(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0161279
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/12 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
G02F 1/017 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/12 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7030248
(22) 출원일자(국제) 2021년03월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/011417
(87) 국제공개번호 WO 2021/200277
국제공개일자 2021년10월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-062615 2020년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
도쿠다 마사요시
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
하라다 요시히로
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
고마츠 요시후미
일본국 오사카후 오사카시 고노하나구 가스가데나카 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물 및 표시 장치**

(57) 요 약

양자 도트 (A), 제 1 관능기 및 제 2 관능기를 갖는 화합물 (B-1), 수지 (C), 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E)를 포함하며, 제 1 관능기가 카르복시기이고, 제 2 관능기가 카르복시기 또는 티올기인 경화성 수지 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류
G02F 1/017 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
H01L 51/502 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

양자 도트 (A), 제 1 관능기 및 제 2 관능기를 갖는 화합물 (B-1), 수지 (C), 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E)를 포함하며,

상기 제 1 관능기가 카르복시기이고, 상기 제 2 관능기가 카르복시기 또는 티올기인, 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화합물 (B-1)의 분자량이 3000 이하인, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화합물 (B-1)과는 다른 화합물 (B-2)로서, 폴리알킬렌글리콜 구조를 포함하고, 또한 극성기를 분자 말단에 갖는 화합물 (B-2)를 추가로 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 화합물 (B-1)의 함유량에 대한 상기 화합물 (B-2)의 함유량이, 질량비로 1 이상 50 이하인, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 (C)는, 폴리알킬렌글리콜 화합물인, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합성 화합물 (D)의 함유율은, 상기 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 13 질량% 이상인, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

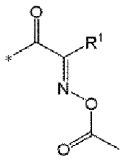
상기 광중합성 화합물 (D)는, 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고, 또한, 카르복시기를 갖지 않는 광중합성 화합물을 50 질량% 이상 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합개시제 (E)는, 하기 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조를 갖는 옥심 화합물을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

[화학식 1]



(1)

[식 (1) 중, R^1은 R^{11}, OR^{11}, COR^{11}, SR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$ 또는 CN을 나타내고,

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

R^{11}, R^{12} 또는 R^{13}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 되고,

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

R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, CN, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 치환되어 있어도 되고,

R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 되고,

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

R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되며, 또, R^{12}와 R^{13} 및 R^{22}와 R^{23}은 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 되고,

*은, 상기 옥심 화합물이 갖는 상기 제 1 분자 구조 이외의 기타의 분자 구조인 제 2 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.]

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막.

청구항 10

제 9 항에 기재된 경화막을 포함하는 표시 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 경화성 수지 조성물 및 그 경화막, 및 당해 경화막을 포함하는 표시 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 특허문헌 1에는, 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및 당해 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 파장 변환막이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개2016-065178호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 양자 도트를 파장 변환 재료(발광 재료)로서 포함하는 종래의 경화성 수지 조성물은, 당해 조성물 중의 양자 도트의 분산성에 개선의 여지가 있었다. 양자 도트의 분산성이 낮으면, 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막 중의 양자 도트로부터 방사되는 파장 변환된 광의 발광 강도(휘도)가 저하되기 쉽다.

[0005] 또, 종래의 경화성 수지 조성물은, 현상 속도가 비교적 긴 경우가 있어, 개선의 여지가 있었다.

[0006] 본 발명의 하나의 목적은, 현상 속도가 충분히 빠른 경화성 수지 조성물로서, 발광 강도가 양호한 경화막을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 상기 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막, 및, 당해 경화막을 포함하는 표시 장치를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 이하에 나타내어지는 경화성 수지 조성물, 경화막 및 표시 장치를 제공한다.

[0009] [1] 양자 도트 (A), 제 1 관능기 및 제 2 관능기를 갖는 화합물 (B-1), 수지 (C), 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E)를 포함하며,

[0010] 상기 제 1 관능기가 카르복시기이고, 상기 제 2 관능기가 카르복시기 또는 티올기인, 경화성 수지 조성물.

[0011] [2] 화합물 (B-1)의 분자량이 3000 이하인, [1]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0012] [3] 상기 화합물 (B-1)과는 다른 화합물 (B-2)로서, 폴리알킬렌글리콜 구조를 포함하고, 또한 극성기를 분자 말단에 갖는 화합물 (B-2)를 추가로 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0013] [4] 상기 화합물 (B-1)의 함유량에 대한 상기 화합물 (B-2)의 함유량이, 질량비로 1 이상 50 이하인, [3]에 기재된 경화성 수지 조성물.

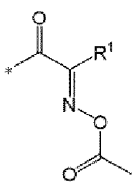
[0014] [5] 상기 수지 (C)는, 폴리알킬렌글리콜 화합물인, [1]~[4] 중 어느 것에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0015] [6] 상기 광중합성 화합물 (D)의 함유율은, 상기 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 13 질량% 이상인, [1]~[5] 중 어느 것에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0016] [7] 상기 광중합성 화합물 (D)는, 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고, 또한, 카르복시기를 갖지 않는 광중합성 화합물을 50 질량% 이상 포함하는, [1]~[6] 중 어느 것에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0017] [8] 상기 광중합개시제 (E)는, 하기 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조를 갖는 옥심 화합물을 포함하는, [1]~[7] 중 어느 것에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0018] [화학식 1]

[0019] 

(1)

[0020] [식 (1) 중, R^1은 R^{11}, OR^{11}, COR^{11}, SR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$ 또는 CN을 나타내고,

[0021] R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30

의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

[0022] R^{11}, R^{12} 또는 R^{13}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 되고,

[0023] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

[0024] R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, CN, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 치환되어 있어도 되고,

[0025] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 되고,

[0026] R^{24}는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타내고,

[0027] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되며, 또, R^{12}와 R^{13} 및 R^{22}와 R^{23}은 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 되고,

[0028] *은, 상기 옥심 화합물이 갖는 상기 제 1 분자 구조 이외의 기타의 분자 구조인 제 2 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.]

[0029] [9] [1]~[8] 중 어느 것에 기재된 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막.

[0030] [10] [9]에 기재된 경화막을 포함하는 표시 장치.

발명의 효과

[0031] 현상 속도가 충분히 빠른 경화성 수지 조성물로서, 발광 강도가 양호한 경화막을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 당해 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막, 및, 당해 경화막을 포함하는 표시 장치를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] < 경화성 수지 조성물 >

[0033] 본 발명에 관련된 경화성 수지 조성물(이하, 간단히 「경화성 수지 조성물」이라고도 한다.)은, 양자 도트 (A), 화합물 (B-1), 수지 (C), 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E)를 포함한다.

[0034] [1] 양자 도트 (A)

[0035] 양자 도트 (A)는 입자경(徑) 1 nm 이상 100 nm 이하의 반도체 미립자이며, 반도체의 밴드갭을 이용하여, 자외광 또는 가시광을 흡수하여 발광하는 미립자이다.

[0036] 양자 도트 (A)로서는 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdHgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe 등의 12족 원소와 16족 원소와의 화합물; GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GaInNP, GaInNAs, GaInPAs, InAlNP, InAlNAs, InAlPAs 등의 13족 원소와 15족 원소와의 화합물; PdS, PbSe 등의 14족 원소와 16족 원소와의 화합물 등을 들 수 있다.

[0037] 양자 도트 (A)가 S나 Se를 포함하는 경우, 금속 산화물이나 유기물로 표면 수식한 양자 도트를 사용해도 된다. 표면 수식한 양자 도트를 사용함으로써, 경화성 수지 조성물에 포함되는 또는 포함될 수 있는 반응 성분에 의해

서 S나 Se가 인발(引抜)되는 것을 방지할 수 있다.

[0038] 또, 양자 도트 (A)는, 상기의 화합물을 조합하여 코어셸 구조를 형성하고 있어도 된다. 이와 같은 조합으로서는, 코어가 CdSe이고, 셸이 ZnS인 미립자, 코어가 InP이고, 셸이 ZnSeS인 미립자 등을 들 수 있다.

[0039] 양자 도트 (A)의 에너지 상태는 그 크기에 의존하기 때문에, 입자경을 바꿈으로써 자유롭게 발광 파장을 선택하는 것이 가능하다. 예를 들면, CdSe만으로 구성되는 양자 도트의 경우, 입자경이 2.3 ㎚, 3.0 ㎚, 3.8 ㎚, 4.6 ㎚일 때의 형광 스펙트럼의 피크 파장은 각각 528 ㎚, 570 ㎚, 592 ㎚, 637 ㎚이다.

[0040] 또, 양자 도트 (A)로부터의 발광 광은 스펙트럼 폭이 좁고, 이와 같은 급준한 피크를 갖는 광을 조합함으로써, 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막을 포함하는 표시 장치에 있어서, 표시 가능한 색역(色域)을 확대시킬 수 있다. 또한, 양자 도트 (A)는 응답성이 높아, 광원으로부터 방사되는 광을 효율적으로 이용할 수 있다.

[0041] 경화성 수지 조성물은, 광원으로부터 방사되는 광에 의해 특정 파장의 광을 발광하는 양자 도트를 1종만을 함유하고 있어도 되고, 다른 파장의 광을 발광하는 양자 도트를 2종 이상 조합하여 함유하고 있어도 된다. 상기 특정 파장의 광으로서는, 예를 들면 적색광, 녹색광, 청색광을 들 수 있다.

[0042] 경화성 수지 조성물에 있어서의 양자 도트 (A)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 예를 들면 1 질량% 이상 60 질량% 이하이고, 바람직하게는 10 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 20 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 더욱더 바람직하게는 20 질량% 이상 40 질량% 이하이다.

[0043] 본 명세서에 있어서 고형분의 총량이란, 경화성 수지 조성물에 포함되는 성분 중, 용제 (G)를 제외한 성분의 합계를 의미한다. 경화성 수지 조성물의 고형분 중의 함유율은, 액체 크로마토그래피 또는 가스 크로마토그래피 등의 공지의 분석 수단으로 측정할 수 있다.

[0044] [2] 화합물 (B-1)

[0045] 화합물 (B-1)은 제 1 관능기 및 제 2 관능기를 갖는 화합물이다. 제 1 관능기는 카르복시기(-COOH)이고, 제 2 관능기는 카르복시기 또는 티올기(-SH)이다. 화합물 (B-1)은, 카르복시기 및/또는 티올기를 갖고 있기 때문에, 양자 도트 (A)에 배위하는 배위자로 될 수 있다.

[0046] 경화성 수지 조성물은, 화합물 (B-1)을 1종만 포함하고 있어도 되고 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

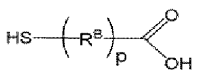
[0047] 화합물 (B-1)을 경화성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 당해 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 충분히 빠르게 할 수 있음과 함께, 당해 경화성 수지 조성물로부터 형성되는 경화막의 발광 강도(휘도)를 높일 수 있다. 이것은, 화합물 (B-1)이 갖는 카르복시기 및 티올기가 모두, 알칼리 현상액에 의한 높은 현상성을 경화성 수지 조성물에 부여할 수 있음과 함께, 양자 도트 (A)에 잘 배위하여 경화성 수지 조성물 중에 있어서의 양자 도트 (A)의 분산성을 높일 수 있기 때문이라고 생각된다. 특히 카르복시기는, 알칼리 현상액에 의한 현상성을 높이는 효과가 보다 높고, 티올기는, 양자 도트 (A)의 분산성을 높이는 효과가 보다 높다.

[0048] 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 것은, 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 것에도 기여할 수 있다. 이것은, 현상 공정 중의 경화막에의 물의 침투를 억제할 수 있기 때문이라고 생각된다.

[0049] 또, 화합물 (B-1)을 경화성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 경화막의 내용제성을 향상시킬 수 있고, 이에 의해, 후술의 실시예의 란에 따라서 측정되는 잔막률을 향상시킬 수 있다.

[0050] 화합물 (B-1)의 일례는, 하기 식 (B-1a)로 나타내어지는 화합물이다. 화합물 (B-1)은, 식 (B-1a)로 나타내어지는 화합물의 산 무수물이어도 된다.

[0051] [화학식 2]

[0052] 

(B-1a)

[0053] [식 중, R^B는 2가의 탄화수소기를 나타낸다. 복수의 R^B가 존재하는 경우, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다. 상기 탄화수소기는 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기가 복수 존재하는 경우, 그들은 동일해도 되고 달라도 되며, 그들은 서로 결합하여, 각각이 결합하는 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 된다. 상기 탄화수소기에 포함되는 $-CH_2-$는 -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO- 및 -NH-의 적어도 1개로 치환되어 있어도 된다.

[0054] p는 1~10의 정수를 나타낸다.]

[0055] R^B로 나타내어지는 2가의 탄화수소기로서는, 예를 들면 쇄상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0056] 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기상의 알칸디일기를 들 수 있고, 그 탄소수는 통상 1~50이고, 바람직하게는 1~20이고, 보다 바람직하게는 1~10이다.

[0057] 직쇄상 또는 분기상의 알칸디일기로서는, 예를 들면 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 프로판-1,2-디일기, 1-메틸부탄-1,3-디일기, 2-메틸프로판-1,3-디일기, 펜탄-1,4-디일기, 2-메틸부탄-1,4-디일기 등을 들 수 있다.

[0058] 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 단환식 또는 다환식의 시클로알칸디일기를 들 수 있고, 그 탄소수는 통상 3~50이고, 바람직하게는 3~20, 보다 바람직하게는 3~10이다.

[0059] 단환식 또는 다환식의 시클로알칸디일기로서는, 예를 들면 시클로부탄-1,3-디일기, 시클로펜탄-1,3-디일기, 시클로헥산-1,4-디일기, 노르보르난-1,4-디일기, 노르보르난-2,3-디일기, 노르보르난-2,5-디일기, 5-노르보르넨-2,3-디일기, 아다만탄-1,5-디일기, 아다만탄-2,6-디일 등을 들 수 있다.

[0060] 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들면 아렌디일기를 들 수 있고, 그 탄소수는 통상 6~20이다. 단환식 또는 다환식의 아렌디일기로서는, 예를 들면 벤젠디일기, 나프탈렌디일기, 안트라센디일기, 페난트렌디일기, 피렌디일기, 피리딘디일기, 피라진디일기, 피라졸디일기 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 1~50의 알킬기, 탄소수 3~50의 시클로알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기, 카르복시기, 아미노기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.

[0062] 탄소수 1~50의 알킬기로서는, 예를 들면 포화 또는 불포화의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 들 수 있다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 및 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.

[0063] 탄소수 3~50의 시클로알킬기로서는, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 및 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0064] 탄소수 6~20의 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 비페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 에틸페닐기 및 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0065] 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

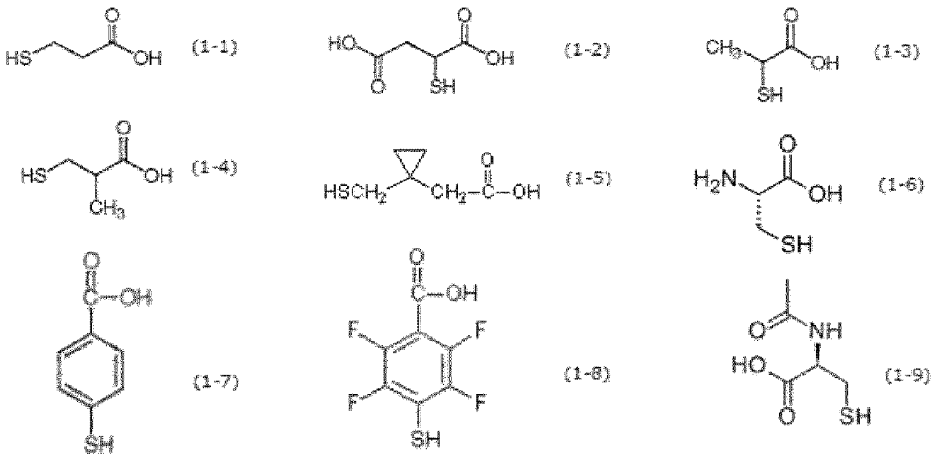
[0066] 상기 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기는, 바람직하게는 카르복시기, 아미노기 또는 할로겐 원자이다.

[0067] 상기 탄화수소기에 포함되는 $-CH_2-$가 -O-, -CO- 및 -NH-의 적어도 1개로 치환되는 경우, $-CH_2-$가 치환되는 것은, 바람직하게는 -CO- 및 -NH-의 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 -NH-이다.

[0068] p는 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0069] 식 (B-1a)로 나타내어지는 화합물로서는, 예를 들면, 하기 식 (1-1)~(1-9)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

[0070] [화학식 3]



[0071]

[0072] 식 (B-1a)로 나타내어지는 화합물의 구체예를 화학명으로 나타내면, 예를 들면 메르캅토아세트산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토부탄산, 4-메르캅토부탄산, 메르캅토숙신산, 메르캅토스테아르산, 메르캅토옥탄산, 4-메르캅토안식향산, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메르캅토안식향산, L-시스테인, N-아세틸-L-시스테인, 3-메르캅토프로피온산 3-메톡시부틸, 3-메르캅토-2-메틸프로피온산 등을 들 수 있다.

[0073] 그 중에서도 3-메르캅토프로피온산, 메르캅토숙신산이 바람직하다.

[0074] 화합물 (B-1)의 다른 일례는 다가 카르본산 화합물이며, 바람직하게는 상기 식 (B-1a)로 나타내어지는 화합물에 있어서, 식 (B-1a) 중의 -SH가 카르복시기(-COOH)로 치환된 화합물 (B-1b)를 들 수 있다.

[0075] 화합물 (B-1b)로서는, 예를 들면, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0076] 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 옥타플루오로아디프산, 아젤라산, 도데칸 2산, 테트라데칸 2산, 헥사데칸 2산, 헵타데칸 2산, 옥타데칸 2산, 노나데칸 2산, 도데카플루오로수베르산, 3-에틸-3-메틸글루타르산, 헥사플루오로글루타르산, trans-3-헥센 2산, 세바스산, 헥사데카플루오로세바스산, 아세틸렌디카르본산, trans-아코니트산, 1,3-아다만탄디카르본산, 비시클로[2.2.2]옥탄-1,4-디카르본산, cis-4-시클로헥센-1,2-디카르본산, 1,1-시클로프로판디카르본산, 1,1-시클로부탄디카르본산, cis- 또는 trans-1,3-시클로헥산디카르본산, cis- 또는 trans-1,4-시클로헥산디카르본산, 1,1-시클로펜탄 2아세트산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르본산, 데카히드로-1,4-나프탈렌디카르본산, 2,3-노르보르난디카르본산, 5-노르보르넨-2,3-디카르본산, 프탈산, 3-플루오로프탈산, 이소프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테레프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 2,5-디메틸테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 2,3-나프탈렌디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 1,1'-페로센디카르본산, 2,2'-비페닐디카르본산, 4,4'-비페닐디카르본산, 2,5-푸란디카르본산, 벤조페논-2,4'-디카르본산 1수화물, 벤조페논-4,4'-디카르본산, 2,3-피라진디카르본산, 2,3-피리딘디카르본산, 2,4-피리딘디카르본산, 3,5-피리딘디카르본산, 2,5-피리딘디카르본산,

[0077] 2,6-피리딘디카르본산, 3,4-피리딘디카르본산, 피라졸-3,5-디카르본산 1수화물, 4,4'-스틸벤디카르본산, 안트라퀴논-2,3-디카르본산, 4-(카르복시메틸)안식향산, 켈리돈산 1수화물, 아조벤젠-4,4'-디카르본산, 아조벤젠-3,3'-디카르본산, 클로렌드산, 1H-이미다졸-4,5-디카르본산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 1,10-비스(4-카르복시페녹시)데칸, 디프로필말론산, 디티오디글리콜산, 3,3'-디티오디프로피온산, 4,4'-디티오디부탄산, 4,4'-디카르복시디페닐에테르, 4,4'-디카르복시디페닐술폰, 에틸렌글리콜 비스(4-카르복시페닐)에테르, 3,4-에틸렌디옥시티오펜-2,5-디카르본산, 4,4'-이소프로필리덴디페녹시아세트산, 1,3-아세톤디카르본산, 메틸렌디살리실산, 5,5'-티오디살리실산, 트리스(2-카르복시에틸)이소시아누레이트, 테트라플루오로숙신산, α,α,α',α'-테트라메틸-1,3-벤젠디프로피온산, 1,3,5-벤젠트리카르본산 등.

[0078] 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 화합물 (B-1)의 분자량은, 바람직하게는 3000 이하이고, 보다 바람직하게는 2000 이하이고, 더 바람직하게는 1000 이하이고, 더욱더 바람직하게는 800 이하이고, 특히 바람직하게는 500 이하이다. 화합물 (B-1)의 분자량은 통상 100 이상이다.

[0079] 상기 분자량은 수평균 분자량이어도 되고 중량평균 분자량이어도 된다. 이 경우, 수평균 분자량 및 중량평균

분자량은 각각 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량평균 분자량이다.

[0080] 경화성 수지 조성물에 있어서 화합물 (B-1)은, 그 적어도 일부의 분자가 양자 도트 (A)에 배위해 있는 것이 바람직하고, 그 전부 또는 거의 모든 분자가 양자 도트 (A)에 배위해 있어도 된다. 즉, 경화성 수지 조성물은, 양자 도트 (A)에 배위해 있는 화합물 (B-1)을 포함하는 것이 바람직하지만, 양자 도트 (A)에 배위해 있는 화합물 (B-1)과 함께, 양자 도트 (A)에 배위해 있지 않은 화합물 (B-1)을 포함하고 있어도 된다.

[0081] 양자 도트 (A)에 배위해 있는 화합물 (B-1)을 포함하는 것은, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다. 화합물 (B-1)은 통상 제 1 관능기 및/또는 제 2 관능기를 개재하여 양자 도트 (A)에 배위할 수 있다. 화합물 (B-1)은, 예를 들면 양자 도트 (A)의 표면에 배위할 수 있다.

[0082] 경화성 수지 조성물 중의 양자 도트 (A)에 대한 화합물 (B-1)의 함유량비는, 질량비로, 바람직하게는 0.001 이상 1 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 이상 0.5 이하이고, 더 바람직하게는 0.02 이상 0.1 이하이다. 당해 함유량비가 이 범위에 있으면, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다.

[0083] 경화성 수지 조성물에 있어서의 화합물 (B-1)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량% 이상 20 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 0.2 질량% 이상 8 질량% 이하이고, 더욱더 바람직하게는 0.2 질량% 이상 5 질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 이상 4 질량% 이하이다.

[0084] [3] 화합물 (B-2)

[0085] 경화성 수지 조성물은, 화합물 (B-1)에 추가하여 화합물 (B-2)를 추가로 포함할 수 있다. 화합물 (B-2)는, 화합물 (B-1)과는 다른 화합물 (B-2)로서, 폴리알킬렌글리콜 구조를 포함하고, 또한 극성기를 분자 말단에 갖는 화합물이다. 분자 말단이란, 화합물 (B-2) 중, 가장 긴 탄소쇄(탄소쇄 중의 탄소 원자는, 산소 원자 등의 기타의 원자로 치환되어 있어도 된다.)의 말단인 것이 바람직하다.

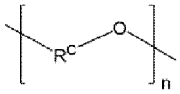
[0086] 경화성 수지 조성물은, 화합물 (B-2)를 1종만 포함하고 있어도 되고 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0087] 또한, 폴리알킬렌글리콜 구조를 포함하고, 상기 제 1 관능기 및 제 2 관능기를 갖는 화합물은, 화합물 (B-1)에 속하는 것으로 한다.

[0088] 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 경화성 수지 조성물은, 화합물 (B-2)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0089] 폴리알킬렌글리콜 구조란, 하기 식:

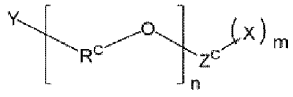
[0090] [화학식 4]

[0091] 

[0092] 으로 나타내어지는 구조를 말한다(n은 2 이상의 정수). 식 중, R^C는 알킬렌기이며, 예를 들면 에틸렌기, 프로필렌기 등을 들 수 있다.

[0093] 화합물 (B-2)의 구체예로서, 하기 식 (B-2a)로 나타내어지는 폴리알킬렌글리콜계 화합물을 들 수 있다.

[0094] [화학식 5]

[0095] 

(B-2a)

[0096] 식 (B-2a) 중, X는 극성기이고, Y는 1가의 기이고, Z^C는 2가 또는 3가의 기이다. n은 2 이상의 정수이다. m은

1 또는 2이다. R^C는 알킬렌기이다.

[0097] 경화성 수지 조성물에 있어서 화합물 (B-2)는, 그 적어도 일부의 분자가 양자 도트 (A)에 배위해 있는 것이 바람직하고, 그 전부 또는 거의 모든 분자가 양자 도트 (A)에 배위해 있어도 된다. 즉, 경화성 수지 조성물은, 양자 도트 (A)에 배위해 있는 화합물 (B-2)를 포함하는 것이 바람직하지만, 양자 도트 (A)에 배위해 있는 화합물 (B-2)와 함께, 양자 도트 (A)에 배위해 있지 않은 화합물 (B-2)를 포함하고 있어도 된다.

[0098] 양자 도트 (A)에 배위해 있는 화합물 (B-2)를 포함하는 것은, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다. 화합물 (B-2a)는 통상 극성기 X를 개재하여 양자 도트 (A)에 배위할 수 있다. 기 Y가 극성기를 포함하는 경우, 화합물 (B-2a)는, 기 Y의 극성기를 개재하여, 또는 극성기 X 및 기 Y의 극성기를 개재하여 양자 도트 (A)에 배위할 수도 있다. 화합물 (B-2)는, 예를 들면 양자 도트 (A)의 표면에 배위할 수 있다.

[0099] 극성기 X는, 티올기(-SH), 카르복시기(-COOH) 및 아미노기($-NH_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기인 것이 바람직하다. 당해 군으로부터 선택되는 극성기는, 양자 도트 (A)에의 배위성을 높이는 면에서 유리하게 될 수 있다. 그 중에서도, 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 극성기 X는, 티올기 및 카르복시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기인 것이 보다 바람직하다.

[0100] 기 Y는 1가의 기이다. 기 Y로서는 특별히 제한되지 않고, 치환기(N, O, S, 할로겐 원자 등)를 갖고 있어도 되는 1가의 탄화수소기를 들 수 있다. 당해 탄화수소기에 포함되는 $-CH_2-$는, -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NH-, -NH- 등에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0101] 상기 탄화수소기의 탄소수는, 예를 들면 1 이상 12 이하이다. 당해 탄화수소기는 불포화 결합을 갖고 있어도 된다.

[0102] 기 Y로서는, 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 구조를 갖는 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기; 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 구조를 갖는 탄소수 1 이상 12 이하의 알콕시기 등을 들 수 있다. 당해 알킬기 및 알콕시기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상 8 이하이고, 보다 바람직하게는 1 이상 6 이하이고, 더 바람직하게는 1 이상 4 이하이다. 당해 알킬기 및 알콕시기에 포함되는 $-CH_2-$는, -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NH-, -NH- 등에 의해 치환되어 있어도 된다. 그 중에서도 기 Y는, 탄소수가 1 이상 4 이하인 직쇄상 또는 분기쇄상의 알콕시기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 이상 4 이하인 직쇄상의 알콕시기인 것이 보다 바람직하다.

[0103] 기 Y는 극성기를 포함하고 있어도 된다. 당해 극성기로서는, 티올기(-SH), 카르복시기(-COOH) 및 아미노기($-NH_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 들 수 있다. 단, 상술한 대로, 폴리알킬렌글리콜 구조를 포함하고, 상기 제 1 관능기 및 제 2 관능기를 갖는 화합물은, 화합물 (B-1)에 속하는 것으로 한다. 당해 극성기는 바람직하게는 기 Y의 말단에 배치된다.

[0104] 기 Z^C는 2가 또는 3가의 기이다. 기 Z^C로서는 특별히 제한되지 않고, 헤테로 원자(N, O, S, 할로겐 원자 등)를 포함하고 있어도 되는 2가 또는 3가의 탄화수소기를 들 수 있다. 당해 탄화수소기의 탄소수는, 예를 들면 1 이상 24 이하이다. 당해 탄화수소기는 불포화 결합을 갖고 있어도 된다.

[0105] 2가의 기인 기 Z^C로서는, 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 구조를 갖는 탄소수 1 이상 24 이하의 알킬렌기; 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 구조를 갖는 탄소수 1 이상 24 이하의 알케닐렌기 등을 들 수 있다. 당해 알킬기 및 알케닐렌기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상 12 이하이고, 보다 바람직하게는 1 이상 8 이하이고, 더 바람직하게는 1 이상 4 이하이다. 당해 알킬기 및 알케닐렌기에 포함되는 $-CH_2-$는, -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NH-, -NH- 등에 의해 치환되어 있어도 된다. 3가의 기인 기 Z^C의 예로서는, 상기 2가의 기인 기 Z^C로부터 수소 원자를 1개 제외한 기를 들 수 있다.

[0106] 기 Z^C는 분기 구조를 갖고 있어도 된다. 분기 구조를 갖는 기 Z^C는, 상기 식 (B-2a)에 나타내어지는 폴리알킬렌글리콜 구조를 포함하는 분기쇄와는 다른 분기쇄에 있어서, 상기 식 (B-2a)에 나타내어지는 폴리알킬렌글리콜 구조와는 다른 폴리알킬렌글리콜 구조를 갖고 있어도 된다.

[0107] 그 중에서도, 기 Z^C는, 탄소수가 1 이상 6 이하인 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수

가 1 이상 4 이하인 직쇄상의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0108] R^C는 알킬렌기이며, 탄소수가 1 이상 6 이하인 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 이상 4 이하인 직쇄상의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0109] 식 (B-2a) 중의 n은 2 이상의 정수이고, 바람직하게는 2 이상 540 이하이고, 보다 바람직하게는 2 이상 120 이하이고, 더 바람직하게는 2 이상 60 이하이다.

[0110] 화합물 (B-2)의 분자량은, 예를 들면 150 이상 10000 이하 정도일 수 있지만, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 150 이상 5000 이하인 것이 바람직하고, 150 이상 4000 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0111] 상기 분자량은 수평균 분자량이어도 되고 중량평균 분자량이어도 된다. 이 경우, 수평균 분자량 및 중량평균 분자량은 각각 GPC에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량평균 분자량이다.

[0112] 경화성 수지 조성물 중의 양자 도트 (A)에 대한 화합물 (B-2)의 함유량비는, 질량비로, 바람직하게는 0.001 이상 2 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 이상 1.5 이하이고, 더 바람직하게는 0.1 이상 1 이하이다. 당해 함유량비가 이 범위에 있으면, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다.

[0113] 경화성 수지 조성물은, 화합물 (B-1) 및 화합물 (B-2) 이외의 화합물로서, 양자 도트 (A)에 대한 배위능을 갖는 화합물 (B-3)을 추가로 포함할 수 있다.

[0114] 화합물 (B-3)으로서는 유기산, 유기 아민 화합물, 티올 화합물 등을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 화합물 (B-1), 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)을 총칭하여 화합물 (B)라고 하는 경우가 있다.

[0115] 또한, 화합물 (B-3)에, 수지 (C), 광중합성 화합물 (D), 광중합개시제 (E), 광중합개시 조제 (E1), 산화방지제 (F), 용제 (G), 레벨링제 (H) 및 광산란제 (I)는 포함되지 않는다.

[0116] 경화성 수지 조성물이 화합물 (B-3)을 추가로 포함하는 경우, 양자 도트 (A)의 함유량에 대한 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 합계 함유량의 비는, 질량비로, 바람직하게는 0.001 이상 2 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 이상 1.5 이하이고, 더 바람직하게는 0.1 이상 1 이하이다. 당해 함유량비가 이 범위에 있으면, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다.

[0117] 경화성 수지 조성물 중의 화합물 (B-1)에 대한 화합물 (B-2)의 함유량비는, 질량비로, 바람직하게는 1 이상 50 이하이고, 보다 바람직하게는 5 이상 40 이하이고, 더 바람직하게는 10 이상 25 이하이다. 당해 함유량비가 이 범위에 있으면, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다.

[0118] 화합물 (B-1)의 분자량은, 화합물 (B-2)의 분자량보다 작은 것이 바람직하다. 경화성 수지 조성물이 화합물 (B-3)을 추가로 포함하는 경우, 화합물 (B-1)의 분자량은, 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 적어도 일방(一方)보다 분자량이 작은 것이 바람직하다. 이와 같은 분자량의 관계를 충족하는 것은, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다.

[0119] 경화성 수지 조성물에 있어서의 화합물 (B-2)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 빠르게 하는 관점 및 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량% 이상 40 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상 20 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 1 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 더욱더 바람직하게는 2 질량% 이상 10 질량% 이하이다.

[0120] [4] 수지 (C)

[0121] 수지 (C)로서는 이하의 수지 [K1]~[K4] 등을 들 수 있다.

[0122] 수지 [K1]; 불포화 카르본산 및 불포화 카르본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 (a)(이하, 「(a)」라고도 한다.)와, (a)와 공중합 가능한 단량체 (c)(단, (a)와는 다르다.)(이하, 「(c)」라고도 한다.)의 공중합체;

[0123] 수지 [K2]; (a)와 (c)의 공중합체에 탄소수 2~4의 환상 에테르 구조와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체 (b)(이하, 「(b)」라고도 한다.)를 반응시킨 수지;

[0124] 수지 [K3]; (b)와 (c)의 공중합체에 (a)를 반응시킨 수지;

[0125] 수지 [K4]; (b)와 (c)의 공중합체에 (a)를 반응시키고, 추가로 카르본산 무수물을 반응시킨 수지.

[0126] (a)로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 크로톤산, o-, m-, p-비닐안식향산 등의 불포화 모노카르본산;

[0127] 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산, 3-비닐프탈산, 4-비닐프탈산, 3,4,5,6-테트라히드로프탈산, 1,2,3,6-테트라히드로프탈산, 디메틸테트라히드로프탈산, 1,4-시클로헥센디카르본산 등의 불포화 디카르본산;

[0128] 메틸-5-노르보르넨-2,3-디카르본산, 5-카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-6-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등의 카르복시기를 함유하는 비시클로 불포화 화합물;

[0129] 무수 말레산, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 3-비닐프탈산 무수물, 4-비닐프탈산 무수물, 3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물, 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물, 디메틸테트라히드로프탈산 무수물, 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 무수물 등의 불포화 디카르본산 무수물;

[0130] 숙신산 모노〔2-(메타)아크릴로일옥시에틸〕, 프탈산 모노〔2-(메타)아크릴로일옥시에틸〕 등의 2가 이상의 다가 카르본산의 불포화 모노〔(메타)아크릴로일옥시알킬〕에스테르;

[0131] α-(히드록시메틸)(메타)아크릴산과 같은, 동일 분자 중에 히드록시기 및 카르복시기를 함유하는 불포화 (메타)아크릴레이트

[0132] 등을 들 수 있다.

[0133] 이들 중, 공중합 반응성의 점이나 얻어지는 수지의 알칼리 수용액에의 용해성의 점에서, (메타)아크릴산, 무수말레산 등이 바람직하다.

[0134] 본 명세서에 있어서 (메타)아크릴산이란, 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 의미한다. 「(메타)아크릴로일」, 「(메타)아크릴레이트」 등에 있어서도 마찬가지이다.

[0135] (b)는, 예를 들면, 탄소수 2~4의 환상 에테르 구조(예를 들면, 옥시란환, 옥세탄환 및 테트라히드로푸란환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종)와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체이다. (b)는, 탄소수 2~4의 환상 에테르 구조와 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 단량체인 것이 바람직하다.

[0136] (b)로서는, 예를 들면 글리시딜(메타)아크릴레이트, β-메틸글리시딜(메타)아크릴레이트, β-에틸글리시딜(메타)아크릴레이트, 글리시딜비닐에테르, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-o-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-m-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-p-비닐벤질글리시딜에테르, 2,3-비스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,4-비스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,5-비스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,6-비스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,3,4-트리스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,3,5-트리스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,3,6-트리스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 3,4,5-트리스(글리시딜옥시메틸)스티렌, 2,4,6-트리스(글리시딜옥시메틸)스티렌 등의 옥시란환과 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체;

[0137] 3-메틸-3-메타크릴로일옥시메틸옥세탄, 3-메틸-3-아크릴로일옥시메틸옥세탄, 3-에틸-3-메타크릴로일옥시메틸옥세탄, 3-에틸-3-아크릴로일옥시메틸옥세탄, 3-메틸-3-메타크릴로일옥시에틸옥세탄, 3-메틸-3-아크릴로일옥시에틸옥세탄, 3-에틸-3-메타크릴로일옥시에틸옥세탄, 3-에틸-3-아크릴로일옥시에틸옥세탄 등의 옥세탄환과 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체;

[0138] 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트(예를 들면, 비스코트 V#150, 오사카유기화학공업(주) 제), 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트 등의 테트라히드로푸란환과 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체

[0139] 등을 들 수 있다.

[0140] 수지 [K2]~[K4]의 제조시의 반응성이 높고, 미반응의 (b)가 잔존하기 어려운 것으로부터, (b)로서는, 옥시란환과 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체가 바람직하다.

[0141] (c)로서는, 예를 들면 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, sec-부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트,

라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 시클로펜틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일(메타)아크릴레이트(당해 기술 분야에서는, 관용명으로서 「디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트」라고 불리고 있다. 또, 「트리시클로데실(메타)아크릴레이트」라고 하는 경우가 있다.), 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데센-8-일(메타)아크릴레이트(당해 기술 분야에서는, 관용명으로서 「디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트」라고 불리고 있다.), 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 프로파르길(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 나프틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르;

[0142] 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 히드록시기 함유 (메타)아크릴산 에스테르;

[0143] 말레산 디에틸, 푸마르산 디에틸, 이타콘산 디에틸 등의 디카르본산 디에스테르;

[0144] 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(히드록시메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시메틸-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-tert-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-시클로헥실옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-비스(tert-부톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-비스(시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등의 비시클로 불포화 화합물;

[0145] N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-숙신이미딜-3-말레이미드벤조에이트, N-숙신이미딜-4-말레이미드부티레이트, N-숙신이미딜-6-말레이미드카프로에이트, N-숙신이미딜-3-말레이미드프로피오네이트, N-(9-아크리디닐)말레이미드 등의 디카르보닐이미드 유도체;

[0146] 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산 비닐, 1,3-부타디엔이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔

[0147] 등을 들 수 있다.

[0148] 이들 중, 공중합 반응성 및 수지 (C)의 내열성의 점에서, 스티렌, 비닐톨루엔, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등이 바람직하다.

[0149] 수지 [K1]에 있어서, 각각에 유래하는 구조 단위의 비율은, 수지 [K1]을 구성하는 전체 구조 단위 중,

[0150] (a)에 유래하는 구조 단위; 2 몰% 이상 60 몰% 이하

[0151] (c)에 유래하는 구조 단위; 40 몰% 이상 98 몰% 이하

[0152] 인 것이 바람직하고,

[0153] (a)에 유래하는 구조 단위; 10 몰% 이상 50 몰% 이하

[0154] (c)에 유래하는 구조 단위; 50 몰% 이상 90 몰% 이하

[0155] 인 것이 보다 바람직하다.

[0156] 수지 [K1]의 구조 단위의 비율이 상기의 범위에 있으면, 경화성 수지 조성물의 보존안정성, 경화성 수지 조성물의 현상성, 및 얻어지는 경화 패턴의 내용제성이 우수한 경향이 있다.

[0157] 본 명세서에 있어서 경화 패턴이란, 경화막의 일 태양이며, 패턴상으로 형성된 경화막을 말한다.

[0158] 수지 [K1]은, 예를 들면, 문헌 「고분자 합성의 실험법」(오츠 타카유키 저 발행소 (주)화학동인 제 1 판 제 1 쇄 1972년 3월 1일 발행)에 기재된 방법 및 당해 문헌에 기재된 인용문헌을 참고로 하여 제조할 수 있다.

[0159] 구체적으로는, (a) 및 (c)의 소정량, 중합개시제 및 용제 등을 반응 용기 중에 넣어, 예를 들면, 질소에 의해 산소를 치환함으로써, 탈산소 분위기로 하고, 교반하면서, 가열 및 보온하는 방법을 들 수 있다.

[0160] 여기에서 이용되는 중합개시제 및 용제 등은, 특별히 한정되지 않고, 당해 분야에서 통상 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 중합개시제로서는 아조 화합물(2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등)이나 유기 과산화물(벤조일퍼옥사이드 등)을 들 수 있고, 용제로서는, 각 모노머를 용해하는 것이면 되고, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 포함되어 있어도 되는 용제 (G)로서 후술하는 용제 등을 들 수 있다.

[0161] 얻어진 공중합체는, 반응 후의 용액을 그대로 사용해도 되고, 농축 또는 희석한 용액을 사용해도 되고, 재침전 등의 방법으로 고체(분체)로서 취출(取出)한 것을 사용해도 된다. 중합시의 용제로서 후술의 용제 (G)를 사용하면, 반응 후의 용액을 그대로 경화성 수지 조성물의 조제에 사용할 수 있기 때문에, 경화성 수지 조성물의 제조 공정을 간략화할 수 있다.

[0162] 수지 [K2]는, (a)와 (c)의 공중합체에, (b)가 갖는 탄소수 2~4의 환상 에테르를 (a)가 갖는 카르본산 및/또는 카르본산 무수물에 부가시킴으로써 제조할 수 있다.

[0163] 먼저 (a)와 (c)의 공중합체를, 수지 [K1]의 제조 방법으로서 기재한 방법과 마찬가지로 하여 제조한다. 이 경우, 각각에 유래하는 구조 단위의 비율은, 수지 [K1]에 대하여 서술한 비율과 동일한 것이 바람직하다.

[0164] 다음으로, 상기 공중합체 중의 (a)에 유래하는 카르본산 및/또는 카르본산 무수물의 일부에, (b)가 갖는 탄소수 2~4의 환상 에테르를 반응시킨다.

[0165] (a)와 (c)의 공중합체의 제조에 계속하여, 플라스크 내 분위기를 질소로부터 공기로 치환하고, (b), 카르본산 또는 카르본산 무수물과 환상 에테르와의 반응 촉매(예를 들면 유기 인 화합물, 금속 착체, 아민 화합물 등) 및 중합금지제(예를 들면 하이드로퀴논 등) 등의 존재 하, 예를 들면 60℃ 이상 130℃ 이하에서, 1~10시간 반응함으로써, 수지 [K2]를 제조할 수 있다.

[0166] (b)의 사용량은, (a) 100 몰에 대하여, 바람직하게는 5 몰 이상 80 몰 이하이고, 보다 바람직하게는 10 몰 이상 75 몰 이하이다. 이 범위로 함으로써, 경화성 수지 조성물의 보존안정성, 경화성 수지 조성물의 현상성, 및, 얻어지는 경화 패턴의 내용제성, 내열성, 기계강도 및 감도의 밸런스가 양호해지는 경향이 있다.

[0167] 반응 촉매로서의 유기 인 화합물로서는, 예를 들면 트리페닐포스핀 등을 들 수 있다. 반응 촉매로서의 아민 화합물로서는, 예를 들면 지방족 제3급 아민 화합물 또는 지방족 제4급 암모늄염 화합물 등이 사용 가능하며, 그 구체예로서는, 예를 들면 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 트리에틸아민, 테트라부틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄클로라이드 등을 들 수 있다. 경화성 수지 조성물의 현상성 및 경화막의 발광 강도의 관점에서, 반응 촉매는 바람직하게는 유기 인 화합물이다.

[0168] 반응 촉매의 사용량은, (a), (b) 및 (c)의 합계량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상 5 질량부 이하이다.

[0169] 중합금지제의 사용량은, (a), (b) 및 (c)의 합계량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상 5 질량부 이하이다.

[0170] 도입 방법, 반응 온도 및 시간 등의 반응 조건은, 제조 설비나 중합에 의한 발열량 등을 고려하여 적절히 조정할 수 있다. 또한, 중합 조건과 마찬가지로, 제조 설비나 중합에 의한 발열량 등을 고려하여, 도입 방법이나 반응 온도를 적절히 조정할 수 있다.

[0171] 수지 [K3]은, 제 1 단계로서, 상술한 수지 [K1]의 제조 방법과 마찬가지로 하여, (b)와 (c)의 공중합체를 얻는다. 상기와 마찬가지로, 얻어진 공중합체는, 반응 후의 용액을 그대로 사용해도 되고, 농축 또는 희석한 용액을 사용해도 되고, 재침전 등의 방법으로 고체(분체)로서 취출한 것을 사용해도 된다.

[0172] (b) 및 (c)에 유래하는 구조 단위의 비율은, 상기 공중합체를 구성하는 전체 구조 단위의 합계 몰수에 대하여, 각각,

[0173] (b)에 유래하는 구조 단위; 5 몰% 이상 95 몰% 이하

[0174] (c)에 유래하는 구조 단위; 5 몰% 이상 95 몰% 이하

[0175] 인 것이 바람직하고,

[0176] (b)에 유래하는 구조 단위; 10 몰% 이상 90 몰% 이하

[0177] (c)에 유래하는 구조 단위; 10 몰% 이상 90 몰% 이하

[0178] 인 것이 보다 바람직하다.

[0179] 수지 [K3]은, 수지 [K2]의 제조 방법과 마찬가지의 조건으로 (b)와 (c)의 공중합체가 갖는 (b)에 유래하는 환상 에테르에, (a)가 갖는 카르본산 또는 카르본산 무수물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0180] 상기 공중합체에 반응시키는 (a)의 사용량은, (b) 100 몰에 대하여, 5 몰 이상 80 몰 이하가 바람직하다.

[0181] 수지 [K4]는, 수지 [K3]에, 추가로 카르본산 무수물을 반응시킨 수지이다. 환상 에테르와 카르본산 또는 카르본산 무수물과의 반응에 의해 발생하는 히드록시기에, 카르본산 무수물을 반응시킨다.

[0182] 카르본산 무수물로서는, 예를 들면 무수 말레산, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 3-비닐프탈산 무수물, 4-비닐프탈산 무수물, 3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물, 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물, 디메틸테트라히드로프탈산 무수물, 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 무수물 등을 들 수 있다.

[0183] 카르본산 무수물의 사용량은, (a)의 사용량 1 몰에 대하여, 0.5~1 몰이 바람직하다.

[0184] 수지 [K1], 수지 [K2], 수지 [K3] 및 수지 [K4]로서는, 예를 들면, 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체, 스티렌/(메타)아크릴산 공중합체 등의 수지 [K1];

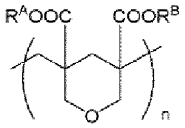
[0185] 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체에 글리시딜(메타)아크릴레이트를 부가시킨 수지, 트리시클로데실(메타)아크릴레이트/스티렌/(메타)아크릴산 공중합체에 글리시딜(메타)아크릴레이트를 부가시킨 수지, 트리시클로데실(메타)아크릴레이트/벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체에 글리시딜(메타)아크릴레이트를 부가시킨 수지 등의 수지 [K2]; 트리시클로데실(메타)아크릴레이트/글리시딜(메타)아크릴레이트의 공중합체에 (메타)아크릴산을 반응시킨 수지, 트리시클로데실(메타)아크릴레이트/스티렌/글리시딜(메타)아크릴레이트의 공중합체에 (메타)아크릴산을 반응시킨 수지 등의 수지 [K3]; 트리시클로데실(메타)아크릴레이트/글리시딜(메타)아크릴레이트의 공중합체에 (메타)아크릴산을 반응시킨 수지에 추가로 테트라히드로프탈산 무수물을 반응시킨 수지 등의 수지 [K4] 등을 들 수 있다.

[0186] 그 중에서도 수지 (C)는, 수지 [K2], 수지 [K3] 및 수지 [K4]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0187] 수지 (C)의 추가적인 예로서, 일본 공개특허 특개2018-123274호 공보에 기재된 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다. 당해 알칼리 가용성 수지로서는, 측쇄에 이중 결합을 가짐과 함께, 주쇄에, 하기 식 (I)로 나타내어지는 구성 단위 (α)와, 하기 식 (II)로 나타내어지는 구성 단위 (β)를 포함하고, 추가로 산기를 포함하는 중합체(이하, 「수지 (Ca)」라고도 한다.)를 들 수 있다.

[0188] 산기는, 예를 들면 수지 (Ca)가, 산기 함유 단량체(예를 들면 (메타)아크릴산 등)에 유래하는 구성 단위 (γ)를 포함함으로써, 수지 중에 도입된 것일 수 있다. 수지 (Ca)는, 바람직하게는 주쇄 골격에 구성 단위 (α), (β) 및 (γ)를 포함한다.

[0189] [화학식 6]

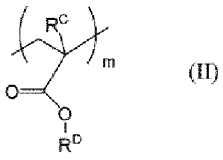
[0190] 

(I)

[0191] [식 중, R^A 및 R^B는, 동일 또는 다르고, 수소 원자 또는 탄소수 1~25의 탄화수소기를 나타낸다.

[0192] n은, 식 (I)로 나타내어지는 구성 단위의 평균 반복단위 수를 나타내고, 1 이상의 수이다.]

[0193] [화학식 7]



(II)

[0194]

[0195] [식 중, R^C는, 동일 또는 다르고, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^D는, 동일 또는 다르고, 탄소수 4~20의 직쇄상 또는 분기쇄상 탄화수소기를 나타낸다. m은, 식 (II)로 나타내어지는 구성 단위의 평균 반복단위 수를 나타내고, 1 이상의 수이다.]

[0196] 수지 (Ca)에 있어서, 구성 단위 (α)의 함유 비율은, 수지 (Ca)의 내열성이나 보존안정성의 관점에서, 수지 (Ca)의 주쇄 골격을 부여하는 전 단량체 단위의 총량 100 질량%에 대하여, 예를 들면 0.5 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 바람직하게는 1 질량% 이상 40 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상 30 질량% 이하이다. 식 (I) 중의 n은, 수지 (Ca) 중의 구성 단위 (α)의 평균 반복단위 수를 나타내고, 구성 단위 (α)의 함유 비율이 상기 범위 내가 되도록 n을 설정할 수 있다.

[0197] 구성 단위 (β)의 함유 비율은, 경화막의 내용제성의 관점에서, 수지 (Ca)의 주쇄 골격을 부여하는 전 단량체 단위의 총량 100 질량%에 대하여, 예를 들면 10 질량% 이상 90 질량% 이하이고, 바람직하게는 20 질량% 이상 80 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상 75 질량% 이하이다. 식 (II) 중의 m은, 수지 (Ca) 중의 구성 단위 (β)의 평균 반복단위 수를 나타내고, 구성 단위 (β)의 함유 비율이 상술한 범위 내가 되도록 m을 설정할 수 있다.

[0198] 구성 단위 (γ)의 함유 비율은, 알칼리 물질에 대한 수지 (Ca)의 가용성이나 용제 (G)에 대한 수지 (Ca)의 용해성의 관점에서, 수지 (Ca)의 주쇄 골격을 부여하는 전 단량체 단위의 총량 100 질량%에 대하여, 예를 들면 0.5 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 바람직하게는 2 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상 45 질량% 이하이다.

[0199] 수지 (C)는, 상술의 수지 [K1], 수지 [K2], 수지 [K3], 수지 [K4] 및 수지 (Ca)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0200] 수지 (C)의 추가적인 예로서, 폴리알킬렌글리콜 화합물을 들 수 있다. 폴리알킬렌글리콜 화합물로서는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 폴리알킬렌글리콜 화합물은, 경화성 수지 조성물 중의 양자 도트 (A)의 분산성을 보다 높이는 면에서 유리하다.

[0201] 수지 (C)는, GPC에 의해서 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량이, 바람직하게는 9000 이하이다. 수지 (C)가 상기 중량평균 분자량을 가짐으로써, 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 향상할 수 있음과 함께 발광 강도가 높은 경화막이 얻어지는 경향이 있다.

[0202] 수지 (C)의 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은, 예를 들면 1000 이상 9000 이하이고, 경화성 수지 조성물의 현상 속도 및 경화막의 발광 강도의 관점에서, 바람직하게는 2000 이상 8500 이하이고, 보다 바람직하게는 3000 이상 8500 이하이다.

[0203] 수지 (C)의 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은, 후술의 실시예의 란에 있어서의 측정 방법에 따라서 측정된다.

[0204] 수지 (C)의 중량평균 분자량을 상기 범위로 하기 위하여, 이용하는 원료의 선택, 도입 방법, 반응 온도 및 시간 등의 반응 조건을 적절히 조합하여 조정할 수 있다.

[0205] GPC에 의해서 측정되는 수지 (C)의 분자량 분포 [중량평균 분자량(Mw)/수평균 분자량(Mn)]은, 예를 들면 1.0 이상 6.0 이하이고, 경화성 수지 조성물의 현상성의 관점에서, 바람직하게는 1.2 이상 4.0 이하이다.

[0206] 수지 (C)가 상술의 수지 [K1], 수지 [K2], 수지 [K3], 수지 [K4] 및 수지 (Ca)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 수지 (C)의 산가는, 고형분을 기준으로 하여, 바람직하게는 90 mgKOH/g 이상 150 mgKOH/g 이하이다. 산가가 90 mgKOH/g 미만인 경우, 알칼리 현상액에 대한 경화성 수지 조성물의 용해성이 낮아져, 기판에 잔사를 남길 우려가 있고, 산가가 150 mgKOH/g을 초과하는 경우에는, 현상에 의해서 얻어지는 경화 패턴의 박리가 일어날 가능성이 높아진다.

[0207] 수지 (C)의 상기 산가는, 경화성 수지 조성물의 현상성의 관점에서, 바람직하게는 95 mgKOH/g 이상 140 mgKOH/g 이하이고, 보다 바람직하게는 100 mgKOH/g 이상 130 mgKOH/g 이하이다.

[0208] 산가는, 수지 (C) 1 g을 중화하는 데에 필요한 수산화칼륨의 양(mg)으로서 측정되는 값이며, 예를 들면 수산화칼륨 수용액을 이용하여 적정함으로써 구할 수 있다. 수지 (C)의 산가는, 후술의 실시예의 란에 있어서의 측정 방법에 따라서 측정된다.

[0209] 수지 (C)가 상술의 수지 [K1], 수지 [K2], 수지 [K3], 수지 [K4] 및 수지 (Ca)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 수지 (C)는, 이중 결합 당량이, 예를 들면 300 g/eq 이상 2000 g/eq 이하, 바람직하게는 500 g/eq 이상 1500 g/eq 이하인 수지를 포함할 수 있다. 수지 (C)가 300 g/eq 이상 2000 g/eq 이하의 이중 결합 당량을 갖는 수지를 포함함으로써, 경화 패턴을 제조하는 공정 중에 소광(消光)되는 현상이 방지되기 쉬워지는 경향이 있다. 수지 (C)가 2000 g/eq를 초과하는 이중 결합 당량을 갖는 수지를 포함하는 경우, 수지 (C)는, 양자 도트 (A)를 효과적으로 보호하는 능력이 저하되는 경향이 있다. 수지 (C)가 300 g/eq 미만의 이중 결합 당량을 갖는 수지를 포함하는 경우, 현상시에 용해되지 않고 경화 패턴이 박리되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0210] 300 g/eq 이상 2000 g/eq 이하의 이중 결합 당량을 갖는 수지로서는, (메타)아크릴계 수지를 들 수 있다. 수지 (C)가 상술의 수지 [K1], 수지 [K2], 수지 [K3], 수지 [K4] 및 수지 (Ca)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 수지 (C)는 바람직하게는 (메타)아크릴계 수지로 이루어진다.

[0211] 경화성 수지 조성물에 있어서의 수지 (C)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 예를 들면 5 질량% 이상 80 질량% 이하이고, 바람직하게는 10 질량% 이상 70 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 13 질량% 이상 60 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 17 질량% 이상 55 질량% 이하이다. 수지 (C)의 함유율이 상기 범위 이내인 경우, 양자 도트 (A)가 분산되기 쉬워지고, 또한, 경화 패턴을 제조하는 공정 중에 발광 효율을 높게 유지하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0212] 경화성 수지 조성물에 있어서, 후술하는 광중합성 화합물 (D)에 대한 수지 (C)의 질량비(고형분비)는, 예를 들면 1 이상이고, 경화성 수지 조성물의 현상성 및 경화막의 발광 강도의 관점에서, 바람직하게는 1.5 이상이고, 보다 바람직하게는 2 이상이고, 더 바람직하게는 2.5 이상이다.

[0213] [5] 광중합성 화합물 (D)

[0214] 광중합성 화합물 (D)는, 후술하는 광중합개시제 (E)로부터 발생한 활성 라디칼, 산 등에 의해서 중합할 수 있는 화합물이며, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물이다.

[0215] 그 중에서도 광중합성 화합물 (D)는, 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 중합성 화합물인 것이 바람직하다. 광중합성 화합물 (D)의 중량평균 분자량은, 바람직하게는 150 이상 2900 이하, 보다 바람직하게는 250 이상 1500 이하이다.

[0216] 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 중합성 화합물로서는, 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고, 또한, 카르복시기를 갖는 광중합성 화합물 (Da), 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고, 또한, 카르복시기를 갖지 않는 광중합성 화합물 (Db)를 들 수 있다. 광중합성 화합물 (D)는, 광중합성 화합물 (Da) 및 광중합성 화합물 (Db)의 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 광중합성 화합물 (Da)를 2종 이상, 광중합성 화합물 (Db)를 2종 이상, 또는 광중합성 화합물 (Da)의 적어도 1종과 광중합성 화합물 (Db)의 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.

[0217] 광중합성 화합물 (D)가 광중합성 화합물 (Da)를 포함함으로써, 경화성 수지 조성물에 있어서의 양자 도트 (A)의 분산성을 향상시킬 수 있고, 이것에 의해 경화막의 발광 강도를 향상시킬 수 있다. 또, 광중합성 화합물 (D)가 광중합성 화합물 (Da)를 포함함으로써, 경화성 수지 조성물의 경화성 및 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0218] 광중합성 화합물 (Da)가 갖는 에틸렌성 불포화 결합은, 바람직하게는 (메타)아크릴로일옥시기이다. 광중합성 화합물 (Da) 1분자가 갖는 에틸렌성 불포화 결합의 수는, 바람직하게는 3~5, 보다 바람직하게는 3이다. 광중합성 화합물 (Da) 1분자가 갖는 카르복시기의 수는, 바람직하게는 1이다.

[0219] 광중합성 화합물 (Da)로서는, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트 또는 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 등의 3개 이상의 (메타)아크릴로일옥시기 및 히드록시기를 갖는 화합물을 다염기산 변성하여 얻어진 화합물을 들 수 있다. 당해 화합물로서는, 예를 들면, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트와 숙신산을 모노에스테르화한 화합물, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트와 숙신산을 모노에스테르화한 화합물, 펜타에리스리

톨트리(메타)아크릴레이트와 말레산을 모노에스테르화한 화합물, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트와 말레산을 모노에스테르화한 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트와 숙신산을 모노에스테르화한 화합물이 바람직하다.

[0220] 광중합성 화합물 (Db)가 갖는 에틸렌성 불포화 결합은, 바람직하게는 (메타)아크릴로일옥시기이다. 광중합성 화합물 (Db) 1분자가 갖는 에틸렌성 불포화 결합의 수는, 바람직하게는 3~6이다.

[0221] 광중합성 화합물 (Db)로서는, 예를 들면 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨옥타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헵타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리스리톨데카(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리스리톨노나(메타)아크릴레이트, 트리스(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 에틸렌글리콜 변성 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 변성 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등이 바람직하다.

[0222] 경화성 수지 조성물에 있어서의 광중합성 화합물 (D)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 바람직하게는 7 질량% 이상 60 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상 45 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 13 질량% 이상 30 질량% 이하이다. 광중합성 화합물 (D)의 함유율이 상기 범위 내에 있으면, 경화막의 내용제성(잔막률)이 향상되는 경향이 있다.

[0223] 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 향상시키는 관점에서는, 광중합성 화합물 (D)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 바람직하게는 13 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상, 더 바람직하게는 20 질량% 이상이다.

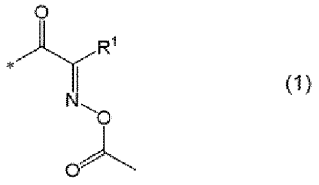
[0224] 경화성 수지 조성물의 현상 속도를 향상시키는 관점에서는, 광중합성 화합물 (D)는, 광중합성 화합물 (Db)를 50 질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 경화막의 내용제성(잔막률)을 향상시키는 관점에서, 광중합성 화합물 (D)는 광중합성 화합물 (Da) 및 광중합성 화합물 (Db)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0225] [6] 광중합개시제 (E)

[0226] 광중합개시제 (E)는, 광이나 열의 작용에 의해 활성 라디칼, 산 등을 발생하고, 중합을 개시할 수 있는 화합물이다.

[0227] 광중합개시제 (E)는, 바람직하게는, 하기 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조를 갖는 옥심 화합물을 포함한다. 이하, 당해 옥심 화합물을 「옥심 화합물 (1)」이라고도 한다.

[0228] [화학식 8]



(1)

[0229]

[0230] 광중합개시제 (E)로서 옥심 화합물 (1)을 포함하는 것은, 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서 유리하게 될 수 있다. 이와 같은 효과를 나타낼 수 있는 한가지 원인은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 특유의 분자 구조에 기인하여, 옥심 화합물 (1)이 광중합을 개시시킬 때에 필요하게 되는 옥심 화합물 (1)의 개열(분해) 전후에서의 옥심 화합물 (1)의 흡수 파장이 크게 변화되는 것으로부터, 옥심 화합물 (1)은 광 라디칼 중합 개시 능력이 높은 데에 있다고 추정된다.

[0231] 식 (1) 중, R^1은 R^{11}, OR^{11}, COR^{11}, SR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$ 또는 CN을 나타낸다.

[0232] R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0233] R^{11}, R^{12} 또는 R^{13}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0234] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0235] R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, CN, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0236] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 된다.

[0237] R^{24}는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0238] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되며, 또, R^{12}와 R^{13} 및 R^{22}와 R^{23}은 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0239] *은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 제 1 분자 구조 이외의 기타의 분자 구조인 제 2 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.

[0240] 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 나타내어지는 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, tert-옥틸기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기, 이소데실기, 운데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 이코실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸기 등을 들 수 있다.

[0241] 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 나타내어지는 탄소수 6~30의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 에틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 상기 알킬기에 의해 1개 이상 치환된 페닐기, 비페닐일기, 나프틸기, 안트릴기 등을 들 수 있다.

[0242] 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 나타내어지는 탄소수 7~30의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, α-메틸벤질기, α,α-디메틸벤질기, 페닐에틸기 등을 들 수 있다.

[0243] 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 나타내어지는 탄소수 2~20의 복소환기로서는, 예를 들면 피리딜기, 피리미딜기, 푸릴기, 티에닐기, 테트라히드로푸릴기, 디옥소라닐기, 벤조옥사졸-2-일기, 테트라히드로피라닐기, 피롤리딜기, 이미다졸리딜기, 피라졸리딜기, 티아졸리딜기, 이소티아졸리딜기, 옥사졸리딜기, 이소옥사졸리딜기, 피페리딜기, 피페라질기, 모르폴리닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 5~7원 복소환이다.

[0244] 식 (1) 중의 R^{12}와 R^{13} 및 R^{22}와 R^{23}은 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다는 것은, R^{12}와 R^{13} 및 R^{22}와 R^{23}은 각각 함께가 되어 접속하는 질소 원자, 탄소 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0245] 식 (1) 중의 Ra^{12}와 Ra^{13} 및 Ra^{22}와 Ra^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환으로서는, 예를 들면, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로펜텐환, 벤젠환, 피페리딘환, 모르폴린환, 락톤환, 락탐환 등을 들 수 있고, 바람직하게는 5~7원환이다.

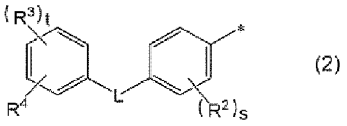
[0246] 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}이 치환기로서 가져도 되는 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0247] 식 (1) 중의 R^1은, 바람직하게는 R^{11}이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기이고, 더 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기이고, 더욱더 바람직하게는 1~6의 알킬기이다.

[0248] 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조에 연결되는 제 2 분자 구조의 일례는, 하기 식 (2)로 나타내어지는 구조이다. 제 2 분자 구조란, 옥심 화합물 (1)이 갖는 상기 제 1 분자 구조 이외의 기타의 분자 구조 부분을 의미한다.

[0249] 식 (2)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손은, 식 (1)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손과 직접 결합해 있다. 즉, 제 2 분자 구조가 식 (2)로 나타내어지는 구조인 경우, 식 (2) 중의 「-*」을 갖는 벤젠환과 식 (1) 중의 「-*」을 갖는 카르보닐기는 직접 결합해 있다.

[0250] [화학식 9]

[0251] 

(2)

[0252] 식 (2) 중, R^2 및 R^3은, 각각 독립적으로, R^{11}, OR^{11}, SR^{11}, COR^{11}, $CONR^{12}R^{13}$, $NR^{12}COR^{11}$, $OCOR^{11}$, $COOR^{11}$, $SCOR^{11}$, $OCSR^{11}$, $COSR^{11}$, $CSOR^{11}$, CN 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0253] R^2가 복수 존재할 때, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다.

[0254] R^3이 복수 존재할 때, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다.

[0255] R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0256] s 및 t는, 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.

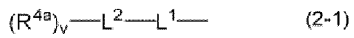
[0257] L은 유황 원자, $CR^{31}R^{32}$, CO 또는 NR^{33}을 나타낸다.

[0258] R^{31}, R^{32} 및 R^{33}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기 또는 탄소수 7~30의 아랄킬기를 나타낸다.

[0259] R^{31}, R^{32} 또는 R^{33}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되고, R^{31}, R^{32} 및 R^{33}은, 각각 독립적으로, 인접하는 어느 쪽인가의 벤젠환과 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0260] R^4는, 히드록시기, 카르복시기 또는 하기 식 (2-1)

[0261] [화학식 10]

[0262] 

(2-1)

[0263] (식 (2-1) 중, L^1은 -O-, -S-, $-NR^{22}-$, $-NR^{22}CO-$, $-SO_2-$, -CS-, -OCO- 또는 -COO-를 나타낸다.

[0264] R^{22}는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0265] L^2는, 탄소수 1~20의 알킬기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기, 탄소수 6~30의 아릴기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기, 탄소수 7~30의 아랄킬기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기 또는 탄소수 2~20의 복소환기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기를 나타낸다.

[0266] L^2로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{22}-$, $-NR^{22}COO-$, $-OCONR^{22}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 되고, 당해 알킬렌 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 된다.

[0267] R^{4a}는 OR^{41}, SR^{41}, $CONR^{42}R^{43}$, $NR^{42}COR^{43}$, $OCOR^{41}$, $COOR^{41}$, $SCOR^{41}$, $OCSR^{41}$, $COSR^{41}$, $CSOR^{41}$, CN 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0268] R^{4a}가 복수 존재할 때, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다.

[0269] R^{41}, R^{42} 및 R^{43}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기 또는 탄소수 7~30의 아랄킬기를 나타내고, R^{41}, R^{42} 및 R^{43}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되고, R^{42}와 R^{43}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0270] v는 1~3의 정수를 나타낸다.)

[0271] 로 나타내어지는 기를 나타낸다.

[0272] *은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 제 1 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.

[0273] 식 (2) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{31}, R^{32} 및 R^{33}, 및 상기 식 (2-1) 중의 R^{22}, R^{41}, R^{42} 및 R^{43}으로 나타내어지는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기의 예는, 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}에 대한 예와 마찬가지이다.

[0274] 식 (2) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, 및 상기 식 (2-1) 중의 R^{22}로 나타내어지는 탄소수 2~20의 복소환기의 예는, 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}에 대한 예와 마찬가지이다.

[0275] 식 (2) 중의 R^{31}, R^{32} 및 R^{33}은, 각각 독립적으로, 인접하는 어느 쪽인가의 벤젠환과 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다는 것은, R^{31}, R^{32} 및 R^{33}은, 각각 독립적으로, 인접하는 어느 쪽인가의 벤젠환과 함께가 되어 접속하는 질소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0276] 식 (2) 중의 R^{31}, R^{32} 및 R^{33}이 인접하는 어느 쪽인가의 벤젠환과 함께가 되어 형성할 수 있는 환의 예는, 식 (1) 중의 Ra^{12}와 Ra^{13} 및 Ra^{22}와 Ra^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환에 대한 예와 마찬가지이다.

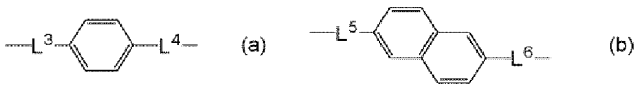
[0277] 상기 식 (2-1) 중의 L^2는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기를 나타낸다.

[0278] 탄소수 1~20의 알킬기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기로서는, 예를 들면, v가 1인 경우, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 메틸에틸렌기, 부틸렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 1,2-디메틸프로필렌기, 1,3-디메틸프로필렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 3-메틸부틸렌기, 4-메틸부틸렌기, 2,4-디메틸부틸렌기, 1,3-디메틸부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 도데실렌기, 트리데실렌기, 테트라데실렌기, 펜타데실렌기, 에탄-1,1-디일기, 프로판-2,2-디일기 등의 알킬렌기를 들 수 있다.

[0279] 탄소수 6~30의 아릴기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기로서는, 예를 들면, v가 1인 경우, 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기, 2,6-나프틸렌기, 1,4-나프틸렌기, 2,5-디메틸-1,4-페닐렌기, 디페닐메탄-4,4'-디일기, 2,2-디페닐프로판-4,4'-디일기, 디페닐설파이드-4,4'-디일기, 디페닐술폰-4,4'-디일기 등의 아릴렌기를 들 수 있다.

[0280] 탄소수 7~30의 아랄킬기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기로서는, 예를 들면, v가 1인 경우, 하기 식 (a)로 나타내어지는 기 및 하기 식 (b)로 나타내어지는 기 등을 들 수 있다.

[0281] [화학식 11]

[0282] 

[0283] [식 (a) 및 (b) 중, L^3 및 L^5는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, L^4 및 L^6은 단결합 또는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.]

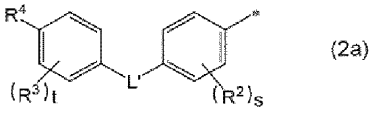
[0284] 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 메틸에틸렌기, 부틸렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 1,2-디메틸프로필렌기, 1,3-디메틸프로필렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 3-메틸부틸렌기, 4-메틸부틸렌기, 2,4-디메틸부틸렌기, 1,3-디메틸부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데실렌기 등을 들 수 있다.

[0285] 탄소수 2~20의 복소환기로부터 v개의 수소 원자를 제외한 기로서는, 예를 들면, v가 1인 경우, 2,5-피리딘디일기, 2,6-피리딘디일기, 2,5-피리미딘디일기, 2,5-티오펜디일기, 3,4-테트라히드로푸란디일기, 2,5-테트라히드로푸란디일기, 2,5-푸란디일기, 3,4-티아졸디일기, 2,5-벤조푸란디일기, 2,5-벤조티오펜디일기, N-메틸인돌-2,5-디일기, 2,5-벤조티아졸디일기, 2,5-벤조옥사졸디일기 등의 2가의 복소환기를 들 수 있다.

[0286] 식 (2) 중의 R^2 및 R^3, 및 상기 식 (2-1) 중의 R^{4a}로 나타내어지는 할로겐 원자의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0287] 용제 (G)에의 용해성, 및/또는, 경화성 수지 조성물의 현상 속도의 관점에서, 식 (2)로 나타내어지는 구조의 바람직한 예는, 하기 식 (2a)로 나타내어지는 구조이다.

[0288] [화학식 12]

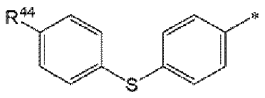
[0289] 

(2a)

[0290] [식 (2a) 중, L'는 유황 원자 또는 NR^{50}을 나타내고, R^{50}은 직쇄상, 분지쇄상 또는 환상의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, R^2, R^3, R^4, s 및 t는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.]

[0291] 상기와 마찬가지의 관점에서, 식 (2)로 나타내어지는 구조의 다른 바람직한 예는, 하기 식 (2b)로 나타내어지는 구조이다.

[0292] [화학식 13]

[0293] 

(2b)

[0294] [식 (2b) 중, R^{44}는, 히드록시기, 카르복시기 또는 하기 식 (2-2)

[0295] [화학식 14]

[0296] R^{44a}—L^{12}—L^{11}— (2-2)

[0297] (식 (2-2) 중, L^{11}은 -O- 또는 *-OCO-를 나타내고, *은 L^{12}와의 결합손을 나타내고, L^{12}는 탄소수 1~20의 알킬렌기를 나타내고, 당해 알킬렌기는, 1~3개의 -O-에 의해 중단되어 있어도 되고, R^{44a}는 OR^{55} 또는 $COOR^{55}$를 나타내고, R^{55}는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

[0298] 로 나타내어지는 기를 나타낸다.]

[0299] R^{44}는 바람직하게는 식 (2-2)로 나타내어지는 기이다. 이 경우, 옥심 화합물 (1)의 용제 (G)에의 용해성 및 경화성 수지 조성물의 현상 속도의 점에서 유리하게 된다.

[0300] L^{12}로 나타내어지는 알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 1~10이고, 보다 바람직하게는 1~4이다.

[0301] R^{44a}는, 바람직하게는 히드록시기 또는 카르복시기이고, 보다 바람직하게는 히드록시기이다.

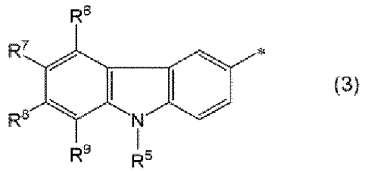
[0302] 식 (2)로 나타내어지는 제 2 분자 구조를 갖는 옥심 화합물 (1)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 일본 공개특허 특개2011-132215호 공보에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0303] 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조에 연결되는 제 2 분자 구조의 다른 일례는, 하기 식 (3)으로 나타내어지

는 구조이다.

[0304] 식 (3)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손은, 식 (1)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손과 직접 결합해 있다. 즉, 제 2 분자 구조가 식 (3)으로 나타내어지는 구조인 경우, 식 (3) 중의 「-*」을 갖는 벤젠환과 식 (1) 중의 「-*」을 갖는 카르보닐기는 직접 결합해 있다.

[0305] [화학식 15]

[0306] 

(3)

[0307] 식 (3) 중, R^5는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0308] R^5로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 된다.

[0309] R^5로 나타내어지는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0310] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0311] R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, CN, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0312] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 된다.

[0313] R^{24}는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0314] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되며, 또, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0315] R^6, R^7, R^8 및 R^9는, 각각 독립적으로, R^{61}, OR^{61}, SR^{61}, COR^{62}, $CONR^{63}R^{64}$, $NR^{65}COR^{61}$, $OCOR^{61}$, $COOR^{62}$, $SCOR^{61}$, $OCSR^{61}$, $COSR^{62}$, $CSOR^{61}$, 수산기, 니트로기, CN 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0316] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0317] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 또는 R^{65}로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0318] R^6과 R^7, R^7과 R^8 및 R^8과 R^9는 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0319] *은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 제 1 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.

[0320] 식 (3) 중의 R^5, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}로 나타내어지는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기, 탄소수 2~20의 복소환기의 예는, 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}에 대한 예와 마찬가지이다.

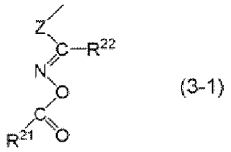
[0321] 식 (3) 중의 R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다는 것은, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 접속하는 질소 원자, 탄소 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0322] 식 (3) 중의 R^{22}와 R^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환의 예는, 식 (1) 중의 Ra^{12}와 Ra^{13} 및 Ra^{22}와 Ra^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환에 대한 예와 마찬가지이다.

[0323] 식 (3) 중의 R^{6}, R^{7}, R^{8} 및 R^{9}로 나타내어지는 할로겐 원자, R^{5}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}의 수소 원자를 치환해도 되는 할로겐 원자의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0324] 용제 (G)에의 용해성, 및/또는, 경화성 수지 조성물의 현상 속도의 관점에서, 하나의 바람직한 형태에 있어서, R^{5}는 하기 식 (3-1)로 나타내어지는 기이다.

[0325] [화학식 16]

[0326] 
(3-1)

[0327] [식 (3-1) 중, Z는, 탄소수 1~20의 알킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기, 탄소수 6~30의 아릴기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기, 탄소수 7~30의 아랄킬기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 또는 탄소수 2~20의 복소환기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기를 나타내고,

[0328] Z로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 되고, 당해 알킬렌 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되고,

[0329] R^{21}, R^{22} 및 R^{24}는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.]

[0330] 식 (3-1) 중의 Z는, 상기와 마찬가지의 관점에서, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌 또는 페닐렌기이다.

[0331] 식 (3-1) 중의 R^{21} 및 R^{22}는, 상기와 마찬가지의 관점에서, 바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~30의 아릴기이고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기 또는 페닐기이다.

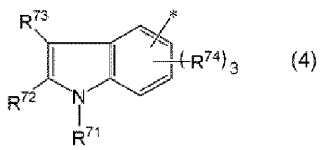
[0332] 상기와 마찬가지의 관점에서, 다른 하나의 바람직한 형태에 있어서, R^{7}은 니트로기이다.

[0333] 식 (3)으로 나타내어지는 제 2 분자 구조를 갖는 옥심 화합물 (1)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 일본 공개특허 특개2000-80068호 공보 및 일본 공개특허 특개2011-178776호 공보에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0334] 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조에 연결되는 제 2 분자 구조의 또다른 일례는, 하기 식 (4)로 나타내어지는 구조이다.

[0335] 식 (4)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손은, 식 (1)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손과 직접 결합해 있다. 즉, 제 2 분자 구조가 식 (4)로 나타내어지는 구조인 경우, 식 (4) 중의 「-*」을 갖는 벤젠환과 식 (1) 중의 「-*」을 갖는 카르보닐기는 직접 결합해 있다.

[0336] [화학식 17]

[0337] 
(4)

[0338] 식 (4) 중, R^{71}은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0339] R^{71}로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 된다.

[0340] R^{71}로 나타내어지는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0341] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0342] R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, CN, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0343] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 된다.

[0344] R^{24}는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0345] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되며, 또, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0346] R^{72}, R^{73} 및 3개의 R^{74}는, 각각 독립적으로, R^{61}, OR^{61}, SR^{61}, COR^{62}, $CONR^{63}R^{64}$, $NR^{65}COR^{61}$, $OCOR^{61}$, $COOR^{62}$, $SCOR^{61}$, $OCSR^{61}$, $COSR^{62}$, $CSOR^{61}$, 수산기, 니트로기, CN 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0347] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0348] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 또는 R^{65}로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0349] R^{72}와 R^{73} 및 2개의 R^{74}는 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0350] *은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 제 1 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.

[0351] 식 (4) 중의 R^{71}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}로 나타내어지는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기, 탄소수 2~20의 복소환기의 예는, 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}에 대한 예와 마찬가지이다.

[0352] 식 (4) 중의 R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다는 것은, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 접속하는 질소 원자, 탄소 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0353] 식 (4) 중의 R^{22}와 R^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환의 예는, 식 (1) 중의 Ra^{12}와 Ra^{13} 및 Ra^{22}와 Ra^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환에 대한 예와 마찬가지이다.

[0354] 식 (4) 중의 R^{72}, R^{73} 및 R^{74}로 나타내어지는 할로겐 원자, R^{71}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}의 수소 원자를 치환해도 되는 할로겐 원자의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

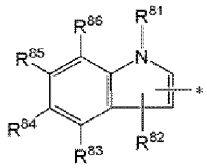
[0355] 식 (4)로 나타내어지는 제 2 분자 구조를 갖는 옥심 화합물 (1)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 국제공개 제2017/051680호 및 국제공개 제2020/004601호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0356] 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조에 연결되는 제 2 분자 구조의 또다른 일례는, 하기 식 (5)로 나타내어지는 구조이다.

[0357] 식 (5)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손은, 식 (1)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손과 직접 결합해

있다. 즉, 제 2 분자 구조가 식 (5)로 나타내어지는 구조인 경우, 식 (5) 중의 「-*」을 갖는 피롤환과 식 (1) 중의 「-*」을 갖는 카르보닐기는 직접 결합해 있다.

[0358] [화학식 18]

[0359] 

(5)

[0360] 식 (5) 중, R^{81}은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0361] R^{81}로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 된다.

[0362] R^{81}로 나타내어지는 기의 수소 원자는, R^{21}, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}R^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $NR^{22}COR^{21}$, $OCOR^{21}$, $COOR^{21}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, $SCOR^{21}$, $OCSR^{21}$, $COSR^{21}$, $CSOR^{21}$, 수산기, 니트로기, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0363] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0364] R^{21}, R^{22} 또는 R^{23}으로 나타내어지는 기의 수소 원자는, CN, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 카르복시기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0365] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬렌 부분을 갖는 경우, 당해 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-NR^{24}-$, $-NR^{24}CO-$, $-NR^{24}COO-$, $-OCONR^{24}-$, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-에 의해 1~5회 중단되어 있어도 된다.

[0366] R^{24}는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0367] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}으로 나타내어지는 기가 알킬 부분을 갖는 경우, 당해 알킬 부분은 분지쇄상이어도 되고 환상이어도 되며, 또, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0368] R^{82}, R^{83}, R^{84}, R^{85} 및 R^{86}은, 각각 독립적으로, R^{61}, OR^{61}, SR^{61}, COR^{62}, $CONR^{63}R^{64}$, $NR^{65}COR^{61}$, $OCOR^{61}$, $COOR^{62}$, $SCOR^{61}$, $OCSR^{61}$, $COSR^{62}$, $CSOR^{61}$, 수산기, 니트로기, CN 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0369] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0370] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 또는 R^{65}로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0371] R^{83}과 R^{84}, R^{84}와 R^{85} 및 R^{85}와 R^{86}은 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0372] *은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 제 1 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.

[0373] 식 (5) 중의 R^{81}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}로 나타내어지는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기, 탄소수 2~20의 복소환기의 예는, 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}에 대한 예와 마찬가지이다.

[0374] 식 (5) 중의 R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다는 것은, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 접속하는 질소

원자, 탄소 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0375] 식 (5) 중의 R^{22}와 R^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환의 예는, 식 (1) 중의 Ra^{12}와 Ra^{13} 및 Ra^{22}와 Ra^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환에 대한 예와 마찬가지이다.

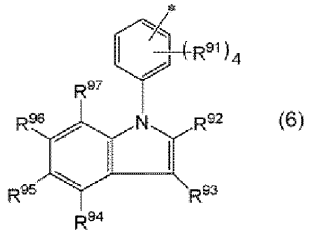
[0376] 식 (5) 중의 R^{82}, R^{83}, R^{84}, R^{85} 및 R^{86}으로 나타내어지는 할로겐 원자, R^{81}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}의 수소 원자를 치환해도 되는 할로겐 원자의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0377] 식 (5)로 나타내어지는 제 2 분자 구조를 갖는 옥심 화합물 (1)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 국제공개 제2017/051680호 및 국제공개 제2020/004601호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0378] 식 (1)로 나타내어지는 제 1 분자 구조에 연결되는 제 2 분자 구조의 또다른 일례는, 하기 식 (6)으로 나타내어지는 구조이다.

[0379] 식 (6)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손은, 식 (1)에 있어서 「*」로 나타내어지는 결합손과 직접 결합해 있다. 즉, 제 2 분자 구조가 식 (6)으로 나타내어지는 구조인 경우, 식 (6) 중의 「-*」을 갖는 벤젠환과 식 (1) 중의 「-*」을 갖는 카르보닐기는 직접 결합해 있다.

[0380] [화학식 19]

[0381] 

(6)

[0382] 식 (6) 중, 4개의 R^{91}, R^{92}, R^{93}, R^{94}, R^{95}, R^{96} 및 R^{97}은, 각각 독립적으로, R^{61}, OR^{61}, SR^{61}, COR^{62}, $CONR^{63}R^{64}$, $NR^{65}COR^{61}$, $OCOR^{61}$, $COOR^{62}$, $SCOR^{61}$, $OCSR^{61}$, $COSR^{62}$, $CSOR^{61}$, 수산기, 니트로기, CN 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0383] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2~20의 복소환기를 나타낸다.

[0384] R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 또는 R^{65}로 나타내어지는 기의 수소 원자는, OR^{21}, COR^{21}, SR^{21}, $NR^{22}Ra^{23}$, $CONR^{22}R^{23}$, $-NR^{22}-OR^{23}$, $-N(COR^{22})-OCOR^{23}$, $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$, $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$, CN, 할로겐 원자, 또는 $COOR^{21}$에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0385] R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0386] R^{92}와 R^{93}, R^{94}와 R^{95}, R^{95}와 R^{96} 및 R^{96}과 R^{97}은 각각 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다.

[0387] *은, 옥심 화합물 (1)이 갖는 제 1 분자 구조와의 결합손을 나타낸다.

[0388] 식 (6) 중의 R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및 R^{65}로 나타내어지는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 7~30의 아랄킬기, 탄소수 2~20의 복소환기의 예는, 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}에 대한 예와 마찬가지이다.

[0389] 식 (6) 중의 R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 환을 형성하고 있어도 된다는 것은, R^{22}와 R^{23}은 함께가 되어 접속하는 질소 원자, 탄소 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0390] 식 (6) 중의 R^{22}와 R^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환의 예는, 식 (1) 중의 Ra^{12}와 Ra^{13} 및 Ra^{22}와 Ra^{23}이 함께가 되어 형성할 수 있는 환에 대한 예와 마찬가지이다.

[0391] 식 (6) 중의 R^{91}, R^{92}, R^{93}, R^{94}, R^{95}, R^{96} 및 R^{97}로 나타내어지는 할로겐 원자, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64} 및

R^{65}의 수소 원자를 치환해도 되는 할로겐 원자의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

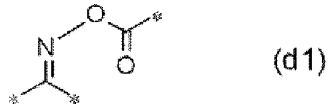
[0392] 식 (6)으로 나타내어지는 제 2 분자 구조를 갖는 옥심 화합물 (1)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 국제공개 제2017/051680호 및 국제공개 제2020/004601호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0393] 광중합개시제 (E)는, 옥심 화합물 (1) 이외의 기타의 광중합개시제를 추가로 포함할 수 있다.

[0394] 기타의 광중합개시제로서는, 옥심 화합물 (1) 이외의 옥심 화합물, 비이미다졸 화합물, 트리아진 화합물 및 아실포스핀 화합물을 들 수 있다.

[0395] 옥심 화합물 (1) 이외의 옥심 화합물로서는, 하기 식 (d1)로 나타내어지는 부분 구조를 갖는 옥심 화합물을 들 수 있다. *은 결합손을 나타낸다.

[0396] [화학식 20]

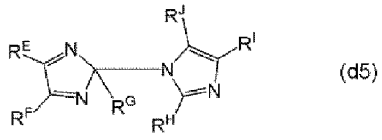
[0397] 
(d1)

[0398] 식 (d1)로 나타내어지는 부분 구조를 갖는 옥심 화합물로서는, 예를 들면, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)부탄-1-온-2-이민, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)옥탄-1-온-2-이민, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)-3-시클로펜틸프로판-1-온-2-이민, N-아세톡시-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄-1-이민, N-아세톡시-1-[9-에틸-6-{2-메틸-4-(3,3-디메틸-2,4-디옥사시클로펜타닐메틸옥시)벤조일}-9H-카르바졸-3-일]에탄-1-이민, N-아세톡시-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-3-시클로펜틸프로판-1-이민, N-벤조일옥시-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-3-시클로펜틸프로판-1-온-2-이민; 일본 공개특허 특개2011-132215호 공보, 국제공개 2008/78678호, 국제공개 2008/78686호, 국제공개 2012/132558호 기재의 화합물 등을 들 수 있다. 이르가큐어 OXE01, OXE02(이상, BASF사 제), N-1919(ADEKA사 제) 등의 시판품을 이용해도 된다.

[0399] 그 중에서도, 식 (d1)로 나타내어지는 부분 구조를 갖는 옥심 화합물은, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)부탄-1-온-2-이민, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)옥탄-1-온-2-이민 및 N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)-3-시클로펜틸프로판-1-온-2-이민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술파닐페닐)옥탄-1-온-2-이민이 보다 바람직하다.

[0400] 비이미다졸 화합물로서는, 예를 들면, 식 (d5)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

[0401] [화학식 21]

[0402] 
(d5)

[0403] [식 (d5) 중, R^E~R^J는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다.]

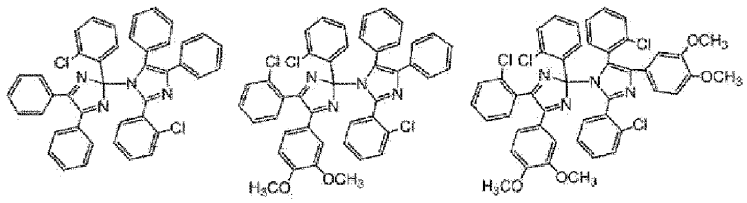
[0404] 탄소수 6~10의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 톨루일기, 크실릴기, 에틸페닐기 및 나프틸기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 페닐기이다.

[0405] 치환기로서는, 예를 들면 할로겐 원자, 탄소수 1~4의 알콕시기 등을 들 수 있다. 할로겐 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있고, 바람직하게는 염소 원자이다. 탄소수 1~4의 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메톡시기이다.

[0406] 비이미다졸 화합물로서는, 예를 들면, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸(예를 들면, 일본 공개특허 특개평06-75372호 공보, 일본 공개특허 특개평06-75373호 공보 등 참조.), 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(알콕시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(디알콕시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(트리알콕시페닐)비이미다졸(예를 들면, 일본

공고특허 특공소48-38403호 공보, 일본 공개특허 특개소62-174204호 공보 등 참조.), 4,4',5,5'-위치의 페닐기가 카르보알콕시기에 의해 치환되어 있는 이미다졸 화합물(예를 들면, 일본 공개특허 특개평7-10913호 공보 등 참조.) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기 식으로 나타내어지는 화합물 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

[0407] [화학식 22]

[0408] 

[0409] 트리아진 화합물로서는, 예를 들면, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시나프틸)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-피페로닐-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-〔2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐〕-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-〔2-(푸란-2-일)에테닐〕-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-〔2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐〕-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-〔2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐〕-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다. 그 중에서도 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-피페로닐-1,3,5-트리아진이 바람직하다.

[0410] 아실포스핀 화합물로서는, 예를 들면, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

[0411] 옥심 화합물 (1) 이외의 기타의 광중합개시제의 다른 예로서는, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인 화합물; 벤조페논, o-벤조일안식향산메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 벤조페논 화합물; 9,10-페난트렌퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 캄퍼퀴논 등의 퀴논 화합물; 10-부틸-2-클로로아크리돈, 벤질, 페닐글리옥실산 메틸, 티타노센 화합물 등을 들 수 있다.

[0412] 옥심 화합물 (1) 이외의 기타의 광중합개시제는, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 광중합개시제를 병용해도 된다. 옥심 화합물 (1)과 함께, 옥심 화합물 (1) 이외의 기타의 광중합개시제를 병용하는 경우, 당해 기타의 광중합개시제는, 상술의 옥심 화합물 (1) 이외의 옥심 화합물, 비이미다졸 화합물, 트리아진 화합물, 및 아실포스핀 화합물 등이어도 된다.

[0413] 경화성 수지 조성물에 있어서의 광중합개시제 (E)의 함유량은, 광중합성 화합물 (D) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 300 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1 질량부 이상 200 질량부 이하이다. 또, 경화성 수지 조성물에 있어서의 광중합개시제 (E)의 함유량은, 수지 (C) 및 광중합성 화합물 (D)의 합계량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 30 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상 20 질량부 이하이다. 광중합개시제 (E)의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 경화성 수지 조성물이 고감도화되어 노광 시간이 단축되는 경향이 있기 때문에, 경화막의 생산성이 향상되는 경향이 있다.

[0414] 광중합개시제 (E)에 있어서의 옥심 화합물 (1)의 함유율은, 경화막의 발광 강도(휘도)를 높이는 관점에서, 광중합개시제 (E)의 총량에 대하여, 바람직하게는 30 질량% 이상 100 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상 100 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 80 질량% 이상 100 질량% 이하이고, 더욱더 바람직하게는 90 질량% 이상 100 질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상 100 질량% 이하이고, 가장 바람직하게는 100 질량%이다.

[0415] [7] 광중합개시 조제 (E1)

[0416] 경화성 수지 조성물은, 광중합개시제 (E)와 함께 광중합개시 조제 (E1)을 추가로 포함할 수 있다. 광중합개시 조제 (E1)은, 광중합개시제 (E)에 의해서 개시된 광중합성 화합물 (D)의 중합을 촉진하기 위하여 이용되는 화합물, 또는 증감제이다. 광중합개시 조제 (E1)로서는 아민 화합물, 알콕시안트라센 화합물, 티오크산톤 화합물 및 카르본산 화합물 등을 들 수 있다.

[0417] 아민 화합물로서는, 예를 들면 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리이소프로판올아민, 4-디메틸아미노안식

향산 메틸, 4-디메틸아미노안식향산 에틸, 4-디메틸아미노안식향산 이소아밀, 안식향산 2-디메틸아미노에틸, 4-디메틸아미노안식향산 2-에틸헥실, N,N-디메틸파라톨루이딘, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(통칭 미힐러 케톤), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(에틸메틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있고, 그 중에서도 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논이 바람직하다. EAB-F(호도가야화학공업(주) 제) 등의 시판품을 이용해도 된다.

[0418] 알콕시안트라센 화합물로서는, 예를 들면 9,10-디메톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디부톡시안트라센 등을 들 수 있다.

[0419] 티오크산톤 화합물로서는, 예를 들면 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시 티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0420] 카르본산 화합물로서는, 예를 들면 페닐술파닐아세트산, 메틸페닐술파닐아세트산, 에틸페닐술파닐아세트산, 메틸에틸페닐술파닐아세트산, 디메틸페닐술파닐아세트산, 메톡시페닐술파닐아세트산, 디메톡시페닐술파닐아세트산, 클로로페닐술파닐아세트산, 디클로로페닐술파닐아세트산, N-페닐글리신, 페녹시아세트산, 나프틸티오아세트산, N-나프틸글리신, 나프톡시아세트산 등을 들 수 있다.

[0421] 경화성 수지 조성물이 광중합개시 조제 (E1)을 포함하는 경우, 경화성 수지 조성물에 있어서의 광중합개시 조제 (E1)의 함유량은, 광중합성 화합물 (D) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 300 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1 질량부 이상 200 질량부 이하이다. 또, 경화성 수지 조성물에 있어서의 광중합개시 조제 (E1)의 함유량은, 수지 (C) 및 광중합성 화합물 (D)의 합계량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 30 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상 20 질량부 이하이다. 광중합개시 조제 (E1)의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 경화성 수지 조성물의 추가적인 고감도화를 도모할 수 있다.

[0422] [8] 산화방지제 (F)

[0423] 경화성 수지 조성물은 산화방지제 (F)를 추가로 포함할 수 있다.

[0424] 산화방지제 (F)로서는, 공업적으로 일반적으로 사용되는 산화방지제이면 특별히 한정은 없고, 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 인/페놀 복합형 산화방지제 및 유황계 산화방지제 등을 이용할 수 있다. 산화방지제 (F)는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0425] 인/페놀 복합형 산화방지제는, 분자 중에 인 원자와 페놀 구조를 각각 1 이상 갖는 화합물일 수 있다. 그 중에서도, 경화성 수지 조성물의 현상성 및 경화막의 발광 강도의 관점에서, 산화방지제 (F)는, 인/페놀 복합형 산화방지제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0426] 페놀계 산화방지제로서는, 예를 들면 이르가녹스(등록상표) 1010(Irganox 1010: 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], BASF(주) 제), 동 1076(Irganox 1076: 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, BASF(주) 제), 동 1330(Irganox 1330: 3,3',3'',5,5',5''-헥사-tert-부틸-a,a',a''-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, BASF(주) 제), 동 3114(Irganox 3114: 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, BASF(주) 제), 동 3790(Irganox 3790: 1,3,5-트리스((4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-크실릴)메틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, BASF(주) 제), 동 1035(Irganox 1035: 티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], BASF(주) 제), 동 1135(Irganox 1135: 벤젠프로판산의 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-C7-C9 측쇄 알킬에스테르, BASF(주) 제), 동 1520L(Irganox 1520L: 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, BASF(주) 제), 동 3125(Irganox 3125, BASF(주) 제), 동565(Irganox 565: 2,4-비스(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3',5'-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, BASF(주) 제), 아데카스타브(등록상표) AO-80(아데카스타브 AO-80: 3,9-비스(2-(3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸, (주)ADEKA 제), 스밀라이저(등록상표) BHT, 동 GA-80, 동 GS(이상, 스미토모화학(주) 제), 시아녹스(등록상표) 1790(Cyanox 1790, (주)사이테크 제), 비타민 E(에이자이(주) 제) 등을 들 수 있다.

[0427] 인계 산화방지제로서는, 예를 들면 이르가포스(등록상표) 168(Irgafos 168: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, BASF(주) 제), 동 12(Irgafos 12: 트리스[2-[[2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스펜-6-일]옥시]에틸]아민, BASF(주) 제), 동 38(Irgafos 38: 비스(2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐)에틸에스테르아인산, BASF(주) 제), 아데카스타브(등록상표) 329K, 동 PEP36, 동 PEP-8(이상, (주)ADEKA 제), Sandstab P-EPQ(클라리언트사 제), Weston(등록상표) 618, 동 619G(이상, GE사 제), Ultranox626(GE사 제) 등

을 들 수 있다.

[0428] 인/페놀 복합형 산화방지제로서는, 예를 들면 스밀라이저(등록상표) GP(6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤즈[d,f][1.3.2]디옥사포스페핀)(스미토모화학(주) 제) 등을 들 수 있다.

[0429] 유황계 산화방지제로서는, 예를 들면 티오디프로피온산 디라우릴, 디미리스틸 또는 디스테아릴 등의 디알킬티오디프로피오네이트 화합물 및 테트라키스[메틸렌(3-도데실티오)프로피오네이트]메탄 등의 폴리올의 β-알킬메르캅토프로피온산 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0430] 경화성 수지 조성물에 있어서의 산화방지제 (F)의 함유량은, 수지 (C) 100 질량부에 대하여, 예를 들면 1 질량부 이상 50 질량부 이하이고, 경화막의 발광량 및 내열성의 관점에서, 바람직하게는 5 질량부 이상 40 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 7 질량부 이상 30 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 11 질량부 이상 25 질량부 이하이다.

[0431] [9] 용제 (G)

[0432] 용제 (G)는, 수지 (C), 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E)를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 당해 분야에서 통상 사용되는 용제를 이용할 수 있다. 예를 들면, 에스테르 용제(분자 내에 -COO-를 포함하고, -O-를 포함하지 않는 용제), 에테르 용제(분자 내에 -O-를 포함하고, -COO-를 포함하지 않는 용제), 에테르에스테르 용제(분자 내에 -COO-와 -O-를 포함하는 용제), 케톤 용제(분자 내에 -CO-를 포함하고, -COO-를 포함하지 않는 용제), 알코올 용제(분자 내에 OH를 포함하고, -O-, -CO- 및 COO-를 포함하지 않는 용제), 방향족 탄화수소 용제, 아미드 용제, 디메틸술폭시드 등을 들 수 있다.

[0433] 에스테르 용제로서는 젖산 메틸, 젖산 에틸, 젖산 n-부틸, 2-히드록시이소부탄산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 이소부틸, 포름산 n-펜틸, 아세트산 이소펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 시클로헥산올아세테이트 및 γ-부티로락톤 등을 들 수 있다.

[0434] 에테르 용제로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메톡시-3-메틸부탄올, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,4-디옥산, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 아니솔, 페네톨 및 메틸아니솔 등을 들 수 있다.

[0435] 에테르에스테르 용제로서는 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 및 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.

[0436] 케톤 용제로서는 4-히드록시-4-메틸-2-펜탄온, 아세톤, 2-부탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 4-메틸-2-펜탄온, 시클로펜탄온, 시클로헥산온 및 이소포론 등을 들 수 있다.

[0437] 알코올 용제로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 글리세린 등을 들 수 있다.

[0438] 방향족 탄화수소 용제로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌 등을 들 수 있다.

[0439] 아미드 용제로서는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0440] 용제 (G)로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 젖산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 4-히드록시-4-메틸-2-펜탄온 또는 톨루엔, 또는 이들 중의 2종 이상의 혼합물이 바람직하다.

[0441] 용제 (G)는 고형분 이외의 성분이며, 예를 들면 양자 도트 (A)나 수지 (C) 등에 포함되는 용제도 용제 (G)에 포함된다.

[0442] 경화성 수지 조성물에 있어서의 용제 (G)의 함유율은, 당해 조성물의 총량에 대한 당해 조성물에 포함되는 전 용제의 합계 질량의 비율이며, 경화성 수지 조성물의 총량에 대하여, 예를 들면 40 질량% 이상 95 질량% 이하이고, 바람직하게는 55 질량% 이상 90 질량% 이하이다. 환언하면, 경화성 수지 조성물의 고형분은, 바람직하게는 5 질량% 이상 60 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상 45 질량% 이하이다. 용제 (G)의 함유율이 상기 범위 내에 있으면, 도포시의 조성물층의 평탄성이 보다 양호해지고, 또, 적절한 막두께의 경화막을 형성하기 쉬운 경향이 있다.

[0443] [10] 레벨링제 (H)

[0444] 경화성 수지 조성물은 레벨링제 (H)를 추가로 포함할 수 있다.

[0445] 레벨링제 (H)로서는 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 불소 원자를 갖는 실리콘계 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들은 측쇄에 중합성 기를 갖고 있어도 된다. 레벨링제 (H)는, 경화성 수지 조성물의 현상성 및 경화막의 발광 강도의 관점에서, 바람직하게는 불소계 계면활성제이다.

[0446] 실리콘계 계면활성제로서는, 분자 내에 실록산 결합을 갖는 계면활성제 등을 들 수 있다. 구체적으로는 도레이 실리콘 DC3PA, 동 SH7PA, 동 DC11PA, 동 SH21PA, 동 SH28PA, 동 SH29PA, 동 SH30PA, 동 SH8400(상품명: 도레이·다우코닝(주) 제), KP321, KP322, KP323, KP324, KP326, KP340, KP341(신에츠화학공업(주) 제), TSF400, TSF401, TSF410, TSF4300, TSF4440, TSF4445, TSF4446, TSF4452 및 TSF4460(모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈·재팬합동회사 제) 등을 들 수 있다.

[0447] 불소계 계면활성제로서는, 분자 내에 플루오로카본쇄를 갖는 계면활성제 등을 들 수 있다. 구체적으로는 플로라드(등록상표) FC430, 동 FC431(스미토모쓰리엠(주) 제), 메가팍(등록상표) F142D, 동 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F177, 동 F183, 동 F554, 동 F575, 동 R30, 동 RS-718-K(DIC(주) 제), 에프톱(등록상표) EF301, 동 EF303, 동 EF351, 동 EF352(미쓰비시머티리얼전자화성(주) 제), 서프론(등록상표) S381, 동 S382, 동 SC101, 동 SC105(아사히글래스(주) 제) 및 E5844((주)다이킨파인케미컬연구소 제) 등을 들 수 있다.

[0448] 불소 원자를 갖는 실리콘계 계면활성제로서는, 분자 내에 실록산 결합 및 플루오로카본쇄를 갖는 계면활성제 등을 들 수 있다. 구체적으로는 메가팍(등록상표) R08, 동 BL20, 동 F475, 동 F477 및 동 F443(DIC(주) 제) 등을 들 수 있다.

[0449] 경화성 수지 조성물이 레벨링제 (H)를 포함하는 경우, 경화성 수지 조성물에 있어서의 레벨링제 (H)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 총량에 대하여, 예를 들면 0.001 질량% 이상 1.0 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.005 질량% 이상 0.75 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상 0.5 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 0.05 질량% 이상 0.5 질량% 이하이다. 레벨링제 (H)의 함유율이 상기 범위 내에 있으면, 경화막의 평탄성을 보다 양호하게 할 수 있다.

[0450] [11] 광산란제 (I)

[0451] 경화성 수지 조성물은 광산란제 (I)를 추가로 포함할 수 있다. 광산란제 (I)로서는 금속 또는 금속 산화물의 입자, 유리 입자 등을 들 수 있다.

[0452] 금속 산화물로서는 TiO_2, SiO_2, $BaTiO_3$, ZnO 등을 들 수 있다. 광산란제 (I)의 입자경은, 예를 들면 0.03 ㎛ 이상 20 ㎛ 이하 정도이고, 바람직하게는 0.05 ㎛ 이상 1 ㎛ 이하이고, 보다 바람직하게는 0.05 ㎛ 이상 0.5 ㎛ 이하이다.

[0453] 광산란제 (I)로서는, 분산제를 이용하여 용제 (G)의 일부 또는 전부에 미리 광산란제를 분산시킨 것을 이용해도 된다. 분산제로서는 시판품을 이용할 수 있다.

[0454] 시판품의 예로서는,

[0455] 빅케미·재팬사 제의 DISPERBYK-101, 102, 103, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 116, 118, 130, 140, 154, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 170, 171, 174, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 190, 192, 2000, 2001, 2020, 2025, 2050, 2070, 2095, 2150, 2155; ANTI-TERRA-U, U100, 203, 204, 250; BYK-P104, P104S, P105, 220S, 6919; BYK-LPN6919, 21116; LACTIMON, LACTIMON-WS; Bykumen 등;

[0456] 일본루브리졸사 제의 SOLSPERSE-3000, 9000, 13000, 13240, 13650, 13940, 16000, 17000, 18000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 31845, 32000, 32500, 32550, 33500, 32600, 34750, 35100, 36600, 38500, 41000, 41090, 53095, 55000, 76500 등;

[0457] BASF사 제의 EFKA-46, 47, 48, 452, 4008, 4009, 4010, 4015, 4020, 4047, 4050, 4055, 4060, 4080, 4400, 4401, 4402, 4403, 4406, 4408, 4300, 4310, 4320, 4330, 4340, 450, 451, 453, 4540, 4550, 4560, 4800, 5010, 5065, 5066, 5070, 7500, 7554, 1101, 120, 150, 1501, 1502, 1503 등;

[0458] 아지노모토파인테크노사 제의 아지스파 PA111, PB711, PB821, PB822, PB824 등을 들 수 있다.

[0459] 경화성 수지 조성물에 있어서의 광산란제 (I)의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 고형분의 총량에 대하여, 예를 들면 0.001 질량% 이상 50 질량% 이하이고, 경화성 수지 조성물의 현상성 및 경화막의 발광 강도의 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상 10 질량% 이하이다.

[0460] 또한, 경화성 수지 조성물은 필요에 따라서, 중합금지제, 충전제, 기타의 고분자 화합물, 밀착촉진제, 광안정제, 연쇄이동제 등, 당해 기술 분야에서 공지의 첨가제가 추가로 포함되어 있어도 된다.

[0461] < 경화성 수지 조성물의 제조 방법 >

[0462] 경화성 수지 조성물의 제조 방법은, 양자 도트 (A), 화합물 (B-1), 수지 (C), 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E), 및 필요에 따라서 사용되는 기타의 성분을 혼합하는 공정을 포함할 수 있다. 경화성 수지 조성물의 제조 방법은, 수지 (C)를 조제하는 공정을 추가로 포함할 수 있다.

[0463] < 경화막 >

[0464] 본 발명에 관련된 경화막(이하, 간단히 「경화막」이라고도 한다.)은, 상기 본 발명에 관련된 경화성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 광의 작용 및 필요에 따라서 추가로 열의 작용으로 경화시킴으로써 얻을 수 있다. 경화막은, 경화성 수지 조성물에 포함되는 양자 도트 (A) 및 수지 (C)를 포함한다. 또, 경화막은, 경화성 수지 조성물에 포함되는 광중합성 화합물 (D) 및 광중합개시제 (E)의 경화 반응물을 포함한다. 당해 경화 반응물은, 광중합성 화합물 (D), 광중합개시제 (E)의 구조에 기인하는 구조를 포함하는 물질이다. 광중합성 화합물 (D), 광중합개시제 (E)의 구조에 기인하는 구조란, 예를 들면, 광중합성 화합물 (D), 광중합개시제 (E)의 경화 반응부위 이외의 골격 구조 또는 그 부분이다. 또, 경화막은, 경화성 수지 조성물에 포함되는 화합물 (B-1) 또는 그 구조에 기인하는 구조를 포함하는 물질을 포함한다.

[0465] 경화막은, 상기 기판 전면(全面)에 형성되어 있어도 되고, 상기 기판의 일부에 형성되어 있어도 된다(즉 경화 패턴). 상술한 바와 같이, 경화 패턴이란, 경화막의 일 태양이며, 패턴상으로 형성된 경화막을 말한다.

[0466] 상기 기판의 일부에 경화막을 형성하는 방법으로서는, 포토리소그래프법, 잉크젯법, 인쇄법 등을 들 수 있다. 그 중에서도 포토리소그래프법이 바람직하다. 포토리소그래프법은, 경화성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 필요에 따라서 건조시켜 조성물층을 형성하고, 포토마스크를 개재하여 당해 조성물층을 노광하여, 현상하는 방법이다.

[0467] 기판 전면에 경화막을 형성하는 방법으로서는, 경화성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 필요에 따라서 건조시켜 조성물층을 형성하고, 당해 조성물층을 가열 및/또는 당해 조성물층 전면에 노광하는 방법을 들 수 있다.

[0468] 기판으로서는 석영 유리, 붕규산 유리, 알루미나규산염 유리, 표면을 실리카 코팅한 소다 라임 유리 등의 유리판이나, 폴리카보네이트, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 수지판, 실리콘, 상기 기판 상에 알루미늄, 은, 은/구리/팔라듐 합금 박막 등을 형성한 것 등을 들 수 있다.

[0469] 포토리소그래프법에 의한 경화 패턴의 형성은, 공지 또는 관용의 장치나 조건으로 행할 수 있다. 예를 들면, 이하와 같이 하여 제작할 수 있다.

[0470] 먼저, 경화성 수지 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 건조(프리베이크) 및/또는 감압 건조함으로써 용제 등의 휘발 성분을 제거하여, 조성물층을 얻는다. 도포 방법으로서는 스핀 코팅법, 슬릿 코팅법, 슬릿 앤드 스핀 코팅법 등을 들 수 있다.

[0471] 가열 건조를 행하는 경우의 온도는 30℃ 이상 120℃ 이하가 바람직하고, 50℃ 이상 110℃ 이하가 보다 바람직하다. 가열 시간은 10초간 이상 60분간 이하인 것이 바람직하고, 30초간 이상 30분간 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0472] 감압 건조를 행하는 경우는, 50 Pa 이상 150 Pa 이하의 압력 하, 20℃ 이상 25℃ 이하의 온도 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

[0473] 조성물층의 막두께는, 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 경화 패턴의 막두께에 따라서 적절히 선택하면 되며, 예를 들면 1 ㎛ 이상 20 ㎛ 이하이고, 바람직하게는 1.5 ㎛ 이상 18 ㎛ 이하이고, 보다 바람직하게는 2 ㎛ 이상 14 ㎛ 이하이고, 더 바람직하게는 2 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하이다.

[0474] 다음으로, 조성물층은, 목적으로 하는 경화 패턴을 형성하기 위한 포토마스크를 개재하여 노광된다. 당해 포토마스크 상의 패턴의 형상은 특별히 한정되지 않는다.

[0475] 노광에 이용되는 광원으로서는 250 ㎚ 이상 450 ㎚ 이하의 파장의 광을 발생하는 광원이 바람직하다. 예를 들면, 당해 파장의 광으로부터, 광중합개시제 (E)의 흡수 파장에 따라서, 436 ㎚ 부근, 408 ㎚ 부근, 또는 365 ㎚ 부근의 광을 밴드패스 필터에 의해 선택적으로 취출해도 된다. 광원으로서 구체적으로는 수은등, 발광 다이오드, 메탈 할라이드 램프, 할로겐 램프 등을 들 수 있다.

[0476] 노광면 전체에 균일하게 평행 광선을 조사할 수 있거나, 포토마스크와 조성물층이 형성된 기판과의 정확한 위치 맞춤을 행할 수 있거나 하기 위하여, 마스크 얼라이너 및 스테퍼 등의 노광 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 노광된 조성물층은, 당해 조성물층에 포함되는 광중합성 화합물 (D) 등이 중합함으로써 경화된다.

[0477] 노광 후의 조성물층을 현상액에 접촉시켜 현상함으로써, 조성물층의 미노광부가 현상액에 용해되어 제거되어, 경화 패턴이 얻어진다. 현상액으로서는, 예를 들면 수산화칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 수산화테트라메틸암모늄 등의 알칼리성 화합물의 수용액이나 유기용제를 들 수 있다. 알칼리성 화합물의 수용액 중의 농도는, 바람직하게는 0.01 질량% 이상 10 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.03 질량% 이상 5 질량% 이하이다. 유기용제로서는, 상술의 용제 (G)와 마찬가지의 것을 들 수 있다. 현상액은 계면활성제를 포함하고 있어도 된다.

[0478] 현상 방법은 패들법, 디핑법 및 스프레이법 등의 어느 것이어도 된다. 추가로 현상시에 기판을 임의의 각도로 기울여도 된다.

[0479] 현상에 의해 얻어진 경화 패턴에, 추가로 가열(포스트베이크)을 행하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 150℃ 이상 250℃ 이하가 바람직하고, 160℃ 이상 235℃ 이하가 보다 바람직하다. 가열 시간은 1분간 이상 120분간 이하가 바람직하고, 10분간 이상 60분간 이하가 보다 바람직하다. 현상 후에 가열을 행함으로써, 경화 패턴에 포함되는 미반응의 광중합성 화합물 (D) 등의 중합을 진행시킬 수 있기 때문에, 보다 내약품성이 우수한 경화 패턴을 얻을 수 있다. 현상을 행하지 않는 경우에 있어서도, 노광된 조성물층에 대하여, 가열(포스트베이크)을 추가로 행하는 것이 바람직하다.

[0480] 자외광 또는 가시광을 경화막에 대하여 조사함으로써, 경화막은, 조사광과는 다른 파장의 광을 발광할 수 있다. 경화막을 형성할 때에 이용하는 경화성 수지 조성물에 있어서 양자 도트 (A)의 성분이나 입자경을 선택함으로써, 발광하는 광의 파장을 선택할 수 있다. 경화막은, 상술한 바와 같이 조사광의 파장을 변환하는 기능을 갖기 때문에, 표시 장치의 색변환층(파장 변환 필름)으로서 이용 가능하다.

[0481] 경화막은 양호한 발광 강도를 나타낼 수 있다. 경화막은, 후술의 실시예의 란에 있어서의 측정 방법에 따라서 측정되는 발광 강도(휘도)가, 바람직하게는 1100 ㎼ 이상이고, 보다 바람직하게는 1200 ㎼ 이상이고, 더 바람직하게는 1300 ㎼ 이상이고, 더욱더 바람직하게는 1350 ㎼ 이상이다.

[0482] 경화막의 발광 강도는, 예를 들면, 경화성 수지 조성물에 있어서의 양자 도트 (A)의 함유율이 21.5 질량%인 경우, 바람직하게는 1100 ㎼ 이상이고, 보다 바람직하게는 1200 ㎼ 이상이고, 더 바람직하게는 1300 ㎼ 이상이고, 더욱더 바람직하게는 1350 ㎼ 이상이다.

[0483] 경화막의 막두께는 1 ㎛ 이상 20 ㎛ 이하이고, 바람직하게는 1.5 ㎛ 이상 18 ㎛ 이하이고, 보다 바람직하게는 2 ㎛ 이상 14 ㎛ 이하이고, 더 바람직하게는 2 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하이다.

[0484] 본 발명에 관련된 경화성 수지 조성물은, 현상 속도가 충분히 빠르고, 또한 발광 강도가 양호한 경화막을 형성하는 것이 가능하기 때문에, 표시 장치, 특히, 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치 또는 무기 EL 표시 장치의 색변환층으로서 유용하다. 이와 같은 표시 장치로서는, 예를 들면, 일본 공개특허 특개2006-309219호 공보, 일본 공개특허 특개2006-310303호 공보, 일본 공개특허 특개2013-15812호 공보, 일본 공개특허 특개2009-251129호 공보, 일본 공개특허 특개2014-2363호 공보 등에 기재되는 표시 장치를 들 수 있다.

[0485] 표시 장치는 광원과 상기 경화막을 적어도 구비한다. 표시 장치는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 광흡

수층, 광반사 부재(반사 필름 등), 확산 필름, 휘도강화부, 프리즘 시트, 도광판, 요소간의 매체 재료층 등의 층을 추가로 포함하고 있어도 된다.

[0486] 광흡수층은, 특정 파장의 범위의 광을 투과하고, 그 이외의 파장 범위의 광을 흡수하는 파장선택성을 갖는 층이다. 광흡수층은 통상, 염료, 안료 등의 착색제를 포함하는 층이며, 상기 경화막 상에 배치할 수 있다. 광흡수층으로서는, 컬러 필터로서 종래 공지의 것을 이용할 수 있다.

[0487] 광반사 부재는, 광원의 광을 상기 경화막을 향하여 반사시키기 위한 부재이며, 반사경, 반사 입자의 필름, 반사 금속 필름, 또는 반사체 등이어도 된다. 확산 필름은, 광원의 광 또는 경화막으로부터 발한 광을 확산시키기 위한 필름이며, 증폭 확산 필름 등이어도 된다. 휘도강화부는, 광의 일부분을, 광이 전송된 방향을 향하여 반사하여 되돌리기 위한 부재이다.

[0488] 프리즘 시트는 대표적으로는 기재부와 프리즘부를 갖는다. 또한, 기재부는, 인접하는 부재에 따라서 생략해도 된다. 프리즘 시트는, 임의의 적절한 접착층(예를 들면, 접착제층, 점착제층)을 개재하여 인접하는 부재에 맞붙일 수 있다. 프리즘 시트는, 시인측과는 반대측(배면측)에 볼록하게 되는 복수의 단위 프리즘이 병렬되어 구성되어 있다. 프리즘 시트의 볼록부를 배면측을 향하여 배치함으로써, 프리즘 시트를 투과하는 광이 집광되기 쉬워진다. 또, 프리즘 시트의 볼록부를 배면측을 향하여 배치하면, 볼록부를 시인측을 향하여 배치하는 경우와 비교하여, 프리즘 시트에 입사하지 않고 반사되는 광이 적어, 휘도가 높은 표시 장치를 얻을 수 있다.

[0489] 도광판으로서는 임의의 적절한 도광판이 이용된다. 예를 들면, 횡방향으로부터의 광을 두께 방향으로 편향 가능하게 되도록, 배면측에 렌즈 패턴이 형성된 도광판, 배면측 및/또는 시인측에 프리즘 형상 등이 형성된 도광판이 이용된다.

[0490] 표시 장치는, 인접하는 요소(층)간의 광로 상에 1 이상의 매체 재료로 이루어지는 층을 포함하고 있어도 된다. 1 이상의 매체 재료로서는, 예를 들면 진공, 공기, 가스, 광학 재료, 접착제, 광학접착제, 유리, 폴리머, 고체, 액체, 겔, 경화 재료, 광학 결합 재료, 굴절률 정합 또는 굴절률 부정합 재료, 굴절률 구배 재료, 클래딩 또는 항(抗)클래딩 재료, 스페이서, 실리카겔, 휘도 강화 재료, 산란 또는 확산 재료, 반사 또는 항반사 재료, 파장선택성 재료, 파장선택성 항반사 재료 또는 당해 기술 분야에서 기지(旣知)의 기타의 적절한 매체가 포함되지만, 이들에 한정되지 않고, 임의의 적절한 재료가 포함되어도 된다.

[0491] 표시 장치의 구체예로서는, 예를 들면, EL 디스플레이나 액정 디스플레이용의 파장 변환 재료를 구비한 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 파장 변환층으로서의 상기 경화막을 도광판의 단면(端面)(측면)을 따르도록, 청색 광원 (A)와 도광판의 사이에 배치하고, 백색광을 방출하는 백라이트(온 에지 방식의 백라이트)로 하고, 도광판측에 광흡수층을 배치한 표시 장치; 파장 변환층으로서의 상기 경화막을 도광판의 위에 설치하여, 도광판의 단면(측면)에 놓여진 청색 광원으로부터 도광판을 통과시켜 파장 변환층에 조사되는 광을 백색광으로서 방출하는 백라이트(표면 실장(實奬) 방식의 백라이트)로 하고, 파장 변환층 상에 광흡수층을 배치한 표시 장치; 상기 경화막을 청색 광원의 발광부 근방에 설치하여 파장 변환층으로 하고, 조사되는 광을 백색광으로서 방출하는 백라이트(온 칩 방식의 백라이트)로 하고, 파장 변환층 상에 광흡수층을 배치한 표시 장치 등을 들 수 있다.

[0492] 실시예

[0493] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 예 중의 「%」 및 「부(部)」는, 특별한 기재가 없는 한, 질량% 및 질량부이다.

[0494] 〔발광 강도의 측정〕

[0495] 가로세로 5 ㎝의 유리 기판(이글 2000; 코닝사 제) 상에, 경화성 수지 조성물을, 스핀 코팅법으로 막두께가 10 ㎛가 되도록 도포한 후, 100℃에서 3분간 프리베이크하여 경화성 조성물층을 형성하였다. 이 경화성 조성물층이 형성된 기판에 대하여, 노광기(TME-150RSK; 탑콘(주) 제)를 이용하여, 대기 분위기 하, 80 mJ/㎠의 노광량(365 ㎚ 기준)으로 광조사하고, 현상 후, 180℃에서 60분간 포스트베이크를 행함으로써 경화막을 갖는 기판을 얻었다.

[0496] 발광 파장이 444 ㎚인 LED 램프 및 내찰상(耐擦傷) 커버를 구비하는 협(狹)지향각 타입의 센싱 백라이트 조명(OPF 시리즈; 오프텍스·에프에이사 제)을 백라이트로서 준비하였다. 내찰상 커버를 위로 향하여 백라이트를 탑재하고, 내찰상 커버의 표면으로부터 높이 4 ㎝의 위치에, 하기 분광계에 접속된 발광을 검출하기 위한 광파이버를 설치하였다. 백라이트의 내찰상 커버의 표면에 레퍼런스로서의 유리 기판(이글 2000; 코닝사 제)을 배치하였다. 이 상태에서 백라이트를 점등시키고, 백라이트의 전 방사속(放射束)(㎼)이 레퍼런스의 유리 기판(이

글 2000; 코닝사 제) 너머로 5000 ㎼로 되도록 백라이트의 광량을 조절하였다.

[0497] 다음으로, 상기 유리 기판의 표면에 상기에서 제작한 경화막을 갖는 기판을 배치하였다. 이 상태에서 백라이트를 점등시키고, 경화막으로부터 발해지는 광에 대하여, 파장 485 ㎚ 이상 780 ㎚ 이하의 범위에 있어서의 적산 방사속으로서 발광 강도(단위: ㎼)를 측정하였다. 발광 강도의 측정에는, 분광계 Spectrum meter(Ocean Optics 사 제)를 이용하였다.

[0498] 〔현상 속도의 측정〕

[0499] 가로세로 5 ㎝의 유리 기판(이글 2000; 코닝사 제) 상에, 경화성 수지 조성물을, 스핀 코팅법으로 막두께가 10 ㎛가 되도록 도포한 후, 100℃에서 3분간 프리베이크하여 경화성 수지 조성물층을 형성하였다. 경화성 수지 조성물층을 갖는 기판을 현상액(수산화칼륨 0.048% 수용액)에 침지하고, 현상을 행하였다. 경화성 수지 조성물층이 완전히 제거되는 시간(초)을 측정하여, 현상 속도를 평가하였다.

[0500] 〔잔막률의 측정〕

[0501] 내용제성 시험으로서 다음의 시험을 행하고, 잔막률을 측정하여 내용제성을 평가하였다.

[0502] 가로세로 5 ㎝의 유리 기판(이글 2000; 코닝사 제) 상에, 경화성 수지 조성물을, 스핀 코팅법으로 막두께가 10 ㎛가 되도록 도포한 후, 100℃에서 3분간 프리베이크하여 경화성 조성물층을 형성하였다. 이 경화성 조성물층이 형성된 기판에 대하여, 노광기(TME-150RSK; 탑콘(주) 제)를 이용하여, 대기 분위기 하, 80 mJ/㎠의 노광량(365 ㎚ 기준)으로 광조사하고, 현상 후, 180℃에서 60분간 포스트베이크를 행함으로써 경화막을 갖는 기판을 얻었다.

[0503] 다음으로, 경화막을 갖는 기판을 25℃의 아세톤에 5시간 침지하는 시험을 행하고, 하기 식에 따라서 잔막률을 측정하였다. 경화막의 막두께의 측정은, 촉침식 단차계(DektakXT, Bluker사 제)를 이용하여, 경화막의 표면에 생긴 흠집의 단차를 측정함으로써 행하였다.

[0504] 잔막률(%)=100×(시험 후의 경화막의 막두께)/(시험 전의 경화막의 막두께)

[0505] 〔중량평균 분자량〕

[0506] 수지 (C-1)의 중량평균 분자량(Mw)의 측정은, GPC법에 의해 이하의 조건으로 행하였다.

[0507] 장치; K2479((주)시마즈제작소 제)

[0508] 컬럼; SHIMADZU Shim-pack GPC-80M

[0509] 컬럼 온도; 40℃

[0510] 용매; 테트라히드로푸란

[0511] 유속; 1.0 mL/min

[0512] 검출기; RI

[0513] 교정용 표준 물질; TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40, F-4, F-288, A-2500, A-500(도소(주) 제)

[0514] 〔산가〕

[0515] 수지 (C-1) 용액 3 g을 정밀하게 측정하고, 아세톤 90 g과 물 10 g의 혼합 용제에 용해하고, 0.1 규정의 KOH 수용액을 적정액으로서 이용하여, 자동적정장치(히라누마산업사 제, 상품명: COM-555)에 의해, 수지 (C-1) 용액의 산가를 측정하고, 용액의 산가와 용액의 고형분으로부터 고형분 1 g당의 산가(AV)를 구하였다.

[0516] 〔고형분〕

[0517] 수지 (C-1) 용액을 알루미늄 컵에 약 1 g 측정하여 넣고, 180℃에서 1시간 건조한 후, 질량을 측정하였다. 그 질량감소량으로부터, 수지 (C-1) 용액의 고형분(질량%)을 계산하였다.

[0518] (제조예 1: 양자 도트 (A-1)의 분산액의 조제)

[0519] 배위자로서 올레산이 배위한 InP/ZnSeS 양자 도트의 톨루엔 분산액을 준비하였다. 분산액을 감압 증류하고, 톨루엔을 제거하였다. 고형분 30부에 대하여 시클로헥실아세테이트 70부를 첨가하여, 양자 도트 (A-1)의 분산액(고형분 30%)을 얻었다.

[0520] (제조예 2: 광산란제 (I-1)의 분산액의 조제)

[0521] 산화티탄 나노 입자 70부에, DISPERBYK21116(빅케미 · 재팬 제)을 고형분으로 3부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, 「PGMEA」라고 한다.)를 전량이 100부가 되도록 추가한 후, 페인트 셰이커로 충분히 분산될 때까지 교반하여, 산란제 (I-1)의 분산액(고형분 73%)을 얻었다.

[0522] (제조예 3: 수지 (C-1) 용액의 조제)

[0523] 교반기, 온도계 구비 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소도입관을 구비한 플라스크에, PGMEA를 110부 투입한 후, 질소 치환하면서 교반하고, 80℃로 승온하였다. 디시클로펜타닐메타크릴레이트 25부, 메틸메타크릴레이트 26부, 메타크릴산 16부, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 11부를 PGMEA 110부에 용해한 용액을, 적하 깔때기로부터 플라스크 중에 적하한 후, 80℃에서 3시간 교반하였다.

[0524] 다음으로, 글리시딜메타크릴레이트 16부, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 0.4부, 트리페닐포스핀 0.8부를 플라스크 내에 투입하여 110℃까지 승온, 8시간 교반함으로써 중합체 중의 카르본산과 에폭시기를 반응시켜, 중합성 불포화 결합을 도입하였다. 이어서, 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물 17부를 추가하고 3시간 반응을 계속하여, 측쇄에 카르본산기를 도입하였다. 반응액을 실온까지 냉각함으로써 수지 (C-1) 용액을 얻었다.

[0525] 수지 (C-1)은, 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량이 7600, 분자량 분포가 2.1, 산가가 100 mgKOH/g이고, 수지 (C-1) 용액 중의 고형분은 40 질량%였다.

[0526] < 실시예 1 >

[0527] (1) 화합물 (B-1) 및 화합물 (B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액의 조제

[0528] 제조예 1에서 얻어진 양자 도트 (A-1)의 분산액에 소정량의 화합물 (B-1)을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반하여, 화합물 (B-1) 및 화합물 (B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액을 얻었다.

[0529] 화합물 (B-3)이란, 상기 제조예 1에서 이용한 올레산이 배위한 InP/ZnSeS 양자 도트가 갖는 올레산을 가리키고 있다.

[0530] (2) 경화성 수지 조성물의 조제

[0531] 상기 (1)에서 얻어진 화합물 (B-1) 및 화합물 (B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액, 제조예 2에서 얻어진 광산란제 (I-1)의 분산액, 제조예 3에서 얻어진 수지 (C-1) 용액, 및, 표 1에 나타내어지는 기타의 성분을 각각 소정량 혼합하여, 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

[0532] 첨가량으로부터 구해지는 경화성 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 함유량은 표 1에 나타내어지는 바와 같다. 표 1에 있어서, 용제 (G) 이외의 성분은 고형분 환산의 함유량(단위: 질량부)이다. 용제 (G)의 함유량의 단위는 질량부이다. 예를 들면 양자 도트 (A-1)은, 경화성 수지 조성물의 조제에 있어서 양자 도트 (A-1)의 분산액으로서 배합되어 있지만, 표 1에 나타내어지는 함유량은, 그 용액에 포함되는 양자 도트 (A-1) 그 자체의 양이다. 표 1에 있어서의 용제 (G)에는, 경화성 수지 조성물의 조제에 이용한 분산액이나 용액에 함유되는 용제가 포함되어 있다.

[0533] 표 1에 나타내어지는, 경화성 수지 조성물에 있어서의 화합물 (B-3)의 함유량에 대해서는, 하기 [a]의 방법에 따라서, 제조예 1에서 얻어진 양자 도트 (A-1)의 분산액에 있어서의 화합물 (B-3)의 농도를 측정하고, 이것에 기초하여 산출하였다.

[0534] < 실시예 2～4 >

[0535] (1) 화합물 (B-1)～(B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액의 조제

[0536] 제조예 1에서 얻어진 양자 도트 (A-1)의 분산액에 소정량의 화합물 (B-2)를 첨가하고, 80℃에서 12시간 교반한 후, 얻어진 분산액을 헥산에 적하하여 침전 처리를 행하였다. 침전물을 회수하고, 이것을 시클로헥실아세테이트에 재분산시킴으로써, 화합물 (B-3)의 일부가 제거되어, 화합물 (B-2)를 함유하는 양자 도트 분산액 X(고형분 30%)를 얻었다.

[0537] 양자 도트 분산액 X에 소정량의 화합물 (B-1)을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반하여, 화합물 (B-1)～(B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액 Y를 얻었다.

[0538] (2) 경화성 수지 조성물의 조제

[0539] 상기 (1)에서 얻어진 화합물 (B-1)~(B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액 Y, 제조예 2에서 얻어진 광산란제 (I-1)의 분산액, 제조예 3에서 얻어진 수지 (C-1) 용액, 및, 표 1에 나타내어지는 기타의 성분을 각각 소정량 혼합하여, 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

[0540] 첨가량으로부터 구해지는 경화성 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 함유량은 표 1에 나타내어지는 바와 같다.

[0541] 표 1에 나타내어지는, 경화성 수지 조성물에 있어서의 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 각 함유량에 대해서는, 하기의 방법에 따라서 양자 도트 분산액 X에 있어서의 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 합계 농도를 측정함과 함께, 하기의 방법에 따라서 양자 도트 분산액 X에 있어서의 화합물 (B-2)와 화합물 (B-3)의 함유량비를 측정하고, 이들에 기초하여 산출하였다.

[0542] [a] 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 합계 농도의 측정

[0543] 양자 도트 분산액 X를 150℃에서 진공 건조하여 용매를 제거한 후, 남은 고형분에 대하여, 열중량 분석 장치 「TGDTA6200」을 이용하여, 중량 변화를 승온 속도 5℃/min으로 50℃부터 550℃까지 측정하였다. 50℃부터 500℃까지의 변화 중량을 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 합계 중량으로 하여, 양자 도트 분산액 X에 있어서의 화합물 (B-2) 및 화합물 (B-3)의 합계 농도를 산출하였다.

[0544] [b] 화합물 (B-2)와 화합물 (B-3)의 함유량비의 측정

[0545] GC/MS 분석 장치 「7890B/5977A(Agilent사 제)」를 이용하여, 양자 도트 분산액 X에 대하여, GC/MS 분석을 행하였다. 측정 조건은 다음과 같다.

[0546] 측정 샘플: 1 질량부의 양자 도트 분산액 X를 3 질량부의 아세톤으로 희석한 것

[0547] 컬럼: DB-5(0.25 ㎜×30 m, 막두께: 250 ㎜)

[0548] 캐리어 가스: He, 1 mL/min

[0549] 컬럼 온도: 50℃(5분)→10℃/분→320℃(8분)

[0550] 검출기: MS

[0551] 주입량 구(口) 온도: 200℃

[0552] AuX 온도: 250℃

[0553] 스플릿: 40:1

[0554] 주입량: 1 μL

[0555] 이온원: EI, m/z 10-600

[0556] 표준 물질로서 PGMEA를 이용하여 검량선을 작성하고, 이것에 기초하여, GC/MS 분석으로부터 양자 도트 분산액 X에 있어서의 화합물 (B-2)와 화합물 (B-3)의 함유량비를 구하였다.

[0557] < 실시예 5 >

[0558] 광중합개시제 (E-1) 대신에 광중합개시제 (E-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

[0559] < 실시예 6 >

[0560] 광중합성 화합물 (D)로서 표 1에 기재된 것을 표 1에 기재된 양으로 이용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

[0561] < 비교예 1 >

[0562] 화합물 (B-1) 및 화합물 (B-3)을 함유하는 양자 도트 분산액 대신에 양자 도트 (A-1)의 분산액을 이용한 것, 및, 수지 (C-1) 용액의 첨가량을 변경한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

[0563] 얻어진 경화성 수지 조성물에 대하여 발광 강도(휘도), 현상 속도 및 잔막률을 상기에 따라서 측정·평가하였다. 결과를 합쳐서 표 1에 나타낸다.

[0564] [표 1]

		실시예						비교예
		1	2	3	4	5	6	1
양자 도트 (A)	A-1	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5
화합물 (B)	B-1	0.6	0.6	0.6	1.2	0.6	0.6	
	B-2		6.3	6.3	6.3			
	B-3	8.5	2.2	2.2	2.2	8.5	8.5	8.5
수지 (C)	C-1	44.0	44.0	38.1	37.5	44.0	44.0	44.6
광중합성 화합물 (D)	D-1	6.0	6.0	8.9	8.9	6.0		6
	D-2	8.9	8.9	11.9	11.9	8.9	14.9	8.9
광중합개시제 (E)	E-1	1.8	1.8	1.8	1.8			
	E-2					1.8	1.8	1.8
산화방지제(F)	F-1	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
용제 (G)	G-1	100	100	100	100	100	100	100
	G-2	86	86	86	86	86	86	86
레벨링제 (H)	H-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
광산란제 (I)	I-1	5	5	5	5	5	5	5
발광 강도	(μW)	1260	1387	1356	1326	1109	1195	1024
현상 속도	(초)	157	88	84	80	166	92	193
잔막률	(%)	99.6	99.7	99.7	99.5	98.9	95.8	78.3

[0565]

[0566] 표 1에 나타내어지는 성분의 약칭의 상세는 다음과 같다.

[0567] 〔1〕 화합물 (B-1): 3-메르캅토프로피온산(도쿄가세이공업주식회사 제, 고형분 100%)

[0568] 〔2〕 화합물 (B-2): 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산(Sigma-Aldrich사 제, 고형분 100%)

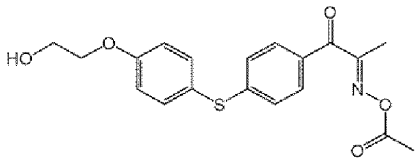
[0569] 〔3〕 화합물 (B-3): 올레산

[0570] 〔4〕 광중합성 화합물 (D-1): M-510(다염기 변성 아크릴레이트, 동아합성사 제, 고형분 100%)

[0571] 〔5〕 광중합성 화합물 (D-2): A-9550(디펜타에리스리톨폴리아크릴레이트, 신나카무라화학사 제, 고형분 100%)

[0572] 〔6〕 광중합개시제 (E-1): 하기 식으로 나타내어지는 화합물. 일본 공개특허 특개2011-132215호 공보에 기재되는 방법에 의해 제조하였다(고형분 100%).

[0573] [화학식 23]



[0574]

[0575] 〔7〕 광중합개시제 (E-2): 이르가큐어 OXE01(BASF사 제, 고형분 100%)

[0576] 〔8〕 산화방지제 (F-1): Sumilizer-GP(인/페놀 복합형 산화방지제, 스미토모화학사 제, 고형분 100%)

[0577] 〔9〕 용제 (G-1): PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)

[0578] 〔10〕 용제 (G-2): 시클로헥실아세테이트

[0579] 〔11〕 레벨링제 (H-1): F-554(불소계 레벨링제, DIC사 제, 고형분 100%)