



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0035420
(43) 공개일자 2015년04월06일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>G03F 7/004</i> (2006.01) <i>G02B 5/20</i> (2006.01)
 <i>G02F 1/13</i> (2006.01) <i>G03F 7/027</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0127563</p> <p>(22) 출원일자 2014년09월24일
 심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2013-202397 2013년09월27일 일본(JP)
 JP-P-2014-072820 2014년03월31일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지</p> <p>(72) 발명자
 우에타, 치호
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 이석재</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 경화물 및 디스플레이 부재**

(57) 요약

본 발명은, 높은 차광성을 유지하면서 절연성을 높이고, 특히 양호한 광경화성도 구비할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명은 (A) 근적외선 흡수제, (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재, 및 (C) 열경화성 성분을 함유하는 경화성 수지 조성물, 그리고 (A) 근적외선 흡수제, (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재, 및 (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물, 그것을 사용한 드라이 필름, 그의 경화물, 및 디스플레이용 부재에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 근적외선 흡수제, (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재, 및 (C) 열경화성 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (D) 알칼리 가용성 수지, 및 (E) 광중합 개시제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 4

(A) 근적외선 흡수제, (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재, 및 (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 (A) 근적외선 흡수제의 최대 흡수 파장이 500 내지 1000nm인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 (A) 근적외선 흡수제가 금속 착체 색소 및 축합 다환계 색소 중에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제4항에 있어서, 흑색을 나타내는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제4항에 있어서, 절연막 형성용인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제4항에 기재된 경화성 수지 조성물을 캐리어 필름 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 10

제1항 또는 제4항에 기재된 경화성 수지 조성물을 기재 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 건조 도막, 또는 상기 경화성 수지 조성물을 캐리어 필름 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 드라이 필름이 기재에 라미네이트되어 이루어지는 도막을 경화시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 11

제10항에 기재된 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는 차광용 부재.

청구항 12

제10항에 기재된 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는 디스플레이용 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 수지 조성물(이하, 간단히 「조성물」이라고도 함), 드라이 필름, 경화물 및 디스플레이 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화나 디스플레이 등의 액정 표시부를 갖는 제품에 있어서, 표시 영역을 둘러싸서 터치 패널을 숨기는, 소위 베젤(프레임 영역)을 형성하는 재료에는, 높은 차광성, 즉 고OD값(OD 3 이상)을 구비할 것이 요구되기 때문에, 종래부터 일반적으로 카본 블랙계의 안료를 함유하는 흑색의 수지 조성물이 사용되고 있었다(특허문헌 1, 2, 3). 그러나, 카본 블랙계 안료는, 고OD값을 달성함에 있어서, 고농도로 첨가한 조성물은 절연성이 떨어지는 경향이 있기 때문에, 예를 들어, 터치 패널의 구성 방식에 따라서는 커버 유리에 도포한 베젤 부분에 직접 도전막을 성막하는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 감광 재료의 관점에서는, 카본 블랙계 안료는, 자외 영역에서부터 적외 영역까지의 넓은 파장 범위에서 흡수를 나타내기 때문에 광경화 시의 노광이 안료에 의해 흡수되어, 광경화가 충분히 진행되지 않게 된다는 문제가 있었다.

[0003] 또한, 특허문헌 4에는, 특정한 티타늄 블랙 입자를 주성분으로 하는 안료를 함유하는 흑색 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 티타늄 블랙은 고농도 첨가에 의해 저점도 조성물 중에서 침강이 일어나기 쉽기 때문에, 그 단독으로 고OD값을 얻고 싶어도 첨가량에 한계가 있었다.

[0004] 상술한 바와 같이, 흑색을 갖는 수지 조성물에 대해서는, 지금까지 다양하게 제안되어 오고 있지만, 최근의 기술 발전에 수반하여, 높은 차광성을 유지하면서, 높은 절연성을 구비하고, 특히 광경화 특성도 부여할 수 있는 재료의 실현이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평04-190362호 공보(특허 청구 범위 등)
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2010-519592호 공보(특허 청구 범위 등)
- (특허문헌 0003) W02012/133148 A1(특허 청구 범위 등)
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2002-275343호 공보(특허 청구 범위 등)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 높은 차광성을 유지하면서 절연성을 높이고, 특히 양호한 광경화성도 구비할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 조성물 중에, 근적외선 흡수제와, 특정 파장 범위에 최대 흡수값과 최소 흡수값을 갖는 색재를 배합함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, (A) 근적외선 흡수제, (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재, 및 (C) 열경화성 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (D) 알칼리 가용성 수지, 및 (E) 광중합 개시제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 함유하는 것도 바람직하다.

- [0009] 또한, 본 발명의 다른 경화성 수지 조성물은, (A) 근적외선 흡수제, (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재, 및 (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는, 상기 (A) 근적외선 흡수제의 최대 흡수 파장이 500 내지 1000nm인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (A) 근적외선 흡수제로서는, 금속 착체 색소 및 축합 다환계 색소 중에서 선택되는 적어도 1종을 적절하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 흑색을 나타내는 것이 바람직하고, 절연막 형성용으로서 적절하게 사용할 수 있다.
- [0011] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 색조 조절을 위하여 감광성, 분산성에 영향이 없는 범위에서 (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재 이외의 색재를 사용할 수도 있다.
- [0012] 또한, 본 발명의 드라이 필름은, 상기 본 발명의 경화성 수지 조성물을 캐리어 필름 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명의 경화물은, 상기 본 발명의 경화성 수지 조성물을 기재 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 건조 도막, 또는 상기 경화성 수지 조성물을 캐리어 필름 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 드라이 필름이 기재에 라미네이트되어 이루어지는 도막을 경화시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명의 차광용 부재는, 상기 본 발명의 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명의 디스플레이용 부재는, 상기 본 발명의 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.

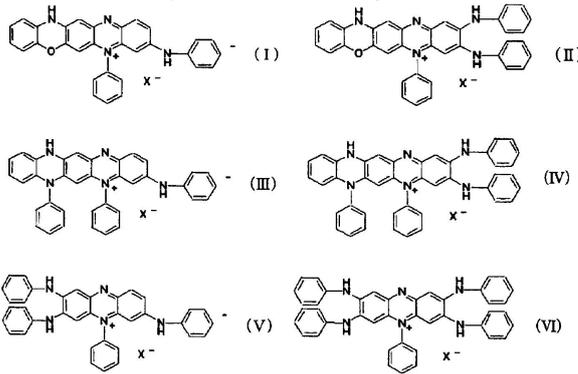
발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 높은 차광성을 유지하면서 절연성을 높이고, 특히 양호한 광경화성도 구비할 수 있는 경화성 수지 조성물을 실현하는 것이 가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, (A) 근적외선 흡수제, 및 (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재와 함께, (C) 열경화성 성분 또는 (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 필수 성분으로서 함유하는 점에 특징을 갖는다.
- [0019] (A) 근적외선 흡수제, 및 (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재와 함께, (C) 열경화성 성분을 필수 성분으로서 함유하는 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 경화성 수지 조성물에 의하면, 높은 차광성 및 열경화성과 절연성을 얻을 수 있다. 또한, (A) 근적외선 흡수제, 및 (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재와 함께, (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물을 필수 성분으로서 함유하는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 경화성 수지 조성물에 의하면, 높은 차광성 및 광경화성과 절연성을 얻을 수 있다.
- [0020] 즉, 본 발명에 따르면, 수지 조성물 중에, (A) 근적외선 흡수제 및 (B) 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재(이하, 「(B) 특정 색재」라고도 함)를 함유시킴으로써, 고농도로 색재를 첨가해도 양호한 차광성 및 감광성을, 침강 등의 분산성의 문제를 발생시키지 않고 실현하는 것이 가능하게 되었다. 본 발명의 조성물은, 특히 가시광 영역에서, OD값이 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 3 내지 5, 특히 바람직하게는 5 내지 7이다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 배합으로 함으로써, 적합하게는 흑색을 나타내는 것이다.
- [0021] 또한, 특히, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의하면, 카본 블랙계 안료를 첨가한 경우에 유사한 색조를 얻을 수 있다. 상술한 바와 같이, 카본 블랙계 안료의 배합에 의해 고OD값을 얻고자 하면, 저항값 및 감광성이 저하되는 문제가 있는데, 상기 (A), (B) 성분을 병용하는 본 발명에 따르면, 고OD값 및 저항값을 모두 달성할 수 있는 것이다. 본 발명은 보다 높은 OD값, 차폐성이 요구되는 터치 패널 부재에 있어서 유용하다.
- [0022] [(A) 근적외선 흡수제]

- [0023] 본 발명에 사용하는 (A) 근적외선 흡수제로서는, 500 내지 1000nm에 흡수 극대를 갖는 색소를 사용할 수 있고, 적합하게는, 최대 흡수 파장이 700 내지 1000nm, 보다 적합하게는, 800 내지 1000nm인 것을 사용한다. 색소로서는, 금속 착체 색소 및 축합 다환계 색소를 사용할 수 있고, 구체적으로는 예를 들어, 프탈로시아닌계 색소, 포르피린계 색소, 시아닌계 색소, 퀴터릴렌계 색소, 스쿠아릴륨계 색소, 아조계, 아미늄계, 안트라퀴논계, 디이모늄계, 나프탈로시아닌계 색소, 니켈 착체 색소, 구리 이온계 색소, 디티올 금속 착체, 복소환계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 복소환계 화합물, 퀴터릴렌계 색소, 프탈로시아닌, 나프탈로시아닌계 색소 등의 가시광 영역에도 흡수가 있는 것이 바람직하다. 제품으로서는, SDO-C8, SDO-C33(이상, 아리모토 가가꾸 고교사 제조), 루모겐(Lumogen) IR 765, 루모겐 IR 788(이상, 바스프(BASF) 재팬사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 파장 범위 내에 흡수 극대가 있으며, 광을 효율적으로 흡수해서 증감 작용을 갖는 금속 착체를 갖는 색소가 바람직하다. 이들 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0024] (A) 근적외선 흡수제의 함유율로서는, 경화성 수지 조성물(고형분) 중에 0.001 내지 50질량%가 바람직하고, 0.005 내지 30질량%가 보다 바람직하고, 0.005 내지 20질량%가 더욱 바람직하다. (A) 근적외선 흡수제를 상기 범위로 (B) 특정 색재와 병용함으로써, 특히 가시광 영역에서 원하는 높은 OD값을 얻을 수 있다. 또한, 요구되는 가시 파장 부분의 흡수를 보다 높게 할 수 있다.
- [0025] [(B) 특정 색재]
- [0026] 본 발명에 사용하는 (B) 특정 색재로서는, 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 색재이면 된다. 색재에는, 유기 색재와 무기 색재가 있는데, 본 발명에서는, 적합하게는 유기 색재를 사용한다. 본 발명에 사용하는 (B) 특정 색재로서는, 안료나 염료가 있는데, 여기에서는 천연으로 존재하는 것 이외의 화학적으로 합성된 것을 말하며, 유기(합성) 염료에는, 안트라퀴논계 합성 염료, 아조계 합성 염료, 메틴계 합성 염료, 퀴놀린계 합성 염료, 페릴렌계 합성 염료, 아진계 합성 염료로 이루어지는 균의 공지 관용의 유기(합성) 염료가 있는데, 특히 단독으로 차광성이 우수한 것으로서 구체적으로는 예를 들어, 페나진 골격을 갖는 화합물을 포함하는 니그로신을 들 수 있다. 특히 컬러 인덱스 (COLOR INDEX) C.I.No. 액시드 블랙(Acid Black) 2, 솔벤트 블랙(Solvent Black) 5, 솔벤트 블랙 7, 솔벤트 블랙 22, 솔벤트 블랙 27, 솔벤트 블랙 29, 솔벤트 블랙 34 등이 있고, 특히 골격에 크롬, 코발트, 니켈, 구리, 철 등의 금속이 착염되어 있는 금속 착염 염료가 착색력이나 내열 특성의 면에서 바람직하다. 유기 안료로서는, 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있고, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있는 공지 관용의 유기 안료 등을 들 수 있고, 그 중에서도 광경화성, 착색성 및 가시광 영역의 차폐성이 우수한 프탈로시아닌계, 디옥사진계, 페릴렌계가 바람직하다. 구체적으로 예를 들어, 프탈로시아닌계라면 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:3, 15:4, 15:6, 페릴렌계라면 루모겐 블랙(Lumogen Black) FK4280, 루모겐 블랙 FK4281, 옥사진계라면 피그먼트 바이올렛(Pigment Violet) 23, 37이 바람직하고, 이들 중의 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 무기 색재로서는, 사삼산화코발트, 티타늄 블랙 등을 들 수 있고, 이들 중의 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명자는 예의 연구한 결과, 다음의 점을 알아내었다. 즉, 색재에는, 안료나 염료가 있는데, 여기에서는 천연으로 존재하는 것 이외의 화학적으로 합성된 것을 말하며, 이것들은 천연으로 존재하는 것에 비해 채도와 흡수 파장 및 착색성, 조성물로서의 상용 특성의 선택지가 다양하게 있기 때문에, 고OD값의 감광성 조성물이 밸런스 좋게 생기는 것을 알아내었다.
- [0028] 또한, 특히, 본 발명에 사용하는 (B) 특정 색재라면, 우수한 착색력에 의해, 카본 블랙 정도의 적은 첨가량으로 고OD값을 달성하여, 목적으로 하는 흡수 특성을 갖기 때문에, 우수한 광경화성을 얻을 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명에서 사용하는 (B) 특정 색재 중에서도, 특히 유기 염료는 우수한 광경화성과 착색성, 및 분산성의 밸런스가 이루어져 있어, 차폐용 경화성 수지 조성물에 적합한 것을 알아내었다.
- [0029] 따라서, (B) 특정 색재 중에서도, 적은 첨가량으로 높은 OD값을 얻을 수 있는 점에서 유기 염료가 바람직하다. 그 중에서도, 보다 높은 OD값을 얻을 수 있는 점에서, 아닐린·니트로벤젠을 축합한 페나진 골격을 갖는 니그로신 화합물이 보다 바람직하다. 이것은, 아닐린 또는 아닐린의 염산염과 니트로벤젠에 염산을 첨가하여, 구리 또는 철 등의 촉매 하에서의 탈수, 탈암모니아, 산화·환원 축합 반응(Redox Condensation)으로 얻어지는 흑색 축합 혼합물이며, 축합되는 조건에 의해 다양한 페나진 골격을 갖는 화합물을 포함하는 다성분체를 말한다. 니그로신은, 반응 시간, 투입 원료 및 투입비에 따라, 다양한 서로 다른 화합물의 혼합물로서 생성되는 것이며, 하기 화학식 (I) 또는 (II)로 표현되는 트리페나진옥사진, 하기 화학식 (III) 내지 (VI)으로 표현되는 페나진아진 등의 아진계 화합물, 및 이들에 알킬 치환기를 도입한 화합물의 혼합물이라고 추측되고 있다.



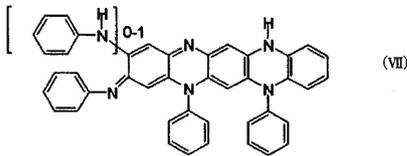
[0030]

[0031]

본 발명에서의 유기 염료의 원료가 되는 니그로신은, 컬러 인덱스 C.I. 예를 들어, 액시드 블랙 2, C.I.솔벤트 블랙 5, 솔벤트 블랙 7로서 기재되어 있는 흑색 아진계 축합 혼합물을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 이하에 나타내는 화학 구조식을 포함하는 솔벤트 블랙 5 및 솔벤트 블랙 7의 금속 착염 염료가 보다 바람직하다.

[0032]

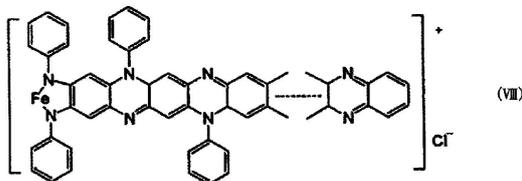
(솔벤트 블랙 5)



[0033]

[0034]

(솔벤트 블랙 7)



[0035]

[0036]

본 발명에 사용하는 (B) 특정 색재의 배합량은, 조성물(고형분) 중에 0.05 내지 80질량%가 바람직하고, 0.1 내지 70질량%가 보다 바람직하고, 0.5 내지 50질량%가 더욱 바람직하다. (B) 특정 색재의 배합량을 상기 범위 내로 함으로써, 특히 가시광 영역에서 원하는 높은 OD값을 얻을 수 있다.

[0037]

[(C) 열경화성 성분]

[0038]

본 발명에 사용하는 (C) 열경화성 성분은, 조성물에 내열성을 부여하기 위하여 함유시키는 것이며, 특히 적합하게는, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및 환상 티오에테르기(이하, 환상 (티오)에테르기로 간단히 함) 중 적어도 어느 1종을 갖는 (C) 열경화성 성분을 사용한다. 열경화성 성분을 사용하면 내열성뿐만 아니라, 하지와 밀착성이 향상되는 것으로 확인되었다. 여기서, 본 발명의 제2 실시 형태에서는, (C) 열경화성 성분이 필수적인데, 본 발명의 제1 실시 형태에서도, (C) 열경화성 성분을 배합하는 것이 바람직하고, 이에 의해, 광경화성 과 열경화성을 겸비한 경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0039]

이러한 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 (C) 열경화성 성분은, 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 2개 이상 갖는 화합물이며, 예를 들어, 분자 내에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물, 분자 내에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물, 분자 내에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피술퍼드 수지 등을 들 수 있다.

[0040]

다관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들어, 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001, 에피코트 1004, DIC사 제조의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도포 가세이사 제조의 에포토토 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R. 317, D.E.R. 331, D.E.R. 661, D.E.R. 664, 스미토토 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128, 아사히 가

세이 고교사 제조의 A.E.R. 330, A.E.R. 331, A.E.R. 661, A.E.R. 664 등(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 YL903, DIC사 제조의 에피클론 152, 에피클론 165, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDB-400, YDB-500, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R. 542, 스미또모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESB-400, ESB-700, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R. 711, A.E.R. 714 등(모두 상품명)의 브롬화 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 152, 에피코트 154, 다우 케미컬사 제조의 D.E.N. 431, D.E.N. 438, DIC사 제조의 에피클론 N-730, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDCN-701, YDCN-704, 니혼 가야꾸사 제조의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, 스미또모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESCN-195X, ESCN-220, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R. ECN-235, ECN-299 등(모두 상품명)의 노불락형 에폭시 수지; DIC사 제조의 에피클론 830, 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 807, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도토 가세이사 제조의 에포토토 ST-2004, ST-2007, ST-3000(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 604, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YH-434, 스미또모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 히단토인형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교사 제조의 셀록사이드 2021 등(모두 상품명)의 지환식 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 YL-933, 다우 케미컬사 제조의 T.E.N., EPPN-501, EPPN-502 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물; 니혼 가야꾸사 제조 EBPS-200, 아사히 덴카 고교사 제조 EPX-30, DIC사 제조의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노불락형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 YL-931 등(모두 상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 닛산 가가꾸 고교사 제조의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 니혼 유시사 제조의 브렌마 DGT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도토 가세이사 제조의 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지; 신니혼제철 가가꾸사 제조의 ESN-190, ESN-360, DIC사 제조의 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; DIC사 제조의 HP-7200, HP-7200H 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 니혼 유시사 제조의 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 또한, 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; 에폭시 변성의 폴리부타디엔 고무 유도체(예를 들어, 다이셀 가가꾸 고교사 제조 PB-3600 등), CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들어, 도토 가세이사 제조의 YR-102, YR-450 등), 니혼 가야꾸사 제조의 NC3000 등의 비페놀 골격 함유 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이 에폭시 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 노불락형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물이 바람직하다.

[0041] 다관능 옥세탄 화합물로서는, 비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 1,4-비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트나 그것들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 외에, 옥세탄 알코올과 노불락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 칼릭스아렌류, 칼릭스레조르신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖에, 옥세탄환을 갖는 불포화 단량체와 알킬(메트)아크릴레이트와의 공중합체 등도 들 수 있다.

[0042] 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 재팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에피솔피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 동일한 합성 방법을 사용하여, 노불락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피솔피드 수지 등도 사용할 수 있다.

[0043] (C) 열경화성 성분의 배합량은, 수지 성분 100질량부에 대하여 적합하게는 0.6 내지 2.8당량, 보다 적합하게는 0.8 내지 2.5당량이 되는 범위로 한다. (C) 열경화성 성분의 배합량을 상기 범위로 함으로써, 조성물에 양호한 내열성을 부여할 수 있다.

[0044] [(D) 알칼리 가용성 수지]

[0045] 본 발명의 조성물에는, 수지 성분으로서, (D) 알칼리 가용성 수지를 배합할 수 있다. (D) 알칼리 가용 수지로서는, 카르복실기 함유 수지 또는 페놀 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 카르복실기 함유 수지를 사용하면, 현상성의 면에서 보다 바람직하다.

[0046] 카르복실기 함유 수지로서는, 분자 중에 카르복실기를 갖고, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않거나(비감광성의) 또는 이것을 갖는(감광성의), 종래 공지된 각종 카르복실기 함유 수지를 사용할 수 있다.

- [0047] 본 발명에서는, 특히, 분자 중에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 비감광성 카르복실기 함유 수지가, 유연성의 향상, 경화 수축의 저감 및 밀착성의 향상의 면에서 바람직하다.
- [0048] 비감광성 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물(올리고머 및 중합체 중 어느 것이어도 좋다)을 들 수 있다.
- [0049] (1) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기를 함유하는, 디알코올 화합물, 폴리카르보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥시드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지.
- [0050] (2) 디이소시아네이트와, 카르복실기 함유 디알코올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지.
- [0051] (3) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α -메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물과의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0052] (4) 2관능 에폭시 수지 또는 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시켜, 발생한 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지.
- [0053] (5) 에폭시 수지 또는 옥세탄 수지를 개환시켜, 생성된 수산기에 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0054] (6) 1 분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 즉 폴리페놀 화합물을, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 등의 알킬렌옥시드와 반응시켜서 얻어지는 폴리 알코올 수지 등의 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0055] 또한, 본 명세서에서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 그들의 혼합물을 의미한다.
- [0056] 비감광성 카르복실기 함유 수지로서는, 이 중, 염소를 함유하고 있지 않은 것보다, 상기 (1), (2), (6)을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 방향환을 갖고, 서멀 사이클이 우수한 점에서, 경화 수축과 아울러, 모든 특성에 있어서 밸런스가 좋은 상기 (6)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 또한, 감광성 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물(올리고머 및 중합체 중 어느 것이어도 좋다)을 들 수 있다. 또한, 카르복실기 함유 수지에서의 에틸렌성 불포화 이중 결합은, 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 그들의 유도체 유래인 것이 바람직하다.
- [0058] (7) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기를 함유하는, 디알코올 화합물, 폴리카르보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥시드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0059] (8) 디이소시아네이트와, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지의 (메트)아크릴레이트 또는 그의 부분 산 무수물 변성물과, 카르복실기 함유 디알코올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0060] (9) 상술한 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 분자 내에 1개의 수산기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여, 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0061] (10) 상술한 (8) 또는 (9)의 수지의 합성 중에, 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등, 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가해서 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0062] (11) 2관능 또는 그 이상의 다관능 (고형) 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시켜, 측쇄에 존재하는 수산기

에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

- [0063] (12) 2관능 (고형) 에폭시 수지의 수산기를 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시켜, 발생한 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0064] (13) 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시켜, 발생한 1급의 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 감광성 수지.
- [0065] (14) 1 분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 즉 폴리페놀 화합물을, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 등의 알킬렌옥시드와 반응시켜서 얻어지는 폴리 알코올 수지 등의 반응 생성물에, (메트)아크릴산 등의 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 재차 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0066] (15) 1 분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 반응 생성물에, 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0067] (16) 상술한 (7) 내지 (15)의 수지에, 1 분자 내에 1개의 에폭시기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 추가로 부가하여 이루어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0068] 이들 감광성 카르복실기 함유 수지는, (7) 내지 (16)으로서 설명한 것 이외의 것도 사용할 수 있고, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 혼합하여 사용해도 된다. 특히 카르복실기 함유 수지 중에서, 방향환을 갖고 있는 수지가 해상성이 우수하므로 바람직하다.
- [0069] 그 중에서도, 카르복실기 함유 수지 (14), (15)와 같은, 페놀 화합물을 출발 원료로 해서 합성되는 카르복실기 함유 수지는, 염소를 함유하고 있지 않은 점에서, 절연성이 우수하기 때문에, 적절하게 사용할 수 있다.
- [0070] 상술한 카르복실기 함유 수지는, 감광성, 비감광성을 막론하고, 이하를 말할 수 있다. 즉, 백분·중합체의 측쇄에 다수의 카르복실기를 갖기 때문에, 희알칼리 수용액에 의한 현상이 가능해진다.
- [0071] 또한, 카르복실기 함유 수지의 산가는 40 내지 200mgKOH/g의 범위가 적당하며, 보다 바람직하게는 45 내지 120mgKOH/g의 범위이다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 40mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지고, 한편, 200mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 필요 이상으로 라인이 가늘어지거나, 경우에 따라서는, 노광부와 미노광부의 구별 없이 현상액으로 용해 박리되어버려, 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해지므로 바람직하지 않다.
- [0072] 또한, 상술한 카르복실기 함유 수지의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 상이하지만, 일반적으로 2,000 내지 150,000, 나아가 5,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면 무점착 성능이 떨어지는 경우가 있고, 노광 후의 도막의 내현상성이 얻어지지 않고, 해상성이 크게 떨어지는 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면, 현상성이 현저하게 나빠지는 경우가 있다.
- [0073] 이러한 카르복실기 함유 수지의 배합량은, 경화성 수지 조성물 중에 20 내지 60질량%, 바람직하게는 30 내지 50질량%의 범위가 적당하다. 카르복실기 함유 수지의 배합량이 20질량%보다 적은 경우, 피막 강도가 저하되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다. 한편, 60질량%보다 많은 경우, 경화성 수지 조성물의 점성이 높아지거나, 캐리어 필름에 대한 도포성 등이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [0074] 또한, 본 발명에서는, 알칼리 가용성 수지로서, 감광성 카르복실기 함유 수지, 및 감광성을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지 중 어느 한쪽을 사용하는 것이나, 이들을 혼합하여 사용하는 것도 가능하지만, 감광성 카르복실기 함유 수지와 감광성을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지는 혼합하여 사용되는 것이 바람직하고, 그의 함유 비율은, (감광성 카르복실기 함유 수지:감광성을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지)가 고행분 질량 기준으로 (1:9) 내지 (9:1), 바람직하게는 (2:8) 내지 (8:2), 더욱 바람직하게는 (5:5) 내지 (7:3)의 범위가 된다. 이 범위로 함으로써, 특히, 노광량의 증대를 피하면서, 해상성 및 밀착성의 양쪽에 있어서 우수한 수지 조성물의 경화물 및 이것을 갖는 프린트 배선판을 얻는 것이 가능하게 된다.
- [0075] 감광성 카르복실기 함유 수지 및 감광성을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지는 상술한 것 이외의 것도 사용할 수 있고, 각각 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 혼합하여 사용해도 된다. 카르복실기 함유 수지 중에서도, 특히, 방향환을 갖고 있는 수지는 굴절률이 높고, 해상성이 우수하므로 바람직하고, 추가로 노블락 구조를

갖고 있는 것이 해상성, PCT 내성 및 크랙 내성의 면에서 우수하여 바람직하다.

[0076] 페놀 수지로서는, 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 예를 들어, 비페닐 골격 또는 페닐렌 골격 또는 그 양쪽의 골격을 갖는 화합물, 또는 페놀성 수산기 함유 화합물, 예를 들어, 페놀, 오르토크레졸, 파라크레졸, 메타크레졸, 2,3-크실레놀, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 2,6-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 카테콜, 레조르시놀, 히드로퀴논, 메틸히드로퀴논, 2,6-디메틸히드로퀴논, 트리메틸히드로퀴논, 피로갈롤, 플로로글루시놀 등을 사용하여 합성한, 다양한 골격을 갖는 페놀 수지를 사용해도 된다.

[0077] 예를 들어, 페놀 노볼락 수지, 알킬페놀 노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 자일록(Xylok)형 페놀 수지, 테르펜 변성 페놀 수지, 폴리비닐페놀류, 비스페놀 F, 비스페놀 S형 페놀 수지, 폴리-p-히드록시스티렌, 나프톨과 알데히드류의 축합물, 디히드록시나프탈렌과 알데히드류의 축합물 등 공지 관용의 페놀 수지를 사용할 수 있다.

[0078] 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0079] 이와 같은 페놀 수지의 시판품으로서, HF1H60(메이와 가세이사 제조), 페놀라이트 TD-2090, 페놀라이트 TD-2131(다이니폰인쇄사 제조), 베스몰 CZ-256-A(DIC사 제조), 쇼놀 BRG-555, 쇼놀 BRG-556(쇼와 덴코사 제조), CGR-951(마루젠 석유사 제조), 또는 폴리비닐페놀의 CST70, CST90, S-1P, S-2P(마루젠 석유사 제조) 등을 들 수 있다. 이 페놀 수지는 단독으로, 또는 2종류 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0080] 본 발명에서는, (D) 알칼리 가용성 수지로서, 카르복실기 함유 수지 및 페놀 수지 중 어느 한쪽, 또는 이들의 혼합물을 사용해도 된다.

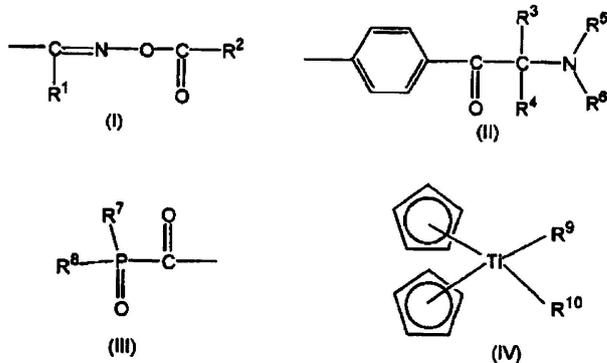
[0081] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, (D) 알칼리 가용성 수지로서 에틸렌성 불포화기를 포함하지 않는 재료를 사용하는 경우에는, 분자 중에 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물, 즉, 광중합성 단량체·올리고머 등의 광중합성 화합물을 병용할 필요가 있다. 광중합성 화합물은, 활성 에너지선 조사에 의해 광경화하고, (D) 알칼리 가용성 수지의 알칼리 수용액에 대한 용해를 조장하는 것이다. 이밖에, 카르복실기 함유 수지를 사용하는 경우에도, 광경화를 더욱 촉진할 목적으로, 광중합성 화합물을 병용할 수 있다.

[0082] 어느 경우든, 1종류 또는 복수 종류의 광중합성 화합물을 사용할 수 있다.

[0083] [(E) 광중합 개시제]

[0084] 본 발명의 조성물에는, (E) 광중합 개시제를 함유시킬 수 있다. (E) 광중합 개시제로서는, 벤조페논계, 아세토펜계, 아미노아세토펜계, 벤조인에테르계, 벤질케탈계, 아실포스핀옥시드계, 옥시메테르계, 옥시메스테르계, 티타노센계 등의 공지 관용의 화합물을 들 수 있다.

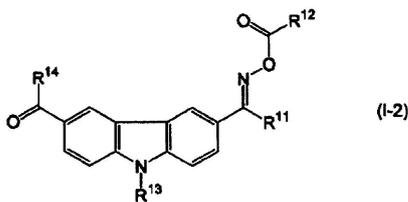
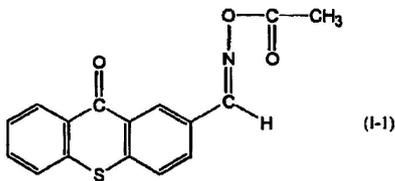
[0085] (E) 광중합 개시제로서는, 이하에 나타내는 일반식 (I)로 표시되는 구조 부분을 포함하는 옥시메스테르계, 일반식 (II)로 표시되는 구조 부분을 포함하는 α-아미노아세토펜계, 일반식 (III)으로 표현되는 구조 부분을 포함하는 아실포스핀옥시드계, 및 일반식 (IV)로 표현되는 티타노센계로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.



[0086]

[0087] 일반식 (I) 중, R¹은 수소 원자, 페닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 알카노일기 또는 벤조일기를 나타낸다. R²는 페닐기, 알킬기, 시클로알킬기, 알카노일기 또는 벤조일기를 나타낸다.

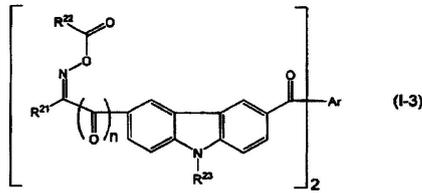
- [0088] R¹ 및 R²에 의해 표현되는 페닐기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 해당 치환기로서는, 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0089] R¹ 및 R²에 의해 표현되는 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 바람직하고, 알킬쇄 중에 1개 이상의 산소 원자를 포함하고 있을 수도 있다. 또한, 1개 이상의 수산기로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0090] R¹ 및 R²에 의해 표현되는 시클로알킬기로서는, 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0091] R¹ 및 R²에 의해 표현되는 알카노일기로서는, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기가 바람직하다.
- [0092] R¹ 및 R²에 의해 표현되는 벤조일기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 해당 치환기로서는, 예를 들어, 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 페닐기 등을 들 수 있다.
- [0093] 일반식 (II) 중, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 아릴알킬기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내거나, 또는 2개가 결합하여 환상 알킬에테르기를 형성할 수도 있다.
- [0094] 일반식 (III) 중, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 아릴기, 또는 할로젠 원자, 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 카르보닐기(단, 양쪽이 탄소수 1 내지 20의 카르보닐기인 경우를 제외함)를 나타낸다.
- [0095] 일반식 (IV) 중, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 아릴기, 할로젠화 아릴기, 복소환 함유 할로젠화 아릴기를 나타낸다.
- [0096] 일반식 (I)로 표시되는 구조 부분을 포함하는 옥시메스테르계 광중합 개시제로서는, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 하기식 (I-1)로 표현되는 화합물, 2-(아세틸옥시이미노메틸)티옥산텐-9-온, 및 하기 일반식 (I-2)로 표현되는 화합물 등을 들 수 있다.



- [0097]
- [0098] 일반식 (I-2) 중, R¹¹은 일반식 (I)에서의 R¹과 동일한 의미이며, R¹² 및 R¹⁴는 각각 독립적으로, 일반식 (I)에서의 R²와 동일한 의미이다. R¹³은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 벤조일기, 탄소수 2 내지 12의 알카노일기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기(알콕실기를 구성하는 알킬기의 탄소수가 2 이상인 경우, 알킬기는 1개 이상의 수산기로 치환되어 있을 수도 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수도 있다) 또는 페녹시카르본기를 나타낸다.
- [0099] 이들 중에서도, 상기 식 (I-2)로 표현되는 화합물이 바람직하다.
- [0100] 이러한 옥시메스테르계 광중합 개시제는, 예를 들어, 다이렉트 이미징용의 노광에 대하여, 본 발명의 조성물의 감도를 높게 할 수 있어, 해상성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0101] 특히, 노광이 단독 파장의 h선(405nm)인 경우, 옥심에스테르계 광중합 개시제는 2량체인 것이 바람직하다.

[0102] 2량체의 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 하기 일반식 (I-3)으로 표현되는 화합물인 것이 보다 바람직하다.



[0103]

[0104] 일반식 (I-3) 중, R²³은 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 페닐기, 나프틸기를 나타낸다.

[0105] R²¹, R²²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리딜기, 벤조푸릴기, 벤조티에닐기를 나타낸다.

[0106] Ar은 단결합, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 비닐렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 피리딜렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기, 티에닐렌기, 푸릴렌기, 2,5-피롤-디일기, 4,4'-스틸벤-디일기, 4,2'-스티렌-디일기를 나타낸다.

[0107] n은 0 내지 1의 정수를 나타낸다.

[0108] R²³에 의해 표현되는 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 17의 알킬기가 바람직하다.

[0109] R²³에 의해 표현되는 알콕시기로서는, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기가 바람직하다.

[0110] R²³에 의해 표현되는 페닐기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 해당 치환기로서는, 예를 들어, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 17), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 8), 아미노기, 알킬아미노기(바람직하게는 알킬기의 탄소수 1 내지 8) 및 디알킬아미노기(바람직하게는 알킬기의 탄소수 1 내지 8) 등을 들 수 있다.

[0111] R²³에 의해 표현되는 나프틸기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 해당 치환기로서는, R²³에 의해 표현되는 페닐기가 가질 수 있는 상기 치환기와 마찬가지로의 기를 들 수 있다.

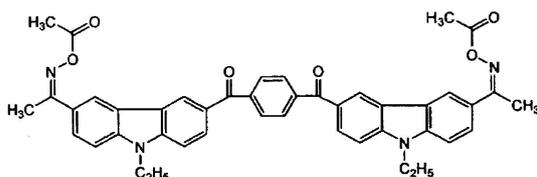
[0112] R²¹ 및 R²²에 의해 표현되는 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 17의 알킬기가 바람직하다.

[0113] R²¹ 및 R²²에 의해 표현되는 알콕시기로서는, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기가 바람직하다.

[0114] R²¹ 및 R²²에 의해 표현되는 페닐기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 해당 치환기로서는, 예를 들어, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 17), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 8), 아미노기, 알킬아미노기(바람직하게는 알킬기의 탄소수 1 내지 8) 및 디알킬아미노기(바람직하게는 알킬기의 탄소수 1 내지 8) 등을 들 수 있다.

[0115] R²¹ 및 R²²에 의해 표현되는 나프틸기는 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 해당 치환기로서는, R²¹ 및 R²²에 의해 표현되는 페닐기가 가질 수 있는 상기 치환기와 마찬가지로의 기를 들 수 있다.

[0116] 또한, 일반식 (I-3) 중, R²¹, R²³이 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이며, R²²가 메틸기 또는 페닐기이며, Ar이 단결합이나 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 티에닐렌기이며, n이 0인 것이 바람직하다. 일반식 (I-3)으로 표현되는 화합물 중에서도, 하기 구조식으로 표시되는 것이 보다 바람직하다.



[0117]

[0118] 이러한 옥심에스테르계 광중합 개시제를 사용하는 경우, 노광에 대한 감도를 향상시키기 위해서, 일반식 (II)로

표시되는 구조 부분을 포함하는 α-아미노아세토페논계 광중합 개시제 등과 병용하는 것이 바람직하다.

- [0119] 일반식 (II)로 표시되는 구조 부분을 포함하는 α-아미노아세토페논계 광중합 개시제로서는, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-(디메틸아미노)-2-[4-(메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄, N,N-디메틸아미노아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0120] 일반식 (III)으로 표현되는 구조 부분을 포함하는 아실포스핀옥시계 광중합 개시제로서는, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥시드 등을 들 수 있다.
- [0121] 일반식 (IV)로 표현되는 티타노센계 광중합 개시제로서는, 비스(n^5 -2,4-시클로헥타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄을 들 수 있다.
- [0122] 이러한 (E) 광중합 개시제의 배합율은, 수지 성분 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 80질량부의 비율이다. (E) 광중합 개시제의 배합율이, 수지 성분 100질량부에 대하여 0.01질량부 미만이면 광경화성이 부족하여, 도막이 박리하거나, 내약품성 등의 도막 특성이 저하되는 경우가 있어서 바람직하지 않다. 한편, (E) 광중합 개시제의 배합율이, 수지 성분 100질량부에 대하여 100질량부를 초과하면, (E) 광중합 개시제의 광흡수에 의해, 심부 경화성이 저하되는 경우가 있어서 바람직하지 않다.
- [0123] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 상술한 화합물 이외의 광중합 개시제나, 광개시 보조제 및 증감제를 사용할 수 있고, 예를 들어, 벤조인 화합물, 안트라퀴논 화합물, 티오크산톤 화합물, 케탈 화합물, 벤조페논 화합물, 크산톤 화합물, 및 3급 아민 화합물 등을 들 수 있다.
- [0124] 벤조인 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르이다. 아세토페논 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논이다. 안트라퀴논 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논이다. 티오크산톤 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤이다. 케탈 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈이다. 벤조페논 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 벤조페논, 4-벤조일디페닐술퍼드, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술퍼드, 4-벤조일-4'-에틸디페닐술퍼드, 4-벤조일-4'-프로필디페닐술퍼드이다.
- [0125] 3급 아민 화합물의 구체예를 들면, 예를 들어, 에탄올아민 화합물, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물, 예를 들어, 4,4'-디메틸아미노벤조페논(니혼 소다사 제조 닛소큐어 MABP), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸사 제조 EAB) 등의 디알킬아미노벤조페논, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온(7-(디에틸아미노)-4-메틸쿠마린) 등의 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물, 4-디메틸아미노벤조산에틸(니혼 가야꾸사 제조 카야큐어 EPA), 2-디메틸아미노벤조산에틸(인터내셔널 바이오-신세틱스사 제조 퀀타큐어(Quantacure) DMB), 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸(인터내셔널 바이오-신세틱스사 제조 퀀타큐어 BEA), p-디메틸아미노벤조산이소아말에틸에스테르(니혼 가야꾸사 제조 카야큐어 DMBI), 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실(반 다이크(Van Dyk)사 제조 에솔롤(EsoIol) 507), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸사 제조 EAB)이다.
- [0126] 3급 아민 화합물로서는, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도, 디알킬아미노벤조페논 화합물, 최대 흡수 파장이 350 내지 410nm에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물이 특히 바람직하다. 디알킬아미노벤조페논 화합물로서는, 4,4'-디에틸아미노벤조페논이, 독성도 낮아 바람직하다. 최대 흡수 파장이 350 내지 410nm에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물은, 최대 흡수 파장이 자외선 영역에 있기 때문에, 착색제를 사용하여, 착색제 자체의 색을 반영한 착색막을 제공하는 것이 가능하게 된다. 특히, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온이, 파장 400 내지 410nm의 레이저광에 대하여 우수한 증감 효과를 나타내므로 바람직하다.
- [0127] [(F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물]
- [0128] 본 발명에 사용하는 (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물은, 활성 에너지선 조사에 의해 광경화하고, 수지 성분을 알칼리 수용액에 불용화하거나 또는 불용화를 돕는 것이다. 이러한 화합물로서는, 관용 공지된 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 카르보네이트(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 히드록시알킬아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 메톡시테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌

글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜의 디아크릴레이트류; N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드 등의 아크릴아미드류; N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴레이트 등의 아미노알킬아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-히드록시에틸이소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥시드 부가물, 프로필렌옥시드 부가물, 또는 ε-카프로락톤 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들 페놀류의 에틸렌옥시드 부가물 또는 프로필렌옥시드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 글리시딜에테르의 다가 아크릴레이트류; 상기에 한하지 않고, 폴리에테르폴리올, 폴리카르보네이트디올, 수산기 말단 폴리부타디엔, 폴리에스테르폴리올 등의 폴리올을 직접 아크릴레이트화, 또는 디이소시아네이트를 통해 우레탄아크릴레이트화한 아크릴레이트류 및 멜라민아크릴레이트, 나노실리카 변성 아크릴레이트나 이소시아네이트아크릴레이트 등의 기능성 아크릴레이트, 및 상기 아크릴레이트에 대응하는 각 메타크릴레이트류 중 적어도 어느 1종 등을 들 수 있다.

[0129] 또한, 크레졸 노블락형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지에, 아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트 수지나, 그 에폭시아크릴레이트 수지의 수산기에, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트와 이소포론디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트의 하프 우레탄 화합물을 더 반응시킨 에폭시우레탄아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시아크릴레이트계 수지는 지축 건조성을 저하시키지 않고, 광경화성을 향상시킬 수 있다.

[0130] (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물의 배합량은, 수지 성분 100질량부에 대하여 적합하게는 1 내지 150질량부, 보다 적합하게는 5 내지 120질량부의 비율이다. (F) 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물의 배합량을 상기 범위 내로 함으로써, 양호한 광경화성을 얻을 수 있어 바람직하다.

[0131] [다른 색재]

[0132] 본 발명의 조성물은, 색조 조정 등을 위해, (B) 특정 색재에 더하여, (B) 특정 색재 이외의 공지 관용의 색재를 더 사용할 수 있고, 유기 안료, 무기 안료, 유기 염료, 천연 염료, 기타 색소 중 어느 것이어도 좋다. 구체적으로는 예를 들어, 흑색 착색제, 적색 착색제, 청색 착색제, 황색 착색제, 녹색 착색제, 자색 착색제, 오렌지색 착색제, 갈색 착색제, 백색 착색제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 흑색 착색제, 청색 착색제, 청색감이 있는 녹색 착색제 및 자색 착색제가, OD값을 높게 하기 때문에 바람직하다.

[0133] (흑색 착색제)

[0134] 흑색 착색제로서는, C.I.피그먼트 블랙 6, 7, 9, 18 등의 카본 블랙계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 8, 10 등의 흑연계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 11, 12, 27, 피그먼트 브라운(Pigment Brown) 35 등의 산화철계의 안료; 예를 들어, 도다 고교사 제조 KN-370의 산화철, C.I.피그먼트 블랙 20 등의 안트라퀴논계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 13, 25, 29 등의 산화코발트계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 15, 28 등의 산화구리계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 14, 26 등의 망간계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 23 등의 산화안티몬계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 30 등의 산화니켈계의 안료, C.I.피그먼트 블랙 31, 32, 바스프 재팬사 제조 루모겐 블랙 FK4280의 페릴렌계의 안료((B) 특정 색재에 해당하는 것을 제외함), 피그먼트 블랙 1의 아닐린계의 안료 및 황화몰리브덴이나 황화비스무트도 적합한 안료로서 예시할 수 있다. 이 안료는 단독으로, 또는 적절히 조합하여 사용된다.

[0135] (적색 착색제)

[0136] 적색 착색제로서는, 모노아조계, 디스아조계, 아조레이크계, 벤즈이미다졸론계, 페릴렌계, 디케토피롤로피롤계, 축합 아조계, 안트라퀴논계, 퀴나크리논계 등이 있고, 구체적으로는, 하기와 같은 컬러 인덱스 번호가 부여되어 있는 것을 들 수 있다.

[0137] 모노아조계: 피그먼트 레드(Pigment Red) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 112, 114, 146, 147, 151, 170, 184, 187, 188, 193, 210, 245, 253, 258, 266, 267, 268, 269;

[0138] 디스아조계: 피그먼트 레드 37, 38, 41;

[0139] 모노아조레이크계: 피그먼트 레드 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 53:2, 57:1, 58:4, 63:1, 63:2, 64:1, 68;

[0140] 벤즈이미다졸론계: 피그먼트 레드 171, 175, 176, 185, 208;

- [0141] 페릴렌계: 솔벤트 레드(Solvent Red) 135, 179, 피그먼트 레드 123, 149, 166, 178, 179, 190, 194, 224;
- [0142] 디케토피롤로피롤계: 피그먼트 레드 254, 255, 264, 270, 272;
- [0143] 축합 아조계: 피그먼트 레드 144, 166, 214, 220, 221, 242;
- [0144] 안트라퀴논계: 피그먼트 레드 168, 177, 216, 솔벤트 레드 149, 150, 52, 207;
- [0145] 퀴나크리논계: 피그먼트 레드 122, 202, 206, 207, 209
- [0146] (청색 착색제)
- [0147] 청색 착색제로서는, 프탈로시아닌계((B) 특정 색재에 해당하는 것을 제외함), 안트라퀴논계, 디옥사진계((B) 특정 색재에 해당하는 것을 제외함), 코발트계 등의, 안료계는 피그먼트(Pigment), 염료계는 솔벤트(Solvent)로 분류되어 있는 화합물 등이 있고, 구체적으로는, 하기와 같은 컬러 인덱스 번호가 부여되어 있는 것을 들 수 있다. 또한, 이것들 이외에도 금속 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌 화합물((B) 특정 색재에 해당하는 것을 제외함)도 사용할 수 있다.
- [0148] 안료계: 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 60;
- [0149] 염료계: 솔벤트 블루(Solvent Blue) 35, 45, 63, 67, 68, 70, 83, 87, 94, 97, 104, 122, 136
- [0150] (황색 착색제)
- [0151] 황색 착색제로서는, 모노아조계, 디스아조계, 축합 아조계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 안트라퀴논계 등이 있고, 구체적으로는 이하의 착색제를 들 수 있다.
- [0152] 모노아조계: 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 61, 62, 62:1, 65, 73, 74, 75, 97, 100, 101, 104, 105, 111, 116, 167, 168, 169, 182, 183;
- [0153] 디스아조계: 피그먼트 옐로우 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172, 174, 176, 188, 198;
- [0154] 축합 아조계: 피그먼트 옐로우 93, 94, 95, 128, 155, 166, 180;
- [0155] 벤즈이미다졸론계: 피그먼트 옐로우 120, 151, 154, 156, 175, 181;
- [0156] 이소인돌리논계: 피그먼트 옐로우 109, 110, 139, 179, 185;
- [0157] 안트라퀴논계: 솔벤트 옐로우(Solvent Yellow) 163, 피그먼트 옐로우 24, 108, 193, 147, 199, 202;
- [0158] (녹색 착색제)
- [0159] 녹색 착색제로서는, 프탈로시아닌계((B) 특정 색재에 해당하는 것을 제외함), 안트라퀴논계가 있고, 구체적으로는, 피그먼트 그린(Pigment Green) 7, 36, 솔벤트 그린(Solvent Green) 3, 5, 20, 28 등을 사용할 수 있다. 상기 이외에도 금속 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌 화합물도 사용할 수 있다.
- [0160] (자색 착색제)
- [0161] 자색 착색제로서는, 구체적으로는, 피그먼트 바이올렛 19, 29, 32, 36, 38, 42; 솔벤트 바이올렛(Solvent Violet) 13, 36; 피그먼트 블랙 1, 피그먼트 블랙 7, 피그먼트 브라운 25 등을 들 수 있다.
- [0162] (오렌지색 착색제)
- [0163] 오렌지색 착색제로서는, 구체적으로는, 피그먼트 오렌지(Pigment Orange) 1, 5, 13, 14, 16, 17, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 46, 49, 51, 61, 63, 64, 71, 73 등을 들 수 있다.
- [0164] (갈색 착색제)
- [0165] 갈색 착색제로서는, 구체적으로는, 피그먼트 브라운 23, 25 등을 들 수 있다.
- [0166] (백색 착색제)
- [0167] 백색 착색제로서는, 피그먼트 화이트(Pigment white) 4로 나타내는 산화아연, 피그먼트 화이트 6으로 나타내는 산화티타늄, 피그먼트 화이트 7로 나타내는 황화아연을 들 수 있고, 착색력과 무독성의 점에서 특히 산화티타늄이 바람직하고, 예를 들어, 후지 티타늄 고교사 제조 TR-600, TR-700, TR-750, TR-840, 이시하라 산교사 제조

R-550, R-580, R-630, R-820, CR-50, CR-60, CR-90, 티탄 고교사 제조 KR-270, KR-310, KR-380 등의 루틸형 산화티타늄, 후지 티타늄 고교사 제조 TA-100, TA-200, TA-300, TA-500, 이시하라 산교사 제조 A100, A220, 티탄 고교사 제조 KA-15, KA-20, KA-35, KA-90 등의 아나타제형 산화티타늄을 들 수 있다. 백색 착색제는 소량, 예를 들어, 조성물 중에 0.1 내지 3질량%가 되도록 첨가하면 은폐성을 높이는 효과를 기대할 수 있는 경우가 있다.

[0168] (B) 특정 색재 이외의 색재로서는, 상기 중 적어도 어느 1종을 사용할 수 있는데, 흑색 착색제, 청색 착색제, 녹색 착색제 및 자색 착색제 중 적어도 어느 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 이에 의해, 높은 OD값을 얻을 수 있으면서 미묘한 색상감을 조정하는 장점이 얻어진다. 또한, 그 중에서도, 500 내지 900nm, 특히 500 내지 800nm에 최대 흡수 파장을 갖고, 380 내지 500nm의 흡수가 그것보다 낮은 것을 포함하는 것이 OD값이나 광경화성에 영향이 없기 때문에 바람직하다. 상기 중, (B) 특정 색재 이외의 색재로서, 구체적으로 예를 들어, 티타늄 블랙, 사삼산화코발트, 또는 흑색을 나타내는 합성 무기 안료인 것을 포함하는 것이 바람직하고, 이에 의해, OD값이나 광경화성을 유지하면서 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0169] (B) 특정 색재 이외의 색재의 배합량은 본 발명에 사용하는 (B) 특정 색재와의 비율로, (B):(B) 이외의 색재가 99:1 내지 10:90의 범위가 바람직하고, 99:1 내지 30:70의 범위가 보다 바람직하고, 99:1 내지 50:50의 범위가 더욱 바람직하고, 99:1 내지 51:49의 범위가 특히 바람직하다. (B) 특정 색재 이외의 색재의 배합량을 상기 범위 내로 함으로써, 특히 OD값과 광경화성 및 내광성에 있어서, 밸런스가 좋은 경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0170] [열경화 촉매]

[0171] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는, 열경화 촉매를 더 함유하는 것이 바람직하다. 열경화 촉매로서는, 예를 들어, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물, 아디프산디히드라지드, 세박산디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들어, 시프쿠 가세이 고교사 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산-아프로사 제조의 U-CAT3503N, U-CAT3502T(모두 디메틸아민의 블록 이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 2환식 아민인 화합물 및 그의 염) 등을 들 수 있다. 또한, 이것들에 한정되지는 않고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이라면 사용할 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 구아나민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 멜라민, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진, 2-비닐-2,4-디아미노-S-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물 등의 S-트리아진 유도체를 사용할 수도 있고, 바람직하게는, 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 열경화 촉매와 병용한다.

[0172] 열경화 촉매의 배합량은 통상 사용되는 비율로 충분해서, 예를 들어, 수지 성분, 또는 (C) 열경화성 성분 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0질량부이다.

[0173] [기타 배합 성분]

[0174] 또한, 본 발명의 조성물에는, 경화물의 밀착성, 기계적 강도, 선팅장 계수 등의 특성을 향상시킬 목적으로, 무기 충전제를 더 배합할 수 있다. 이러한 무기 충전제로서는, 예를 들어, 황산바륨, 티타늄산바륨, 산화규소분, 미분상 산화규소, 무정형 실리카, 탈크, 클레이, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 운모분 등의 공지 관용의 무기 충전제를 사용할 수 있다.

[0175] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라, 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 페노리아진 등의 공지 관용의 중합 금지제, 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모틸로나이트 등의 공지 관용의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및 레벨링제 중 적어도 어느 1종, 이소시아네이트계, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제, 산화 방지제, 광중합 증감제, 광안정제, 분산제, 경화 촉진제, 난연제, 난연 보조제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 더 배합할 수 있다.

[0176] 본 발명의 조성물은, 조성물의 제조나 점도 조절을 위해 사용되는 유기 용제를 함유할 수도 있다. 유기 용제로서는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화

수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르(DPM), 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 탄산프로필렌 등의 에스테르류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 석유 에테르, 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 사용할 수 있다. 이 유기 용제는 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0177] 상기 배합 성분을 포함하는 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 조성물로서도 가시광 영역 380 내지 780nm에 있어서, 500 내지 780nm에 최대 흡수값이 있고, 380 내지 500nm에 최소 흡수값이 있는 것이, 고OD값을 얻을 수 있는 감광성 조성물이라는 점에서 바람직하고, 또한, 흑색을 나타내고 있는 것이 바람직하다. 흑색도를 나타내는 기준인 측색계에 의한 그의 경화물의 L*값이 SCI 방식으로 30 이하인 것이 바람직하다. 또한, a*값이 -5 내지 5, b*값이 -5 내지 5가 바람직하다. 보다 바람직하게는, a*값이 -2 내지 2, b*값이 -2 내지 2이다.

[0178] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 고OD값을 가짐과 함께 높은 절연성을 갖는 것이므로, 절연막 형성용의 재료로서 유용하다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 차광용 부재에도 유용하다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 고OD값을 가짐과 함께 감광성도 우수한 것으로 할 수 있으므로, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 사용함으로써 고품질의 디스플레이용 부재를 얻을 수 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 그 밖에, 인쇄 잉크, 잉크젯 잉크, 포토마스크 제작 재료, 인쇄용 프루프 제작 재료, 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 격벽, 유전체 패턴, 전극(도체 회로) 패턴, 전자 부품의 배선 패턴, 도전 페이스트, 도전 필름, 블랙 매트릭스 등의 차폐 화상 등의 제작에 사용되고, 특히 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 컬러 액정 표시 장치 등에 사용하는 컬러 필터의 표시 특성 향상을 위해, 착색 패턴의 간격부, 주변 부분, 및 TFT의 외광측 등에 차광 화상(블랙 매트릭스를 포함함)을 설치하기 위해서나, 터치 패널용 차광막에 적절하게 사용할 수 있다. 특히 바람직하게는, 액정 표시 장치, 플라즈마 디스플레이 표시 장치, 무기 EL을 구비한 EL 표시 장치, CRT 표시 장치, 터치 패널을 구비한 표시 장치의 주변부에 설치된 흑색의 테두리(베젤 형성)나 적색, 청색, 녹색의 착색 화상간의 격자상이나 스트라이프상의 흑색 부분, 더욱 바람직하게는 TFT 차광을 위한 도트상이나 선상의 흑색 패턴 등의 블랙 매트릭스로서 적절하게 사용된다.

[0179] 본 발명의 조성물은, 캐리어 필름(지지체) 상에 도포, 건조시켜서 얻어지는 드라이 필름의 형태로 할 수 있다. 드라이 필름화시에는, 본 발명의 조성물을 상기 유기 용제에 의해 희석하여 적절한 점도로 조정하고, 콤팩트 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스쿠즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 스프레이 코터 등으로 캐리어 필름 상에 균일한 두께로 도포하고, 통상 50 내지 130℃의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여, 건조 도막으로 할 수 있다. 도포막 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로, 건조 후의 막 두께로 0.1 내지 100 μ m, 적합하게는 0.5 내지 50 μ m의 범위에서 적절히 선택된다.

[0180] 캐리어 필름으로서, 플라스틱 필름이 사용되고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 플라스틱 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 캐리어 필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 0.1 내지 150 μ m의 범위에서 적절히 선택된다.

[0181] 이 경우, 캐리어 필름 상에 도막을 성막한 후, 도막의 표면에 티끌이 부착되는 것을 방지하는 등의 목적으로, 도막의 표면에 박리 가능한 커버 필름을 추가로 적층하는 것이 바람직하다. 박리 가능한 커버 필름으로서, 예를 들어, 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있고, 커버 필름을 박리할 때에, 도막과 커버 필름의 접착력이 도막과 캐리어 필름의 접착력보다 작은 것이면 된다.

[0182] 또한, 본 발명의 조성물을 상기 유기 용제를 사용하여 도포 방법에 적합한 점도로 조정된 후, 기재 상에, 딥 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법, 다이 코팅법 등의 방법에 의해 도포하고, 약 50℃ 내지 90℃의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써, 무점착성의 건조 도막을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물을 캐리어 필름 상에 도포하고, 건조시켜서 필름으로서 권취한 드라이 필름의 경우, 이것을, 라미네이터 등에 의해 조성물의 도막이 기재와 접촉하도록 기재 상에 접합한 후, 캐리어 필름을 박리함으로써, 기재 상에 도막의 층을 형성할 수 있다.

[0183] 이 도막을, 예를 들어, 활성 에너지선 조사에 의해 광경화시키거나, 또는 100℃ 내지 250℃의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써, 경화물을 얻을 수 있다.

- [0184] 상기 기재로서는, 미리 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에, 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리 천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리 천/부직포 에폭시, 유리 천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소 수지·폴리에틸렌·폴리페닐렌에테르·시아네이트에스테르 수지 등을 사용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 사용한 것으로, 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 기타, 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.
- [0185] 본 발명의 조성물을 도포한 후에 행하는 휘발 건조는, 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨백션 오븐 등, 증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 사용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법, 및 노즐로부터 지지체에 분사하는 방법을 사용하여 행할 수 있다.
- [0186] 활성 에너지선 조사에 사용되는 노광기로서는, 고압 수은등 램프, 초고압 수은등 램프, 메탈 할라이드 램프, 수은 쇼트 아크램프 등을 탑재하고, 350 내지 450nm의 범위에서 자외선을 조사하는 장치이면 되고, 직접 묘화 장치(예를 들어, 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 활성 에너지선을 조사해서 화상을 그리는 다이렉트 이미징 장치)도 또한 사용할 수 있다. 직묘기의 광원으로서는, 최대 파장이 350 내지 410nm의 범위에 있는 광을 사용하고 있는 것이면 된다. 화상 형성을 위한 노광량은 막 두께 등에 따라 상이하지만, 일반적으로는 20 내지 1000mJ/cm², 바람직하게는 20 내지 800mJ/cm²의 범위 내로 할 수 있다.
- [0187] 또한, 현상 방법으로서, 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 의할 수 있고, 현상액으로서, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.
- [0188] [실시에]
- [0189] 이하, 본 발명을, 실시예를 사용하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0190] 하기 표 1, 2 중에 나타내는 배합에 따라, 각 성분을 배합, 교반하고, 3축 롤로 분산시켜서 각각 조성물을 제조하였다. 또한, 표 1, 2 중의 배합량은 질량부를 나타낸다.
- [0191] [합성에 1]
- [0192] 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 700g에 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 수지(DIC사 제조, 에피클론(EPICLON) N-695, 연화점 95℃, 에폭시 당량 214, 평균 관능기수 7.6) 1070g(글리시딜기수(방향환 총수): 5.0몰), 아크릴산 360g(5.0몰) 및 히드로퀴논 1.5g을 투입하고, 100℃로 가열 교반하여 균일 용해하였다.
- [0193] 계속해서, 트리페닐포스핀 4.3g을 투입하고, 110℃로 가열하여 2시간 반응시킨 후, 트리페닐포스핀 1.6g을 더 추가하여, 120℃로 승온해서 12시간 더 반응을 행하였다. 얻어진 반응액에, 방향족계 탄화수소(솔벳소 150) 562g, 테트라히드로 무수 프탈산 684g(4.5몰)을 투입하고, 110℃에서 4시간 반응을 행하였다. 추가로, 얻어진 반응액에 글리시딜메타크릴레이트 142.0g(1.0몰)을 투입하고, 115℃에서 4시간 반응을 행하여, 감광성의 카르복실기 함유 수지 용액을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 수지 용액의 고형분은 65%, 고형분의 산가는 87mgKOH/g이었다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
(D)성분	크레졸 노블락 변성 에폭시아크릴레이트			100	100	100	100	100	100	100
(F)성분	MRX-401*1		25							
	LR8863*2		30	40	40	40	40	40	40	40
	HO*3		10							
(C)성분	N870*4	16.5								
	1001*5	7.5								
	HF-1*6	14								
	828*7			35	35	35	35	35	35	35
	NC3000H*8			35	35	35	35	35	35	35
(B)성분	S.B.7(구조)*9	22	22	60	60	60	60		60	
	P.V.37*10							60		
	사삼산화코발트*11									400
첨가제	BYK-LPD20950*12	0.1								
	BYK-354*13	0.05								
	No.99C*14			10	10	10	10	10	10	10
경화 촉매	2PHZ	2								
비해당색 색재	루모겐 S0795*15									
	카본 블랙*16								0.1	
(E)광중합 개시제	1-클로로안트라퀴논		2							
	화합물 (A)*17			15	15	15	15	15	15	15
	화합물 (B)*18		0.1	10	10	10	10	10	10	10
(A)근적외선 흡수제	SDO-C33*19	1		1					1	3
	SIR-132*20				5					
	YKR-5010*21					5				
	루모겐 IR765*22		2					5		
	IRG-022*23						5			
무기 충전제	황산바륨	45								
	아에로실 380*24		20							
용제	디에틸렌글리콜모노 에틸에테르아세테이트	50		100	100	100	100	100	100	100

[0194]

[0195]

* 1) 아크릴 올리고머(미쯔비시 매트리아얼사 제조, MRX-401)

[0196]

* 2) 라로머(Laromer) LR8863(바스프 재팬사 제조)

[0197]

* 3) HO(미쯔비시 레이온사 제조)

[0198]

* 4) N870(DIC사 제조, 변성 노블락 에폭시 수지)

[0199]

* 5) 1001(재팬 에폭시 레진사 제조, 비스페놀 에폭시 수지)

[0200]

* 6) HF-1(메이와 가세이사 제조, 페놀 수지)

[0201]

* 7) 828(재팬 에폭시 레진사 제조, 비스페놀 에폭시 수지)

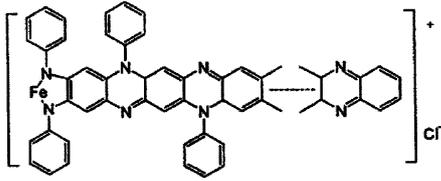
[0202]

* 8) NC3000H(니혼 가야꾸사 제조, 에폭시 수지)

[0203]

* 9) S.B.7(오리엔트 가가꾸 고교사 제조, 유기 염료)

[0204] (최대 흡수값 595nm, 최소 흡수값 408nm)



[0205]

[0206] * 10) P.V.37(바스프 재팬사 제조, 유기 안료 크로모프탈 바이올렛(CTROMOPHTAL VIOLET) D5700)

[0207] * 11) 사삼산화코발트(합성 무기 안료)

[0208] * 12) BYK-LPD20950(빅 케미 · 재팬사 제조)

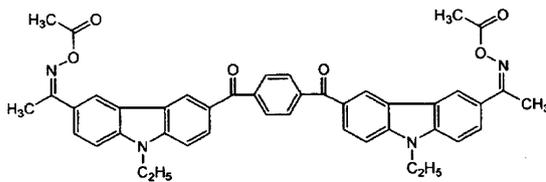
[0209] * 13) BYK-354(빅 케미 · 재팬사 제조)

[0210] * 14) 폴리플로우 No.99C(교에샤 가가꾸사 제조, 아크릴 중합체계 소포제)

[0211] * 15) 루모겐 S0795(바스프 재팬사 제조)

[0212] * 16) 카본 블랙(무기 안료)

[0213] * 17) 화합물(A)



[0214]

[0215] * 18) 화합물(B) (2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온)

[0216] * 19) SDO-C33(아리모토 가가꾸 고교사 제조, 복소환계 화합물)

[0217] * 20) SIR-132(미쯔이 가가꾸사 제조)

[0218] * 21) YKR-5010(야마모토카세이사 제조)

[0219] * 22) 루모겐IR765(바스프 재팬사 제조)

[0220] * 23) IRG-022(니혼 가야꾸사 제조)

[0221] * 24) 아에로실(AEROSIL) 380(니혼 에어로실사 제조, 친수성 폼드 실리카)

표 2

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
(D)성분	크레졸 노플락 변성 에폭시아크릴레이트					100	100	100	100
(F)성분	MRX-401*1	25	25						
	LR8863*2	30	30			40	40	40	40
	HO*3	10	10						
(C)성분	N870*4			16.5	16.5				
	1001*5			7.5	7.5				
	HF-1*6			14	14				
	828*7					35	35	35	35
	NC3000H*8					35	35	35	35
(B)성분	S.B.7(구조)*9								
	P.V.37*10								60
	사삼산화코발트*11								
첨가제	BYK-LPD20950*12			0.1	0.1				
	BYK-354*13			0.05	0.05				
	No.99C*14					10	10	10	10
경화 촉매	2PHZ			2	2				
비해당색 색재	루모젠 S0795*15		22		22		60		
	카본 블랙*16							30	
(E)광중합 개시제	1-클로로안트라퀴논	2	2						
	화합물(A)*17					0.1	0.1	15	15
	화합물(B)*18					10	10	10	10
(A)근적외선 흡수제	SDO-C33*19	1	1	1	1	1	1	1	
	SIR-132*20								
	YKR-5010*21								
	루모젠 IR765*22								
	IRG-022*23								
무기 충전제	황산바륨			45	45				
	아에로실 380*24	20	20						
용제	디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트			50	50	100	100	100	100

[0222]

[0223]

얻어진 각 실시예 및 비교예의 조성물에 대해서, 이하에 따라 평가를 행하였다. 그 결과를 하기 표 3, 4에 나타내었다.

[0224]

(OD값(광학 농도))

[0225]

실시예 1 및 비교예 3, 4는 열풍 순환식 건조로에서 160℃ 30분으로, 실시예 2 및 비교예 1, 2는 80W 3 등의 고압 수은등 UV 컨베이어로에서 1000mJ/cm²로, 실시예 3 내지 9 및 비교예 5 내지 8은 열풍 순환식 건조로에서 80℃에서 10분 건조시켜서 건조 도막을 형성하고, 계속해서, 오크제작소사 제조 메탈 할라이드 램프를 탑재한 노광기에 의해 감도 7단이 되는 노광량으로 노광하였다. 그 후, 1wt% Na₂CO₃ 수용액에 의해 스프레이압 0.1MPa로 1분간 현상하고, 계속해서, 열풍 순환식 건조로를 사용하여 150℃에서 60분간 열경화 처리를 실시함으로써, 유리 상에 두께 10μm의 경화 도막을 제작하고, 투과 농도계(엑스-라이트(X-Rite)사 361T)로 측정을 행하였다. 이 장치는, 400 내지 900nm의 전체 파장을 검출하여, OD값을 산출한다. OD값은, 투과광량(T)으로부터, 하기식에 기초하여 산출하였다. OD값이 높을수록, 도막의 차광성이 높아 바람직하다. 조성물은 OD 3 이상이 되도록 조정하였다.

[0226]

OD값=-Log₁₀(T/100)

[0227]

(표면 저항값)

[0228]

각 조성물을 각각 세정한 유리 상에, 스크린 인쇄로 건조한 후 10μm가 되도록 전체면 도포하고, 실시예 1 및 비

교예 3, 4는 열풍 순환식 건조로에서 160℃ 30분으로, 실시예 2 및 비교예 1, 2는 80W 3 등의 고압 수은등 UV 컨베이어로에서 1000mJ/cm²로, 실시예 3 내지 9 및 비교예 5 내지 8은 열풍 순환식 건조로에서 80℃에서 10분 건조시켜서, 각각 건조 도막을 형성하고, 계속해서, 오크제작소사 제조 메탈 할라이드 램프를 탑재한 노광기에 의해 감도 7단이 되는 노광량으로 노광하였다. 그 후, 1wt% Na₂CO₃ 수용액에 의해 스프레이압 0.1MPa로 1분간 현상하고, 계속해서, 열풍 순환식 건조로를 사용하여 150℃에서 60분간 열경화 처리를 실시함으로써, 경화 도막을 얻었다. 각 실시예 및 비교예의 경화성 수치 조성물의 표면 저항값을 JIS K6911에 준거하여 측정하였다.

[0229] (분광 측색계)

[0230] 상기 표면 저항값 평가에서 얻어진 경화 도막에 대해서, 분광 측색계(코니카 미놀타사 제조, CM-2600d)를 사용하여, 도막 상의 L*a*b* 표색계의 값을 JIS Z 8729에 따라서 측정하고, 명도를 나타내는 지수인 L*a*b*값을 흑색도의 지표로 해서 평가하였다. 이 L*값이 작을수록, 또한 a*, b*값이 모두 0에 가까울수록 흑색도가 우수한 것을 의미한다.

[0231] (감도)

[0232] 실시예 3 내지 9 및 비교예 5 내지 8의 경화성 수치 조성물을, 세정한 유리 상에 스크린 인쇄로 건조한 후 10μm가 되도록 전체면 도포하고, 열풍 순환식 건조로에서 80℃에서 10분간 건조시켰다. 이 도막 상에 코닥사 제조의 스텝 태블릿(21단)을 대고, 오크제작소사 제조 메탈 할라이드 램프를 탑재한 노광기로 300mJ/cm²의 노광량으로 노광하고, 1wt% Na₂CO₃ 수용액에 의해 스프레이압 0.1MPa로 1분간 현상한 후에 있어서의 잔존 단수를 조사하였다. 잔존 단수가 많을수록, 감도가 양호하여 바람직하다.

[0233] (φ100μm 패터닝)

[0234] 실시예 3 내지 9 및 비교예 5 내지 8의 경화성 수치 조성물을, 각각 세정한 유리 상에, 스크린 인쇄로 건조 후 10μm가 되도록 전체면 도포하고, 열풍 순환식 건조로에서 80℃에서 10분간 건조시켰다. 이 도막 상에 φ100μm를 개구시키는 네거티브 필름을 대고, 오크제작소사 제조의 메탈 할라이드 램프를 탑재한 노광기에 의해 감도 7단이 되는 노광량으로 노광하고, 1wt% Na₂CO₃ 수용액에 의해 스프레이압 0.1MPa로 1분간 현상한 후에 있어서의 개구 정밀도에 의해 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.

[0235] ○: 샤프한 해상도.

[0236] △: 샤프하지 않지만 네거티브 치수의 φ가 얻어진다.

[0237] ×: 할레이션, 언더컷에 의해 해상성이 얻어지지 않는다.

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
OD값	5	5	5	5	5	5	4	5	5
표면 저항값(Ω)	1.00E+13								
측색계 L*값	1	1	1	1	1	2	1	0.5	2
측색계 a*값	0	0.7	0.1	0.2	0.5	3	-0.8	0	1
측색계 b*값	0	1.5	1	1	2	5	-1	0	5
감도	—	—	4	4	4	4	6	4	5
Φ100μm	—	—	○	○	○	○	○	○	○

[0238]

표 4

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
OD값	1	1	1	1	1	1	5	3
표면 저항값(Ω)	1.00E+ 13	1.00E+ 13	1.00E+ 13	1.00E+ 13	1.00E+ 13	1.00E+ 13	1.00E+ 08	1.00E+ 13
측색계 L*값	30	30	30	30	30	30	1.4	2
측색계 a*값	2	5	1.6	5	2.5	7	0.5	5
측색계 b*값	4	10	2	10	6	13	2	-6
감도	-	-	-	-	12	10	1	6
$\Phi 100 \mu m$	-	-	-	-	x	x	x	x

[0239]

[0240]

상기 표 중의 결과로부터, 각 실시예의 조성물에서는, 각 비교예와 비교하여 높은 OD값이 얻어지고, 흑색도가 우수한 것임을 확인할 수 있었다. 또한, 각 실시예의 조성물에서는, 표면 저항값에 대해서도 양호한 성능이 얻어지고 있고, 경시에 의한 칩강의 문제도 발생하지 않았다. 특히, 광경화성과 열경화성을 겸비하는 조성물의 경우에는, 양호한 감도 및 패터닝성이 얻어지는 것도 확인되었다. 이에 대해, (B) 특정 색재를 포함하지 않는 비교예에서는, 높은 OD값은 얻어지지 않고, 색조가 대폭 상이한 것으로 되었다.