



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109791357 B

(45) 授权公告日 2023.01.10

(21) 申请号 201780056225.0

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(22) 申请日 2017.09.13

专利代理人 王利波

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109791357 A

(51) Int.CI.

G03F 7/031 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.05.21

C08F 2/50 (2006.01)

(30) 优先权数据

G02B 5/20 (2006.01)

2016-181932 2016.09.16 JP

G03F 7/004 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G03F 7/027 (2006.01)

2019.03.13

C07D 209/88 (2006.01)

C07D 307/80 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/033037 2017.09.13

(56) 对比文件

CN 105531260 A, 2016.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 105556390 A, 2016.05.04

W02018/052024 JA 2018.03.22

CN 102015633 A, 2011.04.13

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

JP 2011105713 A, 2011.06.02

地址 日本东京都

JP 2010204174 A, 2010.09.16

(72) 发明人 植松卓也 关口直人

审查员 何彦东

权利要求书2页 说明书46页 附图1页

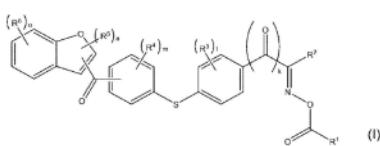
(54) 发明名称

感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种高灵敏度且细线密合性优异的感光性树脂组合物。本发明的感光性树脂组合物含有(a)碱可溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂及(d)色材，其中，(c)光聚合引发剂含有通式(I)所示的光聚合引发剂(c1)、及波长320nm～400nm范围中的极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2)。(式(I)中，R¹～R⁶、k、l、m、n及o分别与说明书中记载

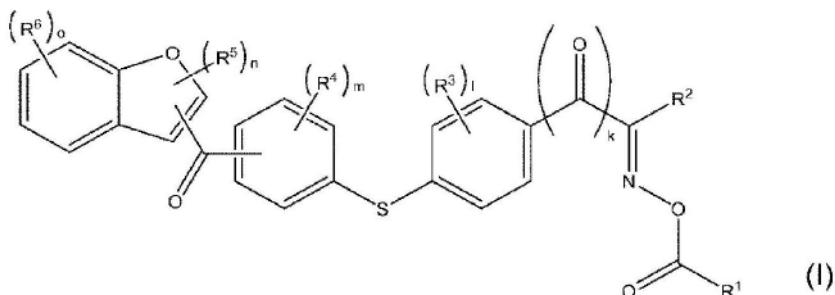
B 的定义相同。)



1. 一种感光性树脂组合物, 其含有:

- (a) 碱可溶性树脂、
- (b) 光聚合性单体、
- (c) 光聚合引发剂、及
- (d) 色材,

其中, 所述(c)光聚合引发剂含有下述通式(I)所示的光聚合引发剂(c1)、及波长320nm~400nm范围中的极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2),



式(I)中, R¹表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基,

R²表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基,

k表示0或1,

R³~R⁶各自独立地表示任意的1价取代基,

1、m及o各自独立地表示0~3的整数,n表示0或1。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述(d)色材相对于全部固体成分的含有比例为20质量%以上。

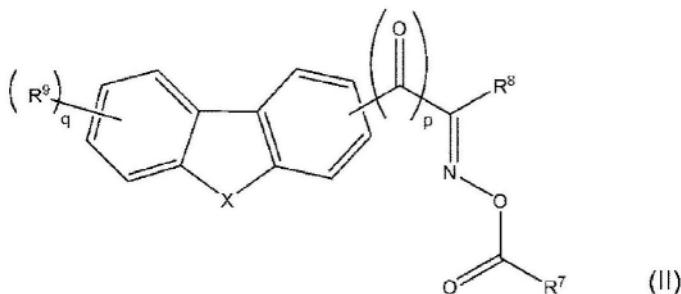
3. 根据权利要求2所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述(d)色材相对于全部固体成分的含有比例为30质量%以上。

4. 根据权利要求2所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述(d)色材相对于全部固体成分的含有比例为60质量%以下。

5. 根据权利要求3所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述(d)色材相对于全部固体成分的含有比例为60质量%以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述光聚合引发剂(c2)为具有芴骨架或咔唑骨架的光聚合引发剂。

7. 根据权利要求6所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述光聚合引发剂(c2)为下述通式(II)所示的光聚合引发剂,



式(II)中, R⁷表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基,

R⁸表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基,

p表示0或1，
R⁹表示任意的1价取代基，q表示0～3的整数，
X表示-N(R¹⁰)-或-C(R¹¹)(R¹²)-，
R¹⁰～R¹²各自独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基，
R¹¹与R¹²任选相互键合而形成环。

8. 根据权利要求1～5中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，所述(c)光聚合引发剂相对于全部固体成分的含有比例为2质量%以上。

9. 根据权利要求1～5中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，所述(c)光聚合引发剂中的所述光聚合引发剂(c1)的含有比例为1质量%以上。

10. 根据权利要求1～5中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，所述(d)色材为炭黑。

11. 根据权利要求1～5中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，所述(a)碱可溶性树脂含有具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。

12. 一种固化物，其是使权利要求1～11中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

13. 一种图像显示装置，其具有权利要求12所述的固化物。

感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置。特别是，涉及高灵敏度且细线密合性优异的感光性树脂组合物、使该组合物固化而成的固化物、具有该固化物的图像显示装置。本发明的感光性树脂组合物尤其适用于能够形成高灵敏度且高精细的细线的黑色矩阵(Black Matrix,以下也简称为“BM”)用感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 滤色片通常是在玻璃、塑料等透明基板的表面形成黑色的黑色矩阵，然后依次以格子状、条纹状或镶嵌状等的图案形成红、绿、蓝等3种以上不同颜色的像素而成的。图案尺寸因滤色片的用途及各自的颜色而异，但通常为5~700μm左右。

[0003] 作为滤色片的代表性的制造方法，目前已知有颜料分散法。在利用颜料分散法制造滤色片的情况下，首先，在将含有黑色颜料的感光性树脂组合物涂布在透明基板上之后使其干燥，进一步，在经过图像曝光、显影之后，通过200℃以上的高温处理使其固化，由此形成BM。通过针对红、绿、蓝等各颜色重复进行该操作，从而形成滤色片。

[0004] BM通常在红、绿、蓝等像素之间以格子状、条纹状或镶嵌状配置，具有通过抑制各像素间的混色而提高对比度或防止漏光的作用。因此，对于BM，要求高遮光性。另外，由于在形成BM后所形成的红、绿、蓝等像素的边缘部分会与该BM部分地叠合，因此会受到BM的膜厚的影响而在叠合部分形成高度差。在该叠合部分，像素的平坦性受损，会发生液晶单元间隙的不均匀化或液晶取向的无序，成为显示能力降低的原因。为此，近年来，特别是要求使BM的膜厚达到薄膜化，而为了在进行了薄膜化时也显示出充分的遮光性，发展方向在于使感光性树脂组合物中的颜料含有比例变得更高。为此，可添加的光聚合引发剂的比例趋向于减少，要求即使少量添加即可保持交联度的高灵敏度的引发剂。

[0005] 另一方面，为了实现节能化及手机电池的长寿命化，发展方向在于降低背光源的输出，而为了在这样的条件下也能够以高亮度实现图像显示，作为遮光部的BM的细线化得到了发展。另外，近年来，在液晶显示器的市场上，平板电脑等的小型化成为主流，而就大型电视机而言，高分辨率的要求正不断提高。出于这些理由，对于BM的高细线化的期望越来越高，近年来，BM细线的线宽已从传统的10μm左右发展到目前所要求的6~8μm左右。如果曝光掩模的图案线宽进入小于10μm的范围，则由所透过的光的衍射带来的影响变大，而该变大的部分会导致到达BM表面的光量减少。为此，要求高灵敏度的引发剂。另外，在曝光后的显影中，为了消除残渣，通常将显影时间设定得较长，但由此会导致BM/基板界面的溶解(嵌入)进行，容易发生线图案的剥离。图案线宽为10μm以上的情况下，即使发生约1~2μm的嵌入(以线两侧的总和计约为2~4μm)也能够保持细线密合，但在小于10μm的细线图案中，BM/基板的密合面积变小，线宽每变窄1μm的显影密合的降低幅度显著增大。特别是在滤色片制造装置等中被使用的喷淋显影方式中，由于还要求BM的物理性密合力，因此很难形成小于10μm的细线图案。为此，需要通过提高曝光时的内部固化性等手段来提高细线密合性。

[0006] 鉴于这样的背景，要求高灵敏度、且低于10μm的细线密合性优异的BM用感光性树

脂组合物。

[0007] 专利文献1中记载了下述内容:经过了硝基化的具有咔唑基结构的肟酯化合物是可有效地吸收405nm、365nm等长波长的光而被活化的高灵敏度的光聚合引发剂。专利文献2中记载了下述内容:具有苯并-不饱和5元环-羧基的肟酯化合物为高灵敏度。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2008/078678号

[0011] 专利文献2:国际公开第2015/036910号

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明人发现,使用专利文献1中记载的光聚合引发剂进行BM评价时,尽管灵敏度提高,但在喷淋显影方式中的细线密合不充分。另外,使用专利文献2中记载的光聚合引发剂进行BM评价时,细线密合变得良好,但存在线宽变窄、图案顶部的膜减量,灵敏度不充分。

[0014] 为此,本发明的目的在于提供高灵敏度且细线密合性优异的感光性树脂组合物。

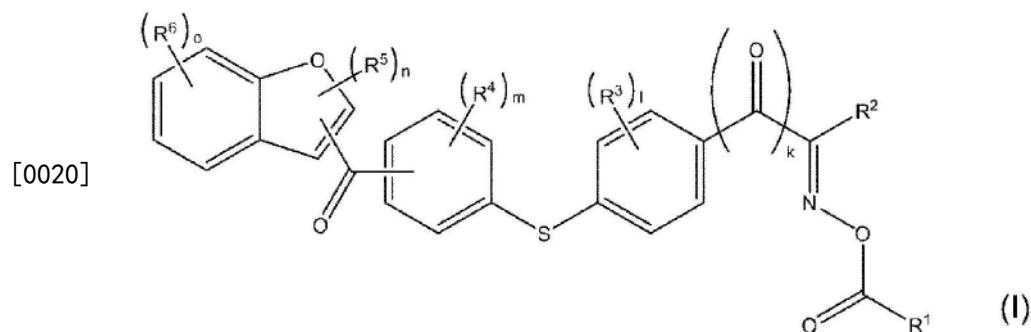
[0015] 解决问题的方法

[0016] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过使感光性树脂组合物中含有特定组合的光聚合引发剂,可解决上述课题。即,本发明的要点如下。

[0017] [1]一种感光性树脂组合物,其含有(a)碱可溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂及(d)色材,

[0018] 其中,上述(c)光聚合引发剂含有下述通式(I)所示的光聚合引发剂(c1)、及波长320nm~400nm范围中的极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2)。

[0019] [化学式1]



[0021] (式(I)中,R¹表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基;

[0022] R²表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基;

[0023] k表示0或1;

[0024] R³~R⁶各自独立地表示任意的1价取代基;

[0025] 1、m及o各自独立地表示0~3的整数,n表示0或1。)

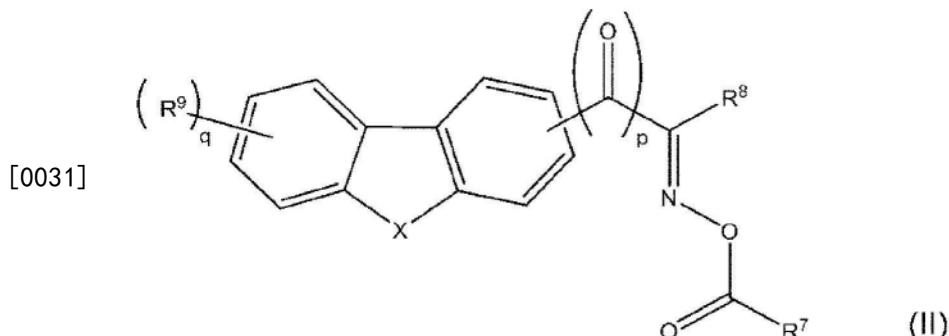
[0026] [2]上述[1]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(c)光聚合引发剂相对于全部固体成分的含有比例为2质量%以上。

[0027] [3]上述[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(c)光聚合引发剂中的上述光聚合引发剂(c1)的含有比例为1质量%以上。

[0028] [4]上述[1]～[3]中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，上述光聚合引发剂(c2)为具有芴骨架或咔唑骨架的光聚合引发剂。

[0029] [5]上述[4]所述的感光性树脂组合物，其中，上述光聚合引发剂(c2)为下述通式(II)所示的光聚合引发剂。

[0030] [化学式2]



[0032] (式(II)中，R⁷表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基；

[0033] R⁸表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基；

[0034] p表示0或1；

[0035] R⁹表示任意的1价取代基；q表示0～3的整数；

[0036] X表示-N(R¹⁰)-或-C(R¹¹)(R¹²)-；

[0037] R¹⁰～R¹²各自独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基，R¹¹与R¹²也可以相互键合而形成环。)

[0038] [6]上述[1]～[5]中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，上述(d)色材为炭黑。

[0039] [7]上述[1]～[6]中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，上述(d)色材相对于全部固体成分的含有比例为30质量%以上。

[0040] [8]上述[1]～[7]中任一项所述的感光性树脂组合物，其中，上述(a)碱可溶性树脂包含具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。

[0041] [9]一种固化物，其是使上述[1]～[8]中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

[0042] [10]一种图像显示装置，其具有[9]所述的固化物。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明，可以提供高灵敏度且细线密合性优异的感光性树脂组合物。

附图说明

[0045] 图1为示出具备本发明的滤色片的有机EL(Electro Luminescence,场致发光)元件的一例的剖面示意图。

[0046] 符号说明

[0047] 10 透明支撑基板

[0048] 20 像素

[0049] 30 有机保护层

[0050] 40 无机氧化膜

- [0051] 50 透明阳极
- [0052] 51 空穴注入层
- [0053] 52 空穴传输层
- [0054] 53 发光层
- [0055] 54 电子注入层
- [0056] 55 阴极
- [0057] 100 有机EL元件
- [0058] 500 有机发光体

具体实施方式

[0059] 以下,对本发明的实施方式进行具体说明,但本发明并不限于以下的实施方式,可以在其要点的范围内进行各种变更而实施。

[0060] 需要说明的是,在本发明中,所述“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”,关于所述“(甲基)丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酰基”也同样。

[0061] 另外,在本发明中,以质量表示的全部百分率、份与以重量表示的百分率、份相同。

[0062] 在本发明中,所述“全部固体成分”是指感光性树脂组合物中或后述的油墨中所含的溶剂以外的全部成分。

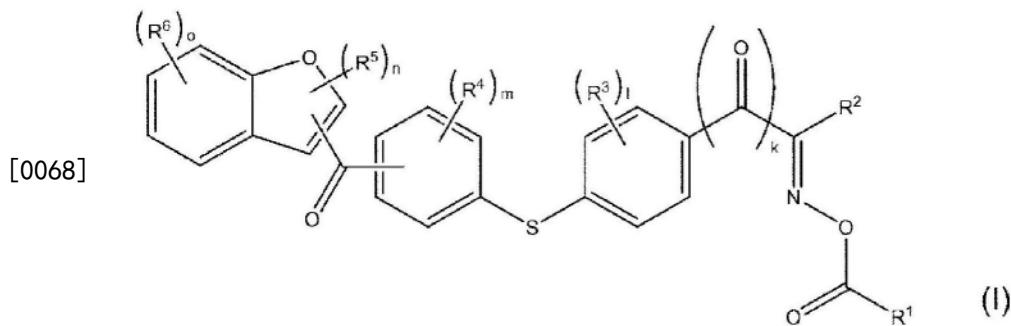
[0063] 在本发明中,所述重均分子量是指基于GPC(凝胶渗透色谱法)而得到的换算成聚苯乙烯的重均分子量(M_w)。

[0064] 另外,在本发明中,只要没有特别说明,所述“胺值”表示换算成有效固体成分的胺值,是以与分散剂的每1g固体成分的碱量成当量的KOH的重量表示的值。需要说明的是,关于测定方法,如后面所述。

[0065] [感光性树脂组合物]

[0066] 本发明的感光性树脂组合物是含有(a)碱可溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂及(d)色材的感光性树脂组合物,其中,上述(c)光聚合引发剂含有下述通式(I)所示的光聚合引发剂(c1)、及波长320nm~400nm范围内的极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2)。需要说明的是,本发明中,(c)光聚合引发剂的“极大吸收波长”指的是波长320nm~400nm范围中的极大吸收波长。

[0067] [化学式3]



[0069] 式(I)中,R¹表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基;

[0070] R²表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基;

[0071] k表示0或1;

[0072] $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示任意的1价取代基；

[0073] 1、m及o各自独立地表示0～3的整数，n表示0或1。

[0074] 本发明的感光性树脂组合物也可以进一步含有分散剂、硫醇类，还可以根据需要而包含密合提高剂、涂布性提高剂、显影改良剂、紫外线吸收剂、抗氧剂、颜料衍生物等其它配合成分，各配合成分通常以溶解或分散于有机溶剂中的状态被使用。

[0075] 本发明的特征在于：在感光性树脂组合物中，(c) 光聚合引发剂含有光聚合引发剂(c1) 及光聚合引发剂(c2)。首先，针对(c) 光聚合引发剂进行说明。

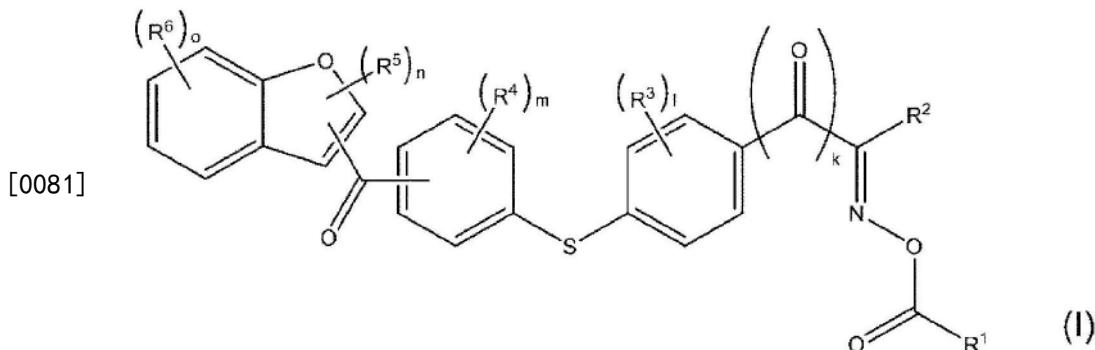
[0076] <(c) 光聚合引发剂>

[0077] 本发明中的(c) 光聚合引发剂含有后述的通式(I) 所示的光聚合引发剂(c1)、及极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2)。

[0078] <光聚合引发剂(c1)>

[0079] 光聚合引发剂(c1) 为下述通式(I) 所示的光聚合引发剂。

[0080] [化学式4]



[0082] 式(I) 中， R^1 表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基；

[0083] R^2 表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基；

[0084] k 表示0或1；

[0085] $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示任意的1价取代基；

[0086] 1、m及o各自独立地表示0～3的整数，n表示0或1。

[0087] 像这样地，可以认为，通过含有上述通式(I) 所示的光聚合引发剂(c1)，可促进光聚合引发剂向色材粒子表面的吸附，从而可提高曝光时的光聚合引发剂的光吸收率提高，同时提高树脂成分的UV(Ultraviolet) 光透过性而提高内部固化性，使细线密合性变得良好。

[0088] (R^1)

[0089] 在上述式(I) 中， R^1 表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基。

[0090] R^1 中的烷基可以为直链状、也可以为支链状、也可以为环状、还可以是它们结合而成的形态。烷基的碳原子数没有特殊限定，但通常为1以上，另外，优选为12以下、更优选为6以下、进一步优选为3以下、特别优选为2以下。通过使烷基的碳原子数为上述上限值以下，存在交联密度提高的倾向。

[0091] 作为烷基的具体例，可列举：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基等。这些烷基中，从灵敏度的观点出发，优选为甲基、乙基、丙基、或丁基，更优选为甲基或乙基，进一步优选为甲基。

[0092] 作为烷基所任选具有的取代基,可列举碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基、硝基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为甲氧基或羟基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0093] 作为R¹中的芳环基,可列举芳香族烃环基及芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以上、优选为6以上,另外,优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。通过使芳环基的碳原子数在上述下限值以上,存在保存稳定性变得良好的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在溶剂溶解性变得良好的倾向。

[0094] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族烃环基,可列举例如:具有1个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、茈环、苯并茈环、䓛环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、芴环等的基团。

[0095] 另外,作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族杂环基,可列举例如:具有1个自由价的呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、𫫇二唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异𫫇唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、苯并咪唑环、𫫇啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、薁环等的基团。

[0096] 这些中,从溶剂溶解性的观点出发,优选为具有1个自由价的苯环或萘环,更优选为具有1个自由价的苯环。

[0097] 作为芳环基所任选具有的取代基,可列举碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基、硝基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为甲氧基或羟基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0098] 这些中,从固化的观点出发,R¹优选为任选具有取代基的烷基、更优选为无取代的烷基、进一步优选为甲基。

[0099] (R²)

[0100] 上述式(I)中,R²表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基。

[0101] R²中的烷基可以为直链状、也可以为支链状、也可以为环状、还可以是它们结合而成的形态,从溶剂溶解性的观点出发,优选为直链状或支链状、更优选为支链状。

[0102] 烷基的碳原子数没有特殊限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为4以上、特别优选为5以上,另外,优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为7以下、特别优选为6以下。通过使烷基的碳原子数在上述下限值以上,存在溶剂溶解性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在达到高灵敏度的倾向。

[0103] 作为烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基等。这些烷基中,从溶剂溶解性的观点出发,优选为异丙基、异丁基、异戊基、或环戊基,更优选为异丁基或异戊基,进一步优选为异戊基。

[0104] 作为烷基所任选具有的取代基,可列举碳原子数6~10的芳环基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~3的烷氧基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0105] 作为R²中的芳环基,可列举芳香族烃环基及芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以

上、优选为6以上，另外，优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。通过使芳环基的碳原子数在上述下限值以上，存在分子变得稳定的倾向，另外，通过在上述上限值以下，存在溶剂溶解性变得良好的倾向。

[0106] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环，可以是单环也可以是稠环。作为芳香族烃环基，可列举例如：具有1个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒽环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、芴环等的基团。

[0107] 另外，作为芳香族杂环基中的芳香族杂环，可以是单环也可以是稠环。芳香族杂环基作为，可列举例如：具有1个自由价的、呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、苯并咪唑环、咱啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、薁环等的基团。

[0108] 这些中，从溶剂溶解性的观点出发，优选为具有1个自由价的苯环或萘环，更优选为具有1个自由价的苯环。

[0109] 作为芳环基所任选具有的取代基，可列举碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基、硝基等，从溶剂溶解性的观点出发，优选为碳原子数1~3的烷氧基或羟基。另外，从灵敏度的观点出发，优选为无取代。

[0110] 这些中，从灵敏度的观点出发，R²优选为任选具有取代基的烷基、更优选为无取代的烷基、进一步优选为异戊基。

[0111] (k)

[0112] 在上述式(I)中，k表示0或1。从灵敏度的观点出发，优选k为0，另一方面，从溶剂溶解性的观点出发，优选k为1。

[0113] (R³~R⁶)

[0114] 在上述式(I)中，R³~R⁶各自独立地表示任意的1价取代基。

[0115] 作为任意的1价取代基，可列举：甲基、乙基等碳原子数1~10的烷基；甲氧基、乙氧基等碳原子数1~10的烷氧基；F、Cl、Br、I等卤原子；碳原子数1~10的酰基；碳原子数1~10的烷基酯基；碳原子数1~10的烷氧基羰基；碳原子数1~10的卤代烷基；碳原子数4~10的芳环基；氨基；碳原子数1~10的氨基烷基；羟基；硝基；CN基等。这些取代基中，从溶剂溶解性的观点出发，优选为甲基、甲氧基，更优选为甲基。

[0116] 在R³、R⁴及R⁶中，l、m及o为2以上的情况下，多个R³、R⁴及R⁶也可以彼此结合而形成环。环可以是脂肪族环，也可以是芳香族环。

[0117] (l、m、n、o)

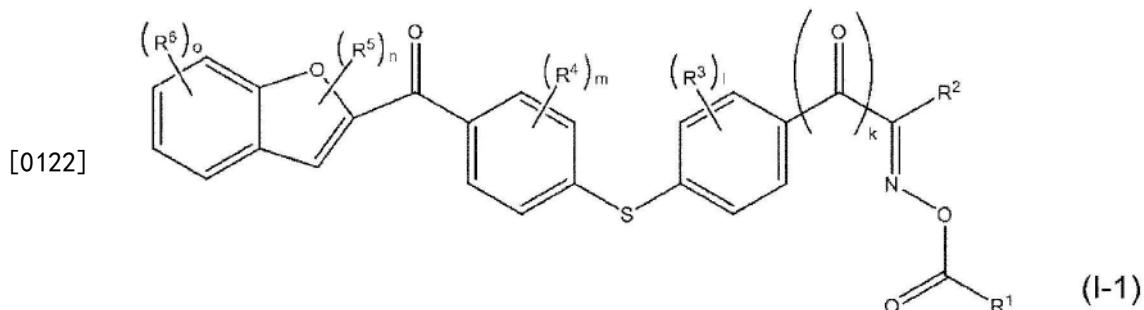
[0118] 在上述式(I)中，l、m及o各自独立地表示0~3的整数，n表示0或1。

[0119] 从灵敏度的观点出发，优选l、m及o各自独立地为0或1，更优选为0。另外，从灵敏度的观点出发，优选n为0。

[0120] 从溶剂溶解性与灵敏度的平衡、以及与色材的适度的相互作用的观点出发，上述

通式(I)所示的光聚合引发剂优选为下述通式(I-1)所示的光聚合引发剂。

[0121] [化学式5]



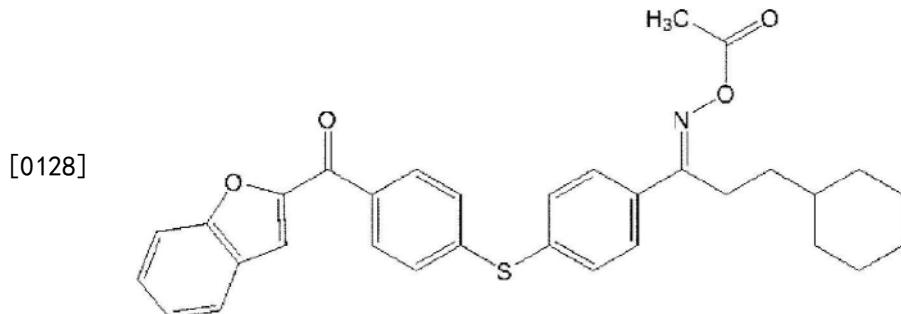
[0123] 式(I-1)中, R¹~R⁶、k~o与上述式(I)同义。

[0124] 上述光聚合引发剂(c1)的极大吸收波长没有特殊限定,从灵敏度的观点出发,优选为322nm以上、更优选为325nm以上、进一步优选为328nm以上、更进一步优选为329nm以上、特别优选为330nm以上,另外,优选为337nm以下、更优选为336nm以下、进一步优选为334nm以下、更进一步优选为333nm以下。通过在上述范围内,存在能够有效利用UV光源发出的333nm的亮线~365nm的亮线(i线)之间的光的倾向。

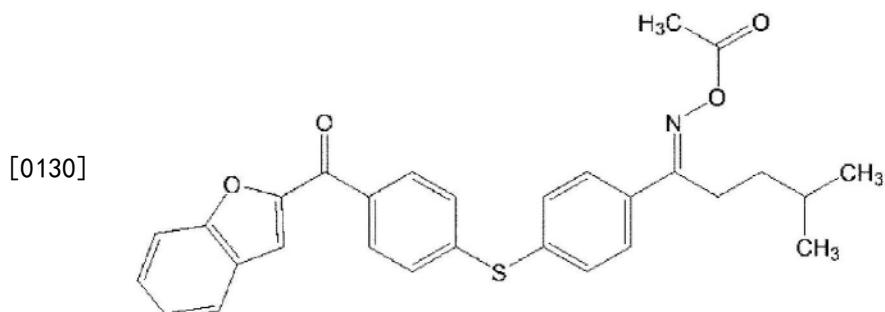
[0125] 上述光聚合引发剂(c1)的制造方法没有特殊限定,例如可以采用在国际公开第2015/036910号中记载的方法。

[0126] 另外,作为上述光聚合引发剂(c1)的具体例,可列举例如以下的光聚合引发剂。

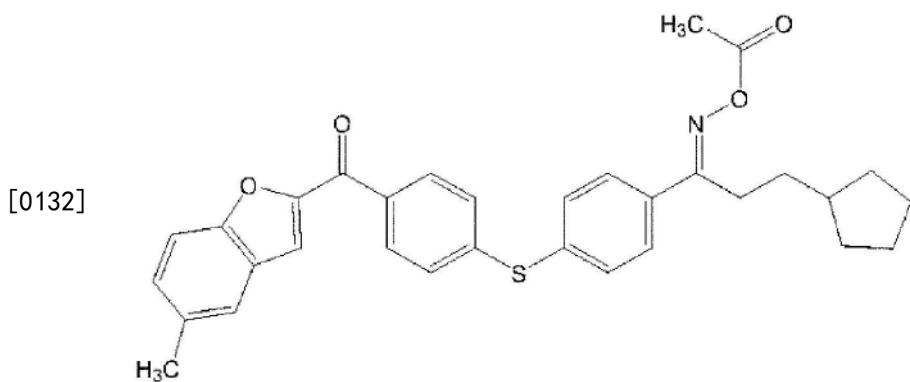
[0127] [化学式6]



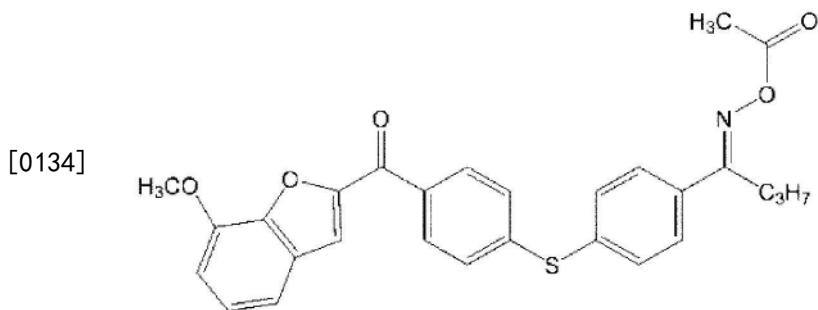
[0129] [化学式7]



[0131] [化学式8]



[0133] [化学式9]



[0135] 本发明中的(c)光聚合引发剂中除了上述光聚合引发剂(c1)以外,还含有极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2)。

[0136] <光聚合引发剂(c2)>

[0137] 光聚合引发剂(c2)为极大吸收波长在334nm以上的光聚合引发剂。

[0138] 像这样地,可以认为,通过除了光聚合引发剂(c1)以外还使用极大吸收波长为334nm以上的光聚合引发剂(c2),可有效利用的光波长范围变宽、灵敏度变得良好。

[0139] 上述光聚合引发剂(c2)的极大吸收波长只要在334nm以上则没有特殊限定,从灵敏度的观点出发,优选为335nm以上、更优选为336nm以上、进一步优选为338nm以上、更进一步优选为340nm以上、特别优选为345nm以上、最优选为350nm以上,另外,优选为390nm以下、更优选为380nm以下、进一步优选为375nm以下、特别优选为370nm以下。通过使光聚合引发剂(c2)的极大吸收波长在上述下限值以上,存在内部固化增高的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在达到高灵敏度的倾向。

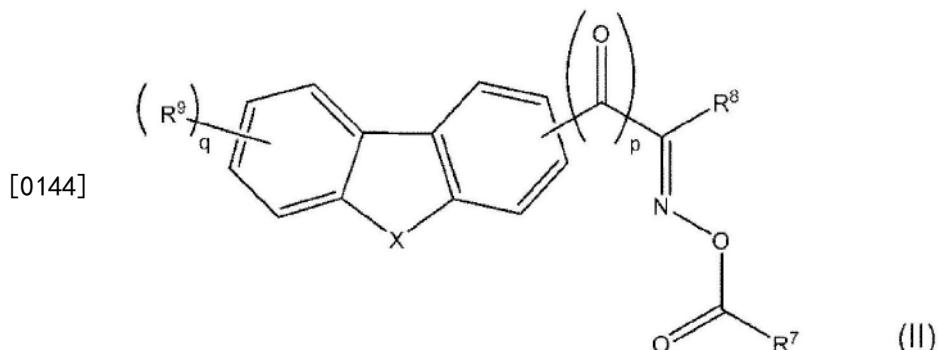
[0140] 进一步,光聚合引发剂(c2)与光聚合引发剂(c1)的极大吸收波长之差优选为5nm以上、更优选为10nm以上、进一步优选为20nm以上、特别优选为30nm以上,另外,优选为60nm以下、更优选为50nm以下、进一步优选为40nm以下,选择使用具有适当的极大吸收波长的光聚合引发剂(c1)与光聚合引发剂(c2)的组合即可。通过使光聚合引发剂(c1)与光聚合引发剂(c2)的极大吸收波长之差在上述下限值以上,存在可有效利用的光波长范围变宽、达到高灵敏度化的倾向,通过在上述上限值以下,存在相对于UV光的i线(365nm)的灵敏度提高的倾向。

[0141] 上述光聚合引发剂(c2)的化学结构没有特殊限定,从灵敏度的观点出发,优选为肟酯类光聚合引发剂,特别优选为具有芴骨架或咔唑骨架的光聚合引发剂。需要说明的是,所述具有芴骨架或咔唑骨架是指分子结构中具有芴环或咔唑环,这些环也可以被取代。

[0142] 另外,从表面固化性的观点出发,优选光聚合引发剂(c2)为下述通式(I)所示的

光聚合引发剂。

[0143] [化学式10]



[0145] 式(II)中, R^7 表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基;

[0146] R^8 表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基;

[0147] p 表示0或1;

[0148] R^9 表示任意的1价取代基, q 表示0~3的整数;

[0149] X 表示 $-N(R^{10})-$ 或 $-C(R^{11})(R^{12})-$;

[0150] $R^{10} \sim R^{12}$ 各自独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基, R^{11} 与 R^{12} 也可以相互键合而形成环。

[0151] (R^7)

[0152] 上述式(II)中, R^7 表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基。

[0153] R^7 中的烷基可以为直链状、也可以为支链状、也可以为环状、还可以是它们结合而成的形态。烷基的碳原子数没有特殊限定,但优选为10以下、更优选为7以下、进一步优选为5以下、特别优选为3以下、最优选为2以下,通常为1以上。通过使烷基的碳原子数为上述上限值以下,存在交联密度提高的倾向。

[0154] 作为烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基等。这些烷基中,从灵敏度的观点出发,优选为甲基、乙基、丙基、或丁基,更优选为甲基或乙基,进一步优选为甲基。

[0155] 作为烷基所任选具有的取代基,可列举碳原子数6~10的芳环基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~3的烷氧基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0156] 作为 R^7 中的芳环基,可列举芳香族烃环基及芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以上、优选为6以上,另外,优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。通过使芳环基的碳原子数在上述下限值以上,存在分子变得稳定的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在溶剂溶解性变得良好的倾向。

[0157] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族烃环基,可列举例如:具有1个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、䓛环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、芴环等的基团。

[0158] 另外,作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族杂环基,可列举例如:具有1个自由价的、呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、

吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、苯并咪唑环、帕啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、薁环等的基团。

[0159] 这些中,从溶剂溶解性的观点出发,优选为具有1个自由价的苯环或萘环,更优选为具有1个自由价的苯环。

[0160] 作为芳环基所任选具有的取代基,可列举碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基、硝基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~3的烷氧基或羟基。

[0161] 这些中,从灵敏度的观点出发,R⁷优选为任选具有取代基的烷基、更优选为无取代的烷基,进一步优选为甲基或乙基、特别优选为甲基。

[0162] (R⁸)

[0163] 上述式(I)中,R⁸表示任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基。

[0164] R⁸中的烷基可以为直链状、也可以为支链状、也可以为环状、还可以是它们结合而成的形态,但从溶剂溶解性的观点出发,优选为直链状或支链状,更优选为支链状。另一方面,从灵敏度的观点出发,优选为将直链状烷基与环状烷基结合而成的基团。

[0165] 烷基的碳原子数没有特殊限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为4以上、更进一步优选为5以上、特别优选为6以上、最优选为7以上,另外,优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为9以下、特别优选为8以下。通过使烷基的碳原子数在上述下限值以上,存在溶剂溶解性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在达到高灵敏度的倾向。

[0166] 作为烷基所任选具有的取代基,可列举碳原子数6~10的芳环基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、碳原子数1~10的烷氨基羧基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~3的烷氧基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0167] 作为烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基、环戊基甲基、环戊基乙基、环己基甲基、环己基乙基等。这些烷基中,从溶剂溶解性的观点出发,优选为异戊基、环己基甲基、环戊基乙基、或环己基乙基,更优选为环戊基乙基或环己基乙基,进一步优选为环己基乙基。

[0168] 作为R⁸中的芳环基,可列举芳香族烃环基及芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以上、优选为6以上,另外,优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。通过使芳环基的碳原子数在上述下限值以上,存在分子变得稳定的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在溶剂溶解性变得良好的倾向。

[0169] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族烃环基,可列举例如:具有1个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、䓛环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、芴环等的基团。

[0170] 另外,作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族

杂环基,可列举例如:具有1个自由价的、呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、苯并咪唑环、呡啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、薁环等的基团。

[0171] 这些中,从溶剂溶解性的观点出发,优选为具有1个自由价的苯环或萘环,更优选为具有1个自由价的苯环。

[0172] 作为芳环基所任选具有的取代基,可列举碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基、硝基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~5的烷氧基或羟基。取代基的烷基链部分可以是直链状也可以是支链状,进一步,也可以具有碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的烷硫基、卤原子、羟基、硝基等取代基。

[0173] 这些中,从光吸收波长的长波长化等观点出发, R^8 优选为任选具有取代基的芳环基,更优选为任选具有取代基的芳香族烃环基。

[0174] (p)

[0175] 上述式(II)中,p表示0或1。从灵敏度的观点出发,优选p为0,另一方面,从溶剂溶解性的观点出发,优选p为1。

[0176] (R^9)

[0177] 上述式(II)中, R^9 表示任意的1价取代基。

[0178] 作为任意的1价取代基,可列举:甲基、乙基等碳原子数1~10的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~10的烷氧基;F、Cl、Br、I等卤原子;碳原子数1~10的酰基;碳原子数1~10的烷基酯基;碳原子数1~10的烷氧基羰基;碳原子数1~10的卤代烷基;碳原子数4~10的芳环基;氨基;碳原子数1~10的氨基烷基;羟基;硝基;CN基;任选具有取代基的苯甲酰基;任选具有取代基的噻吩甲酰基等。作为苯甲酰基或噻吩甲酰基所任选具有的取代基,可列举碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基等,可以在0~3个的范围内具有。这些基团中,从吸收波长的长波长化的观点出发,优选为硝基、2-噻吩甲酰基,更优选为硝基。

[0179] 就 R^9 而言,q为2以上的情况下,多个 R^9 也可以彼此结合而形成环。环可以是脂肪族环,也可以是芳香族环。

[0180] (q)

[0181] 上述式(II)中,q表示0~3的整数。从自由基生成效率的观点出发,优选为0或1、更优选为1。

[0182] (X)

[0183] 上述式(II)中,X表示 $-N(R^{10})-$ 或 $-C(R^{11})(R^{12})-$ 。这些中,从灵敏度的观点出发,优选为 $-N(R^{10})-$ 。

[0184] ($R^{10} \sim R^{12}$)

[0185] 上述式(II)中, $R^{10} \sim R^{12}$ 各自独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基。

[0186] $R^{10} \sim R^{12}$ 中的烷基可以为直链状、也可以为支链状、也可以为环状、还可以是它们结合而成的形态,但从灵敏度的观点出发,优选为直链状或支链状,更优选为直链状。

[0187] 烷基的碳原子数没有特殊限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为4以上、特别优选为5以上,另外,优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下、特别优选为4以下。通过使烷基的碳原子数在上述下限值以上,存在溶剂溶解性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在达到高灵敏度的倾向。

[0188] 作为烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基、2-乙基己基等。这些烷基中,从灵敏度和溶剂溶解性的平衡的观点出发,优选为乙基、丙基、异丙基、或丁基,更优选为乙基或丙基,进一步优选为乙基。

[0189] 作为烷基所任选具有的取代基,可列举碳原子数6~10的芳环基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~3的烷氧基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0190] 作为 $R^{10} \sim R^{12}$ 中的芳环基,可列举芳香族烃环基及芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以上、优选为6以上,另外,优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。通过使芳环基的碳原子数在上述下限值以上,存在分子变得稳定的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在溶剂溶解性变得良好的倾向。

[0191] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族烃环基,可列举例如:具有1个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、䓛环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、芴环等的基团。

[0192] 另外,作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以是单环也可以是稠环。作为芳香族杂环基,可列举例如:具有1个自由价的、呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、𫫇二唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异𫫇唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、苯并咪唑环、咱啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、薁环等的基团。这些中,从溶剂溶解性的观点出发,优选为具有1个自由价的苯环或萘环,更优选为具有1个自由价的苯环。

[0193] 作为芳环基所任选具有的取代基,可列举碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、F、Cl、Br、I等卤原子、羟基、硝基等,从溶剂溶解性的观点出发,优选为碳原子数1~3的烷氧基或羟基。另外,从灵敏度的观点出发,优选为无取代。

[0194] 另外, R^{11} 与 R^{12} 也可以相互结合而形成环,该环可以是脂肪族环也可以是芳香族环。

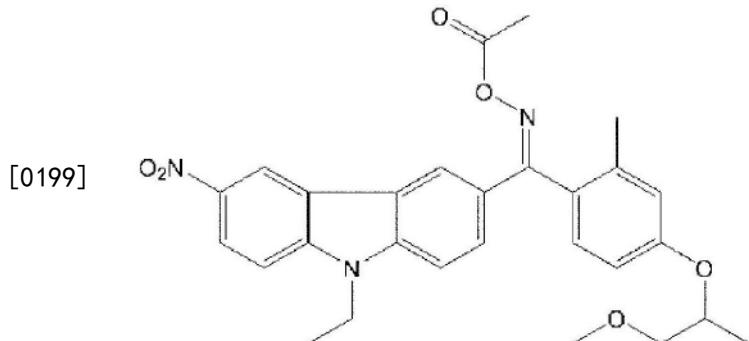
[0195] 这些中,从灵敏度的观点出发,优选 $R^{10} \sim R^{12}$ 各自独立地为任选具有取代基的烷基,更优选为无取代的烷基,进一步优选 R^{10} 为甲基或乙基而 R^{11} 及 R^{12} 为丁基。

[0196] 另外,作为光聚合引发剂(c2)的市售品,可列举:BASF公司制OXE-02、常州强力电子新材料公司制TR-PBG-304、TR-PBG-314、TR-PBG-358等。另外,还可以使用日本专利第

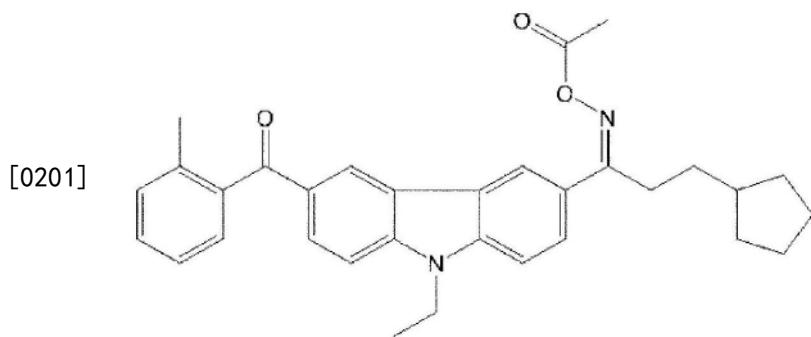
4223071号公报中记载的光聚合引发剂、国际公开第2016/010036号中记载的光聚合引发剂、日本专利第5682094号公报中记载的光聚合引发剂。

[0197] 作为光聚合引发剂(c2)的具体例,可列举例如以下的光聚合引发剂。需要说明的是,式中,nBu表示正丁基。

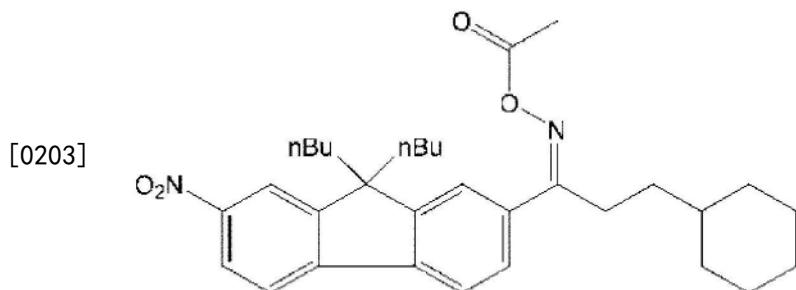
[0198] [化学式11]



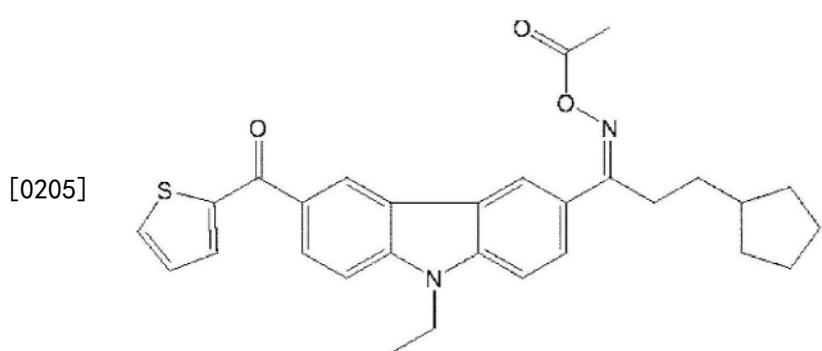
[0200] [化学式12]



[0202] [化学式13]



[0204] [化学式14]



[0206] (c) 光聚合引发剂也可以进一步包含除上述光聚合引发剂(c1)及上述光聚合引发剂(c2)以外的其它光聚合引发剂。

[0207] 作为其它光聚合引发剂,可列举例如:日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号各公报中记载的包含茂钛化合物的茂金属化合物;日本特开2000-56118号公报中记载的六芳基联咪唑衍生物;日本特开平10-39503号公报中记载的卤甲基化噁二唑衍生物、卤甲基均三嗪衍生物、N-苯基甘氨酸等N-芳基- α -氨基酸类、N-芳基- α -氨基酸盐类、N-芳基- α -氨基酸酯类等自由基活化剂、 α -氨基烷基苯基酮衍生物;日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报等中记载的肟酯衍生物等。

[0208] 具体而言,例如作为茂钛衍生物类,可列举:二环戊二烯基二氯化钛、二环戊二烯基二苯基钛、二环戊二烯基双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二环戊二烯基双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、二环戊二烯基双(2,4,6-三氟苯-1-基)钛、二环戊二烯基二(2,6-二氟苯-1-基)钛、二环戊二烯基二(2,4-二氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)二(2,6-二氟苯-1-基)钛、二环戊二烯基[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基]钛等。

[0209] 另外,作为联咪唑衍生物类,可列举:2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等。

[0210] 另外,作为卤甲基化噁二唑衍生物类,可列举:2-三氯甲基-5-(2'-苯并呋喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-苯并呋喃基)乙烯基]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-(6"-苯并呋喃基)乙烯基)]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-噁二唑等。

[0211] 另外,作为卤甲基-均三嗪衍生物类,可列举:2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪等。

[0212] 另外,作为 α -氨基烷基苯基酮衍生物类,可列举:2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、4-二甲基氨基乙基苯甲酸酯、4-二甲基氨基异戊基苯甲酸酯、4-二乙基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮、2-乙基己基-1,4-二甲基氨基苯甲酸酯、2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环己酮、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基苯甲酰基)香豆素、4-(二乙基氨基)查耳酮等。

[0213] 作为肟酯衍生物,可列举:日本特表2004-534797号公报、日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报、日本特开2008-179611号公报、日本特表2012-526185号公报、日本特表2012-519191号公报等中记载的肟酯化合物。其中,从灵敏度的观点出发,可优选列举4-乙酰氧基亚氨基-5-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-5-氧化戊酸甲酯、以及制品名为OXE-01(BASF公司制)、TR-PBG-305(常州强力公司制)、NCI-930(ADEKA公司制)等。

[0214] 上述其它光聚合引发剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0215] <敏化染料>

[0216] 为了提高感应灵敏度,也可以根据需要而在光聚合引发剂中组合使用与图像曝光

光源的波长相对应的敏化染料。作为这些敏化染料,可列举日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报等中记载的咕吨色素、日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报等中记载的具有杂环的香豆素色素、日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报等中记载的3-氧代香豆素化合物、日本特开平6-19240号公报中记载的甲撑吡咯色素,此外,还可列举日本特开昭47-2528号公报、日本特开昭54-155292号公报、日本特公昭45-37377号公报、日本特开昭48-84183号公报、日本特开昭52-112681号公报、日本特开昭58-15503号公报、日本特开昭60-88005号公报、日本特开昭59-56403号公报、日本特开平2-69号公报、日本特开昭57-168088号公报、日本特开平5-107761号公报、日本特开平5-210240号公报、日本特开平4-288818号公报等中记载的具有二烷基氨基苯骨架的色素等。

[0217] 这些敏化染料中,优选的是含氨基敏化染料,进一步优选的是在同一分子内具有氨基及苯基的化合物。特别优选的是例如:4,4' - 二甲基氨基二苯甲酮、4,4' - 二乙基氨基二苯甲酮、2-氨基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4,4' - 二氨基二苯甲酮、3,3' - 二氨基二苯甲酮、3,4-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮类化合物;2- (对二甲基氨基苯基) 苯并𫫇唑、2- (对二乙基氨基苯基) 苯并𫫇唑、2- (对二甲基氨基苯基) 苯并[4,5]苯并𫫇唑、2- (对二甲基氨基苯基) 苯并[6,7]苯并𫫇唑、2,5- 双(对二乙基氨基苯基) 1,3,4- 嘧啶、2- (对二甲基氨基苯基) 苯并噻唑、2- (对二乙基氨基苯基) 苯并咪唑、2- (对二乙基氨基苯基) 苯并咪唑、2,5- 双(对二乙基氨基苯基) 1,3,4- 嘧啶、(对二甲基氨基苯基) 吡啶、(对二乙基氨基苯基) 吡啶、(对二甲基氨基苯基) 喹啉、(对二乙基氨基苯基) 喹啉、(对二甲基氨基苯基) 噻啶、(对二乙基氨基苯基) 噻啶等含对二烷基氨基苯基的化合物等。

[0218] 其中,最优选的是4,4' - 二烷基氨基二苯甲酮。

[0219] 敏化染料也是既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0220] 相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,(c) 光聚合引发剂的含有比例通常为0.1质量%以上、优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为3质量%以上、特别优选为4质量%以上,通常为30质量%以下、优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下、更进一步优选为8质量%以下、特别优选为6质量%以下。通过使(c) 光聚合引发剂的含有比例在上述下限值以上,存在可抑制氧抑制的影响的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在基板密合性变得良好的倾向。

[0221] (c) 光聚合引发剂中的光聚合引发剂(c1) 的含有比例没有特殊限定,优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为10质量%以上、更进一步优选为20质量%以上、特别优选为30质量%以上、最优选为40质量%以上,另外,优选为99.9质量%以下、更优选为99质量%以下、进一步优选为90质量%以下、最优选为60质量%以下。通过使光聚合引发剂(c1) 的含有比例在上述下限值以上,存在内部固化性变得良好的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在图案的顶部的固化性变得良好的倾向。

[0222] (c) 光聚合引发剂中的光聚合引发剂(c2) 的含有比例没有特殊限定,优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为10质量%以上、40质量%以上最优选为,另外,优选为99.9质量%以下、更优选为99质量%以下、进一步优选为90质量%以下、更进一步优选为80质量%以下、特别优选为60质量%以下。通过使光聚合引发剂(c2) 的含有比例

在上述下限值以上,存在图案的顶部的固化性变得良好的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在内部固化性变得良好的倾向。

[0223] <(a) 碱可溶性树脂>

[0224] 本发明的感光性树脂组合物包含(a)碱可溶性树脂。(a)碱可溶性树脂只要是在将涂布感光性树脂组合物并进行干燥而得到的涂膜曝光后,使曝光部和非曝光部相对于碱显影液的溶解性发生变化的树脂则没有特殊限定,优选为具有羟基、羧基、磷酸基、磺酸基等酸性官能团的碱可溶性树脂,更优选为具有羧基的碱可溶性树脂。另外,从固化的观点出发,优选为具有烯属不饱和基团的树脂,从固化性和显影性的观点出发,更优选为具有烯属不饱和基团和羧基的碱可溶性树脂。具体而言,可列举具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、丙烯酸共聚树脂,作为优选的例子,更具体地,可列举作为后述的(A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A2-2)、(A2-3)及(A2-4)而记载的树脂,这些树脂可以使用一种,也可以使用两种以上。上述中,特别优选具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-1)、(A1-2)。

[0225] 具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂是使环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸和/或酯部分具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的反应物的反应生成的羟基进一步与多元酸和/或其酸酐反应而得到的树脂。另外,在使多元酸和/或其酸酐与羟基反应之前、与具有2个以上能够与该羟基反应的取代基的化合物反应后再与多元酸和/或其酸酐反应而得到的树脂也包括在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂中。进一步,使在上述反应中得到的树脂的羧基进一步与具有能够反应的官能团的化合物反应而得到的树脂也包括在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂中。

[0226] 像这样地,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂在化学结构上实质上不具有环氧基、且并不限于“(甲基)丙烯酸酯”,但由于以环氧树脂为原料、且以“(甲基)丙烯酸酯”为代表例,因此按照惯用而被这样地命名。

[0227] 作为具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,可列举例如以下的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-1)和/或环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-2)。

[0228] <环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-1)>

[0229] 通过使 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯与环氧树脂加成、然后与多元酸和/或其酸酐反应而得到的碱可溶性树脂。

[0230] <环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-2)>

[0231] 通过使 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯与环氧树脂加成、然后与多元醇、及多元酸和/或其酸酐反应而得到的碱可溶性树脂。

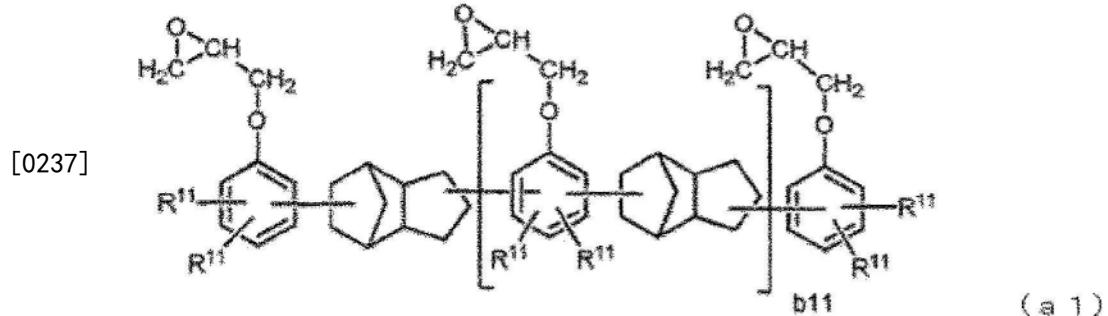
[0232] <环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-1)>

[0233] 成为原料的环氧树脂也包括在通过热固化而形成树脂以前的原料化合物,作为该环氧树脂,可以从公知的环氧树脂中适当选择使用。另外,环氧树脂可以使用使酚性化合物与表卤醇反应而得到的化合物。作为酚性化合物,优选为具有2元以上的酚性羟基的化合物,可以是单体也可以是聚合物。

[0234] 作为环氧树脂的种类,可适宜使用甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、萘酚醛清漆型环氧树脂、作为双环戊二烯与苯酚或甲酚的加聚反应物和表卤醇的反应产物的环氧树脂、含金刚烷基的环氧树脂、芴型环氧树脂等,可优选使用这样的主链具有芳香族环的环氧树脂。

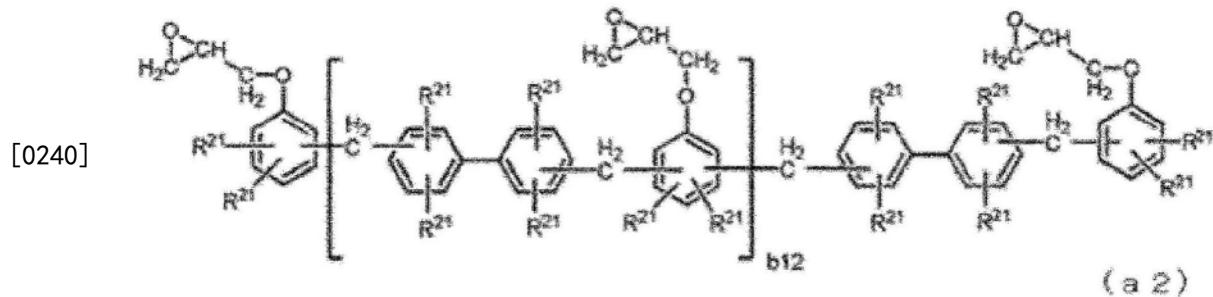
[0235] 作为环氧树脂的具体例,可优选使用:双酚A型环氧树脂(例如,三菱化学株式会社制“jER(注册商标。下同)828”、“jER1001”、“jER1002”、“jER1004”等)、双酚A型环氧树脂的醇性羟基与表氯醇经反应而得到的环氧化物(例如,日本化药株式会社制“NER-1302”(环氧当量323、软化点76℃))、双酚F型树脂(例如,三菱化学株式会社制“jER807”、“EP-4001”、“EP-4002”、“EP-4004”等)、双酚F型环氧树脂的醇性羟基与表氯醇经反应而得到的环氧树脂(例如,日本化药株式会社制“NER-7406”(环氧当量350、软化点66℃))、双酚S型环氧树脂、联苯缩水甘油醚(例如,三菱化学株式会社制“YX-4000”)、苯酚酚醛清漆型环氧树脂(例如,日本化药株式会社制“EPPN-201”、三菱化学株式会社制“EP-152”、“EP-154”、Dow chemical公司制“DEN-438”)、(邻/间/对-)甲酚酚醛清漆型环氧树脂(例如,日本化药株式会社制“EOCN(注册商标。下同)-102S”、“EOCN-1020”、“EOCN-104S”)、异氰脲酸三缩水甘油酯(例如,日产化学株式会社制“TEPIC(注册商标)”)、三酚甲烷型环氧树脂(例如,日本化药株式会社制“EPPN(注册商标。下同)-501”、“EPPN-502”、“EPPN-503”)、脂环式环氧树脂(大賽璐株式会社制“Celloxide(注册商标。下同)2021P”、“Celloxide EHPE”)、将双环戊二烯和苯酚经反应而得到的酚醛树脂进行缩水甘油化而成的环氧树脂(例如,DIC公司制“EXA-7200”、日本化药株式会社制“NC-7300”)、下述通式(a1)~(a5)所示的环氧树脂等。具体可列举:作为下述通式(a1)所示的环氧树脂的日本化药株式会社制“XD-1000”、作为下述通式(a2)所示的环氧树脂的日本化药株式会社制“NC-3000”、作为下述通式(a4)所示的环氧树脂的新日铁住金化学株式会社制“ESF-300”等。

[0236] [化学式15]



[0238] 上述通式(a1)中,b11表示平均值,表示0~10的数。R¹¹表示氢原子、卤原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数3~10的环烷基、苯基、萘基、或联苯基。需要说明的是,1分子中存在的多个R¹¹互相可以相同也可以不同。

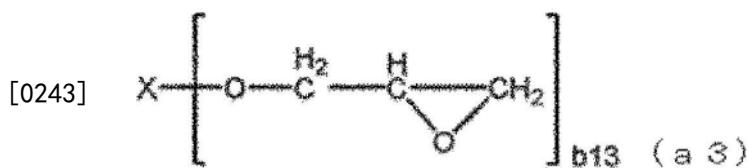
[0239] [化学式16]



[0241] 上述通式(a2)中,b12表示平均值,表示0~10的数。R²¹表示氢原子、卤原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数3~10的环烷基、苯基、萘基、或联苯基。需要说明的是,1分子中存

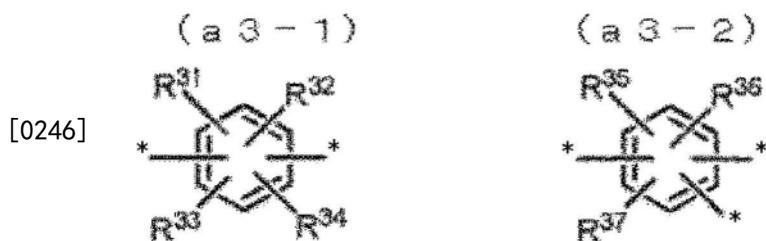
在的多个R²¹互相可以相同也可以不同。

[0242] [化学式17]



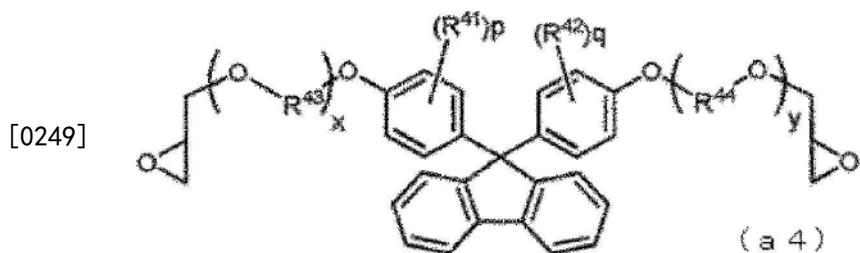
[0244] 上述通式(a3)中,X表示下述通式(a3-1)或(a3-2)所示的连结基团。其中,分子结构中包含1个以上的金刚烷结构。b13表示2或3的整数。

[0245] [化学式18]



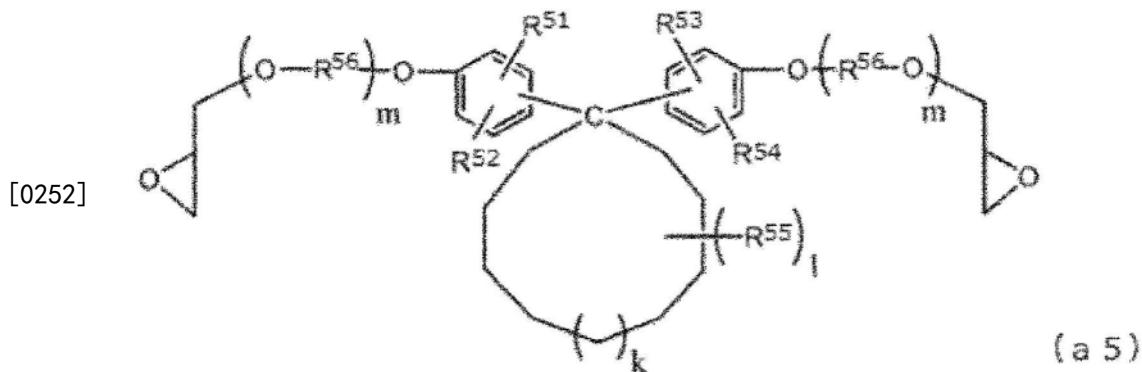
[0247] 上述通式(a3-1)及(a3-2)中,R³¹~R³⁴及R³⁵~R³⁷各自独立地表示任选具有取代基的金刚烷基、氢原子、任选具有取代基的碳原子数1~12的烷基、或任选具有取代基的苯基。另外,式中的符号*表示(a3)中的键合位置。

[0248] [化学式19]



[0250] 上述通式(a4)中,p及q各自独立地表示0~4的整数,R⁴¹及R⁴²各自独立地表示碳原子数1~20的烷基或卤原子。R⁴³及R⁴⁴各自独立地表示碳原子数1~5的亚烷基。x及y各自独立地表示0以上的整数。

[0251] [化学式20]



[0253] 上述通式(a5)中,R⁵¹~R⁵⁴各自独立地为氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、或、碳原子数7~20的芳烷基,R⁵⁵为碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数7~20的芳烷基,R⁵⁶各自独立地为碳原子数1~5的亚烷基。k为1~5的整数。

数,1为0~13的整数,m各自独立地为0~5的整数。

[0254] 这些中,优选使用以通式(a1)~(a5)中的任意化学式表示的环氧树脂。

[0255] 作为 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯,可列举(甲基)丙烯酸、巴豆酸、邻/间/对-乙烯基苯甲酸、(甲基)丙烯酸的 α 位卤代烷基、烷氧基、卤原子、硝基、氰基取代物等单羧酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基己二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基马来酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基己二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基四氢苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基马来酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基己二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基氢苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基马来酸,作为(甲基)丙烯酸酯,使琥珀酸(酐)、苯二甲酸(酐)、马来酸(酐)等酸(酸酐)与在(甲基)丙烯酸上加成 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯等内酯类而成的末端具有1个羟基的单体、或(甲基)丙烯酸羟基烷基酯这样的末端具有1个羟基的单体、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯这样的末端具有1个羟基的化合物加成而成的、具有1个以上烯属不饱和基团且末端具有1个羧基的(甲基)丙烯酸酯等。另外,还可列举(甲基)丙烯酸二聚体等。

[0256] 这些中,从灵敏度的观点出发,特别优选的是(甲基)丙烯酸。

[0257] 作为使 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯与环氧树脂加成的方法,可采用公知的方法。例如,可以在酯化催化剂的存在下、于50~150℃的温度使 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯与环氧树脂反应。作为在此使用的酯化催化剂,可使用三乙胺、三甲胺、苄基二甲基胺、苄基二乙基胺等叔胺、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵等季铵盐等。

[0258] 需要说明的是,环氧树脂、 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯、及酯化催化剂均既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0259] α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的使用量相对于环氧树脂的环氧基1当量优选在0.5~1.2当量的范围、进一步优选在0.7~1.1当量的范围。

[0260] α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的使用量在上述下限值以上时,不饱和基团的导入量变得充分,接下来进行的与多元酸和/或其酸酐的反应也变得充分,另外,存在还能够抑制环氧基的残存的倾向。另一方面,该使用量在上述上限值以下时,存在可以抑制 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯作为未反应物残存而导致固化特性变差的倾向。

[0261] 作为多元酸和/或其酸酐,可列举:选自马来酸、琥珀酸、衣康酸、苯二甲酸、四氢苯二甲酸、六氢苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四羧酸、甲基六氢苯二甲酸、桥亚甲基四氢苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢苯二甲酸、联苯四羧酸、及这些酸的酸酐等中的1种或2种以上。

[0262] 优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、苯二甲酸、四氢苯二甲酸、六氢苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四羧酸、或这些酸的酸酐。特别优选为四氢苯二甲酸、联苯四羧酸、四氢邻苯二甲酸酐、或联苯四羧酸二酐。

[0263] 关于多元酸和/或其酸酐的加成反应,也可以使用公知的方法,可以在与 α,β -不饱

和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯相对于环氧树脂的加成反应相同的条件下,继续反应而得到目标物。多元酸和/或其酸酐成分的加成量优选为使得生成的含羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂的酸值达到10~150mgKOH/g的范围的程度,进一步优选为使得所述酸值达到20~140mgKOH/g的范围的程度。通过使含羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂的酸值在上述下限值以上,存在碱显影性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在固化性变得良好的倾向。

[0264] <(A1-1) 树脂的合成和向(A1-1) 树脂添加多元醇而导入了分支结构的(A1-2) 树脂的合成>

[0265] 也可以在上述(A1-1) 树脂的多元酸和/或其酸酐的加成反应合成时添加三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多元醇而导入多分支结构。

[0266] 含羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂通常可通过在向环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的反应物中混合多元酸和/或其酸酐之后、或是在向环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的反应物中混合多元酸和/或其酸酐及多元醇之后,进行加温而得到。这种情况下,多元酸和/或其酸酐与多元醇的混合顺序没有特殊限制。通过加温,多元酸和/或其酸酐会和存在于环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的反应物和多元醇的混合物中的任意羟基发生加成反应。

[0267] 含羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂可以单独使用一种,也可以将两种以上树脂混合使用。

[0268] 从抑制增稠及凝胶化并显示出效果的观点出发,相对于环氧树脂成分和在 α,β -不饱和单羧酸或酯部分具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯成分的反应物,多元醇的使用量通常为0.01~0.5质量倍左右、优选为0.02~0.2质量倍左右。

[0269] 这样得到的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-1)、(A1-2) 的酸值通常为10mgKOH/g以上、优选为50mgKOH/g以上、更优选为70mgKOH/g以上、进一步优选为90mgKOH/g以上,另外,优选为200mgKOH/g以下、更优选为150mgKOH/g以下、进一步优选为120mgKOH/g以下。通过使上述树脂的酸值在上述下限值以上,存在显影性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在能够使碱耐性变得良好的倾向。

[0270] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(A1-1)、(A1-2) 的基于凝胶渗透色谱(GPC) 测定并换算为聚苯乙烯的重均分子量(Mw) 优选为1,000以上、更优选为1,500以上。另外,优选为20,000以下、更优选为15,000以下、进一步优选为10,000以下、更进一步优选为8,000以下、特别优选为6,000以下。通过使重均分子量(Mw) 在上述下限值以上,存在灵敏度、涂膜强度、碱耐性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在能够使显影性、再溶解性变得良好的倾向。

[0271] <丙烯酸共聚树脂(A2-1)、(A2-2)、(A2-3)、(A2-4)>

[0272] 作为丙烯酸共聚树脂,可使用例如在日本特开平7-207211号公报、日本特开平8-259876号公报、日本特开平10-300922号公报、日本特开平11-140144号公报、日本特开平11-174224号公报、日本特开2000-56118号公报、日本特开2003-233179号公报、日本特开2007-270147号公报等各公报等中记载的各种高分子化合物,优选为以下的(A2-1)~(A2-4)的树脂等,其中,特别优选为(A2-1) 树脂。

[0273] (A2-1): 相对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物,

使不饱和一元酸与该共聚物所具有的环氧基的至少一部分加成而得到的树脂、或是使多元酸酐与通过该加成反应而生成的羟基的至少一部分加成而得到的树脂

[0274] (A2-2) : 主链含有羧基的直链状碱可溶性树脂

[0275] (A2-3) : 使含环氧基的不饱和化合物与上述 (A2-2) 树脂的羧基部分加成而得到的树脂

[0276] (A2-4) : (甲基)丙烯酸类树脂

[0277] 从灵敏度的观点出发,本发明的感光性树脂组合物中,作为含有烯属不饱和基团的碱可溶性树脂,优选进一步包含 (A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A2-3) 中的至少任一种。从表面固化性的观点出发,本发明的感光性树脂组合物中作为含有烯属不饱和基团的碱可溶性树脂,特别优选包含作为环氧(甲基)丙烯酸酯树脂的 (A1-1)、(A1-2) 中的至少任一种。

[0278] 本发明的感光性树脂组合物中也可以组合使用其它碱可溶性树脂。

[0279] 其它碱可溶性树脂并无限制,从滤色片用感光性树脂组合物中通常使用的树脂中选择即可。例如,可列举日本特开2007-271727号公报、日本特开2007-316620号公报、日本特开2007-334290号公报等中记载的碱可溶性树脂等。

[0280] 相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,(a) 碱可溶性树脂的含有比例通常为5质量%以上、优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,通常为90质量%以下、优选为70质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为30质量%以下。通过使(a) 碱可溶性树脂的含有比例在上述下限值以上,存在未曝光部相对于显影液的溶解性变得良好的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在可以抑制显影液向曝光部的过度浸透,图像的清晰性、密合性变得良好的倾向。

[0281] 需要说明的是,如上所述,本发明的感光性树脂组合物中,作为(a) 碱可溶性树脂,优选包含前述的 (A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A2-2)、(A2-3) 及 (A2-4) 中的至少一种,在包含其它碱可溶性树脂的情况下,其含有比例相对于(a) 碱可溶性树脂的总和为20质量%以下、优选为10质量%以下。

[0282] <(b) 光聚合性单体>

[0283] 从灵敏度等方面考虑,本发明的感光性树脂组合物中含有(b) 光聚合性单体。

[0284] 作为用于本发明的(b) 光聚合性单体,可列举:分子内具有至少1个烯属不饱和基团的化合物(以下也称为“烯属单体”)。具体可列举例如:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、丙烯腈、苯乙烯及具有1个烯属不饱和键的羧酸与多元或一元醇形成的酯等。

[0285] 本发明中,特别优选使用在1分子中具有2个以上烯属不饱和基团的多官能烯属单体。多官能烯属单体中的烯属不饱和基团的个数通常为2个以上、优选为3个以上、更优选为4个以上、进一步优选为5个以上、特别优选为6个以上,另外,通常为10以下、优选为8以下。通过使烯属不饱和基团的个数在上述下限值以上,存在感光性树脂组合物达到高灵敏度的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在聚合时的固化收缩变小的倾向。

[0286] 作为多官能烯属单体的例子,可列举例如:脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯;芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯;脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多元羟基化合物与不饱和羧酸及多元羧酸经酯化反应而得到的酯等。

[0287] 作为上述脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,可列举:乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇

二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等脂肪族多羟基化合物的丙烯酸酯、将这些示例化合物的丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯而成的甲基丙烯酸酯、同样地替换为衣康酸酯而成的衣康酸酯、替换为巴豆酸酯而成的巴豆酸酯或替换为马来酸酯而成的马来酸酯等。

[0288] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,可列举:对苯二酚二丙烯酸酯、对苯二酚二甲基丙烯酸酯、间苯二酚二丙烯酸酯、间苯二酚二甲基丙烯酸酯、邻苯三酚三丙烯酸酯等芳香族多羟基化合物的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯等。

[0289] 作为多元羧酸及不饱和羧酸与多元羟基化合物经酯化反应而得到的酯,未必一定是单一物质,作为其代表性的具体例,可列举:丙烯酸、邻苯二甲酸及乙二醇的缩合物、丙烯酸、马来酸及二乙二醇的缩合物、甲基丙烯酸、对苯二甲酸及季戊四醇的缩合物、丙烯酸、己二酸、丁二醇及甘油的缩合物等。

[0290] 另外,作为本发明中使用的多官能烯属单体的例子,使多异氰酸酯化合物与含羟基(甲基)丙烯酸酯、或多异氰酸酯化合物与多元醇及含羟基(甲基)丙烯酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类;多元环氧化合物与羟基(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸的加成反应物的这样的环氧丙烯酸酯类;亚乙基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基酯类;苯二甲酸二乙烯酯等含乙烯基化合物等是有用的。

[0291] 这些单体可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0292] 相对于感光性树脂组合物的全部固体成分,(b)光聚合性单体的含有比例通常为90质量%以下、优选为70质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为30质量%以下、更进一步优选为20质量%以下、特别优选为10质量%以下。光聚合性单体的含量通过在上述上限值以下,存在显影液向曝光部的浸透性变得适度、可以获得良好的图像的倾向。(b)光聚合性单体的含量的下限值通常为1质量%以上、优选为5质量%以上。通过在上述下限值以上,存在可以在提高基于紫外线照射的光固化的同时使得碱显影性也变得良好的倾向。

[0293] 本发明的感光性树脂组合物中的(a)碱可溶性树脂的含有比例相对于(b)光聚合性单体的含有比例的质量比通常为0.5以上、优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为2.5以上,另外,通常为15以下、优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为5以下。通过在上述下限值以上,存在固化时的固化收缩变小的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在固化膜的硬度提高的倾向。

[0294] <(d) 色材>

[0295] 本发明的感光性树脂组合物在被用于滤色片的像素、黑色矩阵、着色间隔件的形成等的情况下,含有色材。色材是指将本发明的感光性树脂组合物着色的材料。作为色材,可使用染料、颜料,但从耐热性、耐光性等方面出发,优选颜料。

[0296] 作为颜料,可列举:蓝色颜料、绿色颜料、红色颜料、黄色颜料、紫色颜料、橙色颜料、棕色颜料、黑色颜料等各种颜色的颜料。另外,作为其结构,除了偶氮类、酞菁类、喹吖酮类、苯并咪唑酮类、异吲哚啉酮类、二噁嗪类、阴丹士林类、二萘嵌苯类等有机颜料以外,还可以列举各种无机颜料等。

[0297] 以下,以颜料序号示出可以在本发明中使用的颜料的具体例。需要说明的是,以下

列举的“C.I. 颜料红2”等用语是指颜料索引号(C.I.)。

[0298] 作为红色颜料,可列举:C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276。其中,可优选列举C.I. 颜料红48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254,可进一步优选列举C.I. 颜料红177、209、224、254。

[0299] 作为蓝色颜料,可列举:C.I. 颜料蓝1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79。其中,可优选列举C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6,可进一步优选列举C.I. 颜料蓝15:6。

[0300] 作为绿色颜料,可列举:C.I. 颜料绿1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58。其中,可优选列举C.I. 颜料绿7、36、58。

[0301] 作为黄色颜料,可列举:C.I. 颜料黄1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208。其中,可优选列举C.I. 颜料黄83、117、129、138、139、150、154、155、180、185,可进一步优选列举C.I. 颜料黄83、138、139、150、180。

[0302] 作为橙色颜料,可列举:C.I. 颜料橙色1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79。其中,可优选列举C.I. 颜料橙色38、71。

[0303] 作为紫色颜料,可列举:C.I. 颜料紫1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50。其中,可优选列举C.I. 颜料紫19、23,可进一步优选列举C.I. 颜料紫23。

[0304] 另外,本发明的感光性树脂组合物为滤色片的树脂黑色矩阵用感光性树脂组合物的情况下,作为(d)色材,可使用黑色的色材。黑色色材可以是单独的黑色色材,也可以是红、绿、蓝等的混合。另外,这些色材可以从无机或有机的颜料、染料中适当选择。

[0305] 作为能够混合使用而用来制备黑色色材的色材可列举:维多利亚纯蓝(42595)、碱性槐黄0(41000)、阳离子亮黄素(cationic brilliant flavin)(basic 13)、若丹明6GCP(45160)、若丹明B(45170)、藏红OK70:100(50240)、罂红X(42080)、No.120/雷奥诺尔黄(21090)、雷奥诺尔黄GR0(21090)、斯姆勒坚牢黄8GF(21105)、联苯胺黄4T-564D(21095)、斯姆勒坚牢红4015(12355)、雷奥诺尔红7B4401(15850)、FastogenBlue TGR-L(74160)、雷奥

诺尔蓝SM(26150)、雷奥诺尔蓝ES(颜料蓝15:6)、Lionogen red GD(颜料红168)、雷奥诺尔绿2YS(颜料绿36)等(需要说明的是,上述的()内的数字代表颜料索引号(C.I.))。

[0306] 另外,关于其它能够混合使用的颜料,如果以C.I.号表示,可列举例如:C.I.黄色颜料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C.I.橙色颜料36、43、51、55、59、61、C.I.红色颜料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.紫颜料19、23、29、30、37、40、50、C.I.蓝色颜料15、15:1、15:4、22、60、64、C.I.绿色颜料7、C.I.棕色颜料23、25、26等。

[0307] 另外,作为能够单独使用的黑色色材,可列举:炭黑、乙炔黑、灯黑、骨炭、石墨、铁黑、苯胺黑、赛安宁黑、钛黑、花黑、内酰胺黑等。

[0308] 在这些(d)色材中使用黑色色材的情况下,从遮光率、图像特性的观点出发,优选炭黑。作为炭黑的例子,可列举如下所述的炭黑。

[0309] 三菱化学株式会社制:MA7、MA77、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA220、MA230、MA600、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B

[0310] Degussa公司制:Printex(注册商标,下同)3、Printex30P、Printex30、Printex300P、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170

[0311] Cabot公司制:Monarch(注册商标,下同)120、Monarch280、Monarch460、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL(注册商标,下同)99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL55R0、REGAL660R、BLACK PEARLS480、PEARLS130、VULCAN(注册商标)XC72R、ELFTEX(注册商标)-8

[0312] Birrror公司制:RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000

[0313] 作为其它黑色颜料的例子,可以使用钛黑、苯胺黑、氧化铁系黑色颜料、以及将红色、绿色、蓝色这三色的有机颜料混合用作黑色颜料。

[0314] 另外,作为颜料,还可以使用硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、铅黄、氧化铁红、氧化铬等。也可以将上述的各种颜料中的多种组合使用。例如,为了调整色度,可以将绿色颜料与黄色颜料组合使用、或是将蓝色颜料与紫色颜料组合使用。

[0315] 作为可用于本发明的颜料的平均粒径,在制成滤色片的着色层的情况下,只要是能够显示期望的颜色的平均粒径则没有特殊限定,虽然根据所使用的颜料的种类而异,但

优选为10~100nm的范围内、更优选为10~70nm的范围内。通过使该颜料的平均粒径在上述范围,存在可以使使用本发明的感光性树脂组合物制造的液晶显示装置的色彩特性达到高品质的倾向。

[0316] 另外,颜料为炭黑的情况下平均粒径优选为60nm以下、进一步优选为50nm以下,另外,优选为20nm以上。通过使平均粒径为上述上限值以下,存在散射变小、可抑制遮光性、对比度等色彩特性降低的倾向。另外,通过使平均粒径在上述下限值以上,无需过度增多分散剂的量,存在分散性变得良好的倾向。

[0317] 需要说明的是,上述颜料的平均粒径可以利用由电子显微镜照片直接测量初级粒子的大小的方法而求出。具体而言,测量各个初级粒子的短轴直径和长轴直径,并将其平均值作为其粒子的粒径。接着,对于100个以上的粒子,近似为所求出的粒径的长方体而求出各个粒子的体积(重量),求出体积平均粒径并将其作为平均粒径。需要说明的是,就电子显微镜而言,使用透射型(TEM)或扫描型(SEM)中的任意类型均可获得相同的结果。

[0318] 另外,本发明的感光性树脂组合物优选至少包含颜料,此外,也可以在不对本发明的效果造成影响的范围内组合使用染料。作为能够组合使用的染料,可列举:偶氮类染料、蒽酮类染料、酞菁类染料、醌亚胺类染料、喹啉类染料、硝基类染料、羰基类染料及甲川类染料等。

[0319] 作为偶氮类染料,可列举例如:C.I.酸性黄11、C.I.酸性橙色7、C.I.酸性红37、C.I.酸性红180、C.I.酸性蓝29、C.I.直接红28、C.I.直接红83、C.I.直接黄12、C.I.直接橙色26、C.I.直接绿28、C.I.直接绿59、C.I.活性黄2、C.I.活性红17、C.I.活性红120、C.I.活性黑5、C.I.分散橙色5、C.I.分散红58、C.I.分散蓝165、C.I.碱性蓝41、C.I.碱性红18、C.I.媒介红7、C.I.媒介黄5、C.I.媒介黑7等。

[0320] 作为蒽酮类染料,可列举例如:C.I.还原蓝4、C.I.酸性蓝40、C.I.酸性绿25、C.I.活性蓝19、C.I.活性蓝49、C.I.分散红60、C.I.分散蓝56、C.I.分散蓝60等。

[0321] 此外,作为酞菁类染料,可列举例如:C.I.还原蓝5等;作为醌亚胺类染料,可列举例如:C.I.碱性蓝3、C.I.碱性蓝9等;作为喹啉类染料,可列举例如:C.I.溶剂黄33、C.I.酸性黄3、C.I.分散黄64等;作为硝基类染料,可列举例如:C.I.酸性黄1、C.I.酸性橙色3、C.I.分散黄42等。

[0322] 相对于感光性树脂组合物中的全部固体成分量,(d)色材的含有比例通常可在1~70质量%的范围内选择。在该范围内,更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上,另外,更优选为60质量%以下。

[0323] 本发明的感光性树脂组合物可以用于如前面所述的各种用途,但在用于滤色片用黑色矩阵的形成的情况下,优异的图像形成性是特别有效的。在用于形成黑色矩阵的情况下,作为(d)色材,使用前面所述的炭黑、钛黑等黑色色材、或混合多种黑色以外的色材而调整为黑色来使用即可。其中,从分散稳定性及遮光性的观点出发,特别优选使用炭黑。

[0324] 本发明特别是在黑色颜料的颜料浓度变大的区域内效果显著。特别是近年来,为了提高遮光度而需要增高黑色颜料浓度。在这样的效果变得显著的区域内黑色颜料的含有比例相对于感光性树脂组合物的全部固体成分为40质量%以上、优选为45质量%以上、更优选为50质量%以上。

[0325] 在感光性树脂组合物中,通过使黑色颜料的含有比例在上述范围内,可以得到遮

光性(光密度、OD值)高的感光性树脂组合物。具体而言,通过使黑色颜料的含量为45质量%以上,可以使使用本发明的感光性树脂组合物形成了厚度 $1\mu\text{m}$ 的黑色矩阵的情况下光密度达到4.0以上的值。光密度更优选为4.2以上。在遮光性高的区域,紫外线难以透过至深部,基于光聚合的交联特别是在基板与细线发生密合的部分变弱,但在使用了本发明的感光性树脂组合物的情况下,特别是在其黑色颜料的含有比例大的情况下,可以明确地确认本发明的效果。作为黑色颜料的含有比例,40~65质量%是特别有效的。通过使黑色颜料的含有比例在上述下限值以上,存在可以抑制相对于色浓度而言的膜厚变得过大的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在容易确保充分的图像形成性的倾向。

[0326] 需要说明的是,在感光性树脂组合物中,相对于(a)碱可溶性树脂每100质量份,(d)色材的含有比例通常为20质量份以上、优选为30质量份以上、更优选为40质量份以上、进一步优选为60质量份以上、更进一步优选为80质量份以上、特别优选为120质量份以上、最优选为160质量份以上,另外,通常为500质量份以下、优选为300质量份以下、更优选为280质量份以下。通过使(d)色材的含有比例在上述下限值以上,存在容易抑制未曝光部相对于显影液的溶解性的降低的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在容易获得期望的图像膜厚的倾向。

[0327] <(e)分散剂>

[0328] 本发明中,使色材微细分散、并使其分散状态稳定化对于确保品质的稳定性而言是重要的,因此优选包含(e)分散剂。

[0329] 作为分散剂,优选具有官能团的高分子分散剂,进一步,从分散稳定性方面出发,优选具有羧基;磷酸基;磺酸基;或它们的盐基团;伯氨基、仲氨基或叔氨基;季铵盐基;源自吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环的基团等官能团的高分子分散剂。其中,特别优选具有伯氨基、仲氨基或叔氨基;季铵盐基;源自吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环的基团等碱性官能团的高分子分散剂。通过使用这些具有碱性官能团的高分子分散剂,存在可使分散性良好、实现高遮光性的倾向。

[0330] 另外,作为高分子分散剂,可列举例如:氨基甲酸酯类分散剂、丙烯酸类分散剂、聚乙烯亚胺类分散剂、聚烯丙基胺类分散剂、由具有氨基的单体和大分子单体形成的分散剂、聚氧乙烯烷基醚类分散剂、聚氧乙烯二酯类分散剂、聚醚磷酸类分散剂、聚酯磷酸类分散剂、山梨糖醇酐脂肪族酯类分散剂、脂肪族改性聚酯类分散剂等。

[0331] 作为这样的分散剂的具体例,可列举:以商品名表示的EFKA(注册商标,EFKA-Chemicals B.V. (EFKA)公司制)、Disperbyk(注册商标,BYK-Chemie公司制)、Disparlon(注册商标,楠本化成株式会社制)、SOLSPERSE(注册商标,Lubrizol公司制)、KP(信越化学工业株式会社制)、Polyflow或Floren(注册商标,共荣社化学株式会社制)、Ajisper(注册商标,Ajinomoto Fine-Techno株式会社制)等。

[0332] 这些高分子分散剂可以单独使用一种,或将两种以上组合使用。

[0333] 这些分散剂中,从密合性及直线性的方面出发,特别优选(e)分散剂包含具有碱性官能团的氨基甲酸酯类高分子分散剂和/或丙烯酸类高分子分散剂。特别是,从密合性方面考虑,优选氨基甲酸酯类高分子分散剂。另外,从分散性、保存性的方面考虑,优选具有碱性官能团、且具有聚酯和/或聚醚键的高分子分散剂。

[0334] 高分子分散剂的重均分子量(M_w)通常为700以上、优选为1,000以上,另外,通常为

100,000以下、优选为50,000以下、更优选为30,000以下。通过使重均分子量(Mw)为上述上限值以下,存在即使在颜料浓度高时碱显影性也变得良好的倾向。

[0335] 作为氨基甲酸酯类及丙烯酸类高分子分散剂,可列举例如:DISPERBYK-160~167、182系列(均为氨基甲酸酯类)、DISPERBYK-2000,2001等(均为丙烯酸类)(以上均由BYK-Chemie公司制)。作为上述的具有碱性官能团、且具有聚酯和/或聚醚键的氨基甲酸酯类高分子分散剂中重均分子量为30,000以下的特别优选的高分子分散剂,可列举DISPERBYK-167、182等。

[0336] <氨基甲酸酯类高分子分散剂>

[0337] 如果要具体示例出作为氨基甲酸酯类高分子分散剂而优选的化学结构,则可列举例如:通过使多异氰酸酯化合物、分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物、以及在同一分子内具有1个活泼氢和叔氨基的化合物反应而得到的重均分子量1,000~200,000的分散树脂等。

[0338] 作为上述多异氰酸酯化合物的例子,可列举:对苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲酯二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、 ω , ω '-二异氰酸酯二甲基环己烷等脂环族二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、 α , α , α ', α '-四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等具有芳环的脂肪族二异氰酸酯、赖氨酸酯三异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基甲烷)、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯等三异氰酸酯、及它们的三聚体、加氢物、及它们的多元醇加成物等。作为多异氰酸酯,优选为有机二异氰酸酯的三聚体,最优选为甲苯二异氰酸酯的三聚体和异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体。这些化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0339] 作为异氰酸酯的三聚体的制造方法,可列举下述方法:使用适当的三聚化催化剂,例如叔胺类、膦类、烷氧化物类、金属氧化物、羧酸盐类等,使上述多异氰酸酯类发生异氰酸酯基的部分三聚化,通过添加催化剂毒物使三聚化停止之后,通过溶剂萃取、薄膜蒸馏将未反应的多异氰酸酯除去,从而得到目标的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯。

[0340] 作为同一分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物,可列举:聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃二醇等、及利用碳原子数1~25的烷基使这些化合物的单侧末端羟基发生烷氧基化而成的化合物、以及它们中的两种以上的混合物。

[0341] 作为聚醚二醇,可列举:聚醚二醇、聚醚酯二醇、及它们中的两种以上的混合物。作为聚醚二醇,可列举:使氧化烯烃经均聚或共聚而得到的聚醚二醇,例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-丙二醇、聚氧四亚甲基二醇、聚氧六亚甲基二醇、聚氧八亚甲基二醇、及它们中的两种以上的混合物。

[0342] 作为聚醚酯二醇,可列举:通过使含醚基的二醇或其它二醇的混合物与二羧酸或它们的酸酐反应、或使聚酯二醇与氧化烯烃反应而得到的聚醚酯二醇,例如聚(聚氧四亚甲基)己二酸酯等。作为聚醚二醇最优选的是聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧四亚甲基二醇、或利用碳原子数1~25的烷基使这些化合物的单侧末端羟基发生烷氧基化而成的化合物。

[0343] 作为聚酯二醇,可列举:使二羧酸(琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、苯二甲酸等)或它们的酸酐与二醇(乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,8-八亚甲基二醇、2-甲基-1,8-八亚甲基二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇、双(羟甲基)环己烷等脂环族二醇、苯二亚甲基二醇、双(羟基乙氧基)苯等芳香族二醇、N-甲基二乙醇胺等N-烷基二烷醇胺等)经缩聚而得到的聚酯二醇,例如:聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸1,6-己二醇酯、聚己二酸乙二醇/丙二醇酯等,或使用上述二醇类或碳原子数1~25的一元醇作为引发剂而得到的聚内酯二元醇或聚内酯一元醇,例如:聚己内酯二醇、聚甲基戊内酯、及它们中的两种以上的混合物。作为聚酯二醇最优先的是聚己内酯二醇或以碳原子数1~25的醇为引发剂而得到的聚己内酯单醇。

[0344] 作为聚碳酸酯二醇,可列举:聚碳酸1,6-己二醇酯、聚碳酸(3-甲基-1,5-亚戊基)酯等;作为聚烯烃二醇,可列举:聚丁二烯二醇、加氢型聚丁二烯二醇、加氢型聚异戊二烯二醇等。

[0345] 这些化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0346] 同一分子内具有1个或2个羟基的化合物的数均分子量通常为300~10,000、优选为500~6,000、进一步优选为1,000~4,000。

[0347] 对可用于本发明在同一分子内具有1个活泼氢和叔氨基的化合物进行说明。作为活泼氢、即与氧原子、氮原子或硫原子直接键合的氢原子,可列举:羟基、氨基、硫羟基等官能团中的氢原子,其中优选为氨基、特别优选为伯氨基的氢原子。

[0348] 叔氨基没有特殊限定,可列举例如具有碳原子数1~4的烷基的氨基,或杂环结构、更具体而言为咪唑环或三唑环等。

[0349] 作为这样的在同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物的示例,可列举:N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二丙基-1,3-丙二胺、N,N-二丁基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-二丙基-1,4-丁二胺、N,N-二丁基-1,4-丁二胺等。

[0350] 另外,作为叔氨基为含氮杂环结构的情况下该含氮杂环,可列举:吡唑环、咪唑环、三唑环、四唑环、吲哚环、咔唑环、吖唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并噻二唑环等含氮五元杂环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、吖啶环、异喹啉环等含氮六元杂环。这些含氮杂环中优先的是咪唑环或三唑环。

[0351] 作为这些具有咪唑环和氨基的化合物的具体示例,可列举:1-(3-氨基丙基)咪唑、组氨酸、2-氨基咪唑、1-(2-氨基乙基)咪唑等。另外,作为具有三唑环和氨基的化合物的具体示例,可列举:3-氨基-1,2,4-三唑-5-(2-氨基-5-氯苯基)-3-苯基-1H-1,2,4-三唑-4-氨基-4H-1,2,4-三唑-3,5-二醇、3-氨基-5-苯基-1H-1,3,4-三唑-5-氨基-1,4-二苯基-1,2,3-三唑、3-氨基-1-苯基-1H-2,4-三唑等。其中,优先N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、3-氨基-1,2,4-三唑。

[0352] 这些化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0353] 对于制造氨基甲酸酯类高分子分散剂时的原料的优选配合比率而言,相对于多异氰酸酯化合物100质量份,同一分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物为10~200质量份、优选为20~190质量份、进一步优选为30~180质量份,在同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物为0.2~25质量份、优选为0.3~24质量份。

[0354] 氨基甲酸酯类高分子分散剂的制造可按照制造聚氨酯树脂的公知方法进行。作为制造时的溶剂,通常可使用:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯类、苯、甲苯、二甲苯、己烷等烃类、二丙酮醇、异丙醇、仲丁醇、叔醇醇等部分醇类、二氯甲烷、氯仿等氯化物、四氢呋喃、乙醚等醚类、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜等非质子性极性溶剂等。这些溶剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0355] 上述制造时,通常可使用氨基甲酸酯化反应催化剂。作为该催化剂,可列举例如:二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二丁基锡、辛酸亚锡等锡类、乙酰丙酮铁、氯化铁等铁类、三乙胺、三亚乙基二胺等叔胺类等中的1种或2种以上。

[0356] <胺值的测定方法>

[0357] 分散剂的叔胺值以与分散剂试样中的除溶剂以外的固体成分每1g对应的碱量成当量的KOH的质量来表示,可通过以下方法进行测定。

[0358] 在100mL的烧杯中精确称量分散剂试样0.5~1.5g,用50mL的乙酸进行溶解。使用具备pH电极的自动滴定装置,将该溶液利用0.1mol/L的 HClO_4 (高氯酸)乙酸溶液进行中和滴定。以滴定pH曲线的拐点为滴定终点,根据下式求出胺值。

$$[\text{胺值}] [\text{mgKOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$$

[0360] [其中,W:表示分散剂试样称取量[g]、V:表示在滴定终点时的滴定量[mL]、S:表示分散剂试样的固体成分浓度[质量%]。]

[0361] 在同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物的导入量以反应后的胺值计优选控制在1~100mgKOH/g的范围,更优选为5~95mgKOH/g的范围。胺值是利用酸对碱性氨基进行中和滴定、以KOH的mg数表示的与酸值对应的值。通过使胺值在上述下限值以上,存在分散能力变得良好的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在显影性变得良好的倾向。

[0362] 需要说明的是,在以上的反应中在高分子分散剂中残存异氰酸酯基的情况下,如果进一步用醇、氨基化合物来破坏异氰酸酯基则可使产物的经时稳定性提高,因此优选。

[0363] 氨基甲酸酯类高分子分散剂的重均分子量(M_w)通常为1,000~200,000、优选为2,000~100,000、更优选为3,000~50,000的范围。氨基甲酸酯类高分子分散剂的重均分子量(M_w)特别优选为30,000以下。通过使重均分子量(M_w)在上述下限值以上,存在分散性及分散稳定性变得良好的倾向,通过在上述上限值以下,存在溶解性变得良好、分散性也变得良好的倾向。分子量为30,000以下时,存在特别是在颜料浓度高的情况下碱显影性也变得良好的倾向。作为这样的特别优选的市售的氨基甲酸酯分散剂的例子,可列举DISPERBYK-167、182(BYK-Chemie公司)等。

[0364] 在感光性树脂组合物的全部固体成分中,(e)分散剂的含有比例通常为50质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下、特别优选为10质量%以下,通常为1质量%以上、优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为7质量%以上。另外,相对于(d)色材100质量份,分散剂的含有比例通常为5质量份

以上、优选为10质量份以上,通常为200质量份以下、优选为80质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为30质量份以下、特别优选为20质量份以下。通过使分散剂的含有比例在上述下限值以上,存在容易确保充分的分散性的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在容易在不减少其它成分的比例的情况下使色浓度、灵敏度、成膜性等变得充分的倾向。

[0365] 特别是,作为分散剂,优选将高分子分散剂和颜料衍生物(分散助剂)组合使用,在该情况下,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,颜料衍生物的含有比例通常为0.1质量%以上、优选为0.5质量%以上,且通常为10质量%以下、优选为5质量%以下、更优选为2质量%以下。

[0366] <硫醇类>

[0367] 为了实现高灵敏度化、提高相对于基板的密合性,本发明的感光性树脂组合物中优选含有硫醇类。作为硫醇类的种类,可列举:己二硫醇、癸二硫醇、1,4-二甲基巯基苯、二巯基丙酸丁二醇酯、二巯基乙酸丁二醇酯、二巯基乙酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、二巯基丙酸丁二醇酯、三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、三巯基丙酸三羟基乙酯、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丙二醇双(3-巯基丁酸酯)(简称为PGMB)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷;(商品名;Karenz MT BD1、昭和电工(株)制)、丁二醇三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯);(商品名;Karenz MT PE1、昭和电工(株)制)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)(简称为TPMB)、三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)(简称为TPMIB)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮;(商品名;Karenz MT NR1、昭和电工(株)制)等,这些硫醇类可使用各种中的单独1种、或将2种以上混合使用。优选上述PGMB、TPMB、TPMIB、Karenz MT BD1、Karenz MT PE1、Karenz MT NR1等多官能硫醇,其中进一步优选为Karenz MT BD1、Karenz MT PE1、Karenz MT NR1,特别优选为Karenz MT PE1。

[0368] 使用硫醇化合物的情况下,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,硫醇化合物的含有比例通常为0.1质量%以上、优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,通常为10质量%以下、优选为5质量%以下。通过使硫醇化合物的含有比例在上述下限值以上,存在能够抑制灵敏度降低的倾向,通过在上述上限值以下,存在容易使保存稳定性变得良好的倾向。

[0369] <溶剂>

[0370] 本发明的感光性树脂组合物通常以(a)碱可溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂、(d)色材及根据需要而使用的各种材料溶解或分散于有机溶剂中的状态使用。

[0371] 作为有机溶剂,优选选择沸点(压力1013.25[hPa]条件下,以下,关于沸点全部相同)在100~300℃范围的有机溶剂,更优选为具有120~280℃的沸点的溶剂。

[0372] 作为这样的有机溶剂,可列举例如以下所述的有机溶剂。

[0373] 乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丁基醚、丙二醇叔丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单正丁基醚、甲氧基甲基戊醇、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三丙二醇甲基醚这样的

二醇单烷基醚类；

[0374] 乙二醇二甲基醚、乙二醇乙醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇二丙基醚、二乙二醇二丁基醚、二丙二醇二甲基醚这样的二醇二烷基醚类；

[0375] 乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲氧基戊酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯这样的二醇烷基醚乙酸酯类；

[0376] 乙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类；

[0377] 环己醇乙酸酯等烷基乙酸酯类；

[0378] 戊醚、乙醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、乙基异丁基醚、二己基醚这样的醚类；

[0379] 丙酮、甲乙酮、甲基戊基酮、甲基异丙基酮、甲基异戊基酮、二异丙基酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基壬基酮、甲氧基甲基戊酮这样的酮类；

[0380] 乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、甲氧基甲基戊醇、甘油、苄醇这样的一元或多元醇类；

[0381] 正戊烷、正辛烷、二异丁烯、正己烷、己烯、异戊二烯、二戊烯、十二烷这样的脂肪族烃类；

[0382] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、联二环己烷这样的脂环式烃类；

[0383] 苯、甲苯、二甲苯、异丙苯这样的芳香族烃类；

[0384] 甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、异丁酸甲酯、乙二醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸甲酯、癸酸乙酯、硬脂酸丁酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯这样的链状或环状酯类；

[0385] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸这样的烷氧基羧酸类；

[0386] 氯丁烷、氯戊烷这样的卤代烃类；

[0387] 甲氧基甲基戊酮这样的醚酮类；

[0388] 乙腈、苄腈这样的腈类等。

[0389] 作为符合上述的市售的溶剂，可列举：矿物油精（Mineral spirit）、Varsol#2、Apco#18solvent、Apco thinner、Socal solvent No.1及No.2、Solvesso#150、Shell TS28solvent、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂（“溶纤剂（cellosolve）”为注册商标，下同）、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇二甲醚（diglyme）（均为商品名）等。

[0390] 这些有机溶剂可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。

[0391] 利用光刻法形成滤色片的像素或黑色矩阵的情况下，作为有机溶剂，优选选择沸点在100~250°C范围的有机溶剂。更优选具有120~230°C的沸点的有机溶剂。

[0392] 上述有机溶剂中，从涂布性、表面张力等的平衡良好、组合物中的构成成分的溶解

度较高的方面出发,优选二醇烷基醚乙酸酯类。

[0393] 另外,二醇烷基醚乙酸酯类可以单独使用,也可以与其它有机溶剂组合使用。作为可以组合使用的其它有机溶剂,特别优选的是二醇单烷基醚类。其中,特别是从组合物中的构成成分的溶解性考虑,优选丙二醇单甲醚。需要说明的是,二醇单烷基醚类的极性高,如果其添加量过多,则存在颜料容易发生凝聚、后续得到的感光性树脂组合物的粘度升高等保存稳定性下降的倾向,因此,溶剂中的二醇单烷基醚类的比例优选为5质量%~30质量%,更优选为5质量%~20质量%。

[0394] 另外,还优选组合使用具有200℃以上沸点的有机溶剂(以下也称为“高沸点溶剂”)。通过组合使用这样的高沸点溶剂,虽然会导致感光性树脂组合物不易干燥,但具有防止由于急剧干燥而破坏组合物中颜料的均匀分散状态的效果。即,具有例如防止在狭缝喷嘴前端因色材等的析出、凝固而产生异物缺陷的效果。从这样的效果显著的方面出发,在上述各种溶剂中,特别优选二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、及二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、三乙酸甘油酯、1,6-己二醇二乙酸酯。

[0395] 有机溶剂中的高沸点溶剂的含有比例优选为0质量%~50质量%,更优选为0.5质量%~40质量%,特别优选为1质量%~30质量%。通过使高沸点溶剂的含有比例在上述下限值以上,存在可避免例如在狭缝喷嘴前端因色材等析出、凝固而引起异物缺陷的倾向,另外,通过在上述上限值以下,存在可避免组合物的干燥速度变慢而导致减压干燥工艺的生产节拍不良、预烘烤的销孔痕迹这样的问题的倾向。

[0396] 本发明的在感光性树脂组合物中,有机溶剂的含有比例没有特殊限定,但从涂布容易性、粘度稳定性的观点出发,感光性树脂组合物中的全部固体成分量优选为5质量%以上、更优选为8质量%以上、进一步优选为10质量%以上、特别优选为12质量%以上,另外,优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为25质量%以下、特别优选为20质量%以下。

[0397] <感光性树脂组合物的其它配合成分>

[0398] 本发明的感光性树脂组合物中除了上述成分以外,可以适当配合密合提高剂、涂布性提高剂、颜料衍生物、显影改良剂、紫外线吸收剂、抗氧剂等。

[0399] <密合提高剂>

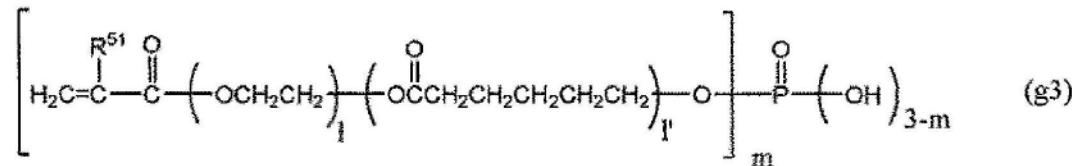
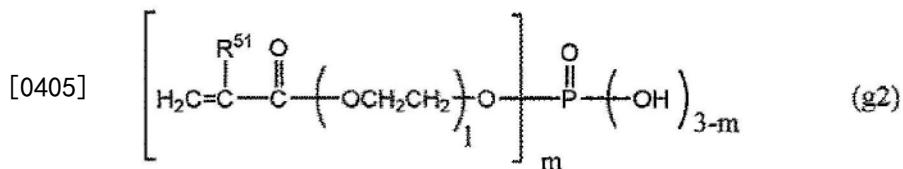
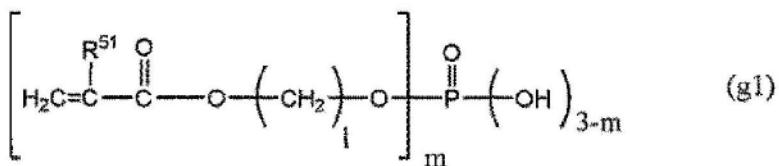
[0400] 为了改善与基板的密合性,也可以含有密合提高剂,可列举例如硅烷偶联剂、钛偶联剂等,特别优选硅烷偶联剂。

[0401] 作为这样的硅烷偶联剂,可列举例如:KBM-402、KBM-403、KBM-502、KBM-5103、KBE-9007、X-12-1048、X12-1050(信越有机硅株式会社制)、Z-6040、Z-6043、Z-6062(TORAY DOW CORNING公司制)等。需要说明的是,硅烷偶联剂可以使用一种,也可以以任意组合及比率组合使用两种以上。

[0402] 进一步,也可以使本发明的感光性树脂组合物含有硅烷偶联剂以外的密合提高剂,可列举例如:磷酸类密合提高剂、其它密合提高剂等。

[0403] 作为磷酸类密合提高剂,优选含(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类,其中优选为下述通式(g1)、(g2)、(g3)所示的磷酸类密合提高剂。

[0404] [化学式21]



[0406] 上述通式 (g1)、(g2)、(g3) 中, R^{51} 各自独立地表示氢原子或甲基, 1 及 $1'$ 各自独立地为 $1 \sim 10$ 的整数, m 各自独立地为 1 、 2 或 3 。

[0407] 作为其它密合提高剂, 可列举 TEGO^{*}Add Bond LTH (Evonik 公司制) 等。这些含磷酸基化合物、其它密合剂均既可以单独使用一种, 也可以组合使用两种以上。

[0408] 感光性树脂组合物中的密合提高剂的含有比例没有特殊限定, 优选在全部固体成分中为 0.1 质量% 以上、更优选为 0.3 质量% 以上、进一步优选为 0.5 质量% 以上、特别优选为 1 质量% 以上, 另外, 优选为 25 质量% 以下、更优选为 20 质量% 以下、进一步优选为 10 质量% 以下、特别优选为 8 质量% 以下、最优选为 6 质量% 以下。通过在上述下限值以上, 存在能够使得与基板的密合性变得良好的倾向, 另外, 通过在上述上限值以下, 存在能够抑制碱显影时的残渣的倾向。

[0409] <涂布性提高剂>

[0410] 为了提高涂布性, 也可以使本发明的感光性树脂组合物中含有作为涂布性提高剂的表面活性剂。作为表面活性剂, 可列举例如: 阴离子型、阳离子型、非离子型及两性表面活性剂等各种表面活性剂。其中, 从对各种特性带来不良影响的可能性低的方面考虑, 优选使用非离子型表面活性剂, 其中, 从涂布性方面出发, 氟类或硅类的表面活性剂是有效的。

[0411] 作为这样的表面活性剂, 可列举例如: TSF4460 (Momentive Performance Materials 公司制)、DFX-18 (NEOS 公司制)、BYK-300、BYK-325、BYK-330 (BYK-Chemie 公司制)、KP340 (信越有机硅株式会社制)、F-470、F-475、F-478、F-554、F-559 (DIC 公司制)、SH7PA (TORAY DOW CORNING 公司制)、DS-401 (大金株式会社制)、L-77 (日本尤尼卡株式会社制) 及 FC4430 (3M Japan 公司制) 等。需要说明的是, 表面活性剂可以使用一种, 也可以任意组合及比率组合使用两种以上。

[0412] 感光性树脂组合物中的表面活性剂的含有比例没有特殊限定, 优选在全部固体成分中为 0.01 质量% 以上、更优选为 0.05 质量% 以上、进一步优选为 0.10 质量% 以上, 另外, 优选为 1.0 质量% 以下、更优选为 0.7 质量% 以下、进一步优选为 0.5 质量% 以下、特别优选为 0.3 质量% 以下。通过使表面活性剂的含有比例在上述下限值以上, 存在抗蚀剂涂布均匀性变得良好的倾向, 另外, 通过在上述上限值以下, 存在抗蚀剂灵敏度下降的倾向。

[0413] <颜料衍生物>

[0414] 为了提高分散性、保存性,也可以使本发明的感光性树脂组合物中含有颜料衍生物。作为颜料衍生物,可列举:偶氮类、酞菁类、喹吖酮类、苯并咪唑酮类、喹噁酮类、异吲哚啉酮类、二噁嗪类、蒽酮类、阴丹士林类、二萘嵌苯类、茈酮类、二酮吡咯并吡咯类、二噁嗪类等的衍生物,其中优选为酞菁类、喹吖酮类。

[0415] 作为颜料衍生物的取代基,可列举:磺酸基、磺酰胺基及其季盐、苯二甲酰亚胺甲基、二烷基氨基烷基、羟基、羧基、酰胺基等,这些基团可直接或经由烷基、芳基、杂环基等键合在颜料骨架上,优选为磺酸基。另外,也可以在一个颜料骨架上取代有这些取代基中的多个。作为颜料衍生物的具体例,可列举:酞菁的磺酸衍生物、喹吖酮的磺酸衍生物、蒽醌的磺酸衍生物、喹吖酮的磺酸衍生物、二酮吡咯并吡咯的磺酸衍生物、二噁嗪的磺酸衍生物等。这些颜料衍生物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0416] <感光性树脂组合物的制造方法>

[0417] 本发明的感光性树脂组合物(以下也称为“抗蚀剂”)可按照常规方法制造。

[0418] 通常,对于(d)色材,优选预先使用涂料振荡器、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、气流磨、均化器等进行分散处理。通过分散处理,(d)色材会发生微粒化,因此抗蚀剂的涂布特性提高。另外,使用黑色色材作为(d)色材的情况下,有助于提高遮光能力。

[0419] 分散处理通常优选以组合使用了(d)色材、溶剂、及根据需要的(e)分散剂、(a)碱可溶性树脂的部分或全部的体系进行(以下,也将用于分散处理的混合物、以及经该处理而得到的组合物称为“油墨”或“颜料分散液”)。特别是在使用高分子分散剂作为分散剂时,可抑制所得油墨及抗蚀剂的经时的增稠(分散稳定性优异),因此优选。

[0420] 需要说明的是,在对含有要配合至感光性树脂组合物的全部成分的液体进行分散处理的情况下,由于分散处理时产生的放热,可能会导致高反应性的成分发生变性。因此,优选以包含高分子分散剂的体系进行分散处理。

[0421] 在利用砂磨机使(d)色材分散的情况下,优选使用0.1~8mm左右直径的玻璃珠或氧化锆珠。就分散处理条件而言,温度通常为0℃~100℃、优选为室温~80℃的范围。就分散时间而言,根据液体的组成及分散处理装置的尺寸等不同而存在不同的适宜时间,因此要进行适当调节。分散的大致标准为:控制油墨的光泽、使得抗蚀剂的20度镜面光泽度(JIS Z8741)达到100~200的范围。抗蚀剂的光泽度在上述下限值以上的情况下,存在分散处理变得充分,残留粗糙的颜料(色材)粒子的情况少,显影性、密合性、分辨率等变得充分的倾向。另外,光泽值在上述上限值以下的情况下,存在可避免颜料破碎而产生大量超微粒子、反而损害分散稳定性的情况的倾向。

[0422] 接着,将通过上述分散处理得到的油墨和抗蚀剂中所包含的上述其它成分混合,制成均匀的溶液。在抗蚀剂的制造工序中,由于很多情况下会有微细的尘埃混入到液体中,因此对于所得抗蚀剂,优选利用过滤器等进行过滤处理。

[0423] [固化物]

[0424] 通过使本发明的感光性树脂组合物固化,可得到固化物。将感光性树脂组合物固化而成的固化物可优选作为像素、黑色矩阵、着色间隔件等构成滤色片的构件使用。

[0425] [黑色矩阵]

[0426] 以下,针对使用了本发明的感光性树脂组合物的黑色矩阵,按照其制造方法进行

说明。

[0427] (1) 支撑体

[0428] 作为用于形成黑色矩阵的支撑体,只要具有适度的强度即可,对其材质没有特别限定。主要可使用透明基板,而作为材质,可列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂、聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃类树脂、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜等热塑性树脂制片、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚(甲基)丙烯酸类树脂等热固性树脂片、或各种玻璃等。其中,从耐热性的观点出发,优选为玻璃、耐热性树脂。另外,也有在基板表面成膜ITO、IZO等的透明电极的情况。除了透明基板以外,也可以形成在TFT阵列上。

[0429] 为了改良粘接性等表面物性,也可以根据需要对支撑体进行电晕放电处理、臭氧处理、大气压等离子体处理、硅烷偶联剂、或氨基甲酸酯类树脂等各种树脂的薄膜形成处理等。

[0430] 透明基板的厚度通常在0.05~10mm、优选在0.1~7mm的范围。另外,在进行各种树脂的薄膜形成处理的情况下,其膜厚通常为0.01~10μm、优选为0.05~5μm的范围。

[0431] (2) 黑色矩阵

[0432] 为了利用上述本发明的感光性树脂组合物形成本发明的黑色矩阵,可通过在透明基板上涂布本发明的感光性树脂组合物并进行干燥,然后在涂膜上放置光掩模,隔着该光掩模进行图像曝光、显影,并根据需要进行热固化或光固化而形成黑色矩阵。

[0433] (3) 黑色矩阵的形成

[0434] (3-1) 感光性树脂组合物的涂布

[0435] 黑色矩阵用感光性树脂组合物在透明基板上的涂布可通过旋涂法、线棒(Wire bar)法、流涂法、模涂法、辊涂法或喷涂法等来进行。其中,采用模涂法,可大幅削减涂布液使用量,并且完全没有利用旋涂法进行时附着的雾翳等的影响,可抑制异物产生等,从综合的观点来看是优选的。

[0436] 涂膜的厚度以干燥后的膜厚计,通常优选在0.2~10μm的范围,更优选的是0.5~6μm的范围、进一步优选的是1~4μm的范围。通过在上述上限值以下,存在图案显影变得容易、液晶单元化工序中的间隙调整也变得容易的倾向。另外,通过在上述下限值以上,存在容易显现出期望的颜色的倾向。

[0437] (3-2) 涂膜的干燥

[0438] 在基板上涂布感光性树脂组合物后的涂膜的干燥优选通过使用了热板、IR烘箱或对流烘箱的干燥法来进行。干燥的条件可以根据上述溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等适当选择。干燥时间根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等,通常在40~200℃的温度、15秒钟~5分钟的范围内选择,优选在50~130℃的温度、30秒钟~3分钟的范围内选择。

[0439] 干燥温度越高,越可提高涂膜相对于透明基板的粘接性,但如果干燥温度过高,则有时碱可溶性树脂会发生分解而引发热聚合,进而发生显影不良。需要说明的是,该涂膜的干燥工序也可以是不提高温度而在减压室内进行干燥的减压干燥法。

[0440] (3-3) 曝光

[0441] 图像曝光是在感光性树脂组合物的涂膜上叠合负型的掩模图案,并隔着该掩模图案照射从紫外区到可见光区的波长的光来进行。此时,为了防止由氧引起的光聚合性层的

灵敏度的降低,也可以根据需要而在光聚合性的涂膜上形成聚乙烯醇层等氧阻隔层后进行曝光。上述的图像曝光中使用的光源没有特别限定。作为光源,可列举例如:氙灯、卤素灯、钨灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、中压水银灯、低压水银灯、碳弧等灯光源等。照射并使用特定波长的光的情况下,也可以使用光学滤波器。

[0442] (3-4) 显影

[0443] 本发明的黑色矩阵可以如下地制作:利用上述光源对由感光性树脂组合物形成的涂膜进行图像曝光,然后使用有机溶剂、或者包含表面活性剂和碱性化合物的水溶液进行显影,由此在基板上形成图像。该水溶液可以进一步包含有机溶剂、缓冲剂、络合剂、染料或颜料。

[0444] 作为碱性化合物,可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、氢氧化铵等无机碱性化合物、单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺、单甲基胺、二甲基胺或三甲基胺、单乙基胺、二乙基胺或三乙基胺、单异丙基胺或二异丙基胺、正丁基胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺或三异丙醇胺、乙烯亚胺、乙烯二亚胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、胆碱等有机碱性化合物。这些碱性化合物也可以是两种以上的混合物。

[0445] 作为表面活性剂,可列举例如:聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、山梨糖醇酐基酯类、单甘油酯烷基酯类等非离子型表面活性剂、烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基硫酸盐类、烷基磺酸盐类、磺基琥珀酸酯盐类等阴离子型表面活性剂、烷基甜菜碱类、氨基酸类等两性表面活性剂。

[0446] 作为有机溶剂,可列举例如:异丙醇、苯醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、二丙酮醇等。有机溶剂可以单独使用,另外也可以与水溶液组合使用。

[0447] 显影处理的条件没有特别限制,通常可以使显影温度在10~50℃的范围、优选在15~45℃、特别优选在20~40℃,显影方法可以采用浸渍显影法、喷雾显影法、磁刷显影法、超声波显影法等中的任意方法。

[0448] (3-5) 热固化处理

[0449] 对于显影后的基板,实施热固化处理或光固化处理,优选实施热固化处理。此时的热固化处理条件可以在温度100~280℃的范围、优选150~250℃的范围内选择,时间可以在5~60分钟的范围内选择。

[0450] 如上所述地形成的黑色矩阵的高度通常为0.5~5μm、优选为0.8~4μm。

[0451] 进一步,每1μm厚度对应的光密度(OD)为3.0以上、优选为3.5以上、更优选为3.8以上、特别优选为4.0以上、最优选为4.2以上。

[0452] [其它滤色片图像的形成]

[0453] 在设置有黑色矩阵的透明基板上,利用与上述(3-1)~(3-5)相同的工艺涂布含有红色、绿色、蓝色中的一种颜色的色材的感光性树脂组合物并进行干燥之后,在涂膜上叠合光掩模,隔着该光掩模进行图像曝光、显影,并根据需要进行热固化或光固化,由此形成像素图像,从而制作着色层。针对红色、绿色、蓝色这三种颜色的感光性树脂组合物分别进行该操作,由此可形成滤色片图像。它们的顺序并不受到上述的限定。

[0454] [着色间隔件]

[0455] 本发明的感光性树脂组合物除了能够用作黑色矩阵以外,还可以用作着色间隔件

用的抗蚀剂。将间隔件用于TFT型LCD的情况下,在入射到TFT上的光的作用下,有时作为开关元件的TFT会发生误动作,着色间隔件正是用来防止该情况而使用的,例如,在日本特开平8-234212号公报中记载了使间隔件为遮光性。对于着色间隔件,除了使用着色间隔件用的掩模以外,可以利用与前述的黑色矩阵同样的方法形成。

[0456] (3-6) 透明电极的形成

[0457] 滤色片可以在保持原有状态下在图像上形成ITO等透明电极,并用作彩色显示器、液晶显示装置等的部件的一部分,但为了提高表面平滑性、耐久性,也可以根据需要而在图像上设置聚酰胺、聚酰亚胺等顶涂层。另外,也有一部分在平面取向型驱动方式(IPS模式)等用途中不形成透明电极。

[0458] [图像显示装置]

[0459] 本发明的图像显示装置具有使本发明的感光性树脂组合物固化而成的固化物。作为图像显示装置,只要是显示图像、映像的装置则不受到特殊限定,可列举后述的液晶显示装置、有机EL显示器等。

[0460] [液晶显示装置]

[0461] 本发明的液晶显示装置是具有上述本发明的黑色矩阵、滤色片像素、着色间隔件等固化物的显示装置,彩色像素、黑色矩阵的形成顺序、形成位置等并不受到特殊限定。

[0462] 液晶显示装置通常如下地制成:在滤色片上形成取向膜,将间隔件散布在该取向膜上,然后与对置基板贴合而形成液晶单元,在形成的液晶单元中注入液晶,与对置电极连线而完成液晶显示装置。作为取向膜,优选聚酰亚胺等的树脂膜。取向膜的形成通常可采用凹版印刷法和/或柔版印刷法,取向膜的厚度可以为数10nm。通过热烧制进行取向膜的固化处理之后,通过紫外线的照射、基于摩擦布的处理而进行表面处理,从而加工成可调整液晶的偏斜的表面状态。

[0463] 作为间隔件,可使用适合于与对置基板之间的间隙(缝隙)的大小的间隔件,通常优选为2~8μm的间隔件。也可以在滤色器基板上通过光刻法而形成透明树脂膜的感光间隔件(PS),并有效利用该感光间隔件(PS)来代替间隔件。作为对置基板,通常可使用阵列基板,特别优选TFT(薄膜晶体管)基板。

[0464] 与对置基板的贴合的间隙根据液晶显示装置的用途而异,但通常在2~8μm的范围内选择。在与对置基板贴合之后,对于液晶注入口以外的部分,利用环氧树脂等密封材料进行密封。对于密封材料,通过UV照射和/或加热使其固化,从而将液晶单元周边密封。

[0465] 对于周边经过了密封的液晶单元,在切割成面板单元之后,使真空室内减压,将上述液晶注入口浸渍于液晶中,然后将真空室内释放压力,由此将液晶注入到液晶单元内。液晶单元内的减压度通常为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ Pa,优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa。另外,减压时优选对液晶单元进行加温,加温温度通常为30~100°C、更优选为50~90°C。减压时的加温保持通常设为10~60分钟的范围,然后浸渍于液晶中。对于注入了液晶的液晶单元,通过使UV固化树脂固化而将液晶注入口密封,由此完成液晶显示装置(面板)。

[0466] 液晶的种类没有特别限制,可以是芳香族类、脂肪族类、多环状化合物等以往公知的液晶,可以为溶致液晶、热致液晶等中的任意类型。在热致液晶中,已知有向列型液晶、近晶型液晶及胆甾型液晶等,可以是其中的任意类型。

[0467] [有机EL显示器]

[0468] 本发明的有机EL显示器是使用本发明的滤色片而制作的。

[0469] 使用本发明的滤色片制作有机EL显示器的情况下,如图1所示那样,首先制作在透明支持基板10上形成由感光性树脂组合物形成的图案(即,像素20、以及设置于相邻像素20之间的树脂黑色矩阵(未图示))而成的滤色片,在该滤色片上隔着有机保护层30及无机氧化膜40而叠层有机发光体500,由此可以制作有机EL元件100。需要说明的是,像素20及树脂黑色矩阵中的至少一个是使用本发明的感光性树脂组合物而制作的。作为有机发光体500的叠层方法,可列举:在滤色片上面逐步形成透明阳极50、空穴注入层51、空穴传输层52、发光层53、电子注入层54、及阴极55的方法,或使形成于另一基板上的有机发光体500贴合在无机氧化膜40上的方法等。可以使用这样制作的有机EL元件100、采用例如《有机EL显示器》(Ohmsha,Ltd.、2004年8月20日发行、时任静士、安达千波矢、村田英幸著)中记载的方法等而制作有机EL显示器。

[0470] 需要说明的是,本发明的滤色片可适用于被动驱动方式的有机EL显示器,也可适用于主动驱动方式的有机EL显示器。

[0471] 实施例

[0472] 以下,结合合成例、实施例及比较例对本发明进行更为具体的说明,但在不超出本发明的要点的范围内,并不限定于以下实施例。

[0473] <炭黑油墨的制备>

[0474] 按照以下的组成及方法调配颜料、分散剂、分散助剂(颜料衍生物)、溶剂,制备了炭黑油墨。

[0475] 具体而言,首先调配颜料、分散剂、分散助剂的固体成分和溶剂至达到以下的量比。

[0476] • 颜料:RAVEN1060U(Birror公司制、炭黑);52.00质量份

[0477] • 分散剂:DISPERBYK-167(BYK-Chemie公司制、碱性氨基甲酸酯分散剂);7.30质量份(固体成分换算)

[0478] • 分散助剂(颜料衍生物):S12000(Lubrizol公司制、具有酸性基团的酞菁类颜料衍生物);1.03质量份

[0479] • 溶剂:丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA);112.04质量份

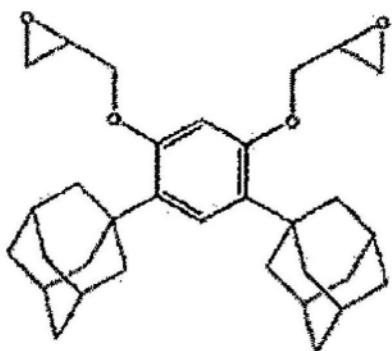
[0480] 对这些成分进行充分搅拌、混合,得到了分散液。

[0481] 接着,利用涂料振荡器在25~45℃的范围内进行了6小时分散处理。作为珠,使用了直径0.5mm的氧化锆珠,以相对于分散液60质量份为180质量份的比例加入了珠。分散结束后,利用过滤器将珠和分散液分离,制备了固体成分35质量%的炭黑油墨。

[0482] <合成例1:碱可溶性树脂(1)的合成>

[0483] [化学式22]

[0484]



[0485] 将上述化学结构的环氧化合物(环氧当量264)50g、丙烯酸13.65g、乙酸3-甲氧基丁酯60.5g、三苯基膦0.936g、及对甲氧基苯酚0.032g加入到安装有温度计、搅拌器、冷凝管的烧瓶中,进行搅拌的同时使其于90℃反应至酸值达到5mgKOH/g以下。反应需要12小时,得到了环氧丙烯酸酯溶液。

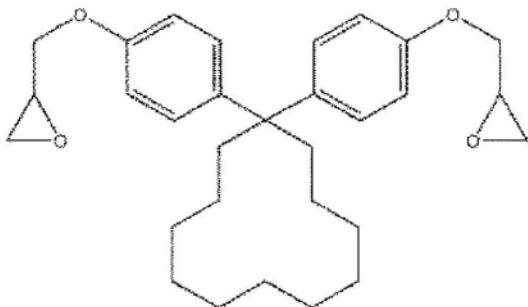
[0486] 将所得环氧丙烯酸酯溶液25质量份及三羟甲基丙烷(TMP)0.76质量份、联苯四羧酸二酐(BPDA)3.3质量份、四氢邻苯二甲酸酐(THPA)3.5质量份加入到安装有温度计、搅拌器、冷凝管的烧瓶中,进行搅拌的同时使其缓慢升温至105℃而进行反应。

[0487] 当树脂溶液达到透明时,利用乙酸3-甲氧基丁酯(MBA)进行稀释,将固体成分调整至50质量%,得到了酸值115mgKOH/g、利用GPC测定的换算为聚苯乙烯的重均分子量(M_w)为2,600的碱可溶性树脂(1)。

[0488] <合成例2:碱可溶性树脂(2)的合成>

[0489] [化学式23]

[0490]

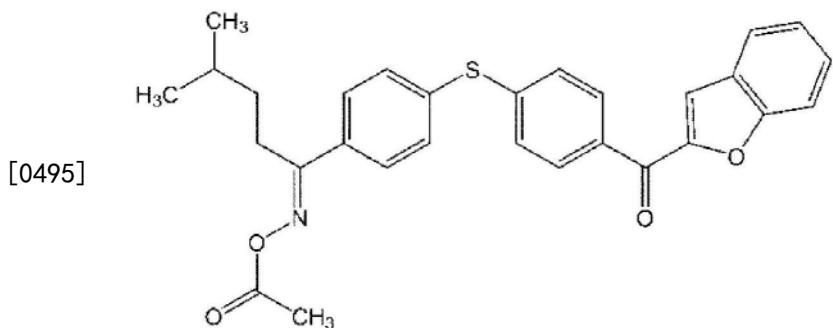


[0491] 将上述化学结构的环氧化合物(环氧当量240)7.3g、丙烯酸2.2g、丙二醇单甲基醚乙酸酯6.4g、四乙基氯化铵0.18g、及对甲氧基苯酚0.007g加入到安装有温度计、搅拌器、冷凝管的烧瓶中,进行搅拌的同时使其于100℃反应至酸值达到5mgKOH/g以下。反应需要9小时,得到了环氧丙烯酸酯溶液。

[0492] 将所得环氧丙烯酸酯溶液16质量份、三羟甲基丙烷(TMP)0.4质量份、联苯四羧酸二酐(BPDA)3.5质量份、四氢邻苯二甲酸酐(THPA)0.06质量份、及丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)14质量份加入到安装有温度计、搅拌器、冷凝管的烧瓶中,进行搅拌的同时使其缓慢升温至105℃而进行反应,得到了固体成分40质量%、酸值100mgKOH/g、利用GPC测定的换算为聚苯乙烯的重均分子量(M_w)为10,400的碱可溶性树脂(2)。

[0493] <光聚合引发剂(1)>

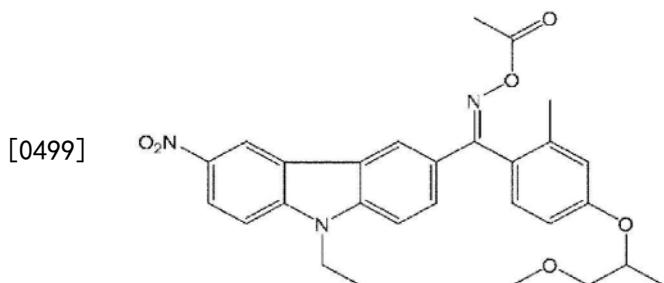
[0494] [化学式24]



[0496] 使用了利用国际公开第2015/036910号中记载的方法合成的上述化学结构的光聚合引发剂(1)。将所得光聚合引发剂(1)溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)而制备0.01质量%溶液，并使用分光光度计U-3900H(Hitachi High-Tech Science株式会社制)测定了吸收光谱，结果，在波长320nm～400nm范围内的极大吸收波长为331nm。

[0497] <光聚合引发剂(2)>

[0498] [化学式25]

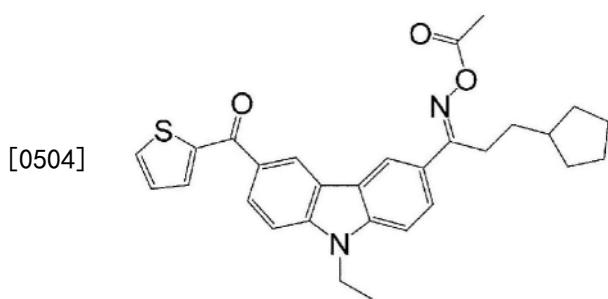


[0500] 使用了利用国际公开第2008/078678号中记载的方法合成的上述化学结构的光聚合引发剂(2)。利用与光聚合引发剂(1)同样的方法测定了吸收光谱，结果，极大吸收波长为368nm。

[0501] <光聚合引发剂(3)>

[0502] 作为光聚合引发剂(3)，使用了常州强力电子新材料公司制TR-PBG-314(具有以下化学结构的化合物)。

[0503] [化学式26]

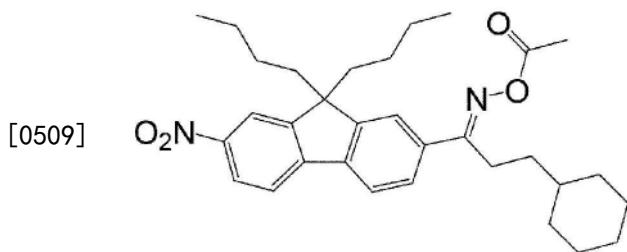


[0505] 利用与光聚合引发剂(1)同样的方法测定了吸收光谱，结果，极大吸收波长为339nm。

[0506] <光聚合引发剂(4)>

[0507] 作为光聚合引发剂(4)，使用了常州强力电子新材料公司制TR-PBG-358(具有以下化学结构的化合物)。

[0508] [化学式27]

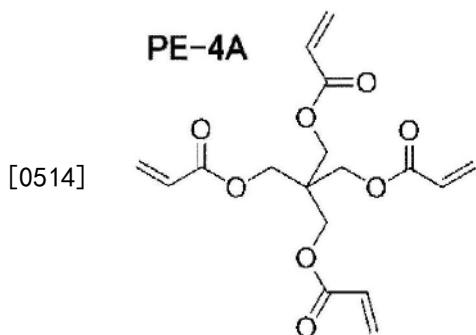


[0510] 利用与光聚合引发剂(1)同样的方法测定了吸收光谱,结果,极大吸收波长为344nm。

[0511] <光聚合性单体>

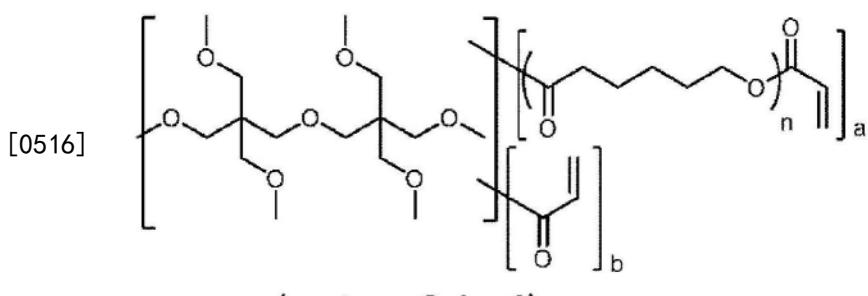
[0512] 作为光聚合性单体,准备了共荣社化学株式会社制的LIGHT ACRYLATE PE-4A、日本化药制的KAYARAD DPCA-20。

[0513] [化学式28]



[0515] [化学式29]

DPCA-20

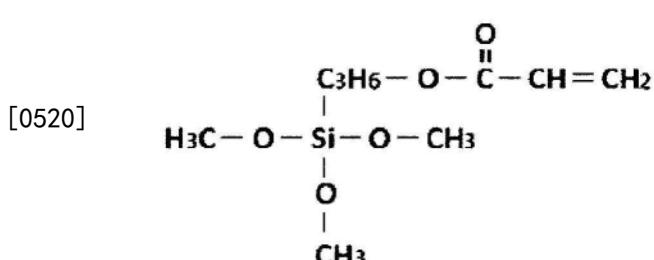


[0517] <密合提高剂>

[0518] 作为密合提高剂,准备了作为硅烷偶联剂的信越化学工业株式会社制KBM-5103、及作为磷酸类密合提高剂的日本化药株式会社制KAYAMER PM-21。

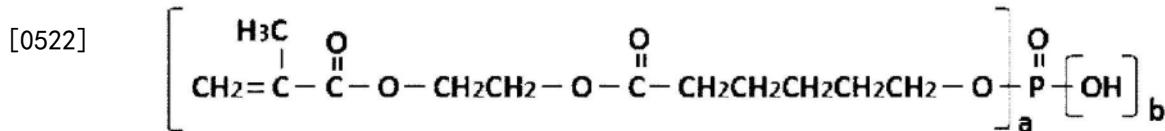
[0519] [化学式30]

KBM-5103



[0521] [化学式31]

PM-21



[0523] a的平均值≈1.5,b的平均值≈1.5

[0524] <涂布性提高剂>

[0525] 作为涂布性提高剂,准备了作为表面活性剂的DIC公司制Megafac F-554(含有含氟基团/亲油性基团的低聚物、非离子型表面活性剂)。

[0526] <实施例1>

[0527] (黑色抗蚀剂1的制备)

[0528] 使用在上述<炭黑油墨的制备>中制备的炭黑油墨,以达到表1中记载的比例的方式加入各成分,利用搅拌器进行搅拌、溶解,制备了黑色抗蚀剂1。黑色抗蚀剂1中的全部固体成分为15质量%。

[0529] [表1]

黑色抗蚀剂构成成分的分类		内容物	黑色抗蚀剂1	
			全部成分 (质量%)	固体成分 (质量%)
源自油墨的 固体成分	颜料(色材)	RAVEN1060U	7.80	52.00
	分散剂	BYK167	1.10	7.30
	分散助剂	S12000	0.15	1.03
其它固体成分	碱可溶性树脂	碱可溶性树脂(1)	3.36	22.42
		碱可溶性树脂(2)	0.37	2.49
	光聚合性单体	PE-4A	0.53	3.56
		DPCA-20	0.60	4.00
	光聚合引发剂	光聚合引发剂(1)	0.51	3.38
		光聚合引发剂(2)	0.17	1.13
	密合提高剂	KBM-5103	0.30	2.00
		PM-21	0.08	0.50
	涂布性提高剂	Megafac F-554	0.03	0.20
溶剂	PGMEA		40.80	
	MBA		42.50	
	EDGAC		1.70	
合计			100.00	100.00

[0531] 需要说明的是,表1中的溶剂的简称的含义如下所述。

[0532] PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯

[0533] MBA:乙酸3-甲氧基丁酯

[0534] EDGAC:二乙二醇单乙基醚乙酸酯

[0535] <实施例2>

[0536] (黑色抗蚀剂2的制备)

[0537] 在表1所示的黑色抗蚀剂1中,光聚合引发剂的合计量保持不变,将光聚合引发剂(1)及(2)的混合比率(质量%)如表2所示那样进行了变更,除此以外,利用与黑色抗蚀剂1同样的方法制备了固体成分浓度15质量%的黑色抗蚀剂2。

[0538] [表2]

[0539] 光聚合引发剂的混合比率(%)

		光聚合 引发剂(1)	光聚合 引发剂(2)	光聚合 引发剂(3)	光聚合 引发剂(4)
[0540]	实施例1	黑色抗蚀剂1	75	25	0
	实施例2	黑色抗蚀剂2	50	50	0
	实施例3	黑色抗蚀剂3	25	75	0
	比较例1	黑色抗蚀剂4	0	100	0
	比较例2	黑色抗蚀剂5	100	0	0
	实施例4	黑色抗蚀剂6	50	0	50
	实施例5	黑色抗蚀剂7	50	0	50

[0541] <实施例3>

[0542] (黑色抗蚀剂3的制备)

[0543] 在表1所示的黑色抗蚀剂1中,光聚合引发剂的合计量保持不变,将光聚合引发剂(1)及(2)的混合比率(质量%)如表2所示那样进行了变更,除此以外,利用与黑色抗蚀剂1同样的方法制备了固体成分浓度15质量%的黑色抗蚀剂3。

[0544] <比较例1>

[0545] (黑色抗蚀剂4的制备)

[0546] 在表1所示的黑色抗蚀剂1中,光聚合引发剂的合计量保持不变,将光聚合引发剂(1)及(2)的混合比率(质量%)如表2所示那样进行了变更,除此以外,利用与黑色抗蚀剂1同样的方法制备了固体成分浓度15质量%的黑色抗蚀剂4。

[0547] <比较例2>

[0548] (黑色抗蚀剂5的制备)

[0549] 在表1所示的黑色抗蚀剂1中,光聚合引发剂的合计量保持不变,将光聚合引发剂(1)及(2)的混合比率(质量%)如表2所示那样进行了变更,除此以外,利用与黑色抗蚀剂1同样的方法制备了固体成分浓度15质量%的黑色抗蚀剂5。

[0550] <实施例4>

[0551] (黑色抗蚀剂6的制备)

[0552] 在实施例2的黑色抗蚀剂2中,光聚合引发剂的合计量保持不变,光聚合引发剂(2)变更为光聚合引发剂(3),除此以外,利用与黑色抗蚀剂2同样的方法制备了固体成分浓度15质量%的黑色抗蚀剂6。

[0553] <实施例5>

[0554] (黑色抗蚀剂7的制备)

[0555] 在实施例2的黑色抗蚀剂2中,光聚合引发剂的合计量保持不变,光聚合引发剂(2)变更为光聚合引发剂(4),除此以外,利用与黑色抗蚀剂2同样的方法制备了固体成分浓度15质量%的黑色抗蚀剂7。

[0556] (黑色抗蚀剂的评价)

[0557] (1) 黑色矩阵(BM)细线图案的制作

[0558] 利用旋涂器将所制备的黑色抗蚀剂1~7涂布于玻璃基板,进行减压干燥之后,利用热板于90℃进行了100秒钟干燥。其中,分别对涂布条件进行了调整,使得涂布膜厚达到约1.2μm。接着,对于所得到的干燥涂布膜,使用曝光机(ORC MANUFACTURING株式会社制

EXF-2829-F-00)、利用高压水银灯(ORC MANUFACTURING株式会社制ADH-3000M-F-N、无光学滤波器)以35mJ/cm²、隔着具有开口宽度1~10μm(1μm跨度)及15μm的直线状开口部的曝光掩模进行了图案曝光(接近式对准间隙:180μm)。然后,在室温(23℃)下、使用利用超纯水配制为0.04质量%的KOH水溶液作为碱显影液进行溶解时间的2.2倍时间的喷雾显影(喷雾压力:0.1MPa)而除去未曝光部之后,利用超纯水进行喷雾洗涤(喷雾压力:0.1MPa),形成了BM细线图案。需要说明的是,溶解时间是指在显影处理时直到未曝光部的黑色抗蚀剂膜发生溶解而能观察到基板表面为止的时间,各个黑色抗蚀剂的溶解时间在20~30秒的范围。

[0559] (2) BM细线图案评价

[0560] 对所制作的显影后的BM细线图案进行光学显微镜观察,确认了BM细线形成状态,进行了细线密合和灵敏度的评价,结果如表3所示。需要说明的是,细线密合和灵敏度的评价按照以下标准进行。

[0561] (细线密合评价)

[0562] BM细线在碱显影中有时会侵蚀BM细线/玻璃基板的粘接面而产生嵌入,导致细线密合性变差。利用光学显微镜观察10μm以下的线图案部分,例如在8μm以上的图案密合而7μm以下的图案发生了剥离的情况下,将细线密合评价为8μm,如下所述地进行了分类(这里,将例如曝光掩模的开口部的宽度对应于7μm的图案记载为7μm的图案)。需要说明的是,评价如果是“○”,则细线密合性良好,如果是“◎”,则可评价为更好,“×”则评价为细线密合性差。

[0563] ◎:7μm以上的图案的细线是密合的。

[0564] ○:8μm以上的图案的细线是密合的(7μm以下的图案剥离)。

[0565] ×:9μm以上的图案的细线是密合的(8μm以下的图案剥离)。

[0566] (灵敏度评价)

[0567] 就黑色抗蚀剂而言,如果作为感光性树脂组合物的曝光灵敏度提高,则倾向于所形成的BM细线的线宽增加。利用光学显微镜对15μm的线图案的线宽进行长度测定,对灵敏度的判定如下所述地进行了分类(这里,将例如曝光掩模的开口部的宽度对应于15μm的图案记载为15μm的图案)。需要说明的是,评价如果是“○”,则可评价为灵敏度良好,“×”可评价为灵敏度低。

[0568] ○:15μm的图案的线宽为15μm以上。

[0569] ×:15μm的图案的线宽小于15μm。

[0570] [表3]

	光聚合 引发剂(1)	光聚合 引发剂(2)	光聚合 引发剂(3)	光聚合 引发剂(4)	细线密合 (μm)	细线密合 的判定	15μm图案 线宽(μm)	灵敏度 的判定
实施例1	75	25	0	0	8	○	15.51	○
实施例2	50	50	0	0	7	◎	15.28	○
实施例3	25	75	0	0	8	○	15.26	○
比较例1	0	100	0	0	9	×	15.24	○
比较例2	100	0	0	0	7	◎	14.82	×
实施例4	50	0	50	0	7	◎	15.63	○
实施例5	50	0	0	50	7	◎	15.40	○

[0572] 如表3所示,实施例1~5的BM细线的细线密合和灵敏度均良好。比较例1的BM细线显示出了高灵敏度,但另一方面,得到了细线密合低的结果。另外,比较例2的BM细线显示出了良好的细线密合,但另一方面,得到了灵敏度低的结果。

[0573] 在比较例1中,BM表面的固化强而BM内部的固化不充分,因此可认为,相对于较粗的线宽而言得到了细线密合差的结果。在比较例2中,BM表面的固化稀疏而BM内部的固化强,因此可认为,相对于较细的线宽而言得到了细线密合良好的结果。另外,在实施例1~5中,BM表面和内部的固化平衡良好地发生,可以认为,这与细线密合和高灵敏度的兼顾密切相关。

[0574] 实施例1~5由于为高灵敏度因而线宽变粗,但从以下列举的观点来看优点众多,因而是理想的。

[0575] • 灵敏度存在富余的部分可实现光聚合引发剂的减量,而通过将减量部分置换为碱可溶性树脂、光聚合性单体等,能够分配给耐显影性、基板密合性等的性能提高。

[0576] • 对于形成目标线宽而言必要的曝光量下降的部分可增加曝光速度、提高生产性。另一方面,比较例1也为高灵敏度的结果,但由于BM内部的固化不充分,因此在进行光聚合引发剂的减量、曝光量的减少时会引起进一步的细线密合劣化。

[0577] 关于本发明的效果,虽详细机理尚不明确,但可推测如下。即,二苯硫醚类的光聚合引发剂在330nm附近的UV吸收能力优异,但通式(I)所示的光聚合引发剂(c1)所具有的稠合杂环的苯并呋喃部会通过提高与色材、特别是炭黑之间的相互作用力而促进光聚合引发剂(c1)向色材粒子表面的吸附。被色材吸收的光不会有帮助于聚合、成为导致曝光灵敏度降低的重要原因,但通过光聚合引发剂覆盖色材表面,会提高相对于光聚合引发剂的光吸收率。另外,光聚合引发剂对色材的吸附会相对地降低树脂成分中的光聚合引发剂浓度,因此会提高向深部的透光性。由此,抗蚀剂膜的内部固化性提高,有助于细线密合性的改善。

[0578] 但是,在仅有光聚合引发剂(c1)时,仅利用了曝光光源的UV波长区的低波长侧的一部分,无法获得充分的灵敏度,因此通过与极大吸收波长位于长波长区的光聚合引发剂(c2)组合使用,可提高灵敏度、特别是表面灵敏度。由于在光聚合引发剂(c1)与光聚合引发剂(c2)之间存在极大吸收波长之差,因此可抑制因组合使用对内部固化性造成的影响。可以认为,由此可同时提高表面灵敏度和内部固化。

[0579] 综上可知,通过使用本发明的感光性树脂组合物,能够提供高灵敏度且细线密合性能优异的感光性树脂组合物。

[0580] 以上采用特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但本领域技术人员应该理解的是,在不脱离本发明的主旨和范围的情况下,可以进行各种变更及修正。需要说明的是,本申请基于2016年9月16日提出的日本专利申请(日本特愿2016-181932)而完成,其全部内容被援引于此。

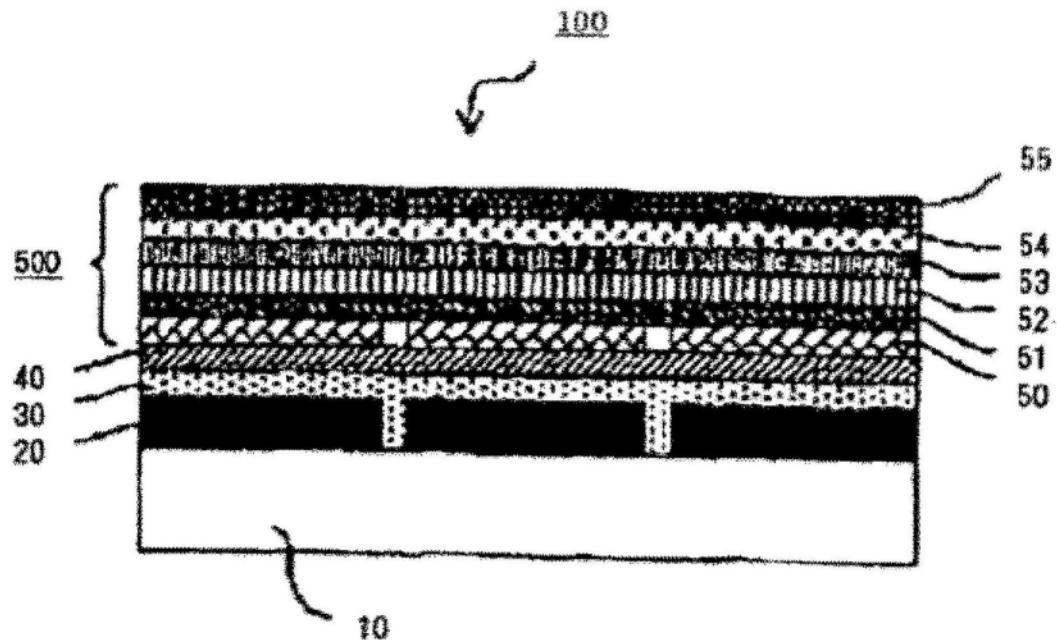


图1