



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118843831 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 25

(21) 申请号 202380026537.2

(22) 申请日 2023.03.15

(30) 优先权数据

2022-040964 2022.03.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010072 2023.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176882 JA 2023.09.21

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 平冈紫阳 石井宏明 福冈幸治

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 7/63 (2006.01)

C09D 7/65 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

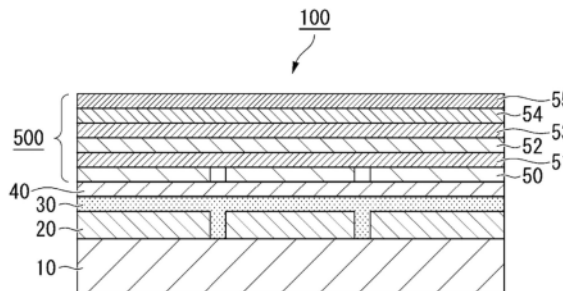
权利要求书2页 说明书55页 附图1页

(54) 发明名称

着色树脂组合物、固化物、滤色器和图像显示装置

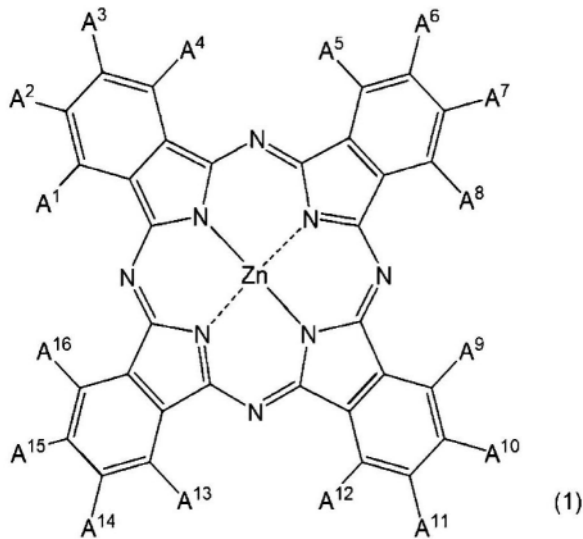
(57) 摘要

提供即便在预烘烤温度低的情况下显影液溶解速度也快的着色树脂组合物。本发明的着色树脂组合物的特征在于,含有(A)着色剂、(B)溶剂、(C)碱溶性树脂、(D)光聚合引发剂和(E)光聚合性单体,前述(A)着色剂含有具有特定化学结构的酞菁化合物和黄色色材,前述(A)着色剂中的前述酞菁化合物的含有比例为特定比例。

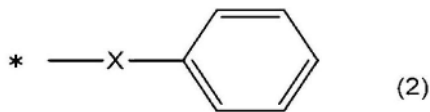


1. 一种着色树脂组合物,其特征在于,含有(A)着色剂、(B)溶剂、(C)碱溶性树脂、(D)光聚合引发剂和(E)光聚合性单体,

所述(A)着色剂包含具有下述通式(1)所示的化学结构的酞菁化合物和黄色色材,
所述(A)着色剂中的所述酞菁化合物的含有比例为65质量%以上且90质量%以下,



式(1)中, $A^1 \sim A^{16}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子或下述通式(2)所示的基团,其中, $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示氟原子,且 $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示下述通式(2)所示的基团,



式(2)中,X表示二价连接基团,式(2)中的苯环任选具有任意取代基,*表示连接键。

2. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,所述(A)着色剂中的所述酞菁化合物的含有比例为70质量%以上且90质量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的着色树脂组合物,其中,所述式(1)中的 $A^1 \sim A^{16}$ 中的卤素原子为氟原子。

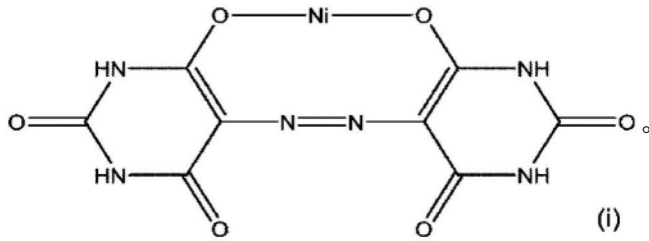
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述式(1)中, $A^1 \sim A^4$ 之中的一者以上为氟原子, $A^5 \sim A^8$ 之中的一者以上为氟原子, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的一者以上为氟原子,且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的一者以上为氟原子。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述式(2)中的苯环具有烷氧基羰基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述式(2)中的X为氧原子。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述式(1)中, $A^1 \sim A^4$ 之中的一者以上为所述式(2)所示的基团, $A^5 \sim A^8$ 之中的一者以上为所述式(2)所示的基团, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的一者以上为所述式(2)所示的基团,且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的一者以上为所述式(2)所示的基团。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的着色树脂组合物,其中,所述黄色色材为选自由C.I. 颜料黄138、C.I. 颜料黄185和下述式(i)所示的镍偶氮络合物组成的组中的至少1种,



9. 根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,所述(A)着色剂中的所述黄色色材的含有比例为10质量%以上且35质量%以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的着色树脂组合物,其中,着色树脂组合物的总固体成分中的所述(A)着色剂的含有比例为10质量%以上且80质量%以下。

11. 一种固化物,其是使权利要求1~10中任一项所述的着色树脂组合物固化而成的。

12. 一种滤色器,其具备使用权利要求1~10中任一项所述的着色树脂组合物而制作的像素。

13. 一种图像显示装置,其具有权利要求12所述的滤色器。

着色树脂组合物、固化物、滤色器和图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及着色树脂组合物、固化物、滤色器和图像显示装置。

[0002] 本申请根据2022年3月16日在日本申请的特愿2022-040964号而要求优先权,并将其内容援引至此。

背景技术

[0003] 以往,作为制造液晶显示装置等中使用的滤色器的方法,已知有颜料分散法、染色法、电沉积法、印刷法。其中,从分光特性、耐久性、图案形状和精度等观点出发,最广泛采用的是均衡地具有优异的特性的颜料分散法。

[0004] 近年来,对于滤色器,要求更加高亮度、高对比度且高色域化。作为决定滤色器颜色的色材,从耐热性、耐光性等观点出发,通常使用颜料,但是就颜料而言,特别是高亮度方面逐渐无法满足市场要求,正在积极进行使用染料代替颜料作为色材的研究。例如,进行了在绿色像素用途中使用酞菁系染料的研究(例如参照专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2020/171060号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明人等进行研究时发现:专利文献1中记载的着色树脂组合物在显影液中的溶解性因着色剂中的前述酞菁系染料的含有比率而明显变化,在前述酞菁系染料的含有比率低的情况下,在显影液中的溶解速度变慢。尤其是发现:在预烘烤温度较低的情况下,该倾向明显。

[0010] 另外也发现:专利文献1中记载的着色树脂组合物因着色剂中的前述酞菁系染料的含有比率而有可能产生显影后的残渣、所得绿色像素的对比度有可能差。

[0011] 因而,本发明的目的在于,提供即便在预烘烤温度较低的情况下在显影液中的溶解速度也快、生产效率高的着色树脂组合物。

[0012] 另外,本发明的目的在于,提供残渣的产生受到抑制、所得绿色像素的对比度优异的着色树脂组合物。

[0013] 用于解决问题的方案

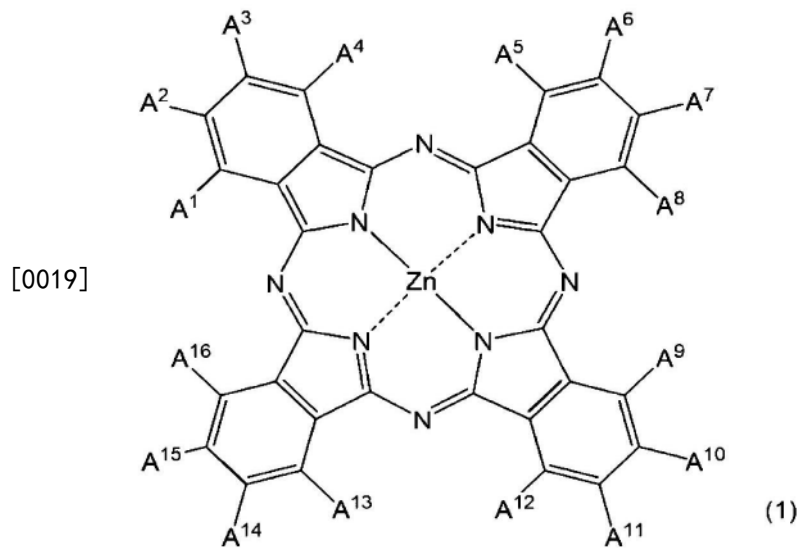
[0014] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过将着色剂中的特定酞菁化合物的含有比率设为特定比率以上能够解决上述课题,由此实现了本发明。

[0015] 即,本发明具有以下的构成。

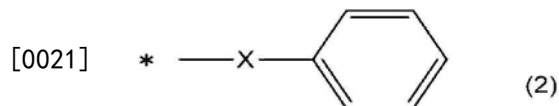
[0016] [1]一种着色树脂组合物,其特征在于,含有(A)着色剂、(B)溶剂、(C)碱溶性树脂、(D)光聚合引发剂和(E)光聚合性单体,

[0017] 前述(A)着色剂包含具有下述通式(1)所示的化学结构的酞菁化合物和黄色色材,

[0018] 前述(A)着色剂中的前述酞菁化合物的含有比例为65质量%以上且90质量%以下。



[0020] (式(1)中, $A^1 \sim A^{16}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子或下述通式(2)所示的基团。其中, $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示氟原子, 且 $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示下述通式(2)所示的基团。)



[0022] (式(2)中, X表示二价连接基团。式(2)中的苯环任选具有任意取代基。*表示连接键。)

[0023] [2]根据[1]的着色树脂组合物, 其中, 前述(A)着色剂中的前述酞菁化合物的含有比例为70质量%以上且90质量%以下。

[0024] [3]根据[1]或[2]的着色树脂组合物, 其中, 前述式(1)中的 $A^1 \sim A^{16}$ 中的卤素原子为氟原子。

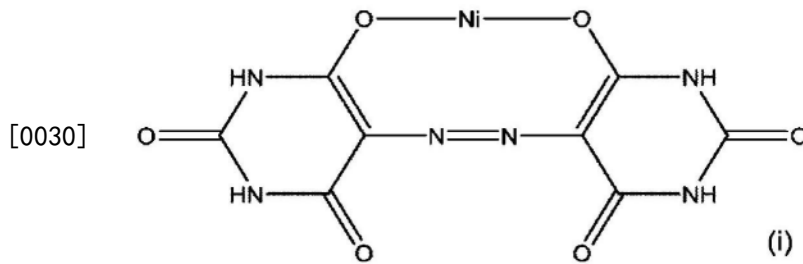
[0025] [4]根据[1]~[3]中任一项的着色树脂组合物, 其中, 前述式(1)中, $A^1 \sim A^4$ 之中的一者以上为氟原子, $A^5 \sim A^8$ 之中的一者以上为氟原子, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的一者以上为氟原子, 且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的一者以上为氟原子。

[0026] [5]根据[1]~[4]中任一项的着色树脂组合物, 其中, 前述式(2)中的苯环具有烷氧基羰基。

[0027] [6]根据[1]~[5]中任一项的着色树脂组合物, 其中, 前述式(2)中的X为氧原子。

[0028] [7]根据[1]~[6]中任一项的着色树脂组合物, 其中, 前述式(1)中, $A^1 \sim A^4$ 之中的一者以上为前述式(2)所示的基团, $A^5 \sim A^8$ 之中的一者以上为前述式(2)所示的基团, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的一者以上为前述式(2)所示的基团, 且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的一者以上为前述式(2)所示的基团。

[0029] [8]根据[1]~[7]中任一项的着色树脂组合物, 其中, 前述黄色色材为选自由C.I. 颜料黄138、C.I. 颜料黄185和下述式(i)所示的镍偶氮络合物组成的组中的至少1种。



[0031] [9]根据[1]的着色树脂组合物,其中,前述(A)着色剂中的前述黄色色材的含有比例为10质量%以上且35质量%以下。

[0032] [10]根据[1]~[9]中任一项的着色树脂组合物,其中,着色树脂组合物的总固体成分中的前述(A)着色剂的含有比例为10质量%以上且80质量%以下。

[0033] [11]一种固化物,其是使[1]~[10]中任一项的着色树脂组合物固化而成的。

[0034] [12]一种滤色器,其具备使用[1]~[10]中任一项的着色树脂组合物而制作的像素。

[0035] [13]一种图像显示装置,其具有[12]的滤色器。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,可提供即便在预烘烤温度较低的情况下在显影液中的溶解速度也快、生产效率高的着色树脂组合物。

[0038] 另外,根据本发明,可提供残渣的产生受到抑制、所得绿色像素的对比度优异的着色树脂组合物。

附图说明

[0039] 图1是表示具有本发明中的滤色器的有机EL元件的一例的截面示意图。

具体实施方式

[0040] 本发明中,“重均分子量”是指利用GPC(凝胶渗透色谱)得到的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)。

[0041] 本发明中,“总固体成分”是指着色树脂组合物中的除溶剂以外的全部成分。除溶剂以外的成分即使在常温下为液体,该成分也不包含在溶剂内,而是包含在总固体成分中。

[0042] 本发明中,“胺值”只要没有特别说明则表示有效固体成分换算的胺值,为用与每1g分散剂固体成分的碱量相当的KOH的质量表示的值。

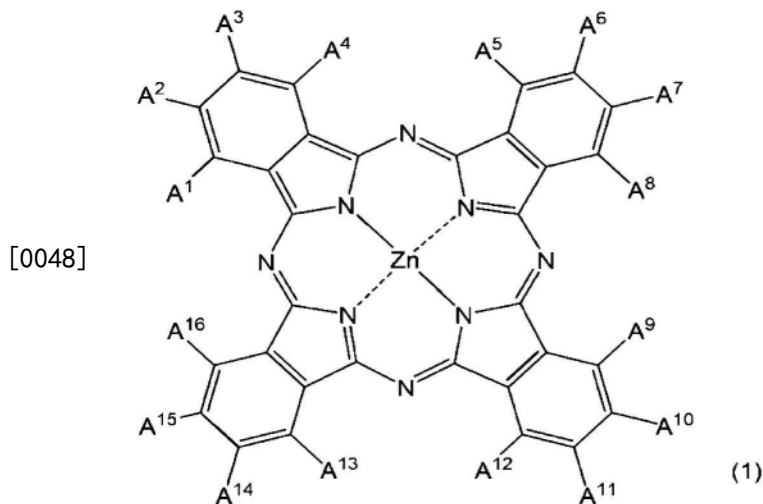
[0043] 本发明中,“C.I.”是指染料索引(Color Index)。

[0044] [1]着色树脂组合物

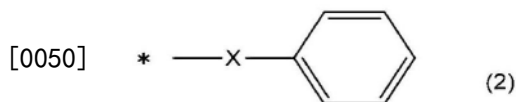
[0045] 本发明的着色树脂组合物含有(A)着色剂、(B)溶剂、(C)碱溶性树脂、(D)光聚合引发剂和(E)光聚合性单体。进而,如有需要可配混有除上述成分以外的其它添加物等。

[0046] [1-1](A)着色剂

[0047] 本发明的着色树脂组合物中所含的(A)着色剂包含具有下述通式(1)所示的化学结构的酞菁化合物(以下有时称为“酞菁化合物(1)”)和黄色色材。(A)着色剂中的酞菁化合物(1)的含有比例为65质量%以上且90质量%以下。



[0049] 式(1)中, $A^1 \sim A^{16}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子或下述通式(2)所示的基团。其中, $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示氟原子,且 $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示下述通式(2)所示的基团。



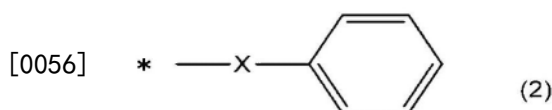
[0051] 式(2)中,X表示二价连接基团。式(2)中的苯环任选具有任意取代基。*表示连接键。

[0052] 本发明的着色树脂组合物所含的(A)着色剂包含酞菁化合物(1), (A)着色剂中的酞菁化合物(1)的含有比例为65质量%以上且90质量%以下。

[0053] 酞菁化合物(1)中,构成酞菁骨架的1个以上氢原子被原子半径小的氟原子取代,呈现不易阻碍酞菁化合物(1)彼此缔合的结构,因此可以认为:在通过预烘烤时的加热而使分子间距离缩短时会形成缔合体,由此,以在其周围缠绕本发明的着色树脂组合物所含的(C)碱性树脂的方式形成复合体,与酞菁化合物(1)单独的情况相比溶解速度变快。此时,若预烘烤温度低,则不易发生酞菁化合物(1)彼此的缔合。另一方面,可以认为:通过使酞菁化合物(1)的含有比例为65质量%以上,从而酞菁化合物(1)彼此的缔合不易因其它着色剂而受到阻碍,即便在预烘烤温度低的情况下,也会进行酞菁化合物(1)的规整性缔合体的形成,由此不易发生局部的聚集,因此,在透射率提高、对比度变高的同时,以缔合体计的分子量变大,由此,在其周围容易卷绕碱性树脂,因此,溶解速度变快,也抑制在显影时产生残渣。

[0054] ($A^1 \sim A^{16}$)

[0055] 前述式(1)中, $A^1 \sim A^{16}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子或下述通式(2)所示的基团。其中, $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示氟原子,且 $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示下述通式(2)所示的基团。



[0057] 式(2)中,X表示二价连接基团。式(2)中的苯环任选具有任意取代基。*表示连接键。

[0058] 作为 $A^1 \sim A^{16}$ 中的卤素原子,可列举出例如氟原子、氯原子、溴原子。从高亮度化的观点出发,优选为氟原子。

[0059] 另外, $A^1 \sim A^{16}$ 之中,优选1个以上为氟原子,氟原子更优选为6个以上,进一步优选为7个以上,特别优选为8个以上,另外,氟原子为15以下,优选为12以下,更优选为10以下。通过设为前述下限值以上,从而存在酞菁化合物(1)的稳定性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在与着色树脂组合物中的分散剂、溶剂的亲水性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如, $A^1 \sim A^{16}$ 之中表示氟原子的取代基的个数为1~15,优选为6~12,更优选为7~12,进一步优选为8~10。

[0060] (X)

[0061] 式(2)中的X表示二价连接基团。作为二价连接基团,没有特别限定,可列举出例如氧原子、硫原子、 $-N(R^{a1})-$ 基(R^{a1} 表示氢原子或碳原子数1~6的脂肪族烷基)。从烧成时的稳定性的观点出发,优选为氧原子或硫原子,更优选为氧原子。

[0062] (苯环任选具有的取代基)

[0063] 式(2)中的苯环任选具有任意取代基。作为取代基,没有特别限定,可列举出例如卤素原子、烷基($-R^A$ 基)、烷氧基($-OR^A$ 基(其中, R^A 表示烷基))、烷氧基羰基($-COOR^A$ 基(其中, R^A 表示烷基))、芳基($-R^B$ 基)、芳氧基($-OR^B$ 基(其中, R^B 表示芳基))、芳氧基羰基($-COOR^B$ 基(其中, R^B 表示芳基))。从显影溶解性、亮度的观点出发,优选为烷氧基羰基。

[0064] 这些基团中所含的烷基(R^A)可以为直链状,可以为支链状,也可以为环状,从与有机溶剂的亲水性的观点出发,优选为直链状烷基。

[0065] 烷基(R^A)的碳原子数没有特别限定,优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为6以下,更优选为5以下,进一步优选为4以下。通过设为前述下限值以上,从而存在抑制聚集、抑制异物的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在溶剂亲水性提高、经时稳定性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷基的碳原子数优选为1~6,更优选为1~5,进一步优选为2~4。

[0066] 作为烷基(R^A),可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,从抑制聚集的观点出发,优选为甲基或乙基,更优选为乙基。

[0067] 这些基团中所含的芳基(R^B)可以为芳香族烃环基,也可以为芳香族杂环基。

[0068] 芳基(R^B)的碳原子数没有特别限定,优选为4以上,更优选为6以上,另外,优选为12以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。通过设为前述下限值以上,从而存在因立体排斥而抑制聚集的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在溶剂亲水性提高、经时稳定性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合,例如,芳基的碳原子数优选为4~12,更优选为4~10,进一步优选为6~8。

[0069] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环,也可以为稠环。作为芳香族烃环基,可列举出例如具有1个自由价(free valence)的苯环、萘环、戊搭烯环、茛环、萹环、庚搭烯环。

[0070] 作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环,也可以为稠环。作为芳香族杂环基,可列举出例如具有1个自由价的呋喃环、噻吩环、吡咯环、2H-吡喃环、4H-噻喃环、吡啶环、1,3-噁唑环、异噁唑环、1,3-噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咱环、吡嗪环、噻啶环、哒嗪环、1,3,5-三嗪环、苯并呋喃环、2-苯并呋喃环、苯并噻吩环、2-苯并噻吩环、1H-吡

咯烷环、吡啶环、异吡啶环、吡啶嗪环、2H-1-苯并吡喃环、1H-2-苯并吡喃环、喹啉环、异喹啉环、4H-喹啉环、苯并咪唑环、1H-吡唑环、喹喔啉环、喹唑啉环、噌啉环、酞嗪环、1,8-萘啶环、嘌呤环、蝶啶环。

[0071] 式(2)中的苯环具有任意取代基时,其取代数没有特别限定,从染料分子彼此进行 π - π 堆积、耐热性提高、抑制由染料分解导致的亮度降低的观点出发,相对于1个苯环,取代数优选为1。

[0072] 式(2)中的苯环具有任意取代基时,其取代位置可以为邻位,可以为间位,也可以为对位,从能够进行呈现密排结构的堆积的观点出发,优选为对位。

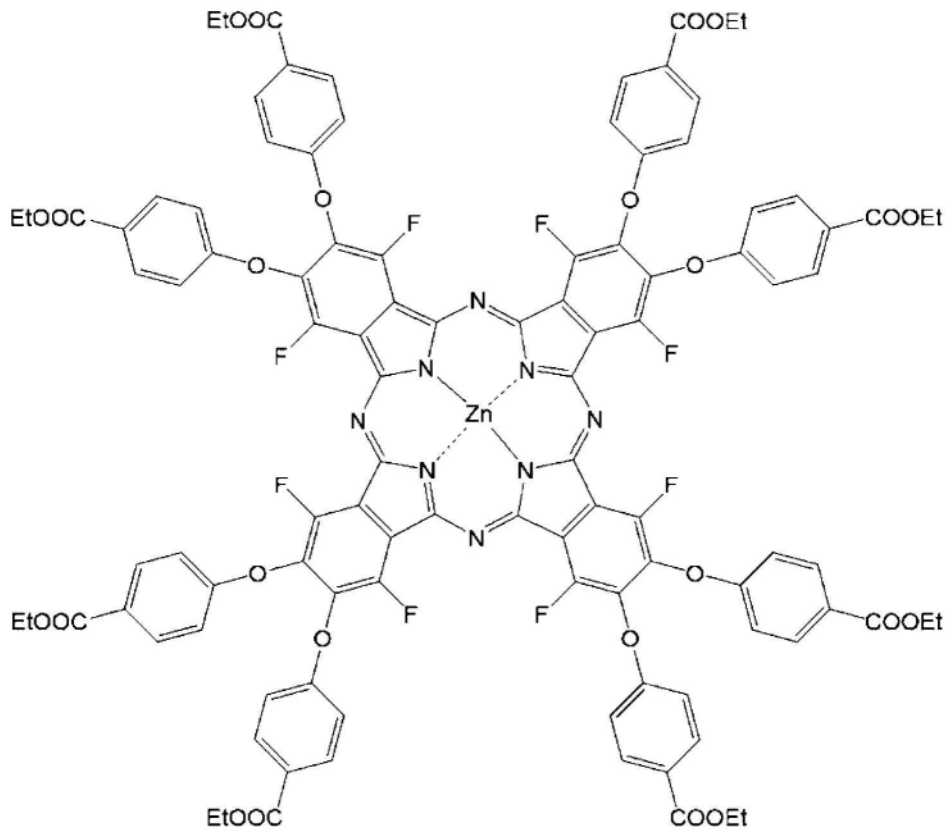
[0073] $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示氟原子。从通过酞菁化合物(1)的二分子间的缔合体形成来提高亮度的观点出发,优选的是: $A^1 \sim A^4$ 之中的一者以上为氟原子, $A^5 \sim A^8$ 之中的一者以上为氟原子, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的一者以上为氟原子,且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的一者以上为氟原子;更优选的是: $A^1 \sim A^4$ 之中的两者以上为氟原子, $A^5 \sim A^8$ 之中的两者以上为氟原子, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的两者以上为氟原子,且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的两者以上为氟原子。

[0074] 式(1)中, $A^1 \sim A^{16}$ 之中的一者以上表示式(2)所示的基团。从在有机溶剂中的溶解性、亮度的观点出发,优选的是: $A^1 \sim A^4$ 之中的一者以上为式(2)所示的基团, $A^5 \sim A^8$ 之中的一者以上为式(2)所示的基团, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的一者以上为式(2)所示的基团,且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的一者以上为式(2)所示的基团;更优选的是: $A^1 \sim A^4$ 之中的两者以上为式(2)所示的基团, $A^5 \sim A^8$ 之中的两者以上为式(2)所示的基团, $A^9 \sim A^{12}$ 之中的两者以上为式(2)所示的基团,且 $A^{13} \sim A^{16}$ 之中的两者以上为式(2)所示的基团。

[0075] 从通过高效堆积来抑制亮度降低的观点出发,优选的是: A^2 、 A^3 、 A^6 、 A^7 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{14} 和 A^{15} 为式(2)所示的基团,且 A^1 、 A^4 、 A^5 、 A^8 、 A^9 、 A^{12} 、 A^{13} 和 A^{16} 为卤素原子;特别优选的是: A^2 、 A^3 、 A^6 、 A^7 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{14} 和 A^{15} 为式(2)所示的基团,且 A^1 、 A^4 、 A^5 、 A^8 、 A^9 、 A^{12} 、 A^{13} 和 A^{16} 为氟原子。

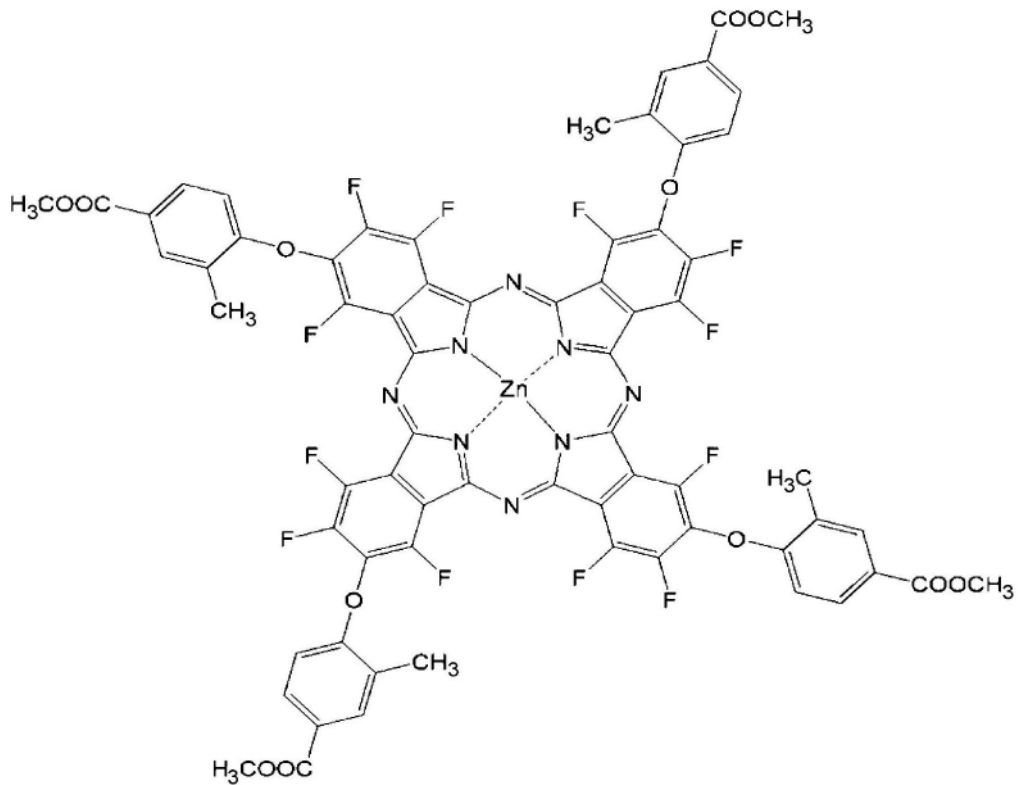
[0076] 作为酞菁化合物(1),可列举出例如以下的化合物。

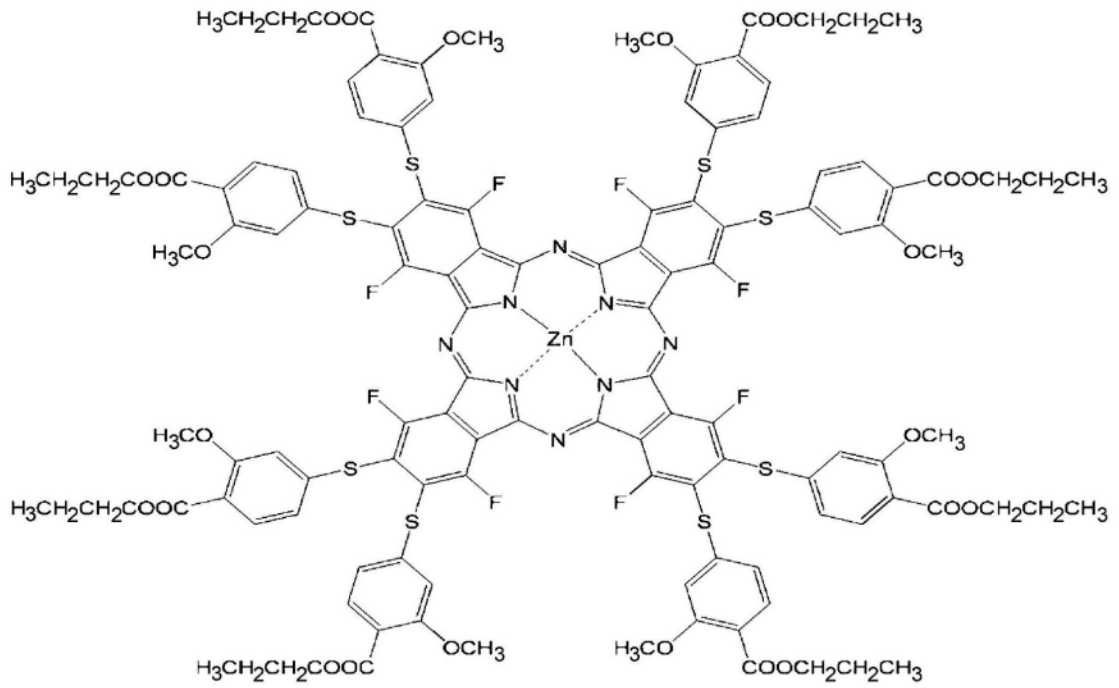
[0077]



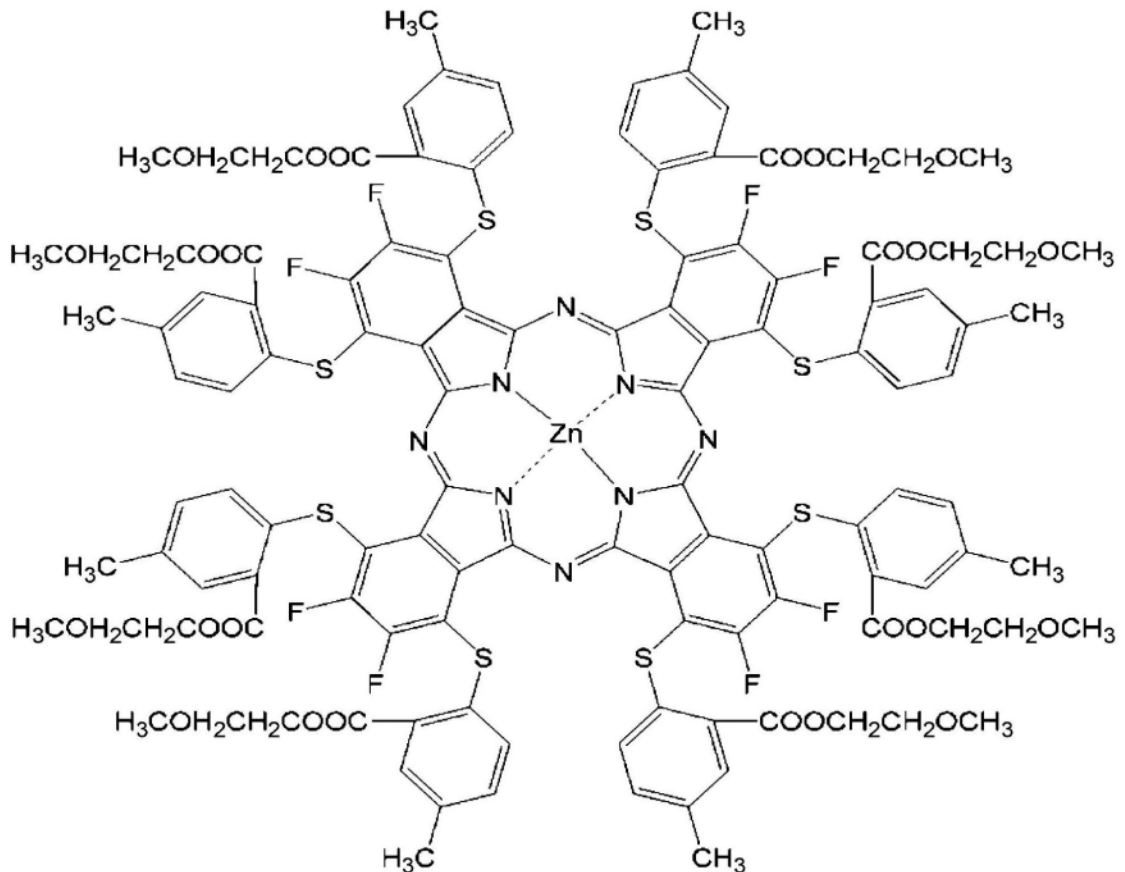
[0078] 需要说明的是,上述式中,Et表示乙基。

[0079]





[0080]



[0081] 作为酞菁化合物(1)的制造方法,可以采用公知的方法,例如,可以采用日本特开平05-345861号公报中记载的方法。

[0082] 关于本发明的着色树脂组合物中的酞菁化合物(1)在(A)着色剂中的含有比例,在

(A) 着色剂的总固体成分中为65质量%以上,优选为70质量%以上,且为90质量%以下,优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而即便在预烘烤温度低的情况下也存在溶解速度变快的倾向,存在与基板的密合性变得良好的倾向。进而,存在对比度变高的倾向,存在抑制残渣的倾向。

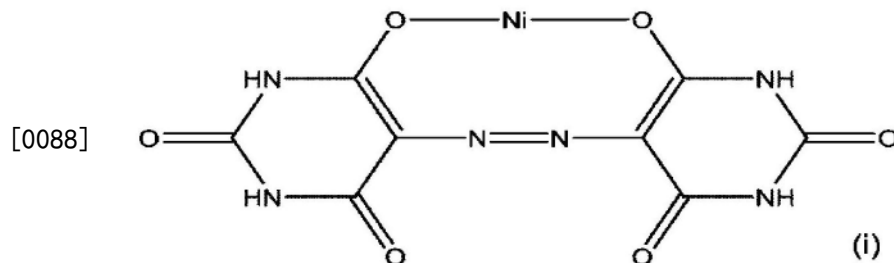
[0083] 另外,通过设为前述上限值以下,从而存在能够确保滤色器所要求的色度的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,关于着色树脂组合物中的酞菁化合物(1)在(A)着色剂中的含有比例,在(A)着色剂的总固体成分中为65~90质量%,优选为70~90质量%,更优选为70~85质量%,进一步优选为70~80质量%。

[0084] (A)着色剂除包含酞菁化合物(1)以外,还包含黄色色材。

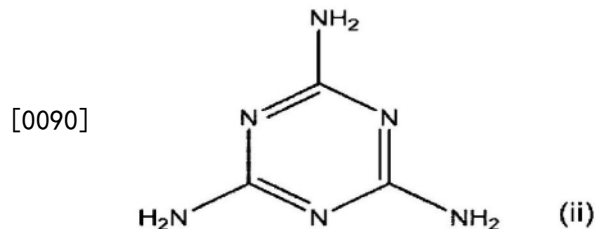
[0085] 通过使(A)着色剂除包含酞菁化合物(1)以外还包含黄色色材,从而存在能够实现绿色像素所要求的颜色再现性的倾向。

[0086] 作为黄色色材,可列举出例如黄色颜料、黄色染料。

[0087] 作为黄色颜料,可列举出例如C.I. 颜料黄1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、20、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、86、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、125、126、127、127:1、128、129、133、134、136、137、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和在下述式(i)所示的偶氮巴比妥酸与镍的1:1络合物或其互变异构体中插入其它化合物而成的化合物(以下有时称为“式(i)所示的镍偶氮络合物”)。



[0089] 作为插入式(i)所示的镍偶氮络合物中的其它化合物,可列举出例如下述式(ii)所示的化合物。



[0091] 从高亮度及高色域的观点出发,优选C.I. 颜料黄83、117、129、138、139、154、155、180、185、式(i)所示的镍偶氮络合物,更优选C.I. 颜料黄83、138、139、180、185、式(i)所示的镍偶氮络合物。

[0092] 作为黄色染料,可列举出例如巴比妥酸偶氮系染料、吡啶酮偶氮系染料、吡唑啉酮偶氮系染料、喹酞酮系染料、花青系染料。作为其具体例,可列举出日本特开2010-168531号

公报中记载的具体化合物。

[0093] 作为黄色染料,在染料索引中分类为染料的黄色染料中,作为C.I.溶剂染料,可列举出例如C.I.溶剂黄4、14、15、23、24、38、62、63、68、79、82、94、98、99、162、163。作为C.I.酸性染料,可列举出例如C.I.酸性绿1、3、5、9、16、25、27、50、58、63、65、80、104、105、106、109、C.I.酸性黄1、3、7、9、11、17、23、25、29、34、36、38、40、42、54、65、72、73、76、79、98、99、111、112、113、114、116、119、123、128、134、135、138、139、140、144、150、155、157、160、161、163、168、169、172、177、178、179、184、190、193、196、197、199、202、203、204、205、207、212、214、220、221、228、230、232、235、238、240、242、243、251、其衍生物。作为C.I.直接染料,可列举出例如C.I.直接黄2、33、34、35、38、39、43、47、50、54、58、68、69、70、71、86、93、94、95、98、102、108、109、129、136、138、141的染料。作为C.I.媒介染料,可列举出例如C.I.媒介黄5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、45、56、61、62、65的染料。可优选列举C.I.溶剂黄4、14、15、23、24、38、62、63、68、82、94、98、99、162、C.I.酸性黄1、3、7、9、11、17、23、25、29、34、36、38、40、42、54、65、72、73、76、79、98、99、111、112、113、114、116、119、123、128、134、135、138、139、140、144、150、155、157、160、161、163、168、169、172、177、178、179、184、190、193、196、197、199、202、203、204、205、207、212、214、220、221、228、230、232、235、238、240、242、243、251、23、25、29、34、40、42、72、76、99、111、112、114、116、163、243、其衍生物。

[0094] 从抑制烧成时染料分解的观点出发,优选C.I.溶剂黄4、14、15、23、24、38、62、63、68、79、82、94、98、99、162、163。

[0095] 作为(A)着色剂中所含的黄色色材,从绿色像素所要求的颜色再现性的观点出发,优选为C.I.颜料黄138、185、式(i)所示的镍偶氮络合物,更优选为C.I.颜料黄138。

[0096] (A)着色剂除包含酞菁化合物(1)和黄色色材以外,可以包含其它着色剂。作为其它着色剂,可列举出颜料、染料。将本发明的着色树脂组合物用于绿色像素用途时,例如优选使用绿色颜料、绿色染料这些绿色色材。

[0097] 作为绿色颜料,可列举出例如C.I.颜料绿7、36、58、59、62、63,从亮度的观点出发,优选为C.I.颜料绿58。

[0098] 作为绿色染料,在染料索引中被分类为染料的绿色染料中,作为C.I.溶剂染料,可列举出例如C.I.溶剂绿1、3、4、5、7、28、29、32、33、34、35。作为C.I.酸性染料,可列举出例如C.I.酸性绿1、3、5、9、16、25、27、50、58、63、65、80、104、105、106、109、C.I.媒介绿1、3、4、5、10、15、19、26、29、33、34、35、41、43、53。从抑制热烧成时的染料分解的观点出发,优选为C.I.溶剂绿1、3、4、5、7、28、29、32、33、34、35。

[0099] 颜料的平均一次粒径优选为0.2 μm 以下、更优选为0.1 μm 以下、特别优选为0.04 μm 以下。在使颜料微粒化时,适合使用例如溶剂碾磨法。

[0100] 本发明的着色树脂组合物中的(A)着色剂的含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上,更进一步优选为25质量%以上,特别优选为30质量%以上,另外,优选为80质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下,特别优选为40质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在能够再现出广泛色相的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在能够确保经时稳定性的倾向。上述上限及下限可以任意组合。例如,关于着色树脂组合物中的(A)着色剂的含有比例,在着色树脂组合物的总固体成分中优选

为10~80质量%,更优选为15~80质量%,进一步优选为20~60质量%,更进一步优选为25~50质量%,特别优选为30~40质量%。

[0101] 本发明的着色树脂组合物中的酞菁化合物(1)的含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,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10质量%以上,特别优选为15质量%以上,另外,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,特别优选为20质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亮度提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,有能够确保经时稳定性的倾向。上述上限及下限可以任意组合。例如,关于着色树脂组合物中的酞菁化合物(1)的含有比例,在着色树脂组合物的总固体成分中更优选为3~50质量%,进一步优选为5~50质量%,更进一步优选为10~40质量%,特别优选为15~30质量%。

[0102] 本发明的着色树脂组合物的总固体成分中的黄色色材优选为2质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为6质量%以上,另外,优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在能够再现出绿色像素所要求的颜色的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在溶解速度变快的倾向,进而,存在对比度变高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,在着色树脂组合物包含黄色色材作为其它着色剂的情况下,黄色色材的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为2~25质量%,更优选为4~20质量%,进一步优选为6~10质量%。

[0103] 关于黄色色材在(A)着色剂中的含有比例,在(A)着色剂中优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,更进一步优选为20质量%以上。另外,优选为35质量%以下,更优选为30质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在能够再现出绿色像素所要求的颜色的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在溶解速度变快的倾向,进而,存在对比度变高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,在(A)着色剂包含黄色色材的情况下,关于黄色色材在(A)着色剂中的含有比例,在(A)着色剂中优选为5~35质量%,更优选为10~35质量%,进一步优选为15~30质量%。

[0104] 酞菁化合物(1)与黄色色材的质量基准的含有比率(酞菁化合物(1)/黄色色材)优选为1.8以上,更优选为2以上,进一步优选为2.3以上,另外,优选为9以下,更优选为7以下,进一步优选为6以下。通过设为前述下限值以上,从而存在溶解速度变快的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在能够再现出绿色像素所要求的颜色的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,在(A)着色剂包含黄色色材的情况下,酞菁化合物(1)与黄色色材的质量基准的含有比率(酞菁化合物(1)/黄色色材)优选为1.8~9,更优选为1.8~7,进一步优选为1.8~6,更进一步优选为2~6。

[0105] 本发明的着色树脂组合物含有其它着色剂时,其含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中优选为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,另外,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在能够再现出广泛色相的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在能够确保经时稳定性的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,着色树脂组合物包含其它着色剂时,其它着色剂的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为1~30质量%,更优选

为3~30质量%,进一步优选为5~25质量%,更进一步优选为7~25质量%,特别优选为10~20质量%。

[0106] [1-2] (B) 溶剂

[0107] (B) 溶剂在本发明的着色树脂组合物、颜料分散液中具有溶解或分散(A)着色剂、(C)碱溶性树脂、(D)光聚合引发剂、(E)光聚合性单体、其它成分并调节粘度的功能。

[0108] 作为(B)溶剂,只要为能够溶解或分散各成分的溶剂即可。

[0109] 作为(B)溶剂,可列举出例如:乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇叔丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚、甲氧基甲基戊醇、丙二醇单乙醚、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、三丙二醇甲醚之类的二醇单烷基醚类;

[0110] 乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、二丙二醇二甲醚之类的二醇二烷基醚类;

[0111] 乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单正丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、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-甲氧基丁基乙酸酯之类的二醇烷基醚乙酸酯类;

[0112] 乙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类;

[0113] 乙酸环己酯等乙酸烷基酯类;

[0114] 戊醚、丙醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、丁醚、二戊醚、乙基异丁醚、二己醚之类的醚类;

[0115] 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、甲氧基甲基戊酮之类的酮类;

[0116] 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、苯甲醇之类的1元或多元醇类;

[0117] 正戊烷、正辛烷、二异丁烯、正己烷、己烯、异戊二烯、二戊烯、十二烷之类的脂肪族烃类;

[0118] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、双环己烷之类的脂环式烃类;

[0119] 苯、甲苯、二甲苯、异丙苯之类的芳香族烃类;

[0120] 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、癸酸乙酯、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 -丁内酯之类的链状或环状酯类;

[0121] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸之类的烷氧基羧酸类;

[0122] 氯丁烷、氯戊烷之类的卤代烃类;

[0123] 甲氧基甲基戊酮之类的醚酮类;

[0124] 乙腈、苯甲腈之类的腈类。

[0125] 作为市售的溶剂,可列举出例如矿油精、Varsol#2、Apco#18solvent、Apco thinner、Socal solvent No.1和No.2、Solvesso#150、Shell TS28 solvent、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇二甲醚(diglyme)(均为商品名)。这些溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0126] 利用光刻法形成滤色器的像素时,作为(B)溶剂,优选沸点为100~200℃(压力1013.25[hPa]条件下。以下,关于沸点均相同)的溶剂。更优选为具有120~170℃的沸点的溶剂。

[0127] 从涂布性、表面张力等的平衡良好、组合物中的构成成分的溶解度较高的观点出发,优选为二醇烷基醚乙酸酯类。

[0128] 二醇烷基醚乙酸酯类可以单独使用,也可以与其它溶剂组合使用。

[0129] 作为组合使用的溶剂,特别优选的是二醇单烷基醚类。从组合物中的构成成分的溶解性的观点出发,优选为丙二醇单甲基醚。

[0130] 二醇单烷基醚类的极性高,若添加量过多,则颜料容易聚集,存在此后得到的着色树脂组合物的粘度逐渐上升等保存稳定性降低的倾向,因此,组合使用二醇单烷基醚类时,(B)溶剂中的二醇单烷基醚类的比例优选为5~30质量%,更优选为5~20质量%。

[0131] 作为另一方式,可以组合使用具有150℃以上的沸点的溶剂。通过组合使用具有150℃以上的沸点的溶剂,虽然着色树脂组合物变得不易干燥,但具有不易因急剧的干燥而引起颜料分散液中的构成成分的相互关系的破坏的效果。组合使用具有150℃以上的沸点的溶剂时,(B)溶剂中的具有150℃以上的沸点的溶剂的含有比例优选为3~50质量%,更优选为5~40质量%,特别优选为5~30质量%。通过设为前述下限值以上,从而存在例如容易避免色材成分等在狭缝喷嘴前端析出、固化而引起异物缺陷的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在容易避免引起组合物的干燥速度变慢而减压干燥工艺的节拍不良、预烘烤的针痕之类的问题的倾向。

[0132] 沸点150℃以上的溶剂可以为二醇烷基醚乙酸酯类,另外也可以为二醇烷基醚类,此时无需另外含有沸点150℃以上的溶剂。

[0133] 作为沸点150℃以上的溶剂,可优选列举例如二乙二醇单正丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、甘油三乙酸酯。

[0134] 利用喷墨法形成滤色器的像素时,作为(B)溶剂,沸点优选为130℃以上且300℃以下、更优选为150℃以上且280℃以下的溶剂是合适的。通过设为前述下限值以上,从而存在所得涂膜的均匀性变得良好的倾向,通过设为前述上限值以下,从而存在容易减少烧成时的残留溶剂的倾向。

[0135] 从所得涂膜的均匀性的观点出发,可以使用溶剂的蒸气压优选为10mmHg以下、更优选为5mmHg以下、进一步优选为1mmHg以下的溶剂。

[0136] 在利用喷墨法制造滤色器时,从喷嘴喷出的墨非常微细,为数~数十pL,因此,存在溶剂落到喷嘴口周边或像素阵列内之前就已蒸发、墨发生浓缩/干固的倾向。为了避免这一点,(B)溶剂优选包含沸点高的溶剂,具体而言,优选包含沸点为180℃以上的溶剂。更优选包含沸点为200℃以上的溶剂,特别优选包含沸点为220℃以上的溶剂。包含沸点为180℃

以上的溶剂时,沸点为180℃以上的溶剂在(B)溶剂中的含有比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,最优选为90质量%以上。通过设为前述下限值以上,从而存在容易充分发挥出防止溶剂从液滴中蒸发这一效果的倾向。

[0137] 作为沸点为180℃以上的溶剂,可列举出二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己醇二乙酸酯、甘油三乙酸酯。

[0138] 为了调整着色树脂组合物的粘度、调整固体成分的溶解度,可以包含沸点低于180℃的溶剂。作为这种溶剂,优选为粘度低且溶解性高、表面张力低的溶剂,例如优选为醚类、酯类、酮类。例如优选为环己酮、二丙二醇二甲基醚、环己醇乙酸酯。

[0139] 如果溶剂含有醇类,则存在喷墨法中喷出稳定性变差的情况。组合使用醇类时,(B)溶剂中的醇类的含有比例优选设为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下。

[0140] (B)溶剂在本发明的着色树脂组合物中所占的含有比例没有特别限定,其上限优选为99质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。通过设为前述上限值以下,从而存在变得容易形成涂膜的倾向。另一方面,考虑到适合于涂布的粘性等,溶剂含有比例的下限优选为70质量%以上,更优选为75质量%以上,进一步优选为80质量%以上。上述上限和下限可以任意组合。例如,溶剂在着色树脂组合物中所占的含有比例优选为70~99质量%,更优选为75~90质量%,进一步优选为80~85质量%。

[0141] [1-3] (C) 碱溶性树脂

[0142] 本发明的着色树脂组合物含有(C)碱溶性树脂。通过含有(C)碱溶性树脂,从而能够兼顾基于光聚合的膜固化性和基于显影液的溶解性。

[0143] 作为(C)碱溶性树脂,可以使用例如日本特开平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号公报中记载的公知的高分子化合物。

[0144] 可优选列举出下述(C-1)~(C-5)的树脂。

[0145] (C-1):对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物,在共聚物所具有的环氧基的至少一部分上加成不饱和一元酸而成的树脂或者在通过该加成反应而生成的羟基的至少一部分上加成多元酸酐而得到的碱溶性树脂(以下有时称为“树脂(C-1)”)

[0146] (C-2):主链中含有羧基的直链状碱溶性树脂(以下有时称为“树脂(C-2)”)

[0147] (C-3):在前述树脂(C-2)的羧基部分上加成含环氧基的不饱和化合物而得到的树脂(以下有时称为“树脂(C-3)”)

[0148] (C-4):(甲基)丙烯酸系树脂(以下有时称为“树脂(C-4)”)

[0149] (C-5):具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(以下有时称为“树脂(C-5)”)

[0150] 可特别优选列举出树脂(C-1)。

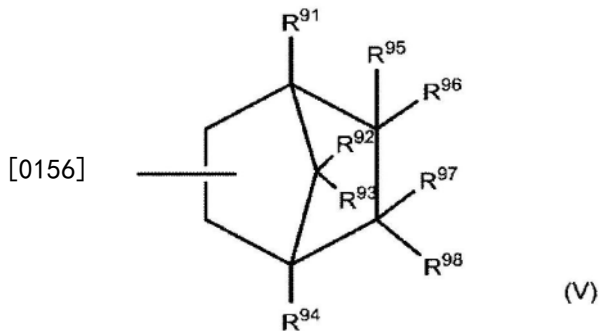
[0151] 树脂(C-2)~(C-5)只要具有被碱性显影液溶解、实现目标显影处理这一程度的溶解性即可,可以分别优选采用在日本特开2009-025813号公报中作为相同项目而记载的树脂。

[0152] (C-1):对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物,在该共聚物所具有的环氧基的至少一部分上加成不饱和一元酸而成的树脂或者在通过该加成反应而生成的羟基的至少一部分上加成多元酸酐而得到的碱溶性树脂

[0153] 作为树脂(C-1)的优选方式之一,可列举出“对于含环氧基的(甲基)丙烯酸酯5~90摩尔%与其它自由基聚合性单体10~95摩尔%的共聚物,使该共聚物所具有的环氧基的10~100摩尔%加成不饱和一元酸而成的树脂或者使通过该加成反应而生成的羟基的10~100摩尔%加成多元酸酐而得到的碱溶性树脂”。

[0154] 作为含环氧基的(甲基)丙烯酸酯,可例示出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油醚。其中,优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。这些含环氧基的(甲基)丙烯酸酯可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0155] 作为与含环氧基的(甲基)丙烯酸酯共聚的其它自由基聚合性单体,优选为具有下述通式(V)所示结构的单(甲基)丙烯酸酯。



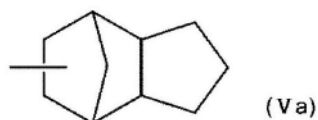
[0157] 式(V)中, $R^{91} \sim R^{98}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基。需要说明的是, R^{96} 与 R^{98} 或者 R^{95} 与 R^{97} 任选相互连接而形成环。

[0158] 式(V)中, R^{96} 与 R^{98} 或者 R^{95} 与 R^{97} 连接而形成的环优选为脂肪族环,可以为饱和或不饱和中的任意者,另外碳原子数优选为5~6。

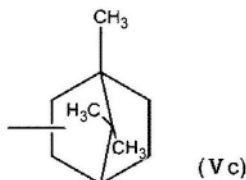
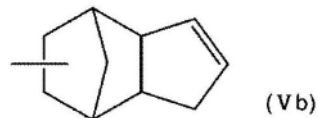
[0159] 其中,作为式(V)所示的结构,优选下述通式(Va)、(Vb)或(Vc)所示的结构。

[0160] 通过向碱溶性树脂中导入这些结构,在将本发明的着色树脂组合物用于滤色器形成用途时,存在该着色树脂组合物的耐热性提高、使用该着色树脂组合物形成的像素的强度增大的倾向。

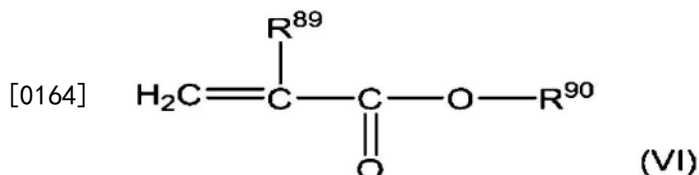
[0161] 具有式(V)所示结构的单(甲基)丙烯酸酯可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。



[0162]



[0163] 作为具有式(V)所示结构的单(甲基)丙烯酸酯,只要具有式(V)所示的结构就可以使用公知的各种单(甲基)丙烯酸酯,特别优选为下述通式(VI)所示的单(甲基)丙烯酸酯。



[0165] 式(VI)中, R^{89} 表示氢原子或甲基, R^{90} 表示式(V)所示的结构。

[0166] 含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物中含有来自式(VI)所示的单(甲基)丙烯酸酯的重复单元时,关于来自式(VI)所示的单(甲基)丙烯酸酯的重复单元的含有比例,在来自其它自由基聚合性单体的重复单元中优选为5~90摩尔%,进一步优选为10~70摩尔%,特别优选为15~50摩尔%。

[0167] 作为除式(VI)所示的单(甲基)丙烯酸酯以外的其它自由基聚合性单体,没有特别限定,可列举出例如苯乙烯、苯乙烯的 α -、邻-、间-、对-烷基、硝基、氰基、酰胺、酯衍生物等乙烯基芳香族类;丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等二烯类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸二环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸蒽酯、(甲基)丙烯酸蒽基壬酯、(甲基)丙烯酸胡椒酯、(甲基)丙烯酸水杨酯、(甲基)丙烯酸呋喃酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸吡喃酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸甲酚酯、(甲基)丙烯酸1,1,1-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丙酯、(甲基)丙烯酸全氟异丙酯、(甲基)丙烯酸三苯基甲酯、(甲基)丙烯酸枯基酯、(甲基)丙烯酸-3-(N,N-二甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二丙基酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二异丙基酰胺、(甲基)丙烯酸蒽基酰胺等(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酰苯胺、(甲基)丙

烯腈、丙烯醛、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、N-乙基吡咯烷酮、乙基吡啶、乙酸乙烯酯等乙烯基化合物类；柠康酸二乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等不饱和二羧酸二酯类；N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺等单马来酰亚胺类；N-(甲基)丙烯酰基邻苯二甲酰亚胺。

[0168] 这些其它自由基聚合性单体中,从对着色树脂组合物赋予优异的耐热性和强度的观点出发,优选苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯、单马来酰亚胺。

[0169] 含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物中含有来自苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯或单马来酰亚胺的任意重复单元时,来自苯乙烯的重复单元、来自(甲基)丙烯酸苄酯的重复单元和来自单马来酰亚胺的重复单元的含有比例的合计在来自其它自由基聚合性单体的重复单元中优选为1~70摩尔%,进一步优选为3~50摩尔%。

[0170] 含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚反应中,可使用公知的溶液聚合法。所使用的溶剂只要是对自由基聚合而言非活性的溶剂,就没有特别限定,可以使用通常使用的有机溶剂。

[0171] 作为溶液聚合法中使用的溶剂,可列举出例如:乙酸乙酯、乙酸异丙酯、溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯等乙二醇单烷基醚乙酸酯类;二乙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯等二乙二醇单烷基醚乙酸酯类;丙二醇单烷基醚乙酸酯类;二丙二醇单烷基醚乙酸酯类等乙酸酯类;乙二醇二烷基醚类;甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等二乙二醇二烷基醚类;三乙二醇二烷基醚类;丙二醇二烷基醚类;二丙二醇二烷基醚类;1,4-二噁烷、四氢呋喃等醚类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;苯、甲苯、二甲苯、辛烷、癸烷等烃类;石油醚、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂;乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等乳酸酯类;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮。这些溶剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0172] 溶液聚合法中使用的溶剂的使用量相对于得到的共聚物100质量份优选为30~1000质量份,更优选为50~800质量份。通过使溶剂的使用量在前述范围内,从而存在容易控制共聚物的分子量的倾向。

[0173] 共聚反应中使用的自由基聚合引发剂只要可以引发自由基聚合,就没有特别的限定,可以使用通常使用的有机过氧化物催化剂或偶氮化合物催化剂。作为有机过氧化物催化剂,可列举出公知的被分类为过氧化酮、过氧缩酮、过氧化氢、二烯丙基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯的催化剂。

[0174] 作为共聚反应中使用的自由基聚合引发剂,可列举出例如过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二异丙基、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔己酯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己基-3,3-异丙基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、二异丙苯过氧化氢、过氧化乙酰、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化异丁基、过氧化3,3,5-三甲基己酰、月桂基过氧化物(laurylperoxide)、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0175] 作为偶氮化合物催化剂,可列举出例如:偶氮二异丁腈、偶氮二甲酰胺(azobiscarbonamide)。

[0176] 这些之中,可以根据聚合温度而使用1种或2种以上半衰期合适的自由基聚合引发剂。

[0177] 自由基聚合引发剂的使用量相对于共聚反应中使用的单体的总量100质量份通常为0.5~20质量份,优选为1~10质量份。

[0178] 就共聚反应而言,可以将共聚反应中使用的单体和自由基聚合引发剂溶解在溶剂中,边搅拌边进行升温,也可以将添加有自由基聚合引发剂的单体滴加到进行升温、搅拌的溶剂中进行,还可以在溶剂中添加自由基聚合引发剂,边升温边滴加单体。

[0179] 反应条件可以根据目标分子量来设定。

[0180] 本发明中,作为含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物,优选由来自含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的重复单元5~90摩尔%和来自其它自由基聚合性单体的重复单元10~95摩尔%构成;进一步优选由来自含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的重复单元20~80摩尔%和来自其它自由基聚合性单体的重复单元80~20摩尔%构成;特别优选由来自含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的重复单元30~70摩尔%和来自其它自由基聚合性单体的重复单元70~30摩尔%构成。

[0181] 通过将来自含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的重复单元的含有比例设为前述下限值以上,从而存在后述的不饱和一元酸、多元酸酐的加成量变得充分的倾向。

[0182] 通过将来自其它自由基聚合性单体的重复单元的含有比例设为前述下限值以上,从而存在耐热性、强度变得充分的倾向。

[0183] 接着,使不饱和一元酸(聚合性成分)和多元酸酐(碱溶性成分)跟含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其它自由基聚合性单体的共聚物的环氧基进行反应。

[0184] 作为加成于环氧基的不饱和一元酸,可以使用公知的不饱和一元酸,可列举出例如具有烯属不饱和双键的不饱和羧酸。

[0185] 作为加成于环氧基的不饱和一元酸,可列举出例如(甲基)丙烯酸;巴豆酸;邻-、间-、对-乙基苯甲酸; α -位被卤代烷基、烷氧基、卤素原子、硝基或氰基等取代的(甲基)丙烯酸等单羧酸,优选为(甲基)丙烯酸。不饱和一元酸可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0186] 通过使不饱和一元酸加成于环氧基,从而能够对树脂(C-1)赋予聚合性。

[0187] 使不饱和一元酸加成于共聚物所具有的环氧基的例如10~100摩尔%、优选30~100摩尔%、更优选50~100摩尔%。通过设为前述下限值以上,从而存在着色树脂组合物的经时稳定性变得良好的倾向。

[0188] 作为使不饱和一元酸加成于共聚物的环氧基的方法,可以采用公知的方法。

[0189] 另外,作为在共聚物的环氧基上加成不饱和一元酸时生成的羟基上所加成的多元酸酐,可以使用公知的多元酸酐。

[0190] 作为多元酸酐,可列举出例如马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、氯桥酸酐等二元酸酐;偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四甲酸酐、联苯四甲酸酐等三元以上酸的酸酐。其中,优选四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐。这些多元酸酐可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0191] 通过使多元酸酐加成到在共聚物的环氧基上加成不饱和一元酸时生成的羟基上,从而能够对树脂(C-1)赋予碱溶性。

[0192] 使多元酸酐加成到通过在共聚物所具有的环氧基上加成不饱和一元酸而生成的羟基的例如10~100摩尔%、优选20~90摩尔%、更优选为30~80摩尔%。通过设为前述上限值以下,从而存在显影时的残膜率变得良好的倾向,另外,通过设为前述下限值以上,从而存在溶解性变得充分的倾向。

[0193] 作为在通过使不饱和一元酸加成到共聚物所具有的环氧基上而生成的羟基上加成多元酸酐的方法,可以采用公知的方法。

[0194] 进而,为了提高光灵敏度,在加成多元酸酐后,可以在生成的羧基的一部分上加成(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物。

[0195] 为了提高显影性,可以在生成的羧基的一部分上加成不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物。

[0196] 另外,可以加成有具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物和不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物这两者。

[0197] 作为不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物,可列举出例如具有苯基、烷基的缩水甘油醚化合物。

[0198] 作为不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物的市售品,可列举出例如Nagase ChemteX公司制的商品名“DENACOL EX-111”、“DENACOL EX-121”、“DENACOL EX-141”、“DENACOL EX-145”、“DENACOL EX-146”、“DENACOL EX-171”、“DENACOL EX-192”。

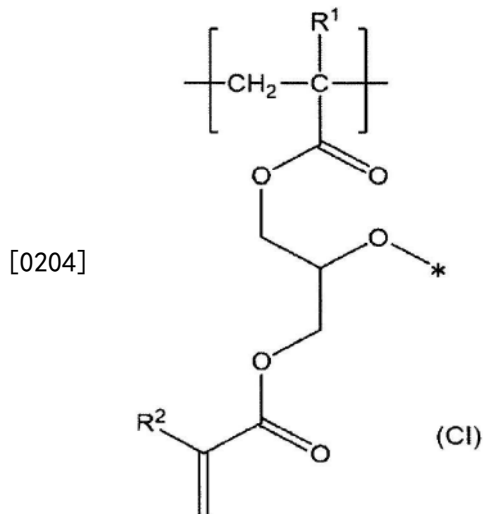
[0199] 树脂(C-1)的结构例如记载于日本特开平8-297366号公报、日本特开2001-89533号公报中。

[0200] 树脂(C-1)的通过GPC而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量没有特别限定,优选为3000~100000,特别优选为5000~50000。通过设为前述下限值以上,从而存在耐热性、膜强度变得良好的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在相对于显影液的溶解性变得良好的倾向。

[0201] 作为分子量分布的标准,树脂(C-1)的重均分子量(Mw)相对于数均分子量之比(Mw/Mn)优选为2.0~5.0。

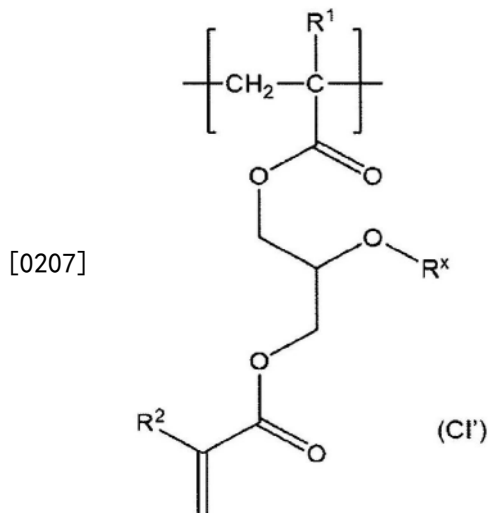
[0202] 从紫外线曝光时的涂膜固化性的观点出发,在(C)碱溶性树脂之中,优选为(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂。

[0203] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂所具有的、包含具有烯属不饱和基团的侧链的部分结构没有特别限定,从兼顾紫外线曝光时的涂膜固化性和碱显影时的碱溶解性的观点出发,例如优选具有下述通式(CI)所示的部分结构。



[0205] 式(CI)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子或甲基。*表示连接键。

[0206] 式(CI)所示的部分结构之中,从灵敏度、碱显影性的观点出发,优选为下述通式(CI')所示的部分结构。



[0208] 式(CI')中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子或甲基。 R^x 表示氢原子或多元酸残基。

[0209] 多元酸残基是指从多元酸或其酸酐中去除1个OH基而成的1价基团。作为多元酸,可列举出例如马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0210] 从图案化特性的观点出发,优选马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸,更优选四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

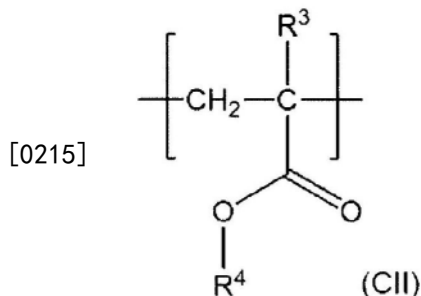
[0211] 这些多元酸可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0212] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中具有式(CI)所示的部分结构时,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CI)所示的部分结构的含有比例没有特别限定,优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,更进一步优选为40摩尔%以上,特别优选为50摩尔%以上,最优选为65摩尔%

以上,另外,优选为95摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下,更进一步优选为80摩尔%以下,特别优选为75摩尔%以下,最优选为70摩尔%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在紫外线曝光时的涂膜固化性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在碱显影时的碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CI)所示的部分结构的含有比例优选为10~95摩尔%,更优选为20~90摩尔%,进一步优选为30~85摩尔%,更进一步优选为40~80摩尔%,特别优选为50~75摩尔%,最优选为65~70摩尔%。

[0213] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂具有式(CI')所示的部分结构时,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CI')所示的部分结构的含有比例没有特别限定,优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,更进一步优选为40摩尔%以上,特别优选为50摩尔%以上,最优选为65摩尔%以上,另外,优选为95摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下,更进一步优选为80摩尔%以下,特别优选为75摩尔%以下,最优选为70摩尔%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在紫外线曝光时的涂膜固化性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在碱显影时的碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CI)所示的部分结构的含有比例优选为10~95摩尔%,更优选为20~90摩尔%,进一步优选为30~85摩尔%,更进一步优选为40~80摩尔%,特别优选为50~75摩尔%,最优选为65~70摩尔%。

[0214] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中包含式(CI)所示的部分结构时,其它包含的部分结构没有特别限定,从碱显影时的碱溶解性的观点出发,例如也优选具有下述通式(CII)所示的部分结构。



[0216] 式(CII)中, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳香族环基或任选具有取代基的烯基。

[0217] (R^4)

[0218] 式(CII)中, R^4 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳香族环基或任选具有取代基的烯基。

[0219] 作为 R^4 中的烷基,可列举出直链状、支链状或环状的烷基。其碳原子数优选为1以上,更优选为3以上,进一步优选为5以上,特别优选为8以上,另外,优选为20以下,更优选为18以下,进一步优选为16以下,更进一步优选为14以下,特别优选为12以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~18,进一步优选为3~16,更进一步优选为5

~14,特别优选为8~12。

[0220] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、环己基、二环戊基、十二烷基。从显影性的观点出发,优选二环戊基、十二烷基,更优选二环戊基。

[0221] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0222] 作为 R^4 中的芳香族环基,可列举出一价芳香族烃环基和一价芳香族杂环基。其碳原子数优选为6以上,另外优选为24以下,更优选为22以下,进一步优选为20以下,特别优选为18以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,芳香族环基的碳原子数优选为6~24,更优选为6~22,进一步优选为6~20,特别优选为6~18。

[0223] 作为芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环,也可以为稠环,可列举出例如苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒽环、三亚苯环、茈环、荧蒽环、芴环。

[0224] 作为芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环,也可以为稠环,可列举出例如呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、咪唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡啶环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹啉环、菲啶环、呋啶环、喹啉环、喹啉酮环、藜环。

[0225] 从显影性的观点出发,优选苯环基、萘环基,更优选苯环基。

[0226] 作为芳香族环基任选具有的取代基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0227] 作为 R^4 中的烯基,可列举出直链状、支链状或环状的烯基。其碳原子数优选为2以上,另外,优选为22以下,更优选为20以下,进一步优选为18以下,更进一步优选为16以下,特别优选为14以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,烯基的碳原子数优选为2~22,更优选为2~20,进一步优选为2~18,更进一步优选为2~16,特别优选为2~14。

[0228] 作为烯基,可列举出例如乙烯基、烯丙基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、己烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基。从显影性的观点出发,优选乙烯基、烯丙基,更优选乙烯基。

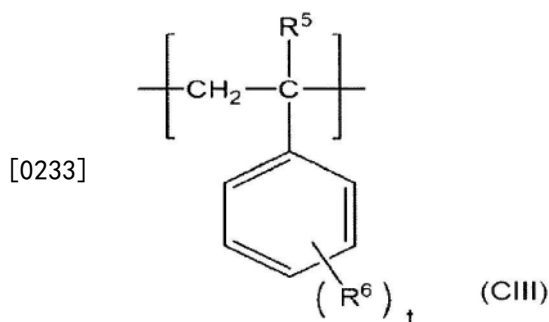
[0229] 作为烯基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0230] R^4 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳香族环基或任选具有取代基的烯基,从显影性和膜强度的观点出发,优选烷基或烯基,更优选烷基。

[0231] (c1) 在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中具有式(CII)所示的部分

结构时, (c1) 在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式 (CII) 所示的部分结构的含有比例没有特别限定, 优选为1摩尔%以上, 更优选为5摩尔%以上, 进一步优选为10摩尔%以上, 特别优选为20摩尔%以上, 另外, 优选为70摩尔%以下, 更优选为60摩尔%以下, 进一步优选为50摩尔%以下, 特别优选为40摩尔%以下。通过设为前述下限值以上, 从而存在碱溶解性提高的倾向, 另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在着色树脂组合物的保存稳定性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如, (c1) 在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式 (CII) 所示的部分结构的含有比例优选为1~70摩尔%, 更优选为5~60摩尔%, 进一步优选为10~50摩尔%, 特别优选为20~40摩尔%。

[0232] (c1) 丙烯酸类共聚树脂包含式 (CI) 所示的部分结构时, 作为其它包含的部分结构, 从抑制由耐热性提高导致的亮度降低的观点出发, 优选包含下述通式 (CIII) 所示的部分结构。



[0234] 式 (CIII) 中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、羟基、羧基、卤素原子、任选具有取代基的烷氧基、硫醇基、或者任选具有取代基的烷基硫醚基。t 表示 0~5 的整数。

[0235] (R^6)

[0236] 式 (CIII) 中, R^6 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、羟基、羧基、卤素原子、任选具有取代基的烷氧基、硫醇基、或者任选具有取代基的烷基硫醚基。

[0237] 作为 R^6 中的烷基, 可列举出直链状、支链状或环状的烷基。其碳原子数优选为 1 以上, 更优选为 3 以上, 进一步优选为 5 以上, 另外, 优选为 20 以下, 更优选为 18 以下, 进一步优选为 16 以下, 更进一步优选为 14 以下, 特别优选为 12 以下。通过设为前述下限值以上, 从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向, 另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在亲水性提高、碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如, 烷基的碳原子数优选为 1~20, 更优选为 1~18, 进一步优选为 3~16, 更进一步优选为 3~14, 特别优选为 5~12。

[0238] 作为烷基, 可列举出例如甲基、乙基、环己基、二环戊基、十二烷基。从耐热性的观点出发, 优选二环戊基、十二烷基, 更优选二环戊基。

[0239] 作为烷基任选具有的取代基, 可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基。从显影性的观点出发, 优选羟基、低聚乙二醇基。

[0240] 作为 R^6 中的烯基, 可列举出直链状、支链状或环状的烯基。其碳原子数优选为 2 以上, 另外, 优选为 22 以下, 更优选为 20 以下, 进一步优选为 18 以下, 更进一步优选为 16 以下,

特别优选为14以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,烯基的碳原子数优选为2~22,更优选为2~20,进一步优选为2~18,更进一步优选为2~16,特别优选为2~14。

[0241] 作为烯基,可列举出例如乙烯基、烯丙基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、己烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基。从紫外线曝光时的曝光灵敏度的观点出发,优选乙烯基、烯丙基,更优选乙烯基。

[0242] 作为烯基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0243] 作为 R^6 中的炔基,可列举出直链状、支链状或环状的炔基。其碳原子数优选为2以上,另外优选为22以下,更优选为20以下,进一步优选为18以下,更进一步优选为16以下,特别优选为14以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,炔基的碳原子数优选为2~22,更优选为2~20,进一步优选为2~18,更进一步优选为2~16,特别优选为2~14。

[0244] 作为炔基,可列举出例如1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基。

[0245] 作为炔基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0246] 作为 R^6 中的卤素原子,可列举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。从丙烯酸类共聚树脂的保存稳定性的观点出发,优选为氟原子。

[0247] 作为 R^6 中的烷氧基,可列举出直链状、支链状或环状的烷氧基。其碳原子数优选为1以上,另外优选为20以下,更优选为18以下,进一步优选为16以下,更进一步优选为14以下,特别优选为12以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷氧基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~18,进一步优选为1~16,更进一步优选为1~14,特别优选为1~12。

[0248] 作为烷氧基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基。

[0249] 作为烷氧基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0250] 作为 R^6 中的烷基硫醚基,可列举出直链状、支链状或环状的烷基硫醚基。其碳原子数优选为1以上,另外优选为20以下,更优选为18以下,进一步优选为16以下,更进一步优选为14以下,特别优选为12以下。通过设为前述下限值以上,从而存在亲油性提高、在溶剂中的溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在亲水性提高、碱溶性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。

[0251] 例如,烷基硫醚基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~18,进一步优选为1~16,

更进一步优选为1~14,特别优选为1~12。

[0252] 作为烷基硫醚基,可列举出例如甲基硫醚基、乙基硫醚基、丙基硫醚基、丁基硫醚基。从显影性的观点出发,优选甲基硫醚基、乙基硫醚基。

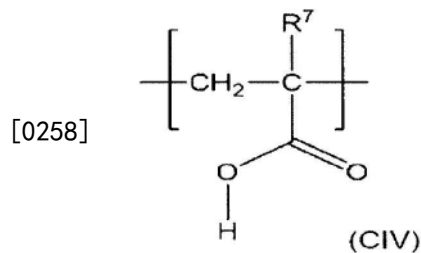
[0253] 作为烷基硫醚基中的烷基任选具有的取代基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、氯基、溴基、氟基、羟基、氨基、环氧基、低聚乙二醇基、苯基、羧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基。从显影性的观点出发,优选羟基、低聚乙二醇基。

[0254] R^6 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、羟基、羧基、卤素原子、烷氧基、羟基烷基、硫醇基或任选具有取代基的烷基硫醚基,从显影性的观点出发,优选羟基或羧基,更优选为羧基。

[0255] 式(CIII)中,t表示0~5的整数。从制造容易性的观点出发,t优选为0。

[0256] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中具有式(CIII)所示的部分结构时,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CIII)所示的部分结构的含有比例没有特别限定,优选为1摩尔%以上,更优选为2摩尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上,特别优选为8摩尔%以上,另外,优选为50摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下,特别优选为20摩尔%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在耐热性提高、抑制亮度降低的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在其它部分结构的含有比例增加、碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CIII)所示的部分结构的含有比例优选为1~50摩尔%,更优选为2~40摩尔%,进一步优选为5~30摩尔%,特别优选为8~20摩尔%。

[0257] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂具有式(CI)所示的部分结构时,作为其它包含的部分结构,从显影性的观点出发,也优选具有下述通式(CIV)所示的部分结构。



[0259] 式(CIV)中, R^7 表示氢原子或甲基。

[0260] (c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中含有式(CIV)所示的部分结构时,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CIV)所示的部分结构的含有比例没有特别限定,优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上,另外,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为60%摩尔以下。通过设为前述下限值以上,从而存在碱溶解性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在着色树脂组合物的保存稳定性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,(c1)在侧链具有烯属不饱和基团的丙烯酸类共聚树脂中的式(CIV)所示的部分结构的含有比例优选为5~80摩尔%,更优选为10~70摩尔%,进一步优选为20~60%摩尔。

[0261] (C) 碱溶性树脂的酸值没有特别限定, 优选为10mgKOH/g以上, 更优选为30mgKOH/g以上, 进一步优选为40mgKOH/g以上, 更进一步优选为50mgKOH/g以上, 特别优选为60mgKOH/g以上, 另外, 优选为300mgKOH/g以下, 更优选为250mgKOH/g以下, 进一步优选为200mgKOH/g以下, 更进一步优选为150mgKOH/g以下, 特别优选为100mgKOH/g以下。通过设为前述下限值以上, 从而存在碱溶解性提高的倾向, 另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在着色树脂组合物的保存稳定性、基板密合性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如, (C) 碱溶性树脂的酸值优选为10 ~ 300mgKOH/g, 更优选为30 ~ 300mgKOH/g, 进一步优选为40 ~ 250mgKOH/g, 更进一步优选为50 ~ 200mgKOH/g, 特别优选为60 ~ 150mgKOH/g。

[0262] (C) 碱溶性树脂的重均分子量没有特别限定, 优选为1000以上、更优选为2000以上、进一步优选为4000以上、更进一步优选为6000以上、再进一步优选为7000以上、特别优选为8000以上, 另外, 优选为30000以下、更优选为20000以下、进一步优选为15000以下、特别优选为10000以下。通过设为前述下限值以上, 从而存在耐热性、涂膜固化性提高的倾向, 另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在碱溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如, (C) 碱溶性树脂的重均分子量优选为1000 ~ 30000, 更优选为2000 ~ 30000, 进一步优选为4000 ~ 20000, 更进一步优选为6000 ~ 20000, 再进一步优选为7000 ~ 15000, 特别优选为8000 ~ 10000。

[0263] 本发明的着色树脂组合物中的(C) 碱溶性树脂的含有比例没有特别限定, 在着色树脂组合物的总固体成分中, 优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、更进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上, 另外, 优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下、特别优选为50质量%以下。通过设为前述下限值以上, 从而存在紫外线曝光时的涂膜固化性提高的倾向, 另外, 通过设为前述上限值以下, 从而存在显影液溶解性提高、抑制残渣的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如, 着色树脂组合物中的(C) 碱溶性树脂的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为5 ~ 80质量%, 更优选为10 ~ 80质量%, 进一步优选为20 ~ 70质量%, 更进一步优选为30 ~ 60质量%, 特别优选为40 ~ 50质量%。

[0264] [1-4] (D) 光聚合引发剂

[0265] 本发明的着色树脂组合物含有(D) 光聚合引发剂。通过含有(D) 光聚合引发剂, 从而能够利用光聚合来赋予膜固化性。

[0266] (D) 光聚合引发剂也可以以与加速剂(链转移剂)和根据需要添加的敏化色素等添加剂的混合物(光聚合引发体系)的形式使用。光聚合引发体系是具有直接吸收光或被光敏化而引起分解反应或夺氢反应从而产生聚合活性自由基的功能的成分。

[0267] 作为光聚合引发剂, 可列举出例如日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号各公报中记载的包括二茂钛化合物在内的茂金属化合物、日本特开平10-39503号公报中记载的六芳基双咪唑衍生物、卤甲基均三嗪衍生物、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 -氨基烷基苯酮系化合物、日本特开2000-80068号公报中记载的脲酯系引发剂。

[0268] 以下列举本发明中可以使用的的光聚合引发剂。

[0269] 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)均三嗪等卤甲基化三嗪衍生物;

[0270] 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-噁二唑等卤甲基化噁二唑衍生物;

[0271] 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等咪唑衍生物;

[0272] 苯偶姻甲醚、苯偶姻苯醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻烷基醚类;

[0273] 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;

[0274] 二苯甲酮、米蚩酮、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;

[0275] 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-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、1,1,1-三氯甲基-(对丁基苯基)酮等苯乙酮衍生物;

[0276] 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;

[0277] 对二甲基氨基苯甲酸乙酯、对二乙基氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯衍生物;

[0278] 9-苯基吡啶、9-(对甲氧基苯基)吡啶等吡啶衍生物;

[0279] 9,10-二甲基苯并吩嗪等吩嗪衍生物;

[0280] 苯并蒽酮等蒽酮衍生物;

[0281] 双(环戊二烯基)二氯化钛、双(环戊二烯基)二苯基钛、双(环戊二烯基)二(2,3,4,5,6-五氟苯基)钛、双(环戊二烯基)二(2,3,5,6-四氟苯基)钛、双(环戊二烯基)二(2,4,6-三氟苯基)钛、双(环戊二烯基)-2,6-二氟苯基钛、双(环戊二烯基)-2,4-二氟苯基钛、二(甲基环戊二烯基)二(2,3,4,5,6-五氟苯基)钛、二(甲基环戊二烯基)二(2,6-二氟苯基)钛、双(环戊二烯基)-2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯基钛等二茂钛衍生物;

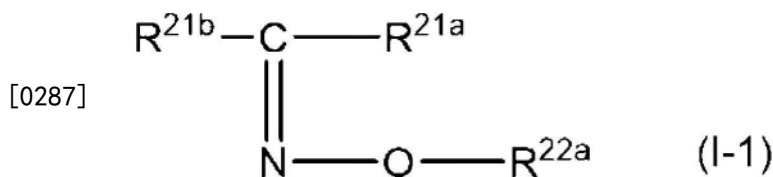
[0282] 2-甲基-1[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-二乙基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮、1,4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环己酮、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基苯甲酰基)香豆素、4-(二乙基氨基)查尔酮等α-氨基烷基苯酮系化合物;

[0283] 1,2-辛二酮-1-[4-(苯基硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰肟)乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰肟)等肟酯系化合物。

[0284] 从灵敏度和表面性状的观点出发,优选为肟酯系化合物(肟酯系光聚合引发剂)。

[0285] 肟酯系化合物由于其结构中同时具有吸收紫外线的结构、传递光能的结构和产生自由基的结构,因此即使少量也灵敏度高、并且对热反应稳定,能够设计出即使少量也灵敏度高的着色树脂组合物。特别是从对曝光光源的i射线(365nm)的光吸收性的观点出发,优选具有任选具有取代基的咪唑环的肟酯系化合物。

[0286] 作为脲酯系化合物,可列举出例如下述通式(I-1)所示的化合物。



[0288] 式(I-1)中, R^{21a} 表示氢原子、任选具有取代基的烷基或任选具有取代基的芳香族环基。

[0289] R^{21b} 表示含有芳香环或杂芳香环的任意取代基。

[0290] R^{22a} 表示任选具有取代基的烷酰基或任选具有取代基的芳酰基。

[0291] R^{21a} 中的烷基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、对于曝光的灵敏度的观点出发,优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为5以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10,更进一步优选为1~5,特别优选为2~5。

[0292] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、环戊基乙基、丙基。

[0293] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如芳香族环基、羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基、4-(2-甲氧基-1-甲基)乙氧基-2-甲基苯基或N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基。从合成容易性的观点出发,优选非取代。

[0294] 作为 R^{21a} 中的芳香族环基,可列举出芳香族烃环基和芳香族杂环基。芳香族环基的碳原子数没有特别限定,从在着色树脂组合物中的溶解性的观点出发,优选为5以上。另外,从显影性的观点出发,优选为30以下,更优选为20以下,进一步优选为12以下,特别优选为8以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,芳香族环基的碳原子数优选为5~30,更优选为5~20,进一步优选为5~12,特别优选为5~8。

[0295] 作为芳香族环基,可列举出例如苯基、萘基、吡啶基、呋喃基、茚基。从显影性的观点出发,优选为苯基、萘基、茚基,更优选为苯基、茚基。

[0296] 作为芳香族环基任选具有的取代基,可列举出例如羟基、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基、烷基。从显影性的观点出发,优选羟基、羧基,更优选羧基。作为任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基中的取代基,可列举出例如羟基、烷氧基、卤素原子、硝基。

[0297] 从显影性的观点出发,作为 R^{21a} ,优选为任选具有取代基的烷基,更优选为未取代的烷基,进一步优选为甲基。

[0298] R^{21b} 为含有芳香环或杂芳环的任意的取代基。从在溶剂中的溶解性、对曝光的灵敏度的观点出发,优选任选具有取代基的咪唑基、任选具有取代基的噻吨酮基、任选具有取代基的二苯基硫醚基或任选具有取代基的茚基、这些基团与羰基连接而成的基团。从对曝光光源的i射线(365nm)的光吸收性的观点出发,优选任选具有取代基的咪唑基或任选具有取代基的咪唑基与羰基连接而成的基团。

[0299] 作为咪唑基任选具有的取代基,可列举出例如甲基、乙基等碳原子数1~10的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~10的烷氧基;F、Cl、Br、I等卤素原子;碳原子数1~10的酰基;碳原子数1~10的烷基酯基;碳原子数1~10的烷氧基羰基;碳原子数1~10的卤代烷基;碳原子数4~10的芳香族环基;氨基;碳原子数1~10的氨基烷基;羟基;硝基;CN基;任选具

有取代基的芳酰基;任选具有取代基的杂芳酰基;任选具有取代基的噻吩甲酰基。

[0300] R^{22a} 中的烷酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出发,优选为2以上,更优选为3以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为5以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷酰基的碳原子数优选为2~20,更优选为2~15,进一步优选为2~10,更进一步优选为2~5,特别优选为3~5。

[0301] 作为烷酰基,可列举出例如乙酰基(Acetyl)、乙酰基(Ethylol)、丙酰基、丁酰基。

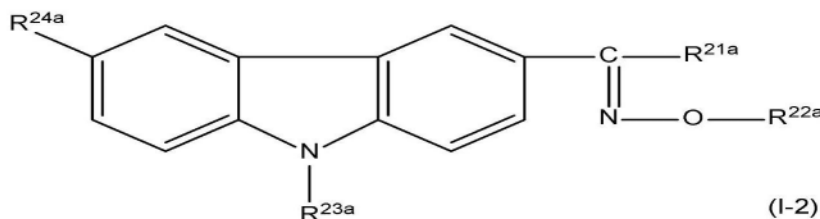
[0302] 作为烷酰基任选具有的取代基,可列举出例如芳香族环基、羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基,从合成容易性的观点出发,优选非取代。

[0303] R^{22a} 中的芳酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出发,优选为7以上,更优选为8以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,芳酰基的碳原子数优选为7~20,更优选为7~15,进一步优选为7~10,特别优选为8~10。

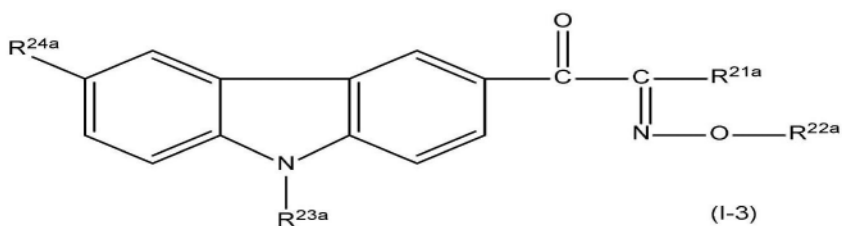
[0304] 作为芳酰基,可列举出例如苯甲酰基、萘甲酰基。

[0305] 作为芳酰基任选具有的取代基,可列举出例如羟基、羧基、卤素原子、氨基、酰胺基、烷基,从合成容易性的观点出发,优选非取代。

[0306] 作为式(I-1)所示的化合物,从对曝光光源的i射线(365nm)的光吸收性的观点出发,可列举出下述通式(I-2)或(I-3)所示的化合物。



[0307]



[0308] 式(I-2)和式(I-3)中, R^{21a} 和 R^{22a} 与式(I-1)中含义相同。

[0309] R^{23a} 表示任选具有取代基的烷基。

[0310] R^{24a} 表示任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳酰基、任选具有取代基的杂芳酰基或硝基。

[0311] 构成咪唑环的苯环任选进一步通过芳香族环进行缩合而形成多环芳香族环。

[0312] R^{23a} 中的烷基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性的观点出发,优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为5以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10,更进一步优选为1~5,特别优选为2~5。

[0313] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、环己基。

[0314] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如羰基、羧基、羟基、苯基、苄基、环己基、硝基。从合成容易性的观点出发,优选非取代。

[0315] 作为 R^{23a} ,从在溶剂中的溶解性和合成容易性的观点出发,更优选乙基。

[0316] R^{24a} 中的烷基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性的观点出发,优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为5以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10,更进一步优选为1~5,特别优选为2~5。

[0317] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、环己基。

[0318] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如羰基、羧基、羟基、苯基、苄基、环己基、硝基。从合成容易性的观点出发,优选非取代。

[0319] R^{24a} 中的芳酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性的观点出发,优选为7以上,更优选为8以上,进一步优选为9以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为9以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,芳酰基的碳原子数优选为7~20,更优选为8~15,进一步优选为9~10,特别优选为9。

[0320] 作为芳酰基,可列举出例如苯甲酰基、萘甲酰基。

[0321] 作为芳酰基任选具有的取代基,可列举出例如羰基、羧基、羟基、苯基、苄基、环己基、硝基。从合成容易性的观点出发,优选乙基。

[0322] R^{24a} 中的杂芳酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性的观点出发,优选为7以上,更优选为8以上,进一步优选为9以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为9以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,杂芳酰基的碳原子数优选为7~20,更优选为8~15,进一步优选为9~10,特别优选为9。

[0323] 作为杂芳基,可列举出例如苯甲酰基、氟苯甲酰基、氯苯甲酰基、溴苯甲酰基、氟萘甲酰基、氯萘甲酰基、溴萘甲酰基。

[0324] 作为杂芳酰基任选具有的取代基,可列举出例如羰基、羧基、羟基、苯基、苄基、环己基、硝基。从合成容易性的观点出发,优选非取代。

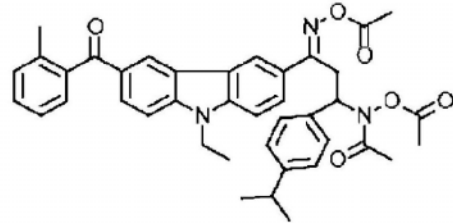
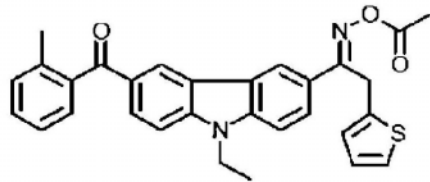
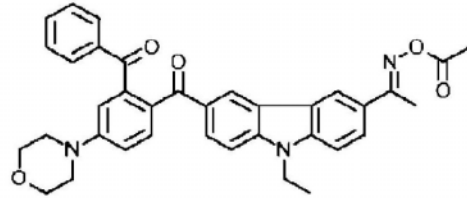
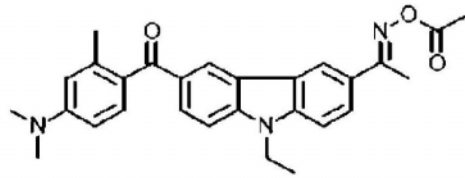
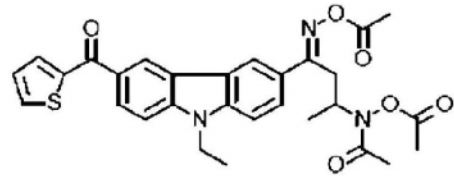
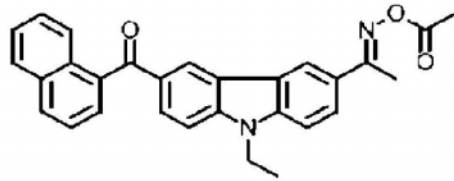
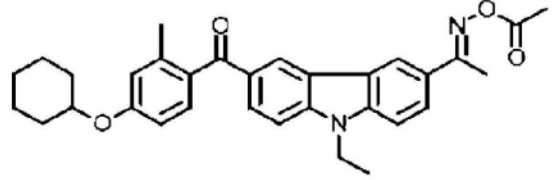
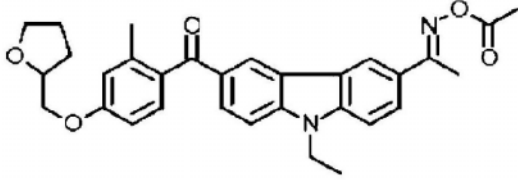
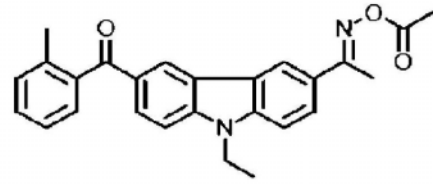
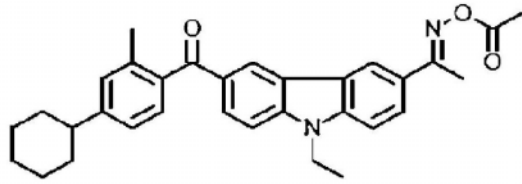
[0325] 作为 R^{24a} ,从灵敏度的观点出发,优选任选具有取代基的芳酰基,更优选苯甲酰基。

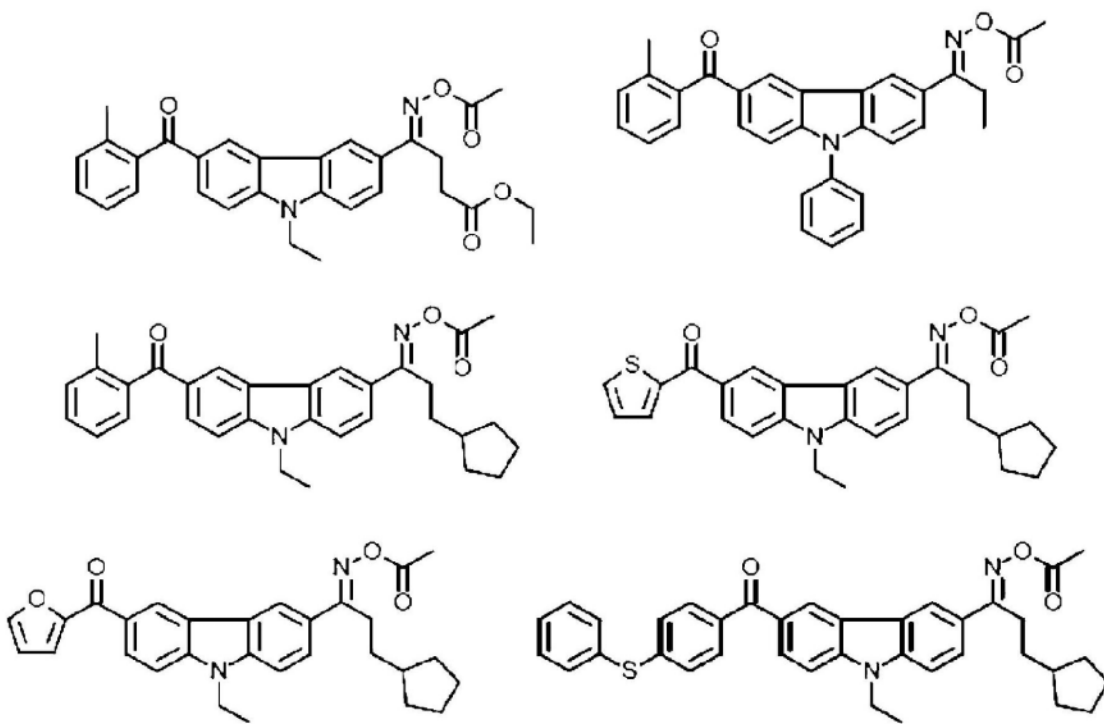
[0326] 构成咪唑环的苯环任选进一步通过芳香族环进行缩合而形成多环芳香族环。

[0327] 作为脲酯系化合物的市售品,可列举出例如BASF公司制造的OXE-02、OXE-03、常州强力电子新材料公司制造的TR-PBG-304、TR-PBG-314、ADEKA公司制造的N-1919、NCI-930、NCI-831。

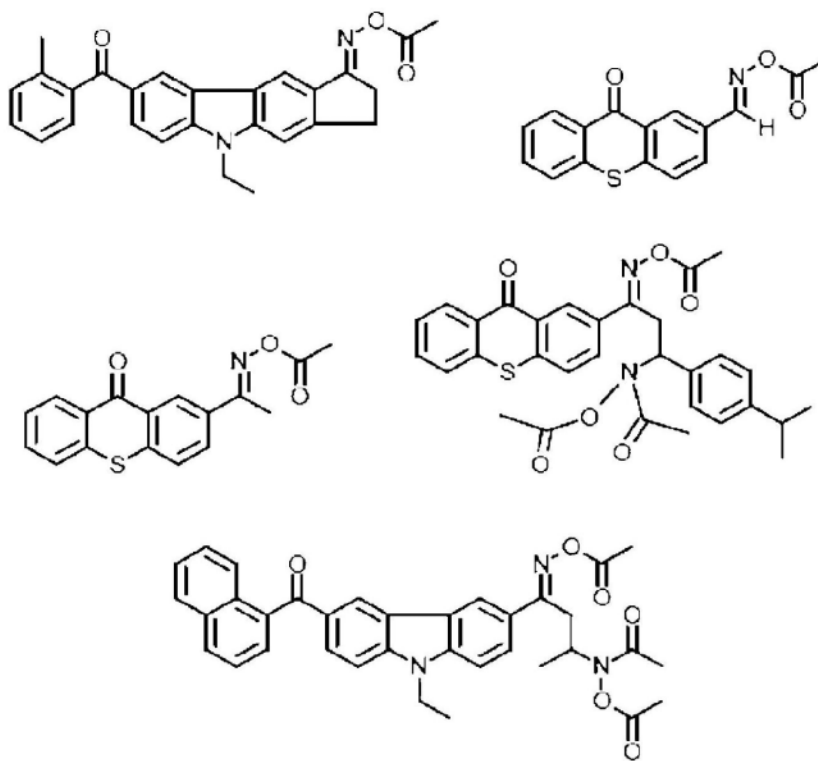
[0328] 作为脲酯系化合物,具体而言,可列举出以下的化合物。

[0329]





[0330]



[0333] 作为链转移剂,只要是具有上述功能的化合物即可,可以使用各种链转移剂,可列举出例如含巯基的化合物、四氯化碳,从存在链转移效果高的倾向方面出发,更优选使用含巯基的化合物。认为原因在于,由于S-H键能小而容易发生键断裂、容易发生夺氢反应和链转移反应。对灵敏度提高、表面固化性是有效的。

[0334] 作为含巯基的化合物,可列举出例如2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑、3-巯基-1,2,4-三唑、2-巯基-4(3H)-噻唑啉、 β -巯基萘、1,4-二甲基巯基苯等具有芳香族环的含巯基的化合物;己二硫醇、癸二硫醇、丁二醇双(3-巯基丙酸酯)、丁二醇二巯基乙酸酯、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、三巯基丙酸三羟基乙酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等脂肪族系的含巯基的化合物。从表面平滑性的观点出发,优选具有多个巯基的化合物。

[0335] 作为具有芳香族环的含巯基的化合物,优选2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑,作为脂肪族系的含巯基的化合物,优选三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0336] 从灵敏度方面出发,优选脂肪族系的含巯基的化合物,优选三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,更优选季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)。

[0337] 这些链转移剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0338] 本发明的着色树脂组合物中,(D)光聚合引发剂的含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,优选为0.5质量%以上,更优选为0.8质量%以上,进一步优选为1质量%以上,特别优选为1.2质量%以上,另外,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为6质量%以下,特别优选为4质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在涂膜的固化性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而可见光吸收降低,因此,存在亮度提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,在着色树脂组合物中,(D)光聚合引发剂的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为0.5~10质量%,更优选为0.8~8质量%,进一步优选为1~6质量%,特别优选为1.2~4质量%。

[0339] 本发明的着色树脂组合物含有链转移剂时,其含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,特别优选为0.4质量%以上,另外,优选为3质量%以下,更优选为2.5质量%以下,进一步优选为2质量%以下,特别优选为1.5质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在耐溶剂性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在保存稳定性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,着色树脂组合物含有链转移剂时,其含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为0.1~3质量%,更优选为0.2~2.5质

量%，进一步优选为0.3~2质量%，特别优选为0.4~1.5质量%。

[0340] [1-5] (E) 光聚合性单体

[0341] 本发明的着色树脂组合物含有 (E) 光聚合性单体。

[0342] (E) 光聚合性单体只要是能够聚合的低分子化合物就没有特别限制，优选具有至少一个烯属双键的能够加成聚合的化合物(以下，称为“烯属化合物”)。烯属化合物是在本发明的着色树脂组合物受到活性光线的照射时通过光聚合引发剂的作用而加成聚合、固化的具有烯属双键的化合物。需要说明的是，本发明中的单体是指相对于所谓的高分子物质而言的概念，是指除了狭义的单体以外也包括二聚物、三聚物、低聚物的概念。

[0343] 作为 (E) 光聚合性单体，特别期望使用在1分子中具有2个以上烯属双键的多官能烯属单体。多官能烯属单体所具有的烯属双键的数量没有特别限定，优选为2个以上，更优选为4个以上，进一步优选为5个以上，另外优选为8个以下，更优选为7个以下。通过设为前述下限值以上，从而存在成为高灵敏度的倾向，通过设为前述上限值以下，从而存在在溶剂中的溶解性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如，多官能烯属单体所具有的烯属双键的数量优选为2~8，更优选为2~7，进一步优选为4~7，特别优选为5~7。

[0344] 作为烯属化合物，可列举出例如不饱和羧酸、不饱和羧酸与单羟基化合物的酯、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、通过不饱和羧酸与多元羧酸和前述脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多羟基化合物的酯化反应而得到的酯、使多异氰酸酯化合物与含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的烯属化合物。

[0345] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯，可列举出例如乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等丙烯酸酯。另外，可列举出将这些丙烯酸酯的丙烯酸部分替换为甲基丙烯酸部分而成的甲基丙烯酸酯、替换为衣康酸部分而成的衣康酸酯、替换为巴豆酸部分而成的巴豆酸酯或替换为马来酸部分而成的马来酸酯。

[0346] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯，可列举出例如对苯二酚二丙烯酸酯、对苯二酚二甲基丙烯酸酯、间苯二酚二丙烯酸酯、间苯二酚二甲基丙烯酸酯、邻苯三酚三丙烯酸酯。

[0347] 通过不饱和羧酸与多元羧酸和多羟基化合物的酯化反应而得到的酯不必是单一物质，也可以是混合物。可列举出例如丙烯酸、邻苯二甲酸和乙二醇的缩合物；丙烯酸、马来酸和二乙二醇的缩合物；甲基丙烯酸、对苯二甲酸和季戊四醇的缩合物；丙烯酸、己二酸、丁二醇和甘油的缩合物。

[0348] 作为使多异氰酸酯化合物与含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的烯属化合物，可列举出例如六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯等与丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、3-羟基(1,1,1-三丙烯酰氧基甲基)丙烷、3-羟基(1,1,1-三甲基丙烯酰氧基甲基)丙烷等含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物的反应物。

[0349] 另外，作为本发明中使用的烯属化合物，可列举出例如亚乙基双丙烯酰胺等丙烯

酰胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙酯类;邻苯二甲酸二乙烯酯等含乙烯基的化合物。

[0350] 烯属化合物可以是具有酸值的单体。作为具有酸值的单体,是脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,优选使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基反应而具有酸基的多官能单体,特别优选在该酯中脂肪族多羟基化合物为季戊四醇和/或二季戊四醇的多官能单体。

[0351] 这些单体可以单独使用1种,但由于在制造上难以使用单一的化合物,因此也可以将2种以上混合使用。另外,还可以根据需要将不具有酸基的多官能单体与具有酸基的多官能单体组合而用作单体。

[0352] 具有酸基的多官能单体的优选的酸值为0.1~40mgKOH/g,特别优选为5~30mgKOH/g。通过设为前述下限值以上,从而存在能够使显影溶解特性变得良好的倾向,通过设为前述上限值以下,从而存在制造、操作变得良好,光聚合性能、像素的表面平滑性等固化性容易变得良好的倾向。因此,在组合使用2种以上不同酸基的多官能单体的情况下或者组合使用不具有酸基的多官能单体的情况下,优选进行调整使得以全部多官能单体计的酸基在上述范围。

[0353] 本发明中,更优选的具有酸基的多官能单体为东亚合成公司制造的、以T01382销售的以二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯的琥珀酸酯为主成分的混合物。还可以将该多官能单体和其它多官能单体组合使用。另外,还可以使用日本特开2013-140346号公报的段落[0056]、[0057]中记载的多官能单体。

[0354] 本发明中,从使像素的耐化学药品性、像素边缘的直线性良好的观点出发,优选日本特开2013-195971号公报中记载的聚合性单体。

[0355] 从兼顾涂膜灵敏度和显影时间缩短的观点出发,优选日本特开2013-195974号公报中记载的聚合性单体。

[0356] 本发明的着色树脂组合物中,(E)光聚合性单体的含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,优选超过0质量%,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上、更进一步优选为15质量%以上,特别优选为20质量%以上,另外,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更进一步优选为40质量%以下,特别优选为30质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在涂膜的固化性变高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在抑制碱显影性降低的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,着色树脂组合物中的(E)光聚合性单体的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选超过0质量%且为70质量%以下,更优选为5~60质量%,进一步优选为10~50质量%,更进一步优选为15~40质量%,特别优选为20~30质量%。

[0357] [1-6]其它固体成分

[0358] 本发明的着色树脂组合物可以进一步根据需要而配混除上述成分以外的固体成分。作为这种成分,可列举出例如分散剂、分散助剂、表面活性剂、密合改进剂。

[0359] [1-6-1]分散剂、分散助剂

[0360] 本发明的着色树脂组合物包含颜料作为(A)着色剂时,出于使颜料稳定分散的目的,优选包含分散剂。分散剂中,若使用高分子分散剂,则经时分散稳定性优异,故而优选。

[0361] 作为高分子分散剂,可列举出例如氨基甲酸酯系分散剂、聚乙烯亚胺系分散剂、聚氧乙烯烷基醚系分散剂、聚氧乙二醇二酯系分散剂、失水山梨醇脂肪族酯系分散剂、脂肪族

改性聚酯系分散剂。

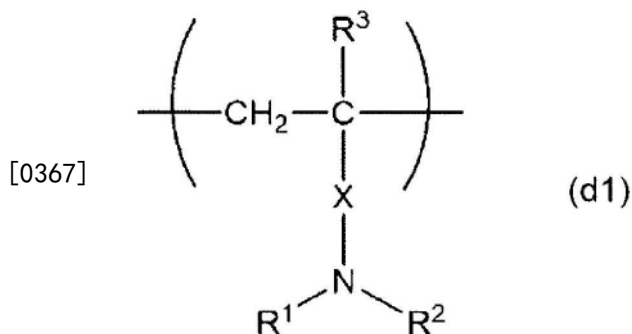
[0362] 作为高分子分散剂,可列举出商品名例如为EFKA(注册商标、BASF公司制)、DisperBYK(注册商标、BYK-Chemie公司制)、DISPARLON(注册商标、楠本化成公司制)、SOLSPERSE(注册商标、Lubrizol公司制)、KP(信越化学工业公司制)、Polyflow(共荣社化学公司制)、日本特开2013-119568号公报中记载的分散剂。

[0363] 作为高分子分散剂,从分散性、保存稳定性的观点出发,优选为具有包含氮原子的官能团的嵌段共聚物,更优选为具有包含氮原子的官能团的丙烯酸系嵌段共聚物。

[0364] 作为具有包含氮原子的官能团的嵌段共聚物,优选为由在侧链具有季铵盐基和/或氨基的A嵌段以及不具有季铵盐基和氨基的B嵌段构成的A-B嵌段共聚物、B-A-B嵌段共聚物。

[0365] 作为包含氮原子的官能团,可列举出伯~叔氨基、季铵盐基。从分散性、保存稳定性的观点出发,优选为伯~叔氨基,更优选为叔氨基。

[0366] 嵌段共聚物中的具有叔氨基的重复单元的结构没有特别限定,从分散性、保存稳定性的观点出发,优选为下述通式(d1)所示的重复单元。



[0368] 式(d1)中, R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基或任选具有取代基的芳烷基, R^1 和 R^2 任选相互键合而形成环状结构。 R^3 为氢原子或甲基。 X 为二价连接基团。

[0369] 式(d1)的 R^1 、 R^2 中的任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上,另外,优选为10以下、更优选为6以下、进一步优选为4以下。例如,优选为1~10,更优选为1~6、进一步优选为1~4。

[0370] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基。优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,更优选为甲基、乙基、丙基、丁基。烷基可以为直链状、支链状中的任一者。烷基可以如环己基、环己基甲基那样地包含环状结构。

[0371] 式(d1)的 R^1 、 R^2 中的任选具有取代基的芳基的碳原子数没有特别限定,通常为6以上,另外,优选为16以下、更优选为12以下、进一步优选为8以下。例如,优选为6~16、更优选为6~12、进一步优选为6~8。

[0372] 作为芳基,可列举出例如苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、萘基、蒽基,优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基,更优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基。

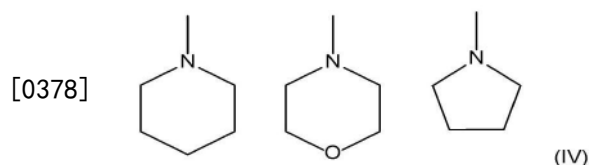
[0373] 式(d1)的 R^1 、 R^2 中的任选具有取代基的芳烷基的碳原子数没有特别限定,优选为7以上,另外,优选为16以下、更优选为12以下、进一步优选为9以下。例如,优选为7~16、更优选为7~12、进一步优选为7~9。

[0374] 作为芳烷基,可列举出例如苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基、苯基亚丁基、苯基异亚丙基。优选为苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基、苯基亚丁基,更优选为苯基亚甲基、苯基亚乙基。

[0375] 从分散性、保存稳定性、电可靠性、显影性的观点出发,作为 R^1 和 R^2 ,各自独立地优选为任选具有取代基的烷基,更优选为甲基、乙基。

[0376] 作为式(d1)中的烷基、芳烷基、芳基任选具有的取代基,可列举出例如卤素原子、烷氧基、苯甲酰基、羟基。从合成容易度的观点出发,优选为未取代。

[0377] 式(d1)中,作为 R^1 和 R^2 相互键合而形成的环状结构,可列举出例如五~七元环的含氮杂环单环、或者2个这些环缩合而成的稠环。含氮杂环优选不具有芳香性,如果为饱和环则更加优选。具体而言,可列举出例如下述(IV)的环状结构。

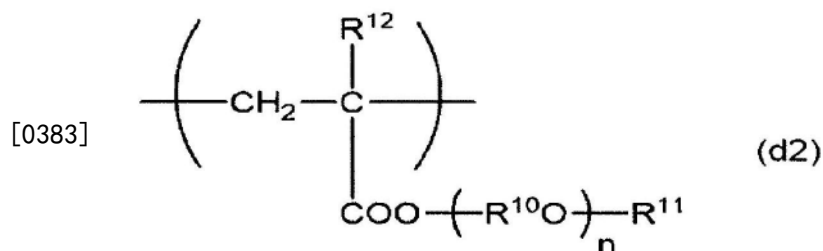


[0379] 这些环状结构任选进一步具有取代基。

[0380] 式(d1)中,作为二价连接基团X,可列举出例如碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数6~12的亚芳基、-CONH- R^{13} -基、-COOR 14 -基(其中, R^{13} 和 R^{14} 为单键、碳原子数1~10的亚烷基或碳原子数2~10的醚基(烷氧基烷基)),优选为-COO- R^{14} -基。

[0381] 嵌段共聚物的式(d1)所示的重复单元在全部重复单元中所占的含有比例优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上,更进一步优选为15摩尔%以上,再进一步优选为20摩尔%以上,特别优选为25摩尔%以上,另外,优选为90摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以下,特别优选为40摩尔%以下。在前述范围内的情况下,存在能够兼顾分散稳定性和高亮度的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,嵌段共聚物的式(d1)所示的重复单元在全部重复单元中所占的含有比例优选为1~90摩尔%,更优选为5~90摩尔%,进一步优选为10~70摩尔%,更进一步优选为15~70摩尔%,再进一步优选为20~50摩尔%,特别优选为25~40摩尔%。

[0382] 从提高分散剂相对于溶剂等粘结剂成分的相容性、提高分散稳定性的观点出发,嵌段共聚物优选具有下述通式(d2)所示的重复单元。



[0384] 式(d2)中, R^{10} 为亚乙基或亚丙基, R^{11} 为任选具有取代基的烷基, R^{12} 为氢原子或甲基。 n 为1~20的整数。

[0385] 式(d2)的 R^{11} 中的任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为10以下,更优选为6以下,进一步优选为4以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4,

特别优选为2~4。

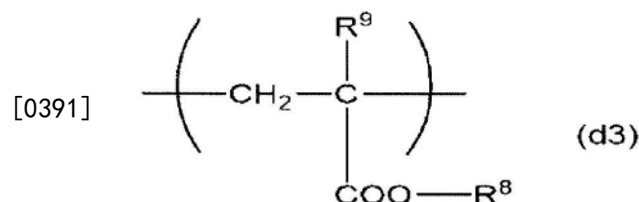
[0386] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基。优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,更优选为甲基、乙基、丙基、丁基。烷基可以为直链状、支链状中的任一者。烷基可以如环己基、环己基甲基那样地包含环状结构。

[0387] 作为烷基任选具有的取代基,可列举出例如卤素原子、烷氧基、苯甲酰基、羟基。从合成容易度的观点出发,优选为未取代。

[0388] 从相对于溶剂等粘结剂成分的相容性和分散性的观点出发,式(d2)中的n优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为5以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,n优选为1~10,更优选为2~5。

[0389] 嵌段共聚物的式(d2)所示的重复单元在全部重复单元中所占的含有比例优选为1摩尔%以上,更优选为2摩尔%以上,进一步优选为4摩尔%以上,另外,优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。在前述范围内的情况下,存在能够兼顾相对于溶剂等粘结剂成分的相容性和分散稳定性的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,嵌段共聚物的式(d2)所示的重复单元在全部重复单元中所占的含有比例优选为1~30摩尔%,更优选为2~20摩尔%,进一步优选为4~10摩尔%。

[0390] 从提高分散剂相对于溶剂等粘结剂成分的相容性、提高分散稳定性的观点出发,嵌段共聚物优选具有下述通式(d3)所示的重复单元。



[0392] 式(d3)中, R^8 为任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基或任选具有取代基的芳烷基。 R^9 为氢原子或甲基。

[0393] 式(d3)的 R^8 中的任选具有取代基的烷基的碳原子数没有特别限定,优选为1以上,另外,优选为10以下,更优选为6以下。例如,优选为1~10,更优选为1~6。

[0394] 作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基。优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,更优选为甲基、乙基、丙基、丁基。烷基可以为直链状、支链状中的任一者。烷基可以如环己基、环己基甲基那样地包含环状结构。

[0395] 式(d3)的 R^8 中的任选具有取代基的芳基的碳原子数没有特别限定,优选为6以上,另外,优选为16以下,更优选为12以下。例如,优选为6~16,更优选为6~12。

[0396] 作为芳基,可列举出例如苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、萘基、蒽基。优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、二乙基苯基,更优选为苯基、甲基苯基、乙基苯基。

[0397] 式(d3)的 R^8 中的任选具有取代基的芳烷基的碳原子数没有特别限定,优选为7以上,另外,优选为16以下,更优选为12以下。例如,优选为7~16,更优选为7~12。

[0398] 作为芳烷基,可列举出例如苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基、苯基亚丁基、苯基亚丙基。优选为苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基、苯基亚丁基,更优选为苯基亚甲基、苯基亚乙基。

[0399] 从溶剂相容性和分散稳定性的观点出发,作为 R^8 ,优选为烷基、芳烷基,更优选为甲基、乙基、苯基亚甲基。

[0400] 作为 R^8 中的烷基任选具有的取代基,可列举出例如卤素原子、烷氧基。

[0401] 作为芳基或芳烷基任选具有的取代基,可列举出例如链状的烷基、卤素原子、烷氧基。

[0402] R^8 所示的链状的烷基包括直链状和支链状这两者。

[0403] 嵌段共聚物的式(d3)所示的重复单元在全部重复单元中所占的含有比例优选为30摩尔%以上,更优选为40摩尔%以上,进一步优选为50摩尔%以上,另外,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下。在所述范围内的情况下,存在能够兼顾分散稳定性和高亮度的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,嵌段共聚物的式(d3)所示的重复单元在全部重复单元中所占的含有比例优选为30~80摩尔%,更优选为40~80摩尔%,进一步优选为50~70摩尔%。

[0404] 嵌段共聚物可以具有除式(d1)所示的重复单元、式(d2)所示的重复单元、式(d3)所示的重复单元以外的重复单元。作为这种重复单元,可列举出例如来自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系单体;(甲基)丙烯酰氯等(甲基)丙烯酸酯系单体;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体;乙酸乙烯酯;丙烯腈;烯丙基缩水甘油醚、巴豆酸缩水甘油醚;N-甲基丙烯酰基吗啉的重复单元。

[0405] 从进一步提高分散性的观点出发,优选为包含具有式(d1)所示的重复单元的A嵌段和不具有式(d1)所示的重复单元的B嵌段的嵌段共聚物。嵌段共聚物优选为A-B嵌段共聚物或B-A-B嵌段共聚物。B嵌段更优选具有式(d2)所示的重复单元和/或式(d3)所示的重复单元。

[0406] A嵌段中可以含有除式(d1)所示的重复单元以外的重复单元。作为这种重复单元,可列举出例如来自前述(甲基)丙烯酸酯类的重复单元。除式(d1)所示的重复单元以外的重复单元在A嵌段中的含量优选为0~50摩尔%、更优选为0~20摩尔%、进一步优选为0摩尔%。

[0407] B嵌段中可以含有除式(d2)所示的重复单元和式(d3)所示的重复单元以外的重复单元。作为这种重复单元,可列举出例如来自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系单体;(甲基)丙烯酰氯等(甲基)丙烯酸酯系单体;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体;乙酸乙烯酯;丙烯腈;烯丙基缩水甘油醚、巴豆酸缩水甘油醚;N-甲基丙烯酰基吗啉的重复单元。除式(d2)所示的重复单元和式(d3)所示的重复单元以外的重复单元在B嵌段中的含量优选为0~50摩尔%、更优选为0~20摩尔%、进一步优选为0摩尔%。

[0408] 从分散性的观点出发,嵌段共聚物的酸值优选低,特别优选为0mgKOH/g。

[0409] 此处,酸值表示将1g分散剂固体成分中和所需的KOH的mg数。

[0410] 从分散性和显影性的观点出发,嵌段共聚物的胺值优选为30mgKOH/g以上,更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为70mgKOH/g以上,更进一步优选为90mgKOH/g以上,再进一步优选为100mgKOH/g以上,特别优选为105mgKOH/g以上,另外,优选为150mgKOH/g以下,更优选为130mgKOH/g以下。上述上限和下限可以任意组合。例如,优选为30~150mgKOH/g,更优选为50~150mgKOH/g,进一步优选为70~150mgKOH/g,更进一步优选为90~130mgKOH/g,再进一步优选为100~130mgKOH/g,特别优选为105~130mgKOH/g。

[0411] 此处,胺值表示有效固体成分换算的胺值,是用与每1g分散剂固体成分的碱量相当的KOH的质量表示的值。

[0412] 嵌段共聚物的重均分子量优选为1000~30000。在前述范围内的情况下,存在分散稳定性变得良好、且利用狭缝喷嘴方式进行涂布时更不易产生干燥异物的倾向。

[0413] 嵌段共聚物可通过公知方法来制造。例如,可通过将可导入上述各重复单元的单体进行活性聚合来制造。

[0414] 作为活性聚合法,可以采用例如日本特开平9-62002号公报、日本特开2002-31713号公报、P.Lutz,P.Masson et al,Polym.Bull,12,79(1984),B.C.Anderson,G.D.Andrews et al,Macromolecules,14,1601(1981),K.Hatada,K.Ute,et al,Polym.J,17,977(1985),K.Hatada,K.Ute,et al,Polym.J,18,1037(1986),右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36,366(1987),东村敏延、泽本光男、高分子论文集、46,189(1989),M.Kuroki,T.Aida,J.Am.Chem.Soc,109,4737(1987),相田卓三、井上祥平、有机合成化学、43,300(1985),D.Y.Sogoh,W.R.Hertler et al,Macromolecules,20,1473(1987)中记载的公知方法。

[0415] 本发明的着色树脂组合物包含分散剂时,分散剂的含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,更进一步优选为1质量%以上,特别优选为2质量%以上,另外,优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下,特别优选为10质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在分散性、保存稳定性提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在电可靠性、显影性提高的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,着色树脂组合物包含分散剂时,分散剂的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为0.001~25质量%,更优选为0.01~25质量%,进一步优选为0.1~20质量%,更进一步优选为1~15质量%,特别优选为2~10质量%。

[0416] 本发明的着色树脂组合物包含颜料和分散剂时,分散剂相对于颜料的含有比例没有特别限定,相对于颜料100质量份,优选为0.5质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为15质量份以上、特别优选为20质量份以上,另外,优选为70质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、特别优选为30质量份以下。通过设为前述范围内,从而存在能够得到分散稳定性优异、高亮度的着色性树脂组合物的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,着色树脂组合物包含颜料和分散剂时,分散剂的含有比例相对于颜料100质量份优选为0.5~70质量份,更优选为5~70质量份,进一步优选为10~50质量份,更进一步优选为15~40质量份,特别优选为20~30质量份。

[0417] 本发明的着色树脂组合物包含颜料时,为了提高颜料的分散性、提高分散稳定性,可以包含例如颜料衍生物作为分散助剂。

[0418] 作为颜料衍生物,具体而言,可列举出例如偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮系、苯并咪唑酮系、喹啉酮系、异吲哚酮系、异吲哚啉系、二噁嗪系、葱醌系、阴丹士林系、茈系、茈酮系、二酮吡咯并吡咯系、二噁嗪系颜料的衍生物。作为颜料衍生物的取代基,可列举出例如磺酸基、磺酰胺基及其季盐、苯二甲酰亚胺甲基、二烷基氨基烷基、羟基、羧基、酰胺基直接键合或借助烷基、芳基、杂环基等键合于颜料骨架而得到的取代基,可优选列举出磺酰胺基及其季盐、磺酸基,更优选为磺酸基。另外,这些取代基可以在一个颜料骨架上取代有多个,也可

以为取代数不同的化合物的混合物。作为颜料衍生物,可列举出例如偶氮颜料的磺酸衍生物、酞菁颜料的磺酸衍生物、喹酞酮颜料的磺酸衍生物、异吲哚啉颜料的磺酸衍生物、蒽醌颜料的磺酸衍生物、喹吡啶酮颜料的磺酸衍生物、二酮吡咯并吡咯颜料的磺酸衍生物、二噁嗪颜料的磺酸衍生物等。

[0419] [1-6-2]表面活性剂

[0420] 本发明的着色树脂组合物可以含有表面活性剂,作为表面活性剂,可以使用阴离子系、阳离子系、非离子系、两性表面活性剂等各种表面活性剂,从对各特性造成不良影响的可能性低的观点出发,优选为非离子系表面活性剂。

[0421] 本发明的着色树脂组合物包含表面活性剂时,表面活性剂的含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中优选以0.001质量%以上、更优选以0.01质量%以上、进一步优选以0.05质量%以上、特别优选以0.1质量%以上且优选以10质量%以下、更优选以1质量%以下、进一步优选以0.5质量%以下、特别优选以0.3质量%以下的范围来使用。上述上限和下限可以任意组合。例如,表面活性剂的含有比例在着色树脂组合物的总固体成分中优选为0.001~10质量%,更优选为0.01~1质量%,进一步优选为0.05~0.5质量%,特别优选为0.1~0.3质量%。

[0422] [1-6-3]密合改进剂

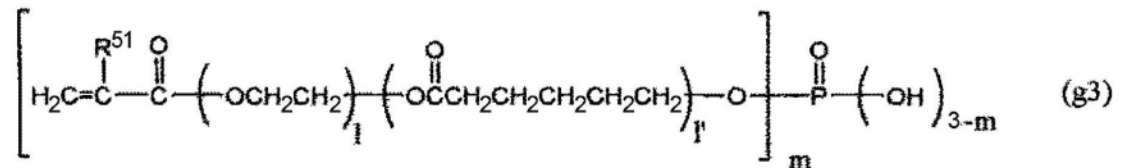
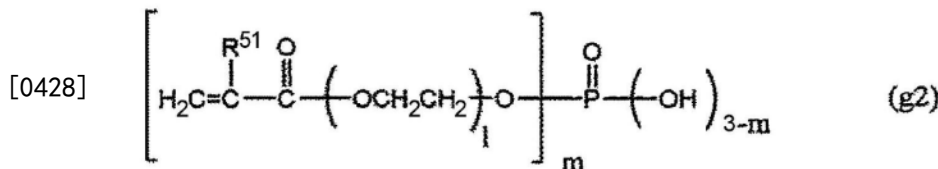
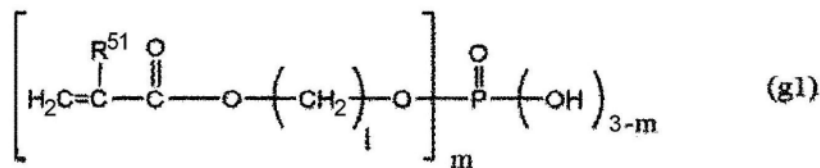
[0423] 为了改善与基板的密合性,本发明的着色树脂组合物可以含有密合改进剂。作为密合改进剂,可列举出例如硅烷偶联剂、钛偶联剂。优选为硅烷偶联剂。

[0424] 作为硅烷偶联剂,可列举出例如KBM-402、KBM-403、KBM-502、KBM-5103、KBE-9007、X-12-1048、X-12-1050(信越有机硅公司制);Z-6040、Z-6043、Z-6062(东丽道康宁公司制)。硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0425] 本发明的着色树脂组合物可以含有除硅烷偶联剂以外的密合改进剂。可列举出例如磷酸系密合改进剂、其它密合改进剂。

[0426] 作为磷酸系密合改进剂,优选为含有(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类。

[0427] 优选为下述通式(g1)、(g2)、(g3)所示的磷酸系密合改进剂。



[0429] 式(g1)、(g2)、(g3)中, R^{51} 各自独立地表示氢原子或甲基。 1 和 $1'$ 各自独立地表示1~10的整数, m 各自独立地表示1、2或3。

[0430] 作为其它密合改进剂,可列举出例如TEGO(注册商标)Add Bond LTH(Evonik公司制)。这些磷酸系密合改进剂、其它密合剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0431] 本发明的着色树脂组合物含有密合改进剂时,其含有比例没有特别限定,在着色树脂组合物的总固体成分中,优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,特别优选为0.4质量%以上,另外,优选为3质量%以下,更优选为2质量%以下,进一步优选为1.5质量%以下,特别优选为1质量%以下。通过设为前述下限值以上,从而存在图案化特性提高、高湿条件下的图案密合提高的倾向,另外,通过设为前述上限值以下,从而存在抑制残渣产生的倾向。上述上限和下限可以任意组合。例如,着色树脂组合物含有密合改进剂时,其含有比例在总固体成分中优选为0.1~3质量%,更优选为0.2~2质量%,进一步优选为0.3~1.5质量%,特别优选为0.4~1质量%。

[0432] [2]着色树脂组合物的制备

[0433] 接着,说明本发明的着色树脂组合物的制备方法。

[0434] 在制备包含颜料作为(A)着色剂的着色树脂组合物的情况下,首先,分别称量规定量的颜料、溶剂和分散剂,在分散处理工序中,使包含颜料的着色剂分散而制备颜料分散液。在该分散处理工序中,可以使用涂料振荡器、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、喷射磨、均化器等。通过进行该分散处理而使着色剂发生微粒化,因此,着色树脂组合物的涂布特性提高,制品的滤色器基板中的像素的透射率提高。

[0435] 在对颜料进行分散处理时,如上所述那样,优选适当组合使用分散助剂等。

[0436] 使用砂磨机来进行分散处理时,优选使用直径为0.1~数mm的玻璃珠或氧化锆珠。分散处理时的温度设定至优选为0℃以上、更优选为室温以上且优选为100℃以下、更优选为80℃以下的范围。需要说明的是,分散时间的适当时间因颜料分散液的组成和砂磨机的装置大小等而异,因此,只要适当调整即可。

[0437] 向通过上述分散处理而得到的颜料分散液中混合溶剂、碱溶性树脂、光聚合引发剂、光聚合性单体、根据需要的除上述以外的成分等,制成均匀的分散溶液。需要说明的是,在分散处理工序和混合的各工序中,有时会混入微细的尘埃,因此,优选利用过滤器等对所得颜料分散液进行过滤处理。

[0438] 在(A)着色剂不含颜料的情况下,可以将着色剂、溶剂、碱溶性树脂、光聚合引发剂、光聚合性单体、根据需要的除上述以外的成分等混合,以均匀溶液的形式来获得。优选利用过滤器等对所得溶液进行过滤处理。

[0439] [3]固化物和滤色器的制造

[0440] 本发明的固化物是使本发明的着色树脂组合物固化而成的。

[0441] 另外,本发明的滤色器具备使用本发明的着色树脂组合物而制作的像素。

[0442] 以下,针对滤色器的制造方法的一例进行说明。

[0443] [3-1]基板(支撑体)

[0444] 作为要涂布本发明的着色树脂组合物的基板,优选为透明基板,只要透明且强度合适,则其材质没有特别限定。作为材质,可列举出例如: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、聚砜之类的热塑性树脂制片材、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚(甲基)丙烯酸系树脂等热固化性树脂片材或各种玻璃。其中,从耐热性的观点出发,优选玻璃或耐热性树脂。

[0445] 为了改善粘接性等表面物性,根据需要,可以对要涂布着色树脂组合物的基板、后述的设置有黑色矩阵的基板进行电晕放电处理、臭氧处理、硅烷偶联剂或氨基甲酸酯系树脂等各种树脂的薄膜形成处理等。基板的厚度优选为0.05mm以上、更优选为0.1mm以上,另外,优选为10mm以下、更优选为7mm以下的范围。例如,优选为0.05~10mm、更优选为0.1~7mm。另外,进行各种树脂的薄膜形成处理时,其膜厚优选为0.01 μm 以上、更优选为0.05 μm 以上,另外,优选为10 μm 以下、更优选为5 μm 以下的范围。例如,优选为0.01~10 μm 、更优选为0.05~5 μm 。

[0446] [3-2]黑色矩阵形成工序

[0447] 通过在透明基板上设置黑色矩阵,进而通常形成红色、绿色、蓝色的像素图像,可以制造本发明的滤色器。本发明的着色树脂组合物优选作为红色、绿色、蓝色的像素中的绿色像素(抗蚀图案)形成用涂布液来使用。使用绿色像素(抗蚀图案)形成用涂布液,在形成于透明基板上的树脂黑色矩阵形成面上或使用铬化合物之类的遮光金属材料形成的金属黑色矩阵形成面上进行涂布、加热干燥、图像曝光、显影和烧成等各种处理,由此形成像素图像。

[0448] 利用遮光金属薄膜或黑色矩阵用着色树脂组合物在基板上形成黑色矩阵。作为遮光金属材料,例如可使用金属铬、氧化铬、氮化铬等铬化合物、镍和钨合金,并且可以使它们叠层为多层状。

[0449] 金属遮光膜通常利用溅射法来形成,利用正型光致抗蚀剂以膜状形成所希望的图案后,使用硝酸铈铵与高氯酸和/或硝酸的混合蚀刻液对铬进行蚀刻,对于其它材料,使用与材料相应的蚀刻液进行蚀刻,最后将正型光致抗蚀剂用专用剥离剂剥离,由此可以形成黑色矩阵。

[0450] 在利用遮光金属薄膜的情况下,首先利用蒸镀或溅射法等透明基板上形成这些金属或金属/金属氧化物的薄膜。接着在该薄膜上形成着色树脂组合物的涂膜后,使用具有条纹、马赛克、三角形等重复图案的光掩模,对涂膜进行曝光和显影,形成抗蚀图像。然后,可以对该涂膜实施蚀刻处理而形成黑色矩阵。

[0451] 利用黑色矩阵用感光性着色树脂组合物的情况下,使用含有黑色着色剂的着色树脂组合物来形成黑色矩阵。例如,使用含有炭黑、石墨、铁黑、苯胺黑、花青黑(Cyanine Black)、钛黑等黑色色材中的一种或多种或者通过混合从无机或有机的颜料、染料中适当选择的红色、绿色、蓝色等而得到的黑色色材的着色树脂组合物,与后述的形成红色、绿色、蓝色的像素的方法同样操作,可以形成黑色矩阵。

[0452] [3-3]像素形成工序

[0453] 形成像素的像素形成工序包括在基板上涂布前述着色树脂组合物的涂布工序以及将前述涂布工序中得到的涂膜进行预烘烤的预烘烤工序。

[0454] 在像素形成工序中,可以历经例如在设置有黑色矩阵的基板上涂布红色、绿色、蓝色之中的一种颜色的着色树脂组合物的涂布工序、对所得涂膜进行干燥(预烘烤)的预烘烤工序、在涂膜上重叠光掩模并隔着该光掩模进行图像曝光的曝光工序、显影工序,根据需要,通过热固化或光固化而形成像素。通过针对红色、绿色、蓝色的三种颜色的着色树脂组合物分别进行这些工序,从而能够形成滤色器图像。

[0455] 本发明的着色树脂组合物优选以用于形成红色、绿色、蓝色的像素中的绿色或蓝

色的像素(抗蚀图案)的组合物的形式来使用,更优选以绿色像素形成用组合物的形式来使用。例如,使用绿色或蓝色的像素(抗蚀图案)形成用组合物,在形成至基板上的树脂黑色矩阵形成面上或者使用铬化合物之类的遮光金属材料而形成的金属黑色矩阵形成面上,进行涂布、干燥(预烘烤)、图像曝光、显影、以及热固化或光固化的各处理,形成像素。

[0456] [3-4]涂布工序

[0457] 在基板上涂布着色树脂组合物可通过例如旋涂法、线棒法、流涂法、模涂法、辊涂法、喷涂法来进行。其中,如果利用模涂法,则着色树脂组合物的用量得以大幅削减,并且,完全没有利用旋涂法时附着的雾沫等的影响,进而,异物产生受到抑制等,从综合的观点出发是优选的。

[0458] 涂膜的厚度过厚时,图案显影变得困难,并且在液晶盒化工序中,有时难以调节间隙,另一方面,过薄时,难以提高颜料浓度,有时不能呈现所希望的颜色。涂膜的厚度以干燥后的膜厚计,优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上,另外,优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。例如,优选为 $0.2\sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.8\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0459] [3-5]预烘烤工序

[0460] 涂布工序中得到的涂膜的干燥(预烘烤)优选基于使用热板、IR烘箱或对流式烘箱进行的干燥法。优选的是:在进行预干燥后,再次使其加热来进行预烘烤。预干燥的条件可根据前述溶剂成分的种类、所使用的干燥机的性能等进行适当选择。干燥温度和干燥时间根据溶剂成分的种类、所使用的干燥机的性能等进行选择,具体而言,干燥温度优选为 40°C 以上、更优选为 50°C 以上,另外,优选为 80°C 以下、更优选为 70°C 以下,干燥时间优选为15秒以上、更优选为30秒以上,另外,优选为5分钟以下、更优选为3分钟以下。

[0461] 预烘烤的温度条件优选为高于预干燥温度的温度。本发明中,具体为 80°C 以上、优选为 90°C 以上、特别优选为 100°C 以上,另外,优选为 200°C 以下、更优选为 160°C 以下、特别优选为 130°C 以下。通过设为前述下限值以上,从而存在溶解速度变快的倾向,通过设为前述上限值以下,从而存在粘结剂树脂发生分解、诱发热聚合而发生显影不良的倾向。上述上限值和下限值可以任意组合,例如,预烘烤的温度优选为 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$,更优选为 $90\sim 130^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

[0462] 预烘烤的干燥时间也取决于加热温度,优选为10秒以上、更优选为15秒以上,另外,优选为10分钟以下、更优选为5分钟以下。

[0463] [3-6]曝光工序

[0464] 在像素形成工序中,优选在预烘烤工序后具有曝光工序。

[0465] 曝光工序通过在历经预烘烤工序而得到的涂膜上重叠负型的矩阵图案,并且隔着该掩模图案照射紫外线或可见光线的光源而进行。此时,为了防止由氧引起的光聚合性层的灵敏度下降,也可以根据需要在光聚合性层上形成聚乙烯醇层等氧阻断层后再进行曝光。上述曝光中使用的光源没有特别的限定。作为光源,可列举出例如: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、荧光灯等灯光源;氙离子激光、YAG激光、准分子激光、氮激光、氦镉激光、半导体激光等激光光源。使用特定波长的光进行照射时,还可以利用滤光器。

[0466] [3-7]显影工序

[0467] 在像素形成工序中,优选在曝光工序后具有显影工序。

[0468] 通过上述曝光工序对使用本发明的着色树脂组合物得到的涂膜进行曝光后,可以历经使用包含表面活性剂和碱性化合物的水溶液来进行显影的显影工序而在基板上形成图像,由此来制造。

[0469] 该水溶液可以还包含有机溶剂、缓冲剂、络合剂、染料或颜料。

[0470] 作为碱性化合物,可列举出例如氢氧化钠、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、单甲胺、二甲胺或三甲胺、单乙胺、二乙胺或三乙胺、单异丙胺或二异丙胺、正丁胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺或三异丙醇胺、乙烯亚胺、乙烯二亚胺(Ethylenediimine)、四甲基氢氧化铵(TMAH)、胆碱等有机碱性化合物。这些碱性化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0471] 作为表面活性剂,可列举出例如聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、失水山梨醇烷基酯类、单烷基甘油酯(Monoglyceride alkyl ester)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。

[0472] 作为有机溶剂,可列举出例如异丙醇、苯甲醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、双丙酮醇。有机溶剂可以与水溶液组合使用。

[0473] 显影条件没有特别限定,显影温度优选为10℃以上、更优选为15℃以上、进一步优选为20℃以上,另外,优选为50℃以下、更优选为45℃以下、进一步优选为40℃以下。例如,优选为10~50℃、更优选为15~45℃、进一步优选为20~40℃。显影方法可以基于浸渍显影法、喷雾显影法、毛刷显影法、超声波显影法等中的任意方法。

[0474] [3-7]热固化处理工序

[0475] 在像素形成工序中,也优选在显影工序后具有热固化处理工序。关于热固化处理工序中的热固化处理条件,温度优选为100℃以上、更优选为150℃以上,另外,优选为280℃以下、更优选为250℃以下,时间优选为5分钟以上,另外,优选为60分钟以下。

[0476] 历经上述像素形成工序,结束一种颜色的图案化像素形成。依次反复进行该工序,将黑色、红色、绿色、蓝色进行图案化,能够制造滤色器。需要说明的是,四种颜色的图案化的顺序不限定于上述顺序。

[0477] [3-8]透明电极的形成

[0478] 本发明中的滤色器可以以这样的状态在图像上形成ITO等透明电极,作为彩色显示器、液晶显示装置等的部件的一部分使用,但是为了提高表面平滑性、耐久性,还可以根据需要在图像上设置聚酰胺、聚酰亚胺等表面涂层。另外,在一些平面取向型驱动方式(IPS模式)等用途中,有时不形成透明电极。

[0479] [4]图像显示装置(面板)

[0480] 本发明中的图像显示装置具有通过本发明的制法而制作的滤色器。

[0481] 以下,针对作为图像显示装置的液晶显示装置和有机EL显示装置进行详述。

[0482] [4-1]液晶显示装置

[0483] 针对本发明的液晶显示装置的制造方法进行说明。本发明中的液晶显示装置通常

如下来完成：在通过本发明的制法而制作的滤色器上形成取向膜，并在该取向膜上布置间隔物后，使其与对置基板贴合，形成液晶盒，在形成的液晶盒中注入液晶，与对置电极连接。取向膜优选聚酰亚胺等树脂膜。形成取向膜时，通常采用凹版印刷法和/或柔版印刷法，将取向膜的厚度设为数10nm。通过热烧成进行取向膜的固化处理后，通过紫外线照射或采用摩擦布的处理进行表面处理，加工成可以调整液晶的倾斜的表面状态。

[0484] 间隔物可以使用大小与对置基板的间隙 (gap) 相对应的间隔物，通常适合为2~8 μ m的间隔物。也可以利用光刻法在滤色器基板上形成透明树脂膜的感光间隔物 (PS)，并利用它来代替间隔物。作为对置基板，通常使用阵列基板，特别适宜使用TFT (薄膜晶体管) 基板。

[0485] 与对置基板贴合的间隙根据液晶显示装置的用途而不同，优选在2 μ m以上且8 μ m以下的范围内选择。与对置基板贴合后，液晶注入入口以外的部分通过环氧树脂等密封材料进行密封。密封材料通过进行UV照射和/或加热而固化，液晶盒周围被密封。

[0486] 周围被密封的液晶盒在切成面板单元后在真空腔室内进行减压，将上述液晶注入入口浸渍在液晶中后在腔室内泄漏，由此将液晶注入到液晶盒内。液晶盒内的减压度优选为 1×10^{-2} Pa以下，更优选为 1×10^{-3} 以下，另外，优选为 1×10^{-7} Pa以上，更优选为 1×10^{-6} Pa以上的范围。例如，优选为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa、更优选为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa。

[0487] 另外，优选在减压时将液晶盒加热，加热温度优选为30 $^{\circ}$ C以上、更优选为50 $^{\circ}$ C以上，另外，优选为100 $^{\circ}$ C以下、更优选为90 $^{\circ}$ C以下的范围。例如，优选为30~100 $^{\circ}$ C，更优选为50~90 $^{\circ}$ C。

[0488] 减压时的升温保持优选设为10分钟以上且60分钟以下的范围，然后在液晶中浸渍。注入了液晶的液晶盒通过使UV固化树脂固化而对液晶注入入口进行密封，由此完成液晶显示装置 (面板)。

[0489] 液晶的种类没有特别限定，可以为芳香族系、脂肪族系、多环状化合物等目前已知的液晶，也可以为溶致液晶、热致液晶等中的任意种。

[0490] 作为热致液晶，已知有向列型液晶、层列型液晶和胆甾型液晶等，可以为任意者。

[0491] [4-2]有机EL显示装置

[0492] 制作具有通过本发明中的制法而制作的滤色器的有机EL显示装置时，例如，如图1所示，利用本发明的着色树脂组合物在透明支撑基板10上形成像素20，在形成了像素20的蓝色滤色器上隔着有机保护层30和无机氧化膜40叠层有机发光体500，由此而制作多色的有机EL元件。

[0493] 作为有机发光体500的叠层方法，可列举出：在滤色器上表面依次形成透明阳极50、空穴注入层51、空穴传输层52、发光层53、电子注入层54和阴极55的方法；使形成在其它基板上的有机发光体500贴合在无机氧化膜40上的方法等。这样制作的有机EL元件100可以适用于无源驱动方式的有机EL显示装置，也可以适用于有源驱动方式的有机EL显示装置。

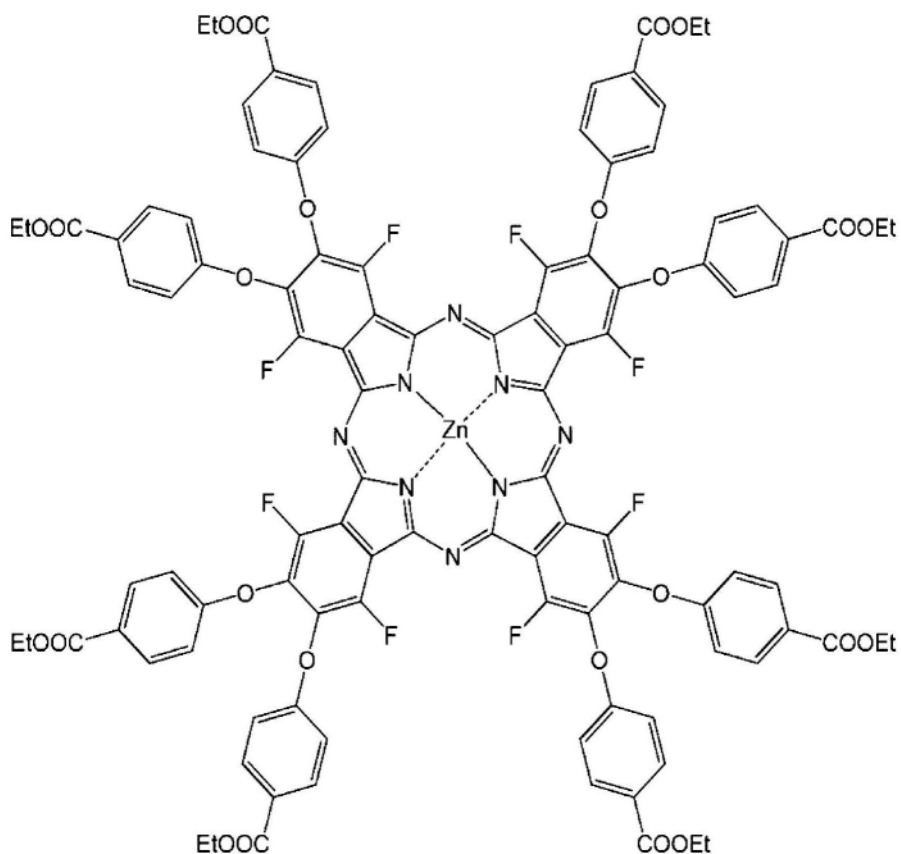
[0494] 实施例

[0495] 接着，列举实施例和比较例更具体地说明本发明，但只要不超出其主旨则本发明并不受下述实施例限定。

[0496] <酞菁化合物A>

[0497] 使用基于日本特开平05-345861号公报的实施例30而合成的具有以下化学结构的酞菁化合物A。

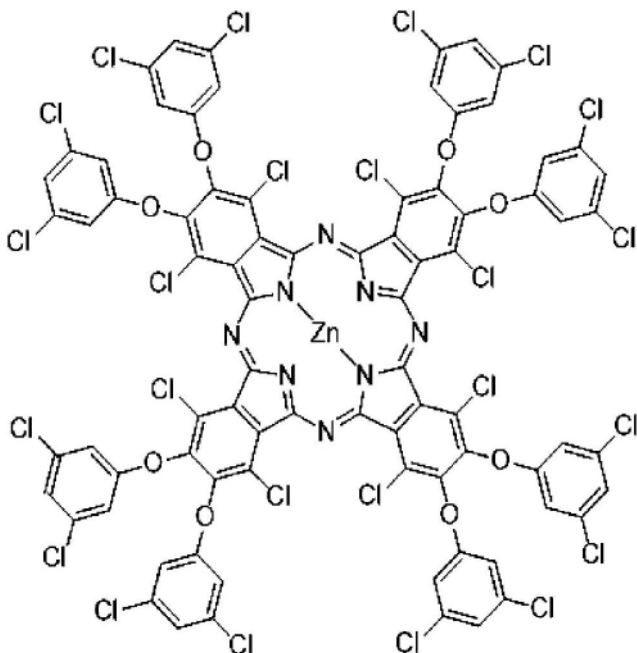
[0498]



[0499] 需要说明的是,式中的Et表示乙基。

[0500] <酞菁化合物B>

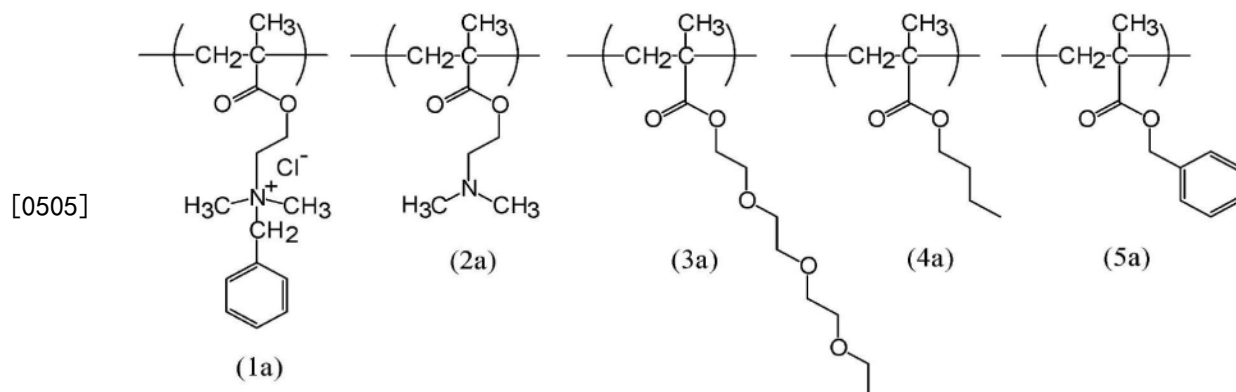
[0501]



[0502] <分散剂A>

[0503] 由具有含氮原子的官能团的A嵌段和具有亲溶剂性基团的B嵌段构成的甲基丙烯酸系AB嵌段共聚物。具有下述式(1a)所示的重复单元、下述式(2a)所示的重复单元、下述式(3a)所示的重复单元、下述式(4a)所示的重复单元和下述式(5a)所示的重复单元。胺值为120mgKOH/g,酸值小于1mgKOH/g。

[0504] 全部重复单元中的下述式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)和(5a)所示的重复单元的含有比例分别为不足1摩尔%、34.5摩尔%、6.9摩尔%、13.8摩尔%和6.9摩尔%。



[0506] <碱溶性树脂A>

[0507] 边对丙二醇单甲基醚乙酸酯145质量份进行氮气置换边搅拌,升温至120℃。向其中滴加苯乙烯10质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯85质量份和具有三环癸烷骨架的单甲基丙烯酸酯(日立化成公司制的FA-513M)66质量份,进而,在120℃下持续搅拌2小时。接着,将反应容器内变更为空气置换,向丙烯酸43质量份中投入三(二甲基氨基甲基)苯酚0.7质量份和对苯二酚0.12质量份,在120℃下持续反应6小时。其后,添加四氢邻苯二甲酸酐(THPA)20质量份、三乙基胺0.7质量份,在120℃下反应3.5小时。如此操作而得到的碱溶性树脂A的通过GPC而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量Mw为约8000、酸值为30mgKOH/g、双键当量为410g/mol。

[0508] <碱溶性树脂B>

[0509] 边对丙二醇单甲基醚乙酸酯145质量份进行氮气置换边搅拌,升温至120℃。向其中滴加苯乙烯5质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯132质量份和具有三环癸烷骨架的单甲基丙烯酸酯(日立化成公司制的FA-513M)4质量份,进而,在120℃下持续搅拌2小时。接着,将反应容器内变更为空气置换,向丙烯酸67质量份中投入三(二甲基氨基甲基)苯酚0.7质量份和对苯二酚0.12质量份,在120℃下持续反应6小时。其后,添加四氢邻苯二甲酸酐(THPA)15质量份、三乙基胺0.7质量份,在120℃下反应3.5小时。如此操作而得到的碱溶性树脂B的通过GPC而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量Mw为约9000、酸值为24mgKOH/g、双键当量为260g/mol。

[0510] <碱溶性树脂C>

[0511] 边对丙二醇单甲基醚乙酸酯145质量份进行氮气置换边搅拌,升温至120℃。向其中滴加苯乙烯7质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯92质量份和具有三环癸烷骨架的单甲基丙烯酸酯(日立化成公司制的FA-513M)62质量份,进而,在120℃下持续搅拌2小时。接着,将反应容器内变更为空气置换,向丙烯酸47质量份中投入三(二甲基氨基甲基)苯酚0.7质量份和对苯二酚0.12质量份,在120℃下持续反应6小时。其后,添加琥珀酸酐39质量份、三乙基胺0.7质量份,在120℃下反应3.5小时。如此操作而得到的碱溶性树脂C的通过GPC而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量Mw为约5700、酸值为89mgKOH/g、双键当量为430g/mol。

[0512] 碱溶性树脂A~C之中,酸值为89mgKOH/g的碱溶性树脂C的溶解性最高。关于酸值低且为相同程度的碱溶性树脂A和碱溶性树脂B,包含更多亲水性高的甲基丙烯酸缩水甘油

酯的碱溶性树脂B的溶解性高。

[0513] <碱溶性树脂D>

[0514] 作为反应槽,准备安装有冷凝管的可分离烧瓶,投入丙二醇单甲基醚乙酸酯400质量份,进行氮气置换后,边搅拌边用油浴加热,将反应槽的温度升温至90℃。

[0515] 另一方面,向单体槽中投入二甲基-2,2'-[氧基双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯30质量份、甲基丙烯酸60质量份、甲基丙烯酸环己酯110质量份、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯5.2质量份、丙二醇单甲基醚乙酸酯40质量份,向链转移剂槽中投入正十二烷基硫醇5.2质量份、丙二醇单甲基醚乙酸酯27质量份,在反应槽的温度稳定至90℃后,从单体槽和链转移剂槽开始滴加,引发聚合。边将温度保持至90℃边分别耗用135分钟进行滴加,在结束滴加60分钟后,开始升温而将反应槽设为110℃。

[0516] 将110℃维持3小时后,对可分离烧瓶安装气体导入管,开始氧/氮=5/95(v/v)混合气体的鼓泡。接着,向反应槽中投入甲基丙烯酸缩水甘油酯39.6质量份、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)0.4质量份、三乙基胺0.8质量份,直接在110℃下反应9小时。

[0517] 冷却至室温,得到通过GPC而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量Mw为9000、酸值为101mgKOH/g、双键当量为550g/mol的碱溶性树脂D。

[0518] <绿色染料分散液A的制备>

[0519] 如表1中记载的那样,将酞菁化合物A9.9质量份、以固体成分换算计为0.1质量份的分散剂A、作为溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯72.0质量份(包含来自分散剂A的溶剂)、丙二醇单甲基醚18.0质量份、直径0.5mm的氧化锆珠225质量份填充至不锈钢容器中,利用涂料振荡器进行6小时的分散处理。在分散结束后,利用过滤器将珠与分散液分离,由此制备绿色染料分散液A。

[0520] <绿色染料分散液B的制备>

[0521] 将酞菁化合物A变更为酞菁化合物B,如表1中记载那样地配混各原料,除此之外,利用与绿色染料分散液A相同的方法制备绿色染料分散液B。

[0522] <黄色颜料分散液A的制备>

[0523] 如表1中记载的那样,将C.I. 颜料黄138 11.4质量份、以固体成分换算计为2.9质量份的分散剂A、以固体成分换算计为5.7质量份的碱溶性树脂D、作为溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯76.0质量份(还包含来自分散剂A的溶剂和来自碱溶性树脂D的溶剂)、丙二醇单甲基醚4.0质量份、直径0.5mm的氧化锆珠225质量份填充至不锈钢容器中,利用涂料振荡器进行6小时的分散处理。在分散结束后,利用过滤器将珠与分散液分离,由此制备黄色颜料分散液A。

[0524] [表1]

			绿色染料 分散液 A	绿色染料 分散液 B	黄色颜料 分散液 A
[0525] 配混比例	绿色染料	酞菁化合物A	9.9		
		酞菁化合物B		9.0	
	黄色颜料	C. I. 颜料黄138			11.4
	分散剂 (固体成分换算)	分散剂A	0.1	1.0	2.9
	分散树脂 (固体成分换算)	碱溶性树脂D			5.7
	溶剂	丙二醇单甲基醚 乙酸酯	72.0	72.0	76.0
丙二醇单甲基醚		18.0	18.0	4.0	

[0526] <光聚合性单体A>

[0527] 季戊四醇四丙烯酸酯 (Light Acrylate PE-4A、共荣社化学公司制)

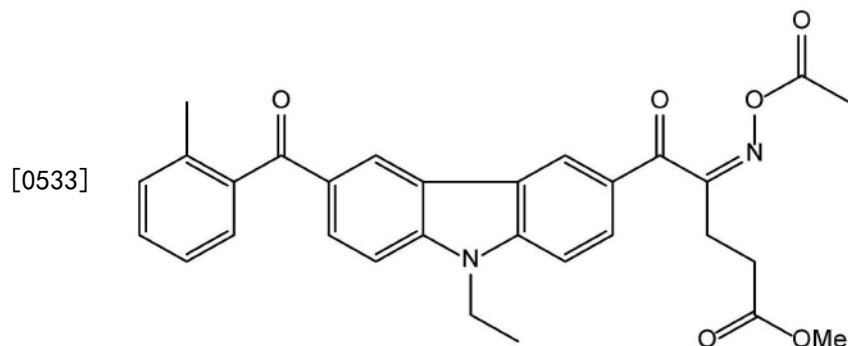
[0528] <光聚合性单体B>

[0529] 聚乙氧基化四羟甲基甲烷四丙烯酸酯 (NK ESTER ATM-4E、新中村化学工业公司制)

[0530] <光聚合引发剂A>

[0531] 具有下述化学结构的脲酯系化合物

[0532] (4-乙酰氧基亚氨基-5-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-5-氧代戊酸甲酯)



[0534] 需要说明的是,式中的Me表示甲基。

[0535] <表面活性剂A>

[0536] Megafac F-554 (DIC公司制)

[0537] <着色树脂组合物的制备>

[0538] 将表2中记载的各成分以所述固体成分比率进行混合,制备着色树脂组合物1~8。

[0539] 需要说明的是,在着色树脂组合物1~8中,以着色树脂组合物的总固体成分的含

有比例成为15质量%的方式,使用丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)和丙二醇单甲基醚(PGME)作为溶剂,所得着色树脂组合物中的PGMEA/PGME的混合比(质量比)为90/10。

[0540] [表2]

		着色树脂组合物								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
[0541]	配混比例 (固体成分)	绿色染料分散液A	24.0	16.6	14.2	27.5	22.6	20.4		
	绿色染料分散液B								21.3	30.2
	黄色颜料分散液A	14.5	26.6	49.0	8.4	22.6	20.8	22.5	8.4	
	碱溶性树脂A	32.8			35.4	26.1	30.1	27.5	32.7	
	碱溶性树脂B		38.5	12.0						
	碱溶性树脂C			5.1						
	光聚合性单体A	24.6	15.4		24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6
	光聚合性单体B			15.6						
	光聚合引发剂A	4.0	2.9	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	表面活性剂A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0542] <光谱变化度的评价>

[0543] 利用旋涂法,在50mm见方、厚度0.7mm的玻璃基板(AGC公司制、AN100)上,以热固化处理(烧成)后的膜厚成为2.0 μ m的方式涂布所得着色树脂组合物,在使其减压干燥后,在热板上以表3中记载的温度预烘烤90秒钟,制作着色基板。另外,利用相同的方法实施至减压干燥后,在清洁烘箱中以230 $^{\circ}$ C进行20分钟的热固化处理来代替不进行预烘烤,制作烧成后着色基板。

[0544] 针对所得着色基板和烧成后着色基板,利用日立制作所公司制的分光光度计U-3310,从波长380nm起至780nm为止,每1nm测定分光透射光谱,转换成吸收光谱。着色基板的吸收光谱之中,将波长n时的吸光度值设为 A^n ,将烧成后着色基板的同样的值设为 A_0^n 。此时,与烧成后着色基板加以对比,作为着色基板的吸收光谱存在何种差异的指标,利用下述数学式来定义光谱变化度。将算出的光谱变化度示于表3。下述数学式中的光谱变化度越小,则表示酞菁化合物(1)在预烘烤中越形成缔合体,越接近进行烧成而完全形成缔合体后的状态。

$$[0545] \quad \text{光谱变化度} = \sum_{n=380}^{780} |A_0^n - A^n|$$

[0546] <溶解速度的评价>

[0547] 使用0.04质量%氢氧化钾水溶液,在23 $^{\circ}$ C的显影液温度下对上述着色基板进行显影处理,测定至完全溶解为止的时间,并示于表3。

[0548] <密合性的评价>

[0549] 利用旋涂法,在50mm见方、厚度0.7mm的玻璃基板(AGC公司制、AN100)上,以热固化处理(烧成)后的膜厚成为2.0 μ m的方式涂布所得着色树脂组合物,在100 $^{\circ}$ C下预烘烤90秒钟。接着,利用2kW高压汞灯,以40mJ/cm²的曝光量、30mW/cm²的照度,隔着具有宽度为1~50 μ m

m的多个直线开口部的曝光掩模进行曝光处理。其后,使用0.04质量%氢氧化钾水溶液,以23℃的显影液温度进行60秒钟的显影处理。接着,以1kg/cm²的水压进行10秒钟的喷雾水洗处理。其后,以230℃进行20分钟的热固化处理,制作图案基板。使用光学显微镜,观察与宽度为1~50μm的多个直线开口部相对应的图案。在显影中发生残留而未消失的图案之中,最细图案的开口部的宽度为7μm以下时设为A,超过7μm且为15μm以下时设为B,超过15μm时设为C。将评价结果示于表3和表4。

[0550] 开口部的宽度越窄,则着色树脂组合物的固化物与基板的密合性越优异。

[0551] <对比度的评价>

[0552] 利用旋涂法,在50mm见方、厚度0.7mm的玻璃基板(AGC公司制、AN100)上,以热固化处理(烧成)后的膜厚成为2.0μm的方式涂布所得着色树脂组合物,在100℃下预烘烤90秒钟。接着,利用2kW高压汞灯,以40mJ/cm²的曝光量、30mW/cm²的照度进行曝光处理,在230℃下进行20分钟的热固化处理,制作对比度评价用基板。

[0553] 使用对比度测试仪CT-1(壶坂电机公司制),针对所得基板测定正交平行,以平行/正交的形式求出对比度之比(1:12000)。将对比度之比为6000以上设为A,将4000以上且小于6000设为B,将小于4000设为C。将评价结果示于表4。

[0554] <残渣的评价>

[0555] 与密合性评价同样地制作图案基板,使用光学显微镜,观察与宽度为50μm的直线开口部相对应的图案。

[0556] 将在开口部内未观察到任何残渣的情况设为A,将在开口部略微观测到残渣但在实用上没有问题的情况设为B,将在开口部观测到残渣的情况设为C。将评价结果示于表4。

[0557] [表3]

	组成	(A)着色剂中的酞菁化合物A的含有比例(质量%)	密合性		预烘烤温度(°C)			
					105	100	90	80
实施例1	着色树脂组合物1	74	A	光谱变化度	9	10	12	18
				溶解速度(秒)	24	24	24	28
比较例1	着色树脂组合物2	52	B	光谱变化度	12	13	20	31
				溶解速度(秒)	12	12	15	20
比较例2	着色树脂组合物3	33	B	光谱变化度	32	36	65	77
				溶解速度(秒)	31	37	102	>200

[0559] [表4]

[0560]

	组成	(A)着色剂中的 酞菁化合物A 的含有比例 (质量%)	(A)着色剂中的 酞菁化合物B 的含有比例 (质量%)	密合性	对比度	残渣
实施例 1	着色树脂 组合物1	74		A	A	A
比较例 1	着色树脂 组合物2	52		B	C	B
比较例 2	着色树脂 组合物3	33		B	C	B
实施例 2	着色树脂 组合物4	85		A	A	A
实施例 3	着色树脂 组合物5	70		A	A	A
比较例 3	着色树脂 组合物6	63		B	B	B
比较例 4	着色树脂 组合物7		60	A	B	B
比较例 5	着色树脂 组合物8		85	A	B	B

[0561] 根据表3可以明确:随着(A)着色剂中的酞菁化合物(1)的含有比例变高,预烘烤温度低时的光谱变化度变小。换言之,(A)着色剂中的酞菁化合物(1)的含有比例越高,则酞菁化合物(1)形成缔合体所需的预烘烤温度越低。尤其可知:比较例2中,预烘烤温度为105°C时,光谱变化度的值也略大,酞菁化合物(1)未完全形成缔合体。可认为这是因为:由于(A)着色剂中包含除酞菁化合物(1)以外的着色剂,从而通过与其结构中包含的芳香环的 π - π 堆积而阻碍酞菁化合物(1)彼此的缔合。另外,溶解速度也显示出相同的倾向,随着(A)着色剂中的酞菁化合物(1)的含有比例变高,在使预烘烤温度从80°C渐渐上升时,溶解速度达到恒定的预烘烤温度变低。可认为这是因为:由于酞菁化合物(1)形成了缔合体,因此,以在其周围缠绕着色树脂组合物所含有的(C)碱溶性树脂的方式形成复合体,与酞菁化合物(1)单独的情况相比,溶解速度变快。

[0562] 由于着色树脂组合物的溶解速度变快,因此,显影时间短即可。另外,能够在更低的预烘烤温度下加快溶解速度,能够有助于提高滤色器等的生产效率。进而可以认为:由于溶解速度快,因此,能够相对降低(C)碱溶性树脂的溶解性,因此,在显影时图案不易剥离,密合性提高。

[0563] 根据表4的实施例1~3与比较例1~3的对比明确可知:(A)着色剂中的酞菁化合物(1)的含有比例为65质量%以上时,残渣和对比度明显改善。可认为这是因为:由于酞菁化合物(1)的含有比例变大,因此,酞菁化合物(1)彼此的缔合不易因其它着色剂而受到阻碍,进行酞菁化合物(1)的规整性缔合体的形成,由此,对比度变高,另外,通过进行酞菁化合物(1)的规整性缔合体的形成,从而溶解速度变快。

[0564] 另外,根据表4的比较例4、5明确可知:使用不属于酞菁化合物(1)的酞菁化合物B时,无论(A)着色剂中的酞菁化合物B的含有比例如何,残渣和对比度均差。可以认为:与氟原子相比,氯原子的占有体积大,阻碍酞菁化合物的规整性缔合体的形成,由此,对比度和

溶解速度未提高。

[0565] 使用特定方式对本发明进行了详细说明,但能够在不脱离本发明意图和范围的条件下进行各种变更和变形,这对于本领域技术人员而言是不言而喻的。

[0566] 附图标记说明

[0567] 10 透明支撑基板

[0568] 20 像素

[0569] 30 有机保护层

[0570] 40 无机氧化膜

[0571] 50 透明阳极

[0572] 51 空穴注入层

[0573] 52 空穴传输层

[0574] 53 发光层

[0575] 54 电子注入层

[0576] 55 阴极

[0577] 100有机EL元件

[0578] 500有机发光体

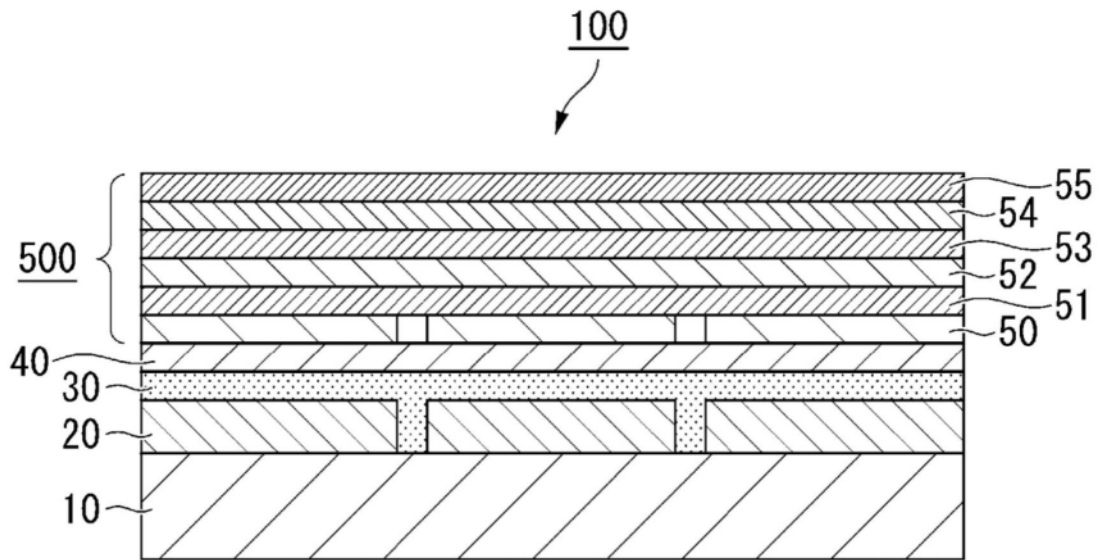


图1