



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0026119
(43) 공개일자 2008년03월24일

- (51) Int. Cl.
C08L 33/04 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01) *G02F 1/1339* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *C08J 9/26* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7030257
(22) 출원일자 2007년12월26일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년12월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/310786
국제출원일자 2006년05월30일
- (87) 국제공개번호 WO 2006/129665
국제공개일자 2006년12월07일
- (30) 우선권주장
JP-P-2005-00157954 2005년05월30일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
세키스이가카쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시텐마 2쥬메 4-4
- (72) 발명자
스에자키 미노루
일본 오사카후 미시마군 시마모토쥬 하쿠야마 2-1
세키스이가카쿠고교가부시키가이샤 나이
니시무라 요시오
일본 오사카후 미시마군 시마모토쥬 하쿠야마 2-1
세키스이가카쿠고교가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

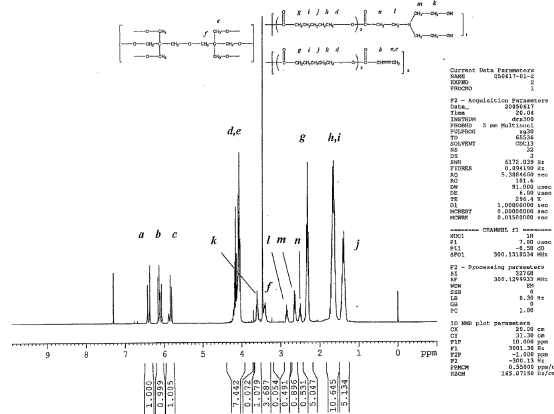
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물, 칼럼 스페이서 및액정 표시 소자

(57) 요약

본 발명은, 우수한 현상성 및 용해성을 가지고, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이서의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

대표도



(72) 발명자

다카하시 도루

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠교가부시킴이샤 나이

고바야시 사야카

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠교가부시킴이샤 나이

마츠쿠보 다츠야

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠교가부시킴이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00183217 2005년06월23일 일본(JP)

JP-P-2005-00224004 2005년08월02일 일본(JP)

JP-P-2005-00228629 2005년08월05일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서,

상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 3

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서,

상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 혹은, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트를 옥사이드 변성한 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 6

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서,

상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 8

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광반응 개시제를 함

유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서,

상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 또는, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트를 락톤 변성한 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 11

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서,

상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 혹은, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트를 락톤 변성 및 옥사이드 변성한 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 14

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서,

상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 분자 내에 1 이상의 카르복실기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 카르복실기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성

수지 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성한 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 혹은, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트에, 카르복실기를 갖는 화합물을 부가시킨 화합물인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 추가로 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에, 카르복실기와 티올기를 갖는 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물에, 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물 및/또는 산 무수물이 부가 반응되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 21

제 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

추가로, 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물.

청구항 22

제 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 항 또는 제 20 항에 기재된 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

25°C 에서의 15% 압축시의 탄성 계수가 0.2~1.0GPa 인 것을 특징으로 하는 칼럼 스페이서.

청구항 24

제 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 항 또는 제 20 항에 기재된 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물, 또는, 제 22 항 혹은 제 23 항에 기재된 칼럼 스페이스를 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 우수한 현상성 및 용해성을 가지고, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이스의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이스를 형성할 수 있는 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이스의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이스를 형성할 수 있음과 함께, 저온 발포를 발생시키지 않고, 중력 불량에 의한 색 편차의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 액정 표시 소자를 얻을 수 있는 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물, 그 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이스 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 일반적으로, 액정 표시 소자는, 2 개의 유리 기관의 간격을 일정하게 유지하기 위한 스페이스를 구비하고, 이들 외에 투명 전극이나 편광판 및 액정 물질을 배향시키는 배향층 등으로 구성되어 있다. 현재 스페이스로는, 주로 입자 직경이 수 μm 정도의 미립자 스페이스가 사용되고 있다. 그러나, 종래의 액정 표시 소자의 제조 방법에서는, 유리 기관 상에 미립자 스페이스를 랜덤하게 산포하고 있는 점에서, 화소부 내에 미립자 스페이스가 배치되는 경우가 있었다. 화소부 내에 미립자 스페이스가 있으면, 스페이스 주변의 액정 배향의 흐트러짐으로 인해 광이 누설되어 화상의 콘트라스트가 저하되거나 하는 등, 화상 품질을 저하시키는 경우가 있다는 문제가 있다. 이에 대하여, 미립자 스페이스가 화소부에 배치되지 않은 미립자 스페이스의 배치 방법이 여러 가지 검토되고 있지만, 모두 조작성이 번잡하고 실용성이 부족한 것이었다.
- <3> 또, 최근, 액정 표시 소자의 생산성을 향상시키기 위해서, 원 드롭 필 (One Drop Fill Technology : ODF 법) 이 제안되어 있다. 이 방법은, 유리 기관의 액정 봉입면 상에, 소정량의 액정을 적하시키고, 다른 일방의 액정 패널용 기관을 진공 하에서 소정의 셀 갭을 유지할 수 있는 상태에서 대치시켜, 부착시킴으로써 액정 표시 소자를 제조하는 방법이다. 이 방법에 의하면, 종래의 방법에 비해 액정 표시 소자가 대면적화되고, 셀 갭이 협소화되어도, 액정의 봉입이 용이한 점에서, 향후는 ODF 법이 액정 표시 소자의 제조 방법의 주류가 될 것으로 생각된다.
- <4> 그러나, ODF 법에 있어서 미립자 스페이스를 사용하면, 액정의 적하시, 또는, 대향 기관의 부착시에 산포된 미립자 스페이스가 액정의 유동과 함께 흐르게 되어, 기관 상에 있어서의 미립자 스페이스의 분포가 불균일해지는 문제가 발생한다. 미립자 스페이스의 분포가 불균일해지면, 액정 셀의 셀 갭에 편차가 생겨 액정 표시에 색 불균일이 발생된다는 문제가 있었다.
- <5> 이에 대하여, 종래의 미립자 스페이스 대신에, 액정 기관 상에 포토리소그래프의 수법에 따라 셀 갭을 균일 유지하기 위한 오목형 패턴을 형성한 칼럼 스페이스가 제안되어, 실용화되도록 되고 있다 (예를 들어, 특허 문헌 1, 특허 문헌 2 등).
- <6> 이러한 칼럼 스페이스를 사용하면, 화소부 내에 스페이스가 배치되는 문제나, ODF 법에 있어서 스페이스 불균일이 발생하는 문제를 해결할 수 있다.
- <7> 또, 종래의 칼럼 스페이스용 수지 조성물로 이루어지는 칼럼 스페이스를 사용하여 ODF 법에 의해 제조된 대형 액정 표시 소자에 있어서는, 표시 장치의 사용 중에 액정 셀 내의 액정이 하방으로 유동함으로써, 표시 패널의 상반면과 하반면에 있어서 색 불균일이 발생하는 「중력 불량」이라고 불리는 결함이 발생하는 경우가 있어, 큰 문제가 되고 있었다. 이 「중력 불량」의 현상은, 백라이트로부터 발생하는 열에 의해 액정 셀 내의 액정이 팽창되어 셀 갭을 밀어 확장되고, 그 때에 칼럼 스페이스로부터 기관이 떠버려, 이 스페이스에 의해 유지되지 않게 된 체적분의 액정이 중력에 의해 하방으로 유동됨으로써 발생된다고 생각된다.
- <8> 이러한 「중력 불량」을 해소하기 위해서는, 백라이트로부터 발생하는 열에 의해 액정 셀 내의 액정이 팽창되어

셀 갭을 밀어 확장할 때에, 일단 압축되어 있던 칼럼 스페이서를 압축 변형으로부터의 탄성 회복에 의해 셀 갭의 변화에 추종할 수 있도록 하고, 기판과 칼럼 스페이서 사이에 간극이 생기지 않도록 하면 해결할 수 있다고 생각된다.

<9> 그러나, 종래의 방법에서는, 칼럼 스페이서에 높은 변형 회복력을 갖게 하기 위해서는, 칼럼 스페이서를 형성하는 수지를 고도로 가교하여 압축시에 소성 변형을 잘 발생하지 않도록 할 필요가 있는 바, 이러한 고도의 가교 구조를 갖는 수지는 일반적으로 압축 탄성률이 높고, 딱딱해져 버리는 경향이 있다. 이러한 딱딱한 수지에 의해 칼럼 스페이서를 형성했을 경우에는, 칼럼 스페이서를 압축 변형시키는 과정에 있어서 큰 압력이 필요하고, 얻어진 액정 표시 소자에 있어서는, 압축된 칼럼 스페이서에 의한 액정 셀을 밀어 확장하고자 하는 큰 힘을 내포하게 된다. 이러한 칼럼 스페이서가 액정 셀을 밀어 확장하고자 하는 힘이 큰 경우, 저온시에 액정 셀 내의 액정의 체적 수축이 일어나면 액정 셀 내의 내압이 급격하게 저하되어 기포가 발생하는 「저온 발포」라는 현상을 일으켜 버린다는 문제가 있었다.

<10> 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 2001-91954호

<11> 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2002-251007호

발명의 상세한 설명

<12> 발명의 개시

<13> 발명이 해결하고자 하는 과제

<14> 본 발명은, 상기 현상항을 감안하여, 우수한 현상성 및 용해성을 가지고, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이서의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이서의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있음과 함께, 저온 발포를 발생시키지 않고, 중력 불량에 의한 색 편차의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 액정 표시 소자를 얻을 수 있는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물, 그 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<15> 과제를 해결하기 위한 수단

<16> 본 발명 1 은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

<17> 또, 본 발명 2 는, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

<18> 또, 본 발명 3 은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

<19> 또, 본 발명 4 는, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

<20> 또, 본 발명 5 는, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

<21> 또, 본 발명 6 은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과,

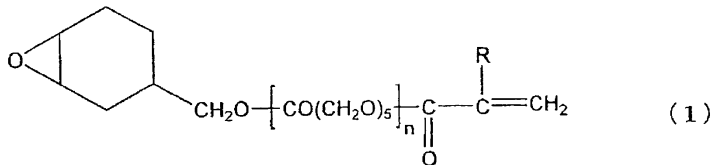
광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 분자 내에 1 이상의 카르복실기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.

- <22> 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.
- <23> 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 칼럼 스페이서용 경화성 수지로서, 특정 구조의 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 병용함으로써, 칼럼 스페이서의 패턴 형성시의 해상성이 우수하고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있음과 함께, 우수한 유연성과 높은 압축 회복 특성을 갖는 칼럼 스페이서를 얻을 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 이러한 본 발명의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서에 의하면, 가열시의 액정 팽창에 의한 「중력 불량」과, 저온시의 액정 수축에 의한 「저온 발포」를 동시에 억제할 수 있고, 또, 포토리소그래프의 수법에 의해 칼럼 스페이서가 되는 패턴 형성할 때에, 현상 잔재를 발생시키지 않고, 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <24> 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유한다.
- <25> 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지에 있어서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이다.
- <26> 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (이하, 본 발명 1 에 관련되는 중합성 화합물이라고도 한다) 로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 (이하, 본 발명 1 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트라고도 한다) 인 것이 바람직하다. 이러한 본 발명 1 에 관련되는 중합성 화합물을 함유하는 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 그 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서가 압축 변형으로부터의 회복성이 우수한 것이 되고, 이러한 칼럼 스페이서를 사용하여 제조한 액정 표시 소자에 가열시의 액정 팽창에 의한 「중력 불량」과, 저온시의 액정 수축에 의한 「저온 발포」를 동시에 억제할 수 있고, 또, 포토리소그래프의 수법에 의해 칼럼 스페이서가 되는 패턴 형성할 때에, 현상 잔재를 발생시키지 않고, 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <27> 또한, 본 명세서에 있어서, 「옥사이드 변성」이란, 상기 본 발명 1 에 관련되는 중합성 화합물이 상기 본 발명 1 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트인 경우, (메트)아크릴레이트 화합물의 알코올 유래 부위와 (메트)아크릴로일기 사이에, 옥사이드의 개환체 구조 및/또는 개환 중합체 구조가 도입되는 것을 의미한다. 또, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- <28> 상기 옥사이드로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 1,2-부틸렌옥사이드, 2,3-부틸렌옥사이드, 1,3-부틸렌옥사이드, 옥세탄, 테트라히드로푸란, 3-메틸테트라히드로푸란, 스티렌옥사이드, α-올레핀옥사이드, 에피클로로히드린 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드가 바람직하게 사용된다. 이들의 옥사이드는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <29> 상기 본 발명 1 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 히드록시피발린산 네오펜틸글리콜에스테르 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트 등의 2 관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성한 화합물 ; 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성한 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 에틸렌옥사이드 변성 및/또는 프로필렌옥사이드 변성한 화합물은, 중합 반응의 진행이 빠르고, 노광 감도를 향상시키기 용이한 점에서 특히 바람직하다. 이들의 본 발명 1 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

- <30> 상기 본 발명 1 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트의 옥사이드 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 $0.5n$ 몰, 바람직한 상한은 $10n$ 몰이다. $0.5n$ 몰 미만이면, 현상시의 해상성, 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, $10n$ 몰을 초과하면, 알칼리 현상액에 대한 친화성이 높아지고, 팽윤에 의한 해상성의 저하가 발생되기 쉬워진다. 보다 바람직한 하한은 $1n$ 몰, 보다 바람직한 상한은 $5n$ 몰이다.
- <31> 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성하여 본 발명 1 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트를 합성하는 구체적인 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 다가 알코올과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 옥사이드 변성 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- <32> 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 본 발명 1 에 관련되는 중합성 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 고형분에 대해, 바람직한 하한은 20 중량% 이며, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 20 중량% 미만이면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있고, 90 중량% 를 초과하면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 40 중량% 이며, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- <33> 또, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 본 발명 1 에 관련되는 중합성 화합물에 추가하여, 반응성, 현상성 등을 조정하기 위해서, 옥사이드 변성되지 않은 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (이하, 간단하게 중합성 불포화 결합 함유 화합물이라고도 한다) 을, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성을 손상시키지 않는 범위에서 병용해도 된다.
- <34> 상기 중합성 불포화 결합 함유 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 2 관능인 것으로는, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,4 부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 히드록시피발린산 네오펜틸글리콜에스테르디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트; 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <35> 또, 3 관능 이상인 것으로는, 예를 들어, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- <36> 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 상기 중합성 불포화 결합 함유 화합물을 함유하는 경우, 그 배합량으로는 특별히 한정되지 않지만, 상기 본 발명 1 에 관련되는 중합성 화합물과의 합계량의 40 중량% 미만인 것이 바람직하다. 40 중량% 를 초과하면, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이 손상되고, 중력 불량 및 저온 발포의 억제 효과가 저하되는 경우가 있다. 보다 바람직한 상한은 30 중량% 이다.
- <37> 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 함유한다.
- <38> 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 카르복실기를 함유하는 알칼리 가용성 카르복실기 함유 고분자 화합물인 것이 바람직하다. 상기 알칼리 가용성 카르복실기 함유 고분자 화합물로는, 예를 들어, 카르복실기 함유 단관능 불포화 화합물과 에폭시기와 같은 반응성의 관능기를 갖는 단관능 화합물과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 공중합한 공중합체 (이하, 간단하게 공중합체라고도 한다) 등을 들 수 있다. 또, 예를 들어, 다이셀 화학사 제조 「사이크로마 P」 등의 시판되는 것을 사용해도 된다.
- <39> 상기 카르복실기 함유 단관능 불포화 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있다.

<40> 상기 에폭시기를 갖는 단관능 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, α-에틸아크릴산 글리시딜, α-n-프로필아크릴산 글리시딜, α-n-부틸아크릴산 글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-6,7-에폭시헥틸, 메타크릴산-6,7-에폭시헥틸, α-에틸아크릴산-6,7-에폭시헥틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 하기 일반식 (1) 로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헥틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르 및 p-비닐벤질글리시딜에테르는, 공중합 반응성 및 얻어지는 칼럼 스페이서의 강도를 높이는 점에서 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

<41> [화학식 1]



<42>

<43> 식 (1) 중, R 은, 수소 원자 또는 탄소수 1~5 의 알킬기를 나타내고, n 은, 0~10 의 정수이다.

<44> 또, 상기 공중합체로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 알킬에스테르, 메틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 알킬에스테르 ; 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 고리형 알킬에스테르 ; 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 고리형 알킬에스테르 ; 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 아릴에스테르 ; 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 아릴에스테르 ; 말레산 디에틸, 푸말산 디에틸, 이타콘산 디에틸 등의 디카르복실산 디에스테르 ; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬에스테르 ; 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, p-메톡시스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산 비닐, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.

그 중에서도, 스티렌, t-부틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, p-메톡시스티렌, 2-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1,3-부타디엔 등이 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성 면에서 바람직하다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

<45> 상기 공중합체에 있어서, 카르복실기 함유 단관능 불포화 화합물에서 기인하는 성분비의 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 40 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 알칼리 가용성을 부여하는 것이 곤란하고, 40 중량% 를 초과하면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때 현상시의 팽윤이 현저하여, 칼럼 스페이서 패턴의 형성이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 15 중량%, 보다 바람직한 상한은 30 중량% 이다.

<46> 상기 공중합체의 중량 평균 분자량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 3000, 바람직한 상한은 10 만이다. 3000 미만이면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때의 현상성이 저하되는 경우가 있고, 10 만을 초과하면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때의 해상도가 저하되는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5000, 보다 바람직한 상한은 5 만이다.

<47> 상기 카르복실기 함유 단관능 불포화 화합물과 불포화 이중 결합이나 에폭시기와 같은 반응성의 관능기를 갖는 단관능 화합물을 공중합하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 라디칼 중합 개시제 및 필요에 따라 분자량 조절제를 사용하여, 괴상 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 분산 중합, 유화 중합 등의 중래 공지된 방법에 의해 중합하는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 용액 중합이 바람직하다.

<48> 용액 중합법에 의해 상기 공중합체를 제조하는 경우의 용매로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 글리콜 등의 지방족 알코올류 ; 셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류 ; 카르비톨, 부틸카르비톨 등의 카르비

톨류 ; 아세트산 셀로솔브, 아세트산 카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트등의 에스테르류 ; 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 ; 테트라히드로푸란 등의 고리형 에테르, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 디메틸술폰, 디메틸포름아미드 등의 극성을 갖는 유기 용제 등을 사용할 수 있다.

<49> 또, 현탁 중합, 분산 중합, 유화 중합 등의 비수계의 분산 중합에 의해 상기 공중합체를 제조하는 경우의 매체로는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 시클로헥산 등 액상의 탄화수소나, 그 외의 비극성의 유기 용제 등을 사용할 수 있다.

<50> 상기 공중합체를 제조하는 경우에 사용하는 라디칼 중합 개시제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 과산화물, 아조 개시제 등의 종래 공지된 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다.

<51> 상기 라디칼 중합 개시제의 사용량으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기 공중합체의 전체 단량체 성분 100 중량부에 대하여 바람직한 하한은 0.001 중량부, 바람직한 상한은 5.0 중량부이며, 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 3.0 중량부이다.

<52> 상기 분자량 조절제로는, 예를 들어, α-메틸스티렌 다이머, 메르캅단계의 연쇄 이동제 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 탄소수 8 이상의 긴사슬 알킬 메르캅탄은 악취나 착색이 적은 점에서 바람직하다.

<53> 본 발명 1 의 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 80 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이스를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이스의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있고, 80 중량% 를 초과하면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이스의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 60 중량% 이다.

<54> 본 발명 1 의 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물은, 광 반응 개시제를 함유한다.

<55> 상기 광 반응 개시제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 벤조인, 벤조페논, 벤질, 티옥산톤 및 이들의 유도체 등, 종래 공지된 광 반응 개시제를 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 벤조인메틸에테르, 벤조인메틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 미힐러케톤, (4-(메틸페닐티오)페닐)페닐메타논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-(4-(2-히드록시에톡시)-페닐)-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-메틸-1(4-메틸티오)페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤 등을 들 수 있다.

<56> 또, 예를 들어, 2-(4-메틸벤질)-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-(4-에틸벤질)-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-(4-이 프로필벤질)-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 등도 바람직하게 사용되고, 이들의 시판품으로는, 예를 들어, 「이르가큐어 369」, 「이르가큐어 379」(치바 스펙셜티 케미컬즈사 제조) 등을 들 수 있다.

<57> 또한, 예를 들어, 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판], 1-[4-(4-벤조일페닐술폰)페닐]-2-메틸-2-(4-메틸페닐술폰)프로판-1-온, 2,4-디에틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰, 메틸벤조일포름에이트, 4-페닐벤조페논, 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판, 히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-메틸벤조페논, 2,2'-비스-(2-클로로 페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-2'H<1,2'>비이미다조일, (4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,2'-비스(o-700페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등, 1-[9-에틸-6-벤조일-9.H.-카르바졸-3-일]-옥탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸 벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(1,3,5-트리메틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-아세테이트등의 옥심 에스테르 화합물이 바람직하게 사용되고, 이러한 옥심 에스테르 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, 「이르가큐

어 OXE02」(치바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 등을 들 수 있다.

- <58> 이들의 광 반응 개시제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <59> 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 광 반응 개시제의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 1 중량% 미만이면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 광 경화되지 않는 경우가 있고, 20 중량% 를 초과하면, 포토리소그래피에 있어서 알칼리 현상할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.
- <60> 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.
- <61> 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이다. 이러한 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물(이하, 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물이라고도 한다)을 함유하는 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 그 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서가 압축 변형으로부터의 회복성이 우수한 것이 되고, 이러한 칼럼 스페이서를 사용하여 제조한 액정 표시 소자에 가열시의 액정 팽창에 의한 「중력 불량」과, 저온시의 액정 수축에 의한 「저온 발포」를 동시에 억제할 수 있고, 또, 칼럼 스페이서의 제조에 사용했을 때에 패턴 형성시의 현상성 및 용해성을 보다 향상시킬 수 있고, 현상 잔재의 발생을 보다 억제할 수 있어, 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <62> 상기 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능(메트)아크릴레이트 화합물(이하, 본 발명 2 에 관련되는 다관능(메트)아크릴레이트라고도 한다)인 것이 바람직하다.
- <63> 상기 본 발명 2 에 관련되는 다관능(메트)아크릴레이트로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트 등의 2 관능(메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성한 화합물 ; 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 3 관능 이상의(메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성한 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3 관능 이상의(메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성한 화합물은, 중합 반응의 진행이 빠르고, 노광 감도를 향상시키기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 이들의 본 발명 2 에 관련되는 다관능(메트)아크릴레이트 화합물은, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <64> 상기 본 발명 2 에 관련되는 다관능(메트)아크릴레이트의 옥사이드 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능(메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 다관능(메트)아크릴레이트 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 0.5n 몰, 바람직한 상한은 10n 몰이다. 0.5n 몰 미만이면, 현상시의 해상성, 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, 10n 몰을 초과하면, 알칼리 현상액에 대한 친화성이 높아지고, 팽윤에 의한 해상성의 저하가 발생되기 쉬워진다. 보다 바람직한 하한은 1n 몰, 보다 바람직한 상한은 5n 몰이다.
- <65> 이러한 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지에 있어서, 상기 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물은, 예를 들어, 3 가 이상의 알코올과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 옥사이드 변성 알코올에 대해, 수산기를 잔존시키면서 2 이상의 중합성 불포화 결합을 생성하는 비올로(메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 ; 3 가 이상의 알코올과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 옥사이드 변성 알코올과(메트)아크릴산을 에스테르화 반응시켜, 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물을 얻은 후, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을, 2 이상의 중합성 불포화 결합을 잔존하는 비올로 반응시킴으로써 수산기를 도입하는 방법 등에 의해 바람직하게 얻을 수 있다.
- <66> 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리

톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 옥사이드 변성한 화합물 등을 들 수 있다.

- <67> 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 모노에탄올아민, n-프로판올아민, 이소프로판올아민, 디에탄올아민, 디이소프로판올아민 등을 들 수 있다.
- <68> 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시켜, 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물을 제조하는 경우, 이른바 마이클 부가 반응에 의해, 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 불포화 2 중 결합 부분에, 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 아미노기가 부가된다.
- <69> 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 마이클 부가 반응에 있어서는, 무용매 혹은 용매로 희석한 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을, 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 중에 교반 하면서 천천히 적하시키는 방법이 바람직하게 사용된다.
- <70> 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 희석하는 용매로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 그 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물은 반응하지 않고, 또한, 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물, 및, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물과 상용성이 있는 것이 적절하게 선택된다. 바람직하게는, 비점이 64~200℃ 인 수용성의 용매이다.
- <71> 또, 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 중에 적하할 때의 용매에 있어서의 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 농도로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한이 5 중량%, 바람직한 상한이 30 중량% 이며, 보다 바람직한 하한은 10 중량%, 보다 바람직한 상한은 20 중량% 이다.
- <72> 상기 마이클 부가 반응은, 상온, 무촉매의 조건 하에서도 신속하게 진행되는데, 필요에 따라 촉매를 사용하여 실시해도 되고, 상온 내지 80℃ 정도의 온도 범위에서 가열하여 실시해도 된다.
- <73> 상기 촉매로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알칼리 금속의 알코올레이트, 주석이나 티탄 등의 유기 금속 화합물, 금속 수산화물, 3 급 아민 등을 들 수 있다.
- <74> 또, 상기 마이클 부가 반응의 반응 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 시간, 바람직한 상한은 10 시간 정도이며, 보다 바람직한 하한은 3 시간, 보다 바람직한 상한은 7 시간 정도이다.
- <75> 상기 마이클 부가 반응에 사용하는 반응 용매로는 특별히 한정되지 않지만, 상기 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물, 그리고, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기와 반응하지 않고, 이들 원료를 균일하게 용해할 수 있는 수용성의 용매인 것이 바람직하다.
- <76> 구체적으로는, 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, tert-부틸알코올, N-메틸 피롤리돈, ε-카프로락탐, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-(메톡시메톡시)에탄올, 2-이소프로폭시에탄올, 2-이소펜틸옥시에탄올, 2-부톡시에탄올, 푸르푸릴알코올, 테트라히드로푸르푸릴알코올, 테트라히드로푸란, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린에테르류, 글리세린모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로피란, 트리옥산, 디옥산, 1,2,6-헥산트리올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2-부텐-1,4-디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 프로파길알코올, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N-에틸모르폴린, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등을 들 수 있다.
- <77> 또, 상기 마이클 부가 반응에 있어서는, 중합 금지제를 사용하는 것이 바람직하다.
- <78> 상기 중합 금지제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, p-벤조퀴논 등의 퀴논 유도체, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 등의 페놀 유도체 등, 종래 공지된 것을 들 수 있다.
- <79> 상기 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물의 수산기 양으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 5mgKOH/g, 바람직한 상한은 200mgKOH/g 이다. 5mgKOH/g 미만이면, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 현상성 등에 충분한 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 200mgKOH/g 를 초과하면, 겔화 등의 문제

가 발생되기 쉬워진다. 보다 바람직한 하한은 10mgKOH/g, 보다 바람직한 상한은 50mgKOH/g 이다.

- <80> 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 고형분에 대해, 바람직한 하한은 20 중량% 이며, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 20 중량% 미만이면, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있고, 90 중량% 를 초과하면, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 40 중량% 이며, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- <81> 또, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물과 동일하게, 상기 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물에 추가하여 중합성 불포화 결합 함유 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- <82> 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 함유한다.
- <83> 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 알칼리 가용성 고분자 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.
- <84> 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 80 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있고, 80 중량% 를 초과하면, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 60 중량% 이다.
- <85> 또, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 광 반응 개시제를 함유한다.
- <86> 상기 광 반응 개시제로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 광 반응 개시제와 동일한 것을 들 수 있다.
- <87> 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 광 반응 개시제의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 1 중량% 미만이면, 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 광 경화되지 않는 경우가 있고, 20 중량% 를 초과하면, 포토리소그래피에 있어서 알칼리 현상할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.
- <88> 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.
- <89> 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이다.
- <90> 이러한 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (이하, 본 발명 3 에 관련되는 중합성 화합물이라고도 한다) 을 함유하는 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 그 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서가 압축 변형으로부터의 회복성이 우수한 것이 되고, 이러한 칼럼 스페이서를 사용하여 제조된 액정 표시 소자에 가열시의 액정 팽창에 의한 「중력 불량」 과, 저온시의 액정 수축에 의한 「저온 발포」 를 동시에 억제할 수 있고, 또, 포토리소그래프의 수법에 의해 칼럼 스페이서가 되는 패턴 형성할 때에, 현상 잔재를 발생시키지 않고, 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <91> 상기 본 발명 3 에 관련되는 중합성 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 (이하, 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트라고도 한다)

인 것이 바람직하다.

- <92> 또한, 본 명세서에 있어서, 락톤 변성이란, 상기 본 발명 3 에 관련되는 중합성 화합물이 상기 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트인 경우, (메트)아크릴레이트 화합물의 알코올 유래 부위와 (메트)아크릴로일기 사이에, 락톤의 개환체 또는 개환 중합체가 도입되는 것을 의미한다.
- <93> 상기 락톤으로는 특별히 한정되지 않지만, 카프로락톤이 바람직하게 사용된다. 상기 카프로락톤으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, ϵ -카프로락톤, δ -카프로락톤, γ -카프로락톤 등을 들 수 있고, 그 중에서도, ϵ -카프로락톤이 바람직하다. 또, 상기 카프로락톤 이외의 락톤으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, δ -발레로락톤, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, β -프로피오락톤 등을 들 수 있다. 이들 락톤은, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <94> 상기 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서 설명한 2 관능 (메트)아크릴레이트 화합물이나, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성 및 옥사이드 변성한 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성 및 옥사이드 변성한 화합물은, 중합 반응의 진행이 빠르고, 노광 감도를 향상시키기 쉬운 점에서 특히 바람직하다.
- <95> 상기 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <96> 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트의 락톤 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 $0.5n$ 몰, 바람직한 상한은 $5n$ 몰이다. $0.5n$ 몰 미만이면, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이 불충분해지는 경우가 있고, $5n$ 몰을 초과하면, 칼럼 스페이서를 제조할 때의 노광시의 반응성이 저하되어, 제조되는 칼럼 스페이서의 패터닝이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 $1n$ 몰, 보다 바람직한 상한은 $3n$ 몰이다.
- <97> 또, 상기 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트의 옥사이드 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 $0.5n$ 몰, 바람직한 상한은 $4n$ 몰이다. $0.5n$ 몰 미만이면, 현상시의 해상성, 용해성이 불충분해지는 경우가 있고, $5n$ 몰을 초과하면, 칼럼 스페이서를 제조할 때의 노광시의 반응성이 저하되어, 제조되는 칼럼 스페이서의 패터닝이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 $1n$ 몰, 보다 바람직한 상한은 $3n$ 몰이다.
- <98> 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성 및 옥사이드 변성하여 본 발명 3 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트를 합성하는 구체적인 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 다가 알코올과 락톤 및 옥사이드를 반응시켜, 락톤 변성 및 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 락톤 변성 및 옥사이드 변성 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성한 후, 다가 알코올과 옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 옥사이드 변성 다가 알코올과 에스테르화 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- <99> 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 본 발명 3 에 관련되는 중합성 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 고형분에 대해, 바람직한 하한은 20 중량% 이며, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 20 중량% 미만이면, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있고, 90 중량% 를 초과하면, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 40 중량% 이며, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- <100> 또, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물과 동일하게, 상기 본 발명 3 에 관련되는 중합성 화합물에 추가하여, 중합성 불포화 결합 함유 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- <101> 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 함유한다.

- <102> 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 알칼리 가용성 고분자 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.
- <103> 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 80 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있고, 80 중량% 를 초과하면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 60 중량% 이다.
- <104> 또, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 광 반응 개시제를 함유한다.
- <105> 상기 광 반응 개시제로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 광 반응 개시제와 동일한 것을 들 수 있다.
- <106> 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 광 반응 개시제의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 1 중량% 미만이면, 본 발명 3 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 광 경화되지 않는 경우가 있고, 20 중량% 를 초과하면, 포토리소그래피에 있어서 알칼리 현상할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.
- <107> 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.
- <108> 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이다.
- <109> 이러한 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (이하, 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물이라고도 한다) 을 함유하는 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 칼럼 스페이서의 제조에 사용했을 때에, 가열시의 액정 팽창에 의한 「중력 불량」 과, 저온시의 액정 수축에 의한 「저온 발포」 를 동시에 억제할 수 있고, 또, 포토리소그래프 수법에 의해 칼럼 스페이서가 되는 패턴 형성할 때에, 현상 잔재를 발생시키지 않고, 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <110> 상기 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 락톤 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 (이하, 본 발명 4 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트라고도 한다) 인 것이 바람직하다.
- <111> 상기 본 발명 4 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트 등의 2 관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성한 화합물 ; 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성한 화합물 등을 들 수 있다.
그 중에서도, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성시킨 화합물은, 중합 반응의 진행이 빠르고, 노광 감도를 향상시키기 쉬운 점에서 특히 바람직하다.
- <112> 이들 본 발명 4 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <113> 상기 본 발명 4 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트의 락톤 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 0.5n 몰, 바람직한 상한은 5n 몰이다. 0.5n 몰 미만이면, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이 불충분해지는 경우가 있고, 5n 몰을 초과하면, 칼럼 스페이서를 제조할 때의 노광시의 반

응성이 저하되어, 제조되는 칼럼 스페이서의 패터닝이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1n 물, 보다 바람직한 상한은 3n 물이다.

- <114> 이러한 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물은, 예를 들어, 3 가 이상의 알코올과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 알코올을 합성한 후, 이 락톤 변성 알코올에 대해, 수산기를 잔존시키면서 2 이상의 중합성 불포화 결합을 생성하는 비율로 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성한 후, 이 락톤 변성 (메트)아크릴산을, 수산기를 잔존시키면서 2 이상의 중합성 불포화 결합을 생성하는 비율로 3 가 이상의 알코올과 에스테르화 반응시키는 방법 ; 3 가 이상의 알코올 및 락톤에 수산기를 잔존시키면서 2 이상의 중합성 불포화 결합을 생성하는 비율로 (메트)아크릴산을 첨가하여 일괄 반응시키는 방법 ; 3 가 이상의 알코올과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 알코올을 합성한 후, 이 락톤 변성 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시켜, 락톤 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물을 얻은 후, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을, 2 이상의 중합성 불포화 결합을 잔존하는 비율로 반응시킴으로써 수산기를 도입하는 방법 등에 의해 바람직하게 얻을 수 있다.
- <115> 상기 락톤 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트등을 락톤 변성한 화합물 등을 들 수 있다.
- <116> 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물은, 상기 서술한 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- <117> 상기 락톤 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시켜 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물을 제조하는 경우, 이른바 마이클 부가 반응에 의해, 상기 락톤 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 불포화 2 중 결합에, 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 아미노기가 부가된다.
- <118> 상기 마이클 부가 반응의 방법, 조건 등에 대하여는, 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물에 있어서 설명한 마이클 부가 반응과 동일한 방법, 조건을 들 수 있다.
- <119> 상기 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물의 수산기량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 5mgKOH/g, 바람직한 상한은 200mgKOH/g 이다. 5mgKOH/g 미만이면, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 현상성 등에 충분한 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 200mgKOH/g 을 초과하면, 겔화 등의 문제가 발생되기 쉬워진다. 보다 바람직한 하한은 10mgKOH/g, 보다 바람직한 상한은 50mgKOH/g 이다.
- <120> 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 고형분에 대해, 바람직한 하한은 20 중량% 이며, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 20 중량% 미만이면, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있고, 90 중량% 를 초과하면, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 40 중량% 이며, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- <121> 또, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물과 동일하게, 상기 본 발명 4 에 관련되는 중합성 화합물에 추가하여, 중합성 불포화 결합 함유 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- <122> 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 함유한다.
- <123> 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 알칼리 가용성 고분자 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.
- <124> 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 80 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있고, 80 중량% 를 초과하면, 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그

래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 60 중량% 이다.

- <125> 또, 본 발명의 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 광 반응 개시제를 함유한다.
- <126> 상기 광 반응 개시제로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 광 반응 개시제와 동일한 것을 들 수 있다.
- <127> 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 광 반응 개시제의 함유량으로는 특별히 한정 되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 1 중량% 미만이면, 본 발명 4 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 광 경화되지 않는 경우가 있고, 20 중량% 를 초과하면, 포토리소그래피 에 있어서 알칼리 현상할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.
- <128> 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유하는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물로서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이다.
- <129> 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이다.
- <130> 이러한 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (이하, 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물이라고도 한다) 을 함유하는 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 칼럼 스페이서의 제조에 사용했을 때에, 가열시의 액정 팽창에 의한 「중력 불량」 과, 저온 시의 액정 수축에 의한 「저온 발포」 를 동시에 보다 바람직하게 억제할 수 있고, 또, 포토리소그래프의 수법에 의해 칼럼 스페이서가 되는 패턴 형성할 때에, 현상 잔재를 발생시키지 않고, 보다 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <131> 상기 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 1 이상의 수산기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 (이하, 본 발명 5 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트라고도 한다) 인 것이 바람직하다.
- <132> 상기 본 발명 5 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트등의 2 관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성 및 옥사이드 변성한 화합물 ; 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성 및 옥사이드 변성한 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성 및 옥사이드 변성시킨 화합물은, 중합 반응의 진행이 빠르고, 노광 감도를 향상시키기 쉬운 점에서 특히 바람직하다.
- <133> 이들의 본 발명 5 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <134> 상기 본 발명 5 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트의 락톤 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 0.5n 몰, 바람직한 상한은 5n 몰이다. 0.5n 몰 미만이면, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이 불충분해지는 경우가 있고, 5n 몰을 초과하면, 칼럼 스페이서를 제조할 때 노광시의 반응성이 저하되어, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴닝이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1n 몰, 보다 바람직한 상한은 3n 몰이다.
- <135> 또, 상기 본 발명 5 에 관련되는 다관능 (메트)아크릴레이트의 옥사이드 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 0.5n 몰, 바람직한 상한은 4n 몰이다. 0.5n 몰 미만이면, 현상시의 해상성, 용해성

이 불충분해지는 경우가 있고, 5n 물을 초과하면, 칼럼 스페이서를 제조할 때 노광시의 반응성이 저하되어, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1n 물, 보다 바람직한 상한은 3n 물이다.

- <136> 이러한 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물은, 예를 들어, 3 가 이상의 알코올과, 락톤 및 옥사이드를 반응시켜, 락톤 변성 및 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 락톤 변성 및 옥사이드 변성 알코올에 대해, 수산기를 잔존시키면서 2 이상의 중합성 불포화 결합을 생성하는 비율로 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성(메트)아크릴산을 합성한 후, 3 가 이상의 알코올과 옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 옥사이드 변성 알코올과 락톤 변성 (메트)아크릴산을, 수산기를 잔존시키면서 2 이상의 중합성 불포화 결합을 생성하는 비율로 에스테르화 반응시키는 방법 ; 3 가 이상의 알코올과, 락톤 및 옥사이드를 반응시켜, 락톤 변성 및 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 락톤 변성 및 옥사이드 변성 알코올에 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응한 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성한 후, 3 가 이상의 알코올과 옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 옥사이드 변성 알코올과 락톤 변성 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시킨 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법 등에 의해 바람직하게 얻을 수 있다.
- <137> 상기 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 락톤 변성 및 옥사이드 변성한 화합물 등을 들 수 있다.
- <138> 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물은, 상기 서술한 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- <139> 상기 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시켜 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물을 제조하는 경우, 이른바 마이클 부가 반응에 의해, 상기 락톤 변성 및 옥사이드 변성된 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 불포화 2 중 결합에, 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 아미노기가 부가된다.
- <140> 상기 마이클 부가 반응의 방법, 조건 등에 대하여는, 본 발명 2 에 관련되는 중합성 화합물에 있어서 설명한 마이클 부가 반응과 동일한 방법, 조건을 들 수 있다.
- <141> 상기 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물의 수산기 양으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 5mgKOH/g, 바람직한 상한은 200mgKOH/g 이다. 5mgKOH/g 미만이면, 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 현상성 등에 충분한 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 200mgKOH/g 를 초과하면, 겔화 등의 문제가 발생되기 쉬워진다. 보다 바람직한 하한은 10mgKOH/g, 보다 바람직한 상한은 50mgKOH/g 이다.
- <142> 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 고형분에 대해, 바람직한 하한은 20 중량% 이며, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 20 중량% 미만이면, 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있고, 90 중량% 를 초과하면, 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 40 중량% 이며, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- <143> 또, 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물과 동일하게, 상기 본 발명 5 에 관련되는 중합성 화합물에 추가하여, 중합성 불포화 결합 함유 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- <144> 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 함유한다.
- <145> 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 알칼리 가용성 고분자 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.
- <146> 본 발명 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물의 함유량으로

는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 80 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 본 발명 5의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있고, 80 중량% 를 초과하면, 본 발명 1의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 60 중량% 이다.

- <147> 또, 본 발명 5의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 광 반응 개시제를 함유한다.
- <148> 상기 광 반응 개시제로는, 상기 서술한 본 발명 1의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 광 반응 개시제와 동일한 것을 들 수 있다.
- <149> 본 발명 5의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 광 반응 개시제의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 1 중량% 미만이면, 본 발명 5의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 광 경화되지 않는 경우가 있고, 20 중량% 를 초과하면, 포토리소그래피에 있어서 알칼리 현상할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.
- <150> 본 발명 6의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과, 알칼리 가용성 고분자 화합물과, 광 반응 개시제를 함유한다.
- <151> 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물은, 분자 내에 1 이상의 카르복실기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는다 (이하, 본 발명 6에 관련되는 중합성 화합물이라고도 한다).
- <152> 상기 본 발명 6에 관련되는 중합성 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴기의 일부에, 카르복실기를 갖는 화합물을 부가 반응시킴으로써 카르복실산을 도입한 (메트)아크릴레이트 화합물 (이하, 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이라고도 한다)인 것이 바람직하다. 이러한 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 함유함으로써, 본 발명 6의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 포토리소그래프의 수법에 의한 패턴 형성시의 노광 감도를 얻기 위해서 필요한 신속한 중합 반응성과 현상시의 해상성을 얻기 위해서 필요한 알칼리 현상액과의 친화성이 우수한 것이 된다.
- <153> 분자 내에 1 이상의 카르복실기와 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물에 대한 카르복실기 변성량으로는, 알칼리 현상액에 신속하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 산가의 바람직한 하한은 5mgKOH/g, 바람직한 상한은 80mgKOH/g 이며, 보다 바람직한 하한은 10mgKOH/g, 보다 바람직한 상한은 50mgKOH/g 이다.
- <154> 상기 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트등을 들 수 있다. 그 중에서도, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 혹은, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트가 바람직하게 사용된다.
- <155> 또, 3 관능 이상의 우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트도 바람직하다. 이러한 우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트로는, 예를 들어, UA-306H, UA-306T, UA-306I (이상, 큐에이샤 화학사 제조), EB9260, EB8210, EB1290, EB1290K, EB5129, EB810, EB450, EB830, EB870, EB1870 (이상 다이셀·사이테크사 제조), M-1960, M-7100, M-8030, M-8060, M-8100, M-8530, M-8560, M-9050 (이상, 토아 합성사 제조) 등을 들 수 있다.
- <156> 이들의 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물은, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <157> 본 발명 6의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 본 발명 6에 관련되는 중합성 화합물이 상

기 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물인 경우, 중합 반응의 진행이 빠르고, 노광 감도를 향상시키기 쉬운 점에서, 분자 내의 (메트)아크릴기 수의 바람직한 하한은 3 이다. 또, 상기 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 분자 내의 카르복실기의 바람직한 상한은 2 이다. 3 이상이면, 현상액에 대한 용해성·팽윤성이 높아져, 예를 들어, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 칼럼 스페이서 용도에 사용했을 때에 현상 패턴의 박리나, 팽윤성에 의한 해상도의 저하가 발생되기 쉬워진다.

- <158> 상기 카르복실기를 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 티오 살리실산, 메르캅토아세트산, 메르캅토숙신산, 3-메르캅토프로피온산 등의 카르복실기와 티올기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- <159> 상기 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 얻는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 서술한 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴기에, 티오살리실산 등의 티올기와 카르복실기를 갖는 화합물을, 엔-티올 반응에 의해 부가하는 방법 등을 들 수 있다.
- <160> 또, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 서술한 본 발명 6 에 관련되는 중합성 화합물은, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 바람직하다. 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 경화시킨 경화물의 유연성이 우수한 것이 되고, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 칼럼 스페이서 용도에 사용했을 경우, 우수한 유연성과 높은 압축 회복 특성을 갖는 칼럼 스페이서를 바람직하게 얻을 수 있기 때문이다.
- <161> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 서술한 본 발명 6 에 관련되는 중합성 화합물이, 락톤 변성된 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 경우, 그 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 서술한 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카프로락톤 변성된 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 혹은, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트에, 카르복실기를 갖는 화합물을 부가시킨 화합물이 바람직하게 사용된다.
- <162> 상기 락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트의 락톤 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 $0.5n$ 몰, 바람직한 상한은 $5n$ 몰이다. $0.5n$ 몰 미만이면, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이 불충분해지는 경우가 있고, $5n$ 몰을 초과하면, 칼럼 스페이서를 제조할 때의 노광시의 반응성이 저하되고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴닝이 곤란해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 $1n$ 몰, 보다 바람직한 상한은 $3n$ 몰이다.
- <163> 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 락톤 변성하는 구체적인 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 다가 알코올과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 알코올을 합성한 후, (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성한 후, 알코올과 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산, 카프로락톤, 그리고, 다가 알코올을 일괄 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- <164> 또, 상기 본 발명 6 에 관련되는 칼럼 스페이서용 중합성 화합물이, 옥사이드 변성된 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물인 경우, 그 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 서술한 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 옥사이드 변성된 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 혹은, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트에, 카르복실기를 갖는 화합물을 부가시킨 화합물이 바람직하게 사용된다.
- <165> 상기 다관능 (메트)아크릴레이트의 옥사이드 변성의 변성도로는, 베이스가 되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 관능기 수를 n 으로 했을 경우, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 1 몰에 대하여 바람직한 하한은 $0.5n$ 몰, 바람직한 상한은 $15n$ 몰이다. $0.5n$ 몰 미만이면, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이 불충분해지는 경우가 있고, $15n$ 몰을 초과하면, 알칼리 현상액에 대한 친화성이 높아지고, 팽윤에 의한 해상성의 저하가 발생되기 쉬워진다. 보다 바람직한 하한은 $3n$ 몰, 보다 바람직한 상한은 $10n$ 몰이다.
- <166> 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성하는 구체적인 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 다가 알코올과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 알코올을 합성한 후, 이 옥사이드 변성 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 (메트)아

크릴산을 합성한 후, 알코올과 에스테르화 반응시키는 방법 ; (메트)아크릴산, 옥사이드 및 다가 알코올을 일괄 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

- <167> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 서술한 본 발명 6 에 관련되는 중합성 화합물은, 추가로 분자 내에 1 이상의 수산기를 가져도 된다. 이러한 본 발명 6 에 관련되는 중합성 화합물을 함유하는 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 칼럼 스페이서 용도에 사용했을 경우, 패턴 형성시의 현상성 및 용해성을 보다 향상시킬 수 있고, 현상 잔재의 발생을 보다 억제할 수 있으며, 샤프한 해상성을 얻을 수 있다.
- <168> 이러한 분자 내에 수산기를 갖는 본 발명에 관련되는 중합성 화합물은, 예를 들어, 상기 (메트)아크릴레이트 화합물을 제조할 때에, 다가 알코올과 반응시키는(메트)아크릴산의 배합 비율 및/또는 반응 비율을 조정함으로써 얻을 수 있다.
- <169> 또, 상기 분자 내에 수산기를 갖는 본 발명 6 에 관련되는 중합성 화합물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물에, 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물 및/또는 산 무수물이 부가 반응되어 이루어지는 것이어도 된다.
- <170> 상기 분자 내 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 그리고, 이들의 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성체 등을 들 수 있다.
- <171> 이러한 분자 내 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물을 얻는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 화합물 (또는 (메트)아크릴레이트 화합물을 옥사이드 변성한 화합물) 과 다가 알코올을 반응시키는 방법 ; 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물, 또는, 이들의 락톤 변성 및/혹은 옥사이드 변성체에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법 ; 옥사이드 변성된 다가 알코올과 (메트)아크릴레이트 화합물을 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- <172> 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <173> 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 모노에탄올아민, n-프로판올아민, 이소프로판올아민, 디에탄올아민, 디이소프로판올아민 등을 들 수 있다.
- <174> 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 등에, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시키는 경우, 이른바 마이클 부가 반응에 의해, 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 불포화 2 중 결합 부분에, 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 아미노기가 부가된다.
- <175> 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 등과, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 마이클 부가 반응에 있어서는, 무용매 혹은 용매로 희석한 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을, 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 중에 교반하면서 천천히 적하시키는 방법이 바람직하게 사용된다.
- <176> 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물을 희석하는 용매로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 그 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물은 반응하지 않고, 또한, 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 등, 및, 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물과 상용성이 있는 것이 적절하게 선택된다. 바람직하게는, 비점이 64~200℃ 인 수용성 용매이다.
- <177> 또, 상기 분자 내에 3 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 등 중에 적하시킬 때의 용매에 있어서의 상기 수산기와 1 급 또는 2 급 아미노기를 갖는 화합물의 농도로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한이 5 중량%, 바람직한 상한이 30 중량% 이며, 보다 바람직한 하한은 10 중량%, 보다 바람직한 상한은 20 중량% 이다.
- <178> 상기 마이클 부가 반응은, 상온, 무촉매의 조건 하에서도 신속하게 진행되는데, 필요에 따라 촉매를 사용하여 실시해도 되고, 상온 내지 80℃ 정도의 온도 범위에서 가열하여 실시해도 된다.
- <179> 상기 촉매로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알칼리 금속의 알코올레이트, 주석이나 티탄 등의 유기 금속

화합물, 금속 수산화물, 3 급 아민 등을 들 수 있다.

- <180> 또, 상기 마이클 부가 반응의 반응 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 시간, 바람직한 상한은 10 시간 정도이며, 보다 바람직한 하한은 3 시간, 보다 바람직한 상한은 7 시간 정도이다.
- <181> 상기 마이클 부가 반응에 사용하는 반응 용매로는, 상기 서술한 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서 설명한 반응 용매와 동일한 것을 들 수 있다.
- <182> 또, 상기 마이클 부가 반응에 있어서는, 중합 금지제를 사용하는 것이 바람직하고, 그 중합 금지제로는, 상기 서술한 본 발명 2 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서 설명한 중합 금지제와 동일한 것을 들 수 있다.
- <183> 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물로는, 예를 들어, 옥살산, 말레산, 숙신산, 타르타르산, 이타콘산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 에틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 에틸헥사히드로프탈산, 클로렌드산 등의 디카르복실산 화합물, 트리메리트산 등의 트리카르복실산 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 디카르복실산 화합물이나 트리카르복실산 화합물이 사용된다.
- <184> 상기 산 무수물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 무수 옥살산, 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 타르타르산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 에틸테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 에틸헥사히드로 무수 프탈산, 무수 클로렌드산, 무수 트리메리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 비페닐테트라카르복실산 무수물 등의 무수 카르복실산 화합물을 들 수 있다.
- <185> 이들의 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물 및/또는 산 무수물은, 상기 서술한 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 수산기에 부가 반응되고, 분자 내에 카르복실기를 갖는 본 발명에 관련되는 중합성 화합물을 얻을 수 있다.
- <186> 상기 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물을 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 수산기에 부가 반응시키는 반응은, 예를 들어, 통상적인 방법인 탈수 에스테르화 반응을 들 수 있다.
- <187> 구체적으로는, 교반기, 온도계 및 수 분리기를 구비한 반응기에 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물, 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물과 용매를 주입하고, 산성 촉매의 존재 하, 가열한다. 반응의 진행에 따라 생성되는 물은 계외로 증류 제거한다. 반응 종료 후, 반응액을 수세하고, 수층을 분리 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하는 방법을 들 수 있다.
- <188> 상기 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물을 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 수산기에 부가되는 에스테르화 반응에 있어서의 용매로는, 물의 유출(留出)을 용이하게 하고, 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물, 및, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물, 및, 산성 촉매와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 생성되는 물과 공비 혼합물을 형성하는 n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소가 바람직하다.
- <189> 또, 상기 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물과 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 에스테르화 반응에 있어서의 산성 촉매로는, 무기산 또는 유기산 중 어느 것이어도 되고, 상기 무기산의 구체예로는, 예를 들어, 염산, 황산 및 인산 등을 들 수 있다. 또, 상기 유기산의 구체예로는, 예를 들어, p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산 및 메탄술폰산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, p-톨루엔술폰산 등의 유기 술폰산은 부식성이 낮기 때문에 특히 바람직하다. 상기 산성 촉매의 첨가량으로는, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한이 0.5 중량%, 바람직한 상한이 5 중량% 이다.
- <190> 또, 상기 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물과 분자 내 2 이상의 중합성 불포화 결합과, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 에스테르화 반응의 반응 온도로는, 바람직한 하한은 70℃, 바람직한 상한은 150℃ 이다. 이 범위 내의 온도에서 가열함으로써, 용이하게 탈수 에스테르화 반응을 실시할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 80℃, 보다 바람직한 상한은 120℃ 이다.
- <191> 또한, 상기 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물과 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 에스테르화 반응에서는, 중합 금지제를 첨가하여 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 상

기 중합 금지제로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 페노티아진, p-벤조퀴논, 2,5-디히드록시-p-벤조퀴논, 4-t-부틸카테콜, 구리염 등을 들 수 있다. 그 사용량으로는, 통상, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.01 중량%, 바람직한 상한은 1 중량% 이다.

- <192> 상기 산 무수물을 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 수산기에 부가 반응시키는 반응은 일반적인 에스테르화 반응이며, 반응 온도의 바람직한 하한은 60℃, 바람직한 상한은 150℃ 이며, 반응 시간의 바람직한 하한은 1 시간, 바람직한 상한은 12 시간이다.
- <193> 또, 상기 산 무수물을 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 수산기에 부가 반응시킬 때에는, 촉매로서 트리에틸아민 등의 3 급 아민, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등의 4 급 암모늄염, 2-에틸-4-메틸이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 사용해도 된다. 또, 중합 금지제로서, 예를 들어 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, p-벤조퀴논 등의 퀴논 유도체, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 등의 페놀 유도체 등, 종래 공지된 것을 첨가해도 된다.
- <194> 또한, 상기 산 무수물을 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물의 수산기에 부가 반응시키는 반응은, 무용매로 실시해도 되는데, 필요에 따라 용매 중에서 실시해도 된다. 반응에 사용할 수 있는 용매로는, 반응을 저해하는 것이 아니면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류 ; 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류 ; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류 ; 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류 ; 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 글리콜에테르류 ; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 아세트산 에스테르류 ; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소 ; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 들 수 있다.
- <195> 본 발명 6 의 중합성 화합물은, 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖고, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 화합물에, 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물 및/또는 산 무수물이 부가 반응되어 이루어지는 것인 것이 바람직하다.
- <196> 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖고, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성체 등을 들 수 있다.
- <197> 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖고, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 화합물을 합성하는 방법으로는, 예를 들어 다가 알코올과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 다가 알코올을 합성한 후, 이 락톤 변성 다가 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 (1) ; (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜, 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성한 후, 이 락톤 변성 (메트)아크릴산과 알코올을 에스테르화 반응시키는 방법 (2) ; (메트)아크릴산, 락톤 및 다가 알코올을 일괄 반응시키는 방법 (3) 등을 들 수 있다.
- <198> 상기 방법 (1) 에 있어서, 다가 알코올과 락톤을 반응시켜 락톤 변성 다가 알코올을 합성하는 방법으로는, 예를 들어 교반기, 온도계 및 냉각기를 구비한 반응기에 다가 알코올과 상기 락톤을 주입하고, 산성 촉매의 존재 하 가열, 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- <199> 상기 락톤 변성 다가 알코올을 합성할 때에 사용하는 산성 촉매로는, 예를 들어 염화 제 1 주석, 옥틸산 제 1 주석, 디부틸 주석 디라우레이트 등이 바람직하게 사용된다. 또, 그 사용량으로는, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한이 0.005 중량%, 바람직한 상한이 0.5 중량% 이다.
- <200> 상기 락톤 변성 다가 알코올을 합성할 때의 반응 조건으로는, 반응 온도의 바람직한 하한은 80℃, 바람직한 상한은 200℃ 이며, 반응 시간의 바람직한 하한은 1 시간, 바람직한 상한은 20 시간이다.
- <201> 상기 다가 알코올로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 테트라펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 디트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 및 디트리메틸올프로판으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 3 가 이상의 다가 알코올 화합물이 바람직하게 사용된다.
- <202> 상기 락톤으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 ε-카프로락톤, δ-카프로락톤, γ-카프로락톤 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 ε-카프로락톤이 바람직하다.
- <203> 상기 락톤 변성 다가 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법으로는, 예를 들어 통상적인 방법

의 탈수 에스테르화 반응을 들 수 있다.

- <204> 구체적으로는 교반기, 온도계 및 수분리기를 구비한 반응기에 락톤 변성 다가 알코올, (메트)아크릴산 및 용매를 주입하고, 산성 촉매의 존재 하 가열한다. 반응의 진행에 따라 생성되는 물은 계외로 증류 제거한다. 반응 종료 후, 반응액을 수세하고 수층을 분리한 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하는 방법을 들 수 있다.
- <205> 상기 에스테르화 반응에 있어서의 용매로는, 물의 유출(流出)을 용이하게 하고 락톤 변성 다가 알코올, (메트)아크릴산 및 산성 촉매와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 생성되는 물과 공기 혼합물을 형성하는 n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소가 바람직하다.
- <206> 또한, 상기 산성 촉매로는 무기산 또는 유기산 중 어느 것이어도 되고, 상기 무기산의 구체예로는, 예를 들어 염산, 황산 및 인산 등을 들 수 있다. 또, 상기 유기산의 구체예로는, 예를 들어 p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산 및 메탄술폰산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, p-톨루엔술폰산 등의 유기 술폰산은 부식성이 낮기 때문에 특히 바람직하다. 상기 산성 촉매의 첨가량으로는, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한이 0.5 중량%, 바람직한 상한이 5 중량% 이다.
- <207> 또, 상기 에스테르화 반응의 반응 온도로는, 바람직한 하한은 70℃, 바람직한 상한은 150℃ 이다. 이 범위 내의 온도에서 가열함으로써, 용이하게 탈수 에스테르화 반응을 실시할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 80℃, 보다 바람직한 상한은 120℃ 이다.
- <208> 또한, 상기 (메트)아크릴산에는 이미 중합 금지제가 첨가되어 있는 것이 보통인데, 상기 에스테르화 반응에 있어서는, 재차 중합 금지제를 첨가하여 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 중합 금지제로는, 예를 들어 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, 페노티아진, p-벤조퀴논, 2,5-디히드록시-p-벤조퀴논, 4-t-부틸카테콜, 구리염 등을 들 수 있다. 그 사용량으로는 통상, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.01 중량%, 바람직한 상한은 1 중량% 이다.
- <209> 상기 방법 (2) 에 있어서, (메트)아크릴산과 락톤을 반응시켜 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성하는 방법으로는, 구체적으로는 예를 들어 교반기, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에 (메트)아크릴산, 락톤을 주입하고, 산성 촉매의 존재 하 가열한다. 반응 종료 후, 반응액을 중화, 흡착 등의 처리에 의해 촉매를 제거하고, 또한 필요에 따라 수세, 증류 등의 조작을 실시하는 방법을 들 수 있다.
- <210> 상기 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성할 때에 사용하는 산성 촉매로는, 무기산 또는 유기산 중 어느 것이어도 되고, 구체적으로는 상기 서술한 방법 (1) 의 에스테르화 반응에 있어서의 산성 촉매와 동일한 것을 들 수 있으며, 그 첨가량으로는 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한이 0.5 중량%, 바람직한 상한이 5 중량% 이고, 보다 바람직한 하한은 0.8 중량%, 보다 바람직한 상한은 3 중량% 이다.
- <211> 또한, 상기 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성할 때의 반응 온도로는, 반응 시간의 단축과 중합 방지의 면에서 바람직한 하한이 60℃, 바람직한 상한이 120℃ 이고, 보다 바람직한 하한은 70℃, 보다 바람직한 상한은 100℃ 이다.
- <212> 상기 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성할 때에는, 반응 중의 온도 컨트롤을 용이하게 하기 위한 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 용매로는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 락톤 및 산성 촉매와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소가 바람직하다.
- <213> 또, 상기 (메트)아크릴산에는 이미 중합 금지제가 첨가되어 있는 것이 보통인데, 상기 락톤 변성 (메트)아크릴산을 합성할 때에는, 재차 중합 금지제를 첨가하여 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 중합 금지제로는, 예를 들어 상기 서술한 방법 (1) 의 에스테르화 반응에 있어서의 중합 금지제와 동일한 것을 들 수 있고, 그 첨가량으로는 통상, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.01 중량%, 바람직한 상한은 1 중량% 이다.
- <214> 또한, 상기 락톤 변성 (메트)아크릴산과 알코올을 에스테르화 반응시키는 방법으로는, 예를 들어 통상적인 방법의 탈수 에스테르화 반응을 들 수 있다.
- <215> 구체적으로는 교반기, 온도계 및 수분리기를 구비한 반응기에 락톤 변성 (메트)아크릴산, 다가 알코올 및 용매를 주입하고, 산성 촉매의 존재 하 가열한다. 반응의 진행에 따라 생성되는 물은 계외로 증류 제거한다. 반응 종료 후, 반응액을 수세하고 수층을 분리한 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하는 방법을 들 수 있다.

- <216> 상기 방법 (2) 의 에스테르화 반응에 있어서의 (메트)아크릴레이트 분자 내의 수산기는, 다가 알코올에 대한 락톤 변성 (메트)아크릴산의 주입 몰비 및 반응률을 조정함으로써 얻을 수 있다.
- <217> 상기 방법 (2) 의 에스테르화 반응에 있어서, 상기 다가 알코올에 대한 락톤 변성 (메트)아크릴산의 몰비로는, 바람직한 하한은 0.6, 바람직한 상한은 1.2 이고, 보다 바람직한 하한은 0.7, 보다 바람직한 상한은 1.0 이다.
- <218> 상기 방법 (2) 의 에스테르화 반응에 있어서의 용매로는, 물의 유출(溜出) 을 용이하게 하고, 락톤 변성 (메트)아크릴산, 다가 알코올 및 산성 촉매와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 생성되는 물과 공비 혼합물을 형성하는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소가 바람직하다.
- <219> 상기 방법 (2) 의 에스테르화 반응에 있어서의 산성 촉매로는, p-톨루엔술포산 등의 유기 술포산이 바람직하다. 상기 산성 촉매의 첨가량으로는, 반응 후의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.5 중량%, 바람직한 상한은 5 중량% 이다.
- <220> 또한, 상기 방법 (2) 의 에스테르화 반응의 반응 온도로는, 바람직한 하한은 70℃, 바람직한 상한은 150℃ 이다. 이 범위 내의 온도에서 가열함으로써, 용이하게 탈수 에스테르화 반응을 실시할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 80℃, 보다 바람직한 상한은 120℃ 이다.
- <221> 상기 방법 (2) 의 에스테르화 반응에서는, 중합 금지제를 첨가하는 것이 바람직하고, 이 중합 금지제로는, 예를 들어 상기 서술한 방법 (1) 의 에스테르화 반응에 있어서의 중합 금지제와 동일한 것을 들 수 있으며, 그 사용량으로는 통상, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.01 중량% 이고, 바람직한 상한은 1 중량% 이다.
- <222> 상기 방법 (3) 에 있어서, (메트)아크릴산, 락톤 및 다가 알코올을 일괄 반응시키는 방법으로는, 예를 들어 통상적인 방법의 탈수 에스테르화 반응을 들 수 있다.
- <223> 구체적으로는 교반기, 온도계 및 수분리기를 구비한 반응기에 (메트)아크릴산, 락톤, 다가 알코올 및 용매를 주입하고, 산성 촉매의 존재 하 가열한다. 반응의 진행에 따라 생성되는 물은 계외로 증류 제거한다. 반응의 종점은 부생되는 물의 양으로 결정한다. 반응 종료 후, 반응액을 수세하고 수층을 분리한 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하는 방법을 들 수 있다.
- <224> 상기 방법 (3) 에 있어서의 산성 촉매로는, 무기산 또는 유기산 중 어느 것이어도 되고, 구체적으로는 상기 서술한 방법 (1) 의 에스테르화 반응에 있어서의 산성 촉매와 동일한 것을 들 수 있으며, 그 산성 촉매의 첨가량으로는, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.5 중량%, 바람직한 상한은 5 중량% 이다.
- <225> 상기 방법 (3) 의 반응 온도로는, 반응 시간의 단축과 중합 방지의 면에서 바람직한 하한은 70℃, 바람직한 상한은 150℃ 이고, 보다 바람직한 하한은 100℃, 보다 바람직한 상한은 120℃ 이다.
- <226> 또, 상기 방법 (3) 에서는, 반응 중의 온도 컨트롤을 용이하게 하기 위하여 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 용매로는 (메트)아크릴산, 락톤, 다가 알코올 및 산성 촉매와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소가 바람직하다.
- <227> 또한, 상기 (메트)아크릴산에는 이미 중합 금지제가 첨가되어 있는 것이 보통인데, 상기 방법 (3) 에 있어서는, 제차 중합 금지제를 첨가하여 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 중합 금지제로는, 예를 들어 상기 서술한 방법 (1) 의 에스테르화 반응에 있어서의 중합 금지제와 동일한 것을 들 수 있고, 그 사용량으로는 통상, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.01 중량%, 바람직한 상한은 1 중량% 이다.
- <228> 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖고, 옥사이드 변성된 화합물을 합성하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 다가 알코올과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 다가 알코올을 합성한 후, 이 옥사이드 변성 다가 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법 (4) 등을 들 수 있다.
- <229> 상기 방법 (4) 에 있어서, 상기 다가 알코올과 옥사이드를 반응시켜, 옥사이드 변성 다가 알코올을 합성하는 방법으로는, 예를 들어 교반기 부착 오토클레이브에 상기 다가 알코올, 염기성 촉매를 주입하고 질소로 가압한 후, 오토클레이브를 가열하고 옥사이드를 촉차 도입하면서 반응시킨다. 반응 종료 후, 반응액을 중화, 여과한 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하는 방법을 들 수 있다.
- <230> 상기 옥사이드 변성 다가 알코올을 합성할 때에 있어서의 상기 염기성 촉매로는, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리

토금속 수산화물 등이 바람직하고, 구체적으로는 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등을 들 수 있다.

- <231> 또, 상기 옥사이드 변성 다가 알코올을 합성할 때에 있어서의 용매로는, 반응 물질에 불활성이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로헥산, 시클로펜탄 등의 지환식 탄화수소 등을 들 수 있다.
- <232> 또한, 상기 다가 알코올로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상기 서술한 것과 동일한 3 가 이상의 다가 알코올 화합물을 들 수 있다.
- <233> 상기 옥사이드 변성 다가 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법으로는, 예를 들어 통상적인 방법의 탈수 에스테르화 반응을 들 수 있다.
- <234> 구체적으로는 교반기, 온도계 및 수분리기를 구비한 반응기에 상기 옥사이드 변성 다가 알코올, (메트)아크릴산 및 용매를 주입하고, 산성 촉매의 존재 하 가열한다. 반응의 진행에 따라 생성되는 물은 계외로 증류 제거한다. 반응 종료 후, 반응액을 수세하고 수층을 분리한 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하는 방법을 들 수 있다.
- <235> 상기 방법 (4) 의 에스테르화 반응에 있어서의 용매로는, 물의 유출(溜出)을 용이하게 하고 (메트)아크릴산, 옥사이드 변성 다가 알코올 및 산성 촉매와 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 방법 (1) 의 에폭시화 반응에 있어서의 용매와 동일한 것이 바람직하게 사용된다.
- <236> 또, 상기 방법 (4) 의 에스테르화 반응에 있어서의 산성 촉매로는, 상기 서술한 방법 (1) 에폭시화 반응에 있어서의 산성 촉매와 동일한 것을 들 수 있고, 그 첨가량으로는, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.5 중량%, 바람직한 상한은 5 중량% 이다.
- <237> 또, 상기 방법 (4) 의 에폭시화 반응의 반응 온도로는, 바람직한 하한은 70℃, 바람직한 상한은 150℃ 이다. 이 범위 내의 온도에서 가열함으로써, 용이하게 탈수 에스테르화 반응을 실시할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 80℃, 보다 바람직한 상한은 120℃ 이다.
- <238> 또한, 상기 방법 (4) 에 있어서의 에스테르화 반응에서는, 중합 금지제를 첨가하여 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 중합 금지제로는, 상기 서술한 방법 (1) 의 에스테르화 반응에 있어서의 중합 금지제와 동일한 것을 들 수 있고, 그 사용량으로는 통상, 반응액의 전체량에 대하여 바람직한 하한은 0.01 중량부, 바람직한 상한은 1 중량% 이다.
- <239> 또, 옥사이드 변성 다가 알코올을 (메트)아크릴산 클로라이드와 같은 산 할라이드류와 반응시킴으로써도 목적으로 하는 (메트)아크릴레이트를 얻을 수 있다.
- <240> 상기 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물, 및 산 무수물, 그리고 상기 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖고, 락톤 변성 및/또는 옥사이드 변성된 화합물에, 카르복실기를 2 개 이상 갖는 카르복실산 화합물 및/또는 산 무수물을 부가 반응시키는 방법으로는, 상기 서술한 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합과 수산기를 갖는 화합물에, 카르복실기를 2 이상 갖는 카르복실산 화합물 및/또는 산 무수물을 부가 반응시킬 때에 설명한 것과 동일한 것, 및 방법을 들 수 있다.
- <241> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 서술한 본 발명에 관련된 중합성 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 고형분에 대하여, 바람직한 하한은 20 중량%, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 20 중량% 미만이면, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고, 칼럼 스페이서 용도에 사용한 경우, 포토 리소그래프의 수법에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 90 중량% 를 초과하면, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 칼럼 스페이서 용도에 사용한 경우, 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 40 중량%, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- <242> 또, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 서술한 본 발명 6 에 관련된 중합성 화합물에 첨가하여 반응성, 현상성 등을 조정하기 위하여, 분자 내에 카르복실기를 갖지 않는 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (이하, 간단하게 중합성 불포화 결합 함유 화합물이라고도 한다) 을, 예를 들어 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 칼럼 스페이서 용도에 사용하였을 때에, 제조되는 칼럼 스페이서의 유연성이나 현

상성을 손상시키지 않는 범위에서 병용해도 된다.

- <243> 상기 중합성 불포화 결합 함유 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 2 관능인 것으로는 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올디(메트)아크릴레이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 히드록시피발린산 네오펜틸글리콜에스테르디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 ; 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <244> 또, 3 관능 이상인 것으로는, 예를 들어 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- <245> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 상기 중합성 불포화 결합 함유 화합물을 함유하는 경우, 그 배합량으로는 특별히 한정되지 않지만, 상기 본 발명에 관련되는 중합성 화합물과의 합계량의 40 중량% 미만인 것이 바람직하다. 40 중량% 를 초과하면, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 칼럼 스페이서 용도에 사용한 경우, 얻어지는 칼럼 스페이서의 유연성이 손상되고, 중력 불량 및 저온 발포의 억제 효과가 저하되는 경우가 있다. 보다 바람직한 상한은 30 중량% 이다.
- <246> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 알칼리 가용성 고분자 화합물을 함유한다.
- <247> 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 알칼리 가용성 고분자 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.
- <248> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 80 중량% 이다. 10 중량% 미만이면, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조할 때에 사용하는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 부족하고, 제조되는 칼럼 스페이서의 패턴 현상성이 불충분해지는 경우가 있고, 80 중량% 를 초과하면, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 광 경화되지 않고 포토리소그래피에 의해 칼럼 스페이서의 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 20 중량%, 보다 바람직한 상한은 60 중량% 이다.
- <249> 또, 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은 광 반응 개시제를 함유한다.
- <250> 상기 광 반응 개시제로는, 상기 서술한 본 발명 1 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에서 설명한 광 반응 개시제와 동일한 것을 들 수 있다.
- <251> 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 광 반응 개시제의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 1 중량% 미만이면 본 발명 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 광 경화되지 않는 경우가 있고, 20 중량% 를 초과하면 포토리소그래피에 있어서 알칼리 현상할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.
- <252> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 산소에 의한 반응 장애를 경감시키기 위하여 반응 보조제를 병용해도 된다. 이러한 반응 보조제와 수소 인발형의 광 반응 개시제를 병용함으로써 광 조사하였을 때의 경화 속도를 향상시킬 수 있다.
- <253> 상기 반응 보조제로는 n-부틸아민, 디-n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리에틸렌테트라민, p-디메틸아미노벤조산 에틸, p-디메틸아미노벤조산 이소아밀 등의 아민계 ; 트리-n-부틸포스핀 등의 포스핀계 ; s-벤질이소티우로늄-p-톨루엔술포네이트 등의 술포산의 것 등을 사용할 수 있다. 이들 반응 보조제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- <254> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은 추가로, 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물은

열 가교제로서 작용하고, 이러한 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 함유함으로써, 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 열 경화성을 부여할 수 있다.

- <255> 상기 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 툴릴렌다이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 및 이들 올리고머로 이루어지는 다관능 이소시아네이트를 활성 메틸렌계, 옥심계, 락탐계, 알코올계 등의 블록제 화합물에 의해 블록화함으로써 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 이들 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- <256> 또, 이러한 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어 듀라네이트 17B-60PX, 듀라네이트 E-402-B80T (이상, 아사히 카세이 케미컬즈사 제조) 등을 들 수 있다.
- <257> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 상기 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 함유되어 있는 경우, 그 배합량으로는, 상기 알칼리 가용성 고분자 화합물 100 중량부에 대하여 바람직한 하한이 0.01 중량부, 바람직한 상한이 50 중량부이다. 0.01 중량부 미만이면, 본 발명 1, 2, 3, 4 또는 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 충분히 열 경화되지 않는 경우가 있고, 50 중량부를 초과하면, 얻어지는 경화물의 가교도가 지나치게 높아져 후술하는 탄성 특성을 만족하지 않는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 0.05 중량부, 보다 바람직한 상한은 20 중량부이다.
- <258> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 점도를 조정하기 위하여 희석제에 의해 희석되어도 된다.
- <259> 상기 희석제로는, 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물과의 상용성, 도공 방법, 건조시의 막 균일성, 건조 효율 등을 고려하여 선택하면 되고 특별히 한정되지 않지만, 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 스핀 코터, 슬릿 코터를 사용하여 도공하는 경우에는, 예를 들어 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 이소프로필알코올 등의 유기 용매가 바람직하다. 이들 희석제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- <260> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 기관과의 밀착성을 향상시키기 위한 실란 커플링제 등, 종래 공지된 첨가제가 함유되어 있어도 된다.
- <261> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하면, 광 경화 (및 열 경화) 시킴으로써 압축 변형으로부터의 높은 회복성과, 유연하고 저탄성률인 것을 양립시킨 칼럼 스페이서를 제조할 수 있고, 또한 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고 샤프한 해상성을 얻을 수 있다. 또, 이러한 칼럼 스페이서를 사용하면, 저온 발포를 발생시키지 않고, 중력 불량에 의한 색 편차의 발생을 효과적으로 억제한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.
- <262> 이러한 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 광열 경화성 수지 조성물은, 광 조사 (및 가열) 에 의해 경화시켰을 때의 경화물의 25℃ 에 있어서의 15% 압축시의 탄성 계수의 바람직한 하한이 0.2GPa, 바람직한 상한이 1.0GPa 이다. 0.2GPa 미만이면, 지나치게 유연하여 셀 갭의 유지가 곤란해지는 경우가 있고, 1.0GPa 를 초과하면, 지나치게 단단하여 기관 부착시에 컬러 필터층에 돌입되어 버리거나 회복에 필요한 충분한 탄성 변형이 얻어지지 않거나 하는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 0.3GPa, 보다 바람직한 상한은 0.9GPa 이며, 더욱 바람직한 하한은 0.5GPa, 더욱 바람직한 상한은 0.7GPa 이다.
- <263> 또한, 본 명세서에 있어서 경화물이란, 광 조사 (및 가열) 에 의해 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 광열 경화성 수지 조성물을 거의 완전하게 경화시켰을 때의 경화물을 의미한다. 거의 완전하게 경화시키는 조건은, 적어도 50mJ/cm² 의 자외선을 조사하고, 추가로 가열하는 경우에는 200~250℃ 의 온도에서 20 분 정도 열처리를 가함으로써 거의 완전하게 경화시킬 수 있다.
- <264> 또, 본 명세서에 있어서 15% 압축이란, 칼럼 스페이서의 높이의 변형률이 15% 가 되도록 압축하는 것을 의미한다. 또한, 탄성 계수 및 회복률은 이하의 방법으로 측정된 것이다.
- <265> 즉, 먼저, 기관 상에 형성한 칼럼 스페이서를 10mN/s 의 하중 인가 속도로 압축하고, 초기 높이 H₀ 의 85% 에 상당하는 높이가 될 때까지 압축한다. 여기서 1mN 의 하중을 인가하였을 때의 칼럼 스페이서 높이를 H₁, H₀

의 85% 에 상당하는 칼럼 스페이서 높이를 H_2 , H_2 에 이른 시점에서의 하중을 F 로 한다. 이어서, 이 하중 F 를 5 초간 유지하고, 일정 하중에서의 변형을 부여한 후, 10mN/초의 하중 인가 속도로 부하를 제거하고 탄성 회복에 의한 칼럼 스페이서 높이의 회복 변형을 측정한다. 그 동안의 압축 변형이 최대가 된 시점의 칼럼 스페이서 높이를 H_3 으로 하고, 칼럼 스페이서의 변형을 회복하는 과정에 있어서의 1mN 의 하중 인가시의 칼럼 스페이서 높이를 H_4 로 한다. 탄성 계수 및 회복률은 하기 식 (1) 및 하기 식 (2) 에 의해 산출할 수 있다.

<266> 탄성 계수 $E = F/(D \times S)$ (1)

<267> 회복률 $R = (H_4 - H_3)/(H_1 - H_3) \times 100$ (2)

<268> 식 (1) 중, F 는 하중 (N) 을 나타내고, D 는 칼럼 스페이서의 높이의 변형률을 나타내며, S 는 칼럼 스페이서의 단면적 (m^2) 을 나타낸다.

<269> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 제조하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상기 서술한 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물, 알칼리 가용성 고분자 화합물, 광 반응성 개시제, 및 필요에 따라 첨가되는 중합성 불포화 결합 함유 화합물, 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 희석제 등을 종래 공지된 방법으로 혼합하는 방법을 들 수 있다.

<270> 다음으로, 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조하는 방법을 설명한다.

<271> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 칼럼 스페이서를 제조하는 경우에는, 먼저, 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 소정의 두께가 되도록 기판 상에 도공하여 피막을 형성한다.

<272> 상기 도공 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스핀 코트, 슬릿 코트, 스프레이 코트, 딥 코트, 바 코트 등의 종래 공지된 도공법을 사용할 수 있다.

<273> 다음으로, 형성된 피막 상에, 소정의 패턴이 형성된 마스크를 개재하여 자외선 등의 활성 광선을 조사한다. 이로써, 광 조사부에 있어서는, 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물 중에 함유되는 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물과 광 반응 개시제가 반응하여 광 경화된다.

<274> 상기 활성 광선의 조사량으로는 특별히 한정되지 않지만, 자외선의 경우에 $100mJ/cm^2$ 이상인 것이 바람직하다. $100mJ/cm^2$ 미만이면, 광 경화가 불충분하여 이어지는 알칼리 처리를 실시하였을 때에 노광부까지 용해되어 패턴이 형성되지 않는 경우가 있다.

<275> 이어서, 광 경화 후의 광 경화물을 알칼리 현상하여 기판 상에 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 광 경화물로 이루어지는 소정 패턴의 칼럼 스페이서를 형성한다.

<276> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물은, 상기 서술한 특정한 구조를 갖는 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하기 때문에, 본 공정에서 소정 패턴을 형성하였을 때에 거의 잔재가 발생하지 않고, 해상성이 우수한 샤프한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있다. 또, 본 발명 3, 4 또는 5 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 칼럼 스페이서는, 또한 압축 변형으로부터의 높은 회복성과 유연하고 저탄성률을 갖는 것이 된다.

<277> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물이 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 함유하는 경우에는, 또한 현상 처리 후의 패턴화된 광 경화물을 가열함으로써, 함유되는 알칼리 가용성 고분자 화합물과 2 이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 반응한다.

<278> 상기 가열의 조건으로는, 상기 패턴의 크기나 두께 등을 고려하여 적절하게 결정하면 되는데, 적어도 $200^\circ C$, 20 분간 이상인 것이 바람직하다.

<279> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서 역시, 본 발명의 하나이다.

<280> 본 발명의 칼럼 스페이서는, $25^\circ C$ 에 있어서의 15% 압축시의 탄성 계수의 바람직한 하한이 0.2GPa, 바람직한 상한이 1.0GPa 이다. 0.2GPa 미만이면, 지나치게 유연하여 셀 갭의 유지가 곤란해지는 경우가 있고, 1.0GPa

를 초과하면, 지나치게 단단하여 기관 접합시에 컬러 필터층에 돌입되어 버리거나 회복에 필요한 충분한 탄성 변형이 얻어지지 않거나 하는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 0.3GPa, 보다 바람직한 상한은 0.9GPa 이며, 더욱 바람직한 하한은 0.5GPa, 더욱 바람직한 상한은 0.7GPa 이다.

<281> 본 발명의 칼럼 스페이서는, 그 높이를 셀 갭보다 약간 높아지도록 설계하고, ODF 법 등의 종래 공지된 방법으로 제조함으로써, 저온 발포를 발생시키지 않고 중력 불량에 의한 색 편차의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

<282> 본 발명 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 의 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물, 또는 본 발명의 칼럼 스페이서를 사용하여 이루어지는 액정 표시 소자 역시, 본 발명의 하나이다.

<283> 발명의 효과

<284> 본 발명에 의하면, 우수한 현상성 및 용해성을 갖으며 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이서의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이서의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이서를 형성할 수 있음과 함께, 저온 발포를 발생시키지 않고, 중력 불량에 의한 색 편차의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 액정 표시 소자를 얻을 수 있는 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물, 이 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이서 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.

실시예

<285> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 자세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

<286> (실시예 1)

<287> (1) 알칼리 가용성 고분자 화합물의 합성

<288> 3L 용량의 세퍼러블 플라스크에, 용매로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부를 주입하고 질소 분위기 하에서 90℃ 로 승온시킨 후, 메타크릴산 메틸 10 중량부, 메타크릴산 8 중량부, 메타크릴산 n-부틸 12 중량부, 아크릴산 2-에틸헥실 10 중량부, 아조비스발레로니트릴 0.4 중량부, 및 n-도데실메르캅탄 0.8 중량부를 3 시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다.

<289> 그 후, 90℃ 에서 30 분간 유지한 후 온도를 105℃ 로 승온시키고, 3 시간 중합을 계속하여 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액을 얻었다.

<290> 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물을 샘플링하고, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로 분자량을 측정된 결과, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 약 2 만이었다.

<291> (2) 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물의 조제

<292> 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에 에틸렌옥사이드 35 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 4 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물, 신나카무라 화학사 제조) 60 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<293> (실시예 2)

<294> 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (트리메틸올프로판 1 몰에 프로필렌옥사이드 20 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 3 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물, 신나카무라 화학사 제조) 80 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<295> (실시예 3)

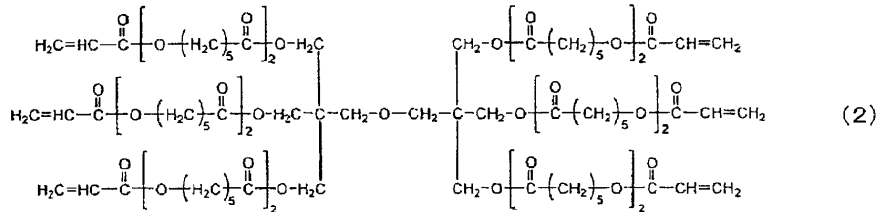
- <296> 알칼리 가용성 고분자 화합물로서, 사이크로마 P ACA-230AA (다이셀 화학 사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt %), 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에 에틸렌옥사이드 30 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 3 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 60 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <297> (실시예 4)
- <298> 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 에틸렌옥사이드/카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (디펜타에리트리톨 1 몰에 에틸렌옥사이드 12 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 6 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 60 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <299> (실시예 5)
- <300> 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부, 프로필렌옥사이드/카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (디펜타에리트리톨 1 몰에 프로필렌옥사이드 6 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 6 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 120 중량부, 광 반응 개시제 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조, 이르가큐어 369) 15 중량부, 열 가교제 (아사히 카세이 케미컬즈사 제조, 듀라네이트 E-402-B80T) 8 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <301> (실시예 6)
- <302> 알칼리 가용성 고분자 화합물로서, 사이크로마 P ACA-230AA (다이셀 화학사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt%), 에틸렌옥사이드/카프로락톤 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에 에틸렌옥사이드 8 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 4 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 80 중량부, 광 반응 개시제 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조, 이르가큐어 369) 15 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <303> (실시예 7)
- <304> 알칼리 가용성 고분자 화합물로서, 사이크로마 P ACA-230AA (다이셀 화학사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt%), 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 3 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 80 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부와 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <305> (실시예 8)
- <306> 알칼리 가용성 고분자 화합물로서, 사이크로마 P ACA-230AA (다이셀 화학사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt%), 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 (디펜타에리트리톨 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 5 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 120 중량부, 광 반응 개시제 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조, 이르가큐어 369) 15 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <307> (실시예 9)
- <308> 알칼리 가용성 고분자 화합물로서, 사이크로마 P ACA-230AA (다이셀 화학사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt%), 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 에틸렌옥사이드/카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 (디펜타에리트리톨 1 몰에 에틸렌옥사이드 12 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 5 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 80 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈

사 제조) 10 중량부와 DETX-S (닛폰 화약사 제조) 10 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<309> (실시예 10)

<310> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (2) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (닛폰 화약사 제조) 50 중량부 (26mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.025 중량부, 및 용매로서 메탄올 40 중량부를 플라스크에 주입하고 40℃ 로 가열, 교반하여 모노머 용액을 조제하였다.

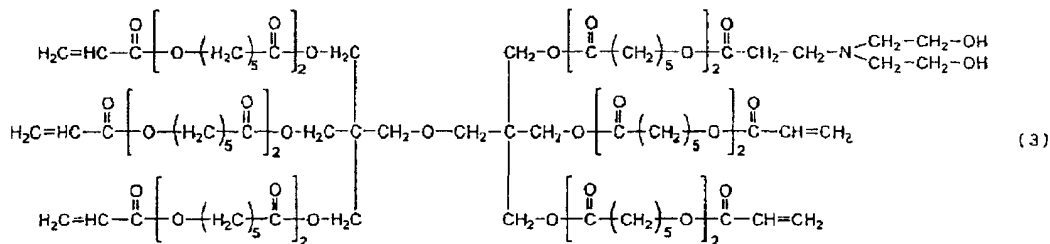
<311> [화학식 2]



<312> 다음으로, 조제한 모노머 용액에, 디에탄올아민 2.70 중량부 (26mmol), 및 메탄올 10 중량부의 혼합액을 15 분에 걸쳐 적하하고, 40℃ 에서 3 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하였다.

<313> 그리고, 50℃ 수욕에서 30 분~1 시간 에버포레이터에 걸어서, 하기 화학식 (3) 에 나타내는 구조의 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (A) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (A) 의 NMR 을 측정 한 결과를 도 1 에 나타낸다. 또, 원료 모노머인 화학식 (2) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 NMR 도 측정하고, 그 결과를 도 5 에 나타낸다.

<314> [화학식 3]

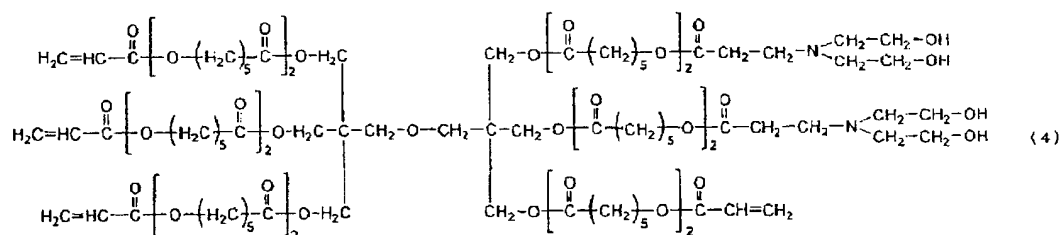


<315> 그 후, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (A) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<316> (실시예 11)

<317> 디에탄올아민의 배합량을 5.40 중량부 (51mmol) 로 한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 하여 하기 화학식 (4) 에 나타내는 구조의 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (B) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (B) 의 NMR 을 측정 한 결과를 도 2 에 나타낸다.

<318> [화학식 4]

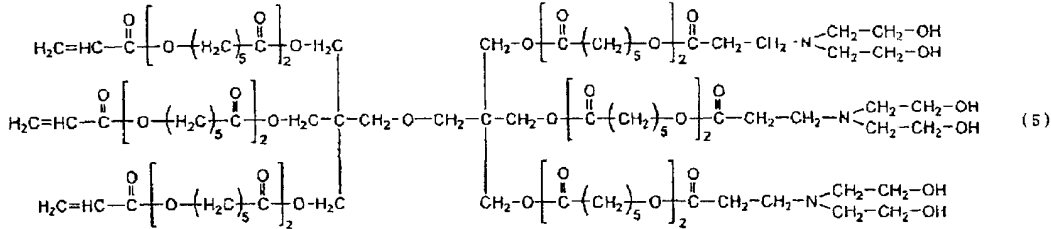


<319> 그 후, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (B) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<323> (실시예 12)

<324> 디에탄올아민의 배합량을 8.09 중량부 (77mmol) 로 한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 하여 하기 화학식 (5) 에 나타내는 구조의 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (C) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (C) 의 NMR 을 측정된 결과를 도 3 에 나타낸다.

<325> [화학식 5]



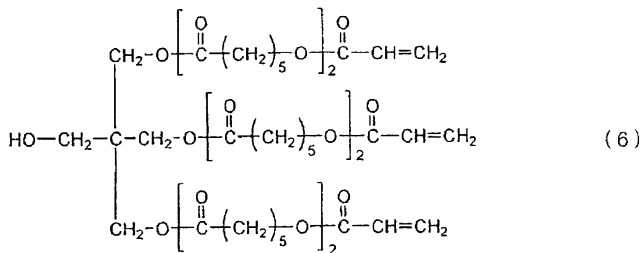
<326>

<327> 그 후, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (C) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<328> (실시예 13)

<329> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (6) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1mol 에 카프로락톤 8mol, 아크릴산 3mol 을 반응시킨 화합물, 신나카무라 화학사 제조) 50 중량부 (41mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.025 중량부, 및 용매로서 메탄올 40 중량부를 플라스크에 주입하고 40 °C 로 가열, 교반하여 모노머 용액을 조제하였다.

<330> [화학식 6]

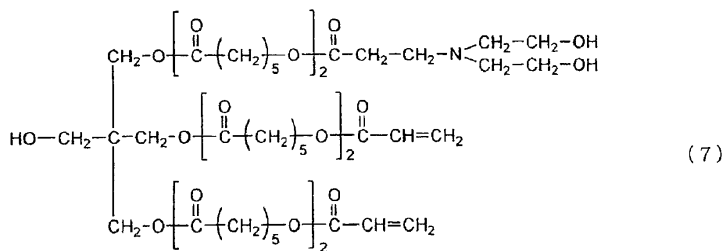


<331>

<332> 다음으로, 조제한 모노머 용액에, 디에탄올아민 4.34 중량부 (41mmol), 및 메탄올 10 중량부의 혼합액을 15 분에 걸쳐 적하하고, 40 °C 에서 3 시간 반응시킨 후 실온까지 방랭하였다.

<333> 그리고, 50 °C 수욕에서 30 분 ~ 1 시간 에버포레이터에 걸어서, 하기 화학식 (7) 에 나타내는 구조의 분자 내에 2 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물 (D) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (D) 의 NMR 을 측정된 결과를 도 4에 나타낸다. 또, 원료 모노머로서 사용한 화학식 (6) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 NMR 을 측정하고, 그 결과를 도 6 에 나타낸다.

<334> [화학식 7]



<335>

<336> 그 후, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (D) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<337> (비교예 1)

- <338> 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (닛폰 화약 제조, DPCA-120) 80 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부와 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <339> (비교예 2)
- <340> 실시예 1 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (닛폰 화약 제조, DPHA) 80 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부와 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <341> (비교예 3)
- <342> 「사이크로마 P ACA-200」 (다이셀 화학사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt%), 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (교에이샤 화학사 제조, PET-30) 13.7 중량부, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (닛폰 화약 제조, DPCA-60) 3.4 중량부, 광 반응 개시제 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조, 이르가큐어 369) 15 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부를 혼합하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <343> (평가)
- <344> 실시예 1~13 및 비교예 1~3 에서 얻어진 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물에 대하여 이하의 방법으로 평가하였다. 각각의 결과를 표 1 에 나타내었다.
- <345> (1) 칼럼 스페이서의 제조
- <346> 투명 도전막이 형성된 유리 기판 상에, 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화성 수지 조성물을 스핀 코트에 의해 도포하고, 100℃, 2 분간 건조시켜 도막을 얻었다. 얻어진 도막에, 가로 세로 20 μ m 의 도트 패턴 마스크를 개재하여 100mJ/cm² 의 자외선을 조사한 후, 0.04% KOH 용액으로 40 초간 현상하고, 순수물로 30 초간 세정하여 칼럼 스페이서의 패턴을 형성하였다.
- <347> 그 후, 220℃, 30 분의 베이킹 처리를 실시한 후, 칼럼 스페이서의 단면적은 20 μ m \times 20 μ m (400 μ m²), 높이는 3.0 μ m 이었다.
- <348> (칼럼 스페이서의 평가)
- <349> (해상성)
- <350> 광학 현미경으로 칼럼 스페이서 패턴의 에지의 샤프함 (해상성), 및 패턴 표면의 거칠음 (패턴 형성 상태)를 관찰하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- <351> 해상성의 평가
- <352> ○ : 샤프한 상태
- <353> × : 불균일한 상태
- <354> 패턴 형성 상태
- <355> ○ : 균일한 상태
- <356> × : 거칠어진 상태
- <357> (알칼리 가용성)
- <358> 중합성 화합물 (고형분) 1 중량부를 0.04wt% KOH 수용액 200 중량부에 용해하고, 육안으로 용해 상태를 평가함으로써 알칼리 가용성을 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- <359> ◎ : 용액의 탁함 및 침전물 없이 완전히 용해됨
- <360> ○ : 용액의 탁함은 있지만 침전물은 없음
- <361> △ : 용액의 탁함 및 침전물 있음

- <362> × : 용해되지 않고 침전
- <363> (압축 특성)
- <364> 온도 25℃ 로 조정된 실내에서 칼럼 스페이서를 10mN/s 의 하중 인가 속도로 압축하고, 초기 높이 H₀ 의 85% 에 상당하는 높이가 될 때까지 압축하였다. 여기서 1mN 의 하중을 인가하였을 때의 칼럼 스페이서 높이를 H₁, H₀ 의 85% 에 상당하는 칼럼 스페이서 높이를 H, H₂ 에 이른 시점에서의 하중을 F 로 하였다.
- <365> 다음으로, 이 하중 F 를 5 초간 유지하고 정하중에서의 변형을 부여한 후, 10mN/초 의 하중 인가 속도로 부하를 제거하고 탄성 회복에 의한 칼럼 스페이서 높이의 회복 변형을 측정하였다. 그 동안의 압축 변형이 최대가 된 시점의 칼럼 스페이서 높이를 H₃ 으로 하고, 칼럼 스페이서의 변형을 회복하는 과정에 있어서의 1mN 의 하중 인가시의 칼럼 스페이서 높이를 H₄ 로 하였다. 얻어진 각 값을 사용하여, 하기 식 (1) 및 하기 식 (2) 에 의해 15% 압축시의 압축 탄성 계수 E 및 15% 압축 변형하였을 때의 회복률 R 을 산출하였다. 또한, 식 (1) 중, E 는 압축 탄성 계수 (Pa) 를 나타내고, F 는 하중 (N) 을 나타내며, D 는 칼럼 스페이서의 높이 변형률 = (H₀ - H₂)/H₀ 을 나타내고, S 는 칼럼 스페이서의 단면적 (㎠) 을 나타낸다.
- <366> $E = F/(D \times S)$ (1)
- <367> $R = (H_4 - H_3)/(H_1 - H_3) \times 100$ (2)
- <368> (2) 액정 표시 소자의 제조
- <369> 얻어진 칼럼 스페이서가 형성된 유리 기판 상에, 시일제 (세키스이 화학 공업사 제조) 를 장방형의 프레임을 그리듯이 디스펜서로 도포하였다.
- <370> 이어서, 액정 (킷소사 제조, JC-5004LA) 의 미소 방울을 유리 기판의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 타방의 유리 기판을 겹치고 시일부에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 50mW/cm² 로 60 초 조사하였다.
- <371> 그 후, 액정 어닐을 120℃ 에서 1 시간 실시하고 열 경화시켜, 액정 표시 소자를 제조하였다.
- <372> (액정 표시 소자의 평가)
- <373> 액정 표시 소자를 점등 표시하고, 셀 갭의 균일성을 표시 화면을 육안으로 관찰하여 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- <374> 또, 액정 표시 소자를 수직으로 세운 상태에서, 60℃ 의 조건 하에서 60 시간 방치하였다. 방치 후, 크로스 니콜 사이에 액정 표시 장치를 설치하고, 육안으로 표시 화상을 관찰하여 중력 불량의 발생에 대하여 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- <375> 또한, 액정 표시 소자를 -20℃ 의 조건 하에서 24 시간 방치하였다. 방치 후, 크로스 니콜 사이에 액정 표시 장치를 설치하고, 육안으로 관찰하여 저온 발포의 발생에 대하여 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- <376> 셀 갭의 평가
- <377> ○ : 균일
- <378> × : 색 편차 있음
- <379> 중력 불량의 평가
- <380> ○ : 균일
- <381> × : 색 편차 있음
- <382> 저온 발포의 평가
- <383> ○ : 발포 없음
- <384> × : 발포 있음
- <385> (실시예 14)
- <386> (1) 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 합성

- <387> 1L 의 가지형 플라스크에, 용매로서 메탄올 100 중량부, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPCA-120, 닛폰 화약사 제조) 40 중량부, 티오살리실산 (와코 순약사 제조) 4 중량부, 촉매로서 벤질트리메틸암모늄히드록사이드 40% 수용액 (와코 순약사 제조) 0.05 중량부, 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.4 중량부를 주입하고, 교반하면서 실온에서 1 시간 반응을 실시하였다.
- <388> 그 후, 에버포레이터로 메탄올을 제거하고, 카르복실기를 갖는 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 얻었다.
- <389> (2) 알칼리 가용성 고분자 화합물의 합성
- <390> 3L 용량의 세퍼러블 플라스크에, 용매로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부 주입하고, 질소 분위기 하에서 90℃ 로 승온시킨 후, 메타크릴산 메틸 10 중량부, 메타크릴산 8 중량부, 메타크릴산 n-부틸 12 중량부, 아크릴산 2-에틸헥실 10 중량부, 아조비스발레로니트릴 0.4 중량부, 및 n-도데실메르캅탄 0.8 중량부를 3 시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다.
- <391> 그 후, 90℃ 에서 30 분간 유지한 후 온도를 105℃ 로 승온시키고, 3 시간 중합을 계속하여 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액을 얻었다.
- <392> 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물을 샘플링하고, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로 분자량을 측정된 결과, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 약 2 만이었다.
- <393> (3) 경화성 수지 조성물의 조제
- <394> 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부 (고형분율 40wt%), 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 60 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <395> (실시에 15)
- <396> (1) 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 합성
- <397> 1L 의 가지형 플라스크에, 용매로서 메탄올 100 중량부, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰 반응시켜 이루어지는 화합물 4 몰을, 펜타에리트리톨 1 몰과 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 40 중량부, 메르캅토프로피온산 (와코우 순약사 제조) 4 중량부, 촉매로서 벤질트리메틸암모늄히드록사이드 40% 수용액 (와코우 순약사 제조) 0.05 중량부, 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.4 중량부를 주입하고 교반하면서 실온에서 1 시간 반응을 실시하였다.
- <398> 그 후, 에버포레이터로 메탄올을 제거하고, 카르복실기를 갖는 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 얻었다.
- <399> (2) 경화성 수지 조성물의 조제
- <400> 알칼리 가용성 고분자 화합물로서, 사이크로마 P, ACA-230AA (다이셀 화학사 제조) 100 중량부 (고형분율 40wt%), 중합성 불포화 결합 함유 화합물로서 (1) 에서 얻어진 카르복실기를 갖는 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 60 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <401> (실시에 16)
- <402> 실시에 14 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부, 실시에 15 에서 얻어진 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 120 중량부, 광 반응 개시제 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조, 이르가큐어 369) 15 중량부, 열 가교제 (아사히 카세이 케미컬즈사 제조, 듀라네이트 E-402-B80T) 8 중량부, 및 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 60 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.
- <403> (실시에 17)
- <404> (1) 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 합성

<405> 1L 의 가지형 플라스크에, 용매로서 메탄올 100 중량부, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 에틸렌옥사이드/카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 6 몰과, 디펜타에리트리톨 1 몰에 에틸렌옥사이드 12 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 1 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 40 중량부, 메르캅토 숙신산 (와코우 순약사 제조) 4 중량부, 촉매로서 벤질 트리메틸암모늄히드록사이드 40% 수용액 (와코우 순약사 제조) 0.05 중량부, 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.4 중량부를 주입하고 교반하면서 50℃ 에서 1 시간 반응을 실시하였다.

<406> 그 후, 에버포레이터로 메탄올을 제거하고, 카르복실기를 갖는 에틸렌옥사이드/카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 얻었다.

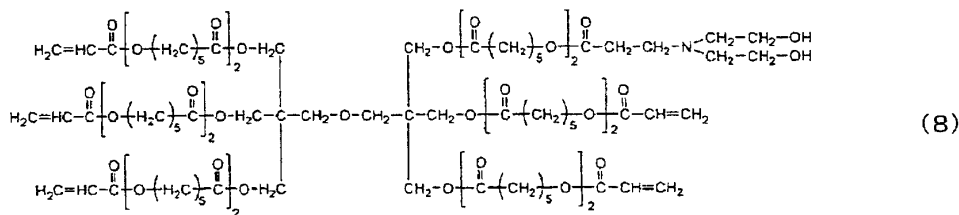
<407> (2) 경화성 수지 조성물의 조제

<408> 실시예 14 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부, 중합성 불포화 결합 함유 화합물로서, (1) 에서 얻어진 카르복실기를 갖는 에틸렌옥사이드/카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 60 중량부, 광 반응 개시제로서 이르가큐어 907 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화학 제조) 10 중량부, 그리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<409> (실시예 18)

<410> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (8) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트에 디에탄올아민을 부가시킨 화합물 20 중량부 (9.8mmol), 산 무수물로서 테트라히드로 무수 프탈산 1.48 중량부 (9.8mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주입하고 질소 플로우하면서 가열하였다.

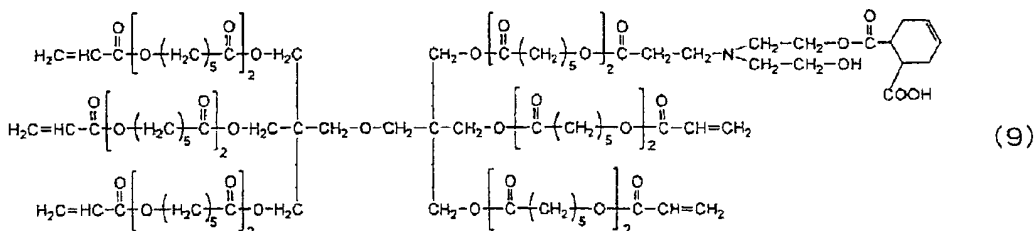
<411> [화학식 8]



<412>

<413> 다음으로, 테트라히드로 무수 프탈산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (9) 에 나타내는 구조의 화합물 (E) 을 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (E) 의 NMR 을 측정된 결과를 도 7 에 나타낸다. 또, 테트라히드로 무수 프탈산의 NMR 을 측정하고, 그 결과를 도 11 에 나타낸다.

<414> [화학식 9]



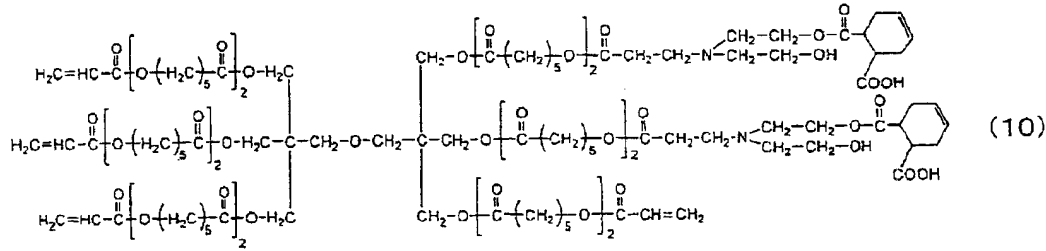
<415>

<416> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (A) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<417> (실시예 19)

<418> 테트라히드로 무수 프탈산의 배합량을 2.82 중량부 (18.6mmol) 로 한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 하기 화학식 (10) 에 나타내는 구조의 화합물 (F) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (F) 의 NMR 을 측정된 결과를 도 8 에 나타낸다.

<419> [화학식 10]



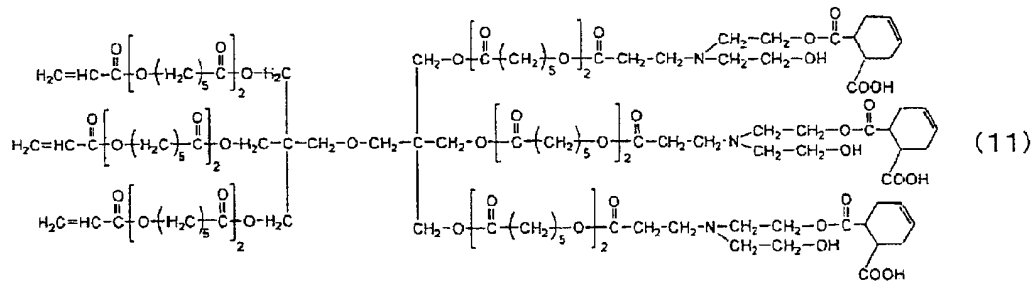
<420>

<421> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (F) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<422> (실시예 20)

<423> 테트라히드로 무수 프탈산의 배합량을 4.03 중량부 (26.5mmol) 로 한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 하기 화학식 (11) 에 나타내는 구조의 화합물 (G) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (G) 의 NMR 을 측정 한 결과를 도 9 에 나타낸다.

<424> [화학식 11]



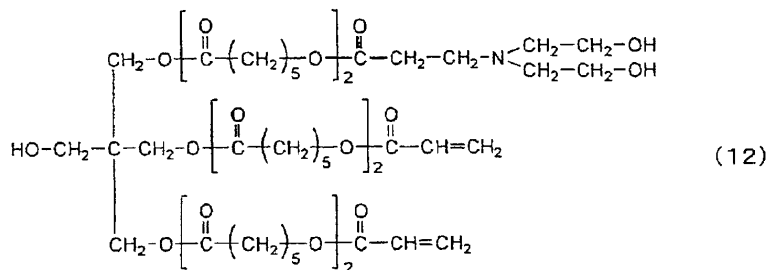
<425>

<426> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (G) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<427> (실시예 21)

<428> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (12) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트에 디에탄올아민을 부가시킨 화합물 20 중량부 (15.2mmol), 산 무수물로서 테트라히드로 무수 프탈산 2.31 중량부 (15.2mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주입하고 질소 플로우하면서 가열하였다.

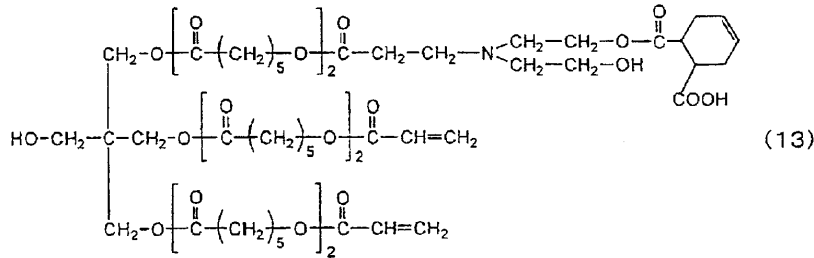
<429> [화학식 12]



<430>

<431> 다음으로, 테트라히드로 무수 프탈산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (13) 에 나타내는 구조의 화합물 (H) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (H) 의 NMR 을 측정 한 결과를 도 10 에 나타낸다.

<432> [화학식 13]



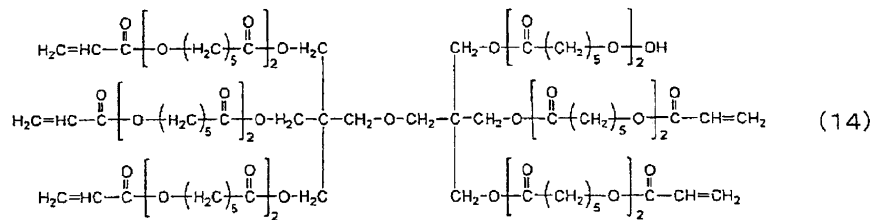
<433>

<434> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (H) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<435> (실시예 22)

<436> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (14) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 (디펜타에리트리톨 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 5 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 20 중량부 (12.0mmol), 산 무수물로서 무수 숙신산 1.20 중량부 (12.0mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주입하고 질소 플로우하면서 가열하였다.

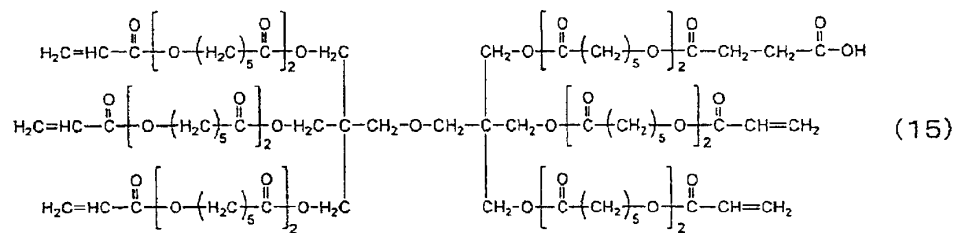
<437> [화학식 14]



<438>

<439> 다음으로, 무수 숙신산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (15) 에 나타내는 구조의 화합물 (I) 를 얻었다.

<440> [화학식 15]



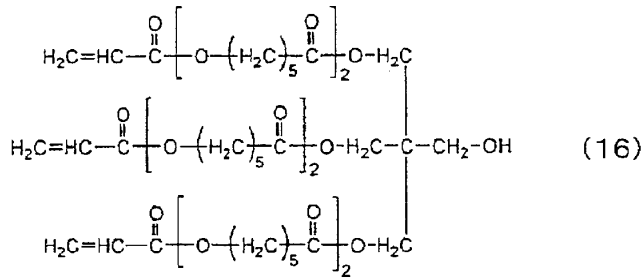
<441>

<442> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (I) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<443> (실시예 23)

<444> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (16) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에, 아크릴산 1 몰에 카프로락톤 2 몰을 반응시켜 이루어지는 화합물 3 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 20 중량부 (16.5mmol), 산 무수물로서 무수 숙신산 16.5 중량부 (16.5mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주입하고 질소 플로우하면서 가열하였다.

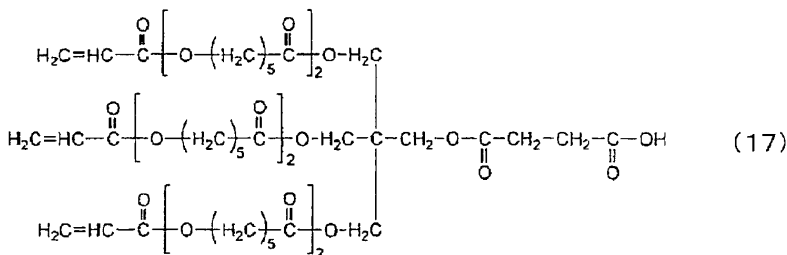
<445> [화학식 16]



<446>

<447> 다음으로, 무수 숙신산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (17) 에 나타내는 구조의 화합물 (J) 를 얻었다.

<448> [화학식 17]



<449>

<450> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (J) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<451> (비교예 4)

<452> 경화성 수지 조성물의 조제

<453> 실시예 14 에서 얻어진 알칼리 가용성 고분자 화합물 용액 100 중량부, 중합성 불포화 결합 함유 화합물로서, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPCA-120, 닛폰 화약사 제조) 60 중량부, 광 반응 개시제 로서 이르기큐어 907 (치바 스페셜티티 케미컬즈사 제조) 10 중량부 및 DETX-S (닛폰 화약 제조) 10 중량부, 그 리고 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 70 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

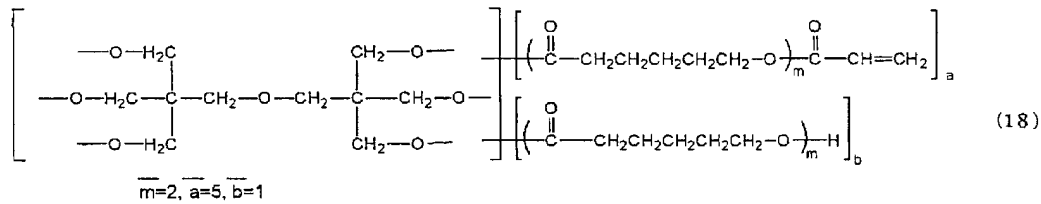
<454> (평가)

<455> 실시예 14~23, 비교예 4 에서 얻어진 경화성 수지 조성물에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 각각의 결과를 표 1 에 나타내었다.

<456> (실시예 24)

<457> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (18) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 (디펜타에리트리톨 1 몰에, ε-카프로락톤 12 몰을 반응시키고, 추가로 아크릴산 5 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 20 중량부 (10.8mmol), 산 무수물로서 무수 숙신산 1.28 중량부 (10.8mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주 입하고 질소 플로우하면서 가열하였다. 또한, 원료 모노머로서 사용한 화학식 (18) 에 나타내는 구조의 카 프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 NMR 을 측정한 결과를 도 12 에 나타낸다.

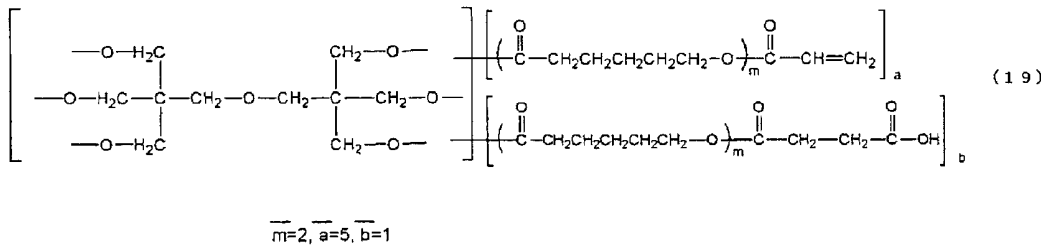
<458> [화학식 18]



<459>

<460> 다음으로, 무수 숙신산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (19) 에 나타내는 구조의 화합물 (K) 를 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (K) 의 NMR 을 측정 한 결과를 도 13 에 나타낸다.

<461> [화학식 19]



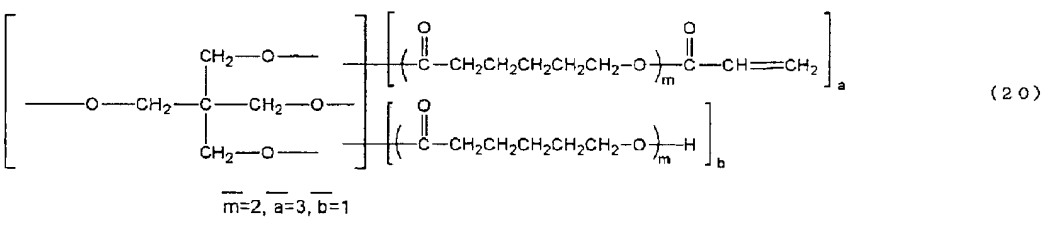
<462>

<463> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (K) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<464> (실시예 25)

<465> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (20) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에 ε-카프로락톤 8 몰을 반응시키고, 추가로 아크릴산 3 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 20 중량부 (16.8mmol), 산 무수물로서 무수 숙신산 1.98 중량부 (16.8mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주입하고 질소 플로우하면서 가열하였다. 또한, 원료로서 사용한 화학식 (20) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 NMR 을 측정 한 결과를 도 14 에 나타낸다.

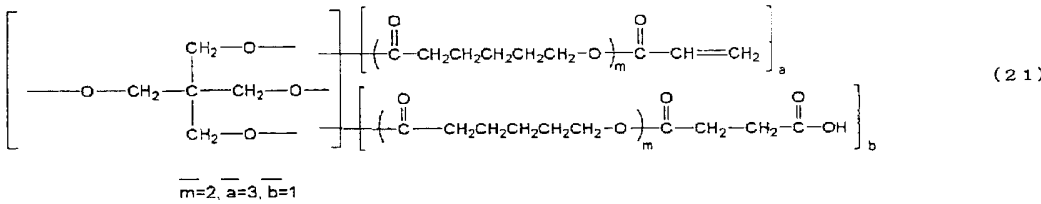
<466> [화학식 20]



<467>

<468> 다음으로, 무수 숙신산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (21) 에 나타내는 구조의 화합물 (L) 을 얻었다. 또한, 얻어진 화합물 (L) 의 NMR 을 측정 한 결과를 도 15 에 나타낸다.

<469> [화학식 21]



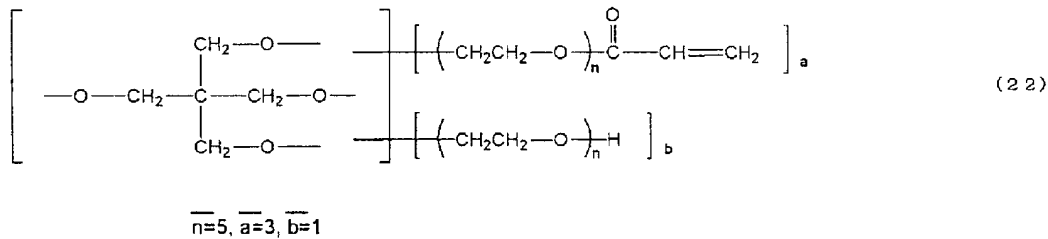
<470>

<471> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (L) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<472> (실시예 26)

<473> 원료 모노머로서, 하기 화학식 (22) 에 나타내는 구조의 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (펜타에리트리톨 1 몰에, 에틸렌옥사이드 20 몰을 반응시키고, 추가로 아크릴산 3 몰을 에스테르화에 의해 반응시킨 화합물) 20 중량부 (18.3mmol), 산 무수물로서 무수 숙신산 2.16 중량부 (18.3mmol), 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.01 중량부, 및 용매로서 아세트산 프로필렌글리콜메틸에테르 (PGMEA) 20 중량부를 플라스크에 주입하고 질소 플로우하면서 가열하였다.

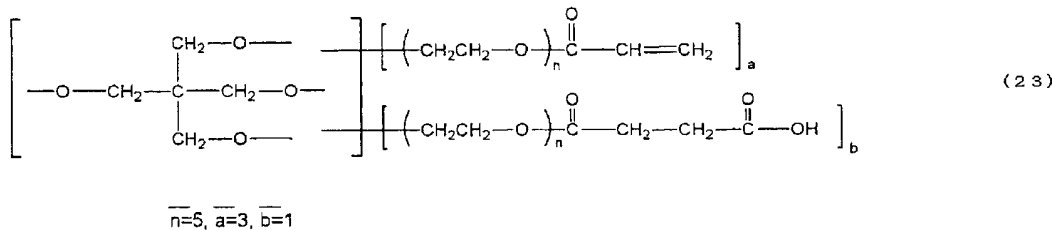
<474> [화학식 22]



<475>

<476> 다음으로, 무수 숙신산이 완전히 녹은 상태에서, 촉매로서 트리에틸아민 0.02 중량부를 첨가한 후, 질소 분위기 하 120℃ 오일욕에서 6 시간 반응시킨 후, 실온까지 방랭하여 하기 화학식 (23) 에 나타내는 구조의 화합물 (M) 을 얻었다.

<477> [화학식 23]



<478>

<479> 그 후, 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 얻어진 화합물 (M) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<480> (실시예 27)

<481> 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 실시예 24 에서 얻어진 화학식 (18) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<482> (실시예 28)

<483> 카르복실기 함유 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 대신하여 실시예 25 에서 얻어진 화학식 (20) 에 나타내는 구조의 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트를 사용한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 칼럼 스페이서용 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

<484> (평가)

<485> 실시예 24~28 에서 얻어진 경화성 수지 조성물에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 각각의 결과를 표 1 에 나타내었다.

표 1

실시예	칼럼 스페이스 평가			환분율	액정 표시 소자 평가		
	패턴 형성	해상성	칼럼 스페이스 평가 일괄리 용해성		액정 표시 소자 평가 동력 불량	저온 발포	
실시예1	○	○	△	70.5%	○	○	○
실시예2	○	○	△	67.8%	○	○	○
실시예3	○	○	○	66.7%	○	○	○
실시예4	○	○	△	63.4%	○	○	○
실시예5	○	○	△	65.2%	○	○	○
실시예6	○	○	△	64.1%	○	○	○
실시예7	○	○	○	67.5%	○	○	○
실시예8	○	○	○	68.5%	○	○	○
실시예9	○	○	○	66.5%	○	○	○
실시예10	○	○	○	70.5%	○	○	○
실시예11	○	○	○	68.3%	○	○	○
실시예12	○	○	○	67.8%	○	○	○
실시예13	○	○	○	73.5%	○	○	○
비교예1	○	○	x	66.7%	○	○	○
비교예2	○	○	△	83.2%	x	x	x
비교예3	○	○	○	1.10GPa	83.7%	x	x
실시예14	○	○	○	0.57GPa	70.5%	○	○
실시예15	○	○	○	0.60GPa	72.3%	○	○
실시예16	○	○	○	0.55GPa	69.7%	○	○
실시예17	○	○	○	0.50GPa	69.4%	○	○
실시예18	○	○	○	0.62GPa	65.7%	○	○
실시예19	○	○	○	0.65GPa	68.0%	○	○
실시예20	○	○	○	0.59GPa	66.3%	○	○
실시예21	○	○	○	0.68GPa	64.7%	○	○
실시예22	○	○	○	0.58GPa	71.0%	○	○
실시예23	○	○	○	0.52GPa	72.0%	○	○
비교예4	○	○	x	0.58GPa	71.7%	○	○
실시예24	○	○	○	0.62GPa	66.8%	○	○
실시예25	○	○	○	0.65GPa	67.1%	○	○
실시예26	○	○	○	0.58GPa	65.3%	○	○
실시예27	○	○	○	0.59GPa	65.3%	○	○
실시예28	○	○	○	0.63GPa	65.5%	○	○

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 우수한 현상성 및 용해성을 가지며 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이스의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이스를 형성할 수 있는 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자의 제조에 사용하는 칼럼 스페이스의 패턴 형성시에 현상 잔재를 발생시키지 않고, 선명한 패턴의 칼럼 스페이스를 형성할 수 있음과 함께, 저온 발포를 발생시키지 않고, 중력 불량에 의한 색 편차의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 액정 표시 소자를 얻을 수 있는 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물, 이 칼럼 스페이스용 경화성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 칼럼 스페이스 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.

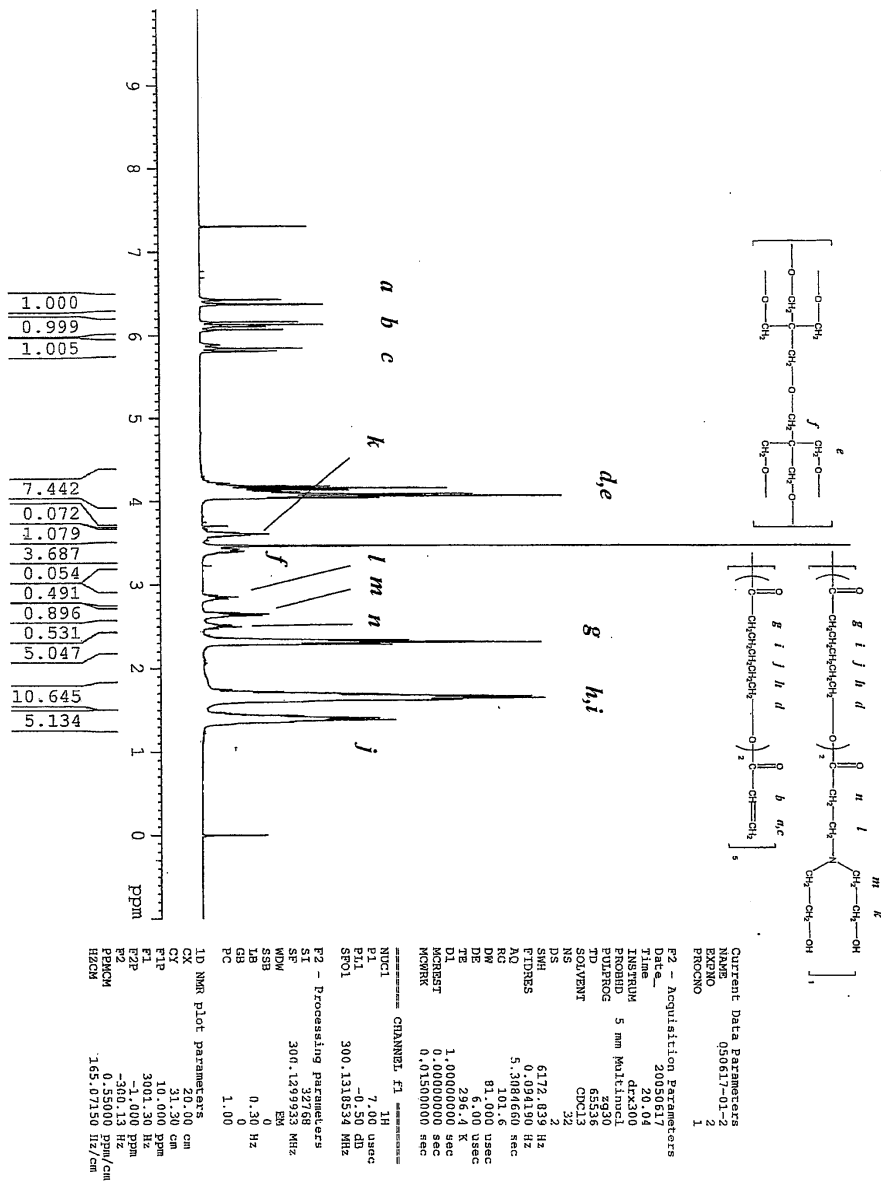
도면의 간단한 설명

- <488> 도 1 은 실시예 10 에서 얻어진 화합물 (A) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <489> 도 2 는 실시예 11 에서 얻어진 화합물 (B) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <490> 도 3 은 실시예 12 에서 얻어진 화합물 (C) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <491> 도 4 는 실시예 13 에서 얻어진 화합물 (D) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <492> 도 5 는 실시예 10 에서 사용한 원료 모노머의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <493> 도 6 은 실시예 13 에서 사용한 원료 모노머의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <494> 도 7 은 실시예 18 에서 얻어진 화합물 (E) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

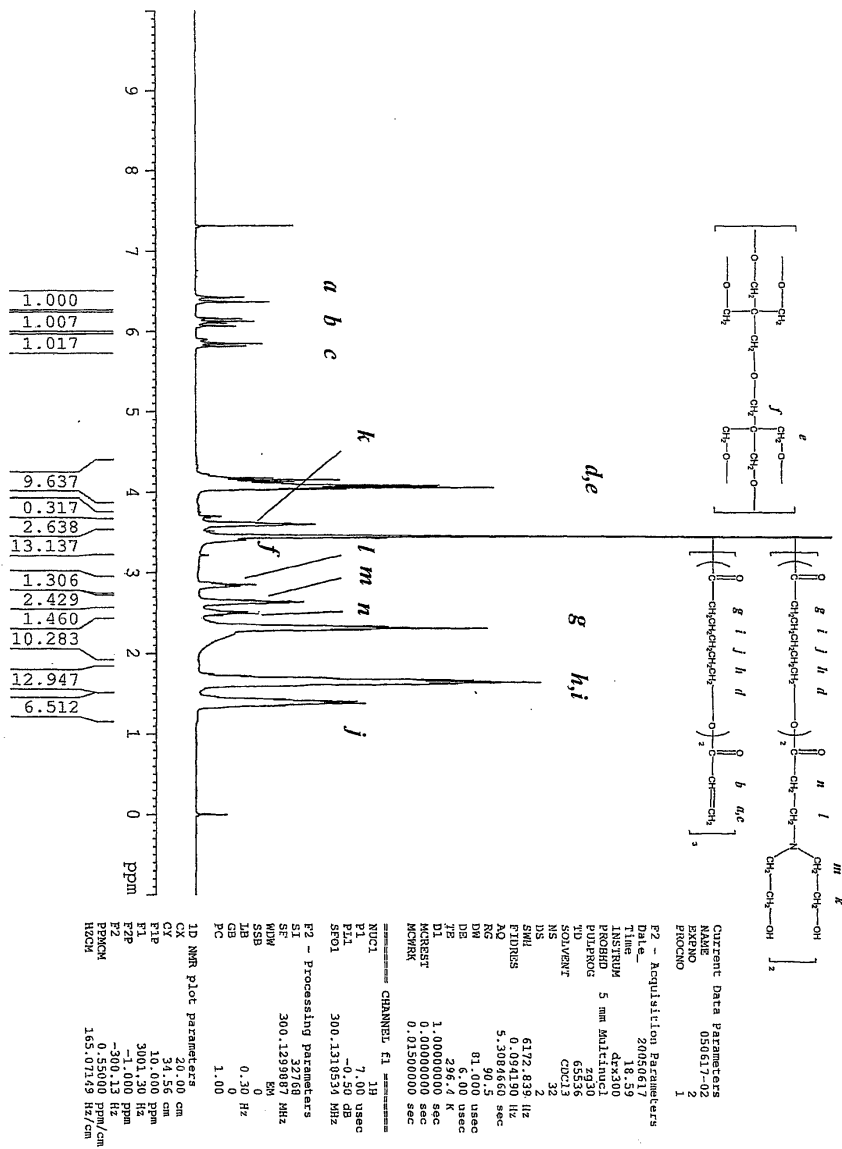
- <495> 도 8 은 실시예 19 에서 얻어진 화합물 (F) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <496> 도 9 는 실시예 20 에서 얻어진 화합물 (G) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <497> 도 10 은 실시예 21 에서 얻어진 화합물 (H) 의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <498> 도 11 은 실시예 18 에서 사용한 테트라히드로 무수 프탈산의 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <499> 도 12 는 실시예 24 에서 사용한 원료 모노머의 NMR 의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <500> 도 13 은 실시예 24 에서 얻어진 화합물 (K) 의 NMR 의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <501> 도 14 는 실시예 25 에서 사용한 원료 모노머의 NMR 의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <502> 도 15 는 실시예 25 에서 얻어진 화합물 (L) 의 NMR 의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

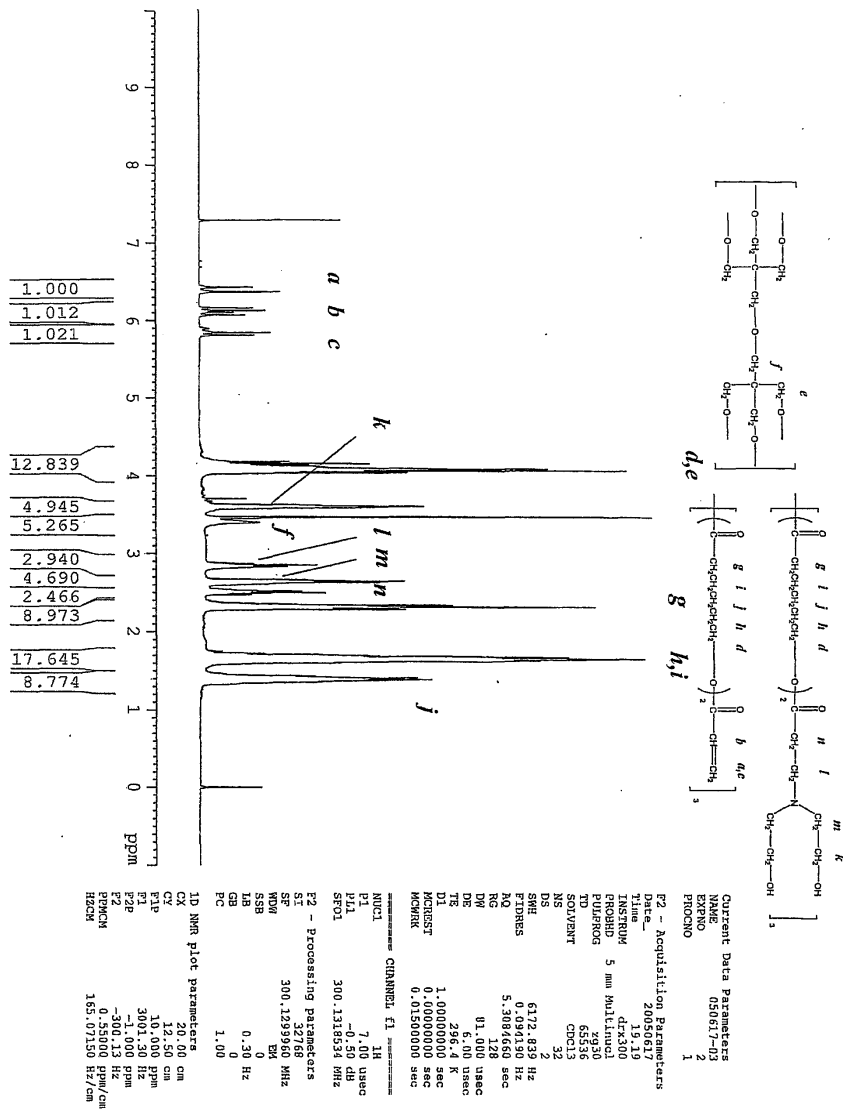
도면1



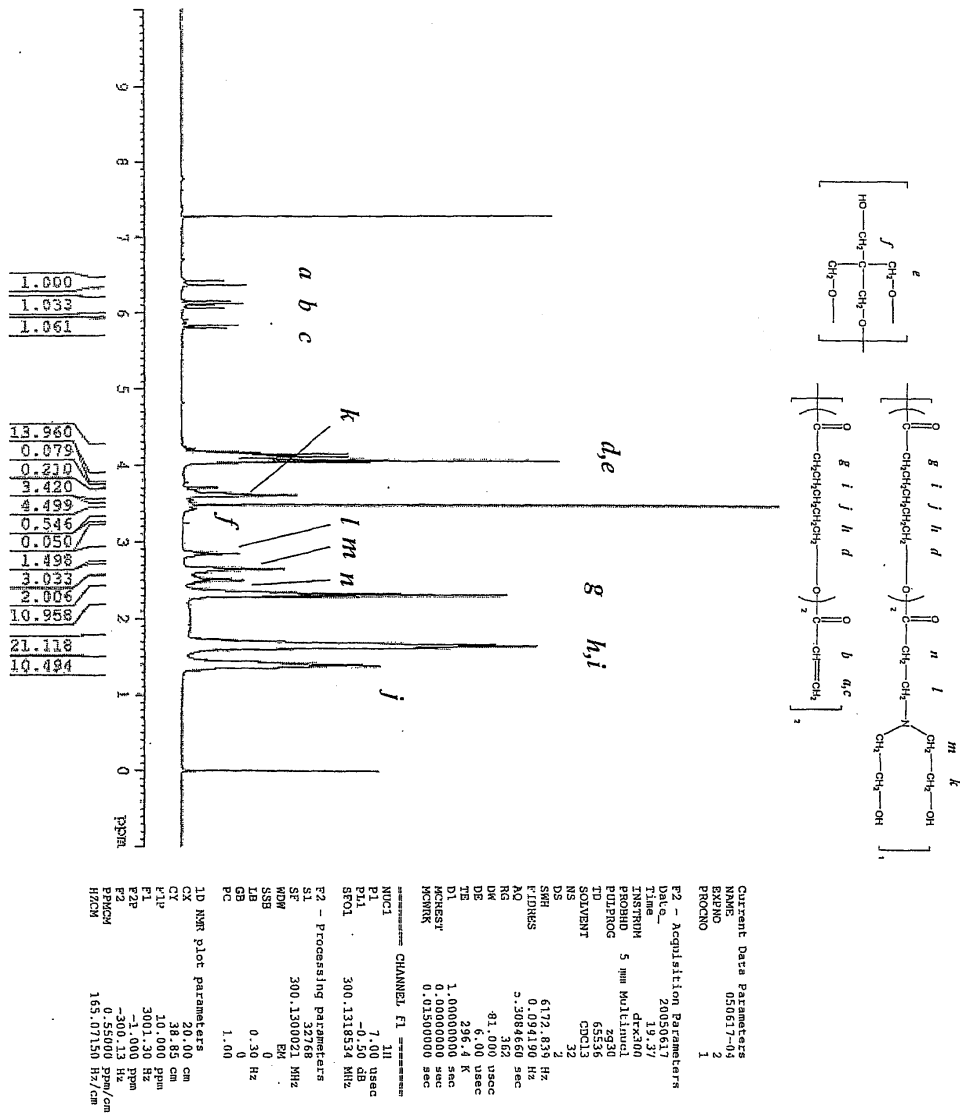
도면2



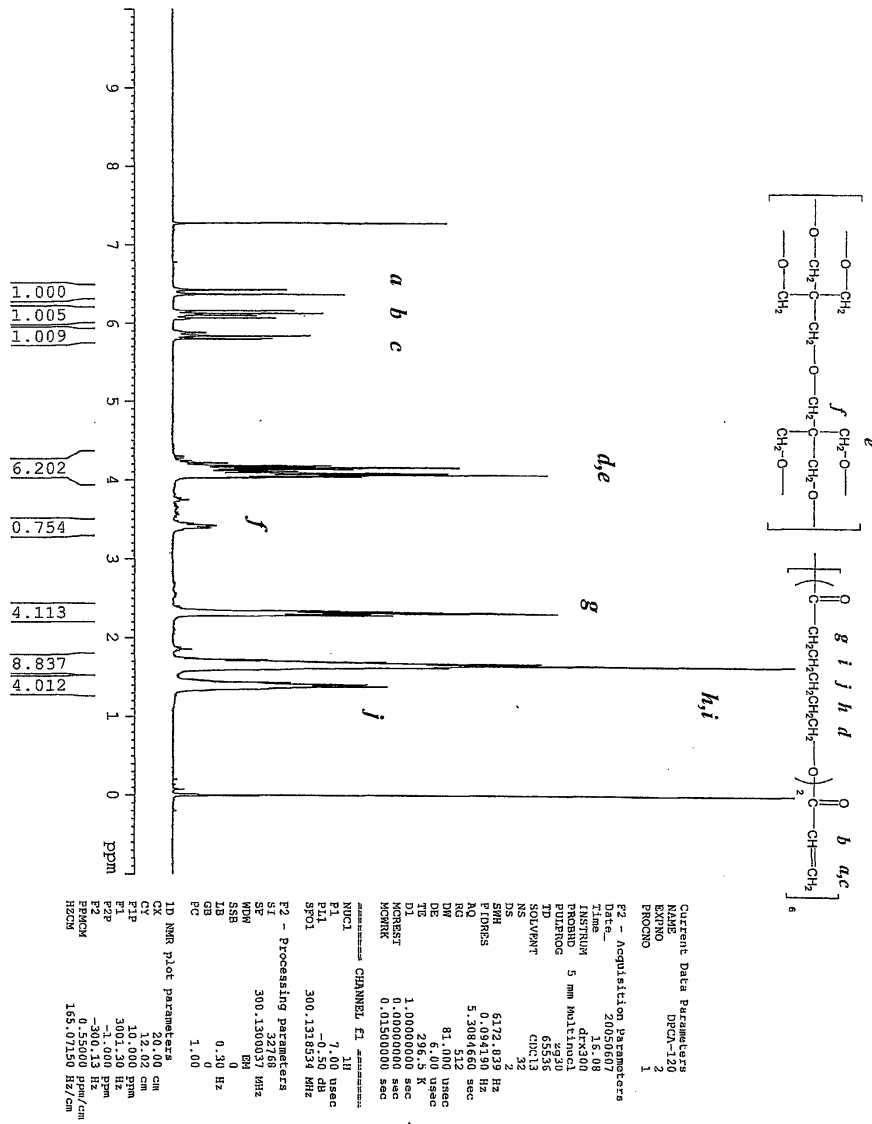
도면3



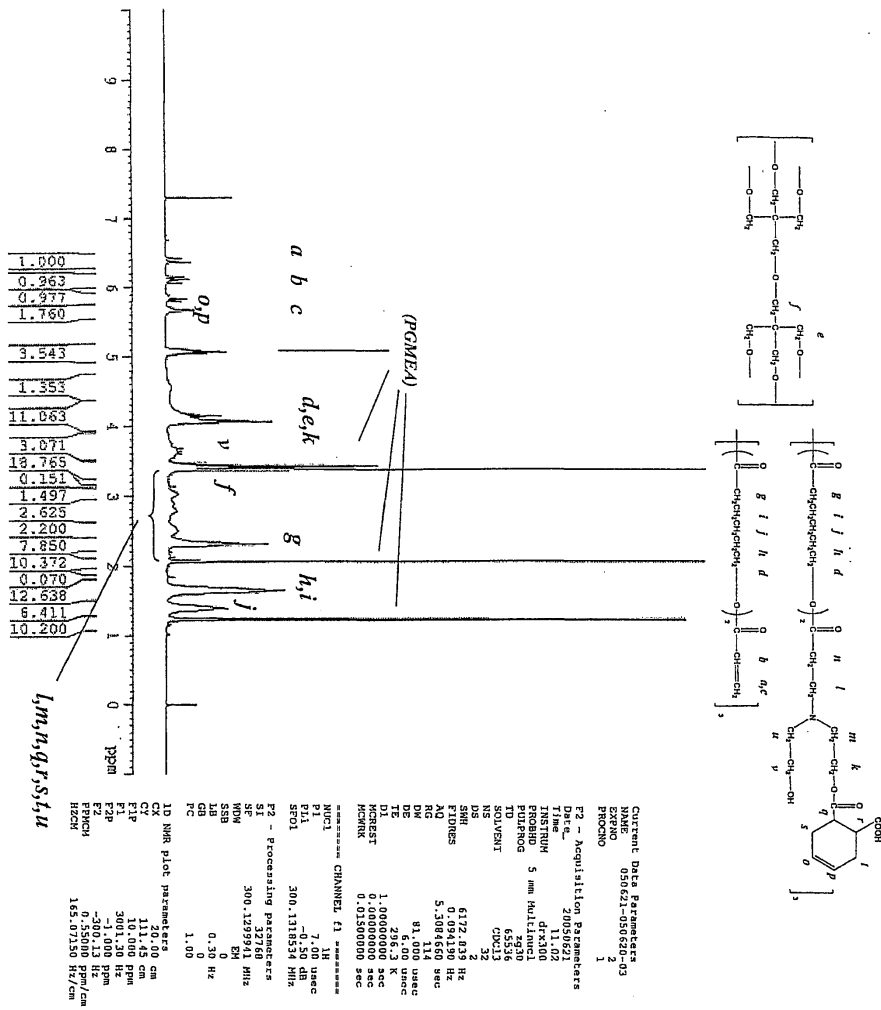
도면4



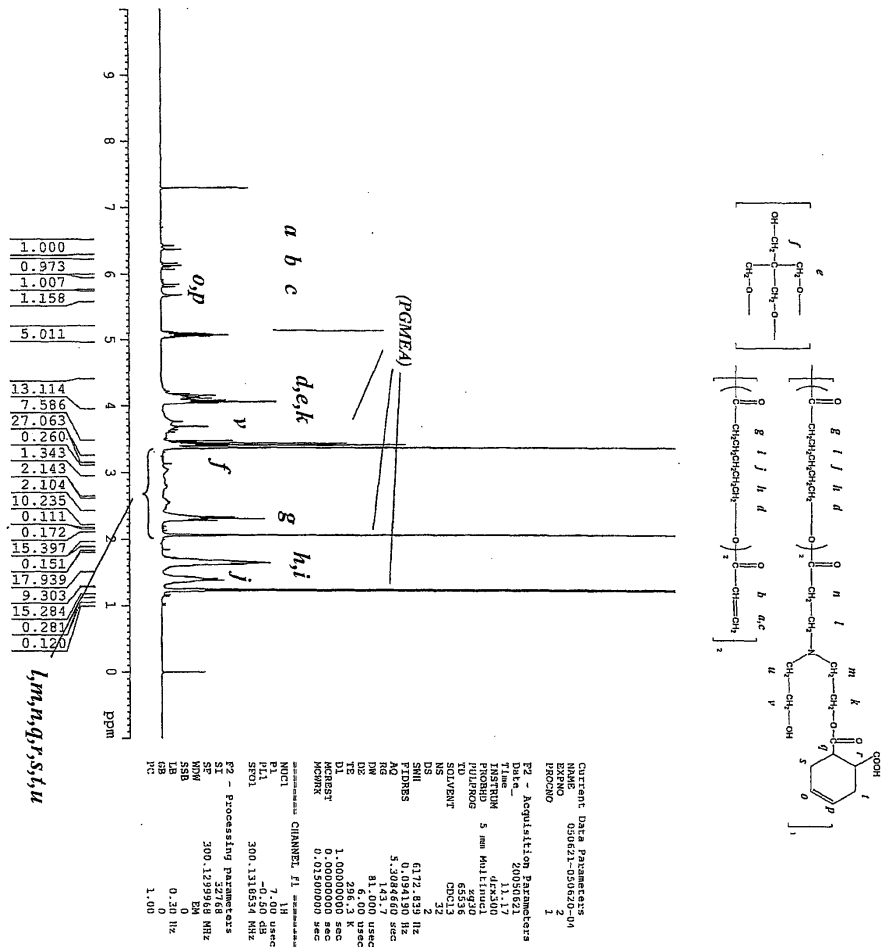
도면5



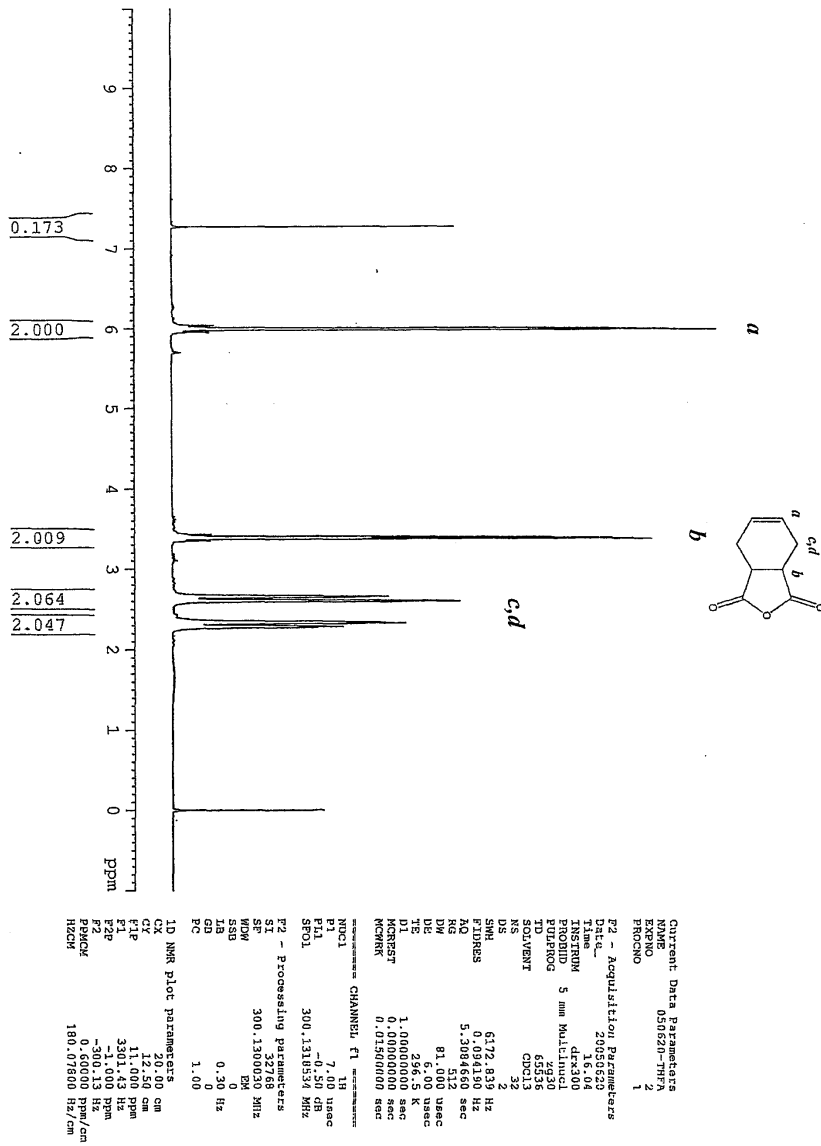
도면9



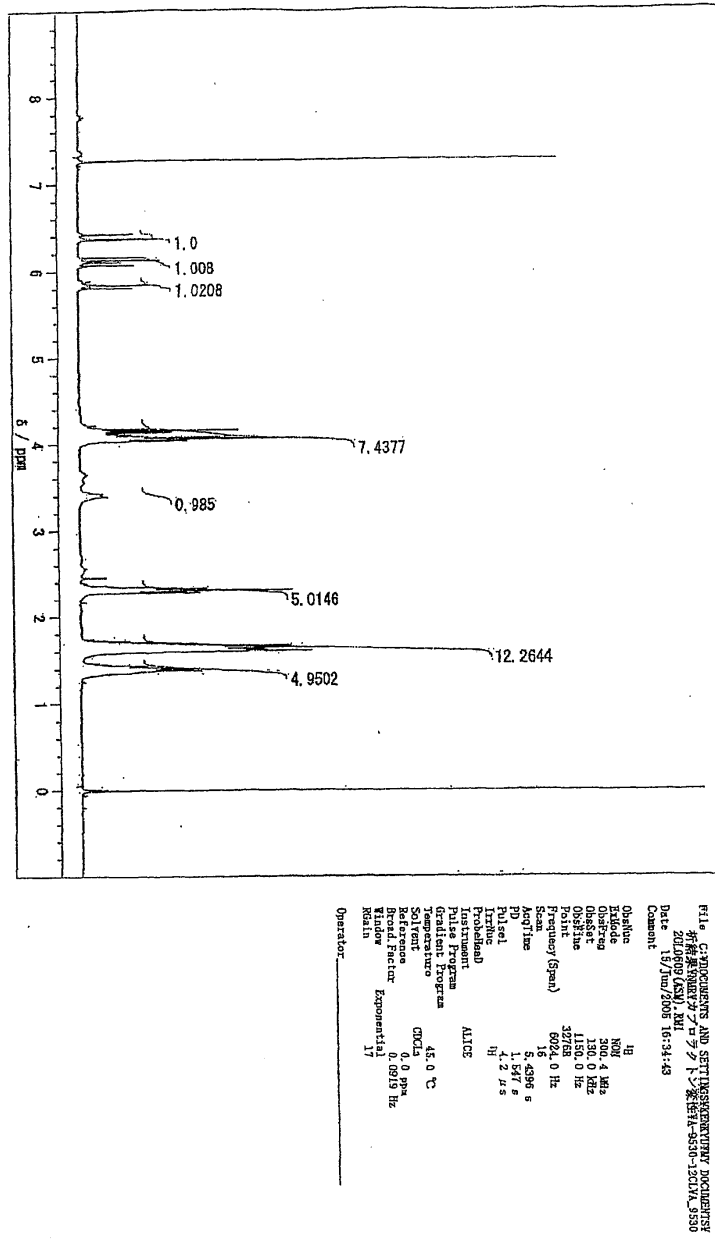
도면10



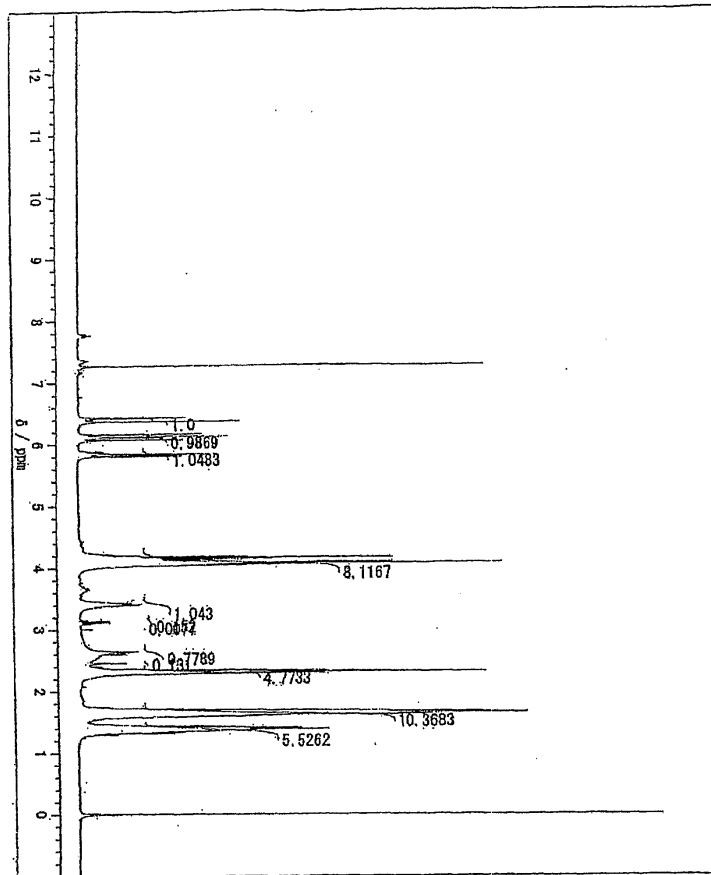
도면11



도면12

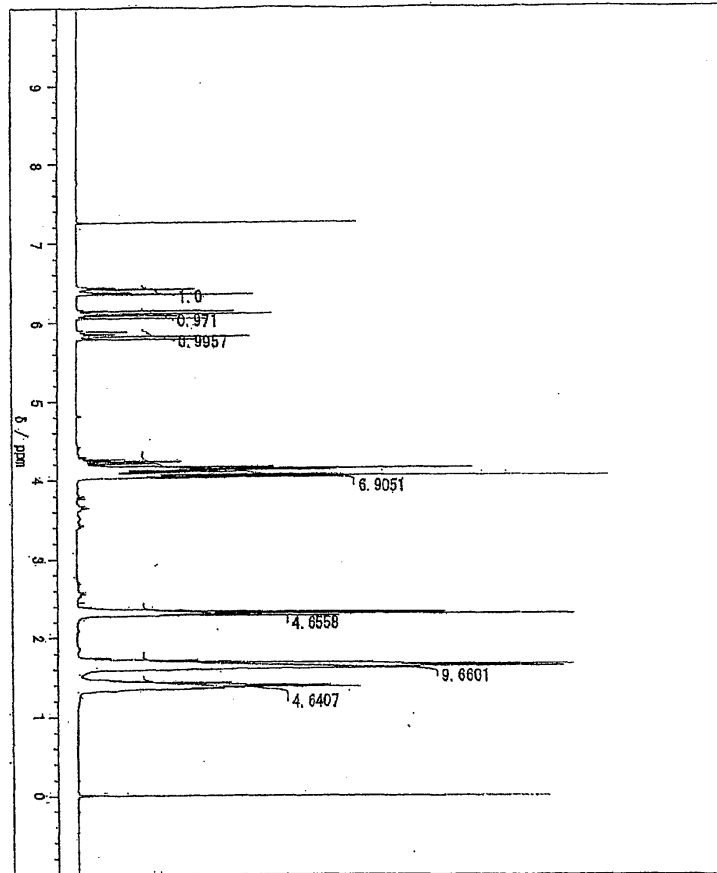


도면13



File C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\NVC\WORK\DOCUMENTS
 13011115 13011115
 KSD1_1115
 Date: 00/Jan/2008 15:52:36
 Comment:
 Observed: H
 Solvent: H₂O
 Reference: TMS
 Acquisition: 32788
 Frequency (MHz): 400.146
 Pulse Program: zgpg30
 Instrument: spect
 Name: 13011115
 Operator: NVC

도면14



File C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\KIMKJUN\WORK DOCUMENTS
 新薬開発センター\プロジェクト\薬研\HW-3-8C\NMR_14
 SCL_0420\USN1_ALS
 Date 25/08/2005 17:51:02
 Comment:
 ObsNuc H1
 Excite NOE 4 MHz
 ObsF1 500.13 MHz
 ObsF2 120.0 MHz
 ObsFluc 1150.0 Hz
 Posit 32769
 Frequency (Span) 6016.8 Hz
 AcqTime 5.4461 s
 AcqDate 1.547 s
 P1 5.8 μs
 P1delt 0
 Instrument ALICE
 Pulse Program ALICE
 Gradient Program
 Temperature 30.0 °C
 Reference CDCl3
 Reference 0.0 ppm
 Broad Factor 0.0918 Hz
 Window Exponential
 Modu 12
 Operator

