(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4345348号
(P4345348)

(45)発行日　平成21年10月14日(2009.10.14)　(24)登録日　平成21年7月24日(2009.7.24)

(51)Int.Cl.			F I		
G02F	1/1337	(2006.01)	G02F	1/1337	520
G02F	1/1339	(2006.01)	G02F	1/1339	500
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F	7/023	(2006.01)	G03F	7/023	

請求項の数 1　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2003-131114(P2003-131114)
(22)出願日　平成15年5月9日(2003.5.9)
(65)公開番号　特開2004-333963(P2004-333963A)
(43)公開日　平成16年11月25日(2004.11.25)
審査請求日　平成17年11月4日(2005.11.4)

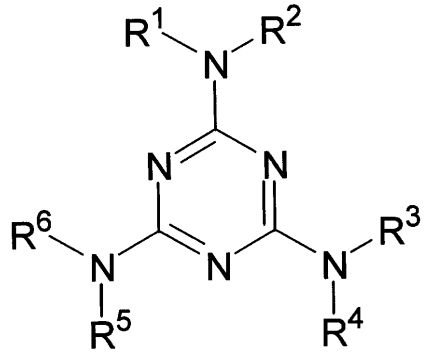
(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(74)代理人　100100985
弁理士　福沢　俊明
(72)発明者　佐野　公康
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者　蓑輪　貴樹
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）（ａ）フェノール性水酸基および／またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体あるいは共重合体を含むアルカリ可溶性樹脂、（ｂ）１，２－キノンジアジド化合物および（ｃ）下記一般式（１）で表される化合物を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて、基板に被膜を形成する工程、（２）該被膜に突起部分とスペーサー部分の両パターンを有する１種類のフォトマスクを用いて放射線を１回露光する工程、（３）露光後の該被膜をアルカリ現像液により現像する工程、並びに（４）形成されたパターンに再度放射線を露光する工程を備えてなることを特徴とする垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法。

【化１】



(1)

（式中、R^1 ～R^6 は相互に独立に水素原子または基－CH_2 ＯＲを示し、Ｒは水素原子または炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

液晶表示素子はフラットパネルディスプレイの中で最も広く使用されており、近年におけるパソコン、ワープロ等のＯＡ機器や液晶テレビ等の普及に伴い、ＴＦＴ（薄膜トランジスター）方式の液晶ディスプレイ（ＴＦＴ－ＬＣＤ）の表示品質に対する要求性能がますます厳しくなっている。

ＴＦＴ－ＬＣＤの中で現在最も利用されている方式はＴＮ（Twisted Nematic)型ＬＣＤであり、この方式は、２枚の透明な電極を有する基板（以下、「透明電極基板」という。）の両外側に配向方向が９０度異なる偏光膜をそれぞれ配置し、２枚の透明電極基板の内側に配向膜を配置するとともに、両配向膜間にネマチック型液晶を配置して、液晶の配向方向が一方の電極側から他方の電極側にかけて９０度捩じれるようにしたものである。この状態で無偏光の光が入射すると、一方の偏光板を透過した直線偏光が液晶中を偏光方向がずれながら透過するため他方の偏光板を透過できて、明状態となる。次に、両電極に電圧を印加して液晶分子を直立させると、液晶に達した直線偏光がそのまま透過するため他方の偏光板を透過できず、暗状態となる。その後、再び電圧を印加しない状態にすると、明状態に戻ることになる。

【０００３】

このようなＴＮ型ＬＣＤは、近年における技術改良により、正面でのコントラストや色再現性などはブラウン管（ＣＲＴ）と同等あるいはそれ以上となっている。しかしながら、ＴＮ型ＬＣＤには視野角が狭いという大きな問題がある。

このような問題を解決するものとして、ＭＶＡ（Multi-domain Vertically Aligned)型ＬＣＤ（垂直配向型液晶ディスプレイ）が開発されている。

このＭＶＡ型ＬＣＤは、非特許文献１および特許文献１に記載されているように、ＴＮ型ＬＣＤの旋光モードではなく、負の誘電率異方性を有するネガ型液晶と垂直方向の配向膜を組み合わせた複屈折モードを利用したものであり、電圧を印加していない状態でも、配向膜に近い位置にある液晶の配向方向がほぼ垂直に維持されるため、コントラスト、視野角などに優れ、また液晶を配向させるためのラビング処理を行なわなくてもよいなど製造工程の面でも優れている。

【０００４】

ＭＶＡ型ＬＣＤにおいては、１つの画素領域で液晶が複数の配向方向をとりうるようにするためのドメイン規制手段として、表示側の電極を１つの画素領域内にスリットを有する

ものとするとともに、光の入射側電極基板上の同一画素領域内に、電極のスリットとは異なる位置に斜面を有する突起（例えば、三角錐状、半凸レンズ形状等）を形成している。
また一般に、従来の液晶ディスプレイでは、２枚の透明電極基板の隙間（セルギャップ）を一定に維持するために、樹脂やセラミック等の球形または棒状のスペーサーが使用されている。このスペーサーは２枚の透明電極基板を貼り合わせるときに、いずれか一方の基板の上に散布され、セルギャップをスペーサーの直径により決定している。
また、スペーサーの直径のバラツキに起因するセルギャップの不均一等の不具合発生を回避するために、特許文献２に、フォトレジストを用いて突起およびスペーサーを形成する方法が提案されており、この方法は微細加工が可能で形状の制御も容易であるといった利点を有する。しかし、特許文献２にはフォトレジストの組成が具体的には記載されておらず、形成された突起およびスペーサーの性能も明らかでない。

【０００５】

【非特許文献１】

「液晶」Vol.3, No.2, p.117 (1999)

【特許文献１】

特開平１１－２５８６０５号公報

【特許文献２】

特開２００１－２０１７５０号公報

【０００６】

垂直配向型液晶表示素子用の突起およびスペーサーの形成に用いられるフォトレジストに要求される性能としては、次のような項目を挙げることができる。即ち、突起およびスペーサーには、その断面形状が適切であることに加え、後の配向膜形成工程で使用される溶剤に対する耐性、配向膜形成工程で加えられる熱に対する耐性、透明性、解像度、残膜率等に高い性能が要求される。また、得られる垂直配向型液晶表示素子には配向性、電圧保持率等に優れていることも要求される。
本出願人は既に、［Ａ］（ａ１）不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、（ａ２）エポキシ基含有不飽和化合物、並びに（ａ３）これら以外の不飽和化合物の共重合体、［Ｂ］不飽和重合性化合物、並びに［Ｃ］感放射線重合開始剤を含有する、突起およびスペーサーを同時に形成するための感放射線性樹脂組成物、それから形成した突起およびスペーサー、ならびに該突起およびスペーサーを具備する液晶表示素子を提案している（特許文献３参照。）。
しかし、垂直配向型液晶表示素子の突起およびスペーサーの形成に有用な感放射線性樹脂組成物の開発は緒についたばかりであり、ＴＦＴ－ＬＣＤの急速な普及およびますます厳しくなる要求性能に対応して、優れた性能を有する突起およびスペーサーを形成しうる新たな感放射線性樹脂組成物の開発は重要な技術課題となっている。

【０００７】

【特許文献３】

特開２００３－２９４０５号公報

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の事情に鑑みなされたもので、その課題は、垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法、より具体的には、フォトレジストとして解像度および残膜率に優れ、かつパターン形状、耐熱性、耐溶剤性、透明性等に優れた突起およびスペーサーを形成でき、しかも配向性、電圧保持率等に優れた垂直配向型液晶表示素子をもたらしうる垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法を提供することにある。

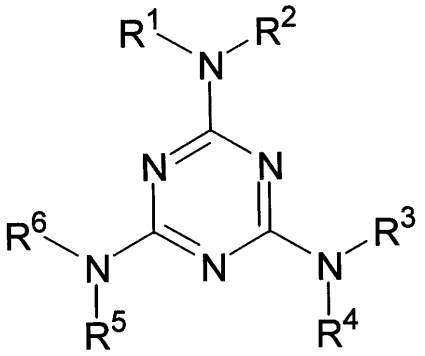
【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、前記課題は、
（１）（ａ）フェノール性水酸基および／またはカルボキシル基を有するラジカル重合性

モノマーの単独重合体あるいは共重合体を含むアルカリ可溶性樹脂、（ｂ）１，２－キノンジアジド化合物および（ｃ）下記一般式（１）で表される化合物を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて、基板に被膜を形成する工程、（２）該被膜に突起部分とスペーサー部分の両パターンを有する１種類のフォトマスクを用いて放射線を１回露光する工程、（３）露光後の該被膜をアルカリ現像液により現像する工程、並びに（４）形成されたパターンに再度放射線を露光する工程を備えてなることを特徴とする垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法、により達成される。

【化２】



(1)

（式中、R^1 ～R^6 は相互に独立に水素原子または基－CH_2ＯＲを示し、Ｒは水素原子または炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。）

【００１４】

以下、本発明における感放射線性樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

（ａ）アルカリ可溶性樹脂

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂についていう「アルカリ可溶性」とは、後述する突起およびスペーサーの形成方法により、基板に本発明における感放射線性樹脂組成物の被膜を形成し、露光したのち、露光後の該被膜をアルカリ現像液により現像したとき、露光後の該被膜の露光部を実質上全て溶解除去しうる性質を意味する。

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基および／またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマー（以下、「酸性ラジカル重合性モノマー」という。）の単独重合体、酸性ラジカル重合性モノマー同士の共重合体あるいは酸性ラジカル重合性モノマーとそれ以外のラジカル重合性モノマー（以下、「他のラジカル重合性モノマー」という。）との共重合体（以下、これらの単独重合体および共重合体をまとめて「アルカリ可溶性樹脂（ａ１）」という。）を含むものである。

【００１５】

酸性ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、

ｏ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｏ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ｍ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンや、これらの化合物中のベンゼン環をカルボキシル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアミド基あるいは炭素数２～８の直鎖状もしくは分岐状のエステル基の１個以上あるいは１種以上で置換した誘導体等のヒドロキシスチレン（誘導体）類；

ビニルヒドロキノン、５－ビニルピロガロール、６－ビニルピロガロール、１－ビニルフロログリシノール等のビニル基含有ポリフェノール類；

【００１６】

ｏ－ビニル安息香酸、ｍ－ビニル安息香酸、ｐ－ビニル安息香酸や、これらの化合物中のベンゼン環を炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化ア

ルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアミド基あるいは炭素数２～８の直鎖状もしくは分岐状のエステル基の１個以上あるいは１種以上で置換した誘導体等のビニル安息香酸（誘導体）類；
アクリル酸、メタクリル酸や、アクリル酸のα－位を、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基あるいはシアノ基で置換した誘導体等の不飽和モノカルボン酸類；
【００１７】
マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、１，４－シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸や、これらの不飽和ジカルボン酸中の一方のカルボキシル基を、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基あるいはｐ－トリル基でエステル化したハーフエステル、これらの不飽和ジカルボン酸中の一方のカルボキシル基を炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアミド基に変換されたたハーフアミド等の不飽和ジカルボン酸（誘導体）類
等を挙げることができる。
【００１８】
これらの酸性ラジカル重合性モノマーのうち、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が好ましい。
前記酸性ラジカル重合性モノマーは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
【００１９】
また、他のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、
スチレン、α－メチルスチレンや、これらの化合物中のベンゼン環を炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアミド基あるいは炭素数２～８の直鎖状もしくは分岐状のエステル基の１個以上あるいは１種以上で置換した誘導体等のスチレン（誘導体）類；
１，３－ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジオレフィン類；
【００２０】
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、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、ｉ－ペンチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、プロパルギル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、アントラセニル（メタ）アクリレート、アントラキノニル（メタ）アクリレート、ピペロニル（メタ）アクリレート、サリチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート、クレシル（メタ）アクリレート、トリフェニルメチル（メタ）アクリレート、クミル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（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、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘプタフルオロ－ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ヘプタフルオロ－ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、

３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート、フリル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；

【００２１】

（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｉ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアニリド、Ｎ－アントラニル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド（誘導体）類；

（メタ）アクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等の不飽和ニトリル化合物や、

アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－（ｐ－ヒドロキシフェニル）マレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルフタルイミド、Ｎ－アクリロイルフタルイミド、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【００２２】

これらの他のラジカル重合性モノマーのうち、スチレン、１，３－ブタジエン、フェニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（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、グリシジル（メタ）アクリレート、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル等が好ましい。

前記他のラジカル重合性モノマーは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００２３】

アルカリ可溶性樹脂（ａ１）において、他のラジカル重合性モノマーの共重合割合は、全モノマー１００重量部に対して、好ましくは６０～９５重量部、さらに好ましくは６５～９０重量％である。この場合、他のラジカル重合性モノマーの共重合割合が６０重量部未満では、得られる樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり過ぎ、アルカリ現像後の被膜の適切な膜厚を保持することが困難となるおそれがあり、一方９５重量部を超えると、得られる樹脂のアルカリ現像液への溶解性が不十分となるおそれがある。

【００２４】

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂（ａ１）としては、、例えば、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）、ｐ－ヒドロキシスチレン／ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン共重合体、ｐ－ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／グリシジル（メタ）アクリレート／Ｎ－シクロヘキシルマレイミド共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／グリシジル（メタ）アクリレート／Ｎ－シクロヘキシルマレイミド／ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート／１，３－ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート／ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル共重合体、（メタ）アクリル酸／２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート／ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル共重合体、（メタ）アクリル酸／ラウリル（メタ）アクリレート／トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート／ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル共重合体、（メタ）アクリル酸／スチレン／トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート／Ｎ－シクロヘキシルマレイミド／１，３－ブタジエン共重合体等を挙げ

ることができる。
【００２５】
アルカリ可溶性樹脂（ａ１）は、例えば、酸性ラジカル重合性モノマーを、場合より他のラジカル重合性モノマーと共に、適当な溶媒中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより製造することができる。
重合に用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等のエーテル類；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ジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエチレングリコールエーテル類；エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル等のジエチレングリコールエーテル類；
【００２６】
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エチルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテルプロピオネート等のプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン等のケトン類；
【００２７】
酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ｎ－ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ｎ－プロピル、メトキシ酢酸ｎ－ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸ｎ－プロピル、エトキシ酢酸ｎ－ブチル、ｎ－プロポキシ酢酸メチル、ｎ－プロポキシ酢酸エチル、ｎ－プロポキシ酢酸ｎ－プロピル、ｎ－プロポキシ酢酸ｎ－ブチル、ｎ－ブトキシ酢酸メチル、ｎ－ブトキシ酢酸エチル、ｎ－ブトキシ酢酸ｎ－プロピル、ｎ－ブトキシ酢酸ｎ－ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｎ－ブチル、３－ヒドロキシプロピオン酸メチル、３－ヒドロキシプロピオン酸エチル、３－ヒドロキシプロピオン酸ｎ－プロピル、３－ヒドロキシプロピオン酸ｎ－ブチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸ｎ－プロピル、２－メトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル、２－エトキシプロピオン酸ｎ－プロピル、２－エトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、
【００２８】
２－ｎ－プロポキシプロピオン酸メチル、２－ｎ－プロポキシプロピオン酸エチル、２－ｎ－プロポキシプロピオン酸ｎ－プロピル、２－ｎ－プロポキシプロピオン酸ｎ－ブチル、２－ｎ－ブトキシプロピオン酸メチル、２－ｎ－ブトキシプロピオン酸エチル、２－ｎ－ブトキシプロピオン酸ｎ－プロピル、２－ｎ－ブトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸ｎ－プロピル、３－メトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸ｎ－プロピル、３－エトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、３－ｎ－プロポキシプロピオン酸メチル、３－ｎ－プ

ロポキシプロピオン酸エチル、３－ｎ－プロポキシプロピオン酸ｎ－プロピル、３－ｎ－プロポキシプロピオン酸ｎ－ブチル、３－ｎ－ブトキシプロピオン酸メチル、３－ｎ－ブトキシプロピオン酸エチル、３－ｎ－ブトキシプロピオン酸ｎ－プロピル、３－ｎ－ブトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル等の他のエステル類等を挙げることができる。
これらの溶媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００２９】
重合時の溶媒の使用量は、全ラジカル重合性モノマー１００重量部当たり、通常、２０～１，０００重量部である。

【００３０】
重合に用いられるラジカル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、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス－（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、１，１’－ビス－（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン等の有機過酸化物；過酸化水素；これらの過酸化物と還元剤とからなるレドックス系開始剤等を挙げることができる。

【００３１】
また、アルカリ可溶性樹脂（ａ１）の別の製造法としては、前記酸性ラジカル重合性モノマーのフェノール性水酸基および／またはカルボキシル基をアルキル基、アセチル基、フェナシル基等の保護基で保護したモノマーを（共）重合したのち、加水分解等により該保護基を離脱させる方法を挙げることができる。

【００３２】
また、本発明においては、アルカリ可溶性樹脂が炭素－炭素不飽和結合を有する場合、水素添加して使用することもでき、それにより透明性や軟化点を調整することができる。
アルカリ可溶性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という。）は、好ましくは２，０００～１００，０００、さらに好ましくは３，０００～５０，０００、特に好ましくは５，０００～３０，０００である。この範囲のＭｗを有するアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、解像度、現像性および感度に優れた感放射線性樹脂組成物が得られ、また形状および耐熱性に優れた突起およびスペーサーを形成することができる。

【００３３】
また、本発明においては、アルカリ可溶性樹脂として、商品名で、例えば、マルカリンカーＭ、同ＰＨＭ－Ｃ（以上、丸善石油化学（株）製）、ＶＰ－１５０００（日本曹達（株）製）等のヒドロキシスチレン（共）重合体またはその部分水素添加物等の市販品を使用することもできる。
本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００３４】
（ｂ）１，２－キノンジアジド化合物
本発明に用いられる１，２－キノンジアジド化合物としては、放射線の露光によりカルボン酸を生成する化合物、例えば、１，２－ベンゾキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ベンゾキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，２－ベンゾキノンジアジド－４－スルホン酸アミド、１，２－ベンゾキノンジアジド－５－スルホン酸アミド、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸アミド、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸アミド等が好ましく、さらに好ましくは１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルである。

【００３５】
１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステルおよび１，２－ナフトキノンジ

アジド－５－スルホン酸エステルの具体例としては、
２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

【００３６】

２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，３’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，３’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，２’－テトラヒドロキシ－４’－メチルベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，２’－テトラヒドロキシ－４’－メチルベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシ－３’－メトキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシ－３’－メトキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

【００３７】

２，３，４，２’，６’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，２’，６’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；
２，４，６，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，４，６，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、３，４，５，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、３，４，５，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

【００３８】

ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２，２－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２，２－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、

【００３９】

ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒ

ドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、４，４’－〔１－｛４－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）フェニル｝エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、４，４’－〔１－｛４－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）フェニル｝エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、

【００４０】

ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）（２－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）（２－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインデン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインデン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２－メチル－２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－４－（４－ヒドロキシフェニル）－７－ヒドロキシクロマン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２－メチル－２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－４－（４－ヒドロキシフェニル）－７－ヒドロキシクロマン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、

【００４１】

２－〔ビス（５－ｉ－プロピル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）メチル〕フェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２－〔ビス（５－ｉ－プロピル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）メチル〕フェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１－〔１－｛３－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）－４，６－ジヒドロキシフェニル｝－１－メチルエチル〕－３－〔１－｛３－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）－４，６－ジヒドロキシフェニル｝－１－メチルエチル〕ベンゼン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１－〔１－｛３－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）－４，６－ジヒドロキシフェニル｝－１－メチルエチル〕－３－〔１－｛３－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）－４，６－ジヒドロキシフェニル｝－１－メチルエチル〕ベンゼン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、４，６－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕－１，３－ジヒドロキシベンゼン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、４，６－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕－１，３－ジヒドロキシベンゼン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のポリ（ヒドロキシフェニル）アルカンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

【００４２】

さらに、これらの化合物の他に、非特許文献２や非特許文献３に記載されている１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステルや１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルを用いることができる。

【００４３】

【非特許文献２】
J. Kosar著「Light-Sensitive Systems 」（John Wiley＆Sons社、1965年発行）p.339
【非特許文献３】
W.S. De Fores 著「Photoresist 」（McGraw-Hill 社、1975年発行）p.50
【００４４】
これらの１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステルおよび１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルのうち、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルが好ましく、特に、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、４，４’－４，４’－〔１－｛４－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）フェニル｝エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２，２－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２－メチル－２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－４－（４－ヒドロキシフェニル）－７－ヒドロキシクロマン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等が、（ａ）アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液への溶解抑制効果の観点から好ましい。
前記１，２－キノンジアジド化合物は単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
【００４５】
１，２－キノンジアジド化合物の使用量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは５～５０重量部、さらに好ましくは１０～４０重量部である。この場合、１，２－キノンジアジド化合物の使用量が５重量部未満では、露光により生成されるカルボン酸量が少なくなり、パターン形成が困難となりやすく、一方５０重量部を超えると、短時間の露光では添加した１，２－キノンジアジド化合物の全てを分解させることが困難となり、アルカリ現像液による現像が困難となるおそれがある。
【００４６】
（ｃ）一般式（１）で表される化合物
【００４８】
本発明に用いられる一般式（１）で表される化合物（以下、「化合物（ｃ）」という。）としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化メラミンや、これらの化合物中の少なくとも一部のヒドロキシル基の水素原子を炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基で置換した化合物等を挙げることができる。
【００４９】
また、化合物（ｃ）の市販品としては、例えば、サイメル２０２、同２３８、同２６６、同２６７、同２７２、同３００、同３０１、同３０３、同３２５、同３２７、同３７０、同７０１、同１１４１、同１１５６、同１１５８（以上、三井サイアナミッド（株）製）、ニカラックＭｘ－３１、同４０、同４５、同０３２、同７０６、同７０８、同７５０、ニカラックＭｓ－１１、同００１、ニカラックＭｗ－２２、同３０（以上、三和ケミカル（株）製）等を挙げることができる。
前記化合物（ｃ）は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
【００５０】
化合物（ｃ）を使用する際の添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは１～５０重量部、さらに好ましくは５～４０重量部である。化合物（ｃ）をこの範囲の量で添加することにより、良好な形状の突起およびスペーサーを形成することができ、またアルカリ現像液に対して適切な溶解性を示す感放射線性樹脂組成物を得るこ

とができる。

【００５４】

他の添加剤

本発明における感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、下記する他の添加剤を添加することができる。

－増感剤－

増感剤は、感放射線性樹脂組成物の感度をさらに向上させる作用を有する成分である。

このような増感剤としては、例えば、２Ｈ－ピリド－（３，２－ｂ）－１，４－オキサジン－３（４Ｈ）－オン類、１０Ｈ－ピリド－（３，２－ｂ）－（１，４）－ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサンテン類、チオキサンテン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、アントラセン類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、３－位および／または７－位に置換基を有するクマリン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

増感剤の添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、通常、３０重量部以下、好ましくは０～２０重量部である。

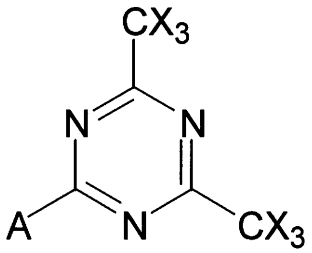
【００５５】

－トリハロメチル基含有－ｓ－トリアジン－

トリハロメチル基含有－ｓ－トリアジンは、下記一般式（２）で表される化合物からなる。

【００５６】

【化３】

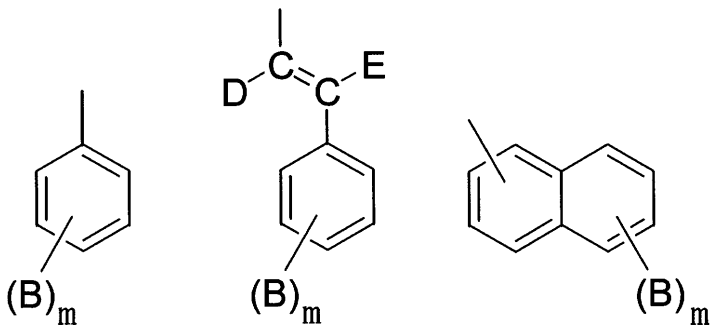


(2)

〔式中、Ｘはハロゲン原子を示し、Ａは－ＣＸ$_3$ または下記式（ｉ）～（vi）

【００５７】

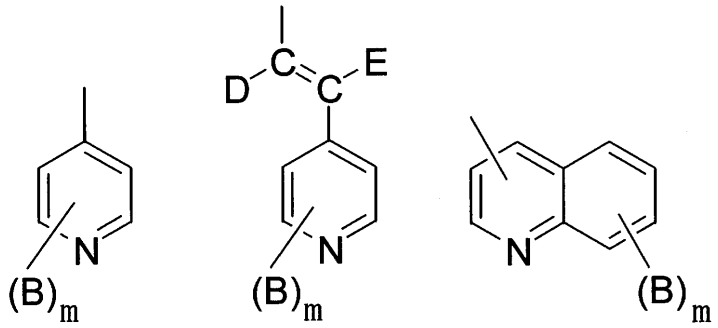
【化４】



(i) (ii) (iii)

【００５８】

【化５】



(iv) (v) (vi)

【００５９】
で表わされる基を示し、Ｂ、ＤおよびＥは相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、水酸基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数６～１２のアリールオキシ基、炭素数６～１２のアリールチオ基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有する二級アミノ基、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のケトアルキル基、炭素数６～１２のケトアリール基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基または炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基を示し、ｍは１～５の整数である。〕

【００６０】
トリハロメチル基含有－ｓ－トリアジンとしては、例えば、
２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メチルチオフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３－メチルチオフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２－メチルチオフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、

【００６１】
２－（４－メトキシ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３－メトキシ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２－メトキシ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３，４，５－トリメトキシ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メチルチオ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３－メチルチオ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２－メチルチオ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等を挙げることができる。

【００６２】
これらの化合物のうち、２－（３－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル

）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メチルチオフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシ－β－スチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等が好ましい。
前記トリハロメチル基含有－ｓ－トリアジンは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００６３】

トリハロメチル基含有－ｓ－トリアジンの添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは１０重量部以下、さらに好ましくは５重量部以下である。

【００６４】

－他のフェノール性水酸基含有低分子化合物－
他のフェノール性水酸基含有低分子化合物としては、例えば、１，１－ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）アセトン、１，１－ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）アセトン、１，１－ビス（２，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）アセトン、４，６－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕－１，３－ジヒドロキシベンゼン、４，６－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕－１，３－ジヒドロキシ－２－メチルベンゼン等を挙げることができる。
これらの他のフェノール性水酸基含有低分子化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００６５】

他のフェノール性水酸基含有低分子化合物の添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは５０重量部以下、さらに好ましくは４５重量部以下である。

【００６６】

－オニウム塩化合物－
オニウム塩化合物は、下記一般式（３）で表される化合物からなる。

【００６７】

【化６】

$$(A)_nZ^+Y^- \qquad (3)$$

〔式中、Ａは前記一般式（２）におけるＡと同義であり、ｎは２または３であるり、Z^+はS^+またはI^+を示し、Y^-はBF_4^- PF_6^-、SbF_6^-、
AsF_6^-、ｐ－トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンまたはトリフルオロ酢酸アニオンを示す。〕

【００６８】

オニウム塩化合物としては、例えば、
ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロアセテート

、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート等のジアリールヨードニウム塩；

【００６９】

トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート等のトリアリールスルホニウム塩

等を挙げることができる。

【００７０】

これらの化合物のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート等が好ましい。

前記オニウム塩化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００７１】

オニウム塩化合物の添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは１０重量部以下、さらに好ましくは５重量部以下である。

【００７２】

－界面活性剤－

界面活性剤は、塗布性（例えばストリエーション）や被膜形成後の露光部のアルカリ現像性を改良する作用を有する成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレン－ｎ－オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン－ｎ－ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤や、以下商品名で、エフトップＥＦ３０１、同３０３、同３５２（以上、新秋田化成（株）製）、メガファックＦ１７１、同１７２、同１７３（以上、大日本インキ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同４３１（以上、住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、サーフロンＳＣ－１０１、同１０２、同１０３、同１０４、同１０５、同１０６（以上、旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；ＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）；ポリフローＮｏ．５７、同９５（以上、共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
界面活性剤の添加量は、感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、通常、０．５重量部以下、好ましくは０．２重量部以下である。

【００７３】

組成物溶液

本発明における感放射線性樹脂組成物は、適当な溶剤に溶解した溶液（以下、「組成物溶液」という。）として使用することが好ましい。
組成物溶液に用いられる溶剤としては、感放射線性樹脂組成物の各成分を溶解し、該各成分と反応せず、適当な蒸気圧を有するものが好ましい。
このような溶剤としては、例えば、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等のエチレングリコールエーテル類；エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール－ｎ－プロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、乳酸メチル、乳酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸ｎ－ブチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート等の他のエステル類等を挙げることができる。
これらの溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００７４】

さらに必要に応じて、前記溶剤と共に、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。
これらの高沸点溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
本発明における組成物溶液は、固形分濃度が例えば２０～４０重量％に調整され、必要に応じて、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルターでろ過して使用してもよい。

【００７５】

突起およびスペーサーの形成方法

次に、本発明における感放射線性樹脂組成物を用いて、基板に、垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーを形成する方法について説明する。

先ず、組成物溶液を基板に塗布したのち、プレベークすることにより溶剤を除去して、被膜を形成する。

前記基板としては、例えば、ガラス、石英、シリコン、透明樹脂等からなるものを使用することができる。

組成物溶液の塗布方法としては、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を用いることができる。

また、プレベークの条件は、各成分の種類や配合割合などによっても異なるが、７０～９０℃で１～１５分間程度の条件が適切である。

次いで、被膜に紫外線等の放射線を露光したのち、アルカリ現像液により現像することにより、不要な部分を除去して所定のパターンを形成する。

【００７６】

露光する際に用いるパターンマスクおよび露光操作は、（イ）突起部分とスペーサー部分の両パターンを有する１種類のフォトマスクを用いて、１回露光する方法からなる。また、（イ）の方法に使用するパターンマスクとして、突起部分とスペーサー部分とで異なる透過率を有するものを使用することも可能である。

露光に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線等を使用することができるが、紫外線が好ましい。

【００７７】

前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ類；エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の一級アミン類；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン等の二級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；ピロール、ピペリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－メチルピロリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン等の環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリン等の芳香族三級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の四級アンモニウム塩等の水溶液を使用することができる。

また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒および／または界面活性剤を適当量添加することもできる。

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法等の何れでもよく、現像時間は、通常、３０～１８０秒間である。

アルカリ現像後、例えば流水洗浄を３０～９０秒間行って、例えば圧縮空気や圧縮窒素で乾燥することにより、パターンを形成する。

【００７８】

次いで、アルカリ現像後のパターンに再度放射線を露光したのち、好ましくは、例えば、ホットプレート、オーブン等の加熱装置にて、所定温度、例えば１５０～２５０℃で、所定時間、例えばホットプレート上では５～３０分間、オーブン中では３０～９０分間、ポストベークを行うことによって、所定の突起およびスペーサーを形成することができる。但し、この工程における露光には、フォトマスクを使用しても使用しなくてもよい。

【００７９】

このようにして形成された突起の高さは、通常、０．１～３．０μｍ、好ましくは０．５～２．０μｍ、特に好ましくは１．０～１．５μｍであり、またスペーサーの高さは、通常、１～１０μｍ、好ましくは２～８μｍ、特に好ましくは３～５μｍである。

【００８０】

このような本発明の垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法によると、微細加工が可能で、また形状およびサイズ（高さや底部寸法）の制御も容易であり、パターン形状、耐熱性、耐溶剤性、透明性等に優れた微細な突起およびスペーサーを安定して生産性よく形成することができ、かつ配向性、電圧保持率等に優れた垂直配向型液晶表示素子をもたらすことができる。

【００８１】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

合成例１

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１０重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル２５０重量部を

仕込み、さらにメタクリル酸２２重量部、スチレン５重量部、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート２８重量部、グリシジルメタクリレート４５重量部およびα－メチルスチレンダイマー５重量部を仕込んで、窒素置換したのち、ゆるやかに撹拌しつつ、反応溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を保持して４時間重合を行うことにより、アルカリ可溶性樹脂の溶液（固形分濃度２９．８重量％）を得た。
得られたアルカリ可溶性樹脂のＭｗは８，０００であった。このアルカリ可溶性樹脂を「樹脂（ａ-1）」とする。

【００８２】

合成例２

冷却管および撹拌機を備えたフラスコに、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１０重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル２５０重量部を仕込み、さらにメタクリル酸１５重量部、スチレン１２重量部、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート２８重量部、グリシジルメタクリレート４５重量部およびα－メチルスチレンダイマー５重量部を仕込んで、窒素置換したのち、ゆるやかに撹拌しつつ、反応溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を保持して４時間重合を行うことにより、アルカリ可溶性樹脂の溶液（固形分濃度２９．０重量％）を得た。
得られたアルカリ可溶性樹脂のＭｗは７，８００であった。このアルカリ可溶性樹脂を「樹脂（ａ-2）」とする。

【００８３】

合成例３

冷却管および撹拌機を備えたフラスコに、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）７重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル２００重量部を仕込み、さらにメタクリル酸１８重量部、スチレン６重量部、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート１０重量部、グリシジルメタクリレート３３重量部、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル３３重量部およびα－メチルスチレンダイマー３重量部を仕込んで、窒素置換したのち、ゆるやかに撹拌しつつ、反応溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を保持して５時間重合を行うことにより、アルカリ可溶性樹脂の溶液（固形分濃度３１．５重量％）を得た。
得られたアルカリ可溶性樹脂のＭｗは１１，０００であった。このアルカリ可溶性樹脂を「樹脂（ａ-3）」とする。

【００８４】

合成例４

冷却管および撹拌機を備えたフラスコに、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）６重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル２００重量部を仕込み、さらにメタクリル酸１２重量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２５重量部、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート６重量部、グリシジルメタクリレート２７重量部、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル３０重量部およびα－メチルスチレンダイマー３重量部を仕込んで、窒素置換したのち、ゆるやかに撹拌しつつ、反応溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を保持して４．５時間重合を行うことにより、アルカリ可溶性樹脂の溶液（固形分濃度３２．７重量％）を得た。
得られたアルカリ可溶性樹脂のＭｗは１３，０００であった。このアルカリ可溶性樹脂を「樹脂（ａ-4）」とする。

【００８５】

合成例５

冷却管および撹拌機を備えたフラスコに、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）８．５重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル２２０重量部を仕込み、さらにメタクリル酸１５重量部、ラウリルメタクリレート１０重量部、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート３０重量部、グリシジルメタクリレート３５重量部、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル１０重量部およびα－メチルスチレンダイマー３重量部を仕込んで、窒素置換したのち、ゆるやかに撹拌しつつ

、反応溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を保持して４．５時間重合を行うことにより、アルカリ可溶性樹脂の溶液（固形分濃度３１．５重量％）を得た。
得られたアルカリ可溶性樹脂のＭｗは８，０００であった。このアルカリ可溶性樹脂を「樹脂（ａ-5）」とする。
【００８６】
【実施例】
実施例２
（ａ）成分として樹脂（ａ-1）１００重量部、（ｂ）成分として４，４’－〔１－｛４－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）フェニル｝エチリデン〕ビスフェノール１．０モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド２．０モルとの縮合物からなる４，４’－〔１－｛４－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）フェニル｝エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル３０重量部、（ｃ）成分としてサイメル３００を２０重量部、および界面活性剤としてメガファックＦ１７２を０．０１重量部混合して、全体の固形分濃度が２５重量％になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルで希釈・溶解させたのち、孔径０．２μｍのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液（Ｓ－２）を調製した。
次いで、下記する手順で突起およびスペーサーを形成して、各種評価を行った。評価結果を表２および表３に示す。
【００８７】
（１－１）突起およびスペーサーの形成
ガラス基板上にスピンナーを用いて組成物溶液（Ｓ－２）を塗布したのち、９０℃のホットプレート上で２分間プレベークして、膜厚４．０μｍの被膜を形成した。その後、突起部分に相当する５μｍ幅の残しパターンとスペーサー部分に相当する３０μｍドットの残しパターンを有するフォトマスクを介して、波長３６５ｎｍにおける強度が１００Ｗ／m^2 の紫外線を１０秒間露光した。その後、１．５重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により２５℃で６０秒間現像したのち、純水で１分間洗浄した。その後、波長３６５ｎｍにおける強度が１００Ｗ／m^2 の紫外線を３０秒間露光したのち、オーブン中、２２０℃で６０分間ポストベークを行って、突起およびスペーサーを形成した。
【００８９】
（２）解像度の評価
前記（１－１）の手順によりパターンを形成したとき、パターンが解像できている場合を「良好」、解像できていない場合を「不良」とした。
（３）残膜率の評価
感放射線性樹脂組成物を用いて、突起およびスペーサーを形成する際には、前記特許文献２に開示されているように、露光エネルギー量（露光時間）を変えたとき、アルカリ現像時の膜減り量の変化が穏やかで高い残膜率を有するのが好ましいといえる。そこで、波長３６５ｎｍにおける強度が１００Ｗ／m^2 の紫外線を４秒間、５秒間または６秒間露光した場合の残膜率をそれぞれ測定し、４秒間露光および６秒間露光の場合の残膜率がともに、５秒間露光の場合の残膜率に対して９０～１１０％の範囲内にある場合を「良好」とした。
【００９０】
（４－１）突起の断面形状の評価
突起の断面形状Ａ、ＢまたはＣを下記のように定義したとき、形成された突起の断面形状を走査型電子顕微鏡により観察して、ＡまたはＢの場合を「良好」、Ｃの場合を「不良」とした。突起の断面形状Ａ、ＢおよびＣは、模式的には図１に例示するとおりである。
Ａ：底部の寸法が５μｍを超え７μｍ以下である場合、
Ｂ：底部の寸法が７μｍを超える場合、
Ｃ：底部の寸法にかかわらず台形形状である場合。
【００９１】

（４－２）スペーサーの断面形状の評価
スペーサーの断面形状Ａ、ＢおよびＣを下記のように定義したとき、形成されたスペーサーの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察して、ＡまたはＣの場合を「良好」、Ｂの場合を「不良」とした。スペーサーの断面形状Ａ、ＢおよびＣは、模式的には図１に例示するとおりである。
Ａ：底部の寸法が３０μｍを超え３６μｍ以下である場合、
Ｂ：底部の寸法が３６μｍを超える場合、
Ｃ：底部の寸法にかかわらず台形形状である場合。
【００９２】
（５）耐熱性の評価
シリコン基板上にスピンナーを用いて組成物溶液（Ｓ－２）を塗布したのち、９０℃のホットプレート上で２分間プレベークして、膜厚４．０μｍの被膜を形成したのち、得られた被膜にキャノン（株）製ＰＬＡ－５０１Ｆ露光機（超高圧水銀ランプ）を用いて、波長３６５ｎｍにおける強度が１００Ｗ／m^2 の紫外線を１０秒間露光した。その後、この基板をクリーンオーブン内にて２２０℃で１時間ポストベークを行って硬化膜を形成し、その膜厚（Ｔ１）を測定した。また、この硬化膜を形成した基板をクリーンオーブン内にて２４０℃でさらに１時間ポストベークを行ったのち、硬化膜の膜厚（Ｔ２）を測定し、追加ベークによる膜厚変化率（｜Ｔ２－Ｔ１｜／Ｔ１）×１００（％）を算出して評価した。その値が５％以下のときは、耐熱性が良好といえる。
【００９３】
（６）耐溶剤性の評価
前記（５）の手順と同様にして、硬化膜の膜厚（Ｔ２）を測定した。その後、硬化膜を形成したシリコン基板を７０℃に保持したジメチルスルホキシド中に２０分間浸漬したのち、硬化膜の膜厚（ｔ２）を測定し、浸漬による膜厚変化率（｜ｔ２－Ｔ２｜／Ｔ２）×１００（％）を算出して評価した。その値が５％以下のとき、耐溶剤性が良好といえる。
【００９４】
（７）透明性の評価
シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング７０５９」（コーニング社製）を用いた以外は、前記（５）の手順と同様にして、ガラス基板上に硬化膜を形成した。その後、この基板について、４００～８００ｎｍの波長範囲の光線透過率を分光光度計「１５０－２０型ダブルビーム」（（株）日立製作所製）を用いて測定して評価した。その値が９５％以上のとき、透明性が良好といえる。
【００９５】
（８）配向性および電圧保持率の評価
組成物溶液（Ｓ－２）を用いて、電極であるＩＴＯ（錫をドープした酸化インジュウム）膜を有するガラス基板の電極面に、前記（１－１）の手順と同様にして、突起およびスペーサーを形成した。その後、液晶配向剤としてＡＬ１Ｈ６５９（商品名、ジェイエスアール（株）製）を、液晶配向膜塗布用印刷機により、突起およびスペーサーを形成したガラス基板に塗布したのち、１８０℃で１時間乾燥して、膜厚０．０５μｍの被膜を形成した。
また、液晶配向剤としてＡＬ１Ｈ６５９を、液晶配向膜塗布用印刷機により、ＩＴＯ膜を有する別のガラス基板の電極面に塗布し、１８０℃で１時間乾燥して、膜厚０．０５μｍの被膜を形成した。
【００９６】
次いで、得られた両基板のそれぞれの液晶配向膜の外面に、直径５μｍのガラスファイバー入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布し、両基板を液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着したのち、接着剤を硬化させた。その後、液晶注入口より両基板間に、メルク社製液晶ＭＬＣ－６６０８（商品名）を充填して、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止したのち、両基板の外面に偏光板を、その偏向方向が直交するように張り合わせて、垂直配向型液晶表示素子を作製した。得られた垂直配向型液晶表示素子の縦

断面図を模式的に図２に示す。
次いで、得られた垂直配向型液晶表示素子の配向性および電圧保持率を、下記のようにして評価した。
【００９７】
配向性の評価に際しては、電圧をオン・オフさせたとき、液晶セル中に異常ドメインが生じるかどうかを、偏光顕微鏡で観察して、異常ドメインが認められない場合を「良好」とした。
また、電圧保持率の評価に際しては、液晶表示素子に５Ｖの電圧を印加したのち、回路を開にし、その１６．７ミリ秒後の保持電圧を測定して、その印加電圧（５Ｖ）に対する割合を算出し、その値が９８％以上の場合を「良好」、９８％未満の場合を「不良」とした。
【００９８】
実施例３～１２
表１に示す各成分を用い、また現像液であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の濃度を表１に示すとおりとした以外は実施例２と同様にして、組成物溶液を調製し、突起およびスペーサーを形成して、各種評価を行った。評価結果を表２および表３に示す。
【００９９】
【表１】

表　1

	（ａ）成分（重量部）	（ｂ）成分（重量部）	（ｃ）成分（重量部）	現像液の濃度（重量%）
実施例2	a-1 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	1.5
実施例3	a-2 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	2.38
実施例4	a-3 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	0.4
実施例5	a-4 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	0.4
実施例6	a-5 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	2.38
実施例7	a-1 (100)	b-2 (30)	c-1 (20)	0.4
実施例8	a-1 (100)	b-3 (30)	c-1 (20)	0.4
実施例9	a-1 (100)	b-4 (30)	c-1 (20)	0.4
実施例10	a-1 (100)	b-5 (30)	c-1 (20)	0.4
実施例11	a-1 (100)	b-1 (30)	c-2 (20)	0.4
実施例12	a-1 (100)	b-1 (30)	c-3 (20)	0.4

【０１００】
表１における（ｂ）～（ｃ）成分は、次のとおりである。
ｂ-1：４，４’－〔１－｛４－（１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル）フェニル｝エチリデン〕ビスフェノール１．０モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド２．０モルとの縮合物
ｂ-2：２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン１．０モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド２．６モルとの縮合物

ｂ-3：２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン１．０モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド２．５モルとの縮合物
ｂ-4：１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン１．０モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド１．９モルとの縮合物
ｂ-5：２－メチル－２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－４－（４－ヒドロキシフェニル）－７－ヒドロキシクロマン１．０モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド３．０モルとの縮合物

【０１０１】

ｃ-1：サイメル３００
ｃ-2：サイメル２７２
ｃ-3：ニカラックＭｓ－１１

【０１０２】

【表２】

表　2

	解像度	残膜率	断面形状			
			突起		スペーサー	
			形状	判定	形状	判定
実施例2	良好	良好	B	良好	C	良好
実施例3	良好	良好	B	良好	A	良好
実施例4	良好	良好	B	良好	A	良好
実施例5	良好	良好	B	良好	A	良好
実施例6	良好	良好	B	良好	A	良好
実施例7	良好	良好	B	良好	A	良好
実施例8	良好	良好	B	良好	C	良好
実施例9	良好	良好	B	良好	C	良好
実施例10	良好	良好	B	良好	C	良好
実施例11	良好	良好	B	良好	A	良好
実施例12	良好	良好	B	良好	A	良好

【０１０３】

【表３】

表 3

	耐熱性（%）	耐溶剤性（%）	透明性（%）	配向性	電圧保持率
実施例2	2	2	96	良好	良好
実施例3	3	3	98	良好	良好
実施例4	3	3	95	良好	良好
実施例5	3	3	96	良好	良好
実施例6	2	2	96	良好	良好
実施例7	3	3	96	良好	良好
実施例8	3	3	95	良好	良好
実施例9	3	3	96	良好	良好
実施例10	2	3	97	良好	良好
実施例11	4	4	96	良好	良好
実施例12	3	3	95	良好	良好

【０１０５】

【発明の効果】

本発明の垂直配向型液晶表示素子用の突起および垂直配向型液晶表示素子用のスペーサーの形成方法は、微細加工が可能で、また形状およびサイズ（高さや底部寸法等）の制御も容易であり、パターン形状、耐熱性、耐溶剤性、透明性等に優れた微細な突起およびスペーサーを安定して生産性よく形成することができ、かつ配向性、電圧保持率等に優れた垂直配向型液晶表示素子をもたらすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】突起およびスペーサーの断面形状を例示する模式図である。

【図２】突起およびスペーサーを有する垂直配向型液晶表示素子の断面形状を例示する模式図である。

１　スペーサー
２　突起
３　液晶
４　液晶配向膜
５　カラーフィルタ
６　ガラス基板

【図１】

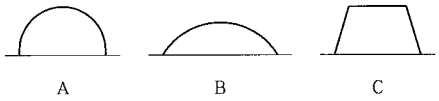


図 1

【図２】

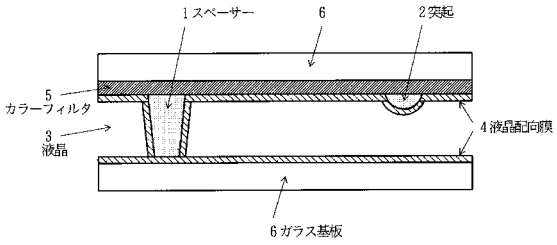


図 2

フロントページの続き

(72)発明者　齋藤　千絵
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者　西川　通則
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ジェイエスアール株式会社内

審査官　倉持　俊輔

(56)参考文献　特開２００２－０２３１５０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１７４６７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２０１７５０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０５２５６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０２９４０５（ＪＰ，Ａ）
特許第３７７２７３３（ＪＰ，Ｂ２）
特開２００４－３３３９６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１０５２０７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０１５２７６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２７８７５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/004-7/18,
G02F 1/1337,1/1339