



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110024485 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201780073485.9

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22)申请日 2017.12.22

代理人 杨宏军 李国卿

(30)优先权数据

2016-251206 2016.12.26 JP

(51)Int.Cl.

H05B 33/22(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.28

C09D 7/40(2006.01)

C09D 201/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/046098 2017.12.22

G09F 9/30(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/123853 JA 2018.07.05

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/12(2006.01)

(71)申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 松木真一 新井猛 三好一登

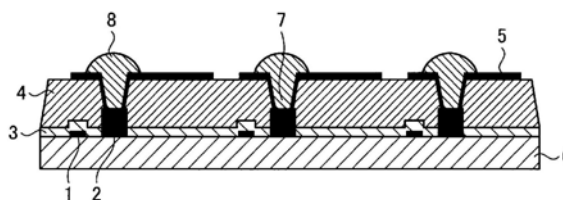
权利要求书2页 说明书38页 附图3页

(54)发明名称

有机EL显示装置

(57)摘要

有机EL显示装置是将感光性树脂组合物配置于至少由基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层构成的有机EL元件中的平坦化层及/或像素分割层而成的,所述感光性树脂组合物含有(A)碱溶性树脂、(B)着色剂、(C)自由基聚合性化合物、及(D)光聚合引发剂, (A)碱溶性树脂为(A-1)具有羧基的碱溶性树脂,并且,将上述感光性树脂组合物固化而得到的固化物的、利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及/或卤素元素的总含量为 1×10^{17} atom/cm³以上且 1×10^{22} atom/cm³以下。



1. 有机EL显示装置,其是将感光性树脂组合物配置于至少由基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层构成的有机EL元件中的平坦化层及/或像素分割层而成的,

所述感光性树脂组合物含有(A)碱溶性树脂、(B)着色剂、(C)自由基聚合性化合物、及(D)光聚合引发剂,

(A)碱溶性树脂为(A-1)具有羧基的碱溶性树脂,

并且,将所述感光性树脂组合物固化而得到的固化物的、利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及/或卤素元素的总含量为 1×10^{17} atom/cm³以上且 1×10^{22} atom/cm³以下。

2. 如权利要求1所述的有机EL显示装置,其中,所述金属元素及/或卤素元素为离子性化合物。

3. 如权利要求1所述的有机EL显示装置,其中,(A-1)具有羧基的碱溶性树脂的羧酸当量为400g/mol以上且800g/mol以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的有机EL显示装置,其中,(A-1)具有羧基的碱溶性树脂的羧酸当量为500g/mol以上且600g/mol以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述(A)碱溶性树脂包含(A-1)具有羧基的碱溶性树脂及(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂,

(A-1)具有羧基的碱溶性树脂在(A-1)具有羧基的碱溶性树脂及(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂的合计100重量%中所占的含有比率在5~40重量%的范围内。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的有机EL显示装置,其中,每1 μ m固化膜的OD为1.5以上。

7. 如权利要求1~5中任一项所述的有机EL显示装置,其中,每1 μ m固化膜的OD为1.0以上。

8. 如权利要求1~4中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述(A-1)具有羧基的碱溶性树脂还包含(A-3)具有氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的有机EL显示装置,其中,(A-1)具有羧基的碱溶性树脂为(A-1a)丙烯酸树脂或(A-1b)Cardo系树脂。

10. 如权利要求1~8中任一项所述的有机EL显示装置,其中,(A-1)具有羧基的碱溶性树脂为(A-1b)Cardo系树脂。

11. 如权利要求5~10中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述(A)碱溶性树脂包含(A-1)具有羧基的碱溶性树脂及(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂,

所述(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂为(A-1c)聚酰亚胺树脂及(A-1d)聚苯并噁唑树脂。

12. 如权利要求5~11中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述(A)碱溶性树脂包含(A-1)具有羧基的碱溶性树脂及(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂,

(A-1)具有羧基的碱溶性树脂在(A-1)具有羧基的碱溶性树脂及(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂的合计100重量%中所占的含有比率在5~10重量%的范围内。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的有机EL显示装置,其中,显示区域中的像素分割层开口率为20%以下。

14. 如权利要求1~13中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述金属元素为碱金属元素或碱土金属元素。

15. 如权利要求14所述的有机EL显示装置,其中,所述金属元素为碱金属元素。

16. 如权利要求15所述的有机EL显示装置,其中,所述金属元素为钠及/或钾。

17. 如权利要求1~13中任一项所述的有机EL显示装置,其中,所述卤素元素为氯。

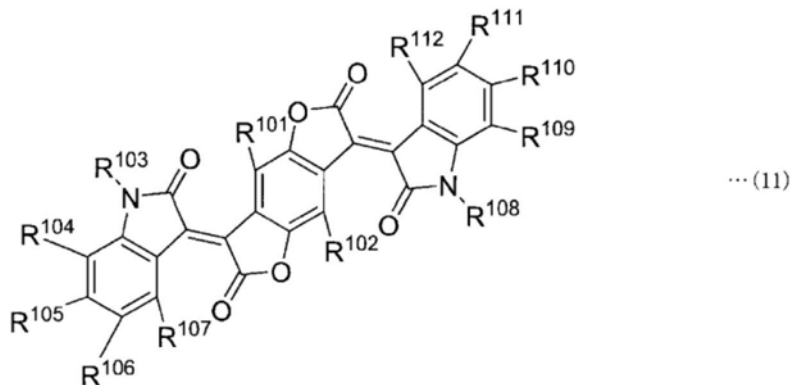
18. 如权利要求1~17中任一项所述的有机EL显示装置,其中,就所述感光性树脂组合物而言,利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及/或卤素元素的总含量为 1×10^{17} atom/cm³以上且 1×10^{20} atom/cm³以下。

19. 如权利要求1~18中任一项所述的有机EL显示装置,其中,(B)着色剂为(B-1)有机颜料。

20. 如权利要求1~19中任一项所述的有机EL显示装置,其中,(B-1)有机颜料包含(B-2)经酸处理的炭黑及/或(B-3)具有酰胺结构的苯并咪喃酮系有机颜料。

21. 如权利要求20所述的有机EL显示装置,其中,(B-3)具有酰胺结构的苯并咪喃酮系有机颜料为下述通式(11)表示的化合物,

[化学式1]



通式(11)中, R^{101} 、 R^{102} 各自独立地表示氢、卤素原子、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^{104} ~ R^{107} 、 R^{109} ~ R^{112} 各自独立地表示氢、卤素原子、碳原子数1~10的烷基、羧基、磺酸基、氨基或硝基; R^{103} 、 R^{108} 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。

有机EL显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及至少具有基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层的有机EL显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,在智能电话、平板PC及电视等具有薄型显示装置的显示装置中,使用了有机电致发光(以下,记为“EL”)显示装置的制品被大量开发出来。

[0003] 有机EL显示装置为自发光型,因此,若户外的太阳光等外部光入射,则视觉辨认性及对比度会因该外部光反射而降低。因此,要求降低外部光反射的技术。目前为止,作为抑制由光进入装置内引起的不良情况发生的可靠性高的有机EL显示器,提出了使用下述耐热性树脂膜的显示装置,所述耐热性树脂膜的加热处理前的波长365nm~436nm的各波长处的透光率为50%以上、加热处理后的365nm~436nm的任一波长处的透光率为10%以下(例如,参见专利文献1)。此外,提出了在驱动电路上的平坦化层及第一电极上的绝缘层中的至少一层上具有着色膜的有机EL显示装置,所述着色膜为含有具有特定结构的碱溶性聚酰亚胺树脂、着色材料、高分子分散剂及有机溶剂的着色树脂组合物的固化物(例如,参见专利文献2)。

[0004] 另一方面,已知在有机颜料分散型滤色器中,通过将像素中含有的钠量或者钠与钾的合计量抑制在低水平,从而抑制液晶显示元件的电压下降(例如,参见专利文献3)。此外,提出了下述有机颜料纳米粒子分散物:在含有有机颜料的纳米粒子的颜料分散物中,通过限制该分散物中的碱金属或碱土金属的含量,从而改善制作液晶显示装置时的显示不均(例如,参见专利文献4)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2016/56451号

[0008] 专利文献2:国际公开第2016/158672号

[0009] 专利文献3:日本特开平7-198928号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2008-7774号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 就有机EL显示装置而言,为了将发光像素之间分割,通常在第一电极与第二电极之间形成被称为像素分割层的绝缘层,在薄膜晶体管(以下,记为“TFT”)上形成平坦化层。有机EL显示装置中,为了防止外部光反射,通过将像素分割层、平坦化层着色从而赋予遮光性是有效的,正开发遮光性高的材料。

[0013] 另一方面,近年来,有机EL显示装置中,发生了被称为像素收缩(发光亮度从像素的端部开始降低或者点亮像素的一部分无法点亮)的现象,要求抑制像素收缩的更高的可

靠性。

[0014] 即使将专利文献1~4中记载的着色组合物应用于有机EL显示装置的像素分割层、平坦化层,也仍然存在遮光性及可靠性不充分的课题。因此,本发明的目的在于提供遮光性高、可靠性优异的有机EL显示装置。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本申请的发明人发现,通过使包含着着色剂的感光性树脂组合物的固化膜中的、金属元素及卤素元素的总含量在特定的范围内,从而能够抑制像素收缩、大幅提高遮光性和可靠性。本发明主要具有以下构成。

[0017] 本发明涉及的有机EL显示装置是将感光性树脂组合物配置于至少由基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层构成的有机EL元件中的平坦化层及/或像素分割层而成的,所述感光性树脂组合物含有(A)碱溶性树脂、(B)着色剂、(C)自由基聚合性化合物、及(D)光聚合引发剂,(A)碱溶性树脂为(A-1)具有羧基的碱溶性树脂,并且,将上述感光性树脂组合物固化而得到的固化物的、利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及/或卤素元素的总含量为 1×10^{17} atom/cm³以上且 1×10^{22} atom/cm³以下。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,能够提供遮光性高、可靠性高的有机EL显示装置。

附图说明

[0020] [图1]图1为具有平坦化层和像素分割层的TFT基板的截面图。

[0021] [图2]图2为示出本发明的有机EL显示装置的制造工艺的工序图。

[0022] [图3A]图3A为实施例中的有机EL显示装置的制作步骤的概略图(其1)。

[0023] [图3B]图3B为实施例中的有机EL显示装置的制作步骤的概略图(其2)。

[0024] [图3C]图3C为实施例中的有机EL显示装置的制作步骤的概略图(其3)。

[0025] [图3D]图3D为实施例中的有机EL显示装置的制作步骤的概略图(其4)。

具体实施方式

[0026] 以下,参照附图,对用于实施本发明的方式(以下,称为“实施方式”)详细地说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下中说明的实施方式。

[0027] 本发明为有机EL显示装置,其具有至少由基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层构成的有机EL元件,上述平坦化层及/或像素分割层由含有(A)碱溶性树脂(其包含(A-1)具有羧基的碱溶性树脂)、(B)着色剂、(C)自由基聚合性化合物及(D)光聚合引发剂的感光性树脂组合物的固化物形成,上述感光性树脂组合物的固化物的、利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及卤素元素的总含量为 1×10^{17} atom/cm³以上且 1×10^{22} atom/cm³以下。

[0028] <有机EL显示装置>

[0029] 本发明的有机EL显示装置至少具有基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层。优选为具有多个像素(其形成为矩阵状)的有源矩阵型有机EL显示装置。有源矩阵型显示装置在玻璃等基板上具有发光像素,并具有以覆盖发光像素及发光像素以

外的部位的下部的方式设置的平坦化层。此外,在平坦化层上具有以至少覆盖发光像素的下部的方式设置的第一电极、和以至少覆盖发光像素的上部的方式设置的第二电极。此外,为了将发光像素之间分割,具有绝缘性的像素分割层。

[0030] 图1中示出具有平坦化层和像素分割层的TFT基板的截面图。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。此外,在该TFT绝缘层3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,以介由该接触孔7与布线2连接的状态,在平坦化层4上形成有ITO5(透明电极)。此处,ITO5成为有机EL显示装置的第一电极。而且,以覆盖ITO5的周边的方式形成有像素分割层8。该有机EL显示装置可以是基板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。

[0031] 此外,将在该基板6上排列有有机EL显示装置(其分别在红色、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显示装置并另行与滤色器组合使用的制品称为彩色显示器。彩色显示器中,通常,所显示的红色区域的光的峰波长在560~700nm的范围内,绿色区域的光的峰波长在500~560nm的范围内,蓝色区域的光的峰波长在420~500nm的范围内。

[0032] <有机EL显示装置的制造方法>

[0033] 对本发明的实施方式涉及的有机EL显示装置的制造方法的概要进行说明。就有机EL显示装置而言,例如,在基板6上形成TFT(薄膜晶体管)1和布线2,并以覆盖其凹凸的方式形成平坦化层4。在平坦化层4上形成第一电极5、像素分割层8及未图示的发光像素,进一步在该发光像素上形成未图示的第二电极,由此可得到有机EL显示装置。平坦化层4及像素分割层8例如可通过下述方式形成:涂布后述的感光性树脂组合物,根据需要利用光刻进行图案加工,并使其固化。有源矩阵型的情况下,通常遍及发光区域整体全面形成第二电极。优选在形成第二电极后进行密封。通常认为有机EL显示装置不耐受氧、水分,为了得到可靠性高的显示装置,优选尽可能在氧和水分少的气氛下进行密封。

[0034] <基板>

[0035] 作为基板,可优选使用钠玻璃、无碱玻璃等玻璃基板、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚酰亚胺膜等柔性基板。玻璃基板的厚度优选为0.5mm以上。从来自玻璃的溶出离子少的方面考虑,玻璃基板的材质优选为无碱玻璃、施加了SiO₂等阻隔涂层的钠钙玻璃等。

[0036] <第一电极>

[0037] 就第一电极而言,优选能够将空穴高效地注入有机层中,并且为了提取出光而为透明或者半透明。作为构成第一电极的材料,例如,可举出氧化锌、氧化锡、氧化铟、氧化锡铟(ITO)、氧化锌铟(IZO)等导电性金属氧化物、金、银、铬等金属、碘化铜、硫化铜等无机导电性物质、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性聚合物、碳纳米管、石墨烯等。可以使用这些中的两种以上,也可以具有由不同的材料形成的层叠结构。此外,其形态也没有特别限定,例如,可以具有金属网、银纳米线等微细的结构。这些之中,优选ITO玻璃、奈塞玻璃。

[0038] 从有机EL显示装置的电力消耗的观点考虑,第一电极优选为低电阻。例如,为ITO基板的情况下,只要电阻值为300Ω/□以下即可作为元件电极发挥功能,但由于目前已经能够获得10Ω/□左右的基板,因此更优选使用20Ω/□以下的低电阻的基板。第一电极的

厚度可根据电阻值任意地选择,通常为45~300nm左右。

[0039] <第二电极>

[0040] 第二电极优选能够将电子高效地注入至发光层中。作为构成第二电极的材料,例如,可举出铂、金、银、铜、铁、锡、铝、钢等金属、这些金属与锂、钠、钾、钙、镁等低功函数金属的合金等。可以使用它们中的两种以上,也可以具有由不同材料形成的层叠结构。这些之中,从电阻值、制膜容易度、膜的稳定性、发光效率等方面考虑,优选以铝、银、镁作为主成分。更优选含有镁及银,向发光层的电子注入变得容易,能够进一步降低驱动电压。

[0041] 作为第一电极及第二电极的形成方法,例如,可举出电阻加热、电子束、溅射、离子镀、涂布等。

[0042] 第一电极及第二电极中,用作阴极的电极优选在电极上具有保护层。作为构成保护层的材料,例如,可举出二氧化硅、二氧化钛、氮化硅等无机物、聚乙烯醇、聚氯乙烯、烃系高分子化合物等有机高分子化合物等。为从阴极侧提取出光的顶部发光结构的情况下,构成保护层的材料优选在可见光区域具有透光性。

[0043] <发光像素>

[0044] 发光像素为相对配置的第一电极与第二电极交叉重叠的部分,在第一电极上形成有像素分割层时,还为由像素分割层规定的范围。发光像素的形状没有特别限定,例如,可以为矩形,也可以为圆形,可以根据像素分割层的形状而形成任意的形状。有源矩阵型显示器中,有时以形成有开关机构的部分占据发光像素的一部分的方式配置,发光像素的形状可以为一部分欠缺的形状。

[0045] 作为发光像素的结构,例如,可举出仅包含发光层的结构、或者1)发光层/电子传输层、2)空穴传输层/发光层、3)空穴传输层/发光层/电子传输层、4)空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层、5)空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层、6)空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层等层叠结构。

[0046] 此外,也可以为介由中间层而层叠有多个上述层叠结构的串联型。中间层通常也被称为中间电极、中间导电层、电荷产生层、电子逸出层、连接层、中间绝缘层。作为串联型的结构,例如,可举出7)空穴传输层/发光层/电子传输层/电荷产生层/空穴传输层/发光层/电子传输层、8)空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/电荷产生层/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层等包含电荷产生层作为中间层的层叠结构。作为构成中间层的材料,优选吡啶衍生物、菲咯啉衍生物。

[0047] 此外,上述各层各自为单一层、多层均可。此外,在上述发光像素上,也可以包含使用覆盖材料的层(覆盖层),所述覆盖材料用于借助光学干涉效果来提高发光效率。作为构成覆盖层的材料,优选芳香族胺衍生物。

[0048] <空穴注入层>

[0049] 空穴注入层是插入阳极与空穴传输层之间、使得空穴从阳极向空穴传输层的供给接收变得容易的层。在空穴传输层与阳极之间存在空穴注入层时,能够以更低的电压进行驱动,能够提高耐久寿命,而且由于有机EL显示装置的载流子平衡性提高,因此能够使发光效率提高。

[0050] 作为构成空穴注入层的材料,例如,可举出4,4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯(TPD)、4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(NPD)、双(N-芳基咪唑)、双(N-烷基

咪唑)等双咪唑衍生物等。空穴注入层可以使用两种以上的这些材料,也可以具有由不同的材料形成的层叠结构。

[0051] 空穴注入层优选还掺杂有受主性化合物。所谓受主性化合物,是指与构成空穴注入层的材料形成电荷转移络合物的材料。通过使用这样的受主性化合物,空穴注入层的导电性提高,能够进一步降低有机EL显示装置的驱动电压,进一步提高发光效率及耐久寿命。

[0052] 作为受主性化合物,例如,可举出金属氧化物、在分子内具有硝基、氰基、卤素或三氟甲基的有机化合物、醌系化合物、酸酐系化合物、富勒烯等。这些之中,从容易操作、容易蒸镀的方面考虑,优选金属氧化物、含有氰基的有机化合物。

[0053] <空穴传输层>

[0054] 空穴传输层是将从阳极注入的空穴传输至发光层的层。空穴传输层可以为单层,也可以层叠多层而构成。空穴传输层优选具有5.1~6.0eV的电离电势(蒸镀膜的AC-2(理研计量仪器)测定值)、高的三线态能量能级、高的空穴传输性及薄膜稳定性。空穴传输层可以作为使用三线态发光材料的有机EL显示装置的空穴传输材料使用。作为构成空穴传输层的材料,例如,可举出作为构成空穴注入层的材料而示例的物质。

[0055] <发光层>

[0056] 发光层是发光材料被由空穴与电子的碰撞而产生的再结合能量所激发而发光的层。发光层可以为单层,也可以层叠多层而构成,分别由各发光材料(主体材料、掺杂材料)形成。各发光层可以仅由主体材料或掺杂材料中的任一者构成,也可以各自由一种以上的主体材料与一种以上的掺杂材料的组合构成。即,各发光层中,可以是仅主体材料或掺杂材料发光,也可以是主体材料和掺杂材料均发光。从高效利用电能、得到高色纯度的发光这样的观点考虑,优选发光层由主体材料与掺杂材料的组合构成。可以在主体材料的整体中包含掺杂材料,也可以部分地包含掺杂材料。从抑制浓度淬灭现象的观点考虑,发光层中的掺杂材料的含量相对于主体材料100重量份而言优选为30重量份以下,更优选为20重量份以下。发光层可以通过下述方法形成:将主体材料与掺杂材料共蒸镀的方法;预先将主体材料与掺杂材料混合、然后进行蒸镀的方法;等等。

[0057] 作为构成发光材料的掺杂材料,例如,可举出蒽、芘等稠环衍生物、三(8-羟基喹啉)铝等金属络合物化合物、双苯乙烯基蒽衍生物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、聚对苯乙炔衍生物等。

[0058] 作为发光层进行三线态发光(磷光发光)时使用的掺杂材料,优选包含选自自由铱(Ir)、钌(Ru)、钯(Pd)、铂(Pt)、锇(Os)及铼(Re)组成的组中的至少一种金属的金属络合物化合物。构成金属络合物化合物的配体可以根据所要求的发光颜色、有机EL显示装置性能、与主体化合物的关系来进行适当选择,优选具有苯基吡啶骨架、苯基喹啉骨架、碳烯骨架等含氮芳香族杂环,具体而言,可举出三(2-苯基吡啶基)铱络合物、双(2-苯基吡啶基)(乙酰丙酮根合)铱络合物、四乙基卟啉铂络合物等。可以使用它们中的两种以上来构成金属络合物化合物。

[0059] 作为构成发光材料的主体材料,例如,可举出蔡、蒽、菲、芘、蒽、稠四苯、三亚苯、花、荧蒽、芴、茛等具有稠芳环的化合物等。可以使用它们中的两种以上来构成发光材料。

[0060] 作为发光层进行三线态发光(磷光发光)时使用的主体,优选使用金属螯合化类喹

辛 (oxinoid) 化合物、二苯并呋喃衍生物、二苯并噻吩衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、三嗪衍生物、三亚苯衍生物等。其中,具有葱骨架、茈骨架的化合物容易获得高效率发光,因此更优选。

[0061] <电子传输层>

[0062] 电子传输层是将从阴极注入的电子传输至发光层的层。就电子传输层而言,期望电子注入效率高、效率良好地传输被注入的电子。因此,电子传输层优选为下述物质:电子亲和力及电子迁移率大,稳定性优异,在制造时及使用不易产生成为陷阱(trap)的杂质。特别是电子传输层的膜厚较厚时,由于低分子量的化合物结晶化等而使膜质易于劣化,因此优选分子量为400以上的化合物。需要说明的是,考虑到空穴与电子的传输平衡时,若电子传输层主要发挥能够高效地阻止来自阳极的空穴不进行再结合地向阴极侧流动的作用,则即使电子传输层由电子传输能力不那么高的材料构成,使发光效率提高的效果也与由电子传输能力高的材料构成时同等。因此,本发明中的电子传输层还作为与能够高效地阻止空穴移动的空穴阻止层相同含义的层而被含有。电子传输层可以为单层,也可以层叠多层而构成。

[0063] 作为构成电子传输层的电子传输材料,例如,可举出萘、葱等稠合多环芳香族衍生物等。可以使用它们中的两种以上来构成电子传输层。这些之中,从进一步降低驱动电压、获得高效率发光的方面考虑,优选具有包含电子接受性氮的杂芳环结构的化合物。

[0064] 此处所谓电子接受性氮,表示在相邻原子之间形成多重键的氮原子。由于氮原子具有高电负性,因此该多重键具有接受电子的性质。因此,含电子接受性氮的芳香族杂环具有高的电子亲和性。具有电子接受性氮的电子传输材料容易接受来自具有高电子亲和力的阴极的电子,能够进一步降低驱动电压。此外,就具有电子接受性氮的电子传输材料而言,电子向发光层的供给增多,再结合概率增高,因此发光效率提高。

[0065] 作为包含电子接受性氮的杂芳环,例如,可举出三嗪环、吡啶环等。作为具有这些杂芳环结构的化合物,从电子传输能力的观点考虑,可优选使用N-萘基-2,5-二苯基-1,3,4-三唑等三唑衍生物、2,5-双(6'-2',2''-联吡啶基)-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯等联吡啶衍生物、1,3-双(4'-(2,2':6'2''-联三吡啶基))苯等联三吡啶衍生物或者它们中的两种以上。

[0066] 电子传输层中可以含有施主性化合物。此处,所谓施主性化合物,是指通过改善电子注入势垒,使从阴极或电子注入层向电子传输层的电子注入容易进行,进而提高电子传输层的导电性的化合物。

[0067] 作为施主性化合物,例如,可举出碱金属、碱金属的无机盐、碱金属与有机物形成的络合物、碱土金属、碱土金属的无机盐或者碱土金属与有机物形成的络合物等。

[0068] 就施主性化合物而言,从真空中的蒸镀容易且操作优异的方面考虑,较之金属单质而言优选为无机盐或者与有机物形成的络合物,从在大气中的操作容易且容易调节添加浓度的方面考虑,更优选为与有机物形成的络合物。

[0069] 电子传输层的电离电势优选为5.6eV以上,更优选为5.6eV以上。另一方面,电子传输层的电离电势优选为8.0eV以下,更优选为7.0eV以下。

[0070] 作为构成有机EL显示装置的上述各层的形成方法,例如,可举出电阻加热蒸镀法、电子束蒸镀法、溅射法、分子层叠法、涂布法等。这些之中,从有机EL显示装置特性的观点考

虑,优选电阻加热蒸镀法、电子束蒸镀法。

[0071] 包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层的有机层的总厚度可根据发光物质的电阻值进行适当选择,优选为1~1000nm。空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层的厚度各自优选为1nm以上,更优选为5nm以上。另一方面,空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层的厚度各自优选为200nm以下,更优选为100nm以下。

[0072] <平坦化层及像素分割层>

[0073] 平坦化层及/或像素分割层的特征在于,由后述的感光性树脂组合物的固化物形成,固化物的利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及卤素元素的总含量为 1.0×10^{17} atom/cm³以上且 1.0×10^{22} atom/cm³以下。通过在固化物中含有微量的金属元素、卤素元素,从而在形成平坦化层及/或像素分割层时通过附着于基板上的微量的金属元素及/或卤素元素而使得作为图案开口部的ITO电极的导电性提高,因此能够降低有机EL显示装置的驱动电压,提高可靠性。此外,通过这些元素与(A-1)具有羧基的碱溶性树脂形成盐的元素捕获效应,从而能够抑制碱迁移(其来自过量金属元素、卤素元素)等电极腐蚀、以及由此引起的发光亮度降低、像素收缩,提高有机EL显示装置的可靠性。金属元素及/或卤素元素的总含量小于 1.0×10^{17} atom/cm³时,作为图案开口部的ITO电极的导电性低,长时间驱动有机EL显示装置时容易发生高电压化,因此可靠性降低。另一方面,金属元素及/或卤素元素的总含量超过 1.0×10^{22} atom/cm³时,无法通过元素捕获效应捕获的过量的金属元素、卤素元素容易在图案开口部中产生电极腐蚀,因此长时间驱动有机EL显示装置时因发光亮度降低、像素收缩而使得可靠性降低。

[0074] 本发明中,作为使金属元素及/或卤素元素在上述的范围内的方法,例如,可举出使用后述的感光性树脂组合物的方法。

[0075] <金属元素>

[0076] 本发明中的金属元素是指显示金属性质的元素,也包括游离的离子。在后述的感光性树脂组合合物中包含(A-1)具有羧基的碱溶性树脂作为(A)碱溶性树脂的情况下,从通过与羧基形成盐及相互作用从而容易被捕获的方面考虑,优选包含碱金属元素、碱土金属元素,更优选包含碱金属元素,进一步优选包含钠、钾。碱金属元素及碱土金属元素总含量优选为 1.0×10^{17} atom/cm³以上,能够进一步降低有机EL显示装置的驱动电压,进一步提高可靠性。另一方面,碱金属元素及碱土金属元素总含量优选为 5.0×10^{21} atom/cm³以下,能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性。此外,碱金属元素总含量优选为 1.0×10^{17} atom/cm³以上,能够进一步降低有机EL显示装置的驱动电压,进一步提高可靠性。另一方面,碱金属元素总含量优选为 4.5×10^{21} atom/cm³以下,能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性。此外,钠及钾总含量优选为 1.0×10^{17} atom/cm³以上,能够进一步降低有机EL显示装置的驱动电压。另一方面,钠及钾总含量优选为 4.0×10^{21} atom/cm³以下,能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性。

[0077] <卤素元素>

[0078] 本发明中的卤素元素是指周期表中属于第17族的元素,也包括游离的离子。在后述的感光性树脂组合合物中,包含(A-1c)具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂作为(A)碱溶性树脂时,氨基及/或酰胺基能够与卤素元素形成盐而进行捕获,因此能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性。卤素元素中,从容易被氨基及/或酰胺基捕获的方面考虑,

优选包含氯。氯总含量优选为 1.0×10^{17} atom/cm³以上,能够进一步降低有机EL显示装置的驱动电压。另一方面,氯总含量优选为 5.0×10^{21} atom/cm³以下,能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性。

[0079] <金属元素及卤素元素的定量方法>

[0080] 感光性树脂组合物的固化物的非挥发成分中的金属元素及卤素元素可利用以下的方法定量。首先,使用IMX-3500RS (ULVAC公司制),向固化膜中注入特定量的已知的关注元素,利用下式算出相对敏感度系数(RSF)。为了使后述的TOF-SIMS的敏感度(atom/cm³)良好,离子注入量优选为 1.0×10^{13} atom/cm²~ 5.0×10^{15} atom/cm²。

[0081] [数学式1]

$$[0082] \quad \text{RSF} = \frac{\Phi_0}{\sum_i (I_i - I_{\text{BG}})} \times \frac{1}{\Delta d_0} \times I_{\text{ref}}$$

[0083] Φ_0 : 离子注入量(atom/cm²)

[0084] Δd_0 : 每一测定循环的深度(cm)

[0085] I_i : 杂质离子强度(counts)

[0086] I_{BG} : 背景强度(counts)

[0087] I_{ref} : 固化膜的离子强度(counts)

[0088] 基于得到的相对敏感度系数,利用下式,根据TOF-SIMS分析,能够对固化膜中的金属元素及卤素元素(对象元素)浓度分别定量。

[0089] 对象元素浓度 = RSF (atom/cm³) × 对象元素离子强度(counts) / 固化膜的离子强度(counts)。

[0090] 需要说明的是,就定量时使用的部位,在距固化膜的表层为0.5 μ m的位置处进行计算。

[0091] <像素分割层开口率>

[0092] 本发明涉及的有机EL显示装置的显示区域中的像素分割层开口率优选为20%以下。此处,所谓像素分割层开口率,是指相对于有机EL显示装置整体的面积而言的像素分割层开口部的面积率。像素的高精细化进展时,像素分割层开口率降低,像素收缩的影响变大。就本发明的有机EL显示装置而言,能够抑制发光亮度降低、像素收缩,提高有机EL显示装置的可靠性,因此,在受像素收缩的影响大的、像素分割层开口率为20%以下的情况下,尤其发挥显著的效果。

[0093] <感光性树脂组合物>

[0094] 接着,对于作为构成平坦化层及/或像素分割层的固化膜的原料的感光性树脂组合物进行说明。感光性树脂组合物含有(A)碱溶性树脂、(B)着色剂、(C)自由基聚合性化合物及(D)光聚合引发剂。感光性树脂组合物可以还含有其他成分。

[0095] <(A)碱溶性树脂>

[0096] 本发明中的(A)碱溶性树脂是指:将树脂的预烘烤膜在2.38质量%的TMAH水溶液中显影60秒并用水漂洗30秒时的膜厚减少值、即碱溶解速度为1nm/min以上的树脂。从显影性的观点考虑,(A)碱溶性树脂优选含有(A-1)具有羧基的碱溶性树脂。

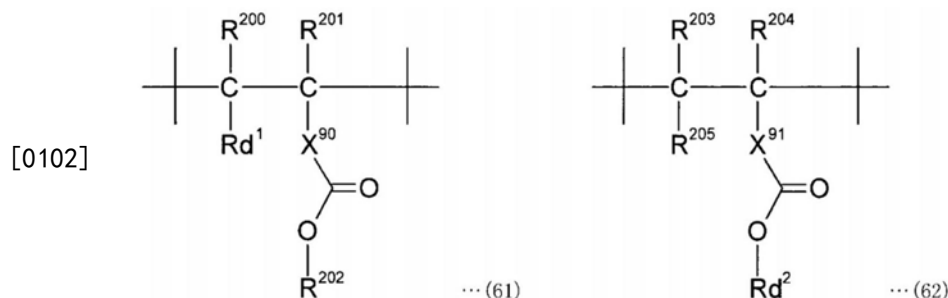
[0097] <(A-1)具有羧基的碱溶性树脂>

[0098] 作为(A-1)具有羧基的碱溶性树脂,从树脂合成时的羧酸导入的容易性方面考虑,优选(A-1a)丙烯酸树脂、(A-1b)Cardo系树脂、(A-1c)具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂,可以含有它们中的两种以上。作为(A-1c)具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂,可举出聚酰亚胺前体、丙烯酸树脂等。其中,丙烯酸树脂或聚酰亚胺前体具有羧基和氨基及/或酰胺基时,将其作为(A-1c)具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂。特别地,从碱显影裕度的观点考虑,更优选(A-1a)丙烯酸树脂、(A-1b)Cardo系树脂。从提高金属元素及卤素元素的捕获性、进一步提高有机EL显示装置的可靠性的观点考虑,(A-1)具有羧基的碱溶性树脂的羧酸当量优选为400g/mol以上。此外,从显影时的残膜率提高的观点考虑,(A-1)具有羧基的碱溶性树脂的羧酸当量优选为1000g/mol以下。

[0099] <(A-1a)丙烯酸树脂>

[0100] (A-1a)丙烯酸树脂优选具有烯键式不饱和双键。(A-1a)丙烯酸树脂为能够在从树脂的主链分支的侧链中容易地导入烯键式不饱和双键的树脂。在具有烯键式不饱和双键的情况下,(A-1a)丙烯酸树脂具有光固化性,可通过曝光而发生固化、形成碳-碳键的三维交联结构,因此能够提高曝光时的敏感度。从曝光时的敏感度及固化膜的机械特性提高的观点考虑,(A-1a)丙烯酸树脂优选含有下述通式(61)表示的结构单元及/或下述通式(62)表示的结构单元。

[0101] [化学式1]



[0103] 通式(61)中的Rd¹及通式(62)中的Rd²各自独立地表示经具有烯键式不饱和双键的有机基团取代的、碳原子数1~10的烷基、碳原子数4~15的环烷基或碳原子数6~15的芳基,R²⁰⁰~R²⁰⁵各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基、碳原子数4~10的环烷基或碳原子数6~15的芳基。X⁹⁰及X⁹¹各自独立地表示直接键、碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数4~10的亚环烷基或碳原子数6~15的亚芳基。

[0104] 通式(61)中的Rd¹及通式(62)中的Rd²各自独立地优选为经具有烯键式不饱和双键的有机基团取代的、碳原子数1~6的烷基、碳原子数4~10的环烷基或碳原子数6~10的芳基。此外,R²⁰⁰~R²⁰⁵各自独立地优选为氢、碳原子数1~6的烷基、碳原子数4~7的环烷基或碳原子数6~10的芳基。此外,X⁹⁰及X⁹¹各自独立地优选为直接键、碳原子数1~6的亚烷基、碳原子数4~7的亚环烷基或碳原子数6~10的亚芳基。

[0105] <(A-1b)Cardo系树脂>

[0106] (A-1b)Cardo系树脂为具有主链与体积大的侧链通过一个原子连接而得到的结构的热固性树脂,所述体积大的侧链具备具有高热稳定性和刚性的结构的茚环等环状结构。通过含有该(A-1b)Cardo系树脂,从而能够提高固化物的耐热性。

[0107] (A-1b)Cardo系树脂优选具有烯键式不饱和双键。(A-1b)Cardo系树脂为能够在从

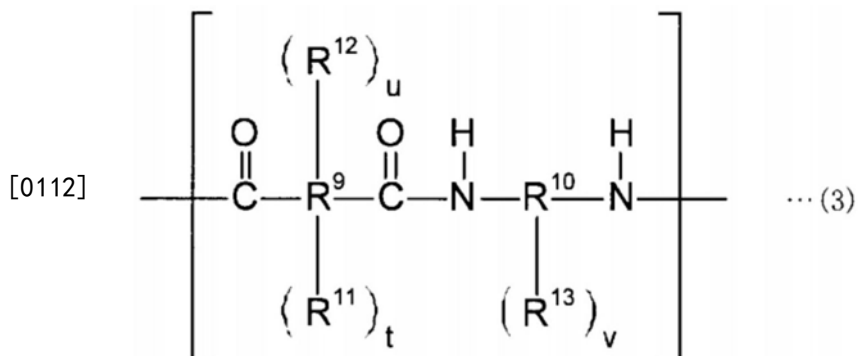
树脂的主链分支的侧链中容易地导入烯键式不饱和双键的树脂。具有烯键式不饱和双键的情况下，(A-1b) Cardo系树脂具有光固化性，可通过曝光而进行UV固化，形成碳-碳键的三维交联结构。因此，能够提高曝光时的敏感度。

[0108] <(A-1c) 具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂>

[0109] 就(A-1c) 具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂而言，由于羧基更高效地捕获金属元素、胺结构及/或酰胺结构更高效地捕获卤素元素，因此能够进一步提高有机EL显示装置的可靠性。此外，能够提高后述的(B) 着色剂的分散稳定性。氨基优选为叔氨基，能够进一步提高对卤素元素的捕获性及着色剂的分散稳定性。作为具有羧基、和氨基及/或酰胺基的碱溶性树脂，例如，可举出聚酰亚胺前体、丙烯酸树脂等。作为一例，以下，对聚酰亚胺前体进行说明。

[0110] 聚酰亚胺前体具有四羧酸及/或其衍生物残基、和二胺及/或其衍生物残基。聚酰亚胺前体例如可以通过使四羧酸、对应的四羧酸二酐或四羧酸二酯二酰氯等、与二胺、对应的二异氰酸酯化合物或三甲基甲硅烷基化二胺等反应而得到。作为聚酰亚胺前体，例如，可举出聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺酸酰胺、聚异酰亚胺等。聚酰亚胺前体为热固性树脂，通过于高温使其热固化而脱水闭环，从而形成高耐热性的酰亚胺键，得到后述的(A-2a) 聚酰亚胺树脂。从固化膜的耐热性及显影后的分辨率提高的观点考虑，聚酰亚胺前体优选含有下述通式(3)表示的结构单元。

[0111] [化学式2]



[0113] 通式(3)中， R^9 表示4~10价有机基团， R^{10} 表示2~10价有机基团。 R^{11} 表示下述通式(5)或下述通式(6)表示的基团， R^{12} 表示酚式羟基、磺酸基或巯基， R^{13} 表示酚式羟基、磺酸基、巯基或者下述通式(5)或下述通式(6)表示的基团。 t 表示2~8的整数， u 表示0~6的整数， v 表示0~8的整数， $2 \leq t+u \leq 8$ 。

[0114] [化学式3]



[0116] 通式(5)中的 R^{19} 及通式(6)中的 R^{20} 、 R^{21} 各自独立地表示氢、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~6的酰基或碳原子数6~15的芳基。通式(5)中的 R^{19} 及通式(6)中的 R^{20} 、 R^{21} 各自独立地优选为氢、碳原子数1~6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、酰基及芳基可以具有取代基。

[0117] 通式(3)中, R^9 表示四羧酸及/或其衍生物残基, R^{10} 表示二胺及/或其衍生物残基。作为四羧酸衍生物, 可举出四羧酸二酐、四羧酸二酰氯、四羧酸活性二酯。作为二胺衍生物, 可举出二异氰酸酯化合物、三甲基甲硅烷基化二胺。

[0118] 通式(3)中, R^9 优选具有碳原子数2~20的脂肪族结构、碳原子数4~20的脂环式结构及/或碳原子数6~30的芳香族结构, 更优选具有碳原子数4~15的脂肪族结构、碳原子数4~15的脂环式结构及/或碳原子数6~25的芳香族结构。此外, R^{10} 优选具有碳原子数2~20的脂肪族结构、碳原子数4~20的脂环式结构及/或碳原子数6~30的芳香族结构, 更优选具有碳原子数4~15的脂肪族结构、碳原子数4~15的脂环式结构及/或碳原子数6~25的芳香族结构。 v 优选为1~8的整数。上述的脂肪族结构、脂环式结构及芳香族结构可以具有杂原子, 也可以具有取代基。

[0119] 作为通式(3)的 R^9 及 R^{10} 的脂肪族结构, 例如, 可举出乙烷结构、正丁烷结构、正戊烷结构、正己烷结构、正癸烷结构、3,3-二甲基戊烷结构、二正丁基醚结构、二正丁基酮结构、二正丁基砜结构。此外, 作为其取代基, 例如, 可举出卤素原子、烷氧基。作为具有取代基的脂肪族结构, 例如, 可举出3,3-双(三氟甲基)戊烷结构、3-甲氧基戊烷结构。

[0120] 作为通式(3)的 R^9 及 R^{10} 的脂环式结构, 例如, 可举出环丁烷结构、环戊烷结构、环己烷结构、乙基环己烷结构、四氢呋喃结构、联环己基(bicyclohexyl)结构、2,2-二环己基丙烷结构、二环己基醚结构、二环己基酮结构、二环己基砜结构。此外, 作为其取代基, 例如, 可举出卤素原子、烷氧基。作为具有取代基的脂环式结构, 例如, 可举出1,1-二环己基-1,1-双(三氟甲基)甲烷结构、1,1-二环己基-1-甲氧基甲烷结构。

[0121] 作为通式(3)的 R^9 及 R^{10} 的芳香族结构, 例如, 可举出苯结构、乙基苯结构、萘结构、1,2,3,4-四氢萘结构、苈结构、联苯结构、三联苯结构、2,2-二苯基丙烷结构、二苯基醚结构、二苯基酮结构、二苯基砜结构、9,9-二苯基苈结构。此外, 作为其取代基, 例如, 可举出卤素原子、烷氧基。作为具有取代基的芳香族结构, 例如, 可举出1,1-二苯基-1,1-双(三氟甲基)甲烷结构、1,1-二苯基-1-甲氧基甲烷结构。

[0122] <(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂>

[0123] 就本发明中使用的感光性树脂组合物而言, 除包含(A-1)具有羧基的碱溶性树脂外, 从显影裕度及固化膜的图案形成的观点考虑, 优选还包含(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂。作为(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂, 例如, 可举出(A-2a)聚酰亚胺树脂、(A-2b)聚苯并噁唑树脂、(A-2c)聚苯并噁唑前体、Novolac树脂等, 可以含有它们中的两种以上。这些之中, 从耐热性的观点考虑, 优选(A-2a)聚酰亚胺树脂、(A-2b)聚苯并噁唑树脂。此处, 本发明中的(A-2a)聚酰亚胺树脂是以由酰亚胺键形成的结构单元作为主成分的树脂, 即使在具有羧基作为酰亚胺闭环反应的残基的情况下, 也属于(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂。

[0124] 本发明中使用的感光性树脂组合物相对于(A-1)具有羧基的碱溶性树脂及(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂的合计100重量份而言, 优选含有5重量份以上的(A-1)具有羧基的碱溶性树脂, 能够提高显影时的图案加工性。另一方面, 感光性树脂组合物优选含有40重量份以下的(A-1)具有羧基的碱溶性树脂, 能够提高显影时的残膜率。

[0125] 本发明中使用的(A-2)具有酚式羟基的碱溶性树脂的 M_w 通过GPC进行测定并按聚苯乙烯换算法, 优选为500以上, 更优选为1,000以上, 进一步优选为1,500以上。 M_w 在该范围

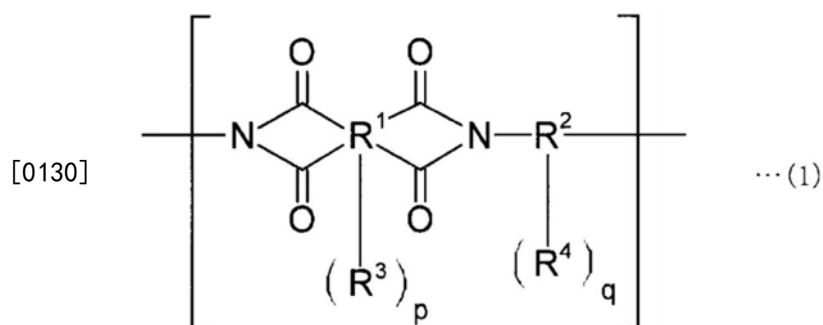
内时,能够提高显影后的分辨率。

[0126] 另一方面,作为Mw,优选为100,000以下,更优选为50,000以下,进一步优选为30,000以下。Mw在该范围内时,能够提高涂布时的流平性及利用碱显影液的图案加工性。

[0127] <(A-2a) 聚酰亚胺树脂>

[0128] (A-2a) 聚酰亚胺树脂具有四羧酸及/或其衍生物残基、和二胺及/或其衍生物残基。作为(A-2a) 聚酰亚胺树脂,例如,可举出作为上述(A1-c) 而示例的聚酰亚胺前体的酰亚胺化物,可以通过加热或者使用了酸或碱等的反应使聚酰亚胺前体脱水闭环而得到。从固化膜的耐热性提高的观点考虑,(A-2a) 聚酰亚胺树脂优选含有下述通式(1)表示的结构单元。

[0129] [化学式4]



[0131] 通式(1)中,R¹表示4~10价有机基团,R²表示2~10价有机基团。R³及R⁴各自独立地表示酚羟基、磺酸基、巯基、上述通式(5)或通式(6)表示的基团。p表示0~6的整数,q表示0~8的整数。

[0132] 通式(1)的R¹表示四羧酸及/或其衍生物残基,R²表示二胺及/或其衍生物残基。作为四羧酸衍生物,可举出四羧酸二酐、四羧酸二酰氯、四羧酸活性二酯等。作为二胺衍生物,可举出二异氰酸酯化合物、三甲基甲硅烷基化二胺等。

[0133] 通式(1)中,R¹优选为具有碳原子数2~20的脂肪族结构、碳原子数4~20的脂环式结构及/或碳原子数6~30的芳香族结构的4~10价有机基团,更优选为具有碳原子数4~15的脂肪族结构、碳原子数4~15的脂环式结构及/或碳原子数6~25的芳香族结构的4~10价有机基团。此外,R²优选为具有碳原子数2~20的脂肪族结构、碳原子数4~20的脂环式结构及/或碳原子数6~30的芳香族结构的2~10价有机基团,更优选为具有碳原子数4~15的脂肪族结构、碳原子数4~15的脂环式结构及/或碳原子数6~25的芳香族结构的2~10价有机基团。q优选为1~8的整数。上述的脂肪族结构、脂环式结构及芳香族结构可以具有杂原子,也可以具有取代基。

[0134] 作为通式(1)的R¹及R²的脂肪族结构、脂环式结构、芳香族结构,例如,可分别举出作为通式(3)的R⁹及R¹⁰的脂肪族结构、脂环式结构、芳香族结构而示例的结构。

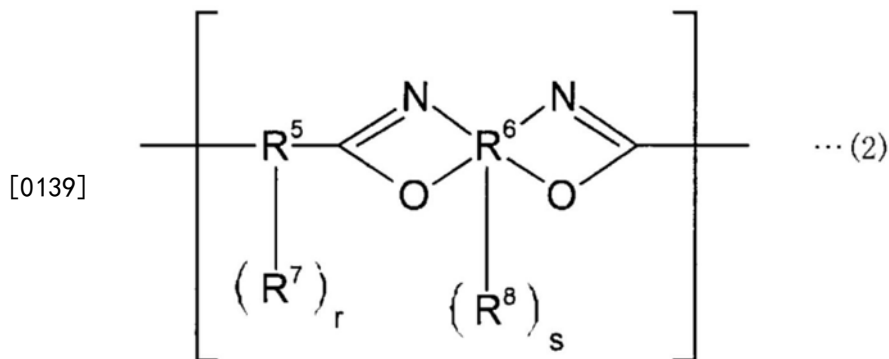
[0135] (A-2a) 聚酰亚胺树脂优选含有通式(1)表示的结构单元作为主成分,优选在(A-2a) 聚酰亚胺树脂的全部结构单元中含有50~100mol%的通式(1)表示的结构单元。通过使通式(1)表示的结构单元的含量在上述范围内,能够提高固化物的耐热性。通式(1)表示的结构单元的含量更优选为60mol%以上,进一步优选为70mol%以上。

[0136] <(A-2b) 聚苯并噁唑树脂>

[0137] (A-2b) 聚苯并噁唑树脂具有二羧酸及/或其衍生物残基、和双氨基酚化合物及/或

其衍生物残基。作为(A-2b)聚苯并噁唑树脂,例如,可举出后述的(A-2c)聚苯并噁唑前体的脱水闭环物,可以通过加热或者使用了磷酸酐、碱或碳二亚胺化合物等的反应使(A-2c)聚苯并噁唑前体脱水闭环而得到。从提高固化膜的耐热性的观点考虑,(A-2b)聚苯并噁唑树脂优选含有下述通式(2)表示的结构单元。

[0138] [化学式5]



[0140] 通式(2)中, R^5 表示2~10价有机基团, R^6 表示具有芳香族结构的4~10价有机基团。 R^7 及 R^8 各自独立地表示酚式羟基、磺酸基或巯基。 r 表示0~8的整数, s 表示0~6的整数。

[0141] 通式(2)的 R^5 表示二羧酸及/或其衍生物残基, R^6 表示双氨基酚化合物及/或其衍生物残基。作为二羧酸衍生物,可举出二羧酸酐、二羧酸酰氯、二羧酸活性酯、三羧酸酐、三羧酸酰氯、三羧酸活性酯、二甲酰基化合物。

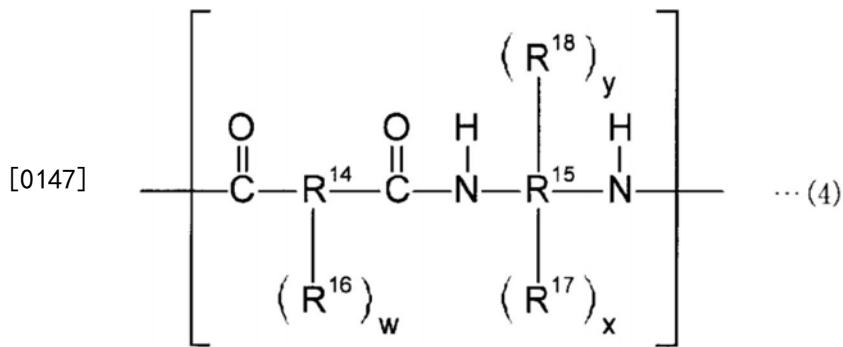
[0142] 通式(2)中, R^5 优选为具有碳原子数2~20的脂肪族结构、碳原子数4~20的脂环式结构及/或碳原子数6~30的芳香族结构的2~10价有机基团,更优选为具有碳原子数4~15的脂肪族结构、碳原子数4~15的脂环式结构及/或碳原子数6~25的芳香族结构的2~10价有机基团。此外, R^6 优选为具有碳原子数6~30的芳香族结构的4~10价有机基团,更优选为具有碳原子数6~25的芳香族结构的4~10价有机基团。 s 优选为1~8的整数。上述的脂肪族结构、脂环式结构及芳香族结构可以具有杂原子,也可以具有取代基。

[0143] 作为通式(2)的 R^5 及 R^6 的脂肪族结构、脂环式结构、芳香族结构,例如,可分别举出作为通式(3)的 R^9 及 R^{10} 的脂肪族结构、脂环式结构、芳香族结构而示例的结构。

[0144] <(A-2c)聚苯并噁唑前体>

[0145] (A-2c)聚苯并噁唑前体具有二羧酸及/或其衍生物残基、和双氨基酚化合物及/或其衍生物残基。(A-2c)聚苯并噁唑前体例如可以通过使二羧酸、对应的二羧酸二酰氯或二羧酸活性二酯等、与作为二胺的双氨基酚化合物等反应而得到。作为(A-2c)聚苯并噁唑前体,例如,可举出聚羟基酰胺。从提高固化膜的耐热性及提高显影后的分辨率的观点考虑,(A-2c)聚苯并噁唑前体优选含有下述通式(4)表示的结构单元。

[0146] [化学式6]



[0148] 通式(4)中,R¹⁴表示2~10价有机基团,R¹⁵表示具有芳香族结构的4~10价有机基团。R¹⁶表示酚式羟基、磺酸基或巯基,R¹⁷表示酚式羟基,R¹⁸表示磺酸基或巯基。w表示0~8的整数,x表示2~8的整数,y表示0~6的整数,2≤x+y≤8。

[0149] 通式(4)的R¹⁴表示二羧酸及/或其衍生物残基,R¹⁵表示双氨基酚化合物及/或其衍生物残基。作为二羧酸衍生物,可举出二羧酸酐、二羧酸酰氯、二羧酸活性酯、三羧酸酐、三羧酸酰氯、三羧酸活性酯、二甲酰基化合物。

[0150] 通式(4)中,R¹⁴优选为具有碳原子数2~20的脂肪族结构、碳原子数4~20的脂环式结构及/或碳原子数6~30的芳香族结构的2~10价有机基团,更优选为具有碳原子数4~15的脂肪族结构、碳原子数4~15的脂环式结构及/或碳原子数6~25的芳香族结构的2~10价有机基团。此外,R¹⁵优选为具有碳原子数6~30的芳香族结构的4~10价有机基团,更优选为具有碳原子数6~25的芳香族结构的4~10价有机基团。上述的脂肪族结构、脂环式结构及芳香族结构可以具有杂原子,也可以具有取代基。

[0151] 作为通式(4)的R¹⁴及R¹⁵的脂肪族结构、脂环式结构、芳香族结构,例如,可分别举出作为通式(3)的R⁹及R¹⁰的脂肪族结构、脂环式结构、芳香族结构而示例的结构。

[0152] <(A-2d) Novolac树脂>

[0153] (A-2d) Novolac树脂具有来自酚化合物的芳香族结构。(A-2d) Novolac树脂可以通过使酚化合物、与醛化合物或酮化合物反应而得到。优选使它们在酸催化剂下、溶剂中或无溶剂下反应。醛化合物及/或酮化合物具有芳香族结构的情况下,也具有来自它们的芳香族结构。通过含有(A-2d) Novolac树脂,能够提高得到的固化物的耐热性。

[0154] 通过使(A-2d) Novolac树脂具有酚式羟基作为碱溶性基团,从而能够提高碱显影裕度。除酚式羟基外,可以还具有羟基酰亚胺基等弱酸性基团。

[0155] 作为酚化合物,例如,可举出苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2-乙基苯酚、3-乙基苯酚、4-乙基苯酚、4-正丙基苯酚、4-正丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、1-萘酚、2-萘酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、邻苯二酚、间苯二酚、1,4-氢醌、连苯三酚、1,2,4-苯三酚、间苯三酚等。

[0156] 作为醛化合物,例如,可举出甲醛、多聚甲醛、乙醛、三聚乙醛、丙醛、苯甲醛、水杨醛等。

[0157] 作为酮化合物,例如,可举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁酮、苯乙酮、二苯甲酮等。

[0158] <(B) 着色剂>

[0159] 作为(B)着色剂,可举出(B-1)有机颜料、(B-2)无机颜料、(B-3)染料等。可以含有它们中的两种以上的着色剂。这些之中,从耐热性及可靠性的观点考虑,优选(B-1)有机颜

料、(B-2)无机颜料,从使金属元素及卤素元素的含量在前述期望的范围内的观点考虑,更优选(B-1)有机颜料。

[0160] 作为使本发明中使用的感光性树脂组合物的固化膜中包含的、金属元素及卤素元素的总含量在前述的范围内的手段,例如,可举出使用包含铜等金属元素及氯、溴等卤素元素的(B-1)有机颜料的方法。为了使金属元素及卤素元素的总含量在前述的范围内,也优选使用离子交换树脂或阳离子交换树脂预先对包含(B-1)有机颜料的颜料分散液进行纯化、用纯化水洗涤数次并干燥。

[0161] <(B-1)有机颜料>

[0162] 作为(B-1)有机颜料,例如,可举出吡咯并吡咯二酮系颜料、偶氮、双偶氮、多偶氮等偶氮系颜料、酞菁铜、卤代酞菁铜、非金属酞菁等酞菁系颜料、氨基蒽醌、二氨基二蒽醌、蒽啉、黄烷士酮、蒽嵌蒽醌、阴丹酮、皮蒽酮、蒽酮紫等蒽醌系颜料、喹吡啶酮系颜料、双噁嗪系颜料、茈酮系颜料、茈系颜料、硫靛蓝系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料、喹酞酮系颜料、还原系颜料、金属络合物系颜料等。

[0163] 作为红色的有机颜料,例如,可举出颜料红9,48,97,122,144,166,168,180,192,209,215,216,217,220,223,224,226,227,228,240,254(数值均为染料索引(以下,记为“CI”编号))。

[0164] 作为橙色的有机颜料,例如,可举出颜料橙13,36,38,43,51,55,59,61,64,65,71。

[0165] 作为黄色的有机颜料,例如,可举出颜料黄12,13,17,20,24,83,86,93,95,109,110,117,125,129,137,138,139,147,148,150,153,154,166,168,185(数值均为CI编号)。

[0166] 作为紫色的有机颜料,例如,可举出颜料紫23,30,32,40,50(数值均为CI编号)。

[0167] 作为蓝色的有机颜料,例如,可举出颜料蓝15,15:3,15:4,15:6,22,60或64(数值均为CI编号)。

[0168] 作为绿色的有机颜料,例如,可举出颜料绿7,10,36,58(数值均为CI编号)。

[0169] 作为黑色的有机颜料,例如,可举出炭黑、茈黑、苯胺黑、苯并呋喃酮系颜料(例如,日本特表2012-515233号公报记载的颜料)。作为混色有机颜料,可举出将选自红色、蓝色、绿色、紫色、黄色、洋红色、蓝绿色等中的两种以上的颜料混合而拟似黑色化而得到的颜料。

[0170] 作为白色的有机颜料,例如,可举出二氧化钛、碳酸钡、氧化锆、碳酸钙、硫酸钡、氧化铝白、二氧化硅。

[0171] 从遮光性的观点考虑,(B-1)有机颜料优选为黑色颜料或者通过使用多种而呈现黑色。作为(B-1)有机颜料,优选(B-1a)经酸处理的炭黑、(B-1b)具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料。

[0172] <(B-1a)经酸处理的炭黑>

[0173] 作为构成(B-1a)经酸处理的炭黑的炭黑,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。通过进行导入酸性基团的表面处理,从而能够将炭黑的粒子表面酸性化而对粒子的表面状态进行改性,能够提高由组合物中含有的(A)碱溶性树脂所带来的分散稳定性。此外,能够将金属元素及卤素元素的含量容易地调节至前述的期望的范围内。

[0174] 作为被导入至炭黑中的酸性基团,优选在布朗斯台德的定义中显示酸性的取代基,作为具体例,可举出羧基、磺酸基、磷酸基。

[0175] 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、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、铵离子。

[0176] 作为向炭黑中导入酸性基团的表面处理方法,例如,可举出以下的方法(1)~(5)。

[0177] 方法(1),利用使用浓硫酸、发烟硫酸或氯磺酸的直接置换法或使用亚硫酸盐或亚硫酸氢盐的间接置换法,向炭黑中导入磺酸基。

[0178] 方法(2),使具有氨基和酸性基团的有机化合物与炭黑重氮偶联。

[0179] 方法(3),利用威廉姆森醚化法,使具有卤素原子和酸性基团的有机化合物与具有羟基的炭黑反应。

[0180] 方法(4),使具有卤代羰基和被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。

[0181] 方法(5),使具有卤代羰基和被保护基保护的酸性基团的有机化合物与炭黑进行傅-克反应后,将酸性基团脱保护。

[0182] 其中,从酸性基团的导入处理容易且安全的观点考虑,优选为方法(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,优选在芳香族基团上键合有氨基和酸性基团的有机化合物,例如,可举出4-氨基苯磺酸、4-氨基苯甲酸等。

[0183] 被导入至炭黑中的酸性基团的摩尔数相对于炭黑100g而言优选为1mmol以上,更优选为5mmol以上。摩尔数在该范围内时,能够提高炭黑的分散稳定性。

[0184] 另一方面,被导入至炭黑中的酸性基团的摩尔数优选为200mmol以下,更优选为150mmol以下。摩尔数在该范围内时,能够提高炭黑的分散稳定性。

[0185] (B-1a)经酸处理的炭黑在感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。含有比率在该范围内时,能够进一步提高遮光性及调色性。

[0186] 另一方面,(B-1a)经酸处理的炭黑在感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。含有比率在该范围内时,能够提高曝光时的敏感度。

[0187] <(B-1b)具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料>

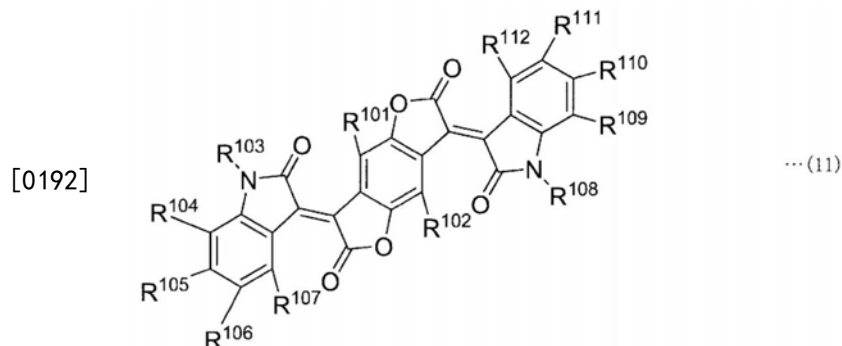
[0188] 通过含有(B-1b)具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料,从而利用与分散剂的相互作用而分散稳定化,因此能够使由树脂组合物得到的膜着色,能够赋予着色性(将透过树脂组合物膜的光或由树脂组合物膜反射的光着色为期望的颜色)。此外,能够进一步提高遮光性(从透过树脂组合物膜的光或由树脂组合物膜反射的光中,将(B-1b)具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料所吸收的波长的光遮蔽)。此外,能够将金属元素及卤素元素的含量容易地调节至前述的期望的范围内。

[0189] 作为(B-1b)具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料,可举出吸收可见光线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颜料,能够提高树脂组合物的期望的调色性(将透过树脂组合物膜的光或从树脂组合物膜反射的光调色为期望的色坐标)。就具有酰胺结构的有机颜料而言,从遮光性的观点考虑,(B-1b)具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料在感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为10质量%以上,能够进一步提高遮光性。另一方面,其含有比率优选为70

质量%以下,能够提高感光性树脂组合物的图案加工性。

[0190] (B-1b) 具有酰胺结构的苯并呋喃酮系有机颜料优选具有下述通式(11)表示的结构,能够进一步提高遮光性。此外,可通过化学结构变化或官能转化来对树脂组合物膜的透过光谱或吸收光谱进行调节(使期望的特定波长的光透过或者对期望的特定波长的光进行遮蔽等)而提高调色性。特别地,能够提高近红外区域的波长(例如,700nm以上)的透过率。

[0191] [化学式7]



[0193] 通式(11)中, R^{101} 、 R^{102} 各自独立地表示氢原子、卤素原子、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^{104} ~ R^{107} 、 R^{109} ~ R^{112} 各自独立地表示氢、卤素原子、碳原子数1~10的烷基、羧基、磺酸基、氨基或硝基。 R^{103} 、 R^{108} 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。

[0194] 作为通式(11)表示的化合物,例如,可举出“IRGAPHOR(注册商标)”BLACK S0100CF(BASF制)、国际公开第2010/081624号记载的黑色颜料或国际公开第2010/081756号记载的黑色颜料。

[0195] 通式(11)表示的化合物在负型感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。含有比率在该范围内时,能够进一步提高遮光性及调色性。

[0196] 另一方面,通式(11)表示的化合物在负型感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。含有比率在该范围内时,能够提高曝光时的敏感度。

[0197] <(B-2) 无机颜料>

[0198] 作为(B-2)无机颜料,可举出氧化钛、氧化锌、硫化锌、铅白、碳酸钙、沉降性硫酸钡、白炭黑、氧化铝白、高粘土、滑石、膨润土、镉红、黑色氧化铁、红色氧化铁、钼红、钼酸橙、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、蔚蓝、钴硅蓝、钴锌硅蓝、锰紫、钴紫、石墨、银锡合金、钛、铜、铁、锰、钴、铬、镍、锌、钙、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、氧氮化物。从进一步提高遮光性的观点考虑,(B-2)无机颜料优选为钛或银的微粒、氧化物、复合氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、氧氮化物,更优选为钛的氮化物或氧氮化物。

[0199] (B-2)无机颜料在感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。含有比率在该范围内时,能够进一步提高遮光性、耐热性及耐候性。

[0200] 另一方面, (B-2) 无机颜料在感光性树脂组合物的固态成分中所占的含有比率优选为70质量%以下, 更优选为65质量%以下, 进一步优选为60质量%以下。含有比率在该范围内时, 能够提高曝光时的敏感度。

[0201] <(B-3) 染料>

[0202] 所谓(B-3) 染料, 是指通过使(B-3) 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。此外, 对于利用(B-3) 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, 显色效率高。

[0203] 通过含有(B-3) 染料, 能够着色为着色力优异的颜色, 能够提高树脂组合物膜的着色性及调色性。

[0204] 作为(B-3) 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, 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, 397、反应性红3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 4, 55、碱性红12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 45, 46、直接紫7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101、酸性紫5, 9, 11, 34, 43, 47, 48, 51, 75, 90, 103, 126、反应性紫1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34、碱性紫1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48、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, 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, 227、反应性黄2, 3, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 35, 37, 41, 42、碱性黄1, 2, 4, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 39, 40、酸性绿16、酸性蓝9, 45, 80, 83, 90, 185, 碱性橙21, 23 (数值均为CI编号)。

[0205] <(C) 自由基聚合性化合物>

[0206] 所谓(C) 自由基聚合性化合物, 是指在分子中具有多个烯键式不饱和双键的化合物。曝光时, 借助由后述的(D) 光聚合引发剂产生的自由基, 从而使得(C) 自由基聚合性化合物的自由基聚合进行, 使得树脂组合物膜的曝光部不溶于碱显影液中, 由此能够形成负型的图案。

[0207] 通过含有(C) 自由基聚合性化合物, 从而可促进曝光时的UV固化, 能够提高曝光时的敏感度。此外, 热固化后的交联密度提高, 能够提高固化物的硬度。

[0208] 作为(C) 自由基聚合性化合物, 例如, 可举出三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(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) 丙烯酸酯等。就(C) 自由基聚合性化合物而言, 可以含有它们中的两种以上。

[0209] <(D) 光聚合引发剂>

[0210] 所谓(D) 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(D) 光聚合引发剂, 从而使得前述的(C) 自由基聚合性化合物的自由基聚合进行, 使得树脂组合物膜的曝光部不溶于碱显影液中, 由此可形成负型图案, 此外, 可促

进曝光时的UV固化,提高敏感度。

[0211] 作为(D)光聚合引发剂,例如,优选苯偶酰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、脲酯系光聚合引发剂、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、脲酯系光聚合引发剂、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、脲酯系光聚合引发剂。

[0212] 相对于(A)碱溶性树脂及(C)自由基聚合性化合物的合计100质量份而言,(D)光聚合引发剂在本发明中使用的感光性树脂组合物中所占的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.7质量份以上,尤其优选为1质量份以上。含量在该范围内时,能够提高曝光时的敏感度。

[0213] 另一方面,(D)光聚合引发剂的含量优选为25质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为17质量份以下,尤其优选为15质量份以下。含量在该范围内时,能够提高显影后的分辨率,并且能够得到低锥度的图案形状的固化膜。

[0214] <含有金属元素、卤素元素的金属或化合物>

[0215] 本发明中使用的感光性树脂组合物可以根据需要还含有包含金属元素、卤素元素的金属或化合物,能够将金属元素、卤素元素的含量调节至期望的范围内。作为这样的含有物,例如,可举出钠、钾等碱金属、钡、钙等碱土金属、铂、铀等重金属、盐酸、溴化氢等酸、氢氧化钠、氢氧化钾等碱、氯化钠、氯化钾等无机盐、酞菁铜等金属络合物、N-氯琥珀酰亚胺、N-溴琥珀酰亚胺等卤代试剂等。感光性树脂组合物可以以水溶液的形式含有这些含有物。从操作的观点考虑,感光性树脂组合物优选含有微量经稀释的无机盐的水溶液。

[0216] <分散剂>

[0217] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有分散剂。所谓分散剂,是指具有与前述的(B)着色剂的表面相互作用的表面亲和性基团、及提高(B)着色剂的分散稳定性的分散稳定化结构的化合物。作为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。

[0218] 通过使感光性树脂组合物含有分散剂,从而能够提高(B)着色剂的分散稳定性,能够提高显影后的分辨率。特别地,例如当(B)着色剂为被粉碎至 $1\mu\text{m}$ 以下的数均粒径的粒子时,(B)着色剂的粒子的表面积增大,因此容易发生(B)着色剂的粒子的凝集。另一方面,含有(B)着色剂时,被粉碎的(B)着色剂的表面与分散剂的表面亲和性基团相互作用,并且,通过由分散剂的分散稳定化结构带来的立体位阻及/或静电排斥,能够阻碍(B)着色剂的粒子的凝集,提高分散稳定性。

[0219] 分散剂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/或碱形成盐而得到的结构。

[0220] 作为具有表面亲和基团的分散剂,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、DISPERBYK-2061、“BYK (注册商标)”-9075、BYK-9077、BYK-LP-N6919、BYK-LP-N21116、BYK-LP-N21324 (以上均为BYK-Chemie Japan (株) 制)、“EFKA (注册商标)”4015、EFKA 4020、EFKA 4046、EFKA 4047、EFKA4050、EFKA 4055、EFKA 4060、EFKA 4080、EFKA 4300、EFKA 4330、EFKA 4340、EFKA 4400、EFKA 4401、EFKA 4402、EFKA 4403、EFKA 4800 (以上均为BASF制)、“AJISPER (注册商标)”PB711 (Ajinomoto Fine-Techno (株) 制)、“SOLSPERSE (注册商标)”13240、SOLSPERSE 13940、SOLSPERSE 20000、SOLSPERSE 71000或SOLSPERSE 76500 (以上均为Lubrizol制)、“ANTI-TERRA (注册商标)”-U100、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、DISPERBYK-191、“BYK (注册商标)”-9076 (BYK-Chemie Japan (株) 制)、“AJISPER (注册商标)”PB821、AJISPER PB880、AJISPERPB881 (以上均为Ajinomoto Fine-Techno (株) 制)、“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、SOLSPERSE 76500 (以上均为Lubrizol制) 等。

[0221] 分散剂的胺值优选为5mgKOH/g以上,更优选为8mgKOH/g以上,进一步优选为10mgKOH/g以上。胺值在该范围内时,能够提高(B)着色剂的分散稳定性。

[0222] 另一方面,分散剂的胺值优选为150mgKOH/g以下,更优选为120mgKOH/g以下,进一步优选为100mgKOH/g以下。胺值在该范围内时,能够提高树脂组合物的保存稳定性。

[0223] 此处所谓的胺值,是指与同每1g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分散剂中和后,利用氢氧化钾水溶液进行滴定,由此可求出胺值。根据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),可求出分散剂中的氨基的数量。

[0224] 分散剂的酸值优选为5mgKOH/g以上,更优选为8mgKOH/g以上,进一步优选为10mgKOH/g以上。酸值在该范围内时,能够提高(B)着色剂的分散稳定性。

[0225] 另一方面,分散剂的酸值优选为200mgKOH/g以下,更优选为170mgKOH/g以下,进一步优选为150mgKOH/g以下。酸值在该范围内时,能够提高树脂组合物的保存稳定性。

[0226] 此处所谓的酸值,是指与每1g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分散剂进行滴定而求出。根据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),可求出分散剂中的酸性基团的数量。

[0227] 作为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、聚烯丙基胺系分散剂。从利用碱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、多元醇系分散剂。

[0228] <链转移剂>

[0229] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有链转移剂。所谓链转移剂,是指可从由曝光时的自由基聚合而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。

[0230] 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)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)等。可以含有它们中的两种以上的硫醇系链转移剂。

[0231] <阻聚剂>

[0232] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有阻聚剂。所谓阻聚剂,是指可通过捕获曝光时产生的自由基、或由曝光时的自由基聚合而得到的聚合物链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。通过适量含有阻聚剂,能够抑制显影后的残渣产生,使显影后的分辨率提高。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。

[0233] 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-叔丁基邻苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二叔丁基-1,4-氢醌、2,5-二叔戊基-1,4-氢醌、“IRGANOX(注册商标)”1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1098、IRGANOX1135、IRGANOX 1330、IRGANOX 1726、IRGANOX 1425、IRGANOX1520、IRGANOX 245、IRGANOX 259、IRGANOX 3114、IRGANOX565、IRGANOX 295(以上均为BASF制)。

[0234] <敏化剂>

[0235] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有敏化剂。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而产生激发三线态电子、藉此向前述的(D)光聚合引发剂等转移能量的化合物。通过含有敏化剂,能够提高曝光时的敏感度。推测其原因在于,敏化剂吸收长波长的光(其不被(D)光聚合引发剂等吸收),并将该能量从敏化剂转移至(D)光聚合引发剂等,由此能够提高光反应效率。

[0236] 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、2,4-二氯噻吨酮。

[0237] <交联剂>

[0238] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有交联剂。所谓交联剂,是指具有能够与树脂键合的交联性基团的化合物。通过含有交联剂,能够提高固化膜的硬度及耐化学药品性。推测其原因在于,借助交联剂,从而能够向树脂组合物的固化膜中导入新的交联结构,因此交联密度提高。作为交联剂,优选在分子内具有两个以上的烷氧基甲基、羟甲基、环氧基、氧杂环丁基等热交联性基团的化合物。

[0239] 感光性树脂组合物中的交联剂的含量相对于(A)碱溶性树脂及(C)自由基聚合性化合物的合计100质量份而言优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选

为1质量份以上。含量在该范围内时,能够提高固化膜的硬度及耐化学药品性。

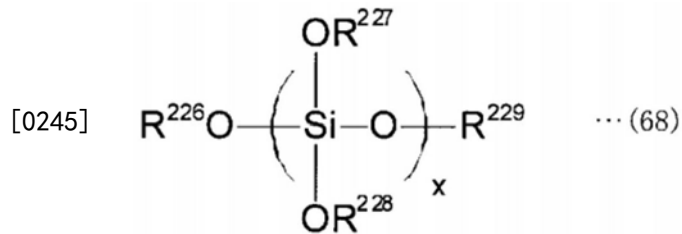
[0240] 另一方面,感光性树脂组合物中的交联剂的含量优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下。含量在该范围内时,能够提高固化膜的硬度及耐化学药品性。

[0241] <硅烷偶联剂>

[0242] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有硅烷偶联剂。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。通过使感光性树脂组合物含有硅烷偶联剂,树脂组合物的固化膜与基底基板界面的相互作用增大,能够提高与基底基板的密合性及固化膜的耐化学药品性。

[0243] 作为硅烷偶联剂,优选三官能有机硅烷、四官能有机硅烷、硅酸酯化合物。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等。作为四官能有机硅烷或硅酸酯化合物,例如,可举出下述通式(68)表示的有机硅烷。

[0244] [化学式8]



[0246] 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。 $\text{R}^{226}\sim\text{R}^{229}$ 各自独立地优选为氢、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,更优选为氢、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、酰基及芳基可以为未取代体或取代体中的任一者。

[0247] 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、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。

[0248] <溶剂>

[0249] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物优选还含有溶剂。所谓溶剂,是指能够使树脂组合物中含有的各种树脂及各种添加剂溶解的化合物。通过在感光性树脂组合物中含有溶剂,能够使树脂组合物中含有的各种树脂及各种添加剂均匀地溶解,能够提高固化膜的透过率。此外,通过在感光性树脂组合物中含有溶剂,能够任意地调节树脂组合物的粘度,能够在基板上以期望的膜厚进行成膜。此外,通过在感光性树脂组合物中含有溶剂,能够任意地调节树脂组合物的表面张力或涂布时的干燥速度等,能够提高涂布时的流平性及涂膜的膜厚均匀性。

[0250] 作为溶剂,从各种树脂及各种添加剂的溶解性的观点考虑,优选具有醇式羟基的化合物、具有羰基的化合物、具有3个以上醚键的化合物。此外,更优选大气压下的沸点为110~250℃的化合物作为溶剂。通过使沸点为110℃以上,涂布时溶剂适度地挥发,涂膜的干燥进行,因此能够抑制涂布不均,提高膜厚均匀性。另一方面,通过使沸点为250℃以下,

能够降低涂膜中残留的溶剂量,因此能够减少热固化时的膜收缩量,提高固化膜的平坦性,能够使膜厚均匀性提高。

[0251] 在含有(B-1)有机颜料作为(B)着色剂的情况下,作为溶剂,优选具有羰基及/或酯键的溶剂。通过含有具有羰基及/或酯键的溶剂,从而能够提高(B-1)有机颜料的分散稳定性。从分散稳定性的观点考虑,作为溶剂,更优选具有乙酸酯键的溶剂。通过含有具有乙酸酯键的溶剂,能够提高(B-1)有机颜料的分散稳定性。作为具有乙酸酯键的溶剂,例如,可举出乙酸3-甲氧基正丁酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯等。

[0252] 本发明中使用的感光性树脂组合物中,具有羰基及/或酯键的溶剂在溶剂中所占的含有比率优选在30~100质量%的范围内,更优选在50~100质量%的范围内,进一步优选在70~100质量%的范围内。含有比率在上述范围内时,能够进一步提高(B-1)有机颜料的分散稳定性。

[0253] <其他添加剂>

[0254] 作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物可以还含有其他树脂或它们的前体。作为其他树脂或它们的前体,例如,可举出聚酰胺、环氧树脂、聚硅氧烷树脂、脲树脂、聚氨酯、它们的前体。

[0255] <感光性树脂组合物的制造方法>

[0256] 对作为构成像素分割层及/或平坦化层的原料的感光性树脂组合物的代表性制造方法进行说明。例如,在(B)着色剂含有(B-1)有机颜料的情况下,优选的是,向(A)碱溶性树脂的溶液中加入分散剂,使用分散机,使(B-1)有机颜料分散于该混合溶液中,制备颜料分散液。接着,优选向该颜料分散液中加入(C)自由基聚合性化合物、(D)光聚合引发剂、根据需要加入的其他添加剂及任意的溶剂,搅拌20分钟~3小时而形成均匀的溶液。搅拌后,将得到的溶液过滤,由此可得到感光性树脂组合物。

[0257] 作为分散机,例如,可举出球磨机、珠磨机、砂磨机、三辊轧机、高速冲击磨机等。从分散效率化及微分散化的观点考虑,分散机优选为珠磨机。作为珠磨机,例如,可举出双锥形球磨机、篮式砂磨机、针磨机或卧式砂磨机等。作为珠磨机的珠材料,例如,可举出二氧化钛珠、二氧化锆珠、锆石珠等。作为珠磨机的珠径,优选0.01~6mm,更优选0.015~5mm,进一步优选0.03~3mm。(B-1)有机颜料的一次粒径及一次粒子凝集而形成的二次粒子的粒径为数百nm以下的情况下,优选珠径为0.015~0.1mm的微小球。在该情况下,优选为具备基于离心分离方式的分离器(可分离微小珠和颜料分散液)的珠磨机。另一方面,(B-1)有机颜料包含数百nm以上的粗大粒子时,从分散效率化的观点考虑,优选珠径为0.1~6mm的珠。

[0258] <光密度>

[0259] 本发明中,将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜的每1 μ m膜厚的光密度(以下,记为OD)优选为0.7以上,更优选为1.0以上。光密度在上述范围内时,能够通过固化膜而提高遮光性,因此能够在有机EL显示器或液晶显示器等显示装置中,进一步降低电极布线的可见化、外部光反射,提高图像显示的对比度。另一方面,将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜的每1 μ m膜厚的光密度优选为4.0以下,进一步优选为3.0以下。光密度在上述范围内时,能够提高曝光时的敏感度。将感光性树脂组合物固化而得到的固化膜的每1 μ m膜厚的光密度可以根据上述的(B)着色剂的组成及含有比率来调节。

[0260] <有机EL显示装置的制造方法>

[0261] 关于本发明的有机EL显示装置的制造方法的一例,参照图2进行说明。图2中,使用负型感光性树脂组合物的固化膜作为遮光性的像素分割层。需要说明的是,图2的(1)~(7)分别对应于以下的工艺(1)~(7)。

[0262] (1)在玻璃基板101上形成薄膜晶体管(以下,记为“TFT”)102,将TFT平坦化层用的感光性材料进行成膜,通过光刻进行图案加工,然后使其热固化,形成固化膜103作为TFT平坦化层。

[0263] (2)利用溅射将镁与银的合金进行成膜,使用光致抗蚀剂并利用蚀刻进行图案加工,形成反射电极104作为第一电极。

[0264] (3)涂布本发明的负型感光性树脂组合物并进行预烘烤,形成预烘烤膜105a。

[0265] (4)隔着具有期望的图案的掩模106,照射活性光化射线107。

[0266] (5)显影而进行图案加工,然后,根据需要进行漂白曝光及中间烘烤,使其热固化,由此形成具有期望的图案的固化图案105b作为遮光性的像素分割层。

[0267] (6)通过隔着掩模的蒸镀将EL发光材料进行成膜而形成EL发光层(发光像素)108,利用溅射将ITO进行成膜,使用光致抗蚀剂并利用蚀刻进行图案加工,形成透明电极109作为第二电极。

[0268] (7)将平坦化膜用的感光性材料进行成膜,利用光刻进行图案加工,然后使其热固化,形成平坦化用的固化膜110,然后,使玻璃盖板111接合,由此得到有机EL显示装置。

[0269] <对第一电极或第二电极进行图案加工的工序>

[0270] 作为对第一电极或第二电极进行图案加工的方法,例如,可举出蚀刻。以下,将利用蚀刻对第一电极进行图案加工的方法作为例子进行说明。

[0271] 优选在基板上涂布构成第一电极的材料后,在第一电极上涂布光致抗蚀剂并进行预烘烤。然后,优选通过对光致抗蚀剂进行曝光及显影,从而利用光刻在第一电极上形成光致抗蚀剂的图案。优选在显影后对得到的图案进行加热处理。通过进行加热处理,从而利用光致抗蚀剂的热固化使得耐化学药品性及干式蚀刻耐受性提高,因此能够将光致抗蚀剂的图案合适地用作蚀刻掩模。作为加热处理装置,例如,可举出烘箱、加热板、红外线、闪光退火装置、激光退火装置等。加热处理温度优选为70~200℃,加热处理时间优选为30秒~数小时。

[0272] 接着,优选将光致抗蚀剂的图案作为蚀刻掩模,利用蚀刻对第一电极进行图案加工。作为蚀刻方法,例如,可举出使用蚀刻液的湿式蚀刻、使用蚀刻气体的干式蚀刻等。作为蚀刻液,可举出酸性或碱性的蚀刻液、有机溶剂等。就蚀刻液而言,可以使用这些中的两种以上。

[0273] 通过在蚀刻后将残留于第一电极上的光致抗蚀剂除去,从而可得到第一电极的图案。

[0274] <涂布感光性树脂组合物的工序>

[0275] 作为涂布感光性树脂组合物方法,例如,可举出微凹版涂布、旋涂、浸涂、帘流涂布、辊涂、喷涂、狭缝涂布等。此外,作为以图案状涂布感光性树脂组合物方法,例如,可举出凸版印刷、凹版印刷、孔版印刷、平版印刷、丝网印刷、喷墨印刷、胶版印刷、激光印刷等。

[0276] 涂布膜厚根据涂布方法、感光性树脂组合物的固态成分浓度、粘度等的不同而不同,优选以涂布及预烘烤后的膜厚成为0.1~30μm的方式进行涂布。

[0277] 优选在涂布感光性树脂组合物后进行预烘烤而成膜。作为预烘烤中使用的加热处置装置,例如,可举出烘箱、加热板、红外线、闪光退火装置、激光退火装置等。预烘烤温度优选为50~150℃,预烘烤时间优选为30秒~数小时。可以以于80℃预烘烤2分钟后于120℃预烘烤2分钟等两阶段以上的多阶段进行预烘烤。

[0278] <对感光性树脂组合物膜进行图案加工的工序>

[0279] 作为对平坦化层及/或像素分割层进行图案加工的方法,例如,可举出利用光刻直接进行图案加工的方法、利用蚀刻进行图案加工的方法。从因削减工序数而带来的生产率提高及工艺时间缩短的观点考虑,优选利用光刻直接进行图案加工的方法。

[0280] 优选使用步进曝光机、镜面投影光罩对准仪(MPA)或平行光式光罩对准仪(PLA)等曝光机对利用前述方法形成的感光性树脂组合物的预烘烤膜进行曝光。作为曝光时照射的活性光化射线,例如,可举出紫外线、可见光线、电子束、X射线、KrF(波长248nm)激光、ArF(波长193nm)激光等。优选使用汞灯的j线(波长313nm)、i线(波长365nm)、h线(波长405nm)、g线(波长436nm)。曝光量通常为100~40,000J/m²(10~4,000mJ/cm²)左右(i线照度计的值),可根据需要隔着具有期望的图案的掩模进行曝光。

[0281] 优选在曝光后使用自动显影装置等进行显影。感光性树脂组合物具有负型感光性的情况下,显影后,未曝光部被显影液除去,能够得到浮凸·图案。

[0282] 作为显影液,通常使用碱显影液、有机溶剂。作为碱显影液,优选有机系的碱溶液、显示碱性的化合物的水溶液,从环境方面的观点考虑,更优选显示碱性的化合物的水溶液即碱水溶液。

[0283] 作为有机系的碱溶液或显示碱性的化合物,例如,可举出四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等。

[0284] 作为显影方法,例如,可举出向曝光后的膜涂布显影液的方法。优选使曝光后的膜与显影液接触5秒~10分钟。

[0285] 优选在显影后用漂洗液对得到的浮凸·图案进行洗涤。作为漂洗液,使用碱水溶液作为显影液时,水是优选的。

[0286] 可以对形成了图案的感光性树脂膜进行漂白曝光。通过进行漂白曝光,从而能够任意地调节热固化后的图案形状,能够提高固化膜的透明性。

[0287] <得到感光性树脂组合物的固化物的工序>

[0288] 通过将感光性树脂组合物膜或其图案热固化,从而能够形成平坦化层及/或像素分割层。作为热固化中使用的加热处理装置,可举出作为预烘烤中使用的加热处理装置而示例的装置。通过对感光性树脂组合物的图案进行加热而使其热固化,能够提高固化膜的耐热性,并且能够形成低锥度形状图案。

[0289] 热固化温度优选为150℃以上,进一步优选为250℃以上。热固化温度在上述范围内时,能够提高固化膜的耐热性,并且能够使热固化后的图案形状进一步低锥度化。另一方面,从缩短节拍时间的观点考虑,热固化温度优选为500℃以下,进一步优选为400℃以下。

[0290] 热固化时间优选为1分钟以上,尤其优选为30分钟以上。热固化时间在上述范围内时,能够使热固化后的图案形状进一步低锥度化。

[0291] <发光像素的制作>

[0292] 发光像素例如可利用掩模蒸镀法、喷墨法形成。作为代表性的掩模蒸镀法,可举出

下述方法:采用使用蒸镀掩模来蒸镀有机化合物并进行图案化的方法,将以期望的图案作为开口部的蒸镀掩模配置于基板的蒸镀源侧并进行蒸镀。

[0293] 实施例

[0294] 以下,举出实施例及比较例进一步具体地说明本发明。需要说明的是,关于使用的化合物中使用简称的物质,将名称示于以下。

[0295] 4-MOP:4-甲氧基苯酚

[0296] AIBN:2,2'-偶氮二异丁腈

[0297] BAHF:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷

[0298] BFE:1,2-双(4-甲酰基苯基)乙烷

[0299] BHPF:9,9-双(4-羟基苯基)芴

[0300] S0100CF:“IRGAPHOR(注册商标)”BLACK S0100CF(BASF制;一次粒径为40~80nm的苯并咪喃酮系黑色颜料)

[0301] cyEpoTMS:2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷

[0302] DBA:二苄胺

[0303] DFA:N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛

[0304] DMF:N,N-二甲基甲酰胺

[0305] DMAEAM:甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯

[0306] DPHA:“KAYARAD(注册商标)”DPHA(日本化药(株)制;二季戊四醇六丙烯酸酯)

[0307] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0308] ICl:一氯化碘

[0309] ITO:氧化铟锡

[0310] KI:碘化钾

[0311] MAA:甲基丙烯酸

[0312] MMAM:甲基丙烯酸甲酯

[0313] MAP:3-氨基苯酚;间氨基苯酚

[0314] MBA:乙酸3-甲氧基正丁酯

[0315] Mg:镁

[0316] Ag:银

[0317] NA:5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐;纳迪克酸酐

[0318] Na₂S₂O₃:硫代硫酸钠

[0319] NCI-831:“ADEKA ARKLS(注册商标)”NCI-831((株)ADEKA制;1-(9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)-1-[2-甲基-4-(1-甲氧基丙烷-2-基氧基)苯基]甲酮-1-(0-乙酰基)脞)

[0320] NDM:正十二硫醇

[0321] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0322] ODP:双(3,4-二羧基苯基)醚二酐;氧双邻苯二甲酸二酐

[0323] PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯

[0324] PHA:邻苯二甲酸酐

[0325] PI:聚酰亚胺

[0326] S-20000:“SOLSPERSE(注册商标)”20000(Lubrizol制;聚醚系分散剂)

[0327] SiDA:1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷

[0328] STR:苯乙烯

[0329] 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

[0330] THF:四氢呋喃

[0331] MCS:间甲酚

[0332] ASL:苯甲醚

[0333] OXAH:草酸二水合物

[0334] MIBK:甲基异丁酮

[0335] HAD:甲醛。

[0336] 合成例1丙烯酸树脂(AC-1)的合成

[0337] 向三颈瓶中加入AIBN 0.821g (1mol%)、PGMEA 29.29g。接着,加入MAA 21.52g (50mol%)、TCDM 22.03g (20mol%)、STR 15.62g (30mol%),于室温搅拌片刻,通过鼓泡将烧瓶内充分进行氮置换,然后于70℃搅拌5小时。接着,向得到的溶液中添加在PGMEA 59.47g中溶解GMA 14.22g (20mol%)、DBA 0.676g (1mol%)、4-MOP 0.186g (0.3mol%)而得到的溶液,于90℃搅拌4小时,得到丙烯酸树脂(AC-1)的溶液。得到的丙烯酸树脂(AC-1)的M_w为15,000,羧酸当量为500g/mol,双键当量为730g/mol,碱溶解速度为5500nm/min。

[0338] 合成例2丙烯酸树脂(AC-2)的合成

[0339] 向三颈瓶中加入PGMEA 200g。接着,升温至90℃,使用滴加用泵,经3小时滴加将DMAEAM 10g (20mol%)、MAA 50g (50mol%)、STR 20g (30mol%)、MMAM 8g (10mol%)、AIBN 4g (1mol%)、NDM 3g (1mol%)混合而得到的物质,并搅拌。然后,用空气将反应容器内置换,使用滴加用泵,经1小时滴加GMA 20g (20mol%)而进行加成反应,进而将容器内搅拌2小时,得到丙烯酸树脂(AC-2)的溶液。得到的丙烯酸树脂(AC-2)的M_w为5000,羧酸当量为750g/mol,双键当量为600g/mol,碱溶解速度为6000nm/min。

[0340] 合成例3Cardo系树脂(CD-1)的合成

[0341] 在三颈瓶中称量BHPF 35.04g (100mol%)、MBA 40.31g并使其溶解。向其中添加在MBA 30.00g中溶解ODPA 27.92g (90mol%)、作为封端剂的PHA 2.96g (20mol%)而得到的溶液,于20℃搅拌1小时。然后,在氮气氛围下,于150℃搅拌5小时。反应结束后,向得到的溶液中添加在MBA 10.00g中溶解GMA 14.22g (100mol%)、DBA 0.135g (1mol%)、4-MOP 0.037g (3mol%)而得到的溶液,于90℃搅拌4小时,得到Cardo系树脂(CD-1)的溶液。得到的Cardo系树脂(CD-1)的M_w为4,000,羧酸当量为800g/mol,双键当量为800g/mol,碱溶解速度为7000nm/min。

[0342] 合成例4聚酰亚胺前体(PIP-1)的合成

[0343] 在干燥氮气流下,在三颈瓶中称量ODPA 31.02g (0.10mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为100mol%)、NMP 150g并使其溶解。向其中添加在NMP 50g中溶解BAHF 25.64g (0.070mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为56.0mol%)、SiDA1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为4.0mol%)而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接着于50℃搅拌2小时。接着,添加在NMP 15g中溶解作为封端剂的MAP 5.46g (0.050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为40.0mol%)而得

到的溶液,于50℃搅拌2小时。然后,经10分钟滴加在NMP 15g中溶解DFA 23.83g (0.20mol)而得到的溶液。滴加结束后,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水3L中,过滤得到析出的固体沉淀。用水洗涤得到的固体3次后,用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰亚胺前体(PIP-1)。得到的聚酰亚胺前体(PIP-1)的Mw为20000,羧酸当量为450g/mol,碱溶解速度为400nm/min。

[0344] 合成例5聚苯并噁唑前体(PBOP-1)的合成

[0345] 在安装有充满了甲苯的Dean-Stark分水器及冷凝管的500mL圆底烧瓶中,称量BAHF 34.79g (0.095mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为95.0mol%)、SiDA 1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为5.0mol%)、NMP 70.00g并使其溶解。向其中添加在NMP 20.00g中溶解BFE 19.06g (0.080mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为66.7mol%)而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接着于50℃搅拌2小时。接着,添加在NMP 10g中溶解作为封端剂的NA 6.57g (0.040mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为33.3mol%)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。用水洗涤得到的固体3次后,用80℃的真空干燥机干燥24小时,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚苯并噁唑前体(PBOP-1)。得到的聚苯并噁唑前体(PBOP-1)的Mw为20000,羧酸当量为330g/mol,碱溶解速度为300nm/min。

[0346] 合成例6聚酰亚胺树脂(PI-1)的合成

[0347] 在干燥氮气流下,在三颈瓶中,称量BAHF 31.13g (0.085mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为77.3mol%)、SiDA6.21g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为4.5mol%)、作为封端剂的MAP2.18g (0.020mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为9.5mol%)、NMP150.00g并使其溶解。向其中添加在NMP 50.00g中溶解ODPA 31.02g (0.10mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为100mol%)而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接着于50℃搅拌4小时。然后,添加二甲苯15g,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,过滤得到析出的固体沉淀。用水洗涤得到的固体3次后,用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰亚胺树脂(PI-1)。得到的聚酰亚胺树脂(PI-1)的Mw为27000,羧酸当量为350g/mol,碱溶解速度为1200nm/min。

[0348] 合成例7聚苯并噁唑树脂(PBO-1)的合成

[0349] 在安装有充满了甲苯的Dean-Stark分水器及冷凝管的500mL圆底烧瓶中,称量BAHF 34.79g (0.095mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为95.0mol%)、SiDA 1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为5.0mol%)、NMP 75.00g并使其溶解。向其中添加在NMP 25.00g中溶解BFE 19.06g (0.080mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为66.7mol%)、作为封端剂的NA6.57g (0.040mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为33.3mol%)而得到的溶液,于20℃搅拌1小时,接着于50℃搅拌1小时。然后,在氮气氛下,于200℃以上加热搅拌10小时,进行脱水反应。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。用水洗涤得到的固体3次后,用80℃的真空干燥机干燥24小时,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚苯并噁唑树脂(PBO-1)。得到的聚苯并噁唑树脂(PBO-1)的Mw为25000,羧酸当量

为330g/mol,碱溶解速度为500nm/min。

[0350] 合成例8Novolac树脂(NL-1)的合成

[0351] 在三颈瓶中,称量MCS 70.29g (0.65mol)、ASL 37.85g (0.35mol)、OXAH 0.62g (0.005mol)、MIBK 198.85g并使其溶解。向其中添加HAD (37质量%的水溶液) 243.49g (3.00mol),于95℃搅拌5小时。然后,经1小时30分钟将内温升温至180℃,将水蒸馏除去至体系外。然后,进一步将内温升温至195℃,在150torr (2.0kPa)的减压下,蒸馏除去未反应的单体而进行除去。将混合溶液冷却至室温,使溶解于混合溶液中的树脂析出,得到Novolac树脂(NL-1)。得到的Novolac树脂(NL-1)的Mw为5,000,羧酸当量为310g/mol,碱溶解速度为400nm/min。

[0352] 将合成例1~8的组成示于表1~7。

[0353] [表1]

[0354] (表1)

[0355]

	聚合物	单体[摩尔比]					羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		具有酸性基团的化合物	具有碱性基团的化合物	具有芳香族基团的化合物	具有脂环式基团的化合物	具有烯键式双键基团及环氧基的不饱和化合物		
合成例1	丙烯酸树脂(AC-1)	MAA (50)	-	STR (30)	TCDM (20)	GMA (20)	500	730
合成例2	丙烯酸树脂(AC-2)	MAA (50)	DMAEAM (20)	STR (30)	-	GMA (20)	750	600

[0356] [表2]

[0357] (表2)

[0358]

	聚合物	单体[摩尔比]				羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		具有羟基及两个以上芳香族基团的化合物	四羧酸二酐	封端剂	具有烯键式双键基团及环氧基的不饱和化合物		
合成例3	Cardo系树脂(CD-1)	BHPF (100)	ODPA (90)	PHA (20)	GMA (100)	800	800

[0359] [表3]

[0360] (表3)

[0361]

	聚合物	单体[摩尔比]				羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		四羧酸及其衍生物	二胺及其衍生物		封端剂		
合成例4	聚酰亚胺前体(PIP-1)	ODPA (100)	BAHF (70)	SiDA (5)	MAP (50)	450	-

[0362] [表4]

[0363] (表4)

[0364]

	聚合物	单体[摩尔比]				羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		二甲酰基 化合物 及其衍生物	双氨基酚化合物及其衍生物 二羟基二胺及其衍生物		封端剂		
合成例 5	聚苯并噁唑 前体 (PBOP-1)	BFE (80)	BAHF (95)	SiDA (5)	NA (40)	330	-

[0365] [表5]

[0366] (表5)

[0367]

	聚合物	单体[摩尔比]			羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		四羧酸及其 衍生物	二胺及其 衍生物	封端剂		
合成例 6	聚酰亚胺 树脂 (PI-1)	ODPA (100)	BAHF (85) SiDA (5)	MAP (20)	350	-

[0368] [表6]

[0369] (表6)

[0370]

	聚合物	单体[摩尔比]				羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		二甲酰基 化合物及其 衍生物	双氨基酚化合物及其衍生物 二羟基二胺及其衍生物		封端剂		
合成例 7	聚苯并噁唑 树脂 (PBO-1)	BFE (80)	BAHF (95)	SiDA (5)	NA (40)	330	-

[0371] [表7]

[0372] (表7)

[0373]

	聚合物	单体[摩尔比]			羧酸当量 [g/mol]	双键当量 [g/mol]
		酚化合物	活性芳香族 化合物	醛化合物		
合成例 8	Novolac 树脂 (NL-1)	MCS (65)	ASL (35)	HAD (300)	310	-

[0374] 制备例1颜料分散液(Bk-1)的制备

[0375] 以质量比计成为颜料/树脂/分散剂=60/30/10(质量比)的方式称量作为颜料的S0100CF、作为树脂的合成例6中得到的聚酰亚胺树脂(PI-1)、作为分散剂的S-20000(DP-1)并进行混合,以固态成分浓度成为15质量%的方式加入作为溶剂的PGMEA,向填充有75%的 $\phi 0.10\text{mm}$ 的二氧化锆粉碎球作为颜料分散用的陶瓷珠的立式珠磨机中,供给得到的液

体,处理3小时,得到固态成分浓度为15质量%、颜料/树脂/分散剂=60/30/10(质量比)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50nm。将制备例1的组成示于表8。

[0376] [表8]

[0377] (表8)

[0378]

	颜料分散液	(A) 碱溶性树脂	(B) 着色剂	分散剂
调整例1	Bk-1	PI-1	S0100CF	DP-1

[0379] 各实施例及比较例中使用的原料的评价、各实施例及比较例中的特性评价利用以下的方法进行。

[0380] (1) (A) 碱溶性树脂的重均分子量

[0381] 使用GPC分析装置(HLC-8220; Tosoh(株)制),作为流动相,使用THF或NMP或氯仿,基于“JIS K7252-3:2008”,利用于常温附近进行的方法,测定以聚苯乙烯换算计的重均分子量。

[0382] (2) (A) 碱溶性树脂的碱溶解速度

[0383] 使用旋涂机(MS-A100; Mikasa(株)制),以任意的转速,利用旋涂将在下-丁内酯中溶解树脂而得到的溶液涂布于Si晶片上,然后使用加热板(SCW-636; Dainippon Screen Manufacturing(株)制),于120℃预烘烤4分钟,制作膜厚为 $10.0\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$ 的预烘烤膜。

[0384] 使用光刻用小型显影装置(AC3000; 泷泽产业(株)制),用2.38质量%的TMAH水溶液对制作的预烘烤膜显影60秒,用水漂洗30秒,将漂洗后的膜厚减少值作为碱溶解速度(单位为nm/min),按照下式进行计算。

[0385] 膜厚减少值=显影前的膜厚值-显影后的膜厚值。

[0386] (3) (A) 碱溶性树脂的酸值

[0387] 使用电位差自动滴定装置(AT-510; 京都电子工业(株)制),使用0.1mol/L的NaOH/乙醇溶液作为滴定试剂,使用二甲苯/DMF=1/1(质量比)作为滴定溶剂,基于“JIS K2501:2003”,利用电位差滴定法,测定酸值(单位为mgKOH/g)。

[0388] (4) (A) 碱溶性树脂的双键当量

[0389] 使用电位差自动滴定装置(AT-510; 京都电子工业(株)制),使用ICl₃溶液(ICl₃=7.9g, I₂=8.9g, AcOH=1,000mL的混合溶液)作为供碘源,使用100g/L的KI水溶液作为捕获未反应碘的水溶液,使用0.1mol/L的Na₂S₂O₃水溶液作为滴定试剂,基于“JIS K0070:1992”的“6.碘值”,利用W_{ijs}法,测定树脂的碘值。根据测得的碘值(单位为gI/100g)的值算出双键当量(单位为g/mol)。

[0390] (5) 像素分割层的OD值

[0391] 针对由各实施例及比较例得到的有机EL显示装置的像素分割层,使用光密度计(361TVisual; X-Rite公司制),分别测定固化膜的入射光及透过光的强度,利用下式(X)算出遮光性OD值。

[0392] $OD值 = \log_{10}(I_0/I) \dots\dots$ 式(X)

[0393] I₀:入射光强度

[0394] I:透过光强度。

[0395] (6) 像素分割层的金属元素及卤素元素量

[0396] 使用IMX-3500RS (ULVAC公司制), 向由各实施例及比较例得到的有机EL显示装置的像素分割层中分别注入 3.5×10^{14} 个/cm²、 1.2×10^{14} 个/cm²的氯及锂离子, 算出相对敏感度系数(RSF)。

[0397] 基于得到的相对敏感度系数, 利用下式, 根据TOF-SIMS分析对像素分割层中距层表面0.5 μ m附近的金属元素及卤素元素(对象元素)浓度分别进行定量。

[0398] 对象元素浓度 = RSF (atom/cm³) \times 对象元素离子强度(counts) / 固化膜的离子强度(counts)。

[0399] (7) 显示装置的长期可靠性

[0400] 以10mA/cm², 利用直流驱动使由各实施例及比较例得到的有机EL显示装置发光250小时、500小时、1000小时, 对各发光时间下的相对于发光像素的面积而言的发光部的面积率(像素发光面积率)进行测定。经过250小时、500小时、1000小时后的像素发光面积率为80%以上时, 可以说长期可靠性优异, 为90%以上则是更优选的。

[0401] [实施例1]

[0402] 在黄色灯下, 称量0.256g的NCI-831, 添加10.186g的MBA, 搅拌使其溶解。接着, 添加合成例2中得到的丙烯酸树脂(AC-2)的30质量%的MBA溶液0.015g、合成例6中得到的聚酰亚胺树脂(PI-1)的30质量%的MBA溶液0.285g、DPHA的80质量%的MBA溶液1.422g并进行搅拌, 以均匀溶液的形式得到调配液。接着, 称量制备例1中得到的颜料分散液(Bk-1)12.968g, 向其中添加12.032g上文中得到的调配液并搅拌, 制成均匀溶液。进而添加5%氯化钠水溶液0.01g, 然后, 用 $\phi 0.45\mu$ m的过滤器对得到的溶液进行过滤, 制备组合物1。

[0403] 利用以下的方法制作有机EL显示装置。关于制作步骤, 参照图3A~图3D进行说明。首先, 使用旋涂机(MS-A100; Mikasa(株)制), 利用旋涂将组合物1涂布于38mm \times 46mm的无碱玻璃基板201的整面, 然后使用加热板(SCW-636; Dainippon Screen Manufacturing(株)制)于100 $^{\circ}$ C预烘烤120秒, 制作膜厚为2.0 μ m的预烘烤膜。

[0404] 针对制作的预烘烤膜, 使用两面对准单面曝光装置(光罩对准器PEM-6M; Union Optical(株)制), 隔着光掩模, 用超高压汞灯的i线、h线及g线进行整面曝光, 然后使用光刻用小型显影装置(AC3000; 泷泽产业(株)制), 用2.38质量%的TMAH水溶液显影60秒, 用水漂洗30秒。使用高温惰性气体烘箱(INH-9CD-S; Koyo ThermoSystems(株)制), 使该基板于230 $^{\circ}$ C热固化, 制作膜厚为约1.0 μ m的平坦化层202。

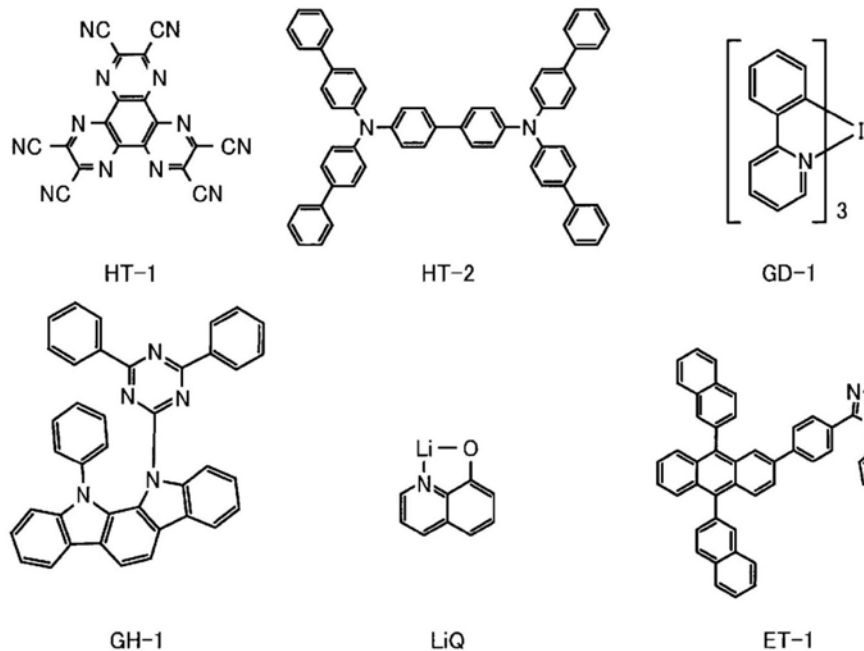
[0405] 接着, 利用溅射法形成ITO透明导电膜100nm, 进行蚀刻, 形成透明电极作为第一电极203。此外, 为了提取出第二电极, 还同时形成了辅助电极204(图3A)。利用Semico Clean 56(商品名, Furuuchi Chemical(株)制)将得到的基板超声波洗涤10分钟, 然后用超纯水进行洗涤。接着, 使用旋涂机(MS-A100; Mikasa(株)制), 以任意的转速, 利用旋涂将组合物1涂布于该基板整面上, 然后使用加热板(SCW-636; Dainippon Screen Manufacturing(株)制)于100 $^{\circ}$ C预烘烤120秒, 制作膜厚为约2.0 μ m的预烘烤膜。

[0406] 使用两面对准单面曝光装置(光罩对准器PEM-6M; Union Optical(株)制), 隔着具有规定图案的光掩模, 用超高压汞灯的i线、h线及g线对制作的预烘烤膜进行图案化曝光, 然后使用光刻用小型显影装置(AC3000; 泷泽产业(株)制), 用2.38质量%的TMAH水溶液显影60秒, 用水漂洗30秒。通过这样的方式, 从而在宽度方向上以155 μ m的间距、并在长度方向

上以465 μm 的间距配置了宽度为50 μm 、长度为260 μm 的开口部,并以限定于基板有效区域内的方式形成了像素分割层205,所述像素分割层205具有从各开口部露出第一电极的形状(图3B)。需要说明的是,该开口部最终成为有机EL显示装置的发光像素。此外,基板有效区域(显示区域)为16mm见方,设置了开口率为18%的像素分割层205,该像素分割层205的厚度以约1.0 μm 形成。

[0407] 对得到的基板进行氮等离子体处理后,利用真空蒸镀法形成包含发光层的有机EL层206(图3C)。需要说明的是,蒸镀时的真空度为 1×10^{-3} Pa以下,蒸镀中,使基板相对于蒸镀源旋转。首先,蒸镀10nm的化合物(HT-1)作为空穴注入层,蒸镀50nm的化合物(HT-2)作为空穴传输层。接着,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)和作为掺杂材料的化合物(GD-1)。接着,将作为电子传输材料的化合物(ET-1)和化合物(LiQ)以1:1的体积比层叠成40nm的厚度。有机EL层中使用的化合物的结构如下述所示。

[0408] [化学式9]



[0409]

[0410] 接着,蒸镀2nm的化合物(LiQ),然后以10:1的体积比蒸镀100nm的Mg及Ag而制成第二电极207(图3D)。最后,通过在低湿氮气氛下使用环氧树脂系粘接剂将盖状玻璃板粘接,从而进行密封,在1片基板上制作4个每1边为5mm的四边形的有机EL显示装置。需要说明的是,此处所谓的膜厚是晶体振荡式膜厚监控器所显示的值。

[0411] 需要说明的是,就光密度而言,使用光密度计(361T Visual; X-Rite公司制),对上述有机EL显示装置的固化膜的入射光及透过光的强度分别进行测定,根据下式(X)算出遮光性OD值。

[0412] $\text{OD值} = \log_{10}(I_0/I) \cdots \cdots \text{式(X)}$

[0413] I_0 : 入射光强度

[0414] I : 透过光强度。

[0415] [实施例2~10]

[0416] 除了将感光性树脂组合物中使用的(A)碱溶性树脂的种类及配合量如表9的记载

那样进行变更以外,与实施例1同样地制备组合物2~10。使用得到的各组合物,与实施例1同样地制作有机EL显示装置。

[0417] [比较例1~4]

[0418] 除了代替组合物1而使用表9中记载的组合物12~15以外,与实施例1同样地制作有机EL显示装置。

[0419] [实施例11]

[0420] 除了在组合物1中将5%氯化钠水溶液变更为5%氯化钾水溶液以外,与实施例1同样地制备组合物11。使用得到的组合物11,与实施例1同样地制作有机EL显示装置。

[0421] [实施例12~13]

[0422] 除了在组合物2中将显示区域的开口率进行变更以外,与实施例2同样地制作有机EL显示装置。

[0423] [比较例5]

[0424] 除了在组合物1中将5%氯化钠水溶液的添加量变更为0.1g以外,与实施例1同样地制备组合物16。使用得到的组合物,与实施例1同样地制作有机EL显示装置。

[0425] 关于各实施例及比较例,将利用前述方法评价的结果示于表9~11。需要说明的是,就驱动电压而言,记录以10mA/cm²进行直流驱动时的电压。

[0426] [表9]

[0427] (表9)

[0428]

	组合物	颜料分散液	(A) 碱溶性树脂			
			(A-1)	(A-1) 的羧酸当量 (g/mol)	(A-2)	(A-1) (重量%)
实施例 1	1	Bk-1	AC-2	500	PI-1	10
实施例 2	2	Bk-1	AC-1	500	PI-1	10
实施例 3	3	Bk-1	PIP-1	450	PI-1	10
实施例 4	4	Bk-1	CD-1	800	PI-1	10
实施例 5	5	Bk-1	AC-2	500	PI-1	30
实施例 6	6	Bk-1	AC-1	500	PI-1	30
实施例 7	7	Bk-1	PIP-1	450	PI-1	30
实施例 8	8	Bk-1	CD-1	800	PI-1	30
实施例 9	9	Bk-1	AC-2	500	PI-1	30
实施例 10	10	Bk-1	AC-1	500	PI-1	30
实施例 11	11	Bk-1	AC-2	500	PI-1	10
实施例 12	2	Bk-1	AC-1	500	PI-1	10
实施例 13	2	Bk-1	AC-1	500	PI-1	10
比较例 1	12	国际公开第2016/56451号实施例1中记载的组合物				
比较例 2	13	国际公开第2016/158672号实施例5中记载的组合物				
比较例 3	14	日本特开平7-198928号公报实施例1中记载的组合物				
比较例 4	15	日本特开2008-7774号公报实施例1中记载的组合物				
比较例 5	16	Bk-1	AC-2	500	PI-1	30

[0429] [表10]

[0430]

(表10)

	OD值	金属浓度 (atom/cm ³)							卤素浓度 (atom/cm ²)		金属/卤素浓度总量 (atom/cm ³)	像素分割率 (%)	驱动电压 (V)	发光面积率 (%)		
		Na	K	碱金属	碱土金属	碱金属及碱土金属	其他	Cl	其他	250hr				500hr	1000hr	
实施例1	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.0 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	3.4 × 10 ²¹	18	4.5	90	87	84	
实施例2	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.1 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	3.5 × 10 ²¹	18	4.5	91	88	85	
实施例3	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	3.4 × 10 ²¹	18	4.5	91	88	84	
实施例4	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	3.6 × 10 ²¹	18	4.5	86	80	78	
实施例5	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.1 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	3.5 × 10 ²¹	18	4.5	94	90	88	
实施例6	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.0 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	3.4 × 10 ²¹	18	4.6	99	98	97	
实施例7	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.1 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	3.5 × 10 ²¹	18	4.5	98	97	96	
实施例8	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.2 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	3.6 × 10 ²¹	18	4.5	97	96	95	
实施例9	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.1 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	3.5 × 10 ²¹	18	4.5	97	96	93	
实施例10	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.0 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	3.4 × 10 ²¹	18	4.5	95	92	90	
实施例11	1.0	1.2 × 10 ¹⁵	2.0 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.0 × 10 ²¹	1.0 × 10 ¹⁶	3.4 × 10 ²¹	18	4.5	90	88	86	
实施例12	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.1 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	3.5 × 10 ²¹	16	4.5	91	88	85	
实施例13	1.0	2.0 × 10 ²¹	1.2 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²⁰	1.1 × 10 ²¹	2.0 × 10 ¹⁶	3.5 × 10 ²¹	20	4.5	91	89	87	
比较例1	0.2	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.5 × 10 ¹⁶	18	5.0	90	80	65	
比较例2	1.6	1.0 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.5 × 10 ¹⁶	18	5.5	90	80	58	
比较例3	1.0	1.0 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.5 × 10 ¹⁶	18	6.0	90	75	56	
比较例4	0.3	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁵	2.7 × 10 ¹⁶	2.7 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁶	18	6.5	90	75	55	
比较例5	1.0	1.0 × 10 ²³	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁵	1.1 × 10 ²³	1.1 × 10 ²²	1.0 × 10 ²³	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²³	18	4.5	90	75	50	

[0431]

[表11]

[0432] (表11)

[0433]

	组合物	金属/卤素浓度 (atom/cm ³)	像素分割层 开口率 (%)	驱动电压 (V)	长期可靠性		
					发光面积率 (%)		
					250hr	500hr	1000hr
实施例1	1	3.4×10^{21}	18	4.5	90	87	84
实施例2	2	3.5×10^{21}	18	4.5	91	88	85
实施例3	3	3.4×10^{21}	18	4.5	91	88	84
实施例4	4	3.6×10^{21}	18	4.5	86	80	78
实施例5	5	3.5×10^{21}	18	4.5	94	90	88
实施例6	6	3.4×10^{21}	18	4.5	99	98	97
实施例7	7	3.5×10^{21}	18	4.5	98	97	96
实施例8	8	3.6×10^{21}	18	4.5	97	96	95
实施例9	9	3.5×10^{21}	18	4.5	97	96	93
实施例10	10	3.4×10^{21}	18	4.5	95	92	90
实施例11	11	3.4×10^{21}	18	4.5	90	88	86
实施例12	2	3.5×10^{21}	16	4.5	91	88	85
实施例13	2	3.5×10^{21}	20	4.5	91	89	87
比较例1	12	5.5×10^{16}	18	5.0	90	80	65
比较例2	13	5.5×10^{16}	18	5.5	90	80	58
比较例3	14	5.5×10^{16}	18	6.0	90	75	56
比较例4	15	5.0×10^{16}	18	6.5	90	75	55
比较例5	16	2.2×10^{23}	18	4.5	90	75	50

[0434] 附图标记说明

[0435] 1、102 TFT

[0436] 2 布线

[0437] 3 TFT绝缘层

[0438] 4、202 平坦化层

[0439] 5 ITO

[0440] 6 基板

- [0441] 7 接触孔
- [0442] 8、205 像素分割层
- [0443] 101、201 玻璃基板
- [0444] 103 固化膜
- [0445] 104 反射电极
- [0446] 105a 预烘烤膜
- [0447] 105b 固化图案
- [0448] 106 掩模
- [0449] 107 活性光化射线
- [0450] 108 EL发光层
- [0451] 109 透明电极
- [0452] 110 平坦化用的固化膜
- [0453] 111 玻璃盖板
- [0454] 203 第一电极
- [0455] 204 辅助电极
- [0456] 206 有机EL层
- [0457] 207 第二电极

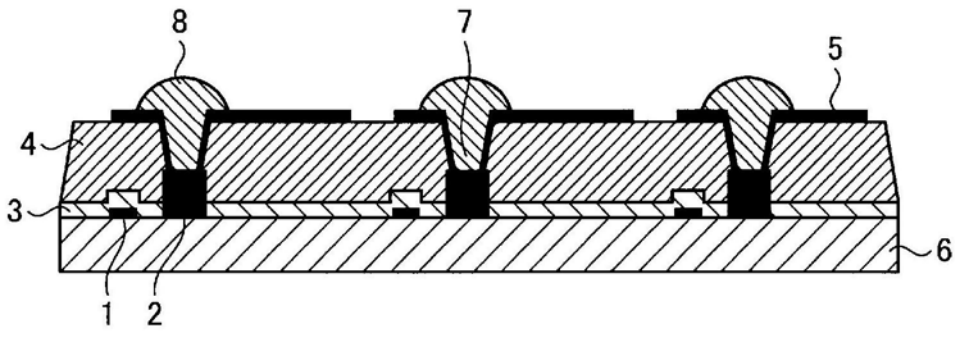


图1

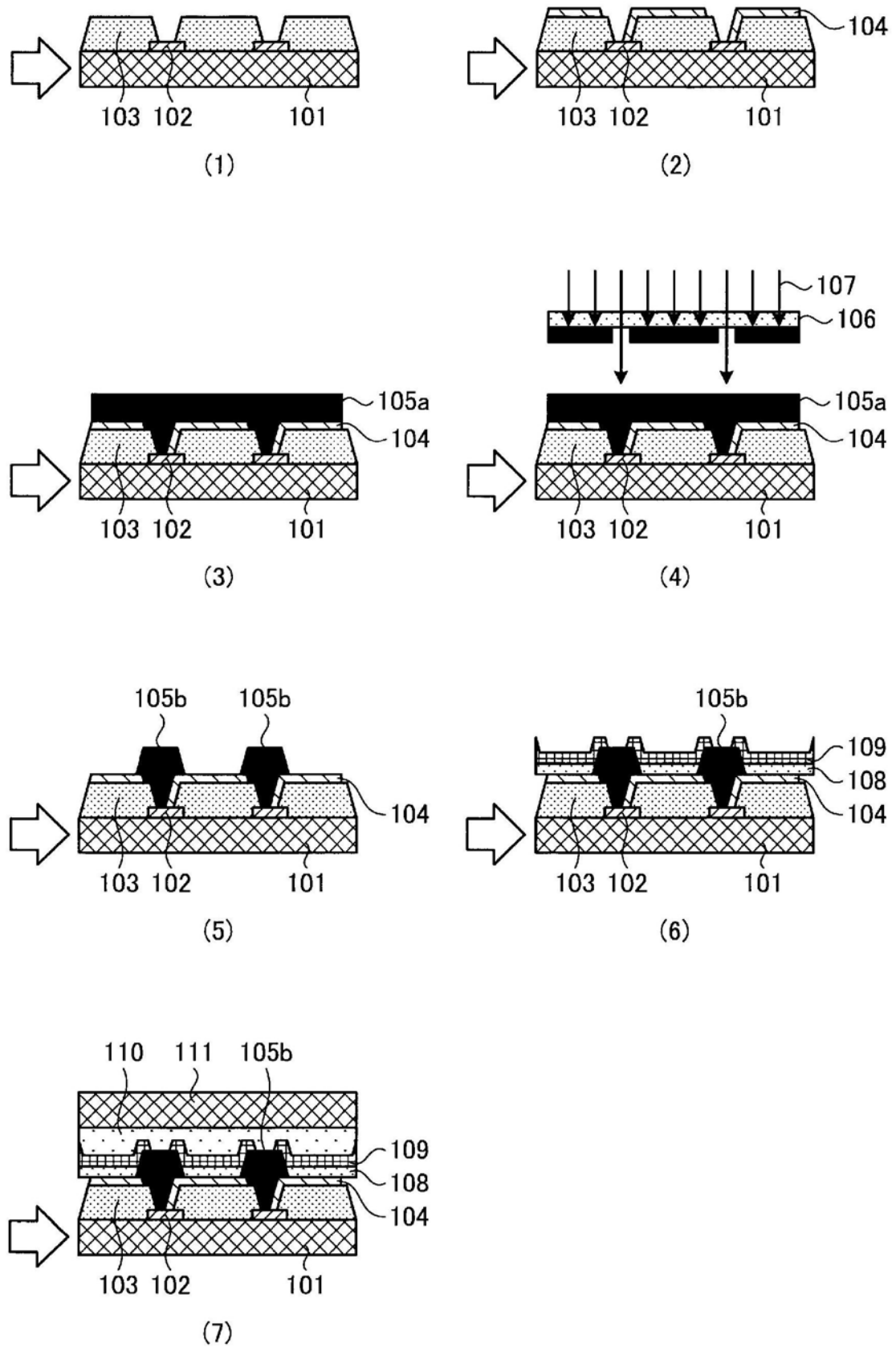


图2

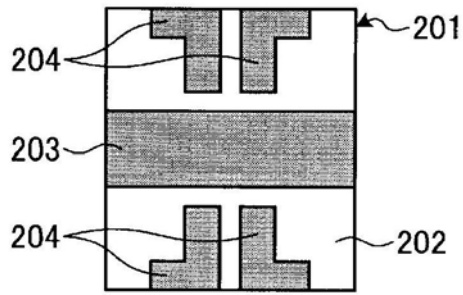


图3A

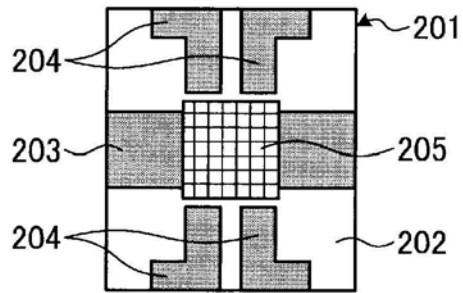


图3B

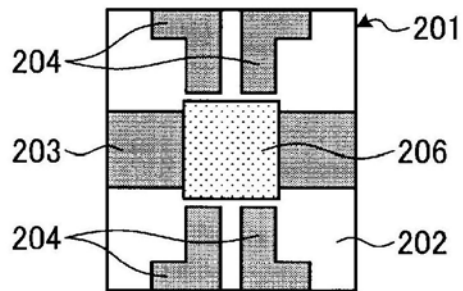


图3C

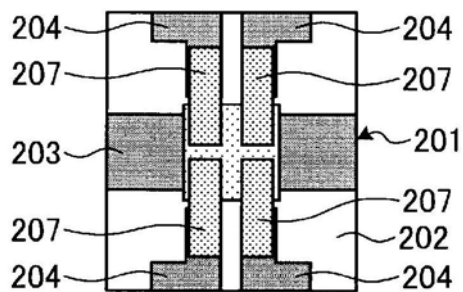


图3D

专利名称(译)	有机EL显示装置		
公开(公告)号	CN110024485A	公开(公告)日	2019-07-16
申请号	CN201780073485.9	申请日	2017-12-22
[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	松木真一 新井猛 三好一登		
发明人	松木真一 新井猛 三好一登		
IPC分类号	H05B33/22 C09D7/40 C09D201/08 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/12		
CPC分类号	C09D7/40 C09D201/08 G09F9/30 H01L27/3246 H01L27/3258 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/22 H01L27/3272 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5284 H01L51/56 H01L2227/323		
代理人(译)	杨宏军 李国卿		
优先权	2016251206 2016-12-26 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

有机EL显示装置是将感光性树脂组合物配置于至少由基板、第一电极、第二电极、发光像素、平坦化层及像素分割层构成的有机EL元件中的平坦化层及/或像素分割层而成的，所述感光性树脂组合物含有(A)碱溶性树脂、(B)着色剂、(C)自由基聚合性化合物、及(D)光聚合引发剂，(A)碱溶性树脂为(A-1)具有羧基的碱溶性树脂，并且，将上述感光性树脂组合物固化而得到的固化物的、利用飞行时间型二次离子质谱分析测得的非挥发成分中的金属元素及/或卤素元素的总含量为 $1 \times 10^{17} \text{atom/cm}^3$ 以上且 $1 \times 10^{22} \text{atom/cm}^3$ 以下。

