



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116806326 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 26

(21) 申请号 202280011982.7

(22) 申请日 2022.01.26

(30) 优先权数据

2021-012736 2021.01.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002775 2022.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/163682 JA 2022.08.04

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 木村明日香 利光惠理子

佐藤嘉秀 仓久稔

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

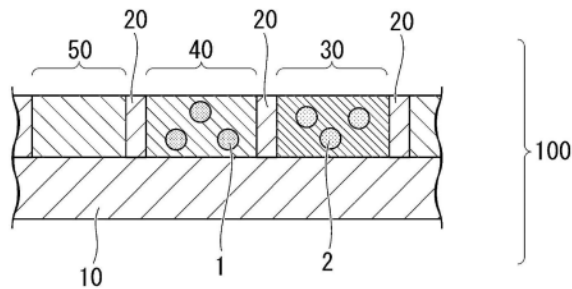
权利要求书1页 说明书62页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、固化物、分隔壁、有机电致发光元件、滤色器和图像显示装置

(57) 摘要

提供能够兼顾充分的拒液性和喷墨涂布性的感光性树脂组合物。本发明的感光性树脂组合物含有(A)共聚物、(B)碱溶性树脂和(D)光聚合性化合物,前述(A)共聚物含有单体(a1)和单体(a2)作为构成单体,所述单体(a1):具有通过照射活性能量射线而产生自由基的活性基团的单体;所述单体(a2):具有氟原子和/或硅原子的单体。



1. 一种感光性树脂组合物,其含有(A)共聚物、(B)碱溶性树脂和(D)光聚合性化合物,所述(A)共聚物含有下述单体(a1)和下述单体(a2)作为构成单体,  
单体(a1):具有通过照射活性能量射线而产生自由基的活性基团的单体;  
单体(a2):具有氟原子和/或硅原子的单体。
2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述单体(a2)为具有氟原子的单体。
3. 根据权利要求2所述的感光性树脂组合物,其中,所述单体(a2)为具有氟烷基的单体。
4. 根据权利要求3所述的感光性树脂组合物,其中,所述单体(a2)为具有下述式(1)所示基团的单体,  
-CFXR<sup>f</sup>...式(1)  
式(1)中,X为氢原子、氟原子或三氟甲基,R<sup>f</sup>为任选具有醚性氧原子的碳原子数为1以上且20以下的氟烷基、或者氟原子。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述(A)共聚物中的氟原子含量为5~40质量%。
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,所述单体(a1)中的活性基团为选自由二苯甲酮基、苯乙酮基、 $\alpha$ -羟基酮基、 $\alpha$ -氨基酮基、 $\alpha$ -二酮基和 $\alpha$ -二酮二烷基缩醛基组成的组中的1种以上。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(C)光聚合引发剂。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(E)着色剂。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的感光性树脂组合物,其用于形成分隔壁。
10. 一种固化物,其是使权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物发生固化而得到的。
11. 一种分隔壁,其由权利要求10所述的固化物形成。
12. 一种有机电致发光元件,其具备权利要求11所述的分隔壁。
13. 一种滤色器,其具备权利要求11所述的分隔壁且包含发光性纳米晶体颗粒。
14. 一种图像显示装置,其包含权利要求12所述的有机电致发光元件。
15. 一种图像显示装置,其包含权利要求13所述的滤色器。

## 感光性树脂组合物、固化物、分隔壁、有机电致发光元件、滤色器和图像显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、固化物、分隔壁、有机电致发光元件、滤色器和图像显示装置。

[0002] 本申请基于2021年1月29日在日本申请的日本特愿2021-012736号而要求优先权，并将其内容援引至此。

### 背景技术

[0003] 一直以来，有机电致发光显示器等中包含的有机电致发光元件通过在基板上形成分隔壁(堤)后，在被分隔壁包围的区域内层叠各种功能层来制造。作为容易地形成这种分隔壁的方法，已知的是通过使用感光性树脂组合物的光刻法来形成的方法。

[0004] 另外，作为在被分隔壁包围的区域内层叠各种功能层的方法，已知如下方法：首先，制备包含构成功能层的材料的墨，接着，将所制备的墨注入至被分隔壁包围的区域内。在该方法之中，从容易将规定量的墨准确地注入至规定部位的方面出发，大多采用喷墨法。

[0005] 进而，在使用墨来形成功能层的情况下，出于预防墨附着于分隔壁、防止在邻接区域间注入的墨彼此混合的目的等，有时寻求对分隔壁赋予拒墨性(拒液性)。

[0006] 在通过喷墨法来形成有机发光层的情况下，为了防止有机发光元件的空缺、或者为了层叠平坦的有机发光层，被分隔壁包围的区域(以下也称为开口部)需要具有墨容易润湿扩散的性质。

[0007] 专利文献1中记载了一种含氟固化性树脂和组合物，其在用于保护膜的涂覆材料的紫外线固化型硬涂材料用途中具有防污性的效果，且具有聚(全氟亚烷基醚链)和光聚合引发能力。

[0008] 在专利文献2中记载了：通过使用包含具有多环式饱和烃骨架和烯属双键的丙烯酸类树脂的感光性组合物，从而在UV清洗处理后的拒墨性也良好。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1：日本特许第5353632号公报

[0012] 专利文献2：国际公开第2019/146680号

### 发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 本发明人等进行研究的结果可知：专利文献1中记载的组合物难以通过显影进行图案化来制作分隔壁。另外，在使用专利文献2中记载的组合物来形成分隔壁，并通过喷墨法对被分隔壁包围的区域涂布墨的情况下，有时墨难以润湿扩散。

[0015] 因而，本发明的目的在于，提供能够兼顾充分的拒液性和喷墨涂布性的感光性树脂组合物。

[0016] 另外,本发明提供使感光性树脂组合物发生固化而得到的固化物、由固化物形成的分隔壁、具备分隔壁的有机电致发光元件、具备分隔壁的滤色器、以及包含有机电致发光元件的图像显示装置和包含滤色器的图像显示装置。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:通过组合使用特定的共聚物、碱溶性树脂和光聚合性化合物,从而能够解决上述课题,由此完成了本发明。

[0019] 即,本发明的主旨如下所示。

[0020] [1]一种感光性树脂组合物,其含有(A)共聚物、(B)碱溶性树脂和(D)光聚合性化合物,

[0021] 前述(A)共聚物含有下述单体(a1)和下述单体(a2)作为构成单体。

[0022] 单体(a1):具有通过照射活性能量射线而产生自由基的活性基团的单体;

[0023] 单体(a2):具有氟原子和/或硅原子的单体。

[0024] [2]根据[1]的感光性树脂组合物,其中,前述单体(a2)为具有氟原子的单体。

[0025] [3]根据[2]的感光性树脂组合物,其中,前述单体(a2)为具有氟烷基的单体。

[0026] [4]根据[3]的感光性树脂组合物,其中,前述单体(a2)为具有下述式(1)所示基团的单体。

[0027]  $\text{-CFXR}^f \cdots$ 式(1)

[0028] (式(1)中,X为氢原子、氟原子或三氟甲基, $R^f$ 为任选具有醚性氧原子的碳原子数为1以上且20以下的氟烷基、或者氟原子。)

[0029] [5]根据[1]~[4]中任一项的感光性树脂组合物,其中,前述(A)共聚物中的氟原子含量为5~40质量%。

[0030] [6]根据[1]~[5]中任一项的感光性树脂组合物,其中,前述单体(a1)中的活性基团为选自自由二苯甲酮基、苯乙酮基、 $\alpha$ -羟基酮基、 $\alpha$ -氨基酮基、 $\alpha$ -二酮基和 $\alpha$ -二酮二烷基缩醛基组成的组中的1种以上。

[0031] [7]根据[1]~[6]中任一项的感光性树脂组合物,其还含有(C)光聚合引发剂。

[0032] [8]根据[1]~[7]中任一项的感光性树脂组合物,其还含有(E)着色剂。

[0033] [9]根据[1]~[8]中任一项的感光性树脂组合物,其用于形成分隔壁。

[0034] [10]一种固化物,其是使[1]~[9]中任一项的感光性树脂组合物发生固化而得到的。

[0035] [11]一种分隔壁,其由[10]的固化物形成。

[0036] [12]一种有机电致发光元件,其具备[11]的分隔壁。

[0037] [13]一种滤色器,其具备[11]的分隔壁且包含发光性纳米晶体颗粒。

[0038] [14]一种图像显示装置,其包含[12]的有机电致发光元件。

[0039] [15]一种图像显示装置,其包含[13]的滤色器。

[0040] 发明的效果

[0041] 通过本发明,可提供能够兼顾充分的拒液性和喷墨涂布性的感光性树脂组合物。

## 附图说明

[0042] 图1为具备本发明的分隔壁的滤色器的一例的截面示意图。

## 具体实施方式

[0043] 以下,详细说明本发明。以下的记载为本发明的实施方式的一例,本发明只要不超出其主旨就不限定于它们。

[0044] 本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”。

[0045] 本发明中,“全部固体成分”是指感光性树脂组合物中的除溶剂之外的全部成分,即使除溶剂之外的成分在常温下为液体,该成分也不包括在溶剂中,而是包括在全部固体成分中。

[0046] 本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包括在“~”的前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0047] 本发明中,“A和/或B”是指A和B中的一者或两者,具体而言,是指A、B、或者A和B。

[0048] 本发明中,“(共)聚合物”包括均聚物(homopolymer)和共聚物(copolymer)这两者,另外,“多元酸(酐)”是指“多元酸和/或多元酸酐”。

[0049] 本发明中,重均分子量是指基于GPC(凝胶渗透色谱)的聚苯乙烯换算的重均分子量(M<sub>w</sub>)。

[0050] 本发明中,酸值表示有效固体成分换算的酸值,通过中和滴定来计算。

[0051] 本发明中,分隔壁材料是指堤材、壁材、墙材,同样地,分隔壁是指堤、壁、墙。

[0052] 本发明中,发光部(像素部)是指在施加电能时释放光的部分。

[0053] [1]感光性树脂组合物

[0054] 本发明的感光性树脂组合物含有(A)共聚物、(B)碱溶性树脂和(D)光聚合性化合物,(A)共聚物含有后述单体(a1)和单体(a2)作为构成单体。本发明的感光性树脂组合物根据需要可以进一步含有其它成分,例如,可以含有(C)光聚合引发剂、(E)着色剂、(F)链转移剂等。

[0055] 本发明中,分隔壁是指用于对例如有源驱动型有机电致发光元件中的功能层(有机层、发光部)进行划分的物体,例如,其用于通过在被划分出的区域(像素区域)喷出用于构成功能层的材料即墨并进行干燥,从而形成包含功能层和分隔壁的像素。

[0056] [1-1]感光性树脂组合物的成分和组成

[0057] 本发明的感光性树脂组合物含有(A)共聚物、(B)碱溶性树脂和(D)光聚合性化合物。

[0058] [1-1-1] (A)成分:共聚物

[0059] 本发明的(A)共聚物含有以下的单体(a1)和单体(a2)作为构成单体。即,本发明的(A)共聚物含有源自单体(a1)的结构单元和源自单体(a2)的结构单元。

[0060] 单体(a1):具有通过照射活性能量射线而产生自由基的活性基团的单体;

[0061] 单体(a2):具有氟原子和/或硅原子的单体。

[0062] 可以认为:在使用本发明的感光性树脂组合物来形成分隔壁的情况下,若对涂布有感光性树脂组合物的涂膜照射活性能量射线,则由(A)共聚物的活性基团产生自由基,以所产生的自由基作为起点,与(D)光聚合性化合物进行聚合反应,因此,(A)共聚物容易被固定至涂膜的表面附近。可以认为:其结果,即便历经对曝光后的涂膜进行显影的工序,也能够维持分隔壁上表面的拒液性,因此,使用喷墨法对被分隔壁包围的区域、例如像素部涂布墨时,能够抑制在邻接像素部之间发生混色。

[0063] [单体(a1)]

[0064] 单体(a1)是具有通过照射活性能量射线而产生自由基的活性基团(以下也简称为“活性基团”)的单体。单体(a1)除了具有活性基团之外,还具有用于使各单体发生共聚的自由基聚合性基团。

[0065] 作为单体(a1)的活性基团,只要具有通过照射活性能量射线而产生自由基的结构(具有光聚合引发性的结构)即可。作为具有光聚合引发性的结构,可以采用公知的各种结构,可列举出例如夺氢型、电子移动型、分子内开裂型。

[0066] 作为活性基团,可列举出例如二苯甲酮基、苯乙酮基、苯偶姻基、 $\alpha$ -羟基酮基(例如从1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮的“2-羟基乙氧基中的羟基”上去除1个氢原子而得到的基团)、 $\alpha$ -氨基酮基、 $\alpha$ -二酮基、 $\alpha$ -二酮二烷基缩醛基、葱醌基、噻吨酮基、氧化膦基。从自由基产生效率高的观点出发,优选为二苯甲酮基、苯乙酮基、 $\alpha$ -羟基酮基、 $\alpha$ -氨基酮基、 $\alpha$ -二酮基、 $\alpha$ -二酮二烷基缩醛基,更优选为二苯甲酮基、苯乙酮基、 $\alpha$ -羟基酮基,特别优选为 $\alpha$ -羟基酮基。

[0067] 作为单体(a1)所具有的自由基聚合性基团,可列举出包含自由基聚合性不饱和键(碳-碳双键等)的官能团,可列举出例如(甲基)丙烯酰基、乙烯基。

[0068] 作为单体(a1),从(A)共聚物的合成容易度、活性基团的导入量的调整容易度的观点出发,优选为具有活性基团的(甲基)丙烯酸酯。

[0069] 作为单体(a1),可列举出例如4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮、甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯,优选为甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯。

[0070] 单体(a1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0071] [单体(a2)]

[0072] 单体(a2)为具有氟原子和/或硅原子的单体。单体(a2)除了具有氟原子和/或硅原子之外,还具有用于使各单体发生共聚的自由基聚合性基团。单体(a2)的自由基聚合性基团与单体(a1)的自由基聚合性基团相同。

[0073] 基于单体(a2)的单元对固化物赋予拒水性和拒油性中的至少一者,有助于固化物的拒液性。

[0074] (A)共聚物只要具有基于单体(a2)的单元,在形成感光性树脂组合物的涂膜时,(A)共聚物就容易向涂膜的表面侧发生偏析。若(A)共聚物向涂膜的表面侧发生偏析,则涂膜表面侧的基于单体(a2)的单元的浓度变高,能够对固化物的表面高效地赋予拒液性。

[0075] 可以认为:通过使(A)共聚物向涂膜的表面侧发生偏析,从而涂膜表面侧的活性基团的浓度变高,在照射活性能量射线时,由(A)共聚物的活性基团产生自由基,以所产生的自由基作为起点,与(D)光聚合性化合物进行聚合反应,因此,(A)共聚物容易被固定至涂膜的表面附近。可以认为:其结果,即便历经对曝光后的涂膜进行显影的工序,也能够维持分隔壁上表面的拒液性,因此,在使用喷墨法对被分隔壁包围的区域、例如像素部涂布墨时,能够抑制在邻接的像素部之间发生混色。

[0076] 涂膜的固化度可通过感光性树脂组合物中的自由基聚合性基团的量和活性基团的量、即(A)共聚物和(C)光聚合引发剂的量、制版时的曝光量等来调整。

[0077] 从拒液性的观点出发,单体(a2)优选具有氟原子。只要具有氟原子,则其结构没有

特别限定,优选包含例如选自具有氟烷基的单体和具有氟亚烷基的单体中的1种以上。从因热分解而产生的成分的挥发性成分少、在合成时不易生成凝胶的观点出发,更优选为具有氟烷基的单体。

[0078] 作为单体(a2)中的氟烷基,优选具有下述通式(1)所示的结构。

[0079]  $-\text{CFXR}^f \cdots$ 式(1)

[0080] (式(1)中,X为氢原子、氟原子或三氟甲基, $R^f$ 为任选具有醚性氧原子的碳原子数为1以上且20以下的氟烷基、或者氟原子。)

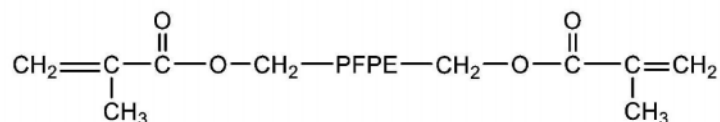
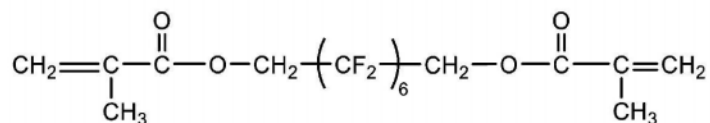
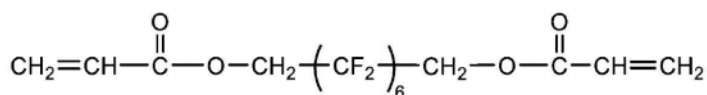
[0081] 式(1)中的 $R^f$ 的碳原子数为1以上,优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为5以上,另外为20以下,优选为10以下,更优选为6以下。通过设为下限值以上,从而存在表现出拒液性的倾向。另外,通过设为上限值以下,从而存在与构成感光性树脂组合物的其它成分的相容性改善的倾向。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~20,更优选为2~20,进一步优选为3~10,特别优选为5~6。

[0082] 作为具有氟烷基和自由基聚合性基团的化合物,可列举出例如具有氟烷基的(甲基)丙烯酸酯,作为具有氟烷基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为具有全氟烷基的(甲基)丙烯酸酯。

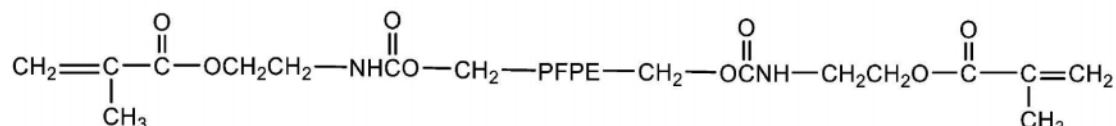
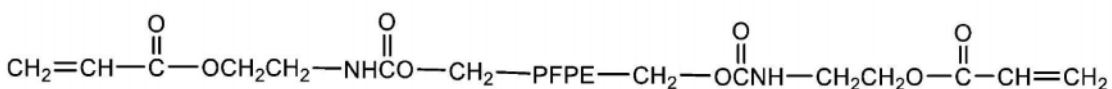
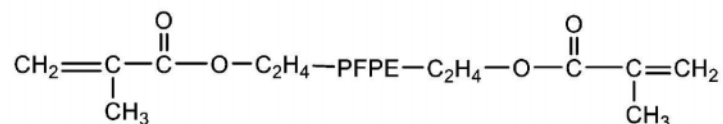
[0083] 作为含有氟烷基的(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如丙烯酸2,2,2-三氟乙酯(大阪有机化学工业公司制、Viscoat 3F)、丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯(大阪有机化学工业公司制、Viscoat 4F)、丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯(大阪有机化学工业公司制、Viscoat 8F)、甲基丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯(大阪有机化学工业公司制、Viscoat 8FM)、丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯(大阪有机化学工业公司制、Viscoat 13F)、丙烯酸1H,1H,2H,2H-九氟己酯(UNIMATEC公司制、CHEMINOX FAAC-4)、甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-九氟己酯(UNIMATEC公司制、CHEMINOX FAMAC-4)、甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯(UNIMATEC公司制、CHEMINOX FAMAC-6)。

[0084] 作为单体(a2)中的氟亚烷基,没有特别限定,可列举出例如 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、以及具有这些重复单元的二价基团。其中,从相容性的观点出发,优选具有氟亚烷基醚链。

[0085] 作为具有氟亚烷基和自由基聚合性基团的化合物,可列举出例如以下的单体。



[0086]



[0087] 上述式中,PFPE表示全氟亚烷基聚醚链。

[0088] 单体(a2)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0089] [单体(a3)]

[0090] (A) 共聚物可以进一步包含具有供氢性官能团的单体(a3)作为构成单体。单体(a3)除了具有供氢性官能团之外,还具有用于使各单体发生共聚的自由基聚合性基团。单体(a3)的自由基聚合性基团与单体(a1)的自由基聚合性基团相同。

[0091] 尤其是,在单体(a1)具有夺氢型活性基团的情况下,优选包含基于单体(a3)的单元。只要(A)共聚物具有基于单体(a3)的单元,就存在如下倾向:能够抑制自感光性树脂组合物的涂膜表面发生的由氧导致的阻聚,能够有效地进行涂膜的固化,容易表现出拒液性。

[0092] 作为供氢性官能团,可列举出例如羟基、氨基、巯基、酰胺基。从有效地进行固化反应、与氧自由基的反应性高的观点出发,优选为羟基、氨基、酰胺基。

[0093] 作为单体(a3),从化合物的合成容易度和供氢性官能团的导入量的调整容易度的观点出发,优选为具有供氢性官能团的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺类。

[0094] 作为单体(a3),可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲

基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、羟基富马酸单丁酯、羟基衣康酸单丁酯等含羟基单体;N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基己内酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-[(丁基氨基)羰基]氧基]乙酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、乙烯基乙酰胺等含有氨基或酰胺基的单体。从与活性基团组合使用时的固化促进效果优异的观点出发,优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯,从能够抑制由氧导致的阻聚、能够有效地进行固化、容易表现出拒液性的观点出发,更优选为(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯。

[0095] 单体(a3)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0096] [单体(a4)]

[0097] 从使(A)共聚物更有效地向涂膜的表面发生偏析的观点出发,(A)共聚物可以进一步包含具有碳原子数4以上的烷基的单体(a4)作为构成单体。单体(a4)除了具有碳原子数4以上的烷基之外,还具有用于使各单体发生共聚的自由基聚合性基团。单体(a4)的自由基聚合性基团与单体(a1)的自由基聚合性基团相同。

[0098] 碳原子数4以上的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一者。环状的烷基可以为单环式,也可以为多环式。从使(A)共聚物更有效地向涂膜的表面发生偏析的观点出发,烷基优选为直链状。

[0099] 从使(A)共聚物更有效地向涂膜的表面发生偏析的观点出发,碳原子数4以上的烷基的碳原子数优选为4~30、更优选为6~20、进一步优选为6~18。

[0100] 作为单体(a4),可列举出具有碳原子数4以上的烷基和自由基聚合性基团的化合物,从化合物的合成容易度和碳原子数4以上的烷基的导入量的调整容易度的观点出发,优选为具有碳原子数4以上的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0101] 作为单体(a4),可列举出例如(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯,优选包含具有直链状的碳原子数4以上的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。作为具有直链状的碳原子数4以上的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,若考虑到制造容易度,则更优选为(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯,特别优选为(甲基)丙烯酸硬脂酯。

[0102] 单体(a4)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0103] (A)共聚物根据需要可以进一步具有基于除单体(a1)、单体(a2)、单体(a3)和单体(a4)之外的其它单体的单元作为构成单体。作为其它单体,可列举出例如具有自由基聚合

性基团且不具有活性基团、碳原子数4以上的烷基、氟原子和供氢性官能团的化合物。

[0104] 作为其它单体,可列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、柠康酸等含羧基单体和它们的盐;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯等(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯腈等含氮单体;苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯等苯乙烯系化合物;丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯等乙烯基酯;含磷的乙烯基系单体;氯乙烯、偏二氯乙烯等卤代乙烯;丁二烯等共轭二烯。

[0105] 活性基团可以存在于(A)共聚物的主链末端,也可以存在于基于构成(A)共聚物的单体(monomer)的单元中。

[0106] (A)共聚物优选在分子中具有多个活性基团。由此,存在能够提高涂膜表面附近的活性基团的浓度的倾向。

[0107] 每1g(A)共聚物中的活性基团的含量优选为0.1mmol/g以上、更优选为0.5mmol/g以上、进一步优选为0.8mmol/g以上,且优选为2.5mmol/g以下、更优选为2.0mmol/g以下。若活性基团的含量为上述范围的下限值以上,则存在固化性更优异、能够表现出高拒液性的倾向。另外,若为上限值以下,则存在感光性树脂组合物的贮藏稳定性更优异的倾向。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.1~2.5mmol/g,更优选为0.5~2.5mmol/g,进一步优选为0.8~2.0mmol/g。

[0108] 相对于构成(A)共聚物的全部单元的总质量,基于单体(a1)的单元的比例优选为1质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、特别优选为30质量%以上,且优选为99质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为80质量%以下、更进一步优选为70质量%以下、特别优选为60质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~99质量%,更优选为10~90质量%,进一步优选为20~80质量%,更进一步优选为30~70质量%,特别优选为30~60质量%。若基于单体(a1)的单元的比例为上述范围的下限值以上,则存在固化性更优异、能够表现出高拒液性的倾向。若为上限值以下,则存在感光性树脂组合物的保存稳定性更优异的倾向。

[0109] 相对于构成(A)共聚物全部单元的总质量,基于单体(a2)的单元的比例例如为1质量%以上、优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上、更进一步优选为20质量%以上、特别优选为25质量%。另外,优选为70质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~70质量%,更优选为5~60质量%,进一步优选为10~50质量%,更进一步优选为15~50质量%,特别优选为20~50质量%,极其优选为25~50质量%。若基于单体(a2)的单元的比例为上述范围的下限值以上,则存在能够更有效地表现出拒液性的倾向。若为上限值以下,则存在(A)共聚物与(D)光聚合性化合物的相容性更优异的倾向。

[0110] 关于基于单体(a2)的单元相对于基于单体(a1)的单元的比例,相对于基于单体(a1)的单元100质量%,优选为10质量%、更优选为30质量%以上、进一步优选为50质量%以上、特别优选为70质量%。另外,优选为500质量%以下、更优选为300质量%以下、进一步优选为100质量%以下。例如优选为10~500质量%,更优选为30~300质量%,进一步优选为50~100质量%,更进一步优选为70~100质量%。

[0111] 若基于单体(a2)的单元相对于基于单体(a1)的单元的比例为上述范围的下限值以上,则存在能够表现出高拒液性的倾向。若为上限值以下,则存在即便是低紫外线照射量

也能够表现出拒液性的倾向。另外,存在(A)共聚物与(D)光聚合性化合物的相容性更优异的倾向。

[0112] 在(A)共聚物含有单体(a3)作为构成单体的情况下,相对于构成(A)共聚物的全部单元的总质量,基于单体(a3)的单元的比例优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上。另外,优选为80质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下、特别优选为40质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~80质量%,更优选为1~60质量%,进一步优选为3~50质量%,特别优选为5~40质量%。如果基于单体(a3)的单元的比例在上述范围内,则存在能够更有效地表现出拒液性的倾向。

[0113] 在(A)共聚物含有单体(a4)作为构成单体的情况下,相对于构成(A)共聚物的全部单元的总质量,基于单体(a4)的单元的比例优选为1质量%以上、更优选为5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25质量%以上。另外,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下、特别优选为50质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~80质量%,更优选为5~70质量%,进一步优选为10~60质量%,更进一步优选为20~50质量%,特别优选为25~50质量%。如果基于单体(a4)的单元的比例在上述范围内,则存在能够更有效地表现出拒液性的倾向。

[0114] (A)共聚物中的氟原子含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为12质量%以上、更进一步优选为15质量%以上、特别优选为18质量%以上。另外,优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~40质量%,更优选为10~35质量%,进一步优选为12~35质量%,更进一步优选为15~30质量%,特别优选为18~30质量%。若(A)共聚物中的氟原子含量为上述范围的下限值以上,则存在分隔壁的上表面的拒液性变高的倾向。另外,若为上述范围的上限值以下,则存在与其它材料的相容性变得良好的倾向。

[0115] (A)共聚物的重均分子量(Mw)优选为1000以上、更优选为10000以上、进一步优选为50000以上、更进一步优选为100000以上。另外,优选为500000以下、更优选为300000以下、进一步优选为200000以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1000~500000,更优选为10000~300000,进一步优选为50000~200000,特别优选为100000~200000。若Mw为上述范围的下限值以上,则存在能够更有效地表现出拒液性的倾向。若为上限值以下,则存在感光性树脂组合物的涂布性更优异的倾向。

[0116] (A)共聚物的Mw是通过凝胶渗透色谱(GPC)而测得的标准聚苯乙烯换算的值。详细测定条件如后述实施例中记载的那样。

[0117] (A)共聚物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-30℃以上、更优选为0℃以上、进一步优选为25℃以上,另外,优选为180℃以下、更优选为150℃以下、进一步优选为100℃以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为-30~180℃,更优选为0~150℃,进一步优选为25~100℃。若Tg为上述范围的下限值以上,则存在能够更有效地表现出拒液性的倾向。若为上限值以下,则存在(A)共聚物与(D)光聚合性化合物的相容性更优异的倾向。

[0118] (A)共聚物通过例如将包含单体(a1)和单体(a2)的单体成分进行聚合来获得。单体成分根据需要可以进一步包含单体(a3)、单体(a4)和其它单体中的任一种以上。

[0119] 单体成分的聚合典型而言在聚合引发剂的存在下进行。在聚合时,根据需要可以组合使用链转移剂。

[0120] 作为聚合方法,可列举出溶液聚合、悬浮聚合、本体聚合、乳液聚合等公知方法,其中,从操作简便、生产率高的观点出发,优选为溶液聚合。

[0121] 本发明的感光性树脂组合物中的(A)共聚物的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、更进一步优选为0.25质量%以上,另外,优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、更进一步优选为5质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.01~30质量%,更优选为0.05~20质量%,进一步优选为0.1~10质量%,特别优选为0.25~5质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在拒墨性提高的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在与其它成分的相容性提高的倾向。

[0122] [1-1-2] (B)成分:碱溶性树脂

[0123] 本发明的感光性树脂组合物含有(B)碱溶性树脂。作为碱溶性树脂,只要是能够利用碱显影液进行显影的树脂就没有特别限定。本发明中,(B)碱溶性树脂是与(A)共聚物不同的成分,在存在符合(A)共聚物的碱溶性树脂的情况下,视作(A)共聚物。作为碱溶性树脂,可列举出含有羧基和/或羟基的各种树脂。其中,从得到锥角适度的分隔壁、由后烘烤时的分隔壁表面的热熔融导致的拒液剂流出受到抑制而能够保持拒墨性等观点出发,优选为具有羧基的树脂。

[0124] [具有烯属双键的碱溶性树脂(b)]

[0125] 本发明的感光性树脂组合物中,(B)碱溶性树脂优选包含具有烯属双键的碱溶性树脂(b)(以下有时简称为“碱溶性树脂(b)”)。通过包含具有烯属双键的碱溶性树脂(b),从而存在灵敏度变高、通过抑制显影时的拒液剂流出而得到的分隔壁的拒墨性变高的倾向。

[0126] 具有烯属双键的碱溶性树脂(b)的具体结构没有特别限定,从显影溶解性的观点出发,优选为环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)和/或丙烯酸类共聚树脂(b2),从脱气(out gas)降低的观点出发,更优选为环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)。

[0127] [环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)]

[0128] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)是对环氧树脂加成具有烯属不饱和键(烯属双键)的酸或酯化合物,进一步加成多元酸或其酸酐而得到的树脂。可列举出例如下述树脂:通过对环氧树脂的环氧基开环加成具有烯属不饱和键的酸的羧基,从而借助酯键(-COO-)对环氧树脂加成烯属不饱和键,并且对此时产生的羟基加成多元酸酐的一个羧基而得到的树脂。另外,还可列举出:在加成多元酸酐时,同时添加多元醇并使其加成而得到的树脂。进而,使具有能够与通过上述反应而得到的树脂的羧基进一步发生反应的官能团的化合物进行反应而得到的树脂也包括在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)中。

[0129] 像这样,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,且不限于“(甲基)丙烯酸酯”,由于环氧化合物(环氧树脂)为原料且以“(甲基)丙烯酸酯”作为代表例,因此按照惯例这样地进行命名。

[0130] 另外,作为环氧(甲基)丙烯酸酯系树脂(b1),从图案化性的观点出发,可更适合地使用主链具有芳香族环的树脂。

[0131] 此处,环氧树脂是指还包括通过热固化而形成树脂之前的原料化合物,作为该环

氧树脂,可以从公知的环氧树脂中适当选择来使用。另外,环氧树脂可以使用使酚性化合物与表卤代醇发生反应而得到的化合物。作为酚性化合物,优选为具有二元或二元以上的酚性羟基的化合物,可以为单体也可以为聚合物。

[0132] 具体而言,可列举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、联苯酚醛清漆环氧树脂、三苯酚环氧树脂、苯酚与二环戊二烯的聚合物的环氧化物、二羟基茱型环氧树脂、二羟基亚烷氧基茱型环氧树脂、9,9-双(4'-羟基苯基)茱的二缩水甘油醚化物、1,1-双(4'-羟基苯基)金刚烷的二缩水甘油醚化物,可适合地使用主链具有芳香族环的物质。

[0133] 其中,从固化膜强度的观点出发,优选为双酚A型环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、苯酚与二环戊二烯的聚合物的环氧化物、9,9-双(4'-羟基苯基)茱的环氧化物,进一步优选为双酚A型环氧树脂。

[0134] 作为具有烯属不饱和键的酸,可列举出例如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、柠康酸、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯的四氢邻苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的邻苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的四氢邻苯二甲酸酐加成物、(甲基)丙烯酸与 $\epsilon$ -己内酯的反应产物。其中,从灵敏度的观点出发,优选为(甲基)丙烯酸。

[0135] 作为多元酸(酐),可列举出例如琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、3-甲基四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、3-乙基四氢邻苯二甲酸、4-乙基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、3-甲基六氢邻苯二甲酸、4-甲基六氢邻苯二甲酸、3-乙基六氢邻苯二甲酸、4-乙基六氢邻苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸和它们的酸酐。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些之中,从降低显影后的像素部的残渣的观点出发,优选为琥珀酸酐、马来酸酐、衣康酸酐,更优选为琥珀酸酐。

[0136] 通过使用多元醇,从而存在如下倾向:使环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的分子量增大,能够向分子中导入支链,能够实现分子量与粘度的平衡。另外存在如下倾向:能够增加向分子中导入酸基的导入率,能够实现灵敏度、密合性等的平衡。

[0137] 作为多元醇,可列举出例如三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羟甲基乙烷、1,2,3-丙三醇。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0138] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的酸值没有特别限定,优选为10mgKOH/g以上,更优选为20mgKOH/g以上,进一步优选为40mgKOH/g以上,更进一步优选为60mgKOH/g以上,另外,优选为200mgKOH/g以下,更优选为180mgKOH/g以下,进一步优选为150mgKOH/g以下,更进一步优选为120mgKOH/g以下,特别优选为100mgKOH/g以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为10~200mgKOH/g,更优选为10~180mgKOH/g,进一步优选为20~150mgKOH/g,更进一步优选为40~120mgKOH/g,特别优选为60~100mgKOH/g。通过设为前述下限值以上,从而残渣容易降低。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在元件发光时的脱气降低的倾向。

[0139] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为1000以上、更优选为2000以上、进一步优选为3000以上、更进一步优选为4000以上、再进一步优选为5000以上、特别优选为6000以上、最优选为7000以上,另外,优选为30000以下、更优选为

20000以下、进一步优选为15000以下、特别优选为10000以下。前述上限和下限可以任意组合,优选为1000~30000,更优选为2000~30000,进一步优选为3000~20000,更进一步优选为4000~20000,再进一步优选为5000~15000,特别优选为6000~15000,最优选为7000~10000。通过设为前述下限值以上,从而存在元件发光时的脱气降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0140] 在(B)碱溶性树脂包含环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的情况下,(B)碱溶性树脂中包含的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的含量没有特别限定,优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,另外,通常为100质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为30~100质量%,更优选为50~100质量%,进一步优选为70~100质量%,更进一步优选为80~100质量%,特别优选为90~100质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在脱气降低的倾向。

[0141] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)可通过现有公知的方法来合成。具体而言,可以使用如下方法:使前述环氧树脂溶解于有机溶剂,在催化剂和热阻聚剂的共存下,添加前述具有烯属不饱和键的酸或酯化合物而使其发生加成反应,进一步添加多元酸或其酸酐来继续反应。

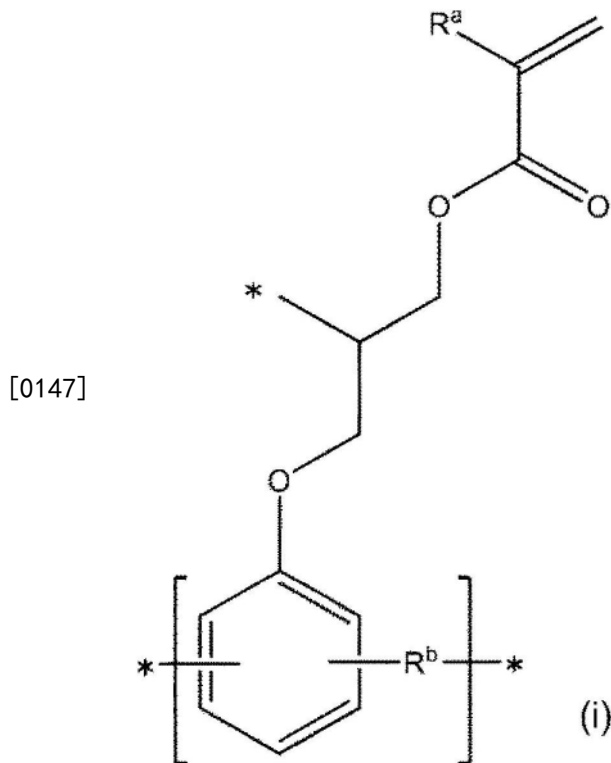
[0142] 作为有机溶剂,可列举出例如甲乙酮、环己酮、二乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯。作为催化剂,可列举出例如三乙基胺、苄基二甲基胺、三苄基胺等叔胺类;四甲基氯化铵、甲基三乙基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、三甲基苄基氯化铵等季铵盐类;三苯基膦等磷化合物;三苯基锑化氢等锑化氢类。作为热阻聚剂,可列举出例如对苯二酚、对苯二酚单甲基醚、甲基对苯二酚。

[0143] 它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0144] 具有烯属不饱和键的酸或酯化合物可以使用相对于环氧树脂的1化学当量环氧基优选成为0.7~1.3化学当量、更优选成为0.9~1.1化学当量的量。加成反应时的温度优选为60~150℃、更优选为80~120℃。多元酸(酐)可以使用相对于在加成反应中生成的1化学当量羟基优选成为0.1~1.2化学当量、更优选成为0.2~1.1化学当量的量。

[0145] 从元件发光时的脱气的观点出发,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)优选含有选自自由包含下述通式(i)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)(以下有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)”)、包含下述通式(ii)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-2)(以下有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-2)”)和包含下述通式(iii)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-3)(以下有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-3)”)组成的组中的至少1种。

[0146] 这些之中,从元件发光时的脱气降低的观点出发,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)优选含有:包含下述通式(i)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1),更优选为包含下述通式(i)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)。作为理由之一,可推测是:因具有刚直的主骨架而难以发生热分解等。



[0148] 式(i)中, $R^a$ 表示氢原子或甲基, $R^b$ 表示任选具有取代基的二价烃基。式(i)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。\*表示连接键。

[0149] ( $R^b$ )

[0150] 在式(i)中, $R^b$ 表示任选具有取代基的二价烃基。

[0151] 作为二价烃基,可列举出二价脂肪族基团、二价芳香族环基、将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳香族环基连接而得到的基团。

[0152] 二价脂肪族基团可列举出直链状、支链状、环状的脂肪族基团。这些之中,从显影溶解性的观点出发,优选为直链状的脂肪族基团,另一方面,从降低显影液向曝光部中的渗透的观点出发,优选为环状的脂肪族基团。其碳原子数通常为1以上,优选为3以上,更优选为6以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~20,更优选为3~15,进一步优选为6~10。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0153] 作为二价直链状脂肪族基团,可列举出例如亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基、正亚己基、正亚庚基。这些之中,从残渣降低的观点出发,优选为亚甲基。

[0154] 作为二价支链状脂肪族基团,可列举出例如在前述二价直链状脂肪族基团上具有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基作为侧链的结构。

[0155] 二价环状脂肪族基团所具有的环数没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~5。通过设为前述下限值以上,从而存在残膜率提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。作为二价环状脂肪族基团,可列举出例如从环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异莰烷环、金刚烷环的环上去除两个氢原子而得到的基团。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为从金刚

烷环上去除两个氢原子而得到的基团。

[0156] 作为二价脂肪族基团任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0157] 作为二价芳香族环基,可列举出二价芳香族烃环基和二价芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以上,优选为5以上,更优选为6以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~20,更优选为5~15,进一步优选为6~10。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0158] 作为二价芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环也可以为稠环。作为二价芳香族烃环基,可列举出例如具有2个游离化合价的、苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒽环、苯并菲环、茚环、茈萘环、芴环。

[0159] 作为二价芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环也可以为稠环。作为二价芳香族杂环基,可列举出例如具有2个游离化合价的、呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、咪唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡啶环、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、苯并异噻唑环、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、喹啉环、喹啉环、菲啶环、呋啶环、喹啉环、喹啉酮环、萘环。这些之中,从光固化性的观点出发,优选为具有2个游离化合价的苯环、萘环,更优选为具有2个游离化合价的苯环。

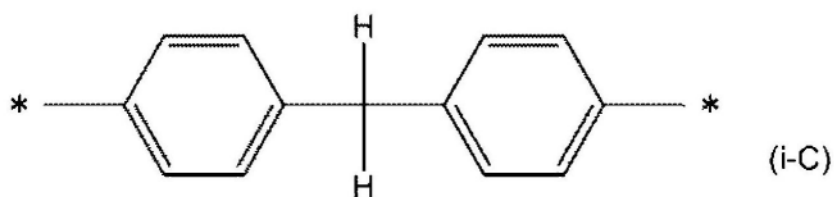
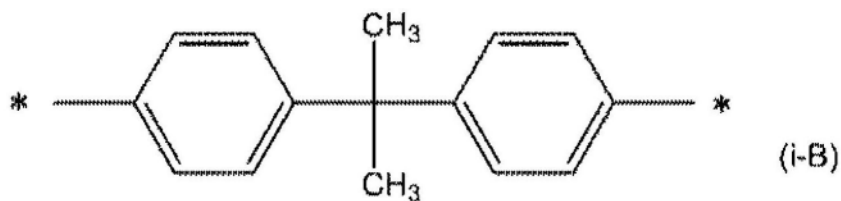
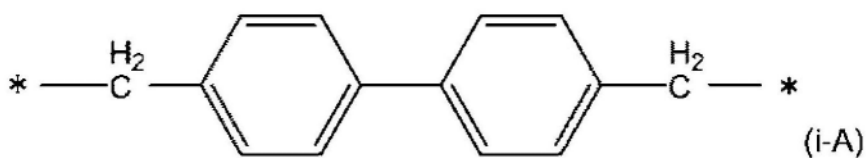
[0160] 作为二价芳香族环基任选具有的取代基,可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、缩水甘油醚基。这些之中,从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0161] 作为将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳香族环基连接而得到的基团,可列举出将1个以上的前述二价脂肪族基团与1个以上的前述二价芳香族环基连接而得到的基团。

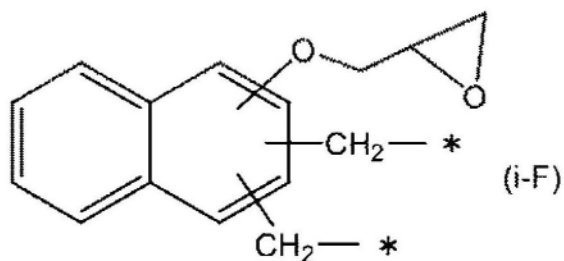
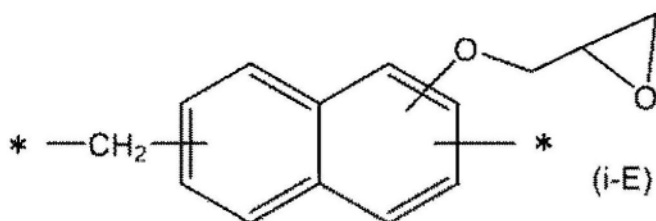
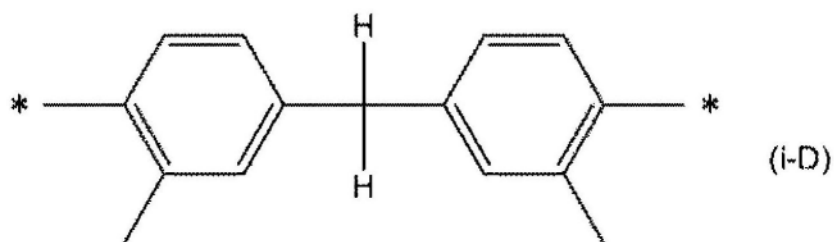
[0162] 二价脂肪族基团的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0163] 二价芳香族环基的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0164] 作为将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳香族环基连接而得到的基团,可列举出例如下述式(i-A)~(i-F)所示的基团。这些之中,从骨架的刚直性和膜的疏水化的观点出发,优选为下述式(i-A)所示的基团。化学式中的\*表示连接键。



[0165]



[0166] 式(i)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。作为式(i)中的苯环的取代基,可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,在化学允许的范围内,可以为1个,也可以为2个以上。



子、烷氧基、苯甲酰基、羟基,从合成容易度的观点出发,优选为未取代。

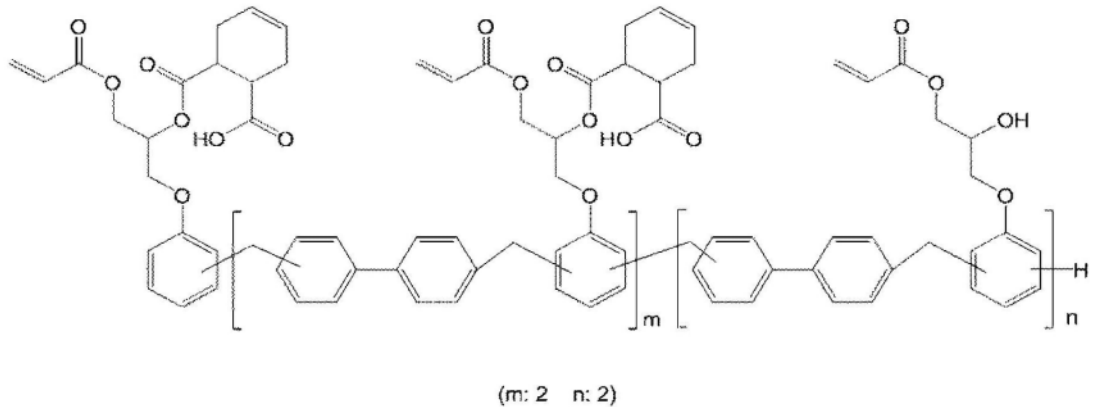
[0178] 这些之中,从脱气降低的观点出发, $R^1$  优选为碳原子数1~4的二价亚烷基,更优选为亚甲基或亚乙基,进一步优选为亚乙基。

[0179] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)中包含的式(i-1)所示的部分结构可以为1种,也可以为2种以上。

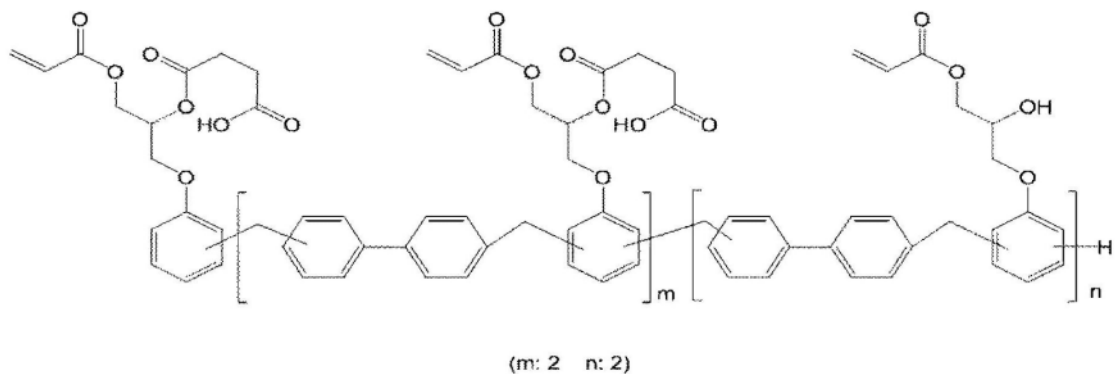
[0180] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)中包含的式(i)所示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为3以上,另外,优选为10以下、进一步优选为8以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~10,进一步优选为3~8。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

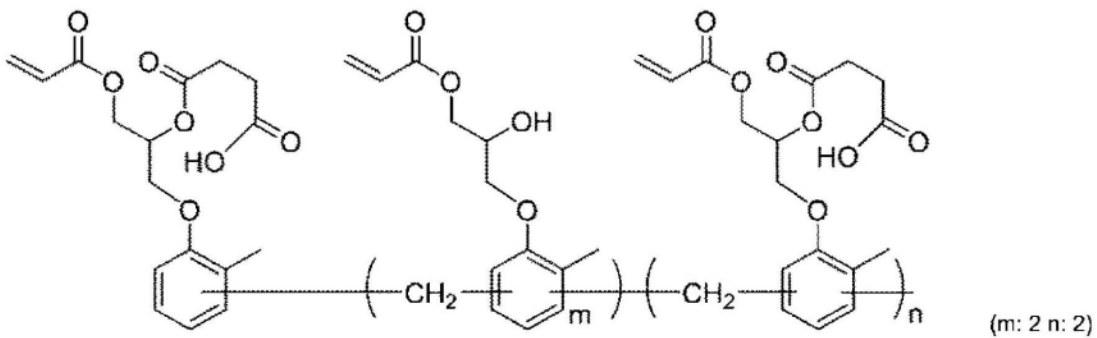
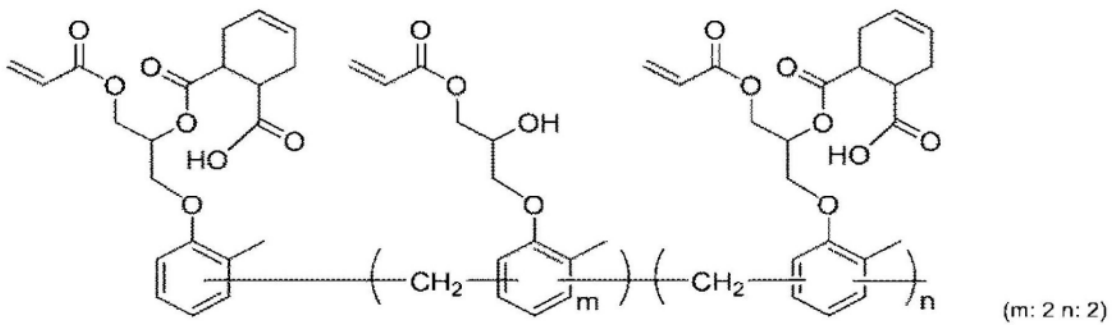
[0181] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)中包含的式(i-1)所示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为3以上,另外,优选为10以下、进一步优选为8以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~10,进一步优选为3~8。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0182] 以下,列举出环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-1)的具体例。

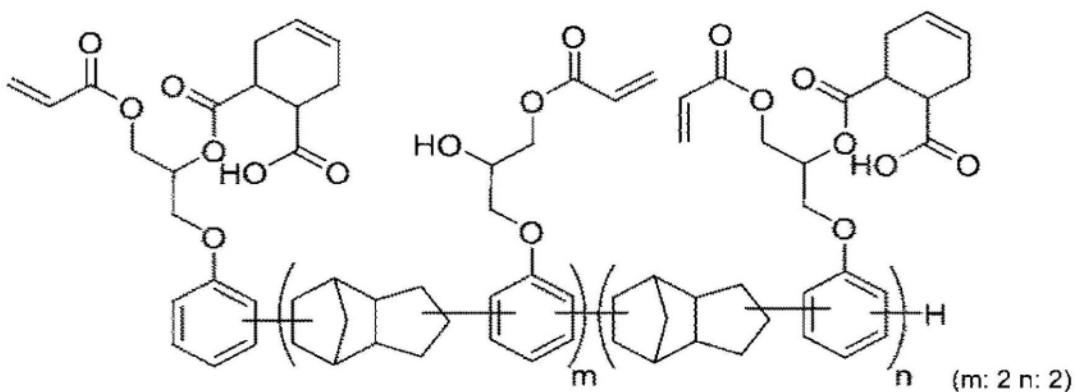
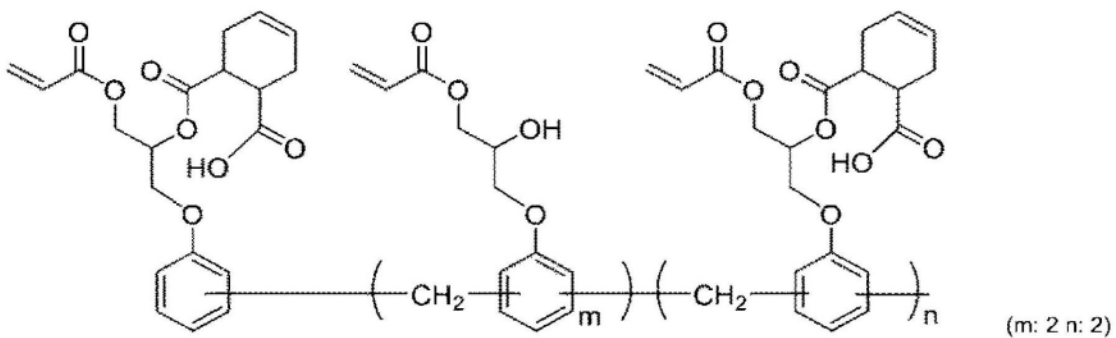


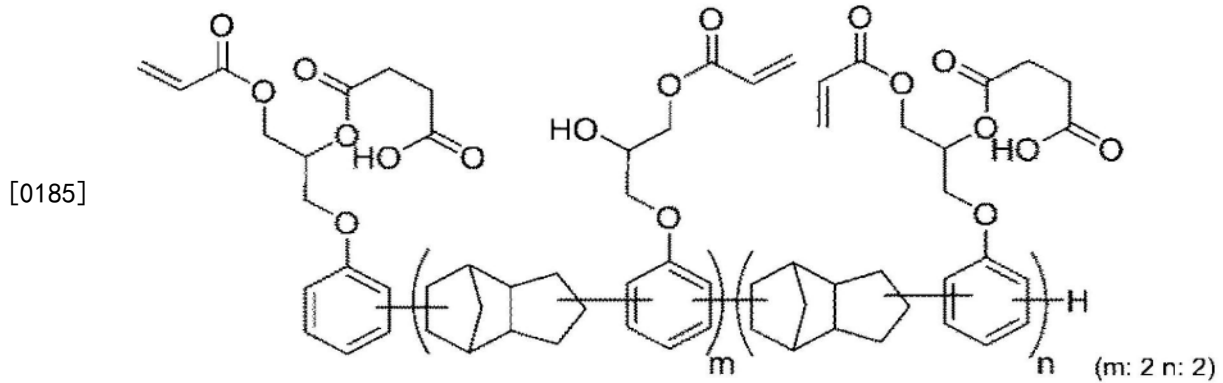
[0183]



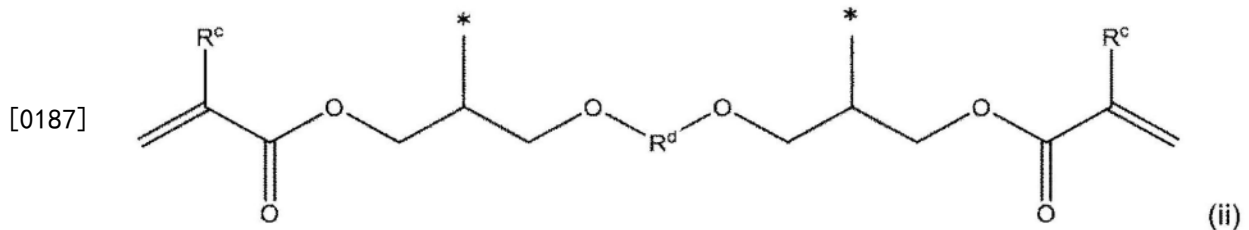


[0184]





[0186] 作为其它方式,从显影密合性的观点出发,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)优选为包含下述式(ii)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-2)。



[0188] 式(ii)中, $R^c$ 各自独立地表示氢原子或甲基。 $R^d$ 表示具有环状烃基作为侧链的二价烃基。\*表示连接键。

[0189] ( $R^d$ )

[0190] 式(ii)中, $R^d$ 表示具有环状烃基作为侧链的二价烃基。

[0191] 作为环状烃基,可列举出脂肪族环基或芳香族环基。

[0192] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0193] 脂肪族环基的碳原子数通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上,另外,优选为40以下、更优选为30以下、进一步优选为20以下、特别优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为4~30,进一步优选为6~20,特别优选为8~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0194] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,可列举出例如环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异莰烷环、金刚烷环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0195] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为4以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~5,进一步优选为3~4。通过设为前述下限值以上,从而存在残渣降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影密合性提高的倾向。

[0196] 作为芳香族环基,可列举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳香族环基的碳原子数

通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上、更进一步优选为10以上、特别优选为12以上,另外,优选为40以下、更优选为30以下、进一步优选为20以下、特别优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为6~40,进一步优选为8~30,更进一步优选为10~20,特别优选为12~15。通过设为前述下限值以上,从而存在残渣降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影密合性提高的倾向。

[0197] 作为芳香族环基中的芳香族环,可列举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、茈萘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒾环、苯并菲环、茈萘环、蒽环、芴环。这些之中,从图案化特性的观点出发,优选为芴环。

[0198] 具有环状烃基作为侧链的二价烃基中的二价烃基没有特别限定,可列举出例如二价脂肪族基团、二价芳香族环基、将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳香族环基进行连接而得到的基团。

[0199] 二价脂肪族基团可列举出直链状、支链状、环状的脂肪族基团。这些之中,从显影溶解性的观点出发,优选为直链状的脂肪族基团,另一方面,从显影液向曝光部中的渗透降低的观点出发,优选为环状的脂肪族基团。其碳原子数通常为1以上、优选为3以上、更优选为6以上,另外,优选为25以下、更优选为20以下、进一步优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~25,更优选为3~20,进一步优选为6~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0200] 作为二价直链状脂肪族基团,可列举出例如亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基、正亚己基、正亚庚基。这些之中,从残渣的观点出发,优选为亚甲基。

[0201] 作为二价支链状脂肪族基团,可列举出例如在前述二价直链状脂肪族基团上具有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基作为侧链的结构。

[0202] 二价环状脂肪族基团所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0203] 作为二价环状脂肪族基团,可列举出例如从环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异茈萘烷环、金刚烷环上去除两个氢原子而得到的基团。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为从金刚烷环上去除两个氢原子而得到的基团。

[0204] 作为二价脂肪族基团任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0205] 作为二价芳香族环基,可列举出二价芳香族烃环基和二价芳香族杂环基。其碳原子数通常为4以上、优选为5以上、更优选为6以上,另外,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~30,更优选为5~20,进一步优选为6~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0206] 作为二价芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环,也可以为稠环。作为二价芳香族烃环基,可列举出例如具有2个游离化合价的、苯环、萘环、蒽环、菲环、茈萘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒾环、苯并菲环、茈萘环、蒽环、芴环。

[0207] 作为二价芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环,也可以为稠环。作为二价芳香族杂环基,可列举出例如具有2个游离化合价的、呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡啶环、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、苯并异噻唑环、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、喹啉环、菲啶环、呋啶环、喹啉环、喹啉酮环、萘环。这些之中,从光固化性的观点出发,优选为具有2个游离化合价的苯环、萘环,更优选为具有2个游离化合价的苯环。

[0208] 作为二价芳香族环基任选具有的取代基,可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。这些之中,从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0209] 作为将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳香族环基进行连接而得到的基团,可列举出将1个以上的前述二价脂肪族基团与1个以上的前述二价芳香族环基进行连接而得到的基团。

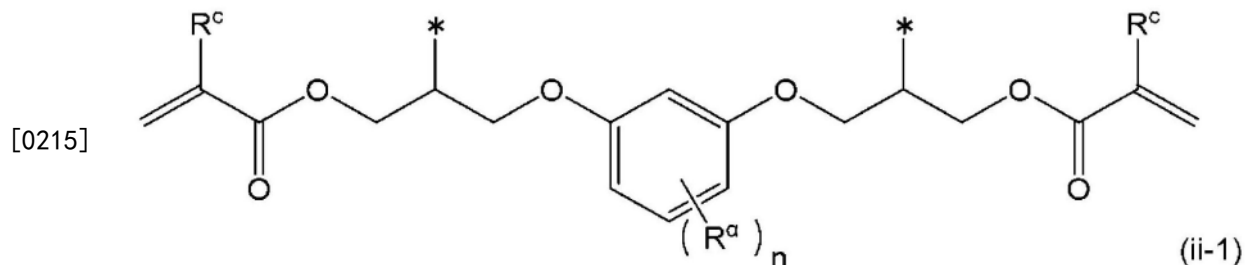
[0210] 二价脂肪族基团的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0211] 二价芳香族环基的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0212] 作为将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳香族环基进行连接而得到的基团,可列举出例如式(i-A)~(i-F)所示的基团等。这些之中,从残渣降低的观点出发,优选为式(i-C)所示的基团。

[0213] 作为侧链的环状烃基键合于这些二价烃基的键合方式没有特别限定,可列举出例如脂肪族基团、芳香族环基的1个氢原子被侧链取代的方式、包含脂肪族基团的1个碳原子来构成作为侧链的环状烃基的方式。

[0214] 从显影密合性的观点出发,式(ii)所示的部分结构优选为下述式(ii-1)所示的部分结构。



[0216] 式(ii-1)中, $R^c$ 与式(ii)含义相同。 $R^a$ 表示任选具有取代基的一价环状烃基。 $n$ 为1以上的整数。式(ii-1)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。\*表示连接键。

[0217] ( $R^a$ )

[0218] 式(ii-1)中, $R^a$ 表示任选具有取代基的一价环状烃基。

[0219] 作为环状烃基,可列举出脂肪族环基或芳香族环基。

[0220] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~6,更优选为1~4,进一步优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0221] 另外,脂肪族环基的碳原子数通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上,另外,优选为40以下、更优选为30以下、进一步优选为20以下、特别优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为4~30,进一步优选为6~20,特别优选为8~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0222] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,可列举出例如环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异茛烷环、金刚烷环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0223] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~10,进一步优选为3~5。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0224] 作为芳香族环基,可列举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。另外,芳香族环基的碳原子数通常为4以上、优选为5以上、更优选为6以上,另外,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~30,更优选为5~20,进一步优选为6~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0225] 作为芳香族环基中的芳香族环,可列举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为芴环。

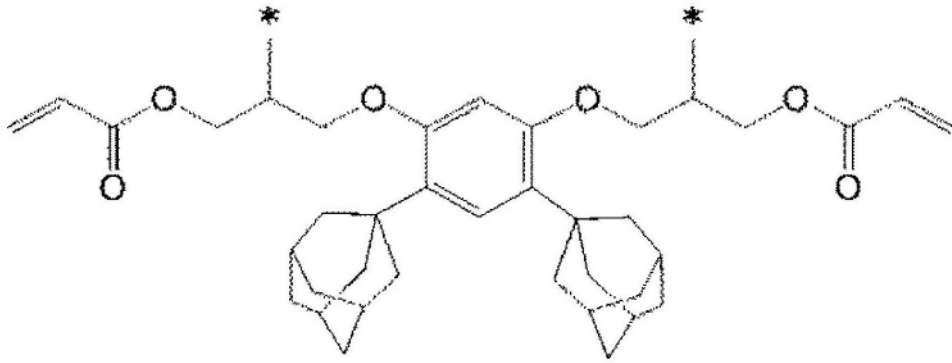
[0226] 作为环状烃基任选具有的取代基,可列举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基等碳原子数1~5的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0227]  $n$ 表示1以上的整数,优选为2以上,另外,优选为3以下。例如,优选为1~3、更优选为2~3。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

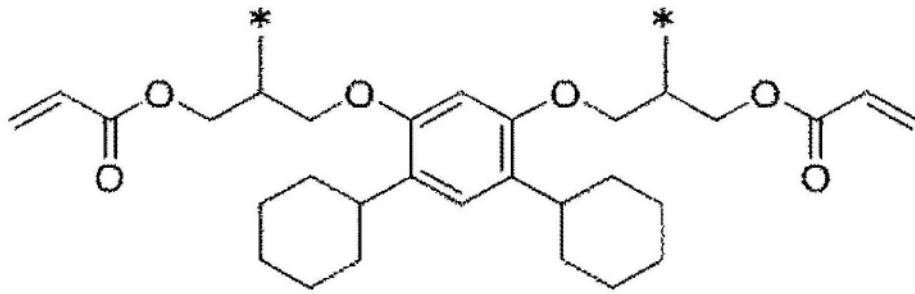
[0228] 这些之中,从牢固的膜固化度和电特性的观点出发, $R^a$ 优选为一价脂肪族环基,更优选为金刚烷基。

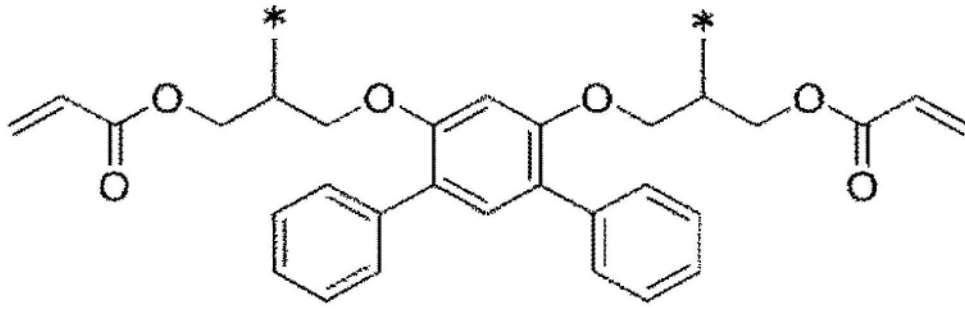
[0229] 如上所述,式(ii-1)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。作为取代基,可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0230] 以下,列举出式(ii-1)所示的部分结构的具体例。

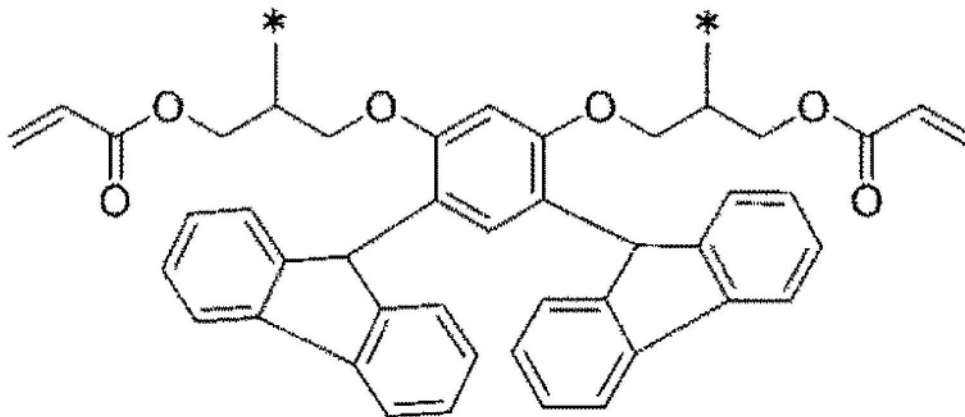
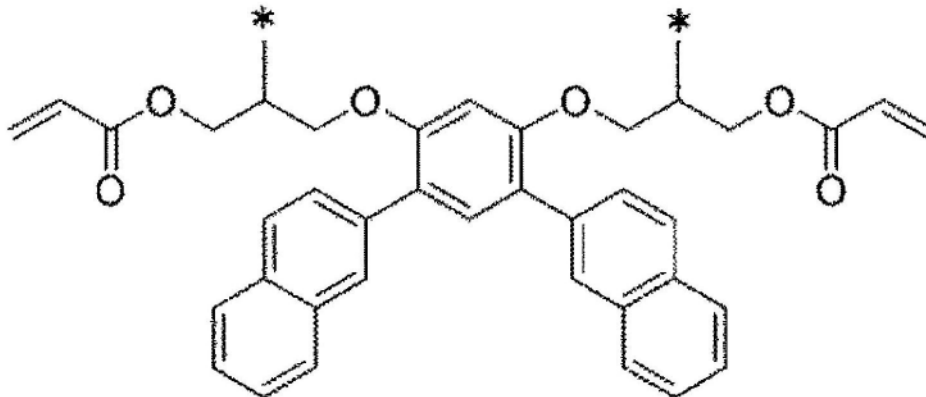


[0231]

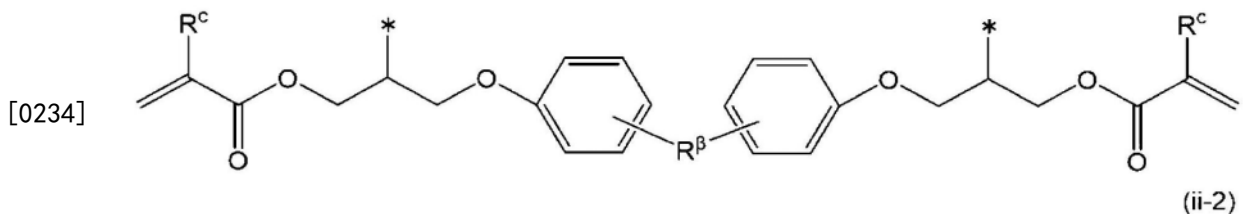




[0232]



[0233] 从显影密合性的观点出发,前述式(ii)所示的部分结构优选为下述式(ii-2)所示的部分结构。



[0235] 式(ii-2)中,R<sup>c</sup>与式(ii)含义相同。R<sup>β</sup>表示任选具有取代基的二价环状烃基。式(ii-2)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。\*表示连接键。

[0236] (R<sup>β</sup>)

[0237] 式(ii-2)中, $R^B$ 表示任选具有取代基的二价环状烃基。

[0238] 作为环状烃基,可列举出脂肪族环基或芳香族环基。

[0239] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~5。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0240] 另外,脂肪族环基的碳原子数通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上,另外,优选为40以下、更优选为35以下、进一步优选为30以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为6~35,进一步优选为8~30。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0241] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,可列举出环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异蒎烷环、金刚烷环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0242] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上,另外,优选为10以下、优选为5以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~10,进一步优选为3~5。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0243] 作为芳香族环基,可列举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。另外,芳香族环基的碳原子数通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上、进一步优选为10以上,另外,优选为40以下、更优选为30以下、进一步优选为20以下、特别优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为6~30,进一步优选为8~20,特别优选为10~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0244] 作为芳香族环基中的芳香族环,可列举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为芴环。

[0245] 作为环状烃基任选具有的取代基,可列举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基等碳原子数1~5的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基。这些之中,从合成简易性的观点出发,优选为未取代。

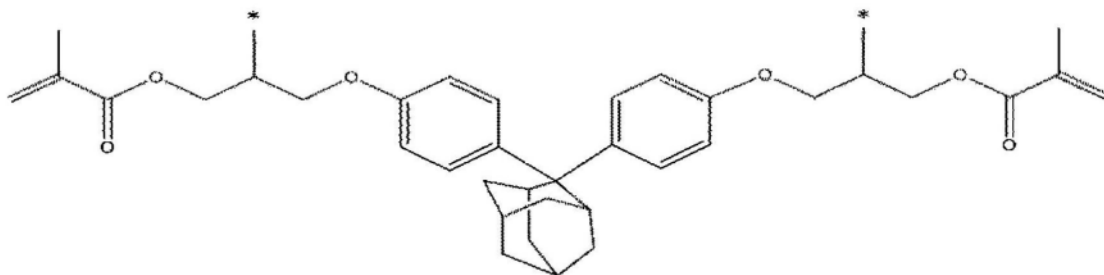
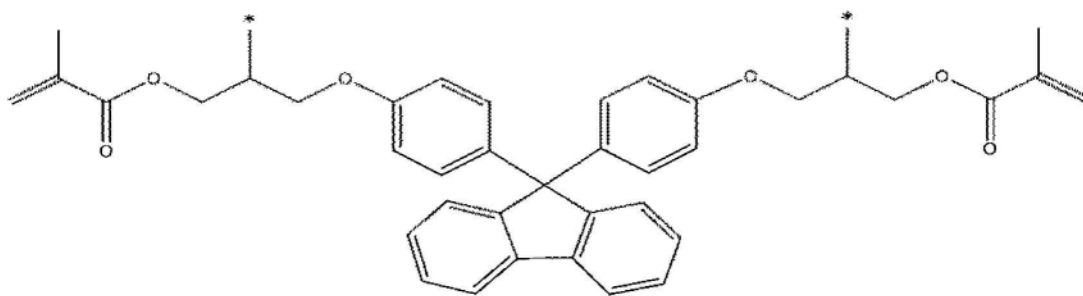
[0246] 这些之中,从固化性的观点出发, $R^B$ 优选为二价脂肪族环基,更优选为二价金刚烷环基。

[0247] 作为其它方式,从显影密合性的观点出发, $R^B$ 优选为二价芳香族环基,更优选为二价芴环基。

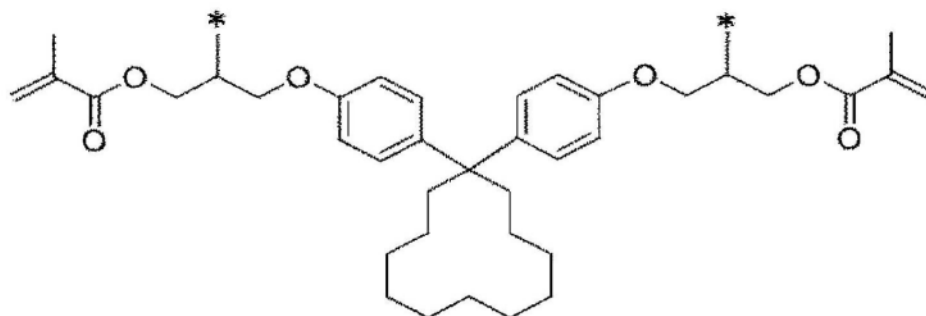
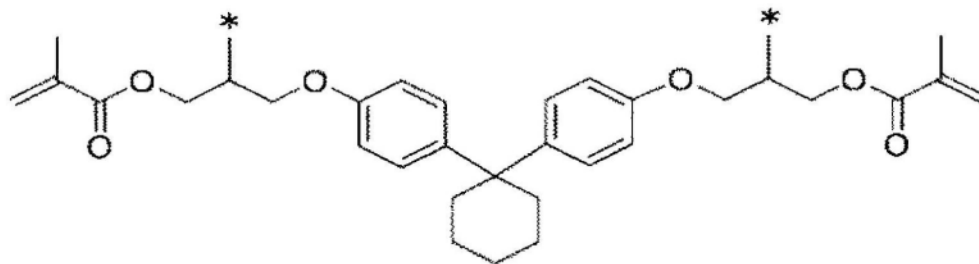
[0248] 式(ii-2)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。作为式(ii-2)中的苯环的取代基,可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0249] 以下,列举出式(ii-2)所示的部分结构的具体例。

[0250]

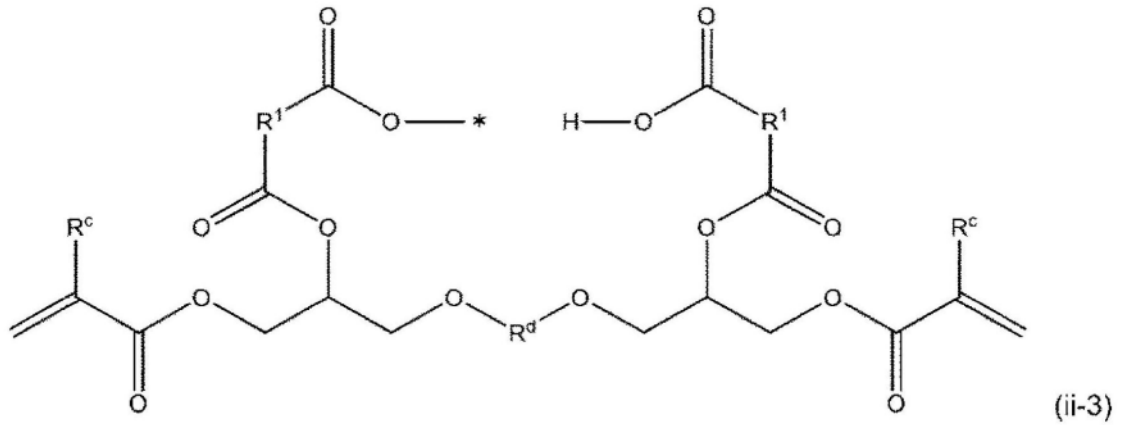


[0251]



[0252] 从固化性的观点出发,式(ii)所示的部分结构优选为下述式(ii-3)所示的部分结构。

[0253]



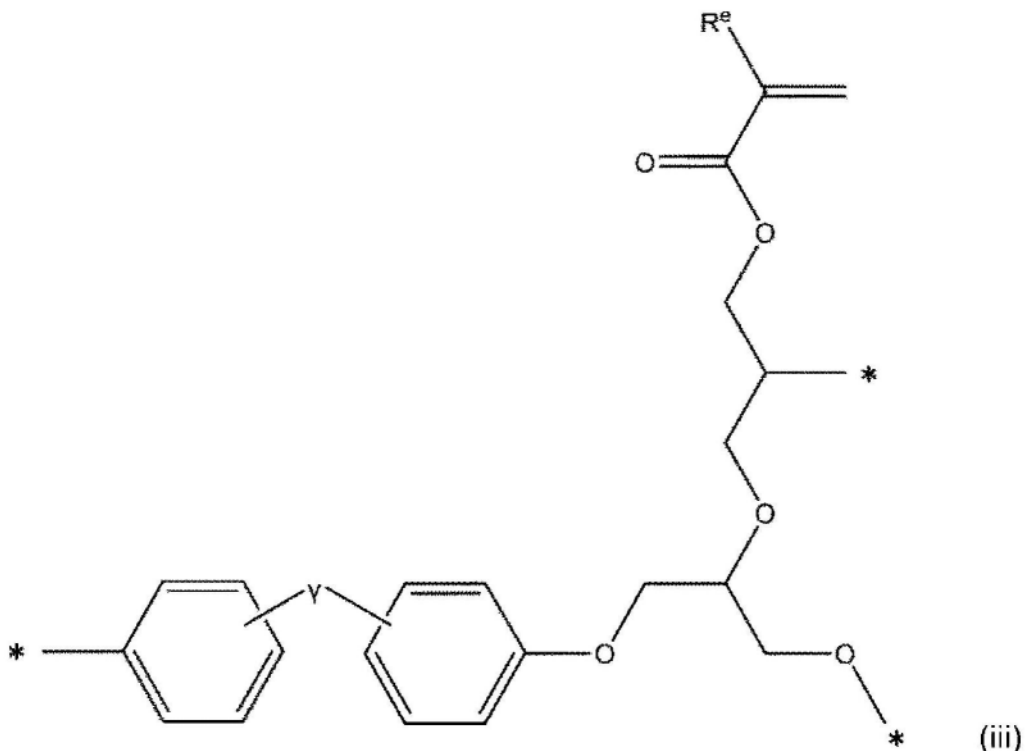
[0254] 式(ii-3)中, $R^c$ 和 $R^d$ 与式(ii)含义相同。 $R^1$ 与式(i-1)含义相同。\*表示连接键。

[0255] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-2)中包含的式(ii-3)所示的部分结构可以为1种,也可以为2种以上。

[0256] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-2)中包含的式(ii)所示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为3以上,另外,优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为3~10。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0257] 进而,作为其它方式,从元件发光时的脱气降低的观点出发,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)优选为包含下述通式(iii)所示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-3)。

[0258]



[0259] 式(iii)中, $R^e$ 表示氢原子或甲基, $\gamma$ 表示单键、-CO-、任选具有取代基的亚烷基或任选具有取代基的二价环状烃基。式(iii)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。\*表示连接键。

[0260] ( $\gamma$ )

[0261] 式(iii)中,  $\gamma$  表示单键、-CO-、任选具有取代基的亚烷基或任选具有取代基的二价环状烃基。

[0262] 亚烷基可以为直链状,也可以为支链状,从显影溶解性的观点出发,优选为直链状,从显影密合性的观点出发,优选为支链状。其碳原子数没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为6以下、更优选为4以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~6,更优选为2~4。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0263] 作为亚烷基,可列举出例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚庚基,从兼顾显影密合性和显影溶解性的观点出发,优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基,更优选为二甲基亚甲基(2,2-亚丙基)。

[0264] 作为亚烷基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基,从兼顾显影密合性和显影溶解性的观点出发,优选为未取代。

[0265] 作为二价环状烃基,可列举出二价脂肪族环基或二价芳香族环基。

[0266] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~5。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0267] 另外,脂肪族环基的碳原子数通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上,另外,优选为40以下、更优选为35以下、进一步优选为30以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为6~35,进一步优选为8~30。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0268] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,可列举出例如环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异茛烷环、金刚烷环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0269] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,通常为1以上、优选为2以上、更优选为3以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~10,更优选为2~10,进一步优选为3~5。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0270] 作为芳香族环基,可列举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳香族环基的碳原子数通常为4以上、优选为6以上、更优选为8以上、进一步优选为10以上,另外,优选为40以下、更优选为30以下、进一步优选为20以下、特别优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~40,更优选为6~30,进一步优选为8~20,特别优选为10~15。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0271] 作为芳香族环基中的芳香族环,可列举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。这些之中,从显影密合性的观点出发,优选为芴环。

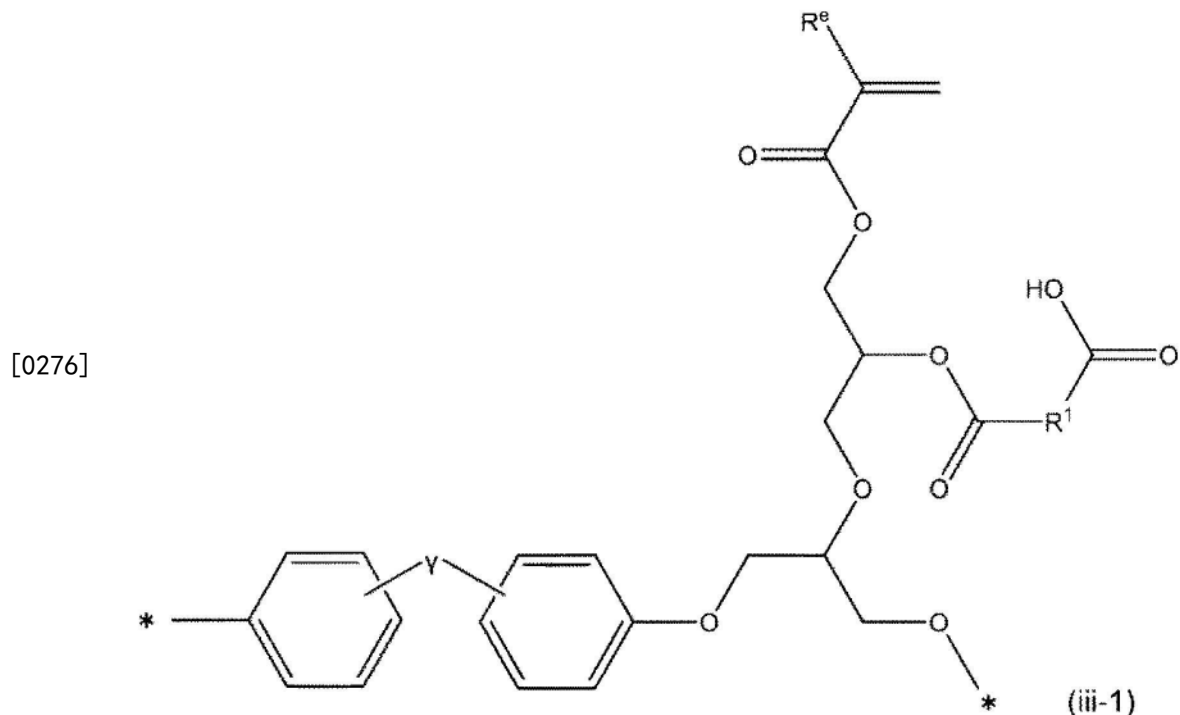
[0272] 作为环状烃基任选具有的取代基,可列举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁

基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基等碳原子数1~5的烷基；甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基；羟基；硝基；氰基；羧基，从合成简易性的观点出发，优选为未取代。

[0273] 这些之中，从残渣降低的观点出发， $\gamma$  优选为任选具有取代基的亚烷基，更优选为二甲基亚甲基。

[0274] 式(iii)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。作为式(iii)中的苯环的取代基，可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定，可以为1个，也可以为2个以上。从固化性的观点出发，优选为未取代。

[0275] 从显影溶解性的观点出发，式(iii)所示的部分结构优选为下述式(iii-1)所示的部分结构。



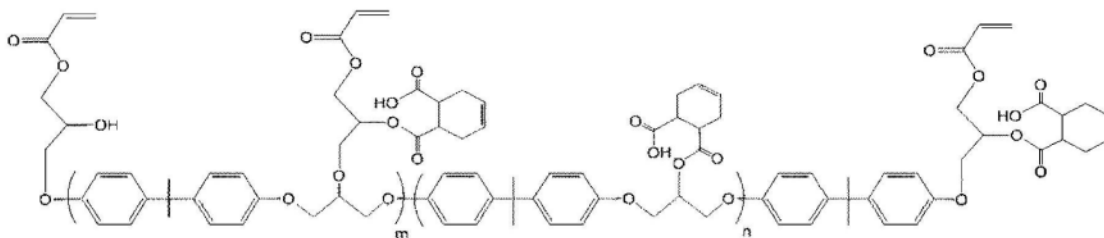
[0277] 式(iii-1)中， $R^e$ 和 $\gamma$ 与式(iii)含义相同。 $R^1$ 与式(i-1)含义相同。\*表示连接键。式(iii-1)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。

[0278] 式(iii-1)中的苯环任选进一步被任意取代基取代。作为式(iii-1)中的苯环的取代基，可列举出例如羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定，可以为1个，也可以为2个以上。从固化性的观点出发，优选为未取代。

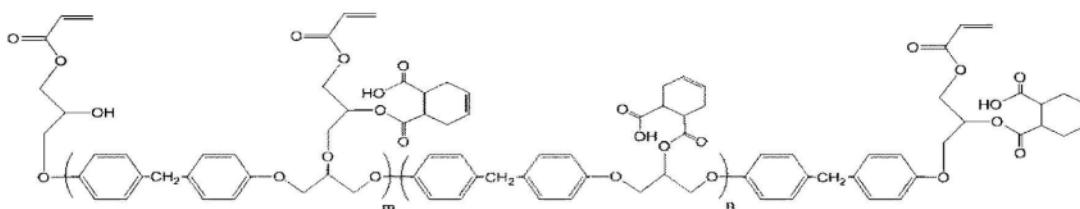
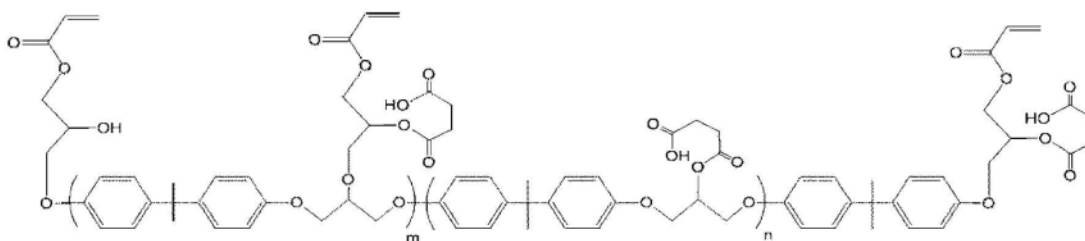
[0279] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-3)中包含的式(iii)所示的部分结构的数量没有特别限定，优选为1以上、更优选为5以上、进一步优选为10以上，另外，优选为18以下、进一步优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合，例如优选为1~18，更优选为5~18，进一步优选为10~15。通过设为前述下限值以上，从而存在显影密合性提高的倾向。另外，通过设为前述上限值以下，从而存在残渣降低的倾向。

[0280] 1分子环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-3)中包含的式(iii-1)所示的部分结构的数量没有特别限定，优选为1以上、更优选为3以上、进一步优选为5以上，另外，优选为18以下、进一步优选为15以下。前述上限和下限可以任意组合，例如优选为1~18，更优选为3~18，进一步优选为5~15。通过设为前述下限值以上，从而存在显影密合性提高的倾向。另外，通过设为前述上限值以下，从而存在残渣降低的倾向。

[0281] 以下,列举出环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1-3)的具体例。



[0282]

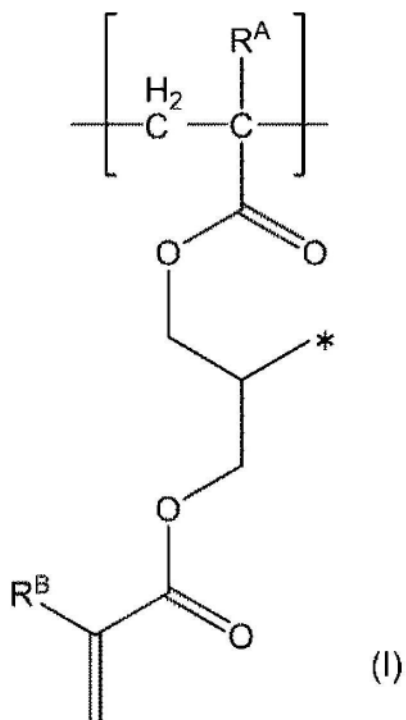


[0283] [丙烯酸类共聚树脂(b2)]

[0284] 从固化性的观点出发,丙烯酸类共聚树脂(b2)优选在侧链具有烯属双键。

[0285] 丙烯酸类共聚树脂(b2)之中,从显影溶解性的观点出发,优选为包含下述通式(I)所示的部分结构的丙烯酸类共聚树脂(b2-1)。

[0286]

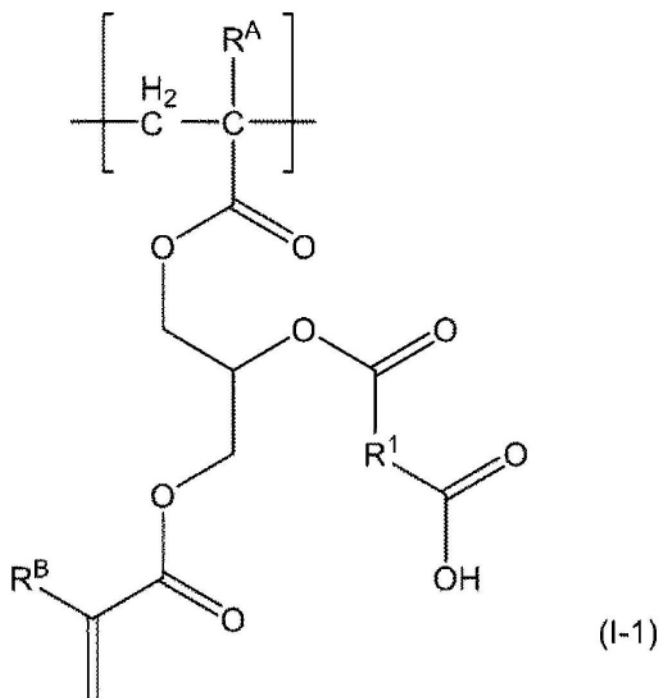


(I)

[0287] 式(I)中,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>各自独立地表示氢原子或甲基。\*表示连接键。

[0288] 从显影性的观点出发,式(I)所示的部分结构优选为下述通式(I-1)所示的部分结构。

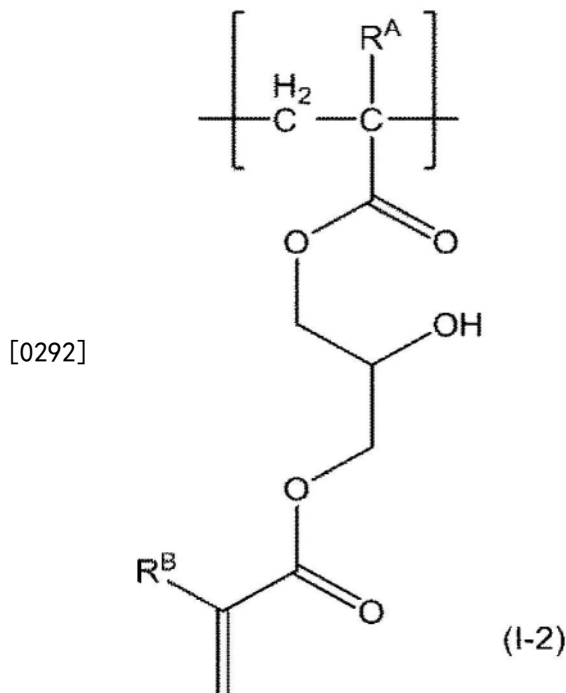
[0289]



(I-1)

[0290] 式(I-1)中,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>与式(I)含义相同。R<sup>1</sup>与式(i-1)含义相同。

[0291] 从灵敏度的观点出发,式(I)所示的部分结构优选为下述式(I-2)所示的部分结构。



[0293] 式(I-2)中, $R^A$ 和 $R^B$ 与式(I)含义相同。

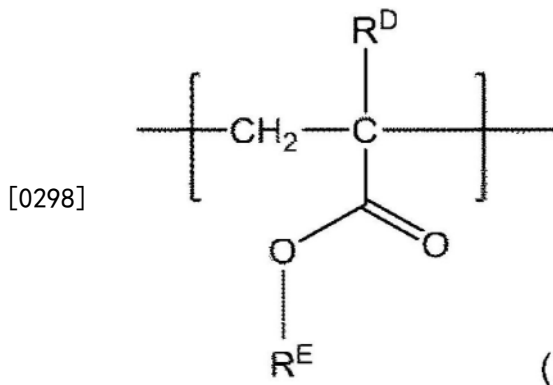
[0294] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I)所示的部分结构的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2-1)中包含的式(I)所示的部分结构的含量没有特别限定,优选为5摩尔%以上、更优选为20摩尔%以上、进一步优选为30摩尔%以上、更进一步优选为50摩尔%以上、特别优选为70摩尔%以上、最优选为80摩尔%以上,另外,优选为99摩尔%以下、更优选为97摩尔%以下、进一步优选为95摩尔%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~99摩尔%,更优选为20~99摩尔%,进一步优选为30~97摩尔%,更进一步优选为50~97摩尔%,特别优选为70~95摩尔%,最优选为80~95摩尔%。通过设为前述下限值以上,从而存在残渣降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影密合性提高的倾向。

[0295] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I-1)所示的部分结构的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2-1)中包含的式(I-1)所示的部分结构的含量没有特别限定,优选为1摩尔%以上、更优选为5摩尔%以上、进一步优选为8摩尔%以上、更进一步优选为10摩尔%以上,另外,优选为99摩尔%以下、更优选为60摩尔%以下、进一步优选为40摩尔%以下、更进一步优选为30摩尔%以下、特别优选为20摩尔%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~99摩尔%,更优选为1~60摩尔%,进一步优选为5~40摩尔%,更进一步优选为8~30摩尔%,特别优选为10~20摩尔%。通过设为前述下限值以上,从而存在灵敏度变高、残渣降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影密合性提高的倾向。

[0296] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I-2)所示的部分结构的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2-1)中包含的式(I-2)所示的部分结构的含量没有特别限定,优选为10摩尔%以上、更优选为20摩尔%以上、进一步优选为30摩尔%以上、更进一步优选为40摩尔%以上、特别优选为50摩尔%以上、最优选为70摩尔%以上,另外,优选为99摩尔%以下、更优选为95摩尔%以下、进一步优选为90摩尔%以下、特别优选为85摩尔%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为10~99摩尔%,更优选为20~99摩尔%,进一步优选为30~95摩尔%,更进一步优选为40~95摩尔%,特别优选为50~90摩尔%,最优选为70~85摩尔%。

通过设为前述下限值以上,从而存在灵敏度变高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影性提高的倾向。

[0297] 在丙烯酸类共聚树脂 (b2-1) 包含式 (I) 所示的部分结构的情况下,除此之外任选包含的部分结构没有特别限定,从显影密合性的观点出发,优选包含例如下述通式 (I') 所示的部分结构。



[0299] 式 (I') 中,  $R^D$  表示氢原子或甲基,  $R^E$  表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基(芳香族环基)或任选具有取代基的烯基。

[0300] ( $R^E$ )

[0301] 式 (I') 中,  $R^E$  表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基或任选具有取代基的烯基。

[0302] 作为  $R^E$  中的烷基,可列举出直链状、支链状或环状的烷基。其碳原子数优选为1以上、更优选为3以上、进一步优选为5以上,另外,优选为20以下、更优选为18以下、进一步优选为16以下、更进一步优选为14以下、特别优选为12以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~20,更优选为1~18,进一步优选为3~16,更进一步优选为3~14,特别优选为5~12。通过设为前述下限值以上,从而存在膜强度变高、显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0303] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、环己基、二环戊基、十二烷基。这些之中,从膜强度的观点出发,优选为二环戊基、十二烷基,更优选为二环戊基。

[0304] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基,从显影性的观点出发,优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0305] 作为  $R^E$  中的芳基(芳香族环基),可列举出一价芳香族烃环基、一价芳香族杂环基。其碳原子数优选为4以上、更优选为6以上,另外,优选为24以下、更优选为22以下、进一步优选为20以下、特别优选为18以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为4~24,更优选为4~22,进一步优选为6~20,特别优选为6~18。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0306] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环,也可以为稠环,可列举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、花环、并四苯环、茈环、苯并茈环、蒽环、苯并菲环、萘环、荧蒽环、芴环。

[0307] 作为芳香族杂环基中的芳香族杂环基,可以为单环,也可以为稠环,可列举出例如咪唑环、苯并咪唑环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、噁二唑环、吡嗪环、呋唑

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、苯并异噻唑环、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、呋啶环、喹啉环、喹啉酮环、萘环。这些之中,从固化性的观点出发,优选为苯环基、萘环基,更优选为苯环基。

[0308] 作为芳基任选具有的取代基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基,从显影性的观点出发,优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0309] 作为 $R^E$ 中的烯基,可列举出直链状、支链状或环状的烯基。其碳原子数优选为2以上,另外,优选为22以下、更优选为20以下、进一步优选为18以下、更进一步优选为16以下、特别优选为14以下。例如优选为2~22、更优选为2~20、进一步优选为2~18、更进一步优选为2~16、特别优选为2~14。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

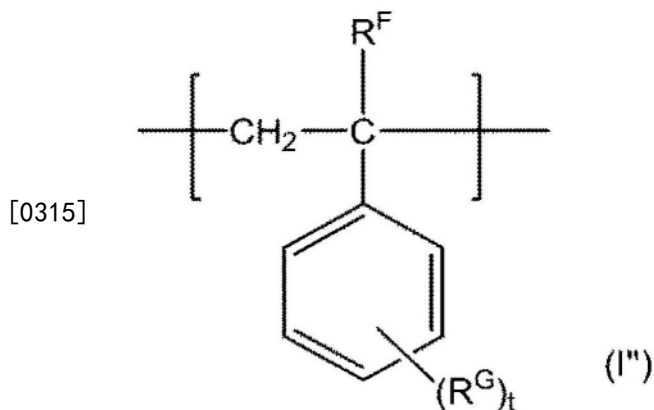
[0310] 作为烯基,可列举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、环己烯基。这些之中,从固化性的观点出发,优选为乙烯基、丙烯基,更优选为乙烯基。

[0311] 作为烯基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基,从显影性的观点出发,优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0312] 这些之中,从显影性的观点出发,作为 $R^E$ ,优选为烷基、烯基,更优选为烷基,进一步优选为二环戊基。

[0313] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I')所示的部分结构的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2-1)中包含的式(I')所示的部分结构的含量没有特别限定,优选为0.5摩尔%以上、更优选为1摩尔%以上、进一步优选为1.5摩尔%以上、特别优选为2摩尔%以上,另外,优选为90摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下、进一步优选为50%摩尔以下、更进一步优选为30摩尔%以下、特别优选为10摩尔%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.5~90摩尔%,更优选为0.5~70摩尔%,进一步优选为1~50%摩尔,更进一步优选为1.5~30摩尔%,特别优选为2~10摩尔%。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0314] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I)所示的部分结构的情况下,从耐热性、膜强度的观点出发,优选还包含式(I'')所示的部分结构。



[0316] 式(I<sup>7</sup>)中, R<sup>F</sup>表示氢原子或甲基, R<sup>G</sup>表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、羟基、羧基、卤素原子、任选具有取代基的烷氧基、硫醇基或任选具有取代基的烷基硫醚基。t表示0~5的整数。

[0317] (R<sup>G</sup>)

[0318] 式(I<sup>7</sup>)中, R<sup>G</sup>表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、羟基、羧基、卤素原子、任选具有取代基的烷氧基、硫醇基或任选具有取代基的烷基硫醚基。

[0319] 作为R<sup>G</sup>中的烷基, 可列举出直链状、支链状或环状的烷基。其碳原子数优选为1以上、更优选为3以上、进一步优选为5以上, 另外, 优选为20以下、更优选为18以下、进一步优选为16以下、更进一步优选为14以下、特别优选为12以下。前述上限和下限可以任意组合, 例如优选为1~20, 更优选为1~18, 进一步优选为3~16, 更进一步优选为3~14, 特别优选为5~12。通过设为前述下限值以上, 从而存在显影密合性提高的倾向。另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在残渣降低的倾向。

[0320] 作为烷基, 可列举出例如甲基、乙基、环己基、二环戊基、十二烷基。这些之中, 从显影密合性的观点出发, 优选为二环戊基、十二烷基, 更优选为二环戊基。

[0321] 作为烷基任选具有的取代基, 可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基, 从显影性的观点出发, 优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0322] 作为R<sup>G</sup>中的烯基, 可列举出直链状、支链状或环状的烯基。其碳原子数优选为2以上, 另外, 优选为22以下、更优选为20以下、进一步优选为18以下、更进一步优选为16以下、特别优选为14以下。前述上限和下限可以任意组合, 例如优选为2~22, 更优选为2~20, 进一步优选为2~18, 更进一步优选为2~16, 特别优选为2~14。通过设为前述下限值以上, 从而存在显影密合性提高的倾向。另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在残渣降低的倾向。

[0323] 作为烯基, 可列举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、环己烯基。这些之中, 从固化性的观点出发, 优选为乙烯基、丙烯基, 更优选为乙烯基。

[0324] 作为烯基任选具有的取代基, 可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基, 从显影性的观点出发, 优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0325] 作为R<sup>G</sup>中的卤素原子, 可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子, 这些之中, 从拒墨性的观点出发, 优选为氟原子。

[0326] 作为R<sup>G</sup>中的烷氧基, 可列举出直链状、支链状或环状的烷氧基。其碳原子数优选为1以上, 另外, 优选为20以下、更优选为18以下、进一步优选为16以下、更进一步优选为14以下、特别优选为12以下。前述上限和下限可以任意组合, 例如优选为1~20, 更优选为1~18, 进一步优选为1~16, 更进一步优选为1~14, 特别优选为1~12。通过设为前述下限值以上, 从而存在显影密合性提高的倾向。另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在残渣降低的倾向。

[0327] 作为烷氧基任选具有的取代基, 可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基, 从显影性的观点出发, 优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0328] 作为 $R^G$ 中的烷基硫醚基,可列举出直链状、支链状或环状的烷基硫醚基。其碳原子数优选为1以上,另外,优选为20以下、更优选为18以下、进一步优选为16以下、更进一步优选为14以下、特别优选为12以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~20,更优选为1~18,进一步优选为1~16,更进一步优选为1~14,特别优选为1~12。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0329] 作为烷基硫醚基,可列举出例如甲基硫醚基、乙基硫醚基、丙基硫醚基、丁基硫醚基。这些之中,从显影性的观点出发,优选为甲基硫醚基、乙基硫醚基。

[0330] 作为烷基硫醚基中的烷基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基,从显影性的观点出发,优选为羟基、低聚乙二醇基。

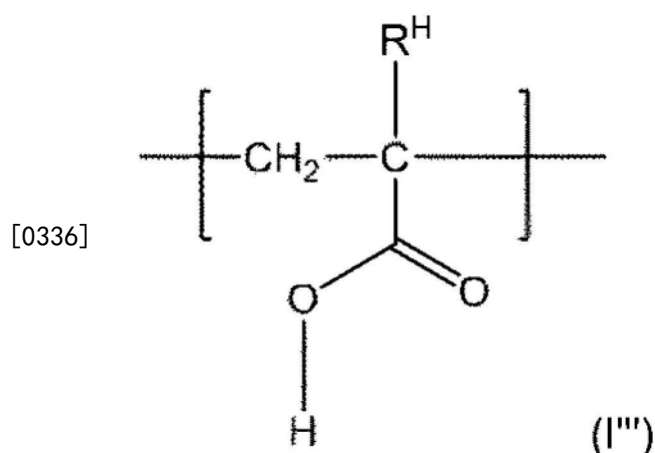
[0331] 这些之中,从显影性的观点出发,作为 $R^G$ ,优选为羟基、羧基,更优选为羧基。

[0332] (t)

[0333] 式(I'')中,t表示0~5的整数。从显影性的观点出发,优选为0~2,更优选为0~1,进一步优选为0。

[0334] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I'')所示的部分结构的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2-1)中包含的式(I'')所示的部分结构的含量没有特别限定,优选为1摩尔%以上、更优选为2摩尔%以上、进一步优选为3摩尔%以上,特别优选为5摩尔%以上,另外,优选为90摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下、进一步优选为50摩尔%以下、更进一步优选为30摩尔%以下、特别优选为20摩尔%以下、最优选为10摩尔%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~90摩尔%,更优选为1~70摩尔%,进一步优选为2~50摩尔%,更进一步优选为2~30摩尔%,特别优选为3~20摩尔%,最优选为5~10摩尔%。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0335] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I)所示的部分结构的情况下,从显影性的观点出发,优选还包含下述通式(I''')所示的部分结构。



[0337] 上述式(I''')中, $R^H$ 表示氢原子或甲基。

[0338] 在丙烯酸类共聚树脂(b2-1)包含式(I''')所示的部分结构的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2-1)中包含的式(I''')所示的部分结构的含量没有特别限定,优选为5摩尔%以

上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为30摩尔%以上,另外,优选为90摩尔%以下、更优选为80摩尔%以下、进一步优选为70摩尔%以下、特别优选为50摩尔%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~90摩尔%,更优选为5~80摩尔%,进一步优选为10~70摩尔%,特别优选为30~50摩尔%。通过设为前述下限值以上,从而存在残渣降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影密合性提高的倾向。

[0339] 丙烯酸类共聚树脂(b2)的酸值没有特别限定,优选为5mgKOH/g以上、更优选为10mgKOH/g以上、进一步优选为20mgKOH/g以上、更进一步优选为25mgKOH/g以上,另外,优选为100mgKOH/g以下、更优选为80mgKOH/g以下、进一步优选为60mgKOH/g以下、更进一步优选为40mgKOH/g以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~100mgKOH/g,更优选为10~80mgKOH/g,进一步优选为20~60mgKOH/g,更进一步优选为25~40mgKOH/g。通过设为前述下限值以上,从而存在残渣降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在显影密合性提高的倾向。

[0340] 丙烯酸类共聚树脂(b2)的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为1000以上、更优选为2000以上、进一步优选为3000以上、更进一步优选为4000以上、特别优选为5000以上,另外,优选为30000以下、更优选为20000以下、进一步优选为15000以下、更进一步优选为10000以下。特别优选为8000以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1000~30000,更优选为2000~20000,进一步优选为3000~15000,更进一步优选为4000~10000,特别优选为5000~8000。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0341] 在(B)碱溶性树脂包含丙烯酸类共聚树脂(b2)的情况下,(B)碱溶性树脂中包含的丙烯酸类共聚树脂(b2)的含量没有特别限定,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上、特别优选为20质量%以上,另外,通常优选为100质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为50质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~100质量%,更优选为10~100质量%,进一步优选为15~80质量%,特别优选为20~50质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在显影溶解性变得良好的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在锥角变高的倾向。

[0342] (B)碱溶性树脂中可以单独包含环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)和丙烯酸类共聚树脂(b2)中的任一者,也可以包含两者。进而,(B)碱溶性树脂中可以包含除碱溶性树脂(b)之外的碱溶性树脂。

[0343] 关于本发明的感光性树脂组合物中的(B)碱溶性树脂的含量,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、更进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上,另外,优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~90质量%,更优选为10~90质量%,进一步优选为20~80质量%,更进一步优选为30~70质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在显影性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在降低元件发光时的脱气的倾向。

[0344] 在本发明的感光性树脂组合物包含环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的情况下,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(b1)的含量没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、更进一步优选

为30质量%以上、特别优选为40质量%以上,另外,优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下、特别优选为50质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~90质量%,更优选为10~90质量%,进一步优选为20~70质量%,更进一步优选为30~60质量%,特别优选为40~50质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在显影性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在降低元件发光时的脱气的倾向。

[0345] 另外,在本发明的感光性树脂组合物包含丙烯酸类共聚树脂(b2)的情况下,丙烯酸类共聚树脂(b2)的含量没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、更进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上,另外,优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~90质量%,更优选为10~90质量%,进一步优选为20~80质量%,更进一步优选为30~70质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在显影性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在降低元件发光时的脱气的倾向。

[0346] 另外,感光性树脂组合物的全部固体成分中的(B)碱溶性树脂和(D)光聚合性化合物的总含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为30质量%以上、更进一步优选为50质量%以上、特别优选为70质量%以上、更特别优选为80质量%以上、最优选为90质量%以上,另外,优选为99质量%以下、更优选为97质量%以下、进一步优选为95质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~99质量%,更优选为10~99质量%,进一步优选为30~99质量%,更进一步优选为50~97质量%,再进一步优选为70~97质量%,特别优选为80~95质量%,最优选为90~95质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在固化性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在元件发光时的脱气降低的倾向。

[0347] 作为感光性树脂组合物中的(B)碱溶性树脂相对于(D)光聚合性化合物的配混比,相对于(D)光聚合性化合物100质量份,优选为50质量份以上、更优选为60质量份以上、进一步优选为70质量份以上、特别优选为80质量份以上,另外,优选为500质量份以下、更优选为400质量份以下、进一步优选为300质量份以下。全部的上限和下限可以任意组合,例如优选为50~500质量份,更优选为60~400质量份,进一步优选为70~300质量份。通过设为前述下限值以上,从而存在显影密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在固化性提高的倾向。

[0348] [1-1-3](C)成分:光聚合引发剂

[0349] 本发明的感光性树脂组合物可以在含有(A)共聚物的同时,另行含有(C)光聚合引发剂。(C)光聚合引发剂只要是通过活性光线而使(D)光聚合性化合物发生聚合、例如使(D)光聚合性化合物所具有的烯属不饱和键发生聚合的化合物就没有特别限定。

[0350] 在本发明的感光性树脂组合物包含(C)光聚合引发剂的情况下,可以使用在本领域中通常使用的光聚合引发剂。作为这种光聚合引发剂,可列举出例如日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号公报记载的包含二茂钛化合物的茂金属化合物;日本特开2000-56118号公报记载的六芳基联咪唑衍生物类;日本特开平10-39503号公报记载的卤代甲基化噁二唑衍生物类、卤代甲基-s-三嗪衍生物类、N-苯基甘氨酸等N-芳基- $\alpha$ -氨

基酸类、N-芳基- $\alpha$ -氨基酸盐类、N-芳基- $\alpha$ -氨基酸酯类等自由基活性剂、 $\alpha$ -氨基烷基苯酮衍生物类；日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报等记载的脲酯系化合物。

[0351] 作为茂金属化合物，可列举出例如二环戊二烯基二氯化钛、二环戊二烯基双苯基钛、二环戊二烯基双(2,3,4,5,6-五氟苯基)钛、二环戊二烯基双(2,3,5,6-四氟苯基)钛、二环戊二烯基双(2,4,6-三氟苯基)钛、二环戊二烯基二(2,6-二氟苯基)钛、二环戊二烯基二(2,4-二氟苯基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,6-二氟苯基)钛、二环戊二烯基(2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基)钛。

[0352] 作为联咪唑衍生物类，可列举出例如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。

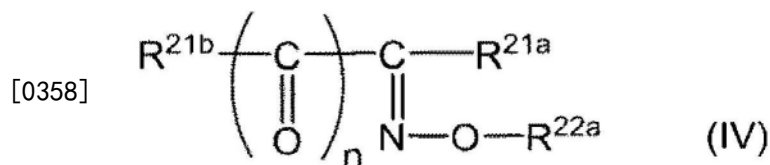
[0353] 作为卤代甲基化噁二唑衍生物类，可列举出例如2-三氯甲基-5-(2'-苯并咪喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-( $\beta$ -(2'-苯并咪喃基)乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-( $\beta$ -(2'-(6"-苯并咪喃基)乙烯基))-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-咪喃基-1,3,4-噁二唑。

[0354] 作为卤代甲基-s-三嗪衍生物类，可列举出例如2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪。

[0355] 作为 $\alpha$ -氨基烷基苯酮衍生物类，可列举出例如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)丁烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、3,6-双(2-甲基-2-吗啉代丙酰基)-9-辛基咪唑。

[0356] 作为(C)光聚合引发剂，尤其从灵敏度、制版性的观点出发，脲酯系化合物是有效的，在使用例如包含酚性羟基的碱溶性树脂的情况下，从灵敏度的观点出发变得不利，因此，这种灵敏度优异的脲酯系化合物特别有用。脲酯系化合物的光反应的量子产率高，所生成的自由基的活性高，因此，对于热反应是稳定的，少量即可获得高灵敏度的感光性树脂组合物。

[0357] 作为脲酯系化合物，可列举出例如下述通式(IV)所示的化合物。



[0359] 式(IV)中， $\text{R}^{21\text{a}}$ 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香族环基。

[0360]  $\text{R}^{21\text{b}}$ 表示包含芳香环的任意取代基。

[0361]  $\text{R}^{22\text{a}}$ 表示任选具有取代基的烷酰基或任选具有取代基的芳酰基。

[0362]  $n$ 表示0或1的整数。

[0363]  $\text{R}^{21\text{a}}$ 中的烷基的碳原子数没有特别限定，从在溶剂中的溶解性、灵敏度、喷墨涂布性的观点出发，优选为1以上、更优选为2以上，另外，优选为20以下、更优选为15以下、进一

步优选为10以下。作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、环戊基乙基、丙基。

[0364] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如芳香族环基、羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基、4-(2-甲氧基-1-甲基)乙氧基-2-甲基苯基、N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基。作为烷基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0365] 作为 $R^{21a}$ 中的芳香族环基,可列举出芳香族烃环基和芳香族杂环基。芳香族环基的碳原子数没有特别限定,从在感光性树脂组合物中的溶解性的观点出发,优选为5以上。另外,从显影性的观点出发,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为12以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~30,更优选为5~20,进一步优选为5~12。

[0366] 作为芳香族环基,可列举出例如苯基、萘基、吡啶基、呋喃基,这些之中,从显影性的观点出发,优选为苯基、萘基,更优选为苯基。

[0367] 作为芳香族环基任选具有的取代基,可列举出例如羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基、烷基、烷氧基、这些取代基进行连接而得到的基团,从显影性的观点出发,优选为烷基、烷氧基、将它们连接而得到的基团,更优选为进行连接得到的烷氧基。

[0368] 这些之中,从喷墨涂布性的观点出发, $R^{21a}$ 优选为任选具有取代基的烷基。

[0369] 作为 $R^{21b}$ ,优选为任选被取代的咪唑基、任选被取代的噻吨酮基、任选被取代的二苯基硫醚基、任选被取代的茆基、任选被取代的吡啶基。这些之中,从喷墨涂布性的观点出发,优选为任选被取代的二苯基硫醚基。

[0370]  $R^{22a}$ 中的烷酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出发,优选为2以上,另外,优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下、更进一步优选为5以下。作为烷酰基,可列举出例如乙酰基、丙酰基、丁酰基。

[0371] 作为烷酰基任选具有的取代基,可列举出例如芳香族环基、羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基。作为烷酰基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0372]  $R^{22a}$ 中的芳酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出发,优选为7以上、更优选为8以上,另外,优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下。作为芳酰基,可列举出例如苯甲酰基、萘甲酰基。

[0373] 作为芳酰基任选具有的取代基,可列举出例如羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基、烷基。作为芳酰基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0374] 这些之中,从灵敏度的观点出发, $R^{22a}$ 优选为任选具有取代基的烷酰基,更优选为未取代的烷酰基,进一步优选为乙酰基。

[0375] 可以使用例如日本特许第4454067号公报、国际公开2002/100903号、国际公开2012/45736号、国际公开2015/36910号、国际公开2006/18973号、国际公开2008/78678号、日本特许第4818458号公报、国际公开2005/80338号、国际公开2008/75564号、国际公开2009/131189号、国际公开2009/131189号、国际公开2010/133077号、国际公开2010/102502号、国际公开2012/68879号中记载的光聚合引发剂。

[0376] 光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。根据需要,出于提高灵敏度的目的,可以向光聚合引发剂中配混与图像曝光光源的波长相符的增敏色素、聚合促进剂。作为增敏色素,可列举出例如日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报记载的咕吨色素;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号公报记载的3-酮

香豆素化合物;日本特开平6-19240号公报记载的吡咯甲川色素;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号公报记载的具有二烷基氨基苯骨架的色素。

[0377] 这些增敏色素之中,优选为含有氨基的增敏色素,更优选为在同一分子内具有氨基和苯基的化合物。进一步优选为例如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系化合物;2-(对二甲基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[4,5]苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[6,7]苯并噁唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)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-噻二唑、(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)嘧啶、(对二乙基氨基苯基)嘧啶等含有对二烷基氨基苯基的化合物。这些之中,特别优选为4,4'-二烷基氨基二苯甲酮。

[0378] 增敏色素可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0379] 作为聚合促进剂,可以使用例如对二甲基氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸2-二甲基氨基乙酯等芳香族胺;正丁基胺、N-甲基二乙醇胺等脂肪族胺。聚合促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0380] 在本发明的感光性树脂组合物含有(C)光聚合引发剂的情况下,(C)光聚合引发剂的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.1质量%以上、进一步优选为1质量%以上、更进一步优选为2质量%以上、特别优选为3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15质量%以下、更进一步优选为10质量%以下、特别优选为7质量%以下、最优选为5质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.01~25质量%,更优选为0.01~20质量%,进一步优选为0.1~15质量%,更进一步优选为1~10质量%,再进一步优选为2~7质量%,特别优选为3~5质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在拒墨性提高的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0381] 作为感光性树脂组合物中的(C)光聚合引发剂相对于(D)光聚合性化合物的配混比,相对于(D)光聚合性化合物100质量份,优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为15质量份以上、特别优选为20质量份以上,另外,优选为200质量份以下、更优选为100质量份以下、进一步优选为50质量份以下、特别优选为30质量份以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为1~200质量份,更优选为5~200质量份,进一步优选为10~100质量份,更进一步优选为15~50质量份,特别优选为20~30质量份。通过设为前述下限值以上,从而存在拒墨性提高的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在残渣降低的倾向。

[0382] [1-1-4] (D)成分:光聚合性化合物

[0383] 本发明的感光性树脂组合物含有(D)光聚合性化合物。可以认为:通过包含(D)光聚合性化合物而呈现高灵敏度。

[0384] 本发明中,(D)光聚合性化合物是与(A)共聚物不同的成分,在存在符合(A)共聚物的光聚合性化合物的情况下,视作(A)共聚物。

[0385] 作为此处使用的光聚合性化合物,是指在分子内具有1个以上烯属不饱和键(烯属双键)的化合物,从聚合性、交联性、以及能够扩大与此相伴的曝光部与非曝光部的显影液溶解性的差异等观点出发,优选为分子内具有2个以上烯属不饱和键的化合物。另外,进一步优选该不饱和键源自(甲基)丙烯酰氧基,换言之,进一步优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0386] 本发明的感光性树脂组合物中,作为(D)光聚合性化合物,特别希望使用1分子中具有2个以上烯属不饱和键的多官能烯属单体。多官能烯属单体所具有的烯属不饱和基团的数量没有特别限定,优选为2个以上、更优选为3个以上、进一步优选为4个以上、特别优选为5个以上,另外,优选为15个以下、更优选为10个以下、进一步优选为8个以下、特别优选为7个以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为2~15个,更优选为3~10个,进一步优选为4~8个,特别优选为5~7个。通过设为前述下限值以上,从而存在聚合性提高而呈现高灵敏度的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在显影性变得更良好的倾向。

[0387] 作为(D)光聚合性化合物,可列举出例如脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯;芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯;通过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和多元羧酸的酯化反应而得到的酯。

[0388] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,可列举出例如乙二醇二丙烯酸酯、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;将这些化合物的丙烯酸酯替换成甲基丙烯酸酯而得到的甲基丙烯酸酯;将这些化合物的丙烯酸酯替换成衣康酸酯而得到的衣康酸酯;将这些化合物的丙烯酸酯替换成巴豆酸酯而得到的巴豆酸酯;将这些化合物的丙烯酸酯替换成马来酸酯而得到的马来酸酯。

[0389] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,可列举出例如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、连苯三酚三丙烯酸酯等芳香族多羟基化合物的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0390] 作为通过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和多元羧酸的酯化反应而得到的酯,未必是单一物质,可列举出例如丙烯酸、邻苯二甲酸与乙二醇的缩合物;丙烯酸、马来酸与二乙二醇的缩合物;甲基丙烯酸、对苯二甲酸与季戊四醇的缩合物;丙烯酸、己二酸、丁二醇与甘油的缩合物。

[0391] 作为本发明的感光性树脂组合物中使用的光聚合性化合物的除上述之外的例子,例如使多异氰酸酯化合物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯或者使多异氰酸酯化合物与多元醇和含有羟基的(甲基)丙烯酸酯发生反应而得到那样的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类;多元环氧化合物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸的加成反应产物那样的环氧丙烯酸酯类;亚乙基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基酯类;邻苯二甲酸二乙烯酯等含有乙烯基的化合物是有用的。

[0392] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类,可列举出例如DPHA-40H、UX-5000、UX-5002D-

P20、UX-5003D、UX-5005 (日本化药公司制) ;U-2PPA、U-6LPA、U-10PA、U-33H、UA-53H、UA-32P、UA-1100H (新中村化学工业公司制) ;UA-306H、UA-510H、UF-8001G (协荣社化学公司制) ;UV-1700B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7630B、UV7640B (日本合成化学工业公司制)。

[0393] 这些之中,从适当的锥角和灵敏度的观点出发,作为(D)光聚合性化合物,优选使用酯(甲基)丙烯酸酯类或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类,更优选使用二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、2-三(甲基)丙烯酰氧基甲基乙基邻苯二甲酸、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的二元酸酐加成物、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯的二元酸酐加成物。

[0394] 它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0395] 本发明的感光性树脂组合物中,(D)光聚合性化合物的分子量没有特别限定,从灵敏度、拒墨性、锥角的观点出发,优选为100以上、更优选为150以上、进一步优选为200以上、更进一步优选为300以上、特别优选为400以上、最优选为500以上,另外,优选为1000以下、更优选为700以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为100~1000,更优选为150~1000,进一步优选为200~1000,更进一步优选为300~700,特别优选为400~700,最优选为500~700。

[0396] (D)光聚合性化合物的碳原子数没有特别限定,从灵敏度、拒墨性、锥角的观点出发,优选为7以上、更优选为10以上、进一步优选为15以上、更进一步优选为20以上、特别优选为25以上,另外,优选为50以下、更优选为40以下、进一步优选为35以下、特别优选为30以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为7~50,更优选为10~50,进一步优选为15~40,更进一步优选为20~35,特别优选为25~30。

[0397] 从灵敏度、拒墨性、锥角的观点出发,优选为酯(甲基)丙烯酸酯类、环氧(甲基)丙烯酸酯类和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类,其中,进一步优选为季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等三官能以上的酯(甲基)丙烯酸酯类;2,2,2-三(甲基)丙烯酰氧基甲基乙基邻苯二甲酸、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的二元酸酐加成物等在三官能以上的酯(甲基)丙烯酸酯类上加成有酸酐的加成物。

[0398] 关于本发明的感光性树脂组合物中的(D)光聚合性化合物的含量,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、更进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上,另外,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下、更进一步优选为55质量%以下、特别优选为50质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~80质量%,更优选为10~70质量%,进一步优选为20~60质量%,更进一步优选为30~55质量%以,特别优选为40~50质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在呈现适当的内部固化性的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在显影性变得良好的倾向。

[0399] [1-1-5] (E)着色剂

[0400] 本发明的感光性树脂组合物中,出于使分隔壁着色的目的而可以含有着色剂。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的着色剂。

[0401] 本发明中使用的(E)着色剂的种类没有特别限定,可以使用颜料,也可以使用染料。这些之中,从耐久性的观点出发,优选使用颜料。

[0402] (E)着色剂中包含的颜料可以为1种,也可以为2种以上。尤其是,从在可见区域内均匀遮光的观点出发,优选为2种以上。

[0403] 可用作(E)着色剂的颜料的种类没有特别限定,可列举出例如有机颜料、无机颜料。这些之中,从控制感光性树脂组合物的透射波长而使其有效固化的观点出发,优选使用有机颜料。

[0404] 作为有机颜料,可列举出有机着色颜料、有机黑色颜料。此处,有机着色颜料是指呈现除黑色之外的颜色的有机颜料,可列举出红色颜料、橙色颜料、蓝色颜料、紫色颜料、绿色颜料、黄色颜料等。

[0405] 有机颜料之中,从紫外线吸收性的观点出发,优选使用有机着色颜料。

[0406] 有机着色颜料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。尤其在用于遮光性用途的情况下,更优选组合使用颜色不同的有机着色颜料,进一步优选使用呈现与黑色相近的颜色的有机着色颜料的组合。

[0407] 这些有机颜料的化学结构没有特别限定,可列举出例如偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮系、苯并咪唑酮系、异吲哚酮系、二噁嗪系、阴丹士林系、花系。以下,用颜料编码来表示可使用的颜料的具体例。以下列举出的“C.I.颜料红2”等术语是指颜色指数(C.I.)。

[0408] 作为红色颜料,可列举出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。

[0409] 其中,从遮光性、分散性的观点出发,可优选列举出C.I.颜料红48:1、122、149、168、177、179、194、202、206、207、209、224、242、254,可进一步优选列举出C.I.颜料红177、209、224、254。

[0410] 需要说明的是,从分散性、遮光性的观点出发,优选使用C.I.颜料红177、254、272,在利用紫外线使感光性树脂组合物发生固化的情况下,作为红色颜料,优选使用紫外线吸收率低的颜料,从该观点出发,更优选使用C.I.颜料红254、272。

[0411] 作为橙色(orange)颜料,可列举出C.I.颜料橙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。

[0412] 其中,从分散性、遮光性的观点出发,优选使用C.I.颜料橙13、43、64、72,在利用紫外线使感光性树脂组合物发生固化的情况下,作为橙颜料,优选使用紫外线吸收率低的颜料,从该观点出发,更优选使用C.I.颜料橙64、72。

[0413] 作为蓝色颜料,可列举出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。

[0414] 其中,从遮光性的观点出发,可优选列举出C.I.颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、60,可进一步优选列举出C.I.颜料蓝15:6。

[0415] 需要说明的是,从分散性、遮光性的观点出发,优选使用C.I.颜料蓝15:6、16、60,在利用紫外线使感光性树脂组合物发生固化的情况下,作为蓝色颜料,优选使用紫外线吸收率低的颜料,从该观点出发,更优选使用C.I.颜料蓝60。

[0416] 作为紫色颜料,可列举出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。

[0417] 其中,从遮光性的观点出发,可优选列举出C.I.颜料紫19、23,可进一步优选列举出C.I.颜料紫23。

[0418] 需要说明的是,从分散性、遮光性的观点出发,优选使用C.I.颜料紫23、29,在利用紫外线使感光性树脂组合物发生固化的情况下,作为紫色颜料,优选使用紫外线吸收率低的颜料,从该观点出发,更优选使用C.I.颜料紫29。

[0419] 作为除红色颜料、橙色颜料、蓝色颜料、紫色颜料之外可使用的有机着色颜料,可列举出例如绿色颜料、黄色颜料等。

[0420] 作为绿色颜料,可列举出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。

[0421] 其中,可优选列举出C.I.颜料绿7、36。

[0422] 作为黄色颜料,可列举出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。

[0423] 其中,可优选列举出C.I.颜料黄83、117、129、138、139、150、154、155、180、185,可进一步优选列举出C.I.颜料黄83、138、139、150、180。

[0424] 这些之中,从遮光性、拒墨性的观点出发,优选使用选自红色颜料、橙色颜料、蓝色颜料和紫色颜料组成的组中的至少1种。

[0425] 这些之中,从固化性、拒墨性的观点出发,优选含有以下颜料之中的至少1种以上。

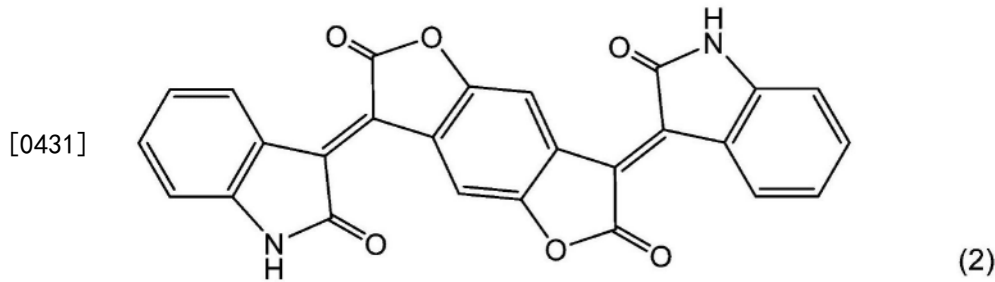
[0426] 红色颜料:C.I.颜料红177、254、272

[0427] 橙色颜料:C.I.颜料橙43、64、72

[0428] 蓝色颜料:C.I.颜料蓝15:6、60

[0429] 紫色颜料:C.I.颜料紫23、29

[0430] 另外,从遮光性的观点出发,作为(E)着色剂,优选使用有机黑色颜料。作为有机黑色颜料,可列举出苯胺黑、花黑、以下通式(2)所示的有机黑色颜料。其中,从遮光性、分散性的观点出发,更优选为式(2)所示的有机黑色颜料。



[0432] 另外,也可以使用无机颜料。作为无机黑色颜料,可列举出炭黑、乙炔黑、灯黑、骨黑、石墨、铁黑、花青黑、钛黑等。这些之中,从遮光性、分散性的观点出发,可优选使用炭黑。

[0433] 在使用颜料时,可以组合使用公知的分散剂、分散助剂,以使得该颜料不会聚集而能够稳定地存在于感光性树脂组合物中。

[0434] 在本发明的感光性树脂组合物含有(E)着色剂的情况下,作为着色剂的含量,从制版性和颜色特性的观点出发,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为60质量%以下、更优选为40质量%以下。下限没有特别限定,优选为0.01质量%以上。

[0435] 作为其它方式,若感光性树脂组合物中包含着色剂,则存在分隔壁的固化性降低、分隔壁的拒液性降低、也容易发生脱气的倾向。因此,期望感光性树脂组合物中的着色剂的含量低,例如,相对于感光性树脂组合物的全部固体成分,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0436] [1-1-6] (F)链转移剂

[0437] 本发明的感光性树脂组合物可以含有(F)链转移剂。通过包含链转移剂,从而存在如下倾向:表面附近的由氧阻碍等导致的自由基失活得以改善,能够提高表面固化性,锥角变高。另外存在如下倾向:通过提高表面固化性而能够抑制拒液剂的流出,容易将拒液剂固定至分隔壁的表面附近,接触角变高。

[0438] 作为(F)链转移剂,可列举出例如含巯基化合物、四氯化碳,从存在链转移效果高的倾向出发,更优选为含巯基化合物。含巯基化合物因S-H键能小而容易发生键开裂,容易发生链转移反应,因此,存在能够提高表面固化性的倾向。

[0439] 链转移剂之中,从锥角、表面固化性的观点出发,优选为具有芳香族环的含巯基化合物和脂肪族系的含巯基化合物。

[0440] 作为脂肪族系的含巯基化合物,可列举出例如丁二醇双(3-巯基丙酸酯)、丁二醇双巯基乙酸酯、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、乙二醇双巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、三羟基乙基三硫代丙酸酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0441] 这些之中,优选为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,更优选为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)。

[0442] (F)链转移剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0443] 从提高拒墨性的观点出发,作为(F)链转移剂,适合将选自2-巯基苯并噻唑、2-

巯基苯并咪唑和2-巯基苯并噻唑组成的组中的1种以上与光聚合引发剂组合用作光聚合引发剂体系,更适合与联咪唑衍生物类加以组合。例如,可以使用2-巯基苯并噻唑,也可以使用2-巯基苯并咪唑,还可以组合使用2-巯基苯并噻唑和2-巯基苯并咪唑。

[0444] 作为其它方式,从表面固化性的观点出发,优选使用选自季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)组成的组中的1种或2种以上。

[0445] 在本发明的感光性树脂组合物包含(F)链转移剂的情况下,其含量没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.025质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上、更进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为1质量%以上,另外,优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.01~5质量%,更优选为0.025~5质量%,进一步优选为0.05~4质量%,更进一步优选为0.1~4质量%,特别优选为1~3质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在表面固化性变高、拒液性变高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在容易形成期望图案的倾向。

[0446] 作为链转移剂,作为组合使用具有芳香族环的含巯基化合物和脂肪族系的含巯基化合物时的其含量,相对于具有芳香族环的含巯基化合物100质量份,脂肪族系的含巯基化合物优选为10质量份以上、更优选为50质量份以上、进一步优选为80质量份以上,另外,优选为400质量份以下、更优选为300质量份以下、进一步优选为200质量份以下、特别优选为150质量份以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为10~400质量份,更优选为10~300质量份,进一步优选为50~200质量份,特别优选为80~150质量份。通过设为前述下限值以上,从而存在拒墨性变高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在灵敏度变高的倾向。

[0447] 在本发明的感光性树脂组合物包含(F)链转移剂和(C)光聚合引发剂的情况下,作为感光性树脂组合物中的(F)链转移剂相对于(C)光聚合引发剂的配混比,相对于(C)光聚合引发剂100质量份,优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、特别优选为20质量份以上,另外,优选为500质量份以下、更优选为400质量份以下、进一步优选为300质量份以下、更进一步优选为200质量份以下、特别优选为150质量份以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为10~500质量份,更优选为10~400质量份,进一步优选为20~300质量份,更进一步优选为20~200质量份,特别优选为20~150质量份。通过设为前述下限值以上,从而存在表面固化性变高、拒液性变高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在容易形成期望图案的倾向。

[0448] [1-1-7] (G)成分:拒液剂

[0449] 本发明的感光性树脂组合物可以在含有(A)共聚物的同时另行含有(G)拒液剂。作为(G)拒液剂,优选为具有交联基团的含有氟原子的树脂。可以认为:通过包含具有交联基团的含有氟原子的树脂,从而能够对所得分隔壁的表面赋予拒墨性,因此,能够使所得分隔壁防止每个像素的混色。

[0450] 作为交联基团,可列举出例如环氧基或烯属不饱和基团,从抑制拒液剂向显影液中流出的观点出发,优选为烯属不饱和基团。

[0451] 可以认为:通过使用具有交联基团的拒液剂,从而在对所形成的涂布膜进行曝光时,能够加速其表面的交联反应,拒液剂在显影处理中不易流出,其结果,能够使所得分隔

壁显示高拒墨性。

[0452] 另外,属于含有氟原子的树脂的(G)拒液剂存在沿着分隔壁的表面发生取向而发挥出防止油墨的渗色或混色这一作用的倾向。更详细而言,具有氟原子的基团存在发挥出排斥油墨,防止由油墨越过分隔壁并进入至邻接区域导致的油墨的渗色或混色这一作用的倾向。

[0453] 具有交联基团的含有氟原子的树脂优选具有全氟烷基和全氟亚烷基醚链中的任一者或两者。通过具有全氟烷基和全氟亚烷基醚链中的任一者或两者,从而存在含有氟原子的树脂更容易沿着分隔壁的表面发生取向、显示出更高的拒墨性、进一步防止油墨的渗色或混色的倾向。

[0454] 作为全氟烷基,可列举出例如全氟丁基、全氟己基、全氟辛基。作为全氟亚烷基醚链,可列举出例如 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 和具有这些重复单元的二价基团。

[0455] 作为具有交联基团的含有氟原子的树脂,可列举出例如具有环氧基和全氟烷基的丙烯酸类共聚树脂、具有环氧基和全氟亚烷基醚链的丙烯酸类共聚树脂、具有烯属不饱和基团和全氟烷基的丙烯酸类共聚树脂、具有烯属不饱和基团和全氟亚烷基醚链的丙烯酸类共聚树脂、具有环氧基和全氟烷基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有环氧基和全氟亚烷基醚链的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有烯属不饱和基团和全氟烷基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有烯属不饱和基团和全氟亚烷基醚链的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。这些之中,从拒墨性的观点出发,优选为具有烯属不饱和基团和全氟烷基的丙烯酸类共聚树脂、具有烯属不饱和基团和全氟亚烷基醚链的丙烯酸类共聚树脂,进一步优选为具有烯属不饱和基团和全氟亚烷基醚链的丙烯酸类共聚树脂。

[0456] 作为这些具有交联基团的含有氟原子的树脂的市售品,可以使用以DIC公司制的“Megafac(注册商标、以下相同)F116”、“Megafac F120”、“Megafac F142D”、“Megafac F144D”、“Megafac F150”、“Megafac F160”、“Megafac F171”、“Megafac F172”、“Megafac F173”、“Megafac F177”、“Megafac F178A”、“Megafac F178K”、“Megafac F179”、“Megafac F183”、“Megafac F184”、“Megafac F191”、“Megafac F812”、“Megafac F815”、“Megafac F824”、“Megafac F833”、“Megafac RS101”、“Megafac RS102”、“Megafac RS105”、“Megafac RS201”、“Megafac RS202”、“Megafac RS301”、“Megafac RS303”、“Megafac RS304”、“Megafac RS401”、“Megafac RS402”、“Megafac RS501”、“Megafac RS502”、“Megafac RS-72-K”、“Megafac RS-78”、“Megafac RS-90”、“DEFENSA(注册商标、以下相同)MCF300”、“DEFENSA MCF310”、“DEFENSA MCF312”、“DEFENSA MCF323”;3M JAPAN公司制的“Fluorad FC430”、“Fluorad FC431”、“FC-4430”、“FC4432”;AGC公司制的“AsahiGuard(注册商标)AG710”、“Surflon(注册商标、以下相同)S-382”、“Surflon SC-101”、“Surflon SC-102”、“Surflon SC-103”、“Surflon SC-104”、“Surflon SC-105”、“Surflon SC-106”等商品名进行销售的含氟有机化合物。

[0457] 这些之中,作为具有烯属不饱和基团和全氟亚烷基的丙烯酸类共聚树脂,可适合地使用“Megafac RS-72-K”、“Megafac RS-78”、“Megafac RS-90”。

[0458] 具有交联基团的含有氟原子的树脂中的氟原子含有比例没有特别限定,在具有交联基团的含有氟原子的树脂中,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选

为20质量%以上、更进一步优选为25质量%以上。另外,优选为50质量%以下、更优选为35质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为5~50质量%,更优选为10~50质量%,进一步优选为20~35质量%,特别优选为25~35质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在能够抑制向像素部中流出的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在显示出高接触角的倾向。

[0459] 具有交联基团的含有氟原子的树脂的分子量没有特别限定,可以为低分子量的化合物,也可以为高分子量体。高分子量体能够抑制由后烘烤导致的流动性,能够抑制来自分隔壁的流出,故而优选。在具有交联基团的含有氟原子的树脂为高分子量体的情况下,具有交联基团的含有氟原子的树脂的数均分子量优选为100以上、更优选为500以上,且优选为100000以下、更优选为10000以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为100~100000,更优选为500~10000。

[0460] 在本发明的感光性树脂组合物含有(G)拒液剂的情况下,本发明的感光性树脂组合物中的(G)拒液剂的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,另外,优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.01~5质量%,更优选为0.1~3质量%,进一步优选为0.5~2质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在拒墨性提高的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在在形成分隔壁后将墨涂布于像素部时容易获得均匀涂膜的倾向。

[0461] 在本发明的感光性树脂组合物包含具有交联基团的含有氟原子的树脂的情况下,本发明的感光性树脂组合物中的具有交联基团的含有氟原子的树脂的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,另外,优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.01~5质量%,更优选为0.1~3质量%,进一步优选为0.5~2质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在拒墨性提高的倾向。通过设为前述上限值以下,从而存在在形成分隔壁后将墨涂布于像素部时容易获得均匀涂膜的倾向。

[0462] [1-1-8]涂布性改进剂、显影改良剂

[0463] 本发明的感光性树脂组合物中,为了提高涂布性、显影溶解性,可以含有涂布性改进剂、显影改良剂。

[0464] 作为涂布性改进剂或显影改良剂,可以使用例如公知的表面活性剂。

[0465] 表面活性剂可出于提高感光性树脂组合物的作为涂布液的涂布性和涂布膜的显影性等目的而加以使用,其中,优选为氟系表面活性剂或有机硅系表面活性剂。

[0466] 尤其是具有在显影时从未曝光部去除感光性树脂组合物的残渣的作用,另外,具有表现出润湿性的功能,因此,优选为有机硅系表面活性剂,进一步优选为聚醚改性有机硅系表面活性剂。

[0467] 作为氟系表面活性剂,适合为在末端、主链和侧链中的至少任意部位具有氟烷基或氟亚烷基的化合物。具体而言,可列举出1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己基醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全

氟十二烷基磺酸钠、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷等。作为它们的市售品,可列举出例如BM Chemie公司制的“BM-1000”、“BM-1100”;DIC公司制的“Megafac F470”、“Megafac F475”、“Megafac F554”、“Megafac F559”;3M JAPAN公司制的“FC430”;NEOS公司制的“DFX-18”。

[0468] 作为有机硅系表面活性剂,可列举出例如东丽道康宁公司制的“DC3PA”、“SH7PA”、“DC11PA”、“SH21PA”、“SH28PA”、“SH29PA”、“8032Additive”、“SH8400”;BYK-Chemie公司制的“BYK(注册商标、以下相同)323”、“BYK330”。

[0469] 作为表面活性剂,可以包含除氟系表面活性剂和有机硅系表面活性剂之外的其它表面活性剂,作为其它的表面活性剂,可列举出例如非离子性、阴离子性、阳离子性、两性表面活性剂。

[0470] 作为非离子性表面活性剂,可列举出例如聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烷烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、聚氧乙烯脂肪酸酯类、甘油脂肪酸酯类、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯类、季戊四醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯季戊四醇脂肪酸酯类、脱水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类、山梨醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯类。作为它们的市售品,可列举出例如花王公司制的“EMULGEN(注册商标。以下相同)104P”、“EMULGEN A60”等聚氧乙烯系表面活性剂等。

[0471] 作为阴离子性表面活性剂,可列举出例如烷基磺酸盐类、烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、聚氧乙烯烷基醚磺酸盐类、烷基硫酸盐类、烷基硫酸酯盐类、高级醇硫酸酯盐类、脂肪族醇硫酸酯盐类、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐类、烷基磷酸酯盐类、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸盐类、特殊高分子系表面活性剂。其中,优选为特殊高分子系表面活性剂,进一步优选为特殊聚羧酸型高分子系表面活性剂。作为阴离子性表面活性剂,例如关于烷基硫酸酯盐类,可列举出花王公司制的“EMAL(注册商标。)10”等;关于烷基萘磺酸盐类,可列举出花王公司制的“PELEX(注册商标。)NB-L”等;关于特殊高分子系表面活性剂,可列举出花王公司制的“HOMOGENOL(注册商标、以下相同)L-18”、“HOMOGENOL L-100”等。

[0472] 作为阳离子性表面活性剂,可列举出例如季铵盐类、咪唑啉衍生物类、烷基胺盐类。作为两性表面活性剂,可列举出例如甜菜碱型化合物类、咪唑鎓盐类、咪唑啉类、氨基酸类。这些之中,优选为季铵盐类,进一步优选为硬脂基三甲基铵盐类。作为阳离子性表面活性剂或两性表面活性剂,例如作为烷基胺盐类,可列举出花王公司制的“ACETAMIN(注册商标。)24”,作为季铵盐类,可列举出花王公司制的“QUARTAMIN(注册商标、以下相同)24P”、“QUARTAMIN 86W”。

[0473] 表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。可列举出例如有机硅系表面活性剂/氟系表面活性剂的组合、有机硅系表面活性剂/特殊高分子系表面活性剂的组合、氟系表面活性剂/特殊高分子系表面活性剂的组合。其中,优选为有机硅系表面活性剂/氟系表面活性剂的组合。在该有机硅系表面活性剂/氟系表面活性剂的组合中,可列举出例如BYK-Chemie公司制的“BYK-300”或“BYK-330”/NEOS公司制的“DFX-18”、BYK-Chemie公司制的“BYK-300”、“BYK-330”/AGC SEIMI CHEMICAL公司制的“S-393”、BYK-Chemie公司制的“BYK-300”或“BYK-330”/DIC公司制的“F-554”或“F-559”、信越有机硅公司制的“KP340”/DIC公司制的“F-478”或“F-475”、东丽道康宁公司制的“SH7PA”/DAIKIN公司制的“DS-401”、

NUC公司制的“L-77”/3M JAPAN公司制的“FC4430”。

[0474] 作为显影改良剂,也可以使用例如包含有机羧酸或其酸酐的公知显影改良剂。

[0475] 在本发明的感光性树脂组合物包含涂布性改进剂、显影改良剂的情况下,从灵敏度的观点出发,涂布性改进剂、显影改良剂的含量在感光性树脂组合物的全部固体成分中优选分别为20质量%以下、更优选分别为10质量%以下。

[0476] [1-1-9]紫外线吸收剂

[0477] 本发明的感光性树脂组合物可以含有紫外线吸收剂。紫外线吸收剂是出于通过使紫外线吸收剂吸收在曝光中使用的光源的特定波长来控制光固化分布这一目的而添加的。通过包含紫外线吸收剂,从而存在能够得到改善显影后的锥角形状或者在显影后降低在非曝光部残留的残渣等效果的倾向。作为紫外线吸收剂,从阻碍由光聚合引发剂导致的光吸收的观点出发,可以使用例如在波长250nm~400nm之间具有最大吸收的化合物。

[0478] 作为紫外线吸收剂,可列举出例如苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、二苯甲酮化合物、苯甲酸酯化合物、肉桂酸衍生物、萘衍生物、蒽及其衍生物、二萘化合物、菲绕啉化合物、染料。

[0479] 这些紫外线吸收剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0480] 作为苯并三唑系化合物,可列举出例如2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、3-[3-叔丁基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸辛酯、3-[3-叔丁基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸乙基己酯、2-[2-羟基-3,5-双(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸庚酯、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸辛酯、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸壬酯、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚。这些之中,从锥角和曝光灵敏度的观点出发,优选为3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸庚酯、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸辛酯、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸壬酯、它们的混合物。

[0481] 作为市售的苯并三唑系化合物,可列举出例如SUMISORB(注册商标、以下相同)200、SUMISORB 250、SUMISORB 300、SUMISORB 340、SUMISORB 350(住友化学公司制);JF77、JF78、JF79、JF80、JF83(城北化学工业公司制);TINUVIN(注册商标、以下相同)PS、TINUVIN99-2、TINUVIN109、TINUVIN384-2、TINUVIN326、TINUVIN900、TINUVIN928、TINUVIN1130(BASF公司制);EVERSORB70、EVERSORB71、EVERSORB72、EVERSORB73、EVERSORB74、EVERSORB75、EVERSORB76、EVERSORB234、EVERSORB77、EVERSORB78、EVERSORB80、EVERSORB81(台湾永光化学工业公司制);TOMISORB(注册商标、以下相同)100、TOMISORB 600(API CORPORATION公司制);SEESORB(注册商标、以下相同)701、SEESORB702、SEESORB703、SEESORB704、SEESORB706、SEESORB707、SEESORB709(SHIPURO KASEI公司制);RUVA-93(大塚化学公司制)。

[0482] 作为三嗪系化合物,可列举出例如2-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-辛基氧基苯酚、2-[4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-[3-(十二烷氧

基)-2-羟基丙氧基]苯酚、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪与2-乙基己基缩水甘油醚的反应产物、2,4-双[2-羟基-4-丁氧基苯基]-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪。这些之中,从锥角和曝光灵敏度的观点出发,优选为羟基苯基三嗪化合物。

[0483] 作为市售的三嗪系化合物,可列举出例如TINUVIN400、TINUVIN405、TINUVIN460、TINUVIN477、TINUVIN479(BASF公司制)等。

[0484] 作为其它的紫外线吸收剂,可列举出例如SUMISORB 130(住友化学公司制);EVERSORB10、EVERSORB11、EVERSORB12(台湾永光化学工业公司制);TOMISORB 800(API CORPORATION公司制);SEESORB100、SEESORB101、SEESORB101S、SEESORB102、SEESORB103、SEESORB105、SEESORB106、SEESORB107、SEESORB151(SHIPURO KASEI公司制)等二苯甲酮化合物;SUMISORB 400(住友化学公司制);水杨酸苯酯等苯甲酸酯化合物;肉桂酸2-乙基己酯、对甲氧基肉桂酸2-乙基己酯、甲氧基肉桂酸异丙酯、甲氧基肉桂酸异戊酯等肉桂酸衍生物; $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、 $\alpha$ -萘酚甲基醚、 $\alpha$ -萘酚乙基醚、1,2-二羟基萘、1,3-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、1,8-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘等萘衍生物;葱、9,10-二羟基葱等葱及其衍生物;偶氮系染料、二苯甲酮系染料、氨基酮系染料、喹啉系染料、葱醌系染料、二苯基氰基丙烯酸酯系染料、三嗪系染料、对氨基苯甲酸系染料等染料。这些之中,从曝光灵敏度的观点出发,优选使用肉桂酸衍生物、萘衍生物,特别优选使用肉桂酸衍生物。

[0485] 在本发明的感光性树脂组合物包含紫外线吸收剂的情况下,关于感光性树脂组合物中的紫外线吸收剂的含量,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、更进一步优选为0.5质量%以上、特别优选为1质量%以上,另外,优选为15质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下、特别优选为3质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.01~15质量%,更优选为0.05~15质量%,进一步优选为0.1~10质量%,更进一步优选为0.5~5质量%,特别优选为1~3质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在锥角变大的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在呈现高灵敏度的倾向。

[0486] 在本发明的感光性树脂组合物包含紫外线吸收剂的情况下,以相对于(C)光聚合引发剂的配混比计,相对于(C)光聚合引发剂100质量份,优选为1质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为30质量份以上、更进一步优选为50质量份以上、特别优选为80质量份以上,另外,优选为500质量份以下、更优选为300质量份以下、进一步优选为200质量份以下、特别优选为150质量份以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为10~500质量份,更优选为30~300质量份,进一步优选为50~200质量份,特别优选为80~150质量份。通过设为前述下限值以上,从而存在锥角变大的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在呈现高灵敏度的倾向。

[0487] [1-1-10]阻聚剂

[0488] 本发明的感光性树脂组合物可以含有阻聚剂。可以认为:通过含有阻聚剂而导致自由基聚合受到阻碍,因此能够增大所得分隔壁的锥角。

[0489] 作为阻聚剂,可列举出例如对苯二酚、对苯二酚单甲基醚、甲基对苯二酚、甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)。这些之中,从阻聚能力的观点出发,优选为甲基对苯二

酚、甲氧基苯酚,更优选为甲基对苯二酚。

[0490] 阻聚剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。通常,在制造(B)碱溶性树脂时,树脂中有时包含阻聚剂,可以将其用作本发明的感光性树脂组合物中包含的阻聚剂,除了树脂中包含的阻聚剂之外,也可以在制造感光性树脂组合物时添加与其相同或不同的阻聚剂。

[0491] 在本发明的感光性树脂组合物包含阻聚剂的情况下,关于感光性树脂组合物中的阻聚剂的含量,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.0005质量%以上、更优选为0.001质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上,另外,优选为0.3质量%以下、更优选为0.2质量%以下、进一步优选为0.1质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.0005~0.3质量%,更优选为0.001~0.2质量%,进一步优选为0.01~0.1质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在能够提高锥角的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在能够保持高灵敏度的倾向。

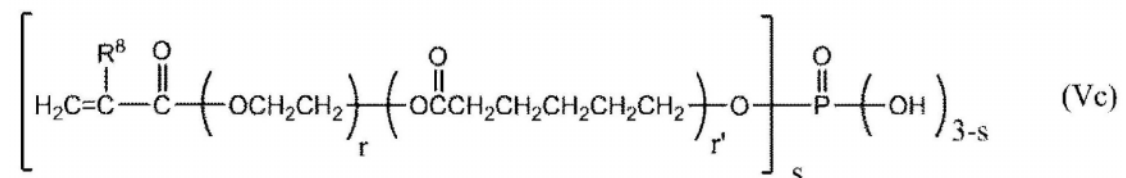
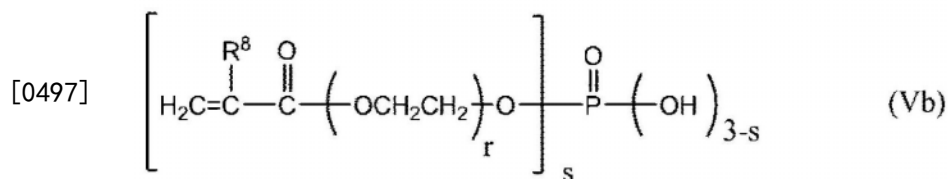
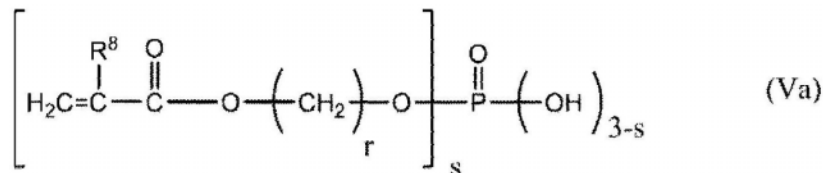
[0492] [1-1-11]硅烷偶联剂

[0493] 本发明的感光性树脂组合物中,为了改善与基板的密合性,可以含有硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以使用例如环氧系、甲基丙烯酸系、氨基系、咪唑系的硅烷偶联剂。从提高密合性的观点出发,特别优选为环氧系、咪唑系的硅烷偶联剂。

[0494] 在本发明的感光性树脂组合物包含硅烷偶联剂的情况下,关于硅烷偶联剂的含量,从密合性的观点出发,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下。

[0495] [1-1-12]磷酸系密合改进剂

[0496] 本发明的感光性树脂组合物中,为了改善与基板的密合性,可以含有磷酸系密合改进剂。作为磷酸系密合改进剂,优选为含有(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类,其中,优选为下述通式(Va)、(Vb)、(Vc)所示的物质。



[0498] 式(Va)、(Vb)、(Vc)中, $\text{R}^8$ 表示氢原子或甲基, $r$ 和 $r'$ 为1~10的整数, $s$ 为1、2或3。

[0499] 在本发明的感光性树脂组合物含有磷酸系密合改进剂的情况下,其含量没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.1质量%以上、更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上,另外,优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下、进

一步优选为1质量%以下。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为0.1~5质量%,更优选为0.2~3质量%,进一步优选为0.3~1质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在与基板的密合性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在表面固化性提高的倾向。

[0500] [1-1-13]溶剂

[0501] 本发明的感光性树脂组合物通常含有溶剂,并以使前述各成分溶解或分散于溶剂的状态来使用。作为溶剂,没有特别限定,可列举出例如以下记载的有机溶剂。

[0502] 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、3-甲氧基-1-丁醇、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚等二醇单烷基醚类;乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丙基醚、二乙二醇二丁基醚、二丙二醇二甲基醚等二醇二烷基醚类;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、甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、甲氧基戊基乙酸酯、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、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-1-丁基乙酸酯等二醇烷基醚乙酸酯类;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;环己醇乙酸酯等烷基乙酸酯类;戊基醚、二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、乙基异丁基醚、二己基醚等醚类;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、甲氧基甲基戊酮等酮类;甲醇、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、苄基醇等一元醇或多元醇类;正戊烷、正辛烷、二异丁烯、正己烷、己烯、异戊二烯、二戊烯、十二烷等脂肪族烃类;环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、双环己烷等脂环式烃类;苯、甲苯、二甲苯、枯烯等芳香族烃类;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、辛酸乙酯、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、 $\gamma$ -丁内酯等链状酯或环状酯类;3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸等烷氧基羧酸类;氯丁烷、氯戊烷等卤代烃类;甲氧基甲基戊酮等醚酮类;乙腈、苯甲腈等腈类;四氢呋喃、二甲基四氢呋喃、二甲氧基四氢呋喃等四氢呋喃类等。

[0503] 作为符合上述的市售溶剂,可列举出例如矿油精、VALSOL#2、APCO#18solvent、Apco thinner、Socal solvent No.1和No.2、SOLVLESS#150、SHELL TS28solvent、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、二甘醇二甲醚(均为商品名)。

[0504] 溶剂能够使感光性树脂组合物中的各成分发生溶解或分散,根据本发明的感光性树脂组合物的使用方法进行选择,从涂布性的观点出发,优选在大气压下(1013.25hPa)的

沸点为60~280℃的溶剂,更优选在大气压下(1013.25hPa)的沸点为70~260℃的溶剂。优选为例如丙二醇单甲基醚、3-甲氧基-1-丁醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-甲氧基-1-丁基乙酸酯。

[0505] 溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0506] 溶剂优选以感光性树脂组合物中的全部固体成分优选成为10质量%以上、更优选成为15质量%以上、进一步优选成为18质量%以上、且优选成为90质量%以下、更优选成为50质量%以下、进一步优选成为40质量%以下、特别优选成为30质量%以下的方式来使用。前述上限和下限可以任意组合,例如优选为10~90质量%,更优选为10~50质量%,进一步优选为15~40质量%,特别优选为18~30质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在即便相对于较大膜厚也能够得到涂膜的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而存在能够得到适度的涂布均匀性的倾向。

[0507] [1-2]感光性树脂组合物的制备方法

[0508] 本发明的感光性树脂组合物通过利用搅拌机对上述的各成分进行混合来制备。需要说明的是,可以使用例如膜滤器来进行过滤,以使得所制备的感光性树脂组合物变得均匀。

[0509] [2]固化物、分隔壁和它们的形成方法

[0510] 本发明的感光性树脂组合物可适合地用于形成分隔壁、尤其是用于对有机电致发光元件的有机层(发光部)进行划分的分隔壁。本发明的分隔壁由使本发明的感光性树脂组合物发生固化而得到的固化物形成。

[0511] 使用本发明的感光性树脂组合物来形成分隔壁的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。作为分隔壁的形成方法,可列举出例如包括如下工序的方法:将感光性树脂组合物涂布在基板上而形成感光性树脂组合物层的涂布工序;以及对感光性树脂组合物层进行曝光的曝光工序。作为这种分隔壁的形成方法,可列举出例如光刻法。

[0512] 在光刻法中,将感光性树脂组合物涂布在基板的要形成分隔壁的区域整面,形成感光性树脂组合物层。根据规定的分隔壁图案,对所形成的感光性树脂组合物层进行曝光后,对经曝光的感光性树脂组合物层进行显影,在基板上形成分隔壁。

[0513] 用于形成分隔壁的基板没有特别限定,根据使用形成有分隔壁的基板而制造的有机电致发光元件的种类来适当选择。作为适合基板材料,可列举出玻璃、各种树脂材料。作为树脂材料,可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃;聚碳酸酯;聚(甲基)丙烯酸类树脂;聚砜;聚酰亚胺。

[0514] 这些基板材料之中,从耐热性优异的方面出发,优选为玻璃和聚酰亚胺。另外,可根据所制造的有机电致发光元件的种类,在要形成分隔壁的基板的表面预先设置ITO、ZnO等透明电极层。

[0515] 在光刻法中的将感光性树脂组合物涂布在基板上的涂布工序中,使用辊涂机、逆向涂布机、棒涂机等接触转印型涂布装置、旋涂器(旋转式涂布装置)、帘流涂布机等非接触型涂布装置,在应形成分隔壁的基板上涂布感光性树脂组合物,根据需要通过干燥来去除溶剂,形成感光性树脂组合物层。

[0516] 涂布量因用途而异,例如,在分隔壁的情况下,按照以干燥膜厚计通常成为0.5~30μm、优选成为1~15μm、特别优选成为1~5μm的方式进行涂布。重要的是:干燥膜厚或最终

形成的分隔壁的高度在基板的整个区域是均匀的。偏差越小,则越能够抑制显示装置中产生的不均缺陷。

[0517] 在基板上供给感光性树脂组合物后的干燥优选基于使用加热板、IR烘箱、对流烘箱的干燥方法。也可以与不提高温度而是在减压腔室内进行干燥的减压干燥法加以组合。

[0518] 干燥条件可根据溶剂成分的种类、所使用的干燥机的性能等来适当选择。干燥时间根据溶剂成分的种类、所使用的干燥机的性能等,通常在40~130℃的温度且15秒~5分钟的范围内加以选择,优选在50~110℃的温度且30秒~3分钟的范围内加以选择。

[0519] 接着,在曝光工序中,利用负型的掩模,对感光性树脂组合物照射紫外线、准分子激光等活性能量射线,与分隔壁的图案相对应地对感光性树脂组合物层进行局部曝光。曝光可以使用高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、碳弧灯等发出紫外线的光源。曝光量也因感光性树脂组合物的组成而异,但例如优选为10~400mJ/cm<sup>2</sup>左右。

[0520] 接着,在显影工序中,通过利用显影液对与分隔壁的图案相应地进行了曝光的感光性树脂组合物层加以显影,从而形成分隔壁图案。显影方法没有特别限定,可以使用浸渍法、喷雾法等。作为显影液,可列举出例如二甲基苄基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有机系显影液;氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨、季铵盐等的水溶液。另外,也可以向显影液中添加消泡剂、表面活性剂。

[0521] 其后,通过对显影后的分隔壁图案实施后烘烤来进行加热固化,从而得到分隔壁。后烘烤优选在150~250℃下进行15~60分钟。

[0522] 也可以在形成分隔壁后出于清洗未曝光部的目的而进行清洗处理。清洗方法没有特别限定,可列举出等离子体照射、准分子光照射、UV照射。在准分子光照射、UV照射中,通过光照射,活性氧能够将附着于像素部的有机物分解并去除。

[0523] [3]有机电致发光元件

[0524] 本发明的有机电致发光元件具备本发明的分隔壁。

[0525] 使用具备通过上述方法而制造的分隔壁图案的基板来制造各种有机电致发光元件。形成有机电致发光元件的方法没有特别限定,优选的是:通过上述方法在基板上形成分隔壁的图案后,向基板上的被分隔壁包围的区域内注入墨而形成像素等有机层,由此制造有机电致发光元件。

[0526] 作为有机电致发光元件的类型,可列举出底部发光型、顶部发光型。

[0527] 在底部发光型中,在例如层叠有透明电极的玻璃基板上形成分隔壁,在被分隔壁包围的开口部层叠空孔输送层、发光层、电子输送层、金属电极层来进行制作。在顶部发光型中,在例如层叠有金属电极层的玻璃基板上形成分隔壁,在被分隔壁包围的开口部层叠电子输送层、发光层、空孔输送层、透明电极层来进行制作。

[0528] 作为发光层,可列举出日本特开2009-146691号公报、日本特许第5734681号公报记载那样的有机电致发光层。也可以使用日本特许第5653387号公报、日本特许第5653101号公报记载那样的量子点。

[0529] 作为在形成有机层形成用墨时使用的溶剂,可以使用水、有机溶剂和它们的混合溶剂。有机溶剂只要能够从注入墨后形成的覆膜中去除就没有特别限定。作为有机溶剂,可列举出例如甲苯、二甲苯、茴香醚、均三甲基苯、四氢萘、环己基苯、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲醇、乙醇、异丙基醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、3-苯氧基甲苯。另外,可以向墨中

添加例如表面活性剂、抗氧化剂、粘度调节剂、紫外线吸收剂。

[0530] 作为向被分隔壁包围的区域内注入墨的方法,从能够向规定部位容易地注入少量墨的方面出发,优选为喷墨法。用于形成有机层的墨根据所制造的有机电致发光元件的种类来适当选择。在通过喷墨法来注入墨的情况下,关于墨的粘度,只要能够将墨从喷墨喷头中良好喷出就没有特别限定,优选为4~20mPa·s,更优选为5~10mPa·s。墨的粘度可通过调整墨中的固体成分含量、变更溶剂、添加粘度调节剂等来进行调整。

[0531] [4]滤色器

[0532] 本发明的滤色器只要包含发光性纳米晶体颗粒且具备本发明的分隔壁就没有特别限定,可列举出在被分隔壁划分出的区域中形成有像素的滤色器。

[0533] 图1是具备本发明的分隔壁的滤色器的一例的截面示意图。如图1所示那样,滤色器100具备基板10、设置在基板上的分隔壁20、红色像素30、绿色像素40和蓝色像素50。红色像素30、绿色像素40和蓝色像素50以依次反复的方式排列成格子状。分隔壁20设置在这些彼此相邻的像素之间。换言之,这些彼此相邻的像素彼此被分隔壁20划分。

[0534] 红色像素30包含红色发光性的纳米晶体颗粒2,并且,绿色像素40包含绿色发光性的纳米晶体颗粒1。蓝色像素50是来自光源的蓝色光会发生透射的像素。

[0535] 这些纳米晶体颗粒是吸收激发光而发出荧光或磷光的纳米尺寸的结晶体,是通过例如透射型电子显微镜或扫描型电子显微镜而测得的最大粒径为100nm以下的结晶体。

[0536] 发光性纳米晶体颗粒通过吸收规定波长的光而能够发出与吸收波长不同波长的光(荧光或磷光),例如,红色发光性的纳米晶体颗粒2发出在605~665nm的范围具有发光峰波长的光(红色光),绿色发光性的纳米晶体颗粒1发出在500~560nm的范围具有发光峰波长的光(绿色光)。

[0537] 根据阱型电势模型的薛定谔波动方程的解,发光性纳米晶体颗粒所发出的光的波长(发光色)取决于发光性纳米晶体颗粒的尺寸(例如粒径),也取决于发光性纳米晶体颗粒所具有的能隙。因此,通过变更所使用的发光性纳米晶体颗粒的构成材料和尺寸,从而能够选择发光色。作为发光性纳米晶体颗粒,可列举出量子点等。

[0538] 包含发光性纳米晶体颗粒的滤色器的制造方法没有特别限定,可列举出:准备具备由本发明的固化物构成的分隔壁的基板,并在被分隔壁划分出的区域中形成包含发光性纳米晶体颗粒的层的方法。形成包含发光性纳米晶体颗粒的层的方法没有特别限定,可通过例如利用喷墨方式使包含发光性纳米晶体颗粒的墨组合物选择性地附着,并利用活性能量射线的照射或加热而使墨组合物发生固化的方法来制造。

[0539] [5]图像显示装置

[0540] 本发明的图像显示装置的一个方式包含本发明的有机电致发光元件。如果包含本发明的有机电致发光元件,则针对图像显示装置的型号、结构没有特别限定,可使用例如有源驱动型有机电致发光元件并按照常规方法来进行组装。通过例如“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)中记载那样的方法,能够形成本发明的图像显示装置。例如,可以将发出白色光的有机电致发光元件与滤色器加以组合来进行图像显示,也可以将RGB等发光色不同的有机电致发光元件加以组合来进行图像显示。

[0541] 本发明的图像显示装置的另一个方式包含本发明的滤色器。

[0542] 作为图像显示装置的种类,可列举出液晶显示装置、包含有机电致发光元件的图像显示装置等。在液晶显示装置的情况下,可列举出包含具备蓝色LED的光源和具备电极的液晶层的装置,所述电极在每个像素部对光源发出的蓝色光进行控制。

[0543] 另一方面,在包含有机电致发光元件的图像显示装置中,可列举出在与前述滤色器的各像素部相对应的位置配置有蓝色发光的有机电致发光元件的装置。具体而言,可列举出日本特开2019-87746号公报记载的方式。

[0544] 实施例

[0545] 针对本发明的感光性树脂组合物,列举出实施例来进行说明,但本发明只要不超出其主旨就不限定于以下的实施例。

[0546] 以下的实施例中使用的感光性树脂组合物的构成成分如下所示。

[0547] 共聚物(a-1):

[0548] 利用以下的合成例1、制造例1和制造例2的步骤而得到的以丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-十三氟辛酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯(重量比:0.35/0.15/0.10/0.40)作为构成单体的共聚物。

[0549] 甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯符合单体(a1), 丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-十三氟辛酯符合单体(a2)。

[0550] (合成例1:甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯的合成)

[0551] 对甲基丙烯酸酐(东京化成工业公司制)进行减压蒸馏,回收纯度成为99.8%以上的馏分,得到甲基丙烯酸酐的蒸馏物。减压蒸馏通过在30pa的压力下从室温缓缓升温至90℃的方法来实施。

[0552] 另行将1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮(东京化成工业公司制)22.4g(0.1mol)和三乙基胺(东京化成工业公司制)30.4g(0.3mol)溶解于二氯甲烷(东京化成工业公司制)500mL中。在室温下向其中滴加上述甲基丙烯酸酐的蒸馏物23.1g(0.15mol),并搅拌12小时。

[0553] 将所得反应液用离子交换水500mL清洗3次后,将有机相浓缩并馏去溶剂。残留物利用柱层析法(乙酸乙酯/己烷=10/90(体积比))进行精制,得到目标化合物21.6g(收率为74%)。

[0554] 通过<sup>1</sup>H-NMR分析而确认:所得化合物为甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯。

[0555] <sup>1</sup>H NMR(300MHz,氯仿-d): $\delta$ 8.06(d, J=9.0Hz, 2H), 6.96(d, J=9.0Hz, 2H), 6.13(d, J=0.6Hz, 1H), 5.59(s, 1H), 4.50(d, J=5.1Hz, 2H), 4.29(dd, J=5.5, 4.1Hz, 3H), 1.94(dd, J=1.6, 1.0Hz, 3H), 1.61(s, 6H)。

[0556] (制造例1:共聚物(a-1)的制造)

[0557] 向具备搅拌机、冷凝管和温度计的烧瓶中投入甲基异丁基酮(MIBK)70份,接着,对烧瓶内进行氮气置换并升温至65℃,耗用2小时滴加甲基丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧基丙基)苯氧基]乙酯40质量份、甲基丙烯酸硬脂酯(三菱化学公司制的“Acryester S”)15质量份、甲基丙烯酸2-乙基己酯(三菱化学公司制的“Acryester EH”)20质量份、丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-十三氟辛酯(大阪有机化学工业公司制的“Viscoat 13F”)35质量份、作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)0.75质量份和MIBK 78质量份的混合溶液。进

而,在2小时后,为了提高聚合率而投入2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)0.5质量份与MIBK 0.6质量份的混合液,并保持5小时。其后,通过将反应液冷却至40℃,从而得到共聚物的MIBK溶液(溶液(a-1))。以下,将溶液(a-1)中的固体成分称为共聚物(a-1)。

[0558] 溶液(a-1)的固体成分(不挥发成分)为40质量%。共聚物(a-1)的重均分子量(Mw)为132000、每1g共聚物(a-1)中的活性基团的含量为1.31(mmol/g)。

[0559] 向100mL滴液漏斗中投入制造例1中得到的溶液(a-1)20质量份、MIBK 20质量份,进行吹打操作直至均匀为止。接着,向500mL烧杯中投入甲醇160质量份和搅拌子并进行搅拌。耗用10分钟向甲醇溶液中滴加预先准备的滴液漏斗中的溶液(a-1)与MIBK的混合溶液。在滴加结束后,进一步进行30分钟的搅拌后,停止搅拌。在搅拌停止后,确认到在烧杯的底面存在共聚物(a-1)的沉淀物。在去除上清液后,向烧杯中添加MIBK 30质量份,使沉淀物再溶解至均匀为止。针对经再溶解的溶液,与前述同样地利用甲醇160质量份进行再沉淀精制,进而,将回收的沉淀物在80℃下减压干燥2小时,由此得到经精制的共聚物(a-1)。

[0560] 共聚物(a-1)的重均分子量(Mw)利用下述条件的凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。

[0561] (测定条件)

[0562] 机器:Waters公司制的“e2695”

[0563] 柱:东曹公司制的“TSKgel Super H3000+H4000+H6000”

[0564] 检测器:差示折射率检测器(RI检测器/内置)

[0565] 溶剂:四氢呋喃

[0566] 温度:40℃

[0567] 流速:0.5mL/分钟

[0568] 注入量:10μL

[0569] 浓度:0.2质量%

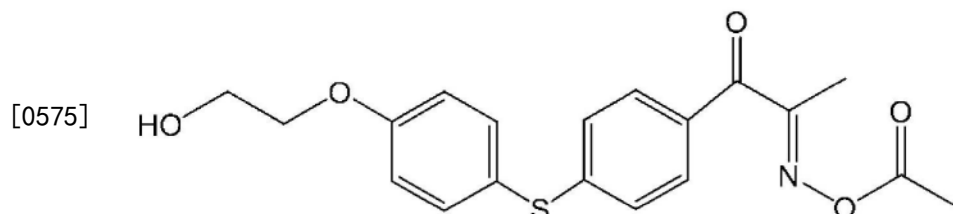
[0570] 校正试样:单分散聚苯乙烯

[0571] 校正法:聚苯乙烯换算

[0572] 碱溶性树脂(b-1):针对以三环癸烷甲基丙烯酸酯/苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(摩尔比:0.3/0.1/0.6)作为构成单体的共聚树脂,使丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯发生等量加成反应,进而以四氢邻苯二甲酸酐相对于上述共聚树脂1摩尔成为0.36摩尔的方式发生加成反应而得到的碱溶性丙烯酸类共聚树脂。利用GPC而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)为3100、固体成分酸值为40mgKOH/g。

[0573] 光聚合性化合物(c-1):二季戊四醇六丙烯酸酯(KAYARAD DPHA、日本化药公司制)

[0574] 光聚合引发剂(d-1):下述化学结构的化合物(肟酯系化合物)



[0576] 链转移剂(f-1):昭和电工公司制的Karenz MT PE1(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))

[0577] 添加剂-1:KAYAMER PM-21(日本化药公司制)

[0578] 分散剂-1:BYK-Chemie公司制的BYK-LPN21116(胺值为70mgKOH/g。酸值为1mgKOH/

g以下。)

[0579] 溶剂-1:丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)

[0580] 溶剂-2:3-甲氧基-1-丁醇(MB)

[0581] <颜料分散液1的制备>

[0582] 将颜料、分散剂、碱溶性树脂和溶剂以成为表1中记载的质量比的方式进行混合。利用油漆搅拌器在25~45℃的温度范围内对该溶液进行3小时的分散处理。使用0.5mmφ的氧化锆珠,添加分散液的2.5倍质量。在分散结束后,利用过滤器将珠和分散液加以分离,制备颜料分散液1。

[0583] [表1]

			颜料分散液	
			1	
[0584]	配混比例 (质量份)	颜料	C.I.颜料蓝60	50
			C.I.颜料紫29	49
			C.I.颜料橙64	1
		分散剂 (固体成分换算)	分散剂-1	20
		碱溶性树脂 (固体成分换算)	碱溶性树脂(b-1)	33
		溶剂	溶剂-1	357
	溶剂-2		89	

[0585] [实施例1]

[0586] 使用颜料分散液1,以感光性树脂组合物的全部固体成分中的各成分的固体成分的比率成为表2的配混比例的方式添加各成分,进而,以全部固体成分的含有比例成为34质量%的方式添加溶剂-1,进行搅拌而使其溶解,制备感光性树脂组合物1。表2中的颜料分散液、碱溶性树脂、共聚物的配混比例为固体成分换算值。

[0587] 针对感光性树脂组合物1,利用以下记载的方法进行评价。

[0588] (水和二碘甲烷的接触角的测定)

[0589] 使用旋涂器,以加热固化后的厚度成为10.0μm的方式在玻璃基板上涂布感光性树脂组合物1。其后,在100℃下在加热板上加热干燥2分钟,针对由此得到的涂膜,以不使用光掩模的方式,使用大日本科研公司制的曝光机MA-1100,以50mJ/cm<sup>2</sup>的曝光量进行整面曝光。此时的波长365nm处的强度为40mW/cm<sup>2</sup>。接着,利用24℃的0.033质量%KOH(氢氧化钾)水溶液进行70秒钟的喷雾显影后,用纯水清洗10秒钟。使该基板在烘箱中在230℃下加热固化30分钟,得到带有固化物的接触角测定用基板。

[0590] 接触角的测定使用协和界面科学公司制的Drop Master 500接触角测定装置,在23℃、湿度50%的条件下进行。在接触角测定用基板的固化物上滴加水或二碘甲烷0.7μL,测定1秒后的接触角。

[0591] (拒液性挥发成分的测定)

[0592] 使用旋涂器,以加热固化后的厚度成为10.0 $\mu\text{m}$ 的方式在玻璃基板上涂布感光性树脂组合物1。其后,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下在加热板上加热干燥2分钟,针对由此得到的涂膜,以不使用光掩模的方式,使用大日本科研公司制的曝光机MA-1100,以50 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量下进行整面曝光,得到基板1。在该基板1的对面使用间隔物隔开100 $\mu\text{m}$ 的间隙,以与基板1的涂膜彼此相对的方式设置玻璃基板2,准备试验片。使该试验片在烘箱中在230 $^{\circ}\text{C}$ 下加热固化30分钟后,取出玻璃基板2,将该玻璃基板2作为拒液性挥发成分测定用的基板。

[0593] 来自涂膜的拒液性挥发成分对于玻璃基板2的附着通过测定在涂膜对面设置的玻璃基板2表面的接触角(在表2中用“接触角A”表示)来确认。

[0594] 接触角的测定使用协和界面科学公司制的Drop Master 500接触角测定装置,在23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%的条件下进行。向设置在涂膜对面的玻璃基板2表面滴加水0.7 $\mu\text{L}$ ,测定1秒后的接触角。

[0595] [表2]

			实施例1
感光性组合物			1
配混比例 (质量份)	(A) 共聚物	共聚物(a-1)	1.0
	(B) 碱溶性树脂	碱溶性树脂(b-1)	64.8
	(C) 光聚合性化合物	光聚合性化合物(c-1)	22.1
	(D) 光聚合引发剂	光聚合引发剂(d-1)	4.0
	(F) 链转移剂	链转移剂(f-1)	1.0
	添加剂	添加剂-1	0.5
	颜料分散液	颜料分散液1	6.6
评结果	接触角( $^{\circ}$ /水)		110
	接触角( $^{\circ}$ /二碘甲烷)		90
	接触角A( $^{\circ}$ /水)		74

[0597] 在实施例1中确认到:本发明的感光性树脂组合物的涂膜显示出高拒液性。可认为这是因为:由于在同一树脂中存在单体(a1)和单体(a2)作为构成单体,从而单体(a2)单元被固定在涂膜的上表面,抑制拒液成分在显影时向显影液中流出。

[0598] 另一方面,关于实施例1的拒液性挥发成分的评价,确认到:拒液性挥发成分测定用基板表面上的水的接触角为74 $^{\circ}$ ,拒液性低。拒液性挥发成分附着前的玻璃基板表面上的水的接触角为62 $^{\circ}$ ,由拒液性挥发成分的附着导致的拒液性的增大较小,因此启示出:通过将实施例1的感光性树脂组合物加热而产生的拒液性的挥发成分少。由此,在使用实施例1的感光性树脂组合物来形成隔壁的情况下,通过热分解而产生拒液性的挥发成分并附着

于被分隔壁包围的区域的情况受到抑制,因此,在通过喷墨法向被分隔壁包围的区域涂布墨的情况下,显示出良好的喷墨涂布性。

[0599] 附图标记说明

[0600] 1绿色发光性的纳米晶体颗粒

[0601] 2红色发光性的纳米晶体颗粒

[0602] 10 基板

[0603] 20 分隔壁

[0604] 30 红色像素

[0605] 40 绿色像素

[0606] 50 蓝色像素

[0607] 100 滤色器

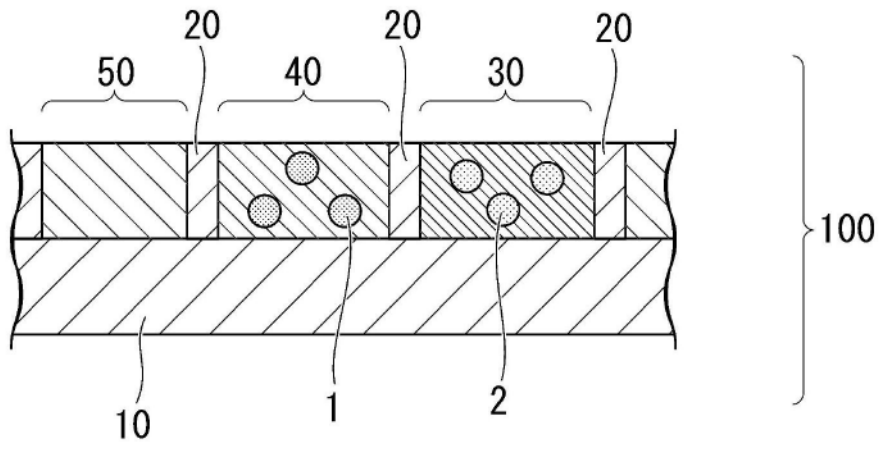


图1