

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-152726

(P2015-152726A)

(43) 公開日 平成27年8月24日(2015.8.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027	502 2H125
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075	511 2H148
G02B 5/20 (2006.01)	G03F 7/075	501 2H189
G02F 1/1339 (2006.01)	G02B 5/20	101
G06F 3/041 (2006.01)	G02F 1/1339	500

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-25542 (P2014-25542)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成26年2月13日 (2014.2.13)	(72) 発明者	山下 真友子 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	酒井 優 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】高現像性であり、かつ硬化物が優れた弾性回復特性と密着性を有し、高精細なスベーサーの形成が可能な感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】親水親油バランスが8以上30以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)を50~100重量%含有する多官能(メタ)アクリレート(A)と光重合開始剤(B)を含有する感光性樹脂組成物。(A1)は、オキシアルキレン基を有することが好ましい。該組成物は、さらに2個以上の加水分解性アルコキシ基を有するシラン化合物、親水性バインダー樹脂(D)、親水性バインダー樹脂(D)、溶剤(E)等を含有することが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水親油バランスが 8 以上 30 以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)を 50 ~ 100 重量%含有する多官能(メタ)アクリレート(A)と光重合開始剤(B)を含有する感光性樹脂組成物。

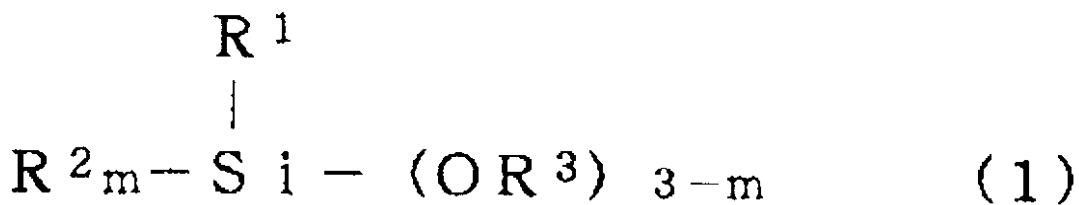
【請求項 2】

親水親油バランスが 8 以上 30 以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)が、オキシアルキレン基を有する請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、2 個以上の加水分解性アルコキシ基を有し下記一般式(1)で表されるシラン化合物(C1)、および/またはシラン化合物(C1)を重縮合してなるポリシロキサン(C2)を含有する請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。
10

【化 1】



10

20

[式中、R¹は、(メタ)アクリロイロキシ基、グリシジルオキシ基、メルカプト基及びアミノ基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有する炭素数が1~6の炭化水素基を表す。R²は、アルキル基、脂環式飽和炭化水素基、または芳香族炭化水素基を表す。R³は炭素数が1~4のアルキル基を表す。mは0または1の整数である。]

【請求項 4】

さらに、親水性バインダー樹脂(D)を含有する請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、溶剤(E)を含有する請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
30

【請求項 6】

請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を光照射の後、アルカリ現像してパターンを形成し、さらにポストベークを行って形成されたフォトスペーサー。

【請求項 7】

請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を光照射の後、アルカリ現像してパターンを形成し、さらにポストベークを行って形成されたカラーフィルター用保護膜。

【請求項 8】

請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を光照射の後、アルカリ現像してパターンを形成し、さらにポストベークを行って形成されたタッチパネルの保護膜もしくは絶縁膜。
40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感光性樹脂組成物に関する。詳しくは、フォトスペーサー、カラーフィルタ保護膜、タッチパネル保護膜またはタッチパネル絶縁膜用に適した感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

40

50

【0002】

近年、液晶表示装置が脚光をあびており、その製造プロセスにおいて感光性樹脂が多用されている。例えば、カラーフィルター上の画素に相当する部分には、着色顔料を分散させた感光性樹脂が用いられており、ブラックマトリックスにも感光性樹脂が用いられている。

【0003】

従来、液晶表示パネルには所定の粒径を有するビーズをフォトスペーサーとして用い2枚の基板間に間隔を設けていた。しかし、これらのビーズはランダムに分散するため、色表示画素上に分布することにより光漏れ、入射光の散乱などが発生し液晶パネルのコントラストが低下するという問題があった。

10

【0004】

これらの問題を解消するため、感光性樹脂を用い、部分的なパターン露光、現像というフォトリソグラフィー法により画素間に位置するブラックマトリックス上に、柱状の樹脂性スペーサーを形成する方法が提案されている。このフォトスペーサーは画素を避けた位置に配置することができるので、上記のような表示品質に悪影響を及ぼすことがなくなり、表示品質の向上が望める。

【0005】

そして、さらなる表示品質の向上のために上記フォトスペーサーの高精細化が望まれている。しかし、高精細化に伴い高感度化が必要になるが、通常の光重合開始剤では感度が低く、さらに形成された高精細化されたフォトスペーサーの弾性回復特性の低下、さらには、基板と密着性が低下しフォトスペーサーが剥離する現象が生じていた。

20

高精細化の方法として、硫黄原子含有化合物を添加する方法（例えば特許文献1）が開示されているが、微細なフォトスペーサーを形成すると密着性が著しく低下する。

【0006】

一方、近年、液晶ディスプレイ（LCD）製造のためのマザーガラスが大きくなるに従い、従来の液晶流入方法（真空吸引方式）に代わって、滴下方式（ODF方式）（ODF：One Drop Fill）が提案されている。このODF方式では所定量の液晶を滴下した後に2枚の基板で挟持することによって液晶を注入するため、従来の真空吸引方式に比べ、工程数および工程時間の短縮が可能である。

30

しかし、ODF方式においては、セルギャップから計算して見積もった所定量の液晶を滴下して狭持するため、その際にガラス基板上に配置されたフォトスペーサーに圧力変化がかかる。この圧力変化に対して、形状が塑性変形しないよう、高い弾性回復特性を有することがフォトスペーサーに対して望まれる。

【0007】

このような高い弾性回復特性を得るために、オルガノシリカゾルなどの無機微粒子をナノ分散させる方法（例えば特許文献2）や、ジペンタエリスリトールヘキサクリレートのような多官能モノマーの含有比率を50%以上に高めることによって高弾性を得る方法（例えば特許文献3）が知られている。

40

しかし、いずれの方法でも、樹脂組成物は疎水性になるため、現像時間が長くなり、生産性が低下するという問題があり、高弾性と高現像性が両立し得る感光性樹脂組成物は得られない。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0008】**

【特許文献1】特開平10-274853号公報

【特許文献2】特開2007-10885号公報

【特許文献3】特開2002-174812号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

50

本発明は、高現像性であり、かつ硬化物が優れた弾性回復特性と密着性を有したスペーサー、カラーフィルター用保護膜、タッチパネル用保護膜もしくは絶縁膜などの硬化物の形成が可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、親水親油バランスが8以上30以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)を50～100重量%含有する多官能(メタ)アクリレート(A)と光重合開始剤(B)を含有する感光性樹脂組成物；並びに該感光性樹脂組成物を用いてなるフォトスペーサー、該感光性樹脂組成物を用いてなるカラーフィルタ用保護膜、該感光性樹脂組成物を用いてなるタッチパネルの保護膜もしくは絶縁膜である。10

【発明の効果】

【0011】

本発明の感光性樹脂組成物は、高い現像性を有し、硬化物が優れた弾性回復特性を有し、ガラス基板との密着性に優れたスペーサー、カラーフィルター用保護膜、タッチパネル用保護膜もしくは絶縁膜などの硬化物を形成することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の感光性樹脂組成物は、親水親油バランスが8以上30以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)を50～100重量%含有する多官能(メタ)アクリレート(A)と光重合開始剤(B)を必須成分として含有することを特徴とする。20

【0013】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレートまたはメタクリレート」を、「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸またはメタクリル酸」を、「(メタ)アクリル樹脂」とは「アクリル樹脂またはメタクリル樹脂」を、「(メタ)アクリロイル基」とは「アクリロイル基またはメタクリロイル基」を、「(メタ)アクリロイロキシ基」とは「アクリロイロキシ基またはメタクリロイロキシ基」を意味する。

【0014】

以下において、本発明の感光性樹脂組成物の必須構成成分である(A)および(B)について順に説明する。30

【0015】

本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分として親水親油バランスが8以上30以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)を50～100重量%含有する多官能(メタ)アクリレート(A)を含む。(A1)の含有量が50重量%未満である場合は現像性が不十分となる。

【0016】

本発明における「親水親油バランス(以下、HLBと記すことがある。)」とは、親水性と親油性のバランスを示す指標であって、例えば「界面活性剤入門」〔2007年三洋化成工業株式会社発行、藤本武彦著〕212頁に記載されている小田法による計算値として知られているものであり、グリフィン法による計算値ではない。40

HLB値は有機化合物の有機性の値と無機性の値との比率から計算することができる。

$$HLB = 10 \times \text{無機性} / \text{有機性}$$

HLBを導き出すための有機性の値及び無機性の値については有機性の数値として、炭素原子1個あたり20と定め、無機性の数値としては前記「界面活性剤入門」213頁に記載の表の値を用いて算出する。算出例として、-CH₃基：有機性値20、無機性値0、-CH₂-基：有機性値20、無機性値0、=CH₂基：有機性値20、無機性値1、=CH-基：有機性値10、無機性値1、ベンゼン環：有機性値120、無機性値15、-O-基：無機性値20、-COO-：有機性値20、無機性値60、-OH基：無機性値100、-COOH基：有機性値20、無機性値150が挙げられる。ただし、オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)は特別扱いをして、有機性値40、無機性値75を用50

いて算出する。

【0017】

本発明の感光性樹脂組成物中の必須成分として含まれる多官能(メタ)アクリレート(A1)としては、2官能(メタ)アクリレート(A11)、3官能(メタ)アクリレート(A12)及び4~6官能(メタ)アクリレート(A13)等が挙げられる。

例えば2官能(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリロイル基の数が2個であることを意味し、以下同様の記載法を用いる。

【0018】

2官能(メタ)アクリレート(A11)としては、炭素数2~30の2価以上のアルコールのエチレンオキサイド0~30モル付加物と(メタ)アクリル酸のエステル化物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド4~30モル付加物のジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。このような化合物として、トリメチロールプロパンジアクリレート(HLB値:10.2)、トリメチロールプロパンの10モルエチレンオキ사이ド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:15.7)、トリメチロールプロパンの20モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:16.9)、トリメチロールプロパンの30モルエチレンオキサイド付加物のジアクリレート(HLB値:17.4)、グリセリンジアクリレート(HLB値:13.2)、グリセリンの10モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:17.2)、グリセリンの20モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:17.8)、グリセリンの30モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:18.1)、ビスフェノールAの4モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:8.1)、ビスフェノールAの10モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:11.3)、ビスフェノールAの30モルエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート(HLB値:15.0)等が挙げられる。

10

20

30

【0019】

3官能(メタ)アクリレート(A12)としては、炭素数3~30の3価以上(好ましくは3~8価)アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化物、炭素数3~30の3価以上(好ましくは3~8価)のアルコールのエチレンオキサイド1~30モル付加物と(メタ)アクリル酸のエステル化物等が挙げられる。このような化合物として、グリセリンのトリアクリレート(HLB値:8.1)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(HLB値:11.0)、トリメチロールプロパンの3モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート(HLB値:10.3)、トリメチロールプロパンの6モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート(HLB値:12.2)、トリメチロールプロパンの9モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート(HLB値:13.5)、トリメチロールプロパンの15モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート(HLB値:14.9)、トリメチロールプロパンの20モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート(HLB値:15.6)、グリセリンの9モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート(HLB値:14.6)等が挙げられる。

【0020】

4~6官能(メタ)アクリレート(A13)としては、炭素数5~30の4価以上(好ましくは4~8価)アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化物、炭素数5~30の4価以上(好ましくは4~8価)のアルコールのエチレンオキサイド1~30モル付加物と(メタ)アクリル酸のエステル化物等が挙げられる。これらの化合物として、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(HLB値:9.4)、ペンタエリスリトールの4モルエチレンオキサイド付加物テトラアクリレート(HLB値:11.4)、ジペンタエリスリトールの3モルエチレンオキサイド付加物のヘキサアクリレート(HLB値:9.6)などが挙げられる。

40

50

【0021】

多官能(メタ)アクリレート(A1)のうち、弾性回復特性の点から、好ましいものは(A12)及び(A13)である。

【0022】

多官能(メタ)アクリレート(A1)のうち、現像性の点から、好ましいものはオキシアルキレン基を有するものであり、さらに好ましくはオキシエチレン基を有するものであり、特に好ましくは多価アルコールのエチレンオキサイド付加物の(メタ)アクリル酸のエステル化物である。

【0023】

多官能(メタ)アクリレート(A1)のHLBは、8以上30以下である。(A1)のHLBは現像性の観点から好ましくは9以上25以下、特に好ましくは10以上20以下である。

【0024】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される多官能(メタ)アクリレート(A)は、親水親油バランスが8以上30以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)を50~100重量%、(A1)以外の多官能(メタ)アクリレート(A2)を0~50重量%含有する。

【0025】

多官能(メタ)アクリレート(A2)としては炭素数5~30の4価以上(好ましくは4~8価)アルコールのアルコール部分を全て(メタ)アクリル酸でエステル化した化合物等が挙げられる。具体例としてはペンタエリスリトールテトラアクリレート(HLB値:7.8)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(HLB値:7.5)などが挙げられる。

【0026】

本発明の感光性樹脂組成物中の多官能(メタ)アクリレート(A)の合計重量に基づくHLBが8以上30以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)の含有量は、50重量%以上であり、好ましくは55重量%以上、特に好ましくは60重量%、最も好ましくは65重量%以上である。

【0027】

本発明の感光性樹脂組成物中の(A)および(B)の合計重量に基づく多官能(メタ)アクリレート(A)の含有量は、70~98重量%が好ましく、さらに好ましくは75~98重量%である。70重量%以上であれば硬化反応性および弾性回復特性がさらに良好に発揮できる。

【0028】

本発明の感光性樹脂組成物中に用いる光重合開始剤(B)は、可視光線、紫外線、遠赤外線、荷電粒子線、X線などの放射線の露光により、重合性不飽和化合物の重合を開始しうるラジカルを発生する成分であればどのようなものでもよい。

【0029】

このような光重合開始剤(B)としては、例えば、アセトフェノン誘導体(B1)、アシルフォスフィンオキサイド誘導体(B2)、チタノセン誘導体(B3)、トリアジン誘導体(B4)、ビスイミダゾール誘導体(B5)、O-アシルオキシム(オキシムエステル)誘導体(B6)、ベンゾフェノン誘導体(B7)、チオキサントン誘導体(B8)、-ジケトン誘導体(B9)、アントラキノン誘導体(B10)、アクリジン誘導体(B11)、およびこれらを2種以上含有する混合物が挙げられる。

【0030】

アセトフェノン誘導体(B1)としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾイン、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、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ジメチルベンジルケタール、メチルベンゾイルフォーメート、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン]が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0031】

アシルフォスフィンオキサイド誘導体（B2）としては、例えば、トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルfosフィンオキサイドが挙げられる。

【0032】

チタノセン誘導体（B3）としては、例えば、ビス（⁵-2，4-シクロペントジエン-1-イル）-ビス（2，6-ジフルオロー-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウムが挙げられる。

【0033】

トリアジン誘導体（B4）としては、例えば、トリクロロメチルトリアジン、ベンジル-2，4，6-（トリハロメチル）トリアジンが挙げられる。 10

【0034】

ビスイミダゾール誘導体（B5）としては、例えば、2-（o-クロロフェニル）-4，5-ジフェニルイミダゾリル二量体が挙げられる。

【0035】

o-アシルオキシム（オキシムエステル）誘導体（B6）としては、例えば、1，2-オクタンジオン，1-[4-（フェニルチオ）-，2-（O-ベンゾイルオキシム）]、エタノン，1-[9-エチル-6-（2-メチルベンゾイル）-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-（O-アセチルオキシム）が挙げられる。

【0036】

ベンゾフェノン誘導体（B7）としては、例えば、ベンゾフェノン、4，4-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、3，3-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンが挙げられる。 20

【0037】

チオキサントン誘導体（B8）としては、例えば、イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントンが挙げられる。

【0038】

-ジケトン誘導体（B9）としては、例えば、カンファーキノンが挙げられる。

【0039】

アントラキノン誘導体（B10）としては、例えば、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、tert-ブチルアントラキノンが挙げられる。 30

【0040】

アクリジン誘導体（B11）としては、例えば、9-フェニルアクリジン、1，7-ビス（9-アクリジニル）ヘプタン、1，5-ビス（9-アクリジニル）ペンタン、1，3-ビス（9-アクリジニル）プロパンが挙げられる。

【0041】

これら（B1）～（B11）のうち、合成の容易さの観点から（B1）、（B2）、および（B8）が好ましく、2-メチル-1-（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルfosフィンオキサイドおよびジエチルチオキサントンがさらに好ましく、反応性の観点から2-メチル-1-（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルフォリノ-1-プロパノンおよびビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルfosフィンオキサイドが特に好ましい。 40

【0042】

光重合開始剤（B）は、市販のものが容易に入手することができ、例えば2-メチル-1-（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルフォリノ-1-プロパノンとしては、イルガキュア907（BASF社製）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モ

ルフォリノフェニル) - プタン - 1 - オンとしては、イルガキュア 369 (BASF 社製)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル) - フェニルフオスフィンオキサイドとしては、イルガキュア 819 (BASF 社製) 等が挙げられる。

【0043】

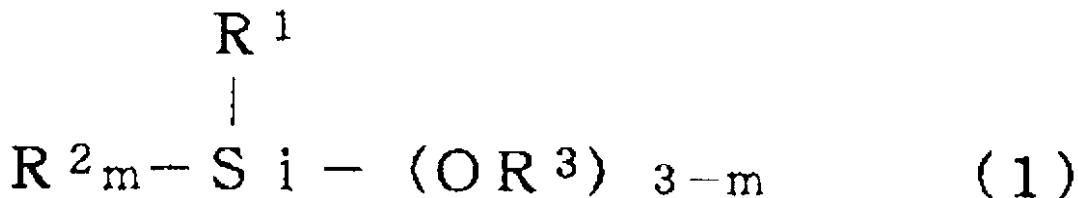
本発明の感光性樹脂組成物中の(A)および(B)の合計重量に基づく光重合開始剤(B)の含有量は、2~30重量%が好ましく、さらに好ましくは2~25重量%である。2重量%以上であれば硬化反応性および弾性回復特性がさらに良好に発揮でき、30重量%以下であれば光露光時のマスク汚れの低減がさらに良好に発揮できる。

【0044】

本発明の感光性樹脂組成物は、密着性をさらに向上させる目的で、2個以上の加水分解性アルコキシ基を有し、下記一般式(1)で表されるシラン化合物(C1)またはシラン化合物(C2)を重縮合してなるポリシリコサン(C2)をさらに含有することが好ましい。

【0045】

【化1】



10

20

30

【0046】

[式中、R¹は、アルキレン基部分の炭素数が1~6である(メタ)アクリロイロキシリル基、グリシジルオキシ基、メルカプトアルキル基及びアミノアルキル基からなる群から選ばれる1種以上の有機基を表す。R²は、アルキル基、脂環式飽和炭化水素基、または芳香族炭化水素基を表す。R³は炭素数が1~4のアルキル基を表す。mは0または1の整数である。]

【0047】

ここでいう「加水分解性アルコキシ基」とは、炭素数1~8のアルコキシ基で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が挙げられる。

2種以上の(C1)、2種以上の(C2)を使用してもよいし、また、(C1)と(C2)を併用してもよい。

【0048】

式中のR²は、アルキル基、脂環式飽和炭化水素基、または芳香族炭化水素基を表す。

R²のうち、アルキル基としては、直鎖アルキル基および分岐アルキル基挙げられる。直鎖アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-オクチルおよびn-ドデシル基が挙げられ、分岐アルキル基としてはイソプロピル、イソブチル、sec-ブチルおよび2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0049】

R²のうち、脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルメチル基およびメチルシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0050】

R²のうち、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基およびアルキルアリール基が挙げられる。

アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基；アラルキル基としてはトリ

40

50

ル基、キシリル基、メシチル基；並びに、アルキルアリール基としてはメチルフェニル基およびエチルフェニル基などが挙げられる。

【0051】

R^2 のうち好ましいのは、硬化反応性の観点から、直鎖アルキル基、分岐アルキル基およびアリール基であり、さらに好ましいのは直鎖アルキル基およびアリール基である。好ましいのはメチル基、エチル基、フェニル基、およびこれらの併用である。

【0052】

式中の R^3 は炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基を表し、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基およびsec-ブチル基などが挙げられ、好ましいのは熱硬化反応性の観点からメチル基およびエチル基である。

10

【0053】

式中の m は 0 または 1 の整数である。

【0054】

一般式(1)において、 R^1 として(メタ)アクリロイロキシアルキル基を有するシラン化合物(C1)としては、以下の化合物等が挙げられる。

m が 0、すなわちアルコキシ基を 3 個有する 3 官能シラン化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0055】

m が 1、すなわちアルコキシ基を 2 個有する 3 官能シラン化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0056】

R^1 としてグリシジルオキシ基を有するシラン化合物としては、以下の化合物等が挙げられる。

m が 0、すなわちアルコキシ基を 3 個有する 3 官能シラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

30

【0057】

m が 1、すなわちアルコキシ基を 2 個有する 3 官能シラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0058】

R^1 としてメルカプトアルキル基を有するシラン化合物としては、以下の化合物等が挙げられる。

m が 0、すなわちアルコキシ基を 3 個有する 3 官能シラン化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

40

【0059】

m が 1、すなわちアルコキシ基を 2 個有する 3 官能シラン化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0060】

R^1 としてアミノアルキル基を有するシラン化合物としては、以下の化合物等が挙げられる。

m が 0、すなわちアルコキシ基を 3 個有する 3 官能シラン化合物としては、N-2アミノエチル-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2アミノエチル-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルト

50

リエトキシシラン等が挙げられる。

【0061】

m が 1、すなわちアルコキシ基を 2 個有する 3 官能シラン化合物としては、N - 2 アミノエチル - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 アミノエチル - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0062】

上記一般式(1)で表される(C1)のうち、硬化反応性の観点から好ましいのは、一般式(1)中のR¹が(メタ)アクリロイロキシアルキル基又はグリシジルオキシ基を有するシラン化合物である。

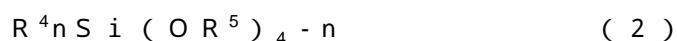
さらに好ましいのは、アルコキシ基を 3 個有する(メタ)アクリロイロキシアルキル基含有 3 官能シラン化合物、およびアルコキシ基を 3 個有するグリシドキシアルキル基含有 3 官能シラン化合物である。特に好ましいのは、3 - アクリロイロキシプロピルトリメトキシシランおよび 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

【0063】

上記一般式(1)で表されるシラン化合物(C1)を必須構成単位として含むポリシロキサン(C2)としては、上記一般式(1)で表されるシラン化合物(C1)のみからなる単独縮合重合体、並びに(C1)と共に縮合可能な他のシラン化合物(C3)と(C1)との共縮合体が挙げられる。

(C1)と共に縮合可能なシラン化合物(C3)としては、下記一般式(2)で表されるシラン化合物が挙げられる。

【0064】



【0065】

式(2)中、R⁴ はアルキル基または芳香族炭化水素基であり、R⁵ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、n は 0 ~ 2 の整数である。

【0066】

式(2)中のR⁴ およびR⁵ は、式(1)中のR² およびR³ で例示したものが挙げられる。

R⁴ のうち好ましいのは直鎖アルキル基、分岐アルキル基およびアリール基である。R⁵ として好ましいのはメチル基およびエチル基である。

【0067】

一般式(2)において、n が 0、すなわちアルコキシ基を 4 個有する 4 官能シラン化合物としては、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシラン等が挙げられる。

n が 1、すなわちアルコキシ基を 3 個有する 3 官能シラン化合物としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

n が 2、すなわちアルコキシ基を 2 個有する 2 官能シラン化合物としては、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシランおよびフェニルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

ポリシロキサン(C2)の均一なネットワークの形成の観点から、n が 1、すなわち 3 官能シラン化合物が好ましい。

【0068】

シラン化合物(C1)と他のシラン化合物(C3)の合計量との仕込み比(C1) / (C3) は、硬化反応性の観点から、1 / 0 . 1 ~ 1 / 6 . 0 モル、好ましくは、1 / 0 . 2 ~ 1 / 4 . 0 モルが良好である。

【0069】

本発明のポリシロキサン(C2)は、例えば、乾燥雰囲気下で、シラン化合物(C1)および必要により使用される他のシラン化合物(C3)中に所定量の水および必要により触

媒を攪拌しながら 20 ~ 100 度で約 10 分 ~ 60 分かけて滴下し、その後副生するアルコールの沸点以下の温度（例えば 0 ~ 150 度）で 1 ~ 12 時間かけて熟成することにより縮合反応して得ることができる。

【0070】

縮合反応において添加する水の量を X モル、シラン化合物（C1）および他のシラン化合物（C3）中のアルコキシ基のモル数を Yとした場合、X / Yが小さすぎると縮合物の収量と分子量が低下する。一方、X / Yが大きすぎる場合は分子量が大きくなりすぎて保存安定性が低下する傾向にある。

このことから、0.1 < X / Y < 5 の範囲、好ましくは 0.3 < X / Y < 3 の範囲で行うことが好ましい。

添加する水は通常イオン交換水または蒸留水を用いる。

【0071】

また、分子量調整の目的で、1 個のアルコキシ基を有するシラン化合物を共縮合することもできる。1 個のアルコキシ基を有するシラン化合物としては、例えばトリフェニルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

【0072】

本発明の感光性樹脂組成物の（A）および（B）の合計重量に対する（C1）と（C2）の合計含有量は、0 ~ 10 重量%が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 8 重量%である。

【0073】

本発明の感光性樹脂組成物は、必要によりさらにその他の成分を含有していても良く、無機微粒子、界面活性剤、酸化防止剤、重合禁止剤、親水性バインダー樹脂（D）などが挙げられる。

【0074】

無機微粒子としては、金属酸化物及び金属塩が使用できる。金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素及び酸化アルミニウム等が挙げられる。金属塩としては、例えば、炭酸カルシウム及び硫酸バリウム等が挙げられる。これらのうちで耐熱透明性及び耐薬品性の観点から、金属酸化物が好ましく、さらに好ましくは酸化ケイ素が好ましい。また無機微粒子は、体積平均一次粒子径が 1 ~ 200 nm のものが好ましい。

【0075】

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤各種のものが使用できる。これらのうちで塗布性の観点から、フッ素系及びシリコン系界面活性剤が好ましい。

【0076】

酸化防止剤としては、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4、6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート、6-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,6,10-テトラ-ブチルジベンズ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェピン、3-4'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオン酸-n-オクタデシル、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、3,9-ビス[2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5·5]ウンデカン、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、3,6-ジオキサオクタメチレン=ビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオナート]、4,4'-チオビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、チオジエチエレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸

10

20

30

40

50

、 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - プチルフェニル) ブタン、ペンタエリスリチル・テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

重合禁止剤としては、 p - メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、 t e r t - プチルカテコール、 2 , 3 - ジ - t e r t - プチル - p - クレゾール等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

本発明の感光性樹脂組成物には、現像性付与と硬化膜の強度向上の目的で、親水性バイ10
ンダー樹脂を配合することが好ましい。このような目的で配合する親水性バインダー樹脂(D)としては、親水性ビニル樹脂(D1)および親水性エポキシ樹脂(D2)が好ましい。

【 0 0 7 9 】

親水性ビニル樹脂(D1)としては、カルボキシリ基、水酸基、アミノ基、アミド基、ポリエーテル基、スルホン酸基、硫酸エステル基及びリン酸エステル基などの親水基をビニル系ポリマー分子の側鎖及び/又は末端に有するものが挙げられる。

親水性ビニル樹脂の好ましい製造方法は、親水基を有するビニルモノマー(a)と、必要により疎水基含有ビニルモノマー(b)とをビニル重合する方法である。

【 0 0 8 0 】

親水基を有するビニルモノマー(a)としては、以下の(a1)~(a7)のビニルモノマーが挙げられる。

【 0 0 8 1 】

(a 1) 水酸基含有ビニルモノマー :

ヒドロキシアルキル基の炭素数が 1 ~ 3 0 のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート [2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及び 3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等] 、ポリアルキレン(アルキレン基の炭素数 1 ~ 8) グリコール(重合度 2 ~ 4 0) モノ(メタ)アクリレート [ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等] 、アルキロール(メタ)アクリルアミド [N - メチロール(メタ)アクリルアミド等] 、ヒドロキシスチレン及び 2 - ヒドロキシエチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

(a 2) カルボキシリ基含有ビニルモノマー :

炭素数 3 ~ 3 0 の不飽和モノカルボン酸 [(メタ)アクリル酸、クロトン酸及び桂皮酸等] 、炭素数 4 ~ 3 0 の不飽和多価(2 ~ 4 価)カルボン酸 [(無水)マレイン酸、イタコン酸、フマル酸及びシトラコン酸等] 、炭素数 4 ~ 3 0 の不飽和多価カルボン酸のアルキル(炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基)エステル [マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル及びシトラコン酸モノアルキルエステル等] 、並びにこれらの塩 [アルカリ金属塩(ナトリウム塩及びカリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩及びマグネシウム塩等)、アミン塩及びアンモニウム塩等] が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

(a 3) スルホン酸基含有ビニルモノマー :

ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 - メチルスチレンスルホン酸、 2 - (メタ)アクリロイルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸及びこれらの塩が挙げられる。塩としてはアルカリ金属(ナトリウム及びカリウム等)塩、アルカリ土類金属(カルシウム及びマグネシウム等)塩、第 1 ~ 3 級アミン塩、アンモニウム塩及び第 4 級アンモニウム塩等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

(a 4) アミノ基含有ビニルモノマー :

3 級アミノ基含有(メタ)アクリレート [ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

及びジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート]等が挙げられる。

【0085】

(a5) アミド基含有ビニルモノマー:

(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(炭素数1~6)(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N'-メチレン-ビス(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキル(炭素数1~6)又はN,N-ジアラルキル(炭素数7~15)(メタ)アクリルアミド(例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジベンジルアクリルアミド等)、メタクリルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、桂皮酸アミド及び環状アミド(N-ビニルピロリドン、N-アリルピロリドン等)が挙げられる。 10

【0086】

(a6) 第4級アンモニウム塩基含有ビニルモノマー:

炭素数6~50(好ましくは8~20)の第3級アミノ基含有ビニルモノマーの4級化物(4級化剤としては、メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド及びジメチルカーボネート等)、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの4級化物、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートの4級化物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの4級化物及びジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの4級化物等が挙げられる。

【0087】

(a7) (ポリ)エーテル基含有ビニルモノマー:

アルコキシ(アルコキシ基の炭素数1~8)アルキレン(アルキレン基の炭素数1~8)グリコールモノ(メタ)アクリレート[メトキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びメトキシプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等]、アルコキシ(アルコキシ基の炭素数1~8)ポリアルキレン(アルキレン基の炭素数2~4)グリコールモノ(メタ)アクリレート[メトキシポリエチレングリコール(重合度2~40)モノ(メタ)アクリレート及びメトキシポリプロピレングリコール(重合度2~30)モノ(メタ)アクリレート等]等が挙げられる。 20

【0088】

親水性ビニル樹脂で親水基含有ビニルモノマー(a)と必要により併用される疎水基含有ビニルモノマー(b)としては、以下の非イオン性のモノマー(b1)~(b6)が挙げられる。 30

【0089】

(b1) (メタ)アクリル酸エステル:

アルキル基の炭素数1~20のアルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシリル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、脂環基含有(メタ)アクリレートとしては、ジシクロペントナイル(メタ)アクリレート、シジクロペントナイル(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。 40

【0090】

(b2) 芳香族炭化水素モノマー:

スチレン骨格を有する炭化水素モノマーとしては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシリスチレン、ベンジルスチレン及びビニルナフタレン等が挙げられる。

【0091】

(b3) カルボン酸ビニルエステル:

炭素数4~50のものとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及び酪酸ビニル等が挙げられる。 50

【0092】

(b4) ビニルエーテル系モノマー：

炭素数3～50（好ましくは6～20）のものとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル及びビニルブチルエーテル等が挙げられる。

【0093】

(b5) ビニルケトン系モノマー：

炭素数4～50のものとしては、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等が挙げられる。

【0094】

親水性ビニル樹脂は、上記の(a)及び必要により(b)を構成単量体とする重合体に、さらに感度を向上させる目的で必要により(メタ)アクリロイル基を側鎖又は末端に含有させてもよい。

10 【0095】

側鎖に(メタ)アクリロイル基を含有させる方法としては、例えば下記の(1)及び(2)の方法が挙げられる。

【0096】

(1)；(a)のうちの少なくとも一部にイソシアネート基と反応しうる基（水酸基又は1級若しくは2級アミノ基など）を有するモノマーを使用して重合体を製造し、その後(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物（アクリロイルエチルイソシアネート等）を反応させる方法。

20 【0097】

(2)；(a)のうちの少なくとも一部にエポキシ基と反応しうる基（水酸基、カルボキシル基又は1級若しくは2級アミノ基など）を有するモノマーを使用して重合体を製造し、その後(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物（グリシジルアクリレート等）を反応させる方法。

【0098】

親水性エポキシ樹脂(D2)とは、水酸基、カルボキシル基、オキシエチレン基等の親水性の官能基を分子内に含むエポキシ樹脂である。親水性エポキシ樹脂としては、感度の観点から、さらに分子中に(メタ)アクリロイル基を有するほうが好ましい。

好ましい親水性エポキシ樹脂としては、酸変性脂肪族エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、酸変性脂環式エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、酸変性芳香族エポキシ(メタ)アクリレート樹脂などが挙げられる。

【0099】

本発明の感光性樹脂組成物中の(A)および(B)の合計重量に対する親水性バインダー樹脂(D)の含有量は、0～110重量%が好ましく、さらに好ましくは2～90重量%、特に好ましくは5～70重量%である。110重量%以下であれば硬化反応性および弾性回復特性がさらに良好に発揮できる。

【0100】

本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物中の固形分を溶剤(E)に溶解または分散させた状態で使用されることが好ましい。

40 【0101】

溶剤(E)としては、エチ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などのエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテートなどのエステル系溶剤などが挙げられる。

【0102】

本発明の感光性樹脂組成物中の(A)および(B)の合計重量に対する溶剤(E)の含有量は、0～600重量%が好ましく、さらに好ましくは25～400重量%である。600%以下であれば塗布特性がさらに良好に発揮できる。

【0103】

10

20

30

40

50

上記溶剤は、各成分を溶解または分散させることができるもので、本発明の感光性樹脂組成物の使用方法に応じて選択されるが、沸点が60～280の範囲のものを選択するのが好ましい。

【0104】

本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、プラネタリーミキサー等の公知の混合装置により、上記の各成分を混合等することにより得ることができる。また感光性樹脂組成物は、通常、室温で液状であり、その粘度は25で0.1～10,000 mPa·s、好ましくは1～8,000 mPa·sである。

【0105】

本発明の感光性樹脂組成物は、弾性回復特性と高現像性に優れており、高解像性を有しているため、フォトスペーサー、カラーフィルター保護膜、タッチパネル保護膜またはタッチパネル絶縁膜およびマイクロレンズのスペーサ形成用感光性樹脂組成物として適している。

【0106】

本発明の感光性樹脂組成物から硬化物を得る好ましい形成工程は、感光性樹脂組成物を基板上に塗布後、光照射し、アルカリ現像してパターン形成し、さらにポストベークを行う工程である。

硬化物の形成は、通常、以下(1)～(5)の工程で行われる。

【0107】

(1) 基板の上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布する工程。塗布方法としては、ロールコート、スピンドルコート、スプレーコートおよびスリットコート等が挙げられ、塗布装置としては、スピンドルコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、グラビアコーター及びコンマコーター等が挙げられる。

膜厚は、好ましくは0.5～200 μmである。

【0108】

(2) 塗布された感光性樹脂組成物層を、必要に応じて熱を加えて乾燥させる(プリベーク)工程。乾燥温度としては、好ましくは20～120、さらに好ましくは30～110である。乾燥時間は、好ましくは0.5～10分、さらに好ましくは1～8分、特に好ましくは1～5分である。乾燥は減圧、常圧どちらでもよい。

【0109】

(3) 所定のフォトマスクを介して、活性光線により感光性樹脂組成物層の露光を行う工程。活性光線としては、例えば、可視光線、紫外線、およびレーザー光線が挙げられる。光線源としては、例えば、太陽光、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、および半導体レーザーが挙げられる。露光量としては、特に限定されないが、好ましくは20～300 mJ/cm²、生産コストの観点から20～100 mJ/cm²がさらに好ましい。露光を行う工程においては、感光性樹脂組成物中の(メタ)アクリロイル基を有する成分が反応して光硬化反応する。

【0110】

(4) 光照射後、未露光部を現像液で除去し、現像を行う工程。現像液は、通常、アルカリ水溶液を用いる。アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩の水溶液；ヒドロキシテトラメチルアンモニウム、およびヒドロキシテトラエチルアンモニウム等の有機アルカリの水溶液が挙げられる。これらを単独又は2種以上組み合わせて用いることもでき、また、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の界面活性剤を添加して用いることができる。

現像方法としては、ディップ方式とシャワー方式があるが、シャワー方式の方が好ましい。現像液の温度は、好ましくは20～45である。現像時間は、膜厚や感光性樹脂組成物の溶解性に応じて適宜決定される。

【0111】

10

20

30

40

50

(5) 後加熱(ポストベーク)工程。ポストベークの温度としては50~280、好ましくは100~250、さらに好ましくは150~240である。ポストベークの時間は、5分~2時間、好ましくは10分~1時間、さらに好ましくは15分~45分である。

【実施例】

【0112】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

【0113】

製造例1

10

[2個以上の加水分解性アルコキシ基を有する化合物(C-1)の製造]

加熱冷却・攪拌装置、環流冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、3-アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン46部(0.2モル部)、ジフェニルジメトキシシラン160部(0.65モル部)とイオン交換水45g(2.5モル部)と、シュウ酸0.1部(0.001モル部)を仕込み、60、6時間の条件で加熱攪拌し、さらにエバポレーターを用いて、加水分解により副生したメタノールを減圧下で2時間かけて除去し、アクリル変性アルコキシポリシロキサン(C-1)(Mn:2,100)を得た。

【0114】

製造例2

20

加熱冷却・攪拌装置、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「EOCN-102S」(日本化薬(株)製エポキシ当量200)200部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145部を仕込み、90まで加熱して均一に溶解させた。続いて、アクリル酸76部、トリフェニルホスフィン2部及びp-メトキシフェノール0.2部を仕込み、90にて10時間反応させた。

この反応物にさらにテトラヒドロ無水フタル酸91部を仕込み、さらに90にて5時間反応させ、その後プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで親水性エポキシ樹脂(D2-1)の含有量が60%になるように希釈し、親水性エポキシ樹脂の60%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液(F-3)を得た。

30

親水性エポキシ樹脂の固形分換算した酸価は88.4であった。GPCによるMnは2,200であった。なお、SP値は11.3、HLB値は9.8であった。

【0115】

製造例3

加熱冷却・攪拌装置、還流冷却管、窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、スチレン90部、メタクリル酸メチル10部、メタクリル酸30部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327部を仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)8部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30部に溶解した溶液38部を添加し、90に加熱し、さらに同温度で4時間反応させた。さらに得られた溶液にメタクリル酸グリシジル15部、トリエチルアミン1部を添加し、90で6時間反応させ、親水性ビニル樹脂(D1-1)の30%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液(F-4)を得た。

40

親水性ビニル樹脂の固形分換算した酸価は96.1であった。GPCによるMnは4,500であった。なお、SP値は11.1、HLB値は6.8であった。

実施例1~12および比較例1~5

【0116】

表1の配合部数に従い、各原料を仕込み、均一になるまで攪拌し、実施例1~12および比較例1~5の感光性樹脂組成物を得た。

【0117】

【表1】

		実施例												比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
HLBが8.0以上30.0以下の多官能(メタ)アクリレート(A1)	トリメチロールプロパンの2,6-ミルエチレンオキシド付加物のトリアクリレート(A1-1)(HLB値:9.9)	96						70	50		65		85				45		100
	トリメチロールプロパンの2-ミルエチレンオキシド付加物のトリアクリレート(A1-2)(HLB値:15.6)		45		58						10	10							25
	ベンタエリスリトールの4-ミルエチレンオキシド付加物テトラアクリレート(A1-3)(HLB値:11.4)		30	30						50								25	
	グリセリンの9-ミルエチレンオキシド付加物のトリアクリレート(A1-4)(HLB値:14.6)			10									50	25					15
	ベンタエリスリトールトリアクリレート(A1-5)(HLB値:11.0)			10	40		8	45		40		23							
	ベンタエリスリトールテトラアクリレート(A2-1)(HLB値:7.8)		20	45		25	40		30	48		25	45	95	93	98	50	55	
	イルガキュア 819(B-1)	2		3				3			3		4	3				4	
	イルガキュア 907(B-2)	2	4			4			4		2		2	2				4	
	カヤキュア- DETX-S(B-3)		1	2		1		2	1				1	5			1	1	
	イルガキュア OXE02(B-4)			2		2		2		2		2					2		
光重合開始剤(D)	アクリル変性アルゴキシポリシロキサン(C-1)		5										2				3		
	アクリル基およびメチル基含有メギシソロキサン(C-2)			10										5					
	3-アクリロキシブロピルトリトキシラン(C-3)				2								3	5					
	3-クリドキシブロピルトリトキシラン(C-4)					2							2						
	鰥水性エボキシ樹脂60%溶液(D1-1)						70		30	30							70	50	
	鰥水性ニル樹脂30%溶液(D1-2)							150	100		100								
	ポリエーテル変性ポリシロキサン(D2-1)	0.5	0.5		0.5			0.5	0.5		0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ポリエーテル変性フッ素化合物(D2-2)	0.5	0.5		0.5			1	0.5		1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ブロビングリコールモノメチルエーテルアセテート(E-1)	100	100	100	150	50	100		80	200	200	100		50	150	150	200		
	ジエチレングリコールジメチルエーテル(E-2)		50	100	50	50	200	50	20	50	20	50	20	50	100	50	100	100	
溶剤(E)	多官能(メタ)アクリレート(A)中の(A1)の含有率(%)	100	79	53	100	74	59	100	68	51	100	74	53	0	0	0	47	42	100
	現像性	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	◎
	弹性回復率(%)	75	75	76	77	79	76	78	77	76	77	76	-	-	-	75	76	76	-
	解像度(μm)	10.5	10.6	10.8	10.7	10.5	10.6	10.9	10.8	10.5	10.5	10.6	10.5	-	-	10.5	10.9	10.9	-
	現像密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	-
	透明性(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	98	98	98	99	99	99	99	99	99	-
	密着性	80/100	80/100	80/100	100/100	100/100	100/100	80/100	80/100	80/100	100/100	100/100	0/100	0/100	50/100	50/100	50/100	-	
	鉛筆硬度	3H	3H	3H	4H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	-

なお、表1中の略称の化学品の詳細は以下の通りである。

- (A1-1) : トリメチロールプロパンの2.6モルエチレンオキシド付加物のトリアクリレート(三洋化成工業社製「ネオマーTA-401」)(HLB値:9.9)
 (A1-2) : トリメチロールプロパンの20モルエチレンオキシド付加物のトリアクリレート(サートマー社製「SR415」)(HLB値:15.6)
 (A1-3) : ペンタエリスリトールの4モルエチレンオキシド付加物テトラアクリレート(サートマー社製「SR494」)(HLB値:11.4)
 (A1-4) : グリセリンの9モルエチレンオキシド付加物のトリアクリレート(新中村化学社製「NKエステル A-GLY-9E」)(HLB値:14.6)
 (A1-5) : ペンタエリスリトールトリアクリレート(共栄社化学社製「ライトアクリレートPE-3A」)(HLB値:11.0)
- (A2-1) : ペンタエリスリトールテトラアクリレート(三洋化成工業社製「ネオマーEA-300」)(HLB値:7.8)

【0119】

- (B-1) : (ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosفينオキサイド(BASF社製「イルガキュア819」)
 (B-2) : (2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン(BASF社製「イルガキュア907」)
 (B-3) : 2,4-ジエチルチオキサン:日本化薬(株)製「カヤキュア-DET-X-S」)
 (B-4) : [エタノン,1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)(BASF社製「イルガキュアOXE02」)

【0120】

- (C-2) : アクリル基およびメチル基含有メトキシシロキサン(アクリル変性アルコキシポリシロキサン)(信越化学社製「KR-513」)
 (C-3) : 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製「KBM-5103」)
 (C-4) : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製「KBM-402」)
 (D-3) : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン(界面活性剤)(信越化学社製「KF-352A」)
 (D-4) : ポリエーテル変性フッ素化合物(界面活性剤)(DIC社製「メガファックTF-2066」)
 (F-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
 (F-2) ジエチレングリコールジメチルエーテル

【0121】

以下に性能評価の方法を説明する。

【0122】

[現像性の評価]

10cm×10cm四方のガラス基板上にスピンドルにより感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥し、乾燥膜厚5μmの塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で80、3分間加熱し、その後0.05%KOH水溶液を用いて30秒間現像を行い、現像性を評価した。評価基準は以下の通りである。

- : 目視により残留物無し。
- : 目視により残留物わずかにあり。
- : 目視により残留物が多い。
- × : 現像できない。

【0123】

[弹性回復特性の評価]

10

20

30

30

40

50

10 cm × 10 cm 四方のガラス基板上にスピンドルコーターにより感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥し、乾燥膜厚 5 μm の塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で 80 10 分間加熱した。

得られた塗膜に対し、フォトスペーサー形成用のマスクを通して超高压水銀灯の光を 60 mJ / cm² 照射した (i 線換算で照度 22 mW / cm²)。

なお、マスクと基板の間隔 (露光ギャップ) は 100 μm で露光した。

その後 0.05% KOH 水溶液を用いてアルカリ現像した。水洗したのち、230 20 分間ポストベークを行い、ガラス基板上にフォトスペーサーを形成した。

【0124】

フォトスペーサーの弾性回復特性は、下記式 (1) で定義された一定の圧力がかかった時の「弾性回復率」によって評価することができる。弾性回復率 (%) の値の高い方が弾性回復特性に優れ、72% 以上であれば、弾性回復特性は良好であると言える。 10

弾性回復特性は 0.5 mN / μm² の圧力条件下での弾性回復率を測定して評価した。

【0125】

(1) ガラス基板上に形成したフォトスペーサーのうち任意に選択した 1 個のフォトスペーサーに対し、微小硬度計 (フィッシャーインストルメンツ社製; 「フィッシャースコープ H-100」) と断面が正方形の平面圧子 (50 μm × 50 μm) を用いて、荷重をかけたときと戻したときの変形量を測定した。

この際に、0.017 mN / μm² · 秒の負荷速度で、30 秒かけて 0.5 mN / μm² まで荷重をかけ、5 秒間保持した。 20

荷重がかかった状態でのフォトスペーサーの初期位置からの変形量を測定した。このときの変化量を総変形量 T₀ (μm) とする。

(2) 次に、0.017 mN / μm² · 秒の除荷速度で 30 秒かけて荷重を 0 まで解除し、その状態で 5 秒間保持した。この時のフォトスペーサーの変形量を塑性変形量 T₁ (μm) とする。

(3) 上記のようにして測定した T₀ と T₁ から、下記式 (1) を用いて弾性回復率を算出した。

【0126】

$$\text{弾性回復率} (\%) = [(T_0 - T_1) / T_0] \times 100 \quad (1)$$

【0127】

[解像度の評価]

弾性回復特性と同様の操作得られたフォトスペーサーのうち、フォトマスクの開口径が直径 10 μm のフォトスペーサーをレーザー顕微鏡にて下底径を測定し、これを解像度の評価とした。下底形が小さいほど解像度が高いといえ、10.8 μm 以下であれば、解像度は良好であると言える。 30

【0128】

[現像密着性の評価]

10 cm × 10 cm 四方のガラス基板上にスピンドルコーターにより感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥し、乾燥膜厚 5 μm の塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で 80 40 分間加熱した。得られた塗膜に対し、フォトスペーサー形成用のマスクを通して超高压水銀灯の光を 60 mJ / cm² 照射した (i 線換算で照度 22 mW / cm²)。なお、マスクと基板の間隔 (露光ギャップ) は 100 μm で露光した。その後 0.05% KOH 水溶液を用いて 90 秒間現像を行い、現像密着性を評価した。評価基準は以下の通りである。 または であれば、現像密着性は良好であると言える。

: フォトマスク開口径 10 μm で剥れなし

: フォトマスク開口径 12 μm で剥れなし (10 μm では剥れあり)

: フォトマスク開口径 16 μm で剥れなし (10 μm, 12 μm では剥れあり)

× : フォトマスク開口径 16 μm で剥れあり

【0129】

[透明性の評価]

感光性樹脂組成物を透明ガラス基板（厚さ0.7mm）上にスピンドルコーターで塗布し、乾燥して、塗膜を形成した。この塗膜を80℃で3分間加熱した。

得られた塗膜に超高压水銀灯の光を60mJ/cm²（i線換算で照度22mW/cm²）照射した。

その後0.05%KOH水溶液を用いてアルカリ現像した。水洗したのち、230℃で30分間ポストベークを行い、膜厚2μmの保護膜を形成した。

上記のようにして得られた保護膜について、紫外可視分光光度計UV-2400（島津製作所社製）を用いて400nmの透過率を測定した。

400nmの透過率を表1に示した。この値が97%以上の場合に、保護膜の透明性は良好といえる。10

【0130】

[密着性の評価]

透明性の評価と同様の操作で、得られた保護膜について、JIS K5600-5-6の付着性（クロスカット法）により保護膜の密着性について評価した。

表1に碁盤目100（10×10）個中、ガラス基板上に残ったクロスカットした保護膜の碁盤目の数を示した。

【0131】

[鉛筆硬度の評価]

透明性の評価と同様の操作で、得られた保護膜について、JIS K5600-5-4の引っかき硬度（鉛筆法）により保護膜の鉛筆硬度について評価した。20

鉛筆硬度を表1に示した。

この値が3H以上の場合に、保護膜の硬度は良好といえる。

【0132】

実施例1～8の本発明の感光性樹脂組成物は、表1に示す通り現像性、弾性回復特性、解像度、現像密着性、透明性、密着性、および鉛筆硬度のすべての点で優れている。

その一方で、比較例1～3は、HLBが8以上30以下の多官能（メタ）アクリレート（A1）を含有していないため、現像性が悪い。比較例4および5はHLBが8以上30以下の多官能（メタ）アクリレート（A1）の多官能（メタ）アクリレート（A）に対する比率が50重量%以下そのため、現像性が悪い。比較例6は光重合開始剤（B）を含有していないため、硬化しない。30

【産業上の利用可能性】

【0133】

本発明の感光性樹脂組成物は、現像性および硬化後の弾性回復特性とガラス基板に対する密着性に優れるため、表示素子用フォトスペーサー、カラーフィルタ保護膜、タッチパネル保護膜またはタッチパネル絶縁膜形成レジストとして好適に使用できる。さらに、その他にも各種のレジスト材料、例えば、フォトソルダーレジスト、感光性レジストフィルム、感光性樹脂凸版、スクリーン版、光接着剤又はハードコート材などの用途の感光性樹脂組成物として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 6 F	3/041	4 9 5
G 0 6 F	3/041	4 6 0

F ターム(参考) 2H125 AC23 AC31 AC33 AC35 AC44 AC46 AC49 AC54 AC60 AC63
AD02 AD06 AD07 AD15 AM66P AM86P AN36P AN39P BA01P BA05P
BA32P BA33P CA11 CA22 CB05 CC01 CC13 CD07P CD34
2H148 BB01 BB02 BE38 BE39 BF16 BG02 BH14 BH18 BH22
2H189 DA06 DA32 EA05X EA06X FA16 GA11 HA12 HA14