



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116568717 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202180082473.9

(22) 申请日 2021.12.07

(30) 优先权数据

2020-205091 2020.12.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/044876 2021.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/124296 JA 2022.06.16

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 砂留知子 中谷和裕 宫崎贵裕

野口贵志

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

G08F 290/00 (2006.01)

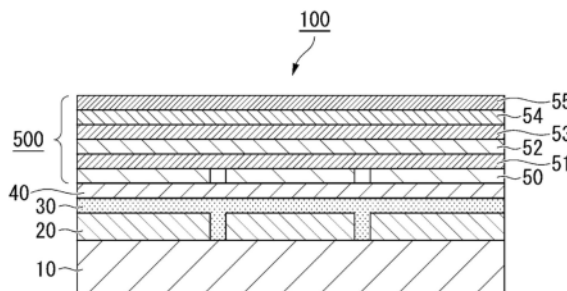
权利要求书2页 说明书49页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、固化物、黑色矩阵及图像显示装置

(57) 摘要

提供在细线密合性、密合应力、及热板干燥时的销不均的产生抑制方面优异的感光性树脂组合物。本发明的感光性树脂组合物的特征在于,包含:(a)碱溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂及(e)表面活性剂,前述(a)碱溶性树脂包含具有特定的部分结构的碱溶性树脂(a1),前述(b)光聚合性单体包含具有特定的部分结构的光聚合性单体(b6),前述(e)表面活性剂包含表面活性剂(e1),所述表面活性剂(e1)的0.5质量%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液在23°C下的表面张力为23.0mN/m以下。

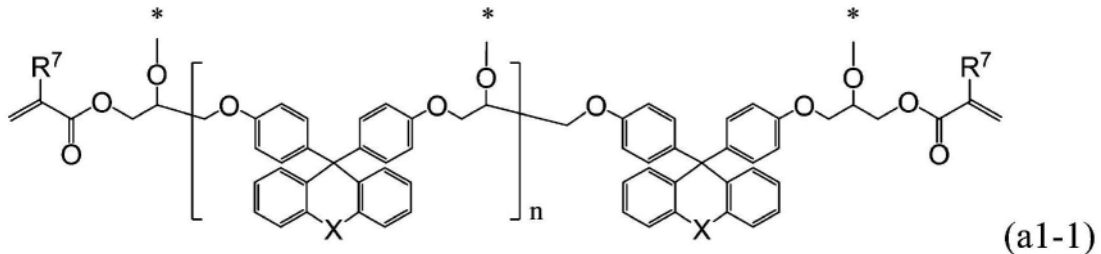


1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,包含:(a) 碱溶性树脂、(b) 光聚合性单体、(c) 光聚合引发剂及(e) 表面活性剂,

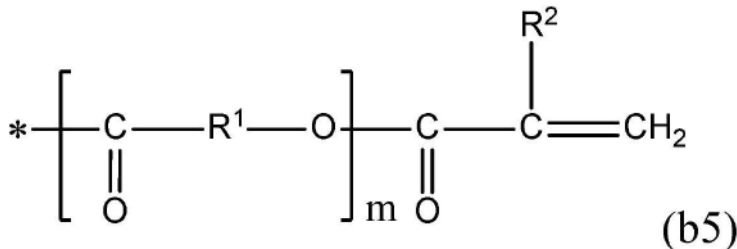
所述(a) 碱溶性树脂包含具有下述通式(a1-1)所示的部分结构的碱溶性树脂(a1),

所述(b) 光聚合性单体包含具有下述通式(b5)所示的部分结构的光聚合性单体(b6),

所述(e) 表面活性剂包含表面活性剂(e1),所述表面活性剂(e1)的0.5质量%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液在23℃下的表面张力为23.0mN/m以下,



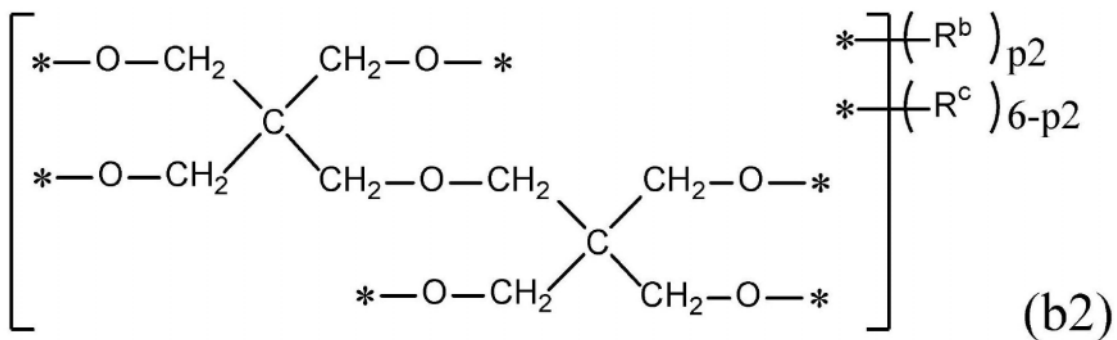
式(a1-1)中的苯环任选进而被任意取代基取代, R^7 表示氢原子或甲基, X 表示O、S、C(=O)、或直接键合, n 表示重复单元,*各自表示连接键,



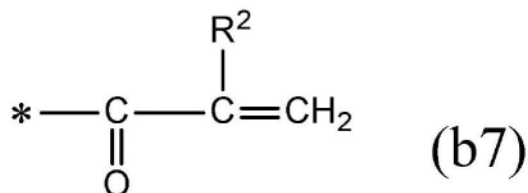
式(b5)中, R^1 表示任选具有取代基的碳数为2~6的亚烷基, R^2 表示氢原子或甲基, m 表示1~3的整数,*表示连接键。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述表面活性剂(e1)为氟系表面活性剂。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其中,所述光聚合性单体(b6)具有下述通式(b2)所示的结构,



式(b2)中, R^b 为通式(b5)所示的基团, R^c 为式(b7)所示的基团, $p2$ 为1~6的整数,*表示连接键,



式(b7)中,R²与式(b5)中含义相同,*表示连接键。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,其还包含(d)着色材料。
5. 根据权利要求4所述的感光性树脂组合物,其中,所述(d)着色材料含有炭黑。
6. 根据权利要求5所述的感光性树脂组合物,其中,全部固体成分中的炭黑的含有比例为30质量%以上。
7. 根据权利要求4~6中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,全部固体成分中的(d)着色材料的含有比例为50质量%以上。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,进行了固化的涂膜的每1μm膜厚的光学浓度为4.0以上。
9. 一种固化物,其是使权利要求1~8中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。
10. 一种黑色矩阵,其包含权利要求9所述的固化物。
11. 根据权利要求10所述的黑色矩阵,其中,每1μm膜厚的光学浓度为4.0以上。
12. 一种图像显示装置,其具有权利要求10或11所述的黑色矩阵。

感光性树脂组合物、固化物、黑色矩阵及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、固化物、黑色矩阵 (Black Matrix, 以下有时简称为“BM”) 及图像显示装置。

[0002] 本申请基于2020年12月10日在日本申请的特愿2020-205091号主张优先权, 将其内容援引至其中。

背景技术

[0003] 滤色器通常在玻璃、塑料等透明基板的表面形成黑色的黑色矩阵, 接着, 依次以格子状、条纹状或镶嵌状等图案形成了红、绿、蓝等3种以上不同颜色的像素。图案尺寸根据滤色器的用途以及各自的颜色而不同, 通常为5~700 μm 左右。

[0004] 作为滤色器的代表性的制造方法, 目前已知有颜料分散法。通过颜料分散法制造滤色器的情况下, 首先, 将含有炭黑等黑色颜料的感光性树脂组合物涂布在透明基板上后, 利用真空干燥装置进行减压干燥, 其后利用热板进行加热干燥, 进而进行图像曝光、显影后, 通过200 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温处理使其固化 (cure), 由此形成BM, 将其反复为红、绿、蓝等各颜色, 形成像素, 由此形成具有BM及像素的滤色器。但是, 若上述的热板中的加热干燥不均匀地进行, 则膜厚均匀性恶化, 有时在BM及像素上产生不均, 特别是自基板的背面用销支撑并进行干燥的情况下, 存在接触销的部分与不接触销的部分的不均 (销不均) 变得显著的问题。

[0005] BM通常在红、绿、蓝等像素间以格子状、条纹状或镶嵌状配置, 有各像素间的混色抑制所带来的对比度提高或防止漏光的作用。因此, 对BM要求高的遮光性。另外, 在BM形成后形成的红、绿、蓝等像素的边缘部与该BM一部分重叠, 因此受BM膜厚的影响, 在重叠的部分形成高度差。在该重叠的部分, 像素的平坦性受损, 发生液晶单元间隙的不均匀化或液晶取向的紊乱, 从而成为显示能力降低的原因。因此, 近年来尤其要求BM膜厚的薄膜化, 由于即使在进行了薄膜化时也表现充分的遮光性, 因此BM中的着色材料浓度有变高的趋势, 膜厚不均匀性所引起的不均变得特别显著。

[0006] 另一方面, 由于节能化、移动电源 (mobile battery) 的长寿化, 背光灯的输出有变低的趋势, 为了即使在这样的条件下也能够以高亮度进行图像显示, 正在进行作为遮光部的BM的细线化。另外, 近年, 在液晶显示器的市场中, 平板电脑等之类的小型化逐渐成为主流, 另一方面, 大型的电视机中高分辨率的要求逐渐变高。基于这些理由, BM的高精细化的要求也变高, 近年来, 由以往的10 μm 左右的线宽变为现在要求6~8 μm 左右的线宽的BM细线。

[0007] 另外, 在曝光后的显影中, 为了没有残渣, 通常将显影时间设定为较长, 由此与基板的界面部分的BM进行溶解 (插入), 容易引起BM细线图案的剥离。图案线宽为10 μm 以上的情况下, 即使在BM细线单侧发生约1~2 μm 的插入 (细线线两侧的合计为约2~4 μm), 也能够维持与基板的细线密合性, 但线宽小于10 μm 的细线图案中由于BM/基板界面的密合面积小, 因此线宽每缩小1 μm 、细线密合性的降低幅度会显著变大。

[0008] 另外, 近年, 将制造的滤色器组装于面板时, 以往, 另外形成边框部, 在其上涂布密

封剂而与阵列基板贴合,但为了削减工序,以在BM形成时用BM同时形成边框部,在其上涂布密封剂而贴合的方式进行。因此与以往相比对滤色器基板与BM的密合应力要求更高。

[0009] 基于这样的背景,要求在细线密合性、密合应力、及热板干燥时的销不均的产生抑制方面优异的感光性树脂组合物。

[0010] 例如,专利文献1中记载了包含特定结构的有机硅化合物及显示特定物性的表面活性剂的感光性树脂组合物。

[0011] 另外,专利文献2中记载了一种感光性树脂组合物,其在全部光聚合性单体中,包含分子内具有己内酯结构的单体20%~80%。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2017-129740号公报

[0015] 专利文献2:韩国公开专利第10-2012-0089914号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明人等使用专利文献1~2中记载的感光性树脂组合物进行了BM评价,结果发现细线密合性、密合应力、及热板干燥时的销不均的产生抑制不充分。

[0018] 因此,本发明的目的在于,提供在细线密合性、密合应力、及热板干燥时的销不均的产生抑制方面优异的感光性树脂组合物。

[0019] 用于解决问题的方案

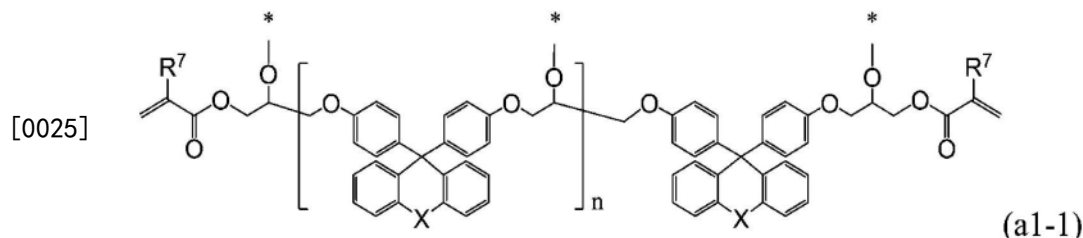
[0020] 本发明人等为了解决前述问题而进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的碱溶性树脂、特定的光聚合性单体、及特定的表面活性剂,能够解决前述问题。即,本发明的主旨如下。

[0021] [1]一种感光性树脂组合物,其特征在于,包含:(a)碱溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂及(e)表面活性剂,

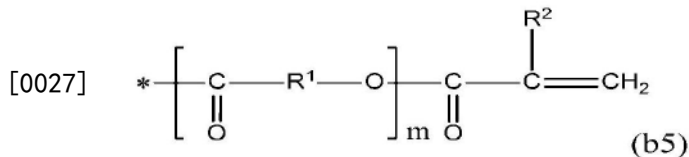
[0022] 前述(a)碱溶性树脂包含具有下述通式(a1-1)所示的部分结构的碱溶性树脂(a1),

[0023] 前述(b)光聚合性单体包含具有下述通式(b5)所示的部分结构的光聚合性单体(b6),

[0024] 前述(e)表面活性剂包含表面活性剂(e1),所述表面活性剂(e1)的0.5质量%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液在23℃下的表面张力为23.0mN/m以下。



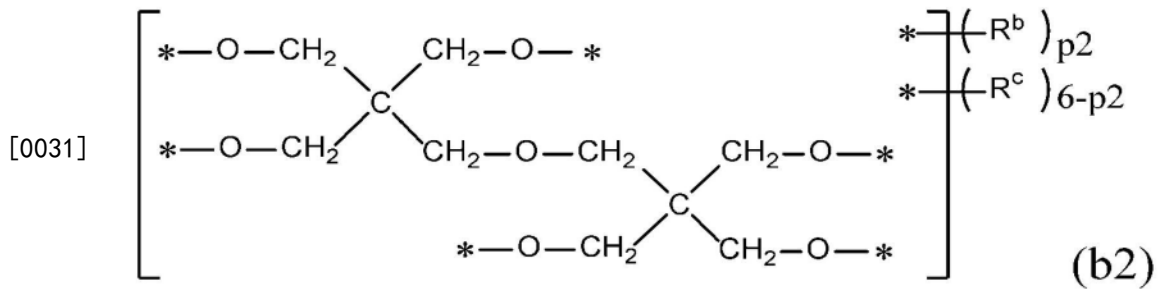
[0026] (式(a1-1)中的苯环任选进而被任意取代基取代。 R^7 表示氢原子或甲基。 X 表示O、S、C(=O)、或直接键合。 n 表示重复单元。*各自表示连接键。)



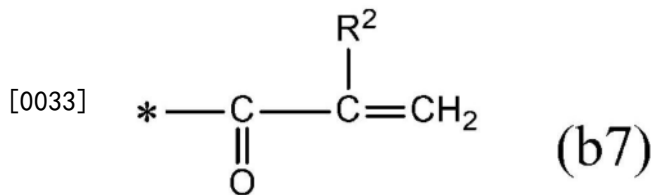
[0028] (式(b5)中, R^1 表示任选具有取代基的碳数为2~6的亚烷基, R^2 表示氢原子或甲基。 m 表示1~3的整数。*表示连接键。)

[0029] [2]根据[1]所述的感光性树脂组合物,其中,前述表面活性剂(e1)为氟系表面活性剂。

[0030] [3]根据[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,其中,前述光聚合性单体(b6)具有下述通式(b2)所示的结构。



[0032] (式(b2)中, R^b 为通式(b5)所示的基团, R^c 为式(b7)所示的基团, $p2$ 为1~6的整数,*表示连接键。)



[0034] (式(b7)中, R^2 与式(b5)中含义相同,*表示连接键。)

[0035] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其还包含(d)着色材料。

[0036] [5]根据[4]所述的感光性树脂组合物,其中,前述(d)着色材料含有炭黑。

[0037] [6]根据[5]所述的感光性树脂组合物,其中,全部固体成分中的炭黑的含有比例为30质量%以上。

[0038] [7]根据[4]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,全部固体成分中的(d)着色材料的含有比例为50质量%以上。

[0039] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,进行了固化的涂膜的每1 μm 膜厚的光学浓度为4.0以上。

[0040] [9]一种固化物,其是使[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

[0041] [10]一种黑色矩阵,其包含[9]的固化物。

[0042] [11]根据[10]所述的黑色矩阵,其中,每1 μm 膜厚的光学浓度为4.0以上。

[0043] [12]一种图像显示装置,其具有[10]或[11]所述的黑色矩阵。

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明,可以提供在细线密合性、密合应力、及热板干燥时的销不均的产生抑制方面优异的感光性树脂组合物。

附图说明

[0046] 图1为示出具备滤色器的有机EL元件的一例的截面示意图。

具体实施方式

[0047] 以下,具体地对本发明的实施方式进行说明,但本发明不限于以下的实施方式,可以在其主旨的范围内实施各种变更。

[0048] 本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”,关于“(甲基)丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酰基”也同样。

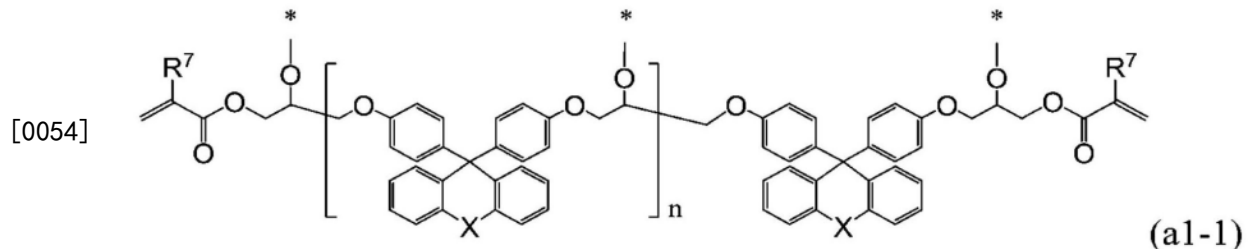
[0049] 本发明中“全部固体成分”是指,感光性树脂组合物中或后述的墨中包含的、除溶剂以外的全部成分。即使除溶剂以外的成分在常温下为液体,其成分也不包含在溶剂中,而是包含在全部固体成分中。

[0050] 本发明中,重均分子量是指基于GPC(凝胶渗透色谱)的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)。

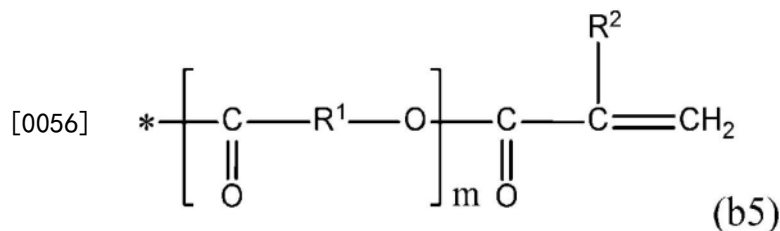
[0051] 本发明中,对于“胺值”,只要没有特别说明,则表示有效固体成分换算的胺值,为由分散剂的每1g固体成分的碱量和当量的KOH的质量表示的值。需要说明的是,关于测定方法在后面叙述。

[0052] [感光性树脂组合物]

[0053] 本发明的感光性树脂组合物包含:(a)碱溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂及(e)表面活性剂,(a)碱溶性树脂包含具有下述通式(a1-1)所示的部分结构的碱溶性树脂(a1),(b)光聚合性单体包含具有下述通式(b5)所示的部分结构的光聚合性单体(b6),(e)表面活性剂包含表面活性剂(e1),所述表面活性剂(e1)的0.5质量%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液在23℃下的表面张力为23.0mN/m以下。



[0055] (式(a1-1)中的苯环任选进而被任意取代基取代。R⁷表示氢原子或甲基。X表示O、S、C(=O)、或直接键合。n表示重复单元。*各自表示连接键。)



[0057] (式(b5)中,R¹表示任选具有取代基的碳数为2~6的亚烷基,R²表示氢原子或甲基。m表示1~3的整数。*表示连接键。)

[0058] 本发明的感光性树脂组合物根据需要可以包含分散剂、疏醇类、密合提高剂、颜料衍生物、进而显影改良剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等配混成分,各配混成分优选以溶解或

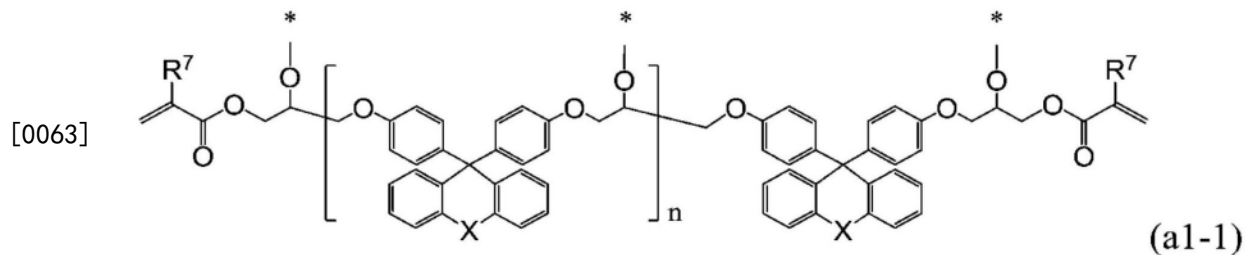
分散于有机溶剂的状态使用。

[0059] <(a) 碱溶性树脂>

[0060] 本发明的感光性树脂组合物包含 (a) 碱溶性树脂。对于 (a) 碱溶性树脂, 只要对将感光性树脂组合物涂布并干燥而得到的涂膜曝光后, 曝光部和非曝光部针对碱显影的溶解性发生变化, 就没有特别限定, 优选具有羧基的碱溶性树脂。另外, 优选具有烯属不饱和基团的碱溶性树脂, 进一步优选具有烯属不饱和基团和羧基的碱溶性树脂。

[0061] <碱溶性树脂(a1)>

[0062] 本发明中的 (a) 碱溶性树脂包含具有下述通式 (a1-1) 所示的部分结构的碱溶性树脂 (a1)。通过包含碱溶性树脂 (a1), 从而有细线密合性及热板干燥时的销不均变得良好的倾向。



[0064] (式 (a1-1) 中的苯环任选进而被任意取代基取代。 R^7 表示氢原子或甲基。 X 表示 O 、 S 、 $C(=O)$ 、或直接键合。 n 表示重复单元。 $*$ 各自表示连接键。)

[0065] 式 (a1-1) 中, n 所示的重复单元优选为 $0 \sim 4$ 的整数, 从灵敏度的观点出发, 优选 $0 \sim 3$ 、更优选 $0 \sim 2$ 、进一步优选 0 。

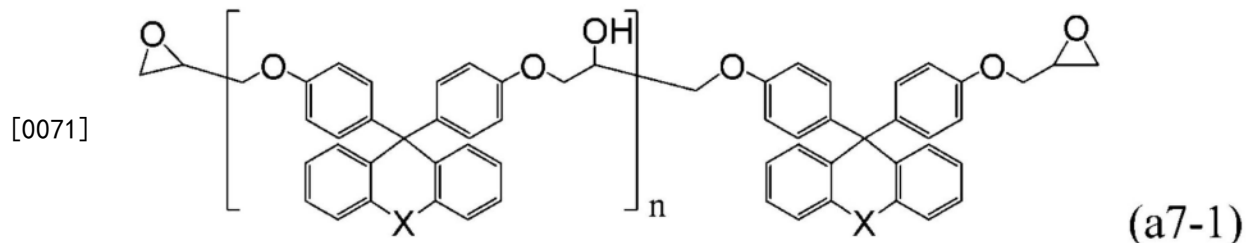
[0066] R^7 优选为氢原子。

[0067] 式 (a1-1) 中, 从灵敏度的观点出发, X 优选直接键合。

[0068] 从细线密合性及热板干燥时的销不均的观点出发, (a) 碱溶性树脂中的碱溶性树脂 (a1) 的含有比例优选 10 质量%以上、更优选 30 质量%以上、进一步优选 50 质量%以上、更进一步优选 70 质量%以上、特别优选 90 质量%以上。另外, 从图案的直线性的观点出发, 优选 100 质量%以下、更优选 99 质量%以下、进一步优选 98 质量%以下。

[0069] 上述的上限及下限可以任意组合。例如, 优选 $10 \sim 100$ 质量%、更优选 $30 \sim 100$ 质量%、进一步优选 $50 \sim 99$ 质量%、更进一步优选 $70 \sim 99$ 质量%、特别优选 $90 \sim 98$ 质量%。

[0070] 具有式 (a1-1) 所示的部分结构的碱溶性树脂 (a1) 优选为例如使下述结构式 (a7-1) 所示的具有 Cardo 骨架的环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸加成, 进而使多元酸和/或其酐反应, 由此得到的碱溶性树脂。



[0072] (式 (a7-1) 中的苯环任选进而被任意取代基取代。 X 表示 O 、 S 、 $C(=O)$ 、或直接键合。)

[0073] 式 (a7-1) 中, n 表示 $0 \sim 4$ 的整数, 优选 $0 \sim 3$ 、更优选 $0 \sim 2$ 、进一步优选 0 。

[0074] 作为使环氧树脂与(甲基)丙烯酸加成的方法,可以使用公知的手法。例如,可以在酯化催化剂的存在下、在50~150℃的温度下进行反应。作为此处使用的催化剂,可以使用三乙基膦、三丁基膦、三环己基膦、三苯基膦等叔膦、三乙基胺、三甲基胺、苄基二甲基胺、苄基二乙基胺等叔胺、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵等季铵盐。

[0075] (甲基)丙烯酸的用量相对于环氧树脂的环氧基1当量优选0.5~1.2当量的范围、更优选0.7~1.1当量的范围。

[0076] 通过将(甲基)丙烯酸的用量设为前述下限值以上,从而不饱和基团的导入量变得充分,接下来的与多元酸和/或其酐的反应也充分,另外,有能够抑制大量的环氧基残存的倾向。另一方面,通过将前述用量设为前述上限值以下,从而有能够抑制(甲基)丙烯酸作为未反应物而残存的倾向。

[0077] 作为多元酸和/或其酐,例如,可举出选自马来酸、琥珀酸、衣康酸、苯二甲酸、四氢苯二甲酸、六氢苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三酸、二苯甲酮四羧酸、甲基六氢苯二甲酸、内次甲基四氢苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢苯二甲酸、联苯四羧酸、及它们的酐中的1种或2种以上。

[0078] 关于多元酸和/或其酐的加成反应,可以使用公知的手法,可以在与(甲基)丙烯酸的加成反应同样的条件下继续反应而得到目标物。

[0079] 也可以在碱性树脂(a1)的多元酸和/或其酐的加成反应合成时添加三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多元醇,导入多分支结构。

[0080] 碱性树脂(a1)例如可以通过在环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应物中混合多元酸和/或其酐后、或在环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应物中混合多元酸和/或其酐及多元醇后进行加热来得到。该情况下,多元酸和/或其酐与多元醇的混合顺序没有特别限制。通过加热,多元酸和/或其酐跟存在于与(甲基)丙烯酸的反应物和多元醇的混合物中的任意羟基进行加成反应。

[0081] 对于多元醇的用量,从抑制增稠、凝胶化并且表现效果的观点出发,相对于环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应物跟多元酸和/或其酐的反应物,优选为0.01~0.5质量倍左右、更优选为0.02~0.2质量倍左右。

[0082] 碱性树脂(a1)可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上的树脂。

[0083] 碱性树脂(a1)的酸值优选10mgKOH/g以上、更优选50mgKOH/g以上、进一步优选80mgKOH/g以上、另外,优选为200mgKOH/g以下、更优选为150mgKOH/g以下、进一步优选为120mgKOH/g以下。通过设为前述下限值以上,从而有残渣减少的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有能够使细线密合性良好的倾向。

[0084] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选10~200mgKOH/g、更优选50~150mgKOH/g、进一步优选80~120mgKOH/g。

[0085] 碱性树脂(a1)的基于凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选为1,000以上、更优选为2,000以上、进一步优选为4,000以上、特别优选为5,000以上。另外,优选为20,000以下、更优选为15,000以下、进一步优选为10,000以下、更进一步优选为8,000以下、特别优选为7,000以下。通过设为前述下限值以上,从而有细线密合性、与基板的密合应力变良好的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有能够使显影性、再溶解性良好的倾向。

[0086] 本发明的感光性树脂组合物可以含有碱溶性树脂(a1)以外的碱溶性树脂。

[0087] 作为碱溶性树脂(a1)以外的碱溶性树脂,只要对将感光性树脂组合物涂布并干燥而得到的涂膜进行曝光后,曝光部和非曝光部针对碱显影的溶解性发生变化,就没有特别限定,优选具有羧基的碱溶性树脂。另外,优选具有烯属不饱和基团的碱溶性树脂,进一步优选具有烯属不饱和基团和羧基的碱溶性树脂。

[0088] 具体而言,可举出碱溶性树脂(a1)以外的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2)、丙烯酸类共聚树脂(a3)、其以外的树脂(a4)。

[0089] <碱溶性树脂(a1)以外的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2)>

[0090] 作为碱溶性树脂(a1)以外的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2),例如,可举出以下的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-1)和/或环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-2)。

[0091] <环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-1)>

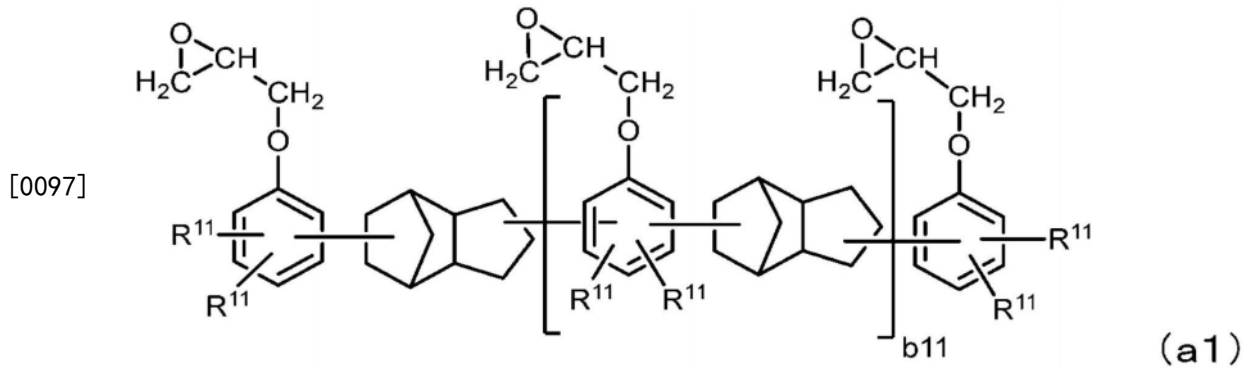
[0092] 使环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯加成,进而与多元酸和/或其酐反应,由此得到的碱溶性树脂。

[0093] <环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-2)>

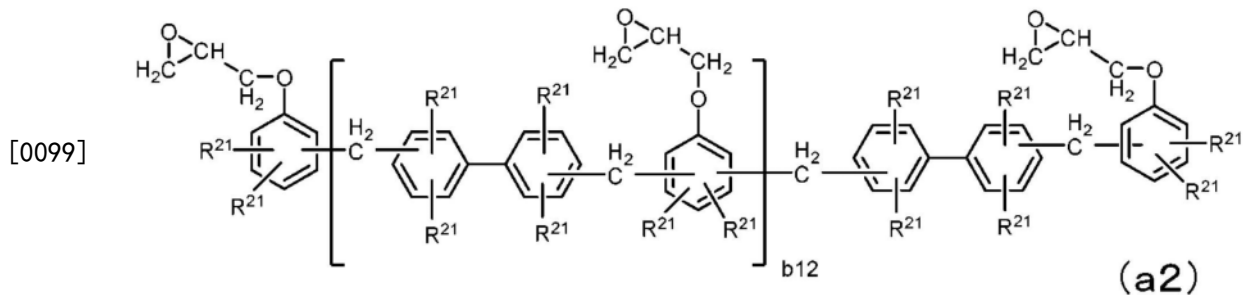
[0094] 使环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯加成,进而与多元醇、及多元酸和/或其酐反应,由此得到的碱溶性树脂。

[0095] <环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-1)>

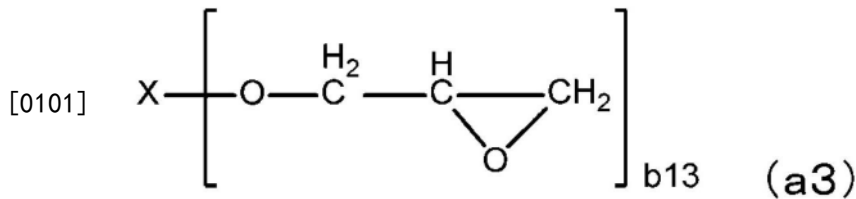
[0096] 对于作为原料的环氧树脂,例如,可以适当地使用双酚A型环氧树脂(例如,三菱化学公司制的“jER(注册商标。以下相同。)828”、“jER1001”、“jER1002”、“jER1004”等)、通过双酚A型环氧树脂的醇性羟基与表氯醇的反应得到的环氧(例如,日本化药公司制的“NER-1302”(环氧当量323,软化点76°C))、双酚F型树脂(例如,三菱化学公司制的“jER807”、“EP-4001”、“EP-4002”、“EP-4004等”)、通过双酚F型环氧树脂的醇性羟基与表氯醇的反应得到的环氧树脂(例如,日本化药公司制的“NER-7406”(环氧当量350,软化点66°C))、双酚S型环氧树脂、联苯缩水甘油醚(例如,三菱化学公司制的“YX-4000”)、苯酚酚醛清漆型环氧树脂(例如,日本化药公司制的“EPPN-201”、三菱化学公司制的“EP-152”、“EP-154”、Dow Chemical Company制的“DEN-438”)、(o,m,p-)甲酚酚醛清漆型环氧树脂(例如,日本化药公司制的“EOCN(注册商标。以下相同。)-102S”、“EOCN-1020”、“EOCN-104S”)、三缩水甘油基异氰尿酸酯(例如,日产化学公司制的“TEPIC(注册商标)”)、三苯酚甲烷型环氧树脂(例如,日本化药公司制的“EPPN(注册商标。以下相同。)-501”、“EPPN-502”、“EPPN-503”)、脂环式环氧树脂(Daicel Corporation.制的“CELLOXIDE(注册商标。以下相同。)2021P”、“CELLOXIDE EHPE”)、对通过二环戊二烯与苯酚的反应得到的酚醛树脂进行缩水甘油基化而成的环氧树脂(例如,DIC公司制的“EXA-7200”、日本化药公司制的“NC-7300”)、下述通式(a1)~(a3)、(a5)或(a6)所示的环氧树脂。具体而言,例如,作为下述通式(a1)所示的环氧树脂,可举出日本化药公司制的“XD-1000”,作为下述通式(a2)所示的环氧树脂,可举出日本化药公司制的“NC-3000”。



[0098] 式(a1)中,b11表示平均值,表示0~10的数。 R^{11} 表示氢原子、卤素原子、碳数1~8的烷基、碳数3~10的环烷基、苯基、萘基或联苯基。需要说明的是,1分子中存在的多个 R^{11} 任选彼此相同或不同。



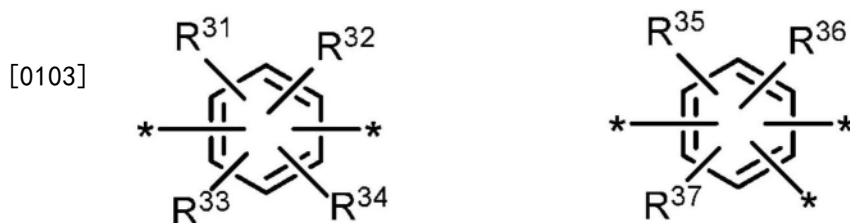
[0100] 式(a2)中,b12表示平均值,表示0~10的数。 R^{21} 表示氢原子、卤素原子、碳数1~8的烷基、碳数3~10的环烷基、苯基、萘基或联苯基。需要说明的是,1分子中存在的多个 R^{21} 任选彼此相同或不同。



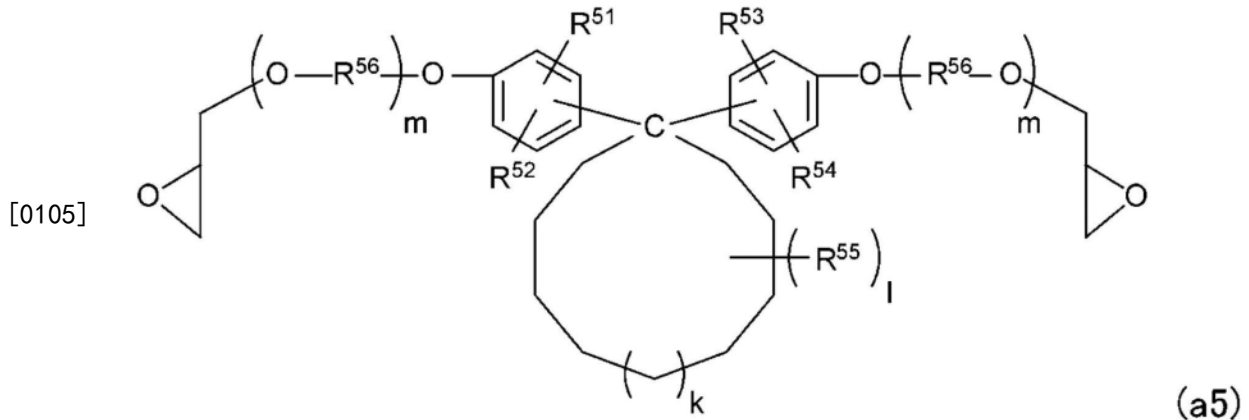
[0102] 式(a3)中,X表示下述通式(a3-1)或(a3-2)所示的连接基团。其中,分子结构中包含1个以上的金刚烷结构。b13表示2或3的整数。

(a3-1)

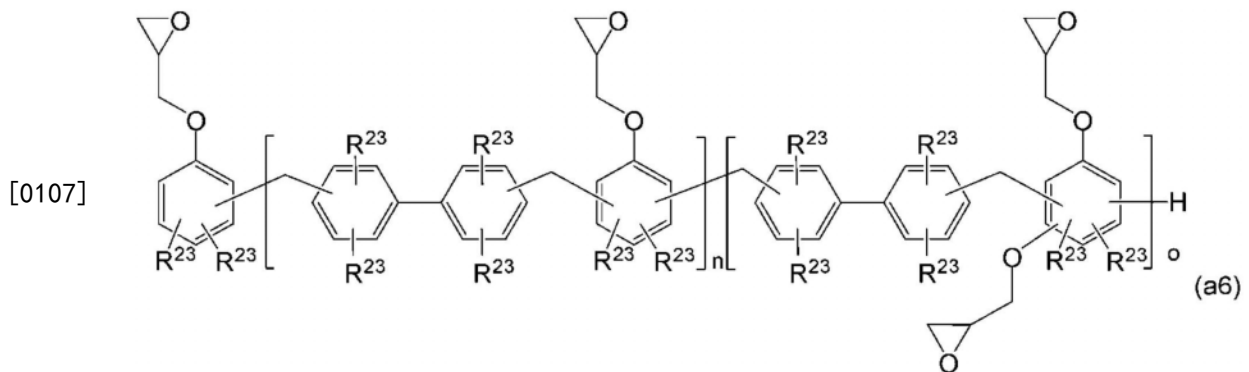
(a3-2)



[0104] 式(a3-1)及(a3-2)中, $R^{31} \sim R^{34}$ 及 $R^{35} \sim R^{37}$ 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数1~12的烷基、或任选具有取代基的苯基。另外,式中的*符号表示(a3)中的连接键。



[0106] 式(a5)中, $R^{51} \sim R^{54}$ 各自独立地为氢原子、碳数1~20的烷基、碳原子6~20的芳基或碳原子7~20的芳烷基, R^{55} 为碳数1~20的烷基、碳数6~20的芳基或碳数7~20的芳烷基, R^{56} 各自独立地为碳数1~5的亚烷基。 k 为1~5的整数, l 为0~13的整数, m 各自独立地为0~5的整数。



[0108] 式(a6)中, n 及 o 各自独立地为1~9的整数。

[0109] R^{23} 表示氢原子、卤素原子、碳数1~8的烷基、碳数3~10的环烷基、苯基、萘基、或联苯基。需要说明的是,1分子中存在的多个 R^{23} 任选彼此相同或不同。

[0110] 这些之中,优选使用通式(a1)~(a3)、(a5)或(a6)中任意项所示的环氧树脂。

[0111] 作为 α, β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α, β -不饱和单羧酸酯,例如,可举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、邻乙烯基苯甲酸、间乙烯基苯甲酸、对乙烯基苯甲酸、(甲基)丙烯酸的 α 位卤代烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基取代体等单羧酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基己二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基马来酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基己二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基四氢苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基马来酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基己二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基氢苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基马来酸。

[0112] 作为(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:使(甲基)丙烯酸与 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯等内酯类加成且在末端具有1个羟基的单体;或(甲基)丙烯酸羟基烷基酯这样的末端具有1个羟基的单体;使季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯这样的末端具有1个羟基的化合物与琥珀酸(酐)、苯二甲酸(酐)、马来酸(酐)等酸(酐)加成,具有1个以上的烯属不饱和基团且末端具有1个羧基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸二聚物。

[0113] 从灵敏度的方面出发,特别优选(甲基)丙烯酸。

[0114] 作为使环氧树脂与 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯加成的方法,可以使用公知的手法。例如,可以在酯化催化剂的存在下、在50~150℃的温度下、使 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯与环氧树脂反应。

[0115] 作为此处使用的催化剂,可以使用三乙基膦、三丁基膦、三环己基膦、三苯基膦等叔膦、三乙基胺、三甲基胺、苄基二甲基胺、苄基二乙基胺等叔胺、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵等季铵盐。

[0116] 需要说明的是,环氧树脂、 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯、及酯化催化剂均可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0117] α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的用量相对于环氧树脂的环氧基1当量优选0.5~1.2当量的范围、更优选0.7~1.1当量的范围。

[0118] 通过将 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯的用量设为前述下限值以上,从而不饱和基团的导入量变得充分,接下来的与多元酸和/或其酐的反应也充分,另外,有能够抑制大量的环氧基残存的倾向。另一方面,通过将前述用量设为前述上限值以下,从而有能够抑制 α,β -不饱和单羧酸或具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯作为未反应物残存的倾向。

[0119] 作为多元酸和/或其酐、多元醇,可以使用与碱溶性树脂(a1)同样的化合物。另外,合成法也可以是还用与碱溶性树脂(a1)同样的合成方法。

[0120] 这样得到的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-1、a2-2)的酸值优选10mgKOH/g以上、更优选50mgKOH/g以上、进一步优选80mgKOH/g以上。另外,优选为200mgKOH/g以下、更优选为150mgKOH/g以下。通过设为前述下限值以上,从而有显影性变良好的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有能够使碱耐性良好的倾向。

[0121] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选10~200mgKOH/g、更优选50~200mgKOH/g、进一步优选80~150mgKOH/g。

[0122] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2-1、a2-2)的基于凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选1,000以上、更优选1,500以上、进一步优选2,000以上、特别优选2,300以上。另外,优选20,000以下、更优选15,000以下、进一步优选10,000以下、更进一步优选8,000以下、特别优选6,000以下。通过设为前述下限值以上,从而有灵敏度、涂膜强度、碱耐性变良好的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有能够使显影性、再溶解性良好的倾向。

[0123] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1,000~20,000、更优选1,000~15,000、进一步优选1,500~10,000、更进一步优选2,000~8,000、特别优选2,300~6,000。

[0124] <丙烯酸类共聚树脂(a3)>

[0125] 作为丙烯酸类共聚树脂(a3),例如,可以使用日本特开平7-207211号公报、日本特开平8-259876号公报、日本特开平10-300922号公报、日本特开平11-140144号公报、日本特开平11-174224号公报、日本特开2000-56118号公报、日本特开2003-233179号公报、日本特开2007-270147号公报的各公报中记载的各种高分子化合物。优选可举出下述(a3-1)~(a3-4)的树脂,特别优选(a3-1)的树脂。

[0126] (a3-1):对含环氧基(甲基)丙烯酸酯与其他自由基聚合性单体的共聚物,使该共

聚物所具有的环氧基的至少一部分与不饱和一元酸加成而成的树脂、或使通过该加成反应产生的羟基的至少一部分与多元酸酐加成而得到的树脂

[0127] (a3-2): 主链含有羧基的直链状碱溶性树脂

[0128] (a3-3): 使(a3-2)的树脂的羧基部分与含环氧基不饱和化合物加成而成的树脂

[0129] (a3-4): (甲基)丙烯酸系树脂

[0130] <其他碱溶性树脂(a4)>

[0131] 其他碱溶性树脂(a4) 只要为除了碱溶性树脂(a1)、碱溶性树脂(a1)以外的具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(a2)及丙烯酸类共聚树脂(a3)以外的碱溶性树脂,就没有特别限制,可以选自滤色器用感光性树脂组合物中通常使用的树脂。例如,可举出日本特开2007-271727号公报、日本特开2007-316620号公报、日本特开2007-334290号公报中记载的碱溶性树脂。

[0132] (a) 碱溶性树脂的含有比例没有特别限定,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上、特别优选为20质量%以上。另外,优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为50质量%以下、更进一步优选为30质量%以下、特别优选为25质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有未曝光部分相对于显影液的溶解性变良好的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的倾向。

[0133] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选5~90质量%、更优选5~70质量%、进一步优选10~50质量%、更进一步优选15~30质量%、特别优选20~25质量%。

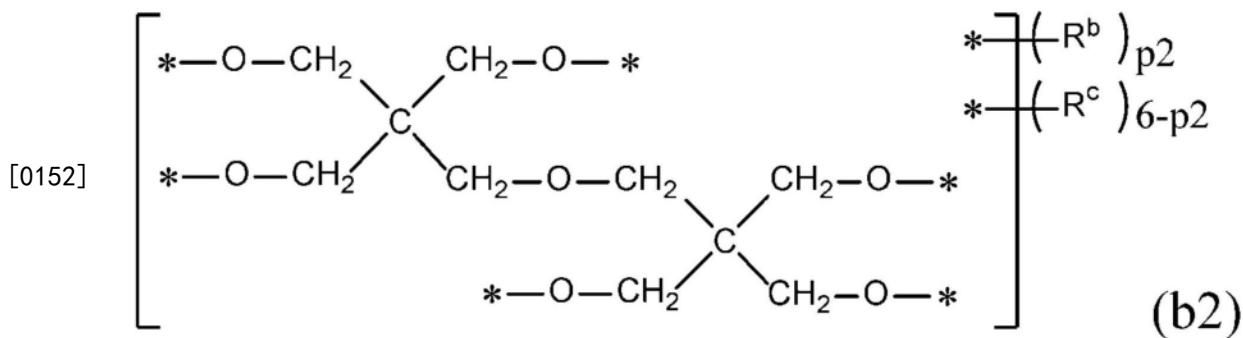
[0134] 碱溶性树脂(a1)的含有比例没有特别限定,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为50质量%以下、更进一步优选为30质量%以下、特别优选为25质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有未曝光部分相对于显影液的溶解性变良好的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的倾向。

[0135] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选5~90质量%、更优选5~70质量%、进一步优选10~50质量%、更进一步优选10~30质量%、特别优选15~25质量%。

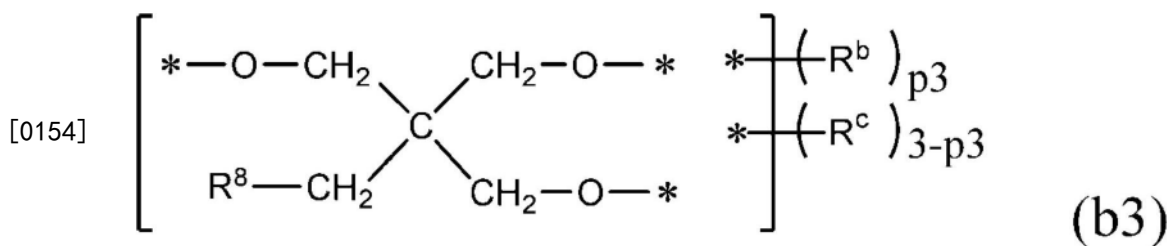
[0136] 相对于(a)碱溶性树脂的全部含量,碱溶性树脂(a1)的含有比例优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为50质量%以上、特别优选为90质量%以上。另外,优选为100质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有细线密合性变良好的倾向。

[0137] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选10~100质量%、更优选30~100质量%、进一步优选50~100质量%、特别优选90~100质量%。

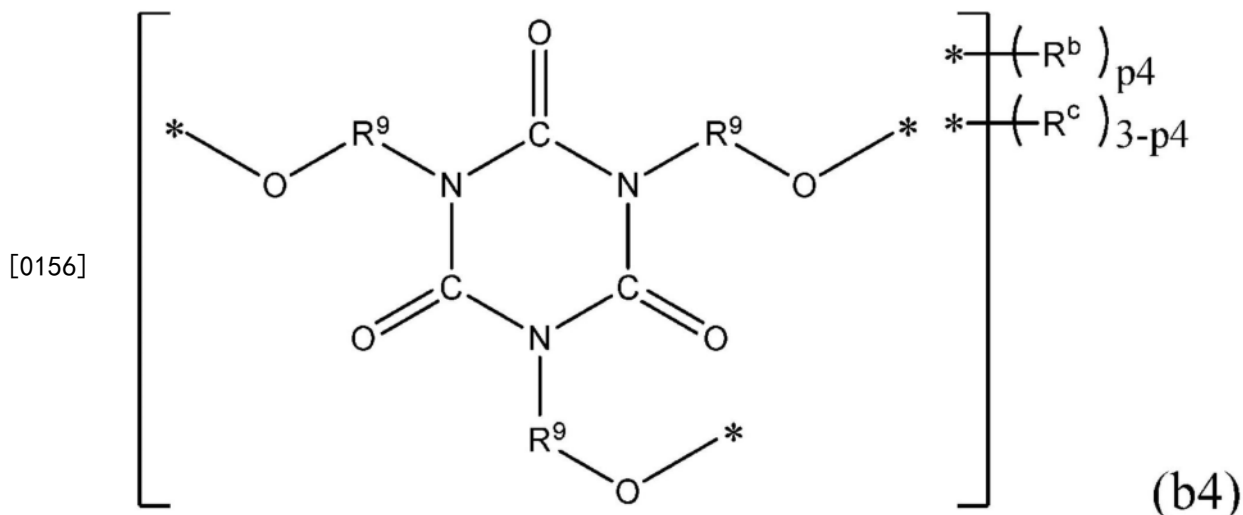
[0138] (a) 碱溶性树脂相对于(b)光聚合性单体100质量份的含量优选100质量份以上、更优选150质量份以上、进一步优选200质量份以上。另外,优选1000质量份以下、更优选800质量份以上、进一步优选600质量份以上、特别优选400质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有未曝光部分相对于显影液的溶解性变良好的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的倾向。



[0153] 式 (b2) 中, R^b 为式 (b5) 所示的基团, R^c 为式 (b7) 所示的基团, p₂ 为 1~6 的整数, * 表示连接键。



[0155] 式 (b3) 中, R^b 为式 (b5) 所示的基团, R^c 为式 (b7) 所示的基团, R⁸ 为碳数 1~6 的烷基, p₃ 为 1~3 的整数, * 表示连接键。



[0157] 式 (b4) 中, R^b 为式 (b5) 所示的基团, R^c 为式 (b7) 所示的基团, R⁹ 为碳数 1~10 的亚烷基、碳数 7~10 的亚芳基亚烷基、或碳数 6~10 的亚芳基。需要说明的是, 1 分子中存在的多个 R⁹ 任选彼此相同或不同。p₄ 为 1~3 的整数, * 表示连接键。

[0158] 式 (b5) 中, R¹ 表示可以是主链的碳数为 2~6 的分支的亚烷基, R² 表示氢原子或甲基。m 表示 1~3 的整数。多个 R¹ 可以相同, 也可以不同。

[0159] 式 (b5) 中, R¹ 表示可以是主链的碳数为 2~6 的分支的亚烷基。从细线密合性及与基板的密合应力的观点出发, 其碳数优选 3 以上、更优选 4 以上, 另外, 优选 6 以下、更优选 5 以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如, 优选 3~6、更优选 4~5。

[0160] 亚烷基可以具有支链, 也可以不具有支链。从细线密合性及与基板的密合应力的观点出发, 优选不具有支链。

[0161] 作为可以是主链的碳数为 2~6 的分支的亚烷基, 例如, 可举出亚甲基、亚乙基、1,

3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,5-亚戊基、1,2-亚戊基、1,3-亚戊基、1,6-亚己基、环亚己基。从细线密合性及与基板的密合应力的观点出发,优选1,4-亚丁基、1,5-亚戊基,更优选1,5-亚戊基。

[0162] 式(b1)中, p_1 为1以上,优选为2以上,另外,为4以下,优选为3以下。通过设为下限值以上,从而有与基板的密合应力提高的效果,另外,通过设为上限值以下,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的效果。

[0163] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1~3、更优选2~3。

[0164] 式(b2)中, p_2 为1以上,优选为2以上、更优选为3以上,另外,为6以下,优选为5以下。通过设为下限值以上,从而有与基板的密合应力提高的效果,另外,通过设为上限值以下,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的效果。

[0165] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选2~6、更优选2~5、进一步优选3~5。

[0166] 式(b3)中的 R^8 为碳数1~6的烷基,从与基板的密合性的观点出发,其碳数为1以上,优选为2以上,另外,为6以下,优选为5以下、更优选为4以下。作为碳数1~6的烷基,例如,可举出甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、1-戊基、1-己基、环己基。从细线密合性及与基板的密合应力的观点出发,优选甲基、乙基,更优选乙基。

[0167] 式(b3)中, p_3 为1以上,优选为2以上,为3以下。通过设为下限值以上,从而有密合力提高的效果,通过设为上限值以下,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的效果。

[0168] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选2~3。

[0169] 式(b4)中,对于 R^9 的亚烷基的碳数,从与基板的密合性的观点出发,为1以上,优选为2以上,另外,优选为6以下、更优选为3以下。作为碳数1~10的烷基,例如,可举出亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、1,2-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、环亚己基、亚甲基环亚己基。从与基板的密合性的观点出发,优选亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基,更优选亚乙基。

[0170] 式(b4)中,对于 R^9 的亚芳基亚烷基的碳数,从与基板的密合性的观点出发,为7以上,另外,优选为9以下。作为碳数7~10的亚芳基亚烷基,例如,可举出亚苯基亚甲基、亚苯基亚乙基、亚苯基亚丙基。从与基板的密合性的观点出发,优选亚苯基亚甲基、亚苯基亚乙基,更优选亚苯基亚甲基。

[0171] 式(b4)中,从与基板的密合性的观点出发, R^9 的亚芳基的碳数为6以上,另外为10以下。作为碳数6~10的亚芳基,例如,可举出亚苯基、亚萘基。从与基板的密合性的观点出发,优选亚苯基。

[0172] 作为式(b4)中的 R^9 ,从细线密合性及与基板的密合应力的观点出发,优选亚甲基、亚乙基、亚丙基,更优选亚乙基。

[0173] 式(b4)中, p_4 为1以上,优选为2以上,另外,为3以下。通过设为下限值以上,从而有与基板的密合应力提高的效果,另外,通过设为上限值以下,从而能够抑制显影液向曝光部的过量的渗透,有图像的清晰性、细线密合性变良好的效果。

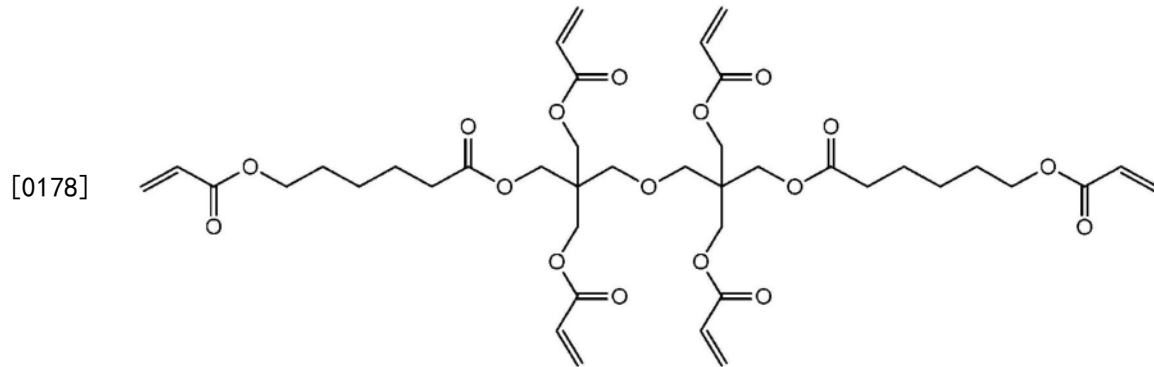
[0174] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选2~3。

[0175] 光聚合性单体(b6)在市售品中例如可举出日本化药公司制的“DPCA-20”、“DPCA-

30”、“DPCA-60”、“DPCA-120”、新中村化学公司制的“A9300-CL1”、“A9300-CL3”。

[0176] 具有式 (b1) ~ (b4) 所示的结构的光聚合性单体 (b6) 中, 从与基板的密合应力的观点出发, 优选具有式 (b2) 所示的结构。

[0177] 从与基板的密合性的观点出发, 具有式 (b5) 所示的部分结构的光聚合性单体 (b6) 中, 优选包含以下结构的化合物。



[0179] <其他光聚合性单体>

[0180] 本发明中, 可以使用光聚合性单体 (b6) 以外的光聚合性单体。

[0181] 本发明中, 特别优选使用1分子中具有2个以上烯属不饱和基团的多官能烯属单体。多官能烯属单体中的烯属不饱和基团的数量优选为2个以上、更优选为3个以上、进一步优选为4个以上、更进一步优选为5个以上、特别优选为6个以上, 另外, 优选为10个以下、更优选为8个以下。通过设为前述下限值以上, 从而感光性树脂组合物有变为高灵敏度的倾向, 另外, 通过设为前述上限值以下, 从而有聚合时的固化收缩变小的倾向。

[0182] 上述的上限及下限可以任意组合。例如, 优选2~10个、更优选3~10个、进一步优选4~10个、更进一步优选5~8个、特别优选6~8个。

[0183] 作为多官能烯属单体, 例如, 可举出: 脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯; 芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯; 通过脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多元羟基化合物与不饱和羧酸及多元羧酸的酯化反应得到的酯。

[0184] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯, 可举出乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等脂肪族多羟基化合物的丙烯酸酯; 将这些例示化合物的丙烯酸酯改为甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯; 将这些例示化合物的丙烯酸酯改为衣康酸酯的衣康酸酯; 将这些例示化合物的丙烯酸酯改为巴豆酸酯的巴豆酸酯; 将这些例示化合物的丙烯酸酯改为马来酸酯的马来酸酯。

[0185] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯, 可举出氢醌二丙烯酸酯、氢醌二甲基丙烯酸酯、间苯二酚二丙烯酸酯、间苯二酚二甲基丙烯酸酯、焦棓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。

[0186] 作为通过多元羧酸及不饱和羧酸与多元羟基化合物的酯化反应得到的酯, 未必为单一物, 如果举出代表性的具体例, 可举出丙烯酸、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。

[0187] 此外,作为本发明中使用的多官能烯属单体,例如可举出:使多异氰酸酯化合物与含羟基(甲基)丙烯酸酯或多异氰酸酯化合物与多元醇及含羟基(甲基)丙烯酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类;多元环氧化合物与(甲基)丙烯酸羟基酯或(甲基)丙烯酸的加成反应物这样的环氧丙烯酸酯类;亚乙基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基酯类;二乙烯基苯二甲酸酯等含乙烯基化合物。

[0188] 这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0189] (b) 光聚合性单体的含有比例没有特别限定,相对于感光性树脂组合物的全部固体成分,优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为50质量%以下、更进一步优选为30质量%以下、再进一步优选为20质量%以下、特别优选为10质量%以下。通过使光聚合性单体的含量为上述上限值以下,从而有能够得到显影液向曝光部的渗透性适度且良好的图像的倾向。(b) 光聚合性单体的含有比例的下限没有特别限制,优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上。通过为上述下限值以上,从而有提高基于紫外线照射的光固化、并且细线密合性也变良好的倾向。

[0190] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1~90质量%、更优选1~70质量%、进一步优选1~50质量%、更进一步优选5~30质量%、再进一步优选5~20质量%、特别优选5~10质量%。

[0191] 光聚合性单体(b6)的含有比例没有特别限制,相对于感光性树脂组合物的全部固体成分,优选为90质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为50质量%以下、更进一步优选为30质量%以下、再进一步优选为20质量%以下、特别优选为10质量%以下。通过使光聚合性单体(b6)的含量为上述上限值以下,从而有能够得到显影液向曝光部的渗透性适度且良好的图像的倾向。(b) 光聚合性单体的含有比例的下限没有特别限制,优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上。通过为上述下限值以上,从而有与基板的密合应力也变良好的倾向。

[0192] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1~90质量%、更优选1~70质量%、进一步优选1~50质量%、更进一步优选5~30质量%、再进一步优选5~20质量%、特别优选5~10质量%。

[0193] 光聚合性单体(b6)相对于(b)光聚合性单体的全部含量的含有比例优选30质量%以上、更优选50质量%以上、进一步优选80质量%以上。另外,优选100质量%以下。通过为前述下限值以上,从而有与基板的密合应力提高的倾向。

[0194] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选30~100质量%、更优选50~100质量%、进一步优选80~100质量%。

[0195] <(c) 光聚合引发剂>

[0196] 本发明的感光性树脂组合物包含(c)光聚合引发剂。光聚合引发剂为直接吸收光,发生分解反应或夺氢反应从而具有产生聚合活性自由基的功能的成分。根据需要可以添加增敏色素等附加剂来使用。

[0197] 作为光聚合引发剂,例如,可举出日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号各公报中记载的包含茂钛化合物的茂金属化合物;日本特开2000-56118号公报中记载的六芳基咪唑啉衍生物;日本特开平10-39503号公报记载的卤代甲基化噁二唑衍生物、卤代甲基均三嗪衍生物、N-苯基甘氨酸等N-芳基- α -氨基酸类、N-芳基- α -氨基酸盐类、

N-芳基- α -氨基酸酯类等自由基活性剂、 α -氨基烷基苯酮衍生物；日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报等中记载的脲酯衍生物。

[0198] 作为茂钛衍生物类，例如，可举出二环戊二烯基二氯化钛、二环戊二烯基钛双苯基、二环戊二烯基钛双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)、二环戊二烯基钛双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)、二环戊二烯基钛双(2,4,6-三氟苯-1-基)、二环戊二烯基钛二(2,6-二氟苯-1-基)、二环戊二烯基钛二(2,4-二氟苯-1-基)、二(甲基环戊二烯基)钛双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)、二(甲基环戊二烯基)钛双(2,6-二氟苯-1-基)、二环戊二烯基钛(2,6-二-氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基)。

[0199] 作为咪唑衍生物类，例如，可举出2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体。

[0200] 作为卤代甲基化噁二唑衍生物类，例如，可举出2-三氯甲基-5-(2'-苯并咪喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(β -(2'-苯并咪喃基)乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(β -(2'-(6"-苯并咪喃基)乙烯基))-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-咪喃基-1,3,4-噁二唑。

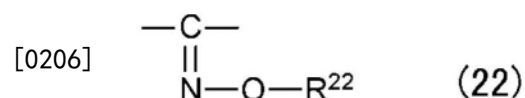
[0201] 作为卤代甲基均三嗪衍生物类，例如，可举出2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪。

[0202] 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)丁烷-1-酮、4-二甲基氨基乙基苯甲酸酯、4-二甲基氨基异戊基苯甲酸酯、4-二乙基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮、1,4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、2,5-双(4-二乙基氨基苯亚甲基)环己酮、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基苯甲酰基)香豆素、4-(二乙基氨基)查尔酮。

[0203] 作为光聚合引发剂，从灵敏度的方面出发，特别优选脲衍生物类(脲酯系化合物及酮脲酯系化合物)。在使用包含酚性羟基的碱溶性树脂的情况下等，有时在灵敏度的方面不利，因此灵敏度优异的脲衍生物类(脲酯系化合物及酮脲酯系化合物)特别有用。从与基板的密合性的观点出发，更优选脲酯系化合物。

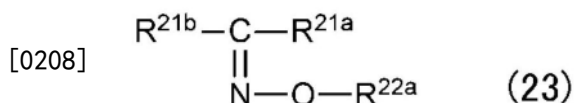
[0204] 脲酯系化合物的光聚合引发剂由于在其结构中兼具吸收紫外线的结构、传递光能的结构和产生自由基的结构，因此以少量即可获得高灵敏度，并且对热反应稳定，能够以少量实现高灵敏度的感光性树脂组合物的设计。特别是从对曝光光源的i射线(365nm)的光吸收性的观点出发，含有任选被取代的咪唑基(具有任选被取代的咪唑环的基团)的脲酯系化合物的情况下，可良好地表现该结构特性，是更优选的。现在，在市场中，要求遮光度高、薄膜的BM(黑色矩阵)，颜料浓度也日益变大。在这种状况下特别有效。

[0205] 作为脲酯系化合物，可举出包含下述通式(22)所示的结构部分的化合物，优选可举出下述通式(23)所示的脲酯系化合物。



[0207] 式(22)中， R^{22} 各自表示任选被取代的、碳数2~12的烷酰基、碳数1~20的杂芳基烷

酰基、碳数3~25的烯酰基、碳数3~8的环烷酰基、碳数3~20的烷氧基羰基烷酰基、碳数8~20的苯氧基羰基烷酰基、碳数3~20的杂芳氧基羰基烷酰基、碳数2~10的氨基烷基羰基、碳数7~20的芳酰基、碳数1~20的杂芳酰基、碳数2~10的烷氧基羰基、或碳数7~20的芳基氧基羰基。



[0209] 式(23)中, R^{21a} 表示氢、或各自任选被取代的、碳数1~20的烷基、碳数2~25的烯基、碳数1~20的杂芳基烷基、碳数3~20的烷氧基羰基烷基、碳数8~20的苯氧基羰基烷基、碳数1~20的杂芳基氧基羰基烷基或杂芳基硫烷基、碳数1~20的氨基烷基、碳数2~12的烷酰基、碳数3~25的烯酰基、碳数3~8的环烷酰基、碳数7~20的芳酰基、碳数1~20的杂芳酰基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数7~20的芳基氧基羰基、或碳数1~10的环烷基烷基。

[0210] R^{21b} 表示包含芳香环或杂芳香环的任意的取代基。

[0211] R^{21a} 可以与 R^{21b} 一起形成环,其连接基团可举出各自任选具有取代基的碳数1~10的亚烷基、聚乙烯基(- $(\text{CH}=\text{CH})_r$ -)、聚乙炔基(- $(\text{C}\equiv\text{C})_r$ -)或将它们组合而成的基团(需要说明的是, r 为0~3的整数。)

[0212] R^{22a} 表示与式(22)中的 R^{22} 同样的基团。

[0213] 作为式(22)中的 R^{22} 及式(23)中的 R^{22a} ,优选可举出碳数2~12的烷酰基、碳数1~20的杂芳基烷酰基、碳数3~8的环烷酰基。

[0214] 作为式(23)中的 R^{21a} ,优选可举出未取代的甲基、乙基、丙基等直链烷基或环烷基烷基、被N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基取代的丙基。

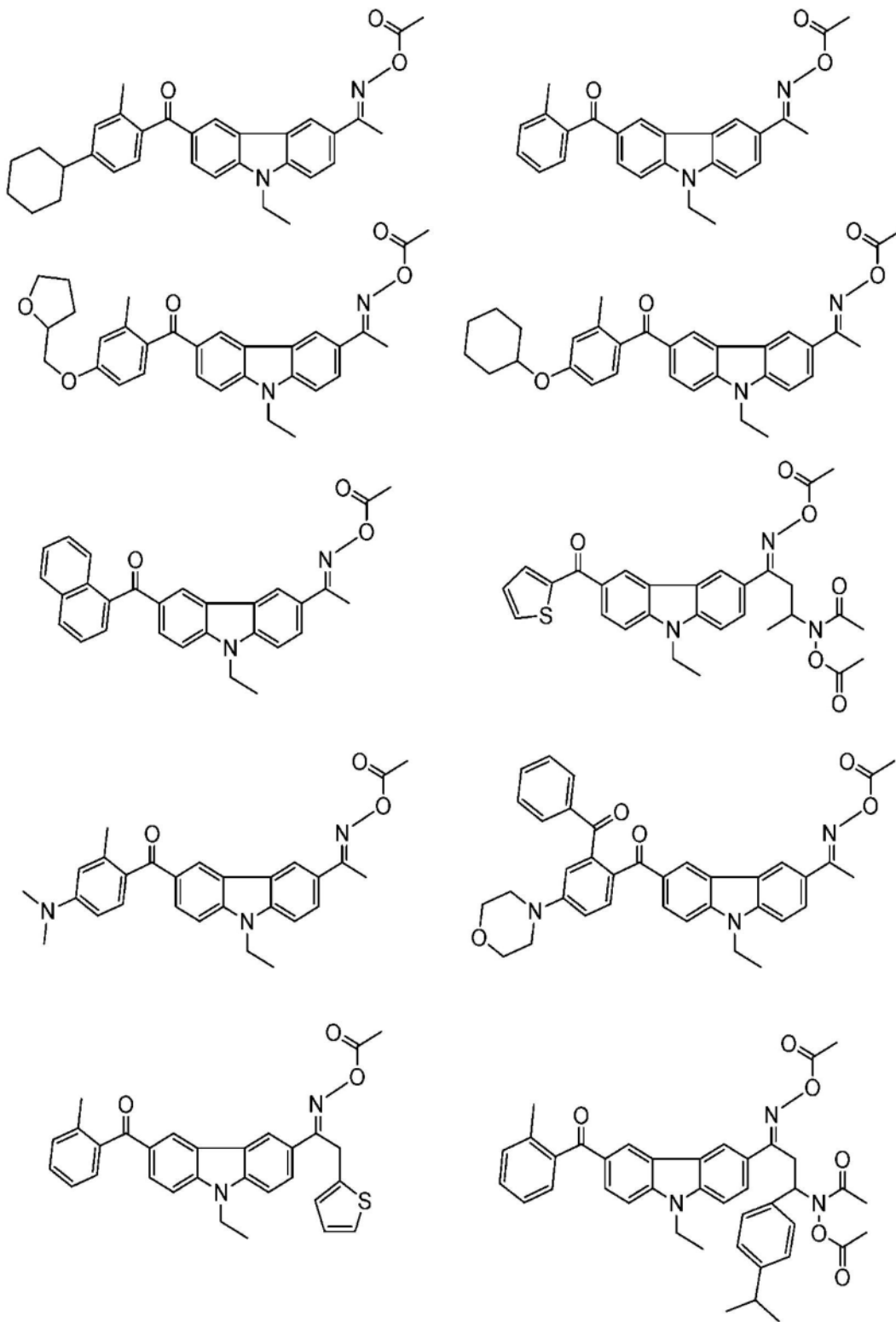
[0215] 作为式(23)中的 R^{21b} ,优选可举出任选被取代的咪唑基、任选被取代的噻吨酮基、任选被取代的苯基硫醚基。

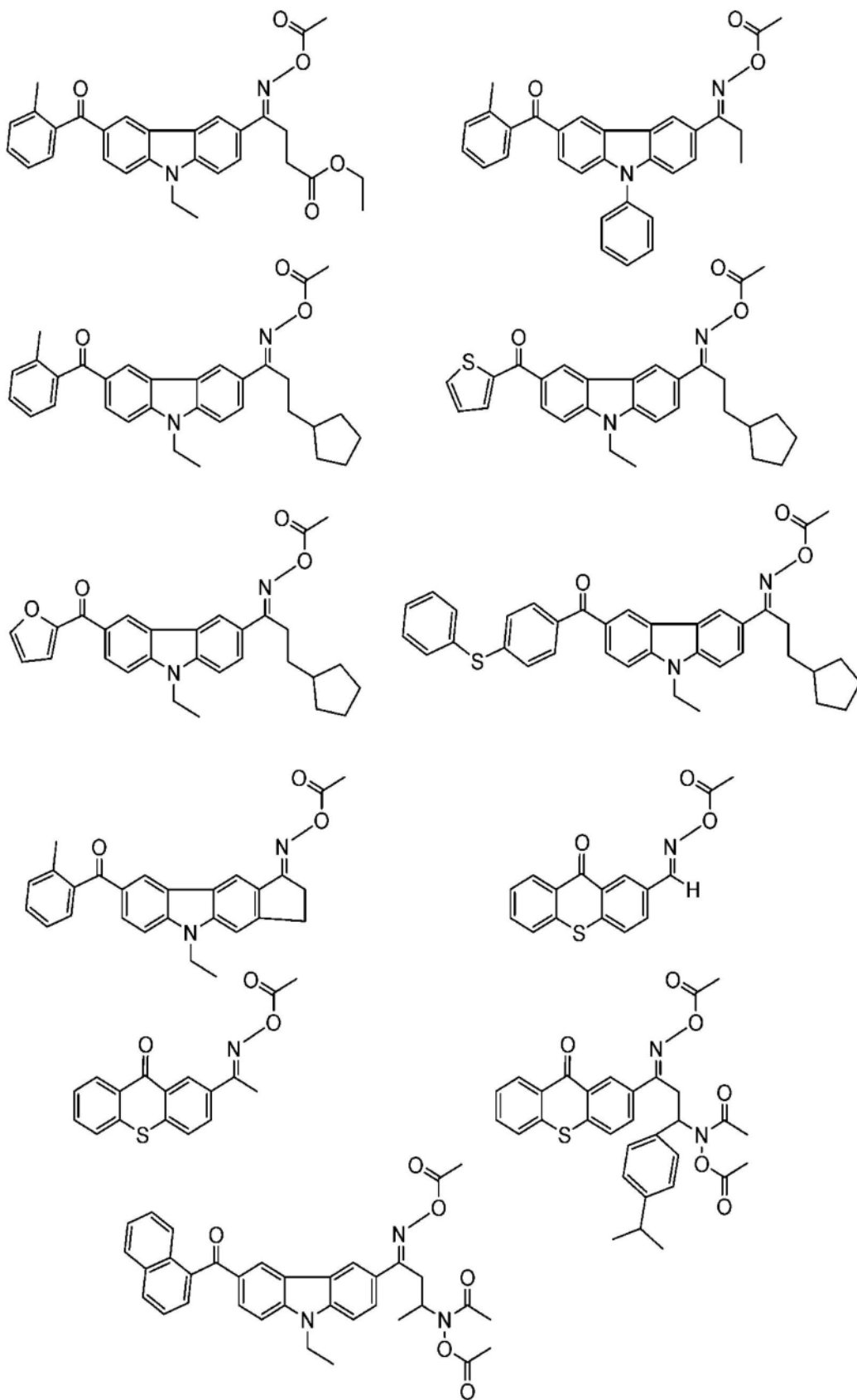
[0216] 作为脲酯系化合物的光聚合引发剂,式(23)中的 R^{21b} 为任选被取代的咪唑基的化合物从前述的理由出发更优选。进而,优选具有选自自由任选被取代的碳数6~25的芳基、任选被取代的碳数7~25的芳基羰基、任选被取代的碳数5~25的杂芳基、任选被取代的碳数6~25的杂芳基羰基、及硝基组成的组中的至少1种基团的咪唑基。特别优选具有选自自由苯甲酰基、甲苯酰基、萘酰基、噻吩基羰基、及硝基组成的组中的至少1种基团的咪唑基。理想的是咪唑基上的取代基(具有2个以上取代基的情况下为其中的1个取代基)键合于咪唑基的3位。

[0217] 作为这样的脲酯系化合物的光聚合引发剂的市售品,例如,可举出BASF公司制的OXE-02、常州强力电子公司制的TR-PBG-304、TR-PBG-314。

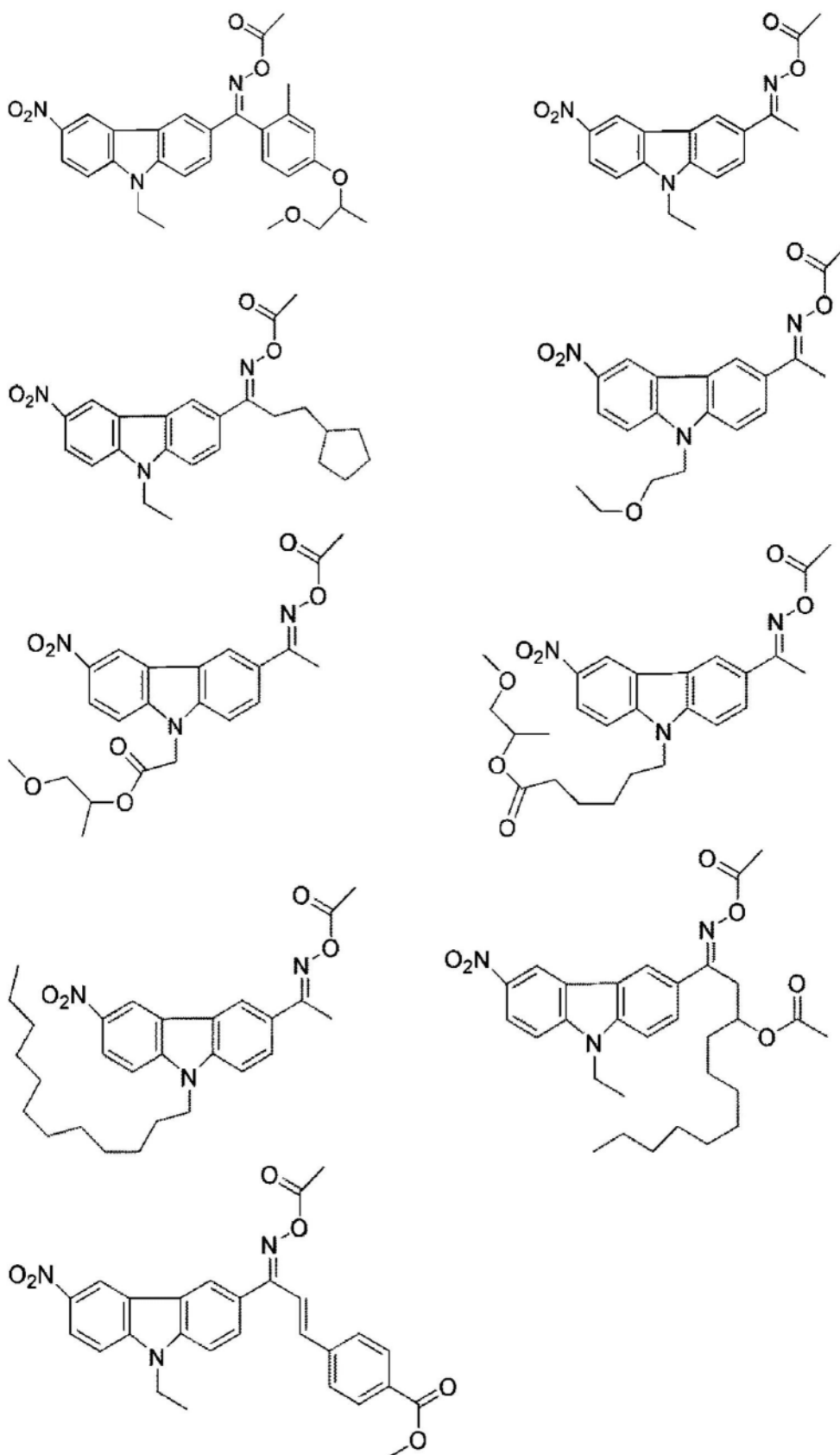
[0218] 作为适于本发明的脲酯系化合物的光聚合引发剂,具体而言,可举出以下例示这样的化合物,但不受这些化合物的任何限定。

[0219]

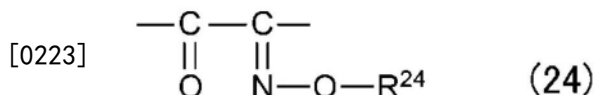




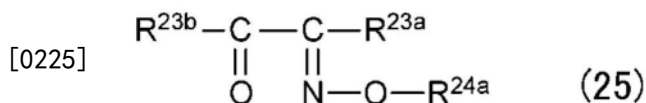
[0221]



[0222] 作为酮肟酯系化合物,可举出包含下述通式(24)所示的结构部分的化合物。优选可举出下述通式(25)所示的酮肟酯系化合物。



[0224] 式(24)中, R^{24} 与式(22)中的 R^{22} 含义相同。



[0226] 式(25)中, R^{23a} 表示各自任选被取代的、苯基、碳数1~20的烷基、碳数2~25的烯基、碳数1~20的杂芳基烷基、碳数3~20的烷氧基羰基烷基、碳数8~20的苯氧基羰基烷基、碳数2~20的烷基硫烷基、碳数1~20的杂芳基氧基羰基烷基或杂芳基硫烷基、碳数1~20的氨基烷基、碳数2~12的烷酰基、碳数3~25的烯酰基、碳数3~8的环烷酰基、碳数7~20的芳酰基、碳数1~20的杂芳酰基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数7~20的芳基氧基羰基、或碳数1~10的环烷基烷基。

[0227] R^{23b} 表示包含芳香环或杂芳香环的任意的取代基。

[0228] R^{23a} 可以与 R^{23b} 一起形成环,其连接基团可举出各自任选具有取代基的碳数1~10的亚烷基、聚乙烯基(- $(\text{CH}=\text{CH})_r$ -)、聚乙炔基(- $(\text{C}\equiv\text{C})_r$ -)或将它们组合而成的基团(需要说明的是, r 为0~3的整数。)

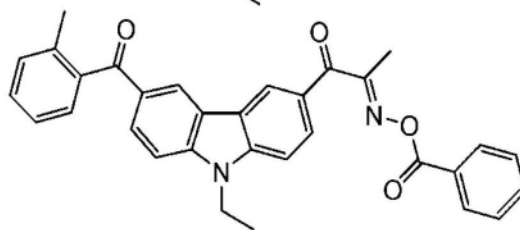
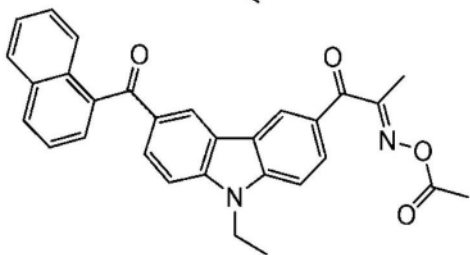
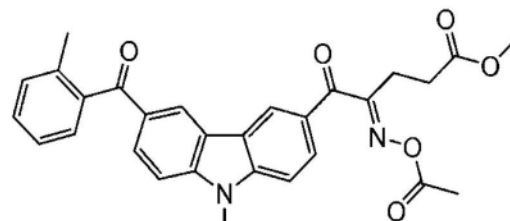
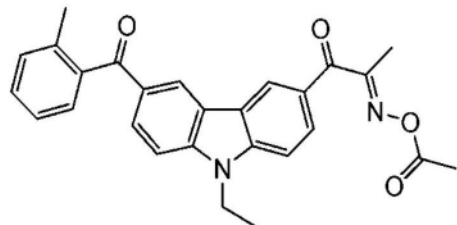
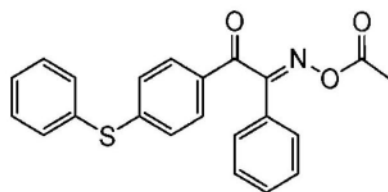
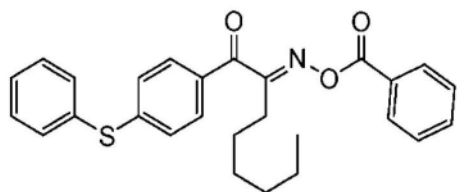
[0229] R^{24a} 表示各自任选被取代的、碳数2~12的烷酰基、碳数3~25的烯酰基、碳数4~8的环烷酰基、碳数7~20的苯甲酰基、碳数3~20的杂芳酰基、碳数2~10的烷氧基羰基、碳数7~20的芳基氧基羰基、碳数2~20的杂芳基、或碳数2~20的烷基氨基羰基。

[0230] 作为式(24)中的 R^{24} 及式(25)中的 R^{24a} ,优选碳数2~12的烷酰基、碳数1~20的杂芳基烷酰基、碳数3~8的环烷酰基、碳数7~20的芳酰基。

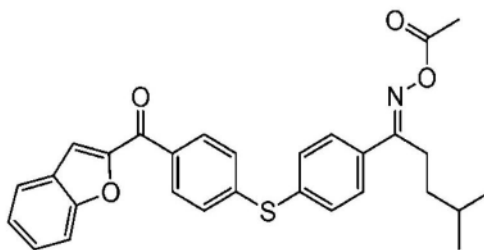
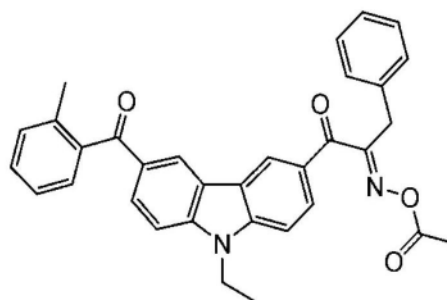
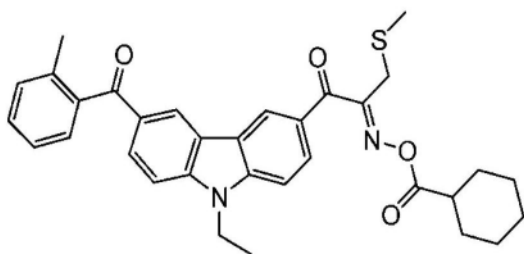
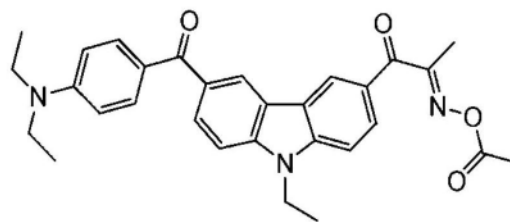
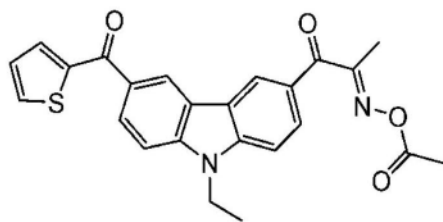
[0231] 作为式(25)中的 R^{23a} ,优选未取代的乙基、丙基、丁基、被甲氧基羰基取代的乙基或丙基。

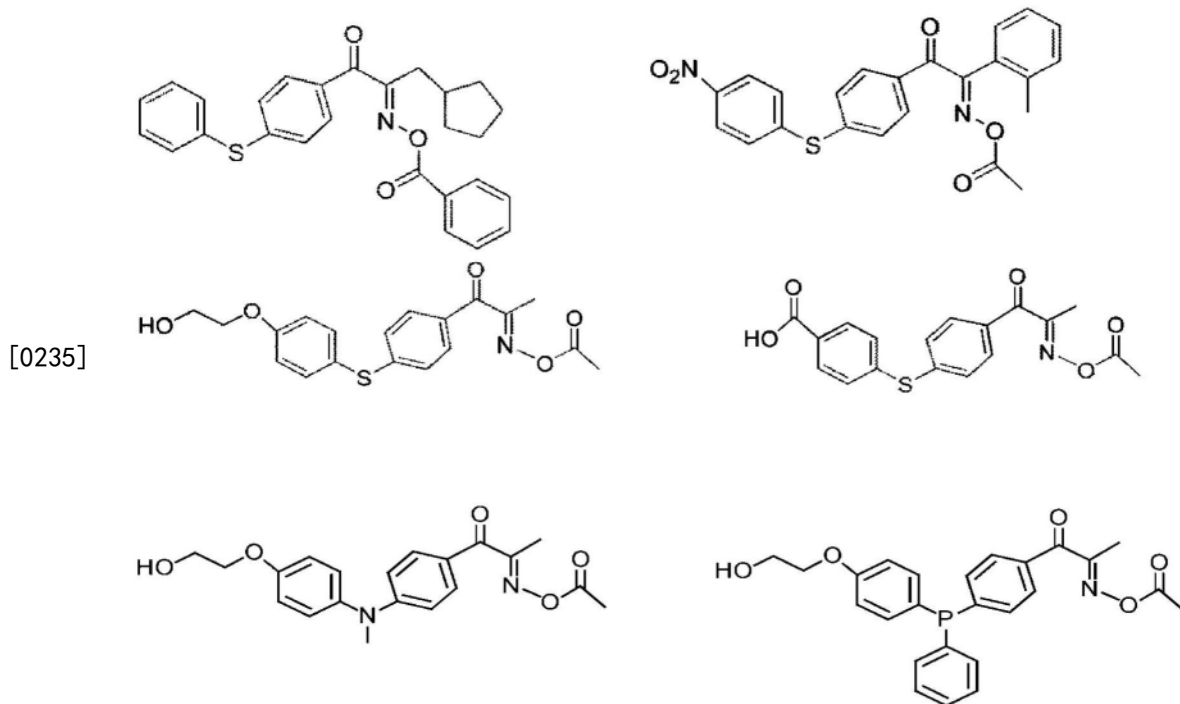
[0232] 作为式(25)中的 R^{23b} ,优选任选被取代的咪唑基、任选被取代的苯基硫醚基。

[0233] 作为适于本发明的酮肟酯系化合物,可举出以下的化合物,但不受这些化合物任何限定。



[0234]





[0236] 作为酮肟酯系化合物的光聚合引发剂的市售品,例如,可举出BASF公司制的OXE-01、常州强力电子公司制的TR-PBG-305。

[0237] 肟酯系化合物及酮肟酯系化合物例如可以为日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报中记载的一系列的化合物的一种。

[0238] 光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0239] 作为其他光聚合引发剂,例如,可举出苯偶姻甲基醚、苯偶姻苯基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻异丙基醚等苯偶姻烷基醚类;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌衍生物类;二苯甲酮、米氏酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物类;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、 α -羟基-2-甲基苯基丙酮、1-羟基-1-甲基乙基-(对异丙基苯基)酮、1-羟基-1-(对十二烷基苯基)酮、2-甲基-(4'-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、1,1,1-三氯甲基-(对丁基苯基)酮等苯乙酮衍生物类;噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮衍生物类;对二甲基氨基苯甲酸乙基、对二乙基氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯衍生物类;9-苯基吡啶、9-(对甲氧基苯基)吡啶等吡啶衍生物类;9,10-二甲基苯并吩嗪等吩嗪衍生物类;苯并蒽酮等蒽酮衍生物类。

[0240] 作为光聚合引发剂,从前述的理由出发,特别优选肟酯衍生物类。

[0241] <增敏色素>

[0242] 光聚合引发剂中,根据需要,出于提高感应灵敏度目的,可以组合使用适于图像曝光光源的波长的增敏色素。作为这些增敏色素,例如,可以举出:日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报中记载的氧杂蒽色素;日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的具有杂环的香豆素色素;日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的3-酮香豆素化合物;日本特开平6-19240号公报中记载的吡咯亚甲基(pyrrromethene)色素;日本特开昭47-2528号公报、日本特开昭54-155292号公

报、日本国特公昭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色素。

[0243] 作为增敏色素,优选含氨基增敏色素,更优选在同一分子内具有氨基及苯基的化合物。作为增敏色素,例如,特别优选4,4'-二甲基氨基二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、2-氨基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物;2-(对二甲基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[4,5]苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[6,7]苯并噁唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)1,3,4-噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并咪唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并咪唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)1,3,4-噻二唑、(对二甲基氨基苯基)吡啶、(对二乙基氨基苯基)吡啶、(对二甲基氨基苯基)喹啉、(对二乙基氨基苯基)喹啉、(对二甲基氨基苯基)嘧啶、(对二乙基氨基苯基)嘧啶等含有对二烷基氨基苯基的化合物。最优选4,4'-二烷基氨基二苯甲酮。

[0244] 增敏色素可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0245] (c)光聚合引发剂的含有比例没有特别限定,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,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、更进一步优选为4质量%以上,另外,优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下、更进一步优选为10质量%以下、特别优选为8质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有灵敏度提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有与基板的密合应力提高的倾向。

[0246] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1~30质量%、更优选1~20质量%、进一步优选2~15质量%、更进一步优选3~10质量%、特别优选4~8质量%。

[0247] 本发明的感光性树脂组合物包含脞酯光聚合引发剂(c1)的情况下,脞酯光聚合引发剂(c1)的含有比例没有特别限定,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,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、更进一步优选为4质量%以上。另外,优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下、更进一步优选为10质量%以下、特别优选为8质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有灵敏度提高的倾向,细线密合性变良好。另外,通过设为前述上限值以下,从而有未曝光部分相对于显影液的溶解性提高的倾向。

[0248] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1~30质量%、更优选1~20质量%、进一步优选2~15质量%、更进一步优选3~10质量%、特别优选4~8质量%。

[0249] 使用增敏色素的情况下,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,增敏色素的含有比例优选为0~20质量%、更优选为0~15质量%、进一步优选为0~10质量%。

[0250] <(d)着色材料>

[0251] 本发明的感光性树脂组合物优选包含(d)着色材料。(d)着色材料是指使本发明的感光性树脂组合物着色的物质。作为(d)着色材料,可以使用染料、颜料,从耐热性、耐光性

等方面出发优选颜料。

[0252] 作为颜料,可以使用蓝色颜料、绿色颜料、红色颜料、黄色颜料、紫色颜料、橙色颜料、棕色颜料、黑色颜料等各种颜色的颜料。另外,作为其结构,也可以利用偶氮系、酞菁系、喹吡啶酮系、苯并咪唑酮系、异吲哚啉酮系、二噁嗪系、阴丹士林系、茈系等有机颜料、以及各种无机颜料等。

[0253] 以下,用颜料编号表示本发明中可以使用的颜料的具体例。需要说明的是,以下举出的“C.I. 颜料红2”等术语是指颜色索引(C.I.)。

[0254] 作为红色颜料,例如,可以举出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。优选可以举出C.I. 颜料红48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254,进一步优选可以举出C.I. 颜料红177、209、224、254。

[0255] 作为蓝色颜料,例如,可以举出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。优选可以举出C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、60,进一步优选可以举出C.I. 颜料蓝15:6、60。

[0256] 作为绿色颜料,例如,可以举出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、58。优选可以举出C.I. 颜料绿7、36、58。

[0257] 作为黄色颜料,例如,可以举出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。优选可以举出C.I. 颜料黄83、117、129、138、139、150、154、155、180、185,进一步优选可以举出C.I. 颜料黄83、138、139、150、180。

[0258] 作为橙色颜料,例如,可以举出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。优选可以举出C.I. 颜料橙38、64、71。

[0259] 作为紫色颜料,例如,可以举出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。优选可以举出C.I. 颜料紫19、23、29,进一步优选可以举出C.I. 颜料紫23、29。

[0260] 本发明的感光性树脂组合物为滤色器的树脂黑色矩阵用感光性树脂组合物的情况下,作为(d)着色材料,可以使用黑色的着色材料。黑色着色材料可以以黑色着色材料单

独的形式,也可以采用红、绿、蓝等的混合。这些着色材料可以从无机或有机的颜料、染料中适宜选择。

[0261] 作为制备黑色着色材料中可混合使用的着色材料,例如,可举出维多利亚纯蓝(Victoria Pure Blue) (42595)、金胺(Auramine) O (41000)、Cation brilliant flavin (Basic13)、罗丹明6GCP (45160)、罗丹明B (45170)、番红OK70:100 (50240)、罂红X (42080)、No.120/雷奥诺尔黄(Lionol Yellow) (21090)、雷奥诺尔黄GR0 (21090)、SYMULER Fast Yellow 8GF (21105)、联苯胺黄4T-564D (21095)、SYMULER Fast Red 4015 (12355)、雷奥诺尔红7B4401 (15850)、Fast Blue TGR-L (74160)、雷奥诺尔蓝SM (26150)、雷奥诺尔蓝ES (颜料蓝15:6)、LIONOGEN RED GD (颜料红168)、雷奥诺尔绿2YS (颜料绿36) (需要说明的是,上述的()内的数字是指颜色索引(C.I.)。)

[0262] 关于另一些可以混合使用的颜料,若用C.I.编号表示,则例如可以举出:C.I.黄色颜料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166;C.I.橙色颜料36、43、51、55、59、61、64;C.I.红色颜料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254;C.I.紫颜料19、23、29、30、37、40、50;C.I.蓝色颜料15、15:1、15:4、22、60、64;C.I.绿色颜料7;C.I.棕色颜料23、25、26。

[0263] 作为可单独使用的黑色着色材料,例如,可举出炭黑、乙炔黑、灯黑、骨黑、石墨、铁黑、苯胺黑、花青黑、钛黑、花黑、内酰胺黑。

[0264] 使用这些(d)着色材料中黑色的着色材料的情况下,从遮光率、图像特性的观点出发,优选炭黑。作为炭黑,例如,可举出以下的炭黑。

[0265] 三菱化学公司制:MA7、MA77、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA220、MA230、MA600、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B

[0266] 德固赛公司制:Printex (注册商标。以下相同。) 3、Printex 30P、Printex30、Printex 300P、Printex 40、Printex 45、Printex 55、Printex 60、Printex 75、Printex 80、Printex 85、Printex 90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、Printex G、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170

[0267] 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、REGAL55R0、REGAL660R、BLACKPEARLS480、PEARLS130、VULCAN (注册商标) XC72R、ELFTEX (注册商标) -8

[0268] Birla Carbon公司制:RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、

RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000

[0269] 作为其他黑色颜料,例如,可以将钛黑、苯胺黑、氧化铁系黑色颜料、及、红色、绿色、蓝色的三色的有机颜料混合而制成黑色颜料来使用。

[0270] 作为颜料,例如,也可以使用硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、黄色铅、铁丹、氧化铬。所述各种颜料也可以将多种组合使用。例如,为了色度的调整,可以将绿色颜料和黄色颜料组合使用、或将蓝色颜料和紫色颜料组合使用。

[0271] 作为本发明中使用的颜料的平均粒径,在作为滤色器的着色层的情况下,只要可实现期望的显色即可,没有特别限定,根据使用的颜料的种类而不同,优选为10~100nm的范围内、更优选为10~70nm的范围内。通过使颜料的平均粒径为上述范围,从而有能够让使用本发明的感光性树脂组合物制造的液晶显示装置的颜色特性成为高品质的倾向。

[0272] 颜料为炭黑的情况下,平均粒径优选60nm以下、进一步优选50nm以下,另外,优选20nm以上。通过将平均粒径设为前述上限值以下,从而有散射变小、能够抑制遮光性、对比度等颜色特性的降低的倾向。另外,通过将平均粒径设为前述下限值以上,从而分散剂的量不过多即可,有分散性变良好的倾向。

[0273] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选20~60nm、更优选20~50nm。

[0274] 颜料的平均粒径可以根据电子显微镜照片,通过对一次颗粒的大小进行直接测量的方法来求出。具体而言,测量各个一次颗粒的短轴径和长轴径,将其平均作为该颗粒的粒径。接着,针对100个以上的颗粒,将各个颗粒的体积(质量)近似于求出的粒径的长方体而求出,求出体积平均粒径,将其作为平均粒径。需要说明的是,使用透射型电子显微镜(TEM)或扫描型电子显微镜(SEM)中任意者,均能够得到相同的结果。

[0275] 本发明的感光性树脂组合物优选至少包含颜料作为(d)着色材料,此外,可以在不影响本发明效果的范围内组合使用染料。作为可以组合使用的染料,例如,可举出偶氮系染料、蒽醌系染料、酞菁系染料、醌亚胺系染料、喹啉系染料、硝基系染料、羰基系染料、亚甲基系染料。

[0276] 作为偶氮系染料,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。

[0277] 作为蒽醌系染料,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。

[0278] 作为酞菁系染料,例如,可举出C.I.还原蓝5。

[0279] 作为醌亚胺系染料,例如,可举出C.I.碱性蓝3、C.I.碱性蓝9。

[0280] 作为喹啉系染料,例如,可举出C.I.溶剂黄33、C.I.酸性黄3、C.I.分散黄64。

[0281] 作为硝基系染料,例如,可举出C.I.酸性黄1、C.I.酸性橙3、C.I.分散黄42。

[0282] 本发明的感光性树脂组合物如前所述可以用于各种用途,但优异的图像形成性在用于滤色器用黑色矩阵的形成的情况特别有效果。在黑色矩阵形成中使用的情况下,作为(d)着色材料,可以使用前述的炭黑、钛黑等黑色着色材料、或将黑色以外的着色材料进行多种混合并调整为黑色来使用。其中,从分散稳定性及遮光性的观点出发,特别优选使用炭

黑。

[0283] 本发明的感光性树脂组合物在着色材料浓度变大的区域抑制销不均的效果大。特别是近年为了提高遮光度而需要增大着色材料浓度。这样效果大的区域中的(d)着色材料的含有比例相对于感光性树脂组合物的全部固体成分优选30质量%以上、更优选40质量%以上、进一步优选50质量%以上、特别优选52质量%以上。另外,从图像形成性能的观点出发,优选70质量%以下、更优选65质量%以下。

[0284] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选30~70质量%、更优选40~70质量%、进一步优选50~65质量%、特别优选52~65质量%。

[0285] 本发明的感光性树脂组合物中,(d)着色材料的含有比例为上述范围内,由此能够得到遮光性(光学密度、OD值)高的感光性树脂组合物。具体而言,通过将(d)着色材料相对于感光性树脂组合物的全部固体成分的含有比例设为50质量%以上,能够将使用本发明的感光性树脂组合物形成厚度1 μ m的黑色矩阵时的光学浓度设为4.0以上的值。光学浓度更优选为4.1以上、进一步优选为4.2以上。在遮光性高的区域中在使用热板的加热干燥时容易观察到不均,但使用本发明的感光性树脂组合物的情况下,特别是(d)着色材料的含有比例大的情况下,能够充分确认加热干燥时的不均抑制效果。

[0286] 本发明的感光性树脂组合物包含(d)着色材料的情况下,(d)着色材料的含有比例没有特别限定,相对于(a)碱溶性树脂100质量份,优选为20质量份以上、更优选为50质量份以上、进一步优选为100质量份以上、更进一步优选为120质量份以上、再进一步优选为150质量份以上、特别优选为180质量份以上、最优选为200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250质量份以下。通过将(d)着色材料的含有比例设为前述下限值以上,从而有容易抑制未曝光部相对于显影液的溶解性的降低的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而有显影时的细线密合性提高的倾向。

[0287] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选20~500质量份、更优选50~500质量份、进一步优选100~500质量份、更进一步优选120~300质量份、再进一步优选150~300质量份、特别优选180~250质量份、最优选200~250质量份。

[0288] 本发明的感光性树脂组合物包含炭黑作为(d)着色材料的情况下,炭黑的含有比例没有特别限定,从得到遮光性高的固化膜的观点出发,相对于感光性树脂组合物的全部固体成分,优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上、特别优选为52质量%以上。另外,从图像形成性能的观点出发,优选70质量%以下、更优选65质量%以下。

[0289] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选30~70质量%、更优选40~70质量%、进一步优选50~65质量%、特别优选52~65质量%。

[0290] <(e)表面活性剂>

[0291] 从涂布性提高及热板干燥时的销不均抑制的观点出发,本发明的感光性树脂组合物包含(e)表面活性剂。

[0292] <表面活性剂(e1)>

[0293] 对于本发明的感光性树脂组合物,为了抑制热板干燥时的销不均,包含表面活性剂(e1),所述表面活性剂(e1)的0.5质量%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液在23 $^{\circ}$ C下的表面张力(以下有时简称为“表面张力”)为23.0mN/m以下。

[0294] 作为表面活性剂(e1),只要表面张力为23.0mN/m以下,就没有特别限定,从抑制销不均的观点出发,优选有机硅系表面活性剂、氟系表面活性剂,特别优选氟系表面活性剂。

[0295] 作为表面活性剂(e1),可以使用阴离子系、阳离子系、非离子系及两性表面活性剂等各种表面活性剂。从对各特性带来不良影响的可能性低的方面出发,优选非离子系表面活性剂。

[0296] 作为表面活性剂(e1),例如,可举出F-559(DIC公司制、表面张力:22.5mN/m)。

[0297] <其他表面活性剂>

[0298] 出于调整涂布性的目的,本发明中的(e)表面活性剂除了表面活性剂(e1)以外,还可以含有其他表面活性剂。

[0299] 作为其他表面活性剂,例如,可举出BYK-330(BYK-Chemie公司制、表面张力:24.4mN/m)、F-475(DIC公司制、表面张力:25.4mN/m)、F-554(DIC公司制、表面张力:23.3mN/m)。

[0300] 其他表面活性剂可以使用1种,也可以将2种以上以任意的组合及比率来组合使用。

[0301] 对于表面活性剂的表面张力,可以使用表面张力计,使用在丙二醇单甲醚乙酸酯溶液中添加0.5质量%的表面活性剂而成的溶液,在23℃的条件下通过悬滴法进行测量。另外,作为解析手法,可以使用d/D法。

[0302] (e)表面活性剂的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选0.01质量%以上、更优选0.05质量%以上、进一步优选0.1质量%以上、特别优选0.15质量%以上。另外,优选1.0质量%以下、更优选0.7质量%以下、进一步优选0.5质量%以下、特别优选0.3质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有能够抑制销不均的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而有灵敏度提高的倾向。

[0303] 上述的上限及下限可以任意组合。例如优选0.01~1.0质量%、更优选0.05~0.7质量%、进一步优选0.1~0.5质量%、特别优选0.15~0.3质量%。

[0304] 表面活性剂(e1)的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.15质量%以上。另外,优选为1.0质量%以下、更优选为0.7质量%以下、进一步优选为0.5质量%以下、特别优选为0.3质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有能够抑制热板干燥时的销不均的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有抗蚀剂灵敏度提高的倾向。

[0305] 上述的上限及下限可以任意组合。例如优选0.01~1.0质量%、更优选0.05~0.7质量%、进一步优选0.1~0.5质量%、特别优选0.15~0.3质量%。

[0306] 相对于(e)表面活性剂的全部含量,表面活性剂(e1)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、特别优选为90质量%以上。另外,为100质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有能够抑制热板干燥时的销不均的倾向。

[0307] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选10~100质量%、更优选30~100质量%、进一步优选50~100质量%、特别优选90~100质量%。

[0308] <分散剂>

[0309] 本发明中,为了使着色材料微细地分散、并且使其分散状态稳定化,重要的是确保品质的稳定性,因此优选包含分散剂。

[0310] 作为分散剂,优选具有官能团的高分子分散剂,进而从分散稳定性的方面出发,优选羧基、磷酸基、磺酸基、或它们的盐基;伯氨基、仲氨基或叔氨基;季铵盐基;吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环来源的基团;等具有官能团的高分子分散剂。特别优选伯氨基、仲氨基或叔氨基;季铵盐基;吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环来源的基团;等具有碱性官能团的高分子分散剂。通过使用具有碱性官能团的高分子分散剂,有能够使分散性良好、能够实现高的遮光性的倾向。

[0311] 作为高分子分散剂,例如,可以举出氨基甲酸酯系分散剂、丙烯酸系分散剂、聚乙烯亚胺系分散剂、聚烯丙基胺系分散剂、包含具有氨基的单体和大分子单体的分散剂、聚氧亚乙基烷基醚系分散剂、聚氧亚乙基二酯系分散剂、聚醚磷酸系分散剂、聚酯磷酸系分散剂、山梨糖醇酐脂肪族酯系分散剂、脂肪族改性聚酯系分散剂。

[0312] 作为分散剂,例如,可以举出商品名EFKA(注册商标。EFKA Chemicals (EFKA)公司制。)、Disperbyk(注册商标。BYK-Chemie公司制。)、DISPARLON(注册商标。楠本化成公司制。)、SOLSPERSE(注册商标。Lubrizol Corporation制。)、KP(信越化学工业公司制。)、POLYFLOW或FLOWLEN(注册商标。共荣社化学公司制。)、AJISPER(注册商标。Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.制。)

[0313] 高分子分散剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0314] 从细线密合性及直线性的方面出发,分散剂优选包含具有碱性官能团的氨基甲酸酯系高分子分散剂和/或丙烯酸系高分子分散剂。氨基甲酸酯系高分子分散剂在细线密合性的方面是特别优选的。

[0315] 从分散性、保存性的方面出发,分散剂优选包含具有碱性官能团、且具有聚酯和/或聚醚键的高分子分散剂。

[0316] 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100,000以下、更优选为50,000以下、进一步优选为30,000以下。通过设为前述上限值以下,从而有即使在颜料浓度高时碱显影性也变良好的倾向。

[0317] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选700~100,000、更优选700~50,000、进一步优选1,000~30,000。

[0318] 作为氨基甲酸酯系及丙烯酸系高分子分散剂,例如,可举出Disperbyk160~167、182系列(均为氨基甲酸酯系)、Disperbyk2000、2001等(均为丙烯酸系)(以上均为BYK-Chemie公司制)。具有碱性官能团、且具有聚酯和/或聚醚键的氨基甲酸酯系高分子分散剂中,作为重均分子量30,000以下的特别优选的高分子分散剂,例如,可举出Disperbyk167、182。

[0319] <氨基甲酸酯系高分子分散剂>

[0320] 作为氨基甲酸酯系高分子分散剂,例如,可举出通过使多异氰酸酯化合物与分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物与在同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物反应而得到的重均分子量为1,000~200,000的分散树脂。

[0321] 作为多异氰酸酯化合物,例如,可举出对亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、二甲基联苯

二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲基酯二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚物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、 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -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、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基甲烷)、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯等三异氰酸酯;它们的三聚物、水加成物、它们的多元醇加成物。作为多异氰酸酯,优选有机二异氰酸酯的三聚体,特别优选甲苯二异氰酸酯的三聚体与异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体。

[0322] 这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0323] 作为异氰酸酯的三聚体的制造方法,例如,可举出以下方法:使用叔胺类、膦类、烷氧化物类、金属氧化物、羧酸盐类等适当的三聚化催化剂,进行多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的部分的三聚化,通过催化剂毒的添加使三聚化停止后,对未反应的多异氰酸酯进行溶剂提取,通过薄膜蒸馏而去除,得到目标的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯。

[0324] 作为同一分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物,例如,可举出聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃二醇、及这些化合物的单末端羟基经碳数1~25的烷基进行了烷氧基化而成者、以及它们中的2种以上的混合物。

[0325] 作为聚醚二醇,例如,可举出聚醚二元醇、聚醚酯二元醇、及它们中的2种以上的混合物。

[0326] 作为聚醚二元醇,可举出使环氧烷均聚或共聚而得到的聚醚二元醇,例如,聚乙二醇、聚丙二醇、聚亚乙基-亚丙基二醇、聚氧四亚甲基二醇、聚氧六亚甲基二醇、聚氧八亚甲基二醇及它们中的2种以上的混合物。

[0327] 作为聚醚酯二元醇,可举出通过使含醚基二元醇或与其他二醇的混合物跟二羧酸或它们的酐反应、或者使聚酯二醇与环氧烷反应而得到的聚醚酯二元醇,例如聚(聚氧四亚甲基)己二酸酯。

[0328] 作为聚醚二醇,优选聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧四亚甲基二醇或这些化合物的单末端羟基经碳数1~25的烷基进行了烷氧基化而成的化合物。

[0329] 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、苯二甲酸等)或它们的酐与二醇(乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,8-八亚甲基二醇、2-甲基-1,8-八亚甲基二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇、双羟基甲基环己烷等脂环族二醇、苯二甲基二醇、双羟基乙氧基苯等芳香族二醇、N-甲基二乙醇胺等N-烷基二烷醇胺等)缩聚而得到的聚酯二醇,例如,聚亚乙基己二酸酯、聚亚丁基己二酸酯、聚六亚甲基己二酸酯、聚亚乙基/亚丙基己二酸酯;使用二醇或碳数1~25的1元醇作为引发剂而得到的聚内酯二元醇或聚内酯一元醇,例如,聚己内酯二醇、聚甲基戊内酯;它们中的2种以上的混合物。

[0330] 作为聚酯二醇,优选聚己内酯二醇或将碳数1~25的醇作为引发剂的聚己内酯。

[0331] 作为聚碳酸酯二醇,例如,可举出聚(1,6-亚己基)碳酸酯、聚(3-甲基-1,5-亚戊基)碳酸酯。

[0332] 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。

[0333] 这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0334] 同一分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物的数均分子量优选为500~6,000、进一步优选为1,000~4,000。

[0335] 作为同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物中的活性氢、即与氧原子、氮原子或硫原子直接键合的氢原子,可举出羟基、氨基、硫醇基等官能团中的氢原子,其中优选氨基、特别是伯氨基的氢原子。

[0336] 同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物中的叔氨基没有特别限定,例如,可举出具有碳数1~4的烷基的氨基;咪唑环、三唑环等含氮杂环结构。

[0337] 作为同一分子内具有活性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。

[0338] 作为同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物中的叔氨基的含氮杂环结构,可举出吡唑环、咪唑环、三唑环、四唑环、吡啶环、哌啶环、咪唑啉环、吡唑啉环、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杂5元环;吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、吲哚环、异喹啉环等含氮杂6元环。

[0339] 作为含氮杂环结构,优选咪唑环、三唑环。

[0340] 作为具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)咪唑等。

[0341] 作为具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-2,4-三唑等。

[0342] 作为同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物,优选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。

[0343] 这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0344] 制造氨基甲酸酯系高分子分散剂时的原料的优选配混比率为: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为300~10,000的化合物10~200质量份、优选20~190质量份、进一步优选30~180质量份;同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物0.2~25质量份、优选0.3~24质量份。

[0345] 氨基甲酸酯系高分子分散剂的制造可以通过聚氨酯树脂制造的公知的方法来进行。

[0346] 作为氨基甲酸酯系高分子分散剂的制造中可使用的溶剂,可举出:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯类;苯、甲苯、二甲苯、己烷等烃类;二丙酮醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇等一部分醇类;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、二甲基亚砷等

非质子性极性溶剂。

[0347] 这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0348] 在氨基甲酸酯系高分子分散剂的制造时,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,可举出下述催化剂中的1种或2种以上:二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二丁基锡、辛酸亚锡等锡系催化剂;乙酰丙酮铁、氯化铁等铁系催化剂;三乙基胺、三乙二胺等叔胺系催化剂。

[0349] <胺值的测定方法>

[0350] 分散剂的胺值由分散剂试样中的除溶剂以外的每1g固体成分的碱量和当量的KOH的质量表示,可以通过以下的方法进行测定。

[0351] 在100mL的烧杯中精称分散剂试样0.5~1.5g,用50mL的乙酸进行溶解。使用具备pH电极的自动滴定装置,用0.1mol/L的 HClO_4 (高氯酸)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,通过下式求出胺值。

[0352] 胺值 $[\text{mgKOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$

[0353] (其中,W:表示分散剂试样称取量[g]、V:表示滴定终点处的滴定量[mL]、S:表示分散剂试样的固体成分浓度[质量%]。)

[0354] 同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物的导入量以反应后的胺值计优选控制在1~100mgKOH/g、更优选控制在5~95mgKOH/g的范围。通过将胺值设为前述下限值以上,从而有分散性变良好的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而有显影性变良好的倾向。

[0355] 高分子分散剂中残存异氰酸酯基的情况下,若进而使用醇、氨基化合物来消耗异氰酸酯基,则产物的经时稳定性变高,因此优选。

[0356] 氨基甲酸酯系高分子分散剂的重均分子量(M_w)优选为1,000~200,000、更优选为2,000~100,000、进一步优选为3,000~50,000。另外,更进一步优选为1,000~30,000、再进一步优选为2,000~30,000、特别优选为3,000~30,000。通过设为前述下限值以上,从而有分散性及分散稳定性变良好的倾向,通过设为前述上限值以下,从而有溶解性变良好的倾向。特别是若氨基甲酸酯系高分子分散剂的重均分子量为30,000以下,则有即使在颜料浓度高的情况下碱显影性也变良好的倾向。

[0357] 作为优选的市售的氨基甲酸酯分散剂,例如,可举出Disperbyk167、182(BYK-Chemie公司)。

[0358] 本发明的感光性树脂组合物包含分散剂的情况下,分散剂的含有比例在感光性树脂组合物的全部固体成分中优选为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、另外,优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上、更进一步优选为7质量%以上、特别优选为10质量%以上。

[0359] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选1~50质量%、更优选3~50质量%、进一步优选5~30质量%、更进一步优选7~30质量%、特别优选10~20质量%。

[0360] 本发明的感光性树脂组合物包含分散剂的情况下,分散剂的含有比例相对于(d)着色材料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,优选为200质量份以下、更优选为80质量份以下、进一步优选为50质量份以下。通过设为前述下限值以上,从而有容易确保充分的分散性的倾向。另外,通过设为前述上限值以

下,从而有容易在不减少其他成分的比例的状态下使颜色浓度、灵敏度、成膜性等充分的倾向。

[0361] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选5~200质量份、更优选10~80质量份、进一步优选15~50质量份。

[0362] <溶剂>

[0363] 本发明的感光性树脂组合物可以为(a)碱溶性树脂、(b)光聚合性单体、(c)光聚合引发剂、(e)表面活性剂、及根据需要使用的各种材料溶解或分散于有机溶剂的状态。

[0364] 作为有机溶剂,优选具有100~300℃的沸点(压力1013.25[hPa]条件下。以下,关于沸点完全同样。)的溶剂。更优选具有120~280℃的沸点的溶剂。

[0365] 作为有机溶剂,例如可举出以下。

[0366] 乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丁基醚、丙二醇-叔丁基醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁基醚、甲氧基甲基戊醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三丙二醇甲基醚这样的二醇单烷基醚类;

[0367] 乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丙基醚、二乙二醇二丁基醚、二丙二醇二甲基醚这样的二醇二烷基醚类;

[0368] 乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、甲氧基戊基乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、三乙二醇单甲醚乙酸酯、三乙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯这样的二醇烷基醚乙酸酯类;

[0369] 乙二醇二乙酸酯、1,3-亚丁基二醇二乙酸酯、1,6-己醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类;

[0370] 环己醇乙酸酯等烷基乙酸酯类;

[0371] 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;

[0372] 丙酮、甲乙酮、甲基戊基酮、甲基异丙基酮、甲基异戊基酮、二异丙基酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基壬基酮、甲氧基甲基戊酮这样的酮类;

[0373] 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;

[0374] 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;

[0375] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、双环己烷这样的脂环式烃类;

[0376] 苯、甲苯、二甲苯、异丙苯这样的芳香族烃类;

[0377] 甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、异丁酸甲酯、乙二醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸甲酯、辛酸乙酯、硬脂酸丁酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯这样的链状或环状酯类;

- [0378] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸这样的烷氧基羧酸类；
- [0379] 丁基氯、戊基氯这样的卤代烃类；
- [0380] 甲氧基甲基戊酮这样的醚酮类；
- [0381] 乙腈、苯甲腈这样的腈类。
- [0382] 作为市售的溶剂，例如，可举出溶剂油(mineral spirit)、Varsol#2、Apco#18Solvent、Apco thinner、Sorcal solvent No.1及No.2、Solvesso#150、Shell TS28Solvent、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂(“溶纤剂”为注册商标。以下相同。)、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)。
- [0383] 溶剂可以单独使用，也可以组合使用2种以上。
- [0384] 通过光刻法形成滤色器的像素或黑色矩阵的情况下，优选具有100~250℃的沸点的有机溶剂。更优选具有120~230℃的沸点的有机溶剂。
- [0385] 从涂布性、表面张力等的平衡良好、感光性树脂组合物的各构成成分的溶解度比较大的方面出发，优选二醇烷基醚乙酸酯类。
- [0386] 二醇烷基醚乙酸酯类可以单独使用，也可以组合使用其他有机溶剂。作为可以组合使用的其他有机溶剂，优选二醇单烷基醚类。从组合物中的构成成分的溶解性的方面出发，更优选丙二醇单甲醚。
- [0387] 二醇单烷基醚类的极性高，若添加量过多，则颜料容易聚集，之后得到的感光性树脂组合物的粘度上升等从而有保存稳定性降低的倾向，因此溶剂中的二醇单烷基醚类的比例优选5质量%~30质量%、更优选5质量%~20质量%。
- [0388] 作为溶剂，可以组合使用具有200℃以上的沸点的有机溶剂(以下有时称为“高沸点溶剂”)。通过组合使用高沸点溶剂，从而感光性树脂组合物不易变干，有防止组合物中的颜料的均匀分散状态被急剧的干燥破坏的效果。例如，有防止狭缝喷嘴前端的着色材料等的析出、固化所导致的产生异物缺陷的效果。
- [0389] 作为高沸点溶剂，从组合使用所带来的效果高的方面出发，优选二丙二醇甲基醚乙酸酯、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,3-亚丁基二醇二乙酸酯、三醋精、1,6-己二醇二乙酸酯。
- [0390] 有机溶剂中的高沸点溶剂的含有比例优选0质量%~50质量%、更优选0.5质量%~40质量%、特别优选1质量%~30质量%。通过设为前述下限值以上，从而有例如能够抑制着色材料等在狭缝喷嘴前端析出·固化从而引起异物缺陷的倾向，另外，通过设为前述上限值以下，有对组合物的干燥温度变迟而滤色器制造工序中的减压干燥工艺的节奏不良、预烘烤的销痕迹等问题产生能够进行抑制的倾向。
- [0391] 本发明的感光性树脂组合物包含有机溶剂的情况下，有机溶剂的含有比例没有特别限定，从涂布容易性、粘度稳定性的观点出发，感光性树脂组合物中的全部固体成分优选为5质量%以上、更优选为8质量%以上、进一步优选为10质量%以上，另外，优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为25质量%以下、特别优选为20质量%以下。
- [0392] 上述的上限及下限可以任意组合。例如，优选5~40质量%、更优选5~30质量%、进一步优选8~25质量%、特别优选10~20质量%。
- [0393] <感光性树脂组合物的其他配混成分>

[0394] 本发明的感光性树脂组合物中除了上述的成分以外,还可以适宜配混例如硫醇类、密合提高剂、颜料衍生物、显影改良剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂。

[0395] <硫醇类>

[0396] 为了高灵敏度化、提高对基板的密合性,本发明的感光性树脂组合物优选含有硫醇类。作为硫醇类,例如,可举出己烷二硫醇、癸烷二硫醇、1,4-二甲基巯基苯、丁二醇双硫代丙酸酯、丁二醇双巯基乙酸酯、乙二醇双巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、丁二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟基乙基三硫代丙酸酯、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丙二醇双(3-巯基丁酸酯)(PGMB),丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷(商品名;Karencz MTBD1、昭和电工公司制)、丁二醇三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(商品名;Karencz MTPE1、昭和电工公司制)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)(TPMB)、三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)(TPMIB)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(商品名;Karencz MTNR1、昭和电工公司制)。

[0397] 这些可以单独使用1种或可以混合使用2种以上。

[0398] 作为硫醇类,优选PGMB、TPMB、TPMIB、Karencz MTBD1、Karencz MTPE1、Karencz MTNR1等多官能硫醇,更优选Karencz MTBD1、Karencz MTPE1、Karencz MTNR1,特别优选Karencz MTPE1。

[0399] 使用硫醇类的情况下,相对于本发明的感光性树脂组合物的全部固体成分,硫醇类的含有比例优选为0.1质量%以上、更优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,另外,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有能够抑制灵敏度降低的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有容易使保存稳定性良好的倾向。

[0400] 上述的上限及下限可以任意组合。例如优选0.1~10质量%、更优选0.3~10质量%、进一步优选0.5~5质量%。

[0401] <密合提高剂>

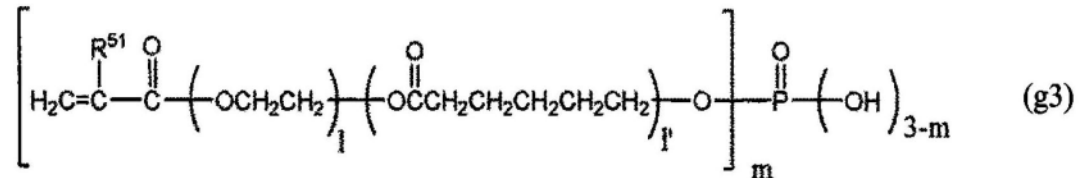
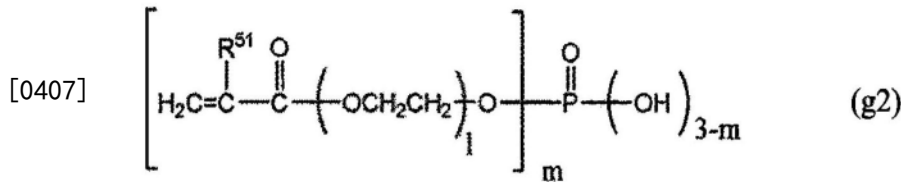
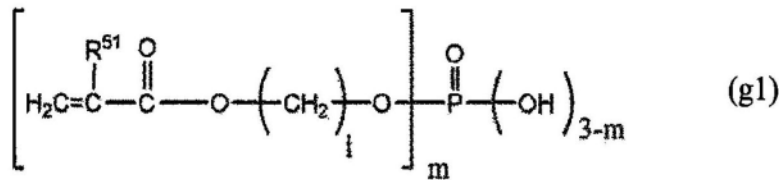
[0402] 为了改善与基板的密合性,可以含有密合提高剂,例如,可举出硅烷偶联剂、钛偶联剂,特别优选硅烷偶联剂。

[0403] 作为硅烷偶联剂,例如,可举出KBM-402、KBM-403、KBM-502、KBM-5103、KBE-9007、X-12-1048、X-12-1050(Shin-Etsu Silicones公司制)、Z-6040、Z-6043、Z-6062(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)。

[0404] 硅烷偶联剂可以使用1种,也可以将2种以上以任意的组合及比率来组合使用。

[0405] 本发明的感光性树脂组合物中可以含有硅烷偶联剂以外的密合提高剂,例如,可举出磷酸系密合提高剂。

[0406] 作为磷酸系密合提高剂,优选含(甲基)丙烯酰氧基磷酸酯类,优选下述通式(g1)、(g2)、(g3)所示的含(甲基)丙烯酰氧基磷酸酯。



[0408] 式(g1)、(g2)、(g3)中, R^{51} 各自独立地表示氢原子或甲基, 1及1'各自独立地为1~10的整数, m各自独立地为1、2或3。

[0409] 作为可用作本发明中密合提高剂的其他密合提高剂, 例如, 可举出TEGO* AddBondLTH(Evonik公司制)。

[0410] 磷酸系密合提高剂、其他密合提高剂可以单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。

[0411] 本发明的感光性树脂组合物包含密合提高剂的情况下, 密合提高剂的含有比例没有特别限定, 在感光性树脂组合物的全部固体成分中, 优选0.01质量%以上、更优选0.1质量%以上、进一步优选0.5质量%以上, 另外, 优选5.0质量%以下、更优选3.0质量%以下、进一步优选2.0质量%以下、特别优选1.5质量%以下。通过设为前述下限值以上, 从而有密合力提高的倾向。另外, 通过设为前述上限值以下, 从而有显影性变良好的倾向。

[0412] 上述的上限及下限可以任意组合。例如优选0.01~5.0质量%、更优选0.01~3.0质量%、进一步优选0.1~2.0质量%、特别优选0.5~1.5质量%。

[0413] <颜料衍生物>

[0414] 为了提高分散性、保存性, 本发明的感光性树脂组合物中可以含有颜料衍生物。作为颜料衍生物, 例如, 可举出偶氮系、酞菁系、喹吡啶酮系、苯并咪唑酮系、喹酞酮(Quinophthalone)系、异吡啶酮系、二噁嗪系、葱醌系、阴丹士林系、茈系、茈酮(perinone)系、二酮吡咯并吡咯系、二噁嗪系衍生物。作为颜料衍生物, 优选酞菁系衍生物、喹酞酮(Quinophthalone)系衍生物。

[0415] 作为颜料衍生物, 可举出磺酸基、磺酰胺基、磺酰胺基的季盐、苯二甲酰亚胺甲基、二烷基氨基烷基、羟基、羧基、酰胺基等取代基直接或借助烷基、芳基、杂环基等键合于颜料骨架而成的衍生物。作为颜料衍生物的取代基, 优选为磺酸基。颜料衍生物中, 一个颜料骨架中可以取代有多个取代基。

[0416] 作为颜料衍生物, 例如, 可举出酞菁的磺酸衍生物、喹酞酮(Quinophthalone)的磺酸衍生物、葱醌的磺酸衍生物、喹吡啶酮的磺酸衍生物、二酮吡咯并吡咯的磺酸衍生物、二噁嗪的磺酸衍生物。

[0417] 这些可以单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。

[0418] 本发明的感光性树脂组合物包含颜料衍生物的情况下,颜料衍生物的含有比例没有特别限定,相对于感光性树脂组合物的全部固体成分,优选0.1质量%以上、更优选0.5质量%以上、进一步优选1.0质量%以上,另外,优选10质量%以下、更优选5质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而有分散稳定性提高的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而有显影性变良好的倾向。

[0419] 上述的上限及下限可以任意组合。例如优选0.1~10质量%、更优选0.5~10质量%、进一步优选1.0~5质量%。

[0420] <感光性树脂组合物的物性>

[0421] 本发明的感光性树脂组合物可以适当地用于黑色矩阵形成用,从所述观点出发,优选呈黑色。

[0422] 本发明的感光性树脂组合物进行了固化的涂膜的每1 μ m膜厚的光学浓度(OD)优选4.0以上、更优选4.1以上、进一步优选4.2以上。另外,优选为6.0以下。通过设为前述下限值以上,从而有能够确保充分的遮光性的倾向。

[0423] 上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选4.0~6.0、更优选4.1~6.0、进一步优选4.2~6.0。

[0424] 光学浓度是指,光接收部的分光灵敏度特性由ISO5-3标准中的ISO visual density所示的透过光学浓度。通常,作为光源,使用CIE(国际照明委员会)规定的A光源。作为透过光学浓度的测定中可以使用的测定器,例如,可以举出SAKATA INX ENG.CO.,LTD的X-Rite361T(V)。

[0425] <感光性树脂组合物的制造方法>

[0426] 本发明的感光性树脂组合物通过常规方法来制造。

[0427] (d)着色材料优选预先使用油漆调节器、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、喷射式磨碎机、均化器等进行分散处理。通过分散处理,(d)着色材料被微粒化,因此感光性树脂组合物的涂布特性提高。使用黑色着色材料作为(d)着色材料的情况下,有助于遮光能力的提高。

[0428] 优选在组合使用了(d)着色材料、溶剂、及根据需要的分散剂、(a)碱溶性树脂的一部分或全部的体系中进行分散处理(以下,有时将供于分散处理的混合物、及通过分散处理得到的混合物称为“墨”或“颜料分散液”)。特别是,若使用高分子分散剂作为分散剂,则得到的墨及感光性树脂组合物的分散稳定性优异,经时的增稠得以抑制,因此优选。

[0429] 对含有配混于感光性树脂组合物的全部成分的液体进行分散处理的情况下,因在分散处理时发生的放热,高反应性的成分有改性的可能性。因此,该情况下,优选在包含高分子分散剂的体系中进行分散处理。

[0430] 用砂磨机使(d)着色材料分散的情况下,优选使用0.1~8mm左右的直径的玻璃珠或氧化铝珠。作为分散处理条件,温度优选为0 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C、更优选为室温~80 $^{\circ}$ C的范围。对于分散时间,由于恰当的时间根据液体的组成及分散处理装置的尺寸等不同,因此进行适宜调节。以感光性树脂组合物的20度镜面光泽度(JISZ8741)成为100~200的范围的方式控制墨的光泽为分散的标准。感光性树脂组合物的光泽度低的情况下,大多分散处理不充分,粗糙的颜料(着色材料)颗粒残留,有显影性、密合性、分辨率等不充分的可能性。若进行分散处理直到光泽值超过上述范围为止,则颜料破碎从而产生大量超微颗粒,反而有分散

稳定性受损的倾向。

[0431] 接着,将通过分散处理得到的墨与感光性树脂组合物中包含的其他成分混合而制成均匀的溶液。为了将制造工序中混入的微细的垃圾去除,得到的感光性树脂组合物理想的是利用过滤器等进行过滤处理。

[0432] [固化物]

[0433] 本发明的固化物可以通过使本发明的感光性树脂组合物固化来得到。使感光性树脂组合物固化而成的固化物可以适合用作像素、黑色矩阵、着色间隔物等构成滤色器的构件。

[0434] [黑色矩阵]

[0435] 本发明的黑色矩阵包含本发明的固化物。

[0436] 关于本发明的黑色矩阵,通过使用了本发明的感光性树脂组合物的制造方法进行说明。

[0437] (1) 支撑体

[0438] 作为用于形成黑色矩阵的支撑体,只要有适度的强度,则其材质没有特别限定。主要使用透明基板,作为材质,例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂、聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃系树脂、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜等热塑性树脂制片、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚(甲基)丙烯酸系树脂等热固性树脂片、或各种玻璃等。其中,从耐热性的观点出发,优选玻璃、耐热性树脂。另外,有时也在基板的表面成膜有ITO、IZO等透明电极。除了透明基板以外,也可能形成于TFT阵列上。

[0439] 为了粘接性等表面物性的改良,根据需要可以对支撑体实施电晕放电处理、臭氧处理、大气压等离子体处理、硅烷偶联剂、氨基甲酸酯系树脂等各种树脂的薄膜形成处理等。

[0440] 透明基板的厚度优选为0.05~10mm、更优选为0.1~7mm。进行各种树脂的薄膜形成处理的情况下,其膜厚优选为0.01~10 μ m、更优选为0.05~5 μ m。

[0441] (2) 黑色矩阵

[0442] 利用本发明的感光性树脂组合物形成黑色矩阵时,在透明基板上涂布本发明的感光性树脂组合物,在干燥的试样上放置光掩模,隔着光掩模,通过进行图像曝光、显影、根据需要的热固化或光固化,形成黑色矩阵。

[0443] (3) 黑色矩阵的形成

[0444] (3-1) 感光性树脂组合物的涂布

[0445] 黑色矩阵用的感光性树脂组合物向透明基板上的涂布可以通过旋涂法、线棒法、流涂法、模涂法、辊涂法、或喷涂法等来进行。其中,利用模涂法时,从大幅削减涂布液用量、并且利用旋涂法时附着的雾等的影响全部没有、抑制异物产生等综合性观点出发是优选的。

[0446] 对于涂膜的厚度,作为干燥后的膜厚,优选0.2~10 μ m、更优选0.5~6 μ m、进一步优选1~4 μ m。通过设为前述上限值以下,从而有图案显影变容易、液晶单元化工序中的间隙调整也变容易的倾向。通过设为前述下限值以上,从而有期望的颜色表现变容易的倾向。

[0447] (3-2) 涂膜的干燥

[0448] 在基板涂布感光性树脂组合物后的涂膜的干燥优选利用使用真空干燥装置的减

压干燥法及使用热板、IR烘箱、或对流式烘箱的加热干燥法。使用热板的加热干燥法的情况下,有时从基板的背面用销支撑。加热干燥的条件可以根据前述溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等来适宜选择。对于干燥时间,根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等,优选在40~200℃的温度下15秒~5分钟的范围内选择,更优选在50~130℃的温度下30秒~3分钟范围内选择。

[0449] 干燥温度越高,则涂膜对透明基板的粘接性越高。如果干燥温度不过高,则会抑制碱性树脂的分解,不会诱发热聚合,能够抑制显影不良。另外,如果干燥均匀地进行,则膜厚变得均匀,能够抑制不均的发生。

[0450] (3-3) 曝光

[0451] 对于图像曝光,在感光性树脂组合物的涂膜上重叠负的掩模图案,隔着该掩模图案,照射从紫外区域到可见区域的波长的光来进行。此时,根据需要,为了防止由氧引起的光聚合性层的灵敏度降低,可以在光聚合性的涂膜上形成聚乙烯醇层等氧遮断层后进行曝光。上述的图像曝光中使用的光源没有特别限定。作为光源,例如,可举出氙灯、卤素灯、钨灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯、低压汞灯、碳弧等灯光源等。照射特定波长的光而使用的情况下,也可以使用滤光器。

[0452] (3-4) 显影

[0453] 本发明的黑色矩阵可以如下来制作:利用上述的光源对基于感光性树脂组合物的涂膜进行图像曝光后,通过使用有机溶剂、或、包含表面活性剂和碱性化合物的水溶液的显影,在基板上形成图像。可以使该水溶液进而包含有机溶剂、缓冲剂、络合剂、染料或颜料。

[0454] 作为碱性化合物,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、氢氧化铵等无机碱性化合物、单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺、单-、二-或三甲基胺、单-、二-或三乙基胺、单-或二异丙基胺、正丁基胺、单-、二-或三异丙醇胺、乙烯亚胺、乙二胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、胆碱等有机碱性化合物。

[0455] 这些碱性化合物也可以为2种以上的混合物。

[0456] 作为表面活性剂,例如可举出聚氧亚乙基烷基醚类、聚氧亚乙基烷基芳基醚类、聚氧亚乙基烷基酯类、山梨糖醇酐烷基酯类、单甘油酯烷基酯类等非离子系表面活性剂、烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基硫酸盐类、烷基磺酸盐类、磺基琥珀酸酯盐类等阴离子性表面活性剂、烷基甜菜碱类、氨基酸类等两性表面活性剂。

[0457] 作为有机溶剂,例如可举出异丙醇、苄基醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、二丙酮醇。

[0458] 有机溶剂可以单独使用,另外,也可以与水溶液组合使用。

[0459] 显影处理的条件没有特别限制,显影温度为10~50℃、优选15~45℃、特别优选20~40℃,可以利用浸渍显影法、喷雾显影法、刷显影法、超声波显影法等方法。

[0460] (3-5) 热固化处理

[0461] 对显影后的基板实施热固化处理或光固化处理、优选热固化处理。对于此时的热固化处理条件,温度在100~280℃的范围内、优选在150~250℃的范围内选择,时间在5~60分钟的范围内选择。

[0462] 这样形成的黑色矩阵的高度优选为0.5~5μm、更优选为0.8~4μm。

[0463] 本发明的黑色矩阵的每 $1\mu\text{m}$ 膜厚的光学浓度(OD)优选4.0以上、更优选4.1以上、进一步优选4.2以上。另外,优选为6.0以下。通过设为前述下限值以上,从而有能够确保充分的遮光性的倾向。

[0464] 上述的上限及下限可以任意组合。例如优选4.0~6.0、更优选4.1~6.0、进一步优选4.2~6.0。

[0465] [其他滤色器的形成]

[0466] 在设有黑色矩阵的透明基板上,通过与上述(3-1)~(3-5)相同的工艺,涂布含有红色、绿色、蓝色中一种颜色的着色材料的感光性树脂组合物,进行干燥后,在涂膜上重叠光掩模,隔着该光掩模,通过图像曝光、显影、根据需要的热固化或光固化形成像素图像,作成着色层。对红色、绿色、蓝色的三个颜色的感光性树脂组合物分别进行该操作,由此可以形成滤色器。这些步骤不限于上述。

[0467] [着色间隔物]

[0468] 本发明的感光性树脂组合物除了黑色矩阵以外也可以用作着色间隔物用的抗蚀剂。将间隔物用于TFT型LCD的情况下,有时TFT作为开关元件因入射至TFT的光而引起误动作,着色间隔物是用于防止该情况的,例如,日本特开平8-234212号公报中记载了使间隔物为遮光性。着色间隔物可以通过除了使用着色间隔物用的掩模以外、与前述的黑色矩阵同样的方法来形成。

[0469] (3-6)透明电极的形成

[0470] 对于滤色器,在其原样的状态下在图像上形成ITO等透明电极而用作彩色显示器、液晶显示装置等部件的一部分,为了提高表面平滑性、耐久性,也可以根据需要在图像上设置聚酰胺、聚酰亚胺等的顶涂层。另外,一部分在平面取向型驱动方式(IPS模式)等用途中有时也不形成透明电极。

[0471] [图像显示装置]

[0472] 本发明的图像显示装置具有:本发明的黑色矩阵、本发明的固化物、或使本发明的感光性树脂组合物固化而成的固化物。图像显示装置只要为显示图像、映像的装置,就没有特别限定。作为图像显示装置,例如,可举出液晶显示装置、有机EL显示器。

[0473] [液晶显示装置]

[0474] 本发明的图像显示装置可以为液晶显示装置,具有本发明的黑色矩阵。彩色像素、黑色矩阵的形成顺序、形成位置等不特别受限制。

[0475] 液晶显示装置如下来完成:通常在滤色器上形成取向膜,在该取向膜上散布间隔物后,与对置基板贴合而形成液晶单元,向形成的液晶单元注入液晶,与对置电极连接。作为取向膜,聚酰亚胺等树脂膜是适当的。取向膜的形成中通常采用凹版印刷法和/或柔性印刷法,取向膜的厚度设为几 10nm 。通过热烧成进行取向膜的固化处理后,通过紫外线的照射、基于刷磨布的处理进行表面处理,加工成可调整液晶的倾斜的表面状态。

[0476] 作为间隔物,使用符合与对置基板的间隙(gap)的大小的物体, $2\sim 8\mu\text{m}$ 的是适合的。也可以在滤色器基板上通过光刻法形成透明树脂膜的光刻间隔物(PS),将其用作间隔物的替代。作为对置基板,通常使用阵列基板,TFT(薄膜晶体管)基板是特别适合的。

[0477] 与对置基板的贴合的间隙根据液晶显示装置的用途而不同,优选在 $2\sim 8\mu\text{m}$ 的范围内选择。与对置基板贴合后,液晶注入口以外的部分利用环氧树脂等密封材料来进行密封。

对于密封材料,通过UV照射和/或加热使其固化,将液晶单元周边密封。

[0478] 周边经密封的液晶单元在切割为单位面板后,在真空腔内设为减压,将上述液晶注入口浸渍于液晶后,在腔内泄露,将液晶注入液晶单元内。液晶单元内的减压度优选为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ Pa、更优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa。另外,优选在减压时对液晶单元进行加热,加热温度优选为 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、更优选为 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 。减压时的加热保持优选设为 $10 \sim 60$ 分钟的范围,其后在液晶中浸渍。对于注入有液晶的液晶单元,使UV固化树脂固化而将液晶注入口密封,完成液晶显示装置(面板)。

[0479] 液晶的种类没有特别限制,为芳香族系、脂肪族系、多环状化合物等以往已知的液晶,溶致液晶、热致液晶等均可。热致液晶中已知有向列液晶、近晶液晶及胆甾相液晶等,任意者均可。

[0480] [有机EL显示器]

[0481] 本发明的图像显示装置可以为有机EL显示器,具有本发明的黑色矩阵。

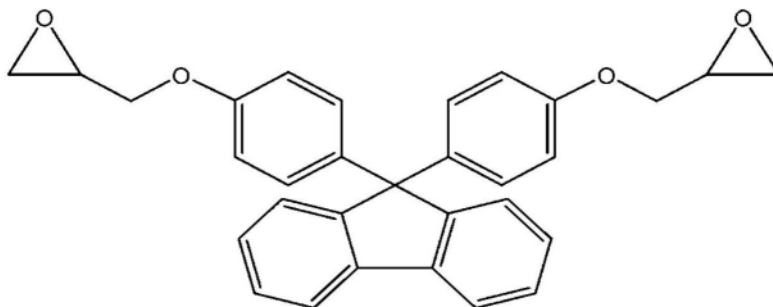
[0482] 制作具有本发明的黑色矩阵的有机EL显示器的情况下,例如如图1所示,制作在透明支撑基板10上形成由感光性树脂组合物形成的图案(即像素20、及设置于邻接的像素20间的树脂黑色矩阵(未图示))而成的滤色器,在滤色器上隔着有机保护层30及无机氧化膜40层叠有机发光体500,由此可以制作有机EL元件100。需要说明的是,树脂黑色矩阵使用本发明的感光性树脂组合物来制作。作为有机发光体500的层叠方法,可举出:向滤色器上面逐次形成透明阳极50、空穴注入层51、空穴输送层52、发光层53、电子注入层54、及阴极55的方法;使形成于另一基板上的有机发光体500贴合于无机氧化膜40上的方法等。可以使用这样制作的有机EL元件100,例如利用“有机EL显示器”(Ohmsha,Ltd.,2004年8月20日发光,时任静士、安达千波矢、村田英幸著)中记载的方法等,制作有机EL显示器。

[0483] 本发明的黑色矩阵既可适用于被动驱动方式的有机EL显示器,也可适用于主动驱动方式的有机EL显示器。

[0484] 实施例

[0485] 举出合成例、实施例及比较例,更具体地对本发明进行说明,但本发明只要不超过其主旨,就不限定于以下的实施例。

[0486] <合成例1:碱溶性树脂-II的合成>



[0487]

[0488] 将上述结构的环氧化合物(环氧当量249)240质量份、丙烯酸68.3质量份、甲氧基丁基乙酸酯263.1质量份、三苯基磷6.4质量份、及2,6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)0.16质量份放入安装有温度计、搅拌机、冷凝管的烧瓶中,边搅拌边在 90°C 下进行12小时反应直到酸值为 5mgKOH/g 以下。

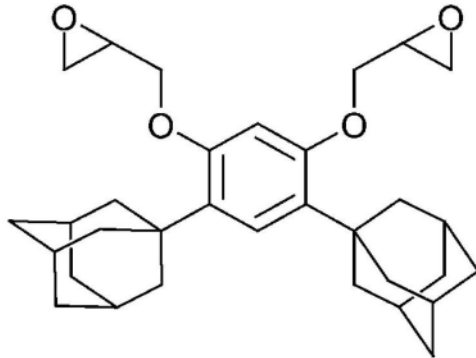
[0489] 接着,在安装有温度计、搅拌机、冷凝管的烧瓶中,在通过上述反应得到的反应液

中放入联苯四羧酸二酐 (BPDA) 100.0 质量份、四氢苯二甲酸酐 (THPA) 68.9 质量份, 边搅拌边缓慢升温至 105℃ 进行反应, 得到固体成分酸值 105mgKOH/g、通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 6900 的碱溶性树脂-II。

[0490] 碱溶性树脂-II 具有 Cardo 骨架。

[0491] <合成例2: 碱溶性树脂-III 的合成>

[0492]



[0493] 将上述结构的环氧化合物 (环氧当量 264) 240 质量份、甲基丙烯酸 81.6 质量份、甲氧基丁基乙酸酯 263.1 质量份、三苯基磷 6.4 质量份、及对甲氧基苯酚 0.16 质量份放入安装有温度计、搅拌机、冷凝管的烧瓶中, 边搅拌边在 90℃ 下进行 12 小时反应直到酸值为 5mgKOH/g 以下。

[0494] 接着, 在安装有温度计、搅拌机、冷凝管的烧瓶中, 在通过上述反应得到的反应液中放入三羟甲基丙烷 (TMP) 8.3 质量份、联苯四羧酸二酐 (BPDA) 80.7 质量份、四氢苯二甲酸酐 (THPA) 51.6 质量份, 边搅拌边缓慢升温至 105℃ 进行反应, 得到固体成分酸值 112mgKOH/g、通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 2500 的碱溶性树脂-III。

[0495] 碱溶性树脂-III 不具有前述式 (a1-1) 所示的部分结构。

[0496] 以下的实施例及比较例中使用的感光性树脂组合物的构成成分如下。

[0497] <着色材料 (颜料)>

[0498] R1060: BIRLACARBON 公司制 “RAVEN1060” (炭黑)

[0499] R1080: BIRLACARBON 公司制 “RAVEN1080” (炭黑)

[0500] <分散剂>

[0501] BYK167: BYK-Chemie 公司制 “DISPERBYK-167” (氨基甲酸酯系高分子分散剂)

[0502] <分散助剂>

[0503] S12000: Lubrizol Corporation 制 “S12000” (酞菁酸性衍生物)

[0504] <碱溶性树脂>

[0505] 碱溶性树脂-I: 为 ADEKA 公司制 “WR-301” 的环氧丙烯酸酯树脂 (重均分子量 (Mw) = 5700、固体成分酸值 = 100mgKOH/g), 为不具有前述式 (a1-1) 所示的部分结构的碱溶性树脂。

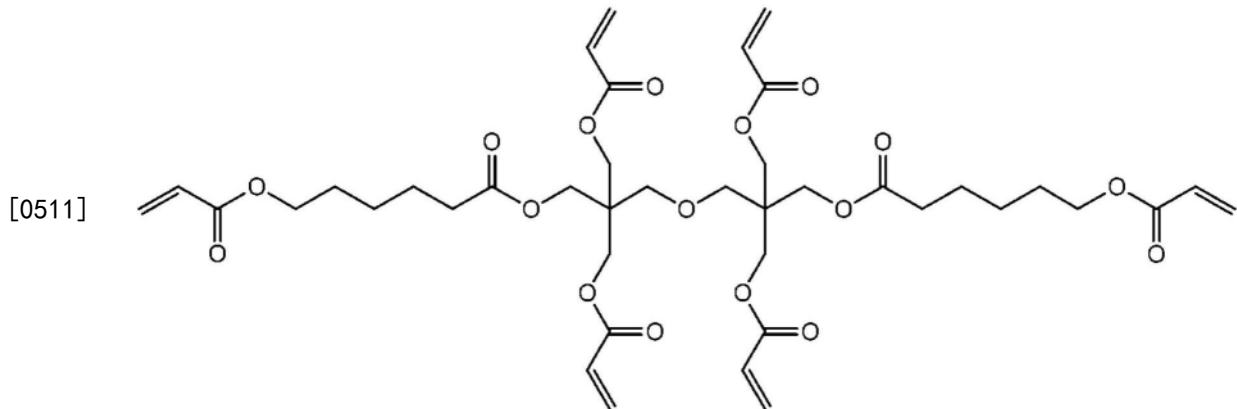
[0506] 碱溶性树脂-II: 合成例1中记载的树脂

[0507] 碱溶性树脂-III: 合成例2中记载的树脂

[0508] <光聚合性单体>

[0509] DPHA: 日本化药公司制 “KAYARADDPHA” (多官能丙烯酸酯)。不具有化学式 (b5) 所示的部分结构。

[0510] DPCA-20:日本化药公司制“KAYARADDPCA-20”(多官能丙烯酸酯)。DPCA-20含有以下的结构,相当于具有化学式(b5)所示的部分结构的光聚合性单体(b6)。



[0512] <光聚合引发剂>

[0513] TR-PBG-304:常州强力电子新材料公司制“TR-PBG-304”(具有咪唑骨架的脲酯系化合物)

[0514] <密合提高剂>

[0515] X-12-1048:信越化学工业公司制“X-12-1048”(多官能丙烯酸类硅烷)

[0516] <表面活性剂>

[0517] F-559:DIC公司制“MEGAFACE F559”(氟系表面活性剂)

[0518] F-475:DIC公司制“MEGAFACE F475”(氟系表面活性剂)

[0519] F-554:DIC公司制“MEGAFACE F554”(氟系表面活性剂)

[0520] 将添加有上述表面活性剂0.5质量%的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的、23℃下的表面张力值示于表1。

[0521] 表面张力值使用协和界面化学公司制的DropMaster DMo-601,通过悬滴法来测量,通过d/D法进行解析。另外,测定中使用3.5μL的液滴。

[0522] [表1]

	F-559	F-475	F-554
[0523] 表面张力 [mN/m]	22.5	25.4	23.3

[0524] <分散液-I、分散液-II的制备>

[0525] 将表2中记载的颜料、分散剂、分散助剂、碱溶性树脂及溶剂以成为表2中记载的质量比的方式混合而得到混合液。需要说明的是,表2中的溶剂的配混比例也包含分散剂、分散助剂及碱溶性树脂来源的溶剂的量。

[0526] 利用油漆搅拌器对该混合液在25~45℃的范围内进行3小时分散处理。作为微珠,使用0.5mmφ的氧化锆珠,加入分散液的2.5倍的质量。分散结束后,利用过滤器将微珠和分散液分离,制备分散液-I、分散液-II。

[0527] 该碳黑墨(分散液-I、分散液-II)也不增稠,分散性良好。

[0528] [表2]

			分散液	
			I	II
[0529] 配混比例 (质量份)	颜料 (固体成分换算)	R1060	100	
		R1080		100
	分散剂 (固体成分换算)	BYK167	11.6	20.0
	分散助剂 (固体成分换算)	S12000	2.0	2.0
	碱溶性树脂 (固体成分换算)	碱溶性树脂-I	2.2	
	溶剂	PGMEA	270	227

[0530] <感光性树脂组合物的制备>

[0531] [实施例1及比较例1~4]

[0532] 使用上述制备的分散液-I、分散液-II,以感光性树脂组合物的全部固体成分中的各成分的固体成分比率成为表3的配混比例的方式加入各成分,进而将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、3-甲氧基丁基乙酸酯(MBA)、及二乙二醇单乙醚乙酸酯(EDGAC)以感光性树脂组合物的全部固体成分的含有比例成为14质量%、进而溶剂中的比率PGMEA/MBA/EDGAC成为68/30/2质量%的方式加入,进行搅拌、溶解,制备感光性树脂组合物。使用得到的各感光性树脂组合物,通过后述的方法进行评价。

[0533] [表3]

[0534]

		比较例			
		1	2	3	4
配混比例 (质量份)	分散液 (固体成分换算)	37.06	37.06	37.06	37.06
	分散液 - I	37.06	37.06	37.06	37.06
	分散液 - II	24.40	24.40	24.40	24.40
	碱性树脂 - II	23.61	23.61	23.61	
	碱性树脂 - III				23.61
	光聚合性单体 (固体成分换算)	9.73	9.73		9.73
	DPCA-20	9.73	9.73		9.73
	DPHA			9.73	
	光聚合引发剂 (固体成分换算)	4.00	4.00	4.00	4.00
	TR-PBG-304	4.00	4.00	4.00	4.00
	密合提高剂 (固体成分换算)	1.00	1.00	1.00	1.00
	X-12-1048	1.00	1.00	1.00	1.00
	表面活性剂 (固体成分换算)	0.20		0.20	0.20
F-559	0.20				
F-475		0.20			
F-554			0.20		
每1 μm的OD (/ μm)	4.2	4.2	4.2	4.2	
细线密合性 (μm)	A (6)	A (6)	A (5)	C (10)	
密合应力 (kgf/cm ²)	A (178)	B (165)	A (181)	A (186)	
热板干燥时的 销不均评价(Å)	A (10)	C (19)	B (16)	B (15)	
评价结果					

[0535] (感光性树脂组合物的评价)

[0536] <每单位膜厚的光学浓度(单位OD值)的测定>

[0537] 利用旋涂器,在玻璃基板上以加热固化后的膜厚成为1.2μm的方式涂布感光性树脂组合物,在100Pa下进行60秒钟减压干燥后,用热板在100℃下进行120秒钟干燥。对于得到的涂膜,不使用光掩模,使用波长365nm下的强度为60mW/cm²的紫外线,以曝光量成为40mJ/cm²的方式实施整面曝光处理。

[0538] 接着,使用由0.04质量%的KOH(氢氧化钾)水溶液形成的显影液,在23℃下实施水

压0.05MPa的喷淋显影75秒钟后,用纯水使显影停止,利用水洗喷雾进行清洗。使该基板在烘箱中在230℃下进行25分钟加热固化(后烘烤),得到光学浓度测定用基板。

[0539] 利用透过浓度计(X-Rite公司制361T(V))对得到的基板的光学浓度(OD)进行测定,利用扫描型白色干涉显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation制VS1530)对感光性树脂组合物的固化膜的膜厚进行测定。根据光学浓度(OD)及膜厚,算出每单位膜厚(1.0μm)的光学浓度(单位/μm),示于表3。

[0540] OD值为表示遮光能力的数值,数值越大表示遮光性越高。

[0541] <细线密合性的评价>

[0542] 作为光掩模,使用以1μm刻度具有1μm~20μm的线宽开口的光掩模,除此以外,与光学浓度测定用基板同样地操作,作成细线密合性评价用基板。

[0543] 利用光学显微镜(Nikon Corporation制EclipseL200ND)对得到的基板的线形图案进行观察,测定没有缺失地残留的最小的图案的掩模开口尺寸作为细线密合性,如下评价得到的结果。

[0544] A:1μm~9μm

[0545] C:10μm以上

[0546] <密合应力评价>

[0547] 与光学浓度测定用基板同样地操作,制作密合应力测定用基板。

[0548] 使用密封剂(三井化学公司制XN-21-S),将铝制柱销(stud pin)(Quad公司制)接合于得到的基板的光学树脂组合物的固化膜侧,针对制作的样品,使用牵拉试验机(Quad公司制Romulus),在固定基板的基础上,以2.0kg/s的速度牵拉柱销进行试验,根据感光性树脂组合物的固化膜与玻璃基板断裂时的断裂强度的粘接面积,通过下式求出密合应力。

[0549] 密合应力(kgf/cm²)=断裂强度(kgf)/粘接面积(cm²)

[0550] 另外,如下评价得到的密合应力。

[0551] A:密合应力≥175kgf/cm²

[0552] B:175kgf/cm²>密合应力≥150kgf/cm²

[0553] C:150kgf/cm²>密合应力

[0554] <热板干燥时的销不均评价>

[0555] 使用旋涂机,在玻璃基板上以加热固化后的膜厚成为1.2μm的方式涂布感光性树脂组合物,在100Pa下进行60秒钟减压干燥,得到试样(玻璃基板/涂布膜)。

[0556] 在置于热板上的圆柱状的金属制销(直径1cm、高度1cm)上,以玻璃基板侧与金属制销接触的方式配置试样,在热板温度100℃下进行120秒钟干燥,使用扫描型白色干涉显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation制VS1530)测量金属制销接触的部分与金属销未接触的部分的算术平均表面粗度(Sa),按下式算出其差(ΔSa)。

[0557] $\Delta Sa = (\text{销接触的部分的Sa}) - (\text{销未接触的部分的Sa})$

[0558] 另外,如下地评价得到的ΔSa。需要说明的是,ΔSa的数值越小,表示销不均越小。

[0559] A: $\Delta Sa < 11\text{\AA}$

[0560] B: $11\text{\AA} \leq \Delta Sa < 17\text{\AA}$

[0561] C: $17\text{\AA} \leq \Delta Sa$

[0562] 根据表3明确可知,实施例1的感光性树脂组合物即使每单位膜厚的光学浓度为4.0以上,细线密合性、与基板的密合应力也良好,另外,意外的是热板干燥时的销不均也良好。

[0563] 通过实施例1与比较例3及4的比较可知,通过在具有Cardo骨架的碱溶性树脂的基础上含有包含通式(b5)所示的部分结构的光聚合性单体(b6),能够兼顾细线密合性和密合应力。

[0564] 认为:通过含有具有疏水性高的Cardo骨架的碱溶性树脂(a1),从而显影工序时显影液的渗透得以抑制,细线密合性提高,另一方面,尽管由于Cardo骨架为芳香族环集聚的刚性高的结构,引起基板的密合应力降低的膜的翘曲变得容易发生,但通过含有具有柔软的亚烷基链的光聚合性单体(b6),翘曲得以缓和,可抑制密合应力的降低。

[0565] 另外,通过实施例1与比较例1~4的比较可知,通过将具有Cardo骨架的碱溶性树脂(a1)、具有通式(b5)所示的部分结构的光聚合性单体(b6)、及在PGMEA中添加0.5质量%时的表面张力为23.0mN/m以下的表面活性剂(e1)组合使用,热板干燥时的销不均评价特别变良好。

[0566] 实施例1的感光性树脂组合物通过含有与炭黑的亲和性高的具有芳香族环集聚而成的Cardo骨架的树脂,从而在热板干燥时也防止炭黑的聚集,进而含有柔软性高的光聚合性单体和表面张力低的表面活性剂,因此加热时的热流动性高。因此,认为对于在热板加热时温度相对较低的金属制销未接触的部分,实施例1的感光性树脂组合物也充分热流动,与温度高的金属制销接触的部分的热流动性的差变小,由此表面粗度的差变小,结果销不均的产生得以抑制。

[0567] 附图标记说明

[0568] 10 透明支撑基板

[0569] 20 像素

[0570] 30 有机保护层

[0571] 40 无机氧化膜

[0572] 50 透明阳极

[0573] 51 空穴注入层

[0574] 52 空穴输送层

[0575] 53 发光层

[0576] 54 电子注入层

[0577] 55 阴极

[0578] 100 有机EL元件

[0579] 500 有机发光体

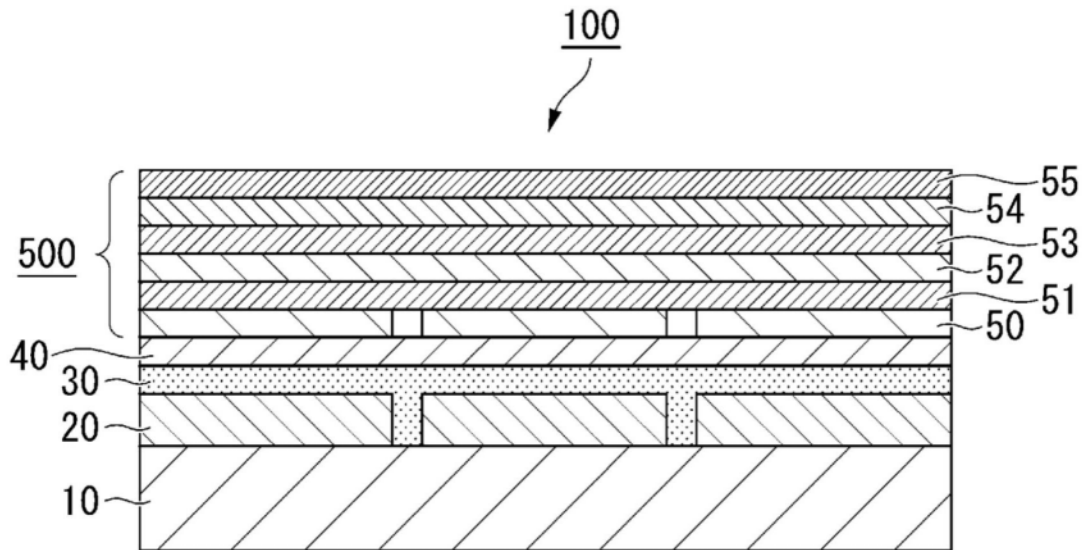


图1