



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년04월07일
(11) 등록번호 10-1027883
(24) 등록일자 2011년03월31일

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0045131

(22) 출원일자 2003년07월04일

심사청구일자 2008년06월25일

(65) 공개번호 10-2004-0004171

(43) 공개일자 2004년01월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00197111 2002년07월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000234007 A*

JP2002131523 A

KR100303697 B1

KR1020010029663 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

제이에스알 가부시끼가이샤

일본 도오쿄도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오

(72) 발명자

아베, 시게루

일본도쿄도쥬오꾸쓰끼지2쥬메11방24고제이에스알
가부시끼가이샤내

고야마, 다카요시

일본도쿄도쥬오꾸쓰끼지2쥬메11방24고제이에스알
가부시끼가이샤내

(74) 대리인

주성민, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정기주

(54) 컬러 필터용 감방사선성 조성물, 컬러 필터 및 컬러 액정표시 소자

(57) 요약

본 발명은 화소의 표면 평활성 및 밀착성이 우수함과 동시에 우수한 현상성을 갖는 컬러 필터용 감방사선성 조성물을 제공한다.

컬러 필터용 감방사선성 수지 조성물은 (A) 안료, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체, (D) 감방사선성 중합 개시제 및 (E) 용매를 함유하고, (A) 안료가 미리 (B) 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부가 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해된 용액 중에 분산되어 있는 컬러 필터용 감방사선성 조성물로서, 안료를 미리 분산시킬 때에 사용되는 (B) 알칼리 가용성 수지가 -NR₂기(단, 각 R은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 탄소수 2 내지 18의 알키닐기, 알릴기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타냄)를 갖는 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 안료, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체, (D) 감방사선성 중합 개시제 및 (E) 용매를 함유하고, (B) 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부가 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해된 용액 중에, (A) 안료가 미리 분산되어 있는 컬러 필터용 감방사선성 조성물로서,

안료를 미리 분산시킬 때에 사용되는 (B) 알칼리 가용성 수지가 $-NR_2$ 기(단, 각 R은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 탄소수 2 내지 18의 알킬닐기, 알릴기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타냄)를 갖는 알칼리 가용성 수지를 함유하며,

상기 $-NR_2$ 기를 갖는 알칼리 가용성 수지가, (I) 상기 $-NR_2$ 기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체; 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체; N-위치 아릴 치환 말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 또는 이들 둘다; 및 그 밖의 공중합 가능한 단량체의 알칼리 가용성 공중합체, 및 (III) 상기 $-NR_2$ 기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체; 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체; N-위치 아릴 치환 말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 또는 이들 둘다; 중합체 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체; 및 그 밖의 공중합 가능한 단량체의 알칼리 가용성 공중합체의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, (B) 성분을 구성하는 알칼리 가용성 공중합체에 있어서 중합체 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체가, 폴리메틸메타크릴레이트 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체, 또는 메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체, 또는 이들 둘다로 이루어지는 것을 특징으로 하는 컬러 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제3항 중 어느 한 항에 기재된 컬러 필터용 감방사선성 조성물로 형성된 컬러 필터.

청구항 5

제4항에 기재된 컬러 필터를 구비하는 컬러 액정 표시 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 투과형 또는 반사형 컬러 액정 표시 소자, 컬러 활상관 소자 등에 이용되는 컬러 필터를 형성하기 위한 컬러 필터용 감방사선성 조성물, 상기 조성물로부터 형성된 컬러 필터, 및 상기 컬러 필터를 구비하는 컬러 액정 표시 소자에 관한 것이다.
- [0002] 종래, 감방사선성 조성물을 사용하여 컬러 필터를 제조하는 데 있어서, 기관상 또는 미리 원하는 패턴의 차광층을 형성한 기관상에, 감방사선성 조성물을 도포하고 건조시킨 후, 건조된 도막을 원하는 패턴으로 노광하여 현상함으로써, 각 색의 화소를 얻었다.
- [0003] 그러나, 이와 같이 하여 제조된 컬러 필터는, 현상시에 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사 또는 바탕 오염을 발생하기 쉽고, 또한 현상 후 포스트베이킹된 화소의 표면 평활성 또는 형성된 화소의 기관 또는 차광층에 대한 밀착성이 충분하지 않아, 도막(塗膜) 물성이 떨어진다는 문제가 있었다. 그 정도는 감방사선성 조성

물에 포함되는 안료 농도가 높아짐에 따라 현저하게 되는 경향이 있고, 특히 화소의 표면 평활성의 열화 정도는 안료 농도가 높아질수록 현저하게 되어, 그 때문에 컬러 필터로서의 충분한 색농도를 달성하기가 곤란하였다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해서, 본 발명자들은 이미, (A) 안료, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체, (D) 감방사선성 중합 개시제 및 (E) 용제를 함유하는 컬러 필터용 감방사선성 조성물에 있어서, (A) 안료를 미리 (B) 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부가 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해된 용액 중에 분산시키는 것이 유효하다는 것을 발견하였다.

[0005] 그러나 최근, 컬러 액정 표시 소자의 표시 품질에 대한 요구도 엄격히 되고 있고, 이에 따라 화소의 표면 평활성, 기관과의 밀착성 및 현상성 등에 대해서 더욱 높은 성능이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0006] 본 발명의 과제는, 화소의 표면 평활성 및 밀착성이 우수함과 동시에 우수한 현상성을 갖는 컬러 필터용 감방사선성 조성물, 보다 구체적으로는 화소의 표면 평활성과 기관 및 차광층에 대한 밀착성이 우수하고, 또한 현상시에 미노광부의 기관상 및 차광층상에 잔사 및 바탕 오염을 발생시키지 않는 컬러 필터용 감방사선성 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0007] 본 발명에 따르면, 상기 과제는

[0008] (A) 안료, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체, (D) 감방사선성 중합 개시제 및 (E) 용매를 함유하고, (A) 안료가 미리 (B) 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부가 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해된 용액 중에 분산되어 있는 컬러 필터용 감방사선성 조성물로서, 안료를 미리 분산시킬 때에 사용되는 (B) 알칼리 가용성 수지가 -NR₂기(단, 각 R은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 탄소수 2 내지 18의 알킬닐기, 알릴기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타냄)를 갖는 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터용 감방사선성 조성물에 의해서 달성된다.

[0009] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0010] (A) 안료

[0011] 본 발명에서의 안료는 색조가 특별히 한정되지 않고, 얻어지는 칼라 필터의 용도에 따라 적절하게 선정되고, 또한 유기 안료 또는 무기 안료일 수도 있다.

[0012] 상기 유기 안료로서는, 예를 들면 칼라 인덱스(C.I.; The Society of Dyers and Colourists사 발행)에 있어서 피그먼트(Pigment)로 분류되고 있는 화합물, 구체적으로는 하기와 같은 칼라 인덱스 번호가 부여되어 있는 것을 들 수 있다.

[0013] C.I.피그먼트 옐로우 83, C.I.피그먼트 옐로우 128, C.I.피그먼트 옐로우 138, C.I.피그먼트 옐로우 139, C.I.피그먼트 옐로우 150, C.I.피그먼트 옐로우 151, C.I.피그먼트 옐로우 152, C.I.피그먼트 옐로우 153, C.I.피그먼트 옐로우 154, C.I.피그먼트 옐로우 155, C.I.피그먼트 옐로우 156, C.I.피그먼트 옐로우 166, C.I.피그먼트 옐로우 168, C.I.피그먼트 옐로우 175, C.I.피그먼트 옐로우 185;

[0014] C.I.피그먼트 바이올렛 19, C.I.피그먼트 바이올렛 23, C.I.피그먼트 바이올렛 29, C.I.피그먼트 바이올렛 32, C.I.피그먼트 바이올렛 36, C.I.피그먼트 바이올렛 38;

[0015] C.I.피그먼트 레드 177, C.I.피그먼트 레드 202, C.I.피그먼트 레드 206, C.I.피그먼트 레드 207, C.I.피그먼트 레드 208, C.I.피그먼트 레드 209, C.I.피그먼트 레드 215, C.I.피그먼트 레드 216, C.I.피그먼트 레드 220, C.I.피그먼트 레드 224, C.I.피그먼트 레드 226, C.I.피그먼트 레드 242, C.I.피그먼트 레드 243, C.I.피그먼트 레드 245, C.I.피그먼트 레드 254, C.I.피그먼트 레드 255, C.I.피그먼트 레드 264, C.I.피그먼트 레드 265;

[0016] C.I.피그먼트 블루 15, C.I.피그먼트 블루 15:3, C.I.피그먼트 블루 15:4, C.I.피그먼트 블루 15:6. C.I.피그먼트 블루 60;

[0017] C.I.피그먼트 그린 7, C.I.피그먼트 그린 36;

- [0018] C.I.피그먼트 블랙 1, C.I.피그먼트 블랙 7.
- [0019] 또한, 무기 안료의 구체적인 예로서는 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 산화아연, 황산납, 황색납, 아연황(黃), 철단(적색 산화철(III)), 카드뮴적(赤), 군청, 감청, 산화크롬녹(綠), 코발트녹(綠), 호박(amber), 티탄 블랙, 합성 철흑(黑), 카본 블랙 등을 들 수 있다.
- [0020] 본 발명에서의 안료로서는, 컬러 필터에는 매우 고정밀한 발색과 내열성이 요구되므로, 발색성이 높으면서 내열성이 높은 유기 안료 및(또는) 카본 블랙이 바람직하다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 안료는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에 있어서는 필요에 따라서 염료, 천연 색소 등을 병용할 수도 있다.
- [0023] 또한, 상기 안료는 입자 표면을 미리 중합체로 개질하여 사용할 수 있다. 안료의 입자 표면을 개질하는 중합체로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)8-259876호 공보 등에 기재된 중합체 또는 시판되는 안료 분산용 각종 중합체 또는 올리고머 등을 들 수 있다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 안료는 미리 후술하는 (B) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지를 함유하는 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부를 후술하는 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해시킨 용액 중에 분산되어 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서 안료 분산시에 (B) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지를 함유하는 알칼리 가용성 수지의 일부를 사용하는 경우, 그 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지와 감방사선성 조성물의 제조시에 사용되는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지는 동일하거나 또는 상이할 수도 있지만, 안료 분산시에 사용되는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지로서는, 후술하는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I), 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II), 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III) 등이 바람직하다. 또한 상기 경우에는 필요에 따라서 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지 이외의 알칼리 가용성 수지를 안료 분산시와 감방사선성 조성물 제조시에 사용할 수도 있고, 이 때의 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지 이외의 알칼리 가용성 수지는, 안료 분산시와 감방사선성 조성물의 제조시에 동일하거나 또는 상이할 수도 있다.
- [0026] 안료 분산시에 사용되는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지 및 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지 이외의 알칼리 가용성 수지는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0027] 안료 분산시에 있어서 (B) 성분의 사용량은, 안료가 상기 용액 중에 균일하게 분산될 수 있는 한, 적절하게 선정할 수 있지만, 안료 100 중량부에 대하여 통상 30 내지 500 중량부, 바람직하게는 50 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 70 내지 200 중량부이다.
- [0028] 또한, 본 발명에 있어서, 안료 분산시에 (E) 용매의 일부를 사용하는 경우, 그 일부 사용되는 (E) 용매와, 감방사선성 조성물의 제조시에 사용되는 나머지 (E) 용매는 동일하거나 또는 상이할 수도 있지만, 안료 분산시에 사용되는 (E) 용매로서는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 시클로헥산, 2-헵타논, 3-헵타논, 2-히드록시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피부르산에틸 등이 바람직하다.
- [0029] 안료 분산시에 사용되는 (E) 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0030] 안료 분산시 (E) 성분의 사용량은, 안료가 상기 용액 중에 균일하게 분산될 수 있는 한 적절하게 선정할 수 있고, 안료 100 중량부에 대하여 통상 50 내지 2,000 중량부, 바람직하게는 100 내지 1,000 중량부이다.
- [0031] 안료 분산시에 (B) 성분 및 (E) 성분을 상기 범위의 양으로 사용함으로써, 안료가 양호한 분산 상태를 달성할 수 있음과 동시에 기관 및 차광층과의 밀착성이 우수한 감방사선성 조성물을 얻을 수 있고, 또한 표면 평활성 등에도 우수한 화소를 형성할 수 있다.
- [0032] 안료 분산법으로서, 안료가 상기 용액 중에 균일하게 분산될 수 있는 한 적절한 방법을 사용할 수 있지만, 안료 분산시에 안료 입자를 분쇄 내지 미세화하여 분산시킬 수 있는 방법, 예를 들면 비드 밀, 롤 밀 등의 분산기에 의해 분산시키는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0033] 안료 분산을 비드 밀을 사용하여 수행하는 경우에는, 예를 들면 직경 0.5 내지 10 mm의 유리 비드 또는 티타니

아 비드 등을 사용하여 안료, (B) 성분 및 (E) 성분을 혼합하고, 경우에 따라 또다른 안료 분산제를 첨가한 혼합액을 비드 밀 중에 투입하여 실시할 수 있다.

- [0034] 비드의 충전율은 통상 50 내지 80 용량%이고, 혼합액의 투입량은 통상, 밀 용량의 20 내지 50 % 정도이고, 분산 시간은 통상 2 내지 4 시간 정도이다. 비드 밀에 의한 안료 분산은 냉각수 등으로 냉각시키면서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 안료 분산을 롤 밀을 사용하여 수행하는 경우에는, 예를 들면 2개 롤 밀, 3개 롤 밀 등을 사용하여 안료, (B) 성분 및 (E) 성분을 혼합하고, 경우에 따라서 또다른 안료 분산제를 첨가한 혼합액을 롤 밀 중에 투입하여 실시할 수 있다.
- [0036] 롤 밀의 롤 간격은 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 전단력은 통상 108 dyn/초 정도이고, 분산 시간은 통상 2 내지 4 시간 정도이다.
- [0037] 본 발명에서의 안료 분산시에는, (B) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지를 함유하는 알칼리 가용성 수지가 안료에 대한 분산제로서 매우 효과하게 작용하고, 감방사선성 조성물의 현상성 및 도막 물성 등의 관점에서는, (B) 성분 이외의 안료 분산제(이하, 「다른 안료 분산제」라고 함)는 사용하지 않은 것이 바람직하지만, 경우에 따라 다른 안료 분산제를 병용할 수도 있다.
- [0038] 다른 안료 분산제로서는, 예를 들면 폴리아크릴산에스테르 등의 폴리카르복실산에스테르류; 폴리아크릴산 등의 폴리카르복실산의 (부분) 아민염, 암모늄염 또는 알킬 아민염류; 수산기 함유 폴리아크릴산에스테르 등의 수산기 함유 폴리카르복실산에스테르류 또는 이들의 변성물; 폴리우레탄류; 불포화 폴리아미드류; 폴리실록산류; 장쇄 폴리아미노아미드 인산염류; 폴리(저급 알킬렌이민)과 유리 카르복실기 함유 폴리에스테르와의 반응에 의해 얻어지는 아미드 또는 그의 염류 이외, 이하 상품명으로 Disperbyk-101, 동-103, 동-140, 동-160, 동-161, 동-162, 동-163, 동-164, 동-165, 동-166, 동-170, 동-171, 동-182(이상, 빅케미·제팬(주) 제조), EFKA-47, 동-47EA, 동-48, 동-49, 동-100, 동-400, 동-450(이상, 에프카 케미칼즈(주) 제조), 솔스퍼스 12000, 동 13240, 동 13940, 동 17000, 동 20000, 동 24000GR, 동 27000, 동 28000(이상, 제네카(주) 제조); PB711, PB821(이상, 아지노모토(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 이외의 다른 안료 분산제로서 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성, 실리콘계, 불소계 등의 계면 활성제를 사용할 수도 있다.
- [0040] 이러한 계면 활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르류; 폴리에틸렌글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트 등의 폴리에틸렌글리콜 디에스테르류; 소르비탄 지방산 에스테르류; 지방산 변성 폴리에스테르류; 3급 아민 변성 폴리우레탄류; 폴리에틸렌이민류 등 이외, 이하 상품명으로 KP(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조), 폴리프로(교에이샤 가가꾸(주) 제조), 에프톱(토크 프로덕츠사 제조), 메가팩(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), 프롤라드(스미토모 쓰리엠(주) 제조), 아사히가드, 서프론(이상, 아사히 글라스(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0041] 이러한 다른 안료 분산제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0042] 또한, 다른 안료 분산제와 같이, 안료를 산, 염기, 중합체 등으로 처리한 안료 유도체를 병용할 수도 있다.
- [0043] 이러한 안료 유도체로서는, 예를 들면 구리 프탈로시아닌 유도체 등의 청색 안료 유도체 또는 황색 안료 유도체 등을 들 수 있다.
- [0044] 이러한 안료 유도체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0045] 다른 안료 분산제 및 안료 유도체의 합계 사용량은, 안료 100 중량부에 대하여 통상 50 중량부 이하, 바람직하게는 30 중량부 이하이다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기한 바와 같이 분산시킨 안료의 평균 입경은 바람직하게는 0.01 내지 1.0 μm , 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5 μm 이다.
- [0047] (B) 알칼리 가용성 수지
- [0048] 본 발명에서의 알칼리 가용성 수지는, 상기 -NR₂기를 갖는 알칼리 가용성 수지(이하, 「아미노기 함유 알칼리 가

용성 수지」라고 함)를 함유하는 것이다.

- [0049] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지로서는, 충분한 알칼리 가용성을 가지며 (A) 안료에 대하여 분산제 및 결합제로서 유효하게 작용하는 한, 특별히 제한되지 않고, 부가 중합계, 중축합계 또는 중부가(polyaddition)계 등의 어떤 것도 좋지만, 바람직한 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면
- [0050] (I) 상기 $-NR_2$ 기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체(이하, 「아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체」라고 함), 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체, N-위치 치환 말레이미드 및 그 밖의 공중합 가능한 단량체의 공중합체(이하, 「아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I)」이라고 함);
- [0051] (II) 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체, 거대 단량체 및 그 밖의 공중합 가능한 단량체의 공중합체(이하, 「아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II)」라고 함);
- [0052] (III) 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체, N-위치 치환 말레이미드, 거대 단량체 및 그 밖의 공중합 가능한 단량체의 공중합체(이하, 「아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)」이라고 함)
- [0053] 등을 들 수 있다.
- [0054] 여기서 말하는 거대 단량체는 중합체 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체를 말한다.
- [0055] 또한, 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I), 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II) 및 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)에 있어서, 「그 밖의 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체」는, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체, N-위치 치환 말레이미드 및 거대 단량체를 포함하지 않는다.
- [0056] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I), 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II) 및 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)에 있어서, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면
- [0057] 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-N-메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-N-에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-N-메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-N-에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-N,N-디에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-N-메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-N-에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-N,N-디에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등의 아미노알킬기 함유 불포화 카르복실산에스테르류;
- [0058] N-2-아미노에틸(메타)아크릴아미드, N-(2-N'-메틸아미노에틸)(메타)아크릴아미드, N-(2-N'-에틸아미노에틸)(메타)아크릴아미드, N-(2-N',N'-디메틸아미노에틸)(메타)아크릴아미드, N-(2-N',N'-디에틸아미노에틸)(메타)아크릴아미드 등의 아미노알킬기 함유 불포화 아미드류;
- [0059] 4-아미노스티렌, 4-N-메틸아미노스티렌, 4-N-에틸아미노스티렌, 4-N,N-디메틸아미노스티렌, 4-N,N-디에틸아미노스티렌 등의 아미노기 함유 방향족 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0060] 이러한 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체 중, 아미노알킬기 함유 불포화 카르복실산에스테르류가 바람직하고, 특히 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-N-에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트 등이 바람직하다.
- [0061] 상기 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0062] 또한, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면
- [0063] (메타)아크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 에타크릴산, 신남산, 숙신산 모노 [2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노 [2-(메타)아크릴로일옥시에틸], ω -카르복시폴리카프로락톤 모노(메타)아크릴레이트 등의 모노카르복실산류;
- [0064] 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 메사콘산 등의 디카르복실산 (무수물)류;
- [0065] 3가 이상의 다가 카르복실산 (무수물)류

- [0066] 등을 들 수 있다.
- [0067] 이러한 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 중, (메타)아크릴산, 숙신산 모노 [2-(메타)아크릴로일옥시 에틸], ω -카르복시폴리카프로락톤 모노(메타)아크릴레이트 등이 바람직하다.
- [0068] 상기 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0069] 또한, N-위치 치환 말레이미드로서는, 예를 들면 N-페닐말레이미드, N-o-히드록시페닐말레이미드, N-m-히드록시페닐말레이미드, N-p-히드록시페닐말레이미드, N-o-메틸페닐말레이미드, N-m-메틸페닐말레이미드, N-p-메틸페닐말레이미드, N-o-메톡시페닐말레이미드, N-m-메톡시페닐말레이미드, N-p-메톡시페닐말레이미드 등의 N-위치 아릴 치환 말레이미드 이외, N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0070] 이러한 N-위치 치환 말레이미드 중, N-페닐말레이미드, N-p-히드록시페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등이 바람직하다.
- [0071] 상기 N-위치 치환 말레이미드는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0072] 또한, 거대 단량체에서의 중합체 분자쇄로서는, 예를 들면 폴리스티렌, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트 /2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 공중합체, 폴리카프로락톤, 폴리옥시에틸렌, 폴리실록산 등의 분자쇄를 들 수 있다.
- [0073] 거대 단량체는, 예를 들면 상기 중합체 분자쇄의 한쪽 말단에 적당한 관능기를 갖는 전구 중합체와, 상기 관능기와 반응할 수 있는 상보적 관능기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 반응시킴으로써 합성할 수 있다.
- [0074] 상기 관능기를 갖는 전구 중합체는, 예를 들면 리빙 음이온 중합, 리빙 양이온 중합, 리빙 중합체의 말단 변성 반응, 텔레켈릭 중합체의 합성 등에 의해 얻을 수 있고, 또한 말단 관능기를 갖는 중부가계 수지 또는 중축합계 수지를 상기 전구 중합체로서 사용할 수도 있다.
- [0075] 또한, 상기 상보적 관능기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산, 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산의 산염화물, 아미노알킬에스테르, 히드록시알킬에스테르, 글리시딜에스테르 등의 유도체, 또는 p-아미노스티렌, 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등을 전구 중합체 중 관능기의 종류에 따라서 적절하게 선정하여 사용할 수 있다.
- [0076] 본 발명에서의 거대 단량체로서는, 폴리메틸메타크릴레이트 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합, 바람직하게는 (메타)아크릴로일기를 갖는 거대 단량체(이하, 「폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체」라고 함), 메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체 분자쇄의 한쪽 말단에 에틸렌성 불포화 결합, 바람직하게는 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 거대 단량체(이하, 「폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체」라고 함) 등이 요구된다.
- [0077] 상기 거대 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 그 밖의 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면
- [0079] 스티렌, α -메틸스티렌, o-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, p-비닐톨루엔, p-클로로스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, 인텐, p-비닐벤질메틸에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등의 방향족 비닐 화합물;
- [0080] 인텐, 1-메틸인텐 등의 인텐 (유도체)류;
- [0081] 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, i-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, i-부틸(메타)아크릴레이트, sec-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메타)아크릴레이트 등의 그 밖의 불포화 카르복실산에스테르류;
- [0082] 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복실산글리시딜에스테르류; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 벤조산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르류;

- [0083] 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 알릴글리시딜에테르, 메타릴글리시딜에테르 등의 불포화 에테르류;
- [0084] (메타)아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 시안화 비닐리텐 등의 시안화 비닐 화합물;
- [0085] (메타)아크릴아미드, α -클로로아크릴아미드, N-2-히드록시에틸(메타)아크릴아미드 등의 그 밖의 불포화 아미드 류;
- [0086] 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 지방족 공액 디엔류 등을 들 수 있다.
- [0087] 이러한 그 밖의 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체 중 스티렌, 메틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메타)아크릴레이트 등이 바람직하다.
- [0088] 상기 그 밖의 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0089] 본 발명에 있어서, 바람직한 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I)의 구체예로서는,
- [0090] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0091] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0092] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0093] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/ ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트/N-페닐말레이미드/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0094] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트 공중합체/메타크릴산/N-페닐말레이미드 /스티렌/벤질메타크릴레이트/글리세롤 모노메타크릴레이트
- [0095] 등을 들 수 있다.
- [0096] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I)에 있어서, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 안료 분산성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 얻어지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우려가 있다.
- [0097] 또한, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 카르복실기를 갖는 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 얻어지는 감방사전성 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 알칼리 현상액에 의한 현상시에 형성된 화소의 기관으로부터 탈락 또는 화소 표면의 막 거침을 초래하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0098] 또한, N-위치 치환 말레이미드의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, N-위치 치환 말레이미드의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 얻어지는 화소의 내열성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 얻어지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우려가 있다.
- [0099] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I)의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고 함)은 통상 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 2,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다.
- [0100] 상기한 바와 같은 각 단량체의 공중합 비율 및 Mw를 갖는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I)은, 안료 분산능이 높고, 알칼리 현상액에 대하여 뛰어난 용해성을 가짐과 동시에, 이로부터 얻어지는 경화물의 여러 물성도 우수하여, 상기 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I)을 사용한 감방사전성 조성물은, 알칼리 현상액에 의한 현상 후에 미용해물이 잔존하는 경우가 매우 적고, 기관상의 화소를 형성하는 부분 이외의 영역에서의 바탕 오염, 막 잔여물 등이 발생하기 어려우며, 또한 상기 조성물로부터 얻어지는 화소는, 알칼리 현상액에 과잉으로 용해되지 않고, 기관에 대하여 우수한 밀착성을 가지며 기관으로부터 탈락할 우려도 없어진다.
- [0101] 또한, 바람직한 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II)의 구체예로서는,

- [0102] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/벤질아크릴레이트 공중합체,
- [0103] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/벤질아크릴레이트 공중합체,
- [0104] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/메틸아크릴레이트 공중합체,
- [0105] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/메틸아크릴레이트 공중합체,
- [0106] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0107] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0108] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/메틸메타아크릴레이트 공중합체,
- [0109] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/메틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0110] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0111] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/메타크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0112] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/아크릴산/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0113] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/아크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0114] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/아크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0115] 2-N,N-디에틸아미노에틸아크릴레이트/아크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체
- [0116] 등을 들 수 있다.
- [0117] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II)에 있어서, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 안료 분산성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 얻어지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우려가 있다.
- [0118] 또한, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 얻어지는 감방사선성 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 알칼리 현상액에 의한 현상시, 형성된 화소의 기관으로부터의 탈락 또는 화소 표면의 막 거칠을 초래하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0119] 또한, 거대 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 거대 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 안료 분산성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 얻어지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우려가 있다.

- [0120] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II)의 Mw는 통상 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 2,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다.
- [0121] 상기한 것과 같은 각 단량체의 공중합 비율 및 Mw를 갖는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II)는, 안료 분산 능이 높고, 알칼리 현상액에 대하여 뛰어난 용해성을 가짐과 동시에, 이로부터 얻어지는 경화물의 여러 물성도 우수하여, 상기 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II)를 사용한 감방사전성 조성물은, 알칼리 현상액에 의한 현상 후에 미용해물이 잔존하는 경우가 극히 적고, 기관상의 화소를 형성하는 부분 이외의 영역에서의 바탕 오염, 막 잔여물 등이 발생하기 어려우며, 또한 상기 조성물로부터 얻어지는 화소는, 알칼리 현상액에 지나치게 용해하지 않고, 기관에 대하여 우수한 밀착성을 가지며, 기관으로부터 탈락할 우려도 없어진다.
- [0122] 또한, 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)의 구체예로서는,
- [0123] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0124] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0125] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0126] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0127] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0128] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0129] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0130] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0131] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0132] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/폴리 메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0133] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0134] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/폴리 메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체
- [0135] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/ ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0136] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/ ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체
- [0137] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/ ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0138] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/ ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/페닐메타크릴레이트 공중합체

- [0139] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/글리세롤 모노메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0140] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/글리세롤 모노메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0141] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/스티렌/글리세롤 모노메타크릴레이트/페닐메타크릴레이트 공중합체,
- [0142] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/글리세롤 모노메타크릴레이트/페닐메타크릴레이트 공중합체
- [0143] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0144] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트/페닐 메타크릴레이트 공중합체,
- [0145] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/폴리 (메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/ 벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0146] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/ ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트/N-페닐말레이 미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량 체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0147] 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸 메타크릴레이트) 거대 단량체/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트/글리세롤 모노메 타크릴레이트 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0148] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)에 있어서, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통 상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체 의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 안료 분산성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 얻어 지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우 려가 있다.
- [0149] 또한, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내 지 40 중량%이다. 이 경우, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 얻어지는 감 방사선성 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 알칼리 현상액에 의한 현상시에, 형성된 화소의 기관으로부터의 탈락 또는 화소 표면의 막 거침을 초래하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0150] 또한, N-위치 치환 말레이미드의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, N-위치 치환 말레이미드의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 얻어지는 화소의 내열성이 저하되는 경 향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 얻어지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또 는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우려가 있다.
- [0151] 또한, 거대 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 거대 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 안료 분산성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과 하면, 얻어지는 공중합체의 알칼리 가용성이 저하되어, 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 잔사나 바탕 오염을 발생할 우려가 있다.
- [0152] 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)의 Mw는 통상 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 2,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다.
- [0153] 상기한 것과 같은 각 단량체의 공중합 비율 및 Mw를 갖는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)는, 안료 분산 능이 높고, 알칼리 현상액에 대하여 우수한 용해성을 가짐과 동시에, 이로부터 얻어지는 경화물의 여러 물성도 우수하여, 상기 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)를 사용한 감방사선성 조성물은, 알칼리 현상액에 의한

현상 후에 미용해물이 잔존하는 경우가 매우 적고, 기관상의 화소를 형성하는 부분 이외의 영역에서의 바탕 오염, 막 잔여물 등이 발생하기 어려우며, 또한 상기 조성물로부터 얻어지는 화소는, 알칼리 현상액에 지나치게 용해하지 않으며 기관에 대하여 우수한 밀착성을 가지고, 기관으로부터 탈락할 우려도 없어진다.

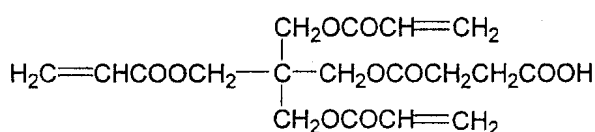
- [0154] 본 발명에서의 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지로서는, 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II), 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)이 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는 이들의 거대 단량체가, 폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체 및 폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체의 군에서 선택되는 1종 이상인 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II) 및 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)이다.
- [0155] 본 발명에 있어서, 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0156] 또한, 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I) 내지 (III) 이외의 알칼리 가용성 수지(이하, 「다른 알칼리 가용성 수지」라고 함)로서는, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체(이하, 「알칼리 가용성 수지(i)」라고 함)가 바람직하다.
- [0157] 바람직한 알칼리 가용성 수지(i)의 구체예로서는,
- [0158] 아크릴산/벤질아크릴레이트 공중합체,
- [0159] 아크릴산/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0160] 아크릴산/메틸아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0161] 아크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0162] 아크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0163] 아크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0164] 메타크릴산/벤질아크릴레이트 공중합체,
- [0165] 메타크릴산/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0166] 메타크릴산/메틸아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0167] 메타크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체,
- [0168] 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0169] 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체
- [0170] 아크릴산/벤질아크릴레이트/2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체,
- [0171] 아크릴산/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체,
- [0172] 아크릴산/벤질아크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0173] 아크릴산/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0174] 아크릴산/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0175] 아크릴산/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0176] 메타크릴산/벤질아크릴레이트/2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체,
- [0177] 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체,
- [0178] 메타크릴산/벤질아크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0179] 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸아크릴레이트 공중합체,
- [0180] 메타크릴산/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0181] 메타크릴산/N-페닐말레이미드/벤질메타아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0182] 아크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴아크릴레이트 공중합체,

- [0183] 아크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴아크릴레이트 공중합체,
- [0184] 아크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴메타크릴레이트 공중합체,
- [0185] 아크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴메타크릴레이트 공중합체,
- [0186] 메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴아크릴레이트 공중합체,
- [0187] 메타크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴아크릴레이트 공중합체,
- [0188] 메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴메타크릴레이트 공중합체,
- [0189] 메타크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/스티렌/알릴메타크릴레이트 공중합체,
- [0190] 아크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0191] 아크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0192] 아크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0193] 아크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0194] 메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0195] 메타크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0196] 메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0197] 메타크릴산/숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0198] 아크릴산/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/글리세롤 모노아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0199] 아크릴산/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/글리세롤 모노아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0200] 아크릴산/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/글리세롤 모노메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0201] 아크릴산/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/글리세롤 모노메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0202] 메타크릴산/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/글리세롤 모노아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0203] 메타크릴산/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/글리세롤 모노아크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0204] 메타크릴산/N-페닐말레이미드/벤질아크릴레이트/글리세롤 모노메타크릴레이트/스티렌 공중합체,
- [0205] 메타크릴산/N-페닐말레이미드/벤질메타크릴레이트/글리세롤 모노메타크릴레이트/스티렌 공중합체
- [0206] 등을 들 수 있다.
- [0207] 알칼리 가용성 수지(i)에 있어서, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면, 얻어지는 감방사선성 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있고, 한편 50 중량%를 초과하면, 알칼리 현상액에 의한 현상시에, 형성된 화소의 기관으로부터의 탈락 또는 화소 표면의 막 거침을 초래하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0208] 알칼리 가용성 수지(i)의 Mw는 통상 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 2,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다.
- [0209] 본 발명에 있어서, 다른 알칼리 가용성 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0210] 본 발명에서의 다른 알칼리 가용성 수지의 사용 비율은, 알칼리 가용성 수지 전체에 대하여 바람직하게는 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하이다.
- [0211] 본 발명에서의 알칼리 가용성 수지의 합계 사용량은, (A) 성분 100 중량부에 대하여 통상 30 내지 500 중량부, 바람직하게는 50 내지 300 중량부이다. 본 발명에서는 (B) 성분을 이 범위의 양으로 사용함으로써 기관 및 차광층에 대한 밀착성, 현상성 등이 우수한 감방사선성 조성물을 얻을 수 있다.
- [0212] 본 발명에 있어서, 안료는 미리 (B) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지를 함유하는 알칼리 가용성 수지의 일부

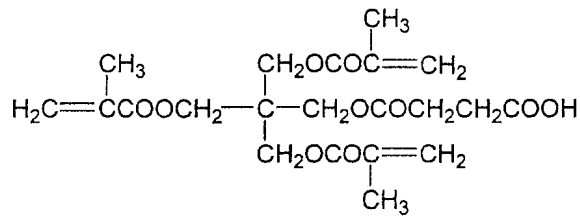
또는 전부를 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해시킨 용액 중에 분산되어 있지만, 본 발명에서의 (B) 성분의 사용 형태를 보다 구체적으로 나타내면, 다음과 같다.

- [0213] ① 감방사선성 조성물을 구성하는 알칼리 가용성 수지의 일부를 안료 분산시에 사용하고, 나머지를 감방사선성 조성물의 제조시에 사용하는 형태:
- [0214] 이 형태에서는, 안료 분산시에 사용되는 알칼리 가용성 수지가 (가) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지만으로 이루어지는 경우 또는 (나) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지와 다른 알칼리 가용성 수지와의 혼합물인 경우가 있고, (나)의 경우에서의 다른 알칼리 가용성 수지의 사용 비율은, 바람직하게는 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하이다. 또한, 감방사선성 조성물의 제조시에 사용되는 알칼리 가용성 수지에 대해서는, (가) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지 단독인 경우, (나) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지와 다른 알칼리 가용성 수지와의 혼합물인 경우 또는 (다) 다른 알칼리 가용성 수지 단독인 경우가 있고, (나) 경우에서의 다른 알칼리 가용성 수지의 사용 비율은, 바람직하게는 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하이다.
- [0215] ② 감방사선성 조성물을 구성하는 알칼리 가용성 수지 전부를 안료 분산시에 사용하는 형태:
- [0216] 이 형태에서는, 알칼리 가용성 수지가 (가) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지만으로 이루어지는 경우 또는 (나) 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지와 다른 알칼리 가용성 수지와의 혼합물인 경우가 있고, (나)의 경우에서의 다른 알칼리 가용성 수지의 사용 비율은, 바람직하게는 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하이다.
- [0217] (C) 다관능성 단량체
- [0218] 본 발명에서의 다관능성 단량체는 2개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 단량체이고, 그 예로서는
- [0219] 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜의 디(메타)아크릴레이트류;
- [0220] 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜의 디(메타)아크릴레이트류;
- [0221] 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 3가 이상의 다가 알코올의 폴리(메타)아크릴레이트류 또는 이들의 디카르복실산 변성물;
- [0222] 폴리에스테르, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 알키드 수지, 실리콘 수지, 스피란 수지 등의 올리고 (메타)아크릴레이트류;
- [0223] 양쪽 말단 히드록시기인 폴리-1,3-부타디엔, 양쪽 말단 히드록시기인 폴리이소프렌, 양쪽 말단 히드록시기인 폴리카프로락톤 등의 양쪽 말단 히드록실화 중합체의 디(메타)아크릴레이트류 이외,
- [0224] 트리스 [2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 포스페이트
- [0225] 등을 들 수 있다.
- [0226] 이러한 다관능성 단량체 중 3가 이상의 다가 알코올의 폴리(메타)아크릴레이트류 또는 이들의 디카르복실산 변성물이 바람직하고, 구체적으로는 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사메타크릴레이트, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 등이 바람직하고, 특히 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트가, 화소 강도가 높고, 화소의 표면 평활성이 우수하며, 미노광부의 기관상 및 차광층상에 바탕 오염, 막 잔여물 등을 발생하기 어렵다는 점에서 바람직하다.

화학식 1



화학식 2



[0228]

[0229]

[0230]

[0231]

[0232]

[0233]

[0234]

[0235]

[0236]

[0237]

[0238]

[0239]

[0240]

[0241]

[0242]

상기 다관능성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 있어서는, 경우에 따라 상기 다관능성 단량체와 같이 단관능성 단량체를 병용할 수도 있다.

이러한 단관능성 단량체의 구체예로서는, 상기 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I) 내지 (III)에 대하여 예시한 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체, N 위치-치환 말레이미드 또는 그 밖의 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체 이외, 상품명으로 M-5300, M-5400(상품명, 도아 고세이(주) 제조) 등을 들 수 있다.

이러한 단관능성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

단관능성 단량체의 사용 비율은, 다관능성 단량체와 단관능성 단량체의 합계에 대하여 통상 90 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하이다. 이 경우, 단관능성 단량체의 사용 비율이 90 중량%를 초과하면, 얻어지는 화소의 강도 및 표면 평활성이 불충분하게 될 우려가 있다.

본 발명에서의 다관능성 단량체와 단관능성 단량체와의 합계 사용량은, (B) 성분 100 중량부에 대하여 통상 5 내지 500 중량부, 바람직하게는 20 내지 300 중량부이다. 이 경우, 상기 합계 사용량이 5 중량부 미만이면, 화소 강도 및 표면 평활성이 저하되는 경향이 있고, 한편 500 중량부를 초과하면, 예를 들면 알칼리 현상성이 저하되거나, 미노광부의 기판상 또는 차광층상에 바탕 오염, 막 잔여물 등이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다.

(D) 광중합 개시제

본 발명에서의 광중합 개시제란, 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X 선 등의 노광에 의해 분해 또는 결합의 개열(開裂)을 일으켜 라디칼, 양이온, 음이온 등의 상기 (C) 다관능성 단량체의 중합을 개시할 수 있는 활성종을 발생하는 화합물을 의미한다.

이러한 광중합 개시제로서는, 비이미다졸계 화합물, 벤조인계 화합물, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, α-디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 크산톤계 화합물, 트리아진계 화합물 등을 들 수 있다.

상기 비이미다졸계 화합물의 구체예로서는, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등을 들 수 있다.

이들 비이미다졸계 화합물은 용제에 대한 용해성이 우수하고, 미용해물, 석출물 등의 이물을 발생하지 않고, 또한 감도가 높으며 적은 에너지량의 노광에 의해 경화 반응을 충분히 진행시킴과 동시에, 콘트라스트가 높고, 미노광부에서 경화 반응이 발생하지 않기 때문에, 노광 후의 도막은 현상액에 대하여 불용성인 경화 부분과 현상액에 대하여 높은 용해성을 가지는 미경화 부분이 명확하게 구분되고, 이에 의해 언더 컷이 없는 화소 패턴이 소정의 서열에 따라 배치된 고정밀 화소 어레이를 형성할 수 있다.

또한, 상기 벤조인계 화합물의 구체예로서는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인 i-프로필에테르, 벤조인 i-부틸에테르, 메틸-2-벤조일벤조에이트 등을 들 수 있다.

또한, 상기 아세토페논계 화합물의 구체예로서는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤, 2,2-디메톡시아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-1-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 등을 들 수 있다.

또한, 상기 벤조페논계 화합물의 구체예로서는 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조

폐는 등을 들 수 있다.

[0243] 또한, 상기 α -디케톤계 화합물의 구체예로서는 디아세틸, 디벤조일, 메틸벤조일포르메이트 등을 들 수 있다.

[0244] 또한, 상기 다핵 퀴논계 화합물의 구체예로서는 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논 등을 들 수 있다.

[0245] 또한, 상기 크산톤계 화합물의 구체예로서는 크산톤, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0246] 또한, 상기 트리아진계 화합물의 구체예로서는 1,3,5-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(2-클로로페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(2-메톡시페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(4-메톡시페닐)-s-트리아진, 2-(2-푸틸에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-브로모-4-메틸페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-티오펜에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0247] 상기 광중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0248] 본 발명에서의 광중합 개시제의 사용량은, (C) 다관능성 단량체와 경우에 따라 사용되는 다관능성 단량체의 합계 100 중량부에 대하여, 통상 0.01 내지 200 중량부, 바람직하게는 1 내지 120 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 중량부이다. 이 경우, 광중합 개시제의 사용량이 0.01 중량부 미만이면, 노광에 의한 경화가 불충분해지고, 화소 패턴이 소정의 서열에 따라 배치된 화소 어레이를 얻기가 곤란해질 우려가 있으며, 한편 200 중량부를 초과하면, 형성된 화소가 현상시에 기관으로부터 탈락되기 쉬워지고, 또한 미노광부의 기관상 또는 차광층상에 바탕 오염, 막 잔여물 등을 발생하기 쉬워진다.

[0249] 또한, 본 발명에서는 상기 광중합 개시제와 같이 필요에 따라서 증감제, 경화 촉진제 및 고분자 광가교·증감제 등의 1종 이상을 병용할 수도 있다.

[0250] (E) 용매

[0251] 본 발명에서의 용매는, 감방사선성 조성물을 구성하는 상기 (A) 내지 (D) 성분 및 후술하는 첨가제 성분을 분산 또는 용해시키고, 또한 이들 성분과 반응하지 않고 적당한 휘발성을 갖는 것이라면, 특별히 한정되지 않지만, 그 예로서는

[0252] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류;

[0253] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;

[0254] 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 다른 에테르류;

[0255] 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류;

[0256] 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸 등의 락트산알킬에스테르류;

[0257] 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산에틸,

부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 2-옥소부탄산에틸 등의 다른 에스테르류;

[0258] 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류;

[0259] N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류

[0260] 등을 들 수 있다.

[0261] 이러한 용매 중 용해성, 안료 분산성, 도포성 등의 관점에서 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 2-히드록시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산에틸 등이 바람직하다.

[0262] 상기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0263] 또한, 상기 용매와 같이, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디에틸, 말레산디에틸, γ -부티로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트 등의 고비점 용매를 병용할 수도 있다.

[0264] 이러한 고비점 용매 중 γ -부티로락톤 등이 바람직하다.

[0265] 상기 고비점 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0266] 본 발명에서의 용매 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 감방사선성 조성물의 도포성, 안정성 등의 관점에서, 상기 조성물의 용매를 제외한 각 성분의 합계 농도가 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이 되는 양이 바람직하다.

[0267] 첨가제

[0268] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물은 필요에 따라서 여러 가지 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0269] 상기 첨가제로는, 컬러 필터용 감방사선성 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 보다 개선하고, 또한 현상 후 미용해물의 잔존을 보다 억제하는 작용을 나타내는 유기산을 들 수 있다.

[0270] 이러한 유기산으로는, 분자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 지방족 카르복실산 또는 페닐기 함유 카르복실산이 바람직하다.

[0271] 상기 지방족 카르복실산으로는, 예를 들면

[0272] 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프로산, 디에틸아세트산, 에난트산, 카프릴산 등의 모노카르복실산류;

[0273] 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시클로헥산디카르복실산, 이타콘산, 시트라콘산, 말레산, 푸마르산, 메사콘산 등의 디카르복실산류;

[0274] 트리카르바릴산, 아코니트산, 캄포산 등의 트리카르복실산류를 들 수 있다.

[0275] 또한, 상기 페닐기 함유 카르복실산으로는, 카르복실기가 직접 페닐기에 결합된 방향족 카르복실산, 또는 카르복실기가 탄소쇄를 통해 페닐기에 결합된 카르복실산 등을 들 수 있고, 이들의 예로서는

[0276] 벤조산, 톨루산, 쿠민산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등의 방향족 모노카르복실산류;

[0277] 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산류;

[0278] 트리멜리트산, 트리메신산, 멜로판산, 피로멜리트산 등의 3개 이상의 방향족 폴리카르복실산류, 및

[0279] 페닐아세트산, 히드로아트로프산, 히드로신남산, 만델산, 페닐숙신산, 아트로프산, 신남산, 신나밀리덴산, 쿠마르산, 운벨산 등을 들 수 있다.

[0280] 이들 유기산 중 말론산, 아디프산, 이타콘산, 시트라콘산, 푸마르산, 메사콘산, 프탈산 등의 지방족 디카르복실

산 및 방향족 디카르복실산류가, 알칼리 용해성, 후술하는 용매에 대한 용해성, 미노광부의 기관상 또는 차광층 상에서의 바탕 오염이나 막 잔여물 방지 등의 관점에서 바람직하다.

[0281] 상기 유기산은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0282] 유기산의 사용량은, 감방사선성 조성물 전체에 대하여 통상 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하이다. 이 경우, 유기산의 사용량이 10 중량%를 초과하면, 형성된 화소의 기관에 대한 밀착성이 저하되는 경향이 있다.

[0283] 또한, 상기 유기산 이외 첨가제의 구체예로서는,

[0284] 구리 프탈로시아닌 유도체 등의 청색 안료 유도체, 및 황색 안료 유도체 등의 분산 보조제;

[0285] 유리, 알루미늄 등 충전제;

[0286] 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 폴리(플루오로알킬아크릴레이트)류 등의 고분자 화합물;

[0287] 비이온계, 양이온계, 음이온계 등의 계면 활성제;

[0288] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시 독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란 등의 밀착 촉진제;

[0289] 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸페놀 등의 산화 방지제;

[0290] 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논류 등의 자외선 흡수제;

[0291] 폴리아크릴산나트륨 등의 응집 방지제;

[0292] 에폭시 화합물, 멜라민 화합물, 비스아지드 화합물 등의 열가교제

[0293] 등을 들 수 있다.

[0294] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물은, 상기 과제로서 열거되었던 화소의 표면 평활성, 밀착성 및 현상성을 본질적으로 해결할 수 있는 것이다.

[0295] 화소의 표면 평활성은, 하기 수학적 식 1로 정의되는 Ra값에 의해 평가할 수 있다.

수학적 식 1

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx$$

[0296] 단, Ra는 화소의 중심선에 따른 평균 조도(Å), L은 측정 길이, y는 화소의 중심선으로부터 조도 곡선까지의 거리(Å), x는 측정 길이 방향에서의 위치 좌표이다.

[0297] Ra값의 상한은, 종래에는 50 Å 정도로 충분했었지만, 현재는 30 Å 이하가 요망되고 있다.

[0298] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물을 사용함으로써, 화소의 Ra값을 통상 30 Å 이하, 바람직하게는 20 Å 이하로 할 수 있게 되고, ① 화소와 액정과 접촉 면적이 커짐에 따른 착색층으로부터 액정으로 불순물이 스며드는 것, ② 화소 표면의 거칠기에 의한 액정 배향 불량 등의 악영향 등을 매우 적절하게 억제할 수 있고, 베 이킹 흔적 또는 표시 얼룩 등의 표시 불량을 발생시키지 않고, 매우 고품질의 컬러 액정 표시 소자 등을 얻을 수 있다.

[0299] <컬러 필터용 감방사선성 조성물의 제조 방법>

[0300] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물은, 상술한 바와 같이 (A) 안료를 미리 (B) 아미노기 함유 알칼리 가 용성 수지를 함유하는 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부가 (E) 용매의 일부 또는 전부에 용해된 용액 중에 분산시키고, 얻어진 안료 분산액을 (C) 다관능성 단량체 및 (D) 광중합 개시제와 함께, 필요에 따라서 (B) 알칼

리 가용성 수지의 나머지 및 (E) 용매의 나머지를 첨가하여 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0302] 안료 분산 공정 후, 각 성분의 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 통상적인 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0303] <컬러 필터의 형성 방법>

[0304] 다음으로, 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물을 사용하여, 컬러 필터를 형성하는 방법에 대하여 설명한다.

[0305] 기관의 표면에, 필요에 따라서 화소를 형성하는 부분을 구획하도록 차광층을 형성하고, 이 기관상에, 예를 들면 적색 안료가 분산된 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 도포한 후, 프리베이킹을 행하여 용제를 증발시켜 도막을 형성한다. 계속해서, 이 도막에 포토마스크를 통해 방사선을 노광한 후, 알칼리 현상액을 사용하여 현상하고, 도막의 미노광부를 용해 제거하여, 그 후 포스트베이킹함으로써 적색 화소 패턴이 소정의 배열로 배치된 화소 어레이를 형성한다.

[0306] 또한, 녹색 또는 청색 안료가 분산된 각 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 사용하여, 상기와 같이 각 액형 조성물의 도포, 프리베이킹, 노광 및 현상을 행하고, 그 후 포스트베이킹을 행하여 녹색 화소 어레이 및 청색 화소 어레이를 동일 기관상에 형성함으로써 적색, 녹색 및 청색 3원색의 화소 어레이가 기관상에 배치된 컬러 필터를 얻는다. 단, 컬러 필터를 형성할 때, 각 색의 화소 패턴의 형성 순서는 상기에 한정되지 않는다.

[0307] 컬러 필터를 형성할 때 사용되는 기관으로서, 예를 들면 유리, 실리콘, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이러한 기관에는, 목적에 따라서 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 적절한 전처리를 실시해 둘 수도 있다.

[0308] 방사선성 조성물의 액형 조성물을 기관에 도포할 때, 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포법을 사용할 수 있다.

[0309] 도포 두께는, 건조 후의 막 두께로서 통상 0.1 내지 10 μm , 바람직하게는 0.2 내지 5.0 μm , 특히 바람직하게는 0.2 내지 3.0 μm 이다.

[0310] 컬러 필터를 제조할 때 사용되는 방사선으로는, 예를 들면 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 사용할 수 있지만, 파장이 190 내지 450 nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하다.

[0311] 방사선의 노광량은 바람직하게는 10 내지 10,000 J/m^2 이다.

[0312] 또한, 상기 알칼리 현상액으로는, 예를 들면 탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 테트라메틸암모늄히드록사이드, 콜린, 1,8-디아자비스클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비스클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 수용액이 바람직하다.

[0313] 상기 알칼리 현상액에는, 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제 및 계면 활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다. 또한, 알칼리 현상 후에는 통상적으로 물로 세정한다.

[0314] 현상 처리법으로는, 샤워 현상법, 스프레이 현상법, 디프(침지) 현상법, 패들(paddle) 현상법 등을 적용할 수 있고, 현상 조건은 상온에서 5 내지 300 초가 바람직하다.

[0315] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물로부터 형성된 컬러 필터는, 예를 들면 투과형 또는 반사형의 컬러 액정 표시 소자, 컬러 촬상관 소자, 컬러 센서 등에 매우 유용하고, 또한 컬러 액정 표시 소자의 경우, 박막 트랜지스터(TFT) 방식컬러 액정 표시 장치의 구동용 기관상에 화소를 형성하기 위해서도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0316] <발명의 실시 형태>

[0317] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물은 상기 (A), (B), (C), (D) 및 (E) 성분을 함유하고, 또한 (A) 성분이 미리 (B) 성분의 일부 또는 전부를 (E) 성분의 일부 또는 전부에 용해시킨 용액 중에 분산되어 있지만, 본 발명에서의 바람직한 조성물은 하기 (가) 내지 (라)와 같다.

[0318] (가) (B) 성분이 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(I), 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II) 및 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)의 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 컬러 필터용 감방사선성 조성물.

[0319] (나) (B) 성분을 구성하는 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(II) 및 아미노기 함유 알칼리 가용성 수지(III)에

서의 거대 단량체가 폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체 및 폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체의 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 알칼리 가용성 공중합체인 상기 (가)의 컬러 필터용 감방사선성 조성물.

- [0320] (다) (C) 성분이 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 상기 (가) 또는 (나)의 컬러 필터용 감방사선성 조성물.
- [0321] (라) (A) 성분이 유기 안료 및(또는) 카본 블랙인 상기 (가), (나) 또는 (다)의 컬러 필터용 감방사선성 조성물.
- [0322] 본 발명에서의 바람직한 컬러 필터는,
- [0323] (마) 상기 (가) 내지 (라) 중 어느 하나의 컬러 필터용 감방사선성 조성물로 형성된 컬러 필터
- [0324] 를 포함하고, 본 발명에서의 보다 바람직한 컬러 필터는,
- [0325] (바) 상기 (가) 내지 (라) 중 어느 하나의 컬러 필터용 감방사선성 조성물로 형성되고, 화소의 Ra값이 30 Å 이하인 컬러 필터
- [0326] 를 포함한다.
- [0327] 본 발명에서의 바람직한 컬러 액정 표시 소자는,
- [0328] (사) 상기 (마) 또는 (바)의 컬러 필터를 구비하는 컬러 액정 표시 소자
- [0329] 를 포함한다.
- [0330] <실시예>
- [0331] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다.
- [0332] <실시예 1>
- [0333] (A) 성분으로서 C.I.피그먼트 그린 36을 60 중량부 및 C.I.피그먼트 옐로우 150을 30 중량부, (B) 성분으로서 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체(공중합 중량비=15/15/10/45/15, Mw=10,000) 90 중량부, (E) 성분으로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200 중량부의 혼합물을 비드 밀로 처리하여 안료를 분산시켜, 안료 분산액을 제조하였다. 이 안료 분산액의 제조시에 비드의 충전율을 60 용량%, 혼합물의 충전율을 밀 용량의 40 %, 분산 시간을 3 시간으로 하였다.
- [0334] 계속해서, 얻어진 안료 분산액을 (C) 성분으로 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 60 중량부, (D) 성분으로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 50 중량부, (E) 성분으로 3-에톡시프로피온산에틸 1,500 중량부와 혼합하여, 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조하였다.
- [0335] 계속해서, 상기 액형 조성물을, 표면에 나트륨 이온의 용출을 방지하는 SiO₂막이 형성된 소다 유리 기판 표면에 스핀 코팅을 이용하여 도포한 후, 80 ℃에서 10 분간 프리베이킹을 행하고, 막두께 2.0 μm의 도막을 형성하였다. 그 후, 이 기판을 실온으로 냉각시킨 후, 고압 수은 램프를 이용하여 포토마스크(1L3S의 라인·앤드·스페이스 패턴)을 통해 도막에 365 nm, 405 nm 및 436 nm의 각 파장을 포함하는 자외선을 1,000 J/m²의 노광량으로 노광하였다. 그 후, 이 기판을 23 ℃의 0.04 중량% 수산화칼륨 수용액에 1 분간 침지시키고 현상한 후, 초순수로 세정하여 공기로 건조시켰다. 그 후, 230 ℃의 크린 오븐내에서 30 분간 포스트베이킹을 행하여, 기판상에 녹색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.
- [0336] 얻어진 기판을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 10 μm 이상의 패턴은 모두 기판에 밀착되어 있고, 미노광부의 기판상에 잔사가 확인되지 않았다. 또한, 이 기판을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기판상에 바탕 오염도 확인되지 않았다. 또한, 화소의 Ra값은 22 Å이고, 표면 평활성이 매우 우수하였다. 또한, 이 기판의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트레이(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 10 회 문지른 바, 트레이가 녹색으로 착색되지 않았다.

- [0337] <실시예 2>
- [0338] 실시예 1에 있어서, (A) 성분으로 C.I.피그먼트 블루 15:6을 90 중량부, (B) 성분으로 2-N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체(공중합 중량비=20/10/20/15/20/15, Mw=15,000) 90 중량부, (E) 성분으로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200 중량부의 혼합물을 실시예 1과 동일하게 비드 밀로 처리하여 안료를 분산시킴으로써 안료 분산액을 제조한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조하고, 기관상에 청색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.
- [0339] 얻어진 기관을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 10 μm 이상의 패턴은 모두 기관에 밀착되어 있고, 미노광부의 기관상에 잔사가 확인되지 않았다. 또한, 이 기관을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기관상에 바탕 오염도 확인되지 않았다. 또한, 화소의 Ra값은 20 Å이고, 표면 평활성이 매우 우수하였다. 또한, 이 기관의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트레시(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 10 회 문지른 바, 트레시가 녹색으로 착색되지 않았다.
- [0340] <실시예 3>
- [0341] 실시예 1에 있어서, (A) 성분으로 C.I.피그먼트 레드 177를 100 중량부, (B) 성분으로 2-N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/글리세롤 모노메타크릴레이트/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체(공중합 중량비=20/15/20/10/15/20, Mw=28,000) 90 중량부, (E) 성분으로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200 중량부의 혼합물을 실시예 1과 동일하게 비드 밀로 처리하여 안료를 분산시킴으로써 안료 분산액을 제조한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조하고, 기관상에 적색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.
- [0342] 얻어진 기관을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 10 μm 이상의 패턴은 모두 기관에 밀착되어 있고, 미노광부의 기관상에 잔사가 확인되지 않았다. 또한, 이 기관을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기관상에 바탕 오염도 확인되지 않았다. 또한, 화소의 Ra값은 23 Å이고, 표면 평활성이 매우 우수하였다. 또한, 이 기관의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트레시(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 10 회 문지른 바, 트레시가 녹색으로 착색되지 않았다.
- [0343] <실시예 4>
- [0344] 실시예 1에서, (A) 성분으로 C.I.피그먼트 블루 15:6을 90 중량부, (B) 성분으로 2-N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트/메타크릴산/N-페닐말레이미드/폴리(메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트) 거대 단량체/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체(공중합 중량비=20/20/20/10/10/10/10, Mw=17,000) 90 중량부, (E) 성분으로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200 중량부의 혼합물을 실시예 1과 동일하게 비드 밀로 처리하여 안료를 분산시킴으로써 안료 분산액을 제조한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조하고, 기관상에 적색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.
- [0345] 얻어진 기관을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 10 μm 이상의 패턴은 모두 기관에 밀착되어 있고, 미노광부의 기관상에 잔사가 확인되지 않았다. 또한, 이 기관을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기관상에 바탕 오염도 확인되지 않았다. 또한, 화소의 Ra값은 19 Å이고, 표면 평활성이 매우 우수하였다. 또한, 이 기관의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트레시(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 10 회 문지른 바, 트레시가 녹색으로 착색되지 않았다.
- [0346] <비교예 1>
- [0347] 실시예 1의 (B) 성분 대신에, 알칼리 가용성 수지로는 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 거대 단량체 공중합체(공중합 중량비=15/15/60/10, Mw=20,000) 90 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조하고, 기관상에 녹색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.
- [0348] 얻어진 기관을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 25 μm 이상의 패턴은 기관에 밀착되어 있었지만, 라인폭 20 μm 이하의 패턴은 기관으로부터 박리되어 있고, 미노광부의 기관상에 약간의 잔사가 확인되었다. 또한, 이 기관을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기관상에 다소 바탕 오염이 확인되었다. 또한, 화소의 Ra값은 39 Å이고, 표면 평활성이 약간 떨어져 있었다. 또한, 이 기관의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트

레시(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 5 회 문지른 바, 트레시가 녹색으로 착색되었다.

[0349] <비교예 2>

[0350] 실시예 1에 있어서, 안료 분산액의 제조시 비드 밀에 의한 분산 처리 대신에 교반 날개에 의한 혼합 처리를 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조하고, 기관상에 녹색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.

[0351] 얻어진 기관을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 30 μm 이하의 패턴은 기관으로부터 박리되어 있었다. 또한, 이 기관을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기관상에 바탕 오염이 확인되었다. 또한, 화소의 Ra값은 63 Å이고, 표면 평활성이 떨어져 있었다. 또한, 이 기관의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트레시(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 5 회 문지른 바, 트레시가 녹색으로 착색되었다.

[0352] <비교예 3>

[0353] 실시예 1에 있어서, 미리 (A) 성분, (B) 성분 및 (E) 성분을 혼합하지 않고, (A) 내지 (E)의 각 성분을 동시에 혼합함으로써 감방사선성 조성물의 액형 조성물을 제조한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 기관상에 녹색 스트라이프형 컬러 필터를 형성하였다.

[0354] 얻어진 기관을 광학 현미경으로 관찰한 결과, 라인폭 40 μm 이하의 패턴은 기관으로부터 박리되어 있고, 미노광부의 기관상에 다량의 잔사가 확인되었다. 또한, 이 기관을 투광기를 이용하여 관찰한 결과, 미노광부의 기관상에 현저한 바탕 오염이 확인되었다. 또한, 화소의 Ra값은 88 Å이고, 표면 평활성이 매우 떨어져 있었다. 또한, 이 기관의 미노광부 표면을, 에탄올을 포함시킨 트레시(상품명, 도레이(주) 제조 렌즈 클리너)로 1 회 문지른 바, 트레시가 녹색으로 착색되었다.

발명의 효과

[0355] 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물은, (A) 안료가 미리 특정 (B) 알칼리 가용성 수지가 (E) 용매에 용해된 용액 중에 분산되어 있으므로, 표면 평활성과 기관 및 차광층에 대한 밀착성이 우수한 화소를 형성할 수 있고, 또한 현상시에 미노광부의 기관상 및 차광층상에 잔사 및 바탕 오염을 발생하지 않는 우수한 특성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 컬러 필터용 감방사선성 조성물은 전자 공업 분야에서의 컬러 액정 표시 소자용 컬러 필터를 비롯한 각종 컬러 필터의 제조에 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

专利名称(译)	用于滤色器的辐射敏感组合物，滤色器和彩色液晶显示元件		
公开(公告)号	KR101027883B1	公开(公告)日	2011-04-07
申请号	KR1020030045131	申请日	2003-07-04
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
[标]发明人	ABE SHIGERU 아베시게루 KOYAMA TAKAYOSHI 고야마다카요시		
发明人	아베,시게루 고야마,다카요시		
IPC分类号	G02F1/1335 C08F2/44 G03F7/033 C09D G02B5/20 C09D11/00 G03F7/004 G03F7/04		
代理人(译)	CHU，晟敏		
优先权	2002197111 2002-07-05 JP		
其他公开文献	KR1020040004171A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种用于滤色器的辐射敏感性组合物，其具有优异的表面光滑度和像素粘附性以及优异的显影性。用于滤色器的辐射敏感树脂组合物含有 (A) 颜料，(B) 碱溶性树脂，(C) 多官能单体，(D) 辐射敏感聚合引发剂，和 (E) 一种用于滤色器的辐射敏感组合物，其中部分或全部碱溶性树脂 (B) 分散在溶于部分或全部溶剂 (E) 的溶液中，其中 (B) 其中树脂是选自-NR₂基团的基团，其中每个R独立地表示氢原子，具有1-18个碳原子的烷基，具有2-18个碳原子的烯基，具有2-18个碳原子的炔基，烯丙基或具有6-18个碳原子的芳基。和具有碱溶性树脂的碱溶性树脂。

