



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117916664 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280058174.6

(22) 申请日 2022.09.21

(30) 优先权数据

2021-158864 2021.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/035171 2022.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054118 JA 2023.04.06

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 相原凉介 山本洋平 宫内拓也

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 韩雪莲

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

C08F 290/12 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

H10K 59/00 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H10K 50/00 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

权利要求书4页 说明书36页 附图1页

(54) 发明名称

感光性组合物、固化物及有机EL显示装置

(57) 摘要

本发明目的在于提供在具有高的遮光性和敏感度的同时图案边缘部的残渣少、能够与掩模尺寸一致地形成直线性优异的图案、将其固化物用于有机EL显示装置时的不点亮像素少的感光性组合物。为了实现上述目的,本发明的感光性组合物为含有全部下述(a)成分~(d)成分的感光性组合物,感光性组合物中的固态成分的双键当量为1000~3500g/mol。(a)成分:黑色颜料;(b)成分:碱溶性树脂;(c)成分:自由基聚合性化合物;(d)成分:光聚合引发剂。

1. 感光性组合物, 其含有全部下述 (a) 成分 ~ (d) 成分, 感光性组合物中的固态成分的双键当量为 1000 ~ 3500g/mol,

(a) 成分: 黑色颜料;

(b) 成分: 碱溶性树脂;

(c) 成分: 自由基聚合性化合物;

(d) 成分: 光聚合引发剂。

2. 如权利要求 1 所述的感光性组合物, 其中, 所述 (c) 成分包含下述 (c-1) 成分,

(c-1) 成分: 在分子内具有 2 个烯键式不饱和键、双键当量为 200 ~ 600g/mol 的自由基聚合性化合物。

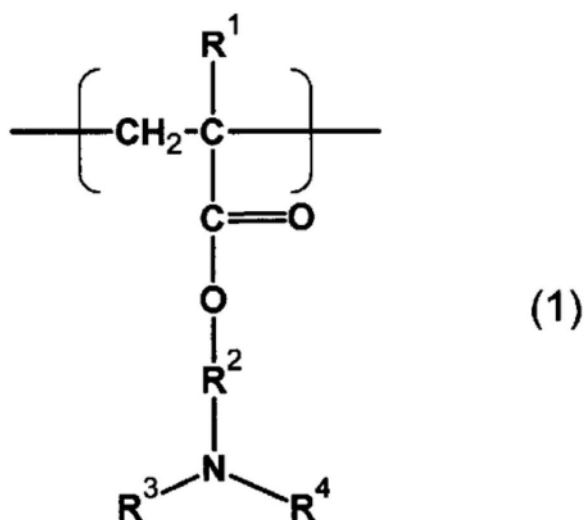
3. 如权利要求 2 所述的感光性组合物, 其中, 所述 (c-1) 成分的含量为所述 (c) 成分中的 60 ~ 100 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的感光性组合物, 其中, 所述 (b) 成分含有下述 (b-1) 成分,

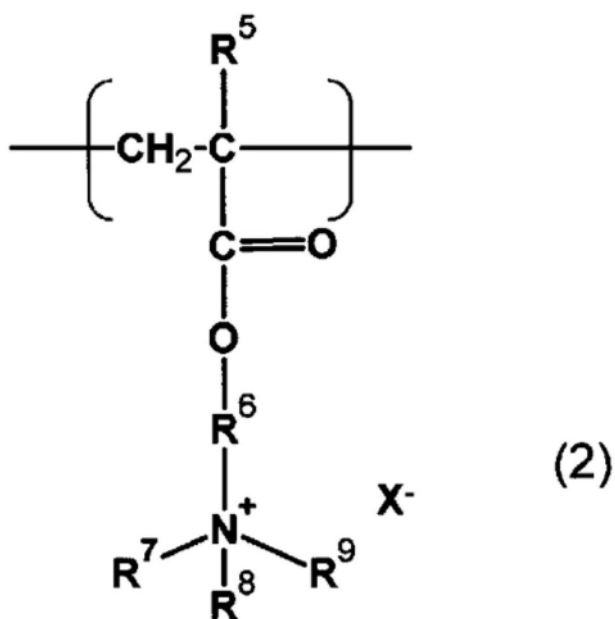
(b-1) 成分: 胺值为 2.0 ~ 10.0mgKOH/g 的碱溶性树脂。

5. 如权利要求 4 所述的感光性组合物, 其中, 所述 (b-1) 成分具有式 (1) 表示的结构单元及/或式 (2) 表示的结构单元、和式 (3) 表示的结构单元,

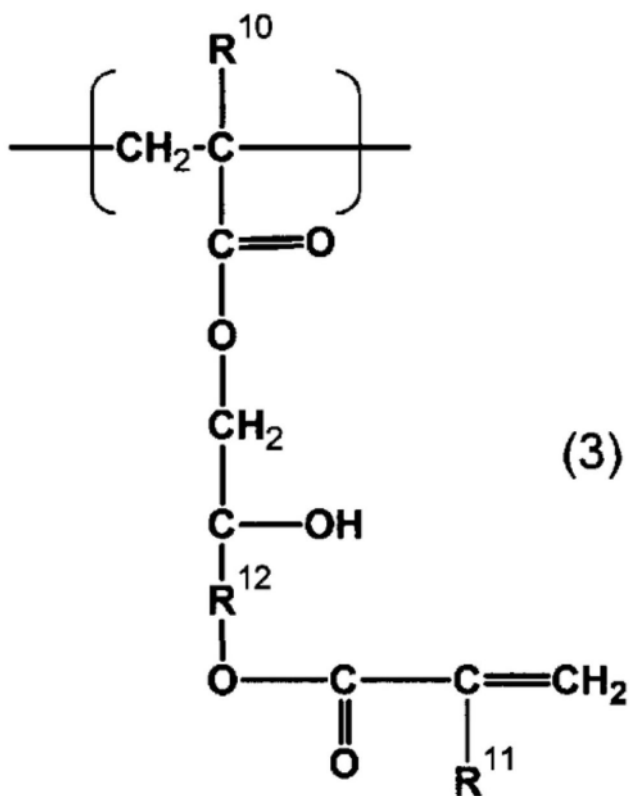
[化学式 1]



[化学式 2]



[化学式3]



式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数2~4的2价的亚烷基氧基亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者, R^3 及 R^4 各自独立地表示选自碳原子数1~4的烷基、碳原子数2~4的烷氧基烷基、碳原子数3~6的脂环式烃基及碳原子数6~10的芳香族烃基中的任一者;

式(2)中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数2~4的2价的亚烷基氧基亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立地选自碳原子数1~4的烷基、碳原子数2~4的烷氧基烷基、碳原子数3~6的脂环式烃基及碳原子数6~10的芳香族烃基中的任一者, X表示溴

原子、氯原子、碘原子、硫酸氢盐及氢氧化物中的任一者；

式(3)中, R^{10} 及 R^{11} 各自独立地表示氢原子或甲基, R^{12} 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者。

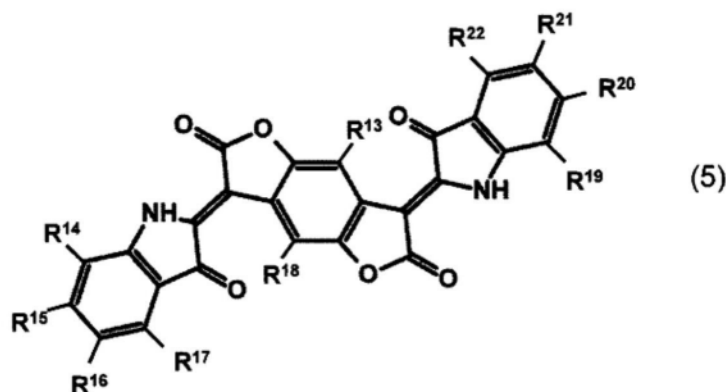
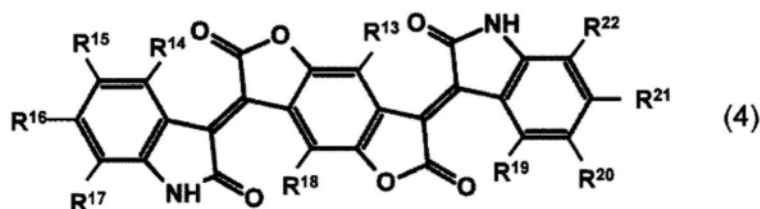
6. 如权利要求1~5中任一项所述的感光性组合物, 其中, 所述(b)成分含有下述(b-2)成分,

(b-2)成分: 不具有式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元、羟值为60mgKOH/g以上的树脂。

7. 如权利要求6所述的感光性组合物, 其含有所述(b-1)成分和(b-2)成分, (b-1)成分与(b-2)成分的重量比率 W_{b-1}/W_{b-2} 为0.2~1.5。

8. 如权利要求1~5中任一项所述的感光性组合物, 其中, 所述(d)成分含有在分子内具有氟原子的脲酯系光聚合引发剂。

9. 如权利要求1~5中任一项所述的感光性组合物, 其中, 所述(a)成分含有选自自由式(4)表示的化合物、式(5)表示的化合物及它们的异构体组成的组中的至少1种化合物,
[化学式4]



式(4)及式(5)中, R^{13} 及 R^{18} 各自独立地表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 或氟原子; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的环烷基、碳原子数1~12的链烯基、碳原子数1~12的环烯基、碳原子数1~12的炔基、 $COOH$ 、 $COOR^{23}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{23}$ 、 $CONR^{23}R^{24}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{23} 、 $OCOR^{23}$ 、 $OCONH_2$ 、 $OCONHR^{23}$ 、 $OCONR^{23}R^{24}$; R^{23} 及 R^{24} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的环烷基、碳原子数1~12的链烯基、碳原子数1~12的环烯基或碳原子数1~12的炔基。

10. 如权利要求1~5中任一项所述的感光性组合物, 其中, 利用动态光散射法测定的感光性组合物中的粒子成分的、以体积为基准的粒度分布中的50%累积直径为20~60nm。

11. 如权利要求1~5中任一项所述的感光性组合物, 其还含有下述(e)成分,

(e)成分: 二氧化硅粒子。

12. 如权利要求11所述的感光性组合物, 其中, 所述(e)成分的平均一次粒径为10~30nm。

13. 如权利要求11所述的感光性组合物, 其含有所述(b-1)成分, 所述(e)成分与所述(b-1)成分的重量比率 W_e/W_{b-1} 为0.5~2.0。

14. 如权利要求11所述的感光性组合物, 其含有下述(b-2)成分, 所述(e)成分与所述(b-2)成分的重量比率 W_e/W_{b-2} 为0.15~1.0,

(b-2)成分: 不具有式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元、羟值为60mgKOH/g以上的树脂。

15. 固化物, 其是将权利要求1~5中任一项所述的感光性组合物固化而成的。

16. 有机EL显示装置, 其具备权利要求15所述的固化物。

感光性组合物、固化物及有机EL显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性组合物、固化物及有机EL显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,在智能手机、平板PC及电视等薄型显示装置中,开发了很多使用有机电致发光(以下,记为“EL”)显示装置的制品。

[0003] 通常,有机EL显示装置在发光元件的光取出侧具有氧化铟锡(以下,记为“ITO”)等透明电极,在发光元件的非光取出侧具有镁与银的合金等金属电极。另外,为了将发光元件的像素间分割,在透明电极与金属电极的层间形成像素分割层这样的绝缘层。

[0004] 近年来,进行了下述尝试:通过对像素分割层赋予遮光性,从而减少太阳光等外部光反射,提高有机EL显示装置的视认性及对比度。作为其具体例,公开了使用黑色颜料的负型黑色感光性树脂组合物(例如,参见专利文献1、2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2018/061525号

[0008] 专利文献2:国际公开第2018/101314号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,用高浓度的碱性显影液对上述专利文献1及2这样的感光性组合物进行图案加工的情况下,为了提高曝光部的碱性显影液耐性,需要将曝光部过度地光固化。结果,存在下述课题:在图案边缘部分产生残渣;或者图案直线性恶化。此外,尤其在高精细显示器用途所要求的10 μ m以下的孔图案加工中,孔图案的形成宽度相对掩模设计宽度之差的绝对值(以下,有时称为掩模偏置)变得过大,难以形成所期望的图案。

[0011] 另外,在专利文献2这样的负型感光性组合物中,由于碱溶性树脂不具有胺值,因此无法减小黑色颜料的粒度,在使用其固化物的有机EL显示装置中使用的情况下,存在以粗大颜料为起点而使电极布线短路、特定的像素不点亮的课题。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 为了解决上述课题,本发明具有以下的构成。即,

[0014] (1) 感光性组合物,其含有全部下述(a)成分~(d)成分,感光性组合物中的固态成分的双键当量为1000~3500g/mol。

[0015] (a) 成分:黑色颜料

[0016] (b) 成分:碱溶性树脂

[0017] (c) 成分:自由基聚合性化合物

[0018] (d) 成分:光聚合引发剂

[0019] (2) 如上述(1)所述的感光性组合物,其中,前述(c)成分包含下述(c-1)成分。

[0020] (c-1) 成分:在分子内具有2个烯键式不饱和键、双键当量为200~600g/mol的自由基聚合性化合物

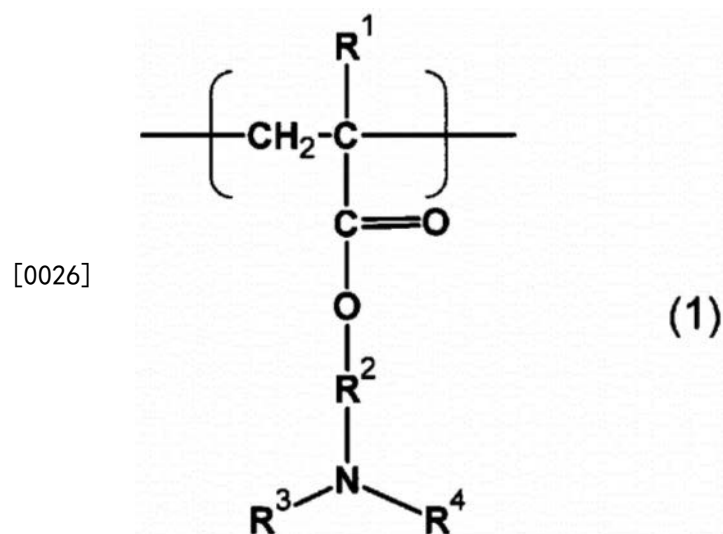
[0021] (3) 如上述(2)所述的感光性组合物,其中,前述(c-1)成分的含量为前述(c)成分中的60~100重量%。

[0022] (4) 如上述(1)~(3)中任一项所述的感光性组合物,其中,前述(b)成分含有下述(b-1)成分。

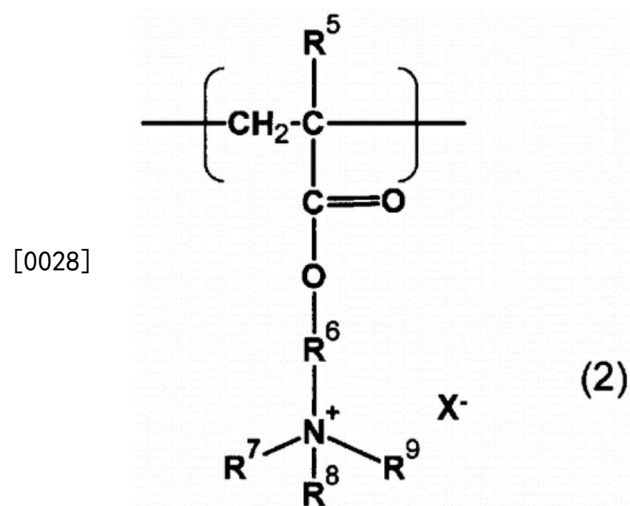
[0023] (b-1) 成分:胺值为2.0~10.0mgKOH/g的碱溶性树脂

[0024] (5) 如上述(4)所述的感光性组合物,其中,前述(b-1)成分具有式(1)表示的结构单元及/或式(2)表示的结构单元、和式(3)表示的结构单元。

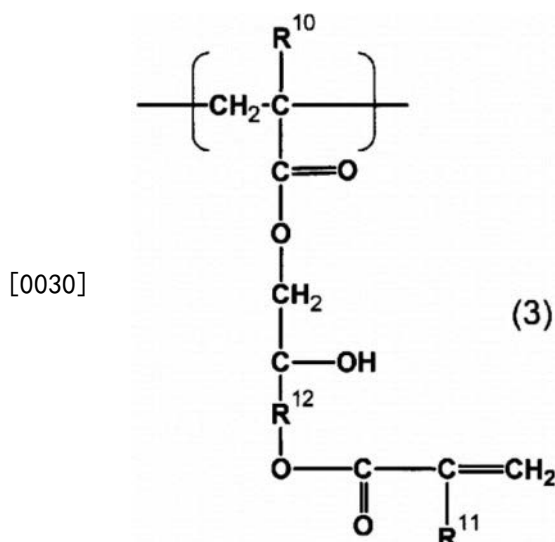
[0025] [化学式1]



[0027] [化学式2]



[0029] [化学式3]



[0031] (式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数2~4的2价的亚烷基氧基亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者, R^3 及 R^4 各自独立地表示选自碳原子数1~4的烷基(alkyl group)、碳原子数2~4的烷氧基烷基、碳原子数3~6的脂环式烃基及碳原子数6~10的芳香族烃基中的任一者。

[0032] 式(2)中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数2~4的2价的亚烷基氧基亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立地选自碳原子数1~4的烷基、碳原子数2~4的烷氧基烷基、碳原子数3~6的脂环式烃基及碳原子数6~10的芳香族烃基中的任一者, X表示溴原子、氯原子、碘原子、硫酸氢盐及氢氧化物中的任一者。

[0033] 式(3)中, R^{10} 及 R^{11} 各自独立地表示氢原子或甲基, R^{12} 表示选自碳原子数1~4的亚烷基(alkylene group)、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者。)

[0034] (6)如上述(1)~(5)中任一项所述的感光性组合物,其中,前述(b)成分含有下述(b-2)成分。

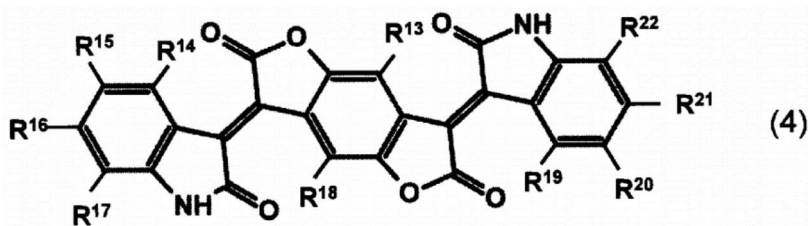
[0035] (b-2)成分:不具有式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元、羟值为60mgKOH/g以上的树脂

[0036] (7)如上述(6)所述的感光性组合物,其含有前述(b-1)成分和(b-2)成分, (b-1)成分与(b-2)成分的重量比率 W_{b-1}/W_{b-2} 为0.2~1.5。

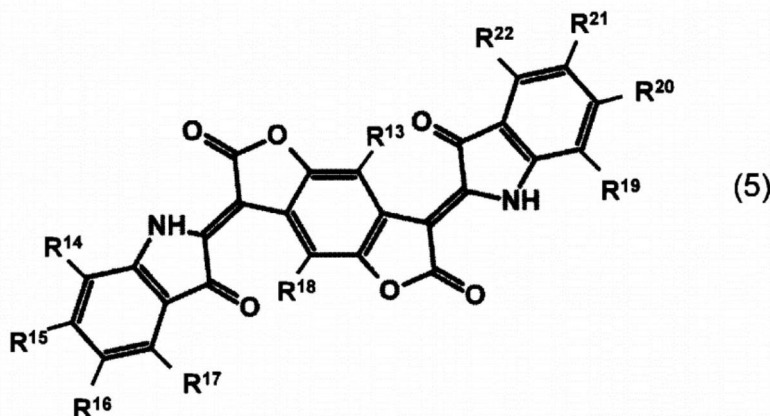
[0037] (8)如上述(1)~(7)中任一项所述的感光性组合物,其中,前述(d)成分含有在分子内具有氟原子的脲酯系光聚合引发剂。

[0038] (9)如上述(1)~(8)中任一项所述的感光性组合物,其中,前述(a)成分含有选自式(4)表示的化合物、式(5)表示的化合物及它们的异构体组成的组中的至少1种化合物。

[0039] [化学式4]



[0040]



[0041] (式(4)及式(5)中, R^{13} 及 R^{18} 各自独立地表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 或氟原子。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的环烷基、碳原子数1~12的链烯基(alkenyl group)、碳原子数1~12的环烯基、碳原子数1~12的炔基、 $COOH$ 、 $COOR^{23}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{23}$ 、 $CONR^{23}R^{24}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{23} 、 $OCOR^{23}$ 、 $OCONH_2$ 、 $OCONHR^{23}$ 、 $OCONR^{23}R^{24}$ 。 R^{23} 及 R^{24} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的环烷基、碳原子数1~12的链烯基、碳原子数1~12的环烯基或碳原子数1~12的炔基。)

[0042] (10) 如上述(1)~(9)中任一项所述的感光性组合物,其中,利用动态光散射法测定的感光性组合物中的粒子成分的、以体积为基准的粒度分布中的50%累积直径为20~60nm。

[0043] (11) 如上述(1)~(10)中任一项所述的感光性组合物,其还含有下述(e)成分。

[0044] (e) 成分:二氧化硅粒子

[0045] (12) 如上述(11)所述的感光性组合物,其中,前述(e)成分的平均一次粒径为10~30nm。

[0046] (13) 如上述(11)或(12)所述的感光性组合物,其含有前述(b-1)成分,前述(e)成分与前述(b-1)成分的重量比率 W_e/W_{b-1} 为0.5~2.0。

[0047] (14) 如上述(11)~(13)中任一项所述的感光性组合物,其含有前述(b-2)成分,前述(e)成分与前述(b-2)成分的重量比率 W_e/W_{b-2} 为0.15~1.0。

[0048] (15) 固化物,其是将上述(1)~(14)中任一项所述的感光性组合物固化而成的。

[0049] (16) 有机EL显示装置,其具备上述(15)所述的固化物。

[0050] 发明的效果

[0051] 根据本发明的感光性组合物,能够得到具有高的遮光性和敏感度、同时图案边缘部的残渣少、能够与掩模尺寸一致地形成直线性优异的图案、将其固化物用于有机EL显示装置时的不点亮像素少的感光性组合物。

附图说明

[0052] [图1]为实施例中的有机EL显示装置的制作步骤的概略图。

具体实施方式

[0053] 本发明的感光性组合物是含有全部下述 (a) 成分 ~ (d) 成分的感光性组合物,感光性组合物中的固态成分的双键当量为1000 ~ 3500g/mol。

[0054] (a) 成分:黑色颜料

[0055] (b) 成分:碱溶性树脂

[0056] (c) 成分:自由基聚合性化合物

[0057] (d) 成分:光聚合引发剂。

[0058] 本发明的感光性组合物含有 (a) 成分:黑色颜料。

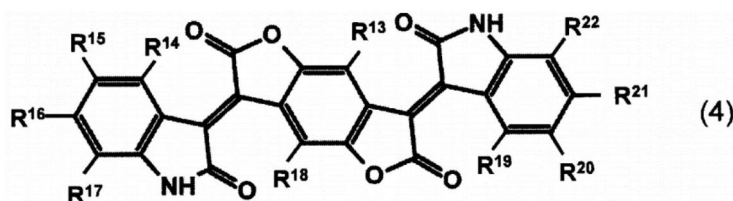
[0059] (a) 成分:黑色颜料中的黑色是指在指颜色索引通用编号 (Color Index Generic Number) (以下,记为“C.I.编号”)中包含“BLACK”的编号。就混合物的情况或未赋予C.I.编号的情况而言,是指在制成固化物时为黑色。制成固化物时的黑色是指:在含有 (a) 成分的组化物的透射光谱中,基于朗伯-比尔公式,以波长550nm处的透射率成为10%的方式将波长550nm处的每1.0 μ m膜厚的透射率在膜厚为0.1 ~ 1.5 μ m的范围内进行换算的情况下,换算后的透射光谱中的波长450 ~ 650nm处的透射率为25%以下。

[0060] 作为 (a) 成分,可以使用黑色有机颜料、黑色无机颜料。作为黑色有机颜料,例如,可举出花黑、苯胺黑、或苯并呋喃酮颜料 (日本特表2012-515233号公报记载)。作为黑色无机颜料,例如,可举出炭黑、氮化钛、氧氮化钛、碳化钛、氮化锆、氧氮化锆、黑色氧化铁等。

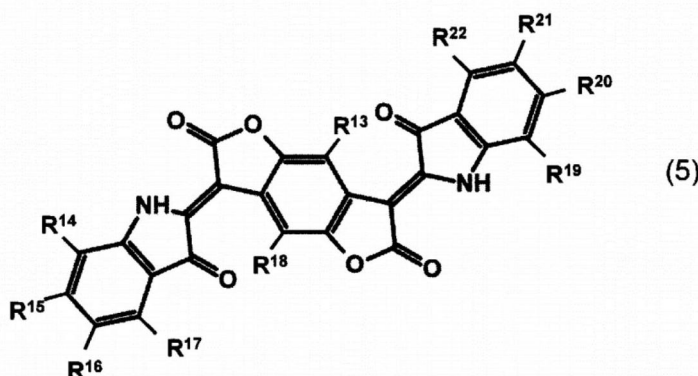
[0061] 通过将这些黑色颜料组合,能够得到具有所期望的光学特性的感光性组合物。从每单位重量的可见光遮光性和绝缘性的观点考虑, (a) 成分优选包含苯并呋喃酮颜料。

[0062] 本发明的感光性组合物中, (a) 成分优选含有选自式 (4) 表示的化合物、式 (5) 表示的化合物及它们的异构体组成的组中的至少1种化合物。

[0063] [化学式5]



[0064]



[0065] 式(4)及式(5)中, R^{13} 及 R^{18} 各自独立地表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 或氟原子。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数1~12的烷基、碳原子数3~12的环烷基、碳原子数2~12的链烯基、碳原子数3~12的环烯基、碳原子数2~12的炔基、 $COOH$ 、 $COOR^{23}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{23}$ 、 $CONR^{23}R^{24}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{23} 、 $OCOR^{23}$ 、 $OCONH_2$ 、 $OCONHR^{23}$ 、 $OCONR^{23}R^{24}$ 。 R^{23} 及 R^{24} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、碳原子数3~12的环烷基、碳原子数2~12的链烯基、碳原子数3~12的环烯基或碳原子数2~12的炔基。需要说明的是,式(4)表示的化合物、式(5)表示的化合物及它们的异构体均为苯并呋喃酮颜料。

[0066] 从每单位膜厚的遮光性的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,感光性组合物中的(a)成分的含量优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上。另一方面,从曝光时的敏感度提高及细线加工性的观点考虑,在感光性组合物100重量%中,(a)成分的含量优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下。

[0067] 需要说明的是,本发明中,固态成分是指感光性组合物中的有机溶剂以外的成分。

[0068] 本发明的感光性组合物含有(b)成分:碱溶性树脂。

[0069] 作为(b)成分,例如,可举出环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、硅氧烷聚合物系树脂或聚酰亚胺树脂等。其中,从感光性组合物的储存稳定性及感光特性优异的方面考虑,(b)成分优选包含丙烯酸树脂。

[0070] 作为丙烯酸树脂,优选为具有羧基的丙烯酸树脂。作为具有羧基的丙烯酸树脂,优选为不饱和羧酸与烯键式不饱和化合物的共聚物。作为不饱和羧酸,例如,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或乙烯基乙酸等。这些可以单独使用,另外,也可以与可共聚的烯键式不饱和化合物组合而使用。

[0071] 作为可共聚的烯键式不饱和化合物,例如,可举出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正戊酯、丙烯酸苄酯或甲基丙烯酸苄酯等不饱和羧酸烷基酯、苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯或 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物、丙烯酸氨基乙酯等不饱和羧酸氨基烷基酯、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯等不饱和羧酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯腈或 α -氯丙烯腈等氰化乙烯化合物、1,3-丁二烯或异戊二烯等脂肪族共轭二烯、分别在末端具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯或聚甲基丙烯酸丁酯等。从在碱性显影液中的溶解性的观点考虑,优选(b)成分包含酸值70~150(mgKOH/g)的丙烯酸树脂,且所述丙烯酸树脂为具有将选自甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸苄酯及苯乙烯组成的组中的不饱和羧酸或烯键式不饱和化合物共聚而得到的结构的2~4元共聚物。通过适当选择烯键式不饱和化合物并制成2~4元共聚物,从而能够进一步提高耐热性、或者进一步提高溶剂溶解性。另外,通过使酸值在该范围内,容易使在高浓度碱性显影液中的溶解速度在适当范围内。

[0072] (b)成分的重均分子量(Mw)优选为2千~10万,更优选为1万~5万。通过设为该范围,容易将(b)成分在碱性显影液中的溶解速度调整至适当范围,容易通过控制热固化时的回流性来形成低锥角形状。需要说明的是,重均分子量(Mw)使用GPC分析装置、测定按聚苯

乙烯换算的重均分子量(Mw)而求出。具体而言, (b)成分的重均分子量利用下述条件测定。

[0073] 测定装置:Waters2695 (Waters公司制)

[0074] 柱温度:50℃

[0075] 流速:0.4mL/min

[0076] 检测器:2489UV/Vis Detector (测定波长为260nm)

[0077] 展开溶剂:NMP (含有0.21重量%的氯化锂、0.48重量%的磷酸)

[0078] 保护柱:TOSOH TSK guard column (东曹(株)制)

[0079] 柱:TOSOH TSK-GEL a-2500、

[0080] TOSOH TSK-GEL a-4000串联(均为东曹(株)制)

[0081] 测定次数:2次(将平均值作为(b)成分的重均分子量)。

[0082] 另外, (b)成分优选含有在侧链具有烯键式不饱和基团的丙烯酸树脂。若含有该丙烯酸树脂, 则曝光、显影时的敏感度容易提高。作为烯键式不饱和基团, 优选丙烯酸基团或甲基丙烯酸基团。这样的丙烯酸树脂例如可使具有缩水甘油基或脂环式环氧基的烯键式不饱和化合物与具有羧基的丙烯酸系(共)聚合物的羧基进行加成反应而得到。

[0083] 本发明的感光性组合物中, (b)成分优选含有下述(b-1)成分。

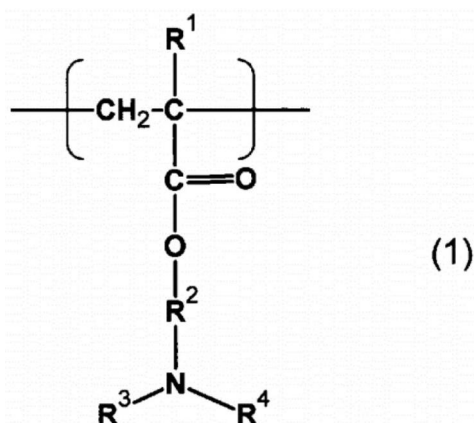
[0084] (b-1)成分:胺值为2.0~10.0mgKOH/g的碱溶性树脂

[0085] 通过使(b-1)成分的胺值为2.0mgKOH/g以上, 容易显示出在高浓度的碱性显影液中的溶解抑制效果, 微细图案的加工性容易提高。通过使(b-1)成分的胺值为10.0mgKOH/g以下, 与显影液的亲和性提高, 即使对于未加入表面活性剂的高浓度显影液, 未曝光部也容易均匀地溶解, 结果容易得到图案直线性优异的固化物。

[0086] 本发明的感光性组合物中, 前述(b-1)成分优选具有:式(1)表示的结构单元及/或式(2)表示的结构单元;和式(3)表示的结构单元。

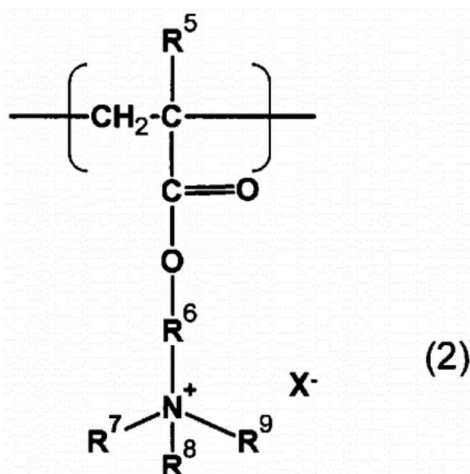
[0087] [化学式6]

[0088]



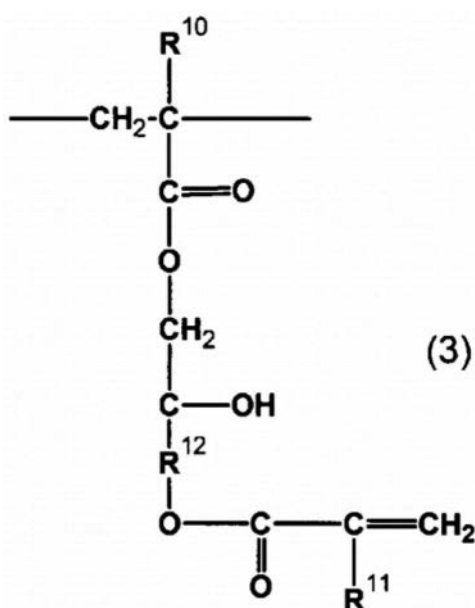
[0089] [化学式7]

[0090]



[0091] [化学式8]

[0092]



[0093] 式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数2~4的2价的亚烷基氧基亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者, R^3 及 R^4 各自独立地表示选自碳原子数1~4的烷基、碳原子数2~4的烷氧基烷基、碳原子数3~6的脂环式烃基及碳原子数6~10的芳香族烃基中的任一者。

[0094] 式(1)表示的结构单元为具有叔氨基的(甲基)丙烯酸单元。作为该(甲基)丙烯酸单元的例子,可举出将丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯、丙烯酸-2-二乙基氨基乙酯、丙烯酸-2-二丙基氨基乙酯、丙烯酸-2-二苯基氨基乙酯、丙烯酸-2-二苄基氨基乙酯、甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸-2-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸-2-二丙基氨基乙酯、甲基丙烯酸-2-二苯基氨基乙酯、甲基丙烯酸-2-苄基氨基乙酯等聚合而能够得到的(甲基)丙烯酸单元,没有特别限定。这些(甲基)丙烯酸单元可以单独含有,也可以含有2种以上。

[0095] 式(1)表示的结构单元例如可通过将具有叔氨基的不饱和单体共聚而导入。

[0096] 式(2)中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数2~4的2价的亚烷基氧基亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者, R^7 、 R^8 及 R^9 各自独立地表示选自碳原子数1~4的烷基、碳原子数2~4的烷氧基烷基、碳原子数3~6的脂环式烃基及碳原子数6~10的芳香族烃基中的任一者, X

表示溴原子、氯原子、碘原子、硫酸氢盐及氢氧化物中的任一者。

[0097] 式(2)表示的结构单元为具有季铵盐的(甲基)丙烯酸单元。作为该(甲基)丙烯酸单元的例子,可举出将丙烯酸二甲基氨基乙基甲基氯化物盐、丙烯酸二甲基氨基乙基苄基氯化物盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基甲基氯化物盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基苄基氯化物盐等聚合而能够得到的(甲基)丙烯酸单元,没有特别限定。这些(甲基)丙烯酸单元可以单独含有,也可以含有2种以上。

[0098] 式(2)表示的结构单元例如可通过将具有季铵盐的不饱和单体共聚而导入。

[0099] 式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元中,从减少有机EL显示装置的布线损伤、减少不点亮像素的观点考虑,相对于式(1)与式(2)的合计而言,式(2)表示的结构单元的摩尔比优选为50摩尔%以下,优选为20摩尔%以下。另外,式(1)表示的结构单元优选为叔胺,更优选为甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯。

[0100] 式(3)中, R^{10} 及 R^{11} 各自独立地表示氢原子或甲基, R^{12} 表示选自碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数3~6的2价的脂环式烃基及碳原子数6~10的2价的芳香族烃基中的任一者。通过具有式(3)表示的结构单元,容易提高感光性组合物的曝光敏感度。

[0101] 作为式(3)表示的结构单元的导入方法,没有特别限定,可以利用已知的方法导入。例如,可举出使含缩水甘油基的聚合性不饱和单体、与共聚有含羧基的不饱和单体的(甲基)丙烯酸共聚物进行加成反应的方法等。该情况下,作为所共聚的含羧基的不饱和单体,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸等。另外,作为含缩水甘油基的不饱和单体,例如,可举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

[0102] 本发明的感光性组合物中,(b)成分优选含有下述(b-2)成分。

[0103] (b-2)成分:不具有式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元、且羟值为60mgKOH/g以上的树脂

[0104] (b-2)成分的羟值为60mgKOH/g以上,更优选为80mgKOH/g以上。通过使羟值在该范围内,容易提高与显影液的亲和性,容易提高图案的直线性,也能够容易地抑制边缘部分的残渣。羟值的上限没有特别限定,通常为450mgKOH/g左右。羟值如下测定。首先,使用80℃真空干燥机,使(b-2)成分干燥10小时以上,制作干燥试样。接着,使干燥试样2g溶解于5ml的250g/L的乙酸酐的吡啶溶液中。进而添加1mL水使乙酸酐分解后,使用浓度0.5mol/L的氢氧化钾的乙醇溶液进行滴定,由此能够算出羟值。需要说明的是,某树脂可属于(b-1)成分、(b-2)成分中的任意的情况下,该树脂为(b-1)成分。

[0105] (b-2)成分具有羟基。(b-2)成分的羟基优选为酚式羟基。通过使(b-2)成分具有酚式羟基,能够抑制由曝光导致的过度的自由基反应,使掩模偏置降低。

[0106] 关于作为(b-2)成分的、具有羟基的树脂,可举出含羟基的环氧丙烯酸酯树脂、含羟基的丙烯酸树脂、酚醛树脂、含羟基的硅氧烷聚合物系树脂或含羟基的聚酰亚胺树脂等。其中,从感光性组合物的保存稳定性、图案加工性的观点考虑,优选为酚醛树脂或含羟基的丙烯酸树脂。

[0107] 酚醛树脂是使酚化合物、与醛化合物或酮化合物反应而得到的、具有酚式羟基的树脂,具有来源于酚化合物的芳香族结构。醛化合物及/或酮化合物具有芳香族结构的情况下,也具有来源于它们的芳香族结构。因此,通过使组合物含有酚醛树脂,能够提高所得的固化物的耐热性。因此,适合于将固化物用于要求耐热性的用途的情况等。

[0108] 作为酚化合物,例如,可举出苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2-乙基苯酚、3-乙基苯酚、4-乙基苯酚、4-正丙基苯酚、4-正丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、1-萘酚、2-萘酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、邻苯二酚、间苯二酚、1,4-对苯二酚、连苯三酚、1,2,4-苯三酚或均苯三酚等。

[0109] 作为醛化合物,例如,可举出甲醛、多聚甲醛、乙醛、三聚乙醛、丙醛、苯甲醛或水杨醛等。

[0110] 作为酮化合物,例如,可举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯乙酮或二苯甲酮等。

[0111] 酚醛树脂优选为使酚化合物与醛化合物及/或酮化合物在酸催化剂下反应而得到的Novolac树脂。酚化合物与醛化合物及/或酮化合物的反应可以在溶剂中或无溶剂下进行。

[0112] 另外,作为酚醛树脂,也可以是除了使用碱催化剂代替酸催化剂以外利用同样的反应得到的Resol树脂。

[0113] 作为酸催化剂,例如,可举出盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、乙酸、三氟乙酸、甲酸或多元羧酸或它们的酐或者离子交换树脂等。作为碱催化剂,例如,可举出三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、二乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、氢氧化钠、氢氧化钾或离子交换树脂等。

[0114] 含羟基的丙烯酸树脂例如可通过使用可共聚的含羟基或含酚式羟基的烯键式不饱和化合物,利用与前述丙烯酸树脂同样的方法得到。

[0115] 作为可共聚的含羟基的烯键式不饱和化合物,可举出丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸6-羟基己酯、甲基丙烯酸6-羟基己酯等。

[0116] 作为可共聚的含酚式羟基的烯键式不饱和化合物,可举出甲基丙烯酸4-羟基苯酯(以下,记为PQMA)、甲基丙烯酸(4-羟基苯基)甲酯、甲基丙烯酸(4-羟基苯基)乙酯、甲基丙烯酸(4-羟基苯基)丙酯、2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、2,4-二羟基苯乙烯、2,6-二羟基苯乙烯、2,4,6-三羟基苯乙烯、2,3,4,5-四羟基苯乙烯、五羟基苯乙烯、2-羟基- α -甲基苯乙烯、3-羟基- α -甲基苯乙烯、4-羟基- α -甲基苯乙烯、1-(2-羟基苯基)丙烯、1-(3-羟基苯基)丙烯或1-(4-羟基苯基)丙烯等。

[0117] 本发明的感光性组合物优选含有前述(b-1)成分和(b-2)成分,且(b-1)成分与(b-2)成分的重量比率 W_{b-1}/W_{b-2} 为0.2~1.5,进一步优选为0.3~1.2。通过使 W_{b-1}/W_{b-2} 为0.2以上,能够进一步提高微细图案的加工性。另外,通过使 W_{b-1}/W_{b-2} 为1.5以下,与显影液的相容性进一步提高,能够进一步提高图案直线性。

[0118] 就本发明的感光性组合物中的(b)成分的含量而言,从提高曝光时的敏感度的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,优选为60重量%以下,优选为50重量%以下。另外,从提高固化膜的柔软性、减少裂纹的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,(b)成分的含量优选为10重量%以上,优选为20重量%以上。

[0119] 就本发明的感光性组合物中的(b-1)成分的含量而言,从感光性组合物的保存稳定性的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,优选为2重量%以上,优选为5重量%以上。另外,从减少图案开口部的残渣的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,(b-1)成分的含量优选为40重量%以下,优选为30重量%以下。

[0120] 就本发明的感光性组合物中的(b-2)成分的含量而言,从提高与显影液的相容性、提高图案直线性的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,优选为10重量%以上,优选为20重量%以上。另外,从提高曝光时的敏感度的观点考虑,在感光性组合物的固态成分100重量%中,(b-2)成分的含量优选为50重量%以下,优选为40重量%以下。

[0121] 本发明的感光性组合物含有(c)成分:自由基聚合性化合物。自由基聚合性化合物是指在分子内具有自由基聚合性基团的成分,自由基聚合性基团是指于室温能够加成甲基自由基的基团,在加成有甲基自由基的情况下,是指产生其他自由基的基团。作为室温下的甲基自由基产生方法,可举出对具有乙酰肟酯结构的光聚合引发剂照射活性化学射线(放射线)的方法。作为对加成有甲基自由基时产生的其他自由基进行检测的方法,可举出电子自旋共振分析。另外,作为对加成有甲基自由基时产生其他自由基的情况进行确认的方法,可举出:对使具有自由基聚合性基团的化合物及具有乙酰肟酯结构的光聚合引发剂溶解于溶剂而得的组合物照射活性化学射线,通过活性化学射线照射前后的粘度上升、或者凝胶化或膜化等外观变化的有无来确认的方法。作为活性化学射线,例如,可举出可见光、紫外线、电子束、或X射线等。需要说明的是,甲基自由基加成于自由基聚合性基团时产生的其他自由基优选能够进一步加成于其他自由基聚合性基团上。另外,进一步加成于其他自由基聚合性基团时,同样地,优选进一步产生其他自由基。甲基自由基加成于自由基聚合性基团时产生的其他自由基优选为碳自由基、氧自由基、氮自由基、或硫自由基,更优选为碳自由基。作为(c)成分所具有的自由基聚合性基团,从提高曝光时的敏感度的观点考虑,优选为烯键式不饱和键,更优选为丙烯酸基、甲基丙烯酸基。(c)成分可以具有2种以上的自由基聚合性基团。

[0122] (c)成分优选包含具有2个以上自由基聚合性基团的化合物。作为该(c)成分,例如,可举出双酚A二缩水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯氨基甲酸酯、改性双酚A环氧(甲基)丙烯酸酯、己二酸1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸酐环氧丙烷(甲基)丙烯酸酯、偏苯三酸二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、松香改性环氧二(甲基)丙烯酸酯、醇酸改性(甲基)丙烯酸酯、茚二丙烯酸酯系低聚物、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯酸酯基六氢-1,3,5-三嗪、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷、双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]甲烷、双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]砜、双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]醚、4,4'-双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]环己烷、9,9-双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]茚、9,9-双[3-甲基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]茚、9,9-双[3-氯-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]茚、双苯氧基乙醇茚二丙烯酸酯、双苯氧基乙醇茚二甲基丙烯酸酯、双甲酚茚二丙烯酸酯、双甲酚茚二甲基丙烯酸酯等。感光性组合物可以含有它们中的两种以上。

[0123] 从抑制曝光部、图案边缘部分的光固化过度进行所导致的掩模偏置的恶化、图案边缘部的残渣的观点考虑,本发明的感光性组合物中,(c)成分优选包含下述(c-1)成分。

[0124] (c-1)成分:在分子内具有2个烯键式不饱和键、双键当量为200~600g/mol的自由基聚合性化合物。

[0125] 为了抑制曝光部、曝光图案的边缘部分过度固化而在图案边缘产生残渣, (c-1) 成分的双键当量优选为200g/mol以上。另外, 从提高细线加工性及曝光敏感度的观点考虑, 优选为600g/mol以下, 更优选为400g/mol以下。

[0126] 此处所称的自由基聚合性化合物的双键当量是指对应于每1mol烯键式不饱和双键基团的自由基聚合性化合物的重量。双键当量的单位为g/mol。可以根据双键当量的值求出自由基聚合性化合物中的烯键式不饱和双键基团的数目。双键当量可根据碘值算出。

[0127] 此处所称的碘值, 是指将与100g试样反应的卤素的量换算为碘的重量而得的值。碘值的单位为gI/100g。可以使100g试样与一氯化碘反应后, 用碘化钾水溶液将未反应碘捕获, 使用硫代硫酸钠水溶液对未反应碘进行滴定, 由此求出。

[0128] 本发明的感光性组合物包含(c-1)成分的情况下, (c-1)成分的含量优选为前述(c)成分中的60~100重量%。通过使(c-1)成分的含量为60重量%以上, 容易抑制曝光部及图案边缘部分的过度固化, 能够容易地抑制边缘残渣的产生。

[0129] 就本发明的感光性组合物中的(c)成分的含量而言, 从提高曝光时的敏感度的观点考虑, 在(b)成分与(c)成分的合计含量100重量%中, 优选为10重量%以上, 更优选为15重量%以上。另一方面, 从加热烧成工序中的回流性的观点考虑, 在(b)成分与(c)成分的合计含量100重量%中, (c)成分的含量优选为80重量%以下, 优选为60重量%以下。

[0130] 本发明的感光性组合物中, 感光性组合物中的固态成分的双键当量为1000~3500g/mol。通过使双键当量为1000g/mol以上, 从而能够抑制曝光时的过度的光固化, 使图案直线性提高, 抑制图案边缘部分的残渣。另外, 通过使双键当量为1000g/mol以上, 能够提高固化膜的硬度、耐化学药品性。另一方面, 通过使双键当量为3500g/mol以下, 从而即使在遮光性高的膜中, 也能够维持高敏感度。另外, 通过使双键当量为3500g/mol以下, 固化膜的柔软性提高, 也能够适用于弯折型的有机EL显示装置。

[0131] 此处所称的固态成分的双键当量是指相应于每1mol烯键式不饱和双键基团的固态成分重量。固态成分的双键当量的单位为g/mol。可根据双键当量的值来求出固态成分中的烯键式不饱和双键基团的数目。双键当量可根据碘值算出。

[0132] 本发明的感光性组合物含有(d)成分: 光聚合引发剂。

[0133] (d)成分是指通过曝光而发生键断裂及/或反应而产生自由基的化合物。作为(d)成分, 例如, 可举出唑系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂、 α -氨基烷基苯酮系光聚合引发剂等。(d)成分可以含有它们中的两种以上。其中, 从在后述的曝光工序中对包含i线(365nm)、h线(405nm)、g线(436nm)的混合射线的敏感度高的方面考虑, (d)成分优选包含肟酯系光聚合引发剂。

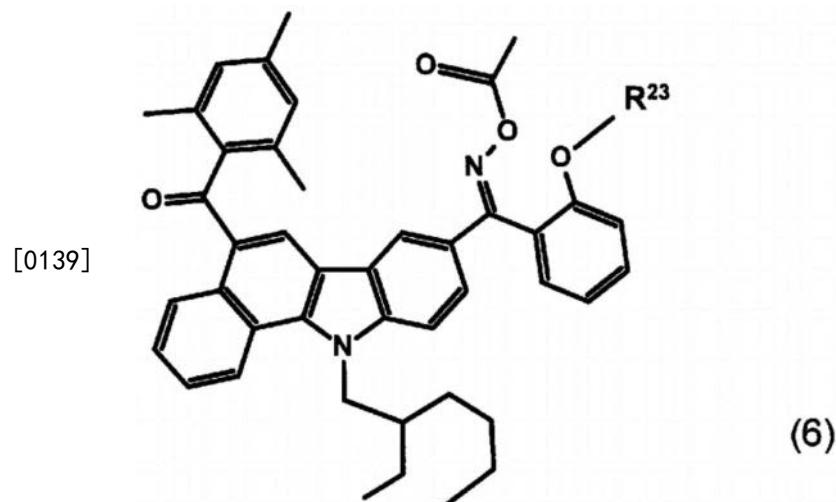
[0134] 作为肟酯系光聚合引发剂, 例如, 可举出1-苯基-1,2-丁二酮-2-(邻甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(邻甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(邻苯甲酰基)肟、双(α -异亚硝基苯丙酮肟)间苯二甲酰、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(邻苯甲酰基肟)、IRGACURE(注册商标, 以下同样) OXE01、IRGACURE OXE02(以上为商品名, BASF(株)制)、N-1818、N-1919、NCI-831(以上为商品名, ADEKA(株)制)等。

[0135] 本发明的感光性组合物中, (d)成分更优选含有在分子内具有氟原子的肟酯系光聚合引发剂。

[0136] 通过在分子内具有氟原子,能够提高涂膜的疏水性,能够减慢在高浓度碱性显影液中的溶解速度。

[0137] 作为在分子内具有氟原子的肟酯系光聚合引发剂,可举出式(6)表示的光聚合引发剂。

[0138] [化学式9]



[0140] R^{23} 表示氟烷基。作为 R^{23} 的例子,可举出2,2,3,3-四氟丙基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基等。其中,(d)成分优选包含 R^{23} 由2,2,3,3-四氟丙基表示的IRGACURE OXE03。

[0141] 就感光性组合物中的(d)成分的含量而言,从提高对曝光的敏感度的观点考虑,相对于(b)成分及(c)成分的合计量100重量份,优选为1重量份以上,更优选为5重量份以上。另一方面,从细线加工性的观点考虑,相对于(b)成分及(c)成分的合计量100重量份,(d)成分的含量优选为60重量份以下,更优选为40重量份以下。

[0142] 本发明的感光性组合物可以含有有机溶剂。

[0143] 作为有机溶剂,例如,可举出醚类、乙酸酯类、酯类、酮类、芳香族烃类、酰胺类、醇类等。

[0144] 作为醚类,例如,可举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、四氢呋喃等。

[0145] 作为乙酸酯类,例如,可举出乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(以下,记为“PGMEA”)、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯等。

[0146] 作为酯类,例如,可举出2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯等。

[0147] 作为酮类,例如,可举出甲乙酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等。

[0148] 作为芳香族烃类,例如,可举出甲苯、二甲苯等。

[0149] 作为酰胺类,例如,可举出N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。

[0150] 作为醇类,例如,可举出丁醇、异丁醇、戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲

基-3-甲氧基丁醇、二丙酮醇等。

[0151] 本发明的感光性组合物可以含有2种以上的这些有机溶剂。另外,从即使图案化后进行低温烧成的情况下溶剂也容易挥发的方面考虑,有机溶剂在1个大气压下的沸点优选为170℃以下,进一步优选为150℃以下。

[0152] 从能够提高与基板的润湿性、或者提高涂膜的膜厚均匀性的观点考虑,本发明的感光性组合物可以根据需要含有表面活性剂。表面活性剂可以使用市售的化合物,具体而言,作为有机硅系表面活性剂,可举出Toray Dow Corning Silicone公司的SH系列、SD系列、ST系列、BYK-Chemie • Japan公司的BYK系列、Shin-Etsu Silicone公司的KP系列、日本油脂的Disfoam系列、Toshiba Silicone公司的TSF系列等。另外,作为氟系表面活性剂,可举出大日本油墨工业公司的“Megafac(注册商标)”系列、Sumitomo 3M公司的FLUORAD系列、旭硝子公司的“SURFLON(注册商标)”系列、“AsahiGuard(注册商标)”系列、新秋田化成公司的EF系列、Omnova Solution公司的PolyFox系列等。作为包含丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系聚合物的表面活性剂,可举出共荣社化学公司的Polyflow系列、楠本化成公司的“DISPARLON(注册商标)”系列等。可含有在本发明的感光性组合物中的表面活性剂不限于上述的示例。

[0153] 本发明的感光性组合物可以含有高分子分散剂。所谓高分子分散剂,是指同时具有:对黑色颜料表面具有化学键合或吸附作用的亲和性基团、和具有亲溶剂性的高分子链或基团。高分子分散剂由于不具有烯键式不饱和基团,因此在大量添加时存在使目标感光性能恶化的担忧,优选考虑分散稳定性、感光性能而设定适当的添加量。高分子分散剂在后述的湿式介质分散处理中使黑色颜料对分散介质的润湿性提高,促进黑色颜料的解聚集,通过空间位阻及/或静电排斥效应使粒度及粘度稳定化,并且发挥对感光性组合物的储存时或涂布时的色分离的发生进行抑制的效果。

[0154] 作为高分子分散剂,例如,可举出聚酯系高分子分散剂、丙烯酸系高分子分散剂、聚氨酯系高分子分散剂、聚烯丙胺系高分子分散剂、碳二亚胺系分散剂等。从提高黑色颜料分散的长期保存稳定性的观点考虑,高分子分散剂优选具有氨基。

[0155] 作为制造本发明的感光性组合物的方法,例如,可举出:使用分散机在(b)成分、(c)成分、(d)成分及有机溶剂中直接分散(a)成分的方法;使用分散机在(b)成分及有机溶剂中分散(a)成分而制作黑色分散液,然后,将黑色分散液与(c)成分、(d)成分混合的方法等。

[0156] 作为分散机,例如,可举出珠磨机、球磨机、砂磨机、三辊磨机、高速冲击磨机等。这些之中,从分散高效化及微分散化的观点考虑,优选珠磨机。作为珠磨机,可举出双锥形球磨机(co-ball mill)、篮式磨机、针磨机、戴诺磨机等。作为珠磨机的珠,例如,可举出二氧化钛珠、氧化锆珠、锆石珠等。珠磨机的珠径优选为0.03~1.0mm。(a)成分的平均一次粒径及一次粒子聚集而形成的二次粒子的粒径小的情况下,优选为0.03~0.10mm的微小的分散珠。该情况下,优选能够将微小的珠与分散液分离的具有利用离心分离方式的分离器的珠磨机。

[0157] 另一方面,在使含有亚微米(submicron)程度的粗大粒子的(a)成分分散的情况下,由于能够得到充分的粉碎力而优选珠径为0.10mm以上的珠。需要说明的是,珠径可如下算出:对于通过显微镜观察随机选择的100个珠,测定等效圆直径,通过求出其数平均值而

算出。

[0158] 本发明的感光性组合物中,利用动态光散射法测定的感光性组合物中的粒子成分的、以体积为基准的粒度分布中的50%累积直径优选为20~60nm。以下,有时将上述的50%累积直径称为中值粒径D50。通过使中值粒径D50为60nm以下,颜料分散液的粘度稳定性容易提高,最终得到的固化物容易获得高的图案直线性,容易避免具有该固化物的有机EL显示装置的由布线短路导致的像素不点亮的发生。另外,通过使中值粒径D50为20nm以上、更优选为40nm以上,每单位重量的遮光性容易提高。中值粒径D50使用动态光散射式粒径测定装置“nanoPartica SZ-100(堀场制作所制)”,作为以细的粒径侧为基点(0%)的累计的体积平均直径而算出。

[0159] 本发明的感光性组合物可以还含有下述(e)成分。

[0160] (e)成分:二氧化硅粒子。

[0161] 此处所称的二氧化硅粒子是指除水以外的重量中SiO₂的纯成分为90重量%以上的粒子、由二氧化硅(无水硅酸)形成的粒子、由二氧化硅水合物(含水硅酸、白碳)形成的粒子、或由石英玻璃形成的粒子。还包括由原硅酸、偏硅酸及/或偏二硅酸形成的粒子。粒子的结构没有特别限定,可以具有内部空隙。

[0162] 作为制法上受控制的聚集形态,可举出念珠状二氧化硅、链状二氧化硅、缔合二氧化硅、球藻状二氧化硅等。这些二氧化硅视为由多个一次粒子构成的二次粒子或三次粒子。

[0163] 本发明的感光性组合物中,前述(e)成分的平均一次粒径更优选为10~30nm。通过使平均一次粒径为10nm以上、30nm以下,二氧化硅粒子彼此的相互作用变得最强,抑制固化时的回流,能够提高图案直线性、掩模偏置。

[0164] (e)成分的平均一次粒径为BET径,利用以下的方法算出。

[0165] BET径=6/ρS

[0166] ρ:二氧化硅密度(2.65g/cm³)

[0167] S:BET比表面积

[0168] 可以将二氧化硅溶胶或含有二氧化硅粒子的分散液于200℃加热干燥1小时,使用二氧化硅日本BEL(株)制高精度全自动气体吸附装置“BELSORP(注册商标)”36,将得到的干燥试样于100℃进行真空脱气后,测定N₂气体在液氮温度(77K)下的吸附等温线,用BET法分析该等温线,求出比表面积S。

[0169] 本发明的感光性组合物优选含有前述(b-1)成分、且前述(e)成分与前述(b-1)成分的重量比率W_e/W_{b-1}为0.5~2.0。通过使重量比率W_e/W_{b-1}为0.5以上,能够抑制固化时的回流性,容易改善图案直线性、掩模偏置。另一方面,通过使重量比率W_e/W_{b-1}为2.0以下,能够容易抑制图案剥离的发生。

[0170] 本发明的感光性组合物优选含有前述(b-2)成分、且前述(e)成分与前述(b-2)成分的重量比率W_e/W_{b-2}为0.15~1.0。通过使重量比率W_e/W_{b-2}为0.15以上,能够抑制固化时的回流性,容易改善图案直线性、掩模偏置。另一方面,通过使重量比率W_e/W_{b-2}为1.0以下,固化时显示出适度的回流性,能够容易抑制图案直线性的恶化。

[0171] 本发明的固化物是将本发明的感光性组合物固化而成的。

[0172] 制造固化物的方法例如可包括:涂布感光性组合物的工序;将前述涂膜干燥的工序;对前述涂膜进行曝光的工序;对经曝光的涂膜进行显影的工序;及进行加热固化的工

序。

[0173] 以下对各工序的详细内容进行陈述。需要说明的是,本发明中,在形成于基板上的膜中,将在基板上涂布感光性组合物后至加热固化前之间的膜称为涂膜,将加热固化后的膜称为固化物。

[0174] 首先,对涂布感光性组合物的工序进行陈述。该工序中,利用旋涂法、狭缝涂布法、浸涂法、喷涂法、印刷法等将本发明的感光性组合物涂布于基板,得到涂膜。这些之中,优选使用狭缝涂布法。狭缝涂布法中的涂布速度通常在10mm/秒~400mm/秒的范围内。涂膜的膜厚根据感光性组合物的固态成分浓度、粘度等而不同,通常,以干燥后的膜厚成为0.1~10 μ m、优选1.0~5.0 μ m的方式涂布。

[0175] 作为基板,例如,可举出玻璃、石英、硅、陶瓷、塑料及在它们之上部分地形成ITO、Cu、Ag等电极的基板等。

[0176] 在涂布之前,可以预先用前述密合改良剂对涂布感光性组合物的基板进行预处理。例如,可举出使用在异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶剂中溶解0.5~20重量%密合改良剂而得的溶液,对基材表面进行处理的方法。作为基材表面的处理方法,可举出旋涂、缝模涂布、棒涂、浸涂、喷涂、蒸气处理等方法。

[0177] 接着,对将涂膜干燥的工序进行说明。该工序中,涂布感光性组合物后,将涂膜干燥。该工序中的干燥表示减压干燥或加热干燥。减压干燥和加热干燥可以实施两者,也可以仅实施任一者。

[0178] 对加热干燥进行说明。也将该工序称为预烘烤。干燥通常使用加热板、烘箱、红外线等。加热温度根据涂膜的种类、目的而不同,优选在50℃至180℃的范围内进行1分钟~数小时。

[0179] 接着,就对前述涂膜进行曝光的工序进行说明。该工序中,为了从得到的涂膜形成图案,优选在涂膜上通过具有所期望图案的掩模照射化学射线,使曝光部光固化。作为曝光中使用的化学射线,有紫外线、可见光、电子束、X射线等,本发明中,优选使用汞灯的i线(365nm)、h线(405nm)、g线(436nm)。

[0180] 接着,对经曝光的涂膜进行显影的工序进行说明。该工序中,曝光后,使用显影液将未曝光部除去,由此形成所期望的图案。作为显影液,优选为四甲基氢氧化铵(以下,记为TMAH)、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、二乙胺、甲胺、二甲胺、乙酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、环己胺、乙二胺、六亚甲基二胺等显示碱性的化合物的水溶液。另外,根据情况,可以将N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、二甲基丙烯酰胺等极性溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯类、环戊酮、环己酮、异丁基酮、甲基异丁基酮等酮类等单独或组合数种添加至这些碱性水溶液中。

[0181] 通常的包含黑色颜料的感光性组合物的情况下,底部的光固化难以进行,例如使用2.38重量%TMAH这样的高浓度的碱性显影液进行显影的情况下,微细图案的加工困难。通过减少组合物中的双键当量,能够使图案残留,但图案边缘部分的直线性恶化,或者膜表面的过度固化的层因显影而剥离,成为在图案边缘部产生残渣的原因。就本发明的感光性组合物而言,通过使感光性组合物中的固态成分的双键当量在1000g/mol~3500g/mol的范

围内,能够在维持一定的敏感度的同时抑制由光导致的过度固化,能够提高图案直线性、减少边缘部的残渣。

[0182] 接着,优选用蒸馏水对通过显影而形成的图案进行漂洗处理。此处,也可以将乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯类等加入蒸馏水中来进行漂洗处理。

[0183] 接着,对加热固化的工序进行说明。该工序中,通过加热固化,在仅光固化不充分的情况下能够进一步促进自由基聚合性基团的反应,因此能够提高耐热性。

[0184] 加热温度优选为150~300℃。另外,加热时间优选为0.25~5小时。可以使加热温度连续地变化,也可以使其阶段性地变化。

[0185] 本发明的有机EL显示装置具备本发明的固化物。有机EL显示装置至少具有基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层。具有形成为矩阵状的多个像素的有源矩阵型的有机EL显示装置是优选的。有源矩阵型的有机EL显示装置在玻璃等基板上具有发光像素,具有以覆盖发光像素及发光像素以外的部位的下部的方式设置的平坦化层。进而,在平坦化层上具有以至少覆盖发光像素的下部的方式设置的第一电极、和以至少覆盖发光像素的上部的方式设置的第二电极。另外,对于有源矩阵型的有机EL显示装置而言,为了将发光像素间分割而具有绝缘性的像素分割层,本发明的固化物可合适地用于像素分割层。

[0186] 另外,本发明的感光性组合物能够形成高精细并且在开口部不产生残渣的图案,因此还能够用于面向固体摄像元件、Micro-LED、Mini-LED显示装置的黑色隔壁、液晶显示装置用的滤色器中使用的黑矩阵及黑色柱状间隔物。

[0187] 实施例

[0188] 以下,举出实施例及比较例来详细地说明本发明,但本发明的方式不限于这些。需要说明的是,关于所使用的化合物中所用的简称,名称示于以下。

[0189] 甲基丙烯酸甲酯(MMA)

[0190] 甲基丙烯酸(MAA)

[0191] 苯乙烯(St)

[0192] 甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯(MLDA)

[0193] 甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯盐酸盐(MLDA-C1)

[0194] 甲基丙烯酸-2-乙基己酯(2EHMA)

[0195] 甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)

[0196] 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)

[0197] 偶氮二异丁腈(AIBN)

[0198] 正十二烷基硫醇(MDM)

[0199] 甲基丙烯酸4-羟基苯酯(PQMA)。

[0200] <评价方法>

[0201] [双键当量]

[0202] 使用电位差自动滴定装置(AT-510;京都电子工业公司制),使用作为碘供给源的一氯化碘溶液(三氯化碘=7.9g、碘=8.9g、乙酸=1,000mL的混合溶液)、作为未反应碘的捕获水溶液的100g/L碘化钾水溶液、作为滴定试剂的0.1mol/L的硫代硫酸钠水溶液,基于

JIS K0070:1992“化学制品的酸值、皂化值、酯值、碘值、羟值及未皂化物的试验方法”的“第6项碘值”中记载的方法,利用韦氏法,测定树脂的碘值。根据测得的碘值(单位为gI/100g)的值,算出双键当量(单位为g/mol)。

[0203] [中值粒径D50的计算]

[0204] 测定样品:针对各实施例、比较例中得到的感光性组合物,以使感光性组合物/PGMEA=1/99(重量比)的方式,分3次混合等量的PGMEA并在振荡器上搅拌10分钟。

[0205] 测定装置:动态光散射法粒度分布测定装置“nanoPartica SZ-100(堀场制作所制)”

[0206] 光源:波长532nm/10mW(半导体激发固体激光)

[0207] 测定试样的液温: $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (大气压下)

[0208] 计算方法:求出以光散射强度为基准的累计50%直径,算出测定3次的平均值,将小数点后第一位四舍五入的值作为中值粒径D50。

[0209] [敏感度]

[0210] 使用MIKASA(株)制旋转器(MS-A150),将由各实施例及比较例得到的感光性组合物以成为规定的膜厚的方式涂布于ITO基板上,在 100°C 的加热板上加热干燥2分钟。针对该涂膜,使用Union Optical(株)制掩模对准器(PEM-6M),隔着HOYA(株)制负掩模1(以线与间隔的最小值为 $1\mu\text{m}$ 、最大值为 $50\mu\text{m}$ 具有 $1\mu\text{m}$ 刻度的图案的负型掩模),以高压汞灯为光源,以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 作为最大曝光量,以每 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 降低曝光量进行曝光,用2.38重量%TMAH水溶液的碱性显影液显影60秒,由此得到图案化基板。接着,将得到的图案化基板在热风烘箱中于 230°C 烧成60分钟而得到固化物。在预烘烤后的膜厚为 $(T_{\text{PB}})\mu\text{m}$ 和显影后的膜厚为 $(T_{\text{DEV}})\mu\text{m}$ 的情况下,将显影残膜率 $((T_{\text{DEV}})/(T_{\text{PB}}) \times 100)$ 成为70%以上的最小曝光量设为敏感度。

[0211] 评价

[0212] A:小于 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0213] B: $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0214] C: $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0215] D: $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

[0216] [最小图案]

[0217] 用光学显微镜观察由各实施例及比较例得到的图案化基板,将图案部分中不发生缺损、剥离的最小线与间隙图案作为最小图案。

[0218] 评价

[0219] A:最小图案 $1 \sim 4\mu\text{m}$

[0220] B:最小图案 $5 \sim 9\mu\text{m}$

[0221] C:最小图案 $10 \sim 14\mu\text{m}$

[0222] D:最小图案 $15 \sim 19\mu\text{m}$

[0223] E:最小图案 $20\mu\text{m}$ 以上。

[0224] [图案直线性]

[0225] 用光学显微镜观察由各实施例及比较例得到的图案化基板,每隔 $10\mu\text{m}$ 测定掩模开口宽度 $50\mu\text{m}$ 的线与间隙图案中的开口尺寸(10个点),利用以下的方法算出其最大宽度与最小宽度之差 $W(\mu\text{m})$ 。

[0226] 最大宽度与最小宽度之差越小,则图案线性越高,有机EL显示装置的视认性也越优异。

[0227] 评价

[0228] S:最大宽度与最小宽度之差W小于 $0.3\mu\text{m}$

[0229] A:最大宽度与最小宽度之差W为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.5\mu\text{m}$

[0230] B:最大宽度与最小宽度之差W为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\mu\text{m}$

[0231] C:最大宽度与最小宽度之差W为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小于 $2.0\mu\text{m}$

[0232] D:最大宽度与最小宽度之差W为 $2.0\mu\text{m}$ 以上

[0233] [残渣]

[0234] 用光学显微镜观察由各实施例及比较例得到的图案化基板,对各开口部中的长径 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $3.0\mu\text{m}$ 的显影残渣的个数进行计数。根据 $50\mu\text{m}$ 的开口部每1部位观测到的显影残渣的平均个数,基于以下的判定基准进行评价。

[0235] 评价

[0236] A:完全观察不到显影残渣

[0237] B:观察到少于5个残渣

[0238] C:观察到5个以上且少于10个的显影残渣

[0239] D:观察到10个以上且少于20个的显影残渣

[0240] E:观察到20个以上的显影残渣。

[0241] [掩模偏置]

[0242] 在由各实施例及比较例得到的感光性组合物的固化物中,用光学显微镜测量能够形成图案的最小曝光量时的掩模开口宽度 $50\mu\text{m}$ 线与间隙图案的开口宽度,掩模设计值与固化物的开口宽度之差的绝对值越小,则判定为掩模偏置越小,越良好。

[0243] 评价

[0244] S:掩模偏置小于 $0.6\mu\text{m}$

[0245] A:掩模偏置为 $0.6\mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\mu\text{m}$

[0246] B:掩模偏置为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小于 $2.0\mu\text{m}$

[0247] C:掩模偏置为 $2.0\mu\text{m}$ 以上且小于 $3.0\mu\text{m}$

[0248] D:掩模偏置为 $3.0\mu\text{m}$ 以上。

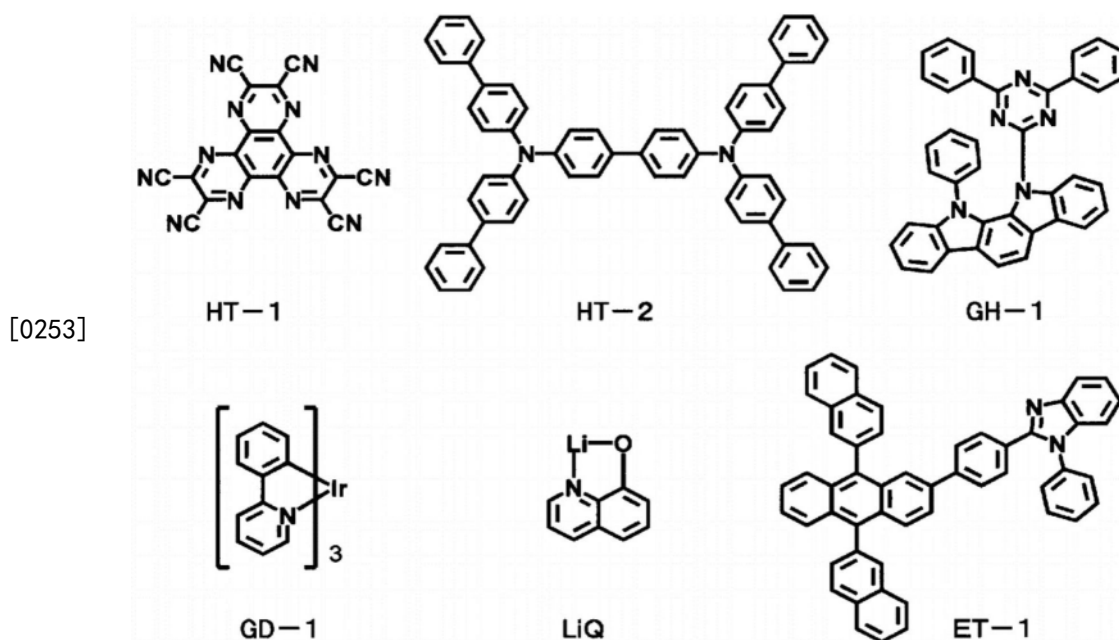
[0249] [有机EL显示装置的显示特性]

[0250] 将使用了各实施例及比较例中得到的感光性组合物的有机EL显示装置的制作步骤的概略图示于图1。首先,在 $38\text{mm}\times 46\text{mm}$ 的无碱玻璃基板1上,利用溅射法将ITO透明导电膜 10nm 形成于基板整面,蚀刻成第一电极(透明电极)2。另外,同时地,还形成用于取出第二电极的辅助电极3。将得到的基板用Semico Clean56(商品名,Furuchi化学(株)制)进行10分钟超声波清洗,然后用超纯水进行清洗。接着,利用旋涂法,将各实施例及比较例中得到的感光性组合物涂布于该基板整面,在 100°C 的加热板上预烘烤2分钟。隔着光掩模,以高压汞灯为光源、以各感光性组合物的最小曝光量对该膜曝光后,用2.38重量% TMAH水溶液进行显影,使不需要的部分溶解,用纯水进行漂洗。将得到的树脂图案在热风烘箱中于 230°C 加热处理60分钟。以这样的方式,在宽度方向上以 $155\mu\text{m}$ 的间距、在长度方向上以 $465\mu\text{m}$ 的间距配置宽度 $70\mu\text{m}$ 、长度 $260\mu\text{m}$ 的开口部,并以限定于基板有效区域的方式形成绝缘层4(其具

有从各开口部露出第一电极的形状)。以这样的方式,在边长为16mm的四边形的基板有效区域形成绝缘层开口率为25%的绝缘层。绝缘层的厚度约为1.5 μm 。

[0251] 接着,作为预处理进行氮等离子体处理后,利用真空蒸镀法形成包含发光层的有机EL层5。需要说明的是,蒸镀时的真空度为 1×10^{-3} Pa以下,在蒸镀期间,使基板相对于蒸镀源旋转。首先,作为空穴注入层蒸镀10nm的化合物(HT-1),作为空穴传输层蒸镀50nm的化合物(HT-2)。接着,在发光层上,以掺杂浓度成为10%的方式以40nm的厚度蒸镀作为主体材料的化合物(GH-1)和作为掺杂材料的化合物(GD-1)。接着,将作为电子传输材料的化合物(ET-1)和化合物(LiQ)以1:1的体积比层叠为40nm的厚度。有机EL层中使用的化合物的结构示于以下。

[0252] [化学式10]



[0254] 接着,以2nm蒸镀化合物(LiQ)后,将Mg及Ag以10:1的体积比蒸镀10nm,制成第二电极(非透明电极)6。最后,在低湿氮气氛下,使用环氧树脂系粘接剂来粘接盖状玻璃板,由此进行密封,在1张基板上制作4个边长为5mm的四边形的顶部发光方式的有机EL显示装置。需要说明的是,此处所称的膜厚为石英振荡式膜厚监视器的显示值。

[0255] 对于各实施例,利用上述方法制作共计20个有机EL显示装置,实施显示试验。

[0256] 评价

[0257] A:所有的像素点亮

[0258] B:不点亮装置为1~4个

[0259] C:不点亮装置为5个以上。

[0260] <制造例>

[0261] (合成例1:碱溶性树脂P-1)

[0262] 将160.0g的PGMEA装入具备搅拌装置、温度计、回流冷凝器、滴加用泵的耐压容器中,用氮气将反应容器内充满后,进行升温至90 $^{\circ}\text{C}$,用滴加用泵,经3小时滴加混合了8.97g的St、9.97g的MMA、0.55g的MLDA、6.06g的MAA、12.75g的2EHMA、作为聚合引发剂的2.0g的AIBN、3.0g的MDM的混合物,进行共聚。然后,用空气将反应容器内置换,用滴加用泵经1小时

滴加2.24g的GMA,进行加成反应,进一步将容器内搅拌2小时。结果,得到具有胺值5mgKOH/g、酸值76mgKOH/g、双键当量2540g/mol、重均分子量7000的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-1)溶液。

[0263] (合成例2:碱溶性树脂P-2)

[0264] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为9.03g的St、10.01g的MMA、0.09g的MLDA、6.08g的MAA、12.79g的2EHMA,使GMA的添加量为2.24g,由此得到具有胺值1mgKOH/g、酸值76mgKOH/g、双键当量2532g/mol、重均分子量7000的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-2)溶液。

[0265] (合成例3:碱溶性树脂P-3)

[0266] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为8.92g的St、10.00g的MMA、0.23g的MLDA、6.07g的MAA、12.77g的2EHMA,使GMA的添加量为2.24g,由此得到具有胺值2mgKOH/g、酸值77mgKOH/g、双键当量2534g/mol、重均分子量7200的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-3)溶液。

[0267] (合成例4:碱溶性树脂P-4)

[0268] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为8.31g的St、9.94g的MMA、1.01g的MLDA、6.04g的MAA、12.71g的2EHMA,使GMA的添加量为2.23g,由此得到具有胺值10mgKOH/g、酸值76mgKOH/g、双键当量2548g/mol、重均分子量7000的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-4)溶液。

[0269] (合成例5:碱溶性树脂P-5)

[0270] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为7.49g的St、9.87g的MMA、2.05g的MLDA、6.00g的MAA、12.62g的2EHMA,使GMA的添加量为2.21g,由此得到具有胺值20mgKOH/g、酸值76mgKOH/g、双键当量2566g/mol、重均分子量7300的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-5)溶液。

[0271] (合成例6:碱溶性树脂P-6)

[0272] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为7.10g的St、9.84g的MMA、2.54g的MLDA、5.98g的MAA、12.57g的2EHMA,使GMA的添加量为2.21g,由此得到具有胺值25mgKOH/g、酸值76mgKOH/g、双键当量2575g/mol、重均分子量7100的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-6)溶液。

[0273] (合成例7:碱溶性树脂P-7)

[0274] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为6.99g的St、9.64g的MMA、3.28g的MLDA-C1、5.85g的MAA、12.31g的2EHMA,使GMA的添加量为2.16g,由此得到具有胺值24mgKOH/g、酸值75mgKOH/g、双键当量2629g/mol、重均分子量7200的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-7)溶液。

[0275] (合成例8:碱溶性树脂P-8)

[0276] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为7.10g的St、9.74g的MMA、1.21g的MLDA、1.63g的MLDA-C1、5.92g的MAA、12.45g的2EHMA,使GMA的添加量为2.16g,由此得到具有胺值24mgKOH/g、酸值75mgKOH/g、双键当量2600g/mol、重均分子量7500的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-8)溶液。

[0277] (合成例9:碱溶性树脂P-9)

[0278] 利用与合成例1同样的方法,使添加的共聚单体为9.15g的St、10.02g的MMA、6.06g的MAA、12.81g的2EHMA,使GMA的添加量为2.20g,由此得到不具有胺值、具有酸值77mgKOH/g、双键当量2581g/mol、重均分子量6900的特性值的固态成分浓度20重量%的碱溶性树脂(P-9)溶液。

[0279] (合成例10:含酚式羟基的树脂H-1)

[0280] 利用日本特开2015-74717号公报的实施例1记载的方法,合成羟值384mgKOH/g的含酚式羟基的树脂H-1,在80g的PGMEA中添加20g的H-1,使树脂成分溶解,由此得到H-1的固态成分20重量%溶液。得到的反应物的重均分子量为8800。

[0281] (合成例11:含酚式羟基的树脂H-2)

[0282] 分别地,使25.34g的PQMA及4.28g的MMA、10.38g的St完全溶解于100.0g的PGMEA中,使3.66g作为聚合引发剂的V-601(富士胶片和光纯药株式会社制)完全溶解于15.0g的PGMEA中。在300mL的三颈型烧瓶中,在氮气气氛下,经2小时将得到的2种溶液同时滴加至加热至85℃的45.0g的PGMEA中,滴加完成后于85℃反应3小时,由此得到羟值101mgKOH/g的含羟基的树脂H-2的固态成分20重量%溶液。得到的反应物的重均分子量为8800。

[0283] (合成例12:含羟基的树脂H-3)

[0284] 利用与合成例11同样的方法,使投入的共聚单体为8.70g的HEMA、8.93g的MAA、6.70g的MMA、15.67g的St,由此得到羟值94mgKOH/g、酸值70mgKOH/g的含羟基的树脂H-3的固态成分20重量%溶液。得到的反应物的重均分子量为8500。

[0285] (合成例13:含羟基的树脂H-4)

[0286] 利用与合成例11同样的方法,使投入的共聚单体为6.18g的HEMA、9.07g的MAA、8.84g的MMA、15.91g的St,由此得到羟值66mgKOH/g、酸值71mgKOH/g的含羟基的树脂H-4的固态成分20重量%溶液。得到的反应物的重均分子量为8600。

[0287] (合成例14:含羟基的树脂H-5)

[0288] 利用与合成例11同样的方法,使投入的共聚单体为4.90g的HEMA、9.13g的MAA、9.93g的MMA、16.03g的St,由此得到羟值53mgKOH/g、酸值72mgKOH/g的含羟基的树脂H-5的固态成分20重量%溶液。得到的反应物的重均分子量为8700。

[0289] (制造例1黑色颜料分散液(DB-1)的制造)

[0290] 将作为黑色颜料(a-1)的Irgaphor Black S0100CF(BASF公司制)375g、碱溶性树脂(P-1)的20重量%PGMEA溶液937.5g、作为高分子分散剂的日本特开2020-070352号公报的合成例2中记载的胺值20mgKOH/g的分散剂187.5g及1500g的PGMEA装入罐中,用均质机搅拌20分钟,得到预分散液。向填充有70体积%的0.10mm ϕ 氧化锆珠的具备离心分离分离器的(株)Hiroshima Metal&Machinery制分散器Ultra Apex Mill中供给得到的预分散液,以10m/s的转速进行3小时分散,得到固态成分浓度为25重量%、黑色颜料/树脂(重量)=80/20的黑色颜料分散液(DB-1)。

[0291] (制造例2~5黑色颜料分散液(DB-2)~(DB-5)的制造)

[0292] 利用与制造例1同样的方法,使分散时间为6小时而得到(DB-2),使分散时间为4小时而得到(DB-3),使分散时间为2小时而得到(DB-4),使分散时间为1小时而得到(DB-5)。

[0293] (制造例6~7黑色颜料分散液(DB-6)~(DB-7)的制造)

[0294] 利用与制造例1同样的方法,使添加的黑色颜料为(a-2)氮化钛(NISSHIN

ENGINEERING制),由此得到(DB-6),使投入的颜料为(a-3)表面被磺酸基修饰的炭黑(Cabot制TPK1227),由此得到(DB-7)。

[0295] (制造例8黑色颜料分散液(DB-8)的制造)

[0296] 利用与制造例1同样的方法,使投入的碱溶性树脂(P-1)为468.8g,使含酚式羟基的树脂H-1为468.8g,由此得到(DB-8)。

[0297] (制造例9~16黑色颜料分散液(DB-9)~(DB-16)的制造)

[0298] 利用与制造例1同样的方法,使投入的碱溶性树脂分别为(P-2)~(P-9),由此得到(DB-9)~(DB-16)。

[0299] (实施例1)

[0300] 在120.00g的黑色颜料分散液(DB-1)中,添加碱溶性树脂(P-1)的20重量%PGMEA溶液37.50g、含羟基的树脂(H-1)112.50g、作为光聚合引发剂的Irgacure OXE-03(BASF(株)制)3.68g、作为自由基聚合性化合物的HX-220(日本化药(株)制)11.25g、有机硅系表面活性剂“BYK”(注册商标)333(BYK-Chemie公司制)0.08g、215.00g的PGMEA,得到固态成分浓度15重量%、黑色颜料/树脂(重量比)=20/80的感光性组合物(PB-1)。按照前述方法,进一步制作得到的感光性组合物的固化物、和具备该固化物的有机EL显示装置。

[0301] (实施例2)

[0302] 利用与实施例1同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为5.63g的HX-220、5.63g的二期戊四醇六丙烯酸酯(日本化药(株)制)(以下,有时称为DPHA),由此得到感光性组合物(PB-2)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0303] (实施例3)

[0304] 利用与实施例1同样的方法,使投入的碱溶性树脂(P-1)的量为37.50g、使含羟基的树脂(H-1)的量为131.25g、使自由基聚合性化合物HX-220为37.50g,由此得到感光性组合物(PB-3)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0305] (实施例4)

[0306] 利用与实施例1同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物的种类为BPE-900(新中村化学(株)制),由此得到感光性组合物(PB-4)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0307] (实施例5)

[0308] 利用与实施例1同样的方法,不投入碱溶性树脂(P-1),使投入的含羟基的树脂(H-1)的量为150.00g,使投入的自由基聚合性化合物的种类为BPE-900,由此得到感光性组合物(PB-5)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0309] (实施例6~11)

[0310] 利用与实施例1同样的方法,使投入的黑色颜料分散液分别为(DB-2)~(DB-7),由此得到感光性组合物(PB-6)~(PB-11)、其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0311] (实施例12)

[0312] 利用与实施例1同样的方法,使投入的光聚合引发剂为ADEKA ARKLS(注册商标)NCI-831,由此得到(PB-12)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0313] (实施例13)

[0314] 利用与实施例1同样的方法,使黑色颜料分散液为120.0g的(DB-8)、168.75g的含

羟基的树脂(H-1)、37.50g的HX-220、3.68g的NCI-831、0.08g的BYK333,由此得到(PB-13)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0315] (实施例14)

[0316] 利用与实施例13同样的方法,作为黑色颜料分散液,使其为(DB-1),得到(PB-14)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0317] (实施例15)

[0318] 利用与实施例1同样的方法,使黑色颜料分散液为120.0g的(DB-1)、18.75g的碱性树脂(P-1)、150.00g的含羟基的树脂(H-1)、37.50g的HX-220、3.68g的NCI-831、0.08g的BYK333,由此得到(PB-15)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0319] (实施例16)

[0320] 利用与实施例1同样的方法,使黑色颜料分散液为120.0g的(DB-1)、56.25g的碱性树脂(P-1)、112.50g的含羟基的树脂(H-1)、37.50g的HX-220、3.68g的NCI-831、0.08g的BYK333,由此得到(PB-16)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0321] (实施例17)

[0322] 利用与实施例1同样的方法,使黑色颜料分散液为120.0g的(DB-1)、75.00g的碱性树脂(P-1)、93.75g的含羟基的树脂(H-1)、37.50g的HX-220、3.68g的NCI-831、0.08g的BYK333,由此得到(PB-17)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0323] (实施例18)

[0324] 利用与实施例1同样的方法,使黑色颜料分散液为120.0g的(DB-1)、86.25g的碱性树脂(P-1)、82.50g的含羟基的树脂(H-1)、37.50g的HX-220、3.68g的NCI-831、0.08g的BYK333,由此得到(PB-18)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0325] (实施例19)

[0326] 利用与实施例1同样的方法,使黑色颜料分散液为120.0g的(DB-1)、93.75g的(P-1)、75.00g的(H-1)、37.50g的HX-220、3.68g的NCI-831、0.08g的BYK333,由此得到(PB-19)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0327] (实施例20~23)

[0328] 利用与实施例19同样的方法,使投入的含羟基的树脂为(H-2)~(H-5),由此得到(PB-20)~(PB-23)和它们的固化物及具备这些固化物的有机EL显示装置。

[0329] (实施例24~31)

[0330] 利用与实施例19同样的方法,使投入的颜料分散液为(DB-9)~(DB-16),使碱性树脂为(P-2)~(P-9),使含羟基的树脂为(H-5),由此分别得到(PB-24)~(PB-31)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0331] (实施例32)

[0332] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为30.00g的HX-220、7.50g的DPHA,由此得到(PB-32)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0333] (实施例33)

[0334] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为22.50g的HX-220、15.00g的DPHA,由此得到(PB-33)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0335] (实施例34)

[0336] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为18.75g的HX-220、18.75g的DPHA,由此得到(PB-34)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0337] (实施例35)

[0338] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为37.50g的A-9300(新中村化学(株)制),由此得到(PB-35)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0339] (实施例36)

[0340] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为18.75g的A-BPE-10(新中村化学(株)制)、18.75g的DPHA,由此得到(PB-36)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0341] (实施例37)

[0342] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为18.75g的BPE-900、18.75g的DPHA,由此得到(PB-37)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0343] (实施例38)

[0344] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为18.75g的BPE-1300N(新中村化学(株)制)、18.75g的DPHA,由此得到(PB-38)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0345] (实施例39)

[0346] 利用与实施例1同样的方法,在120.00g的(DB-1)中,添加18.75g的(P-1)的20重量%PGMEA溶液、93.75g的含羟基的树脂(H-1)、3.68g的Irgacure OXE-03、11.25g的HX-220、0.08g的“BYK”(注册商标)333、37.5g作为二氧化硅粒子的“Snowtex”(注册商标)ST-XS(日产化学株式会社制)、214.99g的PGMEA,得到感光性组合物(PB-39)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0347] (实施例40)

[0348] 利用与实施例39同样的方法,作为二氧化硅粒子,添加“Organo silica sol”(注册商标)MIBK-ST(日产化学株式会社制)25.00g、PGMEA227.49g,得到感光性组合物(PB-40)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0349] (实施例41)

[0350] 利用与实施例40同样的方法,使加入的二氧化硅粒子的种类为“Organo silica sol”(注册商标)CHO-ST-M(日产化学株式会社制),由此得到感光性组合物(PB-41)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0351] (实施例42)

[0352] 利用与实施例40同样的方法,使加入的二氧化硅粒子的种类为“Organo silica sol”(注册商标)MIBK-ST-L(日产化学株式会社制),由此得到感光性组合物(PB-42)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0353] (实施例43)

[0354] 利用与实施例40同样的方法,使投入的(P-1)为33.75g、(H-1)为105.00g、MIBK-ST为7.50g、PGMEA为218.74g,由此得到(PB-43)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0355] (实施例44)

[0356] 利用与实施例40同样的方法,使投入的(P-1)为30.00g、(H-1)为101.25g、MIBK-ST为12.50g、PGMEA为221.24g,由此得到(PB-44)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0357] (实施例45)

[0358] 利用与实施例40同样的方法,使投入的(H-1)为75.00g、HX-220为7.500g、MIBK-ST为50.00g、PGMEA为224.99g,由此得到(PB-45)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0359] (实施例46)

[0360] 利用与实施例40同样的方法,使投入的(H-1)为56.25g、HX-220为7.500g、MIBK-ST为62.50g、PGMEA为231.24g,由此得到(PB-46)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0361] (比较例1)

[0362] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为37.50g的DPHA,由此得到(PB-47)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0363] (比较例2)

[0364] 利用与实施例31同样的方法,使投入的自由基聚合性化合物为37.50g的BPE-1300N,由此得到(PB-48)和其固化物及具备该固化物的有机EL显示装置。

[0365] 关于黑色颜料分散液的组成,示于表1。另外,关于各实施例及比较例的组成,示于表2及表4,将它们的评价结果示于表3及表5。

[0366] [表1]【表1】

[0367]

黑色颜料分散液	构成成分			分散时间 (h)	中值粒径 D50 (nm)	
	(a) 成分	(b) 成分				有机溶剂
		(b-1)	(b-2)			
DB-1	a-1	P-1		PGMEA	3	40
DB-2	a-1	P-1		PGMEA	6	15
DB-3	a-1	P-1		PGMEA	4	20
DB-4	a-1	P-1		PGMEA	2	60
DB-5	a-1	P-1		PGMEA	1	75
DB-6	a-2	P-1		PGMEA	3	70
DB-7	a-3	P-1		PGMEA	3	70
DB-8	a-1	P-1	H-1	PGMEA	3	40
DB-9	a-1	P-2		PGMEA	3	70
DB-10	a-1	P-3		PGMEA	3	55
DB-11	a-1	P-4		PGMEA	3	40
DB-12	a-1	P-5		PGMEA	3	40
DB-13	a-1	P-6		PGMEA	3	40
DB-14	a-1	P-7		PGMEA	3	40
DB-15	a-1	P-8		PGMEA	3	40
DB-16	a-1	P-9		PGMEA	3	40

[0367]

[0368]

[表 2-1]
【表 2-1】

	感光性组合物	黑色颜料 分散液	(a) 成分	(b) 成分							W _{b-1} / W _{b-2}	
				(b-1) 成分			(b-2) 成分			其他 (b) 成分		
				树脂	胺值 (mgKOH/g)	双键当量 (g/mol)	树脂	羟值 (mgKOH/g)	树脂	双键当量 (g/mol)		
实施例 1	PB-1	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 2	PB-2	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 3	PB-3	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.57	
实施例 4	PB-4	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 5	PB-5	DB-1	a-1				H-1	384			0.25	
实施例 6	PB-6	DB-2	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 7	PB-7	DB-3	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 8	PB-8	DB-4	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 9	PB-9	DB-5	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 10	PB-10	DB-6	a-2	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 11	PB-11	DB-7	a-3	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 12	PB-12	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
实施例 13	PB-13	DB-8	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.10	
实施例 14	PB-14	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.22	
实施例 15	PB-15	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.38	
实施例 16	PB-16	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.83	
实施例 17	PB-17	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			1.2	
实施例 18	PB-18	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			1.5	
实施例 19	PB-19	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			1.75	
实施例 20	PB-20	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-2	101			1.75	

[0369]

[表 2-2]
【表 2-2】

	(c) 成分					(d) 成分	相对于固态成分而言的 双键当量 (g/mol)	中值粒径 D50 (nm)
	(c-1) 成分		其他 (c) 成分		(c) 成分中的 (c-1) 成分的重量比率			
	单体种类	双键当量 (g/mol)	单体种类	双键当量 (g/mol)				
实施例 1	HX-220	265			100%	OXE03	1548	40
实施例 2	HX-220	265	DPHA	95	67%	OXE03	1018	40
实施例 3	HX-220	265			100%	OXE03	2186	40
实施例 4	BPE-900	556			100%	OXE03	2859	40
实施例 5	BPE-900	556			100%	OXE03	3228	40
实施例 6	HX-220	265			100%	OXE03	1548	15
实施例 7	HX-220	265			100%	OXE03	1548	20
实施例 8	HX-220	265			100%	OXE03	1548	60
实施例 9	HX-220	265			100%	OXE03	1548	75
实施例 10	HX-220	265			100%	OXE03	1548	70
实施例 11	HX-220	265			100%	OXE03	1548	70
实施例 12	HX-220	265			100%	NCI831	1548	40
实施例 13	HX-220	265			100%	NCI831	2517	40
实施例 14	HX-220	265			100%	NCI831	2396	40
实施例 15	HX-220	265			100%	NCI831	2286	40
实施例 16	HX-220	265			100%	NCI831	2095	40
实施例 17	HX-220	265			100%	NCI831	2011	40
实施例 18	HX-220	265			100%	NCI831	1963	40
实施例 19	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
实施例 20	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40

[0370]

[表 2-3]
【表 2-3】

	感光性组合物	黑色颜 料分散 液	(a) 成分	(b) 成分						W _{b-1} / W _{b-2}
				(b-1) 成分			(b-2) 成分			
				树脂	胺值 (mgKOH/g)	双键当量 (g/mol)	树脂	羟值 (mgKOH/g)	其他 (b) 成分 树脂	
实施例 21	PB-21	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-3	94		1.75
实施例 22	PB-22	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-4	66		1.75
实施例 23	PB-23	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-5	53		1.75
实施例 24	PB-24	DB-9	a-1	P-2	1	2532	H-5	53		1.75
实施例 25	PB-25	DB-10	a-1	P-3	2	2534	H-5	53		1.75
实施例 26	PB-26	DB-11	a-1	P-4	10	2548	H-5	53		1.75
实施例 27	PB-27	DB-12	a-1	P-5	20	2566	H-5	53		1.75
实施例 28	PB-28	DB-13	a-1	P-6	25	2574	H-5	53		1.75
实施例 29	PB-29	DB-14	a-1	P-7	24	2629	H-5	53		1.75
实施例 30	PB-30	DB-15	a-1	P-8	25	2600	H-5	53		1.75
实施例 31	PB-31	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 32	PB-32	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 33	PB-33	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 34	PB-34	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 35	PB-35	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 36	PB-36	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 37	PB-37	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
实施例 38	PB-38	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
比较例 1	PB-47	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0
比较例 2	PB-48	DB-16	a-1				H-5	53	P-9 2581	0

[0371]

[表 2-4]
【表 2-4】

	(c) 成分					(d) 成分	相对于固态成分而言的 双键当量 (g/mol)	中值粒径 D50 (nm)
	(c-1) 成分		其他 (c) 成分		(c) 成分中的 (c-1) 成分的重量比率			
	单体种类	双键当量 (g/mol)	单体种类	双键当量 (g/mol)				
实施例 21	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
实施例 22	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
实施例 23	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
实施例 24	HX-220	265			100%	NCI831	1933	70
实施例 25	HX-220	265			100%	NCI831	1934	55
实施例 26	HX-220	265			100%	NCI831	1938	40
实施例 27	HX-220	265			100%	NCI831	1942	40
实施例 28	HX-220	265			100%	NCI831	1947	40
实施例 29	HX-220	265			100%	NCI831	1962	40
实施例 30	HX-220	265			100%	NCI831	1955	40
实施例 31	HX-220	265			100%	NCI831	1949	40
实施例 32	HX-220	265	DPHA	95	80%	NCI831	1534	40
实施例 33	HX-220	265	DPHA	95	60%	NCI831	1272	40
实施例 34	HX-220	265	DPHA	95	50%	NCI831	1172	40
实施例 35	-	-	A-9300	141	-	NCI831	1410	40
实施例 36	A-BPE-10	388	DPHA	95	50%	NCI831	1530	40
实施例 37	BPE-900	556	DPHA	95	50%	NCI831	1627	40
实施例 38	BPE-1300N	842	DPHA	95	50%	NCI831	1712	40
比较例 1	-	-	DPHA	95	0%	NCI831	841	40
比较例 2	BPE-1300N	-	-	-	-	NCI831	3865	40

[0372]

[表 3-1-1]
【表 3-1】

	感光性组合物	敏感度 (mJ/cm ²)		直线性	残渣	最小残留图案 (μm)		掩模偏置	OD	不点亮像素
实施例 1	PB-1	40	A	A	A	3	A	A	1.0	A
实施例 2	PB-2	40	A	A	A	3	A	A	1.0	A
实施例 3	PB-3	40	A	A	A	3	A	A	1.0	A
实施例 4	PB-4	60	B	A	A	3	A	A	1.0	A
实施例 5	PB-5	80	B	A	A	3	A	A	1.0	A
实施例 6	PB-6	40	A	A	A	3	A	A	0.7	A
实施例 7	PB-7	40	A	A	A	3	A	A	0.9	A
实施例 8	PB-8	40	A	A	A	3	A	A	1.0	B
实施例 9	PB-9	40	A	A	A	3	A	A	1.0	C
实施例 10	PB-10	90	B	A	A	5	B	A	1.0	C
实施例 11	PB-11	150	C	A	A	10	C	A	1.0	C
实施例 12	PB-12	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
实施例 13	PB-13	60	B	A	A	10	C	A	1.0	A
实施例 14	PB-14	60	B	A	A	7	B	A	1.0	A
实施例 15	PB-15	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
实施例 16	PB-16	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
实施例 17	PB-17	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
实施例 18	PB-18	60	B	B	A	5	B	A	1.0	A
实施例 19	PB-19	60	B	C	A	5	B	A	1.0	A
实施例 20	PB-20	60	B	C	A	5	B	A	1.0	A

[0373]

[表 3-2]

【表 3-2】

	感光性组合物	敏感度 (mJ/cm ²)	直线性	残渣	最小残留图案 (μm)		掩模偏置	OD	不点亮像素
实施例 21	PB-21	60	B	C	A	5	B	1.0	A
实施例 22	PB-22	60	B	C	A	5	B	1.0	A
实施例 23	PB-23	60	B	C	B	5	B	1.0	A
实施例 24	PB-24	60	B	C	B	10	C	1.0	B
实施例 25	PB-25	60	B	C	B	6	B	1.0	A
实施例 26	PB-26	60	B	C	B	5	B	1.0	A
实施例 27	PB-27	60	B	C	B	5	B	1.0	A
实施例 28	PB-28	60	B	D	C	5	B	1.0	A
实施例 29	PB-29	60	B	D	C	5	B	1.0	C
实施例 30	PB-30	60	B	D	C	5	B	1.0	B
实施例 31	PB-31	100	C	C	B	10	C	1.0	A
实施例 32	PB-32	100	C	C	C	10	C	1.0	A
实施例 33	PB-33	90	B	C	C	10	C	1.0	A
实施例 34	PB-34	80	B	C	D	10	C	1.0	A
实施例 35	PB-35	40	A	C	D	10	C	1.0	A
实施例 36	PB-36	60	B	C	D	10	C	1.0	A
实施例 37	PB-37	100	C	C	D	10	C	1.0	A
实施例 38	PB-38	200	D	C	C	15	D	1.0	A
比较例 1	PB-47	40	A	D	E	10	C	1.0	A
比较例 2	PB-48	250	D	C	C	20	E	1.0	A

[0374]

[表 4-1]
【表 4-1】

	感光性组合物	黑色颜 料 分散液	(a) 成分	(b) 成分							W _{b-1} / W _{b-2}
				(b-1) 成分			(b-2) 成分				
				树脂	胺值 (mgKOH/g)	双键当量 (g/mol)	树脂	羟值 (mgKOH/g)	其他 (b) 成分 树脂	双键当量 (g/mol)	
实施例 1	PB-1	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 39	PB-39	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 40	PB-40	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 41	PB-41	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 42	PB-42	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 43	PB-43	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 44	PB-44	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 45	PB-45	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	
实施例 46	PB-46	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384		0.67	

[0375]

[表 4-2]
【表 4-2】

	(c) 成分					(d) 成分	(e) 成分					相对于固 态成分而 言的双键 当量 (g/mol)	中值粒 径 D50 (nm)
	(c-1) 成分		其他 (c) 成分 单体 种类	(c) 成分中的 (c-1) 成分的重量比 率	(d) 成分		平均一次 粒径 (nm)	添加 量	W_e/W_{b-1}	W_e/W_{b-2}			
	单体 种类	双键当量 (g/mol)											
											种类		
实施例 1	HX-220	265		100%	OXE03						1548	40	
实施例 39	HX-220	265		100%	OXE03	5	10	1.00	0.40		1597	40	
实施例 40	HX-220	265		100%	OXE03	12	10	1.00	0.40		1597	40	
实施例 41	HX-220	265		100%	OXE03	22	10	1.00	0.40		1597	40	
实施例 42	HX-220	265		100%	OXE03	45	10	1.00	0.40		1597	40	
实施例 43	HX-220	265		100%	OXE03	12	3	0.30	0.11		1558	40	
实施例 44	HX-220	265		100%	OXE03	12	5	0.50	0.19		1567	40	
实施例 45	HX-220	265		100%	OXE03	12	20	2.00	1.00		2286	40	
实施例 46	HX-220	265		100%	OXE03	12	30	3.00	1.67		2286	40	

[0376]

[表 5]
【表 5】

	感光性组合物	敏感度 (mJ/cm ²)		直线性	残渣	最小残留图案		掩模偏置	不点亮像素
		40	A			3μm	A		
实施例 1	PB-1	40	A	A	A	3μm	A	A	A
实施例 39	PB-39	40	A	S	A	3μm	A	A	A
实施例 40	PB-40	40	A	S	A	3μm	A	S	A
实施例 41	PB-41	40	A	S	A	3μm	A	S	A
实施例 42	PB-42	40	A	S	A	3μm	A	A	A
实施例 43	PB-43	40	A	S	A	3μm	A	A	A
实施例 44	PB-44	40	A	S	A	3μm	A	S	A
实施例 45	PB-45	40	A	S	A	3μm	A	S	A
实施例 46	PB-46	50	A	S	A	4μm	A	A	A

[0377] 实施例记载的感光性组合物的结果是,在兼具高的遮光性和敏感度的同时,图案直线性也优异,边缘部的残渣也少,掩模偏置小,而且使用了其固化物的有机EL显示装置的

不点亮像素的发生频率低。

[0378] 另一方面,比较例的感光性组合物的结果是,就比较例1的感光性组合物而言,固态成分中的双键当量小,曝光部的光固化过度进行,因此图案边缘部分的直线性恶化,膜表面的过度固化了的层因显影而剥离,在图案边缘部产生残渣。另外,比较例2记载的感光性组合物的结果是,由于固态成分中的双键当量大,曝光部的交联密度不充分,因此细线加工性差,容易发生图案剥离。

[0379] 附图标记说明

[0380] 1:无碱玻璃基板

[0381] 2:第一电极(透明电极)

[0382] 3:辅助电极

[0383] 4:绝缘层

[0384] 5:有机EL层

[0385] 6:第二电极(非透明电极)

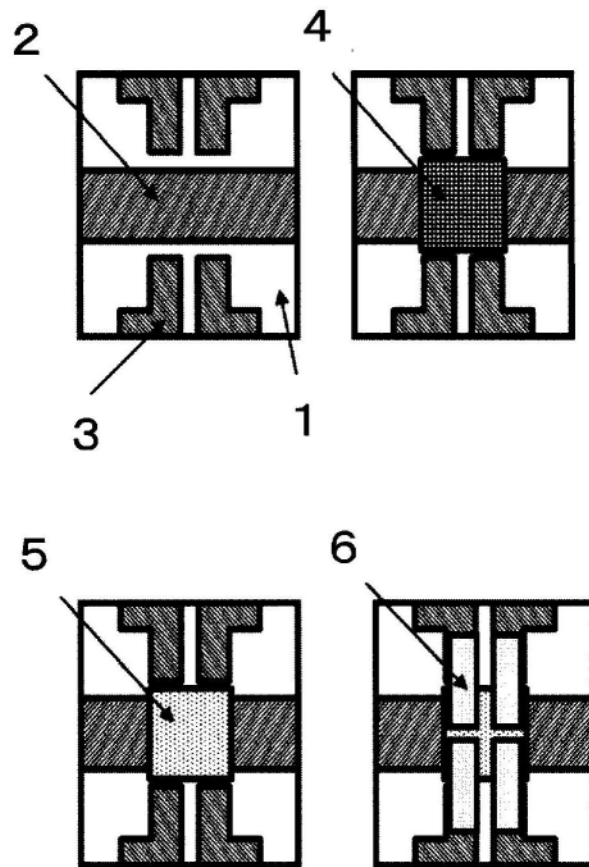


图1