



(10) 申请公布号 CN 118235090 A

(43) 申请公布日 2024.06.21

(21) 申请号 202280075675.5

(22) 申请日 2022.11.02

(30) 优先权数据

2021-207178 2021.12.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/040995 2022.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/119900 JA 2023.06.29

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 原司

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书3页 说明书35页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物及滤色器

(57) 摘要

提供具有优异的显影性和良好的低温固化性,可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的感光性树脂组合物。本发明的感光性树脂组合物包含树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、和溶剂(D)。上述树脂(A)含有具有选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种基团的结构单元(a-1)、具有通过光和/或热的作用进行反应的基团的结构单元(a-2)、和具有酸基的结构单元(a-3)。

1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,包含
树脂(A)、
反应性稀释剂(B)、
光聚合引发剂(C)、和
溶剂(D),

所述树脂(A)含有:具有选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种基团的结构单元(a-1)、具有通过光和/或热的作用进行反应的基团的结构单元(a-2)、和具有酸基的结构单元(a-3)。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述结构单元(a-2)为具有选自环氧基、甲硅烷基、封闭异氰酸酯基、异氰酸酯基、羟基、巯基、氧杂环丁烷基、氨基、咪唑基、马来酰亚胺基、噁唑烷基、噁唑基、甲酰基、硝基、卤基中的至少一种官能团的结构单元。

3. 根据权利要求2所述的感光性树脂组合物,所述结构单元(a-2)为具有环氧基的结构单元(a-2-1)、具有甲硅烷基的结构单元(a-2-2)、或具有封闭异氰酸酯基的结构单元(a-2-3)。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的酸值为10~300KOHmg/g。

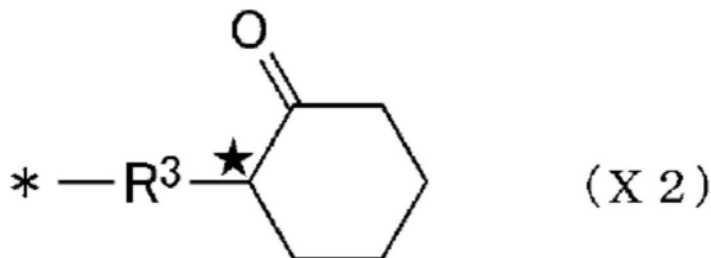
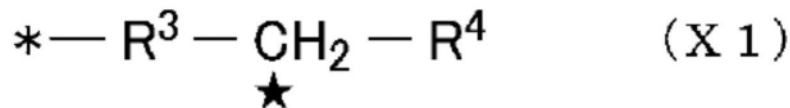
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,在所述树脂(A)的全部结构单元中,

所述结构单元(a-1)为2~80摩尔%,

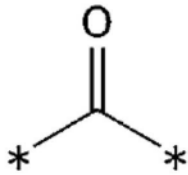
所述结构单元(a-2)为2~80摩尔%。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)进一步含有其它结构单元(a-4)。

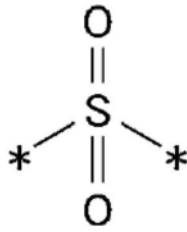
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述结构单元(a-1)为具有下述式(X1)或(X2)所示的结构的结构单元,



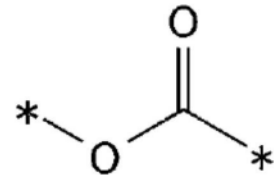
在式(X1)、(X2)中, R^3 表示下述式(8)~(10)中的任一者所示的2价基; R^4 表示氰基即-CN、硝基即- NO_2 、下述式(11)、或下述式(12)所示的基团;*表示结合部位;★表示活性亚甲基碳或活性次甲基碳;



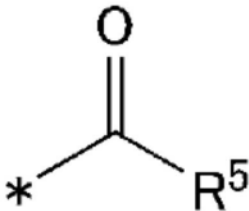
(8)



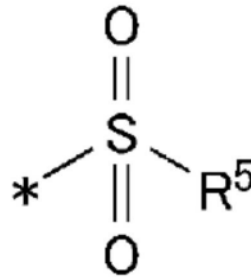
(9)



(10)



(11)



(12)

在式(8)~式(12)中,*表示结合部位;在式(11)和式(12)中, R^5 表示氢原子、或可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基。

8.根据权利要求7所述的感光性树脂组合物,在所述结构单元(a-1)所具有的、所述式(X1)和所述式(X2)中, R^3 为式(8)或式(10)所示的2价基, R^4 为式(11)所示的基团。

9.根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的重均分子量为1000~50000,

所述树脂(A)的分子量分布 M_w/M_n 为1.3~3.0。

10.根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,相对于除所述溶剂(D)以外的成分的合计100质量份,

含有所述树脂(A)10质量份~85质量份,

含有所述反应性稀释剂(B)10质量份~85质量份,

含有所述光聚合引发剂(C)0.1质量份~30质量份,

含有所述溶剂(D)30质量份~1000质量份。

11.一种感光性着色组合物,其包含

权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物、和着色剂(E)。

12.根据权利要求11所述的感光性着色组合物,其中,相对于除所述溶剂(D)以外的成分的合计100质量份,

含有所述树脂(A)10质量份~85质量份,

含有所述反应性稀释剂(B)10质量份~85质量份,

含有所述光聚合引发剂(C)0.1质量份~30质量份,

含有所述溶剂(D)30质量份~1000质量份,

含有所述着色剂(E)4质量份~85质量份。

13. 一种树脂固化膜,其由权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成。

14. 一种滤色器,其具有由权利要求11所述的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。

15. 一种图像显示元件,其具备权利要求14所述的滤色器。

感光性树脂组合物及滤色器

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、感光性着色组合物、树脂固化膜、滤色器以及图像显示元件。

[0002] 本申请基于2021年12月21日在日本申请的特愿2021-207178号而主张优先权,将其内容援用到本文中。

背景技术

[0003] 以往,作为显示器等图像显示元件,有具备滤色器的物质。滤色器通常使用在基板上将树脂组合物在超过200°C的温度下烘烤使其固化的方法而形成。

[0004] 近年来,随着显示器的柔性化、可穿戴化,在基板材料中,进行了从玻璃向树脂等有机系原材料的替换。此外,为了实现更加高亮度和高对比度的图像显示元件,在滤色器所使用的着色剂中,进行了从颜料向染料和/或荧光化合物和量子点等材料的替换。

[0005] 以往,作为用作滤色器的材料的树脂组合物,例如,有专利文献1所记载的物质。

[0006] 在专利文献1中公开了包含光固化性化合物(A)、粘合剂树脂(B)、光引发剂(D)、和溶剂(E)的着色光固化性树脂组合物。光固化性化合物(A)为含有羧基的季戊四醇五丙烯酸酯。粘合剂树脂(B)在主链结构中包含四氢吡喃结构和四氢呋喃结构之中的1个以上。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2015-184675号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 作为基板材料而被使用的有机系原材料与玻璃相比耐热性差。此外,作为滤色器的着色剂而被使用的染料与颜料相比耐热性差。根据这些情况,对于作为滤色器的材料而被使用的树脂组合物,期望使用于进行固化的加热温度降低。具体而言,根据基板材料和着色剂的材料耐热性,有时要求使用于使作为滤色器的材料的树脂组合物固化的加热温度为80~150°C。

[0012] 然而,以往的树脂组合物如果使用于进行固化的加热温度低,则得不到具有充分的硬度和耐溶剂性的固化物。

[0013] 由硬度不充分的固化物构成的滤色器易于损伤。因此,在具备滤色器的图像显示元件中,可能发生起因于滤色器的损伤的显示不良。此外,在图像显示元件所具备的滤色器中,为了提高颜色再现性,具有使作为滤色器的材料而使用的树脂组合物中的着色剂的含量多的倾向。涂料与颜料相比在溶剂中的溶解性高。因此,如果滤色器的耐溶剂性不充分,则可能滤色器所包含的涂料在溶剂中溶出,滤色器的色度变化。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而提出的,其以提供具有优异的显影性和良好的低温固化性,可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的感光性树脂组合物和感光性着色

组合物作为目的。

[0015] 此外,本发明以提供由本发明的感光性树脂组合物的固化物构成,具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜作为目的。此外,本发明以提供具有由本发明的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案,具有充分的硬度和耐溶剂性的滤色器作为目的。进一步,本发明以提供具备该滤色器的图像显示元件作为目的。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明包含以下方案。

[0018] [1]一种感光性树脂组合物,其特征在于,包含

[0019] 树脂(A)、

[0020] 反应性稀释剂(B)、

[0021] 光聚合引发剂(C)、和

[0022] 溶剂(D),

[0023] 上述树脂(A)含有:具有选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种基团的结构单元(a-1)、具有通过光和/或热的作用进行反应的基团的结构单元(a-2)、和具有酸基的结构单元(a-3)。

[0024] [2]根据[1]所述的感光性树脂组合物,上述结构单元(a-2)为具有选自环氧基、甲硅烷基、封闭异氰酸酯基、异氰酸酯基、羟基、巯基、氧杂环丁烷基、氨基、咪唑基、马来酰亚胺基、噁唑烷基、噁唑基、甲酰基、硝基、卤基中的至少一种官能团的结构单元。

[0025] [3]根据[2]所述的感光性树脂组合物,上述结构单元(a-2)为具有环氧基的结构单元(a-2-1)、具有甲硅烷基的结构单元(a-2-2)、或具有封闭异氰酸酯基的结构单元(a-2-3)。

[0026] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述树脂(A)的酸值为10~300KOHmg/g。

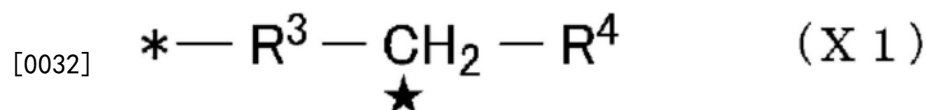
[0027] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,在上述树脂(A)的全部结构单元中,

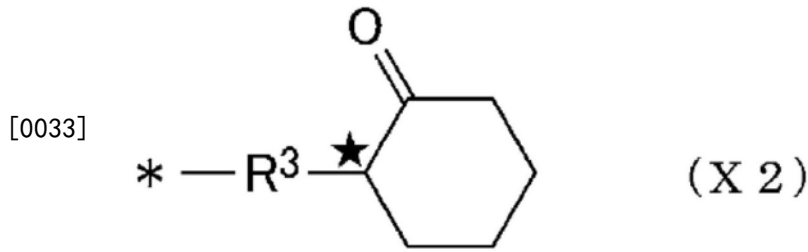
[0028] 上述结构单元(a-1)为2~80摩尔%,

[0029] 上述结构单元(a-2)为2~80摩尔%。

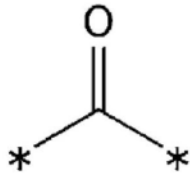
[0030] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述树脂(A)进一步含有其它结构单元(a-4)。

[0031] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述结构单元(a-1)为具有下述式(X1)或(X2)所示的结构的结构单元。

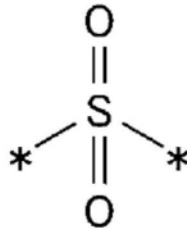




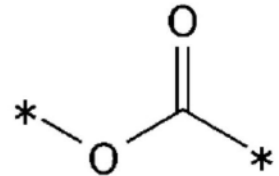
[0034] (在式(X1)、(X2)中, R^3 表示下述式(8)~(10)中的任一者所示的2价基。 R^4 表示氰基(-CN)、硝基(-NO₂)、下述式(11)、或下述式(12)所示的基团。*表示结合部位。★表示活性亚甲基碳或活性次甲基碳。)



(8)

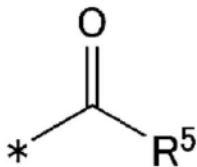


(9)

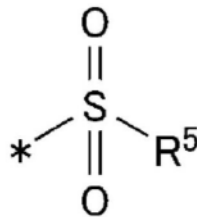


(10)

[0035]



(11)



(12)

[0036] (在式(8)~式(12)中,*表示结合部位。在式(11)和式(12)中, R^5 表示氢原子、或可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基。)

[0037] [8]根据[7]所述的感光性树脂组合物,在上述结构单元(a-1)所具有的、上述式(X1)和上述式(X2)中, R^3 为式(8)或式(10)所示的2价基, R^4 为式(11)所示的基团。

[0038] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述树脂(A)的重均分子量为1000~50000,

[0039] 上述树脂(A)的分子量分布(Mw/Mn)为1.3~3.0。

[0040] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,相对于除上述溶剂(D)以外的成分的合计100质量份,

[0041] 含有上述树脂(A)10质量份~85质量份,

[0042] 含有上述反应性稀释剂(B)10质量份~85质量份,

[0043] 含有上述光聚合引发剂(C)0.1质量份~30质量份,

[0044] 含有上述溶剂(D)30质量份~1000质量份。

[0045] [11]一种感光性着色组合物,其包含

[0046] [1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物、和

[0047] 着色剂(E)。

- [0048] [12]根据[11]所述的感光性着色组合物,其中,相对于除上述溶剂(D)以外的成分的合计100质量份,
- [0049] 含有上述树脂(A)10质量份~85质量份,
- [0050] 含有上述反应性稀释剂(B)10质量份~85质量份,
- [0051] 含有上述光聚合引发剂(C)0.1质量份~30质量份,
- [0052] 含有上述溶剂(D)30质量份~1000质量份,
- [0053] 含有上述着色剂(E)4质量份~85质量份。
- [0054] [13]一种树脂固化膜,其由[1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成。
- [0055] [14]一种滤色器,其具有由[11]或[12]的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。
- [0056] [15]一种图像显示元件,其具备[14]所述的滤色器。
- [0057] 发明的效果
- [0058] 根据本发明,可以提供具有优异的显影性和良好的低温固化性,可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的感光性树脂组合物和感光性着色组合物。
- [0059] 此外,根据本发明,可以提供由本发明的感光性树脂组合物的固化物构成,具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜。此外,可以提供具有由本发明的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案,具有充分的硬度和耐溶剂性的滤色器。可以进一步提供具备该滤色器的图像显示元件。

附图说明

- [0060] 图1为显示本实施方式的滤色器的一例的概略截面图。

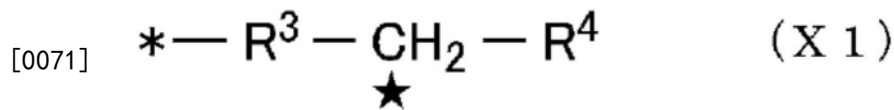
具体实施方式

- [0061] 以下,对本发明的感光性树脂组合物、感光性着色组合物、树脂固化膜、滤色器和图像显示元件进行详细地说明。然而,本发明不仅仅限定于以下所示的实施方式。
- [0062] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指选自甲基丙烯酸和丙烯酸中的至少1种,“(甲基)丙烯酸酯”是指选自甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的至少1种,“(甲基)丙烯酰基”是指选自甲基丙烯酰基和丙烯酰基中的至少1种。
- [0063] <感光性树脂组合物>
- [0064] 本实施方式的感光性树脂组合物包含树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)和溶剂(D)。
- [0065] (树脂(A))
- [0066] 本实施方式的感光性树脂组合物所包含的树脂(A)具有:选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种结构单元(a-1)(以下,也简称为“结构单元(a-1)”)、具有通过光和/或热的作用进行反应的基团的结构单元(a-2)(以下,也简称为“结构单元(a-2)”)、和具有酸基的结构单元(a-3)(以下,也简称为“结构单元(a-3)”)。树脂(A)可以具有根据需要被含有的结构单元(a-4),各自的重复数和结合顺序没有特别限定。
- [0067] (结构单元(a-1))

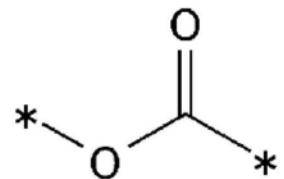
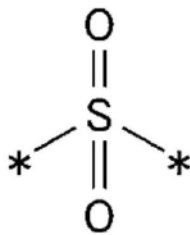
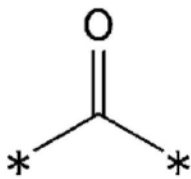
[0068] 本实施方式涉及的结构单元(a-1)为具有选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种基团的结构单元。通过树脂(A)具有结构单元(a-1),从而感光性树脂组合物的低温固化性良好,并且即使在使感光性树脂组合物进行了低温固化的情况下,所形成的树脂固化膜也具有充分的硬度和耐溶剂性、显影性。关于结构单元(a-1)所具有的活性亚甲基或活性次甲基,亚甲基的氢原子容易脱离,使树脂的交联反应进行。例如,乙酰乙酸酯的2个羰基间的亚甲基键为活性的,除了容易发生去氢反应以外,如众所周知地那样乙酰乙酸酯显示典型的酮-烯醇互变异构性,也认为与光固化有关系。需要说明的是,本实施方式中的所谓活性亚甲基和活性次甲基,是指两端与羰基的碳原子、磺酰基的硫原子、氰基、硝基中的任一者结合着的亚甲基、次甲基。

[0069] <具有活性亚甲基的结构>

[0070] 作为具有活性亚甲基的结构,可举出例如,具有下述式(X1)的结构。与 R^3 和 R^4 结合着的亚甲基为活性亚甲基。



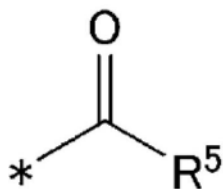
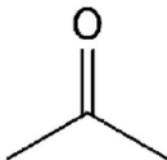
[0072] (式(X1)中, R^3 表示下述式(8)~(10)中的任一者所示的2价基。 R^4 表示氰基(-CN)、硝基(-NO₂)、下述式(11)、或下述式(12)所示的基团。*表示结合部位。★表示活性亚甲基碳。)



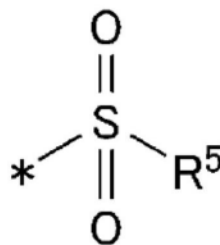
(9)

(10)

[0073]



(11)



(12)

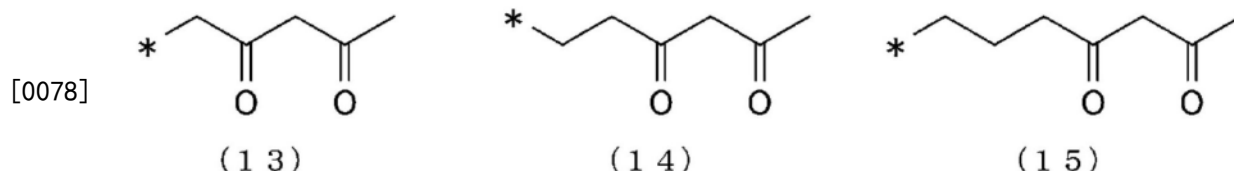
[0074] (在式(8)~式(12)中,*表示结合部位。在式(11)和式(12)中, R^5 表示氢原子、或可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基。)

[0075] 在式(X1)所具有的 R^3 中,从作为感光性树脂组合物的低温固化性良好,滤色器所

要求的物性优异的观点考虑,优选为式(8)和式(10)中的任一者所示的2价基,更优选为式(10)所示的2价基。

[0076] 在式(X1)所具有的 R^4 中,从作为感光性树脂组合物的低温固化性良好,滤色器所要求的物性优异的观点考虑,优选为式(11)和式(12),更优选为式(11)。

[0077] 式(X1)中的 R^4 在表示上述式(11)、或上述式(12)所示的基团的情况下,作为式(11)和式(12)中的 R^5 所示的、可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基,具体而言,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、己氧基、环己氧基、下述式(13)~式(15)所示的基团等。



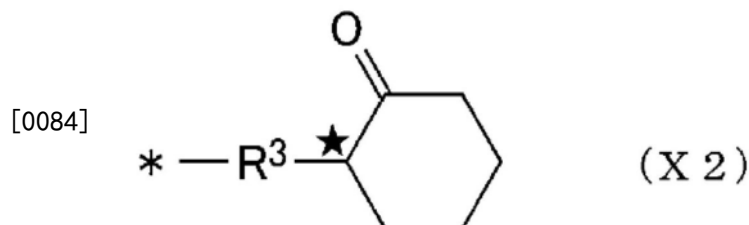
[0079] (在式(13)~式(15)中,*表示结合部位。)

[0080] 其中,作为可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基,进一步优选为碳原子数1~3的烷基。

[0081] 作为 R^5 ,从低温固化性良好,滤色器所要求的物性优异的观点考虑,优选为氢原子和碳原子数1~10的烷基,更优选为氢原子和碳原子数1~3的烷基,进一步优选为氢原子、甲基。

[0082] <具有活性次甲基的结构>

[0083] 作为具有活性次甲基的结构,可举出例如,具有下述式(X2)的结构。与 R^3 和环己烷环结合着的次甲基为活性次甲基。



[0085] (在式(X2)中,*表示结合部位。★表示活性次甲基碳。 R^3 的定义、优选的范围与式(X1)同样。)

[0086] 本实施方式涉及的结构单元(a-1)在树脂(A)的全部结构单元中,优选为2~80摩尔%,更优选为10~70摩尔%,进一步优选为40~65摩尔%。如果结构单元(a-1)的含量为2摩尔%以上,则使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为原料的感光性树脂组合物成为可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的低温固化性良好的物质。如果结构单元(a-1)的含量为80摩尔%以下,则可以充分地确保全部结构单元中的具有官能团的结构单元(a-2)、(a-3)的含量。

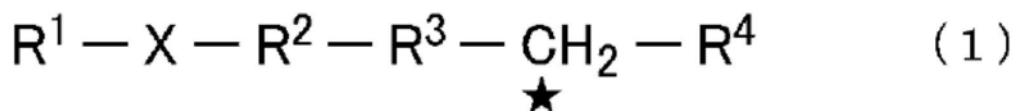
[0087] 作为结构单元(a-1)向树脂(A)的导入方法,可举出通过使具有烯属不饱和基、和选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种基团的单体(ma-1)(以下,也简称为“单体(ma-1)”)与其它含有烯属不饱和基的单体进行共聚从而导入的方法、在聚合了树脂(A)的前体后导入活性亚甲基或活性次甲基而制成树脂(A)的方法。作为后者的方法,例如,通过聚合具有羟基的树脂(A)的前体,使前体的羟基与4-亚甲基氧杂环丁烷-2-酮等双烯酮进行反

应,从而可以获得导入了活性亚甲基的树脂(A)。

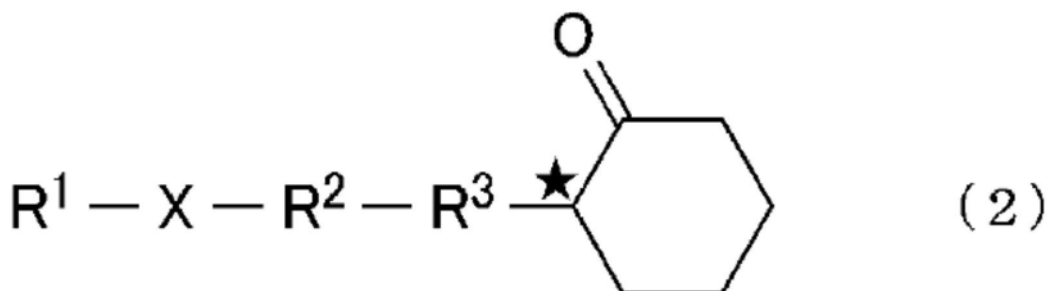
[0088] 结构单元(a-1)向树脂(A)的导入方法不限制于上述。

[0089] 单体(ma-1)只要是具有烯属不饱和基、和选自活性亚甲基和活性次甲基中的至少1种基团的化合物,就没有特别限定。作为烯属不饱和基,可举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基等。其中,从用于获得树脂(A)的聚合容易性的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0090] 作为单体(ma-1),可举出例如,下述式(1)或(2)所示的化合物。

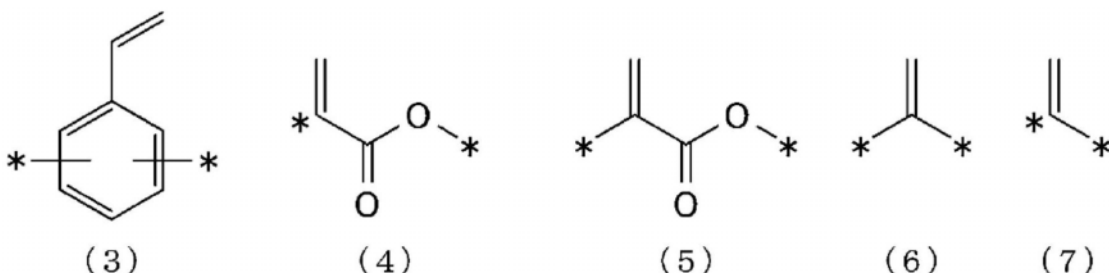


[0091]



[0092] (在式(1)、(2)中, R^1 表示氢原子、或可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基。 X 表示下述式(3)~(7)中的任一者所示的2价基。 R^2 表示单键、或碳原子数1~20的2价烃基。 R^3 和 R^4 的定义、优选的范围与式(X1)和式(X2)的同样。 \star 表示活性亚甲基碳或活性次甲基碳。)

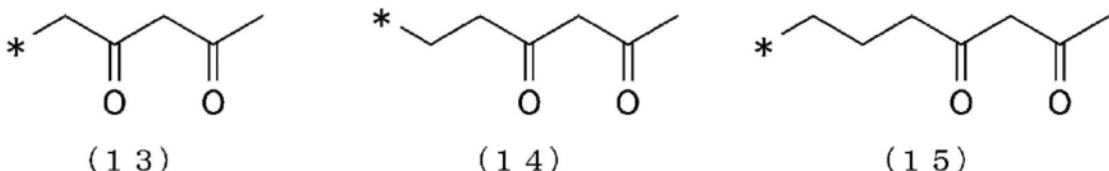
[0093]



[0094] (在式(3)~(7)中, \star 表示结合部位。)

[0095] 在式(1)、(2)中,作为 R^1 所示的、可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基,具体而言,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、己氧基、环己氧基、下述式(13)~式(15)所示的基团等。

[0096]



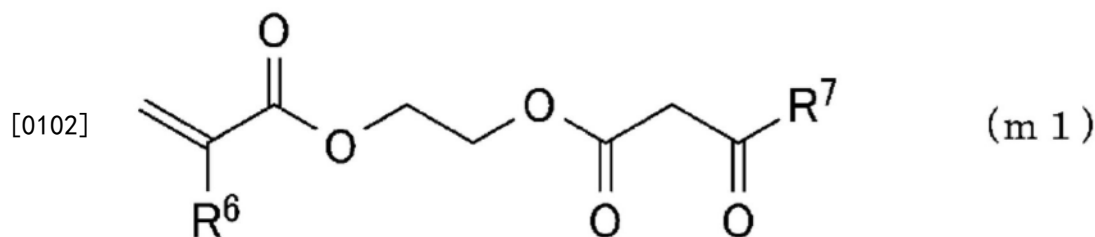
[0097] (在式(13)~式(15)中, \star 表示结合部位。)

[0098] 其中,作为可以含有杂原子的碳原子数1~24的烃基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基,进一步优选为碳原子数1~3的烷基。

[0099] 作为 R^1 ,从聚合树脂(A)时的反应容易性的观点考虑,优选为氢原子和碳原子数1~10的烷基,更优选为氢原子和碳原子数1~3的烷基,进一步优选为氢原子、甲基。

[0100] 在式(1)、(2)中,作为X所示的2价基,从聚合树脂(A)时的反应容易性的观点考虑,优选为式(4)、式(5)所示的基团,更优选为式(4)所示的基团。

[0101] 作为单体(ma-1),其中,从聚合树脂(A)时的反应容易性、作为树脂组合物的低温固化性、树脂固化膜物性的观点考虑,优选为下述式(m1)所示的化合物。



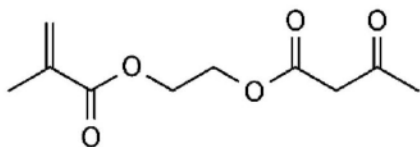
[0103] (在式(m1)中,R⁶表示氢原子或碳原子数1~2的烃基,R⁷表示氢原子或碳原子数1~10的烃基。)

[0104] 在式(m1)中,从作为感光性树脂组合物的显影性的观点考虑,R⁶所示的碳原子数1~2的烃基优选为甲基或乙基,更优选为甲基。

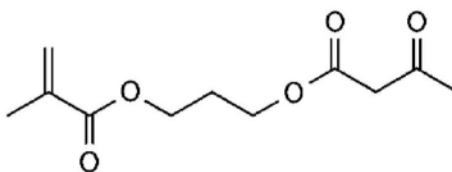
[0105] 在式(m1)中,R⁷所示的碳原子数1~10的烃基可以具有环结构。从作为感光性树脂组合物的低温固化性的观点考虑,R⁷所示的烃基优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为碳原子数1~2。

[0106] 作为式(m1)所示的化合物,其中从作为感光性树脂组合物的显影性、作为树脂固化膜的硬度、耐溶剂性的观点考虑,优选为R⁶为甲基、R⁷为碳原子数1~4的烷基的化合物。

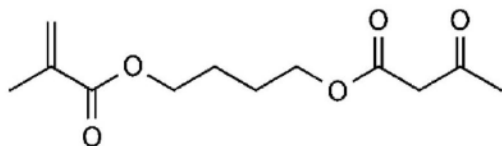
[0107] 作为上述式(1)所示的化合物,具体而言,可举出以下化合物等。



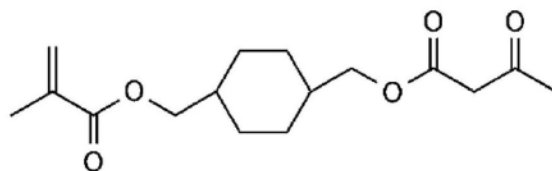
(16)



(17)

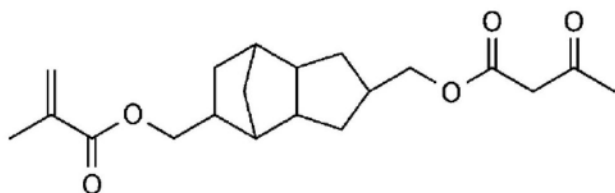


(18)

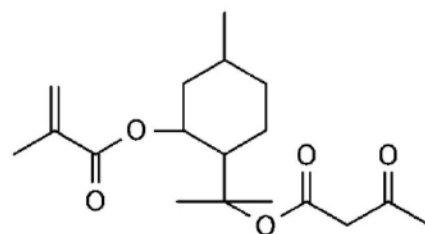


(19)

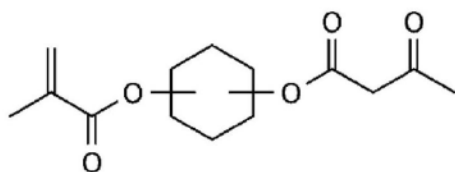
[0108]



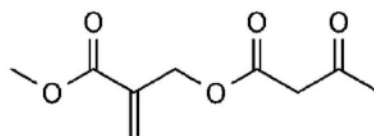
(20)



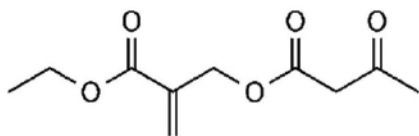
(21)



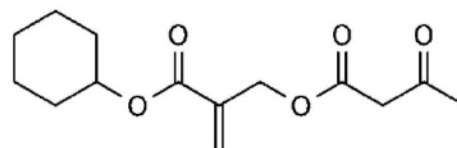
(22)



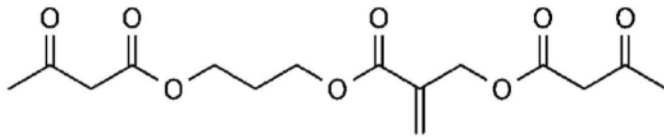
(23)



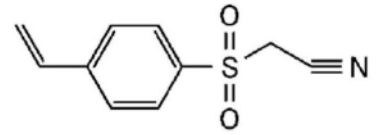
(24)



(25)

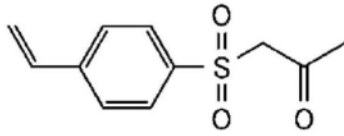


(26)

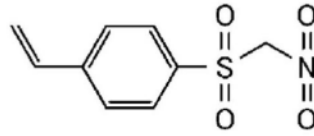


(27)

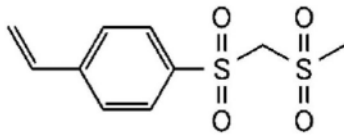
[0109]



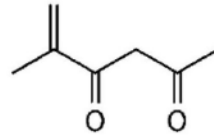
(28)



(29)



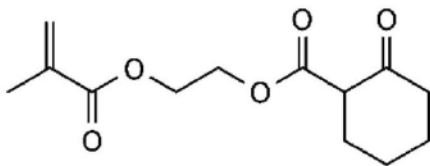
(30)



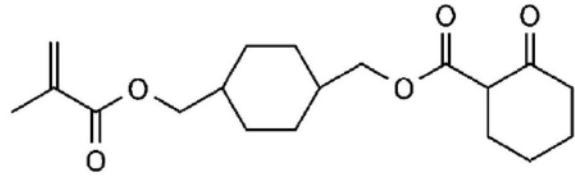
(31)

[0110]

作为上述式(2)所示的化合物,具体而言,可举出以下化合物等。

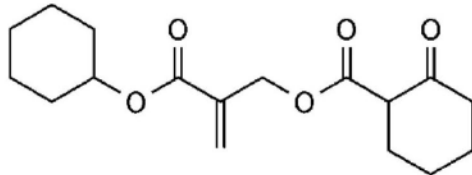


(32)

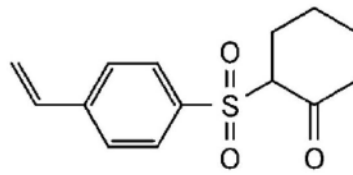


(33)

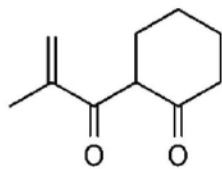
[0111]



(34)



(35)



(36)

[0112] 式(16)~(22)、(31)、(32)、(33)和(36)为具有 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{=CH-}$ 的化合物,但也可以举出在这些式中 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{=CH-}$ 被置换成 $\text{H-CH}_2\text{=CH-}$ 的化合物。

[0113] (结构单元(a-2))

[0114] 本实施方式涉及的树脂(A)所具有的结构单元(a-2)不包含活性亚甲基和活性次甲基、酸基,具有通过光和/或热的作用进行反应的基团。树脂(A)所包含的结构单元(a-2)

可以为仅1种,也可以为2种以上。

[0115] 使用了包含本实施方式涉及的树脂(A)的树脂组合物作为原料的感光性树脂组合物含有具有通过光和/或热的作用进行反应的基团的结构单元(a-2)。由此,感光性树脂组合物的低温固化性良好。所谓低温固化性,是可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的特性的意思。

[0116] 本实施方式涉及的结构单元(a-2)所具有的官能团为选自环氧基、甲硅烷基、封闭异氰酸酯基、巯基、异氰酸酯基、羟基、氧杂环丁烷基、氨基、咪唑基、马来酰亚胺基、噁唑烷基、噁唑基、甲酰基、硝基、卤基中的至少一种。它们之中,优选为通过热的作用进行反应的官能团,更优选为在40°C~180°C的温度条件下进行反应的基团,进一步优选为在50°C~170°C的温度条件下进行反应的基团,最优选为在60°C~160°C的温度条件下进行反应的基团。从获得的容易性和合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,更优选为具有环氧基的结构单元(a-2-1)、具有甲硅烷基的结构单元(a-2-2)、具有封闭异氰酸酯基的结构单元(a-2-3)。

[0117] 本实施方式涉及的结构单元(a-2)的含量在树脂(A)的全部结构单元中,优选为2~80摩尔%,更优选为5~60摩尔%,进一步优选为10~40摩尔%。如果结构单元(a-2)的含量为2摩尔%以上,则使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为原料的感光性树脂组合物成为可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的低温固化性良好的物质。如果结构单元(a-2)的含量为80摩尔%以下,则可以充分地确保全部结构单元中的具有官能团的结构单元(a-1)、(a-3)的含量。

[0118] 作为结构单元(a-2)向本实施方式涉及的树脂(A)的导入方法,可举出通过使具有烯属不饱和基、和上述官能团的单体(ma-2)(以下,也简称为“单体(ma-2)”)与其它含有烯属不饱和基的单体进行共聚而导入的方法、在聚合树脂(A)的前体后导入上述官能团而制成树脂(A)的方法。

[0119] 单体(ma-2)只要是不包含活性亚甲基和活性次甲基、羧基,具有烯属不饱和基、和上述官能团的化合物,就没有特别限定。作为烯属不饱和基,可举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基等。其中,从用于获得树脂(A)的聚合容易性的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酰氧基。

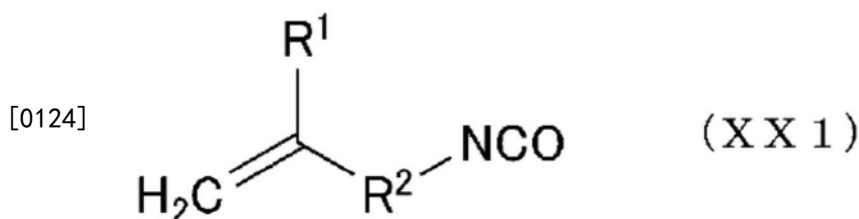
[0120] 从作为使用了单体(ma-2)的感光性树脂组合物的低温固化性良好,或作为该感光性树脂组合物的树脂固化膜的硬度、耐溶剂性良好的观点考虑,单体(ma-2)优选为含有环氧基的烯属不饱和化合物(ma-2-1)、含有甲硅烷基的烯属不饱和化合物(ma-2-2)、含有封闭异氰酸酯基的烯属不饱和化合物(ma-2-3)。

[0121] 作为含有环氧基的烯属不饱和化合物(ma-2-1)的具体例,可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、3,4-环氧环己基甲基(甲基)丙烯酸酯、具有脂环式环氧基的(甲基)丙烯酸酯及其内酯加成物、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷甲酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯的环氧化物、以及二环戊烯基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯的环氧化物等含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯等。它们之中,从获得的容易性和合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、3,4-环氧环己基甲基(甲基)丙烯酸酯、具有脂环式环氧基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0122] 作为含有甲硅烷基的烯属不饱和化合物(ma-2-2)的具体例,可举出[(甲基)丙烯酰氧基]甲基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基]乙基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基]

丙基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基]辛基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基]丙基甲基二乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基]乙基甲基二乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基]壬基甲基二乙氧基硅烷等。它们之中,从获得的容易性和合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选为3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,更优选为3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0123] 作为含有封闭异氰酸酯基的烯属不饱和化合物(ma-2-3)的具体例,可举出具有烯属不饱和键和封闭异氰酸酯基的单体等。作为上述单体,可举出例如,将分子中具有乙烯基、(甲基)丙烯酰氧基等的异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基用封闭剂进行了封闭化的化合物。异氰酸酯化合物与封闭剂的反应无论是否存在溶剂都可以进行。在使用溶剂的情况下,需要使用对异氰酸酯基为非活性的溶剂。在封闭化反应时,可以使用锡、锌、铅等的有机金属盐、叔胺等作为催化剂。反应一般可以在 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下进行,但优选在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下进行。作为上述异氰酸酯化合物的例子,可以举出下述式(XX1)所示的化合物。



[0125] 在上述式(XX1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOR}^{13}-$ (这里, R^{13} 为碳原子数1~6的亚烷基)或 $-\text{COO}-\text{R}^{14}\text{O}-\text{CONH}-\text{R}^{15}-$ (这里, R^{14} 为碳原子数2~6的亚烷基, R^{15} 为可以具有取代基的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基)。 R^2 优选为 $-\text{COOR}^{13}-$,这里, R^{13} 优选为碳原子数1~4的亚烷基。

[0126] 作为上述式(XX1)所示的异氰酸酯化合物,具体而言,可举出2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基-1,1-二甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-异氰酸酯基环己基(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酰基异氰酸酯等。此外,也可以使用(甲基)丙烯酸2-羟基烷基酯与二异氰酸酯化合物的等摩尔(1摩尔:1摩尔)反应生成物。作为上述(甲基)丙烯酸2-羟基烷基酯的烷基,优选为乙基或正丙基,更优选为乙基。作为上述二异氰酸酯化合物,可举出例如,1,6-己二异氰酸酯、2,4-(或2,6-)甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、3,5,5-三甲基-3-异氰酸酯基甲基环己基异氰酸酯(IPDI)、间(或对)二甲苯二异氰酸酯、1,3-(或1,4-)双(异氰酸酯基甲基)环己烷、赖氨酸二异氰酸酯等。

[0127] 这些异氰酸酯化合物中,优选为2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基-1,1-二甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-异氰酸酯基环己基(甲基)丙烯酸酯和甲基丙烯酰基异氰酸酯,更优选为2-异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯和2-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯。

[0128] 作为将异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基封闭化的封闭剂,可举出例如, ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺、 β -丙内酰胺等内酰胺系;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、苄醇、苯基溶纤剂、糠醇、环己醇等醇系;苯酚、甲酚、二

甲苯酚、乙基苯酚、邻异丙基苯酚、对叔丁基苯酚等丁基苯酚、对叔辛基苯酚、壬基苯酚、二壬基苯酚、苯乙烯化苯酚、羟基苯甲酸酯、百里酚、对萘酚、对硝基苯酚、对氯苯酚等酚系；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等活性亚甲基系；丁基硫醇、苯硫酚、叔十二烷基硫醇等硫醇系；二苯基胺、苯基萘胺、苯胺、咪唑等胺系；乙酰苯胺、乙酰替甲氧基苯胺、乙酸酰胺、苯甲酰胺等酸酰胺系；琥珀酸酰亚胺、马来酸酰亚胺等酸酰亚胺系；咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑等咪唑系；尿素、硫脲、亚乙基脲等脲系；N-苯基氨基甲酸苯酯、2-噁唑烷酮等氨基甲酸盐系；吡丙啶、聚乙烯亚胺等亚胺系；甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲乙酮肟、甲基异丁基酮肟、环己酮肟等肟系；亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾等亚硫酸氢盐系。它们之中，从获得的容易性和合成树脂(A)时的反应性的观点考虑，封闭剂优选为丙二酸二乙酯、3,5-二甲基吡唑和甲乙酮肟。

[0129] 作为单体(ma-2)的其它具体例，作为除含有环氧基的烯属不饱和化合物(ma-2-1)、含有甲硅烷基的烯属不饱和化合物(ma-2-2)、和含有封闭异氰酸酯基的烯属不饱和化合物(ma-2-3)以外的化合物，可举出2-巯基乙基(甲基)丙烯酸酯等含有巯基的烯属不饱和化合物；

[0130] 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-异氰酸酯基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-异氰酸酯基-1,1-二甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-异氰酸酯基环己基(甲基)丙烯酸酯等含有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物；

[0131] (甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的烯属不饱和化合物；

[0132] (3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲基(甲基)丙烯酸酯等含有氧杂环丁烷基的烯属不饱和化合物；

[0133] 3-(N,N-二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯、3-(N,N-二乙基氨基)丙基(甲基)丙烯酸酯等含有氨基的烯属不饱和化合物；(甲基)丙烯酸四氢糠基酯等含有呋喃基的烯属不饱和化合物；

[0134] N-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-马来酰亚胺乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苄基马来酰亚胺乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯基马来酰亚胺乙基(甲基)丙烯酸酯等含有马来酰亚胺基的烯属不饱和化合物；

[0135] 2-(2-氧代-3-噁唑烷基)乙基(甲基)丙烯酸酯等含有噁唑烷基的烯属不饱和化合物；

[0136] 2-噁唑基乙基(甲基)丙烯酸酯等含有噁唑基的烯属不饱和化合物；

[0137] 甲酰苯基(甲基)丙烯酸酯等含有甲酰基的烯属不饱和化合物；硝基丙基(甲基)丙烯酸酯等含有硝基的烯属不饱和化合物；

[0138] (甲基)丙烯酸1,1,1-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯等含有卤基的烯属不饱和化合物；等。

[0139] (结构单元(a-3))

[0140] 本实施方式涉及的树脂(A)所具有的结构单元(a-3)为除结构单元(a-1)、结构单

元(a-2)以外的结构单元,为具有酸基的结构单元。树脂(A)所包含的结构单元(a-3)可以为仅1种,也可以为2种以上。

[0141] 作为本实施方式涉及的结构单元(a-3)所具有的酸基,可举出羧基、磷酰氧基(-O-P(=O)(OH)₂)、磺基(-S(=O)₂OH)等。它们之中,从作为感光性树脂组合物的显影性的观点考虑,优选为羧基。

[0142] 结构单元(a-3)的含量在树脂(A)的全部结构单元中,优选为2~60摩尔%,更优选为4~40摩尔%,进一步优选为6~30摩尔%。如果结构单元(a-3)的含量为2摩尔%以上,则充分获得由包含羧基带来的效果。如果结构单元(a-3)的含量为60摩尔%以下,则可以充分地确保结构单元(a-1)、(a-2)的含量。

[0143] 作为结构单元(a-3)向树脂(A)的导入方法,可举出通过使具有烯属不饱和基、和酸基的单体(ma-3)(以下,也简称为“单体(ma-3)”)与其它含有烯属不饱和基的单体进行共聚而导入的方法、在聚合了树脂(A)的前体后导入酸基而制成树脂(A)的方法。作为后者的方法,例如,通过聚合具有羟基的树脂(A)的前体,使多元酸酐与前体的羟基加成,从而可以获得导入了酸基的树脂(A)。

[0144] 作为单体(ma-3),可举出不饱和羧酸或其酐、不饱和磺酸、不饱和膦酸等。作为优选的单体的具体例,可举出(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、巴豆酸、丙炔酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、马来酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐等不饱和羧酸或其酐;乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、叔丁基丙烯酰胺磺酸、对苯乙烯磺酸等不饱和磺酸;2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯、乙烯基膦酸等不饱和膦酸;2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等。这些单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。它们之中,从获得的容易性和合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酸、不饱和羧酸,更优选为(甲基)丙烯酸。

[0145] (其它结构单元(a-4))

[0146] 树脂(A)根据需要可以含有除结构单元(a-1)、(a-2)、(a-3)以外的其它结构单元(a-4)。树脂(A)所包含的结构单元(a-4)可以为仅1种,也可以为2种以上。

[0147] 在树脂(A)含有结构单元(a-4)的情况下,其含量在树脂(A)的全部结构单元中,优选为1~80摩尔%,更优选为4~70摩尔%,进一步优选为10~30摩尔%。如果结构单元(a-4)的含量为1摩尔%以上,则充分地获得由包含结构单元(a-4)带来的效果。此外,如果结构单元(a-4)的含量为80摩尔%以下,则可以充分地确保结构单元(a-1)、(a-2)、(a-3)的含量。

[0148] 作为结构单元(a-4)向树脂(A)的导入方法,可举出通过使不具有活性亚甲基、活性次甲基、上述官能团、和酸基而具有烯属不饱和基的单体(ma-4)(以下,也简称为“单体(ma-4)”)与其它含有烯属不饱和基的单体进行共聚从而导入的方法。

[0149] 作为单体(ma-4),可举出例如,丁二烯等二烯类、(甲基)丙烯酸酯类、苯乙烯类、不饱和二羧酸二酯、其它乙烯基化合物类。

[0150] 作为(甲基)丙烯酸酯类的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸十二

烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;

[0151] (甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、乙基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸降冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯等脂环式烷基(甲基)丙烯酸酯;

[0152] (甲基)丙烯酸苄酯、三苯基甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸枯酯、萘(甲基)丙烯酸酯、蒽(甲基)丙烯酸酯等含有芳香族的(甲基)丙烯酸酯;

[0153] 松香(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0154] 作为苯乙烯类的具体例,可举出苯乙烯、苯乙烯的 α -、邻、间、对烷基衍生物。

[0155] 作为不饱和二羧酸二酯的具体例,可举出柠康酸二乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等。

[0156] 作为其它乙烯基化合物类的具体例,可举出降冰片烯(二环[2.2.1]庚-2-烯)、5-甲基二环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基二环[2.2.1]庚-2-烯、四环[4.4.0.12,5.17,10]十二碳-3-烯、8-甲基四环[4.4.0.12,5.17,10]十二碳-3-烯、8-乙基四环[4.4.0.12,5.17,10]十二碳-3-烯、双环戊二烯、三环[5.2.1.02,6]癸-8-烯、三环[5.2.1.02,6]癸-3-烯、三环[4.4.0.12,5]十一碳-3-烯、三环[6.2.1.01,8]十一碳-9-烯、三环[6.2.1.01,8]十一碳-4-烯、四环[4.4.0.12,5.17,10.01,6]十二碳-3-烯、8-甲基四环[4.4.0.12,5.17,10.01,6]十二碳-3-烯、8-亚乙基四环[4.4.0.12,5.17,12]十二碳-3-烯、8-亚乙基四环[4.4.0.12,5.17,10.01,6]十二碳-3-烯、五环[6.5.1.13,6.02,7.09,13]十五碳-4-烯、五环[7.4.0.12,5.19,12.08,13]十五碳-3-烯、(甲基)丙烯酰苯胺、乙烯基吡啶、乙酸乙烯酯、乙烯基甲苯等。

[0157] 它们之中,从获得的容易性和合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酸酯类、其它乙烯基化合物类,优选为(甲基)丙烯酸甲酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、苯乙烯、乙烯基甲苯和降冰片烯,更优选为(甲基)丙烯酸甲酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸二环戊酯。

[0158] “重均分子量(Mw)”

[0159] 本实施方式涉及的树脂(A)的重均分子量(Mw)以聚苯乙烯换算优选为1000~50000,更优选为2000~30000,最优选为3000~12000。如果树脂(A)的重均分子量(Mw)为1000以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,获得显影后的树脂固化膜不易发生缺失等不良状况的感光性树脂组合物。如果树脂(A)的重均分子量为50000以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物显影时间充分短,实用性优异。

[0160] 本实施方式中的树脂(A)的重均分子量(Mw)的值为使用凝胶渗透色谱(GPC),在上述条件下测定,利用聚苯乙烯换算而算出的值。

[0161] 柱:ショウデックス(注册商标)LF-804+LF-804(昭和电工株式会社制)

[0162] 柱温度:40℃

[0163] 试样:树脂(A)的含量为0.2质量%的四氢呋喃溶液

[0164] 展开溶剂:四氢呋喃

[0165] 检测器:差示折射计(商品名:ショウデックス(注册商标)RI-71S,昭和电工株式会

社制)

[0166] 流速:1mL/分钟

[0167] 树脂(A)的分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))优选为1.3~5.0,更优选为1.5~4.0,最优选为1.5~3.0。如果树脂(A)的分子量分布(Mw/Mn)为1.3以上,则可以以一定的范围设定重均分子量(Mw)、酸值等目标数值范围的最佳化、和制造树脂(A)时的反应条件等,可以效率好地制造。如果树脂(A)的分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,获得显影性等性能不产生偏差的感光性树脂组合物。

[0168] 需要说明的是,分子量分布(Mw/Mn)使用上述GPC测定的色谱图而算出。

[0169] “酸值”

[0170] 树脂(A)的酸值没有特别限定,优选为10KOHmg/g~300KOHmg/g,更优选为20KOHmg/g~200KOHmg/g,最优选为25KOHmg/g~150KOHmg/g。如果树脂(A)的酸值为10KOHmg/g以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,获得具有更良好的显影性的感光性树脂组合物。如果树脂(A)的酸值为300KOHmg/g以下,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,在碱性显影液中曝光部分(光固化部分)不溶解,获得具有良好的显影性的感光性树脂组合物。

[0171] 需要说明的是,树脂(A)的酸值为按照JIS K6901 5.3使用溴百里酚蓝与酚红的混合指示剂而测得的值。所谓树脂(A)的酸值,是指将树脂(A)1g中包含的酸性成分中和所需要的氢氧化钾的mg数。

[0172] “官能团当量”

[0173] 本实施方式涉及的树脂(A)的所谓官能团当量,是该树脂(A)所包含的结构单元(a-2)所包含的上述官能团的当量。上述官能团当量没有特别限定,优选为200g/mol~5000g/mol,更优选为300g/mol~4000g/mol,最优选为300g/mol~3000g/mol。如果树脂(A)的官能团当量为200g/mol以上,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物可以形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。此外,如果树脂(A)的官能团当量为200g/mol以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,获得具有更良好的显影性的感光性树脂组合物。此外,如果树脂(A)的官能团当量为5000g/mol以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物可以形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。

[0174] 需要说明的是,树脂(A)的官能团当量为将树脂(A)的分子量除以每1分子的结构单元(a-2)所包含的上述官能团的平均个数而得的值。树脂(A)的官能团当量为基于合成树脂(A)时作为原料而使用的聚合性不饱和化合物(原料单体)的加入量而算出的计算值。在1分子的树脂(A)中包含不同种类的官能团的情况下,无论官能团的种类如何,将全部官能团作为官能团的个数而计数。

[0175] “活性亚甲基和活性次甲基当量”

[0176] 树脂(A)的活性亚甲基和活性次甲基当量没有特别限定,优选为200g/mol~5000g/mol,更优选为300g/mol~4000g/mol,最优选为300g/mol~3000g/mol。如果树脂(A)的活性亚甲基和活性次甲基当量为200g/mol以上,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物可以形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。此外,如果树脂(A)的活性亚甲基和活性次甲基当量为200g/mol以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料

的情况下,获得具有更良好的显影性的感光性树脂组合物。此外,如果树脂(A)的活性亚甲基当量为5000g/mol以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物可以形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。

[0177] 需要说明的是,树脂(A)的活性亚甲基和活性次甲基当量为将树脂(A)的分子量除以每1分子的活性亚甲基和活性次甲基的平均个数而得的值。树脂(A)的活性亚甲基和活性次甲基当量为基于合成树脂(A)时作为原料而使用的聚合性不饱和化合物(原料单体)的加入量而算出的计算值。在1分子的树脂(A)中包含不同种类的活性亚甲基和活性次甲基的情况下,无论活性亚甲基和活性次甲基的种类如何,将全部活性亚甲基和活性次甲基作为活性亚甲基和活性次甲基的个数而计数。

[0178] “羟基当量”

[0179] 在树脂(A)包含羟基的情况下,其羟基当量没有特别限定,优选为200g/mol~5000g/mol,更优选为300g/mol~4000g/mol,最优选为300g/mol~3000g/mol。如果树脂(A)的羟基当量为200g/mol以上,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物可以形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。此外,如果树脂(A)的羟基当量为5000g/mol以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物可以形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。

[0180] 需要说明的是,树脂(A)的羟基当量为将树脂(A)的分子量除以每1分子的羟基的平均个数而得的值。树脂(A)的羟基当量为基于合成树脂(A)时作为原料而使用的聚合性不饱和化合物(原料单体)的加入量而算出的计算值。在1分子的树脂(A)中包含不同种类的羟基的情况下,无论羟基的种类如何,将全部羟基作为羟基的个数而计数。

[0181] <树脂(A)的制造方法>

[0182] 为了制造本实施方式的树脂组合物所包含的树脂(A),例如,可以使用以下所示的制造方法而制造。即,将由单体(ma-1)~(ma-3)、和根据需要被含有的其它单体(ma-4)构成的原料单体使用聚合引发剂,按照在该技术领域中公知的自由基聚合方法使其共聚。由此,获得树脂(A)。

[0183] 具体而言,可以使用在将原料单体溶解于聚合用溶剂而调整了原料单体溶液后,在原料单体溶液中添加聚合引发剂,例如,在50°C~130°C下以1小时~20小时一边搅拌一边使其进行共聚反应的方法。

[0184] (聚合用溶剂)

[0185] 作为制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂,只要是对原料单体的共聚反应为非活性的溶剂即可,没有特别限定。制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂可以与后述树脂组合物所含有的溶剂(D)所包含的溶剂相同,也可以一部分或全部与溶剂(D)所包含的溶剂不同。在制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂与树脂组合物所含有的溶剂(D)所包含的溶剂一部分或全部相同的情况下,可以不从共聚反应结束后的反应液分离、除去聚合用溶剂,而作为溶剂(D)的一部分使用,是优选的。

[0186] 作为聚合所使用的溶剂,只要溶解单体和所生成的共聚物,不阻碍聚合反应,就没有特别限定。在所生成的共聚物为(甲基)丙烯酸系聚合物的情况下,从其溶解性的观点考虑,优选为二醇醚溶剂。具体而言,可举出乙二醇单甲基醚、二甘醇单甲基醚、聚乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、二甘醇单丁基醚、乙二醇单异丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单2-乙基己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄基醚、乙二醇单乙基醚乙酸

酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单苯基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇二甲基醚、二甘醇甲基乙基醚、二甘醇二丁基醚和双丙甘醇二甲基醚等。这些溶剂可以单独使用,或也可以使用2种以上。它们之中,从获得容易性和反应性的观点考虑,优选为丙二醇单甲基醚和丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0187] 制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂的使用量没有特别限定,相对于原料单体100质量份,优选为30质量份~1000质量份,更优选为50质量份~800质量份。如果聚合用溶剂的使用量为30质量份以上,则可以稳定地进行原料单体的共聚反应,可以防止树脂(A)的着色和凝胶化。如果聚合用溶剂的使用量为1000质量份以下,则可以抑制由链转移作用引起的树脂(A)的分子量的降低,可以将反应溶液的粘度控制在适当的范围。

[0188] (聚合引发剂)

[0189] 作为能够用于原料单体的共聚反应的聚合引发剂,没有特别限定,可举出例如,2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯等。这些聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0190] 聚合引发剂的使用量没有特别限定,相对于原料单体100质量份,优选为0.1质量份~20质量份,更优选为0.5质量份~16质量份。

[0191] 在将感光性树脂组合物所包含的除溶剂(D)以外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性树脂组合物中的树脂(A)的含量优选为10质量份~85质量份,更优选为15质量份~75质量份,最优选为25质量份~65质量份。如果反应性稀释剂(A)的含量为上述范围内,则感光性树脂组合物的粘度和低温固化性变得更适当。

[0192] (反应性稀释剂(B))

[0193] 作为本实施方式的感光性树脂组合物所包含的(B)反应性稀释剂,只要是具有乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰氧基等烯属不饱和基的低分子量化合物即可,没有特别限定。作为反应性稀释剂(B)的具体例,可举出芳香族乙烯基系单体类;乙酸乙烯酯、己二酸乙酯等多元羧酸单体类;单官能(甲基)丙烯酸酯类;多官能(甲基)丙烯酸酯类;氰脲酸三烯丙酯等。

[0194] 作为芳香族乙烯基系单体类的具体例,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基苯膦酸酯等。

[0195] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯类的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、 β -羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯等。

[0196] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯类的具体例,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三(羟基乙基)异氰脲酸酯的三(甲基)丙烯酸酯等。

[0197] 它们之中,作为反应性稀释剂(B),为了提高固化性(反应性),优选为多官能(甲基)丙烯酸酯类,特别优选为二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、和/或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0198] 这些反应性稀释剂(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0199] 在将感光性树脂组合物所包含的除溶剂(D)以外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性树脂组合物中的反应性稀释剂(B)的含量优选为10质量份~85质量份,更优选为15质量份~75质量份,最优选为25质量份~65质量份。如果反应性稀释剂(B)的含量为上述范围内,则感光性树脂组合物的粘度和光固化性变得更适当。

[0200] [光聚合引发剂(C)]

[0201] 作为本实施方式的感光性树脂组合物所包含的光聚合引发剂(C),只要是通过光照射而产生自由基的化合物就没有特别限定。作为光聚合引发剂(C),可举出例如,苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚等苯偶姻及其烷基醚类;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、4-(1-叔丁基二氧基-1-甲基乙基)苯乙酮等苯乙酮类;1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等烷基苯酮类;2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类;2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、4-(1-叔丁基二氧基-1-甲基乙基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基二氧基羰基)二苯甲酮等二苯甲酮类;1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(*o*-苯甲酰肟)],1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(*o*-乙酰肟)等肟酯类;2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮;2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1;2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦等酰基氧化膦类;咕吨酮类等。这些光聚合引发剂(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0202] 在将感光性树脂组合物所包含的除溶剂(D)以外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性树脂组合物中的光聚合引发剂(C)的含量优选为0.1质量份~30质量份,更优选为0.3质量份~20质量份,最优选为0.5质量份~10质量份。如果光聚合引发剂(C)的含量为0.1质量份以上,则感光性树脂组合物具有充分的光固化性。如果光聚合引发剂(C)的含量为30质量份以下,则光聚合引发剂(C)不会对感光性树脂组合物的保存稳定性和树脂固化膜的性能带来不良影响。

[0203] [溶剂(D)]

[0204] 本实施方式的树脂组合物所包含的溶剂(D)只要是对树脂(A)为非活性并且能够溶解树脂(A)的溶剂即可,没有特别限定。

[0205] 在溶剂(D)中,可以包含、也可以不包含制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂。

[0206] 在溶剂(D)中包含制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂的情况下,可以不从用于制造树脂(A)的共聚反应结束后的反应溶液除去聚合用溶剂而实施用于制造树脂(A)的加成反应,不从加成反应结束后的反应溶液分离、除去聚合用溶剂而直接作为树脂组合物的溶剂(D)的一部分或全部而使用。

[0207] 所谓在溶剂(D)中不包含制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂的情况,是作为树脂组合物的原料而使用的树脂(A)为从使树脂(A)生成了的反应溶液进行分离、除去而得的物质的情况。在该情况下,无论制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂的种类和使用量如何,可以根据树脂(A)的种类、树脂组合物的用途等来适当选择溶剂(D)的种类和含量。即,在使用了从使树脂(A)生成了的反应溶液进行分离、除去而得的物质作为树脂(A)的情况下,作为溶剂(D),可以使用与制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂相同种类的物质,也可以使用不同的物

质。

[0208] 溶剂(D)没有特别限定,但在树脂(A)为(甲基)丙烯酸系聚合物的情况下,从其溶解性的观点考虑,优选为二醇醚溶剂。具体而言,可举出乙二醇单甲基醚、二甘醇单甲基醚、聚乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、二甘醇单丁基醚、乙二醇单异丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单2-乙基己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单苯基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇二甲基醚、二甘醇甲基乙基醚、二甘醇二丁基醚和双丙甘醇二甲基醚等。这些溶剂可以单独使用,或可以使用2种以上。它们之中,从获得容易性和反应性的观点考虑,优选为丙二醇单甲基醚和丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0209] 溶剂(D)可以包含能够溶解树脂(A)的其它溶剂。

[0210] 可举出例如,一元醇类、(聚)亚烷基二醇单烷基醚类等。

[0211] 作为一元醇类的具体例,可举出丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇等伯醇;苄醇等仲醇。

[0212] 作为其它溶剂的具体例,可举出叔丁醇、双丙酮醇等叔醇类;乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等(聚)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类;二甘醇二甲基醚、二甘醇甲基乙基醚、二甘醇二乙基醚、四氢呋喃等其它醚类;甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮类;2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、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、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸乙酯等酯类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等羧酸酰胺类等。

[0213] 在将树脂组合物中的除溶剂(D)以外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的树脂组合物中的溶剂(D)的含量优选为30质量份~1000质量份,更优选为50质量份~800质量份,最优选为100质量份~700质量份。如果溶剂(D)的含量为上述范围内,则可以将树脂组合物的粘度调整为适当的范围。

[0214] (其它添加剂)

[0215] 本实施方式的感光性树脂组合物根据需要可以含有1种或2种以上流平剂、热阻聚剂、敏化剂等公知的添加剂。这些添加剂的含量只要为不损害本发明的效果的范围即可,没有特别限定。

[0216] 进一步,为了提高固化性,本实施方式的感光性树脂组合物可以含有胺、酰肼、醛、金属盐作为交联剂种类。作为交联剂种类的例子,可举出三菱ガス化学株式会社制的商品名MXDA、1,3-BAC;大塚化学株式会社制的商品名ADH、APA-280;OMNOVA Solutions社制的商品名SEQUAREZ 755;第一希元素化学工业株式会社制的商品名ZIRCOZOL ZC-2、7等。

[0217] 进一步,为了提高固化性,本实施方式的感光性树脂组合物可以含有产酸剂、产碱剂。特别是,从潜伏性的观点考虑,优选使用光产酸剂、光产碱剂、热产酸剂、热产碱剂,从保存稳定性的观点考虑,进一步优选为光产酸剂、光产碱剂。作为光产酸剂的例子,可举出サ

ンアプロ化学株式会社制的商品名CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S等铈盐化合物、IK-1等碘盐化合物等。作为光产碱剂的例子,可举出富士フイルム和光純薬株式会社制的商品名WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345等。

[0218] (感光性树脂组合物的粘度)

[0219] 本实施方式的感光性树脂组合物的粘度可以根据由感光性树脂组合物的固化物构成的树脂固化膜的厚度来适当调整。例如,在将树脂固化膜的厚度调整为1~4 μm 的情况下,感光性树脂组合物的粘度优选为1 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~25 $\text{mP}\cdot\text{s}$,更优选为2 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~20 $\text{mP}\cdot\text{s}$,最优选为3 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~15 $\text{mP}\cdot\text{s}$ 。

[0220] <感光性着色组合物>

[0221] 本实施方式的感光性着色组合物包含本实施方式的感光性树脂组合物和着色剂(E)。

[0222] [着色剂(E)]

[0223] 作为着色剂(E),可以使用公知的染料和/或颜料。在使用染料作为着色剂(E)的情况下,与使用了颜料的情况相比,可以获得亮度高的着色图案,并且成为显示良好的碱显影性的感光性着色组合物。

[0224] 作为染料,从在溶剂(D)和碱性显影液中的溶解性、与感光性树脂组合物中的其它成分的相互作用、耐热性等观点考虑,优选使用具有羧基等酸性基的酸性染料、酸性染料与氮化合物的盐、酸性染料的磺酰胺体等。作为这样的染料,可举出例如,酸性茜素紫N;酸性黑1、2、24、48;酸性蓝1、7、9、25、29、40、45、62、70、74、80、83、90、92、112、113、120、129、147;溶剂蓝38、44 (VALIFAST BLUE2620);酸性铬紫K;酸性品红;酸性绿1、3、5、25、27、50;酸性橙6、7、8、10、12、50、51、52、56、63、74、95;酸性红1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、69、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、266、274;酸性紫6B、7、9、17、19;酸性黄1、3、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116;食品黄3;溶剂黄82和它们的衍生物等。它们之中,优选为偶氮系、咕吨系、蒽醌系或酞菁系的酸性染料。这些染料根据作为目标的像素的颜色,可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0225] 作为颜料,可举出例如,C.I. 颜料黄1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214等黄色颜料;C.I. 颜料橙13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73等橙色颜料;C.I. 颜料红9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265等红色颜料;C.I. 颜料蓝15、15:3、15:4、15:6、60等蓝色颜料;C.I. 颜料紫1、19、23、29、32、36、38等紫色颜料;C.I. 颜料绿7、36、58等绿色颜料;C.I. 颜料棕23、25等褐色颜料;C.I. 颜料黑1、7、炭黑、钛黑、氧化铁等黑色颜料等。这些颜料根据作为目标的像素的颜色,可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0226] 在使用颜料作为着色剂(E)的情况下,从使着色剂(E)的分散性提高的观点考虑,可以在感光性着色组合物中混配公知的分散剂。作为分散剂,优选使用经时的分散稳定性优异的高分子分散剂。作为高分子分散剂,可举出例如,氨基甲酸酯系分散剂、聚乙烯亚胺系分散剂、聚氧乙烯烷基醚系分散剂、聚氧乙烯二醇二酯系分散剂、失水山梨糖醇脂肪族酯

系分散剂、脂肪族改性酯系分散剂等。作为这样的高分子分散剂,可以使用以EFKA(エフカーケミカルズビーブイ(EFKA)社制)、Disperbyk(ビックケミー社制)、ディスパロン(楠本化成株式会社制)、SOLSPERSE(ゼネカ社制)等商品名被市售的物质。分散剂的混配量只要根据作为着色剂(E)而使用的颜料等的种类和量来适当设定即可。

[0227] 在将感光性着色组合物所包含的除溶剂(D)以外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性着色组合物中的着色剂(E)的含量优选为4质量份~85质量份,更优选为9质量份~70质量份,最优选为15质量份~49质量份。如果着色剂(E)的含量为4质量份以上,则由含有着色剂(E)带来的效果变得显著,成为适合作为滤色器的着色图案的材料的感光性着色组合物。如果着色剂(E)的含量为85质量份以下,则感光性着色组合物中的着色剂(E)不对感光性着色组合物的固化性带来阻碍,低温固化性良好。

[0228] (其它添加剂)

[0229] 本实施方式的感光性着色组合物根据需要可以含有1种或2种以上流平剂、热阻聚剂、敏化剂等公知的添加剂。这些添加剂的含量只要为不损害本发明的效果的范围即可,没有特别限定。

[0230] 进一步,为了提高固化性,本实施方式的感光性着色组合物可以含有胺、酰肼、醛、金属盐作为交联剂种类。作为交联剂种类的例子,可举出三菱ガス化学株式会社制的商品名MXDA、1,3-BAC、大塚化学株式会社制的商品名ADH、APA-280、OMNOVA Solutions制的商品名SEQUAREZ 755、第一希元素化学工业株式会社制的商品名ZIRCOZOL ZC-2、7等。

[0231] 进一步,为了提高固化性,本实施方式的感光性着色组合物可以含有产酸剂、产碱剂。特别是,从潜伏性的观点考虑,优选使用光产酸剂、光产碱剂、热产酸剂、热产碱剂,从保存稳定性的观点考虑,进一步优选为光产酸剂、光产碱剂。作为光产酸剂的例子,可举出サンアプロ化学株式会社制的商品名CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S等铈盐化合物、IK-1等碘~~铀~~盐化合物等。作为光产碱剂的例子,可举出富士フィルム和光純薬株式会社制的商品名WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345等。

[0232] (感光性着色组合物的粘度)

[0233] 本实施方式的感光性着色组合物的粘度可以根据由感光性着色组合物的固化物构成的树脂固化膜的厚度来适当调整。例如,在将树脂固化膜的厚度调整为1~4 μm 的情况下,感光性着色组合物的粘度优选为1 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~25 $\text{mP}\cdot\text{s}$,更优选为2 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~20 $\text{mP}\cdot\text{s}$,最优选为3 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~15 $\text{mP}\cdot\text{s}$ 。

[0234] <感光性树脂组合物的制造方法>

[0235] 本实施方式的感光性树脂组合物可以通过将树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、溶剂(D)、和根据需被使用的添加剂使用公知的混合装置进行混合来制造。

[0236] 本实施方式的感光性树脂组合物的低温固化性良好,可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜。而且,本实施方式的感光性树脂组合物由于具有优异的碱显影性,因此通过使用碱性水溶液进行显影,从而可以形成微细的图案。因此,本实施方式的感光性树脂组合物适合用作抗蚀剂。

[0237] <感光性着色组合物的制造方法>

[0238] 本实施方式的感光性着色组合物可以通过将树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、溶剂(D)、着色剂(E)、和根据需被使用的添加剂使用公知的混合装置进行混

合来制造。

[0239] 本实施方式的感光性树脂组合物的低温固化性良好,可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜。而且,本实施方式的感光性树脂组合物由于具有优异的碱显影性,因此通过使用碱性水溶液进行显影,从而可以形成微细的图案。因此,本实施方式的感光性树脂组合物适合用作抗蚀剂。

[0240] 此外,本实施方式的感光性着色组合物可以适合用作滤色器的像素、黑矩阵等着色图案的材料。

[0241] <树脂固化膜>

[0242] 接下来,对本实施方式的树脂固化膜详细地说明。

[0243] 本实施方式的树脂固化膜由本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成。

[0244] 本实施方式的树脂固化膜例如通过进行下述工序的方法而形成:将本实施方式的感光性树脂组合物涂布在基材上,形成涂布膜的涂布工序;使通过涂布工序而形成了的涂布膜干燥的预烘烤工序;向进行了干燥的涂布膜照射光使其光固化的曝光工序;以及使进行了光固化的涂布膜热固化的后烘烤工序。

[0245] 在使用本实施方式的感光性树脂组合物,通过光刻法而形成具有规定的图案的树脂固化膜的情况下,例如,可以使用以下所示的方法。即,进行上述涂布工序和预烘烤工序。然后,在曝光工序中,经由具有规定的图案的光掩模,向进行了干燥的涂布膜照射光,使曝光部分光固化。在曝光工序后,根据需要进行曝光后加热处理。然后,进行下述工序:将涂布膜的未曝光部分使用显影液进行溶解而显影的显影工序;以及使进行了光固化的涂布膜热固化的后烘烤工序。

[0246] [涂布工序]

[0247] 在涂布工序中,在基材上涂布本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性着色组合物,形成涂布膜。在本实施方式中,作为涂布感光性树脂组合物或感光性着色组合物的基材,可以使用公知的物质,可以根据树脂固化膜的用途来适当确定。

[0248] 感光性树脂组合物或感光性着色组合物的涂布方法没有特别限定,可以使用例如,丝网印刷法、辊涂法、帘涂法、喷涂法、旋转涂布法、狭缝涂布法等。

[0249] [预烘烤工序]

[0250] 在预烘烤(前加热处理)工序中,使通过涂布工序而形成了的涂布膜干燥,使涂布膜中的溶剂残存量减少。在预烘烤工序中,将形成了涂布膜的基材,例如在50°C~120°C、优选在70°C~110°C的温度下加热10秒~600秒、优选120秒~180秒。在预烘烤工序中,作为将形成了涂布膜的基材加热的方法,可举出例如,使用加热板的方法等。

[0251] [曝光工序]

[0252] 在曝光工序中,向通过预烘烤工序而进行了干燥的涂布膜的表面照射光,使涂布膜光固化。作为光照射所使用的光源,没有特别限定,可以使用例如,低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯等。此外,曝光工序中的曝光量没有特别限定,可以根据感光性树脂组合物或感光性着色组合物的组成和涂布膜的厚度等来适当设定。在形成具有规定的图案的树脂固化膜的情况下,在曝光工序中,向通过预烘烤工序而进行了干燥的涂布膜的表面,经由具有规定的图案的光掩模而照射光,使曝光部分光固化。

[0253] [曝光后加热工序]

[0254] 在形成具有规定的图案的树脂固化膜的情况下,在曝光工序后根据需要进行曝光后加热(Post Exposure Baking)工序。通过进行该工序,从而涂布膜的曝光部分与未曝光部分的溶解对比度变得更显著。曝光后加热工序与后述后烘烤工序不同,不使涂布膜完全固化。曝光后加热工序为了通过进行显影工序,从而仅将涂布膜的曝光部分残留在基板上,将涂布膜的未曝光部分更确实地除去而进行。因此,不是本实施方式的树脂固化膜的形成方法中的必需的工序。

[0255] 在进行曝光后加热工序的情况下,优选将曝光工序后的基材例如在40°C~70°C下加热,更优选在50°C~60°C下加热。如果加热温度为40°C以上,则通过进行曝光后加热工序,从而充分获得使涂布膜的曝光部分与未曝光部分的溶解对比度提高的效果。如果加热温度为70°C以下,则在曝光部分产生了的酸不会扩散到未曝光部分,获得良好的溶解对比度。曝光后加热工序中的加热时间优选为20秒~600秒。如果加热时间为20秒以上,则可以使涂布膜整体的温度历程均匀。如果加热时间为600秒以下,则在曝光部分产生了的酸不会扩散到未曝光部分,获得良好的溶解对比度。作为在曝光后加热工序中将曝光工序后的基材加热的方法,可以使用例如,加热板、烘箱、或炉等。

[0256] [显影工序]

[0257] 在形成具有规定的图案的树脂固化膜的情况下,在曝光工序后,根据需要进行了曝光后加热工序后,进行将涂布膜的未曝光部分显影的显影工序。作为在显影工序中使用的显影液,可以使用以往在感光性树脂组合物或感光性着色组合物的显影中使用的任意的碱性水溶液。

[0258] 作为碱性水溶液,没有特别限定,可举出例如,碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、氢氧化钠、氢氧化钾等的水溶液;乙基胺、二乙基胺、二甲基乙醇胺等胺系化合物的水溶液;氢氧化四甲基铵等季铵盐的水溶液;3-甲基-4-氨基-N,N-二乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-羟基乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-甲磺酰胺乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-甲氧基乙基苯胺和它们的硫酸盐、盐酸盐或对甲苯磺酸盐等对苯二胺系化合物的水溶液等。这些碱性水溶液中,优选使用对苯二胺系化合物的水溶液。

[0259] 在碱性水溶液中,根据需要,可以添加1种或2种以上消泡剂、表面活性剂等添加剂。

[0260] 显影工序中的显影温度、显影时间等显影条件可以根据感光性树脂组合物的组成、显影液的组成、涂布膜的厚度等来适当确定。

[0261] 在显影工序中,优选使用上述碱性水溶液将涂布膜的未曝光部分溶解而进行了显影后,进行水洗使其干燥。

[0262] [后烘烤工序]

[0263] 在本实施方式中,在显影工序后,进行使进行了光固化的涂布膜热固化而形成树脂固化膜的后烘烤工序。后烘烤工序中的加热温度和加热时间没有特别限定,可以根据感光性树脂组合物或感光性着色组合物的组成、涂布膜的厚度、基材的材质等来适当设定。

[0264] 后烘烤工序中的加热温度例如可以为50°C~210°C。如果加热温度为210°C以下,则可以使用耐热性低的材料作为滤色器的材料。例如,在使用树脂基板作为形成树脂固化膜的基材而形成滤色器的着色图案的情况下,加热温度可以为150°C以下,也可以为120°C

以下,也可以为100°C以下。如果使加热温度为150°C以下,则可以抑制着色剂(E)的劣化的同时形成包含以往不易作为着色图案的材料而使用的耐热性差的着色剂(E)的着色图案。此外,在使加热温度为150°C以下的情况下,可以在以往难以作为滤色器的基板而使用的耐热性差的基板上形成着色图案。此外,在使加热温度为150°C以下的情况下,为了使涂布膜固化而需要的能量少,是优选的。

[0265] 如果后烘烤工序中的加热温度为50°C以上,则由于树脂(A)和反应性稀释剂(B)充分交联,因此获得具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜。此外,如果加热温度为50°C以上,则后烘烤工序中的加热时间为短时间即可,可以效率好地形成树脂固化膜。后烘烤工序中的加热温度更优选为60°C以上,进一步优选为70°C以上。

[0266] 后烘烤工序中的加热时间可以根据加热温度、涂布膜的厚度、感光性树脂组合物的组成等来适当选择,例如,可以为10分钟~4小时,优选为20分钟~2小时。

[0267] 本实施方式的树脂固化膜由本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成。因此,具有充分的硬度和耐溶剂性。

[0268] 本实施方式的树脂固化膜可以适合用作被设置在滤色器上部等的保护膜、被设置在触摸面板的电极间的绝缘膜、薄膜晶体管(TFT)的层间绝缘膜等各种绝缘膜的材料。

[0269] <滤色器>

[0270] 接下来,对本实施方式的滤色器进行详细地说明。

[0271] 图1为显示本实施方式的滤色器的一例的概略截面图。图1所示的滤色器具备基材1、被形成在基材1的一个面1a上的RGB的像素2、分别被形成在各像素2的边界的黑矩阵3、和被形成在像素2上和黑矩阵3上的保护膜4。

[0272] 作为图1所示的滤色器所使用的基材1,没有特别限定,可以根据用途来适当使用由玻璃基板、硅基板、聚碳酸酯基板、聚酯基板、聚酰胺基板、聚酰胺酰亚胺基板、聚酰亚胺基板、铝基板、印刷配线基板、阵列基板等构成的基材。

[0273] 图1所示的滤色器中的像素2和黑矩阵3为由包含含有树脂(A)和溶剂(D)的树脂组合物、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、着色剂(E)、和根据需要被含有的添加剂的本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。

[0274] 作为保护膜4,可以使用由公知的材料形成的物质。保护膜4可以由包含含有树脂(A)和溶剂(D)的树脂组合物、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、和根据需要被含有的添加剂的本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成的树脂固化膜。

[0275] 在图1所示的本实施方式的滤色器中,除像素2和黑矩阵3的材料以外的构成可以采用公知的构成。此外,图1所示的滤色器为本发明的滤色器的一例,本发明不限于图1所示的例子。

[0276] 接下来,对本实施方式的滤色器的制造方法进行说明。

[0277] 首先,在图1所示的基材1的一个面1a上依次形成RGB的各像素2和黑矩阵3。像素2和黑矩阵3可以使用上述本实施方式的树脂固化膜的制造方法(光刻法)而制造。

[0278] 接下来,在像素2和黑矩阵3上形成保护膜4。保护膜4可以使用公知的形成方法而形成。例如,保护膜4可以使用上述本实施方式的树脂固化膜的制造方法而制造。

[0279] 通过以上工序,从而获得图1所示的本实施方式的滤色器。

[0280] 本实施方式的滤色器具有由上述感光性着色组合物的固化物构成的着色图案(像

素2和黑矩阵3)。因此,本实施方式的滤色器中的着色图案具有充分的硬度和耐溶剂性。

[0281] <图像显示元件>

[0282] 本实施方式的图像显示元件具备具有充分的硬度和耐溶剂性的本实施方式的滤色器。作为本实施方式的图像显示元件的例子,可举出例如,液晶显示元件、有机EL显示元件、固体摄像元件等。本实施方式的图像显示元件通过具备上述滤色器,从而能够进行高亮度显示。

[0283] 实施例

[0284] 以下,通过实施例和比较例具体地说明本发明。需要说明的是,以下所示的实施例是为了使本发明的内容的理解更容易。本发明不仅仅限制于这些实施例。

[0285] [合成例1]

[0286] 在具备搅拌装置、滴液漏斗、冷凝器、温度计和气体导入管的烧瓶中,加入丙二醇单甲基醚乙酸酯350.0g作为聚合用溶剂,一边用氮气进行置换一边搅拌,升温到98℃。

[0287] 接下来,将混合单乙酰乙酸单甲基丙烯酸乙二醇酯215.9g(0.545摩尔)、甲基丙烯酸甲酯25.9g(0.14摩尔)、甲基丙烯酸缩水甘油酯51.3g(0.195摩尔)、甲基丙烯酸19.1g(0.120摩尔)、2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯(聚合引发剂)37.8g、丙二醇单甲基醚乙酸酯143.6g而得的物质从滴液漏斗经3小时滴加到上述烧瓶中。

[0288] 接下来,在反应溶液中,加入丙二醇单甲基醚乙酸酯156.4g作为溶剂(组合物用添加溶剂),获得了合成例1的共聚物P1的树脂组合物作为本实施方式涉及的树脂(A)。

[0289] [合成例2~16]

[0290] 以表1所记载的比例使用了表1所记载的原料,除此以外,与合成例1同样地操作,获得了合成例2~16的共聚物P2~P16的树脂组合物。示于表1中。

[0291] 关于这样操作而获得的合成例1~16的树脂组合物所包含的共聚物P1~P16,分别求出了重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、酸值、官能团(环氧基、封闭异氰酸酯基、甲硅烷基、羟基)当量、羟基当量和活性亚甲基当量。将其结果示于表1中。

[0292] [比较合成例1]

[0293] 在具备搅拌装置、滴液漏斗、冷凝器、温度计和气体导入管的烧瓶中,加入丙二醇单甲基醚乙酸酯350.0g作为聚合用溶剂,一边进行氮气置换一边搅拌,升温到98℃。

[0294] 接下来,将混合2-乙基己基丙烯酸酯212.9g(0.57摩尔)、甲基丙烯酸甲酯28.8g(0.142摩尔)、甲基丙烯酸缩水甘油酯51.3g(0.178摩尔)、甲基丙烯酸19.2g(0.110摩尔)、2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯(聚合引发剂)37.8g、丙二醇单甲基醚乙酸酯143.6g而得的物质从滴液漏斗经3小时滴加到上述烧瓶中。

[0295] 接下来,在反应溶液中,加入丙二醇单甲基醚乙酸酯156.4g作为溶剂(组合物用添加溶剂),获得了比较例1的共聚物cP1的树脂组合物。

[0296] [比较合成例2~9]

[0297] 以表2所记载的比例使用了表2所记载的原料,除此以外,与比较合成例1同样地操作,获得了比较合成例1~9的共聚物cP1~cP9的树脂组合物。

[0298] 关于这样操作而获得的比较例1~9的树脂组合物所包含的共聚物cP1~cP9,分别求出了重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、酸值、官能团(环氧基、封闭异氰酸酯基、甲硅烷基)当量、和活性亚甲基当量。将其结果示于表2中。

[0299] [比较合成例10]

[0300] 在具备搅拌装置、滴液漏斗、冷凝器、温度计和气体导入管的烧瓶中,加入丙二醇单甲基醚乙酸酯174.4g作为聚合用溶剂,一边进行氮气置换一边搅拌,升温到118°C。

[0301] 接下来,将混合甲基丙烯酸二环戊酯10.7g (0.03摩尔)、单乙酰乙酸单甲基丙烯酸乙二醇酯93.5g (0.27摩尔)、甲基丙烯酸缩水甘油酯160.9g (0.7摩尔)、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯(聚合引发剂)32.3g、丙二醇单甲基醚乙酸酯68.9g而得的物质从滴液漏斗经3小时滴加到上述烧瓶中。在滴加结束后,升温直到120°C,搅拌30分钟而进行共聚反应,使共聚物生成了。

[0302] 然后,将烧瓶内置换为空气,将丙烯酸81.6g (0.7摩尔)、三苯基磷(加成反应催化剂)1.4g和甲基氢醌(阻聚剂)0.7g投入到上述共聚物溶液中,在110°C下经10小时继续反应,而以通过来源于甲基丙烯酸缩水甘油酯的环氧基与丙烯酸的反应而将来源于甲基丙烯酸缩水甘油酯的环氧基断裂、同时向共聚聚合物的侧链导入烯属不饱和键为目标,但在反应中途凝胶化了。需要说明的是,在将琥珀酸酐21.0g (0.13摩尔)投入到上述共聚物溶液中前使反应结束了(比较例10)。

[0303] 求出了比较例10的树脂的官能团(环氧、封闭异氰酸酯、甲硅烷基)当量、和活性亚甲基当量。将其结果示于表2中。

[0304] [表1]

[0305]

表1

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16
试样编号		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
a-1	单乙酰乙酸单甲基丙烯酸乙二醇酯	54.5	54.5	54.5	5.0	65.0	54.5	30.0	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	19.5	19.5	19.5	12.6	21.0	10.5	19.5									
	MOI-BP								19.5	19.5							
	MOI-BM										19.5	19.5					
	MOI-SM												19.5	19.5			
	MOI-DEM														19.5	19.5	
	3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二氧基硅烷																
	甲基丙烯酸2-羟乙酯										10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	甲基丙烯酸	12.0	12.0	12.0	8.0	13.0	13.0	13.0	33.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	丙烯酸																
a-3	琥珀酸酐																
	甲基丙烯酸甲酯	14.0			74.4	1.0	22.0	17.5	14.0	4.0	14.0	4.0	14.0	4.0	14.0	4.0	14.0
	甲基丙烯酸二环戊酯		14.0														
	2-乙基己基丙烯酸酯																
聚合用溶剂 (g)	丙二醇单甲基醚	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	300	300	300
	丙二醇单甲基醚														350	350	350
	重均分子量 (Mw)	8100	9300	8600	5600	9500	7500	6800	10200	11800	8500	9200	9000	9300	9500	10000	10400
	数均分子量 (Mn)	4000	4500	4200	3200	4400	3600	3900	5400	6000	4200	4600	4100	4500	4500	5000	5800
	分子量分布 (Mw/Mn)	2.0	2.1	2.0	1.8	2.2	2.1	1.7	1.9	2.0	2.0	2.0	2.2	2.1	2.1	2.0	1.8
	酸值 (KOHmg/g)	35.6	32.4	33.3	36.4	35.9	39.5	119.9	31.6	31.1	31.9	31.4	29.9	29.5	29.7	29.2	34.0
	官能团当量 (g/mol)	970	1070	1040	980	970	1760	790	1090	730	1080	780	1150	770	1160	780	1100
	羟基当量 (g/mol)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2140	0	2290	0	2300	0
	活性亚甲基当量 (g/mol)	350	380	370	2460	310	340	520	390	400	390	390	410	420	420	420	390

[0306]

[表2]

[0307]

表2

试样编号		比较合成例1	比较合成例2	比较合成例3	比较合成例4	比较合成例5	比较合成例6	比较合成例7	比较合成例8	比较合成例9	比较合成例10
		cP1	cP2	cP3	cP4	cP5	cP6	cP7	cP8	cP9	cP10
a-1	单乙酰乙酸单甲基丙烯酸乙二酯										
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	17.8	17.8	17.8						50.0	27.0
	MOI-BP				17.8						70.0
	MOI-BM					17.8					
a-2	MOI-SM						17.8				
	MOI-DEM							17.8			
	3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷								17.8		
a-3	甲基丙烯酸	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	
	丙烯酸										70.0
	琥珀酸酐										13.0
a-4	甲基丙烯酸甲酯	14.2	14.2	71.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	39.0	
	甲基丙烯酸二环戊酯	57.0	57.0								3.0
	2-乙基己基丙烯酸酯	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	300	65.0	65.0	60.0
聚合用溶剂 (g)	丙二醇单甲基醚							350			
	重均分子量 (Mw)	7900	8500	6000	10000	7300	8000	8800	10800	7500	
数均分子量 (Mn)	数均分子量 (Mn)	4100	3900	3200	5600	3800	3900	4300	6000	3900	
	分子量分布 (Mw/Mn)	1.9	2.2	1.9	1.8	1.9	2.1	2.0	1.8	1.9	凝胶化
酸值 (KOHmg/g)	酸值 (KOHmg/g)	35.8	31.6	52.0	31.8	32.1	30.0	29.8	31.5	35.4	
	官能团当量 (g/mol)	970	1100	670	1090	1080	1150	1160	1100	0	350
活性亚甲基当量 (g/mol)	活性亚甲基当量 (g/mol)	0	0	0	0	0	0	0	0	350	920

[0308] <感光性着色组合物的调制>

[0309] (实施例1~16、比较例1~9)

[0310] 将作为(A)共聚物的、合成例1~16的共聚物P1~P16、比较合成例1~9的cP1~cP9、与表3所示的(B)(C)(E)成分以表3所示的比例混合,分别调制出实施例1~16、比较例1~9的感光性着色组合物R1~R16、cR1~cR9。

[0311] 需要说明的是,在表3中的树脂组合物中的共聚物的混配量中,不包含合成共聚物时使用的聚合用溶剂。此外,表3中的(D)溶剂的混配量为合成树脂组合物中的共聚物时使

用的聚合用溶剂、与调制树脂组合物时通过追加而添加的溶剂的合计量。

[0312] [表3]

[0313]

表3

混配成分	混配量(质量份)	混配量(质量份)
(A) 共聚物(不包含溶剂)	15.7	39.3
(B) 反应性稀释剂: 二季戊四醇五丙烯酸酯 与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物 (カヤラッドDPHA、日本化药社制)	15.7	39.3
(C) 光聚合引发剂: 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡啶-3-基] 乙酮1-(0-乙酰肟) (イルガキュアOXE02、BASFジャパン社制)	0.8	2.0
(D) 溶剂: 丙二醇单甲基醚 (进一步包含合成(A)共聚物时使用的溶剂)	60.0	150.0
(E) 着色剂: VALIFAST BLUE 2620 (オリエント化学工業社制)	7.8	19.4
合计	100.0	除(D)成分以外的合计100

[0314] <感光性着色组合物的评价>

[0315] 关于在实施例1~16、比较例1~9中调制出的感光性着色组合物R1~R16、cR1~cR9,通过以下所示的方法进行了评价。

[0316] (1) 显影性

[0317] 以曝光后的厚度成为2.5 μ m的方式通过旋转涂布法将在实施例1~16、比较例1~9中调制出的感光性着色组合物R1~R16、cR1~cR9分别涂布在5cm见方的玻璃基板(无碱玻璃基板)上(涂布工序)。通过将涂布了感光性着色组合物的玻璃基板在100 $^{\circ}$ C下加热3分钟从而使溶剂挥发,使涂布膜干燥了(预烘烤工序)。

[0318] 接下来,使用超高压水银灯使200mJ/cm²的光经由光掩模向进行了干燥的涂布膜的表面进行了照射(曝光工序)。曝光工序使光掩模设置在距离涂布膜100 μ m的位置而进行

了。作为光掩模,使用了具有宽度3~100 μm 的线与间隙图案的光掩模。接下来,通过将セミクリーンDL-A10显影液(横浜油脂工业社制)(5倍稀释)在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、压力0.1MPa的条件下向涂布膜的表面喷雾60秒,从而除去了未曝光部(显影工序)。通过将显影工序后的具有涂布膜的玻璃基板在100 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中静置30分钟,从而使涂布膜热固化(后烘烤工序),获得了着色图案。

[0319] 将这样操作而获得的着色图案使用(株)日立ハイテクノロジーズ制电子显微镜S-3400进行观察,评价了显影了的最小线宽(最小显影尺寸)和显影了的图案间的未曝光部的残渣的有无。关于残渣的有无,通过以下基准进行了评价。将其结果示于表4或表5中。

[0320] “残渣的评价基准”

[0321] ○:在显影了的图案间未曝光部无残渣

[0322] ×:在显影了的图案间未曝光部有残渣

[0323] (2) 铅笔硬度

[0324] 将在实施例1~16、比较例1~9中调制出的感光性着色组合物R1~R16、cR1~cR9,通过旋转涂布法涂布在纵5cm、横5cm的正方形的玻璃基板(无碱玻璃基板)上,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热3分钟使溶剂挥发而形成了涂布膜。接下来,将波长365nm的光以曝光量200mJ/cm²向涂布膜进行照射而使其光固化了。接着,通过将具有进行了光固化的涂布膜的玻璃基板在100 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中静置30分钟,从而使涂布膜热固化(后烘烤工序),获得了膜厚2.5 μm 的树脂固化膜。

[0325] 使用铅笔硬度计(No.553-M,安田精机制作所制),按照JIS K5600-5-4而测定这样操作而制作出的树脂固化膜的铅笔硬度,通过以下基准进行了评价。将其结果示于表4或表5中。

[0326] “铅笔硬度的评价基准”

[0327] ○:铅笔硬度3H以上

[0328] ×:铅笔硬度小于3H

[0329] (3) 耐溶剂性

[0330] 与进行上述(2)铅笔硬度的评价的情况同样地操作而制作具有树脂固化膜的玻璃基板,使用分光光度计(UV-1650PC,岛津制作所制)测定了树脂固化膜的吸收光谱。此外,在容量500mL的带盖的玻璃瓶中,加入200mL的丙二醇单甲基醚乙酸酯,在23 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下静置了。在该玻璃瓶中,加入具有树脂固化膜的玻璃基板,在丙二醇单甲基醚乙酸酯中浸渍而在23 $^{\circ}\text{C}$ 下静置了15分钟。然后,取出具有树脂固化膜的玻璃基板,使用分光光度计(UV-1650PC,岛津制作所制),与在丙二醇单甲基醚乙酸酯中浸渍前同样地操作而测定了树脂固化膜的吸收光谱。

[0331] 算出树脂固化膜在丙二醇单甲基醚乙酸酯中浸渍前后的颜色变化(ΔE^*_{ab}),通过以下基准评价了树脂固化膜的耐溶剂性。将其结果示于表4或表5中。

[0332] “耐溶剂性的评价基准”

[0333] ○: ΔE^*_{ab} 小于3.0

[0334] ×: ΔE^*_{ab} 为3.0以上

[0335] (4) 综合判定

[0336] 关于由在实施例1~16、比较例1~9中调制出的感光性着色组合物R1~R16、cR1~

cR9各自的固化物构成的树脂固化膜,通过以下所示基准进行了评价。将其结果示于表4或表5中。

[0337] “评价基准”

[0338] ○:满足全部以下项目。

[0339] (1) 最小显影尺寸为 $15\mu\text{m}$ 以下,并且显影了的图案间无未曝光部的残渣

[0340] (2) 树脂固化膜的铅笔硬度为3H以上

[0341] (3) 树脂固化膜的耐溶剂性评价中的颜色变化 ΔE^*_{ab} 小于3.0

[0342] ×:不满足上述○的项目之中的任1个以上项目。

[0343] [表4]

[0344]

表4

实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	16	16
感光性着色组合物的试样编号	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R16
混配了的(A)共聚合物的试样编号	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P16
最小显影尺寸(μm)	10	15	10	5	15	10	5	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10
残渣	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
铅笔硬度	○ (4H)	○ (5H)	○ (4H)	○ (3H)	○ (5H)	○ (3H)	○ (4H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (4H)	○ (4H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)
耐溶剂性(ΔE^*_{ab})	○ (2.3)	○ (2.2)	○ (2.2)	○ (2.5)	○ (2.0)	○ (2.7)	○ (2.5)	○ (0.8)	○ (0.6)	○ (1.6)	○ (1.3)	○ (1.1)	○ (0.9)	○ (1.2)	○ (1.0)	○ (2.3)	○ (2.3)
综合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0345]

[表5]

[0346]

表5

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
感光性着色组合物的试样编号	cR1	cR2	cR3	cR4	cR5	cR6	cR7	cR8	cR9
混配了的(A)共聚物的试样编号	cP1	cP2	cP3	cP4	cP5	cP6	cP7	cP8	cP9
显影性	15	20	15	20	15	20	20	10	10
最小显影尺寸(μm)	○	×	○	×	×	×	×	○	○
残渣									
铅笔硬度	×	○	×	○	○	○	○	○	×
	(2H)	(3H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
耐溶剂性(ΔE*ab)	×	×	×	○	×	○	×	×	×
	(3.5)	(3.3)	(3.4)	(2.0)	(3.2)	(2.8)	(3.0)	(4.0)	(5.5)
综合判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0347] 如表4所示那样,确认到实施例1~16的感光性着色组合物R1~R16都最小显影尺寸为15μm以下,并且显影了的图案间无未曝光部的残渣,具有优异的碱显影性。

[0348] 此外,如表4所示那样,由在使使用实施例1~16的感光性着色组合物R1~R16而形成的涂布膜光固化后,在100°C的低温下使其热固化而得的固化物构成的树脂固化膜的铅笔硬度为3H以上,具有优异的硬度。而且,确认到上述树脂固化膜的耐溶剂性的评价为○,具有优异的耐溶剂性。

[0349] 与此相对,如表5所示那样,比较例1~9的感光性着色组合物cR1~cR9的碱显影性、铅笔硬度或耐溶剂性不充分。

[0350] 更详细而言,比较例1~8的感光性着色组合物cR1~cR8所包含的在比较合成例1~8中获得的共聚物cP1~cP8的活性亚甲基当量为0。因此,树脂固化膜的碱显影性、硬度和耐溶剂性中的任意者成为差的结果。此外比较例9的感光性树脂组合物cR9所包含的在比较合成例9中获得的共聚物cP9的官能团当量为0。因此,树脂固化膜的硬度和耐溶剂性成为差的结果。

[0351] 此外对这次获得的树脂组合物确认了经时变化,结果观察到按照具有封闭异氰酸

酯基的结构单元、具有甲硅烷基的结构单元、具有环氧基的结构单元的顺序而良好的倾向。通过封闭异氰酸酯基如果不加热则反应不进行、甲硅烷基使用醇系的聚合用溶剂从而可以控制反应,与此相对,环氧基需要调整最佳的导入量、其它单体量。

[0352] 产业可利用性

[0353] 根据本发明,可以提供具有优异的显影性和良好的低温固化性,可以形成具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜的感光性树脂组合物和感光性着色组合物。进一步,根据本发明,可以提供由感光性树脂组合物的固化物构成,具有充分的硬度和耐溶剂性的树脂固化膜,可以提供具有由本发明的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案,具有充分的硬度和耐溶剂性的滤色器,进一步,可以提供具备该滤色器的图像显示元件。本发明的感光性树脂组合物和感光性着色组合物可以优选用作例如,透明膜、保护膜、绝缘膜、外涂层、光间隔物、黑矩阵、黑色柱状间隔物、滤色器用的抗蚀剂。

[0354] 符号的说明

[0355] 1…基板,2…像素,3…黑矩阵,4…保护膜。

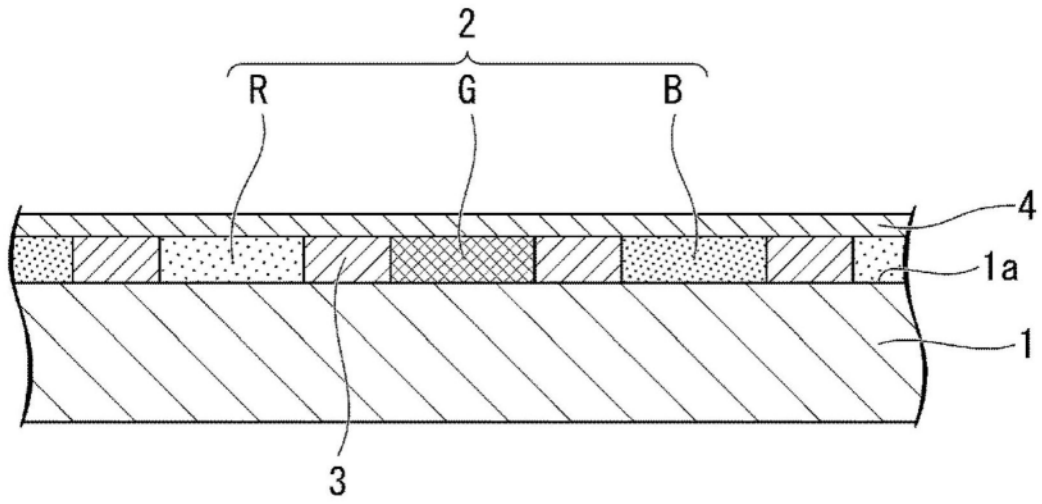


图1