



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116940897 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 24

(21) 申请号 202280020066.X

(22) 申请日 2022.03.25

(30) 优先权数据

2021-068340 2021.04.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/014606 2022.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/220080 JA 2022.10.20

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 新井良和

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.

G03F 7/022 (2006.01)

权利要求书2页 说明书30页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物和有机EL元件间隔壁

(57) 摘要

本发明能够提供一种即使以低曝光量仍可进行显影和图案形成的、含有黑色着色剂的高灵敏度的感光性树脂组合物。一种感光性树脂组合物,其含有(A)粘合剂树脂、(B1)第1醌重氮加成物、(B2)第2醌重氮加成物以及(C)黑色着色剂,(B1)第1醌重氮加成物是对第1酚化合物加成醌重氮化物的加成物,(B2)第2醌重氮加成物是对第2酚化合物加成醌重氮化物的加成物,第1酚化合物的分子量与第2酚化合物的分子量之差是40~500,第1酚化合物的分子量小于第2酚化合物的分子量。

1. 一种感光性树脂组合物,其含有(A)粘合剂树脂、(B1)第1醌重氮加成物、(B2)第2醌重氮加成物以及(C)黑色着色剂,

所述(B1)第1醌重氮加成物是对第1酚化合物加成醌重氮化物的加成物,所述(B2)第2醌重氮加成物是对第2酚化合物加成醌重氮化物的加成物,

所述第1酚化合物的分子量与所述第2酚化合物的分子量之差是40~500,所述第1酚化合物的分子量小于所述第2酚化合物的分子量。

2. 如权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述第1酚化合物和所述第2酚化合物分别具有3个以上的酚性羟基。

3. 如权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物的酚性羟基当量是100~1500,所述第2醌重氮加成物的酚性羟基当量是180~800。

4. 如权利要求1~3中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物的酚性羟基的平均个数是每1分子含0.1~3.0,所述第2醌重氮加成物的酚性羟基的平均个数是每1分子含0.5~5.0。

5. 如权利要求1~4中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物是所述第1酚化合物的1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯。

6. 如权利要求1~5中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第2醌重氮加成物是所述第2酚化合物的1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯。

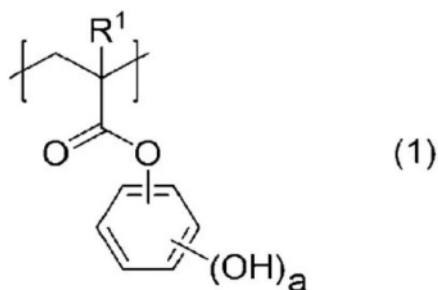
7. 如权利要求1~6中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1酚化合物的分子量是230以上且小于300,所述第2酚化合物的分子量是300以上且600以下。

8. 如权利要求1~7中的任一项所述的感光性树脂组合物,以所述粘合剂树脂100质量份为基准,含有所述第1醌重氮加成物5~70质量份和所述第2醌重氮加成物5~70质量份。

9. 如权利要求1~8中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物与所述第2醌重氮加成物的质量比、即第1醌重氮加成物的质量:第2醌重氮加成物的质量为1:13~13:1。

10. 如权利要求1~9中的任一项所述的感光性树脂组合物,

所述粘合剂树脂含有具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物,所述具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物具有式(1)所表示的结构单元,

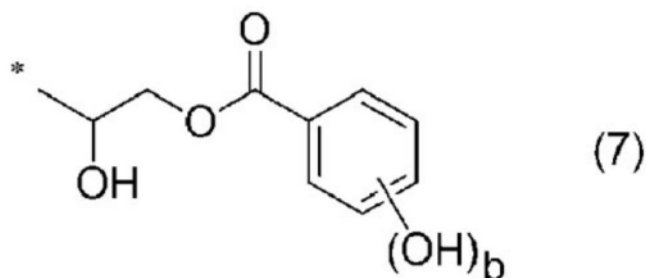


在式(1)中, R^1 是氢原子或碳原子数1~5的烷基, a 是1~5的整数。

11. 如权利要求1~10中的任一项所述的感光性树脂组合物,

所述粘合剂树脂含有:具有环氧基和酚性羟基的树脂,所述具有环氧基和酚性羟基的树脂是在1分子中具有至少2个环氧基的化合物与羟基苯甲酸化合物的反应物,且为具有式

(7)的结构的化合物:

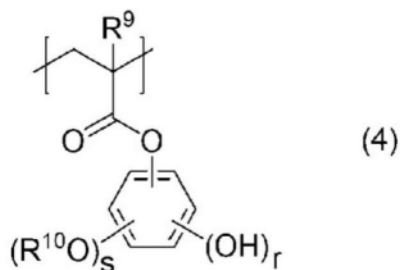


在式(7)中,b是1~5的整数;*表示与在1分子中具有至少2个环氧基的化合物的去掉参与反应的环氧基之后的残基的键合部。

12.如权利要求11所述的感光性树脂组合物,所述在1分子中具有至少2个环氧基的化合物是酚醛清漆型环氧树脂。

13.如权利要求1~12中的任一项所述的感光性树脂组合物,

所述粘合剂树脂包含具有式(4)所表示的结构单元、且具有至少1个s为1以上的整数时的式(4)所表示的结构单元的树脂,



在式(4)中,R⁹是氢原子或碳原子数1~5的烷基,R¹⁰是酸分解性基,r是0~5的整数,s是0~5的整数,但r+s是1~5的整数。

14.如权利要求1~13中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述感光性树脂组合物的固化被膜的光学密度OD值是,每1μm膜厚为0.5以上。

15.如权利要求1~14中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述黑色着色剂是,以溶剂黑27~47的颜色索引C.I.所规定的染料。

16.如权利要求1~15中的任一项所述的感光性树脂组合物,以所述粘合剂树脂100质量份为基准,含有所述黑色着色剂10~150质量份。

17.一种有机EL元件间隔壁,其含有权利要求1~16中的任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

18.一种有机EL元件绝缘膜,其含有权利要求1~16中的任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

19.一种有机EL元件,其含有权利要求1~16中的任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

感光性树脂组合物和有机EL元件间隔壁

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、和使用其的有机EL元件间隔壁、有机EL元件绝缘膜和有机EL元件。更详言地说,本发明涉及含有黑色着色剂的感光性树脂组合物、和使用其的有机EL元件间隔壁、有机EL元件绝缘膜和有机EL元件。

背景技术

[0002] 在有机EL显示器(OLED)等的显示设备中,为了提高显示特性,在显示区域内的着色图案的间隔部或显示区域外围部分的边缘等,会使用间隔壁材。在有机EL显示设备的制造时,为了使有机物质的像素不会彼此接触,而会先形成间隔壁,然后在该间隔壁之间,形成有机物质的像素。该间隔壁一般是通过使用感光性树脂组合物的光刻法而形成,具有绝缘性。详言而言,使用涂布装置将感光性树脂组合物涂布在基板上,将挥发性成分以加热等手段加以去除之后,隔着屏蔽而进行曝光,接着如果是负型的情况下则将未曝光部分,如果是正型的情况下则将曝光部分,以碱水溶液等的显影液进行去除而进行显影,将所得到的图案进行加热处理,形成间隔壁(绝缘膜)。接下来,通过喷墨法等,将会发出红、绿、蓝的3色光的有机物质成膜在间隔壁之间,形成有机EL显示设备的像素。

[0003] 该领域在近年来,随着显示设备的小型化、和显示内容的多样化,而要求像素的高性能化和高精细化。出于提高显示设备的对比度,提高易视辨性的目的,而尝试了使用着色剂来让间隔壁材带有遮光性。可是,在使间隔壁材带有遮光性的情况下,由于感光性树脂组合物会有变成低灵敏度的倾向,结果导致曝光时间变长而有降低生产性的风险。因此,含有着色剂的间隔壁材的形成时所使用的感光性树脂组合物,被要求更高灵敏度。

[0004] 专利文献1(日本特开2001-281440号公报)中,作为通过曝光后加热处理而会呈现更高遮光性的感放射线性树脂组合物记载了,在含有碱溶性树脂与醌重氮化合物的正型感放射线性树脂组合物中添加了钛黑的组合物。

[0005] 专利文献2(日本特开2002-116536号公报)记载了,在含有[A]碱溶性树脂、[B]1,2-醌重氮化合物、和[C]着色剂的感放射线性树脂组合物中,使用碳黑而使间隔壁材黑色化的方法。

[0006] 专利文献3(日本特开2010-237310号公报)中,作为通过曝光后加热处理而会呈现遮光性的感放射线性树脂组合物记载了,在含有碱溶性树脂与醌重氮化合物的正型感放射线性树脂组合物中添加了感热色素的组合物。

[0007] 专利文献4(国际公开第2017/069172号)中记载了,含有从(A)粘合剂树脂、(B)醌重氮化合物、和(C)以溶剂黑27~47的颜色索引所规定的黑色染料中所选出的至少1种黑色染料的正型感光性树脂组合物。

[0008] [现有技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献1]日本特开2001-281440号公报

[0011] [专利文献2]日本特开2002-116536号公报

[0012] [专利文献3]日本特开2010-237310号公报

[0013] [专利文献4]国际公开第2017/069172号

发明内容

[0014] [发明所要解决的课题]

[0015] 在已被着色的间隔壁材形成时所使用的感光性树脂组合物中,为了充分提高经固化的膜的遮光性,必须使用相当量的着色剂。使用如此多量着色剂的情况下,由于照射在感光性树脂组合物的被膜的放射线会被着色剂所吸收,因此被膜中的放射线的有效强度会降低,感光性树脂组合物无法被充分地曝光,结果而言,图案形成性会降低。

[0016] 有机EL元件中的间隔壁的形成时,由生产性等观点来看,形成间隔壁的材料具有高灵敏度,这很重要。然而,使用含有着色剂的黑色感光性树脂组合物时,由于在通常使用的曝光条件下会发生曝光不良,因此例如必须加长曝光时间,这就是导致生产性降低的主要原因。因此,减少感光性树脂组合物的曝光量,降低能源成本,提高吞吐量,受到人们强烈期望。

[0017] 本发明的目的在于提供一种,即使以低曝光量仍可进行显影和图案形成的,含有黑色着色剂的高灵敏度的感光性树脂组合物。

[0018] [用以解决课题的手段]

[0019] 本发明人发现,将含有粘合剂树脂、酚化合物的醌重氮加成物、黑色着色剂的感光性树脂组合物设成:包含有构成醌重氮加成物的酚化合物的分子量不同的多种醌重氮加成物的系统,通过这样,即便含有黑色着色剂,仍可以低曝光量来进行显影和图案形成。

[0020] 也即,本发明包含有以下形态。

[0021] [1].一种感光性树脂组合物,其含有(A)粘合剂树脂、(B1)第1醌重氮加成物、(B2)第2醌重氮加成物以及(C)黑色着色剂,

[0022] 所述(B1)第1醌重氮加成物是对第1酚化合物加成醌重氮化物的加成物,所述(B2)第2醌重氮加成物是对第2酚化合物加成醌重氮化物的加成物,

[0023] 所述第1酚化合物的分子量与所述第2酚化合物的分子量之差是40~500,所述第1酚化合物的分子量小于所述第2酚化合物的分子量。

[0024] [2].如[1]所述的感光性树脂组合物,所述第1酚化合物和所述第2酚化合物分别具有3个以上的酚性羟基。

[0025] [3].如[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物的酚性羟基当量是100~1500,所述第2醌重氮加成物的酚性羟基当量是180~800。

[0026] [4].如[1]~[3]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物的酚性羟基的平均个数是每1分子含0.1~3.0,所述第2醌重氮加成物的酚性羟基的平均个数是每1分子含0.5~5.0。

[0027] [5].如[1]~[4]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物是所述第1酚化合物的1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯。

[0028] [6].如[1]~[5]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第2醌重氮加成物是所述第2酚化合物的1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯。

[0029] [7].如[1]~[6]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1酚化合物的分子

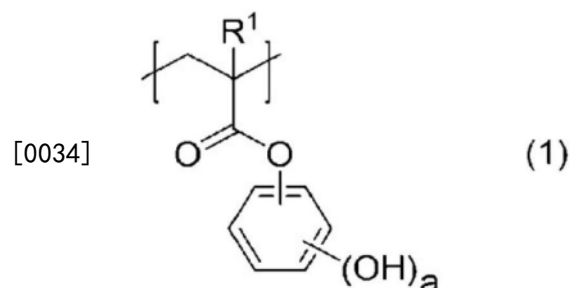
量是230以上且小于300,所述第2酚化合物的分子量是300以上且600以下。

[0030] [8].如[1]~[7]中的任一项所述的感光性树脂组合物,以所述粘合剂树脂100质量份为基准,含有所述第1醌重氮加成物5~70质量份和所述第2醌重氮加成物5~70质量份。

[0031] [9].如[1]~[8]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述第1醌重氮加成物与所述第2醌重氮加成物的质量比、即第1醌重氮加成物的质量:第2醌重氮加成物的质量为1:13~13:1。

[0032] [10].如[1]~[9]中的任一项所述的感光性树脂组合物,

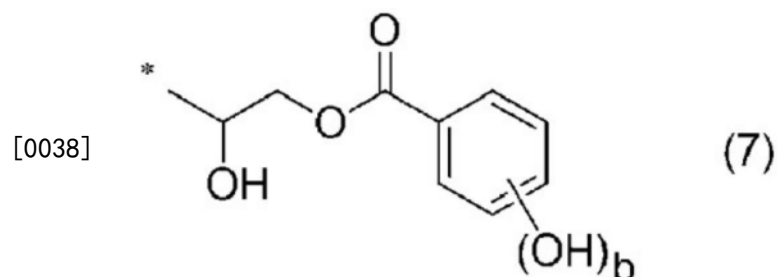
[0033] 所述粘合剂树脂含有具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物,所述具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物具有式(1)所表示的结构单元,



[0035] 在式(1)中, R^1 是氢原子或碳原子数1~5的烷基,a是1~5的整数。

[0036] [11].如[1]~[10]中的任一项所述的感光性树脂组合物,

[0037] 所述粘合剂树脂含有:具有环氧基和酚性羟基的树脂,所述具有环氧基和酚性羟基的树脂是在1分子中具有至少2个环氧基的化合物与羟基苯甲酸化合物的反应物,且为具有式(7)的结构的化合物:

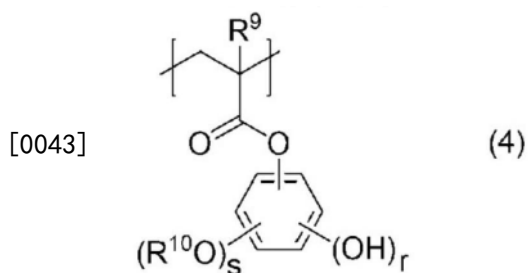


[0039] 在式(7)中,b是1~5的整数;*表示与在1分子中具有至少2个环氧基的化合物的去掉参与反应的环氧基之后的残基的键合部。

[0040] [12].如[11]所述的感光性树脂组合物,所述在1分子中具有至少2个环氧基的化合物是酚醛清漆型环氧树脂。

[0041] [13].如[1]~[12]中的任一项所述的感光性树脂组合物,

[0042] 所述粘合剂树脂包含具有式(4)所表示的结构单元、且具有至少1个s为1以上的整数时的式(4)所表示的结构单元的树脂,



[0044] 在式(4)中, R^9 是氢原子或碳原子数1~5的烷基, R^{10} 是酸分解性基, r 是0~5的整数, s 是0~5的整数,但 $r+s$ 是1~5的整数。

[0045] [14].如[1]~[13]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述感光性树脂组合物的固化被膜的光学密度OD值是,每1 μm 膜厚为0.5以上。

[0046] [15].如[1]~[14]中的任一项所述的感光性树脂组合物,所述黑色着色剂是,以溶剂黑27~47的颜色索引C.I.所规定的染料。

[0047] [16].如[1]~[15]中的任一项所述的感光性树脂组合物,以所述粘合剂树脂100质量份为基准,含有所述黑色着色剂10~150质量份。

[0048] [17].一种有机EL元件间隔壁,其含有[1]~[16]中的任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

[0049] [18].一种有机EL元件绝缘膜,其含有[1]~[16]中的任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

[0050] [19].一种有机EL元件,其含有[1]~[16]中的任一项所述的感光性树脂组合物的固化物。

[0051] [发明效果]

[0052] 本发明能够提供一种即使以低曝光量仍可进行显影和图案形成的、含有黑色着色剂的高灵敏度的感光性树脂组合物。

具体实施方式

[0053] 以下详细说明本发明。

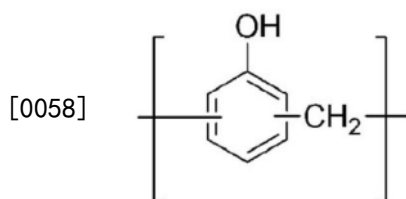
[0054] 在本公开中所谓“碱溶性”和“碱水溶液可溶性”指的是,感光性树脂组合物或其成分、或感光性树脂组合物的被膜或固化被膜可溶解在2.38质量%的氢氧化四甲基铵水溶液。所谓“碱溶性官能团”指的是,能够对感光性树脂组合物或其成分、或感光性树脂组合物的被膜或固化被膜赋予这种碱溶性的基团。作为碱溶性官能团,可以列举出例如:酚性羟基、羧基、磺酸基、磷酸基、酸酐基、和巯基等。

[0055] 在本公开中所谓的“酸分解性基”指的是,在酸的存在下,根据需要而相应地进行加热,而会分解(去保护),生成碱溶性官能团的基团。

[0056] 在本公开中所谓“自由基聚合性官能团”指的是烯属不饱和基,所谓“自由基聚合性化合物”指的是具有1个或多个烯属不饱和基的化合物。

[0057] 在本公开中所谓“结构单元”指的是,构成高分子的基本结构的一部分的原子团,该原子团也可具有悬垂原子或悬垂原子团。例如,在自由基(共)聚合物的情况下则指的是作为单体所使用的源自自由基聚合性化合物的单元,在苯酚酚醛清漆树脂的情况下则指的是,通过1分子的苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)与1分子的甲醛(HCHO)的缩合反应所形成的以下的单元。关于

具有悬垂基(侧基)的结构单元,具有被用于交联部位的形成的悬垂基或源自其的基团的结构单元、与具有未参与交联部位的形成的游离悬垂基的结构单元被视为彼此不同。关于有分枝而具有分子链(分枝链)的高分子,含有分枝点的结构单元(分枝单元)与线状分子链中所包含的结构单元被视为彼此不同。



[0059] 在本公开中所谓“(甲基)丙烯酸”指的是丙烯酸或甲基丙烯酸,所谓“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,所谓“(甲基)丙烯酰基”指的是丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0060] 在本公开中,树脂、聚合物或共聚物的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)指的是,通过将移动相设成四氢呋喃的凝胶渗透色谱法(GPC)而在40℃下所测定到的标准聚苯乙烯换算值。

[0061] 在本公开中所谓“固体分量”指的是,包含(A)粘合剂树脂、(B1)第1醌重氮加成物、(B2)第2醌重氮加成物、(C)黑色着色剂、和任意的溶解促进剂(D)和任意成分(E),除了溶剂(F)以外的成分的合计质量。

[0062] [感光性树脂组合物]

[0063] 一实施形态的感光性树脂组合物含有:(A)粘合剂树脂;和(B1)第1酚化合物的醌重氮加成物也就是第1醌重氮加成物;和(B2)不同于第1酚化合物的第2酚化合物的醌重氮加成物也就是第2醌重氮加成物;和(C)黑色着色剂。

[0064] <粘合剂树脂(A)>

[0065] 粘合剂树脂(A)虽无特别限定,但具有碱溶性官能团,且为碱溶性为优选。作为碱溶性官能团,虽无特别限定,但可以列举出例如:羧基、酚性羟基、磺酸基、磷酸基、酸酐基和巯基。也可使用具有2种以上的碱溶性官能团的粘合剂树脂。

[0066] 作为粘合剂树脂(A),可以列举出例如:具有碱溶性官能团的聚合性单体的均聚物或共聚物、和具有环氧基和酚性羟基的树脂。作为其他粘合剂树脂(A),可以列举出例如:丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酸树脂、聚苯并恶唑树脂、聚苯并恶唑树脂前体、聚硅氧树脂、环状烯烃聚合物、卡多树脂(Cardo resin)和这些树脂的衍生物、和对这些树脂键合了碱溶性官能团而成的树脂。例如,作为酚醛树脂的衍生物,可列举出烯基键合至苯环而成的多烯基酚醛树脂,作为聚苯乙烯树脂的衍生物,可列举出酚性羟基与羟基烷基或与烷氧基键合至苯环而成的羟基聚苯乙烯树脂衍生物等。这些树脂可单独、或组合2种以上来使用。

[0067] 粘合剂树脂(A)也可具有自由基聚合性官能团。在一实施形态中,粘合剂树脂(A)具有(甲基)丙烯酰氧基、烯丙基或甲基烯丙基来作为自由基聚合性官能团。

[0068] 粘合剂树脂(A)的碱溶性官能团,例如酚性羟基,其部分或全部也可被酸分解性基所保护。被酸分解性基所保护的粘合剂树脂(A)的曝光前的碱溶解性被抑制。后述的醌重氮加成物(B1)和(B2),一旦被照射可见光、紫外光、γ线、电子束等的放射线,就会生成碱溶性

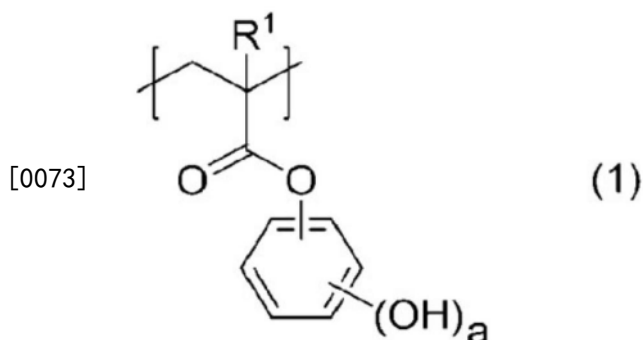
的羧酸化合物。所生成的羧酸化合物,促进粘合剂树脂(A)的酸分解性基的分解而使碱溶性官能团再生,而使粘合剂树脂(A)的碱溶解性增大。其结果为,粘合剂树脂(A)的曝光前后(酸分解性基的分解前后)之间的碱溶性的变化会变大,可更加提高图案的分辨率。

[0069] (具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(a1))

[0070] 在一实施形态中,粘合剂树脂(A)其含有:具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(a1)(在本公开中有时也简称为“碱水溶液可溶性共聚物(a1)”)。碱溶性官能团,可以列举出例如:羧基、酚性羟基、磺酸基、磷酸基、酸酐基和巯基。作为聚合性单体所拥有的聚合性官能团,可列举出自由基聚合性官能团,可以列举出例如: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 等。

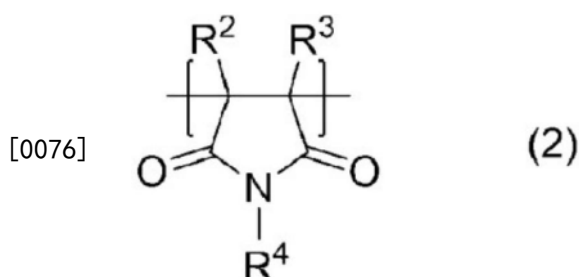
[0071] 碱水溶液可溶性共聚物(a1)可通过例如:使具有碱溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体进行自由基聚合,即可制造。也可使用通过自由基聚合而合成出共聚物之后,将碱溶性官能团加成至所述共聚物而成的衍生物。具有碱溶性官能团的聚合性单体,可以列举出例如:(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、 β -氟(甲基)丙烯酸、 β -苯乙烯(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯、富马酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸、丙炔酸、3-马来酰亚胺丙酸、4-马来酰亚胺丁酸、6-马来酰亚胺己酸等具有羧基的聚合性单体;4-羟基苯乙烯、4-羟基苯基(甲基)丙烯酸酯、3,5-二甲基-4-羟基苯基丙烯酸酯、4-羟基苯基丙烯酸酯、4-羟基苯基马来酰亚胺等具有酚性羟基的聚合性单体;(甲基)烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸等具有磺酸基的聚合性单体;磷酸单(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)酯等具有磷酸基的聚合性单体;和马来酸酐、衣康酸酐、焦柠檬酸酐等具有酸酐基的聚合性单体。其他聚合性单体,可以列举出例如:苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯等的苯乙烯衍生物;丙烯酰胺;丙烯腈;乙烯基-正丁基醚等的乙烯基醇的醚化合物;(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)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯等的(甲基)丙烯酸酯;苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等的N-取代马来酰亚胺。从耐热性等的观点来看,碱水溶液可溶性共聚物(a1)具有脂环式结构、芳香族结构、多环式结构、无机环式结构、杂环式结构等的1种或多种的环式结构为优选。

[0072] 具有碱溶性官能团的聚合性单体,具有1种或多种的环式结构为优选。具有碱溶性官能团的聚合性单体,具有酚性羟基为优选。具有碱溶性官能团的聚合性单体,作为自由基聚合性官能团,从具有 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 的(甲基)丙烯酸化合物、和具有 $-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 的马来酰亚胺化合物中所选出的至少1种为优选。作为具有碱溶性官能团的聚合性单体,是以在聚合后会形成式(1)所表示的结构单元的为优选。



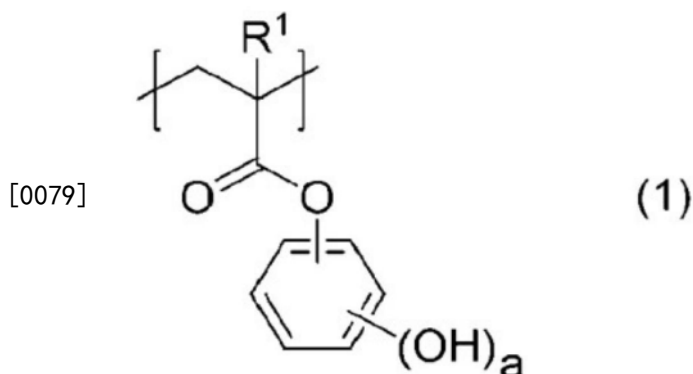
[0074] 在式(1)中, R^1 是氢原子或碳原子数1~5的烷基, a 是1~5的整数。 R^1 以氢原子或甲基为优选。 a 是1~3的整数为优选,以1为更优选。作为这种具有碱溶性官能团的聚合性单体,以4-羟基苯基甲基丙烯酸酯为特别优选。

[0075] 作为其他的聚合性单体,以在聚合后会形成式(2)所表示的结构单元的聚合性单体为优选。

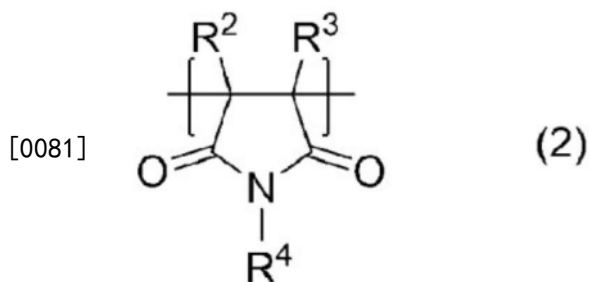


[0077] 在式(2)中, R^2 和 R^3 分别独立为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分被氟化的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子; R^4 是氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基,或具有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种取代基的苯基。 R^2 和 R^3 分别独立为氢原子或碳原子数1~3的烷基为优选,以氢原子为更优选。 R^4 是碳原子数3~12的环状烷基、苯基,或具有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种取代基的苯基为优选,以碳原子数3~12的环状烷基、或苯基为更优选。作为这种其他聚合性单体,以苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺为特别优选。

[0078] 碱水溶液可溶性共聚物(a1),具有式(1)所表示的结构单元为优选。



[0080] (在式(1)中, R^1 是氢原子或碳原子数1~5的烷基, a 是1~5的整数。)碱水溶液可溶性共聚物(a1),具有式(2)所表示的结构单元为优选。



[0082] (在式(2)中, R^2 和 R^3 分别独立为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分被氟化的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子; R^4 是氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基,或具有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种取代基的苯基。)

[0083] 作为具有碱溶性官能团的聚合性单体使用4-羟基苯基甲基丙烯酸酯,并且作为其他聚合性单体使用苯基马来酰亚胺或N-环己基马来酰亚胺为特别优选。通过使用使这些聚合性单体发生自由基聚合而得的树脂,可提高形状维持性、显影性,同时还可减少释气(out gas)。

[0084] 作为通过自由基聚合制造碱水溶液可溶性共聚物(a1)之际的聚合引发剂,虽然不限于以下的,但可使用:2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基缬草酸)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(AVN)等的偶氮聚合引发剂;过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、二-叔丁基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢等的10小时半衰期温度为100~170℃的过氧化物聚合引发剂;或过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、1,1'-二(叔丁基过氧)环己烷、叔丁基过氧化新戊酸酯等的过氧化物聚合引发剂。聚合引发剂的使用量,相对于聚合性单体的合计100质量份,一般为0.01质量份以上、0.05质量份以上或0.5质量份以上、40质量份以下、20质量份以下或15质量份以下为优选。

[0085] 也可将RAFT(Reversible Addition Fragmentation Transfer,可逆加成断裂链转移)剂,与聚合引发剂并用。作为RAFT剂,虽不限于以下的,但可使用二硫酯、二硫氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯、黄原酸酯等硫代羰基硫代化合物。RAFT剂,相对于聚合性单体的合计100质量份而言,可在0.005~20质量份的范围内使用,以在0.01~10质量份的范围内使用为优选。

[0086] 碱水溶液可溶性共聚物(a1)的重均分子量(M_w),可设成3000~80000,以4000~70000为优选,5000~60000为更优选。数均分子量(M_n)可设成1000~30000,以1500~25000为优选,2000~20000为更优选。多分散度(M_w/M_n),可设成1.0~3.5,以1.1~3.0为优选,1.2~2.8为更优选。通过将重均分子量、数均分子量和多分散度设成所述范围,可获得碱溶解性和显影性优异的感光性树脂组合物。

[0087] 在一实施形态中,感光性树脂组合物,以其固体分量100质量%为基准,而含有碱水溶液可溶性共聚物(a1)为1质量%~50质量%,优选2质量%~40质量%,更优选为5质量%~30质量%。碱水溶液可溶性共聚物(a1)的含量,如果以固体分量100质量%为基准而为1质量%以上,则可促进曝光部的溶解而实现高灵敏度,可确保热固化后的被膜的稳定性和耐久性。碱水溶液可溶性共聚物(a1)的含量,如果以固体分量100质量%为基准而为50质量%以下,则可将未曝光部的溶解性抑制成较低而可保持高的残膜率。

[0088] (保护树脂(a2))

[0089] 关于粘合剂树脂(A),也可含有以所述的碱水溶液可溶性共聚物(a1)作为基底树脂,其碱溶性官能团的至少一部分被酸分解性基保护了的保护树脂(a2)。保护树脂(a2),曝光前后(酸分解性基的分解前后)之间的碱溶性的变化大,其结果为,可更加提高图案的分辨率。曝光时所产生的酸会催化性地促进酸分解性基的分解(去保护)而使酚性羟基被再生。在曝光后也可根据需要而相应地进行曝光后烘烤(PEB,post exposure bake)。通过这样,在显影时可促进曝光部上的保护树脂(a2)的碱溶解。保护树脂(a2)可单独、或组合2种以上来使用。例如,保护树脂(a2)可为,聚合物的结构单元、酸分解性基、碱溶性官能团的保护率、或这些的组合为不同的2种以上的树脂的组合。

[0090] 保护树脂(a2)中的碱溶性官能团是酚性羟基为优选。通过酚性羟基的一部分被酸分解性基所保护,而抑制了保护树脂(a2)的曝光前的碱溶解性。保护树脂(a2)的基底树脂,以在悬垂在聚合物主链的苯环上具有酚性羟基为优选。具有此结构的保护树脂(a2)的基底树脂,由具有酚性羟基的苯环来构成聚合物主链,相比于具有同等羟值的酚醛清漆树脂,显影液中的碱化合物较容易接近酚性羟基而碱溶性较高。

[0091] (酸分解性基所致的酚性羟基的保护)

[0092] 在保护树脂(a2)的碱溶性官能团是酚性羟基的实施形态中,保护树脂(a2)是,以具有酚性羟基的所述的碱水溶液可溶性共聚物(a1)作为基底树脂,通过将其酚性羟基的一部分以酸分解性基加以保护,就可获得。被酸分解性基所保护的具有酚性羟基的保护树脂(a2),具有 $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}^5$ 的部分结构,Ar是表示源自酚的芳香环, R^5 是表示酸分解性基。

[0093] 酸分解性基是,在酸的存在下,根据需要而相应地进行加热,而会分解(去保护),生成碱溶性官能团的基团。具体而言,可以列举出例如:叔丁基、1,1-二甲基丙基、1-甲基戊基、1-乙基环戊基、1-甲基环己基、1-乙基环己基、1-甲基金刚烷基、1-乙基金刚烷基、叔丁氧羰基、1,1-二甲基丙氧羰基等的具有叔碳烷基的基;三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、叔丁基二甲基硅烷基、三异丙基硅烷基、叔丁基二苯基硅烷基等的硅烷基;和式(3)所表示的基:

[0094] $-\text{CR}^6\text{R}^7-\text{O}-\text{R}^8$ (3)

[0095] (式(3)中, R^6 和 R^7 分别独立为氢原子、碳原子数1~4的直链烷基、或碳原子数3~4的分枝状烷基, R^8 是碳原子数1~12的直链烷基、碳原子数3~12的分枝状烷基、碳原子数3~12的环状烷基、碳原子数7~12的芳烷基、或碳原子数2~12的烯基, R^6 或 R^7 的一方也可与 R^8 键合而形成环员数3~10的环结构, R^6 、 R^7 和 R^8 也可被从氟、氯、溴和碘中所选出的卤素原子所取代。)。式(3)中所表示的基,与源自酚性羟基的氧原子一起形成缩醛结构或缩酮结构。这些酸分解性基可单独、或组合2种以上来使用。

[0096] 为了获得即使在低曝光量下仍为高灵敏度的感光性树脂组合物,酸分解性基是式(3)所表示的基为优选。 R^6 和 R^7 分别独立为氢原子、碳原子数1~4的直链烷基、或碳原子数3~4的分枝状烷基, R^8 也可被从氟、氯、溴和碘中所选出的卤素原子所取代,是碳原子数1~12的直链烷基、碳原子数3~12的分枝状烷基、或碳原子数3~12的环状烷基为优选。作为这种酸分解性基,可以列举出例如1-烷氧基烷基。作为1-烷氧基烷基,可以列举出例如:甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-正丙氧基乙基、1-正丁氧基乙基、1-异丁氧基乙基、1-(2-氯乙氧基)乙基、1-(2-乙基己氧基)乙基、1-环己氧基乙基和1-(2-环己基乙氧基)乙基,优选1-乙氧基乙基和1-正丙氧基乙基。作为酸分解性基,也可很好地使用属于式(3)

表示的基,且通过 R^6 或 R^7 的一方与 R^8 键合而形成环员数3~10的环结构的基团。此时,未参与环结构的形成的 R^6 或 R^7 ,是氢原子为优选。这种酸分解性基,可以列举出例如:2-四氢呋喃基、和2-四氢吡喃基,以2-四氢呋喃基为优选。

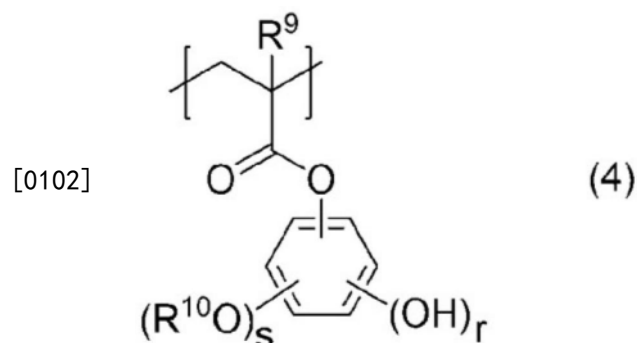
[0097] 酚性羟基的保护反应,可使用一般的保护剂而在公知的条件下进行。例如在无溶剂或在甲苯、己烷等的溶剂中,使基底树脂与保护剂,在酸或碱的存在下,在反应温度-20~50℃下进行反应,由此即可获得保护树脂(a2)。

[0098] 作为保护剂,可使用能够保护酚性羟基的公知的保护剂。作为保护剂,例如,在酸分解性基是叔丁基的情况下,则可使用异丁烯;如果为叔丁氧羰基的情况下,则可使用二碳酸二叔丁酯。在酸分解性基是三甲基硅烷基、三乙基硅烷基等的硅烷基的情况下,则可使用氯化三甲基硅烷、氯化三乙基硅烷等的含硅氯化物、或三甲基硅烷基三氟甲磺酸酯、三乙基硅烷基三氟甲磺酸酯等的含硅三氟甲磺酸酯化合物。在酸分解性基是甲氧基甲基的情况下,则可使用氯甲基甲基醚;如果为1-乙氧基乙基的情况下,则可使用乙基乙烯基醚;如果为1-正丙氧基乙基的情况下,则可使用正丙基乙烯基醚;如果为2-四氢呋喃基的情况下,则可使用2,3-二氢呋喃;如果为2-四氢吡喃基的情况下,则可使用3,4-二氢-2H-吡喃等。

[0099] 作为酸,可以列举出例如:盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸等的无机酸,和甲烷磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸等的有机酸。有机酸的盐,例如对-甲苯磺酸的吡啶盐等,也可作为酸供给源来使用。作为碱,可以列举出例如:氢氧化钠、氢氧化钾等的无机氢氧化物、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸铯等的无机碳酸盐、氢化钠等的金属氢化物和吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、咪唑、三乙胺、二异丙基乙胺等的胺化合物。

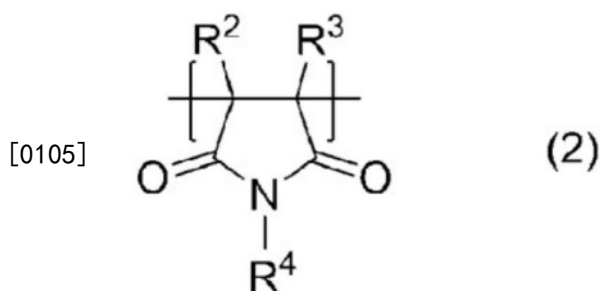
[0100] 在另一实施形态中,在将具有酚性羟基的聚合性单体的酚性羟基,以酸分解性基进行保护后,通过使具有已被酸分解性基所保护的酚性羟基的聚合性单体和视需要的其他聚合性单体进行聚合或共聚合,也可获得保护树脂(a2)。具有酚性羟基的聚合性单体的酚性羟基的保护,可通过与基底树脂的酚性羟基的保护相同的方法,来进行的。

[0101] 保护树脂(a2),具有式(4)所表示的结构单元:



[0103] (在式(4)中, R^9 是氢原子或碳原子数1~5的烷基, R^{10} 是酸分解性基, r 是0~5的整数, s 是0~5的整数,其中 $r+s$ 是1~5的整数。),以具有至少1个 s 为1以上的整数时的式(4)所表示的结构单元为优选。 R^{10} 的酸分解性基,是以上式(3)表示的基为优选。

[0104] 保护树脂(a2),具有式(2)所表示的结构单元为优选:



[0106] (在式(2)中, R^2 和 R^3 分别独立为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分被氟化的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子; R^4 是氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基,或具有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种取代基的苯基。) R^2 和 R^3 分别独立为氢原子或碳原子数1~3的烷基为优选,以氢原子为更优选。 R^4 是碳原子数3~12的环状烷基、苯基,或具有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种取代基的苯基为优选,以碳原子数3~12的环状烷基、或苯基为更优选。

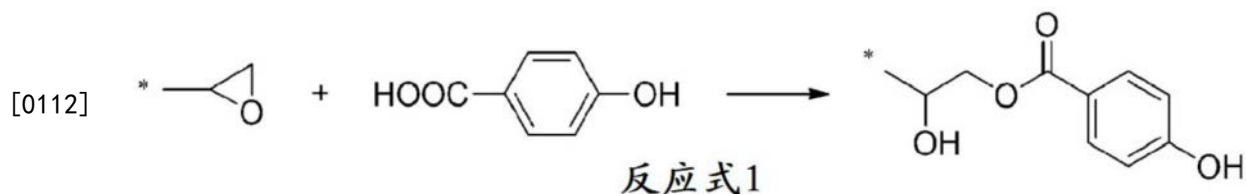
[0107] 在一实施形态中,以式(4)所表示、且s为1以上的整数的结构单元,也即至少1个酚性羟基是被酸分解性基所保护的式(4)所表示的结构单元的数量,是保护树脂(a2)的全结构单元数的5%~95%,优选15%~70%,更优选为25%~60%。通过将所述结构单元之比率设成5%以上,可对感光性树脂组合物赋予化学放大功能而实现高灵敏度。通过将所述结构单元之比率设成95%以下,就可减低未反应的酸分解性基的残存量,提高曝光部的溶解性而实现高灵敏度。

[0108] 在一实施形态中,感光性树脂组合物,以其固体分量100质量%为基准,而含有保护树脂(a2)为5质量%~50质量%,优选10质量%~40质量%,更优选为15质量%~30质量%。保护树脂(a2)的含量,如果以固体分量100质量%为基准而为5质量%以上,则可促进曝光部的溶解而使未曝光部与曝光部的溶解性带有差异,因此可实现高灵敏度,且可确保热固化后的被膜的稳定性和耐久性。保护树脂(a2)的含量,如果以固体分量100质量%为基准而为50质量%以下,则可将未曝光部的溶解性抑制成较低而可保持高的残膜率。

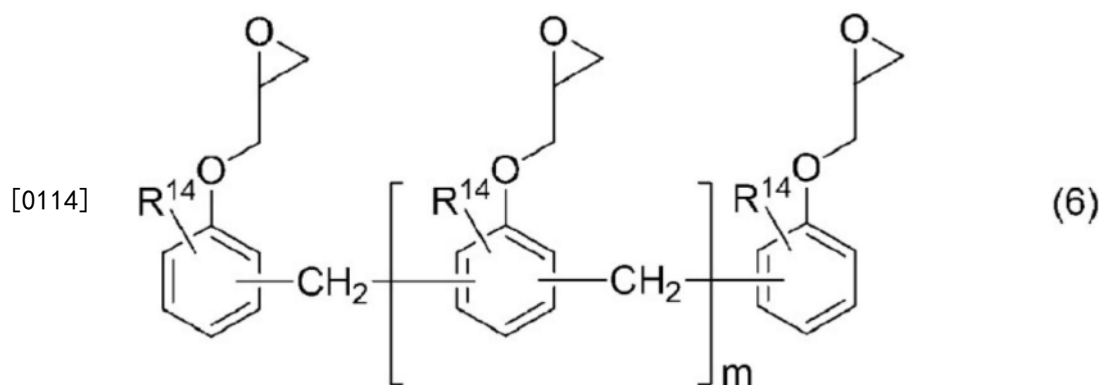
[0109] (具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3))

[0110] 粘合剂树脂(A),也可含有具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)是碱水溶液可溶性树脂。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)也可具有酚性羟基以外的碱溶性官能团。酚性羟基和其他碱溶性官能团也可已被酸分解性基所保护。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)可通过例如,使在1分子中具有至少2个环氧基的化合物(以下有时记作“环氧化合物”)的环氧基的一部分,与羟基苯甲酸化合物的羧基进行反应,就可获得。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的环氧基,在显影后的加热处理(后烘烤)时通过与酚性羟基发生反应而形成交联,由此而可提高被膜的耐药品性、耐热性等。由于酚性羟基有助于对显影时的碱水溶液的可溶性,因此具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3),也可作为在以低曝光量进行曝光时酸分解性基未被充分分解(去保护)的粘合剂树脂(A)的溶解促进剂而发挥功能,由此可使感光性树脂组合物变成高灵敏度。

[0111] 将环氧化合物所具有的1个环氧基与羟基苯甲酸化合物的羧基发生反应、成为具有酚性羟基的化合物的反应的例子显示在以下的反应式1。



[0113] 在1分子中具有至少2个环氧基的化合物,可以列举出例如:苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等的酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、含萘骨架的环氧树脂、脂环式环氧树脂、和杂环式环氧树脂。这些环氧化合物,只要在1分子中具有2个以上的环氧基即可,可单独、或组合2种以上来使用。由于这些化合物是属于热固化型,因此就本领域的技术人员常识而言,由于环氧基的有无、官能团的种类、聚合度等的差异,无法将其结构做无歧义地记载。将酚醛清漆型环氧树脂的结构的一例示在式(6)。在式(6)中,例如R¹⁴是氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~2的烷氧基或羟基,m是1~50的整数。



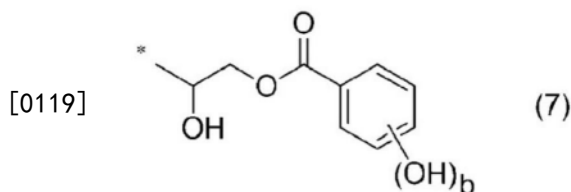
[0115] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂,可以列举出例如:EPICLON(注册商标)N-770(DIC株式会社制)、和jER(注册商标)-152(三菱化学株式会社制)。作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂,可以列举出例如:EPICLON(注册商标)N-695(DIC株式会社制)、和EOCN(注册商标)-102S(日本化药株式会社制)。作为双酚型环氧树脂,可以列举出例如:jER(注册商标)828、jER(注册商标)1001(三菱化学株式会社制)、YD-128(商品名,日铁化学材料株式会社制)等的双酚A型环氧树脂、和jER(注册商标)806(三菱化学株式会社制)、YDF-170(商品名,日铁化学材料株式会社制)等的双酚F型环氧树脂。作为联苯酚型环氧树脂,可以列举出例如:jER(注册商标)YX-4000、和jER(注册商标)YL-6121H(三菱化学株式会社制)。作为含萘骨架的环氧树脂,可以列举出例如:NC-7000(商品名,日本化药株式会社制)、和EXA-4750(商品名,DIC株式会社制)。作为脂环式环氧树脂,可以列举出例如:EHPE(注册商标)-3150(DAICEL化学工业株式会社制)。作为杂环式环氧树脂,可以列举出例如:TEPIC(注册商标)、TEPIC-L、TEPIC-H、和TEPIC-S(日产化学工业株式会社制)。

[0116] 1分子中具有至少2个环氧基的化合物以酚醛清漆型环氧树脂为优选,以从酚醛清漆型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂中所选择出来的至少1种为更优选。含有具有源自酚醛清漆型环氧树脂的环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的感光性树脂组合物,图案形成性优异,容易调节碱溶解性,且释气较少。

[0117] 羟基苯甲酸化合物,是苯甲酸的2~6位的至少1者被羟基所取代而成的化合物,可以列举出例如水杨酸、4-羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基

苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸、2-羟基-5-硝基苯甲酸、3-羟基-4-硝基苯甲酸、4-羟基-3-硝基苯甲酸,从提高碱显影性的观点来说,以二羟基苯甲酸化合物为优选。羟基苯甲酸化合物可单独、或组合2种以上来使用。

[0118] 在一实施形态中,具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)是在1分子中具有至少2个环氧基的化合物与羟基苯甲酸化合物的反应物,且具有式(7)的结构:



[0120] 在式(7)中,b是1~5的整数;*表示与在1分子中具有至少2个环氧基的化合物的参与反应的环氧基以外的残基的键合部。

[0121] 从环氧化合物与羟基苯甲酸化合物,获得具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的方法中,相对于环氧化合物的环氧基1当量,羟基苯甲酸化合物可使用0.2~0.95当量,优选0.3~0.9当量,更优选为使用0.4~0.8当量。如果羟基苯甲酸化合物为0.2当量以上则可获得足够的碱溶解性,如果为0.95当量以下则可抑制副反应所致的分子量增加。

[0122] 也可为了促进环氧化合物与羟基苯甲酸化合物的反应,而使用催化剂。催化剂的使用量,以环氧化合物和羟基苯甲酸化合物所成的反应原料混合物100质量份为基准,而可设成0.1~10质量份。反应温度可设成60~150℃,反应时间可设成3~30小时。作为该反应中所使用的催化剂,可以列举出例如:三乙胺、苄基二甲基胺、氯化三乙基铵、溴化苄基三甲基铵、碘化苄基三甲基铵、三苯基膦、辛酸铬、和辛酸铅等。

[0123] 具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的数均分子量(Mn),以500~8000为优选,800~6000为进而优选,1000~5000为更优选。如果数均分子量为500以上,则由于碱溶解性适当因此可良好地作为感光性材料的树脂,如果为8000以下,则涂布性和显影性良好。

[0124] 在一实施形态中,具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的环氧当量是300~7000,优选400~6000,更优选为500~5000。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的环氧当量如果为300以上,则可对具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)赋予足够的碱溶解性。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的环氧当量如果为7000以下,则可提高固化后的被膜的强度。环氧当量,通过JIS K7236:2009而被决定。

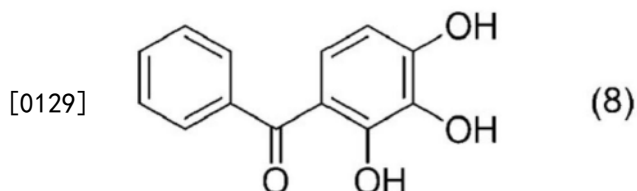
[0125] 在一实施形态中,具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的羟基当量是160~500,优选170~400,更优选为180~300。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的羟基当量如果为160以上,则可提高固化后的被膜的强度。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的羟基当量如果为500以下,则可对具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)赋予足够的碱溶解性。羟基当量,通过JIS K0070:1992而被决定。

[0126] 在一实施形态中,感光性树脂组合物,以其固体分量100质量%为基准,而含有具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)5质量%~50质量%,优选10质量%~40质量%,更优选为15质量%~30质量%。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的含量,如果以固体分量100质量%为基准而为5质量%以上,则可促进曝光部的溶解而实现高灵敏度,可确保热固化后的被膜的稳定性和耐久性。具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的含量,如果以固体分量100质量%为基准而为50质量%以下,则可将未曝光部的溶解性抑制成较低而可保持高的

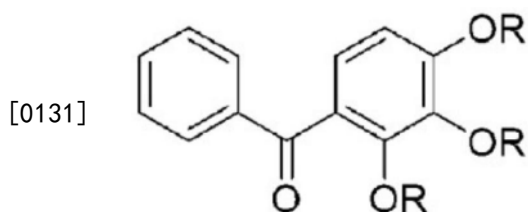
残膜率。

[0127] <第1醌重氮加成物(B1)和第2醌重氮加成物(B2)>

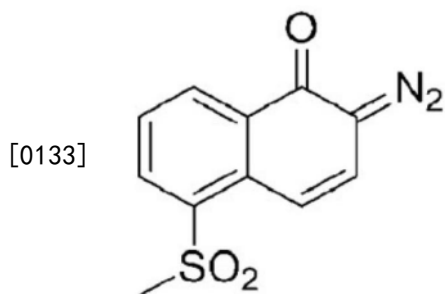
[0128] 感光性树脂组合物,其含有至少2种的酚化合物的醌重氮加成物作为感放射线化合物,也即含有:对第1酚化合物的醌重氮加成物也就是第1醌重氮加成物(B1)、和对第1醌重氮加成物(B1)以外的对第2酚化合物的醌重氮加成物也就是第2醌重氮加成物(B2)。在本公开中,也会将第1醌重氮加成物(B1)和第2醌重氮加成物(B2),总称为醌重氮加成物(B)。同样地,在本公开中,会将第1酚化合物和第2酚化合物总称为酚化合物。所谓醌重氮加成物(B),如果是例如式(8)所表示的3价酚化合物为骨格的醌重氮加成物(B)的情况下,



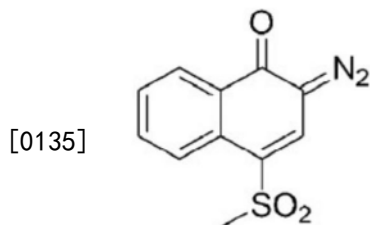
[0130] 指的是酚化合物的3个酚性羟基的至少1个被具有醌重氮结构的基,例如以下所示的萘醌重氮磺酸酯基所取代而成的下述化合物。萘醌重氮磺酸酯基的取代可通过将酚化合物的酚性羟基以醌重氮磺酸卤化物进行酯化(磺酸酯化)来进行。



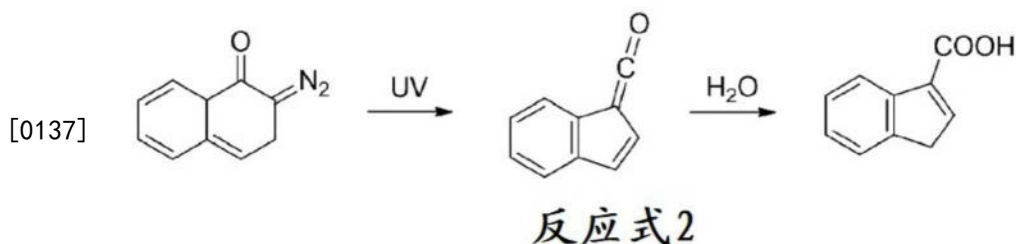
[0132] 所述结构式中,R分别独立地表示:氢原子、



[0134] 或



[0136] 醌重氮加成物(B)一旦被紫外光等照射就会经由下述反应式2所示的反应而生成羧基。通过羧基的生成,已被曝光的部分(被膜)对碱水溶液就变成可溶解,在该部分会发生碱显影性。



[0138] 本发明人发现,使用第1酚化合物的醌重氮加成物也就是第1醌重氮加成物(B1)和第2酚化合物的醌重氮加成物也就是第2醌重氮加成物(B2)来作为感放射线化合物,并将第1酚化合物与第2酚化合物的分子量之差设成40~500,优选42~400,更优选为45~350,由此就可一面保持图案形成性,同时提高感光性树脂组合物的灵敏度。此处,构成第1醌重氮加成物(B1)的第1酚化合物的分子量小于构成第2醌重氮加成物(B2)的第2酚化合物的分子量。虽然不希望受到任何理论的拘束,但较低分子量的第1酚化合物的醌重氮加成物(第1醌重氮加成物(B1)),相比于较高分子量的第2酚化合物的醌重氮加成物(第2醌重氮加成物(B2)),可使曝光部的溶解性更为提高。第2醌重氮加成物(B2),在显影时一面抑制未曝光部的过度的溶解,同时在曝光部上,会与第1醌重氮加成物(B1)同样地生成羧酸化合物而溶解。因此,通过并用第1醌重氮加成物(B1)与第2醌重氮加成物(B2),就可一面提高感光性树脂组合物的灵敏度,同时保持图案形成性。本发明提示了,作为感光性树脂组合物的灵敏度的调整手段,不只有粘合剂树脂的种类和组成、和溶解促进剂等的添加剂,还利用到感放射线化合物也就是醌重氮加成物(B),就这点而言,具有提高了感光性树脂组合物的设计自由度的这种技术意义。

[0139] 作为酚化合物,可以列举出例如:Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羟甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上为商品名,本州化学工业株式会社制)、2,6-双(甲氧基甲基)-4-叔丁基酚、2,6-双(甲氧基甲基)-对-甲酚、2,6-双(乙酰氧基甲基)-对-甲酚、萘酚、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、和BisP-AP(商品名,本州化学工业株式会社制),但不限于这些。第1酚化合物和第2酚化合物,可加以组合而选择,以使其成为规定的分子量差。

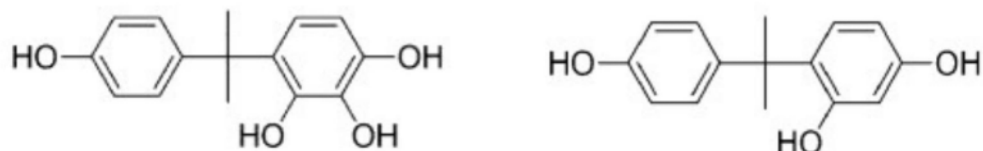
[0140] 第1酚化合物和第2酚化合物,分别具有3个以上的酚性羟基为优选。从具有3个以上的酚性羟基的酚化合物所得的第1醌重氮加成物(B1)和第2醌重氮加成物(B2),由于感光性与溶解性的平衡是高水平,因此可提高感光性树脂组合物的灵敏度。

[0141] 第1酚化合物的分子量,是230以上且小于300为优选,优选230以上280以下,更优选为230以上260以下。通过使第1酚化合物的分子量为230以上,可抑制未曝光部的过度溶解,可使未曝光部与曝光部的溶解性带有差异。通过使第1酚化合物的分子量小于300,可最大限度地诱发出曝光部的溶解性。

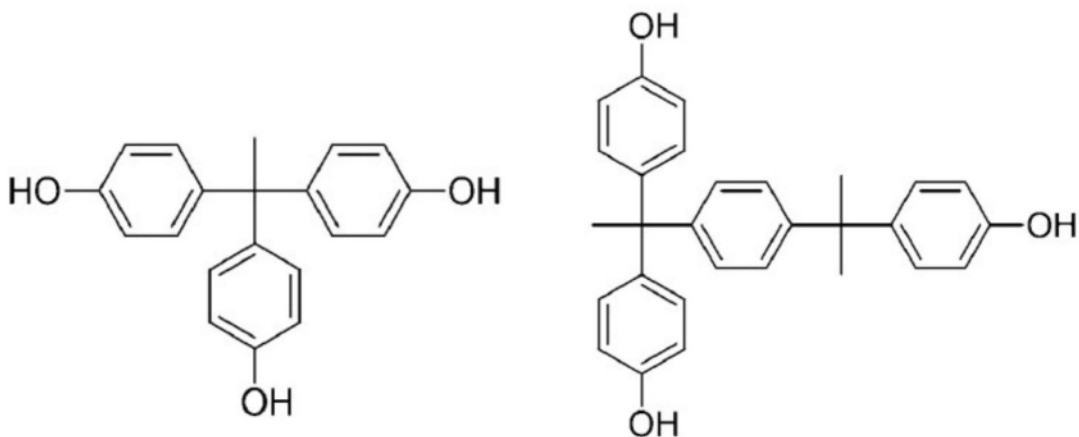
[0142] 第2酚化合物的分子量,是300以上600以下为优选,进而优选300以上590以下,更优选为300以上580以下。通过使第2酚化合物的分子量为300以上,可抑制未曝光部的过度

的溶解,可使未曝光部与曝光部的溶解性带有差异。通过使第2酚化合物的分子量为600以下,可抑制曝光部的残渣,可获得良好的图案形成性。

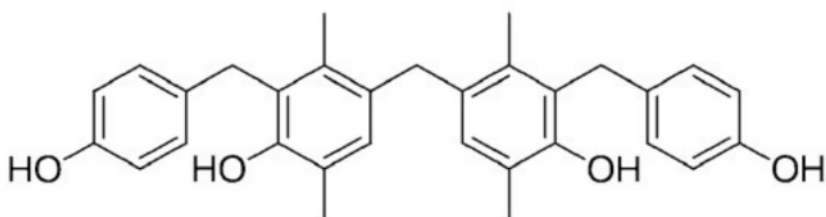
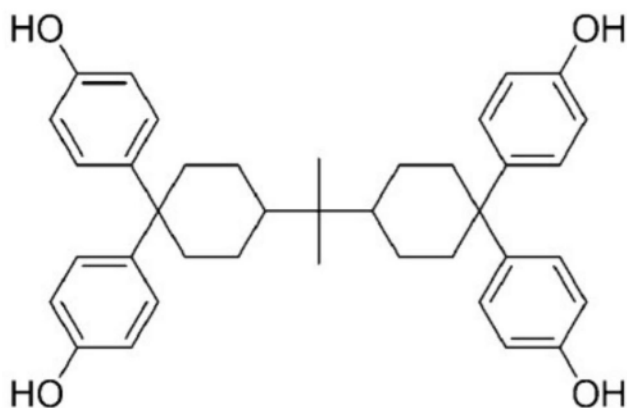
[0143] 作为合适的酚化合物,可以列举出例如具有以下的结构式的。



[0144]

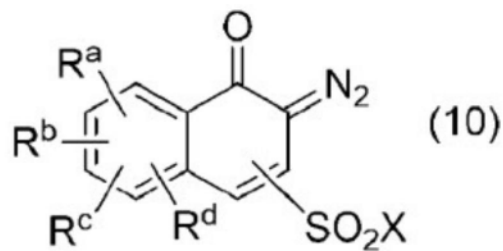
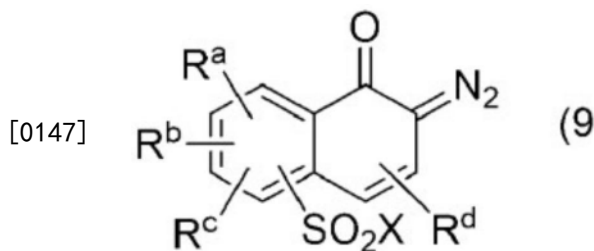


[0145]



[0146] 醌重氮加成物(B)可通过例如,使酚化合物的酚性羟基与式(9)或(10)所表示的化

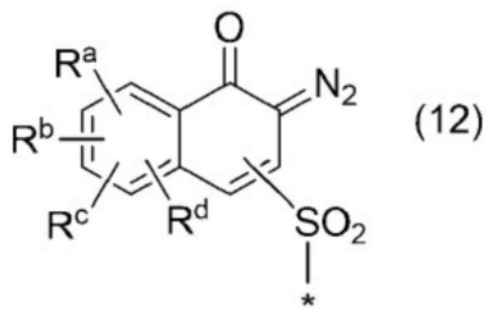
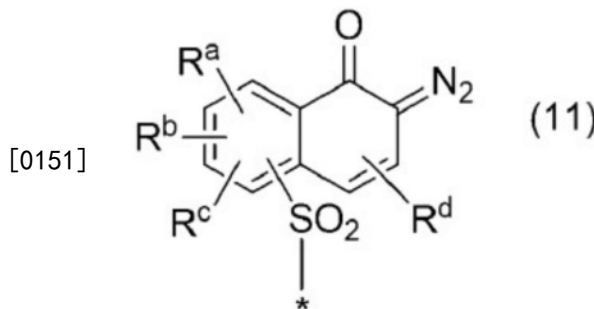
合物进行酯化反应来获得。



[0148] 在式(9)和式(10)中, $R^a \sim R^d$ 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、或碳原子数1~10的烷氧基, X是表示卤素原子或OH。

[0149] $R^a \sim R^d$ 分别独立为氢原子、碳原子数1~3的烷基、或碳原子数1~3的烷氧基为优选, 更优选氢原子、甲基、或甲氧基, 进而更优选为氢原子。X是氯原子为优选。式(9)和式(10)所表示的化合物, 可以列举出例如1,2-萘醌重氮-4-磺酰氯、和1,2-萘醌重氮-5-磺酰氯, 以1,2-萘醌重氮-5-磺酰氯为优选。

[0150] 在一实施形态中, 醌重氮加成物(B), 其酚化合物的酚性羟基被具有式(11)或式(12)所表示的醌重氮结构的基所取代。



[0152] 在式(11)和式(12)中, $R^a \sim R^d$ 分别独立地表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、或碳原子数1~10的烷氧基, *是表示与酚化合物的酚性羟基的氧原子的键合部。 $R^a \sim R^d$ 分别独立为氢原子、碳原子数1~3的烷基、或碳原子数1~3的烷氧基为优选, 进而优选氢原子、甲基、或甲氧基, 更优选为氢原子。

[0153] 第1醌重氮加成物(B1)和第2醌重氮加成物(B2), 分别独立地含有酚化合物的1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯为优选, 酚化合物的1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯为更优选。第1醌重氮加成物(B1)和第2醌重氮加成物(B2), 也可分别独立地在一分子中具有1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯基团和1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯基团这双方。在一实施形态中, 醌重氮加成物(B)是1,2-萘醌重氮-4-磺酸酯。在另一实施形态中, 醌重氮加成物(B)是1,2-萘醌重氮-5-磺酸酯。

[0154] 醌重氮加成物(B)中的取代度(以醌重氮加成物(B)的全部分子为基准, 酚化合物的酚性羟基被具有醌重氮结构的基取代的比率), 是20摩尔%以上为优选, 进而优选30摩尔%以上, 更优选为40摩尔%以上。通过将取代度设成20摩尔%以上, 就可使未曝光部与曝光部的溶解性之差异变大。取代度可为100摩尔%以下、95摩尔%以下、或93摩尔%以下。

[0155] 第1醌重氮加成物(B1)中的取代度(以醌重氮加成物(B1)的全部分子为基准, 第1酚化合物的酚性羟基被具有醌重氮结构的基取代的比率), 是20摩尔%以上为优选, 进而优选30摩尔%以上, 更优选为40摩尔%以上。通过将取代度设成20摩尔%以上, 可使未曝光部

与曝光部的溶解性之差异变大。取代度可为100摩尔%以下、95摩尔%以下、或93摩尔%以下。

[0156] 第2醌重氮加成物(B2)中的取代度(以醌重氮加成物(B2)的全部分子为基准,第2酚化合物的酚性羟基被具有醌重氮结构的基取代的比率),是20摩尔%以上为优选,进而优选30摩尔%以上,更优选为40摩尔%以上。通过将取代度设成20摩尔%以上,就可使未曝光部与曝光部的溶解性之差异变大。取代度可为100摩尔%以下、95摩尔%以下、或93摩尔%以下。

[0157] 第1醌重氮加成物(B1)中的取代度,是第2醌重氮加成物(B2)中的取代度以上为优选。

[0158] 第1醌重氮加成物(B1)的酚性羟基当量,是100~1500为优选,进而优选130~1400,更优选为140~1300。通过将第1醌重氮加成物(B1)的酚性羟基当量设成100以上,可抑制未曝光部的溶解。通过将第1醌重氮加成物(B1)的酚性羟基当量设成1500以下,在感光后可对曝光部赋予足够的溶解性。

[0159] 第2醌重氮加成物(B2)的酚性羟基当量是180~800为优选,进而优选180~700,更优选为180~600。通过将第2醌重氮加成物(B2)的酚性羟基当量设成180以上,可抑制未曝光部的溶解。通过将第2醌重氮加成物(B2)的酚性羟基当量设成800以下,在感光后可对曝光部赋予足够的溶解性。

[0160] 第1醌重氮加成物(B1)的酚性羟基的平均个数,每1分子为0.1~3.0为优选,进而优选0.2~2.5,更优选为0.2~2.0。通过将第1醌重氮加成物(B1)的酚性羟基的平均个数设成0.1以上,在感光后可对曝光部赋予足够的溶解性。通过将第1醌重氮加成物(B1)的酚性羟基的平均个数设成3.0以下,可抑制未曝光部的溶解。

[0161] 第2醌重氮加成物(B2)的酚性羟基的平均个数,每1分子为0.5~5.0为优选,进而优选1.0~4.5,更优选为1.0~4.0。通过将第2醌重氮加成物(B2)的酚性羟基的平均个数设成0.5以上,在感光后可对曝光部赋予足够的溶解性。通过将第2醌重氮加成物(B2)的酚性羟基的平均个数设成5.0以下,可抑制未曝光部的溶解。

[0162] 感光性树脂组合物,以粘合剂树脂(A)100质量份为基准,而含有第1醌重氮加成物(B1)为5质量份~70质量份为优选,进而优选8质量份~60质量份,更优选为10质量份~50质量份。如果第1醌重氮加成物(B1)的含量以粘合剂树脂(A)100质量份为基准而为5质量份以上,则可实现高灵敏度。如果第1醌重氮加成物(B1)的含量以粘合剂树脂(A)100质量份为基准而为70质量份以下,则碱显影性为良好。

[0163] 感光性树脂组合物,以粘合剂树脂(A)100质量份为基准含有第2醌重氮加成物(B2)5质量份~70质量份为优选,进而优选8质量份~60质量份,更优选为10质量份~50质量份。如果第2醌重氮加成物(B2)的含量以粘合剂树脂(A)100质量份为基准而为5质量份以上,则可实现高灵敏度。如果第2醌重氮加成物(B2)的含量以粘合剂树脂(A)100质量份为基准而为70质量份以下,则碱显影性为良好。

[0164] 第1醌重氮加成物(B1)与第2醌重氮加成物(B2)的质量比(第1醌重氮加成物的质量:第2醌重氮加成物的质量)是1:13~13:1为优选,进而优选1:10~10:1,更优选为1:8~8:1。通过将所述质量比设成1:13~13:1,可提高感光性树脂组合物的灵敏度。

[0165] 虽然不希望受到任何理论的拘束,但在粘合剂树脂(A)含有保护树脂(a2)的实施

形态中,从醯重氮加成物所生成的羧酸化合物会促进保护树脂(a2)的酸分解性基的分解而使碱性官能团例如酚性羟基再生,增大保护树脂(a2)的碱溶解性。醯重氮加成物,在感光前会与粘合剂树脂的碱性官能团发生相互作用(例如形成氢键),使得该粘合剂树脂对碱水溶液呈现不溶化。其另一方面,在被放射线所照射到的部分由于碱溶性的羧酸化合物的存在,因此位于该部分上的树脂会与羧酸化合物一起容易溶解在碱水溶液中。再者,羧酸化合物,相比于化学放大抗蚀剂中所一般使用的光产酸剂所产生的酸例如对甲苯磺酸、1-丙磺酸等,分子结构相对较大,不容易在被膜中扩散。这些发生协同性作用的结果,可使未曝光部与曝光部的碱溶性的差异变大,认为因此即使以低曝光量仍可高灵敏度地形成高分辨率的图案。

[0166] 在粘合剂树脂(A)含有保护树脂(a2)的实施形态中,即使不进行一般的化学放大抗蚀剂所必须的曝光后的加热处理(PEB),仍可形成高分辨率的图案。醯重氮加成物量子收率比较高,在曝光部会高效率地生成羧酸化合物。如果周围存在有可通过羧酸化合物而分解的酸分解性基存在的话,则通过所生成的羧酸化合物,即使在室温下仍可引发酸分解性基的分解而再生出碱性官能团,例如酚性羟基,其结果是,可使未曝光部与曝光部的碱性之差异变大。通过省略PEB,可以抑制光产酸剂所产生的酸在PEB时的高温环境下过度地扩散至未曝光部所导致的图案形成性的降低。并且,在粘合剂树脂(A)含有具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的情况下,如果省略PEB则不会进行具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的环氧基的开环聚合,因此在显影时可维持具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3)的碱溶解性。

[0167] <黑色着色剂(C)>

[0168] 作为黑色着色剂(C),可使用从黑色染料和黑色颜料中所选择出来的至少1种。也可并用黑色染料与黑色颜料。例如,使用含有黑色着色剂(C)的感光性树脂组合物来对有机EL元件形成黑色的间隔壁,由此可提高有机EL显示器等的显示设备的易视辨性。

[0169] 在一实施形态中,黑色着色剂(C)其含有黑色染料。作为黑色染料,可使用以溶剂黑27~47的颜色索引(C.I.)所规定的染料。黑色染料,以溶剂黑27、29或34的C.I.所规定的为优选。在将以溶剂黑27~47的C.I.所规定的染料之中至少1种当作黑色染料而使用的情况下,可维持固化后的感光性树脂组合物的被膜的遮光性。含有黑色染料的感光性树脂组合物相比于含有黑色颜料的感光性树脂组合物,在显影时黑色着色剂(C)的残渣较少,可在被膜上形成高精细的图案。

[0170] 也可使用黑色颜料来作为黑色着色剂(C)。黑色颜料,可以列举出例如:碳黑、碳纳米管、乙炔黑、石墨、铁黑、苯胺黑、钛黑、花系颜料、和内酰胺系颜料等。也可使用对这些黑色颜料施行过表面处理的颜料。作为市售的花系颜料的例子,可列举出BASF公司制的K0084、K0086、颜料黑21、30、31、32、33和34等。作为市售的内酰胺系颜料的例子,可列举出BASF公司制的Irgaphor(注册商标)黑S0100CF。由于具有高的遮光性,因此黑色颜料优选为从碳黑、钛黑、花系颜料和内酰胺系颜料中所选择出来的至少1种。

[0171] 在一实施形态中,感光性树脂组合物,以粘合剂树脂100质量份为基准,含有黑色着色剂(C)为10质量份~150质量份,优选30质量份~100质量份,更优选为40质量份~70质量份。如果黑色着色剂(C)的含量以所述合计100质量份为基准而为10质量份以上,则可维持固化后的被膜的遮光性。如果黑色着色剂(C)的含量以所述合计100质量份为基准而为

150质量份以下,则不会损害碱显影性就可将被膜进行着色。

[0172] <溶解促进剂(D)>

[0173] 感光性树脂组合物也可还含有在显影时用来提高碱溶性部分对显影液的溶解性所需的溶解促进剂(D)。作为溶解促进剂(D),可列举出从具有羧基的化合物和具有酚性羟基的化合物中所选择出来的有机低分子化合物。溶解促进剂(D)可单独、或组合2种以上来使用。

[0174] 在本公开中所谓“低分子化合物”指的是分子量1000以下的化合物。所述有机低分子化合物,具有羧基和/或酚性羟基而为碱溶性。所述有机低分子化合物可只具有羧基,也可只具有酚性羟基,也可具有羧基和酚性羟基这两者。所述有机低分子化合物1分子中所含的羧基和酚性羟基的合计数是2以上为优选。

[0175] 作为这种有机低分子化合物,可以列举出例如:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、叔戊酸、己酸、二乙基乙酸、庚酸、辛酸等的脂肪族单羧酸;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、二甲基丙二酸、甲基琥珀酸、四甲基琥珀酸、柠檬酸等的脂肪族二羧酸;丙烷三羧酸、乌头酸、樟脑酸等的脂肪族三羧酸;苯甲酸、甲苯甲酸、腐植酸、连苯三酸、二甲苯甲酸等的芳香族单羧酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、偏苯四甲酸、均苯四甲酸等的芳香族多羧酸;二羟基苯甲酸、三羟基苯甲酸、没食子酸等的芳香族羟基羧酸;苯基乙酸、氢化阿托酸、氢化肉桂酸、扁桃酸、苯基琥珀酸、阿托酸、肉桂酸、肉桂酸甲酯、肉桂酸苄酯、苯基戊二烯乙酸、香豆酸、伞酸等的其他羧酸;儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、1,2,4-苯三酚、连苯三酚、间苯三酚、双酚等的芳香族多元醇等。

[0176] 感光性树脂组合物中的溶解促进剂(D)的含量,以粘合剂树脂100质量份为基准可设成0.1质量份~50质量份,优选1质量份~35质量份,更优选为2质量份~20质量份。如果溶解促进剂(D)的含量以所述合计100质量份为基准而为0.1质量份以上,则可有效促进树脂成分的溶解,如果为50质量份以下则可抑制树脂成分的过度的溶解,可提高被膜的图案形成性、表面质量等。

[0177] <任意成分(E)>

[0178] 感光性树脂组合物可含有热固化剂、表面活性剂、黑色着色剂(C)以外的着色剂等作为任意成分(E)。在本公开中,任意成分(E)定义为不相当于(A)~(D)中的任一者的成分。

[0179] 作为热固化剂,可使用热自由基产生剂。作为优选的热自由基产生剂,可列举出有机过氧化物,具体而言可列举出二异丙苯过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、叔丁基异丙苯过氧化物、二-叔丁基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢等的10小时半衰期温度为100~170℃的有机过氧化物。

[0180] 热固化剂的含量,以热固化剂除外的固体成分量的合计100质量份为基准,而为5质量份以下为优选,进而优选4质量份以下,更优选为3质量份以下。

[0181] 感光性树脂组合物,例如为了提高涂布性、为了提高被膜的平滑性、或为了提高被膜的显影性,而可含有表面活性剂。作为表面活性剂可以列举出例如:聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油醚等的聚氧乙烯烷基醚;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等的聚氧乙烯芳基醚;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等的聚氧乙烯二烷基酯等的非离子系表面活性剂;MEGFAC(注册商标)F-251、F-281、F-430、F-444、R-40、F-

553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559 (以上为商品名,DIC株式会社制)、SURFLON (注册商标)S-242、S-243、S-386、S-420、S-611 (以上为商品名,AGC Semichemical株式会社制)等的氟系表面活性剂;和有机硅氧烷聚合物KP323、KP326、和KP341 (以上为商品名,信越化学工业株式会社制)。这些表面活性剂可单独、或组合2种以上来使用。

[0182] 表面活性剂的含量,以表面活性剂除外的固体成分量的合计100质量份为基准为2质量份以下为优选,进而优选1质量份以下,更优选为0.5质量份以下。

[0183] 感光性树脂组合物,可含有黑色着色剂(C)以外的第2着色剂。第2着色剂,可以列举出例如:染料、有机颜料和无机颜料。第2着色剂,可配合目的来使用。第2着色剂,可在不损害本发明的公开的效果的含量内,来使用。

[0184] 作为染料,可以列举出例如:偶氮系染料、苯醌系染料、萘醌系染料、蒽醌系染料、花菁系染料、方酸菁系染料、克酮酸系(Croconium)染料、部花青(Merocyanine)系染料、芪系染料、二苯基甲烷系染料、三苯基甲烷系染料、氟烷系染料、螺吡喃系染料、酞菁系染料、靛青系染料、淡染(Frugiddye)系染料、镍配位化合物系染料和藁系染料。染料之中又以红色染料为优选。作为红色染料,可以列举出例如:VALIFAST (注册商标)RED3312 (以溶剂红122的C.I.所规定的红色染料,东方化学工业株式会社制)、和VALIFAST (注册商标)RED3311 (以溶剂红8的C.I.所规定的红色染料,东方化学工业株式会社制)。

[0185] 作为颜料,可以列举出例如:C.I.颜料黄20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166;C.I.颜料橙36、43、51、55、59、61;C.I.颜料红9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240;C.I.颜料紫19、23、29、30、37、40、50;C.I.颜料蓝15、15:1、15:4、22、60、64;C.I.颜料绿7;和C.I.颜料棕23、25、26。

[0186] [涂层组合物]

[0187] <溶剂(F)>

[0188] 感光性树脂组合物,可溶解在溶剂(F)而成为溶液状态(但是,在含黑色颜料时,颜料是呈分散状态。)的涂层组合物来使用。例如,在将粘合剂树脂(A)溶解在溶剂(F)所得到的溶液中,将第1醌重氮加成物(B1)、第2醌重氮加成物(B2)、和黑色着色剂(C)、和根据需要而相应地溶解促进剂(D)、热固化剂、表面活性剂等中的任意成分(E)以规定之比率进行混合,由此就可调制成含有感光性树脂组合物的涂层组合物。涂层组合物,通过改变溶剂(F)的量,就可调整成适合于所使用的涂布方法的粘度。

[0189] 作为溶剂(F),可以列举出例如:乙二醇单甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇甲基乙基醚、乙二醇单乙基醚等的二醇醚;甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯等的乙二醇烷基醚乙酸酯;二甘醇单甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇乙基甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚等的二甘醇化合物;丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等的丙二醇单烷基醚乙酸酯化合物;甲苯、二甲苯等的芳香族烃;甲基乙基酮、甲基戊基酮、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、环己酮等的酮;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、乙氧基乙酸乙酯、羟乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丁酸甲酯、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、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯等的酯;和N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等的酰胺化合物。这些溶剂可单独、或组合2种以上来使用。

[0190] 涂层组合物的固体成分量浓度,可随着使用目的而适宜决定。例如,涂层组合物的固体成分量浓度也可设成1~60质量%、3~50质量%、或也可设成5~40质量%。

[0191] 使用颜料的情况下的分散混合方法可使用公知的方法。例如:球磨机、砂磨机、珠磨机、涂料摇晃机、摇摆磨机等球型,捏合机、浆混合机、行星式混合机、亨舍尔混合机等掺合型、3辊混合机等辊型,其他还可使用捣磨机、胶体磨机、超声波、均质机、自转/公转混合机等。从分散效率和微分散化的观点来看,使用珠磨机为优选。

[0192] 已被调制的涂层组合物,通常在使用前会被过滤。作为过滤的手段,可以列举出例如孔径0.05~1.0 μm 的微孔过滤器。

[0193] 如此所被调制的涂层组合物,长期间的贮藏稳定性也为优异。

[0194] [感光性树脂组合物的使用方法]

[0195] 在将感光性树脂组合物使用于放射线光刻的情况下,首先,将感光性树脂组合物溶解或分散在溶剂而调制涂层组合物。其次,将涂层组合物涂布在基板表面,通过加热等的手段而去除溶剂来形成被膜。涂层组合物对基板表面的涂布方法无特别限定,可使用例如喷雾法、辊涂布法、狭缝法、或旋转涂布法。

[0196] 将涂层组合物涂布在基板表面后,通常通过加热以去除溶剂而形成被膜(预烘烤)。加热条件虽然也会随着各成分的种类和掺合比率而异,但通常是在70~130℃下,例如如果在加热板上则进行30秒~20分钟,如果在烘箱中则进行1~60分钟的加热处理,就可获得被膜。

[0197] 接着,对已被预烘烤的被膜隔着具有规定图案的光掩模而照射放射线(例如可见光、紫外线、远紫外线、X光、电子束、伽玛线、或同步加速放射线)(曝光步骤)。优选的放射线是具有250~450nm的波长的紫外线至可见光线。在一实施形态中,放射线是i线。在另一实施形态中,放射线是ghi线。

[0198] 在粘合剂树脂(A)含有保护树脂(a2)的情况下,则在曝光步骤之后,也可进行用来促进酸分解性基的分解所需的加热处理(PEB)。通过PEB可更加提高曝光部的保护树脂(a2)的碱溶性。加热条件虽然也会随着各成分的种类和掺合比率而异,但通常是在70~140℃下,例如如果在加热板上则进行30秒~20分钟,如果在烘箱中则进行1~60分钟的加热处理,就可进行PEB。在一实施形态中,曝光步骤之后的PEB可省略。

[0199] 在曝光步骤或PEB步骤之后,使被膜接触显影液以进行显影,去除多余的部分而在被膜上形成图案(显影步骤)。作为显影液,可使用例如:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱化合物;乙胺、正丙胺等的伯胺;二乙胺、二-正丙胺等仲胺;三乙胺、甲基二乙胺等的叔胺;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺;氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等季铵盐;吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯等的环状胺等的碱化合物的水溶液。在碱水溶液中适当量添加了甲醇、乙醇等的水溶性有机溶剂、表面活性剂等而成的水溶液,也可当作显影液来使用。显影时间通常是30~180秒。显影方法也可为覆液法、淋洗法、浸渍法等任一者。显影后,进行流水清洗30~90秒,去除多余的部分,以压缩空气或压缩氮气进行风干,由此就可在被膜上形成图案。

[0200] 之后,将形成了图案的被膜通过加热板、烘箱等的加热装置,例如在100~350℃下,进行20~200分钟的加热处理,就可获得固化被膜(后烘烤、加热处理步骤)。在加热处理

中,也可将温度维持成固定,也可使温度呈连续性上升,也可呈阶段性上升。加热处理,在氮气环境下进行为优选。

[0201] 感光性树脂组合物的固化被膜的光学密度(OD值),膜厚每1 μ m为0.5以上为优选,0.7以上为进而优选,1.0以上为更优选。如果固化被膜的OD值是膜厚每1 μ m为0.5以上,则可获得足够的遮光性。

[0202] 一实施形态的有机EL元件间隔壁或有机EL元件绝缘膜的制造方法包含:将感光性树脂组合物溶解或分散在溶剂以调制涂层组合物;将涂层组合物涂布在基材以形成被膜;将被膜中所含的溶剂加以去除以使被膜干燥;对干燥的被膜隔着光掩模照射放射线以使被膜进行曝光;使曝光后的被膜接触显影液而进行显影,以在被膜上形成图案;和将已被形成图案的被膜在100℃~350℃的温度下进行加热处理,以形成有机EL元件间隔壁或绝缘膜。在曝光后且显影前也可进行所述的PEB。

[0203] 一实施形态是含有感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件间隔壁。

[0204] 一实施形态是含有感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件绝缘膜。

[0205] 一实施形态是含有感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件。

[0206] [实施例]

[0207] 以下基于实施例和比较例来具体说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0208] (1) 原料

[0209] 实施例和比较例中所使用的原料,如以下所述那样地制造或取得。

[0210] 关于粘合剂树脂(A)中所含的各树脂的重均分子量和数均分子量,用以下的测定条件,使用聚苯乙烯的标准物质制作校正线,使用该校正线而算出。

[0211] 装置名:Shodex(注册商标)GPC-101

[0212] 管柱:Shodex(注册商标)LF-804

[0213] 移动相:四氢呋喃

[0214] 流速:1.0mL/分钟

[0215] 侦测器:Shodex(注册商标)RI-71

[0216] 温度:40℃

[0217] [制造例1] 具有酚性羟基的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(a1)(PCX-02e)的制造

[0218] 分别将甲基丙烯酸4-羟基苯酯(昭和电工株式会社制“PQMA”)29.0g和N-环己基马来酰亚胺(日本触媒株式会社制)5.12g完全溶解在溶剂乙酸1-甲氧基-2-丙酯(DAICEL株式会社制)96.5g中,作为聚合引发剂将V-601(富士胶卷和光纯药株式会社制)3.41g完全溶解在乙酸1-甲氧基-2-丙酯(DAICEL株式会社制)13.7g中。将所得到的2种溶液,在300mL的3口型烧瓶中在氮气环境下花费2小时而同时滴加至已加热至85℃的乙酸1-甲氧基-2-丙酯(DAICEL株式会社制)40.0g中,之后在85℃下反应3小时。将冷却至室温的反应溶液滴加至815g的甲苯中,使共聚物沉淀。将已沉淀的共聚物通过过滤而进行回收,在90℃下进行4小时的真空干燥,回收白色粉体32.4g。所得到的PCX-02e的数均分子量是3100,重均分子量是6600。

[0219] [制造例2] 酚性羟基已被2-四氢呋喃基保护的树脂(a2)(PCX-02e-THF55)的制造

[0220] 在100mL的3口型烧瓶中,将具有酚性羟基的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(a1) (PCX-02e) 10.0g和作为酸催化剂的对甲苯磺酸的吡啶盐(东京化成工业株式会社制) 0.60g溶解在四氢呋喃(富士薄膜和光纯药株式会社制) 50.0g中。之后在氮气环境下进行冰冷,将2,3-二氢呋喃(东京化成工业株式会社制) 6.69g花费1小时而进行滴加。之后在室温下搅拌16小时。用饱和碳酸氢钠水溶液将酸催化剂进行中和后,去除水层。然后用水将有机层清洗2次。之后,蒸馏除去四氢呋喃。将所得到的固体溶解在乙酸乙酯50.0g,并滴加至200g的甲苯中,使生成物沉淀。将沉淀物通过过滤而进行回收,在80℃下进行4小时的真空干燥然后回收白色的粉体11.0g。将所得到的粉体溶解在丙二醇单甲基醚乙酸酯,获得酚性羟基已被2-四氢呋喃基所保护的树脂(a2) (PCX-02e-THF55)的固体成分量20质量%溶液。所得到的PCX-02e-THF55的数均分子量是3716,重均分子量是6806,被酸分解性基所保护的酚性羟基之比率是55摩尔%,至少1个酚性羟基被酸分解性基所保护的式(4)所表示的结构单元的数量是PCX-02e-THF55的全结构单元数的55%。被酸分解性基所保护的酚性羟基之比例,使用热重量差示热分析装置(TG/DTA6200,日立高科技株式会社制),在氮气气流中,在升温速度10℃/分钟的条件,从室温升温至250℃,并保持10分钟,然后在升温速度10℃/分钟的条件升温至400℃时,根据260℃下的PCX-02e-THF55的重量减少率(%)而进行算出。

[0221] [制造例3]具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3) (N6950H70)的制造

[0222] 在300mL的3口型烧瓶中,加入作为溶剂的 γ -丁内酯(三菱化学株式会社制) 75.2g、作为在1分子中具有至少2个环氧基的化合物的EPICLON(注册商标)N-695(DIC株式会社制)甲酚酚醛清漆型环氧树脂,环氧当量214) 42.8g,在氮气环境下在60℃下使其溶解。在其中追加作为羟基苯甲酸化合物的3,5-二羟基苯甲酸(富士胶卷和光纯药株式会社制) 20.1g(相对于环氧基1当量为0.65当量)、作为反应催化剂的三苯膦(东京化成工业株式会社制) 0.166g(0.633mmol),在110℃下使其反应21小时。使反应溶液回到室温,以 γ -丁内酯稀释成固体成分量20质量%,将溶液过滤获得304.2g的具有环氧基和酚性羟基的树脂(a3) (N6950H70)的溶液。所得到的反应物的数均分子量是3000,重均分子量是7500,环氧当量是2200。

[0223] <粘合剂树脂(A)>

[0224] 作为粘合剂树脂(A)使用PCX-02e、PCX-02e-THF55、和N6950H70。

[0225] <醌重氮加成物(B)>

[0226] 作为醌重氮加成物(B),使用表1所示的化合物。

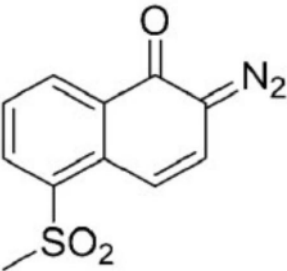
[0227] 表1

[0228]

简称	酚化合物 (骨架)		醌重氮加成物 (B)			
	酚性羟基数	分子量	取代数平均	每一分子中酚性羟基的平均数	取代度 (摩尔 %)	酚性羟基当量
NT-150A	3	230	1.5	1.5	50	153.3
NT-200A	3	230	2.0	1.0	67	230.0
4NT-250	4	246	2.5	1.5	63	164.0
4HDPP-325	4	260	3.3	0.8	81	346.7
THDPP-280	3	244	2.8	0.2	93	1220.0
HP-190	3	306	1.9	1.1	63	278.2
TS-150A	3	424	1.5	1.5	50	282.7
TS-200A	3	424	2.0	1.0	67	424.0
TEKP-150	4	577	1.5	2.5	38	230.8
CNB-150	4	469	1.5	2.5	38	187.6

[0229] 将醌重氮加成物 (B) 的结构式示于表2。结构式中,R表示氢原子或

[0230]



[0231] 表2

醌重氮加成物	结构式
NT-150A	
NT-200A	
4NT-250	
4HDPP-325	
THDPP-280	

[0233] 表2续

[0234]

醌重氮加成物	结构式
HP-190	
TS-150A	
TS-200A	
TEKP-150	
CNB-150	

[0235] <黑色着色剂(C)>

[0236] 作为黑色着色剂(C)使用黑色染料也就是VALIFAST(注册商标)BLACK 3820(以溶剂黑27的C.I.所规定的黑色染料,东方化学工业株式会社制)。

[0237] <溶解促进剂(D)>

[0238] 作为溶解促进剂(D)使用间苯三酚。

[0239] <溶剂(F)>

[0240] 作为溶剂(F)使用 γ -丁内酯(GBL)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)的混合溶剂(GBL:PGMEA=40:60(质量比))。

[0241] (2)评价方法

[0242] 实施例和比较例中所使用的评价方法如以下。

[0243] [灵敏度]

[0244] 在玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上将感光性树脂组合物以使得干燥膜厚成为1.5μm进行棒涂布,在加热板上以100℃加热1分钟而进行预烘烤。以组装有超高压水银灯的曝光装置(商品名MULTILIGHTML-251A/B,牛尾电机株式会社制)隔着石英制的光掩模(具有Φ10μm的开口图案)而将被膜进行曝光。曝光量使用紫外线累计光量计(商品名UIT-150,受光部UVD-S365,牛尾电机株式会社制)进行测定。曝光后,使用旋转显影装置(AD-1200,洸泽产业株式会社制)以2.38质量%氢氧化四甲基铵水溶液进行60秒的碱显影。一面改变曝光量一面重复上述程序,把显影后能够形成孔径10μm的图案的最小照射量(mJ/cm²)视为灵敏度。

[0245] [固化被膜的OD值]

[0246] 在玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上将感光性树脂组合物以使得干燥膜厚成为约1.5μm进行旋转涂布,在加热板上以120℃加热80秒而使溶剂干燥。之后,在氮气环境下以250℃使其固化60分钟而获得被膜。将固化后的被膜的OD值以透射浓度计(BMT-1, SAKATAINXENGINEERING株式会社制)进行测定,以只有玻璃的OD值进行校正,换算成被膜的厚度每1μm的OD值。被膜的厚度使用光学式膜厚测定装置(F20-NIR, FILMETRICS株式会社制)进行测定。

[0247] (3)感光性树脂组合物的调制和评价

[0248] [实施例1~12、和比较例1~3]

[0249] 以表3中所述的组成将粘合剂树脂(A)进行混合并溶解,对所得到的溶液加入表3中所述的醌重氮加成物(B)、黑色着色剂(C)、溶解促进剂(D)、和GBL/PGMEA混合溶剂(F)然后再进行混合。目视确认成分有溶解后,以孔径0.22μm的微孔过滤器进行过滤,调制成固体成分量浓度12质量%的感光性树脂组合物。表3中的组成的质量份是固体成分量换算值。将实施例1~12、和比较例1~3的感光性树脂组合物的评价结果示于表3。

[0250] 表3

[0251]

表 3

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
组成	粘合剂树脂(A)			(a1)	PCX-02e	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
				(a2)	PCX-02e-THF55	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17		
				(a3)	N6950H70	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		
	醌重氮加成物(B)					NT-150A	8	10	6	-	-	-	-	-	-	-	-	
						NT-200A	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	
						4NT-250	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	
						4HDPP-325	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	
						THDPP-280	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	
						HP-190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	
						TS-150A	8	6	10	8	8	8	8	8	8	8	8	
						TS-200A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						TEKP-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						CNB-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						VB3820	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	
						溶解促进剂(D)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
						溶剂(F)	733	733	733	733	733	733	733	733	733	733	733	
						构成醌重氮加成物的酚化合物的分子量之差				194	194	194	194	178	164	180	118	
评价结果	灵敏度[mJ/cm ²]				40	35	30	35	40	60	70	70						
	固化被膜的 OD 值				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5						

[0252]

表 3 续

组成			实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	
	粘合剂树脂 (A)	(a1)	PCX-02e	8	8	8	15	8	15	8
		(a2)	PCX-02e-THF55	17	17	17	-	17	-	17
		(a3)	N6950H70	24	24	24	27	24	27	24
醌重氮加成物 (B)		NT-150A	8	8	-	5	-	-	8	
		NT-200A	-	-	-	-	-	-	-	
		4NT-250	-	-	-	-	-	-	8	
		4HDP-325	-	-	-	-	-	-	-	
		THDP-280	-	-	-	-	-	-	-	
		HP-190	-	-	-	-	-	-	-	
		TS-150A	-	-	8	21	16	26	-	
		TS-200A	-	-	-	-	-	-	-	
		TEKP-150	8	-	-	-	-	-	-	
		CNB-150	-	8	8	-	-	-	-	
		VB3820	29	29	29	29	29	29	29	
黑色着色剂 (C)										
溶解促进剂 (D)										
溶剂 (F)										
构成醌重氮加成物的酚化合物的分子量之差			733	733	733	733	733	733	733	
构成醌重氮加成物的酚化合物的分子量之差			347	239	45	194	-	-	16	
评价结果	灵敏度[mJ/cm ²]		50	70	90	150	100	250	250	
	固化被膜的 OD 值		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

[0253] 如果将粘合剂树脂 (A) 含有保护树脂 (a2) PCX-02e-THF55 的实施例 1~11 与比较例 1 和 3 进行比较, 则实施例 1~11 灵敏度较高 (曝光量较少)。并且, 如果将粘合剂树脂 (A) 不含保护树脂 (a2) PCX-02e-THF55 的实施例 12 与比较例 2 进行比较, 则同样地实施例 12 灵敏度较

高(曝光量较少)。

[0254] 产业上可利用性

[0255] 本公开的感光性树脂组合物,可很好地利用于用来形成有机EL元件的间隔壁或绝缘膜的放射线光刻。具备由本公开所述的感光性树脂组合物所形成的间隔壁或绝缘膜的有机EL元件可被很好地当作呈现良好对比度的显示设备的电子零件而使用。