(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111176071 B
(45)授权公告日 2024.10.29

(21)申请号 202010093534.9

(22)申请日 2014.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111176071 A

(43)申请公布日 2020.05.19

(30)优先权数据
2013-259318 2013.12.16 JP

(62)分案原申请数据
201410781873.0 2014.12.16

(73)专利权人 JSR株式会社
地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72)发明人 服部清太郎 面手真人 和田夏子 间嶋宽 松本龙 伊藤淳史

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 杨贝贝 臧建明

(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/033(2006.01)

(56)对比文件
JP 2003207888 A,2003.07.25

审查员 贺峥

权利要求书4页 说明书30页

(54)发明名称

着色组合物、着色硬化膜和显示元件

(57)摘要

本发明提供一种粘附性和耐溶剂性两者都优异的着色固化膜、用于形成该固化膜的着色组合物和具有该固化膜的显示元件。该着色组合物的特征在于,含有(A)着色剂、(B)粘合树脂、(C)自由基聚合性化合物、(D)光自由基发生剂和(E)具有下述式(E0)表示的基团直接结合在芳香环上的结构的化合物。$*-(CR^{II}_2)_x-O-R^{I}$ (E0)(式(E0)中,R^{I}为氢原子或碳数1～4的烷基,R^{II}为氢原子或碳数1～4的烷基,x为1或2,“*”表示直接结合在芳香环上的结合键)。

CN 111176071 B

1.一种着色组合物,含有:

(A)着色剂,所述(A)着色剂不含有染料、

(B)粘合树脂、

(C)自由基聚合性化合物、

(D)光自由基产生剂、

(E)具有下述式(E0)表示的基团直接结合在芳香环上的结构的化合物,

$*-(CR^{II}_2)x-O-R^{I}$ (E0)

式(E0)中,

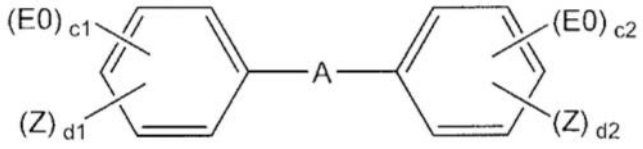
R^{I}是氢原子或碳数1~4的烷基,

R^{II}分别独立地表示氢原子或碳数1~4的烷基,

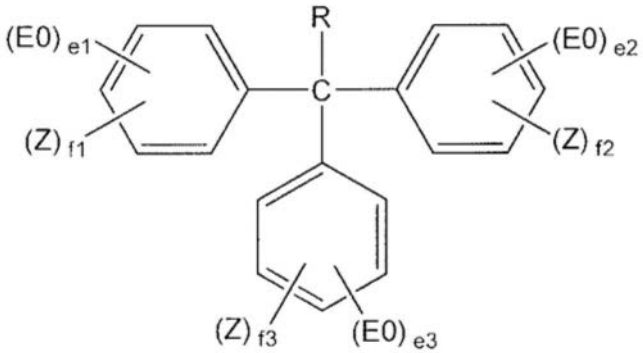
x为1或2,

“*”表示直接结合在芳香环上的结合键,

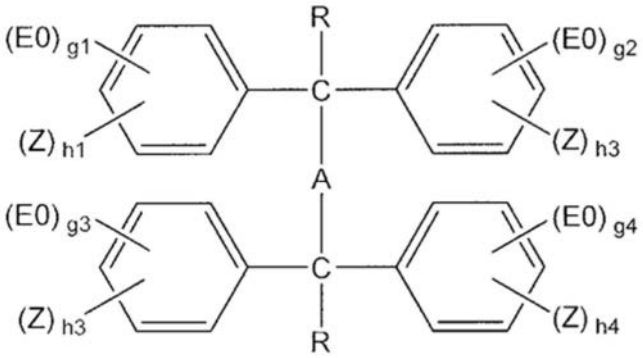
所述(E)化合物为选自下述式(E-1)~(E-3)、(E-5)分别表示的化合物中的至少一种化合物,



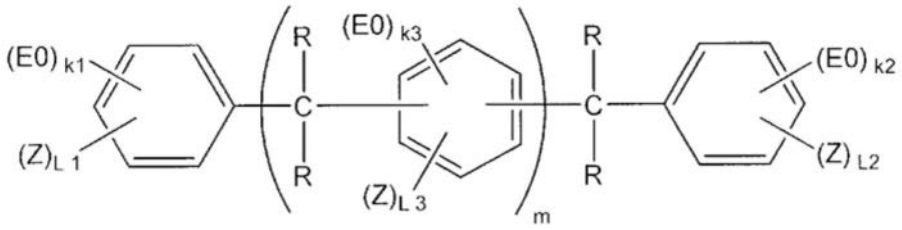
(E-1)



(E-2)



(E-3)



(E-5)

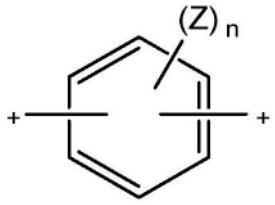
式(E—1)～(E—3)、(E—5)中,

E0分别为所述式(E0)表示的基团,

Z分别独立地表示羟基、碳数1～6的烷氧基、碳数2～8的烷氧烷氧基、碳数2～6的酰氧基、2,3—环氧丙氧基或2,3—二羟基丙氧基,

R分别独立地表示氢原子、碳数1～6的烷基、碳数2～6的酰基、苯基或萘基,

A分别独立地表示单键、—O—、—S—、—CO—、—COO—、—OCO—、—SO—、—SO_2—、—CR_2—或下述式(T—1)表示的基团,式—CR_2—中,R与前述同义,



(T-1)

上述式(T—1)中,Z与前述同义,n为0～4的整数,“+”表示结合键;

c1、c2、d1和d2分别独立地表示0～5的整数,但满足c1+d1＝0～5和c2+d2＝0～5的条件,且c1和c2中的至少1个不为0;

e1～e3和f1～f3分别独立地表示0～5的整数,但满足e1+f1＝0～5、e2+f2＝0～5和e3+f3＝0～5的条件,且e1～e3中的至少1个不为0;

g1～g4和h1～h4分别独立地表示0～5的整数,但满足g1+h1＝0～5、g2+h2＝0～5、g3+h3＝0～5和g4+h4＝0～5的条件,且g1～g4中的至少1个不为0;

k1、k2、L1和L2分别独立地表示0～5的整数,

k3和L3分别独立地表示0～4的整数,但满足k1+L1＝0～5、k2+L2＝0～5和k3+L3＝0～4的条件,且k1～k3中的至少1个不为0;

m为1～5的整数。

2.一种着色组合物,含有:

(A)着色剂、

(B)粘合树脂、

(C)自由基聚合性化合物、

(D)光自由基产生剂,所述(D)光自由基产生剂含有O—酰基肟类化合物、

(E)具有下述式(E0)表示的基团直接结合在芳香环上的结构的化合物,

＊—(CR^{II}_2)x—O—R^I(E0)

式(E0)中,

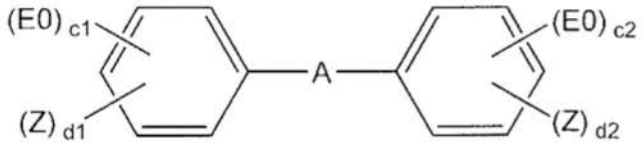
R^I是氢原子或碳数1～4的烷基,

R^{II}分别独立地表示氢原子或碳数1～4的烷基,

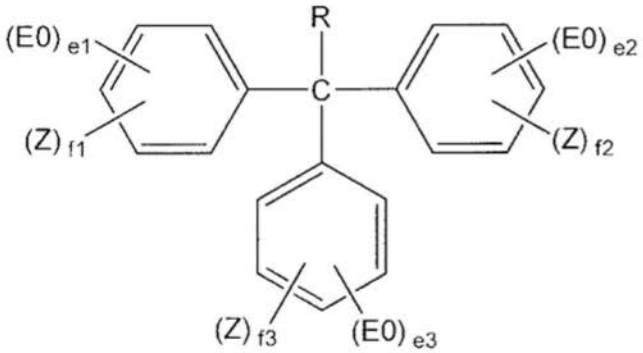
x为1或2，

“*”表示直接结合在芳香环上的结合键，

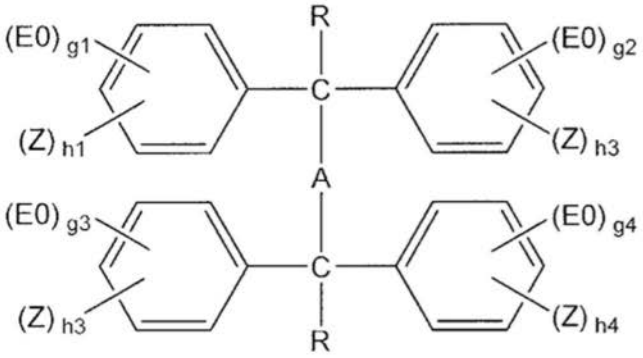
所述(E)化合物为选自下述式(E－1)～(E－3)、(E－5)分别表示的化合物中的至少一种化合物，



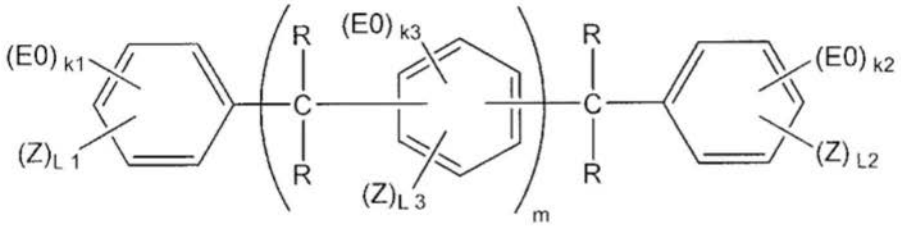
(E-1)



(E-2)



(E-3)



(E-5)

式(E－1)～(E－3)、(E－5)中，

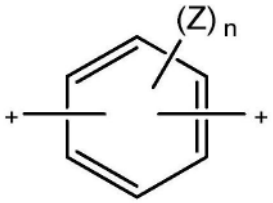
E0分别为所述式(E0)表示的基团，

Z分别独立地表示羟基、碳数1～6的烷氧基、碳数2～8的烷氧烷氧基、碳数2～6的酰氧基、2,3－环氧丙氧基或2,3－二羟基丙氧基，

R分别独立地表示氢原子、碳数1～6的烷基、碳数2～6的酰基、苯基或萘基，

A分别独立地表示单键、－O－、－S－、－CO－、－COO－、－OCO－、－SO－、－SO_2－、－

CR_2—或下述式(T—1)表示的基团,式—CR_2—中,R与前述同义,



(T-1)

上述式(T—1)中,Z与前述同义,n为0～4的整数,“+”表示结合键;

c1、c2、d1和d2分别独立地表示0～5的整数,但满足c1+d1＝0～5和c2+d2＝0～5的条件,且c1和c2中的至少1个不为0;

e1～e3和f1～f3分别独立地表示0～5的整数,但满足e1+f1＝0～5、e2+f2＝0～5和e3+f3＝0～5的条件,且e1～e3中的至少1个不为0;

g1～g4和h1～h4分别独立地表示0～5的整数,但满足g1+h1＝0～5、g2+h2＝0～5、g3+h3＝0～5和g4+h4＝0～5的条件,且g1～g4中的至少1个不为0;

k1、k2、L1和L2分别独立地表示0～5的整数,

k3和L3分别独立地表示0～4的整数,但满足k1+L1＝0～5、k2+L2＝0～5和k3+L3＝0～4的条件,且k1～k3中的至少1个不为0;

m为1～5的整数。

3.根据权利要求1或2所述的着色组合物,其特征在于,相对于(B)粘合树脂100质量份,所述(E)化合物的含有比例为0.1～50质量份。

4.根据权利要求1所述的着色组合物,其特征在于,所述(D)光自由基产生剂含有O—酰基肟类化合物。

5.根据权利要求1或2所述的着色组合物,其特征在于,以着色组合物的固体成分的合计为基准,所述(A)着色剂的含有比例为15～45质量%。

6.根据权利要求2所述的着色组合物,其特征在于,所述(A)着色剂含有染料。

7.一种着色固化膜,其特征在于,使用权利要求1～6中任一项所述的着色组合物形成。

8.根据权利要求7所述的着色固化膜,其特征在于,为像素、黑色矩阵或黑色间隔件。

9.一种显示元件,其特征在于,具有权利要求7或8所述的着色固化膜。

着色组合物、着色硬化膜和显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及着色组合物、着色固化膜和显示元件。详细地,涉及用于形成适合透射型或反射型彩色液晶显示器、有机EL显示元件、电子纸等显示元件和CMOS图像传感器等固体摄像元件的着色固化膜的着色组合物、由该着色组合物形成的着色固化膜和具有该着色固化膜的显示元件。

背景技术

[0002] 要使用着色组合物制造彩色滤光片,已知有如下方法:在基板上涂布颜料分散型放射线敏感性着色组合物、形成涂膜后,将该涂膜曝光成所希望的图案形状并进行显影,由此得到各种颜色的图案状像素(专利文献1和2)。作为黑色矩阵的制造方法,已知有使用炭黑分散型放射线敏感性着色组合物进行同样的操作、形成图案状黑色矩阵的方法(专利文献3)。还知道有通过将颜料分散型着色组合物用喷墨方式涂布并进行固化、形成各种颜色的图案状像素的方法(专利文献4)。

[0003] 在上述一系列操作中,为将涂膜曝光成图案状,通常采用介由具有所希望图案的光掩模向涂膜照射光的方法。此时,在涂膜与光掩模之间设置规定的贴近间隙(曝光间隙)。这里,理想的是,在光掩模的开口部使照射的光直接通过,在闭口部将光阻断。然而,在光掩模的边缘部,光会衍射,因此,位于闭口部中的开口部附近的涂膜上会照射到比规定曝光量弱的强度的光(漏光)。

[0004] 涂膜中,对于上述照射到漏光的中间区域,是要求其具有与开口部区域(曝光区域)相同的性状、还是要求其具有与闭口部区域(暗区域)相同的性状,视工序的构成、产品的目的等而异。即,,以负型着色组合物为例,有时会要求其为上述中间区域会与曝光部同样地发生固化的、光灵敏度高的着色组合物,另一方面,有时也会要求其为上述中间区域与非曝光部同样地不发生固化(即显影)、掩模偏差小(形成图案的掩模大小的再现性高)的着色组合物。光灵敏度高和掩模偏差小是冲突的特性,通常难以兼顾。

[0005] 对于以往已知的着色组合物,要知道其是光灵敏度高型还是掩模偏差小型,只能通过试错,难以在维持其他特性的同等性的情况下分开制作高灵敏度型着色组合物和低掩模偏差型着色组合物。

[0006] 然而,专利文献5中指出,关于着色组合物中含有特定的酚化合物的着色组合物,使用该组合物时,能够高精度地形成具有优异的图案形状、与基板的粘附性高的着色固化膜。该技术确实是一种在粘附性和图案形状方面有改善的优异的技术,但本发明者通过研究发现,形所成的着色固化膜的耐溶剂性不足。

[0007] 因此,本领域已认识到能够形成粘附性和耐溶剂性两方面优异的着色固化膜的必要性。

[0008] 专利文献:

[0009] 专利文献1:日本特开平2-144502号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平3-53201号公报

[0011] 专利文献3:日本特开平6-35188号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2000-310706号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2009-204895号公报

发明内容

[0014] 本发明是为了打破上述现状而作出的。

[0015] 因此,本发明的目的在于提供粘附性和耐溶剂性两者优异的着色固化膜、形成该着色固化膜的着色组合物和具有该固化膜的显示元件。

[0016] 上述着色组合物优选能够选择光灵敏度高型和掩模偏差小型中的任一种、任意地分开制作。

[0017] 根据本发明,本发明的上述目的和优点第1是通过以下着色组合物而实现的:

[0018] 所述着色组合物含有:

[0019] (A)着色剂、

[0020] (B)粘合树脂、

[0021] (C)自由基聚合性化合物、

[0022] (D)光自由基产生剂、

[0023] (E)具有下述式(E0)表示的基团直接结合在芳香环上的结构的化合物,

[0024] $*-(CR^{II}_2)_x-O-R^{I}$ (E0)

[0025] 〔式(E0)中,

[0026] R^{I}是氢原子或碳数1～4的烷基,

[0027] R^{II}分别独立地表示氢原子或碳数1～4的烷基,

[0028] X是1或2,

[0029] “*”表示直接结合在芳香环上的结合键。〕

[0030] 本发明的上述目的和优点第2是通过使用上述着色组合物形成的着色固化膜而实现的。

[0031] 本发明的上述目的和优点第3是通过具有上述着色固化膜的显示元件而实现的。

[0032] 根据本发明,提供粘附性和耐溶剂性两者优异的着色固化膜、形成该着色固化膜的着色组合物和具有该固化膜的显示元件。

[0033] 上述着色组合物通过选择上述(E)化合物,能够分开制作光灵敏度高型和掩模偏差小型中的任一种。

具体实施方式

[0034] <(A)着色剂>

[0035] 本发明的着色组合物中所含的(A)着色剂在使用中可以不受特殊限制。根据本发明的着色组合物的用途适当选择(A)着色剂的色彩、材质等来使用。

[0036] 作为(A)着色剂,可以使用选自颜料和染料中的1种以上。

[0037] 在使用本发明的着色组合物用于形成构成彩色滤光片的各色像素的情况下,使用选自有机颜料和有机染料中的1种以上作为(A)着色剂时,能容易地得到亮度、对比度和色纯度高的像素,因而优选。另一方面,在使用着色组合物形成黑色矩阵(matrix)或黑色间隔

件(spacer;或称“隔垫物”)的情况下,优选使用无机颜料作为(A)着色剂。

[0038] 作为颜料,可以是有机颜料和无机颜料。

[0039] 作为有机颜料的优选例子,例如可以是名称为C.I.颜料红166、C.I.颜料红177、C.I.颜料红224、C.I.颜料红242、C.I.颜料红254、C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料绿58、C.I.颜料蓝15:6、C.I.颜料蓝80、C.I.颜料黄83、C.I.颜料黄138、C.I.颜料黄139、C.I.颜料黄150、C.I.颜料黄180、C.I.颜料黄211、C.I.颜料橙38、C.I.颜料紫23等颜料索引(C.I.)名的颜料;

[0040] 色淀颜料等。作为色淀颜料,例如可以是日本特开2011-186043号公报等中公开的那样的将三芳基甲烷类染料用同多酸、杂多酸等进行色淀化而得到的三芳基甲烷系色淀颜料;

[0041] 日本特开2010-191304号公报等中公开的那样的将呫吨系染料用同多酸、杂多酸等进行色淀化而得到的呫吨类色淀颜料;等等。

[0042] 作为无机颜料的优选例子,例如可以是炭黑、钛黑等。

[0043] 颜料可在通过例如重结晶法、再沉淀法、溶剂洗涤法、升华法、真空加热法等或这些方法的组合进行精制之后使用;

[0044] 也可用树脂对其粒子表面进行改性后使用;

[0045] 还可在用例如在日本特开平08-179111号公报等中公开的那样的盐磨法将其一次粒子进行微细化之后使用。

[0046] 此外,颜料也可根据需要与分散剂、分散助剂等一起使用。作为分散剂,例如可以使用阳离子类、阴离子类、非离子类等适宜的分散剂,但优选使用聚合物分散剂或颜料衍生物。作为聚合物分散剂,例如可以是丙烯酸系共聚物(丙烯酸类分散剂)、聚氨酯(聚氨酯类分散剂)、聚酯类分散剂、聚乙烯亚胺、聚烯丙胺类分散剂等。

[0047] 上述聚合物分散剂可以从商业途径获得。作为其具体例子,可分别列举如下:

[0048] 作为上述丙烯酸类分散剂,例如有Disperbyk—2000、Disperbyk—2001、BYK—LPN 6919、BYK—LPN 21116、BYK—LPN 22102(以上为毕克化学(BYK)公司产品)等;

[0049] 作为聚氨酯类分散剂,例如有Disperbyk—161、Disperbyk—162、Disperbyk—165、Disperbyk—167、Disperbyk—170、Disperbyk—182(以上为毕克化学(BYK)公司产品)、Solsperse 76500(日本路博润公司产品)等;

[0050] 作为上述聚酯类分散剂,例如有Ajisper—PB821、Ajisper—PB822、Ajisper—PB880、Ajisper—PB881(以上为Ajinomoto Fine-Techno公司产品)等;

[0051] 作为上述聚乙烯亚胺类分散剂,例如有Solsperse—24000(日本路博润公司产品)等,除此之外,还可举出BYK—LPN21324(毕克化学(BYK)公司产品)。

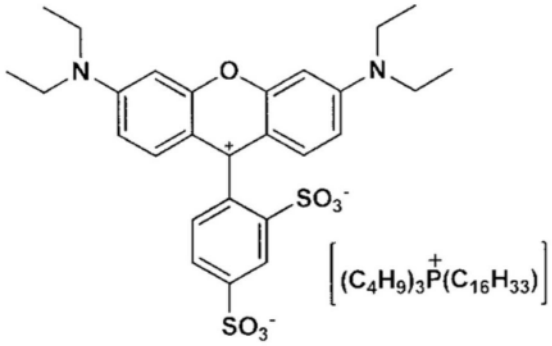
[0052] 作为上述颜料衍生物,例如可以是颜料的磺酸衍生物等。具体而言,例如可以列举铜酞菁磺酸衍生物、二酮基吡咯并吡咯磺酸衍生物、喹酞酮的磺酸衍生物等。

[0053] 相对于(A)着色剂中的颜料100质量份,上述那样的分散剂的使用量优选在60质量份以下,更优选为5～50质量份,尤其优选为10～40质量份。

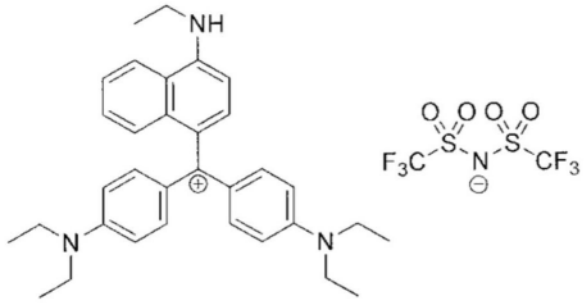
[0054] 作为上述染料,优选使用有机染料,例如可以列举呫吨类染料、三芳基甲烷类染料、花青类染料、蒽醌类染料、偶氮类染料等作为优选例子。更具体地,例如在日本特开2010-32999号公报、日本特开2010-254964号公报、日本特开2011-138094号公报、PCT申请

第2010/123071号公开公报、日本特开2011-116803号公报、日本特开2011-117995号公报、日本特开2011-133844号公报、日本特开2011-174987号公报等中公开的有机染料是适宜的。具体而言，例如可以是下述式(A—2—1)～(A—2—9)分别表示的化合物等。

[0055] 〔化学式1〕

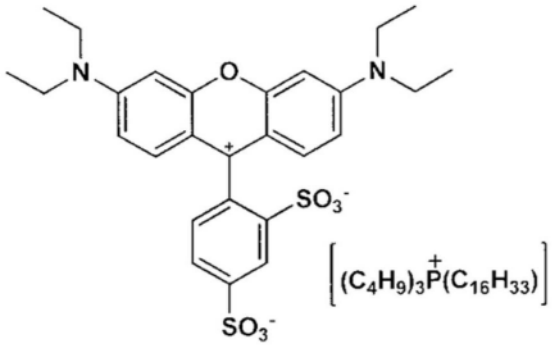


(A 2-1)

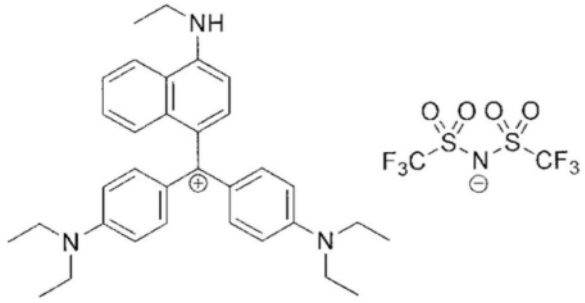


(A-2 2)

[0056]

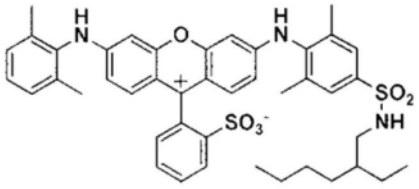


(A 2-1)

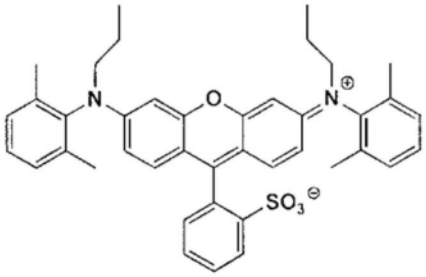


(A-2 2)

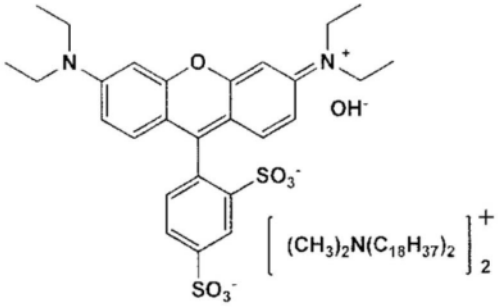
[0057] 〔化学式2〕



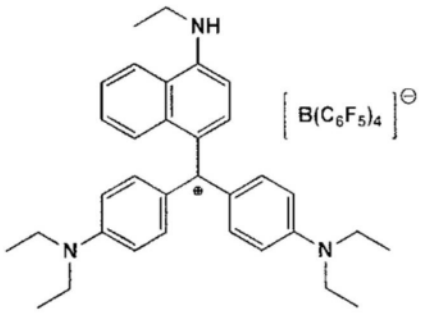
(A-2-3)



(A-2-4)

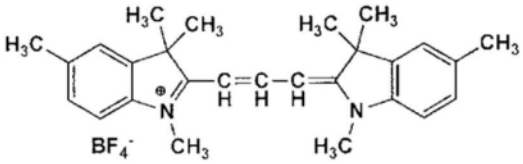


(A-2-5)

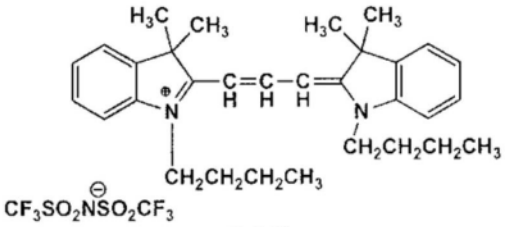


(A-2-6)

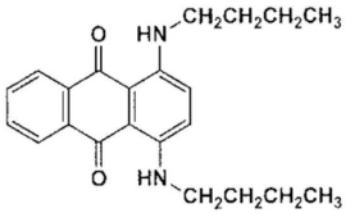
[0058]



(A-2-7)



(A-2-8)



(A-2-9)

[0059] 上述化学式中,(A—2—1)和(A—2—3)~(A—2—5)分别表示的化合物为呫吨类染料;

[0060] (A—2—2)和(A—2—6)分别表示的化合物为三芳基甲烷类染料;

[0061] (A—2—7)和(A—2—8)分别表示的化合物为花青类染料;

[0062] (A—2—9)表示的化合物为蒽醌类染料。

[0063] 作为本发明的着色组合物中的(A)着色剂的颜料和染料,可分别单独使用1种,也可混合任意2种以上进行使用。此外,也可将颜料和染料混合使用。

[0064] 在该技术领域中,通常认为,使用含有染料的着色组合物形成的着色固化膜欠缺耐溶剂性。然而,本发明的着色组合物即使是在含有染料作为(A)着色剂的情况下,也能形成耐溶剂性优异的着色固化膜。这种情况下,相对于(A)着色剂的总量,可使(A)着色剂中的染料含量在10质量%以上、进而在20质量%以上,尤其是,即使在30质量%以上,也能够得到耐溶剂性优异的着色固化膜。

[0065] 以着色组合物的固体成分(是指着色组合物中除溶剂以外的成分,下同)的合计为基准,本发明的着色组合物中的(A)着色剂的含有比例优选在5质量%以上,更优选在10质量%以上,进而优选在15质量%以上,特别优选在20质量%以上,并且优选在80质量%以下,更优选在60质量%以下,进而优选在55质量%以下,进一步优选在50质量%以下,尤其优选在45质量%以下,特别优选在40质量%以下。作为本发明的着色组合物中的(A)着色剂的含有比例的范围,以着色组合物的固体成分的合计为基准,优选为5~80质量%,更优选为5~60质量%,尤其优选10~50质量%,特别优选15~45质量%。通过使(A)着色剂的含有比例在上述范围内,在形成的着色固化膜为像素的情况下,其亮度高、色纯度和耐热性优异,在形成的着色固化膜为黑色矩阵或黑色间隔件的情况下,其耐热性和遮光性优异,从这个角度考虑,为优选。

[0066] 此外,从得到灵敏度更优异的着色组合物的角度考虑,以着色组合物的固体成分的合计为基准,本发明的着色组合物中的(A)着色剂的含有比例优选为10~50质量%,更优选为15~45质量%,尤其优选20~40质量%。

[0067] 另一方面,从得到掩模偏差更小的着色组合物的角度考虑,以着色组合物的固体成分的合计为基准,本发明的着色组合物中的(A)着色剂的含有比例优选为5~50质量%,更优选为10~50质量%,尤其优选为15~45质量%。

[0068] 本发明的着色组合物即使着色剂的含有比例高、仍能形成耐溶剂性和粘附性优异的着色固化膜,因此,能够良好地用于形成通常具有着色剂含有比例高的倾向的绿色像素、红色像素,尤其能够良好地用于形成绿色像素。

[0069] <(B)粘合树脂>

[0070] 对本发明的着色组合物中的(B)粘合树脂无特殊限制,但优选为具有酸性官能团的树脂。更优选为具有羧基或酚羟基的树脂,尤其优选为具有羧基的树脂。

[0071] 作为本发明中的(B)粘合树脂,尤其优选例如:

[0072] (b1)具有1个以上羧基的乙烯性不饱和单体与

[0073] (b2)其他可共聚的乙烯性不饱和单体的共聚物(含羧基聚合物(1));

[0074] 具有羧基和聚合性不饱和键的聚合物(含羧基聚合物(2)),等等。

[0075] 作为含羧基聚合物(1)的原料的不饱和单体(b1),例如可以是(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐、琥珀酸单〔2—(甲基)丙烯酰氧基乙基〕酯、ω—羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、对乙烯基苯甲酸等。

[0076] 这些不饱和单体(b1)可单独或混合2种以上进行使用。

[0077] 作为不饱和单体(b2),例如可以是N—位取代马来酰亚胺、芳香族乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、大分子单体等。作为这些单体的具体例子,可分别列举如下:

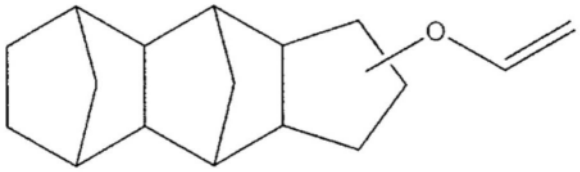
[0078] 作为上述N—位取代马来酰亚胺,例如有N—苯基马来酰亚胺、N—环己基马来酰亚胺等;

[0079] 作为上述芳香族乙烯基化合物,例如有苯乙烯、α－甲基苯乙烯、对羟基苯乙烯、对羟基－α－甲基苯乙烯、对乙烯基苄基缩水甘油醚、苊烯等;

[0080] 作为上述(甲基)丙烯酸酯,例如有(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2－乙基已酯、(甲基)丙烯酸2－羟乙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、聚乙二醇(聚合度2～10)甲基醚(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(聚合度2～10)甲基醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(聚合度2～10)单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(聚合度为2～10)单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环已酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸三环〔5.2.1.$0^{2,6}$〕癸烷－8－基酯、(甲基)丙烯酸三环〔5.2.1.$0^{2,6}$〕癸烯－8－基酯、丙三醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸4－羟苯酯,对枯基苯酚的环氧乙烷改性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4－环氧环已酯、3－〔(甲基)丙烯酰氧基甲基〕氧杂环丁烷、3－〔(甲基)丙烯酰氧基甲基〕－3－乙基氧杂环丁烷等;

[0081] 作为上述乙烯基醚,例如有环已基乙烯基醚、异冰片基乙烯基醚、三环〔5.2.1.$0^{2,6}$〕癸烷－8－基乙烯基醚、3－(乙烯氧基甲基)－3－乙基氧杂环丁烷、下式表示的化合物等;

[0082] 〔化学式3〕

[0083] 

[0084] 作为上述大分子单体,例如有聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸正丁酯、聚硅氧烷这样的在聚合物分子链末端具有单(甲基)丙烯酰基的大分子单体等。

[0085] 这些不饱和单体(b2)可单独或混合2种以上进行使用。

[0086] 以不饱和单体(b1)和不饱和单体(b2)的合计为基础,含羧基聚合物(1)中的不饱和单体(b1)的共聚比例优选为5～50质量%,更优选为10～40质量%。从保存稳定性和碱显影性优异的角度考虑,优选含有使不饱和单体(b1)以以上述共聚比例共聚而得的含羧基聚合物(1)的着色组合物。

[0087] 作为含羧基聚合物(1)的具体例子,例如在日本特开平7-140654号公报、日本特开平8-259876号公报、日本特开平10-31308号公报、日本特开平10-300922号公报、日本特开平11-174224号公报、日本特开平11-258415号公报、日本特开2000-56118号公报、日本特开2004-101728号公报等中已有公开。

[0088] 作为含羧基聚合物(2),例如可以使用已在日本特开平5-19467号公报、日本特开平6-230212号公报、日本特开平7-207211号公报、日本特开平9-325494号公报、日本特开平11-140144号公报、日本特开2008-181095号公报等中公开的聚合物。

[0089] 关于本发明的着色组合物中的(B)粘合树脂,以四氢呋喃作为溶出溶剂、通过凝胶渗透色谱(GPC)测得的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选为1,000～100,000,更优选为3,000～50,000。使用这种Mw的(B)粘合树脂能够尽可能地抑制涂布时出现干燥异物,以高分辨率和高残膜率形成具有良好形状的图案状固化膜,而且能进一步提高所得固化膜的耐热性、电特性、耐溶剂性、粘附性等,从这个角度考虑,为优选。

[0090] (B)粘合树脂的Mw与数均分子量Mn之比(Mw/Mn)优选为1.0～5.0,更优选为1.0～

3.0。这里,Mn是以四氢呋喃作为溶出溶剂、用GPC测得的聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0091] 上述那样的(B)粘合树脂可通过以适宜的不饱和单体或其混合物为原料、用公知的方法来制造。例如可通过在日本特开2003-222717号公报、日本特开2006-259680号公报、PCT申请第2007/029871号公开公报等中公开的方法制造结构、Mw/Mn等得到适当控制的粘合树脂。

[0092] 作为本发明的着色组合物中的(B)粘合树脂,可以将上述那样的聚合物单独或混合2种以上进行使用。

[0093] 相对于(A)着色剂100质量份,本发明的着色组合物中的(B)粘合树脂的含量优选为10～1,000质量份,更优选为为20～500质量份。在上述范围内含有(B)粘合树脂的着色组合物的保存稳定性优异,涂膜的碱显影性良好,所得固化膜的耐溶剂性、粘附性、色度特性进一步提高,从这个角度考虑,为优选。

[0094] <(C)自由基聚合性化合物>

[0095] 本发明的着色组合物中的(C)自由基聚合性化合物是分子内具有2个以上可自由基聚合的基团的化合物。作为可自由基聚合的基团,例如可以是乙烯性不饱和基团、环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、N—烷氧基甲基氨基等。作为上述乙烯性不饱和基团,优选为(甲基)丙烯酰基。

[0096] 作为本发明中的(C)自由基聚合性化合物,优选从分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰基的化合物和分子内具有2个以上N—烷氧基甲基氨基的化合物中选择使用。

[0097] 作为上述在分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰基的化合物,例如可以是脂肪族多羟基化合物与(甲基)丙烯酸反应而得到的多官能(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯、环氧烷改性多官能(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与多官能异氰酸酯反应而得到的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与酸酐反应而得到的具有羧基的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0098] 作为上述脂肪族多羟基化合物,例如可以是乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇那样的2价脂肪族多羟基化合物,丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇那样的3价以上的脂肪族多羟基化合物等。

[0099] 作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以是(甲基)丙烯酸2—羟乙酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二甲基丙烯酸酯等;

[0100] 作为上述多官能异氰酸酯,例如可以是甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。

[0101] 作为上述酸酐,例如可以是二元酸的酸酐、四元酸的酸二酐等,作为这些酸酐的具体例子,可分别列举如下:

[0102] 作为上述二元酸的酸酐,例如有琥珀酸酐、马来酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐等;

[0103] 作为上述四元酸的酸二酐,例如有均苯四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐等。

[0104] 作为上述已内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯,例如可以是日本特开平11-44955号公报的段落〔0015〕～〔0018〕中记载的化合物等。作为上述环氧烷改性多官能(甲基)丙烯酸

酯,例如可以是

[0105] 由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、

[0106] 由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、

[0107] 由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、

[0108] 由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、

[0109] 由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、

[0110] 由选自环氧乙烷和环氧丙烷中的至少1种改性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0111] 作为上述在分子内具有2个以上N—烷氧基甲基氨基的化合物,例如可以是具有三聚氰胺结构、苯并胍胺结构或尿素结构的化合物等。这里,三聚氰胺结构是指具有1个以上三嗪环作为基本骨架的化学结构,苯并胍胺结构是指具有1个以上苯基取代三嗪环作为基本骨架的化学结构,该概念包括三聚氰胺、苯并胍胺和它们的缩合物。作为在分子内具有2个以上N—烷氧基甲基氨基的化合物的具体例子,例如可以是N,N,N',N',N",N"—六(烷氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N'—四(烷氧基甲基)苯并胍胺、N,N,N',N'—四(烷氧基甲基)甘脲等。

[0112] 作为本发明中的(C)自由基聚合性化合物,在上述化合物中,优选的化合物组为3价以上的脂肪族多羟基化合物与(甲基)丙烯酸反应而得到的多官能(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有羧基的多官能(甲基)丙烯酸酯、N,N,N',N',N",N"—六(烷氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N'—四(烷氧基甲基)苯并胍胺。3价以上的脂肪族多羟基化合物与(甲基)丙烯酸反应而得到的多官能(甲基)丙烯酸酯中的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯,以及

[0113] 具有羧基的多官能(甲基)丙烯酸酯中的五季戊四醇三丙烯酸酯与琥珀酸酐反应而得到的化合物及二季戊四醇五丙烯酸酯与琥珀酸酐反应而得到的化合物在形成的着色固化物的强度高、表面平滑性优异且在未曝光部的基板上和遮光层上不易出现脏版、膜残留等方面尤其优选。

[0114] 在本发明的着色组合物中,(C)自由基聚合性化合物可单独或混合2种以上进行使用。

[0115] 相对于(A)着色剂100质量份,本发明的着色组合物中的(C)自由基聚合性化合物的含量优选为10～1,000质量份,更优选为20～700质量份,尤其优选为50～500质量份。

[0116] 在上述范围内含有(C)自由基聚合物化合物的着色组合物,其涂膜的显影性优异,能够尽可能地控制在未曝光部的基板上或遮光层上出现脏版、膜残留等不良情况,而且涂膜的固化性也优异,因而优选。

[0117] <(D)光自由基发生剂>

[0118] 本发明的着色组合物中含有的(D)光自由基发生剂是通过照射可见光、紫外光、盐紫外线、电子射线、X等光而产生能作为引发上述(C)自由基聚合性化合物的自由基聚合的活性种的自由基的化合物。

[0119] 作为这种(D)光自由基发生剂,例如可以是噻吨酮类化合物、苯乙酮类化合物、联

咪唑类化合物、三嗪类化合物、O—酰基肟类化合物、鎓盐类化合物、苯偶姻类化合物、二苯甲酮类化合物、α—二酮类化合物、多核醌类化合物、重氮化合物、酰亚胺磺酸酯类化合物等。

[0120] 在本发明的着色组合物中，(D)光自由基发生剂可单独或混合2种以上进行使用。

[0121] 作为本发明中的(D)光自由基发生剂，优选使用选自噻吨酮类化合物、苯乙酮类化合物、联咪唑类化合物、三嗪类化合物、O—酰基肟类化合物中的至少一种，尤其优选含有O—酰基肟类化合物。

[0122] (D)光自由基发生剂的具体例子如下。

[0123] 作为上述噻吨酮类化合物，例如有噻吨酮、2—氯噻吨酮、2—甲基噻吨酮、2—异丙基噻吨酮、4—异丙基噻吨酮、2,4—二氯噻吨酮、2,4—二甲基噻吨酮、2,4—二乙基噻吨酮、2,4—二异丙基噻吨酮等；

[0124] 作为上述苯乙酮类化合物，例如有2—甲基—1—〔4—(甲硫基)苯基〕—2—吗啉代丙烷—1—酮、2—苄基—2—二甲基氨基—1—(4—吗啉代苯基)丁烷—1—酮、2—(4—甲基苄基)—2—(二甲基氨基)—1—(4—吗啉代苯基)丁烷—1—酮等；

[0125] 作为上述联咪唑类化合物，例如有2,2’—双(2—氯苯基)—4,4’,5,5’—四苯基—1,2’—联咪唑、2,2’—双(2,4—二氯苯基)—4,4’,5,5’—四苯基—1,2’—联咪唑、2,2’—双(2,4,6—三氯苯基)—4,4’,5,5’—四苯基—1,2’—联咪唑等；

[0126] 作为上述三嗪类化合物，例如有2,4,6—三(三氯甲基)—s—三嗪、2—甲基—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪、2—〔2—(5—甲基呋喃—2—基)乙烯基〕—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪、2—〔2—(呋喃—2—基)乙烯基〕—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪、2—〔2—(4—二乙基氨基—2—甲基苯基)乙烯基〕—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪、2—〔2—(3,4—二甲氧基苯基)乙烯基〕—4,6—二(三氯甲基)—s—三嗪、2—(4—甲氧基苯基)—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪、2—(4—乙氧基苯乙烯基)—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪，2—(4—正丁氧基苯基)—4,6—双(三氯甲基)—s—三嗪等具有卤甲基的三嗪类化合物；

[0127] 作为上述O—酰基肟类化合物，例如有1,2—辛二酮,1—〔4—(苯硫基)苯基〕—,2—(O—苯甲酰肟)、乙酮,1—〔9—乙基—6—(2—甲基苯甲酰基)—9H—咔唑—3—基〕—,1—(O—乙酰肟)、乙酮,1—〔9—乙基—6—(2—甲基—4—四氢呋喃基甲氧基苯甲酰基)—9H—咔唑—3—基〕—,1—(O—乙酰肟)、乙酮,1—〔9—乙基—6—{2—甲基—4—(2,2—二甲基—1,3—二氧戊环基)甲氧基苯甲酰基}—9H—咔唑—3—基〕—,1—(O—乙酰肟)等。作为O—酰基肟类化合物的市售品，例如可以列举NCI—831、NCI—930(以上为ADEKA公司产品)、DFI—020、DFI—091(以上为Daito Chemix公司产品)等。

[0128] 在使用联咪唑类化合物作为本发明中的(D)光自由基发生剂的情况下，从能够进一步提高光灵敏度的角度考虑，优选同时使用氢供体。这里，“氢供体”是指能向通过光照而由联咪唑类化合物产生的自由基供给氢原子的化合物。作为这种氢供体，例如可以是2—巯基苯并噻唑、2—巯基苯并噁唑等硫醇类氢供体、以及4,4’—双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4’—双(二乙基氨基)二苯甲酮等胺类氢供体。这些氢供体可以单独或混合2种以上进行使用，从能够使光灵敏度有极大提高的角度考虑，优选将硫醇类氢供体中的至少1种和胺类氢供体中的至少1种组合起来使用。

[0129] 另一方面，在使用联咪唑类化合物以外的光自由基发生剂、优选使用选自噻吨酮

化合物、苯乙酮化合物、三嗪化合物和O—酰基肟化合物中的至少1种作为本发明中的(D)光自由基发生剂的情况下,可以与这些光自由基发生剂一起使用敏化剂。作为这种敏化剂,例如可以是4,4’—双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4’—双(二乙基氨基)二苯甲酮、4—二乙基氨基苯乙酮、4—二甲基氨基苯丙酮、4—二甲基氨基苯甲酸乙酯、4—二甲基氨基苯甲酸2—乙基已酯、2,5—双(4—二乙基氨基亚苄基)环已酮、7—二乙基氨基—3—(4—二乙基氨基苯甲酰基)香豆素、4—(二乙基氨基)查耳酮等,可以使用选自这些化合物中的至少1种。

[0130] 相对于(C)自由基聚合性化合物100质量份,本发明的着色组合物中的(D)光自由基发生剂的含有比例优选为0.01～120质量份,更优选为1～100质量份。通过将(D)光自由基发生剂的含有比例设定在上述范围内,能够使着色组合物的固化性更好,从这个角度考虑,为优选。

[0131] 在使用联咪唑类化合物作为(D)光自由基发生剂、并在使用该联咪唑类化合物的同时使用氢供体的情况下,相对于联咪唑类化合物100质量份,优选氢供体的含量在500质量份以下,更优选为50～300质量。

[0132] 在使用联咪唑类化合物以外的光自由基发生剂作为(D)光自由基发生剂、并在使用该光自由基发生剂的同时使用敏化剂的情况下,相对于联咪唑类化合物以外的光自由基发生剂100质量份,敏化剂的含量优选在300质量份以下,更优选为50～150质量份。

[0133] <(E)化合物>

[0134] 本发明中的(E)化合物具有上述式(E0)表示的基团直接连接在芳香环上的结构。

[0135] 作为上述(E0)中的R^{I}的烷基,例如可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等。R^{I}优选为烷基,更优选为甲基或乙基。

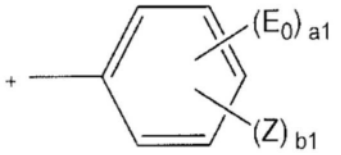
[0136] R^{II}可分别独立地为氢原子和作为R^{I}的烷基而在上面列举出的基团中的任一种,优选为氢原子。

[0137] x优选为1。

[0138] 本发明中的(E)化合物优选为分子内具有2个以上上述式(E0)表示的基团的化合物,更优选为具有4个以上上述基团的化合物。尤其优选为具有6～10个上述基团的化合物。也可在1个芳香环上结合有2个以上上述式(E0)表示的基团。

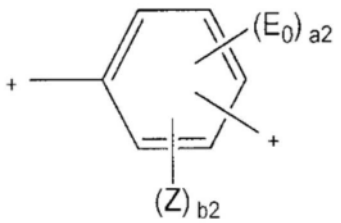
[0139] 本发明中的(E)化合物优选为具有选自下述式(E0—1)表示的1价基团和下述式(E0—2)表示的2价基团中的至少1种基团的化合物。

[0140] 〔化学式4〕



(E0-1)

[0141]



(E0-2)

[0142] 〔式(E0—1)和(E0—2)中的E0分别为上述式(E0)表示的基团,

[0143] Z分别独立地表示羟基或1价有机基团，

[0144] “+”分别表示结合键；

[0145] 式(E0－1)中，a1为1～5的整数，b1为0～4的整数，且满足a1+b1＝1～5的关系；而且，

[0146] (E0－2)中，a2为1～4的整数，b2为0～3的整数，但满足a2+b2＝1～4的关系。〕

[0147] 优选上述式(E0－1)中的a1和上述式(E0－2)中的a2分别独立地表示1或2，更优选为2。

[0148] 上述式(E0－1)中的a1和上述式(E0－2)中的Z为羟基或1价有机基团。作为该有机基团，例如可以是碳数1～6的烷氧基、碳数2～8的烷氧烷氧基、碳数2～6的酰氧基、2，3－环氧丙氧基、2，3－二羟基丙氧基等。作为Z，从使所得着色组合物的稳定性更高的角度考虑，优选为羟基、碳数1～4的烷氧基、碳数2～6的烷氧烷氧基或碳数2～4的酰氧基。作为这些基团的具体例子，作为烷氧基，例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等；

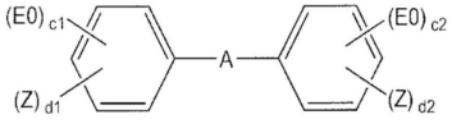
[0149] 作为烷氧烷氧基，例如有1－甲氧乙氧基、2－甲氧乙氧基、1－乙氧乙氧基、2－乙氧乙氧基、1－丁氧乙氧基等；

[0150] 作为酰氧基，例如有乙酰氧基等。

[0151] 优选上述式(E0－1)中的b1和上述式(E0－2)中的b2分别独立地表示0或1。

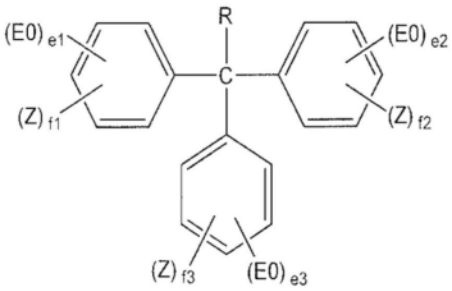
[0152] 具有上述那样的基团的本发明中的(E)化合物优选为选自下述式(E－1)～(E－5)分别表示的化合物中的至少1种化合物。

[0153] 〔化学式5〕

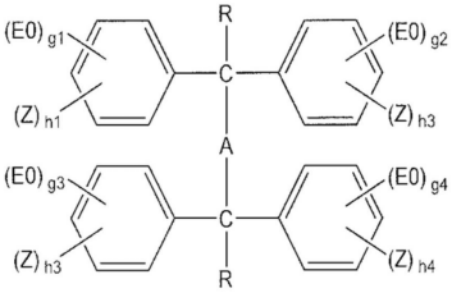


(E-1)

[0154]



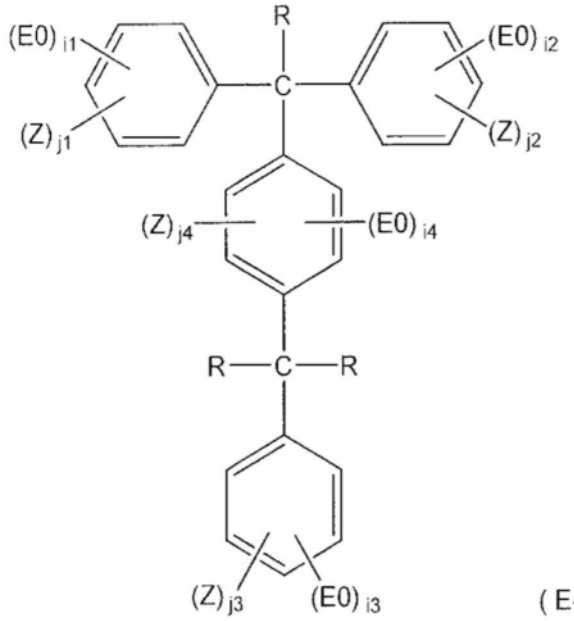
(E-2)



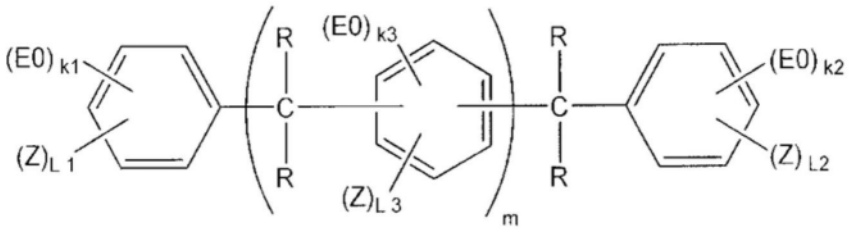
(E-3)

[0155] 〔化学式6〕

[0156]



(E-4)



(E-5)

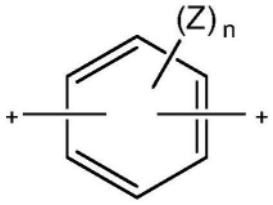
[0157] 〔式(E—1)～(E—5)中的E0和Z分别与上述式(E0—1)和(E0—2)中的E0和Z同义,

[0158] R分别独立地表示氢原子、碳数1～6的烷基、碳数2～6的酰基、苯基或萘基,

[0159] A分别独立地表示单键、—O—、—S—、—CO—、—COO—、—OCO—、—SO—、—SO_2—、—CR_2—(其中,R与上述同义)〕或下述式(T—1)表示的基团;

[0160] 〔化学式7〕

[0161]



(T-1)

[0162] (上述式(T—1)中,Z与上述式(E0—1)和(E0—2)中的Z同义,n是0～4的整数,“+”表示结合键。)

[0163] 式(E—1)中的c1、c2、d1和d2分别独立地表示0～5的整数,但满足c1+d1＝0～5和c2+d2＝0～5的条件,且c1和c2中的至少1个不为0;

[0164] 式(E—2)中的e1～e3和f1～f3分别独立地表示0～5的整数,但满足e1+f1＝0～5、e2+f2＝0～5和e3+f3＝0～5的条件,且e1～e3中的至少1个不为0;

[0165] 式(E—3)中的g1～g4和h1～h4分别独立地表示0～5的整数,但满足g1+h1＝0～5、g2+h2＝0～5、g3+h3＝0～5和g4+h4＝0～5的条件,且g1～g4中的至少1个不为0;

[0166] 式(E－4)中的i1～i3和j1～j3分别独立地表示0～5的整数,i4和j4分别独立地表示0～4的整数,但满足i1+j1＝0～5、i2+j2＝0～5、i3+j3＝0～5和i4+j4＝0～4的条件,且i1～i4中的至少1个不为0;

[0167] 式(E－5)中的k1、k2、L1和L2分别独立地表示0～5的整数,k3和L3分别独立地表示0～4的整数,但满足k1+L1＝0～5、k2+L2＝0～5和k3+L3＝0～4的条件,且k1～k3中的至少1个不为0;

[0168] m为1～5的整数。〕

[0169] 作为上述式(E－2)～(E－5)中的R,优选为氢原子或碳数1～4的烷基,更优选为氢原子或甲基,尤其优选为氢原子。

[0170] 作为A,优选为单键、亚甲基、丙烷－2,2－二基或上述式(T－1)表示的基团。

[0171] 上述式(E－1)～(E～5)中的c1、c2、e1～e3、g1～g4、i1～i3和k1～k3分别优选为1或2,更优选为2;

[0172] i4优选为0;

[0173] d1、d2、f1～f3、h1～h4、j1～j3和L1～L3分别优选为0或1,更优选为1。

[0174] 作为这种(E)化合物的具体例子,可分别列举如下:作为上述化合物(E－1),例如有下述式(E－1－1)～(E－1－3)分别表示的化合物等;

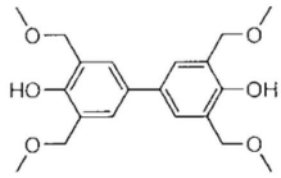
[0175] 作为上述化合物(E－2),例如有下述式(E－2－1)和(E－2－2)分别表示的化合物等;

[0176] 作为上述化合物(E－3),例如有下述式(E－3－1)表示的化合物等;

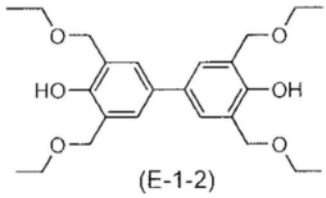
[0177] 作为上述化合物(E－4),例如有下述式(E－4－1)～(E－4－8)分别表示的化合物等;

[0178] 作为上述化合物(E－5),例如有下述式(E－5－1)表示的化合物等。

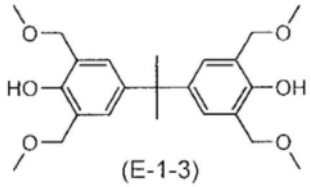
[0179] 〔化学式8〕



(E-1-1)

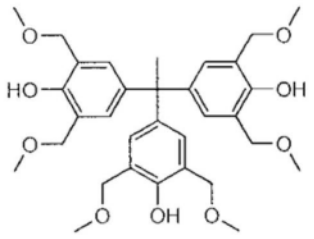


(E-1-2)

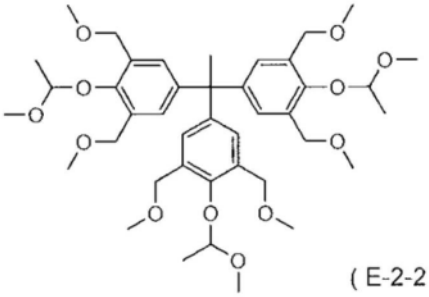


(E-1-3)

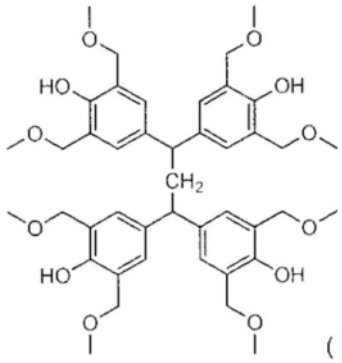
[0180]



(E-2-1)

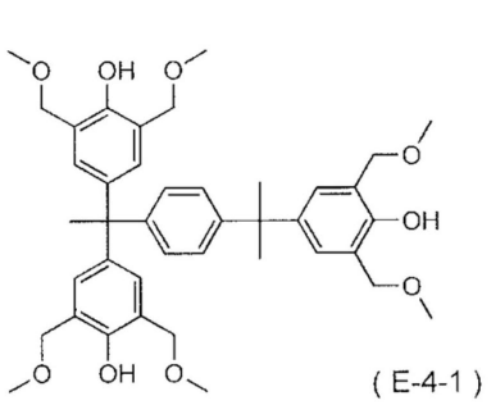


(E-2-2)

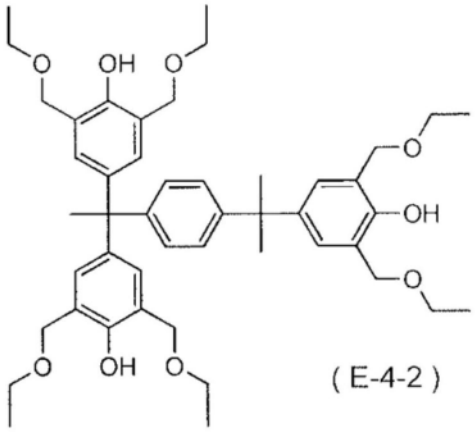


(E-3-1)

[0181] 〔化学式9〕

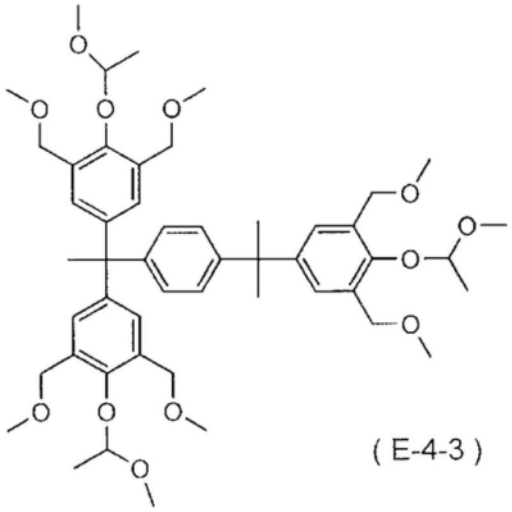


(E-4-1)

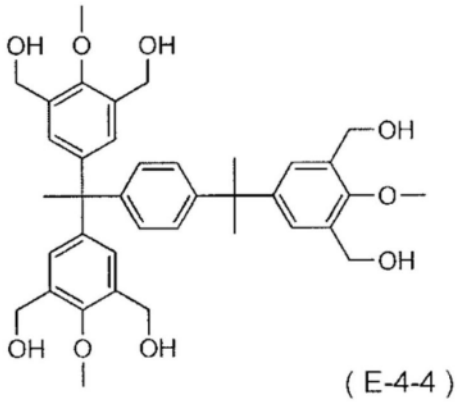


(E-4-2)

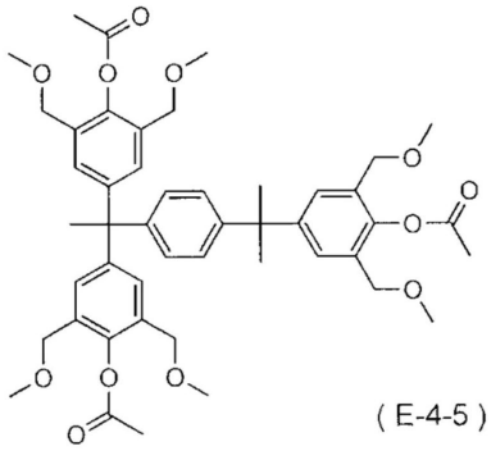
[0182]



(E-4-3)

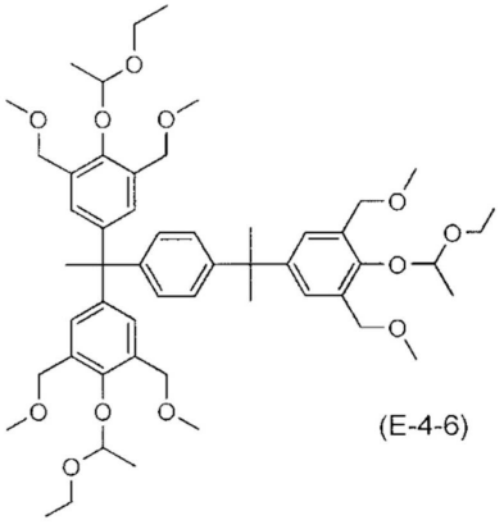


(E-4-4)

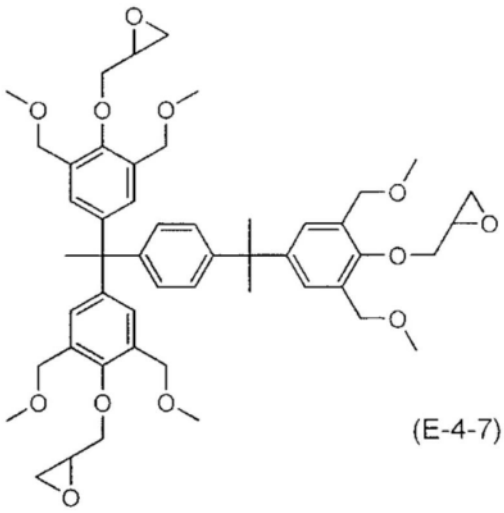


(E-4-5)

[0183] 〔化学式10〕

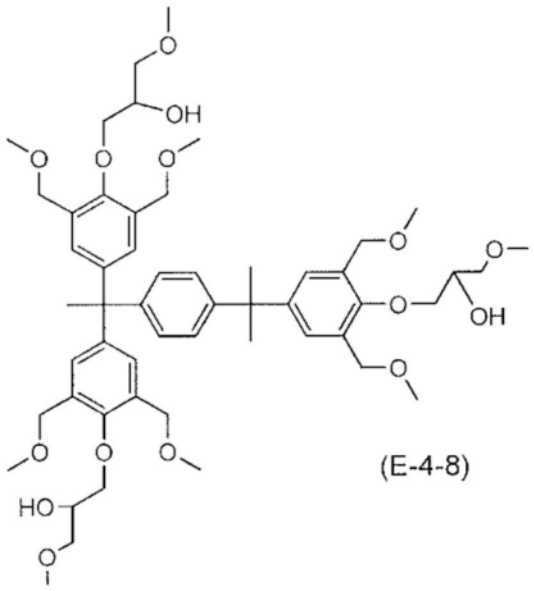


(E-4-6)



(E-4-7)

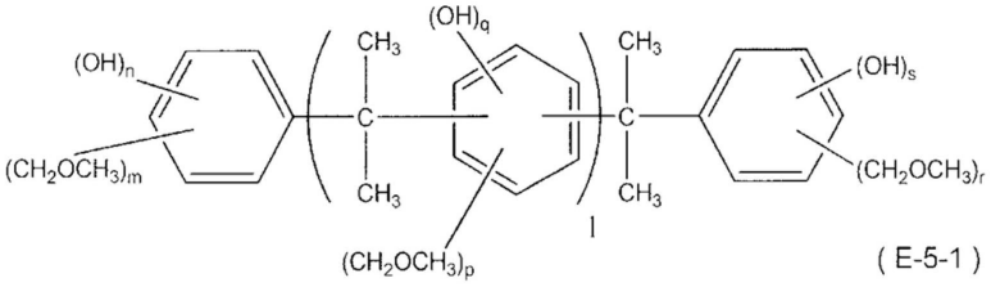
[0184]



(E-4-8)

[0185] 〔化学式11〕

[0186]



(E-5-1)

[0187] 〔式(E—5—1)中,

[0188] m、n、r和s分别独立地表示0～5的整数,

[0189] p和q分别独立地表示0～4的整数,

[0190] l是0或表示重复单元数的任意自然数,

[0191] 但m+n和r+s分别在0～5的范围内,p+q在0～4的范围内,且m、r和p中的至少1个不为0。〕

[0192] 相对于(B)粘合树脂100质量份,本发明的着色组合物中的(E)化合物的使用量优

选为0.1～50质量份,更优选为1～45质量份,优选为3～40质量份。

[0193] 如上所述,本发明中的优选的(E)化合物具有上述(E0)表示的基团和基团Z两方。这里,若使用基团Z为羟基的化合物作为(E)化合物,则能够得到掩模偏差小的着色组合物。相对于(B)粘合树脂100质量份,这种情况下的(E)化合物的使用量优选在1质量份以上,更优选在2质量份以上,进而优选在3质量份以上,尤其优选在5质量份以上,而且优选在40质量份以下,更优选在35质量份以下,尤其优选在30质量份以下。作为本发明的着色组合物中的(E)化合物的含量范围,相对于(B)粘合树脂100质量份,优选为为1～40质量份,更优选为2～35质量份,尤其优选为3～30质量份。

[0194] 另一方面,若使用基团Z为1价有机基团的化合物作为(E)化合物,则能够得到光灵敏度高的着色组合物。相对于(B)粘合树脂100质量份,这种情况下的(E)化合物的使用量优选在1质量份以上,更优选在2质量份以上,尤其优选在3质量份以上,而且优选在45质量份以下,更优选在43质量份以下,进而优选在40质量份以下,尤其优选在35质量份以下。作为本发明的着色组合物中的(E)化合物的含量范围,相对于(B)粘合树脂100质量份,优选为1～45质量份,更优选为2～40质量份,进而优选为3～35质量份,此外,也可以为20～45质量份,进而为25～43质量份,尤其为30～40质量份。

[0195] <其他成分>

[0196] 本发明的着色组合物含有上述(A)～(E)成分作为必要成分,但在不损害本发明效果的范围内,也可任意含有其他成分。作为这类其他成分,例如可以是玻璃、氧化铝等填充材料;

[0197] 聚乙烯醇、聚(氟烷基丙烯酸酯)等高分子化合物;

[0198] 氟类表面活性剂、硅酮类表面活性剂等表面活性剂;

[0199] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2－甲氧乙氧基)硅烷、N－(2－氨基乙基)－3－氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N－(2－氨基乙基)－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、3－氨基丙基三乙氧基硅烷、3－(2,3－环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷、3－(2,3－环氧丙氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、2－(3,4－环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3－氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3－氯丙基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3－巯基丙基三甲氧基硅烷等粘附促进剂;

[0200] 2,2－硫代双(4－甲基－6－叔丁基苯酚)、2,6－二叔丁基苯酚、季戊四醇四〔3－(3,5－二叔丁基－4－羟基苯基)丙酸酯〕、3,9－双〔2－〔3－(3－叔丁基－4－羟基－5－甲基苯基)－丙酰氧基〕－1,1－二甲基乙基〕－2,4,8,10－四氧杂螺〔5.5〕十一烷、硫代二亚乙基双〔3－(3,5－二叔丁基－4－羟基苯基)丙酸酯〕等抗氧化剂;

[0201] 2－(3－叔丁基－5－甲基－2－羟基苯基)－5－氯－苯并三唑、烷氧基二苯甲酮等紫外线吸收剂;

[0202] 聚丙烯酸钠等抗凝剂;

[0203] 丙二酸、己二酸、衣康酸、柠康酸、富马酸、中康酸、2－氨基乙醇、3－氨基－1－丙醇、5－氨基－1－戊醇、3－氨基－1,2－丙二醇、2－氨基－1,3－丙二醇、4－氨基－1,2－丁二醇等残渣改善剂;

[0204] 琥珀酸单〔2－(甲基)丙烯酰氧基乙基〕酯、邻苯二甲酸单〔2－(甲基)丙烯酰氧基乙基〕酯、ω－羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等显影性改善剂,等等。

[0205] 〈溶剂〉

[0206] 本发明的着色组合物含有上述(A)～(E)成分作为必要成分,并任意地含有其他成分,优选被调制成还含有溶剂的液状组合物。

[0207] 这里,作为溶剂,优选能够分散或溶解上述成分、不与这些成分反应且具有适度挥发性的物质,可以从具有这种特性的溶剂中适当选择使用。

[0208] 作为本发明的着色组合物中所含的溶剂,可以列举如下:例如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙基醚、乙二醇单正丁基醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丙基醚、二乙二醇单正丁基醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙基醚、丙二醇单正丁基醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙基醚、二丙二醇单正丁基醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚等(多)亚烷基二醇单烷基醚类;

[0209] 乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸烷基酯类;

[0210] 甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、辛醇、2－乙基己醇、环己醇等(环)烷基醇类;

[0211] 二丙酮醇等酮醇类;

[0212] 乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、3－甲氧基丁基乙酸酯、3－甲基－3－甲氧基丁基乙酸酯等(多)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯;

[0213] 二乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙醚、四氢呋喃等其他醚类;

[0214] 甲基乙基酮、环己酮、2－庚酮、3－庚酮等酮类;

[0215] 丙二醇二乙酸酯、1,3－丁二醇二乙酸酯、1,6－己二醇二乙酸酯等二乙酸酯类;

[0216] 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、乙氧基乙酸乙酯、3－甲基－3－甲氧基丁基丙酸酯等烷氧基羧酸酯类;

[0217] 乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2－氧代丁酸乙酯等其他酯类;

[0218] 甲苯、二甲苯等芳烃类;

[0219] N,N－二甲基甲酰胺、N,N－二甲基乙酰胺、N－甲基吡咯烷酮等酰胺或内酰胺类;等等。

[0220] 这些溶剂中,从溶解性、涂布性等以及含有该溶剂时的颜料的分散性的角度考虑,优选使用(聚)亚烷基二醇单烷基醚类、乳酸烷基酯类、(多)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类、其他醚类、酮类、二乙酸酯类、烷氧基羧酸酯类、其他酯类,尤其优选使用丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3－甲氧基丁基乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙基醚、环己酮、2－庚酮、3－庚酮、1,3－丁二醇二乙酸酯、1,6－己二醇二乙酸酯、乳酸乙酯、3－甲氧基丙酸乙酯、3－乙氧基丙酸甲酯、3－乙氧基丙酸乙酯、3－甲基－3－甲氧基丁基丙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸乙酯等。

[0221] 在本发明的着色组合物中,溶剂可单独或混合2种以上进行使用。

[0222] 作为本发明的着色组合物的溶剂,最优选的是,含有选自(多)亚烷基二醇单烷基

醚类和(多)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类中的至少一种或者

[0223] (多)亚烷基二醇单烷基醚类与(多)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类的混合物。

[0224] 对本发明的着色组合物中的溶剂含量无特殊限制,优选所含溶剂的量使着色组合物的固体成分浓度(着色组合物中除溶剂以外的成分的合计质量占该着色组合物的总质量的比例)为5~50质量%,更优选为10~40质量%。以上述量含有溶剂的着色组合物中,所含有的各成分的分散性优异,因而作为组合物的稳定性也优异,此外,涂布性也优异,从这个角度考虑,为优选。

[0225] <着色组合物的调制方法>

[0226] 本发明的着色组合物可通过适宜的方法进行调制。例如可通过将上述(A)~(E)成分和任意的其他成分与溶剂一起混合来进行调制。

[0227] 例如,在本发明的着色组合物中的(A)着色剂含有颜料的情况下,可通过将(A)着色剂优选在分散剂的存在下、视情况与一部分(B)粘合树脂一起在溶剂中例如使用珠磨机、辊磨机等边粉碎边混合、分散,形成颜料分散液,然后,向该颜料分散液中添加余量的(B)粘合树脂和(C)~(E)成分以及任意的其他成分、混合,进行调制。

[0228] <着色固化膜的形成方法>

[0229] 使用上述本发明的着色组合物能够形成着色固化膜。本发明的着色固化膜的概念包括显示元件和固体摄像元件中使用的各色像素、黑色矩阵、黑色间隔件等。

[0230] 要使用本发明的着色组合物形成着色固化膜,优选通过以下任一种方法。

[0231] 第一种方法:在基板上涂布本发明的着色组合物,形成涂膜,然后对该涂膜的至少一部分进行光照射,之后进行显影,优选进一步进行加热(后烘烤);

[0232] 第二种方法:在基板上通过喷墨方式将本发明的着色组合物涂布成图案状,形成涂膜,任意地对该涂膜进行光照射,优选之后进一步进行加热(后烘烤)。

[0233] 在上述任一方法中,都可以使用红、绿和蓝三色或青、洋红和黄三色的着色组合物依次形成成为各色像素的着色固化膜,由此形成彩色滤光片。另一方面,通过使用黑色着色组合物形成黑色着色固化膜,能够形成黑色矩阵或黑色间隔件。

[0234] 作为上述基板,例如可以是由玻璃、硅酮、聚碳酸酯、聚酯、芳香族聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺等形成的基板。也可根据需要预先对这些基板进行适宜的前处理,例如化学品(例如硅烷偶联剂)处理、等离子体处理、离子镀处理、溅射处理、利用气相反应法进行的处理、利用真空蒸镀法进行的处理等。

[0235] 在将本发明的着色组合物用于形成彩色滤光片的像素时使用的基板上,优选形成黑色矩阵,对像素区域进行划分。该黑色矩阵可以是具有规定图案的金属(例如铬等)薄膜、由着色组合物形成的着色固化膜等。图案状的金属薄膜例如可通过对在基板上利用溅射法、蒸镀法等形成的金属薄膜进行光刻而形成。由着色组合物形成的图案状的着色固化膜可通过使用黑色着色组合物、利用与本发明同样的方法而形成。在使用喷墨方式的第二种方法中,上述黑色矩阵在遮光功能以外,还发挥屏障作用,使通过喷墨方式喷射出的各色组合物不发生混色。因此,优选这种情况下的黑色矩阵具有一定厚度以上的膜厚,因此,优选这种情况下的黑色矩阵为使用黑色着色组合物形成的黑色固化膜。

[0236] 将本发明的着色组合物用于形成黑色矩阵时使用的基板优选为尚未形成划分像素区域的黑色矩阵的基板。

[0237] 进而,将本发明的着色组合物用于形成黑色间隔件时使用的基板优选为形成有划分像素区域的黑色矩阵和像素两者的基板。

[0238] 在上述第一种方法中,作为在基板上涂布着色组合物的方法,例如可以是喷涂法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、缝模涂布法(狭缝涂布法)、棒涂法等。这些方法中,优选采用旋涂法或缝模涂布法。

[0239] 在通过上述那样的方法或喷墨方式进行涂布之后,要使其形成涂膜,可优选使用对涂布后的着色组合物进行加热(预烘烤)、除去溶剂的方法。该预烘烤的条件优选在70~110℃、并优选为1~10分钟左右,且预烘烤优选在减压下进行。作为减压度,优选设定极限压力(绝对压)为50~200Pa。

[0240] 涂膜的厚度以除去溶剂后的厚度计,优选为0.6~12μm,更优选为1.2~10μm。

[0241] 作为对形成的涂膜进行光照射时使用的光源,例如可以是氙灯、卤素灯、钨灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯、低压汞灯等灯光源,氩离子激光、YAG激光、XeCl激准分子激光、氮激光、紫外线LED等。作为照射的光,优选为在190~450nm范围内具有亮线的光。光照射量优选为10~10,000J/m^2,更优选为50~5,000J/m^2。

[0242] 上述显影使用碱显影液进行。通过显影处理,除去涂膜中的未曝光部,形成图案状的涂膜。作为该碱显影液,优选使用例如碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四甲铵、胆碱、1,8—二氮杂双环—〔5.4.0〕—7—十一碳烯、1,5—二氮杂双环—〔4.3.0〕—5—壬烯等的水溶液。也可根据需要在适当范围内向该水溶液中添加例如甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂,表面活性剂等。

[0243] 作为显影方法,例如可以采用喷淋显影法、喷雾显影法、浸渍显影法、浸置式(覆液)显影法等。显影条件优选为在常温下进行5~300秒。显影后的涂膜优选进行水洗。

[0244] 上述后烘烤例如可在180~280℃的温度下例如进行10~60分钟。

[0245] 按上述那样形成的着色固化膜的膜厚视其用途而在如下范围。

[0246] 像素:优选为0.5~5μm,更优选为1~3μm

[0247] 黑色矩阵:优选为0.5~10μm,更优选为0.8~5μm

[0248] 黑色间隔件:优选为0.5~10μm,更优选为1~7μm

[0249] 按上述那样形成各色像素而得到的像素图案在根据需要在其上形成保护膜之后、依次形成透明导电膜和间隔件,从而能作为显示元件的彩色滤光片使用。

[0250] 〈显示元件〉

[0251] 本发明的显示元件具有选自上述那样形成的像素、彩色滤光片、黑色矩阵以及黑色间隔件中的至少一种着色固化膜。作为上述显示元件,例如可以是彩色液晶显示元件、有机EL显示元件、电子纸等。

[0252] 上述彩色液晶显示元件可以采用TN(扭曲向列)型、STN(超扭曲向列)型、IPS(共面开关)型、VA(垂直取向)型、OCB(光学补偿双折射)型等公知的适宜液晶模式。

[0253] 上述彩色液晶显示元件可以是透射型,也可以是反射型,可以具有适宜结构的液晶盒。作为液晶盒的结构,例如可以列举如下结构:将配置有薄膜晶体管(TFT)的驱动用基板和形成有彩色滤光片的相向基板成对使用、并在该对基板间夹入由液晶层的结构;

[0254] 将具有薄膜晶体管(TFT)和彩色滤光片两者的基板与形成有ITO(掺杂有锡的氧化铟)电极的基板成对使用、并在该对基板间夹入有液晶层的结构,等等。

[0255] 彩色液晶显示装置在上述液晶盒之外还可具有背光单元。作为背光单元中的光源,例如可以是冷阴极荧光管、白色LED等。

[0256] 上述有机EL显示元件可以采用适宜的结构,例如可以采用在日本特开平11-307242号公报中公开的结构等。

[0257] 上述电子纸可以采用适宜的结构,例如可以采用在日本特开2007-41169号公报中公开的结构等。

[0258] 上述固体摄像元件可以采用适宜的结构,例如可以采用在日本专利第4480740号说明书中公开的结构等。

[0259] 〔实施例〕

[0260] 下面通过列举实施例对本发明的实施方式进行更具体的说明。但是,本发明不局限于下述实施例。<(B)粘合树脂的合成>

[0261] 合成例B1

[0262] 向具有冷却管和搅拌机的烧瓶中投入丙二醇单甲醚乙酸酯100质量份,进行氮置换。将烧杯内容物加热到80℃,在同一温度下用1小时滴加由丙二醇单甲醚乙酸酯100质量份、甲基丙烯酸20质量份、苯乙烯10质量份、甲基丙烯酸苄酯5质量份、甲基丙烯酸2－羟乙酯15质量份、甲基丙烯酸2－乙基己酯23质量份、N－苯基马来酰亚胺12质量份、琥珀酸单(2－丙烯酰氧基乙基)酯15质量份和2,2’－偶氮双(2,4－二甲基戊腈)6质量份构成的混合溶液,保持在该温度下聚合2小时。然后,将反应溶液的温度升温至100℃,保持在该温度下进一步聚合1小时,由此得到含有粘合树脂(B－1)的溶液(固体成分浓度为33质量%)。所得粘合树脂(B－1)的Mw为12,200,Mn为6,500。<颜料分散液的调制>

[0263] 调制例P1

[0264] 将由作为(A)着色剂的9.1质量份的C.I.颜料绿58和3.9质量份的C.I.颜料黄138、作为分散剂的溶液状的BYK－LPN21116(毕克化学公司产品,固体成分浓度为40质量%)12.5质量份、作为(B)粘合树脂的一部分的含有在上述合成例B1中得到的粘合树脂(B－1)的溶液15.2质量份和作为溶剂的丙二醇甲基醚乙酸酯59.3质量份构成的混合液,使用珠磨机混合、分散12小时,由此调制出颜料分散液(A－1－1)。

[0265] 调制例P2～P6

[0266] 除了在上述调制例P1中使用表1中记载的种类和量的颜料作为(A)着色剂以外,与调制例P1同样地分别调制出颜料分散液(A－1－2)～(A－1－6)。

[0267] 表1

[0268]

	颜料的种类和量(质量份)	颜料分散液名称
调制例P1	G58/Y138＝9.1/3.9	A-1-1
调制例P2	G58/G7/Y129＝3.9/5.2/3.9	A-1-2
调制例P3	G7/Y185＝9.1/3.9	A-1-3
调制例P4	R254/R177＝6.5/6.5	A-1-4
调制例P5	R254＝13	A-1-5
调制例P6	B15:6＝13	A-1-6

[0269] 表1中的颜料简称分别表示如下。

[0270] G58:C.I.颜料绿58

[0271] Y138:C.I.颜料黄138

[0272] G7:C.I.颜料绿7

[0273] Y129:C.I.颜料黄129

[0274] Y185:C.I.颜料黄185

[0275] R254:C.I.颜料红254

[0276] R177:C.I.颜料红177

[0277] B15:6:C.I.颜料蓝15:6

[0278] <染料的合成>

[0279] 合成例SD1

[0280] 根据日本特开2013-190776号公报的合成例1合成出上述式(A-2-1)表示的化合物(化合物(A-2-1))。

[0281] 合成例SD2

[0282] 根据日本特开2012-108469号公报的着色剂合成例3中记载的方法合成出上述式(A-2-2)表示的化合物(化合物(A-2-2))。

[0283] <染料溶液的调制>

[0284] 调制例SD1

[0285] 将在上述合成例SD1中得到的化合物(A-2-1)10质量份溶解到丙二醇单甲醚90质量份中,由此调制出染料溶液(A-2-1)。

[0286] 调制例SD2

[0287] 将在上述合成例SD2中得到的化合物(A-2-2)10质量份溶解到丙二醇单甲醚90质量份中,由此调制出染料溶液(A-2-2)。

[0288] 实施例1

[0289] <着色组合物的调制>

[0290] 将在上述调制例P1中得到的颜料分散液(A-1-1)100质量份、在上述合成例B1中得到的含有作为(B)粘合树脂的粘合树脂(B-1)的溶液15质量份、作为(C)自由基聚合性化合物的KAYARAD DPHA(商品名,日本化药公司产品,二季戊四醇六丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物)13质量份、作为(D)光自由基发生剂的IRGACURE 369(商品名,BASF公司产品,2－苄基－2－二甲基氨基－1－(4－吗啉代苯基)丁酮－1)0.7质量份和ADEKA arc Luz NCI－831(商品名,O－酰基肟类化合物,ADEKA公司产品)0.6质量份、作为(E)化合物的上述式(E－4－1)表示的化合物1.0质量份以及作为氟类表面活性剂的Megafac F－554(商品名,DIC公司产品)0.05质量份混合,再加入3－甲氧基乙酸丁酯(MBA)和丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA),调制出含有由颜料分散液带入的成分的溶剂组成为MBA:PGMEA＝15:85(质量份)、固体成分浓度为17质量%的着色组合物(S－1)。

[0291] 对该着色组合物按下述步骤进行评价。

[0292] 评价结果示于表5。

[0293] <着色组合物评价>

[0294] (1)耐溶剂性的评价

[0295] 在玻璃基板上使用旋涂法涂布上述着色组合物(S－1)之后,用90℃的热板进行100秒预烘烤,形成膜厚2.5μm的涂膜。将该带涂膜的基板放冷至室温后,介由具有缝宽90μm

和空间宽度210μm的线空间图案的光掩模以400J/m^2的曝光量对该涂膜照射高压水银灯(曝光间距＝300μm)。然后,对上述光照射后的带涂膜基板以温度23℃、浓度0.04质量%的钾水溶液为显影液、在显影压110KPa和显影液流量1.2升/分钟的条件下喷射60秒,进行喷淋显影。将显影后的带涂膜基板用超纯水清洗、风干,然后,在230℃的洁净烘箱内进行30分钟后烘烤,由此在基板上形成由线空间图案构成的像素图案。

[0296] 将用上述方法形成有像素图案的基板在25℃的N－甲基吡咯烷酮中浸渍30分钟,用扫描电子显微镜观察浸渍前后的像素图案的形状和膜厚,按以下标准进行了评价。

[0297] 评价标准

[0298] 像素图案未见缺损、且浸渍后的膜厚在浸渍前的膜厚的95%以上的情况:耐溶剂性“良好”

[0299] 像素图案部分缺损或浸渍后的膜厚在浸渍前的膜厚的80%以上、小于95%的情况:耐溶剂性“不良”

[0300] 像素图案部分缺损、且浸渍后的膜厚小于浸渍前的膜厚的80%的情况:耐溶剂性“不可”

[0301] (2)灵敏度和掩模偏差性的评价

[0302] 与上述”(1)耐溶剂性评价”同样地进行操作,由此在基板上形成由线空间图案构成的像素图案。

[0303] 对上述所得的像素图案用光学显微镜进行观察,检查图案边缘有无缺损,并按以下标准进行了评价。

[0304] 评价标准

[0305] 图案未见缺损的情况:灵敏度“优良”

[0306] 图案略见缺损的情况:灵敏度“良好”

[0307] 图案见多处缺损的情况:灵敏度“不良”

[0308] 此外,测定上述所得像素图案的线宽,求出用该线宽测定值减去光掩模的缝宽(90μm)后的值,根据该值对掩模偏差性进行了评价。

[0309] 掩模偏差性可大致按以下标准进行评价。

[0310] 评价标准

[0311] 减后值为负值的情况:固化不良、灵敏度明显差。

[0312] 减后值在0μm以上、小于10μm的情况:掩模偏差性小(掩模偏差性优异)

[0313] 减后值在10μm以上的情况:掩模偏差性大(掩模偏差性差)

[0314] 这里,若着色组合物的光灵敏度足够高,则能够形成固化性和对基板的粘附性优异的图案(着色固化膜),因而在形成的图案中看不到到缺损和剥落。

[0315] 另一方面,若掩模偏差性小,则会形成重现光掩模大小的尺寸的图案。

[0316] 因而,着色组合物只要上述光灵敏度和掩模偏差性任一方的特性优异,就能在选择所采用的工序设计、液晶显示元件的用途等的基础上良好地加以使用。

[0317] 实施例2～4、8～10和12～15

[0318] 除了在上述实施例1中使(A)～(E)成分的种类和量如表2所记载的那样以外,与实施例1同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0319] 评价结果示于表5。

[0320] 实施例5

[0321] 将在上述调制例P5中所得的分散液(A－1－5)85质量份(含有颜料11质量份和粘合树脂(B－1)4.2质量份)和在上述调制例SD1中所得的染料溶液(A－2－1)20质量份(含有染料2质量份)、含有在上述合成例B1中所得的作为(B)粘合树脂的粘合树脂(B－1)的溶液31质量份(换算成粘合剂(B－1)树脂,相当于10.2质量份)、作为(C)自由基聚合性化合物的KAYARAD DPHA(商品名,日本化药公司产品,二季戊四醇六丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物)19质量份、作为(D)光自由基发生剂的IRGACURE 369(商品名,BASF公司产品,2－己基－2－二甲基氨基－1－(4－吗啉代苯基)丁酮－1)1.0质量份和ADEKA arc Luz NCI－831(商品名,O－酰基肟类化合物,ADEKA公司产品)0.9质量份、作为(E)化合物的上述式(E－4－1)表示的化合物1.5质量份以及作为氟类表面活性剂的Megafac F－554(商品名,DIC公司产品)0.05质量份混合,再加入MBA、PGMEA和丙二醇单甲醚(PGME),调制出含有由颜料分散液带入的成分的溶剂组成为MBA:PGMEA:PGME＝15:75:10(质量份)、固体成分浓度为17质量％的着色组合物。

[0322] 使用该着色组合物与实施例1同样地进行了各种评价。

[0323] 评价结果示于表5。

[0324] 实施例6

[0325] 除了在上述实施例5中使(A)成分的种类和量如表2中所记载的以外,与实施例5同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0326] 评价结果示于表5。

[0327] 实施例7

[0328] 将在上述调制例SD2中所得的染料溶液(A－2－2)130质量份(含有染料13质量份)、含有在上述合成例B1中所得的作为(B)粘合树脂的粘合树脂(B－1)的溶液62质量份(换算成粘合树脂(B－1),相当于20.5质量份)、作为(C)自由基聚合性化合物的KAYARAD DPHA(商品名,日本化药公司产品,二季戊四醇六丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物)27质量份、作为(D)光自由基发生剂的IRGACURE 369(商品名,BASF公司产品,2－己基－2－二甲基氨基－1－(4－吗啉代苯基)丁酮－1)2.5质量份和ADEKA arc Luz NCI－831(商品名,O－酰基肟类化合物,ADEKA公司产品)2.2质量份、作为(E)化合物的上述式(E－4－1)表示的化合物2.0质量份以及作为氟类表面活性剂的Megafac F－554(商品名,DIC公司产品)0.05质量份,再加入MBA、PGMEA和PGME,调制出含有由颜料分散液带入的成分的溶剂组成为MBA:PGMEA:PGME＝15:40:45(质量份)、固体成分浓度为17质量％的着色组合物。

[0329] 使用该着色组合物与实施例1同样地进行了各种评价。

[0330] 评价结果示于表5。

[0331] 实施例11

[0332] 除了在上述实施例7中使(E)成分的种类和量如表2中所记载的以外,与实施例7同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0333] 评价结果示于表5。

[0334] 实施例16、17和20～24以及比较例1和4

[0335] 除了在上述实施例1中使(A)～(E)成分的种类和量如表3中所记载的以外,与实施例1同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0336] 评价结果示于表6。

[0337] 实施例18和25以及比较例2和5

[0338] 除了在上述实施例5中使(A)～(E)成分的种类和量如表3中所记载的以外,与实施例5同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0339] 评价结果示于表6。

[0340] 实施例19以及比较例3和6

[0341] 除了在上述实施例7中使(A)～(E)成分的种类和量如表3中所记载的以外,与实施例7同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0342] 评价结果示于表6。

[0343] 实施例26、27、33和34以及比较例7、8、11和12

[0344] 除了在上述实施例1中使(A)～(E)成分的种类和量如表4中所记载的以外,与实施例1同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0345] 评价结果示于表7。

[0346] 实施例30～32、35和36以及比较例10、13和14

[0347] 除了在上述实施例5中使(A)～(E)成分的种类和量如表4中所记载的以外,与实施例5同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0348] 评价结果示于表7。

[0349] 实施例28、29和比较例9

[0350] 除了在上述实施例7中使(A)～(E)成分的种类和量如表4中记载的以外,与实施例7同样地调制着色组合物,并进行了各种评价。

[0351] 评价结果示于表7。

[0352] 表2

[0353]

	(A)着色剂				(B)粘合树脂	(C)自由基聚合性化合物	(D)光自由基产生剂		(E)化合物		固体成分中的着色剂浓度(质量%)	相对于(B)粘合树脂100质量份的(E)化合物的量
	颜料分散液		染料溶液		含有粘合树脂(B-1)的溶液	C-1	D-1	D-2	种类	量		
	种类	量	种类	量								
实施例 1	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10
实施例 2	A-1-2	100	-	-	15	13	-	1.3	E-4-1	1.0	30	10
实施例 3	A-1-3	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10
实施例 4	A-1-4	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10
实施例 5	A-1-5	85	A-2-1	20	31	19	1.0	0.9	E-4-1	1.5	24	10
实施例 6	A-1-6	85	A-2-1	20	31	19	1.0	0.9	E-4-1	1.5	24	10
实施例 7	-	-	A-2-2	130	62	27	2.5	2.2	E-4-1	2.0	19	10
实施例 8	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-1-1	1.0	30	10
实施例 9	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-2-1	1.0	30	10
实施例10	A-1-4	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-3-1	1.0	30	10
实施例11	-	-	A-2-2	130	62	27	2.5	2.2	E-5-1	2.0	19	10
实施例12	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-2	1.0	30	10
实施例13	A-1-1	100	-	-	14	12	1.2	1.2	E-4-1	2.4	29	25
实施例14	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
实施例15	A-1-2	100	-	-	13	12	-	1.3	E-4-3	3.0	30	32

[0354] 表3

[0355]

	(A)着色剂				(B)粘合树脂	(C)自由基聚合性化合物	(D)光自由基产生剂		(E)化合物		固体成分中的着色剂浓度(质量%)	相对于(B)粘合树脂100质量份的(E)化合物的量
	颜料分散液		染料溶液		含有粘合树脂(B-1)的溶液	C-1	D-1	D-2	种类	量		
	种类	量	种类	量								
实施例16	A-1-3	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
实施例17	A-1-4	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
实施例18	A-1-5	85	A-2-1	20	27	17	1.0	0.9	E-4-3	4.2	24	32
实施例19	-	-	A-2-2	130	57	25	1.7	1.5	E-4-3	5.5	20	29
实施例20	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
实施例21	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-4	3.0	30	32
实施例22	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-5	3.0	30	32
实施例23	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-2-2	3.0	30	32
实施例24	A-1-4	100	-	-	13	12	1.3	-	E-4-3	3.0	30	32
实施例25	A-1-5	85	A-2-1	20	24	16	0.9	0.9	E-4-3	6.0	25	49
比较例1	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	R-1	1.0	30	10
比较例2	A-1-5	85	A-2-1	20	31	19	1.0	0.9	R-1	1.5	24	10
比较例3	-	-	A-2-2	130	62	27	2.5	2.2	R-1	2.0	19	10
比较例4	A-1-1	100	-	-	16	13	0.8	0.7	-	-	30	-
比较例5	A-1-5	85	A-2-1	20	33	20	1.2	1.1	-	-	24	-
比较例6	-	-	A-2-2	130	64	28	1.7	1.5	-	-	20	-

[0356] 表4

[0357]

	(A)着色剂				(B)粘合树脂	(C)自由基聚合性化合物	(D)光自由基产生剂		(E)化合物		固体成分中的着色剂浓度(质量%)	相对于(B)粘合树脂100质量份的(E)化合物的量
	颜料分散液		染料溶液		含有粘合树脂(B-1)的溶液	C-1	D-1	D-2	种类	量		
	种类	量	种类	量								
实施例26	A-1-1	100	-	-	7	9.5	0.7	0.6	E-4-1	1.0	35	14
实施例27	A-1-1	100	-	-	1	7	0.7	0.6	E-4-1	1.0	40	19
实施例28			A-2-2	130	86	38	2.5	2.2	E-4-1	1.0	15	4
实施例29			A-2-2	130	36	16	2.5	2.2	E-4-1	1.0	28	8
实施例30	A-1-6	10	A-2-2	117	86	38	2.5	2.2	E-4-1	1.0	15	3
实施例31	A-1-6	10	A-2-2	117	62	27	2.5	2.2	E-4-1	1.0	19	5
实施例32	A-1-6	10	A-2-2	117	36	16	2.5	2.2	E-4-1	1.0	27	8
实施例33	A-1-4	100	-	-	7	9.5	0.7	0.6	E-4-1	1.0	35	14
实施例34	A-1-4	100	-	-	1	7	0.7	0.6	E-4-1	1.0	40	19
实施例35	A-1-5	85	A-2-1	20	8.5	9	1.0	0.9	E-4-1	1.5	35	21
实施例36	A-1-5	85	A-2-1	20	2.3	6.5	1.0	0.9	E-4-1	1.5	40	30
比较例7	A-1-1	100	-	-	7.5	10	0.7	0.6	-	-	35	-
比较例8	A-1-1	100	-	-	2	7.5	0.6	0.6	-	-	40	-
比较例9			A-2-2	130	88	38	2.5	2.2	-	-	15	-
比较例10	A-1-6	10	A-2-2	117	88	38	2.5	2.2	-	-	15	-
比较例11	A-1-4	100	-	-	7.5	10	0.7	0.6	-	-	35	-
比较例12	A-1-4	100	-	-	2	7.5	0.6	0.6	-	-	40	-
比较例13	A-1-5	85	A-2-1	20	10.0	10	1.0	0.9	-	-	35	-
比较例14	A-1-5	85	A-2-1	20	5	7.5	1.0	0.9	-	-	40	-

[0358] 上述表2～4中的各成分的简称的含义分别如下。

[0359] 〔(C)自由基聚合性化合物〕

[0360] C－1:KAYARAD DPHA(商品名,日本化药公司产品,二季戊四醇六丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物)

[0361] 〔(D)光自由基发生剂〕

[0362] D－1:IRGACURE 369(商品名,BASF公司产品,2－苄基－2－二甲基氨基－1－(4－吗啉代苯基)丁酮－1)

[0363] D－2:ADEKA arc Luz NCI－831(商品名,O－酰基肟类化合物,ADEKA公司产品)

[0364] 〔(E)化合物〕

[0365] E－1－1:上述式(E－1－1)表示的化合物

[0366] E－2－1:上述式(E－2－1)表示的化合物

[0367] E－2－2:上述式(E－2－2)表示的化合物

[0368] E－3－1:上述式(E－3－1)表示的化合物

[0369] E－4－1:上述式(E－4－1)表示的化合物

[0370] E－4－2:上述式(E－4－2)表示的化合物

[0371] E－4－3:上述式(E－4－3)表示的化合物

[0372] E－4－4:上述式(E－4－4)表示的化合物

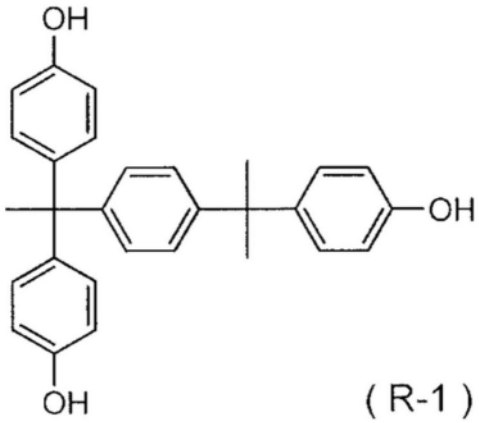
[0373] E－4－5:上述式(E－4－5)表示的化合物

[0374] E－5－1:上述式(E－5－1)表示的化合物

[0375] 〔其他化合物〕

[0376] R－1:下述式(R－1)表示的化合物

[0377] 〔化学式12〕

[0378] 

(R-1)

[0379] 比较例1～3中使用的上述式(R－1)表示的化合物不属于本发明规定的(E)化合物,但在表3中,为了方便而记入(E)化合物一栏中。

[0380] 表5

[0381]

	耐溶剂性	灵敏度（图案缺损）	掩模偏差性（μm）
实施例 1	良好	良好	+10
实施例 2	良好	良好	+11
实施例 3	良好	良好	+9
实施例 4	良好	良好	+8
实施例 5	良好	良好	+6
实施例 6	良好	良好	+8
实施例 7	良好	良好	+9
实施例 8	良好	良好	+9
实施例 9	良好	良好	+8
实施例 10	良好	良好	+8
实施例 11	良好	良好	+7
实施例 12	良好	良好	+10
实施例 13	良好	不良	+6
实施例 14	良好	优良	+18
实施例 15	良好	优良	+16

[0382] 表6

[0383]

	耐溶剂性	灵敏度（图案缺损）	掩模偏差性（μm）
实施例 16	良好	优良	+16
实施例 17	良好	优良	+20
实施例 18	良好	优良	+17
实施例 19	良好	良好	+15
实施例 20	良好	优良	+17
实施例 21	良好	优良	+19
实施例 22	良好	优良	+18
实施例 23	良好	优良	+15
实施例 24	良好	良好	+18
实施例 25	良好	良好	+13
比较例 1	不良	良好	+10
比较例 2	不良	良好	+8
比较例 3	不良	良好	+9
比较例 4	不良	优良	+19
比较例 5	不良	优良	+18
比较例 6	不良	良好	+17

[0384] 表7

[0385]

	耐溶剂性	灵敏度（图案缺损）	掩模偏差性（μm）
实施例26	良好	良好	+8
实施例27	良好	良好	+6
实施例28	良好	优良	+9
实施例29	良好	良好	+7
实施例30	良好	良好	+8
实施例31	良好	良好	+7
实施例32	良好	良好	+6
实施例33	良好	良好	+6
实施例34	良好	良好	+4
实施例35	良好	良好	+4
实施例36	良好	良好	+2
比较例7	不良	良好	+16
比较例8	不可	良好	+13
比较例9	不良	良好	+16
比较例10	不良	良好	+15
比较例11	不良	良好	+10
比较例12	不可	良好	+8
比较例13	不良	良好	+6
比较例14	不可	良好	+4