



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0123626  
(43) 공개일자 2017년11월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)  
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01L 51/0034 (2013.01)  
H01L 27/3258 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7024182
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월07일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년08월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/056992
- (87) 국제공개번호 WO 2016/143740  
국제공개일자 2016년09월15일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2015-047955 2015년03월11일 일본(JP)

- (71) 출원인  
도레이 카부시키가이샤  
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1
- (72) 발명자  
아라이 타케시  
일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 나이  
카메모토 사토시  
일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 나이  
미요시 카즈토  
일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 나이
- (74) 대리인  
하영욱

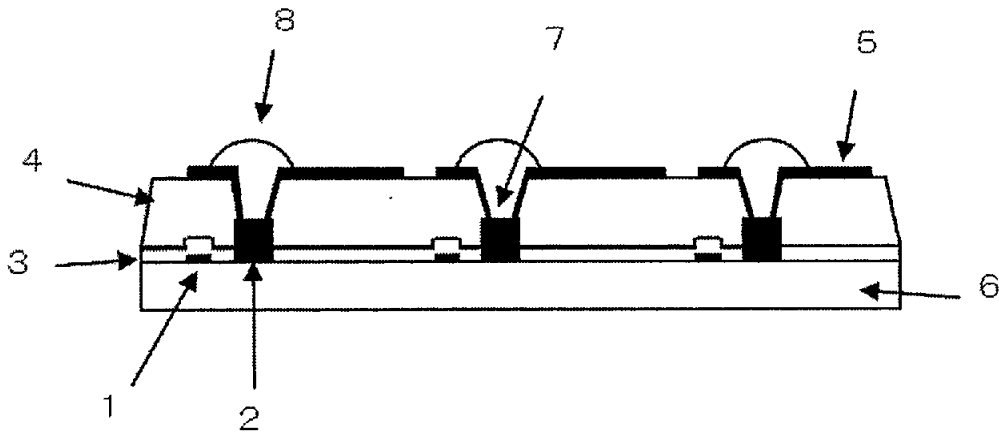
전체 청구항 수 : 총 12 항

**(54) 발명의 명칭 유기 EL 표시장치, 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 양호한 감도를 갖고, 또한 발광 휘도 저하나 화소 쉬링크를 야기하지 않고, 장기신뢰성이 우수한 유기 EL 표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 이하의 구성을 갖는다. 즉, 제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치로서, 상기 경화막에 포함되는 방향환의 존재량을 기준 1로 해서, 마찬가지로 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량이 0.003 이상 0.04 이하인 유기 EL 표시장치이다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0035* (2013.01)

*H01L 51/0042* (2013.01)

*H01L 51/5237* (2013.01)

*H01L 51/56* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치로서, 상기 경화막에 포함되는 방향환의 존재량을 기준 1로 해서, 마찬가지로 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량이 0.003 이상 0.04 이하인 유기 EL 표시장치.

**청구항 2**

제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치로서, 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량을 나타내는 하기 지표(a)가 0.003 이상 0.04 이하인 유기 EL 표시장치.

$$\text{지표(a)} = (\text{1853cm}^{-1} \text{의 강도}) / (\text{1436cm}^{-1} \text{의 강도})$$

(단, 상기 강도는 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 측정되는 흡수의 강도이다.)

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물이 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지, (B) 감광제, 및 (C) 유기용제를 포함하는 유기 EL 표시장치.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지가 방향족 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지인 유기 EL 표시장치.

**청구항 5**

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지가 폴리아미드 전구체인 유기 EL 표시장치.

**청구항 6**

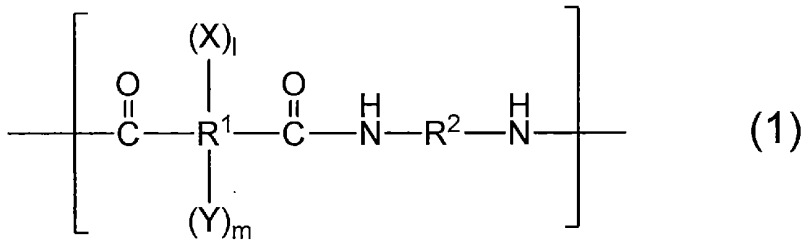
제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지가 아미드산 구조를 갖는 폴리아미드 전구체인 유기 EL 표시장치.

**청구항 7**

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지가 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 유기 EL 표시장치.



(일반식(1) 중, R<sup>1</sup>은 방향환을 함유하는 4가의 유기기, R<sup>2</sup>는 방향환을 함유하는 2~4가의 유기기이다. X는 방향환과 공유결합한 카르복실산, Y는 방향환과 공유결합한 카르복실산 에스테르이다. l은 1~2, m은 0~1의 정수를 나타내고, l+m이 2이다.)

**청구항 8**

제 3 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 (B) 감광제가 (b1) o-퀴논디아지드 화합물이며, 포지티브형의 감광성을 갖는 유기 EL 표시장치.

**청구항 9**

제 3 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 (B) 감광제가 (b2) 광중합 개시제이며, 네거티브형의 감광성을 갖고, 상기 감광성 수지 조성물에 (E) 라디칼 중합성 모노머를 더 함유하는 유기 EL 표시장치.

**청구항 10**

제 2 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 감광성 수지 조성물이 (F) 착색 재료를 더 함유하는 유기 EL 표시장치.

**청구항 11**

제 2 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,  
표시 에리어에 있어서의 절연층 개구율이 20% 이하인 유기 EL 표시장치.

**청구항 12**

제 2 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 EL 표시장치를 제조하는 방법으로서, 절연층을 형성하는 공정에 표백 처리를 포함하는 유기 EL 표시장치의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 제 1 전극 상에 형성된 절연층을 구비하는 유기 EL 표시장치, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 차세대 플랫 패널 디스플레이로서 유기 EL 표시장치가 주목받고 있다. 유기 EL 표시장치는 유기 화합물에 의한 전계발광을 이용한 자기발광형의 표시장치이며, 광시야각, 고속응답, 고콘트라스트의 화상표시가 가능하고, 또한 박형화, 경량화 가능과 같은 특징도 갖기 때문에 최근 활발히 연구개발이 진행되고 있다.

[0003] 한편, 유기 EL 표시장치의 과제의 하나로서 장기신뢰성을 들 수 있다. 유기발광 재료는 일반적으로 가스 성분이나 수분에 약하고, 이것들에 노출됨으로써 발광 휘도 저하나 화소 쉬링크를 야기한다. 여기에서 화소 쉬링크란 화소의 단부로부터 발광 휘도가 저하하거나, 또는 불점등으로 되는 현상을 가리킨다. 이러한 표시 소자의 장기신뢰성 향상을 위해서는 유기 발광 재료 자신의 내구성을 높이는 것은 물론, 구동회로를 덮는 평탄화층이나 제 1 전극 상에 형성된 절연층과 같은 주변 재료의 특성 향상이 불가결하다. 이러한 평탄화층이나 절연층은 감광성 수지 조성물을 사용함으로써 원하는 패턴을 간편하게 얻을 수 있다.

[0004] 그 중에서도 포지티브형의 감광성 수지 조성물은 알칼리 현상 가능하고 해상성이 우수한 점에서 바람직하다. 지금까지 제안되어 온 포지티브형 감광성 수지 조성물로서는 알칼리 가용성 수지에 감광 성분의 o-퀴논디아지드 화합물을 혼합한 것으로, 수지로서 폴리이미드 전구체를 사용한 것(예를 들면, 특허문헌 1의 청구항 1~4 참조), 폴리벤조옥사졸 전구체를 사용한 것(예를 들면, 특허문헌 2의 청구항 1~4 참조)을 들 수 있다.

[0005] 또한, 감광성 수지 조성물에 차광성을 부여할 경우, 패턴 노광시의 자외선 등도 차단되기 때문에, 일반적으로는 네거티브형의 감광성 조성물이 사용된다. 차광성을 갖는 감광성 수지 조성물로서 폴리이미드를 함유하는 네거티브형의 감광성 수지 조성물이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조). 또한, 카르도계 수지를 사용한 네거티브형의 감광성 수지 조성물도 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 4 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2002-91343호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2002-116715호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2013-111481호
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2015-069181호 공보

**발명의 내용**

[0007] 그러나, 특허문헌 1~4에 기재된 각 재료는 유기 EL 디스플레이의 화소를 분할하는 절연층으로서 어느 정도의 기간 사용할 수는 있어도, 장기신뢰성의 관점에서 충분한 성능을 갖는다고는 말하기 어렵다. 또한, 장기신뢰성을 향상시키기 위해서 수지의 구조나 조성을 최적화했다고 해도 양호한 감도가 얻어지지 않으면 생산면에서 실용적이지는 않다. 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 양호한 감도를 갖고, 또한 발광 휘도 저하나 화소 쉬링크를 야기하지 않으며, 장기신뢰성이 우수한 유기 EL 표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 유기 EL 장치의 일형태는 제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치이며, 상기 경화막에 포함되는 방향환의 존재량을 기준 1로 해서, 마찬가지로 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량이 0.003 이상 0.04 이하이다.

[0009] 본 발명의 유기 EL 장치의 다른 일형태는 제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치이며, 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량을 나타내는 하기 지표(a)가 0.003 이상 0.04 이하이다.

[0010]  $지표(a) = (1853\text{cm}^{-1}\text{의 강도}) / (1436\text{cm}^{-1}\text{의 강도})$

[0011] 단, 상기 강도는 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 측정되는 흡수의 강도이다.

[0012] (발명의 효과)

[0013] 본 발명의 유기 EL 표시장치는 양호한 감도를 갖고, 또한 발광 휘도 저하나 화소 쉬링크를 야기하지 않으며, 장기신뢰성이 우수하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0014] 도 1은 TFT 기관의 단면도이다.
- 도 2는 유기 EL 표시장치의 개략도이다.
- 도 3은 지표(a)로부터 산무수물 농도 Cx를 구하는 검량선의 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명의 유기 EL 표시장치는 매트릭스 상에 형성된 복수의 화소를 갖는 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시장

치이다. 액티브 매트릭스형의 표시장치는 유리 등의 기판 상에 TFT(박막 트랜지스터)와 TFT의 측방부에 위치해 TFT와 접속된 배선을 갖고, 그 위에 요철을 덮도록 해서 평탄화층을 갖고, 또한 평탄화층 위에 표시 소자가 형성되어 있다. 표시 소자와 배선은 평탄화층에 형성된 콘택트홀을 통해서 접속된다.

[0017] 도 1에 평탄화층과 절연층을 형성한 TFT 기판의 단면도를 나타낸다. 기판(6) 상에 보텀 게이트형 또는 톱 게이트형의 TFT(1)가 행렬 형상으로 설치되어 있고, 이 TFT(1)를 덮는 상태에서 TFT 절연층(3)이 형성되어 있다. 또한, 이 TFT 절연층(3) 아래에 TFT(1)에 접속된 배선(2)이 설치되어 있다. 또한 TFT 절연층(3) 상에는 배선(2)을 개구하는 콘택트홀(7)과 이것들을 매입하는 상태에서 평탄화층(4)이 형성되어 있다. 평탄화층(4)에는 배선(2)의 콘택트홀(7)에 도달하도록 개구부가 형성되어 있다. 그리고, 이 콘택트홀(7)을 통해서 배선(2)에 접속된 상태에서 평탄화층(4) 상에 ITO(5)(투명전극)가 형성되어 있다. 여기에서, ITO(5)는 유기 EL 소자의 제 1 전극이 된다. 그리고 ITO(5)의 둘레 가장자리를 덮도록 절연층(8)이 형성된다. 이 유기 EL 소자는 기판(6)의 반대측으로부터 발광광을 방출하는 톱 에미션형이라도 좋고, 기판(6)측으로부터 광을 인출하는 보텀 에미션형이라도 좋다.

[0018] 또한, 이 기판에 적색, 녹색, 청색 영역에 각각 발광 피크 파장을 갖는 유기 EL 소자가 배열된 것, 또는 전체면에 백색의 유기 EL 소자를 제작해서 별도 컬러필터와 조합시켜서 사용하는 것 같은 것을 컬러 디스플레이라고 부르고, 통상, 표시되는 적색 영역의 광의 피크 파장은 560~700nm, 녹색 영역은 500~560nm, 청색 영역은 420~500nm의 범위이다.

[0019] 발광 화소라고 불리는 범위는, 대향 배치된 제 1 전극과 제 2 전극이 교차해 겹치는 부분, 또한 제 1 전극 상에 절연층이 형성될 경우에는 그것에 의해 규제되는 범위이다. 액티브 매트릭스형 디스플레이에 있어서는 스위칭 수단이 형성되는 부분이 발광 화소의 일부를 점유하도록 배치될 경우가 있고, 발광 화소의 형상은 직사각 형상이 아니라 일부분이 결락된 형태여도 좋다. 그러나, 발광 화소의 형상은 이것들에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 원형이어도 좋고, 절연층의 형상에 의해서 용이하게 변화시킬 수 있다. 또한, 여기에서는 단위면적에 대한 절연층 개구부의 면적률을 절연층 개구율이라고 부른다. 본 발명은 고정세한 표시 특성을 목표로 한 절연층 개구율이 낮은 유기 EL 표시장치에서, 보다 큰 효과를 발휘한다. 이것은 화소 쉬링크라고 하는 문제가 화소의 단부로부터 확대되는 현상에 의거하고 있기 때문이다. 구체적으로는, 유기 EL 장치에 있어서 표시 에리어에 있어서의 절연층 개구율이 20% 이하인 것이 본 발명의 효과가 큰 점에서 바람직하다.

[0020] 본 발명에 있어서의 유기 EL 소자의 제작에 대해서, 우선 마스크 증착법이나 잉크젯법에 의해 유기 EL층이 형성된다. 대표적인 마스크 증착법으로서 증착 마스크를 이용하여 유기 화합물을 증착해서 패터닝하는 방법이고, 원하는 패턴을 개구부로 한 증착 마스크를 기판의 증착원측에 배치해서 증착을 행하는 방법을 들 수 있다. 고정밀도의 증착 패턴을 얻기 위해서는 평탄성이 높은 증착 마스크를 기판에 밀착시키는 것이 중요하고, 일반적으로 증착 마스크에 장력을 가하는 기술이나, 기판 배면에 배치한 자석에 의해 증착 마스크를 기판에 밀착시키는 기술 등이 사용된다. 증착 마스크의 제조 방법으로는 에칭법이나 기계적 연마, 샌드블라스트법, 소결법, 레이저 가공법, 감광성 수지의 이용 등을 들 수 있지만, 미세한 패턴이 필요한 경우에는 가공 정밀도가 우수한 에칭법이나 전기주조법을 사용하는 경우가 많다.

[0021] 본 발명에 있어서의 유기 EL 소자에 포함되는 유기 EL층의 구성은 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면 (1) 정공수송층/발광층, (2) 정공수송층/발광층/전자수송층, (3) 발광층/전자수송층의 어느 것이라도 좋다.

[0022] 계속해서 제 2 전극을 형성한다. 액티브 매트릭스형에서는 발광 영역 전체에 걸쳐서 제 2 전극이 솔리드로 형성되는 경우가 많다. 제 2 전극에는 전자를 효율적으로 주입할 수 있는 음극으로서의 기능이 요구되므로, 전극의 안정성을 고려해서 금속 재료가 많이 사용된다. 또한, 제 1 전극을 음극으로, 제 2 전극을 양극으로 하는 것도 가능하다.

[0023] 제 2 전극을 형성 후, 밀봉을 행해 유기 EL 표시장치가 얻어진다. 일반적으로, 유기 EL 소자는 산소나 수분에 약하다고 하고, 신뢰성이 높은 표시장치를 얻기 위해서는 될 수 있는 한 산소와 수분이 적은 분위기 하에서 밀봉을 행하는 것이 바람직하다. 밀봉에 사용하는 부재에 대해서도 가스 배리어성이 높은 것을 선정하는 것이 바람직하다.

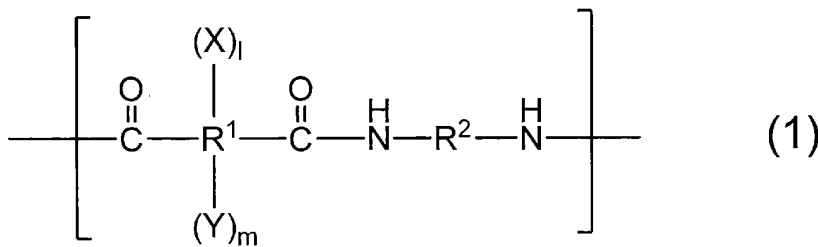
[0024] 본 발명의 유기 EL 표시장치의 일형태는 제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치이며, 상기 경화막에 포함되는 방향환의 존재량을 기준 1로 해서, 마찬가지로 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량이 0.003 이상 0.04 이하이다. 또한, 본 발명에 있어서 경화막을 단지 막이라고 할 경우가 있다.

- [0025] 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 절연층 중에 함유하는 산무수물의 양을 특정량 이하로 함으로써 유기 EL 장치의 장기신뢰성이 향상하는 것을 밝혀내는 것에 이르렀다. 보다 구체적으로는, 절연층 중에 함유하고 있는 산무수물이 경시적으로 열화해서 카르복실산을 형성한다. 또한, 이 카르복실산의 분해물이 유기 EL 소자의 전극과 화학반응을 일으킴으로써 화소의 단부로부터 발광 휘도가 저하하거나, 또는 불점등으로 되는 화소 쉬팅 크라고 불리는 현상을 야기하는 것을 특정했다. 따라서 이 과제를 해결하기 위해서는, 상기 경화막 중의 산무수물의 양을 정량적으로 관리하는 것이 필요하고, FT-IR에 의한 측정이 적합한 것도 아울러 찾아냈다. 한편, 감광성 수지 조성물이면 뛰어난 감도로 가공할 목적으로 절연층 중에 함유하는 산무수물의 양을 제로로 하는 것은 바람직하지 못하고, 상기 경화막에 포함되는 방향환의 존재량을 기준 1로 해서, 마찬가지로 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량이 0.003 이상 0.04 이하인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 유기 EL 표시장치의 다른 일형태는, 제 1 전극 상에 형성된 절연층이 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막인 유기 EL 표시장치이며, 상기 경화막에 포함되는 산무수물의 존재량을 나타내는 하기 지표(a)가 0.003 이상 0.04 이하이다.
- [0027] 지표(a)=(1853cm<sup>-1</sup>의 강도)/(1436cm<sup>-1</sup>의 강도)
- [0028] 단, 상기 강도는 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 측정되는 흡수의 강도이다.
- [0029] 장기신뢰성이 우수한 화소 쉬팅크가 작은 절연층을 얻기 위해서는, 상기 경화막 중의 산무수물의 농도가 작은, 즉 상기 경화막의 FT-IR에 의해 측정되는 산무수물의 흡수의 강도를 작게 하는 것이 중요하다. 구체적으로는, 방향환에 대응하는 파수 1436cm<sup>-1</sup>에 있어서의 강도와 산무수물에 대응하는 파수 1853cm<sup>-1</sup>에 있어서의 강도를 사용한 하기 식으로 나타내어지는 지표(a)가 0.04 이하, 보다 바람직하게는 0.03 이하로 하는 것이 바람직하다. 단, 뛰어난 감도로 가공할 목적으로 지표(a)가 제로로 되는 것은 바람직하지 못하고, 지표(a)가 0.003 이상인 것이 바람직하다.
- [0030] 지표(a)=(1853cm<sup>-1</sup>의 강도)/(1436cm<sup>-1</sup>의 강도)
- [0031] 단, 상기 강도는 FT-IR에 의해 측정되는 흡수의 강도이다.
- [0032] 여기에서 사용하는 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)란, 적외선을 흡수해서 여기한 화학결합이나 격자진동을 검출하는 방법이며, 관능기의 정성분석이나 화학구조의 정보를 얻는 것에 적합하다. 측정 개소나 시료의 형태에 따라 투과법이나 ATR법(전반사법) 등의 측정 모드를 선택할 수 있지만, 특별하게 한정되지 않는다.
- [0033] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막 중의 산무수물 농도 Cx는 0.0052mmol/g 이상 0.07mmol/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지, (B) 감광제, 및 (C) 유기용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0035] <(A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지>
- [0036] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 카르복실산 구조를 갖는다고 하는 것은 카르복실기를 갖는 것을 나타낸다. 카르복실산 구조를 가짐으로써 감도 향상의 효과가 얻어지 쉬워진다. 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성이란 수지를  $\gamma$ -부티로락톤에 용해한 용액을 규소 웨이퍼 상에 도포하고, 120℃에서 4분간 프리베이킹을 행해서 막두께 10 $\mu$ m  $\pm$  0.5 $\mu$ m의 프리베이킹막을 형성하고, 상기 프리베이킹막을 23 $\pm$ 1℃의 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 1분간 침지한 후, 순수로 린스 처리했을 때의 막두께 감소로부터 구해지는 용해속도가 50nm/분 이상인 것을 말한다. 상기 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지는 내열성 향상의 점으로부터 방향족 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 방향족 카르복실산 구조란 방향환과 직접, 공유결합한 카르복실산 구조를 말한다.
- [0037] (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지의 주쇄를 구성하는 수지로서는, 폴리아미드, 폴리아미드 전구체, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 카르도계 수지, 라디칼 중합성 모노머로부터 얻어지는 중합체, 페놀 수지를 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 또한, 본 발명에 있어서 산성기란 브린스테드의 정의에 있어서 산성을 나타내는 치환기를 나타낸다. 산성기의 구체예로서, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있다. (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지의 수지로서, 상기 수지를 2종 이상 함유해도 좋다. 이들 수지 중에서도 내열성에 뛰어나고, 고온 하에 있어서의 아웃 가스량

이 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리이미드 전구체가 바람직하고, 알칼리 가용성 향상의 점으로부터 아미드산 구조를 갖는 폴리이미드 전구체가 보다 바람직하다.

[0038] 본 발명에 있어서, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지는 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지의 주쇄를 구성하는 수지로서 사용하는 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 또는 폴리벤조옥사졸 전구체 중에서 선택되는 수지 또는 그것들의 공중합체에, 알칼리 가용성을 향상시키기 위해서 카르복실산 구조, 즉 카르복실기 이외에 수지의 구조단위 중 및/또는 그 주쇄 말단에 산성기를 더 갖는 것이 바람직하다. 산성기로서는, 예를 들면 페놀성 수산기, 술폰산기 등을 들 수 있고, 이것들 중에서 페놀성 수산기가 황원자를 포함하지 않는 점에서 바람직하다. 또한, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지는 불소원자를 갖는 것이 바람직하고, 알칼리 수용액으로 현상할 때에 막과 기재의 계면에 발수성을 부여하고, 계면으로의 알칼리 수용액의 스며듦을 억제하기 쉽게 할 수 있다. (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 중의 불소원자 함유량은, 계면으로의 알칼리 수용액의 스며듦 방지 효과의 관점으로부터 5중량% 이상이 바람직하고, 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점으로부터 20중량% 이하가 바람직하다.

[0039] 본 발명에 있어서, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지는 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



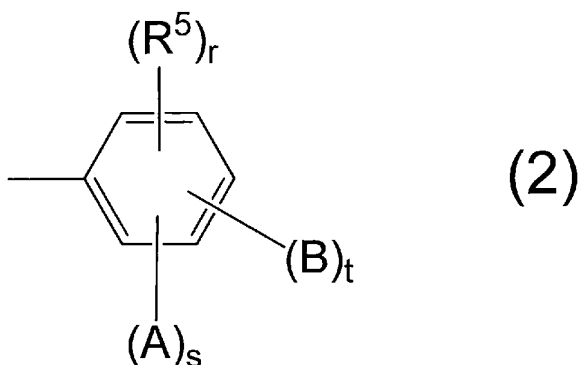
[0040]

[0041] 일반식(1) 중, R<sup>1</sup>은 방향환을 함유하는 4가의 유기기, R<sup>2</sup>는 방향환을 함유하는 2가의 유기기이다. X는 방향환과 공유결합한 카르복실산, Y는 방향환과 공유결합한 카르복실산 에스테르이다. l은 1~2, m은 0~1의 정수를 나타내고, l+m이 2이다.

[0042] 또한, 보다 바람직하게는 (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지가 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 주된 반복단위로서 갖는 것이다. 구체적으로는, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지에 포함되는 전체 반복단위 중 50몰% 이상이 일반식(1)으로 나타내어지는 구조인 것이 바람직하다. 또한, 상기 일반식(1) 중, 복수의 반복단위에 있어서 R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 각각 다른 기가 혼재하고 있어도 된다.

[0043] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물에 사용되는, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 주된 반복단위로서 갖는 수지는, 분자쇄의 적어도 한쪽의 말단이 모노아민 또는 산무수물에 의해 밀봉되어 있는 것이 바람직하다. 말단 밀봉제를 사용함으로써, 얻어지는 수지를 사용한 감광성 수지 조성물을 적정한 점도로 조정하기 쉬워진다. 또한, 산 말단에 의해 수지가 가수분해되는 것을 억제하고, 포지티브형의 감광성 수지 조성물로 했을 때에 감광제인 퀴논디아지드 화합물이 아민 말단에 의해 열화하는 것을 억제하는 효과가 있다.

[0044] 말단 밀봉제에 사용되는 모노아민은 특별히 제한되지 않지만, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기를 갖는 화합물이 바람직하다.



[0045]

- 8 -

- [0046] 상기 일반식(2) 중,  $R^5$ 는 탄소수 1~6의 포화탄화수소기를 나타내고, r은 0 또는 1을 나타낸다. A 및 B는 각각 동일하여도 달라도 되고, 수산기, 카르복실기 또는 술폰산기를 나타낸다. s 및 t는 각각 0 또는 1을 나타내고, 얻어지는 수지의 알카리 수용액에 대한 용해성의 관점으로부터  $s+t \geq 1$ 이다.
- [0047] 상기 일반식(2)으로 나타내어지는 기를 갖는 모노아민의 바람직한 예로서, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 2-아미노-m-크레졸, 2-아미노-p-크레졸, 3-아미노-o-크레졸, 4-아미노-o-크레졸, 4-아미노-m-크레졸, 5-아미노-o-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 4-아미노-2,3-크실레놀, 4-아미노-3,5-크실레놀, 6-아미노-2,4-크실레놀, 2-아미노-4-에틸페놀, 3-아미노-4-에틸페놀, 2-아미노-4-tert-부틸페놀, 2-아미노-4-페닐페놀, 4-아미노-2,6-디페닐페놀, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 2-아미노-m-톨루엔산, 3-아미노-o-톨루엔산, 3-아미노-p-톨루엔산, 4-아미노-m-톨루엔산, 6-아미노-o-톨루엔산, 6-아미노-m-톨루엔산, 3-아미노벤젠술폰산, 4-아미노벤젠술폰산, 4-아미노톨루엔-3-술폰산 등을 들 수 있다. 이것들을 2종 이상 사용해도 되고, 그 이외의 말단 밀봉제를 병용해도 좋다.
- [0048] 말단 밀봉제로서 사용되는 모노아민의 도입 비율은, 수지의 모노머 성분인 테트라카르복실산 유도체 100몰에 대하여 10~100몰이 바람직하고, 40~80몰이 보다 바람직하다. 10몰 이상, 바람직하게는 40몰 이상으로 함으로써 얻어지는 수지의 유기용제에 대한 용해성이 향상함과 아울러, 얻어지는 수지를 이용하여 감광성 수지 조성물로 했을 때의 점도를 적정하게 조정할 수 있다. 또한, 얻어지는 수지의 알카리 수용액에 대한 용해성 및 경화막의 기계 강도의 관점으로부터, 수지의 모노머 성분인 테트라카르복실산 유도체 100몰에 대하여 100몰 이하가 바람직하고, 80몰 이하가 보다 바람직하고, 70몰 이하가 더욱 바람직하다.
- [0049] 말단 밀봉제에 사용되는 산무수물은 특별히 제한되지 않지만, 얻어지는 수지의 내열성의 관점으로부터 환상 구조를 갖는 산무수물 또는 가교성기를 갖는 산무수물이 바람직하다. 예로서, 무수 프탈산, 무수 말레산, 무수 나딕산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0050] 말단 밀봉제로서 사용되는 산무수물의 도입 비율은, 수지의 모노머 성분인 디아민 100몰에 대하여 10~100몰이 바람직하고, 50~100몰이 보다 바람직하다. 10몰 이상, 바람직하게는 50몰 이상으로 함으로써, 얻어지는 수지의 유기용제에 대한 용해성이 향상함과 아울러, 얻어지는 수지를 이용하여 감광성 수지 조성물로 했을 때의 점도를 적정하게 조정할 수 있다. 또한, 얻어지는 수지의 알카리 수용액에 대한 용해성 및 경화막의 기계 강도의 관점으로부터, 수지의 모노머 성분인 디아민 100몰에 대하여 100몰 이하가 바람직하고, 90몰 이하가 보다 바람직하다.
- [0051] 수지 중에 도입된 말단 밀봉제는, 이하의 방법으로 용이하게 검출할 수 있다. 예를 들면, 말단 밀봉제가 도입된 수지를 산성 용액에 용해하고, 수지의 구성단위인 아민 성분과 산 성분으로 분해하고, 이것을 가스 크로마토그래피(GC)나, NMR 측정함으로써 말단 밀봉제를 용이하게 검출할 수 있다. 이것과는 별도로, 말단 밀봉제가 도입된 수지를 직접, 열분해 가스 크로마토그래피(PGC)나 적외 스펙트럼 및  $^{13}\text{C}$ NMR 스펙트럼 측정으로 검출하는 것이 가능하다.
- [0052] 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 주된 반복단위로서 갖는 수지에 있어서의 일반식(1)으로 나타내지는 구조의 반복수를 n이라고 하면, n은 5~100인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 10~70이다. n이 5보다 작으면 얻어지는 수지의 경화막의 강도가 저하할 경우가 있다. 한편, n이 100을 초과하면 얻어지는 수지의 유기용제에의 용해성이 저하하거나, 수지 조성물로 했을 때의 점도가 지나치게 높아지게 될 경우가 있다. 본 발명에 있어서의 반복수 n은 폴리스티렌 환산에 의한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 중량 평균 분자량(Mw)을 측정함으로써 용이하게 산출할 수 있다. 반복단위의 분자량을 M, 수지의 중량 평균 분자량을 Mw라고 하면,  $n=Mw/M$ 이다. 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 주된 반복단위로서 갖는 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 5,000~100,000의 범위가 바람직하고, 10,000~50,000의 범위가 보다 바람직하다.
- [0053] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 주된 반복단위로서 갖는 수지는, 공지의 폴리아미드산 또는 폴리아미드산 에스테르의 제조 방법에 준해서 제조할 수 있고, 그 방법은 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면, 저온 중에서 테트라카르복실산 2무수물과 디아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 2무수물과 알콜에 의하여 디에스테르를 얻고, 그 후 디아민 화합물과 축합제의 존재 하에서 반응시키는 방법 등을 들 수 있다. 말단 밀봉제는 디아민 화합물 및 산 2무수물의 일부와 치환하여 사용할 수 있고, 말단 밀봉제를 디아민 화합물이나 테트라카르복실산 2무수물과 동시에 첨가하는 방법, 디아민 화합물과 테트라카르복실산 2무수물을 반응시키고나서 말단 밀봉제를 첨가하는 방법, 말단 밀봉제와 테트라카르복실산 2무수물 또는 디아민 화합물을 반응시키고나서 디아민 화합물 또는 테트라카르복실산 2무수물을 첨가하는 방법이 있다. 말단 밀봉제와 반응시키는 디아민

화합물 또는 테트라카르복실산 2무수물 100몰에 대한 말단 밀봉제의 도입 비율이 50몰을 초과할 경우에는, 말단 밀봉제와 테트라카르복실산 2무수물 또는 디아민 화합물을 반응시키고나서 디아민 화합물 또는 테트라카르복실산 2무수물을 첨가함으로써 2량체나 3량체 등의 올리고머의 생성이 억제되기 때문에 바람직하다. 또한, 상기 방법으로 얻어진 폴리머를, 다량의 물이나 메탄올/물의 혼합액 등에 투입하고, 침전시켜서 여과 선별 건조하여 단리하는 것이 바람직하다. 이 침전 조작에 의해, 미반응의 모노머나, 2량체나 3량체 등의 올리고머 성분이 제거되어 열경화 후의 막 특성이 향상된다.

[0054] 이하, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 주된 반복단위로서 갖는 수지를 제조하는 방법의 바람직한 구체예로서, 폴리이미드 전구체를 제조하는 방법에 대해서 서술한다.

[0055] 우선 R<sup>1</sup>기를 갖는 테트라카르복실산 2무수물을 중합용매 중에 용해하고, 이 용액에 모노아민을 첨가해서 메커니컬 스테러로 교반한다. 소정 시간 경과 후, R<sup>2</sup>기를 갖는 디아민 화합물을 첨가하고, 소정 시간 더 교반한다. 반응 온도는 바람직하게는 0~100℃, 보다 바람직하게는 20~50℃이고, 반응 시간은 바람직하게는 0.5~50시간, 보다 바람직하게는 2~24시간이다.

[0056] 중합반응에 사용되는 용매는 원료 모노머인 산 성분과 디아민 성분을 용해 할 수 있으면 되고, 그 종류는 특별하게 한정되지 않지만, 프로톤성 용매가 바람직하다. 구체적으로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈의 아미드류, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, δ-발레로락톤, γ-카프로락톤, ε-카프로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤 등의 환상 에스테르류, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 등의 글리콜류, m-크레졸, p-크레졸 등의 페놀류, 아세트페논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 술폴란, 디메틸술폰옥시드 등을 들 수 있다. 중합 용매량은 얻어지는 수지 100중량부에 대하여, 100~1900중량부 사용하는 것이 바람직하고, 150~950중량부가 보다 바람직하다.

[0057] <(B) 감광제>

[0058] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물에 있어서의 (B) 감광제의 일형태로서, (B) 감광제가 (b1) o-퀴논디아지드 화합물이며, 포지티브형의 감광성을 갖는 것이 바람직하다.

[0059] (b1) o-퀴논디아지드 화합물은 페놀성 수산기를 가진 화합물에 나프토퀴논디아지드술폰산의 술폰산이 에스테르에 의해 결합한 화합물이 바람직하다. 여기에서 사용되는 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, TrisP-SA, TrisOCR-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, BisRS-26X, DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PCHP, DML-PC, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, 디메틸올-BisOC-P, DML-PFP, DML-PSBP, DML-MTrisPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-BP, TML-HQ, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP(상품명, 혼슈 카가쿠 고교(주)제), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A, 46DMOC, 46DMOEP, TM-BIP-A(상품명, 아사히 유기자이 고교(주)제), 2,6-디메톡시메틸-4-tert-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸, 나프톨, 테트라히드록시벤조페논, 갈릭산 메틸에스테르, 비스페놀A, 비스페놀E, 메틸렌비스페놀, BisP-AP(상품명, 혼슈 카가쿠 고교(주)제) 등의 화합물에 4-나프토퀴논디아지드술폰산 또는 5-나프토퀴논디아지드술폰산을 에스테르 결합에 의해 도입한 것이 바람직한 것으로서 예시할 수 있지만, 이것 이외의 화합물을 사용할 수도 있다.

[0060] 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물은 수은등의 i선 영역에 흡수를 가지고 있고, i선 노광에 적합하다. 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물은 수은등의 g선 영역까지 흡수를 가지고 있고, g선 노광에 적합하다. 본 발명은 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물, 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물의 어느쪽이나 바람직하게 사용할 수 있지만, 노광하는 파장에 의해서 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물, 또는 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 동일 분자 중에 4-나프토퀴논디아지드술폰닐기, 5-나프토퀴논디아지드술폰닐기를 병용한 나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 사용할 수도 있고, 4-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물과 5-나프토퀴논디아지드술폰닐에스테르 화합물을 혼합해서 사용할 수도 있다.

[0061] 상기 나프토퀴논디아지드 화합물은 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 퀴논디아지드술폰산 화합물의 에스테르화 반응에 의해 합성하는 것이 가능하고, 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다. 이들 나프토퀴논디아지드 화합물을 사용하여 해상도, 감도, 잔막률이 보다 향상한다.

- [0062] (b1) 성분의 첨가량은 (C) 유기용제를 제외하는 포지티브형 감광성 수지 조성물 전량에 대하여 바람직하게는 4중량% 이상, 보다 바람직하게는 6중량% 이상이고, 바람직하게는 30중량% 이하, 보다 바람직하게는 20중량% 이하이다. 4중량% 이상 30중량% 이하로 함으로써 뛰어난 감도로 패턴 형성하기 쉬워진다.
- [0063] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물에 있어서의 (B) 감광제의 다른 형태로서, (B) 감광제가 (b2) 광중합 개시제이며, 네거티브형의 감광성을 갖고, 또한 상기 감광성 수지 조성물에 (E) 라디칼 중합성 모노머를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0064] (b2) 광중합 개시제란 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. (b2) 광중합 개시제를 함유시킴으로써 후술하는 (E) 라디칼 중합성 모노머의 라디칼 중합이 진행하고, 수지 조성물의 막의 노광부가 알칼리 현상액에 대하여 불용화함으로써 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 노광시의 UV 경화가 촉진되어서 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0065] (b2) 광중합 개시제로서는 벤질케탈계 광중합 개시제, α-히드록시케톤계 광중합 개시제, α-아미노케톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 옥심에스테르계 광중합 개시제, 아크리딘계 광중합 개시제, 티타노센계 광중합 개시제, 벤조페논계 광중합 개시제, 아세토페논계 광중합 개시제, 방향족 케토에스테르계 광중합 개시제 또는 벤조산 에스테르계 광중합 개시제가 바람직하고, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 α-히드록시케톤계 광중합 개시제, α-아미노케톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 옥심에스테르계 광중합 개시제, 아크리딘계 광중합 개시제 또는 벤조페논계 광중합 개시제가 보다 바람직하고, α-아미노케톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 옥심에스테르계 광중합 개시제가 더욱 바람직하다.
- [0066] 벤질케탈계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온을 들 수 있다.
- [0067] α-히드록시케톤계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 또는 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질]페닐]-2-메틸프로판-1-온을 들 수 있다.
- [0068] α-아미노케톤계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 또는 3,6-비스(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-옥틸-9H-카르바졸을 들 수 있다.
- [0069] 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 또는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸헨틸)포스핀옥사이드를 들 수 있다.
- [0070] 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 1-페닐프로판-1,2-디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐부탄-1,2-디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1,3-디페닐프로판-1,2,3-트리온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온-2-(0-벤조일)옥심, 1-[4-[4-(카복시페닐)티오]페닐]프로판-1,2-디온-2-(0-아세틸)옥심, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온-1-(0-아세틸)옥심, 1-[9-에틸-6-[2-메틸-4-[1-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸옥시]벤조일]-9H-카르바졸-3-일]에탄온-1-(0-아세틸)옥심 또는 "아데카아클즈"(등록상표) NCI-831((주)ADEKA계)를 들 수 있다.
- [0071] 아크리딘계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 1,7-비스(아크리딘-9-일)-n-헵탄을 들 수 있다.
- [0072] 티타노센계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 비스(η<sup>5</sup>-2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스[2,6-디플루오로]-3-(1H-피롤-1-일)페닐]티타늄(IV) 또는 비스(η<sup>5</sup>-3-메틸-2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로페닐)티타늄(IV)을 들 수 있다.
- [0073] 벤조페논계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4-디클로로벤조페논, 4-히드록시벤조페논, 알킬화 벤조페논, 3,3',4,4'-테트라키스(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 4-메틸벤조페논, 디벤질케톤 또는 플루올레논을 들 수 있다.
- [0074] 아세토페논계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2-디에톡시아세토페논, 2,3-디에톡시아세토페논, 4-t-부틸디클로로아세토페논, 벤잘아세토페논 또는 4-아지드벤잘아세토페논을 들 수 있다.

- [0075] 방향족 케토에스테르계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2-페닐-2-옥시아세트산 메틸을 들 수 있다.
- [0076] 벤조산 에스테르계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 4-디메틸아미노벤조산 에틸, 4-디메틸아미노벤조산 (2-에틸)헥실, 4-디에틸아미노벤조산 에틸 또는 2-벤조일벤조산 메틸을 들 수 있다.
- [0077] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 (b2) 광중합 개시제의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 가용성 수지 조성물 및 후술하는 (E) 라디칼 중합성 모노머의 중량의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서 0.1중량부 이상이 바람직하고, 0.5중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.7중량부 이상이 더욱 바람직하고, 1중량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 (b2) 광중합 개시제의 함유량은 25중량부 이하가 바람직하고, 20중량부 이하가 보다 바람직하고, 17중량부 이하가 더욱 바람직하고, 15중량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 현상 후의 해상도를 향상시킬 수 있음과 아울러, 저테이퍼의 패턴 형상을 얻을 수 있다.
- [0078] <(E) 라디칼 중합성 모노머>
- [0079] 본 발명에 있어서 (E) 라디칼 중합성 모노머란, 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물을 말한다. 노광시, (b2) 광중합 개시제로부터 발생하는 라디칼에 의해 (E) 라디칼 중합성 모노머의 라디칼 중합이 진행되고, 수지 조성물의 막의 노광부가 알칼리 현상액에 대하여 불용화함으로써 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, (E) 라디칼 중합성 모노머를 함유시킴으로써 노광시의 UV 경화가 촉진되어서 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 부가하여, 열경화 후의 가교밀도가 향상하여 경화막의 경도를 향상시킬 수 있다.
- [0080] (E) 라디칼 중합성 모노머로서는 라디칼 중합이 진행하기 쉬운, (메타)아크릴기를 갖는 화합물이 바람직하다. 노광시의 감도 향상 및 경화막의 경도 향상의 관점으로부터, (메타)아크릴기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다. (E) 라디칼 중합성 모노머의 이중결합 당량으로서는 노광시의 감도 향상 및 경화막의 경도 향상의 관점으로부터 80~400g/mol이 바람직하다.
- [0081] (E) 라디칼 중합성 모노머로서는, 예를 들면 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메타)아크릴레이트, 디메틸올-트리시클로데칸디(메타)아크릴레이트, 에톡시화 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨옥타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리스리톨노나(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리스리톨데카(메타)아크릴레이트, 펜타펜타에리스리톨운데카(메타)아크릴레이트, 펜타펜타에리스리톨도데카(메타)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]프로판, 1,3,5-트리스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 1,3-비스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]플루오렌 또는 9,9-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)플루오렌 또는 그것들의 산 변성체, 에틸렌옥사이드 변성체 또는 프로필렌옥사이드 변성체를 들 수 있다. 노광시의 감도 향상 및 경화막의 경도 향상의 관점으로부터, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨옥타(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]프로판, 1,3,5-트리스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 1,3-비스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]플루오렌 또는 9,9-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)플루오렌 또는 그것들의 산 변성체, 에틸렌옥사이드 변성체 또는 프로필렌옥사이드 변성체가 바람직하고, 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터 그것들의 산 변성체 또는 에틸렌옥사이드 변성체가 보다 바람직하다. 또한, 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터 분자 내에 2개 이상의 글리시독시기를 갖는 화합물과 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 불포화 카르복실산을 개환 부가 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 다염기산 카르복실산 또는 다염기 카르복실산 무수물을

반응시켜서 얻어지는 화합물도 바람직하다.

[0082] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 (E) 라디칼 중합성 모노머의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (E) 라디칼 중합성 모노머의 중량의 합계를 100중량부로 했을 경우에 있어서, 15중량부 이상이 바람직하고, 20중량부 이상이 보다 바람직하고, 25중량부 이상이 더욱 바람직하고, 30중량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있음과 아울러 저테이퍼의 패턴 형상을 얻을 수 있다. 한편, 상기 (E) 라디칼 중합성 모노머의 함유량은 65중량부 이하가 바람직하고, 60중량부 이하가 보다 바람직하고, 55중량부 이하가 더욱 바람직하고, 50중량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있음과 아울러 저테이퍼의 패턴 형상을 얻을 수 있다.

[0083] <(C) 유기용제>

[0084] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 (C) 유기용제를 함유하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 바니시의 상태로 할 수 있고, 도포성을 향상시킬 수 있을 경우가 있다.

[0085] 상기 (C) 유기용제는  $\gamma$ -부티로락톤 등의 극성의 비프로톤성 용제, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디소부틸케톤, 시클로헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 디아세톤알콜 등의 케톤류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산 에틸 등의 에스테르류, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-펜틸, 아세트산 i-펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸 등의 다른 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 등의 용제를 단독, 또는 혼합해서 사용할 수 있다.

[0086] 상기 (C) 유기용제의 사용량은 도포 방법 등에 따라 적당하게 조정 가능하고, 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면 포지티브형이면, (C) 유기용제를 제외하는 감광성 수지 조성물 전량에 대하여 100~3000중량부가 바람직하고, 150~2000중량부가 더욱 바람직하다. 네거티브형을 스핀코팅에 의해 도막을 형성할 경우이면, 감광성 수지 조성물 전체의 50~95중량%의 범위 내로 하는 것이 일반적이다.

[0087] <(D) 열가교제>

[0088] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 (D) 열가교제를 함유할 수 있다. 열가교제란 알콕시메틸기, 메틸올기, 에폭시기, 옥세타닐기를 비롯한 열반응성의 관능기를 분자 내에 적어도 2개 갖는 화합물을 가리킨다. 열가교제는 (A)성분의 수지 또는 기타 첨가 성분을 가교하여 열경화 후의 막의 내열성, 내약품성 및 경도를 높일 수 있고, 또한 경화막으로부터의 아웃 가스량을 저감하고, 유기 EL 표시장치의 장기신뢰성을 높일 수 있기 때문에 함유하는 것이 바람직하다.

[0089] 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는, DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DML-BisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriMIL-P, TriMIL-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 상품명, 혼수 카가쿠 교교(주)제), NIKALAC(등록상표) MX-290, NIKALAC MX-280, NIKALAC MX-270, NIKALAC MX-279, NIKALAC MW-100LM,

NIKALAC MX-750LM(이상, 상품명, (주)산와케미컬제)을 들 수 있다.

[0090] 에폭시기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는, 에포라이트 40E, 에포라이트 100E, 에포라이트 200E, 에포라이트 400E, 에포라이트 70P, 에포라이트 200P, 에포라이트 400P, 에포라이트 1500NP, 에포라이트 80MF, 에포라이트 4000, 에포라이트 3002(이상, 교에이사 카가쿠(주)제), 데나콜(등록상표) EX-212L, 데나콜 EX-214L, 데나콜 EX-216L, 데나콜 EX-850L(이상, 나가세 켈텍스(주)제), GAN, GOT(이상, 니폰 카야쿠(주)제), 에피코트(등록상표) 828, 에피코트 1002, 에피코트 1750, 에피코트 1007, YX8100-BH30, E1256, E4250, E4275(이상, 제팬 에폭시 레진(주)제), 에피쿠론(등록상표) EXA-9583, HP4032(이상, 다이니폰 잉크 카가쿠 고교(주)제), VG3101(미즈이 카가쿠(주)제), 테픽(등록상표) S, 테픽 G, 테픽 P(이상, 닛산 카가쿠 고교(주)제), 테나콜 EX-321L(나가세 켈텍스(주)제), NC6000(니폰 카야쿠(주)제), 에포토토(등록상표) YH-434L(도토 카세이(주)제), EPPN502H, NC3000(니폰 카야쿠(주)제), 에피쿠론 N695, HP7200(이상, 다이니폰 잉크 카가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0091] 옥세타닐기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는, 에터나콜(등록상표) EHO, 에터나콜 OXBP, 에터나콜 OXTP, 에터나콜 OXMA(이상, 우베 교산(주)제), 옥세탄화 페놀노블락 등을 들 수 있다.

[0092] 열가교제는 2종류 이상을 조합시켜서 사용해도 된다.

[0093] 열가교제의 함유량은 특별하게 한정되지 않지만, 포지티브형이면 (C) 유기용제를 제외하는 감광성 수지 조성물 전량에 대하여 1중량% 이상 30중량% 이하가 바람직하다. 열가교제의 함유량이 1중량% 이상 30중량% 이하이면, 소성 후 또는 경화 후의 막의 내약품성 및 경도를 높일 수 있고, 또한 경화막으로부터의 아웃 가스량을 저감하여 유기 EL 표시장치의 장기신뢰성을 높일 수 있고, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 보존 안정성에도 뛰어나다. 한편, 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 열가교제의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (B) 라디칼 중합성 화합물의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서, 0.1중량부 이상이 바람직하고, 0.5중량부 이상이 보다 바람직하고, 1중량부 이상이 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 경화막의 경도 및 내약품성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유량은 70중량부 이하가 바람직하고, 60중량부 이하가 보다 바람직하고, 50중량부 이하가 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 경화막의 경도 및 내약품성을 향상시킬 수 있다.

[0094] <(F) 착색 재료>

[0095] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 (F) 착색 재료를 함유하는 것이 바람직하다. (F) 착색 재료란 특정 파장의 광을 흡수하는 화합물이며, 특히 가시광선의 파장(380~780nm)의 광을 흡수함으로써 착색하는 화합물을 말한다. (F) 착색 재료를 함유시킴으로써 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 막을 착색시킬 수 있고, 수지 조성물의 막을 투과하는 광, 또는 수지 조성물의 막으로부터 반사하는 광을 원하는 색으로 착색시키는 착색성을 부여할 수 있다. 또한, 수지 조성물의 막을 투과하는 광, 또는 수지 조성물의 막으로부터 반사하는 광으로부터, (F) 착색 재료가 흡수하는 파장의 광을 차광하는 차광성을 부여할 수 있다.

[0096] (F) 착색 재료로서는 가시광선의 파장의 광을 흡수하여 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 화합물을 들 수 있다. 이들 착색 재료를 2색 이상 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 투과하는 광, 또는 수지 조성물의 막으로부터 반사하는 광을 원하는 색좌표로 조색하는 조색성을 향상시킬 수 있다.

[0097] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F) 착색 재료가 후술하는 (F1) 안료 및/또는 (F2) 염료를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F) 착색 재료가 (Fa) 흑색제 및/또는 (Fb) 흑색 이외의 착색 재료를 함유하는 것이 바람직하다. (Fa) 흑색제 및 (Fb) 흑색 이외의 착색 재료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막에 차광성, 및 착색성 및 /또는 조색성을 부여할 수 있다.

[0098] (Fa) 흑색제란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 화합물을 말한다. (Fa) 흑색제를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화하기 때문에, 수지 조성물의 막을 투과하는 광, 또는 수지 조성물의 막으로부터 반사하는 광을 차광하는 차광성을 향상시킬 수 있다. 이 때문에, 컬러필터의 블랙 매트릭스 또는 액정 디스플레이의 블랙 칼럼 스페이서 등의 차광막이나, 외광 반사의 억제에 의해서 고콘트라스트화가 요구되는 용도에 적합하다. (Fa) 흑색제로서는 차광성의 관점으로부터 가시광선의 전파장의 광을 흡수하고, 흑색으로 착색하는 화합물이 바람직하다. 또한, 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색의 착색 재료에서 선택되는 2색 이상의 (F) 착색 재료의 혼합물도 바람직하다. 이들 (F) 착색 재료를 2색 이상 조합시킴으로써 의사적으로 흑색으로 착색할 수 있고, 차광성을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (Fa) 흑색제가 후술하는 (F1a) 흑색 안료, (F2a-1) 흑색 염료 및 (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물에서 선택되는

1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 차광성의 관점으로부터 후술하는 (F1a) 흑색 안료를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0099] (Fb) 흑색 이외의 착색 재료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 착색하는 화합물을 말한다. 즉, 상술한 흑색을 제외한, 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 착색 재료이다. 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (Fb) 흑색 이외의 착색 재료가 후술하는 (F1b) 흑색 이외의 안료 및/또는 (F2b) 흑색 이외의 염료를 함유하는 것이 바람직하고, 차광성, 및 내열성 또는 내후성의 관점으로부터, 후술하는 (F1b) 흑색 이외의 안료를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0100] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물에 있어서, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지, (F) 착색 재료, 및 후술하는 분산제의 합계 100중량%에 차지하는 (F) 착색 재료의 함유 비율은, 15중량% 이상이 바람직하고, 20중량% 이상이 보다 바람직하고, 25중량% 이상이 더욱 바람직하고, 30중량% 이상이 특히 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성, 착색성 또는 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 (F) 착색 재료의 함유 비율은 80중량% 이하가 바람직하고, 75중량% 이하가 보다 바람직하고, 70중량% 이하가 더욱 바람직하고, 65중량% 이하가 특히 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 또한 (C) 유기용제를 제외하는, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F) 착색 재료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성, 착색성 또는 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0101] <(F1) 안료>

[0102] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는 상기 (F) 착색 재료가 (F1) 안료를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 (F) 착색 재료가 (F1) 안료를 함유하는 형태로서는, 상기 (Fa) 흑색제 및/또는 (Fb) 흑색 이외의 착색 재료로서 (F1) 안료를 함유하는 것이 바람직하다. (F1) 안료란 대상물의 표면에 (F1) 안료가 물리 흡착, 또는 대상물의 표면과 (F1) 안료가 상호작용 등을 함으로써 대상물을 착색시키는 화합물을 말하고, 일반적으로 용제 등에 불용이다. 또한, (F1) 안료에 의한 착색은 은폐성이 높고, 자외선 등에 의한 퇴색이 어렵다. (F1) 안료를 함유시킴으로써 은폐성이 우수한 색으로 착색할 수 있고, 수지 조성물의 막의 차광성 및 내후성을 향상시킬 수 있다.

[0103] (F1) 안료의 수 평균 입자지름은 1~1,000nm가 바람직하고, 5~500nm가 보다 바람직하고, 10~200nm가 더욱 바람직하다. (F1) 안료의 수 평균 입자지름이 상기 범위 내이면 수지 조성물의 막의 차광성 및 (F1) 안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 여기에서, (F1) 안료의 수 평균 입자지름은 서브미크론 입도분포 측정장치(N4-PLUS; 베크만 코울터(주)제) 또는 체타 전위·입자지름·분자량 측정장치(체타사이저 나노 ZS; 시스맥스(주)제)를 이용하여, 용액 중의 (F1) 안료의 브라운 운동에 의한 레이저 산란을 측정함으로써(동적 광산란법) 구할 수 있다. 또한, 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막 중의 (F1) 안료의 수 평균 입자지름은 SEM 및 TEM을 이용하여 측정함으로써 구할 수 있다. 확대 배율을 50,000~200,000배로 해서, (F1) 안료의 수 평균 입자지름을 직접 측정한다. (F1) 안료가 진구인 경우, 진구의 직경을 측정하고, 수 평균 입자지름으로 한다. (F1) 안료가 진구가 아닐 경우, 가장 긴 지름(이하, 「장축지름」) 및 장축지름과 직교하는 방향에 있어서 가장 긴 지름(이하, 「단축지름」)을 측정하고, 장축지름과 단축지름을 평균한 2축 평균 지름을 수 평균 입자지름으로 한다.

[0104] (F1) 안료로서는, 예를 들면 유기안료 또는 무기안료를 들 수 있다.

[0105] 유기안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막에 착색성 또는 조색성을 부여할 수 있다. 또한, 유기물이기 때문에 화학 구조 변화 또는 관능기 변환에 의해, 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을 향상시킬 수 있다.

[0106] 유기안료로서는, 예를 들면 프탈로시아닌계 안료, 안트라퀴논계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 피란트론계 안료, 디옥사진계 안료, 티오인디고계 안료, 디케토피롤로피롤계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 스렌계 안료, 인돌린계 안료, 이소인돌린계 안료, 이소인돌리논계 안료, 벤조푸라논계 안료, 페틸렌계 안료, 아닐린계 안료, 아조계 안료, 아조메틴계 안료, 축합 아조계 안료, 카본블랙, 금속 착체계 안료, 레이크 안료, 토너 안료 또는 형광 안료를 들 수 있다. 내열성의 관점으로부터, 안트라퀴논계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 피란트론계 안료, 디케토피롤로피롤계 안료, 벤조푸라논계 안료, 페틸렌계 안료, 축합 아조계 안료 및 카본블랙이 바람직하다.

[0107] 프탈로시아닌계 안료로서는, 예를 들면 구리 프탈로시아닌계 화합물, 할로겐화구리 프탈로시아닌계 화합물 또는

무금속 프탈로시아닌계 화합물을 들 수 있다.

- [0108] 안트라퀴논계 안료로서는, 예를 들면 아미노안트라퀴논계 화합물, 디아미노 안트라퀴논계 화합물, 안트라피리미딘계 화합물, 플라반트론계 화합물, 안트안트론계 화합물, 인단트론계 화합물, 피란트론계 화합물 또는 비오란트론계 화합물을 들 수 있다.
- [0109] 아조계 안료로서는, 예를 들면 디스아조계 화합물 또는 폴리아조계 화합물을 들 수 있다.
- [0110] 무기안료를 함유시킴으로써 감광성 수지 조성물의 막에 착색성 또는 조색성을 부여할 수 있다. 또한, 무기물이며, 내열성 및 내후성에 보다 뛰어나기 때문에, 감광성 수지 조성물의 막의 내열성 및 내후성을 향상시킬 수 있다.
- [0111] 무기안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 탄산 바륨, 산화지르코늄, 아연화, 황화아연, 연백, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 화이트카본, 알루미늄화이트, 이산화규소, 카올린클레이, 텔크, 벤토나이트, 벵갈라, 몰리브덴 레드, 몰리브덴 오렌지, 크롬 버밀리언, 황연, 카드뮴 옐로우, 황색 산화철, 티타늄 옐로, 산화크롬, 비리디안, 티타늄 코발트 그린, 코발트 그린, 코발트 크롬 그린, 빅토리아 그린, 군청, 감청, 코발트 블루, 세룰리안 블루, 코발트 실리카 블루, 코발트 아연 실리카 블루, 망간 바이올렛, 코발트 바이올렛, 그래파이트 또는 은 주석 합금, 또는 티타늄, 구리, 철, 망간, 코발트, 크롬, 니켈, 아연, 칼슘 또는 은 등의 금속의 미립자, 산화물, 복합 산화물, 황화물, 황산염, 질산염, 탄산염, 질화물, 탄화물 또는 산질화물을 들 수 있다
- [0112] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F1) 안료가 후술하는 (F1a) 흑색 안료, 또는 (F1a) 흑색 안료 및 (F1b) 흑색 이외의 안료를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0113] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1) 안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성, 착색성 또는 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0114] <(F1a) 흑색 안료 및 (F2a) 흑색 이외의 안료>
- [0115] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는 상기 (F1) 안료가 (F1a) 흑색 안료, 또는 (F1a) 흑색 안료 및 (F1b) 흑색 이외의 안료를 함유하는 것이 바람직하다. (F1a) 흑색 안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 안료를 말한다. (F1a) 흑색 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화합과 아울러, 은폐성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는 상기 (F1a) 흑색 안료가 후술하는 (F1a-1) 흑색 유기안료, (F1a-2) 흑색 무기안료 및 (F1a-3) 2색 이상의 착색 안료 혼합물에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다.
- [0116] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1a) 흑색 안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0117] (F1b) 흑색 이외의 안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색을 제외한, 자색, 청색, 녹색, 황색, 주황색, 적색 또는 백색으로 착색되는 안료를 말한다. (F1b) 흑색 이외의 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막을 착색시킬 수 있고, 착색성 또는 조색성을 부여할 수 있다. (F1b) 흑색 이외의 안료를 2색 이상 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 원하는 색좌표로 조색할 수 있고, 조색성을 향상시킬 수 있다. (F1b) 흑색 이외의 안료로서는, 후술하는 흑색을 제외한, 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 안료를 들 수 있다. 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F1b) 흑색 이외의 안료가 후술하는 (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료 및/또는 (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료인 것이 바람직하다.
- [0118] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1b) 흑색 이외의 안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 착색성 또는 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

- [0119] <(F1a-1) 흑색 유기안료, (F1a-2) 흑색 무기안료 및 (F1a-3) 2색 이상의 안료 혼합물>
- [0120] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F1a) 흑색 안료가 (F1a-1) 흑색 유기안료, (F1a-2) 흑색 무기안료 및 (F1a-3) 2색 이상의 착색 안료 혼합물에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다. (F1a-1) 흑색 유기안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 유기안료를 말한다. (F1a-1) 흑색 유기안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화함과 아울러, 은폐성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 또한, 유기물이기 때문에 화학구조 변화 또는 관능기 변환에 의해 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을 향상시킬 수 있다.
- [0121] (F1a-1) 흑색 유기안료로서는, 예를 들면 안트라퀴논계 흑색 안료, 벤조푸라논계 흑색 안료, 페릴렌계 흑색 안료, 아닐린계 흑색 안료, 아조메틴계 흑색 안료 또는 카본블랙을 들 수 있다. 카본블랙로서는, 예를 들면 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 씨멀 블랙, 아세틸렌 블랙 및 램프 블랙을 들 수 있다. 차광성의 관점으로부터, 채널 블랙이 바람직하다.
- [0122] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1a-1) 흑색 유기안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0123] <표면처리가 된 카본블랙>
- [0124] 카본블랙으로서의 표면처리가 된 카본블랙이 바람직하다. 표면처리로서는 산성기를 도입하는 표면처리, 실란커플링제에 의한 표면처리 또는 수지에 의한 피복 처리가 바람직하다. 산성기를 도입하는 표면처리 또는 실란커플링제에 의한 표면처리를 함으로써 카본블랙의 입자 표면을 산성화, 친수성화 또는 소수성화하는 등, 입자의 표면상태를 개질할 수 있고, 수지 조성물 중에 함유하는 수지나 후술하는 (G) 분산제에 의한 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0125] 산성기를 도입하는 표면처리에 의해서 카본블랙에 도입되는 산성기의 구체예로서는, 카르복시기, 술폰산기 또는 인산기 등을 들 수 있다. 카본블랙에 도입되는 산성기는 염을 형성해도 관계없다. 산성기와 염을 형성하는 양이온으로서는, 여러 가지 금속 이온, 질소 함유 화합물의 양이온, 아릴암모늄 이온, 알킬암모늄 이온 또는 암모늄 이온을 들 수 있다. 경화막의 절연성의 관점으로부터 아릴암모늄 이온, 알킬암모늄 이온 또는 암모늄 이온이 바람직하다.
- [0126] 카본블랙에 산성기를 도입하는 표면처리를 하는 방법으로서는, 예를 들면 이하의 (1)~(5)의 방법을 들 수 있다.
- [0127] (1) 농황산, 발연황산 또는 클로로술폰산을 사용하는 직접 치환법 또는 아황산염 또는 아황산수소염을 사용하는 간접 치환법에 의해 카본블랙에 술폰산기를 도입하는 방법. (2) 아미노기와 산성기를 갖는 유기 화합물을 아조화하고, 카본블랙과 디아조 커플링시키는 방법. (3) 할로젠원자와 산성기를 갖는 유기 화합물과 히드록시기를 갖는 카본블랙을 윌리엄슨의 에테르화법에 의해 반응시키는 방법. (4) 할로젠화 카르보닐기와 보호기에 의해 보호된 산성기를 갖는 유기 화합물과 히드록시기를 갖는 카본블랙을 반응시키는 방법. (5) 할로젠화 카르보닐기와 보호기에 의해서 보호된 산성기를 갖는 유기 화합물과 카본블랙을 프리델크라프츠 반응시킨 후, 산성기를 탈보호시키는 방법.
- [0128] 산성기의 도입 처리가 용이하고 또한 안전한 관점으로부터, (2)의 방법이 바람직하다. (2)의 방법에서 사용되는 아미노기와 산성기를 갖는 유기 화합물로서는, 예를 들면 방향족기에 아미노기와 산성기가 결합한 유기 화합물이 바람직하다. 방향족기에 아미노기와 산성기가 결합한 유기 화합물로서는, 4-아미노벤젠술폰산 또는 4-아미노벤조산 등 공지의 것을 사용할 수 있다.
- [0129] 카본블랙에 도입되는 산성기의 몰수는, 카본블랙 100g에 대하여 1mmol 이상이 바람직하고, 5mmol 이상이 보다 바람직하다. 몰수가 상기 범위 내이면 카본블랙의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 몰수는 200mmol 이하가 바람직하고, 150mmol 이하가 보다 바람직하다. 몰수가 상기 범위 내이면 카본블랙의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0130] 카본블랙의 입자의 표면 상태를 개질하는 실란커플링제(이하, 「표면처리 오르가노실란」)에 의한 표면처리에

의해서 카본블랙에 도입되는 치환기로서는, 예를 들면 산성기, 염기성기, 친수성기 또는 소수성기를 들 수 있다. 산성기, 염기성기, 친수성기 또는 소수성기로서는, 예를 들면 알킬실릴기, 아릴실릴기, 히드록시기, 카르복시기, 또는 아미노기를 갖는 알킬실릴기 또는 아릴실릴기를 들 수 있다.

- [0131] 표면처리 오르가노실란에 의한 표면처리를 하는 방법으로서는, 예를 들면 표면처리 오르가노실란과 카본블랙을 혼합 처리하는 방법을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라서 반응 용매, 물 또는 촉매를 첨가해도 관계없다.
- [0132] 표면처리 오르가노실란에 의한 표면처리에 사용하는 반응 용매로서는, 예를 들면 후술하는 용제와 같은 것을 들 수 있다. 반응 용매의 첨가량은 카본블랙 및 표면처리 오르가노실란의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서 10~1,000중량부가 바람직하다. 물의 첨가량은 가수분해성기 1mol에 대하여 0.5~2mol이 바람직하다.
- [0133] 표면처리 오르가노실란에 의한 표면처리에 사용하는 촉매로서는 산촉매 또는 염기촉매가 바람직하다. 산촉매로서는, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 불화수소산, 인산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산 또는 다가 카르복실산 또는 이들 무수물 또는 이온교환 수지를 들 수 있다. 염기촉매로서는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 디에틸아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 아미노기를 갖는 알콕시실란 또는 이온교환 수지를 들 수 있다. 촉매의 첨가량은 카본블랙 및 표면처리 오르가노실란을 100중량부라고 했을 경우에 있어서 0.01~10중량부가 바람직하다.
- [0134] 표면처리 오르가노실란에 의한 표면처리 온도로서는 20~250℃가 바람직하고, 40~200℃가 바람직하고, 60~180℃가 더욱 바람직하다.
- [0135] 표면처리 오르가노실란으로서 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리n-부톡시실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 4-히드록시페닐트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 4-아미노페닐트리메톡시실란 또는 3-트리메톡시실릴프로필속신산 무수물 등, 공지의 것을 사용할 수 있다.
- [0136] 표면처리 오르가노실란의 함유량은, 카본블랙 및 표면처리 오르가노실란의 합계를 100중량%라고 했을 경우에 있어서 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 보다 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 카본블랙의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 함유량은 20중량% 이하가 바람직하고, 15중량% 이하가 보다 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 카본블랙의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0137] 카본블랙으로서 수지에 의한 피복 처리가 된 카본블랙도 바람직하다. 카본블랙을 피복하는 수지(이하, 「피복 수지」)에 의한 피복 처리를 함으로써 카본블랙의 입자 표면이 도전성이 낮은 절연성의 피복 수지로 피복되어, 입자의 표면상태를 개질할 수 있고, 경화막의 차광성 및 절연성을 향상시킬 수 있다. 또한 리크 전류의 저감 등에 의해 디스플레이의 신뢰성 등을 향상시킬 수 있다. 이 때문에, 경화막에 절연성이 요구되는 용도로 사용할 경우 등에 적합하다.
- [0138] 피복 수지로서는 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 에폭시 수지, 노볼락 수지, 페놀 수지, 우레아 수지, 펠라민 수지, 폴리우레탄, 디알릴프탈레이트 수지, 알킬벤젠 수지, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 또는 변성 폴리페닐렌옥사이드를 들 수 있다.
- [0139] 피복 수지의 함유량은 카본블랙 및 피복 수지의 합계를 100중량%라고 했을 경우에 있어서 0.1중량% 이상이 바람직하고, 0.5중량% 이상이 보다 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 경화막의 차광성 및 절연성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유량은 40중량% 이하가 바람직하고, 30중량% 이하보다 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 경화막의 차광성 및 절연성을 향상시킬 수 있다.
- [0140] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 표면처리가 된 카본블랙의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0141] (F1a-2) 흑색 무기안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 무기안료를 말한다. (F1a-2) 흑색 무기안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화합과 아울러, 은폐성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 또한, 무기물이며, 내열성 및 내후성에 보다 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 내열성 및 내후성을 향상시킬 수 있다.

- [0142] (F1a-2) 흑색 무기안료로서는, 예를 들면 그래파이트 또는 은 주석 합금, 또는, 티타늄, 구리, 철, 망간, 코발트, 크롬, 니켈, 아연, 칼슘 또는 은 등의 금속의 미립자, 산화물, 복합 산화물, 황화물, 황산염, 질산염, 탄산염, 질화물, 탄화물 또는 산질화물을 들 수 있다. 차광성 향상의 관점에서부터 티타늄 또는 은의 미립자, 산화물, 복합 산화물, 황화물, 질화물, 탄화물 또는 산질화물이 바람직하고, 티타늄의 질화물 또는 산질화물이 보다 바람직하다. 흑색 유기안료 또는 흑색 무기안료로서는, 예를 들면 피그먼트 블랙 1, 6, 7, 12, 20, 31 또는 32를 들 수 있다. (수치는 모두 컬러 인덱스(이하, 「C. I.」) 넘버)
- [0143] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1a-2) 흑색 무기안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성, 내열성 및 내후성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0144] (F1a-3) 2색 이상의 안료 혼합물이란 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색의 안료에서 선택되는 2색 이상의 안료를 조합시킴으로써 의사적으로 흑색으로 착색하는 안료 혼합물을 말한다. (F1a-3) 2색 이상의 안료 혼합물을 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화합과 아울러, 은폐성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 또한, 2색 이상의 안료를 혼합하기 때문에, 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을 향상시킬 수 있다.
- [0145] 적색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 레드 9, 48, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 179, 180, 192, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240 또는 250을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0146] 주황색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 오렌지 12, 36, 38, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65 또는 71을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0147] 황색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 옐로 12, 13, 17, 20, 24, 83, 86, 93, 95, 109, 110, 117, 125, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 168 또는 185를 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0148] 녹색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 그린 7, 10, 36 또는 58을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0149] 청색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 블루 15, 15:3, 15:4, 15:6, 22, 60 또는 64를 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0150] 보라색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 30, 32, 37, 40 또는 50을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0151] 백색으로 착색하는 안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 탄산 바륨, 산화지르코늄, 아연화, 황화아연, 연백, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 화이트 카본, 알루미늄 화이트, 이산화규소, 카올린클레이, 탭크 또는 벤토나이트를 들 수 있다.
- [0152] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1a-3) 2색 이상의 안료 혼합물의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0153] <(F1b-1) 흑색 이외의 유기안료, (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료>
- [0154] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F1b) 흑색 이외의 안료가 (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료 및/또는 (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료인 것이 바람직하다. (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색을 제외한 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 유기안료를 말한다. (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막을 착색시킬 수 있고, 착색성 또는 조색성을 부여할 수 있다. 또한, 유기물이기 때문에 화학구조 변화 또는 관능기 변환에 의해 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을

향상시킬 수 있다. (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료를 2색 이상 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 원하는 색좌표로 조색할 수 있고, 조색성을 향상시킬 수 있다.

[0155] (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료로서는 흑색을 제외한 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 유기안료를 들 수 있다. (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료로서는, 예를 들면 프탈로시아닌계 안료, 안트라퀴논계 안료, 퀴나크리논계 안료, 피란트론계 안료, 디옥사진계 안료, 티오인디고계 안료, 디케토피롤로피롤계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 스텐계 안료, 인돌린계 안료, 이소인돌린계 안료, 이소인돌리논계 안료, 벤조푸라논계 안료, 페릴렌계 안료, 아닐린계 안료, 아조계 안료, 아조메틴계 안료, 금속착체계 안료, 레이크 안료, 토너 안료 또는 형광 안료를 들 수 있다.

[0156] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1b-1) 흑색 이외의 유기안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 착색성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0157] (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색을 제외한 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 무기안료를 말한다. (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막을 착색시킬 수 있고, 착색성 또는 조색성을 부여할 수 있다. 또한, 무기물이며, 내열성 및 내후성에 보다 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 내열성 및 내후성을 향상시킬 수 있다. (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료를 2색 이상 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 원하는 색좌표로 조색할 수 있고, 조색성을 향상시킬 수 있다. (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료를 2색 이상 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 원하는 색좌표로 조색할 수 있고, 조색성을 향상시킬 수 있다.

[0158] (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료로서는 흑색을 제외한 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 무기안료를 들 수 있다.

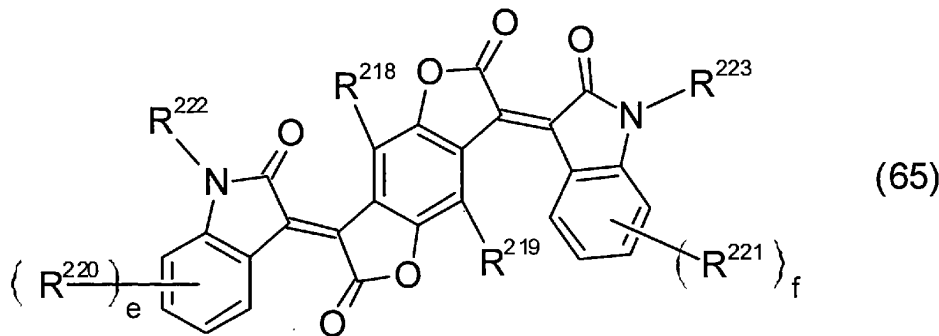
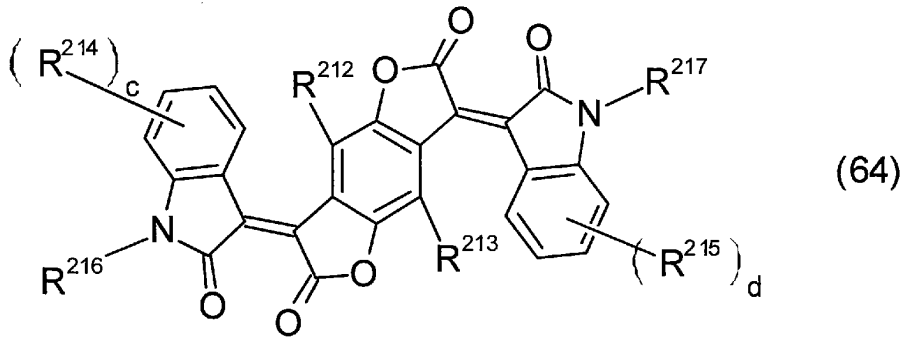
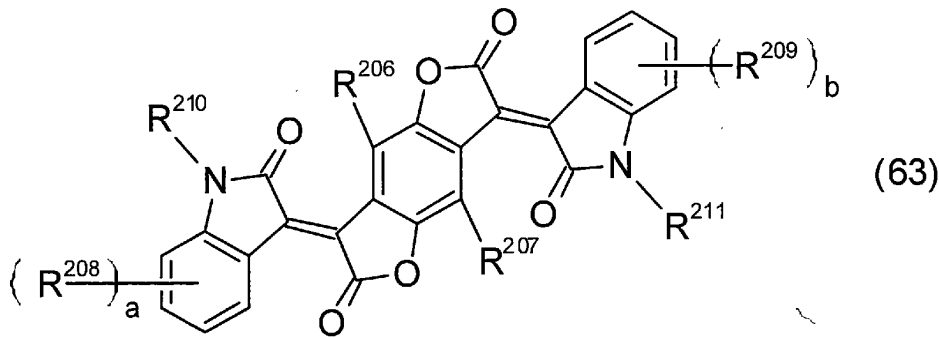
[0159] (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 탄산 바륨, 산화지르코늄, 아연화, 유화아연, 연백, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 화이트 카본, 알루미늄 화이트, 이산화규소, 카올린클레이, 텔크, 벤토나이트, 벵갈라, 물리브덴 레드, 물리브덴 오렌지, 크롬 버밀리언, 황연, 카드뮴 옐로, 황색 산화철, 티타늄 옐로, 산화크롬, 비리디안, 티타늄 코발트 그린, 코발트 그린, 코발트 크롬 그린, 빅토리아 그린, 군청, 감청, 코발트 블루, 세룰리안 블루, 코발트 실리카 블루, 코발트 아연 실리카 블루, 망간 바이올렛 또는 코발트 바이올렛을 들 수 있다.

[0160] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1b-2) 흑색 이외의 무기안료의 함유 비율은 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 착색성 또는 조색성, 내열성 및 내후성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0161] <(F1a-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료 및 (F1a-1b) 페릴렌계 흑색 안료>

[0162] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 (F1a-1) 흑색 유기안료가 (F1a-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료 및/또는 (F1a-1b) 페릴렌계 흑색 안료인 것이 바람직하다. (F1a-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료란 분자 내에 벤조푸란-2(3H)-온 구조 또는 벤조푸란-3(2H)-온 구조를 갖는 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 화합물을 말한다. (F1a-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화함과 아울러, 은폐성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 또한, 유기물이기 때문에 화학구조 변화 또는 관능기 변환에 의해 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을 향상시킬 수 있다. 특히, 근적외 영역의 파장(예를 들면 700nm 이상)의 투과율을 향상시킬 수 있기 때문에, 차광성을 갖고, 근적외 영역의 파장의 광을 이용하는 용도에 적합하다.

[0163] (F1a-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료로서는 일반식 (63)~(65) 중 어느 하나로 나타내어지는 벤조푸라논 화합물이 바람직하다.



[0164]

[0165]

일반식 (63)~(65)에 있어서,  $R^{206}$ ,  $R^{207}$ ,  $R^{212}$ ,  $R^{213}$ ,  $R^{218}$  및  $R^{219}$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠원자, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 불소원자를 1~20개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고,  $R^{208}$ ,  $R^{209}$ ,  $R^{214}$ ,  $R^{215}$ ,  $R^{220}$  및  $R^{221}$ 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 카르복시기, 술폰산기, 아미노기 또는 니트로기를 나타내고,  $R^{210}$ ,  $R^{211}$ ,  $R^{216}$ ,  $R^{217}$ ,  $R^{222}$  및  $R^{223}$ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. 일반식 (63)~(65)에 있어서,  $R^{206}$ ,  $R^{207}$ ,  $R^{212}$ ,  $R^{213}$ ,  $R^{218}$  및  $R^{219}$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 불소원자를 1~12개 갖는 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다. 또한,  $R^{208}$ ,  $R^{209}$ ,  $R^{214}$ ,  $R^{215}$ ,  $R^{220}$  및  $R^{221}$ 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 카르복시기 또는 술폰산기가 바람직하다. 또한,  $R^{210}$ ,  $R^{211}$ ,  $R^{216}$ ,  $R^{217}$ ,  $R^{222}$  및  $R^{223}$ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하다. 상기 알킬기, 아릴기 및 아미노기는 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0166]

(Fla-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료로서는, 예를 들면 "IRGAPHOR"(등록상표) BLACK S0100CF(BASF제), 국제공개 제2010-081624호 기재의 흑색 안료 또는 국제공개 제2010-081756호 기재의 흑색 안료를 들 수 있다.

[0167]

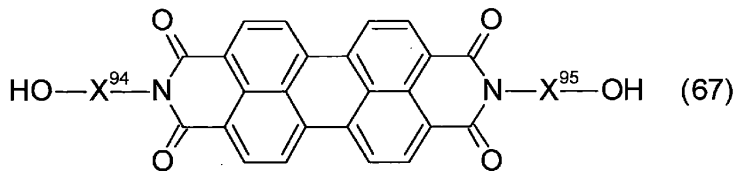
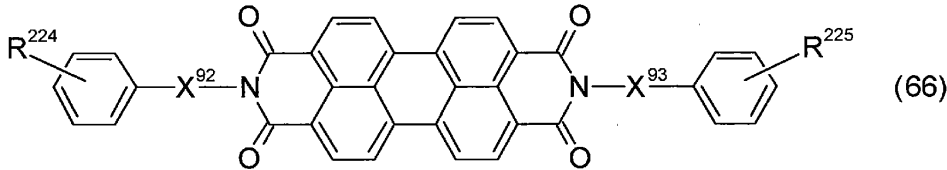
(C) 유기용제를 제외한, 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (Fla-1a) 벤조푸라논계 흑색 안료의 함유 비율은, 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비

율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0168] (F1a-1b) 페틸렌계 흑색 안료란 분자 내에 페틸렌 구조를 갖는 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 화합물을 말한다.

[0169] (F1a-1b) 페틸렌계 흑색 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화합과 아울러, 은폐성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 또한, 유기물이기 때문에 화학구조 변화 또는 관능기 변환에 의해 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을 향상시킬 수 있다. 특히, 근적외 영역의 파장(예를 들면 700nm 이상)의 투과율을 향상시킬 수 있기 때문에, 차광성을 갖고 근적외 영역의 파장의 광을 이용하는 용도에 적합하다.

[0170] (F1a-1b) 페틸렌계 흑색 안료로서는, 일반식 (66) 또는 (67)로 나타내어지는 페틸렌 화합물이 바람직하다.



[0171]

[0172] 일반식 (66) 및 (67)에 있어서, X<sup>92</sup>, X<sup>93</sup>, X<sup>94</sup> 및 X<sup>95</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬렌쇄를 나타낸다. R<sup>224</sup> 및 R<sup>225</sup>는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나타낸다. 일반식 (66) 및 (67)에 있어서, X<sup>92</sup>, X<sup>93</sup>, X<sup>94</sup> 및 X<sup>95</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬렌쇄가 바람직하다. 또한, R<sup>224</sup> 및 R<sup>225</sup>는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 탄소수 2~4의 아실기가 바람직하다. 상기 알킬렌쇄, 알콕시기 및 아실기는 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0173] (F1a-1b) 페틸렌계 흑색 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 블랙 21, 30, 31, 32, 33 또는 34를 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).

[0174] 상기 이외에, "PALIOGEN"(등록상표) BLACK S0084, 동K0084, 동L0086, 동K0086, 동EH0788 또는 동FK4281(이상, 모두 BASF제)을 들 수 있다.

[0175] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F1a-1b) 페틸렌계 흑색 안료의 함유 비율은, 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 70중량% 이하가 바람직하고, 65중량% 이하가 보다 바람직하고, 60중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0176] <(F2) 염료>

[0177] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는 상기 (F) 착색 재료가 (F2) 염료를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 (F) 착색 재료가 (F2) 염료를 함유하는 형태로서는, 상기 (Fa) 흑색제 및/또는 (Fb) 흑색 이외의 착색 재료로서 (F2) 염료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0178] (F2) 염료란 대상물의 표면 구조에 (F2) 염료 중의 이온성기 또는 히드록시기 등의 치환기가, 화학 흡착 또는 강하게 상호작용 등을 함으로써 대상물을 착색시키는 화합물을 말하고, 일반적으로 용제 등에 가용이다. 또한, (F2) 염료에 의한 착색은 분자 하나하나가 대상물과 흡착하기 때문에 착색력이 높고, 발색 효율이 높다.

[0179] (F2) 염료를 함유시킴으로써 감광성 수지 조성물의 경화막의 착색성 및 조색성을 향상시킬 수 있다.

[0180] (F2) 염료로서는, 예를 들면 직접 염료, 반응성 염료, 황화 염료, 배트 염료, 황화 염료, 산성 염료, 합금속 염료, 합금속 산성 염료, 염기성 염료, 매염 염료, 산성 매염 염료, 분산 염료, 양이온 염료 또는 형광증백 염료

등을 들 수 있다.

- [0181] 또한, (F2) 염료로서는 안트라퀴논계 염료, 아조계 염료, 아진계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 메틴계 염료, 옥사진계 염료, 퀴놀린계 염료, 인디고계 염료, 인디고이드계 염료, 카르보늄계 염료, 스텐계 염료, 페리논계 염료, 페틸렌계 염료, 트리아릴메탄계 염료 또는 크산텐계 염료 등을 들 수 있다. (C) 유기용제에의 용해성 및 내열성의 관점으로부터, 안트라퀴논계 염료, 아조계 염료, 아진계 염료, 메틴계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 크산텐계 염료가 바람직하다.
- [0182] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 (F2) 염료가 후술하는 (F2a-1) 흑색 염료, (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물 및 (F2b) 흑색 이외의 염료 중 어느 하나를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0183] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F2) 염료의 함유 비율은, 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 착색성 또는 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 50중량% 이하가 바람직하고, 45중량% 이하가 보다 바람직하고, 40중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0184] <(F2a-1) 흑색 염료, (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물 및 (F2b) 흑색 이외의 염료>
- [0185] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (F2) 염료가 (F2a-1) 흑색 염료, (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물 및 (F2b) 흑색 이외의 염료 중 어느 하나를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0186] (F2a-1) 흑색 염료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색하는 염료를 말한다.
- [0187] (F2a-1) 흑색 염료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화합과 아울러, 착색성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다.
- [0188] (F2a-1) 흑색 염료로서는, 예를 들면 솔벤트 블랙 3, 5, 7, 22, 27, 29 또는 34, 모던트 블랙 1, 11 또는 17, 에시드 블랙 2 또는 52, 또는 다이렉트 블랙 19 또는 154 등을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0189] 상기 이외에, "NUBIAN"(등록상표) BLACK TH-807, 동TH-827, 동TH-827K, 동TN-870, 동PC-0855, 동PC-5856, 동PC-5857, 동PC-5877, 동PC-8550, 동TN-873, 동TN-877 또는 동AH-807, OIL BLACK HBB 또는 동860, "VALIFAST"(등록상표) BLACK 1807, 동3904, 동3810, 동3820, 동3830, 동3840, 동3866 또는 동3870 또는 WATER BLACK 100-L, 동191-L, 동256-L, 동R-510 또는 동187-LM(이상, 모두 오리엔트 카가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0190] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F2a-1) 흑색 염료의 함유 비율은, 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 50중량% 이하가 바람직하고, 45중량% 이하가 보다 바람직하고, 40중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0191] (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물이란 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색의 염료에서 선택되는 2색 이상의 염료를 조합시킴으로써 의사적으로 흑색으로 착색하는 염료 혼합물을 말한다.
- [0192] (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물을 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화합과 아울러, 착색성이 뛰어나기 때문에 수지 조성물의 막의 차광성을 향상시킬 수 있다. 또한, 2색 이상의 염료를 혼합하기 때문에 원하는 특정 파장의 광을 투과 또는 차광하는 등, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼을 조정하여 조색성을 향상시킬 수 있다.
- [0193] 적색으로 착색하는 염료로서는, 예를 들면 다이렉트 레드 2, 4, 9, 23, 26, 28, 31, 39, 62, 63, 72, 75, 76, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 92, 95, 111, 173, 184, 207, 211, 212, 214, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 227, 232, 233, 240, 241, 242, 243 또는 247, 에시드 레드 35, 42, 51, 52, 57, 62, 80, 82, 111, 114, 118, 119, 127, 128, 131, 143, 145, 151, 154, 157, 158, 211, 249, 254, 257, 261, 263, 266, 289, 299, 301, 305, 319, 336, 337, 361, 396 또는 397, 리액티브 레드 3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 49 또는 55, 또는 베이식 레드 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 45 또는 46 을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0194] 주황색으로 착색하는 염료로서는, 예를 들면 베이식 오렌지 21 또는 23을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).

- [0195] 황색으로 착색하는 염료로서는, 예를 들면 다이렉트 옐로 8, 9, 11, 12, 27, 28, 29, 33, 35, 39, 41, 44, 50, 53, 58, 59, 68, 87, 93, 95, 96, 98, 100, 106, 108, 109, 110, 130, 142, 144, 161 또는 163, 애시드 옐로 17, 19, 23, 25, 39, 40, 42, 44, 49, 50, 61, 64, 76, 79, 110, 127, 135, 143, 151, 159, 169, 174, 190, 195, 196, 197, 199, 218, 219, 222 또는 227, 리액티브 옐로 2, 3, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 35, 37, 41 또는 42, 또는 베이식 옐로 1, 2, 4, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 39 또는 40을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0196] 녹색으로 착색하는 염료로서는, 예를 들면 애시드 그린 16을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0197] 청색으로 착색하는 염료로서는, 예를 들면 애시드 블루 9, 45, 80, 83, 90 또는 185을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0198] 보라색으로 착색하는 염료로서는, 예를 들면 다이렉트 바이올렛 7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100 또는 101, 애시드 바이올렛 5, 9, 11, 34, 43, 47, 48, 51, 75, 90, 103 또는 126, 리액티브 바이올렛 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33 또는 34, 또는 베이식 바이올렛 1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40 또는 48을 들 수 있다(수치는 모두 C. I. 넘버).
- [0199] 상기 이외에, "SUMILAN"(등록상표) 염료, "LANYL 염료"(등록상표)(이상, 모두 스미토모 카가쿠 고교(주)제), "ORASOL"(등록상표) 염료, "ORACET"(등록상표) 염료, "FILAMID"(등록상표) 염료, "IRGASPERSE"(등록상표) 염료(이상, 모두 치바 스페셜티 케미컬즈(주)제), "ZAPON"(등록상표) 염료, "NEOZAPON"(등록상표) 염료, "NEPTUNE"(등록상표) 염료, "ACIDOL"(등록상표) 염료(이상, 모두 BASF제), "KAYASET"(등록상표)염료, "KAYAKALAN"(등록상표) 염료(이상, 모두 니폰 카야쿠(주)제), "VALIFAST"(등록상표) COLORS 염료, "NUBIAN"(등록상표) COLORS 염료(오리엔트 카가쿠 고교(주)제), "SAVINYL"(등록상표) 염료, "SANDOPLAST"(등록상표) 염료, "POLYSYNTHREN"(등록상표) 염료, "LANASYN"(등록상표) 염료(이상, 모두 클라리언트 재팬(주)제), "AIZEN"(등록상표) "SPILON"(등록상표) 염료(호도가야 카가쿠 고교(주)제), 기능성 색소(야마다 카가쿠 고교(주)제) 또는 PLAST COLOR 염료, OIL COLOR 염료(이상, 모두 아리모토 카가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0200] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F2a-2) 2색 이상의 염료 혼합물의 함유 비율은, 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 차광성 및 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 50중량% 이하가 바람직하고, 45중량% 이하가 보다 바람직하고, 40중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0201] (F2b) 흑색 이외의 염료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색을 제외한 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 염료를 말한다.
- [0202] (F2b) 흑색 이외의 염료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막을 착색시킬 수 있고, 착색성 또는 조색성을 부여할 수 있다. (F2b) 흑색 이외의 염료를 2색 이상 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 원하는 색차표로 조색할 수 있고, 조색성을 향상시킬 수 있다.
- [0203] (F2b) 흑색 이외의 염료로서는, 상술한 흑색을 제외한 백색, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색 또는 보라색으로 착색하는 염료를 들 수 있다.
- [0204] (C) 유기용제를 제외한, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물의 고형분에 차지하는 (F2b) 흑색 이외의 염료의 함유 비율은, 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 착색성 또는 조색성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 50중량% 이하가 바람직하고, 45중량% 이하가 보다 바람직하고, 40중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0205] <(G) 분산제>
- [0206] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물은, 또한 (G) 분산제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0207] (G) 분산제란 상술한 (F1) 안료 또는 (F2) 염료로서의 분산 염료 등의 표면과 상호작용하는 표면 친화성기, 및 (F1) 안료 또는 분산 염료의 분산 안정성을 향상시키는 분산 안정화 구조를 갖는 화합물을 말한다. (G) 분산제의 분산 안정화 구조로서는 폴리머쇄 및/또는 정전하를 갖는 치환기 등을 들 수 있고, 입체장애나 정전반발의 발현에 의한 분산 효과를 기대할 수 있다.

- [0208] (G) 분산제를 함유시킴으로써 감광성 수지 조성물이 (F1) 안료 또는 분산 염료를 함유할 경우, 그것들의 분산 안정성을 향상시킬 수 있고, 현상 후의 해상도를 향상시킬 수 있다. 특히, (F1) 안료가 1 $\mu$ m 이하의 수 평균 입자지름으로 해체된 입자의 경우, (F1) 안료의 입자의 표면적이 증대하기 때문에 (F1) 안료의 입자의 응집이 발생하기 쉬워진다. 한편, (F1) 안료를 함유할 경우, 해체된 (F1) 안료의 표면과 (G) 분산제의 표면 친화성기가 상호작용함과 아울러, (G) 분산제의 분산 안정화 구조에 의한 입체장애 및/또는 정전반발에 의해 (F1) 안료의 입자의 응집을 저해하여 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0209] 표면 친화성기를 갖는 (G) 분산제로서는, 예를 들면 아민가만을 갖는 분산제, 아민가 및 산가를 갖는 분산제, 산가만을 갖는 분산제, 또는 아민가 및 산가의 어느 것이나 갖지 않는 분산제를 들 수 있다. (F1) 안료의 입자의 분산 안정성 향상의 관점으로부터, 아민가만을 갖는 분산제, 및 아민가 및 산가를 갖는 분산제가 바람직하다.
- [0210] 표면 친화성기를 갖는 (G) 분산제로서는, 표면 친화성기인 아미노기 및/또는 산성기가 산 및/또는 염기와 염 형성한 구조를 갖는 것도 바람직하다.
- [0211] 아민가만을 갖는 분산제로서는, 예를 들면 "DISPERBYK"(등록상표)-108, 동-109, 동-160, 동-161, 동-162, 동-163, 동-164, 동-166, 동-167, 동-168, 동-182, 동-184, 동-185, 동-2000, 동-2008, 동-2009, 동-2022, 동-2050, 동-2055, 동-2150, 동-2155, 동-2163, 동-2164, 또는 동-2061,
- [0212] "BYK"(등록상표)-9075, 동-9077, 동-LP-N6919, 동-LP-N21116 또는 동-LP-N21324(이상, 모두 빅케미 재팬(주)제), "EFKA"(등록상표) 4015, 동4020, 동4046, 동4047, 동4050, 동4055, 동4060, 동4080, 동4300, 동 4330, 동4340, 동4400, 동4401, 동4402, 동4403 또는 동4800(이상, 모두 BASF제), "아지스퍼"(등록상표) PB711(아지노모토 파인 테크노(주)제) 또는 "SOLSPERSE"(등록상표) 13240, 동13940, 동20000, 동71000 또는 동 76500(이상, 모두 Lubrizol제)을 들 수 있다.
- [0213] 아민가 및 산가를 갖는 분산제로서는, 예를 들면 "ANTI-TERRA"(등록상표) -U100 또는 동-204, "DISPERBYK"(등록상표)-106, 동-140, 동-142, 동-145, 동-180, 동-2001, 동-2013, 동-2020, 동-2025, 동-187 또는 동-191, "BYK"(등록상표)-9076(빅케미 재팬(주)제), "아지스퍼"(등록상표) PB821, 동PB880 또는 동PB881(이상, 모두 아 지노모토 파인 테크노(주)제) 또는 "SOLSPERSE"(등록상표) 9000, 동11200, 동13650, 동24000, 동32000, 동 32500, 동32500, 동32600, 동33000, 동34750, 동35100, 동35200, 동37500, 동39000, 동56000, 또는 동76500(이 상, 모두 Lubrizol제)을 들 수 있다.
- [0214] 산가만을 갖는 분산제로서는, 예를 들면 "DISPERBYK"(등록상표)-102, 동-110, 동-111, 동-118, 동-170, 동- 171, 동-174, 동-2060 또는 동-2096, "BYK"(등록상표)-P104, 동-P105 또는 동-220S(이상, 모두 빅케미 재팬(주)제) 또는 "SOLSPERSE"(등록상표) 3000, 동16000, 동17000, 동18000, 동21000, 동26000, 동28000, 동 36000, 동36600, 동38500, 동41000, 동41090, 동53095 또는 동55000(이상, 모두 Lubrizol제)을 들 수 있다.
- [0215] 아민가 및 산가의 어느 것이나 갖지 않는 분산제로서는, 예를 들면 "DISPERBYK"(등록상표)-103, 동-2152, 동- 2200 또는 동-192(이상, 모두 빅케미 재팬(주)제) 또는 "SOLSPERSE"(등록상표) 27000, 동54000 또는 동X300(이 상, 모두 Lubrizol제)을 들 수 있다.
- [0216] (G) 분산제의 아민가로서는 5mgKOH/g 이상이 바람직하고, 8mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 10mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하다. 아민가가 상기 범위 내이면 (F1) 안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 아민가로서 는 150mgKOH/g 이하가 바람직하고, 120mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 100mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 아민가가 상기 범위 내이면 수지 조성물의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0217] 여기에서 말하는 아민가는, (G) 분산제 1g당과 반응하는 산과 당량의 수산화칼륨의 중량을 말하고, 단위는 mgKOH/g이다. (G) 분산제 1g을 산으로 중화시킨 후, 수산화칼륨 수용액으로 적정함으로써 구할 수 있다. 아민가 의 값으로부터 아미노기 1mol당의 수지 중량인 아민 당량(단위는 g/mol)을 산출할 수 있고, (G) 분산제 중의 아미 노기의 수를 구할 수 있다.
- [0218] (G) 분산제의 산가로서는 5mgKOH/g 이상이 바람직하고, 8mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 10mgKOH/g 이상이 더 욱 바람직하다. 산가가 상기 범위 내이면 (F1) 안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 산가로서는 200mgKOH/g 이하가 바람직하고, 170mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 150mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 산가 가 상기 범위 내이면 수지 조성물의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0219] 여기에서 말하는 산가는, (G) 분산제 1g당과 반응하는 수산화칼륨의 중량을 말하고, 단위는 mgKOH/g이다. (G)

분산제 1g을 수산화칼륨 수용액으로 적정함으로써 구할 수 있다. 산가의 값으로부터 산성기 1mol당의 수지 중량 인 산 당량(단위는 g/mol)을 산출할 수 있고, (G) 분산제 중의 산성기의 수를 구할 수 있다.

[0220] 상기 (G) 분산제는 폴리머쇄를 갖는 분산제라도 된다. 상기 폴리머쇄를 갖는 분산제로서는 아크릴 수지계 분산제, 폴리옥시알킬렌에테르계 분산제, 폴리에스테르계 분산제, 폴리우레탄계 분산제, 폴리올계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제 또는 폴리알릴아민계 분산제를 들 수 있다. 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성의 관점으로부터, 아크릴 수지계 분산제, 폴리옥시알킬렌에테르계 분산제, 폴리에스테르계 분산제, 폴리우레탄계 분산제 또는 폴리올계 분산제가 바람직하다.

[0221] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물이 (F1) 안료 및/또는 (F2) 염료로서 분산 염료를 함유할 경우, 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 (G) 분산제의 함유 비율은 (F1) 안료 및/또는 분산 염료, 및 (G) 분산제의 합계를 100중량%라고 했을 경우에 있어서, 1중량% 이상이 바람직하고, 5중량% 이상이 보다 바람직하고, 10중량% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 (F1) 안료 및/또는 분산 염료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있고, 현상 후의 해상도를 향상시킬 수 있다. 한편, 함유 비율은 60중량% 이하가 바람직하고, 55중량% 이하가 보다 바람직하고, 50중량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 상기 범위 내이면 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0222] <기타 성분-밀착 개량제>

[0223] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 밀착 개량제를 함유해도 좋다. 밀착 개량제로서는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 에폭시시클로헥실 에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 실란커플링제, 티타늄킬레이트제, 알루미늄킬레이트제, 방향족 아민 화합물과 알콕시기 함유 규소 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이것들을 2종 이상 함유해도 좋다. 이들 밀착 개량제를 함유함으로써 감광성 수지막을 현상할 경우 등에, 규소 웨이퍼, ITO, SiO<sub>2</sub>, 질화규소 등의 하지 기재와의 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 세정 등에 사용되는 산소 플라즈마, UV 오존 처리에 대한 내성을 높일 수 있다. 밀착 개량제의 함유량은 (C) 유기용제를 제외한 수지 조성물 전체량에 대하여 0.1~10중량%가 바람직하다.

[0224] <기타 성분-계면활성제>

[0225] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서 기관과의 습윤성을 향상시키는 목적에서 계면활성제를 함유해도 좋다. 계면활성제는 시판의 화합물을 사용할 수 있고, 구체적으로는 실리콘계 계면활성제로서는 도레이 다투코닝 실리콘사의 SH 시리즈, SD 시리즈, ST 시리즈, 빅케미 재팬사의 BYK 시리즈, 신에츠 실리콘사의 KP 시리즈, 니혼유시사의 디스폼 시리즈, 도시바 실리콘사의 TSF 시리즈 등을 들 수 있고, 불소계 계면활성제로서는 다이니폰 잉크 고교사의 "메가팩(등록상표)" 시리즈, 스미토모 스리엠사의 플루오라드 시리즈, 아사히 가라스사의 "썬플론(등록상표)" 시리즈, "아사히가드(등록상표)" 시리즈, 신아키타 카세이사의 EF 시리즈, 옴노바 솔루션사의 폴리폭스 시리즈 등을 들 수 있고, 아크릴계 및/또는 메타크릴계의 중합물로 이루어지는 계면활성제로서는, 료에시사 카가쿠사의 폴리플로우 시리즈, 구스모토 카세이사의 "디스파론(등록상표)" 시리즈 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

[0226] 계면활성제의 함유량은 (C) 유기용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여 바람직하게는 0.001~1중량%이다.

[0227] <기타 성분-페놀성 수산기>

[0228] 본 발명에서 사용되는 포지티브형의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서 감광성 수지 조성물의 알칼리 현상성을 보충할 목적으로 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 함유해도 좋다. 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 Bis-Z, BisOC-Z, BisOPP-Z, BisP-CP, Bis26X-Z, BisOTBP-Z, BisOCHP-Z, BisOCR-CP, BisP-MZ, BisP-EZ, Bis26X-CP, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisCRIPZ, BisOCP-IPZ, BisOIPP-CP, Bis26X-IPZ, BisOTBP-CP, TekP-4HBPA(테트라키스 P-DO-BPA), TrisPHAP, TrisP-PA, TrisP-PHBA, TrisP-SA, TrisOCR-PA, BisOFP-Z, BisRS-2P, BisPG-26X, BisRS-3P, BisOC-OCHP, BisPC-OCHP, Bis25X-OCHP, Bis26X-OCHP, BisOCHP-OC, Bis236T-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, BisRS-26X, BisRS-OCHP, (상품명, 혼슈 카가쿠 고교(주)제), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A(상품명, 아사히 유키자이 고교(주)제), 1,4-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 2,4-디히드록시퀴놀린, 2,6-디히드록시퀴놀린, 2,3-디히드록

시퀴녹살린, 안트라센-1,2,10-트리올, 안트라센-1,8,9-트리올, 8-퀴놀리놀 등을 들 수 있다. 이들 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 함유함으로써 얻어지는 감광성 수지 조성물은, 노광 전은 알칼리 현상액에 거의 용해되지 않고, 노광하면 용이하게 알칼리 현상액에 용해되기 때문에, 현상에 의한 막 감소가 적고, 또한 단시간에 현상이 용이해진다. 그 때문에 감도가 향상하기 쉬워진다.

[0229] 이러한 페놀성 수산기를 갖는 화합물의 함유량은, (C) 유기용제를 제외한 포지티브형의 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여, 바람직하게는 1중량% 이상 20중량% 이하이다.

[0230] <기타 성분-증감제>

[0231] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서 증감제를 함유해도 좋다.

[0232] 증감제란 노광에 의한 에너지를 흡수하고, 내부 전환 및 항간 교차에 의해 여기 삼중항의 전자를 생성하고, 상술한 (b2) 광중합 개시제 등으로의 에너지 이동을 개재하는 것이 가능한 화합물을 말한다.

[0233] 증감제를 함유시킴으로써 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 이것은 (b2) 광중합 개시제 등이 흡수를 가지지 않는, 장파장의 광을 증감제가 흡수하고, 그 에너지를 증감제로부터 (b2) 광중합 개시제 등으로 에너지 이동을 함으로써 광반응 효율을 향상시킬 수 있기 때문이라고 추측된다.

[0234] 증감제로서는 티오크산톤계 증감제가 바람직하다. 티오크산톤계 증감제로서는, 예를 들면 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤 또는 2,4-디클로로티오크산톤을 들 수 있다.

[0235] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 증감제의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (E) 라디칼 중합성 모노머의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01중량부 이상이 바람직하고, 0.1중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.5중량부 이상이 더욱 바람직하고, 1중량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 한편, 함유량은 15중량부 이하가 바람직하고, 13중량부 이하가 보다 바람직하고, 10중량부 이하가 더욱 바람직하고, 8중량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 현상 후의 해상도를 향상시킬 수 있음과 아울러, 저테이퍼의 패턴 형상을 얻을 수 있다.

[0236] <기타 성분-연쇄이동제>

[0237] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서 연쇄이동제를 함유해도 좋다.

[0238] 연쇄이동제란 노광시의 라디칼 중합에 의해 얻어지는 폴리머쇄의, 폴리머 성장 말단으로부터 라디칼을 수취하고, 다른 폴리머쇄로의 라디칼 이동을 개재하는 것이 가능한 화합물을 말한다.

[0239] 연쇄이동제를 함유시킴으로써 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 이것은 노광에 의해 발생한 라디칼이 연쇄이동제에 의해서 다른 폴리머쇄로 라디칼 이동함으로써 막의 심부에까지 라디칼 가교를 하기 때문이라고 추측된다. 특히, 감광성 수지 조성물이 상술한 (F) 착색제로서 (Fa) 흑색제를 함유할 경우, 노광에 의한 광이 (Fa) 흑색제에 의해 흡수되기 때문에 막의 심부까지 광이 도달하지 않을 경우가 있다. 한편, 연쇄이동제를 함유할 경우, 연쇄이동제에 의한 라디칼 이동에 의해서 막의 심부에까지 라디칼 가교를 하기 때문에 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0240] 또한, 연쇄이동제를 함유시킴으로써 저테이퍼의 패턴 형상을 얻을 수 있다. 이것은, 연쇄이동제에 의한 라디칼 이동에 의해서 노광시의 라디칼 중합에 의해 얻어지는 폴리머쇄의, 분자량 제어를 할 수 있기 때문이라고 추측된다. 즉, 연쇄이동제를 함유함으로써 노광시의 과잉한 라디칼 중합에 의한, 현저한 고분자량의 폴리머쇄의 생성이 저해되어, 얻어지는 막의 연화점의 상승이 억제된다. 그 때문에, 열경화시의 패턴의 리플로우성이 향상하고, 저테이퍼의 패턴 형상을 얻어진다고 생각된다.

[0241] 연쇄이동제로서는 티올계 연쇄이동제가 바람직하다. 티올계 연쇄이동제로서는, 예를 들면 β-메르캅토프로피온산, β-메르캅토프로피온산 메틸, β-메르캅토프로피온산 에틸, β-메르캅토프로피온산 2-에틸헥실, β-메르캅토프로피온산 n-옥틸, β-메르캅토프로피온산 메톡시부틸, β-메르캅토프로피온산 스테아릴, β-메르캅토프로피온산 이소노닐, β-메르캅토프부탄산, β-메르캅토프부탄산 메틸, β-메르캅토프부탄산 에틸, β-메르캅토프부탄산 2-에틸헥실, β-메르캅토프부탄산 n-옥틸, β-메르캅토프부탄산 메톡시부틸, β-메르캅토프부탄산 스테아릴, β-메르캅토프부탄산 이소노닐, 티오글리콜산 메틸, 티오글리콜산 n-옥틸, 티오글리콜산 메톡시부틸, 1,4-비스(3-메르캅토프타노일옥시)부탄, 1,4-비스(3-메르캅토프로피오닐옥시)부탄, 1,4-비스(티오글리콜오일옥시)부탄, 에틸렌글리콜

비스(티오글리콜레이트), 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(티오글리콜레이트), 1,3,5-트리스[(3-메르캅토프로피오닐옥시)에틸]이소시아누르산, 1,3,5-트리스[(3-메르캅토프타노일옥시)에틸]이소시아누르산, 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프부틸레이트), 펜타에리스리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트) 또는 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프부틸레이트) 등을 들 수 있다. 노광시의 감도 향상 및 저테이퍼의 패턴 형상의 관점으로부터, 1,4-비스(3-메르캅토프타노일옥시)부탄, 1,4-비스(3-메르캅토프로피오닐옥시)부탄, 1,4-비스(티오글리콜오일옥시)부탄, 에틸렌글리콜비스(티오글리콜레이트), 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(티오글리콜레이트), 1,3,5-트리스[(3-메르캅토프로피오닐옥시)에틸]이소시아누르산, 1,3,5-트리스[(3-메르캅토프타노일옥시)에틸]이소시아누르산, 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프부틸레이트), 펜타에리스리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트) 또는 디펜타에리스리톨헥사키스(3-메르캅토프부틸레이트)가 바람직하다.

[0242] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 연쇄이동제의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (E) 라디칼 중합성 모노머의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01중량부 이상이 바람직하고, 0.1중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.5중량부 이상이 더욱 바람직하고, 1중량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있음과 아울러 저테이퍼의 패턴 형상을 얻을 수 있다. 한편, 함유량은 15중량부 이하가 바람직하고, 13중량부 이하가 보다 바람직하고, 10중량부 이하가 더욱 바람직하고, 8중량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 현상 후의 해상도 및 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0243] <기타 성분-중합금지제>

[0244] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서 중합금지제를 함유해도 좋다.

[0245] 중합금지제란 노광시에 발생한 라디칼, 또는 노광시의 라디칼 중합에 의해 얻어지는 폴리머쇄의, 폴리머 성장 말단의 라디칼을 포착하고, 안정 라디칼로서 유지함으로써 라디칼 중합을 정지하는 것이 가능한 화합물을 말한다.

[0246] 중합금지제를 적당량 함유시킴으로써 현상 후의 잔사 발생을 억제하고, 현상 후의 해상도를 향상시킬 수 있다. 이것은 노광시에 발생한 과잉량의 라디칼, 또는 고분자량의 폴리머쇄의 성장 말단의 라디칼을 중합금지제가 포착함으로써 과잉한 라디칼 중합의 진행을 억제하기 때문으로 추측된다.

[0247] 중합금지제로서는 폐쇄계 중합금지제가 바람직하다. 폐쇄계 중합금지제로서는, 예를 들면 4-메톡시페놀, 1,4-히드로퀴논, 1,4-벤조퀴논, 2-t-부틸-4-메톡시페놀, 3-t-부틸-4-메톡시페놀, 4-t-부틸카테콜, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,5-디-t-부틸-1,4-히드로퀴논 또는 2,5-디-t-아밀-1,4-히드로퀴논 또는 "IRGANOX"(등록상표) 1010, 동1035, 동1076, 동1098, 동1135, 동1330, 동1726, 동1425, 동1520, 동245, 동259, 동3114, 동565 또는 동295 (이상, 모두 BASF제) 등을 들 수 있다.

[0248] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 중합금지제의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (E) 라디칼 중합성 모노머의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01중량부 이상이 바람직하고, 0.03중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.05중량부 이상이 더욱 바람직하고, 0.1중량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 현상 후의 해상도 및 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유량은 10중량부 이하가 바람직하고, 8중량부 이하가 보다 바람직하고, 5중량부 이하가 더욱 바람직하고, 3중량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0249] <기타 성분-실란커플링제>

[0250] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서 실란커플링제를 함유해도 좋다.

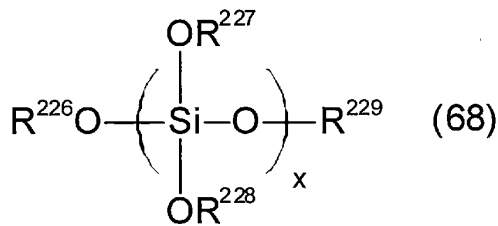
[0251] 실란커플링제란 가수분해성의 실릴기 또는 실라놀기를 갖는 화합물을 말한다.

[0252] 실란커플링제를 함유함으로써 감광성 수지 조성물의 경화막과 하지의 기관 계면에 있어서의 상호작용이 증대되고, 하지의 기관과의 밀착성 및 경화막의 내약품성을 향상시킬 수 있다.

[0253] 실란커플링제로서는 3관능 오르가노실란, 4관능 오르가노실란 또는 실리케이트 화합물이 바람직하다.

[0254] 3관능 오르가노실란으로서, 예를 들면 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-데실트리메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 4-톨릴트리메톡시실란, 4-히드록시페닐트리메톡시실란, 4-메톡시페닐트리메톡시실란, 4-t-부틸페닐트리메톡시실란, 1-나프틸트리메톡시실란, 2-나프틸트리메톡시실란, 4-스티릴트리메톡시실란, 2-페닐에틸트리메톡시실란, 4-히드록시벤질트리메톡시실란, 1-(4-히드록시페닐)에틸트리메톡시실란, 2-(4-히드록시페닐)에틸트리메톡시실란, 4-히드록시-5-(4-히드록시페닐카르보닐옥시)헥실트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-(3-트리메톡시실릴프로필)-4-(N-t-부틸)아미노-4-옥소부탄산, 3-(3-트리메톡시실릴프로필)-4-(N-t-부틸)아미노-4-옥소부탄산, 3-트리메톡시실릴프로필숙신산, 3-트리에톡시실릴프로필숙신산, 3-트리메톡시실릴프로피온산, 4-트리메톡시실릴부티르산, 5-트리메톡시실릴발레르산, 3-트리메톡시실릴프로필숙신산 무수물, 3-트리에톡시실릴프로필숙신산 무수물, 4-(3-트리메톡시실릴프로필)시클로헥산-1,2-디카르복실산 무수물, 4-(3-트리메톡시실릴프로필)프탈산 무수물, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 트리플루오로메틸트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3-[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리메톡시실란, 3-[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란 염산염, 3-(4-아미노페닐)프로필트리메톡시실란, 1-[4-(3-트리메톡시실릴프로필)페닐]요소, 1-(3-트리메톡시실릴프로필)요소, 1-(3-트리에톡시실릴프로필)요소, 3-트리메톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 1,3,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누르산, 1,3,5-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누르산, N-t-부틸-2-(3-트리메톡시실릴프로필)숙신산 이미드 또는 N-t-부틸-2-(3-트리에톡시실릴프로필)숙신산 이미드를 들 수 있다.

[0255] 4관능 오르가노실란 또는 실리케이트 화합물로서는, 예를 들면 일반식(68)로 나타내어지는 오르가노실란을 들 수 있다.



[0256]

[0257] 일반식(68)에 있어서, R<sup>226</sup>~R<sup>229</sup>는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아실기 또는 아릴기를 나타내고, x는 1~15의 정수를 나타낸다. 일반식(68)에 있어서, R<sup>226</sup>~R<sup>229</sup>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 2~6의 아실기 또는 탄소수 6~15의 아릴기가 바람직하고, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 아실기 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 보다 바람직하다. 상기 알킬기, 아실기 및 아릴기는 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0258] 일반식(68)로 나타내어지는 오르가노실란으로서, 예를 들면 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란 또는 테트라아세톡시실란 등의 4관능 오르가노실란, 메틸실리케이트 51(후소 카가쿠 고교(주)제), M실리케이트 51, 실리케이트 40, 실리케이트 45(이상, 모두 타마 카가쿠 고교(주)제), 메틸실리케이트 51, 메틸실리케이트 53A, 에틸실리케이트 40, 에틸실리케이트 48(이상, 모두 콜코트(주)제) 등의 실리케이트 화합물을 들 수 있다.

[0259] 이들 실란커플링제 중, 하지의 기관과의 밀착성 및 경화막의 내약품성 향상의 관점으로부터 바람직한 것은, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 1-나프틸트리메톡시실란, 2-나프

틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리메톡시실란, 3-[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(4-아미노페닐)프로필트리메톡시실란, 1-[4-(3-트리메톡시실릴프로필)페닐]요소, 1-(3-트리메톡시실릴프로필)요소, 1-(3-트리에톡시실릴프로필)요소, 3-트리메톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 1,3,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누르산, 1,3,5-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누르산, N-t-부틸-2-(3-트리메톡시실릴프로필)숙신산 이미드 또는 N-t-부틸-2-(3-트리에톡시실릴프로필)숙신산 이미드 등의 3관능 오르가노실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란 또는 테트라아세톡시실란 등의 4관능 오르가노실란 또는 메틸실리케이트 51(후소 카가쿠 고교(주)제), M실리케이트 51, 실리케이트 40 또는 실리케이트 45(이상, 모두 타마 카가쿠 고교(주)제), 메틸실리케이트 51, 메틸실리케이트 53A, 에틸실리케이트 40 또는 에틸실리케이트 48(이상, 모두 콜코트(주)제) 등의 실리케이트 화합물이다.

[0260] 본 발명에서 사용되는 네거티브형의 감광성 수지 조성물에 차지하는 실란커플링제의 함유량은, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지 및 (E) 라디칼 중합성 모노머의 합계를 100중량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01중량부 이상이 바람직하고, 0.1중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.5중량부 이상이 더욱 바람직하고, 1중량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 하지의 기관과의 밀착성 및 경화막의 내약품성을 향상시킬 수 있다. 한편, 함유량은 15중량부 이하가 바람직하고, 13중량부 이하가 보다 바람직하고, 10중량부 이하가 더욱 바람직하고, 8중량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면 현상 후의 해상도를 향상시킬 수 있다.

[0261] <그 밖의 첨가제>

[0262] 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물은, 또한 다른 수지 또는 그것들의 전구체를 함유해도 관계없다. 다른 수지 또는 그것들의 전구체로서는, 예를 들면 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 에폭시 수지, 노볼락 수지, 우레아 수지 또는 폴리우레탄 또는 그것들의 전구체를 들 수 있다.

[0263] 또한, 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 무기입자를 포함해도 좋다. 바람직한 구체예로서는 산화규소, 산화티타늄, 티타늄산 바륨, 알루미늄, 텔크 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 이들 무기입자의 1차 입자지름은 100nm 이하, 보다 바람직하게는 60nm 이하가 바람직하다.

[0264] 무기입자의 함유량은 (C) 유기용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여, 바람직하게는 5~90중량%이다.

[0265] 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물은 유기 EL 표시장치의 장기신뢰성을 손상하지 않는 범위에서 열산발생제를 함유해도 좋다. 열산발생제는 가열에 의해 산을 발생하고, (D) 열가교제의 가교반응을 촉진하는 것 외에, (A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지에 미폐환의 이미드환 구조, 옥사졸환 구조를 갖고 있을 경우는 이것들의 환화를 촉진하여 경화막의 기계 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0266] 본 발명에 사용되는 열산발생제의 열분해 개시 온도는 50℃~270℃가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에서 사용되는 감광성 수지 조성물을 기관에 도포한 후의 건조(프리베이킹: 약 70~140℃)시에는 산을 발생하지 않고, 그 후 노광, 현상에서 패터닝한 후의 가열 처리(큐어: 약 100~400℃)시에 산을 발생하는 것을 선택하면, 현상시의 감도 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0267] 본 발명에 사용되는 열산발생제로부터 발생하는 산은 강산이 바람직하고, 예를 들면 p-톨루엔술포산, 벤젠술포산 등의 아릴술포산, 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산, 부탄술포산 등의 알킬술포산이나 트리플루오로메틸술포산 등의 할로 알킬술포산 등이 바람직하다. 이것들은 노습염과 같은 염으로서, 또는 이미드술포네이트와 같은 공유결합 화합물로서 사용된다. 이것들을 2종이상 함유해도 좋다.

[0268] 본 발명에 사용되는 열산발생제의 함유량은, (C) 유기용제를 제외한 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.1중량% 이상이 보다 바람직하다. 0.01중량% 이상 함유함으로써 가교반응 및 수지의 미폐환 구조의 환화가 촉진되기 때문에, 경화막의 기계 특성 및 내약품성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 경화막의 전기절연성의 관점으로부터 5중량% 이하가 바람직하고, 3중량% 이하가 보다 바람직하다.

[0269] 본 발명의 유기 EL 표시장치의 제조 방법은 본 발명의 유기 EL 표시장치를 제조하는 방법으로서, 절연층을 형성

하는 공정에 표백 처리를 포함한다.

[0270] 이하, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물을 사용한 경화막의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다. 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물을 스핀코팅법, 슬릿 코팅법, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 인쇄법 등으로 기재에 도포하고, 감광성 수지 조성물의 도포막을 얻는다. 도포에 앞서 감광성 수지 조성물을 도포하는 기재를 미리 상술한 밀착 개량제로 전처리해도 좋다. 예를 들면, 밀착 개량제를 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 물, 테트라히드로푸란, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 락트산 에틸, 아디프산 디에틸 등의 용매에 0.5~20중량% 용해시킨 용액을 이용하여 기재 표면을 처리하는 방법을 들 수 있다. 기재 표면의 처리 방법으로는, 스핀코트, 슬릿 다이 코트, 바 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 증기 처리 등의 방법을 들 수 있다. 도포 후, 필요에 따라서 감압 건조 처리를 실시하고, 그 후에 핫플레이트, 오븐, 적외선 등을 이용하여 50℃~180℃의 범위에서 1분간~수시간의 열처리를 실시함으로써 감광성 수지막을 얻는다.

[0271] 이어서, 얻어진 감광성 수지막으로부터 패턴을 형성하는 방법에 대하여 설명한다. 감광성 수지막 상에 소망의 패턴을 갖는 마스크를 통과시켜서 화학선을 조사한다. 노광에 사용되는 화학선으로서는 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등이 있지만, 본 발명에서는 수은등의 i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0272] 노광 후, 현상액을 이용하여 포지티브형의 경우에는 노광부를, 네거티브형의 경우에는 미노광부를 제거한다. 현상액으로서는 테트라메틸암모늄히드록시드, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산 칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산 디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하다. 또한 필요에 따라서, 이들 알칼리 수용액에 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, γ-부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 단독 또는 수종을 조합시킨 것을 첨가해도 좋다. 현상 방식으로는 스프레이, 패들, 침지, 초음파 등의 방식이 가능하다.

[0273] 이어서, 현상에 의해 형성한 패턴을 증류수로 린스 처리를 하는 것이 바람직하다. 또한 필요에 따라서, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 등을 증류수에 첨가해서 린스 처리를 해도 좋다.

[0274] 이어서, 패턴화된 감광성 수지막 중의 산무수물을 줄이는 목적으로 표백 처리를 하는 것이 바람직하다. 일례로서, 표백 처리에 의해 포지티브형의 감광제의 퀴논디아지드 화합물이 인텐카르복실산으로 변화되고, 산무수물의 생성을 억제할 수 있다. 또한, 퀴논디아지드 화합물을 변화시키는 표백 처리에 대해서는 가열 경화 공정의 뒤에 행하는 것도 가능하다. 또한, 본 발명에 있어서 표백 처리란, 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등의 화학선을 조사하는 것을 나타내고, 수은등의 i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)을, 10~10000mJ/cm<sup>2</sup>로 조사하는 것이 바람직하다.

[0275] 이어서 가열 처리를 행한다. 가열 처리에 의해 잔류 용제나 내열성이 낮은 성분을 제거할 수 있기 때문에 내열성 및 내약품성을 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명에 사용되는 감광성 수지 조성물이, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 중에서 선택되는 알칼리 가용성 수지, 그것들의 공중합체 또는 그것들과 폴리이미드의 공중합체를 포함하는 경우에는, 가열 처리에 의해 이미드환, 옥사졸환을 형성할 수 있기 때문에 내열성 및 내약품성을 향상시킬 수 있고, 또한 알콕시메틸기, 메틸올기, 에폭시기, 또는 옥타닐기를 적어도 2개 갖는 화합물을 포함하는 경우에는, 가열 처리에 의해 열가교 반응을 진행시킬 수 있어 내열성 및 내약품성을 향상시킬 수 있다. 이 가열 처리는 온도를 선택하고, 단계적으로 승온하거나, 어떤 온도범위를 선택해 연속적으로 승온하면서 5분간~5시간 실시한다. 일례로서는, 150℃, 250℃에서 각 30분씩 열처리한다. 또는 실온으로부터 300℃까지 2시간 걸쳐서 직선적으로 승온하는 등의 방법을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 가열처리 조건으로서는 150℃로부터 400℃가 바람직하고, 200℃ 이상 350℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0276] (실시에)

[0277] 이하, 실시예 등을 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이것들의 예에 의해서 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중의 감광성 수지 조성물의 평가는 이하의 방법에 의해 행하였다.

[0278] (1) 감도의 평가 방법

- [0279] (1-1) 포지티브형
- [0280] <감도 평가용 현상막의 제작>
- [0281] 도포/현상장치 Mark-7(도쿄일렉트론(주)제)을 이용하여, 8인치 규소 웨이퍼 상에 바니시를 스핀코트법으로 도포하고, 120℃에서 3분간 핫플레이트에서 베이킹을 하여 막두께 3.0 $\mu\text{m}$ 의 프리베이킹막을 제작했다. 그 후, 노광기 i선 스텝퍼 NSR-2005i9C(니콘사제)를 사용하고, 10 $\mu\text{m}$ 의 컨택트홀의 패턴을 갖는 마스크를 통해서 100~1200mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 50mJ/cm<sup>2</sup> 스텝으로 노광했다. 노광 후, 상기 Mark-7의 현상장치를 이용하여 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 수용액(이하 TMAH, 타마 카가쿠 고교(주)제)을 이용하여 현상시의 막 감소가 0.5 $\mu\text{m}$ 로 되는 시간에서 현상한 후, 증류수로 린스 후, 흔들어내어 건조하고, 패턴을 얻었다.
- [0282] <막두께의 측정>
- [0283] 다이니폰 스크린 세이조(주)제 람다 에이스 STM-602를 사용하고, 굴절률 1.63으로 해서 측정했다.
- [0284] <감도의 산출>
- [0285] 상기 방법에서 얻은 현상막의 패턴을 FDP 현미경 MX61(올림푸스(주)사제)을 이용하여 배율 20배로 관찰하고, 컨택트홀의 개구 지름이 10 $\mu\text{m}$ 에 도달한 최저 필요 노광량을 구하고, 이것을 감도로 했다.
- [0286] (1-2) 네거티브형
- [0287] 하기, 실시예 11 기재의 방법으로, 양면 얼라인먼트 편면 노광장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠(주)제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365nm), h선(파장 405nm) 및 g선(파장 436nm)으로 패터닝 노광한 후, 포토리소그래피용 소형 현상장치(AD-2000; 타키자와 산교(주)제)를 이용하여 현상하고, 조성물의 현상 후 막을 제작했다.
- [0288] FPD 검사 현미경(MX-61L; 올림푸스(주)제)을 이용하여, 제작한 현상 후 막의 해상 패턴을 관찰하고, 20 $\mu\text{m}$ 의 라인·앤드·스페이스 패턴을 1 대 1의 폭으로 형성하는 노광량(i선 조도계의 값)을 감도로 했다.
- [0289] (2) FT-IR의 평가 방법
- [0290] <FT-IR 평가용 경화막의 제작>
- [0291] 도 2에 사용한 기관의 개략도를 나타낸다. 우선, 38×46mm의 무알칼리 유리 기관(9)에, 스퍼터법에 의해 ITO 투명도전막 100nm를 기관 전면면에 형성하고, 제 1 전극(10)으로서 에칭했다. 또한, 동시에 제 2 전극을 인출하기 위해서 보조 전극(11)도 동시에 형성했다. 얻어진 기관을 "세미코 클린 56"(상품명, 후루우치 카가쿠(주)제)으로 10분간 초음파 세정하고나서, 초순수로 세정했다. 이어서 이 기관 전면면에, 표 3의 참고예 중, 각 실시예에 입각한 감광성 수지 조성물(바니시)을 스핀코트법에 의해 도포하고, 120℃의 핫플레이트 상에서 2분간 프리베이킹했다. 이 막에 포토마스크를 통해서 UV 노광한 후, 2.38% TMAH 수용액으로 현상하고, 노광 부분만을 용해시킨 후 순수로 린스했다. 얻어진 폴리이미드 전구체 패턴을, 질소 분위기 하 250℃의 오븐 중에서 60분간 큐어했다. 이와 같이 해서, 폭 50 $\mu\text{m}$ , 길이 260 $\mu\text{m}$ 의 개구부가 폭 방향으로 피치 155 $\mu\text{m}$ , 길이 방향으로 피치 465 $\mu\text{m}$ 로 배치되고, 각각의 개구부가 제 1 전극을 노출시키는 형상의 절연층(12)을, 기관 유효 에리어에 한정해서 형성했다. 이와 같이 하여, 1변이 16mm의 사각형인 기관 유효 에리어에 절연층 개구율 18%의 절연층을 형성하고, 그 절연층의 두께는 약 2.0 $\mu\text{m}$ 이었다.
- [0292] <흡수 스펙트럼의 측정과 지표(a), 산무수물의 존재량의 산출>
- [0293] Varian제 Varian 7000을 사용하고, ATR법에 의해 흡수 스펙트럼을 측정했다. 조건으로서, 검출기는 DTGS(Deuterium Tri-Glycine Sulfate) 검출기, ATR 결정은 Ge, 입사각은 45° 로 하고, 측정 중은 질소 가스를 퍼지했다. 얻어진 스펙트럼 중, 방향환에 대응하는 파수 1436cm<sup>-1</sup>에 있어서의 강도와 산무수물에 대응하는 파수 1853cm<sup>-1</sup>에 있어서의 강도를 사용하여 하기 일반식에 의해 지표(a)를 산출했다. 또한, 지표(a)를 산무수물의 존재량으로서 채용했다.
- [0294] 일반식: 지표(a)=(1853cm<sup>-1</sup>의 강도)/(1436cm<sup>-1</sup>의 강도).
- [0295] <산무수물 농도 Cx의 검량선>

- [0296] 무수 프탈산의 투입량에 의해서 경화막 중의 산무수물 농도 Cx를 조정하기 위해서, 다음과 같이 해서 알칼리 가용성 수지(AS)를 얻었다.
- [0297] 건조 질소기류 하, BAHF 15.46g(0.04225몰), SiDA 0.62g(0.0025몰)을 NMP 250g에 용해했다. 여기에 ODPa 15.5g(0.05몰)을 NMP 50g과 함께 첨가하여 30℃에서 2시간 교반했다. 그 후, MAP(도쿄 카세이(주)제) 1.09g(0.01몰)을 첨가하고, 40℃에서 2시간 교반을 계속했다. 또한 피리딘(도쿄 카세이(주)제) 2.5g을 톨루엔(도쿄 카세이(주)제) 15g에 희석해서 용액에 첨가하고, 냉각관을 붙여서 계 밖에 물을 톨루엔과 함께 공비에 의해 제거하면서 용액의 온도를 120℃로 해서 2시간, 또한 180℃에서 2시간 반응시켰다. 이 용액의 온도를 실온까지 저하시켜, 물 2L에 용액을 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 또한 물 2L로 3회 세정을 행하고, 모은 폴리머 고체를 50℃의 진공건조기로 72시간 건조시켜 폴리이미드 수지(AS)를 얻었다.
- [0298] 퀴논디아지드 화합물(B-1)의 합성에 대해서는 후술한다.
- [0299] 이와 같이 하여 얻어진 알칼리 가용성 수지(AS), 퀴논디아지드 화합물(B-1), 무수 프탈산을 프로필렌글리콜모노메틸에테르(이하 PGME라고 부른다) 32.0g과  $\gamma$ -부티로락톤(이하 GBL이라고 부른다) 8.0g에 용해한 후, 0.2 $\mu$ m의 폴리테트라플루오르에틸렌제의 필터(스미토모 덴키 고교(주)제)로 여과해서 감광성 수지 조성물(바니시) I~M을 얻었다. 화합물의 종류와 양은 표 1에 나타낸다.

표 1

감광성 수지 조성물	(A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 기용성 수지	(B) 감광제	(C) 유기용제	무수 포탈산
I	AS 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	0.0g
J	AS 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	0.0126g
K	AS 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	0.084g
L	AS 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	0.168g
M	AS 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	0.342g

[0300]

[0301]

이들 바니시를 이용하여 상기 방법으로 경화막을 제작해 흡수 스펙트럼을 측정하여 표 4에 나타낸다. 또한, 표 2를 기초로 얻은 검량선을 도 3에 나타낸다. 이 검량선에 의해 지표(a)로부터 경화막 중의 산무수물 농도 Cx를 산출했다.

표 2

	절연층 감광성 수지 조성물	산무수물의 농도 Cx mmol/g	FT-IR에 의한 흡수강도와 지표 (a)		
			1853cm <sup>-1</sup> 의 강도	1436cm <sup>-1</sup> 의 강도	지표 (a)
검량선 1	I	0	0.00000	0.00650	0.000
검량선 2	J	0.0075	0.00002	0.00518	0.004
검량선 3	K	0.05	0.00014	0.00530	0.026
검량선 4	L	0.10	0.00027	0.00445	0.061
검량선 5	M	0.20	0.00052	0.00448	0.116

[0302]

[0303]

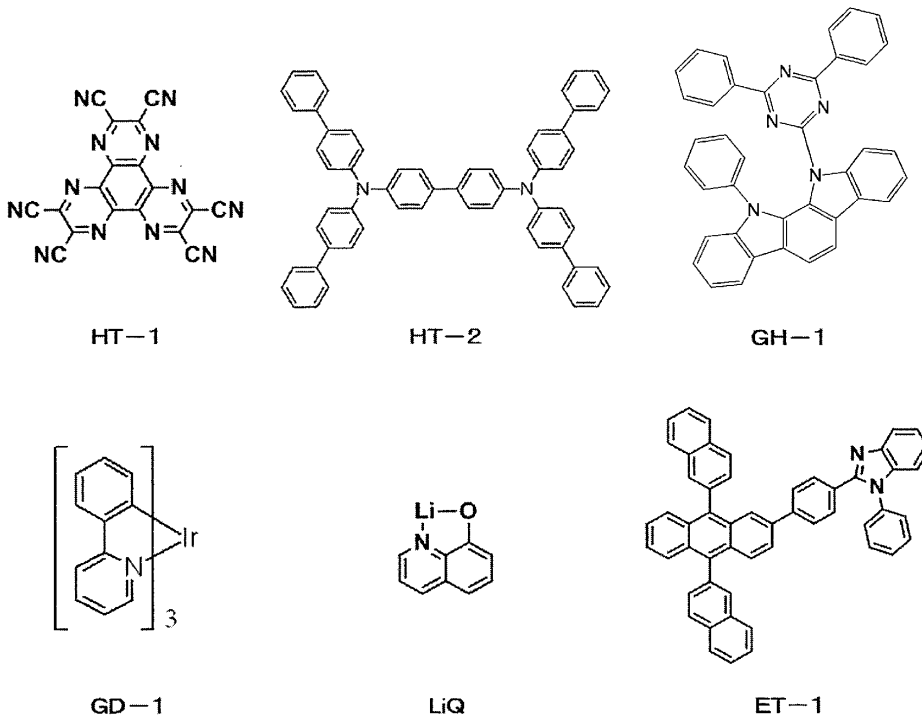
(3) 장기신뢰성의 평가 방법

[0304]

<유기 EL 표시장치의 제작>

[0305]

(2)와 같은 방법으로, 반사전극, 제 1 전극, 절연층을 형성한 기판을 이용하여 유기 EL 표시장치의 제작을 행하였다. 전처리로서 질소 플라즈마 처리를 행한 후, 진공증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL층(13)을 형성했다. 또한, 증착시의 진공도는 1×10<sup>-3</sup> Pa 이하이며, 증착 중은 증착원에 대하여 기판을 회전시켰다. 우선, 정공 주입층으로서 화합물(HT-1)을 10nm, 정공수송층으로서 화합물(HT-2)을 50nm 증착했다. 이어서 발광층에, 호스트 재료로서의 화합물(GH-1)과 도펀트 재료로서의 화합물(GD-1)을, 도프 농도가 10%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 이어서, 전자수송 재료로서 화합물(ET-1)과 화합물(LiQ)을 체적비 1:1로 40nm의 두께로 적층했다. 유기 EL층에서 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.



[0306]

[0307]

이어서, 화합물(LiQ)을 2nm 증착한 후, Mg 및 Ag를 체적비 10:1로 60nm 증착해서 제 2 전극(14)으로 했다. 최후에, 저습 질소 분위기 하에서 캡 형상 유리판을 에폭시 수지계 접착제를 이용하여 접착함으로써 밀봉을 하고, 1매의 기판 상에 1번이 5mm의 사각형인 발광장치를 4개 제작했다. 또한, 여기에서 말하는 막두께는 수정 발진식 막두께 모니터에 있어서의 표시값이다.

[0308]

<장기신뢰성의 평가>

[0309]

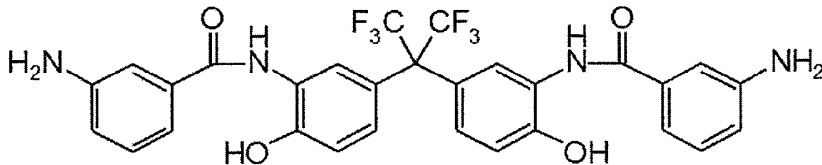
제작한 유기 EL 표시장치를, 발광면을 위로 해서 80℃로 가열한 핫플레이트에 싣고, 파장 365nm, 조도 0.6mW/cm<sup>2</sup>의 UV광을 조사했다. 250시간, 500시간, 1000시간 경과 후에 10mA/cm<sup>2</sup>로 직류 구동으로 발광시켜, 발광 화소의

면적에 대한 발광부의 면적률(화소 발광 면적률)을 측정했다. 이 평가 방법에 의한 1000시간 경과후의 화소 발광 면적률로서, 80% 이상이면 장기신뢰성이 뛰어나다고 말할 수 가 있고, 90% 이상이면 보다 바람직하다.

[0310] 합성예 1 히드록실기 함유 디아민 화합물의 합성

[0311] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(이후 BAHF라고 부른다) 18.3g(0.05몰)을 아세톤 100mL, 프로필렌옥사이드 17.4g(0.3몰)에 용해시켜, -15℃로 냉각했다. 여기에 3-니트로벤조일클로라이드 20.4g(0.11몰)을 아세톤 100mL에 용해시킨 용액을 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 4시간 반응시키고, 그 후 실온으로 되돌렸다. 석출된 백색 고체를 여과 선별하여 50℃에서 진공 건조했다.

[0312] 고체 30g을 300mL의 스테인레스 오토클레이브에 넣고, 메틸셀로솔브 250mL에 분산시키고, 5% 팔라듐-탄소를 2g 첨가했다. 여기에 수소를 풍선으로 도입하여 환원 반응을 실온에서 행했다. 약 2시간 후, 풍선이 더 이상 오므라들지 않는 것을 확인해서 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후, 여과해서 촉매인 팔라듐 화합물을 제거하고, 로터리 이베퍼레이터로 농축하여, 하기 식으로 나타내어지는 히드록실기 함유 디아민 화합물을 얻었다.



[0313]

[0314] 합성예 2 알칼리 가용성 수지(A-1)의 합성

[0315] 건조 질소기류 하, BAHF 29.30g(0.08몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰, SiDA), 말단 밀봉제로서 3-아미노페놀(도쿄 카세이 고교(주)제, 3-APh) 3.27g(0.03몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(이후 NMP라고 부른다) 80g에 용해시켰다. 여기에 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 2무수물 31.2g(마낙(주)제, 0.1몰, ODPa)을 NMP 20g과 함께 첨가하여 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, 크실렌을 15g 첨가하고, 물을 크실렌과 함께 공비하면서 150℃에서 5시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 물 3l에 투입해서 백색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과에 의해 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 20시간 건조하여 폴리이미드인 알칼리 가용성 수지(A-1)를 얻었다. 얻어진 폴리머 고체를, 적외 흡수 스펙트럼으로 측정된 결과, 1780cm<sup>-1</sup> 부근, 1377cm<sup>-1</sup> 부근에 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크가 검출되었다.

[0316] 합성예 3 알칼리 가용성 수지(A-2)의 합성

[0317] 건조 질소기류 하, ODPa 31.0g(0.10몰)을 NMP 500g에 용해시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 화합물 45.35g(0.075몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰)을 NMP 50g과 함께 첨가하여 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 2시간 반응시켰다. 이어서 말단 밀봉제로서 4-아미노페놀 4.36g(0.04몰)을 NMP 5g과 함께 첨가하고, 50℃에서 2시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 41.7g(0.35몰)을 NMP 50g으로 희석한 용액을 10분 걸쳐서 적하했다. 적하 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 실온까지 냉각한 후, 용액을 물 3L에 투입해서 백색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과에 의해 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여 폴리이미드 전구체인 알칼리 가용성 수지(A-2)를 얻었다.

[0318] 합성예 4 알칼리 가용성 수지(A-3)의 합성

[0319] N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 23.8g(0.20몰)으로 한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로 해서, 폴리이미드인 알칼리 가용성 수지(A-3)를 얻었다.

[0320] 합성예 5 알칼리 가용성 수지(A-4)의 합성

[0321] N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 33.4g(0.28몰)으로 한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로 해서, 폴리이미드인 알칼리 가용성 수지(A-4)를 얻었다.

[0322] 합성예 6 알칼리 가용성 수지(A-5)의 합성

[0323] N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 17.9g(0.15몰)으로 한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로 해서, 폴리이미드인 알칼리 가용성 수지(A-5)를 얻었다.

[0324] 합성예 7 알칼리 가용성 수지(A-6)의 합성  
 [0325] N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 11.9g(0.10몰)으로 한 것 이외에는 합성예 3과 마찬가지로 해서, 폴리이미드인 알칼리 가용성 수지(A-6)를 얻었다.

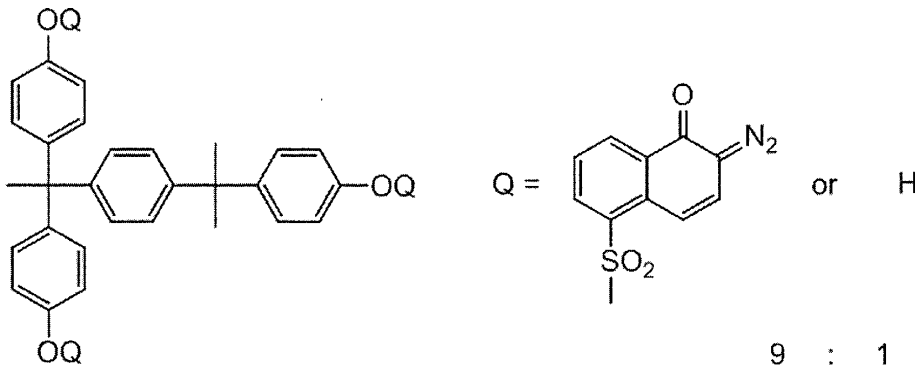
[0326] 합성예 8 알칼리 가용성 수지(A-7)의 합성

[0327] 건조 질소기류 하, ODDPA 31.0g(0.10몰), 2-부탄올 74.1g(1.0몰), 트리에틸아민 0.51g(0.05몰)을 투입하고, 80℃에서 5시간 교반해 반응시켰다. 잉여의 2-부탄올을 감압에 의해 증류 제거하고, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 디sec-부틸에스테르를 얻었다. 이어서, 플라스크 중에 염화티오닐 21.41g, 톨루엔 80.0g을 투입하고, 40℃에서 3시간 반응시킨 후, 감압에 의해 톨루엔을 증류 제거했다. 이것에 NMP 150g을 첨가해서 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 디sec-부틸에스테르디클로라이드의 용액을 얻었다.

[0328] 이어서 건조 질소기류 하, NMP 150g, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 29.30g(0.08몰), 3,5-디아미노벤조산 1.52g(0.01몰), 4-아미노페놀 2.18g(0.02몰)을 투입하고, 교반 용해시킨 후, 피리딘 28.48g을 첨가하고, 온도를 0~5℃로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 디sec-부틸에스테르디클로라이드의 용액을 1시간 걸쳐서 적하하고, 적하 후 2시간 더 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 물 3L에 투입해서 백색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과에 의해 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여 폴리이미드 전구체인 알칼리 가용성 수지(A-7)를 얻었다.

[0329] 합성예 9 퀴논디아지드 화합물(B-1)의 합성

[0330] 건조 질소기류 하, TrisP-PA(상품명, 혼슈 카가쿠 고교(주)제) 21.22g(0.05몰)과 5-나프토퀴논디아지드술폰닐산 클로라이드 36.27g(0.135몰)을 1,4-디옥산450g에 용해시켜 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합한 트리에틸아민 15.18g을, 계 내가 35℃ 이상으로 되지 않도록 적하했다. 적하 후 30℃에서 2시간 교반했다. 트리에틸아민염을 여과하고, 여과액을 물에 투입했다. 그 후, 석출한 침전을 여과에 의해 모았다. 이 침전을 진공건조기로 건조시켜, 하기 식으로 나타내지는 퀴논디아지드 화합물(B-1)을 얻었다.



[0331] .  
 [0332] 합성예 10 퀴논디아지드 화합물(B-2)의 합성  
 [0333] 5-나프토퀴논디아지드술폰닐산 클로라이드를 28.14g(0.105몰)으로 한 것 이외에는 합성예 9와 마찬가지로 해서, 퀴논디아지드 화합물(B-2)을 얻었다.

[0334] 참고예 1

[0335] 상기 합성예 2에서 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-1) 10.0g, (B-1) 1.2g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르(이하 PGME라고 부른다) 32.0g과 γ-부티로락톤(이하 GBL이라고 부른다) 8.0g에 용해한 후, 0.2μm의 폴리테트라플루오로에틸렌제의 필터(스미토모 덴키 고교(주)제)로 여과해서 감광성 수지 조성물(바니시) A를 얻었다.

[0336] 참고예 2~8

[0337] 참고예 1과 마찬가지로의 방법으로, 화합물의 종류와 양은 표 3 기재와 같이 하여 바니시 B~H를 얻었다.

[0338] 실시예 1~10, 비교예 1~6

[0339] 절연층에 표 3 기재의 감광성 수지 조성물(바니시)을 사용하고, 상기 <유기 EL 표시장치의 제작>에 기재된 방법으로 유기 EL 표시장치를 제작했다. 실시예 9는 노광 후에 1000mJ/cm<sup>2</sup>의 표백 처리를 추가한 것 이외에는 실시예 1과 같다. 실시예 5~8, 비교예 4~6은, 폭 50μm, 길이 260μm의 개구부를 폭 70μm, 길이 260μm로 변경하여 절연

층 개구율을 25%로 했다. 이들 유기 EL 표시장치를 이용하여 상기 <장기신뢰성의 평가>에 기재된 방법으로 유기 EL 표시장치의 장기신뢰성 시험을 실시했다. 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

표 3

	검광성 수지 조성물	(A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지	(B) 감광제	(C) 유기용제
참고예 1	A	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 2	B	A-2 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 3	C	A-3 10.0g	B-2 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 4	D	A-4 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 5	E	A-3 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 6	F	A-5 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 7	G	A-6 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g
참고예 8	H	A-7 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g

[0340]

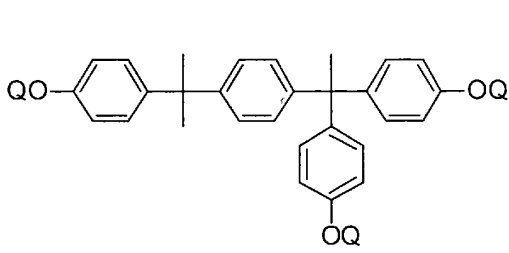
표 4

	절연층		산무수물의 존재량	FT-IR에 의한 흡수강도와 지표 (a)		유기 탄 장치 장기신뢰성 최소 발광 면적률(%)			
	감광성 수지 조성물	감도		1853cm <sup>-1</sup> 의 강도	1436cm <sup>-1</sup> 의 강도	지표 (a)	250hr	500hr	1000hr
비교예 1	A	500mJ/cm <sup>2</sup>	0.001	0.00005	0.0572	0.001	100	99	97
실시예 1	B	150mJ/cm <sup>2</sup>	0.022	0.0011	0.0496	0.022	100	97	95
실시예 2	C	147mJ/cm <sup>2</sup>	0.026	0.0011	0.0418	0.026	99	95	91
실시예 3	D	145mJ/cm <sup>2</sup>	0.032	0.0014	0.0435	0.032	96	92	88
실시예 4	E	140mJ/cm <sup>2</sup>	0.038	0.0015	0.0392	0.038	93	88	80
비교예 2	F	130mJ/cm <sup>2</sup>	0.061	0.0030	0.0491	0.061	90	70	30
비교예 3	G	120mJ/cm <sup>2</sup>	0.084	0.0043	0.0513	0.084	81	49	0
비교예 4	A	500mJ/cm <sup>2</sup>	0.001	0.00004	0.0556	0.001	100	99	99
실시예 5	B	150mJ/cm <sup>2</sup>	0.023	0.0012	0.0528	0.023	100	98	97
실시예 6	C	147mJ/cm <sup>2</sup>	0.026	0.0013	0.0495	0.026	99	97	95
실시예 7	D	145mJ/cm <sup>2</sup>	0.030	0.0013	0.0435	0.030	96	94	93
실시예 8	E	140mJ/cm <sup>2</sup>	0.039	0.0014	0.0355	0.039	94	90	85
비교예 5	F	130mJ/cm <sup>2</sup>	0.059	0.0028	0.0477	0.059	91	79	62
비교예 6	G	120mJ/cm <sup>2</sup>	0.076	0.0041	0.0539	0.076	85	68	39
실시예 9	B	150mJ/cm <sup>2</sup>	0.005	0.0002	0.0421	0.005	100	99	97
실시예 10	H	175mJ/cm <sup>2</sup>	0.023	0.0011	0.0488	0.023	98	94	89

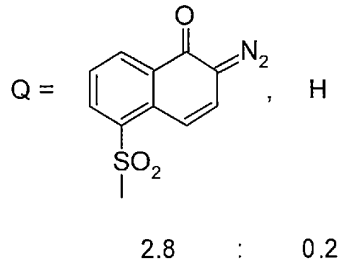
[0341]

[0342] 합성에 11 나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물(QD-1)의 합성

[0343] 건조 질소기류 하, 삼구 플라스크에 TrisP-PA를 21.23g(0.05mol), 5-나프토퀴논디아지드술폰산 클로라이드를 37.62g(0.14mol) 칭량하고, 1,4-디옥산 450g에 용해시켜서 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 트리에틸아민 15.58g(0.154mol)의 혼합 용액을, 계 내가 35℃ 이상으로 되지 않도록 교반하면서 적하했다. 적하 종료 후, 혼합 용액을 30℃에서 2시간 교반했다. 교반 후, 석출된 트리에틸아민염을 여과에 의해 제거한 후, 여과액을 물에 투입해서 교반하고, 석출된 고체 침전을 여과해서 얻었다. 얻어진 고체를 감압 건조에 의해 건조시켜 하기 구조의 나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물(QD-1)을 얻었다.



QD-1



[0344]

[0345]

합성예 12 폴리이미드(PI-1)의 합성

[0346]

건조 질소기류 하, 삼구 플라스크에 BAHF를 31.13g(0.085mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 77.3mol%), SiDA를 6.21g(0.0050mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 4.5mol%), 말단 밀봉제로서 MAP를 2.18g(0.020mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 9.5mol%), NMP를 150.00g 칭량해서 용해시켰다. 여기에, NMP 50.00g에 ODPa를 31.02g(0.10mol; 전체 카르복실산 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 100mol%) 녹인 용액을 첨가하여 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 4시간 교반했다. 그 후, 크실렌 15g을 첨가하고, 물을 크실렌과 함께 공비하면서 150℃에서 5시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 물 3L에 투입하고, 석출한 고체 침전을 여과해서 얻었다. 얻어진 고체를 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여 폴리이미드(PI-1)를 얻었다.

[0347]

합성예 13 폴리이미드 전구체(PIP-1)의 합성

[0348]

건조 질소기류 하, 삼구 플라스크에 ODPa를 31.02g(0.10mol; 전체 카르복실산 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 100mol%), NMP를 150g 칭량해서 용해시켰다. 여기에, NMP 50g에 BAHF를 25.64g(0.070mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 56.0mol%), SiDA를 6.21g(0.0050mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 4.0mol%) 녹인 용액을 첨가하여 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 2시간 교반했다. 이어서, 말단 밀봉제로서 NMP 15g에 MAP를 5.46g(0.050mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 40.0mol%) 녹인 용액을 첨가하여 50℃에서 2시간 교반했다. 그 후, NMP 15g에 DFA를 23.83g(0.20mol)을 녹인 용액을 10분 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 실온으로 냉각한 후, 반응 용액을 물 3L에 투입하고, 석출한 고체 침전을 여과해서 얻었다. 얻어진 고체를 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여 폴리이미드 전구체(PIP-1)를 얻었다.

[0349]

합성예 14 폴리벤조옥사졸 전구체(PBOP-1)의 합성

[0350]

톨루엔을 채운 디스타크 물 분리기 및 냉각관을 붙인 500mL 둥근바닥 플라스크에, BAHF를 34.79g(0.095mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 95.0mol%), SiDA를 1.24g(0.0050mol; 전체 아민 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 5.0mol%), NMP를 70.00g 칭량하여 용해시켰다. 여기에, NMP 20.00g에 BFE를 19.06g(0.080mol; 전체 카르복실산 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 66.7mol%) 녹인 용액을 첨가하여 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 2시간 교반했다. 이어서, 말단 밀봉제로서 NMP 10g에 NA를 6.57g(0.040mol; 전체 카르복실산 및 그 유도체에 유래하는 구조단위에 대하여 33.3mol%) 녹인 용액을 첨가하고, 50℃에서 2시간 교반했다. 그 후, 질소분위기 하, 100℃에서 2시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 물 3L에 투입하고, 석출한 고체 침전을 여과해서 얻었다. 얻어진 고체를 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여 폴리벤조옥사졸 전구체(PBOP-1)를 얻었다.

[0351]

합성예 15 폴리실록산 용액(PS-1)의 합성

[0352]

삼구 플라스크에, MeTMS를 28.95g(42.5mol%), PhTMS를 49.57g(50mol%), PGMEA를 74.01g 투입했다. 플라스크 내에 공기를 0.05L/min으로 흐르게 하고, 혼합 용액을 교반하면서 오일 배스에서 40℃로 가열했다. 혼합 용액을 더 교반하면서, 물 27.71g에 인산 0.442g을 녹인 인산 수용액을 10분 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후, 40℃에서 30분간 교반하여 실란 화합물을 가수분해시켰다. 가수분해 종료 후, PGMEA 8.22g에 TMSSucA 9.84g(7.5mol%)을 녹인 용액을 첨가했다. 그 후, 배스 온도를 70℃로 해서 1시간 교반한 후, 계속해서 배스 온도를 115℃까지 승온했다. 승온 개시 후, 약 1시간 후에 용액의 내부온도가 100℃에 도달하고, 거기에서 2시간 가열 교반했다(내부온도는 100~110℃). 2시간 가열 교반해서 얻어진 수지 용액을 빙욕에서 냉각한 후, 음이온 교환 수지 및

양이온 교환 수지를, 각각 수지 용액에 대하여 2중량% 첨가하여 12시간 교반했다. 교반 후, 음이온 교환 수지 및 양이온 교환 수지를 여과해서 제거하고, 폴리실록산 용액(PS-1)을 얻었다. 얻어진 폴리실록산의 Mw는 4,000이며, 카르복실산 당량은 910이었다.

[0353] 합성예 16 카르도계 수지(CD-1)의 합성

[0354] 삼구 플라스크에, BHPF를 35.04g(0.10mol), MBA를 40.31g 칭량해서 용해시켰다. 여기에, MBA 30.00g에 ODPA를 27.92g(0.090mol), 말단 밀봉제로서 PHA를 2.96g(0.020mol) 녹인 용액을 첨가하고, 20℃에서 1시간 교반했다. 그 후, 질소분위기 하, 150℃에서 5시간 교반했다. 반응 종료 후, 얻어진 용액에 MBA 10.00g에 GMA를 14.22g(0.10mol), DBA를 0.135g(0.0010mol), 4-MOP를 0.037g(0.0003mol) 녹인 용액을 첨가하고, 90℃에서 4시간 교반하여 카르도계 수지 용액(CD-1)을 얻었다. 얻어진 카르도계 수지의 Mw는 4,000, 카르복실산 당량은 800이며, 이중결합 당량은 800이었다.

[0355] 합성예 17 아크릴 수지 용액(AC-1)의 합성

[0356] 삼구 플라스크에, AIBN을 0.821g(1mol%), PGMEA를 29.29g 투입했다. 이어서, MAA를 21.52g(50mol%), TCDM을 22.03g(20mol%), STR을 15.62g(30mol%) 투입하고, 실온에서 잠시 교반하여 플라스크 내를 버블링에 의해 충분히 질소치환한 후, 70℃에서 5시간 교반했다. 이어서, 얻어진 용액에 PGMEA를 59.47g에 GMA를 14.22g(20mol%), DBA를 0.676g(1mol%), 4-MOP를 0.186g(0.3mol%) 녹인 용액을 첨가하고, 90℃에서 4시간 교반하여 아크릴 수지 용액(AC-1)을 얻었다. 얻어진 아크릴 수지의 Mw는 15,000, 카르복실산 당량은 490이며, 이중결합 당량은 730이었다.

[0357] 합성예 12~17의 조성을, 정리하여 표 5~표 9에 나타낸다.

표 5

	폴리머	모노머[mol%]		
		테트라키트복합산 및 그 유도체	다이민 및 그 유도체	말단 밀봉제
합성예 12	폴리이미드 (PI-1)	ODPA (100)	BAHF (85)	SIDA (5)  MAP (20)
합성예 13	폴리이미드 전구체 (PIP-1)	6FDA (100)	BAHF (70)	SIDA (5)  MAP (50)

[0358]

표 6

	폴리머	모노머[mol%]			
		디키르복실산 및 그 유도체 디포르밀 화합물 및 그 유도체	NA (40)	BAHF (95)	비스아미노페놀 화합물 및 그 유도체 디히드록시디아민 및 그 유도체
합성예 14	폴리벤조옥사졸 전구체 (PBOP-1)	BFE (80)			SIDA (5)

[0359]

표 7

	폴리머	모노머 [mol%]		
		3관능 오르가노실란		
합성에 15	폴리실록산 용액 (PS-1)	MeTMS (45)	PhTMS (50)	TMSSuCA (5)

[0360]

표 8

		모노머[mol/l]			
	폴리머	방향족기를 2개 이상 및 이도복시기를 갖는 화합물	테트라카르복실산 2무수물 테트라카르복실산	말단 밀봉제	에틸렌성 이중결합기 및 에폭시기를 갖는 불포화 화합물
합성에 16	카르도게 수지 (OD-1)	BHPF (100)	ODPA (90)	PHA (20)	GMA (100)

[0361]

표 6

합성예 17	아크릴 수지 용액 (AC-1)	모노머[m(비)]			
		산성기를 갖는 공중합 성분 MAA (50)	방향족기를 갖는 공중합 성분 STR (30)	지환식기를 갖는 공중합 성분 TCDM (20)	에틸렌성 이중결합기 및 에폭시기를 갖는 불포화 화합물 GMA (20)

[0362]

[0363] 조제예 1 안료 분산액(Bk-1)의 조제

[0364] 수지로서, 합성예 1에서 얻어진 폴리이미드(PI-1)의 30중량%의 MBA 용액을 138.0g, 분산제로서 S-20000을 13.8g, 용제로서 MBA를 685.4g, 착색제로서 Bk-S0100CF 82.8g을 칭량해서 혼합하고, 고속분산기(호모디스퍼 2.5형; 플라이믹스(주)제)를 이용하여 20분 교반하여 예비분산액을 얻었다. 안료 분산용의 세라믹 비드로서 0.30mm φ의 지르코니아 분쇄 불(YTZ; 토소(주)제)이 75% 충전된 원심분리 세퍼레이터를 구비하는 울트라 아펙스 밀(UAM-015; 고토부키 고교(주)제)에 얻어진 예비분산액을 공급하고, 로터 주속 7.0m/s로 3시간 처리하여 고품 분 농도 15중량%, 착색제/수지/분산제=60/30/10(중량비)의 안료 분산액(Bk-1)을 얻었다. 얻어진 안료 분산액 중의 안료의 수 평균 입자지름은 100nm이었다.

[0365] 조제예 2~7 안료 분산액(Bk-2)~안료 분산액(Bk-7)의 조제

[0366] 표 10에 기재된 비율로, 조제예 1과 마찬가지로 안료 분산을 하여 안료 분산액(Bk-2)~안료 분산액(Bk-7)을 얻

었다.

[0367] 조제예 1~7의 조성을, 정리하여 표 10에 나타낸다.

표 10

조제예	분산액	조성 [중량%]		
		(F) 착색 재료	(A) 카르복실산 구조를 갖는 알킬리 가용성 수지	(G) 분산제
조제예 1	안료 분산액 (Bk-1)	Bk-S0100CF (60)	폴리이미드 (PI-1) (30)	S-20000 (10)
조제예 2	안료 분산액 (Bk-2)	Bk-S0100CF (60)	폴리이미드 전구체 (PIP-1) (20)	S-20000 (20)
조제예 3	안료 분산액 (Bk-3)	Bk-S0100CF (60)	폴리벤조옥사졸 전구체 (PBPO-1) (20)	S-20000 (20)
조제예 4	안료 분산액 (Bk-4)	Bk-S0100CF (60)	폴리실록산 (PS-1) (20)	S-20000 (20)
조제예 5	안료 분산액 (Bk-5)	Bk-S0100CF (60)	카르도게 수지 (CD-1) (20)	S-20000 (20)
조제예 6	안료 분산액 (Bk-6)	Bk-S0100CF (60)	아크릴 수지 (AC-1) (20)	S-20000 (20)
조제예 7	안료 분산액 (Bk-7)	TPK-1227 (60)	폴리이미드 (PI-1) (20)	DBYK-167 (20)

[0368]

[0369] [실시예 11]

[0370] 황색등 아래, NCI-831을 0.256g 칭량하고, MBA를 10.186g 첨가하고, 교반해서 용해시켰다. 이어서, 합성에 12에서 얻어진 폴리이미드(PI-1)의 30중량%의 MBA 용액을 0.300g, 합성에 13에서 얻어진 폴리이미드 전구체(PIP-1)의 30중량%의 MBA 용액을 2.275g, DPHA의 80중량%의 MBA 용액을 1.422g 첨가해서 교반하고, 균일 용액으로써 조합액을 얻었다. 이어서, 조제예 1에서 얻어진 안료 분산액(Bk-1)을 12.968g 칭량하고, 여기에 상기에서 얻어진 조합액을 12.032g 첨가해서 교반하여 균일 용액으로 했다. 그 후, 얻어진 용액을 0.45 $\mu$ m $\phi$ 의 필터로 여과하고, 감광성 수지 조성물 1을 조제했다. 절연층에 감광성 수지 조성물 1을 사용하여, 상기 <유기 EL 표시장치의 제작>에 기재된 방법으로 유기 EL 표시장치를 제작했다. 제작한 유기 EL 표시장치를 이용하여 상기 <장기 신뢰성의 평가>에 기재된 방법으로 장기신뢰성 시험을 실시했다. 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0371] [실시예 12~19 및 비교예 7~11]

[0372] 실시예 11과 마찬가지로, 감광성 수지 조성물 2~14를 표 11과 표 12에 기재된 조성으로 조제했다. 절연층에 표 11과 표 12 기재의 감광성 수지 조성물(바니시)을 사용하고, 상기 <유기 EL 표시장치의 제작>에 기재된 방법으로 유기 EL 표시장치를 제작했다. 이들 유기 EL 표시장치를 이용하여 상기 <장기신뢰성의 평가>에 기재된 방법으로 유기 EL 표시장치의 장기신뢰성 시험을 실시했다. 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

표 11

실시예	감광성 수지 조성물	(A) 카리복실산 구조를 갖는 알칼리 기용성 수지				조성(중량부)								
		안료 분산액	안료 분산액 유래의 제 1 수지	안료 분산액에 첨가하는 조함액 유래의 제 1 수지	안료 분산액 유래의 제 2 수지	안료 분산액에 첨가하는 조함액 유래의 제 2 수지	(E) 라디칼 중합성 모노머	(B) 감광제	안료 분산액 유래의 (F) 착색 재료	안료 분산액 유래의 (G) 분산제	안료 분산액에 첨가하는 조함액 유래의 (F) 착색 재료	중합제	연쇄이동제	용제
실시예 11	1	BK-1	PI-1 (28.3)	PI-1 (21.7)	-	PI-1 (12)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (52.7)	S-20000 (8.8)	-	-	-	MBA
실시예 12	2	BK-2	-	PI-1 (24)	PI-1 (18.2)	PI-1 (16.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
실시예 13	3	BK-2	-	PI-1 (18)	PI-1 (19.2)	PI-1 (22.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
실시예 14	4	BK-1	PI-1 (28.3)	PI-1 (15.7)	-	PI-1 (28)	DPHA (30)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (52.7)	S-20000 (8.8)	-	-	-	MBA
실시예 15	5	BK-3	-	PI-1 (30)	PBOP-1 (19.2)	PBP-1 (10.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
실시예 16	6	BK-4	-	PI-1 (30)	PS-1 (19.2)	PS-1 (10.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
실시예 17	7	BK-5	-	PI-1 (30)	OD-1 (19.2)	OD-1 (10.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
실시예 18	8	BK-6	-	PI-1 (30)	AC-1 (19.2)	AC-1 (10.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
실시예 19	9	BK-7	PI-1 (19.2)	PI-1 (10.8)	-	PI-1 (30)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	TPK-1227 (57.5)	DBVK-167 (19.2)	-	-	-	MBA

[0373]

표 12

검량성 수지 조성물	조성(중량부)				(E) 리디칼 중합성 모노머	(B) 감광제	안료 분산액 (F) 착색 재료	안료 분산액 (G) 분산제	안료 분산액 점가하는 중합액 용체의 (F) 착색 재료	나노포워는 다이아지드 구조를 갖는 화합물	용해 촉진제	용제
	(A) 카르복실산 구조를 갖는 알칼리 기용성 수지											
비교예 7	BK-1	PI-1 (26.3)	PI-1 (33.7)	-	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (52.7)	S-20000 (8.8)	-	-	-	MBA
비교예 8	BK-2	-	PI-1 (12)	PII-1 (19.2)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
비교예 9	BK-5	-	-	CD-1 (19.2)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
비교예 10	BK-6	-	-	AC-1 (19.2)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	BK-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA
비교예 11	BK-1	PI-1 (30)	PI-1 (20)	-	-	-	BK-S0100CF (60)	S-20000 (10)	-	QD-1 (20)	TriP-PA (10)	MBA

[0374]

표 13

실시예	절연층 감광성 수지 조성물	감광특성 감도	산무수물의 존재량	FT-IR에 의한 흡수강도와 지표(a)			유기 Ti 정제 장기신뢰성 화소 발광 면적률 [%]			
				1853cm <sup>-1</sup> 의 강도	1436cm <sup>-1</sup> 의 강도	지표 (a)	250hr	500hr	1000hr	
실시예 11	1	55mJ/cm <sup>2</sup>	0.009	0.0005	0.0552	0.009	100	99	99	
실시예 12	2	50mJ/cm <sup>2</sup>	0.011	0.0006	0.0527	0.011	100	97	97	
실시예 13	3	45mJ/cm <sup>2</sup>	0.023	0.0010	0.0430	0.023	99	94	91	
실시예 14	4	50mJ/cm <sup>2</sup>	0.016	0.0007	0.0425	0.016	99	99	95	
실시예 15	5	50mJ/cm <sup>2</sup>	0.036	0.0015	0.0416	0.036	93	86	81	
실시예 16	6	50mJ/cm <sup>2</sup>	0.029	0.0014	0.0483	0.029	94	90	85	
실시예 17	7	45mJ/cm <sup>2</sup>	0.028	0.0014	0.0501	0.028	92	88	87	
실시예 18	8	40mJ/cm <sup>2</sup>	0.029	0.0017	0.0580	0.029	96	94	90	
실시예 19	9	60mJ/cm <sup>2</sup>	0.034	0.0016	0.0467	0.034	98	90	82	
비교예 7	10	60mJ/cm <sup>2</sup>	0.062	0.0030	0.0486	0.062	81	58	30	
비교예 8	11	40mJ/cm <sup>2</sup>	0.057	0.0026	0.0457	0.057	85	69	42	
비교예 9	12	45mJ/cm <sup>2</sup>	0.046	0.0018	0.0391	0.046	85	70	50	
비교예 10	13	40mJ/cm <sup>2</sup>	0.050	0.0022	0.0440	0.050	80	70	48	
비교예 11	14	800mJ/cm <sup>2</sup>	0.059	0.0030	0.0507	0.059	80	60	40	

[0375]

[0376] [화합물의 약칭명의 설명]

[0377] 4,4'-DAE: 4,4'-디아미노디페닐에테르

[0378] 4-MOP: 4-메톡시페놀

[0379] 6FDA: 2,2-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물; 4,4'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(1,2-프탈산 무수물)

[0380] 6FDAc: 2,2-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판; 4,4'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(1,2-프탈산)

[0381] AcrTMS: 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란

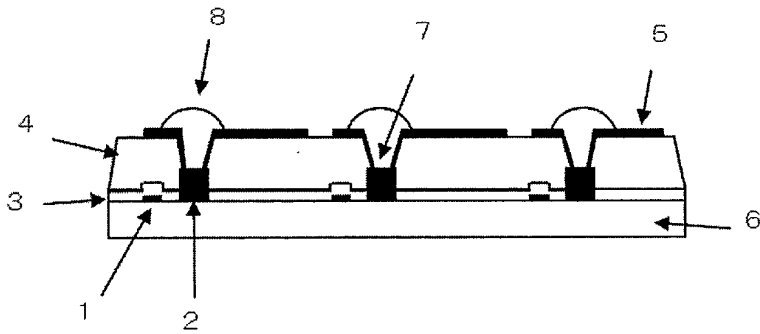
- [0382] AIBN: 2,2'-아조비스(이소부틸로니트릴)
- [0383] BAHF: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판
- [0384] BAPF: 9,9-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)플루오렌
- [0385] BFE: 1,2-비스(4-포르밀페닐)에탄
- [0386] BGEF: 9,9-비스[4-(2-글리시독시에톡시)페닐]플루오렌
- [0387] BGPF: 9,9-비스(4-글리시독시페닐)플루오렌
- [0388] BHEF: 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌
- [0389] BHPF: 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌
- [0390] Bis-A-AF: 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판
- [0391] Bk-S0084: "PALIOGEN"(등록상표) BLACK S0084(BASF제; 1차 입자지름 50~100nm의 페틸렌계 흑색 안료)
- [0392] Bk-S0100CF: "IRGAPHOR"(등록상표) BLACK S0100CF(BASF제; 1차 입자지름 40~80nm의 벤조푸라논계 흑색 안료)
- [0393] Bk-TH-807: "NUBIAN"(등록상표) BLACK TH-807(오리엔트 카가쿠 고교(주)제; 아진계 흑색 염료)
- [0394] BnMA: 메타크릴산 벤질
- [0395] BSAA: 2,2'-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 2무수물
- [0396] BZAc: 벤조산
- [0397] cyEpoTMS: 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란
- [0398] DBA: 디벤질아민
- [0399] D. BYK-167: "DISPERBYK"(등록상표)-167(빅케미 재팬(주)제; 아민가를 갖는 분산제)
- [0400] D. Y. 201: C. I. 디스퍼스 옐로 201
- [0401] DETX-S: "KAYACURE"(등록상표) DETX-S(니폰 카야쿠(주)제; 2,4-디에틸티오크산톤)
- [0402] DFA: N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈
- [0403] DMedMS: 디메틸디메톡시실란
- [0404] DMF: N,N-디메틸포름아미드
- [0405] DPHA: "KAYARAD"(등록상표) DPHA(니폰 카야쿠(주)제; 디펜타에리스리톨헥사 아크릴레이트)
- [0406] ED-900: "JEFFAMINE"(등록상표) ED-900(HUNTSMAN제; 옥시알킬렌 구조를 갖는 디아민)
- [0407] GMA: 메타크릴산 글리시딜
- [0408] HCl: 염산
- [0409] HFHA: N,N'-비스[5,5'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(2-히드록시페닐)]비스(3-아미노벤조산 아미드)
- [0410] ICl: 일염화요오드
- [0411] IGZO: 산화인듐갈륨아연
- [0412] ITO: 산화인듐주석
- [0413] KOH: 수산화칼륨
- [0414] KI: 요오드화칼륨
- [0415] MAA: 메타크릴산
- [0416] MAP: 3-아미노페놀; 메타아미노페놀
- [0417] MBA: 3-메톡시-n-부틸아세테이트



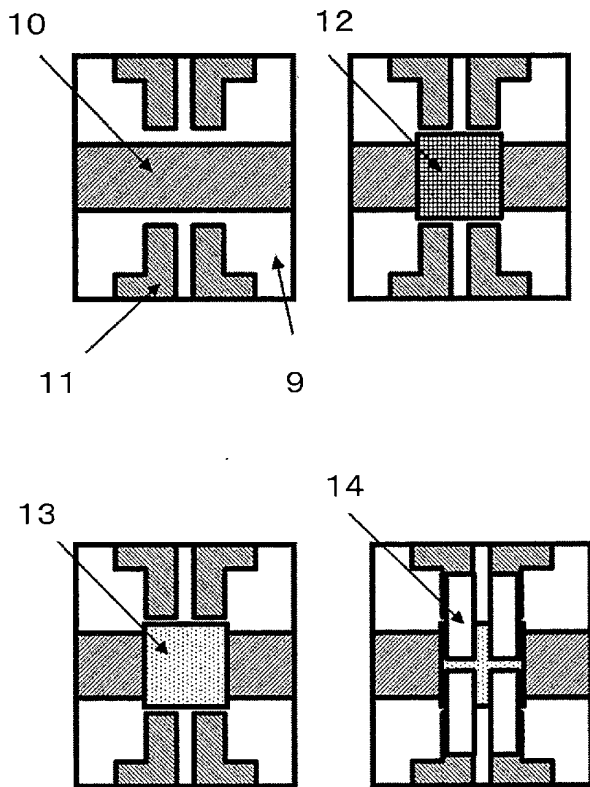
- |             |             |
|-------------|-------------|
| 3 : TFT 절연층 | 4 : 평탄화층    |
| 5 : ITO     | 6 : 기판      |
| 7 : 콘택트홀    | 8 : 절연층     |
| 9 : 유리 기판   | 10 : 제 1 전극 |
| 11 : 보조 전극  | 12 : 절연층    |
| 13 : 유기 EL층 | 14 : 제 2 전극 |

도면

도면1



도면2



도면3

