



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113544585 B

(45) 授权公告日 2024.10.22

(21) 申请号 202080018551.4
 (22) 申请日 2020.03.04
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113544585 A
 (43) 申请公布日 2021.10.22
 (30) 优先权数据
 2019-046742 2019.03.14 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.09.03
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2020/009104 2020.03.04
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02020/184326 JA 2020.09.17
 (73) 专利权人 东丽株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 小森悠佑 鸺见岳 三好一登

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.
 G03F 7/004 (2006.01)
 G03F 7/023 (2006.01)
 G03F 7/20 (2006.01)
 G03F 7/40 (2006.01)
 G09F 9/30 (2006.01)
 H05B 33/22 (2006.01)
 H10K 59/80 (2023.01)
 H10K 50/80 (2023.01)

(56) 对比文件
 JP 2011197362 A, 2011.10.06
 WO 2017217292 A1, 2017.12.21
 审查员 朱莉莉

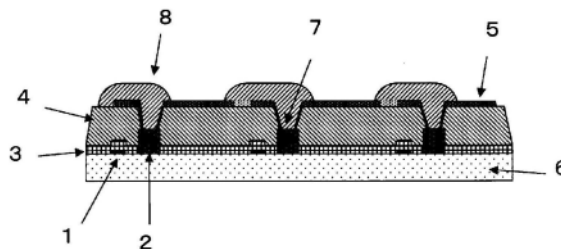
权利要求书2页 说明书37页 附图3页

(54) 发明名称

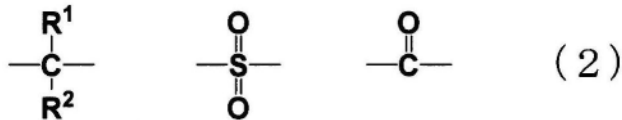
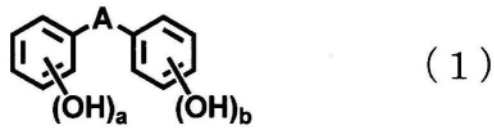
感光性树脂组合物、感光性树脂片、固化膜及其制造方法、有机EL显示装置及电子部件

(57) 摘要

本发明的课题是提供即使在200°C以下的温度下进行了烧成的情况下酰亚胺化率也良好,图案加工性高,将固化膜使用于有机EL显示装置时的长期可靠性高的感光性树脂组合物。为了解决上述课题,本发明的感光性树脂组合物含有聚酰亚胺前体(a)、具有吸电子性基的酚化合物(b)、和感光性化合物(c),该聚酰亚胺前体(a)具有来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基。



1. 一种感光性树脂组合物,其含有聚酰亚胺前体(a)、具有吸电子性基的酚化合物(b)、和感光性化合物(c),该聚酰亚胺前体(a)具有来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基,所述具有吸电子性基的酚化合物(b)包含通式(1)所示的化合物(b2),



在通式(1)中,A表示选自通式(2)所示的各结构中的2价基团,a和b各自独立地表示0~3的整数,并且a+b为2~4的整数;在通式(2)中,R¹和R²各自独立地表示卤原子或被卤原子取代了的碳原子数1~20的1价有机基,

构成所述聚酰亚胺前体(a)的二胺残基100摩尔%中,来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基的含量为5~50摩尔%,

相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份,所述具有吸电子性基的酚化合物(b)的含量为1~50质量份,

所述感光性化合物(c)选自光产酸剂(c1)和光聚合引发剂(c2)。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基具有醚键。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述电离电位小于7.1eV的二胺包含选自4,4'-二氨基二苯基醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯中的1种以上二胺。

4. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述具有吸电子性基的酚化合物(b)包含pKa为11.0以下的具有酚性羟基的化合物(b1)。

5. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其还含有着色剂(d)。

6. 一种感光性树脂片,其是由权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物形成的。

7. 一种固化膜,其是将权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求6所述的感光性树脂片固化而得的。

8. 一种固化膜的制造方法,其包含下述工序:在基板上形成由权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求6所述的感光性树脂片制成的感光性树脂膜的工序;将该感光性树脂膜曝光的工序;将曝光了的感光性树脂膜显影的工序;以及将显影了的感光性树脂膜在200℃以下加热处理的工序。

9. 一种固化膜的制造方法,其包含下述工序:在基板上形成由权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求6所述的感光性树脂片制成的感光性树脂膜的工序;将该感光性树脂膜曝光的工序;将曝光了的感光性树脂膜显影的工序;以及将显影了的感光性树脂膜在氧气浓度1%以上的气氛下加热处理的工序。

10. 一种有机EL显示装置,是在基板上具有驱动电路、平坦化层、第1电极、绝缘层、发光

层和第2电极的有机EL显示装置,该平坦化层和/或绝缘层具有权利要求7所述的固化膜。

11.根据权利要求10所述的有机EL显示装置,所述平坦化层由2~5层构成。

12.一种电子部件,是在基板上具有电极和金属布线,并且还具有层间绝缘层和/或表面保护层的电子部件,在该层间绝缘层和/或表面保护层的至少一部分具有权利要求7所述的固化膜。

感光性树脂组合物、感光性树脂片、固化膜及其制造方法、有机EL显示装置及电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及可以适合用于有机EL显示装置的平坦化层、绝缘层以及电子部件的层间绝缘层、表面保护层等的感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 在智能手机、平板PC、电视等具有薄型显示器的显示装置中,开发了大量使用了有机电致发光(以下,“有机EL”)显示装置的制品。一般而言,有机EL显示装置在基板上具有驱动电路、平坦化层、第一电极、绝缘层、发光层和第二电极,可以通过在对置的第一电极与第二电极之间施加电压而发光。它们之中,作为平坦化层用材料和绝缘层用材料,一般使用了通过紫外线照射能够形成图案的感光性树脂组合物。其中使用了聚酰亚胺系的树脂的感光性树脂组合物由于树脂的耐热性高,从固化膜产生的气体成分少,因此在可以提供高可靠性的有机EL显示装置方面适合使用。

[0003] 通常,使聚酰亚胺的前体的涂膜进行热脱水闭环而获得具有优异的耐热性和机械特性的薄膜。在该情况下,通常需要300℃以上的高温烧成。然而,例如白色OLED(有机发光二极管,Organic Light Emitting Diode)+滤色器方式的有机EL显示装置由于滤色器的耐热性低,因此在后工序中要求低温固化工艺。进一步,聚酰亚胺、聚苯并噁唑作为半导体元件的表面保护层、层间绝缘层等也被广泛使用。然而,例如有望作为下一代存储器的MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory;磁阻存储器)、密封树脂不耐高温。因此,为了用于这样的元件的绝缘层、平坦化层、保护层,要求即使通过200℃以下的低温下的烧成进行了固化的情况下酰亚胺化率也良好,可获得与将以往的材料在300℃前后的高温下进行了烧成的情况下相比不逊色的特性的聚酰亚胺树脂。

[0004] 作为将酰亚胺化的温度低温化的技术,公开了包含重均分子量为3000以上且小于16000并以特定的结构取代了聚酰胺酸的羧基的聚酰亚胺前体和光聚合引发剂的负型感光性树脂组合物(参照专利文献1)。此外,除了将催化剂量的已经公知的强酸的对甲苯磺酸添加于聚酰胺酸溶液的技术以外,还公开了将催化剂量的作为强碱的1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯添加于聚酰胺酸溶液的技术(非专利文献1参照)。根据这样地使用强酸或强碱作为酰亚胺化促进剂的方法,可以在200℃以下的温度下获得高酰亚胺化率的聚酰亚胺。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2018/037997号

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:M.Uedaetal.Chem.Lett,33(9),p.1156-1157,2004

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 然而,申请人进行了研究,结果将专利文献1所记载的组合物在200°C下进行了烧成的固化膜的酰亚胺化率不可以说是充分的。此外,发现在将使用强酸或非专利文献1所记载的强碱作为酰亚胺化促进剂的方法应用于感光性树脂组合物的情况下,由于所添加的酰亚胺化促进剂而导致感光性化合物分解这样的课题、通过用于形成感光性树脂膜的感光性树脂组合物的溶剂干燥工序(预烘烤)的加热而发生酰亚胺化,图案加工性恶化这样的课题。因此,要求在预烘烤时不发生酰亚胺化,在图案加工后的感光性树脂膜的烧成工序中良好地进行酰亚胺化的材料。

[0012] 此外,对有机EL显示装置的高可靠化要求逐年变严,对于平坦化层用材料和绝缘层用材料,要求即使在高温、高湿、光照射这样的加速条件下的可靠性试验后也需要维持高的膜物性,即使在低温下进行了烧成的情况下也可获得与在高温下进行了烧成的情况下相比不逊色的特性的材料。

[0013] 因此本发明的课题是提供即使在200°C以下的温度下进行烧成的情况下酰亚胺化率也良好,图案加工性高,将固化膜用于有机EL显示装置时的长期可靠性高的感光性树脂组合物。

[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 为了解决上述课题,本发明的感光性树脂组合物含有聚酰亚胺前体(a)、具有吸电子性基的酚化合物(b)、和感光性化合物(c),该聚酰亚胺前体(a)具有来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基。

[0016] 发明的效果

[0017] 本发明的感光性树脂组合物即使在200°C以下的温度下进行烧成的情况下酰亚胺化率也良好,图案加工性高,将固化膜用于有机EL显示装置时的长期可靠性高。

附图说明

[0018] 图1为显示酸(质子)的解离反应的反应方案的图。

[0019] 图2为TFT基板的一例的截面图。

[0020] 图3为具有凸块的半导体装置的衬垫部分的一例的放大截面图。

[0021] 图4为显示具有凸块的半导体装置的制造方法的一例的概略图。

[0022] 图5为实施例中的有机EL显示装置的制作步骤的概略图。

具体实施方式

[0023] 对本发明的实施方式详细地说明。

[0024] 本发明的感光性树脂组合物含有聚酰亚胺前体(a)、具有吸电子性基的酚化合物(b)、和感光性化合物(c),该聚酰亚胺前体(a)具有来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基。

[0025] <聚酰亚胺前体(a)>

[0026] 本发明的感光性树脂组合物含有聚酰亚胺前体(a)。聚酰亚胺前体(a)具有来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基。通过含有聚酰亚胺前体(a)和后续具有吸电子性基的酚

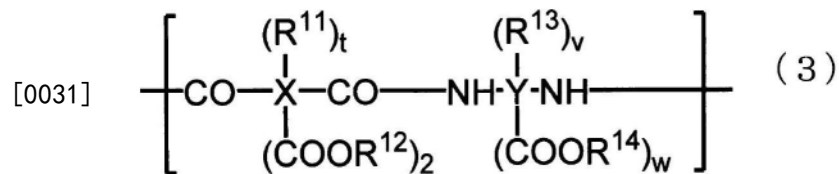
化合物(b),从而即使在200℃以下的温度下进行烧成的情况下也可以获得高酰亚胺化率的固化膜。此外,可以使将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高。所谓聚酰亚胺前体,是指通过加热处理、化学处理而转变为聚酰亚胺的树脂。作为聚酰亚胺前体,可举出例如,聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等。

[0027] 在本发明中,聚酰亚胺前体优选具有碱溶性。本发明中的所谓碱溶性,是指将聚酰亚胺前体(a)溶解于 γ -丁内酯的溶液涂布在硅晶片上,在120℃下进行4分钟预烘烤而形成膜厚 $10\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ 的预烘烤膜,将该预烘烤膜在 $23\pm 1^\circ\text{C}$ 的2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍1分钟后,用纯水进行冲洗处理,由此时的膜厚减少求出的溶解速度为50nm/分钟以上。

[0028] 为了赋予碱溶性,本发明中的聚酰亚胺前体(a)优选在聚酰亚胺前体(a)的结构单元中和/或其主链末端具有羟基和/或酸性基。作为酸性基,可举出例如,羧基、酚性羟基、磺酸基等。

[0029] 聚酰亚胺前体(a)优选具有氟原子。通过具有氟原子,从而可以向固化膜赋予疏水性。

[0030] 本发明中的聚酰亚胺前体(a)优选具有下述通式(3)所示的结构单元。

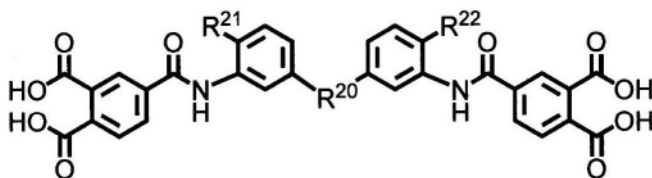


[0032] 在通式(3)中,X表示4~7价有机基,Y表示2~11价有机基。 R^{11} 和 R^{13} 各自独立地表示羟基或磺酸基,各自可以为单一基团也可以混合存在不同基团。 R^{12} 和 R^{14} 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~20的1价烃基。 t 和 w 各自独立地表示0~3的整数, v 表示0~6的整数。

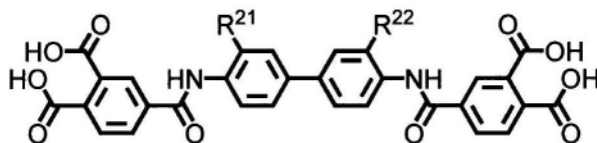
[0033] 聚酰亚胺前体(a)优选具有5~100000个通式(3)所示的结构单元。此外,聚酰亚胺前体(a)除了通式(3)所示的结构单元以外,还可以具有其它结构单元。在该情况下,聚酰亚胺前体(a)优选具有全部结构单元之中的50摩尔%以上的通式(3)所示的结构单元。

[0034] 在上述通式(3)中, $\text{X}(\text{R}^{11})_t(\text{COOR}^{12})_2$ 表示酸的残基。X为4~7价有机基,其中优选为含有芳香族环或环状脂肪族基的碳原子数5~40的有机基。

[0035] 作为酸,可以举出均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、双(2,3-二羧基苯基)甲烷、双(3,4-二羧基苯基)醚、1,2,5,6-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,5,6-吡啶四甲酸、3,4,9,10-蒽四甲酸和下述所示的结构芳香族四羧酸、丁烷四甲酸等脂肪族四羧酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸等含有环状脂肪族基的脂肪族四羧酸等四羧酸等。可以将它们使用2种以上。



[0036]

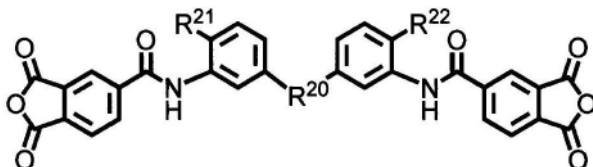


[0037] R^{20} 表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示氢原子或羟基。

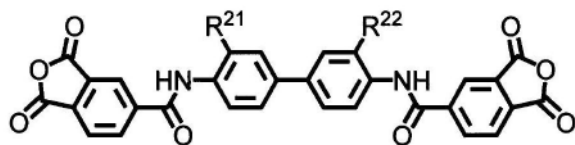
[0038] 上述酸之中,在四羧酸的情况下,2个羧基相当于通式(3)中的 $(COOR^{12})_2$ 。

[0039] 这些酸可以直接使用,也可以以酸酐或活性酯、活性酰胺的形式而使用。作为活性酯,可举出例如使酸的羧基与N-羟基琥珀酰亚胺反应而获得的N-羟基琥珀酰亚胺酯化合物,作为活性酰胺,可举出例如使酸的羧基与N,N'-羰基二咪唑反应而获得的N-酰基咪唑化合物等。

[0040] 作为酸二酐,具体而言,可以举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴酸二酐、9,9-双{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}芴酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、3,4,9,10-菲四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、和下述所示的结构酸二酐等芳香族四羧酸二酐、丁烷四甲酸二酐等脂肪族四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐等含有环状脂肪族基的脂肪族四羧酸二酐等。可以将它们使用2种以上。



[0041]



[0042] R^{20} 表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示氢原子或羟基。

[0043] 上述通式(3)的 $Y(R^{13})_v(COOR^{14})_w$ 表示二胺的残基。Y为2~11价有机基。本发明中的聚酰亚胺前体(a)具有来源于电离电位(以下,有时记载为“Ip”)小于7.1eV的二胺的残基。

[0044] 在本发明中,通过使用具有来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基的聚酰亚胺前体(a),从而即使在200℃以下的温度下进行了烧成的情况下也可以获得显示高酰亚胺化率的固化膜的机制不确定,但例如,可以如下推定。即,聚酰亚胺前体(a)的酰亚胺化反应通过来源于二胺的残基的氮原子对来源于酸二酐的残基的羰基碳进行亲核攻击来进行。电离电位低,即,具有来源于富电子的二胺的残基的聚酰亚胺前体的氮原子的亲核力高。因此,

可以推定酰亚胺化反应的反应性高,即使在200℃以下的温度下也可以获得高酰亚胺化率的固化膜。

[0045] 作为电离电位小于7.1eV的二胺,可举出2,7-二氨基苊(Ip6.48eV,文献值)、邻联甲苯胺(Ip6.58eV,文献值)、联苯胺(Ip6.73eV,文献值)、4,4'-二氨基二苯基醚(Ip6.78eV,文献值)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(Ip6.80eV,文献值)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(Ip6.84eV,计算值)、9,9-双(4-氨基苯基)苊(Ip6.88eV,文献值)、4,4'-二氨基二苯基甲烷(Ip6.94eV,文献值)、对苯二胺(Ip7.03eV,文献值)、3,3'-二氨基二苯基甲烷(Ip7.08eV,文献值)、间联甲苯胺(Ip7.08eV,文献值)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(Ip7.08eV,计算值)等。可以将它们使用2种以上。

[0046] 从即使在200℃以下的温度下进行了烧成的情况下也可以更易于达到高酰亚胺化率的观点考虑,电离电位优选为小于7.0eV,进一步优选为6.9eV,更优选为6.8eV。电离电位的下限值没有特别限定,但为6.0eV左右。

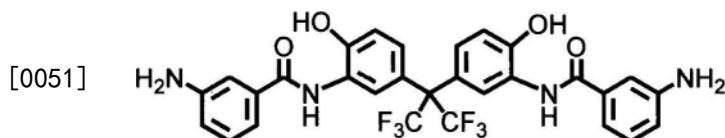
[0047] 它们之中从使灵敏度提高的观点考虑,来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基优选具有醚键。其中,电离电位小于7.1eV的二胺更优选包含选自4,4'-二氨基二苯基醚(Ip6.78eV,文献值)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(Ip6.80eV,文献值)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(Ip6.84eV,计算值)、和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(Ip7.08eV,计算值)中的1种以上二胺。

[0048] 另外,本发明中的Ip使用了《新版最新聚酰亚胺》(《新訂最新ポリイミド》)(102页,安藤慎治著)记载的文献值。此外,无Ip记载的使用了与文献值同样地利用Gaussian09,泛函数使用B3LYP,基函数系使用6-311G(d)(结构最佳化计算)、6-311++G(d,p)(能量计算),通过计算而求出的值(计算值)。

[0049] 此外,本发明所使用的聚酰亚胺前体(a)在不使上述特性降低的范围,除了电离电位小于7.1eV的二胺残基以外还可以含有电离电位为7.1eV以上的二胺残基。在含有电离电位为7.1eV以上的二胺残基的情况下,从即使在200℃以下的温度下进行烧成的情况下也可以更易于达到高酰亚胺化率的观点考虑,构成聚酰亚胺前体(a)的二胺残基100摩尔%中,来源于电离电位小于7.1eV的二胺的残基的含量优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上。此外,从使灵敏度更加提高的观点考虑,优选为50摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下。

[0050] 作为电离电位为7.1eV以上的二胺,可举出3,3'-二氨基二苯基醚(Ip7.12eV,文献值)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(Ip7.15eV,计算值)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(Ip7.18eV,文献值)、9,9-双(3-氨基-4-羟基苯基)苊(Ip7.28eV,计算值)、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺(Ip7.30eV,文献值)、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷(Ip7.32eV,计算值)、间苯二胺(Ip7.39eV,文献值)、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(Ip7.41eV,计算值)、4,4'-二氨基二苯基砜(Ip7.50eV,文献值)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(Ip7.55eV,文献值)、3,3'-二氨基二苯基砜(Ip7.68eV,文献值)、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(Ip7.88eV,计算值)、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜(Ip8.02eV,计算值)、将这些芳香族环的氢原子的至少一部分用烷基、卤原子取代了的化合物等芳香族二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷(Ip8.15eV,文献值)、1,4-环己二胺(Ip8.61eV,文献值)等含有环状脂肪族基的脂肪族二胺、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(Ip8.03eV,计算值)那样的含有硅原子的二胺和

下述所示的结构二胺 (Ip7.16eV, 计算值) 等。可以将它们使用2种以上。



[0052] 这些二胺可以直接使用,也可以以例如使二胺的氨基与光气反应而获得的二异氰酸酯化合物的形式、例如使二胺的氨基与氯三甲基硅烷反应而获得的三甲基甲硅烷基化二胺的形式而使用。

[0053] 此外,通过将树脂的末端通过具有酸性基的单胺、酸酐、酰氯、单羧酸、活性酯化合物进行封闭,从而可以获得在主链末端具有酸性基的树脂。

[0054] 作为具有酸性基的单胺的优选例,可举出2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。可以将它们使用2种以上。

[0055] 作为酸酐的优选例,可举出邻苯二甲酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等。可以将它们使用2种以上。

[0056] 作为单羧酸的优选例,可举出3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚等。可以将它们使用2种以上。

[0057] 作为酰氯的优选例,可举出上述单羧酸的羧基进行了酰氯化的单酰氯化合物、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、环己烷二甲酸、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、2,6-二羧基萘等二羧酸类的仅1个羧基进行了酰氯化的单酰氯化合物等。可以将它们使用2种以上。

[0058] 作为活性酯化合物的优选例,可举出上述单酰氯化合物与N-羟基苯并三唑、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺的反应物等。可以将它们使用2种以上。

[0059] 本发明中的聚酰亚胺前体(a)可以通过公知的方法来合成。

[0060] 作为作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的制造方法,可举出例如,在低温中使四羧酸二酐与二胺化合物在溶剂中反应的方法等。

[0061] 同样地作为作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯的制造方法,除了上述使聚酰胺酸与酯化剂反应的方法以外,还可举出:通过四羧酸二酐与醇而获得二酯,然后,在缩合剂的存在下与胺在溶剂中反应的方法;通过四羧酸二酐和醇而获得二酯,然后,将剩下的二羧酸进行酰氯化,使其与胺在溶剂中反应的方法等。从合成的容易性的观点考虑,优选包含使聚酰胺酸与酯化剂反应的工序。作为酯化剂,没有特别限定,可以应用公知的方法,但从所得的树脂的精制容易考虑,因此优选为N,N-二甲基甲酰胺二烷基缩醛。

[0062] 作为聚合溶剂,没有特别限定,可举出乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚等亚烷基二醇单烷基醚类、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等乙酸烷基酯类、甲基异丁基酮、甲基丙基酮等酮类、丁醇、异丁醇等醇类、乳酸乙酯、乳酸丁酯、双丙甘醇二甲基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇乙基甲基醚、二甘醇二乙基醚、3-甲氧基丁基乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、双丙酮醇、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、丙二醇单甲基醚乙酸酯、N,N-二甲基异丁酸酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N,N-二甲基亚丙基

脲、 δ 戊内酯、2-苯氧基乙醇、2-吡咯烷酮、2-甲基-1,3-丙二醇、二甘醇丁基醚、三醋精、苯甲酸丁酯、环己基苯、联二环己烷、邻硝基茴香醚、二甘醇单丁基醚、三甘醇单甲基醚、N-(2-羟基乙基)-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基丙烷酰胺、N,N-二甲基异丁基酰胺、N,N,N',N'-四甲基脲、3-甲基-2-咪唑烷酮等。

[0063] <具有吸电子性基的酚化合物 (b) >

[0064] 本发明的感光性树脂组合物含有具有吸电子性基的酚化合物 (b) (以下,有时仅记载为“酚化合物 (b)”)。通过含有上述聚酰亚胺前体 (a) 和酚化合物 (b),从而即使在200°C以下的温度下进行烧成的情况下也可以获得高酰亚胺化率的固化膜,进一步可以使将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高。

[0065] 所谓吸电子性基,是在《化学手册基础篇修订第5版》(《化学便覧基礎編改訂5版》)II-379~II-380(日本化学会编,丸善株式会社发行)中定义的哈密特取代基常数 σ_p^0 为正值取代基。具有吸电子性基的酚化合物 (b) 通过在分子内具有吸电子性基,从而酚性羟基的酸度变高,作为酸催化剂起作用,可以促进聚酰亚胺前体 (a) 的酰亚胺化。

[0066] 作为吸电子性基的具体例,可以举出磺酰基、磺酸基、磺酸酯基、磺酸酰胺基、磺酸酰亚胺基、羧基、羰基、羧酸酯基、氰基、卤基、三氟甲基、硝基等,但不限于此,只要是公知的任意的吸电子性基即可。其中,从进一步促进聚酰亚胺前体 (a) 的酰亚胺化的观点考虑,优选为羰基、三氟甲基、卤基、磺酰基,特别优选为三氟甲基、磺酰基。

[0067] 作为酚化合物 (b) 的优选的形态,酚化合物 (b) 优选含有通过基于密度泛函法的量子化学计算而求出的酸解离常数 (pKa) 为11.0以下的具有酚系羟基的化合物 (b1)。pKa为11.0以下的具有酚系羟基的化合物 (b1) 与通过该计算而求出的未取代苯酚的酸度 (pKa=12.2) 相比酚性羟基的酸度高。另一方面,由于酸度不如作为酰亚胺化促进剂而公知的磺酸化化合物 (pKa<0) 高,因此在后述感光性树脂组合物的溶剂干燥工序(预烘烤)中不促进酰亚胺化,可以提高在图案加工后的感光性树脂膜的烧成工序中促进酰亚胺化的效果。pKa的下限值没有特别限定,但为1.0左右。

[0068] 酸解离常数 (pKa) 为酸解离常数的倒数的对数值,在多级解离的情况下,采用第1级的解离常数(即pKa1)。此外,作为本发明中的酸解离常数 (pKa),采用通过基于密度泛函法(DFT法)的量子化学计算而算出的酸解离常数。在这样的量子化学计算中使用利用电子计算机,利用Gaussian09,泛函数使用B3LYP,基函数系使用6-311G(d)(结构最佳化计算)、6-311++G(d,p)(能量计算和振动解析)通过计算而求出的值。此外,在这样的量子化学计算时,进行图1所记载的酸(式:HA所示的酸)的酸解离反应(质子的解离反应)的反应方案所示的热力学量的计算。另外,在图1中,HA表示酸,A⁻表示酸的离子,H⁺表示氢离子(质子)。此外,图1中,式:HA(aq)→H⁺(aq)+A⁻(aq)表示水中的质子的解离反应,式:HA(g)→H⁺(g)+A⁻(g)表示气相中的质子的解离反应。

[0069] 首先,使用Gaussian09,求出HA的气相中的吉布斯自由能 G_{gas}^0 (HA)后,通过SMD溶剂化模型而计算HA的气相中与水中的吉布斯自由能差 ΔG_{solv}^* (HA)。另外,在SMD溶剂化模型中,将分子腔指定为RADII=UAHF。同样地操作,求出A⁻的气相中的吉布斯自由能 G_{gas}^0 (A⁻)后,计算A⁻的气相中与水中的吉布斯自由能差 ΔG_{solv}^* (A⁻)。接着,使用所得的值,基于数学式(1)~(4)算出pKa。另外关于本计算,H⁺的吉布斯自由能 G_{gas}^0 (H⁺)设为-6.275kcal/mol,H⁺的气相中与水中的吉布斯自由能差 ΔG_{solv}^* (H⁺)设为-1112.5kJ/mol,气体常数(R)设为

8.314J/(K·mol)=0.0821atm·L/(K·mol),绝对温度(T)设为298.15K。

$$[0070] \quad \Delta G_{\text{gas}}^0 = G_{\text{gas}}^0(H^+) + G_{\text{gas}}^0(A^-) - G_{\text{gas}}^0(HA) \quad (1)$$

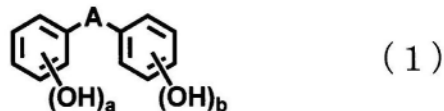
$$[0071] \quad \Delta G_{\text{gas}}^* = \Delta G_{\text{gas}}^0 + RT \ln \left(\frac{R[L \text{ atm } K^{-1} \text{ mol}^{-1}]T[K][\text{mol}]}{[L][\text{atm}]} \right) \quad (2)$$

$$[0072] \quad \Delta G_{\text{soln}}^* = \Delta G_{\text{gas}}^* + \Delta G_{\text{solv}}^*(H^+) + \Delta G_{\text{solv}}^*(A^-) - \Delta G_{\text{solv}}^*(HA) \quad (3)$$

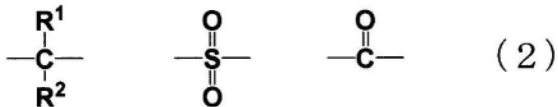
$$[0073] \quad \text{pKa} = \frac{\Delta G_{\text{soln}}^*}{RT \ln(10)} \quad (4)$$

[0074] 作为pKa为11.0以下的具有酚系羟基的化合物(b1)的具体例,可举出双酚S(pKa=9.8)、双酚AF(pKa=10.8)、4-(三氟甲基)苯酚(pKa=10.5)等。

[0075] 作为酚化合物(b)的其它优选的形态,酚化合物(b)优选包含通式(1)所示的化合物(b2)。



[0076]



[0077] 在通式(1)中,A表示选自通式(2)所示的各结构中的2价基团,a和b各自独立地表示0~3的整数,并且a+b为2~4的整数。在通式(2)中,R¹和R²各自独立地表示卤原子或被卤原子取代了的碳原子数1~20的1价有机基。

[0078] 通式(1)所示的化合物(b2)由于耐热性高,此外具有2个以上酚性羟基,因此可以更加提高使将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高的效果。

[0079] 作为通式(1)所示的化合物的具体例,可举出双酚S(pKa=9.8)、双酚AF(pKa=10.8)、4,4'-二羟基二苯甲酮(pKa=11.3)等。

[0080] 相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份,酚化合物(b)的含量优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上。通过为这样的范围,从而即使在200℃以下的温度下进行烧成的情况下也易于达到高酰亚胺化率。此外,酚化合物(b)的含量优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下。通过为这样的范围,从而可以易于抑制碱显影后的残膜率低化。

[0081] <感光性化合物(c)>

[0082] 本发明的感光性树脂组合物含有感光性化合物(c)。作为感光性化合物(c),可举出光产酸剂(c1)、光聚合引发剂(c2)等。光产酸剂(c1)为通过光照射而产生酸的化合物,光聚合引发剂(c2)是通过曝光而进行键裂和/或反应,产生自由基的化合物。

[0083] 通过含有光产酸剂(c1),从而在光照射部产生酸而光照射部在碱性水溶液中的溶解性增大,可以获得光照射部溶解的正型的浮雕图案。此外,通过含有光产酸剂(c1)和后述环氧化合物或热交联剂,从而在光照射部产生的酸促进环氧化合物、热交联剂的交联反应,

可以获得光照射部不溶化的负型的浮雕图案。另一方面,通过含有光聚合引发剂(c2)和前述自由基聚合性化合物,从而在光照射部中自由基聚合进行,可以获得光照射部不溶化的负型的浮雕图案。

[0084] 作为光产酸剂(c1),可举出例如,醌重氮化合物、铈盐、**磷**盐、重氮**铀**盐、碘**铀**盐等。优选含有2种以上光产酸剂,在含有2种以上的情况下,可以获得更高灵敏度的感光性树脂组合物。从将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性的观点考虑,作为光产酸剂(c1),特别优选为醌重氮化合物。

[0085] 作为醌重氮化合物,可举出醌重氮的磺酸通过酯与多羟基化合物结合的化合物、醌重氮的磺酸与多氨基化合物进行了磺酰胺键合的化合物、醌重氮的磺酸与多羟基多氨基化合物进行了酯键合和/或磺酰胺键合的化合物等。优选这些多羟基化合物、多氨基化合物的官能团整体的50摩尔%以上被醌重氮的磺酸取代。

[0086] 作为醌重氮结构,优选使用5-萘醌重氮磺酰基、4-萘醌重氮磺酰基中的任一者。可以含有在同一分子中具有4-萘醌重氮磺酰基、5-萘醌重氮磺酰基的萘醌重氮磺酰酯化合物,也可以含有4-萘醌重氮磺酰酯化合物和5-萘醌重氮磺酰酯化合物。4-萘醌重氮磺酰酯化合物在汞灯的i射线区域具有吸收,适于i射线曝光。5-萘醌重氮磺酰酯化合物吸收延长到汞灯的g射线区域,适于g射线曝光。

[0087] 优选根据进行曝光的波长来选择4-萘醌重氮磺酰酯化合物、5-萘醌重氮磺酰酯化合物,从高灵敏度化的观点考虑优选包含4-萘醌重氮磺酰酯化合物。另一方面,从将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性的观点考虑,优选为5-萘醌重氮磺酰酯化合物。然而,在本发明中,通过含有上述聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),可以提高长期可靠性,因此可以适合使用4-萘醌重氮磺酰酯化合物。

[0088] 上述醌重氮化合物可以由具有酚性羟基的化合物和醌重氮磺酸化合物,通过任意的酯化反应来合成。通过使用这些醌重氮化合物,从而分辨率、灵敏度、残膜率更加提高。

[0089] 在本发明中,光产酸剂(c1)之中,铈盐、**磷**盐、重氮**铀**盐、碘**铀**盐由于使通过曝光而产生的酸成分适度地稳定化因此是优选的。其中优选为铈盐。也可以进一步根据需要含有敏化剂等。

[0090] 在本发明中,从高灵敏度化的观点考虑,使用光产酸剂(c1)的情况下,相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份,其含量优选为0.1质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为25质量份以上。从使固化膜的耐化学性更加提高的观点考虑,优选为100质量份以下。从使将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高的观点考虑,优选光产酸剂(c1)的含量少,但在本发明中,通过含有上述聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),从而可以提高长期可靠性,因此为了高灵敏度化可以增加光产酸剂(c1)的含量。

[0091] 作为光聚合引发剂(c2),可举出例如,苯偶酰缩酮系光聚合引发剂、 α -羟基酮系光聚合引发剂、 α -氨基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂、吡啶系光聚合引发剂、二茂钛系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、芳香族酮酯系光聚合引发剂、苯甲酸酯系光聚合引发剂等。可以含有2种以上的光聚合引发剂(c2)。从使灵敏度更加提高的观点考虑,进一步优选为 α -氨基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂。

[0092] 作为 α -氨基酮系光聚合引发剂,可举出例如,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、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、3,6-双(2-甲基-2-吗啉代丙酰)-9-辛基-9H-咪唑等。

[0093] 作为酰基氧化膦系光聚合引发剂,可举出例如,2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦等。

[0094] 作为脲酯系光聚合引发剂,可举出例如,1-苯基丙烷-1,2-二酮-2-(0-乙氧基羰基)脲、1-苯基丁烷-1,2-二酮-2-(0-甲氧基羰基)脲、1,3-二苯基丙烷-1,2,3-三酮-2-(0-乙氧基羰基)脲、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(0-苯甲酰)脲、1-[4-[4-(羧基苯基)硫基]苯基]丙烷-1,2-二酮-2-(0-乙酰)脲、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰)脲、1-[9-乙基-6-[2-甲基-4-[1-(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基氧基]苯甲酰]-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰)脲或1-(9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)-1-[2-甲基-4-(1-甲氧基丙烷-2-基氧基)苯基]甲酮-1-(0-乙酰)脲等。

[0095] 在本发明中,从高灵敏度化的观点考虑,使用光聚合引发剂(c2)的情况下,相对于聚酰亚胺前体(a)和后述自由基聚合性化合物的合计100质量份,其含量优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为10质量份以上。另一方面,从使分辨率进一步提高,减少锥角的观点考虑,优选为50质量份以下。从使将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高的观点考虑,优选光聚合引发剂(c2)的含量少,但在本发明中,通过含有上述聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),可以提高长期可靠性,因此为了高灵敏度化,可以增加光聚合引发剂(c2)的含量。

[0096] <着色剂(d)>

[0097] 本发明的感光性树脂组合物优选进一步含有着色剂(d)。通过含有着色剂(d),从而可以赋予从透过感光性树脂组合物的膜的光、或从感光性树脂组合物的膜反射的光,遮光着色剂(d)吸收的波长的光的遮光性。通过赋予遮光性,从而可以防止在将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时光对TFT的侵入引起的劣化、误操作、泄漏电流等。进一步,可以抑制从布线、TFT的外光反射、使发光区域与非发光区域的对比度提高。

[0098] 作为着色剂(d),优选使用染料(d1)和/或颜料(d2)。着色剂(d)只要含有至少1种即可,可举出例如,使用1种染料或有机颜料的方法、将2种以上染料或颜料混合使用的方法、将1种以上染料与1种以上颜料组合使用的方法等。

[0099] 在本发明中优选选择在400~750nm具有吸收极大值的物质。

[0100] 从溶剂溶解性的观点考虑,作为本发明中的着色剂(d),优选为染料(d1)。另一方面,从可以抑制后述本发明的感光性树脂组合物或感光性树脂片的加热固化工序中的着色剂的褪色的观点考虑,优选为颜料(d2)。然而,在本发明中,通过含有上述聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),从而即使在200℃以下的温度下也能够固化,因此即使使用染料(d1)也可以抑制加热固化工序中的着色剂的褪色。因此,也可以适合使用染料(d1)。

[0101] 在本发明的感光性树脂组合物中,着色剂(d)优选含有在(d-1)波长400nm以上且小于490nm的范围具有吸收极大值的染料(d1-1)和/或颜料(d2-1)。以下,有时分别简称为

(d-1)成分、(d1-1)成分、(d2-1)成分。

[0102] 在本发明中,从保存稳定性、固化时、光照射时的褪色的观点考虑,作为(d-1)成分而使用的染料(d1-1)优选为可溶于溶解聚酰亚胺前体(a)的有机溶剂并且与树脂相容的染料、耐热性、耐光性高的染料。(d1-1)成分从在波长400nm以上且小于490nm的范围具有吸收极大值考虑,可举出例如,黄色染料、橙色染料等。作为染料的种类,可举出例如,油溶性染料、分散染料、反应性染料、酸性染料或直接染料等。

[0103] 作为染料的骨架结构,可举出蒽醌系、偶氮系、酞菁系、次甲基系、噁嗪系、喹啉系、三芳基甲烷系、吡吨系等,但不限于于此。它们之中,从在有机溶剂中的溶解性、耐热性的观点考虑,优选为蒽醌系、偶氮系、次甲基系、三芳基甲烷系、吡吨系。此外这些各染料可以单独使用也可以以含金属络合物盐体系的形式使用。具体而言,可以分别从Sumilan、Lanyl染料(住友化学工业(株)制)、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse染料(チバ・スペシヤリティ・ケミカルズ(株)制)、Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料(BASF(株)制)、Kayaset、Kayakalan染料(日本化药(株)制)、Valifast Colors染料(オリエント化学工業(株)制)、Savinyl、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料(クラリアントジャパン(株)制)、Aizen Spilon染料(保土谷化学工业(株)制)、功能性色素(山田化学工业(株)制)、Plast Color染料、Oil Color染料(有本化学工业(株)制)等之中获得在波长400nm以上且小于490nm的范围具有吸收极大的物质,但不限于于此。这些染料单独使用或通过混合而使用。

[0104] 在本发明中,从固化时、光照射时的褪色的观点考虑,作为(d-1)成分而使用的颜料(d2-1)优选为耐热性和耐光性高的颜料。

[0105] 将它们所使用的有机颜料的具体例以比色指数(CI)编号表示。作为黄色颜料的例子,可举出颜料黄83、117、129、138、139、150、180等。作为橙色颜料的例子,可举出颜料橙38、43、64、71、72等。此外,也可以使用除它们以外的颜料。

[0106] 在本发明中使用的情况下,相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份,(d-1)成分的含量优选为0.1~300质量份,进一步优选为0.2~200质量份,特别优选为1~200质量份。通过(d-1)成分的含量为0.1质量份以上,从而可以吸收对应波长的光。此外,通过为300质量份以下,从而可以维持感光性着色树脂膜与基板的密合强度、热处理后的膜的耐热性、机械特性,同时吸收对应波长的光。

[0107] 在本发明中,作为(d2-1)成分而使用的有机颜料可以使用根据需要实施了松香处理、酸性基处理、碱性基处理等表面处理的物质。此外,根据情况可以与分散剂一起使用。分散剂可以举出例如,阳离子系、阴离子系、非离子系、两性、有机硅系、氟系的表面活性剂。

[0108] 本发明的感光性树脂组合物所使用的着色剂(d)优选含有(d-2)在波长490nm以上且小于580nm的范围具有吸收极大值的染料(d1-2)和/或颜料(d2-2)。以下,有时分别简称为(d-2)成分、(d1-2)成分、(d2-2)成分。

[0109] 在本发明中,从保存稳定性、固化时、光照射时的褪色的观点考虑,作为(d1-2)成分而使用的染料优选为可溶于溶解聚酰亚胺前体(a)的有机溶剂并且与树脂相容的染料、耐热性、耐光性高的染料。(d1-2)成分从在波长490nm以上且小于580nm的范围具有吸收极大值考虑,可举出例如,红色染料、紫色染料等。作为染料的种类,可举出例如,油溶性染料、

分散染料、反应性染料、酸性染料或直接染料等。

[0110] 作为染料的骨架结构,可举出蒽醌系、偶氮系、酞菁系、次甲基系、噁嗪系、喹啉系、三芳基甲烷系、吡吨系等,但不限定于此。它们之中、从在有机溶剂中的溶解性、耐热性的观点考虑,优选为蒽醌系、偶氮系、次甲基系、三芳基甲烷系、吡吨系。此外这些各染料可以单独使用也可以以含金属络合物盐体系的形式而使用。具体而言,可以分别从Sumilan、Lanyl染料(住友化学工业(株)制)、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse染料(チバ・スペシヤリティ・ケミカルズ(株)制)、Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料(BASF(株)制)、Kayaset、Kayakalan染料(日本化药(株)制)、Valifast Colors染料(オリエント化学工業(株)制)、Savinyl、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料(クラリアントジャパン(株)制)、Aizen Spilon染料(保土谷化学工业(株)制)、功能性色素(山田化学工业(株)制)、Plast Color染料、Oil Color染料(有本化学工业(株)制)等之中获得在波长490nm以上且小于580nm的范围具有吸收极大值的物质,但不限定于此。这些染料单独使用或通过混合而使用。

[0111] 在本发明中,从固化时、光照射时的褪色的观点考虑,作为(d-2)成分而使用的颜料(d2-2)优选为耐热性和耐光性高的颜料。

[0112] 将它们所使用的有机颜料的具体例以比色指数(CI)编号表示。作为红色颜料的例子,可举出颜料红48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254等。作为紫色颜料的例子,可举出颜料紫19、23、29、32、33、36、37、38等。此外,也可以使用除它们以外的颜料。

[0113] 在本发明中使用的情况下,相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份,(d-2)成分的含量优选为0.1~300质量份,进一步优选为0.2~200质量份,特别优选为1~200质量份。通过(d-2)成分的含量为0.1质量份以上,从而可以吸收对应波长的光。此外,通过为300质量份以下,从而可以维持感光性着色树脂膜与基板的密合强度、热处理后的膜的耐热性、机械特性,同时吸收对应波长的光。

[0114] 在本发明中,作为(d2-2)成分而使用的有机颜料可以使用根据需要实施了松香处理、酸性基处理、碱性基处理等表面处理的物质。此外,可以根据情况与分散剂一起使用。分散剂可以举出例如,阳离子系、阴离子系、非离子系、两性、有机硅系、氟系的表面活性剂。

[0115] 本发明的感光性树脂组合物所使用的着色剂(d)优选含有(d-3)在波长580nm以上且小于800nm的范围具有吸收极大值的染料(d1-3)和/或颜料(d2-3)。

[0116] 在本发明中,从保存稳定性、固化时、光照射时的褪色的观点考虑,作为(d-3)成分而使用的染料(d1-3)优选为可溶于溶解聚酰亚胺前体(a)的有机溶剂并且与树脂相容的染料、耐热性、耐光性高的染料。(d1-3)成分从在波长580nm以上且小于800nm的范围具有吸收极大值考虑,可举出例如蓝色染料、绿色染料等。

[0117] 作为染料的种类,可举出例如,油溶性染料、分散染料、反应性染料、酸性染料或直接染料等。

[0118] 作为染料的骨架结构,可举出蒽醌系、偶氮系、酞菁系、次甲基系、噁嗪系、喹啉系、三芳基甲烷系、吡吨系等,但不限定于此。它们之中、从在有机溶剂中的溶解性、耐热性的观点考虑,优选为蒽醌系、偶氮系、次甲基系、三芳基甲烷系、吡吨系。此外这些各染料可以单独使用也可以作为含金属配盐系而使用。具体而言,可以分别从Sumilan、Lanyl染料

(住友化学工业(株)制)、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse染料(チバ・スペシヤリテイ・ケミカルズ(株)制)、Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料(BASF(株)制)、Kayaset、Kayakalan染料(日本化药(株)制)、Valifast Colors染料(オリエント化学工業(株)制)、Savinyl、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料(クラリアントジャパン(株)制)、Aizen Sylon染料(保土谷化学工业(株)制)、功能性色素(山田化学工业(株)制)、Plast Color染料、Oil Color染料(有本化学工业(株)制)等之中获得在波长580nm以上且小于800nm的范围具有吸收极大值的物质,但不限于此。这些染料可以单独使用或通过混合而使用。

[0119] 在本发明中,从固化时、光照射时的褪色的观点考虑,作为(d-3)成分而使用的颜料(d2-3)优选为耐热性和耐光性高的颜料。

[0120] 将它们所使用的有机颜料的具体例以比色指数(CI)编号表示。作为蓝色颜料的例子,可举出颜料蓝15(15:3、15:4、15:6等)、21、22、60、64等。作为绿色颜料的例子,可举出颜料绿7、10、36、47、58等。此外,也可以使用除它们以外的颜料。

[0121] 在本发明中,相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份,(d-3)成分的含量优选为0.1~300质量份,进一步优选为0.2~200质量份,特别优选为1~200质量份。通过(d-3)成分的含量为0.1质量份以上,从而可以吸收对应波长的光。此外,通过为300质量份以下,从而可以维持感光性着色树脂膜与基板的密合强度、热处理后的膜的耐热性、机械特性,同时吸收对应波长的光。

[0122] 在本发明中,作为(d2-3)成分而使用的有机颜料可以使用根据需要实施了松香处理、酸性基处理、碱性基处理等表面处理的物质。此外,可以根据情况与分散剂一起使用。分散剂可以举出例如,阳离子系、阴离子系、非离子系、两性、有机硅系、氟系的表面活性剂。

[0123] 此外,在本发明中通过将(d-1)成分、(d-2)成分、(d-3)成分并用,从而能够黑色化。黑色化可以由光密度(OD值)表示,优选OD值为0.3以上,更优选为0.6以上,进一步优选为1.0以上。

[0124] <热发色性化合物>

[0125] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步含有热发色性化合物。热发色性化合物是通过加热处理而发色,在350nm以上且700nm以下具有吸收极大值的热发色性化合物,更优选为通过加热处理而发色,在350nm以上且500nm以下具有吸收极大值的热发色性化合物。通过使用热发色性化合物代替上述(d-1)成分,或与(d-1)成分并用,从而可以抑制感光性树脂组合物的曝光波长区域350-450nm的吸收,抑制灵敏度的降低。

[0126] 在本发明中,热发色性化合物优选为在比120℃高的温度下发色的化合物,更优选为在与比180℃高的温度下发色的热发色性化合物。热发色性化合物的发色温度越高则高温条件下的耐热性越优异,此外通过长时间的紫外光和可见光的照射而褪色少,耐光性优异。

[0127] 在本发明中,热发色性化合物可以为一般的热敏色素或压敏色素,也可以为其它化合物。作为热发色性化合物的例子,可举出通过在加热处理时通过体系中共存的酸性基的作用,使其化学结构、电荷状态变化从而发色的物质,或通过空气中的氧的存在而发生热氧化反应等而发色的物质等。

[0128] 作为热发色性化合物的骨架结构,可举出三芳基甲烷骨架、二芳基甲烷骨架、茛菪烷骨架、双内酯骨架、苯酐骨架、咕吨骨架、若丹明内酰胺骨架、茛菪骨架、吩噻嗪骨架、吩噻嗪

骨架、螺吡喃骨架等。其中,从热发色温度高,耐热性优异考虑,优选为三芳基甲烷骨架。

[0129] 作为三芳基甲烷骨架的具体例,可举出2,4',4''-亚甲基三苯酚、4,4',4''-亚甲基三苯酚、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双(苯胺)、4,4'-[(4-氨基苯基)亚甲基]双酚、4,4'-[(4-氨基苯基)亚甲基]双[3,5-二甲基苯酚]、4,4'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2,3,6-三甲基苯酚]、4-[双(4-羟基苯基)甲基]-2-甲氧基苯酚、4,4'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基苯酚]、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基苯酚]、4-[双(4-羟基苯基)甲基]-2-乙氧基苯酚、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2,6-二甲基苯酚]、2,2'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[3,5-二甲基苯酚]、4,4'-[(4-羟基-3-甲氧基苯基)亚甲基]双[2,6-二甲基苯酚]、2,2'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2,3,5-三甲基苯酚]、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2,3,6-三甲基苯酚]、4,4'-[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[(3-甲氧基-4-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基苯酚]、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[2,6-二甲基苯酚]、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[2,3,6-三甲基苯酚]等。它们可以单独或混合使用。另外,关于具有三芳基甲烷骨架的含羟基化合物,可以使萘醌重氮的磺酸与该化合物进行酯键合,作为醌重氮化合物而使用。

[0130] 在本发明中,含有热发色性化合物的情况下的含量相对于聚酰亚胺前体(a)100质量份优选为5~80质量份,特别优选为10~60质量份。如果热发色性化合物的含量为5质量份以上,则可以使固化膜的紫外可见光区域中的透射率降低。此外如果为80质量份以下,则可以维持固化膜的耐热性、强度,减少吸水率。

[0131] <除聚酰亚胺前体(a)以外的树脂>

[0132] 本发明中的感光性树脂组合物可以含有除聚酰亚胺前体(a)以外的树脂。作为除聚酰亚胺前体(a)以外的树脂(a),可举出聚酰亚胺、聚苯并噁唑前体、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺酰亚胺前体、聚酰胺、具有酸性基的自由基聚合性单体的聚合物、酚树脂等,但不限于于此。这些树脂优选具有碱溶性,可以含有2种以上的这些树脂。这些树脂之中,从通过显影密合性高,耐热性优异,高温下的释气量少从而将后述固化膜用于有机EL显示装置时的长期可靠性高考虑,更优选为聚酰亚胺、聚苯并噁唑前体或它们的共聚物。这里,所谓聚苯并噁唑前体,是指通过加热处理、化学处理而转变为聚苯并噁唑的树脂,可举出例如,聚羟基酰胺等。

[0133] <自由基聚合性化合物>

[0134] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步含有自由基聚合性化合物。

[0135] 所谓自由基聚合性化合物,是指分子中具有多个烯属不饱和双键的化合物。在曝光时,通过从上述光聚合引发剂(c2)产生的自由基而进行自由基聚合性化合物的自由基聚合,光照射部不溶化,从而可以获得负型的图案。通过进一步含有自由基聚合性化合物,从而光照射部的光固化被促进,使灵敏度进一步提高。此外,由于热固化后的交联密度提高,因此可以使固化膜的硬度提高。

[0136] 作为自由基聚合性化合物,优选为易于进行自由基聚合的、具有(甲基)丙烯酰基的化合物。从曝光时的灵敏度提高和固化膜的硬度提高的观点考虑,更优选为分子内具有二个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。作为自由基聚合性化合物的双键当量,从曝光时提高灵敏度和提高固化膜的硬度的观点考虑,优选为80~400g/mol。

[0137] 作为自由基聚合性化合物,可举出例如,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、1,3-双((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基]芴、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)芴或它们的酸改性体、氧化乙烯改性体、氧化丙烯改性体等。

[0138] 在本发明的感光性树脂组合物中,从使灵敏度更加提高,减少锥角的观点考虑,相对于聚酰亚胺前体(a)和自由基聚合性化合物的合计100质量份,自由基聚合性化合物的含量优选为15质量份以上,更优选为30质量份以上。另一方面,从使固化膜的耐热性更加提高,减少锥角的观点考虑,优选为65质量份以下,更优选为50质量份以下。

[0139] <热交联剂>

[0140] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步含有热交联剂。所谓热交联剂,是指分子内具有至少2个烷氧基甲基、羟甲基、环氧基、氧杂环丁烷基等热反应性的官能团的化合物。通过含有热交联剂从而可以将聚酰亚胺前体(a)或其它添加成分交联,使热固化后的膜的耐热性、耐化学性和弯折耐性提高。另一方面,从低温烧成时提高酰亚胺化率和使将后述本发明的固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高的观点考虑,优选为不包含环氧基和氧杂环丁烷基的热交联剂。推测这是因为,在本发明的感光性树脂组合物含有环氧基和氧杂环丁烷基等与酚性羟基反应的热交联剂的情况下,酚化合物(b)的酚羟基与热交联剂反应,本发明的效果变小。

[0141] 作为具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基的化合物的优选例,可举出DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上,商品名,本州化学工业(株)制)、“NIKALAC”(注册商标)MX-290、“NIKALAC”MX-280、“NIKALAC”MX-270、“NIKALAC”MX-279、“NIKALAC”MW-100LM、“NIKALAC”MX-750LM(以上,商品名,(株)三和ケミカル制)。

[0142] 作为具有至少2个环氧基的化合物的优选例,可举出“エポライト”(注册商标)40E、“エポライト”100E、“エポライト”200E、“エポライト”400E、“エポライト”70P、“エポライト”200P、“エポライト”400P、“エポライト”1500NP、“エポライト”80MF、“エポライト”4000、“エポライト”3002(以上,共荣社化学(株)制)、“デナコール”(注册商标)EX-212L、“デナコール”EX-214L、“デナコール”EX-216L、“デナコール”EX-850L(以上,ナガセケムテックス(株)制)、GAN、GOT(以上,日本化药(株)制)、“エピコート”(注册商标)828、“エピコート”1002、“エピコート”1750、“エピコート”1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275(以上,ジャパンエポキシレジン(株)制)、“エピクロン”(注册商标)EXA-9583、HP4032(以上,DIC(株)制)、VG3101(三井化学(株)制)、“テピック”(注册商标)S、“テピック”G、“テピック”P(以上,日产化学工业(株)制)、“デナコール”EX-321L(ナガセケムテックス(株)制)、NC6000(日本化药

(株)制)、“エポトート”(注册商标)YH-434L(东都化成(株)制)、EPPN502H、NC3000(日本化药(株)制)、“エピクロン”(注册商标)N695、HP7200(以上,DIC(株)制)等。

[0143] 作为具有至少2个氧杂环丁烷基的化合物的优选例,可举出例如,エタナコールEH0、エタナコールOXBP、エタナコールOXTP、エタナコールOXMA(以上,宇部兴产(株)制)、氧杂环丁烷化苯酚酚醛清漆等。

[0144] 热交联剂可以组合含有2种以上。

[0145] 含有热交联剂的情况下,在除溶剂以外的感光性树脂组合物总量100质量%中,其含量优选为1质量%以上且30质量%以下。如果热交联剂的含量为1质量份以上,则可以更加提高固化膜的耐化学性和弯折耐性。此外,如果热交联剂的含量为30质量份以下,则可以进一步减少从固化膜的释气量,进一步提高有机EL显示装置的长期可靠性,感光性树脂组合物的保存稳定性也优异。

[0146] <溶剂>

[0147] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步含有溶剂。通过含有溶剂,从而可以形成清漆的状态,可以使涂布性提高。

[0148] 作为溶剂,可举出 γ -丁内酯等极性的非质子性溶剂、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单-正丙基醚、乙二醇单-正丁基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单-正丙基醚、二甘醇单-正丁基醚、三甘醇单甲基醚、三甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单-正丙基醚、丙二醇单-正丁基醚、双丙甘醇单甲基醚、双丙甘醇单乙基醚、双丙甘醇单-正丙基醚、双丙甘醇单-正丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类、丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、双丙酮醇等酮类、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯类、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、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-氧代丁酸乙酯等其它酯类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基丙烷酰胺、N,N-二甲基异丁基酰胺等酰胺类、3-甲基-2-噁唑烷酮等。可以含有它们中的2种以上。

[0149] 含有溶剂的情况下,其含量没有特别限定,但相对于除溶剂以外的感光性树脂组合物总量100质量份,优选为100~3000质量份,进一步优选为150~2000质量份。此外,溶剂总量100质量%中,沸点180℃以上的溶剂所占的比例优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下。通过使沸点180℃以上的溶剂的比例为20质量%以下,从而可以进一步减少热固化后的释气量,可以更加提高有机EL装置的长期可靠性。

[0150] <密合改良剂>

[0151] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步含有密合改良剂。作为密合改良剂,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环氧环己基乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧

基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、钛螯合剂、铝螯合剂、使芳香族胺化合物与含有烷氧基的硅化合物反应而获得的化合物等。可以含有它们中的2种以上。通过含有这些密合改良剂,从而在将树脂膜显影的情况下等,可以提高与硅晶片、氧化铟锡(ITO)、SiO₂、氮化硅等基底基材的显影密合性。此外,可以提高对洗涤等所使用的氧等离子体、UV臭氧处理的耐性。含有密合改良剂的情况下,在除溶剂以外的感光性树脂组合物总量100质量%中,其含量优选为0.01~10质量%。

[0152] <表面活性剂>

[0153] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步根据需要进行含有表面活性剂,可以使与基板的润湿性提高。作为表面活性剂,可举出例如,東レ・ダウコーニング(株)的SH系列、SD系列、ST系列、ビックケミー・ジャパン(株)的BYK系列、信越化学工业(株)的KP系列、日油(株)のディスフォーム系列、DIC(株)の“メガファック(注册商标)”系列、住友スリーエム(株)のフロラード系列、旭硝子(株)の“サーフロン(注册商标)”系列、“アサヒガード(注册商标)”系列、オムノヴァ・ソリューション社のポリフォックス系列等氟系表面活性剂、共荣社化学(株)のポリフロー系列、楠本化成(株)の“ディスパロン(注册商标)”系列等丙烯酸系和/或甲基丙烯酸系的表面活性剂等。

[0154] 含有表面活性剂的情况下,在除溶剂以外的感光性树脂组合物总量100质量%中,其含量优选为0.001~1质量%。

[0155] <无机粒子>

[0156] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步含有无机粒子。作为无机粒子的优选的具体例,可举出例如,氧化硅、氧化钛、钛酸钡、氧化铝、滑石等。无机粒子的一次粒径优选为100nm以下,更优选为60nm以下。

[0157] 含有无机粒子的情况下,在除溶剂以外的感光性树脂组合物总量100质量%中,其含量优选为5~90质量%。

[0158] <感光性树脂组合物的制造方法>

[0159] 接下来,对制造本发明的感光性树脂组合物的方法进行说明。例如,通过使聚酰亚胺前体(a)、酚化合物(b)和感光性化合物(c)、和根据需要的着色剂(d)、热发色性化合物、自由基聚合性化合物、热交联剂、溶剂、密合改良剂、表面活性剂、无机粒子等溶解,从而可以获得本发明的感光性树脂组合物。

[0160] 作为溶解方法,可举出搅拌、加热。在进行加热的情况下,加热温度优选在不损害感光性树脂组合物的性能的范围设定,通常为室温~80℃。此外,各成分的溶解顺序没有特别限定,可举出例如,从溶解性低的化合物依次溶解的方法。此外,关于表面活性剂、一部分密合改良剂等,在搅拌溶解时易于产生气泡的成分,将其它成分溶解后最后添加,从而可以防止由气泡的产生引起的其它成分的溶解不良。

[0161] 所得的感光性树脂组合物优选使用过滤过滤器进行过滤,除去垃圾、粒子。过滤器孔径可举出例如0.5μm、0.2μm、0.1μm、0.07μm、0.05μm、0.02μm等,但不仅限于此。在过滤过滤器的材质中,可举出聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙(NY)、聚四氟乙烯(PTFE)等。其中,优选为聚乙烯、尼龙。

[0162] <感光性树脂膜、感光性树脂片>

[0163] 本发明的感光性树脂片为由本发明的感光性树脂组合物形成的感光性树脂片。本发明的感光性树脂片例如可以通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯等剥离性基材上将本发明的感光性树脂组合物进行涂布和干燥来获得。

[0164] 在本发明中,感光性树脂膜可以通过涂布本发明的感光性树脂组合物而获得感光性树脂组合物的涂布膜,进行干燥来获得。此外,可以将感光性树脂片制成感光性树脂膜。

[0165] 作为涂布本发明的感光性树脂组合物的方法,可举出例如,旋转涂布法、狭缝涂布法、浸渍涂布法、喷涂法、印刷法等。它们之中,从可以通过少量的涂布液进行涂布,有利于成本减少考虑,优选为狭缝涂布法。狭缝涂布法所需要的涂布液的量例如如果与旋转涂布法相比,则为1/5~1/10左右。作为涂布所使用的狭缝喷嘴,可以选择例如,大日本スクリーン製造(株)制“リニアコーター”、东京应化工业(株)制“スピレス”、東レエンジニアリング(株)制“TSコーター”、中外炉工业(株)制“テーブルコータ”、東京エレクトロン(株)制“CS系列”“CL系列”、サーマトロニクス貿易(株)制“インライン型スリットコーター”、平田机工(株)制“ヘッドコーターHC系列”等由多个制造商上市的狭缝喷嘴。涂布速度一般为10mm/秒~400mm/秒的范围。涂布膜的膜厚根据树脂组合物的固体成分浓度、粘度等而不同,但通常以干燥后的膜厚成为0.1~10 μm ,优选成为0.3~5 μm 的方式涂布。

[0166] 在涂布之前,可以将涂布感光性树脂组合物的基材预先用上述密合改良剂进行前处理。作为前处理方法,可举出例如,使用使密合改良剂0.5~20质量%溶解于异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶剂而得的溶液,将基材表面进行处理的方法。作为基材表面的处理方法,可举出旋转涂布法、狭缝模涂法、棒涂法、浸渍涂布法、喷涂法、蒸气处理法等方法。

[0167] 涂布后,根据需要实施减压干燥处理。

[0168] 减压干燥速度与真空室容积、真空泵能力、室与泵间的配管直径等有关,但例如,在没有涂布基板的状态下,优选设定为真空室内经过60秒后被减压直到40Pa的条件等。一般的减压干燥时间多为30秒~100秒左右,减压干燥结束时的真空室内到达压力在具有涂布基板的状态下通常为100Pa以下。通过使到达压为100Pa以下从而可以形成减少了涂布膜表面的发粘的干燥状态,由此,可以抑制接下来的基板输送中的表面污染、颗粒的产生。

[0169] 在涂布后或减压干燥后,一般将涂布膜进行加热干燥。将该工序也称为预烘烤。干燥使用电热板、烘箱、红外线等。在使用电热板的情况下,在板上直接保持涂布膜进行加热或在设置于板上的接触针等夹具上保持涂布膜进行加热。加热时间优选为1分钟~数小时。加热温度根据涂布膜的种类、目的而有所不同,但从促进预烘烤时的溶剂干燥的观点考虑,优选为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选为90 $^{\circ}\text{C}$ 以上。另一方面,从减少预烘烤时的酰亚胺化进行的观点考虑优选为150 $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为140 $^{\circ}\text{C}$ 以下。本发明中的感光性树脂组合物通过含有上述聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),从而在预烘烤时抑制酰亚胺化的进行,但即使在200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度下进行了烧成的情况下也可以获得高酰亚胺化率的固化膜。

[0170] 感光性树脂膜和感光性树脂片可以形成图案。例如,通过向感光性树脂膜和感光性树脂片,通过具有所希望的图案的掩模照射化学射线来曝光,进行显影,从而可以形成所希望的图案。

[0171] 作为曝光所使用的化学射线,可举出紫外线、可见光线、电子射线、X射线等。在本发明中,优选使用汞灯的i射线(365nm)、h射线(405nm)、g射线(436nm)。在具有正型的感光

性的情况下,曝光部溶解于显影液。在具有负型的感光性的情况下,曝光部固化,在显影液中不溶化。

[0172] 曝光后,在正型的情况下将曝光部,在负型的情况下将非曝光部通过显影液而除去从而形成所希望的图案。作为显影液,优选为四甲基氢氧化铵、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲氨基乙酯、二甲氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、环己基胺、乙二胺、1,6-己二胺等显示碱性的化合物的水溶液。可以在这些碱性水溶液中添加1种以上的N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、 γ -丁内酯、二甲基丙烯酰胺等极性溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类、环戊酮、环己酮、异丁基酮、甲基异丁基酮等酮类等。作为显影方式,可举出喷射、浆式、浸渍、超声波等方式。

[0173] 接下来,优选将通过显影而形成的图案通过蒸馏水进行冲洗处理。可以将乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类等加入到蒸馏水中进行冲洗处理。

[0174] <固化膜>

[0175] 本发明的固化膜为将本发明的感光性树脂组合物或本发明的感光性树脂片固化而得的固化膜。通过将本发明的感光性树脂组合物、本发明的感光性树脂片进行加热固化,从而可以将耐热性低的成分除去,因此可以使耐热性和耐化学性更加提高。特别是,本发明的感光性树脂组合物或本发明的感光性树脂片由于包含聚酰亚胺前体,通过加热固化而形成酰亚胺环,因此可以使耐热性和耐化学性更加提高。

[0176] 本发明的固化膜例如可以适合用于在基板上具有驱动电路、平坦化层、第1电极、绝缘层、发光层和第2电极的有机EL显示装置中的平坦化层和/或绝缘层。

[0177] 此外,本发明的固化膜例如可以适合用于在基板上具有电极、金属布线、层间绝缘层和/或表面保护层的电子部件中的层间绝缘层和/或表面保护层。

[0178] <固化膜的制造方法>

[0179] 本发明的固化膜的制造方法的第一方案包含下述工序:在基板上形成由本发明的感光性树脂组合物或本发明的感光性树脂片制成的感光性树脂膜的工序;将该感光性树脂膜曝光的工序;将曝光了的感光性树脂膜显影的工序;以及将显影了的感光性树脂膜在200℃以下加热处理的工序。

[0180] 本发明的固化膜的制造方法的第二方案包含下述工序:在基板上形成由本发明的感光性树脂组合物或本发明的感光性树脂片制成的感光性树脂膜的工序;将该感光性树脂膜曝光的工序;将曝光了的感光性树脂膜显影的工序;以及将显影了的感光性树脂膜在氧浓度1%以上的气氛下加热处理的工序。另外,在本发明中,氧浓度表示体积浓度。

[0181] 关于本发明的固化膜的制造方法中的形成感光性树脂膜的工序、将感光性树脂膜曝光的工序、和将曝光了的感光性树脂膜显影的工序,如上述<感光性树脂膜、感光性树脂片>的项目所记载的那样。

[0182] 本发明的固化膜的制造方法的第一方案包含将感光性树脂膜在200℃以下加热处理的工序。本发明的感光性树脂组合物通过含有聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),从而即使在200℃以下进行加热处理的情况下也可以获得高酰亚胺化率的固化膜。特别是,在感光性树脂组合物进一步含有着色剂(d)的情况下,从更易于抑制着色剂(d)的褪色的观点考

虑,优选在200℃以下加热处理。

[0183] 在本发明的固化膜的制造方法中,加热处理的工序中的温度可以分步升温,也可以连续升温。

[0184] 在本发明的固化膜的制造方法中,从使从固化膜产生的释气量进一步减少,提高将固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性的观点考虑,加热固化时的气氛优选为非活性气体气氛。作为非活性气体的具体例,可举出氮气、氩气等。

[0185] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方案中,非活性气体气氛中的氧浓度优选为5%以下,更优选为1%以下,进一步优选为0.5%以下,特别优选为0.01%以下。

[0186] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方案中,从使释气量进一步减少的观点考虑,加热处理的工序中的加热时间优选为30分钟以上。另外,在本发明中,所谓加热时间,表示加热处理工序中的最高到达温度下的保持时间。此外,从使固化膜的膜韧性提高的观点考虑,优选为3小时以下。作为加热处理的方法,可举出例如,在200℃下热处理30分钟的方法、在150℃、200℃下热处理各30分钟的方法、一边经2小时从室温直线升温到200℃一边热处理的方法等。

[0187] 本发明的固化膜的制造方法的第二方案包含将显影了的感光性树脂膜在氧浓度1%以上的气氛下加热处理的工序。本发明的感光性树脂组合物通过含有聚酰亚胺前体(a)和酚化合物(b),从而可以使将固化膜作为有机EL显示装置的平坦化层和/或绝缘层时的长期可靠性提高,因此即使在氧浓度1%以上也可以适合地加热固化。

[0188] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方案中,从使从固化膜产生的释气量更加减少的观点考虑,加热处理工序中的温度优选为180℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为230℃以上,特别优选为250℃以上。另一方面,从使固化膜的膜韧性提高的观点考虑,上述温度优选为500℃以下,更优选为450℃以下。

[0189] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方案中,在感光性树脂组合物进一步含有着色剂(d)的情况下,从易于抑制着色剂(d)的褪色的观点考虑,加热处理工序中的温度优选为230℃以下,进一步优选为200℃以下。

[0190] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方案中,从使释气量进一步减少的观点考虑,加热处理的工序中的加热时间优选为30分钟以上。此外,从使固化膜的膜韧性提高的观点考虑,优选为3小时以下。作为加热处理的方法,可举出例如,在250℃下热处理30分钟的方法、在150℃、250℃下热处理各30分钟的方法、一边经2小时从室温直线升温到300℃一边热处理的方法等。

[0191] <感光性树脂组合物、感光性树脂片和固化膜的应用例>

[0192] 本发明的感光性树脂组合物、感光性树脂片和固化膜适合于半导体元件的表面保护层、层间绝缘层、有机电致发光(Electroluminescence:以下记为EL)元件的绝缘层、使用了有机EL元件的显示装置的驱动用薄膜晶体管(Thin Film Transistor:以下记为TFT)基板的平坦化层、电路基板的布线保护绝缘层、固体摄像元件的片上微透镜、各种显示器/固体摄像元件用平坦化层。例如,作为耐热性低的MRAM、有望作为下一代存储器的聚合物存储器(Polymer Ferroelectric RAM:PFRAM)、相变存储器(Phase Change RAM:PCRAM, Ovonic Unified Memory:OUM)等的表面保护层、层间绝缘层是适合的。此外,也可以使用于包含在基板上形成的第一电极、和与上述第一电极对置而设置的第二电极的显示装置,

例如,LCD、ECD、ELD、使用了有机电致发光元件的显示装置(有机电致发光装置)等的绝缘层。以下,以有机EL显示装置和半导体装置、半导体电子部件为例进行说明。

[0193] <有机EL显示装置>

[0194] 本发明的有机EL显示装置是在基板上具有驱动电路、平坦化层、第1电极、绝缘层、发光层和第2电极的有机EL显示装置,并且平坦化层和/或绝缘层具有本发明的固化膜。有机发光材料一般不耐气体成分、水分,通过暴露于它们从而引起发光亮度降低、像素缩小。这里所谓像素缩小,是指从像素的端部发光亮度降低、或变为不点亮的现象。本发明的有机EL显示装置通过将本发明的固化膜包含于有机EL显示装置平坦化层和/或绝缘层从而使长期可靠性提高。特别是由于绝缘层与有机发光材料相邻,因此与平坦化层相比对长期可靠性的影响大。因此,为了获得长期可靠性高的有机EL显示装置,优选至少绝缘层包含本发明的固化膜。

[0195] 如果举出有源矩阵型的显示装置为例,则在玻璃、各种塑料等基板上具有TFT、和位于TFT的侧方部且与TFT连接了的布线,在其上以覆盖凹凸的方式具有平坦化层,进一步在平坦化层上设置有显示元件。显示元件与布线经由形成于平坦化层的接触孔被连接。特别是,近年来有机EL显示装置的柔性化成为主流,因此优选为具有上述驱动电路的基板包含树脂膜的有机EL显示装置。如果使用将本发明的感光性树脂组合物或感光性片固化而得的固化膜作为那样的柔性显示器的绝缘层、平坦化层,则弯折耐性优异,因此特别优选使用。从使与将本发明的感光性树脂组合物或感光性片固化而得的固化膜的密合性提高的观点考虑,作为树脂膜,特别优选为聚酰亚胺。

[0196] 使用本发明的固化膜作为上述平坦化层的情况下的膜厚优选为 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$,更优选为 $2.0 \mu\text{m}$ 以上。通过使平坦化层为上述范围内,从而可以使通过高精细化而密集了的TFT、布线的平坦度提高。如果平坦化层进行厚膜化,则释气增加,成为有机EL显示装置的长期可靠性降低的原因,但本发明的固化膜即使在进行了厚膜化的情况下也可以使长期可靠性提高。此外为了高精细化,可以将TFT、布线也沿膜厚方向配置,因此上述平坦化层优选为多层,上述平坦化层更优选由2~5层构成。

[0197] 在图2中显示TFT基板的一例的截面图。在基板6上矩阵状地设置有底栅型或顶栅型的TFT(薄膜晶体管)1,在覆盖该TFT1的状态下形成有TFT绝缘层3。此外,在该TFT绝缘层3上设置有与TFT1连接了的布线2。进一步在TFT绝缘层3上,在埋入布线2的状态下设置有平坦化层4。在平坦化层4设置有达到布线2的接触孔7。进而,在经由该接触孔7而与布线2连接了的,在平坦化层4上形成有ITO(透明电极)5。这里,ITO5成为显示元件(例如有机EL元件)的电极。进而以覆盖ITO5的周缘的方式形成绝缘层8。有机EL元件可以为从与基板6相反侧放出发光光的顶部发光型,也可以为从基板6侧取出光的底部发光型。这样操作而获得将用于驱动各有机EL元件的TFT1与各有机EL元件连接了的有源矩阵型的有机EL显示装置。

[0198] 这样的TFT绝缘层3、平坦化层4和/或绝缘层8如上述那样可以通过下述工序而形成:形成由本发明的感光性树脂组合物或感光性树脂片形成的感光性树脂膜的工序;将上述感光性树脂膜曝光的工序;将曝光了的感光性树脂膜显影的工序;以及将显影了的感光性树脂膜加热处理的工序。通过具有这些工序的制造方法,可以获得有机EL显示装置。

[0199] <电子部件>

[0200] 本发明的电子部件是在基板上具有电极和金属布线,并且还具有层间绝缘层和/

或表面保护层的电子部件,并且该层间绝缘层和/或表面保护层之中的至少一部分具有本发明的固化膜。

[0201] 作为电子部件的具体例,可举出晶体管、二极管、集成电路(以下,IC)、存储器等具有半导体的有源部件、电阻、电容器、电感器等无源部件。以下,将使用了半导体的电子部件有时称为半导体装置。

[0202] 作为电子部件内的固化膜的具体例,可举出半导体的钝化膜、半导体元件、TFT等的表面保护膜、2~10层的高密度安装用多层布线中的层间绝缘膜、触摸面板显示器的绝缘膜、保护膜等,但不限制于此,可以采用各种结构。

[0203] 如果以半导体装置为例进行说明,则由于本发明的固化膜机械特性优异,因此在安装时也可以缓和来自密封树脂的应力,抑制low-k层的破坏,可以提供高可靠性的半导体装置。

[0204] 在图3中显示具有凸块的半导体装置的衬垫部分的一例的放大截面图。在硅晶片9形成有输入输出用的Al衬垫10和具有通孔的钝化层11。进一步,在钝化层11上形成绝缘层12,进一步,由Cr、Ti等形成的金属层13以与Al衬垫10连接的方式形成,通过电解镀等而形成由Al、Cu等形成的金属布线14。通过对位于焊料凸块18的周边的金属层13进行蚀刻,将各衬垫间绝缘。在被绝缘了的衬垫形成有阻挡金属16和焊料凸块18。在将绝缘膜15进行加工时,形成划痕线17。

[0205] 接下来,使用附图对半导体装置的制造方法进行说明。在图4中显示具有凸块的半导体装置的制造方法的一例。在3a的工序中,在形成了Al衬垫10和钝化层11的硅晶片9上涂布本发明的感光性树脂组合物,经过光刻工序而形成进行了图案形成的绝缘层12。接着,在3b的工序中,通过溅射法而形成金属层13。在3c的工序中,在金属层13上通过镀敷法而成膜金属布线14。接下来,在3d'的工序中,涂布本发明的感光性树脂组合物,在3d的工序中,经过光刻工序而形成绝缘层15的图案。此时,构成绝缘层15的树脂组合物在划痕线17中被厚膜加工。可以在绝缘层15上进一步形成布线(所谓再布线)。在形成2层以上多层布线结构的情况下,重复进行上述工序,从而可以形成2层以上再布线通过由本发明的固化膜构成的层间绝缘层被分离了的多层布线结构。对多层布线结构的层数没有上限,但多使用10层以下的物质。接着,在3e的工序中,形成阻挡金属16,在3f的工序中,形成焊料凸块18。进而,沿着最后的划痕线17进行切割而切分成每片,可以获得具有凸块的半导体装置。

[0206] 实施例

[0207] 以下,举出实施例等说明本发明,但本发明不受这些例子限定。另外,实施例中的各评价通过以下方法进行。

[0208] (1) 酰亚胺化率

[0209] 将通过各实施例和比较例而获得的清漆,使用旋转涂布机(MS-A100;ミカサ(株)制),以任意的转速通过旋转涂布法涂布在硅晶片上。接下来,使用电热板(SCW-636;大日本スクリーン製造(株)制)在120℃下烘烤2分钟,制作出膜厚2.0 μm 的预烘烤膜。另外,膜厚使用大日本スクリーン製造(株)制ラムダエースSTM-602,在折射率1.63的条件下测定。将所得的预烘烤膜切割为3个,第1个不进行任何处理,第2个使用惰性烘箱CLH-21CD-S(光洋サーモシステム(株)制)在200℃下在氧浓度0.01%的氮气气氛下加热处理1小时,第3个在250℃下在氧浓度0.01%的氮气气氛下加热处理1小时,制作出感光性树脂组合物预烘烤

膜、200℃和250℃的固化膜。

[0210] 使用傅里叶变换红外分光光度计(日本分光社制),通过ATR法,获得了所得的预烘烤膜、200℃和250℃的固化膜的红外线吸收光谱。基于数学式(5),将在250℃下加热了1小时后的固化膜设为酰亚胺化率100%,由各样品的来源于聚酰亚胺C-N-C的 1371cm^{-1} 的吸收强度($A(1371\text{cm}^{-1})$)、与来源于苯环的 1437cm^{-1} 的吸收强度($A(1437\text{cm}^{-1})$)之比计算出预烘烤膜和200℃的固化膜各自的酰亚胺化率(%)。在数学式(5)中,X(%)表示酰亚胺化率。在200℃的固化膜的酰亚胺化率为90%以上的情况下判定为“A”,在为小于90%且75%以上的情况下判定为“B”,在为小于75%的情况下判定为“C”。另外,即使200℃的固化膜的酰亚胺化率为75%以上在预烘烤膜的酰亚胺化率为30%以上的情况下也判定为“C”。

$$[0211] \quad X(\%) = \frac{A_{x^{\circ}\text{C}}(1371\text{cm}^{-1})/A_{x^{\circ}\text{C}}(1437\text{cm}^{-1})}{A_{250^{\circ}\text{C}}(1371\text{cm}^{-1})/A_{250^{\circ}\text{C}}(1437\text{cm}^{-1})} \times 100 \quad (5)$$

[0212] (2) 灵敏度(图案加工性)

[0213] 将通过各实施例和比较例而获得的清漆,使用涂布显影装置ACT-8(東京エレクトロン(株)制),通过旋转涂布法涂布在8英寸硅晶片上,在120℃下进行2分钟烘烤而制作出膜厚 $3.0\mu\text{m}$ 的预烘烤膜。另外,膜厚使用大日本スクリーン製造(株)制ラムダエースSTM-602,在折射率1.63的条件下测定。然后,使用曝光机i射线步进曝光机NSR-2005i9C(ニコン社制),经由具有 $10\mu\text{m}$ 的接触孔的图案的掩模,在曝光量 $50 \sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围每隔 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行曝光。在曝光后,使用上述ACT-8的显影装置,将2.38质量%的四甲基铵水溶液(以下TMAH,多摩化学工业(株)制)作为显影液,进行显影直到膜减少量变为 $0.5\mu\text{m}$ 后,用蒸馏水进行冲洗,甩动干燥,获得了图案。

[0214] 将所得的图案使用FDP显微镜MX61(オリンパス(株)制)以倍率20倍进行观察,测定了接触孔的开口直径。求出接触孔的开口直径达到 $10\mu\text{m}$ 的最低曝光量,将其设为灵敏度。在灵敏度小于 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的情况下判定为“S”,在为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的情况下判定为“A”,在为 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的情况下判定为“B”,在为 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上的情况下判定为“C”。

[0215] (3) 残膜率

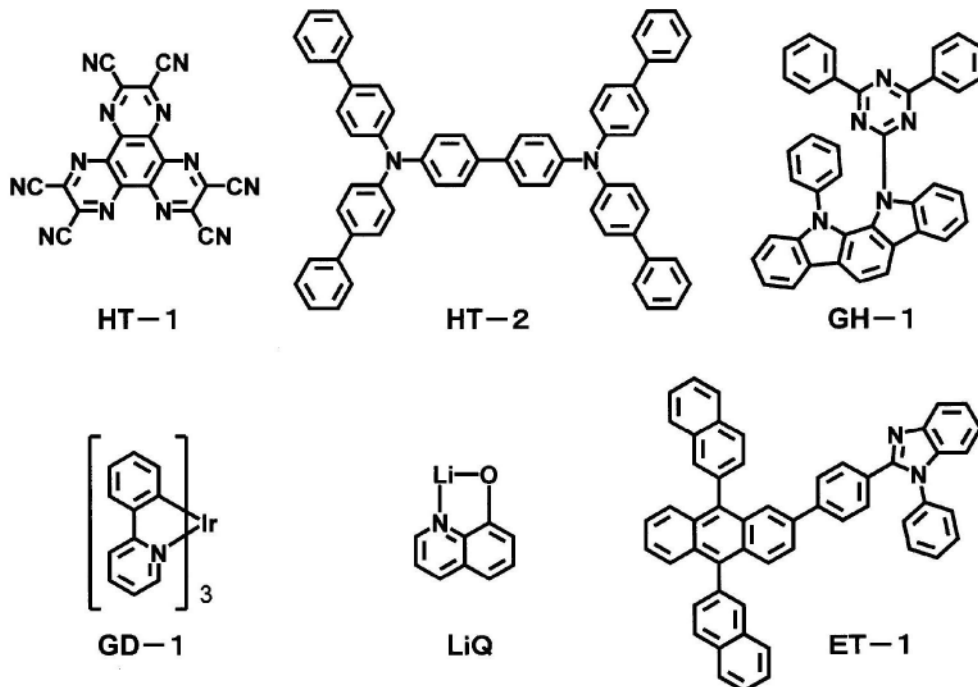
[0216] 将与(2)灵敏度评价同样地操作而获得的膜厚 $3.0\mu\text{m}$ 的预烘烤膜使用ACT-8的显影装置,将2.38质量%的TMAH水溶液作为显影液,显影了60秒后,用蒸馏水进行冲洗,甩动干燥,获得了显影膜。将显影膜相对于预烘烤膜的膜厚的比例设为残膜率(残膜率=(显影膜的膜厚)/(预烘烤膜的膜厚) $\times 100$)。在残膜率为80%以上的情况下判定为“A”,将为小于80%且65%以上的情况下判定为“B”,将为小于65%的情况下判定为“C”。

[0217] (4) 有机EL显示装置的长期可靠性评价

[0218] 在图5中显示有机EL显示装置的制作步骤的概略图。首先,在 $38\text{mm} \times 46\text{mm}$ 的无碱玻璃基板19上通过溅射法在基板整面形成ITO透明导电膜10nm,作为第一电极(透明电极)20进行了蚀刻。此外同时,也形成了用于取出第二电极的辅助电极21。将所得的基板用セミコクレーン56(商品名,フルウチ化学(株)制)超声波洗涤10分钟后,用超纯水洗涤。接下来在该基板整面通过旋转涂布法涂布表2和表3所示的感光性树脂组合物,在120℃的电热板上预烘烤2分钟。对该膜经由光掩模进行了UV曝光后,用2.38质量% TMAH水溶液显影,使不要

的部分溶解,用纯水冲洗。将所得的树脂图案使用惰性烘箱CLH-21CD-S(光洋サーモシステム(株)制)在氧浓度0.01%的氮气气氛下在200℃下加热处理1小时。这样操作而沿宽度方向以间距155 μm 配置宽度70 μm 、长度260 μm 的开口部,沿长度方向以间距465 μm 配置宽度70 μm 、长度260 μm 的开口部,各个开口部限定于基板有效区域而形成使第一电极露出的形状的绝缘层22。这样操作而在边长为16mm的四边形的基板有效区域形成了绝缘层开口率25%的绝缘层。绝缘层的厚度为约1.0 μm 。

[0219] 接下来,在进行了作为前处理的氮等离子体处理后,通过真空蒸镀法形成了包含发光层的有机EL层23。另外,蒸镀时的真空度为 1×10^{-3} Pa以下,在蒸镀中相对于蒸镀源使基板旋转。首先,蒸镀化合物(HT-1)10nm作为空穴注入层,蒸镀化合物(HT-2)50nm作为空穴输送层。接下来在发光层上,将作为主体材料的化合物(GH-1)和作为掺杂材料的化合物(GD-1)以掺杂浓度成为10%的方式蒸镀为40nm的厚度。接下来,将作为电子输送材料的化合物(ET-1)与化合物(LiQ)以体积比1:1叠层为40nm的厚度。以下显示有机EL层中使用的化合物的结构。



[0220]

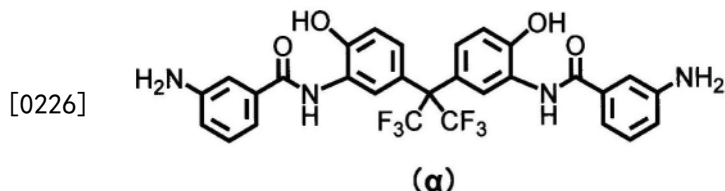
[0221] 接下来,在蒸镀了化合物(LiQ)2nm后,将Mg和Ag以体积比10:1进行10nm蒸镀而制成第二电极(非透明电极)24。最后,在低湿氮气气氛下将盖状玻璃板使用环氧树脂系粘接剂进行粘接从而进行密封,在1片基板上制作出4个边长为5mm的四边形的顶部发光方式的有机EL显示装置。另外,这里所谓的膜厚是水晶振动式膜厚监视器中的显示值。

[0222] 将制作的有机EL显示装置以发光面为上而载置于加热到80℃的电热板,照射了波长365nm、照度0.6mW/cm²的UV光。在刚照射后(0小时)、经过250小时、500小时、1000小时后,通过有机EL显示装置0.625mA的直流驱动使其发光,测定了相对于发光像素的面积发光部的面积率(像素发光面积率)。作为由该评价方法得到的经过1000小时后的像素发光面积率,在为80%以上的情况下判定为“S”,在为小于80%且70%以上的情况下判定为“A”,在为小于70%且60%以上的情况下判定为“B”,在为小于60%的情况下判定为“C”。

[0223] 合成例1含有羟基的二胺化合物(α)的合成

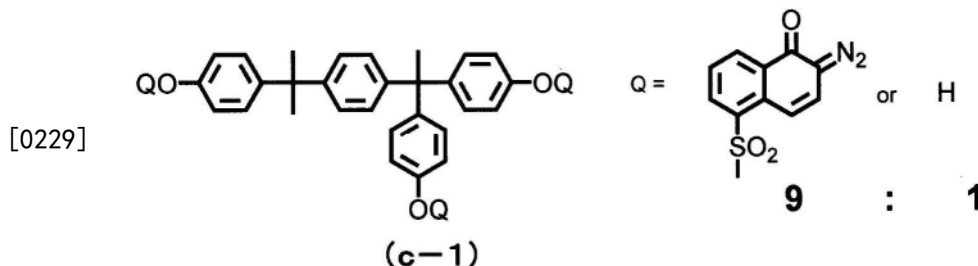
[0224] 使2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(以下称为BAHF) 18.3g (0.05摩尔) 溶解于丙酮100mL、氧化丙烯17.4g (0.3摩尔), 冷却到-15℃。在其中滴加使3-硝基苯甲酰氯 20.4g (0.11摩尔) 溶解于丙酮100mL的溶液。在滴加结束后, 在-15℃下使其反应4小时, 然后恢复到室温。将析出的白色固体过滤分离, 在50℃下真空干燥。

[0225] 将固体30g加入到300mL的不锈钢高压釜中, 分散于甲基溶纤剂250mL, 加入5%钨-碳2g。在其中用气球导入氢气, 在室温下进行还原反应。在约2小时后, 确认气球不再泄气而使反应结束。在反应结束后, 过滤而将作为催化剂的钨化合物除去, 用旋转式蒸发器浓缩, 获得了下述式所示的含有羟基的二胺化合物(α) (Ip7.16eV, 计算值)。



[0227] 合成例2醌重氮化合物(c-1)的合成

[0228] 在干燥氮气气流下, 使TrisP-PA(商品名, 本州化学工业(株)制) 21.22g (0.05摩尔) 和5-萘醌重氮磺酰氯36.27g (0.135摩尔) 溶解于1,4-二噁烷450g, 设为室温。在其中以体系内不变为35℃以上的方式滴加与1,4-二噁烷50g混合了的三乙胺15.18g。在滴加后在30℃下搅拌2小时。将三乙胺盐过滤, 将滤液投入到水中。然后, 将析出的沉淀通过过滤而收集。使该沉淀用真空干燥机干燥, 获得了下述式所示的醌重氮化合物(c-1)。



[0230] 合成例3碱溶性树脂(a-1)的合成

[0231] 在干燥氮气气流下, 使ODPA31.02g (0.10摩尔) 溶解于NMP500g。在其中与NMP50g一起加入BAHF23.81g (0.065摩尔)、邻联甲苯胺4.25g (0.02摩尔)、和SiDA1.24g (0.005摩尔), 在40℃下使其反应2小时。接下来将作为封端剂的MAP2.18g (0.02摩尔) 与NMP5g一起加入, 在50℃下使其反应2小时。然后, 投入将N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛32.39g (0.22摩尔) 用NMP50g进行了稀释的溶液。投入后, 在50℃下搅拌3小时。在搅拌结束后, 将溶液冷却直到室温后, 将溶液投入水3L中而获得了白色沉淀。将该沉淀通过过滤而收集, 用水洗涤3次后, 用80℃的真空干燥机干燥24小时, 获得了聚酰亚胺前体(a-1)。

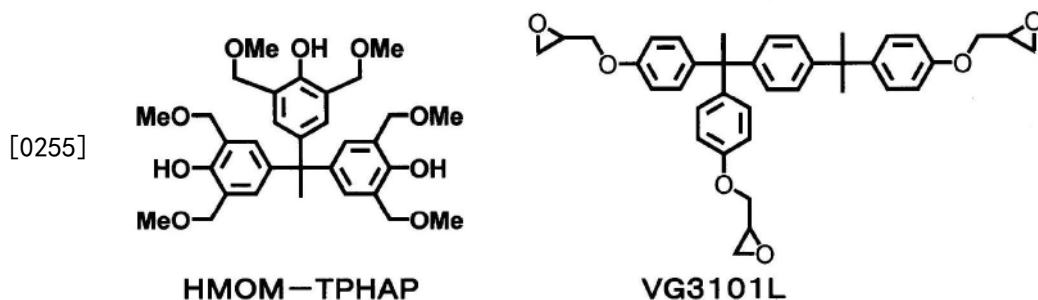
[0232] 合成例4~15、比较合成例1~3

[0233] 将胺成分、酸成分如表1所记载的那样变更, 除此以外与合成例3同样地操作而获得了聚酰亚胺前体(a-2)~(a-13)、(a'-1)~(a'-3)。

[0234] 关于各合成例、比较合成例、实施例、比较例中使用的化合物的名称、和HMOM-TPHAP、VG3101L, 以下显示结构式。

[0235] 邻联甲苯胺: 邻联甲苯胺 (Ip6.58eV, 文献值)

- [0236] DAE:4,4'-二氨基二苯基醚 (Ip6.78eV,文献值) (具有醚键的二胺)
- [0237] MDA:4,4'-二氨基二苯基甲烷 (Ip6.94eV,文献值)
- [0238] TDE-R:1,3-双(4-氨基苯氧基)苯 (Ip7.08eV,计算值) (具有醚键的二胺)
- [0239] BAHF:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷 (Ip7.88eV,计算值)
- [0240] SiDA:1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷 (Ip8.03eV,计算值)
- [0241] MAP:3-氨基苯酚
- [0242] ODP:3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐
- [0243] 6FDA:2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐
- [0244] b-1:双酚AF (pKa=10.8) (满足 (b1) 和 (b2) 的要件的具有吸电子性基的酚化合物 (b))
- [0245] b-2:双酚S (pKa=9.8) (满足 (b1) 和 (b2) 的要件的具有吸电子性基的酚化合物 (b))
- [0246] b-3:4,4'-二羟基二苯甲酮 (pKa=11.3) (满足 (b2) 的要件的具有吸电子性基的酚化合物 (b))
- [0247] b-4:4-(三氟甲基)苯酚 (pKa=10.5) (满足 (b1) 的要件的具有吸电子性基的酚化合物 (b))
- [0248] b-5:3-(三氟甲基)苯酚 (pKa=11.2) (具有吸电子性基的酚化合物 (b))
- [0249] b'-1:双酚A (pKa=11.6) (不具有吸电子性基的酚化合物)
- [0250] b'-2:对甲酚 (pKa=12.8) (不具有吸电子性基的酚化合物)
- [0251] GBL:γ-丁内酯
- [0252] NMP:N-甲基吡咯烷酮
- [0253] TsOH:对甲苯磺酸
- [0254] DBU:1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯



[0256] 实施例1

[0257] 将聚酰亚胺前体 (a-1) 10.0g、酚化合物 (b-1) 2.0g、醌重氮化合物 (c-1) 2.0g 加入 GBL 30g 中而获得了正型感光性树脂组合物的清漆。使用所得的清漆如上述那样进行了酰亚胺化率、灵敏度、残膜率、有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0258] 实施例2~23、比较例1~7、比较例10~15

[0259] 将聚酰亚胺前体 (a)、酚化合物 (b)、感光性化合物 (c)、其它添加剂如表2所记载的那样变更,除此以外,与实施例1同样地操作而获得了正型感光性树脂组合物的清漆。使用所得的清漆如上述那样进行了酰亚胺化率、灵敏度、残膜率、有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0260] 实施例24

[0261] 使用在实施例2中所得的清漆,将树脂图案的加热处理温度从200℃变更为250℃,除此以外,与实施例2同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0262] 实施例25

[0263] 使用在实施例2中获得的清漆,将树脂图案的加热处理气氛从氧浓度0.01%的氮气气氛下变更为氧浓度1%的氮气气氛下,除此以外,与实施例2同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0264] 实施例26

[0265] 使用在实施例2中获得的清漆,将树脂图案的加热处理气氛从氧浓度0.01%的氮气气氛下变更为氧浓度5%的氮气气氛下,除此以外,与实施例2同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0266] 实施例27

[0267] 使用在实施例2中获得的清漆,将树脂图案的加热处理气氛从氧浓度0.01%的氮气气氛下变更为氧浓度21%的大气气氛下,除此以外,与实施例2同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0268] 实施例28

[0269] 将聚酰亚胺前体(a-2) 10.0g、酚化合物(b-1) 2.0g、醌重氮化合物(c-1) 2.0g、4,4',4''-亚甲基三苯酚(e-1) 2.5g、Valifast Red 1308(d1-2-1) 1.5g、Oil Blue613(d1-3-1) 2.5g加入到GBL30g中而获得了正型感光性树脂组合物的清漆。使用所得的清漆如上述那样进行了酰亚胺化率、灵敏度、残膜率、有机EL显示装置的长期可靠性的评价。另外,树脂图案的加热处理气氛为氧浓度21%的大气气氛下,加热处理温度设为200℃。

[0270] 接着通过与(1)酰亚胺化率同样的方法,在无碱玻璃基板上制作出膜厚1.0μm的在200℃下进行了加热处理的固化膜。使用透射密度计(X-Rite361T(V);X-Rite社制)分别测定了制作的固化膜的入射光强度(I₀)和透射光强度(I)。作为遮光性的指标,通过下述式算出OD值,结果OD值为0.6。

[0271] $OD值 = \log_{10}(I_0/I)$ 。

[0272] 实施例29

[0273] 使用在实施例28中获得的清漆,将树脂图案的加热处理温度从200℃变更为250℃,除此以外,与实施例28同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0274] 接着,将加热处理温度从200℃变更为250℃,除此以外,与实施例28同样地操作而算出固化膜的OD值,结果在加热处理中一部分着色剂的褪色进行,OD值为0.3。

[0275] 比较例8

[0276] 将聚酰亚胺前体(a'-1) 10.0g、醌重氮化合物(c-1) 2.0g加入到GBL30g中。在其中加入TsOH1.0g而获得了正型感光性树脂组合物的清漆。使用所得的清漆如上述那样进行了酰亚胺化率、灵敏度、残膜率、有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0277] 比较例9

[0278] 将聚酰亚胺前体(a'-1) 10.0g、醌重氮化合物(c-1) 2.0g加入到GBL30g中。在其中加入DBU1.0g,结果清漆黑色化,醌重氮化合物的分解物析出,因此中止了评价。

[0279] 比较例16

[0280] 使用在比较例1中获得的清漆,将树脂图案的加热处理温度从200℃变更为250℃,除此以外,与比较例1同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0281] 比较例17

[0282] 使用在比较例1中获得的清漆,将树脂图案的加热处理气氛从氧浓度0.01%变更为氧浓度1%的氮气气氛下,除此以外,与比较例1同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0283] 比较例18

[0284] 使用在比较例1中获得的清漆,将树脂图案的加热处理气氛从氧浓度0.01%变更为氧浓度5%的氮气气氛下,除此以外,与比较例1同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0285] 比较例19

[0286] 使用在比较例1中获得的清漆,将树脂图案的加热处理气氛从氧浓度0.01%的氮气气氛下变更为氧浓度21%的大气气氛下,除此以外,与比较例1同样地操作而进行了有机EL显示装置的长期可靠性的评价。

[0287] 将各实施例和比较例的组成和评价结果示于表2~5中。

[0288] [表1]

[0289]

【表1】

	树脂	脲成分										晚成分		
		二胺 (摩尔比)								MAP	酸二肝 (摩尔比)			
		邻联 甲苯胺 Ip6.58	DAE Ip6.78	MDA Ip6.94	TDE-R Ip7.08	α Ip7.16	BAHF Ip7.88	SIDA 8.03	Ip<7.1 的比率 (摩尔%)		ODPA	6FDA		
合成例 3	a-1	20							65	5	22.2	20	100	
合成例 4	a-2	20							65	5	22.2	20	100	
合成例 5	a-3			20					65	5	22.2	20	100	
合成例 6	a-4				20				65	5	22.2	20	100	
合成例 7	a-5		10						75	5	11.1	20	100	
合成例 8	a-6		5						80	5	5.6	20	100	
合成例 9	a-7		30						55	5	33.3	20	100	
合成例 10	a-8		40						45	5	44.4	20	100	
合成例 11	a-9		50						35	5	55.6	20	100	
合成例 12	a-10		10		10				65	5	22.2	20	100	
合成例 13	a-11		20					65		5	22.2	20	100	
合成例 14	a-12		20						65	5	22.2	20	100	
合成例 15	a-13		20						50	5	26.7	50		
比较合成例 1	a-1								85	5	0	20	100	
比较合成例 2	a-2							85		5	0	20	100	
比较合成例 3	a-3								85	5	0	20	100	

[0290] [表2-1]

[0291] 【表2-1】

[0292]

	树脂(a) (种类) (混配量)	酚化合物(b) (种类) (混配量)	感光性化合物(c) (种类) (混配量)	其它 (种类) (混配量)	溶剂 (种类) (混配量)
实施例1	a-1	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例2	a-2	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例3	a-3	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例4	a-4	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例5	a-5	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例6	a-6	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例7	a-7	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例8	a-8	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例9	a-9	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例10	a-10	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例11	a-11	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例12	a-12	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例13	a-13	b-1	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例14	a-2	b-2	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g
实施例15	a-2	b-3	c-1	—	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	—	30g

[0293] [表2-2]

[0294] 【表2-2】

[0295]

	树脂(a) (种类) (混配量)	酚化合物(b) (种类) (混配量)	感光性 化合物(c) (种类) (混配量)	其它 (种类) (混配量)	溶剂 (种类) (混配量)
实施例16	a-2	b-4	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
实施例17	a-2	b-5	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
实施例18	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	1.0g	2.0g	-	30g
实施例19	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	0.5g	2.0g	-	30g
实施例20	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	3.0g	2.0g	-	30g
实施例21	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	5.0g	2.0g	-	30g
实施例22	a-2	b-1	c-1	HMOM-TPHAP	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	2.0g	30g
实施例23	a-2	b-1	c-1	VG3101L	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	2.0g	30g
实施例24	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
实施例25	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
实施例26	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
实施例27	a-2	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
实施例28	a-2	b-1	c-1	e-1/d1-2-1 /d1-3-1	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	2.5g/1.5g /2.5g	30g
实施例29	a-2	b-1	c-1	e-1/d1-2-1 /d1-3-1	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	2.5g/1.5g /2.5g	30g

[0296] [表3]

[0297] 【表3】

	树脂 (a) (种类) (混配量)	酚化合物 (b) (种类) (混配量)	感光性 化合物 (c) (种类) (混配量)	其它 (种类) (混配量)	溶剂 (种类) (混配量)
比较例1	a'-1	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例2	a'-2	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例3	a'-3	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例4	a-1	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例5	a-2	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例6	a-3	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例7	a-4	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例8	a'-1	-	c-1	TSOH	GBL
	10.0g	-	2.0g	1.0g	30g
比较例9	a'-1	-	c-1	DBU	GBL
	10.0g	-	2.0g	1.0g	30g
比较例10	a'-1	b'-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
比较例11	a'-1	b'-2	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
比较例12	a'-1	b-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
比较例13	a'-1	b-2	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
比较例14	a-2	b'-1	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
比较例15	a-2	b'-2	c-1	-	GBL
	10.0g	2.0g	2.0g	-	30g
比较例16	a'-1	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例17	a'-1	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例18	a'-1	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g
比较例19	a'-1	-	c-1	-	GBL
	10.0g	-	2.0g	-	30g

[0298]

[0299] [表4-1]

[0300]

【表 4-1】

	酰亚胺化率 (%)			灵敏度		残膜率		长期可靠性 加热处理条件			长期可靠性 像素发光面积率 [%]			
	预烘烤膜	200°C 固化膜	判定	(mJ/cm ²)	判定	(%)	判定	温度 [°C]	氧浓度 [%]	0hr	250hr	500hr	1000hr	判定
实施例 1	15	97	A	160	A	87	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 2	15	95	A	135	S	84	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 3	15	93	A	160	A	86	A	200	0.01	100	98	88	78	A
实施例 4	15	93	A	135	S	86	A	200	0.01	100	98	88	78	A
实施例 5	14	89	B	130	S	82	A	200	0.01	100	96	86	72	A
实施例 6	13	80	B	130	S	80	A	200	0.01	100	94	78	66	B
实施例 7	15	97	A	150	A	85	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 8	16	99	A	170	A	87	A	200	0.01	100	100	94	84	S
实施例 9	18	99	A	200	B	90	A	200	0.01	100	100	98	88	S
实施例 10	15	94	A	135	S	84	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 11	15	95	A	130	S	85	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 12	15	96	A	125	S	84	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 13	15	95	A	130	S	80	A	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例 14	15	97	A	135	S	80	A	200	0.01	100	100	92	85	S
实施例 15	15	80	B	155	A	84	A	200	0.01	100	96	84	70	A

[0301]

[表 4-2]

[0302]

【表 4-2】

	酰亚胺化率 (%)			灵敏度 (mJ/cm ²)		残膜率 (%)		长期可靠性 加热处理条件			长期可靠性 像素发光面积率 [%]			
	预烘烤膜	200°C 固化膜	判定	(mJ/cm ²)	判定	判定	判定	温度 [°C]	氧浓度 [%]	0hr	250hr	500hr	1000hr	判定
实施例16	14	86	B	160	A	86	A	200	0.01	100	94	78	64	B
实施例17	14	78	B	160	A	86	A	200	0.01	100	92	76	60	B
实施例18	15	90	A	145	S	90	A	200	0.01	100	96	86	74	A
实施例19	13	80	B	170	A	93	A	200	0.01	100	94	78	66	B
实施例20	15	97	A	125	S	79	B	200	0.01	100	100	90	82	S
实施例21	16	99	A	110	S	65	B	200	0.01	100	100	92	84	S
实施例22	15	97	A	135	S	82	A	200	0.01	100	100	96	88	S
实施例23	15	90	A	145	S	86	A	200	0.01	100	98	86	76	A
实施例24	-	-	-	-	-	-	-	250	0.01	100	100	98	92	S
实施例25	-	-	-	-	-	-	-	200	1	100	98	88	78	A
实施例26	-	-	-	-	-	-	-	200	5	100	96	84	70	A
实施例27	-	-	-	-	-	-	-	200	²¹ (大气气氛)	100	94	78	64	B
实施例28	15	95	A	200	B	65	B	200	²¹ (大气气氛)	100	92	76	60	B
实施例29	-	-	-	-	-	-	-	250	²¹ (大气气氛)	100	94	78	64	B

[0303]

[表5-1]

[0304]

【表 5-1】

	酰亚胺化率 (%)			灵敏度 (mJ/cm ²)	残膜率		长期可靠性 加热处理条件		长期可靠性 像素发光面积率 [%]				
	预烘烤膜	200°C 固化膜	判定		(%)	判定	温度 [°C]	氧浓度 [%]	0hr	250hr	500hr	1000hr	判定
比较例1	5	54	C	170	A	200	0.01	100	82	50	22	C	
比较例2	5	53	C	160	A	200	0.01	100	82	50	22	C	
比较例3	5	56	C	150	A	200	0.01	100	82	50	22	C	
比较例4	8	67	C	190	A	200	0.01	100	84	56	28	C	
比较例5	8	65	C	170	A	200	0.01	100	84	56	28	C	
比较例6	8	64	C	180	A	200	0.01	100	84	54	24	C	
比较例7	8	64	C	170	A	200	0.01	100	84	54	24	C	
比较例8	46	97	C	290	C	200	0.01	100	92	74	58	C	
比较例9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
比较例10	10	59	C	145	S	200	0.01	100	84	56	28	C	

[0305]

[表5-2]

[0306]

【表 5-2】

	酰亚胺化率 (%)			灵敏度		残膜率		长期可靠性 加热处理条件		长期可靠性 像素发光面积率 [%]				
	预烘烤膜	200°C 固化膜	判定	(mJ/cm ²)	判定	(%)	判定	温度 [°C]	氧浓度 [%]	0hr	250hr	500hr	1000hr	判定
比较例 1 1	8	56	C	155	A	80	A	200	0.01	100	84	54	24	C
比较例 1 2	12	70	C	125	S	78	B	200	0.01	100	92	72	54	C
比较例 1 3	12	72	C	125	S	73	B	200	0.01	100	92	74	58	C
比较例 1 4	12	70	C	155	A	82	A	200	0.01	100	86	60	36	C
比较例 1 5	12	67	C	170	A	83	A	200	0.01	100	84	58	30	C
比较例 1 6	-	-	-	-	-	-	-	250	0.01	100	98	88	78	A
比较例 1 7	-	-	-	-	-	-	-	200	1	100	80	48	18	C
比较例 1 8	-	-	-	-	-	-	-	200	5	100	76	42	10	C
比较例 1 9	-	-	-	-	-	-	-	200	²¹ (大气气氛)	100	68	30	0	C

[0307]

附图标记说明

[0308]

1: TFT (薄膜晶体管)

[0309]

2: 布线

[0310]

3: TFT 绝缘层

[0311]

4: 平坦化层

- [0312] 5:ITO(透明电极)
- [0313] 6:基板
- [0314] 7:接触孔
- [0315] 8:绝缘层
- [0316] 9:硅晶片
- [0317] 10:Al衬垫
- [0318] 11:钝化层
- [0319] 12:绝缘层
- [0320] 13:金属(Cr、Ti等)层
- [0321] 14:金属布线(Al、Cu等)
- [0322] 15:绝缘层
- [0323] 16:阻挡金属
- [0324] 17:划痕线
- [0325] 18:焊料凸块
- [0326] 19:无碱玻璃基板
- [0327] 20:第一电极(透明电极)
- [0328] 21:辅助电极
- [0329] 22:绝缘层
- [0330] 23:有机EL层
- [0331] 24:第二电极(非透明电极)。

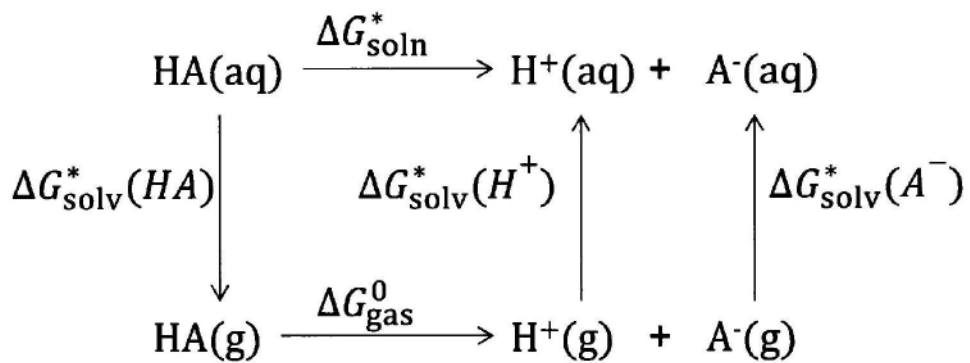


图1

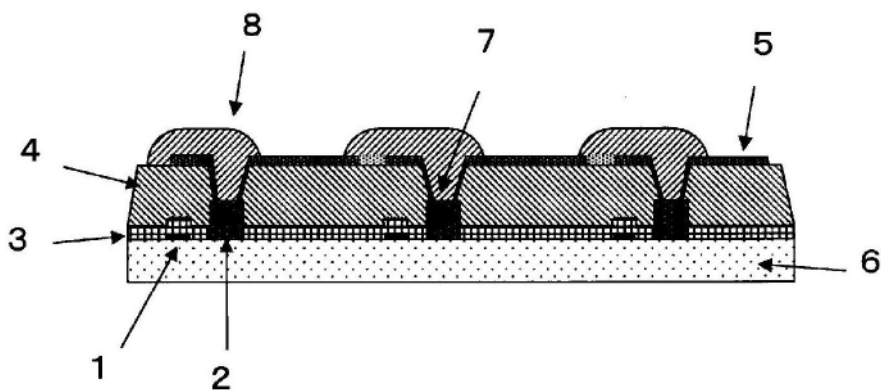


图2

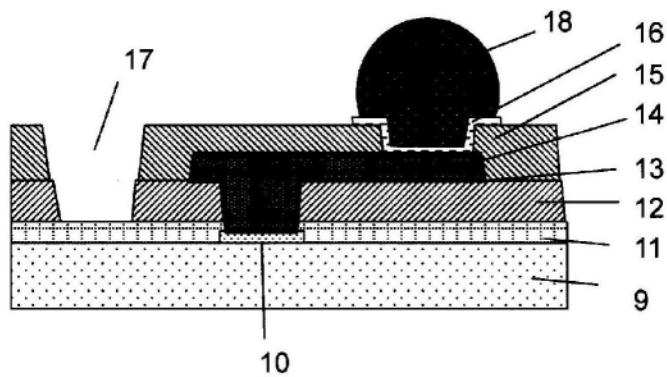


图3

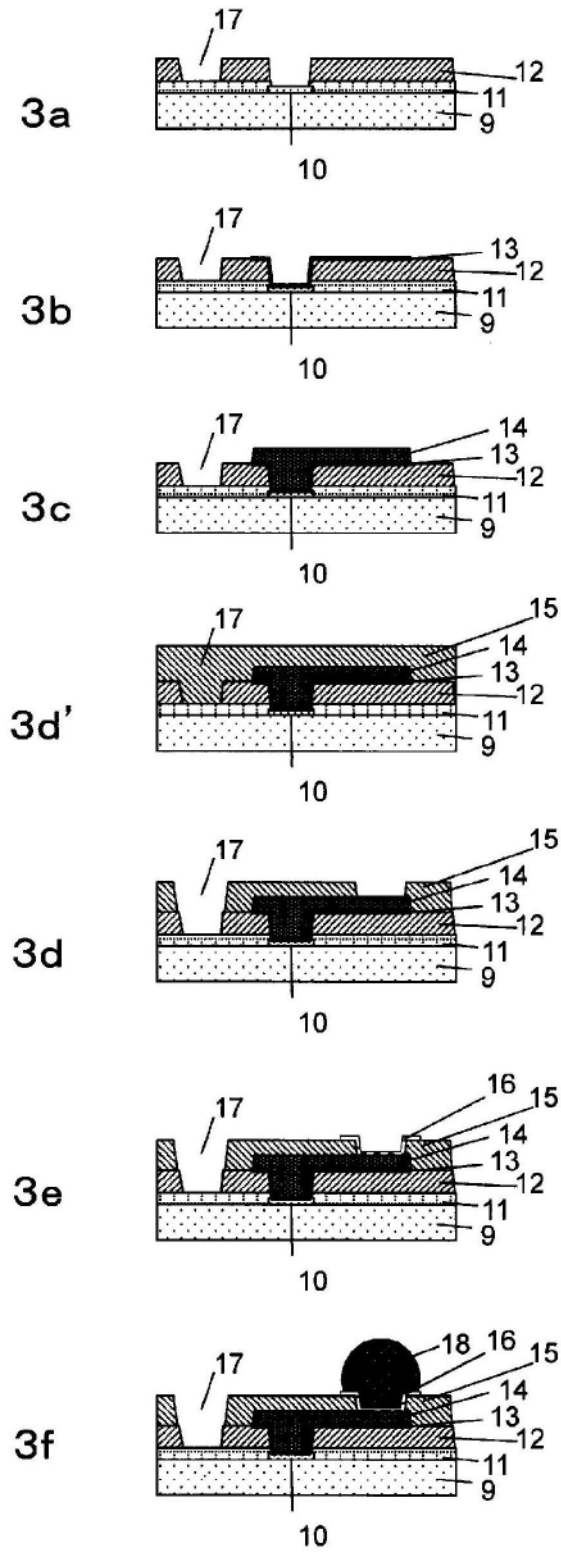


图4

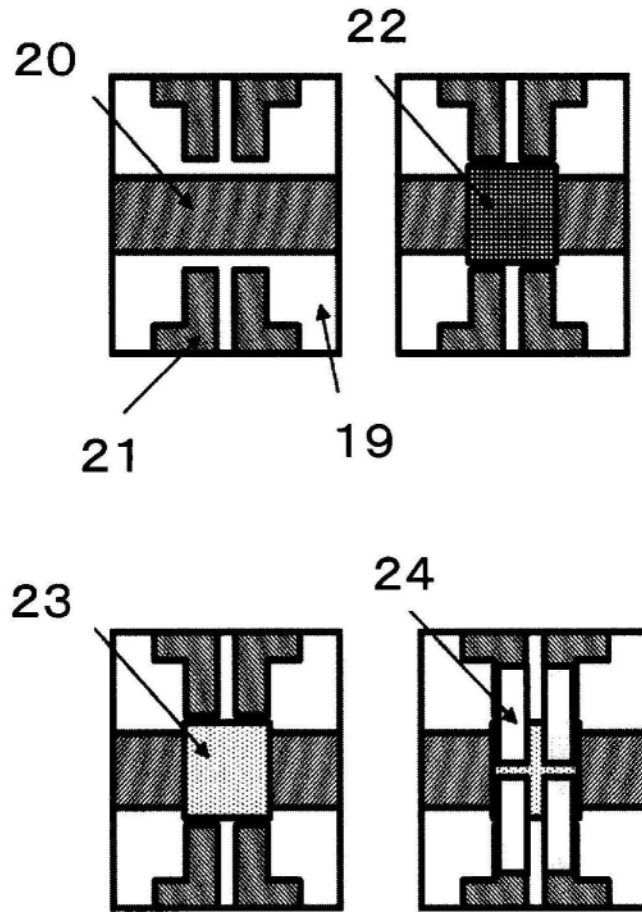


图5