



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1892425 B

(45) 授权公告日 2011.09.14

(21) 申请号 200610098411.4

后 1 段至第 7 页第 2 段。

(22) 申请日 2006.07.05

CN 1296578 A, 2001.05.23, 权利要求 1.

CN 1377328 A, 2002.10.30, 权利要求 1.

(30) 优先权数据

2005-195626 2005.07.05 JP

审查员 朱颖

(73) 专利权人 太阳控股株式会社

地址 日本东京都练马区羽泽 2 丁目 7 番 1 号

(72) 发明人 宫部英和 柴崎阳子 宇敷滋

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/027(2006.01)

G03F 7/028(2006.01)

(56) 对比文件

US 6762002 B2, 2004.07.13, 权利要求 1.

CN 1334301 A, 2002.02.06, 权利要求 1, 说明书第 12 页第 23-28 行, 实施例 7-10, 第 4 页最

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

着色感光性树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

本发明提供一种碱显影型着色感光性树脂组合物及其固化物, 该着色感光性树脂组合物即使在用光刻法形成厚膜的着色图案的情况下, 也能在曝光时获得充分的表面固化性和固化深度, 形成解像力优异的着色图案。所述着色感光性树脂组合物是含有 (A) 含羧基的树脂、(B) 光聚合引发剂、(C) 感光性单体、以及 (D) 颜料的组合物, 其中, 作为上述光聚合引发剂 (B) 含有 (B-1) 氧化磷类光自由基聚合引发剂和 (B-2) 光阳离子聚合引发剂, 作为上述感光性单体 (C) 含有 (C-1) 阳离子固化性单体。

1. 一种碱显影型着色感光性树脂组合物,含有(A)含羧基的树脂、(B)光聚合引发剂、(C)感光性单体、以及(D)颜料作为必要成分,其特征在于,作为所述光聚合引发剂(B)含有(B-1)氧化膦类光自由基聚合引发剂和(B-2)光阳离子聚合引发剂,作为所述感光性单体(C)含有(C-1)阳离子固化性单体。

2. 一种碱显影型着色感光性树脂组合物,含有(A)含羧基的树脂、(B)光聚合引发剂、(C)感光性单体、以及(D)颜料作为必要成分,其特征在于,作为所述光聚合引发剂(B)含有(B-1)氧化膦类光自由基聚合引发剂和(B-2)光阳离子聚合引发剂,作为所述感光性单体(C)含有(C-1)阳离子固化性单体和(C-2)自由基聚合性单体。

3. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于,在全部组合物中,含有:30~90重量%的上述含羧基的树脂(A)、2~25重量%的上述氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)和0.2~5重量%的光阳离子聚合引发剂(B-2)、2~25重量%的上述阳离子固化性单体(C-1)、0.1~25重量%的颜料(D)。

4. 根据权利要求2所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于,在全部组合物中,含有:30~90重量%的上述含羧基的树脂(A)、2~25重量%的上述氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)和0.2~5重量%的光阳离子聚合引发剂(B-2)、2~25重量%的上述阳离子固化性单体(C-1)和2~20重量%的自由基聚合性单体(C-2)、0.1~25重量%的颜料(D)。

5. 根据权利要求1~4中任意一项所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于,上述氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)是2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

6. 根据权利要求1~4中任意一项所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于,上述阳离子固化性单体(C-1)是通过对具有1个以上不饱和双键的烯烃化合物进行氧化而得到的环氧化合物(C-1-1)和/或氧杂环丁烷化合物(C-1-2)。

7. 根据权利要求1~4中任意一项所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于,上述氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)是2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,并且上述阳离子固化性单体(C-1)是通过对具有1个以上不饱和双键的烯烃化合物进行氧化而得到的环氧化合物(C-1-1)和/或氧杂环丁烷化合物(C-1-2)。

8. 使用上述权利要求1~4中任意一项所述的着色感光性树脂组合物形成图案而得到的固化物。

9. 使用上述权利要求5所述的着色感光性树脂组合物形成图案而得到的固化物。

10. 使用上述权利要求6所述的着色感光性树脂组合物形成图案而得到的固化物。

11. 使用上述权利要求7所述的着色感光性树脂组合物形成图案而得到的固化物。

## 着色感光性树脂组合物及其固化物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可通过光刻法形成图案的碱显影型着色感光性树脂组合物及其固化物,更详细地说,涉及一种适于形成等离子显示板(PDP)、场致发射显示器(FED)、液晶显示装置(LCD)、荧光显示装置、图像传送装置、印刷线路板、混合集成电路等中的结构支撑体(被称为间隔物、肋或隔壁)、电极(导体电路)图案、电介质(电阻)图案、黑矩阵图案、阻焊剂等着色图案、并且解像力、粘附性优异的碱显影型着色感光性树脂组合物及其固化物。

### 背景技术

[0002] 目前,作为着色感光性树脂组合物的图案形成方法,有:在基板整面上涂布着色感光性树脂组合物,干燥后,通过选择性地照射紫外线等活性能量射线进行部分固化,通过显影仅将未固化的部分除去以形成图案的光刻法。为了形成各种着色图案,使用添加了各种颜料的着色感光性树脂组合物(例如,专利文献1等)。

[0003] 光刻法由于其操作性良好而适合于大量生产,因此在印刷业界和电子业界被广泛使用。然而,在使用添加了颜料的感光性树脂组合物并通过光刻法形成图案的情况下,由于颜料会妨碍紫外线的透过或吸收紫外线,因此存在曝光显著不足、在曝光时无法获得充分的表面固化性和固化深度的倾向。其结果存在在显影工序中容易发生底切、对基材的粘附性变差等问题。

[0004] 此外,通过光刻法形成图案的固化涂膜,存在固化性不充分、直接使用时无法得到充分的粘附性的问题。此外,也有对这样固化不充分的涂膜进一步进行热固化从而提高固化性的方法,但聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯等这样的基材由于会因加热而发生变形,因此还存在无法采用热固化工序的问题。

[0005] 此外,在用光刻法形成厚膜着色图案的情况下,如果为了实现深部固化性而加大紫外线照射的曝光量,则随之带来晕影变大,即相对于图案截面表面部分(上部)的线宽,中间部分(中心部分)和最深部分(底部)的线宽变大,存在解像力降低的问题。因此,目前,例如以20 $\mu$ m以上的膜厚能够在曝光时获得足够的表面固化性和固化深度并形成解像力优异的厚膜着色图案的着色感光性树脂组合物是不存在的。

[0006] 专利文献1:日本专利特开平9-160243号公报(权利要求书)

### 发明内容

#### [0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明是鉴于上述现有技术的问题点而作出的,其目的是解决由光刻法形成厚膜着色图案时存在的上述问题,提供一种能够在曝光时获得足够的表面固化性和固化深度、并形成解像力和粘附性优异的着色图案的碱显影型着色感光性树脂组合物及其固化物。

#### [0009] 用于解决课题的方法

[0010] 为了实现上述目的,根据本发明的基本形态,提供一种着色感光性树脂组合物,是

含有 (A) 含羧基的树脂、(B) 光聚合引发剂、(C) 感光性单体和 (D) 颜料的组合物,其特征在于,作为上述光聚合引发剂 (B) 含有 (B-1) 氧化膦类光自由基聚合引发剂和 (B-2) 光阳离子聚合引发剂,作为上述感光性单体 (C) 含有 (C-1) 阳离子固化性单体。作为更优选的形态,提供一种着色感光性树脂组合物,其特征在于,上述氧化膦类光自由基聚合引发剂 (B-1) 是 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,进一步,还提供一种着色感光性树脂组合物,其特征在于,上述阳离子固化性单体 (C-1) 包含通过对具有 1 个以上不饱和双键的烯烃化合物进行氧化而得到的环氧化合物 (C-1-1)、和 / 或氧杂环丁烷化合物 (C-1-2)。

[0011] 此外,根据本发明,提供了一种使用上述着色感光性树脂组合物形成图案而得到的固化物。

#### [0012] 发明效果

[0013] 本发明的碱显影型着色感光性树脂组合物,通过含有 (A) 含羧基的树脂、(C) 感光性单体、以及 (B-1) 氧化膦类光自由基聚合引发剂,即使用光刻法形成厚膜着色图案,也能在曝光时获得充分的表面固化性和固化深度,在显影时不会发生底切,图案截面的表面部分(上部)与中间部分(中心部)以及最深部分(底部)之间几乎没有线宽之差,即图案轮廓的直线性良好,能够形成解像力优异的着色图案。此外,本发明的碱显影型着色感光性树脂组合物,由于含有 (B-2) 光阳离子聚合引发剂和 (C-1) 阳离子固化性单体,因此在显影后、放置在常温下的状态下,也进行阳离子聚合(暗反应),能够形成与基材的粘附性优异的可靠性高的着色图案。

#### 具体实施方式

[0014] 为了解决上述问题,本发明人进行了精心的研究,结果发现,通过使用氧化膦类光自由基聚合引发剂 (B-1) 作为碱显影型着色感光性树脂组合物中使用的光聚合引发剂 (B),能够获得充分的表面固化性和深部固化性,另外,进一步通过使用 (B-2) 光阳离子聚合引发剂和 (C-1) 阳离子固化性单体,在显影之后、放置在常温下的状态下,也进行阳离子聚合(暗反应),能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0015] 以下,对本发明的着色感光性树脂组合物进行详细说明。

[0016] 首先,本发明中使用的含羧基的树脂 (A) 只要是分子中具有羧基的树脂,就均可使用,并不限定于特定的物质,可以列举如下所示的在分子中含有 1 个以上羧基且不具有乙烯性不饱和键的含羧基的树脂 (A-1),此外,作为优选的形态,可以列举在分子中含有 1 个以上羧基并具有 2 个以上乙烯性不饱和键的含羧基感光性预聚物(包括低聚物和聚合物) (A-2)。

[0017] 作为上述在分子中含有 1 个以上羧基且不具有乙烯性不饱和键的含羧基的树脂 (A-1),可以列举:

[0018] (1) 通过使丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和羧酸与苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低级烷基酯、异丁烯等含有不饱和双键的化合物进行共聚而得到的含羧基的树脂;

[0019] (2) 使具有不饱和双键的化合物与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物的环氧基与 1 个分子中具有 1 个羧基且不具有乙烯性不饱和键的有机酸、例如碳原子数为 2~17 的烷基羧酸、含有芳香族基团的烷基羧酸等进行反应,使所生成的仲羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的树脂;

[0020] (3) 使含有羟基的聚合物、例如烯烃类含羟基聚合物、丙烯酸类多元醇、橡胶类多元醇、聚乙酸乙烯酯、苯乙烯烯丙醇类树脂、纤维素类等与饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的树脂；

[0021] (4) 使双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氯化双酚 A 型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、联二甲苯酚型环氧树脂等双环氧化合物与草酸、丙二酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、异邻苯二甲酸等羧酸反应，使所得反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的树脂；以及

[0022] (5) 使双官能团环氧化合物和双酚 A、双酚 F 等双酚类的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的树脂。

[0023] 另外，在本说明书中，(甲基)丙烯酸酯是统称丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的用语，其它类似的表达也是同样的。

[0024] 此外，作为在分子中含有 1 个以上羧基并具有 2 个以上乙烯性不饱和键的含羧基的感光性预聚物 (A-2)，可以列举：

[0025] (1) 使酚醛清漆型环氧树脂等在 1 分子中具有至少 2 个环氧基的多官能团环氧化合物与 (甲基)丙烯酸等不饱和一元羧酸反应，使所生成的羟基进一步与六氢邻苯二甲酸酐或四氢邻苯二甲酸酐等饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的感光性预聚物；

[0026] (2) 使酚醛清漆型环氧树脂等在 1 分子中至少具有 2 个环氧基的多官能团环氧化合物与 (甲基)丙烯酸等不饱和一元羧酸、以及壬酚等在 1 分子中具有 1 个能与环氧基反应的除醇羟基以外的反应性基团的化合物、更优选对羟基苯乙醇等在 1 分子中具有至少 1 个醇羟基和 1 个能与环氧基反应的除醇羟基以外的反应性基团的化合物进行反应后，与六氢邻苯二甲酸酐或四氢邻苯二甲酸酐等饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的感光性预聚物；

[0027] (3) 使 (甲基)丙烯酸或马来酸等不饱和羧酸与 (甲基)丙烯酸甲酯等具有乙烯性不饱和双键的化合物共聚，使共聚物的一部分羧基与 (甲基)丙烯酸缩水甘油酯等在 1 分子中具有 1 个环氧基和乙烯性不饱和双键的化合物反应而得到的含羧基的感光性预聚物；

[0028] (4) 使 (甲基)丙烯酸或马来酸等不饱和羧酸与 (甲基)丙烯酸甲酯等具有乙烯性不饱和双键的化合物的共聚物，与 (甲基)丙烯酸缩水甘油酯等在 1 分子中具有 1 个环氧基和乙烯性不饱和双键的化合物反应，使所生成的羟基与六氢邻苯二甲酸酐或四氢邻苯二甲酸酐等饱和或不饱和多元酸酐反应而得到的含羧基的感光性预聚物；

[0029] (5) 使马来酸酐等不饱和二元酸酐与 (甲基)丙烯酸甲酯等具有乙烯性不饱和双键的化合物的共聚物，与 (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯等 (甲基)丙烯酸羟基烷基酯反应而得到的含羧基的感光性预聚物。

[0030] 这样的含羧基的树脂 (A) 的酸值，其适宜范围根据其种类而异，但必须在 50 ~ 150mgKOH/g 的范围内，优选的范围是 60 ~ 120mgKOH/g。在酸值不足 50mgKOH/g 的情况下，在碱性水溶液中的溶解性恶化，相反，在超过 150mgKOH/g 的情况下，成为固化膜的耐碱性、耐水性、耐湿性等特性降低的主要原因，因此也不优选。

[0031] 作为上述含羧基的树脂 (A) 的混合量，为全部组合物中的 30 ~ 90 重量%，优选为 40 ~ 70 重量%。在上述混合量不足 30% 的情况下，对显影液的溶解性恶化，无法形成图形，因此是不优选的。另一方面，在超过 90 重量% 的情况下，由于无法以足够的量混合其它成

分,因此难以对感光性组合物进行设计。

[0032] 本发明的着色感光性树脂组合物,其特征在于,作为光聚合引发剂(B),并用氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)和光阳离子聚合引发剂(B-2)这两种。上述氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)通过曝光,对本发明的着色感光性树脂组合物赋予可形成图案的表面固化性和深部固化性。另一方面,上述光阳离子聚合引发剂(B-2)还可以利用在曝光后也存在的阳离子而使后述的阳离子固化性单体(C-1)发生反应,从而提供粘附性优异的固化物。在这样的二元反应体系中,发现氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)与氨基苯乙酮类光自由基聚合引发剂和胺类感光剂等是不同的,氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)不会阻碍光阳离子聚合引发剂(B-2)引发的光阳离子聚合,从而完成了本发明。

[0033] 作为上述氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)的具体例子,可以列举(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基亚膦酸酯等,这些物质可以单独使用,或将2种以上组合使用。

[0034] 这些氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)的混合量,在全部组合物中为2~25重量%,优选为5~15重量%。在上述混合量不足2重量%的情况下,无法获得足够的光固化性,图案形成能力恶化,因此是不优选的。另一方面,在超过25重量%的情况下,导致涂膜的特性降低,因此是不优选的。

[0035] 此外,还可以根据需要并用不阻碍光阳离子聚合的光自由基聚合引发剂,例如可以并用二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、邻苯甲酰基安息香酸甲酯等二苯甲酮类;2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等噻吨酮类;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类;二苯并环庚酮;4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚;吡啶酮衍生物等。

[0036] 另一方面,作为光阳离子聚合引发剂(B-2)的具体例子,可以列举苯基重氮六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基重氮六氟铈酸盐、4-甲基苯基重氮六氟磷酸盐等芳基重氮盐;二苯基碘六氟铈酸盐、二(4-甲基苯基)碘六氟磷酸盐、二(4-叔丁基苯基)碘六氟磷酸盐、甲基枯基碘四(五氟苯基)硼酸盐等二芳基碘盐;三苯基铈六氟铈酸盐、三(4-甲氧基苯基)铈六氟磷酸盐、二苯基-4-苯硫基苯基铈六氟铈酸盐、二苯基-4-苯硫基苯基铈六氟磷酸盐、4,4'-双(二苯基铈基)苯基硫醚-双-六氟铈酸盐、4,4'-双(二苯基铈基)苯基硫醚-双-六氟磷酸盐、4,4'-双[二(β-羟基乙氧基)苯基铈基]苯基硫醚-双-六氟铈酸盐、4,4'-双[二(β-羟基乙氧基)苯基铈基]苯基硫醚-双-六氟磷酸盐、4-[4'-(苯甲酰基)苯硫基]苯基-双-(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4'-(苯甲酰基)苯硫基]苯基-双(4-氟苯基)铈六氟磷酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯硫基)苯基双(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯硫基)苯基双(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐等三芳基铈盐;(η<sup>5</sup>-2,4-环戊二烯-1-基)[(1,2,3,4,5,6-η)-(1-甲基乙基)苯]-铁-六氟磷酸盐等铁-芳烃络合物等。作为市售品,可以列举例如ユニオン・カーバイト公司产的CYRACURE(注册商标)UVI-6950、UVI-6970、旭电化公司产的オプトマーSP-150、SP-151、SP-152、SP-170、SP-171、日本曹达公司产的CI-2855、デグサ公司产的Degacere KI85B、チバスベシヤリテイーケミカルズ公司产的イルガキユア261等。

[0037] 这些光阳离子聚合引发剂(B-2)可以单独使用或将2种以上组合使用。作为上述

光阳离子聚合引发剂 (B-2) 的混合量,在全部组合物中为 0.2 ~ 5 重量%,优选为 0.5 ~ 2 重量%。在上述混合量不足 0.2 重量%的情况下,由于后述的阳离子固化性单体 (C-1) 的未反应物发生残留,无法得到充分的粘附性,因此是不优选的。另一方面,在超过 5 重量%的情况下,由于生成的阳离子会导致腐蚀和涂膜的特性降低,因此是不优选的。

[0038] 作为本发明的着色感光性树脂组合物中使用的感光性单体 (C),可以列举阳离子固化性单体 (C-1) 和自由基聚合性单体 (C-2)。上述阳离子固化性单体 (C-1) 通过上述光阳离子聚合引发剂 (B-2) 而固化,并通过在曝光后放置而提高粘附性;上述自由基聚合性单体 (C-2) 用于提高曝光时的光固化性,提高图案形成能力。

[0039] 作为上述阳离子固化性单体 (C-1),可以列举环氧化合物 (C-1-1)、氧杂环丁烷化合物 (C-1-2) 等环状醚化合物、以及乙烯化合物。

[0040] 作为上述环氧化合物 (C-1-1),可以列举公知常用的环氧化合物,例如双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、联二甲苯酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 的酚醛清漆型环氧树脂等缩水甘油醚化合物;对苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸二缩水甘油酯等缩水甘油酯化合物;三缩水甘油基异氰脲酸酯、N, N, N', N' - 四缩水甘油基间二甲苯二胺、N, N, N', N' - 四缩水甘油基双氨基甲基环己烷、N, N- 二缩水甘油基苯胺等缩水甘油基胺化合物;将乙烯基环己烯或聚丁二烯等含有 1 个以上不饱和双键的烯烃化合物通过过乙酸等进行氧化而得到的环氧化合物。此外,还可以使用丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯等单环氧化合物。作为其中优选的化合物,可以列举将乙烯基环己烯或聚丁二烯等含有 1 个以上不饱和双键的烯烃化合物通过过乙酸等进行氧化而得到的环氧化合物。作为具体的例子,从粘附性提高效果和保存稳定性的方面出发,优选使用ダイセル化学公司产的セロキサイド 2021、セロキサイド 3000、EHPE3150 (均是商品名称) 等脂环式环氧化合物、ダイセル化学公司产のエポリド PB3600 等环氧聚丁二烯等。

[0041] 此外,作为上述氧杂环丁烷化合物 (C-1-2),其为由 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷等氧杂环丁醇衍生的化合物,例如,可以列举 3,7-双(3-氧杂环丁烷基)-5-氧杂-壬烷、3,3'-(1,3-(2-次甲基)丙烷二基双(甲醛))双-(3-乙基氧杂环丁烷)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、二环戊基双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、四乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、4-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)己烷等在 1 分子中具有 2 个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物、以及三环癸烷二基二亚甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚等在 1 分子中具有 3 个以上氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物。作为市售品,可以列举东亚合成公司产的 OXT-101、OXT-211、OXT-212、OXT-121、OXT-221、PNOX-1009 (均为商品名称) 等。

[0042] 这些氧杂环丁烷化合物 (C-1-2) 也与将含有 1 个以上不饱和双键的烯烃化合物通过过乙酸进行氧化而得到的环氧化合物 (C-1-1) 同样, 从粘附性提高效果和保存稳定性的方面出发, 优选使用。

[0043] 此外, 作为乙烯基化合物, 可以列举乙二醇单乙烯基醚、丁二醇单乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、三乙二醇甲基乙烯基醚、环己二醇单乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等单乙烯基醚化合物, 以及丁二醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,3-丁二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-环己二醇二乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚、季戊四醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨糖醇五乙烯基醚、二季戊四醇五和六乙烯基醚、乙二醇二乙氧基乙烯基醚、三乙二醇二乙氧基乙烯基醚、乙二醇二丙烯乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙氧基乙烯基醚、季戊四醇四乙氧基乙烯基醚、二季戊四醇五和六乙氧基乙烯基醚等多官能团乙烯基醚。

[0044] 这些阳离子固化性单体 (C-1) 可以单独使用, 或将 2 种以上组合使用。其混合量在全部组合物中为 2 ~ 25 重量%, 优选为 5 ~ 20 重量%。在上述混合量不足 2 重量%的情况下, 无法通过阳离子聚合获得粘附性提高的效果, 粘附性恶化, 因此是不优选的。另一方面, 在上述混合量超过 25 重量%的情况下, 利用碱性水溶液的显影性降低, 或指触干燥性降低, 因此是不优选的。

[0045] 作为上述自由基聚合性单体 (C-2), 可以适宜使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚的 2mol(甲基)丙烯酸酯加成物、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等多官能团单体, 但并不限于这些物质。

[0046] 在上述含羧基的树脂 (A) 是非感光性的情况下, 即, 是 (A-1) 在分子中含有 1 个以上的羧基且不具有乙烯性不饱和键的含羧基树脂的情况下, 本发明的着色感光性树脂组合物中必须使用上述自由基聚合性单体 (C-2)。另外, 在上述含羧基的树脂 (A) 是感光性的情况下, 即, 是 (A-2) 在分子中含有 1 个以上的羧基并具有 2 个以上乙烯性不饱和键的含羧基的感光性预聚物 (包括低聚物和聚合物) 的情况下, 本发明的着色感光性树脂组合物中并不一定必须使用上述自由基聚合性单体 (C-2), 但通过使用上述自由基聚合性单体 (C-2), 能进一步提高感光性。

[0047] 这些自由基聚合性单体可以单独使用, 或将 2 种以上组合使用。其混合量在全部组合物中为 2 ~ 20 重量%, 优选为 5 ~ 15 重量%。在上述混合量不足 2 重量%的情况下, 在曝光时无法获得充分的光固化性, 图案形成能力恶化, 因此是不优选的。另一方面, 在上述混合量超过 20 重量%的情况下, 指触干燥性降低, 因此是不优选的。

[0048] 作为本发明的着色感光性树脂组合物中使用的颜料 (D), 根据期望的用途, 可以将绿色颜料、蓝色颜料、黄色颜料、红色颜料、黑色颜料、紫色颜料等现有公知的颜料单独使用、或将 2 种以上组合使用。

[0049] 作为绿色颜料的具体例子, 可以列举铬绿、钴绿、氧化铬、酞菁·绿、溴化绿、钴铬绿、钛·镍·钴·锌系绿等。

[0050] 作为蓝色颜料的具体例子, 可以列举群青、酞菁·蓝、无金属·酞菁·蓝、阴丹士林

蓝、钴蓝等。

[0051] 作为黄色颜料的具体例子,可以列举铬黄、黄色氧化铁、钛黄、黄土、锑黄、钒黄、单偶氮颜料、双偶氮颜料、多偶氮颜料、异吲哚啉酮颜料、阴丹士林系颜料、金属络合物颜料、喹酞酮类颜料等。

[0052] 作为红色颜料的具体例子,可以列举铬朱红、钼红、铁丹、色淀红 4R、洋红 FB、二硝基苯胺橙、吡唑啉酮橙、吡唑啉酮红、苝酮橙、永久红 2B、色淀红 R、亮邦褐红、枣红 10B、中邦褐红、硫靛枣红、邦褐红 L、茈艳大红、茈猩红、茈红、苯并咪唑酮橙等。

[0053] 此外,作为黑色颜料的具体例子,可以列举碳黑、灯黑、骨碳黑、石墨、铁黑、铜铬系黑、铜铁锰系黑、钴铁铬系黑、四氧化三钴等氧化钴、氧化钨等。

[0054] 此外,作为紫色颜料的具体例子,可以列举钴紫、锰紫、喹吖啶酮紫、二噁嗪紫等。

[0055] 上述颜料 (D) 的平均粒径从解像力方面出发,希望为  $20\ \mu\text{m}$  以下,优选为  $5\ \mu\text{m}$  以下。此外,颜料 (D) 的混合比例在不损害本发明效果的前提下,可以根据期望的用途采用任意的比例,但通常在全部组合物中为  $0.1\sim 25$  重量%,优选为  $2\sim 10$  重量%。在不足  $0.1$  重量%的情况下,无法获得充分的着色力,因此不优选。另一方面,在超过  $25$  重量%的情况下,容易产生涂膜强度的降低,因此不优选。

[0056] 本发明的着色感光性树脂组合物为了进一步提高涂膜的粘附性、硬度等特性,或根据期望的用途,可以含有玻璃粉、氧化铝、堇青石、锆石等陶瓷微粒、硫酸钡、滑石、二氧化硅、氧化钛、氧化铝、碳酸钙等填料成分。此外,为了防止颜料或填料成分的 2 次凝集、提高分散性,可以用起到稳定化剂作用的有机酸、无机酸或磷酸化合物(无机磷酸、有机磷酸)、硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、铝类偶联剂等预先进行表面处理,或在制备组合物时添加少量上述处理剂。

[0057] 在本发明的着色感光性树脂组合物中,还可以根据需要,进一步添加用于调整粘度的有机溶剂。作为上述有机溶剂,可以使用例如甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类;溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三丙二醇单甲醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、碳酸丙酯等酯类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石油石脑油、溶剂石脑油等石油类溶剂等公知常用的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用,或将 2 种以上组合使用。

[0058] 此外,在本发明的着色感光性树脂组合物中,还可以根据需要,为了形成稳定的糊剂而添加适应于颜料或填料成分的分散剂,此外,还可以以不损害本发明效果的比例添加公知常用的热聚合抑制剂、增稠剂、增塑剂、流动性赋予剂、稳定剂、消泡剂、流平剂、防结块剂等。作为分散剂,可以使用具有羧基、羟基、酸酯等与颜料或填料成分有亲和性的极性基团的化合物或高分子化合物,例如磷酸酯类等含酸化合物、含酸基共聚物、含羟基聚碳酸酯、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺与酸酯的盐等。作为在市售的分散剂中特别优选使用的物质,可以列举 Disperbyk(注册商标)-101、-103、-110、-111、-160 和 -300(都是ビツク・ケミ—公司产)。

[0059] 这样得到的本发明的着色感光性树脂组合物,根据需要上述有机溶剂调整粘度之后,通过丝网印刷法、帘式涂布法、辊涂法、浸涂法以及旋涂法等适当的涂布方法涂布在

所希望的基板上,在例如约 60 ~ 120°C 的温度下进行暂时干燥以除去组合物中所含的有机溶剂,形成涂膜。在为干燥薄膜形态的情况下,直接进行层压就可以。然后,通过照射活性能量射线、或进一步加热以迅速固化。

[0060] 本发明的着色感光性树脂组合物由于含有含羧基的树脂(A),因此可以通过形成有规定曝光图案的掩膜选择性地照射活性能量射线进行曝光后,或采用激光等通过直接绘图法进行曝光后,用碱性水溶液对未曝光部分进行显影,从而能够形成图案膜。此外,重复涂布、曝光、显影的各个工序,可以形成所期望的厚膜的图案膜。

[0061] 作为上述显影中使用的碱性水溶液,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钾、硅酸钠、氨水、有机胺、四甲基铵氢氧化物等的水溶液。显影液中的碱浓度可以是约 0.1 ~ 5 重量%。显影方式可以是浸渍显影、刮板显影、喷雾显影等公知的方法。

[0062] 作为上述活性能量射线的照射光源,适合使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯等。此外,还可以使用激光等作为曝光用活性光源。此外,还可以使用电子射线、 $\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线、X 中子射线等。

### [0063] 实施例

[0064] 以下,给出实施例和比较例来对本发明进行更详细的说明,但本发明显然并不限定于下述实施例。另外,以下的“份”在没有特殊规定的情况下,全部是重量基准。

### [0065] 实施例 1 ~ 9 和比较例 1 ~ 6

[0066] 按照表 1 中所示的比例混合各成分,搅拌后,用 3 辊式磨碎机分散,得到着色感光性树脂组合物。另外,表 1 和表 2 中所示各成分的详细情况如下所述。

[0067] <含羧基的树脂(A)>

[0068] 含羧基的感光性聚合物(A-2-1):相对于 1 环氧当量的甲酚酚醛清漆型环氧树脂,加成 0.95 ~ 1.05mol 丙烯酸,接着加成 0.6mol 四氢邻苯二甲酸酐而得到的含羧基的感光性预聚物

[0069] 含羧基的感光性聚合物(A-2-2):サイクロマ—P250(ダイセル化学公司产的含羧基的感光性聚合物)

[0070] <氧化膦类光自由基聚合引发剂(B-1)>

[0071] TP0 :2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(氧化膦类)

[0072] <除了氧化膦以外的光自由基聚合引发剂>

[0073] BMS :4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚(日本化药(株)产)

[0074] イルガキュア 907 :2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉丙-1-酮(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)产)

[0075] イルガキュア 369 :2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁-1-酮(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)产)

[0076] <光阳离子聚合引发剂(B-2)>

[0077] SP-170 :(旭电化工业(株)产)

[0078] <阳离子固化性单体(C-1)>

[0079] PB-3600 :环氧改性聚丁二烯(ダイセル化学工业(株)产)

[0080] OXT-221 :2 官能氧杂环丁烷(东亚合成(株)产)

[0081] セロキサイド 2021 :脂环式环氧树脂(ダイセル化学工业(株)产)

[0082] < 自由基聚合性单体 (C-2) >

[0083] DPHA : 二季戊四醇六和五丙烯酸酯混合物 (日本化药 (株) 产)

[0084] < 颜料 (D) >

[0085] 碳黑

[0086] 酞菁·绿

[0087] 酞菁·蓝

[0088] 永久红 2B

[0089] 对如上制备的着色感光性树脂组合物进行以下的特性评价。

[0090] < 解像力 >

[0091] 将上述实施例 1 ~ 9 和比较例 1 ~ 6 的各个着色感光性树脂组合物分别涂布在碱石灰玻璃上,使得干燥膜厚为  $25\ \mu\text{m}$ ,隔着线形图案  $L/S = 80/80\ \mu\text{m}$  的负像掩模,使用超高压汞灯,以  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  进行曝光。然后,用 1 重量%的碳酸钠水溶液进行 30 秒的显影处理,然后,用光学显微镜测定所得图案线的线宽,以线宽再现性来评价解像力。

[0092] 另外,以比负像掩模的线宽  $80\ \mu\text{m}$  宽出的长度表示。

[0093] < 粘附性 >

[0094] 将上述实施例 1 ~ 9 和比较例 1 ~ 6 的各个着色感光性树脂组合物分别涂布在碱石灰玻璃上,使得干燥膜厚为  $25\ \mu\text{m}$ ,隔着线形图案  $L/S = 80/80\ \mu\text{m}$  的负像掩模,使用超高压汞灯,以  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  进行曝光。然后,用 1 重量%的碳酸钠水溶液进行 30 秒的显影处理,然后在  $80^\circ\text{C}$  下固化 12 小时,在室温下放置 10 天。用玻璃纸粘附带对所得到的图案线进行剥离,基本没有剥离的评价为 O,产生明显剥离的评价为 X。

[0095] 上述各特性评价的结果在表 1 中一并示出。

[0096] 表 1

[0097]

		实施例									比较例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
含羧基的感光性聚合物 (A-2-1)		80	80	80	80	80	80	80	80	-	80	80	80	80	80	80
含羧基的感光性聚合物 (A-2-2)		-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-
光聚合 引发剂	TPO (B-1成分)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	-	-	18	18	18
	BMS	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イルガキユア907	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	-	-	-	-	-
	イルガキユア369	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	-	-	-	-
	SP-170 (B-2成分)	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	-	-	-
单体	PB-3600	25	-	-	25	25	25	25	25	25	-	25	25	-	-	-
	OXT-221	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	セロキサイド2021	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DPHA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
颜料	碳黑	10	10	10	10	10	-	-	-	10	10	10	10	-	-	-
	酞菁·绿	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2	-	-
	酞菁·蓝	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2	-
	永久红2B	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2
其他	沉降性硫酸钡	10	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10	10	10	10	10
	熔融氧化硅粉碎物	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	硅酮类消泡剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
特性	解像力 (线增宽幅度 $\mu\text{m}$ )	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0	12.0	10.0	4.0	3.0	4.0	
	粘附性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

[0098] 由表1中示出的结果可以看出,配合了光阳离子聚合引发剂和阳离子固化性单体的实施例1~9在不牺牲解像力的情况下,通过低温放置而提高固化性、粘附性也提高。此外,在氧化膦类光自由基聚合引发剂中添加了不具有氨基的光自由基聚合引发剂的实施例5也具有同样的效果。但是,与光阳离子聚合引发剂一起添加了除氧化膦以外的氨基苯乙酮类光自由基光聚合引发剂的比较例2、3没有发现粘附性提高的效果。