(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117480452 A
(43)申请公布日 2024.01.30

(21)申请号 202280040331.0
(22)申请日 2022.06.14
(30)优先权数据
2021-105552 2021.06.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/023797 2022.06.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/270358 JA 2022.12.29
(71)申请人 DNP精细化工股份有限公司
地址 日本国神奈川县
(72)发明人 藤田麻希 石原星儿
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 张毅群
(51)Int.Cl.
G03F 7/033(2006.01)

权利要求书3页 说明书51页 附图2页

(54)发明名称

感光性着色树脂组合物、固化物、滤色器、显示设备、和有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法

(57)摘要

本发明的感光性着色树脂组合物含有色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及溶剂,上述碱可溶性树脂的酸值超过50mgKOH/g,上述非反应性树脂的酸值为7mgKOH/g～50mgKOH/g,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量%～99质量%,重均分子量为5000～50000。

CN 117480452 A

1.一种感光性着色树脂组合物,其含有色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及溶剂,

所述碱可溶性树脂的酸值超过50mgKOH/g,

所述非反应性树脂的酸值为7mgKOH/g～50mgKOH/g,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量%～99质量%,重均分子量为5000～50000。

2.根据权利要求1所述的感光性着色树脂组合物,其中,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,所述非反应性树脂的含量为1质量%～20质量%。

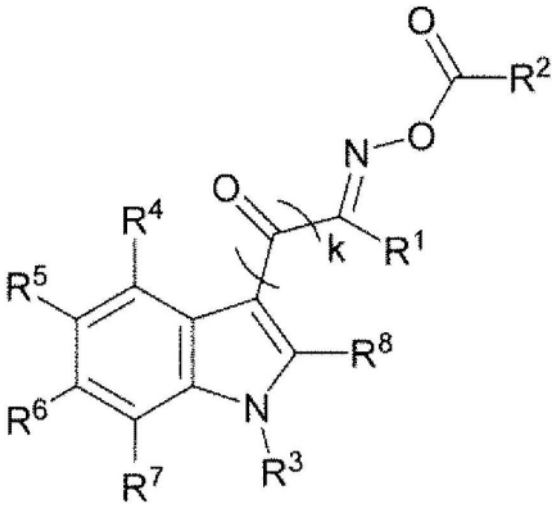
3.根据权利要求1或2所述的感光性着色树脂组合物,其中,所述碱可溶性树脂的重均分子量为3000～30000。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的感光性着色树脂组合物,其中,相对于所述碱可溶性树脂与所述非反应性树脂的合计含量,所述非反应性树脂的含量为1质量%～80质量%。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的感光性着色树脂组合物,其中,所述非反应性树脂的源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为90质量%～99质量%。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的感光性着色树脂组合物,其中,所述光引发剂含有下述通式(A)所表示的化合物和下述通式(B)所表示的化合物的至少1种;

通式(A)



式中,R^1和R^2各自独立表示R^{11}、OR^{11}、COR^{11}、SR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$或CN,

R^{11}、R^{12}和R^{13}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基,

R^{11}、R^{12}和R^{13}所表示的基团的氢原子任选进一步被R^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、$-NR^{22}-OR^{23}$、$-NCOR^{22}-OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、羟基、硝基、CN、或卤素原子所取代,

R^{21}、R^{22}和R^{23}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基,

R^{21}、R^{22}和R^{23}所表示的基团的氢原子任选进一步被羟基、硝基、CN、卤素原子、或羧基所取代,

R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}和R^{23}所表示的基团的亚烷基部分任选在氧原子不相邻的条件下含

有1～5个-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR^{24}-、-NR^{24}CO-、-NR^{24}COO-、-OCONR^{24}-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-，

R^{24}表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，

R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}所表示的基团的烷基部分任选具有分支侧链，任选为环状烷基，

R^{3}表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，R^{3}所表示的基团的烷基部分任选具有分支侧链，任选为环状烷基，另外，R^{3}与R^{7}、以及R^{3}与R^{8}分别任选一起形成环，

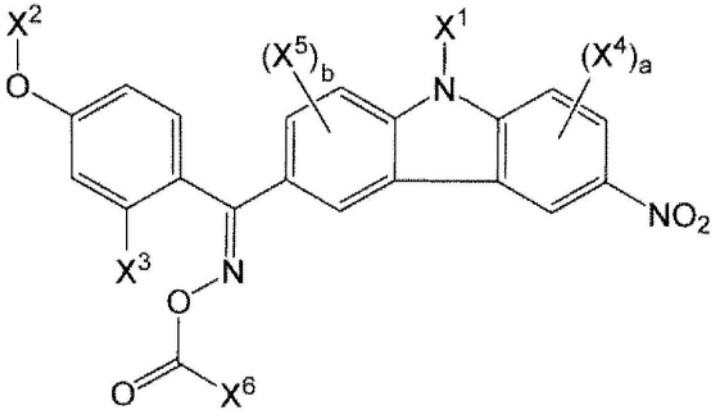
R^{3}所表示的基团的氢原子任选进一步被R^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、-NR^{22}-OR^{23}、-$NCOR^{22}$-$OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、羟基、硝基、CN、或卤素原子所取代，

R^{4}、R^{5}、R^{6}和R^{7}各自独立表示R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{14}、$CONR^{15}R^{16}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{14}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{14}$、$CSOR^{11}$、羟基、CN或卤素原子，R^{4}与R^{5}、R^{5}与R^{6}、以及R^{6}与R^{7}分别任选一起形成环，

R^{14}、R^{15}和R^{16}表示氢原子或碳数1～20的烷基，R^{14}、R^{15}和R^{16}所表示的基团的烷基部分任选具有分支侧链，任选为环状烷基，R^{8}表示R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{11}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{11}$、$CSOR^{11}$、羟基、CN或卤素原子，

k表示0或1；

通式(B)



式(B)中，X^{1}、X^{3}和X^{6}各自独立表示R^{41}、OR^{41}、COR^{41}、SR^{41}、$CONR^{42}R^{43}$或CN，X^{2}表示碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，X^{4}和X^{5}各自独立表示R^{41}、OR^{41}、SR^{41}、COR^{41}、$CONR^{42}R^{43}$、$NR^{42}COR^{41}$、$OCOR^{41}$、$COOR^{41}$、$SCOR^{41}$、$COSR^{41}$、$COSR^{41}$、$CSOR^{41}$、CN、卤素原子或羟基；

R^{41}、R^{42}和R^{43}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，

R^{41}、R^{42}和R^{43}、以及X^{2}所表示的基团的氢原子任选进一步被R^{51}、OR^{51}、COR^{51}、SR^{51}、$NR^{52}R^{53}$、$CONR^{52}R^{53}$、-NR^{52}-OR^{53}、-$NCOR^{52}$-$OCOR^{53}$、$NR^{52}COR^{51}$、$OCOR^{51}$、$COOR^{51}$、$SCOR^{51}$、$OCSR^{51}$、$COSR^{51}$、$CSOR^{51}$、羟基、硝基、CN、或卤素原子所取代，

R^{51}、R^{52}和R^{53}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的

芳烷基或碳数2～20的杂环基，

R^{51}、R^{52}和R^{53}所表示的基团的氢原子任选进一步被羟基、硝基、CN、卤素原子、或羧基所取代，

R^{41}、R^{42}、R^{43}、X^2、R^{51}、R^{52}和R^{53}所表示的基团的亚烷基部分任选在氧原子不相邻的条件下含有1～5个-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR^{54}-、-NR^{54}CO-、-NR^{54}COO-、-OCONR^{54}-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-，

R^{54}表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，

R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{51}、R^{52}、R^{53}和R^{54}所表示的基团的烷基部分任选具有分支侧链，任选为环状烷基；

a和b各自独立地为0～3的整数。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的感光性着色树脂组合物，其还含有相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量为5质量％～20质量％的多官能环氧化合物和多官能封端异氰酸酯化合物的至少1种。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的感光性着色树脂组合物，其用于在有机发光元件上形成的固化膜。

9.一种固化物，其是权利要求1至8中任一项所述的感光性着色树脂组合物的固化物。

10.一种滤色器，其至少具备基板、以及设置于该基板上的着色层，且该着色层的至少一者为权利要求9所述的感光性着色树脂组合物的固化物。

11.一种显示设备，其具有所述权利要求10所述的滤色器。

12.一种显示设备，其在有机发光元件上具有权利要求1至7中任一项所述的感光性着色树脂组合物的固化膜。

13.一种有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法，其具有通过含有如下工序而在有机发光元件上形成权利要求1至7中任一项所述的感光性着色树脂组合物的固化膜的工序：

通过在有机发光元件上涂布权利要求1至7中任一项所述的感光性着色树脂组合物而形成涂膜的工序；

对所述涂膜进行光照射的工序；

对所述光照射后的膜进行加热的后烘烤工序；以及

对所述光照射后的膜进行显影的工序。

14.根据权利要求13所述的有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法，其中，所述后烘烤工序中的加热温度为130℃以下。

感光性着色树脂组合物、固化物、滤色器、显示设备、和有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性着色树脂组合物、固化物、滤色器、显示设备、以及使用该感光性着色树脂组合物的有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机发展,尤其是便携个人计算机的发展,液晶显示器的需求不断增加。移动显示器(移动电话、智能手机、平板PC(personal computer,个人计算机))的普及率也不断提高,液晶显示器的市场处于日益扩大的状况。由于自发光而视认性较高的有机EL(Electroluminescence,电致发光)显示器之类的有机发光显示设备也作为下一代图像显示设备而受到关注。

[0003] 这些液晶显示设备、有机发光显示设备中可使用滤色器。例如,关于液晶显示设备的彩色图像的形成,通过滤色器的光直接被着色为构成滤色器的各像素的颜色,将这些颜色的光合成而形成彩色图像。作为此时的光源,除以往的冷阴极管以外,有时还会利用发出白色光的有机发光元件、发出白色光的无机发光元件。在有机发光显示设备中,为了颜色调节等而使用滤色器。

[0004] 此处,滤色器通常具有:基板;着色层,其形成于基板上,且包含红、绿、蓝三原色的着色图案;以及遮光部,其以划分各着色图案的方式形成于基板上。

[0005] 作为滤色器中的着色层的形成方法,例如,将在通过分散剂等将色料分散而成的色料分散液中添加粘合剂树脂、光聚合性化合物以及光引发剂而成的着色树脂组合物涂布于基板并进行干燥后,使用光掩膜进行曝光并进行显影,由此形成着色图案,通过进行加热将图案固定从而形成着色层。或者,利用喷墨法等将着色树脂组合物在基板上涂布成图案状并进行干燥后使之固化,由此形成着色图案,通过进行加热而使图案固定,从而形成着色层。各颜色重复形成这些工序从而形成滤色器。

[0006] 近年来,在滤色器的高亮度化等要求不断提高的过程中,与以往相比,滤色器的着色层中的色料浓度变高,由此固化性成分相对减少,难以进行图案化。

[0007] 例如在形成着色图案时对着色树脂组合物进行曝光的话,此时从层的上方进行曝光,因此曝光量越靠近层的上部越多,越靠层的下部越少。因此,在曝光后进行显影时,显影时的层的下部被削去从而图案形状容易变差。即,所获得的图案的截面形状容易成为图案的上表面最宽而下表面最窄的形状,即,底切形状(也被称为倒锥形状)。若成为底切形状,则显现出各种问题:容易产生图案的剥离或缺损,在像素端部产生空隙,或在下一工序中在其上进行涂布的情况下无法均匀地涂敷等。

[0008] 作为解决在后烘烤前以倒锥的形态形成图案形状从而产生工序方面的错误的问题的方法,专利文献1中公开了一种着色感光性树脂组合物,其特征在于包含非反应性碱可溶性树脂与光聚合引发剂(A),上述光聚合引发剂(A)含有一分子内具有两个肟基的光聚合引发剂(a1),上述非反应性碱可溶性树脂的玻璃化转变温度(Tg)为0℃以下。专利文献1的

着色感光性树脂组合物为如下技术:通过包含玻璃化转变温度较低的树脂,能够在滤色器制造工序中进行220℃等属于高热处理的后烘烤从而使着色层熔融流动,以正锥形态形成后烘烤工序后的图案形态。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利第6763990号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 以往,滤色器形成于玻璃基板上,但近年来业界要求在元件基板上直接形成滤色器。

[0014] 由于有机发光元件等元件的耐热性较低,因此认为在元件基板上直接形成滤色器的制造工序中的加热处理优选为在例如130℃以下、进而在100℃以下进行。在通常的滤色器制造工序中,在玻璃基板上以230℃左右进行加热处理而使着色层固化,与此相对,130℃以下或100℃以下的加热处理中,存在不会因热而发生熔融流动,加热处理后也容易成为底切形状的问题。

[0015] 另一方面,在使用不具有酸值的成分来抑制底切的情况下,存在容易产生显影残渣的问题。因此,难以兼顾显影残渣的抑制与良好的图案形状。

[0016] 本发明鉴于上述实际情况而完成,其目的在于提供一种即使在低温加热处理时,也抑制显影残渣的产生,且能够形成图案形状良好的着色层的感光性着色树脂组合物。另外,本发明的目的在于提供一种使用该感光性着色树脂组合物所形成的滤色器和显示设备、以及使用该感光性着色树脂组合物的有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明的感光性着色树脂组合物含有色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及溶剂,

[0019] 上述碱可溶性树脂的酸值超过50mgKOH/g,

[0020] 上述非反应性树脂的酸值为7mgKOH/g～50mgKOH/g,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量%～99质量%,重均分子量为5000～50000。

[0021] 本发明的固化物为上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化物。

[0022] 本发明的滤色器至少具备基板、以及设置于该基板上的着色层,且该着色层的至少一者为上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化物。

[0023] 本发明的显示设备具有上述本发明的滤色器。

[0024] 另外,本发明的显示设备在有机发光元件上具有上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜。

[0025] 本发明的有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法具有通过含有如下工序而在有机发光元件上形成上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜的工序:

[0026] 通过在有机发光元件上涂布上述本发明的感光性着色树脂组合物而形成涂膜的工序,

[0027] 对上述涂膜进行光照射的工序，

[0028] 对上述光照射后的膜进行加热的后烘烤工序，以及

[0029] 对上述光照射后的膜进行显影的工序。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明，可以提供一种即使在低温加热处理时，也抑制显影残渣的产生，且能够形成图案形状良好的着色层的感光性着色树脂组合物。另外，根据本发明，可以提供一种使用该感光性着色树脂组合物所形成的滤色器和显示设备、以及使用该感光性着色树脂组合物的有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法。

附图说明

[0032] 图1是表示本发明的滤色器的一例的概略截面图。

[0033] 图2是表示本发明的液晶显示设备的一例的概略截面图。

[0034] 图3是表示本发明的有机发光显示设备的一例的概略截面图。

[0035] 图4是表示具备本发明的有机发光元件的显示设备的另一例的概略截面图。

[0036] 图5是说明着色层的截面形状的倾斜角(θ1)的概略截面图。

具体实施方式

[0037] 以下，参照附图等对本发明的实施方式或实施例等进行说明。但是，本发明能够以多种不同方式实施，并不限定解释为以下所例示的实施方式或实施例等的记载内容。另外，为了更明确地说明，与实际的方式相比，附图有时会示意性地表示各部的宽度、厚度、形状等，但其终究是一个例子，而非限定本发明的解释。另外，在本说明书与各图中，有时对与涉及已出现的图而在上文中陈述的要素同样的要素标注相同符号，并适当省略详细说明。另外，为了便于说明，有时使用上方或下方这样的语句进行说明，但上下方向也可以反转。

[0038] 在本说明书中，在使某构件或某区域等的某构成位于另一构件或另一区域等的另一构成的“上(或下)”的情况下，只要没有特别限定，则该情况不仅包括位于另一构成的正上方(或正下方)的情况，还包括位于另一构成的上方(或下方)的情况，即，也包括在与另一构成的上方(或下方)之间包含其他构成要素的情况。

[0039] 需要说明的是，在本发明中，光包含可见和非可见区域的波长的电磁波、还包含辐射，辐射例如包含微波、电子束。具体而言，是指波长5μm以下的电磁波、以及电子束。

[0040] 在本发明中，(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基的任意者，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸的任意者，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的任意者。

[0041] 另外，在本说明书中，表示数值范围的“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值和上限值的含义来使用。

[0042] 以下，依次对本发明的感光性着色树脂组合物、固化物、滤色器、显示设备、以及有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法详细地进行说明。

[0043] I.感光性着色树脂组合物

[0044] 本发明的感光性着色树脂组合物含有色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及溶剂，

[0045] 上述碱可溶性树脂的酸值超过50mgKOH/g,

[0046] 上述非反应性树脂的酸值为7mgKOH/g～50mgKOH/g,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量%～99质量%,重均分子量为5000～50000。

[0047] 关于本发明的感光性着色树脂组合物,在酸值超过50mgKOH/g的碱可溶性树脂中含有酸值为7mgKOH/g～50mgKOH/g的非反应性树脂,上述非反应性树脂中,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量%～99质量%,重均分子量为5000～50000,由此,即使在低温加热处理时,也抑制显影残渣的产生,且能够形成图案形状良好的着色层。

[0048] 在酸值为特定值以上的碱可溶性树脂中组合含有上述具有特定的酸值、结构单元和重均分子量的非反应性树脂,因此,通过组合的作用,可确保未曝光部的显影性,并且曝光部的树脂组合物层的下部不易因显影而发生流动,可以抑制显影后的截面的底切。

[0049] 根据所组合的非反应性树脂的种类的不同,容易产生显影残渣,但本发明中使用的特定的非反应性树脂以具有上述特定的酸值、结构单元和重均分子量的方式进行选择,因此,在与酸值为特定值以上的碱可溶性树脂组合时可以抑制显影残渣。

[0050] 另外,本发明的感光性着色树脂组合物即使在低温加热处理时,也抑制显影残渣的产生,且能够形成图案形状良好的着色层,因此可以适宜地用于在有机发光元件上形成的固化膜。即,本发明的感光性着色树脂组合物可以适宜地用于直接形成在具备有机发光元件的元件基板上的固化膜。在将本发明的感光性着色树脂组合物用于在有机发光元件上邻接地形成或隔着至少一层地形成的固化膜时,与将形成于玻璃基板等基板上的外部安装的滤色器贴合于有机发光元件而得的显示设备相比,能够制造薄型化和柔性化得到提高的显示设备。在将本发明的感光性着色树脂组合物用于在有机发光元件上邻接地形成或隔着至少一层地形成的固化膜的情况下,也可以用作用于抑制外光反射的偏振板替代品的滤色器。

[0051] 本发明的感光性着色树脂组合物至少含有色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及溶剂,且可以在不损害本发明的效果的范围内进一步含有其他成分。

[0052] 以下,依次对这样的本发明的感光性着色树脂组合物的各成分详细地进行说明。

[0053] <色料>

[0054] 在本发明中,色料只要在形成滤色器的着色层时能够进行所需的显色即可,并没有特别限定,可以将各种有机颜料、无机颜料、能够分散的染料、染料的成盐化合物等单独使用或混合两种以上使用。其中,由于有机颜料的显色性较高,耐热性也较高,故可优选使用。作为有机颜料,例如可以列举在颜色索引(C.I.;The Society of Dyers and Colourists公司发行)中分类为颜料(Pigment)的化合物,具体而言,附有如下所述的颜色索引(C.I.)编号的化合物。

[0055] C.I.颜料黄1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、55、60、61、65、71、73、74、81、83、93、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、116、117、119、120、126、127、128、129、138、139、150、151、152、153、154、155、156、166、168、175、185、及C.I.颜料黄150的衍生物颜料;

[0056] C.I.颜料橙1、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、61、63、64、71、73;

[0057] C.I.颜料紫1、19、23、29、32、36、38;

[0058] C.I.颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、52:1、53:1、57、57:1、57:2、58:2、58:4、60:1、63:1、63:2、64:1、81:1、83、88、90:1、97、101、102、104、105、106、108、112、113、114、122、123、144、146、149、150、151、166、168、170、171、172、174、175、176、177、178、179、180、185、187、188、190、193、194、202、206、207、208、209、215、216、220、224、226、242、243、245、254、255、264、265、269、272、291;

[0059] C.I.颜料蓝15、15:3、15:4、15:6、60;

[0060] C.I.颜料绿7、36、58、59、62、63;

[0061] C.I.颜料棕23、25;

[0062] C.I.颜料黑1、7。

[0063] 另外,作为上述无机颜料的具体例,可列举:氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、锌白、硫酸铅、黄丹、锌黄、铁丹(红色氧化铁(III))、镉红、群青、铁蓝、氧化铬绿、钴绿、棕土、钛黑、合成铁黑、碳黑等。

[0064] 例如,将本发明的色料分散液制成下述感光性着色树脂组合物从而在滤色器的基板上形成遮光层的图案的情况下,在墨液中调配遮光性较高的黑色颜料。作为遮光性较高的黑色颜料,例如可以使用碳黑、四氧化三铁等无机颜料;或者花青黑等有机颜料。

[0065] 作为上述可分散的染料,可列举通过对染料赋予各种取代基,或与溶解度较低的溶剂组合使用从而能够分散的染料。

[0066] 作为染料的成盐化合物,是指染料与抗衡离子形成盐的化合物,可列举例如:碱性染料与酸的成盐化合物、酸性染料与碱的成盐化合物,也包含使用公知的色淀化(成盐化)方法使可溶于溶剂的染料不溶于溶剂而成的色淀颜料。

[0067] 在本发明中,通过组合使用包含选自染料和染料的成盐化合物的至少一种的色料与上述本发明的分散剂,可以提高该色料的分散性和分散稳定性。

[0068] 作为上述染料,可以从以往公知的染料中适当选择。作为这种染料,可以列举例如:偶氮染料、金属络盐偶氮染料、蒽醌染料、三苯基甲烷染料、呫吨染料、花青染料、萘醌染料、醌亚胺染料、次甲基染料、酞菁染料等。

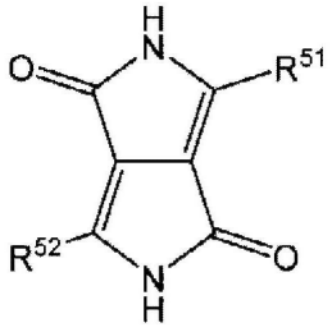
[0069] 需要说明的是,作为标准,若相对于10g的溶剂(或混合溶剂),染料的溶解量为10mg以下,则可以判定该染料能够分散于该溶剂(或混合溶剂)中。

[0070] 其中,在色料含有选自二酮吡咯并吡咯颜料、喹酞酮颜料、酞菁铜颜料、酞菁锌颜料、喹酞酮染料、香豆素染料、花青染料及这些染料的成盐化合物中的至少1种的情况下,通过使用上述分散剂而抑制色料的升华或析出的效果较高,能够形成高亮度的着色层,从这方面出发优选。另外,作为上述色料,其中,优选含有选自二酮吡咯并吡咯颜料、喹酞酮颜料、酞菁铜颜料、酞菁锌颜料、喹酞酮染料中的至少1种。

[0071] 作为二酮吡咯并吡咯颜料,可列举例如C.I.颜料红254、255、264、272、291和下述通式(i)所表示的二酮吡咯并吡咯颜料,其中,优选选自C.I.颜料红254、272、291和下述通式(i)中R^{21}和R^{22}分别为4-溴苯基的二酮吡咯并吡咯颜料的至少1种。

[0072] [化学式1]

[0073] 通式(i)

[0074] 

[0075] (通式(i)中、R^{51}和R^{52}各自独立地为4-氯苯基、或4-溴苯基。)

[0076] 作为喹酞酮颜料,可列举例如C.I.颜料黄138等。

[0077] 作为酞菁铜颜料,可列举例如C.I.颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、C.I.颜料绿7、36等,其中,优选为C.I.颜料蓝15:6。

[0078] 作为酞菁锌颜料,可列举例如C.I.颜料绿58、59等。

[0079] 作为喹酞酮染料,可列举例如C.I.分散黄54、64、67、134、149、160、C.I.溶剂黄114、157等,其中,优选为C.I.分散黄54。

[0080] 作为本发明所使用的色料的平均一次粒径,只要在制成固化膜时能够抑制外光反射,且使来自发光元件的所需的光透过从而能够抑制显示设备的亮度降低即可,并没有特别限定,根据所使用的色料的种类而不同,优选为10nm～100nm的范围内,更优选为15nm～60nm。通过使色料的平均一次粒径为上述范围,可以使具备使用本发明的感光性着色树脂组合物所制造的固化膜的显示设备成为能够抑制外光反射、高对比度且高质量的显示设备。

[0081] 另外,感光性着色树脂组合物中的色料的平均分散粒径也根据所使用的色料的种类而不同,但优选为10nm～100nm的范围内,更优选为15nm～60nm的范围内。

[0082] 感光性着色树脂组合物中的色料的平均分散粒径是分散于至少含有溶剂的分散介质中的色料粒子的分散粒径,通过激光散射粒度分布仪进行测定。作为通过激光散射粒度分布仪进行的粒径测定,可以通过感光性着色树脂组合物所使用的溶剂,将感光性着色树脂组合物适当稀释至通过激光散射粒度分布仪能够测定的浓度(例如,1000倍等),使用激光散射粒度分布仪(例如,日机装公司制造的Nanotrac粒度分布测定装置UPA-EX150),通过动态光散射法在23℃下进行测定。此处,平均分布粒径为体积平均粒径。

[0083] 本发明所使用的色料可通过重结晶法、溶剂盐磨法等公知的方法来制造。另外,也可以对市售的色料进行微细化处理而使用。

[0084] 在本发明的感光性着色树脂组合物中,色料的含量并没有特别限定。从分散性和分散稳定性的观点出发,色料的含量相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,例如优选为3质量%～65质量%,更优选为4质量%～60质量%的范围内。若为上述下限值以上,则将感光性着色树脂组合物涂布成特定的膜厚(通常为1.0μm～5.0μm,例如3.0μm)时的固化膜容易具有充分的色浓度。另外,若为上述上限值以下,则保存稳定性优异,并且可以获得具有充分的硬度、与基板的密合性的固化膜。在进行低温加热处理的情况下,色料的含量(色料浓度)相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,例如优选为3质量%～50质量%,更优选为4质量%～40质量%的范围内。

[0085] 需要说明的是,在本发明中,固体成分是下述溶剂以外的全部成分,也包含溶解于

溶剂中的单体等。

[0086] <碱可溶性树脂>

[0087] 本发明所使用的碱可溶性树脂为酸值超过50mgKOH/g且具有酸性基团的树脂,可以从作为粘合剂树脂发挥作用且在形成图案时使用的碱性显影液中为可溶性的碱可溶性树脂中适当选择使用。

[0088] 关于本发明中优选的碱可溶性树脂,具体而言,可列举:具有羧基的(甲基)丙烯酸系共聚物和具有羧基的苯乙烯-(甲基)丙烯酸系共聚物等(甲基)丙烯酸系树脂、具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂等。这些之中,特别优选为侧链具有羧基并且进一步在侧链具有反应性基团的反应性碱可溶性树脂。其原因在于:通过含有反应性基团,所形成的固化膜的膜强度提高。作为反应性基团,可列举选自含烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基、以及封端异氰酸酯基中的至少1种。

[0089] 含有具有羧基的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物、和具有羧基的苯乙烯-(甲基)丙烯酸系共聚物等(甲基)丙烯酸系树脂例如为通过公知的方法将含羧基的烯属不饱和单体、以及根据需要的能够共聚的其他单体进行(共)聚合所获得的(共)聚合物。

[0090] 作为含羧基的烯属不饱和单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸、乙烯基苯甲酸、马来酸、马来酸单烷基酯、富马酸、衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、丙烯酸二聚物等。另外,也可以利用(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等具有羟基的单体与马来酸酐或邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸酐之类的环状酐的加成反应产物、ω-羧基-聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等。另外,也可以使用马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等含酐单体作为羧基前体。其中,从共聚性和成本、溶解性、玻璃化转变温度等观点出发,特别优选(甲基)丙烯酸。

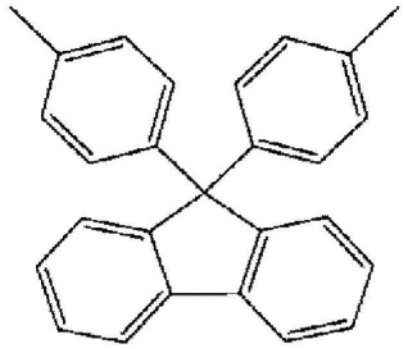
[0091] 从着色层的密合性优异的观点出发,碱可溶性树脂优选进一步具有烃环。已知:通过使碱可溶性树脂具有作为大体积基团的烃环,所获得的着色层的耐溶剂性、尤其是着色层的溶胀受到抑制。其作用虽然尚未明确,但推测通过在着色层内含有大体积的烃环,着色层内的分子移动受到抑制,结果涂膜的强度提高,因溶剂而导致的溶胀受到抑制。

[0092] 作为这种烃环,可列举:可以具有取代基的环状脂肪族烃环、可以具有取代基的芳香族环、以及它们的组合,烃环可以具有羰基、羧基、氧羰基、酰胺基等取代基。其中,在含有脂肪族环的情况下,着色层的耐热性、密合性提高,并且所获得的着色层的亮度提高。

[0093] 作为烃环的具体例,可列举:环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、降冰片烷、三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷(二环戊烷)、金刚烷等脂肪族烃环;苯、萘、蒽、菲、芴等芳香族环;联苯、三联苯、二苯甲烷、三苯甲烷、芪等链状多环、下述化学式(ii)所表示的Cardo结构等。

[0094] [化学式2]

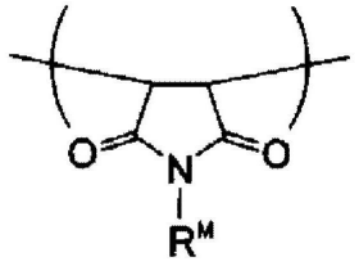
[0095] 化学式(ii)

[0096] 

[0097] 另外,碱可溶性树脂也优选为具有下述通式(iii)所表示的马来酰亚胺结构。

[0098] [化学式3]

[0099] 通式(iii)

[0100] 

[0101] (通式(iii)中,R^M为可经取代的烃环。)

[0102] 在碱可溶性树脂具有上述通式(iii)所表示的马来酰亚胺结构的情况下,由于烃环上具有氮原子,故与本发明的分散剂的相溶性极好,显影残渣抑制效果提高。

[0103] 作为上述通式(iii)的R^M中的可经取代的烃环的具体例,可列举与上述烃环的具体例相同的那些。

[0104] 在含有脂肪族环作为烃环的情况下,从提高着色层的耐热性、密合性,并且提高所获得的着色层的亮度的观点出发优选。

[0105] 另外,在含有上述化学式(ii)所表示的Cardo结构的情况下,从着色层的固化性提高,耐溶剂性(NMP溶胀抑制)提高的观点出发特别优选。

[0106] 在本发明所使用的碱可溶性树脂中,从容易调整各结构单元量,增加具有上述烃环的结构单元量从而容易使该结构单元所具有的功能提高的观点出发,优选使用除了具有羧基的结构单元,另外还含有具有上述烃环的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物。

[0107] 含有具有羧基的结构单元和上述烃环的(甲基)丙烯酸系共聚物可以通过使用具有烃环的烯属不饱和单体作为上述“能够共聚的其他单体”来制备。

[0108] 作为上述具有烃环的烯属不饱和单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯乙烯等,从显影后的着色层的截面形状即使在加热处理中也得以维持的效果较大的观点出发,优选(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯乙烯。

[0109] 另外,本发明所使用的碱可溶性树脂优选为侧链具有含烯属不饱和键的基团的反应性碱可溶性树脂。在具有含烯属不饱和键的基团的情况下,在树脂组合物的固化工序中,该碱可溶性树脂彼此、或该碱可溶性树脂与光聚合性化合物等可形成交联键。因此,若使用

侧链具有含烯属不饱和键的基团的反应性碱可溶性树脂,则基于协同效应,固化膜的膜强度进一步提高,因此,即使在低温加热处理时,也可以进一步提高着色层的耐溶剂性,进而,耐显影性提高,另外,固化膜的热收缩得以抑制从而与基板的密合性变优异。

[0110] 向碱可溶性树脂中导入含烯属不饱和键的基团的方法只要从以往公知的方法中适当选择即可。例如,可列举如下方法:使碱可溶性树脂所具有的羧基与分子内一并具有环氧基与烯属不饱和键的化合物、例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等加成,向侧链导入烯属不饱和键的方法;预先将具有羟基的结构单元导入至共聚物,使之与分子内具有异氰酸酯基和烯属不饱和键的化合物加成,向侧链导入烯属不饱和键的方法等。

[0111] 本发明所使用的碱可溶性树脂可以进一步含有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等具有酯基的结构单元等其他结构单元。具有酯基的结构单元不仅作为抑制感光性着色树脂组合物的碱可溶性的成分发挥功能,而且也作为提高溶剂中的溶解性、进而提高溶剂再溶解性的成分发挥功能。

[0112] 本发明所使用的碱可溶性树脂优选为含有具有羧基的结构单元、以及具有烃环的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物和苯乙烯-(甲基)丙烯酸系共聚物等(甲基)丙烯酸系树脂,更优选为含有具有羧基的结构单元、具有烃环的结构单元、以及具有烯属不饱和键的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物和苯乙烯-(甲基)丙烯酸系共聚物等(甲基)丙烯酸系树脂。

[0113] 通过适当调整碱可溶性树脂的各结构单元的添加量,可以制成具有所需性能的碱可溶性树脂。

[0114] 从获得良好的图案的观点出发,含羧基的烯属不饱和单体的添加量优选相对于单体总量为5质量%以上,更优选为10质量%以上。另一方面,从抑制显影后的图案表面的膜粗糙等的观点出发,含羧基的烯属不饱和单体的添加量优选相对于单体总量为50质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0115] 若含羧基的烯属不饱和单体的比例为上述下限值以上,则存在所获得的涂膜在碱性显影液中的溶解性充分的倾向,另外,若含羧基的烯属不饱和单体的比例为上述上限值以下,则存在在利用碱性显影液显影时不易发生所形成的图案从基板的脱落、图案表面的膜粗糙的倾向。

[0116] 另外,可更优选用作碱可溶性树脂的具有侧链上含有烯属不饱和键的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物和苯乙烯-(甲基)丙烯酸系共聚物等(甲基)丙烯酸系树脂中,兼具环氧基与烯属不饱和键的化合物相对于含羧基的烯属不饱和单体的添加量,优选为10质量%~95质量%,更优选为15质量%~90质量%。

[0117] 从固化后的粘合剂功能的观点出发,含羧基的共聚物等碱可溶性树脂的重均分子量(Mw)优选为3,000以上,更优选为5,000以上,从利用碱性显影液显影时的图案形成性的观点出发,优选为30,000以下,更优选为20,000以下。

[0118] 需要说明的是,本发明的重均分子量(Mw)可以以聚苯乙烯作为标准物质,以THF作为洗脱液并通过Shodex GPC系统-21H(Shodex GPC System-21H)进行测定。

[0119] 具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂并没有特别限定,适合为使环氧化合物和含不饱和基单羧酸的反应产物与酸酐进行反应而获得的环氧(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0120] 环氧化合物、含不饱和基团的单羧酸、以及酸酐可以从公知的环氧化合物、含不饱

和基团的单羧酸、酸酐中适当选择使用。例如,可以参照日本专利第6911365号公报的第0226～0240段的记载来适当使用。作为具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,例如可以是碱可溶性树脂,其是使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的聚合物或含环氧基的(甲基)丙烯酸酯与其他烯属不饱和单体的共聚物的环氧基的至少一部分与含不饱和基团的单羧酸进行加成,并使经该加成反应所生成的羟基的至少一部分与酸酐加成从而获得。

[0121] 具有羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂可分别单独使用一种,也可并用两种以上。

[0122] 从在用于显影液的碱性水溶液中的显影性(溶解性)的观点出发,选择使用酸值超过50mgKOH/g的碱可溶性树脂。从在用于显影液的碱性水溶液中的显影性的观点、以及对基板的密合性的观点出发,碱可溶性树脂优选酸值为60mgKOH/g以上且300mgKOH/g以下,尤其优选为70mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下。酸值的上限值可以是150mgKOH/g以下,可以是120mgKOH/g以下,也可以是100mgKOH/g以下。

[0123] 需要说明的是,本发明的酸值可以依据JIS K 0070:1992进行测定。

[0124] 从获得固化膜的膜强度提高从而耐溶剂性、耐显影性提高,与基板的密合性优异之类的效果的观点出发,碱可溶性树脂的侧链具有烯属不饱和键时的烯属不饱和键当量优选为100～2000的范围,特别优选为140～1500的范围。若该烯属不饱和键当量为2000以下,则耐溶剂性、耐显影性、密合性优异。另外,若为100以上,则能够相对增加上述具有羧基的结构单元、具有烃环的结构单元等其他结构单元的比例,因此显影性、耐热性优异。

[0125] 此处,烯属不饱和键当量是上述碱可溶性树脂中的相对于1摩尔烯属不饱和键的重均分子量,由下述数式(1)表示。

[0126] 数式(1)烯属不饱和键当量(g/mol)＝W(g)/M(mol)

[0127] (数式(1)中,W表示碱可溶性树脂的质量(g),M表示碱可溶性树脂W(g)中所含的烯属不饱和键的摩尔数(mol)。)

[0128] 上述烯属不饱和键当量例如也可以依据JIS K 0070:1992所记载的碘值的试验方法,测定碱可溶性树脂1g所含的烯属不饱和键的数目从而算出。

[0129] 感光性着色树脂组合物中所使用的碱可溶性树脂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。碱可溶性树脂的含量并无特别限制,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,例如优选为5质量％～60质量％,进一步优选为10质量％～40质量％的范围内。若碱可溶性树脂的含量为上述下限值以上,则可获得充分的碱性显影性,另外,若碱可溶性树脂的含量为上述上限值以下,则在显影时能够抑制膜粗糙和图案的缺陷。

[0130] <非反应性树脂>

[0131] 本发明所使用的非反应性树脂的酸值为7mgKOH/g～50mgKOH/g,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量％～99质量％,重均分子量为5000～50000。

[0132] 本发明所使用的非反应性树脂为基本不含选自含烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基、以及封端异氰酸酯基中的至少1种反应性基团的树脂。

[0133] 从抑制显影残渣的观点出发,本发明所使用的非反应性树脂的酸值为7mgKOH/g以上,优选为20mgKOH/g以上,更优选为30mgKOH/g以上。另一方面,从改善底切形状的观点出发,本发明所使用的非反应性树脂的酸值为50mgKOH/g以下,可以是47mgKOH/g以下,优选为

45mgKOH/g以下,更优选为40mgKOH/g以下。

[0134] 本发明所使用的非反应性树脂可以是含有源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的共聚物。本发明所使用的非反应性树脂中,从改善底切形状的观点出发,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为50质量%以上,优选为90质量%以上,更优选为92质量%以上。另一方面,从抑制显影残渣的观点出发,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为99质量%以下,优选为98质量%以下,更优选为97质量%以下。

[0135] 本发明所使用的非反应性树脂可以是含有源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与源自能够共聚的烯属不饱和单体的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物,可以是含有源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与具有酸性基团的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物,还可以是含有源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与具有羧基的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物。

[0136] 作为具有羧基的结构单元,可列举源自含羧基的烯属不饱和单体的结构单元。作为含羧基的烯属不饱和单体,可以与上述碱可溶性树脂中所列举的含羧基的烯属不饱和单体相同,其中,从共聚性或成本、溶解性等观点出发,特别优选(甲基)丙烯酸。

[0137] 具有羧基的结构单元的含量只要根据酸值适当进行调整即可,可从全部结构单元中占1质量%~10质量%的范围进行选择,优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,并且,优选为9质量%以下,更优选为8质量%以下。

[0138] 本发明所使用的非反应性树脂可以在不损害本发明的效果的范围内,除源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与具有酸性基团的结构单元以外,还含有源自能够与源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元共聚的烯属不饱和单体的其他结构单元。作为其他能够共聚的烯属不饱和单体,可以与在上述碱可溶性树脂中所列举的烯属不饱和单体相同。

[0139] 作为其他能够共聚的烯属不饱和单体,其中,从底切形状的抑制的观点出发,可以是不具有碱可溶性取代基的烯属不饱和单体。作为其他能够共聚的烯属不饱和单体,可列举例如:甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸双环戊酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基甲酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。其他结构单元可以混合两种以上使用。

[0140] 该其他结构单元优选为49质量%以下,更优选为9质量%以下,可以是5质量%以下,还可以是0质量%。

[0141] 关于本发明所使用的非反应性树脂,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与具有酸性基团的结构单元的合计含量在全部结构单元中可以是100质量%,源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与具有羧基的结构单元的合计含量在全部结构单元中可以是100质量%。

[0142] 从改善底切形状的观点出发,本发明所使用的非反应性树脂的重均分子量(Mw)为5000以上,优选为7000以上,更优选为9000以上。另一方面,从抑制显影残渣的观点出发,重均分子量(Mw)为50000以下,优选为30000以下,更优选为20000以下。

[0143] 本发明所使用的非反应性树脂可以与上述碱可溶性树脂同样地制备。

[0144] 本发明所使用的非反应性树脂的玻璃化转变温度(Tg)可以超过0℃,可以是20℃以上,也可以是50℃以上。

[0145] 需要说明的是,碱可溶性树脂的玻璃化转变温度(Tg)可以通过以JIS K 7121中记载的方法为基础的方法,使用差示扫描量热测定仪(DSC)(例如,SII Nano Technologies公司制造的EXSTAR DSC 7020)进行测定。在观察到2个以上的表示玻璃化转变温度的峰的情况下,将峰面积、即从所得的图的基线突出的部分的面积最大的峰作为玻璃化转变温度的代表值。

[0146] 另外,共聚物的玻璃化转变温度(Tg)可以下述式进行计算,将所得值作为标准。

[0147] $1/Tg=\Sigma(Xi/Tgi)$

[0148] 此处,设为共聚物是i=1至n的n个单体成分共聚而成。Xi为第i个单体的重量分率($\Sigma Xi=1$),Tgi为第i个单体的均聚物的玻璃化转变温度(绝对温度)。其中,Σ取i=1至n的和。需要说明的是,各单体的均聚物的玻璃化转变温度的值(Tgi)可采用聚合物手册(第3版)(Polymer Handbook(3rd Edition))(J.Brandrup,E.H.Immergut着(Wiley-Interscience,1989))的值。

[0149] 感光性着色树脂组合物中所使用的非反应性树脂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。作为非反应性树脂的含量,只要适当选择使用即可,从改善底切形状的观点出发,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为4质量%以上。另一方面,从抑制显影残渣的观点出发,非反应性树脂的含量相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为12质量%以下。

[0150] 另外,关于感光性着色树脂组合物中所使用的非反应性树脂的含量,从改善底切形状的观点出发,相对于上述反应性碱可溶性树脂与上述非反应性树脂的合计含量,优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。另一方面,从抑制显影残渣的观点出发,非反应性树脂的含量相对于上述反应性碱可溶性树脂与上述非反应性树脂的合计含量,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。

[0151] <光聚合性化合物>

[0152] 作为感光性着色树脂组合物中所使用的光聚合性化合物,可列举分子中具有光聚合性基团的化合物。光聚合性基团只要能够通过光引发剂进行聚合即可,并没有特别限定,可列举含烯属不饱和键的基团,可列举例如乙烯基、烯丙基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基等。作为光聚合性基团,其中,从紫外线固化性的观点出发,适宜使用丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0153] 从固化性的观点出发,光聚合性化合物优选含有1分子中具有2个以上的光聚合性基团的化合物,更优选含有1分子中具有3个以上的光聚合性基团的化合物。

[0154] 作为光聚合性化合物,适宜使用具有2个以上的烯属不饱和键的化合物,特别优选为具有2个以上的丙烯酰基或甲基丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0155] 作为这种多官能(甲基)丙烯酸酯,从以往公知的多官能(甲基)丙烯酸酯中适当选择使用即可。作为具体例,可列举例如日本特开2013-029832号公报中记载的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0156] 这些多官能(甲基)丙烯酸酯可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。另外,在对本发明的感光性着色树脂组合物要求优异的光固化性(高灵敏度)的情况下,多官能

(甲基)丙烯酸酯优选具有3个(三官能)以上的能够聚合的烯属不饱和键,优选为3元以上的多元醇的聚(甲基)丙烯酸酯类或它们的二羧酸改性物,具体而言,优选三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸改性物、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸改性物、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0157] 感光性着色树脂组合物中所使用的上述光聚合性化合物的含量并无特别限制,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,例如优选为5质量%～60质量%,进一步优选为10质量%～40质量%的范围内。若光聚合性化合物的含量为上述下限值以上,则可充分地进行光固化,抑制曝光部分在显影时的溶出,另外,若光聚合性化合物的含量为上述上限值以下,则碱性显影性充分。

[0158] <光引发剂>

[0159] 作为本发明的感光性着色树脂组合物中所使用的光引发剂,可以从以往公知的各种光引发剂中使用一种或组合两种以上使用。

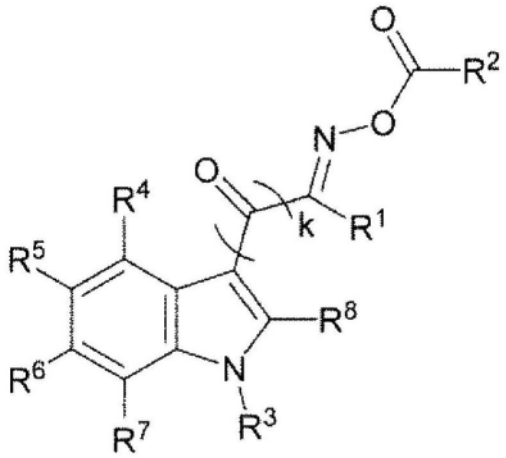
[0160] 作为光引发剂,可以列举例如:芳香族酮类、安息香醚类、卤甲基噁二唑化合物、α-氨基酮类、联咪唑类、N,N-二甲氨基二苯甲酮、卤甲基-均三嗪系化合物、噻吨酮、肟酯类等。作为这种光引发剂,可以使用以往公知的光引发剂,可列举例如国际公开2018/062105号公报中记载的光引发剂。

[0161] 另外,作为本发明中所使用的肟酯系光引发剂,例如可以从1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基]-,2-(邻苯甲酰基肟)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(o-乙酰基肟)、日本特开2000-80068号公报、日本特开2001-233842号公报、日本专利特表2010-527339号公报、日本专利特表2010-527338号公报、日本特开2013-041153号公报、国际公开2015/152153号公报、日本特开2010-256891号公报等中记载的肟酯系光引发剂中适当选择。

[0162] 其中,从即使在低温加热处理时,也容易形成耐溶剂性和基板密合性良好的固化膜的观点出发,上述肟酯系光引发剂优选含有下述通式(A)所表示的化合物和下述通式(B)所表示的化合物的至少1种。

[0163] [化学式4]

[0164] 通式(A)

[0165] 

[0166] (式中、R^1和R^2各自独立表示R^{11}、OR^{11}、COR^{11}、SR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$或CN,

[0167] R^{11}、R^{12}和R^{13}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，

[0168] R^{11}、R^{12}和R^{13}所表示的基团的氢原子可进一步被R^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、-NR^{22}-OR^{23}、-$NCOR^{22}$-$OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、羟基、硝基、CN、或卤素原子所取代，

[0169] R^{21}、R^{22}和R^{23}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，

[0170] R^{21}、R^{22}和R^{23}所表示的基团的氢原子可进一步被羟基、硝基、CN、卤素原子、或羧基所取代，

[0171] R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}和R^{23}所表示的基团的亚烷基部分可在氧原子不相邻的条件下含有1～5个-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR^{24}-、-NR^{24}CO-、-NR^{24}COO-、-OCONR^{24}-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-，

[0172] R^{24}表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，

[0173] R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}所表示的基团的烷基部分可具有分支侧链，也可以是环状烷基，

[0174] R^{3}表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基，R^{3}所表示的基团的烷基部分可具有分支侧链，也可以是环状烷基，另外，R^{3}与R^{7}、和R^{3}与R^{8}分别可一起形成环，

[0175] R^{3}所表示的基团的氢原子可进一步被R^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、-NR^{22}-OR^{23}、-$NCOR^{22}$-$OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、羟基、硝基、CN、或卤素原子所取代，

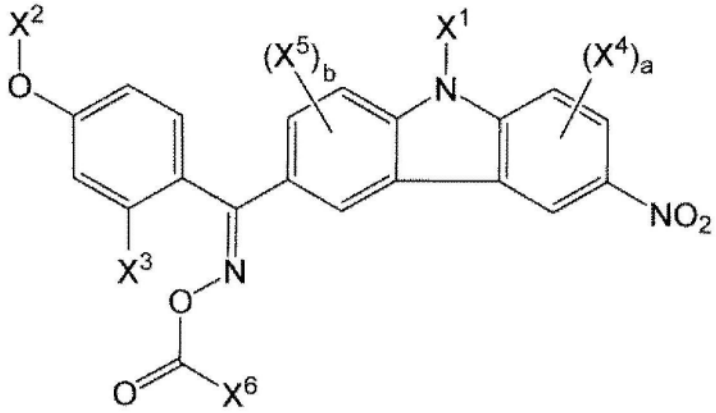
[0176] R^{4}、R^{5}、R^{6}和R^{7}各自独立表示R^{11}、OR^{i1}、SR^{11}、COR^{14}、$CONR^{15}R^{16}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{14}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{14}$、$CSOR^{11}$、羟基、CN或卤素原子，R^{4}与R^{5}、R^{5}与R^{6}、和R^{6}与R^{7}分别可一起形成环，

[0177] R^{14}、R^{15}和R^{16}表示氢原子或碳数1～20的烷基，R^{14}、R^{15}和R^{16}所表示的基团的烷基部分可具有分支侧链，也可以是环状烷基，R^{8}表示R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{11}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{11}$、$CSOR^{11}$、羟基、CN或卤素原子，

[0178] k表示0或1。)

[0179] [化学式5]

[0180] 通式(B)

[0181] 

[0182] (式(B)中,X^1、X^3和X^6各自独立表示R^{41}、OR^{41}、COR^{41}、SR^{41}、$CONR^{42}R^{43}$或CN,X^2表示碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基,X^4和X^5各自独立表示R^{41}、OR^{41}、SR^{41}、COR^{41}、$CONR^{42}R^{43}$、$NR^{42}COR^{41}$、$OCOR^{41}$、$COOR^{41}$、$SCOR^{41}$、$COSR^{41}$、$COSR^{41}$、$CSOR^{41}$、CN、卤素原子或羟基;

[0183] R^{41}、R^{42}和R^{43}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基,

[0184] R^{41}、R^{42}和R^{43}、以及X^2所表示的基团的氢原子可进一步被R^{51}、OR^{51}、COR^{51}、SR^{51}、$NR^{52}R^{53}$、$CONR^{52}R^{53}$、$-NR^{52}-OR^{53}$、$-NCOR^{52}-OCOR^{53}$、$NR^{52}COR^{51}$、$OCOR^{51}$、$COOR^{51}$、$SCOR^{51}$、$OCSR^{51}$、$COSR^{51}$、$CSOR^{51}$、羟基、硝基、CN、或卤素原子所取代,

[0185] R^{51}、R^{52}和R^{53}各自独立表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基,

[0186] R^{51}、R^{52}和R^{53}所表示的基团的氢原子可进一步被羟基、硝基、CN、卤素原子、或羧基所取代,

[0187] R^{41}、R^{42}、R^{43}、X^2、R^{51}、R^{52}和R^{53}所表示的基团的亚烷基部分可在氧原子不相邻的条件下含有1～5个-O-、-S-、-COO-、-OCO-、$-NR^{54}-$、$-NR^{54}CO-$、$-NR^{54}COO-$、$-OCONR^{54}-$、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-,

[0188] R^{54}表示氢原子、碳数1～20的烷基、碳数6～30的芳基、碳数7～30的芳烷基或碳数2～20的杂环基,

[0189] R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{51}、R^{52}、R^{53}和R^{54}所表示的基团的烷基部分可具有分支侧链,也可以是环状烷基;

[0190] a和b各自独立地为0～3的整数。)

[0191] (通式(A)所表示的化合物)

[0192] 上述通式(A)所表示的肟酯化合物中存在由肟的双键所形成的几何异构体,但并未对它们进行区分。即,在本说明书中,上述通式(A)所表示的化合物、以及后述该化合物的优选形态即后述通式(A')所表示的化合物及其例示化合物表示两者的混合物或任一者,并不限定于表示异构体的结构。

[0193] 作为上述通式(A)中的R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}所表示的碳数1～20的烷基,可列举例如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、环戊基、环戊基甲基、环戊

基乙基、环己基、环己基甲基、环己基乙基等。

[0194] 作为上述通式(A)中的R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}所表示的碳数6～30的芳基，可列举例如:苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、萘基、蒽基、菲基、被1个以上上述烷基取代的苯基、联苯基、萘基、蒽基等。

[0195] 作为上述通式(A)中的R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}所表示的碳数7～30的芳烷基,可列举例如:苄基、α-甲基苄基、α,α-二甲基苄基、苯基乙基等。

[0196] 作为上述通式(A)中的R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、和R^{24}所表示的碳数2～20的杂环基,可列举例如:吡啶基、嘧啶基、呋喃基、噻吩基、四氢呋喃基、二氧戊环基、苯并噁唑-2-基、四氢吡喃基、吡咯烷基、咪唑烷基、吡唑烷基、四氢噻唑基、异四氢噻唑基、噁唑烷基、异噁唑烷基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基等5～7元杂环。

[0197] 作为上述通式(A)中的R^4与R^5、R^5与R^6和R^6与R^7以及R^3与R^7和R^3与R^8可一起形成的环,例如可优选地列举:环戊烷环、环己烷环、环戊烯环、苯环、哌啶环、吗啉环、内酯环、内酰胺环等5～7元环。

[0198] 另外,作为上述通式(A)中的R^4、R^5、R^6、R^7和R^8所表示的卤素原子、以及上述通式(A)中的可取代R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}和R^{23}的卤素原子,可列举:氟、氯、溴、碘。

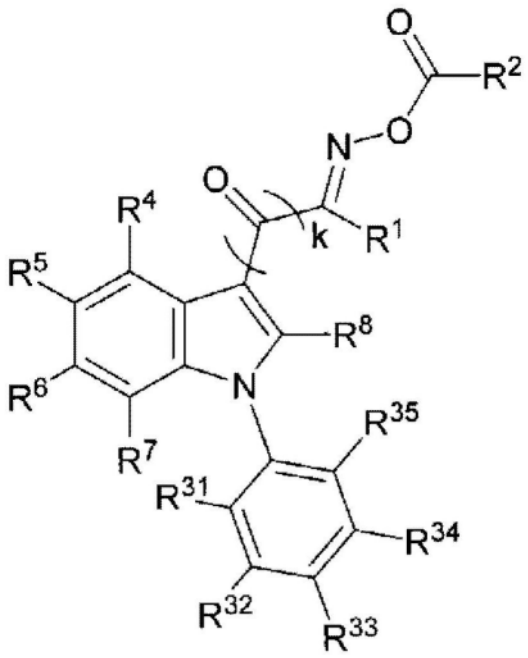
[0199] 上述通式(A)中的R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}和R^{23}所表示的基团的亚烷基部分可在氧原子不相邻的条件下包含1～5个-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR^{24}-、-NR^{24}CO-、-NR^{24}COO-、-OCONR^{24}-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-,此时所含的二价基团可以是一种或两种以上的基团,在可连续地包含的基团的情况下,也可以连续地包含2个以上。

[0200] 另外,上述通式(A)中的R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}所表示的基团的烷基(亚烷基)部分可以具有分支侧链,也可以是环状烷基。

[0201] 上述通式(A)所表示的化合物中,R^3为可缩合的芳香族环的化合物或后述通式(A′)所表示的化合物由于灵敏度高,容易制造,故而优选。

[0202] [化学式6]

[0203] 通式(A')

[0204] 

[0205] (式中,R^1、R^2、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和k与上述通式(A)相同,R^{31}、R^{32}、R^{33}、R^{34}和R^{35}各自独立表示R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{11}、$CONR^{15}R^{16}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{14}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{14}$、$CSOR^{11}$、羟基、硝基、CN或卤素原子,R^{31}与R^{32}、R^{32}与R^{33}、R^{33}与R^{34}和R^{34}与R^{35}分别可一起形成环。)

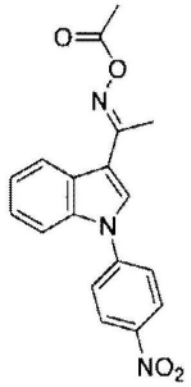
[0206] 作为R^{31}与R^{32}、R^{32}与R^{33}、R^{33}与R^{34}和R^{34}与R^{35}一起形成的环的例子,可列举与作为R^4与R^5、R^5与R^6和R^6与R^7以及R^3与R^7和R^3与R^8可一起形成的环的例子而在上文中所列举的那些相同的环。

[0207] 上述通式(A)和(A')中,R^1为碳数1~12的烷基或碳数7~15的芳烷基、R^{11}为碳数6~12的芳基、碳数1~8的烷基的化合物由于溶剂溶解性较高,故而优选,R^2为甲基、乙基或苯基的化合物由于反应性较高,故而优选,R^4~R^7为氢原子或氰基、尤其是氢原子的化合物由于容易合成,故而优选,R^8为氢原子的化合物由于容易合成,故而优选,k为1时灵敏度较高,故而优选,上述通式(A')中,R^{31}~R^{35}中的至少一者为硝基、CN、卤素原子、COR^{11}且R^{11}为碳数6~12的芳基、碳数1~8的烷基的化合物由于灵敏度较高,故而优选,更优选R^{31}~R^{35}中的至少一者为硝基、CN、卤素原子、或COPh(此处,Ph为苯基)的化合物,特别优选R^{33}为硝基、CN、卤素原子、或COPh的化合物。

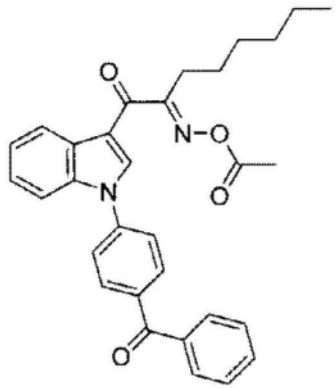
[0208] 作为上述通式(A)所表示的化合物的优选的具体例,可列举例如以下的化合物。另外,可列举国际公开2015/152153号公报中记载的化合物No.1~No.212。

[0209] [化学式7]

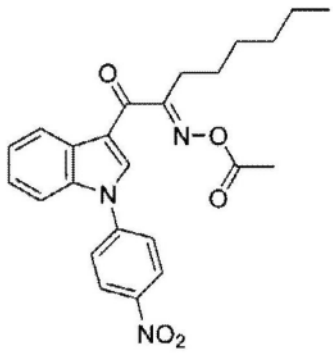
(A-1)



(A-2)

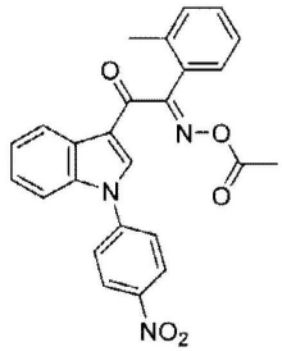


(A-3)

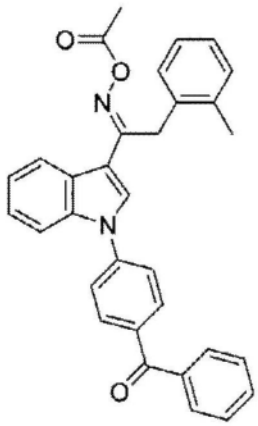


[0210]

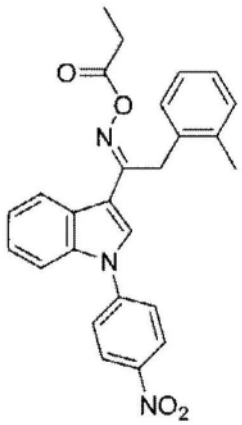
(A-4)



(A-5)



(A-6)



[0211] 上述通式(A)所表示的化合物例如可通过参照国际公开2015/152153号公报,根据使用的材料适当选择溶剂、反应温度、反应时间、纯化方法等来进行合成。另外,也可适当购买市售品来使用。

[0212] (通式(B)所表示的化合物)

[0213] 上述通式(B)所表示的肟酯化合物也存在基于肟的双键的几何异构体,但并未区分这些。即,在本发明中,上述通式(B)所表示的化合物及其例示化合物表示两者的混合物或任意一者,并不限定于示出异构体的结构。

[0214] 作为上述通式(B)中的X^2、R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{51}、R^{52}、R^{53}和R^{54}所表示的碳数1～20的烷基,可列举与上述通式(A)中的碳数1～20的烷基相同的那些。

[0215] 作为上述通式(B)中的X^2、R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{51}、R^{52}、R^{53}和R^{54}所表示的碳数6～30的芳基,可列举与上述通式(A)中的碳数6～30的芳基相同的那些。

[0216] 作为上述通式(B)中的X^2、R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{51}、R^{52}、R^{53}和R^{54}所表示的碳数7～30的芳烷基,可列举与上述通式(A)中的碳数7～30的芳烷基相同的那些。

[0217] 作为上述通式(B)中的X^2、R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{51}、R^{52}、R^{53}和R^{54}所表示的碳数2～20的杂环基,可列举与上述通式(A)中的碳数2～20的杂环基相同的那些。

[0218] 另外,作为上述通式(B)中的卤素原子,可列举与上述通式(A)中的卤素原子相同的那些。

[0219] 上述通式(B)中的R^{41}、R^{42}、R^{43}、X^2、R^{51}、R^{52}和R^{53}所表示的基团的亚烷基部分可在氧原子不相邻的条件下含有1～5个-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-NR^{54}-、-NR^{54}CO-、-NR^{54}COO-、-OCONR^{54}-、-SCO-、-COS-、-OCS-或-CSO-,此时所含的2价基团可以是一种基团或两种以上的基团,为可连续包含的基团时,可连续包含2个以上。

[0220] 从灵敏度、溶解性、相溶性的观点出发,上述通式(B)中的X^1更优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、正己基和2-乙基己基等碳数1～10的烷基、环戊基和环己基等碳数5～10的可具有侧链的环状烷基、或甲氧基甲基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、2-(1-甲氧基丙基)和2-(1-乙氧基丙基)等碳数2～10的亚甲基链中具有1个醚键的烷基,进一步优选为甲基、乙基、2-乙基己基等碳数1～10的烷基。

[0221] 从灵敏度、溶解性、相溶性的观点出发,上述通式(B)中的X^2、X^3和X^6各自独立地特别优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基和正己基等碳数1～6的烷基、环戊基和环己基等碳数5～6的环状烷基、或甲氧基甲基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、2-(1-甲氧基丙基)和2-(1-乙氧基丙基)等碳数为2～6且亚甲基链中具有1个醚键的烷基,进一步优选为碳数1～6的烷基、或碳数2～6的亚甲基链中具有1个醚键的烷基。

[0222] 从灵敏度、溶解性、相溶性的观点出发,X^3和X^6各自独立地进一步优选为碳数1～6的烷基。

[0223] 从灵敏度、溶解性、相溶性的观点出发,X^2进一步优选为碳数2～6的亚甲基链中具有1个醚键的烷基。

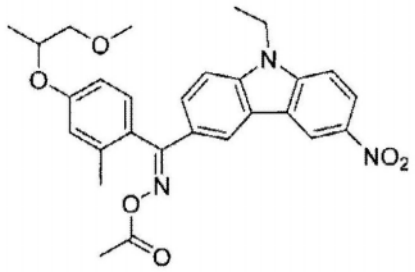
[0224] 从灵敏度、溶解性、相溶性的观点出发,上述通式(B)中的X^4、和X^5各自独立地特别优选为氢、或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基和正己基等碳数1～6的烷基。

[0225] a和b各自独立地为0～3的整数,可以是0～1的整数,还可以是0。

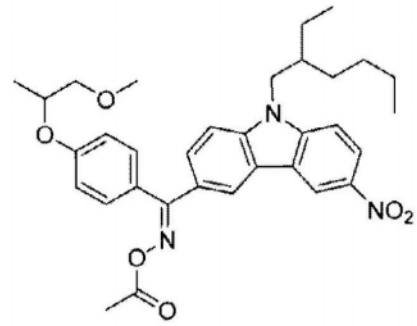
[0226] 作为上述通式(B)所表示的化合物的优选的具体例,可列举例如以下的化合物。

[0227] [化学式8]

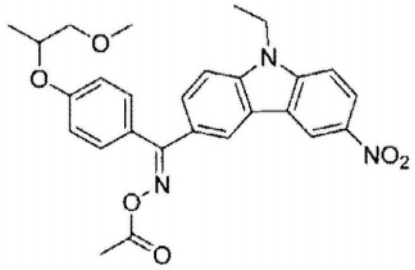
(B－1)



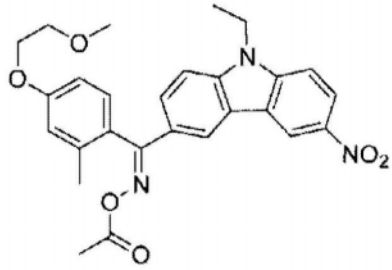
(B－2)



(B－3)

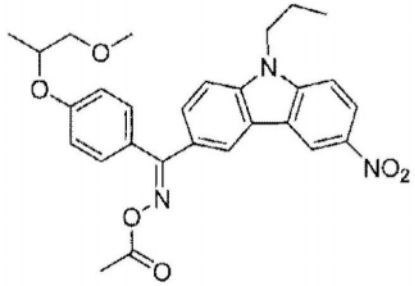


(B－4)

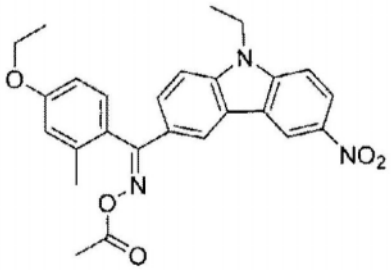


[0228]

(B－5)

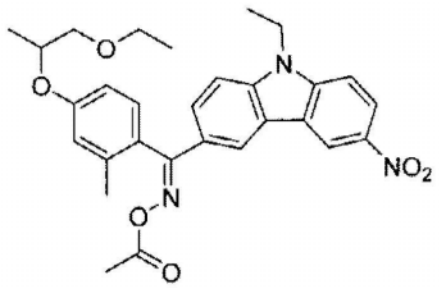


(B－6)

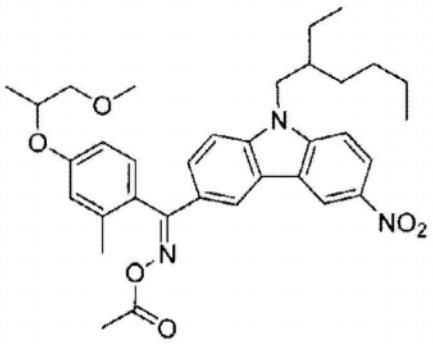


[0229] [化学式9]

(B－7)

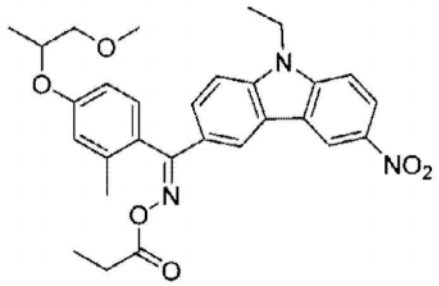


(B－8)



[0230]

(B－9)



[0231] 上述通式(B)所表示的化合物例如可以通过参照日本特开2010-256891号公报,根据使用材料适当选择溶剂、反应温度、反应时间、纯化方法等来合成。另外,也可适当购买市售品使用。

[0232] 只要不损害本发明的效果,本发明的感光性着色树脂组合物中所使用的光引发剂的合计含量就没有特别限制,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,优选为0.1质量%～15.0质量%,进一步优选为1.0质量%～10.0质量%的范围内。当该含量为上述下限值以上时,容易充分地进行光固化,耐溶剂性、基板密合性容易变得良好,另一方面,若为上述上限值以下,则线宽偏移得以抑制,容易形成高精细的图案。

[0233] 关于上述通式(A)所表示的化合物和上述通式(B)所表示的化合物的至少1种的合计含量,从即使低温加热处理,也能够形成基板密合性以及耐溶剂性良好的固化膜的观点出发,相对于光引发剂的总量,优选为30.0质量%以上,更优选为50.0质量%以上,进一步优选为70.0质量%以上,可以是100质量%。

[0234] 〈溶剂〉

[0235] 作为本发明所使用的溶剂,只要是不与感光性着色树脂组合物中的各成分反应、且可以使它们溶解或分散的有机溶剂即可,并没有特别限定。溶剂可单独使用或组合两种以上使用。

[0236] 作为溶剂的具体例,可列举例如:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甲氧基醇、乙氧基醇等醇系溶剂;甲氧基乙氧基乙醇、乙氧基乙氧基乙醇等卡必醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、羟基丙酸甲酯、羟基丙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、丁酸异丁酯、丁酸正丁酯、乳酸乙酯、环己醇乙酸酯等酯系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、2-庚酮等酮系溶剂;乙酸甲氧基乙酯、丙二醇

单甲醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基-3-甲基-1-丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸乙氧基乙酯等二醇醚乙酸酯系溶剂;乙酸甲氧基乙氧基乙酯、乙酸乙氧基乙氧基乙酯、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)等卡必醇乙酸酯系溶剂;丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯等二乙酸酯类;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚等二醇醚系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等非质子性酰胺溶剂;γ-丁内酯等内酯系溶剂;四氢呋喃等环状醚系溶剂;苯、甲苯、二甲苯、萘等不饱和烃系溶剂;N-庚烷、N-己烷、N-辛烷等饱和烃系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃类等有机溶剂。这些溶剂中,从其他成分的溶解性的观点出发,可适宜地使用二醇醚乙酸酯系溶剂、卡必醇乙酸酯系溶剂、二醇醚系溶剂、酯系溶剂。其中,作为本发明中所使用的溶剂,从其他成分的溶解性、涂布适性的观点出发,优选为选自丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸3-甲氧基-3-甲基-1-丁酯、乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、以及乙酸3-甲氧基丁酯中的一种以上。

[0237] 在本发明的感光性着色树脂组合物中,溶剂的含量只要在可以精度良好地形成着色层的范围内适当设定即可。相对于包含该溶剂在内的感光性着色树脂组合物的总量,溶剂的含量通常优选为55质量%~95质量%,更优选为65质量%~88质量%的范围内。通过使上述溶剂的含量为上述范围内,可以使涂布性优异。

[0238] <分散剂>

[0239] 在本发明的感光性着色树脂组合物中,在使色料分散的情况下,从色料分散性和色料分散稳定性的观点出发,也可以进一步包含分散剂。

[0240] 在本发明中,分散剂可以从以往公知的分散剂中适当选择使用。作为分散剂,例如可以使用阳离子系、阴离子系、非离子系、两性、硅酮系、氟系等表面活性剂。表面活性剂中,从能够均匀、微细地分散的观点出发,优选高分子分散剂。

[0241] 作为高分子分散剂,可列举例如:(甲基)丙烯酸酯共聚物系分散剂;聚氨酯类;不饱和聚酰胺类;聚硅氧烷类;长链聚氨基酰胺磷酸盐类;聚乙烯亚胺衍生物(通过聚(低级亚烷基亚胺)与含游离羧基聚酯的反应所获得的酰胺或它们的碱);聚烯丙胺衍生物(使聚烯丙胺与选自具有游离羧基的聚酯、聚酰胺、或酯与酰胺的共缩合物(聚酯酰胺)这3种化合物中的一种以上的化合物反应而获得的反应产物)等。

[0242] 在本发明中,从即使低温加热处理,耐溶剂性也容易变得良好的观点出发,优选使用(甲基)丙烯酸酯共聚物系分散剂作为分散剂。据推测由于(甲基)丙烯酸酯共聚物系分散剂与上述碱可溶性树脂、上述非反应性树脂、上述光聚合性化合物和光引发剂的相溶性变得良好,因此引发剂容易均匀地存在于着色层中,着色层均匀地发生固化,由此未反应成分减少,着色层的内部应力也变小,因此浸渍于溶剂时的着色层的变化减小。

[0243] 在本发明中,(甲基)丙烯酸酯共聚物系分散剂是指为共聚物且至少含有源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的分散剂。

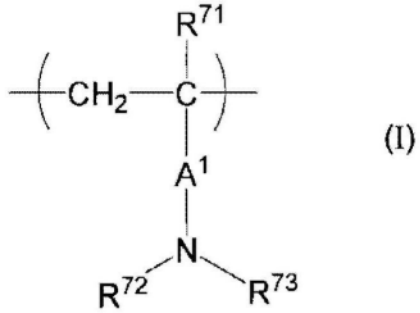
[0244] (甲基)丙烯酸酯共聚物系分散剂优选为含有作为色料吸附部位发挥功能的结构单元与作为溶剂亲和性部位发挥功能的结构单元的共聚物,且优选在作为溶剂亲和性部位发挥功能的结构单元中至少包含来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

[0245] 作为色料吸附部位发挥功能的结构单元可列举能够与来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元共聚的来自烯属不饱和单体的结构单元。作为色料吸附部位,可以是来自含酸性基

团的烯属不饱和单体的结构单元,也可以是来自含碱性基团的烯属不饱和单体的结构单元。

[0246] 作为来自含碱性基团的烯属不饱和单体的结构单元,从分散性优异的观点出发,优选为下述通式(I)所表示的结构单元。

[0247] [化学式10]

[0248] 

(I)

[0249] (通式(I)中,R^{71}表示氢原子或甲基,A^1表示2价连接基团,R^{72}和R^{73}各自独立表示氢原子、或可包含杂原子的烃基,R^{72}和R^{73}也可相互键合而形成环结构。)

[0250] 通式(I)中,A^1为2价连接基团。作为2价连接基团,可列举例如:直链、分支或环状的亚烷基、具有羟基的直链、分支或环状的亚烷基、亚芳基、-CONH-基、-COO-基、-NHCOO-基、醚基(-O-基)、硫醚基(-S-基)、以及它们的组合等。需要说明的是,在本发明中,2价连接基团的键的朝向为任意。即,在2价连接基团包含-CONH-的情况下,可以是-CO为主链的碳原子侧且-NH为侧链的氮原子侧,相反的,也可以是-NH为主链的碳原子侧且-CO为侧链的氮原子侧。

[0251] 其中,从分散性的观点出发,通式(I)中的A^1优选为包含-CONH-基或-COO-基的2价连接基团,更优选为包含-CONH-基或-COO-基和碳数1~10的亚烷基的2价连接基团。

[0252] R^{72}和R^{73}中的可包含杂原子的烃基中的烃基可列举例如:烷基、芳烷基、芳基等。

[0253] 作为烷基,可列举例如:甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、叔丁基、2-乙基已基、环戊基、环已基等,烷基的碳数优选为1~18,其中,更优选为甲基或乙基。

[0254] 作为芳烷基,可列举例如:苄基、苯乙基、萘基甲基、联苯基甲基等。芳烷基的碳数优选为7~20,进一步优选为7~14。

[0255] 另外,作为芳基,可列举:苯基、联苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基等。芳基的碳数优选为6~24,进一步优选为6~12。需要说明的是,上述优选的碳数不包括取代基的碳数。

[0256] 含杂原子的烃基具有上述烃基中的碳原子经杂原子取代的结构,或者具有上述烃基中的氢原子经包含杂原子的取代基取代的结构。作为烃基可包含的杂原子,可列举例如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子等。

[0257] 另外,烃基中的氢原子也可以被氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子所取代。

[0258] R^{72}和R^{73}相互键合而形成环结构是指R^{72}和R^{73}经由氮原子而形成环结构。在R^{72}和R^{73}所形成的环结构中也可以包含杂原子。环结构并没有特别限定,可列举例如:吡咯烷环、哌啶环、吗啉环等。

[0259] 在本发明中,尤其优选为R^{72}和R^{73}各自独立地为氢原子、碳数1~5的烷基、苯基,或者R^{72}与R^{73}键合而形成吡咯烷环、哌啶环、吗啉环。

[0260] 作为衍生上述通式(I)所表示的结构单元的单体,可列举:(甲基)丙烯酸二甲基氨

基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯等含烷基取代氨基的(甲基)丙烯酸酯等;二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等含烷基取代氨基的(甲基)丙烯酰胺等。其中,从分散性和分散稳定性提高的观点出发,可以优选地使用(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。

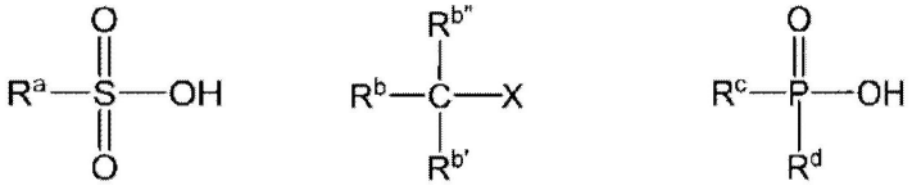
[0261] 在聚合物中,通式(I)所表示的结构单元可包含1种,也可包含两种以上的结构单元。

[0262] 另外,作为色料吸附部位发挥功能的结构单元,上述通式(I)所表示的结构单元所具有的氮部位的至少一部分与选自有机酸化合物和卤化烃中的至少1种也可以形成盐(以下,有时将这种共聚物称为盐型共聚物)。

[0263] 作为上述有机酸化合物,尤其优选为下述通式(1)所表示的化合物和下述通式(3)所表示的化合物,作为上述卤化烃,尤其优选为下述通式(2)所表示的化合物。即,作为选自上述有机酸化合物以及卤化烃中的至少1种,可以优选地使用选自下述通式(1)~(3)中的1种以上的化合物。

[0264] [化学式11]

[0265] 式(1) 式(2) 式(3)



[0266] (通式(1)中,R^a表示碳数1~20的直链、支链或环状的烷基、乙烯基、可以具有取代基的苯基或苄基、或-O-R^e,R^e表示碳数1~20的直链、支链或环状的烷基、乙烯基、可以具有取代基的苯基或苄基、或隔着碳数1~4的亚烷基的(甲基)丙烯酰基。通式(2)中,R^b、$R^{b'}$、和$R^{b''}$各自独立地表示氢原子、酸性基团或其酯基、可以具有取代基的碳数1~20的直链、支链或环状的烷基、可以具有取代基的乙烯基、可以具有取代基的苯基或苄基、或-O-R^f,R^f表示可以具有取代基的碳数1~20的直链、支链或环状的烷基、可以具有取代基的乙烯基、可以具有取代基的苯基或苄基、或隔着碳数1~4的亚烷基的(甲基)丙烯酰基,X表示氯原子、溴原子、或碘原子。通式(3)中,R^c和R^d各自独立表示氢原子、羟基、碳数1~20的直链、支链或环状的烷基、乙烯基、可以具有取代基的苯基或苄基、或-O-R^e,R^e表示碳数1~20的直链、支链或环状的烷基、乙烯基、可以具有取代基的苯基或苄基、或隔着碳数1~4的亚烷基的(甲基)丙烯酰基。其中,R^c和R^d的至少一者包含碳原子。)

[0267] 关于上述通式(1)~(3)的各符号,可与国际公开第2016/104493号的记载相同。

[0268] 从色料的分散性以及分散稳定性优异的观点出发,上述有机酸化合物优选为苯基膦酸或苯基次膦酸等酸性有机磷化合物。作为这种分散剂所使用的有机酸化合物的具体例,可列举例如日本特开2012-236882号公报等中记载的有机酸化合物作为适宜的例子。

[0269] 另外,作为上述卤化烃,从色料的分散性和分散稳定性优异的观点出发,优选为烯丙基溴、苄基氯等卤化烯丙基以及卤化芳烷基的至少1种。

[0270] 在盐型共聚物中,关于选自有机酸化合物以及卤化烃中的至少1种的含量,由于与

通式(I)所表示的结构单元所具有的末端的氮部位形成盐,因此相对于通式(I)所表示的结构单元所具有的末端的氮部位,优选将选自有机酸化合物以及卤化烃中的至少1种的合计设为0.01摩尔以上,更优选设为0.05摩尔以上,进一步优选设为0.1摩尔以上,特别优选设为0.2摩尔以上。若为上述下限值以上,则容易获得盐形成所带来的色料分散性提高的效果。同样地,优选设为1摩尔以下,更优选设为0.8摩尔以下,进一步优选设为0.7摩尔以下,特别优选设为0.6摩尔以下。若为上述上限值以下,则可以使显影密合性、溶剂再溶解性变得优异。

[0271] 需要说明的是,选自有机酸化合物以及卤化烃中的至少1种可单独使用一种,也可组合两种以上。组合两种以上时,其合计含量优选为上述范围内。

[0272] 作为盐型共聚物的制备方法,可列举如下方法等:向将盐形成前的共聚物溶解或分散的溶剂中,添加选自上述有机酸化合物以及卤代烃中的至少一种并进行搅拌,进一步根据需要进行加热。

[0273] 需要说明的是,共聚物的该通式(I)所表示的结构单元所具有的末端的氮部位与选自上述有机酸化合物以及卤代烃中的至少一种形成盐、以及其比例例如可通过NMR(Nuclear Magnetic Resonance,核磁共振)等公知的方法进行确认。

[0274] 从分散性和分散稳定性的观点出发,具有上述通式(I)所表示的结构单元的共聚物更优选为具有上述通式(I)所表示的结构单元且在接枝聚合物链中具有源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的接枝共聚物、以及具有包含上述通式(I)所表示的结构单元的A嵌段与包含源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的B嵌段的嵌段共聚物中的至少1种。

[0275] 上述接枝共聚物中,作为具有源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的接枝聚合物链,可以适当选择以往公知的结构来使用。例如,也可以使用国际公开第2021/006077号公报中记载的接枝共聚物以及盐型接枝共聚物的至少1种。

[0276] 另外,上述嵌段共聚物中,作为含有源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的B嵌段,可以适当选择以往公知的结构来使用。例如,也可以使用国际公开第2016/104493号中记载的嵌段共聚物以及盐型嵌段共聚物的至少1种。

[0277] 在用作分散剂的嵌段共聚物中,从即使低温加热处理固化膜的基板密合性和耐溶剂性也变得良好的观点、以及抑制显影残渣的产生的观点出发,优选含有如下嵌段共聚物以及盐型嵌段共聚物的至少1种,该嵌段共聚物包含含有上述通式(I)所表示的结构单元的A嵌段和含有源自含羧基单体的结构单元以及源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的B嵌段,该盐型嵌段共聚物由该嵌段共聚物的上述通式(I)所表示的结构单元所具有的氮部位的至少一部分与选自有机酸化合物以及卤化烃中的至少1种形成盐而得,且上述嵌段共聚物以及盐型嵌段共聚物的至少1种的酸值为1mgKOH/g～18mgKOH/g,玻璃化转变温度为30℃以上。另外,从耐溶剂性进一步提高的观点出发,优选该特定的分散剂与含有上述通式(A)所表示的化合物的光引发剂进行组合。

[0278] 此时的B嵌段含有源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元作为必要成分,可与国际公开第2016/104493号的B嵌段相同。

[0279] 从分散性良好且在形成涂膜时不析出异物、提高亮度以及对比度的观点出发,含有上述通式(I)所表示的结构单元的(甲基)丙烯酸酯系共聚物优选胺值为40mgKOH/g～120mgKOH/g的共聚物。

[0280] 通过胺值在上述范围内,粘度的经时稳定性和耐热性优异,并且碱性显影性、溶剂再溶解性也优异。在本发明中,关于含有上述通式(I)所表示的结构单元的(甲基)丙烯酸酯系共聚物的胺值,其中,胺值优选为80mgKOH/g以上,更优选为90mgKOH/g以上。另一方面,从溶剂再溶解性的观点出发,含有上述通式(I)所表示的结构单元的(甲基)丙烯酸酯系共聚物的胺值优选为110mgKOH/g以下,更优选为105mgKOH/g以下。

[0281] 胺值是指与中和试样1g中所含的胺成分所需的高氯酸等当量的氢氧化钾的毫克(mg)数,可以依据JIS-K7237中所定义的方法进行测定。在通过该方法测定的情况下,即使是与分散剂中的有机酸化合物形成了盐的氨基,由于通常该有机酸化合物发生解离,因此也可以对用作分散剂的嵌段共聚物其本身的胺值进行测定。

[0282] 分散剂中的共聚物中的各结构单元的含有比例(摩尔%)可以根据制造时原料的添加量求出,另外,可以使用NMR等分析装置进行测定。另外,分散剂的结构可以使用NMR、各种质谱分析等进行测定。另外,可以根据需要通过热分解等将分散剂分解,对所获得的分解物,使用高效液相色谱仪、气相色谱质谱仪、NMR、元素分析、XPS/ESCA(X-ray photoelectron spectroscopy/Electron Spectroscopy for Chemical Analysis,X射线光电子光谱/化学分析电子光谱)以及TOF-SIMS(time of flight secondary ion mass spectrometer,飞行时间-二次离子质谱仪)等求出。

[0283] 在本发明的感光性着色树脂组合物中,分散剂的含量只要以使色料的分散性和分散稳定性优异的方式进行选择即可,并没有特别限定,相对于感光性着色树脂组合物中的固体成分总量,例如优选为2质量%～30质量%的范围内,更优选为3质量%～25质量%的范围内。若为上述下限值以上,则色料的分散性和分散稳定性优异,感光性着色树脂组合物的保存稳定性更优异。另外,若为上述上限值以下,则显影性变得良好。特别在形成色料浓度较高的固化膜的情况下,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,分散剂的含量例如优选为2质量%～25质量%的范围内,更优选为3质量%～20质量%的范围内。

[0284] <多官能环氧化合物和多官能封端异氰酸酯化合物的至少1种>

[0285] 从提高低温加热处理后的耐溶剂性的观点出发,本发明的感光性着色树脂组合物优选还含有多官能环氧化合物和多官能封端异氰酸酯化合物的至少1种。

[0286] 多官能环氧化合物是1分子中具有2个以上环氧基的化合物。

[0287] 环氧基是指含有3元环的环状醚结构的基团,也包括脂环式环氧基。作为环氧基,可列举环氧乙烷基、3,4-环氧环己基等。这些环氧基的氢原子的一部分或全部也可以被烷基等取代基所取代。

[0288] 作为多官能环氧化合物,可以列举例如:双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚S二缩水甘油醚、氢化双酚A二缩水甘油醚、氢化双酚F二缩水甘油醚、氢化双酚AD二缩水甘油醚等双酚的多缩水甘油醚类;1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等多元醇的聚缩水甘油醚类;对乙二醇、丙二醇、甘油等脂肪族多元醇加成一种或两种以上的环氧烷而得的聚醚多元醇的脂肪族聚缩水甘油醚类;(3,4-环氧)环己烷甲酸-3,4-环氧环己基甲酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷间二噁烷、己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯、己二酸双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯、3',4'-环氧-6'-甲基环己烷甲酸-3,4-环氧-6-甲基环己酯、亚甲基双(3,4-环氧环己烷)、二环戊二烯二环

氧化物、乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚、亚乙基双(3,4-环氧环己烷甲酸酯)、内酯改性3',4'-环氧环己烷甲酸-3,4-环氧环己基甲酯等分子内具有2个以上的3,4-环氧环己基的化合物;双酚A酚醛清漆型环氧树脂等苯酚酚醛清漆型环氧树脂;甲酚酚醛清漆型环氧树脂;多酚型环氧树脂;环状脂肪族环氧树脂;脂肪族长链二元酸的二缩水甘油酯类;高级脂肪酸的缩水甘油酯类;环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油、2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物等。

[0289] 作为多官能环氧化合物,可单独使用或组合两种以上使用,其中,从容易提高低温加热处理后的耐溶剂性的观点出发,优选为2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物。

[0290] 另一方面,多官能封端异氰酸酯化合物是1分子中具有2个以上的封端异氰酸酯基的化合物。

[0291] 封端异氰酸酯基是将异氰酸酯基用封端剂封端而成的基团。多官能封端异氰酸酯化合物是在室温附近保持稳定,通过热处理而使封端剂发生解离,再次生成活性异氰酸酯基的化合物,其可通过使1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多官能异氰酸酯化合物与封端剂反应而获得。

[0292] 作为多官能异氰酸酯化合物,可列举例如:2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、反式-1,4-环己基二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯;二亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4和/或(2,4,4)-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、3-(2'-异氰酸酯基环己基)丙基异氰酸酯、亚异丙基双(环己基异氰酸酯)、2,2'-双(4-异氰酸酯基苯基)丙烷、2,6-双(异氰酸酯基甲基)四氢二环戊二烯、双(异氰酸酯基甲基)二环戊二烯、双(异氰酸酯基甲基)金刚烷、2,5-二异氰酸酯基甲基降冰片烯等脂肪族二异氰酸酯;双(异氰酸酯基甲基)四氢噻吩、双(异氰酸酯基甲基)噻吩等杂环二异氰酸酯等,另外,可列举:使这些二异氰酸酯化合物经碳二酰亚胺改性、异氰脲酸酯改性、缩二脲改性而得的改性物等二异氰酸酯;上述例示的二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体、缩二脲三聚体、三羟甲基丙烷加成化物等;三苯甲烷三异氰酸酯、1-甲基苯-2,4,6-三异氰酸酯、二甲基三苯甲烷四异氰酸酯、异氰脲酸N,N',N"-三(1-异氰酸酯基己基)酯、赖氨酸三异氰酸酯、硫代磷酸三(苯基异氰酸酯)、4,4',4"-三异氰酸酯基-2,5-二甲氧基苯基胺、1,3,5-三异氰酸酯基环己烷、1,3,5-三(异氰酸酯基甲基)环己烷等,另外,可列举使这些异氰酸酯化合物经碳二酰亚胺改性、异氰脲酸酯改性、缩二脲改性而得的改性物等三官能以上的异氰酸酯化合物。它们可以使用1种,或混合2种以上使用。

[0293] 这些异氰酸酯化合物中,从透明性的观点出发,更优选为脂环式二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯。

[0294] 另一方面,作为封端剂,可以适当选择公知的封端剂使用,其中,适宜使用丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二苄酯、丙二酸二乙基甲酯等羧酸酯类;丙二酸、乙酰丙酮、乙酰乙酸酯(乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等)等活性亚甲基化合物、3,5-二甲基吡唑等。

[0295] 作为多官能环氧化合物和多官能封端异氰酸酯化合物的至少1种的含量,相对于

感光性着色树脂组合物的固体成分总量,通常为3质量%～30质量%,优选为5质量%～20质量%的范围内。若为上述下限值以上,则容易提高低温加热处理后的耐溶剂性和基板密合性。另一方面,若为上述上限值以下,则容易使本发明的感光性着色树脂组合物的显影性良好。

[0296] <硫醇化合物>

[0297] 从提高低温加热处理后的耐溶剂性、以及基板密合性的观点出发,本发明的感光性着色树脂组合物优选进一步含有硫醇化合物。

[0298] 作为硫醇化合物,可列举1分子中具有1个硫醇基的单官能硫醇化合物、1分子中具有2个以上硫醇基的多官能硫醇化合物。从抑制线宽偏移和提高基板密合性的观点出发,更优选使用含有1个硫醇基的单官能硫醇化合物。

[0299] 作为单官能硫醇化合物,可列举例如:2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-甲氧基苯并噻唑、2-巯基-5-甲氧基苯并咪唑、3-巯基丙酸、3-巯基丙酸甲酯、3-巯基丙酸乙酯、3-巯基丙酸辛酯等。

[0300] 作为多官能硫醇化合物,可列举例如:1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、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、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、以及四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)等。

[0301] 硫醇化合物可单独使用或组合两种以上使用,其中,从提高低温加热处理后的耐溶剂性、以及基板密合性的观点出发,优选为2-巯基苯并噁唑、或2-巯基苯并噻唑。

[0302] 作为硫醇化合物的含量,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,通常为0.5质量%～10质量%的范围内,优选为1质量%～5质量%的范围内。若为上述下限值以上,则低温加热处理后的耐溶剂性、以及基板密合性优异。另一方面,若为上述上限值以下,则容易使本发明的感光性着色树脂组合物成为显影性良好且线宽偏移受到抑制的树脂组合物。

[0303] <其他成分>

[0304] 本发明的感光性着色树脂组合物中,也可根据需要进一步含有各种添加剂。作为添加剂,可列举例如:抗氧化剂、聚合终止剂、链转移剂、流平剂、增塑剂、表面活性剂、消泡剂、硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、密合促进剂等。

[0305] 作为表面活性剂以及增塑剂的具体例,可列举例如日本特开2013-029832号公报中记载的例子。

[0306] 从抑制固化膜的线宽偏移量的观点出发,本发明的感光性着色树脂组合物优选进一步含有抗氧化剂。本发明的感光性着色树脂组合物例如通过与上述通式(A)所表示的化合物组合而含有抗氧化剂,可以在形成固化膜时在不损害固化性的情况下控制过度的自由基链反应,因此在形成细线图案时,直线性进一步提高,或者如掩膜线宽的设计那样形成细线图案的能力提高。另外,可以提高耐热性,且可以抑制曝光和后烘烤后的亮度降低,因此可以提高亮度。

[0307] 作为本发明所使用的抗氧化剂,并没有特别限定,只要从以往公知的抗氧化剂中适当选择即可。作为抗氧化剂的具体例,可列举例如:受阻酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、肼系抗氧化剂等,从如线宽掩膜线宽的设计形成细线图案的能

力提高的观点、以及耐热性的观点出发,优选使用受阻酚系抗氧化剂。也可以是如国际公开第2014/021023号中所记载的潜在性抗氧化剂。

[0308] 作为受阻酚系抗氧化剂,可列举例如:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名:IRGANOX 1010,BASF公司制造)、异氰脲酸1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)酯(商品名:IRGANOX 3114,BASF制造)、2,4,6-三(4-羟基-3,5-二叔丁基苄基)均三甲苯(商品名:IRGANOX 1330,BASF制造)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)(商品名:Sumilizer MDP-S,住友化学制造)、6,6'-硫代双(2-叔丁基-4-甲基苯酚)(商品名:IRGANOX 1081,BASF制造)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯(商品名:Irgamod 195,BASF制造)等。其中,从耐热性和耐光性的观点出发,优选季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名:IRGANOX1010,BASF公司制造)。

[0309] 作为抗氧化剂的含量,相对于感光性着色树脂组合物的固体成分总量,通常为0.1质量%～10.0质量%的范围内,优选为0.5质量%～5.0质量%的范围内。若为上述下限值以上,则如掩膜线宽的设计那样形成细线图案的能力提高方面、以及耐热性优异。另一方面,若为上述上限值以下,则容易使本发明的感光性着色树脂组合物成为高灵敏度的感光性着色树脂组合物。

[0310] 另外,作为硅烷偶联剂,可列举例如:KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-903、KBE-903、KBM573、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-303、KBM-802、KBM-803、KBE-9007、X-12-967C(Shin-Etsu Silicones公司制造)等。其中,从SiN基板的密合性的观点出发,优选具有甲基丙烯酸基、丙烯酸基的KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103。

[0311] 关于硅烷偶联剂的含量,相对于感光性着色树脂组合物中的固体成分总量,通常为0.05质量%～10.0质量%,优选为0.1质量%～5.0质量%的范围内。若为上述下限值以上且上述上限值以下,则基板密合性提高效果容易变得良好。

[0312] <感光性着色树脂组合物的制造方法>

[0313] 关于本发明的感光性着色树脂组合物的制造方法,可以通过使用公知的混合方法将色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、溶剂、以及根据需要使用的各种添加成分进行混合来制备。

[0314] 本发明的感光性着色树脂组合物含有例如色料、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、分散剂、溶剂、以及根据需要使用的各种添加成分的情况下,作为该树脂组合物的制备方法,可列举例如:(1)首先,向溶剂中添加色料与分散剂,制备色料分散液,向该分散液中混合碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及根据需要使用的各种添加成分的方法;(2)向溶剂中同时投入色料、分散剂、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及根据需要使用的各种添加成分并进行混合的方法;(3)向溶剂中添加分散剂、碱可溶性树脂、非反应性树脂、光聚合性化合物、光引发剂、以及根据需要使用的各种添加成分并进行混合,然后加入色料进行分散的方法;(4)向溶剂中添加色料、分散剂、以及碱可溶性树脂制备色料分散液,向该分散液中进而添加碱可溶性树脂、非反应性树脂、溶剂、光聚合性化合物、光引发剂、以及根据需要使用的各种添加成分并进行混合的方法等。

[0315] 这些方法中,上述(1)和(4)的方法从可有效地防止色料的凝聚,实现均匀分散的

观点出发优选。

[0316] 在未使用分散剂的情况下,只要不添加分散剂,并利用上述(2)、(3)、或(4)的方法进行制备即可。

[0317] 制备色料分散液的方法可以从以往公知的分散方法中适当选择使用。可列举例如:(1)预先将分散剂混合于溶剂中并进行搅拌,制备分散剂溶液,继而根据需要混合有机酸化合物而使分散剂所具有的氨基与有机酸化合物形成盐;将其与色料以及根据需要的其他成分混合,并使用公知的搅拌机或分散机进行分散的方法;(2)将分散剂混合于溶剂中并进行搅拌,制备分散剂溶液,继而,将色料以及根据需要的有机酸化合物、进一步根据需要的其他成分混合,并使用公知的搅拌机或分散机进行分散的方法;(3)将分散剂混合于溶剂中并进行搅拌,制备分散剂溶液,继而混合色料以及根据需要的其他成分,利用公知的搅拌机或分散机制成分散液后,根据需要添加有机酸化合物的方法等。

[0318] 作为用于进行分散处理的分散机,可列举:双辊研磨机、三辊研磨机等辊磨机、球磨机、振动球磨机等球磨机、涂料调节器、连续盘型珠磨机、连续环形珠磨机等珠磨机。作为珠磨机的优选分散条件,所使用的珠粒直径优选为0.03mm～2.00mm,更优选为0.10mm～1.0mm。

[0319] <用途>

[0320] 本发明的感光性着色树脂组合物即使低温加热处理也抑制显影残渣的产生,且能够形成图案形状良好的着色层,因此可以适宜地用于滤色器用途,尤其可以适宜地用于在形成了有机发光元件等耐热性较低的元件的基板上直接形成滤色器的130℃以下、进而100℃以下或90℃以下的低温加热处理用途等,并且,可以适宜地用于在有机发光元件上形成的固化膜。

[0321] 另外,由于本发明的感光性着色树脂组合物可以用于在有机发光元件上形成的固化膜,因此可适宜用于形成具有外光反射抑制效果的圆偏振板替代着色固化膜。在将本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜用作圆偏振板的代替时,可以制成不含偏振板的显示设备,因此本发明的感光性着色树脂组合物可适宜地用于不含偏振板的显示设备用途。

[0322] 另外,本发明的感光性着色树脂组合物是用于在有机发光元件上形成的固化膜的感光性着色树脂组合物,因此可适宜地用于不含外部安装的滤色器基板的显示设备用途、薄膜且可挠性提高的有机发光显示设备用途。

[0323] II.固化物

[0324] 本发明的固化物为上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化物。

[0325] 本发明的固化物例如可以在形成上述本发明的感光性着色树脂组合物的涂膜并使该涂膜干燥后,通过曝光、以及根据需要的显影、加热处理而获得。作为涂膜的形成、曝光、显影、以及加热处理的方法,例如可以设为与后述本发明的滤色器所具备的着色层的形成中所使用的方法相同的方法。

[0326] 关于本发明的固化物,即使加热处理为130℃以下、进而100℃以下、90℃以下这样低温的加热处理,耐溶剂性也良好,且图案形状良好。

[0327] 关于本发明的固化物,即使低温加热处理耐溶剂性也良好,且图案形状良好,可适宜地用作滤色器的着色层,且可适宜地用于形成在有机发光元件上的固化膜。

[0328] III.滤色器

[0329] 本发明的滤色器系至少具备基板、以及设置于该基板上的着色层者，且该着色层的至少一者为上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化物。

[0330] 参照附图对这样的本发明的滤色器进行说明。图1是表示本发明的滤色器的一例的概略截面图。根据图1，本发明的滤色器10具有基板1、遮光部2、以及着色层3。

[0331] 〈着色层〉

[0332] 本发明的滤色器所使用的着色层的至少一者为上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化物。

[0333] 着色层通常形成于下述基板上的遮光部的开口部，通常由三色以上的着色图案构成。

[0334] 另外，作为该着色层的排列，并没有特别限定，例如可以设为条纹型、马赛克型、三角型、四像素配置型等通常的排列。另外，着色层的宽度、面积等可以任意地设定。

[0335] 该着色层的厚度通过调整涂布方法、感光性着色树脂组合物的固体成分浓度、粘度等适当进行控制，通常优选为1～5μm的范围。

[0336] 该着色层例如可以通过下述方法形成。

[0337] 首先，使用喷涂法、浸涂法、棒涂法、辊涂法、旋涂法、模涂法等涂布方法，将上述本发明的感光性着色树脂组合物涂布于下述基板上，形成湿式涂膜。其中，可以优选地使用旋涂法、模涂法。

[0338] 继而，使用加热板或烘箱等，使该湿式涂膜干燥，然后隔着特定图案的掩膜对其进行曝光，使碱可溶性树脂以及多官能单体等发生光聚合反应从而制成固化涂膜。作为用于曝光的光源，可列举例如低压汞灯、高压汞灯、金属卤素灯等的紫外线、电子束等。曝光量可通过所使用的光源和涂膜的厚度等进行适当调整。

[0339] 另外，曝光后为了促进聚合反应，也可进行加热处理。加热条件根据所使用的感光性着色树脂组合物中的各成分的配合比例、涂膜的厚度等适当选择。

[0340] 其次，使用显影液进行显影处理，将未曝光部分溶解、去除，由此以所需的图案形成涂膜。作为显影液，通常可使用使碱溶解于水或水溶性溶剂中而成的溶液。在该碱溶液中，也可以适量添加表面活性剂等。另外，显影方法可以采用通常的方法。

[0341] 显影处理后，通常进行显影液的清洗、感光性着色树脂组合物的固化涂膜的干燥，而形成着色层。需要说明的是，显影处理后，为了使涂膜充分地固化，也可进行加热处理。作为加热条件，并没有特别限定，可根据涂膜的用途适当选择。

[0342] 在元件基板上直接形成着色层的制造工序中的加热处理优选在30℃以上且100℃以下进行，更优选在35℃以上且95℃以下进行，进一步优选在40℃以上且90℃以下进行。

[0343] 在上述本发明的感光性着色树脂组合物不具有碱性显影性的情况下，着色层例如通过喷墨法等以往公知的图案状涂膜的形成方法以所需的图案形成涂膜，其后进行曝光，使光聚合性化合物等发生光聚合反应从而制成固化涂膜。与上述同样地，曝光后为了促进聚合反应，也可进行加热处理。

[0344] 〈遮光部〉

[0345] 本发明的滤色器中的遮光部在下述基板上形成为图案状，可以设为与在通常的滤色器中用作遮光部的相同。

[0346] 作为该遮光部的图案形状，并没有特别限定，可列举例如条纹状、矩阵状等形状。

遮光部也可以是利用溅镀法、真空蒸镀法等形成的铬等的金属薄膜。或者,遮光部也可以是树脂粘合剂中含有碳微粒子、金属氧化物、无机颜料、有机颜料等遮光性粒子的树脂层。在含有遮光性粒子的树脂层的情况下,有使用感光性抗蚀剂通过显影进行图案化的方法、使用含有遮光性粒子的喷墨油墨进行图案化的方法、将感光性抗蚀剂热转印的方法等。

[0347] 关于遮光部的膜厚,在金属薄膜的情况下,设定为0.2～0.4μm左右,在使黑色颜料分散或溶解于粘合剂树脂中而成的情况下,设定为0.5～2μm左右。

[0348] 〈基板〉

[0349] 作为基板,可使用在下述透明基板、硅基板、以及透明基板或硅基板上形成有铝、银、银/铜/钯合金薄膜等的基板。也可以在这些基板上形成有其他滤色器层、树脂层、TFT(Thin-Film Transistor,薄膜晶体管)等晶体管、电路等。作为基板,也可以是下述有机发光元件之类的元件基板。

[0350] 作为本发明的滤色器中的透明基板,只要是对可见光透明的基材即可,并没有特别限定,可以使用通常的滤色器所使用的透明基板。具体而言,可列举:石英玻璃、无碱玻璃、合成石英板等没有挠性的透明刚性材料,或者透明树脂膜、光学用树脂板、柔性玻璃等具有挠性的透明柔性材料。作为透明树脂膜、光学用树脂板,可列举例如:聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜、聚酰亚胺膜、聚碳酸酯膜等,其中,可适宜地使用含有氧原子、氮原子等杂原子的PET膜、聚酰亚胺膜等。

[0351] 该透明基板的厚度并没有特别限定,根据本发明的滤色器的用途,例如可以使用100μm～1mm左右的透明基板。

[0352] 需要说明的是,本发明的滤色器除上述基板、遮光部以及着色层以外,例如也可形成有保护层或透明电极层,进而形成有取向膜、柱状间隔件等。

[0353] 另外,本发明的滤色器也可以用作防止外光反射的圆偏振板的替代品。

[0354] IV.显示设备

[0355] 本发明的显示设备的特征在于具有上述本发明的滤色器。在本发明中,显示设备的构成并没有特别限定,可从以往公知的显示设备中适当选择,可列举例如液晶显示设备、或有机发光显示设备等。

[0356] [液晶显示设备]

[0357] 作为本发明的液晶显示设备,可列举例如具有上述的本发明的滤色器、对置基板、和形成于上述滤色器与上述对置基板之间的液晶层的液晶显示设备。

[0358] 参照附图对这样的本发明的液晶显示设备进行说明。图2是表示本发明的液晶显示设备的一例的概略图。如图2所例示,本发明的液晶显示设备40具有:滤色器10、包含TFT阵列基板等的对置基板20、和形成于上述滤色器10与上述对置基板20之间的液晶层30。

[0359] 需要说明的是,本发明的液晶显示设备并不限定于该图2所示的构成,可以设为通常作为使用滤色器的液晶显示设备而公知的构成。

[0360] 作为本发明的液晶显示设备的驱动方式,并没有特别限定,可以采用通常用于液晶显示设备的驱动方式。作为这样的驱动方式,可列举例如:TN(Twisted Nematic,扭转向列)方式、IPS(In-Plane Switching,横向电场效应)方式、OCB(optically compensated bend,光学补偿弯曲)方式、和MVA(Multi-Domain Vertical Alignment,多域垂直取向)方式等。在本发明中,可以适合地使用这些的任一方式。

[0361] 另外,作为对置基板,可以根据本发明的液晶显示设备的驱动方式等适当选择使用。

[0362] 进而,作为构成液晶层的液晶,可以根据本发明的液晶显示设备的驱动方式等,使用介电各向异性不同的各种液晶、以及它们的混合物。

[0363] 作为液晶层的形成方法,可以使用通常作为液晶单元的制作方法而使用的方法,可列举例如真空注入方式、液晶滴加方式等。在通过上述方法形成液晶层后,将液晶单元缓慢冷却至常温,由此可以使所封入的液晶取向。

[0364] [有机发光显示设备]

[0365] 作为本发明的有机发光显示设备,可列举例如具有上述本发明的滤色器和有机发光元件的有机发光显示设备。

[0366] 参照附图对这样的本发明的有机发光显示设备进行说明。图3是表示本发明的有机发光显示设备的一例的概略图。如图3所例示,本发明的有机发光显示设备100在基板50上形成有有机发光元件80与密封层90,并在其上形成有滤色器10。作为基板50,可以是柔性基板上形成有TFT的基板。图3的有机发光显示设备中,滤色器10可以是圆偏振板代替滤色器。

[0367] 作为有机发光元件80的层叠方法,可列举例如如下方法等:在基材50上,依次形成透明阳极71、空穴注入层72、空穴传输层73、发光层74、电子注入层75、以及阴极76。有机发光元件80中的透明阳极71、空穴注入层72、空穴传输层73、发光层74、电子注入层75、以及阴极76、其他构成可以适当使用公知的那些。另外,密封层90可以适当使用公知的密封层。以上述方式制作的有机发光显示设备100例如能够应用于被动驱动方式的有机EL显示器,也能够应用于主动驱动方式的有机EL显示器。

[0368] 需要说明的是,本发明的有机发光显示设备并不限定于图3所示的构成,可以设为通常作为使用了滤色器的有机发光显示设备而公知的构成。

[0369] 另外,本发明的显示设备可以在有机发光元件上具有上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜。

[0370] 这种本发明的显示设备在有机发光元件上形成有上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜,因此无需外部安装的圆偏振板或外部安装的滤色器基板,可以不具有它们。

[0371] 这样的本发明的显示设备使用上述本发明的感光性着色树脂组合物,在有机发光元件上形成固化膜,因此在有机发光元件与固化膜之间不具有如用于外部安装的滤色器基板那样的基板,因此薄膜化与柔性提高。

[0372] 参照附图对这种包含本发明的有机发光元件的有机发光显示设备进行说明。图4是表示具备本发明的有机发光元件的显示设备的另一例的概略截面图。如图4所例示,本发明的显示设备200包含:具备有机发光元件的元件基板130、以及在该元件基板130上包含着色固化膜(109R、109G、109B)的防外光反射膜120,进一步在其上具备密封膜111。

[0373] 具备上述有机发光元件的元件基板130在基板101上以与各子像素相对应的方式配置作为驱动元件的薄膜晶体管(TFT)102,在其上具备密封膜103,进一步在密封膜103上具备与各子像素相对应的电极104(阳极)、划分各子像素的间隔壁105,在其区间内配置有构成R、G、B三色的子像素的有机发光元件(106R、106G、106B),在该有机发光元件(106R、

106G、106B)上进一步具备电极107(阴极)。具备上述有机发光元件的元件基板130进一步具备自上方覆盖有机发光元件的密封层108。

[0374] 在元件基板130中的有机EL元件(106R、106G、106B)上的密封层108上具备防外光反射膜120,且进一步在其上具备密封膜111,该防外光反射膜120包含使用光固化性着色树脂组合物形成的与各有机EL元件对应的三色的着色固化膜(109R、109G、109B)以及遮光部110。

[0375] 图4的本发明的显示设备200在密封膜111上隔着透明粘着剂层112进一步具备覆盖材料113。

[0376] 虽未图示,但本发明的显示设备200例如可进一步在密封膜111上具备包含绝缘膜以及透明电极层的触控传感器层,进而,在触控传感器层上进一步适当具备硬涂层等公知的构成。

[0377] 如上所述,设置于上述具备有机发光元件的元件基板130上的着色固化膜(109R、109G、109B)和遮光部110的层可用作防外光反射膜120,因此,本发明所使用的防外光反射膜不含如外部安装的圆偏振板或外部安装的滤色器基板之类的其他基板,能够提高薄膜化以及柔性。

[0378] 在本发明的显示设备中,优选进行调整以使得有机发光元件的子像素的(106R、106G、106B)的颜色与例如隔着密封层108等至少1层而位于正上方的着色固化膜(109R、109G、109B)的颜色为同种颜色。设置于该有机发光元件上的着色固化膜导致外光除了原本有机发光元件所发光的颜色以外被遮蔽,并且有机发光元件所发出的光未被截止,因此能够在不降低光利用效率的情况下抑制外光反射。

[0379] 上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜可以是上述三色的着色固化膜(109R、109G、109B)中的任一者,也可以是这三者。

[0380] 本发明的显示设备中所使用的基板101、作为驱动元件的薄膜晶体管(TFT)102、密封膜103、电极104(阳极)、划分各子像素的间隔壁105、构成子像素的有机发光元件(106R、106G、106B)、电极107(阴极)等可以适当选择公知的构成来使用。

[0381] 在有机发光元件中,除了发光层以外,还可具备空穴注入层、空穴传输层、电子注入层等公知的构成。

[0382] 作为本发明的显示设备所使用的有机EL元件上的密封层108,包含无机膜、或有机膜、以及层叠了这些的多层膜。从抑制水分和氧渗入的效果较高的观点出发,优选使用多层膜。

[0383] 具体而言,可列举例如:将金属膜、金属氧化物膜、SiOx、SiON、SiNx等无机膜与有机膜层叠而得的多层膜等。

[0384] 本发明的显示设备所使用的着色固化膜的至少一者为上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜。

[0385] 着色固化膜通常形成于有机发光元件上的密封层108上的下述遮光部的开口部,通常由三色以上的着色图案构成。它们可以是与有机发光元件的子像素的(106R、106G、106B)相同的着色图案。

[0386] 作为着色固化膜(109R、109G、109B)的排列,例如可以设为条纹型、马赛克型、三角型、四像素配置型等通常的排列。另外,着色层的宽度、面积等可以以适合有机发光元件的

子像素的(106R、106G、106B)的方式适当设定。

[0387] 该着色固化膜的厚度通过调整涂布方法、感光性着色树脂组合物的固体成分浓度或粘度等来适当控制,通常为1μm～5μm的范围。

[0388] 本发明的显示设备所使用的遮光部110通常在有机发光元件上的密封层108上形成为图案状,可以设为与在通常的滤色器中用作遮光部的相同。

[0389] 作为该遮光部的图案形状,只要根据上述着色固化膜的形状适当选择即可,可列举例如条纹状、矩阵状等形状。遮光部可以是利用溅射法、真空蒸镀法等形成的铬等金属薄膜。或者,遮光部也可以是在树脂粘合剂中含有碳微粒子、金属氧化物、无机颜料、有机颜料等遮光性粒子的树脂层。在含有遮光性粒子的树脂层的情况下,有使用感光性抗蚀剂通过显影进行图案化的方法、使用含有遮光性粒子的喷墨油墨进行图案化的方法、将感光性抗蚀剂进行热转印的方法等。

[0390] 作为遮光部的膜厚,在金属薄膜的情况下,设定为0.2μm～0.4μm左右,在使黑色颜料分散或溶解于粘合剂树脂中而成的情况下,设定为0.5μm～2μm左右。

[0391] 作为设置于着色固化膜(109R、109G、109B)以及遮光部110上的密封膜111,可以适当选择公知的材料来使用。

[0392] 另外,作为设置于密封膜111上的透明粘着剂层112、覆盖材料113,也可以适当选择公知的材料来使用。在本发明中,即使在覆盖材料使用了玻璃的情况下,从绿色固化膜的耐候性良好且可抑制透射率的降低的方面考虑,也可以使用玻璃作为覆盖材料。

[0393] 需要说明的是,本发明的显示设备并不限定于上述图4所示的构成,除此以外,也可进一步具备具有公知的有机发光元件的显示设备的构成。

[0394] V.有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法

[0395] 本发明的有机发光元件与防外光反射膜的层叠体的制造方法具有通过含有如下工序而在有机发光元件上形成上述本发明的感光性着色树脂组合物的固化膜的工序:

[0396] 通过在有机发光元件上涂布上述本发明的感光性着色树脂组合物而形成涂膜的工序;

[0397] 对上述涂膜进行光照射的工序;

[0398] 对上述光照射后的膜进行加热的后烘烤工序;以及

[0399] 对上述光照射后的膜进行显影的工序。

[0400] 以下,对各工序进行说明。

[0401] 在有机发光元件上涂布上述本发明的感光性着色树脂组合物的工序中,所谓有机发光元件上,也可以不与有机发光元件邻接地进行涂布,可以隔着至少1层地进行涂布。如图4所示,在具备有机发光元件的元件基板130中,在有机发光元件的子像素的(106R、106G、106B)之上,通常可进一步设置电极107、用于抑制水分和氧的渗入的密封层108,因此可以隔着这些电极以及密封层等涂布至有机发光元件上。

[0402] 例如,可以在密封层1 08上,通过如上述所例示的公知的方法,预先设置遮光部110,并在该遮光部110的开口部进行涂布以形成着色固化膜(109R、109G、109B)。

[0403] 例如使用喷涂法、浸涂法、棒涂法、辊涂法、旋涂法、模涂法等涂布方法,将上述本发明的感光性着色树脂组合物涂布于上述有机发光元件上。作为涂布方法,其中,可以优选地使用旋涂法、模涂法。

[0404] 继而,使用加热板或烘箱等,使该湿式涂膜干燥,形成涂膜。

[0405] 对所获得的涂膜隔着特定图案的掩膜进行光照射(曝光),使光聚合性化合物、以及根据需要的碱可溶性树脂等发生光聚合反应。作为用于曝光的光源,可列举例如:低压汞灯、高压汞灯、金属卤素灯等的紫外线、电子束等。曝光量根据所使用的光源或涂膜的厚度等进行适当调整。

[0406] 继而,曝光后为了促进聚合反应,也可以进行将上述光照射后的膜加热的后烘烤工序。加热条件只要根据所使用的感光性着色树脂组合物中的各成分的配合比例、涂膜的厚度等适当选择即可。

[0407] 对于上述光照射后的膜,后烘烤工序可以在后述显影工序前进行,可以在显影工序后进行,也可以在显影工序前后进行。

[0408] 在本发明中,在具备有机发光元件的元件基板上直接形成着色固化膜,因此上述后烘烤工序中的加热温度优选为130℃以下。加热温度更优选为100℃以下,进一步优选为90℃以下。另外,加热温度可以是30℃以上,可以是35℃以上,也可以是40℃以上。

[0409] 其次,使上述光照射后的膜显影。进行显影的上述光照射后的膜也可以是后烘烤后的膜。

[0410] 在显影工序中,使用显影液进行显影处理,将未曝光部分溶解、去除,由此以所需的图案形成涂膜。作为显影液,通常可使用使碱溶解于水或水溶性溶剂中而成的溶液。在该碱溶液中,也可以适量添加表面活性剂等。另外,显影方法可以采用通常的方法。

[0411] 显影处理后,通常进行显影液的清洗、感光性着色树脂组合物的固化膜的干燥,而形成着色固化膜。需要说明的是,显影处理后,为了使涂膜充分地固化,也可以进行加热处理。

[0412] 在本发明中,在具备有机发光元件的元件基板上直接形成着色固化膜,因此该后烘烤工序中的加热温度也优选为130℃以下,更优选为100℃以下,进一步优选为90℃以下。另外,加热温度可以是30℃以上,可以是35℃以上,可以是40℃以上。

[0413] 另外,为了使显影处理后、或后烘烤后的膜进一步固化,也可以追加进行光照射(曝光)。

[0414] 实施例

[0415] 以下,示出实施例对本发明具体进行说明。本发明不受这些记载所限制。

[0416] (合成例1:非反应性树脂1的合成)

[0417] 向聚合槽中添加PGMEA(Propylene glycol monomethyl ether acetate,丙二醇单甲醚乙酸酯)300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)190质量份(全部单体中为95质量%)、甲基丙烯酸(MAA)10质量份(全部单体中为5质量%)以及Perbutyl O(日油株式会社制造)3质量份、链转移剂(正十二硫醇)2质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止,获得非反应性树脂1溶液(固体成分40质量%)。

[0418] 将所获得的非反应性树脂1的重均分子量和酸值示于表2。

[0419] (合成例2:非反应性树脂2的合成)

[0420] 在合成例1中,将甲基丙烯酸甲酯由全部单体中的95质量%变更为93质量%,并

且,将甲基丙烯酸由全部单体中的5质量%变更为7质量%,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂2。将所获得的非反应性树脂2的重均分子量和酸值示于表2。

[0421] (合成例3:非反应性树脂3的合成)

[0422] 在合成例1中,将甲基丙烯酸甲酯由全部单体中的95质量%变更为99质量%,并且,将甲基丙烯酸由全部单体中的5质量%变更为1质量%,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂3。将所获得的非反应性树脂3的重均分子量和酸值示于表2。

[0423] (合成例4:非反应性树脂4的合成)

[0424] 在合成例3中,将链转移剂(正十二硫醇)的添加量变更为0.5质量份,除此以外,以与合成例3相同的方式合成非反应性树脂4。将所获得的非反应性树脂4的重均分子量和酸值示于表2。

[0425] (合成例5:非反应性树脂5的合成)

[0426] 在合成例1中,将链转移剂(正十二硫醇)的添加量变更为0.5质量份,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂5。将所获得的非反应性树脂5的重均分子量和酸值示于表2。

[0427] (合成例6:非反应性树脂6的合成)

[0428] 在合成例1中,将链转移剂(正十二硫醇)的添加量变更为6质量份,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂6。将所获得的非反应性树脂6的重均分子量和酸值示于表2。

[0429] (合成例7:非反应性树脂7的合成)

[0430] 在合成例2中,将链转移剂(正十二硫醇)的添加量变更为6质量份,除此以外,以与合成例2相同的方式合成非反应性树脂7。将所获得的非反应性树脂7的重均分子量和酸值示于表2。

[0431] (合成例8:非反应性树脂8的合成)

[0432] 在合成例1中,将全部单体中5质量%的甲基丙烯酸变更为全部单体中5质量%的丙烯酸,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂8。将所获得的非反应性树脂8的重均分子量和酸值示于表2。

[0433] (合成例9:非反应性树脂9的合成)

[0434] 在合成例1中,将全部单体中95质量%的甲基丙烯酸甲酯变更为全部单体中90质量%的甲基丙烯酸甲酯和全部单体中5质量%的甲基丙烯酸乙酯,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂9。将所获得的非反应性树脂9的重均分子量和酸值示于表2。

[0435] (合成例10:非反应性树脂10的合成)

[0436] 在合成例1中,将全部单体中95质量%的甲基丙烯酸甲酯变更为全部单体中70质量%的甲基丙烯酸甲酯和全部单体中25质量%的甲基丙烯酸乙酯,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂10。将所获得的非反应性树脂10的重均分子量和酸值示于表2。

[0437] (合成例11:非反应性树脂11的合成)

[0438] 在合成例1中,将全部单体中95质量%的甲基丙烯酸甲酯变更为全部单体中50质量%的甲基丙烯酸甲酯和全部单体中45质量%的甲基丙烯酸乙酯,除此以外,以与合成例1相同的方式合成非反应性树脂11。将所获得的非反应性树脂11的重均分子量和酸值示于表

2。

[0439] (比较合成例1:比较非反应性树脂c1的合成)

[0440] 在合成例1中,将甲基丙烯酸甲酯单体95质量%变更为甲基丙烯酸丁酯单体95质量%,除此以外,以与合成例1相同的方式合成比较非反应性树脂c1。将所获得的比较非反应性树脂c1的重均分子量和酸值示于表5。

[0441] (比较合成例2:比较非反应性树脂c2的合成)

[0442] 在合成例1中,将链转移剂(正十二硫醇)的添加量变更为0质量份,除此以外,以与合成例1相同的方式合成比较非反应性树脂c2。将所获得的比较非反应性树脂c2的重均分子量和酸值示于表5。

[0443] (比较合成例3:比较非反应性树脂c3的合成)

[0444] 在合成例1中,将链转移剂(正十二硫醇)的添加量变更为10质量份,除此以外,以与合成例1相同的方式合成比较非反应性树脂c3。将所获得的比较非反应性树脂c3的重均分子量和酸值示于表5。

[0445] (比较合成例4:比较非反应性树脂c4的合成)

[0446] 在合成例1中,将甲基丙烯酸甲酯单体由95质量%变更为100质量%,除此以外,以与合成例1相同的方式合成比较非反应性树脂c4。将所获得的比较非反应性树脂c4的重均分子量和酸值示于表5。

[0447] (比较合成例5:比较非反应性树脂c5的合成)

[0448] 在合成例1中,将甲基丙烯酸甲酯单体由95质量%变更为90质量%,并且,将甲基丙烯酸单体由5质量%变更为10质量%,除此以外,以与合成例1相同的方式合成比较非反应性树脂c5。将所获得的比较非反应性树脂c5的重均分子量和酸值示于表5。

[0449] (制备例1:碱可溶性树脂A的制备)

[0450] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 54质量份、甲基丙烯酸(MAA)36质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)2质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0451] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂A溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂A的重均分子量和酸值示于表1。

[0452] 需要说明的是,上述重均分子量的测定方法以聚苯乙烯作为标准物质,将THF作为洗脱液,利用Shodex GPC系统-21H(Shodex GPC System-21H)测定重均分子量。另外,酸值的测定方法基于JIS K 0070进行测定。

[0453] (制备例2:碱可溶性树脂B的制备)

[0454] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 48质量份、甲基丙烯酸(MAA)42质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)2质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为

聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0455] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂B溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂B的重均分子量和酸值示于表1。

[0456] (制备例3:碱可溶性树脂C的制备)

[0457] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 60质量份、甲基丙烯酸(MAA)30质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)2质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0458] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂C溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂C的重均分子量和酸值示于表1。

[0459] (制备例4:碱可溶性树脂D的制备)

[0460] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 32质量份、甲基丙烯酸(MAA)58质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)2质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0461] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至11 0℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂D溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂D的重均分子量和酸值示于表1。

[0462] (制备例5:碱可溶性树脂E的制备)

[0463] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 54质量份、甲基丙烯酸(MAA)36质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)6质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0464] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂E溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂E的重均分子量和酸值示于表1。

[0465] (制备例6:碱可溶性树脂F的制备)

[0466] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 54质量份、甲基丙烯酸(MAA)36质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)4质量份。其后,

保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0467] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂F溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂F的重均分子量和酸值示于表1。

[0468] (制备例7:碱可溶性树脂G的制备)

[0469] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 54质量份、甲基丙烯酸(MAA)36质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)1.5质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0470] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂G溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂G的重均分子量和酸值示于表1。

[0471] (制备例8:碱可溶性树脂H的制备)

[0472] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)90质量份、MMA 54质量份、甲基丙烯酸(MAA)36质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)0.5质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合终止。

[0473] 其次,一边吹送空气,一边添加作为含环氧基化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)20质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行15小时加成反应,获得碱可溶性树脂H溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂H的重均分子量和酸值示于表1。

[0474] (制备例9:碱可溶性树脂I的合成)

[0475] 在制备例1中,将甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)变更为甲基丙烯酸苄酯(BzMA),除此以外,以与制备例1相同的方式合成碱可溶性树脂I。将所获得的碱可溶性树脂I(固体成分40质量%)的重均分子量和酸值示于表1。

[0476] (制备例10:碱可溶性树脂J的合成)

[0477] 在制备例1中,将甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PhEMA)变更为甲基丙烯酸环己酯(CHMA),除此以外,以与制备例1相同的方式合成碱可溶性树脂J。将所获得的碱可溶性树脂J(固体成分40质量%)的重均分子量和酸值示于表1。

[0478] (制备例11:碱可溶性树脂K的制备)

[0479] 向聚合槽中添加PGMEA 300质量份,在氮气氛围下升温至100℃后,历时1.5小时连续地滴加甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)116质量份和Perbutyl O(日油株式会社制造)6质量份、链转移剂(正十二硫醇)2质量份。其后,保持100℃继续进行反应,从上述主链形成用混合物的滴加结束起经过2小时后,添加作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚0.1质量份,使聚合

终止。

[0480] 其次,一边吹送空气,一边添加丙烯酸(AA)56质量份,升温至110℃后,添加三乙胺0.8质量份,在110℃下进行8小时加成反应。进一步添加琥珀酸酐28质量份,在110℃下进行8小时加成反应。获得了碱可溶性树脂K溶液(固体成分40质量%)。将所获得的碱可溶性树脂K的重均分子量和酸值示于表1。

[0481] [表1]

[0482] 表1.

[0483]

碱可溶性树脂			
No.	单体组成	重均分子量	酸值(mgKOH/g)
A	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	8500	75
B	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/24/21/10	8500	95
C	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/30/15/10	8500	55
D	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/16/29/10	8500	145
E	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	3000	75
F	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	5000	75
G	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	15000	75
H	PhEMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	30000	75
I	BzMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	8500	75
J	CHMA/MMA/MAA/GMA=45/27/18/10	8500	75
K	GMA/AA/琥珀酸酐=58/28/14	8500	75

[0484] (制备例12:嵌段共聚物1的合成)

[0485] 在具备冷凝管、添加用漏斗、氮气用进气口、机械搅拌机、数字温度计的500mL圆底四口可分离式烧瓶中添加THF 250质量份、氯化锂0.6质量份,充分地进行氮气置换。将反应烧瓶冷却至-60℃后,使用注射器注入丁基锂4.9质量份(15质量%己烷溶液)、二异丙基胺1.1质量份、异丁酸甲酯1.0质量份。使用添加用漏斗,历时60分钟滴加作为B嵌段用单体的甲基丙烯酸1-乙氧基乙酯(EEMA)2.2质量份、甲基丙烯酸2-(三甲基硅烷氧基)乙酯(TMSMA)29.1质量份、甲基丙烯酸2-乙基己酯(EHMA)12.8质量份、甲基丙烯酸正丁酯(BMA)13.7质量份、甲基丙烯酸苄酯(BzMA)9.5质量份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)17.5质量份。30分钟后,历时20分钟滴加作为A嵌段用单体的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMMA)26.7质量份。反应30分钟后,加入甲醇1.5质量份使反应停止。使所获得前体嵌段共聚物THF溶液在己烷中再沉淀,通过过滤、真空干燥进行纯化,用PGMEA进行稀释,制成固体成分30质量%溶液。加入水32.5质量份,升温至100℃反应7小时,将源自EEMA的结构单元去保护,制成源自甲基丙烯酸(MAA)的结构单元,将源自TMSMA的结构单元去保护,制成源自甲基丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA)的结构单元。使所获得的嵌段共聚物PGMEA溶液在己烷中再沉淀,通过过滤、真空干燥进行纯化,

获得含有上述通式(I)所表示的结构单元的嵌段共聚物1(胺值95mgKOH/g、酸值8mgKOH/g、Tg 38℃)。重均分子量Mw为7730。

[0486] (制备例13:式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的合成)

[0487] 以与国际公开2015/152153号公报的第0114～0117段的化合物No.73的制造相同的方式,合成了上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂。

[0488] (实施例1:感光性着色树脂组合物R-1的制造)

[0489] (1)色料分散液R(1)的制造

[0490] 向225mL蛋黄酱瓶中加入PGMEA 72.1质量份、制备例1的碱可溶性树脂A溶液(固体成分40质量%)15.0质量份、制备例12的嵌段共聚物1的PGMEA溶液(固体成分35质量%)10.2质量份,并进行搅拌。向其中添加苯基膦酸(商品名:PPA,日产化学公司制造)0.4质量份,在室温下搅拌30分钟。

[0491] 向其中加入作为红色颜料的C.I.颜料红177(R177)13.3质量份、粒径2.0mm氧化锆珠100质量份,利用涂料振荡机(浅田铁工公司制造)振荡1小时作为预破碎,继而,变更为粒径0.1mm的氧化锆珠200份,利用涂料振荡机进行4小时分散作为正式破碎,获得色料分散液R(1)。需要说明的是,嵌段共聚物1通过苯基膦酸形成盐,成为盐型嵌段共聚物1。

[0492] (2)感光性着色树脂组合物R-1的制造

[0493] 添加上述获得的色料分散液R(1)111质量份、合成例1中获得的非反应性树脂1溶液(固体成分40质量%)10质量份、多官能单体(商品名ARONIX M-305,东亚合成(株)公司制造)17.2质量份、上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂2质量份、氟系表面活性剂(商品名MEGAFAC R-08MH,DIC(株)制造)0.1质量份、PGMEA 170.5质量份,获得感光性着色树脂组合物R-1。

[0494] (实施例2～11:感光性着色树脂组合物R-2～R-11的制造)

[0495] 在实施例1的感光性着色树脂组合物R-1的制造中,如表2所示,变更非反应性树脂的种类和/或质量比,以上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的比例保持与实施例1相同的情况下使颜料浓度与实施例1相同的方式变更多官能单体的质量比,除此以外,以与感光性着色树脂组合物R-1相同的方式获得感光性着色树脂组合物R-2～R-11。

[0496] (实施例12～21:感光性着色树脂组合物R-12～R-21的制造)

[0497] (1)色料分散液R(2)～(11)的制造

[0498] 在实施例1的色料分散液R(1)的制造中,如表2所示将碱可溶性树脂的种类分别变更为碱可溶性树脂B、C、D、E、F、G、H、I、J、或K以代替碱可溶性树脂A,除此以外,以与色料分散液R(1)相同的方式获得色料分散液R(2)～(11)。

[0499] (2)感光性着色树脂组合物R-12～R-21的制造

[0500] 在实施例1的感光性着色树脂组合物R-1的制造中,如表2所示,变更为碱可溶性树脂的种类不同的色料分散液R(2)～(11)以代替色料分散液R(1),变更非反应性树脂的质量比,以上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的比例保持与实施例1相同的情况下使颜料浓度与实施例1相同的方式变更多官能单体的质量比,除此以外,以与感光性着色树脂组合物R-1相同的方式获得感光性着色树脂组合物R-12～R-21。

[0501] (实施例22:感光性着色树脂组合物R-22的制造)

[0502] 添加上述获得的色料分散液R(1)111质量份、合成例1中获得的非反应性树脂110

质量份、多官能单体(商品名ARONIX M-305,东亚合成(株)公司制造)7.2质量份、上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂2质量份、氟系表面活性剂(商品名MEGAFAC R-08MH,DIC(株)制造)0.1质量份、多官能环氧化合物(2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物,商品名EHPE3150,Daicel公司制造)10质量份、PGMEA 170.5质量份,获得感光性着色树脂组合物R-22。

[0503] (实施例23:感光性着色树脂组合物R-23的制造)

[0504] 在实施例22中,将多官能环氧化合物变更为多官能封端异氰酸酯化合物(商品名Duranate MF-K60B,旭化成公司制造),除此以外,以与感光性着色树脂组合物R-22相同的方式获得感光性着色树脂组合物R-23。

[0505] (实施例24:感光性着色树脂组合物G-1的制造)

[0506] (1)色料分散液G(1)的制造

[0507] 向225mL蛋黄酱瓶中加入PGMEA 72.1质量份、制备例1的碱可溶性树脂A溶液(固体成分40质量%)15质量份、制备例12的嵌段共聚物1的PGMEA溶液(固体成分35质量%)10.2质量份,并进行搅拌。向其中添加苯基膦酸(商品名:PPA,日产化学公司制造)0.4质量份,在室温下搅拌30分钟。

[0508] 向其中,加入作为绿色颜料的C.I.颜料绿59(G59)8.0质量份、作为黄色颜料的C.I.颜料黄150(Y150)5.3质量份、粒径2.0mm氧化锆珠100质量份,利用涂料振荡机(浅田铁工公司制造)振荡1小时作为预破碎,继而,变更为粒径0.1mm的氧化锆珠200份,利用涂料振荡机进行4小时分散作为正式破碎,获得色料分散液G(1)。需要说明的是,嵌段共聚物1通过苯基膦酸形成盐,成为盐型嵌段共聚物1。

[0509] (2)感光性着色树脂组合物G-1的制造

[0510] 添加111质量份上述获得的色料分散液G(1)、10质量份合成例1中获得的非反应性树脂1、17.2质量份多官能单体(商品名ARONIX M-305,东亚合成(株)公司制造)、2质量份上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂、0.1质量份氟系表面活性剂(商品名MEGAFAC R-08MH,DIC(株)制造)、170.5质量份PGMEA,获得感光性着色树脂组合物G-1。

[0511] (实施例25～34:感光性着色树脂组合物G-2～G-11的制造)

[0512] 在实施例24的感光性着色树脂组合物G-1的制造中,如表3所示,变更非反应性树脂的种类和/或质量比,以上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的比例保持与实施例24相同的情况下使颜料浓度与实施例24相同的方式变更多官能单体的质量比,除此以外,以与感光性着色树脂组合物G-1相同的方式获得感光性着色树脂组合物G-2～G-11。

[0513] (实施例35～44:感光性着色树脂组合物G-12～G-21的制造)

[0514] (1)色料分散液G(2)～(11)的制造

[0515] 在实施例24的色料分散液G(1)的制造中,如表3所示,将碱可溶性树脂的种类分别变更为碱可溶性树脂B、C、D、E、F、G、H、I、J、或K以代替碱可溶性树脂A,除此以外,以与色料分散液G(1)相同的方式获得色料分散液G(2)～(11)。

[0516] (2)感光性着色树脂组合物G-12～G-21的制造

[0517] 在实施例24的感光性着色树脂组合物G-1的制造中,如表3所示,变更为碱可溶性树脂的种类不同的色料分散液G(2)～(11)以代替色料分散液G(1),变更非反应性树脂的质量比,以上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的比例保持与实施例24相同的情况下使颜

料浓度与实施例24相同的方式变更多官能单体的质量比,除此以外,以与感光性着色树脂组合物G-1相同的方式获得感光性着色树脂组合物G-12～G-21。

[0518] (实施例45:感光性着色树脂组合物G-22的制造)

[0519] 添加111质量份上述获得的色料分散液G(1)、10质量份合成例1中获得的非反应性树脂1、7.2质量份多官能单体(商品名ARONIX M-305,东亚合成(株)公司制造)、2质量份上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂、0.1质量份氟系表面活性剂(商品名MEGAFAC R-08MH,DIC(株)制造)、10质量份多官能环氧树脂(2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物,商品名EHPE3150,Daicel公司制造)、170.5质量份PGMEA,获得感光性着色树脂组合物G-22。

[0520] (实施例46:感光性着色树脂组合物G-23的制造)

[0521] 在实施例45中,将多官能环氧化合物变更为多官能封端异氰酸酯化合物(商品名Duranate MF-K60B,旭化成公司制造),除此以外,以与感光性着色树脂组合物G-22相同的方式获得感光性着色树脂组合物G-23。

[0522] (实施例47:感光性着色树脂组合物B-1的制造)

[0523] (1)色料分散液B(1)的制造

[0524] 向225mL蛋黄酱瓶中加入PGMEA 48.1质量份、制备例1的碱可溶性树脂A溶液(固体成分40质量%)10质量份、制备例12的嵌段共聚物1的PGMEA溶液(固体成分35质量%)6.8质量份,并进行搅拌。向其中添加苯基膦酸(商品名:PPA,日产化学公司制造)0.3质量份,在室温下搅拌30分钟。

[0525] 向其中,加入作为蓝色颜料的C.I.颜料蓝15:6(B15:6)7.1质量份、作为紫色颜料的C.I.颜料紫23(V23)1.8质量份、粒径2.0mm氧化锆珠100质量份,利用涂料振荡机(浅田铁工公司制造)振荡1小时作为预破碎,继而,变更为粒径0.1mm的氧化锆珠200份,利用涂料振荡机进行4小时分散作为正式破碎,获得色料分散液B(1)。需要说明的是,嵌段共聚物1通过苯基膦酸形成盐,成为盐型嵌段共聚物1。

[0526] (2)感光性着色树脂组合物B-1的制造

[0527] 添加74.1质量份上述获得的色料分散液B(1)、5质量份合成例1中获得的非反应性树脂1、16质量份多官能单体(商品名ARONIX M-305,东亚合成(株)公司制造)、2质量份上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂、0.1质量份氟系表面活性剂(商品名MEGAFAC R-08MH,DIC(株)制造)、140.6质量份PGMEA,获得感光性着色树脂组合物B-1。

[0528] (实施例48～57:感光性着色树脂组合物B-2～B-11的制造)

[0529] 在实施例47的感光性着色树脂组合物B-1的制造中,如表4所示,变更非反应性树脂的种类和/或质量比,以上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的比例保持与实施例47相同的情况下使颜料浓度与实施例47相同的方式变更多官能单体的质量比,除此以外,以与感光性着色树脂组合物B-1相同的方式获得感光性着色树脂组合物B-2～B-11。

[0530] (实施例58～67:感光性着色树脂组合物B-12～B-21的制造)

[0531] (1)色料分散液B(2)～(11)的制造

[0532] 在实施例47的色料分散液B(1)的制造中,如表4所示,将碱可溶性树脂的种类分别变更为碱可溶性树脂B、C、D、E、F、G、H、I、J、或K以代替碱可溶性树脂A,除此以外,以与色料分散液B(1)相同的方式获得色料分散液B(2)～(11)。

[0533] (2)感光性着色树脂组合物B-12～B-21的制造

[0534] 在实施例47的感光性着色树脂组合物B-1的制造中,如表4所示,变更为碱可溶性树脂的种类不同的色料分散液B(2)～(11)以代替色料分散液B(1),变更非反应性树脂的质量比,以上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂的比例保持与实施例47相同的情况下使颜料浓度与实施例47相同的方式变更多官能单体的质量比,除此以外,以与感光性着色树脂组合物B-1相同的方式获得感光性着色树脂组合物B-12～B-21。

[0535] (实施例68:感光性着色树脂组合物B-22的制造)

[0536] 添加74.1质量份上述获得的色料分散液B(1)、5质量份合成例1中获得的非反应性树脂1、6质量份多官能单体(商品名ARONIX M-305,东亚合成(株)公司制造)、2质量份上述式(A-2)所表示的肟酯系光引发剂、0.1质量份氟系表面活性剂(商品名MEGAFAC R-08MH,DIC(株)制造)、10质量份多官能环氧化合物(2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物,商品名EHPE3150,Daicel公司制造)、140.6质量份PGMEA,获得感光性着色树脂组合物B-22。

[0537] (实施例69:感光性着色树脂组合物B-23的制造)

[0538] 在实施例68中,将上述多官能环氧化合物变更为多官能封端异氰酸酯化合物(商品名Duranate MF-K60B,旭化成公司制造),除此以外,以与感光性着色树脂组合物B-22相同的方式获得感光性着色树脂组合物B-23。

[0539] (比较例1～6:比较感光性着色树脂组合物CR-1～CR-6的制造)

[0540] 在实施例1中,分别如表5所示,不使用非反应性树脂,或者使用比较非反应性树脂c1～c5的任一者代替非反应性树脂1,除此以外,以与感光性着色树脂组合物R-1相同的方式获得比较感光性着色树脂组合物CR-1～CR-6。

[0541] (比较例7～12:比较感光性着色树脂组合物CG-1～CG-6的制造)

[0542] 在实施例24中,分别如表5所示,不使用非反应性树脂,或者使用比较非反应性树脂c1～c5的任一者代替非反应性树脂1,除此以外,以与感光性着色树脂组合物G-1相同的方式获得比较感光性着色树脂组合物CG-1～CG-6。

[0543] (比较例13～18:比较感光性着色树脂组合物CB-1～CB-6的制造)

[0544] 在实施例47中,分别如表5所示,不使用非反应性树脂,或者使用比较非反应性树脂c1～c5的任一者代替非反应性树脂1,除此以外,以与感光性着色树脂组合物B-1相同的方式获得比较感光性着色树脂组合物CB-1～CB-6。

[0545] [评价方法]

[0546] 使用旋转涂布机,将各实施例和各比较例中获得的感光性着色树脂组合物以固化涂膜成为厚度3.0μm的方式分别涂布于玻璃基板(NH TECHNO GLASS(株)公司制造,“NA35”)上,然后使用加热板在80℃下进行3分钟干燥,在基板上形成涂膜。隔着用来形成独立细线的具有开口尺寸2μm至100μm的图案的光掩膜(铬掩膜),使用超高压汞灯,以50mJ/cm^2的紫外线对该涂膜进行曝光,由此形成曝光后涂膜。接下来,以0.05wt%氢氧化钾水溶液作为显影液,进行旋转显影,使涂膜与显影液接触60秒后用纯水清洗,由此进行显影处理,获得独立细线图案状的涂膜。其后,通过在90℃的无尘烘箱中进行30分钟后烘烤,形成独立细线图案状的固化膜。对所获得的固化膜进行了透过率、截面形状、以及耐溶剂性的评价。

[0547] <显影残渣评价>

[0548] 使用旋转涂布机,将实施例和比较例中获得的感光性着色树脂组合物以涂布后形成厚度3.0μm的着色层的膜厚分别涂布于玻璃基板(NH TECHNO GLASS(株)公司制造,“NA35”)上,然后使用加热板在80℃下进行3分钟干燥,在玻璃基板上形成着色层。使用0.05质量%氢氧化钾水溶液作为碱性显影液,对上述形成有着色层的玻璃板进行60秒喷淋显影后,用纯水清洗,由此进行显影处理。目视观察显影后的上述着色层的形成部后,用含乙醇的拭镜布(Toray公司制造,商品名Toraysee MK Clean Cloth)充分擦拭,目视观察该拭镜布的着色程度。

[0549] (显影残渣评价基准)

[0550] ◎:目视未确认到显影残渣,拭镜布完全未着色

[0551] ○:目视未确认到显影残渣,确认到拭镜布略有着色

[0552] ×:目视确认到显影残渣,确认到拭镜布有着色

[0553] 评价结果为○时,实际中便能够使用,判定结果为◎时,效果更优异。

[0554] <细线图案状的着色层的截面形状评价>

[0555] 利用扫描电子显微镜(岛津制作所(株)制造,super scan model 220,倍率10000倍)观察所获得的独立细线图案状的着色层的厚度方向截面形状,根据下述评价基准,对着色层的截面形状的倾斜角(θ1)(参照附图5)进行评价。

[0556] (图案状着色层的截面形状的评价基准)

[0557] ◎:倾斜角(θ1)为15度以上且小于100度

[0558] ○:倾斜角(θ1)为100度以上且小于110度

[0559] △:倾斜角(θ1)为110度以上且小于120度

[0560] ×:倾斜角(θ1)为120度以上

[0561] 评价结果为△时,实际中便能够使用,评价结果为○时,着色层的截面形状良好。评价结果为◎时,着色层的截面形状优异。

[0562] <耐溶剂性(耐PGME)评价>

[0563] 测定所获得的着色层的膜厚后,在丙二醇单甲醚(PGME)中浸渍10分钟,然后进行风干,再次测定膜厚。需要说明的是,膜厚测定时使用触针式轮廓膜厚仪“P-15Tencor”(Instruments制造)。计算“溶剂浸渍后膜厚/溶剂浸渍前膜厚×100”作为残膜率。

[0564] (耐溶剂性评价基准)

[0565] ◎:溶剂浸渍后的残膜率为98%以上

[0566] ○:溶剂浸渍后的残膜率为96%以上且小于98%

[0567] △:溶剂浸渍后的残膜率为94%以上且小于96%

[0568] ×:溶剂浸渍后的残膜率小于94%

[0569] 评价结果为△时,实际中便可使用,评价结果为○时,耐溶剂性良好,评价结果为◎时,耐溶剂性优异。

[0570] 表2

[0571]

表2.

	非反应性树脂(I)				碱可溶性树脂(II)		配合比	多官能环氧	多官能封端异氰酸酯	色料	残渣	截面形状	耐溶剂
	No.	单体组成	重均分子量	酸值(mgKOH/g)	(质量份)	No.	(质量份)	I/(I+II)	(质量份)	(质量份)			
实施例1	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例2	2	MMA/MAA=93/7	15000	46	15	A	15	50%	--	--	R177	◎	○	○
实施例3	3	MMA/MAA=99/1	15000	8	10	A	15	40%	--	--	R177	○	◎	○
实施例4	4	MMA/MAA=99/1	50000	33	0.2	A	15	1%	--	--	R177	◎	△	○
实施例5	5	MMA/MAA=95/5	50000	33	1	A	15	6%	--	--	R177	◎	○	○
实施例6	6	MMA/MAA=95/5	5000	33	20	A	15	57%	--	--	R177	○	◎	○
实施例7	7	MMA/MAA=93/7	5000	46	40	A	15	73%	--	--	R177	△	○	○
实施例8	8	MMA/AA=95/5	15000	39	10	A	15	40%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例9	9	MMA/EMA/MMA=90/5/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	R177	◎	○	○
实施例10	10	MMA/EMA/MMA=70/25/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	R177	◎	△	○
实施例11	11	MMA/EMA/MMA=50/45/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	R177	◎	△	△
实施例12	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	B	15	50%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例13	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	C	15	25%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例14	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	20	D	15	57%	--	--	R177	○	◎	○
实施例15	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	E	15	50%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例16	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	12	F	15	44%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例17	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	G	15	35%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例18	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	H	15	35%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例19	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	I	15	40%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例20	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	J	15	40%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例21	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	K	15	40%	--	--	R177	◎	◎	○
实施例22	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	10	--	R177	◎	◎	◎
实施例23	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	--	10	R177	◎	◎	◎

[0572] 表3

[0573]

表3.

	非反应性树脂(I)					碱可溶性树脂(II)		配合比	多官能环氧	多官能封端异氰酸酯	色料	残渣	截面形状	耐溶剂
	No.	单体组成	重均分子量	酸值(mgKOH/g	(质量份)	No.	(质量份)	I/(I+II)	(质量份)	(质量份)				
实施例24	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例25	2	MMA/MAA=93/7	15000	46	15	A	15	50%	-	-	G59/Y150	◎	○	○
实施例26	3	MMA/MAA=99/1	15000	8	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	○	◎	○
实施例27	4	MMA/MAA=99/1	50000	33	0.2	A	15	1%	-	-	G59/Y150	◎	△	○
实施例28	5	MMA/MAA=95/5	50000	33	1	A	15	6%	-	-	G59/Y150	◎	○	○
实施例29	6	MMA/MAA=95/5	5000	33	20	A	15	57%	-	-	G59/Y150	○	◎	○
实施例30	7	MMA/MAA=93/7	5000	46	40	A	15	73%	-	-	G59/Y150	△	○	○
实施例31	8	MMA/AA=95/5	15000	39	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例32	9	MMA/EMA/MMA=90/5/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	○	○
实施例33	10	MMA/EMA/MMA=70/25/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	△	○
实施例34	11	MMA/EMA/MMA=50/45/5	15000	33	10	A	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	△	△
实施例35	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	B	15	50%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例36	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	C	15	25%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例37	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	20	D	15	57%	-	-	G59/Y150	○	◎	○
实施例38	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	E	15	50%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例39	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	12	F	15	44%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例40	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	G	15	35%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例41	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	H	15	35%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例42	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	I	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例43	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	J	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例44	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	K	15	40%	-	-	G59/Y150	◎	◎	○
实施例45	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	10	-	G59/Y150	◎	◎	◎
实施例46	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	40%	-	10	G59/Y150	◎	◎	◎

[0574] 表4

[0575]

表4.

	非反应性树脂(I)				碱可溶性树脂(II)		配合比	多官能环氧	多官能封端异氰酸酯	色料	残渣	截面形状	耐溶剂
	No.	单体组成	重均分子量	酸值(mgKOH/g	(质量份)	No.	(质量份)	I/(I+II)	(质量份)	(质量份)			
实施例47	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	33%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例48	2	MMA/MAA=93/7	15000	46	10	A	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	○	○
实施例49	3	MMA/MAA=99/1	15000	8	5	A	10	33%	--	--	B15:6/V23	○	◎	○
实施例50	4	MMA/MAA=99/1	50000	33	0.2	A	10	2%	--	--	B15:6/V24	◎	△	○
实施例51	5	MMA/MAA=95/5	50000	33	1	A	10	9%	--	--	B15:6/V23	◎	○	○
实施例52	6	MMA/MAA=95/5	5000	33	20	A	10	67%	--	--	B15:6/V23	○	◎	○
实施例53	7	MMA/MAA=93/7	5000	46	40	A	10	80%	--	--	B15:6/V23	△	○	○
实施例54	8	MMA/AA=95/5	15000	39	5	A	10	33%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例55	9	MMA/EMA/MMA=90/5/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	B15:6/V23	◎	○	○
实施例56	10	MMA/EMA/MMA=70/25/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	B15:6/V23	◎	△	○
实施例57	11	MMA/EMA/MMA=50/45/5	15000	33	10	A	15	40%	--	--	B15:6/V23	◎	△	△
实施例58	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	B	10	60%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例59	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	C	10	33%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例60	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	20	D	10	67%	--	--	B15:6/V23	○	◎	○
实施例61	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	15	E	10	60%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例62	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	12	F	10	55%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例63	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	G	10	44%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例64	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	8	H	10	44%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例65	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	I	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例66	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	J	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例67	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	10	K	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	◎	○
实施例68	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	33%	10	--	B15:6/V23	◎	◎	◎
实施例69	1	MMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	33%	--	10	B15:6/V23	◎	◎	◎

[0576] 表5

[0577]

表5.

	非反应性树脂(I)				碱可溶性树脂(II)		配合比	多官能环氧	多官能封端异氰酸酯	色料	残渣	截面形状	耐溶剂
	No.	单体组成	重均分子量	酸值(mgKOH/g	(质量份)	No.	(质量份)	I/(I+II)	(质量份)	(质量份)			
比较例1	--	--	--	--	0	A	15	0%	--	--	R177	◎	×	○
比较例2	c1	BMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	67%	--	--	R177	◎	×	△
比较例3	c2	MMA/MAA=95/5	60000	35	10	A	15	67%	--	--	R177	×	◎	○
比较例4	c3	MMA/MAA=95/5	3000	35	10	A	15	67%	--	--	R177	◎	×	○
比较例5	c4	MMA/MAA=100/0	15000	0	10	A	15	67%	--	--	R177	×	◎	○
比较例6	c5	MMA/MAA=90/10	15000	65	10	A	15	67%	--	--	R177	◎	×	○
比较例7	--	--	--	--	0	A	15	0%	--	--	G59/Y150	◎	×	○
比较例8	c1	BMA/MAA=95/5	15000	33	10	A	15	67%	--	--	G59/Y150	◎	×	△
比较例9	c2	MMA/MAA=95/5	60000	35	10	A	15	67%	--	--	G59/Y150	×	◎	○
比较例10	c3	MMA/MAA=95/5	3000	35	10	A	15	67%	--	--	G59/Y150	◎	×	○
比较例11	c4	MMA/MAA=100/0	15000	0	10	A	15	67%	--	--	G59/Y150	×	◎	○
比较例12	c5	MMA/MAA=90/10	15000	65	10	A	15	67%	--	--	G59/Y150	◎	×	○
比较例13	--	--	--	--	0	A	10	0%	--	--	B15:6/V23	◎	×	○
比较例14	c1	BMA/MAA=95/5	15000	33	5	A	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	×	△
比较例15	c2	MMA/MAA=95/5	60000	35	5	A	10	50%	--	--	B15:6/V23	×	◎	○
比较例16	c3	MMA/MAA=95/5	3000	35	5	A	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	×	○
比较例17	c4	MMA/MAA=100/0	15000	0	5	A	10	50%	--	--	B15:6/V23	×	◎	○
比较例18	c5	MMA/MAA=90/10	15000	65	5	A	10	50%	--	--	B15:6/V23	◎	×	○

[0578] [结果汇总]

[0579] 显示在作为本发明的感光性着色树脂组合物的实施例1～69中,由于在碱可溶性

树脂中组合了特定的非反应性树脂,故即使在低温加热处理时,也抑制显影残渣的产生,且能够形成图案形状良好的着色层。显示尤其是使用源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为90质量%～99质量%的非反应性树脂作为上述非反应性树脂的话,则截面形状变得更良好。另外,显示尤其是添加多官能环氧树脂、多官能异氰酸酯化合物的话,则耐溶剂性提高。

[0580] 与此相对,显示未使用特定的非反应性树脂的比较例1、7和13的感光性着色树脂组合物中,着色层的截面形状会成为底切形状。

[0581] 另外,显示比较例2、8和14的感光性着色树脂组合物中,着色层的截面形状会成为底切形状,上述比较例2、8和14的感光性着色树脂组合物在碱可溶性树脂中组合了酸值和重均分子量与本发明的非反应性树脂的范围相同但使用甲基丙烯酸丁酯单体代替甲基丙烯酸甲酯单体的非反应性树脂。

[0582] 另外,显示比较例3、9和15的感光性着色树脂组合物中,着色层的形成部产生显影残渣,上述比较例3、9和15的感光性着色树脂组合物在碱可溶性树脂中组合了结构单元和酸值与本发明的非反应性树脂的范围相同但重均分子量大于本发明的特定值的非反应性树脂。

[0583] 另外,显示比较例4、10和16的感光性着色树脂组合物中,着色层的截面形状会成为底切形状,上述比较例4、10和16的感光性着色树脂组合物在碱可溶性树脂中组合了结构单元和酸值与本发明的非反应性树脂的范围相同但重均分子量小于本发明的特定值的非反应性树脂。

[0584] 另外,显示比较例5、11和17的感光性着色树脂组合物中,着色层的形成部产生显影残渣,上述比较例5、11和17的感光性着色树脂组合物在碱可溶性树脂中组合了重均分子量与本发明的非反应性树脂的范围相同但源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的含量在全部结构单元中为100摩尔%且酸值为0mgKOH/g的非反应性树脂。

[0585] 另外,显示比较例6、12和18的感光性着色树脂组合物中,着色层的截面形状会成为底切形状,上述比较例6、12和18的感光性着色树脂组合物在碱可溶性树脂中组合了结构单元和重均分子量与本发明的非反应性树脂的范围相同但酸值大于本发明的特定值的非反应性树脂。

[0586] 附图标记说明

[0587] 1:基板

[0588] 2:遮光部

[0589] 3:着色层(着色固化膜)

[0590] 10:滤色器

[0591] 20:对置基板

[0592] 30:液晶层

[0593] 40:液晶显示设备

[0594] 50:基板

[0595] 71:透明阳极

[0596] 72:空穴注入层

[0597] 73:空穴传输层

[0598] 74:发光层

[0599] 75:电子注入层

[0600] 76:阴极

[0601] 80:有机发光元件

[0602] 90:密封层

[0603] 100:有机发光显示设备

[0604] 101:基板

[0605] 102:薄膜晶体管(TFT)

[0606] 103:密封膜

[0607] 104:电极

[0608] 105:间隔壁

[0609] 106R、106G、106B:有机发光元件

[0610] 107:电极

[0611] 108:密封层

[0612] 109R、109G、109B:着色固化膜

[0613] 110:遮光部

[0614] 111:密封膜

[0615] 112:透明粘着剂层

[0616] 113:覆盖材料

[0617] 120:防外光反射膜

[0618] 130:具备有机发光元件的元件基板

[0619] 200:显示设备

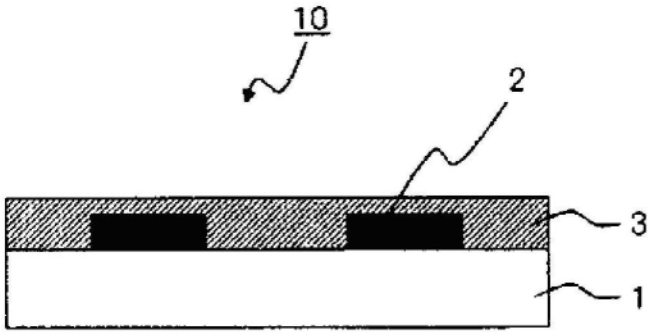


图1

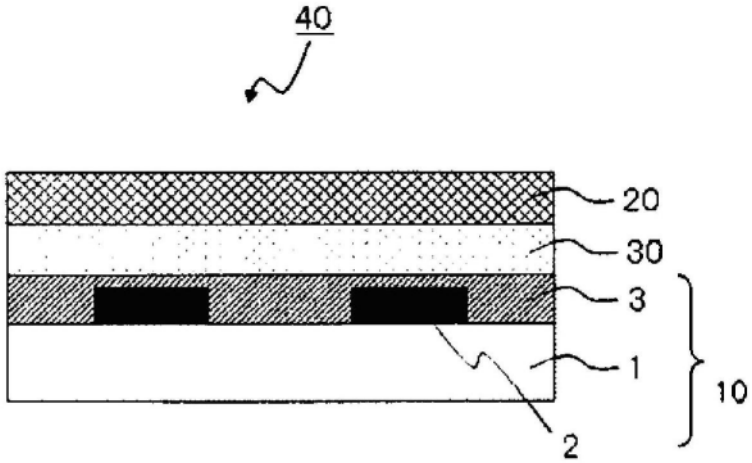


图2

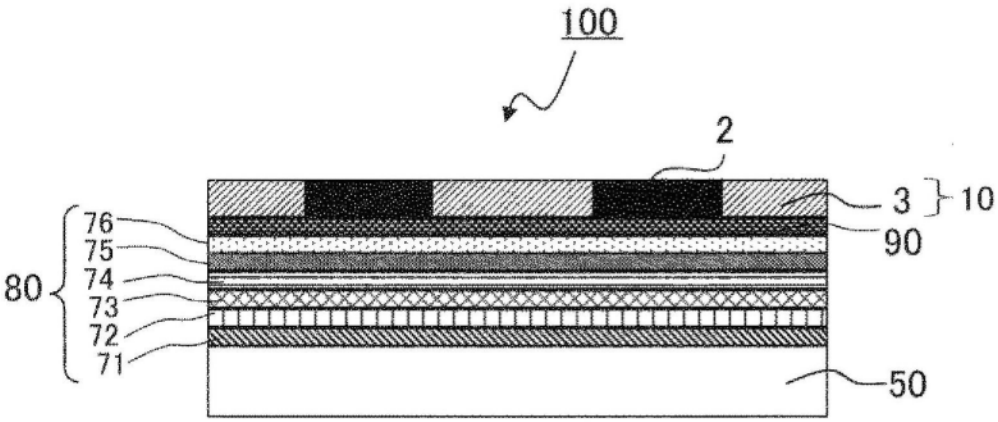


图3

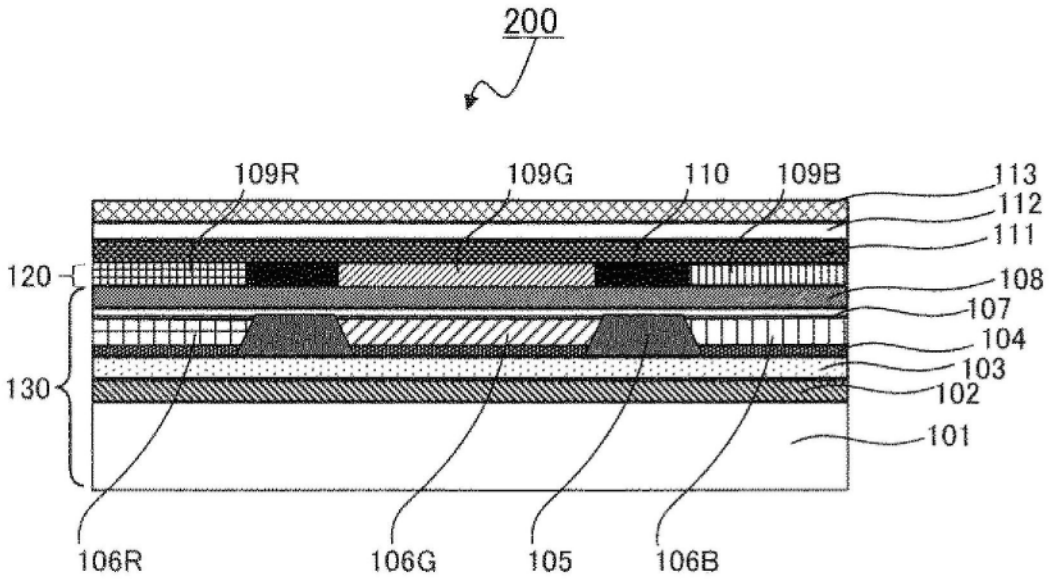

200
109R
109G
110
109B
113
112
111
120
108
107
104
103
102
130
101
106R
106G
105
106B

图4

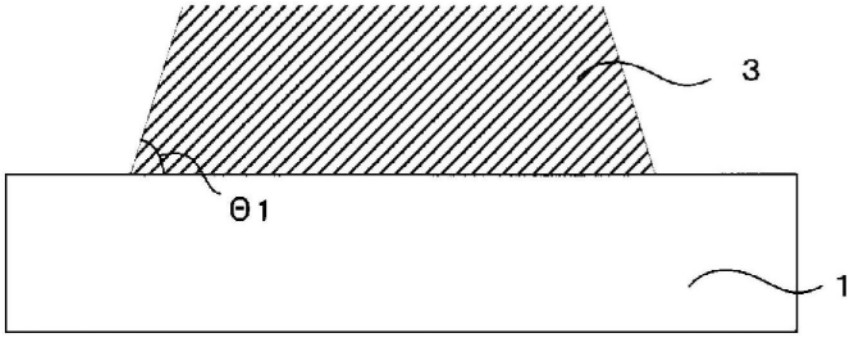

3
θ1
1

图5