



(21) 申请号 202380023538.1

(22) 申请日 2023.03.22

(30) 优先权数据

2022-046358 2022.03.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011133 2023.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182327 JA 2023.09.28

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 福原将 原田早葵 首藤勇太

福岛航 三好一登

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 田川婷

(51) Int. Cl.

G03F 7/023 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

H10K 50/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

正型感光性树脂组合物、固化物、有机EL显示装置、固化物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的是提供高敏感度、良好的显影密合性、高耐热并且固化物的耐折弯性高、将固化物用于有机EL显示装置时的可靠性高的正型感光性树脂组合物。本发明为正型感光性树脂组合物,其含有:(A)选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上;(B)选自由聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上;(C)聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物;(D)醌二叠氮化合物;以及(E)溶剂,前述(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为10~100质量份,前述(C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为1~90质量份。

1. 正型感光性树脂组合物,其含有:

- (A) 选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上;
- (B) 选自由聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上;
- (C) 聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物;
- (D) 醌二叠氮化合物;以及
- (E) 溶剂,

所述 (B) 成分的含量相对于所述 (A) 成分100质量份而言为10~100质量份,

所述 (C) 成分的含量相对于所述 (A) 成分100质量份而言为1~90质量份。

2. 如权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中,在将所述 (A) 成分的含量设为 [PI] (质量)、将所述 (B) 成分的含量设为 [PB] (质量)、并将所述 (C) 成分的含量设为 [PH] (质量) 时,

质量比率 $[PI]/([PB]+[PH])$ 的范围为 $0.5 \leq [PI]/([PB]+[PH]) \leq 5.0$ 。

3. 如权利要求2所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 [PB] 与 [PH] 的关系为 $[PB] > [PH]$ 。

4. 如权利要求3所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 [PB] 与 [PH] 的质量比率的范围为 $1.01 \leq [PB]/[PH] \leq 55.00$ 。

5. 如权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 (C) 成分包含聚羟基苯乙烯。

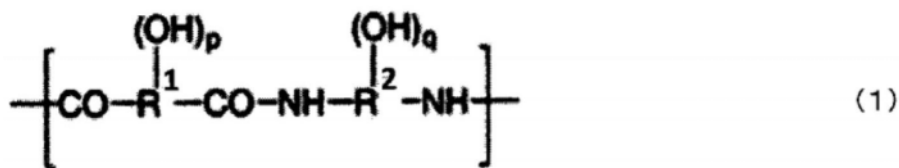
6. 如权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 (E) 溶剂含有极性的非质子性溶剂。

7. 如权利要求6所述的正型感光性树脂组合物,其中,相对于所述 (E) 溶剂100质量%而言,所述极性的非质子性溶剂的含量为1~30质量%。

8. 如权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述正型感光性树脂组合物的固态成分浓度为3~30质量%。

9. 如权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 (B) 成分包含以式 (1) 表示的结构单元为主链的树脂,

[化学式1]



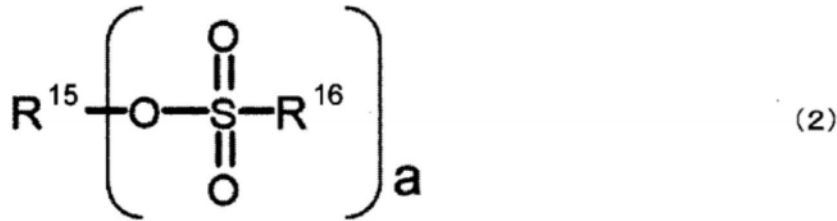
式 (1) 中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数2~30的2~8价有机基团; p 表示0至4的整数, q 表示1至4的整数。

10. 如权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其还含有 (F) 热产酸剂。

11. 如权利要求10所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 (F) 热产酸剂含有具有磺酸酯结构的热产酸剂。

12. 如权利要求10所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述 (F) 热产酸剂含有式 (2) 所示的化合物,

[化学式2]

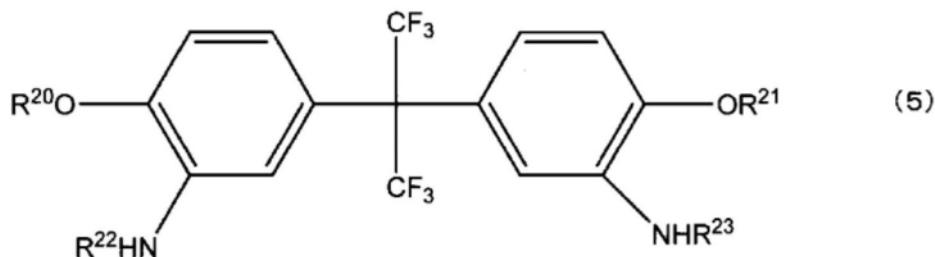
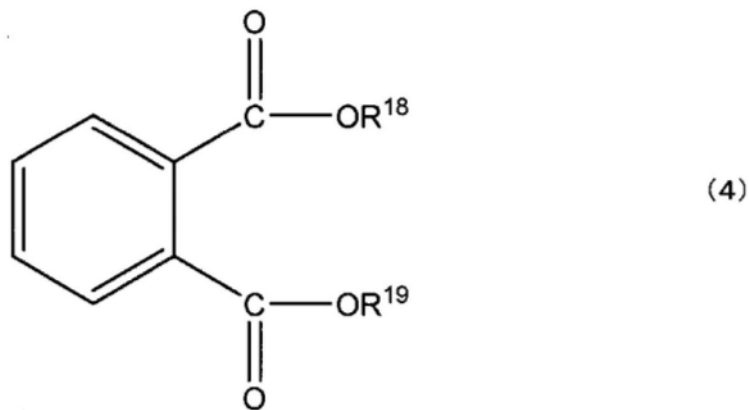
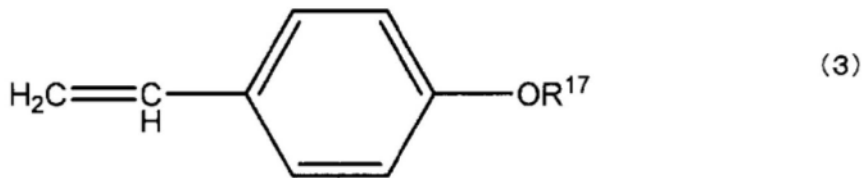


式(2)中, R^{15} 为碳原子数1~10的2~4价基团; R^{16} 各自独立地表示可具有取代基的碳原子数1~10的烷基或可具有取代基的碳原子数6~20的芳基; 作为所述取代基, 可举出羟基、卤素原子、氰基、乙烯基、乙炔基或者碳原子数1~10的直链或环状的烷基; a 表示2~4的整数。

13. 固化物, 其是使权利要求1所述的正型感光性树脂组合物固化而得到的。

14. 固化物, 其中, 在利用反应热裂解GC/MS进行分析时, 检测到式(3)所示的化合物、式(4)所示的化合物及式(5)所示的化合物, 就其检测峰强度比而言, 将式(4)所示的化合物设为1时, 式(3)所示的化合物为0.1~1, 式(5)所示的化合物为0.1~3,

[化学式3]



式(3)、式(4)及式(5)中, $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{23}$ 各自独立地表示氢原子或可包含杂原子的碳原子数1~30的1价有机基团。

15. 有机EL显示装置, 其具备权利要求13或14所述的固化物。

16. 固化物的制造方法, 所述制造方法依次包括下述工序:

- (1) 将权利要求1~12中任一项所述的正型感光性树脂组合物涂布于基板从而形成正型感光性树脂膜的工序；
- (2) 对所述正型感光性树脂膜进行干燥的工序；
- (3) 隔着光掩模对经干燥的正型感光性树脂膜进行曝光的工序；
- (4) 对经曝光的正型感光性树脂膜进行显影的工序；以及
- (5) 对经显影的正型感光性树脂膜进行加热处理的工序。

正型感光性树脂组合物、固化物、有机EL显示装置、固化物的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及正型感光性树脂组合物及使用其的固化物、具备固化物的有机EL显示装置、固化物的制造方法。

背景技术

[0002] 在智能手机、平板电脑及电视机等具有薄型显示器的显示装置中,开发了很多使用有机电致发光(以下为“有机EL”)显示装置的制品。

[0003] 通常,有机EL显示装置在基板上具有驱动电路、平坦化层、第一电极、像素分割层、发光层及第二电极,可以通过在对置的第一电极与第二电极之间施加电压、或者通过流通电流而发光。它们之中,作为平坦化层用材料及像素分割层用材料,通常使用了能通过紫外线照射来进行图案化的感光性树脂组合物。其中,就使用聚酰亚胺系树脂的感光性树脂组合物而言,由于树脂的耐热性高,从通过200~270°C程度的低温固化而加工得到的固化物产生的气体成分少,因此能够得到高可靠性的有机EL显示装置,从这一点考虑而被优选使用(例如参见专利文献1)。

[0004] 另一方面,针对有机EL显示装置的高可靠化要求逐年变得严苛,对于平坦化层用材料及像素分割层用材料而言,也要求即使在高温、高湿、光照射这样的加速条件下的可靠性试验后也不会发生发光亮度降低、像素收缩的高可靠性材料。此处,所谓像素收缩,是指发光亮度从像素的端部开始降低、或者变得不亮的现象。

[0005] 另外,出于基板的大型化、生产率提高等理由,为了缩短曝光时间,对感光性树脂组合物要求更高的敏感度。另一方面,高敏感度材料存在显影密合性恶化的课题,对感光性树脂组合物要求更良好的显影密合性。

[0006] 此外,近年来,正在积极进行形成于树脂膜基板上的柔性有机EL显示装置的开发。柔性有机EL显示装置在结构上具有能弯曲的部分及/或以弯曲的状态被固定化的部分,在该弯曲部分对平坦化层、像素分割层施加了弯曲应力。在包含这样的弯曲部分的柔性有机EL显示装置中,对于平坦化层用材料及像素分割层用材料,要求高耐折弯性。

[0007] 基于这样的背景,强烈期望开发出能够以高敏感度进行图案化并且能够得到耐热性、耐折弯性高且可靠性优异的固化物的感光性树脂组合物。

[0008] 针对这样的课题,作为能够实现高敏感度化的感光性树脂组合物,研究了硅氧烷树脂(例如,参见专利文献2)。另外,作为能够赋予高耐折弯性的感光性树脂组合物,研究了在感光性树脂组合物中添加特定的含酚式羟基的化合物和酚系抗氧化剂(例如,参见专利文献3)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2002-91343号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2006-178436号公报

[0013] 专利文献3:国际公开第2019-065351号

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 然而,很难说上文列举的专利文献中所提出的材料在车载用显示器等高可靠化要求更严苛的用途中具有充分的性能。本发明有鉴于上述问题,目的在于提供高敏感度、良好的显影密合性、高耐热并且固化物的耐折弯性高、将固化物用于有机EL显示装置时的可靠性高的感光性树脂组合物。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明如下所述。

[0018] [1]正型感光性树脂组合物,其含有:(A)选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上;(B)选自由聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上;(C)聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物;(D)醌二叠氮化合物;以及(E)溶剂,

[0019] 前述(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为10~100质量份,

[0020] 前述(C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为1~90质量份。

[0021] [2]如[1]所述的正型感光性树脂组合物,其中,在将前述(A)成分的含量设为[PI](质量)、将前述(B)成分的含量设为[PB](质量)、并将前述(C)成分的含量设为[PH](质量)时,

[0022] 质量比率 $[PI]/([PB]+[PH])$ 的范围为 $0.5 \leq [PI]/([PB]+[PH]) \leq 5.0$ 。

[0023] [3]如[2]所述的正型感光性树脂组合物,其中,前述[PB]与[PH]的关系为 $[PB] > [PH]$ 。

[0024] [4]如[3]所述的正型感光性树脂组合物,其中,前述[PB]与[PH]的质量比率的范围为 $1.01 \leq [PB]/[PH] \leq 55.00$ 。

[0025] [5]如[1]~[4]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,前述(C)成分包含聚羟基苯乙烯。

[0026] [6]如[1]~[5]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,前述(E)溶剂含有极性的非质子性溶剂。

[0027] [7]如[6]所述的正型感光性树脂组合物,其中,相对于前述(E)溶剂100质量%而言,前述极性的非质子性溶剂的含量为1~30质量%。

[0028] [8]如[1]~[7]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,前述正型感光性树脂组合物的固态成分浓度为3~30质量%。

[0029] [9]如[1]~[8]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,前述(B)成分包含以后述的式(1)表示的结构单元为主链的树脂。

[0030] [10]如[1]~[9]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其还含有(F)热产酸剂。

[0031] [11]如[10]所述的正型感光性树脂组合物,其中,前述(F)热产酸剂含有具有磺酸酯结构的热产酸剂。

[0032] [12]如[10]或[11]所述的感光性树脂组合物,其中,前述(F)热产酸剂含有后述的式(2)所示的化合物。

[0033] [13]固化物,其是使[1]~[12]中任一项所述的正型感光性树脂组合物固化而得到的。

[0034] [14]固化物,其中,在利用反应热裂解GC/MS进行分析时,检测到后述的式(3)所示的化合物、后述的式(4)所示的化合物及后述的式(5)所示的化合物,就其检测峰强度比而言,将式(4)所示的化合物设为1时,式(3)所示的化合物为0.1~1,式(5)所示的化合物为0.1~3。

[0035] [15]有机EL显示装置,其具备[13]或[14]所述的固化物。

[0036] [16]固化物的制造方法,所述制造方法依次包括下述工序:(1)将[1]~[12]中任一项所述的正型感光性树脂组合物涂布于基板从而形成正型感光性树脂膜的工序;(2)对前述正型感光性树脂膜进行干燥的工序;(3)隔着光掩模对经干燥的正型感光性树脂膜进行曝光的工序;(4)对经曝光的正型感光性树脂膜进行显影的工序;以及(5)对经显影的正型感光性树脂膜进行加热处理的工序。

[0037] 发明效果

[0038] 本发明的感光性树脂组合物能提供高敏感度、良好的显影密合性、高耐热并且固化物的耐折弯性高、将固化物用于有机EL显示装置时的可靠性高的感光性树脂组合物。

附图说明

[0039] [图1]为形成了平坦化层和像素分割层的有机EL显示装置的截面图。

[0040] [图2]为有机EL显示装置的基板的概略图。

具体实施方式

[0041] 对本发明的实施方式进行详细说明。

[0042] 本发明的正型感光性树脂组合物为下述正型感光性树脂组合物,其含有:(A)选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上(以下,有时称为(A)成分。);(B)选自由聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上(以下,有时称为(B)成分。);(C)聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物(以下,有时称为(C)成分。);(D)醌二叠氮化合物;以及(E)溶剂,

[0043] 前述(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为10~100质量份,

[0044] 前述(C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为1~90质量份。

[0045] 通过使(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为10~100质量份,从而可得到耐热性、耐折弯性良好的固化物。通过使(C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为1~90质量份,从而树脂组合物的敏感度提高,显影密合性变良好。通过含有(A)~(C)这3种成分,能够提供作为课题的高敏感度、良好的显影密合性、高耐热并且固化物的耐折弯性高、将固化物用于有机EL显示装置时的可靠性高的感光性树脂组合物。

[0046] 本发明的正型感光性树脂组合物含有(A)选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上。

[0047] (A)成分可以含有已知的包含聚酰亚胺的结构单元的聚酰亚胺、已知的包含聚酰亚胺前体的结构单元的聚酰亚胺前体及已知的它们的共聚物。本发明中,(A)成分定义为在主链上具有酰亚胺键的树脂。

[0048] 需要说明的是,在(A)成分包含聚酰亚胺的结构单元及/或聚酰亚胺前体的结构单元、以及聚苯并噁唑的结构单元及/或聚苯并噁唑前体的结构单元的情况下,记为(A)成分。

[0049] (A)成分优选具有碱溶性基团。碱溶性是指:在硅晶片上涂布将树脂溶解于 γ -丁内酯而得到的溶液,于120°C进行4分钟预烘烤而形成膜厚为 $10\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ 的预烘烤膜,将该预烘烤膜在 $23\pm 1^\circ\text{C}$ 的2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍1分钟后,用纯水进行了漂洗处理,根据此时的膜厚减少求出的溶解速度为50nm/分钟以上。

[0050] 为了赋予碱溶性,优选在树脂的结构单元中及/或其主链末端具有酸性基团。作为酸性基团,例如,可举出羧基、酚式羟基、磺酸基、硫醇基等。另外,(A)成分优选具有氟原子,在利用碱性水溶液进行显影时,向膜与基材的界面赋予疏水性,能够抑制碱性水溶液向界面中的渗透。就(A)成分的氟原子含量而言,从防止碱性水溶液向界面中的渗透的效果的观点考虑,优选为5质量%以上,从在碱性水溶液中的溶解性的方面考虑,优选为20质量%以下。

[0051] (A)成分可利用已知的方法合成。

[0052] 在聚酰亚胺前体的情况下,若为聚酰胺酸,则可以通过例如于低温使四羧酸二酐与二胺化合物反应的方法来合成,若为聚酰胺酸酯,则可以通过例如下述方法来合成:于低温使四羧酸二酐与二胺化合物反应后,利用N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛等将酰胺酸结构部分地酯化的方法;利用四羧酸二酐和醇得到二酯,然后在胺和缩合剂的存在下进行反应的方法;利用四羧酸二酐和醇得到二酯,然后对剩余的二羧酸进行酰氯化,使其与胺反应的方法;等等。

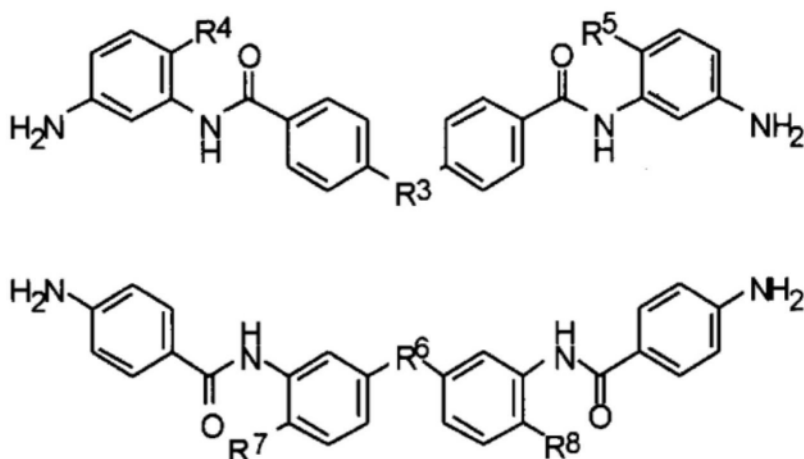
[0053] 在聚酰亚胺的情况下,可以通过例如下述方式得到:在溶剂中,利用加热或酸、碱等化学处理对通过前述方法得到的聚酰胺酸或聚酰胺酸酯进行脱水闭环。

[0054] 作为(A)成分中使用的四羧酸二酐,具体而言,可以举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴酸二酐、9,9-双{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}芴酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、3,4,9,10-茈四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐等脂肪族四羧酸二酐等。作为用作(A)成分的四羧酸二酐,可以使用它们中的2种以上。

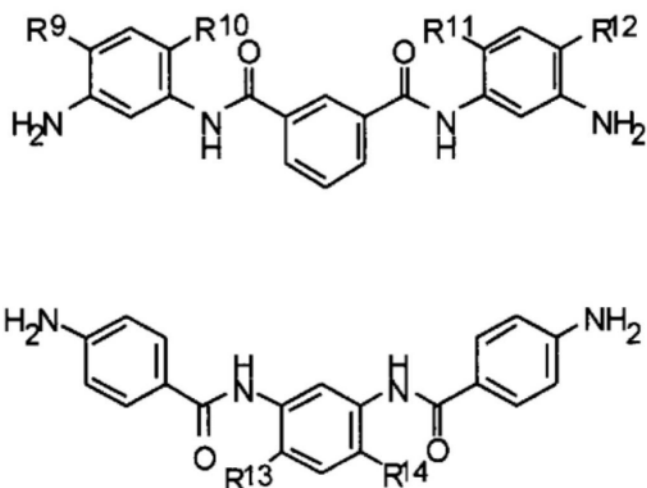
[0055] 作为(A)成分中使用的二胺化合物的具体例,可举出3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、联苯胺、间苯二胺、对苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、双(4-氨基苯氧基)联苯、双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、9,9-双(4-氨基苯基)芴或将它们的芳香族环的至少一部分氢原子用烷基、卤素原子取代而得到的化合物、脂肪族的环己基二胺、亚甲基双环己

基胺及下文所示的结构之二胺等。二胺化合物可以使用它们中的2种以上。

[0056] [化学式1]



[0057]



[0058] R^3 及 R^6 各自独立地表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 R^4 、 R^5 及 $R^7 \sim R^{14}$ 各自独立地表示氢原子或羟基。

[0059] 另外,为了提高正型感光性树脂组合物的保存稳定性,优选利用已知的单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等封端剂对这些(A)成分的主链末端进行封闭。出于提高进行烧成而得到的树脂固化物的耐化学药品性的目的,也可以使用具有至少1个烯基或炔基的单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物作为这些封端剂。

[0060] 关于单胺、酸酐、酰氯、单羧酸等封端剂的含量,从保存稳定性提高的观点考虑,相对于构成(A)成分的全部单体成分的总和100摩尔%而言,优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。另外,从可获得良好的膜物性的树脂的观点考虑,相对于构成(A)成分的全部单体成分的总和100摩尔%而言,优选为40摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下。也可以通过使多种封端剂反应而向(A)成分中导入多种不同的末端基团。

[0061] 本发明的正型感光性树脂组合物含有(B)选自自由聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上。本发明中,(B)成分定义为在主链上不含酰亚胺键的树脂。

[0062] (B)成分可以含有已知的包含聚苯并噁唑的结构单元的聚苯并噁唑、已知的包含

聚苯并噁唑前体的结构单元的聚苯并噁唑前体及已知的它们的共聚物。

[0063] 本发明中, (B) 成分优选具有碱溶性基团。为了赋予碱溶性, 优选在 (B) 成分的结构单元中及/或其主链末端具有酸性基团。作为酸性基团, 例如, 可举出羧基、酚式羟基、磺酸基、硫醇基等。另外, (B) 成分优选具有氟原子, 在利用碱性水溶液进行显影时, 向膜与基材的界面赋予疏水性, 能够抑制碱性水溶液向界面中的渗透。就 (B) 成分中的氟原子含量而言, 从防止碱性水溶液向界面中的渗透的效果的观点考虑, 优选为5质量%以上, 从在碱性水溶液中的溶解性的方面考虑, 优选为20质量%以下。

[0064] (B) 成分可利用已知的方法合成。

[0065] 在聚苯并噁唑前体的情况下, 作为制造方法, 可以通过使双氨基酚化合物 (bisaminophenol compound) 与二羧酸进行缩合反应而得到。具体而言, 有下述方法: 使二环己基碳二亚胺 (DCC) 这样的脱水缩合剂与酸反应并向其中加入双氨基酚化合物的方法; 向添加有吡啶等叔胺的双氨基酚化合物的溶液中滴加二羧酰氯的溶液的方法; 等等。

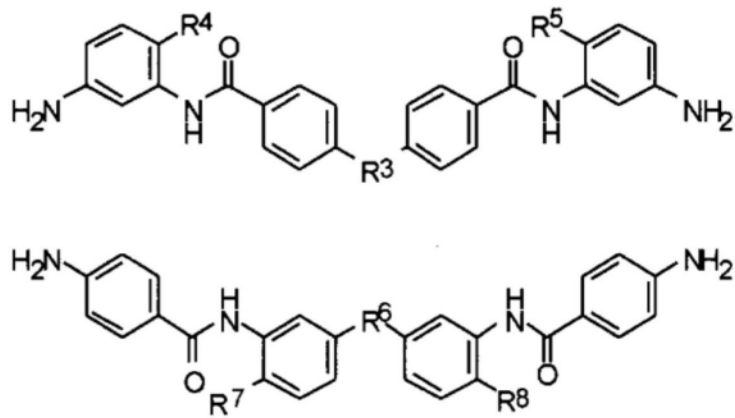
[0066] 在聚苯并噁唑的情况下, 可以通过例如下述方式得到: 在溶剂中, 利用加热或酸、碱等化学处理对通过前述方法得到的聚苯并噁唑前体进行脱水闭环。

[0067] 作为 (B) 成分中使用的二羧酸的例子, 可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、二苯基醚二甲酸、双(羧基苯基) 六氟丙烷、联苯二甲酸、二苯甲酮二甲酸、三苯基二甲酸等; 作为三羧酸的例子, 可以举出偏苯三酸、均苯三甲酸、二苯基醚三甲酸、联苯三甲酸等; 作为四羧酸的例子, 可以举出均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基) 六氟丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基) 六氟丙烷、1,1-双(3,4-二羧基苯基) 乙烷、1,1-双(2,3-二羧基苯基) 乙烷、双(3,4-二羧基苯基) 甲烷、双(2,3-二羧基苯基) 甲烷、双(3,4-二羧基苯基) 醚、1,2,5,6-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,5,6-吡啶四甲酸、3,4,9,10-茈四甲酸、丁烷四甲酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸等脂肪族的四羧酸等。(B) 成分中使用的二羧酸可以使用它们中的2种以上。

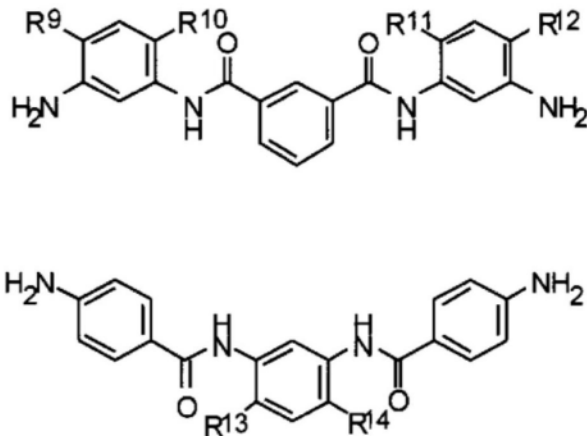
[0068] 作为 (B) 成分中使用的双氨基酚化合物的具体例, 可举出3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基) 苯、联苯胺、间苯二胺、对苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、双(4-氨基苯氧基) 联苯、双{4-(4-氨基苯氧基) 苯基} 醚、1,4-双(4-氨基苯氧基) 苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、9,9-双(4-氨基苯基) 芴或将它们的芳香族环的至少一部分氢原子用烷基、卤素原子取代而得到的化合物、脂肪族的环己基二胺、亚甲基双环己基胺及下文所示的结构的双胺等。(B) 成分中使用的双氨基酚化合物可以使用它们中的2种以上。

[0069] [化学式2]

I



[0070]



[0071] R^3 及 R^6 各自独立地表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 R^4 、 R^5 及 $R^7 \sim R^{14}$ 各自独立地表示氢原子或羟基。

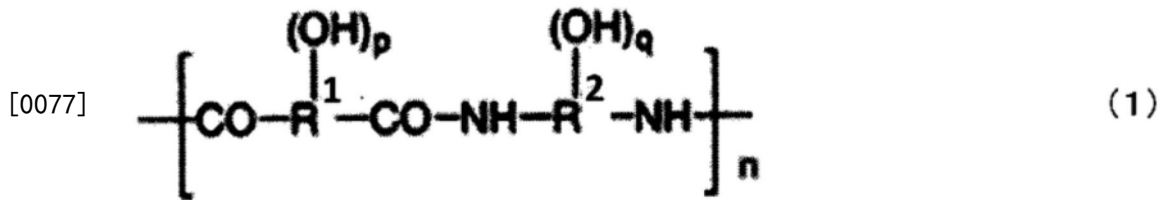
[0072] 另外,为了提高正型感光性树脂组合物的保存稳定性,优选利用已知的单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等封端剂对这些(B)成分的主链末端进行封闭。出于提高进行烧成而得到的树脂固化物的耐化学药品性的目的,也可以使用具有至少1个烯基或炔基的单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物作为这些封端剂。

[0073] 关于单胺、酸酐、酰氯、单羧酸等封端剂的含量,从保存稳定性提高的观点考虑,相对于构成(B)成分的全部单体成分的总和100摩尔%而言,优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。另外,从可获得良好的膜物性的树脂的观点考虑,相对于构成(B)成分的全部单体成分的总和100摩尔%而言,优选为40摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下。也可以通过使多种封端剂反应而向(B)成分中导入多种不同的末端基团。

[0074] 正型感光性树脂组合物(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为10~100质量份。若(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言小于10质量份,则耐折弯性降低。(B)成分的含量优选为20质量份以上。另一方面,若(B)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言大于100质量份,则耐热性降低。(B)成分的含量优选相对于前述(A)成分100质量份而言为95质量份以下。

[0075] (B)成分优选包含以式(1)表示的结构单元为主链的树脂。通过包含以(1)表示的结构单元为主链的树脂,从而耐折弯性提高。

[0076] [化学式3]



[0078] 式(1)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数2~30的2~8价有机基团。 p 表示0至4的整数, q 表示1至4的整数。

[0079] 本发明的正型感光性树脂组合物含有(C)聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物。

[0080] 所谓含有(C)聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物,是指含有聚羟基苯乙烯、和聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物中的任意一者或这两者。

[0081] 本发明的(C)成分可利用已知的方法合成。

[0082] 作为(C)成分的制造方法,可以使具有不饱和键的酚衍生物进行加成聚合从而得到。作为具有不饱和键的酚衍生物,例如,可举出羟基苯乙烯、二羟基苯乙烯、烯丙基苯酚、香豆酸、2'-羟基查尔酮、N-羟基苯基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、白藜芦醇4-羟基芪等,可以使用它们中的2种以上。另外,也可以是和苯乙烯等不含酚式羟基的单体形成的共聚物。通过这样的方式,(C)成分的碱溶解速度的调整变得容易。

[0083] (C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言为1~90质量份。若(C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言小于1质量份,则敏感度降低。(C)成分的含量优选相对于前述(A)成分100质量份而言为3质量份以上。另一方面,若(C)成分的含量相对于前述(A)成分100质量份而言大于90质量份,则显影密合性降低。(C)成分的含量优选相对于前述(A)成分100质量份而言为70质量份以下。

[0084] (C)成分的优选的重均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)按聚苯乙烯换算而求出,从敏感度的观点考虑,优选为1000以上,更优选为3000以上,进一步优选为4000以上,从显影密合性的观点考虑,优选为10000以下,更优选为8000以下,进一步优选为7000以下。

[0085] 从敏感度的观点考虑,(C)成分优选含有聚羟基苯乙烯。

[0086] 本发明的正型感光性树脂组合物中,在将前述(A)成分的含量设为[PI](质量)、将前述(B)成分的含量设为[PB](质量)、并将前述(C)成分的含量设为[PH](质量)时,质量比率 $[\text{PI}]/([\text{PB}]+[\text{PH}])$ 的范围优选为 $0.5 \leq [\text{PI}]/([\text{PB}]+[\text{PH}]) \leq 5.0$ 。若 $[\text{PI}]/([\text{PB}]+[\text{PH}])$ 为0.5以上,则能够提高耐热性。 $[\text{PI}]/([\text{PB}]+[\text{PH}])$ 更优选为1以上。另一方面,若 $[\text{PI}]/([\text{PB}]+[\text{PH}])$ 为5以下,则能够提高敏感度。 $[\text{PI}]/([\text{PB}]+[\text{PH}])$ 更优选为4以下。

[0087] 前述[PB]与[PH]的关系优选为 $[\text{PB}] > [\text{PH}]$ 。通过使 $[\text{PB}] > [\text{PH}]$,能够提高显影密合性。前述[PI]、[PB]与[PH]的关系优选为 $[\text{PI}] > [\text{PB}] > [\text{PH}]$ 。通过使 $[\text{PI}] > [\text{PB}] > [\text{PH}]$,能够提高通过200~270°C程度的低温固化而加工得到的固化物的耐热性。

[0088] 前述[PB]与[PH]的质量比率的范围优选为 $1.01 \leq [\text{PB}]/[\text{PH}] \leq 55.00$ 。若 $[\text{PB}]/[\text{PH}]$ 的质量比率为1.01以上,则能够提高显影密合性。 $[\text{PB}]/[\text{PH}]$ 的质量比率更优选为1.50以上,进一步优选为2.00以上。另一方面,若 $[\text{PB}]/[\text{PH}]$ 的质量比率为55.00以下,则能够提高敏感度。 $[\text{PB}]/[\text{PH}]$ 的质量比率更优选为30.00以下,进一步优选为10.00以下。

[0089] 本发明的正型感光性树脂组合物含有(D)醌二叠氮化合物。

[0090] 通过含有(D)醌二叠氮化合物,从而在光照射部产生酸,光照射部在碱性水溶液中的溶解性增大,能够得到光照射部溶解的正型的浮凸图案。

[0091] 作为(D)醌二叠氮化合物,可举出醌二叠氮基磺酸与多羟基化合物进行酯键键合而成的化合物、醌二叠氮基磺酸与多氨基化合物进行磺酰胺键键合而成的化合物、醌二叠氮基磺酸与多羟基多氨基化合物进行酯键键合及/或磺酰胺键键合而成的化合物等。将(D)醌二叠氮化合物中的这些多羟基化合物、多氨基化合物的羟基或氨基整体设为100摩尔%时,优选50摩尔%以上利用醌二叠氮基磺酸进行了酯化或磺酰胺化。另外,正型感光性树脂组合物中,可以含有2种以上的(D)醌二叠氮化合物。

[0092] (D)醌二叠氮化合物之中,可以适当地含有萘醌二叠氮基磺酸酯化合物。萘醌二叠氮基磺酸酯化合物可通过具有酚式羟基的化合物与醌二叠氮基磺酸化合物的酯化反应而合成,可以利用已知的方法来合成。通过使用这些萘醌二叠氮基磺酸酯化合物,从而分辨率、敏感度、残膜率进一步提高。

[0093] 作为此处所使用的具有酚式羟基的化合物,可以例示在Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、MethyleneTris-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、Dimethylol-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPHBA、HML-TPHAP(商品名,本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BI OC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(商品名,旭有机材工业(株)制)、2,6-二甲氧基甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基对甲酚、2,6-二乙酰氧基甲基对甲酚、萘酚、四羟基二苯甲酮、没食子酸甲酯、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、BisP-AP(商品名,本州化学工业(株)制)等化合物中通过酯键导入二叠氮基萘醌-4-磺酸或二叠氮基萘醌-5-磺酸而得到的化合物作为优选例,但也可以使用除此以外的化合物。

[0094] 二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物在汞灯的i线区域具有吸收,适合于i线曝光,二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物的吸收延伸至汞灯的g线区域,适合于g线曝光。本发明的感光性树脂组合物可以含有二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物、二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物中的任意化合物,也可以含有在同一分子中并用了二叠氮基萘醌-4-磺酰基、二叠氮基萘醌-5-磺酰基的萘醌二叠氮基磺酸酯化合物,也可以混合含有二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物和二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物。

[0095] 关于(D)醌二叠氮化合物的含量,从提高曝光时的敏感度的观点考虑,相对于(A)聚酰亚胺系树脂100质量份而言,优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上。另外,从减少来自固化物的逸气的观点考虑,相对于(A)聚酰亚胺系树脂100质量份而言,优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下。

[0096] 本发明的正型感光性树脂组合物含有(E)溶剂。

[0097] 通过含有(E)溶剂,能够制成清漆的状态,能够提高涂布性。

[0098] 前述(E)溶剂可以单独含有或者混合含有N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等极性的非质子性溶剂、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、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、

丙二醇单正丙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单正丙基醚、二丙二醇单正丁基醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类、丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、二丙酮醇等酮类、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯类、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等其他酯类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类等溶剂。

[0099] 从提高涂布性的观点考虑, (E) 溶剂优选含有极性的非质子性溶剂。作为前述极性的非质子性溶剂, 优选为N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等。

[0100] 前述(E)溶剂的含量优选为正型感光性树脂组合物的固态成分浓度成为3~30质量%的含量。若固态成分浓度小于3质量%, 则涂布性恶化, 更优选为5质量%以上。另外, 若(E)溶剂的含量大于30质量%, 则正型感光性树脂组合物的保存稳定性恶化, 更优选为20质量%以下。

[0101] 此处, 所谓固态成分浓度, 是指正型感光性树脂组合物中的(E)溶剂以外的成分的含量。

[0102] 另外, 相对于前述(E)溶剂100质量%而言, 前述极性的非质子性溶剂的含量优选为1~30质量%。若为1质量%以上, 则能够提高(A)成分、(B)成分及(C)成分的溶解性, 能够提高显影后的图案的直线性。相对于前述(E)溶剂100质量%而言, 前述极性的非质子性溶剂的含量更优选为3质量%以上。另外, 相对于前述(E)溶剂100质量%而言, 前述极性的非质子性溶剂的含量为30质量%以下时, 预烘烤时的溶剂干燥性提高, 显影密合性提高。相对于前述(E)溶剂100质量%而言, 前述极性的非质子性溶剂的含量更优选为15质量%以下, 进一步优选为10质量%以下。

[0103] 本发明的正型感光性树脂组合物可以含有热交联剂等已知的化合物。

[0104] 作为热交联剂, 例如, 可举出DML-PC、DML-PEP、DMOM-PC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP、HMOM-TPPA(以上为商品名, 本州化学工业(株)制)、“NIKALAC”(注册商标)MX-270、“NIKALAC”(注册商标)MW-100LM、(以上为商品名, Sanwa Chemical Co., Ltd. 制)等具有羟甲基及/或烷氧基甲基的热交联剂、“Denacol”EX-850L、“Denacol”EX-201-IM(以上为商品名, Nagase Chemtex(株)制)、VG3101L(商品名, (株)PRINTEX制)、“TEPIC”(注册商标)-S、“TEPIC”-L、“TEPIC”-VL、“TEPIC”-FL、“TEPIC”-UC(以上为商品名, 日产化学工业(株)制)等具有环氧基的热交联剂、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H、OXT-191、PNOX-1009、RSOX(以上为商品名, 东亚合成(株)制)等具有氧杂环丁烷基的热交联剂、1,2-双(马来酰亚胺)乙烷、1,3-双(马来酰亚胺)丙烷、1,4-双(马来酰亚胺)丁烷、1,5-双(马来酰亚胺)戊烷、1,6-双(马来酰亚胺)己烷、2,2,4-三甲基-1,6-双(马来酰亚胺)己烷等双马来酰亚胺类热交联剂、4,4'-亚甲基双(亚苯基异氰酸酯)(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)等芳香族多异氰酸酯类; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂

肪族多异氰酸酯类;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)(H12MDI)等脂环式多异氰酸酯类热交联剂。

[0105] 从固化物的耐化学药品性提高的观点考虑,相对于(A)成分100质量份而言,热交联剂的含量优选为3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。另外,从能够减少来自固化物的逸气、能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性的观点考虑,相对于(A)成分100质量份而言,热交联剂的含量优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下,进一步优选为20质量份以下。

[0106] 本发明的正型感光性树脂组合物可以含有(F)热产酸剂。所谓热产酸剂,是通过加热而产生酸的化合物,热产酸剂的热裂解起始温度优选为120°C以上,更优选为130°C以上,进一步优选为140°C以上。通过使热裂解温度为120°C以上,从而在图案加工中,能够防止在对所涂布的正型感光性树脂膜施加热而进行干燥的工序(也有时记载为预烘烤工序)中产生酸。另外,(F)热产酸剂的热裂解起始温度优选为250°C以下,更优选为240°C以下,进一步优选为230°C以下。通过使热裂解温度为250°C以下,能够在加热工序中产生充分的酸。本发明中,通过在加热工序中产生酸,能够促进热交联剂的交联反应,作为结果,能够大幅地减少固化物中残存的未反应的交联性基团。若在固化物中残存未反应的交联性基团,则在可靠性试验中产生气体成分,由此引起有机EL显示装置的亮度降低、像素收缩这样的不理想的现象,但利用基于由热产酸剂产生的酸的交联促进效果,能够大幅地提高有机EL显示装置的可靠性。

[0107] 本发明中的正型感光性树脂组合物中的(F)热产酸剂只要具有通过加热而产生酸的功能即可,具有除了热之外还可通过紫外线等光而产生酸的功能的化合物也包括在热产酸剂的定义中。但是,(D)醌二叠氮化合物即使在通过加热而产生酸的情况下,也定义其为不包括在(F)热产酸剂中的化合物。

[0108] 由(F)热产酸剂产生的酸优选为强酸,例如,优选为对甲苯磺酸、苯磺酸这样的芳基磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸这样的烷基磺酸或樟脑磺酸等。

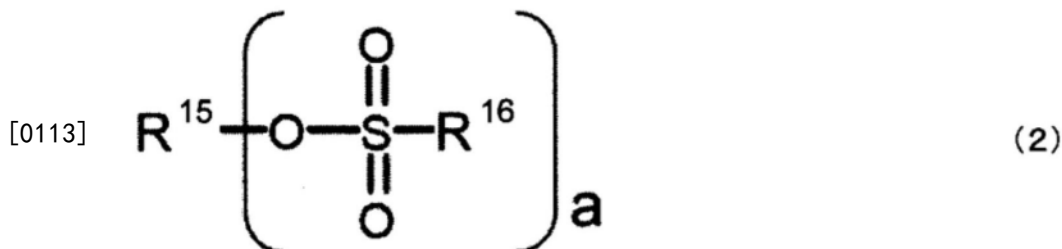
[0109] 作为(F)热产酸剂,可以举出铈盐、磺酸酯等。可以含有它们中的2种以上。铈盐中,从通过加热而产生热的观点考虑,优选含有选自由单芳基铈盐及三烷基铈盐组成的组中的化合物。

[0110] (F)热产酸剂之中,从有机EL显示装置的可靠性提高效果高的方面考虑,优选含有具有磺酸酯结构的热产酸剂。例如,可举出甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸丙酯、甲磺酸丁酯、甲磺酸苯酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、乙磺酸丙酯、乙磺酸丁酯、乙磺酸苯酯、丙磺酸甲酯、丙磺酸乙酯、丙磺酸丙酯、丙磺酸丁酯、丙磺酸苯酯、丁磺酸甲酯、丁磺酸乙酯、丁磺酸丙酯、丁磺酸丁酯、丁磺酸苯酯、辛磺酸甲酯、辛磺酸乙酯、辛磺酸丙酯、辛磺酸丁酯、辛磺酸苯酯、对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸丙酯、对甲苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸苯酯、甲磺酸甲氧基苯酯、甲磺酸甲氧基乙酯、对甲苯磺酸甲氧基乙酯、“Irgacure”(注册商标)PAG103、PAG121(商品名,BASF Japan(株)制)、PA-411、PA-480(商品名,Heraeus(株)制)等,另外,作为除此以外的具有磺酸酯结构的热产酸剂,可举出PAI-01、PAI-101、PAI-106、PAI-1001、PAI-1002、PAI-1003、PAI-1004(商品名,Midori Kagaku(株)制)、SP-082、SP-601、SP-606、SP-607、SP-612(商品名,(株)ADEKA制)、NIT、MIN、ILP-110、ILP-110N、ILP-118、ILP-113、PA-223、PA-298(商品名,Heraeus(株)制)、NAI-105、NAI-106、NAI-109(商品

名, Midori Kagaku (株) 制) 等。

[0111] 此外, (F) 热产酸剂特别优选包含式 (2) 所示的化合物。通过使 (F) 热产酸剂包含式 (2) 的化合物, 从而固化 (加热处理) 中的 (F) 热产酸剂的挥发性降低, 在固化中能够由 (F) 热产酸剂高效地产生酸, 交联促进效果变大, 因此能够提高有机EL显示装置的可靠性。另外, 通过使 (F) 热产酸剂包含式 (2) 所示的化合物, 从而与不含式 (2) 的化合物的情况相比, 在碱性显影液中的溶解性易于提高, 因此曝光敏感度提高。

[0112] [化学式4]



[0114] (式 (2) 中, R^{15} 为碳原子数 1 ~ 10 的 2 ~ 4 价基团。 R^{16} 各自独立地表示可具有取代基的碳原子数 1 ~ 10 的烷基或可具有取代基的碳原子数 6 ~ 20 的芳基。作为前述取代基, 可举出羟基、卤素原子、氰基、乙烯基、乙炔基或者碳原子数 1 ~ 10 的直链或环状的烷基。 a 表示 2 ~ 4 的整数。)

[0115] 从不使曝光敏感度降低的观点考虑, 式 (2) 中, 优选 R^{15} 为可具有取代基的碳原子数 1 ~ 6 的 2 ~ 4 价基团, R^{16} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的直链或支链或环状的烷基或者可具有取代基的碳原子数 6 ~ 10 的芳基。

[0116] 作为前述的式 (2) 记载的化合物的例子, 可举出利用甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、辛磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸等对具有多个醇式羟基的化合物 (有时记载为多元醇化合物) 或具有多个酚式羟基的化合物 (有时记载为多元酚化合物) 的醇式羟基或酚式羟基进行磺酸酯化而得到的化合物。多元醇化合物之中, 作为 2 元的醇化合物的具体例, 可举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇等。多元醇化合物之中, 作为 3 元以上的醇化合物的具体例, 可举出丙三醇、丁三醇、戊三醇、己三醇、庚三醇、辛三醇、壬三醇、癸三醇、季戊四醇等。作为多元酚化合物的具体例, 可举出二羟基苯、三羟基苯、四羟基苯等。

[0117] 关于式 (2) 所示的化合物的含量, 从容易获得曝光敏感度的提高效果及有机EL显示装置的可靠性提高效果的观点考虑, 优选在 (F) 热产酸剂 100 质量 % 中含有 20 质量 % 以上。更优选为 50 质量 % 以上, 进一步优选为 70 质量 % 以上, 特别优选为 100 质量 %。

[0118] 从能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性的观点考虑, 在将前述 (A) 成分与前述 (B) 成分的合计质量份设为 100 质量份时, (F) 热产酸剂的含量优选为 1 质量份以上, 更优选为 2 质量份以上, 进一步优选为 3 质量份以上。另外, 从能够向固化物赋予高耐热性的观点考虑, 在将前述 (A) 成分与前述 (B) 成分的合计质量份设为 100 质量份时, (F) 热产酸剂的含量优选为 15 质量份以下, 更优选为 10 质量份以下, 进一步优选为 8 质量份以下。

[0119] 本发明的正型感光性树脂组合物可以含有着色剂。所谓着色剂, 是指已知的有机颜料、无机颜料或染料。着色剂可以优选为有机颜料及/或无机颜料。

[0120] 作为有机颜料, 例如, 可举出吡咯并吡咯二酮系颜料、偶氮、双偶氮或多偶氮等偶

氮系颜料、铜酞菁、士林系颜料、苯并呋喃酮系或金属络合物系颜料。

[0121] 作为无机颜料,例如,可举出氧化钛、锌白、硫化锌、铅白、碳酸钙、沉淀硫酸钡、白炭黑、锰紫或钴紫。

[0122] 作为染料,例如,可举出偶氮染料、蒽醌染料、稠合多环芳香族羰基染料、靛青染料、碳鎗染料、酞菁染料、甲川或聚甲炔染料。

[0123] 出于提高有机EL显示装置的对比度的目的,着色剂的颜色优选为能够在全波长区域内对可见光进行遮光的黑色,优选在正型感光性树脂组合物中含有选自有机颜料、无机颜料及染料中的至少1种以上,并且含有在制成固化物时呈黑色的这样的着色剂。为此,可以含有上述的黑色有机颜料及黑色无机颜料,也可以通过将两种以上的有机颜料及染料混合而进行近似黑色化。在进行近似黑色化的情况下,可以通过从上述的红色、橙色、黄色、紫色、蓝色、绿色等的有机颜料及染料中混合两种以上而获得。需要说明的是,本发明的正型感光性树脂组合物本身未必需要为黑色,也可以使用通过在加热固化时颜色变化而使固化物呈黑色的这样的着色剂。

[0124] 它们之中,从能够确保高耐热性的观点考虑,优选含有有机颜料及/或无机颜料,并且含有在制成固化物时呈黑色的这样的着色剂。另外,从能够确保高绝缘性的观点考虑,优选含有有机颜料及/或染料,并且含有在制成固化物时呈黑色的这样的着色剂。即,从能够同时实现高耐热性和绝缘性的方面考虑,优选含有有机颜料,并且含有在制成固化物时呈黑色的这样的着色剂。

[0125] 关于着色剂的含量,从可获得固化物所需要的着色性的观点考虑,相对于除溶剂之外的正型感光性树脂组合物总量而言,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。另外,从可获得良好的保存稳定性的观点考虑,相对于除溶剂之外的正型感光性树脂组合物总量而言,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。

[0126] 在正型感光性树脂组合物含有颜料的情况下,优选含有分散剂。通过含有分散剂,能够使着色剂在正型感光性树脂组合物中均匀且稳定地分散。分散剂没有特别限制,但优选为高分子分散剂。作为高分子分散剂,例如,可举出聚酯系高分子分散剂、丙烯酸系高分子分散剂、聚氨酯系高分子分散剂、聚烯丙基胺系高分子分散剂或碳二亚胺系分散剂。更具体而言,所谓高分子分散剂,是指主链由聚氨基、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚丙烯酸酯等形成、并且在侧链或主链末端具有胺、羧酸、磷酸、胺盐、羧酸盐、磷酸盐等极性基团的高分子化合物。极性基团吸附于颜料,利用主链聚合物的空间位阻而发挥使颜料的分散稳定化的作用。

[0127] 分散剂可分类为仅具有胺值的(高分子)分散剂、仅具有酸值的(高分子)分散剂、具有胺值及酸值的(高分子)分散剂、或既不具有胺值也不具有酸值的(高分子)分散剂,但优选具有胺值及酸值的(高分子)分散剂、仅具有胺值的(高分子)分散剂,更优选仅具有胺值的(高分子)分散剂。

[0128] 关于分散剂的含量,从可获得良好的分散稳定性的观点考虑,相对于颜料100质量份而言,优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上。另外,从维持固化物的耐热性的观点考虑,相对于颜料100质量份而言,优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下。

[0129] 本发明中使用的正型感光性树脂组合物可以含有密合改良剂。作为密合改良剂,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环氧环己基乙基三甲氧基硅烷、3-环氧

丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、氧化锆螯合剂、钛螯合剂、铝螯合剂、使芳香族胺化合物与含有烷氧基的硅化合物反应而得到的化合物等。可以含有它们中的2种以上。通过含有这些密合改良剂,从而在对正型感光性树脂膜进行显影的情况等情况下,能够提高与硅晶片、ITO、SiO₂、氮化硅等基底基材的密合性。另外,能够提高对于洗涤等所使用的氧等离子体、UV臭氧处理的耐性。相对于除溶剂之外的正型感光性树脂组合物总量而言,密合改良剂的含量优选为0.1~10质量%。

[0130] 本发明中使用的正型感光性树脂组合物可以根据需要出于提高与基板的润湿性的目的而含有表面活性剂。表面活性剂可以使用市售的化合物,具体而言,作为有机硅系表面活性剂,可举出Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的SH系列、SD系列、ST系列、BYK Chemie Japan K.K.的BYK系列、Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.的KP系列、日本油脂公司的DISFOAM系列、Toshiba Silicones Co.,Ltd.的TSF系列等,作为氟系表面活性剂,可举出大日本油墨工业公司的“MEGAFACE(注册商标)”系列、Sumitomo 3M Ltd.的Fluorad系列、旭硝子公司的“Surflon(注册商标)”系列、“Asahi Guard(注册商标)”系列、新秋田化成公司的EF系列、OMNOVA Solutions Inc.的PolyFox系列等,作为由丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系的聚合物形成的表面活性剂,可举出共荣社化学公司的Polyflow系列、楠本化成公司的“DISPARLON(注册商标)”系列等,但不限于此。

[0131] 相对于除溶剂之外的正型感光性树脂组合物总量而言,表面活性剂的含量优选为0.001~1质量%。

[0132] 本发明中使用的正型感光性树脂组合物可以根据需要出于弥补感光性树脂组合物的碱显影性的目的而含有具有酚式羟基的化合物。作为具有酚式羟基的化合物,例如,可举出Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCRI-PZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA(Tetrakis P-DO-BPA)、TrisPHAP、TrisP-PA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、MethyleneTris-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP(商品名,本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(商品名,旭有机材工业(株)制)、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,4-二羟基喹啉、2,6-二羟基喹啉、2,3-二羟基喹啉、葱-1,2,10-三醇、葱-1,8,9-三醇、8-羟基喹啉等。通过含有这些具有酚式羟基的化合物,从而所得到的正型感光性树脂组合物在曝光前几乎不溶于碱性显影液,若进行曝光则容易地溶解于碱性显影液中,因此由显影导致的膜减损少,并且在短时间内显影变得容易。因此,容易提高敏感度。

[0133] 相对于除溶剂之外的正型感光性树脂组合物总量而言,这样的具有酚式羟基的化合物的含量优选为1质量%以上20质量%以下。

[0134] 另外,本发明中使用的正型感光性树脂组合物可以包含无机粒子。作为优选的具体例,可举出氧化硅、氧化钛、钛酸钡、氧化铝、滑石等,但不限于此。这些无机粒子的一次粒

径优选为100nm以下,更优选为60nm以下。

[0135] 相对于除溶剂之外的正型感光性树脂组合物总量而言,无机粒子的含量优选为5~90质量%。

[0136] 接下来,对本发明的正型感光性树脂组合物的制造方法进行说明。例如,可以通过使(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)醌二叠氮化合物、(E)溶剂和根据需要使用的密合改良剂、表面活性剂、着色剂、无机粒子等溶解而得到正型感光性树脂组合物。

[0137] 作为溶解方法,可举出搅拌、加热。在进行加热的情况下,加热温度优选在不损害正型感光性树脂组合物的性能的范围内设定,通常为室温~80°C。另外,各成分的溶解顺序没有特别限定,例如,可举出从溶解性低的化合物开始依次溶解的方法。另外,对于表面活性剂、一部分密合改良剂等,在搅拌溶解时容易产生气泡的成分,可以将其他成分溶解之后在最后添加,由此防止由气泡的产生导致的其他成分的溶解不良。

[0138] 所得到的正型感光性树脂组合物优选使用过滤器进行过滤而除去污垢。过滤器孔径例如有0.5 μm 、0.2 μm 、0.1 μm 、0.07 μm 、0.05 μm 、0.02 μm 等,但不限于此。过滤器的材质中,有聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙(NY)、聚四氟乙烯(PTFE)等,优选聚乙烯、尼龙。在正型感光性树脂组合物中含有颜料、粒子的情况下,优选使用比它们的粒径大的孔径的过滤器。

[0139] 本发明的固化物是使正型感光性树脂组合物固化而得到的固化物。固化物可通过对正型感光性树脂组合物进行加热处理而得到。加热处理的方法可以采用使用加热板、烘箱、红外线的方法等已知的方法。关于优选的加热处理条件,在后述的固化物的制造方法(5)对经显影的正型感光性树脂膜进行加热处理的工序中记述。

[0140] 接下来,对使用了本发明的正型感光性树脂组合物的固化物膜的制造方法进行详细说明。

[0141] 固化物的制造方法依次包括下述工序:

[0142] (1) 将上述的正型感光性树脂组合物涂布于基板从而形成正型感光性树脂膜的工序;

[0143] (2) 对前述正型感光性树脂膜进行干燥的工序(预烘烤工序);

[0144] (3) 隔着光掩模对经干燥的正型感光性树脂膜进行曝光的工序;

[0145] (4) 对经曝光的正型感光性树脂膜进行显影的工序;以及

[0146] (5) 对经显影的正型感光性树脂膜进行加热处理的工序。

[0147] 在(1)将上述的正型感光性树脂组合物涂布于基板从而形成正型感光性树脂膜的工序中,利用旋涂法、狭缝涂布法、浸涂法、喷涂法、印刷法等涂布本发明的正型感光性树脂组合物,得到正型感光性树脂组合物的正型感光性树脂膜。在涂布之前,可以预先利用前述的密合改良剂对要涂布正型感光性树脂组合物的基材进行前处理。

[0148] 例如,可举出下述方法:使用使0.5~20质量%的密合改良剂溶解于异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶剂中而得到的溶液,对基材表面进行处理。作为基材表面的处理方法,可举出旋涂、缝模涂布、棒涂、浸涂、喷涂、蒸气处理等方法。

[0149] 在(2)对正型感光性树脂膜进行干燥的工序中,根据需要对所涂布的正型感光性树脂膜实施减压干燥处理,然后使用加热板、烘箱、红外线等在50°C~180°C的范围内实施1分钟~数小时的热处理,由此得到正型感光性树脂膜。

[0150] 接下来,对(3)隔着光掩模对经干燥的正型感光性树脂膜进行曝光的工序进行说明。向正型感光性树脂膜上,通过具有所期望的图案的光掩模而照射化学射线。作为曝光中使用的化学射线,有紫外线、可见光线、电子束、X射线等,在本发明中,优选使用汞灯的i线(365nm)、h线(405nm)、g线(436nm)。

[0151] 照射化学射线后,可以进行曝光后烘烤。通过进行曝光后烘烤,可以期待显影后的分辨率提高或显影条件的容许范围增大等效果。曝光后烘烤可以使用烘箱、加热板、红外线、快速退火装置或激光退火装置等。作为曝光后烘烤温度,优选为50~180°C,更优选为60~150°C。曝光后烘烤时间优选为10秒~数小时。若曝光后烘烤时间在上述范围内,则反应良好地进行,有时能够缩短显影时间。

[0152] 在(4)对经曝光的正型感光性树脂膜进行显影的工序中,使用显影液对经曝光的正型感光性树脂膜进行显影,将曝光部以外的部分除去。作为显影液,优选为四甲基氢氧化铵、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙基胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、环己基胺、乙二胺、六亚甲基二胺等显示碱性的化合物的水溶液。

[0153] 另外,根据情况,也可以添加向这些碱性水溶液中组合N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、二甲基丙烯酰胺等极性溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类、环戊酮、环己酮、异丁基酮、甲基异丁基酮等酮类等中的单独一种或多种而得到的溶液。作为显影方式,可以为喷雾、旋覆浸没、浸渍、超声波等方式。

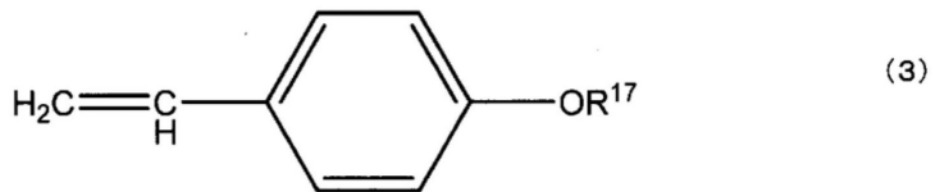
[0154] 接下来,优选利用蒸馏水对通过显影而形成的图案进行漂洗处理。此处,也可以将乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类等加入蒸馏水中并进行漂洗处理。

[0155] 接下来,实施(5)对经显影的正型感光性树脂膜进行加热处理的工序。通过加热处理,能够除去残留溶剂、耐热性低的成分,因此能够提高耐热性及耐化学药品性。本发明的正型感光性树脂组合物能够通过加热处理而形成酰亚胺环、噁唑环,因此能够提高耐热性及耐化学药品性。另外,在含有热交联剂的情况下,可以通过加热处理而进行热交联反应,能够提高耐热性及耐化学药品性。从固化物的耐热性提高的观点考虑,加热处理温度优选为200°C以上,更优选为220°C以上,进一步优选为230°C以上,特别优选为240°C以上。

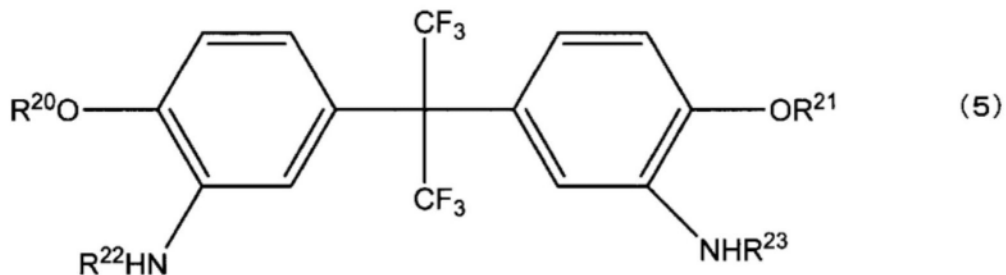
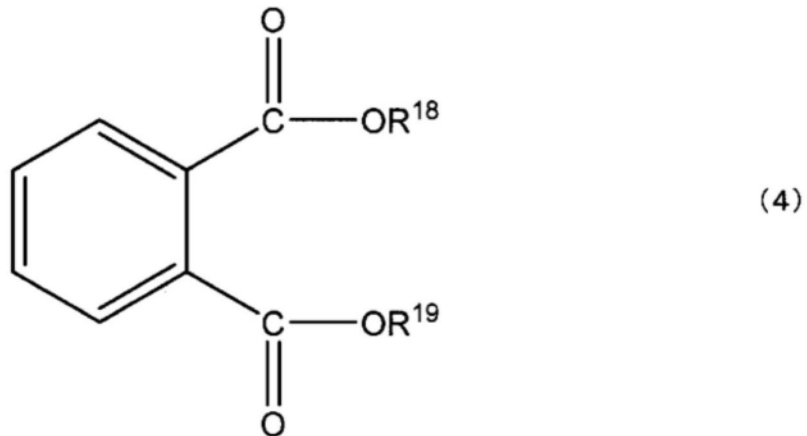
[0156] 另一方面,从避免TFT元件的热劣化的影响的观点考虑,优选为400°C以下,更优选为350°C以下,进一步优选为270°C以下。在该温度范围内,可以阶段性地升温,也可以连续地升温。关于加热处理时间,从固化物的耐热性提高的观点考虑,优选为30分钟以上,更优选为45分钟以上。另外,从生产率的观点考虑,优选为180分钟以下,更优选为120分钟以下。例如,可举出下述方法:于150°C、250°C各进行60分钟的热处理的方法;一边历经2小时从室温直线性地升温至250°C一边进行热处理的方法;等等。

[0157] 本发明的固化物优选为由本发明的正型感光性树脂组合物形成的固化物。另外,本发明的固化物的其他方式中,在利用反应热裂解GC/MS进行分析时,检测到式(3)所示的化合物、式(4)所示的化合物及式(5)所示的化合物,就其检测峰强度比而言,将式(4)所示的化合物设为1时,式(3)所示的化合物为0.1~1,式(5)所示的化合物为0.1~3。

[0158] [化学式5]



[0159]



[0160] 式(3)、式(4)及式(5)中, $R^{17} \sim R^{23}$ 各自独立地表示氢原子或可包含杂原子的碳原子数1~30的1价有机基团。

[0161] 式(3)、式(4)及式(5)中,作为前述可包含杂原子的碳原子数1~30的1价有机基团,例如,可举出烷基、烯基、炔基、芳基等。

[0162] 前述烷基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。直链状及支链状的烷基的碳原子数通常为1~30,从高耐热并且将固化物的耐折弯性保持得高的观点考虑,优选为1~20,更优选为1~10。环状的烷基的碳原子数通常为3~30,从高耐热并且将固化物的耐折弯性保持得高的观点考虑,优选为3~20,更优选为3~10。作为烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

[0163] 前述烯基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。直链状及支链状的烯基的碳原子数通常为2~30,从高耐热并且将固化物的耐折弯性保持得高的观点考虑,优选为2~20,更优选为2~10。环状的烯基的碳原子数通常为3~30,从高耐热并且将固化物的耐折弯性保持得高的观点考虑,优选为3~20,更优选为3~10。作为烯基,例如,可举出乙烯

基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、壬烯基、癸烯基等。

[0164] 前述炔基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状。直链状及支链状的炔基的碳原子数通常为2~30,从高耐热并且将固化物的耐折弯性保持得高的观点考虑,优选为2~20,更优选为2~10。环状的炔基的碳原子数通常为3~30,从高耐热并且将固化物的耐折弯性保持得高的观点考虑,优选为3~20,更优选为3~10。作为炔基,例如,可举出乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。

[0165] 前述芳基是从芳香族烃中除去直接键合于构成芳香环的碳原子的1个氢原子而得到的剩余的原子团,包含具有羟基、前述烷基、前述烯基、前述炔基作为官能团的芳基。芳基的碳原子数通常为6~30,优选为6~20。作为芳基,例如,可举出苯基、羟基苯基、烷基苯基、烷基羟基苯基等。从取得高耐热、固化物的耐折弯性的均衡性的观点考虑,优选为羟基苯基、烷基羟基苯基。作为烷基苯基,例如,可举出甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、丙基苯基、甲基乙基苯基、丙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、环己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基等。作为烷基羟基苯基,例如,可举出甲基羟基苯基、乙基羟基苯基、二甲基羟基苯基、丙基羟基苯基、甲基乙基羟基苯基、丙基羟基苯基、异丙基羟基苯基、丁基羟基苯基、异丁基羟基苯基、叔丁基羟基苯基、戊基羟基苯基、己基羟基苯基、环己基羟基苯基、庚基羟基苯基、辛基羟基苯基、壬基羟基苯基、癸基羟基苯基等。

[0166] 从取得高耐热、固化物的耐折弯性的均衡性的观点考虑,优选 R^2 、 R^3 、 R^4 中的至少一个为烷基、烯基、炔基、芳基。进一步优选同时包含烷基和羟基苯基及/或烷基羟基苯基。

[0167] 在利用反应热裂解GC/MS对固化物进行分析时,检测到式(3)所示的化合物、式(4)所示的化合物及式(5)所示的化合物,就其检测峰强度比而言,将式(4)所示的化合物设为1时,式(3)所示的化合物为0.1~1,式(5)所示的化合物为0.1~3,由此,容易得到高耐热并且固化物的耐折弯性高的固化物。

[0168] 对本发明的固化物中包含的化合物进行说明。式(3)所示的化合物例如可以作为来自(C)聚羟基苯乙烯、及/或聚羟基苯乙烯与聚苯乙烯的共聚物的结构或其残基而得到。式(4)所示的化合物例如可以作为来自(A)聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物的结构或其残基而得到。式(5)所示的化合物例如可以作为来自(B)聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物的结构或其残基而得到。

[0169] 由本发明的正型感光性树脂组合物形成的固化物可以用于包含形成于基板上的第一电极和与前述第一电极对置地设置的第二电极的显示装置、具体而言为例如液晶显示装置的平坦化层、有机EL显示装置的平坦化层及/或像素分割层等。以下,以有机EL显示装置为例进行说明。

[0170] 本发明的有机EL显示装置具备前述固化物。具体而言,优选为在基板上具有驱动电路、平坦化层、第1电极、像素分割层、发光层及第2电极、并且平坦化层及/或像素分割层包含前述固化物的有机EL显示装置。举出有源矩阵型的显示装置为例时,在玻璃、树脂膜等基板上具有薄膜晶体管(以下为TFT)、和位于TFT的侧方部并且与TFT连接的布线,在其上以覆盖凹凸的方式具有平坦化层,进一步在平坦化层上设置有显示元件。显示元件与布线经由形成于平坦化层中的接触孔连接。尤其是,近年来,有机EL显示装置的柔性化成为主流,前述的具有驱动电路的基板由树脂膜形成的有机EL显示装置是优选的。

[0171] 就本发明的有机EL显示装置而言,优选的是,具备固化物的部分中的至少一部分优选具有能弯曲的部分及/或以弯曲的状态被固定化的部分。通过使用使本发明的正型感光性树脂组合物或感光性树脂片材固化而得到的固化物,能够得到耐折弯性优异的有机EL显示装置。上述的能弯曲的部分及/或以弯曲的状态被固定化的部分的曲率半径优选为0.1mm以上,优选为5mm以下。若曲率半径为0.1mm以上,则能够确保弯曲部的耐折弯性,若为5mm以下,则能够确保窄边框化等外观设计性。

[0172] 本发明的有机EL显示装置能在任意的适当的部分弯曲。例如,有机EL显示装置可以像折叠式的显示装置那样能在中央部弯曲,从最大限度地确保外观设计性和显示画面这样的观点考虑,也可以能在端部弯曲。此外,有机EL显示装置可以能沿着其长边方向弯曲,也可以能沿着其短边方向弯曲。根据用途,有机EL显示装置的特定部分能弯曲(例如,四角的一部分或全部能沿着倾斜方向弯曲)即可。

[0173] 图1示出形成了平坦化层和像素分割层的有机EL显示装置的一个例子的截面图。在基板6上,以行列状设置有底栅型或顶栅型的TFT1,以覆盖该TFT1的状态形成有TFT绝缘层3。另外,在该TFT绝缘层3上设置有与TFT1连接的布线2。进而,在TFT绝缘层3上,以将布线2埋入的状态设置有平坦化层4。在平坦化层4中,设置有到达布线2的接触孔7。然后,经由该接触孔7,以与布线2连接的状态,在平坦化层4上形成有ITO(透明电极)5。

[0174] 此处,ITO5成为显示元件(例如有机EL元件)的电极。然后,以覆盖ITO5的周缘的方式形成像素分割层8。有机EL元件可以是与基板6相反的一侧释放发出的光的顶发射型,也可以是从基板6侧提取光的底发射型。如上所述地,可得到在各有机EL元件上连接有用于对其进行驱动的TFT1的有源矩阵型的有机EL显示装置。

[0175] 所述TFT绝缘层3、平坦化层4及/或像素分割层8可以如前述的那样通过下述工序形成:形成由本发明的正型感光性树脂组合物形成的正型感光性树脂膜的工序;对前述正型感光性树脂膜进行曝光的工序;对经曝光的正型感光性树脂膜进行显影的工序及对经显影的正型感光性树脂膜进行加热处理的工序。可以通过具有这些工序的制造方法得到有机EL显示装置。

[0176] 另外,由本发明的正型感光性树脂组合物形成的固化物可以用作构成电子部件的绝缘膜、保护膜。此处,作为电子部件,可举出具有晶体管、二极管、集成电路(以下为IC)、存储器等半导体的有源部件、电阻、电容器、电感器等无源部件。另外,也将使用了半导体的电子部件称为半导体装置。作为电子部件内的固化物的具体例,可合适地用于半导体的钝化膜、半导体元件、TFT等的表面保护膜、2~10层的高密度安装用多层布线中的层间绝缘膜、触摸面板显示器的绝缘膜、保护膜等用途,但不限于此,可以采用各种结构。

[0177] 另外,形成固化物的基板表面可以根据用途、工序而适当地选择,可举出硅、陶瓷、金属、玻璃、环氧树脂等,也可以在同一面内配置有它们中的多种。作为具有配置有本发明的固化物的表面保护膜、层间绝缘膜等的电子器件,例如,可举出耐热性低的MRAM等。即,本发明的固化物适合于MRAM的表面保护膜用途。

[0178] 另外,除了MRAM以外,有望作为下一代存储器的聚合物存储器(Polymer Ferroelectric RAM:PFram)、相变存储器(Phase Change RAM:PCRAM,或Ovonics Unified Memory:OUM)相较于以往的存储器而言使用耐热性低的新材料的可能性也较高。因此,本发明的固化物也适合于它们的表面保护膜用途。

[0179] 另外,还可合适地用于扇出型晶圆级封装(以下为扇出型WLP)。扇出型WLP为下述半导体封装:所述半导体封装中,使用环氧树脂等密封树脂在半导体芯片的周边设置扩张部分,从半导体芯片上的电极开始实施再布线至该扩张部分,在扩张部分还搭载焊料球,由此确保了必要的端子数。

[0180] 在扇出型WLP中,以跨越半导体芯片的主面与密封树脂的主面所形成的边界线的方式设置布线。即,在由施加有金属布线的半导体芯片及密封树脂这2种以上的材料构成的基材上形成层间绝缘膜,在该层间绝缘膜上形成布线。

[0181] 除此以外,在将半导体芯片埋入形成于玻璃环氧树脂基板上的凹部中的类型的半导体封装中,也以跨越半导体芯片的主面与印刷基板的主面的边界线的方式设置布线。在该方式中,也在由2种以上的材料构成的基材上形成层间绝缘膜,在该层间绝缘膜上形成布线。使本发明的正型感光性树脂组合物固化而形成的固化物与施加有金属布线的半导体芯片具有高密合力,并且与环氧树脂等密封树脂也具有高密合力,因此,可合适地用作设置于由2种以上的材料构成的基材上的层间绝缘膜。

[0182] 实施例

[0183] 以下,举出实施例等对本发明进行说明,但本发明不受这些例子的限定。需要说明的是,实施例中的正型感光性树脂组合物的评价通过以下的方法进行。

[0184] (1) 敏感度评价

[0185] 使用涂布显影装置ACT-8(Tokyo Electron(株)制),利用旋涂法将通过后述各实施例及比较例得到的正型感光性树脂组合物涂布于8英寸硅晶片上,于120°C利用加热板进行3分钟烘烤,制作膜厚为3.0 μm 的预烘烤膜。需要说明的是,膜厚是使用Dainippon Screen Mfg.Co.,Ltd.制Lambda Ace STM-602在折射率为1.63的条件下测定的。

[0186] 然后,使用曝光机i线步进机NSR-2005i9C(Nikon公司制),隔着具有10 μm 的接触孔的图案的掩模,以50~300 mJ/cm^2 的曝光量,以10 mJ/cm^2 的步距进行曝光。曝光后,使用前述ACT-8显影装置,使用2.38质量%的四甲基铵水溶液(以下为TMAH,多摩化学工业(株)制),以显影时的膜减损为0.5 μm 的时间进行显影后,利用蒸馏水进行漂洗后,进行甩干,得到图案。

[0187] 使用FDP显微镜MX61(Olympus(株)公司制),以20倍的倍率对所得到的显影膜的图案进行观察,求出接触孔的开口直径达到10 μm 的最低必要曝光量,将其作为曝光敏感度,将200 mJ/cm^2 以下视为合格。敏感度的数值越小,则敏感度越高,越优选。

[0188] (2) 耐折弯性评价

[0189] 利用旋涂法,以任意的转速将通过后述各实施例及比较例得到的正型感光性树脂组合物涂布于聚酰亚胺膜基板上,得到正型感光性树脂膜,作为干燥工序,在120°C的加热板上进行2分钟预烘烤,得到正型感光性树脂膜。接下来,使用自动显影装置(Takizawa Sangyo Co.,Ltd.制AD-2000),利用2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液进行90秒钟的喷淋显影,接着利用纯水进行30秒钟的漂洗。在氮气氛下,在250°C的烘箱中,对经显影的带有正型感光性树脂膜的基板进行60分钟固化(加热处理),得到膜厚为2.0 μm 的固化物。

[0190] 接着,以纵50mm×横10mm的大小切出10张具备固化物的聚酰亚胺膜基板。接下来,在空气氛下,将切出的聚酰亚胺膜在100°C条件下保存500小时。然后,使固化物的面为外侧,在将聚酰亚胺膜基板在纵向25mm的线上折弯180°的状态下,保持30秒钟。30秒后,打开

折弯的聚酰亚胺膜基板,使用FPD检查显微镜(MX-61L;Olympus(株)制),对固化物表面的纵向25mm的线上的折弯部进行观察,对固化物表面的外观变化进行评价。折弯试验在曲率半径为0.1~2.0mm的范围内实施,记录了不发生固化物从聚酰亚胺膜基板的剥离、固化物表面上的裂纹等外观变化的最小的曲率半径(mm)。最小的曲率半径(mm)的值越小,则耐折弯性越高,越优选。

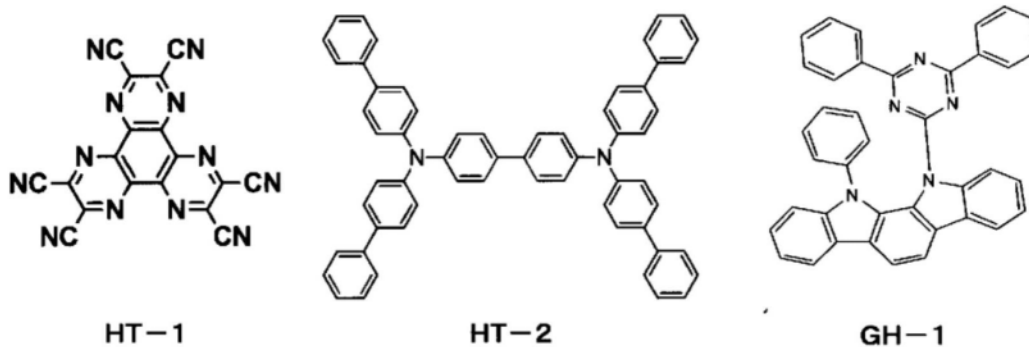
[0191] (3) 有机EL显示装置的可靠性试验

[0192] <有机EL显示装置的制作>

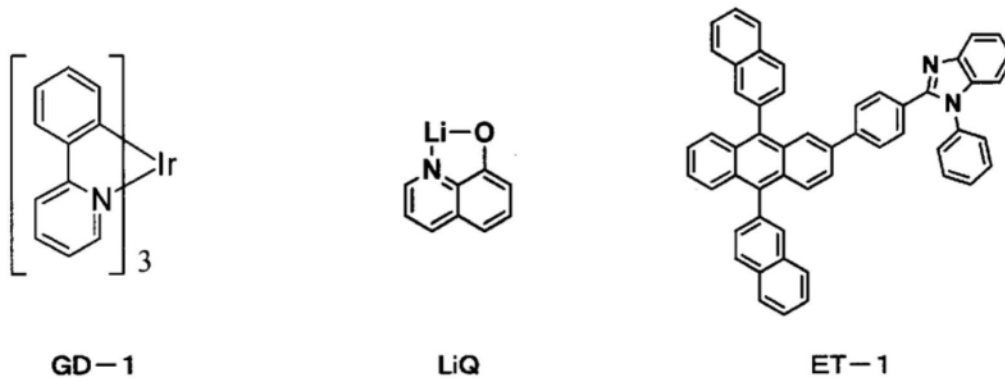
[0193] 图2中示出所使用的基板的概略图。首先,在38×46mm的无碱玻璃基板11上,利用溅射法在基板整面上形成ITO透明导电膜100nm,蚀刻成第一电极12。另外,同时,为了取出第二电极,还同时形成了辅助电极13。利用“Semico Clean56”(商品名,Furuuchi Chemical(株)制)对所得到的基板进行10分钟超声波洗涤后,利用超纯水进行洗涤。接下来,在该基板整面上,利用旋涂法涂布依照后述各实施例及比较例的正型感光性树脂组合物(清漆),在120°C的加热板上进行2分钟预烘烤。针对该膜,使用平行光掩模对准器(以下称为PLA)(Canon(株)制PLA-501F),将超高压汞灯作为光源(g线、h线、i线的混合线),隔着光掩模进行UV曝光后,利用2.38% TMAH水溶液进行显影,仅使曝光部分溶解后,利用纯水进行漂洗。针对所得到的带有图案的基板,使用惰性烘箱(Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.制CLH-21CD-S),在氮气氛下在250°C的烘箱中进行60分钟固化。如上所述地,以在宽度方向上155μm的间距、在长度方向上465μm的间距配置有宽度为50μm且长度为260μm的开口部,各开口部使第一电极露出的形状的像素分割层14仅限形成在基板有效区域。如上所述地,在每边为16mm的四边形的基板有效区域内设置开口率为18%的像素分割层,该像素分割层的厚度为约2.0μm。

[0194] 接下来,作为前处理,进行氮等离子体处理后,利用真空蒸镀法形成有机EL层15。需要说明的是,蒸镀时的真空度为 1×10^{-3} Pa以下,蒸镀中,使基板相对于蒸镀源进行旋转。首先,作为空穴注入层而蒸镀10nm的化合物(HT-1),作为空穴传输层而蒸镀50nm的化合物(HT-2)。接下来,在发光层上,将作为主体材料的化合物(GH-1)和作为掺杂剂材料的化合物(GD-1)以掺杂浓度成为10%的方式蒸镀成40nm的厚度。接下来,作为电子传输材料,将化合物(ET-1)和化合物(LiQ)以1:1的体积比层叠成40nm的厚度。以下示出有机EL层中使用的化合物的结构。

[0195] [化学式6]



[0196]



[0197] 接下来,蒸镀2nm的化合物(LiQ)后,将Mg及Ag以1:10的体积比蒸镀60nm,制成第二电极16。最后,在低湿氮气氛下,使用环氧树脂系粘接剂将帽状玻璃板粘接,由此进行密封,在1张基板上制作4个发光装置(其是每边为5mm的四边形)。需要说明的是,此处所谓的膜厚是石英振荡式膜厚监测仪中的显示值。

[0198] <可靠性评价>

[0199] 在空气氛下,将所制作的有机EL显示装置保存在100℃条件下,每100小时取出有机EL显示装置,以10mA/cm²通过直流驱动而使其发光,对发光像素中的发光面积进行测定。在将可靠性试验前的初始发光面积设为100时,将UV照射处理试验后的发光面积成为50以下的最短时间作为有机EL显示装置可靠性(单位:小时),可靠性是将500小时以上视为合格。UV照射处理试验后的发光面积成为50以下的最短时间越长,则可靠性越优异,因此越优选。

[0200] (4) 耐热性评价

[0201] 使用涂布显影装置ACT-8(Tokyo Electron(株)制),利用旋涂法将通过后述各实施例及比较例得到的正型感光性树脂组合物涂布于8英寸硅晶片上,于120℃利用加热板进行3分钟烘烤,制作膜厚为3.0μm的预烘烤膜。然后,使用前述ACT-8显影装置,使用2.38质量%的四甲基铵水溶液(以下为TMAH,多摩化学工业(株)制),以显影时的膜减损为0.5μm的时间进行显影后,利用蒸馏水进行漂洗后,进行甩干。然后,使用惰性烘箱(Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.制CLH-21CD-S),在氮气氛下在250℃的烘箱中进行60分钟固化。利用氢氟酸将所得到的固化物剥离,由此得到膜。将所得到的单膜薄膜10mg装填在Al夹具单元中,制成TGA测定样品,使用TGA-50(岛津制作所制),在氮气氛下,一边以1分钟10℃进行升温,一边进行热重量测定。关于与200℃时的重量相比减少了5%重量的温度,将320℃以上视为合格。与200℃时的重量相比减少了5%重量的温度越高,则耐热性越高,越优选。

[0202] (5) 显影密合性评价

[0203] 使用涂布显影装置ACT-8(Tokyo Electron(株)制),利用旋涂法将通过后述各实施例及比较例得到的正型感光性树脂组合物涂布于8英寸硅晶片上,于120°C利用加热板进行3分钟烘烤,制作膜厚为3.0 μm 的预烘烤膜。需要说明的是,膜厚是使用Dainippon Screen Mfg.Co.,Ltd.制Lambda Ace STM-602在折射率为1.63的条件下测定的。然后,使用曝光机i线步进机NSR-2005i9C(Nikon公司制),隔着具有大量的直径为3~100 μm 的闭口部的图案的掩模,以(1)中得到的曝光敏感度的曝光量进行曝光。曝光后,使用前述ACT-8显影装置,使用2.38质量%的四甲基铵水溶液(以下为TMAH,多摩化学工业(株)制),以显影时的膜减损为0.5 μm 的时间进行显影后,利用蒸馏水进行漂洗后,进行甩干,得到图案。

[0204] 使用FDP显微镜MX61(Olympus(株)公司制),以20倍的倍率对所得到的显影膜的图案进行观察,每单位尺寸观察100个部位,对90个以上的图案不剥落而残留的最小闭口图案进行确认,若10 μm 以下的图案不剥落而残留,则视为合格。90个以上的图案不剥落而残留的最小闭口图案越小,则显影密合性越优异,因此越优选。

[0205] (6) 显影后图案直线性评价

[0206] 使用FDP显微镜MX61(Olympus(株)公司制),以20倍的倍率对(5)中得到的显影膜的图案进行观察,在100个部位对50 μm 闭口图案进行观察,若在90个以上的图案中无形状异常,则视为良好(A),若在80个以上的图案中无形状异常,则视为稍微良好(B),若无形状异常的图案少于80个,则视为不良(C)。

[0207] <基于反应热裂解GC/MS的组成分析>

[0208] 向(4)中得到的固化后固化物61 μg 中添加反应试剂(四甲基氢氧化铵)3 μL 后,使用Multi Shot Pyrolyzer PY-3030D(Frontier Lab制),在加热温度为400°C的条件下进行热裂解,使用气相色谱质谱仪JMS-Q1000GC(K9)(日本电子制),GC柱使用不锈钢毛细管柱(0.25mm内径 \times 30m,固定相;5%苯基聚二甲基硅氧烷),GC温度从40°C(保持3分钟)以20°C/分钟的速度升温至320°C,注入口温度为300°C,柱流量为1.5mL/分钟,离子化法为EI(电子离子化)法,质量数范围设定为m/z20~800,扫描速度设定为0.5sec/scan,进行了分析。

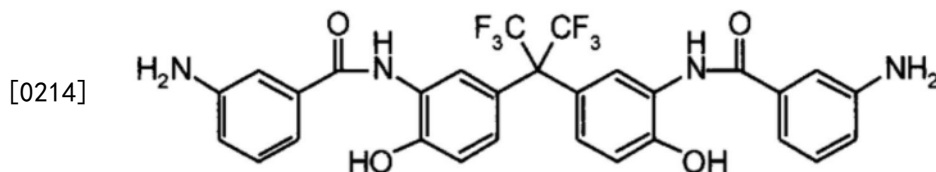
[0209] 以下示出实施例及比较例中使用的化合物。

[0210] 合成例1含有羟基的二胺化合物的合成

[0211] 使2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(以下称为BAHF)18.3g(0.05摩尔)溶解于丙酮100mL、环氧丙烷17.4g(0.3摩尔)中,冷却至-15°C。向其中滴加使3-硝基苯甲酰氯20.4g(0.11摩尔)溶解于丙酮100mL中而得到的溶液。滴加结束后,于-15°C进行4小时反应,然后恢复至室温。过滤分离所析出的白色固体,于50°C进行真空干燥。

[0212] 将固体30g装入300mL的不锈钢高压釜中,使其分散于甲基溶纤剂250mL中,加入5%钨-碳2g。用气球向其中导入氢,于室温进行还原反应。约2小时后,确认气球不再泄气,使反应结束。反应结束后,进行过滤而除去作为催化剂的钨化合物,利用旋转式蒸发器进行浓缩,得到下述式表示的含有羟基的二胺化合物。

[0213] [化学式7]



[0215] 合成例2聚酰亚胺前体 (P1) 的合成

[0216] 在干燥氮气流下,使3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐(以下称为ODPA)62.0g(0.20摩尔)溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为NMP)500g中。将合成例1中得到的含有羟基的二胺化合物96.7g(0.16摩尔)与NMP 100g一起加入其中,于20°C进行1小时反应,接着于50°C进行2小时反应。接下来,将作为封端剂的3-氨基苯酚8.7g(0.08摩尔)与NMP 50g一同加入,于50°C进行2小时反应。然后,历经10分钟滴加将N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛47.7g(0.40摩尔)用NMP 100g稀释而得到的溶液。滴加后,于50°C搅拌3小时。搅拌结束后,将溶液冷却至室温后,将溶液投入至水5L中,得到白色沉淀。通过过滤而收集该沉淀,用水洗涤3次后,利用80°C的真空干燥机进行24小时干燥,得到目标聚酰亚胺前体 (P1)。

[0217] 合成例3聚酰亚胺 (P2) 的合成

[0218] 在干燥氮气流下,将BAHF 58.6g(0.16摩尔)、作为封端剂的3-氨基苯酚8.7g(0.08摩尔)溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)300g中。将ODPA 62.0g(0.20摩尔)与NMP 100g一同加入其中,于20°C搅拌1小时,接着于50°C搅拌4小时。然后,添加二甲苯15g,一边使水与二甲苯一同共沸,一边于150°C搅拌5小时。搅拌结束后,将溶液投入至水5L中,收集白色沉淀。通过过滤而收集该沉淀,用水洗涤3次后,利用80°C的真空干燥机进行24小时干燥,得到目标聚酰亚胺 (P2)。

[0219] 合成例4聚苯并噁唑前体 (P3) 的合成

[0220] 在干燥氮气流下,将使二苯基醚-4,4'-二甲酸41.3g(0.16摩尔)与1-羟基-1,2,3-苯并三唑43.2g(0.32摩尔)反应而得到的二羧酸衍生物的混合物0.16摩尔和BAHF 73.3g(0.20摩尔)溶解于NMP 570g中,然后于75°C进行12小时反应。接下来,加入已溶解于NMP 70g中的5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐13.1g(0.08摩尔),进一步进行12小时搅拌,使反应结束。对反应混合物进行过滤后,将反应混合物投入至水/甲醇=3/1(容积比)的溶液中,得到白色沉淀。通过过滤而收集该沉淀,用水洗涤3次后,利用80°C的真空干燥机进行24小时干燥,得到目标聚苯并噁唑 (PBO) 前体 (P3)。P3具有前述的式(1)表示的结构单元。

[0221] 合成例5聚羟基苯乙烯 (P4) 的合成

[0222] 向在四氢呋喃2400g中加入作为引发剂的仲丁基锂2.56g(0.04摩尔)而得到的混合液中,加入对叔丁氧基苯乙烯105.75g(0.6摩尔),一边搅拌3小时一边聚合后,添加甲醇12.82g(0.4摩尔),进行聚合停止反应。接下来,为了对聚合物进行纯化,将反应混合物注入至甲醇3L中,使沉降的聚合物干燥。将所得到的聚合物溶解于丙酮1.6L中,于60°C加入浓盐酸2g,搅拌7小时,将对叔丁氧基苯乙烯进行脱保护从而转化为羟基苯乙烯。反应结束后,将溶液注入至水中,使聚合物沉淀,将所得到的沉淀物用水洗涤3次后,利用50°C的真空干燥机进行24小时干燥,得到目标聚羟基苯乙烯 (P4)。

[0223] 合成例6丙烯酸树脂 (P5) 的合成

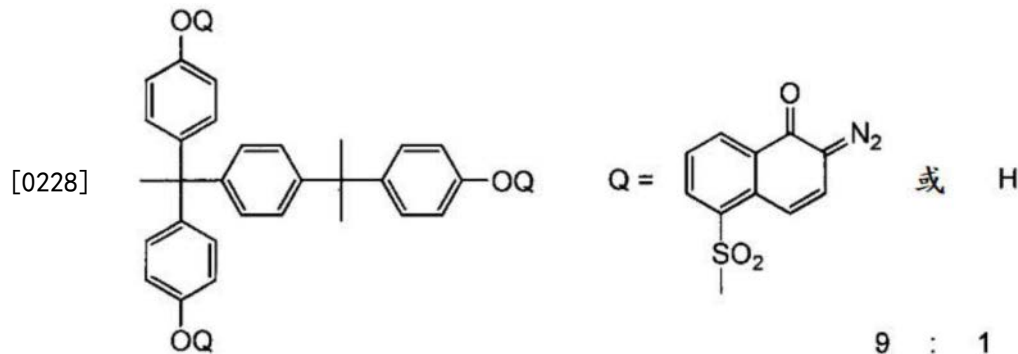
[0224] 利用已知的方法(日本专利第3120476号;实施例1),合成甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物(质量比为30/40/30)。使甲基丙烯酸缩水甘油酯40质量份与该共聚物

100质量份进行加成,利用纯化水进行再沉淀,进行过滤及干燥,由此得到作为包含自由基聚合性单体的聚合物的丙烯酸树脂(P5)。

[0225] 合成例7醌二叠氮化合物的合成

[0226] 在干燥氮气流下,使TrisP-PA(商品名,本州化学工业(株)制) 21.22g (0.05摩尔)和二叠氮基萘醌-5-磺酰氯36.27g (0.135摩尔)溶解于1,4-二氧杂环己烷450g中,使其成为室温。以不使体系内变为35°C以上的方式向其中滴加已与1,4-二氧杂环己烷50g混合的三乙基胺15.18g。滴加后,于30°C进行2小时搅拌。将三乙基胺盐过滤,将滤液投入水中。然后,通过过滤而收集所析出的沉淀。利用真空干燥机使该沉淀干燥,得到下述式表示的醌二叠氮化合物1。

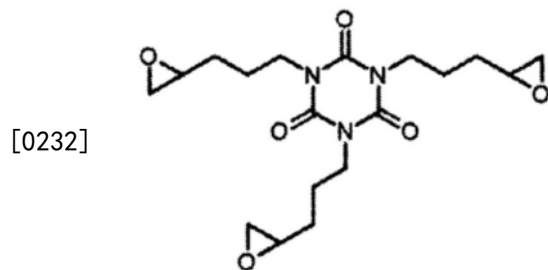
[0227] [化学式8]



[0229] <具有环氧基的热交联剂>

[0230] TEPIC-VL:“TEPIC”(注册商标)-VL(含有异氰脲酸环结构的环氧热交联剂,下述化学式所示的化合物,日产化学工业(株)制)

[0231] [化学式9]



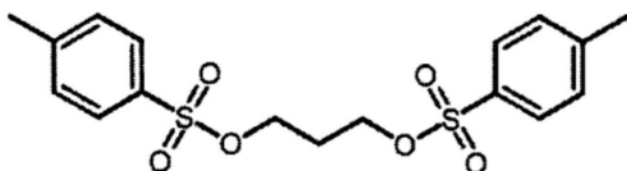
[0233] <热产酸剂>

[0234] BTS:对甲苯磺酸丁酯(具有磺酸酯结构但不满足式(2)的热产酸剂,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)

[0235] F1:1,3-丙二醇二对甲苯磺酸酯(具有磺酸酯结构并且满足式(2)的热产酸剂,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)

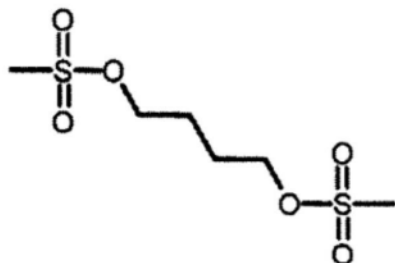
[0236] F2:1,4-丁二醇二甲磺酸酯(具有磺酸酯结构并且满足式(2)的热产酸剂,东京化成工业(株)制)

[0237] [化学式10]



F1

[0238]



F2

[0239] <溶剂>

[0240] PGME:丙二醇单甲基醚

[0241] GBL: γ -丁内酯

[0242] 实施例1

[0243] 在黄色灯下,称量作为(A)成分的合成例2中得到的(P1) 100g、作为(B)成分的合成例4中得到的(P3) 65g、作为(C)成分的合成例5中得到的(P4) 25g、作为(D)醌二叠氮化合物的合成例7中得到的醌二叠氮化合物1 20g、作为热交联剂的TEPIC-VL 15g,使其溶解于PGME 1823g和GBL 203g中。然后,利用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的过滤器对所得到的溶液进行过滤,得到正型感光性树脂组合物A。使用所得到的正型感光性树脂组合物,实施上述(1)~(6)的评价。

[0244] 实施例2~19、比较例1~7

[0245] 利用与实施例1同样的方法,化合物的种类和量如表1及2中记载的那样,得到正型感光性树脂组合物B~S、正型感光性树脂组合物a~g。使用所得到的正型感光性树脂组合物,实施上述(1)~(6)的评价。

[0246] 将实施例及比较例的组成及评价结果示于表1及表2中。

[0247] [表1-1]

[0248]

[表1-1]

		实施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
感光性树脂组合物 感光性树脂组合物组成 [质量份]	(A) 成分	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(B) 成分	65	65	65	95	95	95	20	20	65	65	
	(C) 成分	25	5	60	30	85	2	19	3	25	25	
	(D) 醌二叠氮化合物 热交联剂	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	(F) 热产酸剂	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	(E) 溶剂	1823	1661	2106	2106	2552	1879	1409	1280	1823	1924	
		203	185	234	234	284	209	157	142	203	101	
		1.11	1.43	0.80	0.80	0.56	1.03	2.56	4.35	1.11	1.11	
	2.60	13.00	1.08	3.17	1.12	47.50	1.05	6.67	2.60	2.60		
其他设计值	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5		
评价结果	固态成分浓度 (质量%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	敏感度 [mJ/cm ²]	130	180	100	120	90	180	130	180	150	130	
	耐折弯性 [mm]	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.3	0.3	
	有机EL显示装置的可靠性 [小时]	700	700	700	700	700	700	700	700	800	700	
	耐热性 [°C]	342	345	342	335	335	335	345	347	342	342	
	显影密合性 [μm]	5	3	7	5	7	3	5	4	5	4	
显影后图案直线性	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)		

[0249]

[表1-2]

[0250]

[表 1-2]

		实施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
		K	L	M	N	O	P	Q	R	S	
感光性树脂组合物	(A) 成分	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	P1 (聚酰亚胺前体)										
	P2 (聚酰亚胺)										
	(B) 成分	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	P3 (PBO前体)										
	(C) 成分	25	25	25	70	25	25	25	25	25	
	P4 (聚羟基苯乙烯)										
	(D) 醌二叠氮化合物	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	醌二叠氮化合物1										
	热交联剂	15	15		15						
TEPIC-VL											
(F) 热产酸剂			15								
BTS											
F1					15			10	3	30	
F2							15				
(E) 溶剂		1519	2025	1823	2187	1701	1701	1701	1701	1701	
PGME											
GBL		506		203	243	189	189	189	189	189	
PI/(PB+PH)		1.11	1.11	1.11	0.74	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	
PB/PH		2.60	2.60	2.60	0.93	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	
其他设计值	极性的非质子性溶剂相对于 (E) 溶剂 100/质量%而言的比例 (质量%)	25	0	10	10	10	10	10	10	10	
	固态成分浓度 (质量%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
评价结果	敏感度	130	130	130	100	100	110	115	120	100	
	[mJ/cm ²]										
	耐折弯性	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	[mm]										
	有机EL显示装置的可靠性	700	700	700	700	910	900	850	800	930	
	[小时]										
耐热性	342	342	342	342	335	335	338	340	323		
[°C]											
显影密合性	5	4	5	10	5	5	5	5	5	5	
[μm]											
显影后图案直线性	A (95个)	B (85个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	

[0251]

[表 2]

[0252]

[表2]

		比较例						
		1	2	3	4	5	6	7
		a	b	c	d	e	f	g
感光性树脂组合物	(A) 成分		100	100	100	100	100	100
	其他树脂	100						
	(B) 成分	65	65	200		65	5	65
	(C) 成分	25	200	25	25		25	95
	(D) 醌二叠氮化合物	20	20	20	20	20	20	20
	热交联剂	15	15	15	15	15	15	15
	热产酸剂							
	(E) 溶剂	1823	3240	2916	1296	1620	1337	2390
		203	360	324	144	180	149	266
	PI/(PB+PH)	1.11	0.38	0.44	4.00	1.54	3.33	0.63
	PB/PH	2.60	0.33	8.00	0.00	-	0.20	0.68
	其他设计值	10	10	10	10	10	10	10
	评价结果	极性的非质子性溶剂相对于(E)溶剂100质量%而言的比例(质量%)	10	10	10	10	10	10
固态成分浓度(质量%)		10	10	10	10	10	10	10
敏感度 [mJ/cm ²]		130	100	110	130	250	110	100
耐折弯性 [mm]		0.3	0.3	0.1	1.5	0.3	1.0	0.3
有机EL显示装置的可靠性 [小时]		300	700	700	700	700	700	700
耐热性 [°C]		280	342	315	342	345	345	342
显影密合性 [μm]		5	20	4	5	4	5	15
显影后图案直线性	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	A (90个)	

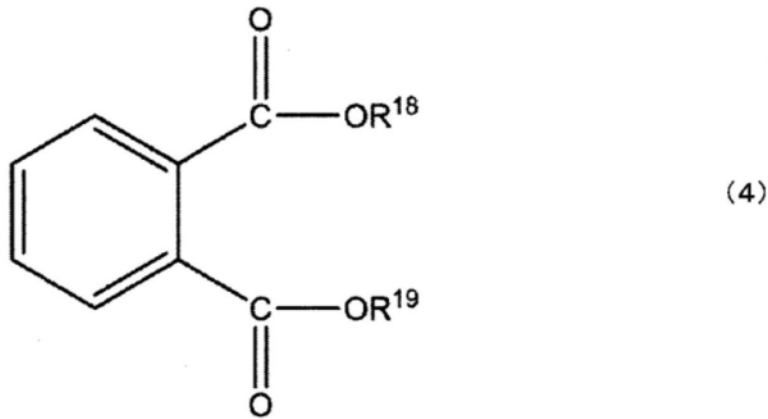
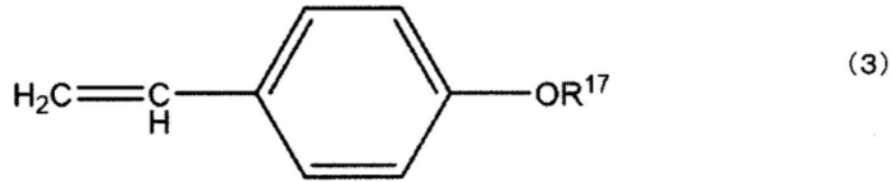
[0253] 实施例1~19均在敏感度、耐折弯性、有机EL显示装置的可靠性、耐热性、显影密合性、图案直线性的全部方面获得良好的结果。与此相对,不使用(A)成分的比较例1的结果是

可靠性、耐热性差。(C)成分多的比较例2、7的结果是显影密合性差。(B)成分多的比较例3的结果是耐热性差。(B)成分少的比较例4、6的结果是耐折弯性差。不使用(C)成分的比较例5的结果是敏感度差。

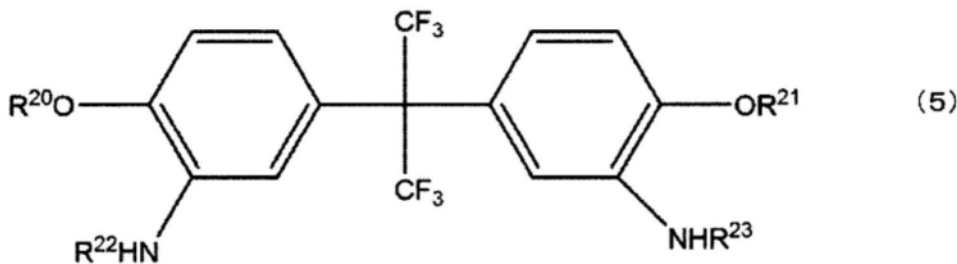
[0254] 实施例20

[0255] 利用前述<基于反应热裂解GC/MS的组成分析>中记载的方法,对感光性树脂组合物0的固化物的热裂解物进行分析。分析的结果是,将固化物中所得到的结构示于下文中,得到归属于式(3)所示的结构(1015~1025秒)、归属于式(4)所示的结构(1335~1345秒)、归属于式(5)所示的结构(1860~1870秒)。

[0256] [化学式11]



[0257]



[0258] 由这些结果确认到:就感光性树脂组合物0的固化物而言,在固化物中检测到式(3)所示的化合物、式(4)所示的化合物及式(5)所示的化合物,就其检测峰强度比而言,将式(4)所示的化合物设为1时,式(3)所示的化合物为0.5,式(5)所示的化合物为1。

[0259] 附图标记说明

[0260] 1:基板

[0261] 2:TFT

[0262] 3:TFT绝缘层

[0263] 4:布线

[0264] 5:平坦化层

- [0265] 6:接触孔
- [0266] 7:第一电极
- [0267] 8:像素分割层
- [0268] 9:有机EL层
- [0269] 10:第二电极
- [0270] 11:玻璃基板
- [0271] 12:第一电极
- [0272] 13:辅助电极
- [0273] 14:像素分割层
- [0274] 15:有机EL层
- [0275] 16:第二电极

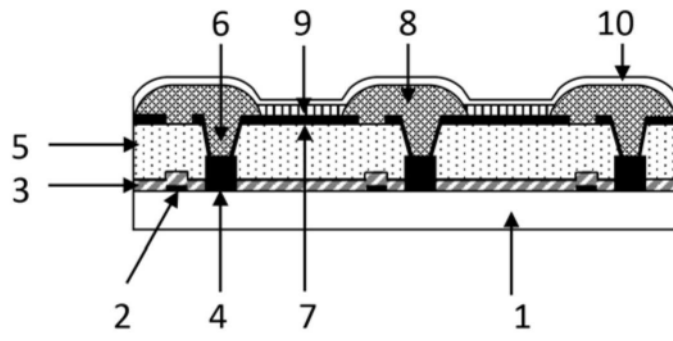


图1

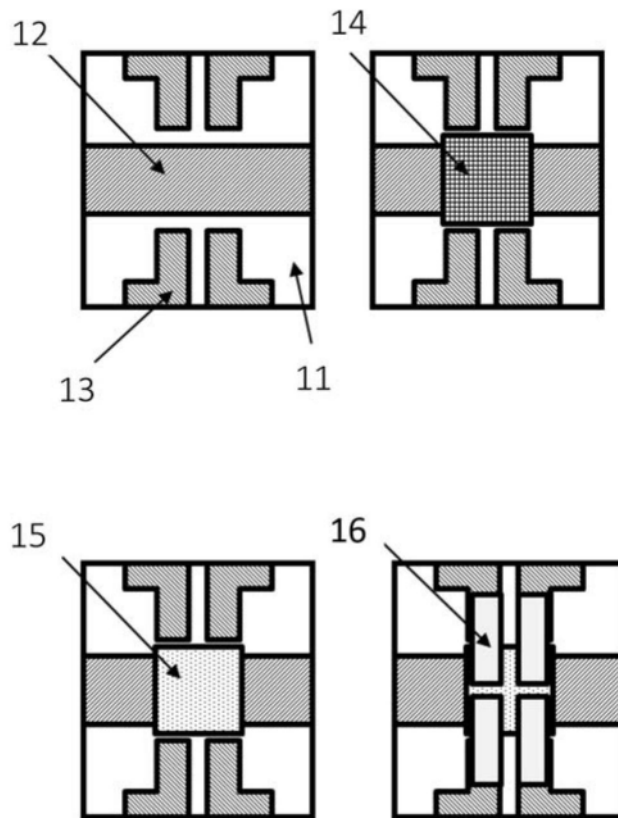


图2