



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107409457 B

(45)授权公告日 2018.11.13

(21)申请号 201680013192.7

(22)申请日 2016.03.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107409457 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(30)优先权数据
2015-047955 2015.03.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/056992 2016.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/143740 JA 2016.09.15

(73)专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 新井猛 龟本聪 三好一登

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军 李国卿

(51)Int.Cl.

H05B 33/22(2006.01)

G08G 73/10(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

H05B 33/12(2006.01)

(56)对比文件

US 2007/0001595 A1,2007.01.04,

CN 102725692 A,2012.10.10,

JP 特开2013-232314 A,2013.11.14,

US 2002/0162998 A1,2002.11.07,

审查员 苏治平

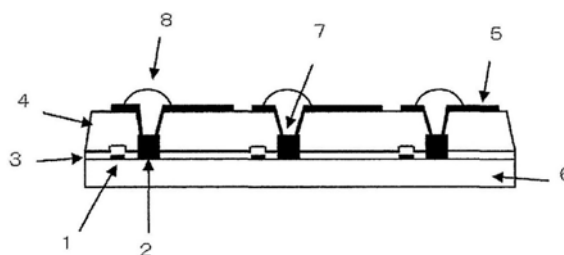
权利要求书1页 说明书53页 附图2页

(54)发明名称

有机EL显示装置及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供具有良好的敏感度、并且不引起发光亮度降低和像素收缩、长期可靠性优异的有机EL显示装置。为了实现上述目的，本发明具有以下的构成。即，有机EL显示装置，其中，形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜，将被包含在该固化膜中的芳香环的存在量作为基准1时，同样地被包含在该固化膜中的酸酐的存在量为0.003以上且0.04以下。



1. 有机EL显示装置,其中,形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜,

将被包含在所述固化膜中的芳香环的存在量作为基准1时,同样地被包含在所述固化膜中的酸酐的存在量为0.003以上且0.04以下。

2. 有机EL显示装置,其中,形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜,

表示被包含在所述固化膜中的酸酐的存在量的下述指标(a)为0.003以上且0.04以下,
指标(a) = (1853cm⁻¹的强度) / (1436cm⁻¹的强度)

其中,所述强度是利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测得的吸收强度。

3. 如权利要求2所述的有机EL显示装置,其中,所述感光性树脂组合物包含(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂、(B)感光剂及(C)有机溶剂。

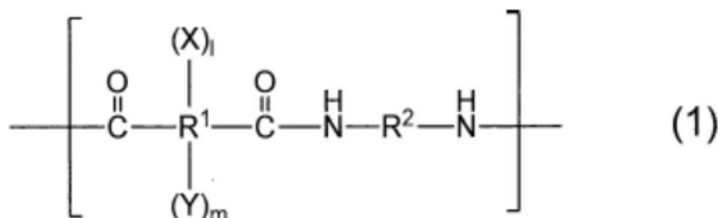
4. 如权利要求3所述的有机EL显示装置,其中,所述(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂是具有芳香族羧酸结构的碱溶性树脂。

5. 如权利要求3或4所述的有机EL显示装置,其中,所述感光性树脂组合物中含有的(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂为聚酰亚胺前体。

6. 如权利要求3或4所述的有机EL显示装置,其中,所述感光性树脂组合物中含有的(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂是具有酰胺酸结构的聚酰亚胺前体。

7. 如权利要求3或4所述的有机EL显示装置,其中,所述感光性树脂组合物中含有的(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂具有下述通式(1)表示的结构,

[化学式1]



通式(1)中,R¹为含有芳香环的4价有机基团,R²为含有芳香环的2~4价有机基团,X为与芳香环共价键合的羧酸,Y为与芳香环共价键合的羧酸酯,1表示1~2的整数,m表示0~1的整数,且1+m=2。

8. 如权利要求3或4所述的有机EL显示装置,其中,所述(B)感光剂为(b1)邻醌二叠氮化合物,且具有正型感光性。

9. 如权利要求3或4所述的有机EL显示装置,其中,所述(B)感光剂为(b2)光聚合引发剂,且具有负型感光性,

所述感光性树脂组合物中还含有(E)自由基聚合性单体。

10. 如权利要求2~4中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述感光性树脂组合物还含有(F)着色材料。

11. 如权利要求2~4中任一项所述的有机EL显示装置,其中,显示区域中的绝缘层开口率为20%以下。

12. 有机EL显示装置的制造方法,其是制造权利要求2~11中任一项所述的有机EL显示装置的方法,其中,在形成绝缘层的工序中包括漂白处理。

有机EL显示装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具备形成于第一电极上的绝缘层的有机EL显示装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 作为下一代平板显示器,有机EL显示装置受到关注。有机EL显示装置是利用了电场发光(其由有机化合物实现)的自发光型显示装置,且可进行广视场角、高速响应、高对比度的图像显示,进而还具有可实现薄型化、轻质化这样的特征,因此,近年来,针对其的研究开发正在活跃地进行。

[0003] 另一方面,作为有机EL显示装置的课题之一,可举出长期可靠性。有机发光材料通常不耐受气体成分、水分,当暴露于气体成分、水分时,会引起发光亮度降低和像素收缩(pixel shrinkage)。此处,所谓像素收缩,是指发光亮度从像素的端部开始降低、或变得无法点亮的现象。为了提高这样的显示元件的长期可靠性,提高有机发光材料本身的耐久性自不用说,提高覆盖驱动电路的平坦化层、形成于第一电极上的绝缘层这样的周边材料的特性也是必不可少的。对于上述的平坦化层、绝缘层而言,通过使用感光性树脂组合物,可容易地获得期望的图案。

[0004] 其中,从可进行碱性显影且分辨力优异的观点考虑,正型感光性树脂组合物是理想的。作为迄今为止已提出的正型感光性树脂组合物,可举出在碱溶性树脂中混合作为感光成分的邻醌二叠氮化合物而得到的正型感光性树脂组合物,其中包括使用了聚酰亚胺前体作为树脂的组合物(例如参见专利文献1的权利要求1~4)、使用了聚苯并噁唑前体作为树脂的组合物(例如参见专利文献2的权利要求1~4)。

[0005] 另外,向感光性树脂组合物赋予遮光性时,通常使用负型感光性组合物,这是因为图案曝光时的紫外线等也得以被阻挡。作为具有遮光性的感光性树脂组合物,含有聚酰亚胺的负型感光性树脂组合物是已知的(例如参见专利文献3)。另外,使用了Cardo系树脂的负型感光性树脂组合物也是已知的(例如参见专利文献4)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2002-91343号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2002-116715号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2013-111481号

[0011] 专利文献4:日本特开2015-069181号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 然而,专利文献1~4中记载的各种材料尽管可作为将有机EL显示器的像素隔离的绝缘层使用一段时间,但从长期可靠性的观点考虑,仍难以说这些材料具有充分的性能。另外,即使为了提高长期可靠性而对树脂的结构、组成进行优化,但如果得不到良好的敏感

度,则在生产方面仍然是不实用的。鉴于上述问题点,本发明的目的在于提供具有良好的敏感度、并且不引起发光亮度降低和像素收缩、长期可靠性优异的有机EL显示装置。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明的有机EL装置的一个方式为下述有机EL显示装置,其中,形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜,将被包含在该固化膜中的芳香环的存在量作为基准1时,同样地被包含在该固化膜中的酸酐的存在量为0.003以上且0.04以下。

[0016] 本发明的有机EL装置的另一方式为下述有机EL显示装置,其中,形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜,表示被包含在该固化膜中的酸酐的存在量的下述指标(a)为0.003以上且0.04以下。

[0017] 指标(a) = (1853cm⁻¹的强度) / (1436cm⁻¹的强度)

[0018] 其中,上述强度是利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测得的吸收强度。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的有机EL显示装置具有良好的敏感度,并且不引起发光亮度降低和像素收缩,长期可靠性优异。

附图说明

[0021] [图1]为TFT基板的剖视图。

[0022] [图2]为有机EL显示装置的示意图。

[0023] [图3]为由指标(a)求酸酐浓度Cx的校准曲线的图。

具体实施方式

[0024] 对本发明的实施方式进行详细说明。

[0025] 本发明的有机EL显示装置是具有形成于矩阵上的多个像素的有源矩阵型的有机EL显示装置。有源矩阵型的显示装置中,在玻璃等基板上具有TFT(薄膜晶体管)、和位于TFT的侧部并与TFT连接的布线,在TFT和布线上具有用于覆盖凹凸的平坦化层,进而在平坦化层上设置有显示元件。显示元件与布线经由形成于平坦化层中的接触孔相连接。

[0026] 图1中示出形成有平坦化层和绝缘层的TFT基板的剖视图。在基板6上以行列状设置有底栅型或顶栅型的TFT1,并以覆盖该TFT1的状态形成有TFT绝缘层3。另外,在该TFT绝缘层3之下设置有与TFT1连接的布线2。进而,在TFT绝缘层3上,设置有开口于布线2的接触孔7,并且以将它们掩埋的状态设置有平坦化层4。平坦化层4中,以达到布线2的接触孔7的方式设置有开口部。而且,经由该接触孔7,以与布线2连接的状态在平坦化层4上形成有IT05(透明电极)。此处,IT05成为有机EL元件的第一电极。然后,以覆盖IT05的周缘的方式形成绝缘层8。该有机EL元件可以从基板6的相反侧释放所发出的光的顶部发光型,也可以是从基板6侧提取出光的底部发光型。

[0027] 另外,将在该基板上排列有有机EL元件(所述有机EL元件分别在红色、绿色、蓝色区域具有发光峰波长)而得到的制品、或在整个面上制作白色的有机EL元件并另行与滤色器组合使用的制品称为彩色显示器,通常,显示的红色区域的光的峰波长为560~700nm,绿色区域为500~560nm,蓝色区域为420~500nm的范围。

[0028] 被称为发光像素的范围是经相对配置的第一电极与第二电极交叉重叠的部分,进而,在第一电极上形成有绝缘层的情况下,被称为发光像素的范围是由其所限定的范围。有源矩阵型显示器中,有时以占据发光像素的一部分的方式对形成有转换机构的部分进行配置,发光像素的形状也可以不是矩形形状,而是有一部分缺失这样的形状。然而,发光像素的形状不限于这些,例如可以是圆形,还可以根据绝缘层的形状而容易地改变。另外,此处将相对于单位面积而言的绝缘层开口部的面积率称为绝缘层开口率。本发明是以高精细显示特性为目标的绝缘层开口率低的有机EL显示装置,可发挥更好的效果。这是因为,像素收缩这样的问题是以缺陷从像素的端部开始扩大这样的现象为基础的。具体而言,在有机EL装置中,从本发明的效果良好的方面考虑,显示区域中的绝缘层开口率优选为20%以下。

[0029] 关于本发明中的有机EL元件的制作,首先利用掩模蒸镀法、喷墨法形成有机EL层。作为代表性的掩模蒸镀法,可举出使用蒸镀掩模对有机化合物进行蒸镀而进行图案形成的方法,其是将蒸镀掩模(所述蒸镀掩模将所期望的图案作为开口部)配置于基板的蒸镀源侧而进行蒸镀的方法。为了得到高精度的蒸镀图案,将平坦性高的蒸镀掩模密合于基板是重要的,通常使用向蒸镀掩模施加张力的技术、通过配置于基板背面的磁铁而将蒸镀掩模密合于基板的技术等。作为蒸镀掩模的制造方法,可举出蚀刻法、机械研磨、喷砂法、烧结法、激光加工法、感光性树脂的利用等,但在需要形成微细的图案的情况下,经常使用加工精度优异的蚀刻法、电铸法。

[0030] 本发明中的有机EL元件中含有的有机EL层的构成没有特别限定,例如,可以为(1)空穴传输层/发光层、(2)空穴传输层/发光层/电子传输层、(3)发光层/电子传输层中的任何。

[0031] 接下来,形成第二电极。对于有源矩阵型而言,常常遍及发光区域整体而连续地(solidly)形成第二电极。因为要求第二电极具有作为可高效地注入电子的阴极的功能,所以考虑到电极的稳定性,第二电极经常使用金属材料。需要说明的是,也可使第一电极为阴极、使第二电极为阳极。

[0032] 在形成第二电极后进行密封,得到有机EL显示装置。通常认为有机EL元件不耐受氧、水分,为了得到可靠性高的显示装置,在氧和水分尽可能少的气氛下进行密封是优选的。关于用于密封的构件,也优选选择气体阻隔性高的构件。

[0033] 本发明的有机EL显示装置的一个方式是下述有机EL显示装置,其中,形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜,将被包含在该固化膜中的芳香环的存在量作为基准1时,同样地被包含在该固化膜中的酸酐的存在量为0.003以上且0.04以下。需要说明的是,本发明中有时将固化膜简称为膜。

[0034] 本申请的发明人反复进行了深入研究,结果查明,通过将绝缘层中含有的酸酐的量设定在特定量以下,从而可提高有机EL装置的长期可靠性。更具体而言,绝缘层中含有的酸酐随时间经过发生劣化而形成羧酸。进而,该羧酸的分解物与有机EL元件的电极发生化学反应,由此引起发光亮度从像素的端部开始降低、或变得无法点亮的现象,该现象被称为像素收缩。因此,为了解决该课题,需要定量地管理该固化膜中的酸酐量,还一并发现了利用FT-IR的测定适合用于管理该固化膜中的酸酐量。另一方面,若为感光性树脂组合物,出于以优异的敏感度进行加工的目的,并不优选将绝缘层中含有的酸酐量设为0,优选的是,将被包含在该固化膜中的芳香环的存在量作为基准1时,同样地被包含在该固化膜中的酸

酐的存在量为0.003以上且0.04以下。

[0035] 本发明的有机EL显示装置的另一方式是下述有机EL显示装置,其中,形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜,表示被包含在该固化膜中的酸酐的存在量的下述指标(a)为0.003以上且0.04以下。

[0036] 指标(a) = (1853cm⁻¹的强度) / (1436cm⁻¹的强度)

[0037] 其中,上述强度是利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测得的吸收强度。

[0038] 为了得到长期可靠性优异且像素收缩小的绝缘层,重要的是,该固化膜中的酸酐浓度小、即该固化膜中的由FT-IR测得的酸酐吸收强度小。具体而言,使用了波数1436cm⁻¹(对应于芳香环)处的强度和波数1853cm⁻¹(对应于酸酐)处的强度的下式所表示的指标(a)优选为0.04以下,更优选为0.03以下。但是,出于以优异的敏感度进行加工的目的,指标(a)并不优选为0,优选的是指标(a)为0.003以上。

[0039] 指标(a) = (1853cm⁻¹的强度) / (1436cm⁻¹的强度)

[0040] 其中,上述强度是由FT-IR测得的吸收强度。

[0041] 所谓此处使用的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),是对吸收红外线而发生了激发的化学键、晶格振动进行检测的手段,适合用于得到官能团的定性分析、化学结构的信息。可根据测定部位、试样的形态来选择透射法、ATR法(全反射法)等测定模式,没有特别限定。

[0042] 由本发明中使用的感光性树脂组合物得到的固化膜中的酸酐浓度C_x优选为0.0052mmol/g以上且0.07mmol/g以下。

[0043] 本发明中使用的感光性树脂组合物优选包含(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂、(B)感光剂及(C)有机溶剂。

[0044] <(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂>

[0045] 本发明中使用的感光性树脂组合物优选含有(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂。本发明中,具有羧酸结构表示具有羧基。通过具有羧酸结构,从而容易获得敏感度提高的效果。本发明中的碱溶性是指:在硅晶片上涂布将树脂溶解于γ-丁内酯中而得到的溶液,于120℃进行4分钟的预烘烤,形成膜厚为10μm±0.5μm的预烘烤膜,将该预烘烤膜在23±1℃的2.38重量%四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍1分钟,然后用纯水进行漂洗处理,根据此时的膜厚减少而求出的溶解速度为50nm/分钟以上。从提高耐热性的方面考虑,上述(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂更优选为具有芳香族羧酸结构的碱溶性树脂。需要说明的是,本发明中,所谓芳香族羧酸结构,是指直接与芳香环共价键合的羧酸结构。

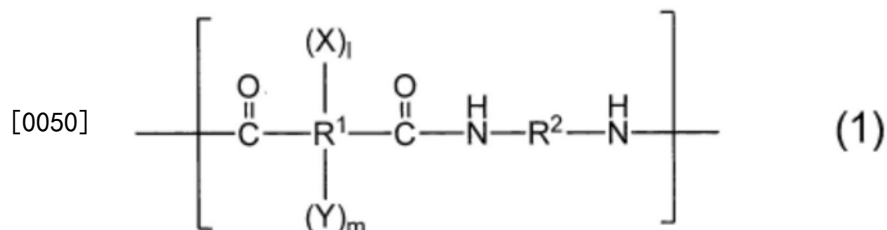
[0046] 作为构成(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂的主链的树脂,可举出聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、聚氨基酰胺、聚酰胺、Cardo系树脂、由自由基聚合性单体得到的聚合物、酚醛树脂,但不限于这些。需要说明的是,本发明中,所谓酸性基团,表示布朗斯特定义中显示酸性的取代基。作为酸性基团的具体例,可举出羧基、磺酸基、磷酸基、酚式羟基等。作为(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂的树脂,可含有2种以上的上述树脂。这些树脂中,优选耐热性优异、高温时的排气量少的树脂。具体而言,优选聚酰亚胺前体,从提高碱溶性的方面考虑,更优选具有酰胺酸结构的聚酰亚胺前体。

[0047] 本发明中,对于(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂而言,优选的是,为了进一步提高碱溶性,除了在选自聚酰亚胺、聚酰亚胺前体或聚苯并噁唑前体(它们用作构成(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂的主链)中的树脂或它们的共聚物中具有羧酸结构(即羧基)以外,还

在树脂的结构单元中及/或其主链末端具有酸性基团。作为酸性基团,例如可举出酚式羟基、磺酸基等,这些酸性基团中,从不含硫原子的方面考虑,优选酚式羟基。另外,(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂优选具有氟原子,由此在用碱性水溶液进行显影时,能够向膜与基材的界面赋予防水性,容易抑制碱性水溶液渗入界面。从防止碱性水溶液渗入界面的效果的观点考虑,(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂中的氟原子的含量优选为5重量%以上,从在碱性水溶液中的溶解性的方面考虑,(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂中的氟原子的含量优选为20重量%以下。

[0048] 本发明中, (A) 具有羧酸结构的碱溶性树脂优选具有下述通式 (1) 表示的结构。

[0049] [化学式1]



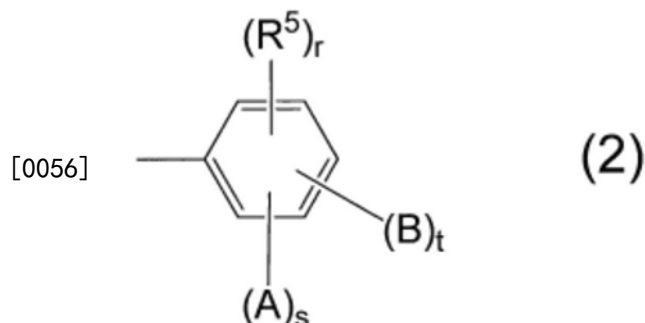
[0051] 通式(1)中,R¹为含有芳香环的4价有机基团,R²为含有芳香环的2价有机基团。X为与芳香环共价键合的羧酸,Y为与芳香环共价键合的羧酸酯。1表示1~2,m表示0~1的整数,且1+m为2。

[0052] 另外,更优选的是,(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂具有通式(1)表示的结构作为主重复单元。具体而言,优选的是,(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂中含有的全部重复单元中的50mol%以上为通式(1)表示的结构。另外,上述通式(1)中,对于R¹和R²而言,在多个重复单元中各自可以混合存在不同的基团。

[0053] 对于用于本发明中使用的感光性树脂组合物的、具有上述通式(1)表示的结构作为主重复单元的树脂而言,优选分子链的至少一末端被单胺或酸酐封闭。通过使用封端剂,从而容易将使用了所得树脂的感光性树脂组合物调节为合适的粘度。另外,具有下述效果:抑制树脂在酸末端的作用下发生水解;在制成正型感光性树脂组合物后,抑制作为感光剂的醌二叠氮化合物在胺末端的作用下发生劣化。

[0054] 用于封端剂的单胺没有特别限定,优选为具有下述通式(2)表示的基团的化合物。

[0055] [化学式2]



[0057] 上述通式(2)中,R⁵表示碳原子数1~6的饱和烃基,r表示0或1。A及B各自可以相同也可以不同,表示羟基、羧基或磺酸基。s及t各自表示0或1,从所得树脂在碱性水溶液中的溶解性的观点考虑,s+t≥1。

[0058] 作为具有上述通式(2)表示的基团的单胺的优选例,可举出2-氨基苯酚、3-氨基苯

酚、2-氨基间甲酚、2-氨基对甲酚、3-氨基邻甲酚、4-氨基邻甲酚、4-氨基间甲酚、5-氨基邻甲酚、6-氨基间甲酚、4-氨基-2,3-二甲酚、4-氨基-3,5-二甲酚、6-氨基-2,4-二甲酚、2-氨基-4-乙基苯酚、3-氨基-4-乙基苯酚、2-氨基-4-叔丁基苯酚、2-氨基-4-苯基苯酚、4-氨基-2,6-二苯基苯酚、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、2-氨基间甲基苯甲酸、3-氨基邻甲基苯甲酸、3-氨基对甲基苯甲酸、4-氨基间甲基苯甲酸、6-氨基邻甲基苯甲酸、6-氨基间甲基苯甲酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、4-氨基甲苯-3-磺酸等。这些单胺可以使用2种以上,也可以与除这些以外的封端剂并用。

[0059] 相对于100mol作为树脂的单体成分的四羧酸衍生物而言,用作封端剂的单胺的导入比例优选为10~100mol,更优选为40~80mol。通过使单胺的导入比例为10mol以上、优选为40mol以上,从而可提高所得树脂在有机溶剂中的溶解性,并且可对使用所得树脂制成感光性树脂组合物后的粘度进行适宜地调整。另外,从所得树脂在碱性水溶液中的溶解性及固化膜的机械强度的观点考虑,相对于100mol作为树脂的单体成分的四羧酸衍生物而言,单胺的导入比例优选为100mol以下,更优选为80mol以下,进一步优选为70mol以下。

[0060] 用于封端剂的酸酐没有特别限定,从所得树脂的耐热性的观点考虑,优选为具有环状结构的酸酐或具有交联性基团的酸酐。作为例子,可举出邻苯二甲酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐(nadic anhydride)、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等。

[0061] 相对于100mol作为树脂的单体成分的二胺而言,用作封端剂的酸酐的导入比例优选为10~100mol,更优选为50~100mol。通过使酸酐的导入比例为10mol以上、优选为50mol以上,从而可提高所得树脂在有机溶剂中的溶解性,并且可对使用所得树脂制成感光性树脂组合物后的粘度进行适宜地调整。另外,从所得树脂在碱性水溶液中的溶解性及固化膜的机械强度的观点考虑,相对于100mol作为树脂的单体成分的二胺而言,酸酐的导入比例优选为100mol以下,更优选为90mol以下。

[0062] 被导入至树脂中的封端剂可利用以下的方法容易地检测。例如,将导入了封端剂的树脂溶解于酸性溶液中,将其分解成作为树脂的结构单元的胺成分和酸成分,利用气相色谱法(GC)、NMR对其进行测定,由此可容易地检测到封端剂。另外,可直接利用热解气相色谱(PGC)、红外光谱及¹³C-NMR光谱测定来检测导入了封端剂的树脂。

[0063] 具有通式(1)表示的结构作为主重复单元的树脂中,若将通式(1)表示的结构的重复数设为n,则n优选为5~100,特别优选为10~70。若n小于5,则有时所得树脂的固化膜的强度降低。另一方面,若n大于100,则有时所得树脂在有机溶剂中的溶解性降低,或者制成树脂组合物后的粘度变得过高。本发明中的重复数n可通过测定重均分子量(M_w) (按照苯乙烯换算的凝胶渗透色谱法(GPC)测定)而容易地算出。若将重复单元的分子量设为M、树脂的重均分子量设为M_w,则 $n = M_w / M$ 。具有上述通式(1)表示的结构作为主重复单元的树脂的重均分子量(M_w)优选为5,000~100,000的范围,更优选为10,000~50,000的范围。

[0064] 具有上述通式(1)表示的结构作为主重复单元的树脂可按照已知的聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的制造方法进行制造,其方法没有特别限定。例如可举出:在低温下使四羧酸二酐与二胺化合物反应的方法;利用四羧酸二酐和醇得到二酯,然后在二胺化合物和缩合剂的存在下进行反应的方法;等等。封端剂可以以与二胺化合物及酸二酐的一部分置换的方式使用,包括下述方法:将封端剂与二胺化合物、四羧酸二酐同时添加的方法;使二胺化合物

与四羧酸二酐反应后添加封端剂的方法;使封端剂与四羧酸二酐或二胺化合物反应后添加二胺化合物或四羧酸二酐的方法。当相对于100mol的与封端剂反应的二胺化合物或四羧酸二酐而言封端剂的导入比例大于50mol时,通过在使封端剂与四羧酸二酐或二胺化合物反应后添加二胺化合物或四羧酸二酐,从而可抑制二聚物、三聚物等低聚物的生成,故优选。进而,优选的是,将利用上述方法得到的聚合物投入至大量的水、或甲醇/水的混合液等中,使其沉淀并过滤、干燥,进行分离。通过该沉淀操作,可除去未反应的单体、及/或二聚物、三聚物等低聚物成分,提高热固化后的膜特性。

[0065] 以下,作为制造具有上述通式(1)表示的结构作为主重复单元的树脂的方法的优选具体例,对制造聚酰亚胺前体的方法进行阐述。

[0066] 首先,将具有 R^1 基的四羧酸二酐溶解于聚合溶剂中,向该溶液中添加单胺,利用机械搅拌器进行搅拌。经过规定时间后,添加具有 R^2 基的二胺化合物,进一步搅拌规定时间。反应温度优选为0~100℃,更优选为20~50℃,反应时间优选为0.5~50小时,更优选为2~24小时。

[0067] 聚合反应中使用的溶剂只要能够溶解作为原料单体的酸成分和二胺成分即可,其种类没有特别限定,优选质子性溶剂。具体而言,可举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类; γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯、 α -甲基- γ -丁内酯等环状酯类;碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯类;丙二醇单甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、三乙二醇等二醇类;间甲酚、对甲酚等酚类;苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、环丁砜、二甲基亚砜等。相对于100重量份所得树脂而言,聚合溶剂量优选使用100~1900重量份,更优选使用150~950重量份。

[0068] <(B)感光剂>

[0069] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物中的(B)感光剂的一个方式,优选的是,(B)感光剂为(b1)邻醌二叠氮化合物,且具有正型感光性。

[0070] (b1)邻醌二叠氮化合物优选为二叠氮基萘醌磺酸的磺酸与具有酚式羟基的化合物以酯键进行键合而成的化合物。可例举以酯键向作为此处使用的具有酚式羟基的化合物的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、Methylenetris-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、Dimethylol-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(商品名,本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(商品名,旭有机材工业(株)制)、2,6-二甲氧基甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基对甲酚、2,6-二乙酰氧基甲基对甲酚、萘酚、四羟基二苯甲酮、没食子酸甲酯、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、BisP-AP(商品名,本州化学工业(株)制)等化合物中导入二叠氮基萘醌-4-磺酸或二叠氮基萘醌-5-磺酸而得到的化合物作为优选的例子,还可使用除此以外的化合物。

[0071] 二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物在汞灯的i线区域具有吸收,适于i线曝光。二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物在直至汞灯的g线区域均具有吸收,适于g线曝光。本发明中,二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物、二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物均可优选使用,但优选根据曝

光的波长选择二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物或二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物。另外,可得到在同一分子中并用了二叠氮基萘醌-4-磺酸基、二叠氮基萘醌-5-磺酸基而成的二叠氮基萘醌磺酸酯化合物,也可将二叠氮基萘醌-4-磺酸酯化合物与二叠氮基萘醌-5-磺酸酯化合物混合使用。

[0072] 上述萘醌二叠氮化合物可通过具有酚式羟基的化合物与二叠氮基萘醌磺酸化合物的酯化反应而合成,可利用已知的方法进行合成。通过使用这些萘醌二叠氮化合物,从而使分辨率、敏感度、残膜率进一步提高。

[0073] 相对于正型感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,(b1)成分的添加量优选为4重量%以上,更优选为6重量%以上,优选为30重量%以下,更优选为20重量%以下。通过使其为4重量%以上且30重量%以下,从而容易以优异的敏感度进行图案形成。

[0074] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物中的(B)感光剂的另一方式,(B)感光剂为(b2)光聚合引发剂,且具有负型感光性,优选在上述感光性树脂组合物中还含有(E)自由基聚合性单体。

[0075] 所谓(b2)光聚合引发剂,是指通过曝光而发生键断裂及/或反应从而产生自由基的化合物。通过含有(b2)光聚合引发剂,从而使得后述的(E)自由基聚合性单体的自由基聚合得以进行,使得树脂组合物的膜的曝光部不溶于碱性显影液中,由此可形成负型图案。另外,可促进曝光时的UV固化,提高敏感度。

[0076] 作为(b2)光聚合引发剂,优选苄基缩酮系光聚合引发剂、 α -羟基酮系光聚合引发剂、 α -氨基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂、吡啶系光聚合引发剂、二茂钛系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、芳香族酮酯系光聚合引发剂或苯甲酸酯系光聚合引发剂,从提高曝光时的敏感度的观点考虑,更优选 α -羟基酮系光聚合引发剂、 α -氨基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂、吡啶系光聚合引发剂或二苯甲酮系光聚合引发剂,进一步优选 α -氨基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂。

[0077] 作为苄基缩酮系光聚合引发剂,例如可举出2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮。

[0078] 作为 α -羟基酮系光聚合引发剂,例如可举出1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮或2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮。

[0079] 作为 α -氨基酮系光聚合引发剂,例如可举出2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮或3,6-双(2-甲基-2-吗啉基丙酰基)-9-辛基-9H-咔唑。

[0080] 作为酰基氧化膦系光聚合引发剂,例如可举出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)-苯基氧化膦或双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦。

[0081] 作为肟酯系光聚合引发剂,例如可举出1-苯基丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙氧基羰基)

肟、1-苯基丁烷-1,2-二酮-2-(0-甲氧基羰基)肟、1,3-二苯基丙烷-1,2,3-三酮-2-(0-乙氧基羰基)肟、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(0-苯甲酰基)肟、1-[4-[4-(羧基苯基)硫基]苯基]丙烷-1,2-二酮-2-(0-乙酰基)肟、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基)肟、1-[9-乙基-6-[2-甲基-4-[1-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲氧基]苯甲酰基]-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基)肟或“ADEKA ARKLS”(注册商标)NCI-831(ADEKA(株)制)。

[0082] 作为吡啶系光聚合引发剂,例如可举出1,7-双(吡啶-9-基)-正庚烷。

[0083] 作为二茂钛系光聚合引发剂,例如可举出双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(IV)或双(η^5 -3-甲基-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟苯基)钛(IV)。

[0084] 作为二苯甲酮系光聚合引发剂,例如可举出二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、烷基化二苯甲酮、3,3',4,4'-四(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、二苄基酮或茚酮。

[0085] 作为苯乙酮系光聚合引发剂,例如可举出2,2-二乙氧基苯乙酮、2,3-二乙氧基苯乙酮、4-叔丁基二氯苯乙酮、亚苄基苯乙酮或4-叠氮亚苄基苯乙酮(4-azidedbenzalacetophenone)。

[0086] 作为芳香族酮酯系光聚合引发剂,例如可举出2-苯基-2-氧基乙酸甲酯。

[0087] 作为苯甲酸酯系光聚合引发剂,例如可举出4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸(2-乙基)己酯、4-二乙基氨基苯甲酸乙酯或2-苯甲酰基苯甲酸甲酯。

[0088] 将(A)具有羧酸结构的可溶性树脂及后述的(E)自由基聚合性单体的总重量作为100重量份时,(b2)光聚合引发剂在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.1重量份以上,更优选为0.5重量份以上,进一步优选为0.7重量份以上,特别优选为1重量份以上。含量在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。另一方面,上述(b2)光聚合引发剂的含量优选为25重量份以下,更优选为20重量份以下,进一步优选为17重量份以下,特别优选为15重量份以下。含量在上述范围内时,可提高显影后的分辨率,并且可获得低锥度(low-tapered)的图案形状。

[0089] <(E)自由基聚合性单体>

[0090] 本发明中,所谓(E)自由基聚合性单体,是指在分子中具有二个以上的乙烯性不饱和和双键基团的化合物。曝光时,借助由(b2)光聚合引发剂产生的自由基,从而使得(E)自由基聚合性单体的自由基聚合得以进行,使得树脂组合物的膜的曝光部不溶于碱性显影液中,由此可形成负型图案。另外,通过含有(E)自由基聚合性单体,从而可促进曝光时的UV固化,提高曝光时的敏感度。另外,可提高热固化后的交联密度,提高固化膜的硬度。

[0091] 作为(E)自由基聚合性单体,优选为容易进行自由基聚合、且具有(甲基)丙烯酰基的化合物。从提高曝光时的敏感度及固化膜的硬度的观点考虑,更优选为在分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。作为(E)自由基聚合性单体的双键当量,从提高曝光时的敏感度及固化膜的硬度的观点考虑,优选为80~400g/mol。

[0092] 作为(E)自由基聚合性单体,例如可举出二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(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、乙氧基化三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、1,3-双((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]苄、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基]苄或9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)苄或者它们的酸改性物、环氧乙烷改性物或环氧丙烷改性物。从提高曝光时的敏感度及固化膜的硬度的观点考虑,优选三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、1,3-双((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]苄、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基]苄或9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)苄或它们的酸改性物、环氧乙烷改性物或环氧丙烷改性物,从提高显影后的分辨率的观点考虑,更优选它们的酸改性物或环氧乙烷改性物。另外,从提高显影后的分辨率的观点考虑,还优选为使多元羧酸或多元羧酸酐与下述物质反应而得到的化合物,所述物质为使分子内具有二个以上的环氧丙氧基的化合物与具有乙烯性不饱和双键基团的不饱和羧酸进行开环加成反应而得到的物质。

[0093] 将(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂及(E)自由基聚合性单体的总重量设为100重量份时,(E)自由基聚合性单体在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为15重量份以上,更优选为20重量份以上,进一步优选为25重量份以上,特别优选为30重量份以上。含量为上述范围内时,可提高曝光时的敏感度,并且可获得低锥度的图案形状。另一方面,上述(E)自由基聚合性单体的含量优选为65重量份以下,更优选为60重量份以下,进一步优选为55重量份以下,特别优选为50重量份以下。含量为上述范围内时,可提高固化膜的耐热性,并且可获得低锥度的图案形状。

[0094] <(C)有机溶剂>

[0095] 本发明中使用的感光性树脂组合物优选含有(C)有机溶剂。由此,存在下述情况:可形成清漆的状态、可提高涂布性。

[0096] 上述(C)有机溶剂可单独或混合使用下述溶剂:γ-丁内酯等极性的非质子性溶剂;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丙基醚、乙二醇单正丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单正丙基醚、二乙二醇单正丁基醚、三乙二醇单甲基

醚、三乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丙基醚、丙二醇单正丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单正丙基醚、二丙二醇单正丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类；丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、二丙酮醇等酮类；乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二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、乳酸乙酯等酯类；2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、乙酸3-甲氧基丁酯、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、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸乙酯等其他酯类；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-二甲基乙酰胺等酰胺类；等等。

[0097] 上述(C)有机溶剂的使用量可根据涂布方法等进行适当调节,没有特别限定。例如,为正型时,相对于感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,(C)有机溶剂的使用量优选为100~3000重量份,进一步优选为150~2000重量份。当针对负型利用旋涂形成涂膜时,(C)有机溶剂的使用量通常为感光性树脂组合物整体的50~95重量%的范围内。

[0098] <(D)热交联剂>

[0099] 本发明中使用的感光性树脂组合物可含有(D)热交联剂。所谓热交联剂,是指在分子内具有至少2个以烷氧基甲基、羟甲基、环氧基、氧杂环丁基为代表的热反应性官能团的化合物。热交联剂可将(A)成分的树脂或其他添加成分交联,可提高热固化后的膜的耐热性、耐化学药品性及硬度,进而可降低来自固化膜的排气量,可提高有机EL显示装置的长期可靠性,因此,优选含有热交联剂。

[0100] 作为具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基的化合物的优选例,可举出DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上为商品名,本州化学工业(株)制)、NIKALAC(注册商标)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为商品名,SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制)。

[0101] 作为具有至少2个环氧基的化合物的优选例,可举出Epolight 40E、Epolight 100E、Epolight 200E、Epolight 400E、Epolight 70P、Epolight 200P、Epolight 400P、Epolight 1500NP、Epolight 80MF、Epolight 4000、Epolight 3002(以上为共荣社化学(株)制)、Denacol(注册商标)EX-212L、Denacol EX-214L、Denacol EX-216L、Denacol EX-850L(以上为Nagase ChemteX(株)制)、GAN、GOT(以上为日本化药(株)制)、Epikote(注册商标)828、Epikote 1002、Epikote 1750、Epikote 1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275

(以上为Japan Epoxy Resins Co.Ltd.制)、EPICLON(注册商标)EXA-9583、HP4032(以上为大日本油墨化学工业(株)制)、VG3101(三井化学(株)制)、TEPIC(注册商标)S、TEPIC G、TEPIC P(以上为日产化学工业(株)制)、Denacol EX-321L(Nagase ChemteX(株)制)、NC6000(日本化药(株)制)、EPOTOHTO(注册商标)YH-434L(东都化成(株)制)、EPPN502H、NC3000(日本化药(株)制)、EPICLON N695、HP7200(以上为大日本油墨化学工业(株)制)等。

[0102] 作为具有至少2个氧杂环丁基的化合物的优选例,可举出ETERNACOLL(注册商标)EH0、ETERNACOLL OXBP、ETERNACOLL OXTP、ETERNACOLL OXMA(以上为宇部兴产(株)制)、氧杂环丁烷化酚醛Novolac等。

[0103] 热交联剂可组合使用2种以上。

[0104] 热交联剂的含量没有特别限定,为正型时,相对于感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,优选为1重量%以上且30重量%以下。热交联剂的含量为1重量%以上且30重量%以下时,可提高烧成后或固化后的膜的耐化学药品性及硬度,进而可降低来自固化膜的排气量,可提高有机EL显示装置的长期可靠性,而且正型感光性树脂组合物的保存稳定性也优异。另一方面,将(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂及(B)自由基聚合性化合物的总重量设为100重量份时,热交联剂在负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.1重量份以上,更优选为0.5重量份以上,进一步优选为1重量份以上。含量为上述范围内时,可提高固化膜的硬度及耐化学药品性。另一方面,含量优选为70重量份以下,更优选为60重量份以下,进一步优选为50重量份以下。含量为上述范围内时,可提高固化膜的硬度及耐化学药品性。

[0105] <(F)着色材料>

[0106] 本发明中使用的感光性树脂组合物优选含有(F)着色材料。所谓(F)着色材料,是吸收特定波长的光的化合物,尤其是指通过吸收可见光波长(380~780nm)的光而发生着色的化合物。通过含有(F)着色材料,从而可使由感光性树脂组合物得到的膜着色,可赋予着色性(将透过树脂组合物的膜的光、或从树脂组合物的膜反射的光着色为期望的颜色)。另外,可赋予遮光性(在透过树脂组合物的膜的光或从树脂组合物的膜反射的光中,遮蔽(F)着色材料所吸收的波长的光)。

[0107] 作为(F)着色材料,可举出吸收可见光波长的光而着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色的化合物。通过组合两种颜色以上的这些着色材料,可提高调色性(将透过树脂组合物的膜的光或从树脂组合物的膜反射的光调色为期望的色坐标)。

[0108] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F)着色材料优选含有后述的(F1)颜料及/或(F2)染料。另外,作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F)着色材料优选含有(Fa)黑色剂及/或(Fb)黑色以外的着色材料。通过含有(Fa)黑色剂及(Fb)黑色以外的着色材料,从而可向树脂组合物的膜赋予遮光性、以及着色性及/或调色性。

[0109] 所谓(Fa)黑色剂,是指通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的化合物。通过含有(Fa)黑色剂,从而使得树脂组合物的膜黑色化,因此,可提高遮光性(遮蔽透过树脂组合物的膜的光或从树脂组合物的膜反射的光)。由此,适合于滤色器的黑色矩阵或液晶显示器的黑色柱状间隔物等遮光膜、以及要求通过抑制外界光线的反射而实现的高对比度化的用途。作为(Fa)黑色剂,从遮光性的观点考虑,优选为吸收可见光全波长的光而着色为黑色的化合物。另外,也优选为选自白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色的着色材料中的两

种颜色以上的(F)着色材料的混合物。通过组合两种颜色以上的这些(F)着色材料,可模拟地着色为黑色,可提高遮光性。作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(Fa)黑色剂优选含有选自后述的(F1a)黑色颜料、(F2a-1)黑色染料及(F2a-2)两种颜色以上的染料混合物中的一种以上,从遮光性的观点考虑,更优选含有后述的(F1a)黑色颜料。

[0110] 所谓(Fb)黑色以外的着色材料,是指通过吸收可见光波长的光而发生着色的化合物。即,前述的着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色(不包括黑色)的着色材料。作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(Fb)黑色以外的着色材料优选含有后述的(F1b)黑色以外的颜料及/或(F2b)黑色以外的染料,从遮光性、及耐热性或耐候性的观点考虑,更优选含有后述的(F1b)黑色以外的颜料。

[0111] 本发明中使用的感光性树脂组合物中,(F)着色材料在(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂、(F)着色材料及后述的分散剂的总计100重量%中所占的含有比率优选为15重量%以上,更优选为20重量%以上,进一步优选为25重量%以上,特别优选为30重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性、着色性或调色性。另一方面,上述(F)着色材料的含有比率优选为80重量%以下,更优选为75重量%以下,进一步优选为70重量%以下,特别优选为65重量%以下。含有比率为上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。另外,(F)着色材料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性、着色性或调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0112] <(F1) 颜料>

[0113] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F)着色材料优选含有(F1)颜料。作为上述(F)着色材料含有(F1)颜料的方式,优选的是,含有(F1)颜料作为上述(Fa)黑色剂及/或(Fb)黑色以外的着色材料。所谓(F1)颜料,是指通过(F1)颜料物理吸附至对象物的表面、或对象物的表面与(F1)颜料相互作用等从而使对象物着色的化合物,通常不溶于溶剂等。另外,对于由(F1)颜料带来的着色而言,隐蔽性高,不易发生因紫外线等导致的褪色。通过含有(F1)颜料,从而可着色为隐蔽性优异的颜色,可提高树脂组合物的膜的遮光性及耐候性。

[0114] (F1)颜料的数均粒径优选为1~1,000nm,更优选为5~500nm,进一步优选为10~200nm。(F1)颜料的数均粒径在上述范围内时,可提高树脂组合物的膜的遮光性及(F1)颜料的分散稳定性。此处,(F1)颜料的数均粒径可利用下述方法求出:使用亚微米粒度分布测定装置(N4-PLUS;Beckman Coulter(株)制)或Zeta电位/粒径/分子量测定装置(Zetasizer Nano ZS;Sysmex Corporation制),测定由溶液中的(F1)颜料的布朗运动导致的激光散射(动态光散射法)。另外,由树脂组合物得到的固化膜中的(F1)颜料的数均粒径可通过使用SEM及TEM进行测定而求得。将放大倍率设为50,000~200,000倍,直接测定(F1)颜料的数均粒径。(F1)颜料为圆球体时,测定圆球体的直径,将其作为数均粒径。(F1)颜料不是圆球体时,测定最长直径(以下记为“长轴直径”)及在与长轴直径正交的方向上的最长直径(以下记为“短轴直径”),取长轴直径与短轴直径的平均,将两轴的平均直径作为数均粒径。

[0115] 作为(F1)颜料,例如可举出有机颜料或无机颜料。

[0116] 通过含有有机颜料,从而可向树脂组合物的膜赋予着色性或调色性。此外,由于为有机物,因此可通过化学结构变化或官能团变换,以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,可提高调色性。

[0117] 作为有机颜料,例如可举出酞菁系颜料、蒽醌系颜料、喹吖啶酮系颜料、皮蒽酮系颜料、二噁嗪系颜料、硫代靛蓝系颜料、吡咯并吡咯二酮系颜料、喹啉黄系颜料、还原系(threne-type)颜料、吡啶系颜料、异吡啶系颜料、异吡啶酮系颜料、苯并呋喃酮系颜料、茈系颜料、苯胺系颜料、偶氮颜料、偶氮甲碱系颜料、偶氮缩合颜料、炭黑、金属络合物系颜料、色淀颜料、调色剂用颜料(toner pigment)或荧光颜料。从耐热性的观点考虑,优选蒽醌系颜料、喹吖啶酮系颜料、皮蒽酮系颜料、吡咯并吡咯二酮系颜料、苯并呋喃酮系颜料、茈系颜料、偶氮缩合颜料及炭黑。

[0118] 作为酞菁系颜料,例如可举出酞菁铜系化合物、卤化酞菁铜系化合物或无金属酞菁系化合物。

[0119] 作为蒽醌系颜料,例如可举出氨基蒽醌系化合物、二氨基蒽醌系化合物、蒽噻啶系化合物、黄烷士酮系化合物、蒽蒽酮系化合物、阴丹酮系化合物、皮蒽酮系化合物或紫蒽酮系化合物。

[0120] 作为偶氮颜料,例如可举出双偶氮化合物或多偶氮化合物。

[0121] 通过含有无机颜料,从而可向感光性树脂组合物的膜赋予着色性或调色性。此外,由于为无机物,因此耐热性及耐候性更优异,因此可提高感光性树脂组合物的膜的耐热性及耐候性。

[0122] 作为无机颜料,例如可举出氧化钛、碳酸钡、氧化锆、锌华、硫化锌、铅白、碳酸钙、硫酸钡、白炭、氧化铝白、二氧化硅、高岭土、滑石、膨润土、氧化铁红、钼铬红、钼铬橙、铬朱红、黄铅、镉黄、黄色氧化铁、钛黄、氧化铬、铬绿、钛钴绿、钴绿、钴铬绿、维多利亚绿、群青、普鲁士蓝、钴蓝、天蓝、钴二氧化硅蓝、钴锌二氧化硅蓝、锰紫、钴紫、石墨或银锡合金;或者、钛、铜、铁、锰、钴、铬、镍、锌、钙或银等金属的微粒、氧化物、复合氧化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、氮化物、碳化物或氮氧化物。

[0123] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F1)颜料优选含有后述的(F1a)黑色颜料、或者含有(F1a)黑色颜料及(F1b)黑色以外的颜料。

[0124] (F1)颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性、着色性或调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0125] <(F1a)黑色颜料及(F2a)黑色以外的颜料>

[0126] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F1)颜料优选含有(F1a)黑色颜料、或者含有(F1a)黑色颜料及(F1b)黑色以外的颜料。所谓(F1a)黑色颜料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的颜料。通过含有(F1a)黑色颜料,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且隐蔽性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F1a)黑色颜料优选为选自后述的(F1a-1)黑色有机颜料、(F1a-2)黑色无机颜料及(F1a-3)两种颜色以上的着色颜料混合物中的一种以上。

[0127] (F1a) 黑色颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0128] 所谓(F1b)黑色以外的颜料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为紫色、蓝色、绿色、黄色、橙色、红色或白色(不包括黑色)的颜料。通过含有(F1b)黑色以外的颜料,从而可使树脂组合物的膜着色,可赋予着色性或调色性。通过组合两种颜色以上的(F1b)黑色以外的颜料,从而可将树脂组合物的膜调期为期望的色坐标,可提高调色性。作为(F1b)黑色以外的颜料,可举出后述的着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色(不包括黑色)的颜料。作为本发明中使用的负型感光性树脂组合物,上述(F1b)黑色以外的颜料优选为后述的(F1b-1)黑色以外的有机颜料及/或(F1b-2)黑色以外的无机颜料。

[0129] (F1b)黑色以外的颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高着色性或调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0130] <(F1a-1)黑色有机颜料、(F1a-2)黑色无机颜料及(F1a-3)两种颜色以上的颜料混合物>

[0131] 作为本发明中使用的负型感光性树脂组合物,上述(F1a)黑色颜料优选为选自(F1a-1)黑色有机颜料、(F1a-2)黑色无机颜料及(F1a-3)两种颜色以上的着色颜料混合物中的一种以上。所谓(F1a-1)黑色有机颜料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的有机颜料。通过含有(F1a-1)黑色有机颜料,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且隐蔽性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。进而,由于为有机物,因此可通过化学结构变化或官能团变换,以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,可提高调色性。

[0132] 作为(F1a-1)黑色有机颜料,例如可举出蒽醌系黑色颜料、苯并呋喃酮系黑色颜料、花系黑色颜料、苯胺系黑色颜料、偶氮甲碱系黑色颜料或炭黑。作为炭黑,例如可举出槽法炭黑、炉黑、热裂炭黑、乙炔黑及灯黑。从遮光性的观点考虑,优选槽法炭黑。

[0133] (F1a-1)黑色有机颜料在本发明中使用的负型感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性及调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0134] <经表面处理的炭黑>

[0135] 作为炭黑,优选经表面处理的炭黑。作为表面处理,优选导入酸性基团的表面处理、利用硅烷偶联剂进行的表面处理或利用树脂进行的被覆处理。通过施以导入酸性基团的表面处理或利用硅烷偶联剂进行的表面处理,从而可将炭黑粒子的表面状态改性,如将炭黑的粒子表面酸性化、亲水性化或疏水性化等,可提高树脂组合物中含有的树脂的分散

稳定性(所述分散稳定性由后述的(G)分散剂带来)。

[0136] 作为通过导入酸性基团的表面处理而被导入至炭黑中的酸性基团的具体例,可举出羧基、磺酸基或磷酸基等。被导入至炭黑中的酸性基团可形成盐。作为与酸性基团形成盐的阳离子,可举出各种金属离子、含氮化合物的阳离子、芳基铵离子、烷基铵离子或铵离子。从固化膜的绝缘性的观点考虑,优选芳基铵离子、烷基铵离子或铵离子。

[0137] 作为向炭黑中导入酸性基团的表面处理方法,例如可举出以下的(1)~(5)的方法。

[0138] (1)通过使用浓硫酸、发烟硫酸或氯磺酸的直接取代法或者使用亚硫酸盐或亚硫酸氢盐的间接取代法,从而向炭黑中导入磺酸基的方法。(2)将具有氨基和酸性基团的有机化合物进行偶氮化,再与炭黑进行重氮偶合的方法。(3)利用威廉姆逊(Williamson)醚化法使具有卤原子和酸性基团的有机化合物与具有羟基的炭黑进行反应的方法。(4)将具有卤代羰基和经保护基保护的酸性基团的有机化合物、与具有羟基的炭黑反应的方法。(5)使具有卤代羰基和经保护基保护的酸性基团的有机化合物、与炭黑进行Friedel-Crafts反应后,再将酸性基团脱保护的方法。

[0139] 从容易且安全的观点考虑,酸性基团的导入处理优选方法(2)。作为方法(2)中使用的具有氨基和酸性基团的有机化合物,优选例如在芳香族基团上键合有氨基和酸性基团的有机化合物。作为在芳香族基团上键合有氨基和酸性基团的有机化合物,可使用4-氨基苯磺酸或4-氨基苯甲酸等已知的化合物。

[0140] 相对于100g的炭黑而言,被导入至炭黑中的酸性基团的摩尔数优选为1mmol以上,更优选为5mmol以上。酸性基团的摩尔数在上述范围内时,可提高炭黑的分散稳定性。另一方面,摩尔数优选为200mmol以下,更优选为150mmol以下。摩尔数在上述范围内时,可提高炭黑的分散稳定性。

[0141] 作为通过利用将炭黑粒子的表面状态改性的硅烷偶联剂(以下记为“表面处理用有机硅烷”)进行的表面处理而被导入至炭黑中的取代基,例如可举出酸性基团、碱性基团、亲水性基团或疏水性基团。作为酸性基团、碱性基团、亲水性基团或疏水性基团,例如可举出烷基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、具有羟基、羧基或氨基的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

[0142] 作为利用表面处理用有机硅烷进行表面处理的方法,例如可举出将表面处理用有机硅烷和炭黑进行混合处理的方法。进而,根据需要可添加反应溶剂、水或催化剂。

[0143] 作为利用表面处理用有机硅烷进行的表面处理中使用的反应溶剂,例如可举出与后述的溶剂同样的溶剂。将炭黑及表面处理用有机硅烷的总重量作为100重量份时,反应溶剂的添加量优选为10~1,000重量份。相对于1mol水解性基团而言,水的添加量优选为0.5~2mol。

[0144] 作为利用表面处理用有机硅烷进行的表面处理中使用的催化剂,优选酸催化剂或碱催化剂。作为酸催化剂,例如可举出盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、乙酸、三氟乙酸、甲酸或多元羧酸或它们的酐或离子交换树脂。作为碱催化剂,例如可举出三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、二乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾、具有氨基的烷氧基硅烷或离子交换树脂。将炭黑及表面处理用有机硅烷作为100重量份时,催化剂的添加量优选为0.01~10重量份。

[0145] 作为利用表面处理用有机硅烷进行的表面处理的温度,优选为20~250℃,优选为

40~200℃,进一步优选为60~180℃。

[0146] 作为表面处理用有机硅烷,可使用下述已知的有机硅烷:甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三正丁氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、4-羟基苯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、4-氨基苯基三甲氧基硅烷或3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐等。

[0147] 将炭黑及表面处理用有机硅烷的总重量作为100重量%时,表面处理用有机硅烷的含量优选为0.01重量%以上,更优选为0.05重量%以上。含量为上述范围内时,可提高炭黑的分散稳定性。另一方面,上述含量优选为20重量%以下,更优选为15重量%以下。含量为上述范围内时,可提高炭黑的分散稳定性。

[0148] 作为炭黑,也优选利用树脂进行了被覆处理的炭黑。通过利用对炭黑进行被覆的树脂(以下记为“被覆树脂”)进行被覆处理,从而炭黑的粒子表面被导电性低的绝缘性被覆树脂所被覆,可对粒子的表面状态进行改性,可提高固化膜的遮光性及绝缘性。另外,由于漏电流的降低等,从而可提高显示器的可靠性等。因此,可合适地应用于对固化膜要求绝缘性的用途。

[0149] 作为被覆树脂,可举出聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、环氧树脂、Novolac树脂、酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、烷基苯树脂、苯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或改性聚苯醚。

[0150] 将炭黑及被覆树脂的总重量作为100重量%时,被覆树脂的含量优选为0.1重量%以上,更优选为0.5重量%以上。含量为上述范围内时,可提高固化膜的遮光性及绝缘性。另一方面,被覆树脂的含量优选为40重量%以下,更优选为30重量%以下。含量为上述范围内时,可提高固化膜的遮光性及绝缘性。

[0151] 经表面处理的炭黑在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性及调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0152] 所谓(F1a-2)黑色无机颜料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的无机颜料。通过含有(F1a-2)黑色无机颜料,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且隐蔽性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。进而,为无机物,耐热性及耐候性更优异,因此可提高树脂组合物的膜的耐热性及耐候性。

[0153] 作为(F1a-2)黑色无机颜料,例如可举出石墨或银锡合金;或者钛、铜、铁、锰、钴、铬、镍、锌、钙或银等金属的微粒、氧化物、复合氧化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、氮化物、碳化物或氮氧化物。从提高遮光性的观点考虑,优选钛或银的微粒、氧化物、复合氧化物、硫化物、氮化物、碳化物或氮氧化物,更优选钛的氮化物或氮氧化物。作为黑色有机颜料或黑色无机颜料,例如可举出颜料黑1、6、7、12、20、31或32。(数值均为染料索引(以下记为“C.I.”)编号)

[0154] (F1a-2)黑色无机颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步

优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性、耐热性及耐候性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0155] 所谓(F1a-3)两种颜色以上的颜料混合物,是指通过组合选自白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色的颜料中的两种颜色以上的颜料从而模拟地着色为黑色的颜料混合物。通过含有(F1a-3)两种颜色以上的颜料混合物,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且隐蔽性优异,可提高树脂组合物的膜的遮光性。进而,由于混合两种颜色以上的颜料,因此可以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,可提高调色性。

[0156] 作为着色为红色的颜料,例如可举出颜料红9、48、97、122、123、144、149、166、168、177、179、180、192、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240或250(数值均为C.I.编号)。

[0157] 作为着色为橙色的颜料,例如可举出颜料橙12、36、38、43、51、55、59、61、64、65或71(数值均为C.I.编号)。

[0158] 作为着色为黄色的颜料,例如可举出颜料黄12、13、17、20、24、83、86、93、95、109、110、117、125、129、137、138、139、147、148、150、153、154、166、168或185(数值均为C.I.编号)。

[0159] 作为着色为绿色的颜料,例如可举出颜料绿7、10、36或58(数值均为C.I.编号)。

[0160] 作为着色为蓝色的颜料,例如可举出颜料蓝15、15:3、15:4、15:6、22、60或64(数值均为C.I.编号)。

[0161] 作为着色为紫色的颜料,例如可举出颜料紫19、23、29、30、32、37、40或50(数值均为C.I.编号)。

[0162] 作为着色为白色的颜料,例如可举出氧化钛、碳酸钡、氧化锆、锌华、硫化锌、铅白、碳酸钙、硫酸钡、白炭、氧化铝白、二氧化硅、高岭土、滑石或膨润土。

[0163] (F1a-3)两种颜色以上的颜料混合物在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性及调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0164] <(F1b-1)黑色以外的有机颜料、(F1b-2)黑色以外的无机颜料>

[0165] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F1b)黑色以外的颜料优选为(F1b-1)黑色以外的有机颜料及/或(F1b-2)黑色以外的无机颜料。所谓(F1b-1)黑色以外的有机颜料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色(不包括黑色)的有机颜料。通过含有(F1b-1)黑色以外的有机颜料,从而可使树脂组合物的膜着色,可赋予着色性或调色性。进而,由于有机物,因此可通过化学结构变化或官能团变换,以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,可提高调色性。通过组合两种颜色以上的(F1b-1)黑色以外的有机颜料,可将树脂组合物的膜调期为期望的色坐标,可提高调色性。

[0166] 作为(F1b-1)黑色以外的有机颜料,可举出着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝

色或紫色(不包括黑色)的有机颜料。作为(F1b-1)黑色以外的有机颜料,例如可举出酞菁系颜料、蒽醌系颜料、喹吡啶酮系颜料、皮蒽酮系颜料、二噁嗪系颜料、硫代靛蓝系颜料、吡咯并吡咯二酮系颜料、喹啉黄系颜料、还原系颜料、吡啶系颜料、异吡啶系颜料、异吡啶酮系颜料、苯并呋喃酮系颜料、花系颜料、苯胺系颜料、偶氮颜料、偶氮甲碱系颜料、金属络合物系颜料、色淀颜料、调色剂用颜料或荧光颜料。

[0167] (F1b-1)黑色以外的有机颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高着色性及调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0168] 所谓(F1b-2)黑色以外的无机颜料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色(不包括黑色)的无机颜料。通过含有(F1b-2)黑色以外的无机颜料,从而可使树脂组合物的膜着色,可赋予着色性或调色性。进而,为无机物,耐热性及耐候性更优异,因此可提高树脂组合物的膜的耐热性及耐候性。通过组合两种颜色以上的(F1b-2)黑色以外的无机颜料,从而可将树脂组合物的膜调期为期望的色坐标,可提高调色性。通过组合两种颜色以上的(F1b-2)黑色以外的无机颜料,从而可将树脂组合物的膜调期为期望的色坐标,可提高调色性。

[0169] 作为(F1b-2)黑色以外的无机颜料,可举出着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色(不包括黑色)的无机颜料。

[0170] 作为(F1b-2)黑色以外的无机颜料,例如可举出氧化钛、碳酸钡、氧化锆、锌华、硫化锌、铅白、碳酸钙、硫酸钡、白炭、氧化铝白、二氧化硅、高岭土、滑石、膨润土、氧化铁红、钼铬红、钼铬橙、铬朱红、黄铅、镉黄、黄色氧化铁、钛黄、氧化铬、铬绿、钛钴绿、钴绿、钴铬绿、维多利亚绿、群青、普鲁士蓝、钴蓝、天蓝、钴二氧化硅蓝、钴锌二氧化硅蓝、锰紫或钴紫。

[0171] (F1b-2)黑色以外的无机颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高着色性或调色性、耐热性及耐候性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

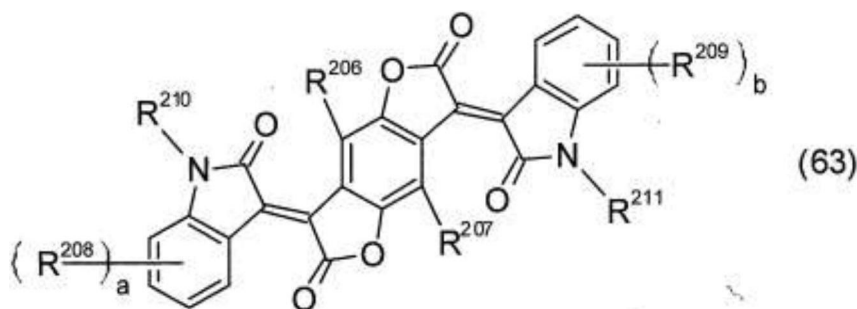
[0172] <(F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料及(F1a-1b)花系黑色颜料>

[0173] 本发明中使用的感光性树脂组合物中,上述(F1a-1)黑色有机颜料优选为(F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料及/或(F1a-1b)花系黑色颜料。所谓(F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料,是指在分子内具有苯并呋喃-2(3H)-酮结构或苯并呋喃-3(2H)-酮结构的、通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的化合物。通过含有(F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且隐蔽性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。进而,由于为有机物,因此可通过化学结构变化或官能团变换,以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,可提高调色性。特别地,由于可提高近红外区域的波长(例如700nm以上)的透过率,因此适合用于具有遮光性、且利用近红外区域的波长的光的用途。

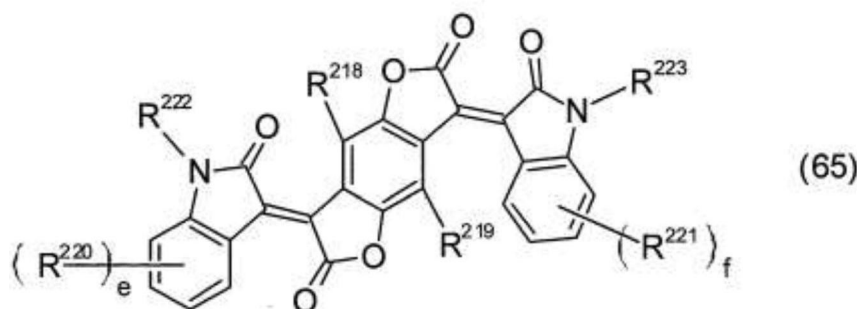
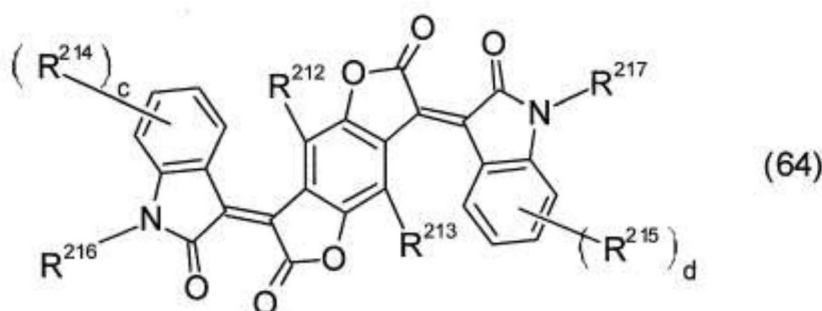
[0174] 作为(F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料,优选通式(63)~(65)中的任一者表示的苯

并呋喃酮化合物。

[0175] [化学式3]



[0176]



[0177] 通式(63)~(65)中, R^{206} 、 R^{207} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{218} 及 R^{219} 各自独立地表示氢、卤原子、碳原子数1~10的烷基或具有1~20个氟原子的碳原子数1~10的烷基; R^{208} 、 R^{209} 、 R^{214} 、 R^{215} 、 R^{220} 及 R^{221} 各自独立地表示氢、卤原子、碳原子数1~10的烷基、羧基、磺酸基、氨基或硝基; R^{210} 、 R^{211} 、 R^{216} 、 R^{217} 、 R^{222} 及 R^{223} 各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~15的芳基。通式(63)~(65)中, R^{206} 、 R^{207} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{218} 及 R^{219} 各自独立地优选为氢、卤原子、碳原子数1~6的烷基或具有1~12个氟原子的碳原子数1~6的烷基。另外, R^{208} 、 R^{209} 、 R^{214} 、 R^{215} 、 R^{220} 及 R^{221} 各自独立地优选为氢、卤原子、碳原子数1~6的烷基、羧基或磺酸基。另外, R^{210} 、 R^{211} 、 R^{216} 、 R^{217} 、 R^{222} 及 R^{223} 各自独立地优选为氢、碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~10的芳基。上述的烷基、芳基及氨基可以为无取代物或取代物中的任何。

[0178] 作为(F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料,例如可举出“IRGAPHOR”(注册商标)BLACK S0100CF(BASF制)、国际公开第2010-081624号中记载的黑色颜料或国际公开第2010-081756号中记载的黑色颜料。

[0179] (F1a-1a)苯并呋喃酮系黑色颜料在本发明中使用的负型感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性及调色

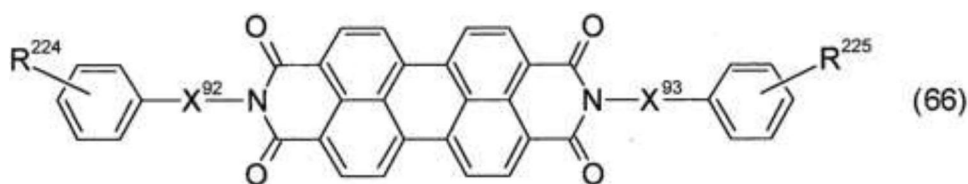
性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0180] 所谓(F1a-1b)花系黑色颜料,是指在分子内具有花结构的、通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的化合物。

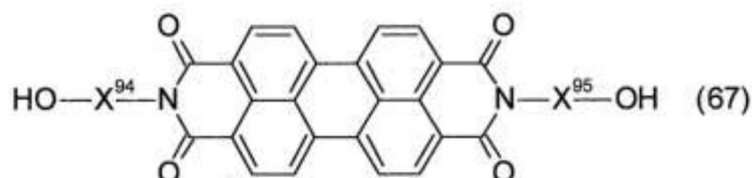
[0181] 通过含有(F1a-1b)花系黑色颜料,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且隐蔽性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。进而,由于为有机物,因此可通过化学结构变化或官能团变换,以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,提高调色性。特别地,由于可提高近红外区域的波长(例如700nm以上)的透过率,因此适合于具有遮光性、且利用近红外区域的波长的光的用途。

[0182] 作为(F1a-1b)花系黑色颜料,优选通式(66)或(67)表示的花化合物。

[0183] [化学式4]



[0184]



[0185] 通式(66)及(67)中, X^{92} 、 X^{93} 、 X^{94} 及 X^{95} 各自独立地表示碳原子数1~10的亚烷基链。 R^{224} 及 R^{225} 各自独立地表示氢、羟基、碳原子数1~6的烷氧基或碳原子数2~6的酰基。通式(66)及(67)中, X^{92} 、 X^{93} 、 X^{94} 及 X^{95} 各自独立地优选为碳原子数1~6的亚烷基链。另外, R^{224} 及 R^{225} 各自独立地优选为氢、羟基、碳原子数1~4的烷氧基或碳原子数2~4的酰基。上述的亚烷基链、烷氧基及酰基可以为无取代物或取代物中的任何。

[0186] 作为(F1a-1b)花系黑色颜料,例如可举出颜料黑21、30、31、32、33或34(数值均为C.I.编号)。

[0187] 除上述以外,还可举出“PALIOGEN”(注册商标)BLACK S0084、“PALIOGEN”K0084、“PALIOGEN”L0086、“PALIOGEN”K0086、“PALIOGEN”EH0788或“PALIOGEN”FK4281(以上均为BASF制)。

[0188] (F1a-1b)花系黑色颜料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性及调色性。另一方面,含有比率优选为70重量%以下,更优选为65重量%以下,进一步优选为60重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0189] <(F2)染料>

[0190] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F)着色材料优选含有(F2)染料。作为上述(F)着色材料含有(F2)染料的方式,优选含有(F2)染料作为上述(Fa)黑色剂及/或(Fb)黑色以外的着色材料。

[0191] 所谓(F2)染料,是指通过使(F2)染料中的离子性基团或羟基等取代基化学吸附至对象物的表面结构上、或与对象物的表面结构发生强相互作用等从而将对象物着色的化合物,通常可溶于溶剂等中。另外,对于利用(F2)染料进行的着色而言,由于分子一个个与对象物进行吸附,因此着色力高,发色效率高。

[0192] 通过含有(F2)染料,可提高感光性树脂组合物的固化膜的着色性及调色性。

[0193] 作为(F2)染料,例如可举出直接染料、反应性染料、硫化染料、瓮染料(vat dye)、硫化染料、酸性染料、含金属染料、含金属酸性染料、碱性染料、媒染染料、酸性媒染染料、分散染料、阳离子染料或荧光增白染料等。

[0194] 另外,作为(F2)染料,可举出蒽醌系染料、偶氮染料、吡嗪染料、酞菁系染料、次甲基系染料、噁嗪系染料、喹啉系染料、靛蓝系染料、靛系染料、碳阳离子系染料、还原系染料、茚酮系染料、花系染料、三芳基甲烷系染料或咕吨系染料等。从在(C)有机溶剂中的溶解性及耐热性的观点考虑,优选蒽醌系染料、偶氮染料、吡嗪染料、次甲基系染料、三芳基甲烷系染料、咕吨系染料。

[0195] 本发明中使用的感光性树脂组合物中,上述(F2)染料优选含有后述的(F2a-1)黑色染料、(F2a-2)两种颜色以上的染料混合物及(F2b)黑色以外的染料中的任何。

[0196] (F2)染料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括(C)有机溶剂)中所占的含有比率优选为0.01重量%以上,更优选为0.05重量%以上,进一步优选为0.1重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高着色性或调色性。另一方面,含有比率优选为50重量%以下,更优选为45重量%以下,进一步优选为40重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高固化膜的耐热性。

[0197] <(F2a-1)黑色染料、(F2a-2)两种颜色以上的染料混合物及(F2b)黑色以外的染料>

[0198] 作为本发明中使用的感光性树脂组合物,上述(F2)染料优选含有(F2a-1)黑色染料、(F2a-2)两种颜色以上的染料混合物及(F2b)黑色以外的染料中的任何。

[0199] 所谓(F2a-1)黑色染料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为黑色的染料。

[0200] 通过含有(F2a-1)黑色染料,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且着色性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。

[0201] 作为(F2a-1)黑色染料,例如可举出溶剂黑3、5、7、22、27、29或34;铬兰黑1、11或17;酸性黑2或52;或直接黑19或154等(数值均为C.I.编号)。

[0202] 除上述以外,还可举出“NUBIAN”(注册商标)BLACK TH-807、“NUBIAN”BLACK TH-827、“NUBIAN”BLACK TH-827K、“NUBIAN”BLACK TN-870、“NUBIAN”BLACK PC-0855、“NUBIAN”BLACK PC-5856、“NUBIAN”BLACK PC-5857、“NUBIAN”BLACK PC-5877、“NUBIAN”BLACK PC-8550、“NUBIAN”BLACK TN-873、“NUBIAN”BLACK TN-877或“NUBIAN”BLACK AH-807、OIL BLACK HBB或OIL BLACK 860、“VALIFAST”(注册商标)BLACK 1807、“VALIFAST”BLACK 3904、“VALIFAST”BLACK 3810、“VALIFAST”BLACK 3820、“VALIFAST”BLACK 3830、“VALIFAST”BLACK 3840、“VALIFAST”BLACK 3866或“VALIFAST”BLACK 3870或WATER BLACK 100-L、WATER BLACK 191-L、WATER BLACK 256-L、WATER BLACK R-510或WATER BLACK 187-LM(以上均为Orient Chemical Industries,Co.,Ltd制)等。

[0203] (F2a-1)黑色染料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分(其中不包括

(C) 有机溶剂) 中所占的含有比率优选为0.01重量%以上,更优选为0.05重量%以上,进一步优选为0.1重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性。另一方面,含有比率优选为50重量%以下,更优选为45重量%以下,进一步优选为40重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0204] 所谓(F2a-2)两种颜色以上的染料混合物,是指通过组合选自白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色的染料中的两种颜色以上的染料从而模拟地着色为黑色的染料混合物。

[0205] 通过含有(F2a-2)两种颜色以上的染料混合物,从而使得树脂组合物的膜黑色化,并且着色性优异,因此可提高树脂组合物的膜的遮光性。进而,由于混合了两种颜色以上的染料,因此可以以对期望的特定波长的光进行透过或遮蔽等方式对树脂组合物的膜的透过光谱或吸收光谱进行调节,可提高调色性。

[0206] 作为着色为红色的染料,例如可举出直接红2、4、9、23、26、28、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243或247;酸性红35、42、51、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、145、151、154、157、158、211、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、319、336、337、361、396或397;反应性红3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49或55;或碱性红12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45或46(数值均为C.I.编号)。

[0207] 作为着色为橙色的染料,例如可举出碱性橙21或23(数值均为C.I.编号)。

[0208] 作为着色为黄色的染料,例如可举出直接黄8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、142、144、161或163;酸性黄17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222或227;反应性黄2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41或42;或碱性黄1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39或40(数值均为C.I.编号)。

[0209] 作为着色为绿色的染料,例如可举出酸性绿16(数值均为C.I.编号)。

[0210] 作为着色为蓝色的染料,例如可举出酸性蓝9、45、80、83、90或185(数值均为C.I.编号)。

[0211] 作为着色为紫色的染料,例如可举出直接紫7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100或101;酸性紫5、9、11、34、43、47、48、51、75、90、103或126;反应性紫1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33或34;或碱性紫1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40或48(数值均为C.I.编号)。

[0212] 除上述以外,还可举出“SUMILAN”(注册商标)染料、“LANYL染料”(注册商标)(以上均为住友化学工业(株)制)、“ORASOL”(注册商标)染料、“ORACET”(注册商标)染料、“FILAMID”(注册商标)染料、“IRGASPERSE”(注册商标)染料(以上均为Ciba Specialty Chemicals(株)制)、“ZAPON”(注册商标)染料、“NEOZAPON”(注册商标)染料、“NEPTUNE”(注册商标)染料、“ACIDOL”(注册商标)染料(以上均为BASF制)、“KAYASET”(注册商标)染料、“KAYAKALAN”(注册商标)染料(以上均为日本化药(株)制)、“VALIFAST”(注册商标)COLORS染料、“NUBIAN”(注册商标)COLORS染料(Orient Chemical Industries,Co.,Ltd制)、

“SAVINYL” (注册商标) 染料、“SANDOPLAST” (注册商标) 染料、“POLYSYNTHREN” (注册商标) 染料、“LANASYN” (注册商标) 染料 (以上均为Clariant Japan (株) 制)、“AIZEN” (注册商标) “SPILON” (注册商标) 染料 (保土谷化学工业 (株) 制)、功能性色素 (山田化学工业 (株) 制) 或 PLAST COLOR染料、OIL COLOR染料 (以上均为有本化学工业 (株) 制) 等。

[0213] (F2a-2) 两种颜色以上的染料混合物在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分 (其中不包括 (C) 有机溶剂) 中所占的含有比率优选为0.01重量%以上,更优选为0.05重量%以上,进一步优选为0.1重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高遮光性及调色性。另一方面,含有比率优选为50重量%以下,更优选为45重量%以下,进一步优选为40重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0214] 所谓 (F2b) 黑色以外的染料,是指通过吸收可见光波长的光而着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色 (不包括黑色) 的染料。

[0215] 通过含有 (F2b) 黑色以外的染料,从而可使树脂组合物的膜着色,可赋予着色性或调色性。通过组合两种颜色以上的 (F2b) 黑色以外的染料,从而可将树脂组合物的膜调期为期望的色坐标,可提高调色性。

[0216] 作为 (F2b) 黑色以外的染料,可举出前述的着色为白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色或紫色 (不包括黑色) 的染料。

[0217] (F2b) 黑色以外的染料在本发明中使用的感光性树脂组合物的固态成分 (其中不包括 (C) 有机溶剂) 中所占的含有比率优选为0.01重量%以上,更优选为0.05重量%以上,进一步优选为0.1重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高着色性或调色性。另一方面,含有比率优选为50重量%以下,更优选为45重量%以下,进一步优选为40重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高固化膜的耐热性。

[0218] < (G) 分散剂 >

[0219] 本发明中使用的感光性树脂组合物优选还含有 (G) 分散剂。

[0220] 所谓 (G) 分散剂,是指具有与前述 (F1) 颜料或作为 (F2) 染料的分散染料等的表面发生相互作用的表面亲和性基团、及提高 (F1) 颜料或分散染料的分散稳定性的分散稳定化结构的化合物。作为 (G) 分散剂的分散稳定化结构,可举出聚合物链及/或具有静电荷的取代基等,可期待由立体位阻、静电排斥的呈现而带来的分散效果。

[0221] 通过含有 (G) 分散剂,从而当感光性树脂组合物含有 (F1) 颜料或分散染料时,可提高它们的分散稳定性,可提高显影后的分辨率。特别地,当 (F1) 颜料为被粉碎至1 μ m以下的数均粒径的粒子时, (F1) 颜料粒子的表面积增大,因此 (F1) 颜料粒子变得容易发生凝集。另一方面,含有 (F1) 颜料时,被粉碎的 (F1) 颜料的表面与 (G) 分散剂的表面亲和性基团发生相互作用,并且在由 (G) 分散剂的分散稳定化结构带来的立体位阻及/或静电排斥的作用下,从而可阻碍 (F1) 颜料粒子的凝集,可提高分散稳定性。

[0222] 作为具有表面亲和性基团的 (G) 分散剂,例如可举出仅具有胺值的分散剂、具有胺值及酸值的分散剂、仅具有酸值的分散剂、或既不具有胺值也不具有酸值的分散剂。从提高 (F1) 颜料粒子的分散稳定性的观点考虑,优选仅具有胺值的分散剂、以及具有胺值及酸值的分散剂。

[0223] 作为具有表面亲和性基团的 (G) 分散剂,还优选具有作为表面亲和性基团的氨基及/或酸性基团、与酸及/或碱形成盐的结构。

[0224] 作为仅具有胺值的分散剂,例如可举出“DISPERBYK”(注册商标)-108、“DISPERBYK”-109、“DISPERBYK”-160、“DISPERBYK”-161、“DISPERBYK”-162、“DISPERBYK”-163、“DISPERBYK”-164、“DISPERBYK”-166、“DISPERBYK”-167、“DISPERBYK”-168、“DISPERBYK”-182、“DISPERBYK”-184、“DISPERBYK”-185、“DISPERBYK”-2000、“DISPERBYK”-2008、“DISPERBYK”-2009、“DISPERBYK”-2022、“DISPERBYK”-2050、“DISPERBYK”-2055、“DISPERBYK”-2150、“DISPERBYK”-2155、“DISPERBYK”-2163、“DISPERBYK”-2164、或“DISPERBYK”-2061、“BYK”(注册商标)-9075、“BYK”-9077、“BYK”-LP-N6919、“BYK”-LP-N21116或“BYK”-LP-N21324(以上均为BYK Chemie Japan(株)制)、“EFKA”(注册商标)4015、“EFKA”4020、“EFKA”4046、“EFKA”4047、“EFKA”4050、“EFKA”4055、“EFKA”4060、“EFKA”4080、“EFKA”4300、“EFKA”4330、“EFKA”4340、“EFKA”4400、“EFKA”4401、“EFKA”4402、“EFKA”4403或“EFKA”4800(以上均为BASF制)、“AJISPER”(注册商标)PB711(Ajinomoto Fine-Techno(株)制)或“SOLSPERSE”(注册商标)13240、“SOLSPERSE”13940、“SOLSPERSE”20000、“SOLSPERSE”71000或“SOLSPERSE”76500(以上均为Lubrizol制)。

[0225] 作为具有胺值及酸值的分散剂,例如可举出“ANTI-TERRA”(注册商标)-U100或“ANTI-TERRA”-204、“DISPERBYK”(注册商标)-106、“DISPERBYK”-140、“DISPERBYK”-142、“DISPERBYK”-145、“DISPERBYK”-180、“DISPERBYK”-2001、“DISPERBYK”-2013、“DISPERBYK”-2020、“DISPERBYK”-2025、“DISPERBYK”-187或“DISPERBYK”-191、“BYK”(注册商标)-9076(BYK Chemie Japan(株)制)、“AJISPER”(注册商标)PB821、“AJISPER”PB880或“AJISPER”PB881(以上均为Ajinomoto Fine-Techno(株)制)或“SOLSPERSE”(注册商标)9000、“SOLSPERSE”11200、“SOLSPERSE”13650、“SOLSPERSE”24000、“SOLSPERSE”32000、“SOLSPERSE”32500、“SOLSPERSE”32500、“SOLSPERSE”32600、“SOLSPERSE”33000、“SOLSPERSE”34750、“SOLSPERSE”35100、“SOLSPERSE”35200、“SOLSPERSE”37500、“SOLSPERSE”39000、“SOLSPERSE”56000、或“SOLSPERSE”76500(以上均为Lubrizol制)。

[0226] 作为仅具有酸值的分散剂,例如可举出“DISPERBYK”(注册商标)-102、“DISPERBYK”-110、“DISPERBYK”-111、“DISPERBYK”-118、“DISPERBYK”-170、“DISPERBYK”-171、“DISPERBYK”-174、“DISPERBYK”-2060或“DISPERBYK”-2096、“BYK”(注册商标)-P104、“BYK”-P105或“BYK”-220S(以上均为BYK Chemie Japan(株)制)或“SOLSPERSE”(注册商标)3000、“SOLSPERSE”16000、“SOLSPERSE”17000、“SOLSPERSE”18000、“SOLSPERSE”21000、“SOLSPERSE”26000、“SOLSPERSE”28000、“SOLSPERSE”36000、“SOLSPERSE”36600、“SOLSPERSE”38500、“SOLSPERSE”41000、“SOLSPERSE”41090、“SOLSPERSE”53095或“SOLSPERSE”55000(以上均为Lubrizol制)。

[0227] 作为既不具有胺值也不具有酸值的分散剂,例如可举出“DISPERBYK”(注册商标)-103、“DISPERBYK”-2152、“DISPERBYK”-2200或“DISPERBYK”-192(以上均为BYK Chemie Japan(株)制)或“SOLSPERSE”(注册商标)27000、“SOLSPERSE”54000或“SOLSPERSE”X300(以上均为Lubrizol制)。

[0228] 作为(G)分散剂的胺值,优选5mgKOH/g以上,更优选8mgKOH/g以上,进一步优选10mgKOH以上。胺值在上述范围内时,可提高(F1)颜料的分散稳定性。另一方面,作为胺值,优选150mgKOH/g以下,更优选120mgKOH/g以下,进一步优选100mgKOH/g以下。胺值在上述范围内时,可提高树脂组合物的保存稳定性。

[0229] 此处所谓的胺值,是指与同每1g (G) 分散剂反应的酸相当的氢氧化钾的重量,单位为mgKOH/g。用酸将1g (G) 分散剂中和后,利用氢氧化钾水溶液进行滴定,从而可求出胺值。从胺值的数值可算出每1mol氨基的树脂重量即胺当量(单位为g/mol),可求出(G) 分散剂中的氨基数。

[0230] 作为(G) 分散剂的酸值,优选5mgKOH/g以上,更优选8mgKOH/g以上,进一步优选10mgKOH/g以上。酸值在上述范围内时,可提高(F1) 颜料的分散稳定性。另一方面,作为酸值,优选200mgKOH/g以下,更优选170mgKOH/g以下,进一步优选150mgKOH/g以下。酸值在上述范围内时,可提高树脂组合物的保存稳定性。

[0231] 此处所谓酸值,是指与每1g (G) 分散剂反应的氢氧化钾的重量,单位为mgKOH/g。可通过用氢氧化钾水溶液对1g (G) 分散剂进行滴定来求出酸值。从酸值的数值可算出每1mol酸性基团的树脂重量即酸当量(单位为g/mol),可求出(G) 分散剂中的酸性基团数。

[0232] 上述(G) 分散剂可以为具有聚合物链的分散剂。作为上述具有聚合物链的分散剂,可举出丙烯酸树脂系分散剂、聚氧化烯醚系分散剂、聚酯系分散剂、聚氨酯系分散剂、多元醇系分散剂、聚乙烯亚胺系分散剂或聚烯丙胺系分散剂。从利用碱性显影液的图案加工性的观点考虑,优选丙烯酸树脂系分散剂、聚氧化烯醚系分散剂、聚酯系分散剂、聚氨酯系分散剂或多元醇系分散剂。

[0233] 在本发明中使用的负型感光性树脂组合物含有(F1) 颜料及/或作为(F2) 染料的分散染料的情况下,将(F1) 颜料及/或分散染料、以及(G) 分散剂的总重量作为100重量%时,(G) 分散剂在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含有比率优选为1重量%以上,更优选为5重量%以上,进一步优选为10重量%以上。含有比率在上述范围内时,可提高(F1) 颜料及/或分散染料的分散稳定性,可提高显影后的分辨率。另一方面,含有比率优选为60重量%以下,更优选为55重量%以下,进一步优选为50重量%以下。含有比率在上述范围内时,可提高固化膜的耐热性。

[0234] <其他成分-密合改良剂>

[0235] 本发明中使用的感光性树脂组合物可含有密合改良剂。作为密合改良剂,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环氧基环己基乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂;钛螯合剂;铝螯合剂;将芳香族胺化合物与含有烷氧基的硅化合物反应而得到的化合物等。可以含有2种以上的这些密合改良剂。通过含有这些密合改良剂,从而对感光性树脂膜进行显影等时,可提高与硅晶片、ITO、SiO₂、氮化硅等基底基材的密合性。另外,可提高对清洗等中使用的氧等离子体、UV臭氧处理的耐受性。相对于树脂组合物总量(其中不包括(C) 有机溶剂)而言,密合改良剂的含量优选为0.1~10重量%。

[0236] <其他成分-表面活性剂>

[0237] 基于提高与基板的浸润性的目的,本发明中使用的感光性树脂组合物根据需要可含有表面活性剂。表面活性剂可使用市售的化合物,具体而言,作为有机硅系表面活性剂,可举出Dow Corning Toray Co.,Ltd.的SH系列、SD系列、ST系列、BYK Chemie Japan公司的BYK系列、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的KP系列、日本油脂公司的disk Home系列、Toshiba Silicones Ltd.的TSF系列等;作为氟系表面活性剂,可举出大日本油墨工业公司

的“Megafac (注册商标)”系列、住友3M公司的Fluorad系列、旭硝子公司的“Surflon (注册商标)”系列、“Asahi Guard (注册商标)”系列、新秋田化成公司的EF系列、OMNOVA Solutions, Inc.的PolyFox系列等;作为由丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系的聚合物形成的表面活性剂,可举出共荣社化学公司的POLYFLOW系列、楠本化成公司的“DISPARLON (注册商标)”系列等,但并不限于这些表面活性剂。

[0238] 相对于感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,表面活性剂的含量优选为0.001~1重量%。

[0239] <其他成分-酚式羟基>

[0240] 基于增强感光性树脂组合物的碱性显影性的目的,本发明中使用的正型感光性树脂组合物根据需要可含有具有酚式羟基的化合物。作为具有酚式羟基的化合物,例如可举出Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCRIPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA (Tetrakis P-DO-BPA)、TrisPHAP、TrisP-PA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、Methylenetris-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、(商品名,本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(商品名,旭有机材工业(株)制)、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,4-二羟基喹啉、2,6-二羟基喹啉、2,3-二羟基喹啉、蒽-1,2,10-三醇、蒽-1,8,9-三醇、8-喹啉醇等。通过含有这些具有酚式羟基的化合物,从而得到的感光性树脂组合物在曝光前基本上不溶解于碱性显影液中,而在进行曝光后容易溶解于碱性显影液中,因此,因显影而导致的膜减损少,并且容易在短时间内进行显影。因此,容易使敏感度提高。

[0241] 相对于正型感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,这样的具有酚式羟基的化合物的含量优选为1重量%以上且20重量%以下。

[0242] <其他成分-敏化剂>

[0243] 本发明中使用的负型感光性树脂组合物根据需要可含有敏化剂。

[0244] 所谓敏化剂,是指可吸收由曝光产生的能量并通过内部转换及项间交叉(intersystem crossing)而产生激发三重态电子、向前文所述的(b2)光聚合引发剂等转移能量的化合物。

[0245] 通过含有敏化剂,可提高曝光时的敏感度。推测其原因在于,敏化剂吸收不被(b2)光聚合引发剂等吸收的长波长的光,并将该能量从敏化剂转移至(b2)光聚合引发剂等,由此可提高光反应效率。

[0246] 作为敏化剂,优选噻吨酮系敏化剂。作为噻吨酮系敏化剂,例如可举出噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮或2,4-二氯噻吨酮。

[0247] 将(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂及(E)自由基聚合性单体的总重量作为100重量份时,敏化剂在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.01重量份以上,更优选为0.1重量份以上,进一步优选为0.5重量份以上,特别优选为1重量份以上。含量

为上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。另一方面,含量优选为15重量份以下,更优选为13重量份以下,进一步优选为10重量份以下,特别优选为8重量份以下。含量为上述范围内时,可提高显影后的分辨率,并且可获得低锥度的图案形状。

[0248] <其他成分-链转移剂>

[0249] 本发明中使用的负型感光性树脂组合物根据需要可含有链转移剂。

[0250] 所谓链转移剂,是指可在由曝光时的自由基聚合得到的聚合物链的聚合物增长末端接受自由基、再将自由基转移至其他聚合物链的化合物。

[0251] 通过含有链转移剂,可提高曝光时的敏感度。推测其原因在于,由曝光产生的自由基通过链转移剂而转移至其他聚合物链,由此进行自由基交联直至膜的深部。特别地,感光性树脂组合物含有(Fa)黑色剂作为前述的(F)着色剂时,由于曝光而产生的光被(Fa)黑色剂吸收,因此存在光无法到达膜的深部的情况。另一方面,含有链转移剂时,通过由链转移剂带来的自由基转移,从而进行自由基交联直至膜的深部,因此可提高曝光时的敏感度。

[0252] 另外,通过含有链转移剂,从而可获得低锥度的图案形状。推测其原因在于,通过由链转移剂带来的自由基转移,从而可控制由曝光时的自由基聚合得到的聚合物链的分子量。即,通过含有链转移剂,从而可抑制因曝光时的过量自由基聚合而生成分子量显著高的聚合物链,可抑制得到的膜的软化点的上升。由此,认为热固化时的图案的回焊(reflow)性提高,可获得低锥度的图案形状。

[0253] 作为链转移剂,优选硫醇系链转移剂。作为硫醇系链转移剂,例如可举出 β -巯基丙酸、 β -巯基丙酸甲酯、 β -巯基丙酸乙酯、 β -巯基丙酸2-乙基己酯、 β -巯基丙酸正辛酯、 β -巯基丙酸甲氧基丁酯、 β -巯基丙酸硬脂基酯、 β -巯基丙酸异壬酯、 β -巯基丁酸、 β -巯基丁酸甲酯、 β -巯基丁酸乙酯、 β -巯基丁酸2-乙基己酯、 β -巯基丁酸正辛酯、 β -巯基丁酸甲氧基丁酯、 β -巯基丁酸硬脂基酯、 β -巯基丁酸异壬酯、巯基乙酸甲酯、巯基乙酸正辛酯、巯基乙酸甲氧基丁酯、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,4-双(3-巯基丙酰氧基)丁烷、1,4-双(巯基乙酰氧基)丁烷(1,4-bis(thioglycoloyloxy)butane)、乙二醇双(巯基乙酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、1,3,5-三[(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸、1,3,5-三[(3-巯基丁酰氧基)乙基]异氰脲酸、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)或二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)等。从曝光时的敏感度提高及低锥度的图案形状的观点考虑,优选1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,4-双(3-巯基丙酰氧基)丁烷、1,4-双(巯基乙酰氧基)丁烷、乙二醇双(巯基乙酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、1,3,5-三[(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸、1,3,5-三[(3-巯基丁酰氧基)乙基]异氰脲酸、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)或二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)。

[0254] 将(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂及(E)自由基聚合性单体的总重量作为100重量份时,链转移剂在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.01重量份以上,更优选为0.1重量份以上,进一步优选为0.5重量份以上,特别优选为1重量份以上。含

量为上述范围内时,可提高曝光时的敏感度,并且可获得低锥度的图案形状。另一方面,含量优选为15重量份以下,更优选为13重量份以下,进一步优选为10重量份以下,特别优选为8重量份以下。含量为上述范围内时,可提高显影后的分辨率及固化膜的耐热性。

[0255] <其他成分-阻聚剂>

[0256] 本发明中使用的负型感光性树脂组合物根据需要可含有阻聚剂。

[0257] 所谓阻聚剂,是指可通过捕获曝光时产生的自由基或聚合物链(由曝光时的自由基聚合得到)的聚合物增长末端的自由基并以稳定自由基的形式保持从而终止自由基聚合的化合物。

[0258] 通过含有适量的阻聚剂,从而可抑制显影后的残渣产生,提高显影后的分辨率。推测其原因在于,阻聚剂捕获曝光时产生的过量自由基或高分子量的聚合物链的增长末端的自由基,由此抑制过量的自由基聚合的进行。

[0259] 作为阻聚剂,优选酚系阻聚剂。作为酚系阻聚剂,例如可举出4-甲氧基苯酚、1,4-氢醌、1,4-苯醌、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、4-叔丁基儿茶酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二叔丁基-1,4-氢醌或2,5-二叔戊基-1,4-氢醌或“IRGANOX”(注册商标) 1010、“IRGANOX” 1035、“IRGANOX” 1076、“IRGANOX” 1098、“IRGANOX” 1135、“IRGANOX” 1330、“IRGANOX” 1726、“IRGANOX” 1425、“IRGANOX” 1520、“IRGANOX” 245、“IRGANOX” 259、“IRGANOX” 3114、“IRGANOX” 565或“IRGANOX” 295(以上均为BASF制)等。

[0260] 将(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂及(E)自由基聚合性单体的总重量作为100重量份时,阻聚剂在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.01重量份以上,更优选为0.03重量份以上,进一步优选为0.05重量份以上,特别优选为0.1重量份以上。含量为上述范围内时,可提高显影后的分辨率及固化膜的耐热性。另一方面,含量优选为10重量份以下,更优选为8重量份以下,进一步优选为5重量份以下,特别优选为3重量份以下。含量为上述范围内时,可提高曝光时的敏感度。

[0261] <其他成分-硅烷偶联剂>

[0262] 本发明中使用的负型感光性树脂组合物根据需要可含有硅烷偶联剂。

[0263] 所谓硅烷偶联剂,是指具有水解性的甲硅烷基或硅烷醇基的化合物。

[0264] 通过含有硅烷偶联剂,从而使得感光性树脂组合物的固化膜与基底基板的界面处的相互作用增大,可提高与基底基板的密合性及固化膜的耐化学药品性。

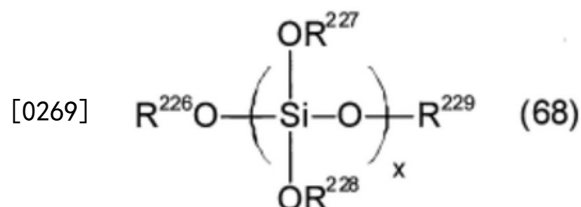
[0265] 作为硅烷偶联剂,优选三官能有机硅烷、四官能有机硅烷或硅酸酯化合物。

[0266] 作为三官能有机硅烷,例如可举出甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三正丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、4-甲氧基苯基三甲氧基硅烷、4-羟基苯基三甲氧基硅烷、4-甲氧基苯基三甲氧基硅烷、4-叔丁基苯基三甲氧基硅烷、1-萘基三甲氧基硅烷、2-萘基三甲氧基硅烷、4-苯乙基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-羟基苄基三甲氧基硅烷、1-(4-羟基苯基)乙基三甲氧基硅烷、2-(4-羟基苯基)乙基三甲氧基硅烷、4-羟基-5-(4-羟基苯基羰基氧基)戊基三甲氧基硅烷、

3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-4-(N-叔丁基)氨基-4-氧代丁酸、3-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-4-(N-叔丁基)氨基-4-氧代丁酸、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸、3-三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸、3-三甲氧基甲硅烷基丙酸、4-三甲氧基甲硅烷基丁酸、5-三甲氧基甲硅烷基异戊酸、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、3-三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、4-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)环己烷-1,2-二羧酸酐、4-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)邻苯二甲酸酐、三氟甲基三甲氧基硅烷、三氟甲基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]丙基三甲氧基硅烷、3-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-(4-氨基苄基)丙基三甲氧基硅烷、1-[4-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)苄基]脲、1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)脲、1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)脲、3-三甲氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸、1,3,5-三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸、N-叔丁基-2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)琥珀酰亚胺或N-叔丁基-2-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)琥珀酰亚胺。

[0267] 作为四官能有机硅烷或硅酸酯化合物,例如可举出通式(68)表示的有机硅烷。

[0268] [化学式5]



[0270] 通式(68)中, $\text{R}^{226} \sim \text{R}^{229}$ 各自独立地表示氢、烷基、酰基或芳基, x 表示1~15的整数。通式(68)中, $\text{R}^{226} \sim \text{R}^{229}$ 各自独立地优选氢、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的酰基或碳原子数6~15的芳基,更优选氢、碳原子数1~4的烷基、碳原子数2~4的酰基或碳原子数6~10的芳基。上述的烷基、酰基及芳基可以为无取代物或取代物中的任意。

[0271] 作为通式(68)表示的有机硅烷,例如可举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷或四乙酰氧基硅烷等四官能有机硅烷、硅酸甲酯51(扶桑化学工业(株)制)、M硅酸酯51、硅酸酯40、硅酸酯45(以上均为多摩化学工业(株)制)、硅酸甲酯51、硅酸甲酯53A、硅酸乙酯40、硅酸乙酯48(以上均为Colcoat(株)制)等硅酸酯化合物。

[0272] 这些硅烷偶联剂中,从提高与基底基板的密合性及固化膜的耐化学药品性的观点考虑,优选的是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1-萘基三甲氧基硅烷、2-萘基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三

甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]丙基三甲氧基硅烷、3-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-氨基苯基)丙基三甲氧基硅烷、1-[4-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)苯基]脲、1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)脲、1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)脲、3-三甲氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸、1,3,5-三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸、N-叔丁基-2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)琥珀酰亚胺或N-叔丁基-2-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)琥珀酰亚胺等三官能有机硅烷；四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷或四乙酰氧基硅烷等四官能有机硅烷或硅酸甲酯51(扶桑化学工业(株)制)、M硅酸酯51、硅酸酯40或硅酸酯45(以上均为多摩化学工业(株)制)、硅酸甲酯51、硅酸甲酯53A、硅酸乙酯40或硅酸乙酯48(以上均为Colcoat(株)制)等硅酸酯化合物。

[0273] 将(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂及(E)自由基聚合性单体的总重量作为100重量份时,硅烷偶联剂在本发明中使用的负型感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.01重量份以上,更优选为0.1重量份以上,进一步优选为0.5重量份以上,特别优选为1重量份以上。含量为上述范围内时,可提高与基底基板的密合性及固化膜的耐化学药品性。另一方面,含量优选为15重量份以下,更优选为13重量份以下,进一步优选为10重量份以下,特别优选为8重量份以下。含量为上述范围内时,可提高显影后的分辨率。

[0274] <其他的添加剂>

[0275] 本发明中使用的感光性树脂组合物可以进一步含有其他的树脂或它们的前体。作为其他的树脂或它们的前体,例如可举出聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、环氧树脂、Novolac树脂、脲树脂或聚氨酯或它们的前体。

[0276] 另外,本发明中使用的感光性树脂组合物可含无机粒子。作为优选具体例,可举出氧化硅、氧化钛、钛酸钡、铝、滑石等,但并不限于这些。这些无机粒子的一次粒径优选为100nm以下,更优选为60nm以下。

[0277] 相对于感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,无机粒子的含量优选为5~90重量%。

[0278] 本发明中使用的感光性树脂组合物可在不损害有机EL显示装置的长期可靠性的范围内含有热产酸剂。热产酸剂通过加热而产生酸,不仅能够促进(D)热交联剂的交联反应,而且在(A)具有羧酸结构的碱溶性树脂中具有未闭环的酰亚胺环结构、噁唑环结构时,能够促进它们的环化,进一步提高固化膜的机械特性。

[0279] 本发明中使用的热产酸剂的热分解起始温度优选为50℃~270℃,更优选为250℃以下。另外,当选择下述热产酸剂时,可抑制显影时的敏感度降低,故而优选,所述热产酸剂在将本发明中使用的感光性树脂组合物涂布于基板之后进行干燥(预烘烤:约70~140℃)时不产生酸,而在利用后续的曝光、显影进行图案形成之后的加热处理(固化:约100~400℃)时产生酸。

[0280] 由本发明中使用的热产酸剂产生的酸优选为强酸,例如优选为对甲苯磺酸、苯磺

酸等芳基磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸等烷基磺酸、三氟甲磺酸等卤代烷基磺酸等。它们可以以鎓盐之类的盐、或酰亚胺磺酸酯(imide sulfonate)之类的共价键化合物的形式使用。可含有它们中的2中以上。

[0281] 相对于感光性树脂组合物总量(其中不包括(C)有机溶剂)而言,本发明中使用的热产酸剂的含量优选为0.01重量%以上,更优选为0.1重量%以上。通过含有0.01重量%以上,从而交联反应及树脂的未闭环结构的环化得以被促进,因此,可进一步提高固化膜的机械特性及耐化学药品性。另外,从固化膜的电绝缘性的观点考虑,优选为5重量%以下,更优选为3重量%以下。

[0282] 本发明的有机EL显示装置的制造方法为制造本发明的有机EL显示装置的方法,其中,在形成绝缘层的工序中包括漂白处理。

[0283] 以下,详细说明使用了本发明中使用的感光性树脂组合物的固化膜的制造方法。利用旋涂法、狭缝涂布法、浸渍涂布法、喷涂法、印刷法等将本发明中使用的感光性树脂组合物涂布于基材上,得到感光性树脂组合物的涂布膜。可以在涂布之前预先利用前文所述的密合改良剂对要涂布感光性树脂组合物的基材进行预处理。例如可举出下述方法:使用在异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶剂中溶解有0.5~20重量%密合改良剂的溶液,对基材表面进行处理。作为基材表面的处理方法,可举出旋涂、缝模涂布、棒涂、浸渍涂布、喷涂、蒸气处理等方法。在涂布后,根据需要实施减压干燥处理,然后使用加热板、烘箱、红外线等,于50℃~180℃的范围实施1分钟~数小时的热处理,由此得到感光性树脂膜。

[0284] 接下来,对由得到的感光性树脂膜形成图案的方法进行说明。借助具有期望的图案的掩模在感光性树脂膜上照射光化射线。作为曝光中使用的光化射线,包括紫外线、可见光线、电子射线、X射线等,本发明中优选使用汞灯的i线(365nm)、h线(405nm)、g线(436nm)。

[0285] 在正型的情况下,曝光后使用显影液除去曝光部,在负型的情况下,曝光后使用显影液除去未曝光部。作为显影液,优选为四甲基氢氧化铵、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、二乙胺、甲胺、二甲胺、乙酸二甲基氨基乙酯、二甲氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、环己胺、乙二胺、1,6-己二胺等显示碱性的化合物的水溶液。另外,根据需要,可向这些碱性水溶液中以单独或组合数种的方式添加N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、二甲基丙烯酸酯等极性溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类、环戊酮、环己酮、异丁基酮、甲基异丁基酮等酮类等。作为显影方式,可以是喷雾、旋覆浸没式显影法(puddle method)、浸渍、超声波等方式。

[0286] 接下来,使用蒸馏水对通过显影而形成的图案进行漂洗处理是优选的。另外,根据需要,也可将乙醇、异丙基醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类等加入到蒸馏水中而进行漂洗处理。

[0287] 接下来,基于减少已进行了图案化的感光性树脂膜中的酸酐的目的而进行漂白处理是优选的。作为一例,可利用漂白处理使得作为正型感光剂的酞二叠氮化合物转变为茚甲酸,抑制酸酐的产生。需要说明的是,关于使酞二叠氮化合物发生转变的漂白处理,也可以在加热固化工序之后进行。另外,本发明中,所谓漂白处理,是表示照射紫外线、可见光线、电子射线、X射线等光化射线,优选以10~10000mJ/cm²照射汞灯的i线(365nm)、h线

(405nm)、g线(436nm)。

[0288] 接下来进行加热处理。由于能够利用加热处理除去残留溶剂、耐热性低的成分,因而可提高耐热性及耐化学药品性。特别地,在本发明中使用的感光性树脂组合物包含选自聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑前体中的碱溶性树脂、它们的共聚物或它们与聚酰亚胺的共聚物的情况下,可利用加热处理形成酰亚胺环、噁唑环,因此,可提高耐热性及耐化学药品性,另外,在包含具有至少2个烷氧基甲基、羟甲基、环氧基或氧杂环丁基的化合物的情况下,可利用加热处理进行热交联反应,可提高耐热性及耐化学药品性。对于该加热处理而言,在选择温度并阶段性地升温、或者选择某一温度范围并连续地升温的同时,实施5分钟~5小时。作为一例,可举出下述方法:于150℃、250℃分别各进行30分钟的热处理;或者经2小时从室温直线升温至300℃;等等。作为本发明中的加热处理条件,优选为150℃~400℃,更优选为200℃以上且350℃以下。

[0289] 实施例

[0290] 以下举出实施例等说明本发明,但本发明并不限于这些例子。需要说明的是,实施例中的感光性树脂组合物的评价利用以下方法进行。

[0291] (1) 敏感度的评价方法

[0292] (1-1) 正型

[0293] <敏感度评价用显影膜的制作>

[0294] 使用涂布显影装置Mark-7 (Tokyo Electron Limited制),利用旋涂法在8英寸硅晶片上涂布清漆,于120℃用加热板烘烤3分钟,制作膜厚为3.0μm的预烘烤膜。然后,使用曝光机i线步进式光刻机 (stepper) NSR-2005i9C (Nikon公司制),隔着具有10μm的接触孔的图案的掩模,以100~1200mJ/cm²的曝光量、以50mJ/cm²的步距 (step) 进行曝光。曝光后,使用上述Mark-7的显影装置,使用2.38重量%的四甲基氢氧化铵水溶液 (以下记为TMAH,多摩化学工业 (株) 制),以显影时的膜减损成为0.5μm的时间进行显影,然后用蒸馏水漂洗,然后进行甩干,得到图案。

[0295] <膜厚的测定>

[0296] 使用Dainippon Screen Mfg.Co.,Ltd.制Lambda Ace STM-602,以1.63的折射率进行测定。

[0297] <敏感度的计算>

[0298] 使用FDP显微镜MX61 (Olympus Corporation制),以20倍的倍率观察利用上述方法得到的显影膜的图案,求出接触孔的开口径达到10μm时所需的最低必要曝光量,将其作为敏感度。

[0299] (1-2) 负型

[0300] 利用下述实施例11记载的方法,使用双面对准单面曝光装置 (掩模对准器PEM-6M; Union光学 (株) 制),隔着敏感度测定用的灰阶掩模 (MDRM MODEL 4000-5-FS; Opto-Line International制),以超高压汞灯的i线 (波长365nm)、h线 (波长405nm) 及g线 (波长436nm) 进行图案化曝光,然后使用光刻用小型显影装置 (AD-2000; 泷泽产业 (株) 制) 进行显影,制作组合物的显影后膜。

[0301] 使用FPD检查显微镜 (MX-61L; Olympus Corporation制),对所制作的显影后膜的分辨图案进行观察,将以1比1的宽度形成20μm的线与间隙 (line and space) 图案的曝光量

(i线照度计的值)作为敏感度。

[0302] (2)FT-IR的评价方法

[0303] <FT-IR评价用固化膜的制作>

[0304] 图2中示出所使用的基板的示意图。首先,利用溅射法在 $38 \times 46\text{mm}$ 的无碱玻璃基板9的整个表面上形成 100nm 的ITO透明导电膜,进行蚀刻以形成第一电极10。另外,为了同时提取出第二电极,还同时形成了辅助电极11。用“Semico Clean 56”(商品名,Furuuchi Chemical Corporation制)对得到的基板进行10分钟的超声波清洗,然后用超纯水清洗。接下来,利用旋涂法将各实施例中使用的感光性树脂组合物(清漆)(参见表3的参考例)涂布在该基板整个表面上,在 120°C 的加热板上预烘烤2分钟。隔着光掩模对该膜进行UV曝光,然后用 2.38% 的TMAH水溶液进行显影,仅将曝光部分溶解,然后用纯水进行漂洗。将得到的聚酰亚胺前体图案在氮气氛下于 250°C 的烘箱中固化60分钟。通过上述操作,从而在宽度方向以 $155\mu\text{m}$ 的间距、在长度方向以 $465\mu\text{m}$ 的间距配置了宽 $50\mu\text{m}$ 、长 $260\mu\text{m}$ 的开口部,并以限定于基板有效区域内的方式形成了绝缘层12(所述绝缘层12具有从各开口部露出第一电极的形状)。通过上述操作,在每一边为 16mm 的四边形的基板有效区域中设置了绝缘层开口率为 18% 的绝缘层,该绝缘层的厚度约为 $2.0\mu\text{m}$ 。

[0305] <吸收光谱的测定及指标(a)、酸酐存在量的计算>

[0306] 使用Varian制Varian7000,利用ATR法测定吸收光谱。条件:检测器为DTGS(Deuterium Tri-Glycine Sulfate)检测器;ATR晶体为Ge;将入射角设为 45° ;测定中进行氮气吹扫。使用得到的谱图中的对应于芳香环的波数 1436cm^{-1} 处的强度 and 对应于酸酐的波数 1853cm^{-1} 处的强度,利用下述一般式算出指标(a)。另外,采用指标(a)作为酸酐的存在量。

[0307] 一般式:指标(a) = (1853cm^{-1} 的强度) / (1436cm^{-1} 的强度)。

[0308] <酸酐浓度Cx的校准曲线>

[0309] 为了通过邻苯二甲酸酐的加入量来调节固化膜中的酸酐浓度Cx,按照下述操作得到了碱溶性树脂(AS)。

[0310] 在干燥氮气流下,将 15.46g (0.04225mol)的BAHF、 0.62g (0.0025mol)的SiDA溶解于 250g 的NMP中。向其中加入 15.5g (0.05mol)的ODPA和 50g 的NMP,于 30°C 搅拌2小时。然后,加入 1.09g (0.01mol)的MAP(东京化成(株)制),于 40°C 继续搅拌2小时。进而,加入将 2.5g 吡啶(东京化成(株)制)用 15g 甲苯(东京化成(株)制)稀释而得到的溶液,装上冷凝管,在通过共沸将水与甲苯一起除去至体系外的同时,将溶液的温度设为 120°C 并反应2小时,进而于 180°C 反应2小时。使该溶液的温度降至室温,将溶液投入至 2L 水中,通过过滤来收集聚合物固体的沉淀。进而,用 2L 水清洗3次,利用 50°C 的真空干燥机将收集的聚合物固体干燥72小时,得到聚酰亚胺树脂(AS)。

[0311] 酞二叠氮化合物(B-1)的合成如后文所述。

[0312] 将通过上述操作得到的碱溶性树脂(AS)、酞二叠氮化合物(B-1)、邻苯二甲酸酐溶解于 32.0g 的丙二醇单甲基醚(以下称为PGME)和 8.0g 的 γ -丁内酯(以下称为GBL)中,然后用 $0.2\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯制的过滤器(住友电气工业(株)制)进行过滤,得到感光性树脂组合物(清漆)I~M。化合物的种类和量示于表1中。

[0313]

[表 1]		(A) 具有羧酸结构的碱 溶性树脂	(B) 感光剂	(C) 有机溶剂	邻苯二甲酸酐
感光性 树脂组 合物	I	AS	B-1	PGME/GBL	
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g	0.0g
J		AS	B-1	PGME/GBL	
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g	0.0126g
K		AS	B-1	PGME/GBL	
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g	0.084g
L		AS	B-1	PGME/GBL	
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g	0.168g
M		AS	B-1	PGME/GBL	
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g	0.342g

[0314] 使用这些清漆并按照上述方法来制作固化膜,测定吸收光谱,将结果示于表4中。进而,将基于表2而得到的校准曲线示于图3中。利用该校准曲线从指标 (a) 算出固化膜中的

酸酐浓度 C_x 。

[0315] [表2]

[0316]

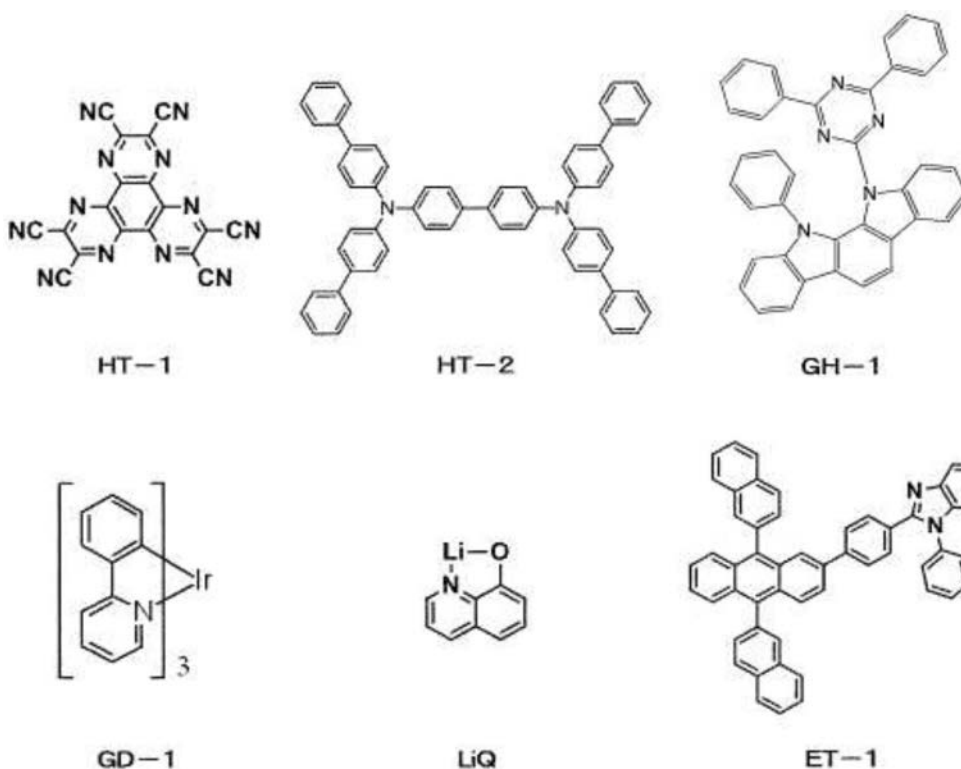
	绝缘层	酸酐的浓度 C_x	利用 FT-IR 测得的吸收强度和指标 (a)		
	感光性树脂组合物	mmol/g	1853 cm^{-1} 的强度	1436 cm^{-1} 的强度	指标 (a)
校准曲线 1	I	0	0.00000	0.00650	0.000
校准曲线 2	J	0.0075	0.00002	0.00518	0.004
校准曲线 3	K	0.05	0.00014	0.00530	0.026
校准曲线 4	L	0.10	0.00027	0.00445	0.061
校准曲线 5	M	0.20	0.00052	0.00448	0.116

[0317] (3) 长期可靠性的评价方法

[0318] <有机EL显示装置的制作>

[0319] 利用与(2)同样的方法,使用形成有反射电极、第一电极、绝缘层的基板来制作有机EL显示装置。作为预处理,进行氮等离子体处理,然后,利用真空蒸镀法形成包含发光层的有机EL层13。需要说明的是,蒸镀时的真空度为 1×10^{-3} Pa以下,在蒸镀中使基板相对于蒸镀源旋转。首先,作为空穴注入层蒸镀10nm的化合物(HT-1),作为空穴传输层蒸镀50nm的化合物(HT-2)。接下来,以掺杂浓度成为10%的方式,在发光层上以40nm的厚度蒸镀作为主体材料的化合物(GH-1)和作为掺杂剂材料的化合物(GD-1)。接下来,将作为电子传输材料的化合物(ET-1)和化合物(LiQ)以1:1的体积比层叠为40nm的厚度。有机EL层中使用的化合物的结构如下所示。

[0320] [化学式6]



[0321]

[0322] 接下来,蒸镀2nm的化合物(LiQ),然后以10:1的体积比蒸镀60nm的Mg及Ag,从而形成第二电极14。最后,通过在低湿氮气氛下使用环氧树脂系粘接剂粘接盖状玻璃板从而进行密封,在1片基板上制作4个每一边为5mm的四边形的发光装置。需要说明的是,此处所述的膜厚是晶体振荡式膜厚监控器的显示值。

[0323] <长期可靠性的评价>

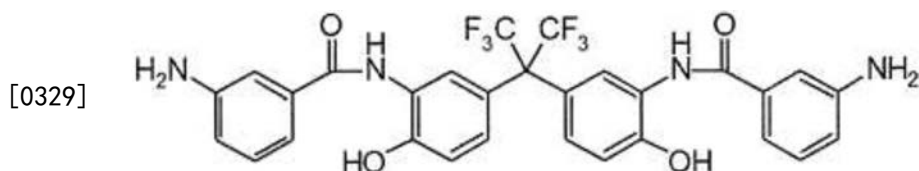
[0324] 将所制作的有机EL显示装置以发光面朝上的方式载置于已加热至80℃的加热板上,照射波长为365nm、照度为0.6mW/cm²的UV光。经过250小时、500小时、1000小时后,以10mA/cm²的电流密度通过直流驱动使其发光,测定相对于发光像素面积而言的发光部的面积率(像素发光面积率)。作为利用该评价方法测得的经过1000小时后的像素发光面积率,若为80%以上则可以说长期可靠性优异,若为90%以上则更优选。

[0325] 合成例1含有羟基的二胺化合物的合成

[0326] 将18.3g(0.05mol)的2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(以下称为BAHF)溶解于100mL的丙酮、17.4g(0.3mol)的环氧丙烷中,冷却至-15℃。向其中滴入将20.4g(0.11mol)的3-硝基苯甲酰氯溶解于100mL的丙酮而得到的溶液。滴入结束后,于-15℃反应4小时,然后恢复至室温。将析出的白色固体过滤,于50℃进行真空干燥。

[0327] 将30g固体放入至300mL的不锈钢高压釜中,使其分散于250mL的甲基溶纤剂中,添加2g的5%钨-碳。用气球向其中导入氢,在室温下进行还原反应。约2小时后,确认气球不再继续软缩从而使反应结束。反应结束后,进行过滤从而除去作为催化剂的钨化合物,用旋转蒸发器进行浓缩,得到下式表示的含有羟基的二胺化合物。

[0328] [化学式7]



[0330] 合成例2碱溶性树脂(A-1)的合成

[0331] 在干燥氮气流下,将29.30g (0.08mol)的BAHF、1.24g (0.005mol, SiDA)的1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、3.27g (0.03mol)作为封端剂的3-氨基苯酚(东京化成工业(株)制,3-APh)溶解于80g的N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为NMP)中。向其中加入31.2g的3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐(Manac(株)制,0.1mol,ODPA)和20g的NMP,于20℃反应1小时,接下来,于50℃反应4小时。然后,添加15g的二甲苯,在使水与二甲苯共沸的同时于150℃搅拌5小时。搅拌结束后,将溶液投入至3L的水中,得到白色沉淀。通过过滤来收集该沉淀,用水清洗3次,然后利用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到作为聚酰亚胺的碱溶性树脂(A-1)。利用红外吸收光谱对得到的聚合物固体进行测定,结果在1780cm⁻¹附近、1377cm⁻¹附近检测来自聚酰亚胺的酰亚胺结构的吸收峰。

[0332] 合成例3碱溶性树脂(A-2)的合成

[0333] 在干燥氮气流下,将31.0g (0.10mol)的ODPA溶解于500g的NMP中。向其中加入45.35g (0.075mol)合成例1中得到的含有羟基的二胺化合物、1.24g (0.005mol)的1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷及50g的NMP,使其于20℃反应1小时,接着于50℃反应2小时。接下来,加入4.36g (0.04mol)作为封端剂的4-氨基苯酚及5g的NMP,于50℃反应2小时。然后,经10分钟滴入用50g的NMP将41.7g (0.35mol)的N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛稀释而得到的溶液。滴入后,于50℃搅拌3小时。搅拌结束后,将溶液冷却至室温,然后,将溶液投入至3L的水中,得到白色沉淀。通过过滤来收集该沉淀,用水清洗3次,然后利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到作为聚酰亚胺前体的碱溶性树脂(A-2)。

[0334] 合成例4碱溶性树脂(A-3)的合成

[0335] 将N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛设为23.8g (0.20mol),除此以外,与合成例3同样地操作,得到作为聚酰亚胺的碱溶性树脂(A-3)。

[0336] 合成例5碱溶性树脂(A-4)的合成

[0337] 将N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛设为33.4g (0.28mol),除此以外,与合成例3同样地操作,得到作为聚酰亚胺的碱溶性树脂(A-4)。

[0338] 合成例6碱溶性树脂(A-5)的合成

[0339] 将N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛设为17.9g (0.15mol),除此以外,与合成例3同样地操作,得到作为聚酰亚胺的碱溶性树脂(A-5)。

[0340] 合成例7碱溶性树脂(A-6)的合成

[0341] 将N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛设为11.9g (0.10mol),除此以外,与合成例3同样地操作,得到作为聚酰亚胺的碱溶性树脂(A-6)。

[0342] 合成例8碱溶性树脂(A-7)的合成

[0343] 在干燥氮气流下,加入31.0g (0.10mol)的ODPA、74.1g (1.0mol)的2-丁醇、0.51g (0.05mol)的三乙胺,于80℃搅拌5小时使其反应。利用减压蒸馏除去剩余的2-丁醇,得到3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二叔丁酯。接下来,向烧瓶中加入21.41g的亚硫酰氯、80.0g的甲

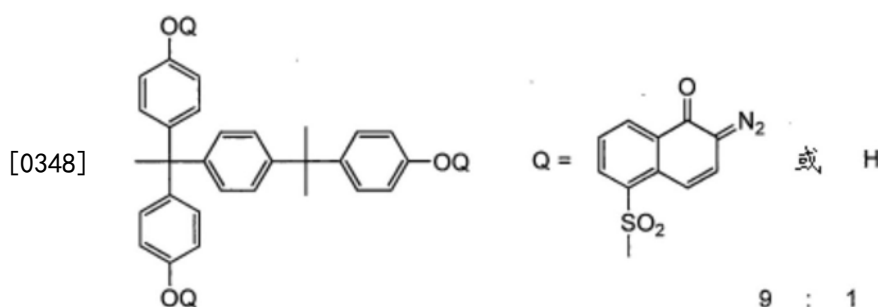
苯,于40℃反应3小时,然后,利用减压蒸馏除去甲苯。向其中加入150g的NMP,得到3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二叔丁酯二氯化物的溶液。

[0344] 接下来,在干燥氮气流下,加入150g的NMP、29.30g (0.08mol) 的2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、1.52g (0.01mol) 的3,5-二氨基苯甲酸、2.18g (0.02mol) 的4-氨基苯酚,搅拌使其溶解后,添加28.48g的吡啶,在将温度保持在0~5℃的同时,经1小时滴入3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二叔丁酯二氯化物的溶液,滴入后进一步搅拌2小时。搅拌结束后,将溶液投入至3L的水中,得到白色沉淀。通过过滤来收集该沉淀,用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到作为聚酰亚胺前体的碱溶性树脂(A-7)。

[0345] 合成例9醌二叠氮化合物(B-1)的合成

[0346] 在干燥氮气流下,将21.22g (0.05mol) TrisP-PA(商品名,本州化学工业(株)制)和36.27g (0.135mol) 的二叠氮基萘醌-5-磺酰氯溶解于450g的1,4-二氧杂环己烷中,使其为室温。以体系内不达到35℃以上的方式向其中滴入已与50g的1,4-二氧杂环己烷混合的15.18g三乙胺。滴入后于30℃搅拌2小时。将三乙胺盐过滤,将滤液投入至水中。然后,通过过滤来收集析出的沉淀。利用真空干燥机将该沉淀干燥,得到下式表示的醌二叠氮化合物(B-1)。

[0347] [化学式8]



[0349] 合成例10醌二叠氮化合物(B-2)的合成

[0350] 将二叠氮基萘醌-5-磺酰氯设为28.14g (0.105mol),除此以外,与合成例9同样地操作,得到醌二叠氮化合物(B-2)。

[0351] 参考例1

[0352] 将10.0g上述合成例2中得到的碱溶性树脂(A-1)、1.2g的(B-1)溶解于32.0g的丙二醇单甲基醚(以下称为PGME)和8.0g的γ-丁内酯(以下称为GBL)中,然后用0.2μm的聚四氟乙烯制的过滤器(住友电气工业(株)制)进行过滤,得到感光性树脂组合物(清漆)A。

[0353] 参考例2~8

[0354] 利用与参考例1同样的方法,化合物的种类和量如表3记载的那样,得到清漆B~H。

[0355] 实施例1~10、比较例1~6

[0356] 绝缘层使用表3记载的感光性树脂组合物(清漆),利用上述<有机EL显示装置的制作>中记载的方法制作有机EL显示装置。对于实施例9而言,除了在曝光后追加实施1000mJ/cm²的漂白处理以外,其余与实施例1同样。对于实施例5~8、比较例4~6而言,将宽50μm、长260μm的开口部变更为宽70μm、长260μm,将绝缘层开口率设为25%。使用这些有机EL显示装置,利用上述<长期可靠性的评价>中记载的方法实施有机EL显示装置的长期可靠性试验。评价结果示于表4中。

[0357]

[表 3]

	感光性 树脂组合物	(A) 具有羧酸结构的 碱性树脂	(B) 感光剂	(C) 有机溶剂
参考例 1	A	A-1	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 2	B	A-2	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 3	C	A-3	B-2	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 4	D	A-4	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 5	E	A-3	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 6	F	A-5	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 7	G	A-6	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g
参考例 8	H	A-7	B-1	PGME/GBL
		10.0g	1.2g	32.0g/8.0g

[0358]

[表 4]

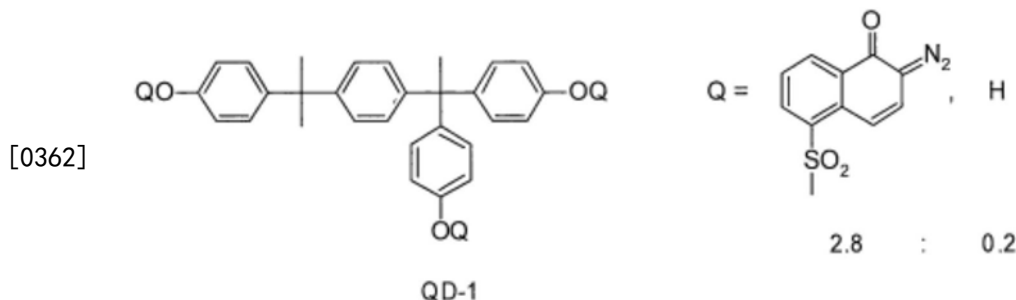
	绝缘层	感光特性	酸酐的存在量	利用 FT-IR 测得的吸收强度和指标 (a)			有机 EL 装置长期可靠性 像素发光面积率[%]		
				1853cm ⁻¹ 的强度	1436cm ⁻¹ 的强度	指标 (a)	250hr	500hr	1000hr
比较例 1	感光性树脂组合物	500mJ/cm ²	0.001	0.00005	0.0572	0.001	100	99	97
实施例 1		150mJ/cm ²	0.022	0.0011	0.0496	0.022	100	97	95
实施例 2		147mJ/cm ²	0.026	0.0011	0.0418	0.026	99	95	91
实施例 3		145mJ/cm ²	0.032	0.0014	0.0435	0.032	96	92	88
实施例 4		140mJ/cm ²	0.038	0.0015	0.0392	0.038	93	88	80
比较例 2		130mJ/cm ²	0.061	0.0030	0.0491	0.061	90	70	30
比较例 3		120mJ/cm ²	0.084	0.0043	0.0513	0.084	81	49	0
比较例 4		500mJ/cm ²	0.001	0.00004	0.0556	0.001	100	99	99
实施例 5		150mJ/cm ²	0.023	0.0012	0.0528	0.023	100	98	97
实施例 6		147mJ/cm ²	0.026	0.0013	0.0495	0.026	99	97	95
实施例 7	感光性树脂组合物	145mJ/cm ²	0.030	0.0013	0.0435	0.030	96	94	93
实施例 8		140mJ/cm ²	0.039	0.0014	0.0355	0.039	94	90	85
比较例 5		130mJ/cm ²	0.059	0.0028	0.0477	0.059	91	79	62
比较例 6		120mJ/cm ²	0.076	0.0041	0.0539	0.076	85	68	39
实施例 9		150mJ/cm ²	0.005	0.0002	0.0421	0.005	100	99	97
实施例 10		175mJ/cm ²	0.023	0.0011	0.0488	0.023	98	94	89

[0359] 合成例11具有萘醌二叠氮结构的化合物(QD-1)的合成

[0360] 在干燥氮气流下,在三颈烧瓶中称量21.23g (0.05mol) 的TrisP-PA、37.62g

(0.14mol)的二叠氨基萘醌-5-磺酰氯,使其溶解于450g的1,4-二氧杂环己烷中,使其为室温。以体系内不达到35℃以上的方式,一边搅拌一边向其中滴入50g的1,4-二氧杂环己烷与15.58g (0.154mol)的三乙胺的混合溶液。滴入结束后,将混合溶液于30℃搅拌2小时。搅拌后,利用过滤将析出的三乙胺盐除去,然后,将滤液投入至水中,搅拌,过滤得到析出的固体沉淀。利用减压干燥使得到的固体干燥,得到下述结构的具有萘醌二叠氮结构的化合物(QD-1)。

[0361] [化学式9]



[0363] 合成例12聚酰亚胺(PI-1)的合成

[0364] 在干燥氮气流下,在三颈烧瓶中称量31.13g (0.085mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为77.3mol%)的BAHF、6.21g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为4.5mol%)的SiDA、2.18g (0.020mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为9.5mol%)作为封端剂的MAP、150.00g的NMP,并使其溶解。向其中添加在50.00g的NMP中溶解有31.02g (0.10mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元为100mol%)的ODPA而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接下来,于50℃搅拌4小时。然后,添加15g的二甲苯,在将水与二甲苯一起共沸的同时,于150℃搅拌5小时。反应结束后,将反应溶液投入至水3L中,过滤得到析出固体沉淀。将得到的固体用水清洗3次。然后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰亚胺(PI-1)。

[0365] 合成例13聚酰亚胺前体(PIP-1)的合成

[0366] 在干燥氮气流下,在三颈烧瓶中称量31.02g (0.10mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元为100mol%)的ODPA、150g的NMP,并使其溶解。向其中添加在50g的NMP中溶解有25.64g (0.070mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为56.0mol%)的BAHF、6.21g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为4.0mol%)的SiDA而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接下来,于50℃搅拌2小时。接下来,添加在15g的NMP溶解有5.46g (0.050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为40.0mol%)作为封端剂的MAP而得到的溶液,于50℃搅拌2小时。然后,经10分钟滴入在15g的NMP中溶解有23.83g (0.20mol)的DFA而得到的溶液。滴入结束后,于50℃搅拌3小时。反应结束后,将反应溶液冷却至室温,然后将反应溶液投入至3L水中,过滤得到析出的固体沉淀。将得到的固体用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰亚胺前体(PIP-1)。

[0367] 合成例14聚苯并噁唑前体(PBOP-1)的合成

[0368] 在装满甲苯且装有Dean-Stark分水器及冷凝管的500mL圆底烧瓶中,称量34.79g (0.095mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为95.0mol%)的BAHF、1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元为5.0mol%)的SiDA、70.00g的NMP,

并使其溶解。向其中添加在20.00g的NMP中溶解有19.06g (0.080mol; 相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元为66.7mol%)的BFE而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接下来,于50℃搅拌2小时。接下来,添加在10g的NMP中溶解有6.57g (0.040mol; 相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元为33.3mol%)作为封端剂的NA而得到的溶液,于50℃搅拌2小时。然后,在氮气氛下于100℃搅拌2小时。反应结束后,将反应溶液投入至水3L中,过滤得到析出的固体沉淀。将得到的固体用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,用水清洗3次,然后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚苯并噁唑前体(PBOP-1)。

[0369] 合成例15聚硅氧烷溶液(PS-1)的合成

[0370] 向三颈烧瓶中加入28.95g (42.5mol%)的MeTMS、49.57g (50mol%)的PhTMS、74.01g的PGMEA。向烧瓶内以0.05L/min的速度流入空气,一边搅拌一边将混合溶液用油浴加热至40℃。进一步在搅拌混合溶液的同时,经10分钟滴入在27.71g的水中溶解有0.442g的磷酸而得到的磷酸水溶液。滴入结束后,于40℃搅拌30分钟,使硅烷化合物水解。水解结束后,添加在8.22g的PGMEA中溶解有9.84g (7.5mol%)的TMSucA而得到的溶液。然后,将浴温设为70℃并搅拌1小时后,接着将浴温升温至115℃。升温开始之后,约1小时后溶液的内温达到100℃,从此时开始加热搅拌2小时(内温为100~110℃)。将加热搅拌2小时而得到的树脂溶液用冰浴进行冷却,然后分别以相对于树脂溶液为2重量%的量加入阴离子交换树脂及阳离子交换树脂,搅拌12小时。搅拌后,将阴离子交换树脂及阳离子交换树脂过滤除去,得到聚硅氧烷溶液(PS-1)。得到的聚硅氧烷的Mw为4,000,羧酸当量为910。

[0371] 合成例16 Cardo系树脂(CD-1)的合成

[0372] 在三颈烧瓶中称量35.04g (0.10mol)的BHPF、40.31g的MBA,并使其溶解。向其中添加在30.00g的MBA中溶解有27.92g (0.090mol)的ODPA、2.96g (0.020mol)作为封端剂的PHA而得到的溶液,于20℃搅拌1小时。然后,在氮气氛下于150℃搅拌5小时。反应结束后,向得到的溶液中添加在10.00g的MBA中溶解有14.22g (0.10mol)的GMA、0.135g (0.0010mol)的DBA、0.037g (0.0003mol)的4-MOP而得到的溶液,于90℃搅拌4小时,得到Cardo系树脂溶液(CD-1)。得到的Cardo系树脂的Mw为4,000,羧酸当量为800,双键当量为800。

[0373] 合成例17丙烯酸树脂溶液(AC-1)的合成

[0374] 向三颈烧瓶中加入0.821g (1mol%)的AIBN、29.29g的PGMEA。接下来,加入21.52g (50mol%)的MAA、22.03g (20mol%)的TCDM、15.62g (30mol%)的STR,于室温搅拌片刻,利用鼓泡将烧瓶内进行充分的氮置换,然后,于70℃搅拌5小时。接下来,向得到的溶液中添加在59.47g的PGMEA中溶解有14.22g (20mol%)的GMA、0.676g (1mol%)的DBA、0.186g (0.3mol%)的4-MOP而得到的溶液,于90℃搅拌4小时,得到丙烯酸树脂溶液(AC-1)。得到的丙烯酸树脂的Mw为15,000,羧酸当量为490,双键当量为730。

[0375] 将合成例12~17的组成归纳示于表5~表9中。

[0376] [表5]

[0377]

	聚合物	单体[摩尔比]			
		四羧酸及其衍生物	二胺及其衍生物		封端剂
合成例 12	聚酰亚胺 (PI-1)	ODPA (100)	BAHF (85)	SiDA (5)	MAP (20)
合成例 13	聚酰亚胺前体 (PIP-1)	6FDA (100)	BAHF (70)	SiDA (5)	MAP (50)

[0378] [表6]

[0379]

	聚合物	单体[摩尔比]			
		二羧酸及其衍生物 二甲酰基化合物及其衍生物	二氨基苯酚化合物及其衍生物 二羟基二胺及其衍生物		
合成例 14	聚苯并噁唑前体 (PBOP-1)	BFE (80)	NA (40)	BAHF (95)	SiDA (5)

[0380] [表7]

[0381]

	聚合物	单体[mol%]		
		三官能有机硅烷		
合成例 15	聚硅氧烷溶液 (PS-1)	MeTMS (45)	PhTMS (50)	TMSSucA (5)

[0382] [表8]

[0383]

	聚合物	单体[摩尔比]			
		具有羟基及 2 个以上芳香族基团的化合物	四羧酸 二酐 四羧酸	封端剂	具有乙烯性双键基团及环氧基的不饱和化合物
合成例 16	Cardo 系树脂 (CD-1)	BHPF (100)	ODPA (90)	PHA (20)	GMA (100)

[0384] [表9]

[0385]

	聚合物	单体[摩尔比]			
		具有酸性基团的共聚成分	具有芳香族基团的共聚成分	具有脂环式基团的共聚成分	具有乙烯性双键基团及环氧基的不饱和化合物
合成例 17	丙烯酸树脂溶液 (AC-1)	MAA (50)	STR (30)	TCDM (20)	GMA (20)

[0386] 制备例1颜料分散液 (Bk-1) 的制备

[0387] 称量作为树脂的合成例1中得到的聚酰亚胺 (PI-1) 的30重量%的MBA溶液138.0g、13.8g作为分散剂的S-20000、685.4g作为溶剂的MBA、82.8g作为着色剂的Bk-S0100CF并混合,使用高速分散机(均质分散机2.5型;PRIMIX (株) 制) 搅拌20分钟,得到预分散液。向具备填充有75%的**0.30mmφ**的氧化锆粉碎球 (YTZ; Tosoh Corporation制) 作为颜料分散用的陶瓷珠的离心分离器的Ultra Apex Mill (UAM-015; 寿工业 (株) 制) 中,供给得到的予分散液,以转子的圆周速度为7.0m/s的条件处理3小时,得到固态成分浓度为15重量%、着色剂/树脂/分散剂=60/30/10 (重量比) 的颜料分散液 (Bk-1)。得到的颜料分散液中的颜料的数均粒径为100nm。

[0388] 制备例2~7颜料分散液 (Bk-2) ~颜料分散液 (Bk-7) 的制备

[0389] 按表10中记载的比率,与制备例1同样地进行颜料分散,得到颜料分散液 (Bk-2) ~颜料分散液 (Bk-7)。

[0390] 将制备例1~7的组成归纳示于表10中。

[0391]

[表 10]

	分散液	组成[重量%]		
		(F)着色材料	(A)具有羧酸结构的 碱性树脂	(G)分散剂
制备例 1	颜料分散液 (Bk-1)	Bk-S0100CF (60)	聚酰亚胺 (PI-1) (30)	S-20000 (10)
制备例 2	颜料分散液 (Bk-2)	Bk-S0100CF (60)	聚酰亚胺前体(PIP-1) (20)	S-20000 (20)
制备例 3	颜料分散液 (Bk-3)	Bk-S0100CF (60)	聚苯并噁唑前体 (PBPO-1) (20)	S-20000 (20)
制备例 4	颜料分散液 (Bk-4)	Bk-S0100CF (60)	聚硅氧烷 (PS-1) (20)	S-20000 (20)
制备例 5	颜料分散液 (Bk-5)	Bk-S0100CF (60)	Cardo 系树脂 (CD-1) (20)	S-20000 (20)
制备例 6	颜料分散液 (Bk-6)	Bk-S0100CF (60)	丙烯酸树脂 (AC-1) (20)	S-20000 (20)
制备例 7	颜料分散液 (Bk-7)	TPK-1227 (60)	聚酰亚胺 (PI-1) (20)	D.BYK-167 (20)

[0392] [实施例11]

[0393] 在黄色灯下,称量0.256g的NCI-831,添加10.186g的MBA,进行搅拌使其溶解。接下

来,添加合成例12中得到的聚酰亚胺(PI-1)的30重量%的MBA溶液0.300g、合成例13中得到的聚酰亚胺前体(PIP-1)的30重量%的MBA溶液2.275g、DPHA的80重量%的MBA溶液1.422g并进行搅拌,以均匀溶液的形式得到调和液。接下来,称量12.968g制备例1中得到的颜料分散液(Bk-1),向其中添加12.032g上述得到的调和液并进行搅拌,形成均匀溶液。然后,将得到的溶液用0.45 $\mu\text{m}\phi$ 的过滤器进行过滤,制备感光性树脂组合物1。绝缘层使用感光性树脂组合物1,按上述<有机EL显示装置的制作>中记载的方法制作有机EL显示装置。使用制作的有机EL显示装置,利用上述<长期可靠性的评价>中记载的方法实施长期可靠性试验。评价结果示于表13中。

[0394] [实施例12~19及比较例7~11]

[0395] 与实施例11同样地操作,以表11和表12中记载的组成来制备感光性树脂组合物2~14。绝缘层使用表11和表12中记载的感光性树脂组合物(清漆),利用上述<有机EL显示装置的制作>中记载的方法制作有机EL显示装置。使用这些有机EL显示装置,利用上述<长期可靠性的评价>中记载的方法实施有机EL显示装置的长期可靠性试验。评价结果示于表13中。

[0396]

[表 11]

	感光 性树 脂组 合物	组成 [重量份]										来自添加至颜 料分散液中的(F) 着色材料	敏化 剂	链转 移剂	溶剂
		(A) 具有羧酸结构的碱溶性树脂					(E) 自由 基聚 性单体	(B) 感光剂	来自颜料分 散液的(F)着 色材料	来自颜料分 散液的(G)分 散剂					
		颜料 分散 液	来自颜 料分散 液的第 1 树脂	来自添加至 颜料分散液 中的第 1 树脂	来自颜料 分散液 第 2 树脂	来自添加至 颜料分散液 中的第 2 树脂									
实施例 11	1	Bk-1	PI-1 (26.3)	PI-1 (21.7)	-	PIP-1 (12)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (52.7)	S-20000 (8.8)	-	-	MBA		
实施例 12	2	Bk-2	-	PI-1 (24)	PIP-1 (19.2)	PIP-1 (16.8)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	MBA		
实施例 13	3	Bk-2	-	PI-1 (18)	PIP-1 (19.2)	PIP-1 (22.8)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	MBA		
实施例 14	4	Bk-1	PI-1 (26.3)	PI-1 (15.7)	-	PIP-1 (28)	DPHA (30)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF(52.7)	S-20000 (8.8)	-	-	MBA		
实施例 15	5	Bk-3	-	PI-1 (30)	PBOP-1 (19.2)	PBP-1 (10.8)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	MBA		
实施例 16	6	Bk-4	-	PI-1 (30)	PS-1 (19.2)	PS-1 (10.8)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	MBA		
实施例 17	7	Bk-5	-	PI-1 (30)	CD-1 (19.2)	CD-1 (10.8)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	MBA		
实施例 18	8	Bk-6	-	PI-1 (30)	AC-1 (19.2)	AC-1 (10.8)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	MBA		
实施例 19	9	Bk-7	PI-1 (19.2)	PI-1 (10.8)	-	PIP-1 (30)	DPHA (40)	NCl-831 (9)	TPK-1227 (57.5)	D.BYK-167 (19.2)	-	-	MBA		

[0397]

[表 12]

	感光 性树 脂组 合物	组成 [重量份]											具有苯配 二叠氮结 构的化合 物	溶解促 进剂	溶剂
		(A) 具有羧酸结构的碱溶性树脂						(E)自由 基聚合 性单体	(B) 感光剂	来自颜料分 散液的(F)着 色材料	来自颜料分 散液的 (G)分散剂	来自添加至颜 料分散液中的 (F)着色材料			
		颜料 分散 液	来自颜 料分散 液的第 1 树脂	来自添加 至颜料分 散液中的 调和液的 第 1 树脂	来自颜 料分散 液的第 2 树脂	来自添加至 颜料分散液 中的调和液 的第 2 树脂									
比较例 7	10	Bk-1	PI-1 (26.3)	PI-1 (33.7)	-	-	DPHA (40)	NCI-831 (9)	Bk-S0100CF (52.7)	S-20000 (8.8)	-	-	-	MBA	
比较例 8	11	Bk-2	-	PI-1 (12)	PIP-1 (19.2)	PIP-1 (28.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA	
比较例 9	12	Bk-5	-	-	CD-1 (19.2)	CD-1 (40.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA	
比较例 10	13	Bk-6	-	-	AC-1 (19.2)	AC-1 (40.8)	DPHA (40)	NCI-831 (9)	Bk-S0100CF (57.5)	S-20000 (19.2)	-	-	-	MBA	
比较例 11	14	Bk-1	PI-1 (30)	PI-1 (20)	-	PIP-1 (50)	-	-	Bk-S0100CF (60)	S-20000 (10)	-	QD-1 (20)	TrisP-P A (10)	MBA	

[0398]

[表 13]	绝缘层	感光特性	酸酐的存在量	利用 FT-IR 测得的吸收强度和指标 (a)			有机 EL 装置长期可靠性		
				1853cm ⁻¹ 的强度	1436cm ⁻¹ 的强度	指标 (a)	250hr	500hr	1000hr
实施例 11	1	55mJ/cm ²	0.009	0.0005	0.0552	0.009	100	99	99
实施例 12	2	50mJ/cm ²	0.011	0.0006	0.0527	0.011	100	97	97
实施例 13	3	45mJ/cm ²	0.023	0.0010	0.0430	0.023	99	94	91
实施例 14	4	50mJ/cm ²	0.016	0.0007	0.0425	0.016	99	99	95
实施例 15	5	50mJ/cm ²	0.036	0.0015	0.0416	0.036	93	86	81
实施例 16	6	50mJ/cm ²	0.029	0.0014	0.0483	0.029	94	90	85
实施例 17	7	45mJ/cm ²	0.028	0.0014	0.0501	0.028	92	88	87
实施例 18	8	40mJ/cm ²	0.029	0.0017	0.0580	0.029	96	94	90
实施例 19	9	60mJ/cm ²	0.034	0.0016	0.0467	0.034	98	90	82
比较例 7	10	60mJ/cm ²	0.062	0.0030	0.0486	0.062	81	58	30
比较例 8	11	40mJ/cm ²	0.057	0.0026	0.0457	0.057	85	69	42
比较例 9	12	45mJ/cm ²	0.046	0.0018	0.0391	0.046	85	70	50
比较例 10	13	40mJ/cm ²	0.050	0.0022	0.0440	0.050	80	70	48
比较例 11	14	800mJ/cm ²	0.059	0.0030	0.0507	0.059	80	60	40

[0399] [化合物简称的说明]
[0400] 4,4'-DAE:4,4'-二氨基二苯基醚

- [0401] 4-MOP:4-甲氧基苯酚
- [0402] 6FDA:2,2-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐;4,4'-六氟丙烷-2,2-二基-双(1,2-邻苯二甲酸酐)
- [0403] 6FDAc:2,2-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷;4,4'-六氟丙烷-2,2-二基-双(1,2-邻苯二甲酸)
- [0404] AcrTMS:3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0405] AIBN:2,2'-偶氮双(异丁腈)
- [0406] BAHF:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷
- [0407] BAPF:9,9-双(3-氨基-4-羟基苯基)芴
- [0408] BFE:1,2-双(4-甲酰基苯基)乙烷
- [0409] BGEF:9,9-双[4-(2-环氧丙氧基乙氧基)苯基]芴
- [0410] BGPF:9,9-双(4-环氧丙氧基苯基)芴
- [0411] BHEF:9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴
- [0412] BHPF:9,9-双(4-羟基苯基)芴
- [0413] Bis-A-AF:2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷
- [0414] Bk-S0084:“PALIOGEN”(注册商标)BLACK S0084(BASF制;一次粒径为0~100nm的花系黑色颜料)
- [0415] Bk-S0100CF:“IRGAPHOR”(注册商标)BLACK S0100CF(BASF制;一次粒径为40~80nm的苯并呋喃酮系黑色颜料)
- [0416] Bk-TH-807:“NUBIAN”(注册商标)BLACK TH-807(Orient Chemical Industries, Co.,Ltd制;吡嗪系黑色染料)
- [0417] BnMA:甲基丙烯酸苄酯
- [0418] BSAA:2,2'-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐
- [0419] BZAc:苯甲酸
- [0420] cyEpoTMS:2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷
- [0421] DBA:二苄基胺
- [0422] D.BYK-167:“DISPERBYK”(注册商标)-167(BYK Chemie Japan(株)制;具有胺值的分散剂)
- [0423] D.Y.201:C.I.分散黄201
- [0424] DETX-S:“KAYACURE”(注册商标)DETX-S(日本化药(株)制;2,4-二乙基噻吨酮)
- [0425] DFA:N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛
- [0426] DMeDMS:二甲基二甲氧基硅烷
- [0427] DMF:N,N-二甲基甲酰胺
- [0428] DPHA:“KAYARAD”(注册商标)DPHA(日本化药(株)制;二季戊四醇六丙烯酸酯)
- [0429] ED-900:“JEFFAMINE”(注册商标)ED-900(HUNTSMAN制;具有氧化烯(oxyalkylene)结构的二胺)
- [0430] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯
- [0431] HCl:盐酸
- [0432] HFHA:N,N'-双[5,5'-六氟丙烷-2,2-二基-双(2-羟基苯基)]双(3-氨基苯甲酰胺)

- [0433] IC1:一氯化碘
- [0434] IGZO:氧化铟镓锌
- [0435] ITO:氧化铟锡
- [0436] KOH:氢氧化钾
- [0437] KI:碘化钾
- [0438] MAA:甲基丙烯酸
- [0439] MAP:3-氨基苯酚;间氨基苯酚
- [0440] MBA:乙酸3-甲氧基正丁酯
- [0441] MeTMS:甲基三甲氧基硅烷
- [0442] MgAg:镁银
- [0443] MT-PE1:“Karenz MT”-PE1(昭和电工(株)制;季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))
- [0444] NA:5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐;纳迪克酸酐
- [0445] NapTMS:1-萘基三甲氧基硅烷
- [0446] Na₂S₂O₃:硫代硫酸钠
- [0447] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮
- [0448] ODPa:双(3,4-二羧基苯基)醚二酐;氧代二邻苯二甲酸二酐
- [0449] ODPaC:双(3,4-二羧基苯基)醚;氧代二邻苯二甲酸
- [0450] P.B.15:6:C.I.颜料蓝15:6
- [0451] P.R.254:C.I.颜料红254
- [0452] P.Y.139:C.I.颜料黄139
- [0453] PA-5600:“NUBIAN”(注册商标)BLUE PA-5600(Orient Chemical Industries, Co.,Ltd制;蓝色染料)
- [0454] PET:聚对苯二甲酸乙二醇酯
- [0455] PGDA:丙二醇二乙酸酯
- [0456] PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯
- [0457] PHA:邻苯二甲酸酐
- [0458] PhTMS:苯基三甲氧基硅烷
- [0459] PI:聚酰亚胺
- [0460] S-20000:“SOLSPERSE”(注册商标)20000(Lubrizol制;聚醚系分散剂)
- [0461] SiDA:1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷
- [0462] S.B.63:C.I.溶剂蓝63
- [0463] S.R.18:C.I.溶剂红18
- [0464] STR:苯乙烯
- [0465] TCDM:甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯;二羟甲基-三环癸烷二甲基丙烯酸酯
- [0466] TFEMA:甲基丙烯酸(2,2,2-三氟)乙酯
- [0467] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯
- [0468] TFPrTMS:3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷
- [0469] THF:四氢呋喃

- [0470] TMOS:四甲氧基硅烷
- [0471] TMSSucA:3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐
- [0472] TPK-1227:进行了导入磺酸基的表面处理的炭黑(CABOT制)
- [0473] TrisP-PA:1,1-双(4-羟基苯基)-1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙烷
(本州化学工业(株)制)
- [0474] 附图标记说明
- [0475] 1:TFT
- [0476] 2:布线
- [0477] 3:TFT绝缘层
- [0478] 4:平坦化层
- [0479] 5:ITO
- [0480] 6:基板
- [0481] 7:接触孔
- [0482] 8:绝缘层
- [0483] 9:玻璃基板
- [0484] 10:第一电极
- [0485] 11:辅助电极
- [0486] 12:绝缘层
- [0487] 13:有机EL层
- [0488] 14:第二电极

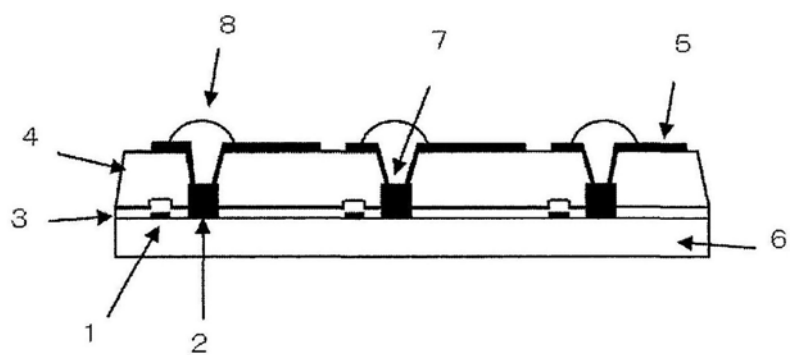


图1

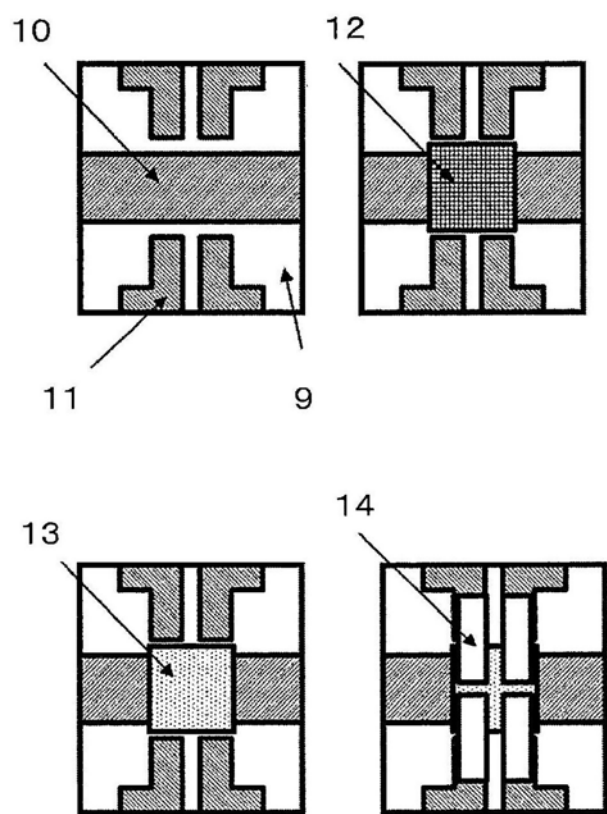


图2

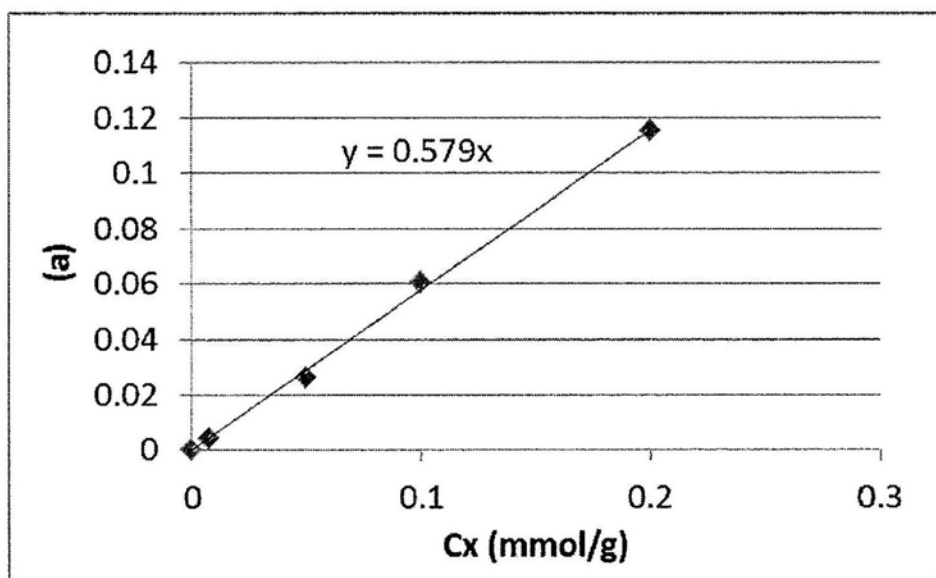


图3

专利名称(译)	有机EL显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN107409457B	公开(公告)日	2018-11-13
申请号	CN201680013192.7	申请日	2016-03-07
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	新井猛 龟本聪 三好一登		
发明人	新井猛 龟本聪 三好一登		
IPC分类号	H05B33/22 C08G73/10 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/12		
CPC分类号	C08G73/10 H01L51/5253 H01L2227/323 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/12 H05B33/22 H01L27/3258 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0042 H01L51/5237 H01L51/56		
代理人(译)	杨宏军 李国卿		
审查员(译)	苏治平		
优先权	2015047955 2015-03-11 JP		
其他公开文献	CN107409457A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的目的在于提供具有良好的敏感度、并且不引起发光亮度降低和像素收缩、长期可靠性优异的有机EL显示装置。为了实现上述目的，本发明具有以下的构成。即，有机EL显示装置，其中，形成于第一电极上的绝缘层是将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜，将被包含在该固化膜中的芳香环的存在量作为基准1时，同样地被包含在该固化膜中的酸酐的存在量为0.003以上且0.04以下。

