



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115700411 A

(43) 申请公布日 2023.02.07

(21) 申请号 202210796311.8

G02B 5/20 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.07

G03B 11/00 (2021.01)

(30) 优先权数据

2021-116726 2021.07.14 JP

(71) 申请人 东洋油墨SC控股株式会社

地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号

申请人 东洋翊绚株式会社

(72) 发明人 新户翔 小野寺由宇 吉田宽之

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 丁静 臧建明

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/033 (2006.01)

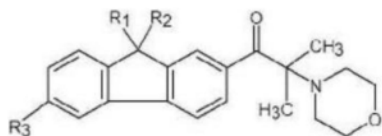
权利要求书1页 说明书52页

(54) 发明名称

感光性组合物、滤光器、图像显示装置及固体摄像元件

(57) 摘要

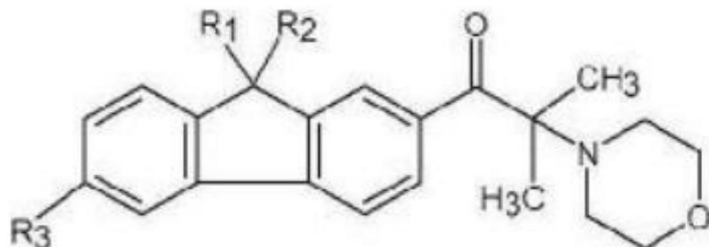
本发明的目的在于提供一种感光性组合物、滤光器、图像显示装置及固体摄像元件，其抑制显影后的被膜的水渍，耐热性良好且可形成优异的图案。所述课题可通过以下感光性组合物解决，所述感光性组合物包含碱可溶性树脂(A)、聚合性化合物(B)及光聚合引发剂(C)，且所述感光性组合物中，所述光聚合引发剂(C)包含下述通式(1)所表示的化合物(C1)及脲系光聚合引发剂(C2)。(通式(1)中， R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子、或碳原子数1~8的烷基。 R_3 表示氢原子或一价取代基。)通式(1) [化1]



1. 一种感光性组合物, 包含碱可溶性树脂(A)、聚合性化合物(B)及光聚合引发剂(C), 且所述感光性组合物中,

所述光聚合引发剂(C)包含下述通式(1)所表示的化合物(C1)及脲系光聚合引发剂(C2),

通式(1)



通式(1)中, R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子、或碳原子数1~8的烷基; R_3 表示氢原子或一价取代基。

2. 根据权利要求1所述的感光性组合物, 其中, 所述脲系光聚合引发剂(C2)包含在一分子中含有两个脲基的化合物(C2b)。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物, 其中, 所述碱可溶性树脂(A)包含碱可溶性树脂(A1), 所述碱可溶性树脂(A1)含有含脂环式烃的单体单元(a1)及含聚合性不饱和基的单体单元(a2)。

4. 根据权利要求3所述的感光性组合物, 其中, 所述碱可溶性树脂(A1)是含有均聚物的玻璃化温度为 0°C 以下的单体单元(a3)的树脂。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的感光性组合物, 还包含增感剂(D)。

6. 一种滤光器, 具有: 基板; 及滤光段, 由如权利要求1至5中任一项所述的感光性组合物而形成。

7. 一种图像显示装置, 具有如权利要求6所述的滤光器。

8. 一种固体摄像元件, 具有如权利要求6所述的滤光器。

感光性组合物、滤光器、图像显示装置及固体摄像元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性组合物、滤光器、图像显示装置及固体摄像元件。

背景技术

[0002] 作为图像显示装置或固体摄像元件等中使用的滤光器的一种的滤色器例如通过如下工序获得第一颜色的滤光段图案：将感光性组合物涂布于玻璃等透明基板，并通过干燥而从所述涂膜去除溶剂的工序；介隔具有所期望的图案形状的光掩模对所述涂膜照射放射线而使其硬化（以下称为曝光）的工序；继而，对所述涂膜的未曝光部进行清洗、去除（以下称为显影）的工序；其后，视需要为了使硬化膜充分硬化而进行加热处理（以下称为后烘烤）工序。而且，通过进行与此同样的操作可形成并制作其他颜色的滤光段图案。

[0003] 所述显影工序使用碱性的显影液来作为显影液，并对未曝光部分进行清洗、去除。此时，存在已曝光的部分缺失或剥落，使得图案形状产生缺陷的问题。另外，还存在当涂膜暴露于碱性的显影液时，产生涂膜变色的现象（以下称为水渍）的问题。因此，需要一种在显影工序中不产生图案形状的不良与水渍的感光性组合物。进而还存在后烘烤工序时，颜色发生变化的课题。

[0004] 另外，作为改善水渍的措施，专利文献1中公开了一种着色感光性树脂组合物，所述感光性着色组合物包含特定结构的碱可溶性树脂、及作为光聚合引发剂的脲酯衍生物化合物。另外，专利文献2中公开了一种包含特定结构的氟系表面活性剂的抗蚀剂组合物。作为改善显影时的图案缺损的措施，专利文献3中公开了包含具有环氧烷结构的聚合性化合物的着色组合物。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] [专利文献1]日本专利特开2017-173787号公报

[0008] [专利文献2]日本专利特开2016-102212号公报

[0009] [专利文献3]日本专利特开2014-142582号公报

发明内容

[0010] [发明所要解决的问题]

[0011] 但是，专利文献1～专利文献3中记载的任一组合物均无法以一定以上的水准满足水渍、图案形状及耐热性的全部。

[0012] 本发明的目的在于提供一种感光性组合物，其抑制显影后的被膜的水渍，耐热性良好且可形成优异的图案。

[0013] [解决问题的技术手段]

[0014] 本发明涉及一种感光性组合物，包含碱可溶性树脂(A)、聚合性化合物(B)及光聚合引发剂(C)，且所述感光性组合物中，

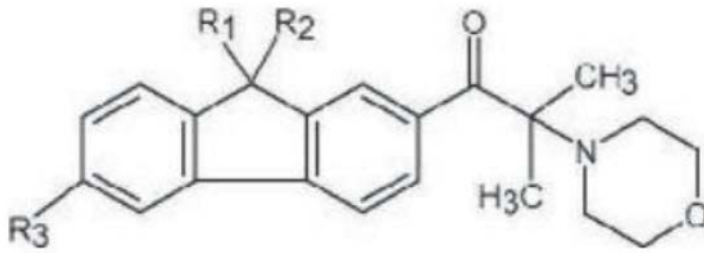
[0015] 所述光聚合引发剂(C)包含下述通式(1)所表示的化合物(C1)及脲系光聚合引发

剂 (C2)。

[0016] 通式 (1)

[0017] [化1]

[0018]



[0019] (通式 (1) 中, R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子、或碳原子数 1~8 的烷基。 R_3 表示氢原子或一价取代基。)

[0020] [发明的效果]

[0021] 根据所述本发明,可提供一种感光性组合物,其抑制显影后的被膜的水渍,耐热性良好且可形成优异的图案。另外,本发明可提供一种滤光器、图像显示装置及固体摄像元件。

具体实施方式

[0022] 以下,对用于实施本发明的感光性组合物的形态进行详细说明。此外,本发明并不限于以下的实施方式,可在能够解决课题的范围内变形来实施。

[0023] 在本发明中,“(甲基)丙烯酰基”、“(甲基)丙烯酸基”、“(甲基)丙烯酸”、“(甲基)丙烯酸酯”或“(甲基)丙烯酰胺”分别意指“丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基”、“丙烯酸基和/或甲基丙烯酸基”、“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”、“丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯”、或“丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺”。另外,“C.I.”意指染料索引 (Colour Index) (C.I.; 染色工作者协会 (The Society of Dyers and Colourists) 发行)。聚合性不饱和基是乙烯性不饱和双键。

[0024] 另外,关于本发明中的化合物的分子量,对于分子量可确定的低分子化合物,是通过计算而算出的值 (式量) 或利用电喷雾离子化质量分析法 (electrospray ionization-mass spectrometry, ESI-MS) 测定的分子量,对于具有分子量分布的化合物,是以四氢呋喃为溶剂时的利用凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量。

[0025] 单体是通过聚合而形成树脂的化合物。单体为未反应状态,单体单元为单体聚合后形成树脂的状态。聚合性化合物是通过聚合而形成被膜的化合物。

[0026] <感光性组合物>

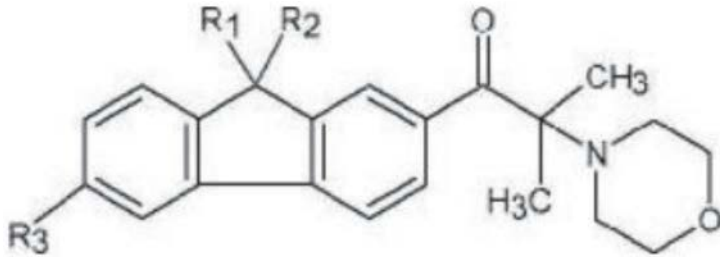
[0027] 本发明的一实施方式涉及一种感光性组合物。本发明的感光性组合物包含碱可溶性树脂 (A)、聚合性化合物 (B) 及光聚合引发剂 (C), 其中,

[0028] 所述光聚合引发剂 (C) 包含下述通式 (1) 所表示的化合物 (C1) 及脞系光聚合引发剂 (C2)。

[0029] 通式 (1)

[0030] [化2]

[0031]



[0032] (通式(1)中, R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子、或碳原子数1~8的烷基。 R_3 表示氢原子或一价取代基。)

[0033] 所述结构的感光性组合物中,可解决本发明的课题的机理尚不明确,但推测如以下所述。

[0034] 与自以前起便在滤色器领域中可广泛使用的光聚合引发剂的2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮或2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮相比,通式(1)所表示的化合物(C1)具有硬直且疏水性、耐热性高的茆骨架,因此推测可获得耐性高的硬化膜。另外,通过两个苯环的 π - π 相互作用,硬化膜具有适度的凝聚力。因此,推测到成为在抑制显影时的图案的缺损等的同时,也相对于热而言容易适度软化的结构,在后烘烤时会引起热下垂,图案的剖面形状变得良好。而且,通过并用吸收波长与通式(1)所表示的化合物(C1)不同、感度高的特定的脞系光聚合引发剂(C2),可用于光聚合的光的波长区域扩大,反应性提高。因此,推测到例如对于包含难以使光穿过至被膜深部的着色剂的组合物而言,反应也会进行,抑制显影后的被膜的水渍,图案形状及耐热性提高。

[0035] 以下,对一实施方式的感光性组合物中所含或可含的成分进行详细说明。

[0036] [光聚合引发剂(C)]

[0037] 本发明的感光性组合物包含通式(1)所表示的化合物(C1)及脞系光聚合引发剂(C2)作为光聚合引发剂(C)。

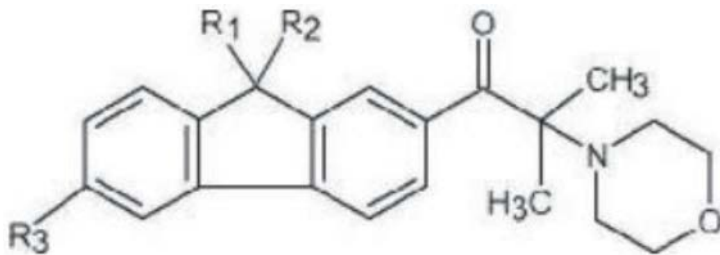
[0038] (通式(1)所表示的化合物(C1))

[0039] 本发明的感光性组合物包含通式(1)所表示的化合物(C1)作为光聚合引发剂(C)。

[0040] 通式(1)

[0041] [化3]

[0042]



[0043] (通式(1)中, R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子、或碳原子数1~8的烷基。 R_3 表示氢原子或一价取代基。)

[0044] R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子、或碳原子数1~8的烷基。

[0045] 作为碳原子数1~8的烷基,可为直链状、分支状、环状,也可为它们键结而成的基,例如可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、环戊基、环戊基甲基、环己基、环己基甲基等。其中,就水渍的抑制、图案形状的观点而言,优选为碳原子数3~8的直链的烷基,更优选为碳原子数4~6的直链的烷基。

[0046] R_3 表示氢原子或任意的一价取代基。

[0047] 作为一价取代基,可列举:甲基、乙基等碳原子数1~20的烷基;甲氧基、乙氧基等碳原子数1~20的烷氧基;F、Cl、Br、I等卤素原子;碳原子数1~20的酰基;碳原子数1~20的烷基酯基;碳原子数1~20的烷氧基羰基;碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数4~20的芳香族环基;氨基;碳原子数1~20的氨基烷基;羟基;硝基;氰基;可具有取代基的苯甲酰基;可具有取代基的噻吩甲酰基(thenoyl)等。作为苯甲酰基、或噻吩甲酰基可具有的取代基,可列举碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷氧基羰基等。其中,就自由基生成效率的观点而言,优选为氢原子、硝基,更优选为氢原子。

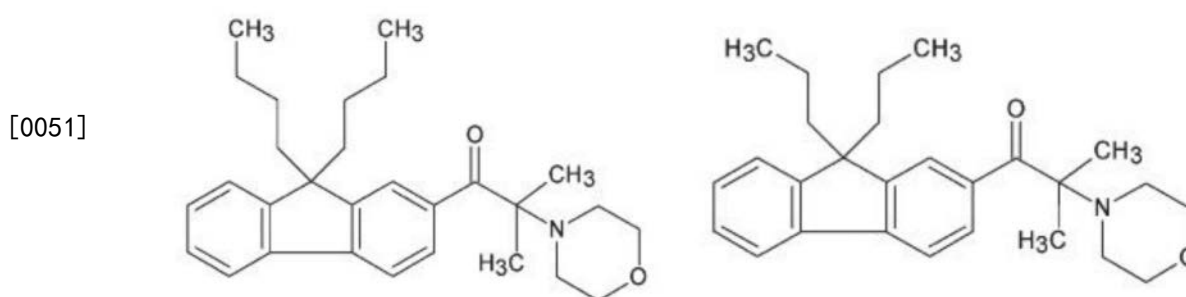
[0048] 通式(1)所表示的化合物(C1)的制造方法例如可列举日本专利特表2019-507108号公报、日本专利特表2019-528331号公报等中记载的方法。

[0049] 以下,示出通式(1)所表示的化合物(C1)的具体例。此外,本发明并不限于这些。

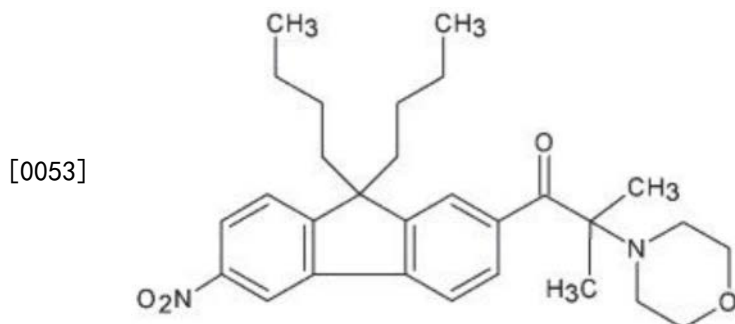
[0050] [化4]

化学式(2)

化学式(3)



[0052] 化学式(4)



[0054] 化学式(2)~化学式(4)的化合物中,就水渍的抑制、图案形状及耐热性的观点而言,优选为化学式(2)的化合物。

[0055] 通式(1)所表示的化合物(C1)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0056] (脞系光聚合引发剂(C2))

[0057] 脞系光聚合引发剂(C2)可列举在一分子中含有一个脞基的化合物(C2a)、在一分子中含有两个脞基的化合物(C2b),就抑制水渍的观点而言,更优选为在一分子中含有两个脞基的化合物(C2b)。

[0058] (在一分子中含有一个脞基的化合物(C2a))

[0059] 在一分子中含有一个脞基的化合物(C2a)的市售品例如可列举:巴斯夫(BASF)公司制造的艳佳固(IRGACURE) OXE-01、艳佳固(IRGACURE) OXE-02、艳佳固(IRGACURE) OXE-03、艳佳固(IRGACURE) OXE-04,艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科阿库兹(adeka ark1s) N-

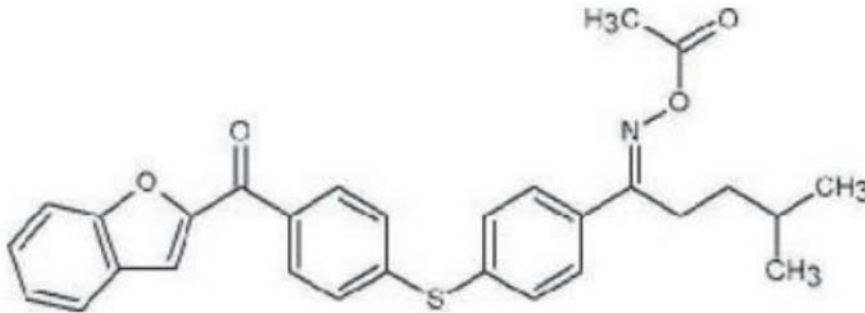
1919、艾迪科阿库兹 (adeca arkls) NCI-730、艾迪科阿库兹 (adeca arkls) NCI-831、艾迪科阿库兹 (adeca arkls) NCI-930, 常州强力新材料公司制造的强力 (TRONLY) TR-PBG-301、强力 (TRONLY) TR-PBG-304、强力 (TRONLY) TR-PBG-305、强力 (TRONLY) TR-PBG-309、强力 (TRONLY) TR-PBG-314、强力 (TRONLY) TR-PBG-358、强力 (TRONLY) TR-PBG-380、强力 (TRONLY) TR-PBG-365、强力 (TRONLY) TR-PBG-610、强力 (TRONLY) TR-PBG-3054、强力 (TRONLY) TR-PBG-3057, IGM树脂 (IGMResins) 公司制造的欧姆尼拉德 (OMNIRAD) 1312、欧姆尼拉德 (OMNIRAD) 1314、欧姆尼拉德 (OMNIRAD) 1316, 三养 (Samyang Corporation) 公司制造的SPI-02、SPI-03、SPI-04、SPI-06、SPI-07, 大东化工 (Daito Chemix) 公司制造的DFI-020、DFI-036、EOX-01等。

[0060] 在一分子中含有一个肟基的化合物(C2a)的具体例例如可列举以下的化合物。此外,本发明并不限于这些。

[0061] [化5]

[0062] 化学式(5)

[0063]

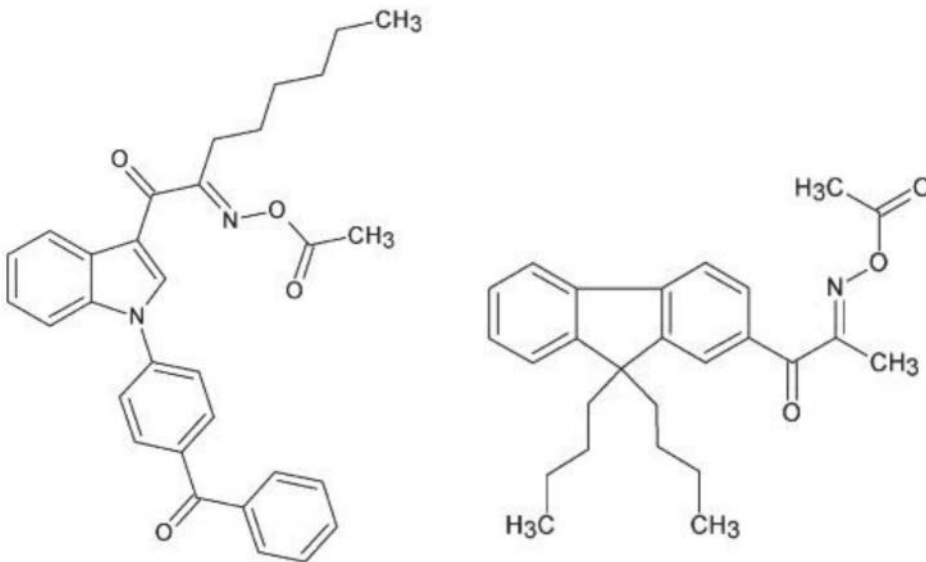


[0064] [化6]

[0065] 化学式(6)

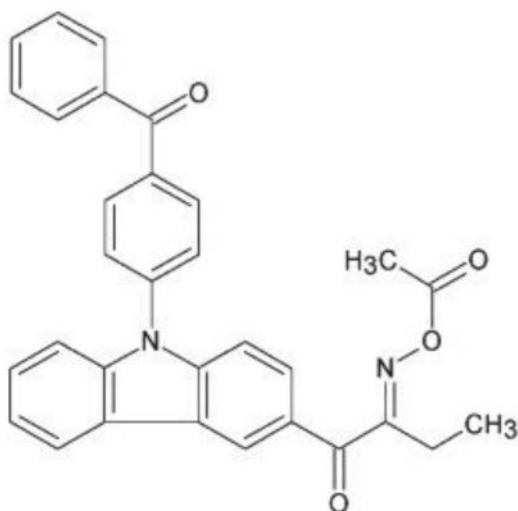
化学式(7)

[0066]



[0067] 化学式(8)

[0068]



[0069] 化学式(5)~化学式(8)的化合物的制造方法例如可列举日本专利特表2004-534797号公报、日本专利特开2008-80068号公报、日本专利特表2012-526185号公报、国际公开第2015/036910号、国际公开第2015/152153号、日本专利特表2016-504270号公报、日本专利特表2017-512886号公报等中记载的方法。

[0070] 就图案形状、耐热性的观点而言,在一分子中含有一个脞基的化合物(C2a)优选为包含选自化学式(5)~化学式(8)的化合物所组成的群组中的一种以上。

[0071] 在一分子中含有一个脞基的化合物(C2a)可单独使用或并用两种以上而使用。

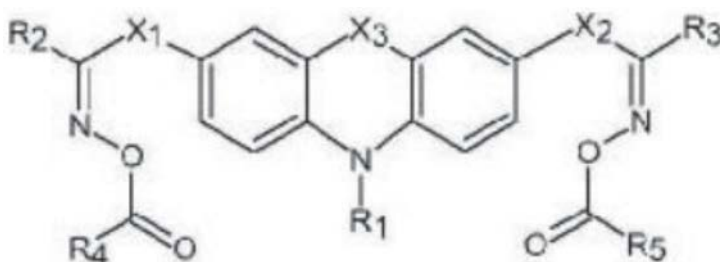
[0072] (在一分子中含有两个脞基的化合物(C2b))

[0073] 在一分子中含有两个脞基的化合物(C2b)例如可列举日本专利特开2005-215378号公报、日本专利特开2011-105713号公报、日本专利特表2017-523465号公报、日本专利特开2021-011486号公报等中记载的化合物等。其中,优选为下述通式(9)所表示的化合物。

[0074] 通式(9)

[0075] [化7]

[0076]



[0077] 通式(9)中, X_1 及 X_2 分别独立地表示羰基键(-CO-)或单键。 X_3 表示单键或硫原子。 R_1 表示碳数1~20的烷基, R_2 及 R_3 各自独立地表示氢原子、碳数1~20的烷基、碳数2~30的杂环基、碳数6~30的芳基、或碳数7~30的芳基烷基。 R_4 及 R_5 各自独立地表示碳数1~20的烷基、碳数2~30的杂环基、碳数6~30的芳基、或碳数7~30的芳基烷基。

[0078] 通式(9)中, X_1 及 X_2 分别独立地表示羰基键(-CO-)或单键。其中,就在有机溶剂中的溶解性的观点而言,优选为 X_1 及 X_2 中的至少一个为羰基键(-CO-),更优选为 X_1 及 X_2 为羰基键(-CO-)。

[0079] 通式(9)中, X_3 为单键或硫原子,优选为单键。

[0080] 通式(9)中, R_1 表示碳数1~20的烷基。

[0081] 碳数1~20的烷基可为直链状、分支状、环状、或这些的组合的烷基中的任一者,另外,也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的烷基。例如可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基(amy1)、异戊基、戊基(penty1)、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、环戊基、环戊基甲基、环己基、环己基甲基等。这些中,优选为乙基、丙基、异丙基。

[0082] 通式(9)中, R_2 及 R_3 分别独立地表示氢原子、碳数1~20的烷基、碳数2~30的杂环基、碳数6~30的芳基、或碳数7~30的芳基烷基。

[0083] 碳数1~20的烷基可为直链状、分支状、环状、或这些的组合的烷基中的任一者,另外,也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的烷基。例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十六烷基、环戊基、环戊基甲基、环己基、环己基甲基等。这些中,优选为戊基、己基、庚基、环戊基、环戊基甲基、环己基、环己基甲基。

[0084] 碳数2~30的杂环基例如可列举:吡啶基、嘧啶基、咪唑基、四氢咪唑基、二氧杂环戊基、咪唑烷基、噁唑烷基、哌啶基、吗啉基等。

[0085] 碳数6~30的芳基例如可列举:苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、萘基、蒽基等。芳基也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的基。

[0086] 碳数7~30的芳基烷基例如可列举:苄基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基、苯基乙基等。芳基烷基也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的基。

[0087] 这些中,就在有机溶剂中的溶解性的观点而言, R_2 及 R_3 优选为至少一个为碳数1~20的直链状的烷基,就在有机溶剂中的溶解性及抑制水渍的观点而言, R_2 及 R_3 更优选为碳数1~20的直链状的烷基与碳数1~20的环状的烷基。

[0088] 通式(9)中, R_4 及 R_5 分别独立地表示碳数1~20的烷基、碳数2~30的杂环基、碳数6~30的芳基、或碳数7~30的芳基烷基。

[0089] 碳数1~20的烷基可为直链状、分支状、环状、或这些的组合的烷基中的任一者,另外,也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的烷基。例如可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、戊基、己基、环戊基、环戊基甲基、环己基等。这些中,就反应性的观点而言,优选为甲基、乙基、丙基、异丙基。

[0090] 碳数2~30的杂环基例如可列举:吡啶基、嘧啶基、咪唑基、四氢咪唑基、二氧杂环戊基、咪唑烷基、噁唑烷基、哌啶基、吗啉基等。

[0091] 碳数6~30的芳基例如可列举:苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、萘基、蒽基等。芳基另外也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的基。这些中,就反应性的观点而言,优选为苯基。

[0092] 碳数7~30的芳基烷基例如可列举:苄基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基、苯基乙基等。芳基烷基也可为经卤素原子、氨基、硝基等取代的基。

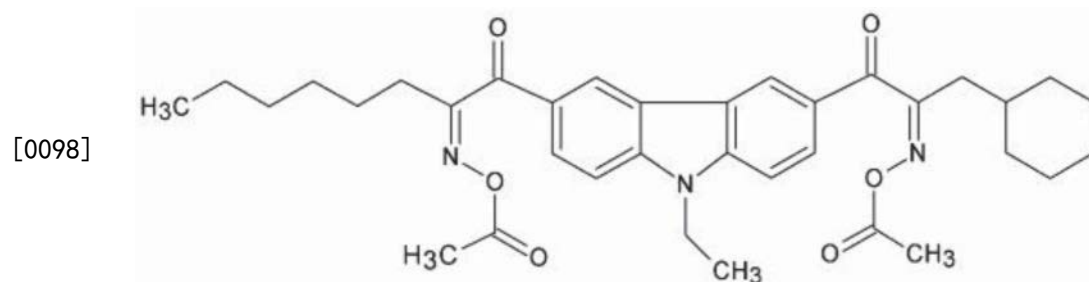
[0093] 这些中,就反应性的观点而言, R_4 及 R_5 优选为甲基、乙基或苯基,更优选为甲基或乙基。

[0094] 通式(9)所表示的化合物的制造方法并无特别限定,可使用已知的方法。例如,可使用日本专利特表2017-523465号公报、日本专利特开2021-011486号公报等中记载的方法。

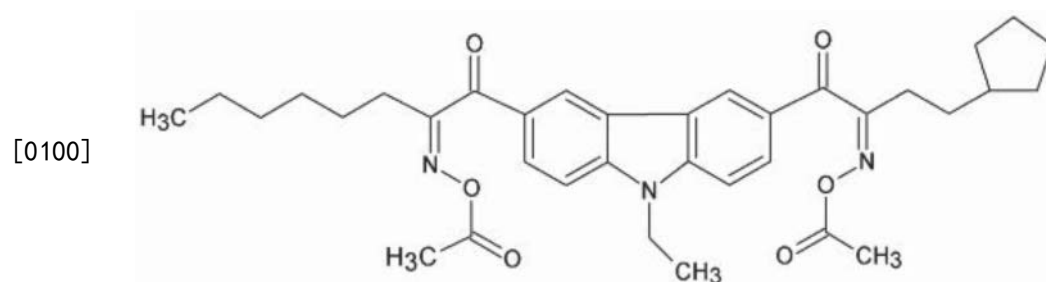
[0095] 以下,示出在一分子中含有两个脞基的化合物(C2b)的具体例。此外,本发明并不限定于这些。

[0096] [化8]

[0097] 化学式(10)

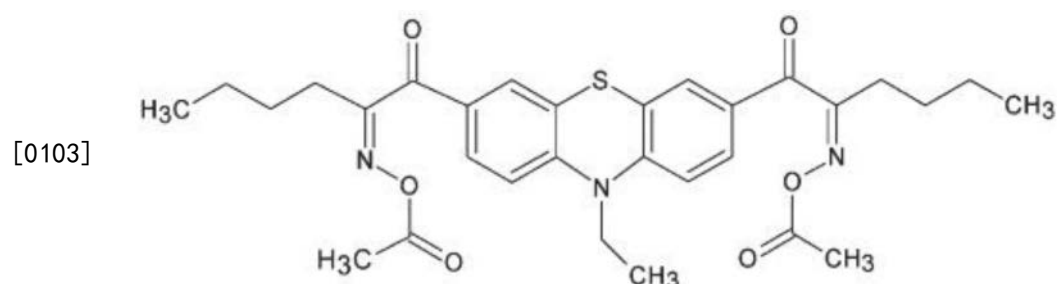


[0099] 化学式(11)

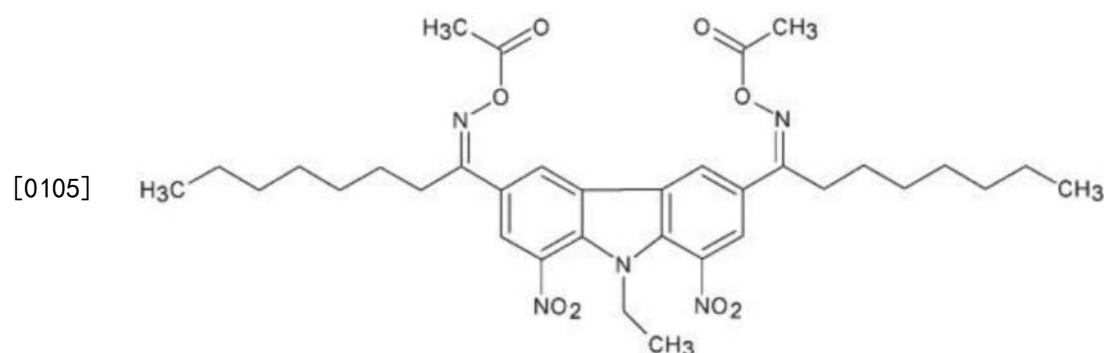


[0101] [化9]

[0102] 化学式(12)



[0104] 化学式(13)



[0106] 化学式(10)~化学式(13)中,就抑制水渍的观点而言,优选为化学式(10)的化合物。

[0107] 在一分子中含有两个脞基的化合物(C2b)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0108] 就水渍的抑制、图案形状及耐热性的观点而言,通式(1)所表示的化合物(C1)与脞

系光聚合引发剂(C2)的质量比优选为90:10~10:90,更优选为80:20~20:80,特别优选为70:30~30:70。

[0109] 就水渍的抑制、图案形状及耐热性的观点而言,在光聚合引发剂(C)100质量%中,通式(1)所表示的化合物(C1)与脞系光聚合引发剂(C2)的合计含量优选为60质量%~100质量%,更优选为80质量%~100质量%。

[0110] (其他光聚合引发剂(C3))

[0111] 本发明的感光性组合物可包含通式(1)所表示的化合物(C1)、及脞系光聚合引发剂(C2)以外的光聚合引发剂(C3)(以下也称为其他光聚合引发剂(C3))。

[0112] 其他光聚合引发剂(C3)只要是能够通过光而引发聚合性化合物(B)聚合的化合物,则并无特别限制,可使用已知的光聚合引发剂。例如可列举:4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-2-(苯甲基)-1-丁酮、或2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮等苯乙酮系化合物;

[0113] 2,4,6-三氯均三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-胡椒基-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-苯乙基均三嗪、2-(萘并-1-基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基-萘并-1-基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2,4-三氯甲基-(胡椒基)-6-三嗪、或2,4-三氯甲基-(4'-甲氧基苯乙烯基)-6-三嗪等三嗪系化合物;

[0114] 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦)、或二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦等酰基膦系化合物;

[0115] 9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌等醌系化合物;硼酸酯系化合物;咪唑系化合物;咪唑系化合物;或者二茂钛系化合物等。

[0116] 其他光聚合引发剂(C3)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0117] 相对于聚合性化合物(B)100质量份,就光硬化性的观点而言,光聚合引发剂(C)的含量优选为1质量份~100质量份,更优选为3质量份~50质量份,特别优选为5质量份~30质量份。

[0118] [碱可溶性树脂(A)]

[0119] 本发明的感光性组合物包含碱可溶性树脂(A)。碱可溶性树脂(A)是粘合剂树脂。

[0120] 碱可溶性树脂(A)只要是溶解于碱显影液的树脂即可,可使用已知的树脂。碱可溶性树脂(A)优选为具有例如羧基、磷酸基、磺酸基、羟基、酚性羟基等碱可溶性基。这些中,优选为羧基。

[0121] 具体而言,可列举:具有酸性基的丙烯酸树脂、 α -烯炔/马来酸(酐)共聚物、苯乙烯/苯乙烯磺酸共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、或异丁烯/马来酸(酐)共聚物等。另外,碱可溶性树脂(A)可含有乙烯基、(甲基)烯丙基或(甲基)丙烯酰基等聚合性不饱和基、环氧基或氧杂环丁基等热硬化性基。

[0122] 碱可溶性树脂(A)的重量平均分子量(Mw)优选为2,000~40,000,更优选为3,000~30,000,特别优选为4,000~25,000。

[0123] 就显影性的观点而言,碱可溶性树脂(A)的酸值优选为30mgKOH/g~200mgKOH/g,

更优选为40mgKOH/g~180mgKOH/g。

[0124] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,碱可溶性树脂(A)的含量优选为1质量%~80质量%,更优选为5质量%~60质量%。

[0125] 碱可溶性树脂(A)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0126] (碱可溶性树脂(A1))

[0127] 就水渍的抑制、耐热性的观点而言,碱可溶性树脂(A)优选为包含碱可溶性树脂(A1),所述碱可溶性树脂(A1)含有含脂环式烃的单体单元(a1)及含聚合性不饱和基的单体单元(a2)。推测到疏水性高、兼备柔软性与刚直性的脂环式烃结构与显影液的亲和性低,可形成强韧的膜。而且,推测到通过具有聚合性不饱和基,利用曝光而使树脂彼此交联,由此可形成更强韧的硬化膜,从而可获得水渍得到抑制、耐热性良好的图案。

[0128] 碱可溶性树脂(A1)只要是含有含脂环式烃的单体单元(a1)及含聚合性不饱和基的单体单元(a2)的树脂,则并无特别限制,可使用已知的树脂。例如可列举:形成含脂环式烃的单体单元(a1)的单体与形成含聚合性不饱和基的单体单元(a2)的单体的共聚物、或使形成含脂环式烃的单体单元(a1)的单体与能够和所述单体进行共聚的其他单体的共聚物与具有聚合性不饱和基的化合物反应而导入了含聚合性不饱和基的单体单元(a2)的共聚物、或利用日本专利特开2008-165059号公报中记载的方法获得的共聚物等。此外,含聚合性不饱和基的单体单元(a2)是在所述单元中含有聚合性不饱和基的单元。另外,碱可溶性基只要在树脂(A1)的任意的部位存在即可。

[0129] (含脂环式烃的单体单元(a1))

[0130] 形成含脂环式烃的单体单元(a1)的单体例如可列举:(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯等。这些中,就水渍的抑制、图案形状的观点而言,优选为(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊基氧基乙酯。

[0131] 就水渍的抑制、图案形状的观点而言,在碱可溶性树脂(A1)的全部构成单元中,含脂环式烃的单体单元(a1)的含量优选为1摩尔%~60摩尔%,更优选为1摩尔%~40摩尔%。

[0132] (含聚合性不饱和基的单体单元(a2))

[0133] 使碱可溶性树脂(A1)中含有含聚合性不饱和基的单体单元(a2)的方法例如有以下所示的(i)~(iii)的方法。

[0134] <方法(i)>

[0135] 方法(i)例如首先合成含环氧基的单体及其他单体的聚合物(前体)。继而,对所述前体的环氧基加成含羧基的单体(改性化合物)。

[0136] 含环氧基的单量体例如可列举:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-缩水甘油氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁酯及(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯。这些中,就反应性的观点而言,优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0137] 含羧基的单体例如可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。这些中,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸。

[0138] 就显影性的观点而言,使含环氧基的单体单元的环氧基与含羧基的单体的羧基加

成而得的产物进而与酸酐反应所得的产物也优选为含聚合性不饱和基的单体单元(a2)。

[0139] 酸酐例如可列举:四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐;琥珀酸酐、马来酸酐等。

[0140] <方法(ii)>

[0141] 方法(ii)例如首先合成含羧基的单体及其他单体的聚合物(前体)。继而,对所述前体的羧基的一部分加成含环氧基的单体(改性化合物),由此可具有羧基与聚合性不饱和基。

[0142] <方法(iii)>

[0143] 方法(iii)例如首先合成含羟基的单体、含羧基的单体及其他单体的聚合物(前体)。继而,使所述前体的羟基与含异氰酸酯基的单体(改性化合物)的异氰酸酯基反应。

[0144] 含羟基的单体例如可列举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯或(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、或(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、或者(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、丙三醇单(甲基)丙烯酸酯、或环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类。

[0145] 含异氰酸酯基的单体例如可列举:2-(甲基)丙烯酰基乙基异氰酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、或1,1-双(甲基丙烯酰氧基)乙基异氰酸酯等。

[0146] 就图案形状的观点而言,在碱可溶性树脂(A1)的全部构成单元中,含聚合性不饱和基的单体单元(a2)的含量优选为5摩尔%~80摩尔%,更优选为10摩尔%~80摩尔%。

[0147] (均聚物的玻璃化温度为0℃以下的单体单元(a3))

[0148] 就图案形状的观点而言,碱可溶性树脂(A1)优选为含有均聚物的玻璃化温度为0℃以下的单体单元(a3)(其中,除(a1)及(a2)以外)。更优选为均聚物的玻璃化温度为-10℃以下的单体单元(a3),特别优选为均聚物的玻璃化温度为-30℃以下的单体单元(a3)。此外,所谓均聚物,是各单体的均聚物,玻璃化温度的值使用J.布兰德鲁普、E.H.伊默古特(Brandrup, J. Immergut, E.H.)编辑“《聚合物手册(Polymer Handbook)》,第三版(Third edition),约翰威立父子(John Wiley&Sons),1989”所示的值。

[0149] 形成均聚物的玻璃化温度为0℃以下的单体单元(a3)的单体例如可列举:丙烯酸苯氧基乙酯(-22℃)、丙烯酸月桂酯(-3℃)、丙烯酸2-乙基己酯(-50℃)、丙烯酸正己酯(-57℃)、丙烯酸正丁酯(-48℃)、丙烯酸异丁酯(-40℃)、丙烯酸乙酯(-24℃)、甲基丙烯酸月桂酯(-65℃)、甲基丙烯酸正己酯(-5℃)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(-10℃)、丙烯酸2-甲氧基乙酯(-50℃)、丙烯酸四氢糠酯(-12℃)等。这些中,优选为丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯。

[0150] 就图案形状的观点而言,在碱可溶性树脂(A1)的全部构成单元中,均聚物的玻璃化温度为0℃以下的单体单元(a3)的含量优选为1摩尔%~50摩尔%,更优选为5摩尔%~40摩尔%。

[0151] (其他单体单元(a4))

[0152] 碱可溶性树脂(A1)可含有(a1)~(a3)以外的单体单元(以下也称为其他单体单元(a4))。

[0153] 形成其他单体单元(a4)的单体例如可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯

酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯类;

[0154] 甲基丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯或(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、甘油单甲基丙烯酸酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯类;

[0155] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-缩水甘油氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁酯及(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯类;

[0156] 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸等不饱和羧酸类;

[0157] (甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、或丙烯酰基吗啉等(甲基)丙烯酰胺类;

[0158] 乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、或异丁基乙烯基醚等乙烯基醚类;

[0159] 乙酸乙烯酯、或丙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯类;

[0160] 苯基马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、1,2-双马来酰亚胺乙烷、1,6-双马来酰亚胺己烷、3-马来酰亚胺丙酸、6,7-亚甲二氧基-4-甲基-3-马来酰亚胺香豆素、4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、N,N'-1,3-亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-1,4-亚苯基二马来酰亚胺、N-(1-苈基)马来酰亚胺、N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、N-(4-氨基苯基)马来酰亚胺、N-(4-硝基苯基)马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-溴甲基-2,3-二氯马来酰亚胺、N-琥珀酰亚胺基-3-马来酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚胺基-3-马来酰亚胺丙酸酯、N-琥珀酰亚胺基-4-马来酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚胺基-6-马来酰亚胺己酸酯、N-[4-(2-苯并咪唑基)苯基]马来酰亚胺、9-马来酰亚胺吡啶等N-取代马来酰亚胺类;

[0161] 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、使以上所述的含羟基的(甲基)丙烯酸酯的羟基与例如五氧化磷或多磷酸等磷酸酯化剂反应而成的化合物等含磷酸酯基的(甲基)丙烯酸酯类等;

[0162] 二甲基-2,2'-[氧双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二乙基-2,2'-[氧双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(正丙基)-2,2'-[氧双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(异丙基)-2,2'-[氧双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(2-乙基己基)-2,2'-[氧双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯等。这些单体可单独使用或并用两种以上而使用。

[0163] 碱可溶性树脂(A1)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0164] 就水渍的抑制、图案形状的观点而言,在碱可溶性树脂(A)100质量%中,碱可溶性树脂(A1)的含量优选为30质量%~100质量%,更优选为50质量%~100质量%。

[0165] (碱可溶性树脂(A2))

[0166] 本发明的感光性组合物可包含碱可溶性树脂(A1)以外的碱可溶性树脂(以下也称为碱可溶性树脂(A2))作为碱可溶性树脂(A)。

[0167] 本发明的感光性组合物包含聚合性化合物(B)。

[0168] 聚合性化合物(B)可列举具有聚合性不饱和基的单体、寡聚物。聚合性不饱和基可列举乙烯性不饱和双键的乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基等。此外,聚合性化合物(B)的重量平均分子量或式量优选为小于2000。

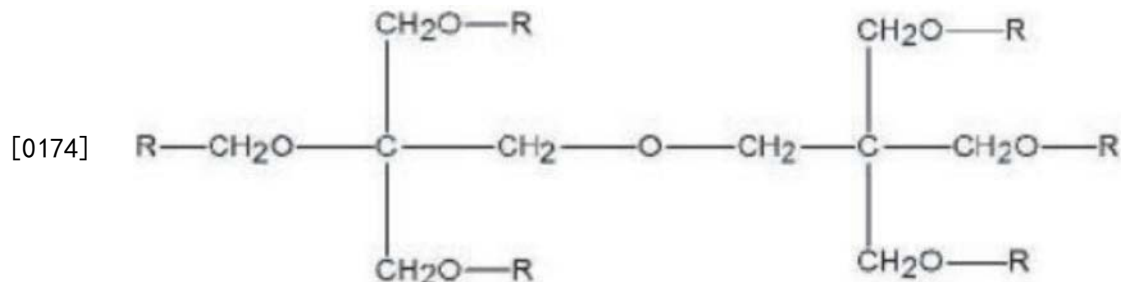
[0169] (经内酯改性的聚合性化合物(B1))

[0170] 就抑制水渍的观点而言,聚合性化合物(B)优选为包含经内酯改性的聚合性化合物(B1)。

[0171] 经内酯改性的聚合性化合物(B1)是在分子内具有利用内酯改性的结构的化合物。经内酯改性的聚合性化合物(B1)可通过以下方式获得:将三羟甲基乙烷、二-三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、三季戊四醇、甘油、二丙三醇(diglycerol)、或三羟甲基三聚氰胺等多元醇与(甲基)丙烯酸及 ϵ -己内酯或其他内酯化合物酯化。经内酯改性的聚合性化合物(B1)优选为下述通式(14)所表示的化合物。

[0172] 通式(14)

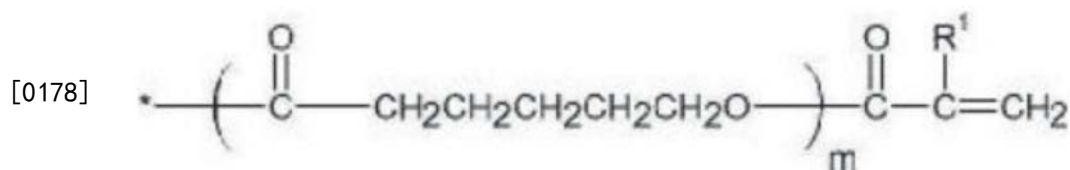
[0173] [化10]



[0175] 通式(14)中,六个R全部为下述通式(15)所表示的基,或者六个R中的一个~五个为下述通式(15)所表示的基,其余为下述通式(16)所表示的基。

[0176] 通式(15)

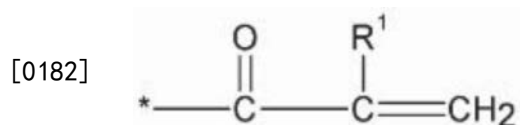
[0177] [化11]



[0179] 通式(15)中, R^1 表示氢原子或甲基, m 为1或2的整数,*为与通式(14)的氧原子键结的键结键。

[0180] 通式(16)

[0181] [化12]



[0183] 通式(16)中, R^1 表示氢原子或甲基,*为与通式(14)的氧原子键结的键结键。

[0184] 经内酯改性的聚合性化合物(B1)例如作为日本化药公司制造的卡亚拉德(KAYARAD)DPCA系列而市售。例如可列举:DPCA-20(在所述通式(14)~通式(16)中, $m=1$ 、通式(15)所表示的基的数量=2、 R^1 全部为氢原子的化合物)、DPCA-30(在所述通式(14)~通式(16)中, $m=1$ 、通式(15)所表示的基的数量=3、 R^1 全部为氢原子的化合物)、DPCA-60(在所述通式(14)~通式(16)中, $m=1$ 、通式(15)所表示的基的数量=6、 R^1 全部为氢原子的化合物)、DPCA-120(在所述通式(14)~通式(16)中, $m=2$ 、通式(15)所表示的基的数量=6、 R^1 全部为氢原子的化合物)等。

[0185] 就抑制水渍的观点而言,经内酯改性的聚合性化合物(B1)优选为在所述通式(14)

~通式(16)中, $m=1$ 、通式(15)所表示的基的数量=2~6、 R^1 全部为氢原子的化合物,更优选为在所述通式(14)~通式(16)中, $m=1$ 、通式(15)所表示的基的数量=2或3、 R^1 全部为氢原子的化合物。

[0186] 经内酯改性的聚合性化合物(B1)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0187] 就抑制水渍的观点而言,在聚合性化合物(B)100质量%中,经内酯改性的聚合性化合物(B1)的含量优选为5质量%~90质量%,更优选为10质量%~85质量%。

[0188] (具有酸基的聚合性化合物(B2))

[0189] 就图案形状的观点而言,聚合性化合物(B)优选为包含具有酸基的聚合性化合物(B2)。具有酸基的聚合性化合物(B2)的酸基例如可列举磺酸基、羧基、磷酸基等。这些中,优选为羧基。

[0190] 具有酸基的聚合性化合物(B2)例如可列举:多元醇和(甲基)丙烯酸的含游离羟基的聚(甲基)丙烯酸酯类与二羧酸类的酯化物;多元羧酸与(甲基)丙烯酸单羟基烷基酯类的酯化物等。

[0191] 多元醇例如可列举:乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等。

[0192] 二羧酸类例如可列举:丙二酸、琥珀酸、马来酸、戊二酸、邻苯二甲酸、衣康酸等。

[0193] 多元羧酸例如可列举偏苯三甲酸、均苯四甲酸等。

[0194] (甲基)丙烯酸单羟基烷基酯类例如可列举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、季戊四醇三丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯等。

[0195] 具有酸基的聚合性化合物(B2)的市售品可列举大阪有机公司制造的比斯克(Viscoat)#2500P、东亚合成公司制造的亚罗尼斯(Aronix)M-5300、亚罗尼斯(Aronix)M-5400、亚罗尼斯(Aronix)M-5700、亚罗尼斯(Aronix)M-510、亚罗尼斯(Aronix)M-520、亚罗尼斯(Aronix)M-521等。

[0196] 具有酸基的聚合性化合物(B2)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0197] 就图案形成的观点而言,在聚合性化合物(B)100质量%中,具有酸基的聚合性化合物(B2)的含量优选为5质量%~90质量%,更优选为10质量%~85质量%。

[0198] (其他聚合性化合物(B3))

[0199] 本发明的感光性组合物可包含经内酯改性的聚合性化合物(B1)、具有酸基的聚合性化合物(B2)以外的聚合性化合物(以下也称为其他聚合性化合物(B3))作为聚合性化合物(B)。

[0200] 其他聚合性化合物(B3)例如可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 β -羧基乙酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基六乙二醇(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷PO改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷EO改性三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸EO改性二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸EO改性三(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、1,6-己二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩

水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三环癸基(甲基)丙烯酸酯、羟甲基化三聚氰胺的(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等各种丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,苯乙烯、乙酸乙烯酯、羟基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、(甲基)丙烯酰胺、N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、丙烯腈等。

[0201] 作为市售品,可列举:日本化药公司制造的卡亚拉德(KAYARAD) R-128H、卡亚拉德(KAYARAD) R526、卡亚拉德(KAYARAD) PEG400DA、卡亚拉德(KAYARAD) MAND、卡亚拉德(KAYARAD) NPGDA、卡亚拉德(KAYARAD) R-167、卡亚拉德(KAYARAD) HX-220、卡亚拉德(KAYARAD) R-551、卡亚拉德(KAYARAD) R712、卡亚拉德(KAYARAD) R-604、卡亚拉德(KAYARAD) R-684、卡亚拉德(KAYARAD) GPO-303、卡亚拉德(KAYARAD) TMPTA、卡亚拉德(KAYARAD) DPHA、卡亚拉德(KAYARAD) DPEA-12、卡亚拉德(KAYARAD) DPHA-2C、卡亚拉德(KAYARAD) D-310、卡亚拉德(KAYARAD) D-330,东亚合成公司制造的亚罗尼斯(Aronix) M-303、亚罗尼斯(Aronix) M-305、亚罗尼斯(Aronix) M-306、亚罗尼斯(Aronix) M-309、亚罗尼斯(Aronix) M-310、亚罗尼斯(Aronix) M-321、亚罗尼斯(Aronix) M-325、亚罗尼斯(Aronix) M-350、亚罗尼斯(Aronix) M-360、亚罗尼斯(Aronix) M-313、亚罗尼斯(Aronix) M-315、亚罗尼斯(Aronix) M-400、亚罗尼斯(Aronix) M-402、亚罗尼斯(Aronix) M-403、亚罗尼斯(Aronix) M-404、亚罗尼斯(Aronix) M-405、亚罗尼斯(Aronix) M-406、亚罗尼斯(Aronix) M-450、亚罗尼斯(Aronix) M-452、亚罗尼斯(Aronix) M-408、亚罗尼斯(Aronix) M-211B、亚罗尼斯(Aronix) M-101A,大阪有机公司制造的比斯克(Viscoat) #310HP、比斯克(Viscoat) #335HP、比斯克(Viscoat) #700、比斯克(Viscoat) #295、比斯克(Viscoat) #330、比斯克(Viscoat) #360、比斯克(Viscoat) #GPT、比斯克(Viscoat) #400、比斯克(Viscoat) #405,共荣社化学公司制造的AH-600、AT-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、UF-8001G,新中村化学公司制造的NK酯A-9300、NK酯ABE-300、NK酯A-DOG、NK酯A-DCP、NK酯A-BPE-4、NK酯UA-160TM,美源精细化工股份有限公司(Miwon Specialty Chemical Co.,Ltd)制造的米拉莫(Miramer) HR6060、米拉莫(Miramer) HR6100、米拉莫(Miramer) HR6200,大赛璐奥诺斯(Daicel Allnex)公司制造的埃伯克力(EBECRYL) 40、埃伯克力(EBECRYL) 130、埃伯克力(EBECRYL) 140、埃伯克力(EBECRYL) 145,大坂气体化学公司制造的奥格索(OGSOL) EA-0200、奥格索(OGSOL) EA-0300等。

[0202] 聚合性化合物(B)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0203] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,聚合性化合物(B)的含量优选为5质量%~70质量%,更优选为10质量%~60质量%。

[0204] [增感剂(D)]

[0205] 就图案形状的观点而言,本发明的感光性组合物优选为包含增感剂(D)。

[0206] 增感剂(D)例如可列举:查耳酮系化合物、二亚苄基丙酮(dibenzalacetone)等所代表的饱和酮类、偶苯酰或樟脑醌等所代表的1,2-二酮系化合物、安息香系化合物、苋系化合物、萘醌系化合物、葱醌系化合物、咕吨系化合物、噻吨系化合物、咕吨酮系化合物、噻吨酮系化合物、香豆素系化合物、香豆素酮系化合物、花青系化合物、部花青系化合物、氧杂菁系化合物等聚次甲基色素、吡啶系化合物、吡嗪系化合物、噻嗪系化合物、噁嗪系化合物、吡啶系化合物、萘系化合物、萘鎓(azulenium)系化合物、方酸内鎓系化合物、吡啶系化合

物、四苯基卟啉系化合物、三芳基甲烷系化合物、四苯并卟啉系化合物、四吡嗪并紫菜嗪(tetrapyrazinoporphyrazine)系化合物、酞菁系化合物、四氮杂紫菜嗪系化合物、四喹啉并紫菜嗪系化合物、萘酞菁系化合物、亚酞菁系化合物、吡喃鎓系化合物、噻喃鎓(thiopyrylium)系化合物、四菲林(tetraphyrin)系化合物、轮烯(annulene)系化合物、螺吡喃系化合物、螺噁嗪系化合物、硫代螺吡喃系化合物、金属芳烃络合物、有机钕络合物或二苯甲酮系化合物等。这些中,就图案形状的观点而言,优选为噻吨酮系化合物(D1)、或二苯甲酮系化合物(D2),更优选为噻吨酮系化合物(D1)。

[0207] (噻吨酮系化合物(D1))

[0208] 噻吨酮系化合物(D1)例如可列举:2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮等。这些中,优选为2,4-二乙基噻吨酮。

[0209] (二苯甲酮系化合物(D2))

[0210] 二苯甲酮系化合物(D2)例如可列举:4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2-氨基二苯甲酮等。这些中,优选为4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮。

[0211] 增感剂(D)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0212] 就图案形状的观点而言,相对于通式(1)所表示的化合物(C1)100质量份,增感剂(D)的含量优选为5质量份~100质量份,更优选为10质量份~80质量份,特别优选为15质量份~60质量份。

[0213] 本发明的感光性组合物可含有着色剂(E)。

[0214] 着色剂(E)可为颜料及染料中的任一者,且可并用。

[0215] (颜料)

[0216] 颜料是在颜色索引中被分类为颜料的化合物。

[0217] 红色颜料例如可列举:C.I.颜料红(pigment red)1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、291、295、296、日本专利特开2014-134712号公报中记载的颜料、日本专利第6368844号公报中记载的颜料等。这些中,就耐热性、耐光性及透射率的观点而言,优选为C.I.颜料红48:1、122、177、224、242、269、254、291、295、296,日本专利特开2014-134712号公报中记载的颜料、日本专利第6368844号公报中记载的颜料,更优选为C.I.颜料红177、254、291、295、296,日本专利特开2014-134712号公报中记载的颜料、日本专利第6368844号公报中记载的颜料。

[0218] 橙色颜料例如可列举:C.I.颜料橙(pigment orange)36、38、43、64、71、73等。

[0219] 黄色颜料例如可列举:C.I.颜料黄1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、

83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、192、193、194、196、198、199、213、214、231、233、日本专利特开2012-226110号公报中记载的颜料等。这些中,优选为C.I. 颜料黄138、139、150、185、231、233、日本专利特开2012-226110号公报中记载的颜料。

[0220] 绿色颜料例如可列举:C.I. 颜料绿1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、37、45、48、50、51、54、55、58、59、62、63等。这些中,优选为C.I. 颜料绿36、58、59、62、63。

[0221] 蓝色颜料例如可列举:C.I. 颜料蓝(pigment blue) 1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79等。这些中,优选为C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6。

[0222] 紫色颜料例如可列举:C.I. 颜料紫(pigment violet) 1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50等。这些中,优选为C.I. 颜料紫19、23。

[0223] 黑色颜料例如可列举:C.I. 颜料黑1、6、7、12、20、31等。另外,也可使用选自红色颜料、黄色颜料、蓝色颜料、绿色颜料及紫色颜料中的至少两种颜料作为黑色着色剂。

[0224] 颜料中,无机颜料例如可列举:氧化钛、硫酸钡、氧化硅、锌白、硫酸铅、铬黄、锌黄、铁丹(红色氧化铁(III))、镉红、群青、普鲁士蓝、氧化铬绿、钴绿、棕土(umber)、合成铁黑等。

[0225] (染料)

[0226] 染料例如可列举:酸性染料、直接染料、碱性染料、成盐染料、油溶性染料、分散染料、反应染料、媒染染料、还原染料、硫化染料等。另外,还可列举这些的衍生物、或对染料加以色淀化而成的色淀颜料。

[0227] 酸性染料优选为具有磺酸或羧酸[磺酸基或羧酸基]等酸性基。另外,优选为酸性染料与四级铵盐化合物、三级胺化合物、二级胺化合物或一级胺化合物等含氮化合物的盐即成盐化合物。另外,也优选为具有这些官能基的树脂成分与酸性染料的盐即成盐化合物。另外,成盐化合物通过进行磺酰胺化而改性为磺酰胺化合物,从而容易获得耐性(耐光性、耐溶剂性)优异的感光性组合物。

[0228] 另外,酸性染料与具有镧盐基的化合物的成盐化合物也因耐性(耐光性、耐溶剂性)优异而优选。此外,具有镧盐基的化合物优选为具有阳离子性基的树脂。

[0229] 碱性染料可直接使用,但优选为与有机酸或过氯酸或其金属盐形成盐的成盐化合物。碱性染料的成盐化合物因耐性(耐光性、耐溶剂性)或与颜料的亲和性优异而优选。另外,在碱性染料的成盐化合物中,作为反荷离子发挥作用的阴离子成分优选为对有机磺酸、有机硫酸、含氟基的磷阴离子化合物、含氟基的硼阴离子化合物、含氰基的氮阴离子化合物、包含具有卤化烃基的有机酸的共轭碱的阴离子化合物、酸性染料进行成盐而得的成盐化合物。此外,成盐化合物若在分子中含有聚合性不饱和基,则耐性进一步提高。

[0230] 染料的化学结构例如可列举源于选自偶氮系染料、双偶氮系染料、偶氮甲碱系染料(靛苯胺(indoaniline)系染料、靛酚(indophenol)系染料等)、二吡咯亚甲基系染料、醌

系染料(苯醌系染料、萘醌系染料、蒽醌系染料、蒽吡啶酮系染料等)、碳鎓(carbonium)系染料(二苯基甲烷系染料、三苯基甲烷系染料、咕吨系染料、吡啶系染料等)、醌亚胺系染料(噁嗪系染料、噁嗪系染料等)、吡嗪系染料、聚次甲基系染料(氧杂菁系染料、部花青系染料、亚芳基(arylidene)系染料、苯乙烯基系染料、花青系染料、方酸内鎓系染料、克酮鎓(croconium)系染料等)、喹酞酮系染料、酞菁系染料、亚酞菁(subphthalocyanine)系染料、紫环酮系染料、靛蓝系染料、硫靛蓝系染料、喹啉系染料、硝基系染料、亚硝基系染料、罗丹明(rhodamine)系染料及这些的金属络合物系染料等的染料的色素结构。

[0231] 这些中,就色相、颜色分离性、颜色不均等颜色特性的观点而言,优选为源于选自偶氮系染料、咕吨系染料、花青系染料、三苯基甲烷系染料、蒽醌系染料、二吡咯亚甲基系染料、方酸内鎓系染料、喹酞酮系染料、酞菁系染料、亚酞菁系染料的色素的色素结构,更优选为源于选自咕吨系染料、花青系染料、三苯基甲烷系染料、蒽醌系染料、二吡咯亚甲基系染料、酞菁系染料的色素的色素结构。

[0232] 着色剂(E)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0233] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,着色剂(E)的含量优选为5质量%~70质量%,更优选为10质量%~60质量%。

[0234] (颜料的微细化)

[0235] 颜料优选为进行微细化而使用。微细化方法并无特别限定,例如可使用湿式磨碎、干式磨碎、溶解析出法中的任一者。这些中,优选为利用作为湿式磨碎的一种的捏合机法进行的盐磨(salt milling)处理。微细化颜料的利用透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)求出的平均一次粒径优选为5nm~90nm。此外,就分散性、对比度比的观点而言,平均一次粒径更优选为10nm~70nm。

[0236] 所谓盐磨处理,是指如下的处理:使用捏合机(kneader)、双辊磨机(two-rodrollmill)、三辊磨机(three-rodrollmill)、球磨机(ballmill)、磨碎机(attritor)、砂磨机(sandmill)等混炼机,将颜料、水溶性无机盐及水溶性有机溶剂的混合物一边加热一边机械性地混炼后,通过水洗而去除水溶性无机盐及水溶性有机溶剂。水溶性无机盐是作为破碎助剂发挥作用者,盐磨时利用无机盐的高硬度而使颜料破碎。通过使对颜料进行盐磨处理时的条件最佳化,可获得一次粒径非常微细、而且分布的范围狭窄、具有尖锐的粒度分布的颜料。

[0237] 水溶性无机盐可列举:氯化钠、氯化钾、硫酸钠等。就价格的方面而言,水溶性无机盐优选为氯化钠(食盐)。就处理效率与生产效率的两方面而言,相对于颜料100质量份,水溶性无机盐的使用量优选为50质量份~2,000质量份,更优选为300质量份~1,000质量份。

[0238] 水溶性有机溶剂发挥将颜料及水溶性无机盐湿润的作用,是溶解(混合)于水中且实质上不溶解所使用的无机盐的溶剂。但是,由于成为在盐磨时温度上升而溶剂容易蒸发的状态,因此就安全性的方面而言,优选为沸点120℃以上的高沸点溶剂。例如可使用:2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊基氧基)乙醇、2-(己基氧基)乙醇、二乙二醇、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、液状的聚乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、液状的聚丙二醇等。相对于颜料100质量份,水溶性有机溶剂的使用量优选为5质量份~1,000质量份,更优选为50质量份~500质量份。

[0239] 盐磨处理中,可视需要添加树脂。所述树脂的种类并无限定,可列举:天然树脂、改性天然树脂、合成树脂、经天然树脂改性的合成树脂等。这些中,优选为在室温下为固体且为水不溶性,且优选为一部分可溶解于所述有机溶剂。相对于颜料100质量份,树脂的添加量优选为2质量份~200质量份。

[0240] [色素衍生物(F)]

[0241] 本发明的感光组合体可含有色素衍生物(F)。

[0242] 色素衍生物(F)是在有机色素残基中具有酸性基、碱性基、中性基等的化合物。色素衍生物(F)例如可列举:具有磺基、羧基、磷酸基等酸性取代基的化合物;及这些的胺盐或具有磺酰胺基或在末端具有三级氨基等碱性取代基的化合物;具有苯基或邻苯二甲酰亚胺烷基等中性取代基的化合物。

[0243] 有机色素例如可列举:二酮基吡咯并吡咯系颜料、蒽醌系颜料、喹吡啶酮系颜料、二噁嗪系颜料、紫环酮系颜料、茈系颜料、噻嗪靛蓝系颜料、三嗪系颜料、苯并咪唑酮系颜料、苯并异吡啶等吡啶系颜料;异吡啶啉系颜料、异吡啶啉酮系颜料、喹啉酮系颜料、萘酚系颜料、还原系颜料、金属络合物系颜料、偶氮、双偶氮、聚偶氮等偶氮系颜料等。

[0244] 具体而言,可列举如下公报等中记载的已知的色素衍生物,作为二酮基吡咯并吡咯系色素衍生物,可列举:日本专利特开2001-220520号公报、国际公开第2009/081930号、国际公开第2011/052617号、国际公开第2012/102399号、日本专利特开2017-156397号公报;作为酞菁系色素衍生物,可列举:日本专利特开2007-226161号公报、国际公开第2016/163351号、日本专利特开2017-165820号公报、日本专利第5753266号公报;作为蒽醌系色素衍生物,可列举:日本专利特开昭63-264674号公报、日本专利特开平09-272812号公报、日本专利特开平10-245501号公报、日本专利特开平10-265697号公报、日本专利特开2007-079094号公报、国际公开第2009/025325号;作为喹吡啶酮系色素衍生物,可列举:日本专利特开昭48-54128号公报、日本专利特开平03-9961号公报、日本专利特开2000-273383号公报;作为二噁嗪系色素衍生物,可列举日本专利特开2011-162662号公报;作为噻嗪靛蓝系色素衍生物,可列举日本专利特开2007-314785号公报;作为三嗪系色素衍生物,可列举:日本专利特开昭61-246261号公报、日本专利特开平11-199796号公报、日本专利特开2003-165922号公报、日本专利特开2003-168208号公报、日本专利特开2004-217842号公报、日本专利特开2007-314681号公报;作为苯并异吡啶系色素衍生物,可列举日本专利特开2009-57478号公报;作为喹啉酮系色素衍生物,可列举:日本专利特开2003-167112号公报、日本专利特开2006-291194号公报、日本专利特开2008-31281号公报、日本专利特开2012-226110号公报;作为萘酚系色素衍生物,可列举:日本专利特开2012-208329号公报、日本专利特开2014-5439号公报;作为偶氮系色素衍生物,可列举:日本专利特开2001-172520号公报、日本专利特开2012-172092号公报;作为酸性取代基,可列举日本专利特开2004-307854号公报;作为碱性取代基,可列举:日本专利特开2002-201377号公报、日本专利特开2003-171594号公报、日本专利特开2005-181383号公报、日本专利特开2005-213404号公报。此外,在这些文献中,有时将色素衍生物记载为衍生物、颜料衍生物、分散剂、颜料分散剂或仅记载为化合物等,但在上文所述的有机色素残基中具有酸性基、碱性基、中性基等取代基的化合物与色素衍生物为相同含义。

[0245] 色素衍生物(F)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0246] 相对于着色剂(E) 100质量份,色素衍生物(F)的含量优选为1质量份~20质量份,更优选为2质量份~10质量份。

[0247] [分散树脂(G)]

[0248] 本发明的感光性组合物可含有分散树脂(G)。分散树脂(G)是着色剂(E)的分散所使用的树脂。

[0249] 分散树脂(G)优选为具有对着色剂(E)亲和性高的吸附基的树脂。吸附基优选为具有碱性基及酸性基中的一种以上,就显影性的观点而言,优选为具有酸性基。

[0250] 碱性基例如可列举:一级氨基、二级氨基、三级氨基、四级铵盐基及含氮杂环等含有氮原子的基等。

[0251] 酸性基例如可列举:羧基、磷酸基、磺酸基等。这些中,就对颜料的吸附性、显影性的观点而言,优选为羧基、磷酸基。

[0252] 分散树脂(G)的树脂种类例如可列举:氨基甲酸酯树脂;聚丙烯酸酯等多羧酸酯、不饱和聚酰胺、多羧酸、多羧酸(部分)胺盐、多羧酸铵盐、多羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺磷酸盐、含羟基的多羧酸酯、或这些的改性物;通过聚(低级亚烷基亚胺)与具有游离的羧基的聚酯的反应而形成的酰胺或其盐等;(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂或水溶性高分子化合物;聚酯系、改性聚丙烯酸酯系、环氧乙烷/环氧丙烷加成化合物、磷酸酯系等。

[0253] 分散树脂(G)的分子结构例如可列举无规结构、嵌段结构、接枝结构、梳型结构及星型结构等。这些中,就分散稳定性的观点而言,优选为嵌段结构或梳型结构。

[0254] 分散树脂(G)的市售品例如可列举:日本毕克化学(BYK-ChemieJapan)公司制造的迪斯帕毕克(Disperbyk)-101、迪斯帕毕克(Disperbyk)-103、迪斯帕毕克(Disperbyk)-107、迪斯帕毕克(Disperbyk)-108、迪斯帕毕克(Disperbyk)-110、迪斯帕毕克(Disperbyk)-111、迪斯帕毕克(Disperbyk)-116、迪斯帕毕克(Disperbyk)-130、迪斯帕毕克(Disperbyk)-140、迪斯帕毕克(Disperbyk)-154、迪斯帕毕克(Disperbyk)-161、迪斯帕毕克(Disperbyk)-162、迪斯帕毕克(Disperbyk)-163、迪斯帕毕克(Disperbyk)-164、迪斯帕毕克(Disperbyk)-165、迪斯帕毕克(Disperbyk)-166、迪斯帕毕克(Disperbyk)-167、迪斯帕毕克(Disperbyk)-168、迪斯帕毕克(Disperbyk)-170、迪斯帕毕克(Disperbyk)-171、迪斯帕毕克(Disperbyk)-174、迪斯帕毕克(Disperbyk)-180、迪斯帕毕克(Disperbyk)-181、迪斯帕毕克(Disperbyk)-182、迪斯帕毕克(Disperbyk)-183、迪斯帕毕克(Disperbyk)-184、迪斯帕毕克(Disperbyk)-185、迪斯帕毕克(Disperbyk)-190、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2000、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2001、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2009、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2010、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2020、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2025、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2050、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2070、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2095、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2150、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2155、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2163、迪斯帕毕克(Disperbyk)-2164、或安替泰拉(Anti-Terra)-U203、安替泰拉(Anti-Terra)-U204、或BYK-P104、BYK-P104S、BYK-220S、或拉缇沐恩(Lactimon)、拉缇沐恩(Lactimon)-WS或毕克门(Bykumen)等,日本路博润(Lubrizol)公司制造的索努帕斯(SOLSPERSE)-3000、索努帕斯(SOLSPERSE)-9000、索努帕斯(SOLSPERSE)-13000、索努帕斯

(SOLSPERSE) -13240、索努帕斯(SOLSPERSE) -13650、索努帕斯(SOLSPERSE) -13940、索努帕斯(SOLSPERSE) -16000、索努帕斯(SOLSPERSE) -17000、索努帕斯(SOLSPERSE) -18000、索努帕斯(SOLSPERSE) -20000、索努帕斯(SOLSPERSE) -21000、索努帕斯(SOLSPERSE) -24000、索努帕斯(SOLSPERSE) -26000、索努帕斯(SOLSPERSE) -27000、索努帕斯(SOLSPERSE) -28000、索努帕斯(SOLSPERSE) -31845、索努帕斯(SOLSPERSE) -32000、索努帕斯(SOLSPERSE) -32500、索努帕斯(SOLSPERSE) -32550、索努帕斯(SOLSPERSE) -33500、索努帕斯(SOLSPERSE) -32600、索努帕斯(SOLSPERSE) -34750、索努帕斯(SOLSPERSE) -35100、索努帕斯(SOLSPERSE) -36600、索努帕斯(SOLSPERSE) -38500、索努帕斯(SOLSPERSE) -41000、索努帕斯(SOLSPERSE) -41090、索努帕斯(SOLSPERSE) -53095、索努帕斯(SOLSPERSE) -55000、索努帕斯(SOLSPERSE) -56000、索努帕斯(SOLSPERSE) -76500等,日本巴斯夫(BASF)公司制造的艾夫卡(EFKA) -46、艾夫卡(EFKA) -47、艾夫卡(EFKA) -48、艾夫卡(EFKA) -452、艾夫卡(EFKA) -4008、艾夫卡(EFKA) -4009、艾夫卡(EFKA) -4010、艾夫卡(EFKA) -4015、艾夫卡(EFKA) -4020、艾夫卡(EFKA) -4047、艾夫卡(EFKA) -4050、艾夫卡(EFKA) -4055、艾夫卡(EFKA) -4060、艾夫卡(EFKA) -4080、艾夫卡(EFKA) -4400、艾夫卡(EFKA) -4401、艾夫卡(EFKA) -4402、艾夫卡(EFKA) -4403、艾夫卡(EFKA) -4406、艾夫卡(EFKA) -4408、艾夫卡(EFKA) -4300、艾夫卡(EFKA) -4310、艾夫卡(EFKA) -4320、艾夫卡(EFKA) -4330、艾夫卡(EFKA) -4340、艾夫卡(EFKA) -450、艾夫卡(EFKA) -451、艾夫卡(EFKA) -453、艾夫卡(EFKA) -4540、艾夫卡(EFKA) -4550、艾夫卡(EFKA) -4560、艾夫卡(EFKA) -4800、艾夫卡(EFKA) -5010、艾夫卡(EFKA) -5065、艾夫卡(EFKA) -5066、艾夫卡(EFKA) -5070、艾夫卡(EFKA) -7500、艾夫卡(EFKA) -7554、艾夫卡(EFKA) -1101、艾夫卡(EFKA) -120、艾夫卡(EFKA) -150、艾夫卡(EFKA) -1501、艾夫卡(EFKA) -1502、艾夫卡(EFKA) -1503等,味之素精密技术(AjinomotoFine-Techno)公司制造的阿吉斯帕(Ajisper) PA111、阿吉斯帕(Ajisper) PB711、阿吉斯帕(Ajisper) PB821、阿吉斯帕(Ajisper) PB822、阿吉斯帕(Ajisper) PB824等,日本专利特开2008-029901号公报、日本专利特开2009-155406号公报、日本专利特开2010-185934号公报、日本专利特开2011-157416号公报、国际公开第2008/007776号、日本专利特开2008-029901号公报、日本专利特开2009-155406号公报、日本专利特开2010-185934号公报、日本专利特开2011-157416号公报、日本专利特开2009-251481号公报、日本专利特开2007-23195号公报、日本专利特开1996-143651号公报等中所记载的树脂。

[0255] 分散树脂(G)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0256] 就分散稳定性的观点而言,相对于着色剂(E) 100质量份,分散树脂(G)的含量优选为3质量份~200质量份,更优选为5质量份~100质量份。

[0257] [热硬化性化合物(H)]

[0258] 就耐热性的观点而言,本发明的感光性组合物优选为包含热硬化性化合物(H)。由此,在加热工序中热硬化性化合物(H)发生反应,交联密度提高,因此耐热性提高。

[0259] 热硬化性化合物(H)也可作为低分子化合物或树脂之类的高分子量化合物。热硬化性化合物(H)例如可列举:环氧化合物、氧杂环丁烷化合物、苯并胍胺化合物、松香改性马来酸化合物、松香改性富马酸化合物、三聚氰胺化合物、脲化合物、以及酚化合物。这些中优选为环氧化合物及氧杂环丁烷化合物。

[0260] (环氧化合物(H1))

[0261] 环氧化合物(H1)例如可列举:双酚类(双酚A、双酚F、双酚S、双酚、双酚AD等)、酚类(苯酚、烷基取代苯酚、芳香族取代苯酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羟基苯、烷基取代二羟基苯、二羟基萘等)与各种醛(甲醛、乙醛、烷基醛、苯甲醛、烷基取代苯甲醛、羟基苯甲醛、萘醛、戊二醛、邻苯二甲醛、巴豆醛、肉桂醛等)的缩聚物;酚类与各种二烯化合物(二环戊二烯、萘烯类、乙烯基环己烯、降冰片二烯、乙烯基降冰片烯、四氢茚、二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二异丙烯基联苯、丁二烯、异戊二烯等)的聚合物;酚类与酮类(丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、二苯甲酮等)的缩聚物;酚类与芳香族二甲醇类(苯二甲醇、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -苯二甲醇、联苯二甲醇、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -联苯二甲醇等)的缩聚物;酚类与芳香族二氯甲基类(α, α' -二氯二甲苯、双氯甲基联苯等)的缩聚物;双酚类与各种醛的缩聚物;将醇类等加以缩水甘油化而成的缩水甘油醚系环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂、脂肪族环氧树脂、缩水甘油胺系环氧树脂、缩水甘油酯系环氧树脂等。

[0262] 市售品例如可列举:油化壳环氧公司制造的艾匹考特(EPICOAT)807、艾匹考特(EPICOAT)815、艾匹考特(EPICOAT)825、艾匹考特(EPICOAT)827、艾匹考特(EPICOAT)828、艾匹考特(EPICOAT)190P、艾匹考特(EPICOAT)191P,三井化学公司制造的特克莫(TECHMORE)VG3101L,日本化药公司制造的EPPN-201、EPPN-501H、EPPN-502H、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020,日本环氧树脂公司制造的艾匹考特(EPICOAT)1004、艾匹考特(EPICOAT)1256、JER1032H60、JER157S65、JER157S70、JER152、JER154,大赛璐(DaiceI)化学工业公司制造的赛璐希德(CELLOXIDE)2021、EHPE-3150,长濑化成(NagaseChemteX)公司制造的代那考尔(DENACOL)EX-211、代那考尔(DENACOL)EX-212、代那考尔(DENACOL)EX-252、代那考尔(DENACOL)EX-313、代那考尔(DENACOL)EX-314、代那考尔(DENACOL)EX-321、代那考尔(DENACOL)EX-411、代那考尔(DENACOL)EX-421、代那考尔(DENACOL)EX-512、代那考尔(DENACOL)EX-521、代那考尔(DENACOL)EX-611、代那考尔(DENACOL)EX-612、代那考尔(DENACOL)EX-614、代那考尔(DENACOL)EX-614B、代那考尔(DENACOL)EX-622、代那考尔(DENACOL)EX-711、代那考尔(DENACOL)EX-721,日产化学工业公司制造的特皮克(TEPIC)-L、特皮克(TEPIC)-H、特皮克(TEPIC)-S等。

[0263] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,环氧化合物(H1)的含量优选为0.5质量%~50质量%,更优选为1质量%~40质量%。

[0264] (氧杂环丁烷化合物(H2))

[0265] 氧杂环丁烷化合物(H2)为具有氧杂环丁烷基的已知的化合物。氧杂环丁烷化合物可列举一官能氧杂环丁烷化合物、二官能氧杂环丁烷化合物、三官能以上的氧杂环丁烷化合物。

[0266] 一官能氧杂环丁烷化合物例如可列举:丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-[[3-(三乙氧基硅烷基)丙氧基]甲基]氧杂环丁烷等。

[0267] 市售品例如可列举大阪有机化学工业公司制造的OXE-10、OXE-30,东亚合成公司制造的OXT-101、OXT-212等。

[0268] 二官能氧杂环丁烷化合物例如可列举:4,4'-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基

甲基]联苯)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]苯、1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基]甲基}苯、二[1-乙基(3-氧杂环丁基)]甲基醚、二[1-乙基(3-氧杂环丁基)]甲基醚-3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-苯氧基甲基)氧杂环丁烷、3,7-双(3-氧杂环丁基)-5-氧杂-壬烷、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、1,4-双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)己烷、聚乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、环氧乙烷(E0)改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、环氧丙烷(P0)改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、P0改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性双酚F(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚等。

[0269] 市售品例如可列举:宇部兴产公司制造的OXPB、OXTP,东亚合成公司制造的OXT-121、OXT-221等。

[0270] 三官能以上的氧杂环丁烷化合物例如可列举:季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二-三羟甲基丙烷四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、使含有氧杂环丁烷基的树脂(例如,日本专利第3783462号记载的氧杂环丁烷改性苯酚酚醛清漆树脂等)或所述OXE-30那样的(甲基)丙烯酸单体进行自由基聚合而获得的聚合物。

[0271] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,氧杂环丁烷化合物(H2)的含量优选为0.5质量%~50质量%,更优选为1质量%~40质量%。

[0272] 三聚氰胺化合物是具有三聚氰胺环结构化合物。三聚氰胺化合物优选为羟甲基型或醚型的化合物,更优选为每一个三聚氰胺环的羟甲基和/或醚基数平均为5.0以上的三聚氰胺化合物。若适度地具有羟甲基或醚基数,则容易获得恰好的耐热性。

[0273] 市售品例如可列举:三和化学公司制造的尼卡拉克(NIKALAC)MW-30HM、尼卡拉克(NIKALAC)MW-390、尼卡拉克(NIKALAC)MW-100LM、尼卡拉克(NIKALAC)MX-750LM、尼卡拉克(NIKALAC)MW-30M、尼卡拉克(NIKALAC)MW-30、尼卡拉克(NIKALAC)MW-22、尼卡拉克(NIKALAC)MS-21、尼卡拉克(NIKALAC)MS-11、尼卡拉克(NIKALAC)MW-24X、尼卡拉克(NIKALAC)MS-001、尼卡拉克(NIKALAC)MX-002、尼卡拉克(NIKALAC)MX-730、尼卡拉克(NIKALAC)MX-750、尼卡拉克(NIKALAC)MX-708、尼卡拉克(NIKALAC)MX-706、尼卡拉克(NIKALAC)MX-042、尼卡拉克(NIKALAC)MX-45、尼卡拉克(NIKALAC)MX-500、尼卡拉克(NIKALAC)MX-520、尼卡拉克(NIKALAC)MX-43、尼卡拉克(NIKALAC)MX-417、尼卡拉克(NIKALAC)MX-410,日本氰特工业(Japan Cytec Industries)公司制造的赛梅尔(CYMEL)232、赛梅尔(CYMEL)235、赛梅尔(CYMEL)236、赛梅尔(CYMEL)238、赛梅尔(CYMEL)285、赛梅尔(CYMEL)300、赛梅尔(CYMEL)301、赛梅尔(CYMEL)303、赛梅尔(CYMEL)350、赛梅尔(CYMEL)370等。

[0274] 这些中,每个三聚氰胺环的羟甲基和/或醚基数平均为5.0以上的三和化学公司制造的尼卡拉克(NIKALAC) MW-30HM、尼卡拉克(NIKALAC) MW-390、尼卡拉克(NIKALAC) MW-100LM、尼卡拉克(NIKALAC) MX-750LM、尼卡拉克(NIKALAC) MW-30M、尼卡拉克(NIKALAC) MW-30、尼卡拉克(NIKALAC) MW-22、尼卡拉克(NIKALAC) MS-21、尼卡拉克(NIKALAC) MS-11、尼卡拉克(NIKALAC) MW-24X、尼卡拉克(NIKALAC) MW-45,日本氰特工业(Japan Cytec Industries)公司制造的赛梅尔(CYMEL) 232、赛梅尔(CYMEL) 235、赛梅尔(CYMEL) 236、赛梅尔(CYMEL) 238、赛梅尔(CYMEL) 300、赛梅尔(CYMEL) 301、赛梅尔(CYMEL) 303、赛梅尔(CYMEL) 350等在提高交联密度的方面优选。

[0275] 热硬化性化合物(H)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0276] [硬化剂(硬化促进剂)]

[0277] 为了辅助热硬化性化合物(H)的硬化,本发明的感光性组合物可并用硬化剂(硬化促进剂)。硬化剂例如可列举:胺系化合物、酸酐、活性酯、羧酸系化合物、磺酸系化合物等。硬化剂例如可列举:胺化合物(例如二氰二胺、苄基二甲胺(benzyl dimethylamine)、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲基苄胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄胺、4-甲基-N,N-二甲基苄胺等)、四级铵盐化合物(例如三乙基苄基氯化铵等)、嵌段异氰酸酯化合物(例如二甲胺等)、咪唑衍生物二环式脒化合物及其盐(例如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苄基咪唑、4-苄基咪唑、1-氰乙基-2-苄基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等)、磷化合物(例如三苯基膦等)、S-三嗪衍生物(例如2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰基氧基乙基-S-三嗪、2-乙炔基-2,4-二氨基-S-三嗪、2-乙炔基-4,6-二氨基-S-三嗪/异氰脲酸加成物、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰基氧基乙基-S-三嗪/异氰脲酸加成物等)等。

[0278] 硬化剂可单独使用或并用两种以上而使用。

[0279] 相对于热硬化性化合物(H) 100质量份,硬化剂的含量优选为0.01质量份~15质量份。

[0280] [硫醇系链转移剂(I)]

[0281] 本发明的感光性组合物可含有硫醇系链转移剂(I)。硫醇系链转移剂(I)若与光聚合引发剂(C)并用,则在光照射后的自由基聚合时,产生不易受到由氧引起的聚合阻碍的硫自由基(thiyl radical),感光性组合物的光感度提高。

[0282] 硫醇系链转移剂(I)优选为具有两个以上的硫醇基(SH基)的多官能硫醇,更优选为具有四个以上的硫醇基(SH基)的多官能硫醇。若官能基数增加,则从膜的表面至最深部容易光硬化。

[0283] 多官能硫醇例如可列举:己烷二硫醇、癸烷二硫醇、1,4-丁二醇双硫代丙酸酯、1,4-丁二醇双硫代乙醇酸酯、乙二醇双硫代乙醇酸酯、乙二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯、三巯基丙酸三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯、1,4-二甲巯基苯、2,4,6-三巯基-均三嗪、2-(N,N-二丁基氨基)-4,6-二巯基-均三嗪等,优选为可列举:乙二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯。

[0284] 硫醇系链转移剂(I)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0285] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,硫醇系链转移剂(I)的含量优选为1质量%~10质量%,更优选为2质量%~8质量%。若适量含有,则光感度提高,硬化膜的表

面不易产生褶皱。

[0286] [聚合抑制剂(J)]

[0287] 本发明的感光性组合物可含有聚合抑制剂(J)。

[0288] 聚合抑制剂(J)例如可列举:邻苯二酚、间苯二酚、1,4-对苯二酚、2-甲基邻苯二酚、3-甲基邻苯二酚、4-甲基邻苯二酚、2-乙基邻苯二酚、3-乙基邻苯二酚、4-乙基邻苯二酚、2-丙基邻苯二酚、3-丙基邻苯二酚、4-丙基邻苯二酚、2-正丁基邻苯二酚、3-正丁基邻苯二酚、4-正丁基邻苯二酚、2-叔丁基邻苯二酚、3-叔丁基邻苯二酚、4-叔丁基邻苯二酚、3,5-二叔丁基邻苯二酚等烷基邻苯二酚系化合物;2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、2-乙基间苯二酚、4-乙基间苯二酚、2-丙基间苯二酚、4-丙基间苯二酚、2-正丁基间苯二酚、4-正丁基间苯二酚、2-叔丁基间苯二酚、4-叔丁基间苯二酚等烷基间苯二酚系化合物;甲基对苯二酚、乙基对苯二酚、丙基对苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚等烷基对苯二酚系化合物;三丁基膦、三辛基膦、三环己基膦、三苯基膦、三苄基膦等膦化合物;三辛基氧化膦、三苯基氧化膦等氧化膦化合物;三苯基亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯等亚磷酸酯化合物;邻苯三酚、间苯三酚(phloroglucin)等。

[0289] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,聚合抑制剂(J)的含量优选为0.01质量%~0.4质量%。

[0290] [紫外线吸收剂(K)]

[0291] 本发明的感光性组合物可含有紫外线吸收剂(K)。

[0292] 紫外线吸收剂(K)是具有紫外线吸收功能的有机化合物,可列举:苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、二苯甲酮系化合物、水杨酸酯(salicylic acid ester)系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物及水杨酸酯(salicylate)系化合物等。

[0293] 苯并三唑系化合物例如可列举:2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、5%的2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯与95%的苯丙酸和3-(2H-苯并三唑-2-基)-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基和C7-9侧链及直链烷基酯的混合物、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、甲基3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯/聚乙二醇300的反应生成物、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]、2-(2H-苯并三唑-2-基)-对甲酚、2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-叔丁基-4-甲基苯酚、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-5-[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑、辛基-3[3-叔丁基-4-羟基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯、2-乙基己基-3-[3-叔丁基-4-羟基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯。

[0294] 市售品例如可列举:日本巴斯夫(BASF)公司制造的帝奴彬(TINUVIN)P、帝奴彬(TINUVIN)PS、帝奴彬(TINUVIN)234、帝奴彬(TINUVIN)326、帝奴彬(TINUVIN)329、帝奴彬(TINUVIN)384-2、帝奴彬(TINUVIN)900、帝奴彬(TINUVIN)928、帝奴彬(TINUVIN)99-2、帝奴彬(TINUVIN)1130,艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab)LA-29、艾迪科斯塔波(Adekastab)LA-31RG、艾迪科斯塔波(Adekastab)LA-32、艾迪科斯塔波(Adekastab)

LA-36,凯米布罗化成 (ChemiproKasei) 公司制造的凯米索布 (KEMISORB) 71、凯米索布 (KEMISORB) 73、凯米索布 (KEMISORB) 74、凯米索布 (KEMISORB) 79、凯米索布 (KEMISORB) 279,大塚化学公司制造的鲁纳 (RUNA) -93等。

[0295] 三嗪系化合物例如可列举:2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-正辛基氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-[3-(十二烷基氧基)-2-羟基丙氧基]苯酚、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪与(2-乙基己基)-缩水甘油酸酯的反应生成物、2,4-双[2-羟基-4-丁氧基苯基]-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己基氧基)苯酚、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己酰基氧基)乙氧基]苯酚、2,4,6-三(2-羟基-4-己基氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪等。

[0296] 市售品可列举:凯米布罗化成 (Chemipro Kasei) 公司制造的凯米索布 (KEMISORB) 102,日本巴斯夫 (BASF) 公司制造的帝奴彬 (TINUVIN) 400、帝奴彬 (TINUVIN) 405、帝奴彬 (TINUVIN) 460、帝奴彬 (TINUVIN) 477、帝奴彬 (TINUVIN) 479、帝奴彬 (TINUVIN) 1577ED,艾迪科 (ADEKA) 公司制造的艾迪科斯塔波 (Adekastab) LA-46、艾迪科斯塔波 (Adekastab) LA-F70,太阳化学 (SunChemical) 公司制造的赛亚索布 (CYASORB) UV-1164等。

[0297] 二苯甲酮系化合物例如可列举:2,4-二-羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2,2'-二-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-十二氧基-2-羟基二苯甲酮、2-羟基-4-十八氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮等。

[0298] 市售品可列举:凯米布罗化成 (Chemipro Kasei) 公司制造的凯米索布 (KEMISORB) 10、凯米索布 (KEMISORB) 11、凯米索布 (KEMISORB) 11S、凯米索布 (KEMISORB) 12、凯米索布 (KEMISORB) 111,西普洛化成 (ShiproKasei) 公司制造的西索布 (SEESORB) 101、西索布 (SEESORB) 107,艾迪科 (ADEKA) 公司制造的艾迪科斯塔波 (Adekastab) 1413,太阳化学 (Sun Chemical) 公司制造的UV-12等。

[0299] 水杨酸酯系化合物例如可列举:水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯等。

[0300] 在光聚合引发剂 (C) 与紫外线吸收剂 (K) 的合计100质量%中,紫外线吸收剂 (K) 的含量优选为5质量%~70质量%。

[0301] [抗氧化剂 (L)]

[0302] 本发明的感光性组合物可含有抗氧化剂 (L)。

[0303] 抗氧化剂 (L) 防止感光性组合物中所含的光聚合引发剂 (C) 或热硬化性化合物 (H) 因热硬化或氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 退火时的热工序而产生由氧化引起的黄变。特别是在感光性组合物的着色剂 (E) 浓度高的情况下,聚合性化合物 (B) 的含量相对减少,因此若通过光聚合引发剂 (C) 的增量或热硬化性化合物 (H) 的调配来应对,则硬化膜容易黄变。因此,通过包含抗氧化剂,防止加热工序时的由氧化引起的硬化膜的黄变。

[0304] 抗氧化剂 (L) 例如可列举受阻酚系、受阻胺系、磷系、硫系及羟胺系的化合物。此外,本说明书中抗氧化剂优选为不含有卤素原子的化合物。

[0305] 这些中,优选为受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧

化剂。

[0306] 受阻酚系抗氧化剂例如可列举:1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,1,3-三-(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苄基)-丁烷、4,4'-亚丁基-双-(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸硬脂酯、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰基氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基甲基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三(3-羟基-4-叔丁基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-硫代二乙基双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-丙酸酯、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-羟基肉桂酰胺)、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯的钙盐、4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚、双[3-(3-(甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丙酸]亚乙基二氧基二亚乙基酯、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苄胺)-1,3,5-三嗪、2,2'-硫代-双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,5-二叔戊基-氢醌、2,6-二叔丁基-4-壬基苯酚、2,2'-亚异丁基-双-(4,6-二甲基-苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(6-(1-甲基-环己基)-对甲酚)、2,4-二甲基-6-(1-甲基-环己基)-苯酚等。

[0307] 市售品例如可列举:艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-20、艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-30、艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-40、艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-50、艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-60、艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-80、艾迪科斯塔波(Adekastab)A0-330,凯米布罗(Chemipro)公司制造的凯米诺斯(KEMINOX)101、凯米诺斯(KEMINOX)179、凯米诺斯(KEMINOX)76、凯米诺斯(KEMINOX)9425,日本巴斯夫(BASF)公司制造的易路诺斯(IRGANOX)1010、易路诺斯(IRGANOX)1035、易路诺斯(IRGANOX)1076、易路诺斯(IRGANOX)1098、易路诺斯(IRGANOX)1135、易路诺斯(IRGANOX)1330、易路诺斯(IRGANOX)1726、易路诺斯(IRGANOX)1425WL、易路诺斯(IRGANOX)1520L、易路诺斯(IRGANOX)245、易路诺斯(IRGANOX)259、易路诺斯(IRGANOX)3114、易路诺斯(IRGANOX)5057、易路诺斯(IRGANOX)565,太阳化学(Sun Chemical)公司制造的赛亚诺斯(CYANOX)CY-1790、赛亚诺斯(CYANOX)CY-2777等。

[0308] 受阻胺系抗氧化剂例如可列举:四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物、聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-均三嗪-2,4-二基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇与3,5,5-三甲基己酸的酯、N,N'-4,7-四(4,6-双{N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基}-1,3,5-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛基氧基)-4-哌啶基)癸二酸酯和1,1-二甲基乙基氢过氧化物与辛烷的反应生成物、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苄基]甲基]丁基丙二酸酯、甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯、聚[[6-吗啉基]-均三嗪-2,4-二

基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-C12-21及C18不饱和脂肪酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙酰胺等。

[0309] 市售品例如可列举:艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-52、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-57、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-63P、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-68、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-72、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-77Y、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-77G、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-81、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-82、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-87、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-402F、艾迪科斯塔波(Adekastab) LA-502XP,凯米布罗化成(ChemiproKasei)公司制造的凯米斯塔波(KAMISTAB) 29、凯米斯塔波(KAMISTAB) 62、凯米斯塔波(KAMISTAB) 77、凯米斯塔波(KAMISTAB) 94,日本巴斯夫(BASF)公司制造的帝奴彬(TINUVIN) 111FDL、帝奴彬(TINUVIN) 123、帝奴彬(TINUVIN) 144、帝奴彬(TINUVIN) 249、帝奴彬(TINUVIN) 292、帝奴彬(TINUVIN) 5100,太阳化学(SunChemical)公司制造的赛亚索布(CYASORB) UV-3346、赛亚索布(CYASORB) UV-3529、赛亚索布(CYASORB) UV-3853等。

[0310] 磷系抗氧化剂例如可列举:二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)2-乙基己基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四(C12~C15烷基)-4,4'-亚异丙基二苯基二亚磷酸酯、二苯基单(2-乙基己基)亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、三(异癸基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸酯、苯基异辛基亚磷酸酯、苯基异癸基亚磷酸酯、苯基二(十三烷基)亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、二苯基十三烷基亚磷酸酯、4,4'-亚异丙基二苯酚烷基亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯、三-二壬基苯基亚磷酸酯、三(联苯基)亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚A季戊四醇二亚磷酸酯、四-十三烷基4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、六-十三烷基1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基亚磷酸酯二乙基酯、双(4-叔丁基苯基)亚磷酸钠、2,2-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)-亚磷酸钠、1,3-双(二苯氧基膦酰氧基)-苯、亚磷酸乙基双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)酯等。

[0311] 市售品例如可列举:艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab) PEP-36、艾迪科斯塔波(Adekastab) PEP-8、艾迪科斯塔波(Adekastab) HP-10、艾迪科斯塔波(Adekastab) 2112、艾迪科斯塔波(Adekastab) 1178、艾迪科斯塔波(Adekastab) 1500、艾迪科斯塔波(Adekastab) C、艾迪科斯塔波(Adekastab) 135A、艾迪科斯塔波(Adekastab) 3010、艾迪科斯塔波(Adekastab) TPP,日本巴斯夫(BASF)公司制造的易路佛斯(IRGAFOS) 168,克莱恩化学(Clariant chemicals)公司制造的豪斯坦诺斯(Hostanox) P-EPQ等。

[0312] 硫系抗氧化剂例如可列举:2,2-双{(3-(十二烷基硫基)-1-氧代丙氧基)甲基}丙烷-1,3-二基双(3-(十二烷基硫基)丙酸酯)、3,3'-硫代双丙酸二-十三烷基酯、2,2-硫代-二亚乙基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、2,4-双(辛硫基)甲基-邻甲酚、2,4-双(月桂基硫基)甲基-邻甲酚等。

[0313] 市售品例如可列举艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab) A0-

412S、艾迪科斯塔波 (Adekastab) A0-503, 凯米布罗化成 (Chemipro Kasei) 公司制造的凯米诺斯 (KEMINOX) PLS等。

[0314] 抗氧化剂(L)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0315] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中, 抗氧化剂(L)的含量优选为0.5质量%~5.0质量%。当适量含有时, 透射率、分光特性及感度提高。

[0316] [流平剂(M)]

[0317] 本发明的感光性组合物可含有流平剂(M)。由此, 涂敷时相对于基板而言的润湿性及干燥性进一步提高。

[0318] 流平剂(M)例如可列举: 硅酮系表面活性剂、氟系表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、两性表面活性剂等。

[0319] 硅酮系表面活性剂例如可列举: 包含硅氧烷键的直链状聚合物、在侧链或末端导入了有机基的改性硅氧烷聚合物。

[0320] 市售品例如可列举: 毕克化学 (BYK-Chemie) 公司制造的BYK-300、BYK-306、BYK-310、BYK-313、BYK-315N、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-342、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-370、BYK-377、BYK-378、BYK-3455、BYK-UV3510、BYK-UV3570, 东丽道康宁 (TorayDowCorning) 公司制造的FZ-7002、FZ-2110、FZ-2122、FZ-2123、FZ-2191、FZ-5609, 信越化学工业公司制造的X-22-4952、X-22-4272、X-22-6266、KF-351A、KF-354L、KF-355A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、X-22-4515、KF-6004、KP-341等。

[0321] 氟系表面活性剂例如可列举具有氟碳链的表面活性剂或流平剂。

[0322] 市售品例如可列举: AGC清美化学 (AGC Seimi Chemical) 公司制造的沙福隆 (Surflon) S-242、沙福隆 (Surflon) S-243、沙福隆 (Surflon) S-420、沙福隆 (Surflon) S-611、沙福隆 (Surflon) S-651、沙福隆 (Surflon) S-386, 迪爱生 (DIC) 公司制造的美佳法 (Megafac) F-253、美佳法 (Megafac) F-477、美佳法 (Megafac) F-551、美佳法 (Megafac) F-552、美佳法 (Megafac) F-555、美佳法 (Megafac) F-558、美佳法 (Megafac) F-560、美佳法 (Megafac) F-570、美佳法 (Megafac) F-575、美佳法 (Megafac) F-576、美佳法 (Megafac) R-40-LM、美佳法 (Megafac) R-41、美佳法 (Megafac) RS-72-K、美佳法 (Megafac) DS-21, 住友3M公司制造的FC-4430、FC-4432, 三菱材料电子化成公司制造的EF-PP31N09、EF-PP33G1、EF-PP32C1, 耐奥斯 (NEOS) 公司制造的福杰特 (Ftergent) 602A等。

[0323] 非离子性表面活性剂例如可列举: 聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯肉豆蔻基醚、聚氧乙烯辛基十二烷基醚、聚氧亚烷基烷基醚、聚氧亚苯基二苯乙烯化苯基醚、聚氧乙烯三苄基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇、聚氧亚烷基烯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇倍半油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三异硬脂酸酯、四油酸聚氧乙烯山梨糖醇、丙三醇单硬脂酸酯、丙三醇单油酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、

聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚氧乙烯硬化蓖麻油、聚氧乙烯烷基胺、烷基烷醇酰胺、烷基咪唑啉等。

[0324] 市售品例如可列举：花王公司制造的爱慕根 (Emulgen) 103、爱慕根 (Emulgen) 104P、爱慕根 (Emulgen) 106、爱慕根 (Emulgen) 108、爱慕根 (Emulgen) 109P、爱慕根 (Emulgen) 120、爱慕根 (Emulgen) 123P、爱慕根 (Emulgen) 130K、爱慕根 (Emulgen) 147、爱慕根 (Emulgen) 150、爱慕根 (Emulgen) 210P、爱慕根 (Emulgen) 220、爱慕根 (Emulgen) 306P、爱慕根 (Emulgen) 320P、爱慕根 (Emulgen) 350、爱慕根 (Emulgen) 404、爱慕根 (Emulgen) 408、爱慕根 (Emulgen) 409PV、爱慕根 (Emulgen) 420、爱慕根 (Emulgen) 430、爱慕根 (Emulgen) 705、爱慕根 (Emulgen) 707、爱慕根 (Emulgen) 709、爱慕根 (Emulgen) 1108、爱慕根 (Emulgen) 1118S-70、爱慕根 (Emulgen) 1135S-70、爱慕根 (Emulgen) 1150S-60、爱慕根 (Emulgen) 2020G-HA、爱慕根 (Emulgen) 2025G、爱慕根 (Emulgen) LS-106、爱慕根 (Emulgen) LS-110、爱慕根 (Emulgen) LS-114、爱慕根 (Emulgen) MS-110、爱慕根 (Emulgen) A-60、爱慕根 (Emulgen) A-90、爱慕根 (Emulgen) B-66、爱慕根 (Emulgen) PP-290、拉泰穆鲁 (Latemul) PD-420、拉泰穆鲁 (Latemul) PD-430、拉泰穆鲁 (Latemul) PD-430S、拉泰穆鲁 (Latemul) PD-450、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-L10、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-P10、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-S10V、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-S20、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-S30V、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-O10V、莱奥多鲁 (Rheodol) SP-O30V、莱奥多鲁超级 (RheodolSuper) SP-L10、莱奥多鲁 (Rheodol) AS-10V、莱奥多鲁 (Rheodol) A0-10V、莱奥多鲁 (Rheodol) A0-15V、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-L120、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-L106、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-P120、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-S120V、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-S320V、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-O120V、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-O106V、莱奥多鲁 (Rheodol) TW-IS399C、莱奥多鲁超级 (RheodolSuper) TW-L120、莱奥多鲁 (Rheodol) 430V、莱奥多鲁 (Rheodol) 440V、莱奥多鲁 (Rheodol) 460V、莱奥多鲁 (Rheodol) MS-50、莱奥多鲁 (Rheodol) MS-60、莱奥多鲁 (Rheodol) M0-60、莱奥多鲁 (Rheodol) MS-165V、爱慕浓 (Emanon) 1112、爱慕浓 (Emanon) 3199V、爱慕浓 (Emanon) 3299V、爱慕浓 (Emanon) 3299RV、爱慕浓 (Emanon) 4110、爱慕浓 (Emanon) CH-25、爱慕浓 (Emanon) CH-40、爱慕浓 (Emanon) CH-60 (K)、阿密特 (Amiet) 102、阿密特 (Amiet) 105、阿密特 (Amiet) 105A、阿密特 (Amiet) 302、阿密特 (Amiet) 320、阿密浓 (Aminon) PK-02S、阿密浓 (Aminon) L-02、火莫格诺 (Homogenol) L-95、艾迪科 (ADEKA) 公司制造的艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-23、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-31、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-44、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-61、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-62、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-64、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-71、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-72、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-101、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) L-121、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) TR-701、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) TR-702、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) TR-704、艾迪科普朗尼克 (Adeka Pluronic) TR-913R，共荣社化学公司制造的 (甲基) 丙烯酸系 (共) 聚合物珀利弗洛 (Polyflow) No.75、珀利弗洛 (Polyflow) No.90、珀利弗洛 (Polyflow) No.95等。

[0325] 阳离子性表面活性剂例如可列举：烷基胺盐或月桂基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、鲸蜡基三甲基氯化铵等烷基四级铵盐或这些的环氧乙烷加成物。

[0326] 市售品例如可列举花王公司制造的阿塞他命 (Acetamin) 24、考塔敏 (Quartamin)

24P、考塔敏(Quartamin) 60W、考塔敏(Quartamin) 86PCONC等。

[0327] 阴离子性表面活性剂例如可列举:聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的碱盐、烷基萘磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、月桂基硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸铵、硬脂酸单乙醇胺、硬脂酸钠、月桂基硫酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的单乙醇胺、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。

[0328] 市售品例如可列举:耐奥斯(NEOS)公司制造的福杰特(Ftergent) 100、福杰特(Ftergent) 150,艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科霍普(ADEKA HOPE) YES-25、艾迪科考鲁(ADEKA COL) TS-230E、艾迪科考鲁(ADEKA COL) PS-440E、艾迪科考鲁(ADEKACOL) EC-8600等。

[0329] 两性表面活性剂例如可列举:月桂酸酰胺丙基甜菜碱、月桂基甜菜碱、椰油酰胺丙基甜菜碱、硬脂酰甜菜碱、烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱等烷基甜菜碱;月桂基二甲基氧化胺等烷基氧化胺等。

[0330] 市售品可列举:花王公司制造的安非特乐(AMPHITOL) 20AB、安非特乐(AMPHITOL) 20BS、安非特乐(AMPHITOL) 24B、安非特乐(AMPHITOL) 55AB、安非特乐(AMPHITOL) 86B、安非特乐(AMPHITOL) 20Y-B、安非特乐(AMPHITOL) 20N等。

[0331] 流平剂(M)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0332] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,流平剂(M)的含量优选为0.001质量%~2.0质量%,更优选为0.005质量%~1.0质量%。通过为所述范围内,感光性组合物的涂布性与密合性的平衡进一步提高。

[0333] [存储稳定剂(N)]

[0334] 本发明的感光性组合物可含有存储稳定剂(N)。由此,感光性组合物的经时粘度稳定化。

[0335] 存储稳定剂(N)例如可列举:苄基三甲基氯化物、二乙基羟基胺等四级氯化铵,乳酸、草酸等有机酸及其甲醚、叔丁基邻苯二酚、四乙基磷、四苯基等有机磷、亚磷酸盐等。

[0336] 存储稳定剂(N)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0337] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,存储稳定剂(N)的含量优选为0.1质量%~10质量%。

[0338] [密合提高剂(O)]

[0339] 本发明的感光性组合物可含有密合提高剂(O)。由此,被膜与基材的密合性提高。另外,利用光刻法容易形成宽度狭窄的图案。

[0340] 密合提高剂(O)例如可列举硅烷偶合剂等。硅烷偶合剂例如可列举:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等乙烯基硅烷类;3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、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甲基二乙氧基硅烷、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等(甲基)丙烯酸基硅烷类;2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧硅烷类;N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-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的盐酸盐等氨基硅烷类;3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基类;对苯乙烯基三甲氧基硅烷等苯乙烯基类;3-脲基丙基三乙氧基硅烷等脲基类;双(三乙氧基硅烷基丙基)四硫醚等硫醚类;3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等异氰酸酯类等硅烷偶合剂。

[0341] 密合提高剂(O)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0342] 在感光性组合物的不挥发成分100质量%中,密合提高剂(O)的含量优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.05质量%~5质量%。

[0343] [有机溶剂(P)]

[0344] 本发明的感光性组合物可含有有机溶剂(P)。

[0345] 有机溶剂(P)例如可列举:1,2,3-三氯丙烷、1-甲氧基-2-丙醇、乳酸乙酯、1,3-丁二醇(1,3-butanediol)、1,3-丁二醇(1,3-butylene glycol)、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,4-二噁烷、2-庚酮、2-甲基-1,3-丙二醇、3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、3,3,5-三甲基环己酮、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲基-1,3-丁二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁醇、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-庚酮、间二甲苯、间二乙基苯、间二氯苯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、正丁基醇、正丁基苯、乙酸正丙酯、N-甲基吡咯烷酮、邻二甲苯、邻氯甲苯、邻二乙基苯、邻二氯苯、对氯甲苯、对二乙基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、 γ -丁内酯、异丁基醇、异佛尔酮、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单叔丁醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单丙醚、乙二醇单己醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、二异丁基酮、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单异丙醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、环己醇、环己醇乙酸酯、环己酮、二丙二醇二甲醚、二丙二醇甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单丁醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙酮醇、三乙酸甘油酯(triacetin)、三丙二醇单丁醚、三丙二醇单甲醚、丙二醇二乙酸酯、丙二醇苯醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、苄醇、甲基异丁基酮、甲基环己醇、乙酸正戊酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、二元酸酯等。这些中,就着色剂的分散性、粘合剂树脂的溶解性的观点而言,优选为乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯等二醇乙酸酯类;苄醇、二丙酮醇等醇类或环己酮等酮类。

[0346] 有机溶剂(P)可单独使用或并用两种以上而使用。

[0347] [感光性组合物的制造方法]

[0348] 关于本发明的感光性组合物,例如通过调配着色剂(E)、分散树脂(G)、色素衍生物(F)及有机溶剂(P)等并进行分散处理来制造分散体。其后,可通过在所述分散体中配调配并混合碱可溶性树脂(A)、聚合性化合物(B)、光聚合引发剂(C)等来制造。此外,调配的材料及其调配时机是任意的。另外,也可进行多次分散工序。

[0349] 进行分散处理的分散机例如可列举:双辊磨机、三辊磨机、球磨机、卧式砂磨机、立式砂磨机、环型(annular type)珠磨机或磨碎机等。

[0350] 分散体中的着色剂的平均分散粒径(二次粒径)优选为30nm~200nm,更优选为40nm~200nm。若具有适度的粒径,则容易获得分散稳定性高的感光性组合物。

[0351] 平均分散粒径(二次粒径)的测定方法例如使用采用了动态光散射法(快速傅立叶变换(fast Fourier transform,FFT)功率谱法)的日机装公司的微轨道(microtrack)UPA-EX150,将粒子透射性设为吸收模式,将粒子形状设为非球形,将D50粒径设为平均直径。测定用的稀释溶剂分别利用在分散中使用的有机溶剂,当在样品调整后立即对利用超声波进行了处理的样品进行测定时,容易获得偏差小的结果而优选。

[0352] 关于感光性组合物,优选为通过离心分离、利用烧结过滤器或膜滤器的过滤等手段,进行 $5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、优选为 $1\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、进而优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子及混入的尘埃的去除。本发明的感光性组合物优选为实质上不含 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粒子,更优选为不包含 $0.3\mu\text{m}$ 以下的粒子。

[0353] <滤光器>

[0354] 本发明的滤光器包括基板及由本发明的感光性组合物形成的滤光段。滤光器可用于各种用途。在本说明书中,滤光器优选为滤色器。

[0355] 在滤色器的情况下,滤光段通过适宜选择要使用的着色剂(E)的种类而具有红色滤光段、绿色滤光段及蓝色滤光段。代替所述滤光段或除了具有所述滤光段之外,还可具有品红色滤光段、青色滤光段、黄色滤光段、白色滤光段、灰色滤光段、黑色滤光段。另外,也可具有透明的滤波器。

[0356] 所述基板可列举透明基板及反射基板。所述透明基板例如可列举玻璃基板。所述反射基板例如可列举将铝电极或金属薄膜用作反射面的基板。

[0357] [滤光器的制造方法]

[0358] 滤光器的制造方法例如可进行以下工序而制作:在基板上涂布感光性组合物而形成组合物的层(被膜)的工序(1);介隔掩模在所述层上曝光成图案状的工序(2);对未曝光部分进行碱显影而形成图案状的硬化膜的工序(3);对所述图案进行加热处理(后烘烤)的工序(4)。

[0359] 以下,对滤光器的制造方法进行详细说明。

[0360] (工序(1))

[0361] 形成组合物层的工序(1)是将感光性组合物通过例如旋转涂布、辊涂布、狭缝涂布、流延涂布、或喷墨涂布等方法涂布于基板上,视需要使用烘箱、加热板等,在 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥(预烘烤)10秒 \sim 120秒。

[0362] 所述基板例如可列举玻璃基板、硅基板等。硅基板例如可在表面上形成有电荷耦合器件(Charge Coupled Device,CCD)、互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor,CMOS)等摄像元件。另外,在基板上,视需要,也可为了改良与上部的层的密合、防止物质的扩散、基板表面的平坦化而设置下涂层。

[0363] 层的膜厚优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$,更优选为 $0.3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0364] (工序(2))

[0365] 曝光工序例如使用光刻机(stepper)等曝光装置,介隔掩模对在工序(1)中获得的层曝光特定的图案。由此获得硬化膜。

[0366] 用于曝光的放射线例如可列举:g射线、h射线、i射线等紫外线。

[0367] (工序(3))

[0368] 工序(2)中获得的硬化膜通过进行碱显影处理,未曝光部分的组合物的层溶出至

碱水溶液中,仅硬化部分残留,从而获得的图案状的硬化膜。

[0369] 显影液例如可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙基胺、二乙基胺、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环-(5.4.0)-7-十一烯等碱性化合物。

[0370] 显影液的浓度优选为0.001质量%~10质量%,更优选为0.01质量%~1质量%。

[0371] 碱显影液的pH优选为11~13,更优选为11.5~12.5。若在适度的pH下使用,则抑制图案的粗糙或剥离,显影后的残膜率提高。

[0372] 显影方法例如可列举浸渍法、喷雾法、覆液 (puddle) 法等。显影温度优选为15℃~40℃。此外,碱显影后,优选为利用纯水进行清洗。

[0373] (工序(4))

[0374] 加热处理(后烘烤)是通过加热而使在工序(3)中获得的图案状的硬化膜充分地硬化。后烘烤的加热温度优选为100℃~300℃,更优选为150℃~250℃。另外,加热时间优选为2分钟~1小时左右,更优选为3分钟~30分钟左右。

[0375] <图像显示装置>

[0376] 本发明的图像显示装置包括本发明的滤光器。图像显示装置例如可列举液晶显示器、有机电致发光(electroluminescence, EL)显示器等。

[0377] 用于图像显示装置的形态只要作为图像显示装置发挥功能即可,并无特别限制。例如,可列举“下一代液晶显示器技术(内田龙男著、(股)工业调查会、1994年发行)中记载的结构等。

[0378] 关于图像显示装置的定义或各图像显示装置的详细情况,例如记载在“电子显示器设备(佐佐木昭夫著、(股)工业调查会、1990年发行)”、“显示器设备(伊吹顺章著、产业图书(股)、1989年发行)”等中。

[0379] <固体摄像元件>

[0380] 本发明的固体摄像元件包括本发明的滤光器。

[0381] 用于固体摄像元件的形态并无特别限制,例如为以下结构:在基材上具有构成固体摄像元件(CCD图像传感器、CMOS图像传感器等)的受光区域的多个光电二极管及包括多晶硅等的传输电极,在光电二极管及传输电极上具有仅对光电二极管的受光部开口的遮光膜,在遮光膜上具有以覆盖遮光膜整个面及光电二极管受光部的方式形成的包括氮化硅等的器件保护膜,在器件保护膜上具有滤波器。进而,也可为在器件保护膜上且滤波器的下方(接近基材的一侧)具有聚光部件(例如,微透镜等。以下相同)的结构、或在过滤器上具有聚光部件的结构等。另外,滤波器也可具有在由隔离壁分隔成例如格子状的空间中埋入有形成各着色像素的硬化膜的结构。此情况下的隔离壁优选为相对于各着色像素为低折射率。

[0382] 包括本发明的固体摄像元件的摄像装置例如可用于数码相机、具有摄像功能的电子设备(移动电话、智能手机等)、车载照相机、监视照相机等各种用途。

[0383] [实施例]

[0384] 以下,通过实施例对本发明进行更具体说明。但是,本发明并不限于这些。此外,“份”为“质量份”,“%”为“质量%”。

[0385] 另外,在本发明中,不挥发成分或不挥发成分浓度是指在280℃下在烘箱中静置30分钟后的质量残留成分。

[0386] 在实施例之前,对各测定方法进行说明。

[0387] 树脂的重量平均分子量(Mw)、数量平均分子量(Mn)、酸值(mgKOH/g)、胺值(mgKOH/g)如下所述。

[0388] (树脂的平均分子量)

[0389] 树脂的数量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)是利用装备有折射率(Refractive Index,RI)检测器的凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)进行测定。作为装置而使用HLC-8220GPC(东曹(Tosoh)公司制造),并将两根分离管柱串联连接,在两者的填充剂中将两个“TSK凝胶超级H2M-N(TSK-GEL SUPER H2M-N)”连接使用,在烘箱温度40℃,使用四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)溶液作为洗脱液,流速0.35ml/min下进行测定。样品溶解于包含1质量%的所述洗脱液的溶剂中,且注入20微升。平均分子量为聚苯乙烯换算值。

[0390] (树脂的酸值)

[0391] 在树脂溶液0.5g~1g中加入丙酮80ml及水10ml并进行搅拌而使其均匀溶解,将0.1mol/L的氢氧化钾(KOH)水溶液作为滴定液并使用自动滴定装置(“COM-555”平沼产业公司制造)进行滴定,测定酸值(mgKOH/g)。而且,根据树脂溶液的酸值与树脂溶液的不挥发成分浓度计算出树脂的每单位不挥发成分的酸值。

[0392] (树脂的胺值)

[0393] 树脂的胺值是按照美国试验材料学会(American Society for Testing Material, ASTM) D 2074的方法,将所测定的总胺值(mgKOH/g)进行不挥发成分换算而得的值。

[0394] <着色剂(E)的制造>

[0395] (经微细化的红色颜料(E-1))

[0396] 将100份的C.I.颜料红254、氯化钠1,200份及乙二醇120份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所公司制造)中,在60℃下混炼6小时。接着,将混炼后的混合物投入至温水中,一边加热至约80℃一边利用高速混合器搅拌1小时而制成浆料状,进行过滤、水洗而去除氯化钠及乙二醇,之后在80℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的红色颜料(E-1)。

[0397] (经微细化的红色颜料(E-2))

[0398] 将100份的C.I.颜料红177、氯化钠1,200份及乙二醇120份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所公司制造)中,在60℃下混炼6小时。接着,将混炼后的混合物投入至温水中,一边加热至约80℃一边利用高速混合器搅拌1小时而制成浆料状,进行过滤、水洗而去除氯化钠及乙二醇,之后在80℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的红色颜料(E-2)。

[0399] (经微细化的蓝色颜料(E-3))

[0400] 将100份的C.I.颜料蓝(Pigment Blue)15:6、氯化钠1,000份及乙二醇100份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所公司制造)中,在50℃下混炼12小时。将所述混合物投入至3,000份的温水中,一边加热至约70℃一边利用高速混合器搅拌约1小时而制成浆料状,反复进行过滤、水洗而去除氯化钠及乙二醇,之后在80℃下干燥24小时,并进行粉碎,由此获得经微细化的蓝色颜料(E-3)。

[0401] (经微细化的紫色颜料(E-4))

[0402] 将100份的C.I.颜料紫23、氯化钠1,200份及二乙二醇100份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所公司制造)中,在80℃下混炼6小时。接着,将所述混炼物投入至8,000份的温水中,一边加热至80℃一边利用高速混合器搅拌2小时而制成浆料状,反复进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在85℃下干燥24小时,并进行粉碎,由此获得经微细化的紫色颜料(E-4)。

[0403] (经微细化的绿色颜料(E-5))

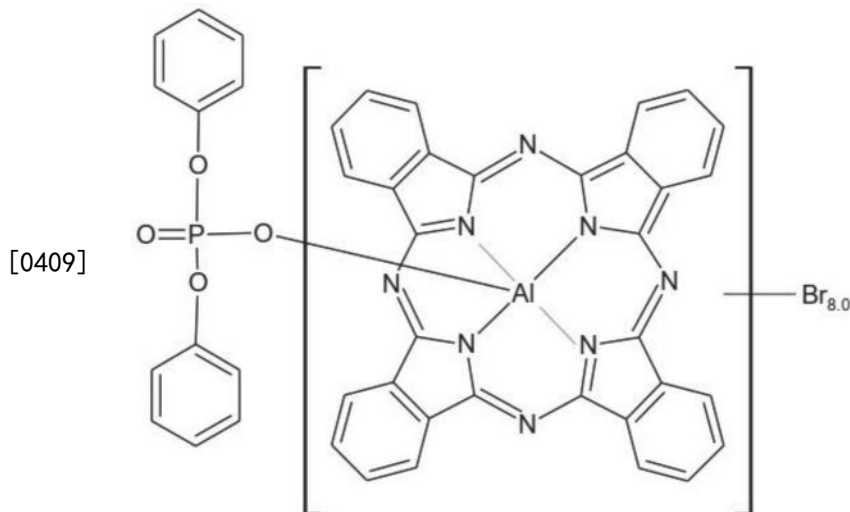
[0404] 将100份的C.I.颜料绿58、氯化钠1,200份及二乙二醇120份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制造)中,在70℃下混炼6小时。将所述混炼物投入至3000份的温水中,一边加热至70℃一边利用高速混合器搅拌1小时而制成浆料状,进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在80℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的绿色颜料(E-5)。

[0405] (经微细化的绿色颜料(E-6))

[0406] 按照日本专利特开2017-111398号公报的实施例,获得下述化学式(17)的绿色颜料(E-6)。将100份的绿色颜料(E-6)、氯化钠1,200份及二乙二醇120份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制造)中,在70℃下混炼6小时。将所述混炼物投入至3000份的温水中,一边加热至70℃一边利用高速混合器搅拌1小时而制成浆料状,进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在80℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的绿色颜料(E-6)。

[0407] 化学式(17)

[0408] [化13]



[0410] (经微细化的黄色颜料(E-7))

[0411] 将100份的C.I.颜料黄150、氯化钠700份及二乙二醇180份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制造)中,在80℃下混炼6小时。将所述混合物投入至2,000份的温水中,一边加热至80℃一边利用高速混合器搅拌1小时而制成浆料状,反复进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在80℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的黄色颜料(E-7)。

[0412] (经微细化的黄色颜料(E-8))

[0413] 将100份的C.I. 颜料黄139(克莱恩(Clariant)公司制造的“牢永美黄(Novoperm Yellow) P-M3R”)、经粉碎的氯化钠800份及二乙二醇100份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制造)中,在70℃下混炼12小时。将所述混合物投入至3000份的温水中,一边加热至约70℃一边利用高速混合器搅拌约1小时而制成浆料状,反复进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在80℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的黄色颜料(E-8)。

[0414] (经微细化的黄色颜料(E-9))

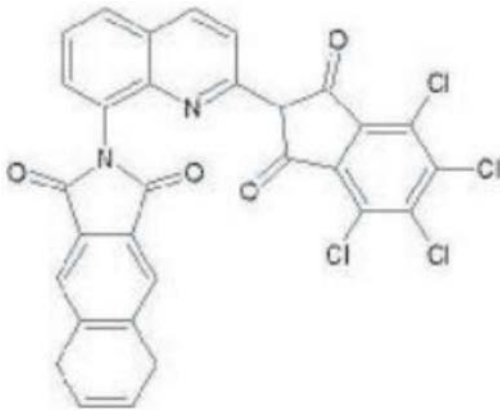
[0415] 将100份的C.I. 颜料黄185(日本巴斯夫(BASF)公司制造的“葩丽特黄(Paliotol Yellow) D1155”)、经粉碎的氯化钠700份及二乙二醇180份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所公司制造)中,在80℃下混炼6小时。接着,将所述混炼物投入至8升的温水中,一边加热至80℃一边利用高速混合器搅拌2小时而制成浆料状,反复进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在85℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的黄色颜料(E-9)。

[0416] (经微细化的黄色颜料(E-10))

[0417] 按照日本专利特开2012-226110号公报的实施例,获得下述化学式(18)的黄色颜料(E-10)。将黄色颜料(E-10) 100份、经粉碎的氯化钠700份及二乙二醇180份装入至不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所公司制造)中,在80℃下混炼6小时。接着,将所述混炼物投入至8升的温水中,一边加热至80℃一边利用高速混合器搅拌2小时而制成浆料状,反复进行过滤、水洗而去除氯化钠及二乙二醇,之后在85℃下干燥一昼夜,并进行粉碎,由此获得经微细化的黄色颜料(E-10)。

[0418] 化学式(18)

[0419] [化14]



[0420] 所述经微细化的颜料的平均一次粒径为5nm~120nm的范围内。

[0421] (染料(E-11))

[0422] 按照下述的顺序制造了包含C.I. 酸性红52及在侧链具有阳离子性基的树脂1的成盐化合物即染料(E-11)。

[0423] 在包括温度计、搅拌机、蒸馏管、冷却器的四口可分离式烧瓶中,装入甲基乙基酮67.3份,在氮气气流下升温至75℃。另外,使甲基丙烯酸甲酯34.0份、甲基丙烯酸正丁酯28.0份、甲基丙烯酸2-乙基己酯28.0份、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯10.0份、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)6.5份、及甲基乙基酮25.1份变得均匀后装入至滴加漏斗中,并将滴加漏

斗安装于四口可分离式烧瓶中,历时2小时进行滴加。滴加结束2小时后,根据不挥发成分确认到聚合收率为98%以上,重量平均分子量(Mw)为6,830,并冷却至50℃。向其中追加氯甲烷3.2份、乙醇22.0份,在50℃下使其反应2小时后,历时1小时加温至80℃,进而反应2小时。如此获得树脂成分为47质量%的在具有铵基的侧链具有阳离子性基的树脂1。所获得的树脂的铵盐值为34mgKOH/g。

[0425] 接着,在水2,000份中添加以不挥发成分换算计为30份的在侧链具有阳离子性基的树脂1,充分进行搅拌混合后,加热至60℃。另一方面,制备使10份的C.I.酸性红52溶解于90份的水中而成的水溶液,并将其一点一点地滴加至刚才的树脂溶液中。滴加后,在60℃下搅拌120分钟,充分进行反应。作为反应的终点确认,向滤纸滴加反应液,以渗出消失时为终点,判断为获得了成盐化合物。一边搅拌一边放置冷却至室温后,进行抽吸过滤并水洗后,对残留于滤纸上的成盐化合物,利用干燥机去除水分并干燥,从而获得32份的C.I.酸性红52与在侧链具有阳离子性基的树脂1的成盐化合物即染料(E-11)。此时,染料(E-11)中的源于C.I.酸性红52的成分的含量为25质量%。

[0426] <碱可溶性树脂(A)的制造>

[0427] (碱可溶性树脂(A1-1)溶液)

[0428] 向在可分离式四口烧瓶中安装有温度计、冷却管、氮气导入管、搅拌装置的反应容器中放入丙二醇单甲基醚乙酸酯(以下为PGMAc(propylene glycol monomethyl ether acetate))262.0份,一边向容器中注入氮气一边加热至120℃,在所述温度下历时2.5小时自滴加管滴加丙烯酸2-乙基己酯(以下为2-EHA(2-ethylhexyl acrylate))49.7份、甲基丙烯酸缩水甘油酯(以下为GMA(glycidyl methacrylate))99.4份、甲基丙烯酸二环戊酯(以下为DCPMA(dicyclopentanyl methacrylate))6.6份、与作为聚合引发剂的过氧叔丁基-2-乙基己酸酯19.0份、PGMAc的混合物。

[0429] 滴加结束后,在120℃下进而搅拌2小时,获得前体。其后,将烧瓶内置换为空气,投入作为改性化合物的丙烯酸(以下为AA(acrylic acid))50.4份、作为催化剂的三苯基膦0.6份及甲基对苯二酚0.2份,在110℃下反应10小时。由此,获得使GMA的环氧基与AA的羧基反应而成的单体单元(以下为GMA+AA),导入含聚合性不饱和基的单体单元(a2)。

[0430] 继而,加入作为改性化合物的四氢邻苯二甲酸酐(以下为THPA(tetrahydrophthalic anhydride))21.3份,在110℃下反应4小时。由此,使GMA+AA的羟基的一部分与THPA反应。其后,以不挥发成分成为20质量%的方式添加PGMAc,制备碱可溶性树脂(A1-1),所述碱可溶性树脂(A1-1)含有含脂环式烃的单体单元(a1)、含聚合性不饱和基的单体单元(a2)及均聚物的玻璃化温度为0℃以下的单体单元(a3)。碱可溶性树脂(A1-1)的酸值为38mgKOH/g,重量平均分子量为12,000。

[0431] (碱可溶性树脂(A1-2)溶液~碱可溶性树脂(A1-6)溶液)

[0432] 以成为表1中记载的构成比率的方式改变调配种类及量,利用与碱可溶性树脂(A1-1)同样的方法,合成碱可溶性树脂(A1-2)~碱可溶性树脂(A1-6),添加PGMAc,将不挥发成分设为20质量%。

[0433] [表1]

表 1		(A1-1)	(A1-2)	(A1-3)	(A1-4)	(A1-5)	(A1-6)	
[0434] 构成比率 (摩尔%)	含脂环式烃 的单体单元 (a1)	甲基丙烯酸异冰片酯				1		
		甲基丙烯酸二环戊酯	3	1	1		5	30
	含聚合性不饱和 基的单体单元 (a2)	GMA+AA	56	53	53	53		21
		MAA+GMA					60	
		GMA+AA+THPA	14		17			39
	均聚物的玻璃化 温度为 0℃ 以下 的单体单元 (a3)	GMA+AA+SAH		17		17		
		丙烯酸 2-乙基己酯	27	29		29		
	其他单体单元 (a4)	丙烯酸 2-甲氧基乙酯			29			
		甲基丙烯酸苄酯					10	
		苯乙烯						10
	甲基丙烯酸					25		
酸值		38	45	44	45	110	79	
重量平均分子量 (Mw)		12000	15000	15600	15100	16700	9000	

[0435] 表1中记载的MAA+GMA表示对前体中的甲基丙烯酸(以下为MAA(methacrylic acid))的羧基加成GMA的环氧基而得的含聚合性不饱和基的单体单元(a2)。GMA+AA+SAH表示使GMA+AA的羟基的一部分与琥珀酸酐(以下为SAH(succinic anhydride))反应而得的含聚合性不饱和基的单体单元(a2)。

[0436] (碱可溶性树脂(A2-1)溶液)

[0437] 向在可分离式四口烧瓶中安装有温度计、冷却管、氮气导入管、滴加管及搅拌装置的反应容器中装入环己酮196份,升温至80℃,对反应容器内进行氮气置换后,历时2小时自滴加管滴加甲基丙烯酸苄酯25.1份、甲基丙烯酸正丁酯23.0份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯14.3份、甲基丙烯酸13.4份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯(东亚合成公司制造的“亚罗尼斯(Aronix)M110”)24.1份、2,2'-偶氮双异丁腈1.1份的混合物。滴加结束后,进而继续进行3小时反应,获得丙烯酸树脂的溶液。冷却至室温后,取样树脂溶液约2份,在180℃下加热干燥20分钟,并测定不挥发成分,在之前合成的树脂溶液中以不挥发成分成为20质量%的方式添加PGMAc,制备碱可溶性树脂(A2-1)溶液。酸值为87mgKOH/g,重量平均分子量为25,000。

[0438] (碱可溶性树脂(A2-2)溶液及碱可溶性树脂(A2-3)溶液)

[0439] 以成为表2中记载的构成比率的方式改变调配种类及量,合成碱可溶性树脂(A2-2)及碱可溶性树脂(A2-3),添加PGMAc,将不挥发成分设为20质量%。

[0440] [表2]

表 2		(A2-1)	(A2-2)	(A2-3)	
[0441] 构成比率 (摩尔%)	含脂环式烃的 单体单元 (a1)	甲基丙烯酸异冰片酯			
		甲基丙烯酸二环戊酯		10	
	含聚合性不饱和 基的单体单元 (a2)	GMA+AA			21
		MAA+GMA			
		GMA+AA+THPA			39
	其他单体单元 (a4)	GMA+AA+SAH			
		甲基丙烯酸苄酯	22	65	10
		苯乙烯			30
		甲基丙烯酸	24	25	
		甲基丙烯酸正丁酯	25		
	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	17			
	对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯	12			
酸值		87	95	76	
重量平均分子量 (Mw)		25000	13000	11000	

[0442] <聚合性化合物(B)的制造>

[0443] (具有酸基的聚合性化合物(B2-2))

[0444] 向包括搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴加管的五口烧瓶中装入二季戊四醇五丙烯酸酯400份、PGMAc100份、N,N-二甲基苄胺0.5份,升温至70℃,从滴加管历时2小时滴加甲苯二异氰酸酯66份与PGMAc 66份的混合物。滴加后,在50℃~70℃的温度下反应8小时,通过红外光谱(Infrared Spectroscopy,IR)来确认 2180cm^{-1} 的异氰酸酯的吸收的消失。继而,装入巯基乙酸35份、4-甲氧基苯酚0.6份,在50℃~60℃的温度下反应6小时。将不挥发成分调整为50质量%,获得具有酸基的聚合性化合物(B2-2)。

[0445] <分散树脂(G)的制造>

[0446] (分散树脂(G-1)溶液)

[0447] 在包括气体导入管、温度计、冷凝器、搅拌机的反应容器中,装入甲基丙烯酸10份、甲基丙烯酸甲酯100份、甲基丙烯酸异丁酯70份、甲基丙烯酸苄酯20份、PGMAc50份,并利用氮气进行置换。将反应容器内加热搅拌至50℃,添加3-巯基-1,2-丙二醇12份。升温至90℃,一边添加将2,2'-偶氮双异丁腈0.1份加入至PGMAc 90份中而成的溶液,一边反应7小时。通过不挥发成分测定,确认到95%发生了反应。追加均苯四甲酸酐19份、PGMAc 50份、环己酮50份、作为催化剂的1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一烯0.4份,并在100℃下使其反应7小时。通过酸值的测定,确认到98%以上的酸酐经半酯化,结束反应,在不挥发成分测定中加入PGMAc加以稀释以使不挥发成分成为30%,从而获得酸值为70mgKOH/g、重量平均分子量为8,500的分散剂(G-1)溶液。

[0448] (分散树脂(G-2)溶液)

[0449] 向包括气体导入管、温度计、冷凝器、搅拌机的反应容器中装入1-硫代丙三醇108份、均苯四甲酸酐174份、PGMAc650份、作为催化剂的单丁基氧化锡0.2份,利用氮气置换后,在120℃下反应5小时(第一工序)。通过酸值的测定,确认到95%以上的酸酐经半酯化。接着,装入以不挥发成分换算为160份的在第一工序中获得的化合物、甲基丙烯酸2-羟基丙酯200份、丙烯酸乙酯200份、丙烯酸叔丁酯150份、丙烯酸2-甲氧基乙酯200份、丙烯酸甲酯200份、甲基丙烯酸50份、PGMAc 663份,将反应容器内加热至80℃,添加2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)1.2份,反应12小时(第二工序)。通过不挥发成分测定,确认到95%发生了反应。最后,装入500份的在第二工序中获得的化合物的不挥发成分为50%的PGMAc稀释溶液、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(MOI(methacryloyloxyethyl isocyanate))27.0份、对苯二酚0.1份、进行反应直至利用IR来确认基于异氰酸酯基的 2270cm^{-1} 的峰消失(第三工序)。确认峰消失后,对反应溶液进行冷却,利用PGMAc调整不挥发成分,由此获得不挥发成分为30%的分散树脂(G-2)溶液。所获得的分散树脂(G-2)的酸值为68mgKOH/g,不饱和双键当量为1,593,重量平均分子量为13,000。

[0450] (分散树脂(G-3)溶液)

[0451] 向装备有气体导入管、冷凝器、搅拌叶片及温度计的反应装置中装入甲基丙烯酸甲酯30份、甲基丙烯酸正丁酯30份、甲基丙烯酸羟基乙酯20份、四甲基乙二胺13.2份,一边流通氮气一边在50℃下搅拌1小时,对体系内进行氮气置换。接着,装入溴异丁酸乙酯9.3份、氯化亚铜5.6份、PGMAc133份,在氮气流下升温至110℃,引发第一嵌段(B嵌段)的聚合。聚合4小时后,取样聚合溶液而进行不挥发成分测定,根据不挥发成分换算,确认到聚合转化率为98%以上。

[0452] 接着,在所述反应装置中投入PGMAc 61份、作为第二嵌段(A嵌段)单体的1,2,2,6,6-五甲基哌啶甲基丙烯酸酯20份(日立化成工业公司制造,非库里路(FANCRYL)FA-711MM),在保持110℃、氮气环境下的状态下进行搅拌,使反应继续。自投入1,2,2,6,6-五甲基哌啶甲基丙烯酸酯起2小时后,取样聚合溶液而进行不挥发成分测定,根据不挥发成分进行换算,确认到第二嵌段(A嵌段)的聚合转化率为98%以上,并将反应溶液冷却至室温而停止聚合。然后在不挥发成分测定中加入PGMAc加以稀释以使不挥发成分成为30%,从而获得每单位不挥发成分的胺值为57mgKOH/g、数量平均分子量为4,500(Mn)的分散树脂(G-3)溶液。

[0453] (分散树脂(G-4)溶液)

[0454] 向包括冷却管、添加用漏斗、氮气用入口、搅拌机、数字温度计的500mL圆底四口可分离式烧瓶中,经由添加用漏斗,加入四氢呋喃(THF)250质量份及作为引发剂的二甲基乙炔酮甲基三甲基硅烷基缩醛5.81质量份,充分地进行氮气置换。使用注射器注入作为催化剂的四丁基铵间氯苯甲酸酯的1摩尔/L乙腈溶液0.5质量份,使用添加用漏斗历时60分钟滴加作为具有亲溶剂性的嵌段用单体的甲基丙烯酸2-羟基乙酯19.7质量份、甲基丙烯酸2-乙基己酯7.5质量份、甲基丙烯酸正丁酯12.9质量份、甲基丙烯酸苄酯10.7质量份、甲基丙烯酸甲酯30.9质量份。通过利用冰浴对反应烧瓶进行冷却,将温度保持在小于40℃。1小时后,历时20分钟滴加作为具有有色材料吸附功能的嵌段用单体的二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺18.3质量份。反应1小时后,加入甲醇1质量份,停止反应。所获得的嵌段共聚物THF溶液在己烷中再沉淀,通过过滤、真空干燥进行精制。

[0455] 继而,在100mL圆底烧瓶中,在PGMAc 35质量份中使所获得的嵌段共聚物15.0质量份溶解,并加入作为盐形成成分的苯基膦酸1.1质量份(相对于二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺而为0.5摩尔当量),在反应温度30℃下搅拌20小时,添加PGMAc进行调整,获得不挥发成分为30%的分散树脂(G-4)溶液。

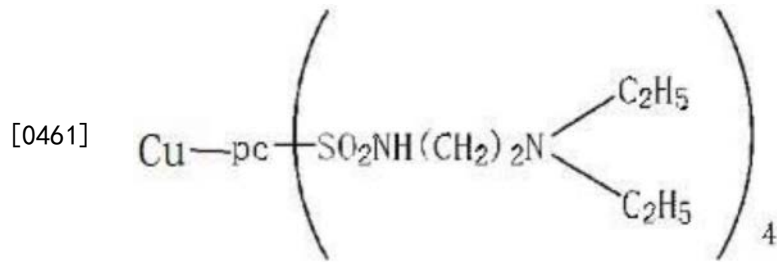
[0456] <分散体的制造>

[0457] (分散体1)

[0458] 使用直径0.5mm的氧化铝珠并利用艾格磨机(eigermill)(日本艾格(EigerJapan)公司制造的“迷你型(mini model)M-250 MKII”)分散3小时后,利用孔径1.0μm的过滤器进行过滤而制作以下组成的分散体1。有机溶剂(P-1)是PGMAc。

	经微细化的蓝色颜料(E-3)	: 9.05 质量份
	经微细化的紫色颜料(E-4)	: 0.31 质量份
	染料(E-11)	: 4.16 质量份
	色素衍生物(F-1)	: 1.04 质量份
[0459]	分散树脂(G-1)溶液	: 3.47 质量份
	碱可溶性树脂(A2-1)溶液	: 10.0 质量份
	有机溶剂(P-1)	: 71.97 质量份
	色素衍生物(F-1)	: 下述结构

[0460] [化15]



[0462] pc表示酞菁骨架。

[0463] 除了改变表3中记载的原料、量以外，与分散体1同样地制作分散体2~分散体9。

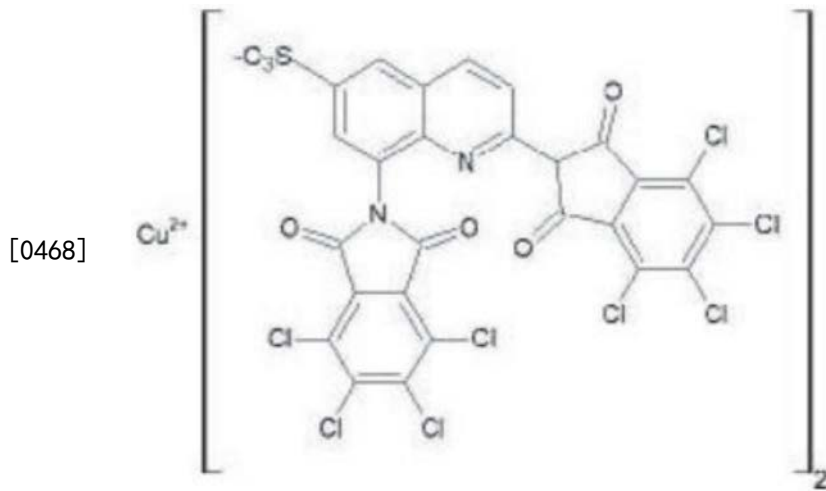
[0464] [表3]

[0465]

表 3		分散体 1	分散体 2	分散体 3	分散体 4	分散体 5	分散体 6	分散体 7	分散体 8	分散体 9
着色剂 (E)	(E-1)								14.00	
	(E-2)									14.00
	(E-3)	9.05								
	(E-4)	0.31								
	(E-5)		10.00							
	(E-6)			10.00						
	(E-7)				10.00					
	(E-8)					10.00				
	(E-9)						10.00			
	(E-10)							10.00		
	(E-11)	4.16								
色素衍生物 (F)	(F-1)	1.04								
	(F-2)					4.00	4.00	4.00		
	(F-3)								2.00	
分散树脂 (G) 溶液	(G-1)	3.47			7.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	(G-2)		10.00	10.00	7.00				10.00	10.00
	(G-3)		7.00	7.00					10.00	10.00
	(G-4)					10.00	10.00	10.00		
碱可溶性树脂 (A) 溶液	(A2-1)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
	有机溶剂 (P)	(P-1)	71.97	63.00	63.00	66.00	56.00	56.00	56.00	64.00

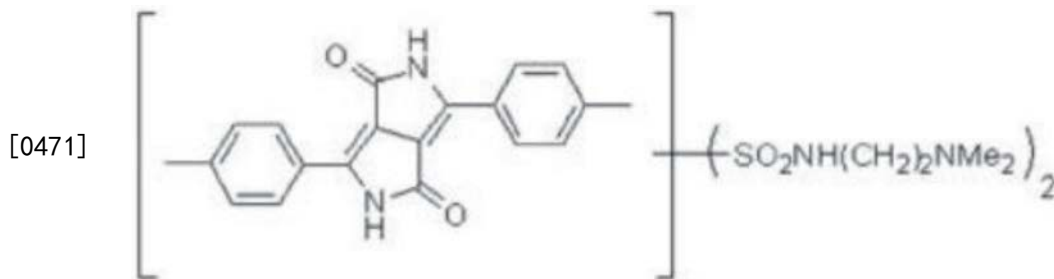
[0466] 表3的色素衍生物 (F-2) : 下述结构

[0467] [化16]



[0469] 表3的色素衍生物(F-3):下述结构

[0470] [化17]



[0472] <感光性组合物的制造>

[0473] [实施例1]

[0474] (感光性组合物1)

[0475] 将以下原料混合、搅拌,利用孔径1.0 μ m的过滤器进行过滤而获得感光性着色组合物1。

	分散体 1	: 28.85 质量份
	碱溶性树脂 (A1-2) 溶液	: 9.0 质量份
	聚合性化合物 (B1-1)	: 5.0 质量份
	聚合性化合物 (B2-1)	: 1.2 质量份
[0476]	通式 (1) 所表示的化合物 (C1-1)	: 0.70 质量份
	脲系光聚合引发剂 (C2b-1)	: 0.50 质量份
	增感剂 (D1-1)	: 0.30 质量份
	热硬化性化合物 (H1-1)	: 0.30 质量份
	聚合抑制剂 (J)	: 0.01 质量份
	流平剂 (M)	: 1.00 质量份
[0477]	有机溶剂 (P)	: 53.14 质量份

[0478] [实施例2~实施例35、比较例1~比较例3]

[0479] (感光性组合物2~感光性组合物38)

[0480] 除了将实施例1的感光性组合物1改变为表4-1~表4-4中记载的原料、量以外,以与实施例1同样的方式制作感光性组合物2~感光性组合物38。

[0481] [表4-1]

表 4-1		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
		感光性 组合物 1	感光性 组合物 2	感光性 组合物 3	感光性 组合物 4	感光性 组合物 5	感光性 组合物 6	感光性 组合物 7	感光性 组合物 8	感光性 组合物 9	感光性 组合物 10
分散体	1	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85
	2										
	3										
	4										
	5										
	6										
	7										
	8										
	9										
碱可溶性 树脂 (A) 溶液	(A1-1)										
	(A1-2)	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	(A1-3)										
	(A1-4)										
	(A1-5)										
	(A1-6)										
聚合性化合物 (B)	(A2)										
	(B1)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	(B2)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
光聚合引发剂 (C)	(B3)										
	(C1)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	(C1-1)										
	(C1-2)										
	(C1-3)			0.70							
	(C2a-1)				0.50						
	(C2a-2)					0.50					
	(C2a-3)						0.50				
	(C2a-4)							0.50			
增感剂 (D)	(C2)										
	(D1)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.90
	(D2)										
热硬化性化合物 (H)	(C3)										
	(D1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.12
	(D2)										
聚合抑制剂 (J)	(H1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(J1)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	(J2)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有阻溶剂 (P)	(M)	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.32
	(P)										

[0482]

[0483]

[表 4-2]

表 4-2		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
		感光性组合物 11	感光性组合物 12	感光性组合物 13	感光性组合物 14	感光性组合物 15	感光性组合物 16	感光性组合物 17	感光性组合物 18	感光性组合物 19	感光性组合物 20
	1	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85
	2										
	3										
	4										
	5										
	6										
	7										
	8										
	9							9.00			
分散体	(A1-1)										
	(A1-2)	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00				
	(A1-3)								9.00		
	(A1-4)									9.00	
	(A1-5)										9.00
	(A1-6)										
碱可溶性树脂 (A) 溶液	(A2-2)										
	(A2-3)										
	(B1-1)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
聚合性化合物(B)	(B1-2)										
	(B2-1)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	(B2-2)										
(B3)	(B3-1)										
	(C1-1)	0.50	0.90	0.56	0.84	0.50	0.50	0.70	0.70	0.70	0.70
	(C1-2)										
(C1)	(C1-3)										
	(C2a-1)										
	(C2a-2)										
	(C2a-3)										
	(C2a-4)										
光聚合引发剂(C)	(C2a-5)										
	(C2b-1)	0.70	0.30	0.40	0.60	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	(C2b-2)										
	(C3-1)					0.20					
	(C3-2)						0.20				
(D1)	(D1-1)	0.20	0.40	0.25	0.35	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D2-1)										
增感剂 (D)	(H1-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(H)										
热硬化性化合物	聚合抑制剂 (I)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	流平剂 (M)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(H)	有机溶剂 (P)	53.24	53.04	53.43	52.85	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14

[0484]

[表 4-3]

表 4-3		实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
		感光性 组合物 21	感光性 组合物 22	感光性 组合物 23	感光性 组合物 24	感光性 组合物 25	感光性 组合物 26	感光性 组合物 27	感光性 组合物 28	感光性 组合物 29	感光性 组合物 30
分散体	1	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	30.00
	2										
	3										
	4										
	5										2.00
	6										2.00
	7										2.25
	8										
	9										
碱可溶性 树脂 (A) 溶液	(A1-1)										
	(A1-2)				9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	(A1-3)										
	(A1-4)										
	(A1-5)										
	(A1-6)	9.00									
聚合性化合物 (B)	(A2-2)		9.00								
	(A2-3)			9.00							
	(B1-1)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	6.20	6.20	5.00
	(B1-2)										
	(B2-1)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.00	1.00	6.20	6.20	1.20
	(B2-2)						0.40				
光聚合引发剂 (C)	(B3-1)									6.20	
	(C1-1)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	(C1-2)										
	(C1-3)										
	(C2a-1)										
	(C2a-2)										
增感剂 (D)	(C2a-3)										
	(C2a-4)										
	(C2a-5)										
	(C2b-1)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	(C2b-2)										
	(C3-1)										
热硬化性化合物 (H)	(C3-2)										
	(D1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D2)										
	(H1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(H1-1)										
	(H1-2)										
聚合抑制剂 (J)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
流平剂 (M)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
有机溶剂 (P)	53.14	53.14	53.14	53.14	53.14	53.44	52.94	53.14	53.14	53.14	45.74

[0485]

[表 4-4]

表 4-4		实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	比较例 1	比较例 2	比较例 3
		感光性 组合物 31	感光性 组合物 32	感光性 组合物 33	感光性 组合物 34	感光性 组合物 35	感光性 组合物 36	感光性 组合物 37	感光性 组合物 38
分散体	1				28.85	28.85	28.85	28.85	28.85
	2								
	3	30.00							
	4		0.30						
	5								
	6								
	7	6.25							
	8		17.00						
	9		15.00						
碱可溶性 树脂 (A) 溶液	(A1-1)								
	(A1-2)	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	(A1-3)								
	(A1-4)								
	(A1-5)								
	(A1-6)								
(A2)	(A2-2)			2.89					
	(A2-3)								
	(B1-1)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
聚合性化合物 (B)	(B1-2)								
	(B2-1)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
(B2)	(B2-2)								
	(B3-1)								
	(C1-1)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	1.20	
(C1)	(C1-2)								
	(C1-3)								
	(C2a-1)								
光聚合引发剂 (C)	(C2a-2)								
	(C2a-3)								
	(C2a-4)			0.10					
	(C2a-5)								
	(C2b-1)	0.50	0.50	0.50	0.40	0.50	0.50		
(C2b-2)	(C2b-2)								
	(C3-1)						0.70		1.20
	(C3-2)								
增感剂 (D)	(D1-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D2-1)								
热硬化性化合物 (H)	(H1-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D1)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
聚合抑制剂 (J)	(D2)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	(M)								
流平剂 (M)		45.74	49.69	79.10	53.14	53.44	53.14	53.14	53.14
	(P)								
有机溶剂 (P)									

[0486] 关于表4-1~表4-4中记载的各原料,如下所述。

[0487] [聚合性化合物 (B)]

[0488] (经内酯改性的聚合性化合物 (B1))

[0489] B1-1: 卡亚拉德 (KAYARAD) DPCA-30 (日本化药公司制造)

[0490] B1-2: 卡亚拉德 (KAYARAD) DPCA-20 (日本化药公司制造)

- [0491] (具有酸基的聚合性化合物(B2))
- [0492] B2-1:亚罗尼斯(Aronix)M-520(东亚合成公司制造)
- [0493] (其他聚合性化合物(B3))
- [0494] B3-1:卡亚拉德(KAYARAD)DPHA(日本化药公司制造、二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物)
- [0495] [光聚合引发剂(C)]
- [0496] (通式(1)所表示的化合物(C1))
- [0497] C1-1:所述化学式(2)的化合物
- [0498] C1-2:所述化学式(3)的化合物
- [0499] C1-3:所述化学式(4)的化合物
- [0500] (脲系光聚合引发剂(C2))
- [0501] C2a-1:强力(TRONLY)TR-PBG-3057(常州强力新材料公司制造,在一分子中含有一个脲基的化合物)
- [0502] C2a-2:所述化学式(5)的化合物
- [0503] C2a-3:所述化学式(6)的化合物
- [0504] C2a-4:所述化学式(7)的化合物
- [0505] C2a-5:所述化学式(8)的化合物
- [0506] C2b-1:所述化学式(10)的化合物
- [0507] C2b-2:所述化学式(13)的化合物
- [0508] (其他光聚合引发剂(C3))
- [0509] C3-1:欧姆尼拉德(Omnirad)907(IGM树脂(IGMResins)公司制造,苯乙酮系化合物)
- [0510] C3-2:欧姆尼拉德(Omnirad)369(IGM树脂(IGMResins)公司制造,苯乙酮系化合物)
- [0511] [增感剂(D)]
- [0512] (噻吨酮系化合物(D1))
- [0513] D1-1:2,4-二乙基噻吨酮
- [0514] (二苯甲酮系化合物(D2))
- [0515] D2-1:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮
- [0516] [热硬化性化合物(H)]
- [0517] (环氧化合物(H1))
- [0518] H1-1:EHPE-3150(大赛璐(Daicel)公司制造)
- [0519] [聚合抑制剂(J)]
- [0520] J-1:4-甲基邻苯二酚
- [0521] J-2:甲基对苯二酚
- [0522] J-3:叔丁基对苯二酚
- [0523] 以上,将(J-1)~(J-3)分别以相同量混合,作为聚合抑制剂(J)。
- [0524] [流平剂(M)]
- [0525] M-1:BYK-330(毕克化学(BYK-Chemie)公司制造)

[0526] M-2:美佳法 (Megafac) F-551 (迪爱生 (DIC) 公司制造)

[0527] 以上,将各1份的 (M-1) 及 (M-2) 混合,将溶解于PGMAc98份中而得的混合溶液作为流平剂 (M)。

[0528] [有机溶剂 (P)]

[0529] P-1:丙二醇单甲醚乙酸酯30份

[0530] P-2:环己酮30份

[0531] P-3:3-乙氧基丙酸乙酯10份

[0532] P-4:丙二醇单甲醚10份

[0533] P-5:环己醇乙酸酯10份

[0534] P-6:二丙二醇甲醚乙酸酯10份

[0535] 以上,将 (P-1) ~ (P-6) 分别以所述质量份混合,作为有机溶剂 (P)。

[0536] <感光性组合物的评价>

[0537] 针对所获得的感光性组合物1~感光性组合物38 (实施例1~实施例35、比较例1~比较例3),利用下述方法进行了水渍、图案形状 (密合性、剖面形状)、及耐热性的评价。将评价结果示于表5中。

[0538] [水渍评价]

[0539] 针对所获得的感光性组合物,利用旋涂法以干燥后的膜厚成为 $2.0\mu\text{m}$ 的方式涂敷于纵 $100\text{mm}\times$ 横 100mm 、 0.7mm 厚的玻璃基板 (康宁 (Corning) 公司制造的益格 (eagle) 2000) 上,在 70°C 下利用加热板干燥1分钟。继而,经由具有 $100\mu\text{m}$ 宽的条纹图案的掩模,使用高压水银灯在照度 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下进行紫外线曝光。其后,在包含非离子系表面活性剂 0.12% 与氢氧化钾 0.04% 的水系显影液中,在 23°C 下浸渍40秒钟进行显影,利用纯水进行清洗。针对所获得的图案,使用尼康 (Nikon) 公司制造的伊克利普斯 (ECLIPSE) LV100POL型号 (Model) 光学显微镜,观察图案的表面,对变色部分的程度进行评价。评价基准如下所述,将3以上视为能够实用。

[0540] 5:无水渍。

[0541] 4:水渍小于整体的 10% 。

[0542] 3:水渍为整体的 10% 以上~小于 20% 。

[0543] 2:水渍为整体的 20% 以上~小于 30% 。

[0544] 1:水渍为整体的 30% 以上。

[0545] [图案形状评价 (1):密合性]

[0546] 利用旋涂法将所获得的感光性组合物以干燥后的膜厚成为 $2.0\mu\text{m}$ 的方式涂敷于纵 $100\text{mm}\times$ 横 100mm 、 0.7mm 厚的玻璃基板 (康宁 (Corning) 公司制造的益格 (eagle) 2000) 上,在 70°C 下利用加热板干燥1分钟。继而,将所述基板冷却至室温后,使用高压水银灯,介隔在宽度 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 的范围内以 $5\mu\text{m}$ 宽度为单位的条纹图案的光掩模以照度 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行曝光。其后,使用 23°C 的包含非离子系表面活性剂 0.12% 质量%与氢氧化钾 0.04% 质量%的水系显影液对所述基板进行喷雾显影后,利用离子交换水进行清洗、风干,在洁净烘箱中在 230°C 下加热30分钟。喷雾显影是针对由各感光性组合物形成的被膜,在能够无显影残留地形成图案的最短时间内进行。

[0547] 针对所获得的基板上的宽度为 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 及 $25\mu\text{m}$ 的图案,利用光学显微

镜观察,确认到残存的图案的最小线宽。评价基准如下所述,将3以上视为能够实用。

[0548] 5:残存有10 μ m以下的细线。

[0549] 4:残存有15 μ m以上的细线。

[0550] 3:残存有20 μ m以上的细线。

[0551] 2:残存有25 μ m的细线。

[0552] 1:未残存细线。

[0553] [图案形状评价(2):剖面形状]

[0554] 利用旋涂法将所获得的感光性组合物以干燥后的膜厚成为2.0 μ m的方式涂敷于纵100mm \times 横100mm、0.7mm厚的玻璃基板(康宁(Corning)公司制造的益格(eagle)2000)上,在70 $^{\circ}$ C下利用加热板干燥1分钟。继而,将所述基板冷却至室温后,使用高压水银灯,介隔100 μ m宽的条纹图案的光掩模以照度30mW/cm²、50mJ/cm²进行曝光。其后,使用23 $^{\circ}$ C的包含非离子系表面活性剂0.12质量%与氢氧化钾0.04质量%的水系显影液对所述基板进行喷雾显影后,利用离子交换水进行清洗、风干,在洁净烘箱中在230 $^{\circ}$ C下加热30分钟。喷雾显影是针对由各感光性组合物形成的被膜,在能够无显影残留地形成图案的最短时间内进行。

[0555] 使用扫描电子显微镜(日立高新技术公司制造的“S-3000H”)来确认图案的剖面形状。评价是通过摄取宽100 μ m的条纹型图案的剖面的SEM图像,并测定基材与图案剖面的端部之间的锥角而进行剖面形状评价。评价基准如下所述,将3以上视为可实用。

[0556] 5:锥角为30度以上且未满足50度

[0557] 4:锥角为50度以上且未满足60度

[0558] 3:锥角未满足30度或为60度以上且未满足70度

[0559] 2:锥角为70度以上且未满足90度

[0560] 1:锥角为90度以上

[0561] [耐热性评价]

[0562] 针对所获得的感光性组合物,利用旋涂法以干燥后的膜厚成为2.0 μ m的方式涂敷于纵100mm \times 横100mm、0.7mm厚的玻璃基板(康宁(Corning)公司制造的益格(eagle)2000)上,在70 $^{\circ}$ C下利用加热板干燥1分钟。继而,将所述基板冷却至室温后,使用高压水银灯以照度30mW/cm²、50mJ/cm²进行曝光。其后,在包含非离子系表面活性剂0.12%与氢氧化钾0.04%的水系显影液中,在23 $^{\circ}$ C下浸渍40秒钟进行显影,之后利用离子交换水进行清洗、风干,在洁净烘箱中在230 $^{\circ}$ C下加热30分钟。

[0563] 使用显微分光光度计(奥林巴斯(Olympus)光学公司制造的“OSP-SP100”)对所获得的涂膜在C光源下的色度([L*(1)、a*(1)、b*(1)])进行测定。进而,其后,作为耐热性评价,在230 $^{\circ}$ C下加热1小时,对C光源下的色度([L*(2)、a*(2)、b*(2)])进行测定,通过下述计算式,求出色差 ΔE_{ab^*} 。评价基准如下所述,将3以上视为能够实用。

[0564]
$$\Delta E_{ab^*} = ((L^*(2) - L^*(1))^2 + (a^*(2) - a^*(1))^2 + (b^*(2) - b^*(1))^2)^{1/2}$$

[0565] 5: ΔE_{ab^*} 小于1

[0566] 4: ΔE_{ab^*} 为1~2

[0567] 3: ΔE_{ab^*} 为2~3

[0568] 2: ΔE_{ab^*} 为3~5

[0569] 1: ΔE_{ab^*} 为5以上

[0570] [表5]

[0571]

表 5	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
水渍评价	5	4	4	3	3	3	3	3	4	5
图案形状评价 (1) : 密合性	5	4	4	3	3	4	3	4	5	5
图案形状评价 (2) : 剖面形状	5	4	4	3	4	4	4	3	5	4
耐热性评价	5	4	4	3	4	3	4	4	5	5

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
水渍评价	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5
图案形状评价 (1) : 密合性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
图案形状评价 (2) : 剖面形状	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
耐热性评价	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
水渍评价	5	5	5	5	5	5	4	5	4	5
图案形状评价 (1) : 密合性	5	3	3	5	5	5	5	5	5	5
图案形状评价 (2) : 剖面形状	3	3	4	4	3	5	5	4	4	5
耐热性评价	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5

	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	比较例 1	比较例 2	比较例 3
水渍评价	5	5	5	5	5	2	2	1
图案形状评价 (1) : 密合性	5	5	5	5	5	2	3	2
图案形状评价 (2) : 剖面形状	5	5	5	5	5	5	2	2
耐热性评价	5	5	5	5	4	3	2	1