(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年2 月1 日 (01.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/013233 A1

(51) 国際特許分類:
*G02B 5/20* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
*G02F 1/1335* (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312094

(22) 国際出願日: 2006 年6 月16 日 (16.06.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-222261 2005 年7 月29 日 (29.07.2005) JP
特願 2005-368716
2005 年12 月21 日 (21.12.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柏木 大助 (KASHIWAGI, Daisuke) [JP/JP]; 〒4180044 静岡県富士宮市大中里２００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 田中 光利 (TANAKA, Mitsutoshi) [JP/JP]; 〒4180044 静岡県富士宮市大中里２００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 松本 浩隆 (MATSUMOTO, Hirotaka) [JP/JP]; 〒4180044 静岡県富士宮市大中里２００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, COLOR FILTER USING THE SAME, PROCESS FOR MANUFACTURE OF THE COLOR FILTER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶表示素子用感光性樹脂組成物、それを用いたカラーフィルター並びにその製造方法、及び、液晶表示素子

(57) **Abstract:** A photosensitive resin composition for use in a liquid crystal display element, the composition comprising (A) a binder, (B) an ethylenically unsaturated compound, (C) a photopolymerization initiator comprising a hexaarylbiimidazole compound, (D) a spectrum sensitizer and (E) a hydrogen donor and capable of being cured by a photo-exposure system in which the resin is relatively scanned while modulating the light within luminous source wavelength range of 350 nm to 420 nm and the scan speed range of 5 mm/sec to 3000 m/sec; a color filter manufactured using the photosensitive resin composition; a process for manufacture of the color filter; and a liquid crystal display element having the color filter.

(57) 要約: 本発明は、（Ａ）バインダー、（Ｂ）エチレン性不飽和化合物、（Ｃ）ヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含む光重合開始剤、（Ｄ）分光増感剤、及び（Ｅ）水素供与体を含有し、光源波長３５０ｎｍ～４２０ｎｍ及びスキャンスピード５ｍｍ／ｓｅｃ～３０００ｍ／ｓｅｃの範囲内で、光変調しながら相対走査する露光方式により硬化されることを特徴とする液晶表示素子用感光性樹脂組成物を提供する。また、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作製したカラーフィルター及びその製造方法、並びにそのカラーフィルターを備えた液晶表示素子が提供される。

WO 2007/013233 A1

# 明 細 書

## 液晶表示素子用感光性樹脂組成物、それを用いたカラーフィルター並びにその製造方法、及び、液晶表示素子

### 技術分野

[0001] 本発明は液晶表示素子用感光性樹脂組成物、該樹脂組成物を用いたカラーフィルターの製造方法及びカラーフィルター、さらには、該カラーフィルターを備えてなる液晶表示素子に関する。詳細に、本発明は、液晶セルの隔壁、スペーサー、画素、ブラックマトリックスなどの形成に有用な液晶表示素子用感光性樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて作製したカラーフィルター、該樹脂組成物を用いたカラーフィルターの製造方法、並びにこれにより作製されたカラーフィルターを備えた液晶表示素子に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、種々の表示装置に使用される液晶ディスプレイ(以下、適宜、LCDと称する)は、非常にコンパクトであり、性能面での向上が著しく、従来のCRTディスプレイに置き換わりつつある。

[0003] 液晶ディスプレイにおけるカラー画像は、カラーフィルターを通過した光がカラーフィルターの各画素の色相に着色され、それらの色の光が合成されることにより形成される。

[0004] 近年、液晶ディスプレイ(LCD)の大画面化及び高精細化の技術開発が進み、その用途がパソコン用ディスプレイのみならず、テレビモニターなどにも使用され、それに伴って一層の表示特性向上が求められている。

[0005] 表示特性向上としては、画素の高精細化、マスク誤差の補正による画面内での表示の均一性の改善、明像と暗像の差をより明確に表示できる高コントラスト化、高速応答化などが検討され、特にITO抵抗値の低減が検討されている。

[0006] また、液晶表示装置は一般に、一対の基板間に所定の配向により画像表示を可能とする液晶層が配置されており、この基板間隔、すなわち液晶層の厚みを均一に維持することが画質を決定する要素の一つである。液晶層の厚みを一定に保持するた

めにスペーサーが配設されており、位置精度向上のためには、感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフィーにより位置精度の高いスペーサを形成するようになってきた。このような感光性樹脂組成物を用いて形成されたスペーサーは、フォトスペーサーと呼ばれている。

[0007] ここで用いられる感光性樹脂組成物は、スペーサーのみならず、液晶セルの画素を分画する隔壁、ブラックマトリックス、さらには、画素自体の形成などにも有用である。

[0008] このような感光性樹脂組成物はカラーフィルターの製造にも用いられるが、その製造方法としては、一般に、感光性樹脂組成物を露光して露光領域を硬化させ、未露光部を現像により除去することにより微細パターンを形成するフォトリソグラフィー法が知られている。

[0009] 従来は、マスクパターンを介して露光を行う方法が、一般的であったが、近年、レーザー照射装置の発達に伴い、フォトマスクを用いることなく、半導体レーザー、ガスレーザー等のレーザー光を感光性樹脂組成物層の表面に走査露光して、画素パターン、スペーサーパターン等のデジタルデータに基づいてパターニングを行う、所謂レーザーダイレクトイメージングシステム(以下、「LDI」と称することがある)が注目されており、プリント配線板作成などへの応用が進められている。

[0010] 前記LDIによる露光装置としては、レーザー光を光源とする光照射手段からの光を受光し出射する描素部をn個有する光変調手段により前記光照射手段からの光を各々制御信号に応じて変調する空間光変調素子と、該空間光変調素子により変調された光による像を拡大するための拡大結像光学系と、該拡大結像光学系による結像面に配され空間光変調素子の各描素部にそれぞれ対応してマイクロレンズをアレイ状に有するマイクロレンズアレイと、該マイクロレンズアレイを通過した光をパターン形成材料やスクリーン上に結像する結像光学系とを備えた露光装置が知られている(例えば、非特許文献1及び特許文献1参照)。

[0011] LDIは、高価なフォトマスクが必要でないという利点がある。しかしながら、前述のごとく、LCDは性能面での向上が著しく求められており、同時に生産性(タクトなど)も厳しく要求されている。これらの要求をLDIで満たす場合、(1)露光によるムラをなく

すために、多重露光をおこなう、(2)生産性を高めるために、レーザースキャン速度を高める、などの対応が必要となる。

[0012] これらの対応を、従来知られている感光性樹脂組成物に対して実施した場合、感度不足のために、画素表面の荒れ、画素欠け、色ムラの発生、といった諸問題が生じる。

[0013] また、従来公知の感光性樹脂組成物を、LDIによってパターニングし、アルカリ現像、及びベークを経て作製されたフォトスペーサーの場合、このフォトスペーサーは、そのスペーサドットの圧縮強度が弱く、パネル形成時に塑性変形が大きくなる傾向がある。そのため、液晶層の厚みが設計値より小さくなる等、液晶層の厚みの均一性が保持できなかったり、画像ムラを生ずるといった問題がある。従って、高画質の画像表示には、上記の問題がないことが要求される。また、液晶表示装置の高精度化の点では、感光性樹脂組成物のアルカリ現像残渣が生じないことも重要である。

[0014] 液晶表示装置の表示モードとしては、近年、広視野角のVAモードが提案されている(例えば、非特許文献2参照)。VAモードは、リブと呼ばれる低誘電率の突起を上下一対の透明電極の一方又は両方に形成するか、あるいは上下一対の透明電極の双方をパターニングして用いる(例えば、非特許文献3参照)等により、電極間に生じる電界に部分的な傾斜を付与し、これにより液晶の配向をマルチドメイン化した表示方式である。このVAモードにより、いずれの角度からも同じような明るさで観察可能な表示装置を実現している。液晶表示方式として、リブを用いるものはMVA、ASV、CPAなどと呼ばれ、上下の透明電極の双方をパターニングして用いるものはPVAと呼ばれている。

[0015] このVAモードは、液晶セルのセル厚の変動により色ムラとなりやすい表示モードの一つであり、同様の傾向がIPSモードやOCBモード等の他の表示モードについても現れる場合がある。

[0016] 上記に関連して、液晶層の厚さ(セル厚)を一定に保つ必要があり、そのためのスペーサーの形成技術としては、スペーサーの形成にアリル基を有する樹脂を用いることが開示されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、この技術は均一性、成形精度など製造の容易性においてなお改良の余地があるのが現状である。

特許文献1:特開2004－1244号公報

非特許文献1:石川明人"マスクレス露光による開発短縮と量産適用化"、「エレクトロニクス実装技術」、株式会社技術調査会、Vol.18、No.6、2002年、p.74-79

非特許文献2:「日経マイクロデバイス別冊　フラットパネル・ディスプレイ2003」実務編、82～85頁、日経BP社

非特許文献3:「日経マイクロデバイス別冊　フラットパネル・ディスプレイ2003」実務編、103頁、日経BP社

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0017] 以上から、本発明は上記従来の問題を解決するためになされたものであり、本発明は、走査速度の速いLDI露光、さらには多重露光であるLDI露光によっても高感度で硬化し、高精細の画像を形成しうる液晶表示素子の成形に有用な感光性樹脂組成物を提供する。また、本発明は、露光による画像の歪みや液晶のセル厚の変動を抑制し、表示ムラが少なく、表示の高速応答が可能であり、高画質の画像を形成しうるカラーフィルター及びその製造方法を提供する。さらに、本発明は、前記本発明のカラーフィルターを採用することで、応答性に優れ、高品質の画像を形成しうる液晶表示素子を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0018] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

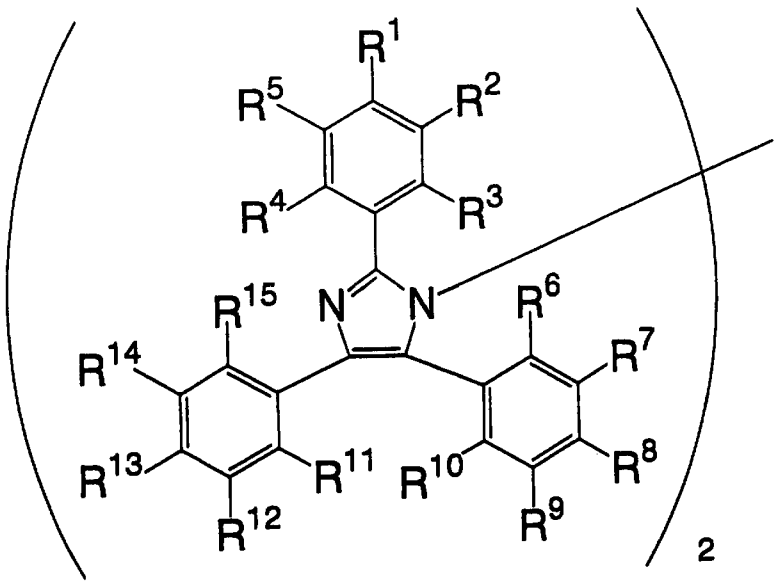
＜1＞ (A)バインダー、(B)エチレン性不飽和化合物、(C)ヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含む光重合開始剤、(D)分光増感剤、及び、(E)水素供与体を含有し、光源波長350nm～420nm及びスキャンスピード5mm／sec～3000m／secの範囲内で、光変調しながら相対走査する露光方式により硬化されることを特徴とする液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

＜2＞ 前記露光方式が、多重露光であることを特徴とする＜1＞に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

＜3＞ 前記ヘキサアリールビイミダゾール系化合物が、下記式(I)で表される化合物であることを特徴とする＜1＞又は＜2＞に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組

成物

[0019] [化1]

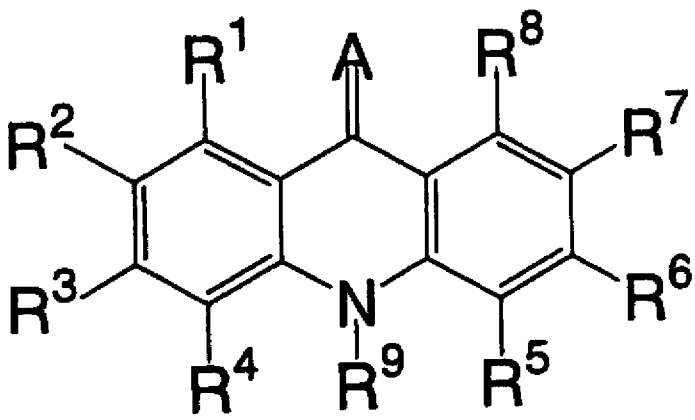


(I)

[0020] (一般式(I)中、$R^1$～$R^{15}$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表す)

＜4＞ 前記分光増感剤(D)が、下記一般式(II)で表される化合物から選択される1種以上であることを特徴とする、＜1＞又は＜2＞に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[0021] [化2]

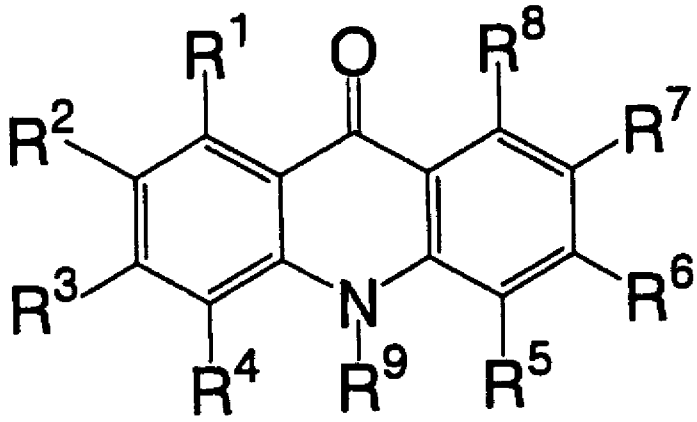


(II)

[0022] （一般式(II)中、Aは酸素原子、硫黄原子または$NR^{10}$を表し、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、$R^8$及び$R^{10}$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表し、$R^9$は一価の置換基を表す。）

＜5＞ 前記分光増感剤(D)が、下記式(III)で表される化合物であることを特徴とする＜4＞に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物

[0023] [化3]



(III)

[0024] （一般式(III)中、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、及び$R^8$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表し、$R^9$は一価の置換基を表す。）

＜6＞ 前記水素供与体(E)が、酸性プロトンを有する化合物であることを特徴とする＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

＜7＞ 前記水素供与体(E)が、メルカプト基を有する化合物であることを特徴とする＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

＜8＞ 基材表面に、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂組成物層を形成する感光層形成工程と、該感光性樹脂組成物層を5mm／sec～3000m／secのスキャンスピードにてパターン状に露光する露光工程と、露光後の感光層の未硬化領域を除去する現像工程と、を有することを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

＜9＞ 仮支持体上に、1）熱可塑性樹脂層と、2）＜1＞～＜7＞のいずれかに記載

の液晶表示素子用感光性樹脂組成物からなる感光層と、をこの順に積層してなる液晶表示素子用感光性材料。

＜10＞ ＜9＞に記載の液晶表示素子用感光性材料を、感光層と基材とを当接して基材上に積層し、仮支持体を剥離して基材表面に感光層を転写した後、該感光層をパターン状に露光し、露光後の感光層の未硬化領域を除去することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

＜11＞ ＜8＞または＜10＞に記載のカラーフィルターの製造方法によって製造されることを特徴とするカラーフィルター。

＜12＞ ＜11＞に記載のカラーフィルターを部材の少なくとも一つとして使用することを特徴とする液晶表示素子。

## 発明の効果

[0025] 本発明によれば、高感度で硬化し、高精細な画像を形成しうるLCD表示素子の形成に有用な感光性樹脂組成物を提供することができる。

[0026] また、本発明の前記感光性樹脂組成物を用いることで、画素やセル厚の均一性に優れ、高精細なパターンを有し、表示ムラの少ないカラーフィルター及びその製造方法を提供することができる。

[0027] さらに、本発明の液晶表示素子は、前記本発明のカラーフィルターを備えてなり、高速応答可能で、表示ムラの発生が抑制されているという効果を奏する。

## 図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明に係る露光ユニットの外観を示す斜視図である。

[図2]本発明に係る露光ユニットのスキャナの構成を示す斜視図である。

[図3A]感光材料に形成される露光済み領域を示す平面図である。

[図3B]各露光ヘッドによる露光エリアの配列を示す図である。

[図4]本発明に係る露光ヘッドの概略構成を示す斜視図である。

[図5A]図4に示す露光ヘッドの構成における光軸に沿った副走査方向の断面図である。

[図5B]図4に示す露光ヘッドの構成における光軸に沿った副走査方向の側面図である。

[図6]デジタルマイクロミラーデバイス(DMD)の構成を示す部分拡大図である。

[図7A]DMDの動作を説明するための説明図である。

[図7B]DMDの動作を説明するための説明図である。

[図8A]露光ビームの配置及び走査線を比較して示す平面図であって、DMDを傾斜配置しない場合である。

[図8B]露光ビームの配置及び走査線を比較して示す平面図であって、DMDを傾斜配置する場合である。

[図9A]ファイバアレイ光源の構成を示す斜視図である。

[図9B]図9Aの部分拡大図である。

[図9C]レーザー出射部における発光点の配列を示す平面図である。

[図9D]レーザー出射部における発光点の配列を示す平面図である。

[図10]マルチモード光ファイバの構成を示す図である。

[図11]合波レーザー光源の構成を示す平面図である。

[図12]レーザーモジュールの構成を示す平面図である。

[図13]図12に示すレーザーモジュールの構成を示す側面図である。

[図14]図12に示すレーザーモジュールの構成を示す部分側面図である。

[図15A]露光装置における焦点深度を示す断面図であって、深度が小さい場合である。

[図15B]露光装置における焦点深度を示す断面図であって、深度が大きい場合である。

[図16A]DMDの使用領域の例を示す図である。

[図16B]DMDの使用領域の例を示す図である。

[図17A]DMDの適正使用領域を示す側面図である。

[図17B]図17Aの光軸に沿った副走査方向の断面図である。

[図18A]本発明におけるカラーフィルターの一例を示す平面図である。

[図18B]本発明におけるカラーフィルターの別の一例を示す平面図である。

[図19]本発明のカラーフィルターを備えた液晶表示装置の一実施形態を示す概略的構成図である。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明の液晶表示素子用感光性樹脂組成物について、詳細に説明する。また、順次、該感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルター、その製造方法について詳細に説明し、該説明を通じて本発明の液晶表示素子についても詳細に説明する。

＜感光性樹脂組成物＞

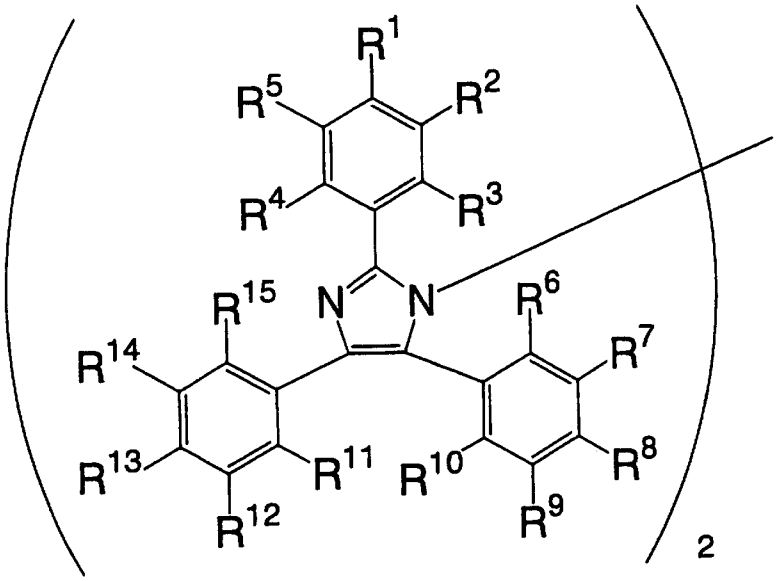
本発明の感光性樹脂組成物は、(A)バインダー、(B)エチレン性不飽和化合物、(C)ヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含む光重合開始剤、(D)分光増感剤、及び(E)水素供与体を含有することを特徴とし、光源波長が350nm～420nmの範囲内にある光を二次元上に並んだ空間光変調デバイスを用いて画像データに基づいて光を変調しながら相対走査することで二次元画像の形成を行う露光方式において好適に使用される。この感光性樹脂組成物はネガ型感光性樹脂組成物であって、露光により光重合開始剤(C)が分解して開始種を発生し、共存するエチレン性不飽和化合物(B)の重合が進行して露光領域で硬化反応が起こる。従って、この感光性樹脂組成物の特性を利用することで、露光条件に応じた高精細なパターンを形成することができる。

[0030] 本発明のLCD用感光性樹脂組成物は、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含有する光重合開始剤(C)を含有するので、350nm～420nm、好ましくは390nm～420nmの波長の露光により硬化するのが特徴とする。また、この光重合開始剤に、分光増感剤(D)を共存させることで光重合開始剤の分解及びラジカルなどの活性種の発生が効率よく行われ、さらに水素供与体(E)の機能により発生したラジカルを効率よく硬化反応に転換させ、一層の高感度化を達成できる。

〔(C)ヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含有する光重合開始剤〕

本発明の感光性樹脂組成物には、光重合開始剤としてヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含有することを要するが、このような化合物としては下記式(I)で表される化合物を挙げることができる。

[0031] [化4]



(I)

[0032] (一般式(I)中、$R^1$～$R^{15}$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表す。)

前記一般式(I)における$R^1$～$R^{15}$としてはより具体的には、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ベンジル基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などが挙げられ、なかでも、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。

[0033] 一般式(I)で表される化合物の具体的な例としては、例えば、米国特許第3549367号明細書に記載のトリアリールイミダゾール二量体や、2, 2'ービス(oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2, 2'ービス(oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ(pーカルボエトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'ービス(oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ(pーブロモフェニル)ビイミダゾール、2, 2'ービス(oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ(o, pージクロロフェニル)ビイミダゾール等を挙げることができ、その中でも2, 2'ービス(oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾールが好適に使用される。

[0034] 本発明の感光性樹脂組成物には、効果を損なわない範囲で、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物以外の、上記波長の露光に対して感度を有する光重合開始剤を併用することができる。併用可能な光重合開始剤としては、芳香族ケトン、米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許

第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載のα－炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、日本特公昭51－48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル－s－トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル－s－トリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されているトリハロメチルオキサジアゾール化合物等を挙げることができる。

[0035] 上記芳香族ケトンの好ましい例としては、ベンゾフェノン、2－メチルベンゾフェノン、3－メチルベンゾフェノン、4－メチルベンゾフェノン、4－メトキシベンゾフェノン、2－クロロベンゾフェノン、4－クロロベンゾフェノン、4－ブロモベンゾフェノン、2－カルボキシベンゾフェノン、2－エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4－メトキシ－4'－ジメチルアミノベンゾフェノン、4，4'－ジメトキシベンゾフェノン、4－ジメチルアミノベンゾフェノン、4－ジメチルアミノアセトフェノン、アントラキノン、2－tert－ブチルアントラキノン、2－メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、2－クロルチオキサントン、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、フルオレン、アクリドンおよびベンゾイン、ベンゾインエーテル類（例、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール等）、4，4'－ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン類（例、4，4'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'－ビスジシクロヘキシルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'－ビス（ジヒドロキシエチルアミノ）ベンゾフェノン等）等を挙げることができる。特に好ましい例としては、ベンゾフェノンを挙げることができる。

[0036] 感光性樹脂組成物中の光重合開始剤の含有量（複数種を含有する場合、その総量）は、固形分換算で、0．1～10質量％が一般的で、0．5～5質量％が好ましい。

[0037] なお、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物とその他の光重合開始剤との含有量の比率については、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物が全光重合開始剤の含有量に対して20～80質量％をしめることが好ましく、特に30～70質量％であること

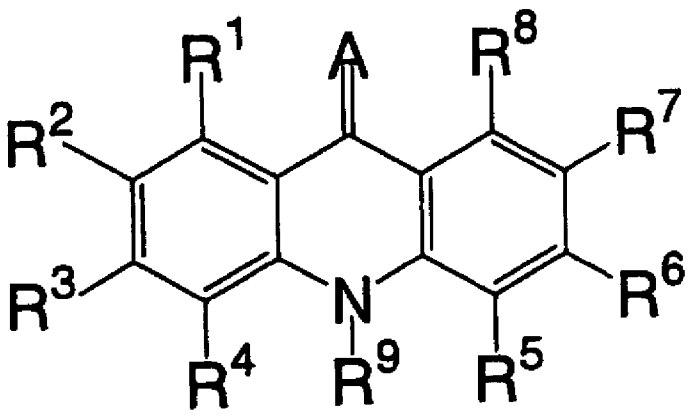
が好ましい。

〔(D)分光増感剤〕

本発明の感光性樹脂組成物には、前記光重合開始剤(C)の感度向上を目的として、光源波長が350nm～420nmの範囲内にある光に適合する分光増感剤(D)を含有する。

[0038] 分光増感剤(D)としては、上記波長の範囲に感応性を有すれば特に制限はないが、下記一般式(II)で表される化合物から選択される1種以上であることが好ましい。

[0039] [化5]

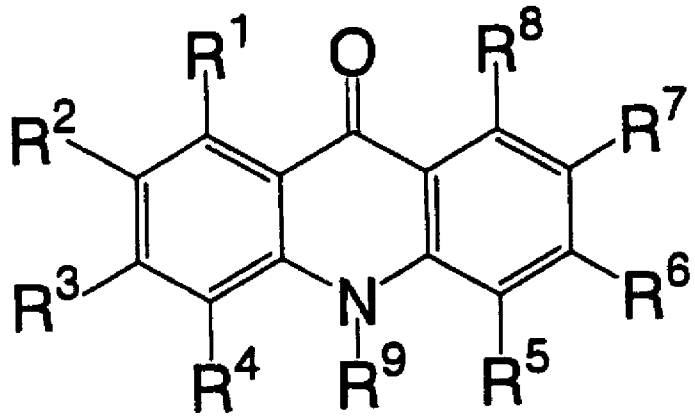


(II)

[0040] (一般式(II)中、Aは酸素原子、硫黄原子または$NR^{10}$を表し、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、$R^8$及び$R^{10}$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表し、$R^9$は一価の置換基を表す。)

また、上記一般式(II)で表される化合物の中でも、下記式(III)で表される化合物が好ましい。

[0041] [化6]



(III)

[0042] (一般式(III)中、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、及び$R^8$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表し、$R^9$は一価の置換基を表す。)

一般式(II)および(III)において、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、$R^8$で表される一価の置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p－クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、スチリル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p－カルボキシフェニル基、3，5－ジカルボキシフェニル基、m－スルホフェニル基、p－アセトアミドフェニル基、3－カプリルアミドフェニル基、p－スルファモイルフェニル基、m－ヒドロキシフェニル基、p－ニトロフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、p－アニシル基、o－アニシル基、p－シアノフェニル基、p－N－メチルウレイドフェニル基、m－フルオロフェニル基、p－トリル基、m－トリル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、5－メチル－2－ピリジル基、チエニル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2－メトキシエトキシ基、2－フェニルエトキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、p－メチルフェノキシ基、p－クロロフェノシキ基

、α－ナフトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、カプロイルアミノ基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、アミノ基(例えば、ジエチルアミノ基、ヒドロキシアミノ基等)、アルキルチオ基又はアリールチオ基(例えば、メチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)などが挙げられる。

[0043] これらの$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、$R^8$で表される一価の置換基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p－クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、スチリル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p－カルボキシフェニル基、3，5－ジカルボキシフェニル基、m－スルホフェニル基、p－アセトアミドフェニル基、3－カプリルアミドフェニル基、p－スルファモイルフェニル基、m－ヒドロキシフェニル基、p－ニトロフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、p－アニシル基、o－アニシル基、p－シアノフェニル基、p－N－メチルウレイドフェニル基、m－フルオロフェニル基、p－トリル基、m－トリル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、5－メチル－2－ピリジル基、チエニル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2－メトキシエトキシ基、2－フェニルエトキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、p－メチルフェノキシ基、p－クロロフェノシキ基、α－ナフトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、カプロイルアミノ基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルアミノ基(

例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、アミノ基(例えば、ジエチルアミノ基、ヒドロキシアミノ基等)、アルキルチオ基又はアリールチオ基(例えば、メチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)などが挙げられる。

[0044] また、上記一般式(II)及び(III)において、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、及び、$R^8$同士が飽和直鎖、飽和分岐鎖、不飽和直鎖、不飽和分岐鎖などにより連結されて環構造を形成していてもよく、更にそれらが上記の置換基を有していてもよい。

[0045] 一般式(II)及び(III)において、$R^9$で表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アシル基が特に好ましい。なかでも、アルキル基が好ましく、アルキル基の炭素原子数は1～12が好ましく、1～6がより好ましい。

[0046] これらの$R^9$で表される一価の置換基はさらに置換基を有していてもよい。その置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p－クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、スチリル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p－カルボキシフェニル基、3，5－ジカルボキシフェニル基、m－スルホフェニル基、p－アセトアミドフェニル基、3－カプリルアミドフェニル基、p－スルファモイルフェニル基、m－ヒドロキシフェニル基、p－ニトロフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、p－アニシル基、o－アニシル基、p－シアノフェニル基、p－N－メチルウレイドフェニル基、m－フルオロフェニル基、p－トリル基、m－トリル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、5－メチル－2－ピリジル基、チエニル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ

基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2－メトキシエトキシ基、2－フェニルエトキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、p－メチルフェノキシ基、p－クロロフェノシキ基、α－ナフトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、カプロイルアミノ基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、アミノ基(例えば、ジエチルアミノ基、ヒドロキシアミノ基等)、アルキルチオ基又はアリールチオ基(例えば、メチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)などが挙げられる。また、$R^9$は$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、及び、$R^8$と飽和直鎖、飽和分岐鎖、不飽和直鎖、不飽和分岐鎖など連結していてもよく、更にそれらが上記の置換基を有していてもよい。

[0047] 上記一般式(II)のうち、Aの定義において$R^{10}$で表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が特に好ましい。

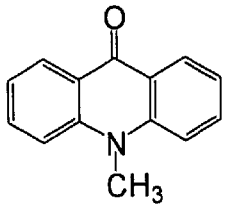
[0048] これらの$R^{10}$で表される一価の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、スルホプロピル基、ジエチルアミノエチル基、シアノプロピル基、アダマンチル基、p－クロロフェネチル基、エトキシエチル基、エチルチオエチル基、フェノキシエチル基、カルバモイルエチル基、カルボキシエチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルアミノエチル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、スチリル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p－カルボキシフェニル基、3，5－ジカルボキシフェニル基、m－スルホフェニル基、p－アセトアミドフェニル基、3－カプリルアミドフェニル基、p－スルファモイルフェニル基、m－ヒドロキシフェニル基、p－ニトロフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、p

－アニシル基、o－アニシル基、p－シアノフェニル基、p－N－メチルウレイドフェニル基、m－フルオロフェニル基、p－トリル基、m－トリル基等）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、5－メチル－2－ピリジル基、チエニル基等）、
ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、2－メトキシエトキシ基、2－フェニルエトキシ基等）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基、p－メチルフェノキシ基、p－クロロフェノシキ基、α－ナフトキシ基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、カプロイルアミノ基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、アミノ基（例えば、ジエチルアミノ基、ヒドロキシアミノ基等）、アルキルチオ基又はアリールチオ基（例えば、メチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、スルホブチルチオ基、フェニルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基）、アリーロキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）などが挙げられる。また、$R^{10}$は$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、$R^8$、及び、$R^9$と飽和直鎖、飽和分岐鎖、不飽和直鎖、不飽和分岐鎖など連結していてもよく、更にそれらが上記の置換基を有していてもよい。

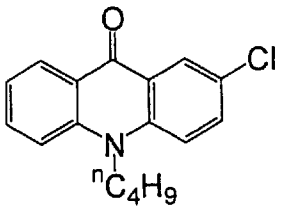
[0049] 以下に、本発明に好適に用いられる一般式（II）および（III）で表される分光増感剤（D）の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0050] [化7]

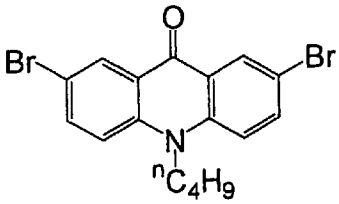
(A-1)



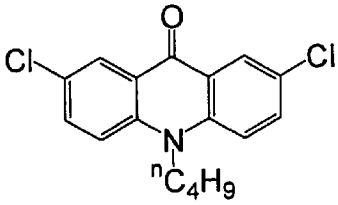
(A-2)



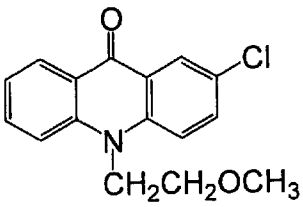
(A-3)



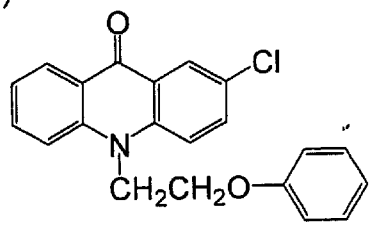
(A-4)



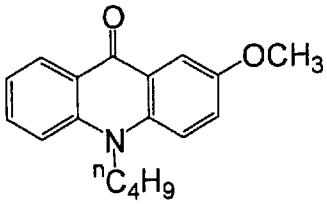
(A-5)



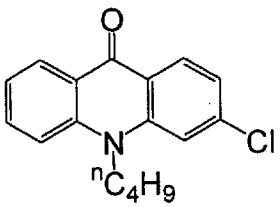
(A-6)



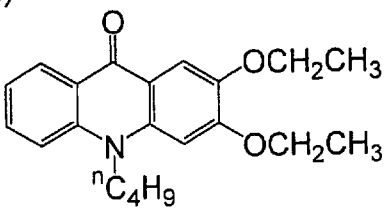
(A-7)



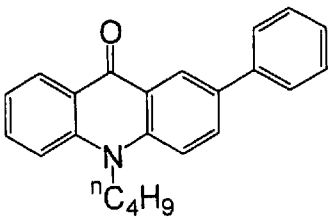
(A-8)



(A-9)

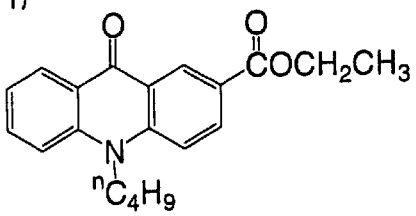


(A-10)

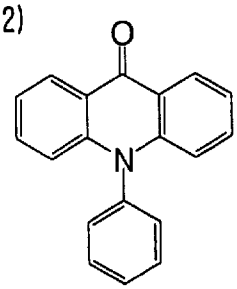


[0051] [化8]

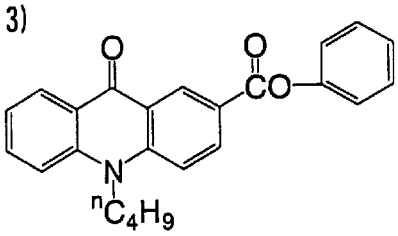
(A-11)



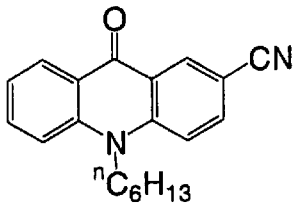
(A-12)



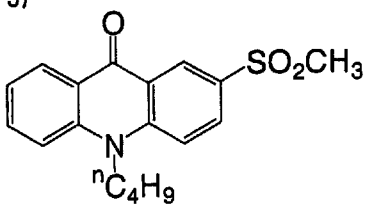
(A-13)



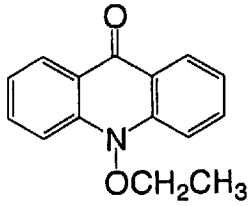
(A-14)



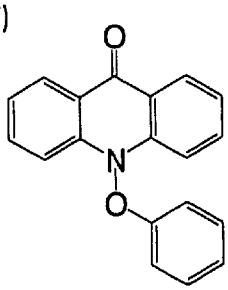
(A-15)



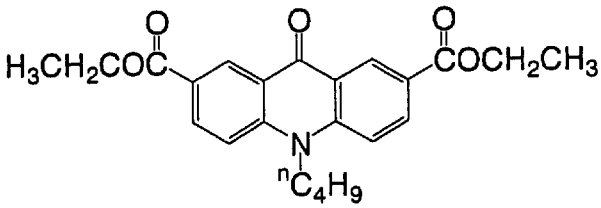
(A-16)



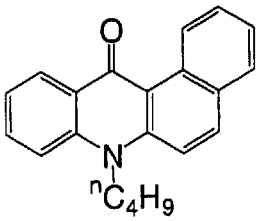
(A-17)



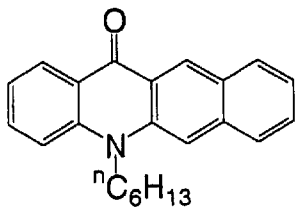
(A-18)



(A-19)

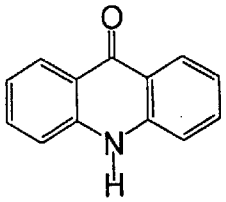


(A-20)

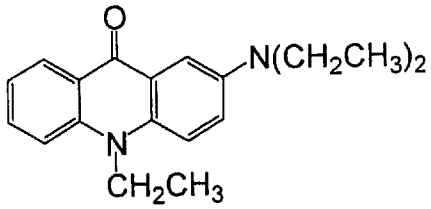


[0052] [化9]

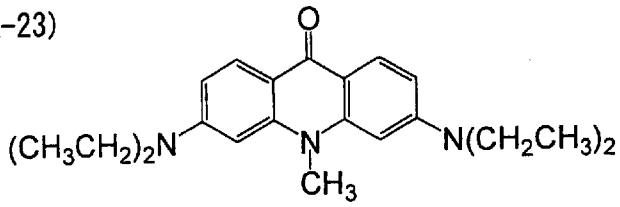
(A-21)



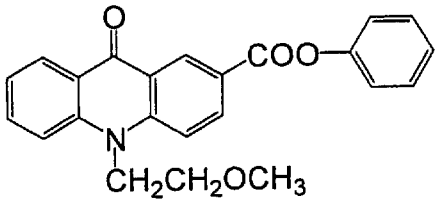
(A-22)



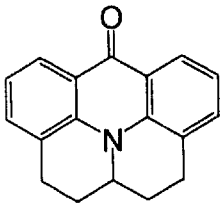
(A-23)



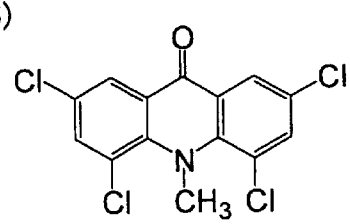
(A-24)



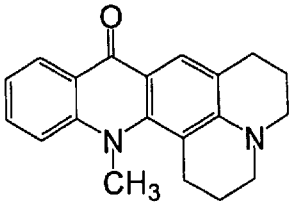
(A-25)



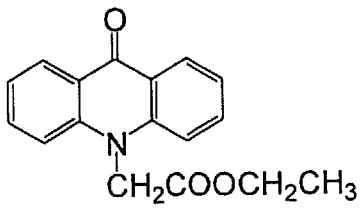
(A-26)



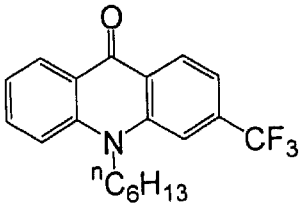
(A-27)



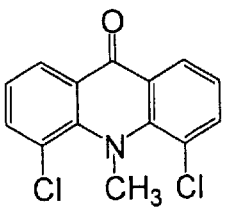
(A-28)



(A-29)

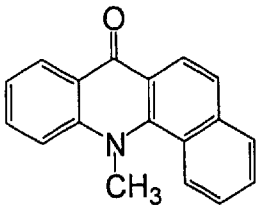


(A-30)

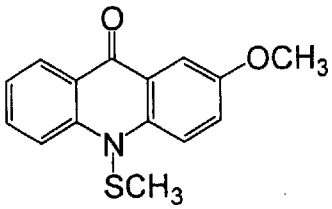


[0053] [化10]

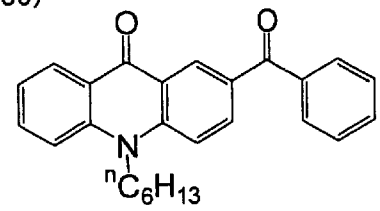
(A-31)



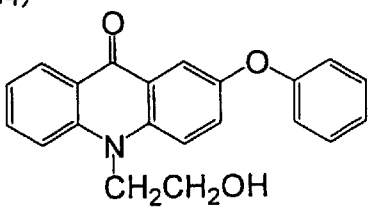
(A-32)



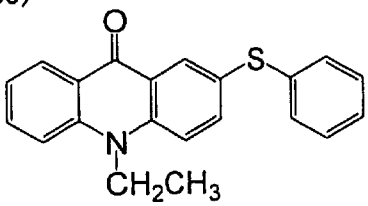
(A-33)



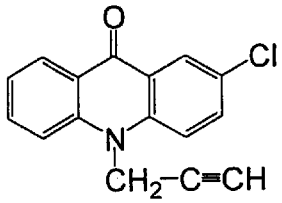
(A-34)



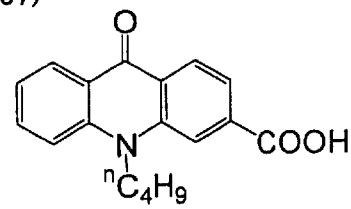
(A-35)



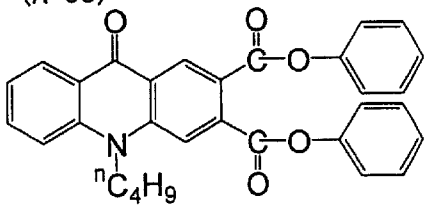
(A-36)



(A-37)

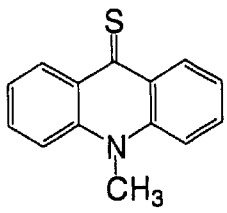


(A-38)

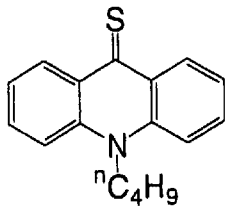


[0054] [化11]

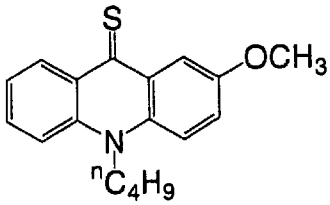
(A-39)



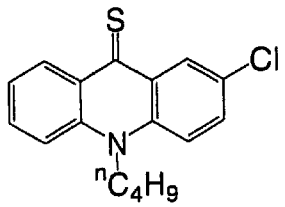
(A-40)



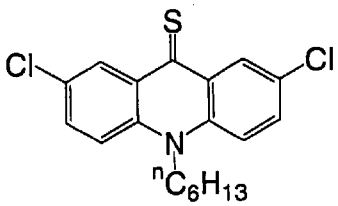
(A-41)



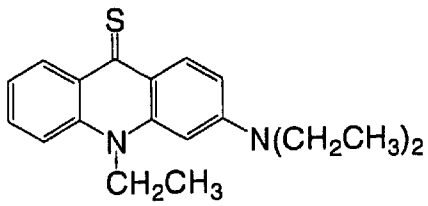
(A-42)



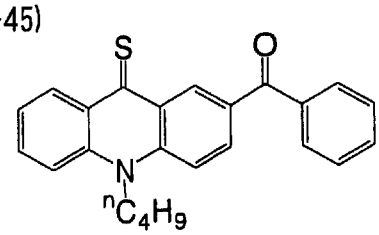
(A-43)



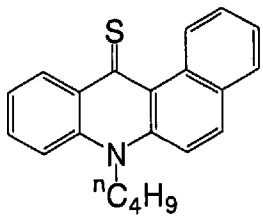
(A-44)



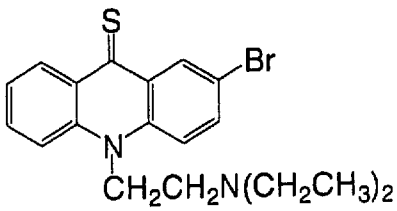
(A-45)



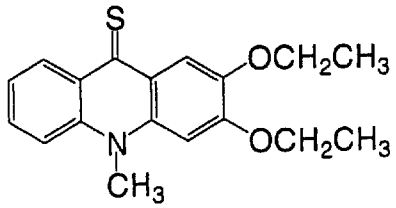
(A-46)



(A-47)

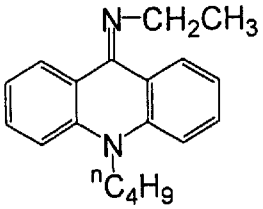


(A-48)

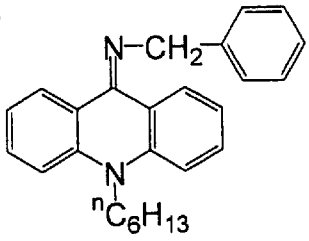


[0055] [化12]

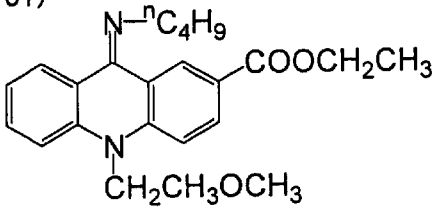
(A-49)



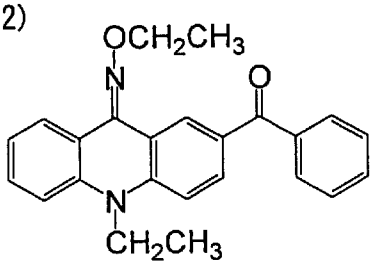
(A-50)



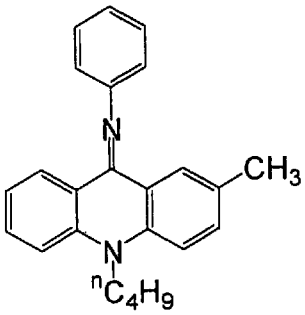
(A-51)



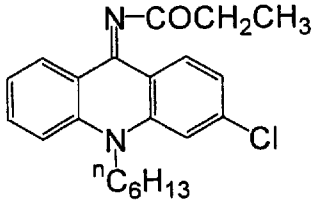
(A-52)



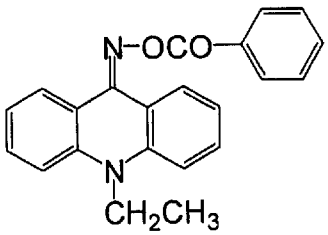
(A-53)



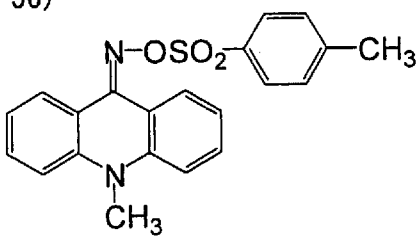
(A-54)



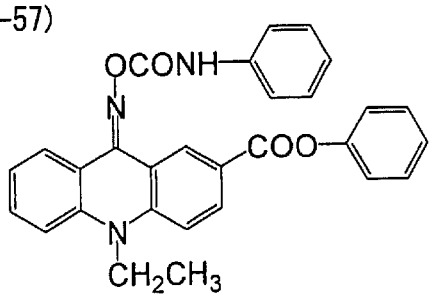
(A-55)



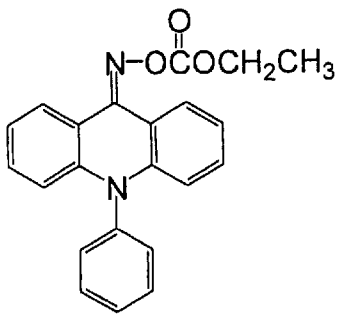
(A-56)



(A-57)



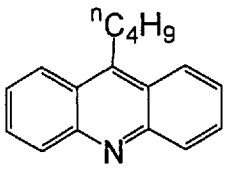
(A-58)



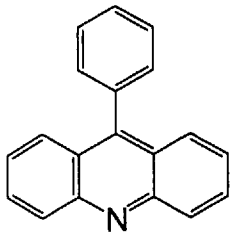
[0056] また、一般式(II)および(III)で表される化合物以外の好ましい分光増感剤の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0057] [化13]

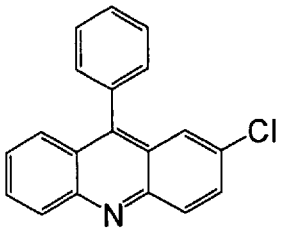
(A-59)



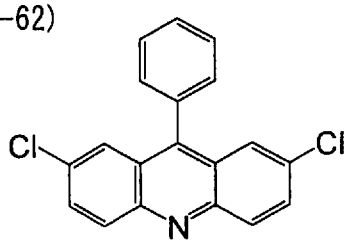

(A-60)



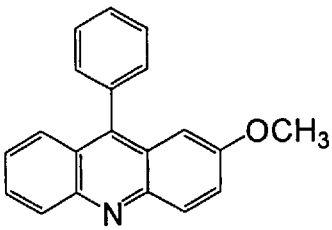

(A-61)



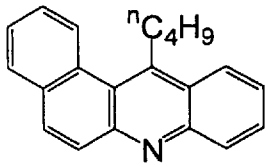

(A-62)



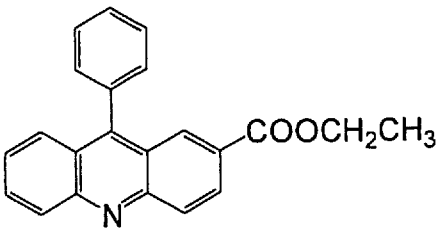

(A-63)



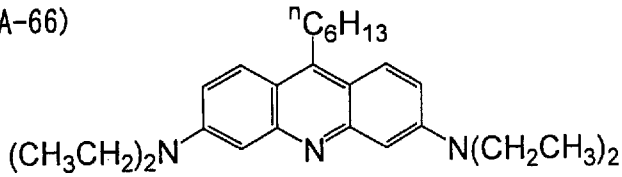

(A-64)




(A-65)

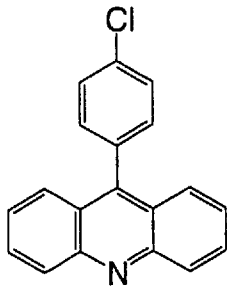



(A-66)

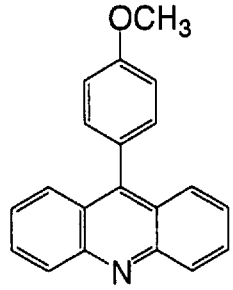



[0058] [化14]

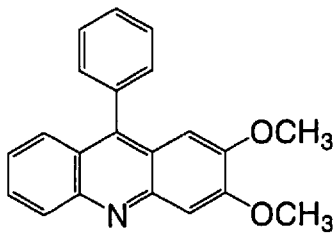
(A-67)




(A-68)




(A-69)




[0059] 感光性樹脂組成物中の分光増感剤(D)の含有量は、固形分換算で、0．5～3・0質量%であることが好ましく、1．0～2．0質量%であることがより好ましい。

〔(E)水素供与体〕

本発明に用いられる水素供与体(E)としては、前記重合開始剤(C)の分解により発生したラジカルに水素原子を供与しうる化合物であれば特に制限はなく、一般的には酸性プロトンを有する化合物が用いられる。このような化合物は連鎖移動剤としての機能を有し、ラジカル重合の促進に有用であることが知られている。この機能を有する公知の化合物を本発明における水素供与体(E)として使用することができ、例えば、アミン系化合物、メルカプト系化合物などが挙げられ、なかでも、メルカプト基を有する化合物を用いることが好ましい。

[0060] メルカプト基を有する化合物としては、分子内にメルカプト基を1つ有する官能基数1の化合物の他、分子内にメルカプト基を2つから4つ有する化合物も用いることができる。

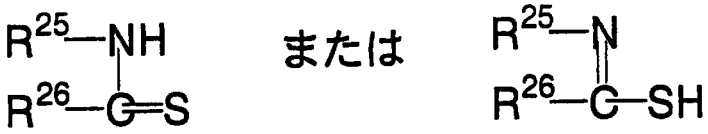
(官能基数1のメルカプト系化合物)

官能基数1のメルカプト系化合物としては、下記一般式(IV－1)で表される化合物

が挙げられる。

[0061] [化15]

(一般式IV-1)



[0062] 前記一般式(IV－1)中、$R^{25}$はアルキル基またはアリール基を表し、$R^{26}$は水素原子またはアルキル基を表す。

[0063] 一般式(IV－1)中、$R^{25}$、$R^{26}$がアルキル基を表す場合、そのアルキル基としては、炭素原子数1～4のアルキル基が好ましい。また$R^{25}$がアリール基を表す場合、そのアリール基としては、炭素原子数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、このアリール基は置換されてもよく、そのような置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。また、$R^{25}$と$R^{26}$とが互いに結合し、炭素原子および窒素原子とともに複素環を形成してもよく、この複素環は縮合環を有していてもよい。この場合の縮合環としてはベンゼン環等が挙げられる。

[0064] 一般式(IV－1)で表されるメルカプト系化合物の具体例としては、以下のもの〔(e－1)～(e－73)〕が好ましく挙げられる。

e－1. チオホルムアミド、

e－2. チオアセトアミド、

e－3. N－メチルチオホルムアミド、

e－4. N－メチルチオアセトアミド、

e－5. N－フェニルチオプロピオン酸アミド、

e－6. N－フェニルチオカプロン酸アミド、

e－7. N－o－クロロフェニルチオアセトアミド、

e－8. N－o－クロロフェニルチオカプロン酸アミド、

e－9. Ｎ－ｐ－トリルチオカプロン酸アミド、

e－10. Ｎ－ｍ－メトキシフェニルチオアセトアミド、

e－11. Ｎ－ｍ－メトキシフェニルチオプロピオン酸アミド、

e－12. Ｎ－ｐ－エトキシフェニルチオアセトアミド、

e－13. Ｎ－ｐ－エトキシフェニルチオプロピオン酸アミド、

e－14. Ｎ－ｏ－メトキシフェニルチオカプロン酸アミド、

e－15. ２－メルカプト－４，５－ジヒドロ－２－チアゾール、

e－16. ２－メルカプト－４－メチル－４，５－ジヒドロ－２－チアゾール、

e－17. ２－メルカプト－５－メチル－４，５－ジヒドロ－２－チアゾール、

e－18. ２－メルカプト－４，４－ジメチル－４，５－ジヒドロ－２－チアゾール、

e－19. ２－メルカプト－５，５－ジメチル－４，５－ジヒドロ－２－チアゾール、

e－20. ２－メルカプト－４，５－ジヒドロ－２－オキサゾール、

e－21. ２－メルカプト－４－メチル－４，５－ジヒドロ－２－オキサゾール、

e－22. ２－メルカプト－４，４－ジメチル－４，５－ジヒドロ－２－オキサゾール、

e－23. １－メチル－２－メルカプト－１，３－イミダゾール、

e－24. ２－メルカプト－４，５－ジヒドロ－１，３－チアジン、

e－25. ２－メルカプト－６－メチル－４，５－ジヒドロ－１，３－チアジン、

e－26. ２－メルカプト－４，５－ジヒドロ－１，３－オキサジン、

e－27. ２－メルカプト－４，５，６，７－テトラヒドロ－１－ピリジン、

e－28. １－［ｐ－（ｎ－ヘキシルアミノカルボニル）フェニル］－２－メルカプトイミダゾール、

e－29. １－（ｐ－トリル）－２－メルカプト－４，５，６，７－テトラヒドロ－１，３－ベンズイミダゾール、

e－30. ２－メルカプト－５－メチルチオ－１，３，４－オキサジアゾール、

e－31. ２－メルカプト－３，４，５，６－テトラヒドロ－１－アゼピン、

e－32. ２－メルカプト－１，３－ベンズオキサゾール、

e－33. ３－メルカプト－５－クロロ－１，２－ベンズイソオキサゾール、

e－34. ２－メルカプト－１，３－ベンズイミダゾール、

e－35．2－メルカプト－6－メトキシ－1，3－ベンズイミダゾール、

e－36．1－メチル－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール、

e－37．2－メルカプト－6－メチル－1，3－ベンズイミダゾール、

e－38．2－メルカプト－5，6－ジメチル－1，3－ベンズイミダゾール、

e－39．2－メルカプト－6－メトキシ－1，3－ベンズイミダゾール、

e－40．2－メルカプト－5－カプロイルアミノ－1，3－ベンズイミダゾール、

e－41．1－(n－プロピル)－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール、

e－42．1－イソプロピル－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール、

e－43．2－メルカプト－6－クロロ－1，3－ベンズイミダゾール、

e－44．1－(n－ヘプチル)－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール、

e－45．1－(n－ヘキシル)－2－メルカプト－5－クロロ－1，3－ベンズイミダゾール
、

e－46．2－メルカプト－6－クロロ－1，3－ベンズイミダゾール、

e－47．1－(n－オクチル)－2－メルカプト－5－メトキシ－1，3－ベンズイミダゾール、

e－48．1－(n－ヘキシル)－2－メルカプト－5－エトキシカルボニル－1，3－ベンズイミダゾール、

e－49．1－(2－メトキシエチル)－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール、

e－50．3－メルカプト－6－メチル－1，2－ベンゾチアゾール、

e－51．1－フェニル－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール、

e－52．1－フェニル－2－メルカプト－5－メチルスルホニル－1，3－ベンズイミダゾール、

e－53．1－(p－スルホナトメチルフェニル)－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾール・ナトリウム塩、

e－54．3－メルカプト－1，2－ベンゾチアゾール、

e－55．3－メルカプト－6－カプロイルアミノ－1，2－ベンゾチアゾール、

e－56．3－メルカプト－6－クロロ－1，2－ベンゾチアゾール、

e－57．3－メルカプト－6－メチル－1，2－ベンゾチアゾール、

e－58．2－メルカプト－ナフト[2，1]－1，3－イミダゾール、

e－59．1－(n－ブチル)－2－メルカプト－ナフト[2，1]－1，3－イミダゾール、

e－60．1－(n－オクチル)－2－メルカプト－イミダゾ[4，5－b]ピリジン、

e－61．1－(n－オクチル)－2－メルカプト－イミダゾ[4，5－b]ピラジン、

e－62．1－(n－ブチル)－2－メルカプト－1，3－イミダゾ[4，5－b]キノキサリン、

e－63．1－(n－ヘキシル)－2－メルカプト－6－クロロ－1，3－イミダゾ[4，5－b]キノキサリン、

e－64．1，5－ジエチル－3－メルカプト－1，2，4－トリアゾール、

e－65．4－(n－ヘキシル)－3－メルカプト－1，2，4－トリアゾール、

e－66．4－フェニル－3－メルカプト－1，2，4－トリアゾール、

e－67．4－フェニル－3－メルカプト－5－メチルチオ－1，2，4－トリアゾール、

e－68．1－(n－ヘキシル)－5－メルカプトテトラゾール、

e－69．1－(n－オクチル)－5－メルカプトテトラゾール、

e－70．1－フェニル－5－メルカプトテトラゾール、

e－71．2－(n－ヘキシル)－3－メルカプト－1，2，4－オキサジアジン、

e－72．2－フェニル－3－メルカプト－5－メチル－1，2，4－チアジアジン、及び

e－73．3－フェニル－4－メルカプト－6－フェニル－1，2，3，6－テトラヒドロ－1，3，5－チアジアジン。

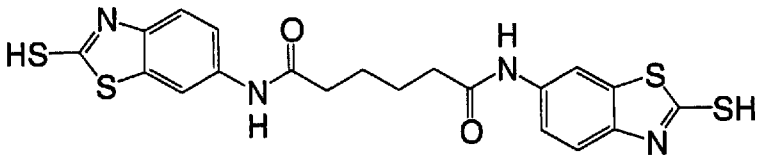
[0065] これらのなかでも、e－51．1－フェニル－2－メルカプト－1，3－ベンズイミダゾールが好適に使用できる。

(官能基数2のメルカプト系化合物)

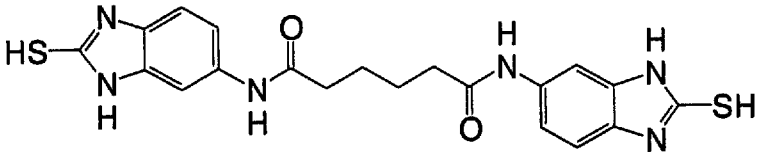
1分子中に2つのメルカプト基を有する水素供与体としては、例えば、1，2－エタンジチオール、1，3－プロパンジチオール、1，4－ブタンジチオール、2，3－ブタンジチオール、1，5－ペンタンジチオール、1，6－ヘキサンジチオール、1，8－オクタンジチオール、1，9－ノナンジチオール、2，3－ジメルカプト－1－プロパノール、ジチオエリスリトール、2，3－ジメルカプトサクシン酸、1，2－ベンゼンジチオール、1，2－ベンゼンジメタンチオール、1，3－ベンゼンジチオール、1，3－ベンゼンジメタンチオール、1，4－ベンゼンジメタンチオール、3，4－ジメルカプトトルエン、4－クロロ

－1，3－ベンゼンジチオール、2，4，6－トリメチル－1，3－ベンゼンジメタンチオール、4，4'－チオジフェノール、2－ヘキシルアミノ－4，6－ジメルカプト－1，3，5－トリアジン、2－ジエチルアミノ－4，6－ジメルカプト－1，3，5－トリアジン、2－シクロヘキシルアミノ－4，6－ジメルカプト－1，3，5－トリアジン、2－ジ－n－ブチルアミノ－4，6－ジメルカプト－1，3，5－トリアジン、エチレングリコールビス(3－メルカプトプロピオネート)、ブタンジオールビスメルカプトアセテート、エチレングリコールビスメルカプトアセテート、2，5－ジメルカプト－1，3，4－チアジアゾール、2，2'－(エチレンジチオ)ジエタンチオール、2，2－ビス(2－ヒドロキシ－3－メルカプトプロポキシフェニルプロパン)、1，4－ブタンジオールビス(3－メルカプトブチレート)、さらには、下記構造式(a)～(d)で表される化合物、などが挙げられる。

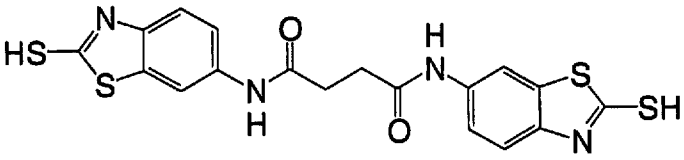
[0066] [化16]



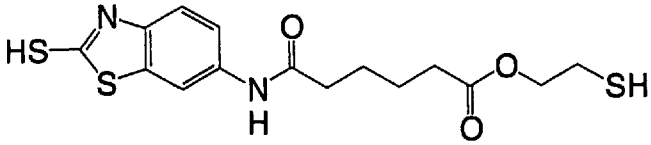

構造式 (a)




構造式 (b)




構造式 (c)




構造式 (d)

[0067] (官能基数3のメルカプト系化合物)

1分子中に3つのメルカプト基を有する水素供与体としては、例えば、1，2，6－ヘキサントリオールトリチオグリコレート、1，3，5－トリチオシアヌル酸、2，4，6－トリメル

カプト－1，3，5－トリアジン、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メルカプトアセテート、などが挙げられる。

（官能基数4のメルカプト系化合物）

前記1分子中に4つ以上のメルカプト基を有する化合物としては、例えば、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メルカプトアセテート、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メルカプトアセテート、などが挙げられる。

[0068] これら水素供与体（E）は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

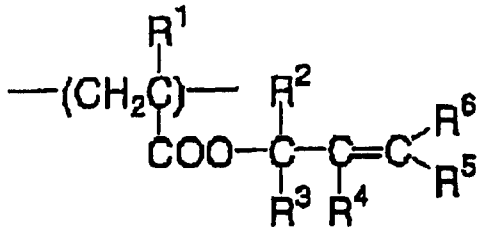
[0069] 感光性樹脂組成物中の水素供与体（E）の含有量は、固形分換算で、0．05～5．0質量％であることが好ましく、0．1～2．0質量％であることがより好ましい。

〔（A）バインダー〕

感光性樹脂組成物に含まれるバインダー（A）は、感光性樹脂組成物からなる層を基材表面に形成する場合の被膜形成物質として機能するものであり、アルカリ現像が可能な樹脂を用いることができる。バインダー（A）は、硬化感度の観点から、バインダー（A）として用いられる高分子化合物が架橋性基或いは重合性基を有することが好ましく、後述するエチレン性不飽和化合物（B）における不飽和結合とともに、該感光性樹脂組成物中の架橋密度を0．0073モル／g以上としうる条件で選択されることが好ましい。

[0070] バインダーを構成する高分子化合物は、前記の如くそれ自体が架橋基を有することが好ましい。高分子化合物は、目的等に応じ適宜選択して使用するが、単量体の単独重合体、及び複数の単量体からなる共重合体のいずれであってもよい。このような高分子化合物としては、カルボキシル基を有する構造単位と、下記一般式（1）で表される構造単位と、芳香族環及び／又は脂肪族環を1以上有する（メタ）アクリレートからなる構造単位とを少なくとも有する共重合体が好ましい。

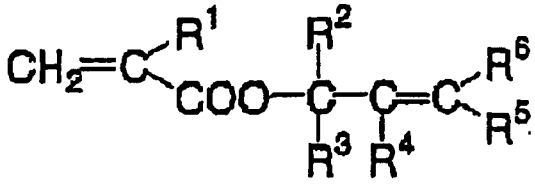
[0071] [化17]



一般式（１）

[0072] この共重合体は、例えば、カルボキシル基を有する重合性モノマー、下記式(2)で表されるモノマー、芳香族環及び／又は脂肪族環を1以上有する(メタ)アクリレート、及び必要に応じてこれらと共重合可能なその他のモノマーを公知の共重合方法によって得ることができる。

[0073] [化18]



式（２）

[0074] 前記一般式(1)及び式(2)中、$R^1$は水素原子又はメチル基を表し、$R^2$～$R^6$はそれぞれ独立に、水素原子又は、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

[0075] 前記カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。また、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の、水酸基を有する単量体と無水マレイン酸や無水フタル酸のような環状無水物との付加反応物も使用できる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸のような無水物モノマーをカルボン酸の前駆体として用いることもできる。これらの中でも重合性や原料価格の点から、(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

[0076] 前記式(2)で表されるモノマーとしては、例えば、アリル(メタ)アクリレート、3－クロル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレー

ト、3－(ヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2－ヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3, 4－ジヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2, 4－ジヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3, 4, 5－トリヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3－メトキシ－4－ヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3, 4－ジヒドロキシ－5－メトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3, 5－ジメトキシ－4－ヒドロキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2－ヒドロキシ－4－メチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(4－メトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(4－エトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2－メトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3, 4－ジメトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3－メトキシ－4－プロポキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2, 4, 6－トリメトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3－メトキシ－4－ベンジルオキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3－(3'－メトキシフェニル)－4－ベンジルオキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3, 4, 5－トリメトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(4－メチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート;

3－フェニル－3－(2, 4, 6－トリメチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3, 3－〔ジ－(2, 4, 6－トリメチルフェニル)〕－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－フェニル－3－(4－メチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3, 3－ジフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2－クロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3－クロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(4－クロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2, 4－ジクロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2－ブロムフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－ブロム－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－クロル－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(4－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(3－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メ

チル－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メチル－3－(4－クロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、
2－メチル－3－(4－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メチル－3－(4－アミノフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メチル－3，3－ジフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－エチル－1，3－ジフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－エトキシメチレン－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メチル－3－(4－メトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2，3－ジフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，2，3－トリフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2，3，3－トリフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，3－ジフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(4－メチルフェニル)－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－フェニル－3－(4－メチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－フェニル－3－(4－メトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(4－メトキシフェニル)－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，3－ジ(4－クロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(4－ブロムフェニル)－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート;
1－フェニル－3－(4－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，3－ジ(2－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(4－ジメチルアミノフェニル)－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－フェニル－3－(4－ジメチルアミノフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，1－ジ(4－ジメチルアミノフェニル)－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，1，3－トリフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，1，3，3－テトラフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(4－メチルフェニル)－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，2－ジフェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－フェニル－2－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－シクロヘキシル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－ベンジル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1，1－ジ(4－クロルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－シアノ－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－アニリノ－2－プロ

ペニル(メタ)アクリレート、3－(2－メチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－(2, 4－ジメチルフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(2－カルベトキシイソプロピル)－3－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(1－カルベトキシイソプロピル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－(1－カルベトキシエチル)－3－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－カルベトキシ－3－クロル－3－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－カルベトキシメチレン－3－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－シアノ－3－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1－シクロヘキシル－3－(2－ヒドロキシシクロヘキシル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－シクロペンチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート;
3－フリル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－クロル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、3－ブロム－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メチル－3－クロル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－メチル－3－ブロム－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－クロル－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－ブロム－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－ブロム－3－(4－ニトロフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－フルオロ－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－フルオロ－3－(4－メトキシフェニル)－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－シアノ－3－フェニル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－クロル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－ブロム－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－クロル－3, 3－ジフルオロ－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－フルオロ－3－クロル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2, 3－ジブロム－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－クロル－3－メチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、1, 1－ジメチル－2－プロペニル(メタ)アクリレート、2－ペンテニル(メタ)アクリレート、2－ヘキセニル(メタ)アクリレート、2－ヘプテニル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

[0077] これらの中でも、硬化性や原料価格の点で、アリル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0078] 前記「芳香環及び／又は脂肪族環を1以上有する(メタ)アクリレート」としては、例えば、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチルなど]、(メタ)アクリ

ル酸アリールエステル[例えば、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸クロロフェニル、(メタ)アクリル酸メトキシフェニル、(メタ)アクリル酸ナフチルなど]、アラルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチルなど]等が挙げられる。

[0079] これらの中でも、原料価格、溶解性、顔料分散性等の点で、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルが好ましい。

[0080] また、これらの構造単位と共重合可能な「その他のモノマー」としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n－ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t－ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2－エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸($C^{1}$～$C^{18}$)アルキルエステルなど];

(メタ)アクリル酸アラルキルエステル[例えば(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなど]、(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、t－ブチル(メタ)アクリルアミドなど]、置換(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなど]、芳香族ビニル類[例えば、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなど]、ヘテロ環ビニル類[例えば、ビニルイミダゾール、ビニルピリジンなど]、ビニルエステル類[例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなど]、N－ビニルアミド類[例えば、N－ビニルピロリドン、N－ビニルホルムアミド、N－ビニルアセトアミドなど]、アリルエステル類[例えば酢酸アリルなど]、ハロゲン含有単量体[例えば、塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアン化ビニル[例えば(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[例えば、エチレン、プロピレンなど]、等が挙げられる。

[0081] これらの中でも、その共重合性や生成する重合体の溶媒溶解性、得られる膜の製

膜性などの観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n－ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t－ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2－エチルヘキシルなど]、等が特に好ましい。

[0082] これらの共重合可能な他成分は、1種単独でも2種以上の組合せでもよい。

[0083] 前記各成分の共重合組成比については、「カルボキシル基を有する構造単位」は10～40モル%が好ましく、15～35モル%が更に好ましく、20～35モル%が特に好ましい。カルボキシル基を有する構造単位が前記範囲内であると、良好な現像性が得られると共に、画像部の現像液耐性も良好である。また、「一般式(1)で表される構造単位」は20～80モル%が好ましく、20～75モル%が更に好ましく、25～75モル%が特に好ましい。一般式(1)で表される構造単位が前記範囲内であると、良好な硬化性、現像性が得られる。また、「芳香族環及び／又は脂肪族環を1以上有する(メタ)アクリレートからなる構造単位」は10～70モル%が好ましく、10～60モル%が更に好ましく、10～50モル%が特に好ましい。芳香族環及び／又は脂肪族環を1以上有する(メタ)アクリレートからなる構造単位が前記範囲内であると、顔料分散性に優れると共に、現像性及び硬化性も良好である。

[0084] バインダーとして好適な前記共重合体の重量平均分子量は、5，000～20万が好ましく、1万～10万が更に好ましく、1．2万～8万が特に好ましい。重量平均分子量が前記範囲内であると、共重合体の製造適性、現像性の点で望ましい。

[0085] 以下、バインダーとして好適な前記共重合体の具体例としては、日本特開2003－131379号公報、同2003－207787号公報を参照することができる。

[0086] バインダー(A)として好適な前記共重合体は、それぞれ相当する単量体を公知の方法で常法にしたがって共重合させることで得ることができる。例えば、これらの単量体を適当な溶媒中に溶解し、この溶液にラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させることで得られる。

[0087] 共重合させる際の適当な溶媒は、モノマー及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できる。そのような溶媒の例として、例えば、メタノール、エタノール、プ

ロパノール、イソプロパノール、1－メトキシ－2－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエン、及びこれらの混合物などが挙げられる。また、重合開始剤を用いることができ、該重合開始剤としては、例えば、2，2'－アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2，2'－アゾビス－(2，4'－ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物系、過硫酸塩等が利用できる。

[0088] また、分子量を調整する目的で公知の連鎖移動剤を適宜使用することもできる。さらに、必要によって、重合濃度、開始剤量、連鎖移動剤、重合温度などを適切に調整する。例えば、重合濃度としては、5～50質量%が好ましく、10～40質量%が更に好ましい。

[0089] 感光性樹脂組成物中におけるバインダー(A)の含有量としては、固形分換算で、30～70質量%が好ましく、40～50質量%が好ましい。

〔(B)エチレン性不飽和化合物〕

エチレン性不飽和化合物(B)としては、架橋基を有するものが好ましく、特に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するものであれば、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。エチレン性不飽和化合物(B)としては、例えば、エステル化合物、アミド化合物、並びにその他の化合物が挙げられる。

[0090] エチレン性不飽和化合物(B)において、前記エステル化合物としては、例えば、単官能(メタ)アクリル酸エステル、多官能(メタ)アクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステル、その他のエステル化合物、などが挙げられる。これらのエステル化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、単官能(メタ)アクリル酸エステル、多官能(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

[0091] 前記単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチルモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0092] 前記多官能(メタ)アクリル酸エステルしては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メ

タ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1，3－ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(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ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジ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ヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。中でも特に、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0093] 前記多官能(メタ)アクリル酸エステルの他の例として、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、日本特公昭48－41708号公報、日本特公昭50－6034号公報、日本特開昭51－37193号公報に記載のウレタンアクリレート類、日本特開昭48－64183号公報、日本特公昭49－43191号公報、及び日本特公昭52－30490号公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類、日本特開昭60－258539号公報に記載の(メタ)アクリル酸エステルやウレタン(メタ)アクリレートやビニルエステル、などが挙げられる。

[0094] 前記エチレン性不飽和化合物(B)の例として挙げられたエステル化合物のうち、「その他のエステル化合物」としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、日本接着協会誌Vol. 20, No. 7, 第300～308頁に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマー、などが挙げられる。

[0095] また、エチレン性不飽和化合物(B)において、前記アミド化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド(モノマー)などが挙げられる。アミド化合物の具体的な例としては、メチレンビス－(メタ)アクリルアミド、1，6－ヘキサメチレンビス－(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド

、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、などが挙げられる。また、日本特開昭60－258539号公報に記載の(メタ)アクリル酸アミド、なども前記アミド化合物の例として挙げられる。

[0096] また、エチレン性不飽和化合物(B)において、前記「その他の化合物」として、例えば、日本特開昭60－258539号公報に記載のアリル化合物などが挙げられる。

[0097] 前記エチレン性不飽和化合物(B)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0098] 感光性樹脂組成物中におけるエチレン性不飽和化合物(B)の含有量は、感光性樹脂組成物又は感光性樹脂組成物層の全固形分に対して、10～60質量%が好ましく、20～50質量%がより好ましい。

[0099] 本発明においては、感光性樹脂組成物中における、前記バインダー(A)の含有量(質量%)と前記エチレン性不飽和化合物(B)の含有量(質量%)との比は、好ましくは0．6～1．5、より好ましくは0．7～1．0である。

〔(F)その他の成分〕

本発明における感光性樹脂組成物には、上記(A)～(E)の必須成分に加え、必要に応じて更に、着色剤、界面活性剤、溶媒、熱重合防止剤、紫外線吸収剤等の公知の添加剤を用いることができる。

－着色剤－

着色剤としては、染料、顔料等が挙げられる。この着色剤は、感光性樹脂組成物が形成するカラーフィルターの部材の必要に応じて使用される。

[0100] スペーサーの形成を目的とする場合において、好ましい顔料の種類、サイズ等については、例えば日本特開平11－149008号公報の記載から適宜選択することができる。また、顔料等の着色剤を含有させた場合は、着色画素を形成することができる。使用可能な顔料には、体質顔料又は着色顔料が挙げられる。体質顔料としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、日本特開2003－302639号公報の段落番号[0035]～[0041]に記載の体質顔料が好適に挙げられる。着色顔料としては、日本特開2003－302639号公報の段落番号[0043]に記載の顔料が好適に用いられる。

－界面活性剤－

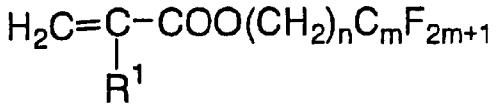
界面活性剤としては、感光性樹脂組成物（又は感光層）の構成成分と混ざり合うものであれば使用可能である。好ましい界面活性剤としては、日本特開2003－337424号公報の段落番号[0015]～[0024]、日本特開2003－177522号公報の段落番号[0012]～[0017]、日本特開2003－177523号公報の段落番号[0012]～[0015]、日本特開2003－177521号公報の段落番号[0010]～[0013]、日本特開2003－177519号公報の段落番号[0010]～[0013]、日本特開2003－177520号公報の段落番号[0012]～[0015]、日本特開平11－133600号公報の段落番号[0034]～[0035]、及び日本特開平6－16684号公報に記載の界面活性剤が好適に挙げられる。

[0101] より高い効果を得る観点からは、フッ素系界面活性剤及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、又は、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤を含む。）のいずれか1種、あるいは2種以上を選択するのが好ましく、フッ素系界面活性剤が最も好ましい。

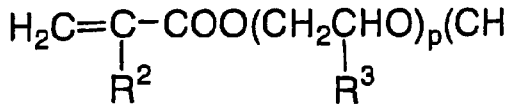
[0102] フッ素系界面活性剤を用いる場合、該界面活性剤分子中のフッ素含有置換基のフッ素原子数は1～38個が好ましく、5～25個がより好ましく、7～20個が最も好ましい。フッ素原子数が前記範囲内であると、溶解性が良好であると共にムラの改善効果が得られる点で望ましい。

[0103] 特に好ましい界面活性剤は、下記一般式(a)で表されるモノマーAと下記一般式(b)で表されるモノマーBとを共重合成分として含む。その界面活性剤としては、前記モノマーAと前記モノマーBとの共重合比（[質量比]）が20／80～60／40である共重合体（以下、「本発明に好適な界面活性剤」ともいう。）が挙げられる。

[0104] [化19]



···一般式（ａ）



···一般式（ｂ）

[0105] 前記一般式(a)及び(b)において、$R^1$、$R^2$、及び$R^3$は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、好ましくは$R^1$、$R^2$は水素原子であり、$R^3$はメチル基である。

[0106] また、$R^4$は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。$R^4$で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、中でもメチル基又はエチル基が好ましい。$R^4$は、特に好ましくは水素原子である。

[0107] 前記一般式(a)中、nは1～18の整数を表し、好ましくは2～10の整数である。mは、2～14の整数を表し、好ましくは4～12の整数である。一般式(a)中の$C_mF_{2m+1}$は、直鎖でも分岐鎖でもよく、$C_mF_{2m+1}$の一般式(a)で表されるモノマーAに対する比率は、20～70質量%が好ましく、特に好ましくは40～60質量%である。

[0108] 前記一般式(b)中、p及びqは、それぞれ独立に0～18の整数を表し、好ましくは2～8の整数である。ただし、p及びqが、同時に0を表す場合はない。

[0109] 本発明に好適な界面活性剤において、1分子中に含まれる複数のモノマーAは互いに同じ構造のものでも、異なる構造のものであってもよく、またモノマーBについても同様である。

[0110] 本発明に好適な界面活性剤(共重合体)は、該共重合体の全質量に対して、前記モノマーAを20～60質量%、前記モノマーBを80～40質量%、及び前記モノマーA及びB以外の他の任意モノマーをその残りの質量%とした共重合比が好ましく、更には、モノマーAを25～60質量%、モノマーBを60～40質量%、及び前記モノマーA及びB以外の他の任意モノマーをその残りの質量%とした共重合比が好ましく、モノマーAを25～60質量%、モノマーBを75～40質量%、及び前記モノマーA及びB以外の他の任意モノマーをその残りの質量%とした共重合比がより好ましい。

[0111] 本発明に好適な界面活性剤(モノマーA及びモノマーBが少なくとも共重合されて

なる共重合体)のうち、好ましい形態は、前記一般式(a)中の$R^1$が水素原子、n＝2、m＝6であるモノマーAと、前記一般式(b)中の$R^2$が水素原子、$R^3$がメチル基、$R^4$が水素原子、p＝7、q＝0であるモノマーB、又は前記一般式(b)中の$R^2$、$R^3$、及び$R^4$が水素原子、p＝0、q＝7であるモノマーBとの共重合比が、20／80～60／40、より好ましくは、25／60～60／40である場合である。

[0112] 前記一般式(a)で表されるモノマーAと前記一般式(b)で表されるモノマーBとを共重合成分として含む共重合体の具体例は、日本特開2003－337424号公報の段落番号[0068]の表1に記載されている。

－溶媒－

本発明の感光性樹脂組成物の調製には、また有機溶媒を用いることができる。有機溶媒の例としては、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、メチルイソブチルケトン、乳酸エチル、乳酸メチル、カプロラクタム等を挙げることができる。

－熱重合防止剤－

本発明の感光性樹脂組成物は、更に熱重合防止剤を含有できる。熱重合防止剤の例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p－メトキシフェノール、ジ－t－ブチル－p－クレゾール、ピロガロール、t－ブチルカテコール、ベンゾキノン、4，4'－チオビス(3－メチル－6－t－ブチルフェノール)、2，2'－メチレンビス(4－メチル－6－t－ブチルフェノール)、2－メルカプトベンズイミダゾール、フェノチアジン等が挙げられる。

－紫外線吸収剤－

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて紫外線吸収剤を含有できる。紫外線吸収剤としては、日本特開平5－72724号公報に記載の化合物、並びにサリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、ヒンダードアミン系などが挙げられる。

[0113] 前記紫外線吸収剤の具体的な例としては、フェニルサリシレート、4－t－ブチルフェニルサリシレート、2，4－ジ－t－ブチルフェニル－3'，5'－ジ－t－4'－ヒドロキシ

ベンゾエート、4－t－ブチルフェニルサリシレート、2，4－ジヒドロキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－n－オクトキシベンゾフェノン、2－（2'－ヒドロキシ－5'－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2－（2'－ヒドロキシ－3'－t－ブチル－5'－メチルフェニル）－5－クロロベンゾトリアゾール、エチル－2－シアノ－3，3－ジフェニルアクリレート、2，2'－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、ニッケルジブチルジチオカーバメート、ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピリジン）－セバケート、4－t－ブチルフェニルサリシレート、サルチル酸フェニル、4－ヒドロキシ－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン縮合物、コハク酸－ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリデニル）－エステル、2－［2－ヒドロキシ－3，5－ビス（α，α－ジメチルベンジル）フェニル］－2H－ベンゾトリアゾール、7－{［4－クロロ－6－（ジエチルアミノ）－5－トリアジン－2－イル］アミノ}－3－フェニルクマリン等が挙げられる。

[0114] また、本発明の感光性樹脂組成物は、前記添加剤のほか、日本特開平11－133600号公報に記載の「接着助剤」やその他の添加剤等を含有することもできる。

＜カラーフィルターの製造方法＞

以下、本発明の感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルターの製造方法について、本発明に特有の露光方式とともに詳細に説明する。

[0115] カラーフィルターの製造方法における第1の態様は、基材表面に、前記本発明の液晶表示素子用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂組成物層（以下、感光層という）を形成する工程と、該感光層をパターン状に露光する工程と、露光後の感光層の未硬化領域を除去、現像する工程と、を有することを特徴とする。以下、適宜、この製造方法の第1の態様を塗布法（液レジ法）と称する。

[0116] また、カラーフィルターの製造方法における第2の態様は、この液晶表示素子用感光性樹脂組成物を用いた転写材料を使用する方法である。すなわち、第2の態様は、仮支持体上に、1）熱可塑性樹脂層と、2）前記本発明の液晶表示素子用感光性樹脂組成物からなる感光層と、をこの順に積層してなる液晶表示素子用感光性材料を用い、仮支持体とは反対側の面と基材とを当接して基材上にこの加工性材料を積層し、仮支持体を剥離して基材表面に感光層を転写した後、該感光層をパターン状に

露光し、露光後の感光層の未硬化領域を除去する(現像工程)ことを特徴とする。以下、適宜、この製造方法の第2の態様を転写法と称する。この第2の態様において、感光層を形成した後に実施される露光工程と現像工程は、第1の態様におけるのと同様の工程である。

[0117] まず、第1の態様である塗布法を用いた感光層の形成工程について説明する。この工程では、前記本発明の液晶表示素子用感光性樹脂組成物を適切な液体に溶解、或いは、分散させて塗布液を調製し、それを基材表面に塗布し、乾燥することで感光層を形成する。

[0118] 溶媒或いは分散剤は、感光性樹脂組成物の組成に応じて、公知の液体、例えば、水、或いは有機溶剤などから適宜選択して用いることができる。

[0119] 塗布液を基材表面に塗布する方法にも特に制限はなく、公知の塗布法、例えば、スピンコート法、カーテンコート法、スリットコート法、ディップコート法、エアーナイフコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、あるいは米国特許第2681294号明細書に記載のポッパーを使用するエクストルージョンコート法等などから目的に応じて選択し、適用することができる。なかでも、塗布液の吐出部にスリット状の穴を有するスリット状ノズルを備えたスリットコーターによる方法が好適である。

[0120] 前記スリット状ノズルを備えたスリットコーターとしては、日本特開2004－89851号公報、日本特開2004－17043号公報、日本特開2003－170098号公報、日本特開2003－164787号公報、日本特開2003－10767号公報、日本特開2002－79163号公報、日本特開2001－310147号公報等に記載のスリット状ノズル、及びスリットコーターが好適に用いられる。

[0121] 基材上に塗布した感光性樹脂組成物を含む塗膜を乾燥する方法としては、公知の方法を適宜使用することができる。乾燥の条件としては、用いた感光性樹脂組成物の処方、溶媒の種類等によって異なるが、一般的には、70～150℃の温度範囲が好ましい。

[0122] 感光層を塗布法により形成する場合、その層厚は0．5～10．0μmの範囲であることが好ましく、1～6μmの範囲であることがより好ましい。層厚が前記範囲であると、

塗布の際のピンホールの発生が防止され、未露光部の現像除去を、露光や硬化した領域に影響を与えることなく、適切な時間内で行なうことができる。

[0123] 前記塗布法では、基材表面に、前記感光性樹脂組成物を塗布して感光層を形成するが、目的に応じて他の層を設けることもできる。任意に設けられる他の層としては、感光層の硬化反応のとき、酸素による重合阻害を抑制するための酸素遮断性を有する保護層、層間の接着を向上させるための接着層、所望の領域に対する光透過性を抑制する光遮断層などが挙げられる。これらの任意の層は、感光層と同様に塗布法により設けることもでき、また、シート状に予め成形された層をラミネート法により積層して設けることもできる。

[0124] 次に、第2の態様である転写法を用いた感光層の形成工程について説明する。この工程では、前記本発明の液晶表示素子用感光性樹脂組成物を用いて作製した液晶表示素子用感光性材料を用いる。この液晶表示素子用感光性材料は、感光性転写材料として機能するものである。その構成は、日本特開平5－72724号公報に記載の樹脂転写材料など、一体型に構成された転写用フィルムを用いて好適に形成することができる。前記一体型の転写用感光性材料の構成例としては、仮支持体上に、まず、1)熱可塑性樹脂層及び所望により中間層と、さらに2)本発明の液晶表示素子用感光性樹脂組成物からなる感光層及び所望により保護層を設けてなる積層構造が好適である。

＜液晶表示素子用感光性材料＞

次に、カラーフィルターを製造するための、本発明の液晶表示素子用感光性材料の層構成について説明する。

－感光層－

感光性材料における感光層は、前記本発明の感光性樹脂組成物からなる層であり、本発明の感光性樹脂組成物を適切な溶媒に、溶解又は分散させた感光性塗布液を、公知の塗布方法により塗布、乾燥させることにより好適に形成することができる。

[0125] 感光性樹脂組成物の塗布は、前記塗布法において説明したように、公知の塗布法を適宜使用することができる。本態様においても、塗布液の吐出部にスリット状の穴を有するスリット状ノズルによる塗布法が好ましい。スリット状ノズル及びスリットコーター

についての詳細は既述の通りである。

[0126] 感光性材料における感光層の層厚は、塗布法において述べたのと同様の理由により、0．5～10μmが好ましく、1～6μmがより好ましい。

－熱可塑性樹脂層－

本発明の感光性材料は、前記感光層と仮支持体との間に、少なくとも一層の熱可塑性樹脂層を有する。

[0127] この熱可塑性樹脂層は、前記感光層を被転写材に転写する際に、被転写材上の凹凸に起因して発生する転写不良を効果的に防止するクッション材としての機能を有する。従って、前記熱可塑性樹脂層は、感光性転写材料を被転写材に加熱圧着した際の被転写材上の凹凸に対応して変形し得、感光層と被転写材との密着性を高めることができる。

[0128] また、前記熱可塑性樹脂層は、転写後、現像により不要な（未硬化の）感光層とともに除去されるため、アルカリ現像が可能な熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。また、転写時にはみ出した熱可塑性樹脂層自身による被転写体の汚染防止を抑制する観点からも、アルカリ可溶性樹脂を用いることが必要である。

[0129] 本発明の感光材料における熱可塑性樹脂層の層厚は、0．1～20μmが好ましい。層厚が前記範囲内であると、転写時の仮支持体からの剥離性に優れると共に、被転写材上の凹凸を吸収するのに効果的であり、感光層にレチキュレーションが発生し、転写不良を招来することもない。また、層厚は、より好ましくは1．5～16μmであり、最も好ましくは5～15．0μmの範囲である。

[0130] なお、前記レチキュレーションとは、吸湿等の原因で中間層が伸びた等の際に、柔軟なクッション層が坐屈して感光層の表面に細かい「しわ」が発生することをいい、転写不良の原因となる。

[0131] 前記熱可塑性樹脂層は、少なくとも熱可塑性樹脂を用いて構成することができ、必要に応じて適宜他の成分を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、アルカリ可溶性を有するものであれば、特に制限はなく適宜選択することができる。実質的な軟化点が80℃以下であるものが好ましい。

[0132] 実質的な軟化点が80℃以下である熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレンとアク

リル酸エステル共重合体とのケン化物、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステルや、(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等との(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のケン化物、などが好適に挙げられる。また、「プラスチック性能便覧」(日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行)に記載の軟化点が約80℃以下である有機高分子の内、アルカリ可溶性のものも挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0133] また、実質的な軟化点が80℃以下であるものとして更に、それ自体が軟化点80℃以上の有機高分子物質であっても、該有機高分子物質にこれと相溶性のある各種可塑剤を添加して実質的な軟化点が80℃以下とされたものも挙げることができる。前記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。この可塑剤としては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ビフェニルジフェニルホスフェート、などが挙げられる。

[0134] アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層には、前記熱可塑性樹脂以外に、他の成分として、仮支持体との接着力を調節する目的で、実質的な軟化点が80℃を超えない範囲内で各種ポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、離型剤等を添加することができる。

－中間層－

前記感光性転写材料には、複数層を塗布する際及び塗布後の保存の際、各成分同士の混合を防止する目的で、中間層を設けることが好ましい。特に、仮支持体上に設けられた前記熱可塑性樹脂層と前記感光層との間に設けることが好ましい。熱可塑性樹脂層と感光層との形成には有機溶剤が用いられるが、中間層を設ける場合、感光層の塗布時、隣接する両層の相溶による混合を防止できる。

[0135] 中間層に用いる成分としては、水又はアルカリ水溶液に分散ないし溶解するものが好ましい。中間層の構成材料には公知のものを使用でき、例えば、日本特開昭46－2121号公報及び日本特公昭56－40824号公報に記載のポリビニルエーテル／無

水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド類、水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種澱粉及びその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン／マレイン酸の共重合体、マレイネート樹脂、などが挙げられる。これらの成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0136] 上記の成分中でも、水溶性樹脂、すなわち水溶性の高分子材料を使用するのが好ましく、この中でも少なくともポリビニルアルコールを使用するのがより好ましく、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの併用が特に好ましい。

[0137] 前記ポリビニルアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、その鹸化度が80mol%以上のものが好ましい。

[0138] ポリビニルピロリドンを使用する場合、その含有量は、中間層の固形分に対して、1～75体積%が好ましく、1～60体積%がより好ましく、10～50体積%が特に好ましい。ポリビニルピロリドンの含有量が前記範囲内であると、熱可塑性樹脂層との間で充分な密着性が得られ、酸素遮断能も良好である。

[0139] 中間層は、酸素透過率が小さいことが好ましい。すなわち、酸素遮断機能のある酸素遮断膜で構成されるのが好ましい。これにより、露光時の感度がアップし、露光機の時間負荷を低減し得、生産性を向上させ得ると共に、解像度も向上できる。

[0140] 中間層の層厚は、0．1～5μm程度が好ましく、0．5～2μmがより好ましい。中間層の厚みが上記の範囲内であると、酸素遮断性の低下がなく、また、現像時の中間層除去時間が増大するのを防止することができる。

－仮支持体－

仮支持体としては、転写の支障とならない程度に前記熱可塑性樹脂層に対する剥離性を有するものが好ましく、化学的・熱的に安定で可撓性を有するものが好ましい。

[0141] 仮支持体の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その仮支持体としては、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙

げられる。

[0142] 仮支持体の構造は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。また、仮支持体には、前記熱可塑性樹脂層との間に良好な剥離性を確保する観点から、グロー放電等の表面処理を行なわないことが好ましく、ゼラチン等の下塗り層も設けないことが好ましい。

[0143] 仮支持体の厚みは、5～300μm程度が好ましく、20～150μmがより好ましい。

[0144] また、仮支持体は、その少なくとも一方の表面に導電性層を有する、あるいは仮支持体自体が導電性を有することが好ましい。仮支持体がこのように導電性を有する構成であると、仮支持体を備えた感光性転写材料を被転写体上に密着させた後に仮支持体を剥離する場合に、該仮支持体や該被転写体等が帯電して周囲のゴミ等を引き寄せることがない。その結果、該仮支持体を剥離した後も熱可塑性樹脂層上にゴミ等が付着せず、その後の露光過程で余分な未露光部ができることに伴なうピンホールの形成を効果的に防止することができる。仮支持体上の導電性層又は導電性を有する仮支持体の表面における表面電気抵抗は、$10^{13}\Omega$以下が好ましい。

[0145] 導電性を有する仮支持体は、該仮支持体中に導電性物質を含有することで得られる。導電性物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属酸化物、帯電防止剤などが挙げられる。

[0146] 前記金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデンなどが挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、金属酸化物の形態としては、結晶微粒子、複合微粒子などが挙げられる。

[0147] 前記帯電防止剤としては、例えば、エレクトロストリッパーA(花王(株)製)、エレノンNo. 19(第一工業製薬(株)製)等のアルキル燐酸塩系アニオン界面活性剤、アモーゲンK(第一工業製薬(株)製)等のベタイン系両性界面活性剤、ニッサンノニオンL(日本油脂(株)製)等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤、エマルゲン106、同120、同147、同420、同220、同905、同910(花王(株)製)やニッサンノニオンE(日本油脂(株)製)等のポリオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アル

コール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系等のその他の非イオン系界面活性剤が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0148] 前記導電性層は、公知の導電性物質を用いた構成の中から適宜選択して形成することができる。該導電性物質としては、湿度環境に影響されず安定した導電効果が得られる点で、例えば、ZnO、$TiO_2$、$SnO_2$、$Al_2O_3$、$In_2O_3$、$SiO_2$、MgO、BaO、$MoO_3$などが好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0149] 前記金属酸化物又は前記導電性物質の体積抵抗値は、$10^7\Omega$・cm以下が好ましく、$10^5\Omega$・cm以下がより好ましい。また、前記金属酸化物又は前記導電性物質の粒子径は、0.01～0.7μmが好ましく、0.02～0.5μmがより好ましい。

[0150] 前記導電性層には、バインダーとして、例えば、ゼラチン、セルロースナイトレート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、炭素数1～4のアルキルアクリレート、ビニルピロリドン等を含むホモポリマー又はコポリマー、可溶性ポリエステル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド、などを使用することができる。

[0151] 上記以外に、感光性転写材料には、その他の層として保護フィルムなどを更に設けることができる。

[0152] 保護フィルムは、保管等の際に汚れや損傷等から感光層を保護する機能を有し、仮支持体と同一又は類似の材料で構成することができる。保護フィルムとしては、感光層から容易に剥離可能なものであればよく、例えば、シリコン紙、ポリオレフィンシート、ポリテトラフルオロエチレンシート等が好適に挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンシート又はフィルム、ポリプロピレンシート又はフィルムが好ましい。保護フィルムの膜厚は、5～100μm程度が好ましく、10～30μmがより好ましい。

[0153] 本発明における感光性転写材料は、仮支持体上に、熱可塑性の有機高分子(熱可塑性樹脂)と共に添加剤を溶解した溶解液(熱可塑性樹脂層用塗布液)を塗布し、乾燥させて熱可塑性樹脂層を設けた後、必要によって、この熱可塑性樹脂層上に熱可塑性樹脂層を溶解しない溶剤に樹脂や添加剤を加えて調製した調製液(中間

層用塗布液)を塗布し、乾燥させて中間層を積層し、この中間層上に更に、中間層を溶解しない溶剤を用いて既述のように調製した感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥させて感光層を積層することによって、好適に作製することができる。

[0154] また、本発明における感光性転写材料は、仮支持体上に該仮支持体側から順に熱可塑性樹脂層及び中間層を設けた第1シートと、保護フィルム上に感光層を設けた第2シートとを用意し、第1シートの中間層表面と感光層の表面とが接するように貼り合せることによって作製することもできる。また更に、本発明における感光性転写材料は、仮支持体上に熱可塑性樹脂層を設けた第1シートと、保護フィルム上に該保護フィルム側から順に感光層及び中間層を設けた第2シートとを用意し、第2シートの中間層表面と第1シートの熱可塑性樹脂層の表面とが接するように貼り合せることによって作製することもできる。

[0155] 次に、このような液晶表示素子用感光性材料を用いて、基材表面に感光層を形成する方法について説明する。

[0156] 転写法による感光層の形成工程は、液晶表示素子用感光性材料を、仮支持体とは反対側の面と基材とを当接して基材上に積層し、仮支持体を剥離して基材表面に感光層を転写する工程である。

[0157] 仮支持体上に膜状に形成された感光層が表面に保護フィルムを有する場合には、その保護フィルムを剥離して、露出した感光層の表面を被転写材である基板面と当接し、その後、加熱及び／又は加圧したローラー又は平板で圧着又は加熱圧着することによって貼り合せた後、仮支持体を剥離することで、感光層を基板上に転写する。貼り合わせは、公知のラミネーター(真空ラミネーターなど)を用いて好適に行なうことができ、より生産性を高める観点からは、オートカットラミネーターが好適である。

[0158] 張り合わせの場合、具体的に、日本特開平7－110575号公報、日本特開平11－77942号公報、日本特開2000－334836号公報、日本特開2002－148794号公報に記載のラミネーター及びラミネート方法などを適用することができる。異物混入防止の観点からは、日本特開平7－110575号公報に記載の方法を用いるのが好ましい。

[0159] 感光層を転写法により形成する場合の層厚も、塗布法による場合と同様である。こ

の膜厚は、転写用の感光性材料を調製する際に決定されるため、感光性樹脂組成物からなる感光層の形成時に所望の膜厚にて形成すればよい。

[0160] 感光層の形成に用いる基板としては、例えば、透明基板（例えばガラス基板やプラスチックス基板）、透明導電膜（例えばITO膜）付基板、カラーフィルター付きの基板（カラーフィルター基板ともいう。）、駆動素子（例えば薄膜トランジスタ[TFT]）付駆動基板、などが挙げられる。基板の厚みは、カラーフィルターの使用目的に応じて適宜選択されるが、一般には、700～1200μmの範囲にあるものが好ましい。

[0161] また、基板は、予めカップリング処理を施しておくことにより、感光性樹脂組成物又は感光性材料の感光層との間の密着を良好にすることができる。カップリング処理としては、日本特開2000－39033公報に記載の方法が好適に用いられる。

[0162] 感光層を形成した後、露光による硬化感度を向上させる目的で、感光層上に、さらに酸素遮断膜性の保護層を設けることができる。該酸素遮断膜は、前記転写用感光性材料の中間層に関して説明した構成と同様とすることができる。酸素遮断膜の膜厚は、0．5～3．0μmが好ましい。

[露光工程]

以下、本発明における露光工程について詳細に説明する。

[0163] 前記感光層形成工程により感光層を形成した後、該感光層にパターン露光して露光工程を行う。この露光により、感光層の露光領域が硬化される。次に、引き続き行われる現像工程により感光層にパターンが形成され、カラーフィルターの画素、或いは、スペーサーなどの部材を所望により形成することができる。本発明における露光工程は、光源波長が350nm～420nmの範囲内にある光を二次元上に並んだ空間光変調デバイスを用いて画像データに基づいて光を変調しながら相対走査することで二次元画像の形成を行う露光方式により実施される。

[0164] 以下、本発明に係る露光工程に好適に使用しうる露光方式及びそれに用いる露光装置について説明する。

[0165] 本発明における露光は、マスクパターンを用いることなく、レーザーダイレクトイメージングシステム（LDS）に代表される如き走査露光を行うため、マスクレス露光とも呼ばれる。本発明に適用されるマスクレス露光は、より詳しくは、画像データに基づいて

光を変調しながら相対走査することで二次元画像の形成を行う露光ということができる。

（光源の説明）

本発明における露光方式では、光源として超高圧水銀灯や、レーザーが用いられる。

[0166] 超高圧水銀灯とは、石英ガラスチューブなどに水銀を封入した放電灯であり水銀の蒸気圧を高く設定して発光効率を高めたものである（点灯時の水銀の蒸気圧はおよそ5MPaになるものもある；W. Elenbaas : Light Sources 、Philips Technical Library 148－150）。超高圧水銀灯には、輝線スペクトルのうち、i線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）が一般に用いられ、なかでも波長365nmのi線が主として用いられる。

[0167] レーザーは、英語のLight Amplification by Stimulated Emission of Radiation（誘導放出による光の増幅）の頭字語である。レーザーは、反転分布を持った物質中で起きる誘導放出の現象を利用し、光波の増幅、発振によって干渉性と指向性が一層強い単色光を作り出す発振器及び増幅器を有する。その励起媒質としては、結晶、ガラス、液体、色素、気体などあり、これらの媒質から、レーザーの種類は固体レーザー（YAGレーザー）、液体レーザー、気体レーザー（アルゴンレーザー、He－Neレーザー、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー）、半導体レーザーなどと分類される。本発明における露光では、このような公知のレーザーを用いることができる。

[0168] 半導体レーザーは、搬送子の注入、電子ビームによる励起、衝突によるイオン化、光励起などによって電子と正孔とが接合部に流出する時、pn接合で可干渉光を誘導放出するような発光ダイオードを用いるレーザーである。これにより放出される可干渉光の波長は、半導体化合物によって決まる。

[0169] レーザーの波長は、特に限定されないが、中でも解像度とレーザー装置のコスト、入手容易性の観点から、半導体レーザーでは、300～500nmの波長域から選択するのが好ましいが、340～450nmがより好ましく、360～420nmがさらに好ましい。

[0170] また固体レーザーでは、YAG－SHG固体レーザーの532nmが挙げられる。更に

、半導体励起固体レーザーでは532・355・266nmが挙げられ、従来のレジスト用光重合開始剤が感度を有すという点では355nmが好ましく選ばれる。

気体レーザーでは、KrFレーザーの249nm、ArFレーザーの193nmが用いられる。

これらの光源の中で、表示装置の製造工程で、感光性材料を露光する場合を考えると、露光波長が、410nmとなる光源を選択することが、表示領域の透過率を高くする観点で好ましい。

[0171] 本発明において、光を変調しながら相対走査する方法について説明する。

[0172] その光を変調しながら相対走査する方法のひとつの代表的な方法は、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD、例えば、1987年、米国テキサス・インスツルメンツのラリー・ホーンベック博士らが開発した光半導体)のような、微小ミラーが二次元に並んだ空間変調素子を用いる方法である。

[0173] この場合、光源からの光は、適切な光学系によってDMD上に照射され、DMDに二次元に並んだ各ミラーからの反射光が、別の光学系などを経て、感光層上に、二次元に並んだ光点の像を形成する。このままでは光点と光点の間は露光されないが、前記二次元に並んだ光点の像を、二次元の並び方向に対して、やや傾いた方向に移動させると、最初の列の光点と光点の間を、後方の列の光点が露光する、という形で、感光層の全面を露光することができる。DMDの各ミラーの角度を制御し、前記光点をON－OFFする事で、画像パターンを形成することができる。このようなDMDを有す露光ヘッドを並べて用いることで色々な幅の基板に対応することができる。

[0174] 前記DMDでは、前記光点の輝度は、ONかOFFの2階調しかないが、ミラー階調型空間変調素子を用いると、256階調の露光を行うことができる。

[0175] 一方、本発明における光を変調しながら相対走査する方法の、別の代表的な方法は、ポリゴンミラーを用いる方法である。ポリゴンミラー(polygon mirror)とは、周囲に一連の平面鏡の反射面を持った回転部材をいう。このポリゴンミラーを用いる方法は、感光層上に光源からの光を反射して照射するが、反射光の光点は、該平面鏡の回転によって走査される。この走査方向に対して直角に基板を移動させることで、基板上の感光層の全面を露光することができる。光源からの光の強度を適切な方法で

ON－OFFまたは、中間調に制御することで、画像パターンを形成することができる。光源からの光を複数本とすることで、走査時間を短縮することができる。

[0176] 本発明に採用される、光を変調しながら相対走査する方法としては、例えば、以下の方法も適用することができる。

[0177] 日本特開平5－150175に記載のポリゴンミラーを用いて描画する例、日本特表2004－523101（WO2002／039793）に記載の下部レイヤの画像の一部を視覚的に取得し、ポリゴンミラーを用いた装置で上部レイヤの位置を下部レイヤ位置に揃えて露光する例、日本特開2004－56080に記載のDMDを有する露光装置、日本特表2002－523905に記載のポリゴンミラー備えた露光装置、日本特開2001－255661に記載のポリゴンミラー備えた露光装置、日本特開2003－50469に記載のDMD、LD、多重露光の組み合わせの例、日本特開2003－156853に記載の基板の部位により露光量を変える露光方法の例、日本特開2005－43576に記載の位置ずれ調整を行う露光方法の例等である。

[0178] 以下、相対走査露光について詳細に説明する。

（相対走査露光）

本発明における露光方法としては超高圧水銀灯を用いる方法とレーザーを用いる方法があるが、好ましいのは後者である。

[0179] 本発明で用いられるレーザーとしては、アルゴンレーザー、He－Neレーザー、半導体レーザー、炭酸ガスレーザー、YAGレーザーなどの公知のレーザーを用いることができる。

[0180] レーザーの波長は、特に限定されないが、中でも、濃色離隔壁の解像度とレーザー装置のコスト、入手容易性の観点から、300～500nmの波長域から選択するのが好ましいが、340～450nmがより好ましく、360～420nmがさらに好ましい。

[0181] レーザーのビーム径は、特に限定されないが、中でも、濃色離隔壁の解像度の観点から、ガウシアンビームの$1/e^2$値で5～30μmが好ましく、7～20μmがより好ましい。

[0182] レーザービームのエネルギー量としては、特に限定されないが、中でも、露光時間と解像度の観点から、1～100mJ／$cm^2$が好ましく、5～20mJ／$cm^2$がより好ましい。

[0183] レーザーのスキャン速度は、カラーフィルターの表示特性を高品位にすることができ、かつ生産性も高いという条件を満たすものなら特に限定されないが、5mm／秒～3000m／秒が好ましく、より好ましくは10mm／秒～2000m／秒、最も好ましくは15mm／秒～1000m／秒である。5mm／秒以下は、本発明が目指す生産性の高い露光システムにおいては露光ヘッド数を著しく増やす必要があるので、好ましくない。また3000m／秒以上は、照度を著しく高めなければならないので、実用的でない。

[0184] 本発明ではレーザー光を画像データに応じて空間光変調することが必要である。この目的のため、空間光変調素子であるデジタル・マイクロ・デバイスを用いることが好ましい。

[0185] 前記露光工程では、前記感光層に対し、光照射手段、及び光変調手段を備えた露光ヘッドであって、該露光ヘッドの走査方向に対し、前記描素部の列方向が所定の設定傾斜角度θをなすように配置された露光ヘッドが用いられる。この露光工程は、前記感光層に対し、前記露光ヘッドを走査方向に相対的に移動させて露光を行う工程である。即ち、前記露光ヘッドについて、使用描素部指定手段により、使用可能な前記描素部のうち、N重露光（ただし、Nは2以上の自然数）に使用する前記描素部を指定し、前記露光ヘッドについて、描素部制御手段により、前記使用描素部指定手段により指定された前記描素部のみが露光に関与するように、前記描素部の制御を行う。

[0186] 本発明において「N重露光」とは、前記感光層の被露光面上の露光領域の略すべての領域において、前記露光ヘッドの走査方向に平行な直線が、前記被露光面上に照射されたN本の光点列（画素列）と交わるよう設定される露光を指す。ここで、「光点列（画素列）」とは、前記描素部により生成された描素単位として並んだ光点（画素）のうち、前記露光ヘッドの走査方向となす角度がより小さい方向の並びを指す。なお、前記描素部の配置は、必ずしも矩形格子状でなくてもよく、たとえば平行四辺形状の配置等であってもよい。

[0187] ここで、露光領域の「略すべての領域」と述べたのは、各描素部の両側縁部では、描素部列を傾斜させたことにより、前記露光ヘッドの走査方向に平行な直線と交わる

使用描素部の描素部列の数が減るため、かかる場合に複数の露光ヘッドをつなぎ合わせると、該露光ヘッドの取付角度や配置等の誤差により、走査方向に平行な直線と交わる使用描素部の描素部列の数がわずかに増減することがあるためであり、また、各使用描素部の描素部列間のつなぎの、解像度分以下のごくわずかな部分では走査方向との直交方向に沿った描素部のピッチが他の部分の描素部のピッチと厳密に一致せず、走査方向に平行な直線と交わる使用描素部の描素部列の数が±1の範囲で増減することがあるためである。なお、以下の説明では、Nが2以上の自然数であるN重露光を総称して「多重露光」という。さらに、以下の説明では、本発明の露光装置又は露光方法を、描画装置又は描画方法として実施した形態について、「N重露光」及び「多重露光」に対応する用語として、「N重描画」及び「多重描画」という用語を用いるものとする。

[0188] 前記N重露光のNとしては、2以上の自然数であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3以上の自然数が好ましく、3以上7以下の自然数がより好ましい。

[0189] 前記露光装置としては、例えば、下記の装置を用いて露光することができる。

[0190] 以下にレーザー光を用いた3重露光装置の一例を示すが、本発明における露光装置はこれに限定されるものではない。

[0191] 図1には本発明に係る露光ユニットの外観を示す。露光ユニットは、図1に示すように、ガラス基板を表面に吸着して感光材料150を保持する平板状のステージ152を備えている。4本の脚部154に支持された厚い板状の設置台156の上面には、ステージ移動方向に沿って延びた2本のガイド158が設置されている。ステージ152は、その長手方向がステージ移動方向を向くように配置されると共に、ガイド158によって往復移動可能に支持されている。なお、この露光装置には、ステージ152をガイド158に沿って駆動するための駆動装置(図示しない)が設けられている。

[0192] 設置台156の中央部には、ステージ152の移動経路を跨ぐようにコ字状のゲート160が設けられている。コ字状のゲート160の端部の各々は、設置台156の両側面に固定されている。このゲート160を挟んで一方の側にはスキャナ162が設けられ、他方の側には感光材料150の先端及び後端を検知する複数(例えば、2個)の検知セ

ンサ164が設けられている。スキャナ162及び検知センサ164はゲート160に各々取り付けられて、ステージ152の移動経路の上方に固定配置されている。なお、スキャナ162及び検知センサ164は、これらを制御するコントローラ(図示しない)に接続されている。

[0193] また、本発明に係る露光ユニットのスキャナの構成を図2に示す。図3Aは感光材料に形成される露光済み領域を示す平面図であり、図3Bは各露光ヘッドによる露光エリアの配列を示す図である。スキャナ162は、図2及び図3Bに示すように、m行n列(例えば、3行5列)の略マトリックス状に配列された複数(例えば、14個)の露光ヘッド166を備えている。この例では、感光材料150の幅との関係で、3行目には4個の露光ヘッド166を配置した。なお、m行目のn列目に配列された個々の露光ヘッドを示す場合は、露光ヘッド$166_{mn}$と表記する。

[0194] 露光ヘッド166による露光エリア168は、副走査方向を短辺とする矩形状である。従って、ステージ152の移動に伴い、感光材料150には露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。なお、m行目のn列目に配列された個々の露光ヘッドによる露光エリアを示す場合は、露光エリア$168_{mn}$と表記する。

[0195] また、図3A及び図3Bに示すように、帯状の露光済み領域170が副走査方向と直交する方向に隙間無く並ぶように、ライン状に配列された各行の露光ヘッドの各々は、配列方向に所定間隔(露光エリアの長辺の自然数倍、ここでは2倍)にずらして配置されている。このため、1行目の露光エリア$168_{11}$と露光エリア$168_{12}$との間の露光できない部分は、2行目の露光エリア$168_{21}$と3行目の露光エリア$168_{31}$とにより露光することができる。

[0196] 図4は、本発明に係る露光ヘッドの概略構成を示す斜視図である。図5Aは図4に示す露光ヘッドの構成における光軸に沿った副走査方向の断面図であり、図5Bは図4に示す露光ヘッドの構成における光軸に沿った副走査方向の側面図である。図4、図5A及び図5Bに示すように、露光ヘッド$166_{11}$～$166_{mn}$各々は、入射された光ビームを画像データに応じて各画素毎に変調する空間光変調素子として、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)50を備えている。このDMD50は、データ処理部とミラー駆動制御部とを備えたコントローラ(図示しない)に接続されている。このコントロ

ーラのデータ処理部では、入力された画像データに基づいて、各露光ヘッド166毎にDMD50の制御すべき領域内の各マイクロミラーを駆動制御する制御信号を生成する。なお、制御すべき領域については後述する。また、ミラー駆動制御部では、画像データ処理部で生成した制御信号に基づいて、各露光ヘッド166毎にDMD50の各マイクロミラーの反射面の角度を制御する。なお、反射面の角度の制御については後述する。

[0197] DMD50の光入射側には、光ファイバの出射端部(発光点)が露光エリア168の長辺方向と対応する方向に沿って一列に配列されたレーザー出射部を備えたファイバアレイ光源66、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザー光を補正してDMD上に集光させるレンズ系67、レンズ系67を透過したレーザー光をDMD50に向けて反射するミラー69がこの順に配置されている。

[0198] レンズ系67は、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザー光を平行光化する1対の組合せレンズ71、平行光化されたレーザー光の光量分布が均一になるように補正する1対の組合せレンズ73、及び光量分布が補正されたレーザー光をDMD上に集光する集光レンズ75で構成されている。組合せレンズ73は、レーザー出射端の配列方向に対しては、レンズの光軸に近い部分は光束を広げ且つ光軸から離れた部分は光束を縮め、且つこの配列方向と直交する方向に対しては光をそのまま通過させる機能を備えており、光量分布が均一となるようにレーザー光を補正する。

[0199] また、DMD50の光反射側には、DMD50で反射されたレーザー光を感光材料150の走査面(被露光面)56上に結像するレンズ系54、58が配置されている。レンズ系54及び58は、DMD50と被露光面56とが共役な関係となるように配置されている。

[0200] 図6は、DMDの構成を示す部分拡大図である。DMD50は、図6に示すように、SRAMセル(メモリセル)60上に、微小ミラー(マイクロミラー)62が支柱により支持されて配置されいる。DMD50は、画素(ピクセル)を構成する多数の(例えば、1024個×768個)の微小ミラーを格子状に配列して構成されたミラーデバイスである。各ピクセルには、最上部に支柱に支えられたマイクロミラー62が設けられている。マイクロミラー62の表面にはアルミニウム等の反射率の高い材料が蒸着されている。なお、マイクロミラー62の反射率は90%以上である。また、マイクロミラー62の直下には、ヒン

ジ及びヨークを含む支柱を介して通常の半導体メモリの製造ラインで製造されるシリコンゲートのCMOSのSRAMセル60が配置されており、全体はモノリシック(一体型)に構成されている。

[0201] DMD50のSRAMセル60にデジタル信号が書き込まれると、支柱に支えられたマイクロミラー62が、対角線を中心としてDMD50が配置された基板側に対して±α度(例えば±10度)の範囲で傾けられる。図7Aは、マイクロミラー62がオン状態である＋α度に傾いた状態を示し、図7Bは、マイクロミラー62がオフ状態である－α度に傾いた状態を示す。従って、画像信号に応じて、DMD50の各ピクセルにおけるマイクロミラー62の傾きを、図6に示すように制御することによって、DMD50に入射された光はそれぞれのマイクロミラー62の傾き方向へ反射される。

[0202] なお、図6には、DMD50の一部を拡大し、マイクロミラー62が＋α度又は－α度に制御されている状態の一例を示す。それぞれのマイクロミラー62のオンオフ制御は、DMD50に接続されたコントローラ(図示しない)によって行われる。なお、オフ状態のマイクロミラー62により光ビームが反射される方向には、光吸収体(図示せず)が配置されている。

[0203] また、DMD50は、その短辺が副走査方向と所定角度θ(例えば、1°～5°)をなすように僅かに傾斜させて配置するのが好ましい。図8AはDMD50を傾斜させない場合の各マイクロミラーによる反射光像(露光ビーム)53の走査軌跡を示し、図8BはDMD50を傾斜させた場合の露光ビーム53の走査軌跡を示している。

[0204] DMD50には、長手方向にマイクロミラーが多数個(例えば、1024個)配列されたマイクロミラー列が、短手方向に多数組(例えば、768組)配列されている。図8Bに示すように、DMD50を傾斜させることにより、各マイクロミラーによる露光ビーム53の走査軌跡(走査線)のピッチ$P_2$が、DMD50を傾斜させない場合の走査線のピッチ$P_1$より狭くなり、解像度を大幅に向上させることができる。一方、DMD50の傾斜角は微小であるので、DMD50を傾斜させた場合の走査幅$W_2$と、DMD50を傾斜させない場合の走査幅$W_1$とは略同一である。

[0205] また、異なるマイクロミラー列により同じ走査線上が重ねて露光(多重露光)されることになる。このように、多重露光されることで、露光位置を微少コントロールすることが

でき、高精細な露光を実現することができる。また、主走査方向に配列された複数の露光ヘッドの間のつなぎ目を露光位置の微少制御により段差無くつなぐことができる。

[0206] なお、DMD50を傾斜させる代わりに、各マイクロミラー列を副走査方向と直交する方向に所定間隔にずらして千鳥状に配置しても、同様の効果を得ることができる。

[0207] 図9Aはファイバアレイ光源の構成を示す斜視図であり、図9Bは図9Aの部分拡大図であり、図9C及び図9Dはレーザー出射部における発光点の配列を示す平面図である。

[0208] ファイバアレイ光源66は、図9Aに示すように、複数(例えば、6個)のレーザーモジュール64を備えている。各レーザーモジュール64には、マルチモード光ファイバ30の一端が結合されている。マルチモード光ファイバ30の他端には、コア径がマルチモード光ファイバ30と同一で且つクラッド径がマルチモード光ファイバ30より小さい光ファイバ31が結合されている。図9Cに示すように、光ファイバ31の出射端部(発光点)が副走査方向と直交する主走査方向に沿って1列に配列されてレーザー出射部68が構成されている。なお、図9Dに示すように、発光点を主走査方向に沿って2列に配列することもできる。

[0209] 光ファイバ31の出射端部は、図9Bに示すように、表面が平坦な2枚の支持板65に挟み込まれて固定されている。また、光ファイバ31の光出射側には、光ファイバ31の端面を保護するために、ガラス等の透明な保護板63が配置されている。保護板63は、光ファイバ31の端面と密着させて配置してもよく、光ファイバ31の端面が密封されるように配置してもよい。光ファイバ31の出射端部は、光密度が高く集塵し易く劣化し易いが、保護板63を配置することにより端面への塵埃の付着を防止することができると共に劣化を遅らせることができる。

[0210] ここでは、クラッド径が小さい光ファイバ31の出射端を隙間無く1列に配列するために、クラッド径が大きい部分で隣接する2本のマルチモード光ファイバ30の間にマルチモード光ファイバ30を積み重ね、積み重ねられたマルチモード光ファイバ30に結合された光ファイバ31の出射端が、クラッド径が大きい部分で隣接する2本のマルチモード光ファイバ30に結合された光ファイバ31の2つの出射端の間に挟まれるように

配列されている。

[0211] マルチモード光ファイバの構成を図10に示す。例えば、図10に示すように、このような光ファイバは、クラッド径が大きいマルチモード光ファイバ30のレーザー光出射側の先端部分に、長さ1～30cmのクラッド径が小さい光ファイバ31を同軸的に結合することにより得ることができる。2本の光ファイバは、光ファイバ31の入射端面が、マルチモード光ファイバ30の出射端面に、両光ファイバの中心軸が一致するように融着されて結合されている。上述した通り、光ファイバ31のコア31aの径は、マルチモード光ファイバ30のコア30aの径と同じである。

[0212] また、長さが短くクラッド径が大きい光ファイバにクラッド径が小さい光ファイバを融着させた短尺光ファイバを、フェルールや光コネクタ等を介してマルチモード光ファイバ30の出射端に結合してもよい。コネクタ等を用いて着脱可能に結合することで、クラッド径が小さい光ファイバが破損した場合等に先端部分の交換が容易になり、露光ヘッドのメンテナンスに要するコストを低減できる。なお、以下では、光ファイバ31を、マルチモード光ファイバ30の出射端部と称する場合がある。

[0213] マルチモード光ファイバ30及び光ファイバ31としては、ステップインデックス型光ファイバ、グレーテッドインデックス型光ファイバ、及び複合型光ファイバの何れでもよい。例えば、三菱電線工業(株)製のステップインデックス型光ファイバを用いることができる。ここでは、マルチモード光ファイバ30及び光ファイバ31は、ステップインデックス型光ファイバであり、マルチモード光ファイバ30は、クラッド径＝125μm、コア径＝25μm、NA＝0．2、入射端面コートの透過率＝99．5%以上であり、光ファイバ31は、クラッド径＝60μm、コア径＝25μm、NA＝0．2である。

[0214] 一般に、赤外領域のレーザー光では、光ファイバのクラッド径を小さくすると伝搬損失が増加する。このため、レーザー光の波長帯域に応じて好適なクラッド径が決定されている。しかしながら、波長が短いほど伝搬損失は少なくなり、GaN系半導体レーザーから出射された波長405nmのレーザー光では、クラッドの厚み{(クラッド径－コア径)／2}を800nmの波長帯域の赤外光が伝搬される場合の1／2程度、通信用の1．5μmの波長帯域の赤外光を伝搬させる場合の約1／4にしても、伝搬損失は殆ど増加しない。従って、クラッド径を60μmと小さくすることができる。

[0215] 但し、光ファイバ31のクラッド径は60μmには限定されない。従来のファイバ光源に使用されている光ファイバのクラッド径は125μmであるが、クラッド径が小さくなるほど焦点深度がより深くなる。従って、マルチモード光ファイバのクラッド径は80μm以下が好ましく、60μm以下がより好ましく、40μm以下が更に好ましい。一方、コア径は少なくとも3～4μm必要であることから、光ファイバ31のクラッド径は10μm以上が好ましい。

[0216] レーザーモジュール64は、図11に示す合波レーザー光源(ファイバ光源)によって構成されている。この合波レーザー光源は、ヒートブロック10上に配列固定された複数(例えば、7個)のチップ状の横マルチモード又はシングルモードのGaN系半導体レーザーLD1, LD2, LD3, LD4, LD5, LD6, 及びLD7と、GaN系半導体レーザーLD1～LD7の各々に対応して設けられたコリメータレンズ11, 12, 13, 14, 15, 16, 及び17と、1つの集光レンズ20と、1本のマルチモード光ファイバ30と、から構成されている。なお、半導体レーザーの個数は限定されない。例えば、クラッド径＝60μm、コア径＝50μm、NA＝0. 2のマルチモード光ファイバには、20個もの半導体レーザー光を入射することが可能であり、露光ヘッドの必要光量を実現して、且つ光ファイバ本数をより減らすことができる。

[0217] GaN系半導体レーザーLD1～LD7は、発振波長が総て共通(例えば、405nm)であり、最大出力も総て共通(例えば、マルチモードレーザーでは100mW、シングルモードレーザーでは30mW)である。なお、GaN系半導体レーザーLD1～LD7としては、350nm～450nmの波長範囲で、上記の405nm以外の発振波長を備えるレーザーを用いてもよい。

[0218] レーザーモジュールの構成を図12(平面図)及び図13(側面図)に示す。

[0219] 上記の合波レーザー光源は、図12及び図13に示すように、他の光学要素と共に、上方が開口した箱状のパッケージ40内に収納されている。パッケージ40は、その開口を閉じるようになっているパッケージ蓋41を備えており、脱気処理後に封止ガスを導入し、パッケージ40の開口をパッケージ蓋41で閉じることにより、パッケージ40とパッケージ蓋41とにより形成される閉空間(封止空間)内に上記合波レーザー光源が気密封止される。

[0220] パッケージ40の底面にはベース板42が固定されており、このベース板42の上面には、前記ヒートブロック10と、集光レンズ20を保持する集光レンズホルダー45と、マルチモード光ファイバ30の入射端部を保持するファイバホルダー46とが取り付けられている。マルチモード光ファイバ30の出射端部は、パッケージ40の壁面に形成された開口からパッケージ外に引き出される。

[0221] また、ヒートブロック10の側面にはコリメータレンズホルダー44が取り付けられており、コリメータレンズ11～17が保持されている。パッケージ40の横壁面には開口が形成され、この開口を通してGaN系半導体レーザーLD1～LD7に駆動電流を供給する配線47がパッケージ外に引き出されている。

[0222] なお、図13においては、図の煩雑化を避けるために、複数のGaN系半導体レーザーのうちGaN系半導体レーザーLD7にのみ番号を付し、複数のコリメータレンズのうちコリメータレンズ17にのみ番号を付している。

[0223] 図14は、上記コリメータレンズ11～17の取り付け部分の正面形状を示す図である。コリメータレンズ11～17の各々は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取った形状に形成されている。この細長形状のコリメータレンズは、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することによって形成することができる。コリメータレンズ11～17は、長さ方向がGaN系半導体レーザーLD1～LD7の発光点の配列方向（図14の左右方向）と直交するように、上記発光点の配列方向に密接配置されている。

[0224] 一方、GaN系半導体レーザーLD1～LD7としては、発光幅が2μmの活性層を備え、活性層と平行な方向、直角な方向の拡がり角が各々例えば10°、30°の状態で各々レーザービームB1～B7を発するレーザーが用いられている。これらGaN系半導体レーザーLD1～LD7は、活性層と平行な方向に発光点が1列に並ぶように配設されている。

[0225] 従って、各発光点から発せられたレーザービームB1～B7は、上述のように細長形状の各コリメータレンズ11～17に対して、拡がり角度が大きい方向が長さ方向と一致し、拡がり角度が小さい方向が幅方向（長さ方向と直交する方向）と一致する状態で入射することになる。つまり、各コリメータレンズ11～17の幅が1．1mm、長さが4．6

mmであり、それらに入射するレーザービームB1～B7の水平方向、垂直方向のビーム径は各々0．9mm、2．6mmである。また、コリメータレンズ11～17の各々は、焦点距離$f_1$＝3mm、NA＝0．6、レンズ配置ピッチ＝1．25mmである。

[0226] 集光レンズ20は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取って、コリメータレンズ11～17の配列方向、つまり水平方向に長く、それと直角な方向に短い形状に形成されている。この集光レンズ20は、焦点距離$f_2$＝23mm、NA＝0．2である。この集光レンズ20も、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することにより形成される。

[0227] 次に、上記露光装置の動作について説明する。

[0228] スキャナ162の各露光ヘッド166において、ファイバアレイ光源66の合波レーザー光源を構成するGaN系半導体レーザーLD1～LD7の各々から発散光状態で出射したレーザービームB1，B2，B3，B4，B5，B6，及びB7の各々は、対応するコリメータレンズ11～17によって平行光化される。平行光化されたレーザービームB1～B7は、集光レンズ20によって集光され、マルチモード光ファイバ30のコア30aの入射端面に収束する。

[0229] ここでは、コリメータレンズ11～17及び集光レンズ20によって集光光学系が構成され、その集光光学系とマルチモード光ファイバ30とによって合波光学系が構成されている。即ち、集光レンズ20によって上述のように集光されたレーザービームB1～B7が、このマルチモード光ファイバ30のコア30aに入射して光ファイバ内を伝搬し、1本のレーザービームBに合波されてマルチモード光ファイバ30の出射端部に結合された光ファイバ31から出射する。

[0230] 各レーザーモジュールにおいて、レーザービームB1～B7のマルチモード光ファイバ30への結合効率が0．85で、GaN系半導体レーザーLD1～LD7の各出力が30mWの場合には、アレイ状に配列された光ファイバ31の各々について、出力180mW（＝30mW×0．85×7）の合波レーザービームBを得ることができる。従って、6本の光ファイバ31がアレイ状に配列されたレーザー出射部68での出力は約1W（＝180mW×6）である。

[0231] ファイバアレイ光源66のレーザー出射部68には、この通り高輝度の発光点が主走

査方向に沿って一列に配列されている。単一の半導体レーザーからのレーザー光を1本の光ファイバに結合させる従来のファイバ光源は低出力であるため、多数列の配列をしなければ所望の出力を得ることができなかった。しかし、合波レーザー光源は高出力であるため、少数列、例えば1列でも所望の出力を得ることができる。

[0232] 例えば、半導体レーザーと光ファイバを1対1で結合させた従来のファイバ光源では、通常、半導体レーザーとしては出力30mW(ミリワット)程度のレーザーが使用されている。このファイバ光源は、光ファイバとしてはコア径50μm、クラッド径125μm、NA(開口数)0.2のマルチモード光ファイバが使用されているので、約1W(ワット)の出力を得ようとすれば、マルチモード光ファイバを48本(8×6)束ねなければならず、発光領域の面積は0.62mm$^2$(0.675mm×0.925mm)であるから、レーザー出射部での輝度は1.6×10$^6$(W/m$^2$)、光ファイバ1本当りの輝度は3.2×10$^6$(W/m$^2$)である。

[0233] これに対して、本発明におけるファイバアレイ光源では、上述した通り、マルチモード光ファイバ6本で約1Wの出力を得ることができ、レーザー出射部68での発光領域の面積は0.0081mm$^2$(0.325mm×0.025mm)であるから、レーザー出射部68での輝度は123×10$^6$(W/m$^2$)となり、従来に比べ約80倍の高輝度化を図ることができる。また、光ファイバ1本当りの輝度は90×10$^6$(W/m$^2$)であり、従来に比べ約28倍の高輝度化を図ることができる。

[0234] ここで、図15A及び図15Bを参照して、露光ヘッドによる焦点深度の違いについて説明する。図15Aにおいて、露光ヘッドのバンドル状ファイバ光源は、発光領域の副走査方向の径が0.675mmであり、図15Bにおいて、露光ヘッドのファイバアレイ光源は、発光領域の副走査方向の径が0.025mmである。図15Aに示すように、この露光ヘッドでは、光源(バンドル状ファイバ光源)1の発光領域が大きいので、DMD3へ入射する光束の角度が大きくなる。その結果、走査面5へ入射する光束の角度が大きくなる。このため、集光方向(ピント方向のずれ)に対してビーム径が大きくなりやすい。

[0235] 一方、図15Bに示すように、この露光ヘッドでは、ファイバアレイ光源66の発光領域の副走査方向の径が小さいので、レンズ系67を通過してDMD50へ入射する光

束の角度が小さくなる。その結果、走査面56へ入射する光束の角度が小さくなる。即ち、焦点深度が深くなる。この実施形態では、発光領域の副走査方向の径は従来の約30倍になっており、略回折限界に相当する焦点深度を得ることができる。従って、微小スポットの露光に好適である。この焦点深度の効果は、露光ヘッドの必要光量が大きいほど顕著であり、有効である。この実施形態では、露光面に投影された1画素サイズが10μm×10μmである。なお、DMDは反射型の空間変調素子であるが、図15A及び図15Bでは、光学的な関係を説明するために展開図とした。

[0236] 露光パターンに応じた画像データが、DMD50に接続されたコントローラ(図示しない)に入力され、コントローラ内のフレームメモリに一旦記憶される。この画像データは、画像を構成する各画素の濃度を2値(ドットの記録の有無)で表したデータである。

[0237] 感光材料150を表面に吸着したステージ152は、駆動装置(図示しない)により、ガイド158に沿ってゲート160の上流側から下流側に一定速度で移動される。ステージ152がゲート160の下を通過する際に、ゲート160に取り付けられた検知センサ164により感光材料150の先端が検出される。このように検出されると、フレームメモリに記憶された画像データが複数ライン分ずつ順次読み出され、データ処理部で読み出された画像データに基づいて各露光ヘッド166毎に制御信号が発生される。そして、ミラー駆動制御部は、生成された制御信号に基づいて各露光ヘッド166毎にDMD50のマイクロミラーの各々をオンオフ制御する。

[0238] ファイバアレイ光源66からDMD50にレーザー光が照射されると、DMD50のマイクロミラーがオン状態のとき、レーザー光が反射される。この反射されたレーザー光は、レンズ系54、58により感光材料150の被露光面56上に結像される。このようにして、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザー光が画素毎にオンオフされて、感光材料150がDMD50の使用画素数と略同数の画素単位(露光エリア168)で露光される。また、感光材料150がステージ152と共に一定速度で移動されることにより、感光材料150がスキャナ162によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、各露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。

[0239] DMD50の使用領域の例を図16A及び図16Bに示す。図16A及び図16Bに示すように、DMD50には、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラ

一列が、副走査方向に768組配列されているが、ここではコントローラにより一部のマイクロミラー列（例えば、1024個×128列）だけが駆動されるように制御する。

[0240] 図16Aに示すように、DMD50の中央部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよく、図16Bに示すように、DMD50の端部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよい。また、一部のマイクロミラーに欠陥が発生した場合は、欠陥が発生していないマイクロミラー列を使用するなど、状況に応じて使用するマイクロミラー列を適宜変更してもよい。

[0241] DMD50のデータ処理速度には限界があり、使用する画素数に比例して1ライン当りの変調速度が決定されるので、一部のマイクロミラー列だけを使用することで1ライン当りの変調速度が速くなる。一方、連続的に露光ヘッドを露光面に対して相対移動させる露光方式の場合には、副走査方向の画素を全部使用する必要はない。

[0242] 例えば、768組のマイクロミラー列の内、384組だけ使用する場合には、768組全部使用する場合と比較して1ライン当り2倍速く変調することができる。また、768組のマイクロミラー列の内、256組だけ使用する場合には、768組全部使用する場合と比較して1ライン当り3倍速く変調することができる。即ち、副走査方向に500mmの領域を17秒で露光できる。更に、128組のマイクロミラー列だけを使用する場合には、1ライン当り6倍速く変調することができる。即ち、副走査方向に500mmの領域を9秒で露光できる。

[0243] 使用するマイクロミラー列の数、即ち、副走査方向に配列されたマイクロミラーの個数は、10～200が好ましく、10～100がより好ましい。1画素に相当するマイクロミラー1個当りの面積は15μm×15μmであるから、DMD50の使用領域に換算すると、12mm×150μm～12mm×3mmの領域が好ましく、12mm×150μm～12mm×1．5mmの領域がより好ましい。

[0244] 使用するマイクロミラー列の数が上記範囲にあれば、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザー光をレンズ系67で略平行光化して、DMD50に照射することができる。図17AにはDMDの適正使用領域を示す。図17Aに示すように、DMD50によるレーザー光の照射領域は、DMD50の使用領域と一致することが好ましい。照射領域が使用領域よりも広いとレーザー光の利用効率が低下する。

[0245] 一方、DMD50上に集光させる光ビームの副走査方向の径を、レンズ系67により副走査方向に配列されたマイクロミラーの個数に応じて小さくする必要がある。しかしながら、使用するマイクロミラー列の数が10未満であると、DMD50に入射する光束の角度が大きくなり、走査面56における光ビームの焦点深度が浅くなるので好ましくない。また、使用するマイクロミラー列の数が200以下である場合、変調速度の観点から好ましい。なお、DMDは反射型の空間変調素子であるが、図17A及び図17Bでは、光学的な関係を説明するために展開図とした。

[0246] スキャナ162による感光材料150の副走査が終了し、検知センサ164で感光材料150の後端が検出される。そうすると、ステージ152は、図示しない駆動装置により、ガイド158に沿ってゲート160の最上流側にある原点に復帰し、再度、ガイド158に沿ってゲート160の上流側から下流側に一定速度で移動される。

[0247] 以上説明した通り、露光ユニット(露光装置)は、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列されたDMDを備えている。コントローラは、一部のマイクロミラー列だけが駆動されるようにマイクロミラー列を制御する。従って、全部のマイクロミラー列を駆動する場合に比べて、1ライン当りの変調速度が速くなるので、高速での露光が可能になる。

[0248] 上述のように、感光材料に上記の露光装置を用いてパターン状に露光を行った後、現像処理して、未露光部、即ち、未硬化の感光層を現像により除去することによってパターンが形成される。前記転写法により感光層を形成した場合には、感光層表面に存在する熱可塑性樹脂層を、或いは、さらに中間層がある場合には熱可塑性樹脂層と中間層とを、感光層における可溶性の領域(未露光部領域)とともに除去する。このことで、基材表面に硬化樹脂によるパターン状の構造体が形成される。

[0249] 本発明における前記露光装置を用いた露光方式では、露光エネルギーは、感光性樹脂組成物の組成により適宜選択される。本発明の一実施形態では、硬化後の感光層中の架橋密度を0.0073モル/g以上とすると共に、その架橋反応率を86～100%とし、架橋成分密度の高い樹脂部分において高い架橋率を得るようにしてもよく、そのようなエネルギー条件で露光を行うことが好ましい。

[0250] このような高架橋密度の実現により、得られたパターンは、外圧による変形を受けに

くくなり、また、外圧を受けて塑性変形した際も良好な変形回復性を確保できる。このため、本発明によりスペーサーや画素を形成した場合、セル厚が2～4μmである薄厚構成の場合であってもセル厚の均一性が確保され、液晶表示素子が表示する画像中の表示ムラを効果的に防止することができる。また、形成されたパターンは均一性、表面平滑性に優れるため、ITO抵抗値が低くなり、動作性の高速化が達成されるという利点をも有する。

[0251] 本発明における前記架橋密度〔mol／g〕及び架橋反応率〔%〕は下記式により求められる。

[0252] 架橋密度＝ 架橋基のモル数／樹脂成分の質量

架橋反応率＝〔(初期架橋基量－反応後架橋基量)／初期架橋基量〕×100

なお、架橋反応率は、架橋反応前の初期架橋基量と架橋反応終了後の反応後架橋基量とを、IR法(既知サンプルで「架橋基量－IR吸収量検量線」を求め、IR吸収量から架橋基量を求める。)により求め、前記式から算出する。架橋反応の終了は、本発明における熱処理工程で架橋反応の終結をもって終了とできる。

[0253] また、前記「樹脂部分」は、顔料やシリカなどの固体微粒子が含まれる場合にはこれらを除いた部分である。

[0254] 架橋密度の調整は、感光性樹脂組成物を構成する樹脂成分において、感光性樹脂組成物中に存在する樹脂部分の架橋性基の総量(モル)、即ち、バインダー(A)中の架橋性基或いは重合性基とエチレン性不飽和化合物(B)における架橋性基或いは重合性基の総量が該組成物の全量(g)の0．0073モル／g以上となるようにすることで行なうことができる。

(現像工程)

現像は、公知のアルカリ現像方法により行なうことができる。現像は、例えば、溶剤若しくは水性の現像液、特にアルカリ水溶液(アルカリ現像液)等を用いて、露光後の感光性転写材料を、現像液を収容した現像浴中に浸漬させるか、感光性転写材料上の層に対してスプレー等で噴霧する等すると共に、更に回転ブラシ、湿潤スポンジ等で擦ったり、超音波を照射させながら処理する等により行なうことができる。現像液の液温度は20℃～40℃が好ましく、また、現像液のpHは8～13が好ましい。また

、現像後には、水洗処理を行なうのが好ましい。

[0255] 現像の方式としては、パドル現像、シャワー現像、シャワー＆スピン現像、ディプ現像等、公知の方法を用いることができる。

[0256] シャワー現像による場合、露光後の感光層に現像液をシャワーにより吹き付けることにより、未硬化部分を除去することができる。なお、現像前に予め、感光層の溶解性が低いアルカリ水溶液をシャワーなどにより吹き付け、熱可塑性樹脂層、中間層などを除去しておくことが好ましい。

[0257] なお、露光後の現像や不要部分の除去の過程において、感光層及び熱可塑性樹脂層や中間層の溶解に用いるアルカリ性水溶液としては、例えば、アルカリ性物質の希薄水溶液が好ましく、更に水混和性有機溶剤を少量添加したものも好ましい。

[0258] アルカリ性物質には、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。アルカリ性物質の例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属重炭酸塩類、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩類、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム等のアルカリ金属メタケイ酸塩類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモンニウムヒドロキシド類又は燐酸三ナトリウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0259] アルカリ性水溶液としては、アルカリ性物質の濃度が0．01～30質量％であるのが好ましく、pHが8～14であるのが好ましい。

[0260] 現像槽中にはローラーコンベアなどが設置され、基板は水平に移動する。前記ローラーコンベアの傷を防止する意味で、感光性樹脂は基板の上面に形成されるのが好ましい。基板サイズが1メートルを超える場合は、基板を水平に搬送すると、基板中央付近に現像液が滞留し、基板中央と周辺部分での現像の差が問題となる。これを回避するため、基板は斜めに傾斜させるのが望ましい。傾斜角度は、5° から30° が好ましい。

[0261] また、現像前に純水を噴霧し、感光性樹脂層を湿らせておくと均一な現像結果とな

り好ましい。

[0262] 現像後は、基板にエアを軽く吹きつけ、余分な液を略除去した上で、シャワー水洗を実施すると、より均一な現像結果となる。また水洗の前に、超純水を、超高圧洗浄ノズルにて3から10MPaの圧力で噴射して残渣除去を行うと、残渣の無い高品質の像が得られる。基板に水滴が付着したまま後工程へ搬送すると、工程を汚したり、基板にシミが残ったりするので、エアーナイフにて水切りを行い余分な水や水滴を除去するのが好ましい。

(ポスト露光)

現像後、熱処理に先だって、ポスト露光を実施すると、画像の断面形状のコントロール、画像の硬度のコントロール、画像の表面凹凸のコントロール、画像の膜減りのコントロールなどの観点で好ましい。ポスト露光に用いる光源としては、日本特開2005－3861公報の段落番号0074に記載の超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。

[0263] ポスト露光は、超高圧水銀灯やメタルハライド等の光源からの光を、露光マスクなどを介さず直接基板に照射することが、設備の簡素化と省電力の観点で好ましい。このようなポスト露光は、片面のみに実施してもよいが、必要に応じて、両面から実施する。露光量は、上面:100から2000mJ／平方センチメートル、下面:100から2000mJ／平方センチメートルの範囲で、上記コントロール目的に応じ、適宜調整することができる。

(熱処理)

現像後、熱処理を行うことにより本発明の感光性樹脂層に含まれるモノマーや架橋剤を反応させて、画像の硬度を確保することができる。熱処理の温度は、150℃から250℃の範囲が好ましい。熱処理の時間は、10分から150分が好ましい。この温度範囲及び熱処理時間において、画像の十分な硬度を確保しつつ、樹脂の加熱着色による色純度の悪化を抑制することができる。また熱処理における加熱条件は、色によって変えても良い。また、全色の形成後、更に最終の熱処理を行って硬度を安定化させても良い。その場合、高めの温度(例えば、240℃程度)で実施すると硬度の点で好ましい。

[0264] 前記水混和性有機溶剤は、目的に応じて適宜選択することができる。水混和性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2－プロパノール、1－プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn－ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε－カプロラクトン、γ－ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε－カプロラクタム、N－メチルピロリドンなどが挙げられる。水混和性を有する有機溶剤の添加量は、0．1～30質量％が好ましい。

[0265] なお、アルカリ性水溶液には、公知の種々の界面活性剤を添加することができる。この場合、該界面活性剤の添加量は、0．01～10質量％であるのが好ましい。

[熱処理工程]

前記工程によりパターニングされた感光層には、硬化領域の重合、或いは、架橋反応を促進させ、パターンの強度を向上させる目的で、架橋反応率が86～100％となるように加熱処理することができる。本工程により、層中の樹脂部分（高分子物質やモノマー、オリゴマー等の重合性モノマーなど）の架橋性基の架橋が促進され、感光層の硬い膜を得られる。このとき、加熱温度、加熱時間を調整することにより、架橋反応率が86～100％の範囲となるように調整することができる。

[0266] 前記架橋反応率としては、90～100％がより好ましく、最も好ましくは95～100％である。

[0267] 加熱温度、加熱時間は、熱処理による黄ばみの発生が少なく、かつ生産タクトを落さないように、高温で短時間に設定することができる。

[0268] 以上により、高強度で、塑性変形した際の変形回復性に優れたパターンを形成することができる。このようなパターンは、カラーフィルターの画素やフォトスペーサーの形成に有用である。

[0269] また、透明なフォトスペーサーを作製する場合、例えば、架橋密度が0．0073モル／g以上である感光性樹脂組成物の感光層を有する感光性材料を用意し、その保護フィルムを取除いて露出した感光層の表面を基板面に重ね合せてラミネートして貼り合わせ、仮支持体を熱可塑性樹脂層との界面で剥離除去することにより基板上に感

光層を転写する(層形成工程)。その後、感光層に対して、熱可塑性樹脂層及び中間層を介して所定のマスクを通して露光を行ない、感光層の未露光部をアルカリ性水溶液で現像除去し、スペーサーパターンを形成する(パターニング工程)。形成されたスペーサーパターンに加熱処理を施して架橋反応率が86～100%となるように露光部を硬化させる(熱処理工程)ことによって、フォトスペーサーを得ることができる。

[0270] 本発明のフォトスペーサーの製造方法により作製されたフォトスペーサーは、架橋密度が0．0073モル／g以上である感光性樹脂組成物又は該感光性樹脂組成物で構成された感光層を用いて架橋反応率が86～100%となるように硬化されてなる。そのため、前記フォトスペーサーは、塑性変形させた際に高い(好ましくは70%以上の)変形回復率を示し、充分な力学特性を具えるので、液晶セルのセル厚を均一に保つのに有効である。また、このフォトスペーサーは、液晶セルのセル厚の変動で表示ムラを起こし易い表示装置に好適に用いることができる。

[0271] 本発明のカラーフィルターの製造方法においては、スペーサーのみならず、画素自体を本発明のパターン形成方法により作製することができる。即ち、ガラス基板等の透明基板上に、本発明に係るパターン形成方法により、RGBの3原色の画素をモザイク状又はストライプ状に配置することができる。

[0272] 各画素の寸法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。各画素の寸法は、例えば、通常一辺が40～200μmの格子状、或いは、幅40～200μmのストライプ状のパターンを容易に形成することができる。また、露光精度に応じてさらに高精細のパターンを形成することも可能である。

[0273] その他、本発明のカラーフィルター製造方法においては、例えば、透明基板上に黒色に着色された感光層を用いて、露光及び現像によりブラックマトリックスを形成する。次いで、RGBの3原色のいずれかに着色された感光層を用いて、前記ブラックマトリックスに対して所定の配置で、各色毎に、順次、露光及び現像を繰り返して、前記透明基板上にRGBの3原色がモザイク状又はストライプ状に配置されたカラーフィルターを形成することも可能である。

＜液晶表示素子＞

本発明の液晶表示素子は、前記本発明のカラーフィルターの製造方法により得られたカラーフィルターを備えてなるものである。一つの態様として、液晶表示素子は、少なくとも一方が光透過性の一対の基板（本発明の液晶表示装置用基板を含む。）間に液晶層と液晶駆動手段（単純マトリックス駆動方式及びアクティブマトリックス駆動方式を含む。）とを少なくとも備える。

[0274] この態様において、液晶表示素子用基板は、複数のRGB画素群を有し、該画素群を構成する各画素が互いにブラックマトリックスで離画されているカラーフィルター基板を構成できる。このカラーフィルター基板には、高さ均一で変形回復性に優れたフォトスペーサーが設けられる。そのため、該カラーフィルター基板を備えた液晶表示素子は、カラーフィルター基板と対向基板との間にセルギャップムラ（セル厚変動）の発生が抑えられ、色ムラ等の表示ムラの発生を効果的に防止することができる。これにより、作製された液晶表示素子は鮮やかな画像を表示できる。

[0275] 本発明の液晶表示装置用基板は、基板上に形成されたブラックマトリクス等の表示用遮光部の上やTFT等の駆動素子上に、フォトスペーサーが形成されることが好ましい。必要に応じて、ブラックマトリクス等の表示用遮光部やTFT等の駆動素子とフォトスペーサーとの間にITO等の透明導電層（透明電極）やポリイミド等の液晶配向膜を設けてもよい。

[0276] 本発明の液晶表示装置用基板は、例えば、フォトスペーサーが表示用遮光部や駆動素子の上に設けられる場合、フォトスペーサーが該基板に予め配設された表示用遮光部（ブラックマトリクスなど）や駆動素子を覆うように作製することができる。例えば、感光性転写材料の感光層を基板面にラミネートし、剥離転写して感光層を形成した後、これに露光、現像、加熱処理等を施してフォトスペーサーを形成することによって、本発明の液晶表示装置用基板を作製することができる。

[0277] また、赤色（R）、青色（B）、緑色（G）3色等の着色画素、或いは、ブラックマトリックスなども本発明の製造方法により設けることができる。

[0278] また、本発明の別の態様として、液晶表示素子は、少なくとも一方が光透過性の一対の基板（本発明の液晶表示装置用基板を含む。）間に液晶層と液晶駆動手段とを少なくとも備え、前記液晶駆動手段がアクティブ素子（例えばTFT）を有し、かつ一対

の基板間が高さ均一で変形回復性に優れたフォトスペーサーにより所定幅に規制して構成される。この態様においても、本発明の液晶表示装置用基板は、複数のRGB画素群を有し、該画素群を構成する各画素が互いにブラックマトリックスで離画されたカラーフィルター基板として構成されている。

[0279] 本発明において使用可能な液晶としては、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶、強誘電液晶が挙げられる。

[0280] また、前記カラーフィルター基板の前記画素群は、互いに異なる色を呈する2色の画素からなるものでも、3色の画素、4色以上の画素からなるものであってもよい。例えば3色の場合、赤(R)、緑(G)及び青(B)の3つの色相で構成される。RGB3色の画素群を配置する場合には、モザイク型、トライアングル型等の配置が好ましく、4色以上の画素群を配置する場合にはどのような配置であってもよい。カラーフィルターの作製は、例えば2色以上の画素群を形成した後既述のようにブラックマトリックスを形成してもよいし、逆にブラックマトリックスを形成した後に画素群を形成するようにしてもよい。RGB画素の形成については、日本特開2004－347831号公報等を参考にすることができる。

[0281] 本発明の液晶表示素子はLED表示装置に好適に用いられる。液晶表示装置における液晶表示モードとしては、STN型、TN型、GH型、ECB型、強誘電性液晶、反強誘電性液晶、VA型、IPS型、OCB型、ASM型、その他種々のものが好適に挙げられる。本発明の液晶表示素子は、本発明の方法によりスペーサーを形成することにより、液晶セルのセル厚の変動により表示ムラを起こし易い表示モード、例えば、セル厚が2～4μmであるVA型表示モード、IPS型表示モード、OCB型表示モードの表示モードに用いる場合、表示ムラ発生抑制が効率よく達成されるため好ましい。

[0282] 液晶表示装置の基本的な構成態様としては、(a)薄膜トランジスタ(TFT)等の駆動素子と画素電極(導電層)とが配列形成された駆動側基板と、対向電極(導電層)を備えた対向基板とをフォトスペーサーを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成したもの、(b)駆動基板と、対向電極(導電層)を備えた対向基板とをフォトスペーサーを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成したもの、等が挙げられ、本発明の液晶表示装置は、各種液晶表示機器に好適

に適用することができる。

[0283] 液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術(内田龍男編集、側工業調査会、1994年発行)」に記載がある。本発明の液晶表示装置には、本発明の液晶表示素子を備える以外に特に制限はなく、例えば前記「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載された種々の方式の液晶表示装置に構成することができる。中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置を構成するのに有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ(共立出版(株)、1996年発行)」に記載がある。

[0284] 液晶表示装置は、前記本発明の液晶表示素子を備える以外は、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角補償フィルム、反射防止フィルム、光拡散フィルム、防眩フィルムなどの様々な部材を用いて一般的に構成できる。これら部材については、例えば「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場(島健太郎、(株)シーエムシー、1994年発行)」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望(下巻)(表良吉、(株)富士キメラ総研、2003等発行)」に記載されている。本明細書中には、日本出願2005-222261号及び2005－368716号の開示の全てが参照により取り込まれる。

## 実施例

[0285] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。なお、別の言及がない限り、「部」は質量基準である。また、本文中の「重量平均分子量」とは、別の言及がない限り、SEC法にて測定したものである。

[0286] 本実施例では、転写法及びLEDバックライトの組合せを中心に詳細に述べる。本発明においてはスリットコーターなどを用いた塗布法により実施してもよく、また、バックライトは冷陰極管を用いて構成してもよい。

(実施例1):転写法

本実施例では、図19に示すように構成されたMVAモードの液晶表示装置を作製した。

－カラーフィルター基板の作製－

〈感光性樹脂転写材料の作製〉

厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体(PET仮支持体)の上に、スリット状ノズルを用いて、下記処方H1からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布、乾燥させて熱可塑性樹脂層を形成した。次に、この熱可塑性樹脂層上に下記処方P1からなる中間層用塗布液を塗布、乾燥させて中間層(酸素遮断膜)を積層した。この中間層上に更に、下記表1(転写法)に記載の組成よりなる着色感光性樹脂組成物K1を塗布、乾燥させて感光層を積層した。このようにして、PET仮支持体の上に、乾燥膜厚が15μmの熱可塑性樹脂層と乾燥膜厚が1.6μmの中間層と乾燥膜厚が2.4μmの感光層を設け、感光層上には保護フィルム(厚さ12μmポリプロピレンフィルム)を圧着した。

[0287] [表1]

単位:質量部

| 処方H1 | | 転写法 | | | 液レジ法 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 着色感光性樹脂組成物 | K1 | R1 | G1 | B1 | R2 | G2 | B2 |
| K顔料分散物1 | 25 | - | - | - | - | - | - |
| R顔料分散物1 (C. I. P. R. 254) | - | 44 | - | - | 44 | - | - |
| R顔料分散物2 (C. I. P. R. 177) | - | 5.0 | - | - | 5.0 | - | - |
| G顔料分散物1 (C. I. P. G. 36) | - | - | 24 | - | - | 24 | - |
| Y顔料分散物1 (C. I. P. Y. 150) | - | - | 13 | - | - | 13 | - |
| B顔料分散物1 (C. I. P. B. 15:6 + C. I. P. V. | - | - | - | 7.2 | - | - | 8.0 |
| B顔料分散物2 (C. I. P. B. 15:6) | - | - | - | 13 | - | - | 13.8 |
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 8.0 | 7.6 | 29 | 23 | 7.6 | 29 | 25 |
| メチルエチルケトン | 53 | 37 | 26 | 35 | 37 | 26 | 41 |
| シクロヘキサノン | - | - | 1.3 | - | - | 1.3 | - |
| バインダー1 | 9.1 | - | 3.0 | - | - | 2.5 | - |
| バインダー2 | - | 0.8 | - | - | 0.7 | - | - |
| バインダー3 | - | - | - | 16.9 | - | - | 19 |
| DPHA液 | 4.2 | 4.4 | 4.3 | 3.8 | 3.8 | 3.5 | 4.2 |
| 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体 注1) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 増感色素(A-2)(NBCA) 注2) | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| N-フェニル-2-メルカプトベンズイミダゾール | 0.086 | 0.086 | 0.086 | 0.086 | 0.086 | 0.086 | 0.086 |
| フェノチアジン | - | 0.010 | 0.005 | 0.020 | 0.010 | 0.005 | 0.020 |
| ハイドロキノンモノメチルエーテル | 0.002 | - | - | - | - | - | - |
| 添加剤1 | - | 0.52 | - | - | - | - | - |
| 界面活性剤1 | 0.044 | 0.060 | 0.070 | 0.050 | 0.060 | 0.070 | 0.060 |

[0288] 注1)・B－CIM(2, 2´－ビス(2－クロロフェニル)－4, 5, 4', 5'－テトラフェニル－1, 2'－ビイミダゾール、保土谷化学工業社製)

注2)・NBCA(10－n－ブチル－2－クロロアクリドン、黒金化成社製)

上記のようにして、仮支持体と熱可塑性樹脂層と中間層(酸素遮断膜)とブラック(K)の感光層とが積層されて形成された積層体構造の感光性樹脂転写材料を作製した(以下、感光性樹脂転写材料K1と称する)。

〔熱可塑性樹脂層用塗布液の処方H1〕

・メタノール …11．1部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート … 6．4部

・メチルエチルケトン …52．4部

・メチルメタクリレート／2－エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 … 5．83部

〔共重合比(モル比)＝55／11．7／4．5／28．8、重量平均分子量＝10万、Tg≒70℃〕

・スチレン／アクリル酸共重合体 …13．6部

〔共重合比(モル比)＝63／37、重量平均分子量＝1万、Tg≒100℃〕

・2, 2－ビス[4－(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学工業(株)製) … 9．1部

・界面活性剤1 … 0．54部

＊界面活性剤1:

メガファックF－780－F(大日本インキ化学工業(株)製)

〔組成〕

・$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$(40部)と$H(OCH(CH_3)CH_2)_7OCOCH=CH_2$(55部)と$H(OCH_2CH_2)_7OCOCH=CH_2$(5部)との共重合体(重量平均分子量3万)…30部

・メチルエチルケトン…70部

〔中間層用塗布液の処方P1〕

・ポリビニルアルコール … 2．1部

（PVA－205（鹸化率＝88％）、（株）クラレ製）

・ポリビニルピロリドン … 0．95部

（PVP、K－30；アイエスピー・ジャパン製）

・メタノール …44部

・蒸留水 …53部

次に、得られた感光性樹脂転写材料K1の作製に用いた前記着色感光性樹脂組成物K1の組成を、前記表1（転写法）に記載の組成よりなる着色感光性樹脂組成物R1、G1及びB1に代えたこと以外は、上記と同様の方法により、感光性樹脂転写材料R1、G1及びB1を作製した。

〈カラーフィルター基板の作製〉

－ブラック（K）画像の形成－

680×880mmサイズの無アルカリガラス基板に、25℃に調整したガラス洗浄剤液をシャワーにより20秒間吹き付けながら、その基板をナイロン毛の回転ブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄した。その後、シャワーによりシランカップリング液（N－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン0．3％水溶液；商品名：KBM603、信越化学工業（株）製）を20秒間上記基板に吹き付け、純水シャワー洗浄を行った。洗浄後、このガラス基板を基板予備加熱装置を用い、100℃で2分間加熱した。

[0289] 次に、感光性樹脂転写材料K1の保護フィルムを剥離後、露出した感光層が上記の100℃で2分間加熱したガラス基板の表面と接するように重ね合わせ、ラミネータLamicII型〔（株）日立インダストリイズ製〕を用いて、ゴムローラ温度130℃、線圧100N／cm、搬送速度2．2m／分の条件にてラミネートした。次いで、PET仮支持体を剥離してガラス基板上に転写した。

[0290] 次に、基材上の前記感光層に対し、50mJ／$cm^2$相当で露光を行った。その際、以下に説明するパターン形成装置を用い、405nmの波長で行った。このときのスキャン速度は50mm/secであった。

[0291] また、テストのために、以下に説明するパターン形成装置を用いて、波長が405nmのレーザー光を、15段ステップウエッジパターン（ΔlogE＝0．15）、及び直径の異なる多数の穴部が形成されるパターンが得られるように照射して露光し、前記感光層

の一部の領域を硬化させた。

－パターン形成装置－

前記光照射手段として、図9～14に示す合波レーザー光源と、前記光変調手段として、図16に示すように、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列された前記光変調手段の内、1024個×使用領域の列数のみを駆動するように制御されたDMD50と、一方の面がトーリック面であるマイクロレンズ66をアレイ状に配列したマイクロレンズアレイ69及び該マイクロレンズアレイ69を通した光を前記感光層に結像する光学系67とを有するパターン形成装置を用いた。

[0292] 前記マイクロレンズ66としては、トーリックレンズが用いられており、x方向に光学的に対応する方向の曲率半径Rx＝－0．125mm、y方向に対応する方向の曲率半径Ry＝－0．1mmである。

[0293] また、マイクロレンズアレイの集光位置近傍に配置されるアパーチャアレイは、その各アパーチャに、それと対応するマイクロレンズを経た光のみが入射するように配置されている。

[0294] 次に、トリエタノールアミン系現像液〔トリエタノールアミン30質量%、ポリプロピレングリコール、グリセロールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ステアリルエーテルを合計で0．1質量%、残部純水の組成で調合して原液を調製して保管した。この保管した原液を、純水で12倍（該原液1質量部と純水11質量部の割合で混合）に希釈した液〕にて30℃で50秒間、フラットノズル圧力0．04MPaでシャワー現像し、熱可塑性樹脂層と中間層とを除去した。

[0295] 引き続き、この基板上面にエアを吹きかけて液切りした後、純水をシャワーにより10秒間吹き付け、純水シャワー洗浄を行い、エアを吹きかけて基板上の液だまりを減らした。

[0296] 次に、炭酸Na系現像液〔0．38モル／リットルの炭酸水素ナトリウム、0．47モル／リットルの炭酸ナトリウム、5質量%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アニオン界面活性剤、消泡剤、安定剤含有、商品名：T－CD1、富士写真フイルム（株）製を純水で5倍に希釈した液〕を用いて、29℃で30秒間、コーン型ノズル圧力0．15M

Paでシャワー現像を行い、パターン画素を得た。

[0297] 次に、洗浄剤(燐酸塩、珪酸塩、ノニオン界面活性剤、消泡剤、及び安定剤含有;商品名:T－SD1、富士写真フイルム(株)製)を用いて、33℃で20秒間、コーン型ノズル圧力0．02MPaでシャワーとナイロン毛を有す回転ブラシを用いて残渣除去を行った。これにより、図19に示すように、ガラス基板911上にブラック(K)画像916を形成した。その後さらに、この基板に対し、K画像が形成されている側から超高圧水銀灯により500mJ／$cm^2$の光でポスト露光した後、220℃で15分間熱処理した。

[0298] その後、K画像916が形成されたガラス基板911を再び、上記のようにブラシ洗浄し、純水シャワー洗浄した後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により100℃で2分間加熱した。

－レッド(R)画素の形成－

前記K画像916が形成されたガラス基板911に、上記より得た感光性樹脂転写材料R1を用い、前記K画像916の形成と同様の工程を行ない、ガラス基板911のK画像916が形成されている側にレッド画素(R画素)を形成した。但し、露光工程での露光量は30mJ／$cm^2$とし、炭酸Na系現像液によるシャワー現像は35℃で35秒間とした。

[0299] なお、R画素の厚みは2．0μmであり、C．I．ピグメント・レッド(C．I．P．R．)254、C．I．P．R．177の塗布量はそれぞれ0．88g／$m^2$、0．22g／$m^2$であった。

[0300] その後、R画素が形成されたガラス基板911を再び、上記のように洗浄剤を用いてブラシ洗浄し、純水でシャワー洗浄した後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により100℃で2分間加熱した。

－グリーン(G)画素の形成－

次に、上記より得た感光性樹脂転写材料G1を用い、前記K画像916の形成と同様の工程を行ない、ガラス基板911のK画像916及びR画素等が形成されている側にグリーン画素(G画素)を形成した。但し、露光工程での露光量は30mJ／$cm^2$、炭酸Na系現像液によるシャワー現像は34℃で45秒間とした。

[0301] なお、G画素の厚みは2．0μmであり、C．I．ピグメント・グリーン(C．I．P．G．)36、C．I．ピグメント・イエロー(C．I．P．Y．)150の塗布量はそれぞれ1．12g／$m^2$、0

．48g／$m^2$であった。

[0302] その後、R画素及びG画素が形成されたガラス基板911を再び、上記のように洗浄剤を用いてブラシ洗浄し、純水でシャワー洗浄した後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により100℃で2分間加熱した。

－ブルー（B）画素の形成－

次に、上記より得た感光性樹脂転写材料B1を用い、前記K画像16の形成と同様の工程を行ない、ガラス基板911のK画像916並びにR画素及びG画素が形成されている側にブルー画素（B画素）を形成した。但し、露光工程での露光量は30mJ／c$m^2$、炭酸Na系現像液によるシャワー現像は36℃で40秒間とした。

[0303] なお、B画素の厚みは2．0μmであり、C．I．ピグメント・ブルー（C．I．P．B．）15：6、C．I．ピグメント・バイオレット（C．I．P．V．）23の塗布量はそれぞれ0．63g／$m^2$、0．07g／$m^2$であった。

[0304] その後、R、G，Bの各画素が形成されたガラス基板911を、240℃で50分間ベークして、カラーフィルター912を得た。

[0305] 更にその上に透明電極として、ITO（Indium Tin Oxide）膜913をスパッタリングにより形成し、カラーフィルター基板910を得た。

[0306] ここで、前記表1に記載の着色感光性樹脂組成物K1、R1、G1、B1の調製について説明する。

〈着色感光性樹脂組成物K1の調製〉

前記表1に記載の量のK顔料分散物1、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、前記表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー1、ハイドロキノンモノメチルエーテル、DPHA液、2－（o－クロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、増感色素（A－2）（NBCA）、N－フェニル－2－メルカプトベンズイミダゾール、界面活性剤1をはかり取り、温度25℃（±2℃）でこの順に添加して、温度40℃（±2℃）、150r.p.m.で30分間攪拌することによって着色感光性樹脂組成物K1を得た。

[0307] 前記表1に記載の組成物中の各組成の詳細は以下の通りである。なお、界面活性

剤1については既述の通りである。

＊K顔料分散物1の組成

・カーボンブラック…13．1部

（Special Black 250、デグッサ社製）

・5－[3－オキソ－2－[4－[3，5－ビス（3－ジエチルアミノプロピルアミノカルボニル）フェニル]アミノカルボニル]フェニルアゾ]－ブチロイルアミノベンズイミダゾロン…0．65部

・ポリマー〔ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（＝72／28[モル比]）のランダム共重合物（重量平均分子量37，000）〕…6．72部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート…79．53部

＊バインダー1の組成

・ポリマー〔ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（＝78／22[モル比]）のランダム共重合物（重量平均分子量40，000）〕…27部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート…73部

＊DPHA液の組成

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（重合禁止剤MEHQを500ppm含有、商品名：KAYARAD DPHA、日本化薬（株）製）…76部

・プロピレングリコールモノメチルエーテル…24部

〈着色感光性樹脂組成物R1の調製〉

前記表1（転写法）に記載の量のR顔料分散物1、R顔料分散物2、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、前記表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー2、DPHA液、2－（o－クロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、増感色素（A－2）（NBCA）、N－フェニル－2－メルカプトベンズイミダゾール、及びフェノチアジンをはかり取り、温度24℃（±2℃）でこの順に添加して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで前記表1に記載の量の添加剤1をはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して150r.p.m.で20分間攪拌し、更に、前記表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃（±2℃）で添加して30r.p.m.で30分間攪拌し

、ナイロンメッシュ＃200で濾過することによって着色感光性樹脂組成物R1は、得た。

[0308] なお、前記表1に記載の組成物R1中の各組成の詳細は以下の通りである。また、DPHA液及び界面活性剤1の組成は各々、前記着色感光性樹脂組成物K1の場合と同様である。

＊R顔料分散物1の組成

・C. I. ピグメント・レッド254（商品名：Irgaphor Red B－CF、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）…8. 0部

・5－［3－オキソ－2－［4－［3, 5-ビス（3－ジエチルアミノプロピルアミノカルボニル）フェニル］アミノカルボニル］フェニルアゾ］－ブチロイルアミノベンズイミダゾロン…0. 8部

・ポリマー〔ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（＝72／28[モル比]）のランダム共重合物（重量平均分子量37, 000）〕…8. 0部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート…83. 2部

＊R顔料分散物2の組成

・C. I. ピグメント・レッド177（商品名：Cromophtal RedA2B、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）…18部

・ポリマー〔ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（＝72／28[モル比]）のランダム共重合物（重量平均分子量37, 000）〕…12部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート…70部

＊バインダー2の組成

・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／メチルメタクリレート（＝38／25／37[モル比]）のランダム共重合物（重量平均分子量30, 000）…27部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート…73部

＊添加剤1：燐酸エステル系特殊活性剤（HIPLAAD ED152、楠本化成（株）製）

〈着色感光性樹脂組成物G1の調製〉

前記表1（転写法）に記載の量のG顔料分散物1、Y顔料分散物1、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24℃（±2℃）で混合して

150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、前記表1に記載の量のメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、バインダー1、DPHA液、2－(o－クロロフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、増感色素(A－2)（NBCA)、N－フェニル－2－メルカプトベンズイミダゾール、及びフェノチアジンをはかり取り、温度24℃(±2℃)でこの順に添加して150r.p.m.で30分間攪拌した。更に、前記表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で添加して30r.p.m.で5分間攪拌し、ナイロンメッシュ＃200で濾過することによって着色感光性樹脂組成物G1を得た。

[0309] なお、前記表1に記載の組成物G1中の各組成の詳細は以下の通りである。また、バインダー1、DPHA液、及び界面活性剤1の組成は、前記着色感光性樹脂組成物K1の場合と同様である。

＊G顔料分散物1

G顔料分散物1は、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製の「商品名：GT－2」を用いた。

＊Y顔料分散物1

Y顔料分散物1は、商品名：CFエローEX3393(御国色素社製)を用いた。

〈着色感光性樹脂組成物B1の調製〉

前記表1(転写法)に記載の量のB顔料分散物1、B顔料分散物2、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、前記表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー3、DPHA液、2－(o－クロロフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、増感色素(A－2)（NBCA)、N－フェニル－2－メルカプトベンズイミダゾール、及びフェノチアジンをはかり取り、温度25℃(±2℃)でこの順に添加して、温度40℃(±2℃)で150r.p.m.で30分間攪拌した。更に、前記表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で添加して30r.p.m.で5分間攪拌し、ナイロンメッシュ＃200で濾過することによって着色感光性樹脂組成物B1を得た。

[0310] なお、前記表1に記載の組成物B1中の各組成の詳細は以下の通りである。また、DPHA液及び界面活性剤1の組成は、前記着色感光性樹脂組成物K1の場合と同様である。

＊B顔料分散物1

商品名：CFブルーEX3357（御国色素社製）

＊B顔料分散物2

商品名：CFブルーEX3383（御国色素社製）

＊バインダー3の組成

・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／メチルメタクリレート（＝36／22／42[モル比]）のランダム共重合物（重量平均分子量30，000）…27部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート…73部

－スペーサー用感光性転写シートの作製－

厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体（PET仮支持体）上に、上記処方Aからなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥層厚6．0μmの熱可塑性樹脂層を形成した。

[0311] 次に、形成した熱可塑性樹脂層上に、上記処方P1からなる中間層用塗布液を塗布、乾燥させて、乾燥層厚1．5μmの中間層を積層した。

[0312] 次に、形成した中間層上に更に、スペーサー形成用の下記感光層用塗布液（1）を塗布、乾燥させて、乾燥層厚4．1μmの感光層を積層した。

〔感光層用塗布液（1）〕

| | |
|---|---|
| ・顔料 | 93．3部 |
| ・1－メトキシ－2－プロピルアセテート | 485．2部 |
| ・メチルエチルケトン | 278．2部 |
| ・メタノール | 4．5部 |
| ・バインダー4 | 56．5部 |
| ・DPHA液 | 55．8部 |
| ・2－(o－クロロフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール ダイマー（開始剤：ロフィンダイマー） | 9．8部 |
| ・増感色素（A－2）（NBCA） | 1．51部 |
| ・水素供与体 NPhMBI | 0．84部 |

・ハイドロキノンモノメチルエーテル　0．02部

・前記界面活性剤1　0．67部

・消色染料　13．6部

以上のようにして、PET仮支持体／熱可塑性樹脂層／中間層／感光層の積層構造（3層の合計層厚は11．6μm）に構成した後、感光層の表面に更に、カバーフィルムとして厚み12μmのポリプロピレン製フィルムを加熱・加圧して貼り付け、スペーサー用感光性転写シート（1）を得た。

－フォトスペーサーの作製－

得られたスペーサー用感光性転写シート（1）のカバーフィルムを剥離し、露出した感光層の表面を、上記で作製したITO膜がスパッタ形成されたカラーフィルター基板10のITO膜13上に重ね合わせ、ラミネーターLamicII型〔（株）日立インダストリイズ製〕を用いて、線圧100N／cm、130℃の加圧・加熱条件下で搬送速度2m／分にて貼り合わせた。その後、PET仮支持体をクッション層との界面で剥離除去し、感光層を熱可塑性樹脂層及び中間層と共に転写した（感光層形成工程）。

（露光工程）

基材上の前記感光層に対し、10mJ／$cm^2$相当のスペーサーパターンの露光を行った。その際、以下に説明するパターン形成装置を用い、405nmで行った。このときのスキャン速度は50mm/secであった。

[0313] また、テストのために、以下に説明するパターン形成装置を用いて、波長が405nmのレーザー光を、15段ステップウエッジパターン（ΔlogE＝0．15）、及び直径の異なる多数の穴部が形成されるパターンが得られるように照射して露光し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。

－パターン形成装置－

前記光照射手段として、図9～14に示す合波レーザー光源と、前記光変調手段として、図16に示すように、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列された前記光変調手段の内、1024個×使用領域の列数のみを駆動するように制御されたDMD50と、一方の面がトーリック面であるマイクロレンズ66をアレイ状に配列したマイクロレンズアレイ69及び該マイクロレ

ンズアレイ69を通した光を前記感光層に結像する光学系67とを有するパターン形成装置を用いた。

(現像工程)

露光が終了した前記感光層を室温にて10分間静置した後、感光層の全面に、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製のKOH現像液(KOH、ノニオン界面活性剤含有、商品名:CDK－1)を用い、25℃にて60秒間シャワー現像し、未硬化の領域を溶解除去した。その後、引き続き、超純水を超高圧洗浄ノズルにて9．8MPaの圧力で噴射して残渣除去を行い、さらに、超純水をシャワーノズルで両面から吹き付けて、付着している現像液や前記感光性樹脂層溶解物を除去し、エアーナイフにて液切りを行い、スペーサーパターンを得た。得られたスペーサーパターンは、直径16μm、平均高さ3．7μmの透明な柱状であった。

[0314] 次に、スペーサーパターンが設けられたカラーフィルター基板910を、230℃下で30分間加熱処理を行ない(熱処理工程)、フォトスペーサー914を作製した。

－突起用感光性転写材料の作製－

厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体(PET仮支持体)上に、前記処方Aと同様の処方からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が15μmの熱可塑性樹脂層を設けた。次いで、形成した熱可塑性樹脂層上に、前記処方Bと同様の処方からなる中間層用塗布液を塗布、乾燥させて、乾燥膜厚が1．6μmの中間層を設けた。次に、下記処方Cからなる突起形成用塗布液を調製し、この突起形成用塗布液を中間層上に塗布し、乾燥させて、乾燥膜厚が2．0μmである液晶配向制御用の突起用感光層を塗設した。この感光層の表面に更に、厚さ12μmのポリプロピレン製のフィルムを保護フィルムとして貼り付けた。このようにして、PET仮支持体上に、該PET仮支持体側から順に熱可塑性樹脂層、中間層、突起用感光層、及び保護フィルムが積層されてなる突起用感光性転写材料を作製した。

〔突起形成用塗布液の処方C〕

・ポジ型レジスト液FH－2413F …53．3部

(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)

・メチルエチルケトン …46．7部

・前記界面活性剤1 … 0．04部

－突起の形成－

上記より得た突起用感光性転写材料から保護フィルムを剥がし、露出した突起用感光層の露出面とカラーフィルター基板910のITO膜913が設けられた側（カラーフィルター上）の表面とを重ね合わせ、ラミネーターLamicII型〔（株）日立インダストリイズ製〕を用い、線圧100N／cm、温度130℃、搬送速度2．2m／分の条件にて貼り合わせた（ラミネート）。その後、突起用感光性転写材料のPET仮支持体のみを熱可塑性樹脂層との界面で剥離除去した。このとき、カラーフィルター基板の上に、該基板側から順に感光層、中間層、熱可塑性樹脂層が積層された状態にある。

[0315] 次に、最表層である熱可塑性樹脂層の上方より、前記スペーサー形成工程と同様にしてパターン露光した。その後、前記と同様にして現像し、熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この段階では、突起用感光層は実質的に現像されていなかった。続いて、0．085mol／Lの炭酸ナトリウムと0．085mol／Lの炭酸水素ナトリウムと1％のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムとを含む水溶液を、シャワー式現像装置にて33℃で30秒間更に噴霧しながら現像し、突起用感光層の不要部（未硬化部）を現像除去した。これにより、カラーフィルター（RGB画素）上に、所望形状にパターニングされた突起用感光層からなる突起915を形成した。次いで、突起915が形成されたカラーフィルター基板910を240℃下で50分間ベーク処理することにより、カラーフィルター（RGB画素）上には高さ1．5μmで縦断面形状が蒲鉾様の液晶配向制御用の突起が形成された。

[0316] 上記とは別に、対向基板としてTFT基板921を用意した。このTFT基板の一方の表面は、スパッタリングによりITO（Indium Tin Oxide）膜922が形成されている。続いて、TFT基板のITO膜922上及びカラーフィルター基板910のフォトスペーサー914が設けられた側のITO膜913上に、ポリイミドよりなる配向膜924を設けた。

[0317] その後、カラーフィルターの画素群を取り囲むように周囲に設けられているブラックマトリクス916の外枠に相当する位置にエポキシ樹脂のシール剤を印刷すると共に、カラーフィルター基板910をTFT基板921と貼り合わせた。次いで、貼り合わされた2枚の基板を熱処理し、シール剤を硬化させ、2枚の基板の積層体を得た。この積層

体を真空下で脱気した後、大気圧に戻して2枚のガラス基板の間隙に液晶を注入した。注入終了後、注入口部分に接着剤を付与し、紫外線照射して注入口部分を封止することにより液晶セルを得た。

[0318] このようにして得た液晶セルの両面に、偏光板(HLC2－2518、(株)サンリツ製)925, 923を貼り付けた。次いで、図示しないが、赤色(R)LEDとして、FR1112Hと、緑色(G)LEDとして、DG1112Hと、青色(B)LEDとして、DB1112H(いずれもスタンレー(株)製のチップ型LED)とを用いてサイドライト方式のバックライトを構成し、前記偏光板が設けられた液晶セルの背面となる側に配置して、本発明のMVAモード液晶表示装置を作製した。

(比較例1)

実施例1において、RGBKおよびスペーサー形成用感光層用塗布液の処方を以下のように変えたこと以外には実施例1と同様にして、スペーサー用感光性転写シート(2)を作製すると共に、比較のMVAモード液晶表示装置を作製した:Kおよびスペーサ形成用感光層塗布液の場合、光重合開始剤および分光増感剤を2, 4－ビス(トリクロロメチル)－6－[4－(N, N－ビスエトキシカルボニルメチル)－3－ブロモフェニル]－s－トリアジンに代え、RおよびG感光層塗布液の場合、光重合開始剤および分光増感剤を2－トリクロロメチル－5－(p－スチリルスチリル)－1, 3, 4－オキサジアゾール、2, 4－ビス(トリクロロメチル)－6－[4－(N, N－ビスエトキシカルボニルメチル)－3－ブロモフェニル]－s－トリアジンに代え、またB感光層塗布液の場合、光重合開始剤および分光増感剤を2－トリクロロメチル－5－(p－スチリルスチリル)－1, 3, 4－オキサジアゾールに代えた。

[0319] なお、前記処方中の各組成の詳細は以下の通りである。

＊顔料

・シリカゾルの30%メチルイソブチルケトン分散物

(商品名:MIBK－ST、日産化学工業(株)製)

＊バインダー4

・メタクリル酸／アリルメタクリレート共重合体

(＝20／80[モル比]、重量平均分子量36000;高分子物質)

＊消色染料

・ビクトリアピュアブルーBOH－M(保土ヶ谷化学(株)製)

(評価)

各実施例及び比較例において作製した液晶表示装置を用いて下記の評価を行なった。結果は下記表2に示す。

－1．露光感度－

得られた前記スペーサーパターンにおいて、残った前記感光層の硬化領域の厚みを測定した。次いで、レーザー光の照射量と、硬化層の厚さとの関係をプロットして感度曲線を得る。こうして得た感度曲線から基板上の硬化領域の厚さが1．5μmとなり、硬化領域の表面が光沢面である時の光エネルギー量を、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量とした。

－2．表示ムラ－

液晶表示装置の各々について、グレイのテスト信号を入力させたときのグレイ表示を目視及びルーペにて観察し、表示ムラの発生の有無を下記評価基準にしたがって評価した。

[0320] 〈評価基準〉

A:表示ムラは全く認められなかった。

B:表示ムラが僅かに認められた。

C:表示ムラが顕著に認められた。

－3．ITO抵抗値－

前記の如く作製した実施例、比較例のカラーフィルターを、三菱油化社製「ロレスタ」を用い、四探針法にてシート抵抗を測定し、その値をITO抵抗値とした。数値が低いほど優れているものと評価する。

－4．露光工程に要する時間

一枚のカラーフィルターの露光過程が終了するまでの時間を測定し、下記表に「露光工程に要する時間」として記載した。この時間が短いほど生産性が高いことがわかる。

[0321] [表2]

| | フォトスペーサ感度 | 表示ムラ | ITO抵抗 | 露光工程に要する時間 |
|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 7mJ/cm$^2$ | A | 8Ω/sq | 3分 |
| 実施例2 | 65 mJ/cm$^2$ | B | 15Ω/sq | 3分 |
| 実施例3 | 10 mJ/cm$^2$ | A | 9Ω/sq | 3分 |
| 実施例4 | 12 mJ/cm$^2$ | A | 11Ω/sq | 3分 |
| 比較例1 | 225 mJ/cm$^2$ | C | 25Ω/sq | 3分 |
| 比較例2 | 10 mJ/cm$^2$ | A | 13Ω/sq | 30分 |

[0322] 前記表2に示すように、実施例1では、用いた感光性樹脂組成物が高感度で硬化し、高速スキャンによるLDI露光でも、低いエネルギーで高精細のブラックマトリックス、RGB各画素、およびフォトスペーサを完成することができた。また、完成後のカラーフィルターによれば、画素欠け、表示ムラのない高画質の表示が行われることがわかった。また、ITO抵抗値が低いことから高速応答性が可能であることが確認された。さらに一枚のカラーフィルターの露光過程が終了するまでの時間は約3分であって、生産性が高いシステムに対応した感光性樹脂組成物であることがわかった。

[0323] 一方、従来技術に記載された感光性樹脂組成物を用いたブラックマトリックス、RGB各画素、およびフォトスペーサ用感光層を高速スキャンにてLDI露光した比較例1のカラーフィルターは、硬化感度が低く、硬化に大きなエネルギーを必要とし、得られたカラーフィルターも画素欠け、表示ムラのある、ITO抵抗値の高いものであった。

(実施例2):塗布(液レジ)法

－カラーフィルターの作製(スリットノズルによる塗布)－

－ブラック(K)画像の形成－

680×880mmサイズの無アルカリガラス基板(以下、単にガラス基板という。)をUV洗浄装置で洗浄した後、洗浄剤を用いてブラシ洗浄し、更に超純水で超音波洗浄した。このガラス基板を120℃で3分間熱処理して表面状態を安定化した。その後、ガラス基板を冷却して23℃に調温後、スリット状ノズルを有するガラス基板用コーターMH－1600(エフ・エー・エス・ジャパン社製)にて、前記の組成よりなる着色感光性樹脂組成物K1を塗布した。引き続き、真空乾燥機VCD(東京応化工業(株)製)

を用いて30秒間溶媒の一部を乾燥させて塗布膜の流動性をなくした後、120℃で3分間プリベークして膜厚2．4μmの感光層K1を形成した。

[0324] 次に、基材上の前記感光層に対し、100mJ／$cm^2$相当で露光を行った。その際、以下に説明するパターン形成装置を用い、405nmの波長で行った。このときのスキャン速度は50mm/secであった。

[0325] また、テストのために、以下に説明するパターン形成装置を用いて、波長405nmのレーザー光を、15段ステップウエッジパターン（ΔlogE＝0．15）、及び直径の異なる多数の穴部が形成されるパターンが得られるように照射して露光し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。

－パターン形成装置－

前記光照射手段としては、図9～14に示す合波レーザー光源と、前記光変調手段としては、図16に示すように、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列された前記光変調手段の内、1024個×使用領域の列数のみを駆動するように制御されたDMD50と、一方の面がトーリック面であるマイクロレンズ66をアレイ状に配列したマイクロレンズアレイ69及び該マイクロレンズアレイ69を通した光を前記感光層に結像する光学系67とを有するパターン形成装置を用いた。

[0326] 次に、純水をシャワーノズルから噴霧し、感光層K1の表面を均一に湿らせた後、KOH系現像液（KOH、ノニオン界面活性剤含有、商品名：CDK－1、富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製）を、フラットノズルから23℃、ノズル圧力0．04MPaにて80秒間噴射してシャワー現像し、黒色パターンを得た（現像工程）。続いて、ガラス基板の黒色パターンが形成された側に超純水を超高圧洗浄ノズルにより9．8MPaの圧力で噴射して残渣を除去し、無アルカリガラス基板上にブラック（K）画像を形成した。その後、220℃で30分間熱処理（ベーク）した。

－レッド（R）画素の形成－

前記K画像が形成されたガラス基板に、前記（液レジ法）に示す組成よりなる着色感光性樹脂組成物R2を用い、前記K画像の形成と同様にして塗布、露光、現像、及びベークを行ない、ガラス基板のK画像が形成されている側にレッド画素（R画素）を

形成した。但し、露光工程での露光量は90mJ／$cm^2$とし、現像工程でのシャワー現像は23℃で60秒間とした。

[0327] なお、R画素の厚みは1．6μmであり、C．I．ピグメント・レッド(C．I．P．R．)254、C．I．P．R．177の塗布量はそれぞれ0．88g／$m^2$、0．22g／$m^2$であった。

－グリーン(G)画像の形成－

次に、前記K画像及びR画素が形成されたガラス基板に、前記表1(液レジ法)に示す組成よりなる着色感光性樹脂組成物G2を用い、前記K画像の形成と同様にして塗布、露光、現像、及びベークを行ない、ガラス基板のK画像及びR画素等が形成されている側にグリーン画素(G画素)を形成した。但し、露光工程での露光量は90mJ／$cm^2$とし、現像工程でのシャワー現像は23℃で60秒間とした。

[0328] なお、G画素の厚みは1．6μmであり、C．I．ピグメント・グリーン(C．I．P．G．)36、C．I．ピグメント・イエロー(C．I．P．Y．)150の塗布量はそれぞれ1．12g／$m^2$、0．48g／$m^2$であった。

－ブルー(B)画像の形成－

次に、前記K画像並びにR画素等及びG画素等が形成されたガラス基板に、前記表1(液レジ法)に示す組成よりなる着色感光性樹脂組成物B2を用い、前記K画像の形成と同様にして塗布、露光、現像、及びベークを行ない、ガラス基板のK画像並びにR画素等及びG画素等が形成されている側にブルー画素(B画素)を形成した。但し、露光工程での露光量は90mJ／$cm^2$とし、現像工程でのシャワー現像は23℃で60秒間とした。

[0329] なお、B画素の厚みは1．6μmであり、C．I．ピグメント・ブルー(C．I．P．B．)15：6及びC．I．ピグメント・バイオレット(C．I．P．V．)23の塗布量はそれぞれ0．63g／$m^2$、0．07g／$m^2$であった。

[0330] なお、着色感光性樹脂組成物G2、B2の調製は、前記着色感光性樹脂組成物G1、B1の調製に準じて行なうものとし、着色感光性樹脂組成物R2の調製について以下に説明する。

[0331] 着色感光性樹脂組成物R2は以下のように調製した。前記表1(液レジ法)に記載の量のR顔料分散物1、R顔料分散物2、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ

テートをはかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、前記(液レジ法)に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー2、DPHA液、2－(o－クロロフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、増感色素(A－2)(NBCA)、N－フェニル－2－メルカプトベンズイミダゾール、及びフェノチアジンをはかり取り、温度24℃(±2℃)でこの順に添加して150r.p.m.で30分間攪拌した。更に前記の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で添加して30r.p.m.で30分間攪拌し、ナイロンメッシュ＃200で濾過することによって着色感光性樹脂組成物R2を得た。

[0332] なお、着色感光性樹脂組成物R2中のR顔料分散物1、R顔料分散物2、バインダー2、DPHA液、及び界面活性剤1については既述の通りである。

[0333] 上記のように作製したカラーフィルター上に、透明電極として、ITO膜をスパッタリングにより形成し、カラーフィルター基板を得た。

－フォトスペーサーの作製(液レジ法)－

上記で作製したITO膜がスパッタ形成されたカラーフィルター基板のITO膜上に、スリット状ノズルを有するガラス基板用コーターMH－1600(エフ・エー・エス・アジア社製)にて前記処方1からなる感光層用塗布液を塗布した。引き続き、真空乾燥機VCD(東京応化工業(株)製)を用いて30秒間溶媒の一部を乾燥させて塗布膜の流動性をなくした後、120℃で3分間プリベークして膜厚2．4μmの感光層を形成した(層形成工程)。

[0334] 続いて、実施例1と同様のパターニング工程及び熱処理工程により、カラーフィルター基板上にフォトスペーサーを形成した。但し、露光量は70mJ／$cm^2$、現像液による現像は23℃、60秒間とした。

[0335] フォトスペーサーの作製後、このカラーフィルター基板を用い、実施例1と同様にして、本発明のMVAモード液晶表示装置(図19参照)を作製した。実施例2で得られたMVAモード液晶表示装置について、実施例1と同様にして硬化感度、表示ムラ、ITO抵抗値の評価を行なった。結果を前記表2に併記した。表2より明らかなように、実施例2においても、実施例1と同様に高感度でフォトスペーサーが形成され、得られた液晶表示装置は、表示ムラは全く認められず、高画質の画像が得られ、且つ、I

TO抵抗値も低いものであった。

(実施例3)

実施例1同様の処方および手順にて作製したRGBKおよびスペーサ形成用感光性転写材料を用い、露光方式を以下のように変更した以外は実施例1と同様の手順にてカラーフィルターを作成した。

[0336] 変更された露光方式;405nmのLDより発した光を6角柱のポリゴンミラーの回転によりスキャン光に変換するポリゴンミラー型露光装置を用いた。基板上でのポリゴンミラーによるスキャン速度は300m／秒であった。

[0337] 基板の20cm×30cmの領域を0．2mJ／$cm^2$で20秒間露光した。 露光量を増やすには、ポリゴンミラーの回転速度は一定のまま、ポリゴンミラーのスキャン方向に対して直角に基板を移動する移動速度を遅くして調整した。

[0338] 表2より明らかなように、本実施例3においても、実施例1また2と同様に高感度でフォトスペーサーが形成され、得られた液晶表示装置は、表示ムラは全く認められず、高画質の画像が得られ、且つ、ITO抵抗値も低いものであった。

(実施例4)

露光装置および露光方法を以下のように変更した以外は、実施例1と同様の処方、手順にてカラーフィルターを作製した。

変更された露光方式;前記光照射手段として、図9及び図10～14に示した合波レーザー光源と、前記光変調手段として、図6に概略図を示したように、主走査方向にマイクロミラー62が1024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列された内、1024個×使用領域の列数のみを駆動するように制御したDMD50と、図5に示した光を前記感光層に結像する光学系とを有する露光ヘッド166を備えた露光装置を用いた。

[0339] 各露光ヘッド166、すなわち各DMD50の設定傾斜角度としては、使用可能な1024列×256行のマイクロミラー62を使用してちょうど2重露光となる角度$\theta_{ideal}$よりも若干大きい角度を採用した。この角度$\theta_{ideal}$は、N重露光の数N、使用可能なマイクロミラー62の列方向の個数s、使用可能なマイクロミラー62の列方向の間隔p、及び露光ヘッド166を傾斜させた状態においてマイクロミラーによって形成される走査線のピッ

チδに対し、下記式1、

$$s\sin\theta_{ideal} \geqq N\delta \quad (式1)$$

により与えられる。本実施形態におけるDMD50は、上記のとおり、縦横の配置間隔が等しい多数のマイクロミラー62が矩形格子状に配されたものであるので、

$$p\cos\theta_{ideal} = \delta \quad (式2)$$

であり、上記式1は、

$$\tan\theta_{ideal} = N \quad (式3)$$

であり、s＝256、N＝2であるので、角度$\theta_{ideal}$は約0．45度である。したがって、設定傾斜角度θとしては、たとえば0．50度を採用した。

[0340] 表2より明らかなように、本実施例4においても、実施例1～3と同様に高感度でフォトスペーサーが形成され、得られた液晶表示装置は、色ムラは全く認められず、高画質の画像が得られ、且つ、ITO抵抗値も低いものであった。

（比較例2）

実施例1と同様の処方および手順にて作製したRGBKおよびスペーサ形成用感光性転写材料を用い、実施例1の露光方式より、スキャン速度を2mm/secに変更した以外は同様の手順にてカラーフィルターを作製した。本比較例2において得られた液晶表示装置は、表示ムラは認められず、高画質の画像が得られ、且つ、ITO抵抗値も低いものであったが、一枚のカラーフィルターを作製するのに要する時間が60分かかり、生産性が高いとはいえないものであった。

## 産業上の利用可能性

[0341] 本発明の感光性樹脂組成物は、液晶セルの隔壁、スペーサー、画素、ブラックマトリックスなどの形成に有用である。該感光性樹脂組成物を用いて、画素やセル厚の均一性に優れ、高精細なパターンを有し、表示ムラの少ないカラーフィルターを作製することができる。さらに、前記本発明のカラーフィルターは、高速応答可能で、高画質のLCD表示素子などの作製に有用である。

## 符号の説明

[0342] 14…画素（R，G，B）、カラーフィルター

50…デジタル・マイクロミラー・デバイス（DMD）

54…レンズ系

66…ファイバアレイ光源

166…露光ヘッド(本発明に係る露光ユニット)

910…カラーフィルター基板

912…着色画素

916…ブラックマトリクス

914…フォトスペーサー

921…TFT基板(対向基板)

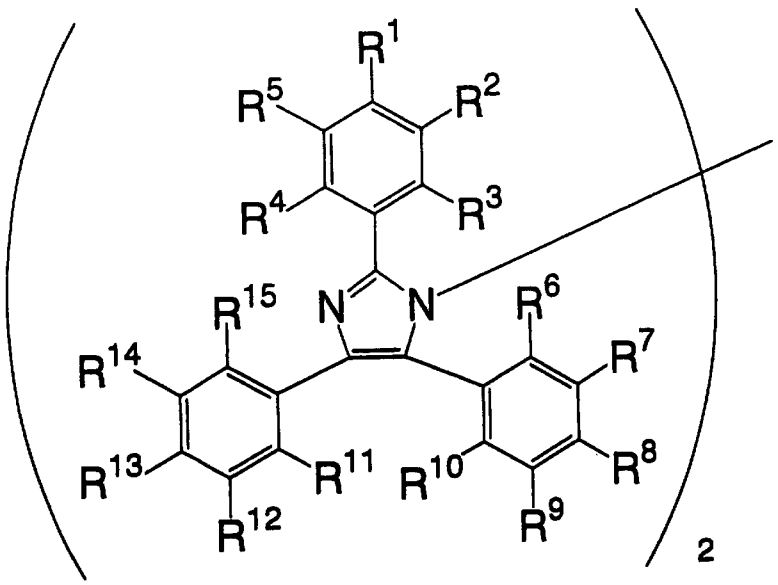
# 請求の範囲

[1] (A)バインダー、(B)エチレン性不飽和化合物、(C)ヘキサアリールビイミダゾール系化合物を含む光重合開始剤、(D)分光増感剤、及び、(E)水素供与体を含有し、光源波長350nm～420nm及びスキャンスピード5mm／sec～3000m／secの範囲内で、光変調しながら相対走査する露光方式により硬化されることを特徴とする液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[2] 前記露光方式が多重露光であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[3] 前記ヘキサアリールビイミダゾール系化合物が、下記式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[化1]

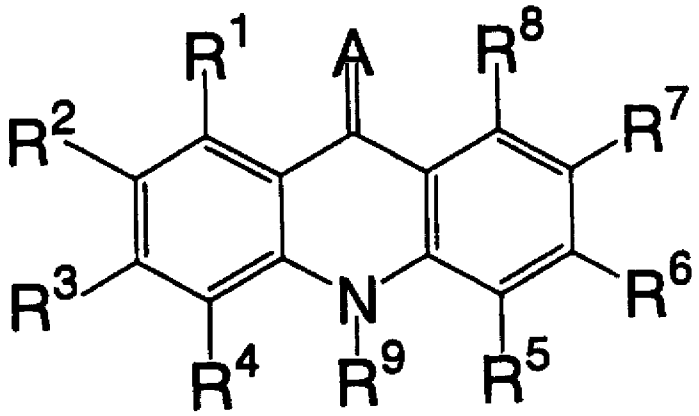


(I)

(一般式(I)中、$R^1$～$R^{15}$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表す)

[4] 前記分光増感剤(D)が、下記一般式(II)で表される化合物から選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[化2]

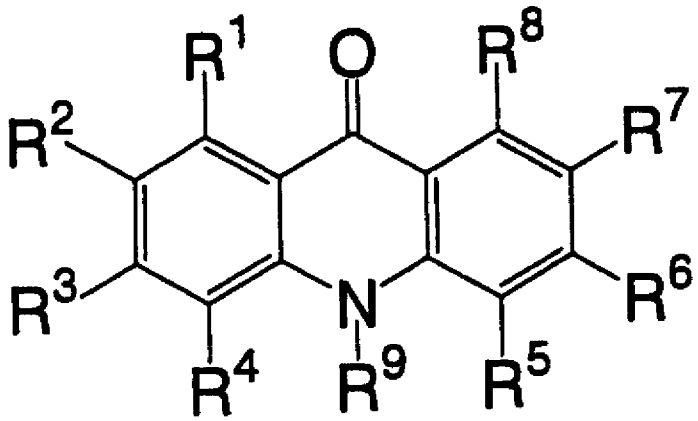


(II)

(一般式(II)中、Aは酸素原子、硫黄原子または$NR^{10}$を表し、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、$R^8$及び$R^{10}$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表し、$R^9$は一価の置換基を表す。)

[5] 前記分光増感剤(D)が、下記式(III)で表される化合物であることを特徴とする請求項4に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[化3]



(III)

(一般式(III)中、$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$、$R^6$、$R^7$、及び$R^8$は、それぞれ独立して水素原子又は一価の置換基を表し、$R^9$は一価の置換基を表す。)

[6] 前記水素供与体(E)が、酸性プロトンを有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[7] 前記水素供与体(E)が、メルカプト基を有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物。

[8] 基材表面に、請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂組成物層を形成する感光層形成工程と、

該感光層を5mm/sec～3000m/secのスキャンスピードにてパターン状に露光する露光工程と、

露光後の感光層の未硬化領域を除去する現像工程と、

を有することを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

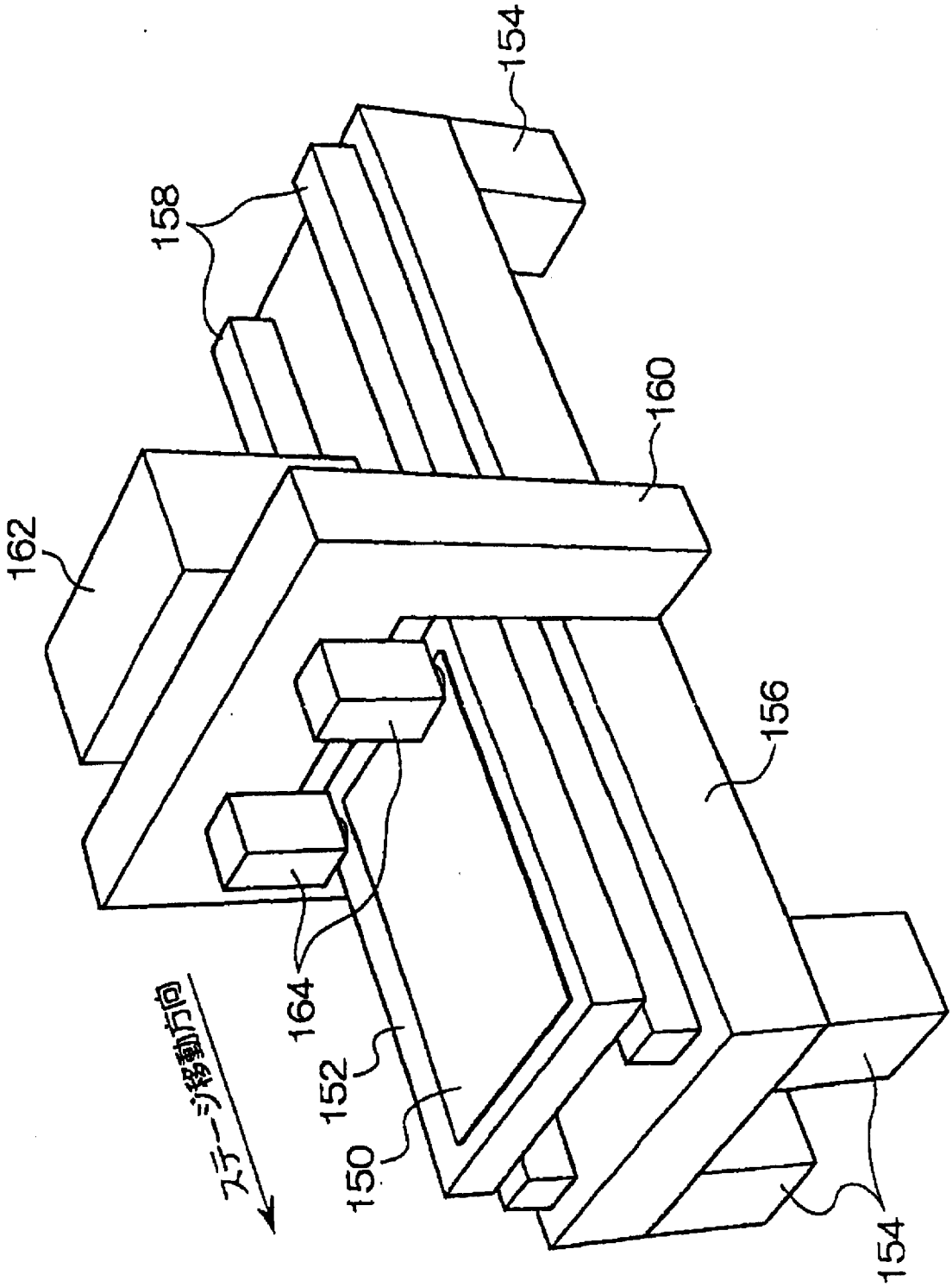
[9] 仮支持体上に、1)熱可塑性樹脂層と、2)請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の液晶表示素子用感光性樹脂組成物からなる感光層と、をこの順に積層してなる液晶表示素子用感光性材料。

[10] 請求項9に記載の液晶表示素子用感光性材料を、感光層と基材とを当接して基材上に積層し、仮支持体を剥離して基材表面に感光層を転写した後、該感光層をパターン状に露光し、露光後の感光層の未硬化領域を除去することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

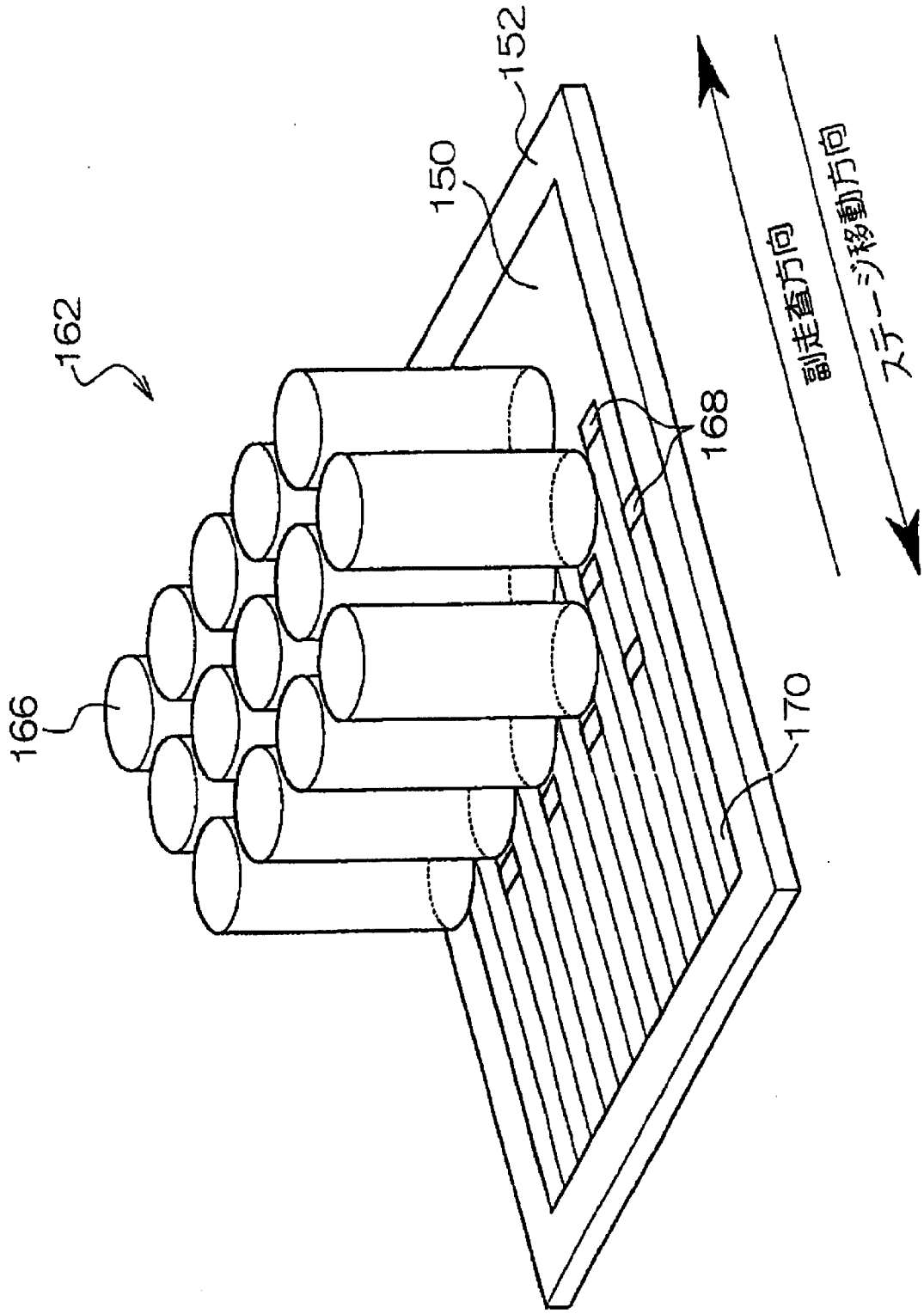
[11] 請求項8または請求項10に記載のカラーフィルターの製造方法によって製造されることを特徴とするカラーフィルター。

[12] 請求項11に記載のカラーフィルターを部材の少なくとも一つとして使用することを特徴とする液晶表示素子。

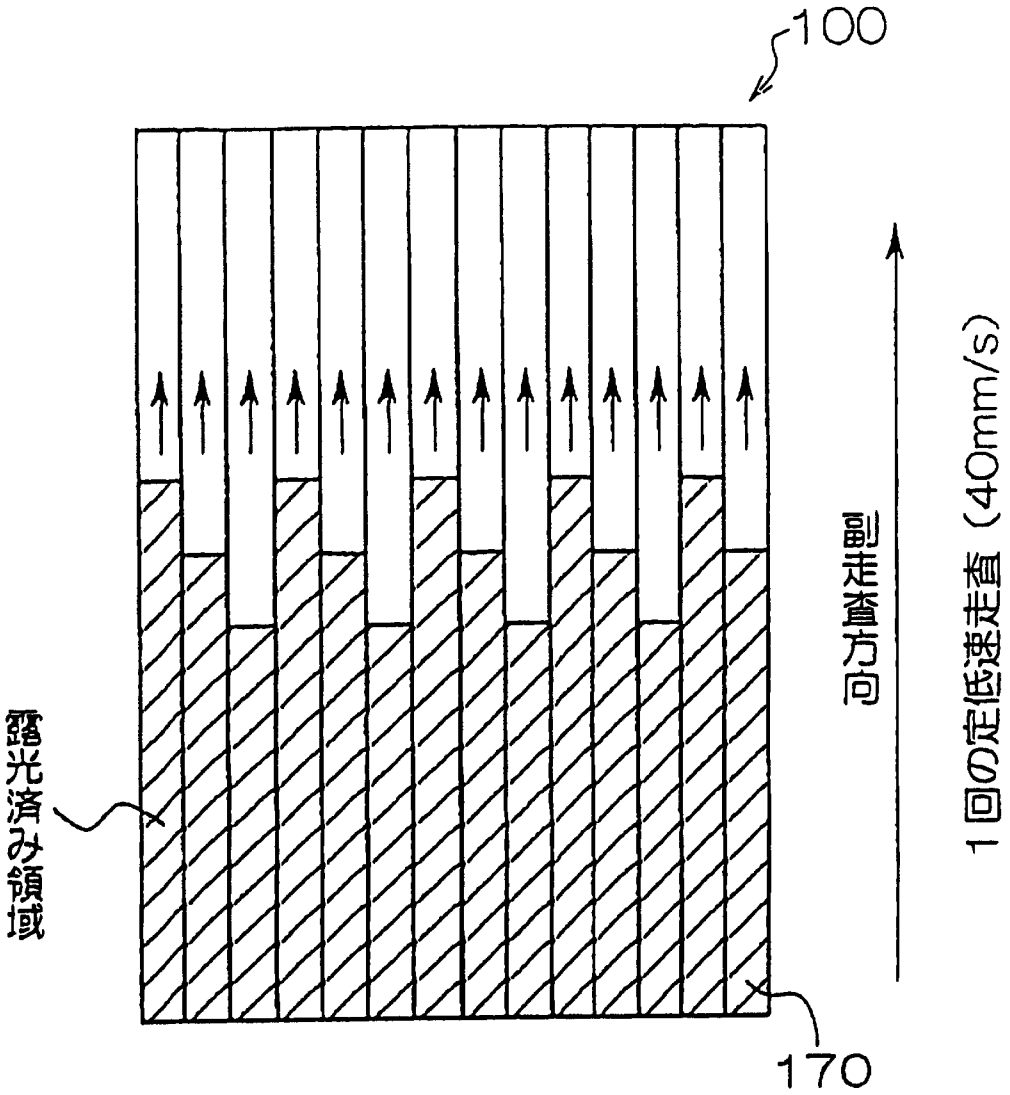
[図1]



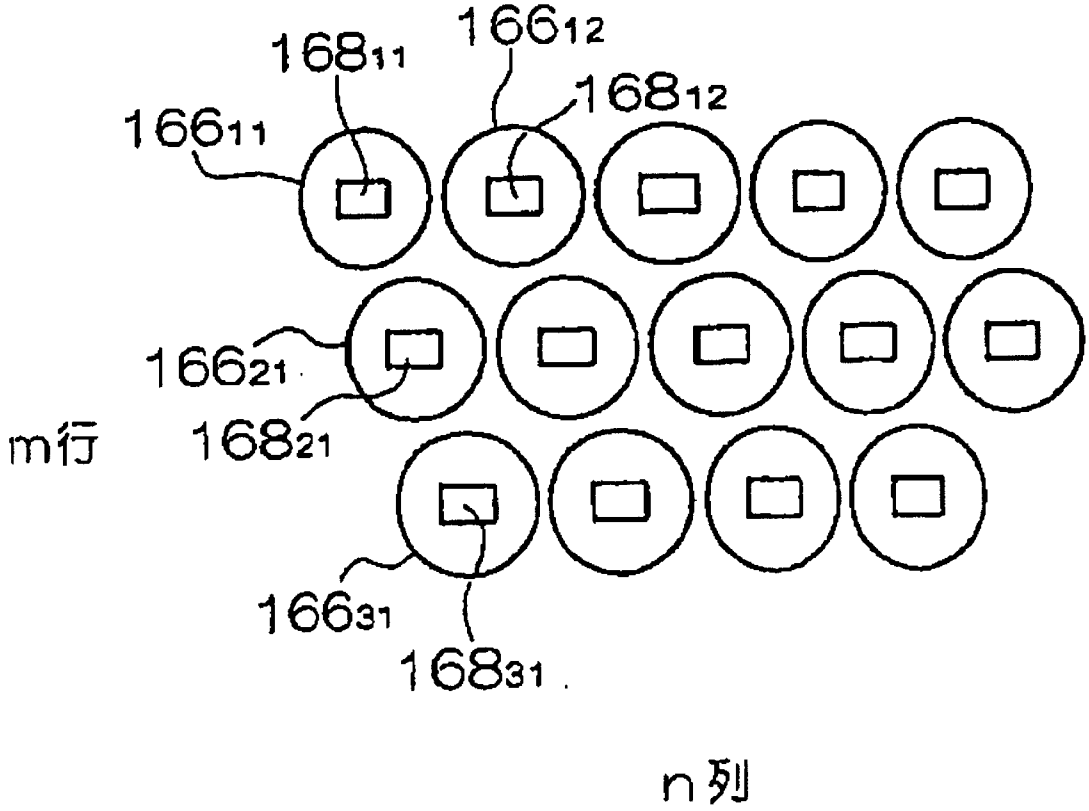
[図2]



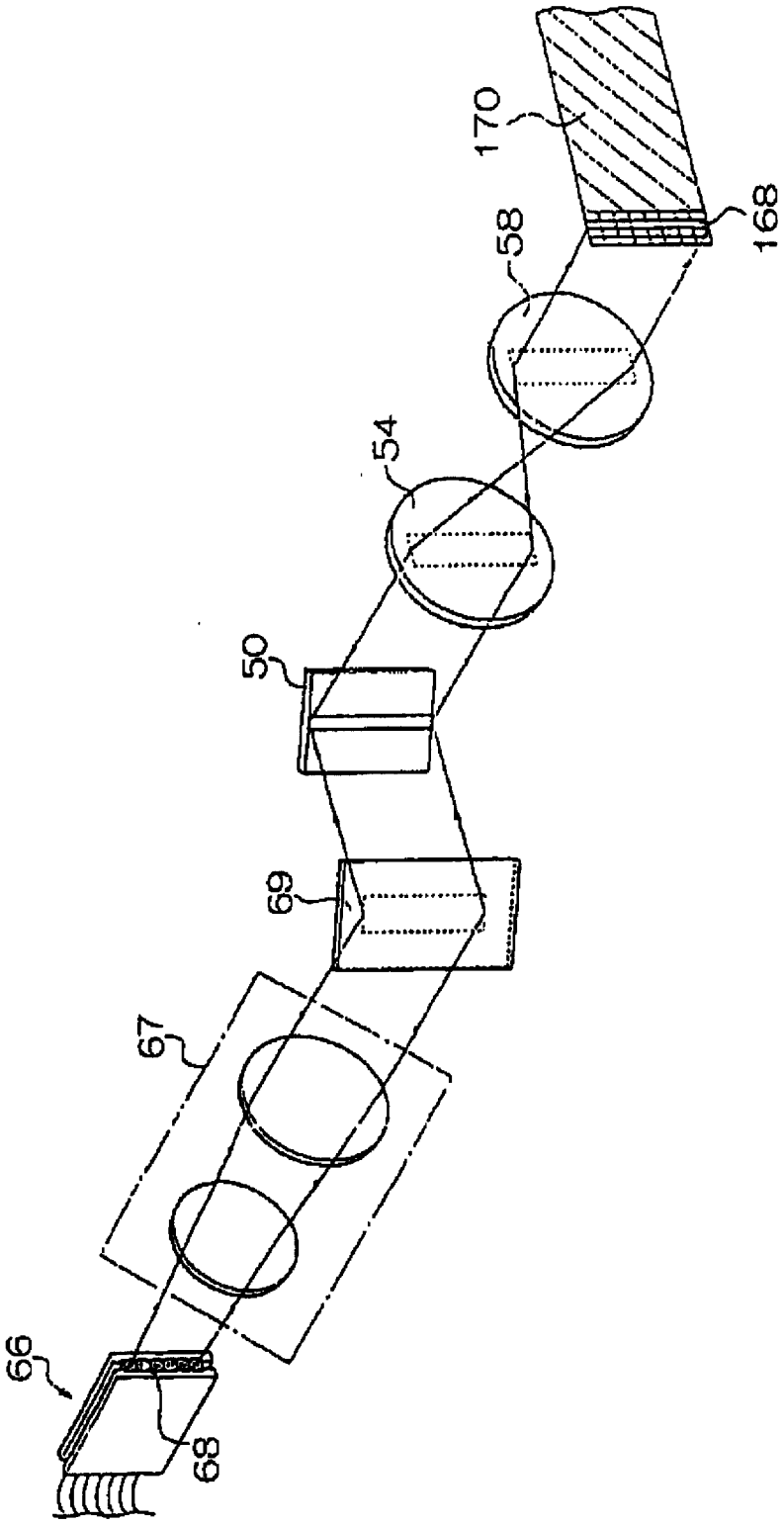
[図3A]



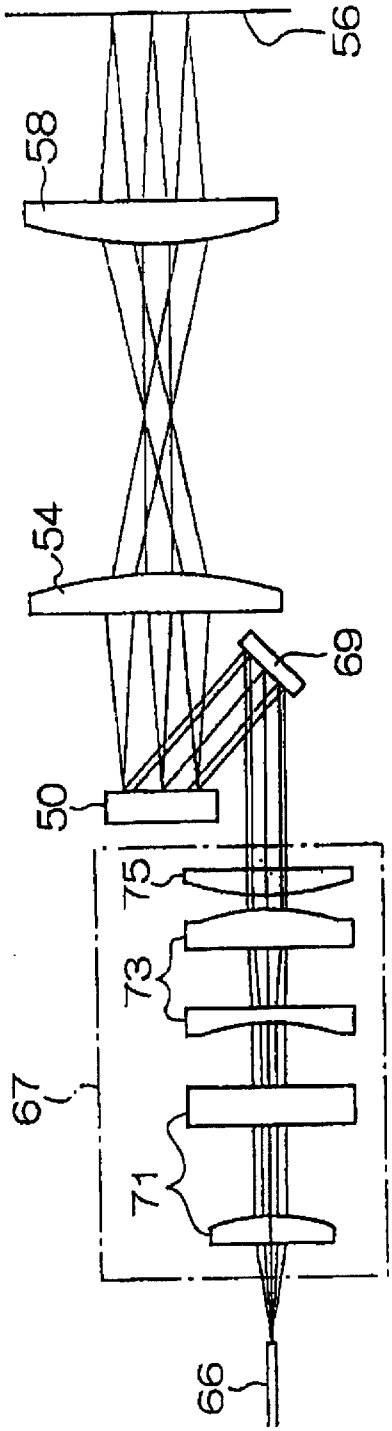
[図3B]



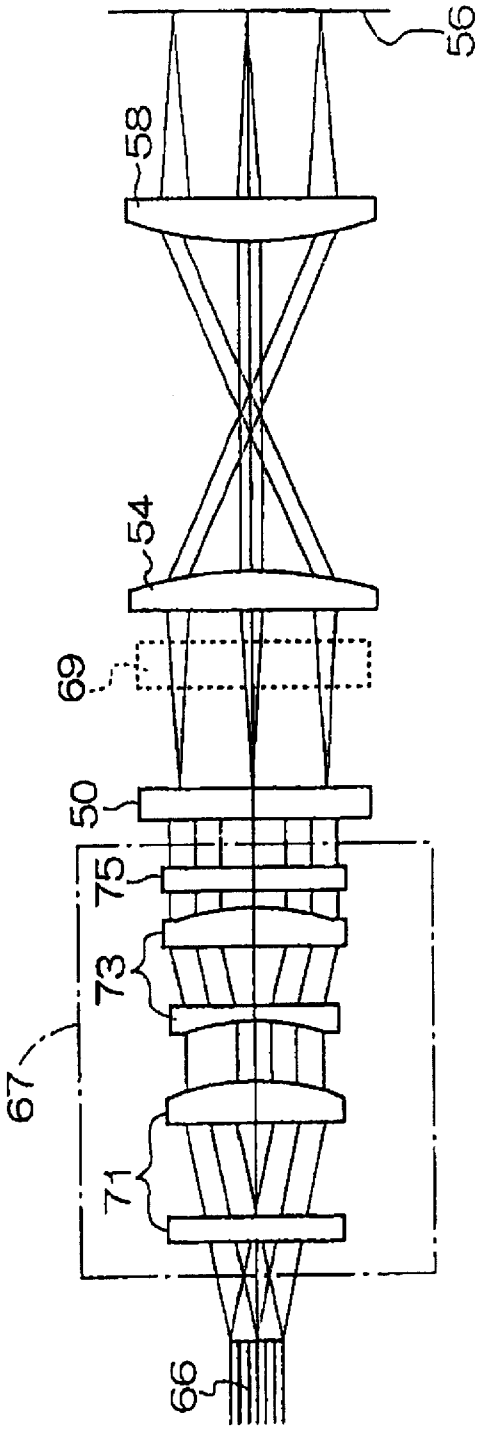
[図4]



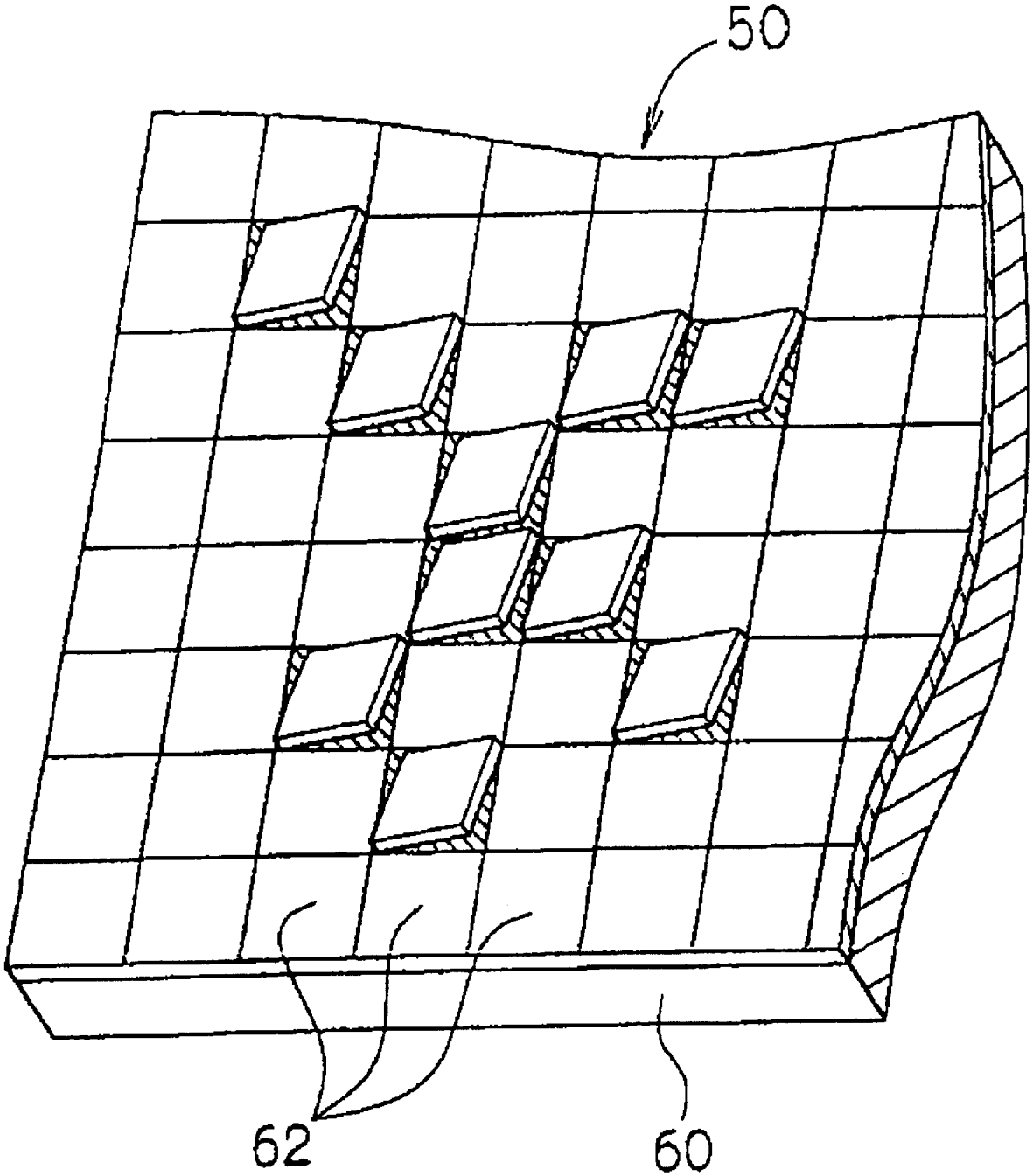
[図5A]



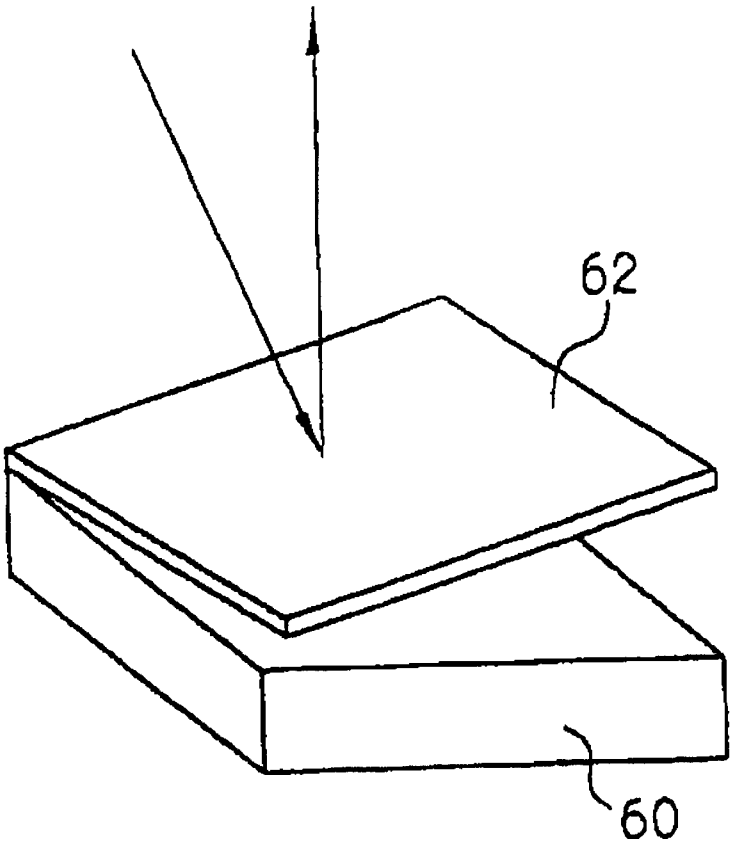
[図5B]



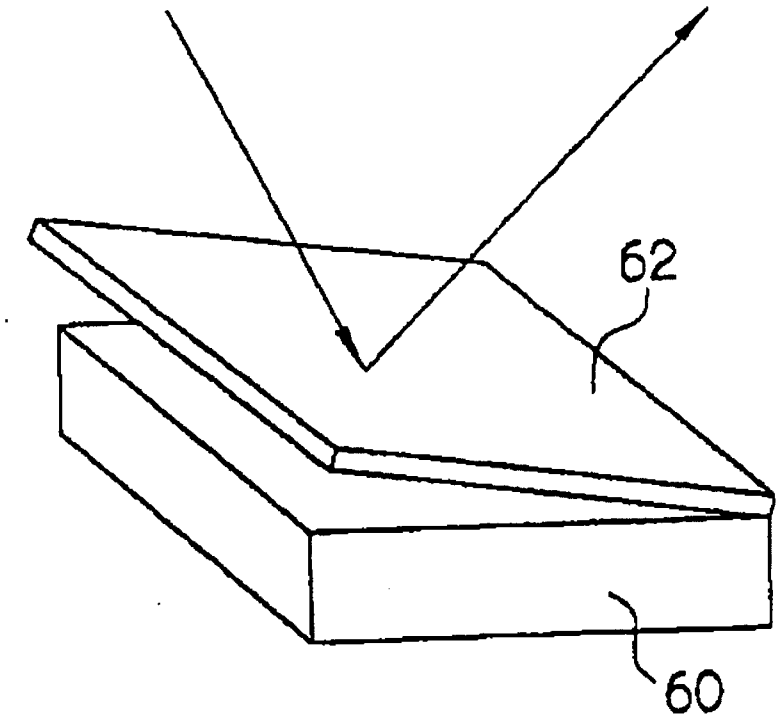
[図6]



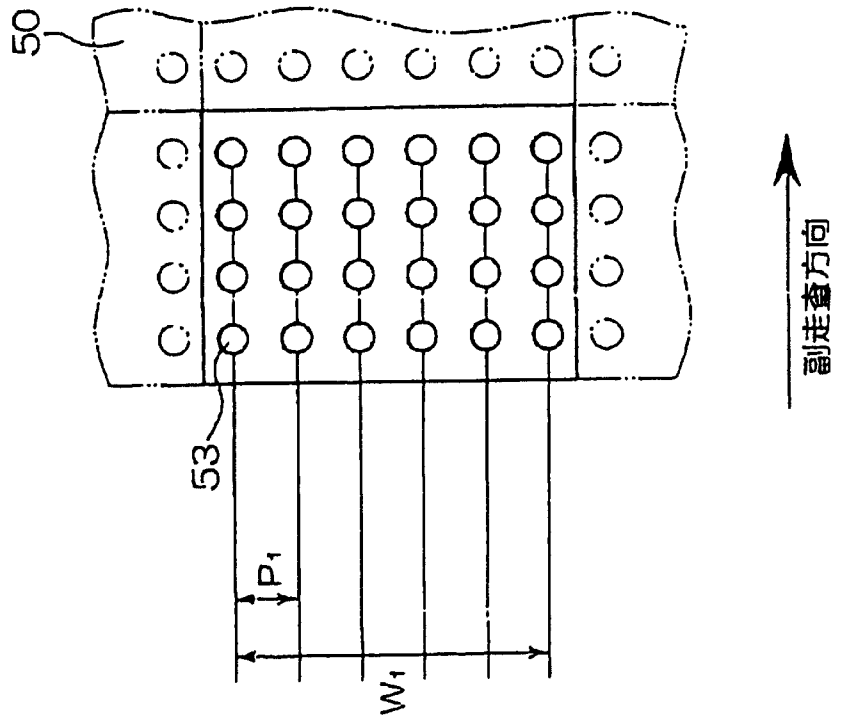
[図7A]



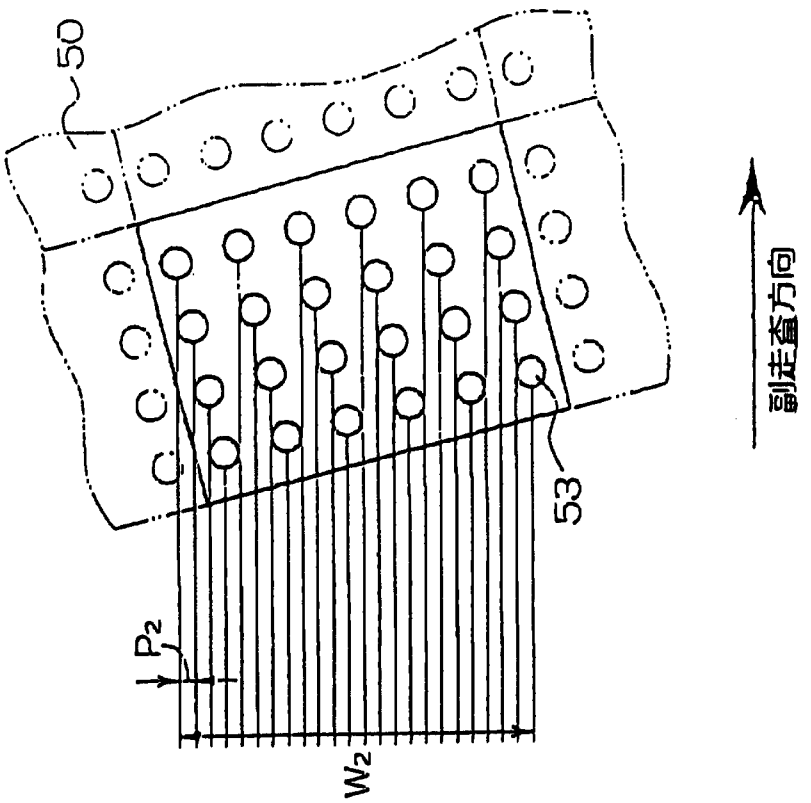

[図7B]



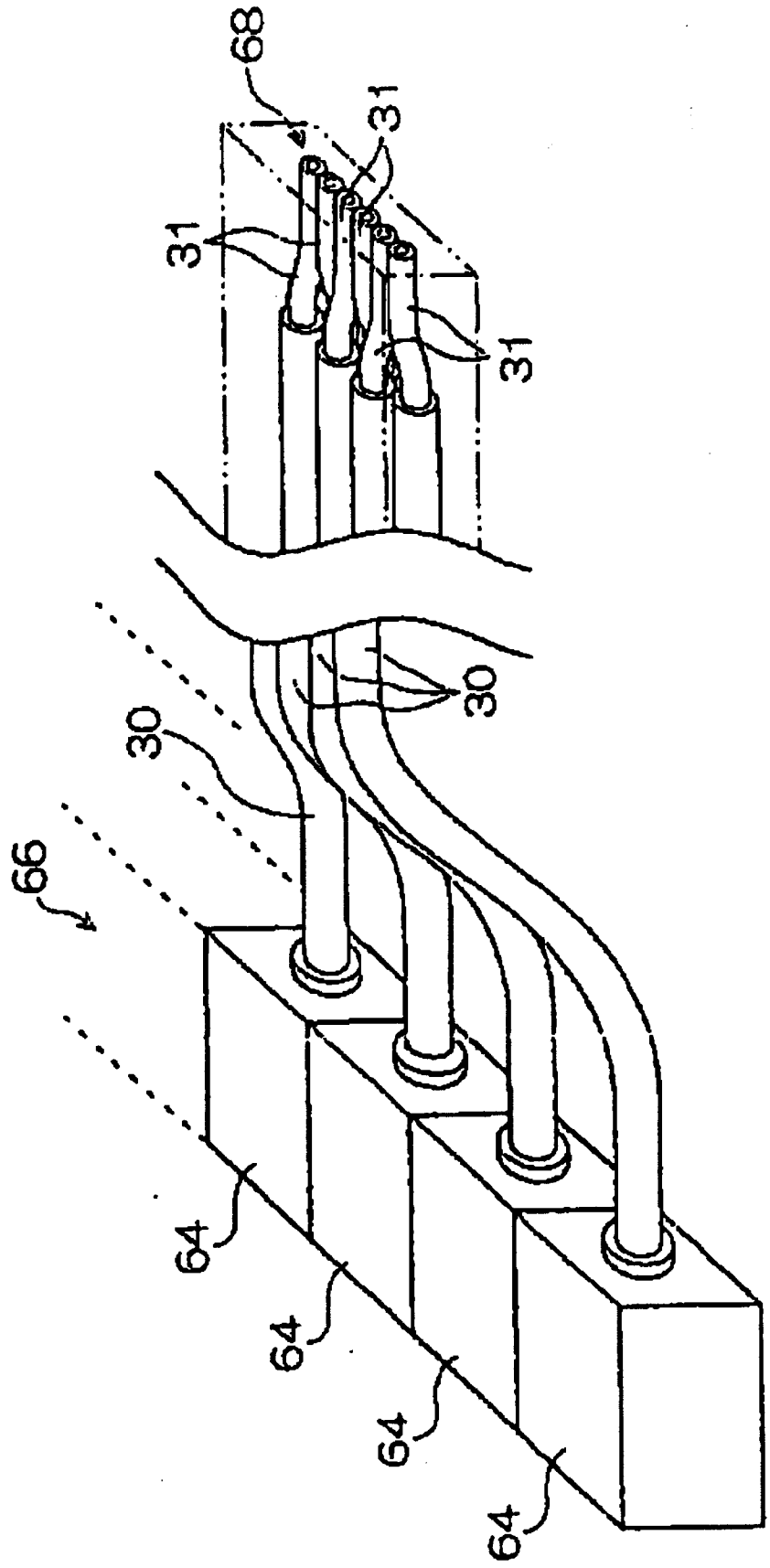
[図8A]



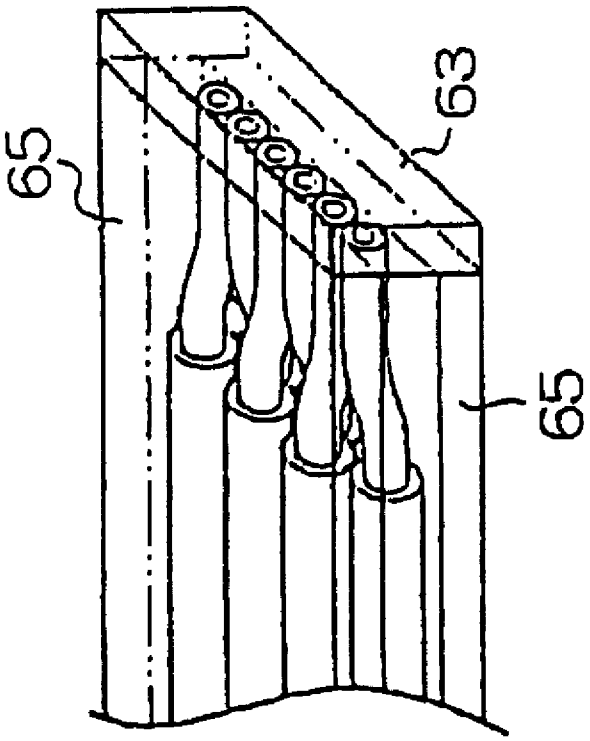

[図8B]



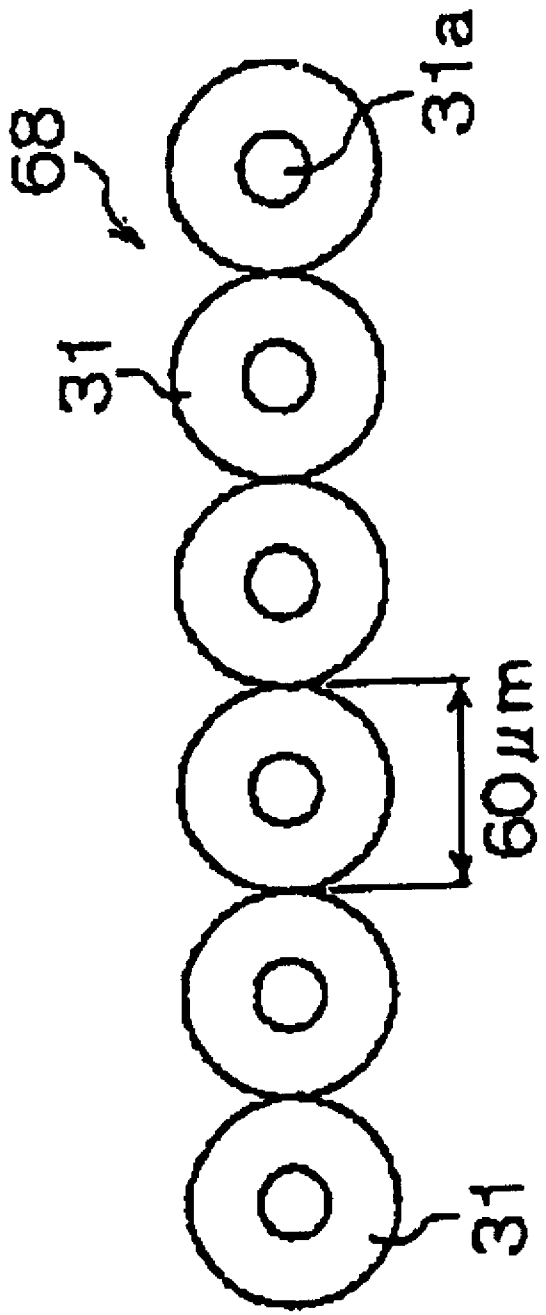
[図9A]



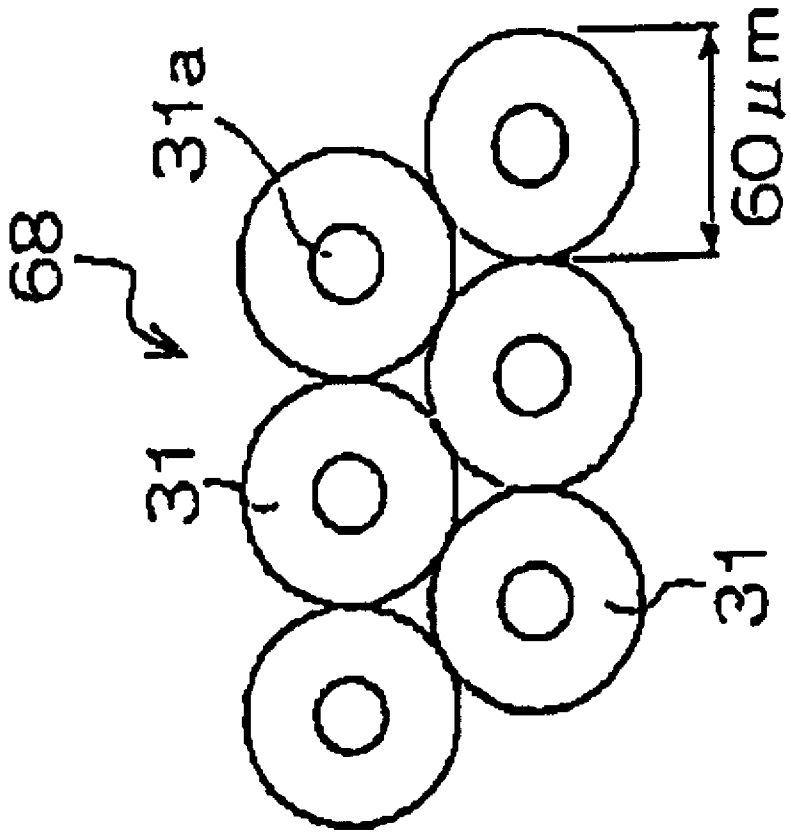
[図9B]



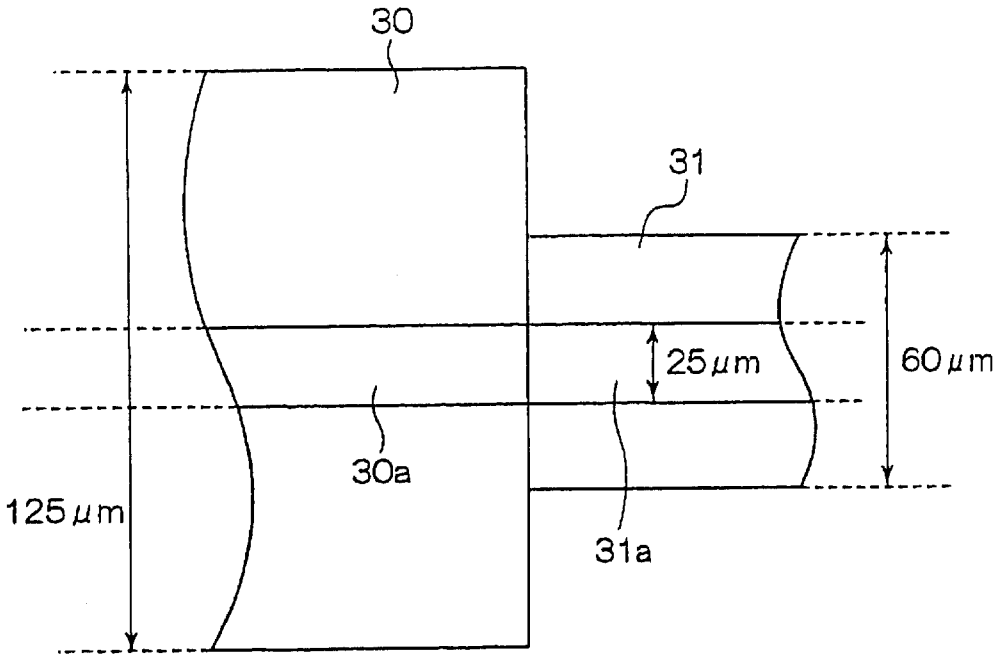
[図9C]



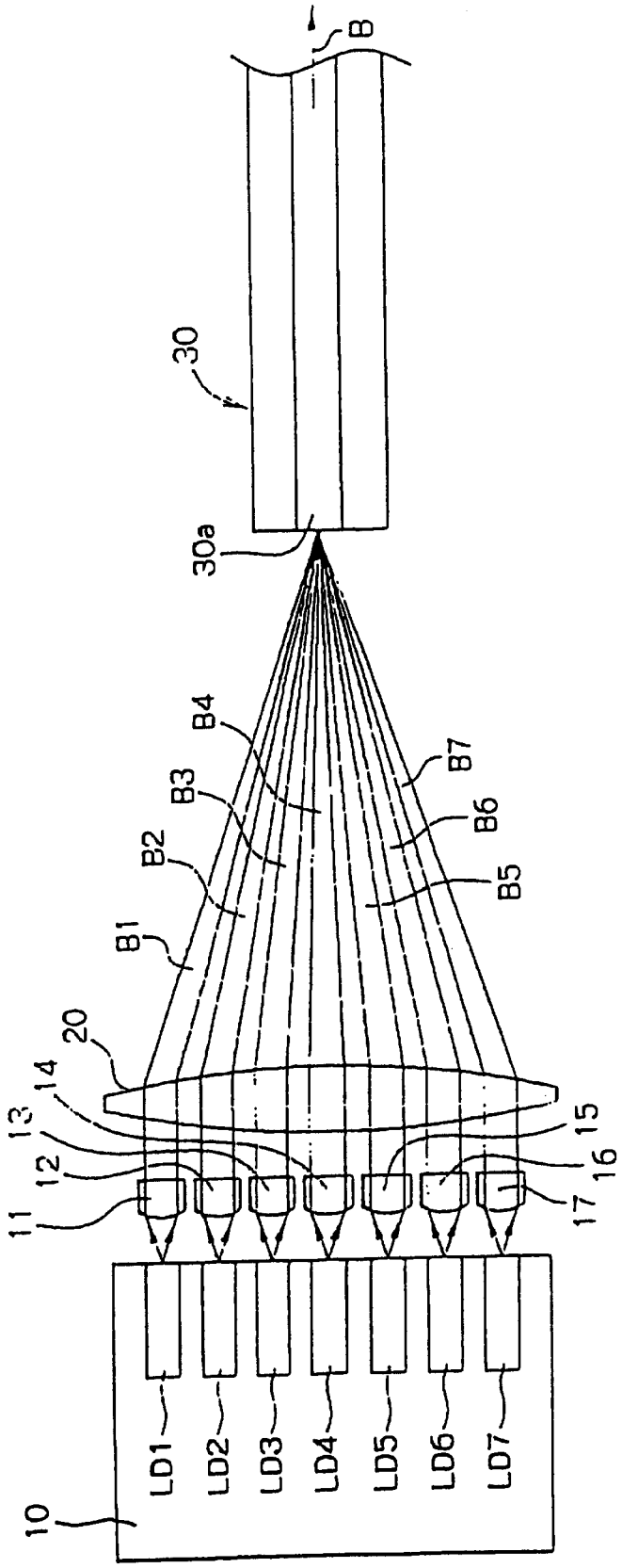
[図9D]



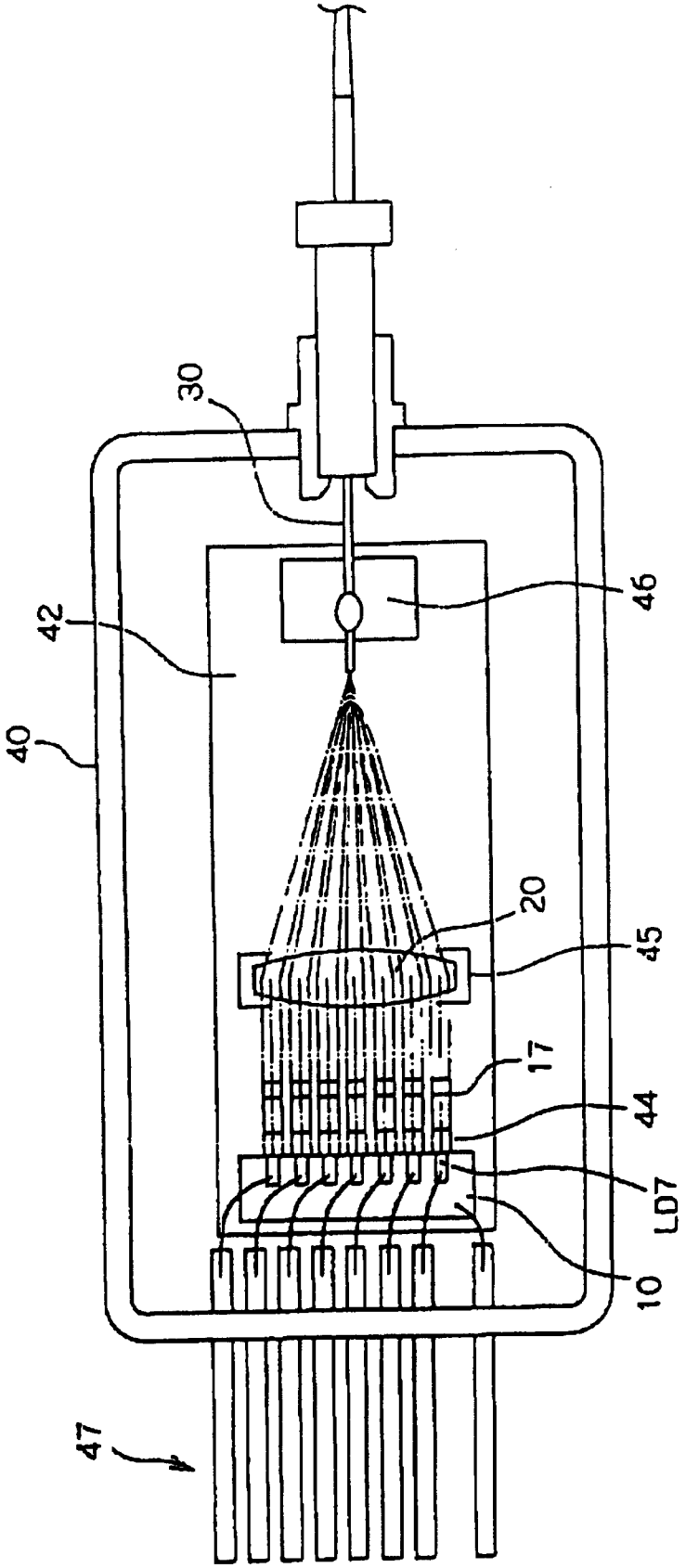

[図10]



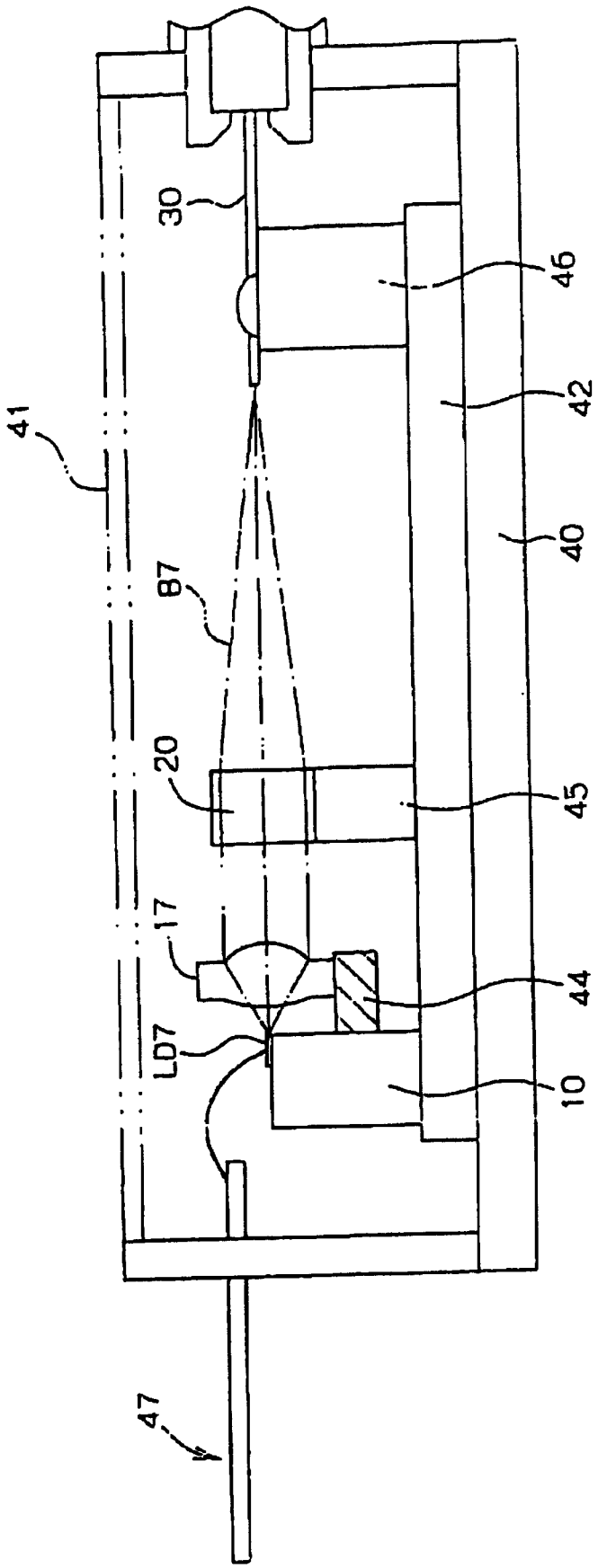
[図11]


B
30
30a
B4
B7
B3
B6
B2
B5
B1
20
14
13
15
12
16
11
17
LD1
LD2
LD3
LD4
LD5
LD6
LD7
10

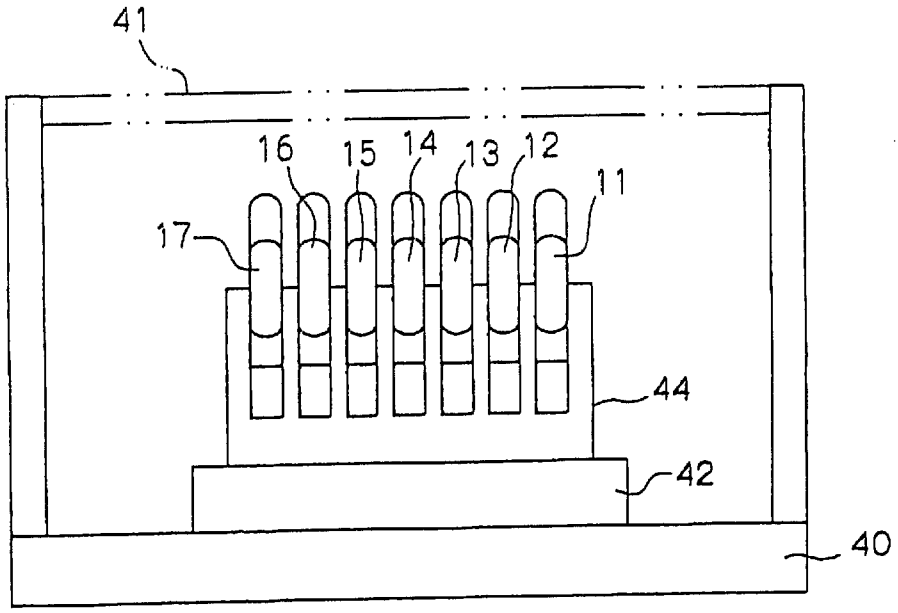
[図12]



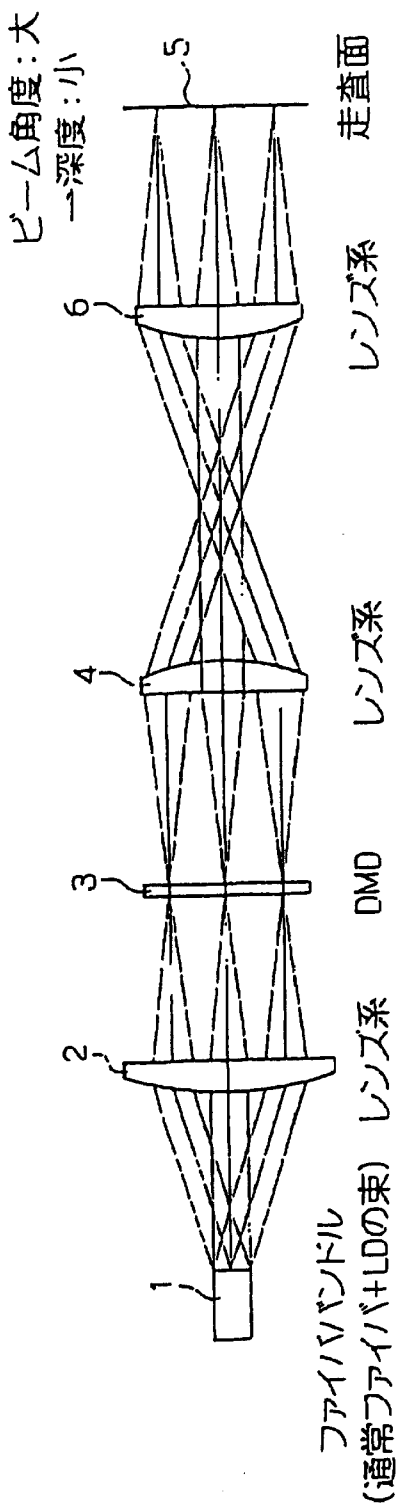
[図13]



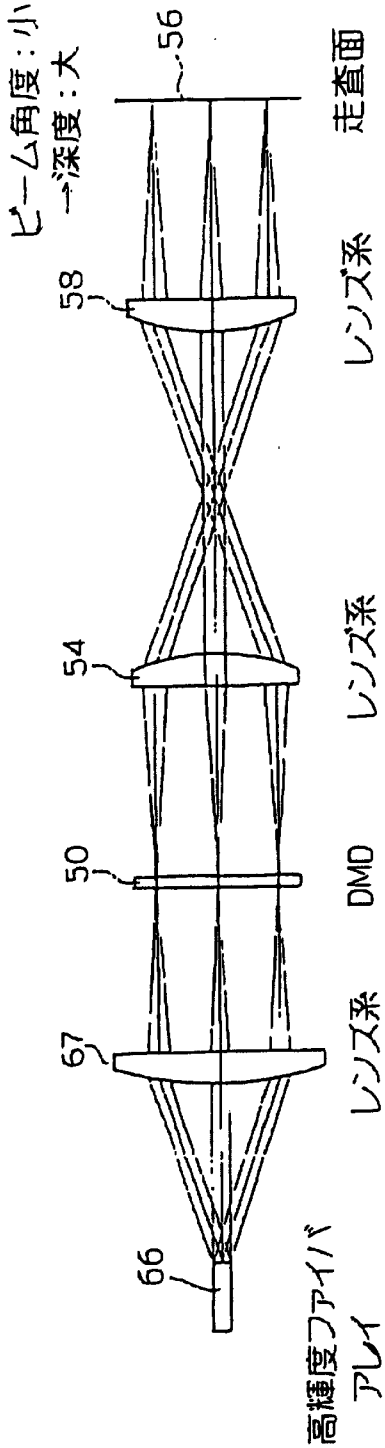
[図14]



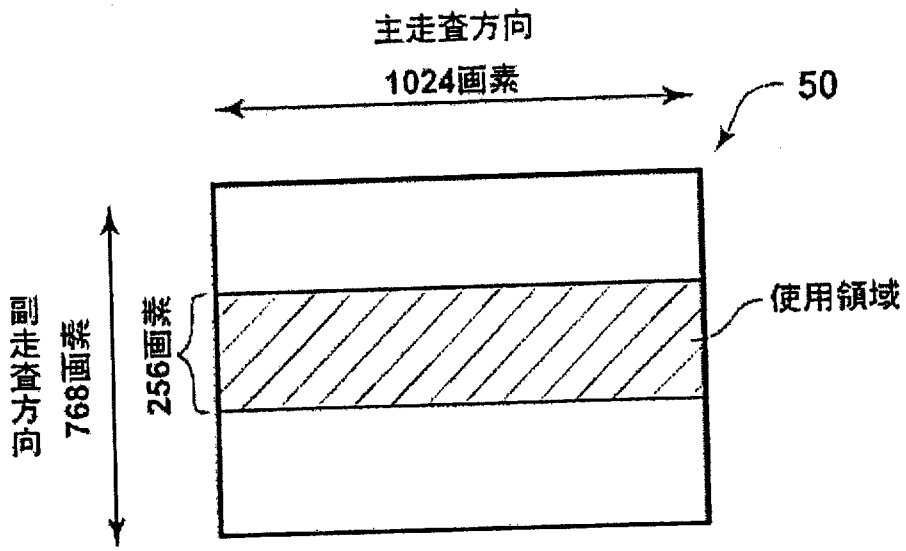
[図15A]


ビーム角度：大
→深度：小
5
走査面
6
レンズ系
4
レンズ系
3
DMD
2
レンズ系
1
ファイババンドル
(通常ファイバ+LDの束)

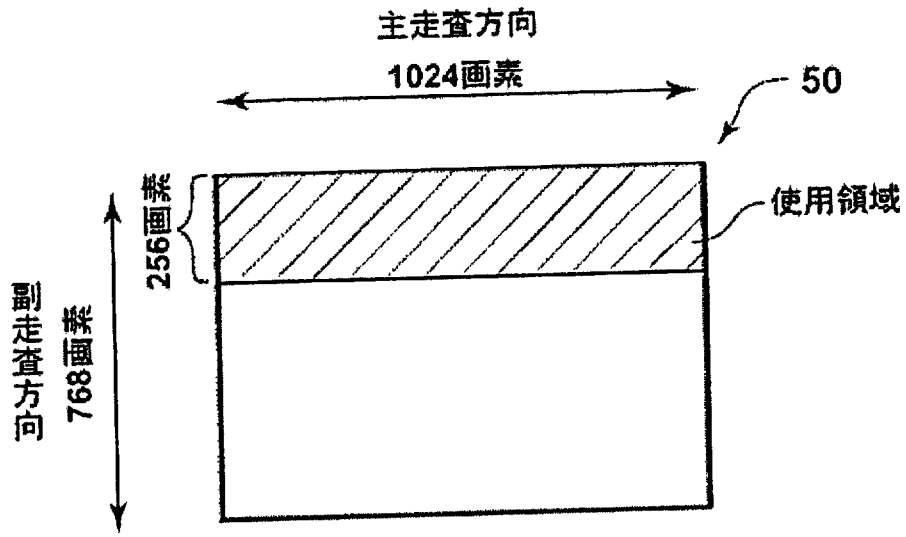
[図15B]



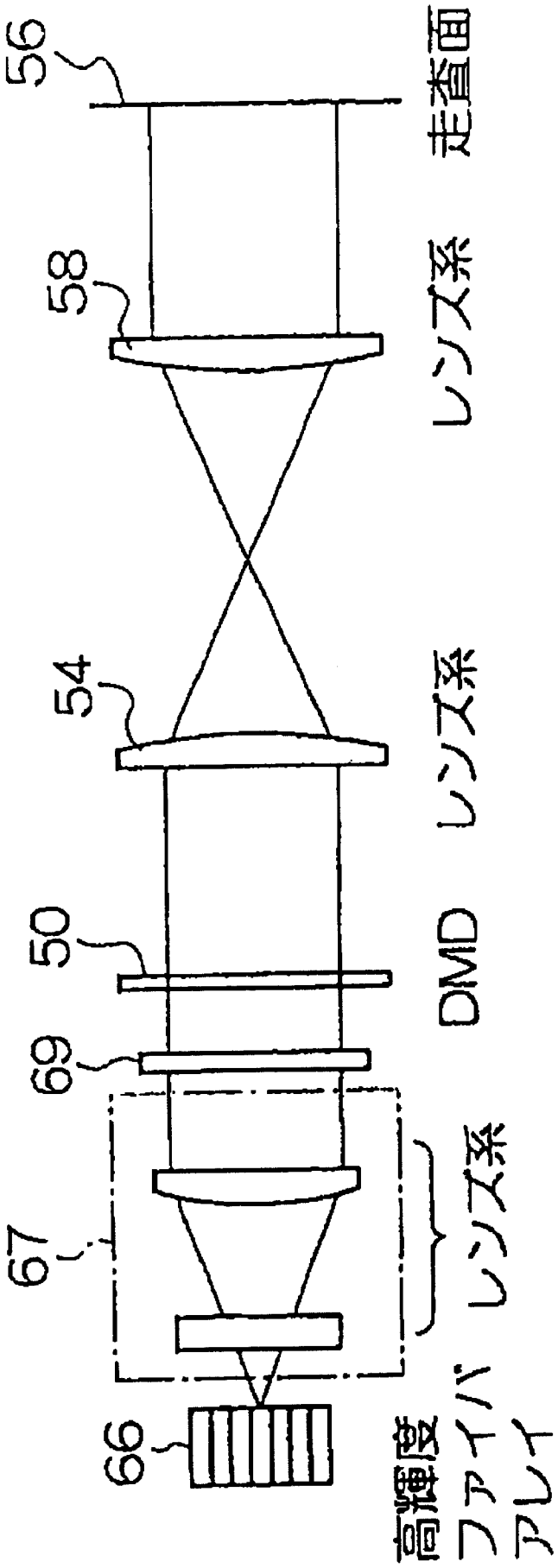
[図16A]


主走査方向
1024画素
50
副走査方向
768画素
256画素
使用領域

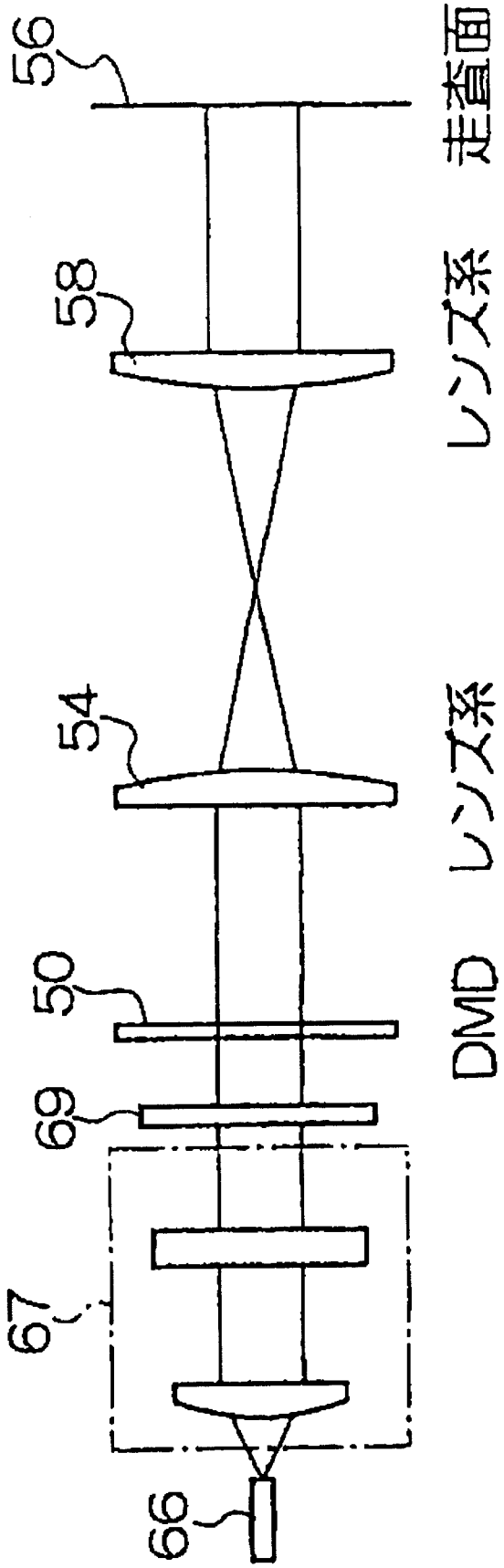
[図16B]


主走査方向
1024画素
50
副走査方向
768画素
256画素
使用領域

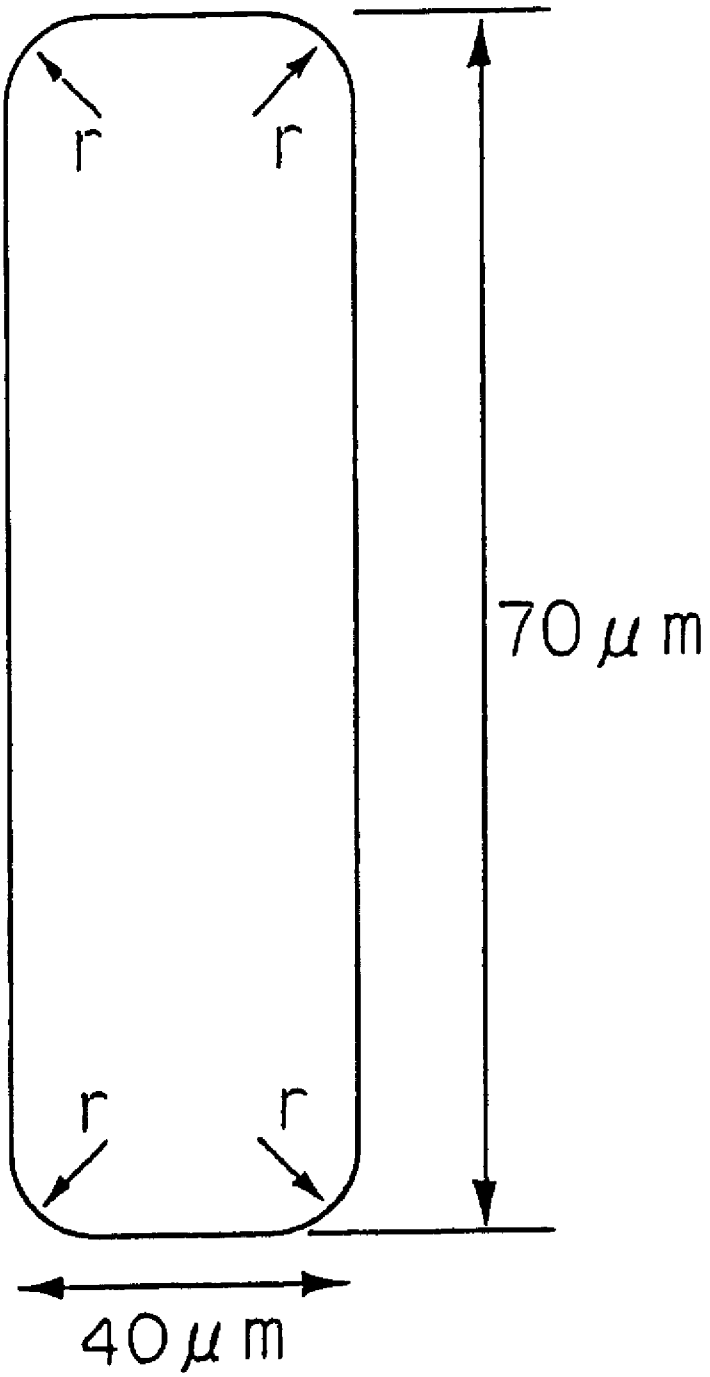
[図17A]



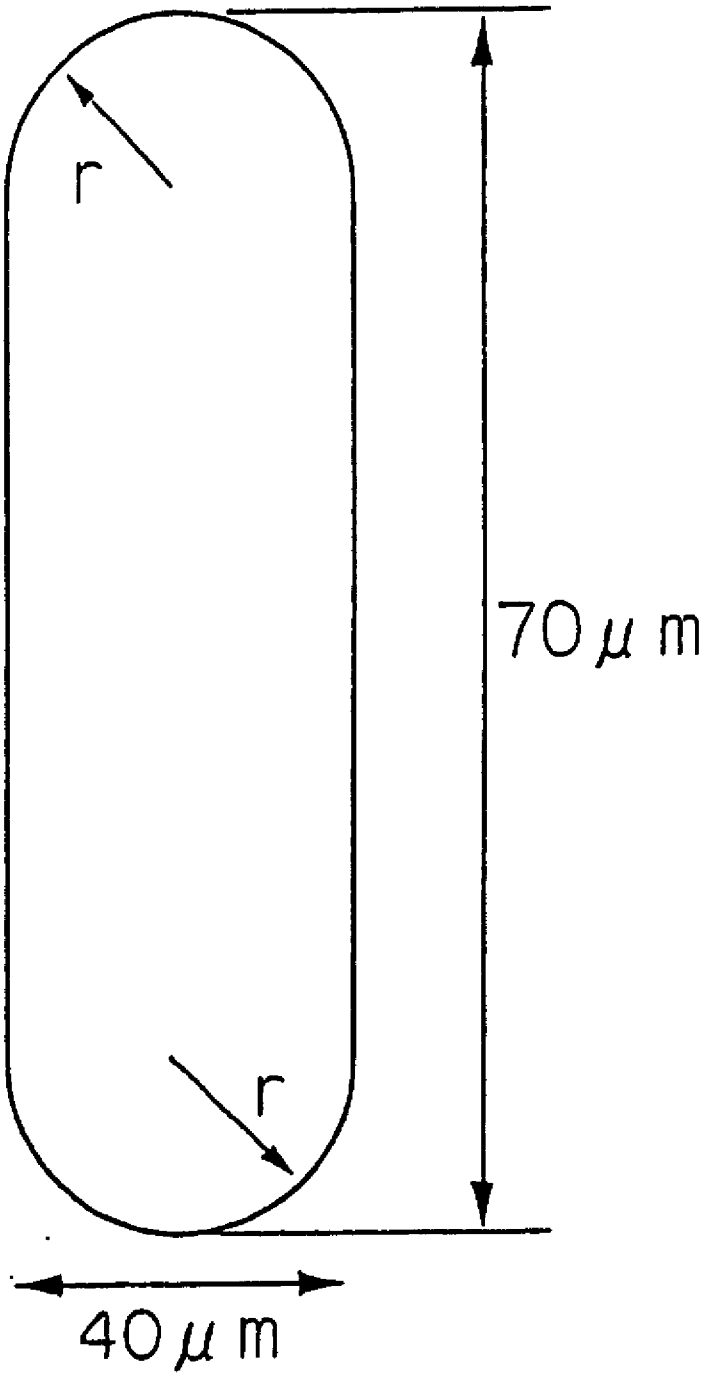
[図17B]



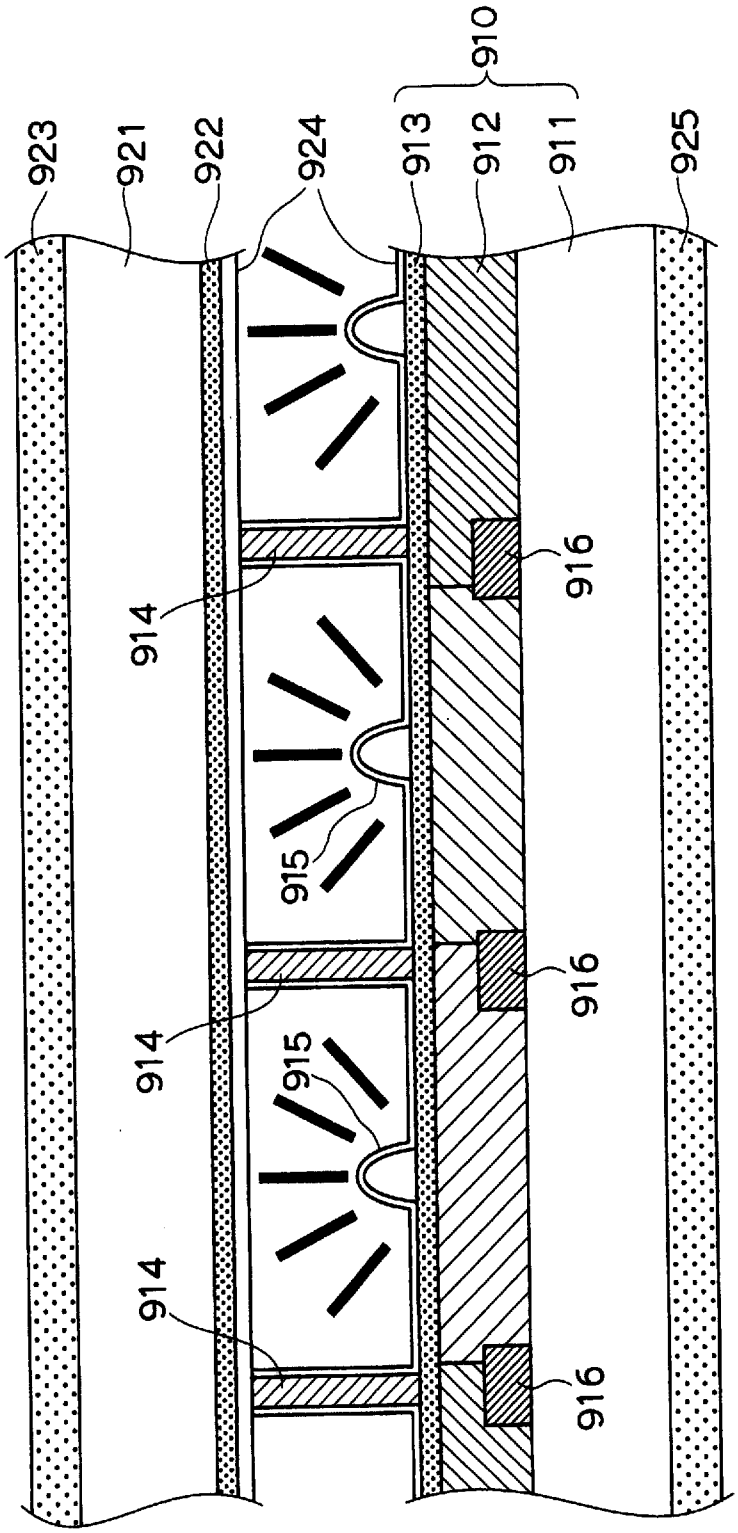
[図18A]



[図18B]



[図19]


910
923
921
922
924
913
912
911
925
914
915
916
914
915
916
914
916

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/312094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*G02B5/20*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/028*(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)
G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/004, G03F7/028

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

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. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2005-107191 A (Mitsubishi Electric Corp.),<br>21 April, 2005 (21.04.05),<br>Claims; Par. Nos. [0001], [0069], [0081],<br>[0087], [0106]<br>(Family: none) | 1-2,4-8,<br>11-12<br>3,9-10 |
| Y | JP 48-38403 B (E.I. Du Pont De Nemours & Co.),<br>17 November, 1973 (17.11.73),<br>Claims; page 2, right column<br>& US 3549367 A1 & GB 1231345 A<br>& DE 1924317 A1 & FR 2009250 A1 | 3 |
| Y | JP 2000-98599 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>07 April, 2000 (07.04.00),<br>Claim 1; Par. No. [0075]<br>(Family: none) | 9-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 07 September, 2006 (07.09.06) | 19 September, 2006 (19.09.06) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１２０９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/20(2006.01)i，G02F1/1335(2006.01)i，G03F7/004(2006.01)i，G03F7/028(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.　G02B5/20，G02F1/1335，G03F7/004，G03F7/028

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 | １９７１－２００６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００６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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2005-107191 A（三菱化学株式会社）2005.04.21，特許請求の範囲，【0001】，【0069】，【0081】，【0087】，【0106】（ファミリーなし） | １－２，４－８，１１－１２ |
| Y | | ３，９－１０ |
| Y | JP 48-38403 B（イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・コンパニー）1973.11.17，特許請求の範囲，第２頁右欄　＆ US 3549367 A1 ＆ GB 1231345 A ＆ DE 1924317 A1 ＆ FR 2009250 A1 | ３ |

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ 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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０７．０９．２００６ | １９．０９．２００６ |

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｏ　３３０９
川俣　洋史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｙ | JP 2000－98599 A（富士写真フイルム株式会社）　2000.04.07，請求項１，【0075】　（ファミリーなし） | ９－１０ |