸아세테이트, 부티르산이소부틸, 부티르산 n-부틸, 젖산에틸, 시클로헥사놀아세테이트 등의 에스테르계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논 등의 케톤계 용제; 메톡시에틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트 등의 글리콜에테르아세테이트계 용제, 메톡시에톡시에틸아세테이트, 에톡시에톡시에틸아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트(BCA) 등의 카르비톨아세테이트계 용제, 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트 등의 디아세테이트류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르계 용제; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 비프로톤성 아미드 용제; γ-부티로락톤 등의 락톤계 용제; 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르계 용제; 벤젠,

톨루엔, 크실렌, 나프탈렌 등의 불포화 탄화수소계 용제; N-헵탄, N-헥산, N-옥탄 등의 포화 탄화수소계 용제; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등의 유기 용제를 들 수 있다. 이들 용제 중에서는 글리콜에테르아세테이트계 용제, 카르비톨아세테이트계 용제, 글리콜에테르계 용제, 에스테르계 용제가 다른 성분의 용해성의 점에서 적합하게 이용된다. 그 중에서도 본 발명에 이용하는 용제로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 부틸카르비톨아세테이트(BCA), 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트, 에톡시프로피온산에틸, 젖산에틸 및 3-메톡시부틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이, 다른 성분의 용해성이나 도포 적성의 점에서 바람직하다.

[0213] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물에 있어서, 용제의 함유량은, 착색층을 정밀도 좋게 형성할 수 있는 범위에서 적절하게 설정하면 된다. 용제의 함유량은, 상기 용제를 포함하는 감광성 착색 수지 조성물 전량에 대하여, 통상, 바람직하게는 55 질량%~95 질량%, 보다 바람직하게는 65 질량%~88 질량% 범위 내이다. 상기 용제의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 도포성이 우수한 것으로 할 수 있다.

[0214] <분산제>

[0215] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물에 있어서, 색재를 분산시키는 경우에는, 색재 분산성과 색재 분산 안정성의 점에서, 분산제를 더 포함하고 있어도 좋다.

[0216] 본 발명에 있어서 분산제는, 종래 공지된 분산제 중에서 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 분산제로서는 예컨대 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성(兩性), 실리콘계, 불소계 등의 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제 중에서도, 균일하고, 미세하게 분산할 수 있다는 점에서, 고분자 분산제가 바람직하다.

[0217] 고분자 분산제로서는, 예컨대 (메트)아크릴레이트 공중합체계 분산제; 폴리우레탄류; 불포화 폴리아미드류; 폴리실록산류; 장쇄 폴리아미노아미드인산염류; 폴리에틸렌이민 유도체(폴리(저급 알킬렌이민)와 유리(遊離) 카르복시기 함유 폴리에스테르의 반응에 의해 얻어지는 아미드나 이들의 염기); 폴리알릴아민 유도체(폴리알릴아민과 유리 카르복시기를 갖는 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 에스테르와 아미드의 공축합물(폴리에스테르아미드)의 3종의 화합물 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물) 등을 들 수 있다.

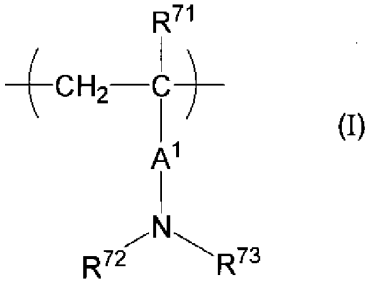
[0218] 본 발명에 있어서는, 분산제로서, (메트)아크릴레이트 공중합체계 분산제를 이용하는 것이 저온 가열 처리에서도 내용제성이 양호해지기 쉽다는 점에서 바람직하다. (메트)아크릴레이트 공중합체계 분산제는, 상기 알칼리 가용성 수지, 상기 비반응성 수지, 상기 광중합성 화합물 및 광개시제와의 상용성이 양호해지기 때문에, 개시제가 착색층 중에 균일하게 존재하기 쉬워지고, 착색층이 균일하게 경화함으로써 미반응 성분이 감소하고, 착색층의 내부 응력도 작아지기 때문에, 용제에 침지했을 때의 착색층의 변화가 작아진다고 추정된다.

[0219] 본 발명에 있어서, (메트)아크릴레이트 공중합체계 분산제란, 공중합체로서, 적어도 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 분산제를 말한다.

[0220] (메트)아크릴레이트 공중합체계 분산제는, 색재 흡착 부위로서 기능하는 구성 단위와, 용제 친화성 부위로서 기능하는 구성 단위를 함유하는 공중합체인 것이 바람직하고, 용제 친화성 부위로서 기능하는 구성 단위에 적어도 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0221] 색재 흡착 부위로서 기능하는 구성 단위는, (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 구성 단위를 들 수 있다. 색재 흡착 부위로서는, 산성기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 구성 단위여도 좋고, 염기성기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 구성 단위여도 좋다.

[0222] 염기성기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 유래의 구성 단위로서는, 하기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위가, 분산성이 우수하다는 점에서 바람직하다.



(I)

[0223]

[0224] (일반식 (I) 중, R^{71}은 수소 원자 또는 메틸기, A^1은 2가의 연결기, R^{72} 및 R^{73}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함하여도 좋은 탄화수소기를 나타내고, R^{72} 및 R^{73}이 서로 결합하여 고리 구조를 형성하여도 좋다.)

[0225] 일반식 (I)에 있어서, A^1은 2가의 연결기이다. 2가의 연결기로서는, 예컨대, 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬렌기, 수산기를 갖는 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬렌기, 아릴렌기, -CONH-기, -COO-기, -NHCOO-기, 에테르기(-O-기), 티오에테르기(-S-기), 및 이들의 조합 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 2가의 연결기의 결합 방향은 임의이다. 즉, 2가의 연결기에 -CONH-가 포함되는 경우, -CO가 주쇄의 탄소 원자측이고 -NH가 측쇄의 질소 원자측이어도 좋고, 반대로, -NH가 주쇄의 탄소 원자측이고 -CO가 측쇄의 질소 원자측이어도 좋다.

[0226] 그 중에서도, 분산성의 점에서, 일반식 (I)에 있어서의 A^1은, -CONH-기 또는 -COO-기를 포함하는 2가의 연결기인 것이 바람직하고, -CONH-기 또는 -COO-기와, 탄소수 1~10의 알킬렌기를 포함하는 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하다.

[0227] R^{72} 및 R^{73}에 있어서의, 헤테로 원자를 포함하여도 좋은 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기는, 예컨대, 알킬기, 아랄킬기, 아릴기 등을 들 수 있다.

[0228] 알킬기로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있고, 알킬기의 탄소수는, 1~18이 바람직하고, 그 중에서도, 메틸기 또는 에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0229] 아랄킬기로서는, 예컨대, 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 비페닐메틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기의 탄소수는, 7~20이 바람직하고, 7~14가 더 바람직하다.

[0230] 또한, 아릴기로서는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 크실릴기 등을 들 수 있다. 아릴기의 탄소수는, 6~24가 바람직하고, 6~12가 더 바람직하다. 또한, 상기 바람직한 탄소수에는, 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다.

[0231] 헤테로 원자를 포함하는 탄화수소기란, 상기 탄화수소기 중의 탄소 원자가 헤테로 원자로 치환된 구조를 갖거나, 상기 탄화수소기 중의 수소 원자가 헤테로 원자를 포함하는 치환기로 치환된 구조를 갖는다. 탄화수소기가 포함하고 있어도 좋은 헤테로 원자로서는, 예컨대, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자 등을 들 수 있다.

[0232] 또한, 탄화수소기 중의 수소 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 좋다.

[0233] R^{72} 및 R^{73}이 서로 결합하여 고리 구조를 형성하고 있다고 하는 것은, R^{72} 및 R^{73}이 질소 원자를 통해 고리 구조를 형성하고 있는 것을 말한다. R^{72} 및 R^{73}이 형성하는 고리 구조에 헤테로 원자가 포함되어 있어도 좋다. 고리 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 피롤리딘환, 피페리딘환, 모르폴린환 등을 들 수 있다.

[0234] 본 발명에 있어서는, 그 중에서도, R^{72} 및 R^{73}이 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 페닐기이거나, 또는, R^{72} 및 R^{73}이 결합하여 피롤리딘환, 피페리딘환, 모르폴린환을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

[0235] 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 유도하는 모노머로서는, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등의 알킬기 치환 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트 등, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 등의 알킬기 치환 아미노기 함유 (메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도 분산성, 및 분산 안정성이 향상되는 점에서 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드를 바람직하게 이용할 수 있다.

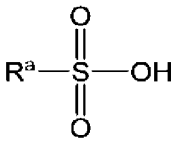
[0236] 중합체에 있어서, 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위는, 1종류로 이루어진 것이어도 좋고, 2종 이상의 구성 단위를 포함하는 것이어도 좋다.

[0237] 또한, 색재 흡착 부위로서 기능하는 구성 단위로서는, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위가 갖는 질소 부위의 적어도 일부와, 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 염을 형

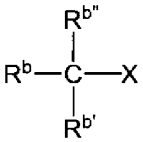
성하여도 좋다(이하, 이러한 공중합체를, 염형 공중합체라고 부르는 경우가 있음).

[0238] 상기 유기산 화합물로서는, 그 중에서도, 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물 및 하기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물이 바람직하고, 상기 할로겐화 탄화수소로서는, 그 중에서도, 하기 일반식 (2)로 표시되는 화합물이 바람직하다. 즉, 상기 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로서는, 하기 일반식 (1)~(3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

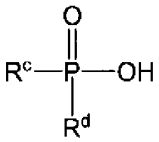
식 (1)



식 (2)



식 (3)



[0239]

[0240] (일반식 (1)에 있어서, R^a는 탄소수 1~20의 직쇄, 분기쇄 또는 환상의 알킬기, 비닐기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기 또는 벤질기, 혹은 -O-R^e를 나타내고, R^e는 탄소수 1~20의 직쇄, 분기쇄 또는 환상의 알킬기, 비닐기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기 또는 벤질기, 혹은 탄소수 1~4의 알킬렌기를 통한 (메트)아크릴로일기를 나타낸다. 일반식 (2)에 있어서, R^b, $R^{b'}$, 및 $R^{b''}$는 각각 독립적으로 수소 원자, 산성기 또는 그 에스테르기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄, 분기쇄 또는 환상의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 비닐기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기 또는 벤질기, 혹은 -O-R^f를 나타내고, R^f는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄, 분기쇄 또는 환상의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 비닐기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기 또는 벤질기, 혹은 탄소수 1~4의 알킬렌기를 통한 (메트)아크릴로일기를 나타내고, X는 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자를 나타낸다. 일반식 (3)에 있어서, R^c 및 R^d는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 탄소수 1~20의 직쇄, 분기쇄 또는 환상의 알킬기, 비닐기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기 또는 벤질기, 혹은 -O-R^e를 나타내고, R^e는 탄소수 1~20의 직쇄, 분기쇄 또는 환상의 알킬기, 비닐기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기 또는 벤질기, 혹은 탄소수 1~4의 알킬렌기를 통한 (메트)아크릴로일기를 나타낸다. 단, R^c 및 R^d 중 적어도 하나는 탄소 원자를 포함한다.)

[0241] 상기 일반식 (1)~(3)의 각 부호에 대해서는, 국제 공개 제2016/104493호의 기재와 동일하여도 좋다.

[0242] 상기 유기산 화합물이 페닐포스폰산이나 페닐포스핀산 등의 산성 유기인 화합물인 것이, 색재의 분산성 및 분산 안정성이 우수하다는 점에서 바람직하다. 이러한 분산제에 이용되는 유기산 화합물의 구체예로서는, 예컨대, 일본 특허 공개 제2012-236882호 공보 등에 기재된 유기산 화합물을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0243] 또한, 상기 할로겐화 탄화수소로서는, 브롬화알릴, 염화벤질 등의 할로겐화 알릴 및 할로겐화 아랄킬 중 적어도 1종인 것이, 색재의 분산성 및 분산 안정성이 우수하다는 점에서 바람직하다.

[0244] 염형 공중합체에 있어서, 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위가 갖는 말단의 질소 부위와 염 형성하고 있는 것이기 때문에, 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위가 갖는 말단의 질소 부위에 대하여, 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 합계를 0.01몰 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.05몰 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.1몰 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0.2몰 이상으로 하는 것이 특히 바람직하다. 상기 하한치 이상이면, 염 형성에 의한 색재 분산성 향상의 효과가 얻어지기 쉽다. 마찬가지로, 1몰 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.8몰 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.7몰 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0.6몰 이하로 하는 것이 특히 바람직하다. 상기 상한치 이하이면 현상 밀착성이나 용제 재용해성이 우수한 것으로 할 수 있다.

[0245] 또한, 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종은, 1종 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여도 좋다. 2종 이상을 조합한 경우는, 그 합계의 함유량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0246] 염형 공중합체의 조제 방법으로서는, 염 형성 전의 공중합체를 용해 내지 분산한 용제 중에, 상기 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 첨가하여, 교반, 필요에 따라 가열하는 방법 등을 더 들 수 있다.

[0247] 또한, 공중합체의 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위가 갖는 말단의 질소 부위와, 상기 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 염을 형성하고 있는 것, 및 그 비율은, 예컨대 NMR 등, 공지된 수법에 의해 확인할 수 있다.

[0248] 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 갖는 공중합체는, 분산성 및 분산 안정성의 점에서, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 가지며, 그라프트 폴리머쇄에 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 갖는 그라프트 공중합체, 및, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 A 블록과, (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 B 블록을 갖는 블록 공중합체 중 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.

[0249] 상기 그라프트 공중합체에 있어서, (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 갖는 그라프트 폴리머쇄로서는, 종래 공지된 구조를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 예컨대, 국제 공개 제2021/006077호 공보에 기재되어 있는 그라프트 공중합체 및 염형 그라프트 공중합체 중 적어도 1종을 이용하여도 좋다.

[0250] 또한, 상기 블록 공중합체에 있어서, (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 B 블록으로서는, 종래 공지된 구조를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 예컨대, 국제 공개 제2016/104493호에 기재되어 있는 블록 공중합체 및 염형 블록 공중합체 중 적어도 1종을 이용하여도 좋다.

[0251] 분산제로서 이용되는 블록 공중합체 중에서도, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 A 블록과 카르복시기 함유 모노머 유래의 구성 단위 및 (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 B 블록을 함유하는 블록 공중합체, 그리고, 상기 블록 공중합체의 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위가 갖는 질소 부위의 적어도 일부와 유기산 화합물 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 염을 형성한 염형 블록 공중합체 중 적어도 1종을 함유하고, 상기 블록 공중합체 및 염형 블록 공중합체 중 적어도 1종의 산가가 1 mgKOH/g～18 mgKOH/g이며, 유리 전이 온도가 30℃ 이상인 것이, 저온 가열 처리에서도 경화막의 기판 밀착성 및 내용제성이 양호해지는 점, 및 현상 잔사의 발생이 억제된다는 점에서 바람직하다. 또한 상기 특정 분산제는, 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물을 포함하는 광개시제와 조합하면, 내용제성이 보다 향상된다는 점에서 바람직하다.

[0252] 이 경우의 B 블록은, (메트)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 필수 성분으로서 포함하지만, 국제 공개 제2016/104493호의 B 블록과 동일하여도 좋다.

[0253] 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 공중합체는, 아민가가 40 mgKOH/g～120 mgKOH/g인 공중합체가, 분산성이 양호하고 도막 형성시에 이물을 석출하지 않아, 휘도 및 콘트라스트를 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

[0254] 아민가가 상기 범위 내임으로써, 점도의 경시 안정성이나 내열성이 우수함과 더불어, 알칼리 현상성이나, 용제 재용해성도 우수하다. 본 발명에 있어서, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 공중합체의 아민가는, 그 중에서도, 아민가가 80 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 90 mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 용제 재용해성의 점에서, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 공중합체의 아민가는, 110 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 105 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0255] 아민가는, 시료 1 g 중에 포함되는 아민 성분을 중화하는 데 필요한 과염소산과 당량의 수산화칼륨의 mg수를 말하며, JIS-K7237에 정의된 방법에 의해 측정할 수 있다. 상기 방법에 의해 측정한 경우에는, 분산제 중의 유기산 화합물과 염 형성하고 있는 아미노기여도, 통상, 상기 유기산 화합물이 해리되기 때문에, 분산제로서 이용되는 블록 공중합체 그 자체의 아민가를 측정할 수 있다.

[0256] 분산제에 있어서의 공중합체 내의 각 구성 단위의 함유 비율(몰%)은, 제조시에는 원료의 주입량으로부터 구할 수 있고, 또한, NMR 등의 분석 장치를 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 분산제의 구조는, NMR, 각종 질량 분석 등을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 분산제를 필요에 따라 열분해 등에 의해 분해하고, 얻어진 분해물에 대해서, 고속 액체 크로마토그래피, 가스 크로마토그래프 질량 분석계, NMR, 원소 분석, XPS/ESCA 및 TOF-SIMS 등을 이용하여 구할 수 있다.

[0257] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물에 있어서, 분산제의 함유량은, 색재의 분산성 및 분산 안정성이 우수하도록 선택되면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 착색 수지 조성물 중의 고형분 전량에 대하여, 예컨대 바람직하게는 2 질량%～30 질량%, 보다 바람직하게는 3 질량%～25 질량% 범위 내이다. 상기 하한치 이상이면, 색재의 분산성 및 분산 안정성이 우수하고, 감광성 착색 수지 조성물의 보존 안정성이 보다 우수하다. 또한, 상

기 상한치 이하이면, 현상성이 양호한 것이 된다. 특히 색재 농도가 높은 경화막을 형성하는 경우에는, 분산제의 함유량은, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 예컨대 바람직하게는 2 질량%～25 질량%, 보다 바람직하게는 3 질량%～20 질량% 범위 내이다.

[0258] <다작용 에폭시 화합물 및 다작용 블록 이소시아네이트 화합물의 적어도 1종>

[0259] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물은, 저온 가열 처리 후의 내용제성을 향상시킨다는 점에서, 다작용 에폭시 화합물 및 다작용 블록 이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0260] 다작용 에폭시 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이다.

[0261] 에폭시기란, 3원환의 환상 에테르 구조를 포함하는 기를 의미하고, 지환식 에폭시기도 포함한다. 에폭시기로서는, 옥시라닐기, 3,4-에폭시시클로헥실기 등을 들 수 있다. 이들 에폭시기는, 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬기 등의 치환기로 치환된 것이어도 좋다.

[0262] 다작용 에폭시 화합물로서는, 예컨대 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 수첨(水添) 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 AD 디글리시딜에테르 등의 비스페놀의 폴리글리시딜에테르류; 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르 등의 다가 알코올의 폴리글리시딜에테르류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린 등의 지방족 다가 알코올에 1종 또는 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 부가함으로써 얻어지는 폴리에테르폴리올의 지방족 폴리글리시딜에테르류; 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-메타-디옥산, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실-3’,4’-에폭시-6’-메틸시클로헥산카르복실레이트, 메틸렌비스(3,4-에폭시시클로헥산), 디시클로펜타디엔디에폭사이드, 에틸렌글리콜의 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 에틸렌비스(3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트), 락톤 변성 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3’,4’-에폭시시클로헥산카르복실레이트 등의 분자 내에 2개 이상의 3,4-에폭시시클로헥실기를 갖는 화합물; 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지 등의 페놀노볼락형 에폭시 수지; 크레졸노볼락형 에폭시 수지; 폴리페놀형 에폭시 수지; 환상 지방족 에폭시 수지; 지방족 장쇄 2염기산의 디글리시딜에스테르류; 고급 지방산의 글리시딜에스테르류; 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유, 2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물 등을 들 수 있다.

[0263] 다작용 에폭시 화합물로서는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용하여도 좋고, 그 중에서도, 2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물이, 저온 가열 처리 후의 내용제성을 향상시키기 쉽다는 점에서 바람직하다.

[0264] 한편, 다작용 블록 이소시아네이트 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다.

[0265] 블록 이소시아네이트기는, 이소시아네이트기를 블록화제로 블록한 기이다. 다작용 블록 이소시아네이트 화합물은, 실온 부근에서는 안정을 유지하고, 열처리함으로써 블록화제가 괴리되어, 활성 이소시아네이트기가 재생되는 것이며, 이소시아네이트기가 1분자 중에 2개 이상의 다작용 이소시아네이트 화합물과 블록화제를 반응시킴으로써 얻어진다.

[0266] 다작용 이소시아네이트 화합물로서는, 예컨대 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4’-디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 3,3’-디메틸디페닐-4,4’-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4’-디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥실디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트; 디에틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4 및/또는 (2,4,4)-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 3-(2’-이소시아네이트시클로헥실)프로필이소시아네이트, 이소프로필리덴비스(시클로헥실이소시아네이트), 2,2’-비스(4-이소시아네이트에닐)프로판, 2,6-비스(이소시아나토메틸)테트라히드로디시클로펜타디엔, 비스(이소시아나토메틸)디시클로펜타디엔, 비스(이소시아나토메틸)아다만탄, 2,5-디이소시아네이트메틸노르보르넨 등의 지방족 디이소시아네이트; 비스(이소시아나토메틸)테트라히드로티오펜, 비스(이소시아나토메틸)티오펜 등의 복소환 디이소시아네이트 등, 또한 이들 디이소시아네이트 화합물을 카르보디이미드 변성, 이소시아누레이트 변성, 뷰렛 변성한 변성물 등의 디이소시아네이트 상기 예시의 디

이소시아네이트의 이소시아누레이트 삼량화물, 뷰렛 삼량화물, 트리메티롤프로판어덕트화물 등; 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 1-메틸벤졸-2,4,6-트리이소시아네이트, 디메틸트리페닐메탄테트라이소시아네이트, N,N',N"-트리(1-이소시아나토헥실)이소시아누르산, 리신트리이소시아네이트, 트리스(페닐이소시아네이트)티오포스페이트, 4,4',4"-트리이소시아네이트-2,5-디메톡시페닐아민, 1,3,5-트리이소시아나토시클로헥산, 1,3,5-트리스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등, 또한, 이들 이소시아네이트 화합물을 카르보디이미드 변성, 이소시아누레이트 변성, 뷰렛 변성한 변성물 등의 3작용 이상의 이소시아네이트 화합물을 들 수 있다. 이들은, 1종류 또는 2종류 이상 혼합으로 이용할 수 있다.

[0267] 이들 이소시아네이트 화합물 중에서는, 투명성의 점에서, 지환식 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트가 보다 바람직하다.

[0268] 한편, 블록화제로서는, 공지된 블록화제를 적절하게 선택하여 이용할 수 있고, 그 중에서도 말론산디메틸, 말론산디에틸, 말론산디벤질, 말론산디에틸메틸 등의 카르복실산에스테르류; 말론산, 아세틸아세톤, 아세토아세트산에스테르(아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸 등) 등의 활성 메틸렌 화합물, 3,5-디메틸피라졸 등을 적합하게 이용할 수 있다.

[0269] 다작용 에폭시 화합물 및 다작용 블록 이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종의 함유량으로서는, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 통상 3 질량%~30 질량%, 바람직하게는 5 질량%~20 질량% 범위 내이다. 상기 하한치 이상이면, 저온 가열 처리 후의 내용제성 및 기판 밀착성을 향상시키기 쉽다. 한편, 상기 상한치 이하이면, 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물을 현상성이 양호하게 하기 쉽다.

[0270] <티올 화합물>

[0271] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물은, 저온 가열 처리 후의 내용제성, 및 기판 밀착성을 향상시킨다는 점에서, 티올 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0272] 티올 화합물로서는, 1분자 중에 하나의 티올기를 갖는 단작용 티올 화합물, 1분자 중에 2개 이상의 티올기를 갖는 다작용 티올 화합물을 들 수 있다. 선폭 시프트 억제와 기판 밀착성 향상의 점에서는, 티올기가 하나의 단작용 티올 화합물을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0273] 단작용 티올 화합물로서는, 예컨대, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토-5-메톡시벤조티아졸, 2-메르캅토-5-메톡시벤조이미다졸, 3-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산메틸, 3-메르캅토프로피온산에틸, 3-메르캅토프로피온산옥틸 등을 들 수 있다.

[0274] 다작용 티올 화합물로서는, 예컨대, 1,4-비스(3-메르캅토부티릴옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 및 테트라에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트) 등을 들 수 있다.

[0275] 티올 화합물로서는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용하여도 좋고, 그 중에서도, 2-메르캅토벤조옥사졸, 또는 2-메르캅토벤조티아졸이, 저온 가열 처리 후의 내용제성, 및 기판 밀착성을 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

[0276] 티올 화합물의 함유량으로서는, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 통상 0.5 질량%~10 질량%, 바람직하게는 1 질량%~5 질량% 범위 내이다. 상기 하한치 이상이면, 저온 가열 처리 후의 내용제성, 및 기판 밀착성이 우수하다. 한편, 상기 상한치 이하이면, 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물을 현상성이 양호하고 선폭 시프트가 억제된 것으로 하기 쉽다.

[0277] <그 밖의 성분>

[0278] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물에는, 필요에 따라, 각종 첨가제를 더 포함하는 것이어도 좋다. 첨가제로서는, 예컨대, 산화방지제, 중합정지제, 연쇄이동제, 레벨링제, 가소제, 계면활성제, 소포제, 실란 커플링제, 자외선흡수제, 밀착촉진제 등등을 들 수 있다.

[0279] 계면활성제 및 가소제의 구체예로서는, 예컨대, 일본 특허 공개 제2013-029832호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

[0280] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물은, 산화방지제를 더 포함하는 것이, 경화막의 선폭 시프트량 억제의 점에서 바람직하다. 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물은, 예컨대, 상기 일반식 (A)로 표시되는 화합물과 조합하여 산

화방지제를 포함함으로써, 경화막을 형성할 때에 경화성을 해치지 않고 과도한 라디칼 연쇄 반응을 제어할 수 있기 때문에, 세선 패턴을 형성할 때에, 직선성이 보다 향상되거나, 마스크 선폭의 설계대로 세선 패턴을 형성하는 능력이 향상된다. 또한, 내열성을 향상시킬 수 있고, 노광 및 포스트 베이크 후의 휘도 저하를 억제할 수 있기 때문에 휘도를 향상시킬 수 있다.

[0281] 본 발명에 이용되는 산화방지제로서는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것 중에서 적절하게 선택하면 된다. 산화방지제의 구체예로서는, 예컨대, 힌더드 페놀계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 인계 산화방지제, 황계 산화방지제, 히드라진계 산화방지제 등을 들 수 있고, 마스크 선폭의 설계대로 세선 패턴을 형성하는 능력이 향상된다는 점, 및 내열성의 점에서, 힌더드 페놀계 산화방지제를 이용하는 것이 바람직하다. 국제 공개 제2014/021023호에 기재되어 있는 바와 같은 잠재성 산화방지제여도 좋다.

[0282] 힌더드 페놀계 산화방지제로서는, 예컨대, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: IRGANOX1010, BASF사 제조), 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트(상품명: 이르가녹스 3114, BASF 제조), 2,4,6-트리스(4-히드록시-3,5-디-tert-부틸벤질)메시틸렌(상품명: 이르가녹스 1330, BASF 제조), 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀)(상품명: 스미라이저 MDP-S, 스미토모카가쿠 제조), 6,6'-티오비스(2-tert-부틸-4-메틸페놀)(상품명: 이르가녹스 1081, BASF 제조), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스폰산디에틸(상품명: 이르가모드 195, BASF 제조) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내열성 및 내광성의 점에서, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: IRGANOX1010, BASF사 제조)가 바람직하다.

[0283] 산화방지제의 함유량으로서는, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대하여, 통상 0.1 질량%~10.0 질량%, 바람직하게는 0.5 질량%~5.0 질량% 범위 내이다. 상기 하한치 이상이면, 마스크 선폭의 설계대로 세선 패턴을 형성하는 능력이 향상되는 점, 및 내열성이 우수하다. 한편, 상기 상한치 이하이면, 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물을 고감도의 감광성 착색 수지 조성물로 하기 쉽다.

[0284] 또한 실란 커플링제로서는, 예컨대 KBM-502, KBM-503, KBE-502, KBE-503, KBM-5103, KBM-903, KBE-903, KBM573, KBM-403, KBE-402, KBE-403, KBM-303, KBM-802, KBM-803, KBE-9007, X-12-967C(신에츠실리콘사 제조) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 SiN 기판의 밀착성의 점에서 메타크릴기, 아크릴기를 갖는 KBM-502, KBM-503, KBE-502, KBE-503, KBM-5103이 바람직하다.

[0285] 실란 커플링제의 함유량으로서는, 감광성 착색 수지 조성물 중의 고형분 전량에 대하여, 통상 0.05 질량%~10.0 질량%, 바람직하게는 0.1 질량%~5.0 질량% 범위 내이다. 상기 하한치 이상, 상기 상한치 이하이면, 기판 밀착성 향상 효과가 양호해지기 쉽다.

[0286] <감광성 착색 수지 조성물의 제조 방법>

[0287] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물의 제조 방법은, 색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 용제와, 소망에 따라 이용되는 각종 첨가 성분을, 공지된 혼합 수단을 이용하여 혼합함으로써, 조제할 수 있다.

[0288] 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물이, 예컨대 색재와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 분산제와, 용제와, 소망에 따라 이용되는 각종 첨가 성분을 함유하는 경우, 상기 수지 조성물의 조제 방법으로서는, 예컨대, (1) 우선 용제 중에, 색재와, 분산제를 첨가하여 색재 분산액을 조제하고, 상기 분산액에, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 소망에 따라 이용되는 각종 첨가 성분을 혼합하는 방법; (2) 용제 중에, 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 소망에 따라 이용되는 각종 첨가 성분을 동시에 투입하여 혼합하는 방법; (3) 용제 중에, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 소망에 따라 이용되는 각종 첨가 성분을 첨가하여, 혼합한 후, 색재를 가하여 분산하는 방법; (4) 용제 중에, 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지를 첨가하여 색재 분산액을 조제하고, 상기 분산액에, 알칼리 가용성 수지와, 비반응성 수지와, 용제와, 광중합성 화합물과, 광개시제와, 소망에 따라 이용되는 각종 첨가 성분을 더 첨가하여, 혼합하는 방법; 등을 들 수 있다.

[0289] 이들 방법 중에서, 상기 (1) 및 (4)의 방법이, 색재의 응집을 효과적으로 방지하여, 균일하게 분산시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0290] 분산제를 이용하지 않는 경우에는, 분산제를 제외하고, 상기 (2), (3), 또는 (4)의 방법에 있어서 조제하면 좋

다.

[0291] 색재 분산액을 조제하는 방법은, 종래 공지된 분산 방법 중에서 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 예컨대, (1) 미리, 분산제를 용제에 혼합, 교반하여, 분산제 용액을 조제하고, 계속해서 필요에 따라 유기산 화합물을 혼합하여 분산제가 갖는 아미노기와 유기산 화합물과의 염을 형성시킨다. 이것을 색재와 필요에 따라 그 밖의 성분을 혼합하고, 공지된 교반기 또는 분산기를 이용하여 분산시키는 방법; (2) 분산제를 용제에 혼합, 교반하여, 분산제 용액을 조제하고, 계속해서, 색재 및 필요에 따라 유기산 화합물과, 필요에 따라 그 밖의 성분을 더 혼합하여, 공지된 교반기 또는 분산기를 이용하여 분산시키는 방법; (3) 분산제를 용제에 혼합, 교반하여, 분산제 용액을 조제하고, 계속해서, 색재 및 필요에 따라 그 밖의 성분을 혼합하고, 공지된 교반기 또는 분산기를 이용하여 분산액으로 한 후에, 필요에 따라 유기산 화합물을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.

[0292] 분산 처리를 행하기 위한 분산기로서는, 2롤, 3롤 등의 롤밀, 볼밀, 진동 볼밀 등의 볼밀, 페인트 컨디셔너, 연속 디스크형 비드밀, 연속 애뉼러형 비드밀 등의 비드밀을 들 수 있다. 비드밀의 바람직한 분산 조건으로서, 사용하는 비드 직경은 0.03 ㎜~2.00 ㎜가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.10 ㎜~1.0 ㎜이다.

[0293] <용도>

[0294] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 저온 가열 처리에서도, 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 패턴 형상이 양호한 착색층을 형성 가능하기 때문에, 컬러 필터 용도에 적합하게 이용할 수 있으며, 그 중에서도 유기 발광 소자 등, 내열성이 낮은 소자가 형성된 기판 상에 직접 컬러 필터를 형성하는 130℃ 이하, 또한 100℃ 이하나 90℃ 이하의 저온 가열 처리 용도 등에 적합하게 이용할 수 있고, 유기 발광 소자 상에 형성하는 경화막에 적합하게 이용할 수 있다.

[0295] 또한, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 유기 발광 소자 상에 형성하는 경화막에 이용할 수 있기 때문에, 외광 반사 억제 효과를 갖는 원편광판 대체의 착색 경화막의 형성에 적합하게 이용된다. 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 원편광판의 대체로 이용하는 경우에는, 편광판을 포함하지 않는 표시 장치로 할 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 편광판을 포함하지 않는 표시 장치 용도에 적합하게 이용된다.

[0296] 또한, 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물은, 유기 발광 소자 상에 형성하는 경화막에 이용하는 감광성 착색 수지 조성물이기 때문에, 외부 부착의 컬러 필터 기판을 포함하지 않는 표시 장치 용도, 박막이며 플렉시블성이 향상된 유기 발광 표시 장치 용도에 적합하게 이용된다.

[0297] II. 경화물

[0298] 본 발명에 따른 경화물은, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화물이다.

[0299] 본 발명에 따른 경화물은, 예컨대, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시킨 후, 노광, 및 필요에 따라 현상, 가열 처리에 의해 얻을 수 있다. 도막의 형성, 노광, 현상, 및 가열 처리의 방법으로는, 예컨대, 후술하는 본 발명에 따른 컬러 필터가 구비하는 착색층의 형성에 있어서 이용되는 방법과 동일한 방법으로 할 수 있다.

[0300] 본 발명에 따른 경화물은, 가열 처리가 130℃ 이하, 또한 100℃ 이하나 90℃ 이하와 같은 저온의 가열 처리여도, 내용제성이 양호하며, 또한 패턴 형상이 양호하다.

[0301] 본 발명에 따른 경화물은, 저온 가열 처리에서도 내용제성이 양호하고, 또한 패턴 형상이 양호하며, 컬러 필터의 착색층으로서 적합하게 이용되고, 유기 발광 소자 상에 형성하는 경화막에 적합하게 이용된다.

[0302] III. 컬러 필터

[0303] 본 발명에 따른 컬러 필터는, 기판과, 상기 기판 상에 설치된 착색층을 적어도 구비하는 컬러 필터로서, 상기 착색층 중 적어도 하나가, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화물이다.

[0304] 이러한 본 발명에 따른 컬러 필터에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 발명의 컬러 필터의 일례를 나타낸 개략 단면도이다. 도 1에 따르면, 본 발명의 컬러 필터(10)는, 기판(1)과, 차광부(2)와, 착색층(3)을 갖고 있다.

[0305] <착색층>

[0306] 본 발명의 컬러 필터에 이용되는 착색층은, 적어도 하나가, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경

화물인 착색층이다.

[0307] 착색층은, 통상, 후술하는 기판 상의 차광부의 개구부에 형성되고, 통상 3색 이상의 착색 패턴으로 구성된다.

[0308] 또한, 상기 착색층의 배열로서는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 스트라이프형, 모자이크형, 트라이앵글형, 4화소 배치형 등의 일반적인 배열로 할 수 있다. 또한, 착색층의 폭, 면적 등은 임의로 설정할 수 있다.

[0309] 상기 착색층의 두께는, 도포 방법, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 농도나 점도 등을 조정함으로써, 적절하게 제어되지만, 통상, 1~5 ㎛ 범위인 것이 바람직하다.

[0310] 상기 착색층은, 예컨대, 하기의 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0311] 우선, 전술한 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물을, 스프레이 코트법, 딥 코트법, 바 코트법, 롤 코트법, 스핀 코트법, 다이 코트법 등의 도포 수단을 이용하여 후술하는 기판 상에 도포하여, 웨트 도막을 형성시킨다. 그 중에서도 스핀 코트법, 다이 코트법을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0312] 계속해서, 핫플레이트나 오븐 등을 이용하여, 상기 웨트 도막을 건조시킨 후, 이것에, 소정 패턴의 마스크를 개재하여 노광하고, 알칼리 가용성 수지 및 다작용 모노머 등을 광중합 반응시켜 경화 도막으로 한다. 노광에 사용되는 광원으로서는, 예컨대 저압 수은등, 고압 수은등, 메탈할라이드 램프 등의 자외선, 전자선 등을 들 수 있다. 노광량은, 사용하는 광원이나 도막의 두께 등에 따라 적절하게 조정된다.

[0313] 또한, 노광 후에 중합 반응을 촉진시키기 위해, 가열 처리를 행하여도 좋다. 가열 조건은, 사용하는 감광성 착색 수지 조성물 중의 각 성분의 배합 비율이나, 도막의 두께 등에 따라 적절하게 선택된다.

[0314] 다음에, 현상액을 이용하여 현상 처리하고, 미노광 부분을 용해, 제거함으로써, 원하는 패턴으로 도막이 형성된다. 현상액으로서는, 통상, 물이나 수용성 용제에 알칼리를 용해시킨 용액이 이용된다. 이 알칼리 용액에는, 계면활성제 등을 적량 첨가하여도 좋다. 또한, 현상 방법은 일반적인 방법을 채용할 수 있다.

[0315] 현상 처리 후에는, 통상, 현상액의 세정, 감광성 착색 수지 조성물의 경화 도막의 건조가 행해져, 착색층이 형성된다. 또한, 현상 처리 후에, 도막을 충분히 경화시키기 위해 가열 처리를 행하여도 좋다. 가열 조건으로서는 특별히 한정은 없으며, 도막의 용도에 따라 적절하게 선택된다.

[0316] 소자 기판 상에 직접 착색층을 형성하는 제조 공정에서의 가열 처리는, 30℃ 이상 100℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하고, 35℃ 이상 95℃ 이하에세 행하는 것이 보다 바람직하며, 40℃ 이상 90℃ 이하에서 행하는 것이 더욱 바람직하다.

[0317] 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물에 알칼리 현상성을 갖지 않는 경우에는, 착색층은, 예컨대, 잉크젯법 등의 종래 공지된 패턴형 도막의 형성 방법에 의해 원하는 패턴으로 도막을 형성한 후, 노광하고, 광중합성 화합물 등을 광중합 반응시켜 경화 도막으로 한다. 상기와 마찬가지로, 노광 후에 중합 반응을 촉진시키기 위해, 가열 처리를 행하여도 좋다.

[0318] <차광부>

[0319] 본 발명의 컬러 필터에 있어서의 차광부는, 후술하는 기판 상에 패턴형으로 형성되는 것으로서, 일반적인 컬러 필터에 차광부로서 이용되는 것과 동일하게 할 수 있다.

[0320] 상기 차광부의 패턴 형상으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 스트라이프형, 매트릭스형 등의 형상을 들 수 있다. 차광부는, 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의한 크롬 등의 금속 박막이어도 좋다. 혹은, 차광부는, 수지 바인더 중에 카본 미립자, 금속 산화물, 무기 안료, 유기 안료 등의 차광성 입자를 함유시킨 수지층이어도 좋다. 차광성 입자를 함유시킨 수지층의 경우에는, 감광성 레지스트를 이용하여 현상에 의해 패터닝하는 방법, 차광성 입자를 함유하는 잉크젯 잉크를 이용하여 패터닝하는 방법, 감광성 레지스트를 열전사하는 방법 등이 있다.

[0321] 차광부의 막 두께로서는, 금속 박막의 경우는 0.2~0.4 ㎛ 정도로 설정되고, 흑색 안료를 바인더 수지 중에 분산 또는 용해시킨 것인 경우는 0.5~2 ㎛ 정도로 설정된다.

[0322] <기판>

[0323] 기판으로서는, 후술하는 투명 기판, 실리콘 기판, 및, 투명 기판 또는 실리콘 기판 상에 알루미늄, 은, 은/구리/팔라듐 합금 박막 등을 형성한 것이 이용된다. 이들 기판 상에는, 별도의 컬러 필터층, 수지층, TFT 등의 트랜지스터, 회로 등이 형성되어 있어도 좋다. 기판으로서는, 후술하는 유기 발광 소자와 같은 소자 기판이어도 좋

다.

[0324] 본 발명의 컬러 필터에 있어서의 투명 기판으로서는, 가시광에 대하여 투명한 기재이면 좋고, 특별히 한정되지 않으며, 일반적인 컬러 필터에 이용되는 투명 기판을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 석영 유리, 무알칼리 유리, 합성 석영판 등의 가요성이 없는 투명한 리지드(rigid)재, 혹은, 투명 수지 필름, 광학용 수지판, 플렉시블 유리 등의 가요성을 갖는 투명한 플렉시블재를 들 수 있다. 투명 수지 필름, 광학용 수지판으로서는, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리이미드 필름, 폴리카보네이트 필름 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 PET 필름, 폴리이미드 필름 등이 적합하게 이용된다.

[0325] 상기 투명 기판의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 컬러 필터의 용도에 따라, 예컨대 100 ㎛~1 ㎜ 정도의 것을 사용할 수 있다.

[0326] 또한, 본 발명의 컬러 필터는, 상기 기판, 차광부 및 착색층 이외에도, 예컨대, 오버 코트층이나 투명 전극층, 나아가서는 배향막이나 주상(柱狀) 스페이서 등이 형성된 것이어도 좋다.

[0327] 또한, 본 발명의 컬러 필터는, 외광 반사를 방지하는 원편광판 대체로서도 이용할 수 있다.

[0328] Ⅳ. 표시 장치

[0329] 본 발명에 따른 표시 장치는, 상기 본 발명에 따른 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 있어서 표시 장치의 구성은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 표시 장치 중에서 적절하게 선택할 수 있고, 예컨대, 액정 표시 장치나, 유기 발광 표시 장치 등을 들 수 있다.

[0330] [액정 표시 장치]

[0331] 본 발명의 액정 표시 장치로서는, 예컨대, 전술한 본 발명에 따른 컬러 필터와, 대향 기판과, 상기 컬러 필터와 상기 대향 기판 사이에 형성된 액정층을 갖는 액정 표시 장치를 들 수 있다.

[0332] 이러한 본 발명의 액정 표시 장치에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 2는 본 발명의 액정 표시 장치의 일례를 나타낸 개략도이다. 도 2에 예시된 바와 같이 본 발명의 액정 표시 장치(40)는, 컬러 필터(10)와, TFT 어레이 기판 등을 갖는 대향 기판(20)과, 상기 컬러 필터(10)와 상기 대향 기판(20) 사이에 형성된 액정층(30)을 갖고 있다.

[0333] 또한, 본 발명의 액정 표시 장치는, 이 도 2에 도시되는 구성으로 한정되는 것은 아니며, 일반적으로 컬러 필터가 이용된 액정 표시 장치로서 공지된 구성으로 할 수 있다.

[0334] 본 발명의 액정 표시 장치의 구동 방식으로서는, 특별히 한정은 없고 일반적으로 액정 표시 장치에 이용되고 있는 구동 방식을 채용할 수 있다. 이러한 구동 방식으로서는, 예컨대, TN 방식, IPS 방식, OCB 방식, 및 MVA 방식 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는 이들의 어느 방식이어도 적합하게 이용할 수 있다.

[0335] 또한, 대향 기판으로서는, 본 발명의 액정 표시 장치의 구동 방식 등에 따라 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0336] 더욱이, 액정층을 구성하는 액정으로서는, 본 발명의 액정 표시 장치의 구동 방식 등에 따라, 유전 이방성이 상이한 각종 액정, 및 이들의 혼합물을 이용할 수 있다.

[0337] 액정층의 형성 방법으로서는, 일반적으로 액정 셀의 제작 방법으로서 이용되는 방법을 사용할 수 있으며, 예컨대, 진공 주입 방식이나 액정 적하 방식 등을 들 수 있다. 상기 방법에 의해 액정층을 형성한 후, 액정 셀을 상온까지 서냉함으로써, 봉입된 액정을 배향시킬 수 있다.

[0338] [유기 발광 표시 장치]

[0339] 본 발명의 유기 발광 표시 장치로서는, 예컨대, 전술한 본 발명에 따른 컬러 필터와, 유기 발광 소자를 갖는 유기 발광 표시 장치를 들 수 있다.

[0340] 이러한 본 발명의 유기 발광 표시 장치에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 3은 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 일례를 나타낸 개략도이다. 도 3에 예시된 바와 같이 본 발명의 유기 발광 표시 장치(100)는, 기판(50) 상에 유기 발광 소자(80)와 밀봉층(90)이 형성되고, 그 위에 컬러 필터(10)가 형성되어 있다. 기판(50)으로서는, 플렉시블 기판 상에 TFT가 형성되어 있는 기판이어도 좋다. 도 3의 유기 발광 표시 장치에 있어서, 컬

러 필터(10)는, 원편광판 대체 컬러 필터여도 좋다.

[0341] 유기 발광 소자(80)의 적층 방법으로서는, 예컨대, 기재(50) 상에, 투명 양극(71), 정공 주입층(72), 정공 수송층(73), 발광층(74), 전자 주입층(75), 및 음극(76)을 순차적으로 형성해 나가는 방법 등을 들 수 있다. 유기 발광 소자(80)에 있어서의, 투명 양극(71), 정공 주입층(72), 정공 수송층(73), 발광층(74), 전자 주입층(75), 및 음극(76), 그 밖의 구성은, 공지된 것을 적절하게 이용할 수 있다. 또한, 밀봉층(90)은, 공지된 것을 적절하게 이용할 수 있다. 이와 같이 하여 제작된 유기 발광 표시 장치(100)는, 예컨대, 패시브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 액티브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 적용 가능하다.

[0342] 또한, 본 발명의 유기 발광 표시 장치는, 이 도 3에 도시된 구성에 한정되는 것은 아니며, 일반적으로 컬러 필터가 이용된 유기 발광 표시 장치로서 공지된 구성으로 할 수 있다.

[0343] 또한, 본 발명에 따른 표시 장치는, 유기 발광 소자 상에, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 갖는 것이어도 좋다.

[0344] 이러한 본 발명에 따른 표시 장치는, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막이, 유기 발광 소자 상에 형성되어 있는 것이기 때문에, 외부 부착의 원편광판이나, 외부 부착의 컬러 필터 기판이 불필요하며, 이들을 갖지 않는 것이어도 좋다.

[0345] 이러한 본 발명에 따른 표시 장치는, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을 이용하여, 유기 발광 소자 상에 경화막이 형성되기 때문에, 유기 발광 소자와 경화막 사이에 외부 부착의 컬러 필터 기판에 이용되는 기판을 갖지 않기 때문에, 박막화와 플렉시블성이 향상된 것이다.

[0346] 이러한 본 발명에 따른 유기 발광 소자를 포함하는 유기 발광 표시 장치에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 4는 본 발명에 따른 유기 발광 소자를 구비한 표시 장치의 다른 일례를 나타낸 개략 단면도이다. 도 4에 예시된 바와 같이본 발명에 따른 표시 장치(200)는, 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판(130)과, 상기 소자 기판(130) 상에, 착색 경화막(109R, 109G, 109B)을 포함하는 외광 반사 방지막(120)을 구비하고, 그 위에 밀봉막(111)을 더 구비한다.

[0347] 상기 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판(130)은, 기판(101) 상에 구동 소자인 박막 트랜지스터(TFT)(102)가 각 서브 픽셀에 대응하도록 배치되고, 그 위에 밀봉막(103)을 구비하며, 밀봉막(103) 상에는 각 서브 픽셀에 대응하는 전극(104)(양극), 각 서브 픽셀을 구획하는 격벽(105)을 더 구비하고, 그 구획 내에 R, G, B 3색의 서브 픽셀을 구성하는 유기 발광 소자(106R, 106G, 106B)가 배치되며, 상기 유기 발광 소자(106R, 106G, 106B) 상에, 전극(107)(음극)을 더 구비하고 있다. 상기 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판(130)은, 그 위에서 유기 발광 소자를 덮는 밀봉층(108)을 더 구비한다.

[0348] 소자 기판(130)에 있어서의 유기 EL 소자(106R, 106G, 106B) 위의 밀봉층(108) 상에, 광경화성 착색 수지 조성물을 이용하여 형성되는 각 유기 EL 소자에 대응한 3색의 착색 경화막(109R, 109G, 109B) 및 차광부(110)를 포함하는 외광 반사 방지막(120)을 구비하고, 그 위에 밀봉막(111)을 더 구비한다.

[0349] 도 4의 본 발명에 따른 표시 장치(200)는, 밀봉막(111) 위에, 투명 점착제층(112)을 개재하여 커버재(113)를 더 구비하고 있다.

[0350] 본 발명에 따른 표시 장치(200)는, 도시하지 않지만, 예컨대, 밀봉막(111) 상에 절연막 및 투명 전극층을 포함하는 터치 센서층을 더 구비하고, 또한 터치 센서층 상에 하드 코트층 등, 공지된 구성을 더욱 적절하게 구비하고 있어도 좋은 것이다.

[0351] 상기한 바와 같이, 상기 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판(130) 상에 설치된, 착색 경화막(109R, 109G, 109B) 및 차광부(110)의 층이, 외광 반사 방지막(120)으로서 이용되기 때문에, 본 발명에 이용되는 외광 반사 방지막은, 외부 부착의 원편광판이나 외부 부착의 컬러 필터 기판과 같이 별도 기판이 포함되지 않고, 박막화 및 플렉시블성을 향상시킬 수 있다.

[0352] 본 발명에 따른 표시 장치에 있어서는, 유기 발광 소자의 서브 픽셀의 (106R, 106G, 106B)의 색과, 예컨대 밀봉층(108) 등의 적어도 1층을 개재하여 바로 위의 착색 경화막(109R, 109G, 109B)의 색이 동종의 색이도록 조정하는 것이 바람직하다. 이 유기 발광 소자 상에 설치된 착색 경화막에 의해, 외광은, 원래 유기 발광 소자가 발광하는 색을 제외하고 차폐됨과 더불어, 유기 발광 소자가 발광하는 광은 컷트되지 않기 때문에, 광 이용 효율을 저하시키지 않고, 외광 반사를 억제하는 것이 가능해진다.

[0353] 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막은, 상기 3색의 착색 경화막(109R, 109G, 109B) 중, 어느 하나여도 좋지만, 전부여도 좋다.

[0354] 본 발명에 따른 표시 장치에 이용되는 기판(101), 구동 소자인 박막 트랜지스터(TFT)(102), 밀봉막(103), 전극(104)(양극), 각 서브 픽셀을 구획하는 격벽(105), 서브 픽셀을 구성하는 유기 발광 소자(106R, 106G, 106B), 전극(107)(음극) 등은, 공지된 구성을 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0355] 유기 발광 소자에는, 발광층 외에, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 등, 공지된 구성을 구비하고 있어도 좋다.

[0356] 본 발명에 따른 표시 장치에 이용되는 유기 EL 소자 상의 밀봉층(108)으로서는, 무기막, 또는 유기막, 및 이들을 적층한 다층막을 포함한다. 수분이나 산소의 침입을 억제하는 효과가 높다는 점에서, 다층막을 이용하는 것이 바람직하다.

[0357] 구체적으로는 예컨대, 금속막, 금속 산화물막, SiOx, SiON, SiNx 등의 무기막과 유기막을 적층한 다층막 등을 들 수 있다.

[0358] 본 발명에 따른 표시 장치에 이용되는 착색 경화막은, 적어도 하나가, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막이다.

[0359] 착색 경화막은, 통상, 유기 발광 소자 상의 밀봉층(108) 상의 후술하는 차광부의 개구부에 형성되고, 통상 3색 이상의 착색 패턴으로 구성된다. 이들은 유기 발광 소자의 서브 픽셀의 (106R, 106G, 106B)와 같은 착색 패턴이어도 좋다.

[0360] 착색 경화막(109R, 109G, 109B)의 배열로서는, 예컨대, 스트라이프형, 모자이크형, 트라이앵글형, 4화소 배치형 등의 일반적인 배열로 할 수 있다. 또한, 착색층의 폭, 면적 등은 유기 발광 소자의 서브 픽셀의 (106R, 106G, 106B)에 적합하도록 적절하게 설정할 수 있다.

[0361] 상기 착색 경화막의 두께는, 도포 방법, 감광성 착색 수지 조성물의 고형분 농도나 점도 등을 조정함으로써, 적절하게 제어되지만, 통상, 1 ㎛~5 ㎛ 범위이다.

[0362] 본 발명에 따른 표시 장치에 이용되는 차광부(110)는, 통상, 유기 발광 소자 상의 밀봉층(108) 상에 패턴형으로 형성되는 것으로서, 일반적인 컬러 필터에 차광부로서 이용되는 것과 동일하다고 할 수 있다.

[0363] 상기 차광부의 패턴 형상으로서는, 상기 착색 경화막의 형상에 맞춰 적절하게 선택되면 좋고, 예컨대, 스트라이프형, 매트릭스형 등의 형상을 들 수 있다. 차광부는, 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의한 크롬 등의 금속 박막이어도 좋다. 혹은, 차광부는, 수지 바인더 중에 카본 미립자, 금속 산화물, 무기 안료, 유기 안료 등의 차광성 입자를 함유시킨 수지층이어도 좋다. 차광성 입자를 함유시킨 수지층의 경우에는, 감광성 레지스트를 이용하여 현상에 의해 패터닝하는 방법, 차광성 입자를 함유하는 잉크젯 잉크를 이용하여 패터닝하는 방법, 감광성 레지스트를 열전사하는 방법 등이 있다.

[0364] 차광부의 막 두께로서는, 금속 박막의 경우는 0.2 ㎛~0.4 ㎛ 정도로 설정되고, 흑색 안료를 바인더 수지 중에 분산 또는 용해시킨 것인 경우는 0.5 ㎛~2 ㎛ 정도로 설정된다.

[0365] 착색 경화막(109R, 109G, 109B) 및 차광부(110) 상에 설치되는 밀봉막(111)으로서는, 공지된 재료를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0366] 또한, 밀봉막(111) 상에 설치되는 투명 점착제층(112)이나, 커버재(113)로서도, 공지된 재료를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서는 커버재에 유리를 이용한 경우여도, 녹색 경화막의 내후성이 양호하고, 투과율의 저하가 억제된다는 점에서, 커버재로서 유리를 이용할 수 있다.

[0367] 또한, 본 발명에 따른 표시 장치는, 상기 도 4에 도시되는 구성에 한정되는 것은 아니며, 그 외에도, 공지된 유기 발광 소자를 구비한 표시 장치의 구성을 더 구비하고 있어도 좋은 것이다.

[0368] V. 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법

[0369] 본 발명에 따른 유기 발광 소자와 외광 반사 방지막의 적층체의 제조 방법은,

[0370] 유기 발광 소자 상에, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을 도포함으로써 도막을 형성하는 공정,

[0371] 상기 도막에 광조사하는 공정,

[0372] 상기 광조사 후의 막을 가열하는 포스트 베이크 공정, 및,

[0373] 상기 광조사 후의 막을 현상하는 공정을 함유함으로써,

[0374] 유기 발광 소자 상에 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물의 경화막을 형성하는 공정을 갖는다.

[0375] 이하 각 공정에 대해서, 설명한다.

[0376] 유기 발광 소자 상에, 상기 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물을 도포하는 공정에 있어서, 유기 발광 소자 상이란, 유기 발광 소자에 인접하여 도포하지않아도 좋고, 적어도 1층을 개재하여 도포하여도 좋다. 도 4와 같이, 유기 발광 소자를 구비하는 소자 기판(130)에 있어서는, 유기 발광 소자의 서브 픽셀의 (106R, 106G, 106B) 위에, 통상, 전극(107)이나, 수분이나 산소의 침입을 억제하기 위한 밀봉층(108)이 더 설치되기 때문에, 이들 전극 및 밀봉층 등을 개재하여 유기 발광 소자 상에 도포하여도 좋다.

[0377] 예컨대, 밀봉층(108) 상에, 전술에 예시한 바와 같은 공지된 방법에 의해, 차광부(110)를 미리 설치하고, 상기 차광부(110)의 개구부에, 착색 경화막(109R, 109G, 109B)이 형성되도록 도포하여도 좋다.

[0378] 예컨대, 스프레이 코트법, 딥 코트법, 바 코트법, 롤 코트법, 스핀 코트법, 다이 코트법 등의 도포 수단을 이용하여, 전술한 본 발명의 감광성 착색 수지 조성물을, 상기 유기 발광 소자 상에, 도포한다. 도포 수단으로서는, 그 중에서도 스핀 코트법, 다이 코트법을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0379] 계속해서, 핫플레이트나 오븐 등을 이용하여, 상기 웨트 도막을 건조시켜, 도막을 형성한다.

[0380] 얻어진 도막에, 소정 패턴의 마스크를 개재하여 광조사(노광)하고, 광중합성 화합물, 및 필요에 따라 알칼리 가용성 수지 등을 광중합 반응시킨다. 노광에 사용되는 광원으로서는, 예컨대 저압 수은등, 고압 수은등, 메탈할라이드 램프 등의 자외선, 전자선 등을 들 수 있다. 노광량은, 사용하는 광원이나 도막의 두께 등에 따라 적절하게 조정된다.

[0381] 계속해서, 노광 후에 중합 반응을 촉진시키기 위해, 상기 광조사 후의 막을 가열하는 포스트 베이크 공정을 행하여도 좋다. 가열 조건은, 사용하는 감광성 착색 수지 조성물 중의 각 성분의 배합 비율이나, 도막의 두께 등에 따라 적절하게 선택되면 좋다.

[0382] 포스트 베이크 공정은, 상기 광조사 후의 막에 대하여, 후술하는 현상 공정 전에 행하여도 좋고, 현상 공정 후에 행하여도 좋으며, 현상 공정 전후에 행하여도 좋다.

[0383] 본 발명에 있어서는, 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판 상에 직접 착색 경화막을 형성하기 때문에, 상기 포스트 베이크 공정에 있어서의 가열 온도가 130℃ 이하인 것이 바람직하다. 가열 온도는, 100℃ 이하가 보다 바람직하고, 90℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 가열 온도는, 30℃ 이상이어도 좋고, 35℃ 이상이어도 좋으며, 40℃ 이상이어도 좋다.

[0384] 다음에, 상기 광조사 후의 막을 현상한다. 현상하는 상기 광조사 후의 막은, 포스트 베이크 후의 막이어도 좋다.

[0385] 현상 공정에 있어서는, 현상액을 이용하여 현상 처리하고, 미노광 부분을 용해, 제거함으로써, 원하는 패턴으로 도막이 형성된다. 현상액으로서는, 통상, 물이나 수용성 용제에 알칼리를 용해시킨 용액이 이용된다. 이 알칼리 용액에는, 계면활성제 등을 적량 첨가하여도 좋다. 또한, 현상 방법은 일반적인 방법을 채용할 수 있다.

[0386] 현상 처리 후에는, 통상, 현상액의 세정, 감광성 착색 수지 조성물의 경화막의 건조가 행해져, 착색 경화막이 형성된다. 또한, 현상 처리 후에, 도막을 충분히 경화시키기 위해 가열 처리를 행하여도 좋다.

[0387] 본 발명에서는, 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판 상에 직접 착색 경화막을 형성하기 때문에, 이 포스트 베이크 공정에 있어서의 가열 온도도, 130℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이하가 보다 바람직하며, 90℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 가열 온도는, 30℃ 이상이어도 좋고, 35℃ 이상이어도 좋으며, 40℃ 이상이어도 좋다.

[0388] 또한, 현상 처리 후나, 포스트 베이크 후의 막을 더 경화하기 위해, 추가로 광조사(노광)하여도 좋다.

[0389] **실시예**

[0390] 이하, 본 발명에 대해서 실시예를 나타내어 구체적으로 설명한다. 이들 기재에 의해 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0391] (합성예 1: 비반응성 수지 1의 합성)

[0392] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산메틸(MMA) 190 질량부(전체 모노머 중 95 질량%), 메타크릴산(MAA) 10 질량부(전체 모노머 중 5 질량%) 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 3 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 2 질량부를 1.5 시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하고, 비반응성 수지 1 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다.

[0393] 얻어진 비반응성 수지 1의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0394] (합성예 2: 비반응성 수지 2의 합성)

[0395] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 95 질량%에서 93 질량%로 변경하고, 또한, 메타크릴산을 전체 모노머 중 5 질량%에서 7 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 2를 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 2의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0396] (합성예 3: 비반응성 수지 3의 합성)

[0397] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 95 질량%에서 99 질량%로 변경하고, 또한, 메타크릴산을 전체 모노머 중 5 질량%에서 1 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 3을 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 3의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0398] (합성예 4: 비반응성 수지 4의 합성)

[0399] 합성예 3에 있어서, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄)의 첨가량을 0.5 질량부로 변경한 것 이외에는, 합성예 3과 동일하게 하여 비반응성 수지 4를 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 4의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0400] (합성예 5: 비반응성 수지 5의 합성)

[0401] 합성예 1에 있어서, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄)의 첨가량을 0.5 질량부로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 5를 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 5의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0402] (합성예 6: 비반응성 수지 6의 합성)

[0403] 합성예 1에 있어서, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄)의 첨가량을 6 질량부로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 6을 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 6의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0404] (합성예 7: 비반응성 수지 7의 합성)

[0405] 합성예 2에 있어서, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄)의 첨가량을 6 질량부로 변경한 것 이외에는, 합성예 2와 동일하게 하여 비반응성 수지 7을 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 7의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0406] (합성예 8: 비반응성 수지 8의 합성)

[0407] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산을 전체 모노머 중 5 질량%에서 아크릴산을 전체 모노머 중 5 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 8을 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 8의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0408] (합성예 9: 비반응성 수지 9의 합성)

[0409] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 95 질량%에서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 90질량%와, 메타크릴산에틸을 전체 모노머 중 5 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 9를 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 9의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0410] (합성예 10: 비반응성 수지 10의 합성)

[0411] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 95 질량%에서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 70 질량

%와, 메타크릴산에틸을 전체 모노머 중 25 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 10을 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 10의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0412] (합성예 11: 비반응성 수지 11의 합성)

[0413] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 95 질량%에서, 메타크릴산메틸을 전체 모노머 중 50 질량%와, 메타크릴산에틸을 전체 모노머 중 45 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비반응성 수지 11을 합성하였다. 얻어진 비반응성 수지 11의 중량 평균 분자량과 산가를 표 2에 나타낸다.

[0414] (비교 합성예 1: 비교 비반응성 수지 c1의 합성)

[0415] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸 모노머를 95 질량%에서 메타크릴산부틸 모노머 95 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비교 비반응성 수지 c1을 합성하였다. 얻어진 비교 비반응성 수지 c1의 중량 평균 분자량과 산가를 표 5에 나타낸다.

[0416] (비교 합성예 2: 비교 비반응성 수지 c2의 합성)

[0417] 합성예 1에 있어서, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄)의 첨가량을 0 질량부로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비교 비반응성 수지 c2를 합성하였다. 얻어진 비교 비반응성 수지 c2의 중량 평균 분자량과 산가를 표 5에 나타낸다.

[0418] (비교 합성예 3: 비교 비반응성 수지 c3의 합성)

[0419] 합성예 1에 있어서, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄)의 첨가량을 10 질량부로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비교 비반응성 수지 c3을 합성하였다. 얻어진 비교 비반응성 수지 c3의 중량 평균 분자량과 산가를 표 5에 나타낸다.

[0420] (비교 합성예 4: 비교 비반응성 수지 c4의 합성)

[0421] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸 모노머를 95 질량%에서 100 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비교 비반응성 수지 c4를 합성하였다. 얻어진 비교 비반응성 수지 c4의 중량 평균 분자량과 산가를 표 5에 나타낸다.

[0422] (비교 합성예 5: 비교 비반응성 수지 c5의 합성)

[0423] 합성예 1에 있어서, 메타크릴산메틸 모노머를 95 질량%에서 90 질량%로 변경하고, 또한, 메타크릴산 모노머를 5 질량%에서 10 질량%로 변경한 것 이외에는, 합성예 1과 동일하게 하여 비교 비반응성 수지 c5를 합성하였다. 얻어진 비교 비반응성 수지 c5의 중량 평균 분자량과 산가를 표 5에 나타낸다.

[0424] (조제예 1: 알칼리 가용성 수지 A의 조제)

[0425] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 54 질량부, 메타크릴산(MAA) 36 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 2 질량부를 1.5 시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0426] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 A의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0427] 또한, 상기 중량 평균 분자량의 측정 방법은, 폴리스티렌을 표준 물질로 하고, THF를 용리액으로 하여 쇼덱스 GPC 시스템-21H(Shodex GPC System 21H)에 의해 중량 평균 분자량을 측정하였다. 또한 산가의 측정 방법은, JIS K 0070에 기초하여 측정하였다.

[0428] (조제예 2: 알칼리 가용성 수지 B의 조제)

[0429] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 48 질량부, 메타크릴산(MAA) 42 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 2 질량부를 1.5 시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀

0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0430] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 B 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 B의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0431] (조제예 3: 알칼리 가용성 수지 C의 조제)

[0432] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 60 질량부, 메타크릴산(MAA) 30 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 2 질량부를 1.5 시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0433] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 C 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 C의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0434] (조제예 4: 알칼리 가용성 수지 D의 조제)

[0435] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 32 질량부, 메타크릴산(MAA) 58 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 2 질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0436] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 D 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 D의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0437] (조제예 5: 알칼리 가용성 수지 E의 조제)

[0438] 중합조, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 54 질량부, 메타크릴산(MAA) 36 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 6 질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0439] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 동안 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 E 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 E의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0440] (조제예 6: 알칼리 가용성 수지 F의 조제)

[0441] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 54 질량부, 메타크릴산(MAA) 36 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 4 질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0442] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 F 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 F의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0443] (조제예 7: 알칼리 가용성 수지 G의 조제)

[0444] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 54 질량부, 메타크릴산(MAA) 36 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질

량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 1.5 질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0445] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 G 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 G의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0446] (조제예 8: 알칼리 가용성 수지 H의 조제)

[0447] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA) 90 질량부, MMA 54 질량부, 메타크릴산(MAA) 36 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 0.5 질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0448] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 에폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 20 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 H 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 H의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0449] (조제예 9: 알칼리 가용성 수지 I의 합성)

[0450] 조제예 1에 있어서, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA)을 벤질메타크릴레이트(BzMA)로 변경한 것 이외에는, 조제예 1과 동일하게 하여 알칼리 가용성 수지 I을 합성하였다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 I(고형분 40 질량%)의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0451] (조제예 10: 알칼리 가용성 수지 J의 합성)

[0452] 조제예 1에 있어서, 메타크릴산2-페녹시에틸(PhEMA)을 시클로헥실메타크릴레이트(CHMA)로 변경한 것 이외에는, 조제예 1과 동일하게 하여 알칼리 가용성 수지 J를 합성하였다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 J(고형분 40 질량%)의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

[0453] (조제예 11: 알칼리 가용성 수지 K의 조제)

[0454] 중합조에, PGMEA를 300 질량부 주입하여, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산글리시딜(GMA) 116 질량부 및 퍼부틸 O(니치유가부시키가이샤 제조) 6 질량부, 연쇄이동제(n-도데실메르캅탄) 2 질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1 질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.

[0455] 다음에, 공기를 불어 넣으면서, 아크릴산(AA) 56 질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8 질량부를 첨가하여 110℃에서 8시간 부가 반응시켰다. 또한, 무수숙신산 28 질량부를 첨가하여, 110℃에서 8시간 부가 반응시켰다. 알칼리 가용성 수지 K 용액(고형분 40 질량%)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지 K의 중량 평균 분자량과 산가를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0456]

알칼리 가용성 수지			
No.	모노머 조성	중량 평균 분자량	산가 (mgKOH/g)
A	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	8500	75
B	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/24/21/10	8500	95
C	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/30/15/10	8500	55
D	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/16/29/10	8500	145
E	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	3000	75
F	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	5000	75
G	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	15000	75
H	PhEMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	30000	75
I	BzMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	8500	75
J	CHMA/MMA/MAA/GMA＝45/27/18/10	8500	75
K	GMA/AA/ 무수 숙신산 ＝58/28/14	8500	75

[0457] (조제예 12: 블록 공중합체 1의 합성)

[0458] 냉각관, 첨가용 깔때기, 질소용 흡입구(inlet), 기계적 교반기, 디지털 온도계를 구비한 500 mL 둥근 바닥 4구 세퍼러블 플라스크에 THF 250 질량부, 염화리튬 0.6 질량부를 가하여, 충분히 질소 치환을 행하였다. 반응 플라스크를 -60℃까지 냉각시킨 후, 부틸리튬 4.9 질량부(15 질량% 헥산 용액), 디이소프로필아민 1.1 질량부, 이소부티르산메틸 1.0 질량부를 주사기를 이용하여 주입하였다. B 블록용 모노머의 메타크릴산1-에톡시에틸(EEMA) 2.2 질량부, 메타크릴산2-(트리메틸실릴옥시)에틸(TMSMA) 29.1 질량부, 메타크릴산2-에틸헥실(EHMA) 12.8 질량부, 메타크릴산 n-부틸(BMA) 13.7 질량부, 메타크릴산벤질(BzMA) 9.5 질량부, 메타크릴산메틸(MMA) 17.5 질량부를, 첨가용 깔때기를 이용하여 60분에 걸쳐 적하하였다. 30분 후, A 블록용 모노머인 메타크릴산디메틸아미노에틸(DMMA) 26.7 질량부를 20분에 걸쳐 적하하였다. 30분간 반응시킨 후, 메탄올 1.5 질량부를 가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 전구체 블록 공중합체 THF 용액은 헥산 중에서 재침전시켜, 여과, 진공 건조에 의해 정제를 행하고, PGMEA로 희석하여 고형분 30 질량% 용액으로 하였다. 물을 32.5 질량부 가하여, 100℃로 승온하여 7시간 반응시키고, EEMA 유래의 구성 단위를 탈보호하여 메타크릴산(MAA) 유래의 구성 단위로 하고, TMSMA 유래의 구성 단위를 탈보호하여 메타크릴산2-히드록시에틸(HEMA) 유래의 구성 단위로 하였다. 얻어진 블록 공중합체 PGMEA 용액은 헥산 중에서 재침전시켜, 여과, 진공 건조에 의해 정제를 행하고, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 블록 공중합체 1(아민가 95 mgKOH/g, 산가 8 mgKOH/g, Tg 38℃)을 얻었다. 중량 평균 분자량 Mw는 7730이었다.

[0459] (조제예 13: 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제의 합성)

[0460] 국제 공개 제2015/152153호 공보의 단락 0114~0117의 화합물 No.73의 제조와 동일하게 하여, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심 에스테르계 광개시제를 합성하였다.

[0461] (실시예 1: 감광성 착색 수지 조성물 R-1의 제조)

[0462] (1) 색재 분산액 R(1)의 제조

[0463] 225 mL 마요네즈병 속에, PGMEA 72.1 질량부, 조제예 1의 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40 질량%) 15.0 질량부, 조제예 12의 블록 공중합체 1의 PGMEA 용액(고형분 35 질량%) 10.2 질량부를 넣어 교반하였다. 거기에 페닐포스폰산(상품명: PPA, 닛산카가쿠사 제조) 0.4 질량부를 가하여, 실온에서 30분 교반하였다.

[0464] 거기에, 적색 안료로서 C.I. 피그먼트 레드 177(R177)을 13.3 질량부, 입경 2.0 mm 지르코니아 비드 100 질량부를 넣어, 예비 해쇄로서 페인트 쉐이커(아사다텟코사 제조)로 1시간 진탕하고, 계속해서 입경 0.1 mm의 지르코니아 비드 200부로 변경하여 본 해쇄로서 페인트 쉐이커로 4시간 분산을 행하여, 색재 분산액 R(1)을 얻었다. 또한, 블록 공중합체 1은, 페닐포스폰산에 의해 염 형성되어, 염형 블록 공중합체 1로 되어 있다.

[0465] (2) 감광성 착색 수지 조성물 R-1의 제조

[0466] 상기에서 얻어진 색재 분산액 R(1)을 111 질량부, 합성예 1에서 얻어진 비반응성 수지 1 용액(고형분 40 질량%)을 10 질량부, 다작용 모노머(상품명 아로닉스 M-305, 도아고세이(주)사 제조)를 17.2 질량부, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제를 2 질량부, 불소계 계면활성제(상품명 메가팍 R-08MH, DIC(주) 제조)를 0.1 질량부, PGMEA를 170.5 질량부 가하여, 감광성 착색 수지 조성물 R-1을 얻었다.

[0467] (실시예 2～11: 감광성 착색 수지 조성물 R-2～R-11의 제조)

[0468] 실시예 1의 감광성 착색 수지 조성물 R-1의 제조에 있어서, 표 2에 나타낸 바와 같이, 비반응성 수지의 종류 및/또는 질량비를 변경하고, 상기 식 (A-2)로 표되는 옥심에스테르계 광개시제의 비율은 실시예 1과 동일한 상태에서, 안료 농도가 실시예 1과 동일해지도록 다작용 모노머의 질량비를 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 R-1과 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 R-2～R-11을 얻었다.

[0469] (실시예 12～21: 감광성 착색 수지 조성물 R-12～R-21의 제조)

[0470] (1) 색재 분산액 R(2)～(11)의 제조

[0471] 실시예 1의 색재 분산액 R(1)의 제조에 있어서, 알칼리 가용성 수지 A 대신에, 표 2에 나타낸 바와 같이 알칼리 가용성 수지의 종류를 알칼리 가용성 수지 B, C, D, E, F, G, H, I, J, 또는 K로 각각 변경한 것 이외에는, 색재 분산액 R(1)과 동일하게 하여, 색재 분산액 R(2)～(11)을 얻었다.

[0472] (2) 감광성 착색 수지 조성물 R-12～R-21의 제조

[0473] 실시예 1의 감광성 착색 수지 조성물 R-1의 제조에 있어서, 표 2에 나타낸 바와 같이, 색재 분산액 R(1) 대신에, 알칼리 가용성 수지의 종류가 상이한 색재 분산액 R(2)～(11)로 변경하고, 비반응성 수지의 질량비를 변경하며, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제의 비율은 실시예 1과 동일한 상태에서, 안료 농도가 실시예 1과 동일해지도록 다작용 모노머의 질량비를 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 R-1과 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 R-12～R-21을 얻었다.

[0474] (실시예 22: 감광성 착색 수지 조성물 R-22의 제조)

[0475] 상기에서 얻어진 색재 분산액 R(1)을 111 질량부, 합성예 1에서 얻어진 비반응성 수지 1을 10 질량부, 다작용 모노머(상품명 아로닉스 M-305, 도아고세이(주)사 제조)를 7.2 질량부, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제를 2 질량부, 불소계 계면활성제(상품명 메가팍 R-08MH, DIC(주) 제조)를 0.1 질량부, 다작용 에폭시 화합물(2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물, 상품명 EHPE3150, 다이셀사 제조)을 10 질량부, PGMEA를 170.5 질량부 가하여, 감광성 착색 수지 조성물 R-22를 얻었다.

[0476] (실시예 23: 감광성 착색 수지 조성물 R-23의 제조)

[0477] 실시예 22에 있어서, 다작용 에폭시 화합물을, 다작용 블록 이소시아네이트 화합물(상품명 듀라네이트 MF-K60B, 아사히카세이사 제조)로 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 R-22와 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 R-23을 얻었다.

[0478] (실시예 24: 감광성 착색 수지 조성물 G-1의 제조)

[0479] (1) 색재 분산액 G(1)의 제조

[0480] 225 mL 마요네즈병 속에, PGMEA 72.1 질량부, 조제예 1의 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40 질량%) 15 질량부, 조제예 12의 블록 공중합체 1의 PGMEA 용액(고형분 35 질량%) 10.2 질량부를 넣어 교반하였다. 거기에 페닐포스폰산(상품명: PPA, 닛산카가쿠사 제조) 0.4 질량부를 가하여, 실온에서 30분간 교반하였다.

[0481] 거기에, 녹색 안료로서 C.I. 피그먼트 그린 59(G59)를 8.0 질량부, 황색 안료로서 C.I. 피그먼트 옐로우 150(Y150)을 5.3 질량부, 입경 2.0 mm 지르코니아 비드 100 질량부를 넣어, 예비 해쇄로서 페인트 쉐이커(아사다텟코사 제조)로 1시간 진탕하고, 계속해서 입경 0.1 mm의 지르코니아 비드 200부로 변경하여 본 해쇄로서 페인트 쉐이커로 4시간 분산을 행하여, 색재 분산액 G(1)를 얻었다. 또한, 블록 공중합체 1은, 페닐포스폰산에 의해 염 형성되어, 염형 블록 공중합체 1로 되어 있다.

[0482] (2) 감광성 착색 수지 조성물 G-1의 제조

[0483] 상기에서 얻어진 색재 분산액 G(1)를 111 질량부, 합성예 1에서 얻어진 비반응성 수지 1을 10 질량부, 다작용

모노머(상품명 아로닉스 M-305, 도아고세이(주)사 제조)를 17.2 질량부, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제를 2 질량부, 불소계 계면활성제(상품명 메가팍 R-08MH, DIC(주) 제조)를 0.1 질량부, PGMEA를 170.5 질량부 가하여, 감광성 착색 수지 조성물 G-1을 얻었다.

[0484] (실시예 25~34: 감광성 착색 수지 조성물 G-2~G-11의 제조)

[0485] 실시예 24의 감광성 착색 수지 조성물 G-1의 제조에 있어서, 표 3에 나타낸 바와 같이, 비반응성 수지의 종류 및/또는 질량비를 변경하고, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제의 비율은 실시예 24와 동일한 상태에서, 안료 농도가 실시예 24와 동일해지도록 다작용 모노머의 질량비를 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 G-1과 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 G-2~G-11을 얻었다.

[0486] (실시예 35~44: 감광성 착색 수지 조성물 G-12~G-21의 제조)

[0487] (1) 색재 분산액 G(2)~(11)의 제조

[0488] 실시예 24의 색재 분산액 G(1)의 제조에 있어서, 알칼리 가용성 수지 A 대신에, 표 3에 나타낸 바와 같이 알칼리 가용성 수지의 종류를 알칼리 가용성 수지 B, C, D, E, F, G, H, I, J, 또는 K로 각각 변경한 것 이외에는, 색재 분산액 G(1)와 동일하게 하여, 색재 분산액 G(2)~(11)을 얻었다.

[0489] (2) 감광성 착색 수지 조성물 G-12~G-21의 제조

[0490] 실시예 24의 감광성 착색 수지 조성물 G-1의 제조에 있어서, 표 3에 나타낸 바와 같이, 색재 분산액 G(1) 대신에, 알칼리 가용성 수지의 종류가 상이한 색재 분산액 G(2)~(11)로 변경하고, 비반응성 수지의 질량비를 변경하며, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제의 비율은 실시예 24와 동일한 상태에서, 안료 농도가 실시예 24와 동일해지도록 다작용 모노머의 질량비를 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 G-1과 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 G-12~G-21을 얻었다.

[0491] (실시예 45: 감광성 착색 수지 조성물 G-22의 제조)

[0492] 상기에서 얻어진 색재 분산액 G(1)을 111 질량부, 합성예 1에서 얻어진 비반응성 수지 1을 10 질량부, 다작용 모노머(상품명 아로닉스 M-305, 도아고세이(주)사 제조)를 7.2 질량부, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제를 2 질량부, 불소계 계면활성제(상품명 메가팍 R-08MH, DIC(주) 제조)를 0.1 질량부, 다작용 에폭시 수지(2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물, 상품명 EHPE3150, 다이셀사 제조)를 10 질량부 PGMEA를 170.5 질량부 가하여, 감광성 착색 수지 조성물 G-22를 얻었다.

[0493] (실시예 46: 감광성 착색 수지 조성물 G-23의 제조)

[0494] 실시예 45에 있어서, 다작용 에폭시 화합물을 다작용 블록 이소시아네이트 화합물(상품명 듀라네이트 MF-K60B, 아사히카세이사 제조)로 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 G-22와 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 G-23을 얻었다.

[0495] (실시예 47: 감광성 착색 수지 조성물 B-1의 제조)

[0496] (1) 색재 분산액 B(1)의 제조

[0497] 225 mL 마요네즈병 속에, PGMEA 48.1 질량부, 조제예 1의 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40 질량%) 10 질량부, 조제예 12의 블록 공중합체 1의 PGMEA 용액(고형분 35 질량%) 6.8 질량부를 넣어 교반하였다. 거기에 페닐포스폰산(상품명: PPA, 닛산카가쿠사 제조) 0.3 질량부를 가하여, 실온에서 30분 교반하였다.

[0498] 거기에, 청색 안료로서 C.I. 피그먼트 블루 15:6(B15:6)를 7.1 질량부, 보라색 안료로서 C.I. 피그먼트 바이올렛 23(V23)을 1.8 질량부, 입경 2.0 ㎜ 지르코니아 비드 100 질량부를 넣어, 예비 해쇄로서 페인트 쉐이커(아사다텟코사 제조)로1시간 진탕하고, 계속해서 입경 0.1 ㎜의 지르코니아 비드 200부로 변경하여 본 해쇄로서 페인트 쉐이커로 4시간 분산을 행하여, 색재 분산액 B(1)를 얻었다. 또한, 블록 공중합체 1은, 페닐포스폰산에 의해 염 형성되어, 염형 블록 공중합체 1로 되어 있다.

[0499] (2) 감광성 착색 수지 조성물 B-1의 제조

[0500] 상기에서 얻어진 색재 분산액 B(1)를 74.1 질량부, 합성예 1에서 얻어진 비반응성 수지 1을 5 질량부, 다작용 모노머(상품명 아로닉스 M-305, 도아고세이(주)사 제조)를 16 질량부, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제를 2 질량부, 불소계 계면활성제(상품명 메가팍 R-08MH, DIC(주) 제조)를 0.1 질량부, PGMEA를

140.6 질량부 가하여, 감광성 착색 수지 조성물 B-1을 얻었다.

[0501] (실시예 48～57: 감광성 착색 수지 조성물 B-2～B-11의 제조)

[0502] 실시예 47의 감광성 착색 수지 조성물 B-1의 제조에 있어서, 표 4에 나타낸 바와 같이, 비반응성 수지의 종류 및/또는 질량비를 변경하고, 상기 식 (A-2)로 표되는 옥심에스테르계 광개시제의 비율은 실시예 47과 동일한 상태에서, 안료 농도가 실시예 47과 동일해지도록 다작용 모노머의 질량비를 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 B-1과 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 B-2～B-11을 얻었다.

[0503] (실시예 58～67: 감광성 착색 수지 조성물 B-12～B-21의 제조)

[0504] (1) 색재 분산액 B(2)～(11)의 제조

[0505] 실시예 47의 색재 분산액 B(1)의 제조에 있어서, 알칼리 가용성 수지 A 대신에, 표 4에 나타낸 바와 같이 알칼리 가용성 수지의 종류를 알칼리 가용성 수지 B, C, D, E, F, G, H, I, J, 또는 K로 각각 변경한 것 이외에는, 색재 분산액 B(1)와 동일하게 하여, 색재 분산액 B(2)～(11)을 얻었다.

[0506] (2) 감광성 착색 수지 조성물 B-12～B-21의 제조

[0507] 실시예 47의 감광성 착색 수지 조성물 B-1의 제조에 있어서, 표 4에 나타낸 바와 같이, 색재 분산액 B(1) 대신에, 알칼리 가용성 수지의 종류가 상이한 색재 분산액 B(2)～(11)로 변경하고, 비반응성 수지의 질량비를 변경하며, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제의 비율은 실시예 47과 동일한 상태에서, 안료 농도가 실시예 47과 동일해지도록 다작용 모노머의 질량비를 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 B-1과 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 B-12～B-21을 얻었다.

[0508] (실시예 68: 감광성 착색 수지 조성물 B-22의 제조)

[0509] 상기에서 얻어진 색재 분산액 B(1)를 74.1 질량부, 합성예 1에서 얻어진 비반응성 수지 1을 5 질량부, 다작용 모노머(상품명 아로닉스 M-305, 도아고세이(주)사 제조)를 6 질량부, 상기 식 (A-2)로 표시되는 옥심에스테르계 광개시제를 2 질량부, 불소계 계면활성제(상품명 메가팍 R-08MH, DIC(주) 제조)를 0.1 질량부, 다작용 에폭시 화합물(2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물, 상품명 EHPE3150, 다이셀사 제조)을 10 질량부 PGMEA를 140.6 질량부 가하여, 감광성 착색 수지 조성물 B-22를 얻었다.

[0510] (실시예 69: 감광성 착색 수지 조성물 B-23의 제조)

[0511] 실시예 68에 있어서, 상기 다작용 에폭시 화합물을, 다작용 블록 이소시아네이트 화합물(상품명 듀라네이트 MF-K60B, 아사히카세이사 제조)로 변경한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 B-22와 동일하게 하여, 감광성 착색 수지 조성물 B-23을 얻었다.

[0512] (비교예 1～6: 비교 감광성 착색 수지 조성물 CR-1～CR-6의 제조)

[0513] 실시예 1에 있어서, 각각 표 5에 나타낸 바와 같이, 비반응성 수지를 이용하지 않았거나, 비반응성 수지 1 대신에 비교 비반응성 수지 c1～c5 중 어느 하나를 이용한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 R-1과 동일하게 하여, 비교 감광성 착색 수지 조성물 CR-1～CR-6을 얻었다.

[0514] (비교예 7～12: 비교 감광성 착색 수지 조성물 CG-1～CG-6의 제조)

[0515] 실시예 24에 있어서, 각각 표 5에 나타낸 바와 같이, 비반응성 수지를 이용하지 않았거나, 비반응성 수지 1 대신에 비교 비반응성 수지 c1～c5 중 어느 하나를 이용한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 G-1과 동일하게 하여, 비교 감광성 착색 수지 조성물 CG-1～CG-6을 얻었다.

[0516] (비교예 13～18: 비교 감광성 착색 수지 조성물 CB-1～CB-6의 제조)

[0517] 실시예 47에 있어서, 각각 표 5에 나타낸 바와 같이, 비반응성 수지를 이용하지 않았거나, 비반응성 수지 1 대신에 비교 비반응성 수지 c1～c5 중 어느 하나를 이용한 것 이외에는, 감광성 착색 수지 조성물 B-1과 동일하게 하여, 비교 감광성 착색 수지 조성물 CB-1～CB-6을 얻었다.

[0518] [평가 방법]

[0519] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 감광성 착색 수지 조성물을, 유리 기판(NH 테크노글라스(주)사 제조, 「NA35」) 상에 각각, 스핀 코터를 이용하여 경화 도막이 두께 3.0 ㎛가 되도록 도포한 후, 핫플레이트를 이용하여 80℃에서 3분간 건조시켜 기판 상에 도막을 형성하였다. 이 도막에, 독립 세선을 형성하기 위한 개구 치수 2

㎛ 내지 100 ㎛의 패턴을 갖는 포토마스크(크롬 마스크)를 개재하여, 초고압 수은등을 이용하여 50 mJ/cm^{2}의 자외선으로 노광함으로써, 노광 후 도막을 형성하였다. 계속해서, 0.05 wt% 수산화칼륨 수용액을 현상액으로서 스핀 현상하고, 현상액에 60초간 접액시킨 후에 순수로 세정함으로써 현상 처리하여, 독립 세선 패턴형의 도막을 얻었다. 그 후, 90℃의 클린 오븐에서 30분간 포스트 베이크함으로써, 독립 세선 패턴형의 경화막을 형성하였다. 얻어진 경화막에 대해서, 투과율과, 단면 형상과, 내용제성의 평가를 행하였다.

[0520] <현상 잔사 평가>

[0521] 실시예 및 비교예에서 얻어진 감광성 착색 수지 조성물을, 각각 유리 기판(NH 테크노글라스(주)사 제조, 「NA35」) 상에, 스핀 코터를 이용하여 도포한 후에 두께 3.0 ㎛의 착색층을 형성하는 막 두께로 도포한 후, 핫플레이트를 이용하여 80℃에서 3분간 건조시켜, 유리 기판 상에 착색층을 형성하였다. 상기 착색층이 형성된 유리판을, 알칼리 현상액으로서 0.05 질량% 수산화칼륨 수용액을 이용하여 60초간 샤워 현상시킨 후에 순수로 세정함으로써 현상 처리하였다. 현상 후의 상기 착색층의 형성부를, 육안으로 관찰한 후, 에탄올을 함유시킨 렌즈 클리너(도레이사 제조, 상품명 도레이씨 MK 클린 클로스)로 충분히 닦어내고, 그 렌즈 클리너의 착색 정도를 육안으로 관찰하였다.

[0522] (현상 잔사 평가 기준)

[0523] ◎: 육안으로 현상 잔사가 확인되지 않고, 렌즈 클리너가 전혀 착색되지 않음

[0524] ○: 육안으로 현상 잔사가 확인되지 않고, 렌즈 클리너의 착색이 약간 확인됨

[0525] ×: 육안으로 현상 잔사가 확인되고, 렌즈 클리너의 착색이 확인된 평가 결과가 ○이면, 실용상 사용할 수 있지만, 판정 결과가 ◎이면 보다 효과가 우수하다.

[0526] <세선 패턴형 착색층의 단면 형상 평가>

[0527] 얻어진 독립 세선 패턴형 착색층의 두께 방향 단면 형상을, 주사형 전자현미경((주)시마즈세이사쿠쇼 제조, super scan model 220, 배율 10000배)에 의해 관찰하고, 하기 평가 기준에 의해, 착색층의 단면 형상의 테이퍼각(θ1)(도 5 참조)에 대해서 평가하였다.

[0528] (패턴형 착색층의 단면 형상의 평가 기준)

[0529] ◎: 테이퍼각(θ1)이 15도 이상 100도 미만

[0530] ○: 테이퍼각(θ1)이 100도 이상 110도 미만

[0531] △: 테이퍼각(θ1)이 110도 이상 120도 미만

[0532] ×: 테이퍼각(θ1)이 120도 이상

[0533] 평가 결과가 △이면 실용상 사용할 수 있지만, 평가 결과가 ○이면 착색층의 단면 형상은 양호하다. 평가 결과가 ◎이면 착색층의 단면 형상이 우수하다.

[0534] <내용제성(내 PGME) 평가>

[0535] 얻어진 착색층의 막 두께를 측정한 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME)에 10분간 침지한 후, 풍건하여, 다시 막 두께를 측정하였다. 또한, 막 두께 측정에는, 촉침식 단차 막두께계 「P-15Tencor」(Instruments 제조)를 이용하였다. 용제 침지 후 막 두께/용제 침지 전 막 두께를 ×100을, 잔막률로서 산출하였다.

[0536] (내용제성 평가 기준)

[0537] ◎: 용제 침지 후의 잔막률이 98% 이상

[0538] ○: 용제 침지 후의 잔막률이 96% 이상 98% 미만

[0539] △: 용제 침지 후의 잔막률이 94% 이상 96% 미만

[0540] ×: 용제 침지 후의 잔막률이 94% 미만

[0541] 평가 결과가 △이면 실용상 사용할 수 있지만, 평가 결과가 ○이면 내용제성은 양호하고, 평가 결과가 ◎이면 내용제성이 우수하다.

표 2

[0542]

	비반응성 수지(I)				알칼리 가용성 수지(II)		배합비	다작용 에폭시	다작용 블록 이소시아네이트	색재	잔사	단면 형상	내용제
	No.	모노머 조성	중량 평균 분자량	산가 (mgKOH/g)	(질량부)	No.	(질량부)	I/(I+II)	(질량부)	(질량부)			
실시예1	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	--	R177	◎	◎	○
실시예2	2	MMA/MAA=93/7	15000	46	15	A	15	50%	--	R177	◎	○	○
실시예3	3	MMA/MAA=99/1	15000	8	10	A	15	40%	--	R177	○	◎	○
실시예4	4	MMA/MAA=99/1	50000	33	0.2	A	15	1%	--	R177	◎	△	○
실시예5	5	MMA/MAA=95/5	50000	33	1	A	15	6%	--	R177	◎	○	○
실시예6	6	MMA/MAA=95/5	5000	33	20	A	15	57%	--	R177	○	◎	○
실시예7	7	MMA/MAA=93/7	5000	46	40	A	15	73%	--	R177	△	○	○
실시예8	8	MMA/AA=95/5	15000	39	10	A	15	40%	--	R177	◎	◎	○
실시예9	9	MMA/EMA/MMA=90/5/5	15000	33	10	A	15	40%	--	R177	◎	○	○
실시예10	10	MMA/EMA/MMA=70/25/5	15000	33	10	A	15	40%	--	R177	◎	△	○
실시예11	11	MMA/EMA/MMA=50/45/5	15000	33	10	A	15	40%	--	R177	◎	△	△
실시예12	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	B	15	50%	--	R177	◎	◎	○
실시예13	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	C	15	25%	--	R177	◎	◎	○
실시예14	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	20	D	15	57%	--	R177	○	◎	○
실시예15	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	E	15	50%	--	R177	◎	◎	○
실시예16	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	12	F	15	44%	--	R177	◎	◎	○
실시예17	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	G	15	35%	--	R177	◎	◎	○
실시예18	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	H	15	35%	--	R177	◎	◎	○
실시예19	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	I	15	40%	--	R177	◎	◎	○
실시예20	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	J	15	40%	--	R177	◎	◎	○
실시예21	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	K	15	40%	--	R177	◎	◎	○
실시예22	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	10	--	◎	◎	◎
실시예23	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	--	10	◎	◎	◎

표 3

[0543]

	비반응성 수지(I)				알칼리 가용성 수지 (II)		배합비	다작용 에폭시	다작용 블록 이소시아네이트	색재	잔사	단면 형상	내용제
	No.	모노머 조성	중량 평균 분자량	산가 (mgKOH/g	(질량부)	No.	(질량부)	I / (I+II)	(질량부)	(질량부)			
실시예24	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예25	2	MMA/MAA=93/7	15000	46	15	A	15	50%	-	-	G59/Y150	◎	○	○
실시예26	3	MMA/MAA=99/1	15000	8	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	○	◎	○
실시예27	4	MMA/MAA=99/1	50000	33	0.2	A	15	1%	-	-	G59/Y150	◎	△	○
실시예28	5	MMA/MAA=95/5	50000	33	1	A	15	6%	-	-	G59/Y150	◎	○	○
실시예29	6	MMA/MAA=95/5	5000	33	20	A	15	57%	-	-	G59/Y150	○	◎	○
실시예30	7	MMA/MAA=93/7	5000	46	40	A	15	73%	-	-	G59/Y150	△	○	○
실시예31	8	MMA/AA=95/5	15000	39	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예32	9	MMA/EMA/MMA=90/5/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	○	○
실시예33	10	MMA/EMA/MMA=70/25/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	△	○
실시예34	11	MMA/EMA/MMA=50/45/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	△	△
실시예35	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	B	15	50%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예36	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	C	15	25%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예37	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	20	D	15	57%	-	-	G59/Y150	○	◎	○
실시예38	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	E	15	50%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예39	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	12	F	15	44%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예40	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	G	15	35%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예41	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	H	15	35%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예42	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	I	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예43	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	J	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예44	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	K	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
실시예45	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	10	-	G59/Y150	◎	◎	◎
실시예46	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	-	10	G59/Y150	◎	◎	◎

표 4

[0544]

	비반응성 수지(I)				알칼리 가용성 수지(II)		배합비	다작용 에폭시	다작용 블록 이소시아네이트	색재	잔사	단면 형상	내용제
	No.	모노머 조성	중량 평균 분자량	산가 (mgKOH/g	(질량부)	No.	(질량부)	I/(I+II)	(질량부)	(질량부)			
실시예47	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	33%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예48	2	MMA/MAA=93/7	15000	46	10	A	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	○	○
실시예49	3	MMA/MAA=99/1	15000	8	5	A	10	33%	-	-	B15:6/V23	○	◎	○
실시예50	4	MMA/MAA=99/1	50000	33	0.2	A	10	2%	-	-	B15:6/V24	◎	△	○
실시예51	5	MMA/MAA=95/5	50000	33	1	A	10	9%	-	-	B15:6/V23	◎	○	○
실시예52	6	MMA/MAA=95/5	5000	33	20	A	10	67%	-	-	B15:6/V23	○	◎	○
실시예53	7	MMA/MAA=93/7	5000	46	40	A	10	80%	-	-	B15:6/V23	△	○	○
실시예54	8	MMA/AA=95/5	15000	39	5	A	10	33%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예55	9	MMA/EMA/MMA=90/5/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	B15:6/V23	◎	○	○
실시예56	10	MMA/EMA/MMA=70/25/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	B15:6/V23	◎	△	○
실시예57	11	MMA/EMA/MMA=50/45/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	B15:6/V23	◎	△	△
실시예58	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	B	10	60%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예59	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	C	10	33%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예60	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	20	D	10	67%	-	-	B15:6/V23	○	◎	○
실시예61	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	E	10	60%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예62	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	12	F	10	55%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예63	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	G	10	44%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예64	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	H	10	44%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예65	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	I	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예66	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	J	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예67	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	K	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	◎	○
실시예68	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	33%	10	-	B15:6/V23	◎	◎	◎
실시예69	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	33%	-	10	B15:6/V23	◎	◎	◎

표 5

	비반응성 수지(I)					알칼리 가용성 수지(II)		배합비	다작용 에폭시	다작용 블록 이소시아네이트	색재	잔사	단면 형상	내용제
	No.	모노머 조성	중량 평균 분자량	산가 (mgKOH/g	(질량부)	No.	(질량부)	I / (I+II)	(질량부)	(질량부)				
비교예1	-	-	-	-	0	A	15	0%	-	-	R177	◎	×	○
비교예2	c1	BMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	67%	-	-	R177	◎	×	△
비교예3	c2	MMA/MAA=95/5	60000	35	10	A	15	67%	-	-	R177	×	◎	○
비교예4	c3	MMA/MAA=95/5	3000	35	10	A	15	67%	-	-	R177	◎	×	○
비교예5	c4	MMA/MAA=100/0	15000	0	10	A	15	67%	-	-	R177	×	◎	○
비교예6	c5	MMA/MAA=90/10	15000	65	10	A	15	67%	-	-	R177	◎	×	○
비교예7	-	-	-	-	0	A	15	0%	-	-	G59/Y150	◎	×	○
비교예8	c1	BMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	67%	-	-	G59/Y150	◎	×	△
비교예9	c2	MMA/MAA=95/5	60000	35	10	A	15	67%	-	-	G59/Y150	×	◎	○
비교예10	c3	MMA/MAA=95/5	3000	35	10	A	15	67%	-	-	G59/Y150	◎	×	○
비교예11	c4	MMA/MAA=100/0	15000	0	10	A	15	67%	-	-	G59/Y150	×	◎	○
비교예12	c5	MMA/MAA=90/10	15000	65	10	A	15	67%	-	-	G59/Y150	◎	×	○
비교예13	-	-	-	-	0	A	10	0%	-	-	B15:6/V23	◎	×	○
비교예14	c1	BMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	×	△
비교예15	c2	MMA/MAA=95/5	60000	35	5	A	10	50%	-	-	B15:6/V23	×	◎	○
비교예16	c3	MMA/MAA=95/5	3000	35	5	A	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	×	○
비교예17	c4	MMA/MAA=100/0	15000	0	5	A	10	50%	-	-	B15:6/V23	×	◎	○
비교예18	c5	MMA/MAA=90/10	15000	65	5	A	10	50%	-	-	B15:6/V23	◎	×	○

[0545]

[0546] [결과 정리]

[0547] 본 발명에 따른 감광성 착색 수지 조성물인 실시예 1~69에서는, 알칼리 가용성 수지에, 특정 비반응성 수지를 조합하였기 때문에, 저온 가열 처리에서도, 현상 잔사의 발생을 억제하고, 또한 패턴 형상이 양호한 착색층을 형성할 수 있는 것으로 나타났다. 그 중에서도 상기 비반응성 수지로서, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 90 질량%~99 질량%인 비반응성 수지를 이용하면 단면 형상이 보다 양호해지는 것으로 나타났다. 또한, 그 중에서도 다작용 에폭시 수지나 다작용 이소시아네이트 화합물을 첨가하면, 내용제성이 향상되는 것으로 나타났다.

[0548] 그것에 비해, 특정 비반응성 수지를 이용하지 않은 비교예 1, 7 및 13의 감광성 착색 수지 조성물은, 착색층의 단면 형상이 언더컷 형상으로 되어 버리는 것으로 나타났다.

[0549] 또한, 산가와 중량 평균 분자량은 본 발명의 비반응성 수지와 동일한 범위이지만 메타크릴산메틸 모노머 대신에 메타크릴산부틸 모노머를 이용한 비반응성 수지를, 알칼리 가용성 수지에 조합한 비교예 2, 8 및 14의 감광성 착색 수지 조성물은, 착색층의 단면 형상이 언더컷 형상으로 되어 버리는 것으로 나타났다.

[0550] 또한, 구성 단위와 산가는 본 발명의 비반응성 수지와 동일한 범위이지만 중량 평균 분자량이 본 발명의 특정보다 큰 비반응성 수지를, 알칼리 가용성 수지에 조합한 비교예 3, 9 및 15의 감광성 착색 수지 조성물은, 착색층의 형성부에 현상 잔사가 발생하는 것으로 나타났다.

[0551] 또한, 구성 단위와 산가는 본 발명의 비반응성 수지와 동일한 범위이지만 중량 평균 분자량이 본 발명의 특정보다 작은 비반응성 수지를, 알칼리 가용성 수지에 조합한 비교예 4, 10 및 16의 감광성 착색 수지 조성물은, 착색층의 단면 형상이 언더컷 형상으로 되어 버리는 것으로 나타났다.

[0552] 또한, 중량 평균 분자량은 본 발명의 비반응성 수지와 동일한 범위이지만, 메타크릴산메틸에서 유래되는 구성 단위의 함유량이 전체 구성 단위 중 100 몰%이고 산가가 0 mgKOH/g인 비반응성 수지를, 알칼리 가용성 수지에 조합한 비교예 5, 11 및 17의 감광성 착색 수지 조성물은, 착색층의 형성부에 현상 잔사가 발생하는 것으로 나타났다.

[0553] 또한, 구성단위와 중량 평균 분자량은 본 발명의 비반응성 수지와 동일한 범위이지만 산가가 본 발명의 특정보다도 큰 비반응성 수지를, 알칼리 가용성 수지에 조합한 비교예 6, 12 및 18의 감광성 착색 수지 조성물은, 착색층의 단면 형상이 언더컷 형상으로 되어 버리는 것으로 나타났다.

부호의 설명

[0554] 1 : 기판

2 : 차광부

3 : 착색층(착색 경화막)

10 : 컬러 필터

20 : 대향 기판

30 : 액정층

40 : 액정 표시 장치

50 : 기판

71 : 투명 양극

72 : 정공 주입층

73 : 정공 수송층

74 : 발광층

75 : 전자 주입층

76 : 음극

80 : 유기 발광 소자

90 : 밀봉층

100 : 유기 발광 표시 장치

101 : 기판

102 : 박막 트랜지스터(TFT)

103 : 밀봉막

104 : 전극

105 : 격벽

106R, 106G, 106B : 유기 발광 소자

107 : 전극

108 : 밀봉층

109R, 109G, 109B : 착색 경화막

110 : 차광부

111 : 밀봉막

112 : 투명 점착제층

113 : 커버재

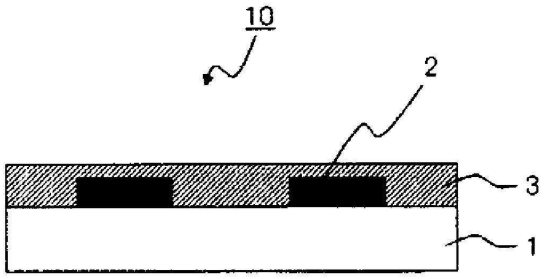
120 : 외광 반사 방지막

130 : 유기 발광 소자를 구비한 소자 기판

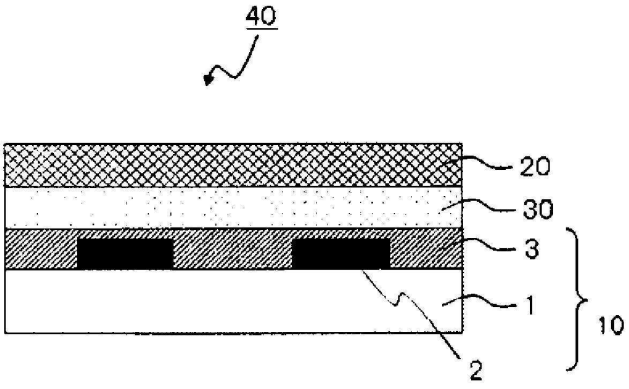
200 : 표시 장치

도면

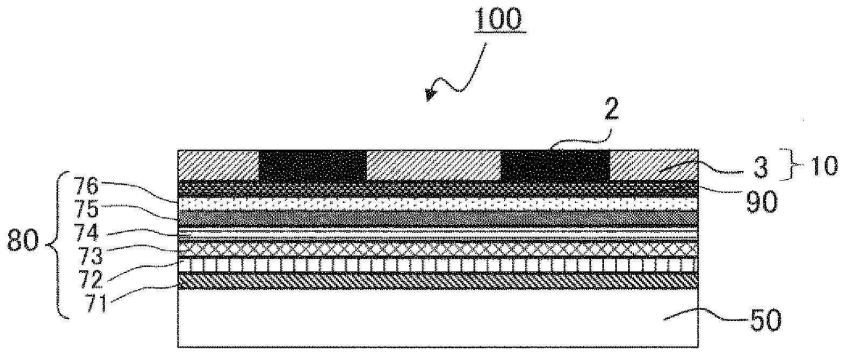
도면1



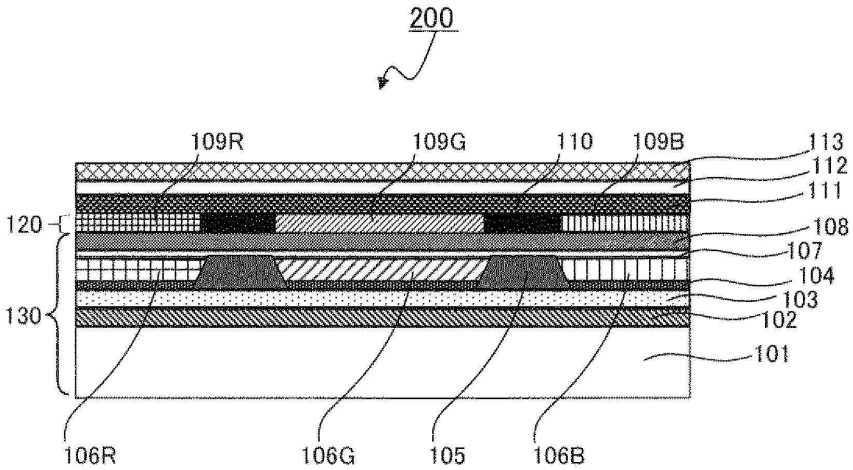
도면2



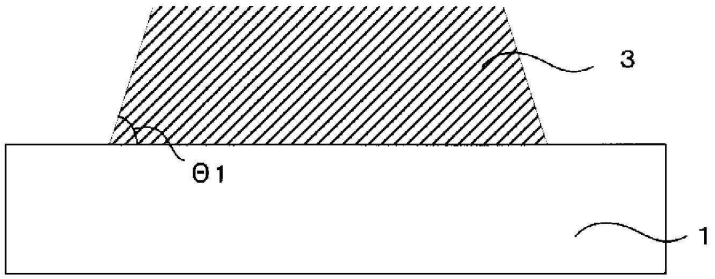
도면3


100
2
3
10
90
80
76
75
74
73
72
71
50

도면4


200
109R
109G
110
109B
113
112
111
120
108
107
104
103
102
130
101
106R
106G
105
106B

도면5


3
θ1
1