

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/123853

発行日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(43) 国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/22	Z 2H225
H01L 27/32 (2006.01)	H01L 27/32	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A 5C094
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	B
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	

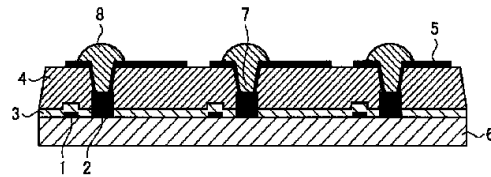
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 57 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2017-567818 (P2017-567818)	(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/046098	(74) 代理人 110002147 特許業務法人酒井国際特許事務所
(22) 国際出願日 平成29年12月22日(2017.12.22)	(72) 発明者 松木 真一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号 特願2016-251206 (P2016-251206)	(72) 発明者 新井 猛 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(32) 優先日 平成28年12月26日(2016.12.26)	(72) 発明者 三好 一登 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

(57) 【要約】

有機EL表示装置は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)着色剤、(C)ラジカル重合性化合物、及び(D)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であり、(A)アルカリ可溶性樹脂が、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、さらに、前記感光性樹脂組成物を硬化した硬化物の、飛行時間型二次イオン質量分析により測定される不揮発成分中の金属元素および/またはハロゲン元素の含有量の総和が 1×10^{17} atom/cm³以上 1×10^{22} atom/cm³以下であり、少なくとも基板、第一電極、第二電極、発光画素、平坦化層及び画素分割層で構成された有機EL素子のうち、平坦化層および/または画素分割層に配置された。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 着色剤、(C) ラジカル重合性化合物、及び(D) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であり、

(A) アルカリ可溶性樹脂が、(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、

さらに、前記感光性樹脂組成物を硬化した硬化物の、飛行時間型二次イオン質量分析により測定される不揮発成分中の金属元素および/またはハロゲン元素の含有量の総和が $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ 以下であり、

少なくとも基板、第一電極、第二電極、発光画素、平坦化層及び画素分割層で構成された有機EL素子のうち、平坦化層および/または画素分割層に配置された有機EL表示装置。

10

【請求項 2】

前記金属元素および/またはハロゲン元素が、イオン性化合物である、請求項 1 に記載の有機EL表示装置。

【請求項 3】

(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボン酸当量が 400 g/mol 以上 800 g/mol 以下である、請求項 1 に記載の有機EL表示装置。

【請求項 4】

(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボン酸当量が 500 g/mol 以上 600 g/mol 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

20

【請求項 5】

前記(A) アルカリ可溶性樹脂が(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂および(A-2) フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂を含み、

(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂および(A-2) フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂の合計100重量%に占める、(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂の含有比率が5 ~ 40重量%の範囲内である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

30

【請求項 6】

硬化膜の $1 \mu\text{m}$ 当たりODが1.5以上である硬化膜である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項 7】

硬化膜の $1 \mu\text{m}$ 当たりODが1.0以上である硬化膜である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項 8】

前記(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が、さらに(A-3) アミノ基および/またはアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項 9】

(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が、(A-1a) アクリル樹脂または(A-1b) カルド系樹脂である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

40

【請求項 10】

(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が、(A-1b) カルド系樹脂である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項 11】

前記(A) アルカリ可溶性樹脂が(A-1) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂および(A-2) フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂を含み、

前記(A-2) フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂が(A-1c) ポリイ

50

ミド樹脂及び(A-1d)ポリベンゾオキサゾール樹脂である、請求項5～10のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項12】

前記(A)アルカリ可溶性樹脂が(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂および(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂を含み、

(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂および(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂の合計100重量%に占める、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂の含有比率が5～10重量%の範囲内である、請求項5～11のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項13】

表示エリアにおける画素分割層開口率が20%以下である、請求項1～12のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項14】

前記金属元素がアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素である、請求項1～13のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項15】

前記金属元素がアルカリ金属元素である、請求項14に記載の有機EL表示装置。

【請求項16】

前記金属元素がナトリウムおよび/またはカリウムである、請求項15に記載の有機EL表示装置。

【請求項17】

前記ハロゲン元素が塩素である、請求項1～13のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項18】

前記感光性樹脂組成物が、飛行時間型二次イオン質量分析により測定される、不揮発成分中の金属元素および/またはハロゲン元素の含有量の総和が 1×10^{17} atom/cm³以上 1×10^{20} atom/cm³以下である、請求項1～17のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項19】

(B)着色剤が、(B-1)有機顔料である、請求項1～18のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項20】

(B-1)有機顔料が、(B-2)酸処理されたカーボンブラックおよび/または(B-3)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料を含む、請求項1～19のいずれかに記載の有機EL表示装置。

【請求項21】

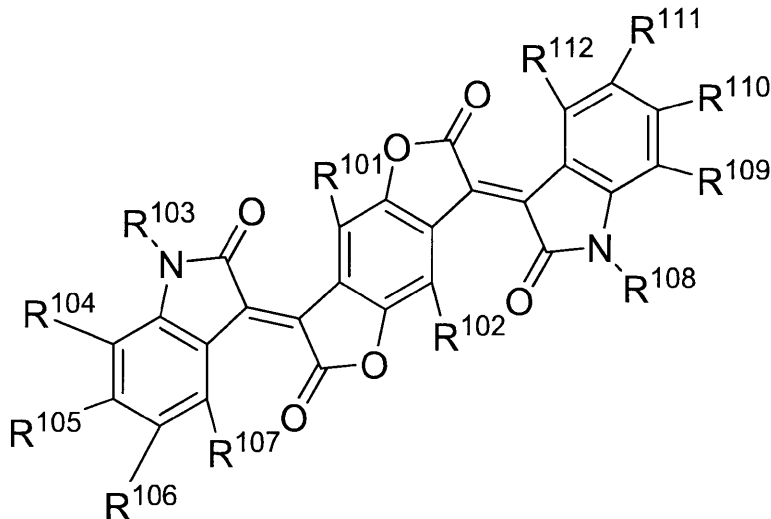
(B-3)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料が、下記一般式(11)で表される化合物である、請求項20に記載の有機EL表示装置。

10

20

30

【化 1】



…(11)

10

(一般式(11)中、 R^{101} 、 R^{102} はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基又はフッ素原子を1~20個有する炭素数1~10のアルキル基を表す。 R^{104} ~ R^{107} 、 R^{109} ~ R^{112} はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アミノ基又はニトロ基を表す。 R^{103} 、 R^{108} はそれぞれ独立して、水素、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数6~15のアリール基を表す。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも基板、第一電極、第二電極、発光画素、平坦化層および画素分割層を有する有機EL表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、スマートフォン、タブレットPC及びテレビなど、薄型表示装置を有する表示装置において、有機エレクトロルミネッセンス(以下、「EL」)表示装置を用いた製品が多く開発されている。

30

【0003】

有機EL表示装置は自発光型であるため、屋外における太陽光などの外光が入射すると、その外光反射によって視認性及びコントラストが低下する。そのため、外光反射を低減する技術が要求されている。これまでに、装置内への光の進入に起因する不具合の発生を抑制した、信頼性の高い有機ELディスプレイとして、加熱処前の波長365nm~436nmの各波長における光透過率が50%以上であり、加熱処理後の365nm~436nmのいずれかの波長における光透過率が10%以下となる耐熱性樹脂膜を用いた表示装置が提案されている(例えば、特許文献1参照)。また、特定の構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド樹脂、着色材、高分子分散剤および有機溶剤を含有する着色樹脂組成物の硬化物である着色膜を、駆動回路上の平坦化層及び第一電極上の絶縁層の少なくともひとつの層の上に有する有機EL表示装置が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

40

【0004】

一方、有機顔料分散型カラーフィルターにおいて、画素に含有されるナトリウム量またはナトリウムとカリウムの合計量を低レベルに抑えることにより、液晶表示素子の電圧降下を抑制することが知られている(例えば、特許文献3参照)。さらに、有機顔料のナノ粒子を含有する顔料分散物において、該分散物中のアルカリまたはアルカリ土類金属の含有量を規制することで、液晶表示装置を作製した時の表示ムラを改善した有機顔料ナノ粒子分散物が提案されている(例えば、特許文献4参照)。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2016/56451号

【特許文献2】国際公開第2016/158672号

【特許文献3】特開平7-198928号公報

【特許文献4】特開2008-7774号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

一般に、有機EL表示装置は、発光画素間を分割するために、第一電極と第二電極との間に画素分割層と呼ばれる絶縁層が形成され、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」）上に平坦化層が形成される。有機EL表示装置において外光反射を防ぐためには、画素分割層や平坦化層を着色することにより遮光性を付与することが有効であり、遮光性の高い材料が開発されている。

【0007】

一方、近年、有機EL表示装置において、画素の端部から発光輝度が低下する、または、点灯画素の一部が非点灯化する、画素シュリンクと呼ばれる現象が発生しており、画素シュリンクを抑制する、より高い信頼性が求められている。

【0008】

20

特許文献1～4に記載された着色組成物を有機EL表示装置の画素分割層や平坦化層に適用しても、なお遮光性および信頼性が不十分である課題があった。そこで、本発明は、遮光性が高く、信頼性に優れた有機EL表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、着色剤を含む感光性樹脂組成物の硬化膜中の、金属元素およびハロゲン元素の含有量の総和を特定の範囲にすることにより、画素シュリンクを抑制し、遮光性と信頼性を大きく向上させることができることを見出した。本発明は、主として以下の構成を有する。

【0010】

30

本発明に係る有機EL表示装置は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)着色剤、(C)ラジカル重合性化合物、及び(D)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であり、(A)アルカリ可溶性樹脂が、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、さらに、前記感光性樹脂組成物を硬化した硬化物の、飛行時間型二次イオン質量分析により測定される不揮発成分中の金属元素および/またはハロゲン元素の含有量の総和が $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ 以下であり、少なくとも基板、第一電極、第二電極、発光画素、平坦化層及び画素分割層で構成された有機EL素子のうち、平坦化層および/または画素分割層に配置された。

【発明の効果】

【0011】

40

本発明によれば、遮光性が高く、信頼性の高い有機EL表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、平坦化層と画素分割層を有するTFT基板の断面図である。

【図2】図2は、本発明の有機EL表示装置の製造プロセスを示す工程図である。

【図3A】図3Aは、実施例における有機EL表示装置の作製手順の概略図(その1)である。

【図3B】図3Bは、実施例における有機EL表示装置の作製手順の概略図(その2)である。

50

【図 3 C】図 3 C は、実施例における有機 E L 表示装置の作製手順の概略図（その 3）である。

【図 3 D】図 3 D は、実施例における有機 E L 表示装置の作製手順の概略図（その 4）である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、添付図面を参照して、本発明を実施するための形態（以下、「実施の形態」という）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施の形態によってのみ限定されるべきものではない。

【0014】

本発明は、少なくとも基板、第一電極、第二電極、発光画素、平坦化層および画素分割層で構成された有機 E L 素子を有する有機 E L 表示装置であって、前記平坦化層および/または画素分割層が、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂を含む(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)着色剤、(C)ラジカル重合性化合物および(D)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物の硬化物からなり、前記感光性樹脂組成物の硬化物の、飛行時間型二次イオン質量分析により測定される不揮発成分中の金属元素およびハロゲン元素の含有量の総和が $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ 以下である有機 E L 表示装置である。

【0015】

<有機 E L 表示装置>

本発明の有機 E L 表示装置は、少なくとも基板、第一電極、第二電極、発光画素、平坦化層および画素分割層を有する。マトリックス状に形成された複数の画素を有するアクティブマトリックス型の有機 E L 表示装置が好ましい。アクティブマトリックス型の表示装置は、ガラスなどの基板上に、発光画素を有し、発光画素および発光画素以外の部位の下部を覆うように設けられた平坦化層を有する。さらに、平坦化層上に、少なくとも発光画素の下部を覆うように設けられた第一電極と、少なくとも発光画素の上部を覆うように設けられた第二電極を有する。また、発光画素間を分割するために、絶縁性の画素分割層を有する。

【0016】

図 1 に、平坦化層と画素分割層を有する T F T 基板の断面図を示す。基板 6 上に、ボトムゲート型またはトップゲート型の T F T 1 が行列状に設けられており、この T F T 1 を覆う状態で T F T 絶縁層 3 が形成されている。また、この T F T 絶縁層 3 の下に T F T 1 に接続された配線 2 が設けられている。さらに T F T 絶縁層 3 上には、配線 2 を開口するコンタクトホール 7 とこれらを埋め込む状態で平坦化層 4 が設けられている。平坦化層 4 には、配線 2 のコンタクトホール 7 に達するように開口部が設けられている。そして、このコンタクトホール 7 を介して、配線 2 に接続された状態で、平坦化層 4 上に I T O 5（透明電極）が形成されている。ここで、I T O 5 は、有機 E L 表示装置の第一電極となる。そして I T O 5 の周縁を覆うように画素分割層 8 が形成される。この有機 E L 表示装置は、基板 6 の反対側から発光光を放出するトップエミッション型でもよいし、基板 6 側から光を取り出すボトムエミッション型でもよい。

【0017】

また、この基板 6 に、赤、緑、青色領域にそれぞれ発光ピーク波長を有する有機 E L 表示装置が配列したものや、全面に白色の有機 E L 表示装置を作製して別途カラーフィルタと組み合わせて使用するようなものをカラーディスプレイと呼ぶ。カラーディスプレイにおいて、通常、表示される赤色領域の光のピーク波長は $560 \sim 700 \text{ nm}$ 、緑色領域の光のピーク波長は $500 \sim 560 \text{ nm}$ 、青色領域の光のピーク波長は $420 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲である。

【0018】

<有機 E L 表示装置の製造方法>

本発明の実施の形態に係る有機 E L 表示装置の製造方法の概要について説明する。有機

10

20

30

40

50

EL表示装置は、例えば、基板6上に、TFT（薄膜トランジスタ）1と配線2を形成し、その凹凸を覆うように平坦化層4を形成する。平坦化層4上に、第一電極5、画素分割層8および図示しない発光画素を形成し、さらにその発光画素の上に図示しない第二電極を形成することにより得ることができる。平坦化層4および画素分割層8は、例えば、後述の感光性樹脂組成物を塗布し、必要に応じてフォトリソグラフィによりパターン加工し、硬化させることにより形成することができる。アクティブマトリクス型の場合、発光領域全体に渡って第二電極をベタで形成することが一般的である。第二電極を形成後、封止を行うことが好ましい。一般的に、有機EL表示装置は酸素や水分に弱いとされ、信頼性の高い表示装置を得るためにはできるだけ酸素と水分の少ない雰囲気下で封止を行うことが好ましい。

10

【0019】

<基板>

基板としては、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルムなどのフレキシブル基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、0.5mm以上が好ましい。ガラス基板の材質は、ガラスからの溶出イオンが少ないことから、無アルカリガラスや、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスなどが好ましい。

【0020】

<第一電極>

第一電極は、正孔を有機層に効率よく注入でき、光を取り出すために透明または半透明であることが好ましい。第一電極を構成する材料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）などの導電性金属酸化物、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマー、カーボンナノチューブ、グラフェンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、異なる材料による積層構造を有してもよい。また、その形態も特に限定されず、例えば、メタルメッシュや銀ナノワイヤーなどの微細な構造を有してもよい。これらの中でも、ITOガラスやネサガラスが好ましい。

20

【0021】

第一電極は、有機EL表示装置の消費電力の観点から低抵抗であることが好ましい。例えば、ITO基板の場合、電気抵抗値が300Ω以下であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω程度の基板が入手可能になっていることから、20Ω以下の低抵抗の基板を使用することがより好ましい。第一電極の厚みは、電気抵抗値に合わせて任意に選択することができ、45~300nm程度が一般的である。

30

【0022】

<第二電極>

第二電極は、電子を効率よく発光層に注入できることが好ましい。第二電極を構成する材料としては、例えば、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、これらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、異なる材料による積層構造を有してもよい。これらの中でも、アルミニウム、銀、マグネシウムを主成分とすることが、電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。マグネシウムおよび銀を含有することがより好ましく、発光層への電子注入が容易になり、駆動電圧をより低減することができる。

40

【0023】

第一電極および第二電極の形成方法としては、例えば、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなどが挙げられる。

第一電極および第二電極のうち、陰極として用いられる電極は、電極上に保護層を有することが好ましい。保護層を構成する材料としては、例えば、シリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物な

50

どの有機高分子化合物などが挙げられる。陰極側から光を取り出すトップエミッション構造の場合は、保護層を構成する材料は、可視光領域で光透過性を有するものが好ましい。

【0024】

<発光画素>

発光画素は、対向配置された第一電極と第二電極とが交差し重なる部分であって、第一電極上に画素分割層が形成される場合には、さらに画素分割層により規制される範囲である。発光画素の形状は特に限定されず、例えば、矩形状であってもよいし、円形状であってもよく、画素分割層の形状により、任意の形状に形成することができる。アクティブマトリックス型ディスプレイにおいては、スイッチング手段が形成される部分が発光画素の一部を占有するように配置されることがあり、発光画素の形状は、一部分が欠落したような形でもよい。

10

【0025】

発光画素の構成としては、例えば、発光層のみからなる構成や、1)発光層/電子輸送層、2)正孔輸送層/発光層、3)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、4)正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層、5)正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層、6)正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層などの積層構成が挙げられる。

【0026】

さらに、上記の積層構成を、中間層を介して複数積層したタンデム型であってもよい。中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれる。タンデム型の構成としては、例えば、7)正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷発生層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層、8)正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/電荷発生層/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層などの、中間層として電荷発生層を含む積層構成が挙げられる。中間層を構成する材料としては、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体が好ましい。

20

また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。さらに、上記発光画素上に、光学干渉効果に起因して発光効率を向上させるためのキャッピング材料を用いた層(キャッピング層)を含んでいてもよい。キャッピング層を構成する材料としては、芳香族アミン誘導体が好ましい。

【0027】

<正孔注入層>

正孔注入層は、陽極と正孔輸送層の間に挿入され、陽極から正孔輸送層への正孔の授受を容易にする層である。正孔輸送層と陽極の間に正孔注入層が存在すると、より低電圧で駆動することができ、耐久寿命を向上させることができ、さらに、有機EL表示装置のキャリアバランスが向上することから、発光効率を向上させることができる。

30

正孔注入層を構成する材料としては、例えば、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(TPD)、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(NPD)、ビス(N-アリールカルバゾール)、ビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体などが挙げられる。正孔注入層は、これらの材料を2種以上用いてもよいし、異なる材料による積層構造を有してもよい。

40

正孔注入層は、さらにアクセプター性化合物をドーブすることが好ましい。アクセプター性化合物とは、正孔注入層を構成する材料と電荷移動錯体を形成する材料である。このようなアクセプター性化合物を用いることにより、正孔注入層の導電性が向上し、有機EL表示装置の駆動電圧をより低減し、発光効率および耐久寿命をより向上させることができる。

【0028】

アクセプター性化合物としては、例えば、金属酸化物、分子内にニトロ基、シアノ基、ハロゲンまたはトリフルオロメチル基を有する有機化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラレンなどが挙げられる。これらの中でも、取り扱いやすく、蒸着しやすい

50

ことから、金属酸化物やシアノ基含有有機化合物が好ましい。

【0029】

< 正孔輸送層 >

正孔輸送層は、陽極から注入された正孔を発光層まで輸送する層である。正孔輸送層は、単層であっても複数の層が積層されて構成されていてもよい。正孔輸送層は、5.1 ~ 6.0 eVのイオン化ポテンシャル（蒸着膜のAC-2（理研計器）測定値）、高い三重項エネルギー準位、高い正孔輸送性および薄膜安定性を有することが好ましい。正孔輸送層は、三重項発光材料を使用した有機EL表示装置の正孔輸送材料として用いてもよい。正孔輸送層を構成する材料としては、例えば、正孔注入層を構成する材料として例示したものが挙げられる。

10

【0030】

< 発光層 >

発光層は、正孔および電子の衝突による再結合エネルギーにより発光材料が励起され、発光する層である。発光層は単層であっても、複数の層が積層されて構成されていてもよく、それぞれ発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成される。各発光層は、ホスト材料またはドーパント材料のいずれか一方のみから構成されていても、それぞれ1種以上のホスト材料と1種以上のドーパント材料との組み合わせにより構成されていてもよい。すなわち、各発光層において、ホスト材料またはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層は、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせにより構成されることが好ましい。ドーパント材料は、ホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていてもよい。発光層中のドーパント材料の含有量は、濃度消光現象を抑制する観点から、ホスト材料100重量部に対して30重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましい。発光層は、ホスト材料とドーパント材料とを共蒸着する方法や、ホスト材料とドーパント材料とを予め混合してから蒸着する方法などにより形成することができる。

20

【0031】

発光材料を構成するドーパント材料としては、例えば、アントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス（8-キノリノラート）アルミニウムなどの金属錯体化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリフェニレンピレン誘導体などが挙げられる。

30

【0032】

発光層が三重項発光（りん光発光）を行う際に用いられるドーパント材料としては、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、オスミウム（Os）およびレニウム（Re）からなる群から選択される少なくとも一種の金属を含む金属錯体化合物が好ましい。金属錯体化合物を構成する配位子は、要求される発光色、有機EL表示装置性能、ホスト化合物との関係から適宜選択することができ、フェニルピリジン骨格、フェニルキノリン骨格、カルベン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましく、具体的には、トリス（2-フェニルピリジル）イリジウム錯体ビス（2-フェニルピリジル）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、テトラエチルポルフィリン白金錯体などが挙げられる。これらを2種以上用いて金属錯体化合物を構成してもよい。

40

【0033】

発光材料を構成するホスト材料としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフトセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物などが挙げられる。これらを2種以上用いて発光材料を構成してもよい。

【0034】

発光層が三重項発光（りん光発光）を行う際に用いられるホストとしては、金属キレー

50

ト化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリフェニレン誘導体などが好適に用いられる。その中でも、アントラセン骨格やピレン骨格を有する化合物が、高効率発光が得られやすいため、より好ましい。

【0035】

<電子輸送層>

電子輸送層は、陰極から注入された電子を発光層まで輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため、電子輸送層は、電子親和力および電子移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。特に、電子輸送層の膜厚が厚い場合には、低分子量の化合物は結晶化するなどして膜質が劣化しやすいため、分子量400以上の化合物が好ましい。なお、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れることを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料によって電子輸送層が構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。このため、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。電子輸送層は、単層であっても複数の層が積層されて構成されていてもよい。

10

【0036】

電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、例えば、ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体などが挙げられる。これらを2種以上用いて電子輸送層を構成してもよい。これらの中でも、駆動電圧をより低減し、高効率発光が得られることから、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物が好ましい。

20

【0037】

ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、かかる多重結合は電子受容的な性質を有する。そのため、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を有する電子輸送材料は、高い電子親和力を有する陰極からの電子を受け取りやすいことから、駆動電圧をより低減することができる。また、電子受容性窒素を有する電子輸送材料は、発光層への電子の供給が多くなり、再結合確率が高くなるため、発光効率が向上する。

30

【0038】

電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環としては、例えば、トリアジン環、ピリジン環などが挙げられる。これらのヘテロアリアル環構造を有する化合物としては、N-ナフチル-2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、2,5-ビス(6'-(2',2"-ピピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロールなどのピピリジン誘導体、1,3-ビス(4'-(2,2':6'2"-ターピリジニル))ベンゼンなどのターピリジン誘導体またはこれらの2種以上が、電子輸送能力の観点から好ましく用いられる。

【0039】

電子輸送層には、ドナー性化合物を含有してもよい。ここで、ドナー性化合物とは電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。

40

【0040】

ドナー性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ金属の無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体などが挙げられる。

【0041】

ドナー性化合物は、真空中における蒸着が容易で取り扱いに優れることから、金属単体よりも無機塩または有機物との錯体が好ましく、大気中での取扱が容易で添加濃度を調整

50

しやすいことから、有機物との錯体がより好ましい。

【0042】

電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、5.6 eV以上が好ましく、5.6 eV以上がより好ましい。一方、電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、8.0 eV以下が好ましく、7.0 eV以下がより好ましい。

【0043】

有機EL表示装置を構成する上記各層の形成方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法などが挙げられる。これらの中でも、有機EL表示装置特性の観点から、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法が好ましい。

【0044】

正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む有機層の合計の厚みは、発光物質の抵抗値により適宜選択することができ、1~1000 nmが好ましい。正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の厚みは、それぞれ、1 nm以上が好ましく、5 nm以上がより好ましい。一方、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の厚みは、それぞれ、200 nm以下が好ましく、100 nm以下がより好ましい。

【0045】

<平坦化層および画素分割層>

平坦化層および/または画素分割層は、後述する感光性樹脂組成物の硬化物からなり、硬化物の、飛行時間型二次イオン質量分析により測定される不揮発成分中の金属元素およびハロゲン元素の含有量の総和が $1.0 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。硬化物中に金属元素やハロゲン元素を微量含有することにより、平坦化層および/または画素分割層の形成に際して基板上に付着する微量の金属元素および/またはハロゲン元素により、パターン開口部となるITO電極の導電性が向上するため、有機EL表示装置の駆動電圧を低減し、信頼性を向上させることができる。また、これらの元素が(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂と塩形成する元素トラップ効果により、過剰の金属元素やハロゲン元素に由来するアルカリマイグレーションなどの電極腐食やそれによる発光輝度低下や画素シュリンクを抑制し、有機EL表示装置の信頼性を向上させることができる。金属元素および/またはハロゲン元素の含有量の総和が $1.0 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 未満であると、パターン開口部となるITO電極の導電性が低く、有機EL表示装置を長時間駆動した場合に高電圧化しやすいことから、信頼性が低下する。一方、金属元素および/またはハロゲン元素の含有量の総和が $1.0 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ を超えると、元素トラップ効果により捕捉できない過剰の金属元素やハロゲン元素が、パターン開口部において電極腐食を発生させやすいことから、有機EL表示装置を長時間駆動した場合に発光輝度低下や画素シュリンクにより、信頼性が低下する。

本発明において、金属元素および/またはハロゲン元素を上記の範囲にする方法としては、例えば、後述する感光性樹脂組成物を用いる方法が挙げられる。

【0046】

<金属元素>

本発明における金属元素とは、金属の性質を示す元素を指し、遊離したイオンも含まれる。後述する感光性樹脂組成物において、(A)アルカリ可溶性樹脂として(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂を含む場合、カルボキシル基との塩形成および相互作用によりトラップされやすいことから、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を含むことが好ましく、アルカリ金属元素を含むことがより好ましく、ナトリウム、カリウムを含むことがさらに好ましい。アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素含有量の総和は、 $1.0 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上が好ましく、有機EL表示装置の駆動電圧をより低減し、信頼性をより向上させることができる。一方、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素含有量の総和は、 $5.0 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$ 以下が好ましく、有機EL表示装置の信頼性をより向上させることができる。また、アルカリ金属元

10

20

30

40

50

素含有量の総和は、 $1.0 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上が好ましく、有機EL表示装置の駆動電圧をより低減し、信頼性をより向上させることができる。一方、アルカリ金属元素含有量の総和は、 $4.5 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$ 以下が好ましく、有機EL表示装置の信頼性をより向上させることができる。さらに、ナトリウムおよびカリウム含有量の総和は、 $1.0 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上が好ましく、有機EL表示装置の駆動電圧をより低減することができる。一方、ナトリウムおよびカリウム含有量の総和は、 $4.0 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$ 以下が好ましく、有機EL表示装置の信頼性をより向上させることができる。

【0047】

<ハロゲン元素>

本発明におけるハロゲン元素とは、周期表において第17族に属する元素を指し、遊離したイオンも含まれる。後述する感光性樹脂組成物において、(A)アルカリ可溶性樹脂として(A-1c)カルボキシル基と、アミノ基および/またはアミド基とを有するアルカリ可溶性樹脂を含む場合、アミノ基および/またはアミド基がハロゲン元素と塩形成し、トラップすることができることから、有機EL表示装置の信頼性をより向上させることができる。ハロゲン元素のなかでも、アミノ基および/またはアミド基にトラップされやすいことから、塩素を含むことが好ましい。塩素含有量の総和は、 $1.0 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 以上が好ましく、有機EL表示装置の駆動電圧をより低減させることができる。一方、塩素含有量の総和は、 $5.0 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$ 以下が好ましく、有機EL表示装置の信頼性をより向上させることができる。

【0048】

<金属元素およびハロゲン元素の定量方法>

感光性樹脂組成物の硬化物の不揮発成分中の金属元素およびハロゲン元素は、以下の方法により定量することができる。まず、硬化膜中に、IMX-3500RS(アルバック社製)を用いて、既知の注目元素を特定量注入し、下記式により相対感度係数(RSF)を算出する。後述するTOF-SIMSの感度(atom/cm^3)を良好にするために、イオン注入量は、 $1.0 \times 10^{13} \text{ atom/cm}^2 \sim 5.0 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ が好ましい。

【数1】

$$RSF = \frac{\phi_0}{\sum_i (I_i - I_{BG})} \times \frac{1}{\Delta d_0} \times I_{ref}$$

ϕ_0 : イオン注入量 (atom/cm^2)

d_0 : 1測定サイクルあたりの深さ (cm)

I_i : 不純物イオン強度 (counts)

I_{BG} : バックグラウンド強度 (counts)

I_{ref} : 硬化膜のイオン強度 (counts)

【0049】

得られた相対感度係数を基に、下記式により、TOF-SIMS分析から、硬化膜中における金属元素およびハロゲン元素(対象元素)濃度をそれぞれ定量することができる。対象元素濃度 = $RSF (\text{atom/cm}^3) \times \text{対象元素イオン強度 (counts)} / \text{硬化膜のイオン強度 (counts)}$ 。

なお、定量に用いた箇所は、硬化膜の表層から $0.5 \mu\text{m}$ の位置で算出した。

【0050】

<画素分割層開口率>

本発明に係る有機EL表示装置の表示エリアにおける画素分割層開口率は、20%以下が好ましい。ここで、画素分割層開口率とは、有機EL表示装置全体の面積に対する画素分割層開口部の面積率を指す。画素の高精細化が進むと画素分割層開口率が低くなり、画素シュリンクの影響が大きくなる。本発明の有機EL表示装置は、発光輝度低下や画素シ

10

20

30

40

50

ユリンクを抑制し、有機EL表示装置の信頼性を向上させることができることから、画素シュリンクによる影響の大きい、画素分割層開口率20%以下の場合に、特に顕著な効果を奏する。

【0051】

<感光性樹脂組成物>

次に、平坦化層および/または画素分割層を構成する硬化膜の原料となる感光性樹脂組成物について説明する。感光性樹脂組成物は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)着色剤、(C)ラジカル重合性化合物および(D)光重合開始剤を含有する。感光性樹脂組成物は、さらに他の成分を含有してもよい。

【0052】

<(A)アルカリ可溶性樹脂>

本発明における(A)アルカリ可溶性樹脂とは、樹脂のプリベーク膜を2.38質量% TMAH水溶液で60秒間現像し、水で30秒間リンスした時の膜厚減少値であるアルカリ溶解速度が1nm/min以上である樹脂を指す。(A)アルカリ可溶性樹脂は、現像性の観点から、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。

【0053】

<(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂>

(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、樹脂合成時のカルボン酸導入の容易性から、(A-1a)アクリル樹脂、(A-1b)カルド系樹脂、(A-1c)カルボキシル基と、アミノ基および/またはアミド基とを有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、これらを2種以上含有してもよい。(A-1c)カルボキシル基と、アミノ基および/またはアミド基とを有するアルカリ可溶性樹脂としては、ポリイミド前駆体、アクリル樹脂などが挙げられる。ただし、アクリル樹脂またはポリイミド前駆体がカルボキシル基とアミノ基および/またはアミド基を有する場合は、(A-1c)カルボキシル基と、アミノ基および/またはアミド基とを有するアルカリ可溶性樹脂とする。特に、アルカリ現像マージンの観点から、(A-1a)アクリル樹脂、(A-1b)カルド系樹脂がより好ましい。(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボン酸当量は、金属元素およびハロゲン元素のトラップ性を向上させ、有機EL表示装置の信頼性をより向上させる観点から、400g/mol以上が好ましい。また、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボン酸当量は、現像時の残膜率向上の観点から、1000g/mol以下が好ましい。

【0054】

<(A-1a)アクリル樹脂>

(A-1a)アクリル樹脂は、エチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。(A-1a)アクリル樹脂は、樹脂の主鎖から分岐した側鎖にエチレン性不飽和二重結合を容易に導入可能な樹脂である。エチレン性不飽和二重結合を有する場合、(A-1a)アクリル樹脂は光硬化性を有し、露光により硬化し、炭素-炭素結合の三次元架橋構造が形成されるため、露光時の感度を向上させることができる。(A-1a)アクリル樹脂は、露光時の感度および硬化膜の機械特性向上の観点から、下記一般式(61)で表される構造単位及び/又は下記一般式(62)で表される構造単位を含有することが好ましい。

【0055】

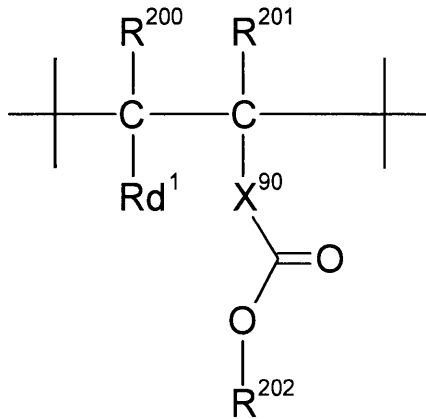
10

20

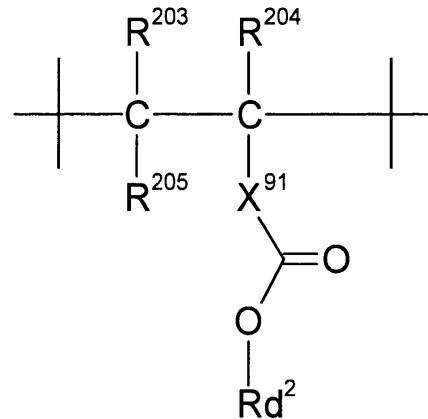
30

40

【化 1】



…(61)



…(62)

10

【0056】

一般式(61)中の Rd^1 及び一般式(62)中の Rd^2 は、それぞれ独立して、エチレン性不飽和二重結合を有する有機基により置換された、炭素数1~10のアルキル基、炭素数4~15のシクロアルキル基又は炭素数6~15のアリール基を表し、 R^{200} ~ R^{205} は、それぞれ独立して、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基又は炭素数6~15のアリール基を表す。 X^{90} 及び X^{91} は、それぞれ独立して、直接結合、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数4~10のシクロアルキレン基又は炭素数6~15のアリーレン基を表す。

20

【0057】

一般式(61)中の Rd^1 及び一般式(62)中の Rd^2 は、それぞれ独立して、エチレン性不飽和二重結合を有する有機基により置換された、炭素数1~6のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基又は炭素数6~10のアリール基が好ましい。また、 R^{200} ~ R^{205} は、それぞれ独立して、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数4~7のシクロアルキル基又は炭素数6~10のアリール基が好ましい。また、 X^{90} 及び X^{91} は、それぞれ独立して、直接結合、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数4~7のシクロアルキレン基又は炭素数6~10のアリーレン基が好ましい。

30

【0058】

<(A-1b)カルド系樹脂>

(A-1b)カルド系樹脂は、主鎖と、高い耐熱性と剛直な構造を有するフルオレン環などの環状構造を有する嵩高い側鎖とが、一つの原子で繋がれた構造を有する、熱硬化性樹脂である。かかる(A-1b)カルド系樹脂を含有することにより、硬化物の耐熱性を向上させることができる。

【0059】

(A-1b)カルド系樹脂は、エチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。(A-1b)カルド系樹脂は、樹脂の主鎖から分岐した側鎖にエチレン性不飽和二重結合を容易に導入可能な樹脂である。エチレン性不飽和二重結合を有する場合、(A-1b)カルド系樹脂は光硬化性を有し、露光によりUV硬化し、炭素-炭素結合の三次元架橋構造が形成される。このため、露光時の感度を向上させることができる。

40

【0060】

<(A-1c)カルボキシル基と、アミノ基および/またはアミド基とを有するアルカリ可溶性樹脂>

(A-1c)カルボキシル基と、アミノ基および/またはアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基が金属元素を、アミン構造および/またはアミド構造がハロゲン元素をより効率よくトラップするため、有機EL表示装置の信頼性をより向上させることができる。さらに、後述する(B)着色剤の分散安定性を向上させることができる。アミノ基は、3級アミノ基が好ましく、ハロゲン元素に対するトラップ性および着色剤の

50

一般式(3)において、 R^9 は、テトラカルボン酸及び/又はその誘導体残基を表し、 R^{10} は、ジアミン及び/又はその誘導体残基を表す。テトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸二塩化物、テトラカルボン酸活性ジエステルが挙げられる。ジアミン誘導体としては、ジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンが挙げられる。

【0067】

一般式(3)において、 R^9 は、炭素数2~20の脂肪族構造、炭素数4~20の脂環式構造及び/または炭素数6~30の芳香族構造を有することが好ましく、炭素数4~15の脂肪族構造、炭素数4~15の脂環式構造及び/または炭素数6~25の芳香族構造を有することがより好ましい。また、 R^{10} は、炭素数2~20の脂肪族構造、炭素数4~20の脂環式構造及び/または炭素数6~30の芳香族構造を有することが好ましく、炭素数4~15の脂肪族構造、炭素数4~15の脂環式構造及び/または炭素数6~25の芳香族構造を有することがより好ましい。 v は、1~8の整数が好ましい。上記の脂肪族構造、脂環式構造及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、置換基を有してもよい。

10

【0068】

一般式(3)の R^9 及び R^{10} の脂肪族構造としては、例えば、エタン構造、 n -ブタン構造、 n -ペンタン構造、 n -ヘキサン構造、 n -デカン構造、3,3-ジメチルペンタン構造、ジ- n -ブチルエーテル構造、ジ- n -ブチルケトン構造、ジ- n -ブチルスルホン構造が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。置換基を有する脂肪族構造としては、例えば、3,3-ビス(トリフルオロメチル)ペンタン構造、3-メトキシペンタン構造が挙げられる。

20

【0069】

一般式(3)の R^9 及び R^{10} の脂環式構造としては、例えば、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、エチルシクロヘキサン構造、テトラヒドロフラン構造、ビスシクロヘキシル構造、2,2-ジシクロヘキシルプロパン構造、ジシクロヘキシルエーテル構造、ジシクロヘキシルケトン構造、ジシクロヘキシルスルホン構造が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。置換基を有する脂環式構造としては、例えば、1,1-ジシクロヘキシル-1,1-ビス(トリフルオロメチル)メタン構造、1,1-ジシクロヘキシル-1-メトキシメタン構造が挙げられる。

30

【0070】

一般式(3)の R^9 及び R^{10} の芳香族構造としては、例えば、ベンゼン構造、エチルベンゼン構造、ナフタレン構造、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン構造、フルオレン構造、ピフェニル構造、ターフェニル構造、2,2-ジフェニルプロパン構造、ジフェニルエーテル構造、ジフェニルケトン構造、ジフェニルスルホン構造、9,9-ジフェニルフルオレン構造が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。置換基を有する芳香族構造としては、例えば、1,1-ジフェニル-1,1-ビス(トリフルオロメチル)メタン構造、1,1-ジフェニル-1-メトキシメタン構造が挙げられる。

40

【0071】

<(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂>

本発明に用いられる感光性樹脂組成物は、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に加え、現像マージンおよび硬化膜のパターン形成の観点から、(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂を含むことが好ましい。(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、(A-2a)ポリイミド樹脂、(A-2b)ポリベンゾオキサゾール樹脂、(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体、ノボラック樹脂などが挙げられ、これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、耐熱性の観点から、(A-2a)ポリイミド樹脂、(A-2b)ポリベンゾオキサゾール樹脂が好ましい。ここで、本発明における(A-2a)ポリイミド樹脂は、イミド結

50

合から成る構造単位を主成分とする樹脂であり、イミド閉環反応の残基としてカルボキシル基を有する場合であっても、(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂に属するものとする。

【0072】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物は、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂および(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂の合計100重量部に対して、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂を5重量部以上含有することが好ましく、現像時のパターン加工性を向上させることができる。一方、感光性樹脂組成物は、(A-1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂を40重量部以下含有することが好ましく、現像時の残膜率を向上させることができる。

10

【0073】

本発明に用いられる(A-2)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂のMwは、GPCで測定されるポリスチレン換算で、500以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、1,500以上がさらに好ましい。Mwがこの範囲内であると、現像後の解像度を向上させることができる。

【0074】

一方、Mwとしては、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下がさらに好ましい。Mwがこの範囲内であると、塗布時のレベリング性及びアルカリ現像液でのパターン加工性を向上させることができる。

【0075】

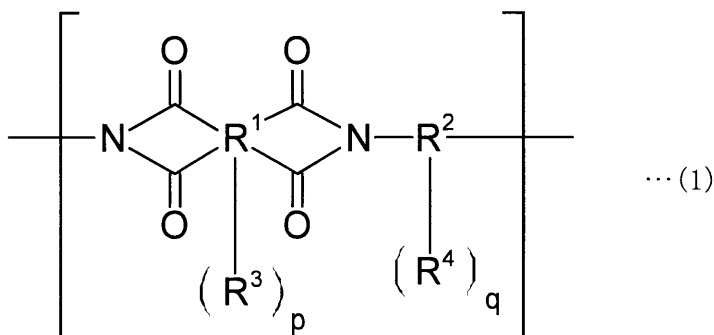
<(A-2a)ポリイミド樹脂>

(A-2a)ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸及び/又はその誘導体残基と、ジアミン及び/又はその誘導体残基を有する。(A-2a)ポリイミド樹脂として、例えば、前記(A1-c)として例示したポリイミド前駆体のイミド化物が挙げられ、ポリイミド前駆体を、加熱、酸または塩基などを用いた反応により脱水閉環させることによって、得ることができる。(A-2a)ポリイミド樹脂は、硬化膜の耐熱性向上の観点から、下記一般式(1)で表される構造単位を含有することが好ましい。

20

【0076】

【化4】



30

【0077】

一般式(1)において、R¹は、4~10個の有機基を表し、R²は、2~10個の有機基を表す。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、フェノール性水酸基、スルホン酸基、メルカプト基、前記一般式(5)または一般式(6)で表される基を表す。pは、0~6の整数を表し、qは、0~8の整数を表す。

40

【0078】

一般式(1)のR¹は、テトラカルボン酸及び/又はその誘導体残基を表し、R²は、ジアミン及び/又はその誘導体残基を表す。テトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸二塩化物、テトラカルボン酸活性ジエステルなどが挙げられる。ジアミン誘導体としては、ジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンなどが挙げられる。

50

【0079】

一般式(1)において、 R^1 は、炭素数2~20の脂肪族構造、炭素数4~20の脂環式構造及び/又は炭素数6~30の芳香族構造を有する4~10個の有機基が好ましく、炭素数4~15の脂肪族構造、炭素数4~15の脂環式構造及び/又は炭素数6~25の芳香族構造を有する4~10個の有機基がより好ましい。また、 R^2 は、炭素数2~20の脂肪族構造、炭素数4~20の脂環式構造及び/又は炭素数6~30の芳香族構造を有する2~10個の有機基が好ましく、炭素数4~15の脂肪族構造、炭素数4~15の脂環式構造及び/又は炭素数6~25の芳香族構造を有する2~10個の有機基がより好ましい。 q は、1~8の整数が好ましい。上記の脂肪族構造、脂環式構造及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、置換基を有してもよい。

10

【0080】

一般式(1)の R^1 及び R^2 の脂肪族構造、脂環式構造、芳香族構造としては、例えば、それぞれ、一般式(3)の R^9 及び R^{10} の脂肪族構造、脂環式構造、芳香族構造として例示したものが挙げられる。

【0081】

(A-2a)ポリイミド樹脂は、一般式(1)で表される構造単位を主成分として含有することが好ましく、(A-2a)ポリイミド樹脂の全構造単位中、一般式(1)で表される構造単位を50~100mol%含有することが好ましい。一般式(1)で表される構造単位の含有量が上記範囲内であると、硬化物の耐熱性を向上させることができる。一般式(1)で表される構造単位の含有量は、60mol%以上がより好ましく、70mol%以上がさらに好ましい。

20

【0082】

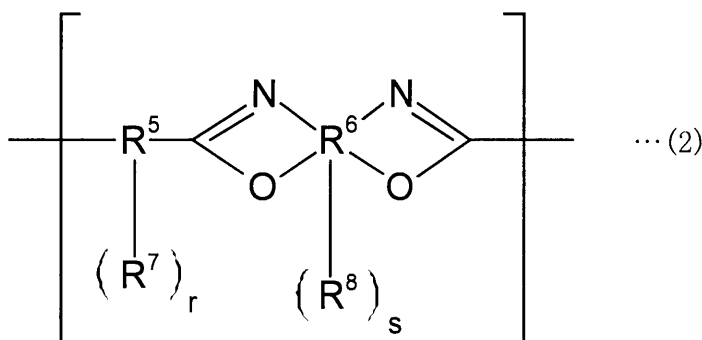
<(A-2b)ポリベンゾオキサゾール樹脂>

(A-2b)ポリベンゾオキサゾール樹脂は、ジカルボン酸及び/又はその誘導体残基と、ビスアミノフェノール化合物及び/又はその誘導体残基を有する。(A-2b)ポリベンゾオキサゾール樹脂として、例えば、後述する(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体の脱水閉環物が挙げられ、(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体を、加熱、無水リン酸、塩基またはカルボジイミド化合物などを用いた反応により脱水閉環させることによって、得ることができる。(A-2b)ポリベンゾオキサゾール樹脂は、硬化膜の耐熱性向上の観点から、下記一般式(2)で表される構造単位を含有することが好ましい。

30

【0083】

【化5】



40

【0084】

一般式(2)において、 R^5 は、2~10個の有機基を表し、 R^6 は、芳香族構造を有する4~10個の有機基を表す。 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはメルカプト基を表す。 r は、0~8の整数を表し、 s は、0~6の整数を表す。

【0085】

一般式(2)の R^5 は、ジカルボン酸及び/又はその誘導体残基を表し、 R^6 は、ビス

50

アミノフェノール化合物及び/又はその誘導体残基を表す。ジカルボン酸誘導体としては、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸塩化物、ジカルボン酸活性エステル、トリカルボン酸無水物、トリカルボン酸塩化物、トリカルボン酸活性エステル、ジホルミル化合物が挙げられる。

【0086】

一般式(2)において、 R^5 は、炭素数2~20の脂肪族構造、炭素数4~20の脂環式構造及び/又は炭素数6~30の芳香族構造を有する2~10個の有機基が好ましく、炭素数4~15の脂肪族構造、炭素数4~15の脂環式構造及び/又は炭素数6~25の芳香族構造を有する2~10個の有機基がより好ましい。また、 R^6 は、炭素数6~30の芳香族構造を有する4~10個の有機基が好ましく、炭素数6~25の芳香族構造を有する4~10個の有機基がより好ましい。 s は、1~8の整数が好ましい。上記の脂肪族構造、脂環式構造及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、置換基を有してもよい。

10

【0087】

一般式(2)の R^5 及び R^6 の脂肪族構造、脂環式構造、芳香族構造としては、例えば、それぞれ、一般式(3)の R^9 及び R^{10} の脂肪族構造、脂環式構造、芳香族構造として例示したものが挙げられる。

【0088】

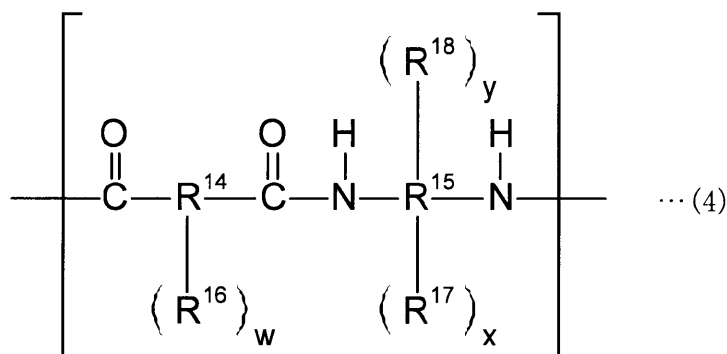
<(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体>

(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体は、ジカルボン酸及び/又はその誘導体残基と、ビスアミノフェノール化合物及び/又はその誘導体残基を有する。(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体は、例えば、ジカルボン酸、対応するジカルボン酸二塩化物又はジカルボン酸活性ジエステルなどと、ジアミンとしてビスアミノフェノール化合物などとを反応させることによって、得ることができる。(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、例えば、ポリヒドロキシアミドが挙げられる。(A-2c)ポリベンゾオキサゾール前駆体は、硬化膜の耐熱性向上及び現像後の解像度向上の観点から、下記一般式(4)で表される構造単位を含有することが好ましい。

20

【0089】

【化6】



30

【0090】

一般式(4)において、 R^{14} は、2~10個の有機基を表し、 R^{15} は、芳香族構造を有する4~10個の有機基を表す。 R^{16} は、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはメルカプト基を表し、 R^{17} は、フェノール性水酸基を表し、 R^{18} は、スルホン酸基またはメルカプト基を表す。 w は、0~8の整数を表し、 x は、2~8の整数を表し、 y は、0~6の整数を表し、 $2 \leq x + y \leq 8$ である。

40

【0091】

一般式(4)の R^{14} は、ジカルボン酸及び/又はその誘導体残基を表し、 R^{15} は、ビスアミノフェノール化合物及び/又はその誘導体残基を表す。ジカルボン酸誘導体としては、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸塩化物、ジカルボン酸活性エステル、トリカルボン酸無水物、トリカルボン酸塩化物、トリカルボン酸活性エステル、ジホルミル化合物

50

が挙げられる。

【0092】

一般式(4)において、 R^{14} は、炭素数2~20の脂肪族構造、炭素数4~20の脂環式構造及び/又は炭素数6~30の芳香族構造を有する2~10個の有機基が好ましく、炭素数4~15の脂肪族構造、炭素数4~15の脂環式構造及び/又は炭素数6~25の芳香族構造を有する2~10個の有機基がより好ましい。また、 R^{15} は、炭素数6~30の芳香族構造を有する4~10個の有機基が好ましく、炭素数6~25の芳香族構造を有する4~10個の有機基がより好ましい。上記の脂肪族構造、脂環式構造及び芳香族構造は、ヘテロ原子を有してもよく、置換基を有してもよい。

【0093】

一般式(4)の R^{14} 及び R^{15} の脂肪族構造、脂環式構造、芳香族構造としては、例えば、それぞれ、一般式(3)の R^9 及び R^{10} の脂肪族構造、脂環式構造、芳香族構造として例示したものが挙げられる。

【0094】

<(A-2d)ノボラック樹脂>

(A-2d)ノボラック樹脂は、フェノール化合物に由来する芳香族構造を有する。(A-2d)ノボラック樹脂は、フェノール化合物と、アルデヒド化合物又はケトン化合物とを反応させることにより、得ることができる。これらを酸触媒下、溶媒中または無溶媒下で反応させることが好ましい。アルデヒド化合物及び/又はケトン化合物が芳香族構造を有する場合、それらに由来する芳香族構造も有する。(A-2d)ノボラック樹脂を含有することにより、得られる硬化物の耐熱性を向上させることができる。

【0095】

(A-2d)ノボラック樹脂は、アルカリ可溶性基として、フェノール性水酸基を有することにより、アルカリ現像マージンを向上させることができる。フェノール性水酸基に加え、さらに、ヒドロキシイミド基などの弱酸性基を有しても構わない。

【0096】

フェノール化合物としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、4-n-プロピルフェノール、4-n-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、カテコール、レゾルシノール、1,4-ヒドロキノン、ピロガロール、1,2,4-ベンゼントリオール、フロログルシノールなどが挙げられる。

【0097】

アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドなどが挙げられる。

【0098】

ケトン化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0099】

<(B)着色剤>

(B)着色剤としては、(B-1)有機顔料、(B-2)無機顔料、(B-3)染料などが挙げられる。着色剤は、これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、耐熱性および信頼性の観点から、(B-1)有機顔料、(B-2)無機顔料が好ましく、金属元素およびハロゲン元素の含有量を前述の所望の範囲にする観点から、(B-1)有機顔料がより好ましい。

【0100】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物の硬化膜中に含まれる、金属元素及びハロゲン元素の含有量の総和を前述の範囲にする手段としては、例えば、銅などの金属元素および塩

10

20

30

40

50

素や臭素などのハロゲン元素を含む（B - 1）有機顔料を用いる方法が挙げられる。金属元素及びハロゲン元素の含有量の総和を前述の範囲にするために、（B - 1）有機顔料を含む顔料分散液をイオン交換樹脂または陽イオン交換樹脂を用いて予め精製することや、精製水で数回洗浄し、乾燥することも好ましい。

【0101】

<（B - 1）有機顔料>

（B - 1）有機顔料としては、例えば、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料、銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料などが挙げられる。

10

【0102】

赤色の有機顔料としては、例えば、ピグメントレッド9, 48, 97, 122, 144, 166, 168, 180, 192, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 254が挙げられる（数値はいずれもカラーインデックス（以下、「C I」ナンバー））。

【0103】

橙色の有機顔料としては、例えば、ピグメントオレンジ13, 36, 38, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71が挙げられる。

20

【0104】

黄色の有機顔料としては、例えば、ピグメントイエロー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が挙げられる（数値はいずれもC Iナンバー）。

【0105】

紫色の有機顔料としては、例えば、ピグメントバイオレット23, 30, 32, 40, 50が挙げられる（数値はいずれもC Iナンバー）。

30

【0106】

青色の有機顔料としては、例えば、ピグメントブルー15, 15:3, 15:4, 15:6, 22, 60又は64が挙げられる（数値はいずれもC Iナンバー）。

【0107】

緑色の有機顔料としては、例えば、ピグメントグリーン7, 10, 36, 58が挙げられる（数値はいずれもC Iナンバー）。

【0108】

黒色の有機顔料としては、例えば、カーボンブラック、ペリレンブラック、アニリンブラック、ベンゾフラノン系顔料（例えば、特表2012-515233号公報記載の顔料）が挙げられる。混色有機顔料としては、赤、青、緑、紫、黄色、マゼンダ、シアン等から選ばれる2種類以上の顔料を混合して疑似黒色化したものが挙げられる。

40

【0109】

白色の有機顔料としては、例えば、二酸化チタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、二酸化珪素が挙げられる。

【0110】

（B - 1）有機顔料は、遮光性の観点から黒色顔料または複数種の使用によって黒色を呈することが好ましい。（B - 1）有機顔料としては、（B - 1 a）酸処理されたカーボンブラックや（B - 1 b）アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料が好ましい。

【0111】

<（B - 1 a）酸処理されたカーボンブラック>

50

(B-1a) 酸処理されたカーボンブラックを構成するカーボンブラックとしては、例えば、チャンネルブラック、ファーンブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラックが挙げられる。遮光性の観点から、チャンネルブラックが好ましい。酸性基を導入する表面処理をすることにより、カーボンブラックの粒子表面を酸性化し粒子の表面状態を改質することができ、組成物中に含まれる(A)アルカリ可溶性樹脂による分散安定性を向上させることができる。また、金属元素およびハロゲン元素の含有量を、前述の所望の範囲に容易に調整することができる。

【0112】

カーボンブラックに導入される酸性基としては、ブレンステッドの定義において酸性を示す置換基が好ましく、具体例としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基が挙げられる。

10

【0113】

カーボンブラックに導入される酸性基は、塩を形成しても構わない。酸性基と塩を形成するカチオンとしては、種々の金属イオン、含窒素化合物のカチオン、アリアルアンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、アンモニウムイオンが挙げられる。硬化膜の絶縁性の観点から、アリアルアンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、アンモニウムイオンが好ましい。

【0114】

カーボンブラックに酸性基を導入する表面処理方法としては、例えば、以下の(1)~(5)の方法が挙げられる。

20

(1) 濃硫酸、発煙硫酸若しくはクロロスルホン酸を用いる直接置換法又は亜硫酸塩若しくは亜硫酸水素塩を用いる間接置換法により、カーボンブラックにスルホン酸基を導入する方法。

(2) アミノ基と酸性基を有する有機化合物と、カーボンブラックとを、ジアゾカップリングさせる方法。

(3) ハロゲン原子と酸性基を有する有機化合物と、ヒドロキシ基を有するカーボンブラックとを、ウィリアムソンのエーテル化法により反応させる方法。

(4) ハロゲン化カルボニル基と保護基により保護された酸性基を有する有機化合物と、ヒドロキシ基を有するカーボンブラックとを、反応させる方法。

(5) ハロゲン化カルボニル基と保護基により保護された酸性基を有する有機化合物と、カーボンブラックとを、フリーデルクラフツ反応させた後、酸性基を脱保護させる方法。

30

このうち、酸性基の導入処理が、容易かつ安全である観点から、(2)の方法が好ましい。(2)の方法で用いられるアミノ基と酸性基を有する有機化合物としては、芳香族基にアミノ基と酸性基が結合した有機化合物が好ましく、例えば、4-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノ安息香酸などが挙げられる。

【0115】

カーボンブラックに導入される酸性基のモル数は、カーボンブラック100gに対して、1mmol以上が好ましく、5mmol以上がより好ましい。モル数がこの範囲内であると、カーボンブラックの分散安定性を向上させることができる。

【0116】

一方、カーボンブラックに導入される酸性基のモル数は、200mmol以下が好ましく、150mmol以下がより好ましい。モル数がこの範囲内であると、カーボンブラックの分散安定性を向上させることができる。

40

【0117】

感光性樹脂組成物の固形分に占める(B-1a)酸処理されたカーボンブラックの含有比率は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。含有比率がこの範囲内であると、遮光性及び調色性をより向上させることができる。

【0118】

一方、感光性樹脂組成物の固形分に占める(B-1a)酸処理されたカーボンブラック

50

の含有比率は、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。含有比率がこの範囲内であると、露光時の感度を向上させることができる。

【0119】

<(B-1b)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料>

(B-1b)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料を含有することにより、分散剤との相互作用により分散安定化するため、樹脂組成物から得られる膜を着色させることができ、樹脂組成物の膜を透過する光、又は、樹脂組成物の膜から反射する光を、所望の色に着色させる、着色性を付与することができる。また、樹脂組成物の膜を透過する光、又は、樹脂組成物の膜から反射する光から、(B-1b)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料が吸収する波長の光を遮光する、遮光性をより向上させることができる。また、金属元素およびハロゲン元素の含有量を、前述の所望の範囲に容易に調整することができる。

10

【0120】

(B-1b)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料としては、可視光線の波長の光を吸収し、白、赤、橙、黄、緑、青又は紫色に着色する化合物が挙げられる。これらの顔料を二色以上組み合わせることで、樹脂組成物の所望の樹脂組成物の膜を透過する光、又は、樹脂組成物の膜から反射する光を、所望の色座標に調色する、調色性を向上させることができる。アミド構造を有する有機顔料は、遮光性の観点から、感光性樹脂組成物の固形分に占める(B-1b)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料の含有比率は、10質量%以上が好ましく、遮光性をより向上させることができる。一方、その含有比率は70質量%以下が好ましく、感光性樹脂組成物のパターン加工性を向上させることができる。

20

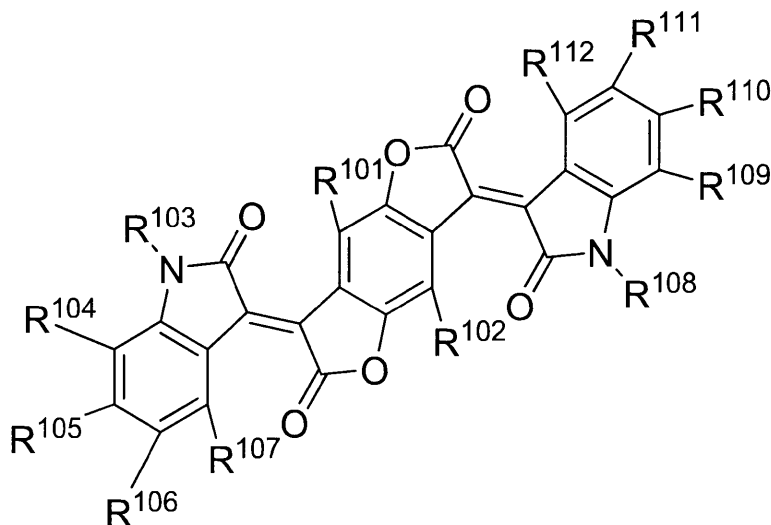
【0121】

(B-1b)アミド構造を有するベンゾフラノン系有機顔料は、下記一般式(11)で表される構造を有することが好ましく、遮光性をより向上させることができる。さらに、化学構造変化又は官能変換により、所望の特定波長の光を透過又は遮光するなど、樹脂組成物の膜の透過スペクトル又は吸収スペクトルを調整し、調色性を向上させることができる。特に、近赤外領域の波長(例えば、700nm以上)の透過率を向上させることができる。

30

【0122】

【化7】



... (11)

40

【0123】

一般式(11)中、R¹⁰¹、R¹⁰²はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基又はフッ素原子を1~20個有する炭素数1~10のアル

50

キル基を表す。R¹⁰⁴ ~ R¹⁰⁷、R¹⁰⁹ ~ R¹¹² はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アミノ基又はニトロ基を表す。R¹⁰³、R¹⁰⁸ はそれぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を表す。

【0124】

一般式(11)で表される化合物としては、例えば、“IRGAPHOR(登録商標) BLACK S0100CF(BASF製)、国際公開第2010/081624号記載の黒色顔料又は国際公開第2010/081756号記載の黒色顔料が挙げられる。

【0125】

ネガ感光性樹脂組成物の固形分に占める一般式(11)で表される化合物の含有比率は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。含有比率がこの範囲内であると、遮光性及び調色性をより向上させることができる。

10

【0126】

一方、ネガ感光性樹脂組成物の固形分に占める一般式(11)で表される化合物の含有比率は、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。含有比率がこの範囲内であると、露光時の感度を向上させることができる。

【0127】

<(B-2)無機顔料>

(B-2)無機顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、ホワイトカーボン、アルミナホワイト、カオリンクレー、タルク、ベントナイト、カドミウムレッド、酸化鉄、ベンガラ、モリブデンレッド、モリブドオレンジ、クロムパーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、ピクトリアグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛シリカブルー、マンバンバイオレッド、コバルトバイオレット、グラファイト、銀スズ合金、チタン、銅、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀などの金属の微粒子、酸化物、複合酸化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、窒化物、炭化物、酸窒化物が挙げられる。(B-2)無機顔料は、遮光性をより向上させる観点から、チタンまたは銀の微粒子、酸化物、複合酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、酸窒化物が好ましく、チタンの窒化物または酸窒化物がより好ましい。

20

30

【0128】

感光性樹脂組成物の固形分に占める(B-2)無機顔料の含有比率は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。含有比率がこの範囲内であると、遮光性、耐熱性及び耐候性をより向上させることができる。

【0129】

一方、感光性樹脂組成物の固形分に占める(B-2)無機顔料の含有比率は、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。含有比率がこの範囲内であると、露光時の感度を向上させることができる。

40

【0130】

<(B-3)染料>

(B-3)染料とは、対象物の表面構造に、(B-3)染料中のイオン性基若しくはヒドロキシ基などの置換基が、化学吸着又は強く相互作用などを行うことで、対象物を着色させる化合物をいい、一般的に溶剤等に可溶である。また、(B-3)染料による着色は、分子一つ一つが対象物と吸着するため、着色力が高く、発色効率が高い。

【0131】

(B-3)染料を含有することにより、着色力に優れた色に着色することでき、樹脂組成物の膜の着色性及び調色性を向上させることができる。

50

【0132】

(B-3) 染料としては、例えば、ダイレクトレッド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、アシッドレッド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、リアクティブレッド3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 4, 55、ベーシックレッド12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 45, 46、ダイレクトバイオレット7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101、アシッドバイオレット5, 9, 11, 34, 43, 47, 48, 51, 75, 90, 103, 126、リアクティブバイオレット1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34、ベーシックバイオレット1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48、ダイレクトイエロー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、アシッドイエロー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、リアクティブイエロー2, 3, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 35, 37, 41, 42、ベーシックイエロー1, 2, 4, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 39, 40、アシッドグリーン16、アシッドブルー9, 45, 80, 83, 90, 185、ベーシックオレンジ21, 23が挙げられる(数値はいずれもC Iナンバー)。

10

20

【0133】

<(C)ラジカル重合性化合物>

30

(C)ラジカル重合性化合物とは、分子中に複数のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物をいう。露光時、後述する(D)光重合開始剤から発生するラジカルによって、(C)ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行し、樹脂組成物の膜の露光部がアルカリ現像液に対して不溶化することで、ネガ型のパターンを形成することができる。

【0134】

(C)ラジカル重合性化合物を含有することにより、露光時のUV硬化が促進されて、露光時の感度を向上させることができる。加えて、熱硬化後の架橋密度が向上し、硬化物の硬度を向上させることができる。

【0135】

(C)ラジカル重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。(C)ラジカル重合性化合物は、これらを2種以上含有してもよい。

40

【0136】

<(D)光重合開始剤>

(D)光重合開始剤とは、露光によって結合開裂及び/又は反応してラジカルを発生する化合物をいう。(D)光重合開始剤を含有することにより、前述した(C)ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行し、樹脂組成物の膜の露光部がアルカリ現像液に対して

50

不溶化することで、ネガ型のパターンを形成することができ、さらに、露光時のUV硬化が促進されて、感度を向上させることができる。

【0137】

(D)光重合開始剤としては、例えば、ベンジルケタール系光重合開始剤、 α -ヒドロキシケトン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、芳香族ケトエステル系光重合開始剤又は安息香酸エステル系光重合開始剤が好ましく、露光時の感度向上の観点から、 α -ヒドロキシケトン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤又はベンゾフェノン系光重合開始剤がより好ましく、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤がさらに好ましい。

10

【0138】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物に占める(D)光重合開始剤の含有量は、(A)アルカリ可溶性樹脂及び(C)ラジカル重合性化合物の合計100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、0.7質量部以上がさらに好ましく、1質量部以上が特に好ましい。含有量がこの範囲内であると、露光時の感度を向上させることができる。

【0139】

一方、(D)光重合開始剤の含有量は、25質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、17質量部以下がさらに好ましく、15質量部以下が特に好ましい。含有量がこの範囲内であると、現像後の解像度を向上させることができるとともに、低ターパのパターン形状の硬化膜を得ることができる。

20

【0140】

<金属元素やハロゲン元素を含有する金属または化合物>

本発明に用いられる感光性樹脂組成物は、必要に応じて、金属元素やハロゲン元素を含む金属や化合物をさらに含有してもよく、金属元素やハロゲン元素の含有量を所望の範囲に調整することができる。このような含有物として、例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、バリウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、白金、イリジウムなどの重金属、塩酸、臭化水素などの酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの無機塩、銅フタロシアニンなどの金属錯体、N-クロロスクシンイミド、N-プロモスクシンイミドなどのハロゲン化試薬などが挙げられる。感光性樹脂組成物は、それらの含有物を水溶液として含有してもよい。感光性樹脂組成物は、取り扱いの観点から、希釈した無機塩の水溶液を微量含有することが好ましい。

30

【0141】

<分散剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、分散剤を含有することが好ましい。分散剤とは、前述した(B)着色剤の表面と相互作用する表面親和性基、及び、(B)着色剤の分散安定性を向上させる分散安定化構造を有する化合物をいう。分散剤の分散安定化構造としては、ポリマー鎖及び/又は静電荷を有する置換基などが挙げられる。

40

【0142】

感光性樹脂組成物が分散剤を含有することにより、(B)着色剤の分散安定性を向上させることができ、現像後の解像度を向上させることができる。特に、例えば、(B)着色剤が1 μ m以下の数平均粒子径に解砕された粒子の場合、(B)着色剤の粒子の表面積が増大するため、(B)着色剤の粒子の凝集が発生しやすくなる。一方、(B)着色剤を含有する場合、解砕された(B)着色剤の表面と分散剤の表面親和性基とが相互作用するとともに、分散剤の分散安定化構造による立体障害及び/又は静電反発により、(B)着色剤の粒子の凝集を阻害し、分散安定性を向上させることができる。

50

【0143】

分散剤は、表面親和性基であるアミノ基及びノ又は酸性基が、酸及びノ又は塩基と塩形成した構造を有することが好ましい。

【0144】

表面親和基を有する分散剤としては、例えば、“DISPERBYK（登録商標）” - 108、同 - 109、同 - 160、同 - 161、同 - 162、同 - 163、同 - 164、同 - 166、同 - 167、同 - 168、同 - 182、同 - 184、同 - 185、同 - 2000、同 - 2008、同 - 2009、同 - 2022、同 - 2050、同 - 2055、同 - 2150、同 - 2155、同 - 2163、同 - 2164、同 - 2061、“BYK（登録商標）” - 9075、同 - 9077、同 - LP - N6919、同 - LP - N21116、同 - LP - N21324（以上、何れもピッケミー・ジャパン（株）製）、“EFKA（登録商標）” 4015、同 4020、同 4046、同 4047、同 4050、同 4055、同 4060、同 4080、同 4300、同 4330、同 4340、同 4400、同 4401、同 4402、同 4403、同 4800（以上、何れもBASF製）、“アジスパー（登録商標）” PB711（味の素ファインテクノ（株）製）、“SOLSPERSE（登録商標）” 13240、同 13940、同 20000、同 71000若しくは同 76500（以上、何れもLubrizol製）、“ANTI-TERRA（登録商標）” - U100、同 - 204、“DISPERBYK（登録商標）” - 106、同 - 140、同 - 142、同 - 145、同 - 180、同 - 2001、同 - 2013、同 - 2020、同 - 2025、同 - 187、同 - 191、“BYK（登録商標）” - 9076（ピッケミー・ジャパン（株）製）、“アジスパー（登録商標）” PB821、同 PB880、同 PB881（以上、何れも味の素ファインテクノ（株）製）、“SOLSPERSE（登録商標）” 9000、同 11200、同 13650、同 24000、同 32000、同 32500、同 32500、同 32600、同 33000、同 34750、同 35100、同 35200、同 37500、同 39000、同 56000、同 76500（以上、何れもLubrizol製）などが挙げられる。

10

20

【0145】

分散剤のアミン価は、5 mg KOH / g 以上が好ましく、8 mg KOH / g 以上がより好ましく、10 mg KOH / g 以上がさらに好ましい。アミン価がこの範囲内であると、（B）着色剤の分散安定性を向上させることができる。

30

【0146】

一方、分散剤のアミン価は、150 mg KOH / g 以下が好ましく、120 mg KOH / g 以下がより好ましく、100 mg KOH / g 以下がさらに好ましい。アミン価がこの範囲内であると、樹脂組成物の保管安定性を向上させることができる。

【0147】

ここでいうアミン価とは、分散剤1 g 当たりと反応する酸と当量の水酸化カリウムの重量をいい、単位はmg KOH / g である。アミン価は、分散剤1 g を酸で中和させた後、水酸化カリウム水溶液で滴定することにより求めることができる。アミン価の値から、アミノ基1 mol 当たりの樹脂重量であるアミン当量（単位はg / mol）を算出することができ、分散剤中のアミノ基の数を求めることができる。

40

【0148】

分散剤の酸価は、5 mg KOH / g 以上が好ましく、8 mg KOH / g 以上がより好ましく、10 mg KOH / g 以上がさらに好ましい。酸価がこの範囲内であると、（B）着色剤の分散安定性を向上させることができる。

【0149】

一方、分散剤の酸価は、200 mg KOH / g 以下が好ましく、170 mg KOH / g 以下がより好ましく、150 mg KOH / g 以下がさらに好ましい。酸価がこの範囲内であると、樹脂組成物の保管安定性を向上させることができる。

【0150】

50

ここでいう酸価とは、分散剤 1 g 当たりと反応する水酸化カリウムの重量をいい、単位は $\text{mg KOH} / \text{g}$ である。分散剤 1 g を水酸化カリウム水溶液で滴定することにより求めることができる。酸価の値から、酸性基 1 mol 当たりの樹脂重量である酸当量（単位は g / mol ）を算出することができ、分散剤中の酸性基の数を求めることができる。

【0151】

ポリマー鎖を有する分散剤としては、アクリル樹脂系分散剤、ポリオキシアルキレンエーテル系分散剤、ポリエステル系分散剤、ポリウレタン系分散剤、ポリオール系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤が挙げられる。アルカリ現像液でのパターン加工性の観点から、アクリル樹脂系分散剤、ポリオキシアルキレンエーテル系分散剤、ポリエステル系分散剤、ポリウレタン系分散剤、ポリオール系分散剤が好ましい。

10

【0152】

<連鎖移動剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤とは、露光時のラジカル重合により得られるポリマー鎖の、ポリマー生長末端からラジカルを受け取り、他のポリマー鎖へのラジカル移動を介することが可能な化合物をいう。

【0153】

連鎖移動剤としては、チオール系連鎖移動剤が好ましい。チオール系連鎖移動剤としては、例えば、1, 4 - ビス(3 - メルカプトブタノイルオキシ)ブタン、1, 4 - ビス(3 - メルカプトプロピオニルオキシ)ブタン、1, 4 - ビス(チオグリコロイルオキシ)ブタン、エチレングリコールビス(チオグリコレート)、トリメチロールエタントリス(3 - メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(3 - メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、1, 3, 5 - トリス[(3 - メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス[(3 - メルカプトブタノイルオキシ)エチル]イソシアヌル酸、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3 - メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3 - メルカプトブチレート)などが挙げられる。チオール系連鎖移動剤は、これらを2種以上含有してもよい。

20

30

【0154】

<重合禁止剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤とは、露光時に発生したラジカル、又は、露光時のラジカル重合により得られるポリマー鎖の、ポリマー生長末端のラジカルを捕捉し、安定ラジカルとして保持することで、ラジカル重合を停止することが可能な化合物をいう。重合禁止剤を適量含有させることにより、現像後の残渣発生を抑制し、現像後の解像度を向上させることができる。これは、露光時に発生した過剰量のラジカル、又は、高分子量のポリマー鎖の生長末端のラジカルを重合禁止剤が捕捉することにより、過剰なラジカル重合の進行を抑制するためと推測される。

40

【0155】

重合禁止剤としては、フェノール系重合禁止剤が好ましい。フェノール系重合禁止剤としては、例えば、4 - メトキシフェノール、1, 4 - ヒドロキノン、1, 4 - ベンゾキノン、2 - t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、3 - t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、4 - t - ブチルカテコール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 5 - ジ - t - ブチル - 1, 4 - ヒドロキノン、2, 5 - ジ - t - アミル - 1, 4 - ヒドロキノン、“IRGANOX (登録商標)” 1010、同 1035、同 1076、同 1098、同 1135、同 1330、同 1726、同 1425、同 1520

50

、同 245、同 259、同 3114、同 565、同 295（以上、何れも B A S F 製）が挙げられる。

【0156】

<増感剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、増感剤を含有することが好ましい。増感剤とは、露光によるエネルギーを吸収し、内部転換及び項間交差によって励起三重項の電子を生じ、前述した(D)光重合開始剤などへのエネルギー移動を介することが可能な化合物をいう。増感剤を含有させることにより、露光時の感度を向上させることができる。これは、(D)光重合開始剤などが吸収を持たない、長波長の光を増感剤が吸収し、そのエネルギーを増感剤から(D)光重合開始剤などへエネルギー移動をすることで、光反応効率を向上させることができるためであると推測される。

10

【0157】

増感剤としては、チオキサントン系増感剤が好ましい。チオキサントン系増感剤としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンが挙げられる。

【0158】

<架橋剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤とは、樹脂と結合可能な架橋性基を有する化合物をいう。架橋剤を含有させることにより、硬化膜の硬度及び耐薬品性を向上させることができる。これは、架橋剤により、樹脂組成物の硬化膜に新たな架橋構造を導入することができるため、架橋密度が向上するためと推測される。架橋剤としては、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、オキセタニル基などの熱架橋性を、分子内に二つ以上有する化合物が好ましい。

20

【0159】

感光性樹脂組成物における架橋剤の含有量は、(A)アルカリ可溶性樹脂及び(C)ラジカル重合性化合物の合計100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましい。含有量がこの範囲内であると、硬化膜の硬度及び耐薬品性を向上させることができる。

30

【0160】

一方、感光性樹脂組成物における架橋剤の含有量は、70質量部以下が好ましく、60質量部以下がより好ましく、50質量部以下がさらに好ましい。含有量がこの範囲内であると、硬化膜の硬度及び耐薬品性を向上させることができる。

【0161】

<シランカップリング剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、シランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤とは、加水分解性のシリル基又はシラノール基を有する化合物をいう。感光性樹脂組成物がシランカップリング剤を含有することにより、樹脂組成物の硬化膜と下地の基板界面における相互作用が増大し、下地の基板との密着性及び硬化膜の耐薬品性を向上させることができる。

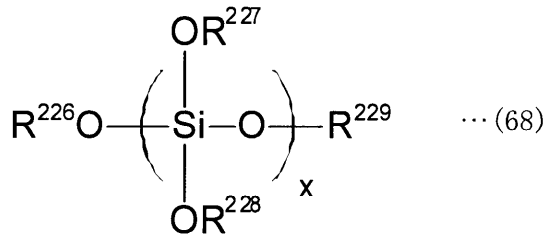
40

【0162】

シランカップリング剤としては、三官能オルガノシラン、四官能オルガノシラン、シリケート化合物が好ましい。三官能オルガノシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシランなどが挙げられる。四官能オルガノシラン又はシリケート化合物としては、例えば、下記一般式(68)で表されるオルガノシランが挙げられる。

【0163】

【化 8】



【0164】

10

一般式(68)において、 $\text{R}^{226} \sim \text{R}^{229}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アシル基又はアリール基を表し、 x は1～15の整数を表す。 $\text{R}^{226} \sim \text{R}^{229}$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基又は炭素数6～15のアリール基が好ましく、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアシル基又は炭素数6～10のアリール基がより好ましい。上記のアルキル基、アシル基及びアリール基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。

【0165】

20

一般式(68)で表されるオルガノシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラアセトキシシランなどの四官能オルガノシラン、メチルシリケート51(扶桑化学工業(株)製)、Mシリケート51、シリケート40、シリケート45(以上、何れも多摩化学工業(株)製)、メチルシリケート51、メチルシリケート53A、エチルシリケート40、エチルシリケート48(以上、何れもコルコート(株)製)などのシリケート化合物が挙げられる。

【0166】

< 溶剤 >

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、溶剤を含有することが好ましい。溶剤とは、樹脂組成物中に含有させる各種樹脂及び各種添加剤を溶解させることができる化合物をいう。感光性樹脂組成物に溶剤を含有させることにより、樹脂組成物中に含有させる各種樹脂及び各種添加剤を均一に溶解させ、硬化膜の透過率を向上させることができる。また、感光性樹脂組成物に溶剤を含有させることにより、樹脂組成物の粘度を任意に調整することができ、基板上に所望の膜厚で成膜することができる。加えて、感光性樹脂組成物に溶剤を含有させることにより、樹脂組成物の表面張力又は塗布時の乾燥速度などを任意に調整することができ、塗布時のレベリング性及び塗膜の膜厚均一性を向上させることができる。

30

【0167】

溶剤としては、各種樹脂及び各種添加剤の溶解性の観点から、アルコール性水酸基を有する化合物、カルボニル基を有する化合物、エーテル結合を3つ以上有する化合物が好ましい。加えて、大気圧下の沸点が、110～250である化合物が溶剤としてより好ましい。沸点を110以上とすることで、塗布時に適度に溶剤が揮発して塗膜の乾燥が進行するため、塗布ムラを抑制し、膜厚均一性を向上させることができる。一方、沸点を250以下とすることで、塗膜中に残存する溶剤量を低減することができるため、熱硬化時の膜収縮量を低減させることができ、硬化膜の平坦性を高め、膜厚均一性を向上させることができる。

40

【0168】

(B)着色剤として、(B-1)有機顔料を含有する場合、溶剤としては、カルボニル基及び/又はエステル結合を有する溶剤が好ましい。カルボニル基及び/又はエステル結合を有する溶剤を含有させることで、(B-1)有機顔料の分散安定性を向上させることができる。分散安定性の観点から、溶剤としては、アセテート結合を有する溶剤がより好ましい。アセテート結合を有する溶剤を含有させることで、(B-1)有機顔料の分散安

50

定性を向上させることができる。アセテート結合を有する溶剤としては、例えば、3-メトキシ-n-ブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【0169】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物において、溶剤に占める、カルボニル基及び/又はエステル結合を有する溶剤の含有比率は、30~100質量%の範囲内が好ましく、50~100質量%の範囲内がより好ましく、70~100質量%の範囲内がさらに好ましい。含有比率が上記範囲内であると、(B-1)有機顔料の分散安定性をより向上させることができる。

【0170】

<その他の添加剤>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物は、さらに、他の樹脂又はそれらの前駆体を含有しても構わない。他の樹脂又はそれらの前駆体としては、例えば、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリシロキサン樹脂、ウレア樹脂、ポリウレタンやそれらの前駆体が挙げられる。

【0171】

<感光性樹脂組成物の製造方法>

画素分割層および/または平坦化層を構成する原料である感光性樹脂組成物の、代表的な製造方法について説明する。例えば、(B)着色剤が(B-1)有機顔料を含有する場合、(A)アルカリ可溶性樹脂の溶液に分散剤を加え、分散機を用いて、この混合溶液に(B-1)有機顔料を分散させ、顔料分散液を調製することが好ましい。次に、この顔料分散液に、(C)ラジカル重合性化合物、(D)光重合開始剤、必要に応じてその他の添加剤及び任意の溶剤を加え、20分~3時間攪拌して均一な溶液とすることが好ましい。攪拌後、得られた溶液をろ過することにより、感光性樹脂組成物が得られる。

【0172】

分散機としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー、3本ロールミル、高速度衝撃ミルなどが挙げられる。分散機は、分散効率化及び微分散化の観点から、ビーズミルが好ましい。ビーズミルとしては、例えば、コボールミル、バスケットミル、ピンミル、ダイノールミルなどが挙げられる。ビーズミルのビーズ素材としては、例えば、チタニアビーズ、ジルコニアビーズ、ジルコンビーズなどが挙げられる。ビーズミルのビーズ径としては、0.01~6mmが好ましく、0.015~5mmがより好ましく、0.03~3mmがさらに好ましい。(B-1)有機顔料の一次粒子径及び一次粒子が凝集して形成された二次粒子の粒子径が、数百nm以下の場合、ビーズ径が0.015~0.1mmの微小なビーズが好ましい。この場合、微小なビーズと顔料分散液とを分離することが可能な、遠心分離方式によるセパレータを備えるビーズミルが好ましい。一方、(B-1)有機顔料が、数百nm以上の粗大な粒子を含む場合、分散効率化の観点から、ビーズ径が0.1~6mmのビーズが好ましい。

【0173】

<光学濃度>

本発明において、感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜の膜厚1 μ m当たりの光学濃度(以下、OD)は、0.7以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。光学濃度が上記範囲内であると、硬化膜によって遮光性を向上させることができるため、有機ELディスプレイ又は液晶ディスプレイなどの表示装置において、電極配線の可視化や外光反射をより低減し、画像表示におけるコントラストを向上させることができる。一方、感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜の膜厚1 μ m当たりの光学濃度は、4.0以下が好ましく、3.0以下がさらに好ましい。光学濃度が上記範囲内であると、露光時の感度を向上させることができる。感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜の膜厚1 μ m当たりの光学濃度は、上述した(B)着色剤の組成及び含有比率により調節することができる。

【0174】

<有機EL表示装置の製造方法>

本発明の有機EL表示装置の製造方法の一例について、図2を参照して説明する。図2においては、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜を遮光性の画素分割層として用いている。なお、図2の(1)~(7)は、以下の(1)~(7)のプロセスにそれぞれ対応している。

【0175】

(1) ガラス基板101上に、薄膜トランジスタ(以下、「TFT」)102を形成し、TFT平坦化層用の感光性材料を成膜し、フォトリソグラフィーによってパターン加工した後、熱硬化させてTFT平坦化層として硬化膜103を形成する。

(2) マグネシウムと銀の合金をスパッタにより成膜し、フォトレジストを用いてエッチングによりパターン加工し、第一電極として反射電極104を形成する。

(3) 本発明のネガ型感光性樹脂組成物を塗布及びプリベークして、プリベーク膜105aを形成する。

(4) 所望のパターンを有するマスク106を介して、活性化学線107を照射する。

(5) 現像してパターン加工をした後、必要に応じてブリーチング露光及びミドルベークし、熱硬化させることで、遮光性の画素分割層として、所望のパターンを有する硬化パターン105bを形成する。

(6) EL発光材料を、マスクを介した蒸着によって成膜してEL発光層(発光画素)108を形成し、ITOをスパッタにより成膜し、フォトレジストを用いてエッチングによりパターン加工し、第二電極として透明電極109を形成する。

(7) 平坦化膜用の感光性材料を成膜し、フォトリソグラフィーによってパターン加工した後、熱硬化させて平坦化用の硬化膜110を形成し、その後、カバーガラス111を接合させることで、有機EL表示装置を得る。

【0176】

<第一電極又は第二電極をパターン加工する工程>

第一電極又は第二電極をパターン加工する方法としては、例えば、エッチングが挙げられる。以下に、第一電極をエッチングによりパターン加工する方法を例に説明する。

基板上に第一電極を構成する材料を塗布した後、第一電極上にフォトレジストを塗布し、プリベークすることが好ましい。その後、フォトレジストを露光及び現像することにより、フォトリソグラフィーにより、第一電極上にフォトレジストのパターンを形成することが好ましい。現像後、得られたパターンを加熱処理することが好ましい。加熱処理することにより、フォトレジストの熱硬化により耐薬品性及びドライエッチング耐性が向上することから、フォトレジストのパターンをエッチングマスクとして好適に用いることができる。加熱処理装置としては、例えば、オープン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置、レーザーアニール装置などが挙げられる。加熱処理温度は70~200が好ましく、加熱処理時間は30秒間~数時間が好ましい。

【0177】

次に、フォトレジストのパターンをエッチングマスクとして、第一電極をエッチングによりパターン加工することが好ましい。エッチング方法としては、例えば、エッチング液を用いるウェットエッチングや、エッチングガスを用いるドライエッチングなどが挙げられる。エッチング液としては、酸性またはアルカリ性のエッチング液や有機溶媒などが挙げられる。エッチング液は、これらを2種以上用いてもよい。

【0178】

エッチング後、第一電極上に残存するフォトレジストを除去することにより、第一電極のパターンが得られる。

【0179】

<感光性樹脂組成物を塗布する工程>

感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、マイクログラビアコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、カーテンフローコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティングなどが挙げられる。また、感光性樹脂組成物をパターン状に塗布する方法としては、例えば、凸版印刷、凹版印刷、孔版

印刷、平版印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、オフセット印刷、レーザー印刷などが挙げられる。

【0180】

塗布膜厚は、塗布方法、感光性樹脂組成物の固形分濃度や粘度などによって異なるが、塗布及びプリベーク後の膜厚が0.1~30μmになるように塗布することが好ましい。

【0181】

感光性樹脂組成物を塗布した後、プリベークして成膜することが好ましい。プリベークに用いる加熱処置装置としては、例えば、オープン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置、レーザーアニール装置などが挙げられる。プリベーク温度は50~150℃が好ましく、プリベーク時間は30秒間~数時間が好ましい。80℃で2分間プリベークした後、120℃で2分間プリベークするなど、二段以上の多段でプリベークしても構わない。

10

【0182】

<感光性樹脂組成物膜をパターン加工する工程>

平坦化層および/または画素分割層をパターン加工する方法としては、例えば、フォトリソグラフィにより直接パターン加工する方法、エッチングによりパターン加工する方法が挙げられる。工程数の削減による生産性の向上及びプロセスタイム短縮の観点から、フォトリソグラフィにより直接パターン加工する方法が好ましい。

【0183】

前述の方法により形成した感光性樹脂組成物のプリベーク膜に、ステッパー、ミラープロジェクションマスクアライナー(MPA)又はパラレルライトマスクアライナー(PLA)などの露光機を用いて露光することが好ましい。露光時に照射する活性化学線としては、例えば、紫外線、可視光線、電子線、X線、KrF(波長248nm)レーザー、ArF(波長193nm)レーザーなどが挙げられる。水銀灯のj線(波長313nm)、i線(波長365nm)、h線(波長405nm)、g線(波長436nm)を用いることが好ましい。露光量は、通常100~40,000J/m²(10~4,000mJ/cm²)程度(i線照度計の値)であり、必要に応じて所望のパターンを有するマスクを介して露光することができる。

20

【0184】

露光後、自動現像装置などを用いて現像することが好ましい。感光性樹脂組成物が、ネガ型の感光性を有する場合、現像後、未露光部が現像液で除去され、レリーフ・パターンを得ることができる。

30

【0185】

現像液としては、アルカリ現像液や有機溶媒が一般的に用いられる。アルカリ現像液としては、有機系のアルカリ溶液、アルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましく、環境面の観点から、アルカリ性を示す化合物の水溶液すなわちアルカリ水溶液がより好ましい。

【0186】

有機系のアルカリ溶液又はアルカリ性を示す化合物としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0187】

現像方法としては、例えば、露光後の膜に現像液を塗布する方法が挙げられる。露光後の膜は、現像液に5秒間~10分間接触させることが好ましい。

40

【0188】

現像後、得られたレリーフ・パターンを、リンス液で洗浄することが好ましい。リンス液としては、現像液としてアルカリ水溶液を用いた場合、水が好ましい。

【0189】

パターン形成した感光性樹脂膜に、ブリーチング露光をしても構わない。ブリーチング露光をすることにより、熱硬化後のパターン形状を任意に調整することができ、硬化膜の透明性を向上させることができる。

【0190】

50

<感光性樹脂組成物の硬化物を得る工程>

感光性樹脂組成物膜またはそのパターンを熱硬化することにより、平坦化層および/または画素分割層を形成することができる。熱硬化に用いられる加熱処理装置としては、ブリークに用いられる加熱処理装置として例示したものが挙げられる。感光性樹脂組成物のパターンを加熱して熱硬化させることにより、硬化膜の耐熱性を向上させることができるとともに、低テーパ形状のパターンを形成することができる。

【0191】

熱硬化温度は、150 以上が好ましく、250 以上がさらに好ましい。熱硬化温度が上記範囲内であると、硬化膜の耐熱性を向上させることができるとともに、熱硬化後のパターン形状をより低テーパ化させることができる。一方、タクトタイム短縮の観点から、熱硬化温度は、500 以下が好ましく、400 以下がさらに好ましい。

10

【0192】

熱硬化時間は、1分間以上が好ましく、30分間以上が特に好ましい。熱硬化時間が上記範囲内であると、熱硬化後のパターン形状をより低テーパ化させることができる。

【0193】

<発光画素の作製>

発光画素は、例えば、マスク蒸着法やインクジェット法によって形成することができる。代表的なマスク蒸着法として、蒸着マスクを用いて有機化合物を蒸着してパターンングする方法で、所望のパターンを開口部とした蒸着マスクを基板の蒸着源側に配置して蒸着を行う方法が挙げられる。

20

【実施例】

【0194】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、用いた化合物のうち略語を使用しているものについて、名称を以下に示す。

4-MOP：4-メトキシフェノール

AIBN：2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)

BAHF：2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

BFE：1,2-ビス(4-ホルミルフェニル)エタン

BHPF：9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン

30

S0100CF：“IRGAPHOR(登録商標)”BLACK S0100CF(BASF製；一次粒子径40~80nmのベンゾフラノン系黒色顔料)

cyEpoTMS：2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

DBA：ジベンジルアミン

DFA：N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール

DMF：N,N-ジメチルホルムアミド

DMAEM：メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル

DPHA：“KAYARAD(登録商標)”DPHA(日本化薬(株)製；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

40

GMA：メタクリル酸グリシジル

ICl：一塩化ヨウ素

ITO：酸化インジウムスズ

KI：ヨウ化カリウム

MAA：メタクリル酸

MMAM：メタクリル酸メチル

MAMP：3-アミノフェノール；メタアミノフェノール

MBA：3-メトキシ-n-ブチルアセテート

Mg：マグネシウム

Ag：銀

NA：5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物；ナジック酸無水物

50

Na₂S₂O₃ : チオ硫酸ナトリウム

NCI - 831 : “アデカアークルズ (登録商標)” NCI - 831 ((株) ADEKA 製 ; 1 - (9 - エチル - 6 - ニトロ - 9H - カルバゾール - 3 - イル) - 1 - [2 - メチル - 4 - (1 - メトキシプロパン - 2 - イルオキシ) フェニル] メタノン - 1 - (O - アセチル) オキシム)

NDM : ノルマルドデシルメルカプタン

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン

ODPA : ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物 ; オキシジフタル酸二無水物

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PHA : フタル酸無水物

PI : ポリイミド

S - 20000 : “SOLSPERSE (登録商標)” 20000 (Lubrizol 製 ; ポリエーテル系分散剤)

SiDA : 1 , 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン

STR : スチレン

TCDM : メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル ; ジメチロール - トリシクロデカンジメタアクリレート

THF : テトラヒドロフラン

MCS : m - クレゾール

ASL : アニソール

OXAH : シュウ酸二水和物

MIBK : メチルイソブチルケトン

HAD : ホルムアルデヒド。

【0195】

合成例 1 アクリル樹脂 (AC - 1) の合成

三口フラスコに、AIBNを0.821g (1mol%)、PGMEAを29.29g 仕込んだ。次に、MAAを21.52g (50mol%)、TCDMを22.03g (20mol%)、STRを15.62g (30mol%) 仕込み、室温でしばらく攪拌して、フラスコ内をバブリングによって十分に窒素置換した後、70 で5時間攪拌した。次に、得られた溶液に、PGMEA 59.47gにGMAを14.22g (20mol%)、DBAを0.676g (1mol%)、4-MOPを0.186g (0.3mol%) 溶かした溶液を添加し、90 で4時間攪拌して、アクリル樹脂 (AC - 1) の溶液を得た。得られたアクリル樹脂 (AC - 1) のMwは15,000、カルボン酸当量は500g/molであり、二重結合当量は730g/mol、アルカリ溶解速度は5500nm/minであった。

【0196】

合成例 2 アクリル樹脂 (AC - 2) の合成

三口フラスコに、PGMEAを200g仕込んだ。次に、90 まで昇温を行い、DMAEAM 10g (20mol%)、MAA 50g (50mol%)、STR 20g (30mol%)、MMAM 8g (10mol%)、AIBN 4g (1mol%)、NDM 3g (1mol%) を混合したものを滴下用ポンプにて3時間かけて滴下し、攪拌した。その後、反応容器内を空気で置換してGMA 20g (20mol%) を滴下用ポンプにて1時間かけて滴下して付加反応させ、さらに2時間容器内を攪拌し、アクリル樹脂 (AC - 2) の溶液を得た。得られたアクリル樹脂 (AC - 2) のMwは5000、カルボン酸当量は750g/molであり、二重結合当量は600g/mol、アルカリ溶解速度は6000nm/minであった。

【0197】

合成例 3 カルド系樹脂 (CD - 1) の合成

三口フラスコに、BHPFを35.04g (100mol%)、MBAを40.31g

10

20

30

40

50

秤量して溶解させた。ここに、MBA 30.00 gにODPAを27.92 g (90 mol %)、末端封止剤として、PHAを2.96 g (20 mol %)溶かした溶液を添加し、20 で1時間攪拌した。その後、窒素雰囲気下、150 で5時間攪拌した。反応終了後、得られた溶液に、MBA 10.00 gにGMAを14.22 g (100 mol %)、DBAを0.135 g (1 mol %)、4-MOPを0.037 g (3 mol %)溶かした溶液を添加し、90 で4時間攪拌して、カルド系樹脂(CD-1)の溶液を得た。得られたカルド系樹脂(CD-1)のMwは4,000、カルボン酸当量は800 g/molであり、二重結合当量は800 g/mol、アルカリ溶解速度は7000 nm/minであった。

【0198】

合成例4 ポリイミド前駆体(PIP-1)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、ODPAを31.02 g (0.10 mol; 全カルボン酸及びその誘導体に由来する構造単位に対して100 mol %)、NMPを150 g秤量して溶解させた。ここに、NMP 50 gにBAHFを25.64 g (0.070 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して56.0 mol %)、SiDAを1.24 g (0.0050 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して4.0 mol %)溶かした溶液を添加し、20 で1時間攪拌し、次いで50 で2時間攪拌した。次に、末端封止剤として、NMP 15 gにMAPを5.46 g (0.050 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して40.0 mol %)溶かした溶液を添加し、50 で2時間攪拌した。その後、NMP 15 gにDFAを23.83 g (0.20 mol)を溶かした溶液を10分間かけて滴下した。滴下終了後、50 で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温に冷却した後、反応溶液を水3 Lに投入し、析出した固体沈殿をろ過して得た。得られた固体を水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で24時間乾燥し、ポリイミド前駆体(PIP-1)を得た。得られたポリイミド前駆体(PIP-1)のMwは20000、カルボン酸当量は450 g/mol、アルカリ溶解速度は400 nm/minであった。

【0199】

合成例5 ポリベンゾオキサゾール前駆体(PBOP-1)の合成

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器及び冷却管を付けた500 mL丸底フラスコに、BAHFを34.79 g (0.095 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して95.0 mol %)、SiDAを1.24 g (0.0050 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して5.0 mol %)、NMPを70.00 g秤量して、溶解させた。ここに、NMP 20.00 gに、BFEを19.06 g (0.080 mol; 全カルボン酸及びその誘導体に由来する構造単位に対し66.7 mol %)溶かした溶液を添加し、20 で1時間攪拌し、次いで50 で2時間攪拌した。次に、末端封止剤として、NMP 10 gにNAを6.57 g (0.040 mol; 全カルボン酸及びその誘導体に由来する構造単位に対し33.3 mol %)溶かした溶液を添加し、50 で2時間攪拌した。その後、窒素雰囲気下、100 で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水3 Lに投入し、析出した固体沈殿をろ過して得た。得られた固体を水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で24時間乾燥し、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で24時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体(PBOP-1)を得た。得られたポリベンゾオキサゾール前駆体(PBO-P)のMwは20000、カルボン酸当量は330 g/mol、アルカリ溶解速度は300 nm/minであった。

【0200】

合成例6 ポリイミド樹脂(PI-1)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、BAHFを31.13 g (0.085 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して77.3 mol %)、SiDAを6.21 g (0.0050 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して4.5 mol %)、末端封止剤として、MAPを2.18 g (0.020 mol; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して9.5 mol %)、NMPを150.00 g秤量

10

20

30

40

50

して溶解させた。ここに、NMP 50.00 g に ODPA を 31.02 g (0.10 mol ; 全カルボン酸及びその誘導体に由来する構造単位に対して 100 mol %) 溶かした溶液を添加し、20 で 1 時間攪拌し、次いで 50 で 4 時間攪拌した。その後、キシレン 15 g を添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150 で 5 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水 3 L に投入し、析出した固体沈殿をろ過して得た。得られた固体を水で 3 回洗浄した後、80 の真空乾燥機で 24 時間乾燥し、ポリイミド樹脂 (PI-1) を得た。得られたポリイミド樹脂 (PI-1) の Mw は 27000、カルボン酸当量は 350 g/mol、アルカリ溶解速度は 1200 nm/min であった。

【0201】

合成例 7 ポリベンゾオキサゾール樹脂 (PBO-1) の合成

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器及び冷却管を付けた 500 mL 丸底フラスコに、BAHF を 34.79 g (0.095 mol ; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して 95.0 mol %)、SiDA を 1.24 g (0.0050 mol ; 全アミン及びその誘導体に由来する構造単位に対して 5.0 mol %)、NMP を 75.00 g 秤量して、溶解させた。ここに、NMP 25.00 g に、BFE を 19.06 g (0.080 mol ; 全カルボン酸及びその誘導体に由来する構造単位に対し 66.7 mol %)、末端封止剤として、NA を 6.57 g (0.040 mol ; 全カルボン酸及びその誘導体に由来する構造単位に対し 33.3 mol %) 溶かした溶液を添加し、20 で 1 時間攪拌し、次いで 50 で 1 時間攪拌した。その後、窒素雰囲気下、200 以上で 10 時間加熱攪拌し、脱水反応を行った。反応終了後、反応溶液を水 3 L に投入し、析出した固体沈殿をろ過して得た。得られた固体を水で 3 回洗浄した後、80 の真空乾燥機で 24 時間乾燥し、水で 3 回洗浄した後、80 の真空乾燥機で 24 時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール樹脂 (PBO-1) を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂 (PBO-1) の Mw は 25000、カルボン酸当量は 330 g/mol、アルカリ溶解速度は 500 nm/min であった。

【0202】

合成例 8 ノボラック樹脂 (NL-1) の合成

三口フラスコに、MCS を 70.29 g (0.65 mol)、ASL を 37.85 g (0.35 mol)、OXAH を 0.62 g (0.005 mol)、MIBK を 198.85 g 秤量して溶解させた。ここに、HAD (37 質量%の水溶液) を 243.49 g (3.00 mol) 添加し、95 で 5 時間攪拌した。その後、内温を 1 時間 30 分かけて 180 に昇温して水を系外へ留去した。その後、さらに内温を 195 に昇温し、150 torr (2.0 kPa) の減圧下、未反応のモノマーを留去して除去した。混合溶液を室温に冷却して、混合溶液中に溶解している樹脂を析出させ、ノボラック樹脂 (NL-1) を得た。得られたノボラック樹脂 (NL-1) の Mw は 5,000、カルボン酸当量は 310 g/mol、アルカリ溶解速度は 400 nm/min であった。

合成例 1 ~ 8 の組成を、表 1 ~ 7 に示す。

【0203】

10

20

30

【表 1】

	ポリマー	モノマー [mol比]					カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		酸性基を有する化合物	塩基性を有する化合物	芳香族基を有する化合物	脂環式基を有する化合物	エチレン性二重結合及びエポキシ基を有する不飽和化合物		
合成例 1	アクリル樹脂 (AC-1)	MAA (50)	-	STR (30)	TCDM (20)	GMA (20)	500	730
合成例 2	アクリル樹脂 (AC-2)	MAA (50)	DMAEAM (20)	STR (30)	-	GMA (20)	750	600

(表1)

10

20

30

40

【表 2】

	ポリマー	モノマー [mol比]				カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		芳香族基を二つ以上及びヒドロキシ基を有する化合物	テトラカルボン酸二無水物	末端封止剤	エチレン性二重結合及びエポキシ基を有する不飽和化合物		
合成例 3	カルド系樹脂 (CD-1)	BHPF (100)	ODPA (90)	PHA (20)	GMA (100)	800	800

(表2)

10

20

30

40

【表3】

(表3)

	ポリマー	モノマー [mol比]			カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		テトラカルボン酸 及びその誘導体	ジアミン 及び その誘導体	末端 封止剤		
合成例 4	ポリイミド 前駆体 (PIP-1)	ODPA (100)	BAHF (70) SiDA (5)	MAP (50)	450	-

【0206】

【表 4】

(表4)

	ポリマー	モノマー [mol比]			カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		ジホルミル化合物及びその誘導体	ビスアミノフェノール化合物及びその誘導体 ジヒドロキシジアミン及びその誘導体	末端封止剤		
合成例 5	ポリベンゾ オキサゾール 前駆体 (PBOP-1)	BFE (80)	BAHF (95)	SiDA (5)	NA (40)	-

10

20

30

40

【表5】

(表5)

	ポリマー	モノマー [mol比]			カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		テトラカルボン酸 及びその誘導体	ジアミン 及び その誘導体	末端 封止剤		
合成例 6	ポリイミド 樹脂 (PI-1)	ODPA (100)	BAHF (85) SiDA (5)	MAP (20)	350	-

【 0 2 0 8 】

【表6】

	ポリマー	モノマー [mol比]			カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		ジホルミル化合物及びその誘導体	ビスアミノフェノール化合物及びその誘導体ジヒドロキシジアミン及びその誘導体	末端封止剤		
合成例 7	ポリベンゾ オキサゾール 樹脂 (PBO-1)	BFE (80)	BAHF (95)	SiDA (5)	NA (40)	-

(表6)

【表7】

(表7)

	ポリマー	モノマー [mol比]			カルボン酸当量 [g/mol]	二重結合当量 [g/mol]
		フェノール化合物	活性芳香族化合物	アルデヒド化合物		
合成例 8	ノボラック樹脂 (NL-1)	MCS (65)	ASL (35)	HAD (300)	310	-

10

【0210】

調製例1 顔料分散液 (Bk-1) の調製

顔料として S0100CF、樹脂として、合成例6で得られたポリイミド樹脂 (PI-1)、分散剤として S-20000 (DP-1) を質量比で顔料/樹脂/分散剤 = 60/30/10 (質量比) になるように秤量して混合し、溶剤として、PGMEA を固形分濃度が15質量%になるように加え、顔料分散用のセラミックビーズとして、0.10mm のジルコニア粉碎ボールが75%充填された縦型ビーズミルに、得られた液を供給し、3時間処理して、固形分濃度15質量%、顔料/樹脂/分散剤 = 60/30/10 (質量比) の顔料分散液 (Bk-1) を得た。得られた顔料分散液中の顔料の数平均粒子径は50nmであった。調製例1の組成を表8に示す。

20

【0211】

【表8】

(表8)

	顔料分散液	(A)アルカリ可溶性樹脂	(B)着色剤	分散剤
調整例1	Bk-1	PI-1	S0100CF	DP-1

30

【0212】

各実施例および比較例に用いた原料の評価、各実施例および比較例における特性評価は以下の方法により行った。

【0213】

(1) (A)アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量

GPC分析装置 (HLC-8220; 東ソー(株)製) を用い、流動層として THF 又は NMP 又は クロロホルム を用いて、「JIS K7252-3:2008」に基づき、常温付近での方法により、ポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

40

【0214】

(2) (A)アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度

樹脂を γ -ブチロラクトンに溶解した溶液を、Siウェハ上にスピンコーター (MS-A100; ミカサ(株)製) を用いて任意の回転数でスピンコーティングにより塗布した後、ホットプレート (SCW-636; 大日本スクリーン製造(株)製) を用いて120で4分間プリベークし、膜厚 $10.0 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$ のプリベーク膜を作製した。

作製したプリベーク膜を、フォトリソグラフィ用小型現像装置 (AC3000; 滝沢産業(株)製) を用いて、2.38質量% TMAH水溶液で60秒間現像し、水で30秒間リンスした後の膜厚減少値をアルカリ溶解速度 (単位は nm/min) として、以下の式に従って算出した。

50

膜厚減少値 = 現像前の膜厚値 - 現像後の膜厚値。

【0215】

(3) (A) アルカリ可溶性樹脂の酸価

電位差自動滴定装置 (AT-510; 京都電子工業(株)製) を用い、滴定試薬として 0.1 mol/L の NaOH / エタノール溶液、滴定溶剤としてキシレン / DMF = 1 / 1 (質量比) を用いて、「JIS K2501:2003」に基づき、電位差滴定法により、酸価 (単位は mg KOH / g) を測定した。

【0216】

(4) (A) アルカリ可溶性樹脂の二重結合当量

電位差自動滴定装置 (AT-510; 京都電子工業(株)製) を用い、ヨウ素供給源として ICl 溶液 (ICl₃ = 7.9 g、I₂ = 8.9 g、AcOH = 1,000 mL の混合溶液)、未反応ヨウ素の捕捉水溶液として 100 g/L の KI 水溶液、滴定試薬として 0.1 mol/L の Na₂S₂O₃ 水溶液を用いて、「JIS K0070:1992」の「6.よう素価」に基づき、ウィイス法により、樹脂のヨウ素価を測定した。測定したヨウ素価 (単位は g I / 100 g) の値から、二重結合当量 (単位は g / mol) を算出した。

10

【0217】

(5) 画素分割層の OD 値

各実施例および比較例により得られた有機 EL 表示装置の画素分割層について、光学濃度計 (361TVISUAL; X-Rite社製) を用いて、硬化膜の入射光及び透過光の強度をそれぞれ測定し、以下の式 (X) より遮光性 OD 値を算出した。

20

$$OD \text{ 値} = \log_{10} (I_0 / I) \quad \dots \text{式 (X)}$$

I_0 : 入射光強度

I : 透過光強度。

【0218】

(6) 画素分割層の金属元素およびハロゲン元素量

各実施例および比較例により得られた有機 EL 表示装置の画素分割層中に、IMX-3500RS (アルパック社製) を用いて、塩素およびリチウムイオンをそれぞれ 3.5×10^{14} 個/cm²、 1.2×10^{14} 個/cm² 注入し、相対感度係数 (RSF) を算出した。

30

得られた相対感度係数を基に、下記式により、TOF-SIMS 分析から、画素分割層中、層表面から 0.5 μm 付近の金属元素およびハロゲン元素 (対象元素) 濃度をそれぞれ定量した。

$$\text{対象元素濃度} = \text{RSF (atom/cm}^3\text{)} \times \text{対象元素イオン強度 (counts)} / \text{硬化膜のイオン強度 (counts)}。$$

【0219】

(7) 表示装置の長期信頼性

各実施例および比較例により得られた有機 EL 表示装置を、10 mA/cm² で直流駆動にて 250 時間、500 時間、1000 時間発光させ、それぞれの発光時間における発光画素の面積に対する発光部の面積率 (画素発光面積率) を測定した。250 時間、500 時間、1000 時間経過後の画素発光面積率が 80% 以上であれば長期信頼性が優れていると言え、90% 以上であればより好ましい。

40

【0220】

[実施例 1]

黄色灯下、NCI-831 を 0.256 g 秤量し、MBA を 10.186 g 添加し、攪拌して溶解させた。次に、合成例 2 で得られたアクリル樹脂 (AC-2) の 30 質量% の MBA 溶液を 0.015 g、合成例 6 で得られたポリイミド樹脂 (PI-1) の 30 質量% の MBA 溶液を 0.285 g、DPHA の 80 質量% の MBA 溶液を 1.422 g 添加して攪拌し、均一溶液として調合液を得た。次に、調製例 1 で得られた顔料分散液 (Bk-1) を 12.968 g 秤量し、ここに、上記で得られた調合液を 12.032 g 添加し

50

て攪拌し、均一溶液とした。さらに、5%塩化ナトリウム水溶液0.01gを添加し、その後、得られた溶液を0.45 μ mのフィルターでろ過し、組成物1を調製した。

【0221】

有機EL表示装置を以下の方法により作製した。作製手順について、図3A~図3Dを参照して説明する。まず、38mm \times 46mmの無アルカリガラス基板201の全面に、スピコート（MS-A100；ミカサ（株）製）を用いてスピコーティングにより組成物1を塗布した後、ホットプレート（SCW-636；大日本スクリーン製造（株）製）を用いて100で120秒間プリベークし、膜厚2.0 μ mのプリベーク膜を作製した。

【0222】

作製したプリベーク膜を、両面アライメント片面露光装置（マスクアライナーPEM-6M；ユニオン光学（株）製）を用いて、フォトマスクを介して、超高圧水銀灯のi線、h線及びg線で全面露光した後、フォトリソグラフィ用小型現像装置（AC3000；滝沢産業（株）製）を用いて、2.38質量%TMAH水溶液で60秒間現像し、水で30秒間リンスした。この基板を、高温イナートガスオーブン（INH-9CD-S；光洋サーモシステム（株）製）を用いて、230で熱硬化させ、膜厚約1.0 μ mの平坦化層202を作製した。

【0223】

次に、スパッタ法によりITO透明導電膜100nmを形成し、第一電極203としてエッチングし、透明電極を形成した。また、第二電極を取り出すため補助電極204も同時に形成した（図3A）。得られた基板をセミコクリーン56（商品名、フルウチ化学（株）製）で10分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。次に、この基板全面に、組成物1をスピコート（MS-A100；ミカサ（株）製）を用いて任意の回転数でスピコーティングにより塗布した後、ホットプレート（SCW-636；大日本スクリーン製造（株）製）を用いて100で120秒間プリベークし、膜厚約2.0 μ mのプリベーク膜を作製した。

【0224】

作製したプリベーク膜を、両面アライメント片面露光装置（マスクアライナーPEM-6M；ユニオン光学（株）製）を用いて、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯のi線、h線及びg線でパターンニング露光した後、フォトリソグラフィ用小型現像装置（AC3000；滝沢産業（株）製）を用いて、2.38質量%TMAH水溶液で60秒間現像し、水で30秒間リンスした。このようにして、幅50 μ m、長さ260 μ mの開口部が幅方向にピッチ155 μ m、長さ方向にピッチ465 μ mで配置され、それぞれの開口部が、第一電極が露出した形状の画素分割層205を、基板有効エリアに限定して形成した（図3B）。なお、この開口部が、最終的に有機EL表示装置の発光画素となる。また、基板有効エリア（表示エリア）は16mm四方にし、開口率18%の画素分割層205を設け、その画素分割層205の厚さは約1.0 μ mで形成した。

【0225】

得られた基板に窒素プラズマ処理を行った後、真空蒸着法により発光層を含む有機EL層206を形成した（図3C）。なお、蒸着時の真空度は 1×10^{-3} Pa以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。まず、正孔注入層として化合物（HT-1）を10nm、正孔輸送層として化合物（HT-2）を50nm蒸着した。次に発光層に、ホスト材料としての化合物（GH-1）とドープ材料としての化合物（GD-1）を、ドープ濃度が10%になるようにして40nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として化合物（ET-1）と化合物（LiQ）を体積比1：1で40nmの厚さに積層した。有機EL層で用いた化合物の構造を以下に示す。

【0226】

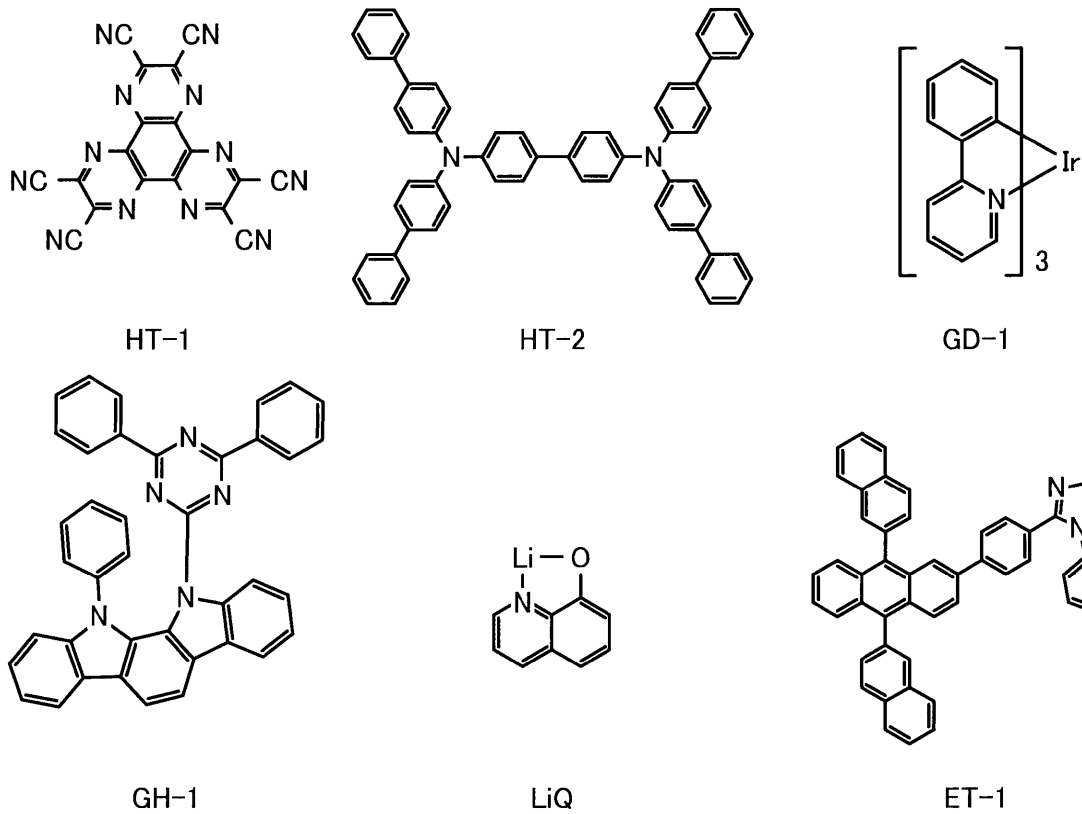
10

20

30

40

【化 9】



10

20

【0227】

次に、化合物 (LiQ) を 2 nm 蒸着した後、Mg および Ag を体積比 10 : 1 で 100 nm 蒸着して第二電極 207 とした (図 3D)。最後に、低湿窒素雰囲気下でキャップ状ガラス板を、エポキシ樹脂系接着剤を用いて接着することで封止をし、1 枚の基板の上に 1 辺が 5 mm の四角形である有機 EL 表示装置を 4 つ作製した。なお、ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニターにおける表示値である。

30

【0228】

なお、光学濃度は、光学濃度計 (361TVISUAL; X-Rite 社製) を用いて、上記有機 EL 表示装置の硬化膜の入射光及び透過光の強度をそれぞれ測定し、以下の式 (X) より遮光性 OD 値を算出した。

$$\text{OD 値} = \log_{10} (I_0 / I) \quad \dots \quad \text{式 (X)}$$

I_0 : 入射光強度

I : 透過光強度。

【0229】

[実施例 2 ~ 10]

感光性樹脂組成物に用いる (A) アルカリ可溶性樹脂の種類および配合量を表 9 の記載のとおり変更した以外は、実施例 1 と同様に組成物 2 ~ 10 を調製した。得られた各組成物を用いて、実施例 1 と同様に有機 EL 表示装置を作製した。

40

【0230】

[比較例 1 ~ 4]

組成物 1 にかえて表 9 に記載の組成物 12 ~ 15 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に有機 EL 表示装置を作製した。

【0231】

[実施例 11]

組成物 1 のうち、5 % 塩化ナトリウム水溶液を 5 % 塩化カリウム水溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様に組成物 11 を調製した。得られた組成物 11 を用いて、実施例 1 と

50

同様に有機 E L 表示装置を作製した。

【 0 2 3 2 】

[実施例 1 2 ~ 1 3]

組成物 2 のうち、表示エリアにおける開口率を変更した以外は実施例 2 と同様に有機 E L 表示装置を作製した。

【 0 2 3 3 】

[比較例 5]

組成物 1 のうち、5 % 塩化ナトリウム水溶液の添加量を 0 . 1 g に変更した以外は、実施例 1 と同様に組成物 1 6 を調製した。得られた組成物を用いて、実施例 1 と同様に有機 E L 表示装置を作製した。

各実施例および比較例について、前述の方法により評価した結果を表 9 ~ 1 1 に示す。なお、駆動電圧は $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で直流駆動したときの電圧を記録した。

【 0 2 3 4 】

【表9】

(表9)

	組成物	顔料分散液	(A)アルカリ可溶性樹脂			
			(A-1)	(A-1)のカルボン酸 当量(g/mol)	(A-2)	(A-1) (重量%)
実施例1	1	Bk-1	AC-2	500	PI-1	10
実施例2	2	Bk-1	AC-1	500	PI-1	10
実施例3	3	Bk-1	PIP-1	450	PI-1	10
実施例4	4	Bk-1	CD-1	800	PI-1	10
実施例5	5	Bk-1	AC-2	500	PI-1	30
実施例6	6	Bk-1	AC-1	500	PI-1	30
実施例7	7	Bk-1	PIP-1	450	PI-1	30
実施例8	8	Bk-1	CD-1	800	PI-1	30
実施例9	9	Bk-1	AC-2	500	PI-1	30
実施例10	10	Bk-1	AC-1	500	PI-1	30
実施例11	11	Bk-1	AC-2	500	PI-1	10
実施例12	2	Bk-1	AC-1	500	PI-1	10
実施例13	2	Bk-1	AC-1	500	PI-1	10
比較例1	12	国際公開第2016/56451号実施例1に記載の組成物				
比較例2	13	国際公開第2016/158672号実施例5に記載の組成物				
比較例3	14	特開平7-198928号公報実施例1に記載の組成物				
比較例4	15	特開2008-7774号公報実施例1に記載の組成物				
比較例5	16	Bk-1	AC-2	500	PI-1	30

10

20

30

40

【表 10】

(表10)

	OD値	金属濃度(atom/cm ³)						ハロゲン濃度 (atom/cm ³)		金属/ ハロゲン 濃度総量 (atom/cm ³)	面素 分割層 開口率 (%)	駆動 電圧 (V)	発光面積率(%)		
		Na	K	アルカリ 金属	アルカリ 土類金属	アルカリ金属 およびアルカリ 土類金属	その他	Cl	その他				250hr	500hr	1000hr
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例11	1.0	1.2 × 10 ¹⁶	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
実施例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
実施例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
比較例1	0.2	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.5 × 10 ¹⁶	18	5.0	90	80	65
比較例2	1.6	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.5 × 10 ¹⁶	18	5.5	90	80	58
比較例3	1.0	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	3.2 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.5 × 10 ¹⁶	18	6.0	90	75	56
比較例4	0.3	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁵	2.2 × 10 ¹⁶	2.7 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁶	18	6.5	90	75	55
比較例5	1.0	1.0 × 10 ²³	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁵	2.2 × 10 ¹⁶	1.1 × 10 ²³	1.0 × 10 ²³	1.0 × 10 ¹⁶	2.2 × 10 ²³	18	4.5	90	75	50

【表 1 1】

(表11)

	組成物	金属/ハロゲン 濃度(atom/cm ³)	画素分割層 開口率(%)	駆動電圧 (V)	長期信頼性		
					発光面積率(%)		
					250hr	500hr	1000hr
実施例1	1	3.4×10^{21}	18	4.5	90	87	84
実施例2	2	3.5×10^{21}	18	4.5	91	88	85
実施例3	3	3.4×10^{21}	18	4.5	91	88	84
実施例4	4	3.6×10^{21}	18	4.5	86	80	78
実施例5	5	3.5×10^{21}	18	4.5	94	90	88
実施例6	6	3.4×10^{21}	18	4.5	99	98	97
実施例7	7	3.5×10^{21}	18	4.5	98	97	96
実施例8	8	3.6×10^{21}	18	4.5	97	96	95
実施例9	9	3.5×10^{21}	18	4.5	97	96	93
実施例10	10	3.4×10^{21}	18	4.5	95	92	90
実施例11	11	3.4×10^{21}	18	4.5	90	88	86
実施例12	2	3.5×10^{21}	16	4.5	91	88	85
実施例13	2	3.5×10^{21}	20	4.5	91	89	87
比較例1	12	5.5×10^{16}	18	5.0	90	80	65
比較例2	13	5.5×10^{16}	18	5.5	90	80	58
比較例3	14	5.5×10^{16}	18	6.0	90	75	56
比較例4	15	5.0×10^{16}	18	6.5	90	75	55
比較例5	16	2.2×10^{23}	18	4.5	90	75	50

【符号の説明】

【0 2 3 7】

- 1、1 0 2 T F T
- 2 配線
- 3 T F T 絶縁層
- 4、2 0 2 平坦化層
- 5 I T O

10

20

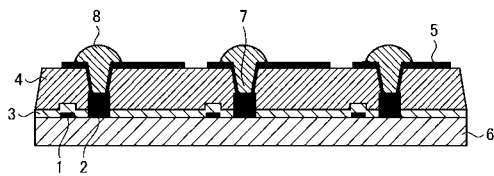
30

40

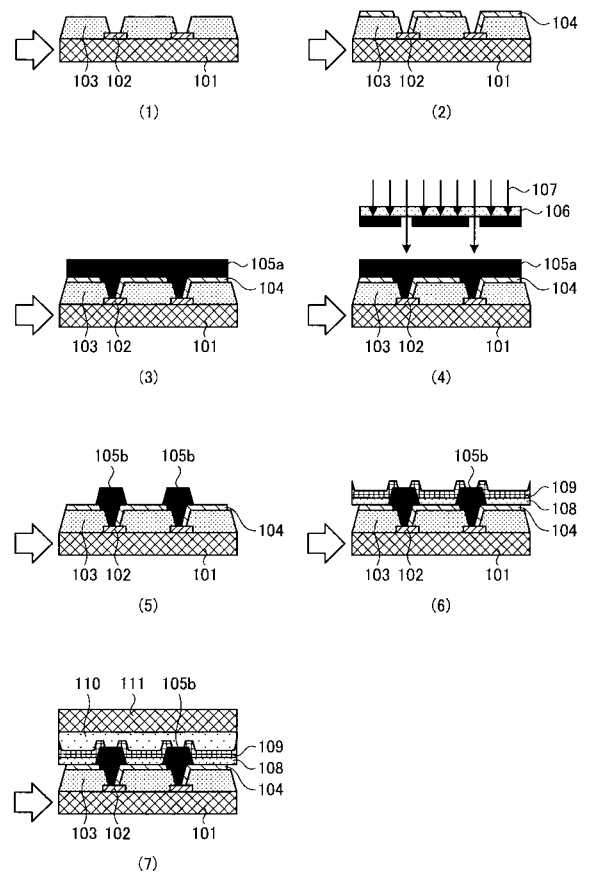
50

- 6 基板
- 7 コンタクトホール
- 8、205 画素分割層
- 101、201 ガラス基板
- 103 硬化膜
- 104 反射電極
- 105 a プリベーク膜
- 105 b 硬化パターン
- 106 マスク
- 107 活性化学線
- 108 EL発光層
- 109 透明電極
- 110 平坦化用の硬化膜
- 111 カバーガラス
- 203 第一電極
- 204 補助電極
- 206 有機EL層
- 207 第二電極

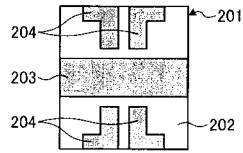
【図1】



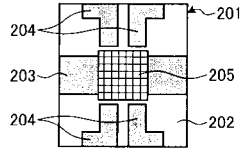
【図2】



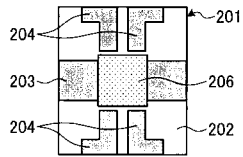
【 図 3 A 】



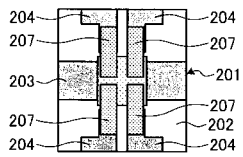
【 図 3 B 】



【 図 3 C 】



【 図 3 D 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/046098
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. H05B33/22(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D201/08(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. H05B33/22, C09D7/40, C09D201/08, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-208494 A (FUJIFILM CORP.) 25 October 2012, claims, examples & US 2012/0235099 A1 & KR 10-2012-0107051 A	1-21
A	JP 07-198928 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 August 1995, claims, examples (Family: none)	1-21
A	JP 2002-241640 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 28 August 2002, claims, examples (Family: none)	1-21
A	JP 2003-045671 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 14 February 2003, entire text & US 2002/0190256 A1	1-21
A	JP 11-064619 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 March 1999, claims, examples (Family: none)	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 March 2018 (15.03.2018)	Date of mailing of the international search report 03 April 2018 (03.04.2018)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 4 6 0 9 8
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/22(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D201/08(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/22, C09D7/40, C09D201/08, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-208494 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 25, 特許請求の範囲、実施例 & US 2012/0235099 A1 & KR 10-2012-0107051 A	1-21
A	JP 07-198928 A (東レ株式会社) 1995. 08. 01, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-241640 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 08. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15. 03. 2018		国際調査報告の発送日 03. 04. 2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 倉本 勝利 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 4 6 0 9 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-045671 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2003. 02. 14, 全文 & US 2002/0190256 A1	1-21
A	JP 11-064619 A (東レ株式会社) 1999. 03. 05, 特許請求の範囲、実 施例 (ファミリーなし)	1-21

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5			
G 0 3 F 7/033 (2006.01)	G 0 3 F	7/033				
G 0 3 F 7/037 (2006.01)	G 0 3 F	7/037	5 0 1			
G 0 9 F 9/30 (2006.01)	G 0 9 F	9/30	3 6 5			

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 2H225 AC36 AC44 AC46 AC49 AC58 AC72 AC79 AD06 AM66P AM73P
 AM76P AM77P AM80P AM90P AM99P AN34P AN39P AN56P AN84P BA16P
 BA35P CA24 CB02 CC01 CC13
 3K107 AA01 BB01 CC28 CC32 CC33 DD89 DD90 DD97 EE27 FF06
 FF14 FF15
 5C094 AA06 AA37 BA27 FB01 FB02 JA07 JA11 JA20

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机EL展示		
公开(公告)号	JPWO2018123853A1	公开(公告)日	2019-10-31
申请号	JP2017567818	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		
[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 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/02 G03F7/004 G03F7/033 G03F7/037 G09F9/30		
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		
FI分类号	H05B33/22.Z H01L27/32 H05B33/14.A H05B33/12.B H05B33/02 G03F7/004.505 G03F7/033 G03F7/037.501 G09F9/30.365		
F-TERM分类号	2H225/AC36 2H225/AC44 2H225/AC46 2H225/AC49 2H225/AC58 2H225/AC72 2H225/AC79 2H225/AD06 2H225/AM66P 2H225/AM73P 2H225/AM76P 2H225/AM77P 2H225/AM80P 2H225/AM90P 2H225/AM99P 2H225/AN34P 2H225/AN39P 2H225/AN56P 2H225/AN84P 2H225/BA16P 2H225/BA35P 2H225/CA24 2H225/CB02 2H225/CC01 2H225/CC13 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC28 3K107/CC32 3K107/CC33 3K107/DD89 3K107/DD90 3K107/DD97 3K107/EE27 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF15 5C094/AA06 5C094/AA37 5C094/BA27 5C094/FB01 5C094/FB02 5C094/JA07 5C094/JA11 5C094/JA20		
优先权	2016251206 2016-12-26 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机EL显示装置是感光性树脂组合物，其含有 (A) 碱可溶性树脂，(B) 着色剂，(C) 自由基聚合性化合物和 (D) 光聚合引发剂，以及 (A) 碱。(A-1) 可溶性树脂是通过飞行时间二次离子质谱法测定的不挥发成分中的具有羧基的碱溶性树脂，并且是通过使感光性树脂组合物固化而得到的固化物。金属元素和/或卤素元素的总含量至少为 1×10^{17} 原子/cm³ 至 1×10^{22} 原子/cm³ 以下，至少基板，第一电极和 在由两个电极，发光像素，平坦化层和像素分隔层组成的有机EL元件中，有机EL元件布置在平坦化层和/或像素分隔层中。

