(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118661136 A
(43)申请公布日 2024.09.17

(21)申请号 202380020854.3
(22)申请日 2023.02.02
(30)优先权数据
2022-020652 2022.02.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/003417 2023.02.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/153311 JA 2023.08.17
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 山川朋子 利光惠理子 今井尚彬
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 王轩
(51)Int.Cl.
G03F 7/038(2006.01)
G02B 5/20(2006.01)
G02F 1/1335(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/027(2006.01)
H05B 33/02(2006.01)
H05B 33/12(2006.01)
H10K 50/00(2006.01)
H10K 59/00(2006.01)

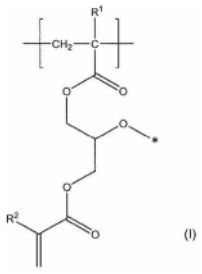
权利要求书1页 说明书78页 附图1页

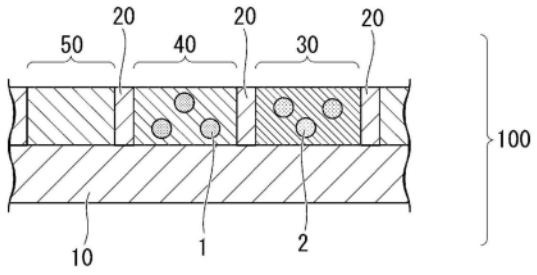
(54)发明名称

着色感光性树脂组合物、固化物、间隔壁、有机场致发光元件、滤色片及图像显示装置

(57)摘要

本发明提供即使在低的后烘烤温度条件下也能够形成显示出高的拒墨性和显影性、并且能够抑制油墨向间隔壁的渗入的间隔壁的着色感光性树脂组合物。本发明的着色感光性树脂组合物含有(A)光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂、(C)碱可溶性树脂、(D)拒液剂及(E)着色剂，其中，上述(A)光聚合性化合物含有羟基当量600g/mol以下的光聚合性化合物(A1)，上述(C)碱可溶性树脂含有具有下述通式(I)表示的部分结构且双键当量为400g/mol以下的丙烯酸共聚树脂(C1)，上述(D)拒液剂含有具有交联基团且具有氟原子和/或硅氧烷链的化合物(D1)。





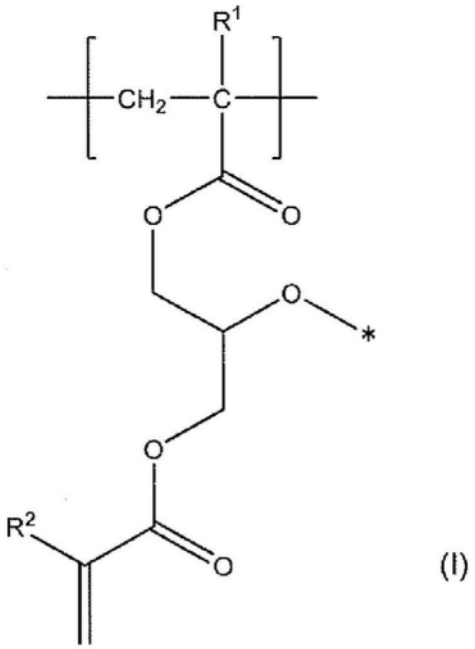
CN 118661136 A

1.一种着色感光性树脂组合物,其含有(A)光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂、(C)碱可溶性树脂、(D)拒液剂及(E)着色剂,其中,

所述(A)光聚合性化合物含有羟基当量600g/mol以下的光聚合性化合物(A1),

所述(C)碱可溶性树脂含有具有下述通式(I)表示的部分结构且双键当量为400g/mol以下的丙烯酸共聚树脂(C1),

所述(D)拒液剂含有具有交联基团且具有氟原子和/或硅氧烷链的化合物(D1),



(I)

式(I)中,R^1及R^2各自独立地表示氢原子或甲基,*表示键合位置。

2.根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其中,

所述(C)碱可溶性树脂中的所述丙烯酸共聚树脂(C1)的含有比例为20质量%以上。

3.根据权利要求1或2所述的着色感光性树脂组合物,其中,

所述(A)光聚合性化合物的羟基当量为1300g/mol以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的着色感光性树脂组合物,其中,

所述(A)光聚合性化合物中的所述光聚合性化合物(A1)的含有比例为20质量%以上。

5.一种固化物,其是使权利要求1～4中任一项所述的着色感光性树脂组合物固化而成的。

6.一种间隔壁,其由权利要求5所述的固化物形成。

7.一种有机场致发光元件,其具备权利要求6所述的间隔壁。

8.一种包含发光性纳米晶粒的滤色片,其具备权利要求6所述的间隔壁。

9.一种图像显示装置,其具备权利要求6所述的间隔壁。

着色感光性树脂组合物、固化物、间隔壁、有机场致发光元件、滤色片及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及着色感光性树脂组合物、固化物、间隔壁、有机场致发光元件、滤色片及图像显示装置。

[0002] 本申请基于2022年2月14日向日本提出申请的日本特愿2022-020652号要求优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 近年来,为了实现显示器的低耗电化、广色域化,已探讨了用量子点等发光性纳米晶粒来形成像素、滤色片。像素、滤色片的制造方法包括光刻法和喷墨法,而已知后者能够减少油墨材料的损失(例如,参见专利文献1)。

[0004] 在通过喷墨法制造包含发光性纳米晶粒的像素、滤色片的情况下,向由预先制作的间隔壁包围的区域(像素部)喷出包含发光性纳米晶粒的油墨而形成像素。

[0005] 另外,在有机场致显示器等中使用的有机场致发光元件是在基板上形成间隔壁(围坝)、并在由间隔壁包围的区域内层叠各种功能层而制造的。在间隔壁内层叠功能层的方法已知有喷墨法。

[0006] 无论是包含发光性纳米晶粒的滤色片用的间隔壁,还是有机场致发光元件用的间隔壁,在通过喷墨而将油墨喷出时,均需要防止在相邻的像素部间的油墨彼此间发生混合等,要求高的拒墨性。

[0007] 作为通过光刻法形成具有拒墨性的间隔壁的材料,在专利文献2中记载了通过将两种特定的碱可溶性树脂组合使用,可得到拒墨性高、直线性良好的着色感光性树脂组合物。

[0008] 另外,在专利文献3～6中记载了包含特定的树脂的感光性树脂组合物。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2019-086745号公报

[0012] 专利文献2:国际公开第2019/146685号

[0013] 专利文献3:日本专利05428910号公报

[0014] 专利文献4:国际公开第2018/043746号

[0015] 专利文献5:国际公开第2019/146680号

[0016] 专利文献6:国际公开第2021/131835号

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 本发明人等进行了研究发现,将专利文献2中记载的着色感光性树脂组合物在低的后烘烤温度条件下制作间隔壁时,存在喷墨涂布至由间隔壁包围的区域(以下,有时称为

“间隔壁内”)的油墨渗入间隔壁中的不良情况。如果油墨渗入间隔壁中,则间隔壁的拒液性降低,油墨会溢出至间隔壁外,存在发生相邻的像素部之间的油墨彼此间的混合的隐患。另外,如果涂布于间隔壁内的组合物的组成因油墨的渗入而发生改变,则特性会发生变化,成为问题。

[0019] 另外,为了抑制向相邻的像素的漏光从而提高颜色再现性,优选使用颜料形成具有遮光性的间隔壁,但专利文献3～5虽然有添加着色剂的示例,但并没有记载侧链具有烯属不饱和基团且双键当量为400g/mol以下的碱可溶性树脂与着色剂组合而成的组合物的显影性、将组合物用作间隔壁的情况下油墨向间隔壁中的渗入容易性,是不明确的。

[0020] 在专利文献6中没有关于拒液剂的记载,关于使用了拒液剂的情况下的拒墨性、用作间隔壁的情况下油墨向间隔壁中的渗入容易性,是不明确的。

[0021] 因此,本发明的目的在于提供即使在低的后烘烤温度条件下也能够形成显示出高的拒墨性和显影性、且能够抑制油墨渗入间隔壁中(以下,有时将这样的特性称为“抗渗入性”)的间隔壁的着色感光性树脂组合物。

[0022] 另外,本发明的目的在于提供使本发明的着色感光性树脂组合物固化而成的固化物、由本发明的固化物形成的间隔壁、以及具备本发明的间隔壁的有机场致发光元件、包含发光性纳米晶粒的滤色片及图像显示装置。

[0023] 解决问题的方法

[0024] 本发明人等经过了深入研究,结果发现,通过在含有拒液剂的着色感光性树脂组合物中使用特定的碱可溶性树脂及光聚合性化合物,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

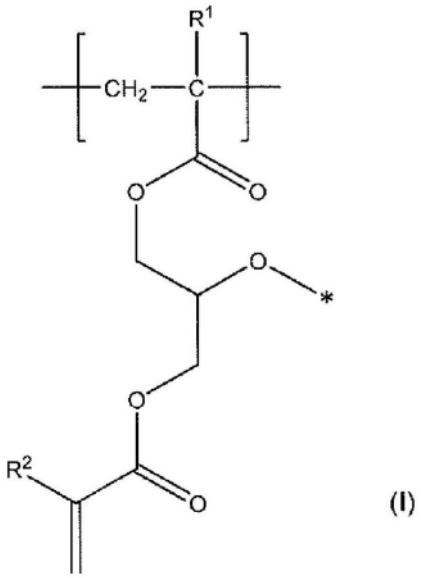
[0025] 即,本发明的要点如下所述。

[0026] [1]一种着色感光性树脂组合物,其含有(A)光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂、(C)碱可溶性树脂、(D)拒液剂及(E)着色剂,其中,

[0027] 上述(A)光聚合性化合物含有羟基当量600g/mol以下的光聚合性化合物(A1),

[0028] 上述(C)碱可溶性树脂含有具有下述通式(I)表示的部分结构且双键当量为400g/mol以下的丙烯酸共聚树脂(C1),

[0029] 上述(D)拒液剂含有具有交联基团且具有氟原子和/或硅氧烷链的化合物(D1),

[0030] 

(I)

[0031] 式(I)中,R^1及R^2各自独立地表示氢原子或甲基,*表示键合位置。

[0032] [2]根据[1]所述的着色感光性树脂组合物,其中,

[0033] 上述(C)碱可溶性树脂中的上述丙烯酸共聚树脂(C1)的含有比例为20质量%以上。

[0034] [3]根据[1]或[2]所述的着色感光性树脂组合物,其中,

[0035] 上述(A)光聚合性化合物的羟基当量为1300g/mol以下。

[0036] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的着色感光性树脂组合物,其中,

[0037] 上述(A)光聚合性化合物中的上述光聚合性化合物(A1)的含有比例为20质量%以上。

[0038] [5]一种固化物,其是使[1]~[4]中任一项所述的着色感光性树脂组合物固化而成的。

[0039] [6]一种间隔壁,其由[5]的固化物形成。

[0040] [7]一种有机场致发光元件,其具备[6]的间隔壁。

[0041] [8]一种包含发光性纳米晶粒的滤色片,其具备[6]的间隔壁。

[0042] [9]一种图像显示装置,其具备[6]的间隔壁。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明,可以提供即使在低的后烘烤温度下也能够形成显示出高的拒墨性和显影性、并且能够抑制油墨向间隔壁中渗入的间隔壁的着色感光性树脂组合物。

附图说明

[0045] 图1是具备本发明的间隔壁的滤色片的一例的剖面示意图。

[0046] 符号说明

[0047] 1 绿色发光性的纳米晶粒

[0048] 2 红色发光性的纳米晶粒

[0049] 10 基板

[0050] 20 间隔壁

[0051] 30 红色像素

[0052] 40 绿色像素

[0053] 50 蓝色像素

[0054] 100 滤色片

具体实施方式

[0055] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,以下记载是本发明的实施方式的一个例子,本发明在不超出其要点的范围内并不限定于这些例子。

[0056] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸及甲基丙烯酸中的任意一者或两者”。

[0057] “全部固体成分量”表示着色感光性树脂组合物中除溶剂以外的全部成分量。除溶剂以外的成分即使在常温下为液体,该成分也不包括在溶剂中,而是包括在全部固体成分量中。

[0058] 利用“~”表示的数值范围表示包含在“~”前后记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0059] “(共)聚合物”的含义包括均聚物(均聚聚合物)和共聚物(共聚聚合物)这两者,“(酸)酐”、“…酸(酐)”的含义包括酸及其酸酐这两者。

[0060] 间隔壁材料是指围坝材料、壁材、器壁材料,同样地,间隔壁是指围坝、壁、器壁。

[0061] 重均分子量表示基于GPC(凝胶渗透色谱法)的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)。

[0062] 酸值只要没有特别限定则表示以有效固体成分换算的酸值,可通过中和滴定而算出。

[0063] 在本发明中,间隔壁例如可以作为用于划分包含量子点纳米粒子的滤色片、发光元件等功能层的材料使用。另外,可以用于通过向所划分的区域(像素区域)喷出作为用于构成功能层的材料的油墨并根据需要使其干燥、固化,从而使包含功能层及间隔壁的像素等形成。

[0064] [1]着色感光性树脂组合物

[0065] 本发明的着色感光性树脂组合物含有(A)光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂、(C)碱可溶性树脂、(D)拒液剂及(E)着色剂。本发明的着色感光性树脂组合物可以进一步根据需要而包含其它成分,例如,可以包含(F)分散剂、溶剂、链转移剂。

[0066] [1-1]着色感光性树脂组合物的成分及组成

[0067] 对于构成本发明的着色感光性树脂组合物的成分及其组成,依次进行说明。

[0068] [1-1-1](A)成分;光聚合性化合物

[0069] 本发明的着色感光性树脂组合物含有(A)光聚合性化合物。可以认为,通过包含(A)光聚合性化合物,涂膜的固化性提高,而且拒墨性提高。

[0070] 作为这里使用的(A)光聚合性化合物,是指分子内具有1个以上烯属不饱和键的化合物。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方面考虑,优选为分子内具有2个以上烯属不饱和键的化合物。另外,该不饱和键源自(甲基)丙烯酰氧基,也就是说,作为(A)光聚合性化合物,进一步优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0071] 在本发明中,作为(A)光聚合性化合物,特别优选使用在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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为2～15个、更优选为2～10个、进一步优选为3～8个、特别优选为5～7个。通过设为上述下限值以上,聚合性提高,具有拒墨性变高的倾向,通过设为上述上限值以下,具有显影性变得更良好的倾向。

[0072] (A)光聚合性化合物含有羟基当量600g/mol以下的光聚合性化合物(A1)。可以认为,通过包含光聚合性化合物(A1),即使在低的后烘烤温度下也能够提高抗渗入性。

[0073] 作为光聚合性化合物(A1),例如可举出:脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯;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及多元羧酸的酯化反应而得到的酯。

[0074] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,例如可举出:季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、甘油(甲基)丙烯酸酯等脂肪族多羟基化合物的(甲基)丙烯酸酯;将这些(甲基)丙烯酸酯替换为衣康酸酯而得到的衣康酸酯;将这些(甲基)丙烯酸酯替换为巴豆酸酯而得到的巴豆酸酯;将这些(甲基)丙烯酸酯替换为马来酸酯而得到的马来酸酯。

[0075] 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及多元羧酸的酯化反应而得到的酯,未必是单一物质,例如可举出: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。

[0076] 此外,本发明中使用的多官能烯属单体,例如多元环氧化合物与羟基(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸的加成反应产物这样的环氧丙烯酸酯类是有用的。

[0077] 从间隔壁对于基板的密合性和拒墨性的观点考虑,作为(A)光聚合性化合物,优选为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,更优选为季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的二元酸酐加成物,进一步优选为季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。从提高与基板的密合性的观点考虑,优选为二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0078] 在本发明中,光聚合性化合物(A1)的分子量没有特别限定,从形成拒墨性、线宽细的高精细的间隔壁的观点考虑,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、进一步更加优选为400以上、特别优选为500以上,另外,优选为1000以下、更优选为700以下。上述的上限及下限可以任意地组合。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、进一步更加优选为400～700、特别优选为500～700。

[0079] 另外,(A)光聚合性化合物的碳原子数没有特别限定,从拒墨性、抑制残渣的观点考虑,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。上述的上限及下限可以任意地组合。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。

[0080] 本发明中的光聚合性化合物(A1)的羟基当量为600g/mol以下、更优选为500g/mol以下、进一步优选为400g/mol以下、更进一步优选为350g/mol以下、特别优选为300g/mol以下,另外,优选为100g/mol以上、更优选为150g/mol以上、进一步优选为200g/mol以上、特别优选为250g/mol以上。上述上限及下限可以任意地组合。例如优选为100～600g/mol、更优选为150～500g/mol、进一步优选为200～400g/mol、更进一步优选为250～350g/mol、特别优选为250～300g/mol。通过设为上述上限值以下,具有显影性、间隔壁的抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述下限值以上,具有拒墨性提高的倾向。

[0081] 光聚合性化合物(A1)的羟基当量可以通过下述式计算。

[0082] (光聚合性化合物的羟基当量)

[0083] ＝(光聚合性化合物的分子量)/(平均每1分子光聚合性化合物的羟基的数量)

[0084] 本发明的(A)光聚合性化合物可以含有羟基当量超过600g/mol、或者不含有羟基的光聚合性化合物作为除光聚合性化合物(A1)以外的光聚合性化合物。

[0085] 作为除光聚合性化合物(A1)以外的光聚合性化合物的具体例,例如可举出: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;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及多元羧酸的酯化反应而得到的酯。

[0086] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,例如可举出:乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)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、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等脂肪族多羟基化合物的(甲基)丙烯酸酯;将这些丙烯酸酯替换成甲基丙烯酸酯而成的甲基丙烯酸酯;将这些丙烯酸酯替换成衣康酸酯而成的衣康酸酯;将这些丙烯酸酯替换成巴豆酸酯而成的巴豆酸酯;将这些丙烯酸酯替换成马来酸酯而成的马来酸酯。

[0087] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,例如可举出: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、1,2,3-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。

[0088] 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及多元羧酸的酯化反应而得到的酯,未必是单一物质,例如可举出丙烯酸、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。

[0089] 此外,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、或者多异氰酸酯化合物与多元醇及含羟基(甲基)丙烯酸酯进行反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)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;邻苯二甲酸二乙烯基酯等含有乙烯基的化合物是有用的。

[0090] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类,例如可举出:DPHA-40H、UX-5000、UX-5002D-P20、UX-5003D、UX-5005(日本化药株式会社制造)、U-2PPA、U-6LPA、U-10PA、U-33H、UA-53H、UA-32P、UA-1100H(新中村化学工业株式会社制造)、UA-306H、UA-510H、UF-8001G(协荣社化学株式会社制造)、UV-1700B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7630B、UV7640B(日本合成化学工业株式会社制造)。

[0091] (A)光聚合性化合物的羟基当量优选为1300g/mol以下、更优选为1200g/mol以下、

进一步优选为1100g/mol以下、特别优选为1000g/mol以下，另外，优选为100g/mol以上、更优选为150g/mol以上、进一步优选为200g/mol以上、特别优选为250g/mol以上。上述上限及下限可以任意地组合。例如优选为100～1300g/mol、更优选为150～1300g/mol、进一步优选为200～1200g/mol、更进一步优选为250～1100g/mol、特别优选为250～1000g/mol。通过设为上述上限值以下，具有显影性、间隔壁的抗渗入性提高的倾向，另外，通过设为上述下限值以上，具有拒墨性提高的倾向。

[0092] 在(A)光聚合性化合物含有两种以上光聚合性化合物的情况下，羟基当量可以以用光聚合性化合物整体的质量除以光聚合性化合物整体的羟基的摩尔数而得到的值计算。

[0093] 本发明的着色感光性树脂组合物中的(A)光聚合性化合物的含有比例没有特别限定，在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为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15质量％以上、特别优选为20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40质量％以下、更进一步优选为30质量％以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～80质量％、更优选为5～80质量％、进一步优选为10～60质量％、更进一步优选为15～40质量％、特别优选为20～30质量％。通过设为上述下限值以上，具有拒墨性提高的倾向，通过设为上述上限值以下，具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向。

[0094] 本发明的着色感光性树脂组合物中的光聚合性化合物(A1)的含有比例没有特别限定，在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为5质量％以上、更优选为7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、进一步优选为40质量％以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5～70质量％、更优选为7～70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25～40质量％。通过设为上述下限值以上，具有抗渗入性提高的倾向，通过设为上述上限值以下，具有拒墨性提高的倾向。

[0095] (A)光聚合性化合物中的光聚合性化合物(A1)的含有比例没有特别限定，优选为10质量％以上、更优选为20质量％以上、进一步优选为30质量％以上、更进一步优选为40质量％以上、特别优选为50质量％以上，另外，优选为100质量％以下、更优选为90质量％以下、进一步优选为80质量％以下、特别优选为70质量％以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为10～100质量％、更优选为20～100质量％、进一步优选为30～90质量％、更进一步优选为40～80质量％、特别优选为50～70质量％。通过设为上述下限值以上，具有抗渗入性提高的倾向，通过设为上述上限值以下，具有拒墨性提高的倾向。

[0096] (A)光聚合性化合物相对于(C)碱可溶性树脂100质量份的含有比例没有特别限定，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、进一步更加优选为20质量份以上、再进一步更加优选为25质量份以上、特别优选为30质量份以上，另外，优选为150质量份以下、更优选为100质量份以下、进一步优选为80质量份以下、更进一步优选为60质量份以下、特别优选为50质量份以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～150质量份、更优选为5～150质量份、进一步优选为10～100质量份、更进一步优选为15～100质量份、进一步更加优选为20～80质量份、再进一步更加优选为25～60质量份、特别优选为30～50质量份。通过设为上述下限值以上，具有

拒墨性提高的倾向,通过设为上述上限值以下,具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向。

[0097] 光聚合性化合物(A1)相对于(C)碱可溶性树脂100质量份的含有比例没有特别限定,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、进一步更加优选为20质量份以上、再进一步更加优选为25质量份以上、特别优选为30质量份以上,另外,优选为150质量份以下、更优选为100质量份以下、进一步优选为80质量份以下、更进一步优选为60质量份以下、特别优选为50质量份以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1~150质量份、更优选为5~150质量份、进一步优选为10~100质量份、更进一步优选为15~100质量份、进一步更加优选为20~80质量份、再进一步更加优选为25~60质量份、特别优选为30~50质量份。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性提高的倾向。

[0098] [1-1-2](B)光聚合引发剂

[0099] 本发明的着色感光性树脂组合物含有(B)光聚合引发剂。(B)光聚合引发剂通过活性光线使(A)光聚合性化合物聚。例如,只要是使(A)光聚合性化合物所具有的烯属不饱和键聚合的化合物即可,没有特别限定。

[0100] 本发明的着色感光性树脂组合物可以使用该领域中通常使用的光聚合引发剂作为(B)光聚合引发剂。作为这样的光聚合引发剂,例如可举出:日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号公报中记载的包含二茂钛化合物的茂金属化合物;日本特开2000-56118号公报中记载的联咪唑衍生物类;日本特开平10-39503号公报中记载的卤甲基化噁二唑衍生物类、卤甲基均三嗪衍生物类、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性剂;α-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号公报中记载的肟酯类化合物。

[0101] 作为茂金属化合物,例如可举出: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。

[0102] 作为联咪唑衍生物类,例如可举出:2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。

[0103] 作为卤甲基化噁二唑衍生物类,例如可举出: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。

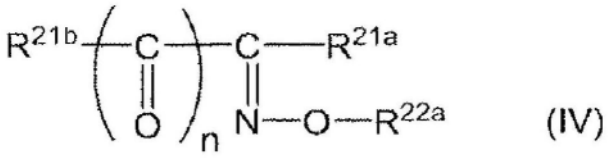
[0104] 作为卤甲基均三嗪衍生物类,例如可举出:2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪。

[0105] 作为α-氨基烷基苯酮衍生物类,例如可举出: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。

[0106] 作为光聚合引发剂,特别是在灵敏度、制版性的方面,肟酯类化合物是有效的,在使用含酚羟基的碱可溶性树脂的情况下等,由于在灵敏度方面不利,因此,这样的灵敏度优异的肟酯类化合物是特别有用的。肟酯类化合物由于光反应的量子产率高、生成的自由基的活性高,因此,灵敏度高,且对于热反应稳定,能够以少量获得高灵敏度的着色感光性树脂组合物。从由于灵敏度高、光固化性提高而使抗渗入性变高的方面考虑,优选为肟酯类化合物。

[0107] 作为肟酯类化合物,例如可举出下述通式(IV)表示的化合物。

[0108] [化学式2]

[0109] 

(IV)

[0110] 式(IV)中,R^{21a}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。

[0111] R^{21b}表示包含芳香环的任意的取代基。

[0112] R^{22a}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。

[0113] n表示0或1的整数。

[0114] R^{21a}中的烷基可以为直链状,也可以为支链状,还可以包含环状烷基。R^{21a}中的烷基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点考虑,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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1~20、更优选为1~15、进一步优选为2~10。作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基甲基、环戊基乙基、环己基甲基、环己基乙基。

[0115] 作为烷基所任选具有的取代基,例如可举出:芳环基、羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、4-(2-甲氧基-1-甲基)乙氧基-2-甲基苯基或N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基。从合成容易性的观点考虑,优选为无取代。

[0116] 作为R^{21a}中的芳环基,可举出:芳香族烃环基及芳香族杂环基。芳环基的碳原子数没有特别限定,从在着色感光性树脂组合物中的溶解性的观点考虑,优选为5以上。另外,从显影性的观点考虑,优选为30以下、更优选为20以下、更优选为12以下。例如优选为5~30、更优选为5~20、进一步优选为5~12。

[0117] 作为芳环基,例如可举出:苯基、萘基、吡啶基、呋喃基。从显影性的观点考虑,优选为苯基、萘基,更优选为苯基。

[0118] 作为芳环基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、烷基、烷氧基、连结有这些取代基的基团。从显影性的观点考虑,优选为烷基、烷氧基、连结有这些取代基的基团,更优选为连结的烷氧基。

[0119] 从灵敏度的观点考虑,R^{21a}优选为任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳环基。

[0120] 作为R^{21b},例如可举出任选取代的咔唑基、任选取代的噻吨酮基(thioxanthonyl)、任选取代的二苯硫醚基、任选取代的芴基、任选取代的吲哚基。从灵敏度的观点考虑,优选为任选取代的咔唑基。

[0121] 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、灵敏度的观点考虑,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、特别优选为5以下。例如优选为2～20、更优选为2～15、进一步优选为2～10、特别优选为2～5。作为烷酰基,例如可举出:乙酰基、羟乙酰基、丙酰基、丁酰基。

[0122] 作为烷酰基所任选具有的取代基,例如可举出:芳环基、羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基。从合成容易性的观点考虑,优选为无取代。

[0123] 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、灵敏度的观点考虑,优选为7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。例如优选为7～20、更优选为7～15、进一步优选为7～10。作为芳酰基,例如可举出:苯甲酰基、萘甲酰基。

[0124] 作为芳酰基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、烷基。从合成容易性的观点考虑,优选为无取代。

[0125] 从灵敏度的观点考虑,R^{22a}优选为任选具有取代基的烷酰基,更优选为无取代的烷酰基,进一步优选为乙酰基。

[0126] 另外,可以使用例如日本专利第4454067号公报、国际公开第2002/100903号、国际公开第2012/45736号、国际公开第2015/36910号、国际公开第2006/18973号、国际公开第2008/78678号、日本专利第4818458号公报、国际公开第2005/80338号、国际公开第2008/75564号、国际公开第2009/131189号、国际公开第2010/133077号、国际公开第2010/102502号、国际公开第2012/68879号中记载的光聚合引发剂。

[0127] 光聚合引发剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0128] 为了提高感应灵敏度,可以根据需要在光聚合引发剂中配合与图像曝光光源的波长相对应的敏化染料、聚合促进剂。作为敏化染料,例如可举出:日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报中记载的呫吨染料;日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的包含杂环的香豆素染料;日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的3-香豆素酮化合物;日本特开平6-19240号公报中记载的甲撑吡咯染料;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号公报中记载的具有二烷基氨基苯骨架的染料。

[0129] 这些敏化染料中,优选为含氨基的敏化染料,更优选为同一分子内含有氨基及苯基的化合物。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类化合物,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。特别优选为4,4'-二烷基胺基二苯甲酮。

[0130] 敏化染料可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0131] 作为聚合促进剂,例如可以使用4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸2-二甲基氨基乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、4-二甲基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮等芳香族胺;正丁胺、N-甲基二乙醇胺、苯甲酸2-二甲基氨基乙酯等脂肪族胺。

[0132] 聚合促进剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0133] 本发明的着色感光性树脂组合物中的(B)光聚合引发剂的含有比例没有特别限定,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中,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、进一步更加优选为7质量%以下、特别优选为5质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。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%、进一步更加优选为2~7质量%、特别优选为3~5质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性、抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0134] 作为着色感光性树脂组合物中的(B)光聚合引发剂相对于(A)光聚合性化合物的配合比,相对于(A)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,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、更进一步优选为30质量份以下、特别优选为20质量份以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1~200质量份、更优选为1~100质量份、进一步优选为5~50质量份、更进一步优选为10~30质量份、特别优选为15~20质量份。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性、抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0135] 优选与(B)光聚合引发剂组合使用链转移剂。作为链转移剂,例如可举出:含巯基的化合物、四氯化碳。从具有链转移效果高的倾向的方面考虑,更优选使用含巯基的化合物。可以认为其原因是由于S-H键能小而容易发生键断裂,容易发生夺氢反应、链转移反应。使用链转移剂对于提高灵敏度、表面固化性、拒墨性是有效的。

[0136] 作为含巯基的化合物,例如可举出:2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑、3-巯基-1,2,4-三唑、2-巯基-4(3H)-喹唑啉、β-巯基萘、1,4-二甲基巯基苯等具有芳环的含巯基的化合物;己二硫醇、癸二硫醇、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(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)、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-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等脂肪族类的含巯基的化合物;特别是具有多个巯基的化合物。

[0137] 作为具有芳环的含巯基的化合物,优选为2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑。

[0138] 作为脂肪族类的含巯基的化合物,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-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0139] 从灵敏度方面考虑,优选为脂肪族类的含巯基的化合物,例如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)。

[0140] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0141] 从增大锥角的观点考虑,优选将选自2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑及2-巯基苯并噁唑中的一种或两种以上与光聚合引发剂组合而作为光聚合引发剂系统来使用。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。

[0142] 从灵敏度的观点考虑,优选使用选自季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)中的一种或两种以上。从灵敏度的观点考虑,进一步优选将选自2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑及2-巯基苯并噁唑中的一种或两种以上、选自季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)中的一种或两种以上、以及光聚合引发剂组合使用。

[0143] 本发明的着色感光性树脂组合物中的链转移剂的含有比例没有特别限定,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中,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、更进一步优选为0.8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、更进一步优选为2质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.01~5质量%、更优选为0.1~4质量%、进一步优选为0.5~3质量%、更进一步优选为0.8~2质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向。

[0144] 作为着色感光性树脂组合物中的链转移剂相对于(B)光聚合引发剂的含有比例,相对于(B)光聚合引发剂100质量份,优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、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500质量份以下、更优选为300质量份以下、进一步优选为100质量份以下、再进一步优选为50质量份以下、特别优选为30质量份以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~500质量份、更优选为5~300质量份、进一步优选为10~100质量份、再进一步优选为15~50质量份、特别优选为20~30质量份。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性和抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,显影性提高,具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向。

[0145] [1-1-3](C)碱可溶性树脂

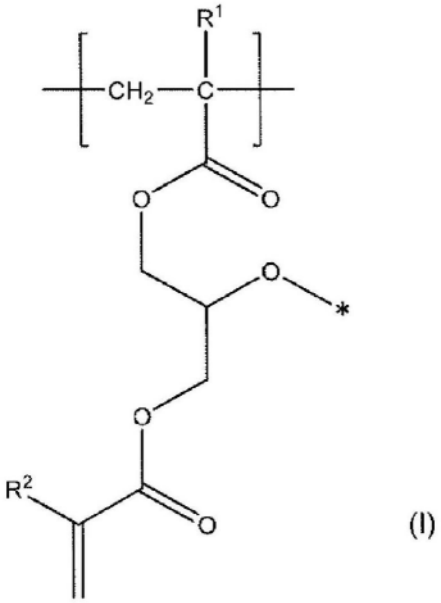
[0146] 本发明的着色感光性树脂组合物含有(C)碱可溶性树脂。在本发明中,作为(C)碱

可溶性树脂,只要能够利用碱显影液进行显影即可,没有特别限定。

[0147] 作为碱可溶性树脂,可举出具有羧基或羟基的各种树脂,从显影性优异的观点考虑,优选具有羧基。

[0148] 本发明的着色感光性树脂组合物中的(C)碱可溶性树脂包含具有下述通式(I)表示的部分结构且双键当量为400g/mol以下的丙烯酸共聚树脂(C1)(以下,有时简称为“丙烯酸共聚树脂(C1)”)。

[0149] [化学式3]

[0150] 

(I)

[0151] 式(I)中,R^1及R^2各自独立地表示氢原子或甲基。*表示键合位置。

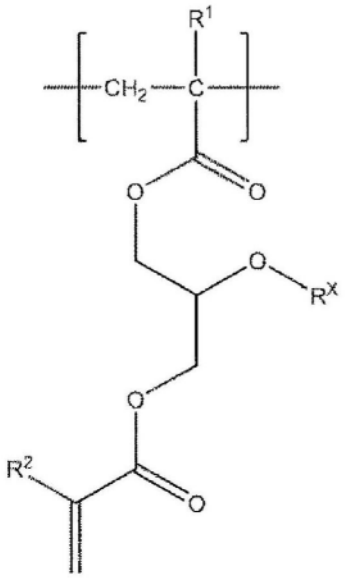
[0152] 对丙烯酸共聚树脂(C1)进行详细说明。

[0153] [丙烯酸共聚树脂(C1)]

[0154] 丙烯酸共聚树脂(C1)如式(I)所示,具有包含带有烯属不饱和基团的侧链的部分结构。可以认为,通过具有烯属不饱和基团,可发生基于曝光的光固化,形成更牢固的膜,在显影时,拒液剂也不易流出,容易表现出拒墨性、抗渗入性。另外,通过具有式(I)表示的部分结构,具有可保持膜的柔软性、自由基容易扩散的倾向。

[0155] 在式(I)表示的部分结构中,从灵敏度、碱显影性的观点考虑,优选为下述通式(I')表示的部分结构。

[0156] [化学式4]

[0157] 

(I')

[0158] 式(I')中,R^1及R^2各自独立地表示氢原子或甲基。R^X表示氢原子或多元酸残基。

[0159] 式(I')中的多元酸残基是指从多元酸中去除1个或2个OH基而得到的一价或二价的基团。作为多元酸,例如可举出:马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0160] 其中,从图案化特性的观点考虑,优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸,更优选为四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0161] 丙烯酸共聚树脂(C1)中所包含的式(I)表示的部分结构的含有比例没有特别限定,相对于丙烯酸共聚树脂(C1)的结构单元的总摩尔数,优选为10摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上、更进一步优选为60摩尔%以上、进一步更加优选为70摩尔%以上、特别优选为80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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10~99摩尔%、优选为30~95摩尔%、更优选为50~95摩尔%、进一步优选为60~95摩尔%、更进一步优选为70~95摩尔%、特别优选为80~90摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性、抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

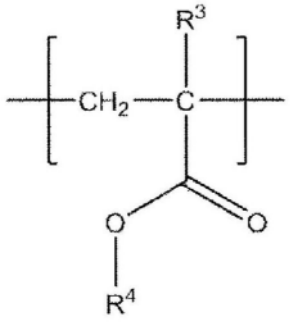
[0162] 在丙烯酸共聚树脂(C1)具有式(I')表示的部分结构的情况下,其含有比例没有特别限定,相对于丙烯酸共聚树脂(C1)的结构单元的总摩尔数,优选为10摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上、更进一步优选为60摩尔%以上、进一步更加优选为70摩尔%以上、特别优选为80摩尔%以上,另外,优选为99摩尔%以下、更优选为95摩尔%以下、进一步优选为90摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10~99摩尔%、优选为30~95摩尔%、更优选为50~95摩尔%、进一步优选为60~95摩尔%、更进一步优选为70~95摩尔%、特别优选为80~90摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性、抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0163] (通式(II)表示的部分结构)

[0164] 除了式(I)表示的部分结构以外,丙烯酸共聚树脂(C1)所具有的部分结构没有特

别限定,从显影密合性的观点考虑,优选进一步具有下述通式(II)表示的部分结构。

[0165] [化学式5]

[0166] 

(II)

[0167] 式(II)中,R^3表示氢原子或甲基,R^4表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳环基或任选具有取代基的烯基。

[0168] (R^4)

[0169] 式(II)中,R^4表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳环基或任选具有取代基的烯基。

[0170] 作为R^4中的烷基,可举出: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、特别优选为8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。上述的上限及下限可以任意组合。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5~14、特别优选为8~12。通过设为上述下限值以上,具有膜强度增高、显影密合性提高的倾向。另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0171] 作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、环己基、二环戊基、十二烷基。从显影性的观点考虑,优选为二环戊基、十二烷基,更优选为二环戊基。

[0172] 作为烷基所任选具有的取代基,例如可举出: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。从显影性的观点考虑,优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0173] 作为R^4中的芳环基可举出:一价芳香族烃环基及一价芳香族杂环基。其碳原子数优选为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。例如为6~24、优选为6~22、更优选为6~20、进一步优选为6~18。通过设为上述下限值以上,具有显影密合性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有残渣减少的倾向。

[0174] 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,例如可举出: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。

[0175] 作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环,也可以为稠环,例如可举出: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、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、咱啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、薁环。

[0176] 从显影性的观点考虑,优选为苯环、萘环,更优选为苯环。

[0177] 作为芳环基所任选具有的取代基,例如可举出: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。从显影性的观点考虑,优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0178] 作为R^4中的烯基,可举出直链状、支链状或环状的烯基。其碳原子数为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。例如为2~22、优选为2~20、更优选为2~18、进一步优选为2~16、更进一步优选为2~14。通过设为上述下限值以上,具有显影密合性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有残渣减少的倾向。

[0179] 作为烯基所任选具有的取代基,例如可举出: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。从显影性的观点考虑,优选为羟基、低聚乙二醇基。

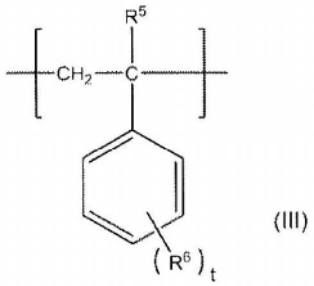
[0180] R^4表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳环基或任选具有取代基的烯基,从显影性和膜强度的观点考虑,优选为烷基、烯基,更优选为烷基。

[0181] 在丙烯酸共聚树脂(C1)具有式(II)表示的部分结构的情况下,其含有比例没有特别限定,相对于丙烯酸共聚树脂(C1)的结构单元的总摩尔数,优选为1摩尔%以上、更优选为2摩尔%以上,另外,优选为70摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下、更进一步优选为10摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1~70摩尔%、优选为2~50摩尔%、更优选为2~30摩尔%、进一步优选为2~10摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有显影密合性和拒墨性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0182] (通式(III)表示的部分结构)

[0183] 除了式(I)表示的部分结构以外,作为丙烯酸共聚树脂(C1)所具有的部分结构,从耐热性、膜强度的观点考虑,优选包含下述通式(III)表示的部分结构。

[0184] [化学式6]

[0185] 

(III)

[0186] 式(III)中,R^5表示氢原子或甲基,R^6表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、羟基、羧基、卤原子、任选具有取代基的烷氧基、硫醇基或任选具有取代基的烷硫基。

[0187] t表示0~5的整数。在t表示2以上的整数的情况下,多个R^6分别可以相同,也可以不同。

[0188] (R^6)

[0189] 式(III)中,R^6表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、羟基、羧基、卤原子、任选具有取代基的烷氧基、硫醇基或任选具有取代基的烷

硫基。

[0190] 作为R^6中的烷基，可举出直链状、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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～20、优选为1～18、更优选为3～16、进一步优选为5～14。通过设为上述下限值以上，具有显影密合性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有残渣减少的倾向。

[0191] 作为烷基，例如可举出：甲基、乙基、环己基、二环戊基、十二烷基。从显影性和膜强度的观点考虑，优选为二环戊基、十二烷基，更优选为二环戊基。

[0192] 作为烷基所任选具有的取代基，例如可举出：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。从显影性的观点考虑，优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0193] 作为R^6中的烯基，可举出直链状、支链状或环状的烯基。其碳原子数为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、更优选为16以下、特别优选为14以下。例如为2～22、优选为2～20、更优选为2～18、进一步优选为2～16、更进一步优选为2～14。通过设为上述下限值以上，具有显影密合性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0194] 作为烯基所任选具有的取代基，例如可举出：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。从提高显影性的观点考虑，优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0195] 作为R^6中的炔基，可举出直链状、支链状或环状的炔基。其碳原子数为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、更优选为16以下、特别优选为14以下。例如为2～22、优选为2～20、更优选为2～18、进一步优选为2～16、更进一步优选为2～14。通过设为上述下限值以上，具有显影密合性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0196] 作为炔基所任选具有的取代基，例如可举出：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。从提高显影性的观点考虑，优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0197] 作为R^6中的卤原子，例如可举出：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。从拒墨性的观点考虑，优选为氟原子。

[0198] 作为R^6中的烷氧基，可举出直链状、支链状或环状的烷氧基。其碳原子数为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。例如为1～20、优选为1～18、更优选为1～16、进一步优选为1～14、更进一步优选为1～12。通过设为上述下限值以上，具有显影密合性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0199] 作为烷氧基所任选具有的取代基，例如可举出：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。从提高显影性的观点考虑，优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0200] 作为R^6中的烷硫基，可举出直链状、支链状或环状的烷硫基。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。例如为1～20、优选为1～18、更优选为1～16、进一步优选为1～14、更进一步优选为1～12。通过设为上述下限值以上，具有显影密合性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0201] 作为烷硫基中的烷基所任选具有的取代基，例如可举出：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。从提高显影性的观点考虑，优选为羟基、低聚乙二醇基。

[0202] R^6表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、羟基、羧基、卤原子、烷氧基、羟基烷基、硫醇基或任选具有取代基的烷硫基，从提高显影性的观点考虑，优选为羟基、羧基，更优选为羧基。

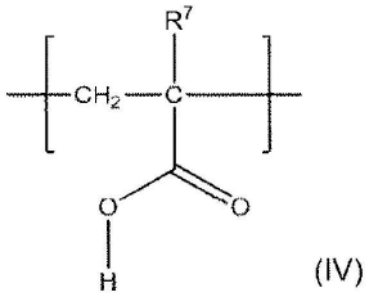
[0203] 式(III)中，t表示0～5的整数。从制造容易性的观点考虑，t优选为0。

[0204] 在丙烯酸共聚树脂(C1)具有式(III)表示的部分结构的情况下，其含有比例没有特别限定，相对于丙烯酸共聚树脂(C1)的结构单元的总摩尔数，优选为0.5摩尔％以上、更优选为1摩尔％以上、进一步优选为2摩尔％以上、特别优选为4摩尔％以上。另外优选为50摩尔％以下、更优选为30摩尔％以下、进一步优选为20摩尔％以下、更进一步优选为10摩尔％以下、特别优选为6摩尔％以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为0.5～50摩尔％、优选为1～30摩尔％、更优选为1～20摩尔％、进一步优选为2～10摩尔％、更进一步优选为4～6摩尔％。通过设为上述下限值以上，具有膜的均匀性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0205] (通式(IV)表示的部分结构)

[0206] 除了式(I)表示的部分结构以外，作为丙烯酸共聚树脂(C1)所具有的部分结构，从显影性的观点考虑，也优选具有下述通式(IV)表示的部分结构。

[0207] [化学式7]

[0208] 

(IV)

[0209] 式(IV)中，R^7表示氢原子或甲基。

[0210] 在丙烯酸共聚树脂(C1)具有式(IV)表示的部分结构的情况下，其含有比例没有特别限定，相对于丙烯酸共聚树脂(C1)的结构单元的总摩尔数，优选为5摩尔％以上、更优选为10摩尔％以上、进一步优选为20摩尔％以上，另外优选为80摩尔％以下、更优选为70摩尔％以下、进一步优选为60摩尔％以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为5～80摩尔％、优选为10～70摩尔％、更优选为20～60摩尔％。通过设为上述下限值以上，具有显影性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有拒墨性提高的倾向。

[0211] 丙烯酸共聚树脂(C1)的双键当量为400g/mol以下、优选为350g/mol以下、更优选为300g/mol以下、进一步优选为270g/mol以下。另外优选为80g/mol以上、更优选为100g/mol以上、进一步优选为150g/mol以上、特别优选为200g/mol以上。上述的上限及下限可以

任意地组合。例如为80～400g/mol、优选为100～350g/mol、更优选为150～300g/mol、进一步优选为200～270g/mol。通过设为上述上限值以下,具有拒墨性提高的倾向,另外,通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向。

[0212] 丙烯酸共聚树脂(C1)的双键当量可以通过下述式来计算。

[0213] (丙烯酸共聚树脂(C1)的双键当量)

[0214] ＝(丙烯酸共聚树脂(C1)的重均分子量)/(平均每1分子丙烯酸共聚树脂(C1)的烯属不饱和双键的数量)

[0215] 丙烯酸共聚树脂(C1)的酸值没有特别限定,优选为10mgKOH/g以上、更优选为15mgKOH/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150mgKOH/g以下、更优选为120mgKOH/g以下、进一步优选为90mgKOH/g以下、更进一步优选为60mgKOH/g以下、再进一步优选为40mgKOH/g以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～150mgKOH/g、优选为15～120mgKOH/g、更优选为20～90mgKOH/g、进一步优选为20～60mgKOH/g、更进一步优选为20～40mgKOH/g。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有抗渗入性和显影密合性提高的倾向。

[0216] 丙烯酸共聚树脂(C1)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4000以上、更进一步优选为6000以上、再进一步优选为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、更进一步优选为10000以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1000～30000、优选为2000～20000、更优选为4000～20000、进一步优选为6000～15000、更进一步优选为7000～15000、特别优选为7000～10000。通过设为上述下限值以上,具有显影密合性和抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0217] (C)碱可溶性树脂中所包含的丙烯酸共聚树脂(C1)的含有比例没有特别限定,相对于(C)碱可溶性树脂的总质量,优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、更进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上,另外,优选为100质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下、特别优选为85质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～100质量%、优选为20～95质量%、更优选为30～90质量%、进一步优选为40～85质量%、更进一步优选为50～85质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性和抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向、能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向。

[0218] 在(C)碱可溶性树脂除了丙烯酸共聚树脂(C1)以外还含有后述的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)和/或碱可溶性树脂(C3)的情况下,相对于丙烯酸共聚树脂(C1)、环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)及碱可溶性树脂(C3)的含有比例的合计,丙烯酸共聚树脂(C1)的含有比例优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为50质量%以上、更进一步优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上,另外优选为99质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下、特别优选为85质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～99质量%、优选为30～95质量%、更优选为50～90质量%、进一步优选为70～85质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性和抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有与基板的密合性提高的倾向。

[0219] 需要说明的是,作为丙烯酸共聚树脂(C1),例如可举出:日本特开平8-297366号公

报、日本特开2001-89533号公报中记载的树脂。

[0220] [丙烯酸共聚树脂(C1)以外的碱可溶性树脂]

[0221] 在本发明中,作为(C)碱可溶性树脂,可以含有除丙烯酸共聚树脂(C1)以外的碱可溶性树脂。

[0222] 除丙烯酸共聚树脂(C1)以外的碱可溶性树脂没有特别限定,例如可举出双键当量超过400g/mol的丙烯酸共聚树脂、不具有烯属双键侧链的丙烯酸共聚树脂、后述的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)、碱可溶性树脂(C3)。

[0223] [环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)]

[0224] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)是对环氧树脂加成烯属不饱和单羧酸或酯化合物,并在任意与含异氰酸酯基的化合物反应后,进一步与多元酸或其酸酐反应所得的树脂。例如可举出:通过将不饱和单羧酸的羧基开环加成于环氧树脂的环氧基,而将烯属不饱和键经由酯键(-COO-)加成于环氧化合物,并且在此时生成的羟基上加成多元酸酐的一个羧基而得到的树脂。另外,还可以举出在加成多元酸酐时同时添加多元醇进行加成而得到的树脂。作为环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2),从间隔壁直线性的观点考虑,可更适当地使用主链具有芳环的树脂。

[0225] 另外,进一步使具有能够反应的官能团的化合物与通过上述反应得到的树脂的羧基进行反应而得到的树脂也包含于上述环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)中。

[0226] 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、且不限定于“(甲基)丙烯酸酯”,但由于环氧化合物(环氧树脂)为原料,并且“(甲基)丙烯酸酯”为代表例,因此按照习惯这样地进行了命名。

[0227] 这里,环氧树脂也包括通过热固化形成树脂之前的原料化合物在内,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,优选为具有二价或二价以上的酚羟基的化合物,可以是单体也可以是聚合物。

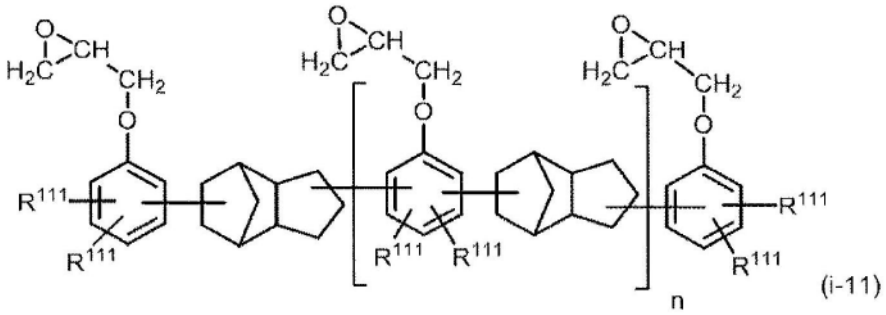
[0228] 具体而言,例如可举出:双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、双酚S环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、联苯酚醛清漆环氧树脂、三苯酚环氧树脂、苯酚与二环戊二烯的聚合环氧树脂、二羟基芴型环氧树脂、二羟基亚烷氧基芴型环氧树脂、9,9-双(4’-羟基苯基)芴的二缩水甘油醚化物、1,1-双(4’-羟基苯基)金刚烷的二缩水甘油醚化物,可以适当使用这样的主链具有芳环的环氧树脂。

[0229] 从高固化膜强度的观点考虑,优选为双酚A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环氧树脂、9,9-双(4’-羟基苯基)芴的二缩水甘油醚化物,特别优选为双酚A环氧树脂。

[0230] 作为环氧树脂,例如可举出:双酚A型环氧树脂(例如,三菱化学株式会社制造的“jER(注册商标,以下相同)828”、“jER1001”、“jER1002”、“jER1004”、日本化药株式会社制造的“NER-1302”(环氧当量323,软化点76℃)等)、双酚F型树脂(例如,三菱化学株式会社制造的“jER807”、“jER4004P”、“jER4005P”、“jER4007P”、日本化药株式会社制造的“NER-7406”(环氧当量350,软化点66℃)等)、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造的“jERYX-4000”)、苯酚酚醛清漆型环氧树脂(例如,日本化药株式会社制造的“EPPN(注册商标,以下相同)-201”、三菱化学株式会社制造的“jER152”、“jER154”、陶氏

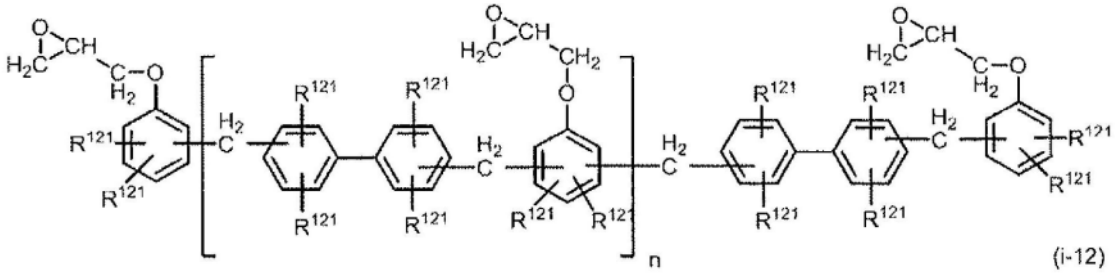
化学公司制造的“DEN-438”)、(邻、间、对)甲酚酚醛清漆型环氧树脂(例如,日本化药株式会社制造的“EOCN(注册商标,以下相同)-102S”、“EOCN-1020”、“EOCN-104S”)、异氰尿酸三缩水甘油酯(例如,日产化学株式会社制造的“TEPIC(注册商标)”)、三苯酚甲烷型环氧树脂(例如,日本化药株式会社制造的“EPPN-501”、“EPPN-502”、“EPPN-503”)、脂环式环氧树脂(大赛璐株式会社制造的“Celloxide(注册商标,以下相同)2021P”、“Celloxide EHPE”)、将由二环戊二烯与苯酚反应所得的酚醛树脂进行缩水甘油化而成的环氧树脂(例如,DIC公司制造的“EXA-7200”、日本化药株式会社制造的“NC-7300”)、下述通式(i-11)～(i-14)表示的环氧树脂。具体例如可举出:作为下述通式(i-11)表示的环氧树脂的日本化药株式会社制造的“XD-1000”、作为下述通式(i-12)表示的环氧树脂的日本化药株式会社制造的“NC-3000”、作为下述通式(i-14)表示的环氧树脂的新日铁住金化学株式会社制造的“ESF-300”。

[0231] [化学式8]

[0232] 
(i-11)

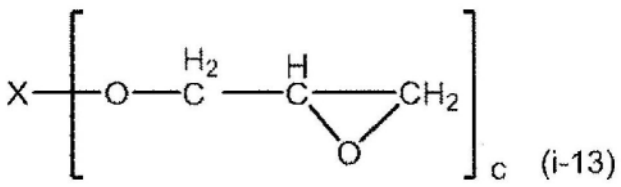
[0233] 式(i-11)中,n为平均值,表示0～10的数。R^{111}各自独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数1～8的烷基、碳原子数3～10的环烷基、苯基、萘基或联苯。需要说明的是,1分子中存在的多个R^{111}分别可以相同,也可以不同。

[0234] [化学式9]

[0235] 
(i-12)

[0236] 式(i-12)中,n为平均值,表示0～10的数。R^{121}各自独立地表示氢原子、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。需要说明的是,1分子中存在的多个R^{121}分别可以相同,也可以不同。

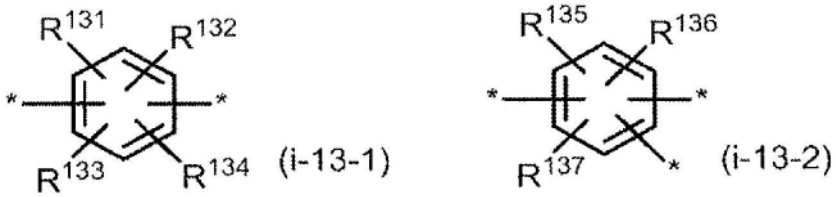
[0237] [化学式10]

[0238] 
(i-13)

[0239] 式(i-13)中,X表示下述通式(i-13-1)或(i-13-2)表示的连结基团。其中,分子结构中包含1个以上金刚烷结构。

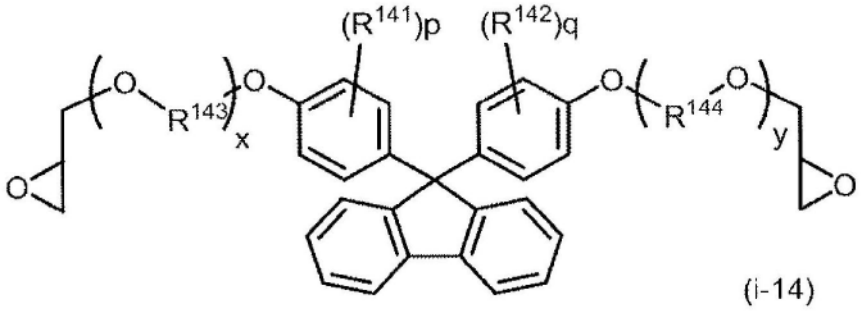
[0240] c表示2或3。

[0241] [化学式11]

[0242] 

[0243] 式(i-13-1)及(i-13-2)中,R^{131}～R^{134}及R^{135}～R^{137}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。*表示键合位置。

[0244] [化学式12]

[0245] 

[0246] 式(i-14)中,p及q各自独立地表示0～4的整数,R^{141}及R^{142}各自独立地表示碳原子数1～4的烷基或卤原子。R^{143}及R^{144}各自独立地表示碳原子数1～4的亚烷基。x及y各自独立地表示0以上的整数。

[0247] 作为环氧树脂,优选使用式(i-11)～(i-14)中的任一者表示的环氧树脂。

[0248] 作为烯属不饱和单羧酸,例如可举出:(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、以及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯琥珀酸酐加成物、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯四氢邻苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯琥珀酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯邻苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯四氢邻苯二甲酸酐加成物、(甲基)丙烯酸与ε-己内酯的反应产物。从灵敏度的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酸。

[0249] 作为多元酸(酸酐),例如可举出: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、偏苯三酸、均苯四酸、二苯甲酮四甲酸、联苯四甲酸、以及它们的酸酐。从排气的观点考虑,优选为琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐,更优选为琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐。

[0250] 通过使用多元醇,能够使环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)的分子量增大、向分子中导入分支,具有能够取得分子量与粘度的平衡的倾向。另外,具有能够增加酸基向分子中的导入率、容易取得灵敏度、密合性等的平衡的倾向。

[0251] 作为多元醇,例如可举出: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。

[0252] 作为环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2),除上述的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂以外,还

可举出例如韩国公开专利第10-2013-0022955号公报中记载的树脂。

[0253] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)的酸值没有特别限定,优选为10mgKOH/g以上、更优选为30mgKOH/g以上、进一步优选为50mgKOH/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150mgKOH/g以下、进一步优选为100mgKOH/g以下、更进一步优选为80mgKOH/g以下、特别优选为70mgKOH/g以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～200mgKOH/g、优选为30～150mgKOH/g、更优选为50～100mgKOH/g、进一步优选为60～80mgKOH/g、更进一步优选为60～70mgKOH/g。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性、膜强度提高的倾向。

[0254] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1000～30000、优选为2000～20000、更优选为3000～15000、进一步优选为4000～10000、特别优选为5000～8000。通过设为上述下限值以上,具有膜强度、抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0255] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)的双键当量没有特别限定,优选为600g/mol以下、更优选为500g/mol以下、进一步优选为450g/mol以下、特别优选为400g/mol以下,另外,优选为100g/mol以上、更优选为200g/mol以上、进一步优选为250g/mol以上、特别优选为300g/mol以上。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为100～600g/mol、更优选为200～500g/mol、进一步优选为250～450g/mol、特别优选为300～400g/mol。通过设为上述上限值以下,具有拒墨性提高的倾向,另外,通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向。

[0256] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)的双键当量可以通过与丙烯酸共聚树脂(C1)的双键当量同样的方法来计算。

[0257] 在(C)碱可溶性树脂含有环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)的情况下,其含有比例没有特别限定,相对于(C)碱可溶性树脂的总质量,优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、更进一步优选为35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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～90质量%、优选为20～90质量%、更优选为30～70质量%、进一步优选为35～70质量%、更进一步优选为40～60质量%、特别优选为40～50质量%。通过设为上述下限值以上,具有间隔壁的直线性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向。

[0258] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)可以通过现有公知的方法合成。具体而言,可以采用以下方法:使上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,加入上述具有烯属不饱和键的酸或酯化合物而进行加成反应,进一步加入多元酸或其酸酐使反应继续。例如可举出日本专利第3938375号公报、日本专利第5169422号公报中记载的方法。

[0259] 这里,作为反应所使用的有机溶剂,例如可举出: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。

[0260] 作为反应所使用的催化剂,例如可举出:三乙胺、苄基二甲基胺、三苄基胺等叔胺

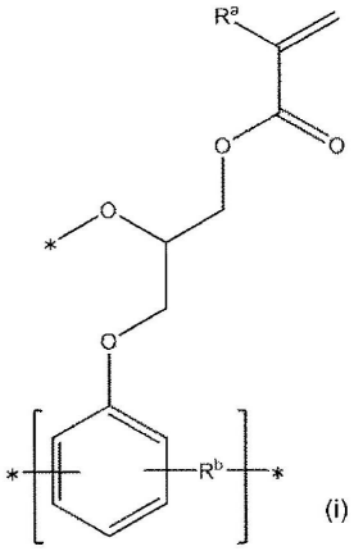
类;四甲基氯化铵、甲基三乙基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、三甲基苄基氯化铵等季铵盐类;三苯基膦等磷化合物;三苯基锑等锑类。

[0261] 作为反应所使用的热阻聚剂,例如可举出:对苯二酚、对苯二酚单甲基醚、甲基对苯二酚。

[0262] 作为具有烯属不饱和键的酸或酯化合物,相对于环氧树脂的环氧基的1化学当量,可以设为优选成为0.7~1.3化学当量、更优选成为0.9~1.1化学当量的量。作为加成反应时的温度,优选设为60~150℃、更优选设为80~120℃的温度。作为多元酸(酸酐)的用量,相对于在加成反应中产生的羟基1化学当量,可以设为优选成为0.1~1.2化学当量、更优选成为0.2~1.1化学当量的量。

[0263] 在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)中,从膜强度、间隔壁直线性的观点考虑,优选包含选自具有下述通式(i)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂及具有下述通式(ii)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂中的至少一种。

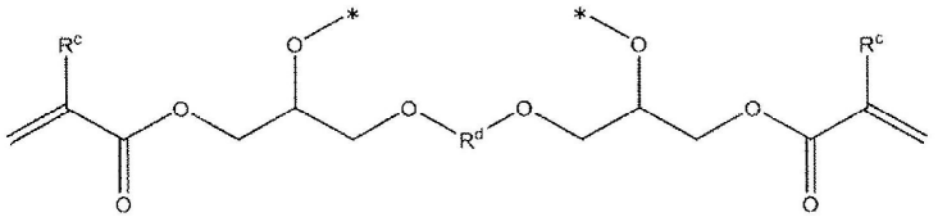
[0264] [化学式13]

[0265] 

(i)

[0266] 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)中的苯环也可以进一步被任意取代基所取代。*表示键合位置。

[0267] [化学式14]

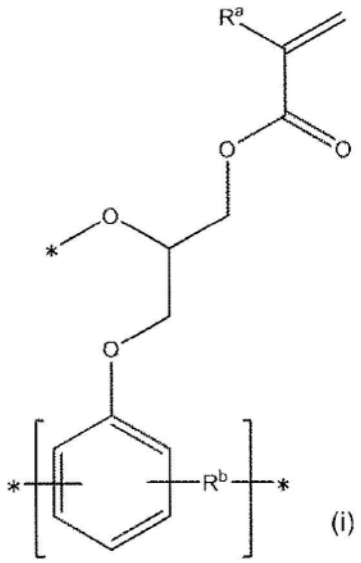
[0268] 

(ii)

[0269] 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。*表示键合位置。

[0270] 对具有下述通式(i)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(以下,有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-1)”)进行详细说明。

[0271] [化学式15]

[0272] 

[0273] 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)中的苯环也可以进一步被任意取代基所取代。*表示键合位置。

[0274] (R^b)

[0275] 式(i)中,R^b表示任选具有取代基的二价烃基。作为二价烃基,例如可举出:二价脂肪族基团、二价芳环基、将1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳环基连结而成的基团。

[0276] 二价脂肪族基团可举出直链状、支链状、环状的脂肪族基团。从显影溶解性的观点考虑,优选为直链状的脂肪族基团,从减少显影液对曝光部的浸透的观点考虑,优选为环状的脂肪族基团。二价脂肪族基团的碳原子数优选为1以上、更优选为3以上、进一步优选为6以上、特别优选为10以上,另外,优选为20以下、更优选为15以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1~20、优选为3~15、更优选为6~15、进一步优选为10~15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性提高的倾向。

[0277] 作为二价直链状脂肪族基团,例如可举出:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正己基、亚正庚基。从拒墨性、制造成本的观点考虑,优选为亚甲基。

[0278] 作为二价支链状脂肪族基团,例如可举出在上述的二价直链状脂肪族基团上作为侧链而具有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基的结构。

[0279] 二价环状的脂肪族基团所具有的环的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1~10、优选为2~5。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0280] 作为二价环状的脂肪族基团,例如可举出从环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环等的环上去除2个氢原子而得到的基团。从膜强度和显影性的观点考虑,优选为从金刚烷环上去除2个氢原子而得到的基团。

[0281] 作为二价脂肪族基团所任选具有的取代基,例如可举出: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考虑,优选为无取代。

[0282] 作为二价芳环基,可举出二价芳香族烃环基及二价芳香族杂环基。二价芳环基的

碳原子数优选为4以上、更优选为5以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～20、优选为5～15、更优选为6～10。通过设为上述下限值以上，具有膜强度提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0283] 作为二价芳香族烃环基中的芳香族烃环，可以是单环，也可以是稠环。作为二价芳香族烃环基，例如可举出：具有2个自由价的、苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、苝环、苯并芘环、䓛环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、茚环。

[0284] 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。作为二价芳香族杂环基，例如可举出：具有2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、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、吖啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、萬环。其中，从制造成本的观点考虑，优选为具有2个自由价的苯环、萘环，更优选为具有2个自由价的苯环。

[0285] 作为二价芳环基所任选具有的取代基，例如可举出：羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。其中，从固化性的观点考虑，优选为无取代。

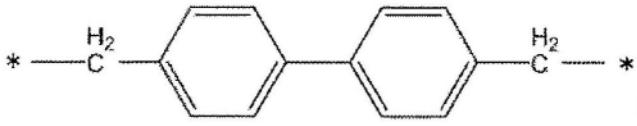
[0286] 作为由1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳环基连结而成的基团，可举出将1个以上上述的二价脂肪族基团与1个以上上述的二价芳环基连结而成的基团。

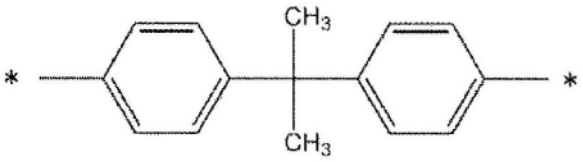
[0287] 二价脂肪族基团的数量没有特别限定，优选为1以上、更优选为2以上，另外，优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为1～5、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上，具有显影性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有膜强度提高的倾向。

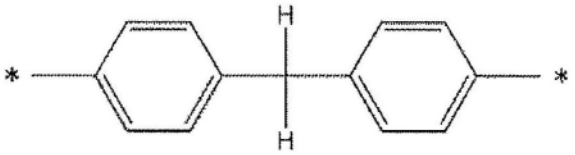
[0288] 二价芳环基的数量没有特别限定，优选为1以上、更优选为2以上，另外，优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为1～5、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上，具有膜强度提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0289] 作为由1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳环基连结而成的基团，例如可举出下述式(i-A)～(i-F)表示的基团。从骨架的刚直性和膜的疏水化的观点考虑，优选为下述式(i-A)表示的基团。

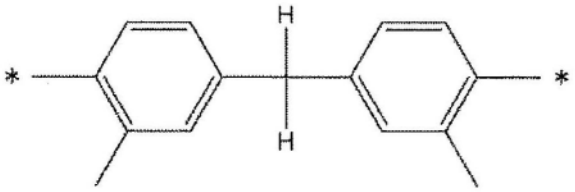
[0290] [化学式16]

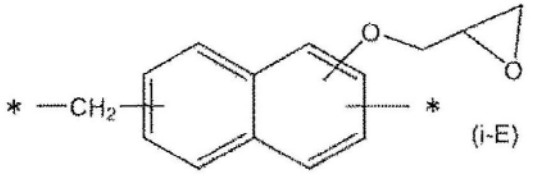

(i-A)

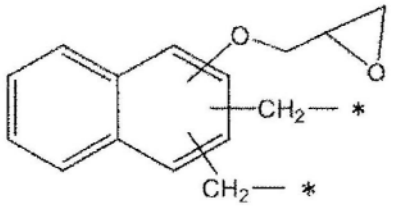

(i-B)


(i-C)

[0291]


(i-D)

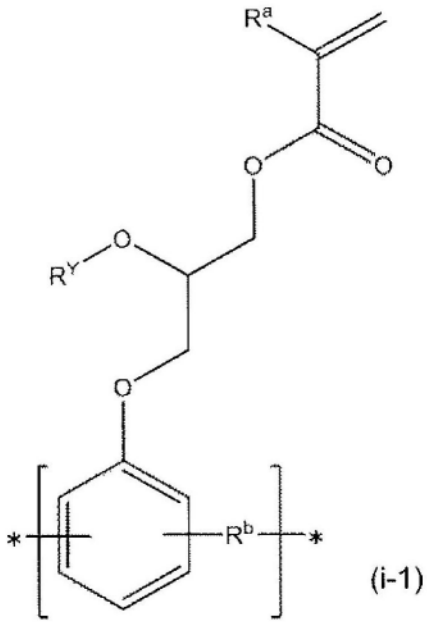

(i-E)


(i-F)

[0292] 式(i)中的苯环也可以进一步被任意的取代基所取代。作为式(i)中的苯环上所允许的取代基,例如可举出: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。从固化性的观点考虑,优选为无取代。

[0293] 从显影溶解性的观点考虑,式(i)表示的部分结构优选为下述式(i-1)表示的部分结构。

[0294] [化学式17]

[0295] 

(i-1)

[0296] 式(i-1)中,R^a及R^b与式(i)中的含义相同。R^Y表示氢原子或多元酸残基。*表示键合位置。式(i-1)中的苯环可以进一步被任意的取代基所取代。

[0297] 式(i-1)中的多元酸残基是指从多元酸中去除1个或2个OH基而得到的一价或二价的基团。作为多元酸,例如可举出:马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0298] 从图案化特性的观点考虑,优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸,更优选为四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0299] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-1)的1分子中所包含的式(i-1)表示的重复单元结构可以为一种也可以为两种以上。

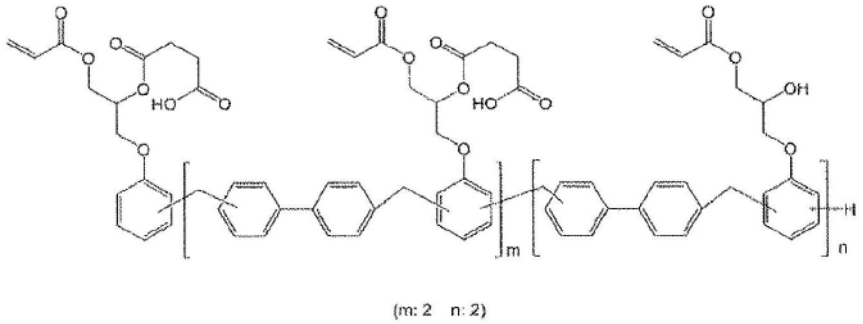
[0300] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-1)的1分子中所包含的式(i)表示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为3以上,另外,优选为10以下、进一步优选为8以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1~10、优选为2~10、更优选为3~8。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有膜强度提高的倾向。

[0301] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-1)的1分子中所包含的式(i-1)表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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1~10、优选为2~10、更优选为3~8。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有膜强度提高的倾向。

[0302] 以下,举出环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-1)的具体例。

[0303] [化学式18]

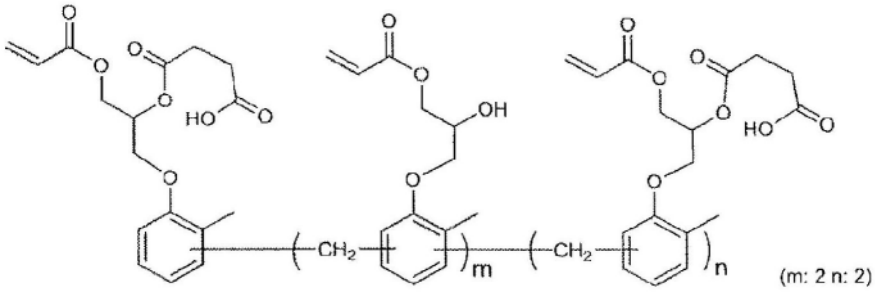
[0304]



(m: 2 n: 2)

[0305] [化学式19]

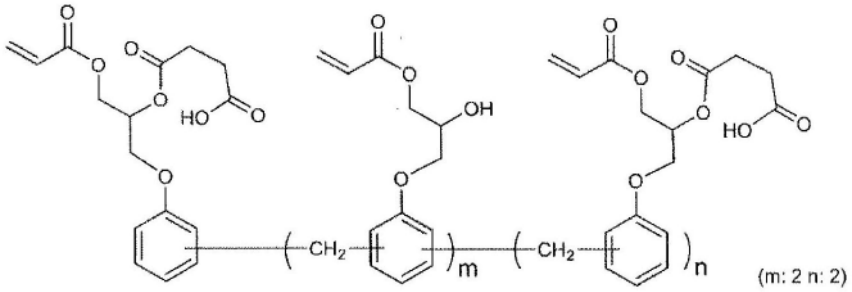
[0306]



(m: 2 n: 2)

[0307] [化学式20]

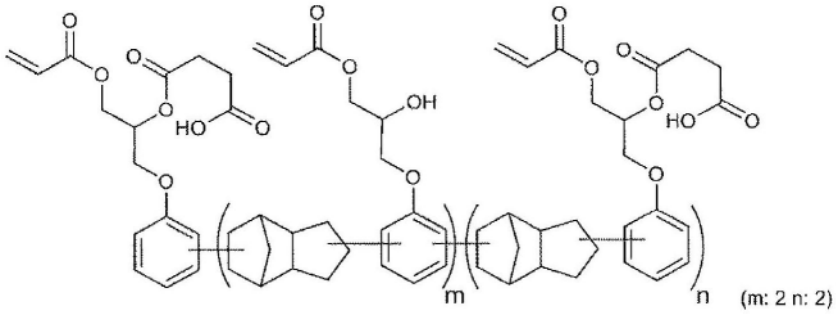
[0308]



(m: 2 n: 2)

[0309] [化学式21]

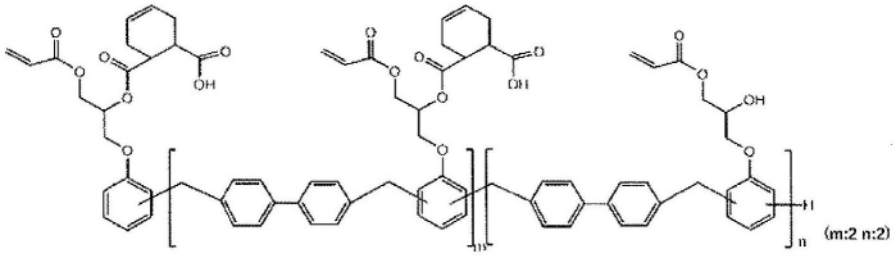
[0310]



(m: 2 n: 2)

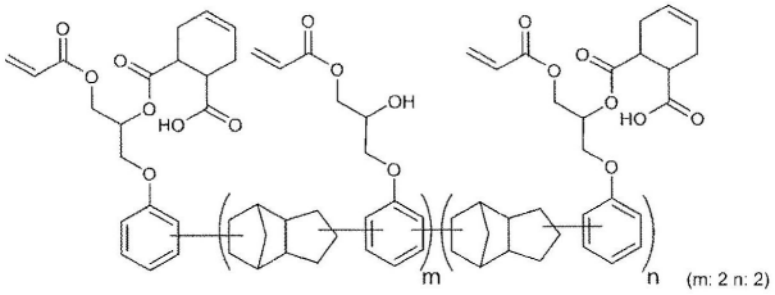
[0311] [化学式22]

[0312]

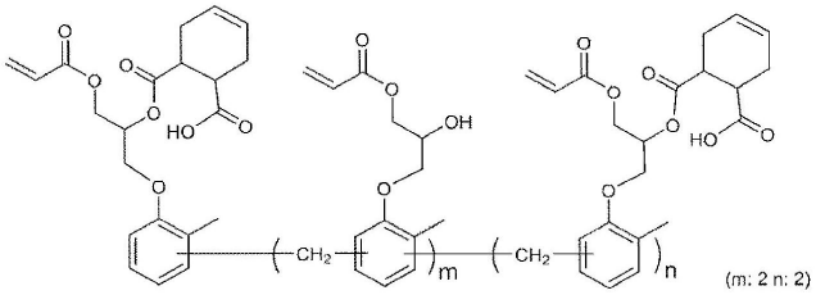


(m:2 n:2)

[0313] [化学式23]

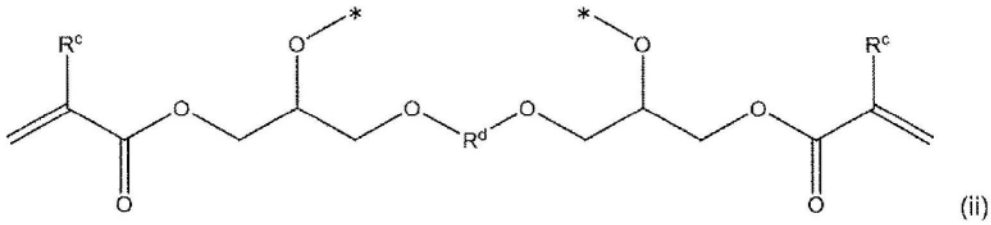
[0314] 

[0315] [化学式24]

[0316] 

[0317] 对具有下述通式(ii)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(以下,有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-2)”)进行详细说明。

[0318] [化学式25]

[0319] 

[0320] 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。*表示键合位置。

[0321] (R^d)

[0322] 式(ii)中,R^d表示具有环状烃基作为侧链的二价烃基。

[0323] 作为环状烃基,可举出脂肪族环基、芳环基。

[0324] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为1～5、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0325] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上、更优选为6以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～40、优选为4～30、更优选为6～20、进一步优选为8～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0326] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从膜强度和显影性的观点考虑,优选为金刚烷环。

[0327] 芳环基所具有的环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、更优选为5以下、进一步优选为4以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为2～5、更优选为3～4。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0328] 作为芳环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳环基的碳原子数优选为4以上、更优选6以上、进一步优选为8以上、更优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～40、优选为6～40、更优选为8～30、进一步优选为10～20、更进一步优选为12～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0329] 作为芳环基中的芳环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、苉环、并四苯环、苝环、苯并苝环、䓛环、苯并菲环、苎环、荧蒽环、芴环。其中,从图案化特性的观点考虑,优选为芴环。

[0330] 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,例如可举出二价脂肪族基团、二价芳环基、由1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳环基连结而成的基团。

[0331] 二价脂肪族基团可举出直链状、支链状、环状的脂肪族基团。从显影性提高的观点考虑,优选为直链状的脂肪族基团。从膜强度的观点考虑,优选为环状的脂肪族基团。其碳原子数优选为1以上、优选为3以上、更优选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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～25、优选为3～20、更优选为6～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0332] 作为二价直链状脂肪族基团,例如可举出:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正己基、亚正庚基。从拒墨性的观点考虑,优选为亚甲基。

[0333] 作为二价支链状脂肪族基团,例如可举出在上述的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。

[0334] 二价环状的脂肪族基团所具有的环的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为1～5、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0335] 作为二价环状的脂肪族基团,例如可举出从环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环等的环上去除2个氢原子而得到的基团。从膜强度的观点考虑,优选为从金刚烷环上去除2个氢原子而得到的基团。

[0336] 作为二价脂肪族基团所任选具有的取代基,例如可举出: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考虑,优选为无取代。

[0337] 作为二价芳环基,可举出二价芳香族烃环基及二价芳香族杂环基。其碳原子数优选为4以上、更优选为5以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～30、优选为5～20、更优选为6～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值

以下,具有显影性提高的倾向。

[0338] 作为二价芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以是单环,也可以是稠环。作为二价芳香族烃环基,例如可举出:具有2个自由价的、苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、苝环、苯并芘环、䓛环、苯并菲环、苊环、荧蒽环、茚环。

[0339] 作为二价芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以是单环,也可以是稠环。作为二价芳香族杂环基,例如可举出:具有2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、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、吖啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、奠环。从制造成本的观点考虑,优选为具有2个自由价的苯环、萘环,更优选为具有2个自由价的苯环。

[0340] 作为二价芳环基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。从固化性的观点考虑,优选为无取代。

[0341] 作为由1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳环基连结而成的基团,可举出将1个以上上述的二价脂肪族基团与1个以上上述的二价芳环基连结而成的基团。

[0342] 二价脂肪族基团的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为1～5、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有膜强度提高的倾向。

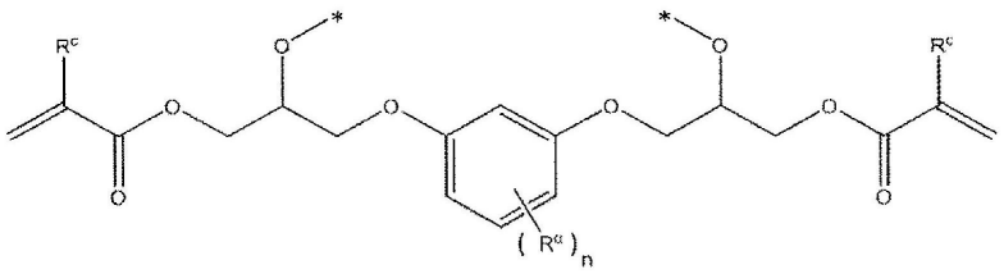
[0343] 二价芳环基的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为1～5、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0344] 作为由1个以上的二价脂肪族基团与1个以上的二价芳环基连结而成的基团的具体例,例如可举出上述的式(i-A)～(i-F)表示的基团。其中,从兼顾膜强度和拒墨性的观点考虑,优选为式(i-C)表示的基团。

[0345] 对于这些二价烃基,作为侧链的环状烃基的键合方式没有特别限定,例如可举出:利用作为侧链的环状烃基取代脂肪族基团、芳环基上的1个氢原子的方式、包含着脂肪族基团上的1个碳原子而构成作为侧链的环状烃基的方式。

[0346] 从拒墨性的观点考虑,式(ii)表示的部分结构优选为下述式(ii-1)表示的部分结构。

[0347] [化学式26]

[0348] 

(ii-1)

[0349] 式(ii-1)中,R^c与式(ii)的含义相同。R^α表示任选具有取代基的一价环状烃基。n为1以上的整数。*表示键合位置。式(ii-1)中的苯环可以进一步被任意的取代基所取代。

[0350] (R^α)

[0351] 式(ii-1)中,R^α表示任选具有取代基的一价环状烃基。

[0352] 作为环状烃基,可举出脂肪族环基、芳环基。

[0353] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～6、优选为1～4、更优选为2～3。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0354] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上、更优选6以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～40、优选为4～30、更优选为6～20、进一步优选为8～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0355] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从兼顾膜强度和显影性的观点考虑,优选为金刚烷环。

[0356] 芳环基所具有的环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、更优选为5以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为2～10、更优选为3～5。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0357] 作为芳环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳环基的碳原子数优选为4以上、更优选为5以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～30、优选为5～20、更优选为6～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0358] 作为芳环基中的芳环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。从兼顾膜强度和显影性的观点考虑,优选为芴环。

[0359] 作为环状烃基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、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;硝基;氰基;羧基。从合成的容易性的观点考虑,优选为无取代。

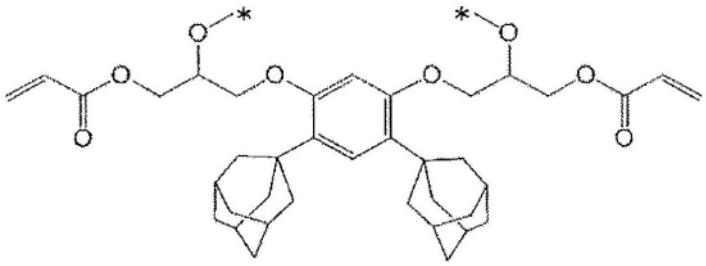
[0360] n表示1以上的整数,优选为2以上,另外,优选为3以下。例如为1～3、优选为2～3。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有膜强度提高的倾向。

[0361] 从兼顾膜强度和显影性的观点考虑,R^α优选为一价脂肪族环基,更优选为金刚烷基。

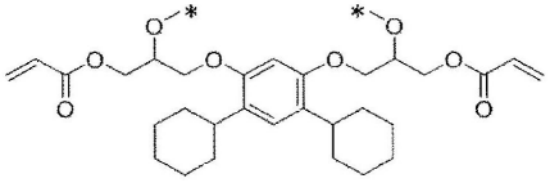
[0362] 作为式(ii-1)中的苯环上所允许的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点考虑,优选为无取代。

[0363] 以下,举出式(ii-1)表示的部分结构的具体例。

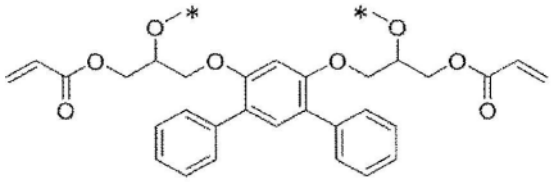
[0364] [化学式27]

[0365] 

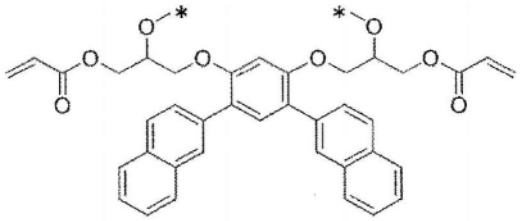
[0366] [化学式28]

[0367] 

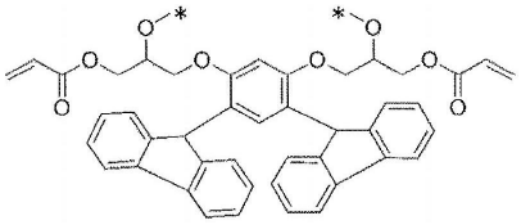
[0368] [化学式29]

[0369] 

[0370] [化学式30]

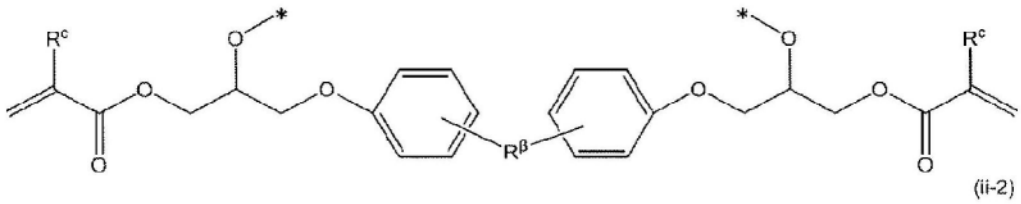
[0371] 

[0372] [化学式31]

[0373] 

[0374] 从显影密合性的观点考虑,式(ii)表示的部分结构优选为下述通式(ii-2)表示的部分结构。

[0375] [化学式32]

[0376] 

[0377] 式(ii-2)中,R^c与上述式(ii)的含义相同。R^β表示任选具有取代基的二价环状烃

基。*表示键合位置。式(ii-2)中的苯环可以进一步被任意的取代基所取代。

[0378] (R^{β})

[0379] 式(ii-2)中,R^{β}表示任选具有取代基的二价环状烃基。

[0380] 作为环状烃基,可举出脂肪族环基或芳环基。

[0381] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为2～5。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0382] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上、更优选6以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～40、优选为6～35、更优选为8～30。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0383] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从兼顾膜强度和显影性的观点考虑,优选为金刚烷环。

[0384] 芳环基所具有的环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、更优选为5以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～10、优选为2～10、更优选为3～5。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0385] 作为芳环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳环基的碳原子数优选为4以上、更优选6以上、进一步优选为8以上、特别优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为4～40、优选为6～30、更优选为8～20、进一步优选为10～15。通过设为上述下限值以上,具有膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0386] 作为芳环基中的芳环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。从膜强度和显影性的观点考虑,优选为芴环。

[0387] 作为环状烃基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、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;硝基;氰基;羧基。从合成的简易性的观点考虑,优选为无取代。

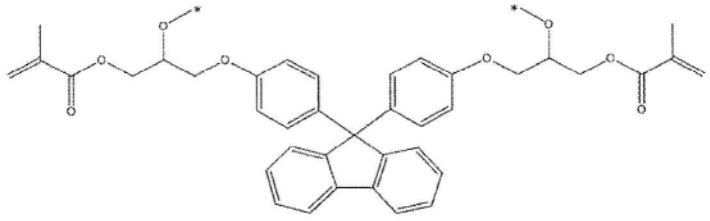
[0388] 从兼顾膜强度和显影性的观点考虑,R^{β}优选为二价脂肪族环基,更优选为二价金刚烷环基。

[0389] 作为其它方式,从兼顾膜强度和显影性的观点考虑,R^{β}优选为二价芳环基,更优选为二价芴环基。

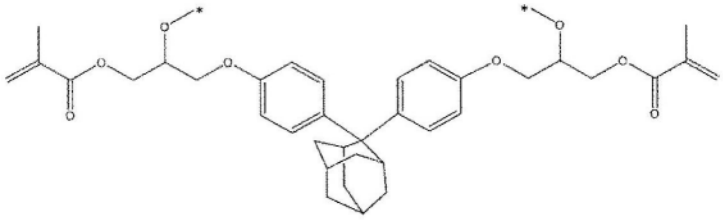
[0390] 作为式(ii-2)中的苯环上所允许的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点考虑,优选为无取代。

[0391] 以下,举出式(ii-2)表示的部分结构的具体例。

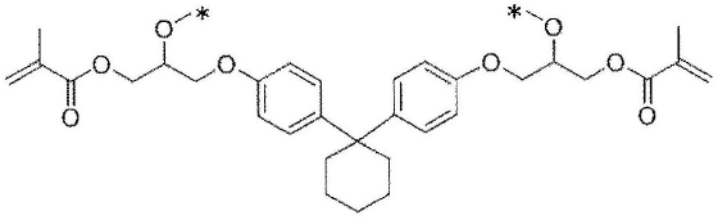
[0392] [化学式33]

[0393] 

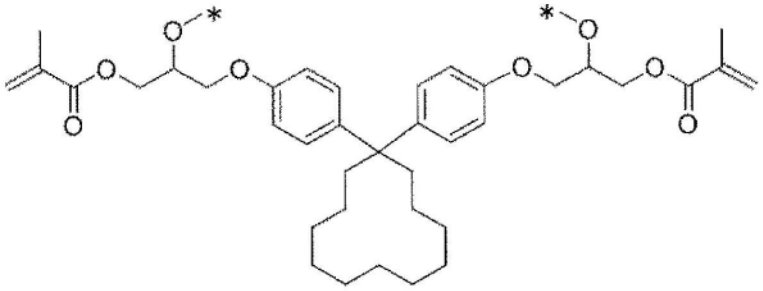
[0394] [化学式34]

[0395] 

[0396] [化学式35]

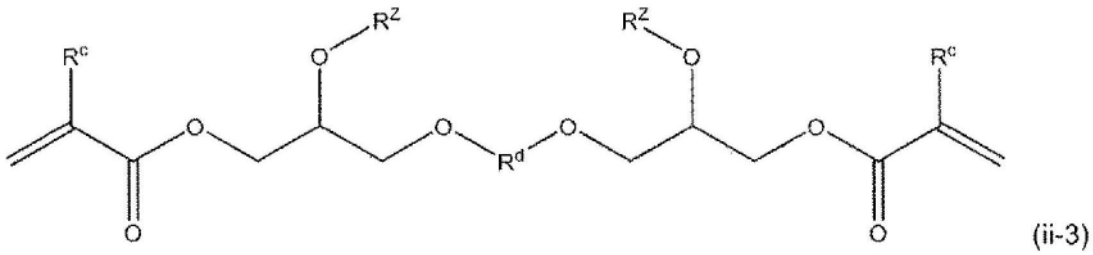
[0397] 

[0398] [化学式36]

[0399] 

[0400] 从显影性的观点考虑,式(ii)表示的部分结构优选为下述通式(ii-3)表示的部分结构。

[0401] [化学式37]

[0402] 

(ii-3)

[0403] 式(ii-3)中,R^c及R^d与式(ii)中含义相同。R^Z表示氢原子或多元酸残基。

[0404] 式(ii-3)中的多元酸残基是指从多元酸中去除1个或2个OH基而得到的一价或二价的基团。作为多元酸,例如可举出:马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0405] 从图案化特性的观点考虑,优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯

二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸，更优选为四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0406] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-2)的1分子中包含的式(ii-3)表示的部分结构可以为一种也可以为两种以上。

[0407] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-2)的1分子中包含的式(ii)表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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～20、优选为1～15、更优选为3～10。通过设为上述下限值以上，具有拒墨性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0408] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-2)的1分子中包含的式(ii-1)表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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～20、优选为1～15、更优选为3～10。通过设为上述下限值以上，具有拒墨性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0409] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-2)的1分子中包含的式(ii-2)表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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～20、优选为1～15、更优选为3～10。通过设为上述下限值以上，具有拒墨性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

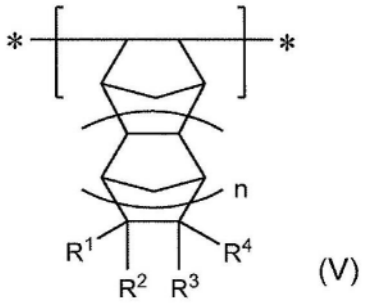
[0410] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2-2)的1分子中包含的式(ii-3)表示的部分结构的数量没有特别限定，优选为1以上、更优选为3以上，另外，优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为1～20、优选为1～15、更优选为3～10。通过设为上述下限值以上，具有拒墨性提高的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，具有显影性提高的倾向。

[0411] 接下来，对碱可溶性树脂(C3)进行详细说明。

[0412] [碱可溶性树脂(C3)]

[0413] 碱可溶性树脂(C3)是具有下述通式(V)表示的重复单元(以下，有时称为“重复单元(V)”)的树脂。

[0414] [化学式38]

[0415] 

(V)

[0416] 式(V)中，R^1～R^4各自独立地表示氢原子或烃基。n表示0～2的整数。*表示键合位置。

[0417] 碱可溶性树脂(C3)具有式(V)表示的重复单元。可以认为，式(V)表示的重复单元

虽然没有芳香族烃那样刚直,但是为立体体积大的结构,通过一定程度的柔软性而在光和/或热固化反应时使反应位点彼此接近,不会过度妨碍固化反应进行,进而,在固化后通过该大体积的结构而显示出抗渗入性。

[0418] ＜重复单元(V)＞

[0419] 式(V)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,例如可举出烷基、烯基、炔基、芳环基、芳烷基。

[0420] 作为烷基,可以是直链状、支链状、环状中的任意形式。烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上、更优选为3以上、进一步优选为6以上,另外,优选为15以下、更优选为8以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～15、更优选为3～15、进一步优选为6～8。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0421] 作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、金刚烷基、环戊基、环己基、环辛基。

[0422] 烯基的碳原子数没有特别限定,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8以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为2～10,更优选为3～8。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0423] 作为烯基,例如可举出:乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基。

[0424] 炔基的碳原子数没有特别限定,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8以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为2～10,更优选为3～8。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0425] 作为炔基,例如可举出乙炔基。

[0426] 作为芳环基,例如可举出:芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳环基的碳原子数没有特别限定,优选为4以上、更优选为5以上、进一步优选为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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为4～20、更优选为5～15、进一步优选为6～10。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0427] 作为芳环基,例如可举出:苯基、萘基、蒽基、甲苯基、二甲苯基。

[0428] 芳烷基的碳原子数没有特别限定,优选为5以上、更优选6以上、进一步优选为7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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5～20、更优选为6～15、进一步优选为7～10。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0429] 作为芳烷基,例如可举出用上述的芳环基取代上述的烷基的1个氢原子而成的基团。

[0430] 作为芳烷基,例如可举出:苄基、苯乙基。

[0431] R^1～R^4各自独立地表示氢原子或烃基,R^1与R^4任选连结而形成环状结构,R^2与R^3任选连结而形成环状结构。

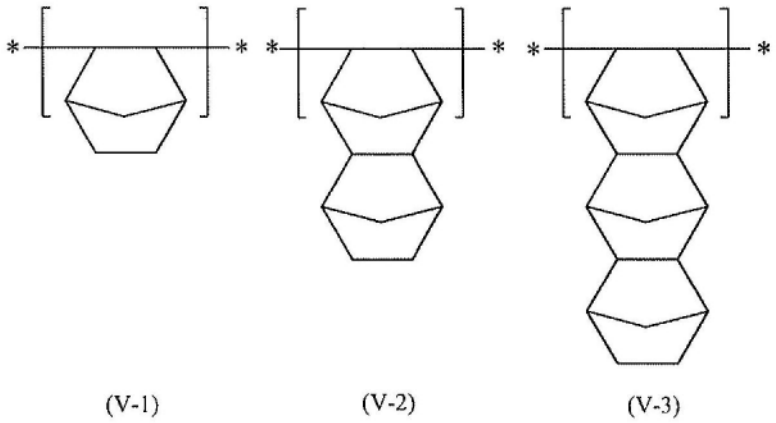
[0432] 从合成容易性的观点考虑,优选R^1～R^4中的任一者为氢原子,更优选R^1～R^4全部为

氢原子。

[0433] n表示0～2的整数,从显影性的观点考虑,n优选为0。

[0434] 作为重复单元(V),可举出下述通式(V-1)～(V-3)表示的重复单元。其中,从抗渗入性的观点考虑,更优选为下述通式(V-1)表示的重复单元。

[0435] [化学式39]

[0436] 

(V-1) (V-2) (V-3)

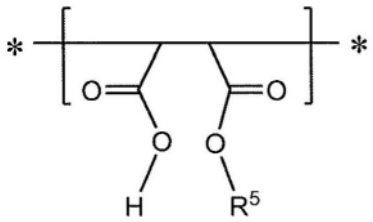
[0437] ＜重复单元(VI)＞

[0438] 碱可溶性树脂(C3)优选具备具有羧基的重复单元(VI)(以下,有时称为“重复单元(VI)”)。

[0439] 碱可溶性树脂(C3)的具有羧基的重复单元(VI)的结构没有特别限定,例如可举出源自于含不饱和基团的羧酸、含不饱和基团的羧酸酐的重复单元。

[0440] 从提高显影性、抗渗入性的观点考虑,碱可溶性树脂(C3)优选具有下述通式(VI-1)表示的重复单元(以下,有时称为“重复单元(VI-1)”)。

[0441] [化学式40]

[0442] 

(VI-1)

[0443] 式(VI-1)中,R^5表示氢原子或有机基团。＊表示键合位置。

[0444] 作为有机基团,可举出任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基。有机基团的碳原子数优选为1～18。

[0445] 在R^5为烷基的情况下,碳原子数没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为4以上,另外优选为9以下、更优选为7以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～9、更优选为2～9、进一步优选为4～7。

[0446] 作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、金刚烷基、环戊基、环己基、环辛基。

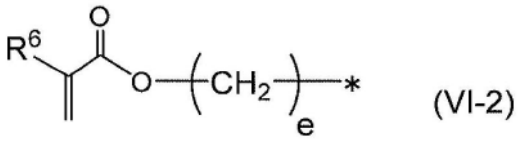
[0447] 在R^5为芳基的情况下,碳原子数没有特别限定,优选为6以上,另外,优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下。例如优选为6～20、更优选为6～15、进一步优选为6～10。

[0448] 作为芳基,例如可举出:苯基、萘基、蒽基、甲苯基、二甲苯基。

[0449] 作为烷基及芳基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、(甲基)丙烯酰基。

[0450] 从抗渗入性的观点考虑,R^5优选为下述通式(VI-2)表示的重复单元。

[0451] [化学式41]

[0452] 

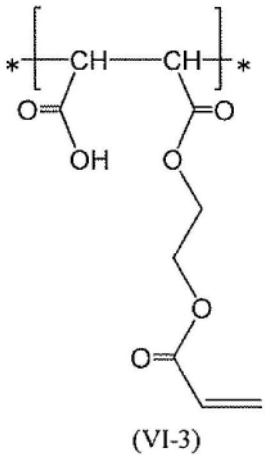
(VI-2)

[0453] 式(VI-2)中,R^6表示氢原子或甲基。e表示1～5的整数。*表示键合位置。

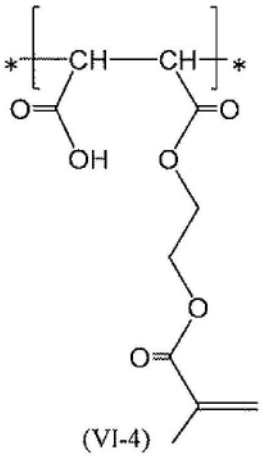
[0454] 式(VI-2)中,e表示1～5的整数,从抗渗入性的观点考虑,e优选为1～3的整数、更优选为1～2的整数。

[0455] 作为重复单元(VI-1),更优选为下述通式(VI-3)～(VI-6)表示的重复单元中的任一者,特别优选为下述通式(VI-3)或式(VI-4)表示的重复单元。

[0456] [化学式42]

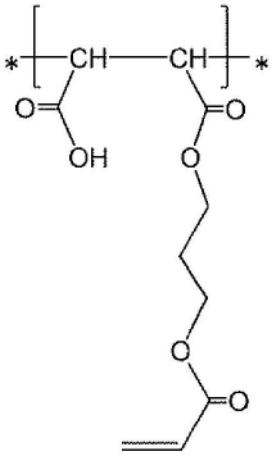


(VI-3)

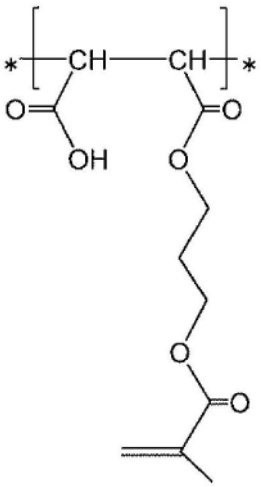


(VI-4)

[0457]



(VI-5)



(VI-6)

[0458] 式(VI-3)～(VI-6)中,*表示键合位置。

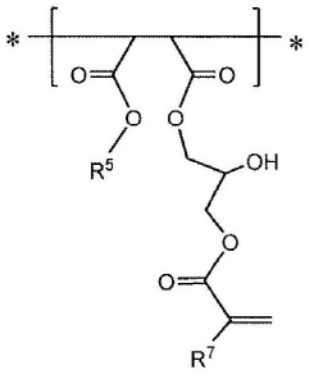
[0459] <除此以外的重复单元>

[0460] 碱可溶性树脂(C3)可以具有除重复单元(V)、重复单元(VI)以外的“除此以外的重复单元”。

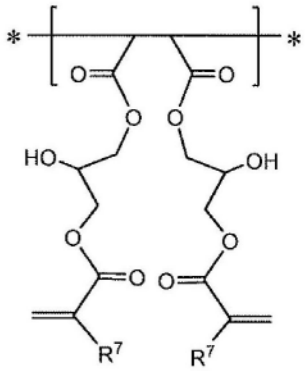
[0461] 作为除此以外的重复单元,没有限定,例如可举出下述通式(VII-1)～(VII-5)表示的重复单元(以下,有时称为“重复单元(VII-1)～(VII-5)”)。

[0462] [化学式43]

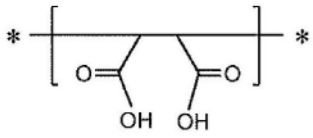
[0463]



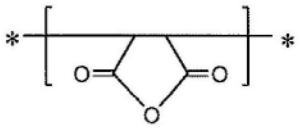
(VII-1)



(VII-2)



(VII-3)

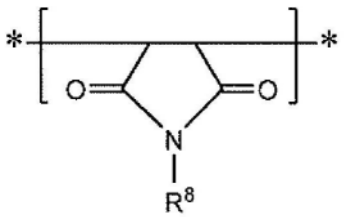


(VII-4)

[0464] 式(VII-1)中,R^5与式(VI-1)的含义相同,式(VII-1)及式(VII-2)中,R^7各自独立地表示氢原子或甲基。*表示键合位置。

[0465] [化学式44]

[0466]



(VII-5)

[0467] 式(VII-5)中,R^8表示任选具有取代基的烷基。*表示键合位置。

[0468] 通过具有式(VII-5)表示的重复单元,具有碱可溶性树脂(C3)的耐热性提高的倾向。

[0469] 作为R^8中的任选具有取代基的烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、苄基。

[0470] 从表面平滑性及抗渗入性的观点考虑,碱可溶性树脂(C3)优选具有重复单元(V)、重复单元(VI-1)及重复单元(VII-1),更优选具有重复单元(V)、重复单元(VI-1)、重复单元(VII-1)及重复单元(VII-4)。

[0471] [碱可溶性树脂(C3)的制造方法]

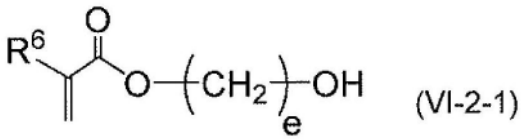
[0472] 碱可溶性树脂(C3)的制造方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。例如,可以通过以下的(工序i)～(工序iii)来制造。需要说明的是,也可以将(工序ii)中得到的下述开环前体聚合物用作碱可溶性树脂(C3)。

[0473] (工序i)准备包含式(V)表示的重复单元及式(VII-4)表示的重复单元的前体聚合物的工序。

[0474] (工序ii)使醇类或水与工序i中得到的前体聚合物作用,使式(VII-4)中的酸酐骨架开环,在前体聚合物中生成羧基或其酯而得到开环前体聚合物的工序。

[0475] 作为醇类,从抗渗入性的观点考虑,更优选使用下述通式(VI-2-1)表示的化合物。

[0476] [化学式45]

[0477] 

(VI-2-1)

[0478] 式(VI-2-1)中,R^6、e与式(VI-2)的含义相同。

[0479] (工序iii)任意地,使具有环氧基及烯属双键的化合物与工序ii中得到的开环前体聚合物进行反应的工序。

[0480] 作为具有环氧基及烯属双键的化合物,例如可举出甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0481] 碱可溶性树脂(C3)例如也可以通过国际公开第2016/194619号、国际公开第2017/154439号中记载的方法来制造。

[0482] 碱可溶性树脂(C3)中的重复单元(V)的含有比例没有特别限定,在碱可溶性树脂(C3)中优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、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40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为10~50质量%、更优选为20~40质量%、进一步优选为25~30质量%。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0483] 碱可溶性树脂(C3)中的重复单元(V)的含有比例没有特别限定,在碱可溶性树脂(C3)的全部重复单元中优选为20摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为40摩尔%以上,另外,优选为80摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下、进一步优选为60摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为20~80摩尔%、更优选为30~70摩尔%、进一步优选为40~60摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0484] 在碱可溶性树脂(C3)具有重复单元(VI-1)的情况下,其含有比例没有特别限定,在碱可溶性树脂(C3)的全部重复单元中优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上,另外,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下、进一步优选为20摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~40摩尔%、更优选为10~30摩尔%、进一步优选为15~20摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有抗渗入性提高的倾向。

[0485] 在碱可溶性树脂(C3)具有重复单元(VII-1)的情况下,其含有比例没有特别限定,在碱可溶性树脂(C3)的全部重复单元中优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上,另外,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下、进一步优选为20摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~40摩尔%、更优选为10~30摩尔%、进一步优选为15~20摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0486] 在碱可溶性树脂(C3)具有重复单元(VII-4)的情况下,其含有比例没有特别限定,在碱可溶性树脂(C3)的全部重复单元中优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上,另外,优选为40摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下、进一步优选为20摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5～40摩尔%、更优选为10～30摩尔%、进一步优选为15～20摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有合成变得容易的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有抗渗入性、显影性提高的倾向。

[0487] 在碱可溶性树脂(C3)具有重复单元(VI-1)、重复单元(VII-1)及重复单元(VII-4)的情况下,碱可溶性树脂(C3)中的重复单元(VI-1)相对于重复单元(VI-1)、重复单元(VII-1)及重复单元(VII-4)的含有比例的合计的含有比例优选为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,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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为10～90摩尔%、更优选为20～70摩尔%、进一步优选为30～50摩尔%。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有抗渗入性提高的倾向。

[0488] 碱可溶性树脂(C3)的酸值没有特别限定,优选为10mgKOH/g以上、更优选为30mgKOH/g以上、进一步优选为50mgKOH/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100mgKOH/g以下、特别优选为80mgKOH/g以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为10～200mgKOH/g、更优选为10～150mgKOH/g、进一步优选为30～100mgKOH/g、特别优选为50～80mgKOH/g。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影密合性提高的倾向。

[0489] 碱可溶性树脂(C3)的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为2000以上、更优选为3000以上、进一步优选为4000以上、更进一步优选为5000以上、特别优选为6000以上,另外,优选为35000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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为2000～35000、更优选为3000～35000、进一步优选为4000～20000、更进一步优选为5000～15000、特别优选为6000～10000。通过设为上述下限值以上,具有显影密合性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性提高的倾向。

[0490] 碱可溶性树脂(C3)的双键当量没有特别限定,优选为200g/mol以上、更优选为300g/mol以上、进一步优选为400g/mol以上、更进一步优选为500g/mol以上、特别优选为600g/mol以上,另外,优选为1000g/mol以下、更优选为800g/mol以下、进一步优选为700g/mol以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为200～1000g/mol、更优选为300～800g/mol、进一步优选为400～700g/mol、更进一步优选为500～700g/mol、特别优选为600～700g/mol。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有抗渗入性提高的倾向。

[0491] 碱可溶性树脂(C3)的双键当量可以通过与丙烯酸共聚树脂(C1)的双键当量同样的方法而计算。

[0492] 除了丙烯酸共聚树脂(C1)、环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)、碱可能性树脂(C3)以外,本发明中的(C)碱可溶性树脂还可以包含其它碱可溶性树脂。

[0493] (C)碱可溶性树脂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25mgKOH/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100mgKOH/g以下、特别优选为80mgKOH/g以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～200mgKOH/g、优选为20～150mgKOH/g、更优选为25～100mgKOH/g、特别优选为25～80mgKOH/g。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影密合性提高的倾向。需要说明的是,在(C)碱可溶性树脂为两种以上的混合物的情况下,酸值表示相应于其含有比例的加权平均值。

[0494] (C)碱可溶性树脂的双键当量没有特别限定,优选为600g/mol以下、更优选为500g/mol以下、进一步优选为450g/mol以下、再进一步优选为400g/mol以下、特别优选为350g/mol以下,另外,优选为100g/mol以上、更优选为150g/mol以上、进一步优选为200g/mol以上、特别优选为250g/mol以上。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为100～500g/mol、优选为150～450g/mol、更优选为200～400g/mol、进一步优选为250～350g/mol。通过设为上述上限值以下,具有拒墨性提高的倾向,另外,通过设为上述下值以上,具有显影性提高的倾向。(C)碱可溶性树脂的双键当量可以通过与丙烯酸共聚树脂(C1)同样的方法来计算,在(C)碱可溶性树脂为两种以上的混合物的情况下,(C)碱可溶性树脂的双键当量可以以用(C)碱可溶性树脂整体的重均分子量除以(C)碱可溶性树脂整体的烯属不饱和双键的平均数而得到的值的形式计算。

[0495] 本发明的着色感光性树脂组合物中的(C)碱可溶性树脂的含有比例没有特别限定,相对于着色感光性树脂组合物的全部固体成分量,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、再进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上、最优选为60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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为5～90质量%、优选为10～90质量%、更优选为20～90质量%、进一步优选为30～80质量%、更进一步优选为40～80质量%、特别优选为50～70质量%、最优选为60～70质量%。通过设为上述下限值以上,具有显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性提高的倾向。

[0496] 另外,相对于着色感光性树脂组合物的全部固体成分量,(d)光聚合性化合物的含有比例及(C)碱可溶性树脂的含有比例的总和没有特别限定,优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为60质量%以上、特别优选为80质量%以上,另外,优选为98质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为92质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为10～98质量%、优选为30～95质量%、更优选为60～92质量%、进一步优选为80～92质量%。通过设为上述下限值以上,具有与基材的密合性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有遮光性、拒墨性提高的倾向。

[0497] [1-1-4](D)成分;拒液剂

[0498] 本发明的着色感光性树脂组合物含有(D)拒液剂,(D)拒液剂含有具有交联基团且具有氟原子和/或硅氧烷链的化合物(D1)。

[0499] 通过含有化合物(D1),能够对得到的间隔壁的表面赋予拒墨性,能够防止各像素的混色。

[0500] ＜化合物(D1)＞

[0501] 化合物(D1)具有交联基团,并且具有氟原子和/或硅氧烷链。

[0502] 作为化合物(D1)的交联基团,可以使用能够通过热、光而形成基于化学键的分子

间交联结构的反应基团,作为交联基团,例如可举出环氧基、氧杂环丁基、异氰酸酯基、通过活性光线的照射而产生自由基的活性基团或烯属不饱和基团。从抑制拒液剂向显影液的流出、着色感光性树脂组合物的保存稳定性的观点考虑,优选为烯属不饱和基团、通过活性光线的照射而产生自由基的活性基团。

[0503] 作为烯属不饱和基团,例如可举出:乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基。

[0504] 作为通过活性光线的照射而产生自由基的活性基团,可举出二苯甲酮基、烷基苯酮基、苯偶姻基、苯偶姻醚基、α-羟基酮基(例如为从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"中去除1个氢原子而成的基团)、α-氨基酮基、α-二酮基、α-二酮二烷基缩醛基、α-二酮二烷基缩酮基、蒽醌基、噻吨酮基、香豆素酮基、烷基苯基乙醛酸酯基、氧化膦基、肟酯基。从自由基产生效率高的方面考虑,优选为二苯甲酮基、烷基苯酮基、α-羟基酮基、α-氨基酮基、α-二酮基、α-二酮二烷基缩酮基,更优选为二苯甲酮基、烷基苯酮基、α-羟基酮基,特别优选为α-羟基酮基。

[0505] 可以认为,通过使用具有交联基团的拒液剂,能够在对形成的涂膜进行曝光时使其表面的交联反应加快,拒液剂在显影处理中不易流出,其结果是拒墨性提高。

[0506] 通过使化合物(D1)具有氟原子,拒液剂偏析至间隔壁的表面,具有拒墨性提高的倾向。

[0507] 在化合物(D1)具有氟原子的情况下,化合物(D1)优选具有全氟烷基及全氟亚烷基醚链中的任一者或两者。通过具有全氟烷基及全氟亚烷基醚链中的任一者或两者,具有拒墨性提高的倾向。

[0508] 作为全氟烷基,例如可举出:全氟丁基、全氟己基、全氟辛基。作为全氟亚烷基醚链,例如可举出:$-CF_2-O-$、$-(CF_2)_2-O-$、$-(CF_2)_3-O-$、$-CF_2-C(CF_3)O-$、$-C(CF_3)-CF_2-O-$、以及具有这些重复单元的二价基团。从拒墨性和抑制残渣的观点考虑,优选为全氟烷基。

[0509] 作为具有交联基团及氟原子的化合物(D1),例如可举出:具有环氧基及全氟烷基的丙烯酸共聚树脂、具有环氧基及全氟亚烷基醚链的丙烯酸共聚树脂、具有烯属不饱和基团及全氟烷基的丙烯酸共聚树脂、具有烯属不饱和基团及全氟亚烷基醚链的丙烯酸共聚树脂、具有环氧基及全氟烷基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有环氧基及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及全氟烷基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有烯属不饱和基团及全氟亚烷基醚链的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。从拒墨性的观点考虑,优选为具有烯属不饱和基团及全氟烷基的丙烯酸共聚树脂、具有烯属不饱和基团及全氟亚烷基醚链的丙烯酸共聚树脂,进一步优选为具有烯属不饱和基团及全氟亚烷基醚链的丙烯酸共聚树脂。

[0510] 作为具有交联基团及氟原子的化合物(D1)的市售品,例如可举出:DIC公司制"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“Fluorad FC430”、“Fluorad FC431”、“FC-4430”、“FC4432”、AGC公司制“ASAHI GUARD(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”。

[0511] 作为具有烯属不饱和基团及全氟亚烷基的丙烯酸共聚树脂,可以优选使用“Megafac RS-72-K”、“Megafac RS-78”、“Megafac RS-90”。

[0512] 在化合物(D1)具有氟原子的情况下,化合物(D1)中的氟原子含有比例没有特别限制,相对于化合物(D1)的总质量优选为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。另外,优选为50质量%以下、更优选为35质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~50质量%、更优选为10~50质量%、进一步优选为15~35质量%、特别优选为20~35质量%。通过设为上述下限值以上,具有能够抑制向相邻的像素部流出的倾向。通过设为上述上限值以下,具有显示出高接触角的倾向。

[0513] 化合物(D1)的分子量没有特别限制,可以是低分子量的化合物,也可以是高分子量体。高分子量体由于可抑制由后烘烤引起的流动性,能够抑制从间隔壁的流出,因此优选。在化合物(D1)为高分子量体的情况下,化合物(D1)的数均分子量优选为100以上、更优选为1000以上、进一步优选为10000以上、特别优选为50000以上,另外优选为300000以下、更优选为200000以下、进一步优选为150000以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为100~300000、更优选为1000~200000、进一步优选为10000~150000、特别优选为50000~150000。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性增高的倾向。通过设为上述上限值以下,具有涂膜的均匀性增高的倾向。

[0514] 化合物(D1)所具有的硅氧烷链具体优选为下述结构式(E)表示的聚硅氧烷。

[0515] $R^1R^2R^3Si\text{-}O\text{-}(SiR^4R^5\text{-}O)_n\text{-}SiR^6R^7R^8$ (E)

[0516] 式(E)中,R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8各自独立地表示一价有机基团或氢原子。n表示0以上的整数。

[0517] 作为一价有机基团,优选为碳原子数1~10的烃基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、九氟丁基乙基等取代烷基。这些有机基团任选具有酯键。

[0518] n为0以上的整数,优选为5以上、更优选为10以上,另外,优选为2000以下、更优选为1500以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为500以下、特别优选为300以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如为0~2000,优选为0~1500、更优选为5~1000、进一步优选为5~500、特别优选为10~300。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性变高的倾向。通过设为上述上限值以下,具有涂膜的均匀性变高的倾向。

[0519] 作为包含交联基团及硅氧烷链的化合物(D1)的市售品,例如可举出:BYK-Chemie公司制“BYK-UV3500系列”、大成精细化工株式会社制造“8SS”系列、信越化学工业株式会社制造“KP系列”。

[0520] 本发明的着色感光性树脂组合物中的(D)拒液剂的含有比例没有特别限定,相对

于着色感光性树脂组合物的全部固体成分量,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,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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.01～5质量%、更优选为0.05～3质量%、进一步优选为0.1～2质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性提高的倾向。通过设为上述上限值以下,具有在形成间隔壁后将油墨涂布于像素部时容易得到均匀的涂膜的倾向。

[0521] 在化合物(D1)具有交联基团及氟原子的情况下,本发明的着色感光性树脂组合物中的化合物(D1)的含有比例没有特别限定,相对于着色感光性树脂组合物的全部固体成分量,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,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。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.01～5质量%、更优选为0.05～3质量%、进一步优选为0.1～2质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性提高的倾向。通过设为上述上限值以下,具有在形成间隔壁后将油墨涂布于像素部时容易得到均匀的涂膜的倾向。

[0522] 在化合物(D1)具有交联基团及硅氧烷链的情况下,本发明的着色感光性树脂组合物中的化合物(D1)的含有比例没有特别限定,相对于着色感光性树脂组合物的全部固体成分量,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0.5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。上述的上限及下限可以任意地组合。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0.5～2质量%。通过设为上述下限值以上,具有拒墨性提高的倾向。通过设为上述上限值以下,具有在形成间隔壁后将油墨涂布于像素部时容易得到均匀的涂膜的倾向。

[0523] 在本发明的着色感光性树脂组合物中,可以与(D)拒液剂一起使用表面活性剂。表面活性剂例如可以出于提高制成着色感光性树脂组合物的涂布液时的涂布性、及涂膜的显影性的目的而使用,其中,优选为有机硅类的表面活性剂、不具有交联基团的氟类的表面活性剂。

[0524] 特别是,由于具有在显影时从未曝光部除去着色感光性树脂组合物的残渣的作用、并且具有显示出润湿性的功能,因此优选为有机硅类表面活性剂,更优选为聚醚改性有机硅类表面活性剂。

[0525] 作为不具有交联基团的氟类表面活性剂,在末端、主链及侧链中的至少任一部位具有氟烷基或氟代亚烷基的化合物是适宜的。

[0526] 作为它们的市售品,例如可举出:BM Chemie公司制“BM-1000”、“BM-1100”、DIC公司制“Megafac F142D”、“Megafac F172”、“Megafac F173”、“Megafac F183”、“Megafac F470”、“Megafac F475”、“Megafac F554”、“Megafac F559”、3M Japan公司制“FC430”、Neos公司制“DFX-18”。

[0527] 作为有机硅类表面活性剂,例如可举出:Dow Corning Toray公司制“DC3PA”、“SH7PA”、“DC11PA”、“SH21PA”、“SH28PA”、“SH29PA”、“8032Additive”、“SH8400”、BYK-Chemie公司制“BYK(注册商标,以下相同)323”、“BYK330”。

[0528] 作为表面活性剂,也可以包含除氟类表面活性剂及有机硅类表面活性剂以外的表面活性剂,例如可举出非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂。

[0529] 作为非离子型表面活性剂,例如可举出:聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚类、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、山梨糖醇酐脂肪酸酯类、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类、山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯类。

[0530] 作为市售品,例如可举出:花王株式会社制造的“Emargen(注册商标,以下相同)104P”、“Emargen A60”等聚氧乙烯类表面活性剂。

[0531] 作为阴离子型表面活性剂,例如可举出: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、特殊高分子类表面活性剂。优选为特殊高分子类表面活性剂,进一步优选为特殊聚羧酸型高分子类表面活性剂。

[0532] 作为市售品,烷基硫酸酯盐类例如可举出花王株式会社制造“Emal(注册商标,以下相同)10”;烷基萘磺酸盐类例如可举出花王株式会社制造“Pelex(注册商标)NB-L”;特殊高分子类表面活性剂例如可举出花王株式会社制造“Homogenol(注册商标,以下相同)L-18”、“Homogenol L-100”。

[0533] 作为阳离子型表面活性剂,例如可举出:季铵盐类、咪唑啉衍生物类、烷基胺盐类。另外,作为两性表面活性剂,例如可举出:甜菜碱型化合物类、咪唑鎓盐类、咪唑啉类、氨基酸类。优选为季铵盐类,更优选为硬脂基三甲基铵盐类。优选为季铵盐类,进一步优选为硬脂基三甲基铵盐类。

[0534] 作为市售品,烷基胺盐类例如可举出花王株式会社制造“Acetamine(注册商标)24”;季铵盐类例如可举出花王株式会社制造“Quartamin(注册商标,以下相同)24P”、“Quartamin 86W”。

[0535] 表面活性剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。例如可举出:有机硅类表面活性剂与氟类表面活性剂的组合、有机硅类表面活性剂与特殊高分子类表面活性剂的组合、氟类表面活性剂与特殊高分子类表面活性剂的组合,优选为有机硅类表面活性剂与氟类表面活性剂的组合。

[0536] 在有机硅类表面活性剂与氟类表面活性剂的组合中,例如可举出:Neos公司制“DFX-18”、BYK-Chemie公司制“BYK-300”或“BYK-330”与AGC SEIMI CHEMICAL公司制“S-393”的组合;信越有机硅株式会社制造“KP340”与DIC公司制“F-554”或“F-559”的组合;Dow Corning Toray公司制“SH7PA”与大金株式会社制造“DS-401”的组合;NUC公司制“L-77”与3M Japan公司制“FC4430”的组合。

[0537] [1-1-5](E)着色剂

[0538] 本发明的着色感光性树脂组合物含有(E)着色剂。通过含有(E)着色剂,能够得到适度的光吸收性,特别是在用于形成着色间隔壁等遮光构件的用途的情况下能够得到适度的遮光性。

[0539] 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。其中,从耐久性的观点考虑,优选使用颜料。

[0540] (E)着色剂中所包含的颜料可以为单独一种,也可以为两种以上。特别是从在可见

区域均匀地遮光的观点考虑,优选为两种以上。

[0541] 可以用作(E)着色剂的颜料的种类没有特别限定,例如可举出有机颜料、无机颜料。其中,从控制着色感光性树脂组合物的透射波长而使其有效地固化的观点考虑,优选使用有机颜料。

[0542] 作为有机颜料,可举出有机着色颜料、有机黑色颜料。这里,有机着色颜料是指呈现黑色以外的颜色的有机颜料,可举出: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。

[0543] 在有机颜料中,从紫外线吸收性的观点考虑,优选使用有机着色颜料。

[0544] 有机着色颜料可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。特别是在用于遮光性的用途的情况下,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出接近于黑色的颜色的有机着色颜料的组合。

[0545] 这些有机颜料的化学结构没有特别限定,例如可举出:偶氮类、酞菁类、喹吖啶酮类、苯并咪唑酮类、异吲哚啉酮类、二噁嗪类、阴丹士林类、芘类。以下,以颜料号示出可以使用的颜料的具体例。以下举出的"C.I.颜料红2"等用语表示颜料索引号(C.I.)。

[0546] 作为红色颜料,可举出: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。从遮光性、分散性的观点考虑,可优选举出C.I.颜料红48:1、122、149、168、177、179、194、202、206、207、209、224、242、254,可更优选举出C.I.颜料红177、209、224、254。从分散性、遮光性的方面考虑,优选为C.I.颜料红177、254、272,在利用紫外线使着色感光性树脂组合物固化的情况下,优选为紫外线吸收率低的红色颜料,从这样的观点考虑,更优选为C.I.颜料红254、272。

[0547] 作为橙色(orange)颜料,可举出: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。从分散性、遮光性的观点考虑,优选为C.I.颜料橙13、43、64、72,在利用紫外线使着色感光性树脂组合物固化的情况下,优选为紫外线吸收率低的橙颜料,从这样的观点考虑,更优选为C.I.颜料橙64、72。

[0548] 作为蓝色颜料,可举出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。从遮光性的观点考虑,可优选举出C.I.颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、60,可更优选举出C.I.颜料蓝15:6。

[0549] 从分散性、遮光性的方面考虑,优选为C.I.颜料蓝15:6、16、60,在利用紫外线使着色感光性树脂组合物固化的情况下,优选为紫外线吸收率低的蓝色颜料,从这样的观点考虑,更优选为C.I.颜料蓝60。

[0550] 作为紫色颜料,可举出: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。从遮光性的观点考虑,可优选举出C.I.颜料紫19、23,可更优选举出C.I.颜料紫23。

[0551] 从分散性、遮光性的方面考虑,优选为C.I.颜料紫23、29,在利用紫外线使着色感光性树脂组合物固化的情况下,优选为紫外线吸收率低的紫色颜料,从这样的观点考虑,更优选为C.I.颜料紫29。

[0552] 作为除红色颜料、橙色颜料、蓝色颜料、紫色颜料以外可使用的有机着色颜料,例如可举出:绿色颜料、黄色颜料。

[0553] 作为绿色颜料,可举出: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,优选为C.I.颜料绿7、36。

[0554] 作为黄色颜料,可举出: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,优选为C.I.颜料黄83、117、129、138、139、150、154、155、180、185,更优选为C.I.颜料黄83、138、139、150、180。

[0555] 从遮光性、拒墨性的观点考虑,优选使用选自红色颜料、橙色颜料、蓝色颜料及紫色颜料中的至少一种。

[0556] 从遮光性、拒墨性的观点考虑,优选含有以下的颜料中的至少一种以上。

[0557] 红色颜料:C.I.颜料红177、254、272

[0558] 橙色颜料:C.I.颜料橙43、64、72

[0559] 蓝色颜料:C.I.颜料蓝15:6、60

[0560] 紫色颜料:C.I.颜料紫23、29

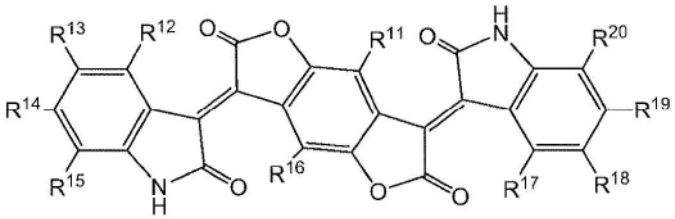
[0561] 在组合使用两种以上有机着色颜料的情况下,对于有机着色颜料的组合没有特别限定,但从遮光性的观点考虑,优选含有选自红色颜料及橙色颜料中的至少一种、和选自蓝色颜料及紫色颜料中的至少一种。

[0562] 对于颜色的组合没有特别限定,但从遮光性的观点考虑,例如可举出:红色颜料与蓝色颜料的组合、蓝色颜料与橙色颜料的组合、蓝色颜料与橙色颜料与紫色颜料的组合。

[0563] 从蓝色光的遮光性的观点考虑,优选含有紫色颜料。

[0564] 从遮光性的观点考虑,优选含有有机黑色颜料,特别是从抑制紫外线的吸收、使拒墨性良好的观点考虑,优选使用包含选自下述通式(1)表示的化合物(以下也称为“化合物(1)”)、化合物(1)的几何异构体、化合物(1)的盐及化合物(1)的几何异构体的盐中的至少一种有机黑色颜料(以下,有时统称为“通式(1)表示的有机黑色颜料”)。

[0565] [化学式46]

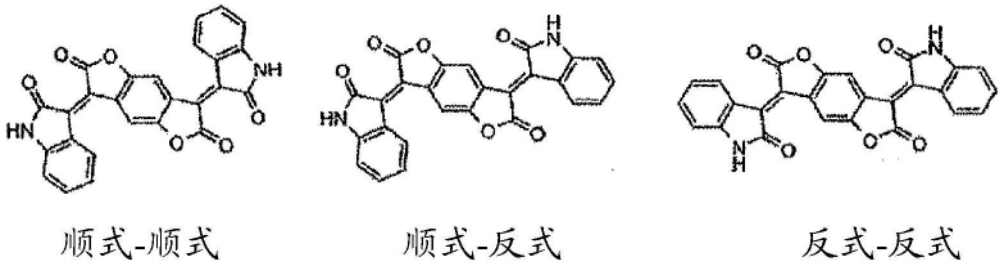
[0566] 
(1)

[0567] 式(1)中,R^{11}及R^{16}各自独立地表示氢原子、CH_3、CF_3、氟原子或氯原子;

[0568] R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}各自独立地表示氢原子、卤原子、R^{21}、COOH、$COOR^{21}$、COO^-、$CONH_2$、$CONHR^{21}$、$CONR^{21}R^{22}$、CN、OH、OR^{21}、$COCR^{21}$、$OOCNH_2$、$OOCNHR^{21}$、$OOCNR^{21}R^{22}$、NO_2、NH_2、NHR^{21}、$NR^{21}R^{22}$、$NHCOR^{22}$、$NR^{21}COR^{22}$、$N=CH_2$、$N=CHR^{21}$、$N=CR^{21}R^{22}$、SH、SR^{21}、SOR^{21}、SO_2R^{21}、SO_3R^{21}、SO_3H、SO_3^-、SO_2NH_2、SO_2NHR^{21}或$SO_2NR^{21}R^{22}$;并且选自R^{12}与R^{13}、R^{13}与R^{14}、R^{14}与R^{15}、R^{17}与R^{18}、R^{18}与R^{19}及R^{19}与R^{20}中的至少一个组合可以直接相互键合,或者可以经由氧原子、硫原子、NH或NR^{21}桥联而相互键合;R^{21}及R^{22}各自独立地为碳原子数1~12的烷基、碳原子数3~12的环烷基、碳原子数2~12的烯基、碳原子数3~12的环烯基或碳原子数2~12的炔基。

[0569] 化合物(1)及化合物(1)的几何异构体具有以下的核心结构(其中,省略了结构式中的取代基),反式-反式异构物可能是最稳定的。

[0570] [化学式47]

[0571] 

[0572] 在化合物(1)为阴离子性的情况下,优选为通过任意公知的适当阳离子补偿了其电荷的盐,所述阳离子例如为金属、有机、无机或金属有机阳离子,具体为碱金属、碱土金属、过渡金属、伯铵、仲铵、三烷基铵等叔铵、四烷基铵等季铵、或有机金属络合物。另外,在化合物(1)的几何异构体为阴离子性的情况下,优选为相同的盐。

[0573] 在式(1)的取代基及它们的定义中,从具有遮蔽率变高的倾向的方面考虑,优选为以下。可以认为其原因在于以下的取代基没有吸收,不会影响颜料的色相。

[0574] R^{12}、R^{14}、R^{15}、R^{17}、R^{19}及R^{20}各自独立地优选为氢原子、氟原子、或氯原子,进一步优选为氢原子。

[0575] R^{13}及R^{18}各自独立地优选为氢原子、NO_2、OCH_3、OC_2H_5、溴原子、氯原子、CH_3、C_2H_5、$N(CH_3)_2$、$N(CH_3)(C_2H_5)$、$N(C_2H_5)_2$、α-萘基、β-萘基、SO_3H或SO_3^-,进一步优选为氢原子或SO_3H,特别优选为氢原子。

[0576] R^{11}及R^{16}各自独立地优选为氢原子、CH_3或CF_3,进一步优选为氢原子。

[0577] 优选选自R^{11}与R^{16}、R^{12}与R^{17}、R^{13}与R^{18}、R^{14}与R^{19}及R^{15}与R^{20}中的至少一个组合的是相同的,更优选R^{11}与R^{16}相同、R^{12}与R^{17}相同、R^{13}与R^{18}相同、R^{14}与R^{19}相同、且R^{15}与R^{20}相同。

[0578] 碳原子数1~12的烷基例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基。

[0579] 碳原子数3～12的环烷基例如为环丙基、环丙基甲基、环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、三甲基环己基、苧基(thujyl)、降冰片基、冰片基、降莰烷基、莰烷基、蓋烷基、降蒎烷基、蒎烷基、金刚烷-1-基、金刚烷-2-基。

[0580] 碳原子数2～12的链烯基例如为乙烯基、烯丙基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、1,3-丁二烯-2-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、2-甲基-1-丁烯-3-基、2-甲基-3-丁烯-2-基、3-甲基-2-丁烯-1-基、1,4-戊二烯-3-基、己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十二碳烯基。

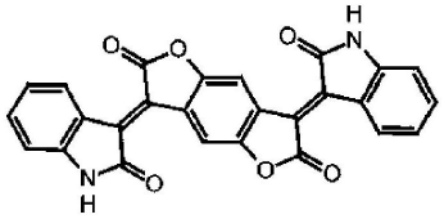
[0581] 碳原子数3～12的环烯基例如为2-环丁烯-1-基、2-环戊烯-1-基、2-环己烯-1-基、3-环己烯-1-基、2,4-环己二烯-1-基、1-对蓋烯-8-基、4(10)-苧烯-10-基、2-降冰片烯-1-基、2,5-降冰片二烯-1-基、7,7-二甲基-2,4-降莰二烯-3-基、茨烯基。

[0582] 碳原子数2～12的炔基例如为1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基、1-十二炔-12-基。

[0583] 卤原子例如为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0584] 通式(1)表示的有机黑色颜料优选为包含选自下述通式(2)表示的化合物(以下,也称为“化合物(2)”)及化合物(2)的几何异构体中的至少一种有机黑色颜料。

[0585] [化学式48]

[0586] 

(2)

[0587] 作为这样的有机黑色颜料,可举出以商品名表示为Irgaphor(注册商标)Black S 0100CF(BASF公司制造)的有机黑色颜料。

[0588] 该有机黑色颜料优选通过后述的分散剂、溶剂、方法进行分散而使用。另外,如果在分散时存在化合物(1)的磺酸衍生物、特别是化合物(2)的磺酸衍生物,则有时分散性、保存性提高,因此有机黑色颜料优选包含这些磺酸衍生物。

[0589] 作为通式(1)表示的有机黑色颜料以外的有机黑色颜料,例如可举出:苯胺黑、苝黑。

[0590] 作为无机颜料,例如可举出:炭黑、乙炔黑、灯黑、骨黑、石墨、铁黑、花青黑(cyanine black)、钛黑等无机黑色颜料、金属氧化物。从遮光性的观点考虑,可优选使用炭黑。从提高涂膜内的透射性、散射性、提高包含有机场致发光元件的显示装置、包含发光性纳米晶粒的显示装置的亮度的观点考虑,可优选使用金属氧化物。

[0591] 作为炭黑的例子,可举出如下的炭黑。

[0592] 三菱化学株式会社制造:MA7、MA8、MA11、MA77、MA100、MA100R、MA100S、MA220、MA230、MA600、MCF88、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#900、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#2650、#3030、#3050、#3150、#3250、#3400、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、

OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B

[0593] Degussa公司制:Printex(注册商标,以下相同)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 FW200、Color Black S160、Color Black S170

[0594] Cabot公司制:Monarch(注册商标,以下相同)120、Monarch280、Monarch460、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL(注册商标,以下相同)99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL550R、REGAL660R、BLACK PEARLS480、PEARLS130、VULCAN(注册商标,以下相同)XC72R、ELFTEX(注册商标)-8

[0595] Birla公司制:RAVEN(注册商标,以下相同)11、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

[0596] 炭黑可以使用利用树脂覆盖而得到的炭黑。如果使用利用树脂覆盖而得到的炭黑,则具有提高对于玻璃基板的密合性、体积电阻值的效果。作为利用树脂覆盖而得到的炭黑,可以优选使用例如日本特开平09-71733号公报中记载的炭黑。从体积电阻、介电常数方面考虑,优选使用树脂覆盖炭黑。

[0597] 作为金属氧化物,例如可举出:氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化铪、硫酸钡、氧化镁、氧化钛、或者通过各种硅烷偶联剂对它们进行表面处理而得到的金属氧化物。从粒子的稳定性的观点考虑,优选为氧化钛、氧化锆,从提高反射率的观点考虑,更优选为氧化钛。氧化钛的晶系例如有锐钛矿型、金红石型,没有特别限定,但从稳定性的观点考虑,优选为催化活性低的金红石型。

[0598] 有机颜料、无机颜料的平均粒径优选分散至平均粒径优选为1μm以下、更优选为0.5μm以下、进一步优选为0.25μm以下而使用。这里,平均粒径的基准为颜料粒子的数量。

[0599] 颜料的平均粒径是根据通过动态光散射(DLS)测得的颜料粒径而求出的值。粒径测定是对于经过充分稀释后的着色感光性树脂组合物(通常进行稀释而调整至颜料浓度0.005～0.2质量%左右。但根据测定仪器,如果有推荐浓度,则依据该浓度)进行的,在25℃下进行测定。

[0600] 除了有机颜料、无机颜料以外,也可以使用染料。作为可用作着色剂的染料,例如可举出:偶氮类染料、蒽醌类染料、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、甲川类染料。

[0601] 作为偶氮类染料,例如可举出:C.I.酸性黄11、C.I.酸性橙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。

[0602] 作为蒽醌类染料,例如可举出: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。

[0603] 作为酞菁类染料,例如可举出:C.I.还原蓝5。

[0604] 作为醌亚胺类染料,例如可举出:C.I.碱性蓝3、C.I.碱性蓝9。

[0605] 作为喹啉类染料,例如可举出:C.I.溶剂黄33、C.I.酸性黄3、C.I.分散黄64。

[0606] 作为硝基类染料,例如可举出:C.I.酸性黄1、C.I.酸性橙3、C.I.分散黄42。

[0607] 本发明的着色感光性树脂组合物中,(E)着色剂的含有比例没有特别限定,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中,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,另外优选为50质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下、更进一步优选为15质量%以下、再进一步优选为12质量%以下、特别优选为10质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1~50质量%、更优选为1~30质量%、进一步优选为2~20质量%、更进一步优选为2~15质量%、再进一步优选为3~12质量%、特别优选为4~10质量%。通过设为上述下限值以上,具有遮光性变高的倾向,另外通过设为上述上限值以下,可使碱可溶性树脂、光聚合性化合物相对增多,因此具有涂膜的固化性、拒墨性提高的倾向。

[0608] [1-1-6](F)分散剂

[0609] 为了使(E)着色剂微细地分散、且使(E)着色剂的分散状态稳定化,本发明的着色感光性树脂组合物优选包含(F)分散剂。

[0610] 作为(F)分散剂,优选为具有官能团的高分子分散剂,从分散稳定性的方面考虑,例如更优选具有羧基;磷酸基;磺酸基;或它们的碱;伯氨基、仲氨基或叔氨基;季铵盐基;来源于吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环的基团的高分子分散剂,从在分散颜料时能够以少量的分散剂进行分散的观点考虑,进一步优选具有伯氨基、仲氨基或叔氨基;季铵盐基;来源于吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环的基团的高分子分散剂。

[0611] 作为高分子分散剂,例如可举出: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、具有氨基的单体与大单体形成的分散剂、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。

[0612] 作为分散剂,可举出:商品名为EFKA(注册商标,BASF公司制造)、DISPERBYK(注册商标,BYK-Chemie公司制造)、Disparlon(注册商标,楠本化成株式会社制造)、SOLSPERSE(注册商标,Lubrizol公司制造)、KP(信越化学工业株式会社制造)、Polyflow(共荣社化学株式会社制造)、Ajisper(注册商标,味之素株式会社制造)。

[0613] 高分子分散剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0614] 高分子分散剂的重均分子量(Mw)优选为700以上、更优选为1000以上,另外,优选为100000以下、更优选为50000以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如,高分子分散剂的重均分子量(Mw)优选为700~100000、更优选为1000~50000。

[0615] 从颜料的分散性的观点考虑,(F)分散剂优选包含具有官能团的氨基甲酸酯类高分子分散剂及丙烯酸类高分子分散剂中的任意一者或两者,特别优选包含丙烯酸类高分子

分散剂。

[0616] 从分散性、保存性方面考虑,优选具有碱性官能团、且具有聚酯键及聚醚键中的任意一者或两者的高分子分散剂。

[0617] 作为氨基甲酸酯类及丙烯酸类高分子分散剂,例如可举出:DISPERBYK-160～167、182系列(均为氨基甲酸酯类)、DISPERBYK-2000、2001、BYK-LPN21116(均为丙烯酸类)(以上全部为BYK-Chemie公司制造)。

[0618] 作为氨基甲酸酯类高分子分散剂,例如优选为通过使多异氰酸酯化合物、分子内含有1个或2个羟基的数均分子量300～10000的化合物、以及同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物进行反应而得到的重均分子量1000～200000的分散树脂。例如,通过用苄基氯等四级化试剂对该分散树脂进行处理,可以使叔氨基的全部或一部分转变为季铵盐基。

[0619] 作为多异氰酸酯化合物,可举出:对苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、联甲苯胺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;苯二甲基二异氰酸酯、α,α,α',α'-四甲基苯二甲基二异氰酸酯等具有芳香环的脂肪族二异氰酸酯;赖氨酸酯三异氰酸酯、十一碳烷-1,6,11-三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、六亚甲基-1,3,6-三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、硫代磷酸三苯基三异氰酸酯等三异氰酸酯及三异氰酸酯的三聚物;以及它们的氢化物、它们的多元醇加成物。作为多异氰酸酯,优选为有机二异氰酸酯的三聚体,更优选为甲苯二异氰酸酯的三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体。

[0620] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0621] 作为异氰酸酯的三聚体的制造方法,可举出如下方法: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、羧酸盐类对多异氰酸酯类进行异氰酸酯基的部分的三聚化,通过添加催化剂毒物使三聚化终止,然后通过溶剂萃取、薄膜蒸馏去除未反应的多异氰酸酯,从而获得目标的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯。

[0622] 作为同一分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300～10000的化合物,例如可举出:聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃二醇、以及利用碳原子数1～25的烷基将这些化合物的一个末端羟基进行烷氧基化而得到的化合物。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0623] 作为聚醚二醇,例如可举出:聚醚二醇、聚醚酯二醇。作为聚醚二醇,可举出使氧化烯进行均聚或共聚而得到的聚醚二醇,例如可举出聚乙二醇、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。

[0624] 作为聚醚二醇,优选为聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧四亚甲基二醇、利用碳原子数1～25的烷基将这些化合物的一个末端羟基进行烷氧基化而得到的化合物。

[0625] 作为聚醚酯二醇,可举出:通过使含醚基的二醇或与其它二醇的混合物与二羧酸或它们的酸酐进行反应、或者使氧化烯与聚酯二醇进行反应而得到的化合物,例如聚(聚氧四亚甲基)己二酸酯。

[0626] 作为聚酯二醇,可举出:使二羧酸(琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、富马酸、马来

酸、邻苯二甲酸等)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-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇、双羟甲基环己烷等脂环族二醇、苯二甲醇、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)进行缩聚而得到的化合物,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;或者使用二醇类或碳原子数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,优选为聚己内酯二醇。

[0627] 作为聚碳酸酯二醇,例如可举出:聚碳酸(1,6-己二醇)酯、聚碳酸(3-甲基-1,5-戊二醇)酯。

[0628] 作为聚烯烃二醇,例如可举出:聚丁二烯二醇、氢化型聚丁二烯二醇、氢化型聚异戊二烯二醇。

[0629] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0630] 同一分子内具有1个或2个羟基的化合物的数均分子量优选为300～10000、更优选为500～6000、进一步优选为1000～4000。

[0631] 对同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物进行说明。

[0632] 作为活泼氢、即与氧原子、氮原子或硫原子直接键合在一起的氢原子,可举出:羟基、氨基、硫醇基等官能团中的氢原子,其中,优选为氨基、特别是伯氨基的氢原子。

[0633] 叔氨基没有特别限定,例如可举出具有碳原子数1～4的烷基的氨基、咪唑环、三唑环等含氮杂环结构。

[0634] 作为同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物,例如可举出: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。

[0635] 作为含氮杂环结构,例如可举出:吡唑环、咪唑环、三唑环、四唑环、吲哚环、咔唑环、吲唑环、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,优选为咪唑环、三唑环。

[0636] 作为含有咪唑环和氨基的化合物,例如可举出:1-(3-氨基丙基)咪唑、组氨酸、2-氨基咪唑、1-(2-氨基乙基)咪唑。

[0637] 作为含有三唑环和氨基的化合物,例如可举出: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-苄基-1H-2,4-三唑,优选为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。

[0638] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0639] 制造氨基甲酸酯类高分子分散剂时的原料的优选的配合比例如下: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300～10000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,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。

[0640] 氨基甲酸酯类高分子分散剂的制造可以按照聚氨酯树脂制造的公知方法来进行。作为制造时的溶剂,例如可使用丙酮、甲基乙基酮、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、叔丁醇等部分醇类;二氯甲烷、氯仿等氯化物;四氢呋喃、二乙基醚等醚类;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜等极性非质子溶剂。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0641] 在制造氨基甲酸酯类高分子分散剂时,可以使用氨基甲酸酯化反应催化剂。作为氨基甲酸酯化反应催化剂,例如可举出:二丁基锡二月桂酸酯、二辛基锡二月桂酸酯、二丁基锡二辛酸酯、辛酸亚锡等锡类;乙酰丙酮铁、氯化铁等铁类;三乙胺、三乙二胺等叔胺类。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0642] 对于同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物的导入量而言,优选以反应后的胺值计控制为1～100mgKOH/g、优选5～95mgKOH/g。胺值是利用酸对碱性氨基进行中和滴定,以KOH的mg数表示的与酸值相对应的值。通过设为上述下限值以上,具有分散能力变好的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有显影性变好的倾向。

[0643] 在高分子分散剂中残留异氰酸酯基的情况下,如果进一步用醇、氨基化合物使异氰酸酯基失活,则生成物的经时稳定性提高,因此优选。

[0644] 氨基甲酸酯类高分子分散剂的重均分子量(Mw)优选为1000～200000,更优选为2000～100000,进一步优选为3000～50000。通过设为上述下限值以上,具有分散性及分散稳定性变好的倾向,通过设为上述上限值以下,具有溶解性提高、分散性变好的倾向。

[0645] 作为丙烯酸类高分子分散剂,优选使用具有官能团(这里所谓的官能团是作为高分子分散剂中含有的官能团的前面所述的官能团)的含不饱和基团单体与不具有官能团的含不饱和基团单体形成的无规共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物。这些共聚物可以通过公知方法而制造。

[0646] 作为具有官能团的含不饱和基团单体,例如可举出:(甲基)丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、丙烯酸二聚体等具有羧基的不饱和单体;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯及它们的季铵化物等具有叔氨基、季铵盐基的不饱和单体。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0647] 作为不具有官能团的含不饱和基团单体,例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯及其衍生物、α-甲基苯乙烯、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺、丙烯腈、乙酸乙烯酯、以及聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体、聚苯乙烯大单体、聚(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯大单体、聚乙二醇大单体、聚丙二醇大单体、聚己

内酯大单体等大单体。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0648] 丙烯酸类高分子分散剂优选为由具有官能团的A嵌段和不具有官能团的B嵌段形成的A-B或B-A-B嵌段共聚物。A嵌段中除了源自具有官能团的含不饱和基团单体的部分结构以外,也可以包含源自不具有官能团的含不饱和基团单体的部分结构,它们可以在A嵌段中以无规共聚或嵌段共聚的任意方式含有。不具有官能团的部分结构在A嵌段中的含量优选为80质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0649] B嵌段由源自不具有官能团的含不饱和基团单体的部分结构形成,在1个B嵌段中可以含有源自两种以上的单体的部分结构,在B嵌段中也可以以无规共聚或嵌段共聚的任意方式含有。

[0650] A-B或B-A-B嵌段共聚物例如可通过以下所示的活性聚合法来制备。活性聚合法有阴离子活性聚合法、阳离子活性聚合法、自由基活性聚合法。

[0651] 在合成丙烯酸类高分子分散剂时,可以采用日本特开平9-62002号公报、P.Lutz,P.Masson et al,Polym.Bull.12,79(1984)、B.C.Anderson,G.D.Andrews et al,Macromolecules,14,1601(1981)、K.Hatada,K.Ute,et al,Polym.J.17,977(1985)、K.Hatada,K.Ute,et al,Polym.J.18,1037(1986)、右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36,366(1987)、东村敏延、泽本光男、高分子论文集、46,189(1989)、M.Kuroki,T.Aida,J.Am.Chem.Sic,109,4737(1987)、相田卓三、井上祥平、有机合成化学、43,300(1985)、D.Y.Sogoh,W.R.Hertler et al,Macromolecules,20,1473(1987)等中记载的公知的方法。

[0652] 本发明中可以使用的丙烯酸类高分子分散剂可以为A-B嵌段共聚物,也可以为B-A-B嵌段共聚物,构成该共聚物的A嵌段/B嵌段比为1/99～80/20、优选为5/95～60/40(质量比)。通过设为上述范围内,具有能够确保分散性与保存稳定性的平衡的倾向。

[0653] 本发明中可以使用的A-B嵌段共聚物、B-A-B嵌段共聚物1g中的季铵盐基的量优选为0.1～10mmol。通过设为上述范围内,具有能够确保良好的分散性的倾向。

[0654] 有时在嵌段共聚物中含有制造过程中生成的氨基,其胺值为1～100mgKOH/g左右,从分散性的观点考虑,优选为10mgKOH/g以上、更优选为30mgKOH/g以上、进一步优选为50mgKOH/g以上,另外,优选为90mgKOH/g以下、更优选为80mgKOH/g以下、进一步优选为75mgKOH/g以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为10～90mgKOH/g、更优选为30～80mgKOH/g、进一步优选为50～75mgKOH/g。

[0655] 嵌段共聚物等分散剂的胺值用与分散剂试样中除了溶剂以外的固体成分每1g的碱量相当的KOH质量来表示,通过下面的方法来测定。

[0656] 在100mL烧杯中精确称量0.5～1.5g分散剂试样,用50mL乙酸溶解。使用具备pH电极的自动滴定装置,用0.1mol/L的$HClO_4$乙酸溶液对该溶液进行中和滴定。将滴定pH曲线的拐点作为滴定终点,根据下式求出胺值。

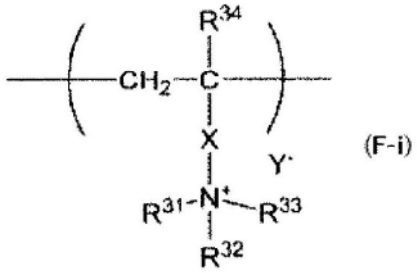
[0657] 胺值[mgKOH/g]＝(561×V)/(W×S)

[0658] [式中,W表示分散剂试样称取量[g],V表示滴定终点的滴定量[mL],S表示分散剂试样的固体成分浓度[质量%]。]

[0659] 嵌段共聚物的酸值取决于作为该酸值基础的酸性基团的有无及种类,一般优选低的情况,优选为10mgKOH/g以下。嵌段共聚物的重均分子量(Mw)优选为1000～100000的范围。通过设为上述范围内,具有能够确保良好的分散性的倾向。

[0660] 在具有季铵盐基团作为官能团的情况下,高分子分散剂的结构没有特别限定,从分散性的观点考虑,优选具有下述通式(F-i)表示的重复单元(以下,有时称为“重复单元(F-i)”)。

[0661] [化学式49]

[0662] 

(F-i)

[0663] 式(F-i)中,R^{31}~R^{33}各自独立地表示氢原子、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芳烷基;

[0664] R^{31}~R^{33}中的两个以上任选相互键合而形成环状结构;R^{34}为氢原子或甲基;

[0665] X为二价连结基团;

[0666] Y^-为抗衡阴离子。

[0667] 式(F-i)的R^{31}~R^{33}中的任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上,另外,优选为10以下、更优选为6以下。例如优选为1~10、更优选为1~6。作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,更优选为甲基、乙基、丙基、丁基。烷基可以为直链状、支链状的任一种。另外,可以包含环己基、环己基甲基等环状结构。

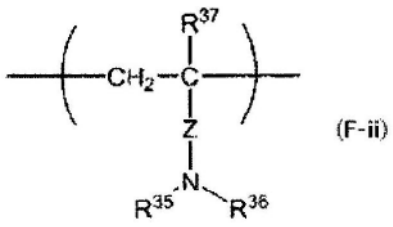
[0668] 式(F-i)的R^{31}~R^{33}中的任选具有取代基的芳基的碳原子数没有特别限定,优选为6以上,另外,优选为16以下、更优选为12以下。例如优选为6~16、更优选为6~12。作为芳基,例如可举出:苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、萘基、蒽基,优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基,更优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基。

[0669] 式(F-i)的R^{31}~R^{33}中的任选具有取代基的芳烷基的碳原子数没有特别限定,优选为7以上,另外,优选为16以下、更优选为12以下。例如优选为7~16、更优选为7~12。作为芳烷基,例如可举出:苯基甲基(苄基)、苯基乙基(苯乙基)、苯基丙基、苯基丁基、苯基异丙基,优选为苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基,更优选为苯基甲基、苯基乙基。

[0670] 从分散性的观点考虑,R^{31}~R^{33}优选各自独立地为烷基或芳烷基。例如优选R^{31}及R^{33}各自独立地为甲基或乙基,且R^{32}为苯基甲基或苯基乙基,进一步优选R^{31}及R^{33}为甲基,且R^{32}为苯基甲基。

[0671] 在高分子分散剂具有叔胺作为官能团的情况下,从分散性的观点考虑,优选具有下述通式(F-ii)表示的重复单元(以下,有时称为“重复单元(F-ii)”)。

[0672] [化学式50]

[0673] 

(F-ii)

[0674] 式(F-ii)中,R^{35}及R^{36}各自独立地为氢原子、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芳烷基;

[0675] R^{35}及R^{36}任选相互键合而形成环状结构;R^{37}为氢原子或甲基;

[0676] Z为二价连结基团。

[0677] 作为式(F-ii)的R^{35}及R^{36}中的任选具有取代基的烷基,与式(F-i)的R^{31}~R^{33}同样。

[0678] 作为式(F-ii)的R^{35}及R^{36}中的任选具有取代基的芳基,与式(F-i)的R^{31}~R^{33}同样。

[0679] 作为式(F-ii)的R^{35}及R^{36}中的任选具有取代基的芳烷基,与式(F-i)的R^{31}~R^{33}同样。

[0680] 优选R^{35}及R^{36}各自独立地为任选具有取代基的烷基,更优选为甲基、乙基。

[0681] 作为式(F-i)的R^{31}~R^{33}及式(F-ii)的R^{35}及R^{36}中的烷基、芳烷基及芳基所任选具有的取代基,例如可举出:卤原子、烷氧基、苯甲酰基、羟基。

[0682] 在式(F-i)及式(F-ii)中,作为二价连结基团X及Z,例如可举出:碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数6~12的亚芳基、-CONH-R^{43}-基、-COOR^{44}-基[其中,R^{43}及R^{44}为单键、碳原子数1~10的亚烷基、或碳原子数2~10的醚基(烷氧基烷基)],优选为-COO-R^{44}-基。

[0683] 式(F-i)中,作为抗衡阴离子的Y^-,例如可举出:Cl^-、Br^-、I^-、ClO_4^-、BF_4^-、CH_3COO^-、PF_6^-。

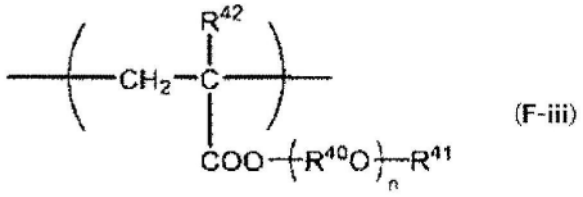
[0684] 式(F-i)表示的重复单元的含有比例没有特别限定,从分散性的观点考虑,相对于式(F-i)表示的重复单元的含有比例与式(F-ii)表示的重复单元的含有比例的合计,优选为60摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为40摩尔%以下、特别优选为35摩尔%以下,另外,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为20摩尔%以上、特别优选为30摩尔%以上。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~60摩尔%、更优选为10~50摩尔%、进一步优选为20~40摩尔%、特别优选为30~35摩尔%。

[0685] 式(F-i)表示的重复单元在高分子分散剂的全部重复单元中所占的含有比例没有特别限定,从分散性的观点考虑,优选为1摩尔%以上、更优选为5摩尔%以上、进一步优选为10摩尔%以上,另外,优选为50摩尔%以下、更优选为30摩尔%以下、进一步优选为20摩尔%以下、特别优选为15摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1~50摩尔%、更优选为1~30摩尔%、进一步优选为5~20摩尔%、特别优选为10~15摩尔%。

[0686] 式(F-ii)表示的重复单元在高分子分散剂的全部重复单元中所占的含有比例没有特别限定,从分散性的观点考虑,优选为5摩尔%以上、更优选为10摩尔%以上、进一步优选为15摩尔%以上、特别优选为20摩尔%以上,另外,优选为60摩尔%以下、更优选为40摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下、特别优选为25摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~60摩尔%、更优选为10~40摩尔%、进一步优选为15~30摩尔%、特别优选为20~25摩尔%。

[0687] 从增大与溶剂等粘合剂成分的相容性、提高分散稳定性的观点考虑,高分子分散剂优选具有式(F-iii)表示的重复单元(以下,有时称为“重复单元(F-iii)”)。

[0688] [化学式51]

[0689] 

(F-iii)

[0690] 式(F-iii)中,R^{40}为亚乙基或亚丙基;R^{41}为任选具有取代基的烷基;

[0691] R^{42}为氢原子或甲基;

[0692] n为1～20的整数。

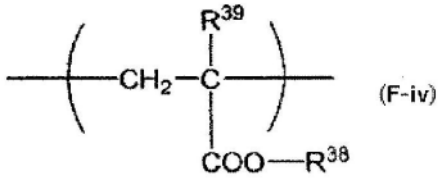
[0693] 式(F-iii)的R^{41}中的任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为6以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～10、更优选为2～6。作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,更优选为甲基、乙基、丙基、丁基。另外,烷基可以为直链状、支链状的任一种。另外,可以包含环己基、环己基甲基等环状结构。

[0694] 从与溶剂等粘合剂成分的相容性和分散性的观点考虑,式(F-iii)中的n优选为1以上、更优选为2以上,另外,优选为10以下、更优选为5以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～10、更优选为2～5。

[0695] 式(F-iii)表示的重复单元在高分子分散剂的全部重复单元中所占的含有比例没有特别限定,优选为1摩尔%以上、更优选为2摩尔%以上、进一步优选为4摩尔%以上,另外优选为30摩尔%以下、更优选为20摩尔%以下、进一步优选为10摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～30摩尔%、更优选为2～20摩尔%、进一步优选为4～10摩尔%。在上述范围内的情况下,具有能够兼顾与溶剂等粘合剂成分的相容性和分散稳定性的倾向。

[0696] 从提高与分散剂的溶剂等粘合剂成分的相容性、提高分散稳定性的观点考虑,高分子分散剂优选具有式(F-iv)表示的重复单元(以下,有时称为“重复单元(F-iv)”)。

[0697] [化学式52]

[0698] 

(F-iv)

[0699] 式(F-iv)中,R^{38}为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芳烷基;

[0700] R^{39}为氢原子或甲基。

[0701] 式(F-iv)的R^{38}中的任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为4以上,另外,优选为10以下、更优选为8以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为1～10、2～10、进一步优选为4～8。作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,更优选为甲基、乙基、丙基、丁基。烷基可以为直链状、支链状的任一种。另外,可以包含环己基、环己基甲基等环状结构。

[0702] 式(F-iv)的R^{38}中的任选具有取代基的芳基的碳原子数没有特别限定,优选为6以上,另外,优选为16以下、更优选为12以下、进一步优选为进一步优选为8以下。例如优选为6～16、更优选为6～12、进一步优选为6～8。芳基,例如可举出:苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、萘基、蒽基,优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基,更优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基。

[0703] 式(F-iv)的R^{38}中的任选具有取代基的芳烷基的碳原子数没有特别限定,优选为7以上,另外,优选为16以下、更优选为12以下、进一步优选为10以下。例如优选为7～16、更优选为7～12、进一步优选为7～10。作为芳烷基,例如可举出:苯基甲基(苄基)、苯基乙基(苯乙基)、苯基丙基、苯基丁基、苯基异丙基,优选为苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基,更优选为苯基甲基、苯基乙基。

[0704] 从溶剂相容性和分散稳定性的观点考虑,R^{38}优选为烷基或芳烷基,更优选为甲基、乙基或苯基甲基。

[0705] 作为R^{38}中的烷基所任选具有的取代基,例如可举出:卤原子、烷氧基。作为芳基及芳烷基所任选具有的取代基,可举出链状的烷基、卤原子、烷氧基等。R^{38}表示的链状的烷基包括直链状及支链状的任一种。

[0706] 从分散性的观点考虑,式(F-iv)表示的重复单元在高分子分散剂的全部重复单元中所占的含有比例优选为30摩尔%以上、更优选为40摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上,另外,优选为80摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为30～80摩尔%、更优选为40～80摩尔%、进一步优选为50～70摩尔%。

[0707] 高分子分散剂可以具有重复单元(F-i)、重复单元(F-ii)、重复单元(F-iii)及重复单元(F-iv)以外的重复单元。

[0708] 作为这样的重复单元的例子,例如可举出源自苯乙烯、α-甲基苯乙烯等苯乙烯类单体;(甲基)丙烯酰氯等(甲基)丙烯酸盐类单体;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类单体;乙酸乙烯酯;丙烯腈;烯丙基缩水甘油醚、巴豆酸缩水甘油醚;N-甲基丙烯酰吗啉的重复单元。

[0709] 从进一步提高分散性的观点考虑,高分子分散剂优选为具有A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物,所述A嵌段具有重复单元(F-i)及重复单元(F-ii),所述B嵌段不具有重复单元(F-i)及重复单元(F-ii)。嵌段共聚物优选为A-B嵌段共聚物或B-A-B嵌段共聚物。通过在A嵌段中不仅导入季铵盐基,而且还导入叔氨基,从而具有分散剂的分散能力显著提高的倾向。

[0710] B嵌段优选具有重复单元(F-iii),更优选进一步具有重复单元(F-iv)。

[0711] 在A嵌段中,可以以无规共聚、嵌段共聚的任意方式含有重复单元(F-i)及重复单元(F-ii)。可以在1个A嵌段中分别含有两种以上的重复单元(F-i)及重复单元(F-ii),在该情况下,可以在A嵌段中以无规共聚、嵌段共聚的任意方式含有各重复单元。

[0712] A嵌段中可以含有重复单元(F-i)及重复单元(F-ii)以外的重复单元,作为这样的重复单元的例子,例如可举出源自上述的(甲基)丙烯酸酯类单体的重复单元。重复单元(F-i)及重复单元(F-ii)以外的重复单元在A嵌段中的含量优选为0～50摩尔%、更优选为0～20摩尔%。优选在A嵌段中不含有上述重复单元。

[0713] B嵌段中可以含有重复单元(F-iii)及(F-iv)以外的重复单元,作为这样的重复单元的例子,例如可举出源自苯乙烯、α-甲基苯乙烯等苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酰氯等(甲

基)丙烯酸盐类单体、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类单体、乙酸乙烯酯、丙烯腈、烯丙基缩水甘油醚、巴豆酸缩水甘油醚、N-甲基丙烯酰吗啉的重复单元。重复单元(F-iii)及重复单元(F-iv)以外的重复单元在B嵌段中的含量优选为0～50摩尔%、更优选为0～20摩尔%。优选在B嵌段中不含有上述重复单元。

[0714] 在本发明的着色感光性树脂组合物含有(F)分散剂的情况下,其含有比例没有特别限定,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上,另外优选为8质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下、特别优选为2质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.1～8质量%、更优选为0.1～5质量%、进一步优选为0.5～3质量%、特别优选为0.5～2质量%。通过设为上述下限值以上,具有能够抑制因凝集物导致产生残渣的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性、显影性提高的倾向。

[0715] [1-1-7]紫外线吸收剂

[0716] 本发明的着色感光性树脂组合物可以含有紫外线吸收剂。添加紫外线吸收剂的目的在于,通过利用紫外线吸收剂吸收用于曝光的光源的特定波长,从而控制光固化分布。通过添加紫外线吸收剂,可获得形成线宽细的高精细的间隔壁、消除在显影后残留于非曝光部的残渣等的效果。作为紫外线吸收剂,从妨害(B)光聚合引发剂的光吸收的观点考虑,例如可以使用在波长250nm～400nm之间具有吸收极大值的化合物。

[0717] 作为紫外线吸收剂,优选包含苯并三唑类化合物及三嗪类化合物的任一者或两者。可以认为,通过包含苯并三唑类化合物及三嗪类化合物中的任一者或两者,引发剂在膜底部的光吸收率减小,涂膜下部的线宽变小,从而能够形成线宽细的高精细的间隔壁。

[0718] 作为苯并三唑类化合物,例如可举出: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、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、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。

[0719] 作为市售的苯并三唑类化合物,例如可举出:SUMISORB(注册商标,以下相同)200、SUMISORB250、SUMISORB300、SUMISORB340、SUMISORB350(住友化学株式会社制造);JF77、JF78、JF79、JF80、JF83(城北化学工业株式会社制造);TINUVIN(注册商标,以下相同)PS、TINUVIN99-2、TINUVIN109、TINUVIN384-2、TINUVIN326、TINUVIN900、TINUVIN928、TINUVIN1130(BASF公司制造);EVERSORB70、EVERSORB71、EVERSORB72、EVERSORB73、EVERSORB74、EVERSORB75、EVERSORB76、EVERSORB234、EVERSORB77、EVERSORB78、EVERSORB80、EVERSORB81(台湾永光化学工业公司制造);Tomissorb(注册商标,以下相同)100、Tomissorb600(API Corporation制造);SEESORB(注册商标,以下相同)701、SEESORB702、SEESORB703、SEESORB704、SEESORB706、SEESORB707、SEESORB709(Shipro Kasei公司制造);RUVA-93(大塚化学株式会社)。

[0720] 作为三嗪类化合物,例如可举出:2-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-辛氧基苯酚、2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-[3-(十二烷基氧基)-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。从拒墨性和形成线宽细的高精细的间隔壁的观点考虑,优选为羟基苯基三嗪化合物。

[0721] 作为市售的三嗪类化合物,例如可举出:TINUVIN400、TINUVIN405、TINUVIN460、TINUVIN477、TINUVIN479(BASF公司制造)。

[0722] 作为其它紫外线吸收剂,例如可举出: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、菲咯啉化合物、染料。

[0723] 例如可举出:SUMISORB130(住友化学株式会社制造)、EVERSORB10、EVERSORB11、EVERSORB12(台湾永光化学工业公司制造)、Tomissorb800(API Corporation制造)、SEESORB100、SEESORB101、SEESORB101S、SEESORB102、SEESORB103、SEESORB105、SEESORB106、SEESORB107、SEESORB151(Shipro Kasei公司制造)等二苯甲酮化合物;SUMISORB400(住友化学株式会社制造)、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;α-萘酚、β-萘酚、α-萘酚甲基醚、α-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;蒽、9,10-二羟基蒽等蒽及其衍生物;偶氮类染料、二苯甲酮类染料、氨基酮类染料、喹啉类染料、蒽醌类染料、二苯基氰基丙烯酸酯类染料、三嗪类染料、对氨基苯甲酸类染料等染料。从拒墨性的观点考虑,优选为肉桂酸衍生物、萘衍生物,更优选为肉桂酸衍生物。

[0724] 这些光吸收剂可以单独使用或组合两种以上使用。

[0725] 从锥角形状的观点考虑,优选为苯并三唑化合物及羟基苯基三嗪类化合物中的任一者或两者,特别优选为苯并三唑化合物。

[0726] 作为紫外线吸收剂,可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0727] 在本发明的着色感光性树脂组合物含有紫外线吸收剂的情况下,其含有比例没有特别限定,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为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、更进一步优选为3质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。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%。通过设为上述下限值以上,具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性变高的倾向。

[0728] 在本发明的着色感光性树脂组合物含有紫外线吸收剂的情况下,作为相对于(B)光聚合引发剂的配合比例,以紫外线吸收剂相对于(B)光聚合引发剂100质量份的配合量计,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、更进一步优选为100质量份以下。上述的上限及

下限可以任意地组合。例如优选为1～500质量份、更优选为10～500质量份、进一步优选为30～300质量份、更进一步优选为50～200质量份、特别优选为80～100质量份。通过设为上述下限值以上,具有能够形成线宽细的高精细的间隔壁的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性变高的倾向。

[0729] [1-1-8]阻聚剂

[0730] 本发明的着色感光性树脂组合物优选含有阻聚剂。通过含有阻聚剂,可抑制自由基聚合,因此具有能够增大所得到的间隔壁的锥角的倾向。

[0731] 作为阻聚剂,例如可举出:对苯二酚、对苯二酚单甲醚、甲基对苯二酚、甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)。从阻聚能力的观点考虑,优选为甲基对苯二酚、对苯二酚、甲氧基苯酚,更优选为甲基对苯二酚。

[0732] 阻聚剂优选含有一种或两种以上。在制造(C)碱可溶性树脂时,有时在树脂中包含阻聚剂,可以在该状态下直接使用,除了树脂中所包含的阻聚剂以外,还可以在制造着色感光性树脂组合物时添加相同或不同的阻聚剂。

[0733] 在着色感光性树脂组合物含有阻聚剂的情况下,其含有比例没有特别限定,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为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0.1质量%以下、更优选为0.08质量%以下、进一步优选为0.05质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.0005～0.1质量%、更优选为0.001～0.08质量%、进一步优选为0.01～0.05质量%。通过设为上述下限值以上,具有能够增大锥角的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有拒墨性变高的倾向。

[0734] [1-1-9]热聚合引发剂

[0735] 本发明的着色感光性树脂组合物可以含有热聚合引发剂。通过含有热聚合引发剂,具有能够增加膜的交联度的倾向。作为热聚合引发剂,例如可举出:偶氮类化合物、有机过氧化物、过氧化氢。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0736] 在期待拒墨性的提高、膜的交联密度的增大而在光聚合引发剂中组合使用热聚合引发剂的情况下,优选使它们的含有比例的总和达到着色感光性树脂组合物中的光聚合引发剂的含有比例。在组合使用光聚合剂和热聚合剂的情况下,作为光聚合引发剂与热聚合引发剂的组合使用比例,从拒墨性的观点考虑,优选使热聚合引发剂相对于光聚合引发剂100质量份为5～300质量份。

[0737] [1-1-10]氨基化合物

[0738] 为了促进热固化,本发明的着色感光性树脂组合物中可以含有氨基化合物。在本发明的着色感光性树脂组合物含有氨基化合物的情况下,作为氨基化合物的含有比例,在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下,另外,优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.5～40质量%、更优选为1～30质量%。通过设为上述上限值以下,具有能够保持保存稳定性的倾向,通过设为上述下限值以上,具有能够确保充分的热固化性的倾向。

[0739] 作为氨基化合物,例如可举出:具有羟甲基、对羟甲基进行碳原子数1～8的醇缩合改性而成的烷氧基甲基中的至少2个作为官能团的氨基化合物。例如可举出:使三聚氰胺与

甲醛缩聚而成的三聚氰胺树脂;使苯并胍胺与甲醛缩聚而成的苯并胍胺树脂;使甘脲与甲醛缩聚而成的甘脲树脂;使脲与甲醛缩聚而成的脲树脂;使三聚氰胺、苯并胍胺、甘脲或脲等中的两种以上与甲醛共缩聚而成的树脂;对上述树脂的羟甲基进行醇缩合改性而成的改性树脂。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。作为氨基化合物,优选为三聚氰胺树脂及其改性树脂,更优选为羟甲基的改性比例为70%以上的改性树脂,进一步优选为80%以上的改性树脂。

[0740] 作为三聚氰胺树脂及其改性树脂,例如可举出:Cytec公司制造的"Cymel"(注册商标,以下相同)300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158及Sanwa Chemical公司制造的"NIKALAC"(注册商标,以下相同)MW-390、MW-100LM、MX-750LM、MW-30M、MX-45、MX-302。

[0741] 作为苯并胍胺树脂及其改性树脂,例如可举出:Cytec公司制造的"Cymel"1123、1125、1128。

[0742] 作为甘脲树脂及其改性树脂,例如可举出:Cytec公司制造的"Cymel"1170、1171、1174、1172及Sanwa Chemical公司制造的"NIKALAC"MX-270。

[0743] 作为脲树脂及其改性树脂,例如可举出:Cytec公司制造的"UFR"(注册商标)65、300及Sanwa Chemical公司制造的"NIKALAC"MX-290。

[0744] [1-1-11]硅烷偶联剂

[0745] 为了改善与基板的密合性,本发明的着色感光性树脂组合物可以含有硅烷偶联剂。

[0746] 作为硅烷偶联剂,例如可以使用环氧类、甲基丙烯酸类、氨基类、咪唑类等各种硅烷偶联剂,从提高密合性的观点考虑,特别优选为环氧类、咪唑类的硅烷偶联剂。

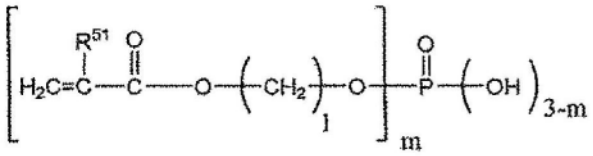
[0747] 从密合性的观点考虑,其含量在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下。

[0748] [1-1-13]密合性提高剂

[0749] 为了赋予与基板的密合性,本发明的着色感光性树脂组合物可以含有磷酸类的烯属单体。

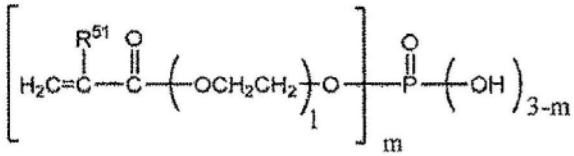
[0750] 作为磷酸类的烯属单体,优选为含(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类,优选为下述通式(g1)、(g2)、(g3)表示的含(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类。

[0751] [化学式53]

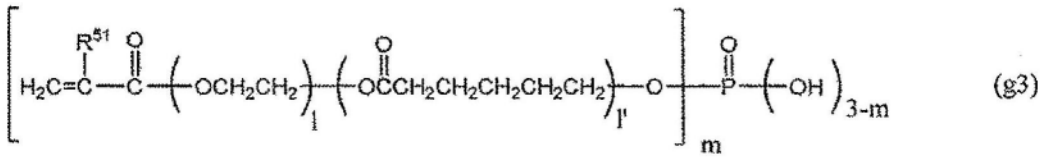


(g1)

[0752]



(g2)



(g3)

[0753] 式(g1)、(g2)、(g3)中,R^{51}表示氢原子或甲基,1及1'为1～10的整数,m为1、2或3。

[0754] 磷酸类烯属单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0755] 在着色感光性树脂组合物的全部固体成分量中,使用磷酸类烯属单体的情况下的含有比例优选为0.02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、特别优选为0.2质量%以上,另外,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下、特别优选为1质量%以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.02～10质量%、更优选为0.05～5质量%、进一步优选为0.1～3质量%、特别优选为0.2～1质量%。通过设为上述下限值以上,具有与基板的密合性的改善效果变得充分的倾向,另一方面,通过设为上述上限值以下,具有容易抑制与基板的密合性的变差的倾向。

[0756] [1-1-14]溶剂

[0757] 本发明的着色感光性树脂组合物可以含有溶剂,也可以在使各成分溶解或分散于溶剂中的状态下使用。作为该溶剂,没有特别限制,例如可举出以下的有机溶剂。

[0758] 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、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、三丙二醇甲基醚这样的二醇单烷基醚类;

[0759] 乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丙基醚、二乙二醇二丁基醚、二丙二醇二甲基醚这样的二醇二烷基醚类;

[0760] 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、3-甲氧基-1-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-甲氧基丁基乙酸酯这样的二醇烷基醚乙酸酯类;

[0761] 乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类;

[0762] 环己醇乙酸酯等烷基乙酸酯类;

[0763] 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、二己基醚这样的醚类;

[0764] 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丙基酮、甲基戊基酮、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;

[0765] 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、苄醇这样的一元或多元醇类;

[0766] 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;

[0767] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、联环己烷这样的脂环式烃类;

[0768] 苯、甲苯、二甲苯、异丙苯这样的芳香族烃类;

[0769] 甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、异丁酸甲酯、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、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;

[0770] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸这样的烷氧基羧酸类;

[0771] 丁基氯、戊基氯这样的卤代烃类;

[0772] 甲氧基甲基戊酮这样的醚酮类;

[0773] 乙腈、苯甲腈这样的腈类;

[0774] 四氢呋喃、二甲基四氢呋喃、二甲氧基四氢呋喃这样的四氢呋喃类。

[0775] 作为市售的溶剂,例如可举出:Mineral Spirit、Varsol#2、Apco#18Solvent、Apco Thinner、Socal Solvent No.1及No.2、Solvesso#150、Shell TS28 Solvent、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、Diglyme(均为商品名)。

[0776] 根据本发明的着色感光性树脂组合物的使用方法,可选择能够使着色感光性树脂组合物中的各成分溶解或分散的溶剂。从涂布性的观点考虑,优选在大气压下的沸点为60～280℃、优选为70～260℃的溶剂。例如,优选为丙二醇单甲基醚、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。

[0777] 这些溶剂可以单独使用一种或混合使用两种以上。

[0778] 对于溶剂而言,优选以使着色感光性树脂组合物溶液中的全部固体成分量的含有比例达到优选为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、更进一步优选为25质量%以上、另外优选为90质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、更进一步优选为35质量%以下的方式使用。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为10～90质量%、更优选为15～50质量%、进一步优选为20～40质量%、更进一步优选为25～35质量%。通过设为上述下限值以上,具有能够抑制发生涂布不均的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有能够抑制产生异物、涂刷困难等的倾向。

[0779] [1-2]着色感光性树脂组合物的制备方法

[0780] 本发明的着色感光性树脂组合物可以通过利用搅拌机将上述的各成分进行混合

而制备。

[0781] 例如,在含有颜料等溶剂不溶成分作为(E)着色剂的情况下,优选预先使用涂料调节器(paint conditioner)、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、喷射式粉碎机、均化器等进行分散处理。通过分散处理,(E)着色剂被微粒化,因此着色感光性树脂组合物的涂布特性提高。

[0782] 分散处理优选以组合使用了(E)着色剂、溶剂及(F)分散剂的体系、或在其中进一步任意地组合使用了(C)碱可溶性树脂的一部分或全部的体系而进行(以下,有时将供于分散处理的混合物及通过分散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(F)分散剂时,可抑制得到的油墨及着色感光性树脂组合物的经时增粘,即可使分散稳定性优异,因而优选。

[0783] 着色感光性树脂组合物的制造优选包括制造至少含有(E)着色剂、溶剂及(F)分散剂的颜料分散液的工序。

[0784] 作为能够在颜料分散液中使用的(E)着色剂、有机溶剂及(F)分散剂,可以优选采用分别作为能够在着色感光性树脂组合物中使用而记载的(E)着色剂、有机溶剂及(F)分散剂。

[0785] 作为颜料分散液中的(E)着色剂的各着色剂的含有比例,可以优选采用作为着色感光性树脂组合物中的含有比例而记载的比例。

[0786] 在利用砂磨机使(E)着色剂分散的情况下,优选使用粒径0.1~8mm左右的玻璃珠或氧化锆珠。

[0787] 分散处理温度优选为0℃至100℃、更优选为室温至80℃。对于分散处理时间而言,由于根据液体的组成及分散处理装置的尺寸等适当的时间是不同的,因此可适当调节。

[0788] 分散的大致标准为:控制油墨的光泽,使得着色感光性树脂组合物的20度镜面光泽度(JIS Z8741)达到50~300。

[0789] 分散于油墨中的颜料的分散粒径优选为0.03~0.3μm。分散粒径可通过动态光散射法等来测定。

[0790] 接下来,将通过分散处理得到的油墨、与着色感光性树脂组合物中所包含的其它成分进行混合,制成均匀的溶液或分散液。在着色感光性树脂组合物的制造工序中,有时微细的污物混入至液体中,因此,优选利用过滤器等对得到的着色感光性树脂组合物进行过滤处理。

[0791] [2]固化物、间隔壁及其形成方法

[0792] 本发明的固化物是使本发明的着色感光性树脂组合物固化而成的。本发明的间隔壁由本发明的固化物构成。

[0793] 本发明的着色感光性树脂组合物可以用于形成间隔壁,例如,可以优选用于形成如下间隔壁:用于划分有机场致发光元件的有机层的间隔壁、用于划分包含发光性纳米晶粒的滤色片中的像素部的间隔壁。

[0794] 使用本发明的着色感光性树脂组合物形成间隔壁的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。作为间隔壁的形成方法,例如可举出:包括将着色感光性树脂组合物涂布于基板上而形成着色感光性树脂组合物层的涂布工序、和对着色感光性树脂组合物层进行曝光的曝光工序的方法。作为这样的围坝的形成方法,例如可举出喷墨法和光刻法。

[0795] 在喷墨法中,使用利用溶剂的稀释等进行了粘度调整的着色感光性树脂组合物作为油墨,沿着给定的间隔壁的图案通过喷墨法将油墨液滴喷出至基板上,由此,将着色感光性树脂组合物涂布在基板上而形成未固化的间隔壁的图案。然后,将未固化的间隔壁的图案进行曝光,在基板上形成经固化后的间隔壁。未固化的间隔壁的图案的曝光除了未使用掩模以外,与后述的光刻法中的曝光工序同样地进行。

[0796] 在光刻法中,在基板的待形成间隔壁的区域整面涂布着色感光性树脂组合物,形成着色感光性树脂组合物层。根据给定的间隔壁的图案对形成的着色感光性树脂组合物层进行了曝光之后,将曝光后的着色感光性树脂组合物层进行显影,在基板上形成间隔壁。

[0797] 在光刻法中的在基板上涂布着色感光性树脂组合物的涂布工序中,使用辊涂机、反向涂布机、棒涂机等接触转印型涂布装置、或旋涂机(旋转式涂布装置)、幕流涂布机等非接触型涂布装置,在待形成间隔壁的基板上涂布着色感光性树脂组合物,并根据需要通过干燥将溶剂除去,形成着色感光性树脂组合物层。

[0798] 接着,在曝光工序中,利用负型掩模对着色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,使着色感光性树脂组合物层与围坝的图案相应地进行局部曝光。曝光可以使用高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、碳弧灯等发出紫外线的光源。曝光量根据着色感光性树脂组合物的组成而不同,优选为例如10~400mJ/cm^{2}左右。

[0799] 接着,在显影工序中,通过利用显影液将与间隔壁的图案相应地进行了曝光后的着色感光性树脂组合物层进行显影,从而形成间隔壁。显影方法没有特别限定,可以使用浸渍法、喷雾法等。作为显影液的具体例,例如可举出:二甲基苄基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有机类的显影液、或者氢氧化钠、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。

[0800] 接着,可以在显影工序后,根据需要实施进一步的曝光工序(后曝光工序)。对显影后的间隔壁照射紫外线、准分子激光等活性能量射线进行曝光。此时,可以为使用了掩模的部分曝光。曝光可以使用高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、碳弧灯等发出紫外线的光源。曝光量根据感光性树脂组合物的组成而不同,例如优选为10~10000mJ/cm^{2}左右。

[0801] 然后,对显影之后、或接着显影后的后曝光之后的间隔壁实施后烘烤、即加热固化处理。作为后烘烤的温度,优选为80℃以上、更优选为90℃以上,另外优选为250℃以下、更优选为200℃以下、进一步优选为180℃以下、更进一步优选为140℃以下、进一步更加优选为120℃以下、特别优选为100℃以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为80~250℃、更优选为90~200℃、进一步优选为90~180℃、更进一步优选为90~140℃、进一步更加优选为90~120℃、特别优选为90~100℃。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性、耐热性变得良好的倾向,通过设为上述上限值以下,具有制造成本降低、对于塑料基板等耐热性有限的基板、元件的影响减小的倾向。

[0802] 后烘烤时间优选为5分钟以上、更优选为10分钟以上、进一步优选为20分钟以上、特别优选为30分钟以上,另外优选为180分钟以下、更优选为150分钟以下、进一步优选为120分钟以下、特别优选为100分钟以下、再进一步优选为60分钟以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为5~180分钟、更优选为10~150分钟、进一步优选为20~120分钟、特别优选为30~100分钟,再进一步优选为30~60分钟。通过设为上述下限值以上,具有抗渗入性、耐热性变得良好的倾向,通过设为上述上限值以下,具有制造成本降低、对于塑

料基板等耐热性有限的基板、元件的影响减小的倾向。

[0803] 间隔壁的形成所使用的基板没有特别限定,可根据使用形成有间隔壁的基板制造的有机场致发光元件的种类而适当选择。作为适当的基板材料,可举出玻璃、各种树脂材料。作为树脂材料,例如可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸树脂、聚砜、聚酰亚胺。从耐热性优异方面考虑,优选为玻璃、聚酰亚胺。也可以根据所制造的有机场致发光元件的种类而在待形成间隔壁的基板的表面预先设置ITO、ZnO等的透明电极层。

[0804] 本发明的间隔壁的膜厚优选为0.1μm以上、更优选为1μm以上、进一步优选为5μm以上、更进一步优选为10μm以上,另外,优选为1mm以下、更优选为100μm以下、进一步优选为50μm以下、更进一步优选为30μm以下、特别优选为20μm以下。上述的上限及下限可以任意地组合。例如优选为0.1μm~1mm、更优选为0.1~100μm、进一步优选为1~50μm、更进一步优选为5~30μm、特别优选为10~20μm。通过设为上述下限值以上,具有遮光性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,具有密合性提高的倾向。间隔壁的膜厚可通过高度差/表面粗糙度/微细形状测定装置、扫描式白光干涉显微镜、椭圆偏光仪、反射分光膜厚仪、电子显微镜来测定。

[0805] [3]有机场致发光元件

[0806] 本发明的有机场致发光元件具备本发明的间隔壁。

[0807] 可使用具备通过以上说明的方法制造的间隔壁图案的基板来制造各种有机场致发光元件。形成有机场致发光元件的方法没有特别限定,优选通过在利用上述方法在基板上形成间隔壁的图案之后向基板上的由间隔壁围成的区域内注入油墨而形成像素等的有机层,从而制造有机场致发光元件。

[0808] 作为有机场致发光元件的类型,可举出底部发射型、顶部发射型。

[0809] 在底部发射型中,例如可在层叠有透明电极的玻璃基板上形成间隔壁,在由间隔壁包围的开口部层叠空穴传输层、发光层、电子传输层、金属电极层而制作。另一方面,在顶部发射型中,例如可在层叠有金属电极层的玻璃基板上形成间隔壁,在由间隔壁包围的开口部层叠电子传输层、发光层、空穴传输层、透明电极层而制作。

[0810] 作为在形成有机层形成用的油墨时使用的溶剂,可使用水、有机溶剂、及它们的混合溶剂。有机溶剂只要能够从注入油墨后形成的被膜中去除即可,没有特别限定。作为有机溶剂的具体例,例如可举出:甲苯、二甲苯、苯甲醚、均三甲苯、四氢化萘、环己基苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、3-苯氧基甲苯。另外,油墨中可以添加表面活性剂、抗氧剂、粘度调节剂、紫外线吸收剂等。

[0811] 作为向由间隔壁包围的区域内注入油墨的方法,从能够容易向给定部位注入少量油墨的方面考虑,优选为喷墨法。用于形成有机层的油墨可根据所制造的有机场致发光元件的种类而适当选择。在通过喷墨法注入油墨的情况下,油墨的粘度只要能够将油墨从喷墨头良好地喷出即可,没有特别限定,优选为4~20mPa·s,更优选为5~10mPa·s。油墨的粘度可以通过调整油墨中的固体成分含量、变更溶剂、添加粘度调节剂等而进行调整。

[0812] 需要说明的是,作为发光层,可举出如日本特开2009-146691号公报、日本专利第5734681号公报中记载的那样的有机场致发光层。另外,也可以使用如日本专利第5653387号公报、日本专利第5653101号公报中记载的那样的量子点。

[0813] [4]包含发光性纳米晶粒的滤色片

[0814] 本发明的包含发光性纳米晶粒的滤色片具备本发明的间隔壁。作为本发明的包含发光性纳米晶粒的滤色片,可举出在由间隔壁划分出的区域形成有像素的滤色片。

[0815] 图1是具备本发明的间隔壁的滤色片的一例的示意剖视图。如图1所示,滤色片100具备基板10、设置于基板上的间隔壁20、红色像素30、绿色像素40及蓝色像素50。红色像素30、绿色像素40及蓝色像素50依序重复地排列成格子状。间隔壁20设置于这些相邻的像素之间。换言之,这些相邻的像素彼此被间隔壁20划分隔开。

[0816] 红色像素30中包含红色发光性的纳米晶粒2,并且绿色像素40中包含绿色发光性的纳米晶粒1。蓝色像素50为使来自光源的蓝光透过的像素。

[0817] 发光性的纳米晶粒为吸收激发光而发出荧光或磷光的纳米尺寸的结晶体,例如是利用透射电子显微镜或扫描电子显微镜测定的最大粒径为100nm以下的结晶体。

[0818] 发光性纳米晶粒可以通过吸收给定波长的光而发出与所吸收的波长不同波长的光(荧光或磷光),例如,红色发光性的纳米晶粒2发出在605～665nm的范围具有发光峰值波长的光(红光),绿色发光性的纳米晶粒1发出在500～560nm的范围具有发光峰值波长的光(绿光)。

[0819] 根据方阱势模型的薛定谔波动方程的解,发光性纳米晶粒所发出的光的波长(发光颜色)虽然取决于发光性纳米晶粒的尺寸(例如粒径),但也取决于发光性纳米晶粒所具有的能隙。因此,通过变更所使用的发光性纳米晶粒的构成材料及尺寸,可以选择发光颜色。作为发光性纳米晶粒,可举出量子点等。

[0820] 包含发光性纳米晶粒的滤色片的制造方法没有特别限定,可举出如下方法:准备具备有由本发明的固化物构成的间隔壁的基板,在由间隔壁划分出的区域形成包含发光性纳米晶粒的层。形成包含发光性纳米晶粒的层的方法没有特别限定,例如可以通过如下方法制造:通过喷墨方式使包含发光性纳米晶粒的油墨组合物选择性地附着,并通过活性能量射线的照射或加热而使油墨组合物固化。

[0821] [5]图像显示装置

[0822] 本发明的图像显示装置具备本发明的间隔壁。

[0823] 作为本发明的图像显示装置,例如可举出包含本发明的有机场致发光元件的图像显示装置。图像显示装置只要包含本发明的间隔壁即可,对于图像显示装置的型式、结构没有特别限制,例如,可以使用有源驱动型有机场致发光元件按照常规方法进行组装。例如,可以利用《有机EL显示器》(OHM公司、平成16年8月20日发行、时任静士、安达千波矢、村田英幸著)中记载的那样的方法来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场致发光元件与滤色片组合而进行图像显示,也可以将RGB等发光颜色不同的有机场致发光元件组合而进行图像显示。

[0824] 作为本发明的图像显示装置,例如可举出具备本发明的包含发光性纳米晶粒的滤色片的图像显示装置。

[0825] 作为图像显示装置的种类,可举出:液晶显示装置、包含有机场致发光元件的图像显示装置等。在液晶显示装置的情况下,可举出包含具备蓝色LED的光源、和具备针对每个像素部控制从光源发出的蓝光的电极的液晶层。

[0826] 另一方面,在包含有机场致发光元件的图像显示装置中,可举出在与上述滤色片

的各像素部相对应的位置配置有发出蓝色光的有机场致发光元件的图像显示装置。具体而言,可举出日本特开2019-87746号公报中记载的方式。

[0827] 实施例

[0828] 以下,举出具体的实施例对本发明的着色感光性树脂组合物进行说明,本发明只要不超出其主旨的范围即可,并不限定于以下的实施例。

[0829] 以下的实施例及比较例中使用的着色感光性树脂组合物的构成成分如下所述。

[0830] <碱可溶性树脂-I>

[0831] 使丙烯酸与以甲基丙烯酸二环戊酯/苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(摩尔比:0.02/0.05/0.93)作为构成单体的共聚树脂按照相对于上述甲基丙烯酸缩水甘油酯为等量的方式进行加成反应,进一步与四氢邻苯二甲酸酐按照相对于上述的共聚树脂1摩尔成为0.10摩尔的方式进行加成而得到的碱可溶性的丙烯酸共聚树脂。通过GPC测得的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)为8900、固体成分酸值为27mgKOH/g,双键当量为260g/mol,相当于丙烯酸共聚树脂(C1)。

[0832] <碱可溶性树脂-II>

[0833] 使丙烯酸与以甲基丙烯酸二环戊酯/苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(摩尔比:0.30/0.10/0.60)作为构成单体的共聚树脂按照相对于上述甲基丙烯酸缩水甘油酯为等量的方式进行加成反应,进一步与四氢邻苯二甲酸酐按照相对于上述的共聚树脂1摩尔成为0.39摩尔的方式进行加成反应而得到的碱可溶性的丙烯酸共聚树脂。通过GPC测得的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)为9000,固体成分酸值为80mgKOH/g,双键当量为470g/mol,不相当于丙烯酸共聚树脂(C1)。

[0834] <碱可溶性树脂-III>

[0835] 日本化药株式会社制造的“ZCR-8024H”(重均分子量Mw=3500、酸值=57mgKOH/g、双键当量为350g/mol)。不相当于丙烯酸共聚树脂(C1)而相当于环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C2)。

[0836] <碱可溶性树脂-IV>

[0837] (前体树脂的合成)

[0838] 向具备搅拌机、冷凝管的适当尺寸的反应容器中量取2-降冰片烯(75质量%甲苯溶液,丸善石油化学株式会社制造,125.5g、1.00mol)及2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(V-601,和光纯药工业株式会社制造,9.2g、40mmol),使其溶解于甲基乙基酮(MEK,196.1g)。对该溶液通入10分钟氮气而去除氧气后,一边搅拌一边加热至80℃。将溶液保持为80℃,并且用1.5小时滴加预先制备的使马来酸酐(日本触媒株式会社制造,98.1g、1.00mol)溶解于119.9g的MEK而成的溶液,在该温度下进一步使其反应8小时。将该反应混合物滴加至大量甲醇中,使聚合物析出。使用吸滤器(Nutsche filter)进行过滤后,进一步用甲醇清洗固体,在70℃下进行了真空干燥。得到的前体树脂的重均分子量Mw为6900。

[0839] (碱可溶性树脂-IV的合成)

[0840] 向具备搅拌机、冷凝管的适当尺寸的反应容器中量取上述前体树脂(50.0g),使其溶解于MEK(90g)。进一步添加甲基丙烯酸2-羟基乙酯(日本触媒株式会社制造,21.2g、163mmol)、三乙胺(5.0g),在70℃下加热6小时。对于该反应液,添加甲基丙烯酸缩水甘油酯(11.1g、78mmol),并进一步在70℃下搅拌4小时。在反应液中添加甲酸进行了酸处理后,滴

加至大量的纯水中使聚合物析出。利用真空干燥机在40℃下使过滤取得的固体干燥16小时,得到了碱可溶性树脂-IV。重均分子量Mw为7800。另外,双键当量为540g/mol。不相当于丙烯酸共聚树脂(C1)而相当于碱可溶性树脂(C3)。

[0841] ＜溶剂-I＞

[0842] PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯

[0843] ＜溶剂-II＞

[0844] MB:3-甲氧基丁醇

[0845] ＜溶剂-III＞

[0846] PGME:丙二醇单甲基醚

[0847] ＜分散剂-I＞

[0848] 由具有季铵盐基及叔氨基的A嵌段、和不具有季铵盐基及叔氨基的B嵌段构成的丙烯酸类A-B嵌段共聚物。胺值为70mgKOH/g。酸值为1mgKOH/g以下。

[0849] ＜光聚合性化合物-I＞

[0850] LIGHT-ACRYLATE PE-3A:共荣社化学株式会社制造季戊四醇三丙烯酸酯。羟基当量298g/mol。相当于光聚合性化合物(A1)。

[0851] ＜光聚合性化合物-II＞

[0852] M-933:东亚合成株式会社制造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的混合物。羟基当量228g/mol。相当于光聚合性化合物(A1)。

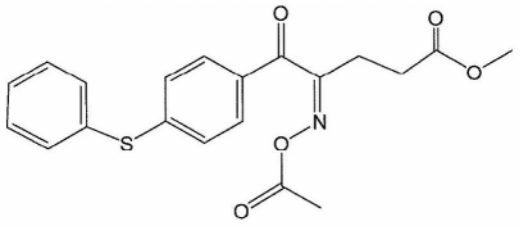
[0853] ＜光聚合性化合物-III＞

[0854] LIGHT-ACRYLATE TMP-A:共荣社化学株式会社制造三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。不具有羟基。羟基当量大于600g/mol,不相当于光聚合性化合物(A1)。

[0855] ＜光聚合引发剂-I＞

[0856] 使用了具有以下的化学结构的化合物。

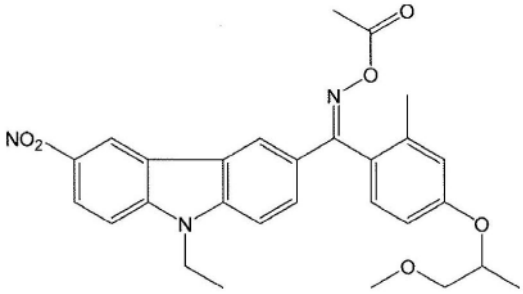
[0857] [化学式54]

[0858] 

[0859] ＜光聚合引发剂-II＞

[0860] 使用了具有以下的化学结构的化合物。

[0861] [化学式55]

[0862] 

[0863] ＜拒液剂-I＞

[0864] 包含具有全氟烷基的结构单元、具有烯属双键侧链的结构单元及具有羧基的结构单元的丙烯酸共聚树脂。重均分子量Mw90000,氟原子的含有比例20质量％。相当于化合物(D1)。

[0865] ＜表面活性剂-I＞

[0866] DIC公司制造Megafac F-559(不具有交联基团的氟类表面活性剂)

[0867] 表面活性剂-I不相当于化合物(D1)。

[0868] ＜添加剂-I＞

[0869] Karenz MT PE1(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)):昭和电工株式会社制造

[0870] ＜添加剂-II＞

[0871] KAYAMER PM-21(含甲基丙烯酰基的磷酸酯):日本化药株式会社制造

[0872] ＜颜料分散液1＞

[0873] 将颜料、分散剂、碱可溶性树脂及溶剂按照表1所记载的质量比进行了混合。利用涂料振荡器对该溶液在25～45℃的温度范围进行了3小时分散处理。珠使用0.5mmφ的氧化锆珠,加入了分散液的2.5倍的质量。分散结束后,利用过滤器将珠与分散液分离,制备了颜料分散液1。

[0874] [表1]

[0875]

			颜料分散液1
配合比例(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-I	20
	碱可溶性树脂(固体成分换算)	碱可溶性树脂-II	33
	溶剂	溶剂I	361
		溶剂II	90

[0876] [实施例1～10及比较例1～4]

[0877] 使用上述颜料分散液1,添加各成分,使得全部固体成分量中的各成分的固体成分的比率达到表2的配合比例,进一步以使全部溶剂中的PGME的含有比例达到20质量％、进而以使全部固体成分量的含有比例达到31质量％的方式添加PGMEA,进行搅拌,使其溶解,制备了着色感光性树脂组合物1～15(组合物1～15)。使用得到的各着色感光性树脂组合物,通过后述的方法进行了评价。

[0878]

[表2]

		实施例										比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
组合物		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
配合比例(质量份)	颜料分散液1(固体成分换算)	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	0.00	6.59	6.59
	碱可溶性树脂-I(固体成分换算)	61.67	61.67	61.67	61.67	61.67	61.67	49.33	24.67	49.33	49.33	0.00	0.00	66.79	61.67	61.67
	碱可溶性树脂-II(固体成分换算)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.33	0.00	0.00	0.00	61.67	0.00	0.00	0.00	0.00
	碱可溶性树脂-III(固体成分换算)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	37.00	12.33	0.00	0.00	61.67	0.00	0.00	0.00
	碱可溶性树脂-IV(固体成分换算)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	光聚合性化合物-I	25.24	0.00	20.19	12.62	10.10	7.57	25.24	25.24	25.24	25.24	25.24	25.24	26.71	0.00	25.24
	光聚合性化合物-II	0.00	25.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	光聚合性化合物-III	0.00	0.00	5.05	12.62	15.14	17.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.24	0.00
	光聚合引发剂-I	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	光聚合引发剂-II	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	拒液剂-I	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00
	表面活性剂-I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
	添加剂-I	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	添加剂-II	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
光聚合性化合物中的光聚合性化合物(A1)的含有比例(%)		100	100	80	50	40	30	100	100	100	100	100	100	100	0	100
光聚合性化合物的羟基当量(g/mol)		298	228	373	596	745	993	298	298	298	298	298	298	298	>1400	298
碱可溶性树脂中的丙烯酸共聚树脂(C1)的含有比例(%)		100	100	100	100	100	100	80	40	80	80	0	0	100	100	100
评价结果	抗油墨渗入性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	–	B	B
	开口宽度	16 (A)	18 (A)	7 (A)	16 (A)	15 (A)	17 (A)	20 (A)	15 (A)	21 (A)	17 (A)	12 (A)	29 (A)	0 (B)	7 (A)	13 (A)
	PGMEA接触角(°)	61 (A)	60 (A)	60 (A)	62 (A)	61 (A)	62 (A)	61 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	61 (A)	28 (B)

[0879] 以下,对性能评价的方法进行说明。

[0880] ＜PGMEA接触角的测定＞

[0881] 使用旋涂机在玻璃基板上以使加热固化后达到10μm的厚度的方式涂布了上述着

色感光性树脂组合物。对该涂布基板进行1分钟真空干燥,进一步在热板上以90℃加热干燥了120秒钟。对于得到的涂布基板,使用曝光装置MPA-600FA(Canon公司制造)在365nm的波长下以500mW/cm^2的照度进行80mJ/cm^2的曝光。接着,对于该基板,使用溶解有0.03质量%的KOH及0.05质量%的Emargen A-60(花王株式会社制造的表面活性剂)的水溶液作为显影液,在24℃下以0.05MPa的喷射压进行70秒钟的喷射显影后,以0.5MPa的喷射压用纯水进行了10秒钟清洗。然后,利用接近式曝光机MA-1100(大日本化研株式会社制造),使用ND60滤光器(60%减光滤光器)以照度60mW/cm^2的UV光进行了1000mJ/cm^2的曝光。最后,在烘箱中以90℃对该基板进行30分钟的后烘烤,由此得到了接触角测定用基板。

[0882] 使用接触角计Dmo-502(协和界面科学株式会社制造),在23℃、湿度50%RH的条件下测定滴加了PGMEA 0.7μL的1秒钟后的上述接触角测定用基板的接触角,按照以下的基准评价了拒墨性。接触角大,表明拒墨性高。

[0883] (拒墨性的评价基准)

[0884] A:PGMEA接触角为50°以上

[0885] B:PGMEA接触角小于50°

[0886] <开口宽度评价>

[0887] 在第1次曝光时,使用具有50μm×50μm的正方形的包覆部的光掩模进行了曝光,除此以外,进行与接触角测定用基板制作同样的操作,制作了开口宽度评价用基板。

[0888] 利用光学显微镜对上述开口宽度评价用基板上的开口部进行观察,测定开口部对角线上最短的距离的长度作为开口宽度,按照以下的基准评价了开口宽度。开口宽度大,表明显影性高。

[0889] (开口宽度的评价基准)

[0890] A:开口宽度为5μm以上

[0891] B:开口宽度小于5μm

[0892] <抗油墨渗入性评价>

[0893] 第1次曝光时,使用具有格子状的曝光部的光掩模(具有多个100μm×300μm的包覆部,包覆部在其长轴方向上隔着100μm宽的曝光部、在单轴方向上隔着10μm宽的曝光部而配置)进行曝光,除此以外,进行与接触角测定用基板制作同样的操作,制作了抗油墨渗入性评价用基板。

[0894] 使用喷墨打印机DMP-2831(富士胶片株式会社制造),以48滴的液量将油墨涂布于抗油墨渗入性评价用基板的100μm×300μm的开口部1列×5行共计5个部位的开口部内。作为油墨,使用了1,6-己二醇二丙烯酸酯。喷墨涂布用的喷头使用了10pL对应的喷头。

[0895] 在涂布6小时后,通过光学显微镜观察了进行油墨涂布后油墨对开口部周围的间隔壁的渗入。如果发生油墨的渗入,则会以间隔壁的变色、产生斑点状的花纹这样的形式观测到异常。如果未观测到异常则评价为○,如果在间隔壁发生渗入则评价为×。

[0896] 根据表2的实施例1~10与比较例1、2的比较可以明确,通过含有具有特定结构且双键当量为400g/mol以下的丙烯酸共聚树脂(C1),即使在低的后烘烤温度下也能够提高抗油墨渗入性。可以认为,在含有丙烯酸共聚树脂(C1)时,间隔壁中的交联密度变高,因此,间隔壁中的油墨的扩散性降低,抑制了油墨的渗入。

[0897] 根据表2的实施例1~10与比较例3的比较可以明确,通过包含颜料,能够提高开口

性。可以认为,在不含颜料的情况下,涂膜底部的固化性变高,显影性降低。

[0898] 另外,根据表2的实施例1～10与比较例4的比较可以明确,通过含有羟基当量600g/mol以下的光聚合性化合物(A1),即使在低的后烘烤温度下,也能够提高抗油墨渗入性。可以认为,通过使用羟基当量低的光聚合性化合物,提高间隔壁中的羟基含量,形成基于氢键的物理性交联,进一步降低油墨与间隔壁的相容性,从而抑制了油墨向间隔壁的渗入。

[0899] 同样地,根据表2的实施例1～10与比较例4的比较可以明确,通过将光聚合性化合物的羟基当量设为1300g/mol以下,即使在低的后烘烤温度下,也能够提高抗油墨渗入性。可以认为,通过与上述同样地降低光聚合性化合物的羟基当量,提高间隔壁中的羟基含量,从而形成基于氢键的物理性交联,进而与油墨的相容性降低,抑制了油墨向间隔壁的渗入。

[0900] 根据表2的实施例1～10和比较例5可以明确,通过含有具有交联基团、并且具有氟原子和/或硅氧烷链的化合物(D1),PGMEA接触角变高,能够提高拒墨性。可以认为,通过具有交联基团,从而抑制了显影时的拒液剂的溶出,因此显示出高的拒墨性。

[0901] 另外,根据表2的实施例1～10和比较例5可以明确,通过含有具有交联基团、并且具有氟原子和/或硅氧烷链的化合物(D1),能够提高抗油墨渗入性。可以认为,通过具有交联基团,从而抑制了显影时的拒液剂的溶出,通过提高间隔壁中的拒液剂残留量,间隔壁中的油墨的溶解性降低,抑制了油墨的渗入。

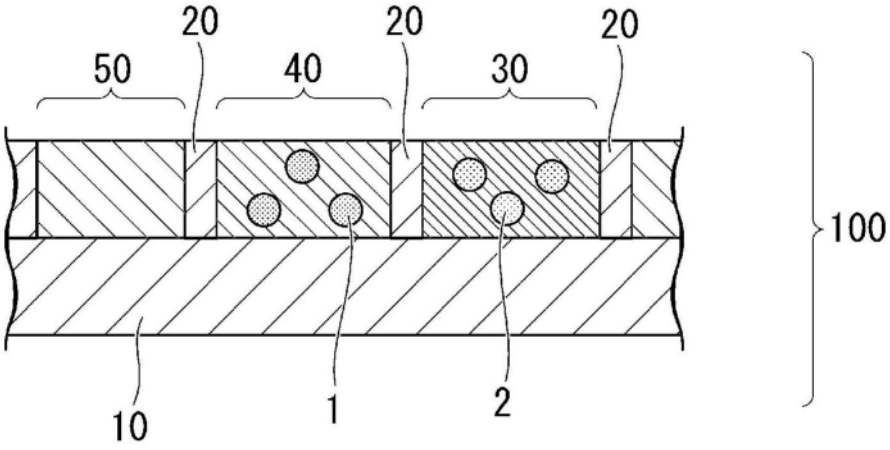


图1