(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0034031
(43) 공개일자 2022년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/031 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7037196
(22) 출원일자(국제) 2020년07월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년11월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/026881
(87) 국제공개번호 WO 2021/006315
국제공개일자 2021년01월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-128114 2019년07월10일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
타니가키 유고
일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1-1 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
미요시 카즈토
일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1-1 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
(74) 대리인
하영욱

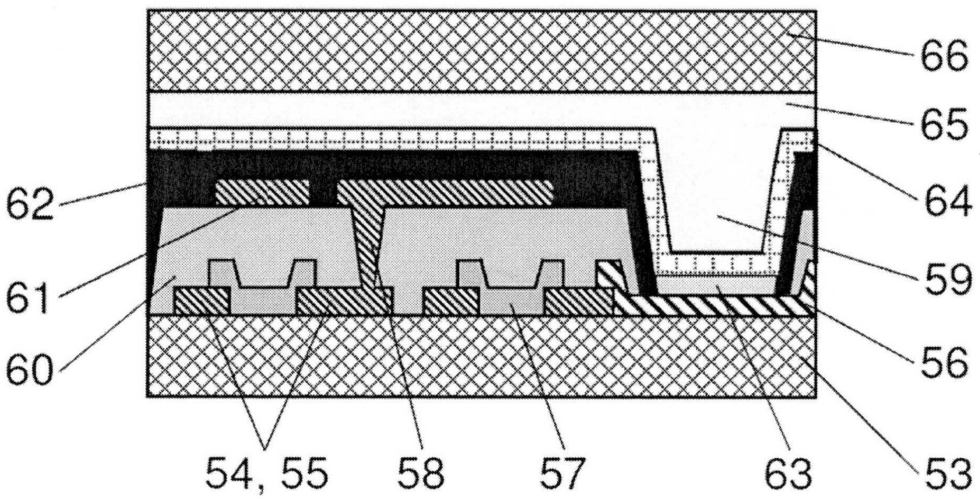
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **네거티브형 감광성 수지 조성물, 경화막, 유기 EL 디스플레이 및 경화막의 제조 방법**

(57) 요 약

고감도이며, 하프톤 특성이 뛰어나고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있고, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제 가능한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 얻는 것을 목적으로 한다. (A)알칼리 가용성 수지, 및 (C1)광중합 개시제로서 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가, 적어도 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제를 포함하고, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 특정 구조를 포함하고, 상기 축합 다환식 골격 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 옥심에스테르 구조, 또는 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물이다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
G03F 7/0385 (2013.01)
G03F 7/0387 (2013.01)
G03F 7/0757 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
H05B 33/22 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A)알칼리 가용성 수지, 및 (C1)광중합 개시제로서 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하고,

상기 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가, 적어도 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제를 포함하고,

상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 골격을 갖고, 상기 축합 다환식 골격이 탄소원자 및 수소원자만으로 구성되고,

상기 축합 다환식 골격 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 적어도 1개의 옥심에스테르 구조가 결합한 구조, 또는 적어도 1개의 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (C1)광중합 개시제에 차지하는 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율이 5~45질량%인 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

(D)착색제로서 (D1a-1)흑색 유기안료 및/또는 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물을 더 포함하고,

상기 (D1a-1)흑색 유기안료가, (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하고,

상기 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물이, 적색, 오렌지색, 황색, 녹색, 청색 및 보라색의 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 2색 이상의 안료를 포함하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (D1a-1)흑색 유기안료가 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 알케닐기를 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가, 상기 축합 다환식 골격에 적어도 1개의 탄소수 1~5의 알

케닐기가 결합한 구조를 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 2 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가, 축합 다환식 헤테로환 골격으로서 벤조카르바졸 골격, 벤조인돌 골격, 및 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A)알칼리 가용성 수지가, (A1)제 1 수지로서 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체가, 불소원자를 갖는 구조단위를 각각의 수지에 있어서의 전체 구조단위의 10～100mol%로 포함하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 (A)알칼리 가용성 수지가, (A2)제 2 수지로서 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지 및/또는 (A2-3)산변성 에폭시 수지를 더 함유하고,

상기 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지, 및 (A2-3)산변성 에폭시 수지가, 축합 다환식 골격을 갖는 구조단위를 포함하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A)알칼리 가용성 수지가, (A2)제 2 수지로서 (A2-1)폴리실록산을 더 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

(B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물을 더 함유하고,

상기 (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물이 축합 다환 지환식 골격을 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

축합 다환식 골격을 갖는 (G)증감제를 더 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

축합 다환식 골격을 갖는 에폭시 가교제를 더 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C1)광중합 개시제가, (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제, (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제, (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제, (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 더 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 EL 디스플레이에 있어서의 화소 분할층의, 단차 형상을 일괄 형성하기 위해서 사용되는 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막.

청구항 19

제 18 항에 기재된 경화막을, 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 및 게이트 절연층으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상으로서 구비하는 유기 EL 디스플레이.

청구항 20

경화막의 제조 방법으로서,

(1)기판 상에 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막을 성막하는 공정,

(2)상기 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막에 포토마스크를 통해서 활성화학선을 조사하는 공정,

(3)알칼리 용액을 이용하여 현상해서 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 형성하는 공정, 및,

(4)상기 패턴을 가열하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화 패턴을 얻는 공정을 갖는 경화막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 네거티브형 감광성 수지 조성물, 경화막, 유기 EL 디스플레이, 및 경화막의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 스마트폰, 태블릿 PC, 및 텔레비젼 등, 박형 디스플레이를 갖는 표시 장치에 있어서, 유기 일렉트로루미네선스(이하, 「EL」) 디스플레이를 사용한 제품이 많이 개발되고 있다.

[0003] 유기 EL 디스플레이의 신뢰성 향상을 위해서, 유기 EL 디스플레이의 화소 분할층, 박층 트랜지스터(이하, 「TFT」) 평탄화층, 또는 TFT 보호층, 또는, TFT 어레이 형성에 있어서의 층간 절연층 또는 게이트 절연층에는 고내열성·고감도의 감광성 수지 조성물이 사용된다. 특히 화소 분할층에서는, 발광층 성막에 있어서의 증착 마스크와 화소 분할층의 접촉 면적을 작게 하기 위해서 단차 형상이 필요하고, 하프톤 포토마스크를 사용한 일괄 노광에 의해, 화소 분할층의 단차 형상을 일괄 형성하는 특성(이하, 「하프톤 특성」)도 요구된다.

[0004] 감광성 수지 조성물로서는, 플루오렌 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제와, 디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물(특허문헌 1 참조), 플루오렌 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제와, 특정 구조의 디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물(특허문헌 2 참조) 등을 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2016-141770호 공보

(특허문헌 0002) 국제공개 제 2018/052024호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 유기 EL 디스플레이의 신뢰성 향상이나 그 제조의 간략화를 위해서, 감광성 수지 조성물에 요구되는 특성으로서는 고감도이며, 하프톤 특성이 뛰어나고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있고, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제 가능한 특성을 갖는 재료가 요구된다. 그러나, 상기 문헌에 기재된 감광성 수지 조성물은, 어느 것이나 유기 EL 디스플레이에 사용하는 재료로서는 상기 어느 하나의 특성이 불충분했다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (A)알칼리 가용성 수지, 및 (C1)광중합 개시제로서 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가, 적어도 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제를 포함하고, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 골격을 갖고, 상기 축합 다환식 골격이 탄소원자 및 수소원자만으로 구성되며, 상기 축합 다환식 골격 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 옥심에스테르 구조, 또는 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물이다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 의하면, 고감도이며, 하프톤 특성이 뛰어나고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있으며, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화막을 사용한 유기 EL 디스플레이에 있어서의 공정 1~공정 7의 제조 프로세스를 모식적 단면으로 예시하는 공정도이다.

도 2는 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 단면의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 3은 하프톤 특성 평가에 사용한 하프톤 포토마스크에 있어서의, 투광부, 차광부, 및 반투광부의 배치 및 치수를 예시하는 개략도이다.

도 4는 발광 특성 평가에 사용한 유기 EL 디스플레이의 기판에 있어서의 공정 1~공정 4의 제조 프로세스를 평면도로 예시하는 개략도이다.

도 5는 편광층을 갖지 않는 유기 EL 디스플레이의 모식적 단면을 예시하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (A)알칼리 가용성 수지, 및 (C1)광중합 개시제로서 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가, 적어도 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제를 포함하고, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 골격을 갖고, 상기 축합 다환식 골격이 탄소원자 및 수소원자만으로 구성되며, 상기 축합 다환식 골격 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 옥심에스테르 구조, 또는 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 갖는 네거티브형 감광성 수지 조성물이다.

[0011] 이하, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 포함되는 재료에 대해 설명해 간다.

[0012] <<(A)알칼리 가용성 수지>>

[0013] <(A1)제 1 수지>

[0014] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (A)알칼리 가용성 수지를 함유한다. (A)알칼리 가용성 수지로서 적어도 (A1)제 1 수지를 함유하는 것이 바람직하다. (A1)제 1 수지로서 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체는, 단일의 수지 또는 그것들의 공중합체 중 어느 것이어도 관계없다.

[0015] (A)알칼리 가용성 수지로서는, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 경화막의 내열성 향상, 및, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, (A1)제 1 수지로서 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하고, (A1-1)폴리이미드, 및/또는 (A1-3)폴리벤조옥사졸를 함유하는 것이 보다 바람직하고, (A1-1)폴리이미드를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

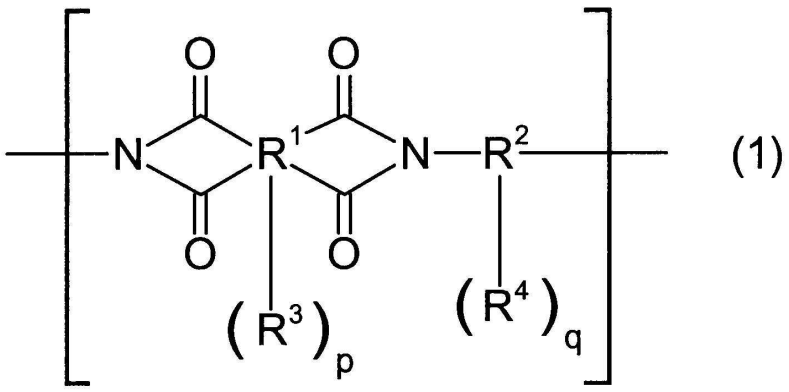
[0016] (A1-1)폴리이미드 및 (A1-2)폴리이미드 전구체는, 극성을 갖는 결합으로서 이미드 결합 및/또는 아미드 결합을 갖는다. 또한, (A1-3)폴리벤조옥사졸 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체는, 극성을 갖는 결합으로서 옥사졸 결합 및/또는 아미드 결합을 갖는다. 그 때문에, 후술하는 (D)착색제로서, 특히 (D1)안료를 함유시킬 경우, 이들 극성을 갖는 결합은 (D1)안료와 강하게 상호작용하기 때문에 (D1)안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0017] <(A1-1)폴리이미드, 및 (A1-2)폴리이미드 전구체>

[0018] (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 예를 들면 테트라카르복실산, 대응하는 테트라카르복실산 2무수물, 테트라카르복실산 2염화물, 또는 테트라카르복실산 활성 디에스테르 등과, 디아민, 디아민과 포스겐을 반응시켜서 얻어지는 디이소시아네이트 화합물, 또는 트리메틸실릴화 디아민 등과를 반응시킴으로써 얻어지는 것을 들 수 있고, 테트라카르복실산 잔기 및/또는 테트라카르복실산 유도체 잔기와, 디아민 잔기 및/또는 디아민 유도체 잔기를 갖는다. (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 예를 들면, 폴리아미드산, 폴리아미드산 에스테르, 폴리아미드산 아미드, 또는 폴리이소이미드를 들 수 있다.

[0019] (A1-1)폴리이미드로서는, 예를 들면, 상술한 폴리아미드산, 폴리아미드산 에스테르, 폴리아미드산 아미드, 또는 폴리이소이미드를, 가열, 또는 산 혹은 염기 등을 사용한 반응에 의해 탈수 폐환시킴으로써 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0020] 본 발명에 사용되는 (A1-1)폴리이미드로서는, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 경화막의 내열성 향상, 및, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다.



(1)

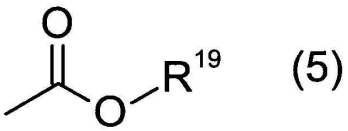
[0021]

[0022] 일반식 (1)에 있어서, R^1은 4~10가의 유기기를 나타내고, R^2는 2~10가의 유기기를 나타낸다. R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 페놀성 수산기, 술폰산기, 메르캅토기, 또는 일반식 (5) 혹은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기

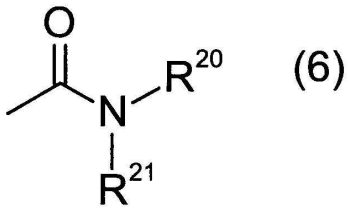
를 나타낸다. p는 0~6의 정수를 나타내고, q는 0~8의 정수를 나타낸다. 단, R^3 또는 R^4가 페놀성 수산기를 나타낼 때는, 페놀성 수산기와 결합하는 R^1 또는 R^2는 방향족 구조를 나타낸다.

[0023] 일반식 (1)의 R^1은 테트라카르복실산 잔기 및/또는 테트라카르복실산 유도체 잔기를 나타내고, R^2는 디아민 잔기 및/또는 디아민 유도체 잔기를 나타낸다. 테트라카르복실산 유도체로서는, 테트라카르복실산 2무수물, 테트라카르복실산 2염화물, 또는 테트라카르복실산 활성 디에스테르를 들 수 있다. 디아민 유도체로서는, 디이소시아네이트 화합물 또는 트리메틸실릴화 디아민을 들 수 있다.

[0024] 일반식 (1)에 있어서, R^1은 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 4~10가의 유기기가 바람직하다. 또한, R^2는 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 2~10가의 유기기가 바람직하다. q는 1~8이 바람직하다. 상술한 지방족 구조, 지환식 구조, 및 방향족 구조는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.



(5)



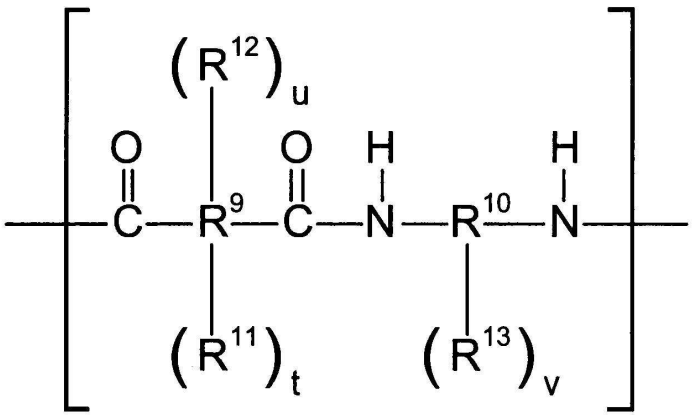
(6)

[0025]

[0026] 일반식 (5) 및 (6)에 있어서, R^{19}~R^{21}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~6의 아실기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. 일반식 (5) 및 (6)에 있어서, R^{19}~R^{21}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 2~4의 아실기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하다. 상술한 알킬기, 아실기, 및 아릴기는, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0027] (A1-1)폴리이미드로서는, 일반식 (1)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하고, (A1-1)폴리이미드 중의 전체 구조단위에 차지하는 일반식 (1)로 나타내어지는 구조단위의 함유 비율은, 50~100mol%가 바람직하고, 60~100mol%가 보다 바람직하고, 70~100mol%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 50~100mol%이면, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성, 경화막의 내열성, 및 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0028] 본 발명에 사용되는 (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 노광시의 감도 향상, 경화막의 내열성 향상, 및, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다.



(3)

[0029]

[0030] 일반식 (3)에 있어서, R^9는 4~10가의 유기기를 나타내고, R^{10}은 2~10가의 유기기를 나타낸다. R^{11}은 상술한 일반식 (5) 또는 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타내고, R^{12}는 페놀성 수산기, 술폰산기, 또는 메르캅토기를 나타내고, R^{13}은 페놀성 수산기, 술폰산기, 메르캅토기, 또는 상술한 일반식 (5) 혹은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. t는 2~8의 정수를 나타내고, u는 0~6의 정수를 나타내고, v는 0~8의 정수를 나타내고, $2 \leq t+u \leq 8$이다. 단, R^{12} 또는 R^{13}이 페놀성 수산기를 나타낼 때는, 페놀성 수산기와 결합하는 R^9 또는 R^{10}은 방향족 구조를 나타낸다.

[0031] 일반식 (3)의 R^9는 테트라카르복실산 잔기 및/또는 테트라카르복실산 유도체 잔기를 나타내고, R^{10}은 디아민 잔기 및/또는 디아민 유도체 잔기를 나타낸다. 테트라카르복실산 유도체로서는, 테트라카르복실산 2무수물, 테트라카르복실산 2염화물, 또는 테트라카르복실산 활성 디에스테르를 들 수 있다. 디아민 유도체로서는, 디이소시아네이트 화합물 또는 트리메틸실릴화 디아민을 들 수 있다.

[0032] 일반식 (3)에 있어서, R^9는 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 4~10가의 유기기가 바람직하다. 또한, R^{10}은 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 2~10가의 유기기가 바람직하다. v는 1~8이 바람직하다. 상술한 지방족 구조, 지환식 구조, 및 방향족 구조는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0033] (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하고, (A1-2)폴리이미드 전구체 중의 전체 구조단위에 차지하는 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조단위의 함유 비율은, 50~100mol%가 바람직하고, 60~100mol%가 보다 바람직하고, 70~100mol%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 50~100mol%이면, 노광시의 감도, 경화막의 내열성, 및, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0034] (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조단위에 있어서의 R^{11}이 일반식 (5)로 나타내어지는 치환기일 경우에 있어서, R^{19}가 수소원자인 구조단위를 아미드산 구조단위라고 한다. (A1-2)폴리이미드 전구체에 있어서의 아미드산 구조단위는, 테트라카르복실산 잔기 및/또는 테트라카르복실산 유도체 잔기로서 카르복시기를 갖는다. (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조단위에 있어서의 R^{11}이 일반식 (5)로 나타내어지는 치환기일 경우에 있어서, R^{19}가 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~6의 아실기 또는 탄소수 6~15의 아릴기인 구조단위를, 아미드산 에스테르 구조단위라고 한다. (A1-2)폴리이미드 전구체로서는, 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조단위에 있어서의 R^{11}이 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기일 경우의 구조단위를, 아미드산 아미드 구조단위라고 한다.

[0035] 현상 후의 해상도 향상 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, (A1-2)폴리이미드 전구체로서는 상기 아미드산 구조단위, 및, 상기 아미드산 에스테르 구조단위 및/또는 상기 아미드산 아미드 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다. 아미드산 구조단위, 및, 아미드산 에스테르 구조단위 및/또는 아미드산 아미드 구조단위를 함유하는 (A1-2)폴리이미드 전구체는, 아미드산 구조단위로서의 테트라카르복실산 잔기 및/또는 테트라카르복실산 유도체 잔기인 카르복시기의 일부를, 에스테르화 및/또는 아미드화시킴으로써 합성할 수 있다.

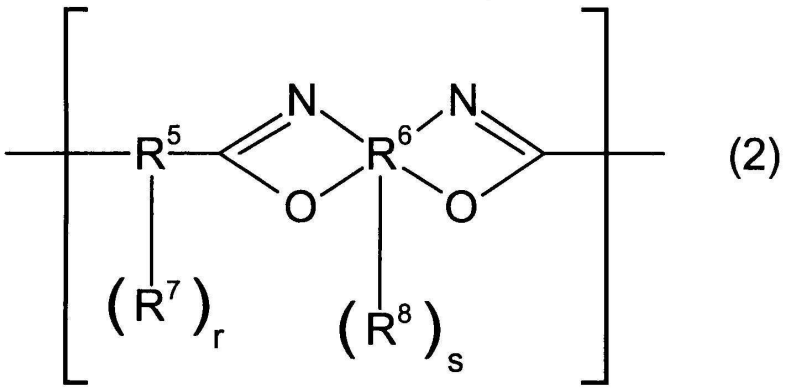
[0036] <(A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체>

[0037] (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로서는, 예를 들면, 디카르복실산, 디카르복실산과 염화티오닐을 반응시켜서 얻어지는 디카르복실산 2염화물, 또는 디카르복실산 활성 디에스테르 등과, 디아민으로서 비스아미노페놀 화합물 등을 반응시킴으로써 얻어지는 것을 들 수 있고, 디카르복실산 잔기 및/또는 디카르복실산 유도체 잔기와, 비스아미노페놀 화합물 잔기 및/또는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기를 갖는다.(A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로서는, 예를 들면, 폴리히드록시아미드를 들 수 있다.

[0038] (A1-3)폴리벤조옥사졸로서는, 예를 들면, 디카르복실산과, 디아민으로서 비스아미노페놀 화합물을, 폴리인산을 사용한 반응에 의해 탈수 폐환시킴으로써 얻어지는 것이나, 상술한 폴리히드록시아미드를, 가열, 또는 무수인산, 염기, 혹은 카르보디이미드 화합물 등을 사용한 반응에 의해 탈수 폐환시킴으로써 얻어지는 것을 들 수 있고, 디카르복실산 잔기 및/또는 디카르복실산 유도체 잔기와, 비스아미노페놀 화합물 잔기 및/또는 비스아

미노페놀 화합물 유도체 잔기를 갖는다.

[0039] 본 발명에 사용되는 (A1-3)폴리벤조옥사졸로서는, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 경화막의 내열성 향상, 및, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 일반식 (2)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다.



(2)

[0040]

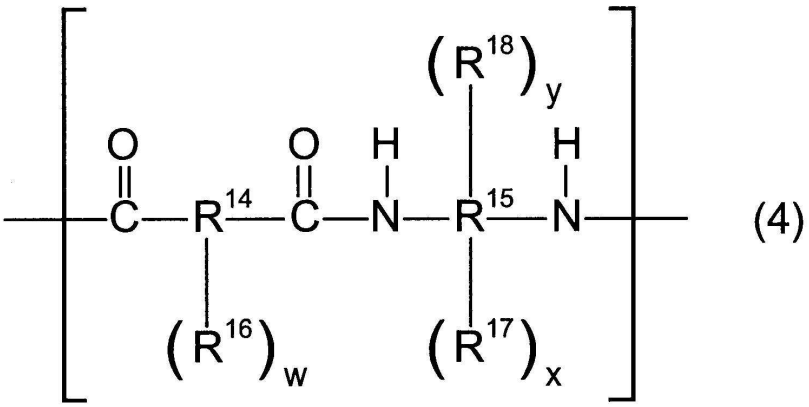
[0041] 일반식 (2)에 있어서, R^5는 2~10가의 유기기를 나타내고, R^6은 방향족 구조를 갖는 4~10가의 유기기를 나타낸다. R^7은 페놀성 수산기, 술폰산기, 메르캅토기, 또는 상술한 일반식 (5) 혹은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. R^8은 페놀성 수산기, 술폰산기, 메르캅토기, 또는 상술한 일반식 (5) 혹은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. r은 0~8의 정수를 나타내고, s는 0~6의 정수를 나타낸다. 단, R^7이 페놀성 수산기를 나타낼 때는, 페놀성 수산기와 결합하는 R^5는 방향족 구조를 나타낸다.

[0042] 일반식 (2)의 R^5는 디카르복실산 잔기 및/또는 디카르복실산 유도체 잔기를 나타내고, R^6은 비스아미노페놀 화합물 잔기 및/또는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기를 나타낸다. 디카르복실산 유도체로서는 디카르복실산 무수물, 디카르복실산 염화물, 디카르복실산 활성 에스테르, 트리카르복실산 무수물, 트리카르복실산 염화물, 트리카르복실산 활성 에스테르, 디포르밀 화합물을 들 수 있다.

[0043] 일반식 (2)에 있어서, R^5는 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 2~10가의 유기기가 바람직하다. 또한, R^6은 탄소수 6~30의 방향족 구조를 갖는 4~10가의 유기기가 바람직하다. s는 1~6이 바람직하다. 상술한 지방족 구조, 지환식 구조, 및 방향족 구조는 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0044] (A1-3)폴리벤조옥사졸로서는, 일반식 (2)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하고, (A1-3)폴리벤조옥사졸 중의 전체 구조단위에 차지하는 일반식 (2)로 나타내어지는 구조단위의 함유 비율은, 50~100mol%가 바람직하고, 60~100mol%가 보다 바람직하고, 70~100mol%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 50~100mol%이면, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성, 경화막의 내열성, 및 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0045] 본 발명에 사용되는 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로서는, 노광시의 감도 향상, 경화막의 내열성 향상, 및, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 일반식 (4)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다.



(4)

[0046]

[0047] 일반식 (4)에 있어서, R^{14}는 2~10가의 유기기를 나타내고, R^{15}는 방향족 구조를 갖는 4~10가의 유기기를 나타낸다. R^{16}은 페놀성 수산기, 술폰산기, 메르캅토기, 또는 상술한 일반식 (5) 혹은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타내고, R^{17}은 페놀성 수산기를 나타내고, R^{18}은 술폰산기, 메르캅토기, 또는 상술한 일반식 (5) 혹은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. w는 0~8의 정수를 나타내고, x는 2~8의 정수를 나타내고, y는 0~6의 정수를 나타내고, $2 \leq x+y \leq 8$이다. 단, R^{16}이 페놀성 수산기를 나타낼 때는, 페놀성 수산기와 결합하는 R^{14}는 방향족 구조를 나타낸다.

[0048] 일반식 (4)의 R^{14}는 디카르복실산 잔기 및/또는 디카르복실산 유도체 잔기를 나타내고, R^{15}는 비스아미노페놀 화합물 잔기 및/또는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기를 나타낸다. 디카르복실산 유도체로서는, 디카르복실산 무수물, 디카르복실산 염화물, 디카르복실산 활성 에스테르, 트리카르복실산 무수물, 트리카르복실산 염화물, 트리카르복실산 활성 에스테르, 디포르밀 화합물을 들 수 있다.

[0049] 일반식 (4)에 있어서, R^{14}는 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 2~10가의 유기기가 바람직하다. 또한, R^{15}는 탄소수 6~30의 방향족 구조를 갖는 4~10가의 유기기가 바람직하다. 상술한 지방족 구조, 지환식 구조, 및 방향족 구조는 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0050] (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로서는, 일반식 (4)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하고, (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체 중의 전체 구조단위에 차지하는 일반식 (4)로 나타내어지는 구조단위의 함유 비율은, 50~100mol%가 바람직하고, 60~100mol%가 보다 바람직하고, 70~100mol%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 50~100mol%이면, 노광시의 감도, 경화막의 내열성, 및, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0051] 상기 (A1)제 1 수지의 합성에 사용되는 테트라카르복실산, 디카르복실산, 및 카르복실산 유도체, 및, 디아민, 및 디아민 유도체로서는, 예를 들면, 국제공개 제 2017/057281호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0052] <불소원자를 갖는 구조단위>

[0053] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 불소원자를 갖는 구조단위를 전체 구조단위의 10~100mol%로 함유하는 것이 바람직하다. (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 불소원자를 갖는 구조단위를 함유함으로써, 투명성이 향상하고, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은 막의 투명성 향상에 의한, 막의 심부에서의 라디칼 경화가 가능해졌기 때문이라 추측된다. 또한, 후술하는 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가 할로겐으로 치환된 기를 가질 경우, 알칼리 가용성 수지와 광중합 개시제의 상용성을 향상시킬 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. 부가하여, 불소원자에 의해 막 표면에 발수성을 부여할 수 있고, 알칼리 현상시에 있어서의 막 표면으로의 현상액의 침입을 억제하여, 현상액에 의한 사이드 에칭을 억제

할 수 있기 때문이라 생각된다. 여기에서 말하는 노광이란, 활성 화학선(방사선)의 조사이며, 예를 들면 가시광선, 자외선, 전자선, 또는 X선 등의 조사를 들 수 있다. 일반적으로 사용되고 있는 광원이라고 하는 관점으로부터, 예를 들면 가시광선이나 자외선의 조사가 가능한 초고압 수은등 광원이 바람직하고, j선(파장 313㎚), i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 또는 g선(파장 436㎚)의 조사가 보다 바람직하다. 이후, 노광이란 활성 화학선(방사선)의 조사를 말한다.

[0054] (A1-1)폴리이미드 및/또는 (A1-2)폴리이미드 전구체가 함유하는 불소원자를 갖는 구조단위로서는, 불소원자를 갖는 테트라카르복실산에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 테트라카르복실 유도체에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 디아민에 유래하는 구조단위, 또는 불소원자를 갖는 디아민 유도체에 유래하는 구조단위를 들 수 있다.

[0055] (A1-3)폴리벤조옥사졸 및/또는 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체가 함유하는 불소원자를 갖는 구조단위로서는, 불소원자를 갖는 디카르복실산에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 디카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 비스아미노페놀 화합물에 유래하는 구조단위, 또는 불소원자를 갖는 비스아미노페놀 화합물 유도체에 유래하는 구조단위를 들 수 있다.

[0056] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 수지에 있어서의, 전체 구조단위에 차지하는 불소원자를 갖는 구조단위의 함유 비율은, 30～100mol%가 바람직하다. 불소원자를 갖는 구조단위의 함유 비율은, 50mol% 이상이 보다 바람직하고, 70mol% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 30～100mol%이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0057] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 수지에 있어서의, 전체 카르복실산에 유래하는 구조단위, 및 전체 카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위의 합계에 차지하는, 불소원자를 갖는 테트라카르복실산에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 테트라카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 디카르복실산에 유래하는 구조단위, 및 불소원자를 갖는 디카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 함유 비율은, 30～100mol%가 바람직하다. 불소원자를 갖는 구조단위의 함유 비율은, 50mol% 이상이 보다 바람직하고, 70mol% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 30～100mol%이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0058] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 수지에 있어서의, 전체 아민에 유래하는 구조단위, 및 전체 아민 유도체에 유래하는 구조단위의 합계에 차지하는, 불소원자를 갖는 디아민에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 디아민 유도체에 유래하는 구조단위, 불소원자를 갖는 비스아미노페놀 화합물에 유래하는 구조단위, 및 불소원자를 갖는 비스아미노페놀 화합물 유도체에 유래하는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 함유 비율은, 30～100mol%가 바람직하다. 불소원자를 갖는 구조단위의 함유 비율은, 50mol% 이상이 보다 바람직하고, 70mol% 이상이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 30～100mol%이면 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다.

[0059] <축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위>

[0060] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다. 축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위를 함유함으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위로서는, 플루오렌 골격을 갖는 구조단위, 및 인단 골격을 갖는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이것은, 상술한 구조단위가 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제와 현저한 상호작용을 함으로써, 알칼리 가용성 수지와 광중합 개시시의 상용성을 높일 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 수지에 있어서의, 전체 구조단위에 차지하는 축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위의 함유 비율은, 10～50mol%가 바람직하고, 20～50mol% 이상이 보다 바람직하고, 30～50mol% 이상이 더욱 바람직하다.

[0061] (A1-1)폴리이미드 및/또는 (A1-2)폴리이미드 전구체가 갖는 축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위로서는, 축합 다환식 골격을 포함하는 테트라카르복실산에 유래하는 구조단위, 축합 다환식 골격을 포함하는 테트라카르복실 유도체에 유래하는 구조단위, 축합 다환식 골격을 포함하는 디아민에 유래하는 구조단위, 또는 축합 다환식 골

격을 포함하는 디아민 유도체에 유래하는 구조단위를 들 수 있다.

[0062] (A1-3)폴리벤조옥사졸 및/또는 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체가 갖는 축합 다환식 골격을 포함하는 구조단위로서는, 축합 다환식 골격을 포함하는 디카르복실산에 유래하는 구조단위, 축합 다환식 골격을 포함하는 디카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위, 축합 다환식 골격을 포함하는 비스아미노페놀 화합물에 유래하는 구조단위, 또는 축합 다환식 골격을 포함하는 비스아미노페놀 화합물 유도체에 유래하는 구조단위를 들 수 있다.

[0063] <그 밖의 구조단위>

[0064] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 방향족기의 내열성에 의한 경화막의 내열성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 방향족 카르복실산에 유래하는 구조단위, 및/또는 방향족 카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 방향족 아민에 유래하는 구조단위, 및/또는 방향족 아민 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하는 것도 바람직하다. 또한, 경화막과 하지의 기판의 밀착성 향상의 관점으로부터, 실릴기 또는 실록산 결합을 갖는 디아민에 유래하는 구조단위, 및/또는, 실릴기 또는 실록산 결합을 갖는 디아민 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하는 것도 바람직하다. 또, 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 경화막의 기계 특성 향상의 관점으로부터, 옥시알킬렌 구조를 갖는 아민에 유래하는 구조단위, 및/또는 옥시알킬렌 구조를 갖는 아민 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하는 것도 바람직하다.

[0065] <말단 밀봉제>

[0066] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 수지 조성물의 도포액의 보관 안정성 향상, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 수지의 말단이 모노아민, 디카르복실산 무수물, 모노카르복실산, 모노카르복실산 염화물, 또는 모노카르복실산 활성 에스테르 등의 말단 밀봉제로 밀봉되어 있는 것이 바람직하다.

[0067] <에틸렌성 불포화 이중결합기의 도입>

[0068] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중결합기를 도입하는 반응에 의해, 이들 수지의 측쇄에 에틸렌성 불포화 이중결합기를 도입한 것도 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중결합기를 가짐으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0069] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 그것들이 갖는 일부의 페놀성 수산기 및/또는 카르복시기를, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물과 반응시켜서 얻어지는 것도 바람직하다. 상술한 반응에 의해, 수지의 측쇄에 에틸렌성 불포화 이중결합기를 도입하는 것이 가능해진다.

[0070] 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물로서는, 반응성의 관점으로부터 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 친전자성 화합물이 바람직하다. 친전자성 화합물로서는, 반응성 및 화합물의 이용성의 관점으로부터, 이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 알콜 화합물, 알데히드 화합물, 케톤 화합물, 또는 카르복실산 무수물이 바람직하고, 이소시아네이트 화합물, 또는 에폭시 화합물이 보다 바람직하다.

[0071] <(A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체의 물성>

[0072] (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 중량 평균 분자량(이하, 「Mw」)으로서는, 현상 후의 해상도 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, 「GPC」)로 측정되는 폴리스티렌 환산으로, 1,000 이상이 바람직하고, 3,000 이상이 보다 바람직하고, 5,000 이상이 더욱 바람직하다. 한편, Mw로서는 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 100,000 이하가 바람직하고, 50,000 이하가 보다 바람직하고, 30,000 이하가 더욱 바람직하고, 20,000 이하가 특히 바람직하다. (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체는 공지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0073] <(A2)제 2 수지>

[0074] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (A)알칼리 가용성 수지로서 (A2)제 2 수지를 더 함유하는 것이 바

람직하다. (A2)제 2 수지로서는 노광시의 감도 향상 및 현상 후의 패턴 형상 제어에 의한 저테이퍼화의 관점으로부터, (A2-1)폴리실록산, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지, (A2-3)산변성 에폭시 수지, 및 (A2-4)아크릴 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, (A2-1)폴리실록산, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지, (A2-3)산변성 에폭시 수지, 및 (A2-4)아크릴 수지는, 단일의 수지 또는 그것들의 공중합체의 어느 것이어도 관계없다.

[0075] (A)알칼리 가용성 수지로서는, 하프톤 특성 향상, 노광시의 감도 향상 및 현상 후의 패턴 형상 제어에 의한 저테이퍼화의 관점으로부터, (A2)제 2 수지로서 (A2-1)폴리실록산, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지, 및 (A2-3)산변성 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하고, (A2-1)폴리실록산, 및/또는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하고, (A2-1)폴리실록산을 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, (A2-1)폴리실록산을 함유시킴으로써 열경화 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 한편, 노광시의 감도 향상 및 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착 억제의 관점으로부터, (A2)제 2 수지로서 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지, 및/또는 (A2-3)산변성 에폭시 수지를 함유하는 것이 바람직하고, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0076] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 효과가 현저하게 되는 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지가 (A1)제 1 수지로서 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유할 경우, (A)알칼리 가용성 수지가 (A2)제 2 수지로서 (A2-1)폴리실록산을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0077] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 효과가 현저가하게되는 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지가 (A1)제 1 수지로서 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유할 경우, (A)알칼리 가용성 수지가 (A2)제 2 수지로서 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지 및/또는 (A2-3)산변성 에폭시 수지를 더 함유하고, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지, 및 (A2-3)산변성 에폭시 수지가 축합 다환식 골격을 갖는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

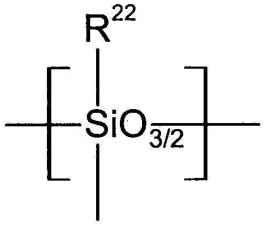
[0078] <(A2-1)폴리실록산>

[0079] 본 발명에서는 (A2-1)폴리실록산으로서는, 예를 들면, 3관능 오르가노실란, 4관능 오르가노실란, 2관능 오르가노실란, 및 1관능 오르가노실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가수분해하고, 탈수 축합시켜서 얻어지는 폴리실록산을 들 수 있다.

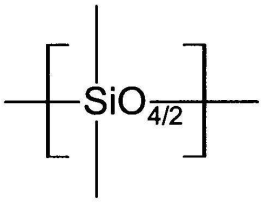
[0080] 본 발명에 사용되는 (A2-1)폴리실록산으로서는, 경화막의 내열성 향상 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 3관능 오르가노실란 단위 및/또는 4관능 오르가노실란 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0081] <3관능 오르가노실란 단위, 및 4관능 오르가노실란 단위>

[0082] 본 발명에 사용되는 (A2-1)폴리실록산으로서는, 경화막의 내열성 향상 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 3관능 오르가노실란 단위 및/또는 4관능 오르가노실란 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 3관능 오르가노실란으로서는, 일반식 (7)로 나타내어지는 오르가노실란 단위가 바람직하다. 4관능 오르가노실란 단위로서는, 일반식 (8)로 나타내어지는 오르가노실란 단위가 바람직하다. 또한, 패턴 형상의 저테이퍼화 및 경화막의 기계 특성 향상의 관점으로부터, 2관능 오르가노실란 단위를 함유해도 관계없다. 또한, 수지 조성물의 도포액의 보관 안정성 향상의 관점으로부터, 1관능 오르가노실란 단위를 함유해도 관계없다.



(7)



(8)

[0083]

[0084] 일반식 (7) 및 (8)에 있어서, R^{22}는 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 또는 아릴기를 나타낸다. 일반식 (7) 및 (8)에 있어서, R^{22}는 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기가 바람직하다. 상술한 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 및 아릴기는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다. 상기 각 오르가노실란으로서는, 예를 들면, 국제공개 제 2017/057281호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0085] (A2-1)폴리실록산에 차지하는 일반식 (7)로 나타내어지는 오르가노실란 단위의 함유 비율은, Si 원자 mol비로 50~100mol%가 바람직하고, 60~100mol%가 보다 바람직하고, 70~100mol%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 50~100mol%이면 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다. 일반식 (7)로 나타내어지는 오르가노실란 단위로서는, 에폭시기를 갖는 오르가노실란 단위가 바람직하다. (A2-1)폴리실록산이 에폭시기를 갖는 오르가노실란 단위를 함유함으로써 알칼리 현상시의 패턴 가공성 향상 및 노광시의 감도 향상이 가능해진다.

[0086] (A2-1)폴리실록산에 차지하는 일반식 (8)로 나타내어지는 오르가노실란 단위의 함유 비율은, Si 원자 mol비로 0~40mol%가 바람직하고, 0~30mol%가 보다 바람직하고, 0~20mol%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 0~40mol%이면 알칼리 현상시의 패턴 가공성 향상, 노광시의 감도 향상 및 경화막의 내열성 향상이 가능해진다. 부가하여, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있고, 열경화 전후에 있어서의 패턴 개구 치수폭의 변화를 억제할 수 있다.

[0087] (A2-1)폴리실록산에 있어서, 상기 각 오르가노실란 단위는 규칙적인 배열 또는 불규칙적인 배열의 어느 것이어도 관계없다. 규칙적인 배열로서는, 예를 들면, 교호 공중합, 주기적 공중합, 블록 공중합, 또는 그래프트 공중합 등을 들 수 있다. 불규칙적인 배열로서는, 예를 들면 랜덤 공중합 등을 들 수 있다. 또한, 상기 각 오르가노실란 단위는 이차원적인 배열 또는 삼차원적인 배열의 어느 것이어도 관계없다. 이차원적인 배열로서는, 예를 들면 직쇄상을 들 수 있다. 삼차원적인 배열로서는, 예를 들면, 사닥다리 형상, 바구니 형상, 또는 망목 형상 등을 들 수 있다.

[0088] 본 발명에 사용되는 (A2-1)폴리실록산으로서는, 방향족기의 내열성에 의한 경화막의 내열성 향상, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 방향족기를 갖는 오르가노실란 단위를 함유하는 것이 바람직하다. (A2-1)폴리실록산의 Mw로서는, 현상 후의 해상도 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, GPC로 측정되는 폴리스티렌 환산으로 500 이상이 바람직하다. 한편, Mw로서는 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 50,000 이하가 바람직하다. (A2-1)폴리실록산은 공지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0089] <(A2-2)다환 측쇄 함유 수지>

[0090] 본 발명에서 사용할 수 있는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 예를 들면, 이하의 (I)~(IV)의 다환 측쇄 함유 수지를 들 수 있다.

[0091] (I)다관능 페놀 화합물과 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 다환 측쇄 함유 수지.

[0092] (II)다관능 페놀 화합물과 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 다환 측쇄 함유 수지.

[0093] (III)다관능 에폭시 화합물과 다관능 카르복실산 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 에폭시 화합물을 반

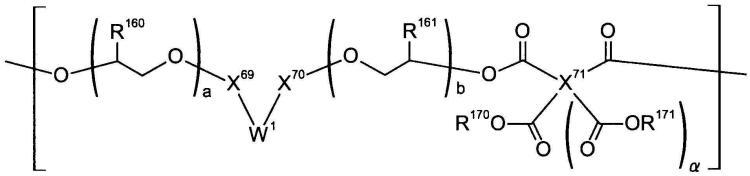
응시켜서 얻어지는 다환 측쇄 함유 수지.

[0094] (IV)다관능 에폭시 화합물과 카르복실산 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 다환 측쇄 함유 수지.

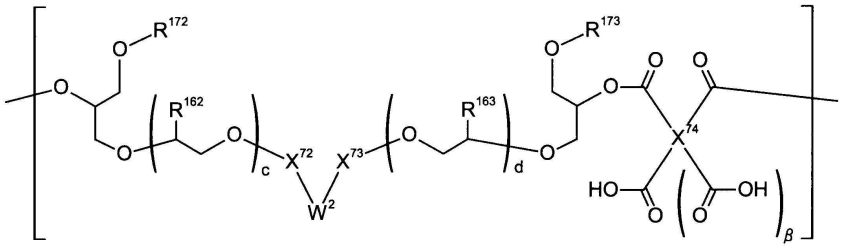
[0095] 페놀 화합물, 에폭시 화합물, 카르복실산 무수물, 및 카르복실산 화합물로서는, 예를 들면, 국제공개 제2017/057281호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0096] (A2-2)다환 측쇄 함유 수지는 열경화성 수지이며, 주쇄와 부피가 큰 측쇄가 1개의 원자로 연결된 구조를 갖고, 부피가 큰 측쇄로서 고내열성 또한 강직한 플루오렌환 등의 환상 구조를 갖는다. 따라서, 고내열성 또한 강직한 플루오렌환 등의 환상 구조를 갖는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지를 네거티브형 감광성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 얻어지는 경화막의 내열성을 향상시킬 수 있다. 그 때문에, 경화막을 내열성이 요구되는 용도에 사용할 경우 등에 적합하다. 본 발명에 사용되는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지를 네거티브형 감광성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

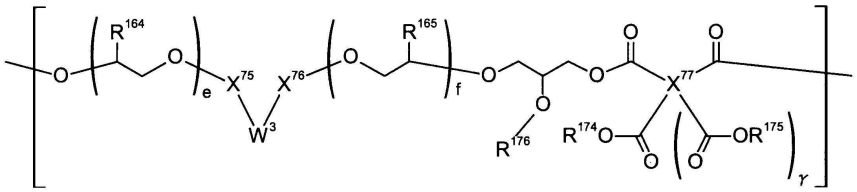
[0097] 본 발명에 사용되는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 경화막의 내열성 향상의 관점으로부터, 일반식 (47)로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (48)로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (49)로 나타내어지는 구조단위, 및 일반식 (50)으로 나타내어지는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용되는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 주쇄, 측쇄, 및 말단의 어느 1개소 이상에, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 함유하는 것이 바람직하다.



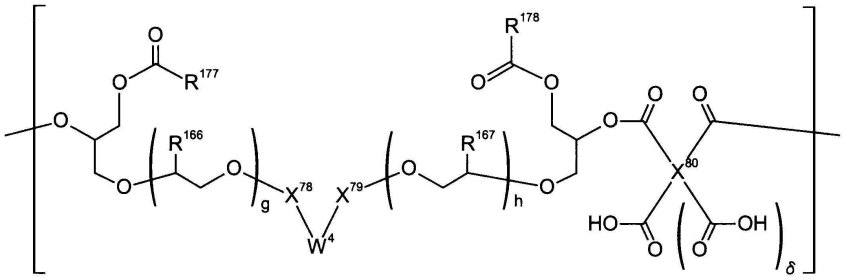
(47)



(48)



(49)



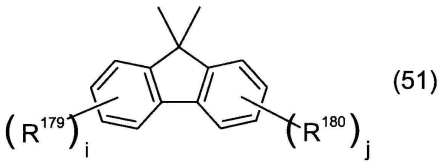
(50)

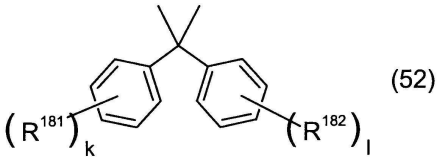
[0098]

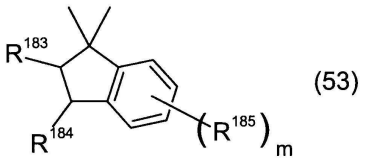
[0099] 일반식 (47)~(50)에 있어서, X^{69}, X^{70}, X^{72}, X^{73}, X^{75}, X^{76}, X^{78}, 및 X^{79}는 각각 독립적으로 단환식 또는 축합 다환

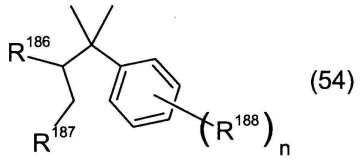
식의 탄화수소환을 나타낸다. X^{71}, X^{74}, X^{77}, 및 X^{80}은, 각각 독립적으로 카르복실산 잔기 및/또는 카르복실산 유도체 잔기의 2~10가의 유기기를 나타낸다. W^1~W^4는, 각각 독립적으로 방향족기를 2개 이상 갖는 유기기를 나타낸다. R^{160}~R^{167}은, 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{170}~R^{175}, R^{177}, 및 R^{178}은, 각각 독립적으로 수소원자 또는 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 유기기를 나타낸다. R^{176}은 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. a, b, c, d, e, f, g, 및 h는, 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타내고, α, β, γ, 및 δ는, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

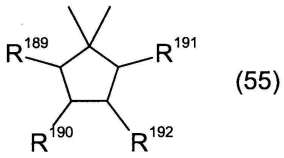
[0100] 일반식 (47)~(50)에 있어서, X^{69}, X^{70}, X^{72}, X^{73}, X^{75}, X^{76}, X^{78}, 및 X^{79}는, 각각 독립적으로 탄소수 6~15 및 2~10가의, 단환식 또는 축합 다환식의 탄화수소환이 바람직하다. 또한, X^{71}, X^{74}, X^{77}, 및 X^{80}은, 각각 독립적으로 탄소수 2~20의 지방족 구조, 탄소수 4~20의 지환식 구조, 및 탄소수 6~30의 방향족 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 2~10가의 유기기가 바람직하다. 또한, 하프톤 특성 향상, 경화막의 내열성 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, W^1~W^4는, 각각 독립적으로 일반식 (51)~(56) 중 어느 하나로 나타내어지는 치환기가 바람직하다. 또한, R^{170}~R^{175}, R^{177}, 및 R^{178}은, 각각 독립적으로 일반식 (57)로 나타내어지는 치환기가 바람직하다. 상술한 알킬기, 지방족 구조, 지환식 구조, 방향족 구조, 단환식, 혹은 축합 다환식의 방향족 탄화수소환, 및 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 유기기는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

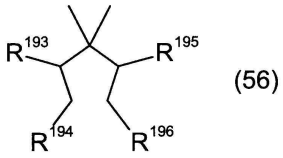

(51)


(52)


(53)


(54)

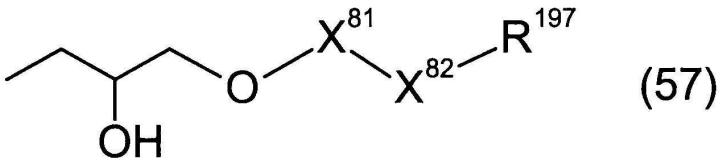

(55)


(56)

[0101]

[0102] 일반식 (51)~(56)에 있어서, R^{179}~R^{182}, R^{185}, 및 R^{188}은, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^{183}, R^{184}, R^{186}, R^{187}, R^{189}, R^{191}, 및 R^{193}~R^{196}은, 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. R^{190} 및 R^{192}는, 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타내고, R^{190} 및 R^{192}로 환을 형성해도 관계없다. R^{190} 및 R^{192}로 형성하는 환으로서는, 예를 들면 벤젠환 또는 시클로헥산환을 들 수 있다. R^{183} 및 R^{184} 중 적어도 1개는 탄소수 6~15의 아릴기이다. R^{186} 및 R^{187} 중 적어도 1개는 탄소수 6~15의 아릴기이다. R^{189} 및 R^{190} 중 적어도 1개는 탄소수 6~15의 아릴기이며, R^{191} 및 R^{192} 중 적어도 1개는 탄소수 6~15의 아릴기이며, R^{190} 및 R^{192}로 환을 형성해도 관계없다. R^{193} 및 R^{194} 중 적어도 1개는 탄소수 6~15의 아릴기이며, R^{195} 및 R^{196} 중 적어도 1개는 탄소수 6~15의 아릴기이다. i, j, k, l, m, 및 n은, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 일반식 (51)~(56)에 있어서, R^{190} 및 R^{192}는, 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 4~7의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, R^{190} 및 R^{192}로 형성하는 환으로서는 벤젠환이

바람직하다. 상술한 알킬기, 시클로알킬기, 및 아릴기는 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.



(57)

[0103]

[0104] 일반식 (57)에 있어서, X^{81}은 직접 결합, 탄소수 1~10의 알킬렌쇄, 탄소수 4~10의 시클로알킬렌쇄, 또는 탄소수 6~15의 아릴렌쇄를 나타내고, X^{82}는 직접 결합 또는 탄소수 6~15의 아릴렌쇄를 나타낸다. R^{197}은 비닐기, 아릴기, 또는 (메타)아크릴기를 나타낸다. 일반식 (57)에 있어서, X^{81}은 직접 결합, 탄소수 1~6의 알킬렌쇄, 탄소수 4~7의 시클로알킬렌쇄, 또는 탄소수 6~10의 아릴렌쇄가 바람직하다. 또한, X^{82}는 직접 결합 또는 탄소수 6~10의 아릴렌쇄가 바람직하다. 상술한 알킬렌쇄, 시클로알킬렌쇄, 아릴렌쇄, 비닐기, 아릴기, 및 (메타)아크릴기는, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0105] 본 발명에서 사용할 수 있는 (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 축합 다환식 골격을 갖는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다. 축합 다환식 골격을 갖는 구조단위로서는, 플루오렌 골격을 갖는 구조단위, 및 인단 골격을 갖는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다. (A2-2)다환 측쇄 함유 수지가 플루오렌 골격을 갖는 구조단위, 및 인단 골격을 갖는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함함으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은, 상술한 구조단위가 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제와 현저한 상호작용을 함으로써, 알칼리 가용성 수지와 광중합 개시시의 상용성을 높일 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. 상술한 일반식 (47)~(50)에 있어서, W^1~W^4가 일반식 (51) 또는 일반식 (53)이면, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지가 플루오렌 골격을 갖는 구조단위, 및 인단 골격을 갖는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함한다.

[0106] <카르복실산에 유래하는 산성기, 및 카르복실산 유도체에 유래하는 산성기>

[0107] (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상, 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 카르복실산에 유래하는 구조단위, 및/또는 카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하고, (A2-2)다환 측쇄 함유 수지가 산성기를 갖는 것이 바람직하다. 산성기로서는, 예를 들면, 카르복시기, 카르복실산 무수물기, 술폰산기, 페놀성 수산기, 또는 히드록시이미드기를 들 수 있다. 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상, 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 카르복시기, 카르복실산 무수물기, 또는 페놀성 수산기가 바람직하고, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물기가 보다 바람직하다.

[0108] <말단 밀봉제>

[0109] (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 수지 조성물의 도포액의 보관 안정성 향상, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 수지의 말단이 트리카르복실산 무수물, 디카르복실산 무수물, 또는 모노카르복실산 등의 말단 밀봉제로 밀봉되어 있는 것이 바람직하다.

[0110] (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 방향족기의 내열성에 의한 경화막의 내열성 향상, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 방향족 카르복실산에 유래하는 구조단위, 및/또는 방향족 카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다. (A2-2)다환 측쇄 함유 수지의 Mw(중량 평균량)로서는, 현상 후의 해상도 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, GPC로 측정되는 폴리스티렌 환산으로 500 이상이 바람직하다. 한편, Mw로서는 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터 50,000 이하가 바람직하다. (A2-2)다환 측쇄 함유 수지는 공지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0111] <(A2-2)다환 측쇄 함유 수지의 구체예>

[0112] (A2-2)다환 측쇄 함유 수지로서는, 예를 들면 "ADEKA ARKLS"(등록상표) WR-101 혹은 동 WR-301(이상, 어느 것이나 ADEKA사제), OGSOL(등록상표) CR-1030, 동 CR-TR1, 동 CR-TR2, 동 CR-TR3, 동 CR-TR4, 동 CR-TR5, 동 CR-TR6, 동 CR-TR7, 동 CR-TR8, 동 CR-TR9, 또는 동 CR-TR10(이상, 어느 것이나 오사카 가스케미컬사제), 또는 TR-B201 혹은 TR-B202(이상, 어느 것이나 TRONLY사제)를 들 수 있다.

[0113] <(A2-3)산변성 에폭시 수지>

[0114] 본 발명에 사용할 수 있는 (A2-3)산변성 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 이하의 (I)~(VI)의 산변성 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0115] (I)다관능 페놀 화합물과 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지.

[0116] (II)다관능 페놀 화합물과 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지.

[0117] (III)다관능 알콜 화합물과 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지.

[0118] (IV)다관능 알콜 화합물과 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지.

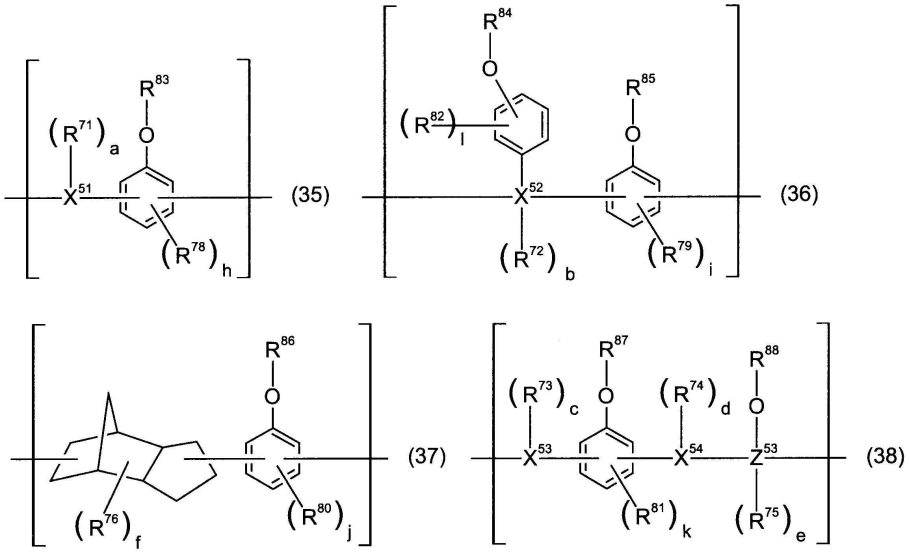
[0119] (V)다관능 에폭시 화합물과 다관능 카르복실산 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지.

[0120] (VI)다관능 에폭시 화합물과 카르복실산 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물에, 다관능 카르복실산 2무수물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지.

[0121] 페놀 화합물, 알콜 화합물, 에폭시 화합물, 카르복실산 무수물, 및 카르복실산 화합물로서는, 예를 들면, 국제공개 제 2017/057281호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0122] (A2-3)산변성 에폭시 수지로서는 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 (A2-3)산변성 에폭시 수지를 수지 조성물에 함유시킴으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

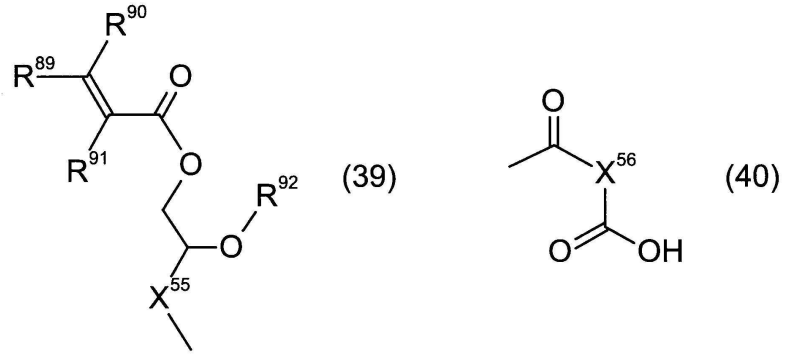
[0123] (A2-3)산변성 에폭시 수지로서는, 하프톤 특성 향상, 경화막의 내열성 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 일반식 (35)로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (36)으로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (37)로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (38)로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (41)로 나타내어지는 구조단위, 일반식 (42)로 나타내어지는 구조단위, 및 일반식 (43)으로 나타내어지는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용되는 (A2-3)산변성 에폭시 수지는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 주쇄, 측쇄, 및 말단의 어느 1개소 이상에 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 것이 바람직하다.



[0124]

[0125] 일반식 (35)~(38)에 있어서, X^{51}~X^{54}는 각각 독립적으로 탄소수 1~6의 지방족 구조를 나타낸다. Z^{53}은 탄소수 10~25 및 3~16가의, 방향족 구조를 나타낸다. R^{71}~R^{75}는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타내고, R^{76}은 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고, R^{78}~R^{82}는 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타내고, R^{83}~R^{88}은 각각 독립적으로 일반식 (39)로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. a, b, c, d, 및 e는 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타내고, f는 0~14의 정수를 나타내고, h, i, j, 및 k는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, l은 0~4의 정수를 나타낸다. 상술한 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 지방족 구조, 및 방향족 구조는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

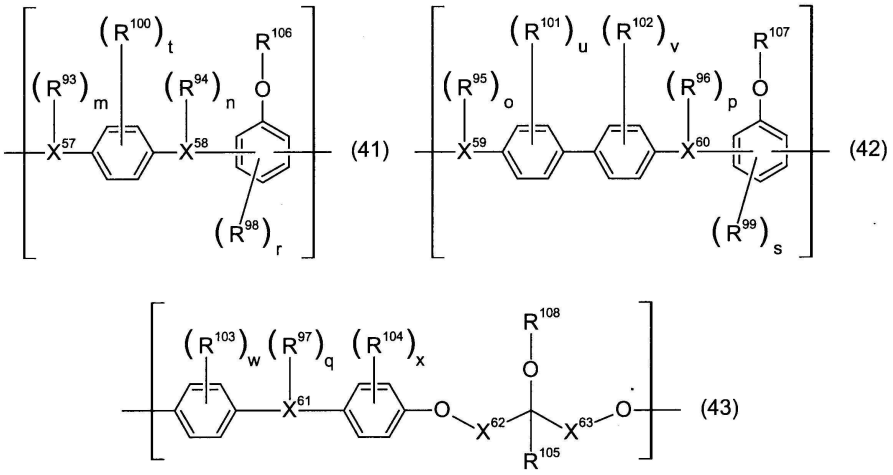
[0126] 일반식 (38)의 Z^{53}의 방향족 구조로서는, 터페닐 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 및 플루오렌 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유한다. 또한, 일반식 (38)의 Z^{53}의 그 밖의 방향족 구조로서는, 예를 들면 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌 골격, 2,2-디페닐프로판 골격, 디페닐에테르 골격, 디페닐 케톤 골격 또는 디페닐술폰 골격을 들 수 있다.



[0127]

[0128] 일반식 (39)에 있어서, X^{55}는 탄소수 1~6의 알킬렌쇄 또는 탄소수 4~10의 시클로알킬렌쇄를 나타낸다. R^{89}~R^{91}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. R^{92}는 수소원자 또는 일반식 (40)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. 일반식 (39)에 있어서, R^{89} 및 R^{90}은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하고, 수소원자가 보다 바람직하다. R^{91}은 수소원자 또는 탄소수 1

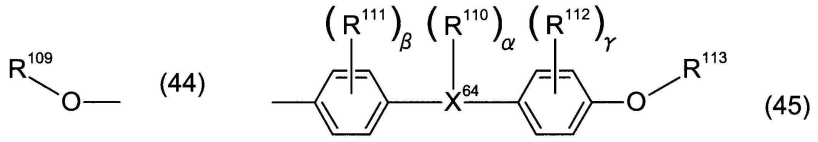
~4의 알킬기가 바람직하고, 수소원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다. 일반식 (40)에 있어서, X^{56}은 탄소수 1~6의 알킬렌쇄, 탄소수 1~6의 알케닐렌쇄, 탄소수 4~10의 시클로알킬렌쇄, 또는 탄소수 4~10의 시클로알케닐렌쇄를 나타낸다. 일반식 (40)에 있어서, X^{56}은 탄소수 1~4의 알킬렌쇄, 탄소수 1~4의 알케닐렌쇄, 탄소수 4~7의 시클로알킬렌쇄, 또는 탄소수 4~7의 시클로알케닐렌쇄가 바람직하다. 상술한 알킬렌쇄, 시클로알킬렌쇄, 알킬기, 및 아릴기는, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.



[0129]

[0130] 일반식 (41)~(43)에 있어서, X^{57}~X^{61}은 각각 독립적으로 탄소수 1~6의 지방족 구조를 나타내고, X^{62} 및 X^{63}은 각각 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬렌쇄 또는 탄소수 4~10의 시클로알킬렌쇄을 나타낸다. R^{93}~R^{97}은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타내고, R^{98}~R^{104}는 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타내고, R^{105}는 수소원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{106} 및 R^{107}은 각각 독립적으로 일반식 (39)로 나타내어지는 치환기를 나타내고, R^{108}은 수소원자, 일반식 (39)로 나타내어지는 치환기, 또는 일반식 (40)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. m, n, o, p, 및 q는 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타내고, r 및 s는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, t, u, v, w, 및 x는 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 상술한 알킬렌쇄, 시클로알킬렌쇄, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 및 지방족 구조는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0131] 본 발명에 사용할 수 있는 (A2-3)산변성 에폭시 수지 중, 일반식 (43)으로 나타내어지는 구조단위를 갖는 (A2-3)산변성 에폭시 수지로서는, 말단이 일반식 (44)로 나타내어지는 치환기 및/또는 일반식 (45)로 나타내어지는 치환기를 갖는 것이 바람직하다.



[0132]

[0133] 일반식 (44)에 있어서, R^{109}는 일반식 (39)로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. 일반식 (45)에 있어서, X^{64}는 탄소수 1~6의 지방족 구조를 나타낸다. R^{110}은 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타내고, R^{111} 및 R^{112}는 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. R^{113}은 일반식 (39)로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. α는 0~10의 정수를 나타낸다. β 및 γ는 0~4의 정수를 나타낸다. 일반식 (45)에 있어서, X^{64}는 탄소수 1~4

의 지방족 구조가 바람직하다. R^{110}은 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 4~7의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, R^{111} 및 R^{112}는 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 4~7의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하다.

[0134] 본 발명에 사용할 수 있는 (A2-3)산변성 에폭시 수지로서는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 축합 다환식 골격을 갖는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다. 축합 다환식 골격을 갖는 구조단위로서는, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸 골격을 갖는 구조단위, 나프탈렌 골격을 갖는 구조단위, 안트라센 골격을 갖는 구조단위, 및 플루오렌 골격을 갖는 구조단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다. (A2-3)산변성 에폭시 수지가 이들 구조단위를 포함함으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은, 상술한 구조단위가 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제와 현저한 상호작용을 함으로써, 알칼리 가용성 수지와 광중합 개시시의 상용성을 높일 수 있고, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. 상술한 일반식 (37)로 나타내어지는 구조단위를 함유할 경우, 또는, 상술한 일반식 (38)이 있어서, Z^{53}이 터페닐 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 및 플루오렌 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유할 경우, (A2-3)산변성 에폭시 수지가, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸 골격을 갖는 구조단위, 나프탈렌 골격을 갖는 구조단위, 안트라센 골격을 갖는 구조단위, 및 플루오렌 골격을 갖는 구조단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상을 포함한다.

[0135] <카르복실산에 유래하는 산성기, 및 카르복실산 유도체에 유래하는 산성기>

[0136] (A2-3)산변성 에폭시 수지는, 골격에 카르복실산에 유래하는 구조단위, 및/또는 카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위를 함유하고, 수지에 알칼리 가용성을 부여하는 관능기로서 카르복시기 및/또는 카르복실산 무수물기를 갖는다. 카르복시기 및/또는 카르복실산 무수물기를 가짐으로써, 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성을 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후의 해상도를 향상할 수 있다. 또한, 그 밖의 산성기를 가져도 관계없다. 산성기로서는, 예를 들면, 술폰산기, 페놀성 수산기, 또는 히드록시이미드기를 들 수 있다. 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 페놀성 수산기가 바람직하다.

[0137] <말단 밀봉제>

[0138] (A2-3)산변성 에폭시 수지는, 수지 조성물의 도포액의 보관 안정성 향상, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 수지의 말단이 트리카르복실산 무수물, 디카르복실산 무수물, 또는 모노카르복실산 등의 말단 밀봉제로 밀봉되어 있는 것이 바람직하다.

[0139] (A2-3)산변성 에폭시 수지는, 방향족기의 내열성에 의한 경화막의 내열성 향상, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 방향족 카르복실산에 유래하는 구조단위, 및/또는 방향족 카르복실산 유도체에 유래하는 구조단위를 골격에 함유하는 것이 바람직하다. (A2-3)산변성 에폭시 수지의 Mw로서는, 현상 후의 해상도 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, GPC로 측정되는 폴리스티렌 환산으로 500 이상이 바람직하다. 한편, Mw로서는 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 50,000 이하가 바람직하다. (A2-3)산변성 에폭시 수지는 공지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0140] <(A2-3)산변성 에폭시 수지의 구체예>

[0141] (A2-3)산변성 에폭시 수지로서는, 예를 들면 "KAYARAD"(등록상표) PCR-1222H, 동 CCR-1171H, 동 TCR-1348H, 동 ZAR-1494H, 동 ZFR-1401H, 동 ZCR-1798H, 동 ZXR-1807H, 동 ZCR-6002H, 또는 동 ZCR-8001H(이상, 어느 것이나 니폰 카야쿠사제), 또는 "NK OLIGO"(등록상표) EA-6340, 동 EA-7140, 또는 동 EA-7340(이상, 어느 것이나 신나카무라 카가쿠 고교사제)을 들 수 있다.

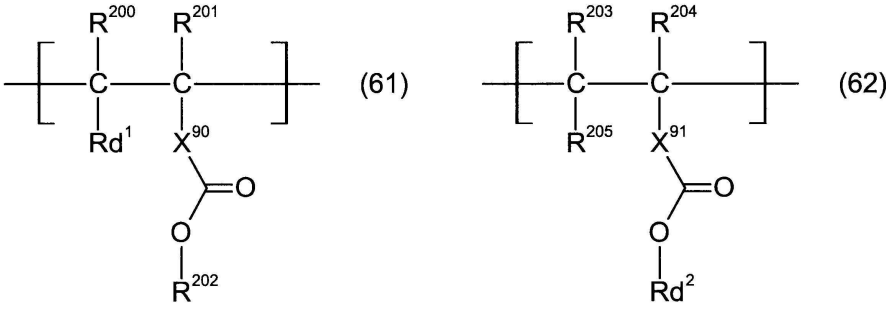
[0142] <(A2-4)아크릴 수지>

[0143] 본 발명에 사용할 수 있는 (A2-4)아크릴 수지로서는, 예를 들면 산성기를 갖는 공중합 성분, (메타)아크릴산 에스테르에 유래하는 공중합 성분, 및 그 밖의 공중합 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 공중합 성분을, 라디칼 공중합시켜서 얻어지는 아크릴 수지를 들 수 있다.

[0144] 산성기를 갖는 공중합 성분, (메타)아크릴산 에스테르에 유래하는 공중합 성분, 및 그 밖의 공중합 성분으로서

는, 예를 들면, 국제공개 제 2017/057281호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0145] (A2-4)아크릴 수지로서는, 노광시의 감도 향상, 및 경화막의 기계 특성 향상의 관점으로부터, 일반식 (61)로 나타내어지는 구조단위 및/또는 일반식 (62)로 나타내어지는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다.



[0146]

[0147] 일반식 (61) 및 (62)에 있어서, Rd^1 및 Rd^2는 각각 독립적으로 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~15의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. R^{200}~R^{205}는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. X^{90} 및 X^{91}은 각각 독립적으로 직접 결합, 탄소수 1~10의 알킬렌쇄, 탄소수 4~10의 시클로알킬렌쇄, 또는 탄소수 6~15의 아릴렌쇄를 나타낸다.

[0148] 일반식 (61) 및 (62)에 있어서, Rd^1 및 Rd^2는 각각 독립적으로 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하다. 또한, R^{200}~R^{205}는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 4~7의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하다. 또한, X^{90} 및 X^{91}은 각각 독립적으로 직접 결합, 탄소수 1~6의 알킬렌쇄, 탄소수 4~7의 시클로알킬렌쇄, 또는 탄소수 6~10의 아릴렌쇄가 바람직하다. 상술한 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알킬렌쇄, 시클로알킬렌쇄, 및 아릴렌쇄는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0149] <산성기를 갖는 공중합 성분에 유래하는 구조단위>

[0150] (A2-4)아크릴 수지로서는, 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상, 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 산성기를 갖는 공중합 성분에 유래하는 구조단위를 함유하고, (A2-4)아크릴 수지가 산성기를 갖는 것이 바람직하다. 산성기로서는, 예를 들면, 카르복시기, 카르복실산 무수물기, 술폰산기, 페놀성 수산기, 또는 히드록시이미드기를 들 수 있다. 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 카르복시기, 카르복실산 무수물기, 또는 페놀성 수산기가 바람직하고, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물기가 보다 바람직하다.

[0151] <에틸렌성 불포화 이중결합기의 도입>

[0152] 본 발명에서 사용할 수 있는 (A2-4)아크릴 수지로서는, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 (A2-4)아크릴 수지를 네거티브형 감광성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. (A2-4)아크릴 수지가 갖는 산성기에, 에틸렌성 불포화 이중결합기 및 에폭시기를 갖는 불포화 화합물을 개환 부가반응시켜서 얻어지는 수지가 바람직하다. 산성기에 대하여 에폭시기를 반응시킴으로써, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 도입하면서, 에폭시기를 갖지 않는 (A2-4)아크릴 수지를 얻을 수 있다.

[0153] (A2-4)아크릴 수지로서는, 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상, 및 도포액의 보관 안정성 향상의 관점으로부터, (A2-4)아크릴 수지가 카르복시기를 가질 경우, 에폭시기를 갖지 않는 (A2-4)아크릴 수지가 바람직하다. 또한, 방향족기의 내열성에 의한 경화막의 내열성 향상, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 방향족기를 갖는 공중합 성분에 유래하는 구조단위를 함유하는 것이 바람직하다. 또, (A2-4)아크릴 수지로서는, 지환식기의 내열성 및 투명성에 의한 경화막의 내열성 향상, 및 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 지환식기를 갖는 공중합 성분에 유래하는 구조단위를 함유하는 것도 바람직하다. (A2-4)아크릴 수지의 Mw로서는, 현상 후의 해상도

향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, GPC로 측정되는 폴리스티렌 환산으로 1,000 이상이 바람직하다. 한편, Mw로서는 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, 50,000 이하가 바람직하다. (A2-4)아크릴 수지는 공지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0154] <그 밖의 알칼리 가용성 수지>

[0155] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (A)알칼리 가용성 수지로서 그 밖의 알칼리 가용성 수지를 더 함유해도 관계없다. 그 밖의 알칼리 가용성 수지로서는, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 노볼락 수지, 레졸 수지, 및 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 노볼락 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 있어서 노볼락 수지, 레졸 수지, 및 폴리히드록시스티렌은 단일의 수지 또는 그것들의 공중합체 중 어느 것이어도 관계없다.

[0156] 본 발명에 사용할 수 있는 노볼락 수지, 레졸 수지, 및 폴리히드록시스티렌으로서는, 하프톤 특성 향상의 관점으로부터 알칼리 가용성기로서 페놀성 수산기를 갖는 것이 바람직하다.

[0157] 본 발명에 사용되는 노볼락 수지, 레졸 수지, 및 폴리히드록시스티렌으로서는 페놀성 수산기 이외의 산성기를 가져도 관계없다. 산성기로서는, 예를 들면, 카르복시기, 카르복실산 무수물기, 술폰산기, 또는 히드록시이미드기를 들 수 있다. 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 카르복시기, 카르복실산 무수물기가 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용되는 노볼락 수지, 레졸 수지, 및 폴리히드록시스티렌으로서는, 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중결합기를 가짐으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0158] <(A1)제 1 수지, (A2)제 2 수지, 및 그 밖의 알칼리 가용성 수지의 함유 비율>

[0159] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (A1)제 1 수지 및 (A2)제 2 수지의 합계 100질량%에 차지하는 (A1)제 1 수지의 함유 비율은, 25질량% 이상이 바람직하고, 50질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 더욱 바람직하고, 70질량% 이상이 더욱 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 특히 바람직하다. 함유 비율이 25질량% 이상이면, 경화막의 내열성, 및 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 한편, (A1)제 1 수지의 함유 비율은 99질량% 이하가 바람직하고, 98질량% 이하가 보다 바람직하고, 97질량% 이하가 더욱 바람직하고, 95질량% 이하가 더욱 보다 바람직하고, 90질량% 이하가 특히 바람직하다. 함유 비율이 99질량% 이하이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다.

[0160] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (A1)제 1 수지, (A2)제 2 수지, 및 그 밖의 알칼리 가용성 수지의 합계 100질량%에 차지하는 그 밖의 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 1질량% 이상이 바람직하고, 5질량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 그 밖의 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은, 노광시의 감도 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 30질량% 이하가 바람직하고, 15질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0161] <<(B)라디칼 중합성 화합물>>

[0162] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에는, (B)라디칼 중합성 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. (B)라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물을 말한다. 노광시, 후술하는 (C1)광중합 개시제로부터 발생하는 라디칼에 의해 (B)라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합이 진행되고, 수지 조성물의 막의 노광부가 알칼리 현상액에 대하여 불용화함으로써 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다.

[0163] (B)라디칼 중합성 화합물을 함유시킴으로써 노광시의 UV 경화가 촉진되어서 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 부가하여, 열경화 후의 가교밀도가 향상하여, 경화막의 경도를 향상시킬 수 있다. (B)라디칼 중합성 화합물로서는 라디칼 중합이 진행되기 쉬운 (메타)아크릴기를 갖는 화합물이 바람직하다. 노광시의 감도 향상 및 경화막의 경도 향상의 관점으로부터, (메타)아크릴기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다. (B)라디칼 중합성 화합물의 이중결합 당량으로서는, 노광시의 감도 향상 및 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 80~800g/mol이 바람직하다.

[0164] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (B)라디칼 중합성 화합물의 함유량은, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 15질량부 이상이 바람직하고, 25질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (B)라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 경화막의 내열성, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의

관점으로부터, 65질량부 이하가 바람직하고, 55질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0165] <(B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물>

[0166] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (B)라디칼 중합성 화합물로서 (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 더 함유하는 것이 바람직하다. (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중결합기, 및 플루오렌 골격을 갖는 화합물을 말한다. (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중결합기, 및 인단 골격을 갖는 화합물을 말한다. (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로서는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터, (메타)아크릴기를 갖는 화합물을 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.

[0167] (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유시킴으로써, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴 형성이 가능하게 됨과 아울러, 열경화 후에 저테이퍼 형상의 패턴 형성이 가능해진다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 후술하는 (Da)흑색제로서, 특히 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료를 함유시킬 경우, 후술하는 안료의 알칼리 내성 부족에 기인한 안료 유래의 현상 잔사가 발생할 경우가 있다. 그러한 경우, 후술하는 (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물, 및, (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유시킴으로써, 상기 안료 유래의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있다.

[0168] 이것은, 플루오렌 골격 및 인단 골격이, 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 골격, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 헤테로환 골격과 현저한 상호작용을 함으로써, 라디칼 중합성 화합물과 광중합 개시제의 상용성을 높일 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다.

[0169] (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시-3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]플루오렌, 또는 9,9-비스[3,4-비스(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌을 들 수 있다.

[0170] (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 1,1-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]인단, 1,1-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)인단, 1,1-비스[4-(2-히드록시-3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]인단, 1,1-비스[3,4-비스(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]인단, 2,2-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시에톡시)페닐]인단, 또는 2,2-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)인단을 들 수 있다.

[0171] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물의 함유량의 합계는, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 2질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물의 함유량의 합계는, 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터 25질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이하가 보다 바람직하다.

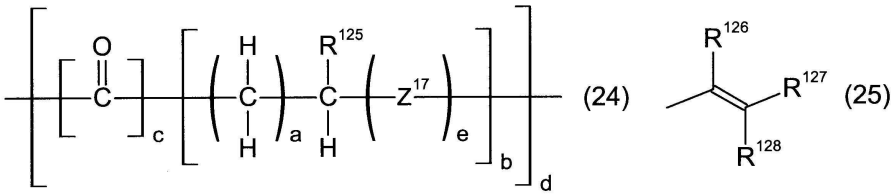
[0172] <(B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물>

[0173] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (B)라디칼 중합성 화합물로서 (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중결합기, 및, 지방족쇄 혹은 옥시알킬렌쇄 등의 유연 골격을 갖는 화합물을 말한다. (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물로서는, (I)분자 중에 적어도 2개의 히드록시기를 갖는 화합물에 유래하는 구조, (II)적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중결합기, 및, (III)적어도 1개의 지방족쇄를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0174] (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물을 함유시킴으로써, 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하여 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 부가하여, 후술하는 (D)착색제로서, 특히 (D1)안료를 함유시킬 경우, (D1)안료가 (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물의 UV 경화시의 가교에 의해 경화부에 고정화됨으로써, (D1)안료에 유래하는 현상 후의 잔사 발생을 억제할 수 있다. 또한, 후술하는 (Da)흑색제로서, 특히 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료를 함유시킬 경우에도, 후술하는 안료의 알칼리 내성

부족에 기인한 상기 안료 유래의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있다.

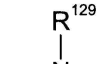
[0175] (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물로서는, 상기 (III)적어도 1개의 지방쇄로서 분자 중에 일반식 (24)로 나타내어지는 기와, 상기 (II)적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중결합기로서 3개 이상의 일반식 (25)로 나타내어지는 기를 갖는 화합물이 바람직하다.



(24)

(25)

(29)



(30)

[0176]

[0177] 일반식 (24)에 있어서, R^{125}는 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. Z^{17}은 일반식 (29)로 나타내어지는 기 또는 일반식 (30)으로 나타내어지는 기를 나타낸다. a는 1~10의 정수를 나타내고, b는 1~4의 정수를 나타내고, c는 0 또는 1을 나타내고, d는 1~4의 정수를 나타내고, e는 0 또는 1을 나타낸다. c가 0인 경우, d는 1이다. 일반식 (25)에 있어서, R^{126}~R^{128}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. 일반식 (30)에 있어서, R^{129}는 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터, 일반식 (24)에 있어서 c는 1이 바람직하고, e는 1이 바람직하다. 일반식 (25)에 있어서, R^{126}은 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하고, 수소원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다. R^{127} 및 R^{128}은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하고, 수소원자가 보다 바람직하다. 일반식 (30)에 있어서, R^{129}는 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하고, 수소원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0178] (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물로서는, 노광시의 감도 향상, 하프톤 특성 향상, 및 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터, 상기 (III)적어도 1개의 지방쇄서, 적어도 1개의 락톤 변성쇄 및/또는 적어도 1개의 락탐 변성쇄를 갖는 것이 바람직하다. 상술한 일반식 (24)에 있어서, c가 1이며, e가 1이면, (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물이 적어도 1개의 락톤 변성쇄 및/또는 적어도 1개의 락탐 변성쇄를 갖는다.

[0179] (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물이 분자 중에 갖는 에틸렌성 불포화 이중결합기 수는, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하고, 4개 이상이 더욱 바람직하다. 한편, (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물이 분자 중에 갖는 에틸렌성 불포화 이중결합기 수는, 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터 12개 이하가 바람직하고, 10개 이하가 보다 바람직하고, 8개 이하가 더욱 바람직하다.

[0180] (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물로서는, 분자 중에 갖는 에틸렌성 불포화 이중결합기 수가 3개 이상인 화합물로서, 예를 들면 에톡시화 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, δ-발레로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, γ-부티로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, β-프로피오락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, ε-카프로락탐 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 트리메티롤프로판트리(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디트리메티롤프로판테트라 (메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 글리세린트리(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 또는 ε-카프로락톤 변성 1,3,5-트리스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산을 들 수 있다.

[0181] 분자 중에 갖는 에틸렌성 불포화 이중결합기 수가 2개인 화합물로서, 예를 들면, ε-카프로락톤 변성 히드록시피발산 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 트리메티롤프로판디(메타)아크릴레이트, ε-

카프로락톤 변성 디트리메티롤프로판디(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 글리세린디(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디메티롤-트리시클로데칸디(메타)아크릴레이트, 또는 ε-카프로락톤 변성 1,3-비스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산을 들 수 있다.

[0182] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 잔사 억제, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 5질량부 이상이 바람직하고, 10질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 40질량부 이하가 바람직하고, 35질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0183] <(B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물>

[0184] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (B)라디칼 중합성 화합물로서 (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중결합기와 지환식기를 갖는 화합물을 말한다. (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물로서는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터 (메타)아크릴기를 갖는 화합물을 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.

[0185] (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물이 분자 중에 갖는 지환식기로서는, 축합 다환 지환식 골격이 바람직하다. 축합 다환 지환식 골격을 가짐으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은, 축합 다환 지환식 골격이, 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 골격, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 헤테로환 골격과 현저한 상호작용을 함으로써, 라디칼 중합성 화합물과 광중합 개시제의 상용성을 높일 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다.

[0186] (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물이 갖는 축합 다환 지환식 골격으로서는, 예를 들면, 비시클로[4.3.0]노난 골격, 비시클로[5.4.0]운데칸 골격, 비시클로[2.2.2]옥탄 골격, 트리시클로[$5.2.1.0^{2,6}$]데칸 골격, 펜타시클로펜타데칸 골격, 아다만탄 골격 또는 히드록시아다만탄 골격을 들 수 있다.

[0187] 축합 다환 지환식 골격을 갖는 (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 디메티롤-비시클로[4.3.0]노난디(메타)아크릴레이트, 디메티롤-비시클로[5.4.0]운데칸디(메타)아크릴레이트, 디메티롤-비시클로[2.2.2]옥탄디(메타)아크릴레이트, 디메티롤-트리시클로[$5.2.1.0^{2,6}$]데칸디(메타)아크릴레이트, 디메티롤-펜타시클로펜타데칸디(메타)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디(메타)아크릴레이트, 1,3,5-아다만탄트리(메타)아크릴레이트 또는 5-히드록시-1,3-아다만탄디(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0188] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 2질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (B4)지환식기 함유 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터 30질량부 이하가 바람직하고, 25질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0189] <<(C)감광제>>

[0190] <(C1)광중합 개시제>

[0191] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (C)감광제로서 (C1)광중합 개시제를 함유한다. (C1)광중합 개시제란, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. (C1)광중합 개시제를 함유시킴으로써 상술한 (B)라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합이 진행하고, 수지 조성물의 막의 노광부가 알칼리 현상액에 대하여 불용화하기 때문에 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 노광시의 UV 경화가 촉진되기 때문에 노광시의 감도를 향상할 수 있다.

[0192] (C1)광중합 개시제로서는, 예를 들면, 벤질케탈계 광중합 개시제, α-히드록시케톤계 광중합 개시제, α-아미노케톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 비이미다졸계 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, 비이미다졸계 광중합 개시제, 또는 옥심에스테르계 광중합 개시제가 보다 바람직하고, 옥심에스테르계 광중합 개시제가 더욱 바람직하다.

[0193] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (C1)광중합 개시제의 함유량은, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.5질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (C1)광중합 개시제의 함유량은, 현상 후의 해상도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 30질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0194] <(C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제>

[0195] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (C1)광중합 개시제로서 구조가 다른 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유한다. (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제란, 분자 중에 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 골격으로서 옥심에스테르 골격을 갖는 화합물을 말한다. 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유시킴으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있다. 이것은, 단일의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유할 경우와 비교하여, 노광시의 UV광의 에너지를 효율적으로 라디칼 경화에 이용할 수 있기 때문이라 추측된다.

[0196] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제>

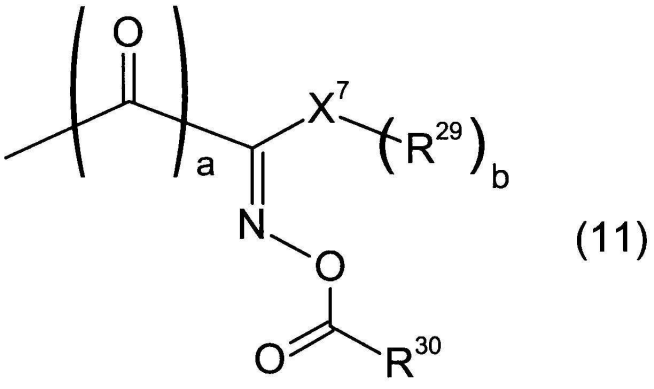
[0197] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가 적어도 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제를 함유한다. (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제란, 분자 중에 축합 다환식 골격을 갖고, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제란, 분자 중에 축합 다환식 헤테로환 골격을 갖고, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. 축합 다환식 골격이란, 2개 이상의 환이, 각각의 환을 구성하는 원자 중, 각각 1개 이상의 원자를 2개 이상의 환에서 공유해서 결합해서 형성된 환상 골격을 말한다. 축합 다환식 골격은, 환을 구성하는 원자에 있어서 2개 이상의 교두의 원자를 갖는다. 축합 다환식 골격으로서는 비시클로 골격, 트리시클로 골격, 테트라시클로 골격, 펜타시클로 골격, 또는 스피로 골격을 들 수 있다. 축합 다환식 헤테로환 골격이란, 축합 다환식 골격 중 환을 구성하는 원자가, 탄소원자 및 수소원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 환상 골격을 말한다. 축합 다환식 헤테로환 골격에 있어서, 탄소원자 및 수소원자 이외의 헤테로 원자로서는, 산소원자, 질소원자, 황원자, 불소원자, 규소원자, 인원자, 붕소원자, 염소원자, 브롬원자, 또는 요오드원자를 들 수 있다.

[0198] (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제가, 적어도 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제를 함유함으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 이것은, 2종 이상의 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제에 의해 UV 경화가 효율적으로 진행되어, 미반응의 (B)라디칼 중합성 화합물이 저감하기 때문이라 추측된다. 또한, 축합 다환식 골격, 및 축합 다환식 헤테로환 골격의 내열성에 의해, 광중합 개시제의 열분해 등에 의한 탈가스 등이 억제되기 때문이라 생각된다.

[0199] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로서는, 상기 축합 다환식 골격, 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 적어도 1개의 옥심에스테르 구조가 결합한 구조, 또는 적어도 1개의 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 갖는다. 축합 다환식 골격, 및 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 적어도 1개의 옥심에스테르 구조가 결합한 구조, 또는 적어도 1개의 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 가짐으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 이것은, 축합 다환식 골격, 및 축합 다환식 헤테로환 골격이 흡수하는 노광시의 UV광의 에너지가 효율적으로 전달되어, 옥심에스테르 구조, 또는 옥심에스테르카르보닐 구조의 결합 개열 및/또는 반응에 의한 라디칼 발생이 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. 또한, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 상기 축합 다환식 골격, 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상에, 적어도 1개의 옥심에스테르 구조가 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 상기 축합 다환식 골격, 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격에, 2개 이상의 옥심에스테르 구조가 결합한 구조, 또는 2개 이상의 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조를 갖는 것도 바람직하다. 또, 축합 다환식 골격, 또는 축합 다환식 헤테로환 골격에, 옥심에스테르

구조가 결합하고 있는 것을 α-옥심체라고 한다. 또한, 축합 다환식 골격, 또는 축합 다환식 헤테로환 골격에, 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합하고 있는 것(즉 카르보닐 구조를 통해서 옥심에스테르 구조가 결합하고 있는 것)을 β-옥심체라고 한다.

[0200] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로서는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 상기 축합 다환식 골격, 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격의 각각에, 적어도 1개의 옥심에스테르 구조가 결합한 구조, 또는 적어도 1개의 옥심에스테르카르보닐 구조가 결합한 구조로서, 상기 축합 다환식 골격, 또는 상기 축합 다환식 헤테로환 골격에 적어도 1개의 일반식 (11)로 나타내어지는 기가 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 일반식 (11)로 나타내어지는 기는 옥심에스테르 구조를 갖는 기이며, 노광시의 UV광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 구조를 갖는 기다.



(11)

[0201]

[0202] 일반식 (11)에 있어서, X^7은 직접 결합, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 4~10의 시클로알킬렌기, 또는 탄소수 6~15의 아릴렌기를 나타낸다. R^{29}는 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 탄소수 4~10의 복소환기, 탄소수 4~10의 복소환 옥시기, 탄소수 2~10의 아실기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{30}은 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. a는 0 또는 1을 나타내고, b는 1~10의 정수를 나타낸다.

[0203] 일반식 (11)에 있어서, X^7은 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터 탄소수 1~10의 알킬렌기가 바람직하고, 또는 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 탄소수 6~15의 아릴렌기가 바람직하다. R^{29}는 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 또는 탄소수 1~10의 할로알콕시기가 바람직하다. 또한, R^{29}는 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 탄소수 4~10의 복소환기, 탄소수 4~10의 복소환 옥시기, 탄소수 2~10의 아실기, 또는 니트로기가 바람직하다. R^{30}은 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다. a는 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 0이 바람직하다.

[0204] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 상기 축합 다환식 골격, 또는 상기 축합 다환식 헤테로환 골격과 공역 가능한 비공유 전자쌍을 포함하는 치환기를 갖는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 상기 축합 다환식 골격, 또는 상기 축합 다환식 헤테로환 골격과 공역 가능한 π결합을 포함하는 치환기를 갖는 것이 바람직하다. 비공유 전자쌍을 포함하는 치환기로서는, 할로겐, 아미노기, 히드록시기, 알콕시기, 또는 메르캅토기를 들 수 있다. π결합을 포함하는 치환기로서는, 아릴기, 니트로기, 시아노기, 카르복시기, 포르밀기, 알킬카르보닐기, 알킬옥시카르보닐기, 또는 술포기를 들 수 있다. 또한, π결합을 포함하는 치환기로서는, 축합 다환식 골격 상의 탄소원자, 또는 축합 다환식 헤테로환 골

격 상의 탄소원자가 질소원자, 산소원자, 또는 황원자와 π결합을 포함하는 불포화 이중결합을 형성한 구조도 들 수 있다(디알킬카르보닐기, 또는 디알킬티오카르보닐기 등).

[0205] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제로서는, 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 골격을 갖고, 상기 축합 다환식 골격이 탄소원자 및 수소원자만으로 구성된다. 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 골격을 가짐으로써, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은 방향족 골격에 의해 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 막 전체에 상용화하여, 노광시에 막의 심부까지 UV 경화가 진행하기 때문이라 추측된다. 또한, 상기 축합 다환식 골격이 탄소원자 및 수소원자만으로 구성됨으로써, 저극성화하고, 소수성이 향상하기 때문에, 알칼리 현상시의 사이드 에칭이 억제되기 때문이라 생각된다.

[0206] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제로서는, 축합 다환식 골격으로서 플루오렌 골격, 벤조플루오렌 골격, 디벤조플루오렌 골격, 인덴 골격, 인단 골격, 벤조인덴 골격, 벤조인단 골격, 디히드로안트라센 골격, 디히드로벤조안트라센 골격, 디히드로페난트렌 골격, 디히드로벤조페난트렌 골격, 디히드로나프탈렌 골격, 디히드로벤조나프탈렌 골격, 테트라히드로나프탈렌 골격, 및 테트라히드로벤조나프탈렌 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하고, 플루오렌 골격, 벤조플루오렌 골격, 디벤조플루오렌 골격, 인덴 골격, 인단 골격, 벤조인덴 골격, 및 벤조인단 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 상술한 구조를 가짐으로써 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다.

[0207] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제로서는, 광퇴색(photobleaching)성을 갖는 관점으로부터, 플루오렌 골격, 벤조플루오렌 골격, 및 디벤조플루오렌 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 광퇴색성이란, 노광시의 UV광에 의해 결합 개열 및/또는 반응함으로써 자외가시 영역의 흡광도가 저하하는 것을 말한다. 광퇴색성을 가짐으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 이것은, 노광시에 의해서 라디칼이 발생함과 동시에 UV광의 흡광도가 저하하기 때문에, 막의 심부까지 UV 경화가 진행하기 때문이라 추측된다.

[0208] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (C1)광중합 개시제에 차지하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율은, 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하고, 15질량% 이상이 더욱 바람직하고, 17질량% 이상이 더욱 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 특히 바람직하다. 함유 비율이 5질량% 이상이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 한편, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율은, 45질량% 이하가 바람직하고, 43질량% 이하가 보다 바람직하고, 40질량% 이하가 더욱 바람직하고, 38질량% 이하가 더욱 보다 바람직하고, 35질량% 이하가 특히 바람직하다. 함유 비율이 45질량% 이하이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다.

[0209] (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로서는, 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 헤테로환 골격을 갖고, 상기 축합 다환식 헤테로환 골격이 적어도 탄소원자 및 수소원자를 포함하고, 또한, 산소원자, 질소원자, 황원자, 불소원자, 규소원자, 및 인원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 헤테로 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가 방향족 골격을 포함하는 축합 다환식 골격을 가짐으로써, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은 방향족 골격에 의해서 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가 막 전체에 상용화하여, 노광시에 막의 심부까지 UV 경화가 진행하기 때문이라 추측된다. 또한, 상기 축합 다환식 헤테로환 골격이 적어도 탄소원자 및 수소원자를 포함하고, 또한, 산소원자, 질소원자, 황원자, 불소원자, 규소원자, 및 인원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 헤테로 원자를 포함함으로써, 라디칼 중합성 화합물과의 상용성이 향상하여, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다.

[0210] (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로서는, 축합 다환식 헤테로환 골격으로서 카르바졸 골격, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격, 벤조카르바졸 골격, 나프토벤조푸란 골격, 나프토벤조티오펜 골격, 인돌 골격, 벤조푸란 골격, 벤조티오펜 골격, 인돌린 골격, 벤조디히드로푸란 골격, 벤조디히드로티오펜 골격,

벤조인돌 골격, 나프토푸란 골격, 나프토티오펜 골격, 벤조인돌린 골격, 나프토디히드로푸란 골격, 나프토디히드로티오펜 골격, 아크리딘 골격, 크산텐 골격, 티오크산텐 골격, 벤조아크리딘 골격, 벤조크산텐 골격, 벤조티오크산텐 골격, 퀴놀린 골격, 벤조피란 골격, 벤조티오피란 골격, 벤조퀴놀린 골격, 나프토피란 골격, 나프토티오피란 골격, 디히드로퀴놀린 골격, 벤조디히드로피란 골격, 벤조디히드로티오피란 골격, 벤조디히드로퀴놀린 골격, 나프토디히드로피란 골격, 및 나프토디히드로티오피란 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하고, 카르바졸 골격, 벤조카르바졸 골격, 인돌 골격, 인돌린 골격, 벤조인돌 골격, 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 보다 바람직하고, 벤조카르바졸 골격, 벤조인돌 골격, 및 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 갖는 것이 더욱 바람직하다. 상술한 구조를 가짐으로써 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다.

[0211] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (C1)광중합 개시제에 차지하는 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율은, 55질량% 이상이 바람직하고, 57질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 더욱 바람직하고, 62질량% 이상이 더욱 보다 바람직하고, 65질량% 이상이 특히 바람직하다. 함유 비율이 55질량% 이상이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 한편, (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율은, 95질량% 이하가 바람직하고, 90질량% 이하가 보다 바람직하고, 85질량% 이하가 더욱 바람직하고, 83질량% 이하가 더욱 보다 바람직하고, 80질량% 이하가 특히 바람직하다. 함유 비율이 95질량% 이하이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다.

[0212] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하다. 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가짐으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은, 상술한 구조에 의해 도입되는 공역 구조에 의해, 노광시의 UV광이 효율적으로 흡수되어 막의 심부까지 UV 경화가 진행하기 때문이라 추측된다. 특히, 후술하는 (D)착색제로서 (D1a)흑색 안료를 함유시킬 경우, 노광시의 UV광이 차광되어서 경화 부족으로 될 경우가 있기 때문에, 상술한 구조에 의해 UV 경화를 촉진시키는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 상기 축합 다환식 골격, 및 상기 축합 다환식 헤테로환 골격에, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하다.

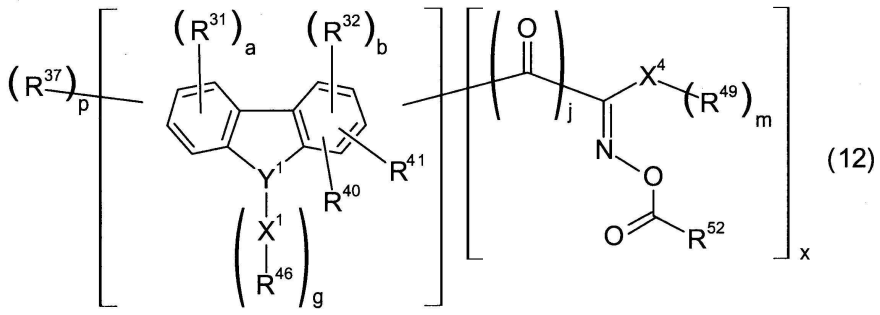
[0213] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터 할로겐으로 치환된 기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 용제에 대한 용해성을 향상할 수 있다. 할로겐으로서는 불소가 바람직하다. 이것은, 할로겐으로 치환된 기를 가짐으로써 광중합 개시제가 막 전체에 상용화하여, 노광시에 막의 심부까지 UV 경화가 진행하기 때문이라 추측된다. 또한, 상술한 (A1)제 1 수지로서 (A1-1)폴리이미드, (A1-2)폴리이미드 전구체, (A1-3)폴리벤조옥사졸, 및 (A1-4)폴리벤조옥사졸 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 불소원자를 갖는 구조단위를 함유할 경우, 알칼리 가용성 수지와 광중합 개시제의 상용성을 보다 높일 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. 할로겐으로 치환된 기로서는, 예를 들면, 플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 클로로에틸기, 브로모에틸기, 요오드에틸기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로프로필기, 트리클로로프로필기, 테트라플루오로프로필기, 트리플루오로펜틸기, 테트라플루오로펜틸기, 펜타플루오로펜틸기, 헵타플루오로펜틸기, 헵타플루오로데실기, 플루오로시클로펜틸기, 테트라플루오로시클로펜틸기, 플루오로페닐기, 펜타풀루오로페닐기, 트리플루오로메톡시기, 트리플루오로프로폭시기, 테트라플루오로프로폭시기, 트리플루오로펜틸옥시기, 펜타플루오로펜틸옥시기, 테트라플루오로시클로펜틸옥시기, 또는 펜타플루오로페녹시기를 들 수 있다.

[0214] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제

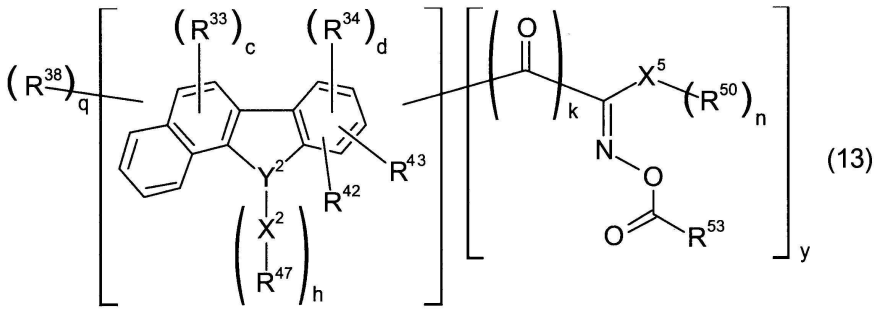
로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 알케닐기를 갖는 것이 바람직하고, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 알케닐기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이것은, 알케닐기를 가짐으로써 알칼리 가용성 수지 및/또는 라디칼 중합성 화합물과 광중합 개시제의 상용성을 보다 높일 수 있어, 막의 심부에 있어서도 노광시의 UV 경화가 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다. 특히, 후술하는 (D)착색제로서 (D1a)흑색 안료를 함유시킬 경우, 노광시의 UV광이 차광되어서 경화 부족으로 될 경우가 있기 때문에 상술한 구조에 의해 UV 경화를 촉진시키는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 상기 축합 다환식 골격, 및 상기 축합 다환식 헤테로 골격에 적어도 1개의 탄소수 1~5의 알케닐기가 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가, 상기 축합 다환식 골격에 적어도 1개의 탄소수 1~5의 알케닐기가 결합한 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0215] 알케닐기로서는, 예를 들면, 비닐기, 1-메틸에테닐기, 알릴기, 1-메틸-2-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 2,3-디메틸-2-부테닐기, 3-부테닐기, 신나밀기, 아크릴기, 또는 메타크릴기를 들 수 있다. 탄소수 1~5의 알케닐기로서는, 예를 들면, 비닐기, 1-메틸에테닐기, 알릴기, 1-메틸-2-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 3-부테닐기, 아크릴기, 또는 메타크릴기를 들 수 있다.

[0216] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 및 열경화 후의 잔사 부착 억제의 관점으로부터, 일반식 (12)로 나타내어지는 화합물, 및 일반식 (13)으로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 일반식 (13)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제로서는, 일반식 (12) 및 일반식 (13)에 있어서 Y^1 및 Y^2는 탄소이다. 또한, 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로서는, 일반식 (12) 및 일반식 (13)에 있어서, Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 질소, 산소, 또는 황을 나타낸다.



(12)



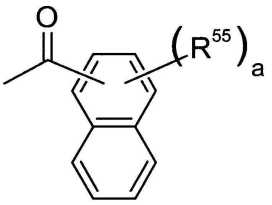
(13)

[0217]

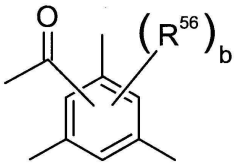
[0218] 일반식 (12) 및 일반식 (13)에 있어서, X^1, X^2, X^4, 및 X^5는 각각 독립적으로 직접 결합, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 4~10의 시클로알킬렌기, 또는 탄소수 6~15의 아릴렌기를 나타낸다. Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 탄

소원자, 질소원자, 산소원자, 또는 황원자를 나타낸다. R^{31}~R^{34}는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 또는 탄소수 1~10의 히드록시알킬기를 나타낸다. R^{37} 및 R^{38}은 각각 독립적으로 일반식 (15)로 나타내어지는 기, 일반식 (16)으로 나타내어지는 기, 일반식 (17)로 나타내어지는 기, 일반식 (18)로 나타내어지는 기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{40}~R^{43}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 또는, 탄소수 4~10의 환을 형성하는 기를 나타낸다. R^{46} 및 R^{47}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 또는 탄소수 2~15의 아실기를 나타낸다. R^{49} 및 R^{50}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 탄소수 4~10의 복소환기, 탄소수 4~10의 복소환 옥시기, 탄소수 2~10의 아실기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{52} 및 R^{53}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. a는 0~3의 정수를 나타내고, b는 0 또는 1을 나타내고, c는 0~5의 정수를 나타내고, d는 0 또는 1을 나타낸다. Y^1 및 Y^2가 각각 독립적으로 탄소원자일 경우, g 및 h는 각각 독립적으로 2이다. Y^1 및 Y^2가 각각 독립적으로 질소원자일 경우, g 및 h는 각각 독립적으로 1이다. Y^1 및 Y^2가 각각 독립적으로 산소원자 또는 황원자일 경우, g 및 h는 각각 독립적으로 0이다. j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다. p 및 q는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타내고, x 및 y는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.

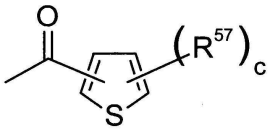
[0219] 일반식 (12) 및 일반식 (13)에 있어서, X^1, X^2, X^4, 및 X^5는 각각 독립적으로 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터는, 탄소수 1~10의 알킬렌기가 바람직하다. 또한, X^1, X^2, X^4, 및 X^5는 각각 독립적으로 노광시의 감도 향상의 관점으로부터는, 탄소수 6~15의 아릴렌기가 바람직하다. Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 탄소원자 또는 질소원자가 바람직하다. R^{40}~R^{43}에 있어서 형성하는 탄소수 4~10의 환으로서는, 예를 들면, 벤젠환 또는 시클로헥산환을 들 수 있다. R^{46} 및 R^{47}은 각각 독립적으로 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 또는 탄소수 1~10의 할로알콕시기가 바람직하다. 또한, R^{46} 및 R^{47}은 각각 독립적으로 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 또는 탄소수 2~10의 아실기가 바람직하다. R^{49} 및 R^{50}은 각각 독립적으로 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터는, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 또는 탄소수 1~10의 할로알콕시기가 바람직하다. 또한, R^{49} 및 R^{50}은 각각 독립적으로 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터는, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 탄소수 4~10의 복소환기, 탄소수 4~10의 복소환 옥시기, 탄소수 2~10의 아실기, 또는 니트로기가 바람직하다. R^{52} 및 R^{53}은 각각 독립적으로 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다. j 및 k는 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 각각 독립적으로 0이 바람직하다.



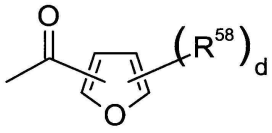
(15)



(16)



(17)

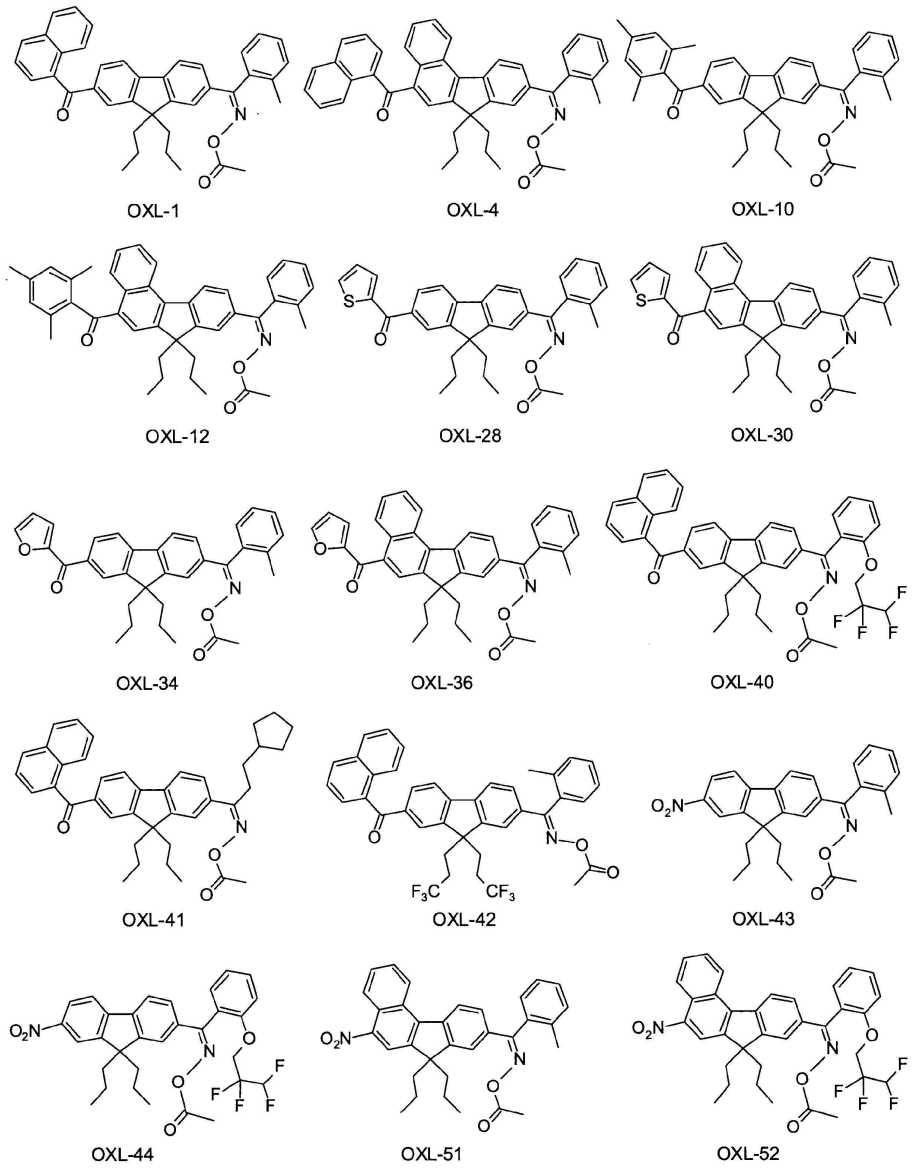


(18)

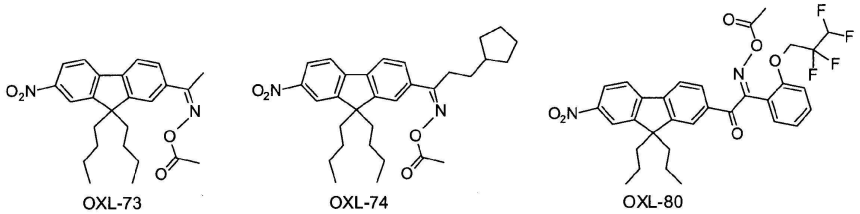
[0220]

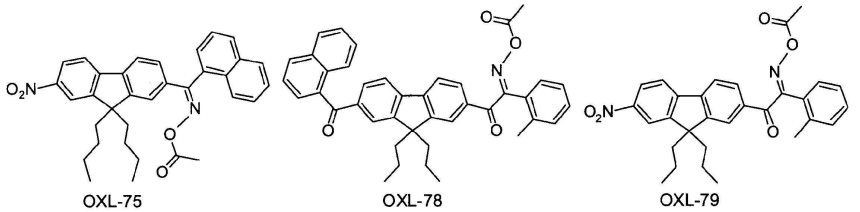
[0221] 일반식 (15)~(18)에 있어서, R^{55}~R^{58}은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 히드록시알킬기, 또는 환을 형성하는 기를 나타낸다. 복수의 R^{55}~R^{58}로 형성하는 환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 시클로펜탄환, 또는 시클로헥산환을 들 수 있다. a는 0~7의 정수이며, b는 0~2의 정수이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0~3의 정수이다. 복수의 R^{55}~R^{58}로 형성하는 환으로서는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이 바람직하다.

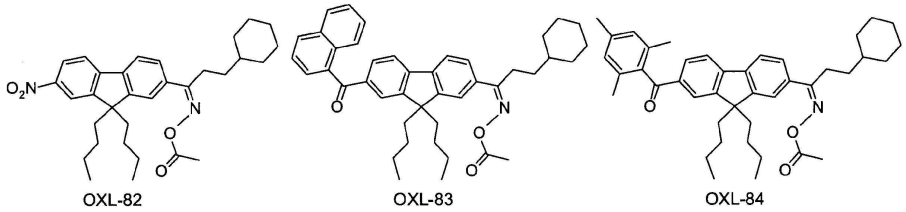
[0222] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제로서는, 예를 들면 이하에 나타내는 구조의 화합물을 들 수 있다.

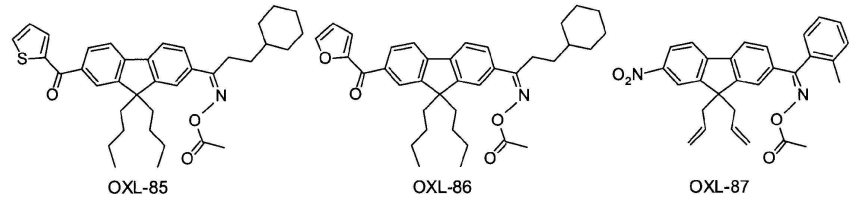


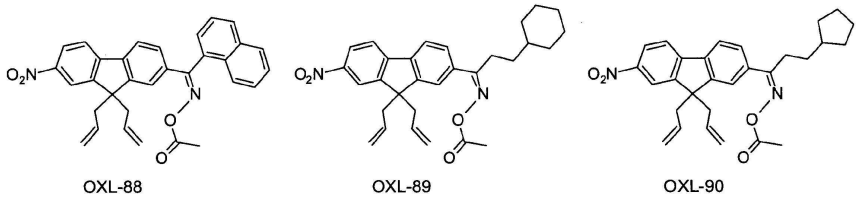
[0223]


OXL-73 OXL-74 OXL-80

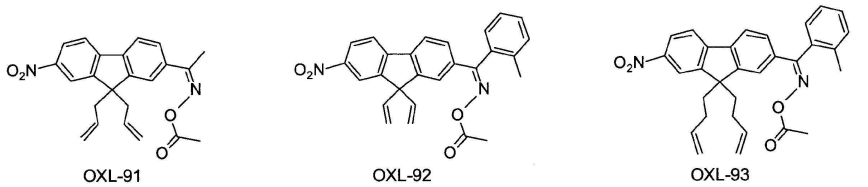

OXL-75 OXL-78 OXL-79

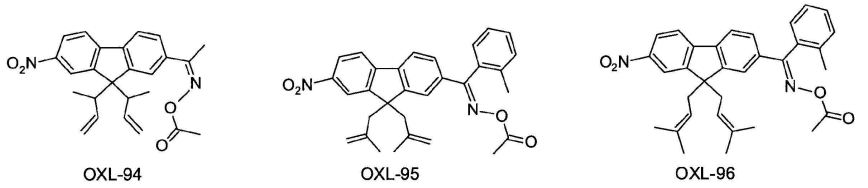

OXL-82 OXL-83 OXL-84


OXL-85 OXL-86 OXL-87


OXL-88 OXL-89 OXL-90

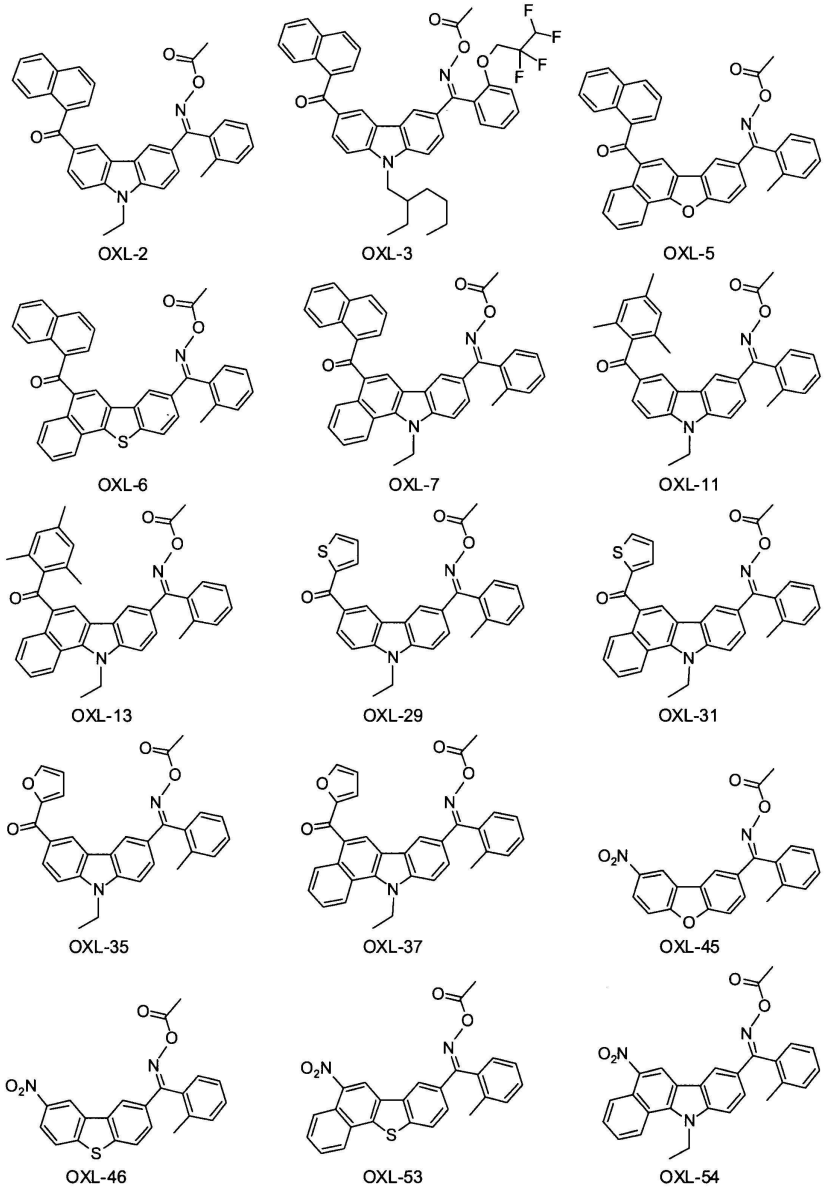
[0224]


OXL-91 OXL-92 OXL-93

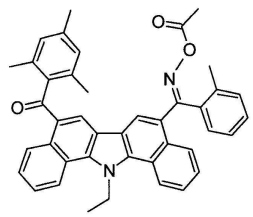

OXL-94 OXL-95 OXL-96

[0225]

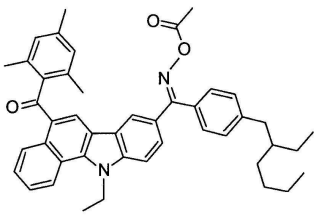
[0226] (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 구조의 화합물을 들 수 있다.


OXL-2
OXL-3
OXL-5
OXL-6
OXL-7
OXL-11
OXL-13
OXL-29
OXL-31
OXL-35
OXL-37
OXL-45
OXL-46
OXL-53
OXL-54

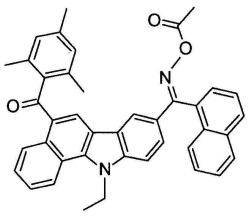
[0227]



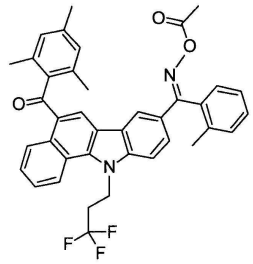
OXL-16



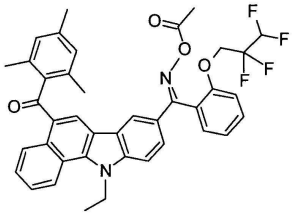
OXL-17



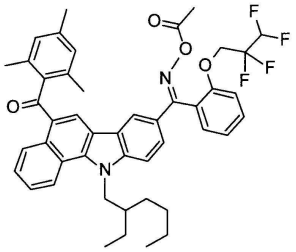
OXL-18



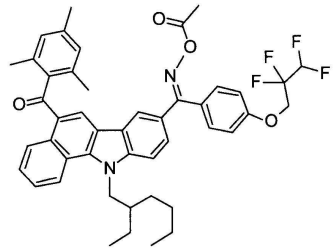
OXL-19



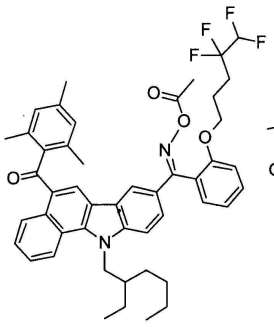
OXL-20



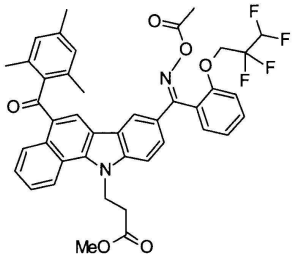
OXL-21



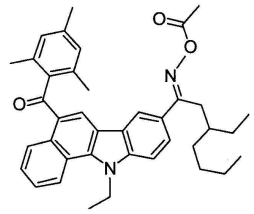
OXL-22



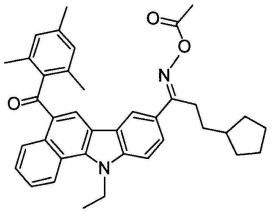
OXL-23



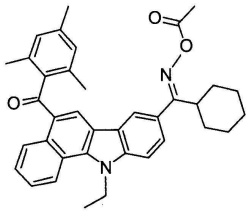
OXL-24



OXL-25

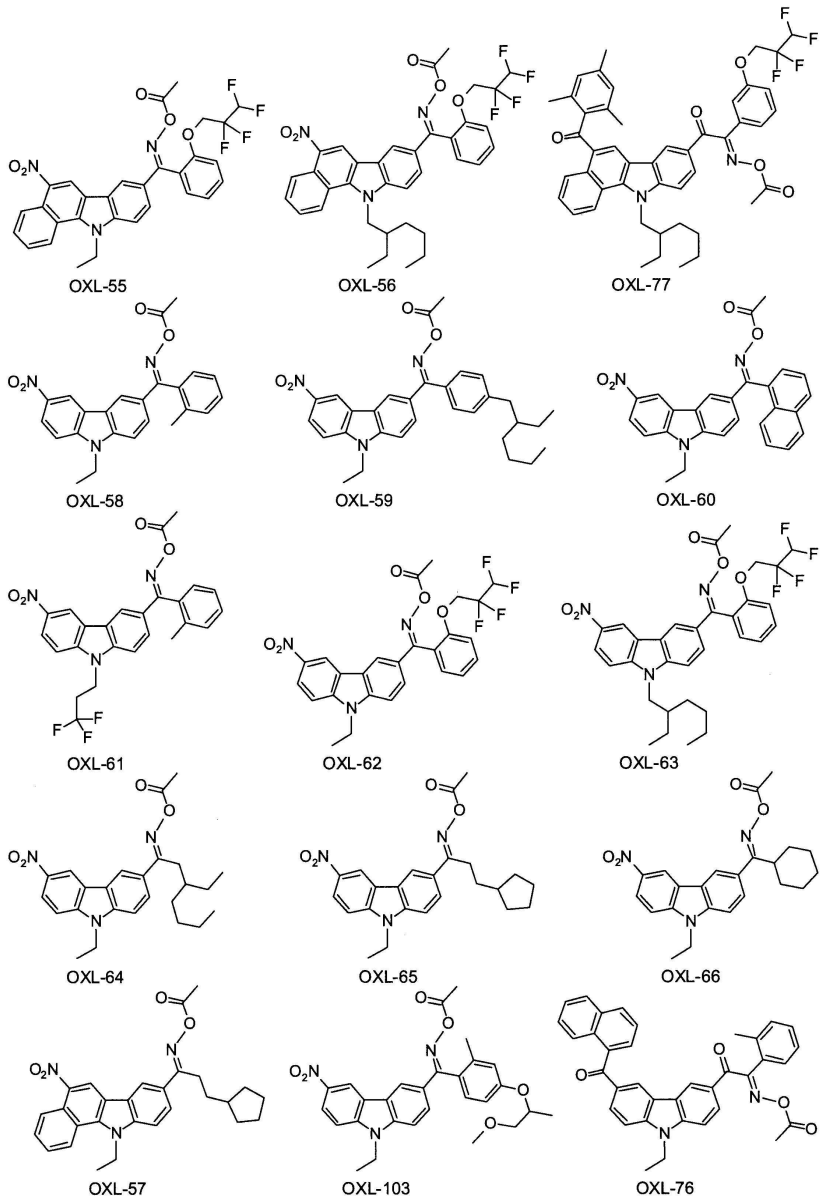


OXL-26

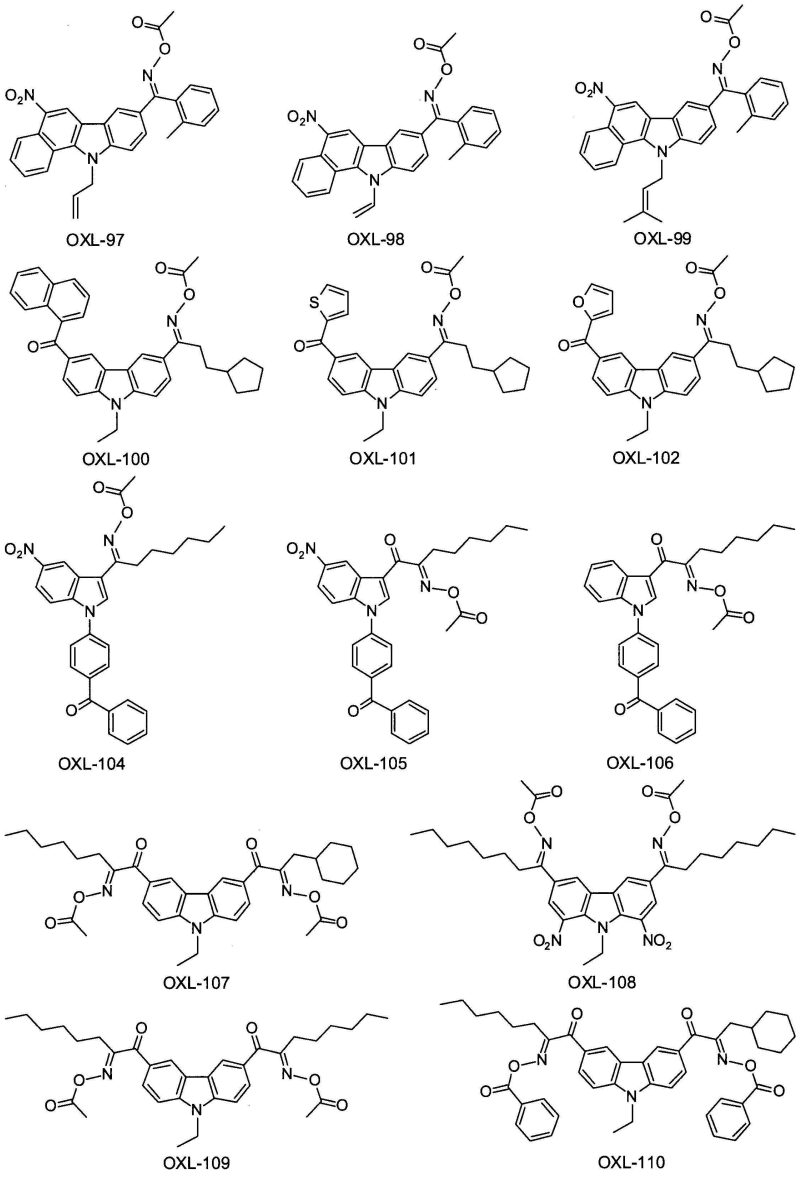


OXL-27

[0228]


OXL-55
OXL-56
OXL-77
OXL-58
OXL-59
OXL-60
OXL-61
OXL-62
OXL-63
OXL-64
OXL-65
OXL-66
OXL-57
OXL-103
OXL-76

[0229]



[0230]

[0231] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제는, 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다. 예를 들면, 일본 특허공개 2013-190459호 공보, 일본 특허공개 2016-191905호 공보, 및 국제공개 제 2014/500852호에 기재된 합성 방법을 들 수 있다.

[0232] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의, 극대 흡수 파장으로서는, 330㎚ 이상이 바람직하고, 340㎚ 이상이 보다 바람직하고, 350㎚ 이상이 더욱 바람직하다. 극대 흡수 파장이 330㎚ 이상이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 한편, (C1-1)특정의 옥심에스테르계 광중합 개시제의 극대 흡수 파장으로서는, 410㎚ 이하가 바람직하고, 400㎚ 이하가 보다 바람직하고, 390㎚ 이하가 더욱 바람직하고, 380㎚ 이하가 특히 바람직하다. 극대 흡수 파장이 410㎚ 이하이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또, 극대 흡수 파장이란, 파장 300~800㎚의 범위 내에서 흡수 스펙트럼에 있어서의 극대 흡수를 나타내는 파장을 말한다.

[0233] (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의, 0.01g/L 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액에 있어서의 파장 360㎚의 흡광도로서는, 0.20 이상이 바람직하고, 0.25 이상이 보다 바람직하고, 0.30 이상이 더욱 바람직하고, 0.35 이상이 더욱 보다 바람직하고, 0.40 이상이 특히 바람직하고, 0.45 이상이 가장 바람직하다. 흡광

도가 0.20 이상이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 열경화 전후에 있어서의 패턴 개구 치수폭의 변화를 억제할 수 있고, 또한, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 한편, (C1-1)특정의 옥심에스테르계 광중합 개시제의 0.01g/L 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액에 있어서의 파장 360㎚의 흡광도로서는, 1.00 이하가 바람직하다. 흡광도가 1.00 이하이면, 현상 후의 잔사 발생을 억제할 수 있음과 아울러, 현상 후의 해상도를 향상할 수 있다.

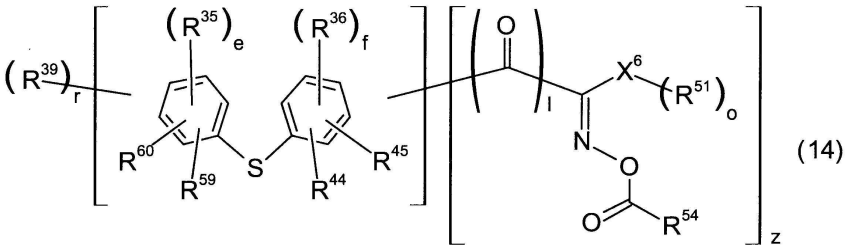
[0234] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제의 함유량의 합계는, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.5질량부 이상이 바람직하고, 3질량부 이상이 보다 바람직하고, 5질량부 이상이 더욱 바람직하고, 7질량부 이상이 더욱 보다 바람직하고, 10질량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량의 합계가 0.5질량부 이상이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 한편, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제의 함유량의 합계는, 30질량부 이하가 바람직하고, 25질량부 이하가 보다 바람직하고, 22질량부 이하가 더욱 바람직하고, 20질량부 이하가 특히 바람직하다. 함유량이 30질량부 이하이면, 현상 후의 해상도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다.

[0235] <(C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제, (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제, (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제, (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제>

[0236] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (C1)광중합 개시제로서 (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제, (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제, (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제, (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 더 함유하는 것이 바람직하다. (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제란, 분자 중에 디페닐술피드 골격을 갖고, 또한 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 골격으로서 옥심에스테르 골격을 갖는 화합물을 말한다. (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제란, 분자 중에 α-아미노케톤 골격을 갖고, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제란, 분자 중에 α-히드록시케톤 골격을 갖고, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제란, 분자 중에 포스핀옥사이드 골격을 갖고, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제란, 분자 중에 비이미다졸 골격을 갖고, 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다.

[0237] (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제, (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제, (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제, (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유시킴으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 이들 광중합 개시제는, 상술한 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 상기 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제와는 주골격의 구조가 다르거나, 또는, 극대 흡수 파장이 다르기 때문에, 노광시의 UV광의 흡수를 보충함으로써 보다 효율적으로 라디칼 경화가 진행하기 때문이라 추측된다.

[0238] (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제는, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 일반식 (14)로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.



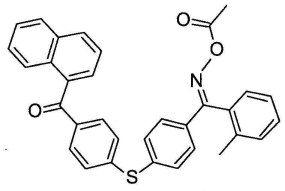
(14)

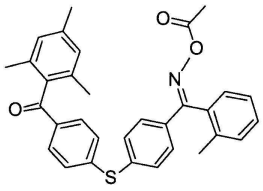
[0239]

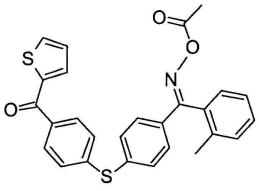
[0240] 일반식 (14)에 있어서, X^6은 직접 결합, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 4~10의 시클로알킬렌기, 또는 탄소수 6~15의 아릴렌기를 나타낸다. R^{35} 및 R^{36}은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 또는 탄소수 1~10의 히드록시알킬기를 나타낸다. R^{39}는 상기 일반식 (15)로 나타내어지는 기, 상술한 일반식 (16)으로 나타내어지는 기, 일반식 (17)로 나타내어지는 기, 일반식 (18)로 나타내어지는 기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{44}, R^{45}, R^{59} 및 R^{60}은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 또는, 탄소수 4~10의 환을 형성하는 기를 나타낸다. R^{51}은 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 탄소수 4~10의 복소환기, 탄소수 4~10의 복소환 옥시기, 탄소수 2~10의 아실기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{54}는 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. e는 0~4의 정수를 나타내고, f는 0~2의 정수를 나타낸다. l은 0 또는 1을 나타내고, o는 1~10의 정수를 나타낸다. r은 1~4의 정수를 나타내고, z는 1~4의 정수를 나타낸다.

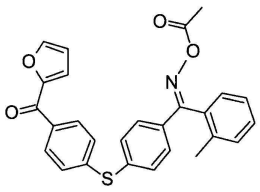
[0241] 일반식 (14)에 있어서, X^6은 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터는, 탄소수 1~10의 알킬렌기가 바람직하다. 또한, X^6은 노광시의 감도 향상의 관점으로부터는, 탄소수 6~15의 아릴렌기가 바람직하다. R^{44}, R^{45}, R^{59} 및 R^{60}에 있어서 형성하는 탄소수 4~10의 환으로서는, 예를 들면, 벤젠환 또는 시클로헥산환을 들 수 있다. R^{51}은 용제에 대한 용해성 향상의 관점으로부터는, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 또는 탄소수 1~10의 할로알콕시기가 바람직하다. 또한, R^{51}은 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터는, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 1~10의 할로알콕시기, 탄소수 4~10의 복소환기, 탄소수 4~10의 복소환 옥시기, 탄소수 2~10의 아실기, 또는 니트로기가 바람직하다. R^{54}는 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다. l은 노광시의 감도 향상의 관점으로부터 0이 바람직하다.

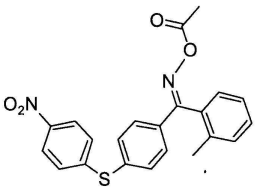
[0242] (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 구조의 화합물을 들 수 있다.

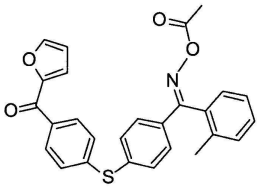

OXL-9

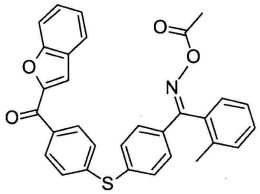

OXL-15

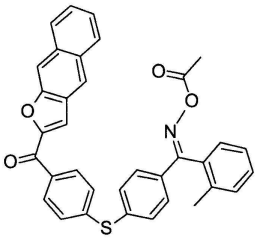

OXL-33

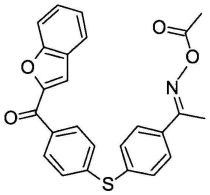

OXL-39

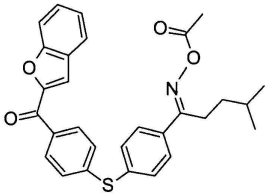

OXL-49

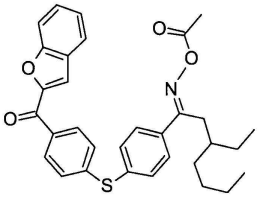

OXL-67

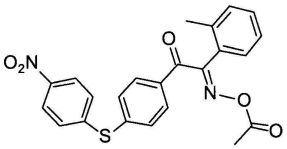

OXL-68

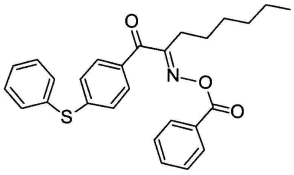

OXL-69

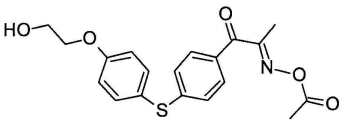

OXL-70

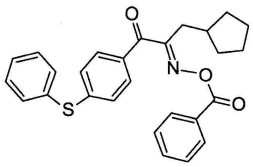

OXL-71


OXL-72


OXL-81


OXE-01


NCI-930


PBG-305

[0243]

[0244] (C1-2) α-아미노케톤계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-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.

[0245] (C1-3) α-히드록시케톤계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질]페닐]-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)페녹시]페닐]-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-1-[4-[5-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-1,3,3-트리메틸-2,3-디히드로-인덴-1-일]페닐]-2-메틸프로판-1-은, 또는 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐메틸비닐판-1-온]을 들 수 있다.

[0246] (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 또는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀옥사이드를 들 수 있다.

[0247] (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2',5-트리스(2-클로로페닐)-4-(3,4-디메톡시페닐)-4',5'-디페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2',5-트리스(2-플루오로페닐)-4-(3,4-디메톡시페닐)-4',5'-디페닐-1,2'-비이미다졸, 또는 2,2'-비스(2-메톡시페닐)-

4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸을 들 수 있다.

[0248] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (C1)광중합 개시제에 차지하는 (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제, (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제, (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제, (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제의 함유 비율의 합계는, 5질량% 이상이 바람직하고, 7질량% 이상이 보다 바람직하고, 10질량% 이상이 더욱 바람직하고, 12질량% 이상이 더욱 보다 바람직하고, 15질량% 이상이 특히 바람직하다. 함유 비율이 5질량% 이상이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 한편, (C1-1c)디페닐술피드 골격 함유 옥심에스테르계 광중합 개시제, (C1-2)α-아미노케톤계 광중합 개시제, (C1-3)α-히드록시케톤계 광중합 개시제, (C1-4)포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 (C1-5)비이미다졸계 광중합 개시제의 함유 비율의 합계는, 35질량% 이하가 바람직하고, 33질량% 이하가 보다 바람직하고, 30질량% 이하가 더욱 바람직하고, 28질량% 이하가 더욱 보다 바람직하고, 25질량% 이하가 특히 바람직하다. 함유 비율이 35질량% 이하이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있고, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0249] <(C2)광산 발생제>

[0250] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (C)감광제로서 (C2)광산 발생제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (C2)광산 발생제를 함유시킴으로써 노광시의 UV 경화가 촉진되기 때문에 노광시의 감도를 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 가교밀도가 향상하여, 내약품성을 향상할 수 있다. 이온성 화합물의 (C2)광산 발생제로서는, 트리오르가노술포늄염계 화합물이 바람직하다. 비이온성 화합물의 (C2)광산 발생제로서는, 예를 들면, 할로겐 함유 화합물, 디아조메탄 화합물, 술폰 화합물, 술폰산 에스테르 화합물, 카르복실산 에스테르 화합물, 술폰이미드 화합물, 인산 에스테르 화합물, 또는 술폰벤조트리아졸 화합물을 들 수 있다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (C2)광산 발생제의 함유량은, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.1질량부 이상이 바람직하다. 한편, (C2)광산 발생제의 함유량은 25질량부 이하가 바람직하다.

[0251] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 및 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착 억제의 효과가 현저하게 되는 관점으로부터, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가질 경우에는, (C1)광중합 개시제에 차지하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율은, 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하고, 15질량% 이상이 더욱 바람직하고, 17질량% 이상이 더욱 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 특히 바람직하다.

[0252] 한편, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 및 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착 억제의 관점으로부터, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가질 경우, (C1)광중합 개시제에 차지하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제의 함유 비율은, 45질량% 이하가 바람직하고, 43질량% 이하가 보다 바람직하고, 40질량% 이하가 더욱 바람직하고, 38질량% 이하가 더욱 보다 바람직하고, 35질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0253] 또한, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 및 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착 억제의 효과가 현저하게 되는 관점으로부터, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가질 경우, (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제는, 축합 다환식 헤테로환 골격으로서 카르바졸 골격, 벤조카르바졸 골격, 인돌 골격, 인돌린 골격, 벤조인돌 골격, 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 보다 바람직하고, 벤조카르바졸 골격, 벤조인돌 골격, 및 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0254] 마찬가지로, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 하프톤 특성 향상, 및 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착 억제의 효과가 현저하게 되는 관점으로부터, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가, 축합 다환식 골격으로서 플루오렌 골격, 벤조플루

오렌 골격, 디벤조플루오렌 골격, 인덴 골격, 인단 골격, 벤조인덴 골격, 및 벤조인단 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가질 경우, (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제는, 축합 다환식 헤테로환 골격으로서 카르바졸 골격, 벤조카르바졸 골격, 인돌 골격, 인돌린 골격, 벤조인돌 골격, 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 보다 바람직하고, 벤조카르바졸 골격, 벤조인돌 골격, 및 벤조인돌린 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0255] <<(D)착색제, (Da)흑색제, 및 (Db)흑색 이외의 착색제>>

[0256] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, (D)착색제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (D)착색제란 특정 파장의 광을 흡수하는 화합물이며, 특히, 가시광선의 파장(380～780㎚)의 광을 흡수함으로써 착색되는 화합물을 말한다. (D)착색제를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막을 투과하는 광, 또는, 수지 조성물의 막으로부터 반사하는 광을, 원하는 색으로 착색할 수 있다. 또한, 수지 조성물의 막에 차광성을 부여할 수 있다. 또한, (Da)흑색제를 반드시 함유하고, (Db)흑색 이외의 착색제를 더 함유해도 관계없다.

[0257] (D)착색제로서는, (D1)안료 및 (D2)염료 등을 사용할 수 있고, 특히 가시광에 차광성이 필요할 경우, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는 (Da)흑색제를 함유하는 것이 바람직하다. (Da)흑색제란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색되는 화합물을 말한다. (Da)흑색제를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막이 흑색화되기 때문에, 수지 조성물의 막의 차광성을 향상할 수 있음과 아울러 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다. 이 때문에, 화소 분할층, 전극 절연층, 배선 절연층, TFT 평탄화층, 전극 평탄화층, 배선 평탄화층, TFT 보호층, 전극 보호층, 배선 보호층, 층간 절연층, 게이트 절연층, 컬러필터, 블랙 매트릭스, 또는 블랙 칼럼 스페이서 등의 용도에 적합하다. 특히, 외광 반사의 억제에 의해 고콘트라스트화가 요구되는 용도에 적합하며, 유기 EL 디스플레이의 차광성을 갖는 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 또는 게이트 절연층으로서 바람직하다.

[0258] (D)착색제에 있어서의 흑색이란, Colour Index Generic Name(이하, 「C.I. 넘버」)에 "BLACK"이 포함되는 것을 말한다. C.I. 넘버가 부여되어 있지 않은 것을 함유할 때는, 경화막으로 했을 경우에 흑색인 것을 말한다. 경화막으로 했을 경우에 있어서의 흑색이란, (D)착색제를 함유하는 수지 조성물의 경화막의 투과 스펙트럼에 있어서, 파장 550㎚에 있어서의 막두께 1.0㎛당의 투과율을, 람베르트·비어의 식에 의거하여 파장 550㎚에 있어서의 투과율이 10%로 되도록 막두께를 0.1～1.5㎛의 범위 내에서 환산했을 경우에, 환산 후의 투과 스펙트럼에 있어서의 파장 450～650㎚에 있어서의 투과율이 25% 이하인 것을 말한다.

[0259] 경화막의 투과 스펙트럼은, 이하의 방법으로 구할 수 있다. 적어도 임의의 바인더 수지 및 (D)착색제를 포함하는 수지 조성물을, 수지 조성물의 전체 고형분 중에 차지하는 (D)착색제의 함유 비율이 35질량%로 되도록 조제한다. 텐팍스 유리 기판(AGC 테크노 글래스사제) 상에 상기 수지 조성물의 막을 도포한 후, 110℃에서 2분간 프리베이크해서 성막해서 프리베이크막을 얻는다. 다음에, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 고요 서모시스템사제)을 이용하여, 질소분위기 하, 250℃에서 60분간 열경화시켜, (D)착색제를 함유하는 수지 조성물의 막두께 1.0㎛의 경화막(이하, 「착색제 함유 경화막」)을 제작한다. 또한, 상기 바인더 수지를 포함하고, 또한, (D)착색제를 함유하지 않는 수지 조성물을 조제하여, 상기와 같은 방법으로 텐팍스 유리 기판 상에 도포, 프리베이크 및 열경화시켜, (D)착색제를 함유하지 않는 수지 조성물의 막두께 1.0㎛의 경화막(이하, 「블랭크용 경화막」)을 제작한다. 자외 가시 분광 광도계(MultiSpec-1500; 시마즈 세이사쿠쇼사제)를 이용하여, 우선, 블랭크 경화막을 막두께 1.0㎛로 성막한 텐팍스 유리 기판을 측정하고, 그 자외 가시 흡수 스펙트럼을 블랭크로 한다. 다음에, 제작한 착색제 함유 경화막을 성막한 텐팍스 유리 기판을 싱글 빔으로 측정하여, 파장 450～650㎚에 있어서의 막두께 1.0㎛당의 투과율을 구하고, 블랭크와의 차분으로부터 착색제 함유 경화막의 투과율을 산출한다.

[0260] (Da)흑색제의 극대 투과 파장으로서는, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 330㎚ 이상이 바람직하고, 340㎚ 이상이 보다 바람직하다. 한편, (Da)흑색제의 극대 투과 파장으로서는, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 410㎚ 이하가 바람직하고, 390㎚ 이하가 보다 바람직하다. 또한, 상술한 바와 같이, (Da)흑색제의 극대 투과 파장이 330～410㎚일 경우, 상술한 (C1-1)특정의 옥심에스테르계 광중합 개시제의 극대 흡수 파장은 330～410㎚인 것이 바람직하다. 또, 극대 투과 파장이란, 파장 300～800㎚의 범위 내에서 투과 스펙트럼에 있어서의 극대 투과를 나타내는 파장을 말한다. (D)착색제에 있어서의 극대 투과 파장은, 상술한 경화막의 투과 스펙트럼의 측정 방법과 마찬가지로, 파장 300～800㎚에 있어서의 막두께 1.0㎛당의 투과율을 측정하고, 파장 300～800㎚의 범위 내에서 투과 스펙트럼에 있어서의 극대 투과를 나타내는 파장을 구함으로써 산출할 수 있다.

[0261] 용제를 제외한, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 중에 차지하는 (D)착색제의 함유 비율

은, 차광성 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 5질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하고, 30질량% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, (D)착색제의 함유 비율은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 70질량% 이하가 바람직하고, 55질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0262] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (Da)흑색제의 바람직한 함유 비율은 상술한 (D)착색제의 바람직한 함유 비율과 같다. (Da)흑색제의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 특히, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0263] <(D1)안료, 및 (D2)염료>

[0264] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (D)착색제가 (D1)안료를 함유하는 것이 바람직하다. 상술한 (D)착색제가 (D1)안료를 함유하는 양태로서는, 상술한 (Da)흑색제를 반드시 함유하고, 임의로 (Db)흑색 이외의 착색제를 함유할 수 있다. (D1)안료란 대상물의 표면에 물리흡착, 또는, 대상물의 표면과 상호작용 등을 함으로써 대상물을 착색시키는 화합물을 말하고, 일반적으로 용제 등에 불용이다. (D1)안료를 함유시킴으로써 은폐성이 우수한 색으로 착색할 수 있고, 수지 조성물의 막의 차광성 및 내후성을 향상할 수 있다. (D1)안료로서는, 예를 들면, 유기안료 또는 무기안료를 들 수 있다.

[0265] (D1)안료의 수 평균 입자지름은, 현상 후의 잔사 억제, 및 도포액의 보관 안정성 향상의 관점으로부터, 10㎚ 이상이 바람직하고, 30㎚ 이상이 보다 바람직하다. 한편, (D1)안료의 수 평균 입자지름은, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 500㎚ 이하가 바람직하고, 300㎚ 이하가 보다 바람직하다. 여기에서, (D1)안료의 수 평균 입자지름은, 서브미크론 입도분포 측정 장치(N4-PLUS; 베크만 콜터사제) 또는 제타 전위·입자지름·분자량 측정 장치(제타사이저 나노ZS; 시스멕스사제)를 이용하여, 용액 중의 (D1)안료의 브라운 운동에 의한 레이저 산란을 측정함(동적 광산란법)으로써 구할 수 있다. 또한, 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막 중의 (D1)안료의 수 평균 입자지름은, 주사형 전자현미경(이하, 「SEM」) 및 투과형 전자현미경(이하, 「TEM」)을 이용하여 측정함으로써 구할 수 있다. 확대 배율을 50,000~200,000배로 해서, (D1)안료의 수 평균 입자지름을 직접 측정한다. (D1)안료가 진구일 경우, 진구의 지름을 측정하고, 수 평균 입자지름으로 한다. (D1)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 평균지름을 수 평균 입자지름으로 한다.

[0266] 용제를 제외한, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 중에 차지하는 (D1)안료의 바람직한 함유 비율은, 상술한 (D)착색제의 바람직한 함유 비율과 같다. (D1)안료의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 특히, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0267] (D2)염료란 대상물의 표면 구조에 화학 흡착 등등을 함으로써 대상물을 착색시키는 화합물을 말하고, 일반적으로 용제 등에 가용이다. 또한, (D2)염료에 의한 착색은, 분자 1개 1개가 대상물과 흡착하기 때문에 착색력이 높고, 발색 효율이 높다. (D2)염료로서는, 예를 들면, 안트라퀴논계 염료, 아조계 염료, 아진계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 메틴계 염료, 옥사진계 염료, 퀴놀린계 염료, 인디고계 염료, 인디고이드계 염료, 카르보늄계 염료, 스렌계 염료, 페리논계 염료, 페릴렌계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 또는 크산텐계 염료를 들 수 있다.

[0268] <(D1a)흑색 안료, 및 (D1b)흑색 이외의 안료>

[0269] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (D1)안료가 (D1a)흑색 안료, 또는, (D1a)흑색 안료와 (D1b)흑색 이외의 안료를 함유하는 것이 바람직하다. (D1a)흑색 안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색되는 안료를 말한다. (D1a)흑색 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막의 차광성을 향상할 수 있음과 아울러, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (Da)흑색제가 (D1a)흑색 안료이며, 이 (D1a)흑색 안료가 후술하는 (D1a-1)흑색 유기안료, (D1a-2)흑색 무기안료, 및 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다.

[0270] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, (D1a)흑색 안료가 후술하는 (D1a-1)흑색 유기안료, 및 (D1a-2)흑색 무기안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상일 경우에 있어서, (D1b)흑색 이외의 안료를 더 함유해도 관계없다. (D1b)흑색 이외의 안료란, 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 착색되는 안료를 말한다. (D1b)흑색 이외의 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막에 조색성을 부여할 수 있다. 2색 이상의 안료를 조합시킴으로써 수지 조성물의 막을 소망의 색좌표로 조정하는 조색이 가능해진다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (D1b)흑색 이외의 안료가 후술하는 청색 안료, 적색 안료, 황색 안료, 보라색 안료,

오렌지색 안료, 및 녹색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다.

[0271] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (D1a)흑색 안료의 바람직한 함유 비율은 상술한 (D)착색제의 바람직한 함유 비율과 같다. (D1a)흑색 안료의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 특히, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0272] <(D1a-1)흑색 유기안료, (D1a-2)흑색 무기안료, 및 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물>

[0273] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (D1a)흑색 안료가 (D1a-1)흑색 유기안료, (D1a-2)흑색 무기안료, 및 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하고, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, (D1a-1)흑색 유기안료, 및/또는 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물인 것이 보다 바람직하고, 노광시의 감도 향상의 관점으로부터, (D1a-1)흑색 유기안료가 더욱 바람직하다. (D1a-1)흑색 유기안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색되는 유기안료를 말한다. (D1a)흑색 안료를 함유시킴으로써 수지 조성물의 막의 차광성을 향상할 수 있음과 아울러, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다. (D1a-1)흑색 유기안료는 일반적인 무기안료와 비교해서 절연성 및 저유전성에 뛰어나기 때문에, 막의 저항값을 향상할 수 있다. 특히, 유기 EL 디스플레이의 차광성을 갖는 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 또는 게이트 절연층 등에 적합하며, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0274] (D1a-1)흑색 유기안료로서는, 예를 들면, 안트라퀴논계 흑색 안료, 벤조푸라논계 흑색 안료, 페릴렌계 흑색 안료, 아닐린계 흑색 안료, 아조계 흑색 안료, 아조메틴계 흑색 안료, 또는 카본블랙을 들 수 있다. 카본블랙으로서는, 예를 들면, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙, 아세틸렌 블랙, 또는 램프 블랙을 들 수 있다.

[0275] (D1a-2)흑색 무기안료란 가시광선의 파장의 광을 흡수함으로써 흑색으로 착색되는 무기안료를 말한다. (D1a-2)흑색 무기안료는, 일반적인 유기안료와 비교해서 내열성 및 내후성이 뛰어나기 때문에, 수지 조성물의 막의 차광성을 향상할 수 있음과 아울러, 막의 내열성 및 내후성을 향상할 수 있다. (D1a-2)흑색 무기안료로서는, 예를 들면, 그래파이트 혹은 은 주석 합금, 또는, 티타늄, 구리, 철, 망간, 코발트, 크롬, 니켈, 아연, 칼슘, 혹은 은 등의 금속에 있어서의, 미립자, 산화물, 복합 산화물, 황화물, 황산염, 질산염, 탄산염, 질화물, 탄화물, 혹은 산질화물을 들 수 있다.

[0276] (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물이란, 적색, 오렌지색, 황색, 녹색, 청색, 또는 보라색의 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 2색 이상의 안료를 조합시킴으로써, 의사적으로 흑색으로 착색되는 착색 안료 혼합물을 말한다. 2색 이상의 안료를 혼합하기 때문에, 수지 조성물의 막의 투과 스펙트럼 또는 흡수 스펙트럼 조정이나, 수지 조성물의 막을 소망의 색좌표로 조정하는 조색이 가능해진다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물이 (D1a-3a)청색 안료, 적색 안료, 및 황색 안료를 포함하는 착색 안료 혼합물, (D1a-3b)보라색 안료, 및 황색 안료를 포함하는 착색 안료 혼합물, (D1a-3c)청색 안료, 적색 안료, 및 오렌지색 안료를 포함하는 착색 안료 혼합물, 또는 (D1a-3d)청색 안료, 보라색 안료, 및 오렌지색 안료를 포함하는 착색 안료 혼합물인 것이 바람직하다. (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물이 상술한 구성이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0277] 청색으로 착색되는 안료로서는, 예를 들면, 피그먼트 블루 15, 15:3, 15:4, 15:6, 22, 60, 또는 64를 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버). 적색으로 착색되는 안료로서는, 예를 들면, 피그먼트 레드 9, 48, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 179, 180, 190, 192, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 또는 250을 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버). 황색으로 착색되는 안료로서는, 예를 들면, 피그먼트 옐로 12, 13, 17, 20, 24, 83, 86, 93, 95, 109, 110, 117, 120, 125, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 166, 168, 175, 180, 181, 185, 192, 또는 194를 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버). 보라색으로 착색되는 안료로서는, 예를 들면, 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 30, 32, 37, 40, 또는 50을 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버). 오렌지색으로 착색되는 안료로서는, 예를 들면 피그먼트 오렌지 12, 36, 38, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71, 또는 72를 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버). 녹색으로 착색되는 안료로서는, 예를 들면, 피그먼트 그린 7, 10, 36, 또는 58을 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버).

[0278] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상술한 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물에 있어서, 상술한 청색 안료가 C.I. 피그먼트 블루 15:4, C.I. 피그먼트 블루 15:6, 및 C.I. 피그먼트 블루 60으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하고, 상술한 적색 안료가 C.I. 피그먼트 레드 123, C.I. 피그먼트 레드 149, C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 179, 및 C.I. 피그먼트 레드 190으로 이루어지는 군에

서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하고, 상술한 황색 안료가 C.I. 피그먼트 옐로 120, C.I. 피그먼트 옐로 151, C.I. 피그먼트 옐로 175, C.I. 피그먼트 옐로 180, C.I. 피그먼트 옐로 181, C.I. 피그먼트 옐로 192, 및 C.I. 피그먼트 옐로 194로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하고, 상술한 보라색 안료가 C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 29, 및 C.I. 피그먼트 바이올렛 37로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하고, 상술한 오렌지색 안료가 C.I. 피그먼트 오렌지 43, C.I. 피그먼트 오렌지 64, 및 C.I. 피그먼트 오렌지 72로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다. (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물이 상술한 구성이면, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 이들 안료는 내열성이 우수함과 아울러, 수지 조성물 중의 안료 유래의 할로겐 함유량을 저감할 수 있고, 절연성 및 저유전성이 뛰어나기 때문에, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

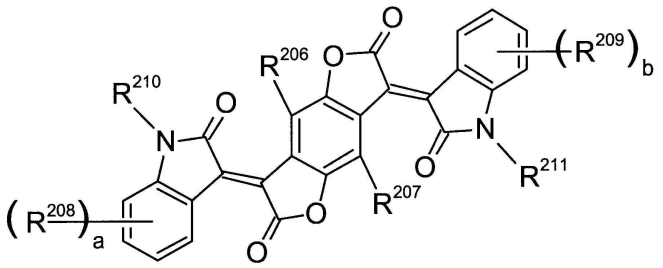
[0279] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, (D1a-1)흑색 유기안료, (D1a-2)흑색 무기안료, 및 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 바람직한 함유 비율은, 상술한 (D)착색제의 바람직한 함유 비율과 같다. 함유 비율이 상기 범위 내이면, 특히, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0280] <(D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료>

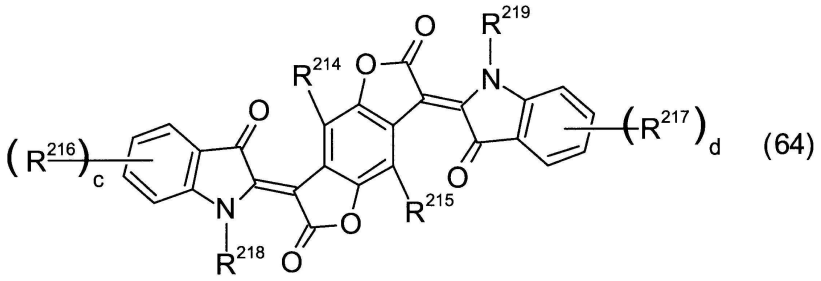
[0281] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 패턴 형상 제어에 의한 저테이퍼화, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, 상술한 (D1a-1)흑색 유기안료가 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하고, (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료가 보다 바람직하다. (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료는, 일반적인 유기안료와 비교해서 수지 조성물 중의 안료의 단위함유 비율당의 차광성이 뛰어나기 때문에, 적은 함유 비율로 동등의 차광성을 부여할 수 있다. 그 때문에, 막의 차광성을 향상할 수 있음과 아울러, 노광시의 감도를 향상할 수 있다. 또한, 일반적인 유기안료 및 무기안료와 비교해서 절연성 및 저유전성이 뛰어나기 때문에 막의 저항값을 향상할 수 있다. 특히, 유기 EL 디스플레이의 차광성을 갖는 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 또는 게이트 절연층 등에 적합하며, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0282] 특히, (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료는 가시광선의 파장의 광을 흡수하는 한편, 자외 영역의 파장(예를 들면 400㎚ 이하)의 투과율이 높기 때문에, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 한편, (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료를 함유시킬 경우, 이 안료의 알칼리 내성 부족에 기인한 안료 유래의 현상 잔사가 발생할 경우가 있다. 즉, 현상시에 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료의 표면이 알칼리 현상액에 노출됨으로써, 표면의 일부가 분해 또는 용해되어 상술한 안료 유래의 현상 잔사로서 기판상에 잔존할 경우가 있다. 그러한 경우, 상술한 바와 같이, (B3)유연쇄 함유 지방족 라디칼 중합성 화합물, 및, (B1)플루오렌 골격 함유 라디칼 중합성 화합물, 및 (B2)인단 골격 함유 라디칼 중합성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유시킴으로써, 상술한 안료 유래의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있다.

[0283] (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료로서는, 분자 중에 벤조푸란-2(3H)-온 구조또는 벤조푸란-3(2H)-온 구조를 갖고, 일반식 (63) 또는 일반식 (64)로 나타내어지는 벤조푸라논 화합물, 그 기하 이성체, 그 염, 또는 그 기하 이성체의 염이 바람직하다.



(63)



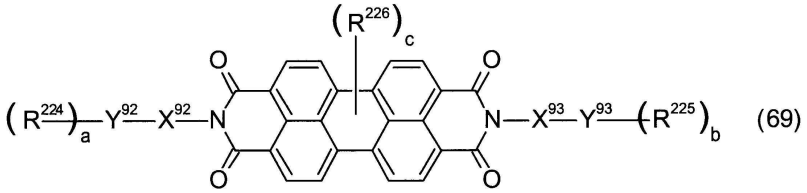
(64)

[0284]

[0285] 일반식 (63) 및 일반식 (64)에 있어서, R^{206}, R^{207}, R^{214}, 및 R^{215}는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 불소원자를 1~20개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^{208}, R^{209}, R^{216}, 및 R^{217}은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, R^{212}, COOH, $COOR^{212}$, COO-, $CONH_2$, $CONHR^{212}$, $CONR^{212}R^{213}$, CN, OH, OR^{212}, $OCOR^{212}$, $OCONH_2$, $OCONHR^{212}$, $OCONR^{212}R^{213}$, NO_2, NH_2, NHR^{212}, $NR^{212}R^{213}$, $NHCOR^{212}$, $NR^{212}COR^{213}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{212}$, $N=CR^{212}R^{213}$, SH, SR^{212}, SOR^{212}, SO_2R^{212}, SO_3R^{212}, SO_3H, SO_3-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{212}, 또는 $SO_2NR^{212}R^{213}$을 나타내고, R^{212} 및 R^{213}은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 4~10의 시클로알케닐기, 또는 탄소수 2~10의 알키닐기를 나타낸다. 복수의 R^{208}, R^{209}, R^{216}, 또는 R^{217}로, 직접 결합, 또는, 산소원자 브리지, 황원자 브리지, NH 브리지, 혹은 NR^{212} 브리지로 환을 형성해도 관계없다. R^{210}, R^{211}, R^{218}, 및 R^{219}는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 상술한 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 및 아릴기는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0286] (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료로서는, 예를 들면, "IRGAPHOR"(등록상표) BLACK S0100CF(BASF사제), 국제공개 제 2010/081624호 기재의 흑색 안료, 또는 국제공개 제 2010/081756호 기재의 흑색 안료를 들 수 있다.

[0287] (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료란, 분자 중에 페릴렌 구조를 갖고, 일반식 (69)로 나타내어지는 페릴렌 화합물이 바람직하다.



(69)

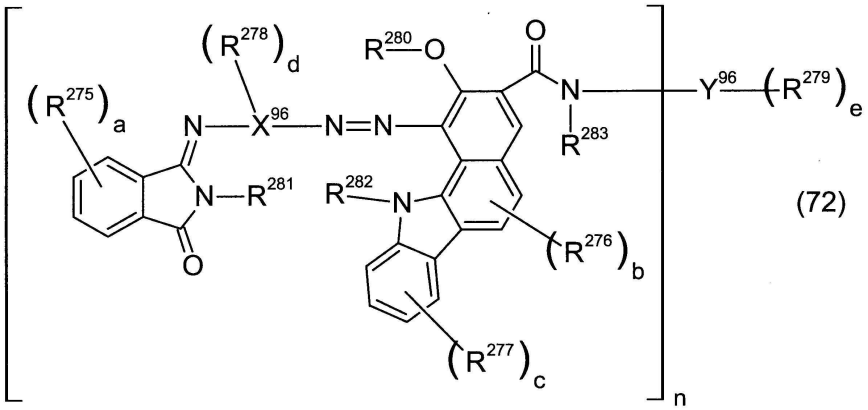
[0288]

[0289] 일반식 (69)에 있어서, X^{92}, 및 X^{93}은 각각 독립적으로 직접 결합, 또는 탄소수 1~10의 알킬렌쇄을 나타낸다. Y^{92}, 및 Y^{93}은 각각 독립적으로 직접 결합, 또는 탄소수 6~15의 아릴렌쇄를 나타낸다. R^{224} 및 R^{225}는 각각 독립적으로 수소원자, 히드록시기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나

타낸다. R^{226}은 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 불소원자를 1~20개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. a 및 b는 각각 독립적으로 0~5의 정수를 나타낸다. c는 0~8의 정수를 나타낸다. X^{92}, 및 X^{93}이 직접 결합이며, Y^{92}, 및 Y^{93}이 직접 결합일 경우, R^{224} 및 R^{225}는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, a 및 b는 1이다. X^{92}, 및 X^{93}이 탄소수 1~10의 알킬렌쇄이며, Y^{92}, 및 Y^{93}이 직접 결합일 경우, R^{224} 및 R^{225}는 히드록시기가 바람직하고, a 및 b는 1이다. X^{92}, 및 X^{93}이 탄소수 1~10의 알킬렌쇄이며, Y^{92}, 및 Y^{93}이 탄소수 6~15의 아릴렌쇄일 경우, R^{224} 및 R^{225}는 각각 독립적으로 히드록시기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 탄소수 2~6의 아실기가 바람직하다. a 및 b는 각각 독립적으로 0~5의 정수를 나타낸다. 상술한 알킬렌쇄, 아릴렌쇄, 알콕시기, 아실기, 및 알킬기는 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0290] (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료로서는, 예를 들면, 피그먼트 블랙 31 또는 32를 들 수 있다(수치는 어느 것이나 C.I. 넘버). 상술한 이외에, "PALIOGEN"(등록상표) BLACK S0084, 동 K0084, 동 L0086, 동 K0086, 동 EH0788, 또는 동 FK4281(이상, 어느 것이나 BASF사제)을 들 수 있다.

[0291] (D1a-1c)아조계 흑색 안료란 분자 내에 아조기를 갖고, 일반식 (72)로 나타내어지는 아조 화합물이 바람직하다.



(72)

[0292]

[0293] 일반식 (72)에 있어서, X^{96}은 탄소수 6~15의 아릴렌쇄를 나타낸다. Y^{96}은 탄소수 6~15의 아릴렌쇄를 나타낸다. R^{275}, R^{276}, 및 R^{277}은 각각 독립적으로 할로겐 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^{278}은 할로겐, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{279}는 할로겐, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 2~10의 아실아미노기, 또는 니트로기를 나타낸다. R^{280}, R^{281}, R^{282}, 및 R^{283}은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. a는 0~4의 정수를 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, c는 0~4의 정수를 나타내고, d 및 e는 각각 독립적으로 0~8의 정수를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타낸다. 상술한 아릴렌쇄, 알킬기, 알콕시기, 및 아실아미노기는, 헤테로 원자를 가져도 좋고, 무치환체 또는 치환체의 어느 것이어도 관계없다.

[0294] (D1a-1c)아조계 흑색 안료로서는, 예를 들면, "CHROMOFINE"(등록상표) BLACK A1103(다이니치 세이카 고교사제), 일본 특허공개 평 01-170601호 공보에 기재된 흑색 안료, 또는 일본 특허공개 평 02-034664호 공보에 기재된 흑색 안료를 들 수 있다.

[0295] 용제를 제외한, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 중에 차지하는 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 함유 비율은, 차광성 향상, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 더욱 바람직하고, 30질량% 이상이 특히 바람직하다. 한편, (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 함유 비율은, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 70질량% 이하가 바람직하고, 55질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0296] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상, 및 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착 억제의 효과가 현저하게 되는 관점으로부터, (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가, 니트로기, 나프틸카르보닐 구조, 트리메틸벤조일 구조, 티오페닐카르보닐 구조, 및 푸릴카르보닐 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가질 경우, (D)착색제로서 (D1a-1)흑색 유기안료 및/또는 (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물을 포함하고, (D1a-1)흑색 유기안료가 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료, (D1a-1b)페릴렌계 흑색 안료, 및 (D1a-1c)아조계 흑색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 함유하고, (D1a-3)2색 이상의 착색 안료 혼합물이 적색, 오렌지색, 황색, 녹색, 청색 및 보라색의 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 2색 이상의 안료를 포함하는 것이 바람직하다.

[0297] <(DC)피복층>

[0298] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 상기 (D1a-1)흑색 유기안료가 (DC)피복층을 더 함유하는 것이 바람직하다. (DC)피복층이란, 예를 들면, 실란커플링제에 의한 표면 처리, 규산염에 의한 표면 처리, 금속 알콕시드에 의한 표면 처리 또는 수지에 의한 피복 처리 등의 처리로 형성되는 안료 표면을 피복하는 층을 말한다. (DC)피복층을 함유시킴으로써 상기 (D1a-1)흑색 유기안료의 입자 표면의 산성화, 염기성화, 친수성화 또는 소수성화 등에 의해서, 입자의 표면 상태를 개질할 수 있고, 내산성, 내알칼리성, 내용제성, 분산 안정성 또는 내열성 등을 향상할 수 있다. 그것에 의하여, 안료 유래의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있다. 또한, 현상시의 사이드 에칭이 억제되어 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 입자 표면에 절연성의 피복층을 형성시킴으로써 경화막의 절연성 향상에 의한 리크전류 저감에 의해, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다. 상기 (D1a-1)흑색 유기안료로서, 특히 (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료를 함유시킬 경우, (D1a-1a)벤조푸라논계 흑색 안료에 (DC)피복층을 함유시킴으로써 상기 안료의 내알칼리성을 향상할 수 있고, 상기 안료 유래의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있다.

[0299] 상기 (D1a-1)흑색 유기안료에 대한 (DC)피복층에 의한 평균 피복률은, 50% 이상이 바람직하고, 70% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하다. (DC)피복층에 의한 평균 피복률이 80% 이상이면, 현상 후의 잔사 발생을 억제할 수 있다. 상기 (D1a-1)흑색 유기안료에 대한 (DC)피복층에 의한 평균 피복률은, 투과형 전자현미경(H9500; (주)히타치 하이테크놀러지즈제)을 이용하여 가속전압 300kV의 조건 하, 확대 배율을 50,000～200,000배로 해서 단면을 관찰하고, 무작위로 선택한 흑색 안료의 입자 100개에 대해서 하기 식에 의해, 각 흑색 안료의 피복률 M(%)을 구하고, 그 수 평균값을 산출함으로써 평균 피복률 N(%)을 구할 수 있다.

[0300] 피복률 M(%)={L1/(L1+L2)}×100

[0301] L1: 입자의 외주 중, 피복층에 의해 덮여진 부위의 합계 길이(nm)

[0302] L2: 입자의 외주 중, 피복층에 의해 덮여져 있지 않은 부위(계면과 매입 수지가 직접 접하는 부위)의 합계 길이(nm)

[0303] L1+L2: 입자의 외주 길이(nm).

[0304] <(DC-1)실리카 피복층, (DC-2)금속 산화물 피복층, 및 (DC-3)금속 수산화물 피복층>

[0305] (DC)피복층으로서는 (DC-1)실리카 피복층, (DC-2)금속 산화물 피복층 및 (DC-3)금속 수산화물 피복층으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류를 함유하는 것이 바람직하다. 실리카, 금속 산화물 및 금속 수산화물은, 안료에 내알칼리성을 부여함으로써 안료 유래의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있다. 실리카로서는 이산화규소 또는 그 함수물을 들 수 있다. 금속 산화물로서는 금속 산화물 또는 그 수화물을 들 수 있다. 금속 산화물로서는 알루미나를 들 수 있고, 예를 들면, 알루미나(Al_2O_3) 또는 알루미나 수화물($Al_2O_3 \cdot nH_2O$)을 들 수 있다. 금속 수산화물로서는, 예를 들면, 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 들 수 있다. 실리카는 유전율이 낮기 때문에, (D1a-1)흑색 유기안료의 (DC)피복층의 함유량을 증가했을 경우의 유전율의 상승을 억제할 수 있기 때문에 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0306] <<(E)분산제>>

[0307] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, (E)분산제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (E)분산제란, 상술한 (D1)안료 등의 표면과 상호작용하는 표면 친화성기와, (D1)안료 등의 분산 안정성을 향상시키는 분산 안정

화 구조를 갖는 화합물을 말한다. (E)분산제의 분산 안정화 구조로서는, 입체장해에 의한 분산 안정화에 기여하는 폴리머쇄, 또는 정전반발에 의한 분산 안정화에 기여하는 이온성 치환기 혹은 극성 치환기 등을 들 수 있다. (D1)안료의 수 평균 입자지름이 500㎚ 이하일 경우, 수 평균 입자지름이 작아질수록 표면적의 증대에 의해 입자가 응집하여, 현상 후의 잔사 발생의 원인이 될 경우가 있다. 특히, (D)착색제로서 (D1)안료를 함유시킬 경우, (E)분산제를 함유시킴으로써 네거티브형 감광성 수지 조성물이 (D1)안료 등을 함유할 경우의 분산 안정성을 향상할 수 있고, 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성, 현상 후의 해상도, 및 도포액의 보관 안정성을 향상할 수 있다.

[0308] (E)분산제로서는, 예를 들면, 염기성기만을 갖는 분산제, 염기성기 및 산성기를 갖는 분산제, 산성기만을 갖는 분산제, 염기성기가 산과 염형성한 구조를 갖는 분산제, 산성기가 염기와 염형성한 구조를 갖는 분산제, 또는 염기성기 및 산성기의 어느 것이나 갖지 않는 분산제를 들 수 있다. 분산 안정성 향상, 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상, 및 현상 후의 해상도 향상의 관점으로부터, 염기성기만을 갖는 분산제, 염기성기 및 산성기를 갖는 분산제, 염기성기가 산과 염형성한 구조를 갖는 분산제, 또는 산성기가 염기와 염형성한 구조를 갖는 분산제가 바람직하고, 염기성기만을 갖는 분산제, 또는 염기성기 및 산성기를 갖는 분산제가 보다 바람직하다.

[0309] (E)분산제가 갖는 염기성기, 또는 염기성기가 산과 염형성한 구조로서는, 3급 아미노기 혹은 4급 암모늄염 구조, 또는, 피롤리딘 골격, 피롤 골격, 이미다졸 골격, 피라졸 골격, 트리아졸 골격, 테트라졸 골격, 이미다졸린 골격, 옥사졸 골격, 이소옥사졸 골격, 옥사졸린 골격, 이소옥사졸린 골격, 티아졸 골격, 이소티아졸 골격, 티아졸린 골격, 이소티아졸린 골격, 티아진 골격, 피페리딘 골격, 피페라진 골격, 모르폴린 골격, 피리딘 골격, 피리다진 골격, 피리미딘 골격, 피라진 골격, 트리아진 골격, 이소시아누르산 골격, 이미다졸리디논 골격, 프로필렌요소 골격, 부틸렌요소 골격, 히단토인 골격, 바르비투르산 골격, 알록산 골격 혹은 글리콜우릴 골격 등의 함질소환 골격, 또는, 그것들의 함질소 골격이 염형성한 구조를 들 수 있다. 염기성기가 산과 염형성한 구조에 있어서, 카운터 음이온으로서는, 할로겐 이온, 황산 이온, 술폰산 이온, 질산 이온, 카르복실산 이온 또는 페녹시 이온을 들 수 있다.

[0310] (E)분산제의 아민가로서는, 5mgKOH/g 이상이 바람직하고, 8mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 10mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하다. 아민가가 5mgKOH/g 이상이면, (D1)안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 아민가로서는 150mgKOH/g 이하가 바람직하고, 120mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 100mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 아민가가 150mgKOH/g 이하이면, 수지 조성물의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다. 여기에서 말하는 아민가란, (E)분산제 1g당과 반응하는 산과 당량의 수산화칼륨의 중량을 말하고, 단위는 mgKOH/g이다. (E)분산제 1g을 산으로 중화시킨 후, 수산화칼륨 수용액으로 적정함으로써 구할 수 있다. 아민가의 값으로부터, 아미노기 등의 염기성기 1mol당의 수지 중량인 아민당량(단위는 g/mol)을 산출할 수 있고, (E)분산제 중의 아미노기 등의 염기성기의 수를 구할 수 있다.

[0311] (E)분산제의 산가로서는 5mgKOH/g 이상이 바람직하고, 8mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 10mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하다. 산가가 5mgKOH/g 이상이면, (D1)안료의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 산가로서는 200mgKOH/g 이하가 바람직하고, 170mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 150mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 산가가 200mgKOH/g 이하이면, 수지 조성물의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다. 여기에서 말하는 산가란, (E)분산제 1g당과 반응하는 수산화칼륨의 중량을 말하고, 단위는 mgKOH/g이다. (E)분산제 1g을 수산화칼륨 수용액으로 적정함으로써 구할 수 있다. 산가의 값으로부터 산성기 1mol당의 수지 중량인 산당량(단위는 g/mol)을 산출할 수 있고, (E)분산제 중의 산성기의 수를 구할 수 있다.

[0312] 폴리머쇄를 갖는 (E)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.

[0313] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물이 (D1)안료를 함유할 경우, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (E)분산제의 함유 비율은, 분산 안정성 향상, 및 알칼리 현상액에서의 패턴 가공성 향상의 관점으로부터, (D1)안료와 (E)분산제의 합계를 100질량%라고 했을 경우에 있어서, 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, (E)분산제의 함유 비율은 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 60질량% 이하가 바람직하고, 50질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0314] <<(F)가교제>>

[0315] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, (F)가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (F)가교제란 수지와 결합 가능한 가교성기를 갖는 화합물을 말한다. (F)가교제를 함유시킴으로써 내약품성을 향상할 수 있음과 아울러, 열경화 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 이것은, (F)가교제에 의해 수지 조성물의 경화막에 새로운 가교 구조를 도입할 수 있어, 가교밀도가 향상하기 때문이라 추측된다. 또한, 새로운 가교 구조의 도입에 의해 폴리머쇄끼리의 촘촘한 배향이 저해되어, 수지 등에 포함되는 방향환 등의 입체장해가 완화됨으로써 열경화시의 리플로우성이 향상하기 때문이라 생각된다. (F)가교제로서는, 후술하는 에폭시 가교제인 (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제 이외에, 알콕시메틸 가교제, 메티롤 가교제, 에폭시 가교제인 이소시아누르산계 에폭시 가교제, 또는 옥세타닐 가교제도 바람직하다. 또한, (F)가교제로서는 알콕시메틸기, 메티롤기, 에폭시기, 및 옥세타닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 열가교성기를, 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.

[0316] <(F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제>

[0317] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (F)가교제로서 에폭시 가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 에폭시기는 열반응성이 높아 비교적 저온에서도 열가교 반응이 진행되기 때문에, 에폭시 가교제를 함유시킴으로써 열경화 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (F)가교제로서 축합 다환식 골격을 갖는 에폭시 가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (F)가교제가 축합 다환식 골격을 가짐으로써 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 이것은, 축합 다환식 골격이 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 골격과 현저한 상호작용을 함으로써, 광중합 개시제의 주위에 소수성의 축합 다환식 골격을 갖는 가교제가 편재하여 현상시의 사이드 에칭을 억제하기 때문이라 생각된다.

[0318] (F)가교제가 갖는 축합 다환식 골격으로서는, 플루오렌 골격, 벤조플루오렌 골격, 디벤조플루오렌 골격, 인덴 골격, 인단 골격, 벤조인덴 골격, 벤조인단 골격, 디히드로안트라센 골격, 디히드로벤조안트라센 골격, 디히드로페난트렌 골격, 디히드로벤조페난트렌 골격, 디히드로나프탈렌 골격, 디히드로벤조나프탈렌 골격, 테트라히드로나프탈렌 골격, 및 테트라히드로벤조나프탈렌 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하다.

[0319] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 축합 다환식 골격을 갖는 에폭시 가교제로서 (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제란, 분자 중에 열가교성기인 에폭시기, 및 플루오렌 골격을 갖는 화합물을 말한다. (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제란, 분자 중에 열가교성기인, 및 인단 골격을 갖는 화합물을 말한다. (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유시킴으로써, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있음과 아울러, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은, 플루오렌 골격 및 인단 골격이, 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 골격과 현저한 상호작용을 함으로써, 광중합 개시제의 주위에 소수성의 플루오렌 골격 또는 인단 골격을 갖는 가교제가 편재하여 현상시의 사이드 에칭을 억제하기 때문이라 생각된다.

[0320] (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제로서는, 예를 들면, 9,9-비스[4-(2-글리시독시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스(4-글리시독시페닐)플루오렌, 9,9-비스[4-(2-글리시독시에톡시)-1-나프틸]플루오렌, 또는 9,9-비스[3,4-비스(2-글리시독시에톡시)페닐]플루오렌을 들 수 있다.

[0321] (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제로서는, 예를 들면, 1,1-비스[4-(2-글리시독시에톡시)페닐]인단, 1,1-비스(4-글리시독시페닐)인단, 1,1-비스[4-(2-글리시독시에톡시)페닐]-3-페닐인단, 1,1-비스[4-(2-글리시독시에톡시)-1-나프틸]인단, 1,1-비스[3,4-비스(2-글리시독시에톡시)페닐]인단, 2,2-비스[4-(2-글리시독시에톡시)페닐]인단, 또는 2,2-비스[3,4-비스(2-글리시독시에톡시)페닐]인단을 들 수 있다.

[0322] (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제는 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0323] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제의 함유량의 합계는, 현상 후 및 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 1질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (F1)플루오렌 골격 함유 에폭시 가교제, 및 (F2)인단 골격 함유 에폭시 가교제의 함유량의 합계는, 현상 후의 잔사 발생 억제의 관점으로

부터, 50질량부 이하가 바람직하고, 30질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0324] <<(G)증감제>>

[0325] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, (G)증감제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (G)증감제란, 노광시의 UV광의 에너지를 흡수하여 내부 전환 및 항간 교차에 의해 여기 삼중항의 전자를 생성하고, 상술한 (C1)광중합 개시제 등에의 에너지 이동을 개재하는 것이 가능한 증감 작용을 갖는 화합물을 말한다. (G)증감제를 함유시킴으로써 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 이것은, 예를 들면, (C1)광중합 개시제 등이 흡수를 가지지 않는, 장파장의 광을 (G)증감제가 흡수하고, 그 에너지를 (G)증감제로부터 (C1)광중합 개시제 등으로 에너지 이동을 함으로써 광반응 효율을 향상할 수 있기 때문이라 추측된다. (G)증감제로서는, 후술하는 (G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제 이외에, 티오크산톤계 증감제도 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.

[0326] <(G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제>

[0327] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, (G)증감제로서 축합 다환식 골격을 갖는 (G)증감제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (G)증감제가 축합 다환식 골격을 가짐으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 이것은, 축합 다환식 골격이 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 골격과 현저한 상호작용을 함으로써, 증감제와 광중합 개시제의 상용성을 높일 수 있고, 노광시의 UV광의 에너지 이동이 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다.

[0328] (G)증감제가 갖는 축합 다환식 골격으로서는, 플루오렌 골격, 벤조플루오렌 골격, 디벤조플루오렌 골격, 인덴 골격, 인단 골격, 벤조인덴 골격, 벤조인단 골격, 디히드로안트라센 골격, 디히드로벤조안트라센 골격, 디히드로페난트렌 골격, 디히드로벤조페난트렌 골격, 디히드로나프탈렌 골격, 디히드로벤조나프탈렌 골격, 테트라히드로나프탈렌 골격, 및 테트라히드로벤조나프탈렌 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하다.

[0329] 또한, 축합 다환식 골격과 공역 가능한 비공유 전자쌍을 포함하는 치환기, 및/또는 축합 다환식 골격과 공역 가능한 π결합을 포함하는 치환기를 가짐으로써 증감 작용을 나타낸다. 비공유 전자쌍을 포함하는 치환기로서는, 할로겐, 아미노기, 히드록시기, 알콕시기, 또는 메르캅토기를 들 수 있다. π결합을 포함하는 치환기로서는, 아릴기, 니트로기, 시아노기, 카르복시기, 포르밀기, 알킬카르보닐기, 알킬옥시카르보닐기, 또는 술포기를 들 수 있다. 또한, π결합을 포함하는 치환기로서는, 축합 다환식 골격 상의 탄소원자가 질소원자, 산소원자, 또는 황원자와 π결합을 포함하는 불포화 이중결합을 형성한 구조도 들 수 있다(디알킬옥심기, 디알킬카르보닐기, 또는 디알킬티오카르보닐기 등).

[0330] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 축합 다환식 골격을 갖는 (G)증감제로서, (G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. (G1)플루오렌 골격 함유 증감제란, 분자 중에 플루오렌 골격을 포함하고, 증감 작용을 갖는 화합물을 말한다. (G2)인단 골격 함유 증감제란, 분자 중에인단 골격을 포함하고, 증감 작용을 갖는 화합물을 말한다. (G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유시킴으로써, 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 하프톤 특성을 향상할 수 있다. 또한, 열경화 후의 패턴 개구부의 잔사 부착을 억제할 수 있다. 이것은, 플루오렌 골격 및 인단 골격이, 후술하는 (C1-1a)축합 다환식 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 골격, 및 (C1-1b)축합 다환식 헤테로환 골격 함유 광중합 개시제가 갖는 축합 다환식 헤테로환 골격과 현저한 상호작용을 함으로써, 증감제와 광중합 개시제의 상용성을 높일 수 있어, 노광시의 UV광의 에너지 이동이 효율적으로 진행하기 때문이라 생각된다.

[0331] (G1)플루오렌 골격 함유 증감제로서는, 예를 들면, 2-브로모플루오렌, 2-페닐플루오렌, 2-니트로플루오렌, 2,7-디니트로플루오렌, 2-시아노플루오렌, 벤조플루오렌, 9-플루올레논, 9-티오플루올레논, 벤조-9-플루올레논, 디벤조-9-플루올레논, 2-클로로-9-플루올레논, 2-브로모-9-플루올레논, 2-요오드-9-플루올레논, 2-페닐-9-플루올레논, 2-니트로-9-플루올레논, 2,7-디니트로-9-플루올레논, 2-시아노-9-플루올레논, 또는 2-카르복시-9-플루올레논을 들 수 있다.

[0332] (G2)인단 골격 함유 증감제로서는, 예를 들면, 6-브로모인단, 6-페닐인단, 6-니트로인단, 6-시아노인단, 6-브로

모인덴, 6-니트로인덴, 벤조인단, 인단-1-온, 벤조인단-1-온, 벤조인덴, 인덴-1-온, 벤조인덴-1-온, 6-클로로인단-1-온, 6-브로모인단-1-온, 6-요오드인단-1-온, 6-페닐인단-1-온, 6-니트로인단-1-온, 6-시아노인단-1-온, 또는 6-카르복시인단-1-온, 6-브로모인덴-1-온, 또는 6-니트로인덴-1-온을 들 수 있다.

[0333] (G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제는 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0334] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 (G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제의 함유량의 합계는, 노광시의 감도 향상, 현상 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성, 및 하프톤 특성 향상의 관점으로부터, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 3질량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (G1)플루오렌 골격 함유 증감제, 및 (G2)인단 골격 함유 증감제의 함유량의 합계는, 노광시의 감도 향상, 및 현상 후의 잔사 발생 억제의 관점으로부터, 20질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0335] <연쇄이동제>

[0336] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 연쇄이동제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 연쇄이동제를 적당량 함유시킴으로써 노광시의 감도를 향상할 수 있음과 아울러, 현상 후에 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 연쇄이동제로서는 티올 화합물이 바람직하다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 연쇄이동제의 함유량은, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01질량부 이상이 바람직하다. 한편, 연쇄이동제의 함유량은 15질량부 이하가 바람직하다.

[0337] <중합금지제>

[0338] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 중합금지제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 중합금지제를 적당량 함유시킴으로써 현상 후의 잔사 발생을 억제할 수 있음과 아울러, 현상 후의 해상도를 향상할 수 있다. 중합금지제로서는, 힌다드페놀 화합물, 힌다드아민 화합물, 또는 벤조이미다졸 화합물이 바람직하다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 중합금지제의 함유량은, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01질량부 이상이 바람직하다. 한편, 중합금지제의 함유량은 10질량부 이하가 바람직하다.

[0339] <실란커플링제>

[0340] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 실란커플링제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 실란커플링제를 적당량 함유시킴으로써 경화막과 하지의 기판의 밀착성을 향상할 수 있다. 실란커플링제로서는 3관능 오르가노실란, 4관능 오르가노실란, 또는 실리케이트 화합물이 바람직하다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 실란커플링제의 함유량은, (A)알칼리 가용성 수지 및 (B)라디칼 중합성 화합물의 합계를 100질량부라고 했을 경우에 있어서, 0.01질량부 이상이 바람직하다. 한편, 실란커플링제의 함유량은 15질량부 이하가 바람직하다.

[0341] <계면활성제>

[0342] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 계면활성제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 계면활성제를 적당량 함유시킴으로써 수지 조성물의 표면장력을 임의로 조정할 수 있고, 도포시의 레벨링성 및 도막의 막두께 균일성을 향상할 수 있다. 계면활성제로서는, 불소 수지계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 폴리옥시알킬렌에테르계 계면활성제, 또는 아크릴 수지계 계면활성제가 바람직하다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 계면활성제의 함유 비율은, 네거티브형 감광성 수지 조성물 전체의, 0.001질량% 이상이 바람직하다. 한편, 계면활성제의 함유 비율은 1질량% 이하가 바람직하다.

[0343] <용제>

[0344] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, 용제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 용제를 함유시킴으로써 수지 조성물을 기판 상에 소망의 막두께로 성막할 수 있다. 부가하여, 도포시의 레벨링성 및 도막의 막두께 균일성을 향상할 수 있다. 용제로서는, 각종 수지 및 각종 첨가제의 용해성의 관점으로부터, 알콜성 수산기를 갖는 화합물, 카르보닐기를 갖는 화합물, 또는 에테르 결합을 3개 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 용제로서는, 도포 불균일 억제에 의한 막두께 균일성 향상의 관점으로부터, 대기압 하의 비점이 110℃ 이상인 화합물이 보다 바람직하다. 한편, 열경화시의 막수축 억제에 의한 평탄성 향상, 및 막두께 균일성 향상의 관점으로부터, 대기압 하의 비점이 250℃ 이하인 화합물이 보다 바람직하다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 차지하는 용제의 함유 비율은, 도포 방법 등에 따라 적당하게 조정 가능하다. 예를 들면, 스핀코팅에 의해 도막을 형성할

경우, 네거티브형 감광성 수지 조성물 전체의, 50～95질량%로 하는 것이 일반적이다.

[0345] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는, (D)착색제로서 (D1)안료를 함유할 경우, 용제로서는 카르보닐기 또는 에스테르 결합을 갖는 용제가 바람직하다. 카르보닐기 또는 에스테르 결합을 갖는 용제를 함유시킴으로써, 네거티브형 감광성 수지 조성물이 (D1)안료 등을 함유할 경우의 분산 안정성을 향상할 수 있어, 현상액의 잔사 발생을 억제할 수 있음과 아울러, 도포액의 보관 안정성을 향상할 수 있다. 분산 안정성 향상 및 현상 후의 잔사 억제의 관점으로부터, 카르보닐기로서는 알킬카르보닐기, 디알킬카르보닐기, 포르밀기, 카르복시기, 아미드기, 이미드기, 우레아 결합, 또는 우레탄 결합이 바람직하고, 알킬카르보닐기, 디알킬카르보닐기, 또는 포르밀기가 보다 바람직하고, 알킬카르보닐기 또는 디알킬카르보닐기가 더욱 바람직하다. 에스테르 결합으로서는 카르복실산 에스테르 결합, 탄산 에스테르 결합, 또는 포름산 에스테르 결합이 바람직하고, 카르복실산 에스테르 결합이 보다 바람직하다. 카르복실산 에스테르 결합 중에서도, 아세테이트 결합, 프로피오네이트 결합, 또는 부틸레이트 결합이 보다 바람직하고, 아세테이트 결합이 더욱 바람직하다.

[0346] 아세테이트 결합을 갖는 용제로서는, 예를 들면, 3-메톡시-n-부틸아세테가트, 3-메틸-3-메톡시-n-부틸아세테가트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥산올아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 또는 1,4-부탄디올디아세테이트를 들 수 있다.

[0347] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 용제에 차지하는 카르보닐기 또는 에스테르 결합을 갖는 용제의 함유 비율은, 30～100질량%가 바람직하고, 50～100질량%가 보다 바람직하고, 70～100질량%가 더욱 바람직하다. 함유 비율이 30～100질량%이면, (D1)안료의 분산 안정성을 향상할 수 있어, 현상액의 잔사 발생을 억제할 수 있음과 아울러, 도포액의 보관 안정성을 향상할 수 있다.

[0348] <<본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 제조 방법>>

[0349] 여기에서 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 대표적인 제조 방법 에 관하여 설명한다. (D)착색제로서 (Da)흑색제를 포함하는 (D1)안료를 함유할 경우, (A)알칼리 가용성 수지의 용액에 (E)분산제를 첨가하고, 분산기를 이용하여, 이 혼합 용액에 (D1)안료를 분산시켜 안료 분산액을 조제한다. 다음에, 이 안료 분산액에 (A)알칼리 가용성 수지, (B)라디칼 중합성 화합물, (C1)광중합 개시제, 그 밖의 첨가제, 및 임의의 용제를 첨가하고, 20분～3시간 교반하여 균일한 용액으로 한다. 교반 후, 얻어진 용액을 여과함으로써 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 분산 효율화 및 미분산화의 관점으로부터, 분산기로서는 비드밀이 바람직하다. 비드밀의 비드로서는, 예를 들면, 티타니아 비드, 지르코니아 비드, 또는 지르콘 비드를 들 수 있다. 비드밀의 비드 지름으로서는, 0.01～6㎜가 바람직하고, 0.015～5㎜가 보다 바람직하고, 0.03～3㎜가 더욱 바람직하다.

[0350] <저테이퍼 형상의 경화 패턴>

[0351] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 경화해서 경화막을 제조할 수 있다. 그리고 저테이퍼 형상의 패턴을 포함하는 경화막을 얻는 것이 가능하다. 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로부터의 경화막이 포함하는 경화 패턴의 단면에 있어서의 경사변의 테이퍼각은, 표시 장치의 해상도 향상의 관점으로부터, 10° 이상이 바람직하고, 15° 이상이 보다 바람직하다. 한편, 경화막이 포함하는 경화 패턴의 단면에 있어서의 경사변의 테이퍼각은, 전극 단선 방지, 전계 집중 억제, 및 발광 소자의 열화 억제의 관점으로부터, 60° 이하가 바람직하고, 45° 이하가 보다 바람직하다.

[0352] <경화막의 광학농도>

[0353] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막으로서는, 막두께 1㎛당의 가시광 영역에 있어서의 광학농도는, 차광성 향상에 의한 외광반사 저감, 및 표시 장치의 콘트라스트 향상의 관점으로부터, 0.3 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하고, 1.5 이상이 더욱 바람직하다. 가시광 영역은, 파장이 400～700㎚ 정도이다. 특히, 고콘트라스트화가 요구되는 용도에 적합하고, 유기 EL 디스플레이의 차광성을 갖는 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 또는 게이트 절연층으로서 바람직하다. 한편, 막두께 1㎛당의 광학농도는, 노광시의 감도 향상, 및 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 5.0 이하가 바람직하고, 3.0 이하가 보다 바람직하다. 경화막의 막두께 1㎛당의 광학농도는, 상술한 (D)착색제의 조성 및 함유 비율에 의해 조절할 수 있다.

[0354] <단차 형상을 갖는 경화 패턴>

[0355] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 고감도를 유지하면서, 후막부와 박막부에서 충분한 막두께차가 있는 단차 형상을 갖는 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 현상 후의 패턴 형상 제어에 의한 저테이퍼화가 가능하다. 그 때문에, 화소 분할층, 전극 절연층, 배선 절연층, TFT 평탄화층, 전극 평탄화층, 배선 평탄화층, TFT 보호층, 전극 보호층, 배선 보호층, 층간 절연층, 게이트 절연층, 컬러필터, 블랙 매트릭스, 또는 블랙 칼럼 스페이서 등의, 단차 형상을 일괄 형성하기 위한 용도에 적합하며, 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 또는 게이트 절연층으로서 바람직하고, 화소 분할층, TFT 평탄화층, 또는 TFT 보호층으로서 보다 바람직하다. 그 중에서도, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 고감도, 하프톤 특성, 및 저테이퍼 형상 등의 특성을 겸비하는 것이 요구되는 유기 EL 디스플레이에 있어서의 화소 분할층의, 단차 형상을 일괄 형성하기 위한 용도에 있어서 특히 적합하다.

[0356] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는, 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 단면의 일례를 도 2에 나타낸다. 단차 형상에 있어서의 후막부(34)는 노광시의 경화부에 상당하고, 경화 패턴의 최대의 막두께를 갖는다. 단차 형상에 있어서의 박막부(35a, 35b, 35c)는 노광시의 하프톤 노광부에 상당하고, 후막부(34)의 두께보다 작은 막두께를 갖는다. 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 단면에 있어서의 경사변(36a, 36b, 36c, 36d, 36e)의 각각의 테이퍼각(Θ_a, Θ_b, Θ_c, Θ_d, Θ_e)은, 어느 것이나 저테이퍼인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 테이퍼각(Θ_a, Θ_b, Θ_c, Θ_d, Θ_e)이란, 도 2에 나타나 있는 바와 같이, 경화 패턴이 형성되는 하지의 기판의 수평변(37), 또는 박막부(35a, 35b, 35c)의 수평변과, 박막부(35a, 35b, 35c)의 수평변과 교차하는 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 단면에 있어서의 경사변(36a, 36b, 36c, 36d, 36e)이 이루는, 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 단면 내부의 각을 말한다. 여기에서, 순테이퍼란 테이퍼각이 0° 보다 크고 90° 미만의 범위 내인 것을 말하고, 역테이퍼란 테이퍼각이 90° 보다 크고 180° 미만의 범위 내인 것을 말한다. 또한, 직사각형이란 테이퍼각이 90° 인 것을 말하고, 저테이퍼란 테이퍼각이 0° 보다 크고 60° 의 범위 내인 것을 밀한다.

[0357] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는, 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 단면에 있어서의 경사변의 테이퍼각은, 상술한 저테이퍼 형상의 경화 패턴의 바람직한 테이퍼각과 같다.

[0358] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는, 단차 형상을 갖는 경화 패턴의 하측 표면의 평면 및 상측 표면의 평면간의 두께에 있어서, 가장 큰 두께를 갖는 영역을 후막부(34), 후막부(34)의 두께보다 작은 두께를 갖는 영역을 박막부(35)라고 한다. 후막부(34)의 막두께를 (T_{FT})㎛로 하고, 후막부(34)에 적어도 1개의 단차 형상을 통해서 배치된 박막부(35a, 35b, 35c)의 막두께를 (T_{HT})㎛라고 했을 경우, (T_{FT})과 (T_{HT})의 막두께차 (ΔT_{FT-HT})㎛는 0.5㎛ 이상이 바람직하고, 1.0㎛ 이상이 보다 바람직하고, 1.5㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 2.0㎛ 이상이 더욱 보다 바람직하고, 2.5㎛ 이상이 특히 바람직하고, 3.0㎛ 이상이 가장 바람직하다. 막두께차가 1.5㎛ 이상이면, 발광층을 형성할 때의 증착 마스크와의 접촉 면적을 작게 할 수 있어, 패널의 수율 저하를 억제할 수 있음과 아울러, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다. 또한, 단차 형상을 갖는 경화 패턴 1층으로 충분한 막두께차를 갖기 때문에 프로세스 타임 단축이 가능해진다. 한편, 막두께차(ΔT_{FT-HT})㎛는 10.0㎛ 이하가 바람직하고, 9.5㎛ 이하가 보다 바람직하고, 9.0㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 8.5㎛ 이하가 더욱 보다 바람직하고, 8.0㎛ 이하가 특히 바람직하다. 막두께차가 10.0㎛ 이하이면, 단차 형상을 갖는 경화 패턴 형성시의 노광량을 저감할 수 있고, 택트타임 단축이 가능해진다.

[0359] 후막부(34)의 막두께 (T_{FT})㎛ 및 박막부(35a, 35b, 35c)의 막두께 (T_{HT})㎛는, 일반식 (α)~(ɣ)로 나타내어지는 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0360] $2.0 \leq (T_{FT}) \leq 10.0$ (α)

[0361] $0.20 \leq (T_{HT}) \leq 7.5$ (β)

[0362] $0.10 \times (T_{FT}) \leq (T_{HT}) \leq 0.75 \times (T_{FT})$ (ɣ)

[0363] 후막부(34)의 막두께 (T_{FT})㎛ 및 박막부(35a, 35b, 35c)의 막두께 (T_{HT})㎛는, 일반식 (δ)~(ζ)로 나타내어지는 관계를 추가로 만족시키는 것이 바람직하다.

[0364] $2.0 \leq (T_{FT}) \leq 10.0$ (δ)

[0365] $0.30 \leq (T_{HT}) \leq 7.0$ (ε)

[0366] $0.15\times(T_{FT})\leq(T_{HT})\leq0.70\times(T_{FT})$ (ζ)

[0367] 후막부(34)의 막두께 (T_{FT})㎛ 및 박막부(35a, 35b, 35c)의 막두께 (T_{HT})㎛가 상술한 범위 내이면, 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있음과 아울러, 프로세스 타임 단축이 가능해진다.

[0368] <본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 경화한 경화막을 구비하는 유기 EL 디스플레이>

[0369] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있고, 또한 내열성이 우수한 경화막을 얻는 것이 가능하다. 또한 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있기 때문에, 특히, 열분해에 의한 탈가스에 기인한 소자의 불량 또는 특성 저하나, 고테이퍼의 패턴 형상에 의한 전극배선의 단선 등이 상정되는 용도에 있어서 적합하다. 그 때문에, 유기 EL 디스플레이의 화소 분할층, TFT 평탄화층, TFT 보호층, 층간 절연층, 또는 게이트 절연층 등의 용도에 적합하다.

[0370] 부가하여, 상술한 (D)착색제를 함유할 경우, 전극배선의 가시화 방지 또는 외광반사 저감이 가능해지고, 유기 EL 디스플레이의 콘트라스트를 향상할 수 있다. 따라서, 콘트라스트 향상에 따라, 발광 소자의 광인출측에 편광판 및 1/4파장판을 형성할 필요가 없기 때문에, 유기 EL 디스플레이의 절곡성을 향상할 수 있어, 플렉시블성이 우수한 유기 EL 디스플레이의 제조가 가능해진다. 또한, 본 발명의 유기 EL 디스플레이는 곡면의 표시부를 갖는 것이 바람직하다. 이 곡면의 곡률반경은, 곡면으로 이루어지는 표시부에 있어서의 표시 불량 억제의 관점으로부터, 0.1㎜ 이상이 바람직하고, 0.3㎜ 이상이 보다 바람직하다. 또한 곡면의 곡률반경은, 유기 EL 디스플레이의 소형화 및 고해상화의 관점으로부터, 10㎜ 이하가 바람직하고, 7㎜ 이하가 보다 바람직하고, 5㎜ 이하가 더욱 바람직하다.

[0371] <유기 EL 디스플레이의 제조 프로세스의 모식적 단면도>

[0372] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 프로세스로서, 상기 조성물의 경화막을 유기 EL 디스플레이의 차광성의 화소 분할층으로서 사용한 프로세스를 예로, 도 1에 모식적 단면도를 나타내서 설명한다. 우선, (공정 1)유리 기판(1) 상에 박막 트랜지스터(이하, 「TFT」)(2)를 형성하고, TFT 평탄화막용의 감광성 재료를 성막하여 포토리소그래피에 의해 패턴 가공한 후, 열경화시켜서 TFT 평탄화용의 경화막(3)을 형성한다. 다음에, (공정 2)은-팔라듐-구리 합금(이하, 「APC」)을 스퍼터에 의해 성막하고, 포토레지스트를 이용하여 에칭에 의해 패턴 가공해서 APC층을 형성하고, 또한, APC층의 상층에 산화인듐주석(이하, 「ITO」)을 스퍼터에 의해 성막하고, 포토레지스트를 사용한 에칭에 의해 패턴 가공하여 제 1 전극으로서 반사전극(4)을 형성한다. 그 후, (공정 3)본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 도포 및 프리베이크하여 프리베이크막(5a)을 형성한다. 이어서, (공정 4)소망의 패턴을 갖는 마스크(6)를 통해서 활성 화학선(7)을 조사한다. 다음에, (공정 5)현상해서 패턴 가공을 한 후, 필요에 따라서 블리칭 노광 및 미들베이크하여 열경화시킴으로써, 차광성의 화소 분할층으로서 소망의 패턴을 갖는 경화 패턴(5b)을 형성한다. 그 후, (공정 6)EL 발광 재료를, 마스크를 통한 증착에 의해 성막해서 EL 발광층(8)을 형성하고, 마그네슘-은 합금(이하, 「MgAg」)을 증착에 의해 성막하고, 포토레지스트를 이용하여 에칭에 의해 패턴 가공하여 제 2 전극으로서 투명전극(9)을 형성한다. 다음에, (공정 7)평탄화막용의 감광성 재료를 성막하여 포토리소그래피에 의해 패턴 가공한 후, 열경화시켜서 평탄화용의 경화막(10)을 형성하고, 그 후, 커버 유리(11)를 접합시킴으로써 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 차광성의 화소 분할층으로서 갖는 유기 EL 디스플레이를 얻는다.

[0373] <경화막의 제조 방법>

[0374] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 유기 EL 디스플레이 등의 표시 장치의 제조 방법은, 이하의 (1)~(4)의 공정을 갖는다.

[0375] (1)기판 상에 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막을 성막하는 공정,

[0376] (2)상기 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막에 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 공정,

[0377] (3)알칼리 용액을 이용하여 현상하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 형성하는 공정, 및,

[0378] (4)상기 패턴을 가열하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화 패턴을 얻는 공정.

[0379] <도막을 성막하는 공정>

[0380] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 표시 장치의 제조 방법은, (1)기판 상에 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막을 성막하는 공정을 갖는다. 네거티브형 감광성 수지 조성물을 성막하는 방법으로서는, 예를

들면, 기판 상에 상술한 수지 조성물을 도포하는 방법, 또는, 기판 상에 상술한 수지 조성물을 패턴 형상으로 도포하는 방법을 들 수 있다.

[0381] 기판으로서는, 예를 들면, 유리 상에, 전극 또는 배선으로서 인듐, 주석, 아연, 알루미늄, 및 갈륨에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 산화물, 금속(몰리브덴, 은, 구리, 알루미늄, 크롬, 혹은 티타늄 등), 또는 CNT(Carbon Nano Tube)가 형성된 기판 등이 사용된다. 인듐, 주석, 아연, 알루미늄, 및 갈륨에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 산화물로서는, 예를 들면, 산화인듐주석(ITO)을 들 수 있다.

[0382] <기판 상에 네거티브형 감광성 수지 조성물을 도포하는 방법>

[0383] 기판 사엥 네거티브형 감광성 수지 조성물을 도포하는 방법으로서는, 예를 들면, 스핀 코팅, 커튼 플로우 코팅, 스프레이 코팅, 또는 슬릿 코팅을 들 수 있다. 도포막 두께는 도포 방법, 수지 조성물의 고형분 농도나 점도 등에 따라 다르지만, 통상은 도포 및 프리베이크 후의 막두께가 0.1~30㎛로 되도록 도포한다.

[0384] 기판 상에 네거티브형 감광성 수지 조성물을 도포한 후, 프리베이크해서 성막하는 것이 바람직하다. 프리베이크는 오븐, 핫플레이트, 적외선, 플래시 어닐 장치, 또는 레이저 어닐 장치 등을 사용할 수 있다. 프리베이크 온도로서는 50~150℃가 바람직하다. 프리베이크 시간으로서는 30초~수시간이 바람직하다. 80℃에서 2분간 프리베이크한 후, 120℃에서 2분간 프리베이크하는 등, 2단 또는 그 이상의 다단으로 프리베이크해도 관계없다.

[0385] <기판 상에 성막한 도막을 패턴 가공하는 방법>

[0386] 기판 상에 성막한 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막을 패턴 가공하는 방법으로서는, 예를 들면, 포토리소그래피에 의해 직접 패턴 가공하는 방법 또는 에칭에 의해 패턴 가공하는 방법을 들 수 있다. 공정수의 삭감에 의한 생산성의 향상 및 프로세스 타임 단축의 관점으로부터, 포토리소그래피에 의해 직접 패턴 가공하는 방법이 바람직하다.

[0387] <포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 공정>

[0388] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 표시 장치의 제조 방법은, (2)상술한 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막에 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 공정을 갖는다. 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막에 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 방법으로서는, 예를 들면, 스텝퍼, 스캐너, 미러 프로젝션 마스크 얼라이너(MPA), 또는 패러렐 라이트 마스크 얼라이너(PLA) 등의 노광기를 이용하여 패터닝 노광하는 방법을 들 수 있다.

[0389] 활성 화학선의 노광 파장으로서는, 10㎚ 이상이 바람직하고, 100㎚ 이상이 보다 바람직하고, 200㎚ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 활성 화학선의 노광 파장은, 450㎚ 이하가 바람직하고, 420㎚ 이하가 보다 바람직하고, 380㎚ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 수은등의 j선(파장 313㎚), i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 또는 g선(파장 436㎚), 또는, i선, h선 및 g선의 혼합선이 특히 바람직하다. 활성 화학선으로서는, 예를 들면, 자외선, 가시광선, 전자선, X선, XeF(파장 351㎚) 레이저, XeCl(파장 308㎚) 레이저, KrF(파장 248㎚) 레이저, 또는 ArF(파장 193㎚) 레이저 등을 들 수 있다. 활성 화학선의 노광량으로서는, i선 조도값으로 100J/㎡(10mJ/㎠)~30,000J/㎡(3,000mJ/㎠) 이하가 바람직하다.

[0390] 포토마스크로서는, 투광부 및 차광부를 포함하는 패턴을 갖는 포토마스크이며, 상기 투광부와 상기 차광부 사이에, 투과율이 상기 투광부의 값보다 낮고, 또한 투과율이 상기 차광부의 값보다 높은, 반투광부를 갖는 하프톤 포토마스크를 사용하는 것이 바람직하다. 하프톤 포토마스크를 이용하여 노광함으로써 현상 후에 단차 형상을 갖는 패턴을 형성할 수 있다. 또, 단차 형상을 갖는 패턴에 있어서, 상기 투광부를 통해서 활성 화학선을 조사한 노광부로부터 형성한 개소는 후막부에 상당하고, 상기 반투광부를 통해서 활성 화학선을 조사한 하프톤 노광부로부터 형성한 개소는 박막부에 상당한다. 하프톤 포토마스크는 상기 투광부와 상기 반투광부가 인접하는 개소를 갖는다. 상기 투광부와 상기 반투광부가 인접하는 개소를 가짐으로써 현상 후에 포토마스크 상의 상기 투광부에 상당하는 상기 후막부와, 포토마스크 상의 상기 반투광부에 상당하는 상기 박막부를 갖는 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 하프톤 포토마스크로서는 상기 차광부와 상기 반투광부가 인접하는 개소를 갖는다. 현상 후에 포토마스크 상의 상기 차광부에 상당하는 개구부와, 포토마스크 상의 상기 반투광부에 상당하는 상기 박막부를 갖는 패턴을 형성할 수 있다. 하프톤 포토마스크가 상기 개소를 가짐으로써, 현상 후에 상기 후막부, 상기 박막부 및 상기 개구부를 포함하는, 단차 형상을 갖는 패턴을 형성할 수 있다.

[0391] 상기 하프톤 포토마스크에 있어서의, 상기 투광부의 투과율을 $(\%T_{FT})\%$라고 할 때, 상기 반투광부의 투과율 $(\%T_{HT})\%$는 $(\%T_{FT})\%$의 10% 이상이 바람직하고, 15% 이상이 보다 바람직하고, 20% 이상이 더욱 바람직하고, 25% 이

상이 특히 바람직하다. 반투광부의 투과율 (%T_{HT})%가 상기 범위 내이면, 단차 형상을 갖는 패턴 형성시의 노광량을 저감할 수 있음으로써 택트타임 단축이 가능해진다. 한편, 반투광부의 투과율 (%T_{HT})%는 (%T_{FT})%의 60% 이하가 바람직하고, 55% 이하가 보다 바람직하고, 50% 이하가 더욱 바람직하고, 45% 이하가 특히 바람직하다. 반투광부의 투과율 (%T_{HT})%가 상기 범위 내이면, 후막부와 박막부의 막두께차, 및 임의의 단차의 양측에서 인접하는 박막부간의 막두께차를 충분하게 크게 할 수 있음으로써 발광 소자의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 단차 형상을 갖는 패턴 1층으로 충분한 막두께차를 갖기 때문에 프로세스 타임 단축이 가능해진다.

[0392] 하프톤 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사해서 얻어지는 단차 형상을 갖는 패턴에 있어서, 반투광부의 투과율 (%T_{HT})%가 (%T_{FT})%의 30%일 경우의 박막부의 막두께를 (T_{HT30})㎛, 및, 반투광부의 투과율 (%T_{HT})%가 (%T_{FT})의 20%일 경우의 박막부의 막두께를 (T_{HT20})㎛라고 했을 경우, (TH_{T30})과 (TH_{T20})의 막두께차 ($\Delta T_{HT30-HT20}$)㎛는 0.3㎛ 이상이 바람직하고, 0.5㎛ 이상이 보다 바람직하고, 0.7㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 0.8㎛ 이상이 특히 바람직하다. 막두께차가 상기 범위 내이면, 후막부와 박막부의 막두께차, 및 임의의 단차의 양측에서 인접하는 박막부간의 막두께차를 충분하게 크게 할 수 있음으로써 발광 소자의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 단차 형상을 갖는 패턴 1층으로 충분한 막두께차를 갖기 때문에 프로세스 타임 단축이 가능해진다. 한편, 막두께차 ($\Delta T_{HT30-HT20}$)㎛는 1.5㎛ 이하가 바람직하고, 1.4㎛ 이하가 보다 바람직하고, 1.3㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 1.2㎛ 이하가 특히 바람직하다. 막두께차가 상기 범위 내이면, 장치 등에 기인하는 약간의 노광량의 흔들림에 의한 막두께 불균일성의 발생을 저감할 수 있음으로써, 막두께 균일성 및 유기 EL 디스플레이 제조에 있어서의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0393] 노광 후, 노광 후 베이크를 해도 관계없다. 노광후 베이크를 행함으로써, 현상 후의 해상도 향상 또는 현상 조건의 허용폭 증대 등의 효과를 기대할 수 있다.

[0394] <알칼리 용액을 이용하여 현상하고, 패턴을 형성하는 공정>

[0395] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 표시 장치의 제조 방법은, (3)알칼리 용액을 이용하여 현상하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 형성하는 공정을 갖는다. 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사한 후, 알칼리 용액을 이용하여 현상하는 방법으로서는, 예를 들면, 자동현상기를 이용하여 현상하는 방법을 들 수 있다. 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 네거티브형의 감광성을 갖기 때문에, 현상 후, 미노광부가 현상액으로 제거되어 릴리프 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 알칼리 용액을 이용하여 현상함으로써 개구부에 있어서의 현상 잔사 발생을 억제할 수 있음과 아울러, 표시 장치의 발광 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0396] 현상액으로서는 알칼리 용액이 바람직하다. 알칼리 용액으로서는, 유기계의 알칼리 용액 또는 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하고, 예를 들면, 디에탄올아민, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 또는 탄산칼륨을 들 수 있다. 한편, 금속 불순물 저감 및 표시 장치의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 알칼리 용액은 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 트리메틸아민, 및 트리에틸아민에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 수산화테트라메틸암모늄, 및 수산화테트라에틸암모늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 현상액으로서는 유기용매를 이용하여도 관계없다. 현상액으로서는, 유기용매와 네거티브형 감광성 수지 조성물에 대한 빈용매의, 양쪽을 함유하는 혼합 용액을 이용하여도 관계없다.

[0397] 알칼리 용액의 알칼리 농도로서는, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하고, 1질량% 이상이 더욱 바람직하고, 2질량% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 알칼리 농도로서는, 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3질량% 이하가 특히 바람직하다. 알칼리 농도가 상기 범위 내이면, 현상 후의 잔사 발생을 억제할 수 있음과 아울러, 현상시의 택트타임을 단축할 수 있다.

[0398] 현상 방법으로서는, 예를 들면, 패들 현상, 스프레이 현상, 또는 딥 현상을 들 수 있다. 현상시의 장치 오염 억제 및 현상액의 사용량 삭감에 의한 프로세스 코스트 삭감의 관점으로부터, 현상 방법으로서는 패들 현상이 바람직하다. 현상시의 장치 오염을 억제함으로써 현상시의 기판 오염을 억제할 수 있고, 표시 장치의 신뢰성을 향상할 수 있다. 한편, 현상 후의 잔사 발생의 억제의 관점으로부터, 현상 방법으로서는 스프레이 현상이 바람직하다. 또한, 현상액의 재이용에 의한 현상액의 사용량 삭감 및 프로세스 코스트 삭감의 관점으로부터, 현상 방법으로서는 딥 현상이 바람직하다.

[0399] 현상 시간은 5초 이상이 바람직하고, 10초 이상이 보다 바람직하고, 30초 이상이 더욱 바람직하고, 1분 이상이

특히 바람직하다. 현상 시간이 상술한 범위 내이면, 현상 후의 잔사 발생을 억제할 수 있다. 한편, 현상시의 택트타임 단축의 관점으로부터, 현상 시간은 30분 이하가 바람직하고, 15분 이하가 보다 바람직하고, 10분 이하가 더욱 바람직하고, 5분 이하가 특히 바람직하다. 현상 후, 얻어진 릴리프 패턴을 린스액으로 세정하는 것이 바람직하다. 린스액으로서는 현상액으로서 알카리 수용액을 사용했을 경우, 물이 바람직하다. 린스액으로서는 알콜류의 수용액, 에스테르류의 수용액, 산성을 나타내는 화합물의 수용액, 또는 유기용매를 이용하여도 관계없다.

[0400] <패턴을 광경화시키는 공정>

[0401] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 표시 장치의 제조 방법은, 상기 (3)알칼리 용액을 이용하여 현상하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 형성하는 공정의 후, 상기 패턴을 광경화시키는 공정을 더 갖는 것이 바람직하다. 패턴을 광경화시키는 공정으로서는, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴에 활성 화학선을 조사하는 것이 바람직하다. 활성 화학선을 조사하는 방법, 및 활성 화학선으로서는, 상기 (2)네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막에 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 공정과 같다.

[0402] 패턴을 광경화시키는 공정에 의해 패턴의 가교밀도가 향상하여, 탈가스 기인으로 되는 저분자 성분이 감량하기 때문에, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 구비하는 표시 장치의 신뢰성을 향상할 수 있다. 또한, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴이 단차 형상을 갖는 패턴일 경우, 패턴의 열경화시에 있어서의 패턴 리플로우를 억제할 수 있고, 열경화 후에 있어서도 후막부와 박막부에서 충분한 막두께차가 있는 단차 형상을 갖는 패턴을 형성할 수 있다. 부가하여, 열경화시에 있어서의 막표면의 리플로우성 유지에 의해 평탄성이 향상하여, 패널의 수율 저하를 억제할 수 있다. 또한, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 구비하는 유기 EL 디스플레이의 제조에 있어서, 유기EL층을 형성할 때의 증착 마스크와의 접촉 면적을 작게 할 수 있기 때문에, 패널의 수율 저하를 억제할 수 있음과 아울러 발광 소자의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0403] 상기 (2)네거티브형 감광성 수지 조성물의 도막에 포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 공정에 있어서의 포토마스크가 하프톤 포토마스크일 경우, 상기 패턴을 광경화시키는 공정에 있어서의, 활성 화학선의 노광량을 (E_{BLEACH})mJ/㎠로 하고, 상기 (2)포토마스크를 통해서 활성 화학선을 조사하는 공정에 있어서의, 포토마스크의 투과부에 있어서의 노광량을 (E_{EXPO})mJ/㎠로 할 때, 노광량비 (E_{BLEACH})/(E_{EXPO})는 0.1 이상이 바람직하고, 0.3 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더욱 바람직하고, 0.7 이상이 더욱 보다 바람직하고, 1 이상이 특히 바람직하다. 노광량비가 상기 범위 내이면, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴의 열경화시에 있어서의 패턴 리플로우를 억제할 수 있다. 부가하여, 패널의 수율 저하를 억제할 수 있다. 또한, 단차 막두께 향상의 관점으로부터, 노광량비는 0.5 이상이 바람직하고, 0.7 이상이 보다 바람직하고, 1 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 수율 향상의 관점으로부터, 노광량비는 4 미만이 바람직하고, 3.5 미만이 보다 바람직하고, 3 미만이 더욱 바람직하다.

[0404] 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 얻은 후, 미들 베이크를 해도 관계없다. 미들 베이크를 행함으로써 열경화 후의 해상도가 향상함과 아울러, 열경화 후의 패턴 형상을 임의로 제어할 수 있다.

[0405] <패턴을 가열하여 경화 패턴을 얻는 공정>

[0406] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 표시 장치의 제조 방법은, (4) 상술한 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 가열하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화 패턴을 얻는 공정을 갖는다. 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 가열하는 방법으로서는, 예를 들면, 오븐, 핫플레이트, 적외선, 플래시 어닐 장치, 또는 레이저 어닐 장치를 이용하여 가열하는 방법을 들 수 있다. 네거티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 가열해서 열경화시킴으로써, 경화막의 내열성을 향상할 수 있음과 아울러 저테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0407] 열경화시키는 온도로서는, 경화막의 내열성 향상, 및 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터, 150℃ 이상이 바람직하고, 200℃ 이상이 보다 바람직하고, 250℃ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 택트타임 단축의 관점으로부터, 열경화시키는 온도는 500℃ 이하가 바람직하고, 450℃ 이하가 보다 바람직하고, 400℃ 이하가 더욱 바람직하다. 열경화시키는 시간으로서는, 열경화 후의 저테이퍼 형상의 패턴 형성의 관점으로부터 1분 이상이 바람직하고, 5분 이상이 보다 바람직하고, 10분 이상이 더욱 바람직하고, 30분 이상이 특히 바람직하다. 한편, 택트타임 단축의 관점으로부터, 열경화시키는 시간은 300분 이하가 바람직하고, 250분 이하가 보다 바람직하고, 200분 이하가 더욱 바람직하고, 150분 이하가 특히 바람직하다. 또한, 150℃에서 30분간 열경화시킨 후, 250℃에서 30분간 열경화시키는 등, 2단 또는 그 이상의 다단으로 열경화시켜도 관계없다.

[0408] 열경화시키는 처리 분위기로서는, 예를 들면, 공기, 산소, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 혹은 크세논 분위기 하, 산소를 1～10,000ppm(0.0001～1질량%) 함유하는 가스 분위기 하, 또는 진공 하를 들 수 있다. 열경화시의 택트타임 단축의 관점으로부터 공기 하가 바람직하다. 또한, 발광 소자의 신뢰성 향상의 관점으로부터, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 혹은 크세논 분위기 하, 산소를 1～10,000ppm(0.0001～1질량%) 함유하는 가스 분위기 하, 또는, 진공 하가 바람직하다. 산소를 함유하는 가스로서는, 산소를 1,000ppm 이하로 함유하는 가스가 보다 바람직하고, 100ppm 이하로 함유하는 가스가 더욱 바람직하다.

[0409] (실시예)

[0410] 이하에 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 범위에 한정되지 않는다. 또, 사용한 화합물 중 약어를 사용하고 있는 것에 대해서 명칭을 이하에 나타낸다.

[0411] 6FDA: 2,2-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물; 4,4'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(1,2-프탈산 무수물)

[0412] A-BPEF: "NK ESTER"(등록상표) A-BPEF(신나카무라 카가쿠 고교사제; 9,9-비스[4-(2-아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌)

[0413] A-DCP: "NK ESTER"(등록상표) A-DCP(신나카무라 카가쿠 고교사제; 디메티롤-트리시클로데칸디아크릴레이트)

[0414] APC: Argentum-Palladium-Cupper(은-팔라듐-구리 합금)

[0415] BAHF: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판

[0416] BAPF: 9,9-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)플루오렌

[0417] BFE: 1,2-비스(4-포르밀페닐)에탄

[0418] BGPF: 9,9-비스(4-글리시독시페닐)플루오렌

[0419] Bk-A1103: "CHROMOFINE"(등록상표) BLACK A1103(다이니치 세이카 고교사제;1차 입자지름 50～100㎚의 아조계 흑색 안료)

[0420] Bk-CBF1: 표면 피복 벤조푸라논계 흑색 안료

[0421] Bk-S0084: "PALIOGEN"(등록상표) BLACK S0084(BASF사제; 1차 입자지름 50～100㎚의 페릴렌계 흑색 안료)

[0422] Bk-S0100CF: "IRGAPHOR"(등록상표) BLACK S0100CF(BASF사제; 1차 입자지름 40～80㎚의 벤조푸라논계 흑색 안료)

[0423] cyEpoTMS: 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0424] D. BYK-167: "DISPERBYK"(등록상표)-167(빅케미 재팬사제; 아민가가 13mgKOH/g(고형분 농도: 52질량%)인 3급 아미노기를 갖는 폴리우레탄계 분산제)

[0425] DNFLN: 2,7-디니트로-9-플루올레논

[0426] DPCA-60: "KAYARAD"(등록상표) DPCA-60(니폰 카야쿠사제; 옥시펜틸렌카르보닐 구조를 분자 중에 6개 갖는 ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트)

[0427] DPHA: "KAYARAD"(등록상표) DPHA(니폰 카야쿠사제; 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트)

[0428] GMA: 메타크릴산 글리시딜

[0429] HA: N,N'-비스[5,5'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(2-히드록시페닐)]비스(3-아미노벤조산 아미드)

[0430] IDN-1: 1,1-비스[4-(2-아크릴옥시에톡시)페닐]인단

[0431] IGZO: 산화인듐갈륨아연

[0432] ITO: 산화인듐주석

[0433] MAA: 메타크릴산

[0434] MAP: 3-아미노페놀; 메타이미노페놀

[0435] MBA: 3-메톡시-n-부틸아세테가트

[0436] MeTMS: 메틸트리메톡시실란

[0437] MgAg: Magne s ium-Argentum(마그네슘-은 합금)

[0438] NA: 5-노르보넨-2,3-디카르복실산 무수물; 나딕산 무수물

[0439] NC-7300L: 나프탈렌 골격, 벤젠 골격, 및 2개의 에폭시기를 포함하는 구조단위를 갖는 에폭시 수지(니폰 카야쿠 사제)

[0440] NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0441] ODB-HBT: 비스(4-카르복시페닐)에테르와 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸을 반응시켜서 얻어진 디카르복실산 유도체의 혼합물

[0442] ODPA: 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 2무수물; 옥시디프탈산 2무수물

[0443] P.B. 60: C.I. 피그먼트 블루 60

[0444] P.R. 179: C.I. 피그먼트 레드 179

[0445] P.Y. 139: C.I. 피그먼트 옐로 139

[0446] P.Y. 192: C.I. 피그먼트 옐로 192

[0447] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0448] PHA :프탈산 무수물

[0449] PhTMS: 페닐트리메톡시실란

[0450] S-20000: "SOLSPERSE"(등록상표) 20000(Lubrizol사제; 아민가가 32mgKOH/g(고형분 농도: 100질량%)인 3급 아미노기를 갖는 폴리옥시알킬렌에테르계 분산제)

[0451] SiDA: 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산

[0452] STR: 스티렌

[0453] TCDM: 메타크릴산 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일; 디메티롤-트리시클로데칸디메타아크릴레이트

[0454] THPHA: 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물

[0455] TMAH: 수산화테트라메틸암모늄

[0456] TMOS: 테트라메톡시실란

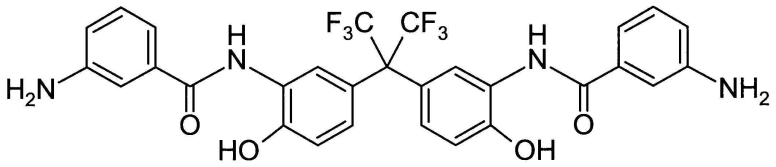
[0457] TPK-1227: 술폰산기를 도입하는 표면 처리가 된 카본블랙(CABOT사제)

[0458] TR-FR-201: 9,9-비스(4-글리시독시페닐)플루오렌(Tronly사제)

[0459] WR-301: "ADEKA ARKLS"(등록상표) WR-301(ADEKA사제; 에폭시기를 갖는 방향족 화합물 및 불포화 카르복실산을 개환 부가반응시켜서 얻어지는 수지에, 카르복실산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 다환 측쇄 함유 수지, 산당량: 560, 이중결합당량: 450)

[0460] ZXR-1816H: 트리시클로데칸 골격, 벤젠 골격, 및 에폭시기를 포함하는 구조단위를 갖는 에폭시 수지와, 불포화 카르복실산을 개환 부가반응시켜서 얻어지는 수지에, 카르복실산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 산변성 에폭시 수지, 산당량: 570, 이중결합당량: 520g/mol(니폰 카야쿠사제)

[0461] 또, 합성예 4에서 사용한 하기 구조의 히드록시기 함유 디아민 화합물(HA)은 공지의 방법에 의해 합성했다.



HA

[0462]

[0463] (A)알칼리 가용성 수지로서, 합성예 1~10에서 얻어진 각 수지의 조성을, 정리해서 표 1에 나타낸다. 또, 합성예 1~5, 7, 8, 및 10은, 국제공개 제 2017/057281호에 기재된 방법, 합성예 6은 국제공개 제 2017/057143호에 기재된 방법, 및 합성예 9는 국제공개 제 2017/159876호에 기재된 방법에 기초하고, 각 수지는 공지의 방법에 의해 합성했다. 합성예 10에 있어서, MAA에 유래하는 수지 중의 카르복시기에 대하여 에폭시기를 갖는 GMA를 반응시키고 있고, GMA의 에폭시기를 모두 개환 부가시켰다.

[0464] (표 1)

	폴리머	모노머[mol비]					전체 구조단위에 차지하는 불소원자를 갖는 구조단위 [mol%]	중량 평균 분자량	산당량 [g/mol]	이중결합 당량 [g/mol]
		카르복실 유도체	아민 유도체			말단 밀봉제				
합성예 1	폴리이미드 (PI-1)	ODPA (100)	BAHF (85)	-	SiDA (5)	MAP (20)	40.5	27,000	350	-
합성예 2	폴리이미드 (PI-2)	ODPA (100)	BAPF (85)	-	SiDA (5)	MAP (20)	0.0	25,000	360	-
합성예 3	폴리이미드 (PI-3)	ODPA (100)	BAHF (55)	BAPF (30)	SiDA (5)	MAP (20)	26.2	26,000	355	-
합성예 4	폴리이미드 전구체 (PIP-1)	6FDA (100)	BAHF (40)	HA (30)	SiDA (5)	MAP (50)	75.6	20,000	450	-
합성예 5	폴리벤조옥사졸 (PBO-1)	BFE (80)	BAHF (95)	-	SiDA (5)	NA (40)	43.2	25,000	330	-
합성예 6	폴리벤조옥사졸 전구체 (PBOP-1)	ODB-HBT (80)	BAHF (100)	-	-	NA (40)	45.5	8,500	410	-
	폴리머	모노머[mol비]					폴리실록산에 차지하는 방향족기를 갖는 구조단위 [mol%]	중량 평균 분자량	산당량 [g/mol]	이중결합 당량 [g/mol]
		3관능 오르가노실란			4관능 오르가노실란					
합성예 7	폴리실록산 용액 (PS-1)	cyEpoTMS (10)	MeTMS (30)	PhTMS (50)	TMOS (10)		50.0	4,500	-	-
	폴리머	모노머[mol비]					방향족기를 갖는 다관능 카르복실산 유도체 구조단위 및 카르복실산 무수물 구조단위 [mol%]	중량 평균 분자량	산당량 [g/mol]	이중결합 당량 [g/mol]
		다관능 에폭시 화합물	다관능 카르복실산 2무수물	카르복실산 무수물	불포화 카르복실산					
합성예 8	다환 측쇄 함유 수지 용액 (CR-1)	BGPF (100)	ODPA (90)	PHA (20)	MAA (200)		100.0	4,700	470	470
	폴리머	모노머[mol비]					방향족기를 갖는 다관능 카르복실산 유도체 구조단위 및 카르복실산 무수물 구조단위 [mol%]	중량 평균 분자량	산당량 [g/mol]	이중결합 당량 [g/mol]
		다관능 에폭시 화합물		카르복실산 무수물	불포화 카르복실산					
합성예 9	산변성 에폭시 수지 용액 (AE-1)	NC-7300L (에폭시 당량: 210g/mol) (에폭시기 기준: 0.2mol) (에폭시기 기준 mol비: 100)		THPHA (0.16mol) (mol비: 80)	MAA (0.20mol) (mol비: 100)		0.0	5,000	510	410
	폴리머	모노머[mol비]					전체 구조단위에 차지하는 방향족기를 갖는 구조단위 [mol%]	중량 평균 분자량	산당량 [g/mol]	이중결합 당량 [g/mol]
		산성 공중합 성분	방향족 공중합 성분	지환식 공중합 성분	에폭시기를 갖는 불포화 화합물					
합성예 10	아크릴 수지 용액 (AC-1)	MAA (50)	STR (30)	TCDM (20)	GMA (20)		30.0	15,000	490	740

[0465]

[0466] 피복예 1 표면 피복 벤조푸라논계 흑색 안료(Bk-CBF1)의 합성

[0467] 흑색 안료로서 벤조푸라논계 흑색 안료인 Bk-S0100CF(표면 미처리품) 150g을, 2,850g의 탈이온수를 넣은 유리용기에 투입해서 교반하여 수성 안료 현탁액을 얻었다. 이것을, 0.4㎜φ 지르코니아 비드가 충전된 횡형 비드밀 내에 송액하여 분산 처리를 행한 후, 원래의 유리용기 내에 전량을 토출시켜, 다시 교반하면서 수성 안료 현탁액의 액온을 60℃로 높이고, 30분간 교반했다.

[0468] 수성 안료 현탁액에 대하여, 실리카의 피복량이 흑색 안료 100질량부에 대하여 SiO_2 환산값으로 10.0질량부로 되도록, 규산 나트륨 수용액($Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$; 산화나트륨으로서 30질량%, 이산화규소로서 10질량%)을 탈이온수로 100배 희석한 액과, 0.001mol/L의 황산을 첨가하여, 흑색 안료의 입자 표면에 실리카를 석출시켜서 피복했다. 이어서, 수성 안료 현탁액에 대하여 알루미나의 피복량이 흑색 안료 100질량부에 대하여 Al_2O_3 환산값으로 2.0질량부로 되도록, 알루민산 나트륨 수용액($Na_2O \cdot nAl_2O_3 \cdot mH_2O$; 산화나트륨으로서 40질량%, 알루미나로서 50질량%)을 탈이온수로 100배 희석한 액과, 0.001mol/L의 황산을 첨가하여, 실리카 피복층의 표면에 알루미나를 석출시켜서 피복했다. 계속해서, 여과 및 수세 작업을 3회 반복하고, 0.4㎜φ 지르코니아 비드가 충전된 횡형 비드밀 내에 송액해서 분산 처리하고, 여과해서 흑색 여과물을 얻었다. 이것을 건조 오븐 내에서 건조한 후, 건식 분쇄 처리에 의해 정립하여, 표면 피복 벤조푸라논계 흑색 안료(Bk-CBF1)를 얻었다.

[0469] 비행시간형 2차 이온 질량분석 및 X선 회절법에 의한 분석의 결과, 얻어진 표면 피복 벤조푸라논계 흑색 안료(Bk-CBF1)의 실리카 및 알루미나의 피복량은, 각각, 흑색 안료 100질량부에 대하여 SiO_2 환산값으로 10.0질량부, Al_2O_3 환산값으로 2.0질량부이며, 안료에 대한 피복층의 평균 피복률은 97.5%이었다.

[0470] 조제예 1 안료 분산액(Bk-1)의 조제

[0471] 분산제로서 S-20000을 34.5g, 용제로서 MBA를 782.0g 칭량해서 혼합하고, 10분간 교반하여 확산한 후, 착색제로서 Bk-S0100CF를 103.5g 칭량해서 혼합해서 30분간 교반하고, 0.40㎜φ의 지르코니아 비드가 충전된 횡형 비드밀을 이용하여 수 평균 입자지름이 100㎚로 되도록 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 농도 15질량%, 착색제/분산제=75/25(질량비)의 안료 분산액(Bk-1)을 얻었다. 얻어진 안료 분산액 중의 안료의 수 평균 입자지름은 100㎚이었다.

[0472] 조제예 2 안료 분산액(Bk-2)의 조제

[0473] 수지로서 합성예 1에서 얻어진 폴리이미드(PI-1)의 30질량%의 MBA 용액을 92.0g, 분산제로서 S-20000을 27.6g, 용제로서 MBA를 717.6g 칭량해서 혼합하고, 10분간 교반하여 확산한 후, 착색제로서 Bk-S0100CF를 82.8g 칭량해서 혼합해서 30분간 교반하고, 0.40㎜φ의 지르코니아 비드가 충전된 횡형 비드밀을 이용하여 수 평균 입자지름이 100㎚로 되도록 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 농도 15질량%, 착색제/수지/분산제=60/20/20(질량비)의 안료 분산액(Bk-2)을 얻었다. 얻어진 안료 분산액 중의 안료의 수 평균 입자지름은 100㎚이었다.

[0474] 조제예 3~8 안료 분산액(Bk-3)~안료 분산액(Bk-8)의 조제

[0475] 표 2-1에 기재된 (D)착색제, (A1)제 1 수지 및 (E)분산제의 종류 및 이것들의 비율로, 조제예 2와 마찬가지로 안료 분산을 하여 안료 분산액(Bk-3)~안료 분산액(Bk-8)을 얻었다.

[0476] 조제예 1~8의 조성을 정리하여 표 2-1에 나타낸다.

[0477] (표 2-1)

	분산액	조성 [질량%]					안료 분산액 중의 안료의 수평균 입자지름 [nm]
		(D)착색제			(A1) 제 1 수지	(E)분산제	
조제예 1	안료 분산액 (Bk-1)	Bk-S0100CF (75)	-	-	-	S-20000 (25)	100
조제예 2	안료 분산액 (Bk-2)	Bk-S0100CF (60)	-	-	폴리이미드 (PI-1) (20)	S-20000 (20)	100
조제예 3	안료 분산액 (Bk-3)	Bk-S0084 (60)	-	-	폴리이미드 (PI-1) (20)	D.BYK-167 (20)	120
조제예 4	안료 분산액 (Bk-4)	Bk-A1103 (60)	-	-	폴리이미드 (PI-1) (20)	D.BYK-167 (20)	120
조제예 5	안료 분산액 (Bk-5)	P.R.179 (18)	P.Y.192 (18)	P.B.60 (24)	폴리이미드 (PI-1) (20)	D.BYK-167 (20)	110
조제예 6	안료 분산액 (Bk-6)	P.R.179 (18)	P.Y.139 (18)	P.B.60 (24)	폴리이미드 (PI-1) (20)	D.BYK-167 (20)	110
조제예 7	안료 분산액 (Bk-7)	Bk-CBF1 (60)	-	-	폴리이미드 (PI-1) (20)	S-20000 (20)	100
조제예 8	안료 분산액 (Bk-8)	TPK-1227 (60)	-	-	폴리이미드 (PI-1) (20)	D.BYK-167 (20)	120

[0478]

[0479] 또, (Da)흑색제로서 안료 분산액(Bk-1)~(Bk-3)에 포함되는 착색제 Bk-S0100CF, 안료 분산액(Bk-4)에 포함되는 Bk-S0084, 및, 안료 분산액(Bk-9)에 포함되는 착색제(P.R. 179, P.Y. 192 및 P.B. 60의 혼합물), 각각의 극대 투과 파장을 이하에 나타낸다.

[0480] Bk-S0100CF: 340nm

[0481] Bk-S0084: 350nm

[0482] P.R. 179, P.Y. 192 및 P.B. 60의 혼합물: 390nm

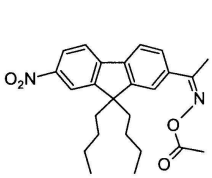
[0483] 각 실시예 및 비교예에서 사용한 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제의 일람 및 물성값을 정리하여 표 2-2에 나타낸다.

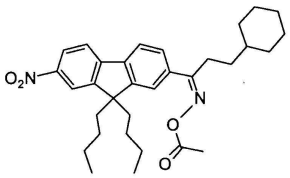
[0484] (표 2-2)

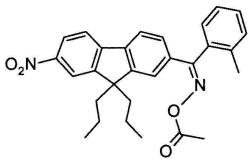
	옥심 에스테르계 광중합 개시제	옥심에스테르계 광중합 개시제의 물성값						
		일반식(12)~(14)로 나타내어지는 화합물 옥심에스테르 구조가 결합하는 모골격	옥심에테르 구조	일반식(15)~(18)로 나타내어지는 기 또는 니트로기	할로겐으로 치환된 기	알케닐기	극대 흡수파장	흡광도 (360nm) 0.01g/L in PGMEA
1	OXL-73	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	345nm	0.48
2	OXL-82	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	345nm	0.40
3	OXL-43	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	347nm	0.40
4	OXL-87	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	니트로기	-	알릴기	345nm	0.50
5	OXL-96	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	니트로기	-	3-메틸-2-부테닐기	345nm	0.50
6	OXL-1	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	일반식(15) 나프틸카르보닐 구조	-	-	347nm	0.40
7	OXL-10	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	일반식(16) 트리메틸벤조일 구조	-	-	347nm	0.40
8	OXL-28	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	일반식(17) 티오페닐카르보닐 구조	-	-	347nm	0.40
9	OXL-34	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	일반식(18) 푸릴카르보닐 구조	-	-	347nm	0.40
10	DFI-091	일반식(12) 플로오렌 골격	α-옥심체	-	-	-	327nm	0.15
11	SPI-03	일반식(12) 플로오렌 골격	β-옥심체	-	-	-	325nm	0.13
12	OXL-52	일반식(12) 벤조플루오렌 골격	α-옥심체	니트로기	테트라플루오로 프로폭시기	-	365nm	0.42
13	OXL-111	인덴 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	343nm	0.37
14	OXL-112	디히드로 안트라센 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	336nm	0.30
15	OXL-113	디히드로 나프탈렌 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	332nm	0.27
16	OXL-21	일반식(13) 벤조카르바졸 골격	α-옥심체	일반식(16) 트리메틸벤조일 구조	테트라플루오로 프로폭시기	-	358nm	0.28
17	OXL-103	일반식(12) 카르바졸 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	373nm	0.24
18	OXL-62	일반식(12) 카르바졸 골격	α-옥심체	니트로기	테트라플루오로 프로폭시기	-	342nm	0.27
19	OXL-107	일반식(12) 카르바졸 골격	β-옥심체 β-옥심체	-	-	-	363nm	0.35
20	OXL-45	일반식(12) 디벤조푸란 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	340nm	0.26
21	OXL-46	일반식(12) 디벤조티오펜 골결	α-옥심체	니트로기	-	-	340nm	0.26
22	OXL-104	인돌 골격	α-옥심체	니트로기	-	-	339nm	0.25
23	OXE-02	일반식(12) 카르바졸 골격	α-옥심체	-	-	-	337nm	0.15
24	OXL-71	일반식(14) 디페닐술피드 골격	α-옥심체	일반식(18) 푸릴카르보닐 구조	-	-	330nm	0.20
25	NCI-930	일반식(14) 디페닐술피드 골격	β-옥심체	-	-	-	323nm	0.11

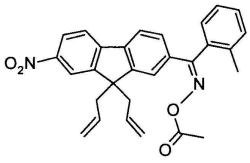
[0485]

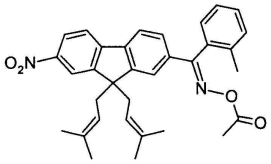
[0486] 또한, 각 실시예 및 비교예에서 사용한 (C1-1)옥심에스테르계 광중합 개시제와, 그 밖의 광중합 개시제(IC-379EG, IC-127, IC-819, 및 HABI-102), 각각의 구조식을 하기에 나타낸다.

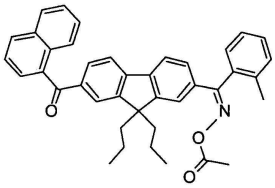

OXL-73

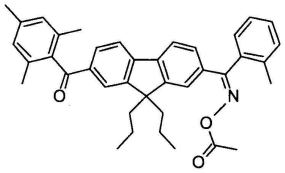

OXL-82

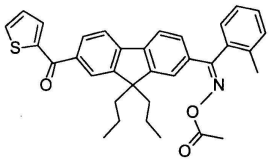

OXL-43

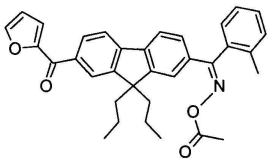

OXL-87

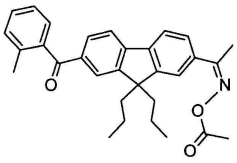

OXL-96

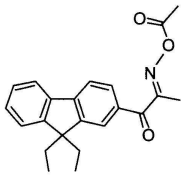

OXL-1

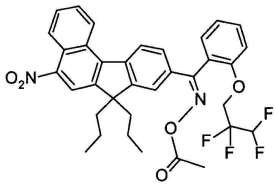

OXL-10

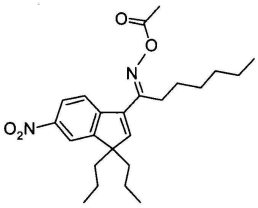

OXL-28

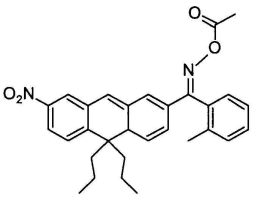

OXL-34

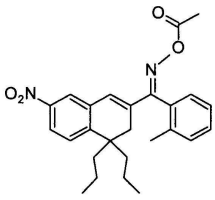

DFI-091


SPI-03

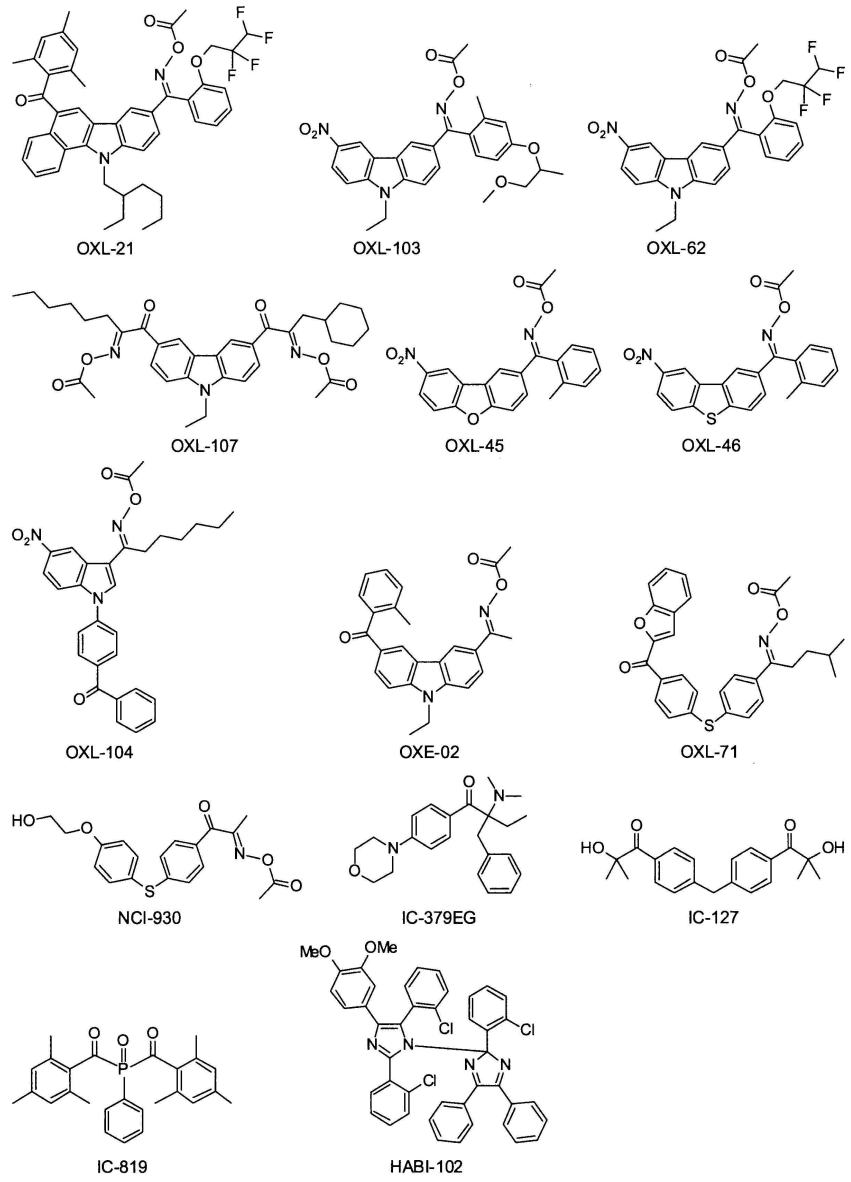

OXL-52


OXL-111


OXL-112

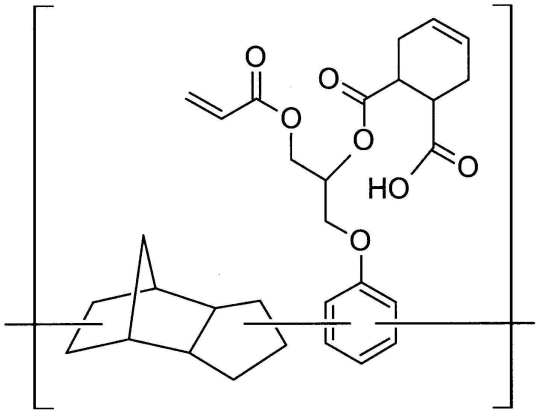

OXL-113

[0487]

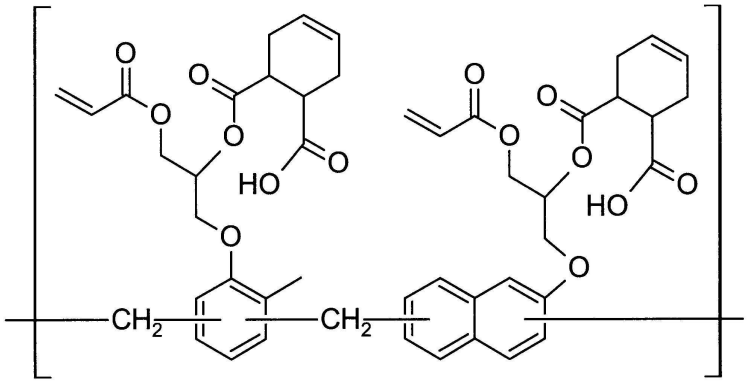


[0488]

[0489] 또한, 산변성 에폭시 수지(ZXR-1816H)가 갖는 구조단위, 및 합성예 8에서 얻어진 산변성 에폭시 수지(AE-1)가 갖는 구조단위를 이하에 나타낸다. 산변성 에폭시 수지(ZXR-1816H)는 일반식 (37a)로 나타내어지는 구조단위를 갖는다. 산변성 에폭시 수지(AE-1)는 일반식 (38a)로 나타내어지는 구조단위를 갖는다.



(37a)



(38a)

[0490]

[0491] 각 실시예 및 비교예에 있어서의 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[0492] (1) 수지의 중량 평균 분자량

[0493] GPC 분석 장치(HLC-8220; 토소사제)를 사용하고, 유동층으로서 테트라히드로푸란 또는 NMP를 이용하여, 「JIS K7252-3(2008)」에 기초하여 상온 부근에서의 방법에 의해, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정해서 구했다.

[0494] (2)산가, 산당량

[0495] 전위차 자동 적정 장치(AT-510; 쿄토 덴시 고교사제)를 사용하고, 적정 시약으로서 0.1mol/L의 수산화나트륨/에탄올 용액, 적정 용제로서 크실렌/N,N-디메틸포름아미드=1/1(질량비)을 이용하여, 「JIS K2501(2003)」에 기초하여 전위차 적정법에 의해 산가(단위는 mgKOH/g)를 측정해서 구했다. 측정한 산가의 값으로부터 산당량(단위는 g/mol)을 산출했다.

[0496] (3) 이중결합당량

[0497] 전위차 자동 적정 장치(AT-510; 쿄토 덴시 고교사제)를 사용하고, 요오드 공급원으로서 1염화요오드 용액(3염화요오드=7.9g, 요오드=8.9g, 아세트산=1,000mL의 혼합 용액), 미반응 요오드의 포착 수용액으로서 100g/L의 요오드화칼륨 수용액, 적정 시약으로서 0.1mol/L의 티오황산 나트륨 수용액을 이용하여, JIS K0070: 1992 「화학제품의 산가, 비누화가, 에스테르가, 요오드가, 수산기가, 및 불비누화물의 시험 방법」의 「제 6 항 요오드가」에 기재된 방법에 기초하여, 와이스법에 의해 수지의 요오드가를 측정했다. 측정한 요오드가(단위는 gI/100g)의 값으로부터 이중결합당량(단위는 g/mol)을 산출했다.

[0498] (4) 안료의 수 평균 입자지름

[0499] 제타 전위·입자지름·분자량 측정 장치(제타사이저 나노ZS; 시스멕스사제)를 사용하고, 희석 용매로서 PGMEA을 사용하여 안료 분산액을 1.0×10^{-5}~40체적%의 농도로 희석하고, 희석 용매의 굴절율을 PGMEA의 굴절율로, 측정 대상의 굴절율을 1.6으로 설정하고, 파장 633㎚의 레이저광을 조사해서 안료 분산액 중의 안료의 수 평균 입자

지름을 측정했다.

[0500] (5) 기판의 전처리

[0501] 유리 상에, ITO를 스퍼터에 의해 100㎚ 성막한 유리 기판(지오마테크사제; 이하, 「ITO 기판」)은, 탁상형 광표면 처리 장치(PL16-110; 센 토쿠슈 코겐사제)를 이용하여 100초간 UV-O_3 세정 처리를 해서 사용했다. Si 웨이퍼(일렉트로닉스 앤드 마테리알즈 코레이션사제)는, 핫플레이트(HP-1SA; 아즈원사제)를 이용하여 130℃에서 2분간 가열해서 탈수 베이크 처리를 해서 사용했다.

[0502] (6) 막두께 측정

[0503] 표면 거칠기·윤곽 형상 측정기(SURFCOM1400D; 도쿄 세이미츠사제)를 이용하여, 측정 배율을 10,000배, 측정 길이를 1.0㎜, 측정 속도를 0.30㎜/s로 해서 프리베이크 후, 현상 후 및 열경화 후의 막두께를 측정했다.

[0504] (7) 감도

[0505] 하기, 실시예 1 기재의 방법으로 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International사제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚) 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광한 후, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 현상하여, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 현상 후 막을 제작했다. FPD/LSI 검사 현미경(OPTIPHOT-300; 니콘사제)을 이용하여, 제작한 현상 후 막의 해상 패턴을 관찰하고, 20㎛의 라인 앤드 스페이스 패턴을 1대1의 폭으로 형성하는 노광량(i선 조도계의 값)을 감도라고 했다. 하기와 같이 판정하여, 감도가 90mJ/㎠ 이하로 되는 A+, A, B, 및 C를 합격으로 하고, 감도가 60mJ/㎠ 이하로 되는 A+, A, 및 B를 감도 양호로 하고, 감도 45mJ/㎠ 이하로 되는 A+ 및 A를 감도 우수로 했다.

[0506] A+: 감도가 30mJ/㎠ 이하

[0507] A: 감도가 30mJ/㎠를 초과하고, 또한 45mJ/㎠ 이하

[0508] B: 감도가 45mJ/㎠를 초과하고, 또한 60mJ/㎠ 이하

[0509] C: 감도가 60mJ/㎠를 초과하고, 또한 90mJ/㎠ 이하

[0510] D: 감도가 90mJ/㎠를 초과하고, 또한 150mJ/㎠ 이하

[0511] E: 감도가 150mJ/㎠를 초과하고, 또한 500mJ/㎠ 이하.

[0512] (8) 현상 후 패턴 단면형상

[0513] 하기, 실시예 1 기재의 방법으로 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International사제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광한 후, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 현상하고, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 현상 후 막을 제작했다. 전계 방출형 주사 전자현미경(S-4800; 히타치 하이테크놀러지즈사제)을 이용하여, 제작한 현상 후 막의 해상 패턴 중 스페이스 치수폭 20㎛의 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면을 관찰하고, 단면의 테이퍼각을 측정했다. 하기와 같이 판정하여, 단면의 테이퍼각이 60° 이하로 되는 A+, A, 및 B를 합격으로 하고, 단면의 테이퍼각이 45° 이하로 되는 A+ 및 A를 패턴 형상 양호로 하고, 단면의 테이퍼각이 30° 이하로 되는 A+를 패턴 형상 우수로 했다.

[0514] A+: 단면의 테이퍼각이 30° 이하

[0515] A: 단면의 테이퍼각이 30° 를 초과하고, 또한 45° 이하

[0516] B: 단면의 테이퍼각이 45° 를 초과하고, 또한 60° 이하

[0517] C: 단면의 테이퍼각이 60° 를 초과하고, 또한 70° 이하

[0518] D: 단면의 테이퍼각이 70° 를 초과하고, 또한 80° 이하

[0519] E: 단면의 테이퍼각이 80° 를 초과하고, 또한 180° 이하.

[0520] (9) 하프톤 특성

[0521] 하기, 실시예 1 기재의 방법으로 ITO 기판 상에 네거티브형 감광성 수지 조성물의 프리베이크막을 5㎛의 막두께로 성막하고, 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여 하프톤 특성 평가용의 하프톤 포토마스크를 통해서 투광부의 노광량이, 프리베이크 후의 막두께가 5㎛일 경우의 감도의 노광량으로 되도록 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광하고, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 현상한 후, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 고요 서모시스템사제)을 이용하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화막을 제작했다.

[0522] 하프톤 포토마스크로서는, 투광부, 차광부, 및, 상기 투광부와 상기 차광부의 사이에 반투광부를 갖는 포토마스크를 사용했다. 상기 반투광부의 투과율 (%T_{HT})%가 각각, 상기 투광부의 투과율 (%T_{FT})의 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 또는 50%인 개소를 갖는다. 상기 투광부와 상기 반투광부는 인접하고 있고, 상기 반투광부와 상기 차광부는 인접하고 있다. 상기 투광부, 상기 반투광부 및 상기 차광부의 패턴 형상이, 어느 것이나 라인 형상인 개소를 갖는다. 또한, 상기 투광부 및 상기 차광부가 어느 것이나 사각형 형상인 개소를 갖는다. 상기 투광부의 패턴 치수가 각각, 2㎛, 5㎛, 10㎛, 15㎛, 20㎛, 30㎛, 40㎛, 50㎛, 또는 100㎛인 개소를 갖는다. 또한, 상기 차광부의 패턴 치수는 10㎛이다. 한편, 상기 반투광부의 패턴 치수는 각각, 2㎛, 5㎛, 10㎛, 15㎛, 20㎛, 25㎛, 30㎛, 35㎛, 40㎛, 45㎛, 50㎛, 또는 100㎛인 개소를 갖는다. 하프톤 포토마스크의 일례로서, 투광부, 차광부 및 반투광부의 배치, 및, 치수의 일례를 도 3에 나타낸다.

[0523] 표면 거칠기·윤곽 형상 측정기(SURFCOM1400D; 도쿄 세이미츠사제)를 이용하여, 측정 배율을 10,000배, 측정 길이를 1.0㎜, 측정 속도를 0.30㎜/로 해서, 투광부의 현상 후의 막두께, 및 열경화 후의 막두께 (T_{FT})㎛를 측정했다. 반투광부에 대해서 투과율이 다른 개소의 현상 후의 막두께, 및, 열경화 후의 막두께 (T_{HT})㎛를 측정하고, 현상 후에 잔막한 반투광부의 열경화 후의 최소 막두께 ($T_{HT/min}$)㎛를 구했다. 하프톤 특성의 지표로서, 최대 단차 막두께를 하기 식에 의해 산출했다.

[0524] 최대 단차 막두께=(T_{FT})-($T_{HT/min}$).

[0525] 하기와 같이 판정하여, 최대 단차 막두께가 1.0㎛ 이상으로 되는 A+, A, B 및 C를 합격으로 하고, 최대 단차 막두께가 1.5㎛ 이상으로 되는 A+, A 및 B를 하프톤 특성 양호로 하고, 최대 단차 막두께가 2.0㎛ 이상으로 되는 A+ 및 A를 하프톤 특성 우수로 했다.

[0526] A+: 최대 단차 막두께가 2.5㎛ 이상

[0527] A: 최대 단차 막두께가 2.0㎛ 이상 또한 2.5㎛ 미만

[0528] B: 최대 단차 막두께가 1.5㎛ 이상 또한 2.0㎛ 미만

[0529] C:최 대 단차 막두께가 1.0㎛ 이상 또한 1.5㎛ 미만

[0530] D:최대 단차 막두께가 0.5㎛ 이상 또한 1.0㎛ 미만

[0531] E: 최대 단차 막두께가 0.1㎛ 이상 또한 0.5㎛ 미만

[0532] F: 최대 단차 막두께가 0.1㎛ 미만 또는 현상 후에 잔막하지 않아 측정 불능.

[0533] (10) 개구부 잔사

[0534] 하기, 실시예 1 기재의 방법으로 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International사제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광한 후, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 현상한 후, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 고요 서모시스템사제)을 이용하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화막을 제작했다. FPD/LSI 검사 현미경(OPTIPHOT-300; 니콘사제)을 이용하여, 제작한 경화막의 해상 패턴을 관찰하고, 20㎛의 라인 앤드 스페이스 패턴의 개구부에 있어서의 잔사의 유무를 관찰했다. 하기와 같이 판정하여, 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 10% 이하로 되는 A+, A, 및 B를 합격으로 하고, 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 5% 이하로 되는 A+ 및 A를 잔사 양호로 하고, 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 없는 A+를 잔사 우수로 했다.

[0535] A+: 개구부에 있어서의 잔사 없슴, 또는 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 1% 이하

[0536] A: 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 1%를 초과하고, 또한 5% 이하

[0537] B: 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 5%를 초과하고, 또한 10% 이하

[0538] C: 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 10%를 초과하고, 또한 30% 이하

[0539] D: 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 30%를 초과하고, 또한 50% 이하

[0540] E: 개구부에 있어서의 잔사의 존재 면적이 50%를 초과하고, 또한 100% 이하.

[0541] (11) 차광성(광학농도값(이하, 「OD값」))

[0542] 하기, 실시예 1 기재의 방법으로 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International사제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광한 후, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 현상한 후, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 고요 서모시스템사제)을 이용하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화막을 제작했다. 투과 농도계(X-Rite 361T(V); X-Rite사제)를 이용하여, 제작한 경화막의 입사광 강도(I_0) 및 투과광 강도(I)를 각각 측정했다. 차광성의 지표로서, OD값을 하기 식에 의해 산출했다.

[0543] $OD값=\log_{10}(I_0/I)$.

[0544] (12) 절연성(표면 저항률)

[0545] 하기, 실시예 1 기재의 방법으로 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International사제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광한 후, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 현상한 후, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 고요 서모시스템사제)을 이용하여 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화막을 제작했다. 고저항 저항률계("하이레스타" UP; 미쓰비시 카가쿠사제)를 이용하여, 제작한 경화막의 표면 저항률(Ω/□)을 측정했다.

[0546] (13) 유기 EL 디스플레이의 발광 특성

[0547] (유기 EL 디스플레이의 제작 방법)

[0548] 도 4에, 사용한 기판의 개략도를 나타낸다. 우선, 38×46㎜의 무알칼리 유리 기판(47)에, 스퍼터법에 의해 ITO 투명도전막 10㎚를 기판 전면에 형성하고, 제 1 전극(48)로서 에칭하여 투명전극을 형성했다. 또한, 제 2 전극을 꺼내기 위해서 보조전극(49)도 동시에 형성했다(도 4(공정 1)). 얻어진 기판을 "세미코클린"(등록상표) 56(플루우치 카가쿠사제)으로 10분간 초음파 세정하여 초순수로 세정했다. 다음에, 이 기판 상에 네거티브형 감광성 수지 조성물을 실시예 1에 기재된 방법으로 도포 및 프리베이크하고, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 통해서 패터닝 노광, 현상 및 린스한 후, 가열해 열경화시켰다. 이상의 방법으로, 폭 70㎛ 및 길이 260㎛의 개구부가 폭 방향으로 피치 155㎛ 및 길이 방향으로 피치 465㎛로 배치되고, 각각의 개구부가 제 1 전극을 노출시키는 형상의 절연층(50)을, 기판 유효 에리어에 한정해서 형성했다(도 4(공정 2)). 또, 이 개구부가 최종적으로 유기 EL 디스플레이의 발광 화소로 된다. 또한, 기판 유효 에리어는 16㎜×16㎜이며, 절연층(50)의 두께는 약 1.0㎛로 형성했다.

[0549] 다음에, 제 1 전극(48), 보조전극(49) 및 절연층(50)을 형성한 기판을 이용하여, 유기 EL 디스플레이의 제작을 행하였다. 전처리로서, 질소 플라스마 처리를 행한 후, 진공증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL층(51)을 형성했다(도 4(공정 3)). 또, 증착시의 진공도는 1×10^{-3}Pa 이하이며, 증착 중은 증착원에 대하여 기판을 회전시켰다. 우선, 정공 주입층으로서 화합물(HT-1)을 10㎚, 정공 수송층으로서 화합물(HT-2)을 50㎚ 증착했다. 다음에, 발광층에 호스트 재료로서 화합물(GH-1)과 도펀트 재료로서 화합물(GD-1)을, 도프 농도가 10%로 되도록 40㎚의 두께로 증착했다. 그 후, 전자 수송 재료로서 화합물(ET-1)과 화합물(LiQ)을, 체적비 1:1로 40㎚의 두께로 적층했다. 또, 유기 EL층에서 사용한 화합물은, 국제공개 제 2017/057281호에 기재된 것과 동일 화합물을 사용했다.

[0550] 다음에, 화합물(LiQ)을 2㎚ 증착한 후, MgAg(마그네슘/은=10/1(체적비))을 100㎚ 증착해서 제 2 전극(52)으로 하고, 반사전극을 형성했다(도 4(공정 4)). 그 후, 저습 질소 분위기 하, 에폭시 수지계 접착제를 이용하여 캡 형상 유리판을 접착함으로써 밀봉을 하고, 1매의 기판 상에 5㎜×5㎜의 보톰 에미션형 유기 EL 디스플레이를 4

개 제작했다. 또, 여기에서 말하는 막두께는, 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다.

[0551] (발광 특성 평가)

[0552] 상술한 방법에서 제작한 유기 EL 디스플레이를, 10mA/cm²로 직류 구동으로 발광시켜 비발광 영역이나 휘도 불균일 등의 발광 불량이 없는지를 관찰했다. 제작한 유기 EL 디스플레이를, 내구성 시험으로서 80℃에서 500시간 유지했다. 내구성 시험 후, 유기 EL 디스플레이를 10mA/cm²로 직류 구동으로 발광시켜, 발광 영역이나 휘도 불균일 등의 발광 특성에 변화가 없는지를 관찰했다. 하기와 같이 판정하여, 내구시험 전의 발광 영역 면적을 100%라고 했을 경우의, 내구시험 후의 발광 영역 면적이 80% 이상으로 되는 A+, A, 및 B를 합격으로 하고, 발광 영역 면적이 90% 이상으로 되는 A+ 및 A를 발광 특성 양호로 하며, 발광 영역 면적이 95% 이상으로 되는 A+를 발광 특성 우수로 했다.

[0553] A+: 내구시험 후의 발광 영역 면적이 95% 이상

[0554] A: 내구시험 후의 발광 영역 면적이 90% 이상 또한 95% 미만

[0555] B: 내구시험 후의 발광 영역 면적이 80% 이상 또한 90% 미만

[0556] C: 내구시험 후의 발광 영역 면적이 70% 이상 또한 80% 미만

[0557] D: 내구시험 후의 발광 영역 면적이 50% 이상 또한 70% 미만

[0558] E: 내구시험 후의 발광 영역 면적이 50% 미만.

[0559] [실시예 1]

[0560] 황색등 아래, OXL-73을 0.087g, OXL-21을 0.202g 칭량하고, MBA를 6.426g, PGMEA를 5.100g 첨가하고, 교반해서 용해시켰다. 다음에, 합성예 1에서 얻어진 폴리이미드(PI-1)의 30질량%의 MBA 용액을 5.165g, b-1의 50질량%의 MBA 용액을 0.578g, b-3의 50질량%의 MBA 용액을 1.446g 첨가해서 교반하고, 균일 용액으로 해서 조합액을 얻었다. 다음에, 조제예 1에서 얻어진 안료 분산액(Bk-1)을 9.163g 칭량하고, 여기에, 상술한 방법에 의해 얻어진 조합액을 15.837g 첨가해서 교반하여 균일 용액으로 했다. 그 후, 얻어진 용액을 0.45㎛φ의 필터로 여과하여 조성물 1을 조제했다.

[0561] 조제한 조성물 1을, ITO 기판 상에 스핀코터(MS-A100; MIKASA사제)를 이용하여 임의의 회전수로 스핀코팅에 의해 도포한 후, 부저 핫플레이트(HPD-3000BZN; 아즈원사제)를 이용하여 110℃에서 120초간 프리베이크하여 막두께 약 1.8㎛의 프리베이크막을 제작했다.

[0562] 제작한 프리베이크막을, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 2.38질량% TMAH 수용액으로 스프레이 현상하고, 프리베이크막(미노광부)이 완전하게 용해되는 시간(Breaking Point; 이하, 「B.P.」)을 측정했다.

[0563] 상술과 마찬가지로 프리베이크막을 제작하고, 제작한 프리베이크막을, 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치(마스크 얼라이너 PEM-6M; 유니온 코우가쿠사제)를 이용하여, 감도 측정용의 그레이스케일 마스크(MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International사제)를 통해서 초고압 수은등의 i선(파장 365㎚), h선(파장 405㎚), 및 g선(파장 436㎚)으로 패터닝 노광했다. 노광 후, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산교사제)를 이용하여 2.38질량% TMAH 수용액으로 현상하고, 물로 30초간 린스했다. 현상 시간은 B.P.의 1.5배로 했다.

[0564] 현상 후, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 고요 서모시스템사제)을 이용하여 250℃에서 열경화시켜, 막두께 약 1.2㎛의 경화막을 제작했다. 열경화 조건은 질소분위기 하, 250℃에서 60분간 열경화시켰다.

[0565] [실시예 2~66, 및 비교예 1~7]

[0566] 실시예 1과 마찬가지로, 조성물 2~73을 표 3~표 7에 기재된 조성으로 조제했다. 얻어진 각 조성물을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로, 기판 상에 조성물을 성막하고, 감광 특성, 경화막의 특성, 및 발광 특성의 평가를 행하였다. 이들 평가 결과를 정리하여, 표 3~표 7에 나타낸다. 또, 비교하기 쉽게 하기 위해서, 표 4~표 7의 각각에, 실시예 1의 조성 및 평가 결과를 기재했다.

[0567] 또, 표 3~표 7에 있어서, 약어에 대응하는 명칭을 이하에 나타낸다.

[0568] b-1: A-BPEF("NK ESTER"(등록상표) A-BPEF(신나카무라 카가쿠 고교사제; 9,9-비스[4-(2-아크릴옥시에톡시)페닐]플루오렌))

[0569] b-2: IDN-1(1,1-비스[4-(2-아크릴옥시에톡시)페닐]인단)

[0570] b-3: DPHA("KAYARAD"(등록상표) DPHA(니폰 카야쿠사제; 디펜타에리스리톨헥사 아크릴레이트))

[0571] b-4: DPCA-60("KAYARAD"(등록상표) DPCA-60(니폰 카야쿠사제; 옥시펜틸렌카르보닐 구조를 분자 중에 6개 갖는 ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트))

[0572] b-5: A-DCP("NK ESTER"(등록상표) A-DCP(신나카무라 카가쿠 고교사제; 디메티롤-트리시클로데칸디아크릴레이트))

[0573] d-1: Bk-S0100CF("IRGAPHOR"(등록상표) BLACK S0100CF(BASF사제; 1차 입자지름 40~80nm의 벤조푸라논계 흑색 안료))

[0574] d-2: Bk-S0084("PALIOGEN"(등록상표) BLACK S0084(BASF사제; 1차 입자지름 50~100nm의 페릴렌계 흑색 안료))

[0575] d-3: Bk-A1103 ("CHROMOFINE"(등록상표) BLACK A1103(다이니치 세이카 고교사제; 1차 입자지름 50~100nm의 아조계 흑색 안료))

[0576] d-4: P.R. 179/P.Y. 192/P.B. 60의 혼합물(C.I. 피그먼트 레드 179/C.I. 피그먼트 옐로 192/C.I. 피그먼트 블루 60의 혼합물)

[0577] d-5: P.R. 179/P.Y. 139/P.B. 60의 혼합물(C.I. 피그먼트 레드 179/C.I. 피그먼트 옐로 139/C.I. 피그먼트 블루 60의 혼합물)

[0578] d-6: Bk-CBF1(표면 피복 벤조푸라논계 흑색 안료)

[0579] d-7: TPK-1227(술폰산기를 도입하는 표면 처리가 된 카본블랙(CABOT사제))

[0580] e-1: S-20000("SOLSPERSE"(등록상표) 20000(Lubrizol사제; 아민가가 32mgKOH/g (고형분 농도: 100질량%)인 3급 아미노기를 갖는 폴리옥시알킬렌에테르계 분산제))

[0581] e-2: D. BYK-167("DISPERBYK"(등록상표)-167(빅케미 재팬사제; 아민가가 13mgKOH/g(고형분 농도: 52질량%)인 3급 아미노기를 갖는 폴리우레탄계 분산제))

[0582] f-1: TR-FR-201(9,9-비스(4-글리시독시페닐)플루오렌(Tronly사제))

[0583] g-1: DNFLN(2,7-디니트로-9-플루올레논)

[0584] (표 3)

[0585]

	조성물	조성 (질량부)									(C)에 차지하는 (C1-1a) 함유비율 [질량%]	(C)에 차지하는 (C1-1b) 함유비율 [질량%]	감광 특성/경화막의 특성							발광 특성	
		안료 분산액	(A) 알칼리 가용성 수지	(B) 라디칼 중합성 화합물	(C1) 광중합 개시제			(D) 착색제 (E) 분산제	(F) 가교제 (G) 증감제				감도 [mJ/cm²]	현상 후 패턴 단면형상 [°]	하프톤 특성 [μm]	개구부 잔사 [%]	차광성 OD값	절연성 [Ω/□]	초기 특성	내구 시험 후 특성 [%]
					(C1-1a) 화합물	(C1-1b) 화합물	(C1-1c) ~(C1-5) 화합물													
실시예 1	1	Bk-2	PI-1 (65)	b-1 (10) b-3 (25)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-	d-1 (34.2) e-1 (11.4)	-		30	70	35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 2	2				OXL-82 (3)	OXL-21 (7)	-		-				35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 3	3				OXL-43 (3)	OXL-21 (7)	-		-				35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 4	4				OXL-87 (3)	OXL-21 (7)	-		-				30 A+	30 A+	2.6 A+	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 5	5				OXL-96 (3)	OXL-21 (7)	-		-				30 A+	30 A+	2.6 A+	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 6	6				OXL-1 (3)	OXL-21 (7)	-		-				35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 7	7				OXL-10 (3)	OXL-21 (7)	-		-				35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 8	8				OXL-28 (3)	OXL-21 (7)	-		-				35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 9	9				OXL-34 (3)	OXL-21 (7)	-		-				35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 10	10				OXL-73 (3)	OXL-103 (7)	-		-				45 A	45 A	1.9 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 11	11				OXL-73 (3)	OXL-62 (7)	-		-				40 A	40 A	2.1 A	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 12	12				OXL-73 (3)	OXL-107 (7)	-		-				45 A	48 B	1.7 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 13	13				DFI-091 (3)	OXL-21 (7)	-		-				75 C	55 B	1.2 C	10 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	80 B
실시예 14	14				SPI-03 (3)	OXL-21 (7)	-		-				90 C	60 B	1.0 C	10 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	80 B
실시예 15	15				OXL-52 (3)	OXL-21 (7)	-		-				25 A+	25 A+	2.8 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 16	16				OXL-111 (3)	OXL-21 (7)	-		-				40 A	40 A	2.1 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 17	17				OXL-112 (3)	OXL-21 (7)	-		-				50 B	50 B	1.6 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 18	18				OXL-113 (3)	OXL-21 (7)	-		-				55 B	52 B	1.5 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 19	19				OXL-73 (3)	OXL-45 (7)	-		-				50 B	50 B	1.6 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 20	20				OXL-73 (3)	OXL-46 (7)	-		-				50 B	50 B	1.6 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 21	21				OXL-73 (3)	OXL-104 (7)	-		-				50 B	50 B	1.6 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A

[0586] (표 4)

	조성물	조성 [질량부]								(C)에 차지하는 (C1-1a) 함유비율 [질량%]	(C)에 차지하는 (C1-1b) 함유비율 [질량%]	감광 특성/경화막의 특성						발광 특성	
		안료 분산액	(A) 알칼리 가용성 수지	(B) 라디칼 중합성 화합물	(C1) 광중합 개시제			(D) 착색제 (E) 분산제	(F) 가교제 (G) 증감제			감도 [mJ/cm^2]	현상 후 패턴 단면형상 [°]	하프톤 특성 [μm]	개구부 잔사 [%]	차광성 OD값	절연성 [Ω/□]	초기 특성	내구 시험 후 특성 [%]
					(C1-1a) 화합물	(C1-1b) 화합물	(C1-1c) ~(C1-5) 화합물												
실시예22	22	Bk-2	PI-1 (65)	b-1 (10) b-3 (25)	OXL-73 (4.5)	OXL-21 (5.5)	-	d-1 (34.2) e-1 (11.4)	-	45	55	50 B	50 B	1.5 B	6 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	90 A
실시예23	23				OXL-73 (4)	OXL-21 (6)	-		-	40	60	47 B	47 B	1.7 B	6 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	90 A
실시예24	24				OXL-73 (3.5)	OXL-21 (6.5)	-		-	35	65	40 A	40 A	2.1 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예 1	1				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-		-	30	70	35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예25	25				OXL-73 (2.5)	OXL-21 (7.5)	-		-	25	75	30 A+	30 A+	2.5 A+	1 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예26	26				OXL-73 (2)	OXL-21 (8)	-		-	20	80	35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예27	27				OXL-73 (1.5)	OXL-21 (8.5)	-		-	15	85	40 A	40 A	2.1 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예28	28				OXL-73 (1)	OXL-21 (9)	-		-	10	90	47 B	47 B	1.7 B	6 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	90 A
실시예29	29				OXL-73 (0.5)	OXL-21 (9.5)	-		-	5	95	50 B	50 B	1.5 B	6 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	90 A
실시예30	30				OXL-73 (5)	OXL-21 (5)	-		-	50	50	60 B	55 B	1.1 C	10 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	80 B
실시예31	31				OXL-73 (8)	OXL-21 (2)	-		-	80	20	65 C	60 B	1.0 C	10 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	80 B
실시예32	32				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	OXL-71 (2)		-	25	75	25 A+	25 A+	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예33	33				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	NCI-930 (2)		-	25	75	27 A+	27 A+	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예34	34				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	IC-379EG (2)		-	25	75	30 A+	30 A+	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예35	35				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	IC-127 (2)		-	25	75	30 A+	30 A+	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예36	36				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	IC-819 (2)		-	25	75	30 A+	30 A+	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예37	37				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	HABI-102 (2)		-	25	75	30 A+	30 A+	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예38	38			b-2 (10) b-3 (25)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-		-	30	70	37 A	37 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예39	39			b-1 (10) b-4 (25)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-		-	30	70	20 A+	25 A+	2.7 A+	0 A+	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예40	40			b-1 (10) b-4 (20) b-5 (5)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-		-	30	70	20 A+	23 A+	2.9 A+	0 A+	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+
실시예41	41			b-3 (35)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-		-	30	70	60 B	55 B	1.2 C	10 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	80 B

[0587]

[0588] (표 5)

	조성물	조성 [질량부]								(C)에 차지하는 (C1-1a) 함유비율 [질량%]	(C)에 차지하는 (C1-1b) 함유비율 [질량%]	감광 특성/경화막의 특성						발광 특성	
		안료 분산액	(A) 알칼리 가용성 수지	(B) 라디칼 중합성 화합물	(C1) 광중합 개시제 (C1-1a) 화합물	(C1) 광중합 개시제 (C1-1b) 화합물	(C1) 광중합 개시제 (C1-1c) ~(C1-5) 화합물	(D) 착색제 (E) 분산제	(F) 가교제 (G) 증감제			감도 [mJ/cm²]	현상 후 패턴 단면형상 [°]	하프톤 특성 [μm]	개구부 잔사 [%]	차광성 OD값	절연성 [Ω/□]	초기 특성	내구 시험 후 특성 [%]
실시예1	1	Bk-2	PI-1 (65)	b-1 (10) b-3 (25)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-	d-1 (34.2) e-1 (11.4)	-	30	70	35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예42	42	Bk-1	PIP-1 (65)				-		-			27 A+	40 A	1.9 B	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예43	43	Bk-1	PBO-1 (65)				-		-			35 A	37 A	2.1 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	95 A+
실시예44	44	Bk-1	PBOP-1 (65)				-		-			27 A+	40 A	1.9 B	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예45	45	Bk-1	PI-2 (65)				-		-			50 B	50 B	1.7 B	6 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예46	46	Bk-1	PI-3 (65)				-		-			30 A+	30 A	2.5 A+	1 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예47	47	Bk-2	PI-1 (50) PS-1 (15)				-		-			30 A+	27 A+	2.8 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예48	48	Bk-2	PI-1 (50) CR-1 (15)				-		-			27 A+	27 A+	2.6 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예49	49	Bk-2	PI-1 (50) WR-301 (15)				-		-			27 A+	27 A+	2.6 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예50	50	Bk-2	PI-1 (50) ZXR-1816H (15)				-		-			30 A+	30 A+	2.5 A+	1 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예51	51	Bk-2	PI-1 (50) AE-1 (15)				-		-			30 A+	30 A+	2.5 A+	1 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예52	52	Bk-2	PI-1 (50) AC-1 (15)				-		-			32 A	32 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예53	53	Bk-2	PI-1 (40) PS-1 (15) CR-1 (10)				-		-			25 A+	25 A+	2.9 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예54	54	Bk-1	CR-1 (40) ZXR-1816H (25)				-		-			25 A+	50 B	1.4 C	8 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	85 B
실시예55	55	Bk-1	CR-1 (65)				-		-			25 A+	55 B	1.2 C	10 B	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	80 B

[0589]

[0590] (표 6)

	조성물	조성 [질량부]								(C)에 차지하는 (C1-1a) 함유비율 [질량%]	(C)에 차지하는 (C1-1b) 함유비율 [질량%]	감광 특성/경화막의 특성						발광 특성	
		안료 분산액	(A) 알칼리 가용성 수지	(B) 라디칼 중합성 화합물	(C1) 광중합 개시제 (C1-1a) 화합물	(C1) 광중합 개시제 (C1-1b) 화합물	(C1) 광중합 개시제 (C1-1c) ~(C1-5) 화합물	(D) 착색제 (E) 분산제	(F) 가교제 (G) 증감제			감도 [mJ/cm²]	현상액 패턴 단면형상 [°]	하프톤 특성 [μm]	개구부 잔사 [%]	차광성 OD값	절연성 [Ω/□]	초기 특성	내구 시험 후 특성 [%]
실시예 1	1	Bk-2	PI-1 (65)	b-1 (10) b-3 (25)	OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-	d-1 (34.2) e-1 (11.4)	-	30	70	35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 56	56	Bk-2	PI-1 (65)				-	d-1 (12.7) e-1 (4.3)	-			27 A+	40 A	1.9 B	3 A	0.5	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 57	57	Bk-3	PI-1 (65)				-	d-2 (34.2) e-2 (11.4)	-			45 A	40 A	1.9 B	6 B	0.8	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 58	58	Bk-4	PI-1 (65)				-	d-3 (34.2) e-2 (11.4)	-			45 A	35 A	1.9 B	6 B	0.9	>1.0×10¹⁵	양호	90 A
실시예 59	59	Bk-5	PI-1 (65)				-	d-4 (64.7) e-2 (21.6)	-			30 A+	40 A	2.1 A	3 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 60	60	Bk-6	PI-1 (65)				-	d-5 (64.7) e-2 (21.6)	-			55 B	55 B	1.2 C	8 B	1.0	>1.0×10¹⁴	양호	85 B
실시예 61	61	Bk-7	PI-1 (65)				-	d-6 (34.2) e-1 (11.4)	-			35 A	30 A+	2.7 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 62	62	Bk-8	PI-1 (65)				-	d-7 (20.6) e-2 (6.9)	-			75 C	60 B	1.0 C	10 B	1.0	>1.0×10¹³	양호	80 B
실시예 63	63	-	PI-1 (65)				-	-	-			20 A+	47 B	1.5 B	3 A	-	>1.0×10¹⁵	양호	80 B
실시예 64	64	Bk-2	PI-1 (65)				-	d-1 (37.4) e-1 (12.5)	f-1 (10)			35 A	27 A+	2.5 A+	1 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 65	65	Bk-2	PI-1 (65)				-	d-1 (37.4) e-1 (12.5)	g-1 (5)			30 A+	30 A+	2.5 A+	1 A	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+
실시예 66	66	Bk-2	PI-1 (50) CR-1 (15)				-	d-1 (37.4) e-1 (12.5)	f-1 (10) g-1 (5)			27 A+	25 A+	2.7 A+	0 A+	1.0	>1.0×10¹⁵	양호	100 A+

[0591]

[0592] (표 7)

	조성물	조성 [질량부]											감광 특성/경화막의 특성							발광 특성	
		안료 분산액	(A) 알칼리 가용성 수지	(B) 라디칼 중합성 화합물	(C1)광중합 개시제 (C1-1a) 화합물	(C1)광중합 개시제 (C1-1b) 화합물	(C1)광중합 개시제 ~(C1-1c) ~(C1-5) 화합물	(D) 착색제 (E) 분산제	(F) 가교제 (G) 증감제	(C)에 차지하는 (C1-1a) 함유비율 [질량%]	(C)에 차지하는 (C1-1b) 함유비율 [질량%]	감도 [mJ /cm^2]	현상 후 패턴 단면형상 [°]	해프톤 특성 [μm]	개구부 잔사 [%]	차광성 OD값	절연성 [Ω/□]	초기 특성	내구 시험 후 특성 [%]
비교예1	67	Bk-2	PI-1 (65)	b-1 (10) b-3 (25)	OXL-73 (10)	-	-	-	-	100	0	65 C	65 C	1.0 C	12 C	1.0	>1.0×10^{15}	양호	75 C
비교예2	68				-	OXL-103 (10)	-	-	-	0	100	55 B	70 C	0.8 D	15 C	1.0	>1.0×10^{15}	양호	70 C
비교예3	69				-	-	OXL-71 (10)	d-1 (34.2) e-1 (11.4)	-	0	100	65 C	70 C	1.0 C	15 C	1.0	>1.0×10^{15}	양호	70 C
비교예4	70				OXL-73 (3)	-	OXL-71 (7)		-	30	70	45 A	65 C	1.2 C	10 B	1.0	>1.0×10^{15}	양호	80 B
비교예5	71				OXL-73 (3)	-	IC-379EG (7)		-	30	70	75 C	65 C	0.8 D	15 C	1.0	>1.0×10^{15}	양호	70 C
비교예6	72				OXL-73 (3) SPI-03 (7)	-	-		-	100	0	70 C	65 C	0.8 D	15 C	1.0	>1.0×10^{15}	양호	70 C
비교예7	73				-	OXE-02 (3)	OXL-71 (7)		-	0	100	65 C	65 C	0.8 D	15 C	1.0	>1.0×10^{15}	양호	70 C
실시예1	1				OXL-73 (3)	OXL-21 (7)	-		-	30	70	35 A	35 A	2.3 A	3 A	1.0	>1.0×10^{15}	양호	100 A+

[0593]

[0594] [실시예 67]

[0595] (편광층을 갖지 않는 유기 EL 디스플레이의 제조 방법)

[0596] 제작하는 유기 EL 디스플레이의 개략을 도 5에 나타낸다. 우선, 38×46㎜의 무알칼리 유리 기판(53) 상에, 전자빔 증착법에 의해 크롬과 금의 적층막을 성막하고, 에칭에 의해 소스 전극(54)과 드레인 전극(55)을 형성했다. 다음에, APC(은/팔라듐/구리=98.07/0.87/1.06(질량비))를 스퍼터에 의해 100㎚ 성막하고, 에칭에 의해 패턴 가공해서 APC층을 형성하고, 또한, APC층의 상층에 ITO를 스퍼터에 의해 10㎚ 성막하여, 에칭에 의해 제 1 전극으로서 반사전극(56)을 형성했다. 전극 표면을 산소 플라즈마로 세정한 후, 스퍼터법에 의해 비정질 IGZO를 성막하고, 에칭에 의해 소스·드레인 전극간에 산화물 반도체층(57)을 형성했다. 다음에, 스핀코트법에 의해 포지티브형 감광성 폴리실록산계 재료(SP-P2301; 도레이사제)를 성막하고, 포토리소그래피에 의해 비아홀(58)과 화소 영역(59)을 개구한 후, 열경화시켜서 게이트 절연층(60)을 형성했다. 그 후, 전자빔 증착법에 의해 금을 성막하고, 에칭에 의해 게이트 전극(61)을 형성함으로써 산화물 TFT 어레이로 했다.

[0597] 상술한 실시예 1 기재의 방법에 의해, 조성물 1을 산화물 TFT 어레이 상에 도포 및 프리베이크해서 성막하고, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 통해서 패터닝 노광, 현상 및 린스해서 화소영역을 개구한 후, 열경화시켜서 차광성을 갖는 TFT 보호층/화소 분할층(62)을 형성했다. 이상의 방법으로, 폭 70㎛ 및 길이 260㎛의 개구부가, 폭 방향으로 피치 155㎛ 및 길이 방향으로 피치 465㎛로 배치되고, 각각의 개구부가 반사전극을 노출시키는 형상의 화소 분할층을 기판 유효 에리어에 한정해서 형성했다. 또, 이 개구부가 최종적으로 유기 EL 디스플레이의 발광 화소로 된다. 또한, 기판 유효 에리어는 16㎜×16㎜이며, 화소 분할층의 두께는 약 1.0㎛로 형성했다.

[0598] 다음에, 상술한 (13) 기재의 방법으로, 정공 주입층으로서 화합물(HT-1), 정공 수송층으로서 화합물(HT-2), 호스트 재료로서 화합물(GH-1), 도펀트 재료로서 화합물(GD-1), 전자 수송 재료로서 화합물(ET-1)과 화합물(LiQ)을 이용하여 유기 EL 발광층(63)을 형성했다. 그 후, 증착법에 의해, MgAg(마그네슘/은=10/1(체적비))를 10㎚ 성막하고, 에칭에 의해 제 2 전극으로서 투명전극(64)을 형성했다. 이어서, 저습 질소 분위기 하, 유기 EL 시일재(스트라이크본드(등록상표) XMF-T; 미츠이 카가쿠사제)를 이용하여 밀봉막(65)을 형성했다. 또한, 무알칼리 유리 기판(66)을 밀봉막 상에 접합하고, 1매의 기판 상에 5㎜×5㎜의, 편광층을 갖지 않는 톱 에미션형 유기 EL 디스플레이를 4개 제작했다. 또, 여기에서 말하는 막두께는, 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다.

[0599] (발광 특성 평가)

[0600] 상술한 방법으로 제작한 유기 EL 디스플레이를, 10㎃/㎠로 직류 구동으로 발광시켜, 외광을 화소 분할층부에 조사했을 경우의 휘도(Y'), 외광을 조사하지 않을 경우의 휘도(Y_0)를 측정했다. 외광 반사 저감의 지표로서, 콘트라스트를 하기 식에 의해 산출했다.

[0601] 콘트라스트=Y_0/Y'.

[0602] 하기와 같이 판정하여, 콘트라스트가 0.80 이상으로 되는 A+, A, 및 B를 합격으로 하고, 콘트라스트가 0.90 이상으로 되는 A+ 및 A를 외광 반사 저감효과 양호로 하고, 콘트라스트가 0.95 이상으로 되는 A+를 외광 반사 저감효과 우수로 했다. 상술한 방법으로 제작한 유기 EL 디스플레이는, 콘트라스트가 0.90이며, 외광 반사 저감이 가능한 것을 확인했다.

[0603] A+: 콘트라스트가 0.95 이상

[0604] A: 콘트라스트가 0.90 이상 또한 0.95 미만

[0605] B: 콘트라스트가 0.80 이상 또한 0.90 미만

[0606] C: 콘트라스트가 0.70 이상 또한 0.80 미만

[0607] D: 콘트라스트가 0.50 이상 또한 0.70 미만

[0608] E: 콘트라스트가 0.50 미만.

부호의 설명

[0609] 1 : 유리 기판

2 : TFT

3 : TFT 평탄화용의 경화막

4, 56 : 반사전극

5a : 프리베이크막

5b : 경화 패턴

6 : 마스크

7 : 활성 화학선

8 : EL 발광층

9, 64 : 투명전극

10 : 평탄화용의 경화막

11 : 커버 유리

34 : 후막부

35a, 35b, 35c : 박막부

36a, 36b, 36c, 36d, 36e : 경화 패턴의 단면에 있어서의 경사변

37 : 하지의 기판의 수평변

47, 53, 66 : 무알칼리 유리 기판

48 : 제 1 전극

49 : 보조전극

50 : 절연층

51 : 유기 EL층

52 : 제 2 전극

54 : 소스 전극

55 : 드레인 전극

57 : 산화물 반도체층

58 : 비아홀

59 : 화소영역

60 : 게이트 절연층

61 : 게이트 전극

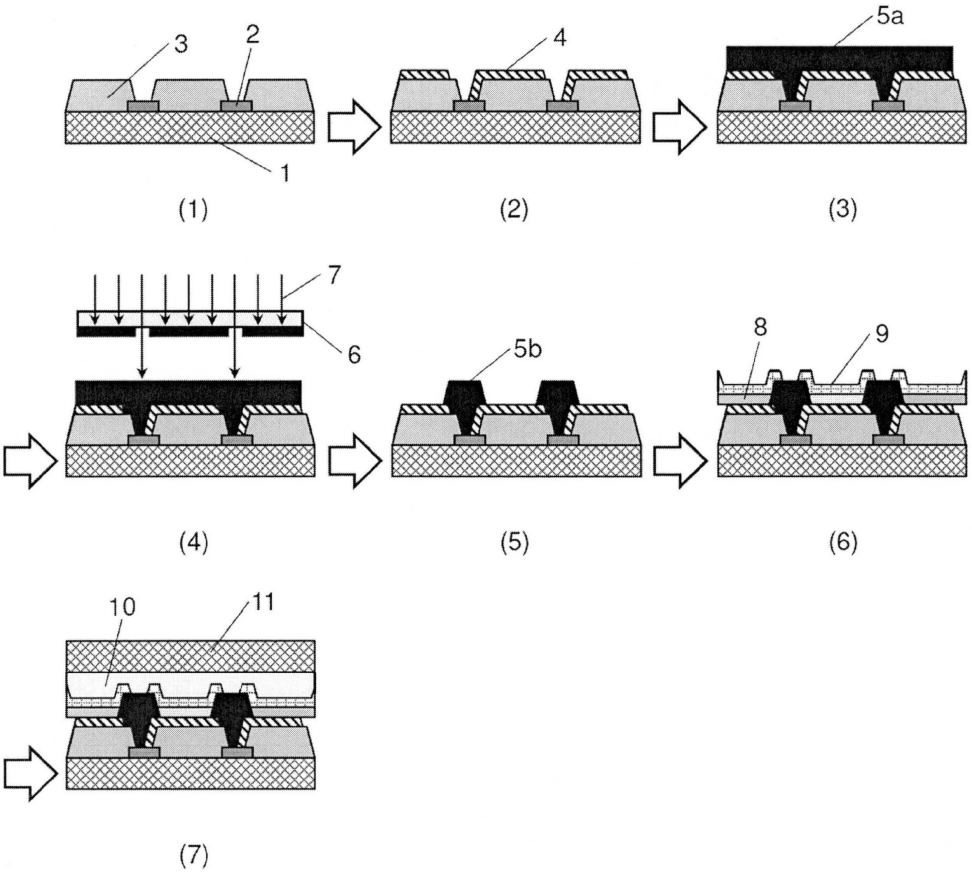
62 : TFT 보호층/화소 분할층

63 : 유기 EL 발광층

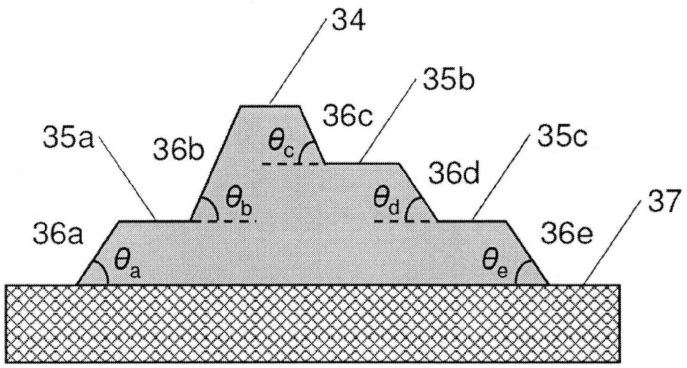
65 : 밀봉막

도면

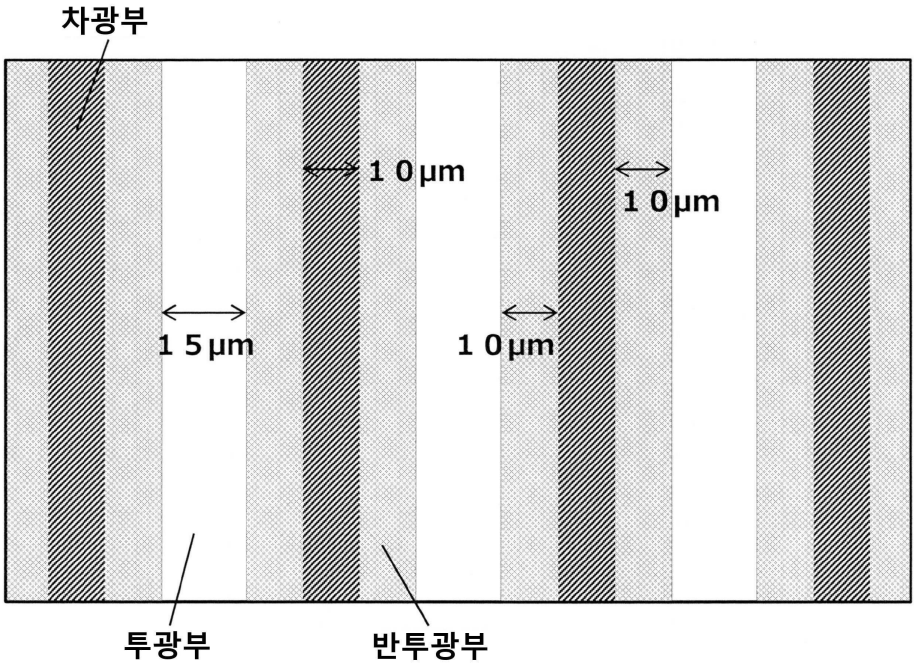
도면1


3
2
1
(1)
4
(2)
5a
(3)
7
6
(4)
5b
(5)
8
9
(6)
10
11
(7)

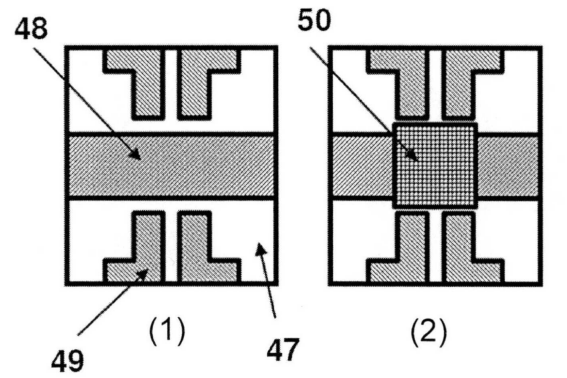
도면2

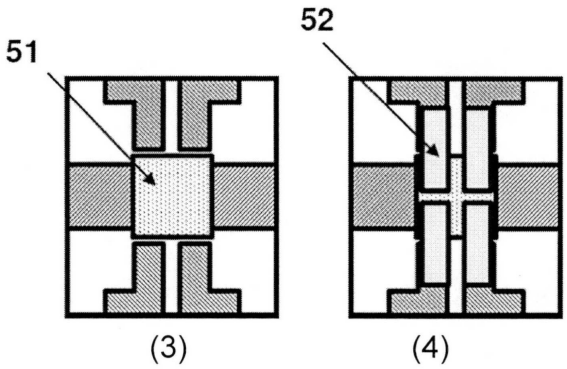

34
35b
36c
35a
36b
θc
35c
36d
θb
θd
37
36a
36e
θa
θe

도면3



도면4





도면5

