

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 290/06

(45) 공고일자 2004년01월07일
(11) 등록번호 10-0414478
(24) 등록일자 2003년12월24일

(21) 출원번호	10-2000-0058881	(65) 공개번호	10-2001-0050901
(22) 출원일자	2000년10월06일	(43) 공개일자	2001년06월25일

(30) 우선권주장 99-288802 1999년10월08일 일본(JP)

(73) 특허권자 다이니폰 인사츠 가부시카가이샤
일본 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가초 1초메1반1고

(72) 발명자 나카무라가즈히코
일본국도쿄도신쥬쿠구이치가야가가초1초메1반1고다이니폰인사츠가부시카가이샤내
세가순스케
일본국도쿄도신쥬쿠구이치가야가가초1초메1반1고다이니폰인사츠가부시카가이샤내

(74) 대리인 박종길
김재만

심사관 : 김장강

(54) 고감도 경화성 수지, 경화성 수지 조성물, 그 제조방법, 컬러필터 및 액정패널

요약

본 발명은 적은 노광량으로 경화시킬 수 있는 고감도 경화성 수지, 그 경화성 수지를 함유하는 고감도 경화성 수지 조성물, 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명의 경화성 수지는 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지는 원료중합체에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 상기 주쇄의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상의 비율로 반응시켜 제조된다. 원료중합체를 제조할 때, 비니트릴계 아조계 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용하는 공정, 및/또는 식 (9) 또는 식 (15)로 나타내어지는 화합물 중의 어느 하나의 중합금지제를 사용하여 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 도입하는 공정에 의하여 투명성을 향상시킨다. 또한, 경화성 수지를 알콜 처리함으로써 점도상승을 방지할 수 있으며, 그 경화성 수지를 사용하여 컬러필터의 착색층, 보호막, 기동형 스페이서를 형성한다.

대표도

도 2

색인어

경화성 수지, 수지 조성물, 산성 작용기, 라디칼 중합성기, 이소시아네이트, 중합개시제, 중합금지제, 컬러필터, 액정패널, 스페이서

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 액정패널의 일례에 관한 모식적 단면도이다.

도 2는 액정패널의 다른 예에 관한 모식적 단면도이다.

〈도면의 주요부분에 대한 부호의 설명〉

1: 컬러필터, 2: 전극기판, 3: 간극부, 4: 밀봉재, 5: 투명기판, 6: 블랙매트릭스층, 7(7R, 7G, 7B): 착색층, 8: 보호막, 9: 투명전극막, 10: 배향막, 11: 펄, 12: 기동형 스페이서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적은 노광량으로 경화시킬 수 있는 고감도 경화성 수지, 그 경화성 수지를 함유하는 고감도 경화성 수지 조성물, 및 그 제조방법에 관한 것이다.

또, 본 발명은 감도가 높은 것에 추가하여 보존, 사용, 또는 취급중에 바람직하지 않은 분자량의 증대, 점도의 증가를 일으키기 어려운 고안정성 수지(예를 들면 보존성이 양호한 광경화성 수지), 고감도이면서 고안정성을 갖는 경화성 수지 를 함유하고, 보존중 또는 코팅중에 점도 증가를 일으키지 않고 코팅막의 막두께의 조절 및 균일화가 용이한 경화성 수지 조성물, 및 그 제조방법에 관한 것이다.

또, 본 발명은 고감도이면서 투명한 경화성 수지, 그 경화성 수지를 함유하는 고감도이면서 투명한 경화성 수지 조성물, 및 그 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 고감도 경화성 수지 조성물을 사용하여 착색층, 그 착색층을 덮는 보호막, 또는 액정층의 스페이서를 형성한 액정패널로서, 색 얼룩이나 콘트라스트 불균일이 적은 컬러필터 및 액정패널에 관한 것이다.

최근, 퍼스널컴퓨터 등의 평판 디스플레이로서 컬러 액정표시장치가 급속히 보급되고 있다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 일반적으로 액정표시장치(101)는 컬러필터(1)와 TFT 기판 등의 전극기판(2)을 대향시켜 1 10 μ m 정도의 간극부(3)를 설치하고, 그 간극부(3) 내에 액정화합물 L을 충전하고, 그 주위를 밀봉재(4)로 밀봉한 구조를 갖고 있다. 칼라필터(1)는 투명기판(5) 상에 화소 사이의 경계부를 차광하기 위해 소정의 패턴으로 형성된 블랙매트릭스층(6), 및 각 화소를 형성하기 위해 복수의 색(통상, 적(R), 녹(G), 청(B)의 3원색)을 소정 순서로 배열한 착색층(7), 또는 최근에는 칼라필터, 보호막(8), 투명전극막(9)이 투명기판에 가까운 쪽에서부터 이 순서로 적층된 구조를 갖고 있다. 또한, 칼라필터(1) 및 이것과 대향하는 전극기판(2)의 내면측에는 배향막(10)이 설치된다. 또한, 간극부(3)에는 컬러필터(1)와 전극기판(2) 사이의 셀 갭(cell gap)을 일정하고도 균일하게 유지하기 위해 스페이서로서 일정한 입자직경을 가지는 펄(pearl; 11)이 분산되어 있다. 그리고, 각 색에 착색된 화소 각각 또는 컬러필터의 배후에 있는 액정층의 광투과율을 제어함으로써 컬러 화상이 얻어진다.

컬러필터에 형성되는 보호막(8)은 컬러필터에 착색층이 형성되는 경우에는 착색층의 보호와 컬러필터의 평탄화를 달성한다. 컬러 액정표시장치에서는 컬러필터에서 투명기판 표면의 요철을 일으키는 갭 불균일, R, G, 및 B의 각 화소 사이의 갭 불균일, 또는 각 화소 내에서의 갭 불균일 등의 존재에 의해 투명전극막(9)의 평탄성이 손상되면 색 얼룩 또는 콘트라스트 불균일을 일으키고, 그 결과 화상품질의 저하를 초래하는 문제가 있다. 따라서 보호막에는 고도의 평탄성이 요구된다.

스페이서로서 도 1에 나타낸 바와 같은 미립자형 펄(11)을 분산시키는 경우에, 당해 펄은 블랙매트릭스층(6)의 배후에 있거나 화소의 배후에 있거나 관계없이 임의로 분산된다. 펄이 표시영역 즉 화소부에 배치된 경우, 펄의 부분을 백라이트의 빛이 투과하고, 또한 펄 주변 액정의 배향이 흩어져서 표시화상의 품위를 현저히 저하시킨다. 그래서 도 2에 나타낸 바와 같이, 펄을 분산시키는 대신에 컬러필터의 내면측에 있어서 블랙매트릭스층(6)이 형성되어 있는 위치와 중첩되는 영역에 셀 갭에 대응하는 높이를 가지는 기동형 스페이서(12)를 형성하는 것이 행해지도록 되고 있다.

상기 보호막(8) 및 기동형 스페이서(12)는 수지를 사용하여 형성할 수 있다. 밀봉부의 밀착성이나 밀폐성을 고려하면, 보호막(8)은 투명기판 상의 착색층이 형성된 영역에만 피복될 수 있는 것이 바람직하다. 또, 기동형 스페이서(12)는 블랙매트릭스층의 형성영역 내, 즉 비표시영역에 정확히 설치될 필요가 있다. 이 때문에 경화시키고자 하는 영역을 포토마스크에 의해 용이하게 한정할 수 있는 광경화 성 수지를 사용하여 보호막 및 기동형 스페이서가 형성되도록 하였다.

또한, 보호막이나 기동형 스페이서를 형성하기 위해, 광경화성 수지의 코팅면을 노광한 후에 유기용제를 사용하여 현상을 행하면, 취급 및 폐액처리의 점에서 번잡하고, 경제성, 안정성이 부족하므로, 광경화성 수지에 산성기를 도입하고, 노광 후에 알칼리 현상을 할 수 있도록 한 광경화성 수지가 개발되고 있다.

알칼리 가용성 광경화성 수지로는 예를 들면 중량평균분자량이 약 2,000인 o-크레졸노볼락에폭시아크릴레이트 등이 알려져 있다. 이 수지는 알칼리 가용성 카르본산기를 가지고 있다. 그러나 이 수지는 경화성 아크릴로일기로써 모노머 성분을 사용함으로써, 성막시의 신뢰성이 낮고, 예를 들면 액정부로 잔류 모노머 단위가 용출되는 등의 우려가 있고, 또한 알칼리 현상시의 용출량이 많아 막을 감소시키는 경우가 있다.

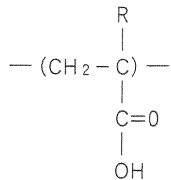
또, 광경화성을 부여하기 위해 아크릴로일기 등의 라디칼 중합성기를 화합물의 분자구조 중에 도입하는 방법으로서 는 예를 들면 디올류에 과잉의 디이소시아네이트를 반응시키고, 말단에 이소시아네이트기를 남긴 반응물을 조제하고, 이 반응물의 이소시아네이트기를 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 등과 반응시켜 우레탄아크릴레이트를 생성시킴 으로서, 말단에 메타크릴로일기 등의 라디칼 중합성기를 도입하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이 방법으로는 원리적 으로 분자구조의 양 말단 외에는 (메타)아크릴로일기가 도입되지 않는다. 또한, 하나의 분자 중에 (메타)아크릴로일기 등의 라디칼 중합성기를 두 개 이상 가지는 화합물을 일부 함유시켜 라디칼 중합시키는 방법도 고려되나, 라디칼 중 합성기의 함유량을 제어할 수는 없고, 겔화 등의 문제도 있다.

이와 같이 광경화성 수지를 사용하여 컬러필터의 보호막 및 기동형 스페이서를 형성하면 편리하나, 종래의 광경화성 수지에 있어서는 카르복실기 등의 알칼리 가용성기나 (메타)아크릴로일기 등의 라디칼 중합성기의 양을 그것의 경화 성, 알칼리 가용성 등을 고려하여 제어하는 것은 곤란하였다.

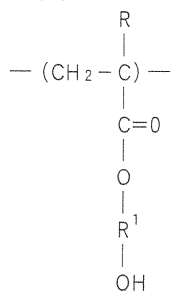
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 출원인의 연구에 의해 얻어진 미공개발견에 의하면, 적어도 하기 식 (1)로 나타내어지는 구성단위 및 하기 식 (2)로 나타내어지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지고, 그것의 카르복실기 또는 수산기의 적어도 일부에 하기 식 (5)로 나타내어지는 (메타)아크릴로일옥시알킬이소시아네이트 화합물이 그 화합물의 이소시아네이트기의 반응에 의 해 결합한 공중합 수지는 알칼리 가용성인 카르복실기와 라디칼 중합성인 (메타)아크릴로일기의 양을 자유롭게 조절 할 수 있으므로 광경화성 수지로서 매우 적합하다:

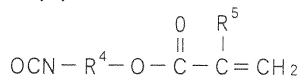
식 (1)



식 (2)



식 (5)



(상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1 ~ 5인 알킬기, R¹은 탄소수 2 ~ 4인 알킬렌기, R⁴는 알킬렌기, 및 R⁵는 수 소 또는 메틸이다).

그러나, 상기 공중합 수지를 사용하여 경화수지의 피막이나 패턴을 형성하기 위해서는 당해 공중합 수지가 적은 노광 량에서도 신속히 경화하도록 감도(感度)를 향상시키는 것이 요구된다.

또한, 상기 공중합 수지를 용제에 용해 또는 분산시켜 방치하면, 급속히 분자량이 증대되고, 점도가 상승하는 것으로 판명되었다. 본 발명자들의 실험에서는 이 증점현상은 실온에서도 진행되고, 보존온도가 높을수록 빠르게 진행되는 것이 확인되었다. 또한, GPC(Gel Permeation Chromatography; 겔투과 크로마토그래피)를 이용한 실험에 있어서는 상기 공중합 수지를 용제에 용해하여 실온에서 2주간 보존하는 것만으로 조제시에는 69,000이었던 분자량이 98,000 까지 증대되고, 용액의 점도는 1.17로 되었다. 또, 이 공중합 수지를 70°C에서 3일간 보존하였더니, 조제시에는 69,000이었던 분자량이 340,000까지 증대되고, 용액의 점도는 2.14배로 되었다. 또한, 이 공중합 수지를 열경화성 에폭 시 수지, 아크릴 모노머, 중합개시제 등과 혼합하여 용제에 용해하고, 실제로 사용하는 코팅액의 상태로 보존하면, 증 점현상이 더욱 더 뚜렷해지는 것도 확인되었다. 상기 공중합 수지는 이와 같은 증점현상을 일으키므로 보존성이 부족 하고 코팅 불균일도 초래하기 쉽다.

특히, 컬러필터의 착색층의 막두께, 그 착색층을 덮는 보호막의 막두께, 및 액정패널의 셀 갭을 확보하기 위한 기동형 스페이서의 높이에는 매우 높은 정밀도와 균일성이 요구된다. 착색층이나 보호막이 통합된 영역에 연속 형성되는 것 에 반해 기동형 스페이서는 블랙매트릭스층의 형성영역에 맞추어 단속적이면서도 착색층의 두께에 비해 2배 이상의 높이로 형성되므로, 코팅액의 점도 증대에 따라 치수변동을 초래하기 쉽다. 또, 코팅용 수지가 지나치게 고분자량화되 면 기동형 스페이서의 형상이 나빠지고, 스페이서로서의 강도나 그 외의 역학적 성질이 열화된다. 따라서, 컬러필터의 착색층이나 보호막이나 기동형 스페이서, 특히 기동형 스페이서를 상기 공중합 수지를 함유하는 광경화성 수지 조성 물의 코팅액을 사용하여 형성하는 경우에는 코팅액의 증점현상을 최대한 막을 필요가 있다.

또한, 컬러필터의 착색층이나 보호층을 형성하기 위한 수지에는 양호한 투명성이 요구된다. 그러나 본 발명자의 발견에 의하면 상기 공중합 수지는 언제나 충분한 투명성을 갖추고 있는 것은 아니다.

본 발명은 이러한 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 그 제1의 목적은 상기 경화성 공중합 수지의 감도를 향상시키는 방법, 및 종래에 비하여 더욱 감도가 높은 경화성 수지를 제공하는 것이다.

본 발명의 제2의 목적은 상기 경화성 공중합 수지의 감도와 함께, 보존성, 안정성을 향상시키는 방법. 현재까지보다 더욱 고감도이면서 점도증대를 일으키기 어려운 경화성 수지를 제공하는 것이다.

본 발명의 제3의 목적은 상기 경화성 공중합 수지의 감도와 함께 투명성을 향상시키는 방법, 및 현재까지보다 더욱 고감도이면서 투명성이 우수한 경화성 수지를 제공하는 것이다.

본 발명의 제4의 목적은 상기 개량된 경화성 수지를 함유하는 고감도 경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 제5의 목적은 상기 개량된 경화성 수지 조성물을 사용하여 착색층, 보호막 및/또는 셀 갭의 기동형 스페이서를 형성한 컬러필터 및 액정패널을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 있어서, 제공되는 고감도 경화성 수지는, 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄(主鎖)를 가지며, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 당해 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 통해 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아미드 결합하고 및/또는 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄 결합한 중합체로 이루어지고, 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 상기 주쇄의 수산기에 대한 상기 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상인 것을 특징으로 한다.

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량을 상기 당량비(NCO/OH)가 1.0 이상이 되도록 조절함으로써 라디칼 중합성기의 측쇄를 경화성 수지 중에 높은 비율로 도입하는 것이 가능해지고, 경화성 수지의 감도를 향상시킬 수 있다. 또, 본 발명의 고감도 경화성 수지는 산성 작용기를 가지는 구성단위의 함유량을 적절한 비율로 조절할 수 있으므로, 알칼리 가용성(현상성)을 자유롭게 조절할 수 있다.

이소시아네이트기의 상기 당량비(NCO/OH)를 1.0 이상으로 조절하는 동시에 수산기를 가지는 구성단위의 함유 비율을 투입량으로 14 몰% 이상 되도록 하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트기의 상기 당량비(NCO/OH)를 1.0 이상으로 조절함으로써 이소시아네이트기의 도입률을 높일 수 있고, 동시에 수산기를 가지는 구성단위의 투입량을 14 몰% 이상으로 함으로써 이소시아네이트기가 반응하는 부분이 증대되므로, 광경화성 중합체에 라디칼 중합성기의 측쇄를 다량 도입하는 것이 가능해지고, 특히 높은 감도가 얻어진다.

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량의 상한은 이소시아네이트기의 상기 당량비(NCO/OH)가 2.0 이상이 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 상기 당량비(NCO/OH)가 2.0 이상일 경우에는 경화성 수지 중에 미반응인 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 다량 남게 되어 그 경화성 수지의 물성을 저하시킨다.

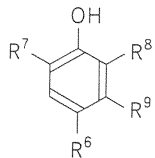
본 발명의 경화성 수지에는 통상 미반응인 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물도 혼입되어 있다. 경화성 수지의 본질적 성분인 광경화성 중합체에 실제로 측쇄로서 도입되어 있는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 양은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정할 수 있다. 본 발명의 경화성 수지로부터 재침전 정제 등의 방법으로 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 5000 이하인 성분을 제거하고 나서, 고분자량 분획의 광경화성 중합체에 도입되어 있는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 이중결합을 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정하면, 주쇄의 구성단위 100몰에 대한 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 잔기의 양은 8몰 이상에 달한다.

본 발명에 있어서 고감도 경화성 수지의 제조방법은, 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지는 원료중합체에, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 상기 주쇄의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상의 비율로 반응시키는 것을 특징으로 한다. 상기 제조방법의 1태양에 있어서는, 상기 원료중합체를 용제에 용해 또는 분산시킨 용액에 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 적하하여 반응시킨다. 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 원료중합체의 용액 중에 조금씩 적하시킬 경우(적하법)에는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 비교적 적은 조건, 즉 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)가 1.0 부근인 조건에서도 고감도의 경화성 수지가 쉽게 얻어진다.

본 발명에 있어서는 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지는 원료중합체에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 고감도 경화성 수지를 합성한 후, 다시 알콜을 반응시킴으로써, 고감도 수지의 안정성을 향상시킬 수 있다. 알콜 처리된 고감도 수지는 알콜이 당해 알콜의 수산기를 통해 고감도 수지의 주쇄의 산성 작용기 중 적어도 일부에 결합한 분자구조를 가지고 있는 것으로 추측된다. 고감도 수지를 알콜처리하면, 점도상승이 일어나기 어려워지므로, 보존성이 향상되고, 또 코팅의 컨트롤이 용이하게 되어 코팅 불균일이 일어나기 어렵게 된다.

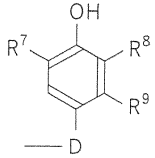
본 발명에 있어서는 경화성 수지용 원료중합체, 즉 광경화성 중합체의 주쇄부분을 형성할 때, 중합개시제로서 비닐트릴계 아조계 중합개시제 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용하여 중합반응을 행하는 것이 바람직하다. 또, 원료중합체에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시킬 때, 중합금지제로서 하기 식 (9)로 나타내어지는 페놀계 화합물 및 하기 식 (15)로 나타내어지는 포스파이트계 화합물 중에서 선택되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 특정의 중합개시제 및/또는 상기 특정의 중합금지제를 사용하여 고감도 경화성 수지를 형성한 경우에는 얻어진 반응액이 가시영역 및 자외영역에서 높은 광선 투과율을 나타낸다. 따라서, 고감도 경화성 수지를 함유하는 반응액을 정제하지 않고 그대로 코팅액으로 사용해도 착색 성분이 적으므로 투명성이 우수한 피막을 형성할 수 있고, 또 자외영역에서의 광선 투과율도 높으므로 노광감도가 우수하다.

식 (9)



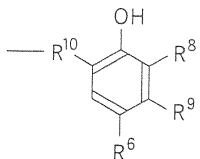
(상기 식에서, R⁶은 수소, 탄소수 1~5인 알킬기, 또는 하기 식 (10):

식 (10)



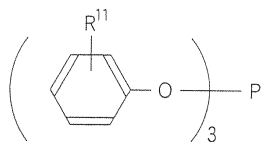
을 나타내고, 식 (10)에서 D는 -S-, 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁷은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이며, R⁸은 수소, 탄소수 1~10인 알킬기, 또는 하기 식 (11):

식 (11)



을 나타내며 식 (11)에서 R¹⁰은 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁹는 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이다. 단, R⁷ 및 R⁸ 중 적어도 하나는 tert-부틸기이거나, 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기이다. 또 한, 동일부호의 치환기는 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.)

식 (15)



(상기 식에서, R¹¹은 수소 또는 탄소수 1~20인 알킬기이다).

상기 특성의 중합개시제 및/또는 상기 특성의 중합금지제를 사용함으로써, 예를 들면, 고감도 경화성 수지를 함유하는 반응액을 그대로 아세트산-3-메톡시부틸로 희석하거나, 또는 반응액에서 분리한 고감도 경화성 수지를 아세트산-3-메톡시부틸로 용해하여 수지고형분으로서 20중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 조제하고, 이 조제된 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때, 가시영역인 400nm에서의 광선 투과율이 60% 이상을 나타내고, 또는 자외영역인 360nm에서의 광선 투과율이 50% 이상을 나타낸다.

본 발명에 있어서 제공되는 경화성 수지 조성물은 상기 고감도 경화성 수지를 필수성분으로 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 필수성분으로서의 고감도 경화성 수지의 우수한 성질을 그대로 가지고 있다. 즉, 적은 노광량으로 단시간 내에 경화시킬 수 있으므로, 피막형성의 생산성이 높다. 또한, 고감도 경화성 수지의 알콜 처리에 의해 점도상승이 일어나기 어려우므로, 보존성이나 코팅의 컨트롤성도 우수하고, 균일한 두께의 도막 및 정확한 치수 및 형상의 패턴이 얻어진다. 또한, 투명성도 우수하여 투명성이 요구되는 피막을 형성 하는 것이 가능하다. 본 발명에 의하면, 상기 경화성 수지 조성물을 기판 상에 도포하고, 프리베이킹(pre-baking)하여 형성한 도포막을 노광하고 나서 막두께(현상 전 막두께)를 측정하고, 노광된 도포막을 현상하고, 포스트베이킹(post-baking)하고 나서 다시 막두께(최종 경화 후 막두께)를 측정하고, 하기 식

잔막률(殘膜率)(%) = [최종경화 후 막두께(μm) ÷ 현상 전 막두께(μm)] × 100

에 따라 잔막률을 측정하고,

한편, 동일한 경화성 수지 조성물을 잔막률 측정시와 동일한 조건에서 기판 상에 도포하고, 프리베이킹한 도포막을 노광에 의해 완전히 경화시키고 나서 막두께(완전 노광 막두께)를 측정하고, 노광된 도포막을 현상공정을 생략하여 잔막률을 측정할 때와 동일한 조건으로 포스트베이킹하고 나서 다시 막두께(현상공정 없는 경우의 최종 막두께)를 측정하고, 하기 식

레퍼런스(reference) 잔막률(%) = [현상공정 없는 경우의 최종 막두께(μm) ÷ 완전노광 막두께(μm)] × 100

에 따라 레퍼런스 잔막률을 측정하고,

산출된 잔막률이 오차범위 1%로서 레퍼런스 잔막률과 같게 되는 가장 적은 노광량을 최저 노광량으로 결정할 때, 그 최저노광량이 100mJ/cm² 이하인 매우 고감도인 경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

이와 같이 얻어지는 본 발명의 경화성 수지 조성물은 컬러필터의 착색층, 그 착색층을 덮는 보호막, 및 액정패널의 셀 갭을 유지하기 위한 기동형 스페이서를 형성하는 데 적합하고, 원하는 막두께의 착색층, 보호막 및 원하는 높이의 기동형 스페이서를 정밀도 높게 형성할 수 있다.

[발명의 실시형태]

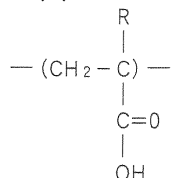
본 발명에 의해 제공되는 고감도 경화성 수지는 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위

로 이루어지는 주쇄를 가지며, 이들 구성단위에 포함되어 있는 산성 작용기 또는 수산기 중 적어도 일부에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 당해 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 반응함으로써 결합하여 이루어지는 광경화성 중합체로 만들어지는 것이다.

산성 작용기를 가지는 구성단위는 알킬리 현상성에 기여하는 성분으로, 그 함유비율은 경화성 수지에 요구되는 알칼리 가용성(可溶性)의 정도에 의해 조정된다. 산성 작용기를 가지는 구성단위를 중합체의 주쇄에 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 이중결합 함유기 및 산성 작용기를 가지는 화합물을 사용할 수 있다. 산성 작용기는 통상 카르복실기이나, 알칼리 현상성에 기여할 수 있는 성분이면 카르복실기 이외의 것일 수도 있다.

산성 작용기를 가지는 구성단위로는 하기 식 (1)로 나타내어지는 구성단위가 바람직하다.

식 (1)



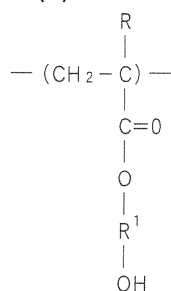
(상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1~5인 알킬기이다).

식 (1) 및 후술하는 다른 식 중에 포함되는 R은 수소 또는 탄소수 1~5의 알킬리이다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기 등이 예시된다. 식 (1)의 구성단위를 도입하기 위해 사용되는 모노머로는 아크릴산, 메타크릴산, 2-카르복시-1-부텐, 2-카르복시-1-펜텐, 2-카르복시-1-헥센, 2-카르복시-1-헵텐 등이 예시된다.

수산기를 가지는 구성단위는 기본적으로는 라디칼 중합성기가 도입되는 성분이다. 즉, 반응계에 첨가된 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 일부는 주쇄의 산성 작용기와 반응하여 라디칼 중합성기의 측쇄를 형성하는데, 당해 이소시아네이트 화합물의 대부분은 주쇄의 수산기와 반응하여 라디칼 중합성기의 측쇄를 형성한다. 따라서, 수산기를 가지는 구성단위의 함유비율은 경화성 수지에 요구되는 광중합성의 정도에 의해 조정된다. 수산기를 가지는 구성단위를 중합체의 주쇄에 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 이중결합 함유기 및 수산기를 가지는 화합물을 사용할 수 있다.

수산기를 가지는 구성단위로서는 하기 식 (2)로 나타내어지는 구성단위가 바람직하다.

식 (2)



(상기 식에서, R은 상기와 동일하고, R¹은 탄소수 2~4인 알킬렌기이다).

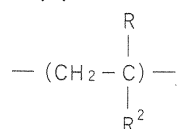
식 (2) 중에 포함되는 R¹은 탄소수 2~4인 알킬렌기로서, 예를 들면 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 예시할 수 있다. 식 (2)의 구성단위를 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등이 예시된다.

광경화성 중합체의 주쇄는 산성 작용기를 가지는 식 (1)과 같은 구성단위, 및 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위를 필수 공중합 성분으로서 함유하는데, 다른 공중합 성분을 포함할 수도 있다. 예를 들면, 주쇄에는 방향족 탄소환을 가지는 구성단위, 및/또는 에스테르기를 가지는 구성단위가 함유되어 있어도 된다.

방향족 탄소환을 가지는 구성단위는 경화성 수지를 컬러필터의 보호막 등의 도막형성용(塗膜形成用)으로 할 경우, 당해 경화성 수지에 도막성을 부여하는 성분이다. 방향족 탄소환을 가지는 구성단위를 중합체의 주쇄에 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 이중결합 함유기 및 방향족 탄소환을 가지는 화합물을 사용할 수 있다.

방향족 탄소환을 가지는 구성단위로서는 하기 식 (3)으로 나타내어지는 구성단위가 바람직하다.

식 (3)



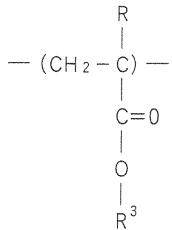
(상기 식에서, R은 상기와 동일하고, R²는 방향족 탄소환이다).

식 (3) 중에 포함되는 R²는 방향족 탄소환으로, 예를 들면 페닐기, 나프틸기 등이 예시된다. 식 (3)의 구성단위를 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌을 예시할 수 있고, 또 그것의 방향족환은 염소, 브롬 등의 할로겐원자, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 아미노기, 디알킬아미노기 등의 아미노기, 시아노기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등으로 치환되어 있을 수 있다.

에스테르기를 가지는 구성단위는 경화성 수지의 알칼리 현상성을 억제하는 성분이다. 에스테르기를 가지는 구성단위를 중합체의 주쇄에 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 이중결합 함유기 및 에스테르기를 가지는 화합물을 사용할 수 있다.

에스테르기를 가지는 구성단위로서는 하기 식 (4)로 나타내어지는 구성단위가 바람직하다.

식 (4)



(상기 식에서, R은 상기와 동일하고, R³은 알킬기 또는 아랄킬기이다).

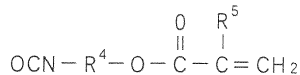
식 (4) 중에 포함되는 R³은 알킬기 또는 아랄킬기로서, 예를 들면 탄소수 1~12인 알킬기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아랄킬기가 예시된다. 식 (4)의 구성단위를 도입하기 위해 사용되는 모노머로서는 예를 들면 (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산-2-에틸헥실, (메타)아크릴산페닐, (메타)아크릴산사이클로헥실, (메타)아크릴산디사이클로펜타닐, (메타)아크릴산디사이클로펜타닐옥시에틸, (메타)아크릴산이소보닐, (메타)아크릴산벤질, (메타)아크릴산페닐에틸 등의(메타)아크릴산의 에스테르류가 예시된다.

식 (1)~식 (4)의 구성단위를 광경화성 중합체의 주쇄에 도입하기 위해 사용되는 모노머는 각 구성단위마다 각각 예시한 것을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 각 구성단위로 구성되는 주쇄에는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 당해 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 통해 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아마이드 결합하고, 및/또는 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄결합하여, 라디칼 중합성기의 측쇄가 형성되어 있다.

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물로서는 식 (5)의 (메타)아크릴로일옥시알킬이소시아네이트를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 (메타)아크릴이라 함은 아크릴기 또는 메타크릴기 중 어느 하나인 것을 의미하고, (메타)아크릴로일이라 함은 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기 중 어느 하나인 것을 의미한다.

식 (5)



(상기 식에서, R⁴은 알킬렌기, 및 R⁵은 수소 또는 메틸이다).

식 (5)의 (메타)아크릴로일옥시알킬이소시아네이트 중에는 (메타)아크릴로일기가 탄소수 2~6인 알킬렌기를 통해 이소시아네이트기(-NCO)와 결합한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-메타크릴로일에틸이소시아네이트 등이 예시된다. 2-메타크릴로일에틸이소시아네이트는, 예를 들면, 쇼와덴코 가부시키키가이샤(昭和電工(株))제 "카렌즈 MOI" 등의 상품명으로 시판되고 있다.

본 발명의 경화성 수지에 있어서, 주쇄의 각 구성단위의 함유량은 주쇄를 형성하기 위한 모노머와 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 총 사용량(총 투입량)을 전량으로 하였을 때의 투입량의 비율로 나타내면 다음과 같이 된다.

우선, 산성 작용기를 가지는 식 (1)과 같은 구성단위의 함유비율은 전술한 바와 같이 요구되는 알칼리 가용성의 정도에 따라 조절되고, 투입량으로 나타냈을 때 통상 5몰%~55몰%, 바람직하게는 10몰%~30몰%가 된다.

수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위의 함유비율은 요구되는 광중합성의 정도(감도)에 따라 조절되고, 투입량으로 나타냈을 때 통상 5몰%~95몰%, 바람직하게는 14몰%~50몰%가 된다. 수산기를 가지는 구성단위는 라디칼 중합성기를 도입하는 부분으로서, 이 구성단위가 너무 적을 경우에는 수산기의 양에 대한 라디칼 중합성기의 도입률을 높게 해도 경화성 수지 전체에 대한 라디칼 중합성기의 함유율이 낮아지고, 고감도가 얻어지지 않는다. 한편, 수산기를 가지는 구성단위가 너무 많을 경우에는 유기용제에 녹기 어렵게 되므로 경화성 수지의 합성이 곤란해진다.

방향족 탄소환을 가지는 식 (3)과 같은 구성단위의 함유비율은 도막성을 조절하기 위해 투입량으로 나타냈을 때, 통상 0몰%~75몰%, 바람직하게는 5몰%~50몰%가 된다.

에스테르기를 가지는 식 (4)와 같은 구성단위의 함유비율은 알칼리 현상성을 필요에 따라 억제하기 위해 투입량으로 나타냈을 때 통상 0몰%~75몰%, 바람직하게는 5몰%~50몰%가 된다.

본 발명에 있어서, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량은 경화성 수지의 감도를 향상시키기 위해 특히 중요하다. 본 발명에 있어서, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량은 광경화성 중합체의 주쇄가 가지는 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여, 1.0 이상(즉 등량 이상)으로 조절된다. 구체적으로는, 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위의 투입량으로부터 수산기의 양을 산출하는 동시에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량으로부터 이소시아네이트기의 양을 산출하고, 이것들의 계산치로부터 상기 당량비(NCO/OH)를 유도한다. 이 당량비(NCO/OH)를 1.0 이상, 바람직하게는 1.2 이상으로 함으로써 라디칼 중합성기의 측쇄를 높은 비율로 도입하는 것이 가능해지고, 경화성 수지의 감도를 향상시킬 수 있다.

또, 이소시아네이트기의 상기 당량비(NCO/OH)를 1.0 이상으로 조절하는 동시에 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위의 함유비율을 투입량으로 14몰% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트기의 상기 당량비(NCO/OH)를 1.0 이상으로 조절함으로써 이소시아네이트기의 도입률을 높이는 동시에 수산기를 가지는 구성단위의 투입량을

14몰% 이상으로 함으로써 이소시아네이트기가 반응하는 부분이 증가하므로, 광경화성 중합체에 라디칼 중합성기의 축쇄를 매우 다량으로 도입하는 것이 가능해지고, 특히 높은 감도가 얻어진다.

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량의 상한은 이소시아네이트기의 상기 당량비(NCO/OH)가 2.0 이하로 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 상기 당량비(NCO/OH)가 2.0을 초과하는 경우에는 경화성 수지 중에 미반응의 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 다량 남게 되고, 그 경화성 수지를 사용하여 형성된 도막의 물성을 저하시킨다. 경화성 수지의 증점을 방지하기 위해 후술하는 알콜 처리를 행할 경우에는 경화성 수지 중에 미반응인 상태로 남아 있는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기는 알콜과 반응하여 소실되지만, 그 경우에도 라디칼 중합성기 부분은 잔존한다. 그 결과, 단일 관능의 모노머가 경화성 수지 중에 다량으로 잔존하게 되어 경화성 수지의 감도를 저하시킨다.

상기 광경화성 중합체로 이루어지는 경화성 수지를 제조하려면 우선 적어도 산성 작용기를 가지는 식 (1)과 같은 구성단위, 및 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위로 이루어지고, 또한 필요에 따라 방향족 탄소환을 가지는 식 (3)과 같은 구성단위, 에스테르기를 가지는 식 (4)와 같은 구성단위, 또는 그 외의 구성단위를 함유하는 주쇄를 가지는 중합체(원료중합체)를 제조하고, 그로부터 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시키면 된다.

원료중합체를 제조하기 위해 사용되는 중합용 용매로서는 수산기, 아미노기 등의 활성수소를 갖지 않는 용매가 바람직하고, 예를 들면 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 등의 글리콜에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브에스테르류나 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산-3-메톡시부틸 등이 예시되고, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류 등도 사용할 수 있다.

원료중합체를 제조하기 위해 사용되는 중합개시제로서는 일반적으로 라디칼 중합개시제로 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 그 구체적 예로는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 니트릴계 아조화합물(니트릴계 아조계 중합개시제); 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2,4,4-트리 메틸펜탄) 등의 비니트릴계 아조화합물(비니트릴계 아조계 중합개시제); t-헥실퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 스테아로일퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 숙시닐퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 4-메틸벤조일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 1,1'-비스-(tert-부틸퍼옥시)사이클로헥산 등의 유기 과산화물(퍼옥사이드계 중합개시제); 및 과산화수소가 예시된다. 라디칼 중합개시제로서 과산화물을 사용하는 경우에는 이것과 환원제를 조합하여 레독스(redox)형 중합개시제로서 사용할 수도 있다.

원료중합체의 제조에 있어서는 중량평균분자량을 조절하기 위해 분자량 조절제를 사용할 수 있고, 예를 들면 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소류; n-헥실머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, tert-도데실머캅탄, 티오글리콜산 등의 머캅탄류; 디메틸크산토겐디설파이드, 디이소프로필크산토겐디설파이드 등의 크산토겐류; 테르피놀렌(terpinolene), α -메틸스티렌 다이머 등이 예시된다.

원료중합체는 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체 중 어느 하나이면 된다. 랜덤 공중합체를 제조하는 경우에는 상기 식 (1) 내지 식 (4)에 예시되는 각 모노머, 촉매로 이루어지는 배합조성물을 용제를 넣은 중합조 속에 80 ~ 110°C의 온도 조건에서 2 ~ 5시간에 걸쳐 적하하고, 숙성시킴으로써 중합시킬 수 있다.

식 (1) ~ 식 (4)의 구성단위를 가지는 원료중합체의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량(이하, 간단히 "중량평균분자량" 또는 "Mw"라 함)이 10,000 ~ 1,000,000의 범위인 것으로 하고, 산가(酸價)가 5mgKOH/g ~ 400mgKOH/g, 수산기(水酸基價)가 5mgKOH/g ~ 400mgKOH/g인 것으로 하는 것이 바람직하다.

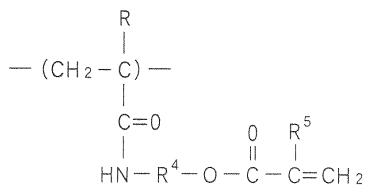
원료중합체와 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 반응은 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 소량의 촉매 존재하에 원료중합체의 용액 중에 전량을 한꺼번에 투입하고 나서 일정 시간 반응을 계속하거나, 또는 조금씩 적하함으로써 행할 수 있다. 촉매로서는 라우린산 디부틸틴 등이 예시된다. 또, p-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 나프틸아민, tert-부틸카테콜, 2,3-디-tert-부틸 p-크레졸 등의 중합금지제가 필요에 따라 사용된다.

반응시에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 원료중합체의 용액 중에 조금씩 적하시키는 경우(적하법)에는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 비교적 적은 조건, 즉, 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)가 1.0 부근인 조건이더라도 고감도의 경화성 수지가 용이하게 얻어진다. 그 이유는 반응계 내에 이소시아네이트기가 항상 소량밖에 존재하지 않는 경우에는 당해 이소시아네이트기가 수산기에 대해 우선적으로 반응하고, 필요 없는 부반응이 일어나기 어렵기 때문으로 추측된다.

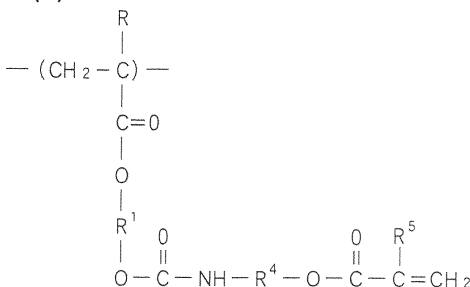
한편, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 원료중합체의 용액 중에 전량을 한꺼번에 투입하고 나서 일정 시간 반응을 계속할 경우(일괄 투입법)에는 적하법에 의한 경우보다 한편, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량을 약간 여유있게 하는 편이 고감도 경화성 수지를 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 일괄투입법의 경우에는 한편, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량을 광경화성 중합체의 주쇄가 가지는 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.2 이상으로 조절하는 것이 바람직하다.

한편, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물은 원료중합체에서의 산성 작용기에 대해 이소시아네이트를 통해 아마이드 결합한다. 예를 들면, 식 (1)의 구성단위와는 그 일부가 탄산가스를 방출하여 아마이드결합에 의해 결합하고, 하기 식 (6)으로 나타내어지는 구성단위를 형성한다. 한편, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물은 원료중합체에서의 수산기에 대해서는 이소시아네이트를 통해 우레탄결합을 이룬다. 예를 들면, 식 (2)의 구성단위와는 부가반응하여 우레탄결합에 의해 결합하고, 하기 식 (7)의 구성단위로 나타내어지는 구성단위를 형성한다.

식 (6)



식 (7)



이와 같이 해서 얻어지는 경화성 수지 중의 광경화성 중합체는 산성 작용기를 가지는 식 (1)과 같은 구성단위, 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위, 산성 작용기를 가지는 구성단위에 라디칼 중합성기가 도입된 식 (6)과 같은 구성단위, 및 수산기를 가지는 식 (2)의 구성단위에 라디칼 중합성기가 도입된 식 (7)과 같은 구성단위가 임의의 순서로 연결된 분자구조를 가진다.

한편, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물과 수산기의 반응은 당해 이소시아네이트 화합물과 산성 작용기, 특히 카르복실기와의 반응에 비해 20배에 가까운 반응속도를 갖는다. 따라서 라디칼 중합성기는 수산기를 가지는 구성단위에 주로 도입되고, 또 산성 작용기를 가지는 구성단위에는 그 산성 작용기의 일부에 라디칼 중합성기가 도입되도록 해도 대부분의 산성 작용기가 잔존한다.

이 경화성 수지를 컬러필터의 착색층, 그 착색층을 덮는 보호막 또는 액정패널의 셀 갭을 유지하기 위한 기둥형 스페이서를 형성하기 위해 사용할 경우에는 GPC(겔투과 크로마토그래피)로 측정한 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 10,000 1,000,000, 바람직하게는 20,000 100,000의 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 중량평균분자량이 10,000보다 작으면 현상성이 너무 좋아 패턴 노광시의 패턴 형상을 제어하기 어렵고, 또 패턴이 만들어질 수 있는 경우에도 최종적인 막두께가 감소(막감소)되는 등의 문제가 있다. 한편, 중량평균분자량이 1,000,000보다 크면 레지스트화 되었을 때의 점도가 너무 높아져서 코팅 적성이 저하되거나 현상성이 나빠져서 패턴이 빠지기 어렵게 되는 등의 문제가 있다.

경화성 수지의 산가는 5mgKOH/g 400mgKOH/g, 바람직하게는 10mgKOH/g 200mgKOH/g으로 하는 것이 바람직하다. 산가는 알칼리 현상성과 관계되며, 산가가 너무 낮으면 현상성이 나빠거나, 기판 및 컬러필터 수지 표면에 대한 밀착성이 부족하거나 하는 등의 문제가 있다. 한편 산가가 너무 높으면 현상성이 지나치게 좋아 패턴 노광시의 패턴 형상을 제어하기 어려운 등의 문제가 있다. 경화성 수지에 있어서 수산기산도는 0mgKOH/g 200mgKOH/g의 범위로 조절할 수 있다. 경화성 수지의 주쇄에 있는 수산기는 반드시 남길 필요는 없으나, 이것을 남기는 경우에는 용제에 대한 용해성을 조절하는 데 효과적이다.

본 발명에 의해 얻어지는 고감도 경화성 수지 중에서도 다음에 나타내는 것은 컬러필터의 착색층, 그 착색층을 덮는 보호막 또는 액정패널의 셀 갭을 유지하기 위한 기둥형 스페이서를 형성하기 위해 특히 바람직하다. 즉, 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로, 산성 작용기를 가지는 구성단위의 투입량이 10 30 몰%, 수산기를 가지는 구성단위의 투입량이 14 몰% 이상, 및 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 14 몰% 이상이고, 산가가 80 140mgKOH/g이며, 또한 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 10,000 100,000인 것이 바람직하다. 단, 이 경우도 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량은 주쇄의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상, 바람직하게는 1.2 이상으로 조절된다. 또, 경화성 수지의 주쇄는 앞에서 설명한 식 (1), 식 (2), 식 (3) 및 식 (4)의 구성단위에 의해 구성되는 것이 바람직하다.

예시된 상기 경화성 수지 중에서도 또한 바람직한 것은 고감도 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로, 산성 작용기를 가지는 구성단위의 투입량이 10 30 몰%, 수산기를 가지는 구성단위의 투입량이 15 19 몰%, 및 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 18 26 몰%이고, 산가가 90 120mgKOH/g이며, 또한 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 30,000 60,000인 것이다.

본 발명에 의해 얻어지는 고감도 경화성 수지에는 통상 미반응 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물도 혼입되어 있다. 경화성 수지의 본질적 성분인 광경화성 중합체에 실제로 측쇄로서 도입되어 있는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 양은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정할 수 있다. 본 발명에 의해 얻어지는 경화성 수지를 재침전 정제 등의 적절한 방법에 의해 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 5000 이하인 성분을 제거하고 나서, 고분자량 분획의 광경화성 중합체에 도입되어 있는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 이중결합을 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정하면, 주쇄의 구성단위 100몰에 대한 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 잔기의 양은 8몰 이상에 달하고, 감도가 특히 높은 것에서는 12 몰% 이상에 달한다.

재침전 정제를 행하기 위해서는, 예를 들면, 고감도 경화성 수지의 용액(고형분: 약 25 중량%, 용제: 아세트산-3-메톡시부틸)을 테트라하이드로퓨란으로 희석하고, 그 희석액을 이소프로필알콜, 헥산 또는 양자의 혼합용제(이소프로필알콜:헥산(중량비) = 100:0 0:100) 중에 적하하고, 석출된 고체를 회수하면 된다. 원료중합체에 라디칼 중합성기

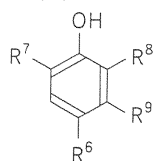
함유 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 얻어진 반응액을 그대로 테트라하이드로퓨란으로 희석하고, 재침전 공정에 사용할 수도 있다. 또, 석출된 고체를 다시 아세트산-3-메톡시부틸로 용해하고, 테트라하이드로퓨란으로 희석하여 얻어진 희석액을 전회와 동일하거나 다른 비율의 이소프로필알콜 및/또는 헥산의 단독 또는 혼합용제 중에 적하하고, 석출된 고체를 회수하면 된다. 이와 같이 재침전 공정을 1회, 또는 필요에 따라 여러 회 반복함으로써 경화성 수지로 부터 분자량이 5000 이하인 성분을 제거할 수 있다.

본 발명의 고감도 경화성 수지를 사용하여 컬러필터의 착색층 또는 그 착색층을 덮는 보호막을 형성하는 경우에는 경화성 수지에 대해 높은 투명성이 요구된다. 투명성이 높은 경화성 수지를 필요로 할 경우에는 이중결합 함유기와 산성 작용기를 가지는 모노머, 및 이중결합 함유기와 수산기를 가지는 모노머, 또한 필요에 따라 그 밖의 모노머를 반응시켜 경화성 수지용 원료중합체, 즉 광경화성 중합체의 주쇄부분을 형성할 때, 비니트릴계 아조계중합개시제 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용하여 중합반응을 행하는 것이 바람직하다. 비니트릴계 아조계 또는 퍼옥사이드계의 중합개시제로서는 전술한 바와 같은 것을 사용할 수 있다.

또, 원료중합체에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시킬 때, 중합금지제로서 특정한 페놀계 화합물 또는 특정한 포스파이트계 화합물을 사용하는 것으로도 경화성 수지의 투명성을 향상시킬 수 있다.

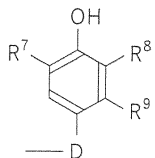
즉, 경화성 수지의 투명성을 향상시킬 수 있는 특정한 페놀계 중합금지제는 하기 식 (9)로 나타낼 수 있다:

식 (9)



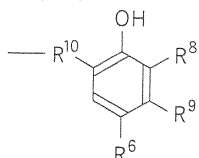
(상기 식에서, R⁶은 수소, 탄소수 1~5인 알킬기, 또는 하기 식 (10):

식 (10)



을 나타내고, 식 (10)에서 D는 -S-, 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁷은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이며, R⁸은 수소, 탄소수 1~10인 알킬기, 또는 하기 식 (11):

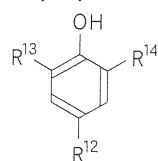
식 (11)



을 나타내고, 식 (11)에서 R¹⁰은 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이며, R⁹은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이다. 단, R⁷ 및 R⁸ 중의 적어도 하나는 tert-부틸기이거나 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기이다. 또한 동일부호의 치환기는 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

상기 식 (9)로 나타내어지는 페놀계 화합물 중에서도 하기 식 (12), (13) 또는 (14)로 나타내어지는 것이 바람직하다:

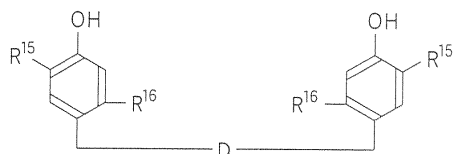
식 (12)



(상기 식에서, R¹²은 수소, 탄소수 1~5인 알킬기이고, R¹³ 및 R¹⁴은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이다. 단, R¹³ 및 R¹⁴ 중의 적어도 하나는 tert-부틸기이거나 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기이다.)

상기 식 (12)에 해당하는 것의 구체적 예로서는 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시톨루엔(BHT)을 예시할 수 있다.

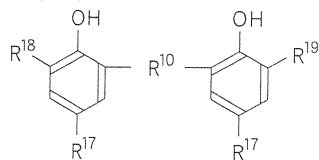
식 (13)



(상기 식에서, D는 -S-, 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R¹⁵은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이며, R¹⁶은 수소, 탄소수 1~10인 알킬기이다. 단, 동일부호의 치환기는 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있으며, R¹⁵ 중의 적어도 하나는 tert-부틸기이거나 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기이다.)

상기 식 (13)에 해당하는 것의 구체적 예로서는, 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 및 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀)을 예시할 수 있다.

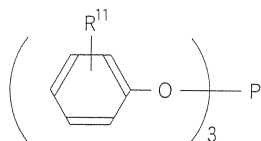
식 (14)



(상기 식에서, R¹⁰은 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이며, R¹⁷은 수소 또는 탄소수 1~5인 알킬기이고, R¹⁸ 및 R¹⁹는 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이다. 단, R¹⁸ 및 R¹⁹ 중의 적어도 하나는 tert-부틸기이거나 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기이다. 또한 동일부호의 치환기는 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있다).

상기 식 (14)에 해당하는 것의 구체적 예로서는 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 및 2,2'-디하이드록시-3,3'-디(α-메틸-사이클로헥실)-5,5'-디메틸디페닐메탄을 예시할 수 있다.

또한, 경화성 수지의 투명성을 향상시킬 수 있는 특정한 포스파이트계 중합금지제는 하기 식 (15)로 나타낼 수 있다: 식 (15)



(상기 식에서, R¹¹은 수소 또는 탄소수 1~20인 알킬기이다).

상기 식 (15)에 해당하는 것의 구체적 예로서는 트리스(노닐화 페닐)포스파이트를 예시할 수 있다.

또한, 미리 상기 특정한 중합개시제를 사용하여 제조한 원료중합체에 상기 특정한 중합금지제를 사용하여 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시킴으로써 특히 우수한 투명성이 얻어진다.

상기 특정한 중합개시제 및/또는 상기 특정한 중합금지제를 사용하여 경화성 수지를 합성한 경우에는, 얻어진 반응액의 착색이 적으므로, 경화성 수지에서 착색성분을 제거하기 위한 정제공정을 간략화하거나 또는 완전히 생략할 수 있다. 따라서, 경화성 수지를 함유하는 반응액을 정제하지 않고 그대로 컬러필터의 착색층이나 보호막과 같은 투명성이 요구되는 패턴을 형성하기 위한 코팅액으로서 사용할 수도 있다. 예를 들면, 본 발명의 고감도 경화성 수지를 함유하는 반응액을 그대로 아세트산-3-메톡시부틸로 희석하거나 또는 반응액에서 분리한 고감도 경화성 수지를 아세트산-3-메톡시부틸로 용해하여 수지고형분으로서 20 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 조제하고, 이 조제된 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때 400nm에서의 광선 투과율이 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상이 되는 우수한 투명성을 나타낸다.

이와 같은 종류의 경화성 수지는 480nm 부근에서 광선 투과율이 낮아지고 광선 투과율의 극소점을 나타내는 경향이 있으나, 본 발명에 의해 얻어지는 투명성 경화성 수지는 그와 같은 광선 투과율의 급격한 하락을 나타내지 않고, 상기 측정조건 하에서는 480nm 부근에서 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상의 광선 투과율을 갖는다.

본 발명에 의해 얻어지는 투명성 경화성 수지는 가시광선의 전영역에서 높은 광선 투과율을 나타내고, 상기 측정조건 하에서 측정한 경우에는 400nm~700nm에서 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상을 나타내고, 450nm~700nm에서 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상을 나타내고, 500nm~700nm에서 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상을 나타낸다.

또한, 상기 특정한 중합개시제 및/또는 상기 특정한 중합금지제를 사용하여 경화성 수지를 합성한 경우에, 얻어진 반응액은 가시영역 뿐 아니라 자외영역에 있어서도 흡수가 적다. 따라서, 본 발명의 고감도 경화성 수지를 함유하는 반응액을 그대로 아세트산-3-메톡시부틸로 희석하거나 또는 반응액에서 분리한 고감도 경화성 수지를 아세트산-3-메톡시부틸로 용해하여 수지고형분으로서 20 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 조제하고, 이 조제된 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때 360nm에서의 광선 투과율이 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상이 되는 우수한 투명성을 나타낸다. 360nm 부근의 파장은 광중합개시제의 유효파장이기도 하므로, 이 파장부근의 광선 투과율이 높을 경우에는 광중합개시제의 작용이 촉진되어 노광감도가 더욱 향상된다.

본 발명의 경화성 수지는 노광에 대한 감도가 높고, 수지 중의 알칼리 가용성이나 코팅성을 적절히 조절할 수 있으므로, 포토레지스트의 유효성분으로서 적합하게 이용할 수 있고, 특히 컬러필터의 착색층, 보호막 또는 액정패널의 셀 갭을 유지하기 위한 기동형 스페이서를 형성하는 데 적합하다.

그러나 이 경화성 수지를 용제에 용해 또는 분산시키면, 실온 하에서도 분자량이 증대되고, 점도가 급속히 상승한다. 그리고, 이 경화성 수지를 에폭시수지, 아크릴모노머, 중합개시제 등과 혼합하여 용제에 용해 또는 분산시켜 포토레지스트를 조제하면, 증점의 정도 및 속도가 더욱 뚜렷해진다.

본 발명자들은 당초 경화성 수지 중에 존재하는 (메타)아크로일기 등의 라디칼 중합성기가 노광시의 경화반응에 관여할 뿐 아니라, 보존시의 점도 증대도 일으키는 것으로 생각하였다. 그러나, 상기 경화성 수지의 용액을 ¹H-NMR 스펙트럼으로 관찰하였더니 용액의 점도가 상승하여도 (메타)아크로일기의 이중결합량은 감소하지 않음이 확인되었다. 따라서 라디칼 중합성기는 점도 증대의 원인은 아니었다.

그래서, 상기 경화성 수지의 용액을 FT-IR 스펙트럼(적외흡수 스펙트럼)으로 관찰하였더니, 1800cm⁻¹ 부근에 있는 미소한 피크가 점도의 상승에 따라 소실되는 것이 확인되었다. 이 관찰결과를 고려하여 아크릴산 무수물의 FT-IR 스펙트럼을 관찰하였더니 역시 동일 위치에 피크가 관찰되었다. 또, 아크릴산과 동일하게 카르복실기를 가지는 초산

에 (메타)아크로일옥시에틸이소시아네이트를 반응시켰더니 산무수물이 얻어졌다.

그러한 결과로부터, 상기 경화성 수지는 산무수물기를 가지고 있다고 생각된다. 이 산무수물기는 적어도 산성 작용기를 가지는 식 (1)과 같은 구성단위 및 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위로 이루어지는 중합체, 즉 원료중합체에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 경화성 수지를 제조할 때, 이소시아네이트기가 탈수제로서 작용하는 결과 주로 동일 분자내에 있는 산성 작용기가 탈수축합함으로써 부수적으로 생성되는 것으로 추측된다. 또, 경화성 수지의 분자 중에 생긴 산무수물기는 당해 수지를 용제에 용해 또는 분산시켜 방지하면, 경화성 수지의 다른 분자쇄에 포함되어 있는 수산기와 반응하여 에스테르 결합함으로써 경화성 수지의 분자끼리를 가교시키고, 그 결과 분자량의 증대와 점도의 상승을 초래한다고 추측된다.

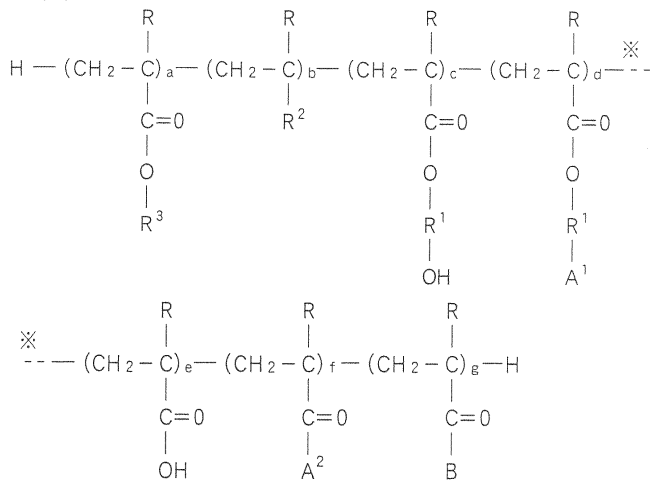
이와 같은 증점현상은 상기 경화성 수지를 알콜로 처리함으로써 막을 수 있다. 경화성 수지를 알콜로 처리하기 위해서는 당해 경화성 수지를 용제에 용해 또는 분산시킨 용액에 당해 용액의 점도가 상승하기 시작하기 전 또는 점도상승이 완료되기 전에 알콜을 첨가하면 된다. 또, 각 모노머를 MBA(아세트산-3-메톡시부틸, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$) 등의 산성용제 중에서 중합시키고, 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 원료중합체를 합성하고, 얻어진 원료중합체의 용액에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 적하하여 반응시키고, 얻어진 반응액에 계속해서 알콜을 첨가해도 된다. 첨가시의 반응조건은 특별 제한되지 않고, 알콜은 반응액이 뜨거운 상태에서 첨가해도 되고 실온에서 첨가해도 되며, 반응액 중에 한꺼번에 투입해도 된다.

상기 경화성 수지의 용액 중에 산무수물기가 아직 미반응인 상태에서 유효량 이상의 알콜을 첨가하면 그 알콜은 경화성 수지의 주쇄에 있는 수산기와 경쟁하여 산무수물기를 탈취하여 그 산무수물기를 에스테르화하는 것으로 추측된다. 그 결과, 경화성 수지의 분자간의 가교반응을 막고 분자량의 증대와 점도의 상승을 방지하는 것으로 추측된다.

이와 같은 알콜 처리에 의해 얻어지는 경화성 수지는 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지며, 이소시아네이트 화합물이 당해 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 통해 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아마이드결합하고 및/또는 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄결합하며, 또한 알콜이 당해 알콜의 수산기를 통해 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 에스테르결합한 분자구조를 가지는 것으로 추측된다.

일례로서, 상기 식 (1), 식 (2), 식 (3) 및 식 (4)의 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지는 경화성 수지에 알콜을 첨가하여 얻어지는 알콜 처리 중합체의 분자구조는 하기 식 (8)로 나타낼 수 있다:

식 (8)



(상기 식에서, R, R¹, R², R³는 상기와 동일하고, A¹은 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 우레탄 결합한 잔기이고, A²는 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 아마이드결합한 잔기이고, B는 알콜이 에스테르결합한 잔기이다. 또, a, b, c는 0 이상의 정수이고, d, e, f, g는 1 이상의 정수이며, 각 구성단위는 랜덤 공중합되어 있을 수도 있고 블록 공중합되어 있을 수도 있다).

본 발명에 있어서는 산무수물기의 일부 또는 전부가 아직 미반응인 채로 광경화성 중합체 중에 남아 있는 상태에서 알콜과 반응시킬 필요가 있다. 예를 들면, 적어도 산성 작용기를 가지는 식 (1)과 같은 구성단위 및 수산기를 가지는 식 (2)와 같은 구성단위로 이루어지는 원료중합체에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 경화성 수지를 제조한 직후이면 산무수물기는 수산기와는 아직 전부 반응한 상태는 아니고 점도상승이 시작되지 않아서, 외부에서 첨가된 알콜과 반응할 수 있다. 또, 경화성 수지의 용액을 실온하에 잠시 방치한 후에도 점도상승이 진행중이고 아직 완전히 종료되어 있지 않으면, 미반응의 산무수물기가 남아 있으므로 점도상승을 어느 정도는 막을 수 있어 유효하다.

증점현상의 저지에 사용되는 알콜의 종류는 특별히 한정되지 않고, 알콜성 수산기를 가지는 화합물이면 사용할 수 있고, N, O, S, P 등을 포함할 수도 있다. 통상은 비교적 저분자량인 것이 취급하기 쉽다. 예를 들면, 탄소수 1~20 정도인 것으로 N, O, S, P 등을 포함하지 않거나 또는 포함하는 것, 더욱 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 데칸올 등의 알콜계 용제; 메톡시알콜, 에톡시알콜 등의 셀로솔브계 용제; 메톡시에톡시에탄올, 에톡시에톡시알콜 등의 카르비톨계 용제; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르계 용제; 2-하이드록시에틸(메타)아크

릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-펜텐-1-올, 테트라메틸로메탄트리(메타)아크릴레이트, 테트라트리메틸로프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 등의 불포화결합 함유 용제 등을 사용할 수 있다.

경화성 수지의 용액 중에 잔류하는 미반응 알콜은 필요에 따라 재침전 정제 등의 적당한 수단에 의해 제거할 수도 있다. 또, 경화성 수지의 용액 중에 알콜을 첨가한 후, 그대로 다른 재료와 함께 코팅용 용제에 혼합하여 코팅액으로 하고, 이것을 코팅한 후의 건조공정에서 알콜을 코팅용 용제와 함께 증발시켜도 된다. 이 예와 같이, 잔류 알콜을 별도의 용제와 함께 증발시킬 경우에는 알콜의 비점과 혼합되는 용제의 비점의 차이, 또는 알콜의 증발속도와 혼합되는 용제의 증발속도의 차가 가능한 한 작은 편이 바람직하고, 차이가 없는 것이 이상적이다. 또, 알콜과 용제의 비점차, 및 알콜과 용제의 증발속도의 차가 모두 작은 것이 바람직하다. 이러한 관점에서 알콜의 비점과 혼합되는 용제의 비점의 차가 75°C 이내인 것이 바람직하고, 40°C 이내인 것이 특히 바람직하다. 또, 당해 알콜의 증발속도와 코팅용 용제의 증발속도의 차는 90[n-BuOAc = 100]인 것이 바람직하고, 30[n-BuOAc = 100]인 것이 특히 바람직하다. 알콜의 비점과 증발속도가 공히 상기 조건을 만족시키는 것이 바람직하다. 여기서 증발속도(단위: [n-BuOAc = 100])는 25°C에서의 아세트산노르말부틸(n-BuOAc)의 중량법에 의한 증발속도를 100으로 하였을 경우의 비(比)증발속도로 나타내어진다.

증점현상의 억제에 사용하는 알콜의 양은 경화성 수지에 함유되어 있는 산무수물기의 양에 따라 적절히 조절된다. 바람직하게는 경화성 수지의 10 ~ 120 중량% 정도의 양으로 한다.

경화성 수지 용액의 점도상승을 실질적으로 완전히 정지시키기 위해서는 알콜을 첨가한 후에 반응액을 일정시간 방치하여 산무수물기의 양을 충분히 감소시키고, 알콜 처리 중합체를 숙성시킬 필요가 있다. 반응액은 실온에서 방치해도 되나, 가열함으로써 단시간에 숙성을 완료시킬 수 있다. 알콜을 첨가한 반응액을 30 ~ 170°C의 온도에서 72시간 이내의 기간 방치함으로써 숙성시키는 것이 바람직하다.

여기서, 예를 들면 90°C에서의 숙성시간이 4시간보다 짧으면 수지를 완전히 안정화시킬 수 없고, 증점억제의 효과가 저하된다.

본 발명의 경화성 수지를 사용하여 광경화성인 수지 조성물을 제조하는 경우에는 메인폴리머인 경화성 수지와 함께 2관능 이상의 다관능성 광중합 아크릴레이트계 모노머와 같은 광중합성 모노머, 중합개시제 등을 레지스트 용제(희석을 위한 코팅용 용제)에 용해, 분산시키면 된다.

본 발명에 있어서 경화성 수지 조성물에는 경화성 수지를 고형분비로 통상 5 ~ 80 중량%, 바람직하게는 10 ~ 50 중량% 함유시킨다. 경화성 수지의 함유량이 80 중량%보다 많으면 점도가 지나치게 높아지고, 그 결과 유동성이 저하되어 도포성이 나빠지는 경우가 있다. 또, 경화성 수지의 함유량이 5 중량%보다 적으면, 점도가 지나치게 저하되고, 그 결과 도포 건조 후의 도막 안정성이 불충분하고, 노광, 현상적합성을 손상시키는 등의 문제를 일으키는 경우가 있다.

경화성 수지 조성물 중에 광중합성 모노머로서 함유되는 다관능성 아크릴레이트계 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 헥산디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 글리세린테트라(메타)아크릴레이트, 테트라트리메틸로프로판트리(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 트리메틸로프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 이들 성분은 단독 또는 혼합물로 사용된다. 다관능성 아크릴레이트계 모노머는 적어도 1종의 3관능 이상의 모노머를 포함하는 것이 바람직하고, 그 함유량은 다관능 아크릴레이트계 모노머 중에서 약 30 ~ 95 중량%를 점하는 것이 바람직하다. 또, 이들 다관능 아크릴레이트계 모노머에는 반응희석제로서 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 에틸헥실(메타)아크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 등의 다관능성 모노머를 첨가할 수 있다.

광중합성 모노머로서의 다관능성 아크릴레이트계 모노머의 함유량은 경화성 수지 조성물 중에 고형분비 3 ~ 50 중량%, 바람직하게는 5 ~ 40 중량% 함유된다. 다관능성 아크릴레이트계 모노머가 3 중량% 미만이면, 형성되는 막의 접착강도, 내열성 등의 각종 물리적 강도가 불충분하게 되는 문제가 생기고, 또 이 값이 50 중량%를 초과하면 경화성 수지 조성물의 안정성이 저하되는 동시에 형성되는 막의 가요성이 불충분하게 되는 문제가 생긴다. 또한, 현상액에 대한 용해특성을 향상시키기 위해서도 이 비율은 필요하고, 최적량의 범위에서 벗어날 경우에는 패턴 해상은 이루어지나 모노머 경화속도가 빨라져 패턴 주위에 대해 찌꺼기(scum)나 꺼끄러기(beard)를 생성한다. 또한, 상기 범위 밖에서 심한 경우에는 부분적인 팽윤 및 박리에서 오는 레지스트 재부착이 일어나고, 정확한 패턴형성을 저해한다.

또한, 본 발명의 광경화성 수지 조성물 중에는 내열성, 밀착성, 내약품성(특히 내알칼리성)의 향상을 도모할 목적에서 필요에 따라, 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물(에폭시수지)을 배합할 수 있다. 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시수지로서 에피코트 1001, 1002, 1003, 1004, 1007, 1009, 1010(유화셀 제) 등, 비스페놀 F형 에폭시수지로서 에피코트 807(유화셀 제) 등, 페놀노볼락형 에폭시수지로서 EPP N 201, 202(日本化藥 제), 에피코트 154(유화셀 제) 등, 크레졸노볼락형 에폭시수지로서 EOCN 102, 103S, 104S, 1020, 1025, 1027(日本化藥 제), 에피코트 180S(유화셀 제) 등을 예시할 수 있다. 또한, 환상 지방족 에폭시수지나 지방족 폴리글리시딜에테르를 예시할 수 있다.

이것들 중에는 비스페놀 A형 에폭시수지, 비스페놀 F형 에폭시수지, 페놀노볼락형 에폭시수지, 크레졸노볼락형 에폭시수지가 바람직하다. 이것들의 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물의 많은 것이 고분자량체이지만, 비스페놀 A나 비스페놀 F의 글리시딜에테르는 저분자량체이고, 그와 같은 저분자량체는 특히 바람직하다. 또한, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 옥세탄(메타)아크릴레이트, 지환식 에폭시(메타)아크릴레이트 등을 수지 골격 중에 포함하는 아

크릴 공중합체 등도 유효하다.

이와 같은 에폭시수지는 경화성 수지 조성물 중에 고형분비로 통상 0 ~ 60 중량%, 바람직하게는 5 ~ 40 중량% 함유된다. 에폭시수지의 함유량이 5 중량% 미만이면, 보호막에 충분한 내알칼리성을 부여할 수 없는 경우가 있다. 한편, 에폭시수지의 함유량이 40 중량%를 초과하면, 광경화에 사용되지 않는 에폭시수지량이 지나치게 많아져 경화성 수지 조성물의 보존안정성, 현상적합성이 저하되므로 바람직하지 않다. 또, 에폭시수지는 경화성 수지 조성물의 건조 도막의 부착물(tack)을 제거하기 위해서도 유효하고, 첨가량 3 중량% 정도로 충분한 효과가 나타난다. 에폭시수지는 노광 및 알칼리현상 후에도 반응하지 않고 도막 중에 잔존하고 있는 산성기와 가열처리에 의해 반응하여 도막에 우수한 내알칼리성을 부여하게 된다.

중합개시제로서는 라디칼 중합성 개시제를 사용할 수 있다. 라디칼 중합성 개시제는, 예를 들면, 자외선 에너지에 의해 자유 라디칼을 발생하는 화합물로서, 벤조인, 벤조페논 등의 벤조페논 유도체 또는 그것들의 에스테르 등의 유도체; 크산톤 및 티오크산톤 유도체; 클로로설폰, 클로로메틸 다핵 방향족화합물, 클로로메틸 복소환식 화합물, 클로로메틸벤조페논류 등의 할로겐 함유 화합물; 트리아진류; 플루오레논류; 할로알칸류; 광 환원성 색소와 환원제의 레독스커플류; 유기황화합물; 과산화물 등이 있다. 바람직하게는 일가규어-184, 일가규어-369, 일가규어-651, 일가규어-907(어느 것이나 치바스페셜티케미칼사 제), 다로규어(메르크사제), 아데카 1717(旭電化工業株式會社제), 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,5,4'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸(黑金化成株式會社제) 등의 케톤계 및 비이미다졸계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 개시제를 오직 1종만, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2종 이상을 병용할 경우에는 흡수분광 특성을 저해하지 않도록 하는 것이 좋다.

라디칼 중합성 개시제는 경화성 수지 조성물 중에 고형분비로서 통상 0.1 ~ 20 중량%, 바람직하게는 1 ~ 15 중량% 함유된다. 라디칼 중합성 개시제의 첨가량이 0.1 중량% 미만이면 광경화반응이 진행되지 않고, 잔막률, 내열성, 내약품성 등이 저하하는 경향이 있다. 또, 이 첨가량이 20 중량%를 초과하면 베이스 수지에 대한 용해도가 포화에 달해 스프레이코팅이나 도막 레벨링시에 개시제의 결정이 석출하고, 막 표면의 균질성이 유지될 수 없게 되어 막의 황폐화라는 문제가 생긴다.

또한, 경화성 수지 조성물을 조제함에 있어서, 중합개시제는 상기 다관능 아크릴레이트계 모노머 및 경화성 수지로 이루어지는 수지 조성물에 최초부터 첨가해도 되지만, 비교적 장기간 보존하는 경우에는 사용하기 직전에 수지 조성물 중에 분산 혹은 용해하는 것이 바람직하다.

광 감도의 향상을 기대하고 싶은 경우에는, 증감제(増感劑)를 첨가해도 된다. 사용하는 증감제로서는 스티릴계 화합물 또는 쿠마린계 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 2-(p-디메틸아미노스티릴)퀴놀린, 2-(p-디에틸아미노스티릴)퀴놀린, 4-(p-디메틸아미노스티릴)퀴놀린, 4-(p-디에틸아미노스티릴)퀴놀린, 2-(p-디메틸아미노스티릴)-3,3'-3H-인돌, 2-(p-디에틸아미노스티릴)-3,3'-3H-인돌, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈옥사졸, 2-(p-디에틸아미노스티릴)-벤즈옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈이미다졸, 2-(p-디에틸아미노스티릴)-벤즈이미다졸 등이 포함된다. 또, 쿠마린계 화합물로서는, 7-디에틸아미노-4-메틸쿠마린, 7-에틸아미노-4-트리플루오로메틸쿠마린, 4,6-디에틸아미노-7-에틸아미노쿠마린, 3-(2-벤즈이미다졸릴)-7-N,N-디에틸아미노쿠마린, 7-디에틸아미노사이클로펜타(c)쿠마린, 7-아미노-4-트리플루오로메틸쿠마린, 1,2,3,4,5,3H,6H,10H-테트라하이드로-8-트리플루오로메틸(1)벤조피라노-(9,9a,1-gH)-퀴놀리딘-10-온, 7-에틸아미노-6-메틸-4-트리플루오로메틸쿠마린, 1,2,3,4,5,3H,6H,10H-테트라하이드로-9-카르베톡시(1)벤조피라노-(9,9a,1-gH)-퀴놀리딘-10-온 등이 예시된다.

전술한 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 각종 첨가제, 예를 들면 하기와 같은 계면활성제나 실란 커플링제 등을 첨가할 수 있다.

계면활성제는 경화성 수지 조성물에 대해 코팅 적성, 건조 후의 막 평활성을 확보하기 위해 배합되고, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류나, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌아릴알킬에테르류나, 폴리옥시에틸렌디라우레이트, 폴리옥시에틸렌디스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌디알킬에스테르류, 메가팩 F171, 172, 173(다이니폰잉크사 제), 푸로라드 FC430, 431(스미토모 스리엠사 제), 아사히가드 AG710, 사푸론 S-382, SC-101, 102, 103, 104, 105(아사히가라스 제) 등의 불소계 계면활성제 등을 예시할 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은 경화성 수지 조성물의 고형분 100 중량부에 대해 2 중량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 중량부 이하로 하는 것이다.

또, 실란 커플링제는 인접한 기판이나 다른 코팅층과의 밀착성을 개선할 목적으로 첨가되며, 예를 들면, 비닐실란, 아크릴실란, 에폭시실란, 아미노실란 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는 비닐실란으로서, 비닐트리클로로실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등을 사용할 수 있다. 또, 아크릴실란로서는, γ -메타크릴로옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴로옥시프로필메틸디메톡시실란 등을 사용할 수 있다. 에폭시실란으로서 β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등을 사용할 수 있다. 또한, 아미노실란으로는 N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등을 사용할 수 있다. 그 밖의 실란 커플링제로서는 γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -클로로프로필메틸디메톡시실란, γ -클로로프로필메틸디에톡시실란 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 경화성 수지 조성물에는 도료화 및 도포 적합성을 고려하여 통상 용제가 함유된다. 사용가능한 용제로서는, 예를 들면, 메틸알콜, 에틸알콜, N-프로필알콜, i-프로필알콜 등의 알콜계 용제; 메톡시알콜, 에톡시알콜 등의 셀룰로솔브계 용제; 메톡시에톡시에탄올, 에톡시에톡시에탄올 등의 카르비톨계 용제; 초산비닐, 초산부틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산메틸, 락트산에틸 등의 에스테르계 용제; 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산 등의

케톤계 용제; 메톡시에틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브아세테이트계 용제; 메톡시에톡시에틸아세테이트, 에톡시에톡시에틸아세테이트 등의 카르비톨아세테이트계 용제; 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르계 용제; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 비프로톤성 아미드 용제; γ -부티로락톤 등의 락톤계 용제; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌 등의 불포화탄화수소계 용제; N-헵탄, N-헥산, N-옥탄 등의 포화탄화수소계 용제 등의 유기용제를 예시할 수 있다. 이들 용제 중에는 메톡시에틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브아세테이트계 용제; 메톡시에톡시에틸아세테이트, 에톡시에톡시에틸아세테이트 등의 카르비톨아세테이트계 용제; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용제; 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산메틸, 락트산에틸 등의 에스테르계 용제가 특히 바람직하게 사용된다. 특히 바람직하게는 MBA(아세트산-3-메톡시부틸, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$), PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$), DMDG(디에틸렌글리콜디메틸에테르, $\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) 또는 이것들을 혼합하여 사용할 수 있고, 이것들을 사용하여 고형분 농도를 5~50 중량%로 제조한다.

본 발명의 경화성 수지 조성물을 제조하는 하나의 방법으로서, 우선 각 모노머를 상기 MBA(아세트산-3-메톡시부틸)와 같은 합성용 용제 중에서 반응시켜 원료중합체를 합성한다. 다음에, 얻어진 원료중합체의 용액에 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 원료중합체의 주쇄에 함유되는 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)가 1.0 이상이 되도록 적하하여 반응시켜 경화성 수지(광경화성 중합체)를 생성시킨다. 또한, 수지의 투명성 또는 자외선 투과성이 특히 요구되는 경우에는, 전술한 바와 같이, 비니트릴계 아조계 중합개시제 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용하여 원료중합체를 제조하는 동시에, 상기 식 (9) 또는 식 (15)로 나타내어지는 중합금지제를 사용하여 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 도입한다. 그리고 나서, 당해 경화성 수지를 함유하는 반응액에 알콜을 첨가하여 알콜처리한 경화성 수지를 예를 들면 30~170°C에서 72시간 이내의 기간 가열하여 숙성시킨다. 그 후, 반응액을 다른 레지스트 재료와 함께 MBA, PGMEA, DMDG와 같은 레지스트 용제에 혼합한다. 경화성 수지 조성물 중의 고형분 농도는 통상 5~85 중량%의 범위로 한다.

본 발명의 경화성 수지(광경화성 중합체)를 다른 코팅재료와 혼합하여 용제에 용해 또는 분산시키면, 경화성 수지의 단독 용액에 비해 점증현상이 더욱 뚜렷해진다. 이 때문에 경화성 수지를 다른 재료와 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하는 경우에는 경화성 수지를 알콜처리한 후, 일정 시간 방치 또는 가열하여 충분히 숙성시키고 나서 다른 재료와 혼합하는 것이 특히 바람직하다.

경화성 수지와 반응시키는 알콜은 코팅액을 제조하기 위한 용제에 가급적 근접한 비점 또는 가급적 근접한 증발속도를 갖는 것이 바람직하고, 비점과 증발속도가 두 가지 모두 근접한 것이 특히 바람직하다. 보다 구체적으로는 알콜의 비점과 코팅액용 용제의 비점의 차가 75°C 이내, 특히 40°C 이내, 및/또는 알콜의 증발속도와 코팅액용 용제의 증발속도의 차가 90[n-BuOAc=100] 이내, 특히 30[n-BuOAc=100] 이내인 것이 바람직하다. 알콜의 비점 또는 증발속도가 코팅액의 용제와 근접한 경우에는 경화성 수지 조성물 중에 알콜이 잔류하여도 코팅액용 용제와 함께 알콜도 증발하므로 코팅 불균일이 생기기 어렵다. 펜탄올은 PGMEA나 DMDG에 근접한 비점 및 증발속도를 가지므로, 경화성 수지를 펜탄올을 사용하여 알콜처리하고, 그 후 MBA, PGMEA, DMDG 또는 이것들의 혼합물을 레지스트용제로서 사용하여 경화성 수지 조성물을 제조하는 것이 바람직하다. 펜탄올은 MBA에도 근접한 비점 및 증발속도를 가지므로, MBA를 합성시의 희석용제로서 사용하고, 펜탄올을 사용하여 알콜처리하고, 또한 MBA, PGMEA, DMDG 또는 이것들의 혼합물을 레지스트용제로서 사용하여 경화성 수지 조성물을 제조하는 것이 특히 바람직하다.

이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 경화성 수지 조성물은 고감도 경화성 수지를 주성분으로 하고 있어 매우 노광감도가 높고, 적은 노광량으로 또는 매우 짧은 노광시간으로 경화시킬 수 있다. 따라서, 패턴형성의 소요 시간을 단축할 수 있고, 노광을 위한 에너지를 절약할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 다음과 같은 방법에 의해 경화성 수지 조성물의 노광감도를 평가할 수 있다. 우선, 기판 상에 경화성 수지 조성물을 도포하고, 필요에 따라 건조시켜 도포막을 형성한다. 여기서 기판으로서는 투명 유리기판과 같이 노광, 현상 등의 일련의 패턴 형성공정에 지장을 초래하지 않는 것이면 특별히 문제없이 사용할 수 있다. 도포막의 두께도 특별히 제한되지 않으나, 통상은 1~10 μm 정도의 두께로 한다. 이 도포막을 적절한 조건에서 예를 들면 70~150°C에서 1~10분간 프리베이킹한다. 프리베이킹 후, 이미 알고 있는 조사강도로 도포막을 노광하고 막두께를 측정한다. 이 단계에서 측정한 막두께를 "현상 전 막두께"라 한다.

다음에, 프리베이킹한 도포막을 적절한 현상제에 접촉시켜 미노광부를 용해, 제거하고, 잔존한 노광부를 필요에 따라 세정함으로써 도포막을 현상한다.

여기서, 현상제의 조성 및 현상의 조건은 시험되는 경화성 수지 조성물에 맞추어 적절히 선택한다. 현상제로서는 경화성 수지 조성물의 노광부(경화된 부분)는 거의 용해시키지 않고, 미노광부를 완전히 용해시킬 수 있는 것이 바람직하다는 것은 물론이다. 그리고, 현상된 도포막을 적절한 조건으로, 예를 들면, 180~280°C에서 20~80분간 포스트베이킹한다. 포스트베이킹 후, 도포막의 두께를 측정하여 "최종 경화 후 막두께"라 한다.

이와 같이 하여 측정된 현상 전 막두께와 최종 경화 후 막두께로부터 다음 식에 따라 잔막률을 계산한다:

$$\text{잔막률(\%)} = [\text{최종경화 후 막두께}(\mu\text{m}) \div \text{현상 전 막두께}(\mu\text{m})] \times 100$$

한편, 동일한 경화성 수지 조성물을 상기와 같이 기판 상에 도포, 건조하고, 프리베이킹하여 레퍼런스(reference)용 도포막을 형성한다. 이 레퍼런스용 도포막을 당해 도포막이 완전히 경화되는 조사강도로 노광하고 막두께를 측정한다. 이 단계에서 측정한 막두께를 "완전노광 막두께"라 한다. 다음에, 완전노광한 도포막을 현상하지는 않고 샘플과 동일한 방법으로 포스트베이킹한 후, 얻어진 막의 막두께를 전술한 바와 같은 방법으로 측정하고 "현상공정 없는 경우의 최종 막두께"라 한다. 그리고, 측정된 완전노광 막두께와 현상공정 없는 경우의 최종 막두께로부터 다음 식에 따라 레

퍼런스 잔막률을 계산한다:

레퍼런스 잔막률(%) = [현상공정 없는 경우의 최종 막두께(μm) ÷ 완전노광 막두께(μm)] × 100

이와 같이 하여 잔막률과 레퍼런스 잔막률을 산출하고, 잔막률이 오차범위 1%로 하여 레퍼런스 잔막률과 동일하게 된 가장 적은 노광량을 경화성 수지 조성물의 최저노광량으로 결정한다. 이 최저노광량이 적을수록 감도가 높은 것으로 평가할 수 있다.

본 발명에 의하면, 이와 같이 하여 결정되는 최저노광량이 $1090\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 바람직하게는 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 더욱 바람직하게는 $35\text{mJ}/\text{cm}^2$ 와 같은 매우 고감도의 경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 컬러필터의 착색층, 그 착색층을 덮는 보호층, 및 액정패널의 셀 갭을 유지하기 위한 기동형 스페이서를 형성하는 데 적합하다.

컬러필터는 투명기판에 소정 패턴으로 형성된 블랙매트릭스, 그 블랙매트릭스 상에 소정 패턴으로 형성한 착색층, 및 그 착색층을 덮도록 형성된 보호막을 구비한다. 보호막 상에 필요에 따라 액정 구동용 투명전극이 형성되는 경우도 있다. 또, 블랙매트릭스층이 형성된 영역에 맞추어 투명전극판 상 또는 착색층 상 또는 보호막 상에 기동형 스페이서가 형성되는 경우도 있다.

착색층은 적색 패턴, 녹색 패턴 및 청색 패턴이 모자이크형, 스트라이프형, 트라이앵글형, 4화소 배치형 등의 원하는 형태로 배열되고, 블랙매트릭스는 각 착색 패턴 사이 및 착색층 형성영역 외측의 소정 영역에 설치된다. 착색층은 여러 가지 방법으로 형성할 수 있으나, 상기한 경화성 수지 조성물을 사용하여 안료분산법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 상기한 경화성 수지 조성물에 착색안료를 분산시켜 코팅 재료를 제조하고, 투명기판의 한쪽 면에 도포하고, 포토마스크를 거쳐 자외선을 조사함으로써 노광하고, 알칼리현상 후, 클린오븐 등에서 가열 경화함으로써 착색층을 형성할 수 있다. 착색층은 통상 $1.5\mu\text{m}$ 정도의 두께로 형성한다.

블랙매트릭스는 염색법, 안료분산법, 인쇄법, 및 전착법 중 어느 한 가지를 사용하여 형성할 수 있고, 또한 크롬 증착 등에 의해 형성할 수도 있다.

보호막은 상기 경화성 수지 조성물의 코팅액을 스프인코터, 롤코터, 스프레이, 인쇄 등의 방법에 의해 도포하여 형성할 수 있다. 보호막은 예를 들면 $2\mu\text{m}$ 정도의 두께로 형성한다. 스프인코터를 사용할 경우, 회전수는 500 1500회전/분의 범위내로 설정한다. 경화성 수지 조성물의 코팅막은 포토마스크를 거쳐 자외선을 조사함으로써 노광되고, 알칼리 현상 후, 클린오븐 등에서 가열경화되어 보호막이 된다.

보호막 상의 투명전극은 산화인듐주석(ITO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO) 등, 및 그들의 합금 등을 사용하여 스퍼터링법, 진공증착법, CVD법 등의 일반적 방법에 의해 형성되고, 필요에 따라 포토레지스트를 사용한 에칭 또는 지그(jig)의 사용에 의해 소정 패턴으로 만든 것이다. 이 투명전극의 두께는 20 500nm 정도, 바람직하게는 100 300nm 정도로 할 수 있다.

투명전극 상의 기동형 스페이서도 상기 경화성 수지 조성물의 코팅액을 스프인코터, 롤코터, 스프레이, 인쇄 등의 방법에 의해 도포하고, 포토마스크를 거쳐 자외선 조사에 의해 노광하고 알칼리 현상 후, 클린오븐 등에서 가열경화함으로써 형성된다. 기동형 스페이서는 예를 들면 $5\mu\text{m}$ 정도의 높이로 형성된다. 스프인코터의 회전수도 보호막을 형성하는 경우와 같이 500 1500회전/분의 범위 내로 설정하면 된다.

이와 같이 하여 제조된 컬러필터의 내면 측에 배향막을 형성하고, 전극기판과 대향시켜 간극부에 액정을 채우고 밀봉함으로써 액정 패널이 얻어진다.

[실시예]

(실시예 1)

(고감도 수지 (1')의 합성)

하기 분량의 벤질메타크릴레이트:

- 벤질메타크릴레이트(BzMA): 250g
- 스티렌(St): 350g
- 아크릴산(AA): 200g
- 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA): 200g,

스티렌, 아크릴산, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트를 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 5g과 함께 650g의 아세트산-3-메톡시부틸에 용해한 용액을 아세트산-3-메톡시부틸 1000g을 넣은 중합조 속으로 100°C 에서 6시간에 걸쳐 적하하고 중합시켜 원료중합체의 용액을 얻었다.

다음으로, 얻어진 원료중합체의 용액에 하기 조성:

- 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트(MOI): 240g
- 라우린산 디부틸주석: 1g
- 아세트산-3-메톡시부틸: 2260g
- 하이드로퀴논(HQ): 2.5g

의 혼합물을 일괄 첨가한 후, 가열 교반하여 알콜 처리 전의 고감도 경화성 수지 (1')를 함유하는 반응액을 얻었다. 반응의 진행은 IR(적외선 흡수 스펙트럼)에 의해 모니터하면서 2200cm^{-1} 의 이소시아네이트기에 의한 피크가 소실된 시점까지 반응시켰다.

각 모노머의 투입비율(몰%)은 다음과 같다. 벤질메타크릴레이트:스티렌:아크릴산:2-하이드록시에틸메타크릴레이트:2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 = 13.3 : 31.7 : 26.2 : 14.4 : 14.4. 또한, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 수산기에 대한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)는 1.0이다. 얻어진 반응액의 고형분은 25.5 중량%, 점도는 $77.3\text{mPa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$ 이었다. 얻어진 반응액을 유리판 상에 도포한 후, 실온에서 하룻밤 감압하여 건조시켜 용제를 제거하였다. 얻어진 고체의 산가는 125.5mgKOH/g , 중량평균 분자량은

42,500이었다.

물성은 하기 방법에 의해 측정하였다.

a. 고형분: 알루미늄 접시에 중합체 용액 0.7 0.8g을 정밀하게 달아 넣고, 105°C에서 6 7시간 열풍건조기에서 건조시킨 후, 즉시 건조중량을 측정하여 반응액 중량에 대한 건조중량의 비율을 구하였다.

b. 점도(mPa · s/25°C): B형 점도계를 사용하여 로터 No. 1을 60회전하여 측정하였다.

c. 산가: 시료를 아세톤에 용해시키고, 크레졸레드를 지시약으로 하여 1/10N의 NaOH로 중화 적정함으로써 구하였다.

d. 수산기: 건조시킨 고형분 1g을 아세틸화 가능한 산가를 중화하는 데 필요한 KOH의 중량으로부터 구하였다.

e. 중량평균 분자량: GPC 측정조건 및 컬럼

컬럼: Schodex GPC KF-805L(昭和電工(株) 제)

유량: 1.0(ml/분)

온도: 40°C

용리액: 테트라하이드로퓨란

검출기: RI

(고감도 경화성 수지 (1')의 알콜 처리)

고감도 경화성 수지 (1')를 함유하는 반응액(고형분 25.5 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액)에 대해 10 중량%의 비율이 되도록 1-펜탄올을 첨가한 후 숙성시켰다. 1-펜탄올을 첨가한 반응액 중의 일부는 90°C에서 11시간 가열교반하여 숙성시켰다. 또, 다른 일부는 70°C에서 30분간 가열교반하여 숙성시켰다. 숙성이 완료된 후, 어느 쪽의 경우에도 산무수물기[1783 1822cm⁻¹]/벤젠환[683 721cm⁻¹]로 나타내어지는 면적비가 0.03 이하로 되었음을 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였다. 이와 같이 하여 고감도 경화성 수지 (1')의 알콜 처리된 고감도 경화성 수지 (1)을 함유하는 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액의 고형분 농도는 23.2 중량%, 점도는 49.5 mPa · s/25°C이었다.

(경화성 수지 조성물 (1)의 제조)

하기 분량의 각 재료를 실온에서 교반 및 혼합하여 경화성 수지 조성물 (1)을 얻었다:

- 상기 고감도 수지 (1)을 함유하는 반응액(고형분 23.2 중량%): 59.0중량부
- 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트(서토머사 제, SR399): 11.0 중량부
- 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지(유화셀 에폭시사 제, 에피코트 180S70): 15.0 중량부
- 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-몰폴리노프로파논-1: 2.1 중량부
- 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸: 1.5 중량부
- 디에틸렌글리콜디메테테르: 59.0 중량부
- 아세트산-3-메톡시부틸: 7.4 중량부.

(실시예 2)

각 모노머의 투입비율, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 수산기에 대한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 이소시아네이트기의 당량비를 다음과 같이 변경한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지의 합성, 알콜 처리, 조성물의 제조를 행하고, 고감도 경화성 수지 (2)를 함유하는 경화성 수지 조성물 (2)를 얻었다:

- BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 12.9 : 25.6 : 25.3 : 16.4 : 19.7
- NCO/OH = 1.2

(실시예 3)

각 모노머의 투입비율, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 수산기에 대한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 이소시아네이트기의 당량비를 다음과 같이 변경한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지의 합성, 알콜 처리, 조성물의 제조를 행하고, 고감도 경화성 수지 (3)을 함유하는 경화성 수지 조성물 (3)을 얻었다:

- BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 12.3 : 24.4 : 24.1 : 15.7 : 23.5
- NCO/OH = 1.5

(실시예 4)

원료중합체를 제조할 때의 중합개시제를 5g의 AIBN(니트릴계)에서 동량의 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(DAMP, 비니트릴계)로 변경하고, 또한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 반응시킬 때의 중합금지제를 2.5g의 하이드로퀴논(HQ)에서 동량의 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시톨루엔(BHT)로 변경한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지의 합성, 알콜 처리, 조성물의 제조를 행하고, 고감도 경화성 수지 (4)를 함유하는 경화성 수지 조성물 (4)를 얻었다.

(실시예 5)

원료중합체의 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 적하함으로써 반응시킨 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 행하여 고감도 수지 (5)를 함유하는 경화성 수지 조성물 (5)를 얻었다.

(실시예 6)

각 모노머의 투입비율, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 수산기에 대한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 이소시아네이트기의 당량비를 다음과 같이 변경한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지의 합성, 알콜 처리, 조성물의 제조를 행하고, 고감도 경화성 수지 (6)을 함유하는 경화성 수지 조성물 (6)을 얻었다:

- BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 0 : 35.7 : 24.0 : 18.3 : 21.9
- NCO/OH = 1.2

(실시예 7)

원료중합체의 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 적하함으로써 반응시킨 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 행하여 고감도 수지 (7)을 함유하는 경화성 수지 조성물 (7)을 얻었다.

(실시예 8)

각 모노머의 투입비율, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 수산기에 대한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 이소시아네이트기의 당량비를 다음과 같이 변경한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 수지의 합성, 알콜 처리, 조성물의 제조를 행하고, 고감도 경화성 수지 (8)을 함유하는 경화성 수지 조성물 (8)을 얻었다:

- BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 0 : 38.2 : 21.2 : 18.5 : 22.2

- NCO/OH = 1.2

(실시예 9)

원료중합체의 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 적하함으로써 반응시킨 것 이외에는 실시예 8과 동일하게 행하여 고감도 수지 (9)를 함유하는 경화성 수지 조성물 (9)를 얻었다.

(실시예 10)

원료중합체를 제조할 때의 중합개시제를 5g의 AIBN(니트릴계)에서 동량의 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(DAMP, 비니트릴계)로 변경하고, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 반응시킬 때의 중합금지제를 2.5g의 하이드로퀴논(HQ)에서 동량의 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시톨루엔(BHT)로 변경하고, 또한 원료중합체의 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 적하함으로써 반응시킨 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 행하여 고감도 경화성 수지 (10)을 함유하는 경화성 수지 조성물 (10)을 얻었다.

(실시예 11)

원료중합체를 제조할 때의 중합개시제를 5g의 AIBN(니트릴계)에서 동량의 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(DAMP, 비니트릴계)로 변경하고, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 반응시킬 때의 중합금지제를 2.5g의 하이드로퀴논(HQ)에서 동량의 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시톨루엔(BHT)로 변경하고, 또한 원료중합체의 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 적하함으로써 반응시킨 것 이외에는 실시예 8과 동일하게 행하여 고감도 경화성 수지 (11)을 함유하는 경화성 수지 조성물 (11)을 얻었다.

(실시예 12)

(광경화성 수지 조성물 (12) 및 (12')의 제조)

하기 분량의 각 재료를 실온에서 교반 및 혼합하여 광경화성 수지 조성물 (12)를 얻었다:

- 실시예 1에서 얻은 고감도 수지 (1)을 함유하는 반응액(고형분 23.2 중량%): 97.0 중량부
- 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트(서토머사 제, SR399): 18.0 중량부
- 오르토크레졸노볼락형 에폭시수지(유화셀 에폭시사제, 에피코트 180S70): 25.0 중량부
- 2-벤질-2-N,N-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-1-부타논: 2.5 중량부
- 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸: 2.0 중량부
- 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르(논이온 HS-210, 日本油脂(株)제): 3.6 중량부
- 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트: 59.0 중량부.

또한, 상기 조성에 있어서 고감도 수지 (1)을 함유하는 반응액 대신에 실시예 1에서 얻은 알콜 처리하지 않은 고감도 수지 (1')을 함유하는 반응액을 사용하여 광경화성 수지 조성물 (12')을 얻었다.

(보존시험)

상기 광경화성 수지 조성물 (12) 및 광경화성 수지 조성물 (12')의 점도를 제조 직후에 B형 점도계를 사용하여 측정한 결과, 광경화성 수지 조성물 (12')은 20.0 mPa · s/25°C이고, 알콜 처리한 광경화성 수지 조성물 (12)는 18.5 mPa · s/25°C이었다.

(실시예 13)

(블랙매트릭스의 형성)

두께 1.1mm의 유리기판(旭硝子(株) 제, AL재) 상에 하기 분량의 성분을 혼합 하여 샌드밀에서 충분히 분산하여 흑색 안료 분산액을 제조하였다:

- 흑색안료: 23 중량부
- 고분자분산제(빅케미 자판(株) 제 Disperbyk 111): 2 중량부
- 용제(디에틸렌글리콜디메틸에테르): 75 중량부.

다음으로, 하기 분량의 성분을 충분히 혼합하여 차광층용 조성물을 얻었다:

- 상기 흑색 안료분산액: 61 중량부
- 실시예 1의 광경화성 수지 조성물 (1): 20 중량부
- 디에틸렌글리콜디메틸에테르: 30 중량부.

그리고, 두께 1.1mm의 유리기판(旭硝子(株) 제, AL재) 상에 상기 차광층용 조성물을 스프인코터로 도포하고, 100°C에서 3분간 건조시켜, 막두께 약 1μm의 차광층을 형성하였다. 당해 차광층을 초고압 수은 램프로 차광패턴에 노광한 후, 0.05% 수산화 칼륨 수용액으로 현상하고, 그 후 기판을 180°C의 분위기 속에 30분간 방치함으로써 가열처리를 실시하여 차광부를 형성할 영역에 블랙매트릭스를 형성하였다.

(착색층의 형성)

상기와 같이 하여 만들어진 기판 상에, 하기 조성의 적색 경화성 수지 조성물을 스프인코팅법에 의해 도포(도포 두께 1.5μm)하고, 그 후 70°C의 오븐 속에서 30분간 건조하였다.

다음으로, 적색 경화성 수지 조성물의 도포막에서 100μm 거리에 포토마스크를 배치하여 프록시미티 정렬기에 의해 2.0kW의 초고압 수은램프를 사용하여 착색 층의 형성 영역에 상당하는 영역에만 자외선을 10초간 조사하였다. 다음으

로 0.05% 수산화 칼륨 수용액(액온 23°C) 중에 1분간 침지하여 알칼리 현상하고, 적색 경화성 수지 조성물의 도포막의 미경화 부분만을 제거하였다. 그 후 기판을 180°C의 분위기 중에 30분간 방치함으로써 가열처리를 실시하고 적색 화소를 형성할 영역에 적색 릴리프 패턴을 형성하였다.

다음으로, 하기 조성의 녹색 경화성 수지 조성물을 사용하여 적색 릴리프 패턴 형성과 같은 공정으로 녹색 화소를 형성할 영역에 녹색의 릴리프 패턴을 형성하였다.

또한, 하기 조성의 청색 경화성 수지 조성물을 사용하여, 적색 릴리프 패턴 형성과 같은 공정으로 청색 화소를 형성할 영역에 청색 릴리프 패턴을 형성하고, 적(R), 녹(G), 청(B)의 3색으로 이루어지는 착색층을 만들었다.

a. 적색 경화성 수지 조성물의 조성

- C.I. 피그먼트 레드 177: 10 중량부
- 폴리술폰산형 고분자 분산제: 3 중량부
- 실시예 1의 경화성 수지 조성물 (1): 5 중량부
- 아세트산-3-메톡시부틸: 82 중량부.

b. 녹색 경화성 수지 조성물의 조성

- C. I. 피그먼트 그린 36: 10 중량부
- 폴리술폰산형 고분자 분산제: 3 중량부
- 실시예 1의 경화성 수지 조성물 (1): 5 중량부
- 아세트산-3-메톡시부틸: 82 중량부.

c. 청색 경화성 수지 조성물의 조성

- C. I. 피그먼트 블루: 10 중량부
- 폴리술폰산형 고분자 분산제: 3 중량부
- 실시예 1의 경화성 수지 조성물 (1): 5 중량부
- 아세트산-3-메톡시부틸: 82 중량부.

(실시예 14)

(경화성 수지 조성물 (1)의 도포)

실시예 13에 있어서 착색층을 형성한 유리기판 상에 실시예 1의 경화성 수지 조성물 (1)을 스핀코팅법에 의해 도포, 건조하고 건조막 두께 2 μ m의 도포막을 형성하였다.

(보호막의 형성)

경화성 수지 조성물 (1)의 도포막에서 100 μ m의 거리에 포토마스크를 배치하고, 프록시미티 정렬기에 의해 2.0kW의 초고압 수은램프를 사용하여 착색층의 형성영역에 상응하는 영역에만 자외선을 10초간 조사하였다. 다음으로, 0.05% 수산화칼륨 수용액(액온 23°C) 속에 1분간 침지하여 알칼리 현상하고, 경화성 수지 조성물의 도포막의 미경화부분만을 제거하였다. 그 후, 기판을 200°C의 분위기 속에 30분간 방치함으로써 가열처리를 실시하여 보호막을 형성하고, 본 발명의 컬러필터를 얻었다.

(실시예 15)

(광경화성 수지 조성물 (12)의 도포)

실시예 13에 있어서 착색층을 형성한 유리기판 상에 실시예 12에서 얻어진 경화성 수지 조성물 (12)을 스핀코팅법에 의해 도포, 건조하고, 건조막 두께 5 μ m의 도포막을 형성하였다.

(스페이서의 형성)

경화성 수지 조성물 (12)의 도포막에서 100 μ m의 거리에 소정 형상, 크기, 및 간격을 갖는 노광 패턴을 형성할 수 있도록 설계된 포토마스크를 배치하여 프록시미티 정렬기에 의해 2.0kW의 초고압 수은 램프를 사용하여 블랙매트릭스 상의 스페이서의 형성 영역에만 자외선을 10초간 조사하였다. 이어서 0.05% 수산화 칼륨 수용액(액온 23°C) 중에 1분간 침지하여 알칼리 현상하고, 광경화성 수지 조성물의 도포막의 미경화 부분만을 제거하였다. 그 후, 기판을 200°C의 분위기 중에 30분간 방치함으로써 가열처리를 실시하여 고정 스페이서를 형성하고, 본 발명의 컬러필터를 얻었다.

(실시예 16)

실시예 15에서 얻은 컬러필터의 고정 스페이서를 포함하는 표면에 기판온도 200°C에서 알곤과 산소를 방전가스로 하고, DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해 ITO를 타겟트로 하여 투명전극막을 성막하였다. 그 후 다시 투명전극막 상에 폴리이미드로 만들어지는 배향막을 형성하였다.

다음으로, 상기 컬러필터와 TFT를 형성한 유리기판을 에폭시수지를 밀봉재로 사용하여 150°C에서 0.3 kg/cm²의 압력을 걸어 접합하여 셀을 만들고 TN 결정을 봉입하여 본 발명의 액정표시장치를 만들었다.

(실시예 17)

실시예 13에 있어서 착색층을 형성한 유리기판의 당해 착색층 상에, 또는 실시예 14에 있어서 착색층과 보호막을 형성한 컬러필터의 당해 보호막 상에 기판온도 200°C에서 알곤과 산소를 방전가스로 하고, DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해 ITO를 타겟트로 하여 투명전극막을 성막하였다. 그 후 투명전극막 상에 실시예 15와 동일한 공정으로 스페이서를 형성하고, 다시 폴리이미드로 만들어지는 배향막을 형성하여 컬러필터를 얻었다.

다음으로, 상기 컬러필터와 TFT를 형성한 유리기판을 에폭시수지를 밀봉재로 사용하여 150°C에서 0.3 kg/cm²의 압력을 걸어 접합하여 셀을 만들고 TN 결정을 봉입하여 본 발명의 액정표시장치를 만들었다.

(¹H-NMR에 의한 분석)

실시예 1에서 얻어진 알콜 처리한 고감도 수지 (1)을 함유하는 반응액(고형분 23.2 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액) 5g을 테트라하이드로퓨란 5g에 희석한 후, 300g의 이소프로판올 중에 교반하면서 스포이드로 소량씩 적하하

였다. 상등액을 버리고, 저면에 응고된 고형분을 다시 5g의 테트라하이드로퓨란에 완전히 녹이고, 300g의 이소프로판올 중에 앞에서도 같이 적하하였다. 얻어진 고형분을 20g의 테트라하이드로퓨란에 완전히 녹이고, 300g의 헥산 중에 마찬가지로 적하하였다. 석출된 고체를 여과하고 실온에서 하룻밤 감압건조하여 시료를 제조하였다. 얻어진 시료의 중량평균분자량은 94,000이었다. 이 시료를 중(重)DMSO에 완전히 용해하고 ^1H -NMR 분석을 행한 결과를 하기에 나타낸다.

^1H -NMR(DMSO-d) σ ppm

σ 0.2 1.1 (m, 12H)

σ 1.1 1.8 (m, 19H)

σ 1.85 (s, 3H)

σ 3.27 (b, 2H)

σ 3.51 (b, 2H)

σ 3.90 (b, 2H)

σ 4.08 (b, 2H)

σ 4.75 (b, 1H)

σ 4.90 (b, 2H)

σ 5.63 (s, 1H)

σ 6.05 (s, 1H)

σ 7.11 (b, 23H)

σ 7.31 (b, 6H)

σ 12.04 (b, 2H)

^1H -NMR 분석으로부터, 재침전 정제처리한 고감도 수지 (1)에서의 각 구성단위의 유닛비(몰비)는 벤질메타크릴레이트:스티렌:아크릴산:2-하이드록시에틸메타크릴레이트:2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 = 2 : 5 : 4 : 2 : 1이었다. 또, 정제된 고감도 수지(1)에 있어서는 주쇄의 구성단위 100몰에 대한 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트(MOI)의 도입량(몰)은 8.02몰이었다.

동일한 방법에 의해 다른 실시예에서 얻어진 고감도 수지 (2) 내지 (11)을 함유하는 반응액을 재침전 정제하고, ^1H -NMR에 의해 분석하였다. 분석결과는 후술하는 감도평가의 결과와 함께 표 1에 나타낸다.

(감도의 평가)

10cm 평방의 유리기판 상에 실시예 1에서 얻어진 경화성 수지 조성물 (1)을 스펀코터(MIKASA제, 형식 1H-DX2)에 의해 도포, 건조하고, 건조막 두께 $2\mu\text{m}$ 의 도포막을 형성하였다. 이 도포막을 핫플레이트 상에서 90°C 로 3분간 가열하였다. 가열 후, 도포막에서 $100\mu\text{m}$ 의 거리에 포토마스크를 배치하고 2.0kW의 초고압 수은램프를 장착한 UV 정렬기(大日本스크린제, 형식 MA 1200)에 의해 동일 도포막을 4등분한 각 영역의 각각에 25, 35, 50, $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 강도(405nm 조도 환산)로 자외선을 조사하였다.

자외선을 조사한 후, 상기 4개의 각 영역에서 치수가 약 $1\text{mm} \times 3\text{mm}$ 의 직사각형으로 도포막을 절취하여 유리기판을 부분적으로 노출시키고, 촉침식(觸針式) 표면조도 측정장치(日本아네루바(株)제, Dektak 1600)에 의해 각 조도영역의 막두께를 측정하여 현상 전 막두께로 하였다.

다음에, 도포막의 노광부에 0.05중량%의 수산화칼륨 수용액을 스핀 현상기(Applied Process Technology, INK, M ODEL:915)로 60초간 산포하고, 미노광부를 용해시켜 제거하고, 남은 노광부를 순수로 60초간 수세함으로써 현상하였다. 현상 후, 노광부의 막을 클린오븐(忍足研究所(株)제, SCOV-250 Hy-So)에 의해 200°C 에서 30분간 가열하였다. 얻어진 막의 각 영역의 막두께를 전술한 바와 동일한 방법으로 측정하여 최종 경화 후 막두께로 하였다.

이와 같이 측정된 현상 전 막두께와 최종 경화 후 막두께로부터 다음 식에 따라 잔막률을 계산하였다.

잔막률(%) = [최종경화 후 막두께(μm) $\div$ 현상 전 막두께(μm)] $\times 100$

한편, 레퍼런스 잔막률을 다음과 같이 하여 결정하였다. 우선, 도포막의 전면에 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 강도로 노광한 것 이외에는 샘플과 동일한 방법으로 경화성 수지 조성물 (1)의 완전노광 막두께를 측정하였다. 다음에, $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 노광한 도포막을 현상하지는 않고 샘플과 동일한 방법으로 가열만을 행한 후, 얻어진 막의 막두께를 전술한 바와 같은 방법으로 측정하고, 현상공정 없는 경우의 최종 막두께로 하였다. 측정된 완전노광 막두께와 현상공정 없는 경우의 최종 막두께로부터 다음 식에 따라 레퍼런스 잔막률을 계산하였다.

레퍼런스 잔막률(%) = [현상공정 없는 경우의 최종 막두께(μm) $\div$ 완전노광 막두께(μm)] $\times 100$

이와 같이 하여 산출된 잔막률이 오차범위 1%로서 레퍼런스 잔막률과 같아진 가장 적은 노광량을 경화성 수지 조성물 (1)의 최저노광량으로 결정하였다.

또한, 앞에서 설명한 바와 동일한 방법에 의해 다른 실시예에서 얻어진 경화성 수지 조성물 (2) 내지 (11)의 도포막을 형성하고, 현상 전 막두께, 최종경화 후 막두께, 완전노광 막두께, 및 현상공정 없는 경우의 최종 막두께를 측정하고, 각 경화성 수지 조성물 (2) 내지 (11)의 최저노광량을 결정하였다.

이와 같이 하여, 각 경화성 수지 조성물 (1) 내지 (11)에 관하여 최저노광량을 결정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

조성비 BzMA:St:AA:HEMA :MOI	NCO/OH	중합개시제/ 중 합금지제	적하의 유무	^1H -NMR (몰)	최저경화 노 광량 (mJ)
-----------------------------	--------	------------------	-----------	--------------------------	-------------------

고감도 수지/경화성 수지조성물(1)	13.3:31.7:26.2:14.4:14.4	1.0	AIBN/HQ	무	8.02	100
고감도 수지/경화성 수지조성물(2)	12.9:25.6:25.3:16.4:19.7	1.2	AIBN/HQ	무	12.0	50
고감도 수지/경화성 수지조성물(3)	12.3:24.4:24.1:15.7:23.5	1.5	AIBN/HQ	무	16.0	35
고감도 수지/경화성 수지조성물(4)	(1)과 동일	1.0	DAMP/BHT	무	8.07	50
고감도 수지/경화성 수지조성물(5)	(4)와 동일	1.0	DAMP/BHT	적하	8.05	50
고감도 수지/경화성 수지조성물(6)	0:35.7:24.0:18.3:21.9	1.2	AIBN/HQ	무	18.7	50
고감도 수지/경화성 수지조성물(7)	(6)과 동일	1.2	AIBN/HQ	적하	19.5	35
고감도 수지/경화성 수지조성물(8)	0:38.2:21.2:18.5:22.2	1.2	AIBN/HQ	무	19.5	50
고감도 수지/경화성 수지조성물(9)	(8)과 동일	1.2	AIBN/HQ	적하	20.3	35
고감도 수지/경화성 수지조성물(10)	(6)과 동일	1.2	DAMP/BHT	적하	18.7	35
고감도 수지/경화성 수지조성물(11)	(8)과 동일	1.2	DAMP/BHT	적하	20.7	25

(보존성의 평가)

실시에 1에서 얻어진 알콜 미처리된 고감도 수지 (1')을 함유하는 반응액, 및 알콜 처리된 고감도 수지 (1)을 함유하는 반응액을 냉장, 실온 및 고온에서 보존하였다. 그리고, 보존기간 종료 후의 점도를 각 반응액의 제조 직후에 행한 것과 동일하게 B형 점도계를 사용하여 측정하였다.

또, 실시에 12에서 얻어진 알콜 미처리된 경화성 수지 조성물 (12'), 및 알콜 처리된 경화성 수지 조성물 (12)를 냉장 및 실온에서 보존하였다. 그리고 보존기간 종료 후의 점도를 동일하게 B형 점도계를 사용하여 측정하였다.

제조 직후의 점도에 대한 보존기간 종료 후의 점도의 비를 표 2 및 표 3에 나타낸다.

[표 2]

	고감도 수지 (1) (알콜 처리)	고감도 수지 (1') (알콜 미처리)
냉장보존 (2주간)	1.001배	1.011배
실온보존 (2주간)	1.008배	1.172배
가열보존 (70°C, 1.5일)	1.020배	1.500배

[표 3]

	경화성 수지 조성물 (12) (알콜 처리)	경화성 수지 조성물 (12') (알콜 미처리)
냉장보존 (2주간)	1.032배	1.049배
실온보존 (2주간)	1.064배	1.208배

(투명성의 평가)

실시에 1에서 얻어진 고감도 수지 (1)을 함유하는 반응액, 즉 알콜 처리 후의 반응액에 아세트산-3-메톡시부틸을 가하여 희석하고, 수지 고형분으로서 20 중량% 용액을 제조하고, 1cm 평방의 석영 셀에 넣고, 350 ~ 550nm의 범위에서 광선 투과율을 측정하였다. 동일하게하여 실시에 4에서 얻어진 고감도 수지 (4)를 함유하는 반응액 및 실시에 5에

서 얻어진 고감도 수지 (5)를 함유하는 반응액의 광선 투과율을 측정하였다. 측정결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	조성비	중합개시제/ 중합금지제	적하의 유무	360nm	400nm	485nm
고감도 수지 (1)	동일	AIBN/HQ	무	24(%)	64(%)	66(%)
고감도 수지 (4)		DAMP/BHT	무	70	87	94
고감도 수지 (5)		DAMP/BHT	적하	35	73	90

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의해 제공되는 고감도 경화성 수지는 적어도 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지며, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 그 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 통해 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아미드결합하고 및/또는 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄결합하여 이루어지는 분자구조를 가지는 동시에, 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 주쇄의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상이 되도록 조절된다. 또한 바람직하게는, 고감도 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로 수산기를 가지는 구성단위의 투입량을 14 몰% 이상으로 조절한다. 따라서, 광경화성 중합체의 측쇄로서 다량의 라디칼 중합성기를 함유하고 있어서 매우 감도가 높고, 적은 노광량으로 단시간에 경화시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 고감도 경화성 수지는 필요에 따라 알콜 처리가 행해진다. 이와 같은 알콜 처리체는 용제에 용해 또는 분산하여도 분자량의 증대나 점도의 상승을 일으키기 어렵고, 알콜 미처리체에 비해 안정성이 매우 높다. 따라서 용액으로 제조하였을 때의 보존성이 우수하고, 실온에서 장기간 보존하는 것도 가능하다. 또, 당해 알콜 처리체의 용액은 사용중에 점도가 상승하지 않으므로 취급이 용이하다.

또한, 본 발명의 고감도 경화성 수지를 제조할 때, 비니트릴계 아조계 또는 퍼옥사이드계의 중합개시제를 사용하여 연료중합체를 제조함으로써, 및/또는 상기 식 (9) 또는 식 (15)로 나타내어지는 화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 중합금지제를 사용하여 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 도입함으로써, 투명성이 탁월한 경화성 수지가 얻어진다. 또, 투명성이 높은 경우에는 경화성 수지의 도막의 내부에 광이 충분히 도달하므로 감도의 향상에도 공헌한다.

따라서, 본 발명의 경화성 수지를 주성분으로 하는 광경화성 수지 조성물은 감도가 높고, 적은 노광량으로 단시간에 경화시킬 수 있다. 또, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 점도상승이 일어나기 어려우므로, 보존성이 높고, 또한 코팅 불균일이 없는 피막 및 패턴이 얻어진다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 높은 투명성이 요구되는 경우에도 사용할 수 있다.

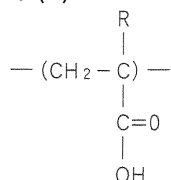
본 발명의 경화성 수지 조성물은 특히 컬러필터의 착색층, 그 착색층을 덮는 보호층, 및 액정패널의 셀 갭을 유지하기 위한 기둥형 스페이서의 형성을 위한 포토레지스트 재료로서 적합하다. 즉, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 사용하면 고감도에 의해 생산성이 높고, 우수한 코팅성에 의해 균일하고 치수안정성이 우수한 착색층, 보호막, 및 기둥형 스페이서를 형성할 수 있는 동시에, 착색층 및 보호막에 있어서 필요한 투명성의 요구를 만족시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

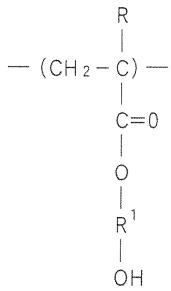
청구항 1.

적어도 하기 식(1)로 표현되는 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 하기 식(2)로 표현되는 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄(主鎖)를 가지며,

식 (1)



식 (2)



(상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1~5인 알킬기이고, R¹은 탄소수 2~4인 알킬렌기임)

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 그 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 통해, 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아미드 결합한 중합체, 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄 결합한 중합체, 또는 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아미드 결합하고 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄 결합한 중합체로 이루어지고, 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 상기 주쇄의 수산기에 대한 상기 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 당량비(NCO/OH)가 1.2 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 당량비(NCO/OH)가 2.0 이하인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고감도 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량(全量)을 기준으로 상기 수산기를 가지는 구성단위의 투입량이 14 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 고감도 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로 상기 산성 작용기를 가지는 구성단위의 투입량이 10~30 몰%, 상기 수산기를 가지는 구성단위의 투입량이 14 몰% 이상, 및 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 14 몰% 이상이며, 산가(酸價)가 80~140 mgKOH/g이고, 또한 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 10,000~100,000인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 6.

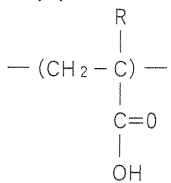
제5항에 있어서,

상기 고감도 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로 상기 산성 작용기를 가지는 구성단위의 투입량이 10~30 몰%, 상기 수산기를 가지는 구성단위의 투입량이 15~19 몰%, 및 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량이 18~26 몰%이며, 산가가 90~120 mgKOH/g이고, 또한 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 30,000~60,000인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

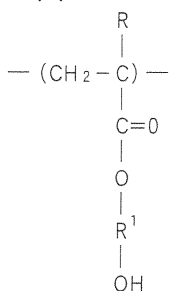
청구항 7.

적어도 하기 식(1)로 표현되는 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 하기 식(2)로 표현되는 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄(主鎖)를 가지며,

식 (1)



식 (2)



(상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1~5인 알킬기이고, R¹은 탄소수 2~4인 알킬렌기임)

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 그 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 통해, 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아미드 결합한 중합체, 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄 결합한 중합체, 또는 상기 산성 작용기의 적어도 일부에 아미드 결합하고 상기 수산기의 적어도 일부에 우레탄 결합한 중합체로 이루어지고, 상기 주쇄의 구성단위 100 몰%에 대한 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 도입량이 분자량 5000 이하인 성분을 제거하고 나서 $^1\text{H-NMR}$ 로 측정하였을 때 8 몰 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 8.

삭제
청구항 9.
제1항, 제2항 및 제7항에 있어서,
알콜이 당해 알콜의 수산기를 통해 상기 주쇄의 산성 작용기의 적어도 일부에 에스테르 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

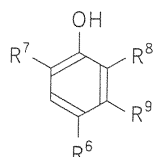
청구항 10.

제1항, 제2항 및 제7항에 있어서,
상기 고감도 경화성 수지의 주쇄부분이 2중결합 함유기와 산성 작용기를 가지는 화합물, 및 이중결합 함유기와 수산기를 가지는 화합물을 비니트릴계 아조계 중합개시제 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용하여 중합시킴으로써 형성되는 것임을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 11.

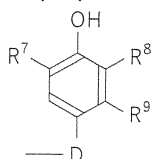
제1항, 제2항 및 제7항에 있어서,
상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물이 하기 식 (9)로 나타내어지는 페놀계 화합물 및 하기 식 (15)로 나타내어지는 포스파이트계 화합물 중에서 선택되는 중합금지제를 사용하여 상기 고감도 경화성 수지의 주쇄부분에 도입되는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지:

식 (9)



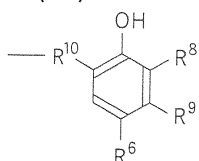
(상기 식에서, R⁶은 수소, 탄소수 1~5인 알킬기, 또는 하기 식 (10):

식 (10)



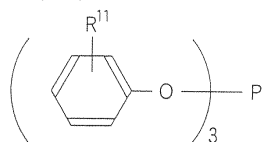
을 나타내며, 식 (10)에서 D는 -S-, 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁷은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이고, R⁸은 수소, 탄소수 1~10인 알킬기, 또는 하기 식 (11):

식 (11)



을 나타내며, 식 (11)에서 R¹⁰은 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁹는 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기임. 단, R⁷ 및 R⁸ 중의 적어도 하나는 tert-부틸기이거나 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기임. 또한, 동일부호의 치환기는 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있음)

식 (15)



(상기 식에서, R¹¹은 수소 또는 탄소수 1~20인 알킬기임).

청구항 12.

제10항에 있어서,
수지 고형분으로서 20 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때의 400nm에서의 광선 투과율이 60% 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

청구항 13.

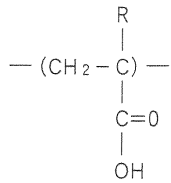
제10항에 있어서,

수지 고형분으로서 20 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때의 360nm에서의 광선 투과율이 50% 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지.

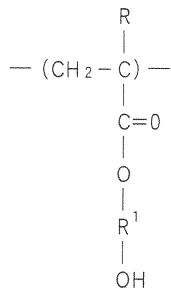
청구항 14.

적어도 하기 식(1)로 표현되는 산성 작용기를 가지는 구성단위 및 하기 식(2)로 표현되는 수산기를 가지는 구성단위로 이루어지는 주쇄를 가지는 원료중합체에,

식 (1)



식 (2)



(상기 식에서, R은 수소 또는 탄소수 1~5인 알킬기이고, R¹은 탄소수 2~4인 알킬렌기임)

라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 상기 주쇄의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.0 이상의 비율로 반응시키는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 15.

제14항에 있어서,

상기 원료중합체에 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 상기 당량비(NCO/OH)로 환산하여 1.2 이상의 비율로 반응시키는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 16.

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 당량비(NCO/OH)가 2.0 이상인 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 17.

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 고감도 경화성 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로, 상기 수산기를 가지는 구성단위의 투입량을 14 몰% 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 18.

제17항에 있어서,

상기 고감도 경화성수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로, 상기 산성 작용기를 가지는 구성단위의 투입량을 10~30 몰%, 상기 수산기를 가지는 구성단위의 투입량을 14 몰% 이상, 및 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량을 14 몰% 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 19.

제18항에 있어서,

상기 고감도 경화성수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 각 구성단위의 전량을 기준으로, 상기 산성 작용기를 가지는 구성단위의 투입량을 10~30 몰%, 상기 수산기를 가지는 구성단위의 투입량을 15~19 몰%, 및 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물의 투입량을 18~26 몰%로 하는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 원료중합체를 용제에 용해 또는 분산시킨 용액에 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 적하하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 22.

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 원료중합체에 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시킨 후, 추가로 알콜을 반응시키는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 23.

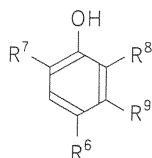
제14항 또는 제15항에 있어서,

이중결합 함유기와 산성 작용기를 가지는 화합물 및 이중결합 함유기와 수산기를 가지는 화합물을 비니트릴계 아조계 중합개시제 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용하여 중합시켜 상기 원료중합체를 제조하고, 그 원료중합체에 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 24.

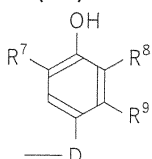
제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 원료중합체에 하기 식 (9)로 나타내어지는 페놀계 화합물 및 하기 식 (15)로 나타내어지는 포스파이트계 화합물 중에서 선택되는 중합금지제를 사용하여 상기 라디칼 중합성기 함유 이소시아네이트 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법:

식 (9)



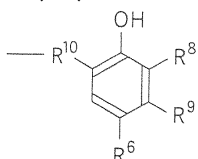
(상기 식에서, R⁶은 수소, 탄소수 1~5인 알킬기, 또는 하기 식 (10):

식 (10)



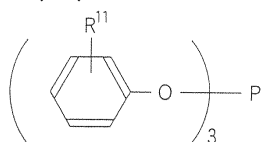
을 나타내며, 식 (10)에서 D는 -S-, 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁷은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기이고, R⁸은 수소, 탄소수 1~10인 알킬기, 또는 하기 식 (11):

식 (11)



을 나타내며, 식 (11)에서 R¹⁰은 탄소수 1~10인 알킬렌기 또는 탄소수 1~10인 알킬리덴기이고, R⁹은 수소 또는 탄소수 1~10인 알킬기임. 단, R⁷ 및 R⁸ 중의 적어도 하나는 tert-부틸기이거나 또는 사이클로헥실기를 가지는 알킬기임. 또한, 동일부호의 치환기는 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있음)

식 (15)



(상기 식에서, R¹¹은 수소 또는 탄소수 1~20인 알킬기임).

청구항 25.

제23항에 있어서,
수지 고형분으로서 20 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때의 400nm에서의 광선 투과율이 60% 이상인 고감도 경화성 수지를 얻는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 26.

제23항에 있어서,
수지 고형분으로서 20 중량%의 아세트산-3-메톡시부틸 용액을 1cm 평방의 석영 셀에 넣었을 때의 360nm에서의 광선 투과율이 50% 이상인 고감도 경화성 수지를 얻는 것을 특징으로 하는 고감도 경화성 수지의 제조방법.

청구항 27.

제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항의 고감도 경화성 수지를 필수성분으로 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 28.

제27항에 있어서,
상기 경화성 수지 조성물을 기판 상에 도포하고, 프리베이킹(pre-baking)하여 형성된 도포막을 노광하고 나서 막두께(현상 전 막두께)를 측정하고, 노광된 도포막을 현상하고, 포스트베이킹(post-baking)하고 나서 다시 막두께(최종 경화 후 막두께)를 측정하고, 하기 식
잔막률(殘膜率)(%) = [최종경화 후 막두께(μm) ÷ 현상 전 막두께(μm)] × 100
에 따라 잔막률을 측정하고,

한편, 동일한 경화성 수지 조성물을 잔막률 측정시와 동일한 조건에서 기판 상에 도포하고, 프리베이킹된 도포막을 노광에 의해 완전히 경화시키고 나서 막두께(완전 노광 막두께)를 측정하고, 노광된 도포막을 현상공정을 생략하여 잔막률을 측정할 때와 동일한 조건으로 포스트베이킹하고 나서 다시 막두께(현상공정 없는 경우의 최종 막두께)를 측정하고, 하기 식

레퍼런스(reference) 잔막률(%) = [현상공정 없는 경우의 최종 막두께(μm) ÷ 완전노광 막두께(μm)] × 100

에 따라 레퍼런스 잔막률을 측정하고,

산출된 잔막률이 오차범위 1%로서 레퍼런스 잔막률과 같게 되는 가장 적은 노광량을 최저노광량으로 결정할 때, 그 최저노광량이 100mJ/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 29.

투명기판, 그 투명기판 상에 형성되는 착색층, 및 그 착색층을 덮는 보호막을 구비하고, 상기 착색층 및 보호막 중의 적어도 하나가 제27항의 경화성 수지 조성물을 경화시켜 형성되는 것임을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 30.

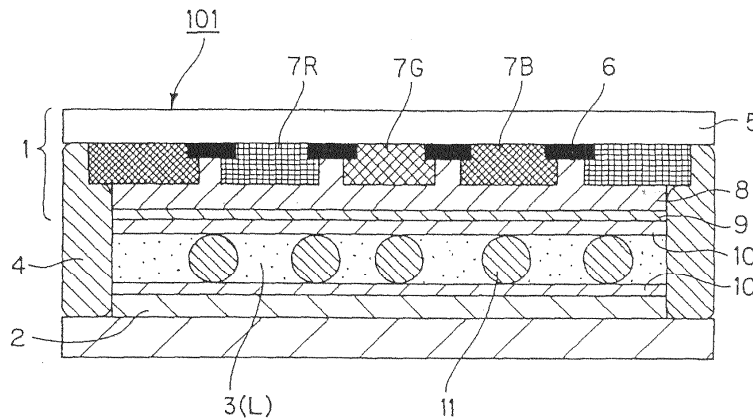
투명기판, 그 투명기판 상에 형성되는 착색층, 및 대향시킬 전극기판과의 간격을 유지하기 위해 비표시부와 중첩되는 위치에 설치되는 스페이서를 구비하고, 상기 스페이서가 제27항의 경화성 수지 조성물을 경화시켜 형성되는 것임을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 31.

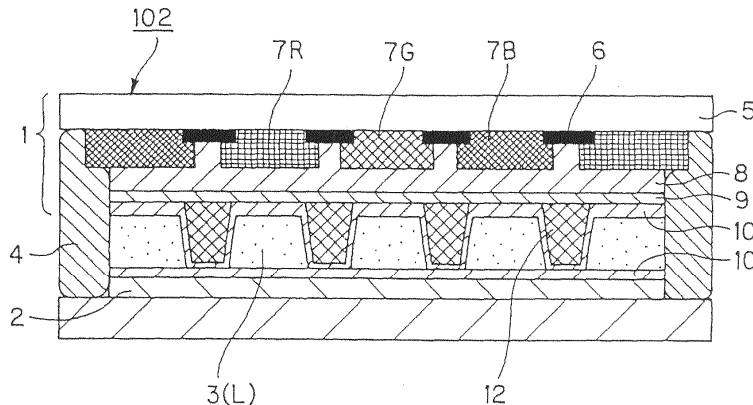
제29항의 컬러필터와 전극기판을 대향시키고, 양자 사이에 액정화합물을 봉입하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정패널.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	敏感固化树脂，可固化树脂组合物，其制备方法，滤色器和液晶面板		
公开(公告)号	KR100414478B1	公开(公告)日	2004-01-07
申请号	KR1020000058881	申请日	2000-10-06
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本人才平底鞋株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	大日本人才平底鞋株式会社		
[标]发明人	NAKAMURA KAZUHIKO 나카무라가즈히코 SEGA SHUNSUKE 세가순스케		
发明人	나카무라가즈히코 세가순스케		
IPC分类号	G02F1/1335 C09D175/16 G03F7/033 G02B5/20 G02F1/1339 G03F7/038 C08F2/48 C08F290/12 C08G18/62 G03F7/00 C08F290/06 C08G18/81		
CPC分类号	C08G18/8116 G03F7/0007 G03F7/033 C09D175/16 C08G18/6254 G03F7/0388		
代理人(译)	KIM, JAE MAN 您是我的专利和法律公司		
优先权	1999288802 1999-10-08 JP		
其他公开文献	KR1020010050901A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供高光敏性可固化树脂。另一个目的是如果需要，防止粘度增加，或改善所述光固化树脂的透明度。含有可自由基聚合基团的异氰酸酯化合物与具有主链的原料聚合物反应，所述主链包含具有酸官能团的单元和具有羟基的单元，其中异氰酸酯的当量比为1.0或更高。在所述主链 (NCO / OH) 中的羟基基团。此外，当制备原料聚合物时，通过使用非腈系的偶氮聚合引发剂或过氧化物基聚合引发剂，其透明性得到改善。当将异氰酸酯化合物引入原料中时，使用选自式 (9) 或式 (15) 所示化合物组的任何聚合抑制剂也可以改善透明度。此外，通过用醇处理光固化树脂可以防止粘度增加。使用所述光固化树脂形成彩色层，保护膜和柱形间隔物。

