

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7272268号
(P7272268)

(45)発行日 令和5年5月12日(2023.5.12)

(24)登録日 令和5年5月1日(2023.5.1)

(51)国際特許分類	F I
G 0 3 F 7/023(2006.01)	G 0 3 F 7/023 5 0 1
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 1
H 1 0 K 50/00 (2023.01)	G 0 3 F 7/004 5 1 2
H 0 5 B 33/12 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 A
H 0 5 B 33/22 (2006.01)	H 0 5 B 33/12 B
請求項の数 16 (全42頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-548752(P2019-548752)	(73)特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和1年9月4日(2019.9.4)	(72)発明者	小森 悠佑 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/034699	(72)発明者	三好 一登 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(87)国際公開番号	WO2020/059485	審査官	高橋 純平
(87)国際公開日	令和2年3月26日(2020.3.26)		
審査請求日	令和4年8月1日(2022.8.1)		
(31)優先権主張番号	特願2018-173426(P2018-173426)		
(32)優先日	平成30年9月18日(2018.9.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

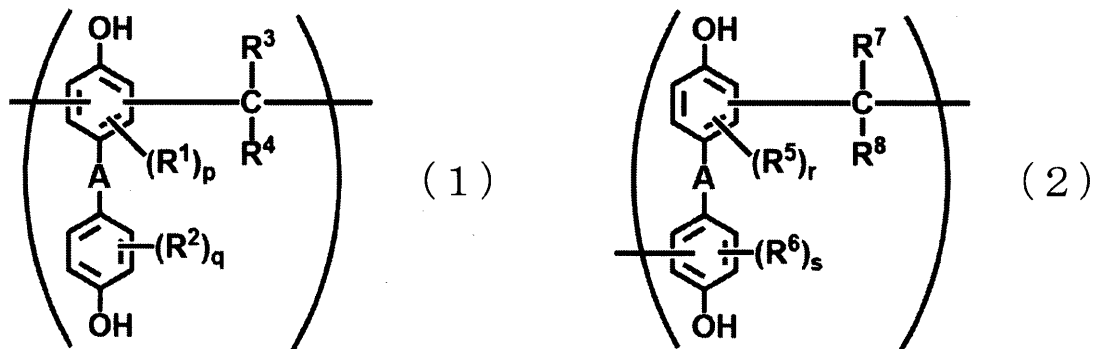
(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、樹脂シート、硬化膜、有機EL表示装置、半導体電子部品、半導体装置、および有機EL表示装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ可溶性樹脂(a)と、ハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)と、感光性化合物(c)を有し、前記ハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)が一般式(1)および/または一般式(2)で表される構造単位を有する感光性樹脂組成物。

【化1】



10

(一般式(1)および(2)中、Aは-C(CF₃)₂-を表す。R¹、R²、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基、メ

20

チオール基、アルコキシメチル基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。 p は0～2、 q は0～4、 r および s は0～3の整数を表す。)

【請求項2】

前記アルカリ可溶性樹脂(a)が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらいずれかの前駆体および/またはそれらの共重合体を含む請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

前記ハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)の含有量が、前記アルカリ可溶性樹脂(a)100質量部に対して、10～100質量部である請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項4】

前記ハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)が、該ハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)を構成する全繰り返し単位100モル%に対して、一般式(1)および/または一般式(2)で表される構造を繰り返し単位として50～100モル%有する請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】

前記感光性化合物(c)の含有量が、前記アルカリ可溶性樹脂(a)と前記樹脂(b)の合計100質量部に対して、25～100質量部である請求項1～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項6】

前記感光性化合物(c)がキノンジアジド化合物を含有する請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】

さらに熱架橋剤(d)を含む請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

さらに電子求引性基とフェノール性水酸基を有する分子量100以上500未満のフェノール化合物(e)を含む請求項1～7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から形成された感光性樹脂シート。

30

【請求項10】

請求項1～8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物または請求項9に記載の感光性樹脂シートを硬化した硬化膜。

【請求項11】

基板上に、駆動回路、平坦化層、第1電極、絶縁層、発光層、第2電極を有する有機EL表示装置であって、該平坦化層および/または絶縁層が請求項10に記載の硬化膜を含む有機EL表示装置。

【請求項12】

前記基板が樹脂フィルムを含む請求項11に記載の有機EL表示装置。

【請求項13】

前記平坦化層および/または絶縁層の少なくとも一部が屈曲可能な部分および/または屈曲された状態で固定化された部分を有し、該屈曲可能な部分および/または屈曲された状態で固定化された部分の曲率半径が0.1mm以上5mm以下の範囲である請求項11または12に記載の有機EL表示装置。

40

【請求項14】

前記平坦化層が多層からなる請求項11～13のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項15】

基板上に、電極、金属配線、層間絶縁層および/または表面保護層を有する半導体電子部品または半導体装置であって、該層間絶縁層および/または表面保護層が請求項10に記載の硬化膜を含む半導体電子部品または半導体装置。

50

【請求項 16】

基板上に、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物または請求項 9 に記載の感光性樹脂シートを用いて感光性樹脂膜を形成する工程、前記感光性樹脂膜を露光する工程、露光した感光性樹脂膜を現像する工程および現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程を含む有機 EL 表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ可溶性樹脂、ハロゲン原子を有するフェノール樹脂および感光性化合物とを含有する感光性樹脂組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

スマートフォン、タブレット PC 及びテレビなど、薄型ディスプレイを有する表示装置において、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機 EL」）表示装置を用いた製品が多く開発されている。

【0003】

一般に、有機 EL 表示装置は、基板上に、駆動回路、平坦化層、第一電極、絶縁層、発光層および第二電極を有し、対向する第一電極と第二電極との間に電圧を印加することで発光することができる。これらのうち、平坦化層用材料および絶縁層用材料としては、紫外線照射によるパターンニング可能な感光性樹脂組成物が一般に用いられている。中でもポリイミド系やポリベンゾオキサゾール系の樹脂を用いた感光性樹脂組成物は、樹脂の耐熱性が高く、硬化膜から発生するガス成分が少ないため、高信頼性の有機 EL 表示装置を与えることができる点で好適に用いられている（例えば特許文献 1 参照）。

20

【0004】

一方、基板の大型化や生産性向上などの理由から、露光時間を短縮するため、感光性樹脂組成物により高い感度が要求されている。

高感度化が可能な感光性樹脂組成物として、ポリイミド樹脂またはポリベンゾオキサゾール樹脂にノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン樹脂を混合することが検討されている（例えば、特許文献 2 参照）。しかし、通常のノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン樹脂は、耐熱性および機械特性が低いという課題があった。

30

【0005】

近年は樹脂フィルム基板上に形成されたフレキシブル有機 EL 表示装置の開発が盛んに行われている。フレキシブル有機 EL 表示装置は、構造上に屈曲可能な部分および/または屈曲された状態で固定化された部分があり、この屈曲部分では平坦化層や絶縁層に対して曲げ応力が加えられている。このような屈曲部分を含むフレキシブル有機 EL 表示装置においては、平坦化層用材料および絶縁層用材料に対して、高い折り曲げ耐性が求められている。この様なことから、高感度でパターンニングができ、折り曲げ耐性の高い硬化膜を得ることができる感光性樹脂組成物の開発が強く望まれている。

これらの課題に対し、例えば、ビスフェノール A を用いたノボラック樹脂と、ポリアミド樹脂、o-キノンジアジド化合物を含有する樹脂組成物とする方法が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2002 - 91343 号公報

特開 2008 - 268788 号公報

特開 2015 - 187668 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

しかしながら特許文献 3 記載の方法で得られる感光性樹脂組成物は、感度および硬化膜の機械特性は向上するが、硬化膜を有機 EL 表示装置に用いた時の長期信頼性は不十分であるという課題が判明した。有機 EL 表示装置に対する高信頼化要求は年々厳しくなっており、平坦化層用材料および絶縁層用材料に対しても、高温、高湿、光照射といった加速条件での信頼性試験後も高い膜物性を維持できる材料が求められている。そこで本発明は、高感度かつ硬化膜の折り曲げ耐性が高く、硬化膜を有機 EL 表示装置に用いた時の長期信頼性が高い感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

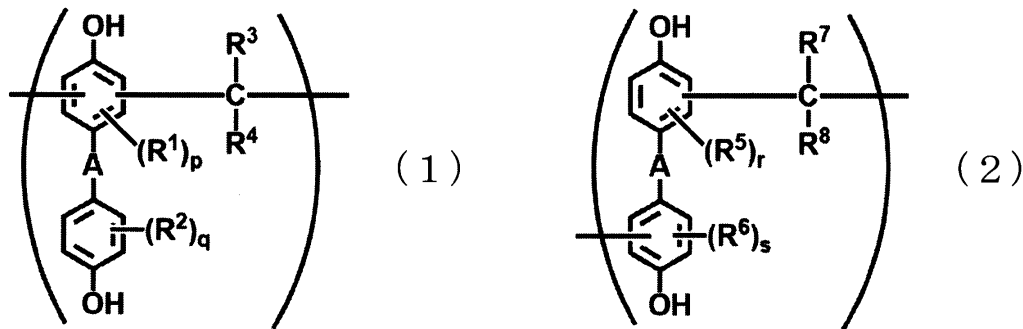
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、アルカリ可溶性樹脂 (a)、ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b) および感光性化合物 (c) を含有し、前記ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b) が一般式 (1) および / または一般式 (2) で表される構造単位を有する感光性樹脂組成物である。

10

【化 2】



20

(一般式 (1) および (2) 中、A は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表す。R¹、R²、R⁵、R⁶ はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、メチロール基、アルコキシメチル基を表す。R³、R⁴、R⁷、R⁸ はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。p は 0 ~ 2、q は 0 ~ 4、r および s は 0 ~ 3 の整数を表す。)

30

【発明の効果】

【0009】

本発明の感光性樹脂組成物は、高感度かつ硬化膜の折り曲げ耐性が高く、硬化膜を有機 EL 表示装置に用いた時の長期信頼性が高い感光性樹脂組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】 TFT 基板の一例の断面図である。

【図 2】 バンプを有する半導体装置のパッド部分の一例の拡大断面図である。

【図 3】 バンプを有する半導体装置の製造方法の一例を示す概略図である。

【図 4】 実施例における有機 EL 表示装置の作製手順の概略図である。

40

【図 5】 実施例における折り曲げ耐性評価の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂 (a) と、ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b) と、感光性化合物 (c) を有する。

【0012】

< アルカリ可溶性樹脂 (a) >

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂 (a) を含有する。本発明におけるアルカリ可溶性とは、樹脂を γ -ブチロラクトンに溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗

50

布し、120 で4分間プリベークを行って膜厚 $10\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$ のプリベーク膜を形成し、該プリベーク膜を 23 ± 1 の2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が $50\text{nm}/\text{分}$ 以上であることをいう。

【0013】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂(a)は、アルカリ可溶性を付与するため、樹脂の構造単位中および/またはその主鎖末端に水酸基および/または酸性基を有する。酸性基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基などが挙げられる。また、アルカリ可溶性樹脂(a)は撥水性を付与するためにフッ素原子を有することが好ましい。

10

【0014】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂(a)としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミド、酸性基を有するラジカル重合性モノマーの重合体、フェノール樹脂などが挙げられるが、これに限定されない。これらの樹脂を2種以上含有してもよい。これらのアルカリ可溶性樹脂(a)の中でも、現像密着性が高いこと、耐熱性に優れ、高温下におけるアウトガス量が少ないことによって、後述する硬化膜を有機EL表示装置に用いた時の長期信頼性が高いことから、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらいずれかの前駆体またはそれらの共重合体がより好ましく、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはそれらの共重合体が特に好ましい。さらに、感度をより向上させる観点から、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体がさらに好ましい。ここで、ポリイミド前駆体とは、加熱処理や化学処理によりポリイミドに変換される樹脂を指し、例えば、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルなどが挙げられる。ポリベンゾオキサゾール前駆体とは、加熱処理や化学処理によりポリベンゾオキサゾールに変換される樹脂を指し、例えば、ポリヒドロキシアミドなどが挙げられる。

20

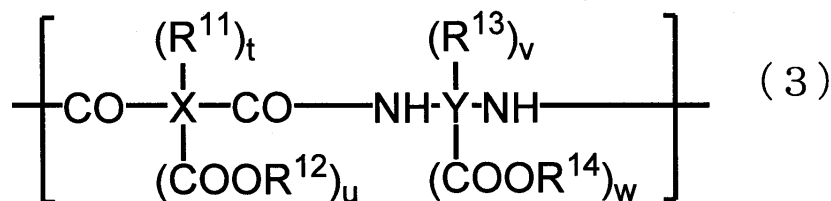
【0015】

上述のポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は下記一般式(3)で表される構造単位を有し、ポリイミドは下記一般式(4)で表される構造単位を有する。これらを2種以上含有してもよいし、一般式(3)で表される構造単位および一般式(4)で表される構造単位を共重合した樹脂を含有してもよい。

30

【0016】

【化1】



40

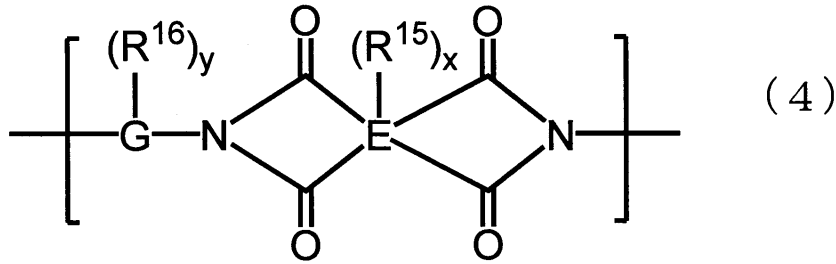
【0017】

一般式(3)中、Xは2~8個の有機基、Yは2~11個の有機基を表す。R¹¹およびR¹³は水酸基またはスルホン酸基を表し、それぞれ単一のものであっても異なるものが混在していてもよい。R¹²およびR¹⁴は水素原子または炭素数1~20の1個の炭化水素基を示す。t、uおよびwは0~3の整数を表し、vは0~6の整数を表す。ただしt+u+v+w>0である。

【0018】

50

【化2】



10

【0019】

一般式(4)中、Eは4～10価の有機基、Gは2～8価の有機基を表す。R¹⁵およびR¹⁶はカルボキシ基、スルホン酸基または水酸基を表す。複数のR¹⁵およびR¹⁶はそれぞれ同じでも異なってもよい。xおよびyはそれぞれ独立に0～6の整数を表す。ただしx+y>0である。

【0020】

ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはそれらの共重合体は、一般式(3)または(4)で表される構造単位を5～100000有することが好ましい。また、一般式(3)または(4)で表される構造単位に加えて、他の構造単位を有してもよい。この場合、一般式(3)または(4)で表される構造単位を、全構造単位のうち50モル%以上有することが好ましい。

20

上記一般式(3)中、X(R¹¹)_t(COOR¹²)_uは酸の残基を表す。Xは2～8価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基が好ましい。

【0021】

酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などのトリカルボン酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸および下記に示した構造の芳香族テトラカルボン酸や、ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸などの環状脂肪族基を含有する脂肪族テトラカルボン酸などのテトラカルボン酸などを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

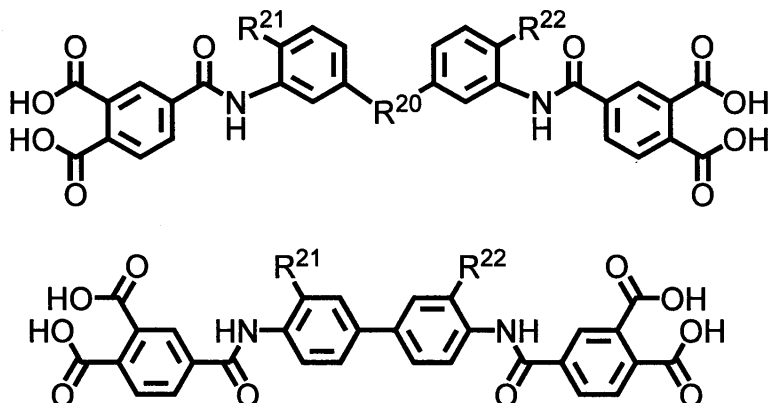
30

40

【0022】

50

【化3】



10

【0023】

R^{20} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ または $C(CH_3)_2$ を表す。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

上記酸のうち、トリカルボン酸、テトラカルボン酸の場合は、1つまたは2つのカルボキシ基が一般式(3)における $(COOR^{12})$ に相当する。

これらの酸は、そのまま使用してもよいし、酸無水物または活性エステル、活性アミドとして使用してもよい。活性エステルとしては、例えば酸のカルボキシ基をN-ヒドロキスクシニミドと反応させて得られるN-ヒドロキスクシニミドエステル化合物、活性アミドとしては、例えば酸のカルボキシ基をN、N'-カルボニルジイミダゾールと反応させて得られるN-アシルイミダゾール化合物などが挙げられる。

20

【0024】

上記一般式(4)中、 $E(R^{15})_x$ は酸二無水物の残基を表す。Eは4価~10価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5~40の有機基が好ましい。

【0025】

酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9,9'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9,9'-ビス{4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジントテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリントテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、および下記に示した構造の酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタントテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの環状脂肪族基を含有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

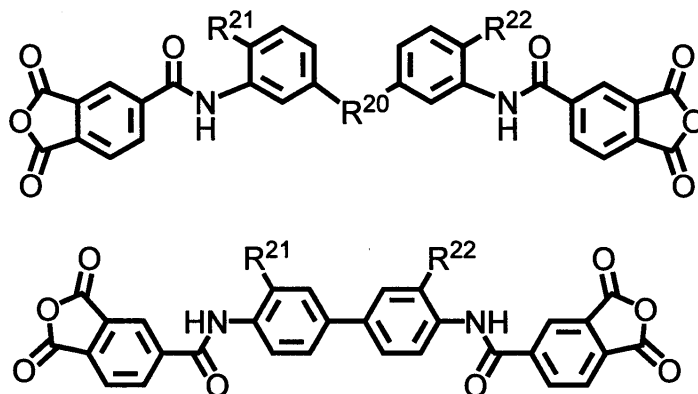
30

40

【0026】

50

【化4】



10

【0027】

R²⁰は酸素原子、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂を表す。R²¹およびR²²はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

【0028】

上記一般式(3)のY(R¹³)_v(COOR¹⁴)_wおよび上記一般式(4)のG(R¹⁶)_yはジアミンの残基を表す。Yは2~11価の有機基、Gは2~8価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5~40の有機基が好ましい。

20

【0029】

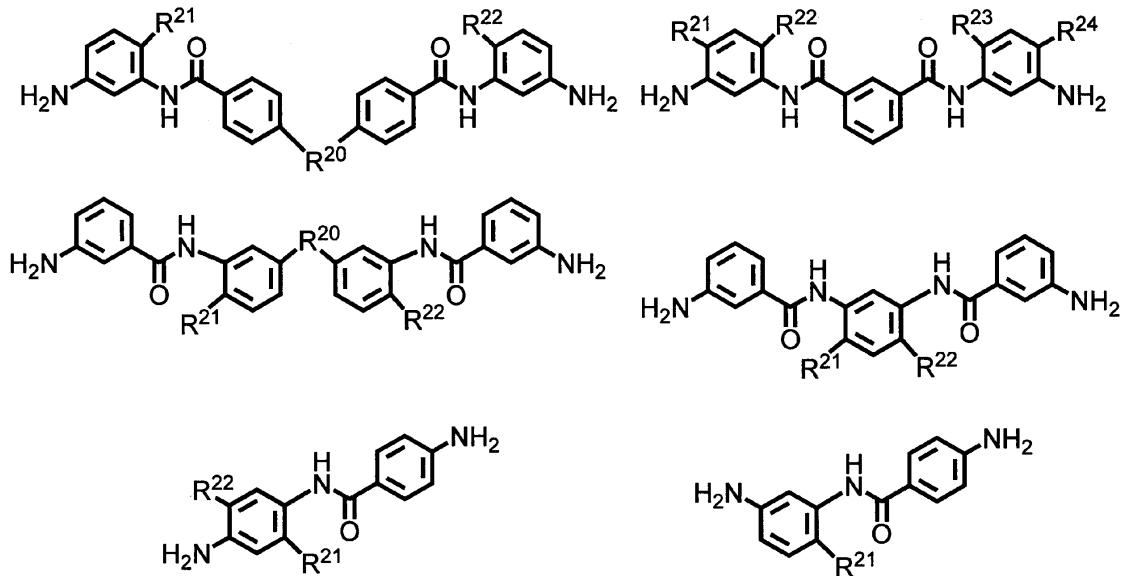
ジアミンの具体的な例としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノ 30 ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジ(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-5,5'-ジヒドロキシベンジジン、3,5-ジアミノ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、これらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などの芳香族ジアミン、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの環状脂肪族基を含有する脂肪族ジアミンおよび下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

40

【0030】

50

【化5】



10

【0031】

R²⁰は酸素原子、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂を表す。R²¹~R²⁴はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

20

これらのジアミンは、そのまま使用してもよいし、例えばジアミンのアミノ基をホスゲンと反応させて得られるジイソシアネート化合物や例えばジアミンのアミノ基をクロロトリメチルシランと反応させて得られるトリメチルシリル化ジアミンとして使用してもよい。また、これらの樹脂の末端を、酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸、活性エステル化合物により封止することにより、主鎖末端に酸性基を有する樹脂を得ることができる。

【0032】

酸性基を有するモノアミンの好ましい例としては、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

30

【0033】

酸無水物の好ましい例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

モノカルボン酸の好ましい例としては、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

40

【0034】

酸クロリドの好ましい例としては、前記モノカルボン酸のカルボキシ基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の1つのカルボキシ基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

活性エステル化合物の好ましい例としては、前記モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド

50

との反応物などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0035】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂(a)は、公知の方法により合成される。ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の製造方法としては、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を溶剤中で反応させる方法が挙げられる。同じくポリイミド前駆体であるポリアミド酸エステルの製造方法としては、前述のポリアミド酸をエステル化剤と反応させる方法の他に、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後、縮合剤の存在下でアミンと溶剤中で反応させる方法。テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後、残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと溶剤中で反応させる方法などが挙げられる。合成の容易さの観点から、ポリアミド酸とエステル化剤を反応させる工程を含むことが好ましい。エステル化剤としては、特に限定は無く、公知の方法を適用することができるが、得られた樹脂の精製が容易であることから、N、N ジメチルホルムアミドジアルキルアセタールが好ましい。

10

【0036】

ポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリヒドロキシアミドの製造方法としては、例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を溶剤中で縮合反応させる方法が挙げられる。具体的には、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)などの脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法。ピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下する方法などが挙げられる。

20

ポリイミドの製造方法としては、例えば、前述の方法で得られたポリアミド酸またはポリアミド酸エステルを溶剤中で脱水閉環する方法などが挙げられる。脱水閉環の方法としては、酸や塩基などによる化学処理、加熱処理などが挙げられる。

【0037】

ポリベンゾオキサゾールの製造方法としては、例えば、前述の方法で得られたポリヒドロキシアミドを溶剤中で脱水閉環する方法などが挙げられる。脱水閉環の方法としては、酸や塩基などによる化学処理、加熱処理などが挙げられる。

ポリアミドイミド前駆体としては、トリカルボン酸、対応するトリカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物ハライドとジアミン化合物との重合体が挙げられ、無水トリメリット酸クロライドと芳香族ジアミン化合物との重合体が好ましい。ポリアミドイミド前駆体の製造方法としては、例えば、低温中でトリカルボン酸、対応するトリカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物ハライドなどとジアミン化合物を溶剤中で反応させる方法などが挙げられる。

30

【0038】

ポリアミドイミドの製造方法としては、例えば、無水トリメリット酸と芳香族ジイソシアネートを溶剤中で反応させる方法、前述の方法で得られたポリアミドイミド前駆体を溶剤中で脱水閉環する方法などが挙げられる。脱水閉環の方法としては、酸や塩基などによる化学処理、加熱処理などが挙げられる。

【0039】

重合溶剤としては特に限定は無く、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、などのアルキルアセテート類、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、乳酸ブチル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ガンマブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジアセトンアルコール、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチル

40

50

スルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N, N - ジメチルイソ酪酸アミド、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N, N - ジメチルプロピレン尿素、デルタバレロラクトン、2 - フェノキシエタノール、2 - ピロリドン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリアセチン、安息香酸ブチル、シクロヘキシルベンゼン、ビスクロヘキシル、o - ニトロアニソール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルプロパンアミド、N, N - ジメチルイソブチルアミド、N, N, N', N' - テトラメチル尿素、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノンなどが挙げられる。

10

【0040】

<ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b)>

本発明の感光性樹脂組成物は、ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b) (以下、単に「フェノール樹脂 (b)」と記載する場合がある) を含有する。フェノール樹脂 (b) を含有することにより、後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性を向上させることができる。

【0041】

ハロゲン原子の置換形態として具体的には、ハロゲン原子、ハロ(シクロ)アルキル基またはハロアリアル基、およびこれらの組み合わせをあげることができる。なお、ハロ(シクロ)アルキル基とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基およびシクロアルキル基、ハロアリアル基とは少なくとも一部がハロゲン化したアリアル基を表す。ハロアルキル基として、例えばトリハロメチル基、ペンタハロエチル基等が挙げられる。ハロアリアル基としては、例えばジハロフェニル基、ペンタハロフェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子を有する置換基が2個以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子又は置換基との結合を形成するものであり、更なる置換基を介してフェノール樹脂 (b) の主鎖に連結していてもよい。ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b) のハロゲン原子はフッ素原子を含むことが好ましい。フッ素原子を有することにより、アルカリ現像の際に膜の表面に撥水性が付与され、表面からのしみこみを抑えることができる。そのため、ポジ型の感光性樹脂組成物とした際に現像時の膜減りが抑制され、現像後の残膜率が高い感光性樹脂膜が得られる。

20

30

【0042】

フェノール樹脂としては、例えばノボラック樹脂やレゾール樹脂があり、種々のフェノール類を単独で、あるいはそれらの混合物をホルマリンなどのアルデヒド類と重縮合する方法や、フェノール類のメチロール化合物とフェノール類を重縮合する方法により得られる。本発明におけるハロゲン原子を有するフェノール樹脂は、ハロゲン原子を有するフェノール類を用いることで得られる。

【0043】

ハロゲン原子を有するフェノール類の具体的な例として、2 - フルオロフェノール、3 - フルオロフェノール、4 - フルオロフェノール、2, 4 - ジフルオロフェノール、2, 6 - ジフルオロフェノール、3, 4 - ジフルオロフェノール、3, 5 - ジフルオロフェノール、2, 4, 6 - トリフルオロフェノール、3, 4, 5 - トリフルオロフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - ペンタフルオロフェニルフェノール、パーフルオロ - 1 - ナフトール、パーフルオロ - 2 - ナフトール、2 - クロロフェノール、3 - クロロフェノール、4 - クロロフェノール、2, 4 - ジクロロフェノール、2, 6 - ジクロロフェノール、3, 4 - ジクロロフェノール、3, 5 - ジクロロフェノール、2, 4, 6 - トリクロロフェノール、3, 4, 5 - トリクロロフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - トリクロロメチルフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - ペンタクロロフェニルフェノール、パークロロ - 1 - ナフ

40

50

トール、パークロロ - 2 - ナフトール、2 - ブロモフェノール、3 - ブロモフェノール、
 4 - ブロモフェノール、2, 4 - ジブロモフェノール、2, 6 - ジブロモフェノール、3
 , 4 - ジブロモフェノール、3, 5 - ジブロモフェノール、2, 4, 6 - トリブロモフェ
 ノール、3, 4, 5 - トリブロモフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラブロモフェノール
 、ペンタブロモフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラブロモ - 4 - トリブロモメチルフェ
 ノール、2, 3, 5, 6 - テトラブロモ - 4 - ペンタブロモフェニルフェノール、パーブ
 ロモ - 1 - ナフトール、パーブロモ - 2 - ナフトール、2 - ヨードフェノール、3 - ヨー
 ドフェノール、4 - ヨードフェノール、2, 4 - ジヨードフェノール、2, 6 - ジヨード
 フェノール、3, 4 - ジヨードフェノール、3, 5 - ジヨードフェノール、2, 4, 6 -
 トリヨードフェノール、3, 4, 5 - トリヨードフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラヨ
 ードフェノール、ペンタヨードフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラヨード - 4 - トリヨ
 ードメチルフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラヨード - 4 - ペンタヨードフェニルフェ
 ノール、パーヨード - 1 - ナフトール、パーヨード - 2 - ナフトール、2 - (トリフルオ
 ロメチル)フェノール、3 - (トリフルオロメチル)フェノール、4 - (トリフルオロメ
 チル)フェノール、2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3, 5 - ビス(トリ
 フルオロメチル)フェノール、2, 4, 6 - トリス(トリフルオロメチル)フェノール
 、ビスフェノールAF、等が挙げられ、これらは単独で、またはそれらの混合物として用
 いることができる。

10

【0044】

また、ノボラック樹脂やレゾール樹脂と重縮合するのに用いられるアルデヒド類として
 は、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒ
 ドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でま
 たはそれらの混合物として用いることができる。

20

フェノール類のメチロール化合物は上述のフェノール類をホルムアルデヒド等によりメチ
 ロール化したものであり、分子内に少なくとも1個以上のメチロール基を有するものであ
 る。

【0045】

また、本発明に用いられるフェノール樹脂(b)は、前述の特性を低下させない範囲で
 、ハロゲン原子を有するフェノール類に加えて他のフェノール類に由来する構造を含有し
 てもよい。他のフェノール類に由来する構造を含有する場合、フェノール樹脂(b)の全
 繰返し単位100モル%に対して、ハロゲン原子を有するフェノール類に由来する構造
 単位を繰返し単位として50~100モル%有することが好ましい。このような範囲と
 することで、後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁
 層としたときの長期信頼性を向上させることができる。

30

【0046】

他のフェノール類としては、具体的には、フェノール、p - クレゾール、m - クレゾー
 ル、o - クレゾール、2, 3 - ジメチルフェノール、2, 4 - ジメチルフェノール、2,
 5 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジメチルフェノール、3, 4 - ジメチルフェノール、
 3, 5 - ジメチルフェノール、2, 3, 4 - トリメチルフェノール、2, 3, 5 - トリメ
 チルフェノール、3, 4, 5 - トリメチルフェノール、2, 4, 5 - トリメチルフェノール
 、メチレンビスフェノール、メチレンビスp - クレゾール、レゾルシン、カテコール、
 2 - メチルレゾルシン、4 - メチルレゾルシン、o - クロロフェノール、m - クロロフェ
 ノール、p - クロロフェノール、2, 3 - ジクロロフェノール、m - メトキシフェノール
 、p - メトキシフェノール、p - ブトキシフェノール、o - エチルフェノール、m - エチ
 ルフェノール、p - エチルフェノール、2, 3 - ジエチルフェノール、2, 5 - ジエチル
 フェノール、p - イソプロピルフェノール、 - ナフトール、 - ナフトール、ビスフェ
 ノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールZ、ビスフェノールE、ビスフェノールC
 、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビス
 フェノールTMC、ビスフェノールS、2, 2' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'
 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4 - ジヒド

40

50

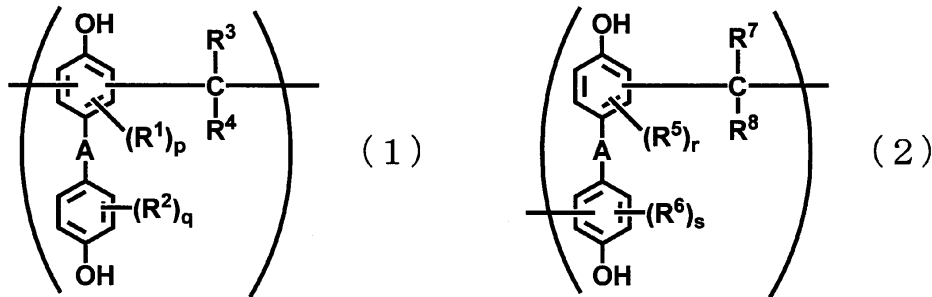
ロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられ、これらは単独で、またはそれらの混合物として用いることができる。

【0047】

フェノール樹脂(b)は、後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性をより向上させる観点から一般式(1)および/または一般式(2)で表される構造単位を有することが好ましい。一般式(1)および/または一般式(2)はビスフェノール類に由来するフェノール樹脂の構造単位を表す。

【0048】

【化6】



【0049】

一般式(1)および(2)中、Aはハロゲン原子を有する2価の置換基を表す。R¹、R²、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基、メチロール基、アルコキシメチル基を表す。R³、R⁴、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を表す。pは0~2、qは0~4、rおよびsは0~3の整数を表す。

Aとしては、例えば、-CF₂-、-CCl₂-、-CBr₂-、-CI₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CCl₃)₂-、-C(CBr₃)₂-、-C(CI₃)₂-などの2価の置換基が挙げられる。工業的な入手の容易さの点およびフッ素の撥水性により現像後の残膜率が向上する点から、フッ素原子を含むものが好ましく、-C(CF₃)₂-がより好ましい。

【0050】

一般式(1)および/または一般式(2)で表される構造単位を有するフェノール樹脂としては、例えばノボラック樹脂やレゾール樹脂があり、種々のビスフェノール類を単独で、あるいはそれらの混合物をホルマリンなどのアルデヒド類と重縮合することにより得られる。一般式(1)および/または一般式(2)で表される構造単位を有する樹脂は、ハロゲン原子を有するビスフェノール類を用いることで得られる。

ハロゲン原子を有するビスフェノール類の具体的な例として、ビスフェノールAF、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサクロロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサブromoプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサヨードプロパン、が挙げられ、これらは単独で、またはそれらの混合物として用いることができる。

【0051】

また、ノボラック樹脂やレゾール樹脂と重縮合するのに用いられるアルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたはそれらの混合物として用いることができる。

本発明に用いられるフェノール樹脂(b)は、一般式(1)および/または一般式(2)

10

20

30

40

50

で表される構造単位以外の構造を有してもよいが、ハロゲン原子を有するフェノール樹脂 (b) を構成する全繰り返し単位 100 モル% に対して、一般式 (1) および / または一般式 (2) で表される構造単位を繰り返し単位として 50 モル% 以上有することが好ましい。このような範囲とすることで、後述する本発明の硬化膜を有機 EL 表示装置の平坦化層および / または絶縁層としたときの長期信頼性をより向上させることができる。より好ましくは 80 モル% 以上であり、特に好ましくは 100 モル% である。

【0052】

フェノール樹脂 (b) はポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) が 500 以上のものを言う。Mw は、50000 以下が好ましく、10000 以下がより好ましい。ポリスチレン換算重量平均分子量を 500 以上とすることにより、アルカリ現像液への溶解性を所望の範囲に容易に調整することができる。一方、ポリスチレン換算重量平均分子量を 50000 以下とすることにより、感光性樹脂組成物の塗布性および現像性を向上させることができる。

10

【0053】

本発明において、フェノール樹脂 (b) の含有量は、長期信頼性向上の観点から、アルカリ可溶性樹脂 (a) 100 質量部に対して、10 質量部以上が好ましく、20 質量部以上がさらに好ましい。一方、折り曲げ耐性を向上させる観点から、100 質量部以下が好ましく、50 質量部以下がさらに好ましい。

【0054】

<感光性化合物 (c)>

20

本発明の感光性樹脂組成物は、感光性化合物 (c) を含有する。感光性化合物 (c) としては、光酸発生剤 (c1) や、光重合開始剤 (c2) などが挙げられる。光酸発生剤 (c1) は、照射により酸を発生する化合物であり、光重合開始剤 (c2) は、露光により結合開裂および / または反応し、ラジカルを発生する化合物である。

感光性化合物 (c) の含有量は、アルカリ可溶性樹脂 (a) と前記樹脂 (b) の合計 100 質量部に対して、25 ~ 100 質量部であることが好ましい。

【0055】

光酸発生剤 (c1) を含有することにより、照射部に酸が発生して照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。また、光酸発生剤 (c1) とエポキシ化合物または後述する熱架橋剤を含有することにより、照射部に発生した酸がエポキシ化合物や熱架橋剤の架橋反応を促進し、照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。一方、光重合開始剤および後述するラジカル重合性化合物を含有することにより、照射部においてラジカル重合が進行し、照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。

30

【0056】

光酸発生剤 (c1) としては、例えば、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。光酸発生剤を 2 種以上含有することが好ましく、高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。後述する本発明の硬化膜を有機 EL 表示装置の平坦化層および / または絶縁層としたときの長期信頼性の観点から、(c1) 光酸発生剤としては特にキノンジアジド化合物が好ましい。

40

【0057】

キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および / またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の官能基全体の 50 モル% 以上がキノンジアジドのスルホン酸で置換されていることが好ましい。

【0058】

キノンジアジド構造としては、5 - ナフトキノンジアジドスルホニル基、4 - ナフトキ

50

ノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよいし、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよい。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。

【0059】

露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましいが、高感度化の観点から4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含むことが好ましい。一方、後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性の観点からは、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物が好ましい。ただし、本発明において、前述のハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)を含有することにより、長期信頼性を向上することができるため、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を好適に用いることができる。

10

【0060】

上記キノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、キノンジアジドスルホン酸化合物とから、任意のエステル化反応によって合成することができる。これらのキノンジアジド化合物を使用することにより、解像度、感度、残膜率がより向上する。光酸発生剤(c1)のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩は、露光によって発生した酸成分を適度に安定化させるため好ましい。中でもスルホニウム塩が好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて含有することもできる。

20

【0061】

本発明において、光酸発生剤(c1)の含有量は、高感度化の観点から、アルカリ可溶性樹脂(a)とフェノール樹脂(b)の合計100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは10質量部以上であり、25質量部以上がさらに好ましい。硬化膜の耐薬品性をより向上させる観点から、100質量部以下が好ましい。後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性を向上させる観点からは、光酸発生剤(c1)の含有量は少ない方が好ましいが、本発明において、前述のハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)を含有することにより、長期信頼性を向上することができるため、高感度化のため光酸発生剤(c1)の含有量を増加することができる。

30

【0062】

光重合開始剤(c2)としては、例えば、ベンジルケタール系光重合開始剤、 α -ヒドロキシケトン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、芳香族ケトエステル系光重合開始剤、安息香酸エステル系光重合開始剤などが挙げられる。光重合開始剤(c2)を2種以上含有してもよい。感度をより向上させる観点から、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤がさらに好ましい。

40

【0063】

α -アミノケトン系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-オクチル-9H-カルバゾールなどが挙げられる。

【0064】

50

アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤としては、例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - (2, 4, 4 - トリメチルペンチル)ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0065】

オキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、1 - フェニルプロパン - 1, 2 - ジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル)オキシム、1 - フェニルブタン - 1, 2 - ジオン - 2 - (O - メトキシカルボニル)オキシム、1, 3 - ジフェニルプロパン - 1, 2, 3 - トリオン - 2 - (O - エトキシカルボニル)オキシム、1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル]オクタン - 1, 2 - ジオン - 2 - (O - ベンゾイル)オキシム、1 - [4 - [4 - (カルボキシフェニル)チオ]フェニル]プロパン - 1, 2 - ジオン - 2 - (O - アセチル)オキシム、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル]エタノン - 1 - (O - アセチル)オキシム、1 - [9 - エチル - 6 - [2 - メチル - 4 - [1 - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 4 - イル)メチルオキシ]ベンゾイル] - 9H - カルバゾール - 3 - イル]エタノン - 1 - (O - アセチル)オキシム又は1 - (9 - エチル - 6 - ニトロ - 9H - カルバゾール - 3 - イル) - 1 - [2 - メチル - 4 - (1 - メトキシプロパン - 2 - イルオキシ)フェニル]メタノン - 1 - (O - アセチル)オキシムなどが挙げられる。

【0066】

本発明において、光重合開始剤(c2)の含有量は、高感度化の観点から、アルカリ可溶性樹脂(a)、フェノール樹脂(b)および後述のラジカル重合性化合物の合計100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは1質量部以上であり、10質量部以上がさらに好ましい。一方、解像度をより向上させ、テーパ角度を低減する観点から、50質量部以下が好ましい。後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性を向上させる観点からは、光酸発生剤(c2)の含有量は少ない方が好ましいが、本発明において、前述のハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b)を含有することにより、長期信頼性を向上することができるため、高感度化のため光酸発生剤(c2)の含有量を増加することができる。

【0067】

<ラジカル重合性化合物>

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、ラジカル重合性化合物を含有してもよい。ラジカル重合性化合物とは、分子中に複数のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物をいう。露光時、前述の光重合開始剤(c2)から発生するラジカルによって、ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行し、光照射部が不溶化することにより、ネガ型のパターンを得ることができる。さらにラジカル重合性化合物を含有することにより、光照射部の光硬化が促進されて、感度をより向上させることができる。加えて、熱硬化後の架橋密度が向上することから、硬化膜の硬度を向上させることができる。

【0068】

ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合の進行しやすい、(メタ)アクリル基を有する化合物が好ましい。露光時の感度向上及び硬化膜の硬度向上の観点から、(メタ)アクリル基を分子内に二つ以上有する化合物がより好ましい。ラジカル重合性化合物の二重結合当量としては、露光時の感度向上及び硬化膜の硬度向上の観点から、80 ~ 400 g/molが好ましい。

【0069】

ラジカル重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリ

レート、2, 2 - ビス [4 - (3 - (メタ) アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] プロパン、1, 3, 5 - トリス ((メタ) アクリロキシエチル) イソシアヌル酸、1, 3 - ビス ((メタ) アクリロキシエチル) イソシアヌル酸、9, 9 - ビス [4 - (2 - (メタ) アクリロキシエトキシ) フェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (3 - (メタ) アクリロキシプロポキシ) フェニル] フルオレン、9, 9 - ビス (4 - (メタ) アクリロキシフェニル) フルオレンまたはそれらの酸変性体、エチレンオキシド変性体、プロピレンオキシド変性体などが挙げられる。

【0070】

本発明の樹脂組成物において、ラジカル重合性化合物の含有量は、感度をより向上させ、テーパー角度を低減する観点から、アルカリ可溶性樹脂 (a) およびラジカル重合性化合物の合計を100質量部に対して、15質量部以上が好ましく、30質量部以上がより好ましい。一方、硬化膜の耐熱性をより向上させ、テーパー角度を低減する観点から、65質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましい。

10

【0071】

< 熱架橋剤 (d) >

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、熱架橋剤 (d) を含有してもよい。熱架橋剤 (d) とは、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、オキセタニル基などの熱反応性の官能基を分子内に少なくとも2つ有する化合物を指す。熱架橋剤 (d) を含有することによりアルカリ可溶性樹脂 (a) またはその他添加成分を架橋し、熱硬化後の膜の耐熱性、耐薬品性および折り曲げ耐性を向上させることができる。

20

【0072】

アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、DML - PC、DML - PEP、DML - OC、DML - OEP、DML - 34X、DML - PTBP、DML - PCHP、DML - OCHP、DML - PFP、DML - PSBP、DML - POP、DML - MBOC、DML - MBPC、DML - M Tri s PC、DML - Bi s OC - Z、DML - Bi s OCHP - Z、DML - BPC、DML - Bi s OC - P、DMOM - PC、DMOM - PTBP、DMOM - MBPC、Tri ML - P、Tri ML - 35XL、TML - HQ、TML - BP、TML - pp - BPF、TML - BPE、TML - BPA、TML - BPAF、TML - BPAP、TMOM - BP、TMOM - BPE、TMOM - BPA、TMOM - BPAF、TMOM - BPA P、HML - TPPHBA、HML - TPHAP、HMOM - TPPHBA、HMOM - TPHAP (以上、商品名、本州化学工業 (株) 製)、" NIKALAC " (登録商標) MX - 290、" NIKALAC " MX - 280、" NIKALAC " MX - 270、" NIKALAC " MX - 279、" NIKALAC " MW - 100LM、" NIKALAC " MX - 750LM (以上、商品名、(株) 三和ケミカル製) が挙げられる。

30

【0073】

エポキシ基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、" エポライト " (登録商標) 40E、" エポライト " 100E、" エポライト " 200E、" エポライト " 400E、" エポライト " 70P、" エポライト " 200P、" エポライト " 400P、" エポライト " 1500NP、" エポライト " 80MF、" エポライト " 4000、" エポライト " 3002 (以上、40共栄社化学 (株) 製)、" デナコール " (登録商標) EX - 212L、" デナコール " EX - 214L、" デナコール " EX - 216L、" デナコール " EX - 850L (以上、ナガセケムテックス (株) 製)、GAN、GOT (以上、日本化薬 (株) 製)、" エピコート " (登録商標) 828、" エピコート " 1002、" エピコート " 1750、" エピコート " 1007、YX8100 - BH30、E1256、E4250、E4275 (以上、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、" エピクロン " (登録商標) EXA - 9583、HP4032 (以上、DIC (株) 製)、VG3101 (三井化学 (株) 製)、" テピック " (登録商標) S、" テピック " G、" テピック " P (以上、日産化学工業 (株) 製)、" デナコール " EX - 321L (ナガセケムテックス (株) 製)、NC6000 (日本化薬 (株) 製)、" エポトート " (登録商標) YH - 434L (東都化成 (株) 製)、EPPN502H、NC3000

50

(日本化薬(株)製)、“エピクロン”(登録商標)N695、HP7200(以上、DIC(株)製)などが挙げられる。

【0074】

オキセタニル基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、例えば、エタナコールEHO、エタナコールOXB P、エタナコールOXT P、エタナコールOXMA(以上、宇部興産(株)製)、オキセタン化フェノールノボラックなどが挙げられる。

【0075】

熱架橋剤(d)は2種類以上を組み合わせて含有してもよい。

熱架橋剤(d)の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下が好ましい。熱架橋剤(d)の含有量が1質量部以上であれば、硬化膜の耐薬品性および折り曲げ耐性をより高めることができる。また、熱架橋剤(d)の含有量が30質量部以下であれば、硬化膜からのアウトガス量をより低減し、有機EL表示装置の長期信頼性をより高めることができ、樹脂組成物の保存安定性にも優れる。

10

【0076】

<溶剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、溶剤を含有してもよい。溶剤を含有することにより、ワニスの状態にすることができ、塗布性を向上させることができる。

【0077】

溶剤としては、
 - ブチロラクトンなどの極性の非プロトン性溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ギ酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、3-プトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルプロパンアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド等のアミド類、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

溶剤の含有量は、特に限定されないが、溶剤を除く感光性樹脂組成物全量 1 0 0 質量部に対して、1 0 0 ~ 3 0 0 0 質量部が好ましく、1 5 0 ~ 2 0 0 0 質量部がさらに好ましい。また、溶剤全量に対する沸点 1 8 0 以上の溶剤が占める割合は、2 0 質量部以下が好ましく、1 0 質量部以下がさらに好ましい。沸点 1 8 0 以上の溶剤の割合を 2 0 質量部以下にすることにより、熱硬化後のアウトガス量をより低減することができ、有機 E L 装置の長期信頼性をより高めることができる。

【 0 0 7 9 】

< 密着改良剤 >

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、密着改良剤を含有してもよい。密着改良剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。これらを 2 種以上含有してもよい。これらの密着改良剤を含有することにより、樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウエハ、ITO、SiO₂、窒化ケイ素などの下地基材との現像密着性を高めることができる。また、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UV オゾン処理に対する耐性を高めることができる。密着改良剤の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 1 0 質量部が好ましい。

10

20

【 0 0 8 0 】

< 界面活性剤 >

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、必要に応じて界面活性剤を含有してもよく、基板との濡れ性を向上させることができる。界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング(株)のSHシリーズ、SDシリーズ、STシリーズ、ビックケミー・ジャパン(株)のBYKシリーズ、信越化学工業(株)のKPシリーズ、日油(株)のディスフォームシリーズ、DIC(株)の“メガファック(登録商標)”シリーズ、住友スリーエム(株)のフロラードシリーズ、旭硝子(株)の“サーフロン(登録商標)”シリーズ、“アサヒガード(登録商標)”シリーズ、オムノヴァ・ソリューション社のポリフォックスシリーズなどのフッ素系界面活性剤、共栄社化学(株)のポリフローシリーズ、楠本化成(株)の“ディスパロン(登録商標)”シリーズなどのアクリル系および/またはメタクリル系の界面活性剤などが挙げられる。

30

【 0 0 8 1 】

界面活性剤の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 質量部である。

【 0 0 8 2 】

< 分子量 1 0 0 以上 5 0 0 未満のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物 >

本発明の感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を補う目的で、分子量 1 0 0 以上 5 0 0 未満のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物を含有してもよい。フェノール性水酸基を有するフェノール化合物としては、例えば、Bis - Z、BisOC - Z、BisOPP - Z、BisP - CP、Bis26X - Z、BisOTBP - Z、BisOCHP - Z、BisOCR - CP、BisP - MZ、BisP - EZ、Bis26X - CP、BisP - PZ、BisP - IPZ、BisCRIPZ、BisOCP - IPZ、BisOIPP - CP、Bis26X - IPZ、BisOTBP - CP、TekP - 4HBPA(テトラキスP - DO - BPA)、TrisPHAP、TrisP - PA、TrisP - PHBA、TrisP - SA、TrisOCR - PA、BisOFP - Z、BisRS - 2P、BisPG - 26X、BisRS - 3P、BisOC - OCHP、BisPC - OCHP、Bis25X - OCHP、Bis26X - OCHP、BisOCHP - OC、Bis

40

50

236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、(商品名、本州化学工業(株))、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(以上、商品名、旭有機材工業(株))、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,4-ジヒドロキシキノリン、2,6-ジヒドロキシキノリン、2,3-ジヒドロキシキノキサリン、アントラセン-1,2,10-トリオール、アントラセン-1,8,9-トリオール、8-キノリノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールZ、ビスフェノールE、ビスフェノールC、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、2,6-ジフルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、3,4,5-トリフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、パーフルオロ-1-ナフトール、パーフルオロ-2-ナフトール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、3,5-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール、3,4,5-トリクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェノール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェノール、パークロロ-1-ナフトール、パークロロ-2-ナフトール、2-ブロモフェノール、3-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール、2,4-ジブロモフェノール、2,6-ジブロモフェノール、3,4-ジブロモフェノール、3,5-ジブロモフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール、3,4,5-トリブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモ-4-トリブロモメチルフェノール、2,3,5,6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェノール、パーブロモ-1-ナフトール、パーブロモ-2-ナフトール、2-ヨードフェノール、3-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール、2,4-ジヨードフェノール、2,6-ジヨードフェノール、3,4-ジヨードフェノール、3,5-ジヨードフェノール、2,4,6-トリヨードフェノール、3,4,5-トリヨードフェノール、2,3,5,6-テトラヨードフェノール、ペンタヨードフェノール、2,3,5,6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェノール、2,3,5,6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェノール、パーヨード-1-ナフトール、パーヨード-2-ナフトール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2,6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール、2-ヒドロキシアセトフェノン、3-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン、サリチル酸、サリチル酸メチル、ビスフェノールAF、ビスフェノールS、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。これらのフェノール性水酸基を有する化合物を含有することで、得られる感光性樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減

10

20

30

40

50

りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。そのため、感度が向上しやすくなる。

【0083】

後述する本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性を向上させる観点から、分子量100以上500未満のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物はさらに電子求引性基を有することが好ましい。

【0084】

本発明において、“電子求引性基”とは、化学便覧基礎編改訂5版I I - 379 ~ I I - 380 (日本化学会編、丸善株式会社発行)において定義される置換基定数 ρ^0 値が正である基である。具体的には、ハロゲン原子、シアノ基、オキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、ニトリル基、ニトロ基、スルホニル基、スルフィニル基、ハロ(シクロ)アルキル基またはハロアリール基、およびこれらの組み合わせをあげることができる。なお、ハロ(シクロ)アルキル基とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基およびシクロアルキル基、ハロアリール基とは少なくとも一部がハロゲン化したアリール基を表す。

【0085】

電子求引性基とフェノール性水酸基を有する分子量100以上500未満のフェノール化合物(e)の具体的な例として、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、2,6-ジフルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、3,4,5-トリフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、パーフルオロ-1-ナフトール、パーフルオロ-2-ナフトール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、3,5-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール、3,4,5-トリクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェノール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェノール、パークロロ-1-ナフトール、パークロロ-2-ナフトール、2-ブロモフェノール、3-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール、2,4-ジブロモフェノール、2,6-ジブロモフェノール、3,4-ジブロモフェノール、3,5-ジブロモフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール、3,4,5-トリブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモ-4-トリブロモメチルフェノール、2,3,5,6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェノール、パーブロモ-1-ナフトール、パーブロモ-2-ナフトール、2-ヨードフェノール、3-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール、2,4-ジヨードフェノール、2,6-ジヨードフェノール、3,4-ジヨードフェノール、3,5-ジヨードフェノール、2,4,6-トリヨードフェノール、3,4,5-トリヨードフェノール、2,3,5,6-テトラヨードフェノール、ペンタヨードフェノール、2,3,5,6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェノール、2,3,5,6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェノール、パーヨード-1-ナフトール、パーヨード-2-ナフトール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2,6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール、2-ヒドロキシアセトフェノン、3-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン、サリチル酸、サリチル酸メチル、ビスフェノールAF、ビスフェノールS、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,4-ジヒドロキシ

10

20

30

40

50

ベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、これらは単独で、またはそれらの混合物として用いることができる。

【0086】

フェノール性水酸基を有するフェノール化合物の耐熱性の観点から、電子求引性基とフェノール性水酸基を有する分子量100以上500未満のフェノール化合物(e)はビスフェノール類が好ましい。ビスフェノール類としては、ビスフェノールAF、ビスフェノールS、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

10

【0087】

このような分子量100以上500未満のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物の含有量は、(a)アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して1質量部以上20質量部以下が好ましい。上述の範囲とすることで、高い耐熱性を維持した上で感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を高めることができる。

【0088】

<無機粒子>

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、無機粒子を含有してもよい。無機粒子の好ましい具体例としては、例えば、酸化珪素、酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、タルクなどが挙げられる。無機粒子の一次粒子径は100nm以下が好ましく、60nm以下がより好ましい。

20

【0089】

無機粒子の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量部に対して、好ましくは5~90質量部である。

【0090】

<熱酸発生剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、有機EL表示装置の長期信頼性を損なわない範囲で熱酸発生剤を含有してもよい。熱酸発生剤は、加熱により酸を発生し、熱架橋剤の架橋反応を促進する他、(a)成分の樹脂に未閉環のイミド環構造、オキサゾール環構造を有している場合はこれらの環化を促進し、硬化膜の機械特性をより向上させることができる。

30

【0091】

本発明に用いられる熱酸発生剤の熱分解開始温度は、50~270が好ましく、250以下がより好ましい。また、本発明の樹脂組成物を基板に塗布した後の乾燥(プリベーク:約70~140)時には酸を発生せず、その後の露光、現像でパターンニングした後の最終加熱(キュア:約100~400)時に酸を発生するものを選択すると、現像時の感度低下を抑制できるため好ましい。

40

【0092】

本発明に用いられる熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸やトリフルオロメチルスルホン酸などのハロアルキルスルホン酸などが好ましい。これらはオニウム塩などの塩として、またはイミドスルホナートなどの共有結合化合物として用いられる。これらを2種以上含有してもよい。

【0093】

熱酸発生剤の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。熱酸発生剤を0.01質量部以

50

上含有することにより、架橋反応および樹脂の未閉環構造の環化が促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、有機EL表示装置の長期信頼性の観点から、5質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましい。

【0094】

<感光性樹脂組成物の製造方法>

次に、本発明の感光性樹脂組成物の製造方法について説明する。例えば、アルカリ可溶性樹脂(a)、フェノール樹脂(b)および感光性化合物(c)と、必要により、ラジカル重合性化合物、熱架橋剤、溶剤、密着改良剤、界面活性剤、分子量100以上500未満のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物、無機粒子、熱酸発生剤などを溶解させることにより、感光性樹脂組成物を得ることができる。

10

【0095】

溶解方法としては、攪拌や加熱が挙げられる。加熱する場合、加熱温度は感光性樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、室温~80である。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法が挙げられる。また、界面活性剤や一部の密着改良剤など、攪拌溶解時に気泡を発生しやすい成分については、他の成分を溶解してから最後に添加することにより、気泡の発生による他成分の溶解不良を防ぐことができる。

【0096】

得られた感光性樹脂組成物は、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。フィルター孔径は、例えば0.5μm、0.2μm、0.1μm、0.07μm、0.05μm、0.02μmなどがあるが、これらに限定されない。濾過フィルターの材質には、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ナイロン(NY)、ポリテトラフルオロエチエレン(PTFE)などがあり、ポリエチレンやナイロンが好ましい。

20

【0097】

<感光性樹脂シート>

本発明の感光性樹脂シートは、前記感光性樹脂組成物を用いて形成される。

本発明のシートは、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどの剥離性基材上に前述の感光性樹脂組成物を塗布して感光性樹脂組成物の塗布膜を得て、乾燥することにより得ることができる。さらに保護フィルムを積層してもよい。

30

【0098】

塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などが挙げられる。これらの中でも、少量の塗布液で塗布を行うことができる、コスト低減に有利であることから、スリットコート法が好ましい。スリットコート法に必要とされる塗布液の量は、例えば、スピンコート法と比較すると、1/5~1/10程度である。塗布に用いるスリットノズルとしては、例えば、大日本スクリーン製造(株)製「リニアコーター」、東京応化工業(株)製「スピンレス」、東レエンジニアリング(株)製「TSコーター」、中外炉工業(株)製「テーブルコーター」、東京エレクトロン(株)製「CSシリーズ」「CLシリーズ」、サーマトロニクス貿易(株)製「インライン型スリットコーター」、平田機工(株)製「ヘッドコーターHCシリーズ」など、複数のメーカーから上市されているものを選択することができる。塗布速度は、10mm/秒~400mm/秒の範囲が一般的である。塗布膜の膜厚は、樹脂組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が0.1~10μm、好ましくは0.3~5μmになるように塗布される。

40

【0099】

塗布に先立ち、感光性樹脂組成物を塗布する基材を、予め前述した密着改良剤で前処理してもよい。前処理方法としては、例えば、密着改良剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5~20質量%溶解させた溶液を用いて、基材表面を処理する方法が挙げ

50

られる。基材表面の処理方法としては、スピコート法、スリットダイコート法、バーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、蒸気処理法などの方法が挙げられる。

【0100】

塗布後は必要に応じて減圧乾燥処理を施し、塗布膜を加熱乾燥することが一般的である。この工程をプリベークとも言う。乾燥はホットプレート、オーブン、赤外線などを使用する。ホットプレートを用いる場合、プレート上に直接、もしくは、プレート上に設置したプロキシピン等の治具上に塗布膜を保持して加熱する。プロキシピンの材質としては、アルミニウムやステンレス等の金属材料、ポリイミド樹脂や“テフロン”（登録商標）等の合成樹脂が挙げられる。耐熱性があればいずれの材質のプロキシピンを用いてもかまわない。プロキシピンの高さは、基材のサイズ、塗布膜の種類、加熱の目的等により様々であるが、0.1～10mm程度が好ましい。加熱温度および加熱時間は塗布膜の種類や目的により様々であるが、加熱温度は50～180、加熱時間は1分間～数時間が好ましい。

10

【0101】

感光性樹脂シートは、パターンを形成することができる。例えば、感光性樹脂シートに、所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射することにより露光し、現像することにより、所望のパターンを形成することができる。

露光に用いられる化学線としては、紫外線、可視光線、電子線、X線などが挙げられる。本発明においては、水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。ポジ型の感光性を有する場合、露光部が現像液に溶解する。ネガ型の感光性を有する場合、露光部が硬化し、現像液に不溶化する。

20

【0102】

露光後、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は非露光部を、現像液により除去することによって所望のパターンを形成する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。これらのアルカリ水溶液に、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを1種以上添加してもよい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が挙げられる。

30

【0103】

次に、現像によって形成したパターンを、蒸留水によりリンス処理することが好ましい。エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを蒸留水に加えてリンス処理してもよい。

40

【0104】

<硬化膜>

本発明の硬化膜は、前記感光性樹脂シートまたは感光性樹脂組成物を硬化することにより得ることができる。前述の感光性樹脂組成物や感光性樹脂シートを加熱硬化することにより、耐熱性の低い成分を除去できるため、耐熱性および耐薬品性をより向上させることができる。特に、本発明の感光性樹脂組成物または感光性樹脂シートが、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、それらの共重合体またはそれらとポリイミドとの共重合体を含む場合は、加熱硬化によりイミド環、オキサゾール環を形成するため、耐熱性および耐薬品性をより向上させることができる。

50

【0105】

加熱硬化温度は、硬化膜から発生するアウトガス量をより低減させる観点から、180以上が好ましく、200以上がより好ましく、230以上がさらに好ましく、250以上が特に好ましい。一方、硬化膜の膜韌性を向上させる観点から、500以下が好ましく、450以下がより好ましい。この温度範囲において、段階的に昇温してもよいし、連続的に昇温してもよい。加熱硬化時間は、アウトガス量をより低減させる観点から、30分間以上が好ましい。また、硬化膜の膜韌性を向上させる観点から3時間以下が好ましい。例えば、150、250で各30分間ずつ熱処理する方法や、室温から300まで2時間かけて直線的に昇温しながら熱処理する方法などが挙げられる。

【0106】

本発明の感光性樹脂組成物、感光性樹脂シートおよび硬化膜は、半導体素子の表面保護層や層間絶縁層、有機エレクトロルミネッセンス(Electroluminescence:以下ELと記す)素子の絶縁層、有機EL素子を用いた表示装置の駆動用薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor:以下TFTと記す)基板の平坦化層、回路基板の配線保護絶縁層、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化層に好適に用いられる。例えば、耐熱性の低いMRAM、次世代メモリとして有望なポリマーメモリ(Polymer Ferroelectric RAM: PFRAM)や相変化メモリ(Phase Change RAM: PCRAM、Ovonics Unified Memory: OUMなどの表面保護層や層間絶縁層として好適である。また、基板上に形成された第一電極と、前記第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置、例えば、LCD、ECD、ELD、有機電界発光素子を用いた表示装置(有機電界発光装置)などの絶縁層にも用いることができる。以下、有機EL表示装置および半導体装置、半導体電子部品を例に説明する。

【0107】

<有機EL表示装置>

本発明の硬化膜は、基板上に、駆動回路、平坦化層、第1電極、絶縁層、発光層および第2電極を有する有機EL表示装置における平坦化層および/または絶縁層に好適に用いることができる。有機発光材料は一般にガス成分や水分に弱く、これらに曝されることで発光輝度低下や画素シュリンクを引き起こす。ここで画素シュリンクとは、画素の端部から発光輝度が低下する、もしくは不点灯となる現象を指す。本発明の硬化膜を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層として含むことで長期信頼性を向上させることができる。特に絶縁層は有機発光材料と隣り合うため、平坦化層よりも長期信頼性に対する影響が大きく、長期信頼性の高い有機EL表示装置を得るためには本発明の硬化膜を少なくとも絶縁層に含むことが好ましい。

【0108】

アクティブマトリックス型の表示装置を例に挙げると、ガラスや各種プラスチックなどの基板上に、TFTと、TFTの側方部に位置しTFTと接続された配線とを有し、その上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に表示素子が設けられている。表示素子と配線とは、平坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。特に、近年有機EL表示装置のフレキシブル化が主流になっており、前述の駆動回路を有する基板が樹脂フィルムを含む有機EL表示装置であることが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物または感光性シートを硬化した硬化膜をそのようなフレキシブルディスプレイの絶縁層、平坦化層として用いると、折り曲げ耐性に優れるため特に好ましく用いられる。本発明の感光性樹脂組成物または感光性シートを硬化した硬化膜との密着性を向上させる観点から、樹脂フィルムとしてはポリイミドが特に好ましい。

【0109】

本発明の硬化膜を前記平坦化層として用いる場合の膜厚は、1.0~5.0 μm が好ましく、より好ましくは2.0 μm 以上である。平坦化層を前述の範囲内とすることで、高精細化により密集したTFTや配線の平坦度を向上させることができる。平坦化層が厚膜化すると、アウトガスが増加し、有機EL表示装置の長期信頼性が低下する原因となるが

10

20

30

40

50

、本発明の硬化膜は厚膜化した場合でも長期信頼性を向上させることができる。また高精度化のため、TFTや配線を膜厚方向にも配置できることから、前記平坦化層は多層であることが好ましい。多層数は例えば2～5層である。

【0110】

本発明の有機EL表示装置は、好ましくは硬化膜を具備する部分の少なくとも一部が屈曲可能な部分および/または屈曲された状態で固定化された部分を有する。本発明の感光性樹脂組成物または感光性樹脂シートを硬化した硬化膜を用いることで、折り曲げ耐性に優れた有機EL表示装置を得ることができる。上述の屈曲可能な部分および/または屈曲された状態で固定化された部分の曲率半径は、0.1mm以上が好ましく、5mm以下が好ましい。曲率半径が0.1mm以上であれば、屈曲部における折り曲げ性耐性を確保でき、5mm以下であれば、狭額縁化などのデザイン性を確保できる。本発明の有機EL表示装置は、任意の適切な部分で屈曲可能である。例えば、有機EL表示装置は、折り畳み式の表示装置のように中央部で屈曲可能であってもよく、デザイン性と表示画面を最大限に確保するという観点から端部で屈曲可能であってもよい。さらに、有機EL表示装置は、その長手方向に沿って屈曲可能であってもよく、その短手方向に沿って屈曲可能であってもよい。用途に応じて有機EL表示装置の特定部分が屈曲可能（例えば、四隅の一部または全部が斜め方向に屈曲可能）であればよい。

10

【0111】

図1にTFT基板の一例の断面図を示す。基板6上に、ボトムゲート型またはトップゲート型のTFT（薄膜トランジスタ）1が行列状に設けられており、このTFT1を覆う状態でTFT絶縁層3が形成されている。また、このTFT絶縁層3上にTFT1に接続された配線2が設けられている。さらにTFT絶縁層3上には、配線2を埋め込む状態で平坦化層4が設けられている。平坦化層4には、配線2に達するコンタクトホール7が設けられている。そして、このコンタクトホール7を介して、配線2に接続された状態で、平坦化層4上にITO（透明電極）5が形成されている。ここで、ITO5は、表示素子（例えば有機EL素子）の電極となる。そしてITO5の周縁を覆うように絶縁層8が形成される。有機EL素子は、基板6と反対側から発光光を放出するトップエミッション型でもよいし、基板6側から光を取り出すボトムエミッション型でもよい。このようにして、各有機EL素子にこれを駆動するためのTFT1を接続したアクティブマトリックス型の有機EL表示装置が得られる。

20

30

【0112】

かかるTFT絶縁層3、平坦化層4および/または絶縁層8は、前述の通り本発明の感光性樹脂組成物または感光性樹脂シートからなる感光性樹脂膜を形成する工程、前記感光性樹脂膜を露光する工程、露光した感光性樹脂膜を現像する工程および現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程により形成することができる。これらの工程を有する製造方法より、有機EL表示装置を得ることができる。

【0113】

<半導体電子部品、半導体装置>

本発明の硬化膜は、基板上に、電極、金属配線、層間絶縁層および/または表面保護層を有する半導体電子部品および半導体装置における層間絶縁層および/または表面保護層に好適に用いることができる。層間絶縁層および/または表面保護層のうち少なくとも一部に本発明の硬化膜を含むことができる。本発明の硬化膜は機械特性に優れるため、実装時も封止樹脂からの応力を緩和することで、low-k層のダメージを抑制し、高信頼性の半導体装置を提供できる。

40

【0114】

図2に、バンプを有する半導体装置のパッド部分の一例の拡大断面図を示す。シリコンウエハ9に、入出力用のAlパッド10およびビアホールを有するパッシベーション層11が形成されている。さらに、パッシベーション層11上に絶縁層12が形成され、さらに、Cr、Ti等からなる金属層13がAlパッド10と接続されるように形成され、電解めっき等でAl、Cu等からなる金属配線14が形成されている。ハンダバンプ18の

50

周辺に位置する金属層 13 をエッチングすることにより、各パッド間を絶縁する。絶縁されたパッドにはバリアメタル 16 とハンダバンプ 18 が形成されている。絶縁膜 15 を加工する際に、スクライブライン 17 が形成される。

【0115】

次に、半導体装置の製造方法について図面を用いて説明する。図 3 に、バンプを有する半導体装置の製造方法の一例を示す。3 a の工程において、A1 パッド 10 およびパッシベーション層 11 が形成されたシリコンウエハ 9 上に本発明の樹脂組成物を塗布し、フォトリソ工程を経て、パターン形成された絶縁層 12 を形成する。ついで、3 b の工程において、スパッタリング法により金属層 13 を形成する。3 c の工程において、金属層 13 の上にメッキ法により金属配線 14 を成膜する。次に、3 d' の工程において、本発明の樹脂組成物を塗布し、3 d の工程において、フォトリソ工程を経て絶縁層 15 のパターンを形成する。この際に、絶縁層 15 を構成する樹脂組成物は、スクライブライン 17 において、厚膜加工される。絶縁層 15 の上にさらに配線（いわゆる再配線）を形成することができる。2 層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行うことにより、2 層以上の再配線が、本発明の硬化膜からなる層間絶縁層により分離された多層配線構造を形成することができる。多層配線構造の層数には上限はないが、10 層以下のものが多く用いられる。次いで、3 e の工程において、バリアメタル 16 を形成し、3 f の工程において、ハンダバンプ 18 を形成する。そして、最後のスクライブライン 17 に沿ってダイシングしてチップ毎に切り分け、バンプを有する半導体装置を得ることができる。

【実施例】

【0116】

以下実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の各評価は以下の方法により行った。

【0117】

(1) 感度

各実施例および比較例により得られたワニスを、塗布現像装置 A C T - 8（東京エレクトロン（株）製）を用いて、8 インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、120 で3分間ベークをして膜厚 3.0 μm のプリベーク膜を作製した。なお、膜厚は、大日本スクリーン製造（株）製ラムダエース S T M - 602 を用いて、屈折率 1.63 の条件で測定した。その後、露光機 i 線ステッパー N S R - 2005 i 9 C（ニコン社製）を用いて、10 μm のコンタクトホールのパターンを有するマスクを介して、露光量 50 ~ 300 mJ/cm^2 の範囲で 5 mJ/cm^2 毎に露光した。露光後、前記 A C T - 8 の現像装置を用いて、2.38 重量%のテトラメチルアンモニウム水溶液（以下 T M A H、多摩化学工業（株）製）を現像液として、膜減り量が 0.5 μm になるまで現像した後、蒸留水でリンスを行い、振り切り乾燥し、パターンを得た。

【0118】

得られたパターンを F D P 顕微鏡 M X 61（オリンパス（株）製）を用いて倍率 20 倍で観察し、コンタクトホールの開口径を測定した。コンタクトホールの開口径が 10 μm に達した最低露光量を求め、これを感度とした。

【0119】

(2) 折り曲げ耐性評価

図 5 に示すように、各実施例および比較例により得られたワニスを膜厚 20 μm のポリイミドフィルム基板 25 上に、スピンコート法により任意の回転数で塗布し感光性樹脂膜を得て、乾燥工程として 120 のホットプレート上で2分間プリベークし、感光性樹脂膜を得た。次に自動現像装置（滝沢産業（株）製 A D - 2000）を用いて 2.38 質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 90 秒間シャワー現像し、次いで純水で 30 秒間リンスした。現像した感光性樹脂膜付き基板をイナートオープン C L H - 21 C D - S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度 20 ppm 以下で 5 / 分の昇温条件で 250 まで昇温しながら加熱し、さらに 250 で1時間焼成を行い、膜厚 2.0 μm の硬化膜 26 を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

次いで硬化膜を具備するポリイミドフィルム基板 2 5 を、縦 5 0 m m × 横 1 0 m m の大きさに 1 0 枚切り出した。次に硬化膜 2 6 の面を外側にして、ポリイミドフィルム基板 2 5 を縦 2 5 m m の線上で 1 8 0 ° に折り曲げた状態で、3 0 秒間保持した。3 0 秒後、折り曲げたポリイミドフィルム基板を開き、F P D 検査顕微鏡 (M X - 6 1 L ; オリンパス (株) 製) を用いて、硬化膜表面の縦 2 5 m m の線上の折り曲げ部を観察し、硬化膜表面の外観変化を評価した。折り曲げ試験は曲率半径 0 . 1 ~ 1 . 0 m m の範囲で実施し、ポリイミドフィルム基板からの硬化膜の剥離や硬化膜表面にクラックなどの外観変化が生じない最小の曲率半径を記録した。

【 0 1 2 1 】

(3) 有機 E L 表示装置の長期信頼性評価

図 4 に有機 E L 表示装置の作製手順の概略図を示す。まず、3 8 m m × 4 6 m m の無アルカリガラス基板 1 9 に、I T O 透明導電膜 1 0 n m をスパッタ法により基板全面に形成し、第一電極 (透明電極) 2 0 としてエッチングした。また同時に、第二電極を取り出すための補助電極 2 1 も形成した。得られた基板をセミコクリーン 5 6 (商品名、フルウチ化学 (株) 製) で 1 0 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。次にこの基板全面に、表 1 に示す感光性樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、1 2 0 のホットプレート上で 2 分間プリベークした。この膜にフォトマスクを介して U V 露光した後、2 . 3 8 質量 % T M A H 水溶液で現像し、不要な部分を溶解させ、純水でリンスした。得られた樹脂パターンを、イナートオープン C L H - 2 1 C D - S (光洋サーモシステム (株) 製) を用いて窒素雰囲気下 2 5 0 で 1 時間加熱処理した。このようにして、幅 7 0 μ m 、長さ 2 6 0 μ m の開口部が幅方向にピッチ 1 5 5 μ m 、長さ方向にピッチ 4 6 5 μ m で配置され、それぞれの開口部が第一電極を露出せしめる形状の絶縁層 2 2 を、基板有効エリアに限定して形成した。このようにして、1 辺が 1 6 m m の四角形である基板有効エリアに絶縁層開口率 2 5 % の絶縁層を形成した。絶縁層の厚さは約 1 . 0 μ m であった。

【 0 1 2 2 】

次に、前処理として窒素プラズマ処理を行った後、真空蒸着法により発光層を含む有機 E L 層 2 3 を形成した。なお、蒸着時の真空度は 1×10^{-3} P a 以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。まず、正孔注入層として化合物 (H T - 1) を 1 0 n m 、正孔輸送層として化合物 (H T - 2) を 5 0 n m 蒸着した。次に発光層に、ホスト材料としての化合物 (G H - 1) とドープ材料としての化合物 (G D - 1) を、ドープ濃度が 1 0 % になるようにして 4 0 n m の厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として化合物 (E T - 1) と化合物 (L i Q) を体積比 1 : 1 で 4 0 n m の厚さに積層した。有機 E L 層で用いた化合物の構造を以下に示す。

【 0 1 2 3 】

10

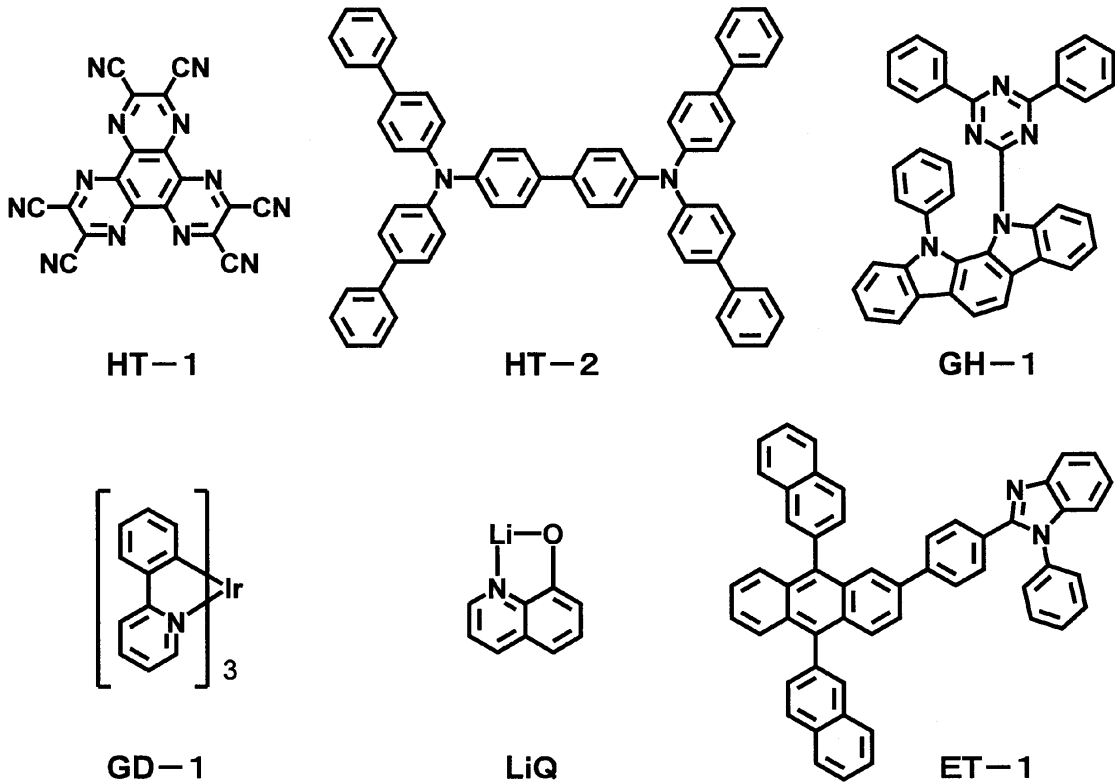
20

30

40

50

【化7】



10

20

【0124】

次に、化合物(LiQ)を2nm蒸着した後、MgおよびAgを体積比10:1で10nm蒸着して第二電極(非透明電極)24とした。最後に、低湿窒素雰囲気下でキャップ状ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤を用いて接着することで封止をし、1枚の基板の上に1辺が5mmの四角形であるトップエミッション方式の有機EL表示装置を4つ作製した。なお、ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニターにおける表示値である。

30

【0125】

作製した有機EL表示装置を、発光面を上にして80℃に加熱したホットプレートに載せ、波長365nm、照度0.6mW/cm²のUV光を照射した。照射直後(0時間)、250時間、500時間、1000時間経過後に、有機EL表示装置0.625mAの直流駆動により発光させ、発光画素の面積に対する発光部の面積率(画素発光面積率)を測定した。この評価方法による1000時間経過後の画素発光面積率として、80%以上であれば長期信頼性が優れていると言え、90%以上であればより好ましい。

【0126】

(4)フェノール樹脂の重量平均分子量の測定

合成例8~15、比較合成例1~2により得られた樹脂について、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)装置Waters 2690-996(日本ウォーターズ(株)製)を用いて、展開溶媒をN-メチル-2-ピロリドン(以降NMPと呼ぶ)として、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)を測定した。

40

【0127】

合成例1 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物()の合成

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以降BAHFと呼ぶ)18.3g(0.05モル)をアセトン100mL、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11モル)をアセトン100mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体

50

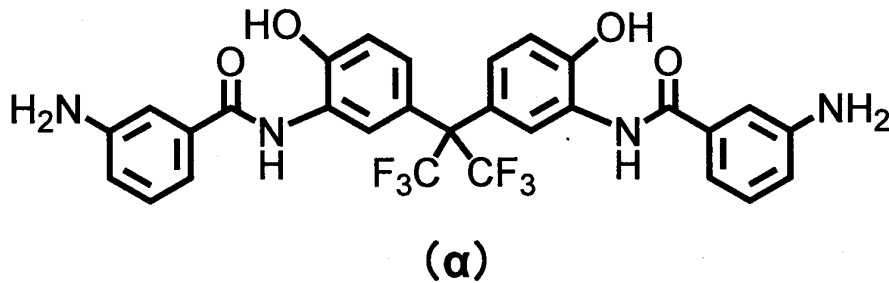
をろ別し、50 で真空乾燥した。

【0128】

固体30gを300mLのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセロソルブ250mLに分散させ、5%パラジウム-炭素を2g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、濾過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエボレーターで濃縮し、下記式で表されるヒドロキシル基含有ジアミン化合物()を得た。

【0129】

【化8】



10

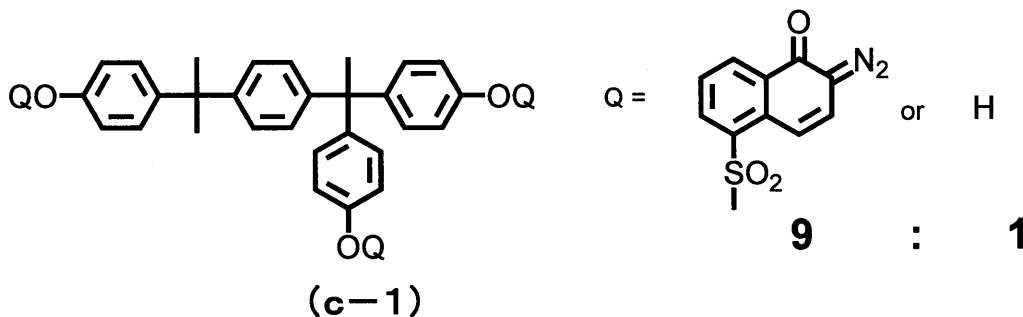
【0130】

合成例2 キノンジアジド化合物(c-1)の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-PA(商品名、本州化学工業(株)製)21.22g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド36.27g(0.135モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合したトリエチルアミン15.18gを、系内が35以上にならないように滴下した。滴下後30 で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入した。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記式で表されるキノンジアジド化合物(c-1)を得た。

【0131】

【化9】



30

【0132】

合成例3 キノンジアジド化合物(c-2)の合成

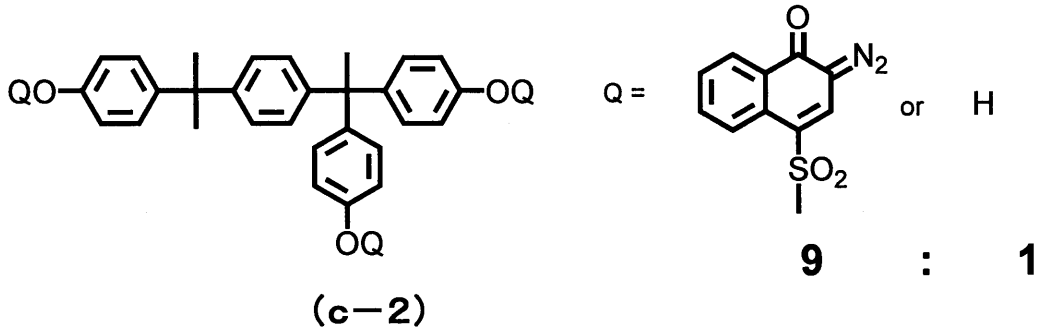
乾燥窒素気流下、Tris P-PA(商品名、本州化学工業(株)製)21.22g(0.05モル)と4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド36.27g(0.135モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合したトリエチルアミン15.18gを、系内が35以上にならないように滴下した。滴下後30 で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入した。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記式で表されるキノンジアジド化合物(c-2)を得た。

【0133】

40

50

【化10】



10

【0134】

合成例4 アルカリ可溶性樹脂(a-1)の合成

乾燥室素気流下、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(以降ODPAと呼ぶ)31.0g(0.10モル)をNMP500gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物()45.35g(0.075モル)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以降SiDAと呼ぶ)1.24g(0.005モル)をNMP50gとともに加えて、40で2時間反応させた。次に末端封止剤として3-アミノフェノール(以降MAPと呼ぶ)4.36g(0.04モル)をNMP5gとともに加え、50で2時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール32.39g(0.22モル)をNMP50gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50で3時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80の真空乾燥機で24時間乾燥し、アルカリ可溶性樹脂であるポリイミド前駆体(a-1)を得た。

20

【0135】

合成例5 アルカリ可溶性樹脂(a-2)の合成

乾燥室素気流下、BAHF29.3g(0.08モル)、SiDA1.24g(0.005モル)、末端封止剤として、MAP3.27g(0.03モル)をNMP150gに溶解した。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(以降ODPAと呼ぶ)31.0g(0.1モル)をNMP50gとともに加えて、20で1時間攪拌し、次いで50で4時間攪拌した。その後、キシレンを15g添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80の真空乾燥機で24時間乾燥し、アルカリ可溶性樹脂であるポリイミド(a-2)を得た。

30

【0136】

合成例6 アルカリ可溶性樹脂(a-3)の合成

乾燥室素気流下、BAHF18.3g(0.05モル)をNMP50g、グリシジルメチルエーテル26.4g(0.3モル)に溶解させ、溶液の温度を-15まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド(日本農薬(株)製)7.4g(0.025モル)、イソフタル酸クロリド(東京化成(株)製)5.1g(0.025モル)を-ブチロラクトン(GBL)25gに溶解させた溶液を内部の温度が0を越えないように滴下した。滴下終了後、-15で6時間攪拌を続けた。反応終了後、メタノールを10重量%含んだ水3Lに溶液を投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80の真空乾燥機で24時間乾燥し、アルカリ可溶性樹脂であるポリベンゾオキサゾール前駆体(a-3)を得た。

40

【0137】

合成例7 アルカリ可溶性樹脂(a-4)の合成

500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、t-ドデカ

50

ンチオールを5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAと略する）を150 g入れた。その後、メタクリル酸を30 g、ベンジルメタクリレート³⁵を35 g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート³⁵を加え、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15 g、ジメチルベンジルアミンを1 g、p-メトキシフェノールを0.2 g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アルカリ可溶性樹脂であるアクリル樹脂（a-4）の溶液を得た。得られたアクリル樹脂溶液の固形分濃度は43重量%であった。

【0138】

合成例8 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-1）の合成

10

乾燥窒素気流下、ビスフェノールAF 672 g（2.0モル）、50重量%ホルムアルデヒド水溶液96 g（1.6モル）をメチルイソブチルケトン250 gに溶解させ、30℃以下に冷却しながらp-トルエンスルホン酸2.5 gを添加後、100℃で4時間攪拌した。攪拌終了後10%NaOH水溶液5.3 gを加え中和後、中和塩を除去するため750 gの純水にて洗浄を行った。次いで160℃まで濃縮しながら2時間で昇温、160℃、100 mmHgで30分間減圧乾燥を行い、ビスフェノールAFのノボラック樹脂（b-1）を得た。（b-1）の重量平均分子量は1300であった。

【0139】

合成例9 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-2）の合成

20

ビスフェノールAF 672 g（2.0モル）の代わりに、ビスフェノールAF 537 g（1.6モル）およびm-クレゾール43 g（0.4モル）を用いた以外は合成例8と同様にしてビスフェノールAF・クレゾールのノボラック樹脂（b-2）を得た。（b-2）の重量平均分子量は1200であった。

【0140】

合成例10 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-3）の合成

ビスフェノールAF 672 g（2.0モル）の代わりに、ビスフェノールAF 336 g（1.0モル）およびm-クレゾール108 g（1.0モル）を用いた以外は合成例8と同様にしてビスフェノールAF・クレゾールのノボラック樹脂（b-3）を得た。（b-3）の重量平均分子量は1100であった。

【0141】

合成例11 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-4）の合成

30

ビスフェノールAF 672 g（2.0モル）の代わりに、ビスフェノールAF 134 g（0.4モル）およびm-クレゾール173 g（1.6モル）を用いた以外は合成例8と同様にしてビスフェノールAF・クレゾールのノボラック樹脂（b-4）を得た。（b-4）の重量平均分子量は1000であった。

【0142】

合成例12 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-5）の合成

50重量%ホルムアルデヒド水溶液96 g（1.6モル）の代わりに、ベンズアルデヒド170 g（1.6モル）を用いた以外は合成例8と同様にしてビスフェノールAFのノボラック樹脂（b-5）を得た。（b-5）の重量平均分子量は1400であった。

40

【0143】

合成例13 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-6）の合成

攪拌機、冷却管、滴下漏斗および温度計を備えた四つ口フラスコにビスフェノールAF 672 g（2.0モル）、50重量%ホルムアルデヒド水溶液240 g（4.0モル）をメチルイソブチルケトン250 gに溶解させ、30℃以下に冷却しながらトリメチルアミン6.4 gを添加後、100℃で2時間攪拌した。攪拌終了後シュウ酸4部を添加し、100℃、400 mmHgで2時間減圧乾燥を行い、ビスフェノールAFのレゾール樹脂（b-6）を得た。（b-6）の重量平均分子量は900であった。

【0144】

合成例14 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂（b-8）の合成

50

ビスフェノールAF 672 g (2.0モル)の代わりに、ビスフェノールAF 537 g (1.6モル)およびビスフェノールS 100 g (0.4モル)を用いた以外は合成例8と同様にしてビスフェノールAF・ビスフェノールSのノボラック樹脂(b-8)を得た。(b-8)の重量平均分子量は1300であった。

【0145】

合成例15 ハロゲン原子を有するフェノール樹脂(b-9)の合成

ビスフェノールAF 672 g (2.0モル)の代わりに、ビスフェノールAF 537 g (1.6モル)およびビスフェノールA 91 g (0.4モル)を用いた以外は合成例8と同様にしてビスフェノールAF・ビスフェノールAのノボラック樹脂(b-9)を得た。(b-9)の重量平均分子量は1200であった。

10

【0146】

比較合成例1 ハロゲン原子を有さないフェノール樹脂(b'-1)の合成

乾燥室素気流下、ビスフェノールA 456 g (2.0モル)、50重量%ホルムアルデヒド水溶液84 g (1.4モル)、メチルイソブチルケトン250 gを配合し、30以下に冷却しながらシュウ酸4.6 gを添加後、100で4時間攪拌した。攪拌終了後160まで濃縮しながら2時間で昇温、160、100 mmHgで30分間減圧乾燥を行い、ビスフェノールAのノボラック樹脂(b'-1)を得た。(b'-1)の重量平均分子量は900であった。

【0147】

比較合成例2 ハロゲン原子を有さないフェノール樹脂(b'-2)の合成

乾燥室素気流下、m-クレゾール70.2 g (0.65モル)、p-クレゾール37.8 g (0.35モル)、50重量%ホルムアルデヒド水溶液56 g (0.93モル)、シュウ酸二水和物0.63 g (0.005モル)、メチルイソブチルケトン260 gを500 mlのフラスコに仕込んだ後、油浴中にフラスコを浸し、反応液を還流させながら、7時間重縮合反応を行った。その後、油浴の温度を3時間かけて室温まで冷却した後に、フラスコ内の圧力を40~67 hPaまで減圧して揮発分を除去し、溶解している樹脂を室温まで冷却して、GBLを加え、固形分濃度を50重量%に調整したアルカリ可溶性樹脂であるクレゾールのノボラック樹脂(b'-2)の溶液を得た。(b'-2)の重量平均分子量は7000であった。

20

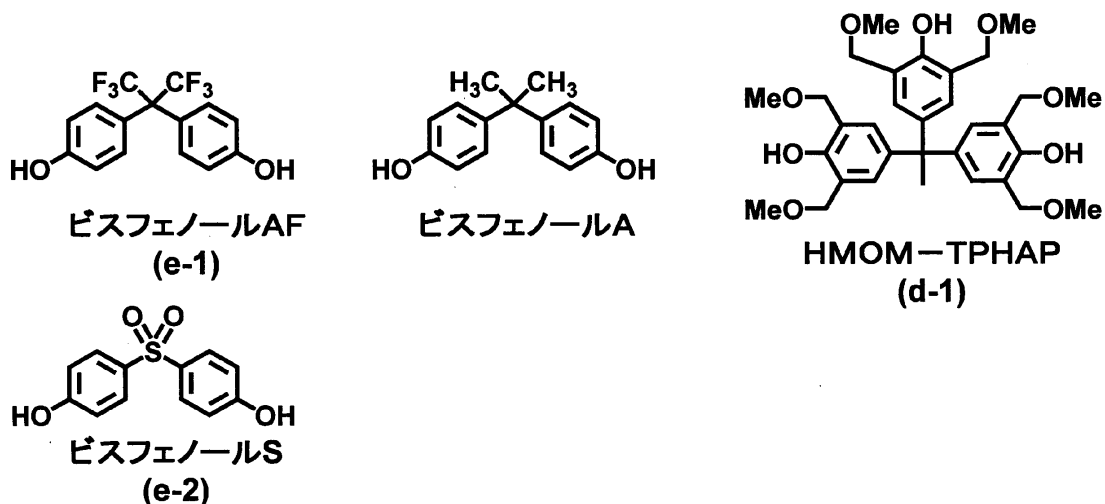
【0148】

各合成例、比較合成例、実施例、比較例で用いたビスフェノールAF、ビスフェノールAおよびHMOM-TPHAPについては構造式を以下に示す。

30

【0149】

【化11】



40

【0150】

50

実施例 1

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g、フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g、キノンジアジド化合物 (c - 1) 2 . 0 g を G B L 3 0 g に加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 5 1 】

実施例 2

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 2) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

10

【 0 1 5 2 】

実施例 3

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 3) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 5 3 】

実施例 4

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 4) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

20

【 0 1 5 4 】

実施例 5

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 5) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 5 5 】

30

実施例 6

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 6) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 5 6 】

実施例 7

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 9 . 5 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 0 . 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

40

【 0 1 5 7 】

実施例 8

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 9 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 1 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 5 8 】

50

実施例 9

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 5 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 5 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 5 9 】

実施例 1 0

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 3 . 0 g およびフェノール樹脂 (b - 1) 7 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

10

【 0 1 6 0 】

実施例 1 1

キノンジアジド化合物 (c - 1) 2 . 0 g の代わりにキノンジアジド化合物 (c - 2) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 1 】

20

実施例 1 2

キノンジアジド化合物 (c - 1) 2 . 0 g を 4 . 0 g とした以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 2 】

実施例 1 3

キノンジアジド化合物 (c - 2) 2 . 0 g を 4 . 0 g とした以外は実施例 1 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 3 】

30

実施例 1 4

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 2) 8 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 4 】

実施例 1 5

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 3) 8 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

40

【 0 1 6 5 】

実施例 1 6

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 4) の溶液 1 8 . 6 g (樹脂固形分 8 . 0 g) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 6 】

実施例 1 7

熱架橋剤 (d - 1) 2 . 0 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組

50

成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 7 】

実施例 1 8

キノンジアジド化合物 (c - 1) 2 . 0 g の代わりに W P A G - 3 3 6 (商品名、富士フィルム和光純薬 (株) 製) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 6 8 】

実施例 1 9

電子求引性基とフェノール性水酸基を有する分子量 1 0 0 以上 5 0 0 未満のフェノール化合物 (e - 1) 1 . 0 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

10

【 0 1 6 9 】

実施例 2 0

電子求引性基とフェノール性水酸基を有する分子量 1 0 0 以上 5 0 0 未満のフェノール化合物 (e - 2) 1 . 0 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

20

【 0 1 7 0 】

実施例 2 1

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 8) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 1 】

実施例 2 2

フェノール樹脂 (b - 1) 2 . 0 g の代わりにフェノール樹脂 (b - 9) 2 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

30

【 0 1 7 2 】

比較例 1

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 1 0 . 0 g 、キノンジアジド化合物 (c - 1) 2 . 0 g G B L 3 0 g に加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 3 】

比較例 2

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 1 0 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g およびフェノール樹脂 (b ' - 1) 2 . 0 g を用いた以外は比較例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

40

【 0 1 7 4 】

比較例 3

アルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 1 0 . 0 g の代わりにアルカリ可溶性樹脂 (a - 1) 8 . 0 g およびフェノール樹脂 (b ' - 2) 2 . 0 g を用いた以外は比較例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 E L 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 5 】

50

比較例 4

キノンジアジド化合物 (c - 1) 2.0 g の代わりにキノンジアジド化合物 (c - 2) 2.0 g を用いた以外は比較例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 EL 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 6 】

比較例 5

キノンジアジド化合物 (c - 1) 2.0 g を 4.0 g とした以外は比較例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 EL 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 7 】

比較例 6

キノンジアジド化合物 (c - 2) 2.0 g を 4.0 g とした以外は比較例 4 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 EL 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 8 】

比較例 7

キノンジアジド化合物 (c - 1) 2.0 g の代わりに W P A G - 3 3 6 (商品名、富士フィルム和光純薬 (株) 製) 2.0 g を用いた以外は比較例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、折り曲げ耐性、有機 EL 表示装置の長期信頼性の評価を行った。

【 0 1 7 9 】

各実施例および比較例の組成および評価結果を表 1 ~ 2 に示す。

【 0 1 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

【表 1】

	アルカリ 可溶性樹脂 (a) (種類) (配合量)	フェノール樹脂 (b)		(b) 中の (1) および (2) 式のモル 比率 (%)	感光性 化合物 (c) (種類) (配合量)	その他 (種類) (配合量)	溶剤 (種類) (配合量)	
		(種類) (配合量)	フェノール類					樹脂タイプ
実施例 1	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 2	a-1	b-2	ビスフェノールAF クレゾール	ノボラック	80	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 3	a-1	b-3	ビスフェノールAF クレゾール	ノボラック	50	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 4	a-1	b-4	ビスフェノールAF クレゾール	ノボラック	20	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 5	a-1	b-5	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 6	a-1	b-6	ビスフェノールAF	レゾール	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 7	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	9.5g	0.5g				2.0g	-	30g
実施例 8	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	9.0g	1.0g				2.0g	-	30g
実施例 9	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	5.0g	5.0g				2.0g	-	30g
実施例 10	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	3.0g	7.0g				2.0g	-	30g
実施例 11	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-2	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 12	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				4.0g	-	30g
実施例 13	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-2	-	GBL
	8.0g	2.0g				4.0g	-	30g
実施例 14	a-2	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 15	a-3	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 16	a-4	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 17	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	HMOM-TPHAP	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	2.0g	30g
実施例 18	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	WPAG-336	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 19	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	e-1	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	1.0g	30g
実施例 20	a-1	b-1	ビスフェノールAF	ノボラック	100	c-1	e-2	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	1.0g	30g
実施例 21	a-1	b-8	ビスフェノールAF ビスフェノールS	ノボラック	80	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
実施例 22	a-1	b-9	ビスフェノールAF ビスフェノールA	ノボラック	80	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
比較例 1	a-1	-	-	-	0	c-1	-	GBL
	10.0g	-	-	-	0	2.0g	-	30g
比較例 2	a-1	b'-1	ビスフェノールA	ノボラック	0	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
比較例 3	a-1	b'-2	クレゾール	ノボラック	0	c-1	-	GBL
	8.0g	2.0g				2.0g	-	30g
比較例 4	a-1	-	-	-	0	c-2	-	GBL
	10.0g	-	-	-	0	2.0g	-	30g
比較例 5	a-1	-	-	-	0	c-1	-	GBL
	10.0g	-	-	-	0	4.0g	-	30g
比較例 6	a-1	-	-	-	0	c-2	-	GBL
	10.0g	-	-	-	0	4.0g	-	30g
比較例 7	a-1	-	-	-	0	WPAG-336	-	GBL
	10.0g	-	-	-	0	2.0g	-	30g

【 0 1 8 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

【表 2】

	感度 (mJ/cm ²)	折り曲げ耐性 (mm)	長期信頼性 画素発光面積率「%」			
			0hr	250hr	500hr	1000hr
実施例 1	140	0.2	100	100	98	96
実施例 2	140	0.2	100	98	94	90
実施例 3	130	0.3	100	96	92	86
実施例 4	120	0.4	100	94	88	80
実施例 5	140	0.2	100	100	98	96
実施例 6	140	0.1	100	100	98	96
実施例 7	160	0.2	100	96	92	84
実施例 8	150	0.2	100	98	94	90
実施例 9	130	0.3	100	100	98	96
実施例 10	120	0.5	100	100	98	96
実施例 11	130	0.2	100	100	98	96
実施例 12	130	0.2	100	100	98	96
実施例 13	120	0.2	100	100	98	96
実施例 14	170	0.2	100	100	98	96
実施例 15	145	0.2	100	100	98	96
実施例 16	130	0.2	100	92	84	70
実施例 17	140	0.1	100	100	98	96
実施例 18	180	0.2	100	96	88	80
実施例 19	130	0.3	100	100	100	98
実施例 20	130	0.3	100	100	100	98
実施例 21	140	0.2	100	100	98	96
実施例 22	140	0.2	100	98	96	92
比較例 1	170	0.2	100	96	90	80
比較例 2	140	0.2	100	96	88	78
比較例 3	120	0.5	100	94	84	70
比較例 4	150	0.2	100	94	88	74
比較例 5	150	0.2	100	94	86	72
比較例 6	135	0.2	100	92	82	66
比較例 7	200	0.2	100	94	86	70

【符号の説明】

【0182】

- 1 : TFT (薄膜トランジスタ)
- 2 : 配線
- 3 : TFT 絶縁層
- 4 : 平坦化層
- 5 : ITO (透明電極)
- 6 : 基板
- 7 : コンタクトホール
- 8 : 絶縁層
- 9 : シリコンウエハ
- 10 : Al パッド

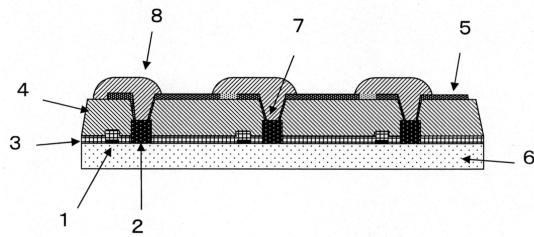
- 1 1 : パッシベーション層
- 1 2 : 絶縁層
- 1 3 : 金属 (C r、 T i 等) 層
- 1 4 : 金属配線 (A l、 C u 等)
- 1 5 : 絶縁層
- 1 6 : バリアメタル
- 1 7 : スクライプライン
- 1 8 : ハンダバンプ
- 1 9 : 無アルカリガラス基板
- 2 0 : 第一電極 (透明電極)
- 2 1 : 補助電極
- 2 2 : 絶縁層
- 2 3 : 有機 E L 層
- 2 4 : 第二電極 (非透明電極)
- 2 5 : ポリイミドフィルム基板
- 2 6 : 硬化膜

10

【図面】

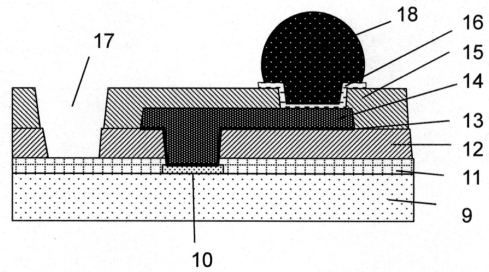
【図 1】

【図1】



【図 2】

【図2】



20

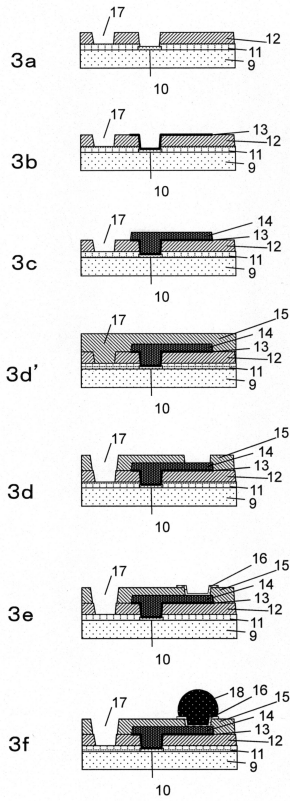
30

40

50

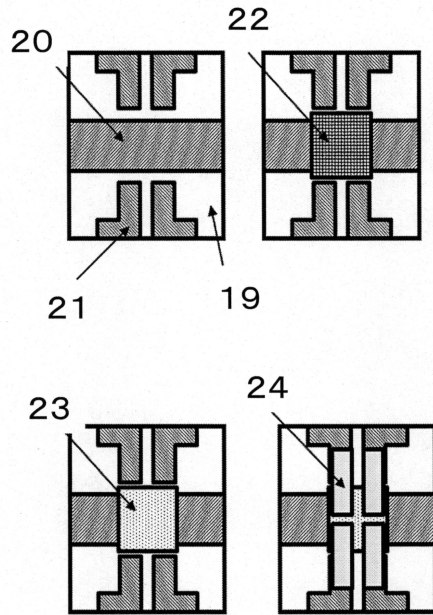
【 図 3 】

【 図3 】



【 図 4 】

【 図4 】

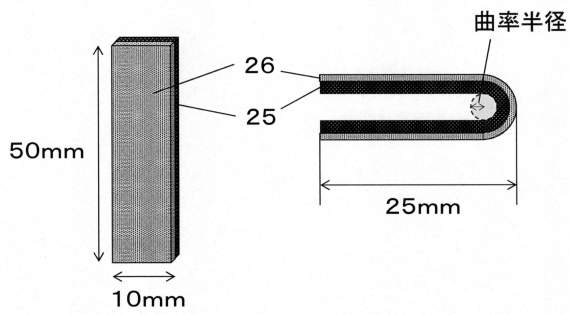


10

20

【 図 5 】

【 図5 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 B	33/02 (2006.01)	H 0 5 B	33/22	Z
H 0 5 B	33/10 (2006.01)	H 0 5 B	33/02	
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	H 0 5 B	33/10	
C 0 8 G	8/04 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 2 1
		C 0 8 G	8/04	

(56)参考文献

特開 2 0 0 2 - 0 5 5 4 4 6 (J P , A)
 特開平 1 0 - 0 4 8 8 1 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 9 7 9 9 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 1 - 1 6 3 9 4 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 1 9 8 1 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 0 2 4 2 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
 H 1 0 K 5 0 / 0 0
 H 1 0 K 5 9 / 0 0
 H 0 5 B 3 3 / 1 2
 H 0 5 B 3 3 / 2 2
 H 0 5 B 3 3 / 0 2
 H 0 5 B 3 3 / 1 0
 G 0 3 F 7 / 2 0
 C 0 8 G 8 / 0 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)