

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月2日(02.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/062011 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) G02F 1/1339 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077503
- (22) 国際出願日: 2012年10月24日(24.10.2012)
- (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 2011-233900 2011年10月25日(25.10.2011) 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]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 裴麗華(PEI Lihua). 沢井良尚(SAWAI Yoshitaka). 福井誠(FUKUI Makoto).
- (74) 代理人: 濱田百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号

虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

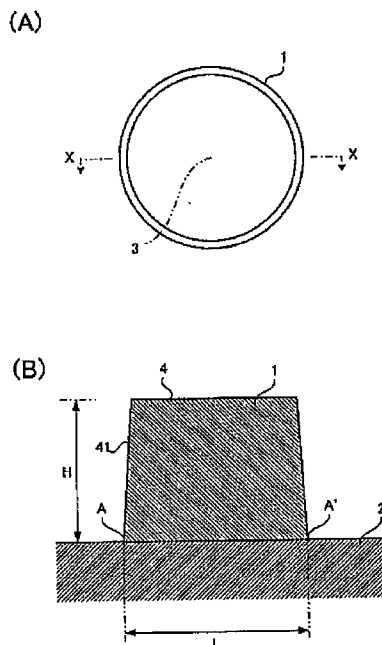
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COLORED PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, COLORED SPACER, COLOR FILTER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 着色感光性組成物、着色スペーサ、カラーフィルター、及び液晶表示装置

【図1】



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a colored photosensitive resin composition for ensuring the electric retention rate of the liquid crystals, as well as affording excellent formation of desired shapes, control of difference in level, and cohesion to the substrate, in a method for batch formation of colored spacers of different heights by a photolithography process. The invention relates to a colored photosensitive resin composition employed for batch formation of colored spacers of different heights by a photolithography process, containing (a) a coloring agent, (b) an alkali-soluble resin, (c) a photopolymerization initiator, (d) an ethylenically unsaturated compound, (e) a solvent, and (f) a dispersant.

(57) 要約: 本発明の課題は、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する為の方法において、液晶の電気保持率を確保する上、所望の形状の形成、段差のコントロール、基板との密着性に優れた着色感光性組成物を提供することにある。本発明は、(a) 着色剤、(b) アルカリ可溶性樹脂、(c) 光重合開始剤、(d) エチレン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含有する、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成するために用いられる着色感光性組成物に関する。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

着色感光性組成物、着色スペーサ、カラーフィルター、及び液晶表示装置
技術分野

[0001] 本発明は、着色感光性組成物等に関する。より詳しくは、例えば液晶ディスプレイ等のカラーフィルターにおいて着色スペーサ等に好ましく用いられる着色感光性組成物及びこれにより形成される着色スペーサ、カラーフィルター、液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ（LCD）は液晶への電圧のオン・オフにより液晶分子の並び方が切り替わる性質を利用している。一方、LCDのセルを形成する各部材は、フォトリソグラフィーに代表される感光性組成物を利用して形成されるものが多い。微細な構造を形成し易い、大画面用の基板に対しての処理がし易いといった理由からも、今後さらに感光性組成物の適用範囲は広がる傾向である。

[0003] しかしながら、感光性組成物を用いたLCDでは、感光性組成物自体の電気的特性や、感光性組成物中に含まれる不純物の影響で、液晶にかかる電圧が保持されず、これによってディスプレイの表示ムラといった問題が発生する。特に、カラー液晶表示装置における液晶層により近い部材、例えば、液晶パネルにおいて2枚の基板の間隔を一定に保つために使用されているもの、所謂、柱状スペーサ、フォトスペーサなどではその影響は大きい。

[0004] 従来、スペーサをTFT型LCDに使用する場合、TFTに入射する光によりスイッチング素子としてTFTが誤作動を起こすことがあった。これを防止するため、例えば、特許文献1にスペーサを遮光性とすることが記載されている。

[0005] また、近年、スペーサをフォトリソグラフィー法により製造するに際して、パネルの構造の変化に伴い、高さの異なるスペーサを一括形成する方法が

提案されている。特許文献2には、露光量と残膜率をコントロールすることによって、所望の高さの異なるスペーサの形状、段差を実現できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平8－234212号公報

特許文献2：日本国特開2009－31778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載のように、スペーサを遮光性にするためには、通常顔料を含めた着色剤等を感光性組成物に添加することが考えられるが、着色剤を添加するにつれクリア成分の減少によりスペーサ層の硬化性が減ること及び顔料に由来する不純物等の影響により、電気特性を損なう恐れがある。

[0008] また、特許文献2は顔料を添加しないスペーサに関するもので、顔料を添加する着色スペーサの一括形成に適用すると、顔料が光重合に寄与する紫外領域の光を吸収するため、開口部の光透過率が少ないパターンでは硬化性が劣り、所望の高さの異なるスペーサの形状、段差のコントロール、基板との密着性等の特性を達成することは困難であることが判明した。

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の主たる課題は、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する為の方法において、液晶の電圧保持率を確保する上、所望の形状の形成、段差のコントロール、基板との密着性に優れた着色感光性組成物を提供することにある。

また、本発明の他の課題は、このような着色感光性組成物により形成された着色スペーサを提供することにある。

[0010] また更に、本発明の他の課題は、このような着色スペーサを備えるカラー

フィルターを提供することにある。

また更に、本発明の他の課題は、このようなカラーフィルターを備える液晶表示装置を提供することにある。

また更に、本発明の他の課題は、このような着色感光性組成物を用いて、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定のアルカリ可溶性樹脂及び分散剤を使用し、かつエチレン性不飽和化合物に対するアルカリ可溶性樹脂の重量比及び特定のアルカリ可溶性樹脂の含有割合を特定の範囲とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

[1] (a) 着色剤、(b) アルカリ可溶性樹脂、(c) 光重合開始剤、(d) エチレン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含有する、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成するために用いられる着色感光性組成物であって、

(b) アルカリ可溶性樹脂として、下記アルカリ可溶性樹脂(A-1)及びアルカリ可溶性樹脂(A-2)のうち少なくとも一方を含み、

(f) 分散剤として、窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体を含み、

(d) エチレン性不飽和化合物に対する(b) アルカリ可溶性樹脂の重量比が、7未満であり、

着色感光性組成物中の全固形分に対するアルカリ可溶性樹脂(A-1)及びアルカリ可溶性樹脂(A-2)の合計の割合が12重量%以上である着色感光性組成物。

<アルカリ可溶性樹脂(A-1)>

エポキシ樹脂に、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さ

らに、多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂

<アルカリ可溶性樹脂 (A-2)>

エポキシ樹脂に、 α , β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α , β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多価アルコール及び多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂

[2] 着色感光性組成物中の全固形分に対するアルカリ可溶性樹脂 (A-1) 及びアルカリ可溶性樹脂 (A-2) の合計の割合が20重量%以上である上記 [1] に記載の着色感光性組成物。

[3] (a) 着色剤の含有比率が、着色感光性組成物中の全固形分に対し30重量%未満である上記 [1] 又は [2] に記載の着色感光性組成物。

[4] (a) 着色剤の含有比率が、着色感光性組成物中の全固形分に対し25重量%以上である上記 [1] 乃至 [3] のいずれか1つに記載の着色感光性組成物。

[5] (a) 着色剤として、以下の(1)赤色顔料を含み、かつ以下の(2)青色顔料及び以下の(3)紫色顔料のうち少なくとも一方を含む上記 [1] 乃至 [4] のいずれか1つに記載の着色感光性組成物。

(1) C. I. ピックメントレッド177、254から選ばれる赤色顔料

(2) C. I. ピックメントブルー15:6である青色顔料

(3) C. I. ピックメントバイオレッド23である紫色顔料

[6] (a) 着色剤として、C. I. ピックメントレッド254及びC. I. ピックメントブルー15:6を含む上記 [1] 乃至 [4] のいずれか1つに記載の着色感光性組成物。

[7] (f) 分散剤として、側鎖に4級アンモニウム塩基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さないBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及びB-A-Bブロック共重合体のうち少なくとも一方を含む上記 [1] 乃至 [6] のい

いずれか 1 つに記載の着色感光性組成物。

[8] (f) 分散剤として、側鎖に 4 級アンモニウム塩基及びアミノ基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さない B ブロックからなる、A－B ブロック共重合体及び B－A－B ブロック共重合体のうち少なくとも一方を含む上記 [1] 乃至 [6] のいずれか 1 つに記載の着色感光性組成物。

[9] (f) 分散剤として、側鎖に 4 級アンモニウム塩基を有さずアミノ基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さない B ブロックからなる、A－B ブロック共重合体及び B－A－B ブロック共重合体のうち少なくとも一方を含む上記 [1] 乃至 [6] のいずれか 1 つに記載の着色感光性組成物。

[1 0] (c) 光重合開始剤として、オキシムエステル化合物を含む上記 [1] 乃至 [9] のいずれか 1 つに記載の着色感光性組成物。

[1 1] 上記 [1] 乃至 [1 0] のいずれか 1 つに記載の着色感光性組成物により一括形成された高さの異なる着色スペーサ。

[1 2] 上記 [1 1] に記載の着色スペーサを備えるカラーフィルター。

[1 3] 上記 [1 2] に記載のカラーフィルターを備える液晶表示装置。

[1 4] 上記 [1] 乃至 [1 0] のいずれか 1 つに記載の着色感光性組成物を用いて、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する為の方法において、液晶の電気保持率を確保する上、所望の形状の形成、段差のコントロール、基板との密着性を実現することが出来る。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図 1 (A) 及び図 1 (B) は、実施例の略円柱状スペーサパターンの形状を説明するための図であり、図 1 (A) はスペーサパターンの平面図であ

り、図 1 (B) はスペーサパターンの断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定されない。

なお、本発明において、「(メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の双方を含むことを意味し、(メタ) アクリル、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイル基なども同様の意味であり、「(共) 重合体」とは、単一重合体（ホモポリマー）と共重合体（コポリマー）の双方を含むことを意味し、「(酸) 無水物」、「(無水) …酸」とは、酸とその無水物の双方を含むことを意味する。

また、本発明において「モノマー」とは、いわゆる高分子物質に相対する意味であり、狭義の単量体（モノマー）の外に、二量体、三量体、オリゴマー等も含む意味である。なお、ここで、「全固形分」とは、本発明の着色感光性組成物に含まれる溶剤以外のすべての成分の合計を示す。

[0015] [1] 高さの異なる着色スペーサの一括形成方法

フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する方法は、主として露光工程における露光マスクに特徴を有する方法である。

その露光マスクとして、光の透過を遮る遮光層と光を透過させる複数の開口部とを有し、一部の開口部の平均光透過率が他の開口部の平均光透過率より小さい露光マスクを用いる方法が知られている。これは、遮光層（光透過率 0 %）と複数の開口部を有し、平均光透過率の最も高い開口部（通常、光透過率 100 %。以下完全透過開口部という）に対して平均光透過率の小さい開口部（平均光透過率が 0 % 超過 100 % 未満。好ましくは、5 % 超過 50 % 未満。以下中間透過開口部という）、を有する露光マスクを用いる方法である。この方法により、例えばネガ型の着色感光性組成物の場合であれば、中間透過開口部と完全透過開口部の平均光透過率の差異、即ち露光量の差

異により、形成したパターンの硬化度の差異を生じさせ、その後、現像及び熱硬化プロセスを経て高さの異なる着色スペーサを形成することができる。

[0016] [2] 着色感光性組成物

本発明に係る着色感光性組成物は、(a) 着色剤、(b) アルカリ可溶性樹脂、(c) 光重合開始剤、(d) エチレン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含有する、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成するために用いられる着色感光性組成物であって、

(b) アルカリ可溶性樹脂として、下記アルカリ可溶性樹脂(A-1)及びアルカリ可溶性樹脂(A-2)のうち少なくとも一方を含み、

(f) 分散剤として、窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体を含み、

(d) エチレン性不飽和化合物に対する(b) アルカリ可溶性樹脂の重量比が、7未満であり、

着色感光性組成物中の全固形分に対するアルカリ可溶性樹脂(A-1)及びアルカリ可溶性樹脂(A-2)の合計の割合が12重量%以上であることを特徴とする。

<アルカリ可溶性樹脂(A-1)>

エポキシ樹脂に、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂。

<アルカリ可溶性樹脂(A-2)>

エポキシ樹脂に、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多価アルコール及び多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂。

[0017] [2-1] (a) 着色剤

着色剤としては、通常顔料が用いられる。顔料としては青色顔料、緑色顔料、赤色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料、黒色顔

料等各種の色の顔料を使用することができる。また、その構造としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等の有機顔料の他に種々の無機顔料等も利用可能である。以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。以下に挙げる「C. 1. ピグメントレッド 2」等の用語は、カラーインデックス (C. 1.) を意味する。

[0018] 赤色顔料としては、C. 1. ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48 : 1、48 : 2、48 : 3、48 : 4、49、49 : 1、49 : 2、50 : 1、52 : 1、52 : 2、53、53 : 1、53 : 2、53 : 3、57、57 : 1、57 : 2、58 : 4、60、63、63 : 1、63 : 2、64、64 : 1、68、69、81、81 : 1、81 : 2、81 : 3、81 : 4、83、88、90 : 1、101、101 : 1、104、108、108 : 1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276を挙げるることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントレッド 48 : 1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254、さらに好ましくはC. 1. ピグメントレッド 177、209、224、254を挙げるることができる。

[0019] 青色顔料としては、C. 1. ピグメントブルー 1、1 : 2、9、14、1

5、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56 : 1、60、61、61 : 1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. I. ピグメントブルー15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、さらに好ましくはC. I. ピグメントブルー15 : 6を挙げることができる。

[0020] 緑色顔料としては、C. I. ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. I. ピグメントグリーン7、36を挙げることができる。

[0021] 黄色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、1 : 1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35 : 1、36、36 : 1、37、37 : 1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62 : 1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127 : 1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191 : 1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. I. ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、154、155、180、185、さらに好ましくはC. I. ピグメントイエロー83、138、139、15

0、180を挙げることができる。

[0022] オレンジ顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79を挙げることができる。この中でも、好ましくは、C. I. ピグメントオレンジ38、71を挙げることができる。

[0023] 紫色顔料としては、C. I. ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. I. ピグメントバイオレット19、23、さらに好ましくはC. I. ピグメントバイオレット23を挙げることができる。

[0024] 黒色顔料として、ペリレンブラック (BASF K0084、K0086)、シアニンブラック、ファーストブラックHB (C. I. 26150) を挙げることができる。

本発明の着色感光性組成物には単独の黒色色材、又は赤、緑、青色等の混合による黒色色材が使用可能である。これら黒色色材は、カーボンブラック、チタンブラックなどの無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択することができ、単独使用もしくは複数種混合して使用することができる。

[0025] カーボンブラックの市販品の例としては、以下のような銘柄が挙げられる。

三菱化学社製: MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900等。

デグサ社製: Printex95、Printex90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、Printex

x A、Printex G、Special Black 550、Special Black 350、Special Black 250、Special Black 100等。

[0026] キャボット社製：Monarch 460、Monarch 430、Monarch 280、Monarch 120、Monarch 800、Monarch 4630、REGAL 99、REGAL 99R、REGAL 415、REGAL 415R、REGAL 250、REGAL 250R、REGAL 330、BLACK PEARLS 480、PEARLS 130。

[0027] コロンビヤンカーボン社製：RAVEN 11、RAVEN 15、RAVEN 30、RAVEN 35、RAVEN 40、RAVEN 410、RAVEN 420、RAVEN 450、RAVEN 500、RAVEN 780、RAVEN 850、RAVEN 890H、RAVEN 1000、RAVEN 1020、RAVEN 1040等。

チタンブラックの市販品の例としては、三菱マテリアル社製チタンブラック 10S、12S、13R、13M、13M-Cなどが挙げられる。

本発明の着色感光性組成物は、(a) 着色剤として、以下の(1)の赤色顔料を含み、かつ以下の(2)の青色顔料及び以下の(3)の紫色顔料のうち少なくとも一方を含むことが、遮光性の観点から好ましい。

[0028] (1) C. I. ピックメントレッド 177、254から選ばれる赤色顔料

(2) C. I. ピックメントブルー 15：6である青色顔料

(3) C. I. ピックメントバイオレッド 23である紫色顔料

中でも、(1)と(2)を含むことが、液晶の電気保持率の確保、段差のコントロール、基板との密着性の観点から好ましい。また、C. I. ピックメントレッド 254及びC. I. ピックメントブルー 15：6を含むことが、可視光領域の遮光性が向上する観点から好ましい。

[0029] 本発明の着色感光性組成物では、(a) 着色剤の含有比率が、該着色感光性組成物中の全固形分に対し35重量%以下であることが好ましく、30重

量%未満であることがより好ましい。35重量%以下だと完全透過開口部の着色スペーサパターンの高さと同間透過開口部の着色スペーサパターンの高さの差異(ΔH)が大きくなり好ましい。30重量%未満だと完全透過開口部の着色スペーサパターンの高さと同間透過開口部の着色スペーサパターンの高さの差異(ΔH)が0.35 μm を超える。好ましい範囲は5重量%~28重量%であり、更に好ましくは10重量%~25重量%である。(a)着色剤の含有比率が大きすぎると、着色感光性組成物の感度が落ち、所望の高さの異なるスペーサの形状、段差の形成ができない場合がある。一方、着色剤の含有比率が小さすぎる場合には、着色スペーサとしての十分な遮光性が確保できない場合がある。

[0030] [2-2] (b) アルカリ可溶性樹脂

本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂(A-1)は、エポキシ樹脂に、 α , β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α , β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、更に多塩基酸無水物を反応させることによりアルカリ可溶性を付与する等の方法で得られる。かかる反応生成物は化学構造上、実質的にエポキシ基を有さない。

[0031] 原料となるエポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノールまたはクレゾールとの重付加反応物とエピハロヒドリンとの反応生成物であるエポキシ樹脂、アダマンチル基含有エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等を好適に用いることができる。

[0032] エポキシ樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定してポリスチレン換算重量平均分子量(以下「 M_w 」という)として、 M_w として、通常200~20万、好ましくは300~10万の範囲である。分子量が上記範囲未満である場合には、好ましい M_w のアルカリ

可溶性樹脂（A-1）を得られ難いことがあり、逆に上記範囲を越えた場合には α 、 β -不飽和モノカルボン酸の付加反応時にゲル化が起こりやすく製造が困難となるおそれがある。

[0033] α 、 β -不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸等が挙げられ、好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸であり、特にアクリル酸が反応性に富むため好ましい。また、エステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸-2-サクシノイルオキシエチル、アクリル酸-2-マレイノイルオキシエチル、アクリル酸-2-フタロイルオキシエチル、アクリル酸-2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、メタクリル酸-2-サクシノイルオキシエチル、メタクリル酸-2-マレイノイルオキシエチル、メタクリル酸-2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸-2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、クロトン酸-2-サクシノイルオキシエチル等を挙げられる。

[0034] α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとエポキシ樹脂との付加反応は、公知の手法を用いて行うことができる。また α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルの使用量は、原料エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し0.5～1.2当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.7～1.1当量の範囲である。 α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルの使用量が少ないと不飽和基の導入量が不足し、引き続く多塩基酸無水物との反応も不十分となることがある。また多量のエポキシ基が残存することも有利ではない。一方、該使用量が多いと α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はそのエステルが未反応物として残存することがある。いずれの場合も塗膜の硬化特性が悪化する可能性がある。

[0035] 尚、本発明においては、製造工程としてエポキシ樹脂を経由しなくても、

最終的な樹脂の構造が同じであれば本出願においては、それもアルカリ可溶性樹脂（A-1）の範疇であると定義する。その例としては、例えばノボラック樹脂と不飽和基含有エポキシ化合物を反応させる方法が挙げられる。

エポキシ樹脂に α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させた生成物に更に付加させる多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、好ましくは、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、特に好ましい化合物は、無水テトラヒドロフタル酸及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

[0036] 多塩基酸無水物の付加反応に関しても公知の手法を用いることができる。多塩基酸無水物の付加量は、生成するエポキシアクリレート系樹脂の酸価が10mg KOH/g～150mg KOH/gの範囲となるのが好ましく、更に20mg KOH/g～140mg KOH/gの範囲となるのが特に好ましい。酸価が上記範囲以下であるとアルカリ現像性に乏しくなり、また、上記範囲を越えると硬化性能に劣る傾向が認められる。

[0037] 本発明で用いるアルカリ可溶性樹脂（A-1）の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は通常1500以上、好ましくは2000以上であり、通常5000以下、好ましくは30000以下、より好ましくは10000以下である。このアルカリ可溶性樹脂（A-1）の重量平均分子量が小さすぎると、感度が低下する傾向があり、大きすぎると現像液に対する溶解性が不足する場合があるため好ましくない。

[0038] 本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂（A-2）は、エポキシ樹脂に、 α ， β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α ， β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多価アルコール及び多塩基酸無水物を反応させることにより得られる。

アルカリ可溶性樹脂（A-1）の合成に用いる合成方法や多価アルコール以外の成分は、全てがアルカリ可溶性樹脂（A-2）の合成に用いることができる。アルカリ可溶性樹脂（A-2）は、通常は、エポキシ樹脂に、 α ， β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α ， β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させてなる反応物に、多価アルコール及び多塩基酸無水物を混合し、加温することにより得られる。この場合、多価アルコールと多塩基酸無水物の混合順序に、特に制限はない。

[0039] アルカリ可溶性樹脂（A-2）の合成に用いる多価アルコールとしては、例えばトリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、1，2，3-プロパントリオールの中から選ばれる1種又は2種以上の多価アルコールであることが好ましい。

多価アルコールを用いることにより、アルカリ可溶性樹脂（A-2）の分子量を増大させ、分子中に分岐を導入することが出来、分子量と粘度のバランスをとることができる。また、分子中への酸基の導入率を増やすことができ、感度や密着性等のバランスのとれた有機結合剤を得ることができる。

[0040] 多価アルコールの使用量は、少な過ぎると効果が薄く、多過ぎると増粘やゲル化の可能性があるので、エポキシ樹脂成分と α ， β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α ， β -不飽和モノカルボン酸エステル成分との反応物に対して、通常0.01～0.5重量倍程度、好ましくは0.02～0.2重量倍程度である。

このようにして得られるアルカリ可溶性樹脂（A-2）の酸価は、通常10mg KOH/g以上、好ましくは50mg KOH/g以上である。酸価が10mg KOH/g未満では現像性が不足する場合がある。また酸価が過度

に高いと、着色感光性組成物のアルカリ耐性に問題がある（すなわち、アルカリ性現像液により、パターン表面の粗面化や、膜減りが生じる）場合があるので、酸価は200 mg KOH/g以下であることが好ましく、150 mg KOH/g以下であることがより好ましい。

[0041] アルカリ可溶性樹脂（A-2）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、1,500以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましい。また、20,000以下であることが好ましく、10,000以下であることがより好ましい。重量平均分子量が小さ過ぎると感度や塗膜強度、アルカリ耐性に問題が生じる可能性があり、大き過ぎると現像性や再溶解性に問題が生じる場合がある。

[0042] 本発明の着色感光性組成物中の全固形分に対するアルカリ可溶性樹脂（A-1）及びアルカリ可溶性樹脂（A-2）の合計の割合は、12重量%以上であり、好ましくは20重量%以上であり、より好ましくは30重量%以上であり、通常70重量%以下であり、好ましくは60重量%以下であり、より好ましくは50重量%以下である。この範囲よりもアルカリ可溶性樹脂の割合が多過ぎると現像性が低下すると同時に顔料の割合が少なすぎるため必要な遮光性も確保できない傾向があり、一方少な過ぎると所望のスペーサの形状、段差の形成ができない場合がある。

アルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ可溶性樹脂（A-1）、アルカリ可溶性樹脂（A-2）以外の他のアルカリ可溶性樹脂を併用してもよい。

[0043] [2-3] (c) 光重合開始剤

本発明に係る光重合開始剤とは、紫外線や熱によりエチレン性不飽和基を重合させるラジカルを発生させることのできる化合物である。

本発明で用いることができる光重合開始剤の具体的な例を以下に列挙する。

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 - トリアジンなどのハロメチル化トリアジン誘導体 ;

ハロメチル化オキサジアゾール誘導体 ;

[0044] 2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ビス (3' - メトキシフェニル) イミダゾール 2 量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、2 - (o - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、2 - (o - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体などのイミダゾール誘導体 ;

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などのベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル類 ;

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などのアントラキノン誘導体 ;

ベンズアンスロン誘導体 ;

[0045] ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、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などのベンゾフェノン誘導体 ;

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 - メチル - (4' - (メチルチオ) フェニル) - 2 - モルホリノ - 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) ケトンなどのアセトフェノン誘導体 ;

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など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など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)アクリジンなどのアクリジン誘導体；

[0046] 9,10-ジメチルベンズフェナジンなどのフェナジン誘導体；

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-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-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチル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-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-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-1-イルなどのチタノセン誘導体；

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、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)-ブタノン-1、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、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-エチルヘキシル-1,4-ジメチルアミノベンゾエート、2,5-ビス(4-ジ

エチルアミノベンザル) シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル) クマリン、4-(ジエチルアミノ) カルコン等の α -アミノアルキルフェノン系化合物；

[0047] 光重合開始剤としては、特に、感度の点でオキシム誘導体類（オキシム系及びケトオキシム系化合物）が有効であり、フェノール性水酸基を含むアルカリ可溶性樹脂を用いる場合などは、感度の点で不利になるため、特にこのような感度に優れたオキシム誘導体類（オキシム系及びケトオキシム系化合物）が有用である。

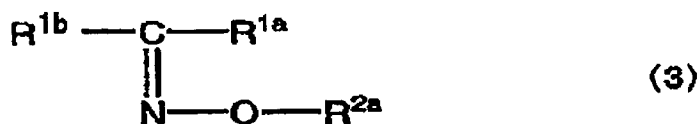
オキシム系化合物としては、下記一般式（2）で示される構造部分を含む化合物が挙げられ、好ましくは、下記一般式（3）で示されるオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0048] [化1]



[0049] （式（2）中、 R^2 は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数3～20のアルコキシカルボニルアルカノイル基、炭素数8～20のフェノキシカルボニルアルカノイル基、炭素数3～20のヘテロアリールオキシカルボニルアルカノイル基、炭素数2～10のアミノアルキルカルボニル基、炭素数7～20のアリーロイル基、炭素数1～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、又は炭素数7～20のアリーロキシカルボニル基を示す。）

[0050] [化2]



[0051] (式(3)中、 R^{1a} は、水素、またはそれぞれ置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～25のアルケニル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルキル基、炭素数3～20のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数8～20のフェノキシカルボニルアルキル基、炭素数1～20のヘテロアリールオキシカルボニルアルキル基もしくはヘテロアリールチオアルキル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数7～20のアリーロイル基、炭素数1～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、又は炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基を示す。

R^{1b} は芳香環あるいはヘテロ芳香環を含む任意の置換基を示す。

なお、 R^{1a} は R^{1b} と共に環を形成してもよく、その連結基は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基、ポリエチレン基($-(CH=CH)_r-$)、ポリエチニレン基($-(C\equiv C)_r-$)あるいはこれらを組み合わせてなる基が挙げられる(なお、 r は0～3の整数である。)。

R^{2a} は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数3～20のアルコキシカルボニルアルカノイル基、炭素数8～20のフェノキシカルボニルアルカノイル基、炭素数3～20のヘテロアリールオキシカルボニルアルカノイル基、炭素数2～10のアミノカルボニル基、炭素数炭素数7～20のアリーロイル基、炭素数1～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基又は炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基を示す。)

[0052] 上記一般式(2)における R^2 及び上記一般式(3)における R^{2a} としては、好ましくは、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基が挙げられ

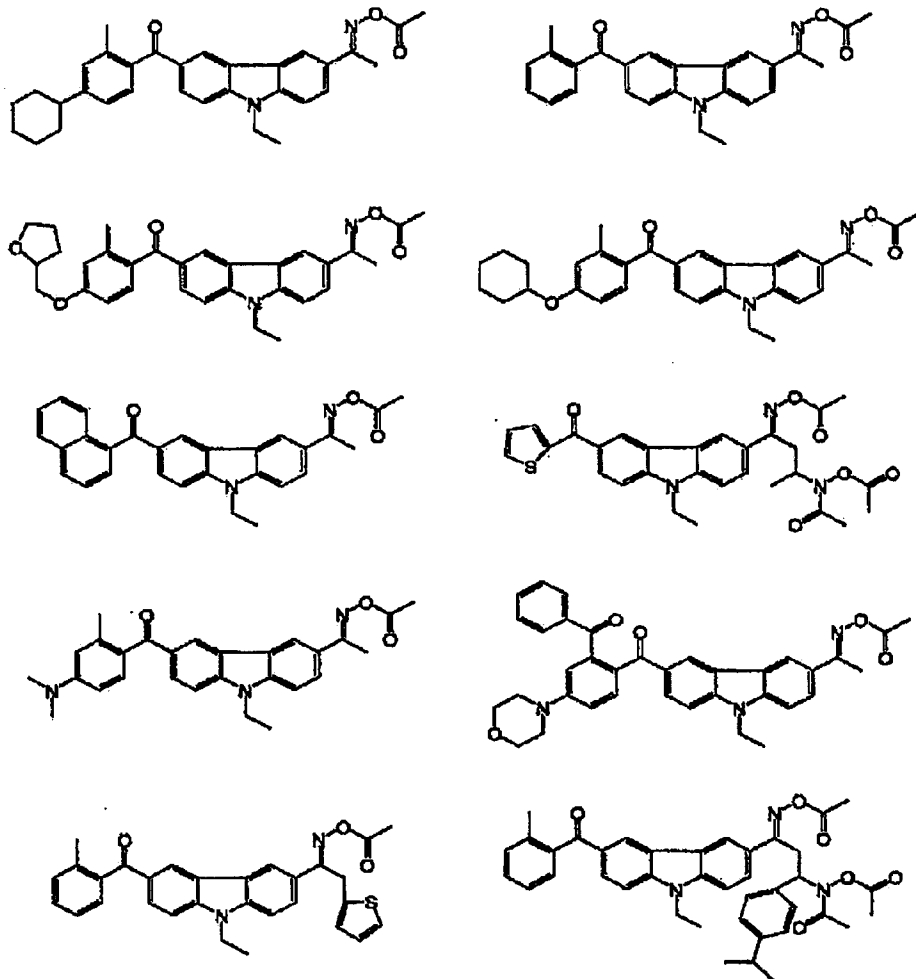
る。

[0053] 上記一般式(3)における R^{1a} としては、好ましくは無置換のメチル基、エチル基、プロピル基や、N-アセチル-N-アセトキシアミノ基で置換されたプロピル基が挙げられる。

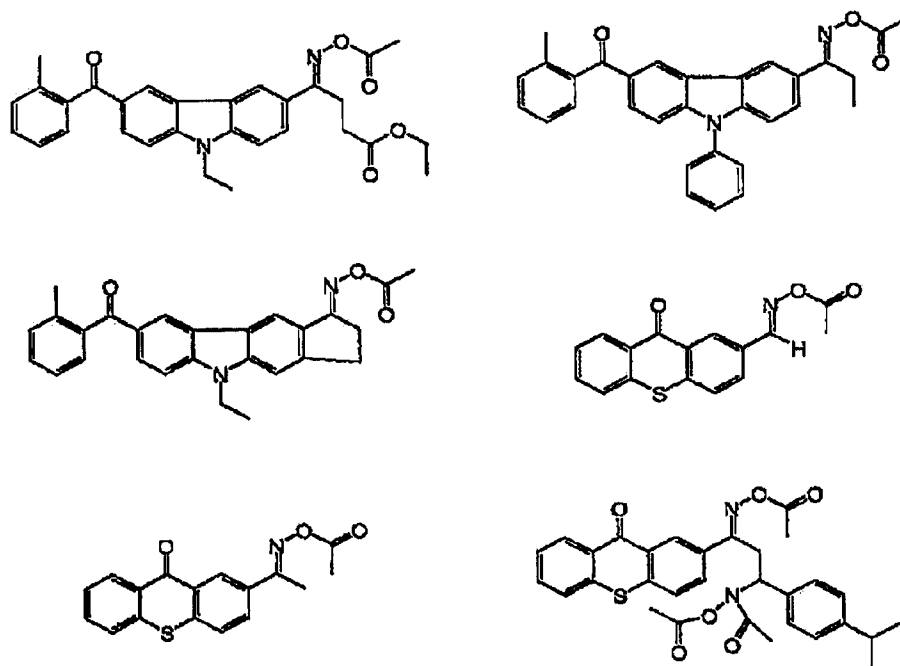
また、上記一般式(3)における R^{1b} としては、好ましくは置換されていてもよいカルバゾイル基、置換されていてもよいチオキサントニル基、置換されていてもよいフェニルスルフィド基が挙げられる。

[0054] 本発明に好適なオキシムエステル系化合物として具体的には、以下に例示されるような化合物が挙げられるが、何らこれらの化合物に限定されるものではない。

[0055] [化3]

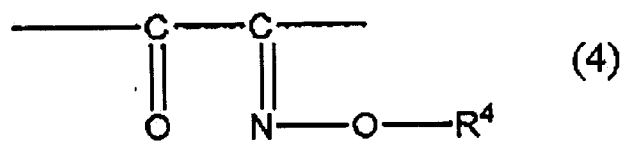


[0056] [化4]



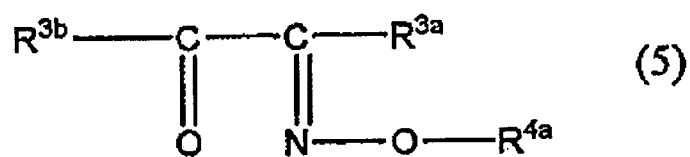
[0057] ケトオキシム系化合物としては、下記一般式（４）で示される構造部分を含む化合物が挙げられ、好ましくは、下記一般式（５）で示されるオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0058] [化5]



[0059] （上記一般式（４）において、 R^4 は、前記一般式（２）における R^2 と同義である。）

[0060] [化6]



[0061] （上記一般式（５）において、 R^{3a} は、それぞれ置換されていてもよい、フ

エニル基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～25 のアルケニル基、炭素数 1～20 のヘテロアリールアルキル基、炭素数 3～20 のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数 8～20 のフェノキシカルボニルアルキル基、炭素数 2～20 のアルキルチオアルキル基、炭素数 1～20 のヘテロアリーロキシカルボニルアルキル基もしくはヘテロアリールチオアルキル基、炭素数 1～20 のアミノアルキル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 3～25 のアルケノイル基、炭素数 3～8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7～20 のアリーロイル基、炭素数 1～20 のヘテロアリーロイル基、炭素数 2～10 のアルコキシカルボニル基、又は炭素数 7～20 のアリーロキシカルボニル基、を示す。

[0062] R^{3b} は芳香環あるいはヘテロ芳香環を含む任意の置換基を示す。

なお、 R^{3a} は R^{3b} と共に環を形成してもよく、その連結基は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～10 のアルキレン基、ポリエチレン基（ $-(CH=CH)_r-$ ）、ポリエチニレン基（ $-(C\equiv C)_r-$ ）あるいはこれらを組み合わせてなる基が挙げられる（なお、 r は 0～3 の整数である。）。

[0063] R^{4a} は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 3～25 のアルケノイル基、炭素数 4～8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7～20 のベンゾイル基、炭素数 3～20 のヘテロアリーロイル基、炭素数 2～10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 7～20 のアリーロキシカルボニル基、炭素数 2～20 のヘテロアリール基、又は炭素数 2～20 のアルキルアミノカルボニル基を表す。）

[0064] 上記一般式（4）における R^4 及び上記一般式（5）における R^{4a} としては、好ましくは、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 1～20 のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数 3～8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7～20 のアリーロイル基が挙げられる。

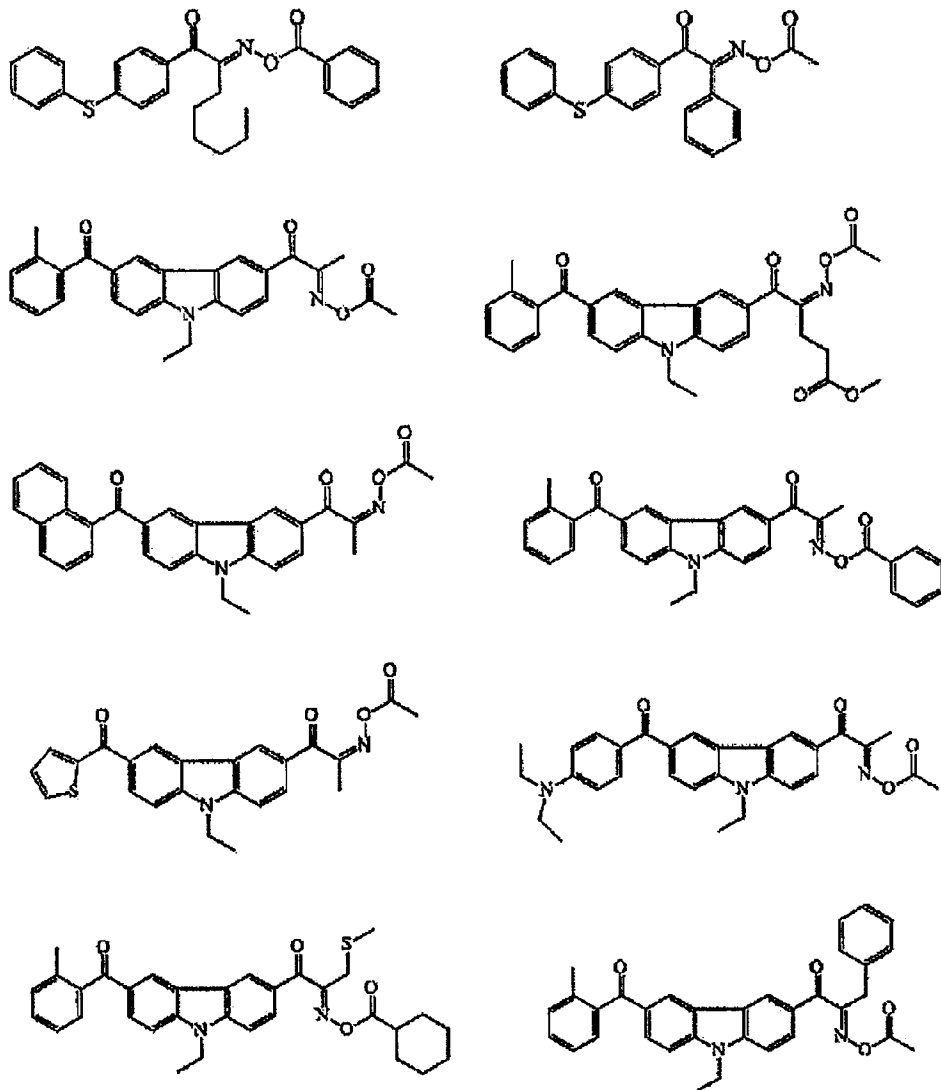
[0065] 上記一般式（5）における R^{3a} としては、好ましくは無置換のエチル基、プロピル基、ブチル基や、メトキシカルボニル基で置換されたエチル基また

はプロピル基が挙げられる。

また、上記一般式（５）における R^{3b} としては、好ましくは置換されていてもよいカルバゾイル基、置換されていてもよいフェニルスルフィド基が挙げられる。

[0066] 本発明に好適なケトオキシムエステル系化合物として具体的には、以下に例示されるような化合物が挙げられるが、何らこれらの化合物に限定されるものではない。

[0067] [化7]



[0068] これらのオキシム及びケトオキシムエステル系化合物は、それ自体公知の化合物であり、例えば、日本国特開２０００－８００６８号公報や、日本国

特開 2006-36750 号公報に記載されている一連の化合物の一種である。

上記光重合開始剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の遮光性感光性樹脂組成物中の光重合開始剤の割合は、全固形分に対して通常 0.4～15 重量%、好ましくは 0.5～10 重量%である。この範囲よりも光重合開始剤の割合が多すぎると現像性が低下する傾向があり、一方少なすぎると好ましい電圧保持率や着色スペーサの形状、段差の形成ができない場合がある。

[0069] 本発明に係る着色感光性組成物は、エチレン性不飽和化合物に対するアルカリ可溶性樹脂の重量比が 7 未満であることを特徴とする。この場合のアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性樹脂 (A-1) 及びアルカリ可溶性樹脂 (A-2) のうち少なくとも一方を含む全アルカリ可溶性樹脂の合計を意味する。エチレン性不飽和化合物に対するアルカリ可溶性樹脂の重量比は、通常 1 以上、好ましくは 1.5 以上、更に好ましくは 2 以上であり、好ましくは 6 以下であり、更に好ましい範囲は 5 以下である。7 以上であると必要な段差の形成が出来ない場合があり、少なすぎると現像性が低下する場合がある。現像液に対して溶解時間の長いアルカリ可溶性樹脂を多く使用した場合は、7 以上でも現像性が低下する場合がある。

[0070] [2-4] (d) エチレン性不飽和化合物

上記の光重合開始剤は、エチレン性不飽和化合物と共に用いられる。

ここで使用されるエチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する化合物を意味するが、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ことが好ましく、また、その不飽和結合は (メタ) アクリロイルオキシ基に由来する (メタ) アクリレート化合物が更に好ましい。

[0071] 更に、エチレン性不飽和結合を分子内に 3 個以上有する化合物を用いると

電圧保持率的にとって好ましい。

エチレン性不飽和結合を分子内に 1 個以上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。

[0072] 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、代表的には、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類、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類、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）アクリレート類、及び、（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）アクリレート類等が挙げられる。

[0073] 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類としては、具体的には以下の化合物が挙げられる。

不飽和カルボン酸と糖アルコールとの反応物；糖アルコールは具体的には、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（付加数 2～14）、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 2～14）、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等が挙げられる。

[0074] 不飽和カルボン酸と糖アルコールのアルキレンオキサイド付加物との反応物；糖アルコールは上記と同じ。アルキレンオキサイド付加物とは具体的にはエチレンオキサイド付加物、又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

不飽和カルボン酸とアルコールアミンとの反応物；アルコールアミン類とは具体的にはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

具体的な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類は以下

の通りである。

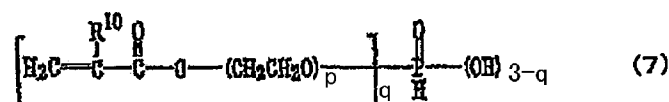
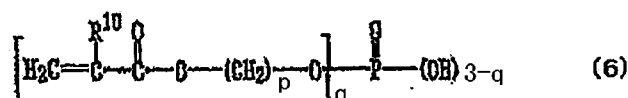
[0075] エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（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。

[0076] その他の、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類としては、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。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、また、前記の如き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、例えば、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート等、また、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸とポリヒドロキシ化合物との反応物、例えば、（メタ）アクリル酸とフタル酸と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と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と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とブタンジオールとグリセリンとの縮合物

等が挙げられる。

[0077] (メタ) アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としては、下記一般式 (6), (7), (8) で表されるものが好ましい。

[0078] [化8]



[0079] (式 (6), (7) 及び (8) 中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 p 及び p' は 1 ~ 25 の整数、 q は 1, 2、又は 3 である。)

ここで、 p 及び p' は 1 ~ 10、特に 1 ~ 4 であるのが好ましく、これらの具体例としては、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、これらはそれぞれが単独で用いられても混合物として用いられてもよい。

[0080] 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) アクリレート類としては、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) アクリレート等のヒドロキシ(メタ) アクリレート化合物と、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との反応物等が挙げられる。

[0081] このようなものとしては例えば、新中村化学社製商品名「U-4HA」「UA-306A」「UA-MC340H」「UA-MC340H」「U6LPA」等が挙げられる。

これらの中でも、1分子中に4個以上のウレタン結合〔-NH-CO-O-〕及び4個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましく、該化合物は、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、或いは、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、或いは、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等の、1分子中に4個以上、好ましくは6個以上のイソシアネート基を有する化合物等、例えば、旭化成工業社製「デュラネートME20-100」と、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とを、反応させることにより得ることができる。

[0082] （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）アクリレート類としては、例えば、（メタ）アクリル酸、又は前記の如きヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物と、（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、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との反応物等が挙げられる。

[0083] その他のエチレン性不飽和化合物として、前記以外に、例えば、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物類、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硫化燐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類、及び、例えば、日本国特許第3164407号公報及び日本国特開平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（日産化学社製「MIBK-ST」）等〕とを、イソシアネート基或い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等の、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類、等が挙げられる。

[0084] 本発明において、エチレン性不飽和化合物としては、エステル（メタ）アクリレート類、又は、ウレタン（メタ）アクリレート類が好ましく、中でも、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等、5官能以上のものが特に好ましい。

以上のエチレン性不飽和化合物は、それぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0085] 本発明の遮光性感光性樹脂組成物中のエチレン性不飽和化合物の割合は、全固形分に対して通常1～60重量%、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは12～30重量%である。この範囲よりもエチレン性不飽和化合物の割合が多すぎると、現像性が低下する傾向がある。一方少なすぎると電圧保持率の確保や着色スペーサの形状、段差の形成ができにくい傾向がある。

尚、本発明において、エチレン性不飽和化合物には、上述のアルカリ可溶性樹脂は含まれない。

[0086] [2-5] (e) 溶剤

以上に示した本発明の着色感光性組成物に含まれる各成分は、通常、溶剤に溶解又は分散させ、着色感光性組成物溶液として用いられる。

ここで用いられる溶剤としては、例えば、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、ブチルアセテート、アプコシンナー、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、ソーカルソルベント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、ソルベッソ#150、(n, sec, t-) 酢酸ブチル、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
チルベンゾエート、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、メト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、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、ビスクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエー
テルアセテート、ジペンテン、メト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-*t*-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、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
ノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、
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ジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチル
エーテル、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、3-メ
トキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン
酸メチル、3-エトキシ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プロピ
ル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、エチレングリコールア
セテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、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、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等
が挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で使用しても、2種以上を混合
して使用してもよい。

[0087] 本発明の着色感光性組成物において、溶剤の含有量は、特に制限はないが、塗膜形成時の塗布のし易さや膜厚制御の観点からの通常90重量%以下で、通常60重量%以上、特に70重量%以上であることが好ましい。即ち、本発明の着色感光性組成物においては、全固形分濃度が通常10重量%以上、通常40重量%以下、特に30重量%以下となるように調製されることが好ましい。

[0088] [2-6] (f) 分散剤

本発明の感光性樹脂組成物は、着色剤の分散性の向上、分散安定性の向上のために、分散剤が使用される。

本発明では、分散剤として窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体が用いられる。このような窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体は、これに含まれる窒素原子が着色剤表面に対して親和性を持ち、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性を高めることにより、全体として分散安定性の向上に寄与するものと推定される。

[0089] 分散剤の性能は、その固体表面に対する吸着挙動である。ブロック共重合体が吸着挙動に優れている理由は、詳しいメカニズムは不明だが、以下のことが推察される。

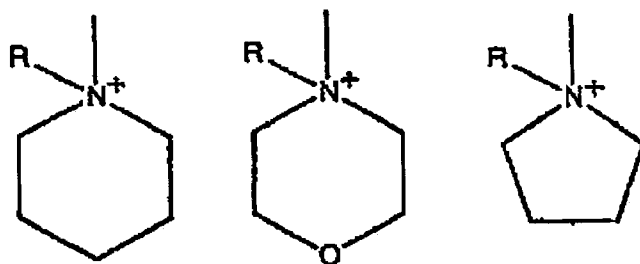
即ち、通常のランダム共重合体の場合、共重合体を構成するモノマーは、共重合時において、立体的に、及び／又は電氣的に共重合体中に安定的に配置される確率が高くなる。モノマーが安定的に配置された部分（分子）は、立体的に、及び／又は電氣的に安定しているため、着色剤に吸着するとき、かえって障害となる場合がある。これに対し、ブロック共重合体のように分子配列が制御された樹脂は、分散剤の吸着を妨げる部分を、顔料と分散剤との吸着部から離れた位置に配置することができる。つまり、着色剤と分散剤との吸着部には吸着に最適な部分を、溶媒親和性が必要な部分にはそれに適した部分を配置することができる。特に結晶子サイズの小さい着色剤を含有する色材の分散は、この分子配置が良好な分散性に影響するものと推察される。

[0090] 窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体は、本発明に用いられる着色剤を極めて効率よく分散しうる点で好ましい。その理由は明らかではないが、分子配列が制御されていることにより、分散剤が着色剤に吸着する際に障害となる構造が少ないためと推察される。アクリル系ブロック共重合体としては、側鎖に4級アンモニウム塩基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さないBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及びB-A-Bブロック共重合体のうち少なくとも一方が好ましい。

[0091] Aブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合、当該4級アンモニウム塩基は、好ましくは $-N^+R^{21}R^{22}R^{23} \cdot M^-$ （但し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表す。或いは、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} のうち2つ以上が互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。 M^- は、対アニオンを表す。）で表される。この4級アンモニウム塩基は、直接主鎖に結合していてもよいが、2価の連結基を介して主鎖に結合していてもよい。

[0092] $-N^+R^{21}R^{22}R^{23}$ において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} のうち2つ以上が互いに結合して形成する環状構造としては、例えば5～7員環の含窒素複素環単環又はこれらが2個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素複素環は芳香性を有さないものが好ましく、飽和環であればより好ましい。具体的には、例えば下記のもの挙げられる。これらの環状構造は、更に置換基を有していてもよい。

[0093] [化9]

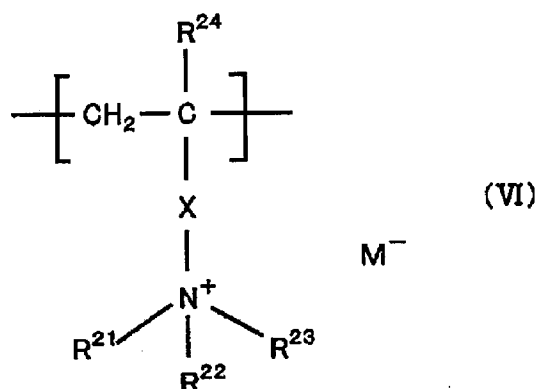


[0094] （上記式中、Rは R^{21} ～ R^{23} のうち何れかの基を表す。）

—N⁺R²¹R²²R²³におけるR²¹～R²³として、より好ましいのは、置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又は置換基を有していてもよいベンジル基である。

また、4級アンモニウム塩基を有するAブロックとしては、特に、下記一般式(VI)で表される部分構造を含有するものが好ましい。

[0095] [化10]



[0096] (上記式(VI)中、R²¹、R²²、R²³は各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表す。或いは、R²¹、R²²及びR²³のうち2つ以上が互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。R²⁴は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、2価の連結基を表し、M⁻は、対アニオンを表す。)

上記一般式(VI)において、R²¹、R²²、R²³の炭化水素基は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20の芳香族基を有する置換基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベンジル基、フェニル基等を挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基が好ましい。

[0097] 上記一般式(VI)において、2価の連結基Xとしては、例えば、炭素数1～10のアルキレン基、アリーレン基、—CONH—R²⁵—、—COO—R²⁶—(但し、R²⁵及びR²⁶は、直接結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～10のエーテル基(—R²⁷—O—R²⁸—: R²⁷及びR²⁸は

、各々独立にアルキレン基)を表す。)等が挙げられ、好ましくは $-COO-R^{26}-$ である。

また、対アニオンの M^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 等が挙げられる。

[0098] 上記の如き特定の4級アンモニウム塩基を含有する部分構造は、1つのAブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上の4級アンモニウム塩基含有部分構造は、該Aブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。また、該4級アンモニウム塩基を含有しない部分構造が、Aブロック中に含まれていてもよく、該部分構造の例としては、後述の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。

[0099] かかる4級アンモニウム塩基を含まない部分構造の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0~50重量%、より好ましくは0~20重量%であるが、かかる4級アンモニウム塩基非含有部分構造はAブロック中に含まれないことが最も好ましい。

尚、上述するアクリル系ブロック共重合体のAブロックは、4級化されていない未反応の3級アミノ基を有していてもよい。

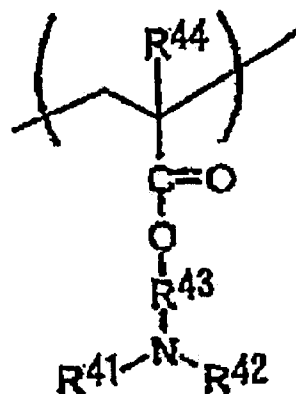
[0100] Aブロックがアミノ基を有する場合、アミノ基は1~3級のいずれでもよい。当該1~3級アミノ基を有する単量体の含有割合は、当該アクリル系ブロック共重合体を構成する単量体組成において、20モル%以上であることが好適であり、より好ましくは50モル%以上である。

このアミノ基は、直接主鎖に結合していてもよいが、2価の連結基を介して主鎖に結合していてもよい。

[0101] 又、上記1~3級アミノ基としては、好ましくは $-NR^{41}R^{42}$ (但し、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。)で表され、又、これを含む部分構造(繰返し単位)として好ましいものは、例えば下記一般式で表されるような構造が挙

げられる。

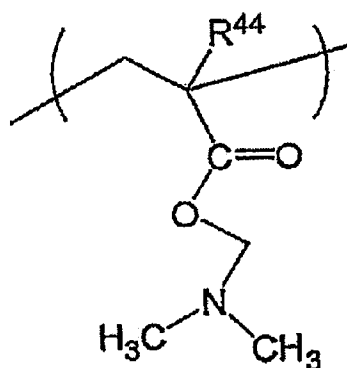
[0102] [化11]



[0103] (但し、 R^{41} 及び R^{42} は、上記の R^{41} 及び R^{42} と同義であり、 R^{43} は炭素数1以上のアルキレン基、 R^{44} は水素原子又はメチル基を示す。)

中でも、 R^{41} 及び R^{42} はメチル基が好ましく、 R^{43} はメチレン基、エチレン基が好ましく、 R^{44} は水素原子もしくはメチル基であるのが好ましい。このような部分構造としては下記一般式で表されるジメチルアミノエチルアクリレートやジメチルアミノエチルメタアクリレート由来の構造等が、特に好適に用いられる。

[0104] [化12]



[0105] (上記一般式中、 R^{44} は前述と同義である。)

更に、上記アミノ基を含有する部分構造は、1つのAブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上のアミノ基含有部分構造は、該Aブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で

含有されていてもよい。又、アミノ基を含有しない部分構造が、Aブロック中に一部含まれていてもよく、そのような部分構造の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。係るアミノ基を含まない部分構造の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0~50重量%、より好ましくは0~20重量%であるが、係るアミノ基非含有部分構造はAブロック中に含まれないことが最も好ましい。

[0106] Aブロック中に4級アンモニウム塩基又はアミノ基のいずれか一方を有してもよく、両方を有してもよい。極性の低い溶媒に対して、4級アンモニウム塩基の溶解性は低く、アミノ基の溶解性は高い。そのため、レジスト中に極性の低い溶媒を多く使う場合には、分散剤のレジスト溶媒への溶解性を向上させる観点から、Aブロック中に、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有するか、4級アンモニウム基を有さずアミノ基を有することが好ましく、4級アンモニウム基を有さずアミノ基を有することがより好ましい。

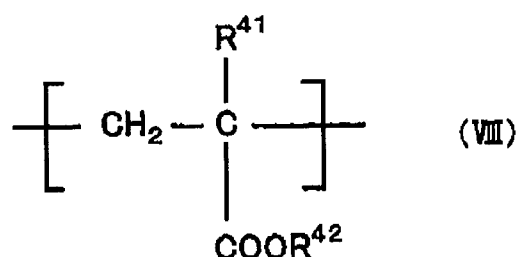
一方、アクリル系ブロック共重合体を構成するBブロックは、上述した4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さず、上述したAブロックを構成するモノマーと共重合しうるモノマーから成るものであれば、特に制限は無い。Bブロックは、顔料吸着基となる窒素原子含有官能基を有さない親溶媒性の部位であり、溶媒に親和性があるため、分散剤に吸着した顔料を溶媒中に安定化させる働きがある。

[0107] Bブロックとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、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、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチルアクリル酸グリシジル、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系モノマー；(メタ)アクリル酸クロライドなどの(メタ)アクリル酸塩系モノマー；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールア

クリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノエチルアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系モノマー；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N－メタクリロイルモルホリン、などのコモノマーを共重合させたポリマー構造が挙げられる。

[0108] Bブロックとしては、特に下記式（V I I I）で表される、（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造を含有するものが好ましい。

[0109] [化13]



[0110] （上記式（V I I I）中、 R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{42} は、置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリル基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。）

上記（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよい。もちろん該Bブロックは、更にこれら以外の部分構造を含有していてもよい。2種以上のモノマー由来の部分構造が、4級アンモニウム塩基を含有しないBブロック中に存在する場合、各部分構造は該Bブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。

[0111] Bブロック中に上記（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造以外の部分構成を含有する場合、当該（メタ）アクリル酸エステル系モノマー以外の部分構造の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0～99重量%、より好ましくは0～85重量%である。

本発明で用いるアクリル系分散剤は、このようなAブロックとBブロックとからなる、A－Bブロック又はB－A－Bブロック共重合型高分子化合物

であるが、このようなブロック共重合体は、例えばリビング重合法にて調製される。

[0112] リビング重合法にはアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、ラジカルリビング重合法がある。例えば、日本国特開2007-270147号公報に記載の方法が挙げられる。

尚、上記アクリル系ブロック共重合体のアミン価は、有効固形分換算で通常1～300mg KOH/g程度であるが、その好ましい範囲は、Aブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合とそうでない場合とで異なる。なお、アミン価は、共重合体1g中のアミノ基を中和するのに必要な酸のモル当量に対応したKOHのmg数で表した値である。

[0113] 即ち、本発明に係るA-Bブロック共重合体及びB-A-Bブロック共重合体において、Aブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合、当該共重合体1g中の4級アンモニウム塩基の量は、通常0.1～10mmolであることが好ましく、この範囲外では、良好な耐熱性と分散性を兼備することができない場合がある。

なお、このようなブロック共重合体中には、通常、製造過程で生じたアミノ基が含有される場合があるが、そのアミン価は通常1～100mg KOH/g程度、好ましくは1～80mg KOH/g。より好ましくは1～50mg KOH/gである。

[0114] 又、Aブロックに4級アンモニウム塩基を含まない場合、当該共重合体のアミン価は、通常、50～300mg KOH/g程度、好ましくは50～200mg KOH/g、より好ましくは80mg KOH/g以上150mg KOH/g以下、更に好ましくは90～150mg KOH/gである。

このようなアクリル系ブロック共重合体の酸価は、該酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般に低い方が好ましく、通常100mg KOH/g以下であり、好ましくは50mg KOH/g以下、より好ましくは40mg KOH/g以下である。

[0115] また、アクリル系ブロック共重合体の分子量は、GPCで測定したポリス

チレン換算の重量平均分子量（ M_w ）では、通常1000以上、100,000以下の範囲である。アクリル系ブロック共重合体の分子量が小さすぎると分散安定性が低下し、大きすぎると現像性、解像性が低下する傾向にある。

本発明においては、上述のものと同様の構造を有する市販のアクリル系ブロック共重合体を適用することもできる。

[0116] 本発明において、窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体の含有量は、顔料に対して通常5重量%以上90重量%以下であり、好ましくは5重量%以上60重量%以下、更にこのましくは5重量%以上40重量%以下である。窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体の含有量が少な過ぎると、十分な分散性が得られない場合があり、多過ぎると相対的に他の成分の割合が減って電圧保持率が低下する一方、着色スペーサの形状、段差の形成ができない場合がある。

[0117] 本発明においては、窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体以外の分散剤を併用してもよい。併用する分散剤は、高分子分散剤であることが好ましく、着色剤とは全く構造の異なるポリマーであることが好ましい。

併用する分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤、アミノ基を持つモノマーとマクロモノマーからなる分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンジエステル系分散剤、ポリエーテルリン酸系分散剤、ポリエステルリン酸系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性ポリエステル系分散剤等を挙げることができる。

[0118] 本発明の着色感光性組成物は、着色剤の分散安定性の向上のために分散助剤を併用する事が好ましい。ここで分散助剤とは着色剤の分散性を高めるための顔料誘導体等をいう。

顔料誘導体としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、キノフタロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、アントラキノロン系、インダンスレン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピ

ロロピロール系、ジオキサジン系等の誘導体が挙げられるが、中でもキノフタロン系が好ましい。顔料誘導体の置換基としてはスルホン酸基、スルホンアミド基及びその4級塩、フタルイミドメチル基、ジアルキルアミノアルキル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基等が顔料骨格に直接又はアルキル基、アリール基、複素環基等を介して結合したものが挙げられ、好ましくはスルホン酸基である。またこれら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していてもよい。

[0119] 顔料誘導体の具体例としてはフタロシアニンのスルホン酸誘導体、キノフタロンのスルホン酸誘導体、アントラキノンのスルホン酸誘導体、キナクリドンのスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロールのスルホン酸誘導体、ジオキサジンのスルホン酸誘導体等が挙げられる。

これらの顔料誘導体は1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

顔料誘導体を用いる場合、その使用量は顔料に対して通常0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%以下、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.1～5重量%である。

[0120] [2-7] その他の成分

本発明の遮光性感光性樹脂組成物には、上記の成分の他に、さらに重合加速剤、増感色素、界面活性剤、光酸発生剤、架橋剤、密着性向上剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物、現像改良剤、熱重合防止剤等を含んでいてもよい。

[0121] [2-7-1] 光酸発生剤

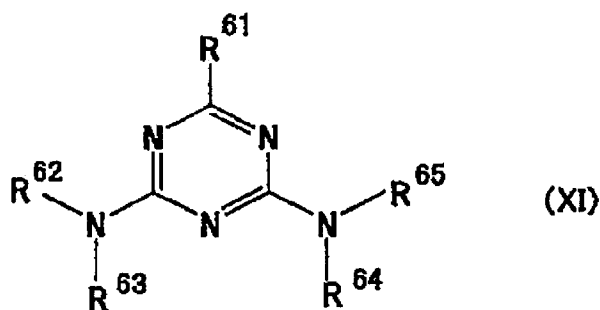
光酸発生剤とは、紫外線により酸を発生することができる化合物であり、露光を行った際に発生する酸の作用により、例えばメラミン化合物等架橋剤があることで架橋反応を進行させることとなる。係る光酸発生剤の中でも、溶剤に対する溶解性、特に着色感光性組成物に使われる溶剤に対する溶解性が大きいものが好ましいものであり、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル（p-アニシル）ヨードニウム、ビス（m-

ニトロフェニル) ヨードニウム、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム、ビス (p-クロロフェニル) ヨードニウム、ビス (n-ドデシル) ヨードニウム、p-イソブチルフェニル (p-トリル) ヨードニウム、p-イソプロピルフェニル (p-トリル) ヨードニウムなどのジアリールヨードニウム、あるいはトリフェニルスルホニウムなどのトリアリールスルホニウムのクロリド、ブロミド、あるいはホウフッ化塩、ヘキサフルオロフォスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩、芳香族スルホン酸塩、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート塩等や、ジフェニルフェナシルスルホニウム (n-ブチル) トリフェニルボレート等のスルホニウム有機ホウ素錯体類、あるいは、2-メチル-4, 6-ビストリクロロメチルトリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビストリクロロメチルトリアジンなどのトリアジン化合物等を挙げることができるがこの限りではない。

[0122] [2-7-2] 架橋剤

本発明の着色感光性組成物には、さらに架橋剤を加えることができ、例えばメラミン又はグアナミン系の化合物を用いることができる。これら架橋剤としては、例えば、下記一般式 (XI) で示されるメラミン又はグアナミン系の化合物を挙げることができる。

[0123] [化14]



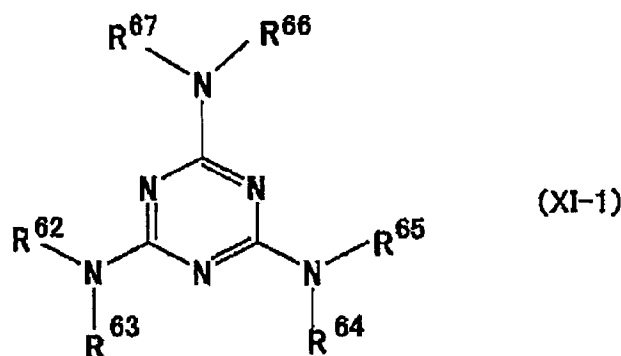
[0124] (式中、 R^{61} は $-NR^{66}R^{67}$ 基又はアリールを表し、 R^{61} が $-NR^{66}R^{67}$ 基の場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の一つ、そして R^{61} がアリールの場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} の一つが $-CH_2OR^{68}$ 基を表

し、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の残りは互いに独立に、水素又は $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、ここで R^{68} は水素又はアルキルを表す。)

[0125] ここで、アリールは典型的にはフェニル、1-ナフチル又は2-ナフチルであり、これらのフェニルやナフチルには、アルキル、アルコキシ、ハロゲンなどの置換基が結合していてもよい。アルキル及びアルコキシは、それぞれ炭素数1～6程度であることができる。 R^{68} で表されるアルキルは、上記のなかでも、メチル又はエチル、とりわけメチルであるのが一般的である。

[0126] 一般式(XI)に相当するメラミン系化合物、すなわち下記一般式(XI-1)の化合物には、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミンなどが包含される。

[0127] [化15]



[0128] (式中、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の一つがアリールの場合には R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} の一つが $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の残りは互いに独立に、水素又は $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、ここに R^{68} は水素又はアルキルを表す。)

[0129] また、一般式(XI)に相当するグアニミン系化合物、すなわち一般式(XI)中の R^{61} がアリールである化合物には、テトラメチロールベンゾグアニミン、テトラメトキシメチルベンゾグアニミン、トリメトキシメチルベンゾグアニミン、テトラエトキシメチルベンゾグアニミンなどが包含される。

[0130] さらに、メチロール基又はメチロールアルキルエーテル基を有する架橋剤を用いることもできる。以下にその例を挙げる。

2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール、4-tert-ブチル-2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール、5-エチル-1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2-オン(通称N-エチルジメチロールトリアゾン)又はそのジメチルエーテル体、ジメチロールトリメチレン尿素又はそのジメチルエーテル体、3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン-4-オン(通称ジメチロールウロン)又はそのジメチルエーテル体、テトラメチロールグリオキサールジウレイン又はそのテトラメチルエーテル体。

尚、これら架橋剤は1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。架橋剤を用いる際の量は、遮光性感光性樹脂組成物の全固形分に対して0.1~15重量%が好ましく、特に好ましくは0.5~10重量%である。

[0131] [2-7-3] 密着向上剤

本発明の遮光性感光性樹脂組成物には細い線やドットを充分密着させるために、密着向上剤を含有させてもよい。

密着向上剤としては、窒素原子を含有する化合物や燐酸基含有化合物、シランカップリング剤などが好ましく、窒素原子を含有する化合物としては、例えば、ジアミン類(日本国特開平11-184080号公報記載の密着増強剤、他)やアゾール類が好ましい。なかでもアゾール類が好ましく、特にイミダゾール類(日本国特開平9-236923号公報記載の密着向上剤、他)、ベンゾイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類(日本国特開2000-171968号公報記載の密着向上剤、他)が好ましく、イミダゾール類とベンゾイミダゾール類が最も好ましい。これらのなかで、カブリが生じにくく、密着性を大きく向上させることができる点から2-ヒドロキシベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシエチルベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダ

ゾール、2-アミノイミダゾールが好ましく、2-ヒドロキシベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、イミダゾールが特に好ましい。シランカップリング剤の種類としては、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。

[0132] これらは1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの密着向上剤を配合する場合、その配合割合は、用いる密着向上剤の種類によっても異なるが、着色感光性組成物の全固形分に対して0.01～5重量%、特に0.05～3重量%とすることが好ましい。これよりも少ないと十分な密着性の向上効果が得られない場合があり、多すぎると現像性を下げる場合がある。

[0133] [2-7-4] 増感色素

増感色素としては、例えば日本国特開平4-221958号公報、日本国特開平4-219756号公報に記載のキサントゲン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、日本国特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、その他、日本国特開昭47-2528号公報、日本国特開昭54-155292号公報、日本国特公昭45-37377号公報、日本国特開昭48-84183号公報、日本国特開昭52-112681号公報、日本国特開昭58-15503号公報、日本国特開昭60-88005号公報、日本国特開昭59-56403号公報、日本国特開平2-69号公報、日本国特開昭57-168088号公報、日本国特開平5-107761号公報、日本国特開平5-210240号公報、日本国特開平4-288818号公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

[0134] これらは1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

。

増感色素を配合する場合、着色感光性組成物中の全固形分中における増感色素の含有率は、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～3重量%である。これより少ないと増感効果が出ない場合があり、多すぎると現像性を下げる場合がある。

[0135] [2-7-5] 界面活性剤

界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、非イオン系、両性界面活性剤等各種のものの1種又は2種以上を用いることができるが、諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。また、フッ素系やシリコン系のものは、塗布性の面で効果的である。

界面活性剤の配合割合としては、着色感光性組成物中の全固形分に対して通常0.001～10重量%、好ましくは0.005～1重量%、さらに好ましくは0.01～0.5重量%、最も好ましくは0.03～0.3重量%の範囲である。界面活性剤の添加量が上記範囲よりも少ないと塗布膜の平滑性、均一性が発現できない場合があり、多いと塗布膜の平滑性、均一性が発現できない場合がある他、他の特性が悪化する場合がある。

[0136] [2-7-6] 有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物

本発明の着色感光性組成物は、現像性の向上や地汚れ改善の目的で有機カルボン酸及び有機カルボン酸無水物のうち少なくとも一方を含んでいてもよい。

有機カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸のうち少なくとも一方が挙げられる。

[0137] 脂肪族カルボン酸としては、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸、グリコール酸、アクリル酸、メタクリル酸などのモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シク

ロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸、トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸などのトリカルボン酸などが挙げられる。また、芳香族カルボン酸としては、具体的には、安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、フタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸などのフェニル基に直接カルボキシル基が結合したカルボン酸、及びフェニル基から炭素結合を介してカルボキシル基が結合したカルボン酸等が挙げられる。

[0138] 上記有機カルボン酸の中では、モノカルボン酸、ジカルボン酸が好ましく、中でもマロン酸、グルタル酸、グリコール酸が更に好ましく、マロン酸が特に好ましい。

上記有機カルボン酸の分子量は、通常1000以下であり、通常50以上である。上記有機カルボン酸の分子量が大きすぎると地汚れ改善効果が不十分となる場合があり、少なすぎると昇華、揮発などにより、添加量の減少やプロセス汚染を起こす恐れがある。

[0139] 有機カルボン酸無水物としては、脂肪族カルボン酸無水物及び芳香族カルボン酸無水物のうち少なくとも一方が挙げられ、脂肪族カルボン酸無水物としては、具体的には無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸無水物が挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、具体的には無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸などが挙げられる。

[0140] 上記有機カルボン酸無水物の中では、無水マレイン酸、無水コハク酸、無

水イタコン酸、無水シトラコン酸が好ましく、無水マレイン酸が更に好ましい。

上記有機カルボン酸無水物の分子量は、通常800以下、好ましくは600以下、更に好ましくは500以下であり、通常50以上である。上記有機カルボン酸無水物の分子量が大きすぎると地汚れ改善効果が不十分となる場合があり、少なすぎると昇華、揮発などにより、添加量の減少やプロセス汚染を起こす恐れがある。

[0141] これらの有機カルボン酸及び有機カルボン酸無水物は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

これらの有機カルボン酸及び有機カルボン酸無水物の添加量は、それぞれ、本発明の遮光性感光性樹脂組成物の全固形分中、通常0.01重量%～5重量%、好ましくは0.03重量%～3重量%である。その添加量が少なすぎると十分な添加効果が得られない場合があり、多すぎると表面平滑性や感度が悪化し、未溶解剥離片が発生する場合がある。

[0142] [2-7-7] 熱重合防止剤

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,6-t-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール等の1種又は2種以上が用いられる。

熱重合防止剤の配合割合は、遮光性感光性樹脂組成物中の全固形分に対し0～2重量%の範囲であることが好ましく、これよりも多いと遮光性、感光性樹脂組成物の感度を低下させる場合がある。

[0143] [2-7-8] 可塑剤

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等の1種又は2種以上が用いられる。

これら可塑剤の配合割合は、遮光性感光性樹脂組成物中の全固形分に対し5重量%以下の範囲であることが好ましく、これよりも多いと樹脂ブラック

マトリックスの硬化点が低下する。

[0144] [3] 着色感光性組成物の製造方法

次に本発明の着色感光性組成物の製造方法について説明する。

以下、着色剤として顔料を使った着色感光性組成物について説明する。

まず（a）顔料と（f）分散剤および必要な成分を用い、顔料分散液を製造する。次に、上述得られた顔料分散液、（b）アルカリ可溶性樹脂、（c）光重合開始剤、（d）エチレン性不飽和化合物、及び（e）溶剤を混合して着色感光性組成物を製造する。必要に応じて、前述の他の成分を混合してもよい。

[0145] [3-1] （a）顔料分散液の製造方法

本発明に係る顔料分散液の製造方法としては種々の方法を採用することができる。以下にその一例を示す。

まず、顔料、溶剤、及び分散剤／分散助剤を各々所定量秤量し、分散処理工程において、顔料を分散させて液状の顔料分散液とする。顔料、溶剤、及び分散剤／分散助剤としては、前述の着色感光性組成物の構成成分として記載されたものが使用できる。

[0146] この分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザーなどを使用することができる。サンドグラインダーを用いて分散処理を行う場合は、0.1～数mm径のガラスビーズ、又はジルコニアビーズを用いるのが好ましい。

この分散処理を行うことによって顔料が微粒子化されるため、この顔料分散液を用いた着色感光性組成物は塗布特性および直線性などの製版性能が向上する。

[0147] 顔料を分散処理する際には、前記のアルカリ可溶性樹脂などを適宜併用してもよい。

分散処理する際の温度は通常0℃～100℃の範囲、好ましくは室温～80℃の範囲に設定する。なお、分散時間は、顔料分散液の組成（顔料、溶剤

、分散剤／分散助剤等）、及びサンドグラインダーの装置の大きさなどにより適正時間が異なるため、適宜調整する必要がある。

[0148] 顔料分散液中の（a）顔料の含有量は、通常5重量%以上50重量%以下であり、好ましくは10重量%以上40重量%以下である。

顔料分散液中の（f）分散剤の含有量は、顔料に対して通常5重量%以上90重量%以下であり、好ましくは5重量%以上60重量%以下、更にこのましくは5重量%以上40重量%以下である。

[0149] 顔料分散液中の分散助剤の含有量は、顔料に対して通常0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%以下、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.1～5重量%である。

顔料分散液中のアルカリ可溶性樹脂（b）の含有量は、顔料に対して通常0重量%以上100重量%以下であり、好ましくは5重量%以上80重量%以下、更にこのましくは5重量%以上60重量%以下である。

[0150] [3-2] 着色感光性組成物の製造方法

次に上記分散処理により得られた顔料分散液（インキ）と着色感光性組成物成分として必要な前記の他の分を添加、攪拌混合して均一な着色感光性組成物溶液とする。この製造工程においては微細なゴミが液中に混じることが多いため、得られた着色感光性組成物溶液はフィルター等により濾過処理するのが望ましい。

尚、着色剤として顔料以外（例えば染料）を使った着色感光性組成物は、公知の方法で製造できる。

[0151] [4] 着色スペーサの形成方法

本実施の形態の着色感光性組成物は、公知のカラーフィルター用着色感光性組成物と同様の方法により使用されるが、以下、着色スペーサとして使用される場合について説明する。

通常、着色スペーサが設けられるべき基板上に、着色感光性組成物溶液を、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。続いて、露光－現像を行うフォトリソグラフィ法によりパターン形成を行

う。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、該基板上に着色スペーサが形成される。

[0152] [4-1] 基板への供給方法

本実施の形態の着色感光性組成物は、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、スプレーコート法など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、スピンコート法によった際に付着するミストなどの影響が全くない、異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。

[0153] 塗布量は用途により異なるが、例えば着色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着色スペーサの高さが、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などにより、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など、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。

[0154] [4-2] 乾燥方法

基板上に着色感光性組成物溶液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方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など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などに応じて、通常は、 $40^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度で15秒～5分間の範囲で選ばれ、好ましくは $50^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度で30秒～3分間の範囲で

選ばれる。

[0155] [4-3] 露光方法

露光は、着色感光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、紫外線又は可視光線の光源を照射して行う。露光マスクを用いて露光を行う場合には、露光マスクを着色感光性組成物の塗布膜に近接させる方法や、露光マスクを着色感光性組成物の塗布膜から離れた位置に配置し、該露光マスクを介した露光光を投影する方法によっても良い。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など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。

[0156] 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、蛍光ランプなどのランプ光源や、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などのレーザー光源などが挙げられる。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。

[0157] 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可能なタイプでも良く、その場合の材質としては、例えばCr化合物（Crの酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物など）、MoSi、Si、W、Al等が挙げられる。

また、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する為の方法においては、露光マスクとして、光の透過を遮る遮光層と光を透過させる開口部とを有し、一部の開口部の平均光透過率が他の開口部の平均光透過率より小さい露光マスクを用いる方法、即ち遮光層（光透過率0%）と複数の開口部を有し、平均光透過率の最も高い開口部（通常、光透過

率100%。以下完全透過開口部という）に対して平均光透過率の小さい開口部（中間透過開口部）を有する露光マスクを用いる方法を利用することができる。

[0158] 中間透過開口部の形成方法としては、上記の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、即ち光学フィルタを設けた開口部（中間透過開口部）と設けていない開口部（完全透過開口部）を適宜配置したマスクを用いる方法をとることができる。これにより、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り、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一括形成することが可能となる。

[0159] また、もう一つ他の中間透過開口部の形成方法としては、日本国特開2003-344860号公報に記載されている、遮光部と完全透過部を微小なマトリックスパターン状や微細なスリットパターン状に配置することにより、平均光透過率を調整した（完全透過開口部に対して光透過率の小さい）中間透過開口部を有する露光マスクを形成することも出来る。

本実施の形態における露光量としては、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 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

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

[0160] [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、又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、染料又は顔料を含ませることができる。

[0161] 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などの無機アルカリ性化合物や、モノー・ジー又はトリエタノールアミン、モノー・ジー又はトリメチルアミン、モノー・ジー又はトリエチルアミン、モノー又はジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノー・ジー又はトリイソプロパノールアミン、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）、コリンなど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。

[0162] 上記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類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類など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類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類などの両性界面活性剤、が挙げられる。

[0163] 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などが挙げられる。有機溶剤は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

現像処理の方法については特に制限は無いが、通常、10℃～50℃、好ましくは15℃～45℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。

[0164] [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 $100^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれ、時間は5分間 $\sim$ 60分間の範囲で選ばれる。

[0165] 本実施の形態の着色感光性組成物は、液晶ディスプレイ等のカラーフィルター等において、ブラックマトリクス、オーバーコート、リブ及び着色スペーサ等を形成する際に好適に用いられる着色感光性組成物である。また特にフォトリソグラフィー法により特に高さの異なる着色スペーサを同時に形成する為の方法に適した着色感光性組成物を提供することが出来る。また本実施の形態によれば、高品質なカラーフィルターや液晶表示装置等を提供することができる。

[0166] [5] 着色スペーサ

本発明の着色感光性組成物により形成された着色スペーサは、略円柱状スペーサパターンが好ましい。

完全透過開口部の着色スペーサパターンの下断面径は、通常 $15\mu\text{m}$ 超過 $45\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $18\mu\text{m}$ 超過 $40\mu\text{m}$ 未満である。この範囲より低い場合、圧縮特性が悪くなる傾向があり、この範囲より高い場合、基板上の面積が増えるためパネル構造上には好ましくない。

[0167] 中間透過開口部の着色スペーサパターンの下断面径は、通常 $20\mu\text{m}$ 超過 $50\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $30\mu\text{m}$ 超過 $40\mu\text{m}$ 未満である。この範囲より低い場合、圧縮特性が悪くなる傾向があり、この範囲より高い場合、基板上の面積が増えるためパネル構造上には好ましくない。

完全透過開口部の着色スペーサパターンの高さ ΔH と中間透過開口部の着色スペーサパターンの高さの差異 (ΔH) は、完全透過開口部の着色スペーサパターンの高さが $2.8\mu\text{m}$ 超過 $3.2\mu\text{m}$ 未満の場合、通常 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.35\mu\text{m}$ 超過 $0.80\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 超過 $0.6\mu\text{m}$ 以下である。この範囲より低い場合、耐荷重性が悪くなる傾向があり、この範囲より高い場合、圧縮限界を超える傾向がある。

[0168] [6] カラーフィルター

本発明のカラーフィルターは、上述のような本発明の着色スペーサを備えるものであり、例えば透明基板としてのガラス基板上に、ブラックマトリクスと、赤色、緑色、青色の画素着色層と、オーバーコート層とが積層されて、着色スペーサを形成した後配向膜を形成して製造される。配向膜としては、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。

[0169] [7] 液晶表示装置

本発明の液晶表示装置は上述のような本発明の着色スペーサを有するカラーフィルター備えるものであり、例えば、上述のようなカラーフィルターと液晶駆動側基板を貼り合わせて液晶セルを形成する。形成した液晶セルに液晶を注入して製造される。

実施例

[0170] 次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態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。

以下の実施例及び比較例で用いた着色感光性組成物の構成成分は次の通りである。

なお、以下において「部」は「重量部」を表す。

[0171] <アルカリ可溶性樹脂-1>

新中村化学工業（株）製「ADEPO2」（（MW=3500~4500、酸価=約110mg-KOH/g、アルカリ可溶性樹脂（A-2）に該当）

<アルカリ可溶性樹脂-2>

日本化薬（株）製「ZCR-1664H」（MW=5000~6000、酸価=約60mg-KOH/g、アルカリ可溶性樹脂（A-1）に該当）

<アルカリ可溶性樹脂-3>

昭和高分子（株）製「SPCM-82」（MW=約10000、酸価=約24mg-KOH/g、アクリレート系アルカリ可溶性樹脂）

[0172] <アルカリ可溶性樹脂-4>

500 mL 4つ口フラスコにスチレン／アクリル酸樹脂、ジョンクリル 680 (BASF ジャパン (株)) 61.2 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 138.6 g に 80℃ で均一に溶解させた。これにテトラアンモニウムクロライド 0.24 g、p-メトキシフェノール 0.09 g を加えて溶解させ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 71.4 g と 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (サイクロマー A400 ダイセル化学 (株)) 19.9 g の混合液を 40 分かけて滴下した。反応溶液を 80℃ に保ったまま 32 時間攪拌し、重量平均分子量 6700、酸価 106 mg KOH/g の樹脂を得た。

[0173] <アルカリ可溶性樹脂-5>

昭和高分子 (株) 製「SPCM-121B」(MW=約 8300、酸価=約 80 mg-KOH/g、アクリレート系アルカリ可溶性樹脂)

[0174] <分散剤-1>

ビックケミー社製「DisperBYK-2000」(側鎖に 4 級アンモニウム塩基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基を有さない B ブロックからなる、アクリル系 A-B ブロック共重合体)

<分散剤-2>

ビックケミー社製「DisperBYK-LPN21116」(側鎖に 4 級アンモニウム塩基及びアミノ基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さない B ブロックからなる、アクリル系 A-B ブロック共重合体)

<分散剤-3>

ビックケミー社製「DisperBYK-167」(ウレタン系分散剤)

<分散助剤>

ループリゾール社製「S12000」

[0175] <界面活性剤>

大日本インキ化学社製 メガファック F-475

<溶剤－１＞

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

<溶剤－２＞

M B : ３－メトキシブタノール

<溶剤－３＞

M B A : 酢酸３－メトキシブチル

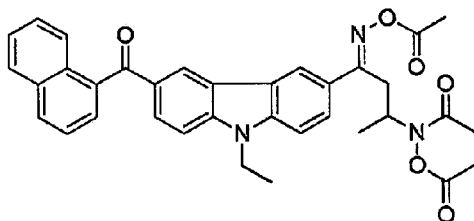
<溶剤－４＞

C H N : シクロヘキサノン

<光重合開始剤＞

下記式で表される化合物。

[0176] [化16]



[0177] <エチレン性不飽和化合物＞

D P H A : 日本化薬（株）製 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

<顔料分散液－１～４の調製＞

表１に記載の顔料、分散剤、分散助剤、アルカリ可溶性樹脂、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P G M E A）とメトキシブチルアセテート（M B A）を表１に記載の重量比で混合した。ここに、分散容器の容積の８０％のジリコニアビーズを混合した後、ピコミル分散容器に充填し、必要なりテンション時間にて分散させて各顔料分散液を調製した。

[0178]

[表1]

配合割合(部)	成分	色料分散液-1	色料分散液-2	色料分散液-3	色料分散液-4
		色料分散液-1	色料分散液-2	色料分散液-3	色料分散液-4
顔料	1	C. I. ピグメントレッド-177	70	50	—
	2	C. I. ピグメントレッド-254	—	15	64
	3	C. I. ピグメントブルー-15:6	30	35	35
	4	C. I. ピグメントイエロー-139	—	—	1
分散剤 (固形分換算)	1	分散剤-1 (DisperBYK-2000)	20	20	—
	2	分散剤-2 (DisperBYK-LPN21116)	—	—	—
	3	分散剤-3 (DisperBYK-167)	—	—	20
分散助剤 (固形分換算)	—	S12000	1	—	2
アルカリ可溶性樹脂 (固形分換算)	1	アルカリ可溶性樹脂-1 (ADEP02)	50	50	—
	2	アルカリ可溶性樹脂-2 (ZCR-1664H)	—	—	50
溶剤	1	PGMEA	335	356	516
	2	MB	128	107	—
	3	MBA	50	50	—
	4	CHN	—	153	—

表1

[0179] [実施例1～3、比較例1～4]

上記で調製された顔料分散液と、表2に示す成分とを表2に示す割合で配合、攪拌してそれぞれ着色感光性組成物塗布液を調製した。得られ着色感光性組成物溶液を用いて、後述の方法により、略円柱状スペーサパターンを形成し、形状、段差、基板との密着性及び電圧保持率（VHR）を評価した。結果を表2に併記した。

[0180] [高さの異なる着色スペーサを一括形成する方法]

表面にITO膜を形成したガラス基板の該ITO膜上に、スピナーを用いて上記感光性組成物を塗布した。次いで、110℃にて70s、ホットプレート上で加熱乾燥して塗布膜を形成した。乾燥膜厚は3.5μmであった。

得られた塗布膜に対し、直径15μmの円形パターンの完全透過開口部及び直径35μmの円形パターンの中間透過開口部を有する露光マスクを用いて露光処理を施した。中間透過開口部は、Cr酸化物の薄膜で波長365nmにおける光透過率を12.1%、405nmにおける光透過率を16.5%、436nmにおける光透過率を19.6%としたものである。尚、上記3点の前後及び間の光透過率は連続的であり、変曲点も存在しない。露光ギャップ（マスクと塗布面間の距離）としては、250μmであった。

また、365nmでの強度が32mW/cm²である紫外線を用いた。露光量としては50mJ/cm²とした。また、紫外線照射は空気下で行った。次いで、25℃の0.1%水酸化カリウム水溶液を用いて、最小現像時間の1.6倍の時間、スプレー現像を行い、更に純水でリンスした。120秒でも溶けないものは現像できないこととした。

これらの操作により、不要部分を除去したパターンを得た。当該パターンの形成された基板をオーブン中、230℃で20分間加熱してパターンを硬化させ、略円柱状のスペーサパターンを得た。

[0181] [着色スペーサパターンの形状計測]

上記略円柱状の着色スペーサパターンについて、着色スペーサパターンの中軸を通る縦断面をプロファイルし、着色スペーサパターンの高さと上、下底面の断面径を計測した。計測には、株式会社菱化システム製三次元非接触

表面形状計測システムMicromap MM3500-M100を用いた。

- [0182] 図1(A)及び図1(B)は、上記略円柱状スペーサパターンの形状を説明するための図である。図1(A)において、着色スペーサパターン1はガラス基板2上に凸状に形成されており、平面視略円形状の輪郭を有している。図1(B)は、図1(A)の着色スペーサパターン1の中軸3を通るX-X断面図である。図1(B)において、着色スペーサパターン1は略矩形状の輪郭を有している。かかる輪郭を着色スペーサパターン1のプロファイル4とし、プロファイル4のパターン側面部41とガラス基板2との交点を交点A、A'とする。ガラス基板2の表面からプロファイル4の最高位置の点までの距離がパターン高さHであり、交点Aと交点A'との距離が下断面径Lである。

- [0183] [段差の評価]

完全透過開口部の着色スペーサパターンの高さと同様透過開口部の着色スペーサパターンの高さの差異(ΔH)が $0.35\mu\text{m}$ 超過 $0.8\mu\text{m}$ 以下のものを○、 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下のものを△、 $0.25\mu\text{m}$ 未満のものを×とした。結果を表2に示した。

- [0184] [密着性の評価]

上記のようにして、中間透過開口部のサイズが5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、 $50\mu\text{m}$ の中間透過開口部を24個ずつ設けたマスクを使って、サイズの異なるパターンを24個ずつ形成した。24個のパターンが1個も消失しない、最も小さい中間透過開口部のサイズ(直径)を測定した。そのサイズが $15\mu\text{m}$ 以下のものを○、 $15\mu\text{m}$ を超えるものを×とした。結果を表2に示した。

- [0185] [電圧保持率(VHR)の評価]

以下で説明した方法により、電圧保持率(VHR)の評価を行い、結果を表2に示した。

<液晶セルの作製>

5 cm角の片全面にITO膜を形成した電極基板A（イーエッチシー製、評価用ガラスITOベタ）と、2.5 cm角の同ガラス基板の片面中央部に、2 mm幅の取り出し電極がつながった1 cm角のITO膜を形成した電極基板B（イーエッチシー製、評価用ガラスSZ-B111MIN（B））を用意した。

[0186] 電極基板Aの上に、各着色感光性組成物溶液を塗布し、1分間真空乾燥後、ホットプレート上で110℃にて70sプリベークし、乾燥膜厚3.5 μmの塗布膜を得た。その後、外縁部が2 mmマスキングして、それぞれ3 kW高圧水銀を用い50 mJ / cm²の露光条件にて画像露光を施した。次いで、25℃の約0.1重量%の水酸化カリウム水溶液を用い、25℃において水压0.15 MPaのシャワー現像を施した後、純水にて現像を停止し、水洗スプレーにてリンスした。シャワー現像時間は、10～120秒間の間で調整し、感光層が溶解除去される時間（ブレイクタイム）の約1.6倍とした。120秒でも溶けないものは現像できないこととした。

[0187] こうして画像形成された電極基板を230℃で20分間ポストベークし、レジストが施された電極基板を得た（レジスト基板）。その後、レジスト基板にポリイミド溶液を塗布し、ホットプレート上で70℃にて2分間プリベークし、220℃で24分間ポストベークした。こうして得られたレジスト基板を2.5 cm角の基板にカットし、評価用電極基板Aを完成した。

[0188] 一方、電極基板Bの上にも、ポリイミド溶液を塗布し、ホットプレート上で70℃にて2分間プリベークし、220℃で24分間ポストベークし、評価用電極基板Bを完成した。

その後、電極基板Bの外周上に、ディスペンサーを用いて、直径5 μmのシリカビーズを含有するエポキシ樹脂系シール剤を塗布した後、電極基板Bの表側（シール剤側）に評価用電極基板Aの塗布面を圧着したまま貼り付けて、空セルが完成した。熱風循環炉内で180℃で2時間加熱した。

[0189] こうして得られた空セルに、液晶（メルクジャパン社製MLC-6608）を注入し、周辺部をUV硬化型シール剤によって封止し、電圧保持率測定

用液晶セルを完成した。

[0190] <電圧保持率（VHR）の評価>

上記液晶セルを、アニール処理（熱風循環炉内で105℃、2.5時間加熱）した後、評価用電極基板A、Bに電圧5Vで、0.6Hz、フレーム時間1667msの条件で印加し、電圧保持率を（株）東陽テクニカ製「VHR-6254型」にて測定した。

[0191]

[表2]

表2		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
着色感光性組成物	1	34.61	—	—	45.14	34.61	—	34.61	34.61	34.61
	2	—	34.61	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	34.41	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	34.81	—	—	—
	2	13.62	13.62	13.68	13.18	—	13.56	17.63	—	—
アルカリ可溶性樹脂	3	—	—	—	—	20.40	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	20.43	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	21.00
	—	4.28	4.28	4.29	4.28	4.28	4.27	1.87	4.28	4.28
	—	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
エチレン性不飽和化合物 光重合開始剤 界面活性剤 溶剤	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	1	36.19	36.19	46.72	31.27	36.63	30.87	34.58	29.38	28.80
	2	10.41	10.41	—	8.83	10.41	15.60	10.41	10.41	10.41
	—	23	23	23	30	23	23	23	23	23
	—	2.5	2.5	2.1	2.5	2.5	2.5	7.0	2.5	2.5
アルカリ可溶性樹脂／ エチレン性不飽和化合物（固形分重量比） アルカリ可溶性樹脂（A-1）及び（A-2）の合計の割合 （着色感光性組成物中の全固形分に対する重量％） アルカリ可溶性樹脂の合計の割合（着色感光性組成 物中の全固形分に対する重量％）	—	48.6	48.6	48.8	42.6	11.5	48.5	59.6	11.5	11.5
	—	48.6	48.6	48.8	42.6	48.6	48.5	59.6	48.6	48.6
	%	95.0	94.7	96.1	94.1	94.5	93.8	現 像 で き な い	94.2	89.1
	高さ[μm]	3.15	3.05	3.25	3.07	2.95	3.11		3.02	2.89
	下断面径L[μm]	31.13	29.26	32.55	29.69	29.73	28.71		22.10	17.34
評価	高さ[μm]	2.72	2.63	2.74	2.72	2.76	2.67		3.17	2.71
	下断面径L[μm]	36.91	35.35	39.16	36.02	35.99	34.77		27.15	27.15
	測定値[μm]	0.42	0.42	0.51	0.35	0.19	0.44		-0.15	-0.15
	評価	○	○	○	△	×	○		×	×
	測定値[μm]	10	12	12	13	16	25		16	15より大
	評価	○	○	○	○	×	×	×	×	×

[0192] 表2の結果から、本発明の着色感光性組成物によれば、完全透過開口部と中間透過開口部パターンの形状の形成、段差のコントロール、密着性の良い、かつ液晶の電圧保持率に優れる着色スペーサを得ることが可能であり、高さの異なる着色スペーサを一括形成する方法に有用であることが分かる。

[0193] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2011年10月25日出願の日本特許出願（特願2011-233900）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0194] 本発明の着色感光性組成物は、液晶ディスプレイ等のカラーフィルターにおいて、着色スペーサ等を形成する際に好適に用いられる着色感光性組成物であって、特にフォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する場合に、形状の形成、段差、密着性及び液晶の電気信頼性に優れる。本発明は、高品質なカラーフィルターや液晶表示装置等を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

(a) 着色剤、(b) アルカリ可溶性樹脂、(c) 光重合開始剤、
(d) エチレン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含む、
フォトリソグラフィ法により高さの異なる着色スペーサを一括形成するために用いられる着色感光性組成物であって、

(b) アルカリ可溶性樹脂として、下記アルカリ可溶性樹脂(A-1) 及びアルカリ可溶性樹脂(A-2) のうち少なくとも一方を含み、

(f) 分散剤として、窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体を含み、

(d) エチレン性不飽和化合物に対する(b) アルカリ可溶性樹脂の重量比が、7未満であり、

着色感光性組成物中の全固形分に対するアルカリ可溶性樹脂(A-1) 及びアルカリ可溶性樹脂(A-2) の合計の割合が12重量%以上である着色感光性組成物。

<アルカリ可溶性樹脂(A-1)>

エポキシ樹脂に、 α , β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α , β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂

<アルカリ可溶性樹脂(A-2)>

エポキシ樹脂に、 α , β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α , β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多価アルコール及び多塩基酸無水物を反応させることにより得られる樹脂

[請求項2]

着色感光性組成物中の全固形分に対するアルカリ可溶性樹脂(A-1) 及びアルカリ可溶性樹脂(A-2) の合計の割合が20重量%以上である請求項1に記載の着色感光性組成物。

- [請求項3] (a) 着色剤の含有比率が、着色感光性組成物中の全固形分に対し30重量%未満である請求項1又は2に記載の着色感光性組成物。
- [請求項4] (a) 着色剤の含有比率が、着色感光性組成物中の全固形分に対し25重量%以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。
- [請求項5] (a) 着色剤として、以下の(1)赤色顔料を含み、かつ以下の(2)青色顔料及び以下の(3)紫色顔料のうち少なくとも一方を含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。
- (1) C. I. ピックメントレッド177、254から選ばれる赤色顔料
- (2) C. I. ピックメントブルー15：6である青色顔料
- (3) C. I. ピックメントバイオレッド23である紫色顔料
- [請求項6] (a) 着色剤として、C. I. ピックメントレッド254及びC. I. ピックメントブルー15：6を含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。
- [請求項7] (f) 分散剤として、側鎖に4級アンモニウム塩基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さないBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及びB-A-Bブロック共重合体のうち少なくとも一方を含む請求項1乃至6のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。
- [請求項8] (f) 分散剤として、側鎖に4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さないBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及びB-A-Bブロック共重合体のうち少なくとも一方を含む請求項1乃至6のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。
- [請求項9] (f) 分散剤として、側鎖に4級アンモニウム塩基を有さずアミノ基を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さないBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及びB-A-Bブ

ロック共重合体のうち少なくとも一方を含む請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

[請求項10] (c) 光重合開始剤として、オキシムエステル化合物を含む請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

[請求項11] 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物により一括形成された高さの異なる着色スペーサ。

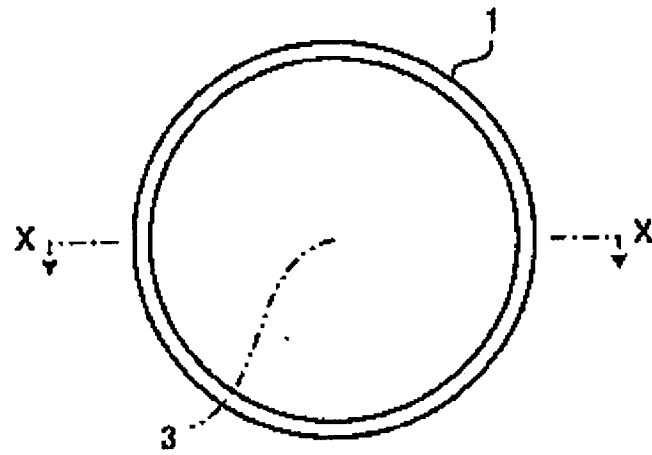
[請求項12] 請求項 11 に記載の着色スペーサを備えるカラーフィルター。

[請求項13] 請求項 12 に記載のカラーフィルターを備える液晶表示装置。

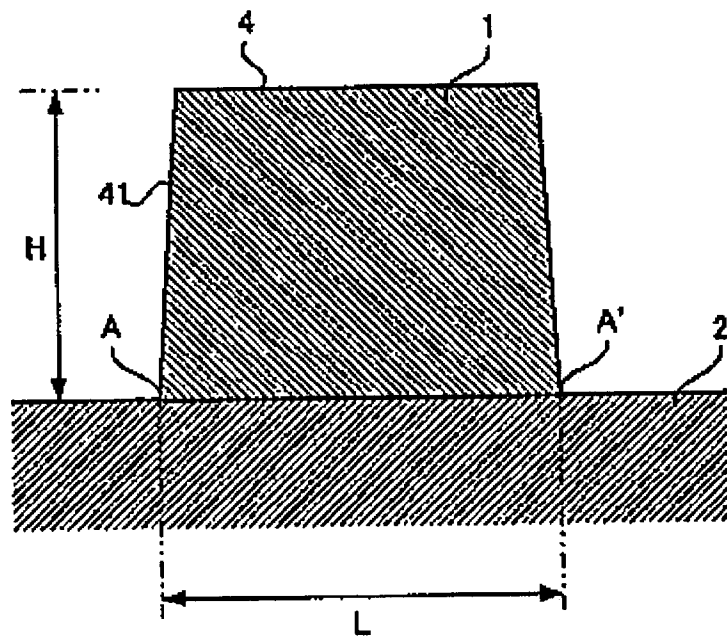
[請求項14] 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物を用いて、フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサを一括形成する方法。

[図1]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(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)

G03F7/027, G02B5/20, G02F1/1335, G02F1/1339, G03F7/004, G03F7/031

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 A	JP 2008-143941 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), paragraphs [0036], [0038] to [0040], [0048], [0052] to [0058]; tables 1, 2; examples 1, 2 (Family: none)	1-4, 7-13 5, 6, 14
A	JP 2009-031778 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), entire text & WO 2009/001885 A1 & CN 101681103 A & KR 10-2010-0027098 A & TW 200910001 A	1-14



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

25 December, 2012 (25.12.12)

Date of mailing of the international search report

15 January, 2013 (15.01.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-053652 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraphs [0223] to [0228], [0231] to [0234]; table 1; examples 1 to 7 & JP 2009-52010 A & JP 2009-52020 A & JP 2009-228006 A & WO 2008/156148 A1 & KR 10-2010-0021993 A & KR 10-2010-0061864 A & TW 200911930 A & TW 201037041 A & TW 201124479 A & CN 102719148 A	1-4, 7-10 5, 6, 11-14
A	JP 2009-069822 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text & US 2010/0243970 A1 & EP 2182396 A1 & WO 2009/025297 A1 & CN 101688935 A & KR 10-2010-0055356 A & TW 200925777 A	1-14
A	JP 2009-014927 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 January 2009 (22.01.2009), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2008-015393 A (JSR Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text & CN 101105630 A & SG 139651 A & KR 10-2008-0005867 A & TW 200811598 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(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. G03F7/027, G02B5/20, G02F1/1335, G02F1/1339, G03F7/004, G03F7/031		
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 1 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 2 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-143941 A（昭和高分子株式会社）2008.06.26, 【0036】、【0038】－【0040】、【0048】、【0052】 －【0058】、表1、表2、実施例1、実施例2（ファミリーなし）	1-4, 7-13 5, 6, 14
A	JP 2009-031778 A（三菱化学株式会社）2009.02.12, 全文 & WO 2009/001885 A1 & CN 101681103 A & KR 10-2010-0027098 A & TW 200910001 A	1-14
X	JP 2009-053652 A（三菱化学株式会社）2009.03.12,	1-4, 7-10
☒ 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 2 5 . 1 2 . 2 0 1 2	国際調査報告の発送日 1 5 . 0 1 . 2 0 1 3	
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100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 倉本 勝利 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 4463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	【0223】－【0228】、【0231】－【0234】、表1、実 施例1－7 & JP 2009-52010 A & JP 2009-52020 A & JP 2009-228006 A & WO 2008/156148 A1 & KR 10-2010-0021993 A & KR 10-2010-0061864 A & TW 200911930 A & TW 201037041 A & TW 201124479 A & CN 102719148 A	5, 6, 11-14
A	JP 2009-069822 A (三菱化学株式会社) 2009. 04. 02, 全文 & US 2010/0243970 A1 & EP 2182396 A1 & WO 2009/025297 A1 & CN 101688935 A & KR 10-2010-0055356 A & TW 200925777 A	1-14
A	JP 2009-014927 A (三菱化学株式会社) 2009. 01. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-015393 A (J S R株式会社) 2008. 01. 24, 全文 & CN 101105630 A & SG 139651 A & KR 10-2008-0005867 A & TW 200811598 A	1-14