



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119604818 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 11

(21) 申请号 202380055928.7

(22) 申请日 2023.04.27

(30) 优先权数据

2022-118208 2022.07.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016723 2023.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024195 JA 2024.02.01

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 原司

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 田欣 段承恩

(51) Int.Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、树脂固化膜及图像显示元件

(57) 摘要

本发明提供一种感光性树脂组合物及感光性着色组合物,其具有优异的显影性和良好的低温固化性,并且能够形成具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。本发明的感光性树脂组合物包含树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)和溶剂(D)。所述树脂(A)是含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)与含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)以及多元酸或其酸酐(a-5)的加成反应物。所述(a-0)是包含来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的结构单元和来自(甲基)丙烯酸酯(m-2)的结构单元的共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)具有选自活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基中的一种以上的基团。

1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,至少包含树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)和溶剂(D),

所述树脂(A)为烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂,

所述烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂是含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)与含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)以及多元酸或其酸酐(a-5)的加成反应物,

所述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)是至少包含来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的结构单元和来自(甲基)丙烯酸酯(m-2)的结构单元的共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)具有选自活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基中的一种以上的基团。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)是所述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)与所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)以及其他单体(m-3)的共聚物。

3. 根据权利要求2所述的感光性树脂组合物,所述其他单体(m-3)是烷基的碳原子数为1~12的(甲基)丙烯酸烷基酯。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,将作为所述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的聚合原料的全部单体总体记为“单体M”时,所述单体(M)中,

所述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的含量为30~95摩尔%,

所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)的含量为5~50摩尔%。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)是含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(a-4a)。

6. 根据权利要求5所述的感光性树脂组合物,所述含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(a-4a)是具有聚氧化亚烷基结构的含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯、或具有2个以上的(甲基)丙烯酰基氧基的含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述多元酸或其酸酐(a-5)为三羧酸或其酸酐。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的酸值为10~300KOHmg/g。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的烯属不饱和基团当量为200~5000g/mol。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的改性率为20~90%。

11. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,相对于所述单体(M)100摩尔,所述含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的加成量为1~60摩尔。

12. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,相对于所述单体(M)100摩尔,所述多元酸或其酸酐(a-5)的加成量为1~60摩尔。

13. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的重均分子量为1000~50000,

所述树脂(A)的分子量分布(Mw/Mn)为1.3~5.0。

14. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物, 相对于除所述溶剂(D)之外的成分的合计100质量份,

含有10质量份~85质量份的所述树脂(A),

含有10质量份~85质量份的所述反应性稀释剂(B),

含有0.1质量份~30质量份的所述光聚合引发剂(C),

含有30质量份~1000质量份的所述溶剂(D)。

15. 一种感光性着色组合物, 其含有权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物及着色剂(E),

相对于除所述溶剂(D)之外的成分的合计100质量份,

含有4质量份~79质量份的所述着色剂(E)。

16. 一种树脂固化膜, 其是由权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成的。

17. 一种滤色片, 其具有由权利要求15所述的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。

18. 一种图像显示元件, 其具备权利要求17所述的滤色片。

感光性树脂组合物、树脂固化膜及图像显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、树脂固化膜及图像显示元件。

[0002] 本申请基于2022年7月25日在日本提出申请的特愿2022-118208号来主张优先权，将其内容援用到本文中。

背景技术

[0003] 以往，作为显示器等图像显示元件，有具备滤色片的元件。滤色片通常是采用如下方法形成的：在基板上，在高于200℃的温度下对树脂组合物进行烘烤从而使其固化。

[0004] 近年来，伴随着显示器的柔性化、可穿戴化，在滤色片的基板材料中，正在进行从玻璃向树脂等有机系原材料的替换。另外，为了进一步实现高亮度及高对比度的图像显示元件，在滤色片所使用的着色剂中，正在进行从颜料向染料和/或荧光化合物及量子点等材料的替换。

[0005] 以往，作为用作滤色片的材料的树脂组合物，例如有专利文献1所记载的树脂组合物。

[0006] 在专利文献1中，公开了一种着色光固化性树脂组合物，其包含光固化性化合物(A)、粘合剂树脂(B)、光引发剂(D)及溶剂(E)，光固化性化合物(A)为含有羧基的季戊四醇五丙烯酸酯，粘合剂树脂(B)在主链结构中包含四氢吡喃结构或四氢呋喃结构中的1种以上。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特开2015-184675号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 用作基板材料的有机系原材料与玻璃相比，耐热性差。另外，用作滤色片的着色剂的染料与颜料相比，耐热性差。由此，在用作滤色片的材料的树脂组合物中，希望降低用于使其固化的加热温度。具体而言，与基板材料及着色剂的材料耐热性相应地，有时要求将用于使作为滤色片的材料的树脂组合物固化的加热温度设定为80~150℃。

[0012] 然而，就以往的树脂组合物而言，若降低用于使其固化的加热温度，则得不到具有充分的硬度及耐溶剂性的固化物。

[0013] 由硬度不充分的固化物构成的滤色片容易划伤。因此，在具备滤色片的图像显示元件中，存在因滤色片的损伤而产生显示不良的担忧。另外，在图像显示元件所具备的滤色片中，为了提高颜色再现性，存在增多用作滤色片的材料的树脂组合物中的着色剂的含量的倾向。此外，与颜料相比，染料在溶剂中的溶解性高。因此，若滤色片的耐溶剂性不充分，则滤色片中所含的染料会溶出至溶剂中，存在滤色片的色度变化的担忧。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而提出的，其目的在于提供一种感光性树脂组合物及感光

性着色组合物,其具有优异的显影性和良好的低温固化性,并且能够形成具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。

[0015] 另外,本发明的目的在于提供一种具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜,其是由本发明的感光性树脂组合物的固化物构成的。另外,本发明的目的在于提供一种具有充分的硬度及耐溶剂性的滤色片,其具有由本发明的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。此外,本发明的目的在于提供一种图像显示元件,其具备该滤色片。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明包括以下的方式。

[0018] [1]一种感光性树脂组合物,其特征在于,至少包含树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)和溶剂(D),

[0019] 所述树脂(A)为烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂,

[0020] 所述烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂是含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)与含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)以及多元酸或其酸酐(a-5)的加成反应物,

[0021] 所述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)是至少包含来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的结构单元和来自(甲基)丙烯酸酯(m-2)的结构单元的共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)具有选自活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基中的一种以上的基团。

[0022] [2]根据[1]所述的感光性树脂组合物,所述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)是所述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)与所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)以及其他单体(m-3)的共聚物。

[0023] [3]根据[2]所述的感光性树脂组合物,所述其他单体(m-3)是烷基的碳原子数为1~12的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,将作为所述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的聚合原料的全部单体总体记为“单体M”时,所述单体(M)中,

[0025] 所述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的含量为30~95摩尔%,

[0026] 所述(甲基)丙烯酸酯(m-2)的含量为5~50摩尔%。

[0027] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,所述含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)是含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(a-4a)。

[0028] [6]根据[5]所述的感光性树脂组合物,所述含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(a-4a)是具有聚氧化亚烷基结构的含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯、或具有2个以上的(甲基)丙烯酰基氧基的含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯。

[0029] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,所述多元酸或其酸酐(a-5)为三羧酸或其酸酐。

[0030] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的酸值为10~300KOHmg/g。

[0031] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的烯属不饱和基团当量为200~5000g/mol。

[0032] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的改性率为

20 ~ 90 %。

[0033] [11]根据[1] ~ [10]中任一项所述的感光性树脂组合物,相对于所述单体(M) 100摩尔,所述含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的加成量为1 ~ 60摩尔。

[0034] [12]根据[1] ~ [11]中任一项所述的感光性树脂组合物,相对于所述单体(M) 100摩尔,所述多元酸或其酸酐(a-5)的加成量为1 ~ 60摩尔。

[0035] [13]根据[1] ~ [12]中任一项所述的感光性树脂组合物,所述树脂(A)的重均分子量为1000 ~ 50000,

[0036] 所述树脂(A)的分子量分布(M_w/M_n)为1.3 ~ 5.0。

[0037] [14]根据[1] ~ [13]中任一项所述的感光性树脂组合物,相对于除所述溶剂(D)之外的成分的合计100质量份,

[0038] 含有10质量份 ~ 85质量份的所述树脂(A),

[0039] 含有10质量份 ~ 85质量份的所述反应性稀释剂(B),

[0040] 含有0.1质量份 ~ 30质量份的所述光聚合引发剂(C),

[0041] 含有30质量份 ~ 1000质量份的所述溶剂(D)。

[0042] [15]一种感光性着色组合物,其含有[1] ~ [14]中任一项所述的感光性树脂组合物及着色剂(E),

[0043] 相对于除所述溶剂(D)之外的成分的合计100质量份,

[0044] 含有4质量份 ~ 79质量份的所述着色剂(E)。

[0045] [16]一种树脂固化膜,其是由[1] ~ [14]中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成的。

[0046] [17]一种滤色片,其具有由[15]所述的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。

[0047] [18]一种图像显示元件,其具备[17]所述的滤色片。

[0048] 发明效果

[0049] 根据本发明,可以提供一种感光性树脂组合物及感光性着色组合物,其具有优异的显影性和良好的低温固化性,并且能够形成具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。

[0050] 另外,根据本发明,可以提供一种具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜,其是由本发明的感光性树脂组合物的固化物构成的。另外,可以提供一种具有充分的硬度及耐溶剂性的滤色片,其具有由本发明的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。此外,可以提供一种图像显示元件,其具备该滤色片。

附图说明

[0051] [图1]为示出本实施方式的滤色片的一个例子的概略截面图。

具体实施方式

[0052] 以下,对本发明的感光性树脂组合物、感光性着色组合物、树脂固化膜、滤色片及图像显示元件进行详细说明。但是,本发明并不限定于以下所示的实施方式。

[0053] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指选自甲基丙烯酸及丙烯酸中的至少1种。“(甲基)丙烯酸酯”是指选自甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯中的至少1种,“(甲基)丙烯酰基”是指选

自甲基丙烯酰基及丙烯酰基中的至少1种。

[0054] <感光性树脂组合物>

[0055] 本实施方式的感光性树脂组合物至少包含树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)和溶剂(D)。

[0056] (树脂(A))

[0057] 本实施方式的感光性树脂组合物中所含的树脂(A)为烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂。通过使用进行了烯属不饱和基团改性的(甲基)丙烯酸系树脂,能够提高作为感光性树脂组合物的显影性,得到具有更微细的图案的固化膜。通过使用进行了羧基改性的(甲基)丙烯酸系树脂,能够提高作为感光性树脂组合物的显影性,并且能在更低温度下固化,能够提高固化物的硬度、耐溶剂性。作为上述烯属不饱和基团,可举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基氧基等。上述烯属不饱和基团优选为(甲基)丙烯酰基氧基。

[0058] 所谓“烯属不饱和基团改性”树脂及“羧基改性”树脂,分别是指在原料树脂中仅加成含有烯属不饱和基团的化合物、或者仅加成含有羧基的化合物从而导入了烯属不饱和基团或羧基的树脂。

[0059] 所谓“烯属不饱和基团及羧基改性”树脂,是指在原料树脂中加成含有烯属不饱和基团的化合物及含有羧基的化合物从而导入了烯属不饱和基团及羧基的树脂。含有烯属不饱和基团的化合物及含有羧基的化合物对原料树脂的加成反应的顺序可以是任一者在先,也可以是同时。

[0060] 上述烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂是含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)与含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)以及多元酸或其酸酐(a-5)的加成反应物。通过含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)所具有的羟基与含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)所具有的异氰酸酯基的反应,向树脂(A)中导入烯属不饱和基团。通过含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)所具有的羟基与多元酸或其酸酐(a-5)的反应,向树脂(A)中导入羧基。均可以为了提高显影性、低温固化性、固化膜的硬度、耐溶剂性而自由地调整导入量。

[0061] 另一方面,使用(甲基)丙烯酸等作为(甲基)丙烯酸系树脂的构成单体,可得到在树脂的主链中直接导入有羧基的含有羧基的(甲基)丙烯酸系树脂。在这样的含有羧基的(甲基)丙烯酸系树脂的情况下,若要施加例如使用后述的含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)导入烯属不饱和基团的改性,则作为副产物而产生异氰酸酯的二聚物。副产物中不具有显影基团,另外,产生作为本发明的目标感光性树脂组合物的显影性降低等缺点,因此不优选。从该观点考虑,本实施方式涉及的上述烯属不饱和基团及羧基改性(甲基)丙烯酸系树脂优选为来自后述的含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的改性树脂,并且上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)不包含羧基。

[0062] 另外,作为本实施方式涉及的上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的替代,向在树脂的主链中直接导入有环氧基的含有环氧基的(甲基)丙烯酸系树脂或者在树脂的主链中直接导入有羧基的含有羧基的(甲基)丙烯酸系树脂中,利用并非含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的化合物导入烯属不饱和基团的情况下,会产生各种缺点,因此不优选。例如,使在树脂的主链中直接导入有环氧基的含有环氧基的(甲基)丙烯酸系树脂所具有的环氧基与(甲基)丙烯酸反应或者使在树脂的主链中直接导入有羧基的含有

羧基的(甲基)丙烯酸系树脂所具有的羧基与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯反应等从而向树脂中导入了作为烯属不饱和基团的(甲基)丙烯酰基氧基的情况下,会产生由于合成时的高温下的反应而发生凝胶化等缺点,因此不优选。此外,在使通过上述方法导入了烯属不饱和基团的树脂的环氧基开环所产生的羟基与多元酸或其酸酐(a-5)反应从而导入了羧基的情况下,会产生由于合成时的高温下的反应而发生凝胶化等缺点,因此不优选。

[0063] (含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0))

[0064] 含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)是至少包含来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的结构单元和来自具有选自活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基中的一种以上的基团的(甲基)丙烯酸酯(m-2)(以下,也简称为(甲基)丙烯酸酯(m-2))的结构单元的共聚物。上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)可以根据需要包含来自其他单体(m-3)的结构单元。本说明书中,将成为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的聚合原料的所有单体总体、即上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)、上述(甲基)丙烯酸酯(m-2)及作为任选成分的上述其他单体(m-3)合并称为“单体(M)。单体(M)的量是指上述单体(m-1)、(m-2)及(m-3)的合计量。

[0065] 需要说明的是,所谓“来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的结构单元”,是指含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)进行自由基聚合而形成的结构单元,具体而言,是指含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的聚合性碳碳双键变成碳碳单键而得到的结构单元。另外,所谓“来自(甲基)丙烯酸酯(m-2)的结构单元”,是指(甲基)丙烯酸酯(m-2)进行自由基聚合而形成的结构单元,具体而言,是指(甲基)丙烯酸酯(m-2)的聚合性碳碳双键变成碳碳单键而得到的结构单元。

[0066] (含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1))

[0067] 含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)只要是具有羟基和(甲基)丙烯酰基氧基的化合物,则没有特别限定。可举出例如,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸酯。它们之中,从获得的容易性、向树脂(A)中导入(甲基)丙烯酰基氧基及羧基时的改性反应的容易性的观点考虑,优选为在烷基末端具有羟基的羟基烷基(甲基)丙烯酸酯,特别优选为碳原子数2~4的羟基烷基(甲基)丙烯酸酯,最优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0068] 相对于单体(M),含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的含量优选为30~95摩尔%,更优选为40~80摩尔%,进一步优选为45~70摩尔%。若含量为30摩尔%以上,则能够充分地确保导入(甲基)丙烯酰基氧基及羧基时的改性量,可得到显影性优异的感光性树脂组合物,并且,即使在进行了低温固化的情况下,也可得到硬度、耐溶剂性优异的固化膜。

[0069] (具有选自活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基中的一种以上的基团的(甲基)丙烯酸酯(m-2))

[0070] 本实施方式涉及的(甲基)丙烯酸酯(m-2)是不具有羟基及羧基的(甲基)丙烯酸酯,是选自含有活性亚甲基或活性次甲基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-1)、含有环氧基或氧杂环丁基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-2)、含有封端异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-3)、以及含有甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-4)中的一种以上的化合物。(甲基)丙烯酸酯(m-2)所具有的官能团,其官能团本身具有基于热、光的交联性,或者与来自含有羟基的(甲基)丙烯酸

酯(m-1)的羟基反应而进行交联等,有助于使感光性树脂组合物在低温下固化时的硬度、耐溶剂性的提高。

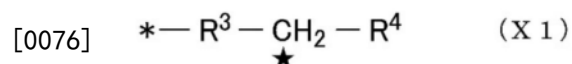
[0071] 相对于单体(M),本实施方式涉及的(甲基)丙烯酸酯(m-2)的含量优选为5~50摩尔%,更优选为10~40摩尔%,进一步优选为15~30摩尔%。若含量为5摩尔%以上,则能够充分地确保(甲基)丙烯酸酯(m-2)所具有的官能团的导入量,可得到显影性优异的感光性树脂组合物,并且,即使在进行了低温固化的情况下,也可得到硬度、耐溶剂性优异的固化膜。若含量为50摩尔%以下,则能够充分地确保含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的含量,并且充分地确保含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)及多元酸或其酸酐(a-5)的含量。

[0072] 其中,若使用含有封端异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-3),则能够提高作为感光性树脂组合物的低温固化性,能够得到硬度、耐溶剂性更优异的固化膜。若使用含有甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-4),则作为感光性树脂组合物的交联效率提高,能够进一步实现图案的微细化。

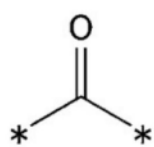
[0073] (含有活性亚甲基或活性次甲基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-1))

[0074] (甲基)丙烯酸酯(m-2-1)所具有的活性亚甲基或活性次甲基中,氢原子容易脱离,从而进行树脂的交联反应。例如,乙酰乙酸酯的2个羰基间的亚甲基键是活性的,容易发生夺氢反应,除此以外,如所熟知的那样,乙酰乙酸酯显示出典型的酮-烯醇互变异构,还认为其与光固化相关。需要说明的是,本实施方式中的活性亚甲基及活性次甲基是指两端与羰基的碳原子、磺酰基的硫原子、氰基、硝基中的任一者键合的亚甲基、次甲基。

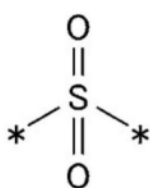
[0075] 作为具有活性亚甲基的结构,可举出例如具有下述式(X1)的结构。与 R^3 和 R^4 键合的亚甲基为活性亚甲基。



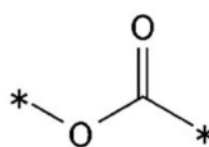
[0077] (式(X1)中, R^3 表示下述式(8)~(10)中的任一者所示的2价基团。 R^4 表示氰基(-CN)、硝基(-NO₂)、下述式(11)或下述式(12)所示的基团。*表示键合部位。★表示活性亚甲基碳。)



(8)

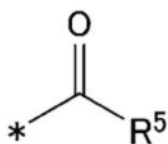


(9)

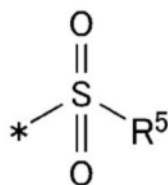


(10)

[0078]



(11)



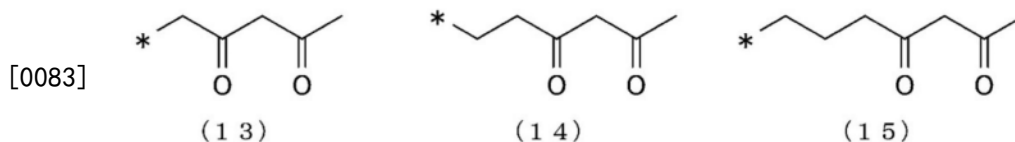
(12)

[0079] (式(8)~式(12)中,*表示键合部位。式(11)及式(12)中, R^5 表示氢原子或可含有杂原子的碳原子数1~24的烃基)。

[0080] 式(X1)所具有的 R^3 之中,从作为感光性树脂组合物的低温固化性良好、滤色片所需要的物性优异的观点考虑,优选式(8)及式(10)中的任一者所示的2价基团,更优选式(10)所示的2价基团。

[0081] 式(X1)所具有的 R^4 之中,从作为感光性树脂组合物的低温固化性良好、滤色片所需要的物性优异的观点考虑,优选式(11)及式(12),更优选式(11)。

[0082] 在包含式(11)或式(12)作为式(X1)中的 R^4 的情况下,作为式(11)及式(12)中的 R^5 所表示的可含有杂原子的碳原子数1~24的烃基,具体而言,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、己氧基、环己氧基、下述式(13)~式(15)表示的基团等。

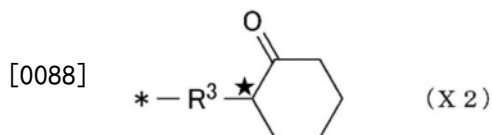


[0084] (式(13)~式(15)中,*表示键合部位。)

[0085] 其中,作为可含有杂原子的碳原子数1~24的烃基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基,进一步优选为碳原子数1~3的烷基。

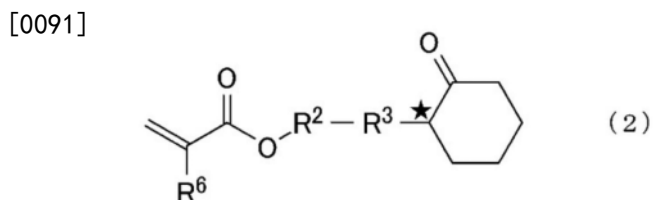
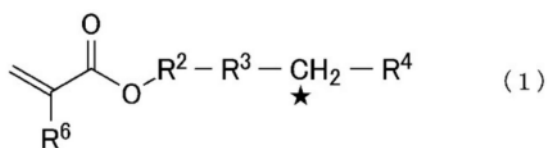
[0086] 作为 R^5 ,从低温固化性良好、滤色片所需要的物性优异的观点考虑,优选为氢原子及碳原子数1~10的烷基,更优选为氢原子及碳原子数1~3的烷基,进一步优选为氢原子、甲基。

[0087] 作为具有活性次甲基的结构,可举出例如具有下述式(X2)的结构。与 R^3 和环己烷环键合的次甲基为活性次甲基。



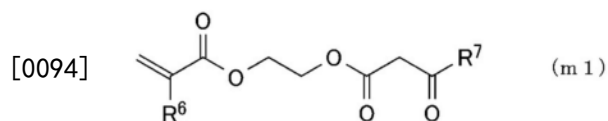
[0089] (式(X2)中,*表示键合部位。★表示活性次甲基碳。 R^3 的定义、优选范围与式(X1)同样。)

[0090] 作为含有活性亚甲基或活性次甲基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-1),可举出例如下述式(1)或(2)表示的化合物。



[0092] (式(1)、(2)中, R^6 表示氢原子或甲基。 R^2 表示单键或碳原子数1~20的2价烃基。 R^3 及 R^4 的定义、优选范围与式(X1)及式(X2)中的定义、优选范围同样。★表示活性亚甲基碳或活性次甲基碳。)

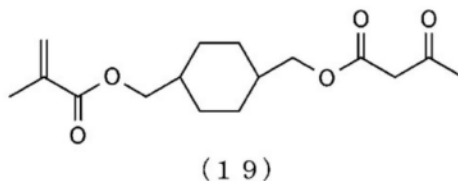
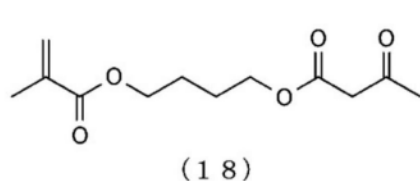
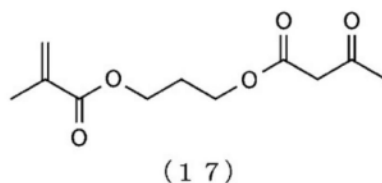
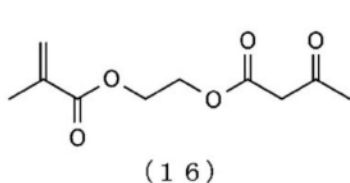
[0093] 作为含有活性亚甲基或活性次甲基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-1),其中,从聚合得到树脂(A)时的反应容易性、作为感光性树脂组合物的低温固化性、固化膜的硬度、耐溶剂性的观点考虑,优选为下述式(m1)所示的化合物。



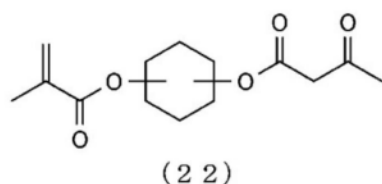
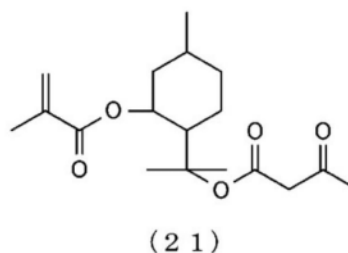
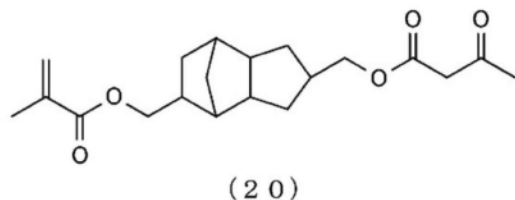
[0095] (式(m1)中, R^6 表示氢原子或甲基, R^7 表示氢原子或碳原子数1~10的烃基。)

[0096] 式(m1)中, R^7 所表示的碳原子数1~10的烃基可以具有环结构。从作为感光性树脂组合物的低温固化性的观点考虑, R^7 所表示的烃基优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为碳原子数1~2。

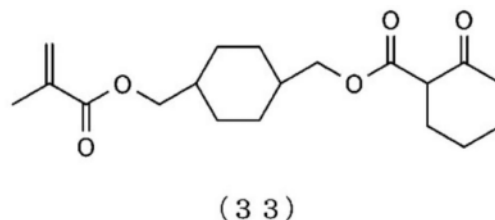
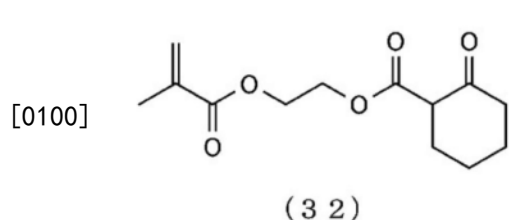
[0097] 作为上述式(1)表示的化合物,具体而言,可举出以下的化合物等。



[0098]



[0099] 作为上述式(2)表示的化合物,具体而言,可举出以下的化合物等。



[0101] 式(16)~(33)为具有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 的化合物,但也可以举出这些式中 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 替换成 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 而得到的化合物。

[0102] (含有环氧基或氧杂环丁基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-2))

[0103] (甲基)丙烯酸酯(m-2-2)是不含有羟基、活性亚甲基、活性次甲基及羧基而具有环

氧基或氧杂环丁基和(甲基)丙烯酸酯基氧基的化合物。通过使用(甲基)丙烯酸酯(m-2-2),在使感光性树脂组合物固化时与来自多元酸或其酸酐(a-5)的羧基进行交联。因此,可得到显影性良好的感光性树脂组合物,并且,即使在进行了低温固化的情况下,也可得到硬度、耐溶剂性优异的固化膜。

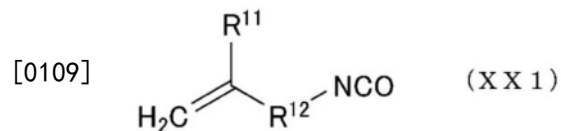
[0104] 作为含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯的具体例,可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧基环己基甲酯、具有脂环式环氧基的(甲基)丙烯酸酯及其内酯加成物、3',4'-环氧基环己烷甲酸3,4-环氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯的环氧化物、以及(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯的环氧化物等。它们之中,从获得的容易性及合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、具有脂环式环氧基的(甲基)丙烯酸酯,更优选(甲基)丙烯酸3,4-环氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0105] 作为含有氧杂环丁基的(甲基)丙烯酸酯的具体例,可举出(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸甲酯、4-[3-(3-乙基氧杂环丁烷-3-基甲氧基)丙氧基]苯乙烯、4-[6-(3-乙基氧杂环丁烷-3-基甲氧基)己基氧基]苯乙烯、4-[5-(3-乙基氧杂环丁烷-3-基甲氧基)戊基氧基]苯乙烯、2-乙烯基-2-甲基氧杂环丁烷。它们之中,从获得的容易性及合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯。

[0106] (甲基)丙烯酸酯(m-2-2)之中,从获得的容易性及合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选具有环氧基、氧杂环丁基的碳原子数2~12的(环)烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0107] (含有封端异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-3))

[0108] (甲基)丙烯酸酯(m-2-3)是不含有羟基、活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基及羧基而具有封端异氰酸酯基和(甲基)丙烯酸酯基氧基的化合物。通过使用(甲基)丙烯酸酯(m-2-3),从而提高感光性树脂组合物的低温固化性,并且,来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的羟基与通过脱封端而生成的异氰酸酯基进行交联,由此可得到硬度、耐溶剂性优异的固化膜。(甲基)丙烯酸酯(m-2-3)可举出例如,利用封端剂对含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯中的异氰酸酯基进行封端化而得到的化合物。含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯与封端剂的反应可以无关于有无溶剂存在地进行。在使用溶剂的情况下,需要使用对于异氰酸酯基而言非活性的溶剂。在封端化反应时,可以使用锡、锌、铅等有机金属盐、叔胺等作为催化剂。反应通常可以在-20~150℃下进行,但优选在0~100℃下进行。作为上述的异氰酸酯化合物的例子,可以举出下述式(XX1)表示的化合物。



[0110] 上述式(XX1)中, R^{11} 表示氢原子或甲基, R^{12} 表示- $CO-$ 、- $COOR^{13}$ - (在此, R^{13} 为碳原子数1~6的亚烷基)或- $COO-R^{14}O-CO-NH-R^{15}$ - (在此, R^{14} 为碳原子数2~6的亚烷基, R^{15} 为可具有取代基的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基)。 R^{12} 优选为- $COOR^{13}$ - ,在此, R^{13} 优选为碳原子数1~4的亚烷基。

[0111] 作为上述式(XX1)表示的异氰酸酯化合物,具体而言,可举出(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基丙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰酸酯基丙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基-1,1-二甲基乙酯、(甲基)丙

烯酸4-异氰酸酯基环己酯、异氰酸甲基丙烯酰基酯等。另外,也可以使用(甲基)丙烯酸2-羟基烷基酯与二异氰酸酯化合物的等摩尔(1摩尔:1摩尔)反应产物。作为上述的(甲基)丙烯酸2-羟基烷基酯的烷基,优选为乙基或正丙基,更优选为乙基。作为上述的二异氰酸酯化合物,可举出例如,六亚甲基二异氰酸酯、2,4-(或2,6-)甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异氰酸3,5,5-三甲基-3-异氰酸酯基甲基环己酯(IPDI)、间(或对)苯二甲撑二异氰酸酯、1,3-(或1,4-)双(异氰酸酯基甲基)环己烷、赖氨酸二异氰酸酯等。

[0112] 这些异氰酸酯化合物之中,优选(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基丙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰酸酯基丙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基-1,1-二甲基乙酯、(甲基)丙烯酸4-异氰酸酯基环己酯及异氰酸甲基丙烯酰基酯,更优选(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯及(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基丙酯。

[0113] 作为对异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基进行封端化的封端剂,例如,可举出例如, ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺、 β -丙内酰胺等内酰胺系;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、苄醇、苯基溶纤剂、糠基醇、环己醇等醇系;苯酚、甲酚、二甲苯酚、乙基苯酚、邻异丙基苯酚、对叔丁基苯酚等丁基苯酚、对叔辛基苯酚、壬基苯酚、二壬基苯酚、苯乙烯化苯酚、羟基苯甲酸酯、百里香酚、对萘酚、对硝基苯酚、对氯苯酚等酚系;丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等活性亚甲基系;丁基硫醇、苯硫酚、叔十二烷基硫醇等硫醇系;二苯基胺、苯基萘基胺、苯胺、咪唑等胺系;乙酰苯胺、甲氧基乙酰苯胺、乙酰胺、苯甲酰胺等酰胺系;琥珀酰亚胺、马来酰亚胺等酰亚胺系;咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑等咪唑系;脲、硫脲、亚乙基脲等脲系;N-苯基氨基甲酸苯基酯、2-咪唑烷酮等氨基甲酸盐系;亚乙基亚胺、聚亚乙基亚胺等亚胺系;甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲乙酮肟、甲基异丁基酮肟、环己酮肟等肟系;亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾等亚硫酸氢盐系。它们之中,从获得的容易性及合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,封端剂优选为丙二酸二乙酯、3,5-二甲基吡唑、羟基苯甲酸酯及甲乙酮肟,从低温固化性的观点考虑,更优选为3,5-二甲基吡唑。

[0114] (含有甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-4))

[0115] 含有甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯(m-2-4)是不含有羟基、活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及羧基而具有甲硅烷基和(甲基)丙烯酰基氧基的化合物。作为具体例,可举出[(甲基)丙烯酰基氧基]甲基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]乙基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]丙基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]辛基三乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]丙基甲基二乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]乙基甲基二乙氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]壬基甲基二乙氧基硅烷等。它们之中,从获得的容易性及合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选[(甲基)丙烯酰基氧基]烷基甲基二烷氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰基氧基]烷基乙基二烷氧基硅烷,更优选3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,进一步优选3-(甲基)丙烯酰基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0116] (其他单体(m-3))

[0117] 含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)可以根据需要具有除了含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)、(甲基)丙烯酸酯(m-2)以外的其他单体(m-3)作为构成单体。作为其他单体

(m-3),可举出例如,丁二烯等二烯类、(甲基)丙烯酸酯类、苯乙烯类、不饱和二羧酸二酯、其他乙烯基化合物类。由于上述的理由,其他单体(m-3)优选不具有羧基。

[0118] 作为(甲基)丙烯酸酯类的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸乙基环己酯、(甲基)丙烯酸降冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯等(甲基)丙烯酸脂环式烷基酯;(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸三苯基甲酯、(甲基)丙烯酸枯基酯、萘(甲基)丙烯酸酯、蒽(甲基)丙烯酸酯等含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸松香酯、(甲基)丙烯酸1,1,1-三氟乙基酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等。

[0119] 作为苯乙烯类的具体例,可举出苯乙烯、苯乙烯的 α -、邻-、间-、对-烷基衍生物。

[0120] 作为不饱和二羧酸二酯的具体例,可举出柠康酸二乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等。

[0121] 作为其他乙烯基化合物类的具体例,可举出降冰片烯(双环[2.2.1]庚-2-烯)、5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、四环[4.4.0.12,5.17,10]十二烷-3-烯、8-甲基四环[4.4.0.12,5.17,10]十二烷-3-烯、8-乙基四环[4.4.0.12,5.17,10]十二烷-3-烯、二环戊二烯、三环[5.2.1.02,6]癸-8-烯、三环[5.2.1.02,6]癸-3-烯、三环[4.4.0.12,5]十一烷-3-烯、三环[6.2.1.01,8]十一烷-9-烯、三环[6.2.1.01,8]十一烷-4-烯、四环[4.4.0.12,5.17,10.01,6]十二烷-3-烯、8-甲基四环[4.4.0.12,5.17,10.01,6]十二烷-3-烯、8-乙叉基四环[4.4.0.12,5.17,12]十二烷-3-烯、8-乙叉基四环[4.4.0.12,5.17,10.01,6]十二烷-3-烯、五环[6.5.1.13,6.02,7.09,13]十五烷-4-烯、五环[7.4.0.12,5.19,12.08,13]十五烷-3-烯、(甲基)丙烯酰替苯胺、乙烯基吡啶、乙酸乙烯酯、乙烯基甲苯等。

[0122] 它们之中,从获得的容易性及合成树脂(A)时的反应性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸酯类、其他乙烯基化合物类,优选碳原子数1~12的烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烷基酯、苯乙烯、乙烯基甲苯及降冰片烯,更优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯及(甲基)丙烯酸二环戊烷基酯。尤其是从感光性树脂组合物的显影性提高的观点考虑,优选碳原子数6~12的烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸脂环式烷基酯,更优选(甲基)丙烯酸2-乙基己酯及(甲基)丙烯酸二环戊烷基酯。

[0123] 相对于单体(M),其他单体(m-3)的含量优选为1~50摩尔%,更优选为3~40摩尔%,进一步优选为5~35摩尔%。

[0124] (含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4))

[0125] 含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)只要是具有异氰酸酯基和烯属不饱和基团而不具有羟基、活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基的化合物即可,没有特别限定。在上述烯属不饱和基团为(甲基)丙烯酰基氧基的情况下,含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)为含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(a-4a)。作为含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(a-4a),可举出例如,异氰酸2-

(甲基)丙烯酸酰基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基丙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰酸酯基丙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基-1,1-二甲基乙酯、(甲基)丙烯酸4-异氰酸酯基环己酯、(甲基)丙烯酸2-(2-异氰酸酯基乙基氧基)乙酯、异氰酸1,1-(双(甲基)丙烯酸酰基氧基甲基)乙酯等。其中,从获得的容易性、树脂(A)的合成容易性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸异氰酸酯基烷基酯,更优选异氰酸2-(甲基)丙烯酸酰基氧基乙酯。需要说明的是,(甲基)丙烯酸异氰酸酯基烷基酯的烷基的碳原子数优选为2~10。从提高作为感光性树脂组合物的显影性、形成更微细的图案的观点考虑,优选具有聚氧化亚烷基结构的含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯,更优选(甲基)丙烯酸2-(2-异氰酸酯基乙基氧基)乙酯。

[0126] 从提高作为感光性树脂组合物的光灵敏度从而提高显影性的观点考虑,优选含有2个以上的烯属不饱和基团和异氰酸酯基的化合物。在上述烯属不饱和基团为(甲基)丙烯酸酰基氧基的情况下,从提高作为感光性树脂组合物的光灵敏度从而提高显影性的观点考虑,优选具有2个以上的(甲基)丙烯酸酰基氧基的含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯,更优选异氰酸1,1-(双(甲基)丙烯酸酰基氧基甲基)乙酯。

[0127] 相对于构成含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的单体(M)100摩尔,上述含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的加成量优选为1~60摩尔,更优选为3~50摩尔,进一步优选为5~40摩尔。若含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的加成量为1摩尔以上,则能够赋予作为感光性树脂组合物的充分的光固化性。若加成量为60摩尔以下,则能够防止合成树脂(A)时的凝胶化,并且充分地确保多元酸或其酸酐(a-5)的导入量,可获得作为感光性树脂组合物的良好的显影性。尤其是从显影图案的微细化的观点考虑,相对于构成含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的单体(M)100摩尔,含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的加成量优选为30~50摩尔。

[0128] (多元酸或其酸酐(a-5))

[0129] 多元酸或其酸酐(a-5)为具有2个以上的羧基的化合物或其酸酐。作为多元酸,可举出己二酸、衣康酸、琥珀酸、草酸、丙二酸、邻苯二甲酸、富马酸、马来酸、戊二酸、酒石酸、谷氨酸、癸二酸等。作为多元酸酐,可举出四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、环己烷三甲酸酐等。其中,从固化膜的硬度的观点考虑,优选具有脂环结构的多元酸酐,更优选马来酸酐、衣康酸酐、乙基马来酸酐、甲基衣康酸酐、氯马来酸酐、柠康酸酐、2-降冰片烯-5,6-二甲酸酐、4-[2-(甲基丙烯酸酰基氧基)乙氧基羰基]邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、环己烷三甲酸酐,从增加羧基的导入量从而提高低温固化性的观点考虑,进一步优选四氢邻苯二甲酸酐、环己烷三甲酸酐。

[0130] 相对于构成含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的单体(M)100摩尔,上述多元酸或其酸酐(a-5)的加成量优选为1~60摩尔,更优选为3~50摩尔,进一步优选为5~45摩尔。若多元酸或其酸酐(a-5)的加成量为1摩尔以上,则可获得作为感光性树脂组合物的充分的显影性。若加成量为60摩尔以下,则能够充分地确保含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)的导入量,可获得作为感光性树脂组合物的良好的光固化性。尤其是从低温固化时的固化膜的硬度和耐溶剂性的提高的观点考虑,多元酸或其酸酐(a-5)的加成量优选为35~60摩尔。

[0131] 树脂(A)的改性率、即含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)及多元酸

或其酸酐(a-5)相对于含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)所具有的羟基(摩尔数)的导入量(总摩尔数)的比例优选为20~90%,更优选为30~85%,进一步优选为45~80%。若改性率为20%以上,则能够充分地确保烯属不饱和基团及羧基的导入量,可得到显影性优异的感光性树脂组合物,并且,即使在进行了低温固化的情况下,也可得到硬度、耐溶剂性优异的固化膜。若改性率为90%以下,则能够抑制合成树脂(A)时的凝胶化,并且减少残存单体,抑制作为感光性树脂组合物的显影时的残渣产生。

[0132] “重均分子量(Mw)”

[0133] 本实施方式涉及的树脂(A)的重均分子量(Mw)按聚苯乙烯换算计,优选为1000~50000,更优选为2000~30000,最优选为3500~25000。若树脂(A)的重均分子量(Mw)为1000以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,可得到不易在显影后的树脂固化膜中产生缺损等不良情况的感光性树脂组合物。若树脂(A)的重均分子量为50000以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物的显影时间足够短,实用性优异。

[0134] 本实施方式中的树脂(A)的重均分子量(Mw)的值是采用凝胶渗透色谱法(GPC),在下述条件下测定并按聚苯乙烯换算而算出的。

[0135] 柱:ショウデックス(注册商标)LF-804+LF-804(昭和电工株式会社制)

[0136] 柱温:40℃

[0137] 试样:树脂(A)的含量为0.2质量%的四氢呋喃溶液

[0138] 展开溶剂:四氢呋喃

[0139] 检测器:差示折射计(商品名:ショウデックス(注册商标)RI-71S,昭和电工株式会社制)

[0140] 流速:1mL/分钟

[0141] 树脂(A)的分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))优选为1.3~5.0,更优选为1.5~4.0,最优选为1.7~3.0。若树脂(A)的分子量分布(Mw/Mn)为1.3以上,则能够实现重均分子量(Mw)、酸值等目标数值范围的优化、以及以一定的宽度设定制造树脂(A)时的反应条件等,能够效率良好地进行制造。若树脂(A)的分子量分布(Mw/Mn)为5.0以下,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,可得到不会在显影性等性能上产生偏差的感光性树脂组合物。

[0142] 需要说明的是,分子量分布(Mw/Mn)使用上述GPC测定的色谱图算出。

[0143] “酸值”

[0144] 树脂(A)的酸值没有特别限定,但优选为10KOHmg/g~300KOHmg/g,更优选为50KOHmg/g~300KOHmg/g,最优选为100KOHmg/g~300KOHmg/g。若树脂(A)的酸值为10KOHmg/g以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,可得到具有更良好的显影性的感光性树脂组合物。若树脂(A)的酸值为300KOHmg/g以下,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,可得到曝光部分(光固化部分)不会在碱性显影液中溶解、具有良好的显影性的感光性树脂组合物。

[0145] 需要说明的是,树脂(A)的酸值是按照JIS K6901 5.3使用溴百里酚蓝与酚红的混合指示剂测定的值。所谓树脂(A)的酸值,是指为了中和1g树脂(A)中所含的酸性成分所需

要的氢氧化钾的mg数。

[0146] “烯属不饱和基团当量”

[0147] 树脂(A)的烯属不饱和基团当量没有特别限定,但优选为200g/mol~5000g/mol,更优选为300g/mol~4000g/mol,最优选为300g/mol~3000g/mol。若树脂(A)的烯属不饱和基团当量为200g/mol以上,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物能够形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。另外,若树脂(A)的烯属不饱和基团当量为200g/mol以上,则能够充分地确保羧基向树脂(A)中的导入量,可得到具有更良好的显影性的感光性树脂组合物。另外,若树脂(A)的烯属不饱和基团当量为5000g/mol以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物能够形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。从充分地确保烯属不饱和基团量、提高感光性树脂组合物的光固化性从而实现图案的进一步微细化的观点考虑,烯属不饱和基团当量可以为1500g/mol以下,也可以为800g/mol以下。

[0148] 需要说明的是,树脂(A)的烯属不饱和基团当量是将树脂(A)的分子量除以每1分子中的不饱和基团的平均个数而得到的值。树脂(A)的烯属不饱和基团当量是基于在合成树脂(A)时作为原料使用的聚合性不饱和化合物(原料单体)的投入量而算出的计算值。在1分子树脂(A)中包含不同种类的不饱和基团的情况下,与不饱和基团的种类无关地,将全部不饱和基团作为不饱和基团的个数进行计数。

[0149] “官能团当量”

[0150] 本实施方式涉及的树脂(A)的官能团当量是指:该树脂(A)中所含的来自(甲基)丙烯酸酯(m-2)的结构单元中所含的上述官能团(活性亚甲基、活性次甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基及甲硅烷基)的当量。上述官能团当量没有特别限定,但优选为200g/mol~5000g/mol,更优选为300g/mol~4000g/mol,最优选为300g/mol~3000g/mol。若树脂(A)的官能团当量为200g/mol以上,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物能够形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。另外,若树脂(A)的官能团当量为200g/mol以上,则在使用了包含树脂(A)的树脂组合物作为感光性树脂组合物的原料的情况下,可得到具有更良好的显影性的感光性树脂组合物。另外,若树脂(A)的官能团当量为5000g/mol以下,则包含树脂(A)的感光性树脂组合物能够形成具有更优异的硬度的树脂固化膜。

[0151] 需要说明的是,树脂(A)的官能团当量是将树脂(A)的分子量除以每1分子中的来自(甲基)丙烯酸酯(m-2)的结构单元中所含的上述官能团的平均个数而得到的值。树脂(A)的官能团当量是基于在合成树脂(A)时作为原料使用的单体(M)的投入量而算出的计算值。在1分子树脂(A)中包含不同种类的官能团的情况下,与官能团的种类无关地,将全部官能团作为官能团的个数进行计数。

[0152] <含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的制造方法>

[0153] 含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)例如可以采用以下所示的制造方法进行制造。即,在聚合用溶剂的存在下,使用聚合引发剂,按照该技术领域中已知的自由基聚合方法使单体(M)进行共聚。

[0154] 具体而言,可以采用下述方法:将单体(M)溶解于聚合用溶剂从而调整成原料溶液后,向原料溶液中添加聚合引发剂,例如一边在50℃~130℃下搅拌1小时~20小时一边进行共聚反应。

[0155] (聚合用溶剂)

[0156] 作为在制造含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)时使用的聚合用溶剂,只要是在单体(M)的共聚反应中非活性的溶剂即可,没有特别限定。在制造含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)时使用的聚合用溶剂可以与后述树脂组合物所含有的溶剂(D)中所含的溶剂相同,也可以与溶剂(D)中所含的溶剂有一部分不同或全部不同。在制造树脂(A)时使用的聚合用溶剂与树脂组合物所含有的溶剂(D)中所含的溶剂有一部分相同或全部相同的情况下,可以不从共聚反应结束后的反应液中分离、除去聚合用溶剂而用作溶剂(D)的一部分,因而优选。

[0157] 作为聚合中使用的溶剂,只要是将单体(M)及所生成的共聚物溶解并且不阻碍聚合反应的溶剂,则没有特别限定。在所生成的共聚物为(甲基)丙烯酸系聚合物的情况下,从其溶解性的观点考虑,优选二醇醚溶剂。具体而言,可举出乙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、聚乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单丁基醚、乙二醇单异丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单2-乙基己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单苯基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁基醚及二丙二醇二甲基醚等。这些溶剂可以单独使用,或者也可以使用2种以上。它们之中,从获得容易性及反应性的观点考虑,优选丙二醇单甲基醚及丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0158] 在制造含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)时使用的聚合用溶剂的使用量没有特别限定,相对于单体(M)100质量份,优选为30质量份~1000质量份,更优选为50质量份~800质量份。若聚合用溶剂的使用量为30质量份以上,则能够稳定地进行单体(M)的共聚反应,能够防止含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的着色及凝胶化。若聚合用溶剂的使用量为1000质量份以下,则能够抑制由链转移作用导致的含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的分子量的降低,并且能够将反应溶液的粘度控制在适当的范围内。

[0159] (聚合引发剂)

[0160] 作为单体(M)的共聚反应中可使用的聚合引发剂,没有特别限定,可举出例如,2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯、过氧化苯甲酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯等。这些聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0161] 聚合引发剂的使用量没有特别限定,相对于单体(M)100质量份,优选为0.1质量份~20质量份,更优选为0.5质量份~16质量份。

[0162] <树脂(A)的制造方法>

[0163] 树脂(A)可通过使含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)及多元酸或其酸酐(a-5)加成于含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)所具有的羟基的一部分而得到。

[0164] 加成反应可以按照常规方法实施。

[0165] 例如,可以采用下述方法:在合成了含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的反应溶液中,加入含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)及多元酸或其酸酐(a-5)并使其进行加成反应。另外,在该加成反应(改性反应)中,即使反应溶液中包含在用于制造含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的共聚时所使用的聚合用溶剂,也无特别的问题。因此,可以在不从用于制造含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的共聚反应结束后的反应溶液中除去聚合用溶剂的情况下实施加成反应。

[0166] 加入含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)及多元酸或其酸酐(a-5)的顺序没有特别限定,可以同时加入,也可以分别加入。从抑制副反应生成异氰酸酯的二聚物的观点考虑,优选的是,首先加入含有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(a-4)并使其反应,接着加入多元酸或其酸酐(a-5)并使其反应。

[0167] 上述加成反应中的反应温度可以根据各原料的种类等而适宜地设定。具体而言,优选设定为30℃~150℃,更优选设定为50℃~120℃。通过将反应温度设定为30℃以上,能够充分进行加成反应。另外,通过将反应温度设定为150℃以下,能够抑制反应溶液的凝胶化,并且能够抑制通过加成反应生成的键的分解。

[0168] (聚合阻止剂)

[0169] 在进行上述加成反应时,为了防止由于进行加成反应而导致的反应溶液的凝胶化,可以根据需要向反应溶液中添加聚合阻止剂。作为聚合阻止剂,没有特别限定,可举出例如,对苯二酚、甲基对苯二酚、对苯二酚单甲基醚、二丁基羟基甲苯等。

[0170] (催化剂)

[0171] 在进行上述加成反应时,根据需要,为了促进反应,可以向反应溶液中添加催化剂。作为催化剂,没有特别限定,可举出例如,三乙基胺这样的叔胺、三乙基苄基氯化铵这样的季铵盐、三苯基膦这样的磷化合物、铬这样的金属螯合物、锂这样的金属螯合物、2-乙基己酸锡、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)这样的锡化合物等。

[0172] 在将感光性树脂组合物中所含的除溶剂(D)之外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性树脂组合物中的树脂(A)的含量优选为10质量份~85质量份,更优选为15质量份~75质量份,最优选为24质量份~60质量份。若树脂(A)的含量在上述范围内,则感光性树脂组合物的粘度及低温固化性变得更适当。

[0173] (反应性稀释剂(B))

[0174] 作为本实施方式的感光性树脂组合物中所含的(B)反应性稀释剂,只要是具有乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基氧基等烯属不饱和基团的低分子量化合物即可,没有特别限定。为了提高固化性(反应性),优选具有多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂(多官能反应性稀释剂)。作为反应性稀释剂(B)的具体例,可举出芳香族乙烯基系单体类;乙酸乙烯酯、己二酸乙烯酯等多元羧酸单体类;单官能(甲基)丙烯酸酯类;多官能(甲基)丙烯酸酯类;氰脲酸三烯丙酯等。

[0175] 作为芳香族乙烯基系单体类的具体例,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基苯膦酸酯等。

[0176] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯类的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 β -羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯等。

[0177] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯类的具体例,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(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、异氰脲酸三(羟基乙基)酯的三(甲基)丙烯酸酯等。

[0178] 它们之中,作为反应性稀释剂(B),为了提高固化性(反应性),优选多官能(甲基)

丙烯酸酯类,特别优选二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和/或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0179] 这些反应性稀释剂(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0180] 在将感光性树脂组合物中所含的除溶剂(D)之外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性树脂组合物中的反应性稀释剂(B)的含量优选为10质量份~85质量份,更优选为15质量份~75质量份,最优选为24质量份~60质量份。若反应性稀释剂(B)的含量在上述范围内,则感光性树脂组合物的粘度及光固化性变得更适当。

[0181] [光聚合引发剂(C)]

[0182] 作为本实施方式的感光性树脂组合物中所含的光聚合引发剂(C),只要是通过光照射产生自由基的化合物,则没有特别限定。作为光聚合引发剂(C),可举出例如,苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚等苯偶姻和其烷基醚类;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、4-(1-叔丁基二氧基-1-甲基乙基)苯乙酮等苯乙酮类;1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等烷基苯基酮类;2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类;2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、4-(1-叔丁基二氧基-1-甲基乙基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基二氧羰基)二苯甲酮等二苯甲酮类;1,2-辛二酮、1-[4-(苯基硫基)-2-(o-苯甲酰基)]、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮1-(o-乙酰基)等酮酯类;2-甲基-1-[4-(甲基硫基)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)-1-丁酮;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦类;咕吨酮类等。这些光聚合引发剂(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0183] 在将感光性树脂组合物中所含的除溶剂(D)之外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性树脂组合物中的光聚合引发剂(C)的含量优选为0.1质量份~30质量份,更优选为0.3质量份~20质量份,最优选为0.5质量份~10质量份。若光聚合引发剂(C)的含量为0.1质量份以上,则感光性树脂组合物具有充分的光固化性。若光聚合引发剂(C)的含量为30质量份以下,则光聚合引发剂(C)不会对感光性树脂组合物的保存稳定性及树脂固化膜的性能造成不良影响。

[0184] [溶剂(D)]

[0185] 本实施方式的树脂组合物中所含的溶剂(D)只要是对于树脂(A)及反应性稀释剂(B)而言非活性并且能将树脂(A)及反应性稀释剂(B)溶解的溶剂即可,没有特别限定。

[0186] 在溶剂(D)中,可以包含制造树脂(A)时所使用的聚合用溶剂,也可以不包含制造树脂(A)时所使用的聚合用溶剂。

[0187] 在溶剂(D)中包含制造树脂(A)时所使用的聚合用溶剂的情况下,可以以不从用于制造树脂(A)的共聚反应结束后的反应溶液中除去聚合用溶剂的方式实施用于制造树脂(A)的加成反应,不从加成反应结束后的反应溶液中分离、除去聚合用溶剂而直接用作树脂组合物的溶剂(D)的一部分或全部。

[0188] 所谓在溶剂(D)中不包含制造树脂(A)时所使用的聚合用溶剂的情况,是指作为树脂组合物的原料使用的树脂(A)是从生成了树脂(A)的反应溶液中进行分离、除去而得到的树脂的情况。在该情况下,与制造树脂(A)时所使用的聚合用溶剂的种类及使用量无关地,可以根据树脂(A)的种类、树脂组合物的用途等而适宜地选择溶剂(D)的种类及含量。即,在

使用从生成了树脂(A)的反应溶液中进行分离、除去而得到的树脂作为树脂(A)的情况下,作为溶剂(D),可以使用与制造树脂(A)时所使用的聚合用溶剂相同的种类的溶剂,也可以使用不同的溶剂。

[0189] 溶剂(D)没有特别限定,在树脂(A)为(甲基)丙烯酸系聚合物的情况下,从其溶解性的观点考虑,优选二醇醚溶剂。具体而言,可举出乙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、聚乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单丁基醚、乙二醇单异丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单2-乙基己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单苯基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁基醚及二丙二醇二甲基醚等。这些溶剂可以单独使用,或者也可以使用2种以上。它们之中,从获得容易性及反应性的观点考虑,优选丙二醇单甲基醚及丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0190] 溶剂(D)也可以包含能将树脂(A)及反应性稀释剂(B)溶解的其他溶剂。

[0191] 可举出例如,单醇类、(聚)亚烷基二醇单烷基醚类等。

[0192] 作为单醇类的具体例,可举出丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷基醇等伯醇;苄醇等仲醇。

[0193] 作为其他溶剂的具体例,可举出叔丁醇、双丙酮醇等叔醇类;乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等(聚)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类;二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙基醚、四氢呋喃等其他醚类;甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮类;2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、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、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、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-二甲基乙酰胺等羧酸酰胺类等。

[0194] 在将树脂组合物中的除溶剂(D)之外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的树脂组合物中的溶剂(D)的含量优选为30质量份~1000质量份,更优选为50质量份~800质量份,最优选为100质量份~700质量份。若溶剂(D)的含量在上述范围内,则能够将树脂组合物的粘度调整至适当的范围内。

[0195] (其他添加剂)

[0196] 本实施方式的感光性树脂组合物可以根据需要含有流平剂、热聚合阻止剂、敏化剂等已知的添加剂中的1种或2种以上。这些添加剂的含量只要在不阻碍本发明的效果的范围内即可,没有特别限定。

[0197] 此外,本实施方式的感光性树脂组合物可以为了提高固化性而含有胺、酰肼、醛、金属盐作为交联剂。作为交联剂的例子,可举出三菱ガス化学株式会社制的商品名MXDA-1, 3-BAC、大塚化学株式会社制的商品名ADH、APA-280、OMNOVA Solutions制的商品名SEQUAREZ 755、第一希元素化学工业株式会社制的商品名ZIRCOZOL ZC-2、7等。

[0198] 此外,本实施方式的感光性树脂组合物可以为了提高固化性而含有产酸剂、产碱

剂。尤其是从潜在性的观点考虑,优选使用光产酸剂、光产碱剂、热产酸剂、热产碱剂,从保存稳定性的观点考虑,进一步优选光产酸剂、光产碱剂。作为光产酸剂的例子,可举出サンプロ化学株式会社制的商品名CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S等铈盐化合物、IK-1等碘𨭱盐化合物等。作为光产碱剂的例子,可举出富士フイルム和光纯药株式会社制的商品名WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345等。

[0199] (感光性树脂组合物的粘度)

[0200] 本实施方式的感光性树脂组合物的粘度可以根据由感光性树脂组合物的固化物构成的树脂固化膜的厚度而适宜地调整。例如,在将树脂固化膜的厚度调整为1~4 μm 的情况下,感光性树脂组合物的粘度在涂敷时的温度下优选为1 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~25 $\text{mP}\cdot\text{s}$,更优选为2 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~20 $\text{mP}\cdot\text{s}$,最优选为3 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~15 $\text{mP}\cdot\text{s}$ 。

[0201] <感光性着色组合物>

[0202] 本实施方式的感光性着色组合物包含本实施方式的感光性树脂组合物和着色剂(E)。

[0203] [着色剂(E)]

[0204] 作为着色剂(E),可以使用已知的染料和/或颜料。在用于滤波器的情况下,从颜色再现性的观点考虑,作为着色剂(E),优选使用染料。在使用染料作为着色剂(E)的情况下,与使用了颜料的情况相比,成为能够获得亮度高的着色图案并且显示出良好的碱显影性的感光性着色组合物。

[0205] 作为染料,从在溶剂(D)及碱性显影液中的溶解性、与感光性树脂组合物中的其他成分的相互作用、耐热性等的观点考虑,优选使用具有羧基等酸性基团的酸性染料、酸性染料与氮化合物形成的盐、酸性染料的磺酰胺体等。作为这样的染料,可举出例如,酸性茜素紫(acid alizarin violet N);酸性黑(acid black)1、2、24、48;酸性蓝(acid blue)1、7、9、25、29、40、45、62、70、74、80、83、90、92、112、113、120、129、147;溶剂蓝(solvent blue)38、44 (VALIFAST BLUE2620);酸性铬紫K(acid chrome violet K);酸性品红(acid Fuchsin);酸性绿(acid green)1、3、5、25、27、50;酸性橙(acid orange)6、7、8、0、12、50、51、52、56、63、74、95;酸性红(acid red)1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、69、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、266、274;酸性紫(acid violet)6B、7、9、17、19;酸性黄(acid yellow)1、3、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116;食物黄(food yellow)3;溶剂黄(solvent yellow)82及它们的衍生物等。它们之中,优选偶氮系、咕吨系、蒽醌系或酞菁系的酸性染料。这些染料可以根据作为目标的像素的颜色而单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0206] 作为颜料,可举出例如,C.I. 颜料黄1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214等黄色颜料;C.I. 颜料橙13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73等橙色颜料;C.I. 颜料红9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265等红色颜料;C.I. 颜料蓝15、15:3、15:4、15:6、60等蓝色颜料;C.I. 颜料紫1、19、23、29、32、36、38等紫色颜料;C.I. 颜料绿7、36、58等绿色颜料;C.I. 颜料棕23、25等棕色颜料;C.I. 颜料黑1、7、炭黑、钛黑、氧化铁等黑色颜料等。这些颜料可以根据作为目

标的像素的颜色而单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0207] 在使用颜料作为着色剂(E)的情况下,从提高着色剂(E)的分散性的观点考虑,可以在感光性着色组合物中混配已知的分散剂。作为分散剂,优选使用经时分散稳定性优异的高分子分散剂。作为高分子分散剂,可举出例如,氨基甲酸酯系分散剂、聚亚乙基亚胺系分散剂、聚氧亚乙基烷基醚系分散剂、聚氧乙二醇二酯系分散剂、山梨糖醇酐脂肪族酯系分散剂、脂肪族改性酯系分散剂等。作为这样的高分子分散剂,可以使用以EFKA(エフカーケミカルズビービーイ(EFKA)社制)、Disperbyk(ビックケミー社制)、デイスパロン(楠本化成株式会社制)、SOLSPERSE(ゼネカ社制)等商品名在市场上销售的高分子分散剂。分散剂的混配量根据用作着色剂(E)的颜料等的种类及量而适宜地设定即可。

[0208] 在将感光性着色组合物中所含的除溶剂(D)之外的成分的总和设为100质量份时,本实施方式的感光性着色组合物中的着色剂(E)的含量优选为4质量份~79质量份,更优选为9质量份~69质量份,最优选为15质量份~50质量份。若着色剂(E)的含量为4质量份以上,则通过含有着色剂(E)而实现的效果变显著,成为适合作为滤色片的着色图案的材料的感光性着色组合物。若着色剂(E)的含量为85质量份以下,则感光性着色组合物中的着色剂(E)不会对感光性着色组合物的固化性造成妨碍,成为低温固化性良好的感光性着色组合物。

[0209] (其他添加剂)

[0210] 本实施方式的感光性着色组合物可以根据需要包含与上述感光性树脂组合物中记载的添加剂同样的其他添加剂。

[0211] (感光性着色组合物的粘度)

[0212] 本实施方式的感光性着色组合物的粘度可以根据由感光性着色组合物的固化物构成的树脂固化膜的厚度而适宜地调整。例如,在将树脂固化膜的厚度调整为1~4 μm 的情况下,感光性着色组合物的粘度优选为1mP $\cdot$ s~25mP $\cdot$ s,更优选为2mP $\cdot$ s~20mP $\cdot$ s,最优选为3mP $\cdot$ s~15mP $\cdot$ s。

[0213] <感光性树脂组合物的制造方法>

[0214] 本实施方式的感光性树脂组合物可以通过使用已知的混合装置将树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、溶剂(D)和根据需要使用的添加剂混合而制造。

[0215] 本实施方式的感光性树脂组合物的低温固化性良好,能够形成具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。并且,本实施方式的感光性树脂组合物具有优异的碱显影性,因此,通过使用碱性水溶液进行显影,能够形成微细的图案。因此,本实施方式的感光性树脂组合物适合用作抗蚀剂。

[0216] <感光性着色组合物的制造方法>

[0217] 本实施方式的感光性着色组合物可以通过使用已知的混合装置将树脂(A)、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、溶剂(D)、着色剂(E)和根据需要使用的添加剂混合而制造。

[0218] 本实施方式的感光性树脂组合物的低温固化性良好,能够形成具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。并且,本实施方式的感光性树脂组合物具有优异的碱显影性,因此,通过使用碱性水溶液进行显影,能够形成微细的图案。因此,本实施方式的感光性树脂组合物适合用作抗蚀剂。

[0219] 另外,本实施方式的感光性着色组合物可以合适地用作滤色片的像素、黑色矩阵等着色图案的材料。

[0220] <树脂固化膜>

[0221] 接下来,对本实施方式的树脂固化膜进行详细说明。

[0222] 本实施方式的树脂固化膜是由本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成的。

[0223] 本实施方式的树脂固化膜可以通过例如进行下述工序的方法形成:涂布工序,将本实施方式的感光性树脂组合物涂布于基材上从而形成涂布膜;预烘烤工序,使通过涂布工序所形成的涂布膜干燥;曝光工序,向经干燥的涂布膜照射光从而使其进行光固化;和后烘烤工序,使经光固化的涂布膜进行热固化。

[0224] 在使用本实施方式的感光性树脂组合物通过光刻法形成具有规定图案的树脂固化膜的情况下,例如可以采用以下所示的方法。即,进行上述的涂布工序和预烘烤工序。然后,在曝光工序中,隔着具有规定图案的光掩模,向经干燥的涂布膜照射光,使曝光部分进行光固化。在曝光工序后,根据需要进行曝光后加热处理。然后,进行下述工序:显影工序,使用显影液将涂布膜的未曝光部分溶解从而进行显影;和后烘烤工序,使经光固化的涂布膜进行热固化。

[0225] [涂布工序]

[0226] 在涂布工序中,在基材上涂布本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性着色组合物从而形成涂布膜。在本实施方式中,作为涂布感光性树脂组合物或感光性着色组合物的基材,可以使用已知的基材,可以根据树脂固化膜的用途而适宜地确定。

[0227] 感光性树脂组合物或感光性着色组合物的涂布方法没有特别限定,可以采用例如,丝网印刷法、辊涂法、帘式涂布法、喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法等。

[0228] [预烘烤工序]

[0229] 在预烘烤(前加热处理)工序中,使通过涂布工序所形成的涂布膜干燥,从而减少涂布膜中的溶剂残存量。在预烘烤工序中,例如在50℃~120℃、优选为70℃~110℃的温度下,对形成有涂布膜的基材进行10秒钟~600秒钟、优选为120秒钟~180秒钟的加热。在预烘烤工序中,作为对形成有涂布膜的基材进行加热的方法,可举出例如使用加热板的方法等。

[0230] [曝光工序]

[0231] 在曝光工序中,向通过预烘烤工序进行了干燥的涂布膜的表面照射光,从而使涂布膜进行光固化。作为用于光照射的光源,没有特别限定,可以使用例如,低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯等。另外,曝光工序中的曝光量没有特别限定,可以根据感光性树脂组合物或感光性着色组合物的组成及涂布膜的厚度等而适宜地设定。在形成具有规定图案的树脂固化膜的情况下,在曝光工序中,隔着具有规定图案的光掩模,向通过预烘烤工序进行了干燥的涂布膜的表面照射光,从而使曝光部分进行光固化。

[0232] [曝光后加热工序]

[0233] 在形成具有规定图案的树脂固化膜的情况下,在曝光工序后,根据需要进行曝光后加热(Post Exposure Baking)。通过进行该工序,涂布膜的曝光部分与未曝光部分的溶解对比度变得更显著。曝光后加热工序与后述的后烘烤工序不同,并非使涂布膜完全固化。

曝光后加热工序是为了通过进行显影工序而仅使涂布膜的曝光部分残留于基板上并更可靠地除去涂布膜的未曝光部分而进行的。因此,并非本实施方式的树脂固化膜的形成方法中的必需工序。

[0234] 在进行曝光后加热工序的情况下,针对曝光工序后的基材,例如优选在40℃~70℃下进行加热,更优选在50℃~60℃下进行加热。若加热温度为40℃以上,则通过进行曝光后加热工序,可充分获得提高涂布膜的曝光部分与未曝光部分的溶解对比度的效果。若加热温度为70℃以下,则在曝光部分产生的酸不会扩散至未曝光部分,可获得良好的溶解对比度。曝光后加热工序中的加热时间优选为20秒~600秒。若加热时间为20秒以上,则能够使涂布膜整体的温度历程均匀。若加热时间为600秒以下,则在曝光部分产生的酸不会扩散至未曝光部分,可获得良好的溶解对比度。作为在曝光后加热工序中对曝光工序后的基材进行加热的方法,可以使用例如,加热板、烘箱或熔炉等。

[0235] [显影工序]

[0236] 在形成具有规定图案的树脂固化膜的情况下,在曝光工序后,根据需要进行曝光后加热工序后,进行对涂布膜的未曝光部分进行显影的显影工序。作为显影工序中使用的显影液,可以使用以往在感光性树脂组合物或感光性着色组合物的显影中所用的任意的碱性水溶液。

[0237] 作为碱性水溶液,没有特别限定,可举出例如,碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、氢氧化钠、氢氧化钾等的水溶液;乙基胺、二乙基胺、二甲基乙醇胺等胺系化合物的水溶液;四甲基氢氧化铵等季铵盐的水溶液;3-甲基-4-氨基-N,N-二乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-羟基乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-甲磺酰胺乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-甲氧基乙基苯胺及它们的硫酸盐、盐酸盐或对甲苯磺酸盐等对苯二胺系化合物的水溶液等。这些碱性水溶液之中,优选使用对苯二胺系化合物的水溶液。

[0238] 在碱性水溶液中,可以根据需要添加消泡剂、表面活性剂等添加剂中的1种或2种以上。

[0239] 显影工序中的显影温度、显影时间等显影条件可以根据感光性树脂组合物的组成、显影液的组成、涂布膜的厚度等而适宜地确定。

[0240] 在显影工序中,优选的是,使用上述的碱性水溶液将涂布膜的未曝光部分溶解从而进行显影后,进行水洗并使其干燥。

[0241] [后烘烤工序]

[0242] 在本实施方式中,在显影工序后进行后烘烤工序,即,使经光固化的涂布膜进行热固化从而形成树脂固化膜。后烘烤工序中的加热温度及加热时间没有特别限定,可以根据感光性树脂组合物或感光性着色组合物的组成、涂布膜的厚度、基材的材质等而适宜地设定。

[0243] 后烘烤工序中的加热温度例如可以设定为50℃~210℃。若加热温度为210℃以下,则可以使用耐热性低的材料作为滤色片的材料。例如,在使用树脂基板作为形成树脂固化膜的基材而形成滤色片的着色图案的情况下,加热温度可以设定为150℃以下,也可以为120℃以下,也可以为100℃以下。若使加热温度为150℃以下,则能够形成包含以往难以用作着色图案的材料耐热性差的着色剂(E)的着色图案,并且抑制着色剂(E)的劣化。另外,在使加热温度为150℃以下的情况下,能够在以往难以用作滤色片的基板的耐热性差的基

板上形成着色图案。另外,在使加热温度为150℃以下的情况下,为了使涂布膜固化所需要的能量变少,因而优选。

[0244] 若后烘烤工序中的加热温度为50℃以上,则树脂(A)及反应性稀释剂(B)充分地进行交联,因此可得到具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。另外,若加热温度为50℃以上,则后烘烤工序中的加热时间为短时间即足矣,能够效率良好地形成树脂固化膜。后烘烤工序中的加热温度更优选为60℃以上,进一步优选为70℃以上。

[0245] 后烘烤工序中的加热时间可以根据加热温度、涂布膜的厚度、感光性树脂组合物的组成等而适宜地选择,例如,可以设定为10分钟~4小时,优选为20分钟~2小时。

[0246] 本实施方式的树脂固化膜是由本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成的。因此,具有充分的硬度及耐溶剂性。

[0247] 本实施方式的树脂固化膜可以合适地用作设置于滤色片上部等的保护膜、设置于触摸面板的电极间的绝缘膜、薄膜晶体管(TFT)的层间绝缘膜等各种绝缘膜的材料。

[0248] <滤色片>

[0249] 接下来,对本实施方式的滤色片进行详细说明。

[0250] 图1为示出本实施方式的滤色片的一个例子的概略截面图。图1所示的滤色片具备:基材1;在基材1的一个面1a上形成的RGB的像素2;在各像素2的边界分别形成的黑色矩阵3;和在像素2上及黑色矩阵3上形成的保护膜4。

[0251] 作为图1所示的滤色片所用的基材1,没有特别限定,可以根据用途而适宜地使用由玻璃基板、硅基板、聚碳酸酯基板、聚酯基板、聚酰胺基板、聚酰胺酰亚胺基板、聚酰亚胺基板、铝基板、印刷布线基板、阵列基板、PET基板等构成的基材。在使用树脂基板等有机系原材料基板的情况下,需要低温热处理工艺,本实施方式的感光性树脂组合物、本实施方式的感光性着色组合物能够进一步发挥效果。另外,例如,在使用染料作为着色剂(E)的情况下,使用本实施方式的感光性着色组合物并且使用聚碳酸酯基板、聚酯基板、聚酰胺基板、聚酰胺酰亚胺基板、聚酰亚胺基板、PET基板等树脂基板作为图1所示的滤色片所用的基材1而得到的滤色片是合适的。

[0252] 图1所示的滤色片中的像素2及黑色矩阵3中的至少一者是由本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案,所述感光性着色组合物包含含有树脂(A)和溶剂(D)的树脂组合物、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)、着色剂(E)和根据需要含有的添加剂。

[0253] 作为保护膜4,可以使用由已知的材料构成的保护膜。保护膜4也可以是由本实施方式的感光性着色组合物的固化物构成的树脂固化膜,所述感光性着色组合物包含含有树脂(A)和溶剂(D)的树脂组合物、反应性稀释剂(B)、光聚合引发剂(C)和根据需要含有的添加剂。

[0254] 在图1所示的本实施方式的滤色片中,像素2及黑色矩阵3的材料以外的构成可以采用已知的构成。另外,图1所示的滤色片为本发明的滤色片的一个例子,本发明并不限于图1所示的例子。

[0255] 接下来,对本实施方式的滤色片的制造方法进行说明。

[0256] 首先,在图1所示的基材1的一个面1a上依次形成RGB的各像素2及黑色矩阵3。像素2及黑色矩阵3可以采用上述的本实施方式的树脂固化膜的制造方法(光刻法)来制造。

[0257] 接下来,在像素2及黑色矩阵3上形成保护膜4。保护膜4可以采用已知的形成方法

来形成。例如,保护膜4可以采用上述的本实施方式的树脂固化膜的制造方法来制造。

[0258] 通过以上的工序,可得到图1所示的本实施方式的滤色片。

[0259] 本实施方式的滤色片具有由上述的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案(像素2及黑色矩阵3)。因此,本实施方式的滤色片中的着色图案具有充分的硬度及耐溶剂性。

[0260] <图像显示元件>

[0261] 本实施方式的图像显示元件具备具有充分的硬度及耐溶剂性的本实施方式的滤色片。作为本实施方式的图像显示元件的例子,可举出例如,液晶显示元件、有机EL显示元件、固体摄像器件等。本实施方式的图像显示元件由于具备上述的滤色片,因此能实现高亮度显示。

[0262] 实施例

[0263] 以下,利用实施例及比较例来具体地说明本发明。需要说明的是,以下所示的实施例是为了使本发明的内容更容易理解。本发明并不仅限于这些实施例。

[0264] 以下示出树脂(A)的合成例。

[0265] [合成例1]

[0266] 在具备搅拌装置、滴液漏斗、冷凝器、温度计及气体导入管的烧瓶中,装入作为聚合用溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯184.6g,一边用氮气进行置换一边搅拌,升温至98℃。

[0267] 接下来,将使甲基丙烯酸2-羟基乙酯114.3g(0.50摩尔)、乙二醇单乙酰乙酸酯单甲基丙烯酸酯75.2g(0.20摩尔)、甲基丙烯酸甲酯52.7g(0.30摩尔)、2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯(聚合引发剂)29.6g、丙二醇单甲基醚乙酸酯87.2g混合而得到的产物从滴液漏斗历经3小时滴加至上述烧瓶中。

[0268] 滴加结束后,在98℃下搅拌3小时从而进行共聚反应,生成作为共聚物的含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)。然后,将烧瓶内置换成空气,向合成了含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的反应溶液中投入异氰酸2-丙烯酰基氧基乙酯24.8g(0.10摩尔)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL)(加成反应催化剂)0.27g及甲基对苯二酚(聚合阻止剂)0.53g、丙二醇单甲基醚乙酸酯5.3g,在60℃下进行2小时加成反应。

[0269] 由此,在来自甲基丙烯酸2-羟基乙酯的羟基的一部分上导入了(甲基)丙烯酰基氧基。

[0270] 接下来,投入1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐53.4g(0.20摩尔)和环烷酸锂(加成反应催化剂)1.3g、丙二醇单甲基醚乙酸酯66.0g,在78℃下进行3小时加成反应。

[0271] 由此,在来自甲基丙烯酸2-羟基乙酯的羟基的一部分上导入了羧基。

[0272] 接下来,向反应溶液中加入作为溶剂(组合物用添加溶剂)的丙二醇单甲基醚乙酸酯306.8g,得到合成例1的共聚物P1的树脂组合物作为本实施方式涉及的树脂(A)。

[0273] [合成例2~18]

[0274] 将表1中记载的原料按表1中记载的比例使用,除此以外,与合成例1同样地操作,得到合成例2~18的共聚物P2~P18的树脂组合物。示于表1中。

[0275] 对于如此得到的合成例1~18的树脂组合物中所含的共聚物P1~P18,分别求出重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、酸值、官能团(活性亚甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基、甲硅烷基)当量、烯属不饱和基团当量。将其结果示于表1中。

[0276] [比较合成例1]

[0277] 在具备搅拌装置、滴液漏斗、冷凝器、温度计及气体导入管的烧瓶中,装入作为聚合用溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯201.9g,一边进行氮置换一边搅拌,升温至98℃。

[0278] 接下来,将使甲基丙烯酸2-羟基乙酯90.7g (0.34摩尔)、乙二醇单乙酰乙酸酯单甲基丙烯酸酯75.1g (0.17摩尔)、甲基丙烯酸甲酯99.2g (0.49摩尔)、2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯(聚合引发剂)32.3g、丙二醇单甲基醚乙酸酯95.4g混合而得到的产物从滴液漏斗历经3小时滴加至上述烧瓶中。

[0279] 滴加结束后,在98℃下搅拌3小时从而进行共聚反应,生成作为比较用共聚物的含有官能团的树脂(ca)。然后,将烧瓶内置换成空气,向合成了含有官能团的树脂(ca)的反应溶液中投入1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐52.7g (0.17摩尔)和环烷酸锂(加成反应催化剂)1.3g及甲基对苯二酚(聚合阻止剂)0.53g、丙二醇单甲基醚乙酸酯44.8g,在78℃下进行3小时加成反应。

[0280] 接下来,向反应溶液中加入作为溶剂(组合物用添加溶剂)的丙二醇单甲基醚乙酸酯307.9g,得到比较合成例1的共聚物cP1的树脂组合物。

[0281] [比较合成例2~4]

[0282] 将表2中记载的原料按表2中记载的比例使用,除此以外,与比较合成例1同样地操作,得到比较合成例1~4的共聚物cP1~cP4的树脂组合物。

[0283] 对于如此得到的比较例1~4的树脂组合物中所含的共聚物cP1~cP4,分别求出重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、酸值、官能团(活性亚甲基、环氧基、氧杂环丁基、封端异氰酸酯基、甲硅烷基)当量、烯属不饱和基团当量。将其结果示于表2中。

[0284] [比较合成例5]

[0285] 在具备搅拌装置、滴液漏斗、冷凝器、温度计及气体导入管的烧瓶中,装入作为聚合用溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯177.0g,一边进行氮气置换一边搅拌,升温至118℃。

[0286] 接下来,向上述烧瓶中,将使甲基丙烯酸缩水甘油酯153.9g (0.7摩尔)、MOI-BP 104.9g (0.27摩尔)、甲基丙烯酸二环戊烷基酯10.2g (0.03摩尔)、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(聚合引发剂)32.8g、丙二醇单甲基醚乙酸酯70.0g混合而得到的产物从滴液漏斗历经3小时滴加至上述烧瓶中。滴加结束后,升温至120℃,搅拌30分钟从而进行共聚反应,生成共聚物。

[0287] 然后,将烧瓶内置换成空气,将丙烯酸78.0g (0.7摩尔)、三苯基膦(加成反应催化剂)1.4g及甲基对苯二酚(聚合阻止剂)0.7g投入至上述的共聚物溶液中,在110℃下历经10小时持续进行反应,目标是在通过来自甲基丙烯酸缩水甘油酯的环氧基与丙烯酸的反应使来自甲基丙烯酸缩水甘油酯的环氧基开裂的同时向共聚聚合物的侧链中导入烯属不饱和键,但在反应中途发生了凝胶化。需要说明的是,在将琥珀酸酐20.1g (0.13摩尔)投入至上述共聚物溶液之前使反应结束。

[0288] 求出比较合成例5的树脂的官能团(封端异氰酸酯基)当量、烯属不饱和基团当量。将其结果示于表2中。

[0289]

表1

试样编号		合成 例1	合成 例2	合成 例3	合成 例4	合成 例5	合成 例6	合成 例7	合成 例8	合成 例9	合成 例10	合成 例11	合成 例12	合成 例13	合成 例14	合成 例15	合成 例16	合成 例17	合成 例18
单体 (摩尔%)	m-1	50	66.1	66.1	50	50	50	67.6	60	60	40	64.5	50	69	69	50	66.1	66.1	66.1
		20.0											20.0			20.0			
	m-2		22.8		20.0				22.8	22.8	22.8	15.6		24.0	24.5		22.8	22.8	22.8
				22.8															
							20.0												
								23.0											
	m-3	30.0	11.1	11.1	30.0	30.0	30.0	9.4	17.2	17.2	37.2	19.9	30.0	7.0	6.5	30.0	11.1	11.1	11.1
烯属不 饱和基 团导入 *1	a-4	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	5.0	40.0	6.0	9.7	10.0			10.0	10.0	10.0	10.0
														10.5					
															10.0				
酸基 导入 *1	a-5												20.0			20.0			
		20.0	22.0	22.0	20.0	20.0	20.0		42.0	8.0	13.2	21.4		23.0	23.0			22.0	22.0
		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.62	1.00	1.00
								0.50									0.38		
聚合用溶剂 溶剂的比率		4800	9000	9400	5100	6500	5200	23000	14000	9100	15300	7900	7700	11900	11900	5000	9700	10000	9600
		2800	4000	3800	2900	3800	2900	5900	5900	4800	7100	3800	3600	4500	5000	2900	4400	4300	4500
		1.7	2.3	2.5	1.8	1.7	1.8	3.9	2.4	1.9	2.2	2.1	2.1	2.6	2.4	1.7	2.2	2.3	2.1
		56.4	64.0	55.9	58.3	54.6	51.0	57.3	110.1	21.2	47.4	64.0	57.1	63.7	62.7	59.5	121.7	59.4	60.7
烯属不饱和基 团含有羧基的 (甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的全部单体(M)100摩尔的摩尔数。		1990	1930	2210	1920	2050	2200	2250	4280	530	2600	1930	1970	1930	1030	1890	2030	2080	2030
		1000	850	970	960	1030	1100	980	940	930	690	1200	980	840	840	940	890	910	890

[0290]

表2

[0291]

			比较 合成例1	比较 合成例2	比较 合成例3	比较 合成例4	比较 合成例5
试样编号			cP1	cP2	cP3	cP4	cP5
单体 (摩尔%)	m-1	甲基丙烯酸2-羟基乙酯	34.2	50.0	50.0	50.0	
		丙烯酸4-羟基丁酯					
	m-2	乙二醇单乙酰乙酸酯单甲基丙烯酸酯	17.2			20.0	
		甲基丙烯酸缩水甘油酯		20.0			70.0
		甲基丙烯酸(3-乙氧羰杂环丁烷-3-基)甲酯					
		MOI-BP			20.0		27.0
		MOI-BM					
		MOI-SM					
	m-3	3-甲基丙烯酰基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷					
		甲基丙烯酸甲酯	48.6	30.0	30.0	12.0	
		甲基丙烯酸二环戊烷基酯					3.0
		丙烯酸2-乙基己酯					
甲基丙烯酸					18.0		
烯属 不饱和 基团导入 *1	a-4	丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯				10.0	
		MOI-EG					
		异氰酸1,1-(双丙烯酰基氧基甲基)乙酯					
酸基导入 *1	a-5	丙烯酸					70.0
		琥珀酸酐					13.0
		1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐 环己烷-1,2,4-三甲酸-1,2-酐	17.0	20.0	20.0		
聚合用溶剂 (溶剂的比率)	丙二醇单甲基醚		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	丙二醇单甲基醚乙酸酯						
重均分子量(Mw)			4000	8100	8500	4800	凝胶化
数均分子量(Mn)			2400	4700	3900	2800	
分子量分布(Mw/Mn)			1.7	1.7	2.2	1.7	
酸值(KOHmg/g)			55.6	66.5	58.8	60.9	
双键当量(g/mol)			0	0	0	1660	
官能团当量(g/mol)			1000	840	950	830	

[0292] *1:单位:相对于构成含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂(a-0)的全部单体(M)100摩尔的摩尔数。

[0293] <感光性着色组合物的调制>

[0294] (实施例1~18、比较例1~5)

[0295] 将作为(A)共聚物的合成例1~18、比较合成例1~4的共聚物P1~P18、cP1~cP4与表3所示的(B)、(C)、(E)成分按表3所示的比例混合,分别调制成实施例1~18、比较例1~4的感光性着色组合物R1~R18、cR1~cR4。另外,在比较例5中,使用向合成例2的共聚物P2中添加3质量%的异氰酸2-丙烯酰基氧基乙酯的二聚物而得到的产物作为(A)共聚物。将所得到的(A)共聚物与表3所示的(B)、(C)、(E)成分按表3所示的比例混合,调制成比较例5的感光性着色组合物cR5。

[0296] 需要说明的是,在表3中的树脂组合物中的共聚物的混配量中,不包含合成共聚物时所使用的聚合用溶剂。另外,表3中的(D)溶剂的混配量是合成树脂组合物中的共聚物时所使用的聚合用溶剂与调制树脂组合物时追加添加的溶剂的合计量。

[0297]

表3

混配成分	混配量(质量份)	混配量(质量份)
(A) 共聚物 (不包含溶剂)	15.7	39.3
(B) 反应性稀释剂: 二季戊四醇五丙烯酸酯与 二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物 (カヤラッドDPHA、日本化药社制)	15.7	39.3
(C) 光聚合引发剂: 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基] 乙酮1-(o-乙酰肟) (イルガキュアOXE02、BASFジャパン社制)	0.8	2.0
(D) 溶剂: 丙二醇单甲基醚 (还包含合成(A)共聚物时所使用的溶剂)	60.0	150.0
(E) 着色剂: VALIFAST BLUE 2620 (オリエント化学工业社制)	7.8	19.4
合计	100.0	(D)成分以外的合计100

[0298] <感光性着色组合物的评价>

[0299] 对于实施例1~18、比较例1~5中调制成的感光性着色组合物R1~R18、cR1~cR5, 通过以下所示的方法进行了评价。

[0300] (1) 显影性

[0301] 以曝光后的厚度成为2.5 μ m的方式,通过旋涂法将实施例1~18、比较例1~5中调制成的感光性着色组合物R1~R18、cR1~cR5分别涂布于5cm见方的玻璃基板(无碱玻璃基板)上(涂布工序)。将涂布有感光性着色组合物的玻璃基板在100℃下加热3分钟,由此使溶剂挥发,使涂布膜干燥(预烘烤工序)。

[0302] 接下来,使用超高压汞灯,将200mJ/cm²的光隔着光掩模照射至经干燥的涂布膜的

表面(曝光工序)。曝光工序是将光掩模设置于与涂布膜间隔100 μm 的位置而进行的。作为光掩模,使用了具有宽度为3~100 μm 的线与间隔图案的光掩模。接下来,在温度为23℃、压力为0.1MPa的条件下将セミクリーンDL-A10显影液(横浜油脂工业社制)(5倍稀释)向涂布膜的表面喷雾60秒钟,由此除去未曝光部(显影工序)。将显影工序后的具有涂布膜的玻璃基板在100℃的干燥机中静置30分钟,由此使涂布膜进行热固化(后烘烤工序),得到着色图案。

[0303] 使用(株)日立ハイテクノロジーズ制电子显微镜S-3400对如此得到的着色图案进行观察,评价了能够显影的最小线宽度(最小显影尺寸)及能够显影的图案间的未曝光部的残渣的有无。关于残渣的有无,根据以下的基准进行了评价。将其结果示于表4或表5中。

[0304] “残渣的评价基准”

[0305] ○:能够显影的图案间的未曝光部无残渣

[0306] ×:能够显影的图案间的未曝光部有残渣

[0307] (2) 铅笔硬度

[0308] 通过旋涂法将实施例1~18、比较例1~5中调制成的感光性着色组合物R1~R18、cR1~cR5涂布于纵5cm、横5cm的正方形的玻璃基板(无碱玻璃基板)上,在100℃下加热3分钟,使溶剂挥发从而形成了涂布膜。接下来,以200mJ/cm²的曝光量向涂布膜照射波长为365nm的光,使其进行了光固化。接着,将经光固化的具有涂布膜的玻璃基板在100℃的干燥机中静置30分钟,由此使涂布膜进行热固化(后烘烤工序),得到膜厚为2.5 μm 的树脂固化膜。

[0309] 使用铅笔硬度计(No.553-M,安田精机制作所制),按照JIS K5600-5-4测定如此制成的树脂固化膜的铅笔硬度,根据以下的基准进行了评价。将其结果示于表4或表5中。

[0310] “铅笔硬度的评价基准”

[0311] ○:铅笔硬度为3H以上

[0312] ×:铅笔硬度小于3H

[0313] (3) 耐溶剂性

[0314] 与进行上述(2)铅笔硬度的评价的情况同样地操作,制作具有树脂固化膜的玻璃基板,使用分光光度计(UV-1650PC,岛津制作所制),测定了树脂固化膜的吸收光谱。另外,向容量为500mL的带盖玻璃瓶中装入200mL的丙二醇单甲基醚乙酸酯,在23℃的温度条件下静置。向该玻璃瓶中装入具有树脂固化膜的玻璃基板,浸渍于丙二醇单甲基醚乙酸酯中,在23℃下静置15分钟。然后,取出具有树脂固化膜的玻璃基板,使用分光光度计(UV-1650PC,岛津制作所制),与浸渍于丙二醇单甲基醚乙酸酯之前同样地操作,测定了树脂固化膜的吸收光谱。

[0315] 算出树脂固化膜向丙二醇单甲基醚乙酸酯中浸渍前后的颜色变化(ΔE^*_{ab}),根据以下的基准对树脂固化膜的耐溶剂性进行了评价。将其结果示于表4或表5中。

[0316] “耐溶剂性的评价基准”

[0317] ○: ΔE^*_{ab} 小于3.0

[0318] ×: ΔE^*_{ab} 为3.0以上

[0319] (4) 综合判定

[0320] 对于由实施例1~18、比较例1~5中调制成的感光性着色组合物R1~R18、cR1~cR5各自的固化物构成的树脂固化膜,根据以下所示的基准进行了评价。将其结果示于表4

或表5中。

[0321] “评价基准”

[0322] ○:满足以下的全部项目。

[0323] (1) 最小显影尺寸为15 μm 以下,并且能够显影的图案间的未曝光部无残渣

[0324] (2) 树脂固化膜的铅笔硬度为3H以上

[0325] (3) 树脂固化膜的耐溶剂性评价中的颜色变化 ΔE^*_{ab} 小于3.0

[0326] ×:不满足上述○的项目中的任意1个以上的项目。

[0327] 表4

	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	实施 例7	实施 例8	实施 例9	实施 例10	实施 例11	实施 例12	实施 例13	实施 例14	实施 例15	实施 例16	实施 例17	实施 例18
感光性着色组合物的试样编号	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18
所混配的(A)共聚物的试样编号	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
显影性																		
最小显影尺寸(μm)	10	5	15	5	10	10	5	10	5	10	5	10	5	5	10	10	5	5
残渣	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
铅笔硬度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(3H)	(4H)	(5H)	(3H)	(4H)	(4H)	(4H)	(5H)	(3H)	(4H)	(3H)	(3H)	(4H)	(4H)	(3H)	(5H)	(4H)	(4H)
耐溶剂性(ΔE^*_{ab})	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2.7)	(1.5)	(0.9)	(2.8)	(2.0)	(1.8)	(2.5)	(0.9)	(2.9)	(1.5)	(2.5)	(2.5)	(1.2)	(1.2)	(2.7)	(1.0)	(1.7)	(1.5)
综合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0329] 表5

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
感光性着色组合物的试样编号	cR1	cR2	cR3	cR4	cR5
所混配的(A)共聚物的试样编号	cP1	cP2	cP3	cP4	P2
显影性					
最小显影尺寸(μm)	20	15	25	20	20
残渣	×	×	×	×	×
铅笔硬度	×	×	○	×	○
	(1H)	(2H)	(3H)	(2H)	(3H)
耐溶剂性(ΔE^*_{ab})	×	×	○	×	×
	(5.2)	(3.3)	(2.0)	(3.8)	(3.1)
综合判定	×	×	×	×	×

[0331] 如表4所示的那样,实施例1~18的感光性着色组合物R1~R18的最小显影尺寸均为15 μm 以下,并且能够显影的图案间的未曝光部均无残渣,能够确认其具有优异的碱显影性。

[0332] 另外,如表4所示的那样,由使利用实施例1~18的感光性着色组合物R1~R18形成的涂布膜进行光固化后在100℃的低温下进行热固化而得到的固化物构成的树脂固化膜的铅笔硬度为3H以上,具有优异的硬度。并且,上述树脂固化膜的耐溶剂性的评价为○,能够确认其具有优异的耐溶剂性。

[0333] 与此相对,如表5所示的那样,比较例1~5的感光性着色组合物cR1~cR5的碱显影性、铅笔硬度或耐溶剂性不充分。

[0334] 更详细而言,比较例1~3的感光性着色组合物cR1~cR3中所含的由比较合成例1~3得到的共聚物cP1~cP3的烯属不饱和基团当量为0。因此,结果是树脂固化膜的碱显影性、硬度及耐溶剂性中的任一者差。另外,比较例4的感光性树脂组合物cR4中所含的由比较合成例4得到的共聚物cP4在合成时作为副产物而产生异氰酸2-丙烯酰基氧基乙酯的二聚物。因此,结果是树脂固化膜的碱显影性、硬度及耐溶剂性中的任一者差。另外,比较例5的感光性树脂组合物cR5使用了向合成例2中得到的共聚物P2中添加异氰酸2-丙烯酰基氧基

乙酯的二聚物而得到的组合物。因此,比较例5也与比较例4同样地,结果是树脂固化膜的碱显影性、硬度及耐溶剂性中的任一者差。

[0335] 另外,对于此次所得到的树脂组合物,对经时变化进行了确认,结果,观察到按具有活性亚甲基的结构单元、具有封端异氰酸酯基的结构单元、具有甲硅烷基的结构单元、具有环氧基的结构单元的顺序变好的倾向。

[0336] 产业上可利用性

[0337] 根据本发明,可以提供一种感光性树脂组合物及感光性着色组合物,其具有优异的显影性和良好的低温固化性,并且能够形成具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜。另外,根据本发明,可以提供一种具有充分的硬度及耐溶剂性的树脂固化膜,其是由感光性树脂组合物的固化物构成的。可以提供一种具有充分的硬度及耐溶剂性的滤色片,其具有由本发明的感光性着色组合物的固化物构成的着色图案。此外,可以提供一种图像显示元件,其具备该滤色片。本发明的感光性树脂组合物和感光性着色组合物可以优选用作例如,透明膜、保护膜、绝缘膜、保护层、感光性间隔物、黑色矩阵、黑色柱状间隔物、滤色片用的抗蚀剂。

[0338] 附图标记说明

[0339] 1 . . . 基板, 2 . . . 像素, 3 . . . 黑色矩阵, 4 . . . 保护膜。

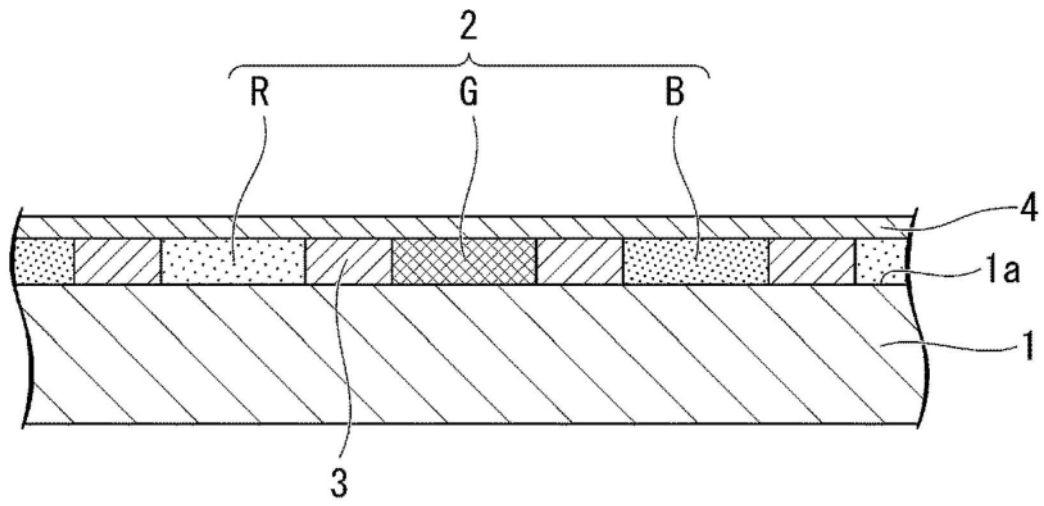


图1