

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5096814号
(P5096814)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/027 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

GO3F 7/027 515
 GO2B 5/20 101
 C08F 290/06
 GO3F 7/004 505

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2007-176087 (P2007-176087)

(22) 出願日

平成19年7月4日(2007.7.4)

(65) 公開番号

特開2009-14970 (P2009-14970A)

(43) 公開日

平成21年1月22日(2009.1.22)

審査請求日

平成22年5月20日(2010.5.20)

(73) 特許権者 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(74) 代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(72) 発明者 信太 勝

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 近藤 満

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 塙田 大

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】着色感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光重合性化合物(A)と、光重合開始剤(B)と、着色剤(C)と、を含有する着色感光性組成物であって、

前記光重合性化合物(A)は、エポキシ化合物(a-1)とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)との反応物を、さらに多塩基酸無水物(a-3)と反応させることにより得られる樹脂(A1)を含み、

前記エポキシ化合物(a-1)は、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物と、カルド骨格を有するエポキシ化合物と、を含むことを特徴とする着色感光性組成物。

【請求項 2】

前記樹脂(A1)は、前記(a-1)成分としてのビフェニル骨格を有するエポキシ化合物と前記(a-2)成分との反応物を、さらに前記(a-3)成分と反応させることにより得られる樹脂(A1-1)と、前記(a-1)成分としてのカルド骨格を有するエポキシ化合物と前記(a-2)成分との反応物を、さらに前記(a-3)成分と反応させることにより得られる樹脂(A1-2)と、を含むことを特徴とする請求項1に記載の着色感光性組成物。

【請求項 3】

前記樹脂(A1)は、前記(a-1)成分としてのビフェニル骨格を有するエポキシ化合物及びカルド骨格を有するエポキシ化合物と、前記(a-2)成分との反応物を、さらに前記(a-3)成分と反応させることにより得られる樹脂(A1-3)を含むことを特

10

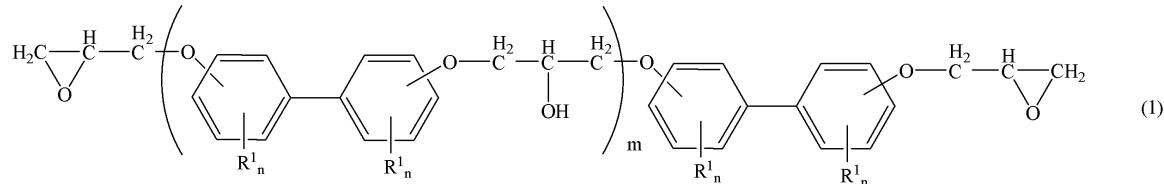
20

徵とする請求項 1 に記載の着色感光性組成物。

【請求項 4】

前記ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物は、下記化学式(1)で表される化合物である請求項 1 から 3 いずれか記載の着色感光性組成物。

【化 1】



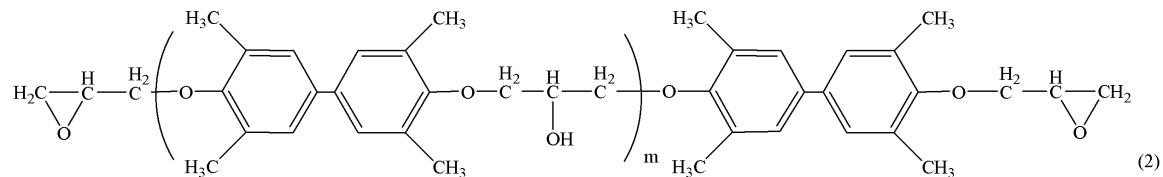
10

[式(1)中、複数のR¹は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、mは平均値であって、0～10の数を示し、nは1～4の整数を示す。]

【請求項 5】

前記ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物は、下記化学式(2)で表される化合物である請求項 1 から 4 いずれか記載の着色感光性組成物。

【化 2】



20

[式(2)中、mは平均値であって、0～10の数を示す。]

【請求項 6】

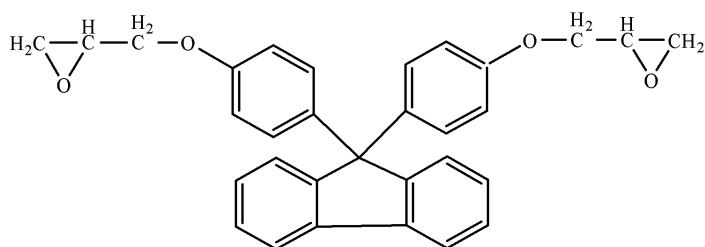
前記mの値が1未満である請求項 4 又は 5 記載の着色感光性組成物。

【請求項 7】

前記カルド骨格を有するエポキシ化合物は、下記化学式(3)で表される化合物である請求項 1 から 6 いずれか記載の着色感光性組成物。

30

【化 3】



【請求項 8】

40

前記樹脂(A1)の酸価は、固体分換算で10mg KOH/g～150mg KOH/gである請求項 1 から 7 いずれか記載の着色感光性組成物。

【請求項 9】

前記樹脂(A1)の質量平均分子量は、1,000～15,000である請求項 1 から 8 いずれか記載の着色感光性組成物。

【請求項 10】

前記光重合性化合物(A)は、エチレン性不飽和基含有モノマーをさらに含む請求項 1 から 9 いずれか記載の着色感光性組成物。

【請求項 11】

前記着色剤(C)は、黒色顔料である請求項 1 から 10 いずれか記載の着色感光性組成

50

物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色感光性組成物に関し、特に、カラーフィルタのブラックマトリクス等に用いられる遮光性膜の形成に用いられる着色感光性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、顔料を用いたカラーフィルタの製造法としては、染色法、電着法、インクジェット法、顔料分散法等が知られている。顔料分散法の場合、分散剤等により顔料を分散してなる着色組成物に、バインダー樹脂、光重合開始剤、光重合性モノマー等を添加して感光化した感光性着色樹脂組成物を、ガラス基板上にコートして乾燥させた後、露光、現像を行うことにより着色パターンを形成する。その後、加熱し、パターンを固着して画素を形成する。これらの工程を色ごとに繰り返してカラーフィルタを形成する。

【0003】

このようなカラーフィルタの画像形成に用いられる感光性着色樹脂組成物には、充分な解像性、基板との密着性、低現像残渣等の特性が求められている。また、顔料分散法の場合には光リソグラフィ工程に供されるため、現像工程での除去部分に残渣や地汚れが生じないこと、除去部分が充分な溶解性を有すること、パターンエッジのシャープさ等の画素形成性を向上させることができることが常に求められている。さらに近年では、用いられる基板が大型化しており、現像マージンが大きいことが求められるようになってきている。

【0004】

特に、ブラックマトリクスのように光の全波長領域において遮光能力が要求される場合には、露光部分と未露光部分における架橋密度の差を設けることが著しく困難である。このため、露光部分であっても、光照射面側では充分に硬化するのに対して基底面側では硬化しない等の問題が生じていた。また、現像液に不溶な黒色色材を多量に配合するため、現像性の低下が著しいという問題も生じていた。

【0005】

そこで、このような問題を解決するために、カルボキシル基を有するノボラックエポキシアクリレートをバインダー樹脂として使用した感光性着色樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

また、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応物を、バインダー樹脂として使用した感光性組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

さらには、2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物とモノカルボン酸との反応物に酸無水物を反応させて得られるポリカルボン酸樹脂を含む樹脂組成物が開示されている（特許文献3参照）。

【特許文献1】特開平11-84126号公報

【特許文献2】特開平1-289820号公報

【特許文献3】特開2004-43573号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献1～3に記載されている樹脂組成物では、感度が不十分であり、細線密着性が不良で剥がれ易い、残渣が残り易い等の問題があった。また、現像マージンが小さいため、現像により露光部まで剥離してしまい、パターンエッジががたつく等の問題もあった。

【0009】

10

20

30

40

50

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、十分な感度を有し、細線密着性が良好であるうえ、プロファイル形状の優れたパターンを形成できる感光性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、特定の構造を有するエポキシ化合物（a-1）とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物（a-2）との反応物を、さらに多塩基酸無水物（a-3）と反応させることにより得られる樹脂（A1）を含有する着色感光性組成物によれば、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。

10

【0011】

より詳しくは、本発明は、光重合性化合物（A）と、光重合開始剤（B）と、着色剤（C）と、を含有する着色感光性組成物であって、前記光重合性化合物（A）は、エポキシ化合物（a-1）とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物（a-2）との反応物を、さらに多塩基酸無水物（a-3）と反応させることにより得られる樹脂（A1）を含み、前記（a-1）は、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物と、カルド骨格を有するエポキシ化合物と、を含むことを特徴とする着色感光性組成物を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、骨格の異なる樹脂を配合することにより、感度を損なうことなく、直線性に優れたパターンを形成することができる。また、細線の剥がれや残渣がなく、現像時にアンダーカット形状とならず、プロファイル形状の優れた良好なブラックマトリクスパターンを基板上に容易に形成することができる。現像時にアンダーカット形状とならずいため、10 μm以下 の細線密着性が良好となり、コントラストが高く、R、G、Bの発色が美しい液晶ディスプレイ用カラーフィルタを容易に提供することができる。また、色材の濃度が高い場合であっても、画像形成性に優れるカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物と、この感光性着色樹脂組成物を用いたカラーフィルタ及び液晶表示装置を提供することができる。さらには、特定のバインダー樹脂と分散剤とを組み合わせることにより、感度及び溶解性のバランスに優れるうえ、画素エッジのシャープ性、密着性に優れるカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明に係る着色感光性組成物は、光重合性化合物（A）と、光重合開始剤（B）と、着色剤（C）と、を含有する着色感光性組成物である。

【0014】

<光重合性化合物（A）>

光重合性化合物（A）は、紫外線等の光の照射を受けて重合し、硬化する物質である。具体的には、光重合性化合物（A）は、エポキシ化合物（a-1）とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物（a-2）との反応物を、さらに多塩基酸無水物（a-3）と反応させることにより得られる樹脂（A1）を含有する。また、エポキシ化合物（a-1）は、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物と、カルド骨格を有するエポキシ化合物と、を含有する。

40

【0015】

上記樹脂（A1）は、以下の二つの態様をとり得る。第一の態様においては、樹脂（A1）は、（a-1）成分としてのビフェニル骨格を有するエポキシ化合物と（a-2）成分との反応物を、さらに（a-3）成分と反応させることにより得られる樹脂（A1-1）と、（a-1）成分としてのカルド骨格を有するエポキシ化合物と（a-2）成分との反応物を、さらに（a-3）成分と反応させることにより得られる樹脂（A1-2）と、を含む。言い換えれば、樹脂（A1）は、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物から誘

50

導されるユニットを有する樹脂（A1-1）と、カルド骨格を有するエポキシ化合物から誘導されるユニットを有する樹脂（A1-2）との樹脂の混合物を含む。

【0016】

また、第二の態様においては、樹脂（A1）は、（a-1）成分としてのビフェニル骨格を有するエポキシ化合物及びカルド骨格を有するエポキシ化合物と、（a-2）成分との反応物を、さらに（a-3）成分と反応させることにより得られる樹脂（A1-3）を含む。言い換れば、樹脂（A1）は、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物から誘導されるユニットと、カルド骨格を有するエポキシ化合物から誘導されるユニットとを有する樹脂（A1-3）を含む。

【0017】

上記ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物（a-1）から誘導されるユニットと、カルド骨格を有するエポキシ化合物から誘導されるユニットとの質量比は、1：99～80：20であることが好ましく、5：95～30：70であることがより好ましい。この範囲にすることにより、パターンの直進性及び現像後のプロファイルをより良好にすることができます。

【0018】

[エポキシ化合物（a-1）]

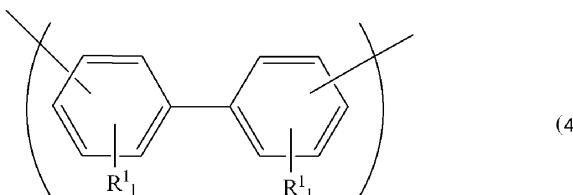
本発明で用いられるエポキシ化合物（a-1）は、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物及びカルド骨格を有するエポキシ化合物である。

【0019】

[ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物]

ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物は、主鎖に下記化学式（4）で表されるビフェニル骨格を1つ以上有し、エポキシ基を1つ以上有している。エポキシ化合物（a-1）としては、エポキシ基を2つ以上有するものが好ましく、このエポキシ化合物（a-1）は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【化1】

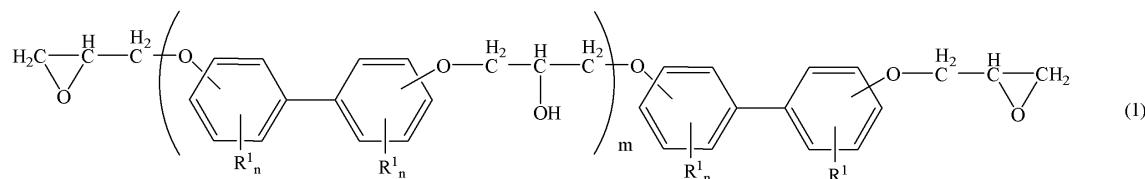


[式（4）中、複数のR¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、1は1～4の整数を示す。]

【0020】

ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物のうち、下記式（1）で表されるエポキシ化合物が好ましく用いられ、特に下記式（2）で表されるエポキシ化合物が好ましく用いられる。式（2）のエポキシ化合物を用いることにより、感度及び溶解性のバランスに優れ、さらには画素エッジのシャープ性、密着性に優れた着色感光性組成物を提供することができる。

【化2】



[式（1）中、複数のR¹は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、nは1～4の整数を示す。mは平均値であって0～10の数を示し、1未満であることが好ましい。]

10

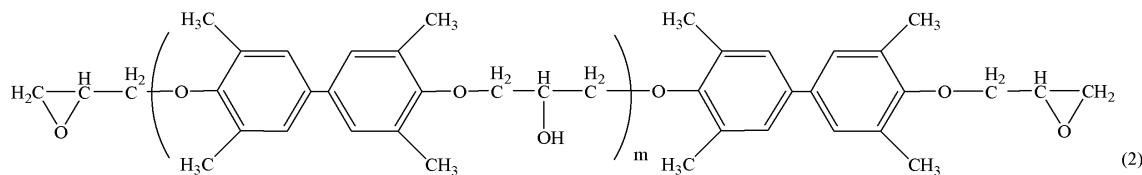
20

30

40

50

【化3】

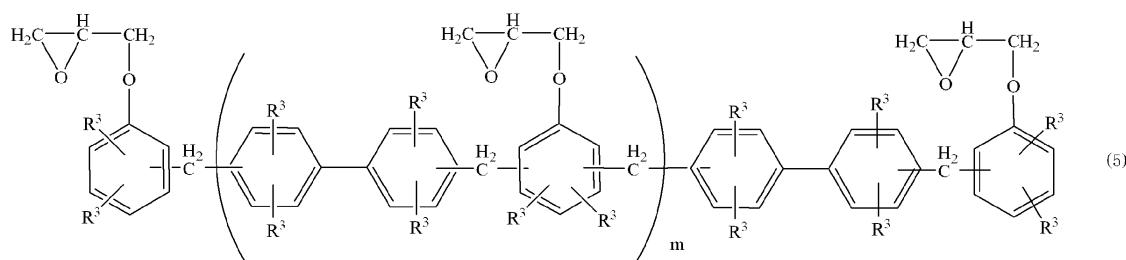


[式(2)中、 m は平均値であって、0～10の数を示し、1未満であることが好ましい。]

【0021】

また、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物のうち、下記式(5)で表されるエポキシ化合物も好ましく用いられる。式(5)のエポキシ化合物を用いることにより、感度及び溶解性のバランスに優れ、さらには画素エッジのシャープ性、密着性に優れた着色感光性組成物を提供することができる。

【化4】



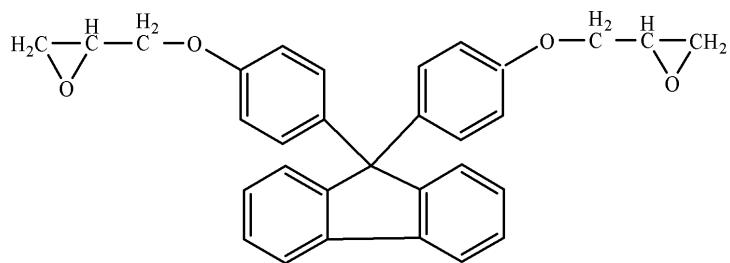
[式(5)中、複数のR³はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいフェニル基を示す。mは平均値であって0～10の数を示し、1未満であることが好ましい。]

【0022】

[カルド骨格を有するエポキシ化合物]

カルド骨格を有するエポキシ化合物は、カルド骨格にエポキシ基を二つ有する化合物であり、具体的には、下記化学式(3)で表される化合物が好ましい。

【化5】



【0023】

式(3)で表されるようなカルド骨格を有するエポキシ化合物は、カルド構造を有するため、耐熱性や耐薬品性が高い。このため、カルド骨格を有するエポキシ化合物を配合することにより、着色感光性組成物の耐熱性及び耐薬品性を向上させることができる。

【0024】

[エチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)]

エチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)としては、分子中にアクリル基やメタクリル基等の反応性のエチレン性二重結合を含有するモノカルボン酸化合物が好ましい。このようなエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸等が挙げられる。このエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)

10

20

30

40

50

は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0025】

上記エポキシ化合物(a-1)とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)とを反応させる方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、エポキシ化合物(a-1)とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)とを、トリエチルアミン、ベンジルエチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、ビリジン、トリフェニルホスフィン等を触媒として、有機溶剤中、反応温度50~150で数~数十時間反応させる方法が挙げられる。

10

【0026】

エポキシ化合物(a-1)とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)との反応における使用量比は、エポキシ化合物(a-1)のエポキシ当量とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)のカルボン酸当量との比で、通常1:0.5~1:2、好ましくは1:0.8~1:1.25、より好ましくは1:1である。上記範囲とすることにより、架橋効率が向上する傾向があり好ましい。

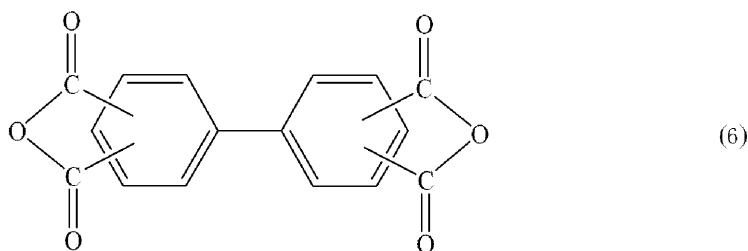
【0027】

[多塩基酸無水物(a-3)]

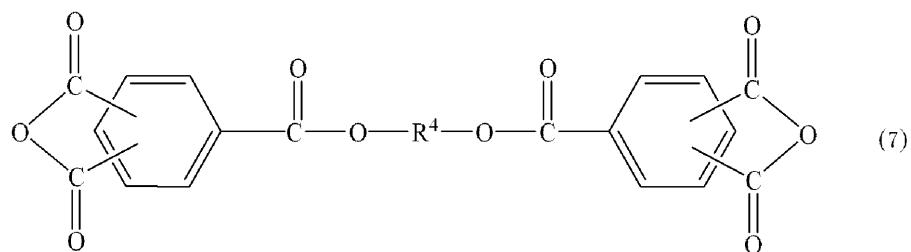
多塩基酸無水物(a-3)としては、2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸の無水物であって、ベンゼン環を少なくとも2個有する化合物を含むものを用いることができる。このような多塩基酸無水物(a-3)としては、例えば、下記式(6)で表されるようなビフェニル骨格を有する酸無水物、下記式(7)で表されるような2個のベンゼン環が有機基で結合された酸無水物が挙げられる。

20

【化6】



30



[式(7)中、R⁴は炭素数1~10の置換基を有してもよいアルキレン基を示す。]

40

【0028】

上記2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸の無水物を用いることにより、光重合性化合物(A)中に、ベンゼン環を少なくとも2個導入することができる。

【0029】

また、多塩基酸無水物(a-3)は、上記ベンゼン環を少なくとも2個有する酸無水物のほかに、他の多塩基酸無水物を含んでいてもよい。他の多塩基酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、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、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロ

50

無水フタル酸、3-エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-エチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-エチルテトラヒドロ無水フタル酸が挙げられる。これらの多塩基酸無水物は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0030】

エポキシ化合物(a-1)とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)とを反応させた後、さらに多塩基酸無水物(a-3)を反応させる方法としては、従来公知の方法を用いることができる。また、使用量比は、エポキシ化合物(a-1)とエチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)との反応物中のOH基のモル数と、多塩基酸無水物(a-3)の酸無水物基の当量比で、通常1:1~1:0.1であり、好ましくは1:0.8~1:0.2である。上記の範囲とすることにより、現像液への溶解性が適度となる傾向があり好ましい。10

【0031】

エポキシ化合物(a-1)と、エチレン性不飽和基含有カルボン酸化合物(a-2)との反応物を、さらに多塩基酸無水物(a-3)と反応させることにより得られる樹脂(A1)の酸価は、樹脂固形分で、10~150mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは70~110mg KOH/gである。樹脂(A1)の酸価を10mg KOH/g以上にすることにより、現像液に対する充分な溶解性が得られる。また、150mg KOH/g以下にすることにより、充分な硬化性を得ることができ、表面性を良好にすることができる。20

【0032】

また、樹脂(A1)の質量平均分子量は、1,000~15,000であることが好ましく、より好ましくは2,000~13,000である。樹脂(A1)の質量平均分子量を1,000以上にすることにより、耐熱性、膜強度を向上させることができる。また、1,500以下にすることにより、現像液に対する十分な溶解性を得ることができる。20

【0033】

[エチレン性不飽和基含有モノマー]

本発明で用いられる光重合性化合物(A)は、エチレン性不飽和基含有モノマーを含有することが好ましい。エチレン性不飽和基含有モノマーには、単官能モノマーと多官能モノマーとがあり、単官能モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(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-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単官能モノマーは、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。40

【0034】

一方、多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチ50

レングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラ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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペニタエリスリトールトリアクリレート、ペニタエリスリトールテトラアクリレート、ジペニタエリスリトールペニタアクリレート、ジペニタエリスリトールヘキサアクリレート、ペニタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペニタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペニタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペニタエリスリトールペニタ(メタ)アクリレート、ジペニタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(すなわち、トリエ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とヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール(メタ)アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマーや、トリアクリルホルマール等が挙げられる。これらの多官能モノマーは、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
10
20

【0035】

このエチレン性不飽和基含有モノマー量は、着色感光性組成物の固形分に対して5~50質量%であることが好ましく、より好ましくは10~40質量%の範囲である。上記の範囲とすることにより、感度、現像性、解像性のバランスがとりやすい傾向があり、好ましい。

【0036】

上記の光重合性化合物(A)の含有量は、着色感光性組成物の固形分に対して5~50質量%であることが好ましく、より好ましくは10~40質量%の範囲である。上記の範囲とすることにより、感度、現像性、解像性のバランスがとりやすい傾向があり、好ましい。
30

【0037】

<光重合開始剤(B)>

光重合開始剤(B)としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、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)-ブタン-1-オン、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)]-9H-カルバゾル-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルトイド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル-メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、O-ベンゾイル安息香酸メチル
40
50

、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、チオキサンテン、2-クロロチオキサンテン、2,4-ジエチルチオキサンテン、2-メチルチオキサンテン、2-イソプロピルチオキサンテン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(0-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、, -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスペロン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1,5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1,3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、p-メトキシトリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。中でも、オキシム系の開始剤を用いることを感度の面で特に好ましい。

【0038】

光重合開始剤(B)の含有量は、着色感光性組成物の固形分に対して0.5~30質量%であることが好ましく、より好ましくは1~20質量%の範囲である。含有量を上記範囲内にすることにより、十分な耐熱性、耐薬品性を得ることができ、また塗膜形成能を向上させ、光硬化不良を抑制することができる。

【0039】

<着色剤(C)>

着色剤(C)としては、カーボンブラックやチタンブラック等の遮光剤が挙げられる。また、Cu、Fe、Mn、Cr、Co、Ni、V、Zn、Se、Mg、Ca、Sr、Ba、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Hg、Pb、Bi、Si、及びAl等の各種金属酸化物、複合酸化物、金属硫化物、金属硫酸塩、又は金属炭酸塩等の無機顔料も用いることができる。

10

20

30

40

50

【0040】

これら着色剤（C）のうち、黒色顔料が好ましく用いられる。黒色顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックとしては、チェンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、ラシップブラック等の公知のカーボンブラックを用いることができるが、特にチャンネルブラックは遮光性に優れることから好適に用いることができる。また、樹脂被覆カーボンブラックを用いることもできる。具体的には、カーボンブラックとカーボンブラック表面に存在するカルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボニル基と反応性を有する樹脂とを混合し、50～380度で加熱して得た樹脂被覆カーボンブラックや、水・有機溶剤混合系又は水・界面活性剤混合系にエチレン性モノマーを分散し、重合開始剤の存在下でラジカル重合又はラジカル共重合させて得た樹脂被覆カーボンブラック等が挙げられる。この樹脂被覆カーボンブラックは樹脂被覆のないカーボンブラックに比べて導電性が低いことから、液晶ディスプレイ等のカラーフィルタとして用いた場合に電流のリークが少なく、信頼性の高い低消費電力のディスプレイが形成できる。10

【0041】

着色剤として、上記の無機顔料に補助顔料として有機顔料を加えてもよい。有機顔料は無機顔料の補色を呈するものを適切に選択して加えることにより、次のような効果が得られる。例えば、カーボンブラックは赤みがかった黒色を呈する。従って、カーボンブラックに補助顔料として赤色の補色である青色を呈する有機顔料を加えることにより、カーボンブラックの赤みが消え、全体としてより好ましい黒色を呈する。有機顔料は、無機顔料と有機顔料との合計に対して10～80質量%の範囲で用いると好ましく、より好ましくは20～60質量%、さらに好ましくは20～40質量%の範囲である。20

【0042】

上記の無機顔料及び有機顔料としては、分散剤を用いて顔料を適当な濃度で分散させた溶液を用いることができる。例えば、無機顔料としては、御国色素製のカーボン分散液CFブラック（カーボン濃度20%含有）、御国色素製のカーボン分散液CFブラック（高抵抗カーボン24%含有）、御国色素製のチタンブラック分散液CFブラック（黒チタン顔料20%含有）を挙げることができる。また、有機顔料としては、例えば、御国色素製のブルー顔料分散液CFブルー（ブルー顔料20%含有）、御国色素製のバイオレット顔料分散液（バイオレット顔料10%含有）等を挙げることができる。また、分散剤としては、ポリエチレンイミン系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系の高分子分散剤が好ましく用いられる。30

【0043】

着色剤（C）の含有量は、着色感光性組成物の固形分に対して10～70質量%であることが好ましい。含有量を70質量%以下にすることにより光硬化不良を抑制することができ、また10質量%以上にすることにより十分な遮光性を得ることができる。また、着色剤（C）の濃度は、後述するように本発明の着色感光性組成物を用いてブラックマトリクスを成膜した際に、膜厚1μmあたりのOD（Optical Density）値が1.5以上となるように調整することが好ましい。膜厚1μmあたりのOD値が1.5以上あれば、液晶ディスプレイのブラックマトリクスに用いた場合に、十分なコントラストを得ることができる。40

【0044】

<溶剤>

本発明に係る着色感光性組成物は、希釈のための溶剤を含むことが好ましい。この溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピル50

エーテル、プロピレングリコールモノ - n - プチルエーテル、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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メ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アセテート、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アセテート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、蟻酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0045】

溶剤の含有量は、着色感光性組成物の固形分100質量部に対して50~500質量部であることが好ましい。

【0046】

<その他成分>

本発明に係る着色感光性組成物には、必要に応じて添加剤を含有させることができる。添加剤としては、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤、増感剤、硬化促進剤、光架橋剤、光増感剤、分散剤、分散助剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等が挙げられる。

【0047】

<着色感光性組成物の調製方法>

本発明に係る着色感光性組成物は、上記各成分を全て攪拌機で混合することにより得られる。なお、得られた混合物が均一なものとなるようフィルタを用いて濾過してもよい。

【0048】

<カラーフィルタの製造方法>

以下、本発明に係る着色感光性組成物を用いてカラーフィルタを形成する方法について説明する。

【0049】

[ブラックマトリクスの形成]

先ず、本発明に係る着色感光性組成物をロールコーダ、リバースコーダ、バーコーダ等の接触転写型塗布装置やスピナナー(回転式塗布装置)、カーテンフローコーダ等の非接触型塗布装置を用いて基板上に塗布する。基板は、光透過性を有する基板が用いられる。

【0050】

次いで、塗布された着色感光性組成物を乾燥させて塗膜を形成する。乾燥方法は特に限

10

20

30

40

50

定されず、例えば(1)ホットプレートにて80～120、好ましくは90～100の温度にて60～120秒間乾燥する方法、(2)室温にて数時間～数日放置する方法、(3)温風ヒータや赤外線ヒータ中に数十分～数時間入れて溶剤を除去する方法、のいずれの方法を用いてもよい。

【0051】

次いで、この塗膜に、ネガ型のマスクを介して紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して部分的に露光する。照射するエネルギー線量は、着色感光性組成物の組成によっても異なるが、例えば30～2000mJ/cm²程度が好ましい。

【0052】

次いで、露光後の膜を、現像液により現像することによって所望の形状にパターニングする。現像方法は特に限定されず、例えば浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系のものや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の水溶液が挙げられる。

【0053】

次いで、現像後のパターンを200程度でポストベークを行う。この際、形成されたパターンを全面露光することが好ましい。以上により、所定のパターン形状を有するブラックマトリクスを形成することができる。

【0054】

[リソグラフィ方式によるカラーフィルタの形成]

20

上記ブラックマトリクスが形成された基板上に、R、G、Bの3原色の着色剤をそれぞれ含有する着色感光性組成物を用いて、一色ごとに、上記ブラックマトリクスの形成と同様にして、順次、着色層を形成する。これにより、カラーフィルタを形成することができる。

【0055】

[インクジェット方式によるカラーフィルタの形成]

上記のようにして形成されたブラックマトリクスによって区画された各領域に、R、G、B各色のインクをインクジェットノズルから吐出し、溜められたインクを熱又は光で硬化させる。これにより、カラーフィルタを形成することができる。

【実施例】

30

【0056】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

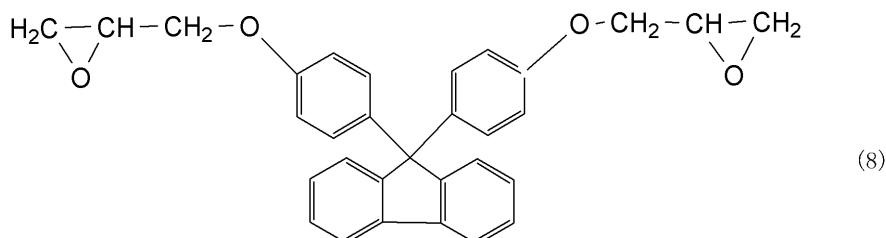
<光重合性化合物の合成>

(合成例1)

500ml四つ口フラスコ中に、下記化学式(8)で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂235g(エポキシ当量235)とテトラメチルアンモニウムクロライド110mg、2,6-ジ-tertブチル-4-メチルフェノール100mg及びアクリル酸72.0gを仕込み、これに25ml/分の速度で空気を吹き込みながら90～100で加熱溶解した。次に、溶液が白濁した状態のまま徐々に昇温し、120に加熱して完全溶解させた。ここで溶液は次第に透明粘稠になったが、そのまま攪拌を継続した。この間、酸価を測定し、1.0mgKOH/g未満になるまで加熱攪拌を続けた。酸価が目標に達するまで12時間を要した。そして室温まで冷却し、無色透明で固体状のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレートを得た。

40

【化7】



【0057】

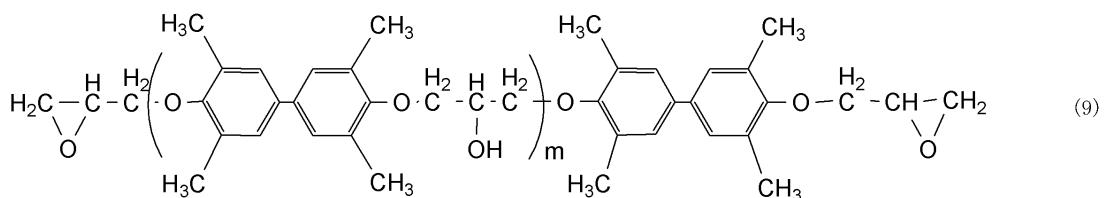
次いで、このようにして得られた上記のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレート307.0 gに、3-メトキシブチルアセテート600 gを加えて溶解した後、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物80.5 g及び臭化テトラエチルアンモニウム1 gを混合し、徐々に昇温して110～115で反応させた。その後、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸38.0 gを混合し、90で反応させ、化合物A-1を得た。酸無水物基の消失はIRスペクトルにより確認した。この化合物A-1は、GPCで測定した質量平均分子量が5,000であった。

【0058】

(合成例2)

ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物として、下記化学式(9)で表されるエピコートYX4000H（ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量192）を400 g、トリフェニルホスフィン4 g、アクリル酸153 g、3-メトキシブチルアセテート600 gを混合し、90～100で反応させた。その後、多塩基酸無水物としてテトラヒドロ無水フタル酸40 g及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物360 gを加え、さらに反応させることによりビフェニル骨格を有する化合物A-2を得た。酸無水物基の消失はIRスペクトルにより確認した。この化合物A-2は、GPCで測定した質量平均分子量が7,000であった。

【化8】

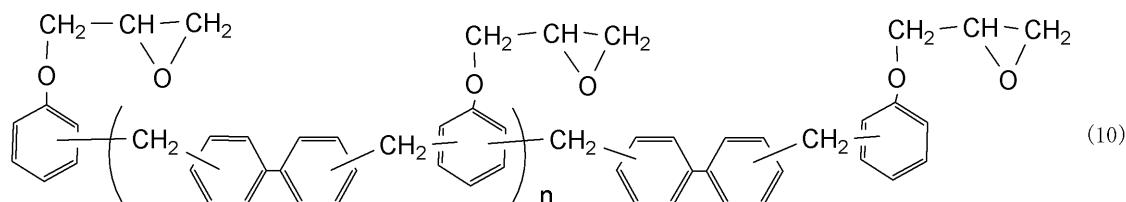


【0059】

(合成例3)

ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物として、下記化学式(10)で表されるNC-3000（日本化薬社製、エポキシ当量188）を520 g用い、3-メトキシブチルアセテートを650 g用いた以外は、合成例2と同様にして化合物A-3を合成した。この化合物A-3は、GPCで測定した質量平均分子量が6,000であった。

【化9】



【0060】

(合成例4)

10

20

30

40

50

エポキシ化合物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエピコート828（ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量190）を390g用いた以外は、合成例2と同様にして化合物A-4を合成した。この化合物A-4は、GPCで測定した質量平均分子量が4,000であった。

【0061】

<実施例及び比較例>

本実施例及び比較例に係る着色感光性組成物について、化合物A-1～A-4を表1に示す質量比で150g用い、さらにジペンタエリスリトールヘキサアクリレート30g、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(0-アセチルオキシム)（商品名：IRGACURE OXE 02、チバスペシャルティケミカル社製）12g、メルカブトベンズイミダゾール6g、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)フェニルs-トリアジン4g、顔料液（商品名：CFブラック、カーボン24%含有、御国色素社製）700g、3-メトキシブチルアセテート500gを攪拌機で2時間混合した後、5μmのメンブレンフィルターで濾過することにより、着色感光性組成物を調製した。

【0062】

【表1】

	光重合性化合物（質量比）
実施例1	A·1/A·3=15/85
実施例2	A·1/A·3=40/60
実施例3	A·1/A·2=15/85
実施例4	A·1/A·2=50/50
比較例1	A·3=100
比較例2	A·1=100
比較例3	A·2=100
比較例4	A·4=100
比較例5	A·1/A·4=50/50
比較例6	A·2/A·4=50/50
比較例7	A·3/A·4=50/50
比較例8	A·2/A·3=85/15

10

20

30

40

【0063】

<パターン形成方法>

実施例及び比較例における着色感光性組成物を、厚さ1mmの清浄な表面を有するガラス基板上にスピンドルコーター（TR25000：東京応化（株）製）を用いて乾燥膜厚が1.2μmとなるように塗布し、90℃で2分間乾燥して着色感光性組成物の膜（感光層）を形成した。次いで、この膜にネガマスクを介して紫外線を選択的に照射した。その後、0.5質量%炭酸ナトリウム水溶液で25、60秒間スプレー現像することでラインを含むブラックマトリックスパターンを形成した。その後、220～30min循環式オーブンにてポストベークを行った。なお、作成した各ブラックマトリックスの膜厚は1.0μmとした。露光量は10～180mJ/cm²まで5mJずつステップで増やしていく現像を行った。

【0064】

<評価>

[CD感度]

上述したパターン形成方法において、「Bias+1.0μm」として、20μmマスクに対して形成されるブラックマスクパターン（ライン）の線幅が20μm+1μmとな

50

る露光量を、CD感度として評価した。本発明における着色感光性組成物はネガタイプレジストであるため、露光量が多いほどCD(Critical Dimension)が太くなる。通常、量産上目標となる線幅はマスク線幅+1~2μmである。より低露光量でパターニングできれば露光時間を短縮することが可能となり、ラインのスループットを向上することが出来る。

【0065】

[細線密着性]

上述のラインの線幅を8μmとなるようにパターンを形成し、パターンの密着性をSEM観察により評価した。パターン剥がれの無いものを「良好」、パターン剥がれが少々あるものの実用上問題ないレベルの剥がれがあるものを「不良」とした。

10

【0066】

[パターン直進性]

露光量を65mJ/cm²として形成した線幅20μmのラインパターンの直線性をSEM観察により評価した。ラインパターンのエッジにがたつきのないものを「良好」、がたつきのあるものを「不良」とした。

【0067】

[現像後プロファイル]

露光量を65mJ/cm²として形成した線幅20μmパターンのプロファイル形状をSEM観察により評価した。このパターンは現像後のポストベーク前のものである。ほぼ矩形であるものを「良好」、アンダーカット等が入り矩形にならなかつたものを「不良」とした。

20

【0068】

[現像後パターン欠け]

露光量を65mJ/cm²として形成した線幅20μmのパターン欠けをSEM観察により評価した。このパターンは現像後のポストベーク前のものである。

【0069】

[アンダーカットが入るまでの時間]

現像時にパターンが出現してからアンダーカットが入るまでの時間(秒)について評価した。具体的には、上述の現像の際にパターンが出現した時点を基準にして、さらに5秒おきに現像を行い、SEM観察により評価した。

30

【0070】

上述のようにして得られた上記各実施例及び各比較例のブラックマトリクスピターンの評価結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

	CD感度 (mJ/cm ²)	細線密着	パターン 直進性	現像後 プロファイル	現像後 パターン欠け	アンダーカットが入る までの時間(秒)
実施例1	65	○	良好	良好	なし	25
実施例2	60	○	良好	良好	なし	25
実施例3	65	○	非常に良好	良好	なし	30
実施例4	60	◎	非常に良好	良好	なし	30
比較例1	70	○	若干不良	不良	なし	20
比較例2	60	○	良好	不良	あり	15
比較例3	70	○	若干不良	良好	なし	20
比較例4	100	×	不良	不良	あり	10
比較例5	90	△	不良	不良	あり	10
比較例6	95	△	不良	不良	あり	15
比較例7	95	△	不良	不良	あり	15
比較例8	70	○	良好	良好	若干あり	25

10

20

【0072】

表2に示される通り、ビフェニル骨格を有するエポキシ化合物から誘導されるユニットと、カルド骨格を有するエポキシ化合物から誘導されるユニットとを含有するエポキシ化合物(a-1)を用いた本実施例では、比較例に比して、CD感度、細線密着、パターン直進性、現像後プロファイル、現像後パターン欠け、アンダーカットが入るまでの時間いずれにおいても良好な結果であることが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 哲也
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開2009-020501(JP,A)
国際公開第2006/109890(WO,A1)
特開2005-077451(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 038
G 02 B 5 / 20