

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4615602号
(P4615602)

(45) 発行日 平成23年1月19日 (2011. 1. 19)

(24) 登録日 平成22年10月29日 (2010. 10. 29)

(51) Int. Cl.

F 1

G O 3 F 7/029 (2006. 01)

G O 3 F 7/029

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 2 B 5/20 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 2 B 5/20 1 O 1

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2008-531030 (P2008-531030)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月22日 (2006. 11. 22)
 (65) 公表番号 特表2009-511939 (P2009-511939A)
 (43) 公表日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/004921
 (87) 国際公開番号 W02007/064102
 (87) 国際公開日 平成19年6月7日 (2007. 6. 7)
 審査請求日 平成20年3月12日 (2008. 3. 12)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
 グデウングボグ・ヨイドードング・20
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 スン・ヒュン・キム
 大韓民国・305-761・テジョン・メ
 トロポリタン・シティ・ユソング・ジョ
 ンミンードン・(番地なし)・エキスポ・
 アパート・105-901

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物からなる感光性組成物

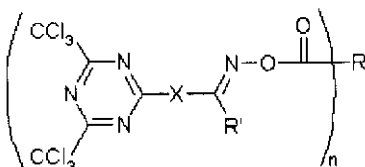
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 下記化学式 1 で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物、
 b) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、
 c) アルカリ可溶性樹脂バインダー、および
 d) 溶媒、を含む感光性組成物：

【化 1】

< 化学式 1 >

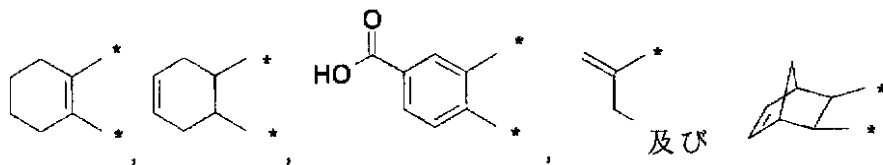


前記化学式 1 において、

n は 1 または 2 であり、

n = 1 の時、R は C₁ ~ C₆ のアルキル；C₁ ~ C₆ のハロアルキル；NL₂、OL、
 および SL からなる群から選択された一つ以上の基で置換された C₁ ~ C₆ のアルキル；
 C₁ ~ C₆ のアルキル、ハロゲン、ニトリル、OH および COOH からなる群から選択さ
 れた一つ以上の基で置換または非置換されたフェニル；および C₂ ~ C₅ のアルキルカル

ボン酸からなる群から選択され、Lは水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキルであり、
 $n = 2$ の時、Rは $C_2 \sim C_6$ のアルキレン、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、
 1, 4-フェニレン、
 【化2】



10

からなる群から選択され（＊は連結部位）、

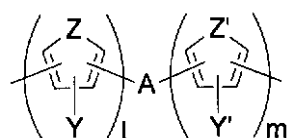
R'は水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、ニトリル、およびフェニルからなる群から選択され、

Xはハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択された一つ以上の基で置換または非置換された $C_5 \sim C_{20}$ のアリーレン基；またはハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択された一つ以上の基で置換または非置換された、O、N、またはSを含む $C_4 \sim C_{20}$ の2価のヘテロ環基；または下記化学式2の化合物であり、

【化3】

20

<化学式2>



ここで、ZおよびZ'は各々独立に CH_2 、O、S、 NR'' 、および $CH=CH$ からなる群から選択された1種を意味し、この時 R'' は水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキルであり、

lおよびmは0～2の整数で、 $l + m \neq 0$ であり、

30

Aは単純連結であるか、 C_pH_{2p} 、 $O(CH_2O)_p$ 、 $CH=CH$ 、 NR''' 、S、O、 $S=O$ 、 SO_2 、および $C=O$ からなる群から選択された1種を意味し、この時pは1～6の整数であり、 R''' は水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキルであり、ただし $l + m = 1$ の場合、Aは単純連結ではなく、

YおよびY'は各々選択的に水素、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択される。

【請求項2】

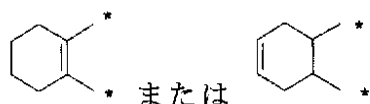
前記化学式1で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化合物が、

$n = 1$ の時、Rはメチルまたはフェニルであり、

40

$n = 2$ の時、Rはエチレン、

【化4】



であり、

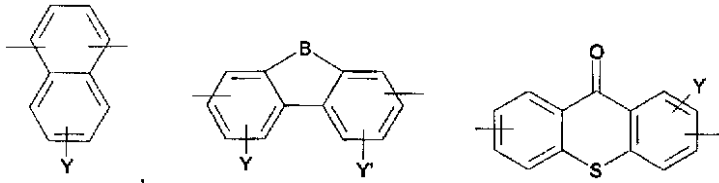
R'は水素、メチルまたはフェニルであり、

Xはフェニレン、ビフェニレン、スチリレン、および下記構造式からなる群から選択さ

50

れることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【化 5】



ここで、Bは CH_2 、O、S、 NR'' 、および $\text{CH}=\text{CH}$ からなる群から選択された 1 種を意味し、この時 R'' は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキルであり、

YおよびY'は各々選択的に水素、ハロゲン、CN、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択される。

【請求項 3】

前記化学式 1 の化合物は、下記構造式

【化 6】

A	
B	
C	
D	
E	
F	

からなる群から選択された 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】

a) 前記化学式 1 で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化合物 0. 1 ~ 5 重量部、

b) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物 0. 5 ~ 20 重量部、

10

20

30

40

50

c) アルカリ可溶性樹脂バインダー 1～20 重量部、および
d) 溶媒 10～95 重量部、
を含む請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 5】

前記感光性組成物は、第 2 光活性化合物、硬化促進剤、熱重合抑制剤、可塑剤、接着促進剤、充填剤、または界面活性剤のうち選択された 1 種以上をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 6】

前記第 2 光活性化合物は、0.1～5 重量部含むことを特徴とする請求項 5 に記載の感光性組成物。

【請求項 7】

前記硬化促進剤、熱重合抑制剤、可塑剤、接着促進剤、充填剤、または界面活性剤は、各々 0.01～5 重量部含むことを特徴とする請求項 5 に記載の感光性組成物。

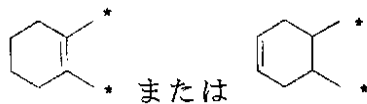
【請求項 8】

e) 着色剤
をさらに含む請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 9】

前記化学式 1 で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化合物が、
n = 1 の時、R はメチルまたはフェニルであり、
n = 2 の時、R はエチレン、

【化 7】

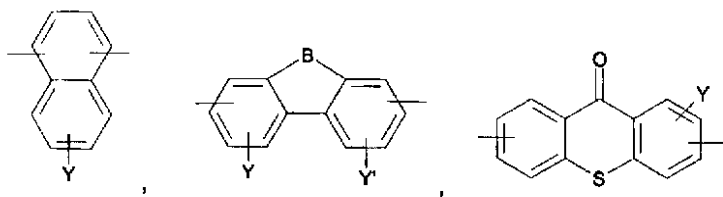


であり、

R' は水素、メチルまたはフェニルであり、

X はフェニレン、ビフェニレン、スチリレン、および下記構造式からなる群から選択されることを特徴とする請求項 8 に記載の感光性組成物。

【化 8】



ここで、B は CH₂、O、S、NR'、CH=CH からなる群から選択された 1 種を意味し、この時 R' は水素または C₁～C₆ のアルキルであり、

Y および Y' は各々選択的に水素、ハロゲン、CN、C₁～C₆ のアルキル、C₁～C₆ のアルコキシ基、C₁～C₆ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択される。

【請求項 10】

前記化学式 1 の化合物は下記構造式

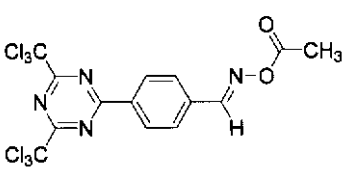
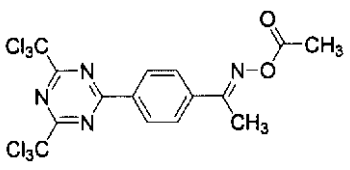
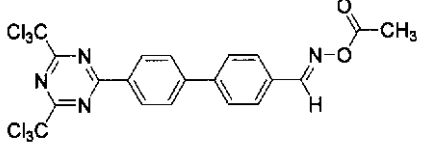
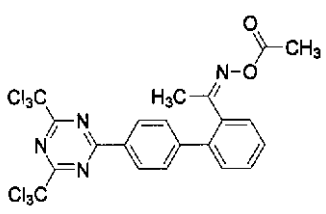
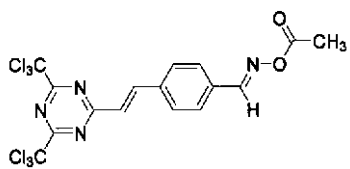
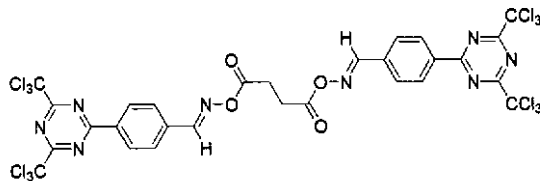
10

20

30

40

【化 9】

A	
B	
C	
D	
E	
F	

10

20

30

からなる群から選択された 1 種であることを特徴とする請求項 8 に記載の感光性組成物。

【請求項 1 1】

- a) 前記化学式 1 で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物 0.1 ～ 5 重量部、
 b) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物 0.5 ～ 20 重量部、
 c) アルカリ可溶性樹脂バインダー 1 ～ 20 重量部、
 d) 溶媒 10 ～ 95 重量部、および
 e) 着色剤 0.5 ～ 20 重量部、

40

を含む請求項 8 に記載の感光性組成物。

【請求項 1 2】

前記感光性組成物は、第 2 光活性化化合物、硬化促進剤、熱重合抑制剤、可塑剤、接着促進剤、充填剤、または界面活性剤のうち選択された 1 種以上をさらに含むことを特徴とする請求項 8 に記載の感光性組成物。

【請求項 1 3】

前記第 2 光活性化化合物は 0.1 ～ 5 重量部含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 1 4】

50

前記硬化促進剤、熱重合抑制剤、可塑剤、接着促進剤、充填剤、または界面活性剤は、各々0.01～5重量部含むことを特徴とする請求項12に記載の感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物からなる感光性組成物に関するものである。

【0002】

本出願は、2005年12月1日および2005年12月30日に韓国特許庁に各々提出された韓国特許出願第10-2005-0116609号および第10-2005-0134925号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

【背景技術】

【0003】

本発明は、オキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物からなる感光性組成物に関するものである。

【0004】

感光性組成物は、基板上に塗布されて塗膜を形成し、この塗膜を全体的に露光して絶縁膜または保護膜を形成したり、この塗膜の特定部分にフォトマスクなどを形成したりして、光照射による露光を施した後、非露光部を現像処理して除去することによってパターンを形成する時に用いられる。このような感光性組成物は、光を照射して、重合、硬化させることが可能であるため、光硬化性インク、感光性印刷版、各種フォトレジスト、LCD用カラーフィルターフォトレジスト、樹脂ブラックマトリックス用フォトレジスト、または透明感光材などに用いられている。

【0005】

そのうち、透明な感光性組成物は、柱状スペーサ、オーバーコート、およびパッシベーション膜に用いられるもので、通常、顔料のような着色調剤を使わずに、アルカリ可溶性樹脂、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、光重合開始剤、および溶媒を含む。

【0006】

着色感光性組成物は、カラーフィルターフォトレジストと樹脂ブラックマトリックス用フォトレジストに用いられるもので、通常、レッド、グリーン、ブルー、ブラックの着色剤、アルカリ可溶性樹脂、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、光重合開始剤、および溶媒を含む。

【0007】

LCDの用途は、高級化、多様化されることによって、従来のノートブック、モバイルなどの用途以外にテレビ、モニターなどの液晶表示素子を構成する用途として製作されており、生産性および耐久性の向上のために光に速く反応し、機械的に優れた物性を有する材料に対する要求が高まっている。フォトリソグラフィ法によってパターンを形成したり、全面露光を通して絶縁保護膜を形成したりする場合において、光に速く反応する特性、すなわち光感度は大変重要な役割を担う要因である。また、外部から加えた衝撃によって、液晶表示素子が破損せずに本来の性能を発揮するためには、支持台の役割をする柱状スペーサや保護膜の役割をするオーバーコートとパッシベーション膜は、機械的物性に優れていなければならない。したがって、光感度に優れた光重合開始剤を用いれば、早く望ましい方向にこのような問題を解決することができる。光感度に優れた光重合開始剤を用いる場合、少ない量の光重合開始剤でも十分な感度を得ることができるため、液晶の汚染源が減って、パターンの残膜率が上昇するだけでなく、組成物を製造する時、他の原材料の使用可能幅を高めることができるという長所を有する。

【0008】

また、着色感光性組成物の場合、コントラストや透過度の向上のために顔料の極微粒分散を行っていて、ブラックマトリックスの場合、バックライトの照度を高めるためにブラックマトリックスの高い吸光度(optical density; OD)の値が要求さ

10

20

30

40

50

れて、感光性組成物内に黒色着色剤の含量が高くなっている。着色剤の濃度が高くなると、膜の下部まで入射する光の量が急激に減り、内部硬化（through cure）度が落ちてパターンの脱着、線幅の不足などの問題が起きる。また、顔料の極微粒分散は、感光性組成物内の顔料の表面積を広げるようになって、顔料の表面に吸着する光重合開始剤の量が増加して、十分な感度を出すためには光重合開始剤の使用が多過ぎるようになる問題点がある。

【0009】

このようなすべての問題を解決するためには、感度に優れた光重合開始剤の使用が望ましく、特に少ない量の光重合開始剤でも十分な感度を得ることができる場合、液晶の汚染源が減ってパターンの残膜率が上昇するだけでなく、組成物製造時に他の原材料の使用可能幅を高めることができる。

10

【0010】

このような感光性組成物に用いられる光重合開始剤としては、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ピイミダゾール誘導体、アシルホスフィンオキシド誘導体、トリアジン誘導体、オキシム誘導体などの様々な種類が知られている。

【0011】

そのうち、最も代表的で、商用化されている光重合開始剤としては、アセトフェノン系誘導体が挙げられる。アセトフェノン系誘導体は、色特性および溶解性に優れ、価格が比較的安く、特に、チバ・スペシャルティ・ケミカルズのIrgacure 369とIrgacure 907は、感度に優れ、着色感光性組成物の用途として広く用いられている。しかし、十分な感度を出すためには、固形分中3%以上、さらには10%以上を使わなければならないので、残膜率を低くして液晶汚染の原因になり得る。また、高顔料濃度の組成物、特に黒色感光性組成物では感度が微弱で、単独使用する場合はパターンの脱着が激しい。

20

【0012】

商用化されている他の光重合開始剤として、光照射によって分解されてハロゲンラジカルを発生するハロメチルトリアジン系化合物も多く用いられている。特に、2-アリール-4,6-ビス(トリハロメチル)-s-トリアジン[2-aryl-4,6-bis(trihalomethyl)-s-triazine]は感度が比較的良好であると知られている。

30

【0013】

たとえば、日本国特許公開公報昭53-133428号では、2-位のアリール(aryl)基として、二環または多環の芳香族基、または複素還式芳香族基を用いた化合物について記載されており、その中でもナフチル(naphthyl)基が用いられる場合に良好な結果が得られると記載されている。しかし、実用上、感度について満足せず、多量使用や、長時間の光照射が必要で、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に対して溶解性が不十分であるため、感光性組成物の経時安定性が低い短所がある。

【0014】

また、オキシム誘導体は、ほぼ無色で、透過度が高く、UV照射によるラジカル発生効率が高いだけでなく、組成物内で安定性と相溶性に優れているという長所を持っているため、多くの研究がなされてきた。

40

【0015】

国際公開特許公報第00/52530号、ドイツ公開特許公報第199 28 742 A1号では、オキシムエーテル、オキシムエステル、特に、オキシムスルホネートを光重合開始剤として用いた感光性組成物について記載している。

【0016】

国際公開特許公報02/100903 A1号では、アルキルアシルケトン、ジアリールケトン、またはケトクマリンと結合された構造を有するオキシムエステル化合物について記載している。

【0017】

50

これ以外にもオキシムエステル構造は、米国特許第4, 202, 697号のようにエッチレジスト、米国特許第6, 001, 517号のようにポジ型感光性組成物で感光性熱硬化加速剤として用いたりもする。

【0018】

しかし、上記のように用いられたオキシム誘導体化合物のうち、初期に開発された化合物は、光開始効率が低く、色特性が良い場合、UV光源吸収に効率的ではない。1990年代後半以降に発表された化合物は、光開始効率が非常に改善されたが、最近強化された工程時間の短縮を十分に満足させられなかった。

【0019】

最近、商用化されているチバ・スペシャルティ・ケミカルズのオキシムエステル系光重合開始剤 Irgacure OXE 01、Irgacure OXE 02は、感度が非常に改善され、着色感光性組成物の用途として脚光を浴びている。しかし、この光重合開始剤は、非常に高価であるため、経済的側面から十分な感度を出すほど使用できず、光重合開始剤自体の保管安定性が低下する短所がある。

【0020】

したがって、上記のような光重合開始剤の短所を全て克服でき、少量の使用でもUV光源を効率的に吸収できる、感度と高温工程特性に優れた光重合開始剤の開発が求められている。

【特許文献1】日本国特許公開公報昭53-133428号

【特許文献2】国際公開特許公報第00/52530号

【特許文献3】ドイツ公開特許公報第199 28 742 A1号

【特許文献4】国際公開特許公報02/100903 A1号

【特許文献5】米国特許第4, 202, 697号

【特許文献6】米国特許第6, 001, 517号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

これに、本発明者らは、感度および保管安定性に優れ、低価の光重合開始剤について研究していたところ、一つの分子内にオキシムエステル基とトリアジン基を共に導入した特定の構造の化合物を光重合開始剤として用いた感光性組成物が、紫外線を効率的に吸収し、感度と高温工程特性に優れていることを確認し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、オキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物からなる感光性組成物を提供しようとする。

【発明の効果】

【0023】

本発明に係わる感光性組成物は、光重合開始剤として一つの分子内にオキシムエステル基とトリアジン基を有する化合物を用いることによって、紫外線を効率的に吸収し、感度、残膜率、機械的強度、耐熱性、耐化学性、および耐現像性に優れている。したがって、本発明に係わる感光性組成物は、液晶表示素子のカラーフィルター、樹脂ブラックマトリックス、柱状スペーサ、オーバーコート、およびパッシベーション材料の硬化に有利なだけでなく、高温工程特性にも有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明は、

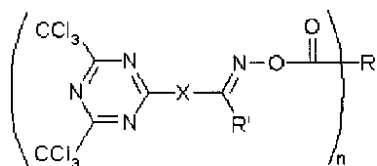
- a) 下記化学式1で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化化合物、
- b) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、
- c) アルカリ可溶性樹脂バインダー、および
- d) 溶媒、を含む感光性組成物を提供する。

なお、e) 着色剤をさらに含む着色感光性組成物を提供する。

【0025】

【化1】

<化学式1>



10

【0026】

前記化学式1において、

nは1または2であり、

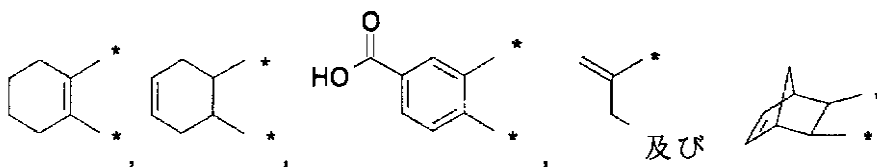
n=1の時、RはC₁～C₆のアルキル；C₁～C₆のハロアルキル；NL₂、OL、およびSLからなる群から選択された一つ以上の基で置換されたC₁～C₆のアルキル；C₁～C₆のアルキル、ハロゲン、ニトリル、OH、およびCOOHからなる群から選択された一つ以上の基で置換または非置換されたフェニル；およびC₂～C₅のアルキルカルボン酸からなる群から選択され、Lは水素またはC₁～C₆のアルキルであり、

n=2の時、RはC₂～C₆のアルキレン、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、又は下式のものからなる群から選択される（*は連結部位）。

20

【0027】

【化2】



【0028】

30

R'は水素、C₁～C₆のアルキル、ニトリル、およびフェニルからなる群から選択され、

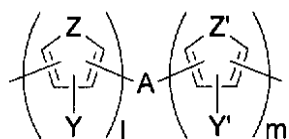
Xはハロゲン、CN、C₁～C₆のアルキル、C₁～C₆のアルコキシ、C₁～C₆のアルキルチオ基、モルフォリノ基からなる群から選択された一つ以上の基で置換または非置換されたC₅～C₂₀のアリーレン基；またはハロゲン、CN、C₁～C₆のアルキルおよびC₁～C₆のアルコキシ、C₁～C₆のアルキルチオ基、モルフォリノ基からなる群から選択された一つ以上の基で置換または非置換された、O、N、またはSを含むC₄～C₂₀の2価のヘテロ環基；または下記化学式2の化合物である。

【0029】

【化3】

40

<化学式2>



【0030】

ここで、ZおよびZ'は各々独立にCH₂、O、S、NR''、およびCH=CHからなる群から選択された1種を意味し、この時R''は水素またはC₁～C₆のアルキルであり、

50

l および m は 0 ～ 2 の整数で、 $l + m \neq 0$ であり、

A は単純連結であるか、 $C_p H_{2p}$ 、 $O (CH_2 O)_p$ 、 $CH=CH$ 、 NR''' 、 S 、 O 、 $S=O$ 、 SO_2 、および $C=O$ からなる群から選択された 1 種を意味し、この時、p は 1 ～ 6 の整数であり、 R''' は水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキルであり、ただし $l + m = 1$ の場合、A は単純連結ではなく、

Y および Y' は各々選択的に水素、ハロゲン、 CN 、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択される。

【0031】

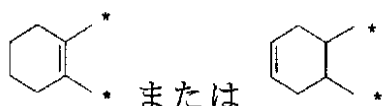
好ましくは、前記化学式 1 において、

n = 1 の時、R はメチルまたはフェニルであり、

n = 2 の時、R はエチレン、又は下式のものである。

【0032】

【化 10】



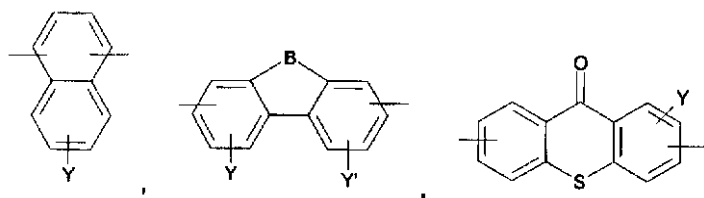
【0033】

R' は水素、メチルまたはフェニルであり、

X はフェニレン、ビフェニレン、スチリレン、および下記構造式からなる群から選択される。

【0034】

【化 4】



【0035】

ここで、B は CH_2 、 O 、 S 、 NR'' 、および $CH=CH$ からなる群から選択された 1 種を意味し、この時、 R'' は水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキルであり、

Y および Y' は各々選択的に水素、ハロゲン、 CN 、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ のアルキルチオ基、およびモルフォリノ基からなる群から選択される。

【0036】

より好ましくは、前記化学式 1 において、X はフェニレン、ビフェニレンまたはスチリレンである。

【0037】

前記化学式 1 において、R は露光時に活性種のラジカルで分解される部分であり、特に構造上の制約は受けないが、構造が単純なほど動きが良いため光開始効率が向上する。

【0038】

また、X は紫外線、特に 260 nm ～ 440 nm 領域の光を吸収できる構造でなければならないが、吸光機能ができれば特に限定されない。吸収波長帯の特性上、芳香族基が特に好ましい。

【0039】

以下、本発明に係わる感光性組成物の構成成分について詳細に説明する。

【0040】

本発明に係わる感光性組成物において、前記 b) エチレン性不飽和結合を有する重合性

10

20

30

40

50

化合物の非制限的な例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が2～14のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、2-トリシアクリロイルオキシメチルエチルフタル酸、プロピレン基の数が2～14のプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートの酸性変形物とジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートの混合物（商品名：日本東亜合成社製のTO-2348、TO-2349）などの多価アルコールを α 、 β -不飽和カルボン酸でエステル化して得られる化合物；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物などのグリシジル基を含有する化合物に（メタ）アクリル酸を付加して得られる化合物； β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのフタル酸ジエステル、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのトルエンジイソシアネート付加物などの水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する化合物と多価カルボン酸とのエステル化合物、またはポリイソシアネートとの付加物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル；および9，9'-ビス[4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレンからなる群から選択される1種以上を含むことができ、これらだけに限定されず、当技術分野に知られているものを用いることもできる。また、場合によってはこれら化合物にシリカ分散体を用いることができるが、例えば、Hanse Chemie社製のNanocryl XP series（0596、1045、21/1364）とNanopox XP series（0516、0525）などがある。

【0041】

本発明に係わる感光性組成物において、前記c) アルカリ可溶性樹脂バインダーは酸基（acid functional group）を含むモノマーとこのモノマーと共重合可能なフィルム強度を与えるモノマーの共重合体、またはこの共重合体がエポキシ基を含有したエチレン性不飽和化合物と高分子反応を通して製造される化合物になり得る。

【0042】

本発明で用いられたアルカリ可溶性樹脂バインダーは、酸価が30～300 KOH mg/g程度であり、重量平均分子量は1,000～200,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは分子量が5,000～100,000の範囲のバインダーである。

【0043】

前記酸基を含むモノマーの非制限的な例としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、モノメチルマレイン酸、イソプレンスルホン酸、スチレンスルホン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、モノ-2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルフタレート、モノ-2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルサクシネート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートまたはこれらの混合物などがある。

【0044】

酸基を含むモノマーと共重合可能なモノマーの非制限的な例としては、ベンジル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）

) アクリレート、アシルオクチルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、p-ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、メチル α -ヒドロキシメチルアクリレート、エチル α -ヒドロキシメチルアクリレート、プロピル α -ヒドロキシメチルアクリレート、ブチル α -ヒドロキシメチルアクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレートのような不飽和カルボキシ酸エステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、(o, m, p)-ビニルトルエン、(o, m, p)-メトキシスチレン、(o, m, p)-クロロスチレンのような芳香族ビニル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテルのような不飽和エーテル類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルモルホリンのようなN-ビニル3次アミン類；N-フェニルマレイニンイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイニンイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイニンイミド、N-シクロヘキシルマレイニンイミドのような不飽和イミド類；無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸のような無水マレイン酸類；アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートのような不飽和グリシジル化合物類またはこれらの混合物などがある。

【0045】

前記エポキシ基を含有したエチレン性不飽和化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グリシジル5-ノルボルネン-2-メチル-2-カルボキシレート(エンド、エキソ混合物)、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、および1, 2-エポキシ-9-デセンからなる群から選択された1種以上を含むことができる。

【0046】

本発明に係わる感光性組成物において、前記d)溶媒の非制限的な例としては、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、2-エトキシプロパノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシブタノール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチル3-エトキシプロピオン酸、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ブチルアセテート、およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選択された1種以上を含むことができる。

【0047】

本発明に係わる着色感光性組成物において、前記e)着色剤は1種以上の顔料、染料またはこれらの混合物を用いることができる。具体的に例示すれば、黒色顔料はカーボンブラック、黒鉛、またはチタンブラックなどのような金属酸化物などを用いることができる。カーボンブラックの例としては、シスト5H I I S A F-H S、シストKH、シスト3H H A F-H S、シストNH、シスト3M、シスト300H A F-L S、シスト116H M M A F-H S、シスト116M A F、シストF M F E F-H S、シストS O F E F、シ

10

20

30

40

50

ストVGPF、シストSVHSRF-HSおよびシストSSRF（東海カーボン（株）製）；ダイヤグラムブラックII、ダイヤグラムブラックN339、ダイヤグラムブラックSH、ダイヤグラムブラックH、ダイヤグラムLH、ダイヤグラムHA、ダイヤグラムSF、ダイヤグラムN550M、ダイヤグラムM、ダイヤグラムE、ダイヤグラムG、ダイヤグラムR、ダイヤグラムN760M、ダイヤグラムLR、#2700、#2600、#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#900、MCF88、#52、#50、#47、#45、#45L、#25、#CF9、#95、#3030、#3050、MA7、MA77、MA8、MA11、MA100、MA40、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、およびOIL31B（三菱化学（株）製）；PRINTEX-U、PRINTEX-V、PRINTEX-140U、PRINTEX-140V、PRINTEX-95、PRINTEX-85、PRINTEX-75、PRINTEX-55、PRINTEX-45、PRINTEX-300、PRINTEX-35、PRINTEX-25、PRINTEX-200、PRINTEX-40、PRINTEX-30、PRINTEX-3、PRINTEX-A、SPECIAL BLACK-550、SPECIAL BLACK-350、SPECIAL BLACK-250、SPECIAL BLACK-100、およびLAMP BLACK-101（デグサ（株）製）；RAVEN-1100ULTRA、RAVEN-1080ULTRA、RAVEN-1060ULTRA、RAVEN-1040、RAVEN-1035、RAVEN-1020、RAVEN-1000、RAVEN-890H、RAVEN-890、RAVEN-880ULTRA、RAVEN-860ULTRA、RAVEN-850、RAVEN-820、RAVEN-790ULTRA、RAVEN-780ULTRA、RAVEN-760ULTRA、RAVEN-520、RAVEN-500、RAVEN-460、RAVEN-450、RAVEN-430ULTRA、RAVEN-420、RAVEN-410、RAVEN-2500ULTRA、RAVEN-2000、RAVEN-1500、RAVEN-1255、RAVEN-1250、RAVEN-1200、RAVEN-1190ULTRA、RAVEN-1170（コロンビアカーボン（株）製）、またはこれらの混合物などがある。

【0048】

また、色をつける着色剤の例としては、カルミン6B（C. I. 12490）、フタロシアニングリーン（C. I. 74260）、フタロシアニンブルー（C. I. 74160）、ペリレンブラック（BASF K0084、K0086）、シアニンブラック、リノールイエロー（C. I. 21090）、リノールイエローGRO（C. I. 21090）、ベンジジンイエロー4T-564D、ビクトリアピュアブルー（C. I. 42595）、C. I. PIGMENT RED 3、23、97、108、122、139、140、141、142、143、144、149、166、168、175、177、180、185、189、190、192、202、214、215、220、221、224、230、235、242、254、255、260、262、264、272；C. I. PIGMENT GREEN 7、36；C. I. PIGMENT blue 15：1、15：3、15：4、15：6、16、22、28、36、60、64；C. I. PIGMENT yellow 13、14、35、53、83、93、95、110、120、138、139、150、151、154、175、180、181、185、194、213；C. I. PIGMENT VIOLET 15、19、23、29、32、37などがあり、この外に白色顔料、蛍光顔料なども用いることができる。

【0049】

本発明に係わる感光性組成物は、前記構成成分の他に必要に応じて第2光活性化化合物、硬化促進剤、熱重合抑制剤、可塑剤、接着促進剤、充填剤、または界面活性剤などの添加剤を1種以上さらに含むことができる。

【0050】

前記第2光活性化化合物の非制限的な例としては、2，4-トリクロロメチルー（4'-メトキシフェニル）-6-トリアジン、2，4-トリクロロメチルー（4'-メトキシ

10

20

30

40

50

チリル) - 6 - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (ピペロニル) - 6 - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (3', 4' - ジメトキシフェニル) - 6 - トリアジン、3 - {4 - [2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン - 6 - イル] フェニルチオ} プロパン酸、2, 4 - トリクロロメチル - (4' - エチルビフェニル) - 6 - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (4' - メチルビフェニル) - 6 - トリアジンなどのトリアジン系化合物；2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 3 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾールなどのビイミダゾール化合物；2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル(2 - ヒドロキシ)プロピルケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - メチル - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパン - 1 - オン(Irgacure - 907)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン(Irgacure - 369)などのアセトフェノン系化合物；Ciba Geigy社製のIrgacure OXE 01、Irgacure OXE 02のようなO - アシルオキシム系化合物；4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物；2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物；2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジクロロベンゾイル)プロピルホスフィンオキシドなどのホスフィンオキシド系化合物；3, 3' - カルボニルビニル - 7 - (ジエチルアミノ)クマリン、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - (ジエチルアミノ)クマリン、3 - ベンゾイル - 7 - (ジエチルアミノ)クマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシ - クマリン、10, 10' - カルボニルビス[1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1H, 5H, 11H - C1] - ベンゾピラノ[6, 7, 8 - i j] - キノリジン - 11 - オンなどのクマリン系化合物などがある。

【0051】

前記硬化促進剤の例としては、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2 - メルカプト - 4, 6 - ジメチルアミノピリジン、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2 - メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールトリス(2 - メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(2 - メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2 - メルカプトアセテート)、およびトリメチロールエタントリス(3 - メルカプトプロピオネート)からなる群から選択された1種以上を含むことができるが、これらだけに限定されるのではなく、当技術分野に知られているものを含むことができる。

【0052】

前記熱重合抑制剤としては、p - アニソール、ヒドロキノン、ピロカテコール(pyrocatechol)、t - ブチルカテコール(t-butyl catechol)、N - ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N - ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、およびフェノチアジン(phenothiazine)からなる群から選択された1種以上を含むことができるが、これらだけに限定されるのではなく、当技術分野に知られているものを含むことができる。

【0053】

その他可塑剤、接着促進剤、充填剤、および界面活性剤なども従来の感光性樹脂組成物に含まれるすべての化合物を用いることができる。

【0054】

本発明に係わる感光性組成物は、ロールコータ (roll coater)、カーテンコータ (curtain coater)、スピンコータ (spin coater)、スロットダイコータ、各種印刷、沈積などに用いられ、金属、紙、ガラスプラスチック基板などの支持体上に適用される。また、フィルムなどの支持体上に塗布した後その他の支持体上に転写したり、第1の支持体に塗布した後ブランケットなどに転写し、再び第2の支持体に転写することも可能で、その適用方法は特に限定されない。

【0055】

本発明の感光性組成物を硬化させるための光源としては、例えば波長が250～450 nmの光を発散する水銀蒸気アーク (arc)、炭素アーク、Xeアークなどがある。

10

【0056】

本発明に係わる透明な感光性組成物は、

- a) 前記化学式1で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化合物0.1～5重量部、
- b) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物0.5～20重量部、
- c) アルカリ可溶性樹脂バインダー1～20重量部、および
- d) 溶媒10～95重量部を含むことが好ましい。

【0057】

また、前記成分以外に他の成分を添加する場合、第2光活性化合物は0.1～5重量部、その他残りの添加剤は各々0.01～5重量部で含まれていることが好ましい。

20

【0058】

本発明に係わる着色感光性組成物は、

- a) 前記化学式1で表示されるオキシムエステルを含むトリアジン系光活性化合物0.1～5重量部、
- b) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物0.5～20重量部、
- c) アルカリ可溶性樹脂バインダー1～20重量部、
- d) 溶媒10～95重量部、および
- e) 着色剤0.5～20重量部を含むことが好ましい。

【0059】

また、前記成分以外に他の成分を添加する場合、第2光活性化合物は0.1～5重量部、その他残りの添加剤は各々0.01～5重量部で含まれていることが好ましい。

30

【0060】

本発明に係わる感光性組成物は、光硬化性塗料、光硬化性インク、TFT LCDカラーフィルター製造用顔料分散型感光材、TFT LCDあるいは有機発光ダイオードのブラックマトリックス形成用感光材の製造などに用いることができ、その用途に制限をおかない。

【実施例】

【0061】

以下、本発明の理解を助けるために望ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供しているだけで、これによって本発明の内容が限定されるものではない。

40

【0062】

実施例1～6：透明な感光性組成物の製造

実施例1：

アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA (モル比：70/30、Mw：24,000) 8g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート16g、光重合開始剤として下記表1の化合物(A) 1gと、有機溶媒のPGMEA 79gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして、約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約2.5 μmになる均等なフィルムを形成した。

50

【0063】

前記フィルムを直径30 μ mの円形の独立パターン(Isolated Pattern)型フォトリソマスクを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3~11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

【0064】

実施例2：

前記実施例1において、光重合開始剤として下記表1の化合物(A)の代わりに化合物(B)1gを用いたのを除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

10

【0065】

実施例3：

前記実施例1において、光重合開始剤として下記表1の化合物(A)の代わりに化合物(C)1gを用いたのを除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

【0066】

実施例4：

前記実施例1において、光重合開始剤として下記表1の化合物(A)の代わりに化合物(D)1gを用いたのを除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

【0067】

実施例5：

前記実施例1において、光重合開始剤として下記表1の化合物(A)の代わりに化合物(E)1gを用いたのを除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

20

【0068】

実施例6：

前記実施例1において、光重合開始剤として下記表1の化合物(A)の代わりに化合物(F)1gを用いたのを除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

【0069】

比較例1：

前記実施例1において、光重合開始剤として下記表1の化合物(A)の代わりにIrgacure 369 1gを用いたのを除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

30

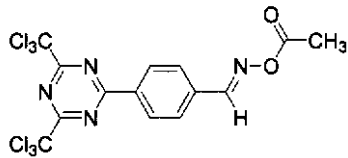
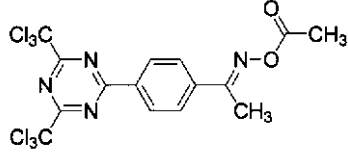
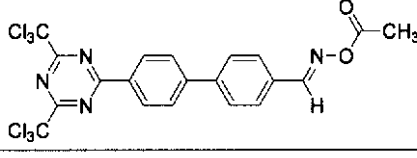
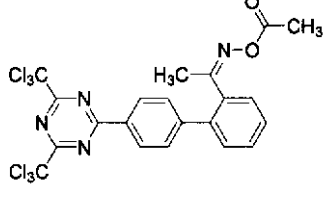
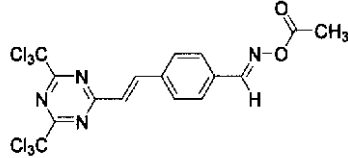
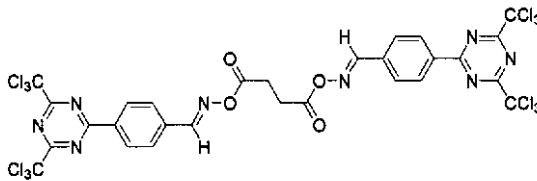
【0070】

比較例2：

前記実施例2において、光重合開始剤として下記表1の化合物(B)の代わりにIrgacure 907 1gを用いたのを除いては、実施例2と同様の方法で製造した。

【0071】

【表 1】

A	
B	
C	
D	
E	
F	

10

20

30

【0072】

実験例 1：本発明に係わる透明な感光性組成物の物性評価

前記実施例 1～6 および比較例 1～2 で製造した透明な感光性組成物の物性を下記のような方法で測定した。

【0073】

1. 光感度

直径 30 μm の円形の独立パターン (Isolated Pattern) 型フォトマスクを用いて、厚さがさらに増加しない露光量を感度と規定して、露光量に変化を与えて感度を測定した。露光量が少ないほど感度に優れるといえる。光源として高圧水銀灯から出る全波長領域の光を特定波長に対するフィルターなしに用いて、露光量に対しては 365 nm (I 線) で測定した。

40

【0074】

2. 残膜率

後熱処理前後に厚さを測定することで厚さの差を評価した。

残膜率 = [(後熱処理後の膜厚) / (後熱処理前の膜厚)] × 100 (%)。

残膜率の数値が大きいくほど光重合開始剤の分解物による後工程汚染源が少ない。

【0075】

50

3. 機械的強度

パターンをマイクロ硬度計（Fischer scope社製、H-100）のフラップ先端を用いて80mNまで圧入（Indentation）させた後、厚さ変化率を基準として評価した。

機械的強度 = $\left[\frac{\text{厚さ変化量}}{\text{処理前の膜厚}} \right] \times 100 (\%)$ 。

変化量が小さいほど機械的強度に優れるといえる。

【0076】

4. 耐熱性

200℃のオーブンで40分間放置した後、厚さ変化率を基準として評価した。

耐熱性 = $\left[\frac{\text{厚さ変化量}}{\text{処理前の膜厚}} \right] \times 100 (\%)$ 。

数値が小さいほど耐熱性に優れるといえる。

【0077】

5. 耐化学性

70℃のNMPに1分間浸漬した後、パターンの厚さ変化率を観察することで耐化学性検査を実施した。

耐化学性 = $\left[\frac{\text{厚さ変化量}}{\text{処理前の膜厚}} \right] \times 100 (\%)$ 。

厚さ変化が小さいほど優れた透明感光性組成物であるといえる。

【0078】

6. 耐現像性

150mJ/cm²のエネルギーで露光して、80秒間現像した後、残っている独立パターンの最小の大きさを基準として評価した。最小の大きさが小さいほど耐現像性に優れるといえる。

結果は表2に示した。

【0079】

【表2】

本発明に係わる透明な感光性組成物の物性値

		感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)	機械的強度 (%)	耐熱性 (%)	耐化学性 (%)	耐現像性 (μm)
実施例	1	100	97	10	1.8	2.1	8
	2	105	95	13	1.3	1.8	8
	3	105	93	12	1.4	2.0	9
	4	100	92	10	1.7	2.0	11
	5	105	91	12	1.5	1.8	8
	6	105	92	12	1.4	2.0	10
比較例	1	210	89	14	2.1	2.8	14
	2	250	73	18	4.5	3.4	17

【0080】

表2に示したように、本発明に係わる透明な感光性組成物は、感度、残膜率、機械的強度、耐熱性、耐化学性、および耐現像性に対して全て優れている。反面、比較例で製造した感光性組成物は、感度、残膜率、機械的強度、耐熱性、耐化学性、および耐現像性に対してあまり良くない。

【0081】

したがって、本発明に係わる透明な感光性組成物は、光重合開始剤として一つの分子内にオキシムエステル基とトリアジン基を有した化合物を用いることによって、感度、残膜率、機械的強度、耐熱性、耐化学性、および耐現像性に優れることが分かる。

【0082】

実施例7～12：着色感光性組成物の製造

10

実施例7：

CI pigment red 254の15%分散液50g（顔料7.5g、分散剤2.5g、PGMEA40g）、アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA（モル比：70/30、Mw：24,000）6g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6g、光重合開始剤として表1の化合物（A）1gと、有機溶媒のPGMEA37gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして、約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約2.2μmになる均等なフィルムを形成した。

【0083】

前記フィルムをラインアンドスペース（line and space）型フォトマスクを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3～11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

20

【0084】

実施例8：

CI pigment green 36の15%分散液50g（顔料7.5g、分散剤2.5g、PGMEA40g）、CI pigment yellow 150の15%分散液10g（顔料1.5g、分散剤0.5g、PGMEA8g）、アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA（モル比：70/30、Mw：24,000）4g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート4g、光重合開始剤として表1の化合物（B）1.5gと、有機溶媒のPGMEA30.5gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして、約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約2.2μmになる均等なフィルムを形成した。

30

【0085】

前記フィルムをラインアンドスペース（line and space）型フォトマスクを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3～11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

【0086】

実施例9：

CI pigment blue 15:6の15%分散液40g（顔料6g、分散剤2g、PGMEA32g）、アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA（モル比：70/30、Mw：24,000）7g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート7g、光重合開始剤として表1の化合物（C）1gと、有機溶媒のPGMEA45gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして、約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約2.2μmになる均等なフィルムを形成した。

40

【0087】

前記フィルムをラインアンドスペース（line and space）型フォトマス

50

クを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3～11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

【0088】

実施例10：

カーボンブラックの20%分散液40g（カーボンブラック8g、分散剤2g）、アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA（モル比：80/20、Mw：24,000）4g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3g、光重合開始剤として表1の化合物（D）2gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして、約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約1.1μmになる均等なフィルムを形成した。

10

【0089】

前記フィルムをラインアンドスペース（line and space）型フォトリソマスクを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3～11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

【0090】

実施例11：

カーボンブラックの20%分散液40g（カーボンブラック8g、分散剤2g）、アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA（モル比：80/20、Mw：24,000）4g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3g、光重合開始剤として表1の化合物（E）2gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして、約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約1.1μmになる均等なフィルムを形成した。

20

【0091】

前記フィルムをラインアンドスペース（line and space）型フォトリソマスクを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3～11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

30

【0092】

実施例12：

CI pigment red 254の15%分散液50g（顔料7.5g、分散剤2.5g、PGMEA40g）、アルカリ可溶性樹脂バインダーBzMA/MAA（モル比：70/30、Mw：24,000）6g、重合性化合物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6g、光重合開始剤として表1の化合物（F）1gと、有機溶媒のPGMEA37gをシェーカーを用いて3時間混合させた。その次に、溶液を5マイクロンフィルターでろ過して得られた感光性組成物溶液をガラスにスピンコーティングして約100℃で2分間予熱処理し、厚さが約2.2μmになる均等なフィルムを形成した。

40

【0093】

前記フィルムをラインアンドスペース（line and space）型フォトリソマスクを用いて高圧水銀ランプ下で露光させた後、パターンをpH11.3～11.7のKOHアルカリ水溶液で現像し、脱イオン水で洗浄した。これを200℃で約40分間後熱処理した後、パターンの状態を光学顕微鏡とパターンプロファイラーで観察した。

【0094】

比較例3：

前記実施例7において、光重合開始剤として表1の化合物（A）の代わりにIrgacure 369 1gを用いたのを除いては、実施例6と同様の方法で製造した。

【0095】

50

比較例 4 :

前記実施例 8 において、光重合開始剤として表 1 の化合物 (B) の代わりに I r g a c u r e 3 6 9 1.5 g を用いたのを除いては、実施例 8 と同様の方法で製造した。

【0096】

比較例 5 :

前記実施例 9 において、光重合開始剤として表 1 の化合物 (C) の代わりに I r g a c u r e 3 6 9 1 g を用いたのを除いては、実施例 9 と同様の方法で製造した。

【0097】

比較例 6 :

前記実施例 10 において、光重合開始剤として表 1 の化合物 (D) の代わりに I r g a c u r e 3 6 9 2 g を用いたのを除いては、実施例 10 と同様の方法で製造した。 10

【0098】

実験例 2 : 本発明に係わる着色感光性組成物の物性評価

前記実施例 7 ~ 12 および比較例 3 ~ 6 で製造した着色感光性組成物の物性を下記のような方法で測定した。

【0099】

1. 感度

ラインアンドスペース (l i n e a n d s p a c e) のマスクを用いて、14 μm のパターンを形成できる露光量を感度と規定し、露光量に変化を与えて感度を測定した。露光量が少ないほど感度に優れるといえる。光源として高圧水銀灯から出る全波長領域の光を特定波長に対するフィルターなしに用いて、露光量に対しては 365 nm (I 線) で測定した。 20

【0100】

2. 残膜率

後熱処理前後に厚さを測定することで厚さの差を評価した。

残膜率 = (後熱処理後の膜厚) / (後熱処理前の膜厚) × 100 (%)。

残膜率の数値が大きいほど光重合開始剤の分解物による後工程污染源が少ない。

【0101】

3. 耐化学性

60 °C の NMP に 1 分間浸漬した後、色座標変化を観察することで耐化学性検査を実施した。色座標の変化 (Δ E a b *) が少ないほど優れた着色感光性組成物であるといえる。 30

【0102】

4. 耐現像性

100 mJ / c m ² のエネルギーで露光して 80 秒間現像した後、残っている独立パターンの最小の大きさを基準として評価した。最小の大きさが小さいほど耐現像性に優れるといえる。

【0103】

結果は表 3 に示した。

【0104】

【表 3】

		感度 (m J / c m ²)	残膜率 (%)	耐化学性 (%)	耐現像性 (μm)
実施例	7	6 0	9 2	2 . 4	1 4
	8	8 0	9 0	2 . 7	1 6
	9	6 0	9 4	1 . 9	1 4
	1 0	8 0	9 2	—	2 0
	1 1	8 0	9 2	—	1 6
	1 2	8 0	9 2	2 . 8	1 8
比較例	3	1 0 0	8 3	8 . 5	2 0
	4	1 5 0	7 8	8 . 7	2 8
	5	1 2 0	8 3	7	2 0
	6	2 0 0	7 6	—	3 2

【0105】

表3に示したように、本発明に係わる着色感光性組成物は、感度、残膜率、耐化学性、および耐現像性に対して全て優れている。反面、比較例で製造した着色感光性組成物は、感度、残膜率、耐化学性、および耐現像性に対してあまり良くない。

【0106】

したがって、本発明に係わる着色感光性組成物は、光重合開始剤として1つの分子内にオキシムエステル基とトリアジン基を有した化合物を用いることによって感度、残膜率、耐化学性、および耐現像性に優れていることが分かる。

フロントページの続き

- (72)発明者 キュン－ジュン・キム
大韓民国・305-350・テジョン・メトロポリタン・シティ・ユソング・ガジョンードン・
(番地なし)・サイエンス・アンド・テクニク・プロフェッサー・アパート・12-204
- (72)発明者 ドン－チャン・チュ
大韓民国・305-721・テジョン・メトロポリタン・シティ・ユソング・シンソソードン・
(番地なし)・ラッキー・ハナ・アパート・103-1201
- (72)発明者 ジョン－エ・ヨン
大韓民国・631-150・キョンサンナムード・マサナーシ・ハブポグ・ワンウォールドン・
(番地なし)・ジョンウォン・パーク・1-408
- (72)発明者 ヒークワン・パク
大韓民国・305-340・テジョン・メトロポリタン・シティ・ユソング・ドリョソードン・
381-42・エルジー・ドミトリー・6-303
- (72)発明者 グン－ヨン・チャ
大韓民国・120-113・ソウル・ソデムソング・ヨンファイ・3ードン・344-144・4/
11
- (72)発明者 コン－ウ・イ
大韓民国・306-779・テジョン・メトロポリタン・シティ・デドクグ・ソソチョソードン・
(番地なし)・スンビ・マウル・5－ダンジ・アパート・504-1504
- (72)発明者 イル－オク・クオン
大韓民国・130-035・ソウル・ドンデムソング・ダブシプリ・5ードン・322-9
- (72)発明者 ドン－クン・オ
大韓民国・302-120・テジョン・メトロポリタン・シティ・ソグ・ドゥンサンードン・
(番地なし)・アヌスビル・611
- (72)発明者 ジョン－ヒュン・パク
大韓民国・305-762・テジョン・メトロポリタン・シティ・ユソング・ジョンミンードン・
464-1・エキスポ・アパート・401-1403
- (72)発明者 シャン－リ・リ
大韓民国・305-340・テジョン・メトロポリタン・シティ・ユソング・ドリョソードン・
637・エルジー・ケミストリー・パートナー・アパート・3-322
- (72)発明者 ハン－ソ・キム
大韓民国・140-727・ソウル・ヨソソング・イチョン・1ードン・(番地なし)・ガンチ
ョン・アパート・108-1104
- (72)発明者 ミン－ユン・リム
大韓民国・302-748・テジョン・メトロポリタン・シティ・ソグ・ウォルピョン・3ード
ン・(番地なし)・ハナロ・アパート・110-1105
- (72)発明者 チャン－ホ・チョ
大韓民国・305-728・テジョン・メトロポリタン・シティ・ユソング・ジョンミンードン・
(番地なし)・セジョン・アパート・111-1007

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2005-338328 (JP, A)
国際公開第2006/106911 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/029
G02B 5/20
G03F 7/004

CA/REGISTRY(STN)