

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年1月31日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013031 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/00 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 290/08 (2006.01) *G03F 7/16* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063304
- (22) 国際出願日: 2007年7月3日 (03.07.2007)
- (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2006-204946 2006年7月27日 (27.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1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): 福井 誠 (FUKUI,

Makoto) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 瑞穂 右二 (MIZUHO, Yuji) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 田中 俊行 (TANAKA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 水上 潤二 (MIZUKAMI, Junji) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 山内 康嗣 (YAMAUCHI, Kouji) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

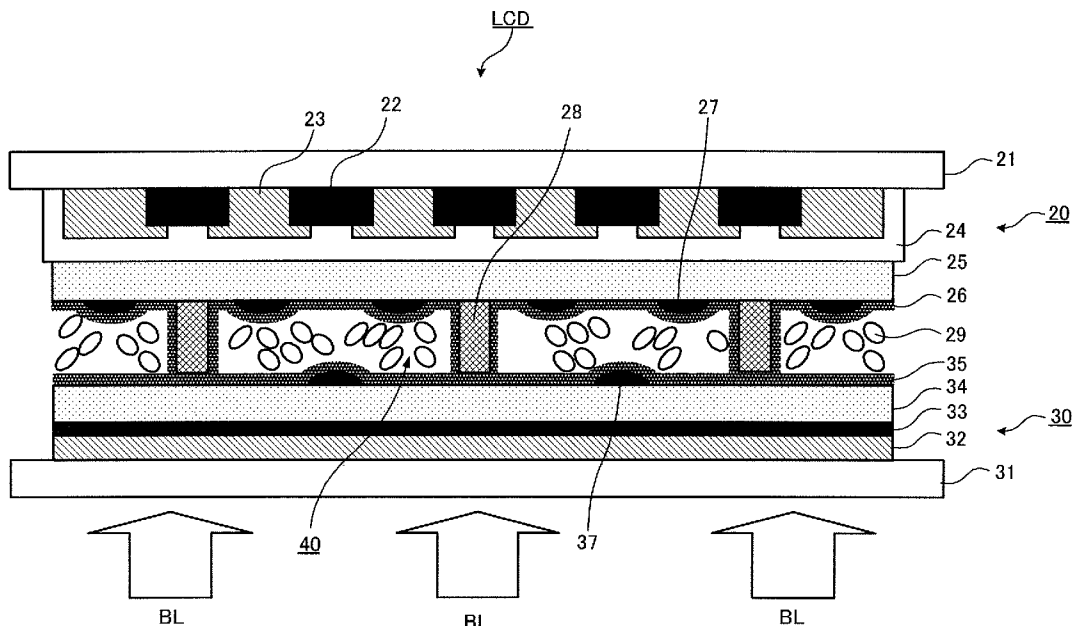
- (74) 代理人: 千田 武, 外 (CHIDA, Takeshi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂5-4-11 山口建設第二ビル4階 セリオ国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (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, BH,

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED OBJECT, COLOR FILTER, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、カラーフィルタ及び液晶表示装置



(57) Abstract: A curable composition which, when applied by die coating, gives a cured object having excellent evenness in height. The curable composition comprises an ethylenic compound (ingredient A), a photopolymerization initiator (ingredient B), a polymerizable monomer having a high viscosity (ingredient C), and a solvent (ingredient D). The curable composition as a coating fluid has a leveling resistance RL expressed with the viscosity μ of the coating fluid and the solid concentration C thereof ($RL = \mu / EC^3$) of 0.01-0.05 and a sagging resistance ($RS = \mu / EC^2$) of 0.1 or more.

[続葉有]

WO 2008/013031 A1



BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, MT, 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

(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,

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。

(57) 要約: ダイコート方式の塗布において、高さ均一性に優れた硬化物が得られる硬化性組成物を提供する。エチレン性不飽和化合物 (A成分)、光重合開始剤 (B成分)、高粘度の重合性モノマー (C成分) 及び溶剤 (D成分) を含み、塗布液の粘度 μ と固形分濃度 C とを用いて表されるレベリング抵抗値 ($RL = \mu \times C^3$) が $0.01 \sim 0.05$ の範囲にあり、垂れ抵抗値 ($RS = \mu \times C^2$) が 0.1 以上である硬化性組成物。

明 細 書

硬化性組成物、硬化物、カラーフィルタ及び液晶表示装置

技術分野

- [0001] 本発明は、硬化性組成物等に関し、より詳しくは、液晶表示装置等のカラーフィルタの形成に好適な硬化性組成物等に関する。

背景技術

- [0002] 近年、液晶表示装置等に用いるカラーフィルタに関して、要求性能を達成するために均一性の高いカラーフィルタを製造する方法が開発されている。

例えば、従来、硬化性組成物(レジスト)の塗布工程は、基板中央部にレジストを滴下し、スピコート法によって均一化することが主流であった。

ところが、テレビ用途等を中心に液晶パネル製造時の基板サイズが大型化されるに伴い、レジスト使用量が増大し、さらに、スピコーターの装置上の制約(モーターの能力等)が生じることから、最近ではダイコート方式による塗布技術が開発され、一部実用化されている(特許文献1参照)。

- [0003] 特許文献1:特開2005-266783号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] ところで、フォトスペーサは液晶パネルにおいて2枚の基板の間隔を一定に保つ目的で使用されるものであり、基板間隔が不均一であるとディスプレイ表示不良等の原因となり、他のカラーフィルタ用硬化性組成物と比較し、高度な高さ均一性が要求される。

しかしながら、ダイコート方式による塗布の場合、ダイの先端の形状の不均一や、ダイ取り付け状態、吐出流量の不均一等に起因して、塗布後の膜厚はダイの幅手方向及びダイの移動方向に分布が形成される傾向がある。

また、ダイコート方式では、一般的に塗布液の粘度、固形分濃度ともに小さいため、基板のたわみ等の勾配がある場合、重力の影響により塗布後のレジストが流動し、その結果、塗布膜の膜厚分布が大きくなりやすいという問題がある。

我々の検討によれば、これらの塗布膜の膜厚分布は、基板が大型になるほど顕著となり、塗布膜にこのような膜厚分布が発生することによって、例えば、スペーサの必要性能である高さ均一性が著しく損なわれることが判明した。

[0005] 本発明は、上述した課題を解決するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、ダイコート方式の塗布において、高さ均一性に優れた硬化物が得られる硬化性組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、このような硬化性組成物により形成された硬化物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、高さ均一性に優れたカラーフィルタを提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、高さ均一性に優れたカラーフィルタを備える液晶表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、以下の観点から硬化性組成物の塗布液を調整すれば問題を解決することを見出した。

即ち、本発明によれば、下記の(イ)及び(ロ)を満たすことを特徴とする硬化性組成物が提供される。

(イ) 塗布液の粘度(μ)と固形分濃度(C)とを用いて下記式(1)で表されるレベリング抵抗値(RL)が0.01から0.05の範囲にあること。

$$RL = \mu \times C^3 \quad (1)$$

(式(1)中、RLはレベリング抵抗値であり、 μ は塗布液の粘度(単位:mPa・s)であり、Cは固形分濃度(単位:kg/kg)である。)

(ロ) 下記式(2)で表される垂れ抵抗値(RS)が0.1以上であること。

$$RS = \mu \times C^2 \quad (2)$$

(式(2)中、RSは垂れ抵抗値であり、 μ は塗布液の粘度(単位:mPa・s)であり、Cは固形分濃度(単位:kg/kg)である。)

[0007] また、本発明が適用される硬化性組成物は、ダイコート方式の塗布に用いられることが好ましく、さらに、液晶表示装置等のカラーフィルタの形成に用いられることが好

ましい。

[0008] また、本発明によれば、前述した硬化性組成物を硬化させてなることを特徴とする硬化物が提供される。

さらに、本発明によれば、かかる硬化物を含むことを特徴とするカラーフィルタが提供される。

さらにまた、本発明によれば、かかるカラーフィルタを備えることを特徴とする液晶表示装置が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の硬化性組成物によれば、ダイコート方式の塗布により、高さ均一性の優れた硬化物が形成できる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。

[0011] [1]レベリング抵抗値(RL)、垂れ抵抗値(RS)

本実施の形態が適用される硬化性組成物は、塗布液の粘度 $[\mu \text{ (mPa}\cdot\text{s)}]$ と固形分濃度 $[C \text{ (kg/kg)}]$ から、下記式(1)で表されるレベリング抵抗値(RL)の値が0.01から0.05の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.01から0.045の範囲であり、特に好ましくは0.01から0.04の範囲である。

$$RL = \mu \times C^3 \quad (1)$$

[0012] 塗布液がニュートン流体である場合、塗布後の凹凸がレベリングするときの抵抗は次式(3)で表される。

$$\text{レベリング抵抗} \propto (3\mu) / (16\pi h^3) \propto (3\pi / 16) \times \mu \times C^3 \quad (3)$$

ここで、上式中、 μ :塗布液の粘度、 h :Wet塗布膜厚、 C :塗布液の固形分濃度である。

本実施の形態では、 $\mu \times C^3$ をレベリング抵抗値(RL)(式(1))と定義した。この式(1)によれば、粘度(μ)が低く、Wet塗布膜厚が厚いほど、言い換えると固形分濃度(C)が低いほど、ダイコート塗布時に発生した凹凸をレベリング(平滑化)する際の抵

抗が小さく、レベリング性が良くなる。

- [0013] さらに、本実施の形態が適用される硬化性組成物は、塗布液の粘度 $[\mu \text{ (mPa}\cdot\text{s)}]$ と固形分濃度 $[C \text{ (kg/kg)}]$ から、下記式(2)で表される垂れ抵抗値(RS)の値が0.1以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.13以上、特に好ましくは0.15以上である。

$$RS = \mu \times C^2 \quad (2)$$

- [0014] 傾きがある面に塗布された塗布液が流動して、不均一な縞やたまりを生じて、塗布膜が部分的に厚くなることを垂れといい、その原因は主として重力である。塗布液がニュートン流体である場合、重力の作用で流動が生じたときの表面速度は次式(4)で表される。

$$\text{表面速度} = (1/2) \times (\rho g / \mu) \times h^2 \quad (4)$$

ここで、上式(4)中、 μ :塗布液の粘度、 h :Wet塗布膜厚、 g は重力定数、 ρ は密度である。よって垂れに対する抵抗は次式(5)で表される。

$$\text{垂れ抵抗} \propto 2\mu / (\rho gh^2) \propto \mu \times C^2 \quad (5)$$

- [0015] 本実施の形態では、 $\mu \times C^2$ を垂れ抵抗値(RS)(式(2))と定義した。この式(2)によれば粘度が高いほど、Wet塗布膜厚が薄いほど、言い換えると固形分濃度が高いほど、重力の作用で生じる流動に対して抵抗が高く、塗布膜の不均一を生じにくい。
- [0016] 上記の理由より、レベリング性と垂れ抑止の向上の手段は相反するが、それぞれの抵抗値の固形分濃度 $[C \text{ (kg/kg)}]$ に掛かる指数の違いに着目し、塗布液の粘度 $[\mu \text{ (mPa}\cdot\text{s)}]$ と固形分濃度 $[C \text{ (kg/kg)}]$ を調整することによりレベリング性の向上と垂れ抑止を両立することができる。

- [0017] [2]粘度(μ)の下限、固形分濃度(C)の上限

本実施の形態が適用される硬化性組成物において、塗布液の粘度(μ)は、通常、1mPa $\cdot$ s以上である。特に、ダイコート塗布法において、乾燥後(即ち、最終工程後)の塗布膜厚が薄膜であるカラーフィルタを製造する場合、塗布液の粘度は、好ましくは、1.5mPa $\cdot$ s以上、更に好ましくは2mPa $\cdot$ s以上、特に好ましくは2.5mPa $\cdot$ s以上である。但し、塗布液の粘度は、通常、10mPa $\cdot$ s以下である。

ここで、乾燥後の塗布膜厚が薄膜であるとは、通常、塗布膜厚の膜厚が1.5 μm

未満(以下、「薄膜」と記すことがある。)の場合を言う。

[0018] また、乾燥後の塗布膜厚が、例えば、フォトスペーサのように厚膜のカラーフィルタを製造する場合は、塗布液の粘度は、好ましくは、 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、更に好ましくは $3.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上である。ここで、乾燥後の塗布膜厚が厚膜であるとは、通常、塗布膜厚の膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以上(以下、「厚膜」と記すことがある。)の場合を言う。

[0019] 塗布液の定常粘度が上述した範囲内とすることにより、ダイコート塗布法において以下の利点がある、即ち、乾燥後の塗布膜厚が薄膜であるカラーフィルタを製造する場合は、塗布限界速度を上げても塗布液の液切れがなく、また、ダイリップ先端の不均一に起因する塗布筋が低減されたカラーフィルタを形成することができる。

[0020] 尚、塗布限界速度とは、定常塗布部において液切れによるストライプ状の塗布膜形成とならずに一様な塗布が可能な上限の塗布速度を言う。塗布速度は、通常、 $0.1\text{m}/\text{秒}$ 、好ましくは、 $0.2\text{m}/\text{秒}$ 、更に好ましくは $0.3\text{m}/\text{秒}$ である。

[0021] 一方、本実施の形態が適用される硬化性組成物の塗布液の固形分濃度(C)は、2重量%~50重量%とすることが好ましく、さらに好ましいのは10重量%~30重量%であり、特に好ましいのは15重量%~25重量%の範囲である。硬化性組成物の固形分濃度(C)が過度に高いと、塗布筋が発生し易くなる傾向がある。また、固形分濃度(C)が過度に低いと、粘度(μ)が低下する傾向がある。

[0022] 本実施の形態が適用される硬化性組成物は、ダイコート塗布法に起因する塗布液の粘度(μ)、固形分濃度(C)の範囲において、レベリング抵抗値(RL)が $0.01\sim 0.05$ の範囲にあり、且つ、垂れ抵抗値(RS)が 0.1 以上であるようにするためには、固形分濃度(C)を小さくしてレベリング抵抗値(RL)を下げる一方で、粘度(μ)を高くして垂れ抵抗値(RS)を上げることが好ましい。

即ち、レベリング抵抗値(RL)は、固形分濃度(C)の3乗に比例するので、固形分濃度(C)を小さくすることでレベリング抵抗値(RL)は大きく減少する。

一方、垂れ抵抗値(RS)は、固形分濃度(C)の2乗に比例するので、固形分濃度(C)が小さくなくてもレベリング抵抗値(RL)ほど減少せずに、粘度(μ)を高くすることで垂れ抵抗値(RS)の減少を抑えることが可能となる。

[0023] 具体的な数値として例を、以下の表1に挙げる。

[0024] [表1]

固形分濃度(C) (kg/kg)	粘度(μ) (mPa·s)
0.25	1.6~3.2
0.2	2.5~6.25
0.15	4.44~14.81

[0025] 固形分濃度(C)を下げつつ、粘度(μ)を高くする具体的な方法としては、例えば、以下の(イ)~(ハ)の方法が挙げられる。

(イ) 高粘度のバインダー樹脂を使用する。

ここで高粘度のバインダー樹脂としては、重量平均分子量(Mw)が好ましくは5000以上、さらに好ましくは10000以上、特に好ましくは15000以上の樹脂が挙げられる。

この場合、酸価は20以上が好ましく、さらに好ましくは40以上、特に好ましくは60以上である。

かかる高粘度のバインダー樹脂としては、後述する(A)エチレン性不飽和化合物、或いは(H)エチレン性不飽和基を有さない樹脂の中から選ぶことが出来、より好ましくは[A-1]側鎖にエチレン性不飽和基を有するカルボキシル基含有ビニル系樹脂、(H)エチレン性不飽和基を有さない樹脂の中から選ぶことが出来る。

[0026] (ロ) 高粘度の重合性モノマーを使用する。

ここで、高粘度の重合性モノマーとして、粘度が、好ましくは、10mPa·s以上、さらに好ましくは100mPa·s以上、特に好ましくは1000mPa·s以上のモノマーが挙げられる。

かかる高粘度の重合性モノマーとしては、後述の(C)重合性モノマーのうち、重合性、架橋性等の点から、エチレン性不飽和基を分子内に、好ましくは2個以上有する化合物、より好ましくは3個以上有する化合物から選ばれる。また粘度が10000mPa·sを超えるような重合性モノマーを少量添加することにより、硬化性組成物の各種特性をあまり変化させることなく、その粘度のみを制御する方法も好ましい。

[0027] (ハ) 高粘度の溶媒を使用する。

ここで、高粘度の溶媒としては、粘度が好ましくは、 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、特に好ましくは $1.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上の溶媒が挙げられる。

但し、溶媒は粘度のみで選べるものではなく、使用している素材各々の溶解性、蒸気圧、乾燥速度、臭気等、様々な要素の兼ね合いから選ばれる。

[0028] [3]硬化性組成物の構成成分及び組成

本実施の形態が適用される硬化性組成物は、特に限定されるものではないが、以下の(A)成分～(D)成分の各成分と、必要に応じて他の成分((E)成分～(H)成分)とを配合することにより得ることができる。以下、各成分について説明する。

(A)エチレン性不飽和化合物

(B)光重合開始剤及び／又は熱重合開始剤

(C)重合性モノマー

(D)溶剤

他の成分

(E)エポキシ化合物

(F)アミノ化合物

(G)界面活性剤

(H)エチレン性不飽和基を有さない樹脂

[0029] 尚、本実施の形態において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル及び／又はメタクリル」を意味するものとし、また、「全固形分」とは、溶剤を除く硬化性組成物の成分の全量を意味するものとする。

[0030] (A)エチレン性不飽和化合物

本実施の形態が適用される硬化性組成物で使用するエチレン性不飽和化合物は、硬化性組成物が活性光線の照射を受けたとき、又は加熱されたときに、後述の光重合開始剤及び／又は熱重合開始剤を含む重合開始系の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するようなラジカル重合性のエチレン性不飽和結合を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

かかるエチレン性不飽和化合物については、本実施の形態の硬化性組成物における、前述したレベリング抵抗値(RL)や垂れ抵抗値(RS)が本発明の要件を満たし

、且つ該硬化性組成物から得られる硬化物が必要な特性を有するように、下記の中から、適宜選択して使用される。

またかかるエチレン性不飽和化合物は、本実施の形態における硬化性組成物から得られる硬化物をフォトスペーサとして使用する場合、その機械的特性を達成するために、二重結合当量が、通常、400以下、好ましくは350以下、さらに好ましくは300以下であるエチレン性不飽和化合物を含有することが好ましい。その二重結合当量が小さく、すなわち単位重量あたりの二重結合が多いほど、得られる硬化物の弾性復元率及び回復率が大きくなる。該エチレン性不飽和化合物の二重結合当量の下限は、通常、100以上である。

[0031] ここで、二重結合当量とは、化合物の二重結合1モルあたりの重量であり、下記式(6)で算出され、単位重量あたりの二重結合が多いほど二重結合当量の値は小さくなる。

$$\text{二重結合当量} = \text{化合物の重量 (g)} / \text{化合物の二重結合含有モル数} \quad (6)$$

[0032] 尚、本実施の形態において、硬化性組成物全体の二重結合当量が小さいほど、上述したエチレン性不飽和化合物の二重結合当量と同様な理由により、得られる硬化物の弾性復元率及び回復率が大きくなるため好ましい。具体的には、硬化性組成物が溶剤に溶解又は分散された状態(以下、「硬化組成物溶液」と称す場合がある。)における固形分全体としての二重結合当量は、300以下であることが好ましく、更に好ましくは250以下である。但し、この硬化性組成物溶液の固形分全体としての二重結合当量の下限は、通常、100以上である。

[0033] ここで、硬化性組成物溶液における固形分全体の二重結合当量は、硬化性組成物を調製する際の、エチレン性二重結合をもつ化合物の仕込み量から上記式(6)にて計算することもできる。

また、公知の方法により硬化性組成物溶液の二重結合当量を測定した後、硬化性組成物の固形分濃度を公知の方法により測定して、下記式(7)で算出することもできる。

$$\text{二重結合当量} = \text{硬化性組成物溶液の二重結合当量} \times \text{固形分濃度} \quad (7)$$

[0034] また、上記エチレン性不飽和化合物は、本発明の硬化性組成物をアルカリ現像型

として使用する場合には特に、酸基を有するものが好ましい。ここで「酸基を有する」とは、KOH(水酸化カリウム)による滴定により決定される酸価として0より大きい値を与える基を有することをいう。具体的にはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、リン酸基等を有することをいうが、この中で特にカルボキシル基を有することが好ましい。

[0035] 本実施の形態が適用される硬化性組成物中の(A)エチレン性不飽和化合物の含有量は、硬化性組成物中の全固形分に対して通常、25重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上である。(A)エチレン性不飽和化合物の含有量が過度多いと、硬化性組成物溶液の粘度が高くなりすぎたり、硬化性が損なわれたりする為、好ましくない。一方、含有量が過度に少ないと、その硬化物が十分な機械特性を得られないことがある。

かかるエチレン性不飽和化合物としては、公知のカラーフィルタ用樹脂組成物に用いられている樹脂の内、エチレン性不飽和基を少なくとも一つ有する樹脂の1種又は2種以上を用いることが出来る。

このような樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸とビニル化合物との共重合体、酸変性型エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース等が挙げられる。

これらの中でも、アルカリ現像性等の面から、[A-1]側鎖にエチレン性不飽和基を有するカルボキシル基含有ビニル系樹脂、[A-2]酸変性型エポキシ(メタ)アクリレートが好適である。

[0036] [A-1]側鎖にエチレン性不飽和基を有するカルボキシル基含有ビニル系樹脂

本実施の形態で使用する[A-1]側鎖にエチレン性不飽和基を有するカルボキシル基含有ビニル系樹脂としては、[A-1-1]カルボキシル基含有ビニル系樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物との反応生成物、「A-1-2」2種以上の不飽和基を有する化合物と不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、[A-1-3]「E-R-N-T樹脂」が挙げられる。

[0037] [A-1-1]カルボキシル基含有ビニル系樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物との

反応生成物

本実施の形態で使用するカルボキシル基含有ビニル系樹脂としては、具体的には、不飽和カルボン酸とビニル化合物との共重合体が挙げられる。

ここで、不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

[0038] また、ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、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、ベンジル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0039] カルボキシル基含有ビニル系樹脂の中でも、(メタ)アクリレート- (メタ)アクリル酸共重合体、スチレン- (メタ)アクリレート- (メタ)アクリル酸共重合体が好ましい。

(メタ)アクリレート- (メタ)アクリル酸共重合体においては、(メタ)アクリレート5~80モル%と、(メタ)アクリル酸20~95モル%とからなる共重合体が、更に好ましく、(メタ)アクリレート10~90モル%と、(メタ)アクリル酸10~90モル%とからなる共重合体が特に好ましい。

[0040] また、スチレン- (メタ)アクリレート- (メタ)アクリル酸共重合体においては、スチレン3~60モル%と、(メタ)アクリレート10~70モル%と、(メタ)アクリル酸10~60モル%とからなる共重合体が更に好ましく、スチレン5~50モル%と、(メタ)アクリレート20~60モル%と、(メタ)アクリル酸15~55モル%とからなる共重合体が特に好ましい。

また、これらカルボキシル基含有ビニル系樹脂の酸価は、これらと反応させるエポキシ基含有不飽和化合物の量及び得られる反応生成物において必要とされる酸価に

応じて調整されるものであるが、通常は、 $50\text{mg-KOH/g} \sim 500\text{mg-KOH/g}$ である。カルボキシ基含有ビニル系樹脂の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、1,000～300,000である。

尚、重量平均分子量(Mw)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によって標準ポリスチレンに換算した分子量として測定される。

またそのエポキシ基含有不飽和化合物としては、脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物及び脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられ、その脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジリソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等が挙げられる。

[0041] また脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、2,3-エポキシシクロペンチルメチル(メタ)アクリレート、7,8-エポキシ[トリシクロ[5.2.1.0]デシ-2-イル]オキシメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0042] カルボキシ基含有ビニル系樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物とは、カルボキシ基含有ビニル系樹脂が有するカルボキシ基の5モル%～90モル%、好ましくは30～70モル%程度のエポキシ基含有不飽和化合物の量比で反応させる。なお反応は公知の方法により実施することが出来る。

[A-1-1]カルボキシ基含有ビニル系樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物との反応生成物の酸価は、好ましくは、 $30\text{mg-KOH/g} \sim 250\text{mg-KOH/g}$ である。また標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、1,000～300,000である。

[0043] 「A-1-2」2種以上の不飽和基を有する化合物と不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体

[A-1]側鎖にエチレン性不飽和基を有するカルボキシ基含有ビニル系樹脂としては、2種以上の不飽和基を有する化合物と、不飽和カルボン酸又は不飽和カル

ボン酸エステルとの共重合体も挙げることが出来る。

その2種以上の不飽和基を有する化合物としては、例えば、アリル(メタ)アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シンナミル(メタ)アクリレート、クロトニル(メタ)アクリレート、メタリル(メタ)アクリレート、N, N-ジアリル(メタ)アクリルアミド、ビニル(メタ)アクリレート、1-クロロビニル(メタ)アクリレート、2-フェニルビニル(メタ)アクリレート、1-プロペニル(メタ)アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0044] その不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

2種以上の不飽和基を有する化合物の共重合体全体に占める割合は、10モル%～90モル%、好ましくは30モル%～80モル%程度である。

「A-1-2」2種以上の不飽和基を有する化合物と不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の酸価は、好ましくは、30mg-KOH/g～250mg-KOH/gである。また標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、1,000～300,000である。

[0045] 「A-1-3」「E-R-N-T樹脂」

E-R-N-T樹脂とは、「(E)成分:エポキシ基含有(メタ)アクリレート」5モル%～90モル%と、「(R)成分:(E)成分と共重合し得る他のラジカル重合性化合物」10モル%～95モル%とを共重合し、得られた共重合体に含まれるエポキシ基の10モル%～100モル%に「(N)成分:不飽和一塩基酸」を付加し、前記(N)成分を付加したときに生成する水酸基の10モル%～100モル%に「(T)成分:多塩基酸無水物」を付加して得られる樹脂である。

その(E)成分:エポキシ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。中でもグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。これらの(E)成分は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

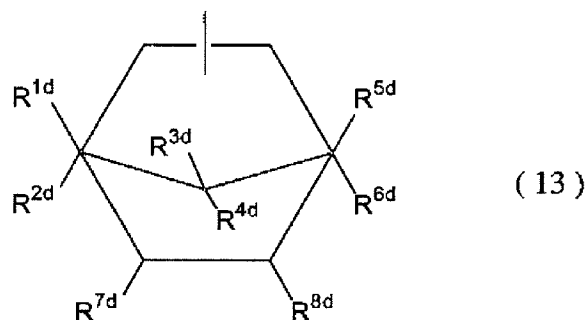
[0046] (E)成分と(R)成分との共重合体における(E)成分の共重合割合は、前述した通り、通常、5モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上である。また、通常、90モル%以下、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下である。ここで、(R)成分は、(E)成分と共重合し得る他のラジカル重合性化合物である。

(E)成分の共重合割合が過度に多いと、(R)成分が減少し、耐熱性や強度が低下する傾向がある。(E)成分の共重合割合が過度に少ないと、重合性成分及びアルカリ可溶性成分の付加量が不十分となる傾向がある。

[0047] 一方、(E)成分と(R)成分との共重合体における(R)成分の共重合割合は、前述した通り、10モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上である。また、通常、95モル%、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下である。(R)成分の共重合割合が過度に多いと、(E)成分が減少し重合性成分及びアルカリ可溶性成分の付加量が不十分となる傾向がある。また、(R)成分の共重合割合が過度に少ないと耐熱性や強度が低下する傾向がある。

[0048] ここで、(R)成分としては、例えば、下記式(13)で表される部分構造を有するモノ(メタ)アクリレートの1種又は2種以上を用いることが好ましい。

[0049] [化1]

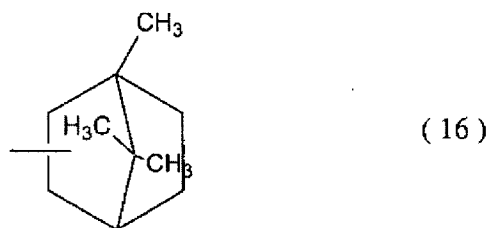
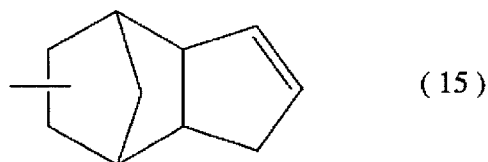
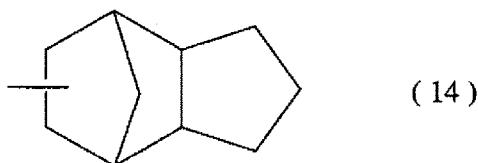


[0050] (式(13)中、 $R^{1d} \sim R^{6d}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、メチル、エチル、プロピル等の炭素数1～炭素数3のアルキル基を表し、 R^{7d} と R^{8d} は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～炭素数3のアルキル基を表す。また、 R^{7d} と R^{8d} は連結して環を形成していてもよい。 R^{7d} と R^{8d} が連結して形成される環は、好ましくは脂肪族環であり、飽和又は不飽和の何れでもよく、好ましくは

炭素数5～炭素数6である。)

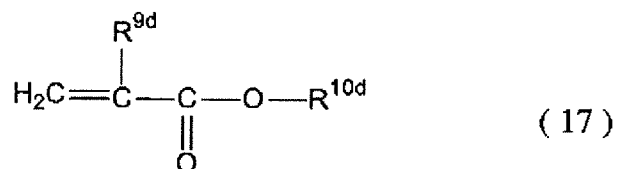
[0051] 上記式(13)の中では、下記式(14)、式(15)、又は式(16)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートが好ましい。これらの部分構造を導入することによって、モノ(メタ)アクリレートの耐熱性や強度を増すことが可能である。尚、これらのモノ(メタ)アクリレートは、1種を用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0052] [化2]



[0053] 前記の式(13)で表される部分構造を有するモノ(メタ)アクリレートとしては、公知の各種のものが使用できるが、特に次の式(17)で表されるものが好ましい。

[0054] [化3]



[0055] (式(17)中、 R^{9d} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{10d} は前記の式(13)を表す。)

[0056] 本実施の形態では、(E)成分と(R)成分との共重合体中の前記の式(13)で示される部分構造を有するモノ(メタ)アクリレートの含有量は、通常、5モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上である。また、通常、90モル%以下、

好ましくは70モル%以下、より好ましくは50モル%以下である。

(E)成分と(R)成分との共重合体中の式(13)で示されるモノ(メタ)アクリレートの含有量が過度に少ないと、耐熱性が不足する傾向がある。また、式(13)で示されるモノ(メタ)アクリレートの含有量が過度に多いと、硬化性組成物の成分同士の相溶性が悪くなる傾向が有り、製膜時の白化等を引き起こす可能性がある。

[0057] また、本実施の形態において、(R)成分としては、以下に示すように、上述した式(13)で表される部分構造を有するモノ(メタ)アクリレート以外のラジカル重合性化合物が挙げられる。

具体的には、例えば、スチレン;スチレンの α -、 o -、 m -、 p -アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体;ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン;

[0058] (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- n -プロピル、(メタ)アクリル酸- iso -プロピル、(メタ)アクリル酸- n -ブチル、(メタ)アクリル酸- sec -ブチル、(メタ)アクリル酸- $tert$ -ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(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)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸アントラニニル、(メタ)アクリル酸ピペロニル、(メタ)アクリル酸サリチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸クレジル、(メタ)アクリル酸-1,1,1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオールエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ- n -プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ- iso -プロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸3-(N,N -ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等

の(メタ)アクリル酸エステル;

[0059] (メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジ-iso-プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミド等の(メタ)アクリル酸アミド;(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等のビニル化合物;

[0060] シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル;N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド等のモノマレイミド;N-(メタ)アクリロイルフタルイミド等が挙げられる。

[0061] これらの中でも、より優れた耐熱性及び強度を付与させるためには、(R)成分として、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート及びモノマレイミドから選択された少なくとも1種を使用することが有効である。

この場合、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート及びモノマレイミドから選択された少なくとも一種の共重合割合は、通常1モル%以上、好ましくは3モル%以上、また、通常、70モル%以下、好ましくは50モル%以下である。

[0062] 次に、(E)成分と(R)成分との共重合体に含まれるエポキシ基に付加させる(N)成分(不飽和一塩基酸)としては、公知のものを使用することができる。このような不飽和一塩基酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸が挙げられる。

これらの(N)成分は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0063] さらに、(N)成分を、(E)成分と(R)成分との共重合反応で得られた共重合体に含まれるエポキシ基に付加させる。共重合体に(N)成分を付加させる量は、前記共重合体に含まれるエポキシ基の10モル%、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上に付加させる。(N)成分の付加割合が過度に少ないと、経時安定性が低

下する等、残存エポキシ基による悪影響が出る傾向がある。

尚、(E)成分と(R)成分との共重合体に(N)成分を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

[0064] 次に、(T)成分(多塩基酸無水物)を、(E)成分と(R)成分との共重合体に(N)成分を付加させたときに生成する水酸基に付加させる。多塩基酸無水物としては、特に限定されず公知のものが使用できる。その具体例としては、琥珀酸無水物、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、クロレンド酸無水物等の飽和若しくは不飽和ジカルボン酸の酸無水物；トリメリット酸無水物；ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸無水物等のテトラカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。これらの(T)成分は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0065] (T)成分を付加させる量は、(E)成分と(R)成分との共重合体に(N)成分を付加させたときに生成する水酸基の、通常、10モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上である。また、通常、100モル%以下、好ましくは、90モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。

(T)成分の付加量が過度に多いと、現像時の残膜率が低下する傾向がある。(T)成分の付加量が過度に少ないと、溶解性が不十分となる傾向がある。

また、(E)成分と(R)成分との共重合体に(N)成分を付加させたときに生成される水酸基に(T)成分を付加させる方法としては、公知の方法を任意に採用することができる。

[0066] E-R-N-T樹脂は、(T)成分付加後に生成したカルボキシル基の一部に、更にグリシジル(メタ)アクリレートや重合性不飽和基を有するグリシジルエーテル化合物を付加させることにより、さらに光感度を向上させることができる。

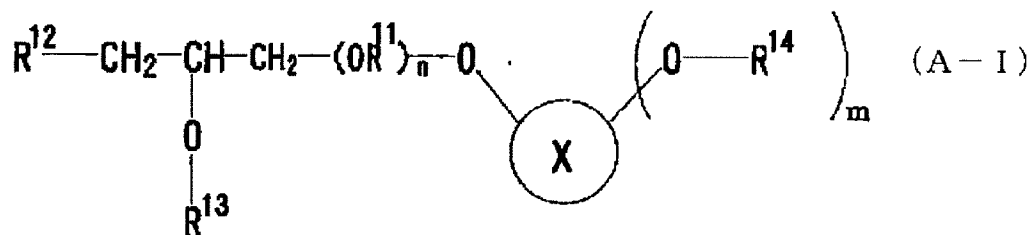
[0067] 尚、上述したE-R-N-T樹脂としては、例えば、特開平8-297366号公報や特開2001-89533号公報に記載の樹脂が挙げられる。

また、上記E-R-N-T樹脂の平均分子量は、特に限定されないが、通常、GPCで測定した標準ポリスチレンに換算した重量平均分子量(Mw)として、3,000以上、好ましくは5,000以上、また、通常100,000以下、好ましくは50,000以下である。E-R-N-T樹脂の重量平均分子量(Mw)が過度に小さいと耐熱性、膜強度に劣る傾向がある。E-R-N-T樹脂の重量平均分子量(Mw)が過度に大きいと、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。また、分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は、2.0~5.0が好ましい。

[0068] [A-2]酸変性型エポキシ(メタ)アクリレート

本実施の形態における酸変性エポキシ(メタ)アクリレートとしては、下記一般式(A-I)で表される化合物が挙げられる。その製造方法としては、例えば、エポキシ基含有化合物にエチレン性不飽和基含有カルボン酸を反応させ、更に多価カルボン酸、その無水物並びにイソシアネート基を有する化合物よりなる群から選ばれる1以上の化合物とを反応させる方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0069] [化4]



[0070] [式(A-I)中、R¹¹は、置換基を有していても良いアルキレン基又は置換基を有していても良いアリーレン基を示す。R¹²は置換基を有していても良いエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基を示す。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立して任意の置換基を示す。nは0~10の整数である。mは1以上の整数である。Xは置換基を有していても良い任意の有機基を示す。]

[0071] 一般式(A-I)において、R¹¹のアルキレン基としては、炭素数が1~5であるものが好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が更に好ましい。また、アリーレン基としては、炭素数が6~10であるものが好ましく、フェニレン基が更に好ましい。これらの中でも、本実施の形態においては、アルキレン基が好ましい。

[0072] R¹¹のアルキレン基又はアリーレン基が有していても良い置換基としては、例えば、

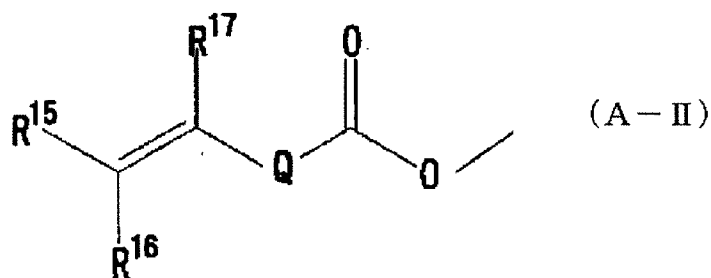
ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～炭素数15、好ましくは炭素数1～炭素数10のアルキル基、炭素数2～炭素数10のアルケニル基、フェニル基、カルボキシ基、スルファニル基、ホスフィノ基、アミノ基、ニトロ基等が挙げられる。

[0073] また、 n は0～10の整数であり、0～5であるのが好ましく、0～3であるのが更に好ましい。 n が上記の範囲を超えると、得られる硬化性組成物を硬化物とする際、現像時に画像部として膜減り等が生じたり、耐熱性が低下する傾向がある。

[0074] 一般式(A-I)における R^{12} の置換基を有していても良いエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基の炭素数は、下限が通常3、好ましくは5、さらに好ましくは10である。上限は特に制限はないが、好ましくは50、更に好ましくは40、特に好ましくは35である。上記の炭素数が過度に大きいと、また、炭素数が過度に小さいと、いずれの場合も、本実施の形態の硬化性組成物により形成される硬化物の機械的特性が得られない場合がある。

R^{12} で示される置換基を有していても良いエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基としては、下記一般式(A-II)で表される基がさらに好ましい。

[0075] [化5]



[0076] [式(A-II)中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、 Q は不存在又は任意の2価基を示す。]

[0077] 尚、式(A-II)中、 Q は、好ましくは、不存在、又は置換基を有していても良いアルキレン基及び／又は置換基を有していても良いアリーレン基と、カルボニルオキシ基と、を含む2価基を示す。更に好ましくは、 Q は、不存在、又は置換基を有していても良い炭素数1～炭素数10のアルキレン基又は／及び置換基を有していても良い炭素数1～炭素数10のアリーレン基と、カルボニルオキシ基と、を含む2価基を示す。

[0078] 式(A-I)中、 R^{13} は、好ましくは、水素原子、下記一般式(A-IIIa)で表される置

換基、又は下記一般式(A-IIIb)で表される置換基を示す。

[0079] [化6]



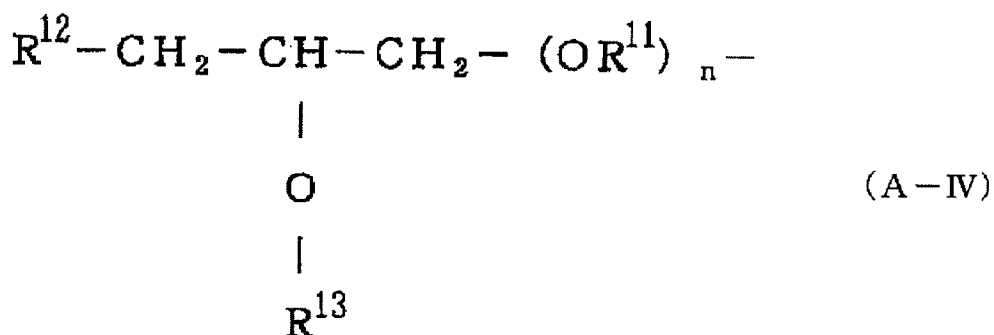
[0080] [式(A-IIIa)、(A-IIIb)中、 R^{21} 、 R^{22} は、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いシクロアルキル基、置換基を有していても良いシクロアルケニル基又は置換基を有していても良いアリール基を示す。]

[0081] ここで、 R^{21} 、 R^{22} のアルキル基としては、炭素数が1～20であるものが好ましい。また、アルケニル基としては炭素数が2～20であるものが好ましい。また、シクロアルキル基としては炭素数が3～20であるものが好ましい。また、シクロアルケニル基としては炭素数が3～20であるものが好ましい。また、アリール基としては炭素数が6～20であるものが好ましい。

[0082] また、 R^{21} 、 R^{22} が有していても良い置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～炭素数10のアルキル基、炭素数2～炭素数10のアルケニル基、フェニル基、カルボキシ基、カルボニル基、スルファニル基、ホスフィノ基、アミノ基、ニトロ基等が挙げられる。 R^{21} は、これらの中でも、置換基としてカルボキシ基を有しているものが好ましい。

[0083] 前述した一般式(A-I)で表される化合物における R^{14} で表される置換基としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(A-IV)で表される置換基が挙げられる。

[0084] [化7]



[0085] [式(A-IV)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び n は前記一般式(A-I)におけると同義である。]

[0086] 前述した一般式(A-I)で表される化合物におけるXは、置換基を有していても良い任意の有機基を表す。このXは、二重結合含有基を結合させる基本的な働きを有し、化合物全体としての二重結合当量を増大させないように、適度な分子量及び適度な個数の置換基を結合するサイトとなる官能基を提供する機能がある。

[0087] 一般式(A-I)で表される化合物におけるXの分子量としては、通常14以上、好ましくは28以上であり、通常、3000以下、好ましくは2000以下である。

[0088] 本実施の形態において、Xとして使用可能な有機基としては、具体的には、直鎖状又は環状の有機基が挙げられる。

直鎖状の有機基としては、例えば、アルカン、アルケンに由来する有機基；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独又は共重合体に由来する有機基；酸変性型エポキシアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース等に由来する有機基が挙げられる。

[0089] また、環状の有機基としては、脂環式環、芳香環、脂環式複素環、複素環等又はこれらの環が縮環したものに由来する有機基、並びにこれらの環が連結基を介して結合したもの等に由来する有機基が挙げられる。

この中、脂環式環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、トリシクロデカン環等が挙げられる。

芳香環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、アズレン環、フルオレン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、インデン

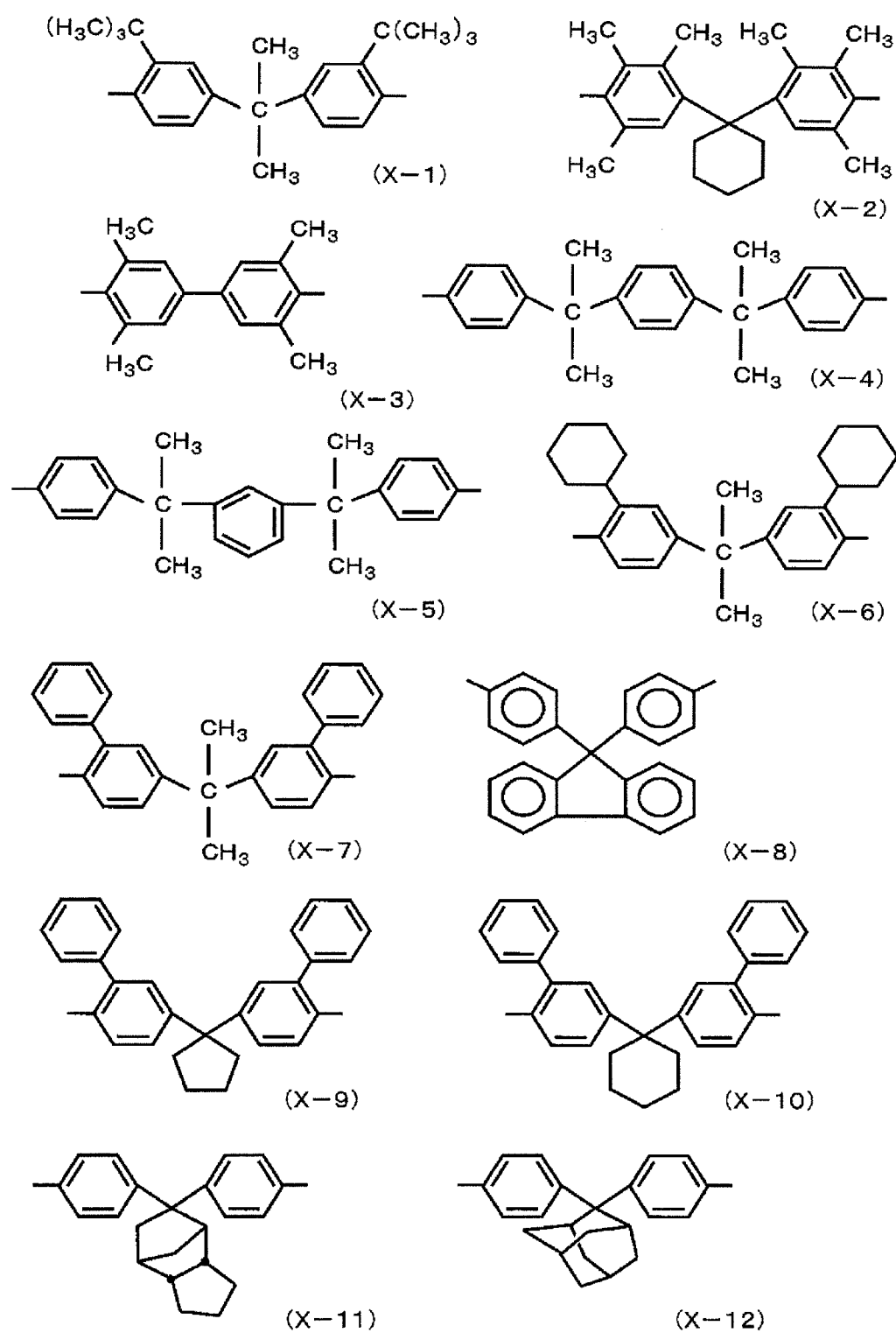
環等が挙げられる。

脂環式複素環又は複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等が挙げられる。

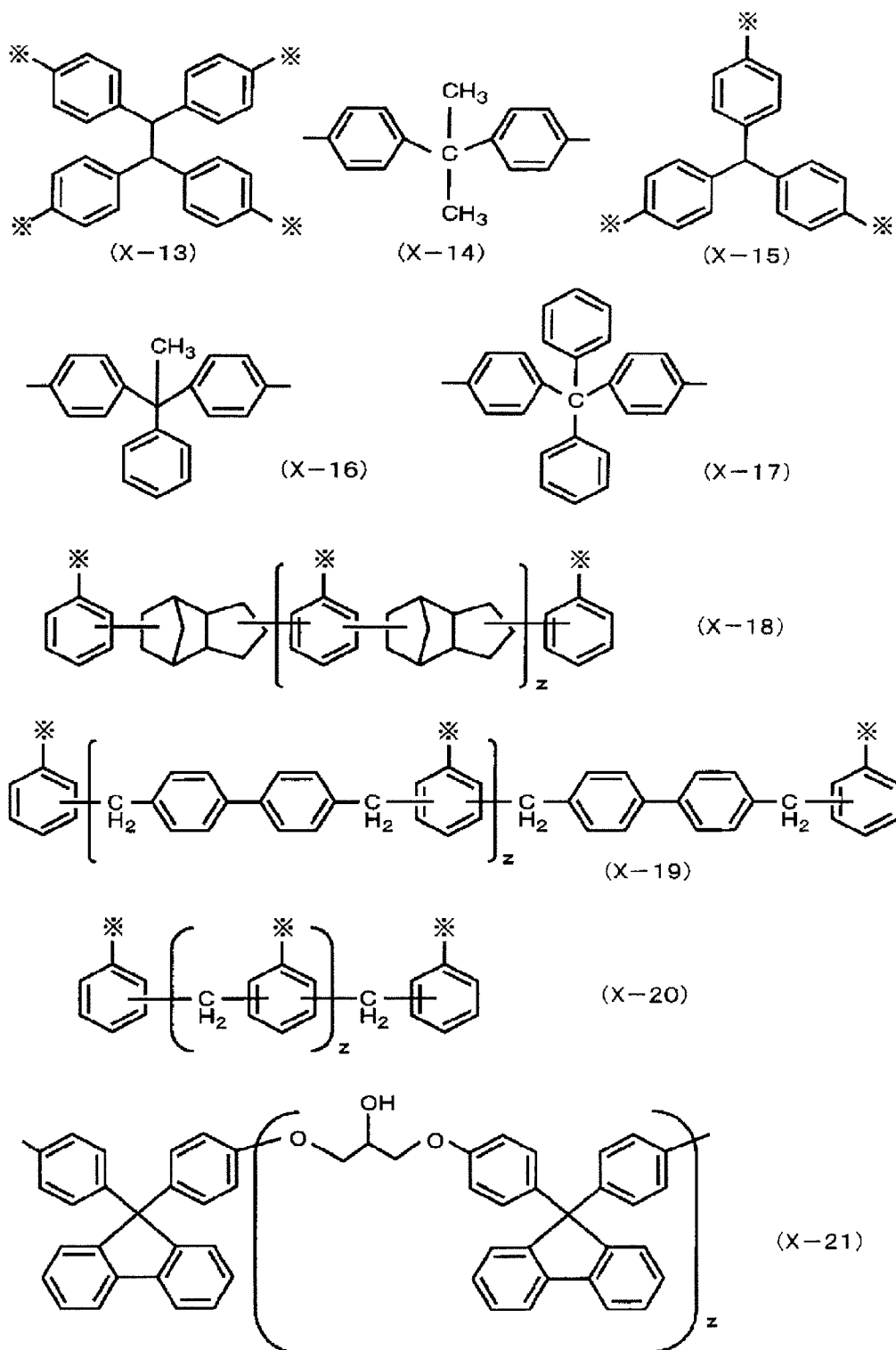
[0090] 環状の有機基の結合に介する連結基としては、直接結合か、又は2価以上の連結基が挙げられる。2価以上の連結基としては、公知のものを使うことができ、例えば、アルキレン、ポリオキシアルキレン、アミン、O原子、S原子、ケトン基、チオケトン基、 $-C(=O)O-$ 、アミド、Se、Te、P、As、Sb、Bi、Si、B等の金属、複素環、芳香環、複素芳香環及びこれらの任意の組み合わせ等が挙げられる。

[0091] Xで示される有機基としては、例えば、炭素数1～炭素数20、好ましくは炭素数2～炭素数10のアルキレン基；炭素数6～炭素数10のアリーレン基；炭素数2～炭素数50、好ましくは炭素数2～炭素数30のポリエーテル；下記に示すビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール：トリスフェノール；ノボラック等のポリオール化合物の水酸基を除いた残基等が挙げられる((X-1)～(X-21))。

[0092] [化8]



[0093] [化9]



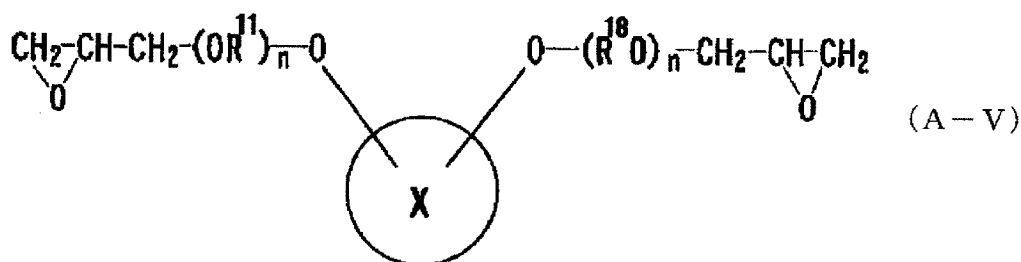
[0094] 尚、上記のXで示される有機基の例示式中、 z は0以上の整数を表す。例示した(X-13)、(X-15)、(X-18)、(X-19)、(X-20)において、※は結合手を表す。これらの例示構造において、結合手※が3個以上ある場合、連結基Xとしての結合手の個数は、これらのうちの少なくとも2個の結合手が対象となる。この場合において、

残る1以上の結合手に連結する置換基としては任意の置換基が挙げられ特に限定されないが、好ましくは、前記一般式(A-IV)で表される基が挙げられる。

[0095] 尚、前記一般式(A-I)で表される化合物がベンゼン環を有する場合、そのベンゼン環が有しても良い置換基としては、例えば、炭素数1～炭素数15のアルキル基、炭素数1～炭素数15のアルコキシ基、炭素数2～炭素数15のアシル基、炭素数6～炭素数14のアリール基、カルボキシ基、水酸基、炭素数1～炭素数16のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～炭素数5のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子が更に好ましい。

[0096] 前記一般式(A-I)で表される化合物の製造方法としては、一般式(A-I)で表される構造を有する化合物が得られる製造方法であれば、特に限定されないが、下記一般式(A-V)で表されるエポキシ基含有化合物を用いる製造方法を例に挙げて説明する。即ち、下記一般式(A-V)で表される化合物を原料とし、これにエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基を形成し、次いで、このエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基を形成した化合物と、多価カルボン酸及びその無水物並びにイソシアネート基を有する化合物よりなる群から選ばれる1以上の化合物とを反応させることにより、一般式(A-I)で表される化合物を製造することができる。

[0097] [化10]



[0098] [式(A-V)中、 R^{11} 、X及びnは、それぞれ一般式(A-I)におけると同義である。 R^{18} は、一般式(A-I)における R^{11} と同義である。]

[0099] 上記一般式(A-V)で表されるエポキシ基含有化合物としては、例えば、(ポリ)エチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、

ーテル、(ポリ)ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物；

- [0100] フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、(o-, m-, p-)クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノールAポリエポキシ化合物、ビスフェノールFポリエポキシ化合物、ビス(ヒドロキシフェニル)フルオレン型ポリエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物；ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物等のポリエポキシ化合物等が挙げられる。

一般式(A-V)で表されるエポキシ基含有化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

- [0101] また、前記一般式(A-V)で表されるエポキシ基含有化合物に形成させるエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基の炭素数は、下限が通常3、好ましくは5、さらに好ましくは10である。上限は特に制限はないが、好ましくは50、更に好ましくは40、特に好ましくは35である。炭素数が上記の範囲未満では、硬化性組成物を硬化物とした際、柔軟性が不足して基板に対する密着性が劣る傾向がある。一方、炭素数が過度に多いと耐熱性が低下する傾向がある。

- [0102] これらのエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基は、前記一般式(A-II)で表される基であるのが好ましい。

- [0103] ここで、前記一般式(A-II)で表されるエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基の形成方法としては、前記一般式(A-V)で表される化合物を原料とする反応の結果、エチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基が形成され方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、前記一般式(A-V)で表される化合物と、エチレン性不飽和基含有カルボン酸(A-2-a)とを反応させる方法等が挙げられる。

- [0104] そのエチレン性不飽和基含有カルボン酸(A-2-a)としては、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸とラクトン又はポリラクトンとの反応生成物；飽和若しくは不飽和ジカルボン酸無水物と、1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリ

レート誘導体とを反応させて得られる半エステル;飽和若しくは不飽和ジカルボン酸無水物と、不飽和基含有グリシジル化合物とを反応させて得られる半エステル等が挙げられる。

[0105] 飽和若しくは不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水琥珀酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸等が挙げられる。

[0106] 1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート誘導体としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0107] 不飽和基含有グリシジル化合物としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、8,9-エポキシ[ビスクロ[4.3.0]ノニ-3-イル](メタ)アクリレート、8,9-エポキシ[ビスクロ[4.3.0]ノニ-3-イル]オキシメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0108] 本実施の形態では、「エチレン性不飽和基含有カルボン酸(A-2-a)」として、これらの中でも、(メタ)アクリル酸、或いは飽和若しくは不飽和ジカルボン酸無水物と、1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート誘導体とを反応させて得られる半エステルが好ましい。

この場合、飽和若しくは不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水琥珀酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸が好ましい。また、1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート誘導体としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0109] これらのエチレン性不飽和基含有カルボン酸(A-2-a)は1種を単独で用いても

、2種以上を併用しても良い。

また、エチレン性不飽和基含有カルボン酸(A-2-a)は、原料となるエポキシ基含有化合物のエポキシ基の1化学当量に対し、通常、0.8化学当量～1.5化学当量、好ましくは0.9化学当量～1.1化学当量となる量を加えられる。

[0110] また、前記一般式(A-V)で表されるエポキシ基含有化合物を原料として、これにエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基を形成した後、更に反応させる多価カルボン酸若しくはその無水物としては、以下の化合物が挙げられる。

例えば、琥珀酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、フタル酸、クロレンド酸等の飽和若しくは不飽和ジカルボン酸及びそれらの酸無水物；トリメリット酸及びその無水物；ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。

[0111] これらの中でも、硬化性組成物として、アルカリ現像時の非画像部の溶解除去性の観点から、琥珀酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸等のジカルボン酸及びその酸無水物、トリメリット酸及びその酸無水物、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸及びその酸二無水物等が好ましい。

さらに、これらの中でも、酸解離定数(第一解離定数)が3.5以上の多価カルボン酸の酸無水物が好ましい。酸解離定数は、更に3.8以上が好ましく、特に4.0以上が好ましい。このような酸解離定数(第一解離定数)が3.5以上の多価カルボン酸の酸無水物としては、例えば、琥珀酸の酸無水物、テトラヒドロフタル酸の酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸の酸二無水物が挙げられる。中でも、琥珀酸の酸無水物、テトラヒドロフタル酸の酸無水物が特に好ましい。

[0112] ここで、酸解離定数は、Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York, 1955 (Brown, H. C. 等)を参照することができる。

また、硬化性組成物の保存安定性の観点からは、琥珀酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸等のジカルボン酸及びその酸無水物、トリメリット酸及びその酸無水物を用いることが好ましい。

上記カルボン酸及びその無水物の選択においては、硬化性組成物の要求される性質に応じて適宜調整される。

本実施の形態において、これらの多価カルボン酸及びその酸無水物は1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

また、多価カルボン酸若しくはその無水物は、エポキシ基含有化合物とエチレン性不飽和基含有カルボン酸との付加反応で生じた水酸基の1化学当量に対し、通常、0.05化学当量～1.0化学当量、好ましくは、0.1～0.9化学当量となる量で加えられる。

[0113] また、前記一般式(A-V)で表されるエポキシ基含有化合物に、エチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基を形成した後、更に反応させるイソシアネート基を有する化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

例えば、ブタンイソシアネート、3-クロロベンゼンイソシアネート、シクロヘキサニイソシアネート、3-イソプロペノイル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート等の有機モノイソシアネート;パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート;

[0114] ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート;イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、 ω , ω' -ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート;キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート;リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニルメタン)、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等のトリイソシアネート;

さらに、上述したイソシアネート化合物の3量体、水付加物、及びこれらのポリオール付加物等が挙げられる。

- [0115] これらの中でも、有機ジイソシアネートの二、三量体が好ましく、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、トリレンジイソシアネートの三量体、イソホロンジイソシアネートの三量体が最も好ましい。上記化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

またこれらのイソシアネート基を有する化合物は、エポキシ基含有化合物とエチレン性不飽和基含有カルボン酸との付加反応で生じた水酸基の1化学当量に対し、通常、0.05化学当量～1.0化学当量、好ましくは、0.1化学当量～0.5化学当量となる量で加えられる。

- [0116] 尚、本実施の形態における前記一般式(A-I)で表される化合物の酸価は、好ましくは、30mg-KOH/g～150mg-KOH/gであり、更に好ましくは、40mg-KOH/g～100mg-KOH/gである。また、一般式(A-I)で表される化合物のGPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、1,000～100,000であり、さらに好ましくは、1,500～10,000であり、特に好ましくは、2,000～10,000である。

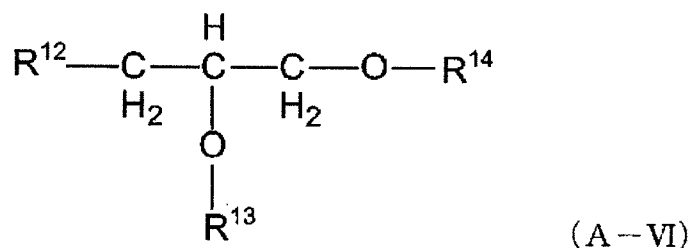
- [0117] 本実施の形態で使用する一般式(A-I)で表される化合物の具体的な合成方法の一例は、例えば、特開平4-355450号公報等に記載されている。

- [0118] 尚、本実施の形態において、このようにして合成された前記一般式(A-I)で表される化合物中には、原料に含まれる混合物の影響や二重結合の反応中の熱重合によって、一般式(A-I)で表される化合物以外の化合物が含まれることがある。

- [0119] [A-2]酸変性型エポキシ(メタ)アクリレート

本実施の形態において、[A-2]酸変性型エポキシ(メタ)アクリレートとしては、上記一般式(A-I)で表される化合物の他、例えば下記一般式(A-VI)で表される化合物が挙げられる。

- [0120] [化11]



[0121] [式(A-VI)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、それぞれ式(A-I)おけると同義である。]

[0122] 一般式(A-VI)で表される化合物の製造方法としては、一般式(A-VI)で表される構造を有する化合物が得られる方法であれば、特に限定されないが、例えば、前述した一般式(A-I)で表され化合物の製造方法の場合と同様に、ジグリシジルエーテルを原料として、これにエチレン性不飽和基含有カルボニルオキシ基を形成し、更に多価カルボン酸並びにその無水物、及びイソシアネート基を有する化合物より選ばれる1以上の化合物を反応させる製造方法が挙げられる。

[0123] 本実施の形態が適用される硬化性組成物において、(A)エチレン性不飽和化合物は、1種を単独で或いは2種以上の混合物として用いることができる。

[0124] (B) 光重合開始剤及び／又は熱重合開始剤

本実施の形態で使用する光重合開始剤及び／又は熱重合開始剤は、活性光線及び／又は熱によりエチレン性不飽和基を重合させる化合物であれば特に限定されるものではなく、公知の光重合開始剤及び／又は熱重合開始剤重合開始剤を用いる事が出来る。

光重合開始剤の具体例としては、例えば、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-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル化トリアジン誘導体; 2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β -(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体;

[0125] ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル; 2-メチル

アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体；ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)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、2-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等のベンゾフェノン誘導体；

[0126] 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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(*p*-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(*p*-ドデシルフェニル)ケトン、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、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル-(*p*-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体；

[0127] チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体；9-フェニルアクリジン、9-(*p*-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体；9, 10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；ベンズアンスロン等のアンスロン誘導体；

[0128] ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニル-1-イル等のチタノセン誘導体；

[0129] 特開2000-80068号公報、特開2006-036750号公報(特願2004-183593号明細書)等に記載されているアセトフェノンオキシム-*o*-アセテート、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)]、1-[9-エチル-6-(2-ベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(*O*-ア

セチルオキシム)等のオキシムエステル系化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0130] この他にも、例えば、ファインケミカル、1991年3月1日号、Vol. 20、No. 4、p. 16～p. 26や、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特公昭45-37377号公報、特開昭58-40302号公報、特開平10-39503号公報等に記載されている開始剤が挙げられる。

[0131] またこれらの光重合開始剤に加えて、重合加速剤としての水素供与性化合物を併用してもよい。その水素供与性化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、 β -メルカプトナフタレン、エチレングリコールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリールテトラキスチオプロピオネート等のメルカプト基含有化合物；ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコネート、ペンタエリスリールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール化合物；N, N-ジアルキルアミノ安息香酸エステル、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシンのアンモニウム塩やナトリウム塩等の誘導体；フェニルアラニン、フェニルアラニンのアンモニウム塩やナトリウム塩等の誘導体；フェニルアラニンのエステル等の誘導体等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0132] 中でも、硬化性組成物の感度の観点から、水素供与性化合物としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール等のメルカプト基含有ヘテロ環状化合物が好ましい。

[0133] 次に、熱重合開始剤の具体例としては、例えば、アゾ系化合物、有機過酸化物および過酸化水素等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0134] アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキセン-1-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド(2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-

メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]
]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-ア
 ズビス[N-(2-プロペニル)-2-エチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-
 ブチル-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メ
 チルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(ジメチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,
 2'-アゾビス(ジメチル-2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリ
 メチルペンテン)等を挙げることができる。

中でも、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)等が好ましい。

[0135] 有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、クメン
 ハイドロパーオキシド等が挙げられる。具体的には、ジイソブチリルパーオキシド、クミ
 ルパーオキシネオデカノエート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカルボネート、ジイソ
 プロピルパーオキシジカルボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカルボネート、1
 , 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ(4-*t*-ブチルシクロ
 ヘキシル)パーオキシジカルボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオ
 キシネオデカノエート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカルボネート、ジ(2-エ
 チルヘキシル)パーオキシジカルボネート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート
 、ジメトキシブチルパーオキシジカルボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエー
 ト、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、

[0136] ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジ-*n*-オクタノイルパーオキシ
 ド、ジラウロイルパーオキシド、ジステアロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチル
 ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジサッキニックアシドパーオキシド、2
 , 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシ
 ルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキシド、*t*-
 ブチルパーオキシイソブチレート、

[0137] 1, 1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ヘキシ
 ルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ヘキシルパーオ

キシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ジ(4, 4-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(3-メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、

[0138] t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル4, 4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ(2-t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、

[0139] ジ-t-ブチルパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、ジ(3-メチルベンゾイル)パーオキシドとベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パーオキシドとジベンゾイルパーオキシドの混合物等を挙げることができる。

[0140] 尚、本実施の形態が適用される硬化性組成物において、(B)光重合開始剤及び／または熱重合開始剤(2種以上使用される場合や重合加速剤と併用される場合には、その総量。)の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは0.5重量%以上である。但し、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。光重合開始剤及び／または熱重合開始剤の含有率が過度に大きいと、基板に対する密着性が低下する場合がある。一方、過度に少ないと、硬化性が低下する場合がある。

[0141] また、(A)エチレン性不飽和化合物に対する(B)光重合開始剤及び／または熱重合開始剤の配合比としては、(エチレン性不飽和化合物)／(光重合開始剤及び／ま

たは熱重合開始剤) (重量比) の値として、通常、 $(1/1) \sim (100/1)$ 、好ましくは $(2/1) \sim (50/1)$ である。配合比が上記範囲を逸脱すると、密着性や硬化性が低下する場合がある。

[0142] (C) 重合性モノマー

本実施の形態が適用される硬化性組成物で使用する重合性モノマーは、いわゆる高分子物質に相対する概念を意味し、狭義の「モノマー(単量体)」以外に「二量体」、「三量体」、「オリゴマー」をも包含する概念を意味する。(以下、これらを総称してエチレン性単量体と記すことがある)

[0143] 重合性モノマーとしては、分子内にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する化合物を挙げることができる。分子内にエチレン性不飽和基を有する化合物の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、エチレン性不飽和結合を1個有するカルボン酸と多(単)価アルコールのモノエステル等が挙げられる。

[0144] 本実施の形態においては、1分子中にエチレン性不飽和基を二個以上有する多官能エチレン性単量体を使用することが望ましい。多官能エチレン性単量体の例としては、例えば、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル;芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル;脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と、不飽和カルボン酸及び多塩基性カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

[0145] 脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル;これら例示化合物のアクリレートに代えたメタクリル酸エステル;同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル;クロネートに代えたクロトン酸エステル;マレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

[0146] 芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、ハ

イドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の、芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

[0147] 多価ヒドロキシ化合物と、多塩基性カルボン酸及び不飽和カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルとしては、必ずしも単一物ではないが、代表的な具体例を挙げれば、例えば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

[0148] その他、多官能エチレン性単量体の例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルまたはポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン(メタ)アクリレート;エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド;フタル酸ジアリル等のアリルエステル;ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。

[0149] 本実施の形態が適用される硬化性組成物中の(C)重合性モノマーの含有率としては、全固形分に対して、通常、80重量%未満、好ましくは70重量%未満であり、好ましくは10重量%以上である。重合性モノマーの含有率が上記範囲外であると、パターン良好的な画像を得ることが困難となる。

また、(A)エチレン性不飽和化合物に対する(C)重合性モノマーの配合比としては、(エチレン性不飽和化合物)/(重合性モノマー)(重量比)の値として、通常、(10/1)~(1/10)、好ましくは(5/1)~(1/5)である。

[0150] 本実施の形態が適用される硬化性組成物で使用する重合性モノマーをさらに詳述する。

エチレン性不飽和結合を分子内に1個有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、及びそのアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

[0151] また、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、

- (a) 不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル(以下、「エステル(メタ)アクリレート」と記載することがある。)、
- (b) (メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート、
- (c) ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン(メタ)アクリレート、
- (d) (メタ)アクリル酸又はヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0152] 中でも、重合性、架橋性、及びそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物であるのが好ましく、又、その不飽和結合が(メタ)アクリロイルオキシ基に由来するアクリレート化合物が特に好ましい。

[0153] 上述した(a)エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、不飽和カルボン酸と、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(付加数2～付加数14)、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(付加数2～付加数14)、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びそれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

[0154] より具体的には、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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ペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等、及び同様のクロトネート、イソクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等が挙げられ

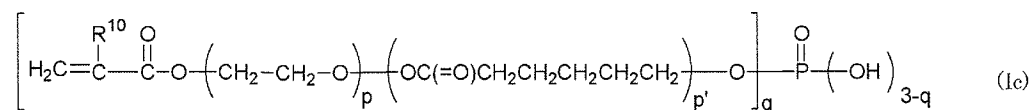
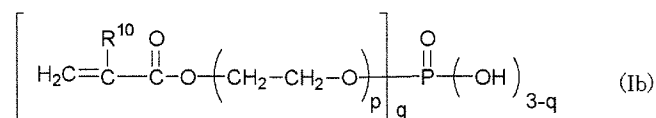
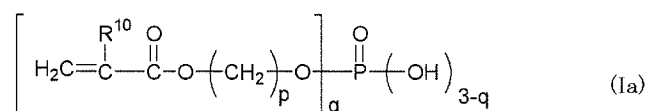
る。

[0155] また、(a) エステル(メタ)アクリレートとしては、不飽和カルボン酸と、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノールF、ビスフェノールA等の芳香族ポリヒドロキシ化合物、或いはそれらのエチレンオキサイド付加物との反応物が挙げられる。

[0156] より具体的には、例えば、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAビス[オキシエチレン(メタ)アクリレート]、ビスフェノールAビス[グリシジルエーテル(メタ)アクリレート]等；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート等のように、不飽和カルボン酸と、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複素環式ポリヒドロキシ化合物との反応物；(メタ)アクリル酸とフタル酸及びエチレングリコールとの縮合物、(メタ)アクリル酸とマレイン酸及びジエチレングリコールとの縮合物、(メタ)アクリル酸とテレフタル酸及びペンタエリスリトールとの縮合物、(メタ)アクリル酸とアジピン酸及びブタンジオールとグリセリンとの縮合物等のように、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及びポリヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

[0157] (b) (メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェートとしては、(メタ)アクリロイルオキシ基を含有するホスフェート化合物であれば特に限定されないが、下記一般式(Ia)～(Ic)で表されるものが好ましい。

[0158] [化12]



[0159] (式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中、R¹⁰は水素原子又はメチル基を示し、p、p'は1～25の整数、qは1、2、又は3である。)

- [0160] ここで、 p , p' は1～10、特に1～4であることが好ましい。このような化合物の具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]ホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチレングリコールホスフェート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いられても混合物として用いられても良い。
- [0161] (c)ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物との反応物が挙げられる。
- [0162] ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0163] また、ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン等の脂肪族ポリイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、4, 4-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等の芳香族ポリイソシアネート；イソシアヌレート等の複素環式ポリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物が挙げられる。
- [0164] (c)ウレタン(メタ)アクリレートとしては、1分子中に4個以上(好ましくは6個以上、より好ましくは8個以上)のウレタン結合[$-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$]、及び4個以上(好ましくは6個以上、より好ましくは8個以上)の(メタ)アクリロイルオキシ基、を有する化合物であることが好ましい。かかる化合物は、例えば、下記(i)の化合物と、下記(ii)の化合物とを反応させることにより得ることができる。
- [0165] (i) 1分子中に4個以上のイソシアネート基を有する化合物
- 例えば、ペンタエリスリトール、ポリグリセリン等の1分子中に4個以上の水酸基を有する化合物に、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物(i-1)；エチレングリコール等の1分子中に2個以上

の水酸基を有する化合物に、旭化成工業株式会社製「デュラネート24A-100」、同「デュラネート22A-75PX」、同「デュラネート21S-75E」、同「デュラネート18H-70B」等ビウレットタイプ、同「デュラネートP-301-75E」、同「デュラネートE-402-90T」、同「デュラネートE-405-80T」等のアダクトタイプ等の1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られた化合物(i-2);イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等を重合若しくは共重合させて得られた化合物(i-3)等が挙げられる。

このような化合物としては市販品を用いることができ、例えば、旭化成工業株式会社製「デュラネートME20-100」(i)が挙げられる。

[0166] (ii) 1分子中に1個以上の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物

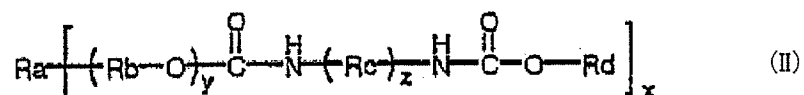
例えば、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の、1分子中に1個以上の水酸基及び2個以上、好ましくは3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が挙げられる。

[0167] ここで、上述した(i)の化合物の分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(GPC法)を用いて測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)として、500~200,000であることが好ましく、1,000~150,000であることが特に好ましい。また、ウレタン(メタ)アクリレートの標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)としては、600~150,000であることが好ましい。

[0168] 尚、このようなウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、上記(i)の化合物と上記(ii)の化合物とを、トルエンや酢酸エチル等の有機溶媒中で、10℃~150℃で5分~3時間程度反応させる方法により製造することができる。この場合、前者のイソシアネート基と後者の水酸基とのモル比を(1/10)~(10/1)の割合とし、必要に応じてジラウリン酸n-ブチル錫等の触媒を用いることが好適である。

[0169] 本実施の形態においては、ウレタン(メタ)アクリレートの中でも、下記一般式(II)で表されるものが特に好ましく用いられる。

[0170] [化13]



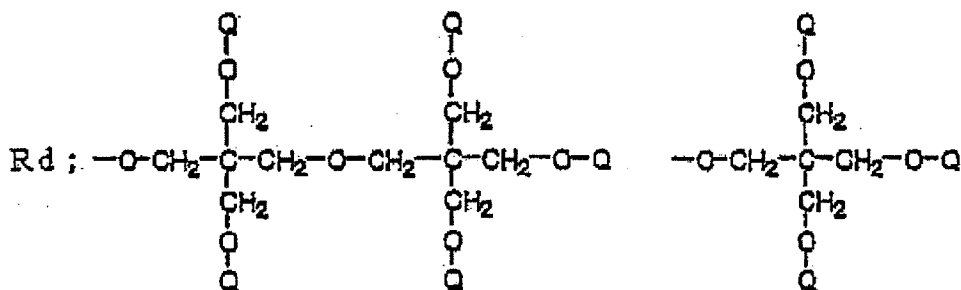
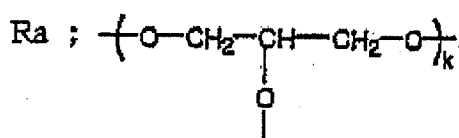
[0171] 〔式(II)中、Raはアルキレンオキシ基又はアリーレンオキシ基の繰り返し構造を有し、且つRbと結合し得るオキシ基を4～20個有する基を示す。Rb及びRcは、各々独立して炭素数が1～10のアルキレン基を示し、Rdは(メタ)アクリロイルオキシ基を1個～10個有する有機残基を示す。Ra、Rb、Rc、及びRdは置換基を有していてもよい。xは4～20の整数、yは0～15の整数、zは1～15の整数である。〕

[0172] ここで、式(II)中のRaのアルキレンオキシ基の繰り返し構造としては、例えば、プロピレントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等に由来するものが挙げられる。又、Raのアリーレンオキシ基の繰り返し構造としては、例えば、ピロガロール、1, 3, 5-ベンゼントリオール等に由来するものが挙げられる。

[0173] 又、Rb及びRcのアルキレン基の炭素数は、各々独立して1～5であるのが好ましい。Rdにおける(メタ)アクリロイルオキシ基は1～7個であるのが好ましい。xは4～15、yは1～10、zは1～10であるのが、それぞれ好ましい。

[0174] 更に、Raとしては、下記式〔尚、式中、kは2～10の整数である。〕であるのが好ましい。又、Rb及びRcとしては各々独立して、ジメチレン基、モノメチルジメチレン基、又は、トリメチレン基であるのが好ましい。更に、Rdとしては下記式であるのが好ましい。

[0175] [化14]



- [0176] 上記(d) エポキシ(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリル酸又はヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物と、ポリエポキシ化合物との反応物が挙げられる。
- [0177] ポリエポキシ化合物としては、例えば、(ポリ)エチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物；
- [0178] フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、(o-, m-, p-)クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノールAポリエポキシ化合物、ビスフェノールFポリエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物；ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物等のポリエポキシ化合物が挙げられる。
- [0179] (メタ)アクリル酸又はヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物と、ポリエポキシ化合物とのエポキシ(メタ)アクリレートとしては、これらのようなポリエポキシ化合物と、上記(メタ)

アクリル酸又は上記ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との反応物等が挙げられる。

[0180] その他のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、フタル酸ジアルキル等のアルキルエステル、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物、エーテル結合含有エチレン性不飽和化合物のエーテル結合を5硫化リン等により硫化してチオエーテル結合に変えることにより架橋速度を向上せしめたチオエーテル結合含有化合物が挙げられる。

[0181] また、例えば、特許第3164407号公報及び特開平9-100111号公報等に記載の多官能(メタ)アクリレート化合物と、粒子径5～30nmのシリカゾル〔例えば、イソプロパノール分散オルガノシリカゾル(日産化学株式会社製「IPA-ST」)、メチルエチルケトン分散オルガノシリカゾル(日産化学株式会社製「MEK-ST」)、メチルイソブチルケトン分散オルガノシリカゾル(日産化学株式会社製「MIBK-ST」)とを、イソシアネート基或はメルカプト基含有シランカップリング剤を用いて結合させた化合物(エチレン性不飽和化合物にシランカップリング剤を介してシリカゾルを反応させ結合させることにより、硬化物としての強度や耐熱性を向上せしめた化合物)が挙げられる。

[0182] 本実施の形態においては、硬化物の力学強度の観点から、中でも、(a)エステル(メタ)アクリレート、(b) (メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート、又は、(c)ウレタン(メタ)アクリレートであることが好ましく、(a)エステル(メタ)アクリレートであることが更に好ましい。

また、(a)エステル(メタ)アクリレートの中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのポリエチレンオキサイド付加物等のポリオキシアルキレン基を含み、(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上含むエステル(メタ)アクリレートが殊更好ましい。

[0183] (D) 溶剤

本実施の形態が適用される硬化性組成物で使用する溶剤としては、特に限定されない。例えば、水、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソブレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、n-オクタン、バルソル#2、アプコ#18ソル

ベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アプロシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、

[0184] Socal solvent No. 1及びNo. 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベツソ#150、酢酸ブチル(n, sec, t)、ヘキセン、シェル TS28 ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、

[0185] プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、シクロヘキシルアセテート、ビスシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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ブチルエーテルアセテート(粘度3.1mPa・sec、25°C)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(粘度4.9mPa・sec、25°C)、ジペンテン、メキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール α -ブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサノン、

[0186] 酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(粘度1.7mPa・sec、25°C)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(粘度1.1mPa・sec、25°C)、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エチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ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アセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

[0187] 3-メキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸エチル(粘度1.2mPa・sec、25°C)、3-メキシプロピオン酸メチル、3-メキシプロピオン酸エチル、3-メキシプロピオン酸プロピル、3-メキシプロピオン酸ブチル、ジ

グライム(粘度0.98mPa・sec、25℃)、ジエチルカルビトール(粘度1.4mPa・sec、25℃)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル(粘度1.2mPa・sec、20℃)、ジプロピ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アセテート、メチルカルビトール(粘度3.5mPa・sec、25℃)、エチルカルビトール(粘度3.9mPa・sec、25℃)、ブチルカルビトール(粘度4.9mPa・sec、25℃)、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル、3-メトキシブタノール(粘度2.9mPa・sec、25℃)、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート(粘度1.2mPa・sec、25℃)等の溶剤を具体的に挙げることができる。

[0188] 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あれば特に限定されず、硬化性組成物の使用方法に応じて適宜選択される。なかでも、沸点が60℃～280℃の範囲である溶剤を選択するのが好ましい。より好ましくは70℃～260℃の沸点をもつものである。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用することができる。これらの溶剤は、本実施の形態の硬化性組成物中の全固形分の割合が、通常、2重量%以上、50重量%以下となるような量が使用される。

[0189] 本実施の形態が適用される硬化性組成物には、必要に応じて他の成分((E)エポキシ化合物、(F)アミノ化合物、(G)界面活性剤)を配合することができる。以下、他の成分について説明する。

[0190] (E)エポキシ化合物

エポキシ化合物としては、エポキシ樹脂の繰返し単位を構成する、ポリヒドロキシ化合物とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル化合物;ポリカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジレステル化合物;ポリアミン化合物とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジリアミン化合物等の、低分子量物から高分子量物にわたる化合物が挙げられる。

[0191] ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル型エポキシ;ビス(4-ヒドロキシフェニル)のジグリシジルエーテル型エポキシ;ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)のジグリシジルエーテル型エポキシ;ビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ;ビスフェノールAのジグ

リシジルエーテル型エポキシ;テトラメチルビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ;エチレンオキシド付加ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ;フルオレン型ビスフェノールのジグリシジルエーテル型エポキシ;フェノールノボラック型エポキシ;クレゾールノボラック型エポキシ等が挙げられる。これらのポリグリシジルエーテル化合物は、残存するヒドロキシル基に酸無水物や2価の酸化合物等を反応させカルボキシル基を導入したものであってもよい。

[0192] また、ポリグリシジルエステル化合物としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル型エポキシ;フタル酸のジグリシジルエステル型エポキシ等が挙げられる。又、ポリグリシジルアミン化合物としては、例えば、ビス(4-アミノフェニル)メタンのジグリシジルアミン型エポキシ;イソシアヌル酸のトリグリシジルアミン型エポキシ等が挙げられる。

[0193] エポキシ化合物の含有量としては、全固形分に対して、通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。含有量が多すぎる場合には、硬化性組成物の保存安定性が悪化する可能性がある。

[0194] (F) アミノ化合物

本実施の形態が適用される硬化性組成物には、熱硬化プロセス中の熱収縮を抑制する観点から、アミノ化合物が含まれることが好ましい。アミノ化合物を添加することにより、熱硬化が促進され、熱硬化時の高さ変動を抑制することができる。

[0195] アミノ化合物の含有量としては、全固形分に対して、通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。また、通常0.5重量%以上、好ましくは1重量%以上である。含有量が過度に大きいと、硬化性組成物の保存安定性が悪化する可能性がある。また、含有量が過度に少ないと、上記の熱硬化中の熱収縮抑制効果が低くなる場合がある。

[0196] アミノ化合物としては、例えば、官能基としてメチロール基、それを炭素数1~8のアルコール縮合変性したアルコキシメチル基を少なくとも2個有するアミノ化合物が挙げられる。

具体的には、例えば、メラミンとホルムアルデヒドとを重縮合させたメラミン樹脂;ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとを重縮合させたベンゾグアナミン樹脂;グリコールウ

リルとホルムアルデヒドとを重縮合させたグリコールウリル樹脂;尿素とホルムアルデヒドとを重縮合させた尿素樹脂;メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、又は尿素等の2種以上とホルムアルデヒドとを共重縮合させた樹脂;又は、それら樹脂のメチロール基をアルコール縮合変性した変性樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0197] 中でも、メラミン樹脂及びその変性樹脂が好ましく、メチロール基の変性割合が、70%以上の変性樹脂が更に好ましく、80%以上の変性樹脂が特に好ましい。

アミノ化合物の具体例として、メラミン樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、三井サイテック株式会社製の「サイメル」(登録商標)300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158;株式会社三和ケミカル「ニカラック」(登録商標)MW-390、MW-100LM、MX-750LM、MW-30M、MX-45、MX-302等が挙げられる。

[0198] また、ベンゾグアナミン樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、「サイメル」(登録商標)1123、1125、1128等が挙げられる。

グリコールウリル樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、「サイメル」(登録商標)1170、1171、1174、1172、及び、「ニカラック」(登録商標)MX-270等が挙げられる。

尿素樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、三井サイテック社の「UFR」(登録商標)65、300、及び、「ニカラック」(登録商標)MX-290等が挙げられる。

[0199] 中でも、熱収縮率の低減、熱硬化速度の向上の観点から、株式会社三和ケミカル「ニカラック」(登録商標)MW-390、MW-100LM、MX-750LM、MW-30M、MX-45、MX-302が特に好ましく用いられる。

[0200] (G) 界面活性剤

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、モノグリセリドアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤;アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ア

ルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン、アミノ酸等の両性界面活性剤が挙げられる。

[0201] (H) エチレン性不飽和基を有さない樹脂

本実施の形態が適用される硬化性組成物には、硬化性組成物溶液の粘度調整や硬化物の機械特性の改善の為、(H) エチレン性不飽和基を有さない樹脂を配合することが出来る。

(H) 成分のエチレン性不飽和基を有さない樹脂としては、例えば、前述の[A-1-1]に記載したカルボキシル基含有ビニル系樹脂等を挙げることが出来る。

また特開平11-133600号公報に記載されたカルボキシル基及びエポキシ基を含有する共重合体等を挙げることが出来る。

[0202] 尚、本実施の形態が適用される硬化性組成物には、着色剤、塗布性向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、シランカップリング剤等を適宜配合することができる。

着色剤としては、顔料、染料等公知の着色剤を用いることができる。また、例えば、顔料を用いる際に、その顔料が凝集したりせずに安定して硬化性組成物中に存在できるように、公知の分散剤や分散助剤が併用されても良い。

[0203] 塗布性向上剤あるいは現像改良剤としては、例えば、公知の、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、フッ素系、シリコン系界面活性剤を用いる事が出来る。また、現像改良剤として、有機カルボン酸或いはその無水物等公知のものを用いる事もできる。またその含有量は、全固形分に対して、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

[0204] 重合禁止剤としては、ヒドロキノン、メキシフェノール等が挙げられる。酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール(BHT)等が挙げられる。これらの含有量としては、全固形分に対して、通常、5ppm以上1000ppm以下、好ましくは10ppm以上600ppm以下の範囲である。含有量が過度に小さいと、安定性が悪化する傾向となる。一方、過度に多いと、例えば、熱及び／又は光による硬化の際に、硬化が不十分となる可能性がある。特に、通常の写真リソグラフィ法に使用される場合には、硬化性組成物の保存安定性及び感度の両面から鑑みた最適に設定

する必要がある。

- [0205] シランカップリング剤の種としては、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系等種々の物が使用できるが、特にエポキシ系のシランカップリング剤が好ましい。その含有量は、全固形分に対して、通常20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。

[0206] [4]硬化性組成物の使用方法

本実施の形態が適用される硬化性組成物は、公知のカラーフィルタ用硬化性組成物と同様の方法により使用されるが、以下、スペーサとして使用される場合について説明する。

通常、スペーサが設けられるべき基板上に、溶剤に溶解或いは分散された硬化性組成物を、塗布等の方法により膜状或いはパターン状に供給し、溶剤を乾燥させる。膜状に供給した後、必要により露光－現像を行うフォトリソグラフィ等の方法によりパターン形成を行ってもよい。その後、必要により追露光や熱硬化処理を行うことにより、基板上にスペーサが形成される。

[0207] [4-1]基板への供給方法

本実施の形態が適用される硬化性組成物は、通常、溶剤に溶解或いは分散された状態で、基板上へ供給される。その供給方法としては、従来公知の方法、例えば、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法等によって行うことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液の使用量が大幅に削減され、かつ、スピコート法によった際に付着するミスト等の影響が全くない、異物発生が抑制される等、総合的な観点から好ましく、本実施の形態が適用される硬化性組成物は、特にダイコート法による塗布方法に好適な組成物である。

- [0208] 塗布量は用途により異なるが、例えばスペーサの場合には、乾燥膜厚として、通常、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 9\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ の範囲である。また、乾燥膜厚あるいは最終的に形成されたスペーサの高さが、基板全域に渡って均一であることが重要である。ばらつきが大きい場合には、液晶パネルにムラ欠陥を生ずることとなる。また、インクジェット法や印刷法等により、パターン状に供給されても良い。

尚、基板としてはガラス基板等、公知の基板を使用することができる。また、基板表

面は平面であることが好適である。

[0209] [4-2] 乾燥方法

基板上に硬化性組成物を供給した後の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥法によるのが好ましい。また、温度を高めず、減圧チャンバー内で乾燥を行う、減圧乾燥法を組み合わせても良い。

乾燥の条件は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて適宜選択することができる。乾燥時間は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて、通常は、40℃～130℃の温度で15秒～5分間の範囲で選ばれ、好ましくは50℃～110℃の温度で30秒～3分間の範囲で選ばれる。

[0210] [4-3] 露光方法

露光は、硬化性組成物の塗布膜上に、ネガのマスクパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線または可視光線の光源を照射して行う。また、マスクパターンを用いないレーザー光による走査露光方式によっても良い。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、脱酸素雰囲気下で行ったり、光重合性層上にポリビニルアルコール層等の酸素遮断層を形成した後に露光を行ったりしてもよい。

[0211] 上記の露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、青紫色半導体レーザー、近赤外半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルタを利用することもできる。

[0212] 光学フィルタとしては、例えば、薄膜で、露光波長における光透過率を制御することが可能なタイプでも良い。その場合、光学フィルタに用いる材質としては、例えば、Cr化合物(Crの酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物等)、MoSi、Si、W、Al等が挙げられる。このような光学フィルタをマスクパターンの開口部(透光部)に任意に配置したマスク(即ち、光学フィルタを設けた開口部と設けていない開口部とを適宜配置し

たマスク)を用いると、一回の露光工程により開口部の透光率に応じた光重合率の異なるパターンを形成することが可能となる。また、例えば、一回の露光工程で高さの異なるパターンを同時に形成することが可能となる。

[0213] 露光量としては、通常、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上であり、通常 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

また、露光対象とマスクパターンとの距離としては、通常 $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $75\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $400\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。

[0214] [4-4]現像方法

上記の露光を行った後、アルカリ性化合物の水溶液、または有機溶剤を用いる現像によって、基板上に画像パターンを形成することができる。この水溶液には、さらに界面活性剤、有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料または顔料を含ませることができる。

[0215] アルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ性化合物；モノー・ジーまたはトリエタノールアミン、モノー・ジーまたはトリメチルアミン、モノー・ジーまたはトリエチルアミン、モノーまたはジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノー・ジーまたはトリエチルアミン、エチレンジイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン等の有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

[0216] 界面活性剤としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

有機溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。有機溶剤は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

[0217] [4-5]追露光及び熱硬化処理

現像の後の基板には、必要により上記の露光方法と同様な方法により追露光を行っても良く、また熱硬化処理を行っても良い。この際の熱硬化処理条件は、温度は100℃～280℃の範囲、好ましくは150℃～250℃の範囲で選ばれ、時間は5分間～60分間の範囲で選ばれる。

[0218] [4-6]総変形量、弾性復元率、回復率

本実施の形態における硬化性組成物は、スペーサー用途で用いる場合は、微小硬度計による負荷－除荷試験において、下記の(1)を満たし、且つ(2)及び／又は(3)を満たす硬化物を形成しうることが特徴である。

(1)総変形量が1.35 μm 以上であること

(2)弾性復元率が50%以上であること

(3)回復率が80%以上であること

例えば、大型液晶画面テレビの液晶表示装置(以下、「パネル」と称することがある。)等に使われるスペーサーは、該パネルの製造工程で、荷重がかかりやすく、スペーサーの総変形量が大きくなる傾向がある。また、特に大画面のパネルでは各部で荷重にムラが起こりやすい。本発明の硬化性組成物はこのような場合においても硬化物(スペーサー)の弾性復元率及び／又は回復率が高いという点で有意義である。

[0219] ここで、微小高度計による負荷－除荷試験は、以下のように行われる。

前記の[4]の方法により形成されたスペーサーパターンのうち、高さ4 μm 、上断面積が $80 \pm 10 \mu\text{m}^2$ であるパターン1個について、微小硬度計を用いて測定される。

スペーサーパターンの上断面積とは、以下の面積をいう。まず、一個のスペーサーパターンについて、超深度カラー3D形状測定顕微鏡(株式会社キーエンス製:VK-9500)を用いてスペーサーパターンの中軸を通る縦断面をプロファイルする。プロファイルする位置を図2に示した。次にプロファイルした図形(図3に模式図を示した)の基板面から最高位置の点Qまでの高さの90%の高さにおける、スペーサーパターンの図形内の基板面に平行な直線AA'の長さを測定する。この直径AA'を直径とする円の面積をスペーサーパターンの上断面積とする。

尚、図2中、11はスペーサーパターン、12はスペーサーパターンの中軸、13はプ

ロファイル位置である。また、図3中、14はスペーサーパターンの縦断面のプロファイル、15は基板面から最高位置までの高さ、16は基板面から最高位置までの高さの90%の高さ、17は上断面の円の直径AA'である。

[0220] 硬度測定は、ダイナミック超微小硬度計(株式会社島津製作所製:島津ダイナミック超微小硬度計DUH-W201S)を用いて行う。

試験条件は、測定温度23℃、直径50 μm の平面圧子を使用し、一定速度(0.22 gf/sec)でスペーサーに荷重を加え、所定の最大荷重5gfに達したところで5秒間保持し、続いて同速度にて除荷を行う。この試験より求められる荷重-変位曲線(図4に模式図を示した。)より、最大変位H[max]、最終変位H[last]を測定する。前記最大変位H[max]を総変形量とする。

尚、図4は、スペーサーの負荷-除荷試験における荷重-変位曲線を示す模式図である。図4中、横軸は変位H(単位: μm)であり、縦軸は荷重L(単位:gf)である。

[0221] 総変形量は、好ましくは1.4 μm 以上、更に好ましくは1.5 μm 以上であり、好ましくは5 μm 以下、更に好ましくは3 μm 以下である。

総変形量が大きすぎると、弾性回復率及び/又は回復率が悪化する。一方、総変形量が小さすぎると、パネルの製造時の荷重のムラに硬化物が対応出来ない。

[0222] また、弾性復元率、回復率は、前記の微小硬度計による負荷-除荷試験により測定された値に基づいて、それぞれ以下のように計算される。

$$\text{回復率}(\%) = \{(\text{試験前のパターン高さ}) - H[\text{last}]\} / (\text{試験前のパターン高さ}) \times 100$$

$$\text{弾性復元率}(\%) = (H[\text{max}] - H[\text{last}]) / H[\text{max}] \times 100$$

回復率は、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上である。

[0223] 弾性復元率は、好ましくは60%以上、更に好ましくは80%以上である。

回復率及び/又は弾性復元率が小さすぎると、パネルの製造時の荷重のムラに硬化物が対応出来ない。

[0224] 本実施の形態が適用される硬化性組成物は、ダイコート方式の塗布において、高さ均一性に優れた硬化物を与える硬化性組成物である。しかも、本実施の形態によれば、このような高さ均一性と、従来カラーフィルタ用等に用いられる硬化性組成物

に要求されていた各種性能とをバランス良く両立する硬化性組成物が実現される。

- [0225] 本実施の形態が適用される硬化性組成物は、液晶ディスプレイ等のカラーフィルタ等において、ブラックマトリックス、オーバーコート、リブ及びスペーサ等を形成する際に好適に用いられる硬化性樹脂組成物である。本実施の形態によれば、高品質なカラーフィルタや液晶表示装置等を提供することができる。

[0226] [5]カラーフィルタ

次に、カラーフィルタについて説明する。

図5は、カラーフィルタの一例を示す概略図である。図5に示すように、カラーフィルタ20は、透明基板としてのガラス基板21上に、ブラックマトリックス22と、画素着色層23と、オーバーコート層24とが積層されている。

ブラックマトリックス22は、外光を遮断して黒表示の品位及びコントラストを向上させる。画素着色層23は、RGB (Red、Green、Blue) 3色のカラーを表示するための顔料または染料を塗布して形成する。オーバーコート層24は、画素着色層23部分の段差を埋め、平坦化する。

- [0227] 透明基板としてのガラス基板21と同等な性質を有する材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性樹脂製シート；エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂シート等が挙げられる。

透明基板としてのガラス基板21には、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタン系樹脂等の各種樹脂の薄膜形成処理等を行い、接着性等の表面物性を改良してもよい。ガラス基板21の厚さは、通常、0.05mm～10mm、好ましくは、0.1mm～7mmの範囲である。

- [0228] ブラックマトリックス22は、遮光金属薄膜またはブラックマトリックス用顔料分散液を用いて、ガラス基板21上に形成される。

ブラックマトリックス22用の遮光金属薄膜を利用する場合は、遮光性金属薄膜材料としては、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物、ニッケルとタンゲステン合金等が用いられ、これらを複数層状に積層させたものであってもよい。

これらの遮光性金属薄膜材料を、通常、蒸着法またはスパッタリング法によってガラス基板21上に形成し、次いで、ポジ型フォトリソトにより、膜状に所望のパターンを形成した後、クロムに対しては硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを混合したエッチング液を用い、その他の材料に対しては、材料に応じたエッチング液を用いて蝕刻され、最後にポジ型フォトリソトを専用の剥離剤で剥離することによって、ブラックマトリックス22を形成することができる。

[0229] ブラックマトリックス22用の顔料分散液を利用する場合は、黒色の色材を含有する硬化性組成物を使用して、ブラックマトリックス22を形成する。例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等の黒色色材単独または複数、もしくは、無機または有機の顔料、染料の中から適宜選択される赤色、緑色、青色等の混合による黒色色材を含有する硬化性組成物を使用し、赤色、緑色、青色の画素着色層23を形成する方法と同様にして、ブラックマトリックス22を形成することができる。

[0230] 次に、ブラックマトリックス22を設けたガラス基板21上に、本実施の形態が適用される硬化性組成物の硬化物により、RGB (Red, Green, Blue) 3色の画素着色層23を形成し、さらに、オーバーコート層24を形成して画素着色層23部分の段差を埋め、平坦化してカラーフィルタ20を製造する。

画素着色層23を形成するために使用する硬化性組成物は、赤色、緑色、青色のうち少なくとも一種のレジスト形成用塗布液として使用される。赤色、緑色、青色については、ガラス基板21上に形成された樹脂ブラックマトリックス形成面上、または、クロム化合物その他の遮光金属材料を用いて形成した金属ブラックマトリックス形成面上に、レジスト形成用塗布液を塗布し、乾燥した後、塗布膜の上にフォトマスクを重ね、このフォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化または光硬化により硬化性組成物の硬化物からなる画素着色層23を形成する。この操作を、赤色、緑色、青色の3色について各々行うことによって、カラーフィルタ画像を形成することができる。

[0231] 尚、ガラス基板21上にレジスト形成用塗布液を供給する方法、乾燥方法、露光方法、現像方法、追露光及び熱硬化処理は、前述したスペーサの形成方法において

説明した操作および条件と同様な処理を行う。

ここで、本実施の形態における硬化性組成物は、前述の如く、レオロジー特性に優れ、ダイコート方式による塗布性に優れることから、本実施の形態が適用されるカラーフィルタ20は、前記硬化性組成物を用いてダイコート法による塗布工程を経て製造されることが、製造歩留まり、製品品質の点において好ましい。

[0232] [6]液晶表示装置

次に、液晶表示装置について説明する。

図6は、液晶表示装置(パネル)LCDの層構成の一例を示す概略図である。図6に示すように、液晶表示装置(パネル)LCDは、透明電極25を設けたカラーフィルタ20とTFT(Thin Film Transistor)アレイ基板30との間にスペーサ28を設けることにより形成した液晶セル40に液晶29を満たした構造を有する。

[0233] カラーフィルタ20は、ガラス基板21には、ブラックマトリックス22と、画素着色層23と、オーバーコート層24とが積層されている。オーバーコート層24上に、ITO(酸化インジウムスズ)からなる透明電極25が配置されている。透明電極25上には、液晶配向制御突起(リブ)27とスペーサ28とが配置され、さらに、それらの上に配向膜26が積層されている。透明電極25は、液晶29に電圧を印加し液晶分子の向きを制御する。配向膜26は、液晶29の分子を特殊な形にねじれさせるために設けられる。

[0234] TFTアレイ基板30は、ガラス基板31上に、液晶表示装置(パネル)LCDの表示を制御するTFT32と、絶縁膜33と、ITOからなる透明電極34と、液晶配向制御突起(リブ)37と、配向膜35と、が順次配置されている。

尚、ガラス基板21, 31のそれぞれの外側には、偏光板(図示せず)が貼着されている。また、TFTアレイ基板30の外側に照明装置(BL)を備えている。

[0235] 前述したように、液晶表示装置(パネル)LCDのカラーフィルタ20は、画素着色層23は、本実施の形態における硬化性組成物を用いて、RGB(Red, Green, Blue)のカラーを表示する画素画像として形成されている。また、液晶表示装置(パネル)LCDの液晶配向制御突起(リブ)27, 37とスペーサ28とも、本実施の形態における硬化性組成物を用いて形成されている。

尚、配向膜26, 35は、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。配向膜26, 35の形成

方法としては、通常、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が採用され、熱焼成によって硬化処理を行なう。配向膜26, 35の厚さは、通常、数10nmである。

[0236] 液晶表示装置(パネル)LCDは、例えば、以下の操作により製造する。

カラーフィルタ20は、ガラス基板21上にブラックマトリックス22と画素着色層23を形成する。次に、画素着色層23を必要に応じてオーバーコート層24で覆い、透明電極25を施す。次に、液晶配向制御突起(リブ)27とスペーサ28とを形成する。さらに、液晶配向制御突起(リブ)27及びスペーサ28上に配向膜26を施す。

TFTアレイ基板30は、ガラス基板31上にTFT32と、絶縁膜33と、透明電極34と、液晶配向制御突起(リブ)37及び配向膜35とを形成する。次に、カラーフィルタ20とTFTアレイ基板30とを、カラーフィルタ20の配向膜26とTFTアレイ基板30の配向膜35とを対向させて貼り合わせ、液晶セル40を形成する。そして、形成した液晶セル40に液晶29を注入し、対向電極(図示せず)に結線して液晶表示装置(パネル)LCDを製造する。

実施例

[0237] 以下、実施例に基づき本発明をより具体的に説明する。尚、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0238] (1)化合物の合成例

(合成例1:エチレン性不飽和化合物(A1))

プロピレングリコールモノメチルエーテル(粘度1.7mPa・sec、25℃)180部、アゾ系重合開始剤(和光純薬株式会社製「V-59」)7.3部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、80℃に昇温し、メチルメタクリレート4部、メタクリル酸70部およびイソボルニルメタクリレート31部を滴下し、更に4時間攪拌を行った。

次いで、反応容器内を空気置換し、パラメキシフェノール0.1部、グリシジルメタクリレート103.8部およびテトラエチルアンモニウムクロライド4.2部を投入し、85℃で10時間反応を続けた。

得られた反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加し、固形分濃度50重量%の溶液とした。

得られたエチレン性不飽和化合物(A1)の固形分酸価は22mgKOH/g、重量平

均分子量(Mw)は16,000であった。(二重結合当量286)

[0239] (合成例2:エチレン性不飽和化合物(A2))

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート90部、アゾ系重合開始剤(和光純薬株式会社製「V-59」)6.1部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、80℃に昇温し、スチレン15部、グリシジルメタクリレート42部およびトリシクロデカン骨格を有するモノメタクリレート(日立化成株式会社製「FA-513M」)30部を滴下し、更に4時間撹拌を行った。

[0240] 次いで、反応容器内を空気置換し、パラメキシフェノール0.05部、アクリル酸21.3部およびテトラエチルアンモニウムクロライド2.1部を投入し、80℃で8時間反応を続けた。

その後、テトラヒドロ無水フタル酸12.5部を加え、85℃で4時間反応させた。

得られた反応液に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添加し、固形分濃度50重量%の溶液とした。

得られたエチレン性不飽和化合物(A2)の固形分酸価は38mgKOH/g、重量平均分子量(Mw)は10,000であった。(二重結合当量は409)

[0241] (化合物(H):以下の製造例により得られた化合物(特開平11-133600号公報中、合成例3(段落0043欄)に記載のアクリル樹脂)

冷却管、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル200重量部を仕込んだ。

引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル45重量部、ジシクロペンタニルメタクリレート25重量部を仕込み窒素した後、ゆるやかに撹拌を始めた。

溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(H)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は33%であり、固形分酸価は110mgKOH/gであり、重量平均分子量(Mw)は18,000であった。

[0242] (合成例3:エチレン性不飽和化合物(A4))

無水琥珀酸118重量部と市販のペンタエリスリトールトリアクリレート596重量部とを、トリエチルアミン2.5重量部、及びハイドロキノン0.25重量部の存在下で85℃で5

時間反応させた。反応後、1分子中に1個のカルボキシル基及び2個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート66%と、ペンタエリスリトールテトラアクリレート34%とからなる多官能アクリレート混合物(エチレン性不飽和基含有カルボン酸混合物AA1)を得た。この多官能アクリレート混合物の酸価は92.7である。

[0243] 次に、1000mlの四つ口フラスコに、9,9-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)フルオレンのジグリシジルエーテル化物(エポキシ当量231)231g、前記のエチレン性不飽和基含有カルボン酸混合物(AA1)605g、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド6.06g、p-メトキシフェノール0.15g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート170gを仕込んだ。次いで、これらを70℃～80℃で加熱溶解させ、更に、溶液が白濁した状態で徐々に85℃まで昇温して完全に溶解させた。引き続き、透明粘稠になった溶液を酸価が3.0KOHmg/gに達するまで8時間加熱攪拌し続け、無色透明の反応生成物を得た。さらに、得られた反応生成物に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加えて固形分50%となるように調製した。

[0244] 引き続き、得られた固形分50%の溶液100gに1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸8.7gを加え、徐々に昇温して80～85℃で3時間反応させることにより、化合物(A4)の溶液を得た。(この溶液の固形分濃度は54%)得られた化合物(A4)は、固形分酸価55KOHmg/g、重量平均分子量(Mw)2,500のものである。

[0245] (2)硬化性組成物の評価

(i)粘度

表2に示す配合割合で、上述したエチレン性不飽和化合物(A1)～(A4)((A)成分)、光重合開始剤((B)成分)、重合性モノマー((C)成分)、溶剤((D)成分)、界面活性剤((G)成分)及びエチレン性不飽和基を有さない樹脂((H)成分)を、室温で攪拌して塗布液を調液し、温度23℃で、粘度計(東京計器株式会社製E型粘度計)を用いて測定した。

[0246] (ii)レベリング抵抗値、垂れ抵抗値

表2に示す配合割合で調製した硬化性組成物の固形分濃度及び粘度の値に基づき、前述した式(1)で表されるレベリング抵抗値(RL)と、式(2)で表される垂れ抵抗値(RS)を算出した。

[0247] (iii)レベリング特性、垂れ特性評価

表2に示す配合割合で調製した硬化性組成物(カラーレジスト4)を、図1(a)に示す突起部1aを有するシム1を、図1(b)に示すように組み込んだ550mm幅のスリットダイ2の吐出口2aより吐出させ、塗布速度100mm/s、塗布ギャップ100 μ m、乾燥膜厚が4.5 μ mとなる条件で、ガラス基板3上に塗布した。

尚、図1(a)中の寸法単位はmmであり、シム1の厚さは0.05mmである。また、図1(a)中の点線I-I'はマニホールド縁を表し、点線II-II'はスリットダイ先端位置を表す。

また、図1(b)中、2はスリットダイ、3はガラス基板、4はカラーレジスト、5は筋ムラを表す。

[0248] レベリング特性における「高さ均一性」については、塗布後に減圧乾燥装置にて0.5Torr $\times$ 120秒間処理した後、コンベクションオーブンで230 $^{\circ}$ C、30分処理し、得られた塗布基板の塗布定常部における幅手方向の膜厚分布を測定し、高さ分布(標準偏差)を評価した。また塗布基板の筋ムラ5の発生を、Naランプでマクロ観察し、以下の基準にて評価した。

○:塗布端より1cm $\sim$ 2cmの範囲を除き、全面に干渉縞が無い。

×:基板全面にわたって強い干渉縞が見られる。

[0249] 垂れ特性「垂れ」については、塗布直後の塗布基板を30度で10秒間、傾斜保持した後、減圧乾燥装置にて0.5Torr $\times$ 120秒間処理した後、コンベクションオーブンで230 $^{\circ}$ C、30分処理し、得られた塗布基板の傾斜方向の膜厚分布を測定し、以下の基準にて垂れによる膜厚変動を評価した。

○:塗布基板の傾斜方向の両端部から2cmの点の膜厚差が0.4mm以下。

△:塗布基板の傾斜方向の両端部から2cmの点の膜厚差が0.4mmを超える。

[0250] (iv)総変形量、回復率、弾性復元率の評価

(iv-1)スペーサーパターンの形成

表面にITO膜を形成したガラス基板の該ITO膜上に、スピナーを用いて表2に示す配合割合で調製した硬化性組成物を塗布した後、80 $^{\circ}$ Cで3分間ホットプレート上で加熱乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、365nm

mでの強度が $32\text{mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を用いて、露光量が $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるよう露光した。この際の紫外線照射は空気下で行った。次いで、 23°C の0.1重量%水酸化カリウム水溶液で最小現像時間の2倍の時間スプレー現像した後、純水で1分間リンスした。ここで、最小現像時間とは、同現像条件にて、未露光部が完全に溶解される時間を意味する。これらの操作により、不要な部分が除去されてスペーサーパターンの形成されたガラス基板を、オーブン中 230°C で30分間加熱し硬化させ、高さ $4\mu\text{m}$ の円柱状スペーサーパターンを得た。

[0251] (iv-2) スペーサーパターンの形状計測

上記(iv-1)で得られたパターンについて、超深度カラー3D形状測定顕微鏡(株式会社キーエンス製:VK-9500)を用いて、図2に示す如く、スペーサーパターンの中軸を通る縦断面をプロファイルし、上断面積及び高さを計測した。プロファイルした図形(図3に模式図を示した)の基板面から最高位置の点Qまでの高さの、90%の高さをスペーサーの高さとし、この高さにおける、スペーサーパターンの図形内の基板面に平行な直線AA'の長さを測定し、直線AA'を直径とする円の面積をスペーサーパターンの上断面積とした。

[0252] (iv-3) スペーサーの機械的特性の評価

上記(iv-1)で得られたスペーサーパターンのうち、高さ $4\mu\text{m}$ 、上断面積が $80 \pm 10\mu\text{m}^2$ であるパターン1個について、その機械的特性を島津ダイナミック超微小硬度計(株式会社島津製作所製:DUH-W201S)を用いた負荷-除荷試験により評価した。

測定温度 23°C にて、直径 $50\mu\text{m}$ の平面圧子により、一定速度($0.22\text{gf}/\text{sec}$)でスペーサーパターンに荷重Lを加え、所定の最大荷重 5gf に達したところで5秒間保持し、続いて同速度にて除荷を行った。

この試験より求められる荷重-変位曲線(図4に模式図を示した)より、最大変位(総変形量)H[max]及び最終変位H[last]を測定し、回復率(%)、弾性復元率(%)は、上記測定値に基づいて、以下のように計算し、結果を表2に示した。

$$\text{回復率(\%)} = \{ (\text{試験前のパターン高さ}) - \text{H}[\text{last}] \} / (\text{試験前のパターン高さ}) \times 100$$

$$\text{弾性復元率(\%)} = (H[\text{max}] - H[\text{last}]) / H[\text{max}] \times 100$$

[0253] (実施例1～6、比較例1～3)

エチレン性不飽和化合物(A1)～(A4)((A)成分)、光重合開始剤((B)成分)、重合性モノマー((C)成分)、溶剤((D)成分)、界面活性剤((G)成分)及びエチレン性不飽和基を有さない樹脂((H)成分)を用いて、表2に示す配合割合で調製した硬化性組成物について、粘度(μ)、レベリング抵抗値(RL)、垂れ抵抗値(RS)を求め、また、高さ均一性及び垂れ特性を評価した。結果を表2に示す。

[0254] [表2]

		実施例						比較例		
硬化性組成物		1	2	3	4	5	6	1	2	3
(A)エチレン性不飽和化合物	A1	100	-	-	100	100	-	-	-	-
	A2	-	100	-	-	-	70	-	-	-
	A4	-	-	92.6	-	-	-	-	92.6	92.6
(B)光重合開始剤	B	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(C)重合性モノマー	C1	40	40	40	30	40	40	40	40	40
	C2	-	-	-	10	-	-	-	-	-
(D)溶剤	D1	374	415	330	322	334	389	228	241	485
	D2	-	-	-	-	40	-	-	-	-
(G)界面活性剤	G	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(H)エチレン性不飽和基を有さない樹脂	H	-	-	-	-	-	45	152	-	-
固形分濃度C	kg/kg	0.18	0.17	0.20	0.20	0.18	0.17	0.22	0.25	0.15
硬化性組成物の特性										
粘度 μ	mPa·s	4.7	3.3	3.2	5.4	5.3	3.7	5.0	4.0	2.5
レベリング抵抗値RL		0.027	0.016	0.026	0.043	0.031	0.018	0.053	0.060	0.008
垂れ抵抗値RS		0.15	0.10	0.13	0.22	0.17	0.11	0.24	0.24	0.06
評価結果										
高さ均一性	高さ分布 (10^2)	0.76	0.60	0.81	0.77	0.76	0.63	1.50	1.60	1.65
	評価	○	○	○	○	○	○	×	×	×
垂れ		○	△	△	○	○	△	○	○	△
総変形量H[max](μ m)		1.50	1.45	1.45	1.62	1.51	1.60	1.50	1.45	1.44
最終変位H[last](μ m)		0.65	0.65	0.60	0.75	0.65	0.80	0.85	0.59	0.58
回復率(%)		84	84	85	81	84	80	79	85	86
弾性復元率(%)		57	55	59	53	57	50	43	59	60

[0255] ここで、表2中、(B)成分(光重合開始剤)、(C)成分(重合性モノマー)、(D)成分(溶剤)、(G)成分(界面活性剤)は、以下の通りである。

(B) 光重合開始剤:チバスペシャルティークミカルズ株式会社製「Irgacure907」

(C1) ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート: 日本化薬株式会社製「KAYARAD DPHA」(粘度5500~8000mPa·sec、25℃)

(C2) ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート ウレタンブ

レポリマー：共栄社化学株式会社製「UA-306H」（粘度10000～40000mPa・sec、25℃）

(D1) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（粘度1.1mPa・sec、25℃）

(D2) 3-メトキシブタノール（粘度2.9mPa・sec、25℃）

(G) 界面活性剤：大日本インキ化学工業社製「メガファックF475」

[0256] 表2の結果より、エチレン性不飽和化合物(A1)～(A4)((A)成分)、光重合開始剤((B)成分)、重合性モノマー((C)成分)、溶剤((D)成分)及び界面活性剤((G)成分)を用いて調製した硬化性組成物のうち、レベリング抵抗値(RL)が0.01～0.05の範囲にあり、且つ垂れ抵抗値(RS)が0.1以上のもの(実施例1～6)は、ダイコートにおける高さ均一性が良好で、レベリング特性に優れており、且つ垂れ特性が良好であることが分かる。

一方、レベリング抵抗値(RL)が0.05を超える場合(比較例1, 2)や0.01未満である場合(比較例3)は、ダイコートにおける高さ均一性が不良で、レベリング特性が損なわれることが分かる。

図面の簡単な説明

[0257] [図1]図1(a)は評価試験に用いたシムを示す平面図であり、図1(b)はこのシムを取り付けたスリットダイによる塗布状態を示す斜視図である。

[図2]スペーサーパターンを上から見た際のプロファイルする位置を示す模式図である。

[図3]スペーサーパターンの縦断面のプロファイルを示す模式図である。

[図4]スペーサーの負荷－除荷試験における荷重－変位曲線を示す模式図である。

[図5]カラーフィルタの一例を示す概略図である。

[図6]液晶表示装置(パネル)の層構成の一例を示す概略図である。

符号の説明

[0258] 1…シム、2…スリットダイ、3, 21, 31…ガラス基板、4…カラーレジスト、5…筋ムラ、11…スペーサーパターン、12…スペーサーパターンの中軸、13…プロファイル位置、14…スペーサーパターンの縦断面のプロファイル、15…基板面から最高位置まで

の高さ、16…基板面から最高位置までの高さの90%の高さ、17…上断面の円の直径AA'、20…カラーフィルタ、22…ブラックマトリックス、23…画素着色層、24…オーバーコート、25, 34…透明電極、26, 35…配向膜、27, 37…液晶配向制御突起(リブ)、28…スペーサ、29…液晶、30…TFTアレイ基板、32…TFT、33…絶縁膜、40…液晶セル

請求の範囲

- [1] 下記の(イ)及び(ロ)を満たすことを特徴とする硬化性組成物。

(イ) 塗布液の粘度(μ)と固形分濃度(C)とを用いて下記式(1)で表されるレベリング抵抗値(RL)が0.01から0.05の範囲にあること。

$$RL = \mu \times C^3 \quad (1)$$

(式(1)中、RLはレベリング抵抗値であり、 μ は塗布液の粘度(単位:mPa・s)であり、Cは固形分濃度(単位:kg/kg)である。)

(ロ) 下記式(2)で表される垂れ抵抗値(RS)が0.1以上であること。

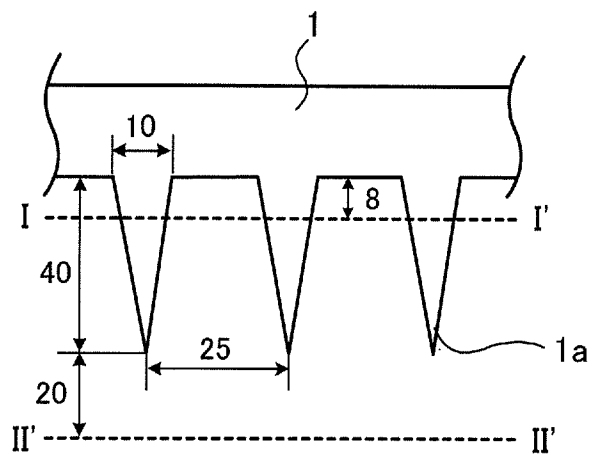
$$RS = \mu \times C^2 \quad (2)$$

(式(2)中、RSは垂れ抵抗値であり、 μ は塗布液の粘度(単位:mPa・s)であり、Cは固形分濃度(単位:kg/kg)である。)

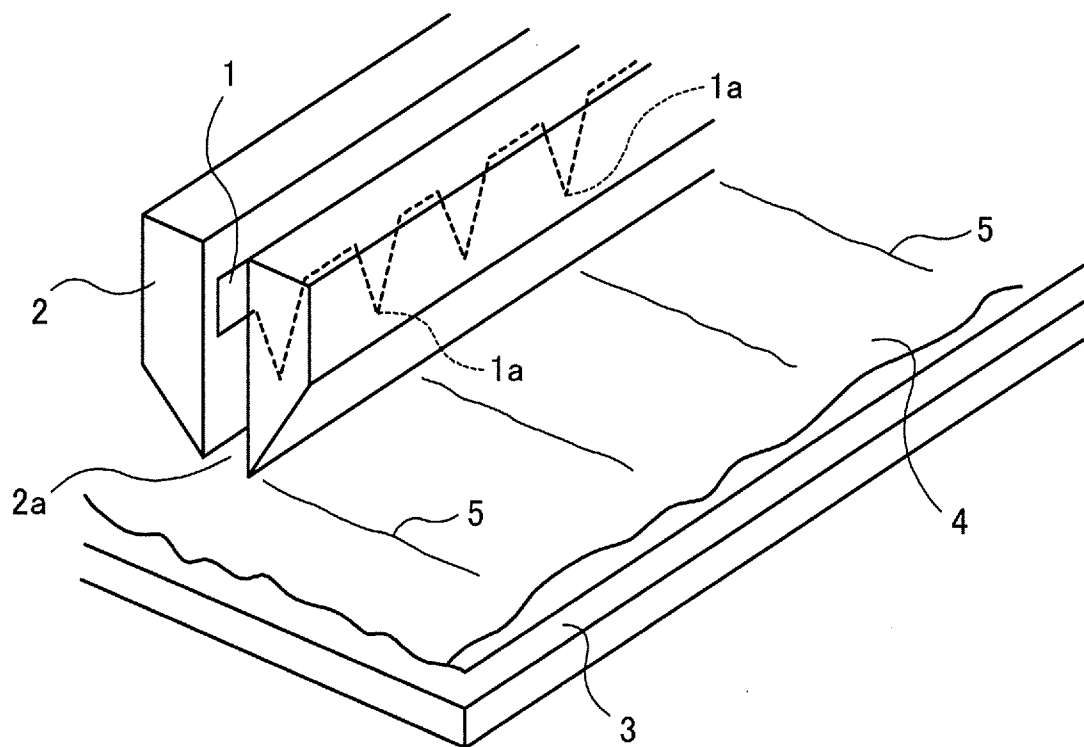
- [2] ダイコート方式の塗布に用いられることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] カラーフィルタの形成に用いられることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性組成物。
- [4] 請求項1に記載の硬化性組成物を硬化させてなることを特徴とする硬化物。
- [5] 請求項4に記載の硬化物を含むことを特徴とするカラーフィルタ。
- [6] 請求項5に記載のカラーフィルタを備えることを特徴とする液晶表示装置。

[図1]

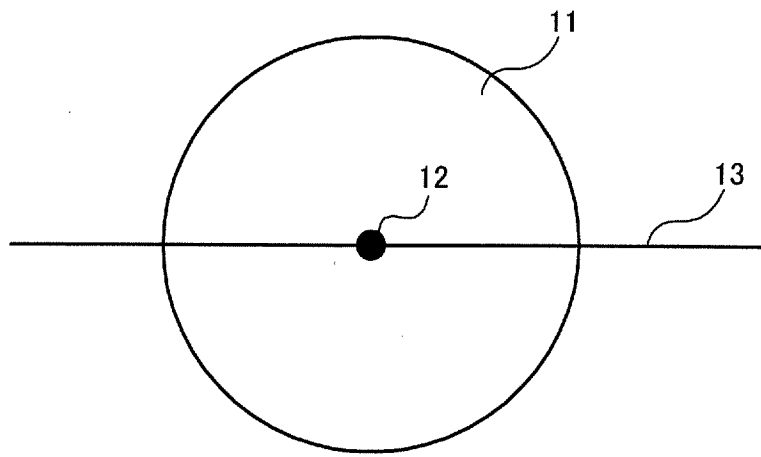
(a)



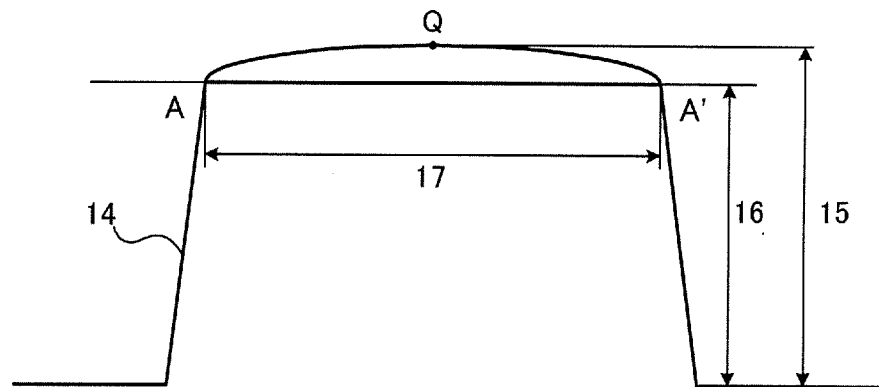
(b)



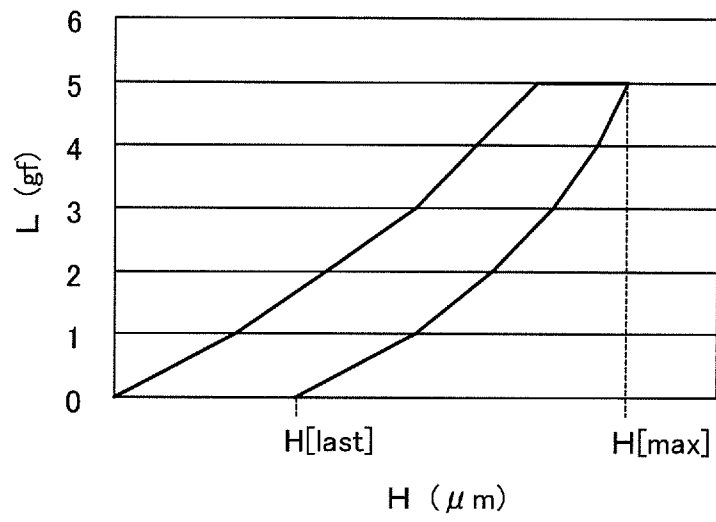
[図2]



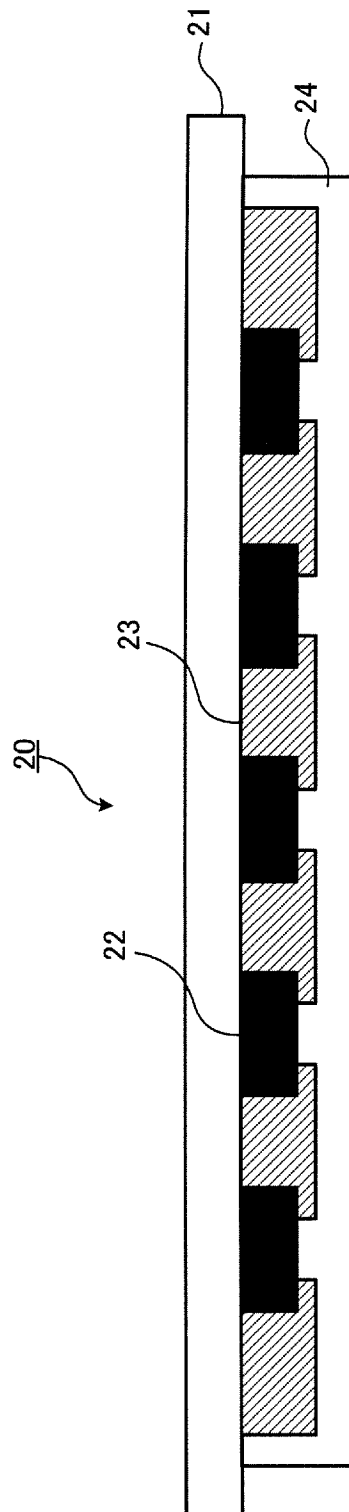
[図3]



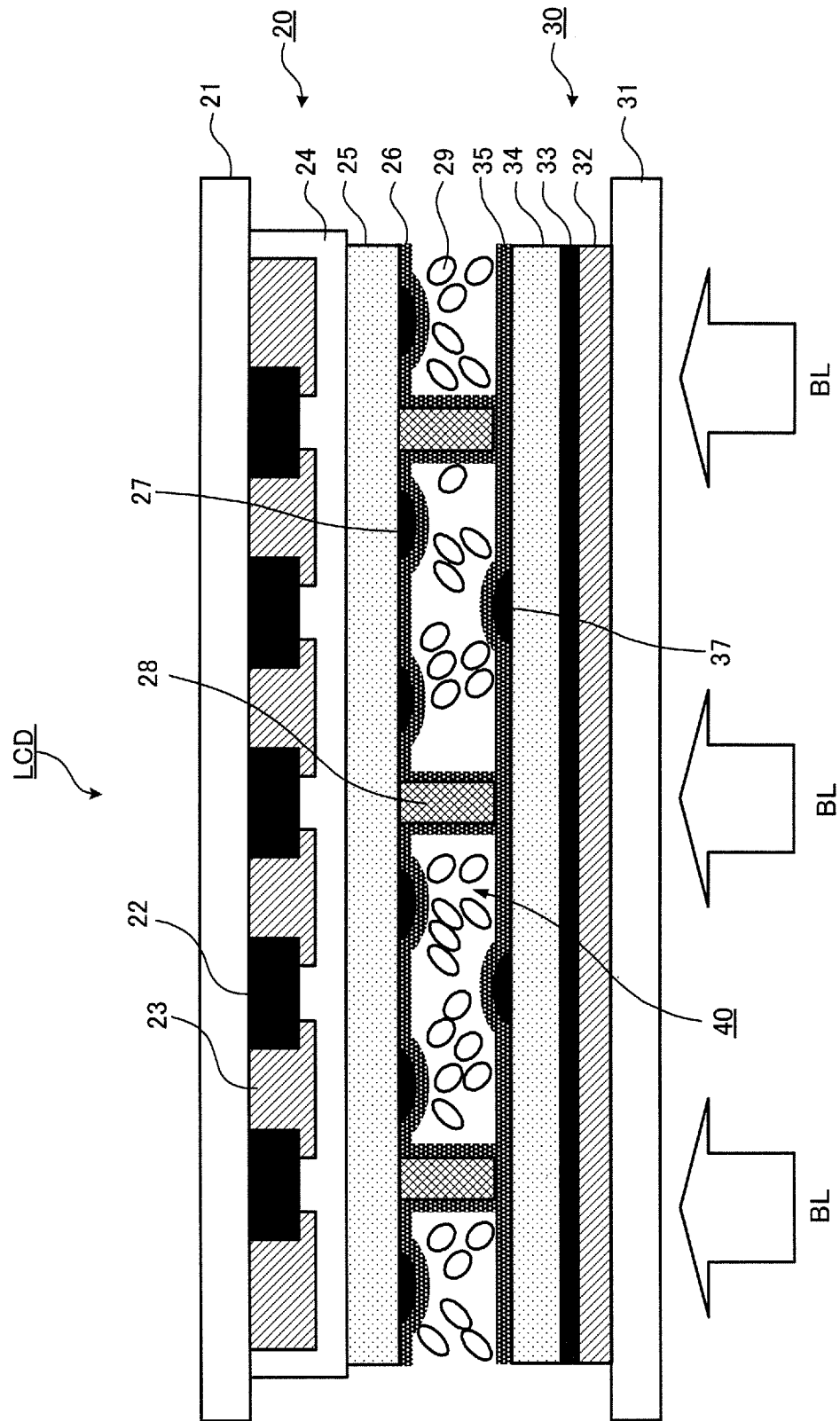
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/00(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, C08F290/08(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/16(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)

C09D4/00, B05D1/26, C08F290/08, G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/027, G03F7/16

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	JP 2002-372779 A (Toray Industries, Inc.), 26 December, 2002 (26.12.02), Claims; Par. Nos. [0006] to [0009], [0015], [0020], [0022], [0025] (Family: none)	1-6
X	JP 2004-066232 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims; Par. Nos. [0010] to [0013], [0024], [0050] to [0051], [0059] to [0060]; tables 1, 2 & WO 2004/011157 A1 & TW 590808 A & KR 2005026004 A & TW 200402331 A & CN 1671482 A	1-6

☒ 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
10 September, 2007 (10.09.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-070352 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims; Par. Nos. [0011] to [0015], [0024] to [0028], [0068]; table 1 (Family: none)	1-6
X	WO 2005/078524 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims; page 5, line 17 to page 6, line 17; page 7, line 12 to page 8, line 1; page 17, line 20 to page 18, line 18; page 22, line 9 to page 26, line 20 & JP 2005-255753 A & JP 2005-255754 A & JP 2005-266783 A & KR 2006120249 A	1-6
Y	JP 2004-246340 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims; Par. Nos. [0031] to [0033], [0063] to [0064] (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-165294 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims; Par. Nos. [0044], [0139], [0155], [0169], [0184] & WO 2005/045526 A1 & CN 1717628 A & KR 2006041154 A	1-6
Y	JP 2004-361455 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims; Par. No. [0037] (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-189575 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims; Par. Nos. [0046], [0049] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-083248 A (JSR Corp.), 30 March, 2006 (30.03.06), Claims; Par. Nos. [0139], [0145], [0148] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-176746 A (JSR Corp.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; Par. Nos. [0070], [0074], [0078] & CN 1789296 A & KR 2006059203 A	1-6
A	JP 2003-010773 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 January, 2003 (14.01.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0011], [0032], [0041], [0071] (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-255325 A (Toray Industries, Inc.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims; Par. Nos. [0013], [0031], [0053] & EP 1324108 A2 & CN 1428639 A & US 2003/179327 A1 & KR 2003057345 A & SG 102064 A1 & TW 200301372 A & DE 60209665 E	1-6
A	JP 2006-047686 A (JSR Corp.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims; Par. Nos. [0009], [0018] to [0019], [0063], [0066], [0077] & SG 119373 A1 & CN 1782748 A & KR 2006049066 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D4/00(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, C08F290/08(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/16(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（I P C））

Int.Cl. C09D4/00, B05D1/26, C08F290/08, G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/027, G03F7/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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	J P 2 0 0 2 - 3 7 2 7 7 9 A（東レ株式会社）2 0 0 2 . 1 2 . 2 6 ， 特許請求の範囲，【0 0 0 6】－【0 0 0 9】，【0 0 1 5】，【0 0 2 0】，【0 0 2 2】，【0 0 2 5】（ファミリーなし）	1 - 6

☒ 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

1 0 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

天野 宏樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 2 7 2

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
X	JP 2004-066232 A (大日本印刷株式会社) 2004. 03 . 04, 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0013】, 【0024】, 【0050】 - 【0051】, 【0059】 - 【0060】表1, 2&WO 2004/011157 A1&TW 590808 A&KR 2005026004 A&TW 200402331 A&CN 1671482 A	1-6
X	JP 2004-070352 A (大日本印刷株式会社) 2004. 03 . 04, 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0015】, 【0024】 - 【0028】, 【0068】表1 (ファミリーなし)	1-6
X	WO 2005/078524 A1 (三菱化学株式会社) 2005. 08 . 25, 特許請求の範囲, 第5頁17行-第6頁17行, 第7頁12行-第8頁1行, 第17頁20行-第18頁18行, 第22頁9行~第26頁20行&JP 2005-255753 A&JP 2005-255754 A&JP 2005-266783 A&KR 2006120249 A	1-6
Y	JP 2004-246340 A (三菱化学株式会社) 2004. 09 . 02, 特許請求の範囲, 【0031】 - 【0033】, 【0063】 - 【0064】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2005-165294 A (三菱化学株式会社) 2005. 06 . 23, 特許請求の範囲, 【0044】, 【0139】, 【0155】, 【0169】, 【0184】&WO 2005/045526 A1&CN 1717628 A&KR 2006041154 A	1-6
Y	JP 2004-361455 A (住友化学工業株式会社) 2004. 12 . 24, 特許請求の範囲, 【0037】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2005-189575 A (住友化学工業株式会社) 2005. 07 . 14, 特許請求の範囲, 【0046】, 【0049】 (ファミリーなし)	1-6

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	J P 2006-083248 A (JSR株式会社) 2006. 03. 30, 特許請求の範囲, 【0139】, 【0145】, 【0148】 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2006-176746 A (JSR株式会社) 2006. 07. 06, 特許請求の範囲, 【0070】, 【0074】, 【0078】 & CN 1789296 A & KR 2006059203 A	1-6
A	J P 2003-010773 A (三菱化学株式会社) 2003. 01. 14, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0011】, 【0032】, 【0041】, 【0071】 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 2003-255325 A (東レ株式会社) 2003. 09. 10, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0031】, 【0053】 & EP 1324108 A2 & CN 1428639 A & US 2003/179327 A1 & KR 2003057345 A & SG 102064 A1 & TW 200301372 A & DE 60209665 E	1-6
A	J P 2006-047686 A (JSR株式会社) 2006. 02. 16, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0018】 - 【0019】, 【0063】, 【0066】, 【0077】 & SG 119373 A1 & CN 1782748 A & KR 2006049066 A	1-6