



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월21일
(11) 등록번호 10-2146683
(24) 등록일자 2020년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)
G02B 5/20 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0094009
(22) 출원일자 2013년08월08일
심사청구일자 2018년05월16일
(65) 공개번호 10-2014-0027028
(43) 공개일자 2014년03월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-184457 2012년08월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100125395 A*
KR101544417 B1
KR1020110131072 A
KR101611985 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
아오야기 카오루
일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 **착색 감방사선성 조성물, 이것을 사용한 컬러 필터**

(57) 요약

착색층을 형성했을 때 미노광부에 용액 잔사가 남지 않고, 또한 착색층의 표면의 거칠함이 억제된 감방사선성 조성물의 제공.

(a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머, (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2 중 결합을 갖는 모노머, (d) 중합 개시제 및 (e) 착색제를 함유하고, (a) 중합성 기를 갖는 폴리머의 함유량이 전체 폴리머 성분의 1~14질량%인 착색 감방사선성 조성물.

명세서

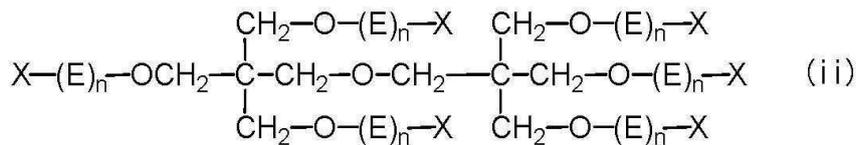
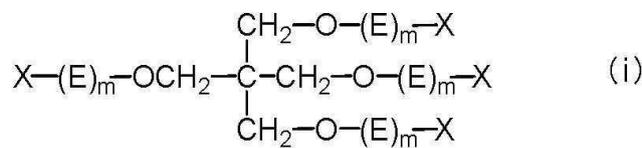
청구범위

청구항 1

(a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머, (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머, (d) 중합 개시제 및 (e) 착색제를 함유하고, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 1~14질량%인 착색 감방사선성 조성물이며,

상기 착색 감방사선성 조성물 중에 있어서의 (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 0.8~2.0배(질량비)이고,

(c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머로서 하기 일반식(i)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(ii)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.



[일반식(i) 및 (ii) 중 E는 각각 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 를 나타내고, y는 각각 1~10의 정수를 나타내고, X는 각각 수소 원자, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 카르복실기를 나타낸다.

일반식(i) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 3개 또는 4개이며, m은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 각각의 m의 합계는 1~40의 정수이다.

일반식(ii) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 5개 또는 6개이며, n은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 각각 n의 합계는 1~60의 정수이다]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 5~12질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

(e) 착색제는 적색, 마젠타색, 황색, 청색, 시안색 및 녹색으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(d) 중합 개시제는 옥심계 화합물인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머의 함유량은 상기 착색 감방사선성 조성물 중의 전체 고형분의 15~50질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머로서 알칼리 가용성 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전체 폴리머 성분의 함유량은 상기 착색 감방사선성 조성물 중의 전체 고형분의 10~50질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

(e) 착색제는 적색, 마젠타색, 황색, 청색, 시안색 및 녹색으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 경화해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 15

제 1 항에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 기관 상에 적용하는 공정과, 상기 착색 감방사선성 조성물을 노광하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 사용하여 형성된 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

청구항 17

제 1 항에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 기관 상에 적용하는 공정과, 상기 착색 감방사선성 조성물을 패턴 노광하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯용 잉크.

청구항 19

제 16 항에 기재된 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자.

청구항 20

제 17 항에 기재된 컬러 필터의 제조 방법에 의해 얻어진 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자.

청구항 21

제 16 항에 기재된 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 22

제 16 항에 기재된 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 23

제 17 항에 기재된 컬러 필터의 제조 방법에 의해 얻어진 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 24

제 17 항에 기재된 컬러 필터의 제조 방법에 의해 얻어진 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

(a) 중합성기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 5~9질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

(e) 착색제는 유채색 색제인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

유채색 색제의 함유량은 상기 착색 감방사선성 조성물의 전체 고형분 중 10질량% 이상인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 착색 감방사선성 조성물, 이것을 사용한 경화막, 컬러 필터, 잉크젯용 잉크, 컬러 필터의 제조 방법, 고체 촬상 소자, 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치에 관한 것이다. 특히, 네거티브형 현상에 바람직하게 사용되는 착색 감방사선성 조성물에 관한 것이다.

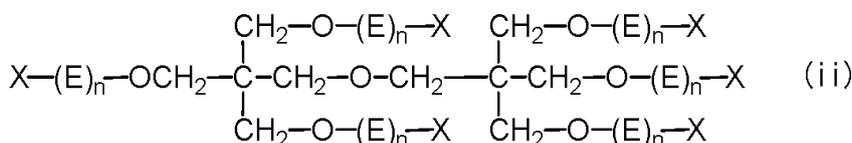
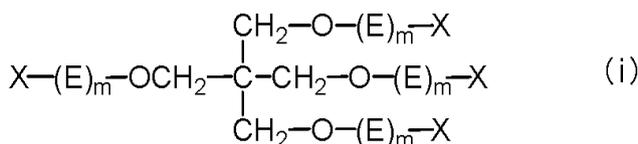
배경 기술

[0002] 컬러 필터는 고체 촬상 소자나 액정 표시 장치의 디스플레이에 불가결한 구성 부품이다. 이러한 컬러 필터를 형

성하기 위해서 감광성 수지 조성물이 채용되어 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 2009-288282호 공보에는 감광성 투명 수지와, 비감광성 투명 수지와, 다관능 모노머와, 착색제 등을 포함하는 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 2009-288282호 공보에서는 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 감광성 투명 수지의 함유량이 감광성 투명 수지와 비감광성 투명 수지의 합계 중량을 기준으로 해서 15~80중량%를 차지하는 것이 바람직하다고 기재되어 있다.

발명의 내용

- [0003] 그러나 본원 발명자가 일본 특허 공개 2009-288282호 공보를 검토한 결과, 일본 특허 공개 2009-288282호 공보에 기재된 조성물을 사용하여 착색층을 형성했을 경우 미노광부에 용액 잔사가 남거나 착색층의 표면이 거칠어져 버리는 것을 알았다. 본원 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 해결하는 것을 목적으로 한 것으로서, 착색층을 형성했을 때 미노광부에 현상 잔사가 남지 않고, 또한 착색층의 표면의 거침이 저감된 감방사선성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0004] 상기 과제에 대해서 본원 발명자가 검토를 행한 결과, 일본 특허 공개 2009-288282호 공보에서는 감광성 수지 조성물에 포함되는 감광성 아크릴계 폴리머의 비율이 많기 때문에 막이 경화 수축되어 버려서 상기 문제점을 야기시키는 것을 알았다. 그러나 감광성 수지 조성물의 비율을 줄이면 일본 특허 공개 2009-288282호 공보에는 조성물의 감도가 뒤떨어져 버린다고 기재되어 있다. 또한, 얻어지는 착색층의 막의 강도도 뒤떨어져 버리는 것이 상정된다. 이러한 사항하 본원 발명자가 검토를 더 행한 결과, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량을 전체 폴리머 성분의 1~14질량%로 하고, 또한 (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머를 배합함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하는 것에 이르렀다.
- [0005] 구체적으로는 하기 수단 <1>에 의해, 바람직하게는 하기 수단 <2>~<18>에 의해 상기 과제는 해결되었다.
- [0006] <1> (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머, (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머, (d) 중합 개시제 및 (e) 착색제를 함유하고, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 1~14질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0007] <2> <1>에 있어서, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 5~12질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0008] <3> <1> 또는 <2>에 있어서, (e) 착색제는 적색, 마젠타색, 황색, 청색, 시안색 및 녹색으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0009] <4> <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 착색 감방사선성 조성물 중에 있어서의 (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머의 함유량은 전체 폴리머 성분의 0.8~2.0배(질량비)인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0010] <5> <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 있어서, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머로서 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0011] <6> <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 있어서, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머로서 하기 일반식 (i)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(ii)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.



[0012]

- [0013] [일반식 (i) 및 (ii) 중 E는 각각 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 를 나타내고, y는 각각 1~10의 정수를 나타내고, X는 각각 수소 원자, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 카르복실기를 나타낸다.
- [0014] 일반식 (i) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 3개 또는 4개이며, m은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 각각의 m의 합계는 1~40의 정수이다.
- [0015] 일반식 (ii) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 5개 또는 6개이며, n은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 각각 n의 합계는 1~60의 정수이다]
- [0016] <7> <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 있어서, (d) 중합 개시제는 옥심계 화합물인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0017] <8> <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 있어서, (d) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머의 함유량은 상기 착색 감방사선성 조성물 중의 전체 고형분의 15~50질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0018] <9> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 있어서, (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머로서 알칼리 가용성 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0019] <10> <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 있어서, 전체 폴리머 성분의 함유량은 상기 착색 감방사선성 조성물 중의 전체 고형분의 10~50질량%인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0020] <11> <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 경화해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화막.
- [0021] <12> <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 기관 상에 적용하는 공정과, 상기 착색 감방사선성 조성물을 노광하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막의 제조 방법.
- [0022] <13> <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 사용하여 형성된 것을 특징으로 하는 컬러 필터.
- [0023] <14> <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 기관 상에 적용하는 공정과, 상기 착색 감방사선성 조성물을 패턴 노광하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터의 제조 방법.
- [0024] <15> <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 착색 감방사선성 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯용 잉크.
- [0025] <16> <13>에 기재된 컬러 필터 또는 <14>에 기재된 컬러 필터의 제조 방법에 의해 얻어진 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자, 액정 표시 장치 또는 유기 EL 표시 장치.
- [0026] 또한, 상기 과정은 이하의 수단에 의해서도 해결되었다.
- [0027] <17> 상기 중 어느 하나의 착색 감방사선성 조성물에 있어서, (e) 착색제는 안료인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0028] <18> 상기 중 어느 하나의 착색 감방사선성 조성물에 있어서, (e) 착색제는 안료이며, 또한 상기 (e) 착색제를 분산시키기 위한 분산제를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0029] <19> 상기 중 어느 하나의 착색 감방사선성 조성물에 있어서, (e) 착색제는 안료이며, 또한 상기 (e) 착색제를 분산시키기 위한 분산제로서 아크릴계 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0030] <20> 상기 중 어느 하나의 착색 감방사선성 조성물로서, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 산가는 10~200mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 착색 감방사선성 조성물.
- [0031] <21> 상기 중 어느 하나의 착색 감방사선성 조성물로서, 네거티브형용인 것을 특징으로 하는 착색 방사선성 조성물.
- [0032] (발명의 효과)
- [0033] 본 발명에 의해 착색층을 형성했을 때 미노광부에 용액 잔사가 남지 않고, 또한 착색층의 표면의 거침이 억제된 감방사선성 조성물을 제공 가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

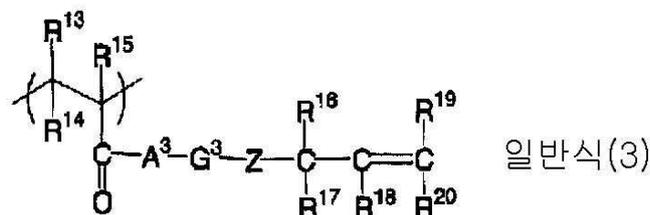
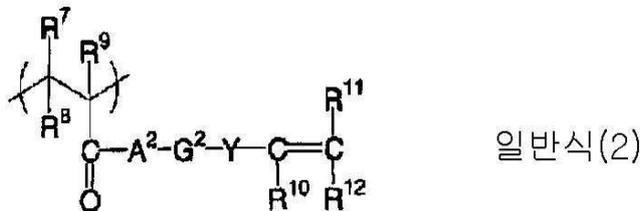
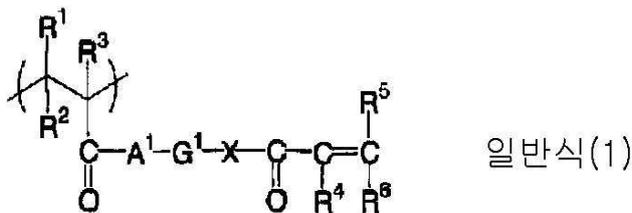
- [0034] 이하에 있어서 본 발명의 내용에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본원 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0035] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, 「알킬기」란 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0036] 또한, 본 명세서 중에 있어서 "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, "(메타)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴을 나타내고, "(메타)아크릴로일"은 아크릴로일 및 메타크릴로일을 나타낸다. 또한, 본 명세서 중에 있어서 "단량체"와 "모노머"는 동의어이다. 본 발명에 있어서의 단량체는 올리고머 및 폴리머로 구별되어 중량 평균 분자량이 2,000 이하인 화합물을 말한다. 본 명세서 중에 있어서 중합성 화합물이란 중합성 관능기를 갖는 화합물을 말하고, 단량체이어도 폴리머이어도 좋다. 중합성 관능기란 중합 반응에 관여하는 기를 말한다.
- [0037] 본 발명에서 말하는 「방사선」은 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 포함하는 것을 의미한다. 본 발명에서 말하는 「착색층」은 컬러 필터에 사용되는 화소 및/또는 블랙 매트릭스로 이루어지는 층을 의미한다.
- [0038] 이하 본 발명의 착색 감방사선성 조성물, 컬러 필터 및 그 제조 방법, 고체 활상 소자, 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치에 대해서 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 대표적인 실시형태에 의거해서 이루어지지만, 본 발명은 그러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명의 착색 감방사선성 조성물(이하 「본 발명의 조성물」이라고 칭하는 경우가 있음)은 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머, (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머, (d) 중합 개시제 및 (e) 착색제를 함유하고, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량이 전체 폴리머 성분의 1~14질량%인 것을 특징으로 한다.
- [0040] 본 발명에서는 수지 성분으로서 적어도 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머 및 (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머를 포함한다.
- [0041] 본 발명에서는 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량이 전체 폴리머 성분의 1~14질량%이며, 5~12질량%인 것이 보다 바람직하고, 5~9질량%인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써 본 발명의 조성물을 층상으로 해서 경화시켜서 착색층을 형성할 때에 막 수축이 일어나기 어렵고, 결과적으로 패턴 형성성이 뛰어나서 표면 거칠이 적은 착색층을 형성할 수 있다.
- [0042] 본 발명에서 사용하는 전체 수지 성분 중의 산가는 10~200mgKOH/g인 것이 바람직하고, 20~150mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써 현상 후의 미노광부의 잔사를 저감하는 것이 가능하게 된다.
- [0043] 본 발명의 조성물에 있어서의 전체 수지 성분은 전체 고형분의 10~50질량%인 것이 바람직하고, 20~40질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0044] (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머
- [0045] 본 발명의 조성물은 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머를 함유한다. 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머가 갖는 중합성 기로서는 에틸렌성 불포화 결합성 기가 예시되고, (메타)아크릴로일기 및 비닐기가 바람직하고, (메타)아크릴로일기가 더욱 바람직하다.
- [0046] 본 발명에서 사용하는 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머는 통상 중합성 기를 갖는 구성 단위와 기타 구성 단위를 포함한다.
- [0047] 본 발명에 있어서의 아크릴계 폴리머란 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴아미드 중 1종 이상 유래의 반복 단위를 갖는 비닐 중합체를 말한다.
- [0048] 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머에 포함되는 중합성 기의 비율로서는 5~50인 것이 바람직하고, 10~40인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써 경화성과 현상성의 양립이 보다 효과적으로 달성된다. 여기서 중합성 기의 비율이란 몰 공중합 비율을 의미한다.
- [0049] 기타 구성 단위로서는 산기를 포함하는 구성 단위가 예시된다. 산기로서는 카르복실기, 인산기, 술폰산기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있고, 카르복실기가 바람직하다.
- [0050] 또한, 본 발명에서 사용하는 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 산가는 10~200mgKOH/g인 것이 바람직하고,

20~150mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써 패턴 형성할 때의 미노광부의 용해성을 높이는 것이 가능하게 된다. 본 발명에 있어서의 산가는 수산화칼륨 용액과의 중화 적정에 의해 얻어진 값을 말한다.

[0051] 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머로서는, 예를 들면 카르복실기 함유 수지에 글리시딜(메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 불포화화합물이나 알릴알코올, 2-히드록시아크릴레이트, 2-히드록시메타크릴레이트 등의 불포화 알코올을 반응시킨 수지, 수산기를 갖는 카르복실기 함유 수지에 유리 이소시아네이트기 함유 불포화 화합물, 불포화산 무수물을 반응시킨 수지, 에폭시 수지와 불포화 카르복실산의 부가 반응물에 다염기산 무수물을 반응시킨 수지, 공역 디엔 공중합체와 불포화 디카르복실산 무수물의 부가 반응물에 수산기 함유 다관능 모노머를 반응시킨 수지, 염기 처리에 의해 탈리 반응이 생기되어 불포화기를 부여하는 특정 관능기를 갖는 수지를 합성하고, 상기 수지에 염기 처리를 실시함으로써 불포화기를 생성시킨 수지 등을 대표적인 수지로서 들 수 있다.

[0052] 그 중에서도 카르복실기 함유 수지에 글리시딜(메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 불포화 화합물을 반응시킨 수지, 수산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물을 중합시킨 수지에 (메타)아크릴산-2-이소시아네이트 에틸 등의 유리 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시킨 수지, 후술하는 일반식(1)~(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지, 염기 처리에 의해 탈리 반응이 생기되어 불포화기를 부여하는 특정 관능기를 갖는 수지를 합성하고, 상기 수지에 염기 처리를 실시함으로써 불포화기를 생성시킨 수지등이 보다 바람직하다.

[0053] 중합성 기를 갖는 수지는 하기 일반식(1)~(3) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조 단위로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수지인 것이 바람직하고, 일반식(1)으로 나타내어지는 구조 단위를 적어도 1종 포함하는 수지인 것이 보다 바람직하다.



[0054]

[0055] [일반식(1)~(3) 중 A¹, A² 및 A³은 각각 산소 원자, 황 원자 또는 -N(R²¹)-을 나타내고, R²¹은 알킬기를 나타낸다. G¹, G² 및 G³은 각각 2가의 유기기를 나타낸다. X 및 Z는 각각 산소 원자, 황 원자 또는 -N(R²²)-를 나타내고, R²²은 알킬기를 나타낸다. Y는 산소 원자, 황 원자, 페닐렌기 또는 -N(R²³)-을 나타내고, R²³은 알킬기를 나타낸다. R¹~R²⁰은 각각 독립으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다]

[0056] A¹은 산소 원자, 황 원자 또는 -N(R²¹)-을 나타내고, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 산소 원자가 더욱

바람직하다.

- [0057] G^1 은 2개의 유기기를 나타내고, 탄소수 1~20개의 알킬렌기, 탄소수 3~20개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~20개의 방향족 기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~12개의 방향족 기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 더욱 바람직하고, 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 특히 바람직하다. 이들의 기는 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 수산기가 바람직하다. G^1 의 더 바람직한 실시형태로서는 $-(CH_2)_n-$ (치환기를 가져도 좋은 시클로알킬렌기)- $(CH_2)_n-$ 이며, n 은 각각 0~2의 정수이고, 시클로알킬렌기는 5원환 또는 6원환(보다 바람직하게는 6원환)이다.
- [0058] X 는 산소 원자, 황 원자 또는 $-N(R^{22})-$ 를 나타내고, 산소 원자 또는 $-NH-$ 가 바람직하고, 산소 원자가 보다 바람직하다.
- [0059] R^1 ~ R^3 은 각각 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하다. R^1 및 R^2 는 수소 원자가 더욱 바람직하고, R^3 은 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0060] R^4 ~ R^6 은 각각 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하다. R^4 는 수소 원자 또는 탄소수 1~3개의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기가 더욱 바람직하다. R^5 및 R^6 은 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 알콕시카르보닐기, 술포기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬술포닐기, 아릴술포닐기가 예시되고, 수소 원자, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다.
- [0061] 상기 기는 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 좋고, 이러한 치환기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, 메틸기, 에틸기, 페닐기를 들 수 있다.
- [0062] A^2 는 각각 산소 원자, 황 원자 또는 $-N(R^{21})-$ 을 나타내고, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 산소 원자가 더욱 바람직하다.
- [0063] G^2 는 2개의 유기기를 나타내고, 탄소수 1~20개의 알킬렌기, 탄소수 3~20개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~20개의 방향족 기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~12개의 치환기를 가져도 좋은 방향족 기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 더욱 바람직하고, 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 특히 바람직하다. G^2 의 더 바람직한 실시형태로서는 $-(CH_2)_n-$ (시클로알킬렌기)- $(CH_2)_n-$ 이며, n 은 각각 0~2의 정수이고, 시클로알킬렌기는 5원환 또는 6원환(보다 바람직하게는 6원환)이 바람직하다.
- [0064] Y 는 산소 원자, 황 원자, 페닐렌기 또는 $-N(R^{23})-$ 을 나타내고, 산소 원자, 페닐렌기 또는 $-NH-$ 가 바람직하고, 산소 원자 또는 페닐렌기가 보다 바람직하다.
- [0065] R^7 ~ R^9 는 각각 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, 수소 원자, 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하다. R^7 및 R^8 은 수소 원자가 바람직하고, R^9 는 수소 원자 및 메틸기가 바람직하다.
- [0066] R^{10} ~ R^{12} 는 각각 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, 수소 원자, 할로젠 원자, 디알킬아미노기, 알콕시카르보닐기, 술포기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬술포닐기, 아릴술포닐기를 들 수 있고, 수소 원자, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기가 바람직하다.
- [0067] 상기 기는 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 좋고, 이러한 치환기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, 메틸기, 에틸기, 페닐기를 들 수 있다.
- [0068] A^3 은 각각 산소 원자, 황 원자 또는 $-N(R^{21})-$ 을 나타내고, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 산소 원자가 더욱 바람직하다.

- [0069] G^3 은 2개의 유기기를 나타내고, 탄소수 1~20개의 알킬렌기, 탄소수 3~20개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~20개의 방향족 기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기, 탄소수 6~12개의 치환기를 가져도 좋은 방향족 기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 더욱 바람직하고, 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기, 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기 및 이들의 조합으로 이루어지는 기가 특히 바람직하다. G^3 의 더 바람직한 실시형태로서는 $-(CH_2)_n-(\text{시클로알킬렌기})-(CH_2)_n-$ 이며, n 은 각각 0~2의 정수이고, 시클로알킬렌기는 5원환 또는 6원환(보다 바람직하게는 6원환)이 바람직하다.
- [0070] Z 는 산소 원자, 황 원자 또는 $-N(R^{23})-$ 을 나타내고, 산소 원자 또는 $-NH-$ 가 바람직하고, 산소 원자가 보다 바람직하다.
- [0071] $R^{13} \sim R^{15}$ 는 각각 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하다. R^1 및 R^2 는 수소 원자가 더욱 바람직하고, R^3 은 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0072] $R^{16} \sim R^{20}$ 은 각각 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, $R^{16} \sim R^{20}$ 은 예를 들면 수소 원자, 할로겐 원자, 디알킬아미노기, 알콕시카르보닐기, 술폰기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기를 들 수 있고, 수소 원자, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기가 바람직하다. 상기 기는 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 좋고, 이러한 치환기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, 메틸기, 에틸기, 페닐기를 들 수 있다.
- [0073] 일반식(1)~(3)으로 나타내어지는 구조 단위는 경화성 향상 및 현상 잔사 저감의 관점으로부터 20~95몰%의 범위에서 포함되는 화합물이 바람직하다. 보다 바람직하게는 25~90몰%이며, 더욱 바람직하게는 30~85몰%의 범위이다.
- [0074] 일반식(1)~(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 고분자 화합물의 합성은 일본 특허 공개 2003-262958호 공보의 단락 번호 0027~0057에 기재된 합성 방법에 의거해서 행할 수 있다. 이 중에서는 동 공보 중의 합성 방법 1)에 의한 것이 바람직하다.
- [0075] 일반식(1)~(3)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 고분자 화합물의 구체적인 화합물 예로서는 하기 화합물을 들 수 있다. 본 발명은 이들 화합물에 한정되는 것이 아닌 것은 말할 것도 없다.

고분자 화합물	조성(몰%)	Mw
1		97000
2		29000
3		54000
4		16000
5		8700

[0076]

6		7200
7		4600
8		9700
9		67000
10		25000

[0077]

11		35000
12		5600
13		18000
14		23000
15		58000

[0078]

16		76000
17		2300
18		14000

[0079]

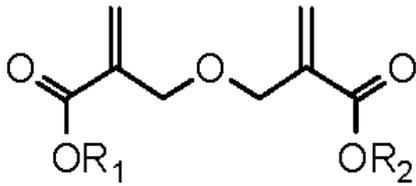
[0080]

본 발명의 조성물은 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머를 필수 성분으로서 포함하지만, 중합성 기를 갖는 비아크릴계 폴리머를 포함하고 있어도 좋다. 중합성 기를 갖는 비아크릴계 폴리머의 배합량은 전체 수지 성분의 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 실질적으

로 포함하지 않는, 예를 들면 0질량%인 것이 특히 바람직하다.

- [0081] (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머
- [0082] 본 발명에서는 중합성 기를 갖지 않는 폴리머를 포함한다. 중합성 기를 포함하지 않는 폴리머로서는 안료 등을 분산시키기 위한 분산제나 추가 첨가 수지가 예시된다. 본 발명의 조성물에 포함되는 중합성 기를 갖지 않는 폴리머로서는 특히, 분산 수지나 추가 첨가 수지로서 사용되는 알칼리 가용성 수지, 분산제 및 알칼리 가용성 수지 이외의 분산 수지가 예시된다. 또한, 알칼리 가용성 수지이며, 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머는 상기 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(a)에 해당한다. 이하, 중합성 기를 갖지 않는 폴리머의 상세를 설명한다.
- [0083] 본 발명에서는 중합성 기를 갖지 않는 폴리머로서 중합성 기를 갖지 않는 아크릴계 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 중합성 기를 갖지 않는 아크릴계 폴리머의 바람직한 예는 알칼리 가용성 수지이다.
- [0084] 알칼리 가용성 수지
- [0085] 알칼리 가용성 수지로서는 선상 유기 고분자 중합체이며, 분자(바람직하게는 아크릴계 공중합체, 스티렌계 공중합체를 주쇄로 하는 분자) 중에 적어도 1개의 알칼리 가용성을 촉진하는 기를 갖는 알칼리 가용성 수지 중으로부터 적당하게 선택할 수 있다. 내열성의 관점으로부터는 폴리히드록시스티렌계 수지, 폴리실록산계 수지, 아크릴계 수지, 아크릴아미드계 수지, 아크릴/아크릴아미드 공중합체 수지가 바람직하고, 현상성 제어의 관점으로부터는 아크릴계 수지, 아크릴아미드계 수지, 아크릴/아크릴아미드 공중합체 수지가 바람직하다.
- [0086] 알칼리 가용성을 촉진하는 기(이하 산기라고도 칭함)로서는, 예를 들면 카르복실기, 인산기, 술폰산기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있지만, 용제에 가용이고 약알칼리 수용액에 의해 현상 가능한 것이 바람직하고, (메타)아크릴산을 특히 바람직한 것으로서 들 수 있다. 이들 산기는 1종뿐이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.
- [0087] 상기 중합 후에 산기를 부여할 수 있는 모노머로서는, 예를 들면 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 모노머, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기를 갖는 모노머, 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트 등의 이소시아네이트기를 갖는 모노머 등을 들 수 있다. 이들 산기를 도입하기 위한 단량체는 1종뿐이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다. 알칼리 가용성 바인더에 산기를 도입하기 위해서는, 예를 들면 산기를 갖는 모노머 및/또는 중합 후에 산기를 부여할 수 있는 모노머(이하 「산기를 도입하기 위한 단량체」라고 칭하는 경우도 있음)를 단량체 성분으로서 중합하도록 하면 좋다.
- [0088] 또한, 중합 후에 산기를 부여할 수 있는 모노머를 단량체 성분으로서 산기를 도입할 경우에는 중합 후에, 예를 들면 후술하는 것과 같은 산기를 부여하기 위한 처리가 필요하다.
- [0089] 알칼리 가용성 수지의 제조에는, 예를 들면 공지의 라디칼 중합법에 의한 방법을 적용할 수 있다. 라디칼 중합법으로 알칼리 가용성 수지를 제조할 때의 온도, 압력, 라디칼 개시제의 종류 및 그 양, 용제의 종류 등등의 중합 조건은 당업자에 있어서 용이하게 설정 가능하고, 실험적으로 조건을 정하도록 할 수도 있다.
- [0090] 알칼리 가용성 수지로서 사용되는 선상 유기 고분자 중합체로서는 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머가 바람직하고, 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 공중합체, 부분 에스테르화 말레산 공중합체, 노볼락형 수지 등의 알칼리 가용성 페놀 수지 등 및 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체, 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것을 들 수 있다. 특히, (메타)아크릴산과, 이것과 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체가 알칼리 가용성 수지로서 적합하다. (메타)아크릴산과 공중합 가능한 다른 단량체로서는 알킬(메타)아크릴레이트, 아릴(메타)아크릴레이트, 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 알킬(메타)아크릴레이트 및 아릴(메타)아크릴레이트로서는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 톨릴(메타)아크릴레이트, 나프틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트 등, 비닐 화합물로서는 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, N-비닐피롤리돈, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 폴리스티렌 매크로 모노머, 폴리메틸메타크릴레이트 매크로 모노머 등, 일본 특허 공개 평 10-300922호 공보에 기재된 N위치 치환 말레이미드 모노머로서 N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다. 또한, 이들 (메타)아크릴산과 공중합 가능한 다른 단량체는 1종뿐이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.

[0091] 알칼리 가용성 수지로서는 하기 일반식(ED)으로 나타내어지는 수지도 바람직하다.



일반식(ED)

[0092]

[0093]

[식(ED) 중 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~25개의 탄화수소기를 나타낸다]으로 나타내어지는 화합물(이하 「에테르 다이머」라고 칭하는 경우도 있음)을 필수로 하는 단량체 성분을 중합해서 이루어지는 폴리머(a)를 필수 성분인 폴리머 성분(A)으로서 포함하는 것도 바람직하다. 이에 의해 본 발명의 경화성 수지 조성물은 내열성과 함께 투명성도 매우 우수한 경화 도막을 형성할 수 있다. 상기 에테르 다이머를 나타내는 상기 일반식(1) 중 R¹ 및 R²로 나타내어지는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~25개의 탄화수소기로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, t-아밀기, 스테아릴기, 라우릴기, 2-에틸헥실기 등의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기; 페닐 등의 아릴기; 시클로헥실기, t-부틸기, 시클로헥실기, 디시클로펜타디에닐기, 트리스클로데카닐기, 이소보르닐기, 아다만틸기, 2-메틸-2-아다만틸기 등의 지환식기; 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기 등의 알콕시로 치환된 알킬기; 벤질 등의 아릴기로 치환된 알킬기; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기, 벤질기 등과 같은 산이나 열에 의해 탈리되기 어려운 1급 또는 2급 탄소의 치환기가 내열성의 점에서 바람직하다.

[0094]

상기 에테르 다이머의 구체예로서는, 예를 들면 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디에틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-프로필)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(이소프로필)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(n-부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(이소부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(t-부틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(t-아밀)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(스테아릴)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(라우릴)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(2-에틸헥실)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(1-메톡시에틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(1-에톡시에틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디벤질-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디페닐-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디시클로헥실-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(t-부틸시클로헥실)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(디시클로펜타디에닐)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(트리스클로데카닐)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(이소보르닐)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디아다만틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디(2-메틸-2-아다만틸)-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디에틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디시클로헥실-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트, 디벤질-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트가 바람직하다. 이들 에테르 다이머는 1종뿐이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다. 상기 일반식(ED)으로 나타내어지는 화합물 유래의 구조체는 기타 단량체를 공중합시켜도 좋다.

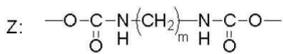
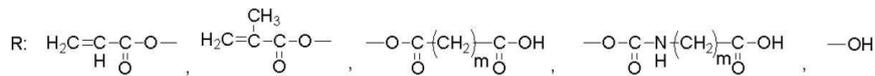
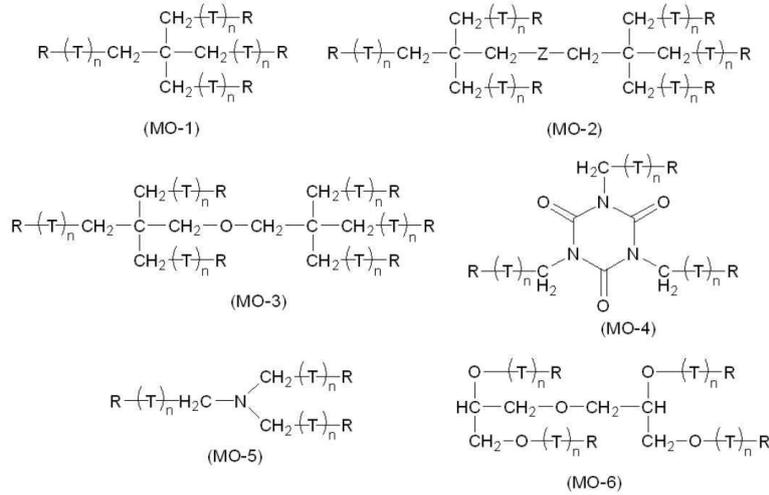
[0095]

알칼리 가용성 수지로서는, 특히 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체나 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트로 이루어지는 다원 공중합체가 적합하다. 이 경우의 다른 모노머로서는 일본 특허 공개 평 7-140654호 공보에 기재된 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/메틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다.

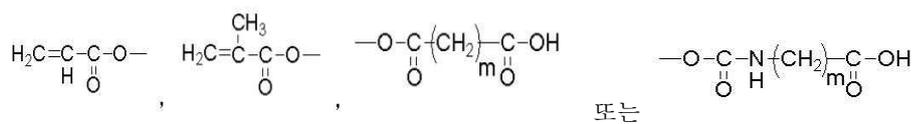
- [0096] 알칼리 가용성 수지의 산가로서는 바람직하게는 30~200mgKOH/g, 보다 바람직하게는 50~150mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 70~120mgKOH/g이다. 이러한 범위로 함으로써 미노광부의 현상 잔사를 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0097] 또한, 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)으로서는 2,000~50,000이 바람직하고, 5,000~30,000이 더욱 바람직하고, 7,000~20,000이 특히 바람직하다.
- [0098] 알칼리 가용성 수지의 본 발명의 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는 상기 조성물의 전체 고형분에 대하여 10~50질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~40질량%이며, 특히 바람직하게는 20~35질량%이다.
- [0099] 분산제
- [0100] 본 발명의 조성물에서는 안료의 분산성을 더 향상시키는 관점으로부터 상기 성분 이외의 분산제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0101] 분산제(이하 「안료 분산제」라고 칭하는 경우가 있음)로서는 고분자 분산제(예를 들면, 폴리아미드아민과 그 염, 폴리카르복실산과 그 염, 고분자량 불포화산 에스테르, 변성 폴리우레탄, 변성 폴리에스테르, 변성 폴리(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴계 공중합체, 나프탈렌술폰산 포르말린 축합물) 및 폴리옥시에틸렌알킬 인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 알칸올아민, 안료 유도체 등을 들 수 있다.
- [0102] 고분자 분산제는 그 구조로부터 직쇄상 고분자, 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자로 더 분류할 수 있다.
- [0103] 고분자 분산제는 안료의 표면에 흡착되어 재응집을 방지하도록 작용한다. 그 때문에 안료 표면으로의 앵커 부위를 갖는 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자를 바람직한 구조로서 들 수 있다. 한편, 안료 유도체는 안료 표면을 개질함으로써 고분자 분산제의 흡착을 촉진시키는 효과를 갖는다.
- [0104] 본 발명에 사용할 수 있는 안료 분산제의 구체예로서는 BYK Co., Ltd.제 「Disperbyk-101(폴리아미드아민 인산 염), 107(카르복실산 에스테르), 110(산기를 포함하는 공중합물), 130(폴리아미드), 161, 162, 163, 164, 165, 166, 170(고분자 공중합물)」, 「BYK-P104, P105(고분자량 불포화 폴리카르복실산), BYK2001」, EFKA사제 「EFKA4047, 4050, 4010, 4165(폴리우레탄계), EFKA4330, 4340(블록 공중합체), 4400, 4402(변성 폴리아크릴레이트), 5010(폴리에스테르아미드), 5765(고분자량 폴리카르복실산 염), 6220(지방산 폴리에스테르), 6745(프탈로시아닌 유도체), 6750(아조 안료 유도체)」, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.제 「아지스퍼 PB821, PB822」, Kyoisha Chemical Co., Ltd.제 「플로렌 TG-710(우레탄 올리고머)」, 「폴리플로우 No. 50E, No. 300(아크릴계 공중합체)」, Kusumoto Chemicals, Ltd.제 「디스퍼론 KS-860, 873SN, 874, #2150(지방족 다가 카르복실산), #7004(폴리에테르에스테르), DA-703-50, DA-705, DA-725」, Kao Corporation제 「테몰 RN, N(나프탈렌 술폰산 포르말린 중축합물), MS, C, SN-B(방향족 술폰산 포르말린 중축합물)」, 「호모게놀 L-18(고분자 폴리카르복실산)」, 「에물겐 920, 930, 935, 985(폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르)」, 「아세타민 86(스테아릴아민아세테이트)」, Lubrizol Corporation제 「슬스퍼스 5000(프탈로시아닌 유도체), 22000(아조 안료 유도체), 13240(폴리에스테르아민), 3000, 17000, 27000(말단부에 기능부를 갖는 고분자), 24000, 28000, 32000, 38500(그래프트형 고분자)」, Nikko Chemicals Co., Ltd.제 「닛콜 T106(폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레이트), MYS-IEX(폴리옥시에틸렌모노스테아레이트)」 등을 들 수 있다.
- [0105] 이들 분산제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 본 발명에 있어서는, 특히 안료 유도체와 고분자 분산제를 조합시켜서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0106] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 분산제의 함유량으로서는 안료에 대하여 1~100질량%인 것이 바람직하고, 3~100질량%가 보다 바람직하고, 5~80질량%가 더욱 바람직하다.
- [0107] 또한, 조성물의 전체 고형분에 대하여 10~30질량%인 것이 바람직하다.
- [0108] (C) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머
- [0109] 본 발명의 조성물은 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머 (이하 「다관능 모노머」라고 칭하는 경우가 있음)를 포함한다. 이러한 화합물은 상기 산업 분야에 있어서 널리 알려져 있는 것이며, 본 발명에 있어서는 이들을 특별히 한정없이 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서의 다관능 모노머는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 본 발명에서 사용하는 다관능 모노머는 (메타)아크릴레이트 모노머가 바람직하다.
- [0110] 이들의 구체적인 화합물로서는 일본 특허 공개 2009-288705호 공보의 단락 번호 0095~0108에 기재되어 있는 화

합물을 본 발명에 있어서도 적합하게 사용할 수 있다.

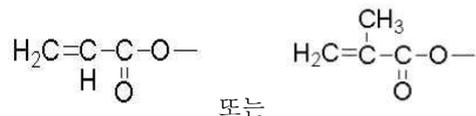
[0111] 상기 외에 하기 일반식(MO-1)~(MO-6)으로 나타내어지는 라디칼 중합성 모노머도 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 식 중 T가 옥시알킬렌기인 경우에는 탄소 원자축의 말단이 R에 결합된다.



- [0112]
- [0113] [식 중 n은 각각 0~14이며, m은 각각 1~8이다. 한 분자 내에 복수 존재하는 R, T 및 Z는 각각 동일하여도, 달라도 좋다. T가 옥시알킬렌기인 경우에는 탄소 원자축의 말단이 R에 결합된다. R 중 적어도 3개는 중합성 기이다]
- [0114] n은 0~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0115] m은 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0116] R은



[0118] 가 바람직하고,



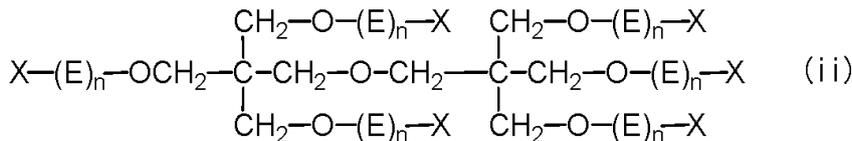
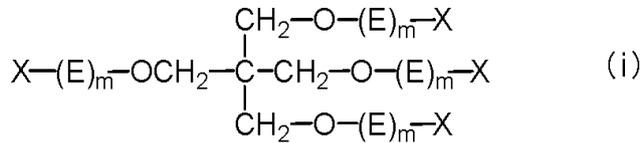
[0120] 가 보다 바람직하다.

[0121] 상기 일반식(MO-1)~(MO-6)으로 나타내어지는 라디칼 중합성 모노머의 구체예로서는 일본 특허 공개 2007-269779호 공보의 단락 번호 0248~단락 번호 0251에 기재되어 있는 화합물을 본 발명에 있어서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0122] 그 중에서도 중합성 모노머 등으로서는 디펜타에리스리톨트리아크릴레이트(시판품으로서의 KAYARAD D-330; Nippon Kayaku Co., Ltd.제), 디펜타에리스리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서의 KAYARAD D-320; Nippon Kayaku Co., Ltd.제) 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트(시판품으로서의 KAYARAD D-310; Nippon Kayaku

Co., Ltd. 제), 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트(시판품으로는 KAYARAD DPHA; Nippon Kayaku Co., Ltd. 제) 및 이들의 (메타)아크릴로일기가 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 잔기를 개재하고 있는 구조나 디글리세린 EO(에틸렌옥시드) 변성 (메타)아크릴레이트(시판품으로는 M-460; Toagosei Co., Ltd. 제)가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.

[0123] 본 발명에서 사용하는 다관능 모노머는 특히 바람직하게는 하기 일반식 (i)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식 (ii)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이다.



[0124]

[0125] [일반식 (i) 및 (ii) 중 E는 각각 -((CH₂)_yCH₂O)- 또는 -((CH₂)_yCH(CH₃)O)-를 나타내고, y는 각각 1~10의 정수를 나타내고, X는 각각 수소 원자, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 카르복실기를 나타낸다.

[0126] 일반식 (i) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 3개 또는 4개이며, m은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 각각의 m의 합계는 1~40의 정수이다.

[0127] 일반식 (ii) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 5개 또는 6개이며, n은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 각각 n의 합계는 1~60의 정수이다]

[0128] 상기 식 중 E는 각각 -((CH₂)_yCH₂O)- 또는 -((CH₂)_yCH(CH₃)O)-를 나타내고, -((CH₂)_yCH₂O)-가 바람직하다.

[0129] y는 각각 1~10의 정수를 나타내고, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0130] X는 각각 수소 원자, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 카르복실기를 나타낸다.

[0131] 일반식 (i) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 3개 또는 4개이며, 4개가 바람직하다.

[0132] m은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 1~5가 바람직하다. 각각의 m의 합계는 1~40의 정수이며, 4~20개가 바람직하다.

[0133] 일반식 (ii) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 5개 또는 6개이며, 6개가 바람직하다.

[0134] n은 각각 0~10의 정수를 나타내고, 1~5가 바람직하다. 각각 n의 합계는 1~60의 정수이며, 4~30개가 바람직하다.

[0135] 일반식 (i) 또는 (ii)으로 나타내어지는 화합물은 반응성이 높기 때문에 본 발명의 조성물의 경화성을 높일 수 있다. 그러나 경화성이 높으면 미노광부의 현상성이 뒤떨어지는 경향이 있었다. 본 발명에서는 이러한 관점을 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량을 전체 폴리머 성분의 1~14질량%로 함으로써 해결하고 있다. 따라서, 본 발명의 조성물은 다관능 모노머로서 일반식 (i) 또는 (ii)으로 나타내어지는 화합물을 사용할 때에 특히 효과적이다.

[0136] 다관능 모노머로서는 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 산기를 갖고 있어도 좋다. 따라서, 에틸렌성 화합물이 상기와 같이 혼합물일 경우와 같이 미반응의 카르복실기를 갖는 것이면 이것을 그대로 이용할 수 있지만, 필요에 있어서 상기 에틸렌성 화합물의 히드록실기에 비방향족 카르복실산 무수물을 반응시켜서 산기를 도입해도 좋다. 이 경우 사용되는 비방향족 카르복실산 무수물의 구체예로서는 무수 테트라히드로프탈산, 알킬화무수 테트라히드로프탈산, 무수 헥사히드로프탈산, 알킬화무수 헥사히드로프탈산, 무수 숙신산, 무수 말레산을 들 수 있다.

[0137] 본 발명에 있어서 산기를 갖는 모노머로서는 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르이며, 지방족 폴리히드록시 화합물의 미반응의 히드록실기에 비방향족 카르복실산 무수물을 반응시켜서 산기를 갖게

한 다관능 모노머가 바람직하고, 특히 바람직하게는 이 에스테르에 있어서 지방족 폴리히드록시 화합물이 펜타 에리스리톨 및/또는 디펜타에리스리톨인 것이다. 시판품으로서는, 예를 들면 Toagosei Co., Ltd.제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서 아로닉스 시리즈의 M-305, M-510, M-520 등을 들 수 있다.

- [0138] 산기를 갖는 다관능 모노머의 바람직한 산가로서는 0.1~40mgKOH/g이며, 특히 바람직하게는 5~30mgKOH/g이다.
- [0139] 이들 다관능 모노머에 대해서 그 구조, 단독 사용인지 병용인지, 첨가량 등의 사용 방법의 상세한 것은 조성물의 최종적인 성능 설계에 맞춰서 임의로 설정할 수 있다. 본 발명에서는 다른 관능수 및/또는 다른 중합성 기 (예를 들면, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 스티렌계 화합물, 비닐에테르계 화합물)의 것을 병용함으로써 감도와 강도의 양쪽을 조절하는 방법도 유효하다. 또한, 3관능 이상 8관능 이하로 에틸렌옥사이드쇄 길이가 다른 다관능 모노머를 병용하는 것이 조성물의 현상성을 조절할 수 있고, 우수한 패턴 형성능이 얻어진다는 점에서 바람직하다. 또한, 조성물에 함유되는 다른 성분(예를 들면, 중합 개시제, 착색제(안료), 수지 등)과의 상용성, 분산성에 대하여도 다관능 모노머의 선택·사용법은 중요한 요인이며, 예를 들면 저순도 화합물의 사용이나 2종 이상의 병용에 의해 상용성을 향상시킬 수 있다. 또한, 기관 등의 경질 표면과의 밀착성을 향상시키는 관점에서 특정 구조를 선택할 수도 있다.
- [0140] 다관능 모노머의 농도(배합률)는 착색 감방사선성 조성물 중의 전체 고형분 중 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 25질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0141] 본 발명에서는 다관능 모노머의 함유량이 전체 수지 성분의 0.6~2.0배인 것이 바람직하고, 0.7~1.3배인 것이 보다 바람직하다.
- [0142] (d) 중합 개시제
- [0143] 본 발명의 조성물은 중합 개시제를 함유하는 중합 개시제로서는 상기 다관능 모노머의 중합을 개시하는 능력을 갖는 한 특별히 제한은 없고, 공지의 중합 개시제 중으로부터 적당하게 선택할 수 있고, 예를 들면 광선(특히, 자외선 영역으로부터 가시의 광선)에 대하여 감광성을 갖는 것이 바람직하고, 광여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜 활성 라디칼을 생성하는 활성제이어도 좋고, 모노머의 종류에 따라 양이온 중합을 개시시키는 것과 같은 개시제이어도 좋다.
- [0144] 또한, 상기 중합 개시제는 약 300~800nm(330~500nm가 보다 바람직함)의 범위 내에 적어도 약 50의 분자 흡광 계수를 갖는 성분을 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0145] 상기 중합 개시제로서는, 예를 들면 할로겐화 탄화수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 것, 옥사디아졸 골격을 갖는 것 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 헥사아틸비미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 티오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케토옥시메테르, 아미노아세토페논 화합물, 히드록시아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기 트리아진 골격을 갖는 할로겐화 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면 와카바야시 외 저, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)에 기재된 화합물, 영국 특허 1388492호 명세서에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 소 53-133428호 공보에 기재된 화합물, 독일 특허 3337024호 명세서에 기재된 화합물, F. C. Schaefer 등에 의한 J. Org. Chem.; 29, 1527(1964)에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 소 62-58241호 공보에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 평 5-281728호 공보에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 평 5-34920호 공보에 기재된 화합물, 미국 특허 제 4212976호 명세서에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0147] 상기 미국 특허 제 4212976호 명세서에 기재되어 있는 화합물로서는, 예를 들면 옥사디아졸 골격을 갖는 화합물 (예를 들면, 2-트리클로로메틸-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-클로로페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(2-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리브로모메틸-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리브로모메틸-5-(2-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸; 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-클로로스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-n-부톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리브로모메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸 등) 등을 들 수 있다.
- [0148] 또한, 상기 이외의 중합 개시제로서 아크리딘 유도체(예를 들면, 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 등), N-페닐글리신 등, 폴리할로젠 화합물(예를 들면, 사브롬화탄소, 페닐트리브로모메틸술폰, 페닐트리클로

로메틸케톤 등), 쿠마린류(예를 들면, 3-(2-벤조프로일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2-벤조프로일)-7-(1-피롤리디닐)쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2-메톡시벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(4-디메틸아미노벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3,3'-카르보닐비스(5,7-디-n-프로폭시쿠마린), 3,3'-카르보닐비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-(2-프로일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(4-디에틸아미노신나모일)-7-디에틸아미노쿠마린, 7-메톡시-3-(3-피리딜카르보닐)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린, 7-벤조트리아졸-2-일쿠마린, 또한 일본 특허 공개 평 5-19475호 공보, 일본 특허 공개 평 7-271028호 공보, 일본 특허 공개 2002-363206호 공보, 일본 특허 공개 2002-363207호 공보, 일본 특허 공개 2002-363208호 공보, 일본 특허 공개 2002-363209호 공보 등에 기재된 쿠마린 화합물 등), 아실포스핀옥사이드류(예를 들면, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸페닐포스핀옥사이드, Lucirin TPO 등), 메탈로센류(예를 들면, 비스(η^5 -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티탄, η^5 -시클로펜타디엔- η^6 -쿠메닐-아이언(1+)-핵사플로로포스페이트(1-) 등), 일본 특허 공개 소 53-133428호 공보, 일본 특허 공고 소 57-1819호 공보, 동 57-6096호 공보 및 미국 특허 제 3615455호 명세서에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 케톤 화합물로서는, 예를 들면 벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 2-클로로벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-브로모벤조페논, 2-카르복시벤조페논, 2-에톡시카르보닐벤조페논, 벤조페논테트라카르복실산 또는 그 테트라메틸에스테르, 4,4'-비스(디아릴아미노)벤조페논류(예를 들면, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스디시클로헥실아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디히드록시에틸아미노)벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4-디메틸아미노벤조페논, 4-디메틸아미노아세토페논, 벤질, 안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 페난트라퀴논, 크산톤, 티오크산톤, 2-클로로-티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 플루올레논, 2-벤질-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판온, 2-히드록시-2-메틸-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판올 올리고머, 벤조인, 벤조인에테르류(예를 들면, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인페닐에테르, 벤질디메틸케탈), 아크리돈, 클로로아크리돈, N-메틸아크리돈, N-부틸아크리돈, N-부틸-클로로아크리돈 등을 들 수 있다.

[0150] 중합 개시제로서는 히드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물 및 아실포스핀 화합물도 적합하게 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 일본 특허 공개 평 10-291969호 공보에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 일본 특허 제 4225898호 공보에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제도 사용할 수 있다.

[0151] 히드록시아세토페논계 개시제로서는 IRGACURE-184, DAROCUR-1173, IRGACURE-500, IRGACURE-2959, IRGACURE-127(상품명: 모두 BASF Ltd.제)을 사용할 수 있다. 아미노아세토페논계 개시제로서는 시판품인 IRGACURE-907, IRGACURE-369 및 IRGACURE-379(상품명: 모두 BASF Ltd.제)를 사용할 수 있다. 아미노아세토페논계 개시제로서 365nm 또는 405nm 등의 장파 광원에 흡수 파장이 매칭된 일본 특허 공개 2009-191179 공보에 기재된 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 아실포스핀계 개시제로서는 시판품인 IRGACURE-819나 DAROCUR-TPO(상품명: 모두 BASF Ltd.제)를 사용할 수 있다.

[0152] 중합 개시제로서 보다 바람직하게는 옥심계 화합물을 들 수 있다. 옥심계 화합물의 구체예로서는 일본 특허 공개 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 2000-80068호에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 2006-342166호에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명에서 중합 개시제로서 적합하게 사용되는 옥심 유도체 등의 옥심 화합물로서는, 예를 들면 3-벤조일옥시이미노부탄-2-온, 3-아세톡시이미노부탄-2-온, 3-프로피오닐옥시이미노부탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔술포닐옥시)이미노부탄-2-온 및 2-에톡시카르보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0154] 옥심에스테르 화합물로서는 J. C. S. Perkin II(1979년) pp. 1653-1660), J. C. S. Perkin II(1979년) pp. 156-162, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995년) pp. 202-232, 일본 특허 공개 2000-66385호 공보에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 2000-80068호 공보, 일본 특허 공표 2004-534797호 공보, 일본 특허 공개 2006-342166호 공보의 각 공보에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0155] 시판품에서는 IRGACURE-OXE01(BASF Ltd.제), IRGACURE-OXE02(BASF Ltd.제)도 적합하게 사용된다.

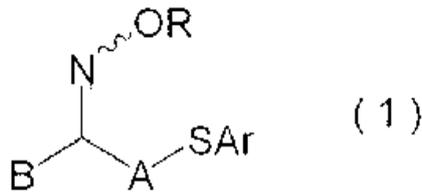
[0156] 또한, 상기 기재 이외의 옥심에스테르 화합물로서 카르바잘 N위치에 옥심이 연결된 일본 특허 공표 2009-519904 공보에 기재된 화합물, 벤조페논 부위에 헤테로 치환기가 도입된 미국 특허 7626957호 공보에 기재된 화합물,

색소 부위에 니트로기가 도입된 일본 특허 공개 2010-15025 공보 및 미국 특허 공개 2009-292039에 기재된 화합물, 국제 공개 특허 2009-131189 공보에 기재된 케토옥심계 화합물, 트리아진 골격과 옥심 골격을 동일 분자 내에 함유하는 미국 특허 7556910 공보에 기재된 화합물, 405nm로 흡수 극대를 가져서 g선 광원에 대하여 양호한 감도를 갖는 일본 특허 공개 2009-221114 공보에 기재된 화합물 등을 사용해도 좋다.

[0157] 바람직하게는 일본 특허 공개 2007-231000 공보 및 일본 특허 공개 2007-322744 공보에 기재되는 환상 옥심 화합물에 대하여도 더욱 적합하게 사용할 수 있다. 환상 옥심 화합물 중에서도, 특히 일본 특허 공개 2010-32985 공보, 일본 특허 공개 2010-185072 공보에 기재되는 카르바졸 색소에 축환된 환상 옥심 화합물은 높은 광흡수성을 가져서 고감도화의 관점으로부터 바람직하다. 또한, 옥심 화합물의 특정 부위에 불포화 결합을 갖는 일본 특허 공개 2009-242469 공보에 기재된 화합물도 중합 불활성 라디칼로부터 활성 라디칼을 재생함으로써 고감도화를 달성할 수 있어 적합하게 사용할 수 있다.

[0158] 특허, 바람직하게는 일본 특허 공개 2007-269779 공보에 나타내어지는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나 일본 특허 공개 2009-191061 공보에 나타내어지는 티오아릴기를 갖는 옥심 화합물을 들 수 있다.

[0159] 구체적으로는 옥심계 중합 개시제로서는 하기 식(1)으로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 또한, 옥심의 N-O 결합이 (E)체의 옥심 화합물이어도 (Z)체의 옥심 화합물이어도 (E)체와 (Z)체의 혼합물이어도 좋다.



[0160] [식(1) 중 R 및 B는 각각 독립적으로 1가의 치환기를 나타내고, A는 2가의 유기기를 나타내고, Ar은 아릴기를 나타낸다]

[0162] 상기 R로 나타내어지는 1가의 치환기로서는 1가의 비금속 원자단인 것이 바람직하다.

[0163] 상기 1가의 비금속 원자단으로서 알킬기, 아릴기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 복소환기, 알킬티오카르보닐기, 아릴티오카르보닐기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기는 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 좋다. 또한, 상술한 치환기는 다른 치환기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0164] 치환기로서는 할로겐 원자, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기 또는 아릴옥시카르보닐기, 아실옥시기, 아실기, 알킬기, 아릴기 등을 들 수 있다.

[0165] 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기로서는 탄소수 1~30개의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 1-에틸펜틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 트리플루오로메틸기, 2-에틸헥실기, 펜아실기, 1-나프토일메틸기, 2-나프토일메틸기, 4-메틸술폰파닐펜아실기, 4-페닐술폰파닐펜아실기, 4-디메틸아미노펜아실기, 4-시아노펜아실기, 4-메틸펜아실기, 2-메틸펜아실기, 3-플루오로펜아실기, 3-트리플루오로메틸펜아실기 및 3-니트로펜아실기를 예시할 수 있다.

[0166] 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기로서는 탄소수 6~30개의 아릴기가 바람직하고, 구체적으로는 페닐기, 비페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-안트릴기, 9-페난트릴기, 1-피레닐기, 5-나프타세닐기, 1-인덴닐기, 2-아줄레닐기, 9-플루오레닐기, 테페닐기, 쿼터페닐기, o-, m- 및 p-톨릴기, 크실릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 펜타레닐기, 비나프탈레닐기, 터나프타닐기, 쿼터나프타레닐기, 헵타레닐기, 비페니레닐기, 인다세닐기, 플루오란테닐기, 아세나프틸레닐기, 아세안트리레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트릴기, 비안트라세닐기, 터안트라세닐기, 쿼터안트라세닐기, 안트라퀴노릴기, 페난트릴기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 나프타세닐기, 플레이아데닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기 및 오바레닐기를 예시할 수 있다.

[0167] 치환기를 갖고 있어도 좋은 아실기로서는 탄소수 2~20개의 아실기가 바람직하고, 구체적으로는 아세틸기, 프로판오일기, 부탄오일기, 트리플루오로아세틸기, 펜탄오일기, 벤조일기, 1-나프토일기, 2-나프토일기, 4-메틸술폰파

닐벤조일기, 4-페닐술폰닐벤조일기, 4-디메틸아미노벤조일기, 4-디에틸아미노벤조일기, 2-클로로벤조일기, 2-메틸벤조일기, 2-메톡시벤조일기, 2-부톡시벤조일기, 3-클로로벤조일기, 3-트리플루오로메틸벤조일기, 3-시아노벤조일기, 3-니트로벤조일기, 4-플루오로벤조일기, 4-시아노벤조일기 및 4-메톡시벤조일기를 예시할 수 있다.

[0168] 치환기를 갖고 있어도 좋은 알콕시 카르보닐기로서는 탄소수 2~20개의 알콕시카르보닐기가 바람직하고, 구체적으로는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, 옥틸옥시카르보닐기, 데실옥시카르보닐기, 옥타데실옥시카르보닐기 및 트리플루오로메틸옥시카르보닐기를 예시할 수 있다.

[0169] 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴옥시카르보닐기로서 구체적으로는 페녹시카르보닐기, 1-나프틸옥시카르보닐기, 2-나프틸옥시카르보닐기, 4-메틸술폰닐페닐옥시카르보닐기, 4-페닐술폰닐페닐옥시카르보닐기, 4-디메틸아미노페닐옥시카르보닐기, 4-디에틸아미노페닐옥시카르보닐기, 2-클로로페닐옥시카르보닐기, 2-메틸페닐옥시카르보닐기, 2-메톡시페닐옥시카르보닐기, 2-부톡시페닐옥시카르보닐기, 3-클로로페닐옥시카르보닐기, 3-트리플루오로메틸페닐옥시카르보닐기, 3-시아노페닐옥시카르보닐기, 3-니트로페닐옥시카르보닐기, 4-플루오로페닐옥시카르보닐기, 4-시아노페닐옥시카르보닐기 및 4-메톡시페닐옥시카르보닐기를 예시할 수 있다.

[0170] 치환기를 갖고 있어도 좋은 복소환기로서는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 인 원자를 포함하는 방향족 또는 지방족의 복소환이 바람직하다.

[0171] 구체적으로는 티에닐기, 벤조[b]티에닐기, 나프토[2,3-b]티에닐기, 티안트레닐기, 푸릴기, 피라닐기, 이소벤조푸라닐기, 클로메닐기, 크산테닐기, 페녹사티에닐기, 2H-피롤릴기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 피리딜기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 인돌리디닐기, 이소인돌릴기, 3H-인돌릴기, 인돌릴기, 1H-인다졸릴기, 푸리닐기, 4H-퀴놀리디닐기, 이소퀴놀릴기, 퀴놀릴기, 프탈라디닐기, 나프틸리디닐기, 퀴놀사니릴기, 퀴나졸리닐기, 신놀리닐기, 프테리디닐기, 4aH-카르바졸릴기, 카르바졸릴기, β-카르볼리닐기, 페난트리디닐기, 아크리디닐기, 페리미디닐기, 페난트로리닐기, 페나디닐기, 페날사디닐기, 이소티아졸릴기, 페노티아디닐기, 이속사졸릴기, 프라자닐기, 페녹사디닐기, 이소크로마닐기, 크로마닐기, 피롤리디닐기, 피롤리닐기, 이미다졸리디닐기, 이미다졸리닐기, 피라졸리디닐기, 피라졸리닐기, 피페리딜기, 피페라디닐기, 인돌리닐기, 이소인돌리닐기, 퀴누클리디닐기, 모르폴리닐기 및 티오퀴산트릴기를 예시할 수 있다.

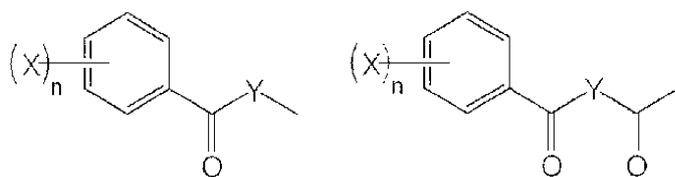
[0172] 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬티오카르보닐기로서 구체적으로는 메틸티오카르보닐기, 프로필티오카르보닐기, 부틸티오카르보닐기, 헥실티오카르보닐기, 옥틸티오카르보닐기, 데실티오카르보닐기, 옥타데실티오카르보닐기 및 트리플루오로메틸티오카르보닐기를 예시할 수 있다.

[0173] 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴티오카르보닐기로서 구체적으로는 1-나프틸티오카르보닐기, 2-나프틸티오카르보닐기, 4-메틸술폰닐페닐티오카르보닐기, 4-페닐술폰닐페닐티오카르보닐기, 4-디메틸아미노페닐티오카르보닐기, 4-디에틸아미노페닐티오카르보닐기, 2-클로로페닐티오카르보닐기, 2-메틸페닐티오카르보닐기, 2-메톡시페닐티오카르보닐기, 2-부톡시페닐티오카르보닐기, 3-클로로페닐티오카르보닐기, 3-트리플루오로메틸페닐티오카르보닐기, 3-시아노페닐티오카르보닐기, 3-니트로페닐티오카르보닐기, 4-플루오로페닐티오카르보닐기, 4-시아노페닐티오카르보닐기 및 4-메톡시페닐티오카르보닐기를 들 수 있다.

[0174] 상기 B로 나타내어지는 1가의 치환기로서는 아릴기, 복소환기, 아릴카르보닐기 또는 복소환 카르보닐기를 나타낸다. 또한, 이들 기는 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는 상술한 치환기를 예시할 수 있다. 또한, 상술한 치환기는 다른 치환기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0175] 그 중에서도, 특히 바람직하게는 이하에 나타내는 구조이다.

[0176] 하기의 구조 중 Y, X 및 n은 각각 후술하는 식(2)에 있어서의 Y, X 및 n과 동의이며, 바람직한 예도 마찬가지이다.



[0177]

[0178] 상기 A로 나타내어지는 2가의 유기기로서는 탄소수 1~12개의 알킬렌기, 시클로헥실렌기, 알킬닐렌기를 들 수 있

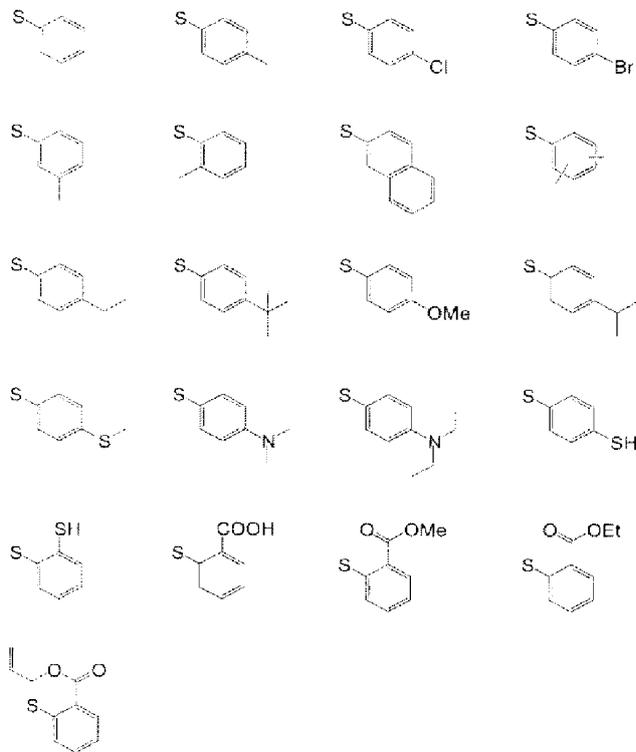
다. 또한, 이들 기는 1 이상의 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는 상술한 치환기를 예시할 수 있다. 또한, 상술한 치환기는 다른 치환기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0179] 그 중에서도 A로서는 감도를 높이고, 가열 경시에 의한 착색을 억제하는 점으로부터 무치환의 알킬렌기, 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기, 도데실기)로 치환된 알킬렌기, 알케닐기(예를 들면, 비닐기, 알릴기)로 치환된 알킬렌기, 아릴기(예를 들면, 페닐기, p-톨릴기, 크실릴기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 스티릴기)로 치환된 알킬렌기가 바람직하다.

[0180] 상기 Ar로 나타내어지는 아릴기로서는 탄소수 6~30개의 아릴기가 바람직하고, 또한 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는 앞서 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기의 구체예로서 열거한 치환 아릴기에 도입된 치환기와 같은 것을 예시할 수 있다.

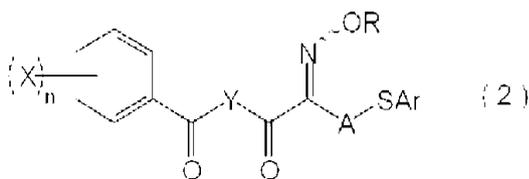
[0181] 그 중에서도 감도를 높이고, 가열 경시에 의한 착색을 억제하는 점으로부터 치환 또는 무치환의 페닐기가 바람직하다.

[0182] 식(1)에 있어서는 상기 Ar과 인접하는 S와 형성되는 「SAr」의 구조가 이하에 나타내는 구조인 것이 감도의 점에서 바람직하다. 또한, Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타낸다.



[0183]

[0184] 옥심 화합물은 하기 식(2)으로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.



[0185]

[0186] [식(2) 중 R 및 X는 각각 독립적으로 1가의 치환기를 나타내고, A 및 Y는 각각 독립적으로 2가의 유기기를 나타내고, Ar은 아릴기를 나타내고, n은 0~5의 정수이다]

[0187] 식(2)에 있어서는 R, A 및 Ar은 상기 식(1)에 있어서는 R, A 및 Ar과 동의이며, 바람직한 예도 마찬가지이다.

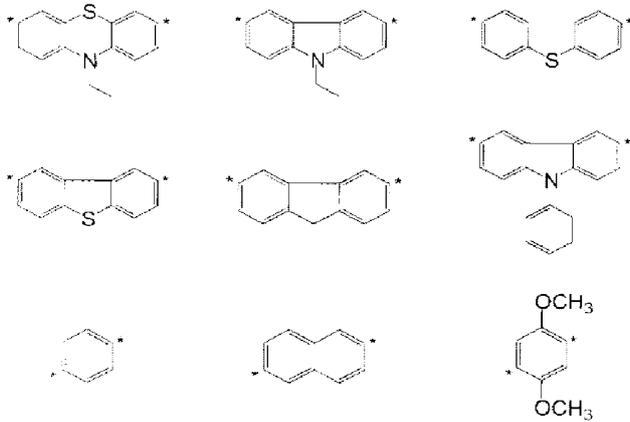
[0188] 상기 X로 나타내어지는 1가의 치환기로서는 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아미노기, 복소환기, 할로젠 원자를 들 수 있다. 또한, 이들 기는 1 이상의 치환기를 갖고 있어

도 좋다. 치환기로서는 상술한 치환기를 예시할 수 있다. 또한, 상술한 치환기는 다른 치환기로 더 치환되어 있어도 좋다.

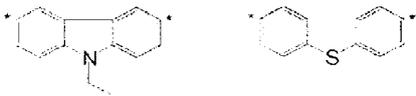
[0189] 이들 중에서도 X로서는 용제 용해성과 장파장 영역의 흡수 효율 향상의 점으로부터 알킬기가 바람직하다.

[0190] 또한, 식(2)에 있어서의 n은 0~5의 정수를 나타내고, 0~2의 정수가 바람직하다.

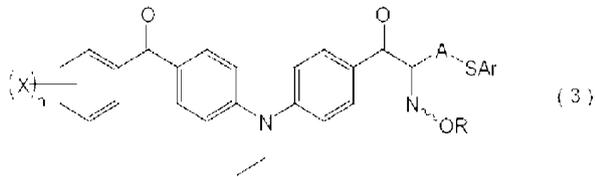
[0191] 상기 Y로 나타내어지는 2가의 유기기로서는 이하에 나타내는 구조를 들 수 있다. 또한, 이하에 나타내어지는 기에 있어서 「」는 상기 식(2)에 있어서 Y와 인접하는 탄소 원자의 결합 위치를 나타낸다.



[0192] 그 중에서도 고감도화의 관점에서 하기에 나타내는 구조가 바람직하다.



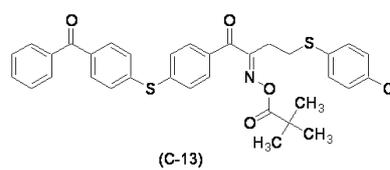
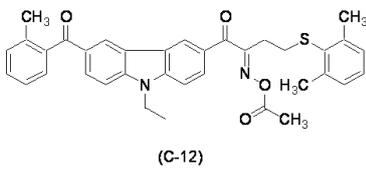
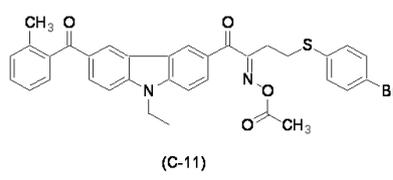
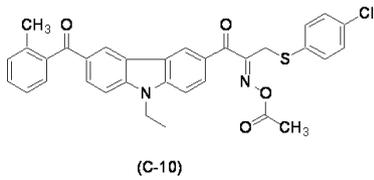
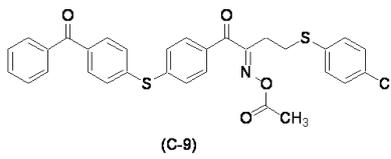
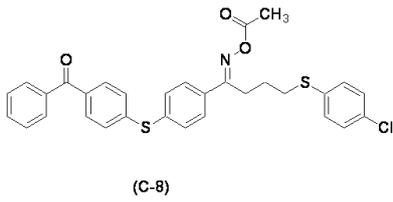
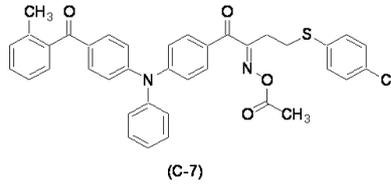
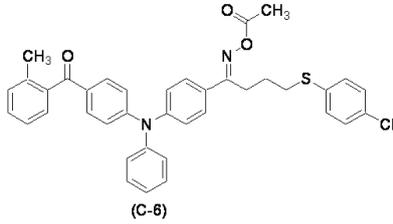
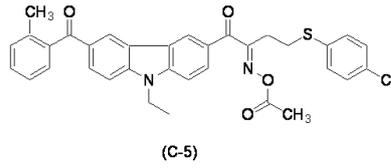
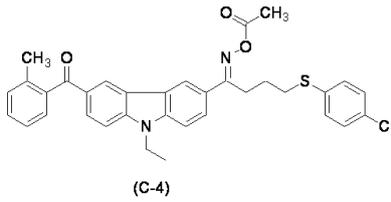
[0194] 또한, 옥심 화합물은 하기 식(3)으로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.



[0196] [식(3) 중 R 및 X는 각각 독립으로 1가의 치환기를 나타내고, A는 2가의 유기기를 나타내고, Ar은 아릴기를 나타내고, n은 0~5의 정수이다]

[0198] 식(3)에 있어서의 R, X, A, Ar 및 n은 상기 식(2)에 있어서의 R, X, A, Ar 및 n과 각각 동의이며, 바람직한 예도 마찬가지이다.

[0199] 이하 적합하게 사용되는 옥심 화합물의 구체예(C-4)~(C-13)를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



- [0200]
- [0201] 옥심 화합물은 350nm~500nm의 파장 영역에 극대 흡수 파장을 갖는 것이며, 360nm~480nm의 파장 영역에 흡수 파장을 갖는 것이 바람직하고, 365nm 및 455nm의 흡광도가 높은 것이 특히 바람직하다.
- [0202] 옥심 화합물은 365nm 또는 405nm에 있어서의 물 흡광 계수는 감도의 관점으로부터 1,000~300,000인 것이 바람직하고, 2,000~300,000인 것이 보다 바람직하고, 5,000~200,000인 것이 특히 바람직하다.
- [0203] 화합물의 물 흡광 계수는 공지의 방법을 사용할 수 있지만, 구체적으로는 예를 들면 자외 가시 분광 광도계 (Varian Medical Systems, Inc.제 Carry-5 spectrophotometer)에서 아세트산 에틸 용제를 사용하여 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0204] 본 발명에 사용되는 중합 개시제는 필요에 따라서 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0205] 중합 개시제의 착색 감방사선성 조성물 중에 있어서의 함유량(2종 이상의 경우에는 총 함유량)으로서는 감방사선성 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1~20질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%의 범위, 특히 바람직하게는 1~8질량%의 범위이다. 이 범위 내이면 양호한 감도와 패턴 형성성이 얻어진다.
- [0206] 본 발명에서는 중합 개시제의 라디칼 발생 효율의 향상, 감광 파장의 장파장화의 목적에서 증감제를 함유하고 있어도 좋다. 본 발명에 사용할 수 있는 증감제로서는 중합 개시제에 대하여 전자 이동 기구 또는 에너지 이동 기구에서 증감시키는 것이 바람직하다.
- [0207] 증감제로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 2008-32803호 공보의 단락 번호 0101~0154에 기재되는 화합물을 들 수 있다.
- [0208] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 증감제의 함유량은 배합할 경우 심부로의 광 흡수 효율과 개시 분해 효율의 관

점으로부터 고형분 환산으로 0.1질량%~20질량%인 것이 바람직하고, 0.5질량%~15질량%가 보다 바람직하다.

- [0209] 증감제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0210] (e) 착색제
- [0211] 본 발명에 사용되는 착색제는 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지와 여러 가지 염료나 안료를 1종 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있고, 이들은 본 발명의 조성물의 용도에 따라 적당하게 선택된다. 본 발명의 조성물을 컬러 필터 제조에 사용할 경우이면 컬러 필터의 색 화소를 형성하는 적색, 마젠타색, 황색, 청색, 시안색 및 녹색 등의 유채색계의 착색제(유채색 착색제) 및 블랙 매트릭스 형성용에 일반적으로 사용되고 있는 흑색계의 착색제(흑색 착색제) 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 착색제가 적색, 마젠타색, 황색, 청색, 시안색 및 녹색으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0212] 이하 착색제에 대해서 컬러 필터 용도에 적합한 착색제를 예로 상세하게 설명한다.
- [0213] 유채색계의 안료로서는 종래 공지와 여러 가지 무기 안료 또는 유기 안료를 사용할 수 있다. 또한, 무기 안료이든 유기 안료이든 고투과율인 것이 바람직한 것을 고려하면 되도록이면 가는 것의 사용이 바람직하고, 핸들링성도 고려하면 상기 안료의 평균 1차 입자 지름은 0.01 μm ~0.1 μm 가 바람직하고, 0.01 μm ~0.05 μm 가 보다 바람직하다.
- [0214] 무기 안료로서는 금속 산화물, 금속 착염 등으로 나타내어지는 금속 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는 철, 코발트, 알루미늄, 카드뮴, 납, 구리, 티탄, 마그네슘, 크롬, 아연, 안티모니, 은 등의 금속 산화물 및 상기 금속의 복합 산화물을 들 수 있다. 티탄의 질화물은 주석 화합물, 은 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0215] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있는 안료로서 이하의 것을 들 수 있다. 단, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0216] C. I. 피그먼트 옐로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37 :1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214 등,
- [0217] C. I. 피그먼트 오렌지 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73 등,
- [0218] C. I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 52:1, 52:2, 53:1, 57:1, 60:1, 63:1, 66, 67, 81:1, 81:2, 81:3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279
- [0219] C. I. 피그먼트 그린 7, 10, 36, 37, 58
- [0220] C. I. 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42
- [0221] C. I. 피그먼트 블루 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80
- [0222] C. I. 피그먼트 블랙 1
- [0223] 이들 유기 안료는 단독 또는 색 순도를 높이기 위해서 여러 가지로 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0224] 착색제가 염료일 경우에는 조성물 중에 균일하게 용해된 상태의 착색 조성물을 얻을 수 있다.
- [0225] 착색 감방사선성 조성물에 함유되는 착색제로서 사용할 수 있는 염료는 특별히 제한은 없고, 종래 컬러 필터용으로서 공지와 여러 가지 염료를 사용할 수 있다. 예를 들면, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트리페닐메탄계, 안트라퀴논계, 안트라피리돈계, 벤질리덴계, 옥소놀계, 피라졸로트리아졸아조계, 피리돈아조계, 시아닌계, 페노티아진계, 피롤로피라졸아조메탄계, 크산텐계, 프탈로시아닌계, 벤조피라논계, 인디고계, 피로메텐계 등의 염료를 사용할 수 있다. 또한, 이들 염료의 다량체를 사용해도 좋다.
- [0226] 또한, 물 또는 알칼리 현상을 행할 경우 현상에 의해 광 미조사부의 바인더 및/또는 염료를 완전히 제거한다는

관점에서는 산성 염료 및/또는 그 유도체가 적합하게 사용할 수 있을 경우가 있다.

- [0227] 기타 직접 염료, 염기성 염료, 매염 염료, 산성 매염 염료, 아조익 염료, 분산 염료, 유용 염료, 식품 염료 및/또는 이들의 유도체 등도 유용하게 사용할 수 있다.
- [0228] 이하에 산성 염료의 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면,
- [0229] acid alizarin violet N; acid 블랙 1, 2, 24, 48; acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40~45, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 171, 182, 192, 243, 324:1; acid chrome violet K; acid Fuchsin; acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50; acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63, 74, 95; acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 183, 198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 260, 266, 274; acid violet 6B, 7, 9, 17, 19; acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 116, 184, 243; Food Yellow 3; 및 이들 염료의 유도체를 들 수 있다.
- [0230] 또한, 상기 이외의 아조계, 크산텐계, 프탈로시아닌계의 산성 염료도 바람직하고, C. I. Solvent Blue 44, 38; C. I. Solvent orange 45; Rhodamine B, Rhodamine 110 등의 산성 염료 및 이들 염료의 유도체도 바람직하게 사용된다.
- [0231] 그 중에서도 착색제로서는 트리아릴메탄계, 안트라퀴논계, 아조메틴계, 벤질리덴계, 옥소놀계, 시아닌계, 페노티아진계, 피롤로피라졸아조메틴계, 크산텐계, 프탈로시아닌계, 벤조피란계, 인디고계, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 피라졸로트리아졸아조계, 피리돈아조계, 안트라피리돈계 피로메텐계로부터 선택되는 착색제인 것이 바람직하다.
- [0232] 또한, 안료와 염료를 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0233] 본 발명에서는 특히, C. I. 피그먼트 레드 122, C. I. 피그먼트 옐로 185가 바람직하다.
- [0234] 착색 감방사선성 조성물에 있어서 사용할 수 있는 착색제는 염료 또는 안료인 것이 바람직하다. 특히, 평균 입자 지름(r)이 $20\text{nm} \leq r \leq 300\text{nm}$, 바람직하게는 $125\text{nm} \leq r \leq 250\text{nm}$, 특히 바람직하게는 $30\text{nm} \leq r \leq 200\text{nm}$ 를 충족시키는 안료가 바람직하다. 이러한 평균 입자 지름의 안료를 사용함으로써 고콘트라스트비이고, 또한 고광투과율의 화소를 얻을 수 있다. 여기서 말하는 「평균 입자 지름」이란 안료의 1차 입자(단미결정)가 집합된 2차 입자에 대한 평균 입자 지름을 의미한다. 평균 1차 입자 지름은 SEM 또는 TEM에서 관찰하고, 입자가 응집되지 않는 부분에서 입자 사이즈를 100개 계측하고, 평균값을 산출함으로써 구할 수 있다.
- [0235] 또한, 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 안료의 2차 입자의 입자 지름 분포(이하 간단히 「입자 지름 분포」라고 칭함)는 (평균 입자 지름 ± 100)nm에 들어가는 2차 입자가 전체의 70질량% 이상, 바람직하게는 80질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는 입자 지름 분포는 산란 강도 분포를 사용하여 측정했다.
- [0236] 상기 평균 입자 지름 및 입자 지름 분포를 갖는 안료는 시판의 안료를 경우에 따라 사용되는 다른 안료(평균 입자 지름은 통상 300nm를 초과함)와 함께 바람직하게는 분산제 및 용제와 혼합한 안료 혼합액으로서, 예를 들면 비드밀, 롤밀 등의 분쇄기를 사용하여 분쇄하면서 혼합·분산시킴으로써 조제할 수 있다. 이렇게 해서 얻어지는 안료는 통상 안료 분산액의 형태를 취한다.
- [0237] -안료의 미세화-
- [0238] 본 발명에 있어서는 필요에 따라서 미세하고, 또한 정립화된 유기 안료를 사용할 수 있다. 안료의 미세화는 안료와 수용성 유기 용제와 수용성 무기 염류와 함께 고점도인 액상 조성물을 조제하고, 습식 분쇄 장치 등을 사용하여 응력을 부가해서 마쇄하는 공정을 거침으로써 달성된다.
- [0239] 안료의 미세화 공정에 사용되는 수용성 유기 용제로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 이소부탄올, n-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0240] 또한, 소량 사용함으로써 안료에 흡착되고, 폐수 중에 유실되지 않는 한에 있어서는 수용성은 낮거나 또는 수용성을 갖지 않는 기타 용제, 예를 들면 벤젠, 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 아닐린, 피리딘, 퀴놀린, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세트산 에틸, 아세트산 이소프로필, 아세트산 부틸, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 할로젠화 탄화수소, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸

케톤, 시클로헥산온, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 등을 사용해도 좋다.

- [0241] 안료의 미세화 공정에 사용하는 용제는 1종뿐이어도 좋고, 필요에 따라서 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.
- [0242] 본 발명에 있어서 안료의 미세화 공정에 사용되는 수용성 무기염으로서의 염화나트륨, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화바륨, 황산 나트륨 등을 들 수 있다.
- [0243] 미세화 공정에 있어서의 수용성 무기염의 사용량은 안료의 1~50질량배이며, 많은 편이 마쇄 효과는 있지만, 보다 바람직한 양은 생산성의 점에서 1~10질량배이다. 또한, 수분이 1% 이하인 무기 염류를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0244] 미세화 공정에 있어서의 수용성 유기 용제의 사용량은 안료 100질량부에 대하여 50질량부~300질량부의 범위이며, 바람직하게는 100질량부~200질량부의 범위이다.
- [0245] 안료의 미세화 공정에 있어서의 습식 분쇄 장치의 운전 조건에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 분쇄 미디어에 의한 마쇄를 효과적으로 진행시키기 위해서 장치가 니더인 경우의 운전 조건은 장치 내의 블레이드의 회전수는 10~200rpm이 바람직하고, 또한 2축의 회전비가 상대적으로 큰 편이 마쇄 효과가 커서 바람직하다. 운전 시간은 건식 분쇄 시간과 더불어 1시간~8시간이 바람직하고, 장치의 내부 온도는 50~150℃가 바람직하다. 또한, 분쇄 미디어인 수용성 무기염은 분쇄 입도가 5~50 μ m로 입자 지름의 분포가 샤프하고, 또한 구형이 바람직하다.
- [0246] -안료의 조합(색 조합)-
- [0247] 이들 유기 안료는 단독 또는 색 순도를 높이기 위해서 여러 가지로 조합시켜서 사용할 수 있다. 상기 조합의 구체예를 이하에 나타낸다. 예를 들면, 적색 안료로서 안트라퀴논계 안료, 페릴렌계 안료, 디케토피롤로피롤계 안료 단독 또는 그들의 적어도 1종과, 디스아조계 황색 안료, 이소인돌린계 황색 안료, 퀴노프탈론계 황색 안료 또는 페릴렌계 적색 안료, 안트라퀴논계 적색 안료, 디케토피롤로피롤계 적색 안료의 혼합 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 안트라퀴논계 안료로서는 C. I. 피그먼트·레드 177을 들 수 있고, 페릴렌계 안료로서는 C. I. 피그먼트·레드 155, C. I. 피그먼트·레드 224를 들 수 있고, 디케토피롤로피롤계 안료로서는 C. I. 피그먼트·레드 254를 들 수 있고, 색 재현성의 점에서 C. I. 피그먼트·옐로 83, C. I. 피그먼트·옐로 139 또는 C. I. 피그먼트·레드 177과의 혼합이 바람직하다. 또한, 적색 안료와 다른 안료의 질량비는 100:5~100:80이 바람직하다. 이 범위에 있어서는 400nm~500nm의 광투과율을 억제하여 색 순도의 향상이 도모되고, 또한 충분한 발색력이 달성된다. 특히, 상기 질량비로서는 100:10~100:65의 범위가 최적이다. 또한, 적색 안료끼리의 조합의 경우에는 색도에 맞춰서 조정할 수 있다.
- [0248] 또한, 녹색의 안료로서는 할로겐화 프탈로시아닌계 안료를 1종 단독으로 또는 이것과 디스아조계 황색 안료, 퀴노프탈론계 황색 안료, 아조메틴계 황색 안료 또는 이소인돌린계 황색 안료의 혼합을 사용할 수 있다. 예를 들면, 이러한 예로서는 C. I. 피그먼트·그린 7, 36, 37, 58과 C. I. 피그먼트·옐로 83, C. I. 피그먼트·옐로 138, C. I. 피그먼트·옐로 139, C. I. 피그먼트·옐로 150, C. I. 피그먼트·옐로 180 또는 C. I. 피그먼트·옐로 185의 혼합이 바람직하다. 녹색 안료와 황색 안료의 질량비는 100:5~100:200이 바람직하다. 질량비 상기 범위에 있어서 400~450nm의 광투과율을 억제할 수 있어 색 순도의 향상이 도모되고, 또한 주파장이 장파장에 가까워질 일이 없고, 섭가 위치대로의 NTSC 목표 색상 근방의 색상을 얻을 수 있다. 상기 질량비로서는 100:20~100:150의 범위가 특히 바람직하다.
- [0249] 청색 안료로서는 프탈로시아닌계 안료를 1종 단독으로 또는 이것과 디옥사딘계 자색 안료의 혼합을 사용할 수 있다. 특히, 바람직한 예로서 프탈로시아닌 금속 착체(예를 들면, 알루미늄프탈로시아닌)와, C. I. 피그먼트·블루 15:6이나 C. I. 피그먼트·바이올렛 23의 혼합을 들 수 있고, 알루미늄프탈로시아닌과 C. I. 피그먼트·블루 15:6의 조합이 보다 바람직하다.
- [0250] 청색 안료와 자색 안료의 질량비는 100:0~100:100이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100:70 이하이다.
- [0251] 본 발명의 착색제로서 사용하는 안료로서는 녹색 안료인 것이 바람직하다.
- [0252] 안료로서는 무기 안료를 사용해도 좋고, 무기 안료로서는, 예를 들면 금속 안료, 금속 화합물이나 금속 산화물 등으로 이루어지는 금속 함유 무기 안료, 카본 블랙 등을 들 수 있다.
- [0253] 또한, 본 발명의 조성물은 컬러 필터의 착색 영역(화소)의 형성 뿐만 아니라 블랙 매트릭스의 형성에 사용해도 좋고, 블랙 매트릭스 형성용 조성물에 사용되는 흑색 안료로서는 카본, 티탄 블랙, 산화철, 산화티탄, 은주석,

은 등의 이외에 산화티탄 등의 금속 산화물을 함유하는 금속 혼합물 등으로 이루어지는 안료를 사용할 수 있다.

- [0254] 이하에 티탄 블랙 분산물에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0255] 티탄 블랙 분산물이란 색재로서 티탄 블랙을 함유하는 분산물이다.
- [0256] 본 발명의 조성물에 티탄 블랙을 미리 조제된 티탄 블랙 분산물로서 포함함으로써 티탄 블랙의 분산성, 분산 안정성이 향상된다.
- [0257] 이하 티탄 블랙에 대해서 설명한다.
- [0258] -티탄 블랙-
- [0259] 티탄 블랙이란 티탄 원자를 갖는 흑색 입자이다. 바람직하게는 저차 산화티탄이나 산질화티탄 등이다. 티탄 블랙 입자는 분산성 향상, 응집성 억제 등의 목적으로 필요에 따라 표면을 수식하는 것이 가능하다. 산화규소, 산화티탄, 산화게르마늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화지르코늄으로 피복하는 것이 가능하고, 또한 일본 특허 공개 2007-302836호 공보에 나타나 있는 바와 같은 발수성 물질에서의 처리도 가능하다.
- [0260] 티탄 블랙의 입자의 입자 지름은 특별히 제한은 없지만, 분산성, 착색성의 관점으로부터 3~2000nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~500nm이며, 더욱 바람직하게는 20~200nm이다.
- [0261] 티탄 블랙의 비표면적은 특별히 한정 없이, 이러한 티탄 블랙을 발수화제로 표면 처리한 후의 발수성이 소정의 성능이 되기 위해서 BET법으로 측정된 값이 통상 5~150m²/g 정도, 특히 20~100m²/g 정도인 것이 바람직하다.
- [0262] 티탄 블랙의 시판품의 예로서는, 예를 들면 Mitsubishi Materials Corporation제 티탄 블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C, 13R, 13R-N, Ako Kasei Co., Ltd. 티락(Tilack)D 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0263] 착색 감방사선성 조성물에 함유되는 착색제의 함유량(농도)으로서는 착색 감방사선성 조성물의 전체 고형분 중 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 15질량% 이상이 보다 바람직하고, 20질량%가 더욱 바람직하다. 상한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 45질량% 이하이다.
- [0264] 착색제의 함유량을 상기 범위로 함으로써 착색 감방사선성 조성물에 의해 컬러 필터를 제작했을 때에 적당한 색도가 얻어진다. 또한, 광경화가 충분히 진행되어 막으로서의 강도를 유지할 수 있기 때문에 알칼리 현상 시의 현상 래티튜드가 좁아지는 것을 방지할 수 있다.
- [0265] 본 발명의 착색 감방사선성 조성물은 기타 성분을 함유시킬 수도 있다. 기타 성분으로서는 용제, 계면활성제, UV 흡수제, 중합 금지제, 밀착 향상제 등을 들 수 있다.
- [0266] <용제>
- [0267] 본 발명의 착색 감방사선성 조성물은 일반적으로는 용제를 사용하여 구성할 수 있다. 용제는 각 성분의 용해성이나 착색 감방사선성 조성물의 도포성을 만족하면 기본적으로는 특별히 제한은 없지만, 특히 자외선 흡수제, 바인더 수지의 용해성, 도포성, 안전성을 고려해서 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 착색 감방사선성 조성물을 조제할 때는 적어도 2종류의 용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0268] 용제로서는 에스테르류로서, 예를 들면 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 이소부틸, 포름산 아밀, 아세트산 이소아밀, 아세트산 이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 옥시아세트산 알킬(예: 옥시아세트산 메틸, 옥시아세트산 에틸, 옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-옥시프로피온산 알킬 에스테르류(예: 3-옥시프로피온산 메틸, 3-옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 2-옥시프로피온산 메틸, 2-옥시프로피온산 에틸, 2-옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등 및 에테르류로서, 예를 들면 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜모노

메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 아세테이트 등 및 케톤류로서, 예를 들면 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온 등 및 방향족 탄화수소류로서, 예를 들면 크실렌 등을 적합하게 들 수 있다.

[0269] 이들 용제는 자외선 흡수제 및 알칼리 가용성 수지의 용해성, 도포면 상의 개량 등의 관점으로부터 2종 이상을 혼합하는 것도 바람직하다. 이 경우 특히 바람직하게는 상기 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 시클로헥산온, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르 및 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트로부터 선택되는 2종 이상으로 구성되는 혼합 용액이다.

[0270] 용제의 착색 감방사선성 조성물 중에 있어서의 함유량은 도포성의 관점으로부터 조성물의 전체 고형분 농도가 5~80질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5~60질량%가 더욱 바람직하고, 10~50질량%가 특히 바람직하다.

[0271] <계면활성제>

[0272] 본 발명의 조성물에는 도포성을 보다 향상시키는 관점으로부터 각종 계면활성제를 첨가해도 좋다. 계면활성제로서는 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0273] 특히, 본 발명의 조성물은 불소계 계면활성제를 함유함으로써 도포액으로서 조제했을 때의 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되는 점으로부터 도포 두께의 균일성이나 액절약성을 보다 개선할 수 있다.

[0274] 즉, 불소계 계면활성제를 함유하는 조성물을 적용한 도포액을 사용하여 막 형성할 경우에 있어서는 피도포면과 도포액의 계면 장력을 저하시킴으로써 피도포면으로의 젖음성이 개선되어 피도포면으로의 도포성이 향상된다. 이 때문에 소량의 액량으로 수 μ m 정도의 박막을 형성했을 경우이어도 두께 불균일이 작은 균일 두께의 막 형성을 더 적합하게 행할 수 있는 점에서 유효하다.

[0275] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은 3질량%~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5질량%~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7질량%~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는 도포막의 두께의 균일성이나 액절약성의 점에서 효과적이며, 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0276] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면 메가팩 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, 동 F781(이상, DIC Corporation제), 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171(이상, Sumimoto 3M Ltd.제), 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동 KH-40(이상, Asahi Glass Co., Ltd.제), PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(OMNOVA Solutions Inc.제) 등을 들 수 있다.

[0277] 비이온계 계면활성제로서 구체적으로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세린에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르(BASF Ltd.제의 플루로닉 L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2, 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1, 파이오닌 D-6112-W(Takemoto Oil&Fat Co., Ltd.제), 솔스퍼스 2000(Lubrizol Corporation Japan 제) 등을 들 수 있다.

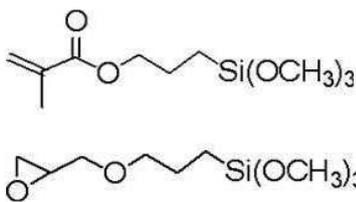
[0278] 양이온계 계면활성제로서 구체적으로는 프탈로시아닌 유도체(상품명: EFKA-745, 모리시타산교 카부시카기이사제), 오르가노실록산 폴리머 KP341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제), (메타)아크릴산계(공)중합체 폴리플로우 No. 75, N. 90, No. 95(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.제) W001(Yusho Co., Ltd.제) 등을 들 수 있다.

[0279] 음이온계 계면활성제로서 구체적으로는 W004, W005, W017(Yusho Co., Ltd.제) 등을 들 수 있다.

[0280] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 Dow Corning Toray Co.,Ltd제 「도레이 실리콘 DC3PA」, 「도레이 실리콘 SH7PA」, 「도레이 실리콘 DC11PA」, 「도레이 실리콘 SH21PA」, 「도레이 실리콘 SH28PA」, 「도레이 실리콘 SH29PA」, 「도레이 실리콘 SH30PA」, 「도레이 실리콘 SH400」, Momentive Performance Materials Inc.제

「TSF-4440」, 「TSF-4300」, 「TSF-4445」, 「TSF-4460」, 「TSF-4452」, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 「KP341」, 「KF6001」, 「KF6002」, BYK Co., Ltd. 제 「BYK307」, 「BYK323」, 「BYK330」 등을 들 수 있다.

- [0281] 계면활성제는 1종만을 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합시켜도 좋다.
- [0282] 계면활성제의 첨가량은 배합할 경우 조성물의 전체 질량에 대하여 0.001질량%~2.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005질량%~1.0질량%이다.
- [0283] <중합 금지제>
- [0284] 본 발명의 조성물에 있어서는 상기 조성물의 제조 중 또는 보존 중에 있어서 다관능 모노머의 불필요한 열 중합을 저지하기 위해서 소량의 중합 금지제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0285] 본 발명에 사용할 수 있는 중합 금지제로서는 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, o-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), N-니트로소페닐히드록시아민 제 1 세륨염 등을 들 수 있다.
- [0286] 또한, 감방사선성 조성물은 증감 색소나 개시제의 활성 방사선에 대한 감도를 한층 더 향상시키거나 또는 산소에 의한 다관능 모노머의 중합 저해를 억제하는 등의 목적에서 공중감제를 함유해도 좋다. 또한, 경화 피막의 물성을 개량하기 위해서 희석제, 가소제, 감지화제 등의 공지의 첨가제를 필요에 따라서 첨가해도 좋다.
- [0287] 중합 금지제를 사용할 경우의 첨가량으로서는 본 발명에 사용되는 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분 중 0.001질량%~0.015질량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.03질량%~0.09질량%가 보다 바람직하다.
- [0288] <밀착 향상제>
- [0289] 본 발명의 조성물에는 기관 등의 경질 표면과의 밀착성을 향상시키기 위해서 밀착 향상제를 첨가할 수 있다.
- [0290] 밀착 향상제로서는 실란계 커플링제, 티탄 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0291] 실란 커플링제는 무기 재료와 화학 결합 가능한 가수 분해성 기로서 알콕시실릴기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 유기 수지와와의 사이에서 상호 작용 또는 결합 형성해서 친화성을 나타내는 기를 갖는 것이 바람직하고, 그러한 기로서는 (메타)아크릴로일기, 페닐기, 메르캅토기, 글리시딜기, 옥세타닐기를 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도 (메타)아크릴로일기 또는 글리시딜기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0292] 즉, 본 발명에 사용하는 실란 커플링제로서는 알콕시실릴기와, (메타)아크릴로일기 또는 에폭시기를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 구체적으로는 하기 구조의 (메타)아크릴로일-트리메톡시실란 화합물, 글리시딜-트리메톡시실란 화합물 등을 들 수 있다.



- [0293]
- [0294] 또한, 본 발명에 있어서의 실란 커플링제는 1분자 중에 적어도 2종의 반응성이 다른 관능기를 갖는 실란 화합물도 바람직하고, 특히 관능기로서 아미노기와 알콕시기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 실란 커플링제로서는, 예를 들면 N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필-메틸디메톡시실란(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 상품명 KBM-602), N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필-트리메톡시실란(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 상품명 KBM-603, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제), N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필-트리메톡시실란(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 상품명 KBE-602), γ-아미노프로필-트리메톡시실란(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 상품명 KBM-903), γ-아미노프로필-트리에톡시실란(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 상품명 KBE-903) 등이 있다.
- [0295] 실란 커플링제를 사용할 경우의 첨가량으로서는 본 발명에 사용되는 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분 중 0.1질량%~5.0질량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.2질량%~3.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0296] <자외선 흡수제>

- [0297] 본 발명의 조성물은 자외선 흡수제를 함유해도 좋다.
- [0298] 자외선 흡수제로서는 살리실레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 치환 아크릴로니트릴계, 트리아진계의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.
- [0299] 살리실레이트계 자외선 흡수제의 예로서는 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있고, 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로서는 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논 등을 들 수 있다. 또한, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 예로서는 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-아밀-5'-이소부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-이소부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-이소부틸-5'-프로필페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-1,1,3,3-테트라메틸)페닐]벤조트리아졸 등을 들 수 있다.
- [0300] 치환 아크릴로니트릴계 자외선 흡수제의 예로서는 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산 에틸, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 또한, 트리아진계 자외선 흡수제의 예로서는 2-[4-[(2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-[(2-히드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 모노(히드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸 페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-3-메틸-4-프로필옥시페닐)-6-(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-6-(2,4-디메틸 페닐)-1,3,5-트리아진 등의 비스(히드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-히드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-디부톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-히드록시-4-(3-부톡시-2-히드록시프로필옥시)페닐]-1,3,5-트리아진 등의 트리스(히드록시페닐)트리아진 화합물 등을 들 수 있다.
- [0301] 본 발명에 있어서는 상기 각종 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0302] 본 발명의 조성물은 자외선 흡수제를 포함해도 포함하지 않아도 좋지만, 포함할 경우 자외선 흡수제의 함유량은 본 발명의 조성물의 전체 고형분 질량에 대하여 0.001질량% 이상 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이상 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0303] <착색 감방사선성 조성물의 조제>
- [0304] 본 발명의 착색 감방사선성 조성물의 조제 형태에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 본 발명의 필수 성분 및 소망에 의해 병용되는 각종 첨가제를 혼합하여 조제할 수 있다.
- [0305] 본 발명의 착색 감방사선성 조성물은 이물의 제거나 결함의 저감 등의 목적으로 필터에서 여과하는 것이 바람직하다. 종래부터 여과 용도 등에 사용되고 있는 것이면 특별하게 한정되는 일 없이 사용할 수 있다.
- [0306] 상기 「필터 여과에 의해 탁도가 30ppm 이하가 되도록 조정하는 방법」은 바꾸어 말하면 색소를 포함하는 중합 용액을 필터 여과함으로써 탁도가 30ppm 이하이며, 색소를 포함하는 중합 용액을 제작하는 방법이다. 이 방법에서는 중합 용액의 탁도가 30ppm 이하가 되는 정도에 중합 용액으로부터 색소의 응집물이 제거된다.
- [0307] 이 방법은 색소에 대한 용제의 선택의 폭이 넓다는 이점을 갖는다.
- [0308] 필터 여과에 사용하는 필터로서는 종래부터 여과 용도 등에 사용되고 있는 필터이면 특별하게 한정되는 일 없이 사용할 수 있다.
- [0309] 상기 필터의 재질의 예로서는 PTFE(폴리테트라플루오르에틸렌) 등의 불소 수지; 나일론-6, 나일론-6,6 등의 폴리아미드계 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀 수지(고밀도, 초고분자량을 포함함); 등을 들 수 있다. 이들 소재 중에서도 폴리프로필렌(고밀도 폴리프로필렌을 포함함)이 바람직하다.
- [0310] 상기 필터의 구멍 지름에는 특별하게 한정은 없지만, 예를 들면 0.01~20.0 μ m 정도이며, 바람직하게는 0.01~5 μ m 정도이며, 더욱 바람직하게는 0.01~2.0 μ m 정도이다.
- [0311] 필터의 구멍 지름을 상기 범위로 함으로써 미세한 입자를 더 효과적으로 제거할 수 있어 탁도를 보다 저감할 수

있다.

- [0312] 여기서 필터의 구멍 지름은 필터 메이커의 공칭값을 참조할 수 있다. 시판의 필터로서는, 예를 들면 Pall Corporation, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Entegris Japan Co., Ltd.(구 니혼 마이크로리스 카부시카가이샤) 또는 Kitz Micro Filter Corporation 등이 제공하는 각종 필터 중으로부터 선택할 수 있다.
- [0313] 상기 필터 여과에서는 2종 이상의 필터를 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0314] 예를 들면, 우선 제 1 필터를 사용하여 여과를 행하고, 이어서 제 1 필터와는 구멍 지름이 다른 제 2 필터를 사용하여 여과를 행할 수 있다.
- [0315] 그 때 제 1 필터에서의 필터링 및 제 2 필터에서의 필터링은 각각 1회뿐이어도 좋고, 2회 이상 행해도 좋다.
- [0316] 제 2 필터는 상기 제 1 필터와 마찬가지로의 재료 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0317] 본 발명의 조성물은 잉크젯으로 도포되기 위한 것이 바람직하고, 잉크젯 기록 장치에 적용하는데도 적합한 물성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0318] 즉, 본 발명의 조성물을 잉크젯 기록 방법에 사용할 경우에는 토출성(토출성)을 고려하여 토출시의 온도에서의 잉크 점도가 100MPa·s 이하인 것이 바람직하고, 50MPa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 상기 범위가 되도록 적당하게 조성비를 조정해 결정하는 것이 바람직하다.
- [0319] 또한, 25℃(실온)에서의 착색 감방사선성 조성물의 점도는 0.5MPa·s 이상 200MPa·s 이하, 바람직하게는 1MPa·s 이상 100MPa·s 이하이며, 보다 바람직하게는 2MPa·s 이상 50MPa·s 이하이다. 실온에서의 점도를 높게 설정함으로써 요철이 있는 기판에 적용한 경우에도 감방사선성 조성물의 액홀림이 방지되어 그 결과적으로 균일한 차광막의 형성이 가능해진다. 25℃에서의 점도가 200MPa·s보다 클 때는 감방사선성 조성물의 반송(장치 내에서의 액의 수송 상태)에 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0320] 본 발명의 조성물의 표면 장력은 바람직하게는 20mN/m~40mN/m, 보다 바람직하게는 23mN/m~35mN/m이다. 실리콘 기판이나 금속 배선 표면에 적용할 경우, 액홀림 억제의 관점으로부터 20mN/m 이상이 바람직하고, 기판 등과의 밀착성, 친화성의 관점으로부터 35mN/m 이하가 바람직하다.
- [0321] 본 발명의 착색 감방사선성 조성물은 경화막, 고체 활상 소자용의 컬러 필터, 액정 표시 장치용의 컬러 필터, 유기 EL 표시 장치용의 컬러 필터, 인쇄용 잉크, 잉크젯용 잉크 등의 각종 용도에 적용할 수 있다.
- [0322] 경화막 및 그 제조 방법:
- [0323] 본 발명의 조성물을 경화해서 이루어지는 경화막은 색 순도가 높고, 박층에서 높은 흡광 계수가 얻어지고, 견뢰성(특히, 내열성 및 내광성)이 양호하다. 또한, 백라이트로서 백색 LED를 사용했을 경우에도 양호한 색상의 착색 화소를 형성할 수 있는 점으로부터 백색 LED를 구비하는 액정 표시 장치에 적용해서 그 효과가 현저하고, 액정 표시 장치용의 컬러 필터에 있어서의 착색 화소의 형성에 사용된다.
- [0324] 경화막의 제조 방법은 착색 감방사선성 조성물을 기판 상에 적용하는 공정과, 상기 착색 감방사선성 조성물을 노광하는 공정을 포함한다. 구체적으로는 임의의 기판 또는 기재 상에 경화막을 형성할 때는 착색 감방사선성 조성물을 도포하거나 또는 기판 등을 착색 감방사선성 조성물에 침지해서 착색 감방사선성 조성물층을 형성하고, 이것을 경화시켜도 좋다. 또한, 패턴상의 경화막을 형성할 경우 기판 상에 잉크젯 기록 방법에 의해 적용해도 좋고, 날염이나 오프셋 인쇄 등의 공지의 인쇄법을 적용해도 좋지만, 고정밀한 패턴을 형성할 수 있다는 관점으로부터는 후술하는 기판 상에 착색 감방사선성 조성물층을 형성하고, 패턴상으로 노광한 후 현상해서 착색 감방사선성 조성물층의 미노광부를 제거하는 방법이 바람직하다.
- [0325] 본 발명에 있어서의 경화막의 막두께는, 예를 들면 0.5~1.5 μ m로 할 수 있다.
- [0326] 컬러 필터 및 그 제조 방법:
- [0327] 본 발명의 컬러 필터의 제조 방법은 착색 감방사선성 조성물을 기판 상에 적용하는 공정과, 상기 착색 감방사선성 조성물을 패턴 노광하는 공정을 포함한다. 구체적으로는 지지체 상에 상술한 본 발명의 착색 감방사선성 조성물을 적용해서 착색 감방사선성 조성물층을 형성하는 공정(이하 「착색 감방사선성 조성물층 형성 공정」이라고도 칭함)과, 상기 착색 감방사선성 조성물층을 마스크를 개재해서 패턴 노광하는 공정(이하 「노광 공정」이라고도 칭함)과, 노광 후의 착색 감방사선성 조성물층을 현상해서 착색 패턴(이하 「착색 화소」라고도 칭함)을 형성하는 공정(이하 「현상 공정」이라고도 칭함)을 포함한다.

- [0328] 또한, 본 발명의 컬러 필터는 본 발명의 컬러 필터의 제조 방법에 의해 제조된 것이 예시된다.
- [0329] <착색 감방사선성 조성물층 형성 공정>
- [0330] 착색 감방사선성 조성물층 형성 공정에서는 지지체 상에 본 발명의 착색 감방사선성 조성물을 적용해서 착색 감방사선성 조성물층을 형성한다.
- [0331] 본 공정에 사용할 수 있는 지지체로서는, 예를 들면 기판(예를 들면, 실리콘 기판) 상에 CCD(Charge Coupled Device)나 CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor) 등의 촬상 소자(수광 소자)이 설치된 고체 촬상 소자용 기판을 사용할 수 있다.
- [0332] 본 발명에 있어서의 착색 패턴은 고체 촬상 소자용 기판의 촬상 소자 형성면측(표면)에 형성되어도 좋고, 촬상 소자 비형성면측(이면)에 형성되어도 좋다.
- [0333] 고체 촬상 소자용 기판에 있어서의 각 촬상 소자간이나 고체 촬상 소자용 기판의 이면에는 차광막이 설치되어 있어도 좋다.
- [0334] 또한, 지지체 상에는 필요에 따라 상부의 층과의 밀착 개량, 물질의 확산 방지 또는 기판 표면의 평탄화를 위하여 언더코팅층을 형성해도 좋다.
- [0335] 지지체 상으로의 본 발명의 착색 감방사선성 조성물의 적용 방법으로는 슬릿 도포, 잉크젯법, 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포, 스크린 인쇄법 등의 각종 도포 방법을 적용할 수 있다.
- [0336] 착색 감방사선성 조성물층의 막두께로서는 0.1 μm ~10 μm 가 바람직하고, 0.2 μm ~5 μm 가 보다 바람직하고, 0.2 μm ~3 μm 가 더욱 바람직하다.
- [0337] 지지체 상에 도포된 착색 감방사선성 조성물층의 건조(프리베이킹)는 핫플레이트, 오븐 등에서 50 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10초~300초로 행할 수 있다.
- [0338] <노광 공정>
- [0339] 노광 공정에서는 착색 감방사선성 조성물층 형성 공정에 있어서 형성된 착색 감방사선성 조성물층을, 예를 들면 스텝퍼 등의 노광 장치를 사용하여 소정의 마스크 패턴을 갖는 마스크를 개재해서 패턴 노광한다.
- [0340] 노광시에 사용할 수 있는 방사선(광)으로서, 특히 g선, i선 등의 자외선이 바람직하게(특히, 바람직하게는 i선) 사용된다. 조사량(노광량)은 30~1500mJ/cm²가 바람직하고, 50~1000mJ/cm²가 보다 바람직하고, 80~500mJ/cm²가 가장 바람직하다.
- [0341] <현상 공정>
- [0342] 이어서, 알칼리 현상 처리 등의 현상을 행함으로써 노광 공정에 있어서의 광미조사 부분의 착색 감방사선성 조성물층이 알칼리 수용액에 용출되고, 광경화된 부분만이 남는다.
- [0343] 현상액으로서의 하지의 촬상 소자나 회로 등에 대미지를 일으키지 않는 유기 알칼리 현상액이 바람직하다. 현상 온도로서는 통상 20 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 현상 시간은, 예를 들면 20초~90초이다. 보다 잔사를 제거하기 위해서 최근에는 120초~180초 실시하는 경우도 있다. 또한, 보다 잔사 제거성을 향상시키기 위해서 현상액을 60초 마다 흔들어서 더 추가적으로 현상액을 공급하는 공정을 수회 반복하는 경우도 있다.
- [0344] 현상액에 사용하는 알칼리제로서는, 예를 들면 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센 등의 유기 알칼리성 화합물을 들 수 있고, 이들 알칼리제를 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%가 되도록 순수에서 희석한 알칼리성 수용액이 현상액으로서 바람직하게 사용된다.
- [0345] 또한, 현상액에는 무기 알칼리를 사용해도 좋고, 무기 알칼리로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산 나트륨, 탄산수소나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨 등이 바람직하다.
- [0346] 또한, 이러한 알칼리성 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용했을 경우에는 일반적으로 현상 후 순수로 세정(린싱)한다.
- [0347] 이어서, 건조를 실시한 후에 가열 처리(포스트베이킹)를 행하는 것이 바람직하다. 다색의 착색 패턴을 형성하는 것이라면 각 색마다에 상기 공정을 순차적으로 반복해서 경화 피막을 제조할 수 있다. 이에 의해 컬러 필터가 얻

어진다.

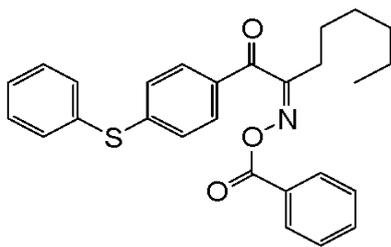
- [0348] 포스트베이킹은 경화를 완전한 것으로 하기 위한 현상 후의 가열 처리이며, 통상 100℃~240℃, 바람직하게는 200℃~240℃의 열경화 처리를 행한다.
- [0349] 이 포스트베이킹 처리는 현상 후의 도포막을 상기 조건이 되도록 핫플레이트나 컨벡션 오븐(열풍 순환식 건조기), 고주파 가열기 등의 가열 수단을 사용하여 연속식 또는 배치식으로 행할 수 있다.
- [0350] 또한, 본 발명의 제조 방법은 필요에 따라 상기 이외의 공정으로서 컬러 필터의 제조 방법으로서 공지의 공정을 갖고 있어도 좋다. 예를 들면, 상기 착색 감방사선성 조성물층 형성 공정, 노광 공정 및 현상 공정을 행한 후에 필요에 따라 형성된 착색 패턴을 가열 및/또는 노광에 의해 경화하는 경화 공정을 포함하고 있어도 좋다.
- [0351] 또한, 본 발명에 의한 착색 감방사선성 조성물을 사용할 경우, 예를 들면 도포 장치 토출부의 노즐이나 배관부의 막힘이나 도포기 내로의 착색 감방사선성 조성물이나 안료의 부착·침강·건조에 의한 오염 등이 생기는 경우가 있다. 그래서 본 발명의 착색 감방사선성 조성물에 의해 초래된 오염을 세정해도 좋다.
- [0352] 컬러 필터에 있어서의 착색 패턴(착색 화소)의 막두께로서는 2.0 μm 이하가 바람직하고, 1.0 μm 이하가 보다 바람직하다.
- [0353] 또한, 착색 패턴(착색 화소)의 사이즈(패턴 폭)로서는 2.5 μm 이하가 바람직하고, 2.0 μm 이하가 보다 바람직하고, 1.7 μm 이하가 특히 바람직하다.
- [0354] 본 발명의 컬러 필터는 액정 표시 장치나 고체 촬상 소자나 유기 EL 장치에 사용할 수 있고, 특히 고체 촬상 용도에 적합하다. 액정 표시 장치에 사용했을 경우 분광 특성 및 내열성이 우수한 금속 착체 색소를 착색체로서 함유하면서도 비저항의 저하에 수반하는 액정 분자의 배향 불량이 적고, 표시 화상의 색조가 양호해서 표시 특성이 우수하다.
- [0355] <액정 표시 장치>
- [0356] 본 발명의 컬러 필터는 색상이 우수하고, 또한 내광성이 우수한 착색 화소를 갖는 점으로부터 특히 액정 표시 장치용의 컬러 필터로서 적합하다. 이러한 컬러 필터를 구비한 액정 표시 장치는 표시 화상의 색조가 양호해서 표시 특성이 우수한 고휘질 화상을 표시할 수 있다.
- [0357] 표시 장치의 정의나 각 표시 장치의 상세에 대해서는, 예를 들면 「전자 디스플레이 디바이스(사사키 테루오 저, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. 1990년 발행)」, 「디스플레이 디바이스(이부키 스미야키 저, Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd. 1989년 발행)」 등에 기재되어 있다. 또한, 액정 표시 장치에 대해서는, 예를 들면 「차세대 액정 디스플레이 기술(우치다 타츠오 편집, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. 1994년 발행)」에 기재되어 있다. 본 발명을 적용할 수 있는 액정 표시 장치에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 상기 「차세대 액정 디스플레이 기술」에 기재되어 있는 여러 가지 방식의 액정 표시 장치에 적용할 수 있다.
- [0358] 본 발명의 컬러 필터는 그 중에서도 특히 컬러 TFT 방식의 액정 표시 장치에 대하여 유효하다. 컬러 TFT 방식의 액정 표시 장치에 대해서는, 예를 들면 「컬러 TFT 액정 디스플레이(KYORITSU SHUPPAN CO., LTD. 1996년 발행)」에 기재되어 있다. 또한, 본 발명은 IPS 등의 횡전계 구동 방식, MVA 등의 화소 분할 방식 등의 시야각이 확대된 액정 표시 장치나 STN, TN, VA, OCS, FFS 및 R-OCB 등에도 적용할 수 있다.
- [0359] 또한, 본 발명의 컬러 필터는 밝고 고선명인 COA(Color-filter On Array) 방식에도 제공하는 것이 가능하다. COA 방식의 액정 표시 장치에 있어서는 컬러 필터층에 대한 요구 특성은 상기와 같은 일반적인 요구 특성에 추가하여 중간 절연막에 대한 요구 특성, 즉 저유전율 및 박리액 내성이 필요로 되는 경우가 있다. 본 발명의 컬러 필터에 있어서는 상기 (A) 금속 착체 색소와 함께 상기 (B) 본 발명에 있어서의 착체 형성성 화합물을 상기 비율로 함유해서 경화시켜서 얻어지는 것이며, 액정 재료의 비저항의 저하가 비약적으로 방지되고, 액정 분자의 배향 저해, 즉 표시 특성의 저하가 해소되는 것으로 고려된다. 이것에 의해 색 순도 등의 좋은 색조가 우수하므로 해상도가 높고 장기 내구성이 우수한 COA 방식의 액정 표시 장치를 제공할 수 있다. 또한, 저유전율의 요구 특성을 만족시키기 위해서는 컬러 필터층 상에 수지 피막을 형성해도 좋다.
- [0360] 또한, COA 방식에 의해 형성되는 착색층에는 착색층 상에 배치되는 ITO 전극과 착색층의 하방의 구동용 기관의 단자를 도통시키기 위해서 한 번의 길이가 1~15 μm 정도인 직사각형의 스루홀 또는 그자형의 구덩이 등의 도통로를 형성할 필요가 있고, 도통로의 치수(즉, 한 번의 길이)를 특히 5 μm 이하로 하는 것이 바람직하지만, 본 발명을 사용함으로써 5 μm 이하의 도통로를 형성하는 것도 가능하다. 이들 화상 표기 방식에 대해서는, 예를 들면 「

EL, PDP, LCD 디스플레이-기술과 시장의 최신 동향-(Toray Research Center, Inc. 조사 연구 부문 2001년 발행)」의 43페이지 등에 기재되어 있다.

- [0361] 본 발명의 액정 표시 장치는 본 발명의 컬러 필터 이외에 전극 기관, 편광 필름, 위상차 필름, 백라이트, 스페이서, 시야각 보정 필름 등 여러 가지 부재로 구성된다. 본 발명의 컬러 필터는 이들 공지의 부재로 구성되는 액정 표시 장치에 적용할 수 있다. 이들 부재에 대해서는, 예를 들면 「'94 액정 디스플레이 주변 재료·케미컬의 시장(시마 켄타로 CMC Publishing Co., Ltd. 1994년 발행)」, 「2003 액정 관련 시장의 현재의 상태와 장래 전망(하권)(오모테 료키치 Fuji Chimera Research Institute, Inc., 2003년 발행)」에 기재되어 있다.
- [0362] 백라이트에 관해서는 SID meeting Digest 1380(2005)(A. Konno et. al)이나 월간 디스플레이 2005년 12월호의 18~24페이지(시마 야스히로), 동 25~30페이지(야기 타카아키) 등에 기재되어 있다.
- [0363] 본 발명의 컬러 필터를 액정 표시 장치에 사용하면 종래 공지의 냉음극관의 3파장관과 조합시켰을 때에 높은 콘트라스트를 실현할 수 있지만, 적색, 녹색, 청색 LED 광원(RGB-LED)을 백라이트로 함으로써 더 휘도가 높고, 또한 색 순도가 높은 색 재현성이 양호한 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0364] <고체 촬상 소자>
- [0365] 본 발명의 고체 촬상 소자는 상술한 본 발명의 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 구비한다. 본 발명의 고체 촬상 소자의 구성으로서 본 발명의 고체 촬상 소자용 컬러 필터가 구비된 구성이며, 고체 촬상 소자로서 기능하는 구성이면 특별히 한정은 없지만, 예를 들면 이하와 같은 구성을 들 수 있다.
- [0366] 지지체 상에 고체 촬상 소자(CCD 이미지 센서, CMOS 이미지 센서 등)의 수광 영역을 구성하는 복수의 포토다이오드 및 폴리실리콘 등으로 이루어지는 전송 전극을 갖고, 상기 포토다이오드 및 상기 전송 전극 상에 포토다이오드의 수광부만 개구된 텅스텐 등으로 이루어지는 차광막을 갖고, 차광막 상에 차광막 전면 및 포토다이오드 수광부를 덮도록 형성된 질화실리콘 등으로 이루어지는 디바이스 보호막을 갖고, 상기 디바이스 보호막 상에 본 발명의 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 갖는 구성이다.
- [0367] 또한, 상기 디바이스 보호층 상이며, 컬러 필터의 아래(지지체에 가까운 측)에 집광 수단(예를 들면, 마이크로렌즈 등. 이하 동일함)을 갖는 구성이나 컬러 필터 상에 집광 수단을 갖는 구성 등이어도 좋다.
- [0368] 실시예
- [0369] 이하 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 주지를 넘지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 기재하지 않는 한 「부」, 「%」는 질량 기준이다.
- [0370] [안료 분산액(Y)의 조제]
- [0371] 하기 조성의 혼합액을 0.3mm 지름의 산화지르코늄 비드를 사용하여 비드밀(감압 기구가 부착된 고압 분산기 NANO-3000-10(니혼 비이이 카부시키가이샤제))에서 3시간 혼합 분산시켜 안료 분산액(Y)을 조제했다.
- [0372] · C. I. 피그먼트 옐로 185 18.0부
- [0373] · 분산제((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머): BYK Co., Ltd. 제 BYK-2001 1.8부
- [0374] · 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머): 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체(=70/30몰비, Mw: 30000, 산가: 110mgKOH/g) 9.9부
- [0375] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 70.3부
- [0376] [안료 분산액(M)의 조제]
- [0377] 하기 조성의 혼합액을 0.3mm 지름의 산화지르코늄 비드를 사용하여 비드밀(감압 기구가 부착된 고압 분산기 NANO-3000-10(니혼 비이이 카부시키가이샤제))에서 3시간 혼합 분산시켜서 안료 분산액(M) 조제했다.
- [0378] · C. I. 피그먼트 레드 122(마젠타색) 18.0부
- [0379] · 분산제((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머): BYK Co., Ltd. 제 BYK-2001 1.8부
- [0380] · 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머): 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체(=70/30몰비, Mw: 30000) 9.9부
- [0381] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 70.3부

- [0382] [안료 분산액(Cy)의 조제]
- [0383] 하기 조성의 혼합액을 0.3mm 지름의 산화지르코늄 비드를 사용하여 비드밀(감압 기구가 부착된 고압 분산기 NANO-3000-10(니혼 비이 카부시키가이샤제))에서 3시간 혼합 분산시켜서 안료 분산액(M)조제했다.
- [0384] · C. I. 피그먼트 블루 15: 67.4부
- [0385] · 알루미늄 프탈로시아닌 10.6부
- [0386] · 분산제((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머): BYK Co., Ltd.제 BYK-2001
- [0387] 1.8부
- [0388] · 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머): 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체(=70/30몰비, Mw: 30000) 9.9부
- [0389] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 70.3부
- [0390] (실시예 1)
- [0391] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0392] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Y-1)을 조제했다.
- [0393] · 안료 분산액(Y) 36.1부
- [0394] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 0.6부
- [0395] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 4.5부
- [0396] · 중합성 화합물 1: 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(Nippon Kayaku Co., Ltd.제 상품명 카야래드 DPHA) 2.0부
- [0397] · 중합성 화합물 2: 펜타에리스리톨에틸렌옥사이드 변성 테트라아크릴레이트(Nippon Kayaku Co., Ltd.제 상품명 RP-1040) 6.0부
- [0398] · 중합 개시제 1: 하기의 구조(BASF Ltd.제, IRGACURE-OXE01) 1.2부
- [0399] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 49.6부

OXE-01



- [0400] (실시예 2)
- [0401] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0402] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Y-2)을 조제했다.
- [0403] · 안료 분산액(Y) 36.1부
- [0404] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 1.05부
- [0405] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 4.05부
- [0406] · 중합성 화합물 1 2.0부
- [0407] · 중합성 화합물 2 6.0부

- [0409] · 중합 개시제 11.2부
- [0410] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 49.6부
- [0411] (실시예 3)
- [0412] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0413] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물 Y-3을 조제했다.
- [0414] · 안료 분산액 Y 36.1부
- [0415] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 1.2부
- [0416] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 3.9부
- [0417] · 중합성 화합물 1 2.0부
- [0418] · 중합성 화합물 2 6.0부
- [0419] · 중합 개시제 1 1.2부
- [0420] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 49.6부
- [0421] (실시예 4)
- [0422] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0423] 실시예 1의 중합성 화합물 1 및 2를 Toagosei Co., Ltd.제 M-510으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조성비로 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Y-4)을 조제했다.
- [0424] [바인더의 합성에]
- [0425] (바인더 1의 합성)
- [0426] 모노머의 적하용 용기에 이하의 조성의 용액을 준비했다.
- [0427] · 디메틸-2,2'-[옥시비스(메틸렌)]비스-2-프로페노에이트(이하 「DM」 이라고 칭함) 20부
- [0428] · 벤질메타크릴레이트(BzMA) 70부
- [0429] · 메틸메타아크릴레이트(MMA) 10부
- [0430] · 메타아크릴산(MAA) 30부
- [0431] · t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 2부
- [0432] · 디에틸렌글리콜디메틸에테르 25부
- [0433] 연쇄 이동제의 적하용 용기에 이하의 조성의 용액을 준비했다.
- [0434] · n-도데칸티올 6부
- [0435] · 디에틸렌글리콜디메틸에테르 20부
- [0436] 반응 용기(냉각관이 부착된 세퍼러블 플라스크)에 디에틸렌글리콜디메틸에테르 157부를 첨가하고, N₂ 가스로 치환 후 가열해서 반응 용기의 온도를 90℃로 올렸다.
- [0437] 온도 안정을 확인한 후 모노머 적하 용기와 연쇄 이동제 적하 용기로부터 각각 적하를 개시하고, 90℃의 온도를 유지한 채 140분간으로 모노머 및 연쇄 이동제의 적하를 종료했다. 적하 종료 후로부터 60분 후에 승온을 더 행하고, 반응 용기의 온도를 110℃로 올려서 그대로 110℃로 180분간 유지했다. 그 후 반응 용기 내를 공기로 치환했다.
- [0438] 이어서, 반응 용기에 이하의 조성의 조성물을 투입하고, 110℃의 온도 그대로 9시간 반응시켰다.
- [0439] · GMA(글리시딜메타크릴레이트) 35부
- [0440] · 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 0.2부

- [0441] · 트리에틸아민 0.4부
- [0442] 반응 종료 후 실온으로 냉각했다.
- [0443] 이렇게 하여 바인더 1의 용액(고형분 농도 40%)을 얻었다.
- [0444] 얻어진 바인더 1의 각 모노머 유래의 성분에 대해서 ¹H-NMR을 사용하여 해석했다. 또한, 중량 분자량에 대해서는 GPC에서 측정했다(중량 평균 분자량: 11000).
- [0445] (실시예 5)
- [0446] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0447] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Y-5)을 조제했다.
- [0448] · 안료 분산액(Y) 36.1부
- [0449] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(상기 합성 바인더 1의 용액) 1.5부
- [0450] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1 ((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 4.5부
- [0451] · 중합성 화합물 1 2.0부
- [0452] · 중합성 화합물 2 6.0부
- [0453] · 중합 개시제 1 1.2부
- [0454] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 48.7부
- [0455] (실시예 6)
- [0456] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0457] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(M-1)을 조제했다.
- [0458] · 안료 분산액(M) 43.06부
- [0459] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 0.6부
- [0460] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 2.6부
- [0461] · 중합성 화합물 1 2.1부
- [0462] · 중합성 화합물 2 6.3부
- [0463] · 중합 개시제 1 0.6부
- [0464] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 44.7부
- [0465] (실시예 7)
- [0466] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0467] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(M-2)을 조제했다.
- [0468] · 안료 분산액(M) 43.06부
- [0469] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 0.9부
- [0470] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 2.3부
- [0471] · 중합성 화합물 1 2.1부
- [0472] · 중합성 화합물 2 6.3부
- [0473] · 중합 개시제 1 0.6부
- [0474] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 44.7부
- [0475] (실시예 8)

- [0476] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0477] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(M-3)을 조제했다.
- [0478] · 안료 분산액(M) 43.06부
- [0479] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 1.0부
- [0480] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 2.2부
- [0481] · 중합성 화합물 1 2.1부
- [0482] · 중합성 화합물 2 6.3부
- [0483] · 중합 개시제 1 0.6부
- [0484] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 44.7부
- [0485] (실시예 9)
- [0486] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0487] 실시예 6의 중합성 화합물 1 및 2를 Toagosei Co., Ltd.제 M-510으로 변경한 것 이외에는 실시예 6과 동일한 조성비로 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(M-4)을 조제했다.
- [0488] (실시예 10)
- [0489] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0490] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(M-5)을 조제했다.
- [0491] · 안료 분산액(M) 43.06부
- [0492] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(상기 합성 바인더 1의 용액) 1.5부
- [0493] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 2.6부
- [0494] · 중합성 화합물 1 2.1부
- [0495] · 중합성 화합물 2 6.3부
- [0496] · 중합 개시제 1 0.6부
- [0497] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 43.8부
- [0498] (실시예 11)
- [0499] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0500] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Cy-1)을 조제했다.
- [0501] · 안료 분산액(Cy) 27.8부
- [0502] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 0.6부
- [0503] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 6.8부
- [0504] · 중합성 화합물 1 6.3부
- [0505] · 중합성 화합물 2 2.1부
- [0506] · 중합 개시제 1 1.0부
- [0507] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 55.4부
- [0508] (실시예 12)
- [0509] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0510] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Cy-2)을 조제했다.

- [0511] · 안료 분산액(Cy) 27.8부
- [0512] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 1.15부
- [0513] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 6.25부
- [0514] · 중합성 화합물 1 6.3부
- [0515] · 중합성 화합물 2 2.1부
- [0516] · 중합 개시제 1 1.0부
- [0517] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 55.4부
- [0518] (실시에 13)
- [0519] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0520] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Cy-3)을 조제했다.
- [0521] · 안료 분산액(Cy) 27.8부
- [0522] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(Daicel Corporation제 상품명 사이크로머P) 1.4부
- [0523] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 6.0부
- [0524] · 중합성 화합물 1 6.3부
- [0525] · 중합성 화합물 2 2.1부
- [0526] · 중합 개시제 1 1.0부
- [0527] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 55.4부
- [0528] (실시에 14)
- [0529] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0530] 실시예 6의 중합성 화합물 1 및 2를 Toagosei Co., Ltd.제 M-510으로 변경한 것 이외에는 실시예 11과 동일한 조성비로 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Cy-4)을 조제했다.
- [0531] (실시에 15)
- [0532] [착색 감방사선성 조성물의 조제]
- [0533] 하기의 성분을 혼합하여 착색 감방사선성 조성물(Cy-5)을 조제했다.
- [0534] · 안료 분산액(Cy) 27.8부
- [0535] · (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머(상기 바인더 1의 용액) 1.5부
- [0536] · 알칼리 가용성 수지(상기 수지 1((b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머)) 6.8부
- [0537] · 중합성 화합물 1 6.3부
- [0538] · 중합성 화합물 2 2.1부
- [0539] · 중합 개시제 1 1.0부
- [0540] · 용제: 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 54.5부
- [0541] 얻어진 각 착색 감방사선성 조성물을 사용하여 분광 특성을 평가했다. 결과를 하기 표에 나타낸다.
- [0542] [분광 특성]
- [0543] 각 착색 감방사선성 조성물을 유리 기관 상에 스핀코팅하고, 포스트베이킹 후의 막두께가 (1.0) μm 가 되도록 도포하여 100℃ 120초간 핫플레이트에서 건조하고, 건조한 후 200℃의 핫플레이트를 사용하여 300초간 가열 처리(포스트베이킹)를 더 행했다.

- [0544] [컬러 필터의 제작]
- [0545] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 감광성 투명 조성물인 CT-2010(FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.제)을 스핀 코팅에 의해 균일하게 도포해서 도포막을 형성하고, 형성된 도포막을 220℃의 오븐에서 60분간 가열 처리했다. 또한, 스핀코팅의 도포 회전수는 상기 가열 처리 후의 도포막의 막두께가 약 1.0 μ m가 되도록 조정했다.
- [0546] 이상과 같이 하여 언더코팅층이 부착된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [0547] 실시예 1의 착색 감광사선성 조성물을 상기에서 얻은 언더코팅층이 부착된 실리콘 웨이퍼 상에 건조 후의 막두께가 1.0 μ m가 되도록 스핀코터를 사용하여 도포하고, 100℃의 핫플레이트를 사용하여 120초간 가열 처리(프리베이킹)를 행했다.
- [0548] 이어서, i선 스텝퍼 노광 장치 FPA-3000 i5+(Canon Inc.제)를 사용하고, 패턴 노광은 21행 \times 19열의 매트릭스상으로 배열된 패턴의 총 399개소에 행했다. 이 때 매트릭스 중 상기 21행은 최소 노광량을 500J/m²로 하고, 500J/m²로부터 500J/m² 간격으로 1행마다 노광량을 증가시킨 조건이 되어 있고, 한 편의 상기 19열은 초점 거리 최적값(Focus 0.0 μ m)을 중심으로 해서 0.1 μ m 간격으로 초점 거리를 변화시킨 조건이 되어 있다. 즉, 중앙 1열을 초점 거리 최적값으로 해서 1열마다 초점 거리를 변화시킨 조건으로 해서 3.0 μ m \times 3.0 μ m의 정사각형 픽셀 패턴이 4mm \times 3mm의 범위 내에 배열되도록 화상 형성되는 포토마스크를 사용했다.
- [0549] 그 후 노광된 도포막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼를 스핀·샤워 현상기(DW-30형, Chemitronics Co., Ltd.제)의 수평 회전 테이블 상에 적재하고, CD-2060(FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.제)을 사용하여 23℃에서 60초간 페들 현상을 행하고, 실리콘 웨이퍼 상에 착색 패턴을 형성했다.
- [0550] 착색 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼를 순수에서 린스 처리를 행하고, 그 후 스프레이 건조했다.
- [0551] 또한, 200℃의 핫플레이트를 사용하여 300초간 가열 처리(포스트베이킹)를 행하여 착색제 대응한 착색 화소를 갖는 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [0552] <평가>
- [0553] (패턴의 형성성)
- [0554] 상기에서 얻어진 웨이퍼 상에 형성되어 있는 착색 패턴을 측정 SEM(Hitachi Ltd.제 S-9260 주사 전자 현미경)을 사용하여 측정하고, 노광부의 착색 패턴의 치수와 미노광부의 현상 잔사의 정도를 SEM상에서 평가했다. 노광부와 미노광부 사이의 현상액 용해도 차가 나고 있어 노광부가 마스크 디자인대로의 치수로 화상 형성되어 있고, 미노광부에는 용해 잔사가 없는 것이 바람직하다. 결과를 하기 표에 나타낸다. 평가 기준은 하기에 나타내지만, A, B는 실용 레벨이다.
- [0555] <평가 기준>
- [0556] A: 노광부는 화상이 마스크 사이즈에 대하여 1:1로 형성되어 있고, 미노광부에는 용해 잔사는 없고, 패턴 형상은 양호한 직사각형이었다.
- [0557] B: 노광부는 화상이 마스크 사이즈에 대하여 1:1로 형성되어 있고, 미노광부에는 용해 잔사는 보이지 않았다.
- [0558] C: 노광부에서는 패턴은 형성되어 있지만, 마스크 사이즈에 대하여 1:1로 형성되어 있지 않거나 또는 미노광부에 현상 불량이 보였다.
- [0559] D: 미노광부가 거의 용해되지 않고, 노광부도 마스크 사이즈에 대하여 1:1로 형성되어 있지 않았다.
- [0560] (표면 거칠)
- [0561] 웨이퍼 상에 형성되어 있는 착색 패턴을 측정 SEM(Hitachi Ltd.제 S-9260 주사 전자 현미경)을 사용하여 관찰하고, 노광부의 착색 패턴의 표면 거칠을 SEM 상에서 평가했다. 노광부의 포스트베이킹 후의 열 수축에 의한 표면 거칠이 없는 것이 바람직하다. 결과를 하기 표에 나타낸다. 평가 기준은 하기에 나타내지만, A, B, C는 실용 레벨이다.
- [0562] <평가 기준>
- [0563] A: 표면 거칠은 전혀 보이지 않는다.
- [0564] B: 표면 거칠은 매우 조금 보인다.

[0565] C: 표면 거칠은 조금 보인다.

[0566] D: 표면 거침이 심각히 보인다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
조성물	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
(a) / 수지 성분	6.4%	6.4%	11.3%	12.9%	6.4%	7.3%	7.3%	10.9%	12.1%	7.3%
모노머 / 수지 성분	85.8%	85.8%	85.8%	85.8%	85.8%	102.0%	102.0%	102.0%	102.0%	102.0%
모노머 / 고형분	32.0%	32.0%	32.0%	32.0%	32.0%	33.6%	33.6%	33.6%	33.6%	33.6%
안료 분산액	Y	Y	Y	Y	Y	M	M	M	M	M
패턴 형성성	A	A	B	B	A	A	A	B	B	A
표면 거침	A	B	C	C	B	A	B	C	C	B

[0567]

표 2

	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
조성물	Cy-1	Cy-2	Cy-3	Cy-4	Cy-5	Y-6	Y-7	M-6	M-7	Cy-6	Cy-7
(a) / 수지 성분	5.6%	5.6%	10.8%	13.1%	5.6%	15.0%	0.0%	15.2%	0.0%	15.0%	0.0%
모노머 / 수지 성분	78.9%	78.9%	78.9%	78.9%	78.9%	85.8%	85.8%	102.0%	102.0%	78.9%	78.9%
모노머 / 고형분	33.5%	33.5%	33.5%	33.5%	33.5%	32.0%	32.0%	33.6%	33.6%	33.5%	33.5%
안료 분산액	Cy	Cy	Cy	Cy	Cy	Y	Y	M	M	Cy	Cy
패턴 형성성	A	A	B	B	A	C	D	C	D	C	D
표면 거침	A	B	C	C	B	D	D	D	D	D	D

[0568]

[0569] 상기 결과로부터 명백한 바와 같이 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머, (b) 중합성 기를 갖지 않는 폴리머, (c) 3개 이상의 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 모노머, (d) 중합 개시제 및 (e) 착색제를 함유하고, (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량이 전체 폴리머 성분의 1~14질량%인 착색 감방사선성 조성물은 패턴 형성성이 우수하고, 또한 표면 거침이 적은 것을 알았다(각 실시예). 이에 대하여 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량이 전체 폴리머 성분의 1~14질량%의 범위를 벗어나는 착색 감방사선성 조성물을 사용했을 경우 패턴 형성성이 뒤떨어지고, 표면 거침이 많은 것을 알았다.

[0570] 특히, 본 발명의 효과는 (a) 중합성 기를 갖는 아크릴계 폴리머의 함유량이 전체 폴리머 성분의 5~12질량%인 착색 감방사선성 조성물에 있어서 효과적인 것을 알았다.

[0571] [실시에 100]

[0572] 고체 활상 소자의 제작

[0573] <언더코팅층이 부착된 실리콘 기판의 제작>

[0574] 6인치 실리콘 웨이퍼를 오븐 중에서 200℃ 하 30분 가열 처리했다. 이어서, 이 실리콘 웨이퍼 상에 CT-2010(FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.제)을 건조 막두께가 1.0μm가 되도록 도포하고, 220℃의 오븐 중에서 1시간 더 가열 건조시켜서 언더코팅층을 형성하여 언더코팅층이 부착된 실리콘 웨이퍼 기판을 얻었다.

[0575] <패턴 형성>

[0576] 실시예 1의 착색 감방사선성 조성물을 언더코팅층이 부착된 실리콘 웨이퍼의 언더코팅층 상에 도포하여 착색 경화성 조성물층(도포막)을 형성했다. 그리고 이 도포막의 건조 막두께가 1.0μm가 되도록 100℃의 핫플레이트를 사용하여 120초간 가열 처리(프리베이크)를 행했다.

[0577] 이어서, i선 스텝퍼 노광 장치 FPA-3000i 5+(Canon Inc.제)를 사용해서 365nm의 파장에서 패턴이 사방이 3.0μm인 Bayer 패턴 마스크를 통해서 노광했다.

[0578] 그 후 조사된 도포막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼 기판을 스핀·샤워 현상기(DW-30형, Chemitronics Co., Ltd.제)의 수평 회전 테이블 상에 적재하고, CD-2060(FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.제)을 사용하여

23℃에서 60초간 패들 현상을 행하고, 실리콘 웨이퍼 기판에 3.0 μ m×3.0 μ m의 옐로의 착색 패턴을 형성했다.

- [0579] 착색 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판을 순수에서 린스 처리를 행하고, 200℃의 핫플레이트를 사용하여 300초간 가열 처리(포스트베이킹)를 더 행하여 착색 화소를 갖는 실리콘 웨이퍼 기판을 얻었다.
- [0580] 이어서, 실시예 6의 착색 감방사선성 조성물을 사용하여 3.0 μ m×3.0 μ m 마젠타색의 착색 패턴을 형성했다.
- [0581] 또한, 실시예 11의 착색 감방사선성 조성물을 사용하여 3.0 μ m×3.0 μ m의 시안색의 착색 패턴을 형성해서 고체 촬상 소자용의 컬러 필터를 제작했다.
- [0582] <평가>
- [0583] 풀컬러의 컬러 필터를 고체 촬상 소자에 편입한 결과, 상기 고체 촬상 소자는 고해상도이며 색 분리성이 우수하다는 것이 확인되었다.