

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610066190.2

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/028 (2006.01)

G03F 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 10 月 4 日

[11] 公开号 CN 1841190A

[22] 申请日 2006.3.28

[21] 申请号 200610066190.2

[30] 优先权

[32] 2005.3.28 [33] JP [31] 2005-091906

[71] 申请人 太阳油墨股份有限公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 宫部英和 宇敷滋

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称

着色感光性树脂组合物及其固化部件

[57] 摘要

本发明提供一种着色感光性树脂组合物及其固化部件，特别提供一种碱性显影型着色感光性树脂组合物及其固化部件，该组合物即使在通过光蚀刻法形成厚膜的着色图案时，也能够形成在曝光时能够得到充分的表面固化性和固化深度、分辨率优良的着色图案。所述的碱性显影型着色感光性树脂组合物包含：(A)感光性预聚物、(B)光聚合引发剂、和(C)颜料作为必要成分，其中，上述光聚合引发剂(B)包含(B-1)氧化磷类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比例为5~40质量%。

1. 一种碱性显影型的着色感光性树脂组合物，包含(A)感光性预聚物、(B)光聚合引发剂、和(C)颜料作为必要成分，其特征在于，上述光聚合引发剂(B)包含 (B-1)氧化膦类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比率为5~40质量%的比例。

2. 一种碱性显影型着色感光性树脂组合物，其特征在于，包含(A)感光性预聚物、(B)每100质量份上述感光性预聚物为1~30质量份的光聚合引发剂、和(C)占组合物总体积的0.1~7体积%的颜料，上述光聚合引发剂(B)包含(B-1)氧化膦和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比率为5~40质量%的比例。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物，其特征在于，作为上述氧化膦类(B-1)，使用2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和/或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦，作为上述脱氢型光聚合引发剂(B-2)，使用4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物。

4. 一种固化部件，该固化部件是使用权利要求1或2所述的着色感光性树脂组合物形成图案而得到的。

5. 一种固化部件，该固化部件是使用权利要求3所述的着色感光性树脂组合物形成图案而得到的。

着色感光性树脂组合物及其固化部件

技术领域

本发明涉及可通过光蚀刻法形成图案的碱性显影型着色感光性树脂组合物及其固化部件，更具体地说，涉及在等离子显示面板(PDP)、场致发射显示器(FED)、液晶显示器(LCD)、荧光显示装置、图象传送装置、印刷电路板、混合集成电路等中的结构支撑体(称为间隔物、肋或间隔壁)、电极(导体电路)图案、电介质(电阻器)图案、黑色矩阵图案、阻焊剂等各种着色图案的形成中适用的着色感光性树脂组合物及其固化部件。

背景技术

迄今为止，作为着色感光性树脂组合物的图案的形成方法，一般使用将着色感光性树脂组合物涂布在基板的整个面上，干燥后，通过部分选择性地照射紫外线等活性能量射线而使其固化，通过显影仅除去未固化的部分来进行图案形成的光蚀刻法，并且为了形成各种着色图案而使用添加有各种颜料的着色感光性树脂组合物(参阅例如专利文献1等)。

光蚀刻法由于其操作性优良，因而适合大量生产，因此被广泛用于印刷工业界和电子工业领域。但是，使用添加了颜料的感光性树脂组合物通过光蚀刻法形成图案的情况下，颜料妨碍紫外线的透过或吸收紫外线，因而曝光显著不足，在曝光时存在不能得到充分的表面固化性或固化深度的倾向。其结果是，在显影工序中，容易产生底切。

此外，通过光蚀刻法形成厚膜的着色图案时，如果为了体现深部固化性而增加紫外线照射的曝光量，随之而来的是晕影增大，即，相对于图案剖面的表面部分(上部)的线宽，中间部分(中心部

分)和最深部(底部)的线宽增大,存在分辨率降低的问题。因此,现实的情况是,尚没有一种在例如20 μm 或其以上的膜厚下,能够形成曝光时可以得到充分的表面固化性和固化深度、且分辨率优良的厚膜着色图案的着色感光性树脂组合物。

[专利文献1] 日本特开平9-160243号公报(权利要求书)

发明内容

本发明是鉴于上述现有技术的问题而进行的,其目的在于解决通过光蚀刻法形成厚膜的着色图案的情况下的上述问题,并提供一种在曝光时得到充分的表面固化性和固化深度、且能够形成分辨率优良的着色图案的碱性显影型的着色感光性树脂组合物及其固化部件。

为了实现上述目的,根据本发明,提供了一种碱性显影型的着色感光性树脂组合物,包含(A)感光性预聚物、(B)光聚合引发剂、和(C)颜料作为必要成分,其特征在于:上述光聚合引发剂(B)包含(B-1)氧化膦类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比率为5~40质量%的比例。

具体来说,提供了一种碱性显影型的着色感光性树脂组合物,其特征在于:包含(A)感光性预聚物、(B)每100质量份上述感光性预聚物为1~30质量份的光聚合引发剂、和(C)占组合物总体积的0.1~7体积%的颜料,其中,上述光聚合引发剂(B)包含(B-1)氧化膦类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比率为5~40质量%的比例。

此外,作为更优选的形态,提供了一种着色感光性树脂组合物,其特征在于:作为上述氧化膦类(B-1),使用2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和/或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,作为上述脱氢型光聚合引发剂(B-2),使用4-苯甲酰基-

4'-甲基二苯基硫化物。

进而，根据本发明，提供了使用上述着色感光性树脂组合物形成图案而成的固化部件。

在本发明的碱性显影型的着色感光性树脂组合物中，作为所使用的光聚合引发剂(B)，包含(B-1)氧化磷类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比例为5~40质量%，因此，即使通过光蚀刻法形成厚膜的着色图案，也可以形成在曝光时可以得到充分的表面固化性和固化深度、在显影时不会产生底切、图案剖面的表面部分(上部)和中间部分(中心部)和最深部分(底部)之间的线宽几乎无差别，即，图案轮廓的直线性优良、分辨率优良的着色图案。

进而，使用上述着色感光性树脂组合物，可以生产性优良地提供具有形成了高密度图案的固化部件的PDP、FED、LCD、荧光显示装置、图象传送装置、印刷线路板、混合集成电路等中的结构支撑体、电极(导体回路)图案、电介质(电阻器)图案、黑色矩阵图案、阻焊剂图案。

附图说明

图1为用于说明使用本发明的感光性树脂组合物、通过光蚀刻法形成着色图案的工序的部分剖面的简要示意图。

图2为通过图1所示的方法制造的着色图案的理想轮廓的部分剖面的简要示意图。

图3为使用现有的着色感光性树脂组合物、通过光蚀刻法形成的典型的着色图案的实例的简要示意图。

图4为各个实施例和比较例所形成的着色图案的部分立体图的简要示意图。

图5为从图4的IV-IV线所观察的剖面图，用于说明着色图案

剖面的上部(表面部分)的线宽W1、中心部分(中间部分)的线宽W2和底部(最深部)的线宽W3的部分剖面的简要示意图。

具体实施方式

本发明者为了解决上述课题进行了积极的研究，结果发现，作为在碱性显影型照射感光性树脂组合物中所使用的光聚合引发剂(B)，包含(B-1)氧化磷类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂各至少1种、且(B-2)对(B-1)的比例为5~40质量%的情况下，可以得到充分的表面固化性和深部固化性，因此能够实现上述目的，从而完成了本发明。下面，参照附图对其作用进行说明。

在使用本发明的着色感光性树脂组合物，通过光蚀刻法形成着色图案的情况下，首先，如图1所示，在基板1的表面形成着色感光性树脂组合物的涂膜2。接着，在该涂膜2上覆盖形成有预定的曝光图案的光掩模3(可以是接触或非接触的方式的任一种，但通常采用接触方式)，通过选择性地照射活性能量射线进行曝光。或者，按照图案通过激光光线等进行直接刻画来曝光。然后，除去光掩模3，通过碱性水溶液对未曝光部分进行曝光，大致如图2所示，得到预定的着色图案4。(或者，通过重复进行涂布、曝光、显影等各工序可以形成所希望高度的着色图案。)

图2表示所形成的着色图案4的剖面的理想轮廓，在使用现有的着色感光性树脂组合物的情况下，不能得到如图2所示的剖面轮廓的着色图案，而得到例如大致如图3所示轮廓的图案剖面。即，在深部固化性差的情况下，产生底切，形成如图3中的实线A所示的轮廓的图案剖面。另一方面，如果为了体现深部固化性而增加紫外线照射的曝光量，随之而来的是晕影增大，形成如图3中双点虚线B所示的轮廓的图案剖面。此外，在使用现有的着色感光性树脂组合物的情况下，通常表面固化性差，因而即使在上述A和B的

任意图案剖面中，相对于表面部分(上部)的线宽，中间部分(中心部分)的线宽增大，存在分辨率恶化的问题。

本发明通过结合使用(B-1)作为 α -断裂型光聚合引发剂的氧化膦类和(B-2)脱氢型光聚合引发剂，作为着色感光性树脂组合物中所使用的光聚合引发剂(B)，解决了上述问题。

本发明者进一步研究的结果发现，通过使用作为 α -断裂型光聚合引发剂的氧化膦类，且结合使用氧化膦类(B-1)和脱氢型光聚合引发剂(B-2)，其中(B-2)对(B-1)的比例为5~40质量%，即使通过光蚀刻法形成厚膜的着色图案，也可以形成在曝光时也可以得到充分的表面固化性和固化深度、在显影时不会产生底切、图案剖面的表面部分(上部)和中间部分(中心部分)和最深部分(底部)之间的线宽几乎无差别，即，图案轮廓的直线性优良、分辨率优良的着色图案。从而完成了本发明。

下面，针对本发明的感光性树脂组合物进行更详细的说明。

首先，作为本发明所使用的感光性预聚物(A)，适合使用本身可溶于碱性水溶液中的具有羧基的感光性预聚物(A-1)。作为该含有羧基的感光性预聚合物(包括寡聚物和聚合物)，可以举出例如如下等的含不饱和基团的多元羧酸树脂等：

(1)通过使1分子中具有至少2个羧基的多官能团环氧化合物与不饱和单羧酸反应，所生成的羧基进一步与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的预聚物；

(2)通过使1分子中具有至少2个羧基的多官能团环氧化合物与不饱和单羧酸、在1分子中具有与环氧基反应的除醇性羟基之外的1个反应性基团的化合物，更优选1分子中具有至少1个醇性羟基、与环氧基反应的醇性除醇性羟基之外的1个反应性基团的化合物进行反应，然后与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的预聚物；

(3)通过使不饱和羧酸和具有乙烯性不饱和双键的化合物的共

聚物的羧基的一部分与1分子中具有1个环氧基和乙烯性不饱和双键的化合物反应得到的预聚物；

(4)通过使不饱和羧酸和具有乙烯性不饱和双键的化合物的共聚物与1分子中具有1个环氧基和乙烯性不饱和双键的化合物反应，并使所生成的羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的预聚物；以及

(5)通过使马来酸酐等不饱和二元酸酐和具有乙烯性不饱和双键的化合物的共聚物与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯反应得到的预聚物。

另外，在本说明书中，(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称，其他的类似表达也是一样的。

这样的含羧基的感光性预聚物(A-1)的酸价根据其种类的不同，合适的范围也不同，位于50~150mgKOH/g的范围内是必须的，优选的范围为60~120mgKOH/g。当酸价小于50mgKOH/g时，对碱性水溶液的融解性恶化，反之，当超过150mgKOH/g时，导致固化膜的耐碱性、耐水性、耐湿性等特性降低，因而均不优选。

此外，在本发明所使用的感光性预聚物(A)中，可以进一步混合本身不具有羧基的光聚合性单体(D-1)、本身不具有不饱和双键的含羧基树脂(D-2)。通过混合上述光聚合性单体(D-1)，可以提高光固化性。此外，通过混合上述不具有不饱和双键的含羧基树脂(D-2)，可以提高显影性。

作为上述光聚合性单体(D-1)，适合使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚的2mol(甲基)丙烯酸加成物、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等多官能团单体，但是并不限于这些单体。另外，与上述感光性预聚物同时使用时的光聚合性单体(D-1)的混合量，相对于100质量份的感光性预聚物(A

- 1), 优选使用60质量份或其以下的比例, 当比该比例更高时, 指触干燥性恶化, 故不优选。

此外, 作为上述含羧基的树脂(D-2), 只要是具有羧基的树脂就都可以使用, 并不限于特定的树脂, 特别优选使用下述列举的树脂(可以是寡聚物或聚合物的任一种)。

(1)通过使丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和羧酸与苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低级烷基酯、异丁烯等具有不饱和双键的化合物发生共聚得到的含羧基树脂;

(2)通过使具有不饱和双键的化合物与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物的环氧基与1分子中具有1个羧基、且不具有乙烯性不饱和键的有机酸, 例如碳原子数为2~17的烷基羧酸、含芳基的烷基羧酸等反应, 并使所生成的仲羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的含羧基树脂;

(3)使含羧基寡聚物, 例如烯烃类含羧基寡聚物、丙烯酸类多元醇、橡胶类多元醇、聚乙烯缩醛、苯乙烯丙烯醇类树脂、纤维素类等与饱和或不饱和酸酐反应得到的含羧基树脂;

(4)使双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、臭氧化双酚A型环氧树脂、加氢双酚A型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、联二苯酚型环氧树脂等双环氧化合物与草酸、丙二酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸等二酸酸的反应生成物与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的含羧基树脂; 以及

(5)使双环氧化合物与双酚A、双酚F等双酚类的反应生成物与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的含羧基树脂。

作为在本发明的着色感光性树脂组合物中用作光聚合引发剂(B)的成分之一的氧化膦类(B-1)的具体实例, 可以举出(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基磷酸乙酯、双(2,6-

二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等,这些化合物可以使用其中的1种或多种。

其中,从光固化性、供给体制方面考虑,特别优选2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦。

另一方面,作为脱氢型光聚合引发剂(B-2)的具体实例,可以举出二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、邻苯甲酰基安息香酸甲酯等二苯甲酮类;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、2-氯噻吨酮等噻吨酮类;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类;二苯并环庚酮;4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物;吡啶酮衍生物等,这些化合物可以使用其中的1种或多种。

作为这样的脱氢型光聚合引发剂的优选的实例,可以举出2,4-二乙基噻吨酮、以及4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物等。

如上所述,本发明的着色剂感光性树脂组合物的特征在于结合使用氧化膦类(B-1)和脱氢型光聚合引发剂(B-2),且其中(B-2)对(B-1)的比例为5~40质量%。当(B-2)对(B-1)的比例位于上述范围之外时,由后述比较例1和2可知,不能得到通过结合使用氧化膦类(B-1)和脱氢型光聚合引发剂(B-2)所得到的本发明的效果,即,不能得到充分的表面固化性和深部固化性,分辨率也变差。

上述光聚合引发剂(B-1、B-2)的混合量优选为每100质量份上述感光性预聚物(A)为1~30质量份。当光聚合引发剂(B-1、B-2)的混合量低于上述范围时,即使进行活性能量射线的照射也不能固化,或者必须增加照射时间,难以得到适当的涂膜物理性

能。另一方面，即使加入高于上述范围更多量的光聚合引发剂，固化性也没有变化，从经济上看不优选。

作为本发明的着色剂树脂组合物中所使用的颜料(C)，根据所希望的用途，可以单独使用绿色颜料、蓝色颜料、黄色颜料、红色颜料、黑色颜料、紫色颜料等已知的任意颜料，或者结合使用这些颜料的2种或多种。

作为绿色颜料的具体实例，可以举出铬绿、钴绿、氧化铬、花菁绿、溴化绿、钴铬绿、钛·镍·钴·锌系绿等。

作为蓝色颜料的具体实例，可以举出永久蓝、花菁蓝、无金属花菁蓝、阴丹士林蓝、钴蓝等。

作为黄色颜料的具体实例，可以举出铬黄、黄色氧化铁、钛黄、黄土、锑黄、钡黄、单偶氮黄颜料、双偶氮黄颜料、聚偶氮黄颜料、异吲哚啉酮颜料、阴丹士林类颜料、金属络合物颜料、奎酞酮类颜料等。

作为红色颜料的具体实例，可以举出铬银朱、钼红、铁丹、色淀红4R、胭脂红FB、二硝基苯胺橙、吡唑啉酮橙、吡唑啉酮红、苝酮橙、永久红2B、色淀红R、亮邦褐红、波尔多-10B、中级邦褐红、硫靛波尔多、邦褐红L、苝银朱、苝鲜红、苝褐红、苯并吡唑啉酮橙等。

此外，作为黑色颜料的具体实例，可以举出碳黑、灯黑、骨黑、黑铅、氧化铁黑、铜铬黑、铁锰黑、钴铁铬黑、四三氧化钴等氧化钴、氧化钨等。

进而，作为紫色颜料的具体实例，可以举出钴紫、锰紫、喹吡啉酮紫、二噁嗪紫等。

从分辨率考虑，希望上述颜料(C)的平均粒径为20 μm 或其以下，优选5 μm 或其以下。此外，只要不损害本发明的目的，可以根据所希望的用途将颜料(C)的混合比例控制为任意的比例，通常

为组合物总体积的0.1~7体积%，优选0.3~6体积%。当不足0.1体积%时，难以得到充分的浓度，另一方面，当多于7体积%时，容易产生涂膜的强度下降等问题，故不优选。

为了进一步提高涂膜的粘合性、硬度等特性，或者根据所需要的用途，本发明的着色感光性树脂组合物可以包含玻璃釉、氧化铝、堇青石、锆等的陶瓷微粒、硫酸钡、滑石、云母、氧化钛、氧化铝、碳酸钙等填充剂成分。此外，为了防止颜料或填充剂的二次凝集、提高分散性，可以通过使用具有稳定剂作用的有机酸、无机酸或磷酸化物(无机磷酸、有机磷酸)、或者硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、氧化铝类偶联剂等预先表面处理的物质，或者在制备组合时加入少量的上述处理剂。

在本发明的着色感光性树脂组合物中，进一步可以根据需要加入用于调整粘度的稀释剂。作为稀释剂，可以使用溶解性良好的在1分子中具有1个乙烯性不饱和键的液态单功能团光聚合单体等反应性稀释剂、有机溶剂。作为有机溶剂，可以使用甲乙酮、环己酮等酮类；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳烃类；溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三丙二醇单甲醚等二醇醚类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、碳酸亚丙酯等酯类；辛烷、癸烷等脂肪烃类；石油醚、石油脑、溶剂石脑油等石油类溶剂等公知常用有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用，或者将两种和多种混合使用。

进一步，在本发明的着色感光性树脂组合物中，根据需要，为了形成稳定的糊剂，可以加入适于颜料和填充剂成分的分散剂，此外，还可以在不损害本发明效果的量的比例下加入公知常用的

热聚合阻聚剂、增粘剂、增塑剂、流动性赋予剂、稳定剂、消泡剂、流平剂、防粘连剂等。作为分散剂，可以使用具有羧基、羟基、酸酯等与颜料和填充剂成分具有亲和性的极性基团的化合物或者高分子化合物，例如磷酸酯类等含酸化合物、含酸基的共聚物、含羟基的多羧酸酯、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺与酸酯的盐等。作为市售的分散剂中特别优选使用的实例，可以举出Disperbyk(注册商标)-101、-103、-110、-111、-160和-300(均为BIC·CHEM公司生产)。

此外，本发明的感光性树脂组合物，在印刷线路板的阻焊剂等用途中，除了上述各种成分之外，作为热固性成分，还可以包含环氧乙烷化合物、氧杂环丁烷化合物、氧桥烷化合物等1分子中具有2个或多个环醚基的化合物。

其中，当使用1分子中具有3个或更多个环醚基的化合物时，通过在对着色感光性树脂组合物的涂膜进行曝光、显影后进一步加热，通过与上述含羧基的感光性预聚物(A-1)或含羧基树脂的热固化反应，可以网状地高分子化，和1分子中具有2个环醚基的化合物相比，较少量的添加就可以提高阻焊剂所要求的耐PCT性、焊料耐热性、耐酸性、耐碱性、粘合性、耐化学镀性、电绝缘性、对热循环所导致的龟裂的耐性，因此从经济性的方面考虑是优选的。

作为1分子中具有2个或多个环氧乙烷基的化合物，可以使用例如针对上述多官能环氧化合物(a)所列举的各种环氧树脂。此外，作为在1分子中具有2个或多个氧杂环丁基的氧杂环丁烷化合物，可以举出例如3,7-双(3-氧杂环丁基)-5-氧杂-壬烷、3,3'-(1,3-(2-亚甲基)丙二基双(氧代亚甲基))双-(3-乙基氧杂环丁烷)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基

-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二环戊烯基双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、四乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、4-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)己烷等1分子中具有2个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物，或者三环癸二基二亚甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚等1分子中具有3个或更多个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物。

上述在1分子中具有2个或更多个环醚基的化合物可以单独使用，或者组合使用2种或更多种。相对于100质量份上述感光性预聚物(A)，这些具有环醚基团的化合物的混合量为10质量份~700质量份的比例是合适的，优选20质量份~300质量份的比例。当具有环醚基的化合物的混合量不足10质量份时，固化物的交联变得不充分，从机械强度和耐热性考虑是不优选的。另一方面，如果超过700质量份，根据环醚的种类的不同，反而存在所得固化薄膜的各种特性降低的可能，故不优选。

当包含上述在1分子中具有2个或更多个环醚基的化合物的情况下，进一步作为固化催化剂，可以加入例如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氨基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类衍生物；二氰基二酰胺、苯甲基二甲基胺、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲基苯甲基胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苯甲基胺、4-甲基-N,N-二甲基苯甲基胺等胺类化合物；己二酸酐肼、癸二酸酐肼等酐肼化合物；三苯基膦等磷化合物。作为市售的产品，可以举出四国化成公司制造的2MZ-A、2MZ

- OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(均为咪唑类化合物的商品名)、サンアプロ公司制造的U-CAT3503N、U-CAT3502T(均为二甲基胺的嵌段异氰酸酯化合物的商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(均为二环脒化合物及其盐)等。特别地,只要是促进具有环醚基的化合物与羧基的反应的催化剂即可,但并不限于这些化合物。这些催化剂可以单独使用,也可以混合两种或多种使用。此外,还可以使用具有粘合性赋予剂的功能的鸟粪胺、乙酰鸟粪胺、苯并鸟粪胺、密胺、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-均三嗪、2-乙烯基-4,6-二氨基-均三嗪、2-乙烯基-4,6-二氨基-均三嗪·异氰尿酸酯加成物、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-均三嗪·异氰尿酸酯加成物等均三嗪衍生物,优选将这些化合物与上述固化催化剂结合使用。上述固化催化剂的混合量为通常量的比例即可,例如,相对于100质量份的上述含羧基感光性预聚物(A-1)(或者在使用上述含羧基的树脂时为与该树脂的总和),为0.1~20质量份,优选0.5~15.0质量份的比例。

通过这种方式的得到的本发明的着色感光剂在加入稀释剂(作为反应性稀释剂的上述聚合性单体、或者上述有机溶剂)调整粘度之后,通过丝网印刷法、帘式涂布法、辊涂法、浸涂法、以及旋转涂布法等适当的涂布方法涂布在所希望的基板上,通过在例如大约60~120℃的温度下进行假干燥,除去组合物中所包含的有机溶剂,形成涂膜。在处于干涂膜的形态的情况下,直接层叠涂膜即可。然后,照射活性能量射线,或者通过进一步加热使其迅速固化。

在本发明的着色感光性树脂组合物中,感光性预聚物(A-1)、或者与光聚合性单体(D-1)组合使用的含羧基树脂(D-2)包含羧基,因此可以通过形成有预定曝光图案的光掩模选择性照射活性

能量射线进行曝光，或通过激光光线灯直接刻画法进行曝光，并用碱性水溶液对未曝光的部分进行显影而形成涂膜。另外，通过重复进行涂布、曝光、显影等各工序可以形成所希望膜厚的厚膜的图案膜。

作为上述显影中所使用的碱性水溶液，可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、硅酸钠、氨水、有机胺、四甲基羟胺等的水溶液。显影液中的碱的粘度大致为0.1~5wt%即可。显影方式可以是浸渍显影、搅动显影、喷射显影等已知的方法。

作为上述活性能量射线的照射光源，低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯等是合适的。此外，也可以使用激光光线等作为曝光用活性光源。此外，也可以使用电子射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线、X射线、中子射线等。

实施例

下面通过实施例和比较例对本发明进行更具体的说明，但是本发明并不限于下述实施例。另外，只要没有特别的说明，在下文中所谓的“份”全部都以质量为准。

<实施例1~14和比较例1~10>

按照表1和表2所示的比例混合各成分，搅拌后，使用3辊研磨机进行分散，得到着色感光性树脂组合物。另外，表1和表2所示的各个成分详细如下所述。

<感光性预聚物>

感光性预聚物(A-1): 相对于1环氧当量的甲酚酚醛清漆型环氧树脂加成0.95~1.05mol的丙烯酸，接着加成0.6mol的四氢邻苯二甲酸酐所得到的含羧基的感光性预聚物

サイクロマーP250: 大赛璐化学公司制造的感光性预聚物

DPHA: 二季戊四醇六丙烯酸酯和五丙烯酸酯的混合物(日本

化药公司制造)

<光聚合引发剂>

α - 断裂型光聚合引发剂:

イルガキュア 907: 2 - 甲基 - 1 - [4 - (甲硫基)苯基] - 2 - 吗啉丙烷 - 1 - 酮(Ciba Special Chemicals公司制造)

イルガキュア 369: 2 - 苯甲基 - 2 - 二甲基氨基 - 1 - (4 - 吗啉苯基) - 丁烷 - 1 - 酮(Ciba Special Chemicals公司制造)

TPO: 2,4,6 - 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦

イルガキュア 819: 双(2,4,6 - 三甲基苯甲酰基) - 苯基氧化膦
(Ciba Special Chemicals公司制造)

脱氢型光聚合引发剂:

DETX: 2,4 - 二甲基噻吨酮(日本化药公司制造)

BMS: 4 - 苯甲酰基 - 4' - 甲基二苯基硫化物(日本化药公司制造)

加氢型光聚合引发剂:

EAB: 4,4' - 双(二乙基氨基)二苯甲酮(保土ヶ谷化学工业公司制造)

EPA: 4 - 二甲基氨基安息香酸乙酯(日本化药公司制造)

<其他>

TEPIC - H: 三(2,3 - 环氧丙基)异氰尿酸酯(日产化学工业公司制造)

针对如上制备的各种感光性树脂组合物, 进行如下特性评价。

<深部固化性>

上述实施例1~11、13、14和比较例1~9的各感光性树脂组合物分别涂布在碱石灰玻璃板上并使干燥膜厚达到50 μ m, 此外, 实施例12和比较例10的各感光性树脂组合物涂布到150 μ m的干燥膜厚, 使用超高压水银灯以1000mJ/cm²的曝光量从玻璃背面进行

曝光。然后，使用1wt%的碳酸钠水溶液进行60秒(实施例12和比较例10为180秒)的过显影处理，通过测定残留膜的膜厚(固化深度)评价深部固化性。

<表面固化性>

将上述实施例1~14和比较例1~10的各个感光性树脂组合物分别涂布在碱石灰玻璃板上并使干燥膜厚达到25 μm ，通过负像掩模使用超高压水银灯以1000mJ/cm²进行曝光。然后，使用1wt%的碳酸钠进行30秒的显影处理，然后，使用将三菱铅笔制造的铅笔硬度试验用铅笔H的笔芯削平的铅笔，手擦所得的图案表面，评价有无伤痕。

○：无伤痕

×：有伤痕

<分辨率>

分别将上述实施例1~11、13、14和比较例1~9的各个感光性树脂组合物涂布在碱石灰玻璃上并使干燥膜厚达到25 μm ，另外，涂布实施例12和比较例10的各个感光性树脂组合物并使干燥膜厚达到80 μm 。通过直线图案L/S = 80/80 μm 的负像掩模，使用高压水银灯以1000mJ/cm²进行曝光。然后，使用1wt%的碳酸钠水溶液进行30秒(实施例12和比较例10为90秒)的显影处理，然后使用电子显微镜测定所得到的图案线的剖面的线宽，以上部、中心部分和底部的线宽再现性来评价分辨率。

另外，形成的图案线如图4所示与线成直角地切断，如图5所示测定上部的线宽W1、中心部分的线宽W2和底部的线宽W3，当小于负像掩模的线宽80 μm 时记为“-”，当大于负像掩模线宽80 μm 时记为“+”。相应地，“0”表示与负像掩模的线宽80 μm 等宽。此外，当难以测定图案线宽时则以连字符来表示。

上述各项特性的评价结果，分别示于表1和表2中。

表 1

组成(质量份)及特性	实施例No.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
感光性预聚物(A-1)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	—	80
サイクロマーP250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	—
DPHA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
碳黑	10	10	10	10	10	—	—	—	10	10	10	2	10	10	10
酞菁绿	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酞菁蓝	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
永久红2E	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
光聚合引发剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	6	20	12.5	12.5	12.5	12.5	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.5
DET	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—
BMS	1.25	2.5	3.5	4	5	3.5	3.5	3.5	1.7	5.6	3.5	3.5	—	1.25	1.25
EAB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EPA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
沉淀性硫酸钡 熔融氧化硅粉碎片 硅酮消泡剂 TEPIC-H	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	10
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—
深部固化性	30	30	30	28	26	30	30	30	26	32	32	115	28	30	30
表面固化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分 辨 率	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
上部	+10	+8	+6	+6	+8	+6	+6	+6	+6	+8	+8	+30	+10	+10	+10
中心部分	+4	+2	0	0	-2	0	-1	-1	-4	+2	0	+10	0	+4	+4
底部															

表 2

组成(质量份)及特性	比较例No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
感光性预聚物(A-1) サイクロマ-P250 DPHA 碳黑 酞菁绿 酞菁蓝 永久红2E	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	10	10	—	—	—	10	10	10	10	2
	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	2	2	—	—	—	—	—
光聚合引发剂 イルガキュア907 イルガキュア369 TPO DETX BMS EAB EPA	—	—	—	—	—	—	—	12.5	—	12.5
	—	—	—	—	—	—	—	—	12.5	—
	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	—	12.5	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5
	0.6	5.6	—	—	—	—	—	3.5	3.5	—
	—	—	—	—	—	3.5	—	—	—	—
沉淀性硫酸钡 熔融氧化硅粉 硅酮消泡剂 TEPIC-H	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
深部固化性	26	25	25	25	25	18	22	26	25	105
表面固化性	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○
分辨率 上部 中心部分 底部	-8	0	-10	-10	-10	—	—	0	-6	0
	-8	+14	-6	-6	-6	—	—	+20	+14	+52
	-22	-28	-25	-25	-25	—	—	+2	+20	+18

由表1所示的结果可知,在同时包含氧化膦类(B-1)和脱氢型光聚合引发剂(B-2)的本发明的实施例1~14中,可以得到充分的表面固化性和固化深度,并可以形成膜厚为25 μm 时的最大线宽和最小线宽之差在10 μm 以内、膜厚为80 μm 时的最大线宽和最小线宽之差在30 μm 以内、分辨率优良的着色图案。与此相反,在(B-2)对(B-1)的比例位于5~40质量%之外的比较例1、2和仅仅使用氧化膦类(B-1)而未使用脱氢型光聚合引发剂(B-2)的比较例3~5中,表面固化性和固化深度不充分,且最大线宽和最小线宽之差极大为14 μm 或其以上,分辨率也变差。此外,同时包含氧化膦类(B-1)和加氢型光聚合引发剂的比较例6、7中,表面固化性是充分的,但深部固化性显著变差,底切明显,因而难以评价分辨率。进而,在同时包含 α -断裂型光聚合引发剂和脱氢型光聚合引发剂(B-2)、但作为 α -断裂型光聚合引发剂并未使用氧化膦类(B-1)的比较例8~10中,表面固化性是充分的,但深部固化性并不充分,并且,膜厚为25 μm 时的最大线宽和最小线宽之差在18 μm 或其以上、膜厚为80 μm 时的最大线宽和最小线宽之差在34 μm 以上,线宽之差大,分辨率也差。

工业实用性

本发明的着色感光性树脂组合物,即使通过光蚀刻法形成厚膜着色图案,也能够形成在曝光时得到充分的表面固化性和固化深度、在显影时不发生底切、分辨率优良的着色图案,因此,特别适合用于膜厚为20 μm 或其以上的着色图案的形成中,并且显然也可以用于形成较之更薄的膜厚的着色图案的形成中。因此,在等离子显示面板(PDP)、场致发射显示器(FED)、液晶显示装置(LCD)、荧光显示装置、图象传送装置、印刷电路板、混合集成电路等各种领域中,适合用于形成被称为间隔物、肋或间隔壁的结构支撑体、电极(导体电路)图案、电介质(电阻器)图案、黑色矩阵

图案、阻焊剂等的各种着色图案的形成。

附图中符号的简单说明如下：

- 1: 基板
- 2: 着色感光性树脂组合物的用途
- 3: 光掩模
- 4: 着色图案

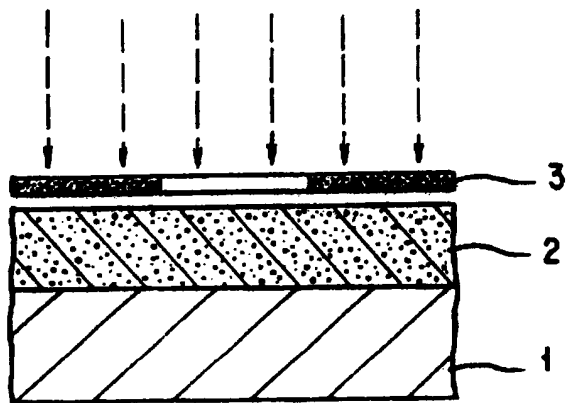


图 1

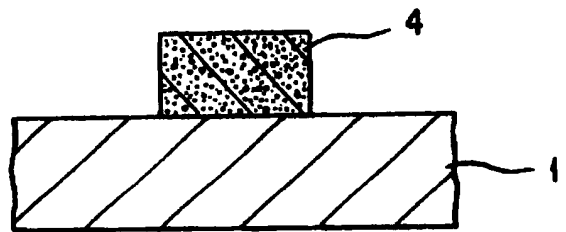


图 2

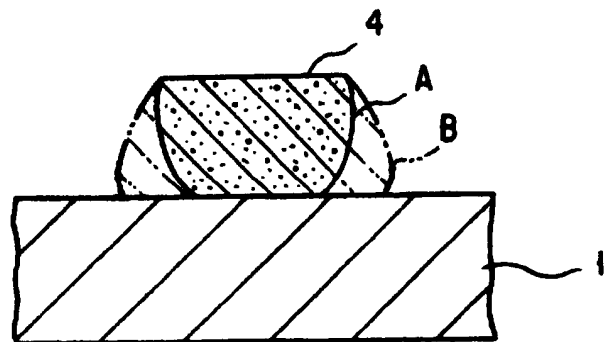


图 3

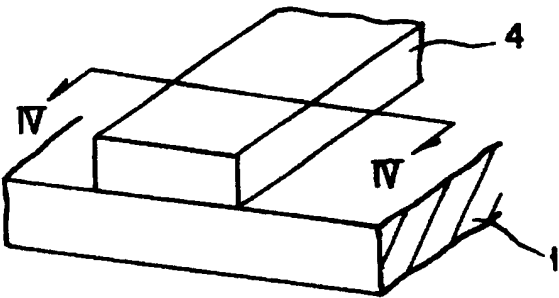


图 4

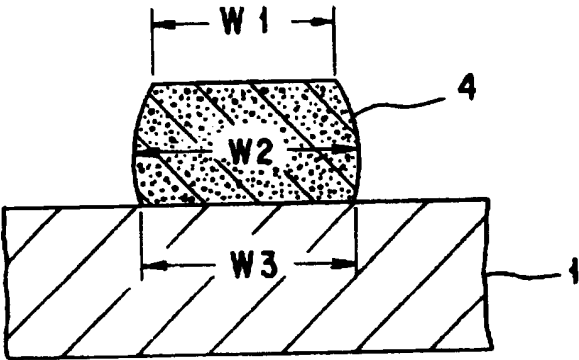


图 5