



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021881
(43) 공개일자 2020년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01) C08K 5/3465 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08K 5/0041 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0087458
(22) 출원일자 2019년07월19일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
JP-P-2018-155015 2018년08월21일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2코오

(72) 발명자
구리야마 케이스케
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
이치노헤 다이고
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물, 경화막, 표시 소자 및 경화막의 형성 방법**

(57) 요약

(과제) 본 발명의 목적은, 보존 안정성 및 방사선 감도를 향상시키면서, 200℃ 이하에 따른 경화 소성 프로세스 로 얻어진 막이라도, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 경화성 조성물을 제공하는 것이다.

(해결 수단) 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 발명은, [A] 중합성기를 갖는 화합물, [B] 감광제, [C] 열 활성형 지연 형광 화합물을 함유하는 경화성 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/315 (2013.01)

C08K 5/3465 (2013.01)

G03F 7/0045 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

명세서

청구범위

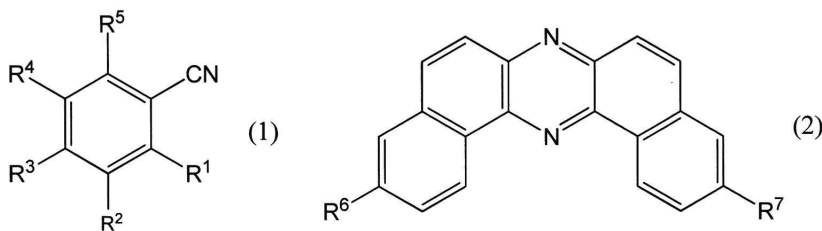
청구항 1

- [A] 중합성기를 갖는 화합물,
- [B] 감광제,
- [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물을 함유하는 경화성 조성물.

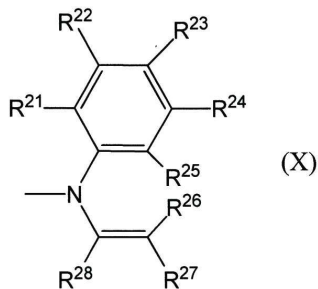
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물이, 하기식 (1) 또는 식 (2)로 나타나는 화합물인 경화성 조성물:



(식 (1), 식 (2)에 있어서, R¹ 내지 R⁷의 적어도 1개는 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 시아노기, 또는 하기식 (X)로 나타나는 기를 나타냄);



(식 (X)에 있어서, R²¹ 내지 R²⁸은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고; 단, <A>나 의 적어도 한쪽을 충족함:

<A> R²⁵ 와 R²⁶ 은 하나로 합쳐져 단결합을 형성함

 R²⁷ 과 R²⁸ 은, 하나로 합쳐져 치환 혹은 무치환의 벤젠환을 형성함).

청구항 3

제2항에 있어서,

상기식 (X)가, 치환 혹은 무치환의 9-카르바졸릴기, 3,6-디(t-부틸)-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1,2,3,4-테트라하이드로-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1-인돌일기, 또는 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기를 나타내는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 [A] 중합성기를 갖는 화합물의 중합성기가, 에폭시기, 비닐기, (메타)아크릴로일기로부터 선택되는 적어도 1종인 경화성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
 추가로, [D] 바인더 수지를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 [B] 감광제가, 산 발생제, 염기 발생제, 라디칼 중합 개시제로부터 선택되는 적어도 1종인 경화성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 [B] 감광제가 축합환을 포함하는 라디칼 중합 개시제인 경화성 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
 [B] 감광제의 전체 함유량에 대하여, [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물의 함유량 비가, 0.01 내지 5의 범위에 있는 경화성 조성물.

청구항 9

이하의 공정을 포함하는 경화막의 형성 방법:
 (1) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정;
 (2) 상기 도막을 노광하는 공정 또는, 80℃ 이상 150℃ 이하에서 가열하는 공정.

청구항 10

제9항에 기재된 경화막의 형성 방법으로 얻어진 경화막.

청구항 11

제10항에 기재된 경화막을 갖는 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 경화성 조성물, 표시 소자 및 경화막의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자, 유기 일렉트로루미네선스 소자(유기 EL 소자), 전자 페이퍼 소자 등의 표시 소자에는, 터치 패널을 비롯한 전자 부품의 열화나 손상을 방지하기 위한 보호막, 층상(層狀)으로 배치되는 배선 간의 절연성을 유지하기 위한 층간 절연막, 개구율을 올리기 위한 평탄화막 등의 경화막이 형성되어 있다. 이러한 경화막의 형성에는, 감방사선성의 경화성 조성물이 사용되고 있고, 예를 들면 기판 상에 경화성 조성물의 도막을 형성하고, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 통하여 노광하고, 현상액으로 현상하여 불필요 부분을 제거하고, 그 후, 가열(포스트베이킹)함으로써 경화막이 얻어진다.

[0003] 상기 경화성 조성물에는, 장기간 보존해도 점도가 과잉으로 높아지지 않는 것(보존 안정성) 및, 방사선 감도가 양호한 것이 요구된다. 또한, 상기 경화성 조성물에 의해 얻어지는 경화막에는, 경도가 높은 것 및, 경화막 형성의 후(後) 공정에 있어서 사용되는 용제에 대한 내성(내용제성)이 우수한 것이 요구된다.

[0004] 추가로, 이러한 경화막 형성에 있어서, 통상 200℃ 이상의 경화 소성 프로세스로부터, 환경 부하 저감, 플라스틱 기관으로의 대응이나 내열성이 부족한 염료나 유기 발광체의 열 열화를 막는 관점에서, 200℃ 이하에 따른

경화 소성 프로세스가 검토되고 있다(일본공개특허공보 2017-126068호, 일본공개특허공보 2011-257537호).

[0005] 그러나, 상기 공보에 기재된 경화성 조성물에서는, 보존 안정성 및 방사선 감도를 향상시키면서, 저온 소성 프로세스에 있어서도 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 형성하는 것은 곤란했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2017-126068호
 (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2011-257537호

발명의 내용

해결하려는 과제

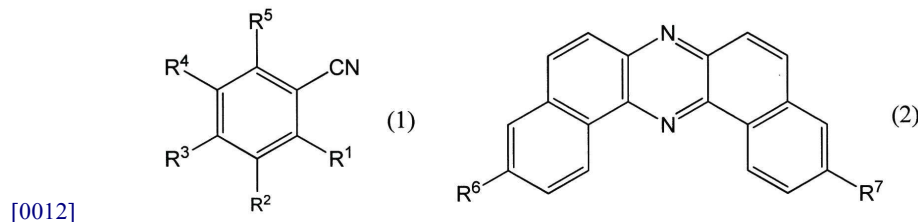
[0007] 본 발명은, 전술의 사정에 기초하여 이루어진 것으로서, 그의 목적은, 보존 안정성 및 방사선 감도를 향상시키면서, 200℃ 이하에 따른 경화 소성 프로세스로 얻어진 막이라도, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 경화성 조성물, 당해 경화성 조성물에 의해 얻어지는 경화막, 당해 경화막을 이용한 표시 소자, 그리고 당해 경화막의 형성 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

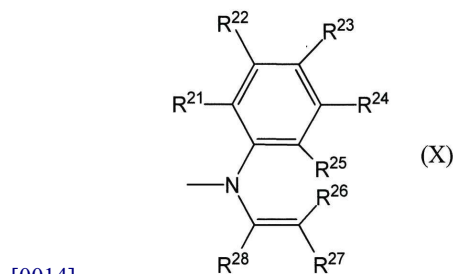
[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행했다. 그 결과, 이하의 구성을 갖는 경화성 조성물에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성했다.

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 발명은,

- [0010] (1) [A] 중합성기를 갖는 화합물, [B] 감광제, [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물을 함유하는 경화성 조성물이다.
- [0011] (2) 상기 [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물이, 하기식 (1) 또는 식 (2)로 나타나는 화합물인 경화성 조성물이다.



[0013] (식 (1), 식 (2)에 있어서, R¹ 내지 R⁷의 적어도 1개는 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 시아노기, 또는 하기식 (X)로 나타나는 기를 나타낸다.)



[0015] (식 (X)에 있어서, R²¹ 내지 R²⁸은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, <A>나 의 적어도 한쪽을 충족한다.

[0016] <A> R²⁵와 R²⁶은 하나로 합쳐져 단결합을 형성한다.

- [0017] R²⁷과 R²⁸은, 하나로 합쳐져 치환 혹은 무치환의 벤젠환을 형성한다.)
- [0018] (3) 상기식 (X)가, 치환 혹은 무치환의 9-카르바졸릴기, 3,6-디(t-부틸)-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1,2,3,4-테트라하이드로-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1-인돌일기, 또는 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기를 나타내는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물이다.
- [0019] (4) 상기 [A] 중합성기를 갖는 화합물의 중합성기가, 에폭시기, 비닐기, (메타)아크릴로일기로부터 선택되는 적어도 1종인 경화성 조성물이다.
- [0020] (5) 추가로, [D] 바인더 수지를 포함하는 경화성 조성물이다.
- [0021] (6) 상기 [B] 감광제가, 산 발생제, 염기 발생제, 라디칼 중합 개시제로부터 선택되는 경화성 조성물이다.
- [0022] (7) 추가로 상기 [B] 감광제가 축합환을 포함하는 라디칼 중합 개시제인 경화성 조성물이다.
- [0023] (8) [B] 감광제의 전체 함유량에 대하여, [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물의 함유량 비가, 0.01 내지 5의 범위에 있는 경화성 조성물이다.
- [0024] (9) 이하의 공정을 포함하는 경화막의 형성 방법이다.
- [0025] 상기 경화성 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정, 상기 도막을 노광 또는 80℃ 이상 150℃ 이하에서 가열하는 공정.
- [0026] (10) 상기 경화막의 형성 방법으로 얻어진 경화막이다.
- [0027] (11) 상기 경화막을 갖는 표시 소자이다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 경화성 조성물은, 보존 안정성 및 방사선 감도를 향상시키면서, 200℃ 이하에 따른 경화 소성 프로세스로 얻어진 막이라도, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0030] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 상세하게 서술하지만, 이에 한정되는 일은 없다.
- [0031] <경화성 조성물>
- [0032] 본 발명의 경화성 조성물은, [A] 중합성기를 갖는 화합물, [B] 감광제, [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물을 함유하는 경화성 조성물인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 당해 경화성 조성물은, [A] 중합성기를 갖는 화합물, [B] 감광제, [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물을 함유함으로써, 보존 안정성 및 방사선 감도를 향상시키면서, 저온 소성 프로세스로 형성된 경화막은, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0034] 열 활성화형 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF라고도 함)은, 통상 일어나지 않는 삼중항 여기자로부터 일중항 여기자로의 변환을 경유하여 발광하는 현상을 말하고, 열에 의해 활성화되고, 또한 통상의 형광 재료보다도 긴 형광 수명을 나타낸다. 광 변환 효율을 향상시킬 수 있는 차세대 유기 EL 발광 재료로서 주목받고 있다. 본원 발명에서는, TADF를 일으키는 화합물과 유사 구조를 갖는 감광제와 조합하여 이용함으로써, TADF가 발생하는 온도 영역에서 경화 반응이 진행되어, 경화막을 형성하는 것을 발견했다.
- [0035] 통상의 경화막의 형성은, 경화성 조성물로 도포막을 형성하고, 노광에 의해 [B] 감광제가 감광하여 중합 개시제 종을 생성하고, [A] 중합성기를 갖는 화합물의 가교 반응을 개시시켜 경화막을 형성한다. 추가로, 통상의 경화 프로세스에서는 형성한 가교 구조를 더욱 강고한 가교 구조로 하기 위해 200℃ 이상으로 가열한다. 통상은 광경화, 열 경화에 의해 경화막을 형성한다.
- [0036] 그러나, 본 발명에 있어서는, 상기 200℃ 이상의 고온 가열 소성 프로세스 대신에 TADF 효과를 이용하여 경화 반응을 행한다. 실온보다도 높은 온도(50 내지 100℃)에서 TADF 효과가 일어나는 바와 같은 일중항 여기 상태의 에너지 순위가 가까운 감광제를 조합하여 이용한다.

- [0037] TADF 효과가 일어나는 재료로부터 감광제에 전자 이동이 일어나, 감광제가 여기됨으로써 중합 개시제종이 발생하고, 중합 개시제종의 발생에 의해 재차 경화 반응이 진행되었다고 생각된다. 이에 따라, [C] 열 활성화형 지연형광 화합물을 사용함으로써, 고온 프로세스 없이 경화막을 형성할 수 있다고 추측된다.
- [0038] 우선, 본 발명의 경화성 조성물에 포함되는 [A] 중합성기를 갖는 화합물에 대해서 발명한다.
- [0039] <[A] 중합성기를 갖는 화합물>
- [0040] 본 발명의 [A] 중합성기를 갖는 화합물은, 1분자 중에 1 이상의 중합성기를 갖는 화합물이고, 중합성기로서는, 에폭시기, 비닐기, (메타)아크릴로일기로부터 선택되는 적어도 1종이다. [A] 중합성기를 갖는 화합물은, 단량체 화합물이라도 좋고, 중합체라도 좋다.
- [0041] [A] 중합성기를 갖는 화합물의 단량체 화합물의 중합성기로서는, 라디칼 중합성의 관점에서, (메타)아크릴로일기 또는 비닐기를 갖는 중합성 화합물이 바람직하다. 이들 화합물을 포함함으로써, 얻어지는 경화막의 경도를 증가하는 것이 가능하고, 경화막의 기판으로의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 이러한 화합물의 구체예로서, 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0043] 예를 들면, 단관능, 2관능 또는 3관능 이상의 (메타)아크릴산 에스테르가, 중합성으로 형성되는 경화막의 강도가 향상되는 점에서 바람직하다. 또한, 비닐술폰 유도체, (메타)아크릴레이트 유도체, 비닐술폰사이드 유도체 혹은 비닐술폰 유도체로 비닐기를 갖는 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 이들 화합물은, 감도 향상이나 경화성 조성물의 보존 안정성을 양호하게 유지할 수 있는 점에 있어서 바람직하다.
- [0044] 상기 단관능 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, (2-(메타)아크릴로일옥시에틸)(2-하이드록시프로필)프탈레이트, ω -카복시 폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 상품명으로, 예를 들면, 아로닉스(등록상표) M-101, 동(同) M-111, 동 M-114, 동 M-5300(이상, 토아고세(주) 제조); KAYARAD(등록상표) TC-110S, 동 TC-120S(이상, 닛폰카야쿠(주) 제조); 비스코트 158, 동 2311(이상, 오사카유키카가쿠고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0045] 상기 2관능 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 플루오렌계 디아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 상품명으로, 예를 들면, 아로닉스(등록상표) M-210, 동 M-240, 동 M-6200(이상, 토아고세(주) 제조), KAYARAD(등록상표) HDDA, 동 HX-220, 동 R-604(이상, 닛폰카야쿠(주) 제조), 비스코트 260, 동 312, 동 335HP(이상, 오사카유키카가쿠고교(주) 제조), 라이트 아크릴레이트 1,9-NDA(쿄에이사카가쿠(주) 제조), OGSOL(EA-0200 오사카가스케미컬사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0046] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트;
- [0047] 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트의 혼합물;
- [0048] 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 숙신산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨옥타(메타)아크릴레이트, 이소시아눌산 EO 변성 디아크릴레이트와 이소시아눌산 EO 변성 트리아크릴레이트의 혼합물;
- [0049] 직쇄 알킬렌기 및 지환식 구조를 갖고 또한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 수산기를 갖고 또한 3개, 4개 또는 5개의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능 우레탄아크릴레이트계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0050] 전술한 3관능 이상의 (메타)아크릴산 에스테르의 시판품으로서, 상품명으로, 예를 들면, 아로닉스(등록상표) M-309, 동 M-400, 동 M-405, 동 M-450, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060, 동 TO-1450(이상, 토아고세(주) 제조), KAYARAD(등록상표) TMPA, 동 DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120, 동 DPEA-12(이상, 닛폰카야쿠(주) 제조), 비스코트 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400(이상, 오사카유키카가쿠고교(주) 제조)이나, 다관능 우레탄아크릴레이트계 화합물을 함유하는 시판품으로서, 뉴프론티어(등록

상표) R-1150(다이이치코교세이야쿠(주) 제조), KAYARAD(등록상표) DPHA-40H(닛폰카야쿠(주) 제조) 등을 들 수 있다.

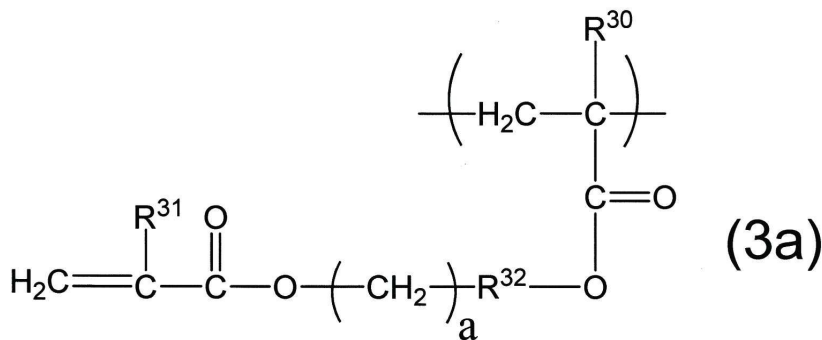
- [0051] 이들 중, 특히, ω -카복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, 1,9-노난디올디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트;
- [0052] 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물;
- [0053] 트리펜타에리트리톨헵타(메타)아크릴레이트와 트리펜타에리트리톨옥타(메타)아크릴레이트의 혼합물;
- [0054] 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 다관능 우레탄아크릴레이트계 화합물, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 숙신산 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트를 함유하는 시판품 등이 바람직하다.
- [0055] 비닐기를 갖는 화합물로서는, 스티렌, 비닐나프탈렌, 1,3-디비닐나프탈렌, 1,4-디비닐나프탈렌, 1,5-디비닐나프탈렌, 1,6-디비닐나프탈렌, 1,7-디비닐나프탈렌, 2,3-디비닐나프탈렌, 2,6-디비닐나프탈렌, 2,7-디비닐나프탈렌, 1,2,4-트리비닐나프탈렌, 1,2,6-트리비닐나프탈렌, 1,3,6-트리비닐나프탈렌, 1,3-디비닐-6-메톡시-나프탈렌, 1,3-디비닐-6-메틸-나프탈렌, 1,3-디비닐-6-클로로-나프탈렌, 1,2-디비닐-6-에톡시-나프탈렌, 1-비닐-5-메톡시-나프탈렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0056] 비닐술포드 유도체, (메타)아크릴레이트 유도체, 비닐술포사이드 유도체 혹은 비닐술포 유도체로 비닐기를 갖는 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 화합물의 구체예로서는, 비닐술포드, 페닐비닐술포사이드, 디비닐술포사이드, 디비닐술포, 페닐비닐술포, 비스(비닐술포닐)메탄 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기와 같은 단량체 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물에 있어서의 단량체 화합물의 사용 비율은, 단량체 화합물의 하한으로서는 특별히 한정되지 않지만, 고형분 환산으로 예를 들면 50질량%이고, 60질량%가 바람직하다. 한편, 이 상한으로서는 99질량%가 바람직하고, 95질량%가 보다 바람직하다.
- [0058] [A] 중합성기를 갖는 화합물이 중합체인 경우, 중합체 중에 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체를 사용할 수 있다(이하, [a] 중합체라고도 함). 이러한 중합체는, 단량체 화합물과 병용할 수 있고, 이 경우 중합체는 바인더 수지로서도 이용할 수 있다.
- [0059] (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위는, 예를 들면, 중합체 중의 에폭시기에 (메타)아크릴산을 반응시키는 방법, 중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시키는 방법, 중합체 중의 수산기에 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시키는 방법, 중합체 중의 산 무수물 부위에 (메타)아크릴산을 반응시키는 방법 등에 의해 형성할 수 있다.
- [0060] [a] 중합체는, 예를 들면, 용제 중에서 중합 개시제의 존재하, 카복실기 함유 구성 단위를 부여하는 (a1) 화합물과, 그 외의 구성 단위를 부여하는 화합물과 공중합을 함으로써 얻어진다. 카복실기 함유 구성 단위에 (메타)아크릴로일기 함유 구성 단위를 부여하는 (a2) 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0061] [(a1) 화합물]
- [0062] (a1) 화합물로서는, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산, 불포화 디카본산의 무수물, 다가 카본산의 모노 [(메타)아크릴로일옥시알킬] 에스테르 등을 들 수 있다. 불포화 모노카본산으로서는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 불포화 디카본산으로서는, 예를 들면, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 불포화 디카본산의 무수물로서는, 예를 들면, 상기 디카본산으로서 예시한 화합물의 무수물 등을 들 수 있다. 다가 카본산의 모노 [(메타)아크릴로일옥시알킬] 에스테르로서는, 예를 들면, 숙신산 모노 [2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노 [2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등을 들 수 있다.
- [0063] 이들 (a1) 화합물 중, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레인산이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레인산이 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수의 용이성으로부터 보다 바람직하다. 이들 (a1) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0064] (a1) 화합물의 사용 비율은, [a] 중합체의 구성 모노머의 사용량의 합계에 기초하여, 5질량%~30질량%가 바람직하고, 10질량%~25질량%가 보다 바람직하다. (a1) 화합물의 사용 비율을 5질량%~30질량%로 함으로써,

중합체의 알칼리 수용액에 대한 용해성을 최적화할 수 있다.

[0065] 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르는 에폭시기 함유 불포화 화합물이고, 에폭시기로서는, 옥시라닐기 (1,2-에폭시 구조) 또는 옥세타닐기(1,3-에폭시 구조) 등을 들 수 있다. 구체적으로는, (메타)아크릴산 글리시딜, 3-(메타)아크릴로일옥시메틸-3-에틸옥세탄, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데실(메타)아크릴레이트, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄트리글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

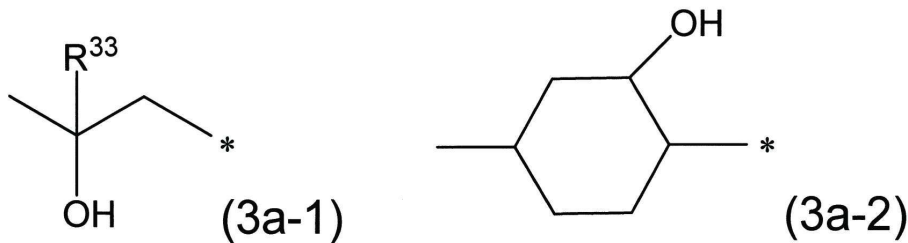
[0066] 본 실시 형태의 중합체는, 공지 방법에 의해 제조할 수 있지만, 예를 들면, 일본공개특허공보 2003-222717호, 일본공개특허공보 2006-259680호, 국제공개 제07/029871호 팜플릿, 일본공개특허공보 평5-19467호, 일본공개특허공보 평6-230212호, 일본공개특허공보 평7-207211호, 일본공개특허공보 평09-325494호, 일본공개특허공보 평11-140144호, 일본공개특허공보 2008-181095호 등에 개시되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0067] [a] 중합체의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구조 단위는, 공중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜 얻어지고, 반응 후의 (메타)아크릴기를 갖는 구성 단위는, 하기식 (3a)로 나타난다.



[0068]

[0069] 상기식 (3a) 중, R³⁰ 및 R³¹은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. a는, 1~6의 정수이다. R³²는, 하기식 (3a-1) 또는 (3a-2)로 나타나는 2개의 기이다.

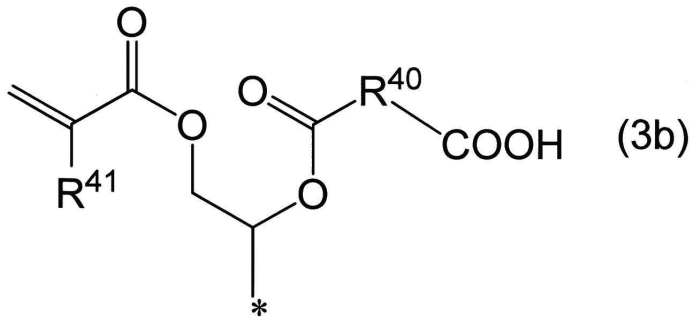


[0070]

[0071] 상기식 (3a-1) 중, R³³은, 수소 원자 또는 메틸기이다. 상기식 (3a-1) 및 식 (3a-2) 중, *는, 산소 원자와 결합하는 부위를 나타낸다. 상기식 (3a)로 나타나는 구조 단위에 대해서, 예를 들면, 카복실기를 갖는 공중합체에, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜 등의 화합물을 반응시킨 경우, 식 (3a) 중의 R³²는, 식 (3a-1)이 된다. 한편, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등의 화합물을 반응시킨 경우, 식 (3a) 중의 R³²는, 식 (3a-2)가 된다.

[0072] 상기, [a] 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 통상은 1,000~100,000, 바람직하게는 3,000~50,000이다. Mw는, 겔 투과 크로마토그래피(용출 용제: 테트라하이드로푸란)로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 말한다.

[0073] [a] 중합체로서, 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 갖는 수지가 하기식 (3b)로 나타나는 구조 부위를 갖는 수지인 것이 더욱 바람직하다. 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 가짐으로써, 에틸렌성 불포화기의 중합성과 카복실기의 알칼리 현상성을 높은 레벨로 양립할 수 있으므로, 감도와 현상성을 높은 레벨로 양립하는 것이 가능해진다.



[0074]

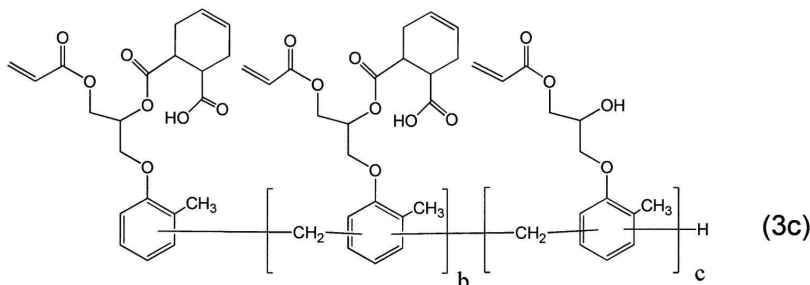
[0075] (식 (3b) 중, R⁴⁰은, 2가의 탄화수소기를 나타내고, R⁴¹은, 수소 원자, 메틸기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.)

[0076] 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 갖는 수지가 상기식 (3b)로 나타나는 구조 부위를 갖는 수지의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0077] 식 (3b)로 나타나는 구조 부위를 갖는 수지로서는, 산 변성 에폭시(메타)아크릴레이트 수지가 바람직하게 이용된다. 산 변성된, 크레졸 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 페놀 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 비스페놀 A형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 비스페놀 F형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 비페닐형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지, 트리스페놀메탄형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지를 들 수 있다.

[0078] 산 변성된 크레졸 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지로서는, 예를 들면, 하기식 (3c)로 나타나는 중합체를 들 수 있다. 산 변성된 크레졸 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지는, 예를 들면, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지에 (메타)아크릴산을 반응시켜 얻어진 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에, 알칼리 용해성을 위한 무수프탈산, 1,2,3,6-테트라하이드로프탈산 무수물 등의 산 무수물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0079] 산 변성된 크레졸 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지는, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지의 강력한 주쇄 골격과, 에틸렌성 불포화기와, 카복실기를 겸비함으로써, 저온에서의 경화 소성에도 불구하고, 막 경도가 우수하고, 내용제성, 내열성이 우수한 경화막을 형성하는 것이 가능해진다.



[0080]

[0081] 식 (3c) 중, b 및 c는, 각각 독립적으로 1~30의 정수를 나타낸다.

[0082] 산 변성된 크레졸 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트 수지의 구체예로서는, CCR-1171H, CCR-1291H, CCR-1307H, CCR-1309H(닛폰카야쿠사 제조)를 이용할 수 있다.

[0083] [a] 중합체의 산가는, 예를 들면 10~300mgKOH/g, 바람직하게는 30~270mgKOH/g, 보다 바람직하게는 50~250mgKOH/g이다. 산가란, 알칼리 가용성 수지의 고형분 1g을 중화하는 데에 필요한 KOH의 mg수를 나타낸다.

[0084] [a] 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 통상은 1,000~100,000, 바람직하게는 3,000~50,000이다. Mw는, 겔 투과 크로마토그래피(용출 용제: 테트라하이드로푸란)로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 말한다.

[0085] 중합성기로서 에폭시기를 갖는 중합체도 사용할 수 있다. 이러한 [a] 중합체는, 에폭시기 함유 불포화 화합물을 단량체로서 이용하고, 적절히 다른 메타크릴산, 아크릴산 등의 단량체 등과 함께 라디칼 중합함으로써 얻어진다. 에폭시기 함유 불포화 화합물로서는, 예를 들면 옥시라닐기(1,2-에폭시 구조), 옥세타닐기(1,3-에폭시 구조) 등을 함유하는 불포화 화합물 등을 들 수 있다.

[0086] 상기 옥시라닐기를 갖는 불포화 화합물로서는, 예를 들면 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 아크릴산 3,4-에폭시부틸, 메타크릴산 3,4-에폭시부틸, 아크릴산 6,7-에폭시헥틸, 메타크릴산

6,7-에폭시헵틸, α-에틸아크릴산 6,7-에폭시헵틸, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실, α-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

- [0087] 상기 옥세타닐기를 갖는 불포화 화합물로서는, 예를 들면 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2,2-디플루오로옥세탄 등의 메타크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0088] 이들 에폭시기 함유 불포화 화합물 중, 중합성의 관점에서, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실 및 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄이 바람직하다.
- [0089] 경화성 조성물에 있어서의 [a] 중합체의 함유량은, 당해 조성물의 고형분 100질량% 중, 통상은 30질량% 이상, 바람직하게는 40질량% 이상이고, [a] 중합체의 함유량의 상한값은, 당해 조성물의 고형분 100질량% 중, 통상은 90질량%이고, 일 실시 형태에 있어서, 70질량% 또는 60질량%이다.
- [0090] 이러한 태양으로 함으로써, 휘도의 더 한층의 향상에 더하여, 알칼리 현상성, 조성물의 보존 안정성, 패턴 형상, 색도 특성을 높일 수 있다. 또한, 고형분은 용제 이외의 전체 성분이다.
- [0091] <[B] 감광제>
- [0092] 당해 경화성 조성물은, [B] 감광제를 포함한다. 당해 경화성 조성물의 방사선 감도를 보다 높일 수 있다. [B] 감광제는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0093] [B] 감광제로서는, 예를 들면 감방사선성 라디칼 중합 개시제, 감방사선성 산 발생제, 감방사선성 염기 발생제 및 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0094] 상기 감방사선성 라디칼 중합 개시제는, 예를 들면 [A] 중합성기를 갖는 화합물이 (메타)아크릴로일기, 비닐기 등의 에틸렌성 불포화기를 갖고 있는 경우, 당해 경화성 조성물의 방사선에 의한 경화 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0095] 상기 감방사선성 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등의 방사선의 노광에 의해, [A] 중합성기를 갖는 화합물의 라디칼 중합 반응을 개시할 수 있는 활성종을 발생할 수 있는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0096] 상기 감방사선성 라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 예를 들면 0-아실옥심 화합물, α-아미노케톤 화합물, α-하이드록시케톤 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 0-아실옥심 화합물로서는, 예를 들면 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-벤조일-9.H.-카르바졸-3-일]-옥탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에탄온, 1-[9-에틸-6-{2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)메톡시벤조일}-9.H.-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-, 2-(0-벤조일옥심)] 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 α-아미노케톤 화합물로서는, 예를 들면 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온 등을 들 수 있다.
- [0099] 상기 α-하이드록시케톤 화합물로서는, 예를 들면 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다.
- [0100] 상기 아실포스핀옥사이드 화합물로서는, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-

트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

- [0101] 상기 감방사선성 라디칼 중합 개시제로서는, TADF와의 상호 작용을 강하게 하여, 방사선에 의한 경화 반응을 보다 촉진시키는 관점에서, 축합환을 포함하는 라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 축합환의 구체예로서는, 나프탈렌, 안트라센, 플루오렌, 인돌, 카르바졸, 벤조이미다졸 등이다. 이들 중 특히 카르바졸 유래의 카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1,2,3,4-테트라하이드로-9-카르바졸릴기가 바람직하다. 이러한 축합환을 포함하는 라디칼 중합 개시제로서는, 0-아실옥심 화합물 및 α-아미노케톤 화합물이 바람직하고, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9.Η.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-아세테이트가 바람직하다.
- [0102] 당해 경화성 조성물이 감방사선성 라디칼 중합 개시제를 함유하는 경우, 감방사선성 라디칼 중합 개시제의 함유량의 하한으로서는, [A] 중합성기를 갖는 화합물 100질량부에 대하여 0.5질량부가 바람직하고, 1.0질량부가 보다 바람직하고, 1.5질량부가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유량의 상한으로서는, [A] 중합성기를 갖는 화합물 100질량부에 대하여 20질량부가 바람직하고, 15질량부가 보다 바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량을 상기 범위로 함으로써, 방사선에 의한 경화 반응을 보다 촉진시킬 수 있다.
- [0103] 상기 감방사선성 산 발생제의 구체예로서는, 예를 들면 요오도늄염계 감방사선성 산 발생제, 술포늄염계 감방사선성 산 발생제, 테트라하이드로티오페늄염계 감방사선성 산 발생제, 이미드술포네이트계 감방사선성 산 발생제, 옥심술포네이트계 감방사선성 산 발생제, 퀴논디아지드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0104] 상기 요오도늄염계 감방사선성 산 발생제로서는, 예를 들면 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄피렌술포네이트, 디페닐요오도늄도데실벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로 n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄도데실벤젠술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0105] 상기 술포늄염계 감방사선성 산 발생제로서는, 예를 들면 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄나프탈렌술포네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, (하이드록시페닐)벤젠메틸술포늄톨루엔술포네이트, 사이클로헥실메틸(2-옥소사이클로헥실)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 디사이클로헥실(2-옥소사이클로헥실)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸(2-옥소사이클로헥실)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄캄퍼술포네이트, (4-하이드록시페닐)벤젠메틸술포늄톨루엔술포네이트, 1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-나프틸디에틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-하이드록시-1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0106] 상기 테트라하이드로티오페늄염계 감방사선성 산 발생제로서는, 예를 들면 4-하이드록시-1-나프틸테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시-1-나프틸테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-에톡시-1-나프틸테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시메톡시-1-나프틸테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-(1-메톡시에톡시)-1-나프틸테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-(2-메톡시에톡시)-1-나프틸테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 이미드술포네이트계 감방사선성 산 발생제로서는, 예를 들면 트리플루오로메틸술포닐옥시바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔디카복시이미드, 숙신이미드트리플루오로메틸술포네이트, 프탈이미드트리플루오로메틸술포네이트, N-하이드록시나프탈이미드메탄술포네이트, N-하이드록시-5-노르보르넨-2,3-디카복시이미드프로판술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0108] 상기 옥심술포네이트계 감방사선성 산 발생제로서는, 예를 들면 (5-프로필술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-옥틸술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (캄퍼술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-p-톨루엔술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-옥틸술포닐옥시이미노)-(4-메톡시페닐)아세토니트릴 등을 들 수 있다.
- [0109] 상기 퀴논디아지드 화합물로서는, 예를 들면 트리하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 에스테르, 테트라하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 에스테르, 펜타하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 에스테르, 헥사하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 에스테르, (폴리하이드록시페닐)알칸의 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0110] 상기 트리하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 에스테르로서는, 예를 들면 2,3,4-트리하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포산 에스테르, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드

-5-술폰산 에스테르, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르 등을 들 수 있다.

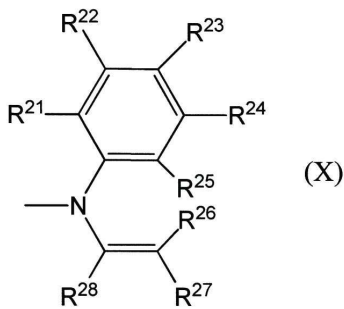
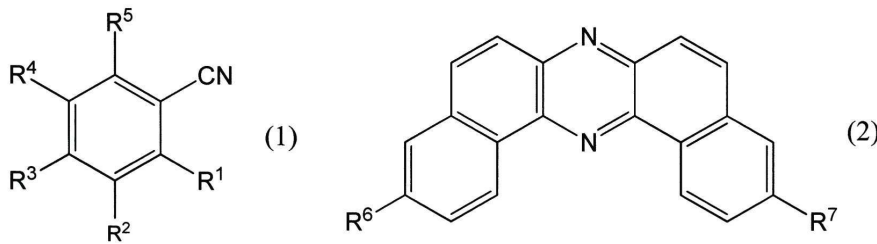
- [0111] 상기 테트라하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 에스테르로서는, 예를 들면 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,3,4,3'-테트라하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,4'-테트라하이드록시-3'-메톡시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0112] 상기 펜타하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 에스테르로서는, 예를 들면 2,3,4,2',6'-펜타하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,2',6'-펜타하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0113] 상기 헥사하이드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 에스테르로서는, 예를 들면 2,4,6,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,4,6,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르, 3,4,5,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0114] 상기 (폴리하이드록시페닐)알칸의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 에스테르로서는, 예를 들면 비스(2,4-디하이드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 비스(2,4-디하이드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르, 비스(p-하이드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르, 등을 들 수 있다.
- [0115] 상기 감방사선성 산 발생체로서는, 옥심술폰네이트계 감방사선성 산 발생체 및, 퀴논디아지드 화합물이 바람직하고, (5-프로필술폰폴닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴 및, 1,1,1-트리(p-하이드록시페닐)에탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르가 보다 바람직하다.
- [0116] 감방사선성 염기 발생체의 구체예로서는, 예를 들면
- [0117] 4-(메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온, N-(2-니트로벤질옥시카보닐)피롤리딘, 1-(안트라퀴논-2-일)에틸이미다졸카복시레이트 등의 복소환기 함유 감방사선성 염기 발생체;
- [0118] 2-니트로벤질사이클로헥실카바메이트, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]사이클로헥실아민, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카보닐]헥산-1,6-디아민, 트리페닐메탄올, o-카르바모일하이드록실아미드, o-카르바모일옥심, 헥사암민코발트(III)트리스(트리페닐메틸보레이트), 1,2-디사이클로헥실-4,4,5,5-테트라메틸비구아니딘 n-부틸트리페닐보레이트 등을 들 수 있고, [B] 화합물의 티올화 반응을 보다 촉진시키는 관점에서, 1,2-디사이클로헥실-4,4,5,5-테트라메틸비구아니딘 n-부틸트리페닐보레이트가 바람직하다.
- [0119] 당해 경화성 조성물이 [B] 감광제를 함유하는 경우, [B] 감광제의 함유량의 하한으로서, [A] 중합성기를 갖는 화합물 100질량부에 대하여 0.5질량부가 바람직하고, 1.0질량부가 보다 바람직하다. 또한, 상기 함유량의 상한으로서, [A] 중합성기를 갖는 화합물 100질량부에 대하여 30질량부가 바람직하고, 25질량부가 보다 바람직하다. 상기 함유량을 상기 범위로 함으로써, 당해 경화성 조성물의 방사선 감도를 보다 높일 수 있다.
- [0120] <[C] 열 활성화형 지연 형광 화합물>
- [0121] 열 활성화형 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF라고도 함)은, 통상의 형광과 동일한 스펙트럼을 갖는 것이면서, 통상의 형광보다도 수명이 긴 형광이다. 지연 형광 재료는, 이러한 지연 형광을 방사하는 재료를 의미한다. 지연 형광 재료가 방사하는 지연 형광의 수명은, 예를 들면 1 μ s 이상인 것이나, 5 μ s 이상인 것이나, 10 μ s 이상인 것 등, 지연 형광 재료의 종류에 따라 상이하다.
- [0122] 본 발명에서는, 이러한 성질을 갖는 지연 형광 재료를 발광 재료로서 선택하여 이용한다. 본 발명에서 이용하는 지연 형광 재료의 지연 형광 방사의 메커니즘에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 지연 형광은, 여기 삼중항 상태에서부터 여기 일중항 상태로 역항간 교차되어 방사되는 형광을 포함하는 것이지만, 이때의 역항간 교차는 삼중항-삼중항 소멸에 의한 것이라도, 열에너지의 흡수에 의한 것이라도 좋다. 또한 지연 형광은, 엑시플렉스가 관여하는 것이라도 좋다. 또한, 본 발명에서 이용하는 지연 형광 재료는, 열에 의해 활성화하는 열 활성화형 지연 형광 재료인 것이 바람직하다.

[0123] 본 발명에서는, 발광 재료로서 지연 형광 재료만을 이용해도 좋고, 지연 형광 재료와 지연 형광을 방사하지 않는 발광 재료를 조합하여 사용해도 좋다. 바람직한 것은, 지연 형광 재료만을 이용하는 태양이다. 본 발명의 발광 재료로서 사용하는 지연 형광 재료는, 1종만이라도 좋고, 2종 이상의 혼합물이라도 좋다.

[0124] 본 발명에서 이용할 수 있는 지연 형광 재료로서, 예를 들면 하기 일반식 (1) 또는 식 (2)로 나타나는 구조를 갖는 화합물을 바람직한 구체예로서 들 수 있다.

[0125] 일반식 (1), (2)에 있어서, R^1 내지 R^7 의 적어도 1개는 시아노기를 나타낸다. 어느 1개가 시아노기인 경우는, R^1 내지 R^3 의 어느 것이라도 좋다. 어느 2개가 시아노기인 경우는, R^1 과 R^3 의 조합이나, R^2 와 R^4 의 조합을 예시할 수 있다. 어느 3개가 시아노기인 경우는, R^1 과 R^3 과 R^4 의 조합을 예시할 수 있다.

[0126] 일반식 (1), (2)에 있어서, R^1 내지 R^7 의 적어도 1개는 하기 일반식 (X)로 나타나는 기를 나타낸다. 2개 이상이 일반식 (X)로 나타나는 기를 나타낼 때, 그들은 동일해도 상이해도 좋지만, 동일한 것이 보다 바람직하다.



[0127]

[0128] 일반식 (X)에 있어서, R^{21} 내지 R^{28} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, 하기 <A>나 의 적어도 한쪽을 충족한다. 양쪽 모두 충족하고 있는 경우가 보다 바람직하다.

[0129] <A> R^{25} 및 R^{26} 은 하나로 합쳐져 단결합을 형성한다.

[0130] R^{27} 및 R^{28} 은 하나로 합쳐져 치환 혹은 무치환의 벤젠환을 형성하는 데에 필요한 원자단을 나타낸다.

[0131] 일반식 (X)로 나타나는 기는, 치환 혹은 무치환의 9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1,2,3,4-테트라하이드로-9-카르바졸릴기, 3,6-디(t-부틸)-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1-인돌릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기인 것이 바람직하다. 즉, 일반식 (1), (2)의, R^1 내지 R^7 의 어느 1개는, 치환 혹은 무치환의 9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1,2,3,4-테트라하이드로-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1-인돌릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기인 것이 바람직하다. 일반식 (1)의, R^1 내지 R^5 의 어느 2개 이상이, 치환 혹은 무치환의 9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1,2,3,4-테트라하이드로-9-카르바졸릴기, 치환 혹은 무치환의 1-인돌릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기인 것이 보다 바람직하다.

[0132] 일반식 (X)로 나타나는 기는, 특히 치환 혹은 무치환의 9-카르바졸릴기, 3,6-디(t-부틸)-9-카르바졸릴기가 바람직하다.

[0133] 일반식 (X)의 R^{21} 내지 R^{28} 로서는, 예를 들면 하이드록시기, 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬티오기, 탄소수 1~20의 알킬 치환 아미노기, 탄소수 2~20의 아실기, 탄소수 6~40의 아릴기, 탄소수 3~40의 헤테로아릴기, 탄소수 12~40의 디아릴아미노기, 탄소수 12~40의 치환 혹은 무치환의 카르바졸릴기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 2~10의 알콕시

카보닐기, 탄소수 1~10의 알킬술폰닐기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 아미드기, 탄소수 2~10의 알킬아미드기, 탄소수 3~20의 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 트리알킬실릴알킬기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알케닐기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알키닐기 및 니트로기 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중, 추가로 치환기에 의해 치환 가능한 것은 치환되어 있어도 좋다. 보다 바람직한 치환기는, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1~20의 치환 혹은 무치환의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 6~40의 치환 혹은 무치환의 아릴기, 탄소수 3~40의 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기, 탄소수 12~40의 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기, 탄소수 12~40의 치환 혹은 무치환의 카르바졸릴기이다. 더욱 바람직한 치환기는, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 탄소수 1~10의 치환 혹은 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10의 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 탄소수 1~10의 치환 혹은 무치환의 디알킬아미노기, 탄소수 6~15의 치환 혹은 무치환의 아릴기, 탄소수 3~12의 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다.

[0134] 본 명세서에서 말하는 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6이고, 구체예로서 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기를 들 수 있다. 알콕시기는, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6이고, 구체예로서 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 이소프로폭시기를 들 수 있다. 디알킬아미노기의 2개의 알킬기는, 서로 동일해도 상이해도 좋지만, 동일한 것이 바람직하다. 디알킬아미노기의 2개의 알킬기는, 각각 독립적으로 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6이고, 구체예로서 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기를 들 수 있다. 아릴기는, 단환이라도 융합환이라도 좋고, 구체예로서 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다. 헤테로아릴기도, 단환이라도 융합환이라도 좋고, 구체예로서 피리딜기, 피리다질기, 피리미딜기, 트리아질기, 트리아졸릴기, 벤조트리아졸릴기를 들 수 있다. 이들 헤테로아릴기는, 헤테로 원자를 통하여 결합하는 기라도, 헤테로아릴환을 구성하는 탄소 원자를 통하여 결합하는 기라도 좋다.

[0135] 일반식 (1), (2)에 있어서, R^1 내지 R^7 의 어느 1개가 일반식 (X)로 나타나는 기인 경우는, R^1 내지 R^3 의 어느 것이라도 좋다. 어느 2개가 일반식 (X)로 나타나는 기인 경우는, R^1 과 R^3 의 조합이나, R^2 와 R^4 의 조합을 예시할 수 있다. 어느 3개가 일반식 (X)로 나타나는 기인 경우는, R^1 과 R^3 과 R^4 의 조합을 예시할 수 있다.

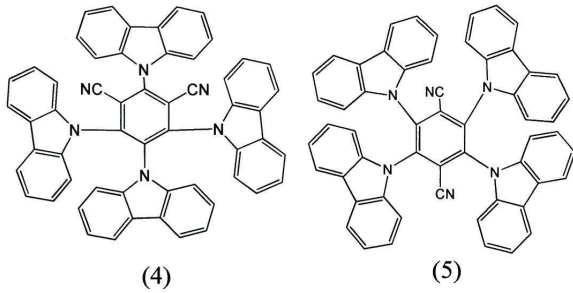
[0136] 일반식 (X)로 나타나는 기가 결합하고 있는 벤젠환의 2개의 오르토 위치 중 어느 한쪽은 시아노기인 것이 바람직하다. 2개의 오르토 위치의 양쪽이 시아노기라도 좋다. 또한, 벤젠환에 일반식 (X)로 나타나는 기가 2개 이상 결합하고 있는 경우는, 그들 중 적어도 2개가, 일반식 (X)로 나타나는 기가 결합하고 있는 벤젠환의 2개의 오르토 위치 중 어느 한쪽은 시아노기라는 조건을 충족하고 있는 것이 바람직하다.

[0137] 일반식 (1), (2)에 있어서, R^1 내지 R^7 의 적어도 1개는 시아노기를 나타내고, R^1 내지 R^7 의 적어도 1개는 상기 일반식 (X)로 나타나는 기를 나타내지만, 나머지의 R^1 내지 R^7 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낼 수 있다.

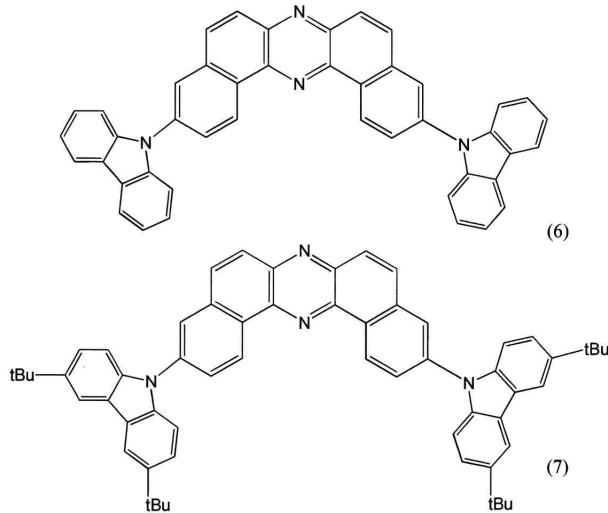
[0138] R^1 내지 R^7 이 취할 수 있는 바람직한 치환기로서, 예를 들면 하이드록시기, 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬티오기, 탄소수 1~20의 알킬 치환 아미노기, 탄소수 2~20의 아실기, 탄소수 6~40의 아릴기, 탄소수 3~40의 헤테로아릴기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 2~10의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~10의 알킬술폰닐기, 아미드기, 탄소수 2~10의 알킬아미드기, 탄소수 3~20의 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 트리알킬실릴알킬기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알케닐기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알키닐기 및 니트로기 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중, 추가로 치환기에 의해 치환 가능한 것은 치환되어 있어도 좋다. 보다 바람직한 치환기는, 하이드록시기, 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 치환 혹은 무치환의 알킬기, 탄소수 1~20의 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 탄소수 1~20의 치환 혹은 무치환의 디알킬아미노기, 탄소수 6~40의 치환 혹은 무치환의 아릴기, 탄소수 3~40의 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다. 더욱 바람직한 치환기는, 하이드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1~10의 치환 혹은 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10의 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 탄소수 1~10의 치환 혹은 무치환의 디알킬아미노기, 탄소수 6~15의 치환 혹은 무치환의 아릴기, 탄소수 3~12의 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다. 더욱 더 바람직하게는, 하이드록시기, 불소 원자, 염소 원자이다.

[0139] 일반식 (1), (2)에 있어서, R^1 내지 R^7 중 수소 원자인 것은 3개 이하인 것이 바람직하고, 2개 이하인 것이 보다 바람직하고, 1개 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0개인 것도 바람직하다.

[0140] 바람직한 구체적인 화합물의 예로서는, 하기식 (4), (5), (6), (7)로 나타나는 화합물을 들 수 있다. 식 (7) 중, tBU는, t-부틸기를 나타낸다.



[0141]



[0142]

[0143] 당해 경화성 조성물에 있어서 [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물의 함유량은, [B] 감광제의 전체 함유량에 대하여, 0.01 내지 5의 범위, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1의 범위이다. 이 범위에 있음으로써, 경화막 형성의 방사선 감도를 높이면서, 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있다.

[0144] 당해 경화성 조성물은 상기 성분 이외에 용제를 포함해도 좋다. 당해 경화성 조성물이 용제를 포함하면, 도포성이 향상된다. 용제로서는, 상기 각 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 진술한 [a] 중합체를 합성할 때에 사용하는 용제 등을 들 수 있다. 또한, 용제는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0145] [그 외의 성분]

[0146] 당해 경화성 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내에서 다른 중합체나 첨가제 등의 그 외의 성분을 포함해도 좋다. 그 외의 성분으로서, 예를 들면 계면 활성제, 무기 입자 등의 충전제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 폴리이미드 등의 중합체 등을 들 수 있다. 이들 첨가제의 함유량은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다.

[0147] 당해 경화성 조성물은, 적절한 방법에 의해 조제하는 것이 가능하지만, 예를 들면 용제 중에서, [A] 중합성기를 갖는 화합물, [B] 화합물 및 필요에 따라서 임의 성분을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 혼합할 때의 조성물 중의 고형분의 농도의 하한으로서는, 5질량%가 바람직하고, 10질량%가 보다 바람직하다. 또한, 상기 농도의 상한으로서는, 50질량%가 바람직하고, 40질량%가 보다 바람직하다. 고형분 농도를 상기 범위로 함으로써, 도포성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「고형분」이란, 시료를 175℃의 핫 플레이트에서 1시간 건조하여 휘발 물질을 제거한 잔분을 말한다.

[0148] <경화막>

[0149] 당해 경화막은, 당해 경화성 조성물에 의해 얻어진다. 당해 경화막으로서, 예를 들면 보호막, 층간 절연막, 평탄화막 등을 들 수 있다. 당해 경화막은, 당해 경화성 조성물에 의해 얻어지기 때문에, 경도가 높고, 내용제성이 우수하다. 당해 경화막의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 경화막의 형성 방법을 적용하

는 것이 바람직하다.

[0150] <표시 소자>

[0151] 당해 표시 소자는 당해 경화막을 갖는다. 즉, 당해 경화막은 표시 소자에 적합하게 사용할 수 있다. 당해 표시 소자로서는, 예를 들면 액정 표시 소자, 유기 EL 소자, 전자 페이퍼 소자 등을 들 수 있다. 당해 표시 소자는, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 당해 경화막을 갖기 때문에, 예를 들면 수율을 높일 수 있음과 함께, 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0152] <경화막의 형성 방법>

[0153] 당해 경화막의 형성 방법은, 당해 경화성 조성물에 의해 도막을 형성하는 공정(이하, 「도막 형성 공정」이라고도 함), 상기 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사(노광)하는 공정(이하, 「방사선 조사 공정」이라고도 함), 상기 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 함) 및, 상기 현상된 도막을 가열하는 공정(이하, 「가열 공정」이라고도 함)을 구비한다. 또한, 당해 경화막의 형성 방법은, 임의 공정으로서, 방사선 조사 공정과 현상 공정의 사이에, 상기 방사선이 조사된 도막을 가열하는 공정(이하, 「PEB 공정」이라고도 함)을 구비하고 있어도 좋다.

[0154] 당해 경화막의 형성 방법에 의하면, 전술한 당해 경화성 조성물을 이용하고 있기 때문에, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 용이하고 또한 효율 좋게 형성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.

[0155] [도막 형성 공정]

[0156] 본 공정에서는, 기판 표면 등의 경화막을 형성하는 면에 당해 경화성 조성물을 도포한 후, 바람직하게는 도포면을 가열(프리베이킹)함으로써 용제 등을 제거하여, 도막을 형성한다. 상기 기판의 재질로서는, 예를 들면 유리, 석영, 실리콘, 수지 등을 들 수 있다. 상기 수지의 구체예로서는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 환상 올레핀의 부가 중합체, 환상 올레핀의 개환 중합체 및 그의 수소 첨가물 등을 들 수 있다.

[0157] 당해 경화성 조성물의 도포 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 스프레이법, 몰 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법), 슬릿 다이 도포법, 바 도포법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 이들 도포 방법 중에서도, 특히 스프레이법 및 슬릿 다이 도포법이 바람직하다. 프리베이킹의 조건은, 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라라도 상이하지만, 예를 들면 70℃ 이상 130℃ 이하의 온도에서 1분 이상 10분 이하의 가열 시간으로 하면 좋다.

[0158] [방사선 조사 공정]

[0159] 본 공정에서는, 도막 형성 공정으로 형성된 도막의 일부에 방사선을 조사한다. 통상, 도막의 일부에 방사선을 조사할 때에는, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 통하여 조사한다. 상기 방사선으로서, 예를 들면 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 사용할 수 있다. 이들 방사선 중에서도, 파장이 190nm 이상 450nm 이하의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 365nm의 자외선을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다.

[0160] 본 공정에 있어서의 노광량의 하한으로서, 방사선의 파장 365nm에 있어서의 강도를 조도계(OAI: Optical Associates Inc.사의 「OAI model356」)에 의해 측정된 값으로서, 10mJ/cm²가 바람직하고, 20mJ/cm²가 보다 바람직하다. 또한, 상기 노광량의 상한으로서, 상기 조도계에 의해 측정된 값으로서, 2,000mJ/cm²가 바람직하고, 1,000mJ/cm²가 보다 바람직하다.

[0161] [현상 공정]

[0162] 본 공정에서는, 방사선 조사 후의 도막을 현상액으로 현상함으로써 소정의 패턴을 형성한다. 상기 현상액으로서 알칼리 현상액이 바람직하다. 알칼리 현상액으로서, 예를 들면 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 알칼리성 화합물의 적어도 1종을 용해한 알칼리성 수용액 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 현상액에는, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면 활성제를 적당량 첨가해도 좋다.

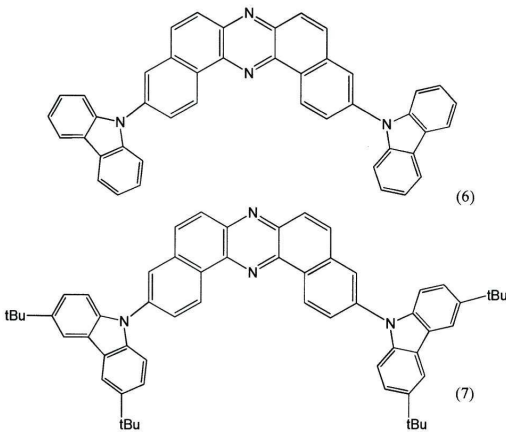
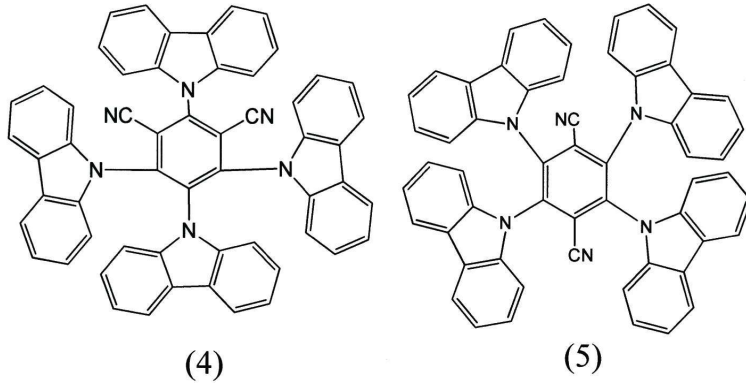
[0163] 현상 방법으로서, 예를 들면 퍼들법, 디핑법, 요동 침지법, 스프레이법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 현상 시간은, 경화성 조성물의 조성에 따라 상이하지만, 예를 들면 10초 이상 180초 이하이다. 이러한 현상 처리에 이어서, 예를 들면 유수 세정을 30초 이상 90초 이하의 처리 시간으로 행한 후, 예를 들면 압축 공기나 압축 질소로 풍건시킴으로써, 소망하는 패턴을 형성할 수 있다.

- [0164] [가열 공정]
- [0165] 본 공정에서는, 현상하여 패터닝된 도막을, 핫 플레이트, 오븐 등의 가열 장치를 이용하여 가열(포스트베이킹) 함으로써, 소망하는 패턴을 갖는 경화막을 얻는다. 가열 온도의 하한으로서는, 80℃가 바람직하고, 120℃가 보다 바람직하고, 150℃가 더욱 바람직하다. 가열 시간은, 가열 기기의 종류에 따라 상이하지만, 예를 들면 핫 플레이트상에서 가열하는 경우에는 5분 이상 30분 이하, 오븐 중에서 가열하는 경우에는 10분 이상 90분 이하로 하면 좋다. 또한, 가열은, 공기 중에서 행해도, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행해도 좋다. 또한, 2회 이상의 가열 공정을 행하는 스텝 베이킹법을 이용하는 것도 가능하다. 이와 같이 형성된 경화막의 평균 두께는, 예를 들면 0.1 μm 이상 10 μm 이하이다. 노광 또는 가열 공정의 순서가 상이해도 좋다.
- [0166] [실시예]
- [0167] 이하에 실시예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0168] [중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)]
- [0169] 하기 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 Mw 및 Mn을 측정했다. 또한, 분자량 분포(Mw/Mn)는 얻어진 Mw 및 Mn으로부터 산출했다.
- [0170] 장치: 쇼와덴코사의 「GPC-101」
- [0171] 칼럼: 쇼와덴코사의 「GPC-KF-801」, 「GPC-KF-802」, 「GPC-KF-803」 및 「GPC-KF-804」를 연결한 것이다.
- [0172] 이동상(相): 테트라하이드로푸란
- [0173] 칼럼 온도: 40℃
- [0174] 유속: 1.0mL/분
- [0175] 시료 농도: 1.0질량%
- [0176] 시료 주입량: 100 μL
- [0177] 검출기: 시차 굴절계
- [0178] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0179] [^1H -NMR 분석]
- [0180] ^1H -NMR 분석은, 핵자기 공명 장치(니혼덴시사의 「ECX400P」)를 사용했다.
- [0181] <중합체의 합성>
- [0182] [합성예 1] 중합체 (A-1)의 합성
- [0183] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 11질량부 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 300질량부를 넣었다. 이어서, 메타크릴산 75질량부 및 메타크릴산 벤질 25질량부를 넣고, 질소 치환한 후, 천천히 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합했다. 그 후, 용액 온도를 100℃로 하여, 1시간 교반한 후, 실온으로 되돌렸다. 다음으로 메타크릴산 글리시딜 50질량부 및 테트라부틸암모늄브로마이드 2질량부를 넣고, 용액의 온도를 90℃로 상승시키고, 이 온도를 9시간 보존유지하여 반응시켰다. 이에 따라 측쇄에 메타크릴로일기를 갖는 중합체 (A-1)을 함유하는 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액의 고형분 농도는, 23.0질량%이고, 중합체 (A-1)의 Mw는 11,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.0이었다.
- [0184] [합성예 2] 중합체 (A-2)의 합성
- [0185] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「E OCN-1020」(닛폰카야쿠 제조, 에폭시 당량 200) 200질량부와 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 245질량부를 넣고, 110℃까지 가열하여 균일하게 용해시켰다. 계속해서, 아크릴산 76질량부(1.07몰부), 트리페닐포스핀 2질량부 및, p-메톡시페놀 0.2질량부를 넣고, 110℃에서 10시간 반응시켰다. 반응물에 추가로 테트라하이드로 무수프탈산 91질량부(0.60몰부)를 넣고, 추가로 90℃ 5시간 반응시키고, 냉각 후에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더하여 고형분 함유

량을 조정하여, 카복실기 및 아크릴로일기를 갖는 중합체 (A-2)(Mn: 2,200)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액을 얻었다(고형분 함유량은 25질량%).

- [0186] [합성예 3] 중합체 (A-6)의 합성
- [0187] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7질량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 200질량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 16질량부, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트 16질량부, 메틸메타크릴레이트 38질량부, 스티렌 10질량부, 메타크릴산 글리시딜 20질량부를 넣고, 질소치환한 후, 천천히 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 4시간 보존유지하여 중합함으로써, 중합체 (A-6)을 함유하는 용액을 얻었다(고형분 농도=34.4질량%, Mw=8,000, Mw/Mn=2.3).
- [0188] <경화성 조성물의 조제, 경화막의 형성 및, 물성 평가>
- [0189] 각 경화성 조성물의 조제에 이용한 각 성분을 하기에 나타낸다.
- [0190] [[A] 성분]
- [0191] A-1: 중합체 (A-1)
- [0192] A-2: 중합체 (A-2)
- [0193] A-3: 플루오렌계 디아크릴레이트(오사카가스케미컬사의 「OGSOL EA-0200」)
- [0194] A-4: 트리스(4-하이드록시페닐)에탄트리글리시딜에테르
- [0195] A-5: 디펜타에리트릴헥사아크릴레이트(닛폰카야쿠사의 「KAYARAD DPHA」)
- [0196] A-6: 중합체 (A-6)
- [0197] [B]
- [0198] [감방사선성 라디칼 중합 개시제]
- [0199] B1-1: 1- [9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -에탄-1-온옥심-0-아세테이트(BASF사의 「IRGACURE OX02」)
- [0200] B1-2: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(상품명 「Irgacure 819」, BASF사 제조)
- [0201] B1-3: 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비미다졸 10질량부, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 10질량부, 2-메르캅토벤조티아졸 5질량부의 혼합물
- [0202] [감방사선성 산 발생제]
- [0203] B2-1: (5-프로필술폰닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴(BASF사의 「IRGACURE PAG 103」)
- [0204] [감방사선성 염기 발생제]
- [0205] B3-1: 1,2-디사이클로헥실-4,4,5,5-테트라메틸비구아니덤 n-부틸트리페닐보레이트(와코순야쿠고교사의 「WPBG-300」)
- [0206] [[C] 성분]
- [0207] C-1: 화합물 (4)
- [0208] C-2: 화합물 (5)
- [0209] C-3: 화합물 (6)

[0210] C-4: 화합물 (7)



[0211]

[0212] [실시예 1]

[0213] [A] 성분으로서의 중합체 (A-1)을 프로필렌글리콜모노디메틸에테르아세테이트(PGMEA)(고형분 환산으로 100질량부)에, [B] 성분으로서의 (B1-1) 10질량부, [C] 성분으로서의 (C-1)을 2질량부 더하고, 계면 활성제로서 SH 190(토레이·다우코닝·실리콘 제조) 0.1질량부를 더하여, 혼합 교반한 후, 0.2 μ m의 필터를 이용하여 여과를 행하여, 경화성 조성물을 조제했다.

[0214] [실시예 2~9 및 비교예 1~2]

[0215] 각 배합 성분의 종류 및 배합량을 하기표 1에 기재와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각 경화성 조성물을 조제했다. 또한, 표 1 중의 「-」은, 해당하는 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다.

[0216] 얻어진 각 경화성 조성물에 대해서, 하기의 방법에 따라 평가했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0217] [보존 안정성]

[0218] 보존 안정성의 평가는, 경화성 조성물을 25 $^{\circ}$ C에서 보존했을 때의 점도가, 조제 직후의 점도의 10배에 도달할 때까지의 시간을 측정함으로써 행했다. 점도의 측정은, 도쿄케이키사의 「ELD형 점도계」를 이용하고, 25 $^{\circ}$ C, 회전수 20rpm의 조건으로 행했다. 조제 직후의 점도의 10배에 도달할 때까지의 시간이 길수록 보존 안정성이 양호하고, 예를 들면 800시간 이상인 경우, 보존 안정성이 양호라고 평가할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0219] [경도]

[0220] 경도는, 하기 형성 방법에 의해 경화성 조성물로 형성한 경화막에 대해서, JIS K 5600-5-4(1999년)에 준거하는 연필 경도계에 의해 평가했다. 경도는, H 이상인 경우, 양호라고 평가할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0221] (경화막의 형성 방법)

[0222] 무알칼리 유리 기판 상에, 경화성 조성물을 스핀코어에 의해 도포한 후, 90 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트상에서 3분간 프리베이킹함으로써 평균 두께 3 μ m의 도막을 형성했다. 얻어진 도막에, 포토마스크를 통하지 않고, 고압 수은 램프를 이용하여 365nm, 405nm 및 436nm의 각 파장을 포함하는 방사선을 300mJ/cm 2 의 적산 조사량으로 노광했다. 이어서 오븐 중, 150 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열하여, 경화막을 얻었다.

[0223] [내용제성]

[0224] 내용제성은, 경화성 조성물로 형성한 경화막에 대해서, 하기 방법에 따라 아세톤에 침지하기 전후의 평균 두께의 변화율을 측정함으로써 평가했다. 경화막의 형성은 경도의 평가와 동일한 방법으로 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0225] (평균 두께의 변화율의 측정 방법)

[0226] 형성 후의 경화막의 평균 두께(T1) 및, 아세톤 중에 20분간 침지시킨 후의 평균 두께(T2)를 각각 측정하고, 하기식에 의해 변화율을 산출했다. 또한, 평균 두께의 변화율이 5% 이하인 경우, 내용제성이 양호라고 평가할 수 있다.

[0227] 평균 두께의 변화율(%) = {(T1-T2)/T1} × 100

[0228] [방사선 감도]

[0229] 방사선 감도는, 경화성 조성물로 형성한 경화막에 대해서, 상기 경도의 평가와 동일하게 연필 경도계를 이용하여 측정한 경도가 H가 될 때의 노광량에 의해 평가했다. 경화막의 형성 방법은 노광량을 임의로 변경하는 것 이외에는 상기 경도의 평가와 동일한 방법으로 행했다. 또한, 방사선 감도가 100mJ/cm² 이하이면 양호라고 평가할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2
[A] 성분	A-1	100	-	-	-	-	100	-	-	-	100	-
	A-2	-	100	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	A-3	-	-	100	-	-	30	-	-	100	-	-
	A-4	-	-	-	50	50	10	-	-	20	-	50
	A-5	-	-	-	50	-	-	50	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	50	-	100	-	-	-	50
[B] 성분	B1-1	10	10	-	10	5	-	5	5	-	10	5
	B1-2	-	-	5	-	-	5	3	-	5	-	-
	B1-3	-	-	-	-	-	5	-	-	5	-	-
	B2-1	-	-	5	5	-	5	-	-	-	-	-
	B3-1	-	-	-	-	5	-	5	5	-	-	5
[C] 성분	C-1	2	-	-	-	5	-	-	5	-	-	-
	C-2	-	2	-	-	-	-	-	-	3	-	-
	C-3	-	-	3	-	-	-	5	-	-	-	-
	C-4	-	-	-	3	-	2	-	-	-	-	-
보존 안정성 (시간)		1000	1000	1000	800	800	1000	800	800	900	1000	600
경도		H	2H	H	3H	3H	2H	H	H	H	2B	B
내용제성(%)		4	4	4	2	2	3	4	4	5	8	8
방사선 감도 (mJ/cm ²)		80	80	80	50	40	50	80	100	100	300	400

[0230]

[0231] 표 중 「-」은, 첨가하지 않은 것을 나타낸다.

[0232] 이상과 같이, 본 발명의 경화성 조성물은, 표 1의 결과가 나타내는 바와 같이, [A] 중합성기를 갖는 화합물, [B] 감광제, [C] 열 활성화형 지연 형광 화합물을 함유하는 경화성 조성물에 의해, 보존 안정성 및 방사선 감도를 향상시키면서, 200℃ 이하에 따른 경화 소성 프로세스로 얻어진 막이라도, 경도가 높고, 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 것이 나타났다.