(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110352384 B
(45)授权公告日 2023.04.25

(21)申请号 201880015093.1
(22)申请日 2018.04.06
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110352384 A
(43)申请公布日 2019.10.18
(30)优先权数据
2017-076592 2017.04.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/014771 2018.04.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/186494 JA 2018.10.11
(73)专利权人 株式会社力森诺科
地址 日本东京都
(72)发明人 古江健太郎 宫石由起
中村梓友子
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
G03F 7/022(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/023(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)
H10K 59/126(2023.01)
H10K 50/86(2023.01)
H05B 33/02(2006.01)
H05B 33/10(2006.01)
H05B 33/12(2006.01)
H05B 33/22(2006.01)
审查员 单英敏

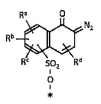
权利要求书3页 说明书23页

(54)发明名称

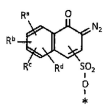
感光性树脂组合物

(57)摘要

本发明提供高灵敏度的黑色正型感光性树脂组合物。本发明的感光性树脂组合物包含:(A)粘合剂树脂;(B)具有3个以上酚性羟基的酚化合物(以下有时称为“3元以上的酚化合物”。)的醌二叠氮加成物;以及(C)黑色着色剂,(B)醌二叠氮加成物包含:(b1)3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的1个羟基被式(I)或式(II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成物;以及(b2)3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的2个羟基被式(I)或式(II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成物,(b1)和(b2)的合计为(B)整体的60摩尔%以上。需要说明的是,式中的R^a～R^d、*如说明书所记载的那样。



(I)



(II)

CN 110352384 B

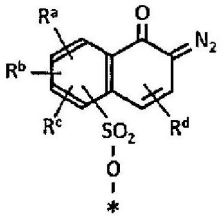
1.一种感光性树脂组合物,其包含:(A)粘合剂树脂;(B)3元以上的酚化合物的醌二叠氮加成物;以及(C)黑色着色剂,所述3元以上的酚化合物是具有3个以上酚性羟基的酚化合物,并且是选自下述式(III)、(V)和(VI)所示的化合物中的至少1种,

(B)3元以上的酚化合物的醌二叠氮加成物包含:

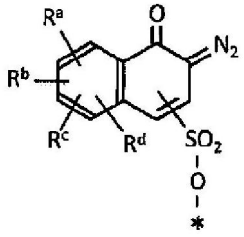
(b1)3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的1个羟基被式(I)或式(II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成物;以及

(b2)3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的2个羟基被式(I)或式(II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成物,

(b1)和(b2)的合计为(B)整体的60摩尔%以上,

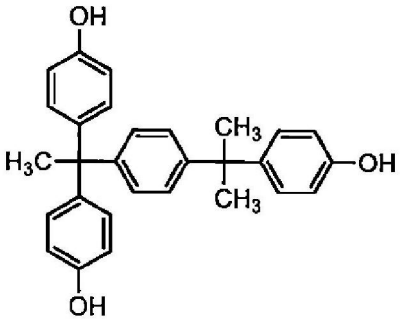


(I)

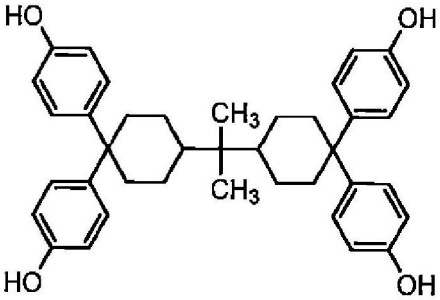


(II)

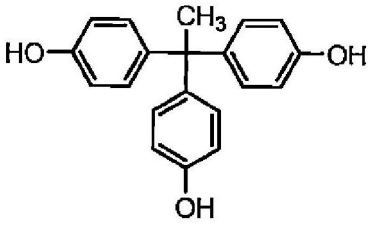
式(I)和式(II)中,R^a～R^d各自独立地表示氢原子、碳原子数1～10的烷基或碳原子数1～10的烷氧基,*表示与3元以上的酚化合物的芳香环的结合部,



(III)



(V)



(VI)。

2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物，相对于(B)3元以上的酚化合物的醌二叠氮加成物的总量100质量份，(A)粘合剂树脂的含量为100～1000质量份，且(C)黑色着色剂的含量为15～750质量份。

3.根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物，粘合剂树脂(A)含有选自(a1)具有碱溶性官能团的聚合性单体与其它聚合性单体的碱溶性共聚物、和(a2)具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂中的至少1种。

4.根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物，(C)黑色着色剂包含选自(c1)以溶剂黑27～47的染料索引规定的黑色染料、和(c2)钛黑中的至少1种。

5.一种有机EL元件的绝缘膜，其是由权利要求1～4中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成的。

6.一种有机EL元件的间隔壁，其是由权利要求1～4中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成的。

7.一种有机EL元件，其包含权利要求1～4中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

8.一种放射线光刻结构物的制造方法，其包含下述工序：

(1)将权利要求1～4中任一项所述的感光性树脂组合物溶解于溶剂并将其涂布于基材的涂布工序；

(2)将经涂布的感光性树脂组合物中的溶剂除去的干燥工序；

(3)隔着光掩模照射放射线的曝光工序；

(4)通过碱显影进行图案形成的显影工序；以及

(5)在100～350℃的温度下加热的加热处理工序。

感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物。特别是涉及高灵敏度的黑色正型感光 性树脂组合物、使用了该组合物的有机EL显示元件的间隔壁或绝缘膜。

背景技术

[0002] 例如，在有机EL显示器(OLED)等显示装置中，为了提高显示特性， 在显示区域内的着色图案的间隔部、显示区域周边部分的边缘等使用了间 隔壁材。在有机EL显示装置的制造中，为了使有机物质的像素彼此不接 触，首先形成间隔壁，在该间隔壁之间形成有机物质的像素。该间隔壁一 般通过使用感光性树脂组合物的光刻而形成。详细而言，使用涂布装置在 基板上涂布感光性树脂组合物，将挥发成分通过加热等手段除去后，隔着 掩模进行曝光，接着在负型的情况下将未曝光部分通过碱性水溶液等显影 液而除去，在正型的情况下将曝光部分通过碱性水溶液等显影液而除去，从而进行显影，将所得的图案进行加热处理，形成间隔壁。接着通过喷墨 法等，将发出红、绿、蓝的3色光的有机物质在间隔壁之间成膜，形成有 机EL显示装置的像素。

[0003] 在该领域中，近年来，由于显示装置的小型化、和显示的内容多样化， 要求像素的高性能化、高精细化。在提高显示装置的对比度，使辨识性提 高的目的下，尝试使用着色剂使间隔壁材具有遮光性。如果为低灵敏度， 则曝光时间变长，生产性降低，因此构成间隔壁材的材料为高灵敏度变得 重要。

[0004] 例如，专利文献1中，提出了使用包含颜料的放射线敏感性树脂组合 物将间隔壁材着色的方法。

[0005] 专利文献2中，作为高析像度、并且通过曝光后的加热处理而使遮光 性表现的放射线敏感性树脂组合物，提出了在包含碱溶性树脂和醌二叠氮 化合物的正型放射线敏感性树脂组合物中添加了热敏色素的组合物。在这 样的正型放射线敏感性树脂组合物中，在曝光前热敏色素未反应，未变为被着色了的状态，因此作为树脂组合物本身不具有遮光性，放射线灵敏度 不恶化。因此，能够形成高精细的图案，并且通过曝光后的加热处理，热 敏色素反应而显示遮光性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2002-116536号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2010-237310号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 然而，对于专利文献1所记载的放射线敏感性树脂组合物，为了充分 提高固化膜的遮光性，需要使用相当量的着色剂。在这样使用了大量的着 色剂的情况下，被曝光了的放射线被着色剂吸收，因此涂膜中的放射线的 有效强度降低，具有用于图案形成的灵敏度

降低等问题。

[0012] 对于专利文献2所记载的放射线敏感性树脂组合物，关于遮光性，仅 仅记载了全光线透射率，关于色相，并未记载。所使用的热敏色素可获得 加热后的遮光性，但不会变为黑色，在实际的面板中色相对周边构件的影 响大，具有导致画质降低的可能性。

[0013] 例如，在有机EL显示元件中的图案的形成中，考虑生产性等，形成 图案的材料为高灵敏度是重要的。然而，在使用包含黑色着色剂的黑色的 感光性树脂组合物等的情况下，在通常使用的曝光条件下导致曝光不良， 因此例如，需要使曝光时间长，成为使生产性降低的因素。

[0014] 本发明是基于上述那样的情况而提出的，其目的是提供虽然为黑色的 感光性树脂组合物，但是即使在例如通常使用的曝光条件下也能够使用的高灵敏度的感光性树脂组合物。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等进行了深入研究，结果发现，在包含具有3个以上酚性羟 基的酚化合物(以下有时称为“3元以上的酚化合物”。)的醌二叠氮加成物、粘合剂树脂、和黑色着色剂的黑色的感光性树脂组合物中，如果采用特定 的醌二叠氮加成物，则即使是黑色的感光性树脂组合物也为高灵敏度，能 够使利用了采用例如通常的曝光条件的光刻法的图案的形成性提高。

[0017] 即，本发明包含下述方案。

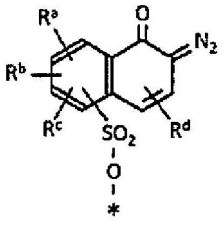
[0018] [项目1]一种感光性树脂组合物，其包含：(A)粘合剂树脂；(B)具有 3个以上酚性羟基的酚化合物(以下有时称为“3元以上的酚化合物”。)的 醌二叠氮加成物；以及(C)黑色着色剂，

[0019] (B)醌二叠氮加成物包含：

[0020] (b1)3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的1个羟基被式(I)或式 (II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成物；以及

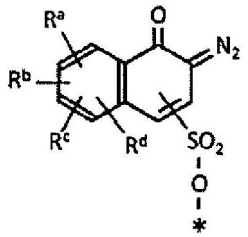
[0021] (b2)3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的2个羟基被式(I)或式 (II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成物，

[0022] (b1)和(b2)的合计为(B)整体的60摩尔％以上。



(I)

[0023]

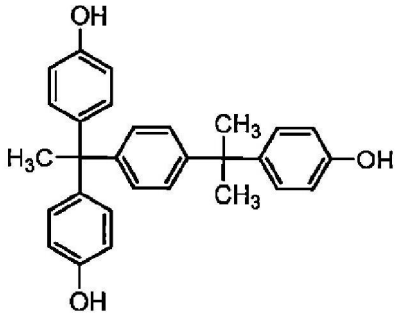


(II)

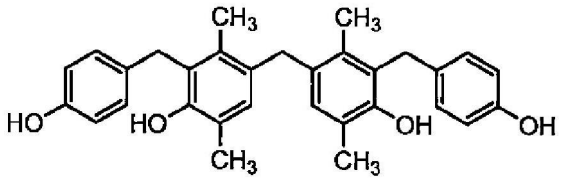
[0024] (R^a～R^d各自独立地表示氢原子、碳原子数1～10的烷基或碳原子数 1～10的烷氧基，*表示与3元以上的酚化合物的芳香环的结合部。)

[0025] [项目2]根据项目1所述的感光性树脂组合物，3元以上的酚化合物具有3个以上芳香环。

[0026] [项目3]根据项目1或2所述的感光性树脂组合物，3元以上的酚化 合物为选自下述式(III)～(VI)所示的化合物中的至少1种。

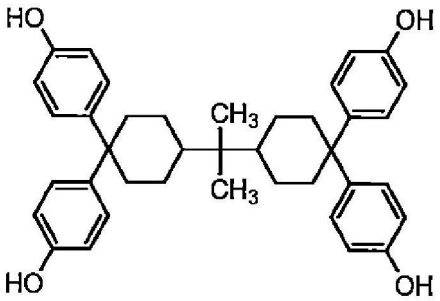


(III)

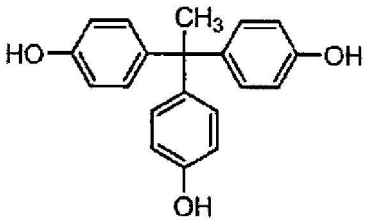


(IV)

[0027]



(V)



(VI)

[0028] [项目4]根据项目1～3中任一项所述的感光性树脂组合物，相对于 (B)醌二叠氮加成物的总量100质量份，(A)粘合剂树脂的含量为100～1000质量份，且(C)黑色着色剂的含量为15～750质量份。

[0029] [项目5]根据项目1～4中任一项所述的感光性树脂组合物，粘合剂树脂(A)含有选自(a1)具有碱溶性官能团的聚合性单体与其它聚合性单体的碱溶性共聚物、和(a2)具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂中的至少1种。

[0030] [项目6]根据项目1～5中任一项所述的感光性树脂组合物,(C)黑 色着色剂包含选自(c1)以溶剂黑27～47的染料索引规定的黑色染料、和(c2)钛黑中的至少1种。

[0031] [项目7]一种有机EL元件的绝缘膜,其是由项目1～6中任一项所 述的感光性树脂组合物的固化物构成的。

[0032] [项目8]

[0033] 一种有机EL元件的间隔壁,其是由项目1～6中任一项所述的感光性 树脂组合物的固化物构成的。

[0034] [项目9]

[0035] 一种有机EL元件,其包含项目1～6中任一项所述的感光性树脂组合 物的固化物。

[0036] [项目10]

[0037] 一种放射线光刻结构物的制造方法,其包含下述工序:

[0038] (1)将项目1～6中任一项所述的感光性树脂组合物溶解于溶剂并将其 涂布于基材的涂布工序;

[0039] (2)将经涂布的感光性树脂组合物中的溶剂除去的干燥工序;

[0040] (3)隔着光掩模照射放射线的曝光工序;

[0041] (4)通过碱显影进行图案形成的显影工序;以及

[0042] (5)在100～350℃的温度下加热的加热处理工序。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明,可以提供能够保持黑色而维持高遮光性的高灵敏度的感 光性树脂组合物。

具体实施方式

[0045] 以下对本发明进行详细说明。

[0046] (A)粘合剂树脂

[0047] 作为在本发明的感光性树脂组合物中使用的粘合剂树脂(A),没有特别限定,但优选具有碱溶性官能团,为碱溶性。作为粘合剂树脂所具有的碱 溶性官能团,没有特别限定,可举出羧基、醇性羟基、酚性羟基、磺基、 磷酸基、酸酐基等,可以使用兼有2种以上碱溶性官能团的树脂。作为粘 合剂树脂,可举出例如,丙烯酸系树脂、苯乙烯树脂、环氧树脂、酰胺树脂、酚树脂、聚酰胺酸树脂等。它们可以单独使用,或组合使用2种以上 树脂。

[0048] 作为碱溶性的树脂,可以使用下述的具有碱溶性基的聚合性单体与其 它聚合性单体的碱溶性共聚物(a1)、具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂 (a2)(也称为“成分(a2)”)、其它碱溶性树脂(a3)(也称为“成分(a3)”)。需 要说明的是,在本发明中所谓碱溶性,是指能够溶解于碱性溶液,例如, 能够溶解于2.38质量%的氢氧化四甲基铵水溶液。

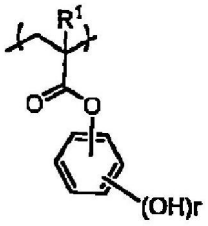
[0049] (a1)具有碱溶性基的聚合性单体与其它聚合性单体的碱溶性共聚物

[0050] 作为本发明的粘合剂树脂(A),优选包含具有碱溶性基的聚合性单体与 其它聚合性单体的碱溶性共聚物(a1)。作为该共聚物(a1)的碱溶性基,可以举出羧基、醇性羟基、酚性羟基、磺基、磷酸基、酸酐基等。具有碱溶性 基的聚合性单体与其它聚合性单体的共聚物,例如,可以通过使具有碱溶 性基的聚合性单体与其它聚合性单体利用聚合引发剂和RAFT剂 (Reversible Addition Fragmentation Transfer;可逆加成断裂型链转移剂) 等

进行自由基聚合来制造。或可以为利用自由基聚合而合成共聚物后，加 成碱溶性基而得的共聚物。作为聚合性单体所具有的聚合性官能团，可以举出自由基聚合性官能团。具体而言，可以例示CH_2=CH-、CH_2= C(CH_3)-、CH_2=CHCO-、CH_2=C(CH_3)CO-、-OC-CH=CH-CO-等。作为具有碱溶性基的聚合性单体，可举出例如，4-羟基苯乙烯、(甲基)丙烯酸、α-溴(甲基)丙烯酸、α-氯(甲基)丙烯酸、β-呋喃基(甲基)丙烯酸、β-苯乙烯基 (甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯、富马酸、肉桂酸、α-氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸、丙炔酸、甲基丙烯酸 4-羟基苯酯、3,5-二甲基-4-羟基苄基丙烯酰胺、4-羟基苯基丙烯酰胺、4-羟 基苯基马来酰亚胺、3-马来酰亚胺丙酸、4-马来酰亚胺丁酸、6-马来酰亚胺己酸等。

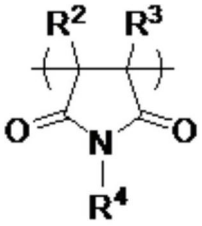
[0051] 作为其它聚合性单体，可举出例如，苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯 乙烯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯等能够聚合的苯乙烯衍生物、丙烯酰 胺、丙烯腈、乙烯基-正丁基醚等乙烯醇的醚类、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲 基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基 氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2,2,2- 三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、马 来酸酐、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺。这里，“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”。其中，从耐热性等 的观点考虑，成分(a1)优选具有脂环式结构、芳香族结构、多环式结构、 无机环式结构、杂环式结构等1种或多种环式结构。

[0052] 进一步作为具有碱溶性基的聚合性单体，优选能够形成下述式所示的 单体单元的单体。作为能够形成该单体单元的具有碱溶性基的聚合性单体， 特别优选甲基丙烯酸4-羟基苯酯。

[0053] 

[0054] (式中，R^1表示氢原子或碳原子数1～5的烷基，r表示1～5的整数。)

[0055] 其它聚合性单体优选为能够形成下述式所示的单体单元的单体。作为 能够形成该单体单元的其它聚合性单体，特别优选苯基马来酰亚胺和环己 基马来酰亚胺。

[0056] 

[0057] (式中，R^2和R^3各自独立地表示氢原子、碳原子数1～3的烷基、完全 或部分氟化的碳原子数1～3的烷基、或卤原子，R^4表示氢原子、碳原子 数1～6的直链或环状烷基、苯基、或被选自羟基、碳原子数1～6的烷基 和碳原子数1～6的烷氧基中的至少一种取代了的苯基。)

[0058] 作为通过自由基聚合制造具有碱溶性基的聚合性单体与其它聚合性单 体的碱溶性共聚物时的聚合引发剂，可以使用2,2’-偶氮二异丁腈、2,2’-偶 氮二(2-甲基丁腈)、二

甲基2,2’-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、4,4’-偶氮二(4-氰基 戊酸)、2,2’-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(AVN)等偶氮聚合引发剂、过氧化二枯 基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化叔丁基枯基、过氧化二 -叔丁基、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、异丙基苯氢过氧化物等10小时 半衰期温度为100～170℃的过氧化物聚合引发剂、或过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、1,1’-二(叔丁基过氧基)环己烷、叔丁基过氧基新戊酸酯等过氧化 物聚合引发剂，但不限定于以上聚合引发剂。聚合引发剂的使用量相对于 聚合性单体的混合物100质量份，一般而言优选为0.01质量份以上、0.05 质量份以上或0.5质量份以上、40质量份以下、20质量份以下或15质量 份以下。

[0059] 作为RAFT剂，可以使用双硫酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯、 黄原酸酯等硫代羰基硫代化合物，但不限定于以上RAFT剂。RAFT剂相对于聚合性单体的总量100质量份，可以以0.005～20质量份的范围使用， 优选以0.01～10质量份的范围使用。

[0060] 具有碱溶性基的聚合性单体与其它聚合性单体的碱溶性共聚物(a1)的 重均分子量(Mw)为5,000～80,000，优选为6,000～70,000，更优选为7,000～ 60,000。数均分子量(Mn)为1000～30000的范围，优选为3000～25,000的 范围，更优选为5,000～20,000。多分散度(Mw/Mn)为1.0～3.0，优选为1.1～ 2.8，更优选为1.2～2.5。如果重均分子量、数均分子量和多分散度为该范 围，则碱溶解性、显影性优异。

[0061] 通过使用使这些聚合性单体进行自由基聚合而得的聚合物，可以使形 状维持性、显影性提高并且也有助于释气的减少。

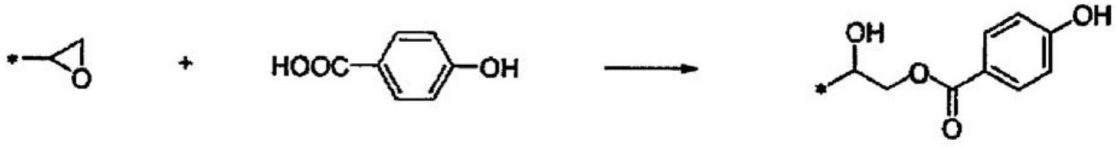
[0062] 具有碱溶性基的聚合性单体与其它聚合性单体的碱溶性共聚物(a1)的 制造中的反应温度和反应时间没有特别限制，但聚合温度优选为50～150 ℃，更优选为60～130℃，进一步优选为70～120℃。聚合时间优选为2～ 24小时，更优选为3～12小时，进一步优选为4～8小时。

[0063] 本发明的粘合剂树脂(A)除了上述的成分(a1)以外，还可以包含以下的 (a2)具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂(也称为成分(a2))和其它碱溶性树 脂(a3)(也称为成分(a3))。

[0064] (a2)具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂

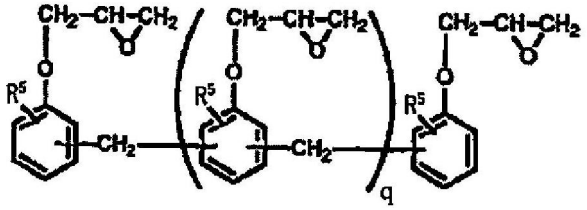
[0065] 作为本发明的粘合剂树脂(A)，也可举出具有环氧基和酚性羟基的碱溶 性树脂。该碱溶性树脂例如可以通过使1分子中具有至少2个环氧基的化合物(以下，有时表述为“环氧化合物”。)的环氧基、与羟基苯甲酸类的 羧基反应而获得。在本发明的感光性树脂组合物中，通过上述碱溶性树脂 (a2)具有环氧基，从而具有在加热时与酚性羟基反应进行交联而耐化学品性、耐热性等提高这样的优点，通过具有酚性羟基，从而具有变得可溶于 碱性水溶液这样的优点。

[0066] 将上述的环氧化合物所具有的环氧基的1个与羟基苯甲酸类的羧基反 应，变为具有酚性羟基的化合物的反应的例子示于以下反应式1。

[0067] 

反应式1

[0068] 作为1分子中具有至少2个环氧基的化合物，可以举出例如苯酚酚醛 清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、联苯酚型 环氧树脂、含有萘骨架的环氧树脂、杂环式环氧树脂等。这些环氧化合物 只要是在1分子中具有2个以上环氧基即可，也可以仅使用1种，但也可 以组合使用2种以上。需要说明的是，这些化合物为热固化型，因此作为本领域技术人员的常识，根据环氧基的有无、官能团的种类、聚合度等的 不同，不能统一记载。将酚醛清漆型环氧树脂的结构的一例示于式(1)。需要说明的是，式(1)中的R^5表示氢原子或碳原子数1～4的烷基，q表示0～ 50的整数。

[0069] 
(1)

[0070] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂，可举出例如EPICLON(注册商 标)N-770(DIC株式会社制)、jER(注册商标)-152(三菱化学株式会社制)等。

[0071] 作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂，可举出例如EPICLON(注册商 标)N-695(DIC株式会社制)、EOCN(注册商标)-102S(日本化药株式会社制) 等。

[0072] 作为双酚型环氧树脂，可举出例如jER(注册商标)828、jER(注册商 标)1001(三菱化学株式会社制)、YD-128(商品名，新日铁住金化学株式会 社制)等双酚A型环氧树脂、jER(注册商标)806(三菱化学株式会社制)、 YDF-170(商品名，新日铁住金化学株式会社制)等双酚F型环氧树脂等。

[0073] 作为联苯酚型环氧树脂，可举出例如jER(注册商标)YX-4000、jER(注 册商标)YL-6121H(三菱化学株式会社制)等。

[0074] 作为含有萘骨架的环氧树脂，可举出例如NC-7000(商品名，日本化药 株式会社制)、EXA-4750(商品名，DIC株式会社制)等。

[0075] 作为脂环式环氧树脂，可举出例如EHPE(注册商标)-3150(ダイセル化 学工业株式会社制)等。

[0076] 作为杂环式环氧树脂，可举出例如TEPIC(注册商标)、TEPIC-L、 TEPIC-H、TEPIC-S(日产化学工业株式会社制)等。

[0077] 所谓“羟基苯甲酸类”，是指苯甲酸的2～6位的至少1个被羟基取代 了的化合物，可举出例如水杨酸、4-羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、2,4- 二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、 3,5-二羟基苯甲酸、2-羟基-5-硝基苯甲酸、3-羟基-4-硝基苯甲酸、4-羟基-3- 硝基苯甲酸等，但从提高碱显影性的方面考虑，优选为二羟基苯甲酸类。这些羟基苯甲酸类也可以仅使用1种，但也可以组合使用2种以上。

[0078] 由上述的环氧化合物和羟基苯甲酸类获得碱溶性的具有酚基的化合物 的方法中，相对于环氧化合物的环氧基1当量，使用优选为0.20～0.90当 量、更优选为0.25～0.85当量、进一步优选为0.30～0.80当量的羟基苯甲 酸类。如果羟基苯甲酸类为0.2当量以上，则表现充分的碱溶解性，如果 为0.9当量以下，则可以抑制由副反应引起的分子量增加。

[0079] 为了促进反应，可以使用催化剂。催化剂的使用量相对于包含环氧化 合物和羟基苯甲酸类的反应原料混合物100质量份优选为0.1～10质量份。 优选反应温度为60～150

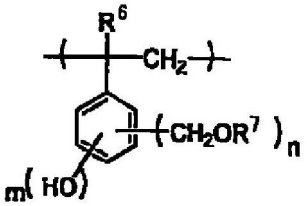
℃,反应时间为3～30小时。作为该反应中使用 的催化剂,可举出例如三乙胺、苄基二甲基胺、三乙基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基碘化铵、三苯基膦、辛酸铬、辛酸锆等。

[0080] 上述的具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂(a2)的数均分子量优选为 500～8000的范围,更优选为1000～6000的范围,进一步优选为1500～4000 的范围。如果分子量为500以上,则在碱性水溶液中的溶解性适当,因此 作为感光性材料的树脂是良好的,如果分子量为8000以下,则涂布性和显 影性良好。

[0081] (a3)其它碱溶性树脂

[0082] 作为其它碱溶性树脂(a3),可举出例如,苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚 醛清漆树脂、三苯基甲烷型酚树脂、苯酚芳烷基树脂、联苯芳烷基酚树脂、 苯酚-二环戊二烯共聚物树脂等公知的酚树脂。可以使用将它们的羟基进行烯基醚化,进一步将烯基醚基通过克莱森重排而获得的聚烯基酚树脂作为 粘合剂树脂(A)。

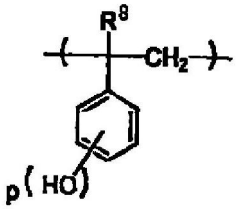
[0083] 作为其它碱溶性树脂,也可举出例如具有式(2)的结构的羟基聚苯乙烯 树脂衍生物。通过含有这样的树脂,可以使所得的感光性树脂组合物的显 影特性提高,并且也有助于释气的减少。

[0084] 

(2)

[0085] (式(2)中R^6表示氢原子或碳原子数1～5的烷基,m表示1～4的整数, n表示1～4的整数,m+n在2～5的范围内。R^7表示选自氢原子、甲基、 乙基和丙基中的至少1种。)

[0086] 作为本发明的感光性树脂组合物的粘合剂树脂(A),在使用羟基聚苯乙 烯树脂衍生物的情况下,从碱显影性、释气方面考虑,优选为具有式(2)所 示的单体单元和式(3)所示的单体单元的共聚物。

[0087] 

(3)

[0088] (式(3)中R^8表示氢原子或碳原子数1～5的烷基,p表示1～5的整数。)

[0089] 通式(3)所示的单体单元,例如可以通过将对羟基苯乙烯、间羟基苯乙 烯、邻羟基苯乙烯、对异丙烯基苯酚、间异丙烯基苯酚、邻异丙烯基苯酚 等具有酚性羟基的芳香族乙烯基化合物中的单独一种或2种以上通过公知的方法聚合而获得的聚合物或共聚物的一部分通过公知的方法与甲醛反 应,或进一步与醇反应来获得。

[0090] 具有酚性羟基的芳香族乙烯基化合物优选使用对羟基苯乙烯和间羟基 苯乙烯。

[0091] 作为本发明的感光性树脂组合物的粘合剂树脂(A),在使用上述羟基聚 苯乙烯树脂衍生物的情况下,优选的数均分子量为1000～20000的范围, 更优选为3000～10000的范围。在分子量为1000以上的情况下,碱溶解性 适度,因此作为感光性材料的树脂是适合的,在分子量为20000以下的情 况下涂布性和显影性良好。

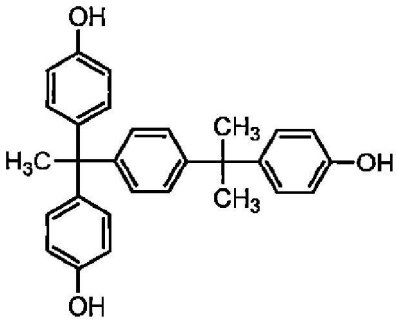
[0092] 需要说明的是,在成分(a1)也相当于具有环氧基和酚性羟基的碱溶性 树脂(a2)

的情况下,作为成分(a1)对待。在成分(a2)也相当于其它碱溶性树脂(a3)的情况下,作为成分(a2)对待。即,具有环氧基和酚性羟基的碱溶性 树脂(a2)和其它碱溶性树脂(a3)是除相当于成分(a1)的树脂以外的树脂。

[0093] 粘合剂树脂(A)可以单独使用1种树脂,也可以并用2种以上树脂。粘 合剂树脂(A)在除成分(a1)以外,还包含选自成分(a2)和成分(a3)所示的组中 的至少1种的情况下,相对于粘合剂树脂(A)100质量份,选自成分(a2)和 成分(a3)所示的组中的至少1种的合计的成分量优选为1～100质量份,更 优选为10～100质量份,进一步优选为30～100质量份。在以该范围包含 成分(a2)、成分(a3)的情况下,感光性树脂组合物的耐热性良好。

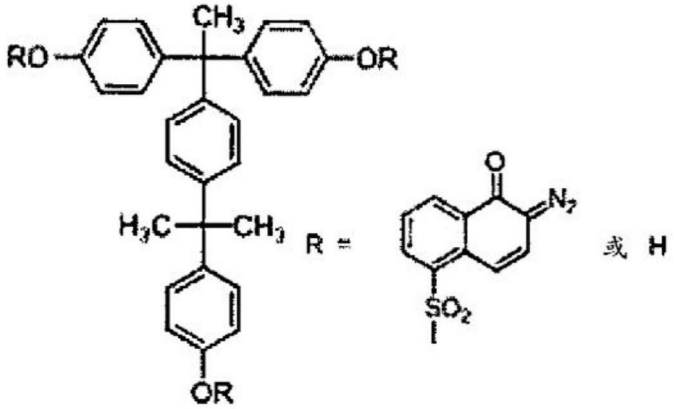
[0094] (B)具有3个以上酚性羟基的酚化合物(3元以上的酚化合物)的醌二叠 氮加成物

[0095] 本发明的感光性树脂组合物含有3元以上的酚化合物的醌二叠氮加成 物作为放射线敏感化合物。所谓该醌二叠氮加成物,例如,在式(III)所示 的3元的酚化合物的情况下,

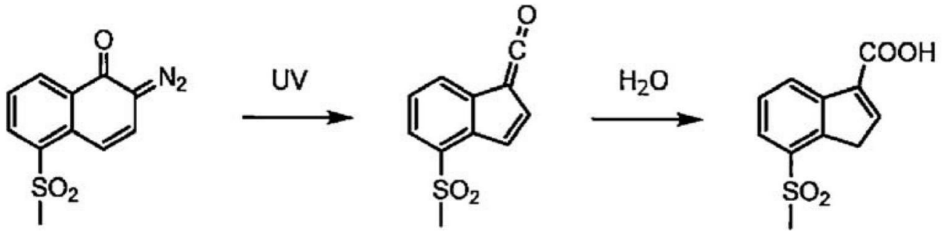
[0096] 

(III)

[0097] 是指酚化合物的3个酚性羟基的至少1个被具有醌二叠氮结构的基团 取代、例如被萘醌二叠氮磺酸酯基取代而得的(酚化合物的羟基被醌二叠氮 磺酰卤酯化(磺酸酯化)而得的)下述化合物。

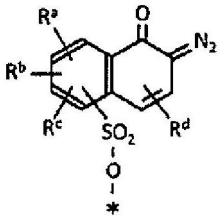
[0098] 

[0099] 本发明的醌二叠氮加成物(B)(萘醌二叠氮磺酸酯)已知如果曝光紫外光 等则经过下述反应式(2)所示的反应而生成羧基。通过生成羧基,从而被曝 光了的部分(皮膜)可以溶解于碱性的水,表现碱显影性。

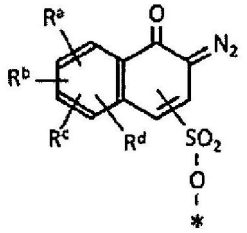
[0100] 

反应式（2）

[0101] 关于本发明中使用的3元以上的酚化合物的醌二叠氮加成物(B)，在将 3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的1个羟基被式(I)或式(II)所示的 结构取代了的醌二叠氮加成物设为(b1)，将3元以上的酚化合物所具有的酚性羟基中的2个羟基被式(I)或式(II)所示的结构取代了的醌二叠氮加成 物设为(b2)的情况下，只要以(b1)和(b2)的合计为(B)整体的60摩尔％以上、优选65摩尔％以上、更优选70摩尔％以上的量包含即可，可以包含100 摩尔％以下，优选99摩尔％以下，更优选98摩尔％以下。



(I)

[0102] 

(II)

[0103] (R^a～R^d各自独立地表示氢原子、碳原子数1～10的烷基或碳原子数 1～10的烷氧基，＊表示与3元以上的酚化合物的芳香环的结合部。)

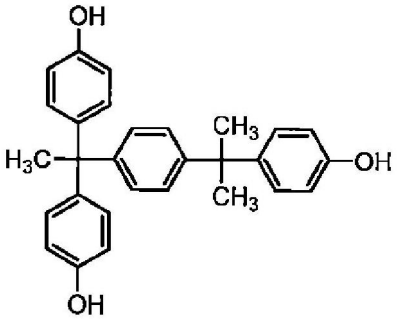
[0104] 本发明人等发现通过采用以上述的特定比例包含(b1)和(b2)的醌二叠 氮加成物的醌二叠氮加成物(B)作为放射线敏感化合物，从而可以获得虽然 为黑色但是高灵敏度的黑色感光性树脂组合物，特别是黑色的正型感光性树脂组合物。这里，所谓高灵敏度，是指在将使用感光性树脂组合物而形 成的抗蚀剂图案以150mJ/cm^2曝光的情况下，该抗蚀剂图案不发生不良状 况的情况。

[0105] 在提升感光性树脂组合物的灵敏度的情况下，通常使用尽可能提高了 光敏感性的萘醌二叠氮基的比例的醌二叠氮加成物。例如，对于上述的醌 二叠氮加成物，通常使用酚化合物的3个羟基中的全部羟基为萘醌二叠氮 磺酸酯的醌二叠氮加成物的比例高的放射线敏感材料。然而，在使用了黑色的感光性树脂组合物的情况下，即使使用这样的放射线敏感材料，灵敏 度也不提高。认为这是因为，在黑色的感光性树脂层的情况下，除了进行曝光的光不易从表层向最下层透射以外，进行曝光的光的大部分被存在于 表层附近的上述那样的光敏感性高的放射线敏感材料吸收(消耗)，具有曝光所需要的有效强度的光不会到达黑色的感光性树脂层的内部。另一方面， 本发明中使用的醌二叠氮加成物(B)包含60摩尔％以上的3元以上的酚化 合物的1个或2个酚性羟基为光敏感性的萘醌二叠氮磺酸酯

的醌二叠氮加 成物，即与上述的光敏感性高的放射线敏感材料相比光敏感性低的物质。因此，在本发明的包含醌二叠氮加成物(B)的黑色的感光性树脂层的情况 下，光敏感性比较低的放射线敏感材料均匀地分布在层内，因此认为进行 曝光的光不会在该感光性树脂层的表层附近完全被吸收而是到达层的内 部，可以使黑色的感光性树脂层整体有效率地曝光。

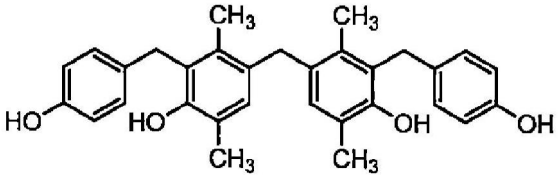
[0106] 作为3元以上的酚化合物，优选为分子量为250以上的化合物，或更 优选为300以上的化合物，作为分子量的上限，没有特别限定，可以为1000 以下、800以下或600以下。作为这样的酚化合物，没有特别限定，但优 选酚化合物具有3个以上芳香环。具体而言，可举出下述式(III)～(VI)所 示的化合物。

[0107] 可举出：

[0108] 

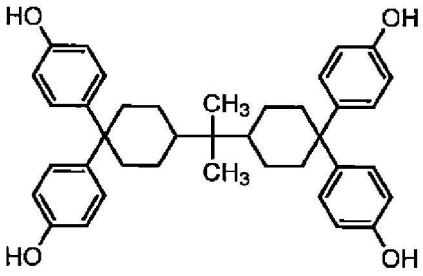
(III)

[0109] (以下有时表述为“TS”。)，

[0110] 

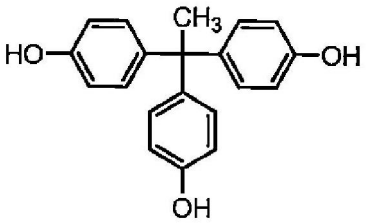
(IV)

[0111] (以下有时表述为“CNB”。)，

[0112] 

(V)

[0113] (以下有时表述为“TEKP”。)，

[0114] 

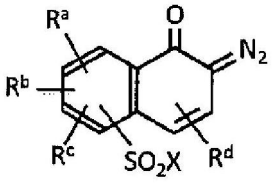
(VI)

[0115] (以下有时表述为“HP”。)

[0116] 等。

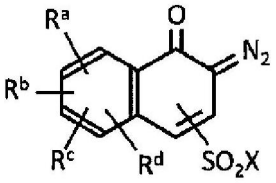
[0117] 3元以上的酚化合物的醌二叠氮加成物(b1)或(b2)例如通过使3元以上 的酚化合

物的羟基与式(Ia)或式(IIa)所示的化合物进行酯反应来获得。



(Ia)

[0118]



(IIa)

[0119] (R^a～R^d各自独立地表示氢原子、碳原子数1～10的烷基或碳原子数 1～10的烷氧基,X表示卤原子或OH。)

[0120] R^a～R^d各自独立地优选为氢原子、碳原子数1～3的烷基或烷氧基，更优选为氢原子、甲基、甲氧基,进一步优选为氢原子。X优选为氯原子。具体而言,可举出1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯等。其中,优选为1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯。

[0121] 本发明中的感光性树脂组合物可以以相对于(B)醌二叠氮加成物的总 量100质量份,(A)粘合剂树脂的含量为100～1000质量份,优选为150～ 1000质量份,更优选为170～500质量份或进一步优选为200～400质量份，且(C)黑色着色剂的含量为15～750质量份,优选为30～350质量份或更优选为60～260质量份的范围包含(A)粘合剂树脂、(B)醌二叠氮加成物、(C) 黑色着色剂。作为(A)粘合剂树脂与(B)醌二叠氮加成物的比率(A/B),优选 为1.7～5.0或更优选为2.0～4.0,作为(C)黑色着色剂与(B)醌二叠氮加成物 的比率(C/B),优选为0.3～3.5或更优选为0.6～2.6。如果为这样的范围，则可以使碱显影性、灵敏度更加提高。

[0122] (C)黑色着色剂

[0123] 作为本发明的黑色着色剂,例如,可以使用以溶剂黑27～47的染料索 引(C.I.)规定的黑色染料(c1)。黑色染料优选为以溶剂黑27、29或34的C.I. 规定的染料。在使用以溶剂黑27～47的C.I.规定的染料之中的至少1种作 为黑色染料的情况下,可以使烧成后的感光性树脂组合物的膜的每1μm厚度的光密度(OD值)为0.1～3.0,可以保持于更接近于黑色的颜色。膜的每 1μm厚度的光密度(OD值)可以使用透射密度计和膜厚测定装置测定。因为该优点,在使用本发明的感光性树脂组合物作为有机EL显示器等显示装 置的间隔壁材的情况下,可以使显示装置的辨识性提高。

[0124] 将(A)粘合剂树脂、(B)醌二叠氮化合物、(C)黑色染料、其它固体成分 (除黑色染料以外。)的合计量设为100质量%时,本发明中的感光性树脂 组合物中的黑色染料(c1)的含量优选为0.1～50质量%,更优选为5～40质量%。如果为0.1质量%以上,则可以使烧成后的固化膜的每1μm厚度的 OD值为0.1～3.0的范围,即使加热也可以保持黑色。如果为50质量%以 下,则残膜率、耐热性、灵敏度等良好。

[0125] 作为本发明的黑色着色剂,也可以使用黑色颜料(c2)。作为黑色颜料， 可以举出例如,炭黑、碳纳米管、乙炔黑、石墨、铁黑、苯胺黑、钛黑等 黑色颜料。它们可以单独使用,

也可以组合2种以上。黑色颜料可以以分 散液的形态使用。作为黑色颜料，优选为钛黑、炭黑等，更优选为钛黑。

[0126] 作为本发明所使用的钛黑，没有特别限定，可以使用通过将二氧化钛 与金属钛的混合体在还原气氛下加热进行还原的方法(日本特开昭49-5432 号公报)、将通过四氯化钛的高温水解而获得的超微细二氧化钛在包含氢的 还原气氛中进行还原的方法(日本特开昭57-205322号公报)、将二氧化钛或 氢氧化钛在氨存在下进行高温还原的方法(日本特开昭60-65069号公报、日本特开昭61-201610号公报)、使钒化合物附着于二氧化钛或氢氧化钛并 在氨存在下进行高温还原的方法(日本特开昭61-201610号公报)等制造的 钛黑。作为钛黑的市售品的例子，可举出三菱マテリアル株式会社制的钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C、13-MT、16M、UF-8、赤穗化成株式 会社制的Tilack D等。这些钛黑可以使用1种，也可以组合2种以上。

[0127] 以粘合剂树脂(A)100质量份作为基准，钛黑优选为3～30质量份，更 优选为5～20质量份，进一步优选为8～15质量份。如果钛黑的含量以粘 合剂树脂(A)100质量份作为基准为3～30质量份，则可获得目标的OD值 (光密度)。

[0128] 分散液中的钛黑的平均粒径D50(体积基准)优选为5～100nm。如果平 均粒径D50为5～100nm，则可获得高遮光性。平均粒径D50可以使用激 光衍射/散射式粒径分布测定装置Microtrac wave(日机装株式会社)测定。

[0129] 作为黑色着色剂，在采用了以溶剂黑27～47的染料索引(C.I.)规定的 黑色染料、钛黑的情况下，耐热性特别优异，因此即使在200℃以上的高 温处理后，包含该黑色着色剂的感光性树脂组合物也能够保持黑色而维持 高遮光性。

[0130] (可选成分)

[0131] 本发明的感光性树脂组合物中，作为可选成分，可以添加分散剂、其 它着色剂、热固化剂、表面活性剂、溶剂等。需要说明的是，可选成分定 义为(A)～(C)都不适用的成分。

[0132] (D)分散剂

[0133] 为了使钛黑等颜料分散，也可以使用分散剂。作为分散剂，可以使用 公知的分散剂，可举出例如，商品名DISPERBYK-110、DISPERBYK-111(ビックケミー・ジャパン株式会社制)等、商品名ディス パロン(注册商标)PW-36、ディスパロン(注册商标)DA-375(楠本化成株式 会社制)等磷酸酯类、多磷酸酯类、磷酸聚酯类、聚醚磷酸酯类等磷酸分散 剂、商品名フローレンG-700、フローレンG-900、フローレンGW-1500(共 荣社化学株式会社制)等含有羧基的聚合物分散剂、商品名アジスパー(注 册商标)PN411、アジスパー(注册商标)PA111(味の素ファインテクノ株式 会社制)等高级脂肪酸酯分散剂。其中优选使用骨架不具有接枝链的分散剂， 例如商品名DISPERBYK-110、DISPERBYK-111(ビックケミー・ジャパン株式会社制)等。

[0134] 分散剂相对于黑色颜料(c2)100质量份优选包含1～40质量份，更优选 为2～30质量份，进一步优选为3～20质量份。如果分散剂相对于黑色颜 料(c2)100质量份为1～40质量份，则可以将粒子良好地分散。

[0135] (E)其它着色剂

[0136] 本发明的感光性树脂组合物中，进一步作为可选成分，可以含有其它着色剂。这样的着色剂可举出染料、有机颜料、无机颜料，可以根据目的 而使用。

[0137] 作为染料的具体例，可举出偶氮染料、苯醌染料、萘醌染料、蒽醌染 料、菁染料、方酸菁染料、克酮酸染料、部花青染料、芘染料、二苯基甲 烷染料、三苯基甲烷染料、荧烷染料、螺吡喃染料、酞菁染料、靛染料、 俘精酸酐染料、镍配位化合物染料、和奠染料等。

[0138] 作为颜料，可以举出C.I.颜料黄20、24、86、93、109、110、117、 125、137、138、147、148、153、154、166、C.I.颜料橙36、43、51、55、 59、61、C.I.颜料红9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、 216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.颜料紫19、23、29、 30、37、40、50、C.I.颜料蓝15、15:1、15:4、22、60、64、C.I.颜料绿 7、C.I.颜料棕23、25、26等。

[0139] (F)热固化剂

[0140] 本发明的感光性树脂组合物含有热固化剂时，可以通过加热使组合物 固化，因此是优选的。作为热固化剂，可以使用热自由基引发剂。作为优 选的热自由基引发剂，可以举出有机过氧化物，具体而言，可以举出过氧 化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化叔丁基枯基、过氧化二-叔丁基、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、异丙基苯氢过氧化物等 10小时半衰期温度为100～170℃的有机过氧化物等。

[0141] 以粘合剂树脂(A)、醌二叠氮化合物(B)、黑色着色剂(C)、和其它固体 成分(热固化剂除外。)的合计量100质量份作为基准，热固化剂的优选的 含量优选为0.1～5质量份，更优选为0.5～3质量份。

[0142] (G)表面活性剂

[0143] 本发明的感光性树脂组合物中，进一步作为可选成分，例如为了使涂 布性提高，或为了使涂膜的显影性提高，可以含有表面活性剂。作为这样 的表面活性剂，可举出例如，聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚 氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基 苯基醚等聚氧乙烯芳基醚类;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯类等非离子表面活性剂;メガファック(注册商 标)F-251、メガファックF-281、メガファックF-430、メガファックF-444、 メガファックR-40、メガファックF-553、メガファックF-554、メガフ ァックF-555、メガファックF-556、メガファックF-557、メガファック F-558、メガファックF-559(以上，商品名，DIC株式会社制)、サーフロ ン(注册商标)S-242、サーフロンS-243、サーフロンS-420、サーフロン S-611(以上，商品名，ACGセイミケミカル株式会社制)等氟系表面活性 剂;有机硅氧烷聚合物KP323、KP326、KP341(以上，商品名，信越化学 工业株式会社制)等。它们可以单独使用，也可以使用2种以上。

[0144] 以粘合剂树脂(A)、醌二叠氮化合物(B)、黑色着色剂(C)、和其它固体 成分(表面活性剂除外。)的合计量100质量份作为基准，这样的表面活性 剂优选以2质量份以下，更优选以1质量份以下的量配合。

[0145] (H)溶剂

[0146] 本发明的感光性树脂组合物被溶解于溶剂而以溶液状态使用从向基材 的涂布性方面考虑是优选的。例如，可以通过将粘合剂树脂溶解于溶剂， 在该溶液中以一定的比例混合醌二叠氮化合物、黑色着色剂、根据需要的 热固化剂、表面活性剂等添加剂，来调制溶液状态的感光性树脂组合物。根据使用目的，可以采用适当的固体成分浓度，例如，固体成分浓度可以为1～60质量％，优选为3～50质量％，进一步优选为5～40质量％。

[0147] 作为溶剂，可以使用例如，乙二醇单甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二 醇甲基乙基醚、乙二醇单乙基醚等二醇醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤 剂乙酸酯等乙二醇烷基醚乙

酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇二乙基醚、二 甘醇二甲基醚、二甘醇乙基甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚等 二甘醇类、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯等丙二醇烷基醚乙酸酯类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、甲基乙基酮、甲基戊基酮、环己酮、 4-羟基-4-甲基-2-戊酮、环己酮等酮类、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙 酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟 基-2-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ-丁内酯等酯类、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙 酰胺等酰胺类。这些溶剂可以单独使用，也可以组合2种以上。

[0148] [感光性树脂组合物的调制方法]

[0149] 本发明的感光性树脂组合物可以通过将上述的粘合剂树脂(A)、醌二叠 氮化合物(B)、黑色着色剂(C)、和根据需要的其它成分溶解或分散于上述 溶剂进行混合来调制。根据使用目的，可以采用适当的固体成分浓度，例 如，固体成分浓度可以为10～60质量％。调制出的组合物的溶液通常在使 用前过滤。作为过滤的手段，可举出例如孔径0.05～1.0μm的膜滤器等。这样调制出的本发明的感光性树脂组合物的长期储存稳定性也优异。

[0150] [颜料分散液的制造方法]

[0151] 在混合颜料时，优选在与上述的粘合剂树脂(A)和醌二叠氮化合物(B) 混合前使颜料事前分散于溶剂。颜料分散液可以通过将颜料、溶剂、和根 据需要的分散剂进行混合来制造。作为将颜料粉碎、分散时的分散机，没 有特别限定，可举出球磨机、砂磨机、珠磨机、涂料混合器、摇摆磨机等 球型、捏合机、桨式混合机、行星式混合机、亨舍尔混合机等刮刀型、3 辊式混炼机等辊型、作为其它的擂溃机、胶体磨、超声波、均化器、自转/ 公转混合机等。其中，优选为能够稳定地以短时间微分散的球型。作为该球型所使用的球的材质，可举出玻璃、氮化硅、氧化铝、锆石、氧化锆、 钢等。作为珠径，可以使用直径0.03～25mm的一般形状的珠径，但从微 细化的观点考虑优选为直径5mm以下的小径。

[0152] 调制分散液时的添加顺序没有特别限定，但为了获得良好的分散液， 期望为以下顺序。

[0153] 首先，使溶剂和分散剂均匀地分散。通过使溶剂和分散剂预先均匀地 分散，可以抑制部分地产生分散剂浓度高的区域而粒子凝集等不良状况。 接着将必要量的颜料加入到先前调制的溶液中，最后加入珠。在颜料观察 到凝集的情况下，可以进行预分散。以与树脂的相容性、抑制颜料的再凝 集作为目的，可以使用粘合剂树脂或其它树脂成分。

[0154] 将颜料分散液与粘合剂树脂、醌二叠氮化合物、和可选成分混合时的 顺序没有特别限制，例如，可以通过将粘合剂树脂溶解于溶剂，在该溶液 中以规定的比例混合醌二叠氮化合物、颜料分散液、根据需要的热固化剂、 表面活性剂等添加剂，来调制溶液状态的感光性树脂组合物。

[0155] 作为将颜料分散液与粘合剂树脂、醌二叠氮化合物、和可选成分混合 时的搅拌机，没有特别限定，可举出球磨机、砂磨机、珠磨机、涂料混合 器、摇摆磨机等球型、捏合机、桨式混合机、行星式混合机、亨舍尔混合 机等刮刀型、3辊式混炼机等辊型、作为其它的擂溃机、胶体磨、超声波、均化器、自转/公转混合机、机械搅拌器等。在以实验室水平使用的情况下， 机械搅拌器能够稳定地在短时间混合，因此是优选的。搅拌时所使用的搅 拌叶片可以从风扇、螺旋桨、十字、涡轮、蜻蜓(トンボ)型等中适当选择。可以通过将颜料分散液、粘合

剂树脂溶液等混合，在室温下以转速10～ 1000rpm搅拌1～10分钟来获得树脂组合物。调制出的组合物液优选在使用前过滤。作为过滤的手段，可举出例如孔径0.05～1.0μm的膜滤器等。这样调制出的本发明的感光性树脂组合物的长期储存稳定性也优 异。

[0156] [图案形成/固化方法]

[0157] 在将本发明的感光性树脂组合物使用于例如正型的放射线光刻用的情 况下，首先，可以将溶解于溶剂的本发明的感光性树脂组合物涂布于基板 表面，通过加热等手段将溶剂除去，形成涂膜。感光性树脂组合物向基板 表面的涂布方法没有特别限定，可以采用例如喷射法、辊涂法、狭缝法、 旋涂法等各种方法。

[0158] 在将溶解于溶剂的本发明的感光性树脂组合物涂布于基板表面后，通 常，通过加热(预烘烤)将溶剂干燥而制成涂膜。加热条件根据各成分的种 类、配合比例等而不同，但通常在70～130℃下加热处理规定时间，例如 如果是在电热板上则加热处理1～20分钟，如果在烘箱中则加热处理3～ 60分钟，从而可以获得涂膜。

[0159] 接下来隔着规定图案的掩模向进行了预烘烤的涂膜照射放射线(例如，可见光线、紫外线、远紫外线等)等(曝光工序)后，通过显影液进行显影， 除去不要的部分而形成规定图案状涂膜(显影工序)。在使用萘醌二叠氮磺 酸酯作为感光性化合物的情况下，优选的放射线为具有250～450nm的波 长的紫外线～可见光线。

[0160] 作为显影液，可以使用例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、 偏硅酸钠、氨水等无机碱类；乙基胺、正丙基胺等伯胺类；二乙基胺、二- 正丙基胺等仲胺类；三乙胺、甲基二乙基胺等叔胺类；二甲基乙醇胺、三 乙醇胺等醇胺类；四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐；吡 咯、哌啶、1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂二环[4.3.0] -5-壬烷等环状胺类等碱类的水溶液。对浓度没有特别限制，优选为0.5～ 5.0质量％。也可以使用在上述碱性水溶液中添加适当量的甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、表面活性剂等的水溶液作为显影液。显影时间通常为30～ 180秒，显影的方法可以为盛液法(液盛り法)、喷淋法、浸渍法等中的 任一种。在显影后，进行流水洗涤30～90秒，除去不要的部分，用压缩空 气、压缩氮气使其风干，从而形成图案。然后将该图案通过电热板、烘箱 等加热装置，在规定温度例如120～350℃下，加热处理20～200分钟从而 可以获得涂膜，但也可以将温度阶段性提升(加热处理工序)。

[0161] 本发明可以采用放射线光刻结构物的制造方法，其包含下述工序：(1) 将上述感光性树脂组合物溶解于溶剂并将其涂布于基材的涂布工序；(2)将 经涂布的感光性树脂组合物中的溶剂除去的干燥工序；(3)隔着光掩模照射 放射线的曝光工序；(4)通过碱显影进行图案形成的显影工序；以及(5)在 100～350℃的温度下加热的加热处理工序。该方法例如可以用于有机EL 元件的间隔壁和绝缘膜的形成。

[0162] 本发明可以获得由上述感光性树脂组合物的固化物构成的有机EL元 件的间隔壁。

[0163] 本发明可以获得由上述感光性树脂组合物的固化物构成的有机EL元 件的绝缘膜。

[0164] 本发明可以获得包含上述感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件。

[0165] 实施例

[0166] 以下，基于实施例和比较例具体地说明本发明，但本发明不限定于该 实施例。

[0167] (1)粘合剂树脂的合成

[0168] [制造例1]具有碱溶性官能团的聚合性单体与其它聚合性单体的碱 溶性共聚物(成分a1-1)的制造

[0169] 使甲基丙烯酸4-羟基苯酯(昭和电工株式会社制“PQMA”)76.8g、N- 环己基马来酰亚胺(株式会社日本触媒制)28.8g、作为聚合引发剂的 V-601(和光纯药工业株式会社制)1.80g、作为RAFT剂的S-十二烷基 -S’-(α,α’-二甲基-α”-乙酸)三硫代碳酸酯(シグマアルドリッチ制 “723010”)1.92g完全溶解于乙酸1-甲氧基-2-丙酯(株式会社ダイセル 制)180g。将所得的溶液经2小时滴加到在500mL的3口型烧瓶中在氮气 气氛下加热至85℃的乙酸1-甲氧基-2-丙酯(株式会社ダイセル制)180g中,然后在85℃下反应3小时。将冷却直到室温的反应溶液滴加到1200g的甲 苯中,使聚合物沉淀。将沉淀的聚合物通过过滤而回收,在80℃下真空干 燥15小时而回收了浅黄色的粉体104.4g。将其溶解于γ-丁内酯,获得了固 体成分20质量%的树脂液(树脂液a1-1)。所得的反应物的数均分子量为 12400,重均分子量为21100。

[0170] [制造例2]具有碱溶性官能团的聚合性单体与其它聚合性单体的碱 溶性共聚物(成分a1-2)的制造

[0171] 使甲基丙烯酸4-羟基苯酯(昭和电工株式会社制“PQMA”)102.4g、N-环己基马来酰亚胺(株式会社日本触媒制)38.4g、作为聚合引发剂的 V-601(和光纯药工业株式会社制)3.54g、作为RAFT剂的S-十二烷基 -S’-(α,α’-二甲基-α”-乙酸)三硫代碳酸酯(シグマアルドリッチ制 “723010”)7.58g完全溶解于乙酸1-甲氧基-2-丙酯(株式会社ダイセル 制)240g。将所得的溶液经2小时滴加到在500mL的3口型烧瓶中在氮气 气氛下加热至85℃的乙酸1-甲氧基-2-丙酯(株式会社ダイセル制)240g中,然后在85℃下使其反应3小时。将冷却直到室温的反应溶液滴加到1800g的甲苯中,使聚合物沉淀。将沉淀的聚合物通过过滤而回收,在80℃下真 空干燥15小时而回收了浅黄色的粉体129.7g。将其溶解于γ-丁内酯,获得了固体成分20质量%的树脂液(树脂液a1-2)。所得的反应物的数均分子量 为7500,重均分子量为11300。

[0172] [制造例3]具有碱溶性官能团的聚合性单体与其它聚合性单体的碱 溶性共聚物(成分a1-3)的制造

[0173] 使甲基丙烯酸4-羟基苯酯(昭和电工株式会社制“PQMA”)33.0g、N- 环己基马来酰亚胺(株式会社日本触媒制)9.29g、作为聚合引发剂的 V-601(和光纯药工业株式会社制)4.31g完全溶解于乙酸1-甲氧基-2-丙酯(株 式会社ダイセル制)108g。将所得的溶液经2小时滴加到在500mL的3口 型烧瓶中在氮气气氛下加热至85℃的乙酸1-甲氧基-2-丙酯(株式会社ダイ セル制)72.0g中,然后在85℃下使其反应5小时。将冷却直到室温的反应 溶液滴加到960g的甲苯中,使聚合物沉淀。将沉淀的聚合物通过过滤而回 收,在90℃下真空干燥9小时而回收了白色的粉体37.8g。将其溶解于γ- 丁内酯,获得了固体成分20质量%的树脂液(树脂液a1-3)。所得的反应物 的数均分子量为7400,重均分子量为14100。

[0174] [制造例4]具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂(成分a2-1)的制造

[0175] 在300mL的3口型烧瓶中加入作为溶剂的γ-丁内酯(三菱化学株式会 社制)60g、作为1分子中具有至少2个环氧基的化合物的EPICLON(注册 商标)N-695(DIC株式会社制甲酚酚醛清漆型环氧树脂,环氧当量210)42g,在氮气气氛下,在60℃下使其溶解。向其中追加

作为羟基苯甲酸类的3,5- 二羟基苯甲酸(和光纯药工业株式会社制)15.5g(0.10mol,相对于环氧基1 当量为0.5当量)、作为反应催化剂的三苯基膦(北兴化学工业株式会社 制)0.2g(0.76mmol),在110℃下使其反应12小时。将反应溶液恢复到室温，用γ-丁内酯稀释成固体成分20质量%,将溶液过滤而回收了260g(树脂液 a2-1)。所得的反应物的数均分子量为2400,重均分子量为5600。

[0176] [制造例5]具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂(成分a2-2)的制造

[0177] 使用3,5-二羟基苯甲酸(和光纯药工业株式会社制)21.7g(0.14mol,相对于环氧基1当量为0.7当量),在110℃下使其反应24小时,除此以外,通 过与制造例4同样的方法获得了树脂液a2-2。所得的反应物的数均分子量为3200,重均分子量为9000。

[0178] [制造例6]具有环氧基和酚性羟基的碱溶性树脂(成分a2-3)的制造

[0179] 使用作为1分子中具有至少2个环氧基的化合物的EPICLON(注册商 标)N-770(DIC株式会社制甲酚酚醛清漆型环氧树脂,环氧当量188)37.6g、3,5-二羟基苯甲酸(ハイケム株式会社制)20.1g(0.13mol,相对于环氧基1当 量为0.65当量),在110℃下使其反应24小时,除此以外,通过与制造例4 同样的方法获得了树脂液a2-3。所得的反应物的数均分子量为2400,重均 分子量为8300。

[0180] 需要说明的是,关于重均分子量和数均分子量,在以下测定条件下，使用利用聚苯乙烯标准物质制成的标准曲线来算出。

[0181] 装置名:Shodex(注册商标)GPC-101

[0182] 柱:Shodex(注册商标)LF-804

[0183] 流动相:四氢呋喃

[0184] 流速:1.0mL/min

[0185] 检测器:Shodex(注册商标)RI-71

[0186] 温度:40℃

[0187] (2)原料

[0188] (A)粘合剂树脂

[0189] 作为(A)粘合剂树脂,使用了将通过制造例1～6合成的树脂液a1-1～ a1-3、a2-1～a2-3、和酚醛清漆酚树脂BRG-558(アイカSDKフェノール 株式会社制)用γ-丁内酯调整到固体成分20质量%的树脂液x1。

[0190] 将(A)粘合剂树脂以外的材料示于表1中。将在所使用的(B)醌二叠氮 加成物中,3元以上的酚化合物的酚性羟基与进行了取代的萘醌二叠氮磺 酸酯基(DNQ)的比例示于表2中。这里,在表1和表2中,将酚化合物的 酚性羟基中的1个被DNQ取代了的物质表述为“B1”,将2个被DNQ取 代了的物质表述为“B2”,将3个被DNQ取代了的物质表述为“B3”,将未取代的物质表述为“B0”。

[0191] [表1]

[0192]

	制品名	制造商名	构成等的说明
(B)醌二叠氮加成物	TS-100G	东洋合成工业株式会社制	α,α,α-三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯的 γ-丁内酯溶液(固体成分 20 质量%)
	HP-190	东洋合成工业株式会社制	1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯
	NT-150	东洋合成工业株式会社制	2,3,4-三羟基二苯甲酮的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯
	CNB-150	东洋合成工业株式会社制	双｛3-(4-羟基苄基)-4-羟基-2,5-二甲基苯基｝甲烷与6-二偶氮-5,6-二氢-5-氧代萘-1-磺酸所成的酯
	TS-150	东洋合成工业株式会社制	α,α,α-三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯的 γ-丁内酯溶液(固体成分 20 质量%)
	TEKP-150	东洋合成工业株式会社制	4,4'-｛(丙烷-2,2-二基)双[1-(4-羟基苯基)环己烷-1,4-二基]｝二苯酚的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯
	TS-200	东洋合成工业株式会社制	α,α,α-三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯
	TS-300	东洋合成工业株式会社制	α,α,α-三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯(B0 和 B1:0 摩尔%，B2:1 摩尔%，B3:99 摩尔%)
(C)黑色着色剂	VALIFAST(注册商标)BLACK 3804	オリエント化学工业株式会社制	以溶剂黑 34 的 C.I.规定的黑色染料
	VALIFAST(注册商标)BLACK 3810	オリエント化学工业株式会社制	以溶剂黑 29 的 C.I.规定的黑色染料
	VALIFAST(注册商标)BLACK 3820	オリエント化学工业株式会社制	以溶剂黑 27 的 C.I.规定的黑色染料
(D)溶剂	γ-丁内酯	三菱化学株式会社	
(E)可选成分	サーフロン(注册商标)S-386	ACG セイミケミカル株式会社制	全氟烷基化合物
	メガファック(注册商标)F-559	DIC 株式会社	全氟烷基化合物
	TPPA-R（TS）	东洋合成工业株式会社	α,α,α-三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯(B0：100 摩尔%)

[0193] [表2]

[0194]

(B)醌二叠氮加成物	B1的比例(摩尔%)	B2的比例(摩尔%)	B1与B2的合计比例(摩尔%)
TS-100G	42	41	83
HP-190	17	48	65
NT-150	24	38	62
CNB-150	51	43	94
TS-150	26	46	72
TEKP-150	26	42	68
TS-200	13	42	55
TS-300	0	1	1
TPPA-R	0	0	0

[0195] (3)正型感光性树脂组合物的调制和评价

[0196] [实施例1]

[0197] 将20g(固体成分4g)的树脂液a2-2、5.0g(固体成分1.0g)的树脂液a1-1、9.0g(固体成分1.8g)的树脂液a1-2和1.0g(固体成分0.2g)的树脂液x1混合，溶解，加入15g的作为醌二叠氮化合物的TS-100G、4.3g的作为黑色着色剂的VALIFAST(注册商标)BLACK 3804、和0.022g的作为表面活性剂的サーフロン(注册商标)S-386，进一步进行了混合。通过目视确认到溶解后，用孔径0.22μm的膜滤器过滤，调制出固体成分浓度12质量%的正型感光性树脂组合物。

[0198] [实施例2～8、比较例1～4]

[0199] 使组成为表3所记载的组成，除此以外，通过与实施例1同样的方法调制出正型感光性树脂组合物。需要说明的是，表3中记载的实施例的各成分的数字的单位为“g”，()内为固体成分的量(g)。

[0200] 关于各实施例和各比较例中调制的正型感光性树脂组合物，进行了碱显影性、图案形成性、OD值(光密度)的评价。将结果示于表3中。评价方法如下所述。

[0201] [碱显影性、图案形成性]

[0202] 将实施例1～8和比较例1～4的正型感光性树脂组合物以干燥膜厚成为1.8～2μm的方式分别棒涂于玻璃基板(大小100mm×100mm×0.7mm)，在120℃下将溶剤干燥80秒。进一步用装有超高压水银灯的曝光装置(商品名マルチライトML-251A/B，ウシオ電機株式会社制)隔着石英制的光掩模以100mJ/cm^{2}进行了曝光。曝光量使用紫外线累计光量计(商品名UIT-150受光部UVD-S365，ウシオ電機株式会社制)测定。曝光了的涂膜使用旋转显影装置(AD-1200，滝沢産業株式会社制)用2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液进行60秒碱显影，进行了碱显影性的评价。在使用了光学显微镜(VH-Z250，株式会社キーエンス制)的观察中，将没有碱显影后的残渣的情况判定为“良好”，将具有残渣的情况判定为“不合格”。

[0203] 图案形成性的评价通过碱显影后的图案的线宽测定来进行。通过使用光学显微镜(VH-Z250，株式会社キーエンス制)，确认光掩模的线&间隙的图案的线宽分别为10μm的位置来进行。如果碱显影后的图案的线与间隙的图案的线宽为1:1则设为“良好”，将线部的线宽为±10%以内且为“良好”以外的情况设为“合格”，将其以外设为“不合格”而进行了图案形成性的评价。需要说明的是，碱显影性的评价中成为“不合格”的情况在图案形成性的项目中设为“不可判定”。

[0204] [OD值]

[0205] 将实施例1～8和比较例1～4的正型感光性树脂组合物以成为约 1.3μm的方式分别涂布于玻璃基板(大小100mm×100mm×0.7mm),在电 热板上在120℃下加热80秒而将溶剂干燥。然后,在氮气气氛下在250℃ 下使其固化60分钟从而获得了涂膜。用透射密度计(BMT-1,サカタイン クスエンジニアリング株式会社制)测定固化后的涂膜,换算成每1μm的 OD值。需要说明的是,涂膜的厚度使用光学式膜厚测定装置(F-20NIR, フィルメトリクス株式会社制)测定。

[0206] [表3-1]

[0207]

配合量(g)			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
(A) 粘合剂树脂	成分 a1	树脂液 a1-1	5.0 (1.0)	-	-	20 (4.0)	-	-	-	-	5.0 (1.0)	5.0 (1.0)	5.0 (1.0)	5.0 (1.0)
		树脂液 a1-2	9.0 (1.8)	39 (7.8)	-	-	-	-	-	-	9.0 (1.8)	9.0 (1.8)	9.0 (1.8)	9.0 (1.8)
		树脂液 a1-3	-	-	21.5 (4.3)	-	14 (2.8)	13 (2.6)	12.5 (2.5)	13.5 (2.7)	-	-	-	-
	成分 a2	树脂液 a2-1	-	-	15 (3.0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		树脂液 a2-2	20 (4.0)	39 (7.8)	-	19 (3.8)	20 (4.0)	-	-	-	20 (4.0)	20 (4.0)	20 (4.0)	20 (4.0)
		树脂液 a2-3	-	-	-	-	-	12.5 (2.5)	12.5 (2.5)	12.5 (2.5)	-	-	-	-
	成分 a1、a2 以外	树脂液 x1	1.0 (0.2)	1.0 (0.2)	1.0 (0.2)	-	1.0 (0.2)	-	-	-	1.0 (0.2)	1.0 (0.2)	1.0 (0.2)	1.0 (0.2)
(B) 醌二叠氮加成物		TS-100G	15	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
		HP-190	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		NT-150	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CNB-150	-	-	-	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-
		TS-150	-	-	-	-	-	1.9	1.9	-	-	-	-	-
		TEKP-150	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-
		TS-200	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	2.0	1.5	-
		TS-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0
无取代的 3 元酚化合物 (TS)		TPPA-R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.5	-
(C) 黑色着色剂		VALIFAST BLACK 3804	4.3	-	4.3	4.4	4.3	3.0	-	-	4.3	4.3	4.3	4.3
		VALIFAST BLACK 3810	-	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		VALIFAST BLACK 3820	-	-	-	-	-	-	3.1	3.4	-	-	-	-
(E) 添加剂	表面活性剂	サーフロンS-386	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	-	-	-	0.022	0.022	0.022	0.022
		メガファックF-559	-	-	-	-	-	0.022	0.022	0.022	-	-	-	-

[0208] [表3-2]

[0209]

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
组成比（质量份）	(A) 粘合剂树脂	成分 a1	28	78	43	40	28	26	25	27	28	28	28	28
		成分 a2	40	78	30	38	40	25	25	25	40	40	40	40
		成分 a1、a2 以外	2	2	2	0	2	0	0	0	2	2	2	2
	(B) 醌二叠氮加成物	配合量	30	20	25	22	30	19	19	14	30	30	30	30
		B1 和 B2 的合计比例（摩尔%）	83	65	62	90	83	72	72	68	55	55	55	2
	(C) 黑色染料		43	39	43	44	43	30	31	34	43	43	43	43
	(D) 溶剂		1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050
	(E) 添加剂（表面活性剂）		0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	相对于 (B) 醌二叠氮加成物 100 质量份的 (A) 粘合剂树脂		233	400	300	355	233	268	263	371	233	233	233	233
	相对于 (B) 醌二叠氮加成物 100 质量份的 (C) 黑色着色剂		143	195	172	200	143	158	163	242	143	143	143	143
结果	碱显影性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不合格	不合格	全部溶解	不合格
	图案形成性		良好	良好	合格	良好	良好	良好	良好	良好	不可判定	不可判定	-	不可判定
	OD 值		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0

[0210] 由表3所示的结果可知，在使用了调制出的感光性树脂组合物的实施 例1～8中，碱显影性、图案形成性和OD值的全部方面平衡好且优异。在全部实施例中，获得了达到良好的遮光性(OD值)的同时，作为灵敏度的指 标的碱显影性和图案形成性也良好的结果。另一方面，使用了包含B1和 B2的合计比例小于60摩尔%的醌二叠氮加成物的感光性树脂组合物的比 较例1～4中，虽然遮光性优异，但是以100mJ/cm^2的光量不能使涂膜充 分曝光，因此在碱显影性和图案形成性方面未得到良好的结果。

[0211] 产业可利用性

[0212] 本发明的黑色感光性树脂组合物为高灵敏度,因此可以适合用于例如 正型的放射线光刻。具备由本发明的黑色感光性树脂组合物形成的间隔壁和绝缘膜的有机EL元件适合用作显示良好的对比度的显示装置的电子部 件。