



(10) 授权公告号 CN 109725489 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 29

(21) 申请号 201811271181.6

(22) 申请日 2018.10.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109725489 A

(43) 申请公布日 2019.05.07

(30) 优先权数据  
2017-210244 2017.10.31 JP

(73) 专利权人 阪田油墨股份有限公司  
地址 日本大阪府大阪市西区江戸堀一丁目  
23番37号

(72) 发明人 辻康人 米田善纪 中川朋树

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有  
限公司 11278  
专利代理师 刘小峰

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2009282251 A, 2009.12.03

审查员 罗联源

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

黑色颜料分散组合物和包含其的黑色颜料  
分散抗蚀剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种分散性优异且OD值、表面电  
阻值以及红外透过率较高,遮光性良好的黑色颜  
料分散组合物以及包含其的黑色颜料分散抗蚀  
剂组合物。具体而言该黑色颜料分散组合物含有  
颜料A,该颜料A.含有a~d:a.内酰胺黑;b.紫色  
颜料;c.蓝色颜料及/或绿色颜料;d.碳黑。

1. 一种黑色颜料分散组合物, 其特征在于, 含有颜料A., 该颜料A. 含有a~d: a. 内酰胺黑; b. 紫色颜料; c. 蓝色颜料及/或绿色颜料; d. 碳黑,

所述a~d的含有比率为a:b:c:d = (10~50):(5~30):(20~60):(5.1~25)。

2. 根据权利要求1所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, 含有:

B. 具有磺酸基的颜料分散助剂

C. 颜料分散剂

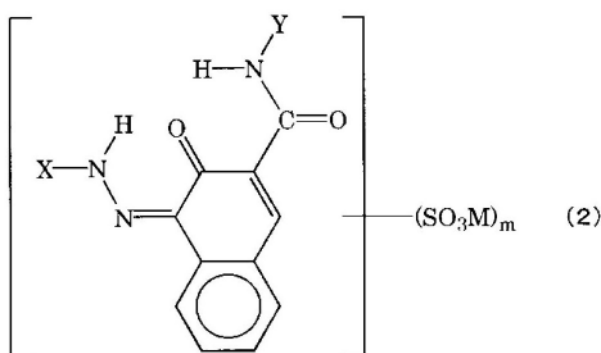
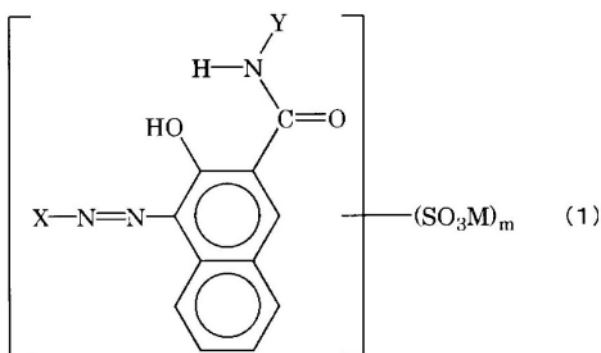
D. 粘合剂树脂

E. 有机溶剂。

3. 根据权利要求1或2所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, 含有F. 多官能环氧化合物。

4. 根据权利要求1所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, b. 紫色颜料为颜料紫23及/或颜料紫29, c. 蓝色颜料及/或绿色颜料为选自颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料蓝15:6、颜料蓝16、颜料蓝60以及颜料绿54中的至少一种。

5. 根据权利要求2所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, B. 具有磺酸基的颜料分散助剂为下述通式(1)及/或(2)所表示的分散助剂及/或颜料黄138的磺化物,



式中, X和Y相同或者不同, 表示可被F、Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>或者OCH<sub>3</sub>取代的苯基, M表示H、Na、K、NH<sub>4</sub>或者NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>以及R<sub>4</sub>相同或者不同, 表示可以被其他取代基取代的碳原子数1~10的饱和或者不饱和的脂肪族烃基或者可以被其他取代基取代的碳原子数6~10的芳香族烃基, m表示1以上的整数。

6. 根据权利要求5所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, 通式(1)及/或(2)所表示的分散助剂的X为2,5-二氯苯基, Y为苯基。

7. 根据权利要求2所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, C. 颜料分散剂为含碱性基团的丙烯酸树脂类分散剂。

8. 根据权利要求3所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,F.多官能环氧化合物为拥有选自二苯甲烷骨架、二萘甲烷骨架、三嗪骨架、线性酚醛骨架、四苯乙烷骨架、双酚骨架以及联苯骨架中至少一种骨架的多官能环氧化合物。

9. 根据权利要求2所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,D.粘合剂树脂含有碱可溶性树脂。

10. 一种黑色颜料分散抗蚀剂组合物,其特征在于,含有权利要求1~9中任意一项所述的黑色颜料分散组合物、碱可溶性树脂、光聚合性化合物和光聚合引发剂。

11. 根据权利要求10所述的黑色颜料分散抗蚀剂组合物,其特征在于,黑色颜料分散抗蚀剂组合物于750nm处的红外透过率在25%以上,于900nm处的红外透过率在45%以上。

12. 根据权利要求10所述的黑色颜料分散抗蚀剂组合物,其特征在于,黑色颜料分散抗蚀剂组合物于750nm处的红外透过率在30%以上,于900nm处的红外透过率在55%以上。

## 黑色颜料分散组合物和包含其的黑色颜料分散抗蚀剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种黑色颜料分散组合物和包含其的黑色颜料分散抗蚀剂组合物,其用于液晶显示元件(液晶面板的黑色基质、着色间距、有机EL显示装置的遮光部的形成)、固体摄像元件(以CCD、CMOS为代表的摄像元件(图像传感器))、红外线传感器中所使用的红外透过(IR-Pass)分散液等,分散性优异,且OD值、表面电阻值以及红外透过率更高,遮光性良好。

### 背景技术

[0002] 在计算机、彩色电视机、手机、平板设备、游戏终端机等图像显示元件中大多使用液晶方式。液晶图像显示元件利用形成各色像素的彩色滤光片和具有快门作用的液晶来在画面上显示图像。

[0003] 其次,彩色滤光片通常在玻璃、塑料板等透明基板的表面形成拥有条纹状或者马赛克状等的开口部的黑色基质(black matrix),接下来,在开口部依次形成红、绿、蓝等3种以上不同色素的像素。

[0004] 在此,黑色基质能够抑制各色间的混色以及防止露光从而起到了提高对比度的效果。因此需要高遮光性,过去使用即使是薄膜也具有高遮光性的铬等的蒸镀膜。然而,由于形成工艺复杂且价格高昂,最近使用含有颜料和感光性树脂的光刻法(颜料法)。

[0005] 在该颜料法中,作为黑色颜料使用碳黑等黑色颜料或者将多种颜料组合成黑色使用。

[0006] 进而为了得到高遮光性,颜料自身的含量也需要大量配合,但颜料浓度越高,显影性、分辨性、密着性、稳定性等其他必要性能则越差,且遮光性的提高也存在上限。另一方面,对于形成彩色滤光片的膜而寻求薄膜化,成为不得不以颜料的高浓度化来应对的情况。

[0007] 且,除彩色液晶显示装置之外,在图像显示装置的间距、有机EL显示装置中为了形成遮光部,也会用到黑色基质用颜料分散物和黑色基质用颜料分散抗蚀剂组合物。

[0008] 可是,最近在液晶显示装置中显示清晰直接关系到装置自身销售量的增加,对提高清晰度的要求非常强烈。彩色滤光片和黑色基质的图案的形成不良是导致渗色等破坏清晰度的原因,因此消除这些问题成为非常大的课题。

[0009] 用光刻法形成黑色基质时,首先将黑色基质用抗蚀剂组合物涂布在基板上。其后,穿过具有期望图案的掩膜并用紫外线进行曝光,使曝光部的涂膜固化。然后,用显影液去除未曝光部位的涂膜,从而形成如上述期望的图案的黑色基质。这时,为了得到良好的图案,需要抗蚀剂组合物具有良好的图案再现性。例如,要求显影结束时在未曝光部位没有显影残渣,曝光部具有充分的细线再现性,可以形成具有清晰边缘的图案等。

[0010] 然而,作为黑色基质,遮光性高意味着对紫外线的遮光性也高。因此,在曝光部分中,即使涂膜表面固化,在基板附近也不会有紫外线到达,从而仍保持未固化状态。并且,产生下述现象:未固化而残留的部分逐渐被显影液侵入而变少,最终导致曝光部分全部被去除而黑色基质消失。

[0011] 这样,将从首先完全去除未曝光部开始直到曝光部变少而无法得到作为黑色基质的规定性能的时间长度被称为显影宽容度(Development Latitude)。该显影宽容度少是由于未曝光部分被去除后会立即发生曝光部的变少或消失,因此很难确定终止显影的时机。特别是对上述这样的经高颜料浓度化的抗蚀剂组合物而言,由于曝光部位未固化程度易变高,无法充分获得显影宽容度,密封性也差。因此,未曝光部不能完全去除或曝光部变少无法得到规定的性能等,在工序管理方面成为非常大的问题。

[0012] 为了解决该问题,提出了(1)作为着色剂使用黑色颜料和体质颜料的黑色基质用颜料组合物(例如参考专利文献1), (2)作为着色剂使用吸油量10~150ml/100g, pH处于大于9的范围内的碳黑的黑色基质用颜料组合物(例如参考专利文献2)。据此可在某种程度解决上述问题。

[0013] 另外,在专利文献3及4中记载了通过控制碳黑的粒径等提高形成黑色基质层时的固化性以及合用2种以上骨料粒径不同的碳黑等方法。

[0014] 但是,近年来手机、平板设备、游戏终端机等越来越普及,这些设备携带方便,但同时也经常掉落,掉落时要求显示部具有高物理强度(被称为密封强度),进而还期望兼具上述显影宽容度(越大越好)和密着性(越高越好),上述提出的方法中仍存在不足之处。

[0015] 另外,在黑色基质的形成中存在使红色、绿色及蓝色的像素图案同时在彩色滤色片侧形成的方法以及在TFT(薄膜晶体管)阵列基板侧形成的方法等,后者具有能够提高各像素图案开口率的优点。但是,黑色基质设置在TFT阵列基板侧时,由于黑色基质要直接与像素电极和TFT接触,因此要求该黑色基质具有高绝缘性和低导电率。这样一来,在使用具有导电性的碳黑的黑色基质用抗蚀剂组合物中,存在无法充分形成具有高绝缘性和低导电率的膜的问题。

[0016] 另外,使用含碳黑的黑色抗蚀剂组合物时,在制作黑色基质时,也存在红外透过率差、无法定位的问题。

[0017] 为了解决这个问题,还提出了使用由有机颜料构成的准黑色化色相的黑色基质用抗蚀剂组合物(例如参考专利文献5、专利文献6)。然而,使用多种有机颜料时,由于颜料表面的特性不同等原因,存在难以得到良好的分散性的问题以及近年来所要求的高OD值的问题。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开平11-149153号公报

[0021] 专利文献2:国际公开第2008/066100号公报

[0022] 专利文献3:日本特开2006-257110号公报

[0023] 专利文献4:日本特开2004-251946号公报

[0024] 专利文献5:日本特开平04-013106号公报

[0025] 专利文献6:日本特开平09-302265号公报

## 发明内容

[0026] 本发明的课题在于提供一种分散性优异,且OD值、表面电阻值以及红外透过率更高,遮光性良好的黑色颜料分散组合物和包含其的黑色颜料分散抗蚀剂组合物。

[0027] 本发明者为了解决上述课题进行了深入的研究,结果得到了以含有下列a~d为基础的黑色颜料分散组合物及包含其的黑色颜料分散抗蚀剂组合物:a.内酰胺黑、b.紫色颜料、c.蓝色颜料及/或绿色颜料、d.碳黑。

[0028] 即,本发明具有如下构成:

[0029] 1.一种黑色颜料分散组合物,其特征在于,含有颜料A.,该颜料A.含有a~d:a.内酰胺黑、b.紫色颜料、c.蓝色颜料及/或绿色颜料、d.碳黑。

[0030] 2.根据1所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,含有:

[0031] B.具有磺酸基的颜料分散助剂

[0032] C.颜料分散剂

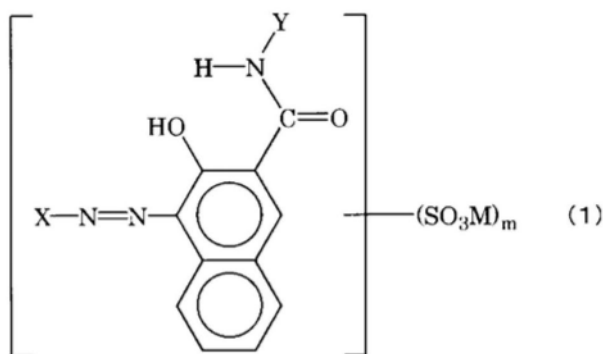
[0033] D.粘合剂树脂

[0034] E.有机溶剂。

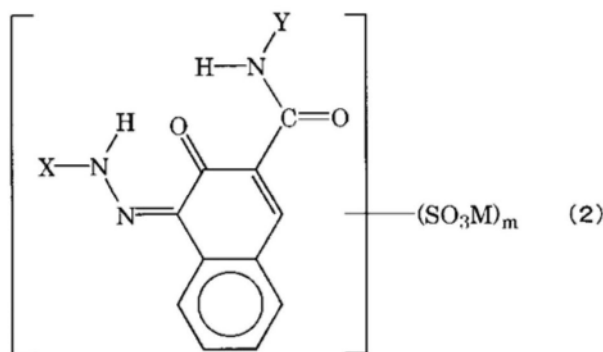
[0035] 3.根据1或2所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,含有F.多官能环氧化合物。

[0036] 4.根据1~3中任意一项所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,b.紫色颜料为颜料紫23及/或颜料紫29,c.蓝色颜料及/或绿色颜料为选自颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料蓝15:6、颜料蓝16、颜料蓝60以及颜料绿54中的至少一种。

[0037] 5.根据2~4中任意一项所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,B.具有磺酸基的颜料分散助剂为下列通式(1)及/或(2)所表示的分散助剂及/或颜料黄138的磺化物,



[0038]



[0039] 式中,X和Y相同或者不同,表示可被F、Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>或者OCH<sub>3</sub>取代的苯基,M表示H、Na、K、NH<sub>4</sub>或者NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>以及R<sub>4</sub>相同或者不同,表示可以被其他取代基取代的碳原子数1~10的饱和或者不饱和脂肪族烃基或者可以被其他取代基取代的碳原子数6~10的芳香烃基,m表示1以上的整数。

[0040] 6.根据5所述的黑色颜料分散组合物,其特征在于,通式(1)及/或(2)所表示的分散助剂的X为2,5-二氯苯基,Y为苯基。

[0041] 7. 根据2~6中任意一项所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, C. 颜料分散剂为含碱性基团的丙烯酸树脂类分散剂。

[0042] 8. 根据3~7中任意一项所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, F. 多官能环氧化合物为具有选自二苯甲烷骨架、二萘甲烷骨架、三嗪骨架、线性酚醛骨架、四苯乙烷骨架、双酚骨架以及联苯骨架中至少一种骨架的多官能环氧化合物。

[0043] 9. 根据2~8中任意一项所述的黑色颜料分散组合物, 其特征在于, D. 粘合剂树脂含有碱可溶性树脂。

[0044] 10. 一种黑色颜料分散抗蚀剂组合物, 其特征在于, 含有1~9中任意一项所述的黑色颜料分散组合物、碱可溶性树脂、光聚合性化合物和光聚合引发剂。

[0045] 11. 根据10所述的黑色颜料分散抗蚀剂组合物, 其特征在于, 黑色颜料分散抗蚀剂组合物(抗蚀剂组合物中的颜料浓度为35质量%时)于750nm处的红外透过率在25%以上, 于900nm处的红外透过率在45%以上。

[0046] 12. 根据10所述的黑色颜料分散抗蚀剂组合物, 其特征在于, 黑色颜料分散抗蚀剂组合物(抗蚀剂组合物中的颜料浓度为35质量%时)于750nm处的红外透过率在30%以上, 于900nm处的红外透过率在55%以上。

[0047] 本发明为如下发明: 通过制成含有特定有机颜料的黑色颜料分散组合物及黑色颜料分散抗蚀剂组合物, 能够发挥分散性优异, 且OD值、表面电阻值以及红外线透过率高, 遮光性也优异的显著效果。

## 具体实施方式

[0048] 下面, 对本发明的黑色颜料分散组合物及包含其的黑色颜料分散抗蚀剂组合物进行详细说明。

[0049] [黑色颜料分散组合物]

[0050] 首先, 对本发明的黑色颜料分散组合物进行说明。

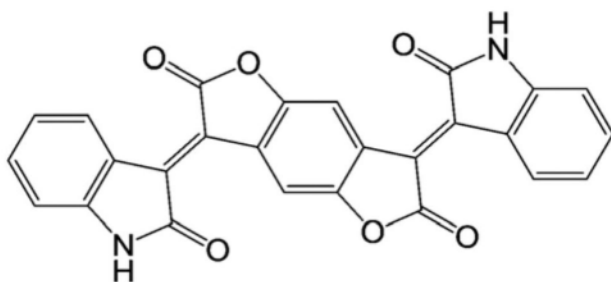
[0051] 黑色颜料分散组合物以含有特定的颜料以及碳黑为基础。此外, 含有颜料分散剂、具有磺酸基的颜料分散助剂、粘合剂树脂、有机溶剂而成的组合物优选为一种含有特定的颜料、碳黑、颜料分散剂、具有磺酸的颜料分散助剂、粘合剂树脂、多官能环氧化合物、有机溶剂而成的组合物。以该组合物为基础能够获得黑色颜料分散组合物。

[0052] [成分A]

[0053] 本发明作为成分A, 采用含有下列a~d的颜料: a. 内酰胺黑、b. 紫色颜料、c. 蓝色颜料及/或绿色颜料、d. 碳黑。

[0054] 作为a. 内酰胺黑, 可以使用具有下列结构的公知的内酰胺黑。具体而言, 可例示Irgaphor Black S 0100 CF (BASF公司制) 等。

[0055]



[0056] 作为b.紫色颜料,优选为颜料紫23及/或颜料紫29,作为c.蓝色颜料及/或绿色颜料,优选为选自颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料蓝15:6、颜料蓝16、颜料蓝60以及颜料绿54中的至少一种。

[0057] 然后,优选使上述a~d的配合比率成为a:b:c:d=10~50:5~30:20~60:5.1~25,能够得到OD值高的黑色,尤其优选a:b:c:d=25~40:10~25:30~50:15~20。

[0058] (d.碳黑)

[0059] 作为构成本发明黑色颜料分散组合物的碳黑,优选使用平均一次粒径为20~60nm的中性碳黑及/或平均一次粒径为20~60nm的酸性碳黑。

[0060] 碳黑的平均一次粒径小于20nm时以及大于60nm时,有可能具有无法得到和沉淀硫酸钡合用时的效果的问题。

[0061] 另外,优选合用中性碳黑和酸性碳黑,中性碳黑和酸性碳黑的混合比率(质量比)优选85/15~15/85,进一步优选75/25~40/60的范围。使用的碳黑的中性碳黑所占比例高于85时,密封强度可能会变差,使用的碳黑的酸性碳黑所占比例高于85时,显影宽容度和细线密着性可能会变差。

[0062] 作为中性碳黑,优选pH大于9,具体而言,可列举Degussa公司制的Printex25(平均一次粒径为56nm,pH9.5)、Printex35(平均一次粒径为31nm,pH9.5)、Printex65(平均一次粒径为21nm,pH9.5)、三菱化学公司制的MA#20(平均一次粒径为40nm,pH8.0)、MA#40(平均一次粒径为40nm,pH8.0)、MA#30(平均一次粒径为30nm,pH8.0)等。

[0063] 作为酸性碳黑,优选pH在2~4的范围内,具体而言,可列举ColombiaChemicals公司制的Raven1080(平均一次粒径为28nm,pH2.4)、Raven1100(平均一次粒径为32nm,pH2.9)、三菱化学公司制的MA-8(平均一次粒径为24nm,pH3.0)、MA-100(平均一次粒径为22nm,pH3.5)、Degussa公司制的SPECIAL BLACK 250(平均一次粒径为56nm,pH3.0)、SPECIAL BLACK 350(平均一次粒径为31nm,pH3.0)、SPECIAL BLACK 550(平均一次粒径为25nm,pH4)。

[0064] pH可以通过将1g碳黑添加进20ml去除碳酸的蒸馏水(pH7.0)中,用磁力搅拌器进行混合而制备成水性混悬液,并使用玻璃电极在25℃下进行测定(德国工业品标准规格DIN ISO 787/9)。

[0065] 平均一次粒径为通过电子显微镜观察到的算数平均直径的值。

[0066] 且,上述碳黑的pH和平均一次粒径值为产品目录值。

[0067] (其他颜料)

[0068] 在不破坏本发明效果的范围内,可以合用上述成分A和其他有机颜料。作为这样的有机颜料,可使用以往所使用的公知的有机颜料。

[0069] 作为优选的有机颜料,可列举如下:C.I.颜料蓝15:3、C.I.颜料蓝15:4、C.I.颜料蓝15:6、C.I.颜料紫19、C.I.颜料黄83、C.I.颜料黄110、C.I.颜料黄128、C.I.颜料黄138、C.I.颜料黄139、C.I.颜料黄150、C.I.颜料黄151、C.I.颜料黄154、C.I.颜料黄155、C.I.颜料黄180以及C.I.颜料黄181、C.I.颜料橙38、C.I.颜料橙43、C.I.颜料橙64、C.I.颜料橙69、C.I.颜料橙71以及C.I.颜料橙73、C.I.颜料红122、C.I.颜料红166、C.I.颜料红177、C.I.颜料红179、C.I.颜料红242、C.I.颜料红224、C.I.颜料红254、C.I.颜料红264以及C.I.颜料红272等。



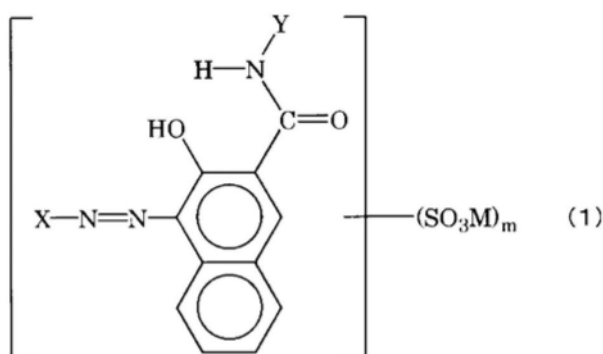
[0070] [成分B]

[0071] 在本发明黑色颜料分散组合物中,上述B.具有磺酸基的颜料分散助剂用于分散上述颜料。

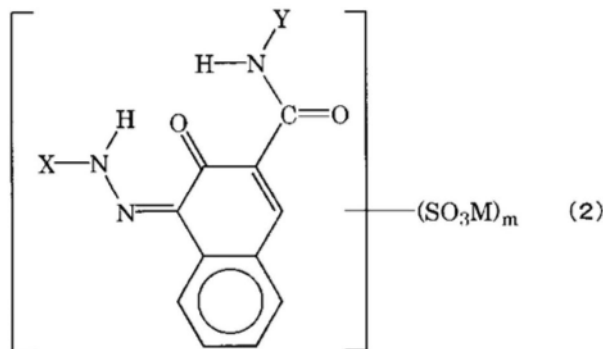
[0072] 作为本发明中B.具有磺酸基的颜料分散助剂,可列举用下述通式(1)及/或者(2)表示的化合物、颜料黄138的磺化物、具有酞菁骨架的磺化物、具有蒽醌骨架的磺化物、具有萘骨架的磺化物等。

[0073] 在本发明中的具有磺酸基的颜料分散助剂中,优选为下述通式(1)及/或(2)所表示的化合物及/或颜料黄138的磺化物。

[0074] 颜料分散时,通过合用该具有磺酸基的颜料分散助剂和含碱性基团的分散剂,在黑色颜料分散组合物中,可以得到优异的流动性和分散稳定性。另外,将上述黑色颜料分散组合物作为黑色颜料分散抗蚀剂组合物使用时,可以得到高光学浓度。



[0075]



[0076] 对上述用通式(1)及/或(2)所表示的化合物进行说明。

[0077] 在上述通式(1)、(2)中,X和Y相同或者不同,表示可被F、Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>或者OCH<sub>3</sub>取代的苯基。M表示H、Na、K、NH<sub>4</sub>或者NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>。

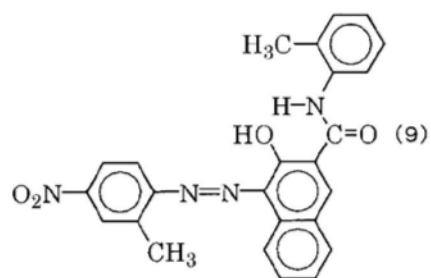
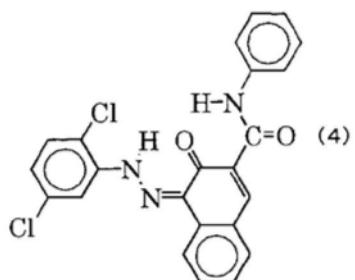
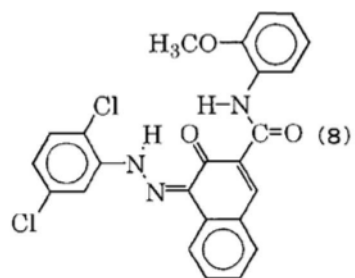
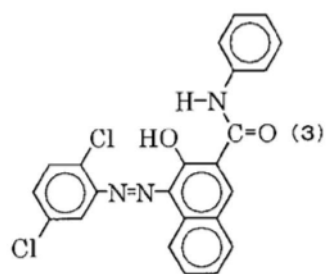
[0078] 关于上述通式(1)、(2)的“NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>”(M),R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>以及R<sub>4</sub>相同或者不同,表示可以被其他取代基取代的碳原子数1~10的饱和或者不饱和脂肪族烃基或者可以被其他取代基取代的碳原子数6~10的芳香族烃基。在这里,作为上述饱和或者不饱和的脂肪族烃基,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基等的烷基;乙烯基、烯丙基、1-丁烯基等的链烯基;乙炔基、丙炔基等的炔基等。作为上述芳香族烃基,可列举苯基、萘基等。另外,作为上述其他的取代基,可列举羟基、卤代基、羧基、氨基、低级烷基(碳原子数1~5)等。

[0079] 且,上述R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的1个可被其他取代基取代,也可以2个以上被其他取代基取代。

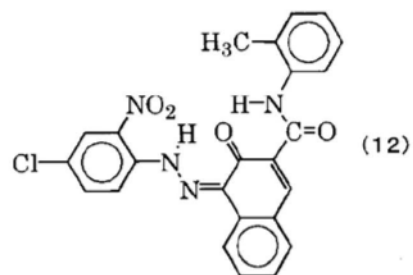
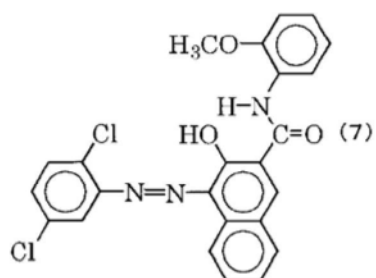
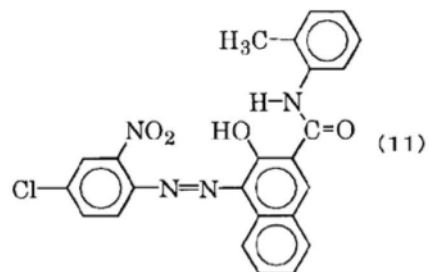
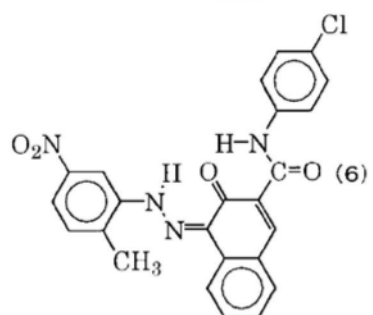
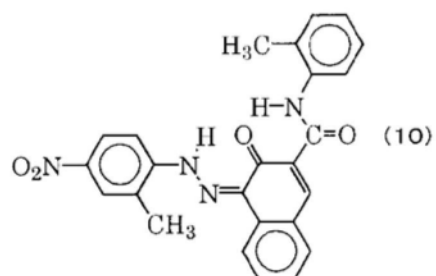
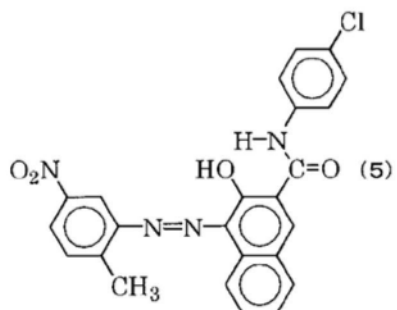
[0080] 进而,上述式(1)及(2)的“m”为1以上的整数。

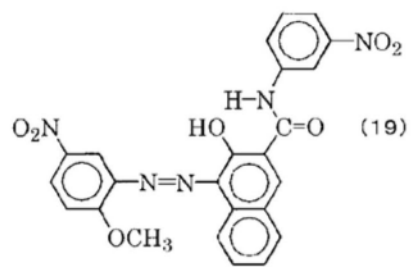
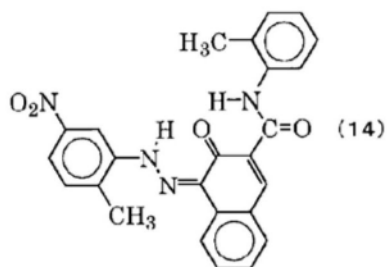
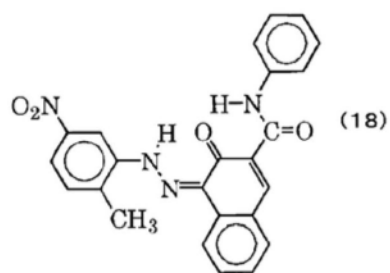
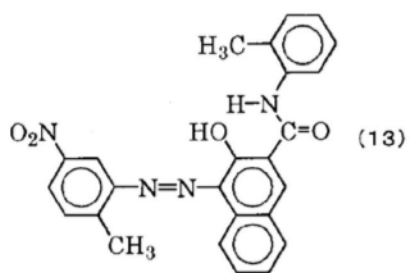
[0081] 在上述化合物(颜料分散助剂)中,上述通式(1)所表示的化合物为烯醇型、上述通式(2)所表示的化合物为酮型的互变异构体,上述颜料分散助剂中包含这两种化合物。即上述颜料分散助剂包括由上述式(1)或(2)所表示的化合物构成的情况以及由上述式(1)及(2)所表示的化合物的两者所构成的情况这两种。

[0082] 这样的颜料分散助剂为新型化合物,例如可通过如下方式制造,将下述式(3)~(30)的单偶氮化合物溶解在浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸或者它们的混合液中,加热到室温乃至80~90℃,接下来用大量的水进行稀释,并将得到的悬浊液过滤后进行水洗,再将得到的滤饼干燥、粉碎,尚不存在市售品。

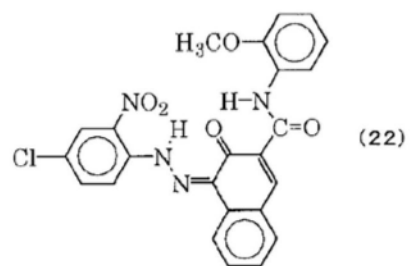
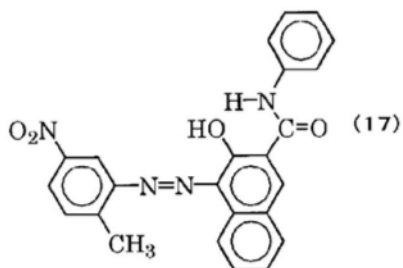
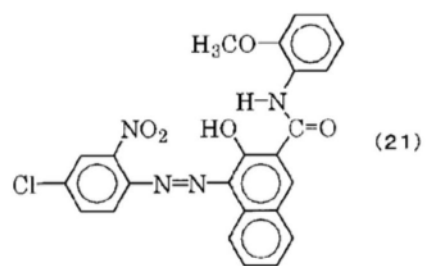
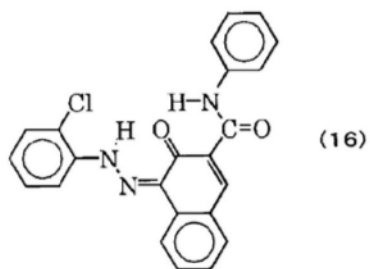
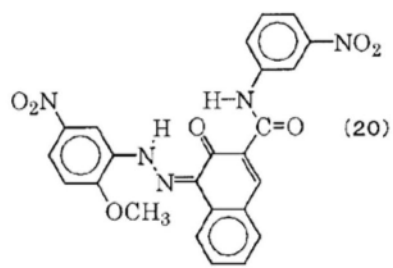
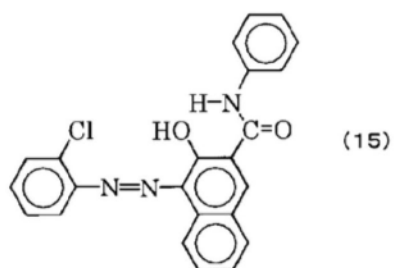


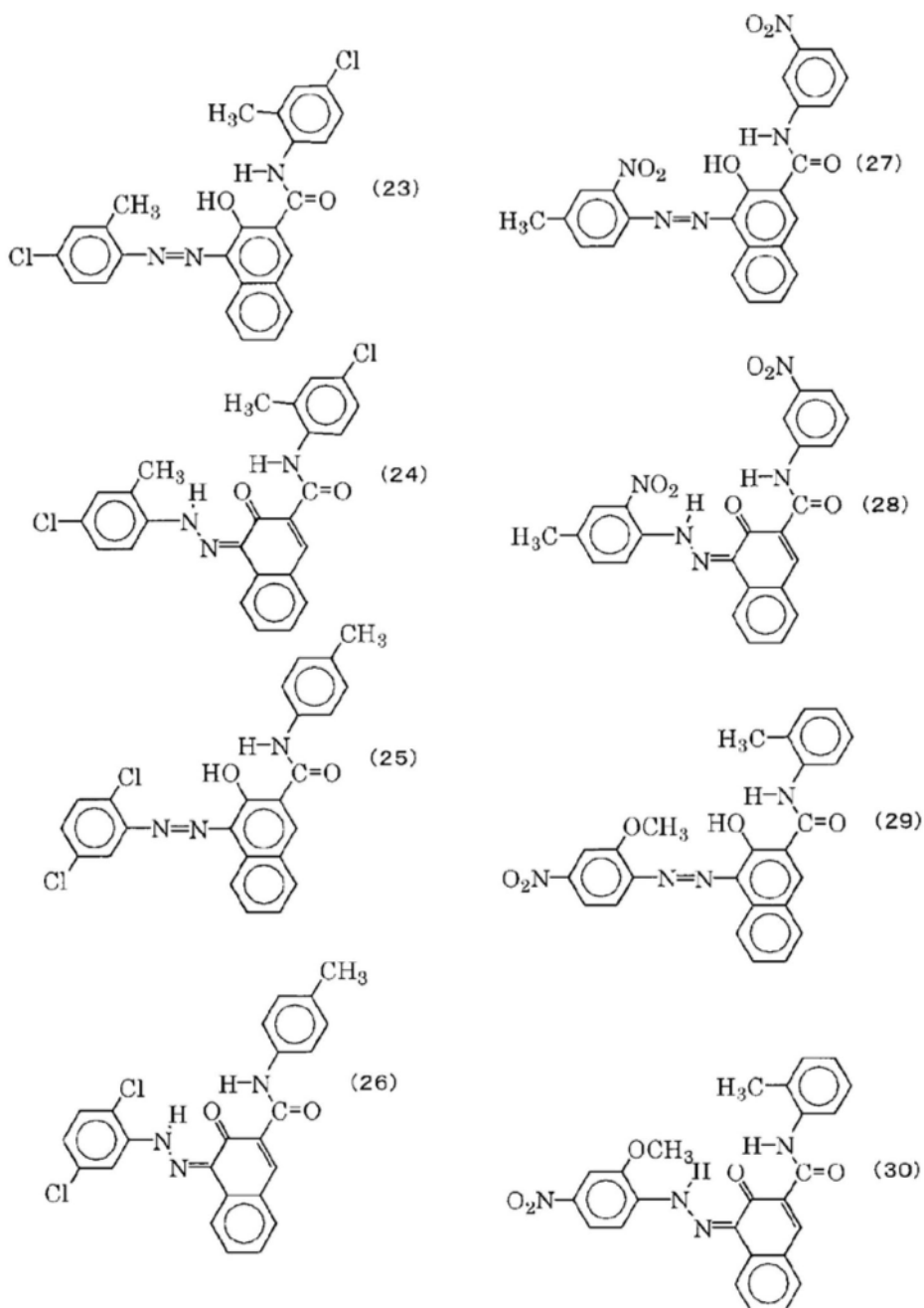
[0083]



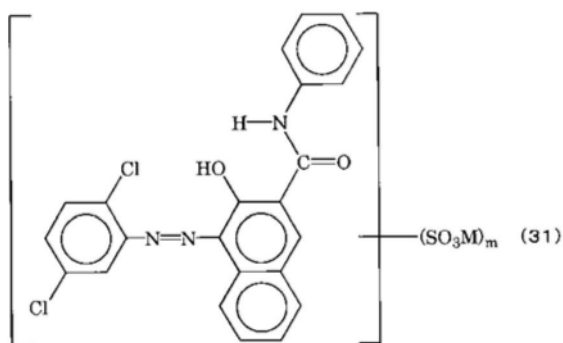


[0084]

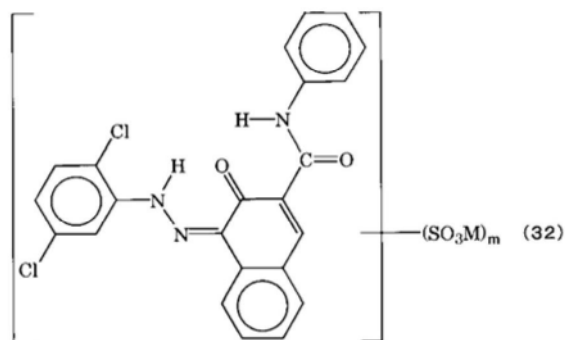




[0086] 在这些颜料分散助剂中,从拥有良好的流动性和分散稳定性的同时,能够得到光学浓度处于更高水平的黑色颜料分散抗蚀剂组合物的方面考虑,上述式(1)及/或(2)的X为2,5-二氯苯基、Y为苯基的下述通式(31)所表示的化合物(用上述式(3)的单偶氮化合物通过上述制造方法等得到的化合物:烯醇型)及/或下述式(32)所表示的化合物(用上述式(4)的单偶氮化合物通过上述制造方法等得到的化合物:酮型)尤为合适。



[0087]



[0088] 本发明中的具有磺酸基的颜料分散助剂的合计使用量,相对于总有机颜料的100质量份,通常优选为30质量份以下,更优选为0.1~20质量份。存在具有磺酸基的颜料分散助剂的使用量即使超过上述范围,其分散效果未必会再提高的趋势。

[0089] 且,作为用于分散有机颜料的颜料分散助剂,除上述记载的具有磺酸基的颜料分散助剂以外,也可以合用其他的颜料分散助剂。

[0090] [成分C]

[0091] 作为本发明中的C. 颜料分散剂,可以使用阴离子性表面活性剂、含碱性基团的聚酯类颜料分散剂、含碱性基团的丙烯酸树脂类颜料分散剂、含碱性基团的聚氨酯类颜料分散剂、含碱性基团的碳化二亚胺类颜料分散剂等。

[0092] 这些含碱性基团的颜料分散剂可以单独使用,另外也可2种以上组合使用。其中,从能够得到良好的颜料分散性的方面考虑,优选使用含碱性基团的高分子颜料分散剂。

[0093] 作为具有碱性基团的高分子颜料分散剂,例如,可列举如下化合物:

[0094] (1) 聚胺化合物(例如,聚烯丙胺、聚乙烯胺、聚乙烯聚亚胺等的聚(低级)亚烷基胺等)的氨基及/或亚氨基与选自具有游离羧基的聚酯、聚酰胺及聚酯酰胺中的至少1种的反应生成物。

[0095] (2) 在分子内分别具有至少1个选自聚酯侧链、聚醚侧链及聚丙烯侧链中至少1种的侧链与碱性含氮基团的碳化二亚胺类化合物。

[0096] (3) 聚(低级)亚烷基亚胺、甲基亚氨基双丙基胺等的低分子氮化合物与具有游离的羧基的聚酯的反应生成物。

[0097] (4) 使聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯基依次与甲氧基聚乙二醇等的醇类、己内酯聚酯等具有1个羟基的聚酯类、具有2~3个的异氰酸酯基反应性官能团的化合物、具有异氰酸酯基反应性官能团和叔氨基的脂肪族或杂环式烃化合物反应而得的反应生成物。

[0098] (5) 使具有醇性羟基的丙烯酸酯的聚合物与聚异氰酸酯化合物以及具有氨基的烃化合物反应的反应生成物。

- [0099] (6)使低分子氨化合物加成聚醚链而得的反应生成物。
- [0100] (7)使具有异氰酸酯基的化合物与具有氨基的化合物反应而得的反应生成物。
- [0101] (8)使聚环氧化合物与具有游离的羧基的线状聚合物及具有1个仲氨基的有机胺化合物反应的反应生成物。
- [0102] (9)在单侧末端具有可与氨基反应的官能团的聚碳酸酯化合物与聚胺化合物的反应生成物。
- [0103] (10)选自甲基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、丙基丙烯酸甲酯、丁基丙烯酸甲酯、硬脂基丙烯酸甲酯、苄基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯、硬脂基丙烯酸酯、苄基丙烯酸酯等的丙烯酸甲酯或丙烯酸酯中的至少1种与丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基酰胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、具有氨基和聚己内酯骨架的单体等的含有碱性基团的聚合性单体中的至少1种以及苯乙烯、苯乙烯衍生物、其它的聚合性单体中的至少1种的共聚物。
- [0104] (11)由叔氨基、季铵碱等具有碱性基团的嵌段与不具有碱性官能团的嵌段所构成的丙烯酸类嵌段共聚物等。
- [0105] (12)使聚烯丙胺与聚碳酸酯化合物进行迈克尔加成反应而得的颜料分散剂。
- [0106] (13)分别具有至少一个聚丁二烯链和碱性含氮基团的碳化二亚胺类化合物。
- [0107] (14)在分子内分别具有至少1个具有酰胺基的侧链和碱性含氮基团的碳化二亚胺类化合物。
- [0108] (15)具有含有环氧乙烷链和环氧丙烷链的构成单元且具有通过季铵化剂而季铵化的氨基的聚氨酯类化合物或丙烯酸类化合物。
- [0109] (16)如下化合物:使分子内具有异氰尿酸酯环的异氰酸酯化合物的异氰酸酯基与分子内具有活性氢基且具有咪唑环及/或偶氮苯骨架的化合物的活性氢基反应而得,相对于该化合物的分子内来自具有异氰尿酸酯环的异氰酸酯化合物的异氰酸酯基和通过异氰酸酯基与活性氢基反应所生成的氨基甲酸酯键及尿素键的总量,咪唑环和偶氮苯骨架的数目为15~85%。
- [0110] 在这些含碱性基团高分子颜料分散剂中,更优选含碱性基团氨基甲酸酯类高分子颜料分散剂、含碱性基团的聚酯类高分子颜料分散剂、含碱性基团的丙烯酸类高分子颜料分散剂,更优选含氨基氨基甲酸类的高分子颜料分散剂、含氨基的聚酯类高分子颜料分散剂、含氨基的丙烯酸酯类高分子颜料分散剂。特别优选含碱性基团的丙烯酸类高分子颜料分散剂,尤其优选具有聚醚链的含碱性基团(氨基)的丙烯酸酯类高分子颜料分散剂。
- [0111] 颜料分散剂的使用量,相对于A成分100质量份,优选1~200质量份,更优选1~60质量份。
- [0112] [成分D]
- [0113] 作为本发明中的D.粘合剂树脂,可列举热固化性树脂、热塑性树脂、碱可溶性树脂、光聚合性化合物(光聚合性树脂、在分子内具有1个以上的光聚合性不饱和键的单体、低聚物等)等。这些可单独使用或2种以上混合使用。
- [0114] 其中,从通过碱性溶液顺利进行显影的碱显影性的方面考虑,优选使用碱可溶性树脂。
- [0115] 这样的粘合剂树脂相对于上述颜料分散组合物的总固体成分,以质量分率表示并

以使用的粘合剂树脂的总量计,优选0.5~94质量%,更优选0.5~50质量%的范围。

[0116] 作为上述热固化性树脂和热塑性树脂,例如,可列举丁醛树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚氨酯类树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、橡胶类树脂、环化橡胶、环氧树脂、纤维素类、聚丁二烯、聚酰亚胺树脂、苯并胍胺树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂等。

[0117] 作为上述碱可溶性树脂,例如优选如下含羧基的碱可溶性树脂:使丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、马来酸单烷基酯、柠康酸、柠康酸酐、柠康酸单烷基酯等含羧基不饱和单体和选自苯乙烯、2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基丙烯酸甲酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、苄基丙烯酸酯、苄基丙烯酸甲酯、甘油基单丙烯酸酯、甘油基丙烯酸甲酯、具有二环戊二烯骨架、三环丙烷环己烷环的单(甲基)丙烯酸酯、N-苯基马来酰亚胺、聚苯乙烯大分子单体及聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体中的至少一种反应所得到的共聚物。

[0118] 其中,从提高耐热性的方面考虑,优选能够得到高耐热性的碱可溶性丙烯酸类树脂。

[0119] 从优异的成膜性、碱显影性方面考虑,优选碱可溶性树脂的酸值为10~300mgKOH/g,重均分子量为1,000~200,000,进一步优选酸值为20~200mgKOH/g,重均分子量为3,000~100,000。

[0120] 根据需要的功能,碱可溶性树脂可以适当使用1种或者组合2种以上来使用。重均分子量为聚苯乙烯换算后的重均分子量,与所述含酸性基团的树脂同样地进行测定。

[0121] 作为上述光聚合性化合物的光聚合性树脂,可使用经由异氰酸酯基、醛基、环氧基等将(甲基)丙烯酸化合物、肉桂酸等的光交联性基团导入具有羟基、羧基、氨基等反应性取代基的线状高分子的树脂。也可使用将苯乙烯-马来酸酐共聚物、 $\alpha$ -烯烃-马来酸酐共聚物等的包含酸酐的线状高分子用羟烷基(甲基)丙烯酸酯等的具有羟基的(甲基)丙烯酸化合物进行半酯化的聚合物。

[0122] 作为上述光聚合性化合物的分子内具有1个光聚合性不饱和键的单体,可列举甲基丙烯酸甲酯、丁基丙烯酸甲酯、2-乙基己基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯等的烷基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;苄基丙烯酸甲酯、苄基丙烯酸酯等的芳烷基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;丁氧基乙基丙烯酸甲酯、丁氧基乙基丙烯酸酯等的烷氧基烷基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸甲酯、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯等的氨基烷基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;二乙二醇乙基醚、三乙二醇丁基醚、二丙二醇甲基醚等的聚亚烷基二醇烷基醚的丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;六乙二醇苯基醚等的聚亚烷基二醇芳基醚的丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;异冰片基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;甘油基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯;2-羟乙基丙烯酸甲酯或丙烯酸酯等。

[0123] 作为上述光聚合性化合物的分子内具有2个以上光聚合性不饱和键的单体,可列举双酚A二丙烯酸甲酯、1,4-丁二醇二丙烯酸甲酯、1,3-丁二醇二丙烯酸甲酯、二乙二醇二丙烯酸甲酯、甘油基二丙烯酸甲酯、新戊二醇二丙烯酸甲酯、聚乙二醇二丙烯酸甲酯、聚丙二醇二丙烯酸甲酯、四乙二醇二丙烯酸甲酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯、季戊四醇三丙烯酸甲酯、季戊四醇四丙烯酸甲酯、二季戊四醇四丙烯酸甲酯、二季戊四醇六丙烯酸甲酯、二季戊四醇五丙烯酸甲酯、双酚A二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸



酯、二乙二醇二丙烯酸酯、甘油基二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、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、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯等。

[0124] [成分E]

[0125] 作为本发明黑色颜料分散组合物所使用的有机溶剂,为可以使以往所使用的颜料稳定地分散,且能够使上述B.具有磺酸基的颜料分散助剂、C.颜料分散剂、E.粘合剂树脂溶解的有机溶剂。优选常压下( $1.013 \times 10^5$  kpa)沸点为100~250℃的酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、醚酯类有机溶剂、酮类有机溶剂、芳香族烃类有机溶剂、含氮类有机溶剂等。

[0126] 作为这样的溶剂,具体而言,可例示乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚等的醚类有机溶剂;乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等的醚酯类有机溶剂;甲基异丁基酮、环己酮、2-庚酮、 $\delta$ -丁内酯等的酮类有机溶剂;2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸酯、甲酸-n-戊酯等的酯类有机溶剂;N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等的含氮类有机溶剂等。这些有机溶剂可单独使用或2种以上混合使用。

[0127] [成分F]

[0128] 本发明的黑色颜料分散物优选含有F.多官能环氧化合物。

[0129] 使用酸性碳黑时,由于多官能环氧化合物和存在于酸性碳黑表面的官能团恰好的相互作用,从而能赋予高绝缘性。

[0130] 另外,使用本发明的黑色颜料分散物,在形成热固化性图案时能够适当地进行其图案形成。

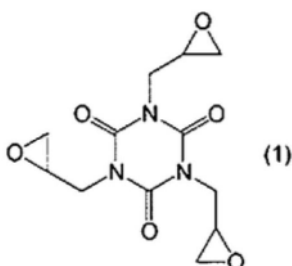
[0131] 作为上述多官能环氧化合物,可列举以往用于形成黑色基质用颜料分散物的多官能环氧化合物。

[0132] 作为上述多官能环氧化合物,可例示具有选自二苯甲烷骨架、二萘甲烷骨架、三嗪骨架、联苯骨架、线性酚醛骨架、四苯乙烷骨架及双酚骨架等中至少一种骨架的多官能环氧化合物。

[0133] 在上述多官能环氧化合物中,优选具有选自二苯甲烷骨架、二萘甲烷骨架、三嗪骨架以及联苯骨架中至少一种骨架的多官能环氧化合物。

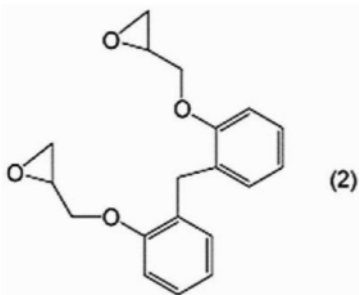
[0134] 作为具有选自上述二苯甲烷骨架、二萘甲烷骨架、三嗪骨架以及联苯骨架中至少一种骨架的多能团环氧化合物,可例示:

[0135]



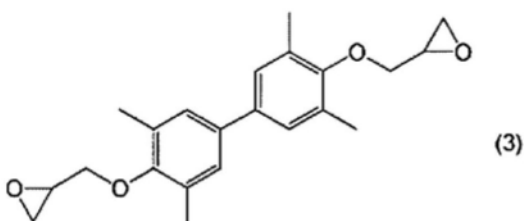
[0136] 商品名:TEPIC(日产化学公司制)、

[0137]



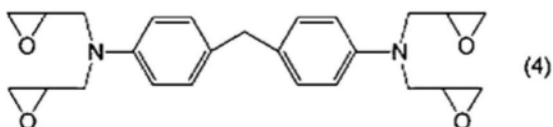
[0138] 商品名:EPICLON830(DIC公司制)、

[0139]



[0140] 商品名:JER-YX-4000(三菱化学公司制)、

[0141]



[0142] 商品名:JER-604(三菱化学公司制)等。

[0143] 在上述多官能环氧化合物中,优选4官能以上的多官能环氧化合物。认为只要是上述4官能以上的多官能环氧化合物,则由于高温下的膜维持性优异,从而能够维持蓬松度的同时保证高绝缘性。上述4官能以上的多官能环氧化合物更优选具有二苯甲烷骨架、二萘甲烷骨架、三嗪骨架以及联苯骨架的4官能以上的多官能环氧化合物。作为这样的化合物,可列举商品名:JER-604(三菱化学公司制)。

[0144] 相对于上述总颜料100质量份,上述多官能环氧化合物含有0.1~20质量份。上述多官能环氧化合物的含量在上述颜料分散物中低于0.1质量份时,有时会发生无法得到高抗性的黑色颜料分散物等问题,另一方面,上述多官能环氧化合物的含量高于20质量份时,由于环氧基的聚合而可能会破坏分散液的稳定性。

[0145] [黑色颜料分散组合物的制造方法]

[0146] 对使用以上材料制造黑色颜料分散组合物的方法的例子进行说明。

[0147] 从制造时的定位方面考虑,可以将本发明的黑色颜料分散组合物进行分散处理,从而实现下述含黑色颜料分散组合物的黑色颜料分散抗蚀剂组合物(抗蚀剂组合物中的颜料浓度为35质量%时)750nm处的红外透过率成为25%以上,900nm处的红外透过率成为

45%以上,优选750nm处的红外透过率成为30%以上,900nm处的红外透过率成为55%以上。

[0148] 作为分散处理方法,可例示如下方法:

[0149] (1)将含有上述A~F的混合物用辊磨机、捏合机、高速搅拌机、珠磨机、球磨机、砂磨机、超声波分散机、高压分散装置等进行分散处理的方法。

[0150] (2)将如下分散物混合处理的方法:将包含上述A.a.内酰胺黑、b.紫色颜料、c.蓝色颜料及/或绿色颜料和上述B~F的混合物用辊磨机、捏合机、高速搅拌机、珠磨机、球磨机、砂磨机、超声波分散机、高压分散装置等进行分散处理的分散物与将包含A.d.碳黑和上述B~F的混合物用辊磨机、捏合机、高速搅拌机、珠磨机、球磨机、砂磨机、超声波分散机、高压分散装置等进行分散处理的分散物。

[0151] (3)将分别包含上述A.a.内酰胺黑、b.紫色颜料、c.蓝色颜料及/或绿色颜料、d.碳黑中的任一个与上述B~F的混合物进行分散处理的方法。

[0152] 共分散上述A的a~d时,由于碳黑会过度分散,红外透过率变差,因此优选对(a)~(c)的有机颜料和(d)的碳黑分别进行分散处理的方法。

[0153] 且,也可以在分散处理之后再添加F成分进行混合处理。

[0154] 对于本发明的黑色颜料分散组合物而言,例如制备后述的黑色颜料分散抗蚀剂组合物,并用匀胶机将该黑色颜料分散抗蚀剂组合物以1 $\mu$ m膜厚涂布在玻璃基板上,用Macbeth浓度计(TD-931、Macbeth公司制)来测定只在实地部形成的黑色抗蚀剂图案。优选光学浓度(OD值)在0.6以上,更优选1.2以上。

[0155] 接下来,对将本发明的黑色颜料分散组合物用于光刻法的黑色颜料分散抗蚀剂组合物(以下也简称为“抗蚀剂组合物”)的例子进行说明。

[0156] 作为上述黑色颜料分散抗蚀剂组合物,主要由特定的颜料、颜料分散剂、具有磺酸基的颜料分散助剂、粘合剂树脂、光聚合引发剂以及有机溶剂构成,作为上述粘合剂树脂,可列举含有碱可溶性树脂以及光聚合性化合物的物质。

[0157] [黑色颜料分散抗蚀剂组合物]

[0158] 相对于上述黑色颜料分散组合物,通过使其含有碱可溶性树脂、光聚合性化合物和光聚合引发剂,可以制成黑色颜料分散抗蚀剂组合物。

[0159] <黑色颜料分散抗蚀剂组合物的构成材料>

[0160] (着色剂)

[0161] 作为着色剂,使用上述黑色颜料分散组合物中记载的相同物质。

[0162] 着色剂的使用量,相对于黑色颜料分散抗蚀剂组合物的总固体成分,以质量分率表示并以使用的着色剂的总量计,优选20~90质量%,更优选30~60质量%。

[0163] (具有磺酸基的颜料分散助剂)

[0164] 作为具有磺酸基的颜料分散助剂,使用上述黑色颜料分散组合物中记载的相同物质。

[0165] 在上述抗蚀剂组合物中,具有磺酸基的颜料分散助剂的使用量,相对于使用的总着色剂100质量份,通常优选为30质量份以下,更优选0.1~20质量份范围。存在即使具有磺酸基的颜料分散助剂的使用量超过上述范围,分散效果也不会再提高的趋势。

[0166] (颜料分散剂)

[0167] 作为颜料分散剂,使用上述黑色颜料分散组合物中记载的相同物质。

[0168] 在上述抗蚀剂组合物中,相对于使用的总着色剂100质量份,颜料分散剂的使用量通常优选1~200质量份,更优选1~60质量份。颜料分散剂的使用量不足1质量份时,有时会导致分散性变差。另一方面,相对于使用的总着色剂100质量份,超过200质量份时,显影性有可能会变差。

[0169] (作为粘合剂树脂的碱可溶性树脂)

[0170] 作为碱可溶性树脂,使用上述黑色颜料分散组合物中记载的相同物质。

[0171] 在上述黑色颜料分散抗蚀剂组合物中,相对于使用的全部着色剂100质量份,碱可溶性树脂的使用量通常优选10~1,000质量份,更优选10~500质量份。此时,碱可溶性树脂的使用量小于10质量份时,例如存在碱显影性变差或在未曝光部的基板上或遮光层上产生浮渣、膜残留的可能性。另一方面,当超过1,000质量份时,着色浓度反而会相对降低,因此存在制成薄膜时难以达到目标光学浓度的可能性。

[0172] (作为粘合剂树脂的光聚合性化合物)

[0173] 作为光聚合性化合物,为分子内具有1个以上光聚合性不饱和键的单体、低聚物等,使用上述黑色颜料分散组合物中记载的相同物质。

[0174] 这些光聚合性化合物可以单独使用或者2个以上组合使用。光聚合性化合物的使用量,相对于上述黑色颜料分散抗蚀剂组合物中的总固体成分,以质量分率计优选3~50质量%。

[0175] (光聚合引发剂)

[0176] 作为光聚合引发剂没有特别限定,例如可列举二苯甲酮、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮、苯偶酰、2,2'-二乙氧基苯乙酮、安息香、安息香甲基醚、安息香异丁基醚、苄基二甲基缩酮、 $\alpha$ -羟基异丁基苯酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-羟基环己基苯酮、叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2,3-二氯蒽醌、3-氯-2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1,4-萘醌、1,2-苯并蒽醌、1,4-二甲基蒽醌、2-苯蒽醌、2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、脲酯类光聚合引发剂、三嗪类光聚合引发剂等。这些光聚合引发剂可单独或2种以上合并使用。

[0177] 上述光聚合引发剂的使用量,相对于上述黑色颜料分散抗蚀剂组合物中的总固体成分,以质量分率计优选1~20质量%。

[0178] (有机溶剂)

[0179] 作为上述黑色颜料分散抗蚀剂组合物中使用的有机溶剂,优选可列举常压下( $1.013 \times 10^2$  kPa)沸点为100~250℃的酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、醚酯类有机溶剂、酮类有机溶剂、芳香族烃类有机溶剂、含氮类有机溶剂等。当大量含有沸点超过250℃的有机溶剂时,在将涂布形成的涂膜预烘时,有机溶剂不能充分蒸发而残留于干燥涂膜内,干燥涂膜的耐热性可能会变差。另外,当大量含有沸点小于100℃的有机溶剂时,难以做到无斑驳且均匀地涂布,可能无法得到表面平滑性优异的涂膜。

[0180] 作为优选的溶剂,具体而言,可列举与上述有机溶剂相同的溶剂。

[0181] 在这些有机溶剂中,从溶解性、分散性、涂布性等方面考虑,优选二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、环己酮、2-庚酮、2-羟基丙酸乙酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、甲酸-n-戊酯等,更优选丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0182] 进而,从上述碱可溶性树脂的溶解性、分散性、涂布性的方面考虑,在上述抗蚀剂组合物中优选含有50质量%以上的上述有机溶剂,更优选含有70质量%以上。

[0183] 作为上述抗蚀剂组合物,可列举主要由着色剂、颜料分散剂、具有磺酸基的颜料分散助剂、碱可溶性树脂、光聚合性化合物、光聚合引发剂以及有机溶剂构成的物质,这些成分在黑色颜料分散抗蚀剂组合物中通常占90~100质量%。

[0184] (可根据需要添加的添加剂)

[0185] 上述黑色颜料分散抗蚀剂组合物中根据需要可以适当使用热阻聚剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等各种添加剂。

[0186] <黑色颜料分散抗蚀剂组合物的制造方法>

[0187] 对使用以上材料制造黑色颜料分散抗蚀剂组合物的方法的例子进行说明。

[0188] (制造方法)

[0189] 在通过上述黑色颜料分散组合物的制造方法得到的黑色颜料分散组合物中,添加光聚合性化合物、光聚合引发剂、根据需要的碱可溶性树脂、有机溶剂、其他添加剂,使用高速搅拌机等搅拌装置均匀混合后,用过滤器过滤,从而得到黑色颜料分散抗蚀剂组合物。

[0190] 实施例

[0191] 下面将本发明1个实施例的彩色滤光片用颜料组合物以及包含其的彩色滤光片用颜料分散抗蚀剂组合物分别作为黑色颜料分散组合物、黑色颜料分散抗蚀剂组合物进行说明。

[0192] 使用实施例对本发明进行具体的说明,本发明只要不脱离其主旨和适用范围,并不限于这些实施例。且,只有没有特殊声明,本实施例中,“份”以及“%”分别表示“质量份”以及“质量%”。

[0193] <颜料>

[0194] 内酰胺黑(Irgaphor Black S 0100 CFBASF公司制)

[0195] PB15:4(颜料蓝15:4)

[0196] PB15:6(颜料蓝15:6)

[0197] PB16(颜料蓝16)

[0198] PB60(颜料蓝60)

[0199] PG54(颜料绿54)

[0200] PV23(颜料紫23)

[0201] PV29(颜料紫29)

[0202] 碳黑(酸性碳黑)

[0203] <颜料分散助剂(具有磺酸基的颜料分散助剂)>

[0204] (颜料分散助剂1)

[0205] 在100ml三角烧瓶中加入30ml浓硫酸,一边用磁力搅拌器搅拌一边投入10g颜料红2(上述式(3)及/或者(4)所表示的化合物),在室温下搅拌30分钟。在1L烧杯中装入50g水和50g冰的混合物,将上述反应物注入该冰水中,用磁力搅拌器搅拌30分钟。将其在减压下过滤·水洗,再将所得到的固体干燥,从而得到12g目标物质(上述通式(31)及/或者(32)所表示的化合物:M=H)。(颜料分散助剂2)

[0206] 在100ml三角烧瓶中加入30ml浓硫酸,一边用磁力搅拌器搅拌一边投入10gC.I.颜

料黄138,在室温下搅拌30分钟。在1L烧杯中装入50g水和50g冰的混合物,将上述反应物注入该冰水中,用磁力搅拌器搅拌30分钟。将其在减压下过滤・水洗,再将所得到的固体干燥,从而得到12g目标物质颜料黄138的碘化物。

[0207] <丙烯酸类分散物(含碱性基团的高分子分散剂)>

[0208] BYK-LPN-22102(公司名:毕克化学公司制,含碱性基团的丙烯酸类嵌段共聚物)

[0209] <碱可溶性树脂>

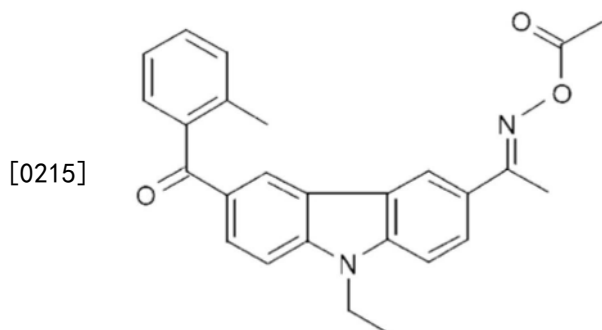
[0210] BMM/MAA共聚物(苄基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物,理论酸值:120mg KOH/g,重均分子量:25,000)

[0211] <光聚合性化合物>

[0212] D P E H A(二季戊四醇六丙烯酸酯)

[0213] <光聚合引发剂>

[0214] IRGACURE OXE 02(1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吖唑-3-基]-乙酮-1-(0-乙酰肟))



[0216] <有机溶剂>

[0217] PGMEA(丙二醇单甲基醚乙酸酯)

[0218] PGME(丙二醇单甲基醚)

[0219] (粘度(初始粘度,40℃/7天保存后粘度))

[0220] 作为测定黑色颜料分散组合物及黑色颜料分散抗蚀剂组合物的粘度的方法,如下所示。

[0221] 将下述实施例、对比例的黑色颜料分散组合物及黑色颜料分散抗蚀剂组合物,分别采集入玻璃瓶并塞严,作为初始粘度,使用B型粘度计(TOKIMEC公司制)测定在室温下保存1天后于25℃的粘度[cp](初始粘度),并测定在40℃下保存7天后的粘度[cp]。

[0222] (表面电阻)

[0223] 将实施例、对比例中的各黑色颜料分散抗蚀剂组合物用匀胶机以1μm的膜厚涂布在玻璃基板上,在100℃下预烘3分钟后,用高压汞灯曝光,再在230℃下后烘3小时,得到只在实地部形成的黑色抗蚀剂图案。用ADVANCE公司制,主体:微安计R8340,option:屏蔽箱R12702A测定得到的各实地部的黑色抗蚀剂图案的表面电阻值。

[0224] <OD(光学浓度)>

[0225] 将实施例、对比例中的各黑色颜料分散抗蚀剂组合物用匀胶机以1μm膜厚涂布在玻璃基板上,在100℃预烘3分钟后,用高压汞灯曝光,再在230℃后烘3小时,得到只在实地部形成的黑色抗蚀剂图案。用Macbeth浓度计(TD-931,商品名,Macbeth公司制)来测定得到的各实地部的黑色抗蚀剂图案的光学浓度(OD值)。

[0226] 测定8个位置的OD并通过膜厚、颜料浓度进行校正,将除去最大、最小值后的OD值的平均值作为光学浓度。

[0227] (用切刀切割涂膜,测定OD值测定点的膜厚)

[0228] 校正OD值=实测OD值×15.0/颜料浓度×1.0/实测膜厚值

[0229] (透过率)

[0230] 将实施例、对比例中的各黑色颜料分散抗蚀剂组合物(颜料浓度为35%时)用匀胶机以1μm膜厚涂布在玻璃基板上,在100℃预烘3分钟后,用高压汞灯曝光,再在230℃后烘3小时,得到只在实地部形成的黑色抗蚀剂图案。用分光光度计(UV-2000PC)测定得到的各实地部的黑色抗蚀剂图案于300~1000nm处的吸光度。接下来用切刀切割涂膜,测定吸光度测定点的膜厚,用膜厚、颜料浓度校正750nm以及900nm的实测吸光度。通过下列公式由校正吸光度算出透过率。

[0231] 
$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

[0232] A:吸光度

[0233] T:透过率

[0234] (耐溶剂性)

[0235] 将实施例、对比例中的各黑色颜料分散抗蚀剂组合物用匀胶机以1μm的膜厚涂布在玻璃基板(90nm×90nm)上,在100℃预烘3分钟后,用高压汞灯曝光,再在230℃后烘3小时,得到只在实地部形成的黑色抗蚀剂图案。接下来,将涂布板放在盘子上,添加加热到100℃的N-甲基吡咯烷酮(NMP)并用铝箔封住,放入100℃的烤箱中,10分钟后取出,只将溶出液(NMP)回收到螺口瓶中。目视观察后,用分光光度计(UV-2500PC)测定溶出液的吸光度(300-1000nm,空白为NMP)。结果为记录最大峰值吸收。值越小越好。

[0236] (涂膜色相)

[0237] 目视观察实施例、对比例的各黑色抗蚀剂图案的色相并评价色相。

[0238] (共分散的黑色颜料分散组合物的制造)

[0239] 将表1组成的混合物用循环式珠磨机在下述条件下进行混炼,得到实施例A1~7以及对比例A1~6涉及的颜料分散液。

[0240] 循环式珠磨机:内容量150ml

[0241] 循环的混合物的量:1kg

[0242] 分散负载:100%

[0243] 循环温度:50℃

[0244] 圆周速度:9~10m/s

[0245] 出料量:200g/min

[0246] 循环时间:2小时

[0247] <过滤性>

[0248] 在注射器的下部设置3μm直径的PTFE制的滤光片(ADVANTEC),在注射器中加入60g左右的黑色颜料分散组合物或黑色颜分散抗蚀剂组合物之后,将导出阀设置在注射器的上部。之后,静置1分钟,确认黑色颜料分散组合物或感光性着色组成物不会滴落下来(检查滤光片的设置错误、破损)。接着,以0.10MPa的压力输送氮气1秒,每隔10秒记录在压力作用下

通过滤光片的黑色颜料分散组合物量或黑色颜料分散抗蚀剂组合物量,将其持续到60秒。  
表中记载60秒的通过量。

[0249] 表1

[0250]

		颜料分散液											
		实施例							对比例				
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A1	A2	A3	A4	A5
使用颜料	炭黑	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	15.00%	—	—	—	2.14%
	花黑	—	—	—	—	—	—	—	—	15.00%	—	—	—
	内酰胺黑	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	—	—	15.00%	5.00%	—
	P.V.23	3.00%	3.00%	3.00%	—	3.00%	3.00%	3.00%	—	—	—	3.33%	4.29%
	P.V.29	—	—	—	3.00%	—	—	—	—	—	—	—	—
	P.B.15:4	6.00%	6.00%	6.00%	6.00%	—	—	—	—	—	—	6.67%	8.57%
	P.B.15:6	—	—	—	—	6.00%	—	—	—	—	—	—	—
	P.B.16	—	—	—	—	—	6.00%	—	—	—	—	—	—
颜料分散剂	颜料分散剂1	0.50%	0.25%	—	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	颜料分散剂2	—	0.25%	0.50%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
分散剂	丙烯酸类分散剂	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%
树脂	碱可溶性树脂	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%
有机溶剂	PGMEA	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%
合计		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
评价结果													
颜料分散液	初始粘度	7	7	7	6	7	8	6	4	8	5	8	8
	40℃/7天	7	6	7	5	7	8	6	5	10	5	9	8

[0251] (从共分散的黑色颜料分散组合物中得到的黑色颜料分散抗蚀剂组合物)

[0252] 将上述实施例A1~7以及对比例A1~5涉及黑色颜料分散液和其他材料使用高速搅拌机混合均匀使之成为表2的组成后,用孔径3μm的过滤器过滤,得到实施例B1~7以及对比例B1~5的感光性着色组合物(黑色颜料分散抗蚀剂组合物)。

[0253] 表2

[0254]

		感光性着色组合物						
		实施例						
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
颜料分散液		实施例A1	实施例A2	实施例A3	实施例A4	实施例A5	实施例A6	实施例A7
碱可溶性树脂		56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%
DPEHA		8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%
IRGACURE OXE 02		2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%
PGMEA		0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
合计		32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%
固体成分中颜料比率		100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
评价结果		35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%
感光性着色组合物	初始粘度 (cp)	6	6	6	5	6	7	6
	40℃/7天 (cp)	6	6	6	5	6	7	6
	表面电阻(Ω/□)	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <
	OD(1μ/m)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4
	透过率(750nm)	30	30	30	30	25	35	35
	透过率(900nm)	50	50	50	50	50	50	50
	耐溶剂性(最大Abs.)	1.2	1.2	1.2	1	1.4	1.3	1
	涂膜色相	黑	黑	黑	黑	黑	黑	黑

[0255] 表3



[0256]

		感光性着色组合物				
		对比例				
		B1	B2	B3	B4	B5
颜料分散液		对比例A1	对比例A2	对比例A3	对比例A4	对比例A5
		56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%
碱可溶性树脂		8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%
DPEHA		2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%
IRGACURE OXE 02		0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
PGMEA		32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%
合计		100%	100%	100%	100%	100%
固体成分中颜料比率		35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%
评价结果						
感光性 着色组合物	初始粘度 (cp)	4	7	5	7	6
	40℃/7天 (cp)	5	9	5	8	6
	表面电阻 ( $\Omega/\square$ )	$10^7$	$10^{14}<$	$10^{14}<$	$10^{14}<$	$10^{14}<$
	OD ( $1\mu/m$ )	2.8	1.2	1.3	1.2	1.3
	透过率 (750nm)	1.5	45	75	55	25
	透过率 (900nm)	3	80	85	90	45
	耐溶剂性 (最大Abs.)	0.2	1.2	4	2	0.8
涂膜色相		黑	紫	茶色	黑	黑

[0257] 根据实施例A1~7的黑色颜料分散组合物,其初始粘度与40℃下保存7天后的粘度大致相同,相对于此,尤其是根据对比例A2,40℃下保存7天后的粘度有明显上升。

[0258] 根据实施例B1~7,相对于初始粘度的40℃下保存7天后的粘度没有明显升高,表面电阻、OD值高,透过率低、耐溶剂性优异、涂膜色相为黑色。

[0259] 相对于此,对比例B1中由于着色料仅为碳黑,从而表面电阻值低,对比例B2中由于着色料仅为花黑,从而与初始粘度相比40℃/7天保存后的粘度上升。根据对比例B3,由于着色料仅为内酰胺黑,耐溶剂性以及OD值不良,进而颜色不良为茶色。对比例B4中,由于不含有碳黑,其OD值低,粘度高。根据对比例B5,由于不含有内酰胺黑,其OD值低,粘度高。

[0260] <评价试验>

[0261] 对于通过上述各实施例及对比例中得到的黑色颜料分散组合物以及黑色颜料分散抗蚀剂组合物,用下述方法评价其分散稳定性、光学浓度、表面电阻值、红外透过率、耐溶剂性、涂膜色相、过滤性,其结果如表3所示。

[0262] (使去除了碳的着色剂混合物共分散得到的黑色颜料分散组合物以及分散了碳的颜料分散液)

[0263] 将表4组成的去除了碳的着色剂混合物、碳黑按下述条件进行混炼,得到实施例A8~A17中的黑色颜料分散组合物。进而得到实施例B8~B15的黑色颜料分散抗蚀剂组合物。

[0264] 循环式珠磨机:内容量150ml

[0265] 循环的混合物的量:1kg

[0266] (混炼负载为100%时)

[0267] 循环温度:50℃

[0268] 圆周速度:9~10m/s

[0269] 出料量:200g/min

[0270] 循环时间:2小时

[0271] (混炼负载为80%时)

[0272] 循环温度:50℃

[0273] 圆周速度:7~8m/s

[0274] 出料量:200g/min

[0275] 循环时间:2小时

[0276] 表4

		颜料分散液									
		实施例									
		A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17
混炼负载 (%)		80	100	100	100	80	100	80	80	80	100
使用颜料	碳黑	-	-	-	-	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	1.50%	1.50%
	花黑	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	内酰胺黑	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	-	-	-	-	4.50%	4.50%
	P.V.23	3.33%	3.33%	3.33%	3.33%	-	-	-	-	3.00%	3.00%
	P.V.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P.B.15:4	6.67%	6.67%	6.67%	6.67%	-	-	-	-	6.00%	6.00%
	P.B.15:6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P.B.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P.B.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散助剂	颜料分散助剂1	0.50%	0.50%	0.25%	-	0.50%	0.50%	0.25%	-	0.50%	0.50%
	颜料分散助剂2	-	-	0.25%	0.50%	-	-	0.25%	0.50%	-	-
分散剂	丙烯酸类分散剂	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%	4.50%
树脂	碱可溶性树脂	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%
有机溶剂	PGMEA	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%	78.50%
合计		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
评价结果											
颜料分散液	初始粘度	6	8	8	8	3	4	3	3	5	7
	40℃/7天	6	8	8	8	3	5	3	3	4	7
	过滤性 (g)	20	45	50	45	15	30	15	15	15	40

[0278] 表5

		感光性着色组合物							
		实施例							
		B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
颜料分散液		A8+A12 =9/1	A8+A13 =9/1	A9+A12 =9/1	A9+A13 =9/1	A10+A14 =9/1	A11+A15 =9/1	A16	A17
		56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%	56.00%
		8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%
碱可溶性树脂		8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%	8.36%
DPEHA		2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%	2.85%
IRGACURE OXE 02		0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
PGMEA		32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%	32.04%
合计		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
固体成分中颜料比率		35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%
评价结果									
感光性着色组合物	初始粘度 (cp)	4	4	4	5	4	4	5	6
	40℃/7天 (cp)	4	4	4	5	4	4	5	6
	表面电阻(Ω/□)	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <	10 <sup>14</sup> <
	OD(1μ/m)	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
	透过率(750nm)	34	31	34	31	34	34	29	28
	透过率(900nm)	60	55	58	55	58	58	53	50
	耐溶剂性(最大Abs.)	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2
	涂膜色相	黑	黑	黑	黑	黑	黑	黑	黑
	过滤性 (g)	20	25	40	45	45	40	15	50

[0280] (感光性着色组合物)

[0281] 将表4所示的材料进行混炼,得到实施例A8~17中的黑色颜料分散液。实施例A8~17的初始粘度和40℃下保存7天后的粘度大致相同。

[0282] 将上述实施例A8~13涉及的用于黑色颜料分散液的组合物,按照表5记载的比例使用高速搅拌机混合均匀后,用孔径3μm的过滤器过滤,得到实施例B8~13的感光性着色组合物(黑色颜料分散抗蚀剂组合物)。另外,将实施例A16、实施例A17中的黑色颜料分散液和其他材料按照表5的组成使用高速搅拌机混合均匀后,用孔径3μm的过滤器过滤,得到实施例B14、15的感光性着色组合物(黑色颜料分散抗蚀剂组合物)。

[0283] 根据实施例B8~15,相对于初始粘度的40℃下保存7天后的粘度没有明显升高,表面电阻、OD值高、透过率低、耐溶剂性优异,涂膜色相为黑色。

[0284] 特别是根据实施例B10、12以及13,A9~11为含内酰胺黑、PV23、PB15:4并在100%的混炼负载下进行分散得到的物质,将这样的黑色颜料分散物与如A12、14以及15的含碳黑并在80%混炼负载下分散得到的黑色颜料分散组合物组合时,可以得到透过率和过滤性的均衡性良好的黑色颜料分散抗蚀剂组合物。

[0285] 其次,如实施例B8所示,使用在80%混炼负载下混炼的含有内酰胺黑、PV23、PB15:4的黑色颜料分散组合物时,存在过滤性有些许变差的趋势。

[0286] 实施例A13为含有碳黑并在100%混炼负载下分散的黑色颜料分散组合物,在使用其的实施例B9以及11中,存在红外线的透过率变差的趋势。

[0287] 实施例B14含有4种着色剂,将它们同时在80%混炼负载下进行混炼时,存在内酰胺黑和PV23的微细化、压碎效果差,红外线透过率低的趋势。

[0288] 实施例B15含有4种着色剂,将它们同时在100%混炼负载下进行混炼时,存在碳黑混炼过碎导致红外透过率低的趋势。