



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118922782 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 08

(21) 申请号 202380027127.X

(22) 申请日 2023.03.09

(30) 优先权数据

2022-048750 2022.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009033 2023.03.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/181962 JA 2023.09.28

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小泉裕贵 三岛康太郎 泽井良尚

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王轩

(51) Int.Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

权利要求书2页 说明书48页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置

(57) 摘要

本发明提供能够形成高折射率的固化物、孔清晰度优异的感光性树脂组合物。本发明的感光性树脂组合物含有 (A) 烯属不饱和化合物、(B) 光聚合引发剂、(C) 碱可溶性树脂, 上述 (A) 烯属不饱和化合物含有分子中具有1~3个烯属不饱和键及1~3个含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物 (A1), 上述 (C) 碱可溶性树脂含有主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂 (C1)。

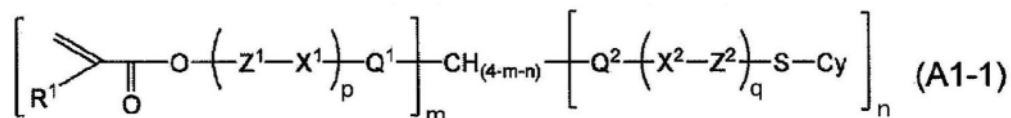
1. 一种感光性树脂组合物,其含有(A)烯属不饱和化合物、(B)光聚合引发剂、(C)碱可溶性树脂,其中,

所述(A)烯属不饱和化合物含有分子中具有1~3个烯属不饱和键及1~3个含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物(A1),

所述(C)碱可溶性树脂含有主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述烯属不饱和化合物(A1)为下述通式(A1-1)表示的化合物,



式(A1-1)中, R^1 表示氢原子或甲基,Cy表示含硫芳香族杂环, Q^1 及 Q^2 各自独立地表示碳原子数1~6的亚烷基, X^1 及 X^2 各自独立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-、 Z^1 及 Z^2 各自独立地表示任选具有取代基的二价烃基,m及n各自独立地表示1~3的整数,p及q各自独立地表示0~3的整数, R^2 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其中,

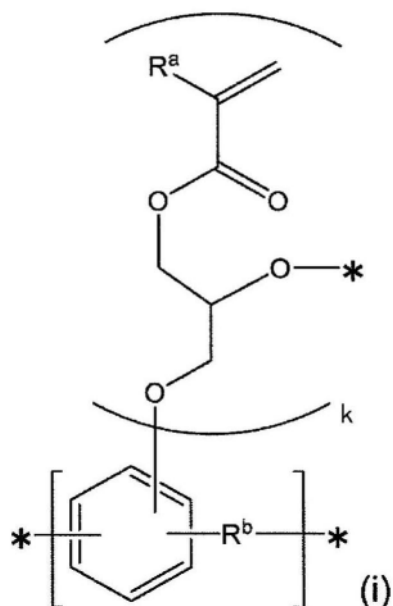
在感光性树脂组合物的全部固体成分中,所述烯属不饱和化合物(A1)的含有比例为20质量%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

烯属不饱和化合物(A1)相对于(C)碱可溶性树脂100质量份的含有比例为120质量份以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

所述主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)具有下述通式(i)表示的部分结构,



式(i)中, R^a 表示氢原子或甲基, R^b 表示任选具有取代基的二价烃基,k表示1或2,式(i)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代,*分别表示键合部位。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

使感光性树脂组合物固化而得到的固化膜在波长633nm下的折射率为1.620以上。

7.一种固化物,其是使权利要求1~6中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

8.一种图像显示装置,其具备权利要求7所述的固化物。

感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置。

[0002] 本申请基于2022年3月24日在日本提出申请的日本特愿2022-048750号要求优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 有机EL (Electro Luminescence) 元件是利用了通过施加电场而通过由阳极注入的空穴与由阴极注入的电子的复合能使荧光性物质等发光的原理的自发光元件。在照明装置或显示装置的用途等中,近年来正在对有机EL元件进行活跃的研究开发。

[0004] 例如,有机EL显示装置与现有的CRT、LCD相比,在视觉辨认性及视场角的方面具有优点,并且具有轻质化、薄层化及挠性这样的优异特征。然而,一般而言,包含发光层的有机层的折射率比空气高,为1.6~2.1。因此,发出的光容易在界面发生全反射或干涉,光取出效率不足20%,损失了大部分的光。

[0005] 有机EL装置的基本结构是在透光性基板上依次层叠有透光性电极、包含发光层的至少1个有机层、以及背面电极的结构。在有源矩阵型的有机EL装置中,例如在上述有机层上层叠有TFT基板,所述TFT基板以矩阵状形成有成为上述背面电极的多个像素电极和作为其开关元件的TFT(薄膜晶体管)。

[0006] 从有机层发出的光直接、或者被由铝等形成的背面电极反射而从透光性基板射出。此时,优选将产生的光在透光性基板侧高效地取出。然而,根据入射至折射率不同的相邻层界面的角度,光会发生全反射,成为在元件内部沿着面方向进行全反射并且前进的导波光,存在在内部被吸收而衰减、无法取出至外部的问题。

[0007] 作为提高光的取出效率的方法,例如,专利文献1中记载了通过将高折射率层和纳米多孔质层组合,从而改善了光取出效率的有机电致发光元件。

[0008] 作为具有高折射率的感光性组合物,不限于有机EL显示装置用途,在液晶显示器用途中也进行了研究。例如,专利文献2中记载了使用氧化钛等氧化物微粒、特定的含茛骨架化合物的高折射且密合性高的感光性组合物。另外,专利文献3中记载了使用特定化合物的光学材料用的组合物。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2006-12826号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2014-91790号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2021-24842号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 通过在感光性树脂组合物中配合以 TiO_2 、 ZrO_2 为代表的高折射率的金属氧化物粒

子,可得到高折射率的固化物,另一方面,由于来自金属氧化物粒子的高介电常数,例如在为了提高光取出效率而在TFT与像素电极之间配置由固化物形成的平坦化膜、微透镜时,有时也会发生由介电损耗导致的信号延迟、热损失等不良情况,近年来,有时更优选减少金属氧化物粒子的量或者将其去除。

[0016] 本发明人等进行了研究,结果发现,专利文献2中记载的包含含茛骨架化合物的感光性组合物的折射率低,而且孔清晰度也不充分。另外,发现专利文献3中记载的化合物在与特定的碱可溶性树脂组合的情况下,在折射率方面存在问题,而且孔清晰度也不充分。

[0017] 因此,本发明的目的在于提供能够形成高折射率的固化物、孔清晰度优异的感光性树脂组合物。

[0018] 另外,本发明的目的在于提供使本发明的感光性树脂组合物固化而成的固化物、具备本发明的固化物的图像显示装置。

[0019] 解决问题的方法

[0020] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的烯属不饱和化合物及碱可溶性树脂能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明的主旨如下所述。

[0022] [1]一种感光性树脂组合物,其含有(A)烯属不饱和化合物、(B)光聚合引发剂、(C)碱可溶性树脂,其中,

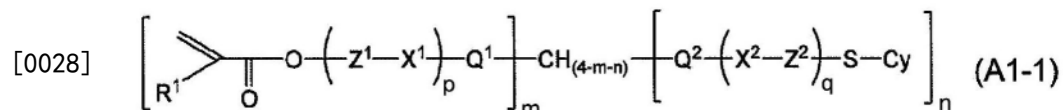
[0023] 上述(A)烯属不饱和化合物含有分子中具有1~3个烯属不饱和键及1~3个含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物(A1),

[0024] 上述(C)碱可溶性树脂含有主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)。

[0025] [2]根据[1]的感光性树脂组合物,其中,

[0026] 上述烯属不饱和化合物(A1)为下述通式(A1-1)表示的化合物。

[0027] [化学式1]



[0029] (式(A1-1)中,R¹表示氢原子或甲基。Cy表示含硫芳香族杂环。Q¹及Q²各自独立地表示碳原子数1~6的亚烷基。X¹及X²各自独立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-。Z¹及Z²各自独立地表示任选具有取代基的二价烃基。m及n各自独立地表示1~3的整数。p及q各自独立地表示0~3的整数。R²表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。)

[0030] [3]根据[1]或[2]的感光性树脂组合物,其中,

[0031] 在感光性树脂组合物的全部固体成分中,上述烯属不饱和化合物(A1)的含有比例为20质量%以上。

[0032] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

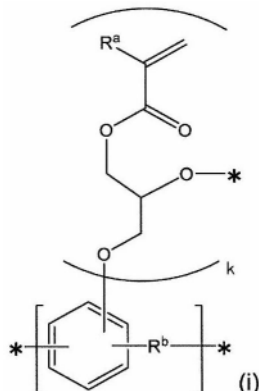
[0033] 烯属不饱和化合物(A1)相对于(C)碱可溶性树脂100质量份的含有比例为120质量份以下。

[0034] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

[0035] 上述主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)具有下述通式(i)表示的部分结构。

[0036] [化学式2]

[0037]



[0038] (式(i)中, R^a表示氢原子或甲基。R^b表示任选具有取代基的二价烃基。k表示1或2。式(i)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。* 分别表示键合部位。)

[0039] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

[0040] 使感光性树脂组合物固化而得到的固化膜在波长633nm下的折射率为1.620以上。

[0041] [7]一种固化物,其是使[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

[0042] [8]一种图像显示装置,其具备[7]的固化物。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明,可以提供能够形成高折射率的固化物、孔清晰度优异的感光性树脂组合物。

具体实施方式

[0045] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,以下的记载为本发明的实施方式的一例,本发明只要不超出其主旨即可,并不限于此。

[0046] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸及甲基丙烯酸的任一者或两者”。

[0047] “全部固体成分”是指感光性树脂组合物中的溶剂以外的全部成分。溶剂以外的成分即使在常温下为液体,该成分也包含于全部固体成分中而不包含于溶剂。

[0048] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0049] 在本发明中,“(共)聚合物”是指包含单一聚合物(均聚物)和共聚物(共聚聚合物)这两者,另外,“(酸)酐”、“(无水)…酸”是指包含酸和其酸酐这两者。

[0050] 在本发明中,“重均分子量”是指基于GPC(凝胶渗透色谱法)的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)。

[0051] 在本发明中,酸值在没有特别说明的情况下表示有效固体成分换算的酸值,通过中和滴定而计算。

[0052] [1]感光性树脂组合物

[0053] 本发明的感光性树脂组合物含有(A)烯属不饱和化合物、(B)光聚合引发剂及(C)碱可溶性树脂,可以进一步根据需要而包含其它成分。作为其它成分,例如可举出:金属氧化物、着色剂、溶剂。

[0054] [1-1]感光性树脂组合物的成分及组成

[0055] 对构成本发明的感光性树脂组合物的成分及其组成依次进行说明。

[0056] [1-1-1] (A) 成分; 烯属不饱和化合物

[0057] 本发明的感光性树脂组合物含有 (A) 烯属不饱和化合物。通过含有 (A) 烯属不饱和化合物, 涂膜的固化性提高。

[0058] 在本发明的感光性树脂组合物中, (A) 烯属不饱和化合物含有分子中具有 1~3 个烯属不饱和键及 1~3 个含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物 (A1) (以下有时仅记载为烯属不饱和化合物 (A1))。

[0059] <烯属不饱和化合物 (A1)>

[0060] 烯属不饱和化合物 (A1) 在分子中具有 1~3 个烯属不饱和键及 1~3 个含硫芳香族杂环。

[0061] 通过含有烯属不饱和化合物 (A1), 来自硫原子及芳香环的电子密度、极化率的增加, 由此能够对固化物赋予高折射率。

[0062] 从固化性的观点出发, 烯属不饱和化合物 (A1) 在分子中具有 1~3 个的烯属不饱和键的数量优选为 2~3 个。从确保高折射率化及溶解性的观点出发, 烯属不饱和化合物 (A1) 在分子中具有 1~3 个的含硫芳香族杂环的数量优选为 2 个。从确保固化性、高折射率化及溶解性的观点出发, 烯属不饱和化合物 (A1) 更优选具有 2 个烯属不饱和键及 2 个含硫芳香族杂环。

[0063] 含硫芳香族杂环具有至少 1 个硫原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子, 除了硫原子以外, 可以具有氧原子, 也可以具有氮原子, 还可以具有氧原子和氮原子。

[0064] 从避免着色的观点出发, 构成含硫芳香族杂环的硫原子的数量优选为 1~3 个, 更优选为 1~2 个, 进一步优选为 1 个。从避免着色、确保溶解性的观点出发, 构成含硫芳香族杂环的杂原子的数量优选为 1~3 个, 更优选为 1~2 个。

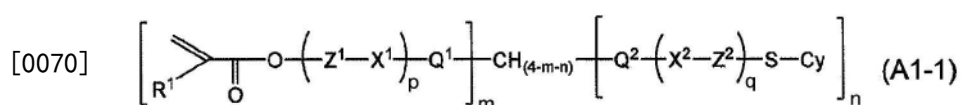
[0065] 含硫芳香族杂环可以为单环, 也可以为稠环。从高折射率化的方面出发, 优选为稠环。构成稠环的环的数量优选为 2~5 个, 更优选为 2~4 个, 从容易获取原料、容易合成的方面出发, 特别优选为 2~3 个。

[0066] 作为含硫芳香族杂环, 例如可举出: 噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、噻喃环、萘并噻吩环、二萘并噻吩环、二苯并噻喃环等包含 1 个硫原子的芳香族杂环; 噻蒽环等包含 2 个以上硫原子的芳香族杂环; 噻唑环、异噻唑环、苯并噻唑环、萘并噻唑环、吩噻嗪环、噻唑并咪唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、二噻唑并吡嗪环、噻唑并吡嗪环、噻唑并噁唑环、二苯并苯并噻吩环、噻吩并噁唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环等包含 2 个以上杂原子的芳香族杂环。

[0067] 从高折射率化和低着色性、溶解性的观点出发, 作为含硫芳香族杂环, 优选为苯并噻唑环、二苯并噻吩环、苯并噻吩环, 更优选为苯并噻唑环。

[0068] 烯属不饱和化合物 (A1) 优选为下述通式 (A1-1) 表示的化合物。

[0069] [化学式3]



[0071] 式 (A1-1) 中, R^1 表示氢原子或甲基。Cy 表示含硫芳香族杂环。 Q^1 及 Q^2 各自独立地表

示碳原子数1~6的亚烷基。 X^1 及 X^2 各自独立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-。 Z^1 及 Z^2 各自独立地表示任选具有取代基的二价烃基。 m 及 n 各自独立地表示1~3的整数。 p 及 q 各自独立地表示0~3的整数。 R^2 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0072] 式(A1-1)中,Cy表示任选具有取代基的含硫芳香族杂环。含硫芳香族杂环有助于高折射率。

[0073] 含硫芳香族杂环具有至少1个硫原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除了硫原子以外,可以具有氧原子,也可以具有氮原子,还可以具有氧原子和氮原子。

[0074] 从避免着色的观点出发,构成含硫芳香族杂环的硫原子的数量优选为1~3个,更优选为1~2个,进一步优选为1个。从避免着色、确保溶解性的观点出发,构成含硫芳香族杂环的杂原子的数量优选为1~3个,更优选为1~2个。

[0075] 含硫芳香族杂环可以为单环,也可以为稠环。从高折射率化的方面出发,优选为稠环。构成稠环的环的数量优选为2~5个,更优选为2~4个,从容易获取原料、容易合成的方面出发,特别优选为2~3个。

[0076] 作为含硫芳香族杂环,例如可举出:噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、噻喃环、萘并噻吩环、二萘并噻吩环、二苯并噻喃环等包含1个硫原子的芳香族杂环;噻蒽环等包含2个以上硫原子的芳香族杂环;噻唑环、异噻唑环、苯并噻唑环、萘并噻唑环、吩噻嗪环、噻唑并咪唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、二噻唑并吡嗪环、噻唑并吡嗪环、噻唑并噁唑环、二苯并苯并噻吩环、噻吩并噁唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环等包含2个以上杂原子的芳香族杂环。

[0077] 作为含硫芳香族杂环,从高折射率化和低着色性、溶解性的观点出发,优选为苯并噻唑环、二苯并噻吩环、苯并噻吩环,更优选为苯并噻唑环。

[0078] 式(A1-1)中, Q^1 及 Q^2 独立地表示碳原子数1~6的亚烷基。碳原子数1~6的亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。亚烷基的碳原子数优选为1~4。具体而言,更优选为亚甲基、亚乙基、甲基亚甲基、乙基亚甲基,进一步优选为亚甲基、亚乙基,特别优选为亚甲基。

[0079] 一分子中的 Q^1 、 Q^2 可以彼此相同,也可以彼此不同。从容易获取原料、容易控制产物的立体异构体的方面出发,优选 Q^1 、 Q^2 彼此相同。

[0080] 式(A1-1)中, X^1 及 X^2 独立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-。

[0081] R^2 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。作为碳原子数1~4的烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基。

[0082] 从容易合成的方面及降低粘度的方面出发, X^1 、 X^2 优选为-O-或-S-。从原料获取的观点出发,更优选为-O-,从折射率的观点出发,更优选为-S-。

[0083] 式(A1-1)中, Z^1 及 Z^2 独立地表示任选具有取代基的烃基。烃基的碳原子数(不包括取代基的碳原子数)优选为1~8。碳原子数为8以下时,折射率不易降低,分子量小,因此粘度容易降低,加工性容易提高。

[0084] 作为具体例,例如可举出:亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、亚丁基。

[0085] 作为取代基,例如可举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、氟烷基。

[0086] 式(A1-1)中, m 及 n 各自独立地表示1~3的整数。

[0087] 从固化性的观点出发, m 优选为2~3,更优选为2。

[0088] 从折射率的观点出发, n 优选为2~3,更优选为2。

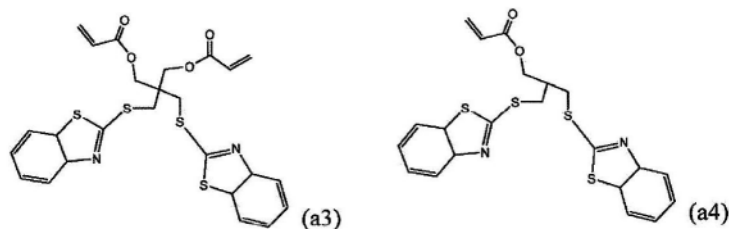
[0089] 特别优选m及n分别为2。

[0090] 式(A1-1)中,p及q各自独立地表示0~3的整数。存在p、q越小,越容易变成高折射率的倾向。

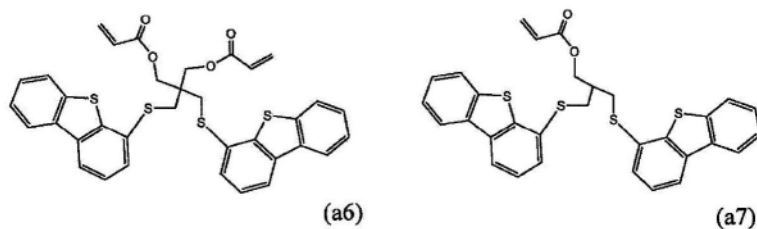
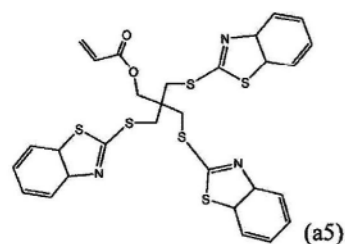
[0091] 特别优选p及q分别为0。

[0092] 以下示出烯属不饱和化合物(A1)的具体例。

[0093] [化学式4]

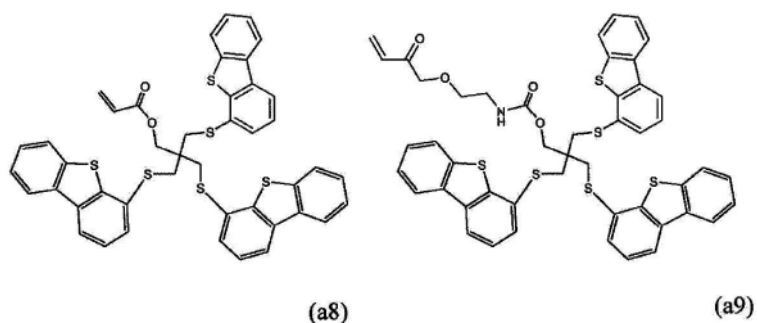


[0094]



[0095] [化学式5]

[0096]



[0097] 从折射率的观点出发,优选为式(a3)、(a4)、(a5)表示的烯属不饱和化合物(A1),更优选为式(a3)表示的烯属不饱和化合物(A1)。

[0098] 烯属不饱和化合物(A1)在一分子中含有的硫原子量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,特别优选为20质量%以上,另外,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。通过设为上述下限值以上,存在变成高折射率的倾向。另外,通过设为上述上限值以下,存在低着色性的倾向。上述的上限及下限可以任意组合。例如,优选为5~40质量%,更优选为10~40质量%,进一步优选为15~30质量%,特别优选为20~25质量%。

[0099] 烯属不饱和化合物(A1)的双键当量优选为200g/mol以上,更优选为250g/mol以上,另外,优选为900g/mol以下,更优选为700g/mol以下,进一步优选为500g/mol以下,特别优选为300g/mol以下。通过设为上述下限值以上,存在变成高折射率的倾向。另外,通过设为上述上限值以下,存在固化性提高、而且变成低介电常数、高体积电阻的倾向。上述的上限及下限可以任意组合。例如优选为200~900g/mol,更优选为200~700g/mol,进一步优选为250~500g/mol,特别优选为250~300g/mol。

[0100] <烯属不饱和化合物(A1)以外的(A)烯属不饱和化合物>

[0101] 本发明的感光性树脂组合物可以含有烯属不饱和化合物(A1)以外的烯属不饱和化合物(以下有时仅记载为其它烯属不饱和化合物)作为(A)烯属不饱和化合物。

[0102] 在本发明中,作为烯属不饱和化合物,是指在分子内具有1个以上烯属不饱和键的化合物。作为其它烯属不饱和化合物,从聚合性、交联性、以及能够扩大与此相伴的曝光部与非曝光部的显影液溶解性的差异等方面出发,优选为在分子内具有2个以上烯属不饱和键的化合物。烯属不饱和键优选来自于(甲基)丙烯酸酰氧基。即,作为其它烯属不饱和化合物,优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0103] 在本发明中,特别期望使用一分子中具有2个以上烯属不饱和键的多官能烯属单体作为其它烯属不饱和化合物。多官能烯属单体所具有的烯属不饱和基团的数量没有特别限定,优选为2以上,更优选为3以上,另外,优选为15以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为2~15,优选为3~10,更优选为3~8,进一步优选为3~6。通过设为上述下限值以上,存在显影性变得更良好的倾向,通过设为上述上限值以下,存在固化性提高、而且变成低介电常数、高体积电阻的倾向。

[0104] 作为其它烯属不饱和化合物,例如可举出:脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯;芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯;通过脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多元羟基化合物与不饱和羧酸及多元羧酸的酯化反应而得到的酯。

[0105] 作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,例如可举出:乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等脂肪族多羟基化合物的丙烯酸酯、将上述的示例化合物的丙烯酸酯的一部分或全部替换为甲基丙烯酸酯而成的甲基丙烯酸酯、将上述的示例化合物的丙烯酸酯的一部分或全部替换为衣康酸酯而成的衣康酸酯、将上述的示例化合物的丙烯酸酯的一部分或全部替换为巴豆酸酯而成的巴豆酸酯、将上述的示例化合物的丙烯酸酯的一部分或全部替换为马来酸酯而成的马来酸酯。

[0106] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯,例如可举出:氢醌二丙烯酸酯、氢醌二甲基丙烯酸酯、间苯二酚二丙烯酸酯、间苯二酚二甲基丙烯酸酯、连苯三酚三丙烯酸酯等芳香族多羟基化合物的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

[0107] 作为通过脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多元羟基化合物与不饱和羧酸及多元羧酸的酯化反应而得到的酯,其未必为单一物,举出代表性的具体例时,例如可举出:丙烯酸、邻苯二甲酸及乙二醇的缩合物、丙烯酸、马来酸及二乙二醇的缩合物、甲基丙烯酸、对苯二甲酸及季戊四醇的缩合物、丙烯酸、己二酸、丁二醇及甘油的缩合物。

[0108] 此外,作为多官能烯属单体,例如可举出:使多异氰酸酯化合物与含羟基的(甲基)

丙烯酸酯、或使多异氰酸酯化合物与多元醇及含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类;多元环氧化合物与羟基(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸的加成反应产物这样的环氧丙烯酸酯类;亚乙基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙酯类;邻苯二甲酸二乙烯酯等含乙烯基的化合物。

[0109] 从固化性、低介电常数及高体积电阻的观点出发,作为其它烯属不饱和化合物,优选为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸形成的酯或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类,更优选为二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0110] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0111] 本发明的感光性树脂组合物中的(A)烯属不饱和化合物的含有比例没有特别限定,在全部固体成分中,优选为1质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上,更进一步优选为30质量%以上,特别优选为40质量%以上,另外,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为60质量%以下。上述的上限及下限可以任意组合。在全部固体成分中,例如为1~80质量%,优选为10~70质量%,更优选为20~60质量%,进一步优选为30~60质量%,特别优选为40~60质量%。通过设为上述下限值以上,存在变成高折射率的倾向,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度变得良好的倾向。

[0112] 本发明的感光性树脂组合物中的烯属不饱和化合物(A1)的含有比例没有特别限定,在全部固体成分中,优选为1质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上,更进一步优选为30质量%以上,特别优选为40质量%以上,另外,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为60质量%以下。上述的上限及下限可以任意组合。在全部固体成分中,例如为1~80质量%,优选为10~70质量%,更优选为20~60质量%,进一步优选为30~60质量%,特别优选为40~60质量%。通过设为上述下限值以上,存在折射率提高的倾向,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度变得良好的倾向。

[0113] 本发明的感光性树脂组合物中的烯属不饱和化合物(A1)相对于(A)烯属不饱和化合物的总含量的含有比例没有特别限定,相对于(A)烯属不饱和化合物的总含量优选为1质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上,特别优选为90质量%以上,另外,优选为100质量%以下。例如为1~100质量%,优选为70~100质量%,更优选为90~100质量%。通过设为上述下限值以上,存在折射率提高的倾向。

[0114] (A)烯属不饱和化合物相对于(C)碱可溶性树脂100质量份的含有比例没有特别限定,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为40质量份以上,更进一步优选为60质量份以上,特别优选为80质量份以上,另外,优选为200质量份以下,更优选为150质量份以下,进一步优选为120质量份以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为10~200质量份,优选为20~150质量份,更优选为40~150质量份,进一步优选为60~150质量份,更进一步优选为60~120质量份,特别优选为80~120质量份。通过设为上述下限值以上,存在固化性提高的倾向,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0115] 烯属不饱和化合物(A1)相对于(C)碱可溶性树脂100质量份的含有比例没有特别限定,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为40质量份以上,更进一步优选为60质量份以上,特别优选为80质量份以上,另外,优选为200质量份以下,更优选为150质量份以下,进一步优选为130质量份以下,更进一步优选为120质量份以下。例如为10

~200质量份,优选为20~150质量份,更优选为40~150质量份,进一步优选为60~150质量份,更进一步优选为60~130质量份,再进一步优选为60~120质量份,特别优选为80~120质量份。通过设为上述下限值以上,存在折射率提高的倾向,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0116] [1-1-2] (B) 成分;光聚合引发剂

[0117] 本发明的感光性树脂组合物含有 (B) 光聚合引发剂。

[0118] (B) 光聚合引发剂只要是通过活性光线而使 (A) 烯属不饱和化合物聚合的化合物、例如使 (A) 烯属不饱和化合物所具有的烯属不饱和键聚合的化合物即可,没有特别限定。

[0119] 本发明的感光性树脂组合物可以使用本领域中通常使用的光聚合引发剂作为 (B) 光聚合引发剂。作为这样的光聚合引发剂,例如可举出:日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号公报中记载的包含二茂钛化合物的茂金属化合物;日本特开2000-56118号公报中记载的六芳基联咪唑衍生物类;日本特开平10-39503号公报中记载的卤甲基化噁二唑衍生物类、卤甲基均三嗪衍生物类、N-苯基甘氨酸等N-芳基- α -氨基酸类、N-芳基- α -氨基酸盐类、N-芳基- α -氨基酸酯类等自由基活性剂、 α -氨基烷基苯酮衍生物类;日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报等中记载的脲酯类化合物。

[0120] 具体而言,例如,作为茂金属化合物,可举出:二环戊二烯基二氯化钛、二环戊二烯基双苯基钛、二环戊二烯基双(2,3,4,5,6-五氟苯基)钛、二环戊二烯基双(2,3,5,6-四氟苯基)钛、二环戊二烯基双(2,4,6-三氟苯基)钛、二环戊二烯基二(2,6-二氟苯基)钛、二环戊二烯基二(2,4-二氟苯基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,6-二氟苯基)钛、二环戊二烯基[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯基]钛。

[0121] 作为联咪唑衍生物类,例如可举出:2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。

[0122] 作为卤甲基化噁二唑衍生物类,例如可举出:2-三氯甲基-5-(2'-苯并呋喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-苯并呋喃基)乙烯基]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-(6"-苯并呋喃基)乙烯基)]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-噁二唑。

[0123] 作为卤甲基均三嗪衍生物类,例如可举出:2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基蒾基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪。

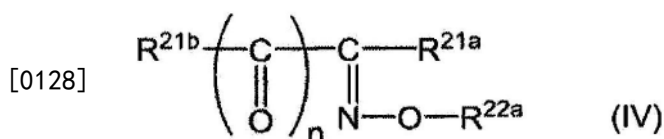
[0124] 作为 α -氨基烷基苯酮衍生物类,例如可举出:2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、3,6-双(2-甲基-2-吗啉基丙酰基)-9-辛基呋唑。

[0125] 作为 (B) 光聚合引发剂,特别是在灵敏度、制版性的方面,脲酯类化合物是有效的,例如在使用含酚羟基的碱可溶性树脂的情况下,由于在灵敏度方面不利,因此,这样的灵敏度优异的脲酯类化合物是特别有用的。脲酯类化合物由于光反应的量子产率高、生成的自

由基的活性高,因此,灵敏度也高,且对于热反应稳定,能够以少量获得高灵敏度的感光性树脂组合物。

[0126] 作为脲酯类化合物,例如可举出下述通式(IV)表示的化合物。

[0127] [化学式6]



[0129] 式(IV)中, R^{21a} 表示氢原子、任选具有取代基的烷基、或任选具有取代基的芳香族环基。

[0130] R^{21b} 表示包含芳香环的任意的取代基。

[0131] R^{22a} 表示任选具有取代基的烷酰基、或任选具有取代基的芳酰基。

[0132] n 表示0或1的整数。

[0133] R^{21a} 中的烷基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出发,优选为1以上、更优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下。作为烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基甲基、环戊基乙基、环己基甲基、环己基乙基。

[0134] 作为烷基所任选具有的取代基,例如可举出:芳香族环基、羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、4-(2-甲氧基-1-甲基)乙氧基-2-甲基苯基、N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基、甲氧基羰基、乙氧基羰基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。另外,从灵敏度、溶解性、耐化学药品性的观点出发,优选为甲氧基羰基、乙氧基羰基。

[0135] 作为 R^{21a} 中的芳香族环基,可举出:芳香族烃环基、芳香族杂环基。芳香族环基的碳原子数没有特别限定,从在感光性树脂组合物中的溶解性的观点出发,优选为5以上。另外,从显影性的观点出发,优选为30以下,更优选为20以下,更优选为12以下。例如优选为5~30,更优选为5~20,进一步优选为5~12。

[0136] 作为芳香族环基,例如可举出:苯基、萘基、吡啶基、呋喃基。从显影性的观点出发,优选为苯基、萘基,更优选为苯基。

[0137] 作为芳香族环基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、烷基、烷氧基、这些取代基连结而成的基团。从显影性的观点出发,优选为烷基、烷氧基、这些取代基连结而成的基团,更优选为连结的烷氧基。

[0138] 从灵敏度、溶解性、耐化学药品性的观点出发, R^{21a} 优选为任选具有取代基的烷基。

[0139] 作为 R^{21b} ,可优选举出任选被取代的唑基、任选被取代的噻吨酮基(thioxanthonyl)、任选被取代的二苯硫醚基、任选被取代的茚基、任选被取代的吲哚基。从孔清晰度的观点出发,优选为任选被取代的二苯硫醚基。

[0140] R^{22a} 中的烷酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出发,优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,更进一步优选为5以下。作为烷酰基,例如可举出:乙酰基、羧乙酰基、丙酰基、丁酰基。

[0141] 作为烷酰基所任选具有的取代基,例如可举出:芳香族环基、羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基。作为烷酰基,从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0142] R^{22a} 中的芳酰基的碳原子数没有特别限定,从在溶剂中的溶解性、灵敏度的观点出

发,优选为7以上,另外,优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下。作为芳酰基,例如可举出:苯甲酰基、萘甲酰基。

[0143] 作为芳酰基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、羧基、卤原子、氨基、酰胺基、烷基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0144] 从灵敏度的观点出发, R^{22a} 优选为任选具有取代基的烷酰基,更优选为未取代的烷酰基,进一步优选为乙酰基。

[0145] 可以使用例如日本专利第4454067号公报、国际公开第2002/100903号、国际公开第2012/45736号、国际公开第2015/36910号、国际公开第2006/18973号、国际公开第2008/78678号、日本专利第4818458号公报、国际公开第2005/80338号、国际公开第2008/75564号、国际公开第2009/131189号、国际公开第2010/133077号、国际公开第2010/102502号、国际公开第2012/68879号中记载的光聚合引发剂等。

[0146] (B) 光聚合引发剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。为了提高灵敏度,可以根据需要在(B)光聚合引发剂中配合与图像曝光光源的波长相对应的敏化染料、聚合促进剂。

[0147] 作为敏化染料,例如可举出:日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报中记载的咕吨染料、日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的包含杂环的香豆素染料、日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报中记载的3-香豆素酮化合物、日本特开平6-19240号公报中记载的甲撑吡咯染料、日本特开昭47-2528号公报、日本特开昭54-155292号公报、日本特公昭45-37377号公报、日本特开昭48-84183号公报、日本特开昭52-112681号公报、日本特开昭58-15503号公报、日本特开昭60-88005号公报、日本特开昭59-56403号公报、日本特开平2-69号公报、日本特开昭57-168088号公报、日本特开平5-107761号公报、日本特开平5-210240号公报、日本特开平4-288818号公报中记载的具有二烷基氨基苯骨架的染料。

[0148] 作为敏化染料,优选为含氨基的敏化染料,更优选为同一分子内具有氨基及苯基的化合物。进一步优选为例如4,4'-二甲基氨基二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、2-氨基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮类化合物,2-(对二甲基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[4,5]苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[6,7]苯并噁唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噁唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并咪唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并咪唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噻二唑、(对二甲基氨基苯基)吡啶、(对二乙基氨基苯基)吡啶、(对二甲基氨基苯基)喹啉、(对二乙基氨基苯基)喹啉、(对二甲基氨基苯基)嘧啶、(对二乙基氨基苯基)嘧啶等含有对二烷基氨基苯基的化合物;特别优选为4,4'-二烷基氨基二苯甲酮。

[0149] 敏化染料可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0150] 作为聚合促进剂,例如可以使用4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、4-二甲基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮等芳香族胺、正丁胺、N-甲基二乙醇胺、苯甲酸2-二甲基氨基乙酯等脂肪族胺。

[0151] 聚合促进剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0152] 本发明的感光性树脂组合物中的(B)光聚合引发剂的含有比例没有特别限定,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为1质量%以上,更进一步优选为2质量%以上,另外,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为7质量%以下,更进一步优选为5质量%以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如优选为0.01~15质量%,更优选为0.01~10质量%,进一步优选为1~10质量%,更进一步优选为1~10质量%,特别优选为2~7质量%。通过设为上述下限值以上,存在灵敏度提高的倾向。通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0153] 作为本发明的感光性树脂组合物中的(B)光聚合引发剂相对于(A)烯属不饱和化合物的配合比,相对于(A)烯属不饱和化合物100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,另外,优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为20质量份以下,特别优选为10质量份以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如优选为1~100质量份,更优选为1~50质量份,进一步优选为1~20质量份,更进一步优选为2~20质量份,特别优选为2~10质量份。通过设为上述下限值以上,存在灵敏度提高的倾向。通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0154] 也可以将链转移剂与(B)光聚合引发剂组合使用。

[0155] 作为链转移剂,例如可举出:含巯基的化合物、四氯化碳,从存在链转移效果高、灵敏度、表面固化性提高的倾向的方面出发,更优选使用含巯基的化合物。可以认为其原因是由于S-H键能小而容易发生键断裂,容易发生夺氢反应、链转移反应。

[0156] 作为含巯基的化合物,例如可举出:2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑等具有芳香族环的含巯基的化合物;三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等脂肪族类的多官能含巯基的化合物。

[0157] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0158] [1-1-3] (C)成分;碱可溶性树脂

[0159] 本发明的感光性树脂组合物含有(C)碱可溶性树脂。

[0160] 作为(C)碱可溶性树脂,可举出具有羧基或羟基的各种树脂,从显影性优异的观点出发,优选具有羧基。另外,从灵敏度、固化性的观点出发,优选为具有烯属不饱和基团的碱可溶性树脂。

[0161] 本发明的感光性树脂组合物含有主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)(以下有时仅记载为环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1))作为(C)碱可溶性树脂。

[0162] 由于在主链具有芳香环,因此存在折射率增高的倾向。另外,由于与烯属不饱和化合物(A1)中的含硫芳香族杂环的相容性良好,因此碱可溶性树脂在感光性树脂组合物的涂膜中容易均匀地分布而不会发生相分离。与此相伴,显影时的碱显影液变得容易浸透,因此存在孔清晰度变得良好的倾向。

[0163] [环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)]

[0164] 主链具有芳香族环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)是对主链具有芳香族环的环氧树脂加成烯属不饱和单羧酸或酯化合物,并在任意与含异氰酸酯基的化合物反应后,进

一步与多元酸或其酸酐反应所得的树脂。例如可举出：通过将不饱和单羧酸的羧基开环加成于环氧树脂的环氧基，而将烯属不饱和键经由酯键(-COO-)加成于环氧化合物，并且在此时生成的羟基上加成多元酸酐的一个羧基而得到的树脂。另外，也可举出在加成多元酸酐时同时添加多元醇进行加成所得的树脂。

[0165] 另外，使上述反应获得的树脂的羧基进一步与具有能够反应的官能团的化合物进行反应而获得的树脂也包含于上述环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)。

[0166] 像这样地，环氧(甲基)丙烯酸酯树脂在化学结构上实质上不具有环氧基、且并不限于“(甲基)丙烯酸酯”，但由于环氧化合物(环氧树脂)为原料、且“(甲基)丙烯酸酯”为代表例，因此按照习惯进行了命名。

[0167] 这里，环氧树脂的称呼也包括通过热固化而形成树脂之前的原料化合物，作为该环氧树脂，可以从公知的环氧树脂中适当选择使用。另外，环氧树脂可以使用使酚性化合物与表氯醇反应而得到的化合物。作为酚性化合物，优选为二元或二元以上的具有酚羟基的化合物，可以是单体也可以是聚合物。

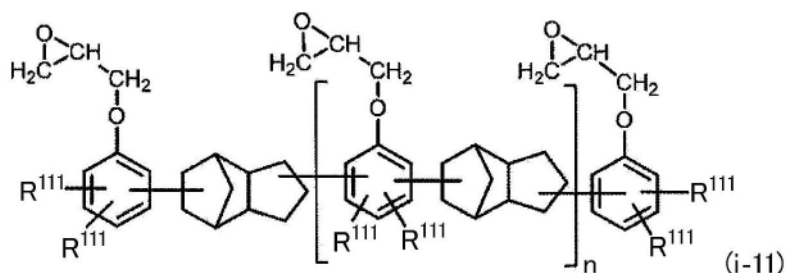
[0168] 具体而言，例如可举出：双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、双酚S环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、联苯酚醛清漆环氧树脂、三苯酚环氧树脂、苯酚与二环戊二烯的聚合环氧树脂、二羟基苕型环氧树脂、二羟基亚烷氧基苕型环氧树脂、9,9-双(4'-羟基苯基)苕的二缩水甘油醚化物、1,1-双(4'-羟基苯基)金刚烷的二缩水甘油醚化物，可以适当使用这样在主链具有芳香族环的环氧树脂。

[0169] 从高的固化膜强度的观点出发，优选为双酚A环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、苯酚与二环戊二烯的聚合环氧树脂、9,9-双(4'-羟基苯基)苕的二缩水甘油醚化物，特别优选为双酚A环氧树脂。

[0170] 作为环氧树脂，例如可优选使用双酚A型环氧树脂(例如三菱化学株式会社制造的“jER(注册商标,以下相同)828”、“jER1001”、“jER1002”、“jER1004”，日本化药株式会社制造的“NER-1302”(环氧当量323,软化点76°C)等)、双酚F型树脂(例如三菱化学株式会社制造的“jER807”、“jER4004P”、“jER4005P”、“jER4007P”，日本化药株式会社制造的“NER-7406”(环氧当量350,软化点66°C)等)、双酚S型环氧树脂、联苯基缩水甘油醚(例如三菱化学株式会社制造的“jERYX-4000”)、苯酚酚醛清漆型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“EPPN(注册商标,以下相同)-201”，三菱化学株式会社制造的“jER152”、“jER154”，陶氏化学公司制造的“DEN-438”)、(邻、间、对)甲酚酚醛清漆型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“EOCN(注册商标,以下相同)-102S”、“EOCN-1020”、“EOCN-104S”)、异氰尿酸三缩水甘油酯(例如日产化学株式会社制造的“TEPIC(注册商标)”)、三苯酚甲烷型环氧树脂(例如日本化药株式会社制造的“EPPN-501”、“EPPN-502”、“EPPN-503”)、脂环式环氧树脂(DAICEL公司制造的“Celloxide(注册商标,以下相同)2021P”、“Celloxide EHPE”)、将由二环戊二烯与苯酚反应所得的酚醛树脂进行缩水甘油化而成的环氧树脂(例如DIC公司制造的“EXA-7200”，日本化药株式会社制造的“NC-7300”、下述通式(i-11)~(i-14)表示的环氧树脂。作为下述通式(i-11)表示的环氧树脂，例如可举出日本化药株式会社制造的“XD-1000”。作为下述通式(i-12)表示的环氧树脂，例如可举出日本化药株式会社制造的“NC-3000”。作为下述通式(i-14)表示的环氧树脂，例如可举出新日铁住金化学株式会社制造的“ESF-300”。

[0171] [化学式7]

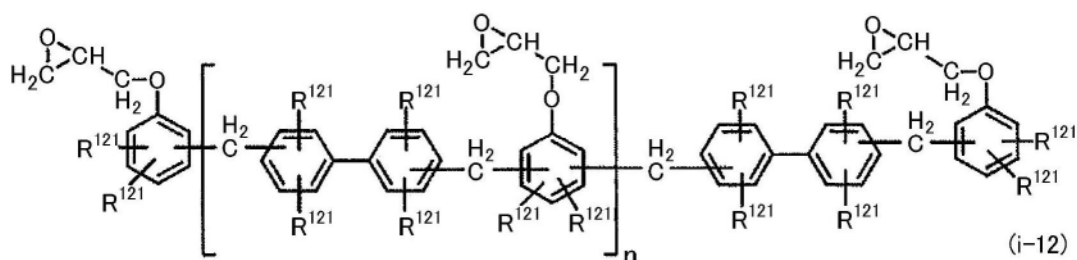
[0172]



[0173] 式 (i-11) 中, n 为平均值, 表示 0 ~ 10 的数。 R^{111} 分别独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 3 ~ 10 的环烷基、苯基、萘基、或联苯基。需要说明的是, 一分子中存在的多个 R^{111} 可以分别相同, 也可以互不相同。

[0174] [化学式8]

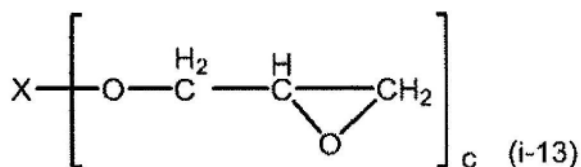
[0175]



[0176] 式 (i-12) 中, n 为平均值, 表示 0 ~ 10 的数。 R^{121} 分别独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 3 ~ 10 的环烷基、苯基、萘基、或联苯基。需要说明的是, 一分子中存在的多个 R^{121} 可以分别相同, 也可以互不相同。

[0177] [化学式9]

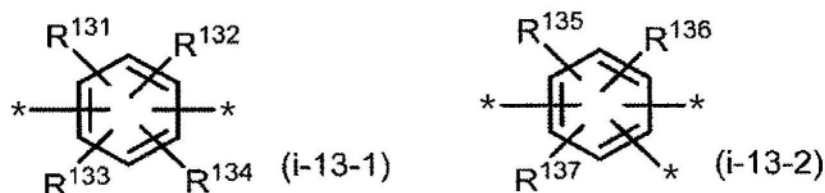
[0178]



[0179] 式 (i-13) 中, X 表示下述通式 (i-13-1) 或 (i-13-2) 表示的连结基团。其中, 分子结构中包含一个以上金刚烷结构。 c 表示 2 或 3。

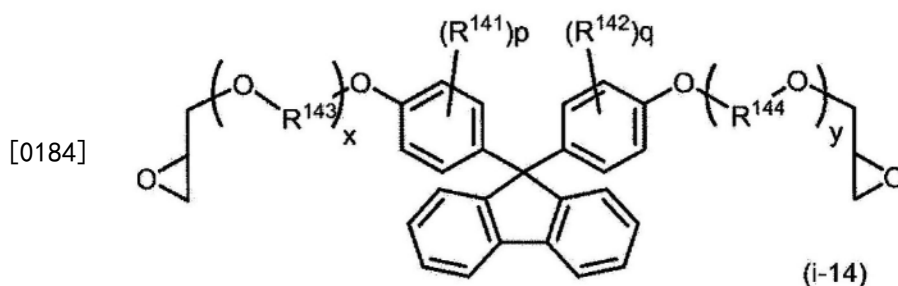
[0180] [化学式10]

[0181]



[0182] 式 (i-13-1) 及 (i-13-2) 中, $R^{131} \sim R^{134}$ 及 $R^{135} \sim R^{137}$ 分别独立地表示任选具有取代基的金钢烷基、氢原子、任选具有取代基的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、或任选具有取代基的苯基。 $*$ 表示键合部位。

[0183] [化学式11]



[0185] 式 (i-14) 中, p 及 q 分别独立地表示 0 ~ 4 的整数, R^{141} 及 R^{142} 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的烷基或卤原子。 R^{143} 及 R^{144} 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的亚烷基。 x 及 y 分别独立地表示 0 以上的整数。

[0186] 作为环氧树脂, 优选为式 (i-11) ~ (i-14) 中的任意化学式表示的环氧树脂。

[0187] 作为烯属不饱和单羧酸, 例如可举出: (甲基) 丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等、以及季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯琥珀酸酐加成物、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯四氢邻苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯琥珀酸酐加成物、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯邻苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯四氢邻苯二甲酸酐加成物、(甲基) 丙烯酸与 ϵ -己内酯的反应产物。从灵敏度的观点出发, 优选为 (甲基) 丙烯酸。

[0188] 作为多元酸 (酸酐), 例如可举出: 琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、3-甲基四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、3-乙基四氢邻苯二甲酸、4-乙基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、3-甲基六氢邻苯二甲酸、4-甲基六氢邻苯二甲酸、3-乙基六氢邻苯二甲酸、4-乙基六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、二苯甲酮四甲酸、联苯四甲酸、以及它们的酸酐。从排气的观点出发, 优选为琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐, 更优选为琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐。

[0189] 通过使用多元醇, 能够使环氧 (甲基) 丙烯酸酯树脂 (C1) 的分子量增大、向分子中导入分支, 具有能够取得分子量与粘度的平衡的倾向。另外, 具有能够增加酸基向分子中的导入率、容易取得灵敏度、密合性等的平衡的倾向。

[0190] 作为多元醇, 例如可举出: 三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羟甲基乙烷、1,2,3-丙三醇。

[0191] 作为环氧 (甲基) 丙烯酸酯树脂 (C1), 除了上述以外, 还可以举出韩国公开专利第 10-2013-0022955 号公报中记载的树脂。

[0192] 环氧 (甲基) 丙烯酸酯树脂 (C1) 的酸值没有特别限定, 优选为 10mgKOH/g 以上, 更优选为 30mgKOH/g 以上, 进一步优选为 50mgKOH/g 以上, 更进一步优选为 70mgKOH/g 以上, 特别优选为 80mgKOH/g 以上, 另外, 优选为 200mgKOH/g 以下, 更优选为 180mgKOH/g 以下, 进一步优选为 150mgKOH/g 以下, 更进一步优选为 120mgKOH/g 以下, 特别优选为 110mgKOH/g 以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为 10 ~ 200mgKOH/g, 优选为 30 ~ 180mgKOH/g, 更优选为 50 ~ 150mgKOH/g, 进一步优选为 70 ~ 120mgKOH/g, 更进一步优选为 80 ~ 110mgKOH/g。通过设为上述下限值以上, 存在显影性提高的倾向, 另外, 通过设为上述上限值以下, 存在膜强度提高的倾向。

[0193] 环氧 (甲基) 丙烯酸酯树脂 (C1) 的重均分子量 (M_w) 没有特别限定, 优选为 1000 以上, 更优选为 2000 以上, 进一步优选为 3000 以上, 更进一步优选为 4000 以上, 特别优选为

5000以上,另外,优选为30000以下,更优选为20000以下,进一步优选为15000以下,更进一步优选为10000以下,特别优选为8000以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1000~30000,优选为2000~20000,更优选为3000~15000,进一步优选为4000~10000,特别优选为5000~8000。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在残渣减少的倾向。

[0194] (C)碱可溶性树脂中包含的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)的含有比例没有特别限定,在(C)碱可溶性树脂中,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,更进一步优选为35质量%以上,再进一步优选为40质量%以上,特别优选为50质量%以上,另外,优选为90质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为60质量%以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为10~90质量%,优选为20~90质量%,更优选为30~70质量%,进一步优选为35~70质量%,更进一步优选为40~60质量%,特别优选为50~60质量%。通过设为上述下限值以上,存在直线性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在能够形成线宽细的高精细的固化物的倾向。

[0195] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)可利用现有公知的方法合成。具体而言,可以采用下述方法:使上述环氧树脂溶解于有机溶剂,在催化剂和热阻聚剂的共存下加入上述具有烯属不饱和键的酸或酯化合物而使加成反应进行,进一步加入多元酸或其酸酐而继续反应。例如可举出日本专利第3938375号公报、日本专利第5169422号公报中记载的方法。

[0196] 作为用于反应的有机溶剂,例如可举出:甲乙酮、环己酮、二乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯。用于反应的有机溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0197] 作为用于反应的催化剂,例如可举出:三乙胺、苄基二甲胺、三苄胺等叔胺类、四甲基氯化铵、甲基三乙基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、三甲基苄基氯化铵等季铵盐类、三苯基磷等磷化合物、三苯基锑等锑类。用于反应的催化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0198] 作为用于反应的热阻聚剂,例如可举出:氢醌、氢醌单甲基醚、甲基氢醌等中的一种或两种以上。用于反应的热阻聚剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0199] 作为具有烯属不饱和键的酸或酯化合物的用量,可以设为相对于环氧树脂的环氧基的1化学当量优选达到0.7~1.3化学当量、更优选达到0.9~1.1化学当量的量。

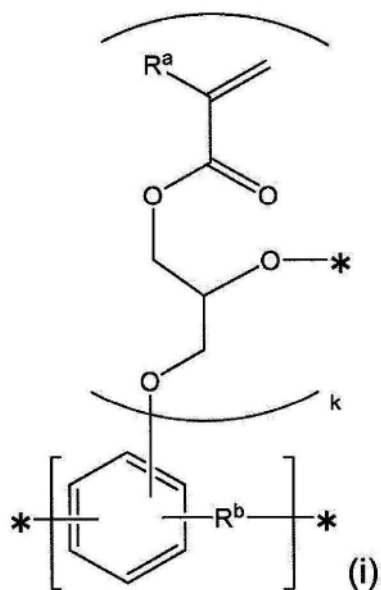
[0200] 作为加成反应时的温度,可以优选设为60~150°C、更优选设为80~120°C的温度。

[0201] 作为多元酸(酸酐)的用量,可以设为相对于加成反应中生成的羟基的1化学当量优选达到0.1~1.2化学当量、更优选达到0.2~1.1化学当量的量。

[0202] 在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)中,从膜强度、直线性的观点出发,优选包含具有下述通式(i)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有下述通式(ii)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、具有下述通式(iii)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂中的一种或两种以上。

[0203] [化学式12]

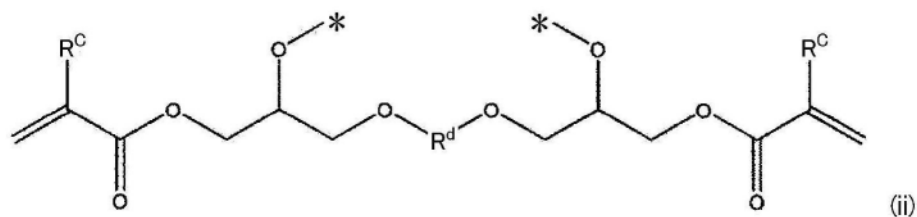
[0204]



[0205] 式(i)中, R^a 表示氢原子或甲基。 R^b 表示任选具有取代基的二价烃基。 k 表示1或2。式(i)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。* 分别表示键合部位。

[0206] [化学式13]

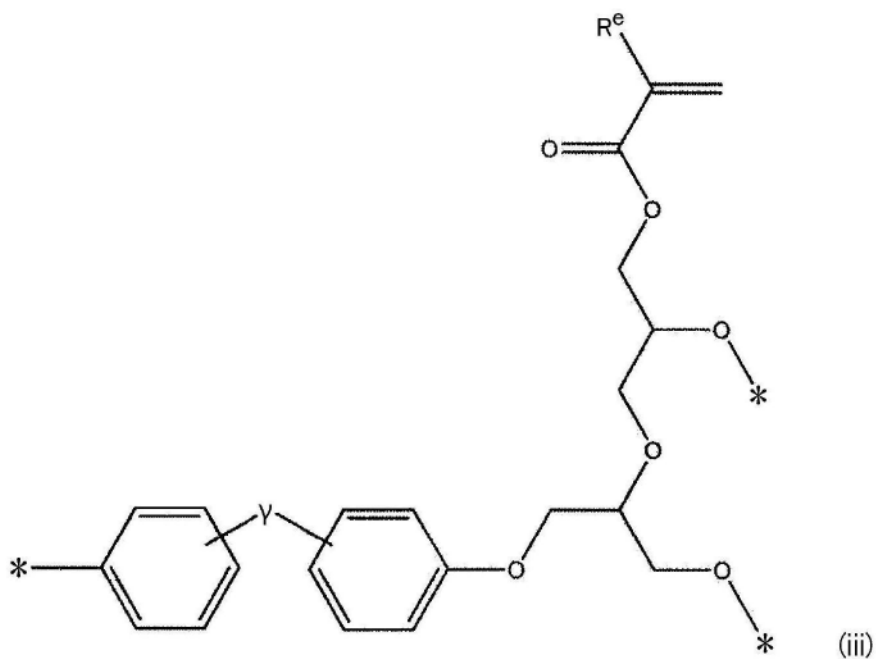
[0207]



[0208] 式(ii)中, R^C 分别独立地表示氢原子或甲基。 R^d 表示具有环状烃基作为侧链的二价烃基。* 表示键合部位。

[0209] [化学式14]

[0210]



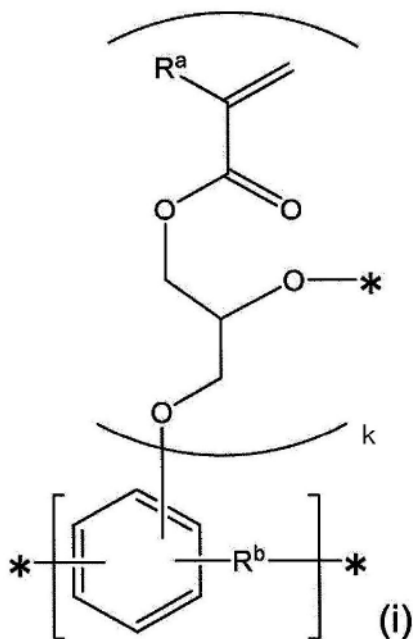
[0211] 式(iii)中, R^e 表示氢原子或甲基, γ 表示单键、-CO-、任选具有取代基的亚烷基、

或任选具有取代基的二价环状烃基。式(iii)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。*表示键合部位。

[0212] 以下,对具有式(i)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(以下有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-1)”)进行详细说明。

[0213] [化学式15]

[0214]



[0215] 式(i)中, R^a 表示氢原子或甲基, R^b 表示任选具有取代基的二价烃基。 k 表示1或2。式(i)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。*表示键合部位。

[0216] (R^b)

[0217] 式(i)中, R^b 表示任选具有取代基的二价烃基。

[0218] 作为二价烃基,可举出:二价脂肪族基团、二价芳香族环基、1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团。

[0219] 作为二价脂肪族基团,可举出:直链状、支链状、环状的脂肪族基团。其中,从显影溶解性的观点出发,优选为直链状的脂肪族基团。从减少显影液向曝光部的渗透的观点出发,优选为环状的脂肪族基团。其碳原子数优选为1以上,更优选为3以上,进一步优选为6以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~20,优选为3~15,更优选为6~10。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0220] 作为二价直链状脂肪族基团,例如可举出:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正己基、亚正庚基。从折射率、孔清晰度、制造成本的观点出发,优选为亚甲基。

[0221] 作为二价支链状脂肪族基团,可举出:在上述的二价直链状脂肪族基团上作为侧链而键合有例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基的结构。

[0222] 二价环状脂肪族基团所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,优选为5个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~5个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0223] 作为二价环状的脂肪族基团,例如可举出从环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环的环中去除2个氢原子而得到的基团。从膜强度和显影性的观点出发,优选为从金刚烷环中去除2个氢原子而得到的基团。

[0224] 作为二价脂肪族基团所任选具有的取代基,例如可举出:甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0225] 作为二价芳香族环基,可举出二价芳香族烃环基、二价芳香族杂环基。其碳原子数优选为4以上,更优选为5以上,进一步优选为6以上,另外,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~20,优选为5~15,更优选为6~10。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0226] 作为二价芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环,也可以为稠环。作为二价芳香族烃环基,例如可举出:具有2个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、茈环、并四苯环、茈环、苯并茈环、蒽环、苯并菲环、茈环、茈环、茈环。

[0227] 作为二价芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环,也可以为稠环。作为二价芳香族杂环基,例如可举出:具有2个自由价的呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、吡嗪环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡嗪环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噻唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、吡嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹啉环、菲啶环、吡啶环、喹啉环、喹啉酮环、萘环。从制造成本的观点出发,优选为具有2个自由价的苯环、萘环,更优选为具有2个自由价的苯环。

[0228] 作为二价芳香族环基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。从固化性的观点出发,优选为未取代。

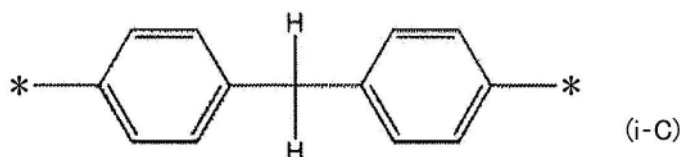
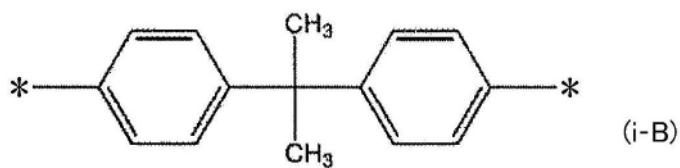
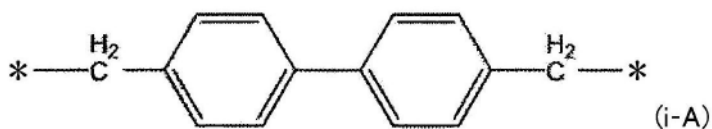
[0229] 作为将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团,可举出将1个以上上述二价脂肪族基团与1个以上上述二价芳香族环基连结而成的基团。

[0230] 将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团中的二价脂肪族基团的数量没有特别限定,优选为1个以上,优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为1~5个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在膜强度提高的倾向。

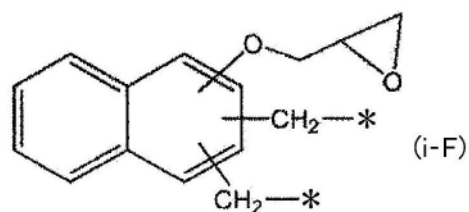
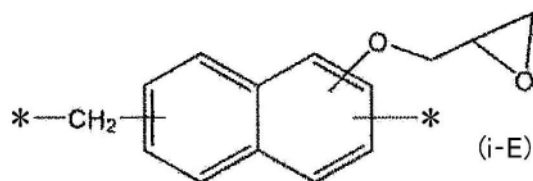
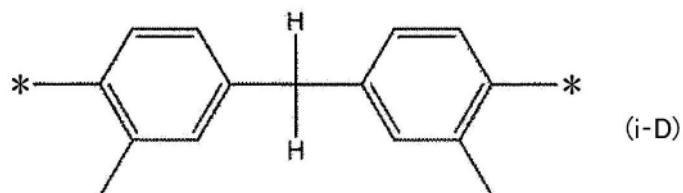
[0231] 将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团中的二价芳香族环基的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为1~5个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0232] 作为将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团,例如可举出下述通式(i-A)~(i-F)表示的基团。从折射率、孔的清晰度的观点出发,优选为下述通式(i-A)表示的基团。

[0233] [化学式16]



[0234]



[0235] 式(i)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。作为式(i)中的苯环所允许的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。

[0236] 取代基的数量没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点出发,优选为未取代。

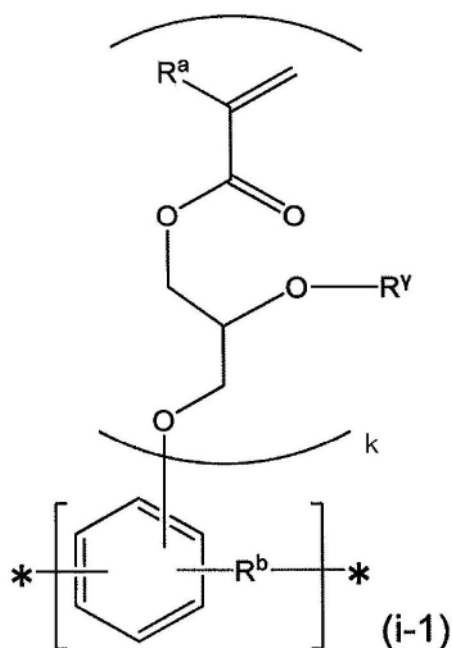
[0237] (k)

[0238] k表示1或2。从折射率的观点出发,k优选为1。从显影性、固化性的观点出发,k优选为2。

[0239] 从显影溶解性的观点出发,式(i)表示的部分结构优选为下述式(i-1)表示的部分结构。

[0240] [化学式17]

[0241]



[0242] 式 (i-1) 中, R^a 及 R^b 与式 (i) 含义相同。 R^Y 表示氢原子或多元酸残基。 k 表示 1 或 2。 $*$ 表示键合部位。式 (i-1) 中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。

[0243] 多元酸残基是指从多元酸中去除 1 个或 2 个 OH 基而得到的一价或二价的基团。作为多元酸, 例如可举出: 马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0244] 从图案化特性的观点出发, 优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸, 更优选为四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0245] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂 (C1-1) 一分子中包含的式 (i-1) 表示的重复单元结构可以作为一种, 也可以为两种以上。

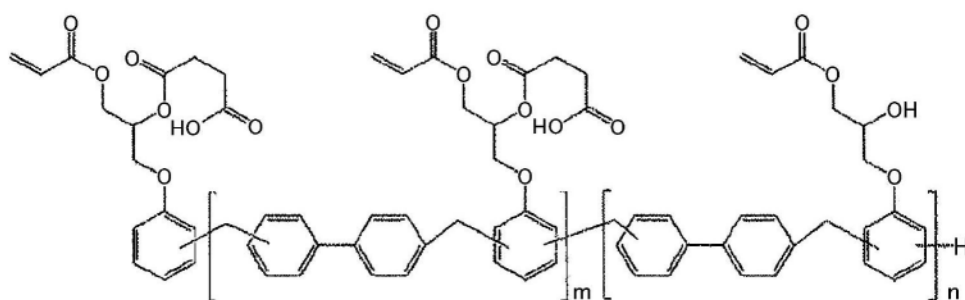
[0246] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂 (C1-1) 一分子中包含的式 (i) 表示的部分结构的数量没有特别限定, 优选为 1 个以上, 更优选为 2 个以上, 进一步优选为 3 个以上, 另外, 优选为 10 个以下, 进一步优选为 8 个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为 1 ~ 10 个, 优选为 2 ~ 10 个, 更优选为 3 ~ 8 个。通过设为上述下限值以上, 存在显影性提高的倾向, 另外, 通过设为上述上限值以下, 存在膜强度提高的倾向。

[0247] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂 (C1-1) 一分子中包含的式 (i-1) 表示的部分结构的数量没有特别限定, 优选为 1 个以上, 更优选为 2 个以上, 进一步优选为 3 个以上, 另外, 优选为 10 个以下, 进一步优选为 8 个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为 1 ~ 10 个, 优选为 2 ~ 10 个, 更优选为 3 ~ 8 个。通过设为上述下限值以上, 存在显影性提高的倾向, 另外, 通过设为上述上限值以下, 存在膜强度提高的倾向。

[0248] 以下, 举出环氧(甲基)丙烯酸酯树脂 (C1-1) 的具体例。

[0249] [化学式 18]

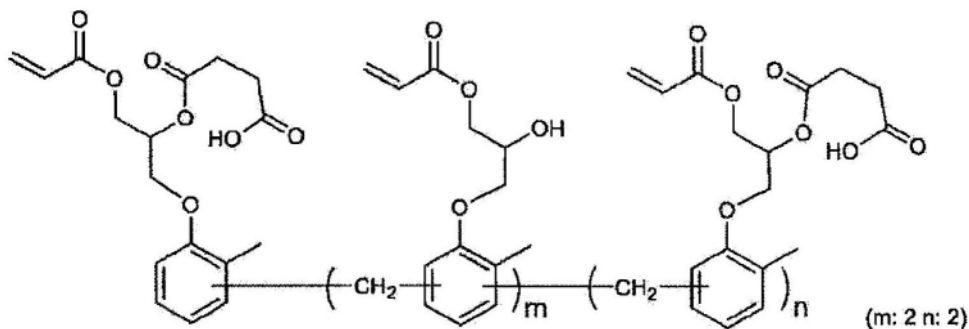
[0250]



(m:2 n:2)

[0251] [化学式19]

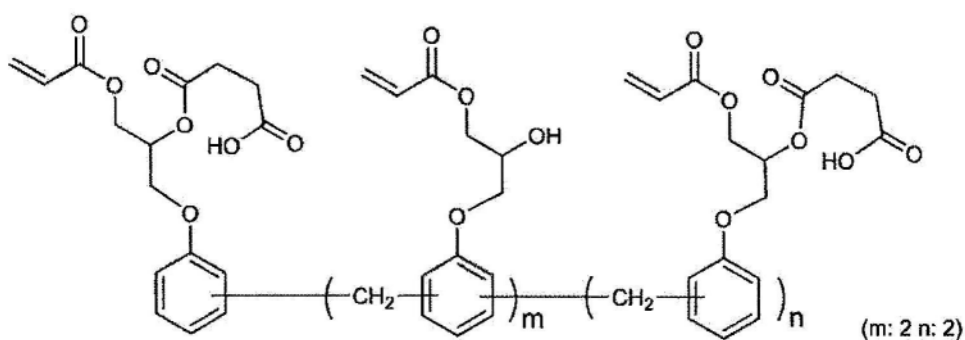
[0252]



(m: 2 n: 2)

[0253] [化学式20]

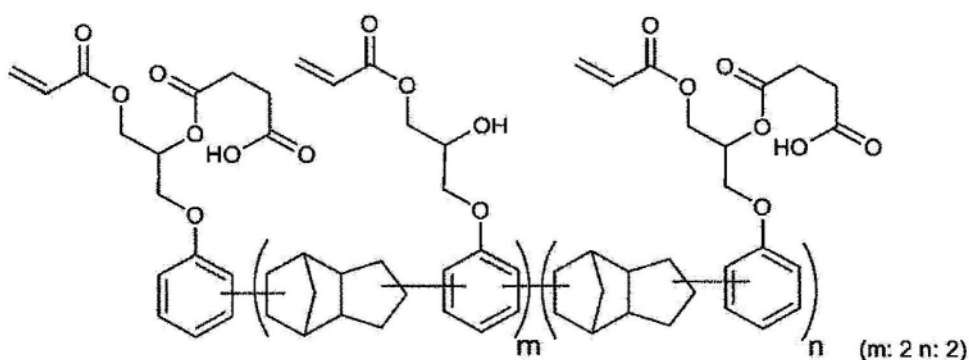
[0254]



(m: 2 n: 2)

[0255] [化学式21]

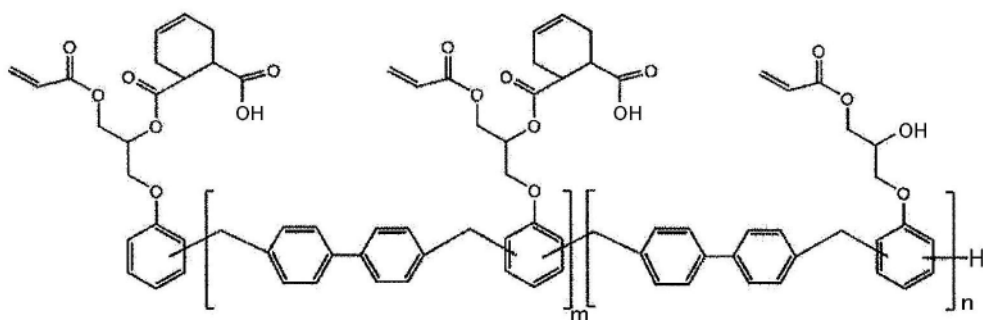
[0256]



(m: 2 n: 2)

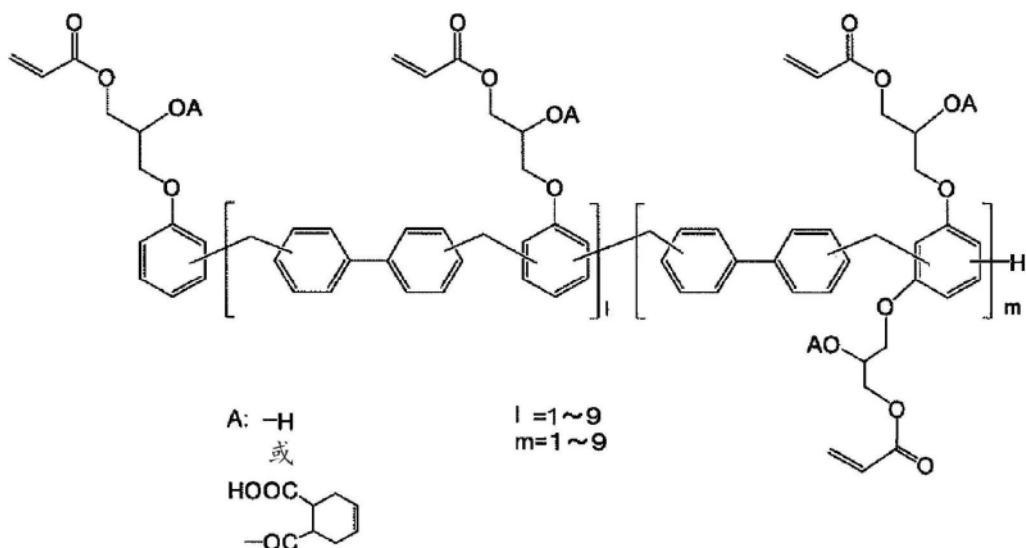
[0257] [化学式22]

[0258]



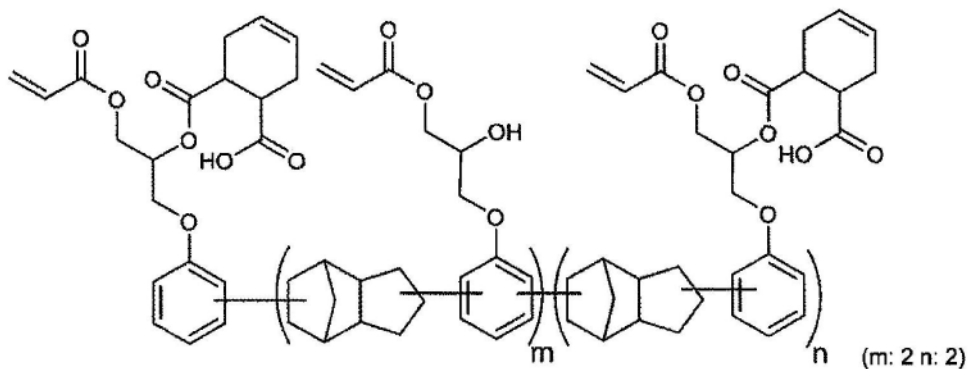
[0259] [化学式23]

[0260]



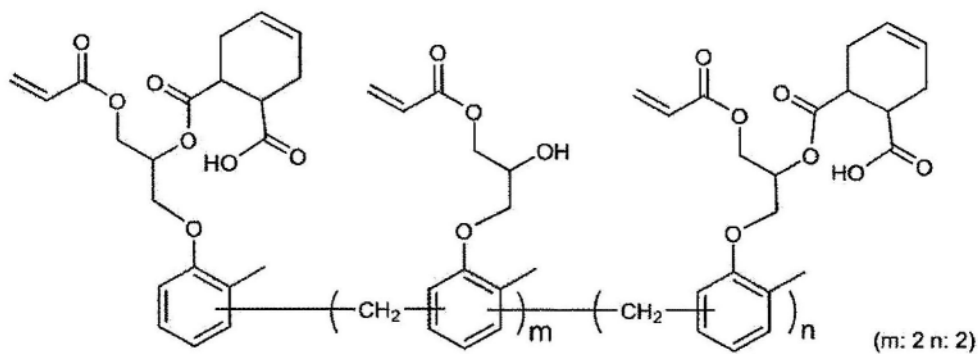
[0261] [化学式24]

[0262]



[0263] [化学式25]

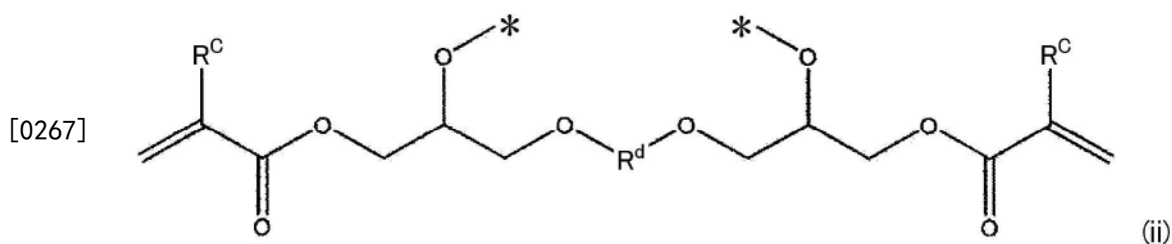
[0264]



[0265] 对具有式(ii)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(以下有时称为“环氧

(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-2)”)进行详细说明。

[0266] [化学式26]



[0268] 式(ii)中, R^C 分别独立地表示氢原子或甲基。 R^d 表示具有环状烃基作为侧链的二价烃基。 $*$ 表示键合部位。

[0269] (R^d)

[0270] 式(ii)中, R^d 表示具有环状烃基作为侧链的二价烃基。

[0271] 作为环状烃基,可举出脂肪族环基、芳香族环基。

[0272] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为1~5个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0273] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,另外,优选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~40,优选为4~30,更优选为6~20,进一步优选为8~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0274] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从膜强度和显影性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0275] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,进一步优选为3个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为4个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~5个,更优选为3~4个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0276] 作为芳香族环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。

[0277] 芳香族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,更进一步优选为10以上,特别优选为12以上,另外,优选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~40,优选为6~40,更优选为8~30,进一步优选为10~20,更进一步优选为12~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0278] 作为芳香族环基中的芳香族环,可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒹环、苯并菲环、茈环、荧蒽环、芴环。从图案化特性的观点出发,优选为芴环。

[0279] 具有环状烃基作为侧链的二价烃基中的二价烃基没有特别限定,例如可举出:二价脂肪族基团、二价芳香族环基、1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团。

[0280] 作为二价脂肪族基团,可举出:直链状、支链状、环状的脂肪族基团。其中,从提高显影性的观点出发,优选为直链状脂肪族基团。从膜强度的观点出发,优选为环状脂肪族基团。其碳原子数优选为1以上,更优选为3以上,进一步优选为6以上,另外,优选为25以下,更优选为20以下,进一步优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~25,优选为3~20,更优选为6~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0281] 作为二价直链状脂肪族基团,例如可举出:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正己基、亚正庚基。从折射率、孔的清晰度的观点出发,优选为亚甲基。

[0282] 作为二价支链状脂肪族基团,可举出:在上述二价直链状脂肪族基团上作为侧链而键合有例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基的结构。

[0283] 二价环状的脂肪族基团所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为1~5个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0284] 作为二价环状的脂肪族基团,例如可举出从环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环的环中去除2个氢原子而得到的基团。从膜强度的观点出发,优选为从金刚烷环中去除2个氢原子而得到的基团。

[0285] 作为二价脂肪族基团所任选具有的取代基,例如可举出:甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0286] 作为二价芳香族环基,可举出二价芳香族烃环基、二价芳香族杂环基。其碳原子数优选为4以上、更优选为5以上、进一步优选为6以上,另外,优选为30以下、更优选为20以下、进一步优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~30、优选为5~20、更优选为6~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0287] 作为二价芳香族烃环基中的芳香族烃环,可以为单环,也可以为稠环。作为二价芳香族烃环基,例如可举出:具有2个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒽环、苯并菲环、萘环、荧蒽环、芴环。

[0288] 作为二价芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以为单环,也可以为稠环。作为二价芳香族杂环基,例如可举出:具有2个自由价的呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、吡嗪环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡啶环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噻唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹啉环、菲啶环、吡啶环、喹啉环、喹啉酮环、萘环。从制造成本的观点出发,优选为具有2个自由价的苯环、萘环,更优选为具有2个自由价的苯环。

[0289] 作为二价芳香族环基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙

基、乙氧基、丙基、丙氧基。从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0290] 作为将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团,可举出将1个以上上述二价脂肪族基团与1个以上上述二价芳香族环基连结而成的基团。

[0291] 将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团中的二价脂肪族基团的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为1~5个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在膜强度提高的倾向。

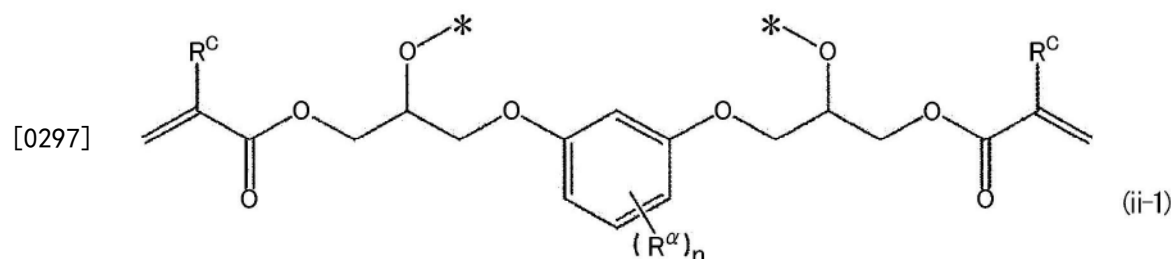
[0292] 将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团中的二价芳香族环基的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为1~5个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0293] 作为将1个以上二价脂肪族基团与1个以上二价芳香族环基连结而成的基团,例如可举出上述的式(i-A)~(i-F)表示的基团。从膜强度、高折射率的观点出发,优选为式(i-A)表示的基团。

[0294] 作为侧链的环状烃基相对于这些二价烃基的键合方式没有特别限定,例如可举出:利用作为侧链的环状烃基取代脂肪族基团、芳香族环基的1个氢原子的方式、包括脂肪族基团的1个碳原子在内而构成作为侧链的环状烃基的方式。

[0295] 从提高折射率的观点出发,式(ii)表示的部分结构优选为下述通式(ii-1)表示的部分结构。

[0296] [化学式27]



[0298] 式(ii-1)中, R^C 与式(ii)含义相同。 R^a 表示任选具有取代基的一价环状烃基。 n 为1以上的整数。 $*$ 表示键合部位。式(ii-1)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。

[0299] (R^a)

[0300] 式(ii-1)中, R^a 表示任选具有取代基的一价环状烃基。

[0301] 作为环状烃基,可举出脂肪族环基、芳香族环基。

[0302] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为6个以下,更优选为4个以下,进一步优选为3个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~6个,优选为1~4个,更优选为2~3个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0303] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,另外,优选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。上述的上限及

下限可以任意组合。例如为4~40,优选为4~30,更优选为6~20,进一步优选为8~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0304] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从膜强度、显影性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0305] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为个1以上,更优选为2个以上,进一步优选为3个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~10个,更优选为3~5个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0306] 作为芳香族环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。

[0307] 芳香族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为5以上,进一步优选为6以上,另外,优选为30以下,更优选为20以下,进一步优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~30,优选为5~20,更优选为6~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0308] 作为芳香族环基中的芳香族环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环。从膜强度、显影性的观点出发,优选为茚环。

[0309] 作为环状烃基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基等碳原子数1~5的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;硝基;氰基;羧基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

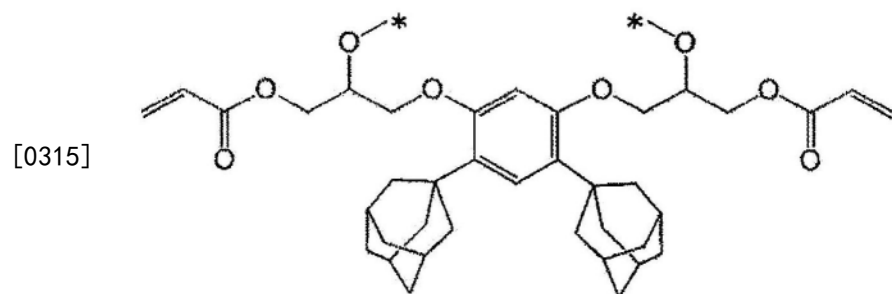
[0310] n 表示1以上的整数,优选为2以上,另外,优选为3以下。例如为1~3,优选为2~3。通过设为上述下限值以上,存在显影性提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在膜强度提高的倾向。

[0311] 从膜强度、显影性的观点出发, R^a 优选为一价脂肪族环基,更优选为金刚烷基。

[0312] 式(ii-1)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。作为式(ii-1)中的苯环所允许的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点出发,优选为未取代。

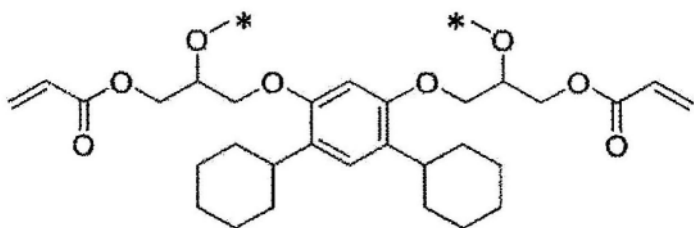
[0313] 以下列举上述式(ii-1)表示的部分结构的具体例。

[0314] [化学式28]



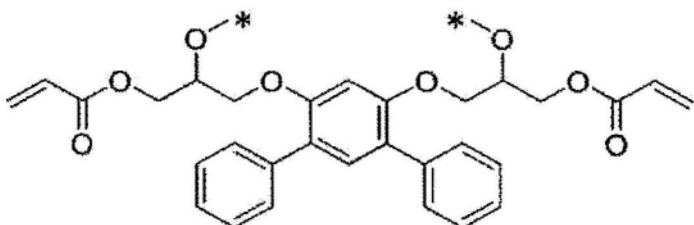
[0316] [化学式29]

[0317]



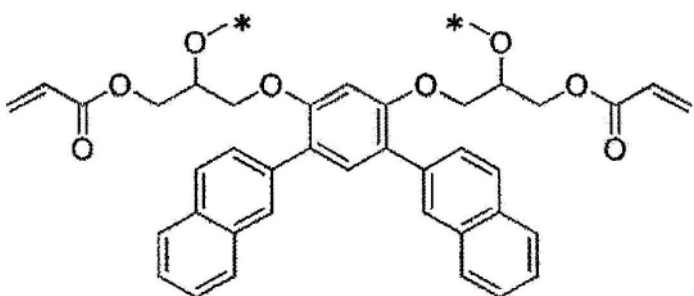
[0318] [化学式30]

[0319]



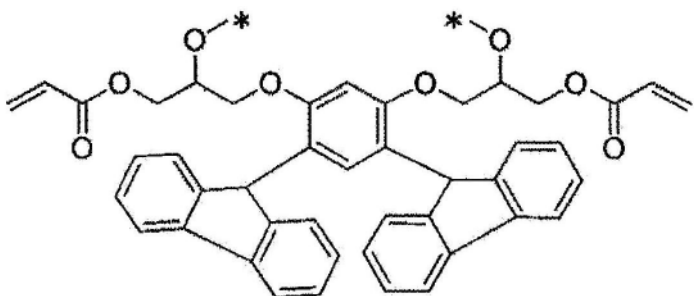
[0320] [化学式31]

[0321]



[0322] [化学式32]

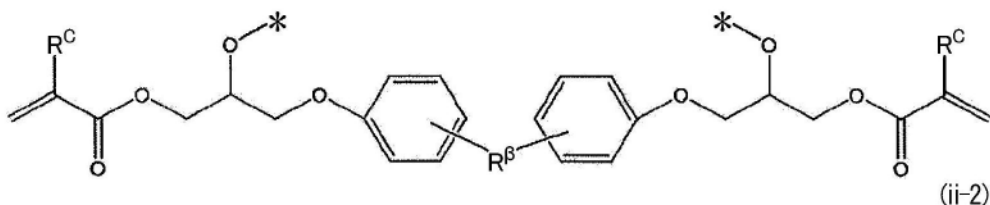
[0323]



[0324] 从显影密合性的观点出发,式(ii)表示的部分结构优选为下述式(ii-2)表示的部分结构。

[0325] [化学式33]

[0326]



[0327] 式(ii-2)中, R^C 与式(ii)的含义相同。 R^B 表示任选具有取代基的二价环状烃基。*表示键合部位。式(ii-2)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。

[0328] (R^B)

[0329] 式(ii-2)中, R^B 表示任选具有取代基的二价环状烃基。

[0330] 作为环状烃基,可举出脂肪族环基、芳香族环基。

[0331] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~5个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0332] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,另外,优选为40以下,更优选为35以下,进一步优选为30以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~40,优选为6~35,更优选为8~30。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0333] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十二烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从膜强度、显影性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0334] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,进一步优选为3个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~10个,更优选为3~5个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0335] 作为芳香族环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。另外,芳香族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,特别优选为10以上,另外,优选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~40,优选为6~30,更优选为8~20,进一步优选为10~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0336] 作为芳香族环基中的芳香族环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。从膜强度和显影性的观点出发,优选为芴环。

[0337] 作为环状烃基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基等碳原子数1~5的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;硝基;氰基;羧基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

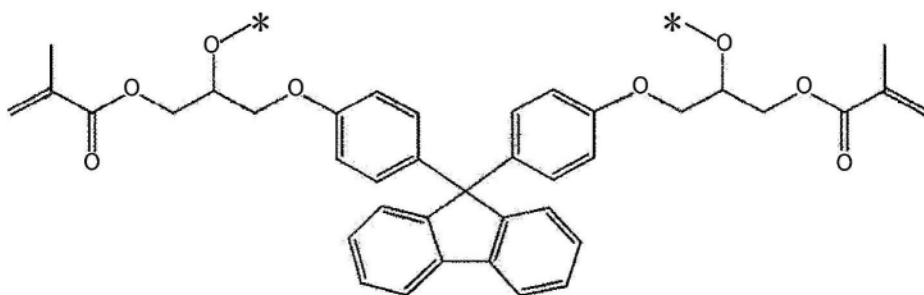
[0338] 从膜强度、显影性的观点出发, R^B 优选为二价脂肪族环基,更优选为二价金刚烷环基。从膜强度、显影性的观点出发, R^B 优选为二价芳香族环基,更优选为二价芴环基。

[0339] 式(ii-2)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。作为式(ii-2)中的苯环所允许的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0340] 列举式(ii-2)表示的部分结构的具体例。

[0341] [化学式34]

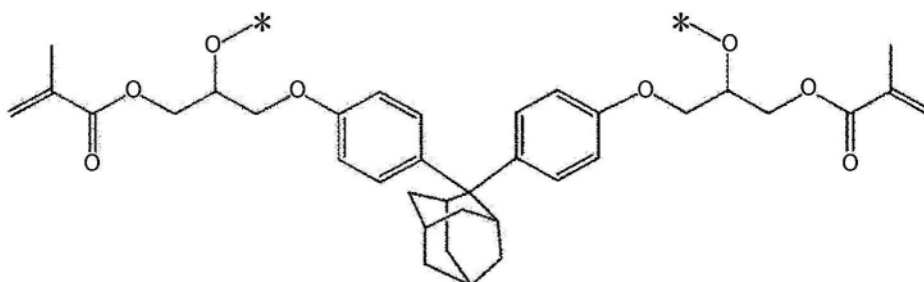
[0342]



[0343]

[化学式35]

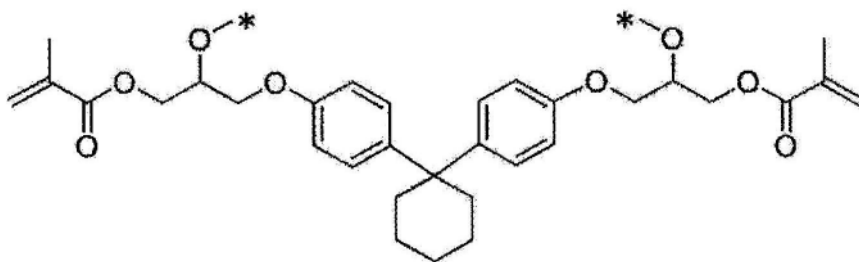
[0344]



[0345]

[化学式36]

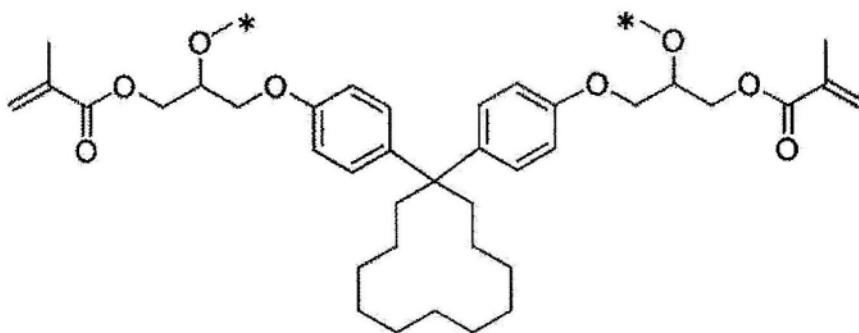
[0346]



[0347]

[化学式37]

[0348]

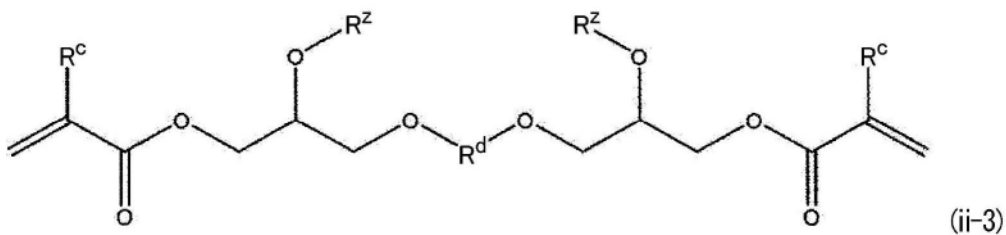


[0349] 从显影性的观点出发,式(ii)表示的部分结构优选为下述通式(ii-3)表示的部分结构。

[0350]

[化学式38]

[0351]



(ii-3)

[0352]

式(ii-3)中, R^c 及 R^d 与式(ii)的含义相同。 R^z 表示氢原子或多元酸残基。

[0353] 多元酸残基是指从多元酸中去除1个或2个OH基而得到一价或二价的基团。作为多元酸,例如可举出:马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0354] 从图案化特性的观点出发,优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸,更优选为四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0355] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-2)一分子中包含的式(ii-3)表示的部分结构可以为一种,也可以为两种以上。

[0356] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-2)一分子中包含的式(ii)表示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为3个以上,另外,优选为20个以下,更优选为15个以下,进一步优选为10个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~20个,优选为1~15个,更优选为3~10个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0357] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-2)一分子中包含的式(ii-1)表示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为3个以上,另外,优选为20个以下,更优选为15个以下,进一步优选为10个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~20个,优选为1~15个,更优选为3~10个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度、折射率提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

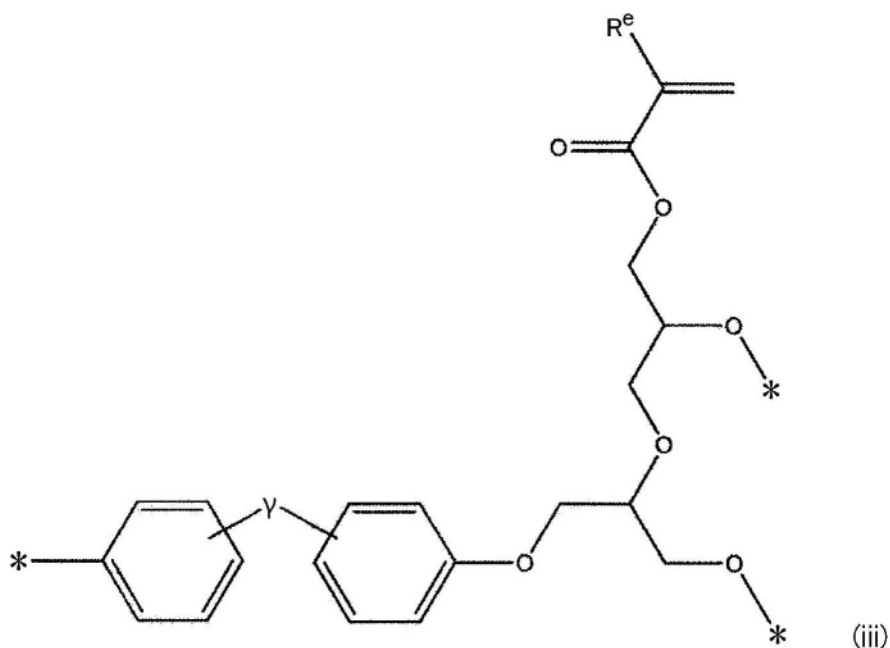
[0358] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-2)一分子中包含的式(ii-2)表示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为3个以上,另外,优选为20个以下,更优选为15个以下,进一步优选为10个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~20个,优选为1~15个,更优选为3~10个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度、折射率提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0359] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-2)一分子中包含的式(ii-3)表示的部分结构的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为3个以上,另外,优选为20个以下,更优选为15个以下,进一步优选为10个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~20个,优选为1~15个,更优选为3~10个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0360] 对具有式(iii)表示的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(以下,有时称为“环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-3)”)进行详细说明。

[0361] [化学式39]

[0362]



[0363] 式(iii)中, R^e 表示氢原子或甲基, γ 表示单键、 $-CO-$ 、任选具有取代基的亚烷基、或任选具有取代基的二价环状烃基。式(iii)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。 $*$ 表示键合部位。

[0364] (γ)

[0365] 式(iii)中, γ 表示单键、 $-CO-$ 、任选具有取代基的亚烷基、或任选具有取代基的二价环状烃基。

[0366] 亚烷基可以为直链,也可以为支链。从显影溶解性的观点出发,优选为直链。从显影密合性的观点出发,优选为支链。其碳原子数没有特别限定,优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为6以下,更优选为4以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~6,优选为2~4。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0367] 作为亚烷基,例如可举出:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚庚基,从膜强度、显影性的观点出发,优选为亚乙基、亚丙基,更优选为亚丙基。

[0368] 作为亚烷基所任选具有的取代基,例如可举出:甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;羟基;硝基;氰基;羧基。从合成容易性的观点出发,优选为未取代。

[0369] 作为二价环状烃基,可举出二价脂肪族环基、二价芳香族环基。

[0370] 脂肪族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~5个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0371] 脂肪族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,另外,优选为40以下,更优选为35以下,进一步优选为30以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~40,优选为6~35,更优选为8~30。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0372] 作为脂肪族环基中的脂肪族环,例如可举出:环己烷环、环庚烷环、环癸烷环、环十

二烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、异冰片烷环、金刚烷环。从膜强度、显影性的观点出发,优选为金刚烷环。

[0373] 芳香族环基所具有的环的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为2个以上,进一步优选为3个以上,另外,优选为10个以下,更优选为5个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~10个,优选为2~10个,更优选为3~5个。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0374] 作为芳香族环基,可举出芳香族烃环基、芳香族杂环基。

[0375] 芳香族环基的碳原子数优选为4以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上,特别优选为10以上,另外,优选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为4~40,优选为6~30,更优选为8~20,进一步优选为10~15。通过设为上述下限值以上,存在膜强度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0376] 作为芳香族环基中的芳香族环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。其中,从膜强度、显影性的观点出发,优选为芴环。

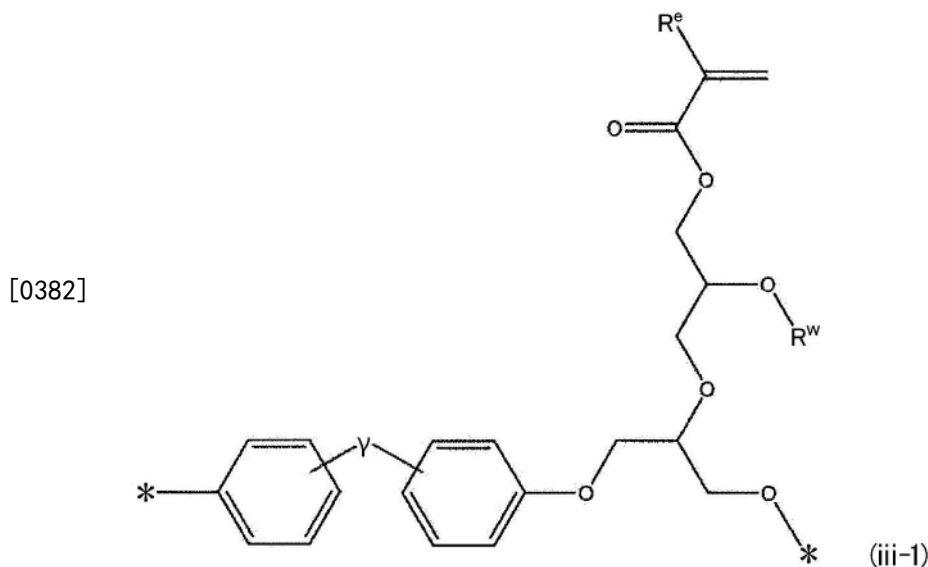
[0377] 作为环状烃基所任选具有的取代基,例如可举出:羟基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基等碳原子数1~5的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~5的烷氧基;硝基;氰基;羧基。从合成的简易性的观点出发,优选为未取代。

[0378] 从显影性的观点出发, γ 优选为任选具有取代基的亚烷基, 更优选为二甲基亚甲基。

[0379] 式(iii)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。作为式(iii)中的苯环所允许的取代基,例如可举出:羟基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基的数量也没有特别限定,可以为1个,也可以为2个以上。从固化性的观点出发,优选为未取代。

[0380] 从显影溶解性的观点出发,式(iii)表示的部分结构优选为下述通式(iii-1)表示的部分结构。

[0381] [化学式40]



[0383] 式(iii-1)中, R^e 及 γ 与上述式(iii)含义相同。 R^w 表示氢原子或多元酸残基。 $*$ 表示键合部位。式(iii-1)中的苯环任选进一步被任意的取代基取代。

[0384] 多元酸残基是指从多元酸中去除1个或2个OH基而得到的一价或二价的基团。作为多元酸,例如可举出:马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、二苯甲酮四甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯桥酸、甲基四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

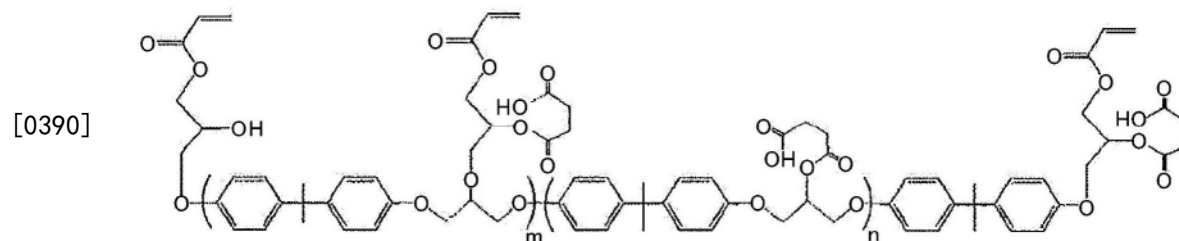
[0385] 从图案化特性的观点出发,优选为马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、均苯四酸、偏苯三酸、联苯四甲酸,更优选为四氢邻苯二甲酸、联苯四甲酸。

[0386] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-3)一分子中包含的式(iii)表示的重复单位结构的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为5个以上,进一步优选为10个以上,另外,优选为18个以下,更优选为15个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~18个,优选为5~18个,更优选为10~15个。通过设为上述下限值以上,存在孔清晰度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

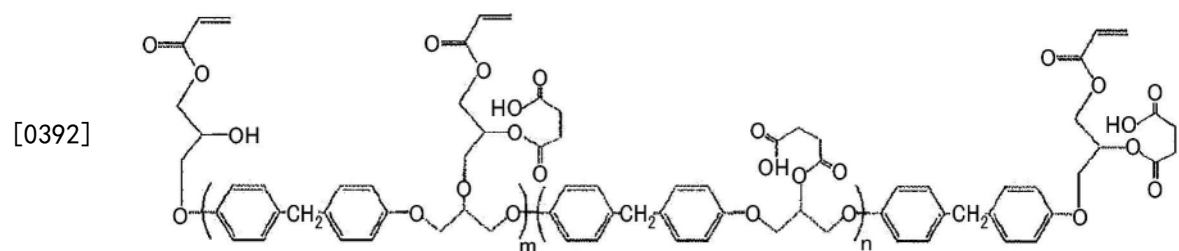
[0387] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-3)一分子中包含的式(iii-1)表示的重复单位结构的数量没有特别限定,优选为1个以上,更优选为3个以上,进一步优选为5个以上,另外,优选为18个以下,进一步优选为15个以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为1~18个,优选为3~18个,更优选为5~15个。通过设为上述下限值以上,存在孔清晰度提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在显影性提高的倾向。

[0388] 以下列举环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-3)的具体例。

[0389] [化学式41]



[0391] [化学式42]



[0393] [环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)以外的碱可溶性树脂]

[0394] 本发明的感光性树脂组合物中包含的(C)碱可溶性树脂可以包含环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1)以外的碱可溶性树脂(以下有时记载为“其它碱可溶性树脂”)。

[0395] 作为其它碱可溶性树脂,例如可举出:丙烯酸共聚树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、酚醛清漆类树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙烯基苯酚类树脂。

[0396] 例如,可举出日本特开平8-297366号公报、日本特开2001-89533号公报、国际公报2019/146685号公报中记载的树脂。

[0397] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0398] (C) 碱可溶性树脂的酸值没有特别限定, 优选为30mgKOH/g以上, 更优选为50mgKOH/g以上, 进一步优选为70mgKOH/g以上, 另外, 优选为200mgKOH/g以下, 更优选为150mgKOH/g以下, 进一步优选为100mgKOH/g以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为30~200mgKOH/g, 优选为50~150mgKOH/g, 更优选为70~100mgKOH/g。通过设为上述下限值以上, 存在显影性提高的倾向, 另外, 通过设为上述上限值以下, 存在显影密合性提高的倾向。

[0399] 在(C)碱可溶性树脂为两种以上的混合物的情况下, 酸值是指对应于其含有比例的加权平均值。

[0400] 本发明的感光性树脂组合物中的(C)碱可溶性树脂的含有比例没有特别限定, 在感光性树脂组合物的全部固体成分中, 优选为10质量%以上, 更优选为20质量%以上, 进一步优选为30质量%以上, 更进一步优选为40质量%以上, 另外, 优选为90质量%以下, 更优选为80质量%以下, 进一步优选为70质量%以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为10~90质量%, 优选为20~80质量%, 更优选为30~70质量%, 进一步优选为40~70质量%。通过设为上述下限值以上, 存在孔清晰度提高的倾向, 另外, 通过设为上述上限值以下, 存在折射率提高的倾向。

[0401] 感光性树脂组合物的全部固体成分中的(A)烯属不饱和化合物的含有比例及(C)碱可溶性树脂的含有比例的总和没有特别限定, 优选为30质量%以上, 更优选为60质量%以上, 进一步优选为80质量%以上, 特别优选为90质量%以上, 另外, 优选为100%以下, 更优选为95质量%以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如, 优选为30~100质量%, 更优选为60~100质量%, 进一步优选为80~100质量%, 更进一步优选为90~100质量%, 特别优选为90~95质量%。通过设为上述下限值以上, 存在固化物与基板的密合性提高的倾向, 另外, 通过设为上述上限值以下, 存在固化性提高的倾向。

[0402] [1-2]感光性树脂组合物的其它配合成分

[0403] 除了上述的成分以外, 本发明的感光性树脂组合物中可以适当配合表面活性剂、金属氧化物粒子、着色剂、硅烷偶联剂、密合提高剂、磷酸类化合物、紫外线吸收剂、阻聚剂、热聚合引发剂、氨基化合物、溶剂等。

[0404] [1-2-1]表面活性剂

[0405] 在本发明的感光性树脂组合物中可以含有表面活性剂。

[0406] 表面活性剂可以出于提高作为感光性树脂组合物的涂布液的涂布性、以及涂布膜的显影性等的目的而使用, 其中, 优选为有机硅类的表面活性剂、氟类的表面活性剂。从具有在显影时从未曝光部去除感光性树脂组合物的残渣的作用、而且具有表现出润湿性的功能的方面出发, 优选为有机硅类表面活性剂, 进一步优选为聚醚改性有机硅类表面活性剂。

[0407] 作为氟类表面活性剂, 优选为在末端、主链及侧链的至少任一部位具有氟烷基或氟亚烷基的化合物。

[0408] 作为氟类表面活性剂的市售品, 例如可举出: BM Chemie公司制造的“BM-1000”、“BM-1100”、DIC公司制造的“MEGAFAC F142D”、“MEGAFAC F172”、“MEGAFAC F173”、“MEGAFAC F183”、“MEGAFAC F470”、“MEGAFAC F475”、“MEGAFAC F554”、“MEGAFAC F559”、3M Japan公司制造的“FC430”、NEOS公司制造的“DFX-18”。

[0409] 作为有机硅类表面活性剂的市售品, 例如可举出: Dow Corning Toray公司制造的

“DC3PA” “、SH7PA” “、DC11PA” “、SH21PA” “、SH28PA” “、SH29PA” “、8032Additive” “、SH8400” “、BYK-Chemie公司制造的“BYK(注册商标,以下相同)323” “、BYK330”。

[0410] 作为表面活性剂,可以包含氟类表面活性剂及有机硅类表面活性剂以外的表面活性剂,此外,作为表面活性剂,例如可举出:非离子性、阴离子性、阳离子性、两性表面活性剂。

[0411] 表面活性剂可以以两种以上的组合使用,例如可举出:有机硅类表面活性剂/氟类表面活性剂的组合、有机硅类表面活性剂/特殊高分子类表面活性剂的组合、氟类表面活性剂/特殊高分子类表面活性剂的组合,优选为有机硅类表面活性剂/氟类表面活性剂的组合。

[0412] 在有机硅类表面活性剂/氟类表面活性剂的组合中,例如可举出:BYK-Chemie公司制造的“BYK-300”或“BYK-330”/NEOS公司制造的“DFX-18”的组合、BYK-Chemie公司制造的“BYK-300”或“BYK-330”/AGC Seimi Chemical公司制造的“S-393”的组合、BYK-Chemie公司制造的“BYK-300”或“BYK-330”/DIC公司制造的“F-554”或“F-559”的组合、信越有机硅株式会社制造的“KP340”/DIC公司制造的“F-478”或“F-475”的组合、Dow Corning Toray公司制造的“SH7PA”/Daikin公司制造的“DS-401”的组合、NUC公司制造的“L-77”/3M Japan公司制造的“FC4430”的组合。

[0413] [1-2-2]金属氧化物粒子

[0414] 本发明的感光性树脂组合物可以含有金属氧化物粒子。

[0415] 通过含有金属氧化物粒子,存在折射率增高的倾向。

[0416] 作为金属氧化物粒子,例如可举出氧化钛、氧化锆、氧化钪、氧化铝、氧化铁、氧化铜、氧化锌、氧化钇、氧化铈、氧化钼、氧化钨、氧化锡、氧化钽、氧化钨、氧化铅、氧化铋、氧化铈、氧化锶、氧化锆的粒子。也可以使用如钛酸钡这样由两种以上金属元素构成的复合氧化物粒子。

[0417] 从分散性、高折射率的观点出发,优选为氧化钛粒子、氧化锆粒子、氧化钪粒子,更优选为氧化钛粒子、氧化锆粒子。

[0418] [1-2-3]着色剂

[0419] 本发明的感光性树脂组合物可以含有着色剂。

[0420] 作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的着色剂及其衍生物。

[0421] 使用颜料时,可以组合使用公知的分散剂、分散助剂,以便使该颜料能够不凝聚而稳定地存在于感光性树脂组合物中。

[0422] 在本发明的感光性树脂组合物含有着色剂的情况下,作为着色剂的含量,从固化性的观点出发,在感光性树脂组合物的全部固体成分中,优选为1质量%以上,另外,优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。例如优选为1~30质量%,更优选为1~10质量%,进一步优选为1~5质量%。

[0423] [1-2-4]硅烷偶联剂

[0424] 为了改善与基板的密合性,本发明的感光性树脂组合物可以含有硅烷偶联剂。

[0425] 作为硅烷偶联剂,例如可举出:环氧类、甲基丙烯酸类、氨基类、咪唑类的硅烷偶联剂。从提高密合性的观点出发,优选为环氧类、咪唑类的硅烷偶联剂。

[0426] 在本发明的感光性树脂组合物含有硅烷偶联剂的情况下,从密合性的观点出发,

在感光性树脂组合物的全部固体成分中,其含量优选为1质量%以上,另外,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。例如优选为1~10质量%,更优选为1~5质量%。

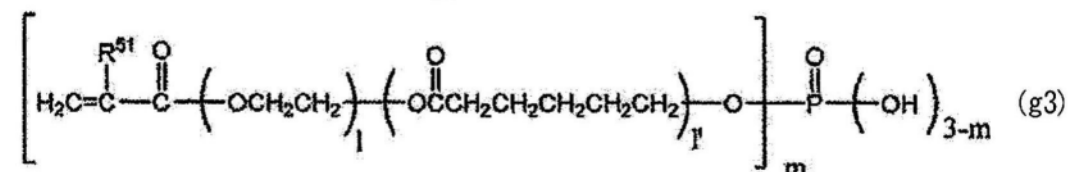
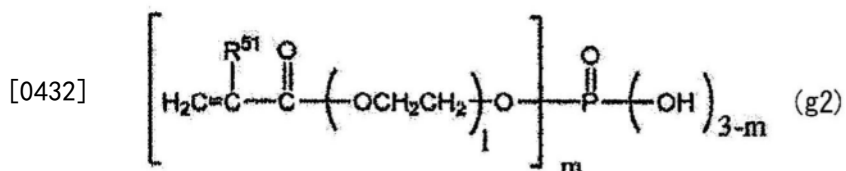
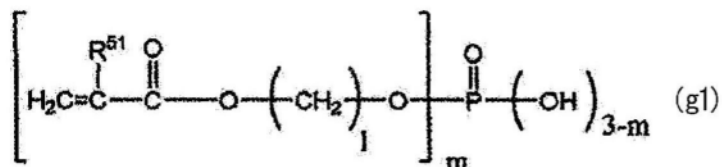
[0427] [1-2-5]磷酸类化合物

[0428] 出于赋予与基板的密合性的目的,本发明的感光性树脂组合物可以含有磷酸类化合物。

[0429] 作为磷酸类化合物,可举出磷酸类的烯属单体。

[0430] 作为磷酸类的烯属单体,优选为含(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类,优选为下述通式(g1)、(g2)、(g3)表示的磷酸类的烯属单体。

[0431] [化学式43]



[0433] 式(g1)、(g2)、(g3)中, R^{51} 表示氢原子或甲基,1及1'为1~10的整数,m为1、2或3。

[0434] 磷酸类烯属单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0435] [1-2-6]紫外线吸收剂

[0436] 本发明的感光性树脂组合物可以含有紫外线吸收剂。

[0437] 添加紫外线吸收剂的目的在于,通过利用紫外线吸收剂吸收用于曝光的光源的特定波长,从而控制光固化分布。

[0438] 通过添加紫外线吸收剂,可获得增大锥角的效果。

[0439] 作为紫外线吸收剂,从妨害(B)光聚合引发剂的光吸收的观点出发,例如可举出在波长250nm~400nm之间具有吸收极大值的化合物。

[0440] 作为紫外线吸收剂,例如可举出:苯并三唑类化合物、三嗪类化合物、二苯甲酮化合物、苯甲酸酯化合物、肉桂酸衍生物、茛衍生物、蒽及其衍生物、二萘化合物、菲咯啉化合物、染料。作为紫外线吸收剂,期望包含苯并三唑类化合物及三嗪类化合物中的任一者或两者。

[0441] [1-2-7]阻聚剂

[0442] 本发明的感光性树脂组合物可以含有阻聚剂。

[0443] 通过含有阻聚剂,由于其会妨害自由基聚合,因此具有能够增大所得到的固化物的锥角的倾向。

[0444] 作为阻聚剂,例如可举出:氢醌、氢醌单甲醚、甲基氢醌、甲氧基苯酚、2,6-二叔丁

基-4-甲酚(BHT)。从锥角控制的观点出发,优选为氢醌或甲氧基苯酚,更优选为甲基氢醌。

[0445] 阻聚剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0446] 制造(C)碱可溶性树脂时,有时在树脂中包含阻聚剂。在该情况下,可以直接使用,也可以除树脂中所含的阻聚剂以外,还在制造感光性树脂组合物时进一步添加与其相同或不同的阻聚剂。

[0447] [1-2-8]热聚合引发剂

[0448] 本发明的感光性树脂组合物中可以含有热聚合引发剂。

[0449] 通过含有热聚合引发剂,存在能够提高膜的交联度的倾向。

[0450] 作为热聚合引发剂,例如可举出:偶氮类化合物、有机过氧化物、过氧化氢。

[0451] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0452] [1-2-9]氨基化合物

[0453] 为了促进热固化,本发明的感光性树脂组合物可以含有氨基化合物。

[0454] 作为氨基化合物,例如可举出:具有羟甲基、对该羟甲基进行碳原子数1~8的醇缩合改性而成的烷氧基甲基中的至少2个作为官能团的氨基化合物。具体而言,例如可举出:使三聚氰胺与甲醛缩聚而成的三聚氰胺树脂;使苯并胍胺与甲醛缩聚而成的苯并胍胺树脂;使甘脲与甲醛缩聚而成的甘脲树脂;使脲与甲醛缩聚而成的脲树脂;使三聚氰胺、苯并胍胺、甘脲或脲等中的两种以上与甲醛共缩聚而成的树脂;对上述树脂的羟甲基进行醇缩合改性而成的改性树脂。

[0455] 它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0456] [1-2-10]溶剂

[0457] 本发明的感光性树脂组合物可以含有溶剂。如果含有溶剂,则能够以使上述的各成分溶解或分散于溶剂的状态使用。

[0458] 作为溶剂,没有特别限制,例如可举出以下的有机溶剂。

[0459] 乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丁基醚、丙二醇叔丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单正丁基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单甲基醚这样的二醇单烷基醚类;

[0460] 乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丙基醚、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚这样的二醇二烷基醚类;

[0461] 乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、3-甲氧基-1-丁基乙酸酯、甲氧基戊基乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单乙基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯这样的二醇烷基醚乙酸酯类;

[0462] 乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类;

- [0463] 环己醇乙酸酯等烷基乙酸酯类；
- [0464] 戊基醚、二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、乙基异丁基醚、二己基醚这样的醚类；
- [0465] 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丙基酮、甲基戊基酮、甲基异戊基酮、二异丙基酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基壬基酮、甲氧基甲基戊酮这样的酮类；
- [0466] 甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、甲氧基甲基戊醇、甘油、苄醇这样的一元或多元醇类；
- [0467] 正戊烷、正辛烷、二异丁烯、正己烷、己烯、异戊二烯、二戊烯、十二烷这样的脂肪族烃类；
- [0468] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、联环己烷这样的脂环式烃类；
- [0469] 苯、甲苯、二甲苯、异丙苯这样的芳香族烃类；
- [0470] 甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、异丁酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸甲酯、辛酸乙酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯这样的链状或环状酯类；
- [0471] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸这样的烷氧基羧酸类；
- [0472] 丁基氯、戊基氯这样的卤代烃类；
- [0473] 甲氧基甲基戊酮这样的醚酮类；
- [0474] 乙腈、苯甲腈这样的腈类；
- [0475] 四氢呋喃、二甲基四氢呋喃、二甲氧基四氢呋喃这样的四氢呋喃类。
- [0476] 作为市售的溶剂，例如可举出：Mineral Spirit、Varsol#2、Apco#18Solvent、Apco Thinner、Socal Solvent No.1及No.2、Solvesso#150、Shell TS28 Solvent、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙酸乙基溶纤剂、乙酸甲基溶纤剂、Diglyme (均为商品名)。
- [0477] 溶剂只要能够使感光性树脂组合物中的各成分溶解或分散即可，可根据本发明的感光性树脂组合物的使用方法而选择。从涂布性的观点出发，优选为大气压下的沸点为60~280℃的溶剂，更优选为70~260℃的溶剂。例如可举出：丙二醇单甲基醚、3-甲氧基-1-丁醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-甲氧基-1-丁基乙酸酯。
- [0478] 溶剂可以单独使用一种，也可以组合使用两种以上。
- [0479] 对于溶剂而言，以使感光性树脂组合物溶液中的全部固体成分的含有比例达到优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上、特别优选为25质量%以上、且优选为90质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、特别优选为35质量%以下的方式使用。上述的上限及下限可以任意组合。例如以达到10~90质量%、优选为15~50质量%、更优选为20~40质量%、进一步优选为25~35质量%的方式使用。通过设为上述下限值以上，存在能够抑制发生涂布不均的倾向，另外，通过设为上述上限值以下，存在能够抑制产生异物、缩孔等的倾向。
- [0480] [2]感光性树脂组合物的制备方法
- [0481] 本发明的感光性树脂组合物可以使用搅拌机将上述的各成分混合而制备。

[0482] 在本发明的感光性树脂组合物包含着色剂的情况下,优选预先使用涂料调节器(Paint conditioner)、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、喷射式粉碎机、均化器等进行分散处理。通过分散处理,着色剂被微粒化,因此感光性树脂组合物的涂布特性提高。

[0483] 分散处理优选以组合使用了着色剂、溶剂及分散剂、以及(C)碱可溶性树脂的一部分或全部的体系进行(以下,有时将供于分散处理的混合物及通过分散处理得到的组合物称为“颜料分散液”)。特别是在使用高分子分散剂作为分散剂时,可抑制得到的颜料分散液及感光性树脂组合物的经时增粘,即分散稳定性优异,因此优选。

[0484] 在本发明的感光性树脂组合物包含着色剂的情况下,这样,在制造感光性树脂组合物的工序中,优选制造至少含有着色剂、溶剂及分散剂的颜料分散液。

[0485] 作为能够在颜料分散液中使用的着色剂、有机溶剂及分散剂,可以优选采用分别作为能够在感光性树脂组合物中使用而记载的着色剂、有机溶剂及分散剂。另外,作为颜料分散液中的着色剂的各着色剂的含有比例,也可以优选采用作为感光性树脂组合物中的含有比例而记载的比例。

[0486] 在利用砂磨机使着色剂分散的情况下,优选使用粒径0.1~8mm左右的玻璃珠或氧化锆珠。分散处理温度优选为0℃至100℃,更优选为室温至80℃的范围。对于分散时间而言,由于根据液体的组成及分散处理装置的尺寸等适当的时间是不同的,因此可适当调节。分散的大致标准为:控制光泽,使得感光性树脂组合物的20度镜面光泽度(JIS Z8741)达到50~300的范围。

[0487] 分散于颜料分散液中的着色剂的分散粒径优选为0.01~1μm,更优选为0.02~0.5μm,进一步优选为0.03~0.3μm。分散粒径例如可通过动态光散射法以个数基准的中值粒径的形式来测定。

[0488] 将通过分散处理得到的颜料分散液与感光性树脂组合物中包含的上述的其它成分混合,制成均匀的溶液或分散液。在感光性树脂组合物的制造工序中,有时微细的污物混入至液体中,因此,优选利用例如过滤器对得到的感光性树脂组合物进行过滤处理。

[0489] [3]固化物

[0490] 本发明的固化物是使本发明的感光性树脂组合物固化而成的。

[0491] 固化物的用途没有特别限定,在有机电致发光元件中,可以作为绝缘膜、提高光取出效率的功能膜而适当使用。

[0492] 使用感光性树脂组合物形成固化物的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。例如,可举出包括如下工序的光刻法:涂布工序,将感光性树脂组合物涂布于基板上,形成感光性树脂组合物层;曝光工序,对感光性树脂组合物层进行曝光;以及显影工序。

[0493] 作为用于形成固化物的基板,只要具有适度的强度即可,其材质没有特别限定。可以根据使用形成有固化物的基板制造的有机电致发光元件等种类而适当选择。

[0494] 作为基板的材质,例如可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂;聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃类树脂;聚碳酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜等热塑性树脂片;环氧树脂;不饱和聚酯树脂;聚(甲基)丙烯酸类树脂等热固化性树脂片;各种玻璃。从耐热性的观点出发,优选为玻璃、耐热性树脂。

[0495] 另外,可以在基板的表面成膜有ITO、IZO等透明电极、或银、金、铂、铝、镁这样的金属电极。另外,可以进一步在其上部成膜有绝缘膜等有机膜。

[0496] 除了上述的基板以外,也可以在TFT阵列上形成固化物。

[0497] 在光刻法中,将感光性树脂组合物涂布于基板的基本整个面,形成感光性树脂组合物层。根据给定的图案对形成的感光性树脂组合物层进行曝光后,将曝光后的感光性树脂组合物层进行显影,在基板上形成固化物。

[0498] 在光刻法中的在基板上涂布感光性树脂组合物的涂布工序中,使用辊涂机、反向涂布机、棒涂机等接触转印型涂布装置、或旋涂机(旋转式涂布装置)、幕流涂布机等非接触型涂布装置在基板上涂布感光性树脂组合物,根据需要,通过干燥将溶剂去除,形成感光性树脂组合物层。

[0499] 在曝光工序中,利用负型掩模对感光性树脂组合物层照射紫外线、准分子激光等活性能量射线,进行曝光。

[0500] 曝光可以使用高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、碳弧灯等发射紫外线的光源。

[0501] 曝光量根据感光性树脂组合物的组成而不同,优选为例如 $10 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ 左右。

[0502] 在显影工序中,通过利用显影液对进行了曝光后的感光性树脂组合物层进行显影,从而形成固化物。

[0503] 显影方法没有特别限定,可以使用浸渍法、喷雾法等。作为显影液,可举出四甲基氢氧化铵(TMAH)、二甲基苄基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有机类的显影液、或者氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨、季铵盐等的水溶液。也可以向显影液中添加消泡剂、表面活性剂。

[0504] 可以在显影后进行后曝光工序、后烘烤(烧成)工序。后烘烤温度优选为 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 。后烘烤时间优选为 $15 \sim 60$ 分钟。

[0505] 固化物的膜厚优选为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5 \mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.8 \mu\text{m}$ 以上,另外,优选为 $10 \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5.0 \mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3.0 \mu\text{m}$ 以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如为 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$,优选为 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$,更优选为 $0.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。通过设为上述下限值以上,存在固化物的折射率提高的倾向,另外,通过设为上述上限值以下,存在孔清晰度提高的倾向。

[0506] 固化物的膜厚可通过高度差/表面粗糙度/微细形状测定装置、扫描式白光干涉显微镜、椭圆偏光仪、反射分光膜厚仪、电子显微镜来测定。

[0507] 通过本发明的感光性组合物制作的固化物具有高折射率。上述固化物的折射率优选为 1.620 以上,更优选为 1.630 以上,进一步优选为 1.640 以上。另外,优选为 1.680 以下,更优选为 1.660 以下。上述的上限及下限可以任意组合。例如优选为 $1.620 \sim 1.680$,更优选为 $1.630 \sim 1.680$,进一步优选为 $1.640 \sim 1.660$ 。通过设为上述下限值以上,存在光取出效率提高的倾向。

[0508] 固化物的折射率的测定方法例如可举出使用棱镜耦合器进行测定的方法。具体而言,如实施例中所记载,可以准备在玻璃基板上形成有固化物的折射率测定用基板,在 20°C 的条件下,将He-Ne激光作为光源,将使用棱镜耦合器测得的波长 633 nm 下的值作为固化物的折射率。

[0509] [4]图像显示装置

[0510] 本发明的图像显示装置具备本发明的固化物。

[0511] 作为图像显示装置,例如可举出:液晶显示装置、包含有机电致发光元件的图像显

示装置。

[0512] 实施例

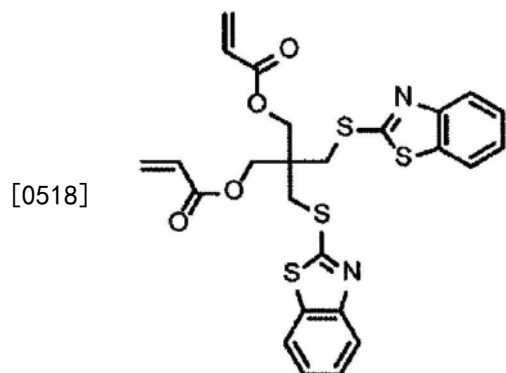
[0513] 以下,列举具体的实施例对本发明的感光性树脂组合物进行说明,本发明只要不超出其主旨的范围,就并不限定于以下的实施例。

[0514] 以下的实施例及比较例中使用的感光性树脂组合物的构成成分如下所述。

[0515] <烯属不饱和化合物-I>

[0516] 具有以下的结构的化合物。烯属不饱和化合物-I例如可以通过日本特开2021-024842号公报中记载的方法来制造。烯属不饱和化合物-I相当于烯属不饱和化合物(A1)。

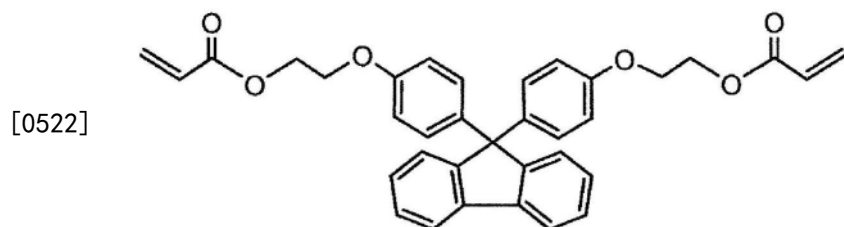
[0517] [化学式44]



[0519] <烯属不饱和化合物-II>

[0520] Osaka Gas Chemicals公司制造的OGSOL EA-0200。具有以下的结构的化合物。烯属不饱和化合物-II不相当于烯属不饱和化合物(A1)。

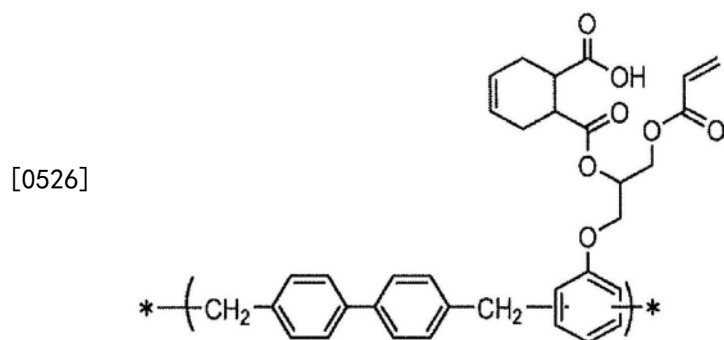
[0521] [化学式45]



[0523] <碱可溶性树脂-I>

[0524] 日本化药株式会社制造的ZCR-1761(重均分子量 $M_w=3400$ 、酸值 $=60\text{mgKOH/g}$)。具有以下的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,*分别表示键合部位。碱可溶性树脂-I相当于环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-1)。

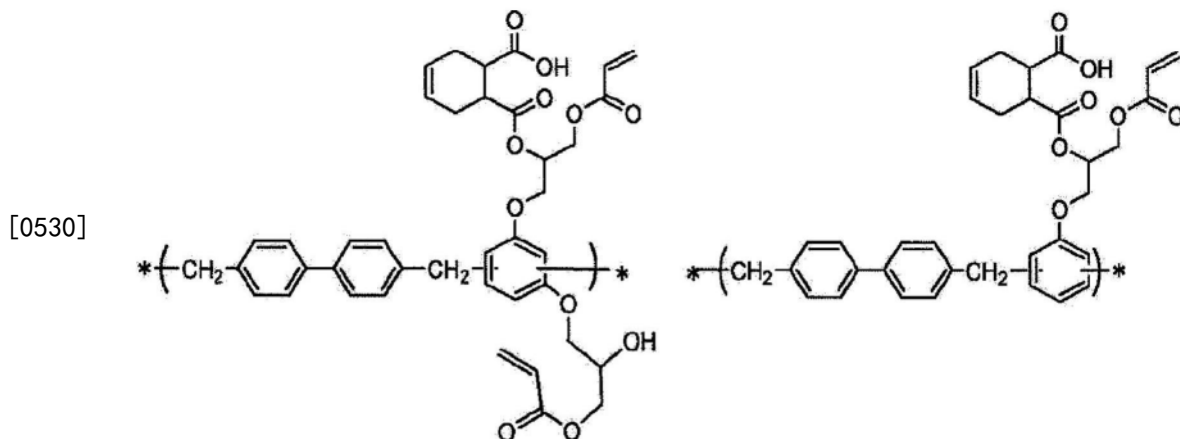
[0525] [化学式46]



[0527] <碱可溶性树脂-II>

[0528] 日本化药株式会社制造的ZCR-8024(重均分子量 $M_w=3400$ 、酸值 $=60\text{mgKOH/g}$)。具有以下的部分结构的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,*分别表示键合部位。碱可溶性树脂-II相当于环氧(甲基)丙烯酸酯树脂(C1-1)。

[0529] [化学式47]



[0531] <碱可溶性树脂-III>

[0532] 对于以甲基丙烯酸二环戊酯/苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(摩尔比:0.10/0.60/0.30)作为构成单体的共聚树脂,使丙烯酸以与甲基丙烯酸缩水甘油酯为等量的方式进行加成反应,进一步使四氢邻苯二甲酸酐以相对于上述的共聚树脂的上述构成单体的总摩尔数1摩尔为0.40摩尔的方式进行加成而得到的碱可溶性的丙烯酸共聚树脂。通过GPC测得的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)为10000,固体成分酸值为 68.8mgKOH/g 。

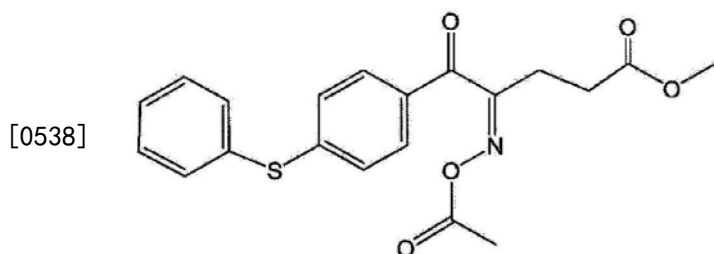
[0533] <碱可溶性树脂-IV>

[0534] 对于以甲基丙烯酸二环戊酯/苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(摩尔比:0.02/0.05/0.93)作为构成单体的共聚树脂,使丙烯酸以与甲基丙烯酸缩水甘油酯为等量的方式进行加成反应,进一步使四氢邻苯二甲酸酐以相对于上述的共聚树脂的上述构成单体的总摩尔数1摩尔为0.10摩尔的方式进行加成而得到的碱可溶性的丙烯酸共聚树脂。通过GPC测得的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)为8900,固体成分酸值为 26.9mgKOH/g 。

[0535] <光聚合引发剂-I>

[0536] 具有以下的化学结构的化合物,可以通过国际公开2019/131189号公报中记载的合成方法来制造。

[0537] [化学式48]



[0539] <表面活性剂-I>

[0540] DIC公司制造的MEGAFAC F-559

[0541] <溶剂-I>

[0542] PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯

[0543] <溶剂-II>

[0544] MB:3-甲氧基-1-丁醇

[0545] 以下,对性能评价的方法进行说明。

[0546] <折射率的测定>

[0547] 使用旋涂器,以加热固化后达到 $2\mu\text{m}$ 厚度的方式在玻璃基板上涂布了感光性树脂组合物。将得到的基板真空干燥1分钟,进一步以 100°C 在热板上加热干燥100秒钟,得到了涂膜基板。接下来,使用大日本科研株式会社制造的手动曝光机(MA-1100),并使用将 330nm 以下的波长截止后的高压水银灯,以曝光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 对涂膜基板进行整面曝光。此时的波长 365nm 下的光强度为 $45\text{mW}/\text{cm}^2$ 。最后,将整面曝光后的基板在烘箱中以 230°C 加热固化30分钟,得到了折射率测定用基板。

[0548] 使用折射率测定用基板对固化物的折射率进行了测定。具体而言,在 20°C 的条件下,使用Metricon公司制造的棱镜耦合器Model 2010将波长 633nm 的He-Ne激光作为入射光进行了测定。

[0549] 折射率为1.630以上时评价为“A”,为1.600以上且小于1.630时评价为“B”,小于1.600时评价为“C”。

[0550] <孔清晰度评价基板的制作>

[0551] 使用旋涂器,以加热固化后达到 $2\mu\text{m}$ 厚度的方式在玻璃基板上涂布了各实施例、比较例中得到的感光性树脂组合物。将得到的基板真空干燥1分钟,进一步以 100°C 在热板上加热干燥100秒钟。使用光掩模对得到的涂膜进行了曝光。使用佳能株式会社制造的镜面投影型曝光机(MPA-600FA),以使曝光量达到 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式进行了曝光。照度为 $500\text{mW}/\text{cm}^2$,狭缝宽度为 1.6mm 。光掩模使用了具有 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 的包覆部的掩模。接下来,使用2.38%的TMAH水溶液,通过压力 0.05MPa 的喷淋以40秒钟的显影时间进行了显影处理后,用纯水清洗30秒钟。最后,在烘箱中以 230°C 加热固化30分钟,制作了孔清晰度评价基板。

[0552] <带有有机基底膜的玻璃基板的制作>

[0553] 按照以下的组成调配烯属不饱和化合物、碱可溶性树脂、光聚合引发剂、添加剂、溶剂,使用得到的有机基底膜形成用感光性树脂组合物,通过以下的方法在玻璃基板上制作了有机基底膜。首先,以使烯属不饱和化合物、碱可溶性树脂、光聚合引发剂、添加剂的固体成分的比率达到以下的配合比例的方式添加各成分,进一步以使全部固体成分的含有比例达到30质量%的方式添加溶剂-I作为溶剂,进行搅拌、溶解,制备了有机基底膜形成用感光性树脂组合物。有机基底膜形成用感光性树脂组合物的组成如下所述,质量份表示各成分的除溶剂以外的固体成分的量。

[0554] [有机基底膜形成用感光性树脂组合物的组成]

[0555] 将以下的化合物混合,用PGMEA稀释至30质量%,进行搅拌、溶解,制备了有机基底膜形成用感光性树脂组合物。

[0556] • 烯属不饱和化合物:东亚合成株式会社制造的季戊四醇六丙烯酸酯49.2质量份

[0557] • 碱可溶性树脂:碱可溶性树脂-IV 49.2质量份

[0558] • 光聚合引发剂:光聚合引发剂-I 3质量份

[0559] • 添加剂:BYK公司制造的BYK-330 0.1质量份、日本化药株式会社制造的PM-21 0.5质量份

[0560] 接下来,使用旋涂器,以加热固化后达到 $1.5\mu\text{m}$ 的厚度的方式在玻璃基板上涂布了有机基底膜形成用感光性树脂组合物。将得到的基板真空干燥1分钟,进一步以 90°C 在热板上加热干燥90秒钟。接下来,使用高压水银灯,将 330nm 以下的波长截止,以曝光量 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 对得到的涂膜基板进行整面曝光。此时的波长 365nm 下的光强度为 $45\text{mW}/\text{cm}^2$ 。最后,将该基板在烘箱中以 230°C 加热固化30分钟后,将ORC Manufacturing公司制造的V-DRY-PROCESSOR VUM-3073-F02-00的亮灯时间设为1分钟,进行干式清洗,由此得到了带有有机基底膜的玻璃基板。

[0561] <带有有机基底膜的孔清晰度评价基板的制作>

[0562] 使用旋涂器,以加热固化后达到 $2\mu\text{m}$ 的厚度的方式在带有有机基底膜的玻璃基板上涂布了后述的各实施例、比较例中得到的感光性树脂组合物。将得到的基板真空干燥1分钟,进一步以 100°C 在热板上加热干燥100秒钟。使用光掩模对得到的涂膜进行曝光。使用佳能株式会社制造的镜面投影型曝光机(MPA-600FA),以曝光量达到 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式进行了10秒钟的曝光。照度为 $500\text{mW}/\text{cm}^2$,狭缝宽度为 1.6mm 。光掩模使用了具有 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 的包覆部的掩模。接下来,使用2.38%的TMAH水溶液,通过压力 0.05MPa 的喷淋以40秒钟的显影时间进行了显影处理后,用纯水清洗30秒钟。最后,在烘箱中以 230°C 加热固化30分钟,制作了带有有机基底膜的孔清晰度评价基板。

[0563] <孔清晰度评价基板的评价>

[0564] 在上述得到的孔清晰度评价基板及带有有机基底膜的孔清晰度评价基板中,将在 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 的未曝光部中通过充分地进行显影而使基板或有机基底膜露出的情况评价为“A”,将未充分地显影而残留有膜的情况评价为“C”。

[0565] [实施例1~2及比较例1~3]

[0566] 以使全部固体成分中的各成分的固体成分的比率达到表1的配合比例的方式添加各成分,进一步以全部固体成分的含有比例达到20质量%、并且在全部溶剂中达到溶剂-I/溶剂-II=90/10(质量比)的方式添加溶剂,进行搅拌、溶解,制备了感光性树脂组合物。使用得到的各感光性树脂组合物,通过上述的方法进行了折射率及孔清晰度的评价。

[0567] 需要说明的是,表1中的烯属不饱和化合物、碱可溶性树脂、光聚合引发剂、表面活性剂的配合比例为固体成分换算值。

[0568] [表1]

[0569]

			实施例		比较例		
			1	2	1	2	3
配合比例 (固体成分 换算的 质量份)	烯属不饱和化合物-I		48.45	48.45		48.45	48.45
	烯属不饱和化合物-II				48.45		
	碱可溶性树脂-I		48.45		48.45		
	碱可溶性树脂-II			48.45			
	碱可溶性树脂-III					48.45	
	碱可溶性树脂-IV						48.45
	光聚合引发剂-I		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	表面活性剂-I		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
评价结果	折射率	633nm下的折射率	1.640	1.633	1.617	1.608	1.574
		(判定)	A	A	B	B	C
	孔清晰度	孔清晰度评价基板 (判定)	A	A	C	C	C
		带有有机基底膜的 孔清晰度评价基板 (判定)	A	A	C	C	C

[0570] 根据实施例1~2可知,如果使用烯属不饱和化合物-I,则在与碱可溶性树脂-I或II的组合中,得到的固化物具有高折射率。这是由于,烯属不饱和化合物-I具有含硫芳香族杂环,并且碱可溶性树脂-I及II分别为在主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。为了提高折射率,需要相对于真空中的光的速度减小透过分子内时的光的速度。即,局部地提高分子内的电子密度,导入极化率大的结构是有效的。由此可以认为,通过将具有含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物-I与作为主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂的树脂-I或II进行组合,由于硫或 π 电子而使电子密度及极化率增加,同时,通过在主链具有芳香环,从而可促进高分子链的堆叠,由此使摩尔体积变小,因此,得到的固化物会高折射率化。

[0571] 另外,可知实施例1~2不仅为高折射率,而且还能够兼顾良好的孔清晰度。可以认为这是由于,通过在利用碱显影液进行感光性树脂组合物的涂膜的显影时,使用具有含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物-I,从而能够在赋予高折射率的同时降低摩尔体积,并且碱可溶性树脂-I及II为在主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,与具有含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物-I的相容性良好,因此,碱可溶性树脂能够在感光性树脂组合物的涂膜中均匀地分布而不发生相分离,与此相伴,显影时的碱显影液变得容易渗透,因此孔清晰度良好。

[0572] 可知,在比较例1中,烯属不饱和化合物-II不是具有含硫芳香族杂环的化合物,另外,在比较例2~3中,碱可溶性树脂-III及碱可溶性树脂-IV是在主链不具有芳香环的丙烯酸酯共聚物,因此折射率及孔清晰度差。

[0573] [实施例3~7及比较例4、5]

[0574] 以使全部固体成分中的各成分的固体成分的比率达到表2的配合比例的方式添加

各成分,进一步以全部固体成分的含有比例达到20质量%、并且在全部溶剂中达到溶剂-I/溶剂-II=90/10(质量比)的方式添加溶剂,进行搅拌、溶解,制备了感光性树脂组合物。使用得到的各感光性树脂组合物,通过后述的方法进行了折射率及孔清晰度的评价。

[0575] 需要说明的是,表2中的烯属不饱和化合物、碱可溶性树脂、光聚合引发剂、表面活性剂的配合比例为固体成分换算值。

[0576] [表2]

[0577]

			实施例					比较例	
			3	4	5	6	7	4	5
配合比例 (固体成分 换算的 质量份)	烯属不饱和化合物-I		64.60	53.83	48.45	44.05	38.76		48.45
	烯属不饱和化合物-II							48.45	
	碱可溶性树脂-I		32.30	43.07	48.45	52.85	58.14	48.45	
	碱可溶性树脂-IV								48.45
	光聚合引发剂-I		3.00	3.00	3.00			3.00	3.00
	表面活性剂-I		0.10	0.10	0.10			0.10	0.10
	烯属不饱和化合物(A1)相对于碱可溶性树脂100质量份的含有比例		200	125	100	83	67	100	100
评价结果	折射率	633nm下的折射率	1.650	1.642	1.640	1.636	1.633	1.615	1.574
		(判定)	AA	AA	AA	A	A	B	C
	孔清晰度	孔清晰度评价基板(判定)	C	A	AA	AA	AA	C	C

[0578] <折射率的测定>

[0579] 使用旋涂器,以加热固化后达到1.5 μ m厚度的方式在玻璃基板上涂布了感光性树脂组合物。将得到的基板真空干燥1分钟,进一步以100℃在热板上加热干燥100秒钟,得到了涂膜基板。接下来,使用大日本科研株式会社制造的手动曝光机(MA-1100),并使用将330nm以下的波长截止后的高压水银灯,以曝光量100mJ/cm²对涂膜基板进行了整面曝光。此时的波长365nm下的光强度为45mW/cm²。最后,将整面曝光后的基板在烘箱中以230℃加热固化30分钟,得到了折射率测定用基板。

[0580] 使用折射率测定用基板对固化物的折射率进行了测定。具体而言,在20℃的条件下,使用Metricon公司制造的棱镜耦合器Model 2010将波长633nm的He-Ne激光作为入射光进行了测定。

[0581] 折射率为1.640以上时评价为“AA”,为1.630以上时评价为“A”,为1.600以上且小于1.630时评价为“B”,小于1.600时评价为“C”。

[0582] <孔清晰度评价基板的制作>

[0583] 使用旋涂器,以在加热固化(烧成)后达到1.5 μ m厚度的方式在玻璃基板表面形成了铟/锡氧化物(ITO)膜而得到的基板上涂布了各实施例/比较例中得到的感光性树脂组合物。将得到的基板真空干燥1分钟,进一步以100℃在热板上加热干燥100秒钟。使用光掩模对得到的涂膜进行了曝光。使用佳能株式会社制造的镜面投影型曝光机(MPA-600FA),以使曝光量达到60mJ/cm²的方式进行了曝光。照度为500mW/cm²,狭缝宽度为1.6mm。光掩模使

用了具有 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 的包覆部的掩模。接下来,使用2.38%的TMAH水溶液,通过温度 24°C 、压力 0.05MPa 的喷淋以40秒钟的显影时间进行了显影处理后,用纯水清洗30秒钟。最后,在烘箱中以 230°C 加热固化30分钟,制作了孔清晰度评价基板。

[0584] <孔清晰度评价基板的评价>

[0585] 在上述得到的孔清晰度评价基板中,将在 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 的未曝光部中通过充分地进行显影而使形成有ITO膜的基板露出的情况评价为“AA”,将在 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 的未曝光部中通过充分地进行显影而使形成有ITO膜的基板露出的情况评价为“A”,将未充分地进行显影而残留有膜的情况评价为“C”。

[0586] 根据实施例3~7可知,如果使用烯属不饱和化合物-I,则在与碱可溶性树脂-I的组合中,得到的固化物具有高折射率。这是由于,烯属不饱和化合物-I具有含硫芳香族杂环,并且碱可溶性树脂-I分别为在主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。为了提高折射率,需要相对于真空中的光的速度减小透过分子内时的光的速度。即,局部地提高分子内的电子密度,导入极化率大的结构是有效的。由此可以认为,通过将具有含硫芳香族杂环的烯属不饱和化合物-I与作为主链具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂的树脂-I进行组合,由于硫或 π 电子而使电子密度及极化率增加,同时,通过在主链具有芳香环,从而可促进高分子链的堆叠,由此使摩尔体积变小,因此,得到的固化物会高折射率化。

[0587] 根据实施例3~7可知,通过将烯属不饱和化合物-I相对于碱可溶性树脂-I的100质量份的含有比例设为67质量份~200质量份,得到的固化物具有超过1.630的高折射率。特别是通过将烯属不饱和化合物-I相对于碱可溶性树脂-I的100质量份的含有比例设为100质量份~200质量份,得到的固化物具有超过1.640的非常高的折射率。另外,通过将烯属不饱和化合物-I相对于碱可溶性树脂-I的100质量份的含有比例设为67质量份~125质量份,孔清晰度变得良好。可知,其中,通过将烯属不饱和化合物-I相对于碱可溶性树脂-I的100质量份的含有比例设为67质量份~100质量份,孔清晰度变得非常良好。

[0588] 可知,在比较例4中,烯属不饱和化合物-II不是包含含硫芳香族杂环的化合物,另外,在比较例5中,碱可溶性树脂-IV是在主链不具有芳香环的丙烯酸酯共聚物,因此,折射率及孔清晰度差。