

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-256584

(P2004-256584A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 63/52

G03F 7/027

F I

C08G 63/52

G03F 7/027 502

テーマコード (参考)

2H025

4J029

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-45838 (P2003-45838)

(22) 出願日 平成15年2月24日 (2003.2.24)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(71) 出願人 000205638

大阪有機化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

最終頁に続く

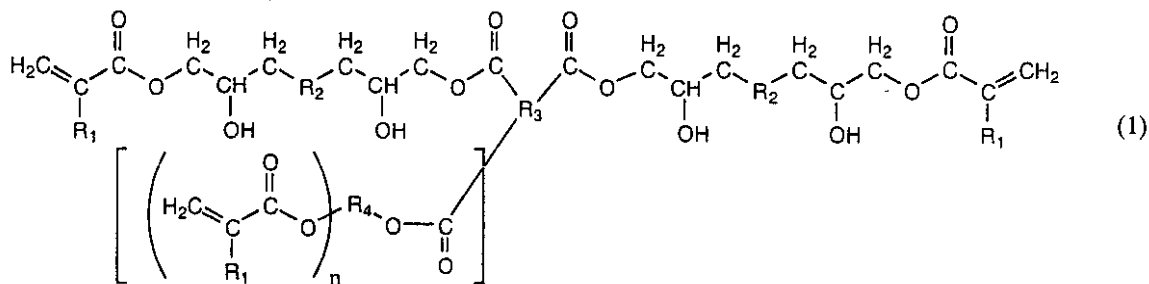
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂、組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高感度の感光層を得ることができ、更に、現像時の密着性に優れる感光性樹脂、組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)に示される α 、 β 不飽和基を有する多価アルコール化合物に対して、多塩基性カルボン酸無水物を付加させて得られる α 、 β 不飽和基含有カルボン酸化合物であって、酸価が固形分換算で20～150であることを特徴とするアルカリ可溶型の感光性樹脂。

【化1】



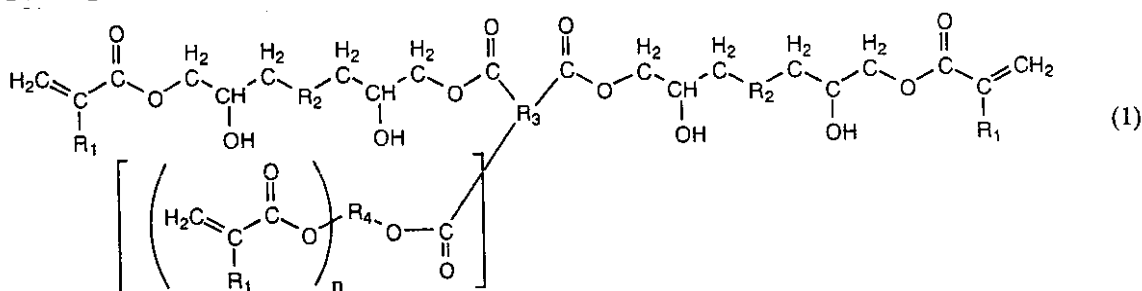
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）に示される α 、 β 不飽和基を有する多価アルコール化合物に対して、下記一般式（２）で示される多塩基性カルボン酸無水物を付加させて得られる α 、 β 不飽和基含有カルボン酸化合物であって、酸価が固形分換算で 20～150であることを特徴とするアルカリ可溶型の感光性樹脂。

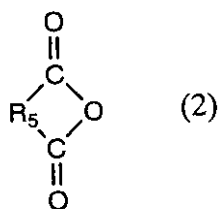
【化 1】



10

〔一般式（１）において、 R_1 はそれぞれ独立に H または CH_3 を示し、 n は 1 以上の整数、 m は 1 又は 2 を示し、 R_2 はそれぞれ独立に二価の有機基、 R_3 は $(m+2)$ 価の有機基、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。〕

【化 2】



20

〔一般式（２）において、 R_5 は二価の有機基を示す。〕

【請求項 2】

請求項 1 記載の感光性樹脂と、光重合性モノマーと、光重合性開始剤とを少なくとも含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

30

【請求項 3】

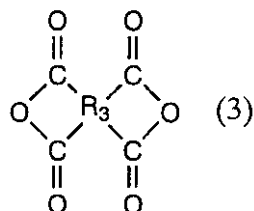
下記一般式（３）で示される多塩基性カルボン酸二無水物および／または下記一般式（４）で示される多塩基性トリカルボン酸無水物を、下記一般式（５）で示される水酸基含有（メタ）アクリル酸で変成して得られる、下記一般式（６）で示されるジカルボン酸化合物を得る工程と、

該ジカルボン酸化合物に下記一般式（７）で示されるジグリシジル化合物で変成した後、（メタ）アクリル酸で変成して下記一般式（１）で示される α 、 β 不飽和基を有する多価アルコール化合物を得る工程と、

該多価アルコール化合物に下記一般式（２）で示される多塩基性カルボン酸無水物を付加する工程を有することを特徴とする感光性樹脂の製造方法。

40

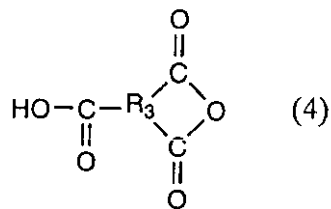
【化 3】



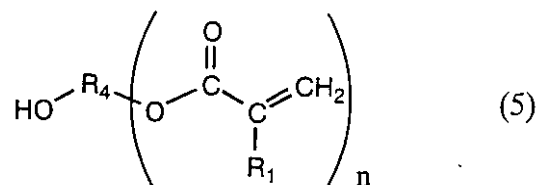
〔一般式（３）において、 R_3 は四価の有機基を示す。〕

50

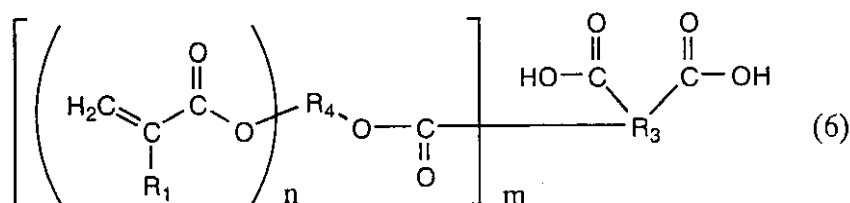
【化 4】

[一般式 (4) において、 R_3 は三価の有機基を示す。]

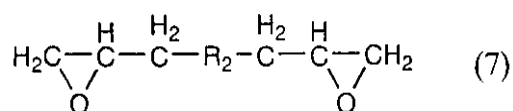
【化 5】

[一般式 (5) において、 R_1 はそれぞれ独立に H または CH_3 を示し、 n は 1 以上の整数を示し、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。]

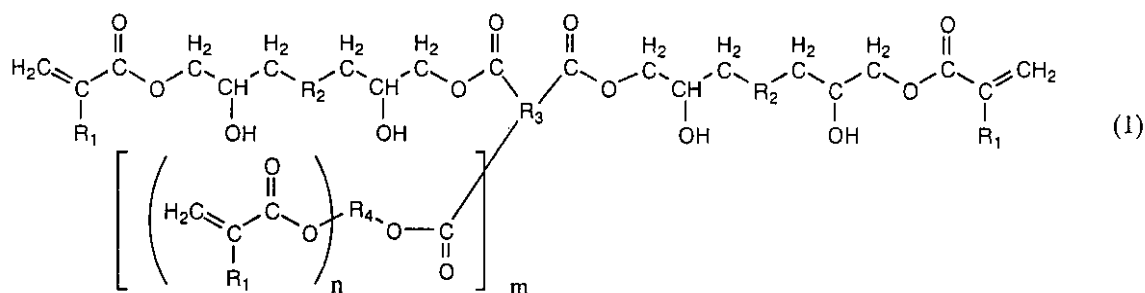
【化 6】

[一般式 (6) において、 R_1 はそれぞれ独立に H または CH_3 を示し、 n は 1 以上の整数、 m は 1 又は 2 を示し、 R_3 は $(m+2)$ 価の有機基、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。]

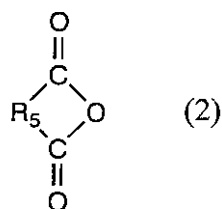
【化 7】

[一般式 (7) において、 R_2 は二価の有機基を示す。]

【化 8】

[一般式 (1) において、 R_1 はそれぞれ独立に H または CH_3 を示し、 n は 1 以上の整数、 m は 1 又は 2 を示し、 R_2 はそれぞれ独立に二価の有機基、 R_3 は $(m+2)$ 価の有機基、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。]

【化 9】



〔一般式（２）において、 R_5 は二価の有機基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

10

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上に微細なパターンを形成する為の感光性組成物及びカラーフィルタ等利用される感光性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、液晶表示装置等は大型化、高性能化さらに低価格化が進んでおり、用いられるカラーフィルタにも無欠陥、耐熱性、耐光性、耐薬品性などに加え、高透過率、高コントラスト化といった高性能化が要求されている。

また、同時にカラーフィルタの低コスト化も強く求められており、製造工程における歩留まり向上、工程短縮が必要となっている。

カラーフィルタはガラス等の透明基材の表面に複数の色相の微細な画素あるいは帯（ストライプ）を一定の配列で配置したものから構成されており、その画素サイズあるいは帯の幅は数十～数百ミクロンという極めて微細なものである。

このためカラーフィルタの製造方法については従来から様々な方法が提案されてきたが、諸特性や、生産性など多くの点から顔料分散法と呼ばれる、感光性樹脂中に顔料を分散した着色組成物を露光、現像してパターンを形成する方法がカラーフィルタの製造方法として広く行われている。

【０００３】

この顔料分散法は、顔料と母体からなる樹脂と架橋剤とを含有してなる感光性着色組成物を基板上に塗布し、フォトリソグラフィを用いて所定のパターン形状に各色の着色層を形成するものである。

即ち、１つのフィルタ色の顔料を含んだ上記感光性着色組成物をガラス等の基板上に塗布し、パターン露光、現像を行うことで１色目のパターン形成を行う。更に他の色についても同様の操作を行い、各色の着色層を形成する。

また、該感光性着色組成物はカラーフィルタとしての物性、材料の豊富さ及び生産性の点からネガ型の感光性組成物であるのが主流である。

また、現像は環境に与える影響の点から溶剤はほとんど用いられなくなり、アルカリ水溶液による現像が主流になっている。

また、露光に関しては通常、紫外線を用いた露光が行われている。この製造工程においては感光性組成物の所定位置のみにフォトマスク等を介して紫外線等を照射し、その照射部分においては塗膜中の光開始剤が開裂してラジカルを発生させてラジカル重合を起こさせるという反応を利用している。

【０００４】

しかし、顔料分散法においては感光性組成物自身が着色剤である顔料を含有しているが、カラーフィルタとして用いるために適切な膜厚で所望の分光特性を得るには顔料の濃度をかなり高くする必要がある。そのため、塗膜中において照射された紫外光は大部分が顔料に吸収され、塗膜の深さ方向に従ってラジカル重合の効率は低下してしまう。

光反応に必要な露光量が得られなければ塗膜内部の硬化不良が発生し、現像時にパターン不良を生じる。

50

即ち、塗膜内部まで充分硬化させ、現像時にパターン形状の不良を生じさせないためには露光量を大きくする必要がある、その結果露光時間が長くなり、生産性が低下してしまうという問題点が発生する。

【0005】

また、ネガ型の感光性組成物においては、主としてラジカル重合反応を利用するため、空气中の酸素により重合反応が阻害されることが感度低下の一因となっている。

これに関しては、従来は感光性組成物を塗布後、ポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を設けた後に露光するなどの対策が行われてきた。

しかし、先に述べた工程短縮や、生産性向上の観点から、最近では酸素遮断膜を設けるなどの処理を施す必要のない高感度なカラーフィルタ用着色組成物が求められている。

10

このように顔料や色材の含量が高い感光性着色組成物を用いて画素を形成するには、感光性組成物の感光性が高いことが必須条件である。

【0006】

感光性組成物中に添加する感光性樹脂を高感度化したものとして、本発明者らは先に、官能基（アクリレート）を分子両末端に有するフォト化樹脂を提案した（例えば、特許文献1参照。）。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-350260号公報

【0008】

20

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特許文献1記載のフォト化樹脂は、高感度で現像速度及び解像度に優れるという特徴を有するが、近年、液晶表示装置の大型化、高性能化、低価格化は更に進み、カラーフィルターにも更なる低コスト化が求められ、感光性樹脂にも更なる高感度化、現像時の密着性の更なる改良が求められている。

本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、本発明は、高感度の感光層を得ることができ、更に、現像時の密着性に優れる感光性樹脂、組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

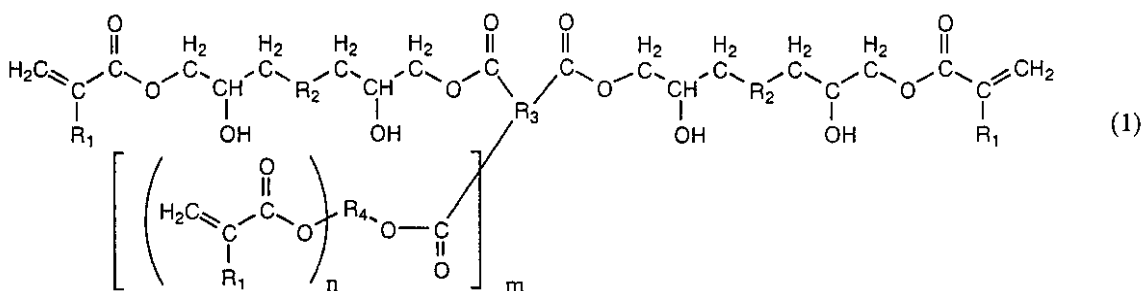
【課題を解決するための手段】

30

即ち、本発明のアルカリ可溶性の感光性樹脂は、下記一般式（1）に示される α 、 β 不飽和基を有する多価アルコール化合物に対して、下記一般式（2）で示される多塩基性カルボン酸無水物を付加させて得られる α 、 β 不飽和基含有カルボン酸化合物であって、酸価が固形分換算で20～150であることを特徴とするものである。

【0010】

【化10】



40

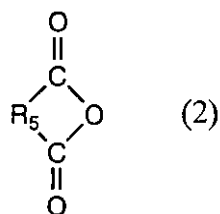
【0011】

〔一般式（1）において、 R_1 はそれぞれ独立にHまたは CH_3 を示し、 n は1以上の整数、 m は1又は2を示し、 R_2 はそれぞれ独立に二価の有機基、 R_3 は $(m+2)$ 価の有機基、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。〕

【0012】

50

【化 1 1】



【0 0 1 3】

[一般式 (2) において、 R_5 は二価の有機基を示す。]

10

【0 0 1 4】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、前記感光性樹脂と、光重合性モノマーと、光重合性開始剤とを少なくとも含有することを特徴とする。

また、本発明の感光性樹脂の製造方法は、下記一般式 (3) で示される多塩基性カルボン酸二無水物および／または下記一般式 (4) で示される多塩基性トリカルボン酸無水物を、下記一般式 (5) で示される水酸基含有 (メタ) アクリル酸で変成して得られる、下記一般式 (6) で示されるジカルボン酸化合物を得る工程と、

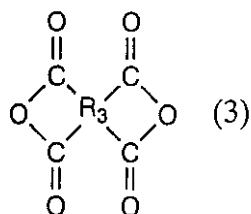
該ジカルボン酸化合物に下記一般式 (7) で示されるジグリシジル化合物で変成した後、(メタ) アクリル酸で変成して下記一般式 (1) で示される α , β 不飽和基を有する多価アルコール化合物を得る工程と、

20

該多価アルコール化合物に下記一般式 (2) で示される多塩基性カルボン酸無水物を付加する工程を有することを特徴とする。

【0 0 1 5】

【化 1 2】



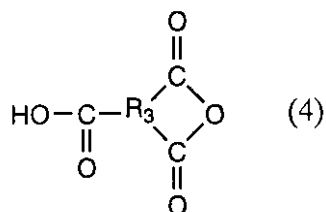
30

【0 0 1 6】

[一般式 (3) において、 R_3 は四価の有機基を示す。]

【0 0 1 7】

【化 1 3】



40

【0 0 1 8】

[一般式 (4) において、 R_3 は三価の有機基を示す。]

【0 0 1 9】

【化 1 4】



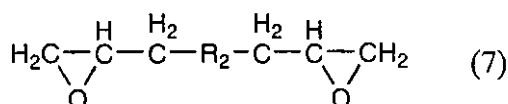
[一般式(5)において、 R_1 はそれぞれ独立にHまたは CH_3 を示し、 n は1以上の整数を示し、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。]

10

$$\left[\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}_1 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{R}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)_m \right] \quad (6)$$

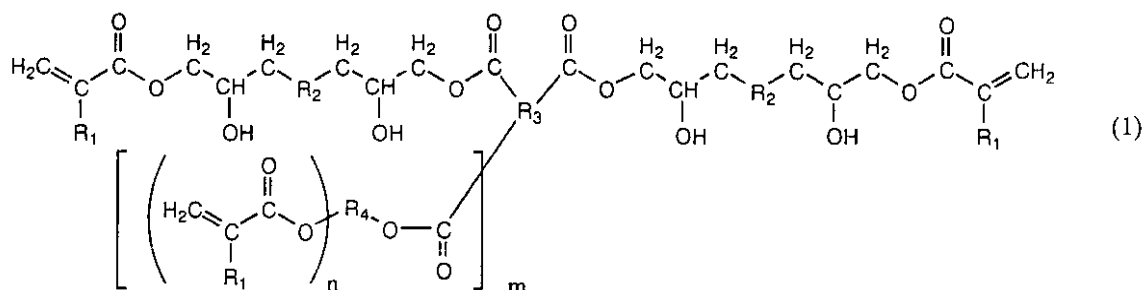
〔一般式（６）において、 R_1 はそれぞれ独立にHまたは CH_3 を示し、 n は1以上の整数、 m は1又は2を示し、 R_3 は $(m+2)$ 価の有機基、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。〕

【化 1 6】



30

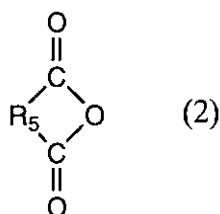
【化 1 7】



40

[一般式(1)において、 R_1 はそれぞれ独立にHまたは CH_3 を示し、 n は1以上の整数、 m は1又は2を示し、 R_2 はそれぞれ独立に二価の有機基、 R_3 は $(m+2)$ 価の有機基、 R_4 は $(n+1)$ 価の有機基を示す。]

【化 1 8】



〔一般式（２）において、 R_5 は二価の有機基を示す。〕

【００２８】

【発明の実施の形態】

10

本発明の感光性樹脂は、前記一般式（１）に示される α ， β 不飽和基を有する多価アルコール化合物に対して、前記一般式（２）で示される多塩基性カルボン酸無水物を付加させて得られる α ， β 不飽和基含有カルボン酸化合物である。

【００２９】

前記一般式（２）で示される多価カルボン酸無水物としては、マロン酸無水物、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、フタル酸無水物、ヘキサヒドロキシフタル酸無水物、テトラヒドロキシフタル酸無水物、メチルテトラヒドロキシフタル酸無水物等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらはその何れかの混合物として使用しても良い。

【００３０】

20

本発明に係る感光性樹脂においては、その酸価が固形分換算で２０～１５０であることが必要であり、３５～１２０であることがより好ましい。従って、多塩基性カルボン酸無水物の付加反応は、酸価がこの範囲になるように定量的に反応させる。感光性樹脂の酸価が２０未満であると、アルカリ現像において現像不良となるおそれがあり、酸価が１５０より大きくなるとアルカリ現像において露光部分の表面が現像液で侵食される等の不具合が生じ易くなる。

前記多価アルコールに対する塩基性カルボン酸無水物の付加反応における反応温度としては、３０～１５０℃が好ましく、７０～１１０℃がより好ましい。

【００３１】

30

本発明の感光性樹脂の製造方法においては、前記一般式（３）で示される多塩基性カルボン酸二無水物および／または前記一般式（４）で示される多塩基性トリカルボン酸無水物を、前記一般式（５）で示される水酸基含有（メタ）アクリル酸で変成して得られる前記一般式（６）で示されるジカルボン酸化合物を得る工程と、該ジカルボン酸化合物に一般式（７）で示されるジグリシジル化合物で変成した後、（メタ）アクリル酸で変成して一般式（１）で示される α ， β 不飽和基を有する多価アルコール化合物を得る工程と、該多価アルコール化合物に一般式（２）で示される多塩基性カルボン酸無水物を付加する工程を有する。

なお、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を示す。

ここで、一般式（３）で示される多塩基性カルボン酸二無水物としては、１，２，３，４ーシクロペンタテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５ーベンゼンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８ーナフタレンテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'ーベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０ーペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[２．２．２]オクトー７ーエンー２，３，５，６ーテトラカルボン酸二無水物、メソープタンー１，２，３，４ーテトラカルボン酸二無水物等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらはその何れかの混合物として使用してもよい。また、一般式（４）で示される多塩基性トリカルボン酸無水物としては、トリメリット酸無水物等が挙げられるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

40

また、一般式（３）で示される多塩基性カルボン酸二無水物と一般式（４）で示される多塩基性トリカルボン酸無水物の混合物として使用してもよい。

50

【0032】

水酸基含有（メタ）アクリル酸としては化学式（5）で示されるもので、水酸基含有単官能（メタ）アクリレートとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラク톤変性（メタ）アクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート等が挙げられ、水酸基含有多官能（メタ）アクリレートとしては、ペンタエリスリトールヒドロキシトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヒドロキシヘプタ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらはその何れかの混合物として使用してもよい。

10

【0033】

一般式（3）で示される多塩基性カルボン酸二無水物および／または一般式（4）で示される多塩基性トリカルボン酸無水物を、化学式（5）で示される水酸基含有（メタ）アクリル酸で変成する反応においては、モル数比で多塩基性カルボン酸二無水物が水酸基含有（メタ）アクリル酸の半分になるように定量的に反応させることが望ましく、その為の反応温度として、30～180℃が適当で、50～120℃がより好ましい。

【0034】

上記反応で得られたジカルボン酸化合物の変性に用いる、一般式（7）で示されるジグリシジル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルフタレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビスフェニルグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェニルジグリシジルエーテル、フルオレンジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテルカリックス〔4〕アレン等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらはその何れかの混合物として使用してもよい。

20

【0035】

一般式（6）で示されるジカルボン酸化合物を、一般式（7）で示されるジグリシジル化合物で変成する反応においては、モル数比で、ジカルボン酸化合物がジグリシジル化合物の半分になるように定量的に反応させることが望ましい。この変性反応の反応温度は、30～180℃が好ましく、70～120℃がより好ましい。

30

【0036】

上記反応で得られたジグリシジル化合物で変性されたジカルボン酸化合物の（メタ）アクリル酸による変性反応においては、モル数比で、（メタ）アクリル酸とジグリシジル化合物で変性されたジカルボン酸化合物のグリシジル基とが等モルになるように定量的に反応させることが望ましい。この変性反応における反応温度は、30～180℃が好ましく、70～120℃がより好ましい。

【0037】

本発明の感光性樹脂組成物は、上述した感光性樹脂に加えて、少なくとも光重合性モノマーと光重合開始剤を含有するものである。

40

光重合性モノマーとしては、例えば、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-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の水酸基を含むモノマーや、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、トリエチレングリコールジ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（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テトラ（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、グリセロール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸

50

エステル類を挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

これらは、1種単独で、または、2種以上を併用することができる。

これらの光重合性モノマーは、本発明の趣旨を損なわない範囲内の量で添加する必要がある、上記感光性樹脂の100質量部に対して、150質量部以下とすることが好ましい。150質量部を越えるとタック等の不具合となる場合がある。

【0038】

光重合開始剤としては、例えば、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等のアセトフェノン類；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等のベンゾフェノン類；ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2-イソプロピルチオキサンソン等の硫黄化合物；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等のアントラキノン類；2, 4-トリクロロメチルー(4'-メトキシフェニル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチルー(4'-メトキシナフチル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチルー(ピペロニル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチルー(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン類；アゾビスイソブチロニトリル；ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

これらの光重合開始剤は、その1種単独で、または、2種以上を併用することもできる。また、単独では光重合開始剤として機能しないが、上記化合物と組合せて使用することで光重合開始剤の能力を増大させる化合物を添加できる。そのような化合物としては、例えばベンゾフェノンと組合せて使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の3級アミンを挙げられる。

上記光重合開始剤は、上述した感光性樹脂の100重量部に対して、0.1~30重量部が好ましい。0.1重量部未満では、光重合の速度が遅くなって感度が低下する傾向にあり、30重量部よりも多いと、基板等との密着性が低下する傾向にある。

【0039】

本発明の感光性樹脂組成物は、適宜、着色剤を添加してカラーフィルタ等に用いられる。上記感光性樹脂組成物は、黒色の着色剤を添加してブラックマトリックスに用いるのが好適であるが、他の色の着色剤を添加して画素部の形成に用いることも可能である。

着色剤としては、染料や顔料があるが、耐熱性、耐光性の面から顔料が望ましい。

顔料としては、赤色(Red)として、C. I. No. 9、97、122、123、149、168、177、180、192、215など、緑色(Green)としてC. I. Pig. 7、36、青色(Blue)としてC. I. No. 15、22、60、64など、黄色(Yellow)としてC. I. No. 20、24、83、86、93、109、110、117、139、153など、紫色(Violet)としては、C. I. No. 19、23、29、30、40、50など、黒色(Black)としてはC. I. No. 7などが一般的に用いられる。

【0040】

また、感光性樹脂組成物は微粒子等を添加して光拡散反射膜等に用いることができる。微粒子としては無機物から成る微粒子と有機ポリマーから成る微粒子を例示できる。特に、非晶質であるということから有機ポリマー微粒子が主としてあげられるが、無機物微粒子であっても、非晶質で球状で有れば問題ない。

例えば、無機物微粒子としては、シリカやアルミナの酸化物等の球状の非晶質微粒子、有機ポリマー微粒子としては、アクリル微粒子、フッ素化アクリル微粒子、スチレンアクリ

10

20

30

40

50

ル微粒子及びその架橋体、メラミン－ホルマリン縮合物、（ポリテトラフルオロエチレン）やPFA（ペルフルオロアルコキシ樹脂）、FEP（テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、PVDF（ポリフルオロビニリデン）、ETFE（エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体）等の含フッ素ポリマー、シリコン樹脂微粒子、等を例示できるが、特にこれに限定されるわけではない。

【0041】

感光性樹脂組成物中には、適宜、分散剤を配合することができる。分散剤としては、界面活性剤、顔料の中間体、染料の中間体、高分子分散剤（例えば、「ソルスパス」アビスア（株）製）などの広範囲のものを使用することができる。

【0042】

これらの各成分からなる本発明の感光性樹脂組成物には、更に分散時の作業性を向上させるため、溶剤で希釈することが好適である。

溶剤としては、メタノール、エタノール、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、ジグライム、シクロヘキサノン、エチルベンゼン、キシレン、酢酸イソアミル、酢酸nアミル、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、ジエチレングリコール、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコール、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メチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、液体ポリエチレングリコール、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、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エチルエーテルアセテート、乳酸エステル、エチルエトキシプロピオネートなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらは、単一又は、複数の溶剤が適宜選択される。

【0043】

また、本発明の効果を損なわない範囲内で通常一般に用いられる各種の添加剤等を配合することもできる。

このような添加剤としては、目的に応じて、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防かび剤、帯電防止剤、磁性体、導電材料等を添加してもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物には、保存時の重合を防止する目的で、熱重合防止剤を添加することができる。熱重合防止剤の具体例としては、p－メトキシフェノール、ハイドロキノン、カテコール、tert－ブチルカテコール、フェノチアジン、メトキノンを例示できる。

【0044】

本発明における感光性樹脂組成物の製造は、上述したこれらの材料を、2本ロールミル、3本ロールミル、サンドミル、ペイントコンディショナー等の分散機を用いて混練すればよい。

【0045】

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例、比較例で得た感光性樹脂組成物は、下記の評価を行った。

・光学濃度試験

各感光性着色樹脂組成物を用いて透明ガラス基板上に厚さ1.0μmの塗膜を形成し、マクベス濃度計を用いて光学濃度を測定した。

・感度及び解像度評価

10

20

30

40

50

各感光性着色樹脂組成物を用いて透明ガラス基板上に厚さ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。そして、 70°C 15分間のプリベークを行った後、格子状に露光するようなマスクを介して紫外線を露光した。露光量は十分に感光するのに必要な量とした。露光後、 2.5% の炭酸ナトリウム水溶液で現像し、よく水洗した。乾燥後、 230°C 30分間の加熱処理を行って格子状の黒色パターンを形成した。

感度については、露光量が $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で十分だったものをa、 $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ では不十分で、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光したものをbとした。

解像度については、線幅 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下でも良好にパターン形成できたものをA、線幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば良好にパターン形成できたものをB、線幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものでないと良好なパターン形成ができなかったものをCと評価した。

10

【0046】

・シール剥離試験

塗膜上に、100個の碁盤目が形成されるように、カッターでクロスカットを入れ、湿度90%、温度 65°C 、5時間の条件下に放置した後、セロファンテープを貼着し、これを剥離してピーリング試験を行った。碁盤目の剥離状態を顕微鏡によって観察して、次のように評価した。

A：剥離が全く確認されなかった。

B：剥離が少し確認された。

C：碁盤目の半分以上が剥離した。

・耐溶剤性試験

n-メチルピロリドン（NMP）、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、 γ -ブチラクトン、5%硫酸水溶液、10%水酸化ナトリウムの各溶剤または水溶液中に30分間浸漬後の表面の状態を観察した。変化が認められなかったものを○、溶解ないし剥がれが認められたものを×と評価した。

20

・耐熱性試験

250°C 、または 270°C の加熱炉内に60分間置いた後の表面を観察した。変化が認められなかったものを○、劣化が認められたものを×と評価した。

【0047】

（実施例1）

内容量が2リットルの5つ口反応容器内に、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を161gと、ヒドロキシエチルアクリレート（HEMA）を116gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を277gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて、空気を吹き込みながら 100°C で12時間加熱した。得られた樹脂の酸価は200であった。

30

次に、ビスフェニルジグリシジルエーテル（エポキシ当量：148）を148gと、トリフェニルホスフェンを1.0g加えて、空気を吹き込みながら 100°C で8時間加熱した。得られた樹脂の酸価は0.1であった。

次に、アクリル酸を73gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を55gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて、空気を吹き込みながら 100°C で24時間加熱した。得られた樹脂の酸価は1.0であった。

40

さらに、 80°C に冷却して、空気を吹き込みながら、テトラヒドロキシ無水フタル酸を212gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を141gを添加して 80°C で6時間加熱した。適度な濃度に調整して淡黄色の透明な液状の感光性樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は110であった。

【0048】

（実施例2）

内容量が2リットルの5つ口反応容器内に、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を161gと、ペンタエリスリトールヒドロキシトリアクリレート（PETA）を439gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を600gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて、空気を吹き込みながら 100°C で12時間加熱した。得ら

50

れた樹脂の酸価は93であった。

次に、ビフェニルジグリシジルエーテル（エポキシ当量：148）を148gと、トリフェニルホスフェンを1.0g加えて、空気を吹き込みながら100℃で8時間加熱した。得られた樹脂の酸価は0.1であった。

次に、アクリル酸を73gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を55gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて、空気を吹き込みながら100℃で24時間加熱した。得られた樹脂の酸価は1.0であった。

さらに、80℃に冷却して、空気を吹き込みながら、テトラヒドロキシ無水フタル酸を212gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を88gを添加して80℃で6時間加熱した。適度な濃度に調整して淡黄色の透明な液状の感光性樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は75であった。

【0049】

（実施例3）

内容量が2リットルの5つ口反応容器内に、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を147gと、ヒドロキシエチルアクリレート（HEMA）を116gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を263gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて、空気を吹き込みながら100℃で12時間加熱した。得られた樹脂の酸価は210であった。

次に、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル（エポキシ当量：233）を233gと、トリフェニルホスフェンを1.0gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を68gを加えて、空気を吹き込みながら100℃で8時間加熱した。得られた樹脂の酸価は0.1であった。

次に、アクリル酸を73gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を55gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて、空気を吹き込みながら100℃で24時間加熱した。得られた樹脂の酸価は1.0であった。

さらに、80℃に冷却して、空気を吹き込みながら、テトラヒドロキシ無水フタル酸を212gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）を141gを添加して80℃で6時間加熱した。適度な濃度に調整して淡黄色の透明な液状の感光性樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は100であった。

【0050】

（実施例4）

上記実施例1で製造した樹脂の樹脂濃度をPGMAcで20重量%に希釈した感光性樹脂を50gと、黒色顔料であるカーボンブラック（「MA11」三菱化学製）を20gと、分散剤（「ソルスパス20000」アビシア製）5gとPGMAcを75g添加してビーズミル分散機で冷却しながら2.0時間分散した。

得られた着色樹脂組成物の100gに対して、光重合性モノマーであるトリメチロールプロパントリアクリレート（TPA）を5.0gと、光重合開始剤であるピペロニル-s-トリアジンを2.0gと、溶剤としてPGMAcを100g加えて攪拌し、感光性着色樹脂組成物を製造した。得られた感光性樹脂組成物について、光学濃度、感度、解像性、シール剥離試験、耐溶剤性試験、耐熱性試験を評価した。

結果を表1に示す。

【0051】

（実施例5、6）

感光性樹脂として、上記実施例2および3で製造したものをそれぞれ使用したこと以外は実施例4と同様にして各感光性着色樹脂組成物を製造し、同様に評価した。結果を表1に示す。

【0052】

（比較例1）

内容量が2リットルの5つ口反応容器内に、ビフェニルジグリシジルエーテル（エポキシ当量：148）を296gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P

10

20

30

40

50

GMAc)を380gと、テレフタル酸を83gと、ベンジルジメチルアミンを1.6g加えて、120℃で4時間加熱した。得られた樹脂の酸価は0.1であった。

次に、100℃に冷却して、空気を吹き込みながら、アクリル酸を73.4gとベンジルジメチルアミンを2.0g加えて24時間加熱した。得られた樹脂の酸価は1.0であった。

さらに、80℃に冷却して、空気を吹き込みながら、テトラヒドロキシ無水フタル酸を168g添加して80℃で6時間加熱した。適度な濃度に調整して淡黄色の透明な液状の感光性樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は100であった。

この樹脂の樹脂濃度をPGMAcで20重量%に希釈した液30gと、黒色顔料であるカーボンブラック(「MA11」三菱化学製)を20gと、分散剤(「ソルスパース20000」アビシア製)5gと、PGMAcを75g添加してビーズミル分散機で冷却しながら2.0時間分散した。

得られた着色樹脂組成物の100gに対して、光重合性モノマーであるトリメチロールプロパントリアクリレート(5.0gと、光重合開始剤であるピペロニル-s-トリアジンを2.0gと、溶剤としてPGMAcを100g加えて攪拌し、感光性着色樹脂組成物を製造した。得られた組成物を上記実施例と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0053】

(比較例2)

内容量が2リットルの5つ口反応容器内に、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル(エポキシ当量:233)を476gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMAc)を373gと、テレフタル酸を83gと、トリフェニルホスフェンを1.6g加えて、120℃で4時間加熱した。得られた樹脂の酸価は0.1であった。

次に、100℃に冷却して、空気を吹き込みながら、アクリル酸を73.4gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMAc)を48gと、トリフェニルホスフェンを2.0g加えて24時間加熱した。得られた樹脂の酸価は1.0であった。さらに、80℃に冷却して、空気を吹き込みながら、テトラヒドロキシ無水フタル酸を168gと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMAc)を112gを添加して80℃で6時間加熱した。適度な濃度に調整して淡黄色の透明な液状の感光性樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は77であった。得られた感光性樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして感光性樹脂組成物を得、上記実施例と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

		実施例			比較例	
		4	5	6	1	2
光学濃度		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
感度		a	a	a	b	b
解像性		A	A	A	B	B
密着性		B	A	A	C	C
耐溶剤性	NMP	○	○	○	○	○
	エタノール	○	○	○	○	○
	IPA	○	○	○	○	○
	γ-ブチロラクトン	○	○	○	○	○
	5%硫酸水溶液	○	○	○	○	○
	10%NaOH水溶液	○	○	○	×	×
耐熱性	250℃	○	○	○	○	○
	270℃	○	○	○	×	×

【0055】

表 1 から、両末端のみにアクリレートを有するフォト化樹脂を用いた比較例 1 および 2 の組成物はいずれも感度、解像性、密着性に劣り、5 % 水酸化ナトリウム水溶液に対する耐性と 270 °C における耐熱性に劣るのに対し、実施例 4 ~ 6 の組成物は光学濃度、感度、解像性、シール剥離試験、耐溶剤性試験、耐熱性試験のいずれについても優れた性能を示していることがわかる。

【0056】

【発明の効果】

本発明の感光性樹脂ないし感光性樹脂組成物は、紫外線露光に対して高感度であり、かつ、アルカリ水溶液による現像が可能であるという特徴を有する。

また、本発明の感光性樹脂組成物による塗膜は、現像時の密着性、耐剥離性、耐溶剤性に優るといふ優れた効果を示すものである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 出町 泰之
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 臼杵 順二
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 糸井 健
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 谷 瑞仁
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 目片 英幸
大阪府大阪市中央区安土町 1 丁目 7 番 2 0 号 大阪有機化学工業株式会社内
- (72)発明者 土橋 浩二
大阪府大阪市中央区安土町 1 丁目 7 番 2 0 号 大阪有機化学工業株式会社内
- F ターム(参考) 2H025 AA01 AA14 AB13 AC01 AD01 BC14 BC42 BC81 BC85 BC86
CA00 CC11
4J029 AA07 AB01 AE18 CA03 CA04 CB04A FC17 FC29 GA13 GA17
GA66 HB06