

(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2005-99277

(P2005-99277A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1339	G02F 1/1339 500	2H025
G03F 7/38	G03F 7/38 511	2H089
// G03F 7/004	G03F 7/004 512	2H096

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-331463 (P2003-331463)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年9月24日 (2003.9.24)	(72) 発明者	野尻 剛 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	向 郁夫 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		(72) 発明者	吉田 健 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		Fターム(参考)	2H025 AB11 AB13 AB17 BC14 BC32 BC42 CA01 CA27 CA28 CB13 CB14 CB43
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置用スペーサー及びこれの製造方法、並びにこれを製造するための感光性樹脂組成物及び感光性エレメント

(57) 【要約】

【課題】 熱膨張係数に起因する低温発泡や表示ムラの抑制と硬度あるいは機械的強度に起因する液晶層ギャップ不均一による表示ムラの抑制を両立でき、表示ムラのない良好な表示品質でかつ歩留まりがよく、作業性に優れ、コスト低減に寄与し得る液晶表示装置の製造が可能な液晶表示装置用スペーサーを提供する。

【解決手段】 対向させて配設された基板間に液晶が封入された液晶表示装置の該液晶層の厚さを一定に保つために配設される液晶表示装置用スペーサーであり、該スペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成されている液晶表示装置用スペーサー。スペーサーは、感光性樹脂組成物を光硬化させて得られ、感光性樹脂組成物が、(a) バインダポリマー、(b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物及び(c) 活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有すると好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向させて配設された基板間に液晶が封入された液晶表示装置の該液晶層の厚さを一定に保つために配設される液晶表示装置用スペーサーであり、該スペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成されている液晶表示装置用スペーサー。

【請求項 2】

スペーサーが、感光性樹脂組成物を光硬化させて得られる請求項 1 記載の液晶表示装置用スペーサー。

【請求項 3】

感光性樹脂組成物が、(a) バインダポリマー、(b) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物及び(c) 活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる請求項 2 記載の液晶表示装置用スペーサー。 10

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 記載の液晶表示装置用スペーサーに使用される感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムの凹凸形状面上に、感光性樹脂組成物の層を有してなる液晶表示装置用スペーサーに使用される感光性エレメント。

【請求項 6】

感光性樹脂組成物が、(a) バインダポリマー、(b) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物及び(c) 活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有する請求項 5 記載の感光性エレメント。 20

【請求項 7】

(I) 基板上に、請求項 4 記載の感光性樹脂組成物の層を形成する工程、(II) 感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程、(III) 加熱することにより凹凸形状を形成する工程、(IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程及び(V) パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程、を少なくとも含む上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーの製造方法。

【請求項 8】

(I) 基板上に、請求項 4 記載の感光性樹脂組成物の層を形成する工程、(I') 微小な凹凸形状面を有する型を、凹凸形状面が前記感光性樹脂組成物の層に接するようにして圧着する工程、(II) 感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程、(IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程及び(V) パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程、を少なくとも含む上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーの製造方法。 30

【請求項 9】

(I'') 基板上に、請求項 5 または 6 記載の感光性エレメントを、感光性樹脂組成物の層が前記基板に接するようにして積層する工程、(II) 感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程、(IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程、(V) パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程、を少なくとも含む上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーの製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置用スペーサー及びこれの製造方法、並びにこれを製造するための感光性樹脂組成物及び感光性エレメントに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶カラーテレビ、液晶カラー表示のコンピューターなどが実用化されているが、これらの液晶表示装置は、透明電極等を設けたガラス等の透明な基板間に1～10μm程度の間隙（ギャップ）を設けて、その間隙に液晶物質を封入し、電極間に印加した電圧により液晶物質を配向させ、画像を表示する仕組みになっている。このような液晶表示装置において、液晶層のギャップが変化すると表示ムラやコントラスト異常となるため、均一な粒径分布を持つ球状のガラスビーズまたは樹脂ビーズを液晶層に配し、液晶層のギャップを一定に保持するためのスペーサーが必要とされている。

しかしながら、このような球状のガラスビーズや樹脂ビーズのスペーサーは、一般に、対向する基板間の液晶層に散布されているだけで、基板に対して固定されていないため、スペーサーの分布にバラツキが生じて表示ムラが発生したり、液晶表示装置の振動によりスペーサーが移動して配向異常領域が大きくなったり、配向膜面にダメージを与える等の問題があった。また、このような球状のガラスビーズや樹脂ビーズのスペーサーは、液晶表示装置の表示部分にも散布されているため、コントラストを低下させ、表示品質を低下させる等の問題があった。

10

20

30

【0003】

これらの問題を改良する方法として、特許文献1～3には、一方の基板上に紫外線硬化型樹脂を塗布、乾燥後、露光・現像を行なうことでスペーサーを形成する方法が開示されている。また、特許文献4には、あらかじめ光硬化性樹脂塗液を塗布したフィルムを使用し、これを転写した後に、露光・現像でパターンニングを行い、スペーサーを形成する方法が開示されている。これらの方法で形成されたスペーサーは、柱状スペーサーあるいは感光性スペーサーと呼ばれ、前記の球状のガラスビーズや樹脂ビーズを用いた場合に発生していた表示ムラ、配向異常及びコントラスト低下等の問題点を解消し得る手段として提案されている。

しかしながら、従来の材料及び方法で形成された柱状スペーサーあるいは感光性スペーサーを液晶表示装置に適用した場合、常温で製造された液晶表示装置が輸送中等に極低温に冷却されると、液晶が収縮させられても液晶層のギャップが収縮しないために液晶層内に空洞（低温発泡）が生じる。また、反対に、常温で製造された液晶表示装置が輸送中等に高温下にさらされると、液晶が膨張してもスペーサーが同様の膨張率で膨張しないために、液晶表示装置画面内で液晶層のギャップが不均一化し、表示ムラが顕著なものとなる。つまり、液晶と柱状スペーサー（あるいは感光性スペーサー）の熱膨張係数が同等ではないために、このような低温発泡や表示ムラが生じてしまう。

【0004】

そこで、液晶と柱状スペーサーの熱膨張係数をできるだけ同等にする手段、例えば、柱状スペーサーの硬度あるいは機械的強度を低下させ、熱変化に対する柔軟性を向上させることによって、このような問題を解決する試みがなされてきた。

しかしながら、このように柱状スペーサーの硬度あるいは機械的強度を低下させると、例えば、テレビやパソコン等の大型画面液晶表示装置の場合には、液晶表示装置画面内で液晶層のギャップを均一に保つことが困難となり、表示ムラが顕著になって、実用に耐えられなくなってしまう。

したがって、柱状スペーサーあるいは感光性スペーサーを液晶表示装置に適用する場合、従来の材料及び方法では、熱膨張係数に起因する低温発泡や表示ムラの解決と硬度あるいは機械的強度に起因する液晶層ギャップ不均一による表示ムラの解決を両立することが困難であった。

40

【0005】

【特許文献1】特開平3-89320号公報

【特許文献2】特開平10-168134号公報

【特許文献3】特開平11-133600号公報

【特許文献4】特開平11-174461号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

本発明の目的は、熱膨張係数に起因する低温発泡や表示ムラの抑制と硬度あるいは機械的強度に起因する液晶層ギャップ不均一による表示ムラの抑制を両立でき、表示ムラのない良好な表示品質でかつ歩留まりのよい液晶表示装置の製造が可能な液晶表示装置用スペーサーを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の効果に加えて、さらに作業性に優れ、かつコスト低減に寄与し得る液晶表示装置用スペーサーを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の効果を実現するために好適な感光性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の効果を実現するために好適であり、作業性に優れ、かつコスト低減に寄与し得る感光性エレメントを提供することにある。 10

本発明の他の目的は、上記の効果を実現する液晶表示装置用スペーサーを歩留まり良く製造でき、作業性に優れた液晶表示装置用スペーサーの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、対向させて配設された基板間に液晶が封入された液晶表示装置の該液晶層の厚さを一定に保つために配設される液晶表示装置用スペーサーであり、該スペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成されている液晶表示装置用スペーサーに関する。

また、本発明は、スペーサーが、感光性樹脂組成物を光硬化させて得られる前記液晶表示装置用スペーサーに関する。 20

また、本発明は、感光性樹脂組成物が、(a) バインダポリマー、(b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物及び(c) 活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる前記液晶表示装置用スペーサーに関する。

また、本発明は、前記液晶表示装置用スペーサーに使用される感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムの凹凸形状面上に、感光性樹脂組成物の層を有してなる液晶表示装置用スペーサーに使用される感光性エレメントに関する。

また、本発明は、感光性樹脂組成物が、(a) バインダポリマー、(b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物及び(c) 活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有する前記感光性エレメントに関する。 30

また、本発明は、(I) 基板上に、前記感光性樹脂組成物の層を形成する工程、(II) 感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程、(III) 加熱することにより凹凸形状を形成する工程、(IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程及び(V) パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程、を少なくとも含む上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーの製造方法に関する。

また、本発明は、(I) 基板上に、前記感光性樹脂組成物の層を形成する工程、(I') 微小な凹凸形状面を有する型を、凹凸形状面が前記感光性樹脂組成物の層に接するようにして圧着する工程、(II) 感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程、(IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程及び(V) パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程、を少なくとも含む上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーの製造方法に関する。 40

また、本発明は、(I'') 基板上に、前記感光性エレメントを、感光性樹脂組成物の層が前記基板に接するようにして積層する工程、(II) 感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程、(IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程、(V) パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程、を少なくとも含む上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーの製造方法に関する。

また、本発明は、対向させて配設された基板間に流動性を有する物質が封入された表示 50

装置の該物質層の厚さを一定に保つために配設される表示装置用スペーサーであり、該スペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成されている表示装置用スペーサーに関する。

【発明の効果】

【0008】

請求項1記載の液晶表示装置用スペーサーは、熱膨張係数に起因する低温発泡や表示ムラの抑制と硬度あるいは機械的強度に起因する液晶層ギャップ不均一による表示ムラの抑制を両立でき、これによって表示ムラのない良好な表示品質で、かつ歩留まりよく液晶表示装置を製造できるものである。

請求項2記載の液晶表示装置用スペーサーは、前記の効果に加えて、さらに作業性に優れた液晶表示装置を製造できるものである。

請求項3記載の液晶表示装置用スペーサーは、前記の効果に加えて、さらにコスト低減に寄与し得る液晶表示装置を製造できるものである。

請求項4記載の感光性樹脂組成物は、前記の効果を有する液晶表示装置用スペーサーを好適に製造できるものである。

請求項5及び6記載の感光性エレメントは、前記の効果を達成するために好適であり、作業性に優れ、かつコスト低減に寄与し得る液晶表示装置用スペーサーを製造できるものである。

請求項7、8及び9記載の液晶表示装置用スペーサーの製造方法は、上記の効果を有する液晶表示装置用スペーサーを歩留まり良く製造でき、作業性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の液晶表示装置用スペーサーは、対向させて配設された基板間に液晶が封入された液晶表示装置で、該液晶層の厚さを一定に保つために配設された液晶表示装置用スペーサーであって、該スペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成されている特徴を有する。ここで、液晶層の厚さは、その絶対値が使用温度で変動するため、液晶層の厚さを一定に保つということとは、ある温度で設計された液晶層の厚さが、液晶表示装置有効画面内で均一に保たれていることを表す。

【0010】

本発明の液晶表示装置用スペーサーの上面に形成されている微小な凹凸は、液晶表示装置用スペーサーの上面に形成されていれば、特に制限はなく、凹凸の最大段差が $0.05\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.07\sim 2\mu\text{m}$ であればさらに好ましく、 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であれば特に好ましく、 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ であれば極めて好ましい。この最大段差が $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、液晶表示装置とした場合に、低温発泡及び表示ムラ抑制効果が十分に得られず、表示品質が低下する傾向がある。

また、本発明の液晶表示装置用スペーサーの上面に形成されている微小な凹凸のパターン形状は、特に制限はなく、例えば、無秩序なドーム状パターン、無秩序な曲線パターン、無秩序なラインパターン、無秩序なドットパターン、規則的なドーム状パターン、規則的な曲線パターン、規則的なラインパターン、規則的なドットパターン等を適用することができる。なお、この時のパターンの凹凸ピッチは、液晶表示装置用スペーサー上面の最大幅以下であれば特に制限はなく、一般的には、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であれば好ましく、 $0.5\sim 8\mu\text{m}$ であればさらに好ましく、 $0.7\sim 7\mu\text{m}$ であれば特に好ましく、 $1\sim 6\mu\text{m}$ であれば極めて好ましい。この凹凸ピッチが $0.1\mu\text{m}$ 未満あるいは $10\mu\text{m}$ を超えると、液晶表示装置とした場合に、低温発泡及び表示ムラ抑制効果が十分に得られず、表示品質が低下する傾向がある。

【0011】

本発明の液晶表示装置用スペーサーは、液晶層の厚さを一定に保つための十分な強度及び硬度を有し、かつスペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成されていれば、その組成に特に制限はなく、例えば、感光性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物、シロキサン系樹脂組成物等が挙げられ、その中でも、作業効率が高い、可視光線の透過率が高い等の観点

10

20

30

40

50

から感光性樹脂組成物が好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサーを構成する感光性樹脂組成物において、後述する方法の一例等で、スペーサー上面に微小な凹凸形状の表面が形成できれば、その組成に特に制限はなく、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ポリイミド樹脂系等が挙げられ、その中でも、特に可視光線の透過率が高い、材料が比較的安価であるとの観点から、(a) バインダポリマー、(b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物及び(c) 活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を有してなる感光性樹脂組成物等が好ましい。

【0012】

本発明における(a) バインダポリマーとしては、特に制限はなく、例えば、ビニル共重合体が挙げられ、ビニル共重合体に用いられるビニル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*iso*-プロピル、メタクリル酸*iso*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*iso*-ブチル、メタアクリル酸*iso*-ブチル、アクリル酸*sec*-ブチル、メタクリル酸*sec*-ブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸ペンチル、メタクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、メタクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、メタクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、メタクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸テトラデシル、メタクリル酸テトラデシル、アクリル酸ヘキサデシル、メタクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸エイコシル、メタクリル酸エイコシル、アクリル酸ドコシル、メタクリル酸ドコシル、アクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸シクロヘプチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸2-クロロエチル、メタクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸2-フルオロエチル、メタクリル酸2-フルオロエチル、アクリル酸2-シアノエチル、メタクリル酸2-シアノエチル、スチレン、*o*-メチルスチレン、シクロヘキシルマレイミド、アクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、*N*-ビニルピロリドン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0013】

また、本発明における(a) バインダポリマーとしては、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、オキシラン環、酸無水物等の官能基を有するビニル共重合体に、少なくとも1個のエチレン性不飽和基と、オキシラン環、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基等の1個の官能基を有する化合物を付加反応させて得られる側鎖にエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性共重合体等を使用することもできる。

前記カルボキシル基、水酸基、アミノ基、オキシラン環、酸無水物等の官能基を有するビニル共重合体の製造に用いられる必須のビニル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、アクリル酸2-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、イソシアン酸エチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸等のカルボキシル基、水酸基、アミノ基、オキシラン環、酸無水物等の官能基を有するビニル単量体等が挙げられる。これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用される。

【0014】

このような側鎖にエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性共重合体の製造には必要に応じ、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、オキシラン環、酸無水物等の官能基を有するビニル単量体以外の前記ビニル単量体を共重合させることができ、これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用される。

10

また、側鎖にエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性共重合体のエチレン性不飽和基濃度は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ モル/g とすることが好ましく、 $2.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モル/g とすることがより好ましく、 $3 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ モル/g とすることが特に好ましい。このエチレン性不飽和基濃度が 1.0×10^{-4} モル/g 未満では、液晶表示装置用スペーサーとした場合に、表示品質確保のための硬度向上効果が十分に得られない傾向があり、 6.0×10^{-3} モル/g を超えると、側鎖にエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性共重合体を製造する際にゲル化を起こす傾向がある。

【0015】

本発明における (a) バインダポリマーの重量平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレン換算した値) は、耐熱性、塗布性、後述する液晶表示装置用スペーサー用感光性エレメントとした場合のフィルム性 (フィルム状の形態を保持する特性)、溶媒への溶解性及び後述する現像工程における現像液への溶解性等の観点から、1,000 ~ 300,000 とすることが好ましく、5,000 ~ 150,000 とすることがより好ましい。

20

本発明における (a) バインダポリマーは、後述する (IV) 現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程において、公知の各種現像液により現像可能となるように酸価を規定することができる。例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、トリエタノールアミン等のアルカリ水溶液を用いて現像する場合には、酸価を 50 ~ 260 mg KOH/g とすることが好ましい。この酸価が、50 mg KOH/g 未満では、現像が困難となる傾向があり、260 mg KOH/g を超えると、耐現像液性 (現像により除去されずにパターンとなる部分が、現像液によって侵されない性質) が低下する傾向がある。

30

また、水又はアルカリ水溶液と 1 種以上の界面活性剤とからなるアルカリ水溶液を用いて現像する場合には、酸価を、16 ~ 260 mg KOH/g とすることが好ましい。この酸価が、16 mg KOH/g 未満では、現像が困難となる傾向があり、260 mg KOH/g を超えると、耐現像液性が低下する傾向がある。

【0016】

本発明における (b) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物としては、例えば、多価アルコールに、 --- - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2 - ビス (4 - (ジ (メタ) アクリロキシポリエトキシ) フェニル) プロパン、グリシジル基含有化合物に、 --- - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、ノニルフェニルジオキシレン (メタ) アクリレート、 --- - クロロ - --- - ヒドロキシプロピル - --- - (メタ) アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、 --- - ヒドロキシエチル - --- - (メタ) アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、 --- - ヒドロキシプロピル - --- - (メタ) アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、(メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

40

【0017】

上記多価アルコールに、 --- - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が 2 ~ 14 であるポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレ

50

ート、プロピレン基の数が2～14であるポリ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トキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(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)、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ(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)アクリレート等が挙げられる。

10

【0018】

上記 1, 2 - 不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

上記 2, 2 - ビス(4 - (ジ(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2 - ビス(4 - (ジ(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 - (ジ(メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (ジ(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (ジ(メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)等が挙げられる。

20

【0019】

上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロキシ - 2 - ヒドロキシ - プロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。

【0020】

上記ウレタンモノマーとしては、例えば、1位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンジイソシアヌレート、エチレンオキシド変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド、プロピレンオキシド変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0021】

本発明における(c)活光性線により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4 - メトキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン(イルガキュア - 369、チバスペシャリティーケミカルズ(株)商品名)、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(イルガキュア - 907、チバスペシャリティーケミカルズ(株)商品名)等の芳香族ケトン、2 - エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2 - tert - ブ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 - ベンズアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - メチルアントラキノン、1, 4 - ナフトキノン、9, 10 - フェナントラキノン、2 - メチル - 1, 4 - ナフトキノン、2, 3 - ジメチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエ

40

50

ーテル化合物、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。

また、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つの2,4,5-トリアリールイミダゾールに置換した置換基は同一でも相違していてもよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。また、フォトリソグラフィ工程における密着性及び感度の観点から、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体が好ましく、液晶表示装置用スペーサーとした場合の可視光線透過率の観点から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-オンがより好ましい。

10

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0022】

本発明における(a)バインダポリマーの使用量は、(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して、10~80重量部とすることが好ましく、20~75重量部とすることがより好ましく、25~73重量部とすることが特に好ましく、30~70重量部とすることが極めて好ましい。この使用量が10重量部未満では、塗布性あるいは後述する感光性エレメントとした場合のフィルム性が低下する傾向があり、80重量部を超えると、光硬化性あるいは耐熱性が低下する傾向がある。

20

【0023】

本発明における(b)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物の使用量は、(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して、10~80重量部とすることが好ましく、20~75重量部とすることがより好ましく、25~73重量部とすることが特に好ましく、30~70重量部とすることが極めて好ましい。この使用量が10重量部未満では、光硬化性あるいは耐熱性が低下する傾向があり、80重量部を超えると、塗膜性あるいは感光性エレメントとした場合のフィルム性が低下する傾向がある。

30

【0024】

本発明における(c)光重合開始剤の使用量は、(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して、0.05~20重量部とすることが好ましく、0.1~15重量部とすることがより好ましく、0.15~10重量部とすることが特に好ましい。この使用量が0.05重量部未満では、光硬化が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると、後述する(II)感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程において、感光性樹脂組成物の層の活性光線照射表面での活性光線の吸収が増大して、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

40

【0025】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、シランカップリング剤などの密着性付与剤、レベリング剤、可塑剤、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、酸化防止剤、香料、熱架橋剤、重合禁止剤等を(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0026】

本発明の感光性エレメントは、微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムの凹凸形状面上に、前記感光性樹脂組成物の層を有してなる。

50

本発明における凹凸形状面を有する支持体フィルムとしては、表面に凹凸形状を有していれば、特に制限はなく、公知のものを使用することができるが、基板上に感光性エレメントを貼り合わせる点及び後述する（I V）現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程の前に凹凸形状面を有する支持体フィルムをはく離する点で特に好適であるという理由から、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルフォン等を材質としたフィルムをベースフィルムとして用い、それをサンドブラスト処理等で直接凹凸形状面を設けて支持体フィルムとすること等が挙げられる。また、前記凹凸形状のパターンを制御できるという観点から、前述のポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルフォン等を材質としたベースフィルム上に光硬化性樹脂を塗布した後、微小な凹凸形状面を有する金型を圧着して活性光線を照射あるいは像的に照射して微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムとすること等も挙げられる。さらに、同様の観点から、前述のポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルフォン等を材質としたベースフィルム上に熱硬化性樹脂を塗布した後、微小な凹凸形状面を有する金型を圧着して加熱あるいは加熱圧着して微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムとすること等も挙げられる。

また、本発明における微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムの厚さとしては、特に制限はないが、5 ~ 100 μm 程度好ましい。

【0027】

本発明の感光性エレメントは、前記感光性樹脂組成物の層を構成する各成分を溶媒に均一に溶解又は分散した溶液を、微小な凹凸形状面を有する支持体フィルム上に塗布、乾燥し、感光性樹脂組成物の層を形成することにより得られる。

【0028】

本発明における感光性樹脂組成物の層を前記微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムに形成する方法としては、公知の塗布方法を用いることができ、例えば、ドクターブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ロールコーティング法、スクリーンコーティング法、スピナーコーティング法、インクジェットコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、グラビアコーティング法、カーテンコーティング法、ダイコーティング法等が挙げられる。

本発明における感光性樹脂組成物の層の厚さは、液晶表示装置とした場合の電気的特性あるいは液晶の配向特性を考慮して、0.1 ~ 20 μm とすることが好ましく、0.3 ~ 15 μm とすることがより好ましく、0.5 ~ 10 μm とすることが特に好ましい。

また、本発明における感光性樹脂組成物の層の粘度は、後述するロール状の感光性エレメントとした場合に、感光性エレメントの端面から感光性樹脂組成物がしみ出すことを1カ月以上防止する点及び感光性エレメントを切断する際に、感光性樹脂組成物の破片が基板に付着して引き起こされる露光不良や現像残り等を防止する点から、30 において、15 ~ 100 $\text{MPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、20 ~ 90 $\text{MPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、25 ~ 80 $\text{MPa}\cdot\text{s}$ であることが特に好ましい。

なお、粘度は、直径7mm、厚さ2mmの該感光性樹脂組成物試料の厚さ方向に、30及び80 で1.96 $\times 10^{-2}$ Nの荷重を加えて厚さの変化速度を測定し、この変化速度からニュートン流体を仮定して粘度に換算した値である。

【0029】

本発明の感光性エレメントは、感光性樹脂組成物の層の上に、必要に応じて、さらにカバーフィルムが積層されていてもよい。

上記カバーフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等からなる厚さ5 ~ 100 μm 程度のフィルムが挙げられる。

このようにして得られる感光性エレメントは、ロール状に巻いて保管し、あるいは使用できる。

【0030】

以下、本発明の感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用いて、液晶表示装置におけ

る液晶表示装置用スペーサー製造方法の一例を説明する。

〔(Ⅰ)基板上に、感光性樹脂組成物の層を形成する工程〕

本発明で使用される基板は、特に制限はなく、例えば、セラミック板、プラスチック板、ガラス板等が挙げられる。この基板には、絶縁層、ブラックマトリックスの層、カラーフィルターの層、ITO等の電極、TFT等が設けられていてもよい。

本発明において、基板上に、感光性樹脂組成物の層を形成する方法としては、本発明の感光性樹脂組成物を構成する各成分を溶解又は分散可能な溶剤に、溶解又は混合させることにより、均一に分散した溶液とし、前記基板上に、塗布、乾燥する方法等が挙げられる。

本発明における塗布方法としては、公知の塗布方法を用いることができ、前述の感光性エレメントを製造する際に微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムに前記感光性樹脂組成物の層を塗布する方法を全て用いることができる。

塗布後の乾燥温度は、60～130 とすることが好ましく、乾燥時間は、1分～1時間とすることが好ましい。

本発明における感光性樹脂組成物の層の厚さは、液晶表示装置とした場合の電気的特性及び液晶の配向特性を考慮して、0.1～20 μm とすることが好ましく、0.3～15 μm とすることがより好ましく、0.5～10 μm とすることが特に好ましい。

このようにして、本発明の感光性樹脂組成物の層を基板上に積層することができる。

また、本発明において、後述する(Ⅱ)加熱することにより凹凸形状を形成する工程によって、感光性樹脂組成物の層表面に微小な凹凸形状を形成するのではなく、前記感光性エレメントを使用して感光性樹脂組成物の層表面に微小な凹凸形状を形成する方法において、基板上に感光性樹脂組成物の層を形成するための他の方法としては、(Ⅰ')基板上に、感光性樹脂組成物の層が接するように前記感光性エレメントを積層する工程等が挙げられる。

【0031】

〔(Ⅰ')基板上に、感光性樹脂組成物の層が接するように前記感光性エレメントを積層する工程〕

本発明において、基板上に、感光性樹脂組成物の層が接するように前記感光性エレメントを積層する方法としては、感光性樹脂組成物の層にカバーフィルムが接して存在しているときは、そのカバーフィルムを除去後、基板上に感光性樹脂組成物の層が接するように、圧着ロールで圧着させること等により行うことができる。

上記圧着ロールは、加熱圧着できるように加熱手段を備えたものであってもよく、加熱圧着する場合の加熱温度は、10～180 とすることが好ましく、20～160 とすることがより好ましく、30～150 とすることが特に好ましい。この加熱温度が、10未満では、感光性樹脂組成物の層と基板との密着性が低下する傾向があり、180を超えると、感光性樹脂組成物の層の構成成分が熱硬化あるいは熱分解する傾向がある。

また、加熱圧着時の圧着圧力は、線圧で50～1 $\times 10^5$ N/mとすることが好ましく、2.5 $\times 10^2$ ～5 $\times 10^4$ N/mとすることがより好ましく、5 $\times 10^2$ ～4 $\times 10^4$ N/mとすることが特に好ましい。この圧着圧力が、50 N/m未満では、感光性樹脂組成物の層と基板との密着性が低下する傾向があり、1 $\times 10^5$ N/mを超えると、基板が破壊される傾向がある。

感光性エレメントを前記のように加熱すれば、基板を予熱処理することは必要ではないが、感光性樹脂組成物の層と基板との密着性をさらに向上させる点から、基板を予熱処理することが好ましい。この時の予熱温度は、30～180 とすることが好ましい。

このようにして、本発明の感光性エレメントの感光性樹脂組成物の層を基板上に積層することができる。

【0032】

〔(Ⅱ)感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する工程〕

本発明において、感光性樹脂組成物の層に活性光線を像的に照射する方法としては、基板上に積層された前記感光性樹脂組成物の層にフォトマスクを介して、公知の活性光線を

照射する方法等が挙げられる。この時、前記感光性エレメントを使用して、基板上に感光性樹脂組成物の層を形成した場合には、この感光性樹脂組成物の層上の微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムを除去した後に、活性光線を像的に照射することもできるが、前記支持体フィルムが存在する場合には、この支持体フィルムも介して活性光線が照射されることとなる。

上記活性光線としては、公知の活性光源が使用でき、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等が挙げられ、紫外線を有効に放射するものであれば特に制限されない。

【0033】

〔(III)加熱することにより凹凸形状を形成する工程〕

本発明において、加熱することにより凹凸形状を形成する方法としては、熱風放射、赤外線照射加熱等の公知の方法が挙げられ、基板上に形成された感光性樹脂組成物の層が有効に加熱される方法であれば特に制限されない。

加熱時の温度は、40～300 とすることが好ましく、50～290 とすることがより好ましく、60～280 とすることが特に好ましく、70～270 とすることが極めて好ましい。この加熱温度が、40 未満では、凹凸を形成する効果が不十分となる傾向があり、300 を超えると、感光性樹脂組成物の層の構成成分が熱分解する傾向がある。

このようにして、活性光線を像的に照射された感光性樹脂組成物の層は、表面に凹凸形状が形成されることとなる。

また、本発明において、前述の(III)加熱することにより凹凸形状を形成する工程を行わず、(I)基板上に、感光性樹脂組成物の層を形成する工程を行なった後、感光性樹脂組成物の層表面に微小な凹凸形状を形成する他の方法としては、(I')微小な凹凸形状面を有する型を、凹凸形状面が前記感光性樹脂組成物の層に接するようにして圧着する工程等が挙げられる。

【0034】

〔(I')微小な凹凸形状面を有する型を、凹凸形状面が前記感光性樹脂組成物の層に接するようにして圧着する工程〕

本発明において、微小な凹凸形状面を有する型を、凹凸形状面が前記感光性樹脂組成物の層に接するようにして圧着する方法としては、前記感光性樹脂組成物の層上に、前述の微小な凹凸形状面を有する支持体フィルムの凹凸形状面が接するようにして、圧着ロールを用いて圧着する方法、あるいは微小な凹凸形状面を有する金型の凹凸形状面が接するようにして、圧着する方法等が挙げられる。この時の圧着方法としては、前述の(I'')基板上に、感光性樹脂組成物の層が接するように前記感光性エレメントを積層する工程で用いられる方法を全て適用することができる。

このようにして、基板上に形成された感光性樹脂組成物の層表面に凹凸形状が形成されることとなる。

【0035】

〔(IV)現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程〕

本発明における現像方法としては、アルカリ水溶液、水系現像液、有機溶剤等の公知の現像液を用いて、スプレー、シャワー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像を行い、不要部を除去する方法等が挙げられ、中でも、環境、安全性の観点からアルカリ水溶液を用いることが好ましいものとして挙げられる。

上記アルカリ水溶液の塩基としては、水酸化アルカリ(リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等)、炭酸アルカリ(リチウム、ナトリウム又はカリウムの炭酸塩若しくは重炭酸塩等)、アルカリ金属リン酸塩(リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等)、アルカリ金属ピロリン酸塩(ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等)、水酸化テトラメチルアンモニウム、トリエタノールアミンなどが挙げられ、中でも、水酸化テトラメチルアンモニウム等が好ましいものとして挙げられる。

10

20

30

40

50

現像温度及び時間は、本発明における感光性樹脂組成物の層の現像性に合わせて調整することができる。

また、アルカリ水溶液中には、界面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させることができる。

また、現像後、光硬化後の感光性樹脂組成物の層に残存したアルカリ水溶液の塩基を、有機酸、無機酸又はこれらの酸水溶液を用いて、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により酸処理（中和処理）することができる。

さらに、酸処理（中和処理）の後、水洗する工程を行うこともできる。

【0036】

〔（V）パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する工程〕

本発明において、パターンを形成した感光性樹脂組成物の層を加熱する方法としては、熱風放射、赤外線照射加熱等の公知の方法が挙げられ、基板上にパターンが形成された感光性樹脂組成物の層が有効に加熱される方法であれば特に制限されない。

加熱時の温度は、140～300 とすることが好ましく、150～290 とすることがより好ましく、160～280 とすることが特に好ましい。この加熱温度が、140 未満では、熱硬化の効果が不十分となる傾向があり、300 を超えると、感光性樹脂組成物の層の構成成分が熱分解する傾向がある。

また本発明において、パターンを形成した感光性樹脂組成物の層の基板密着性を向上させること、耐薬品性を向上させること等を目的に、前述の（IV）工程後、パターンを形成した感光性樹脂組成物の層に活性光線を照射する工程を行うことができる。

本発明において、パターンを形成した感光性樹脂組成物の層に活性光線を照射する方法としては、基板上にパターンが形成された感光性樹脂組成物の層に公知の活性光線が有効に照射される方法であれば特に制限されない。

また、本発明における活性光線としては、前述の（II）工程で使用できる公知の活性光源が挙げられ、紫外線等を有効に放射するものであれば特に制限されない。

この時の、活性光線の照射量は、通常、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ であり、照射の際に、加熱を伴うこともできる。この活性光線照射量が、 $1 \times 10^2 \text{ J/m}^2$ 未満では、光硬化の効果が不十分となる傾向があり、 $1 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ を超えると、感光性樹脂組成物の層が変色する傾向がある。

【0037】

以上に挙げた方法により、液晶表示装置に好適な上面に微小な凹凸形状の表面が形成されている液晶表示装置用スペーサーを形成することができる。

本発明の液晶表示装置用スペーサー、感光性樹脂組成物及び感光性エレメントは、液晶表示装置の用途に限定されるものではなく、例えば、エレクトロクロミックディスプレイや電子ペーパー等、対向する基板間に流動性を有する物質の層を構成してなる表示装置等のスペーサー用途にも好適に使用することができる。

【実施例】

【0038】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0039】

製造例 1

〔バインダポリマー溶液（a-1）の作製〕

攪拌機、還流冷却機、不活性ガス導入口及び温度計を備えたフラスコに、表 1 に示す（1）を仕込み、窒素ガス雰囲気下で 80 に昇温し、反応温度を 80 ± 2 に保ちながら、表 1 に示す（2）を 4 時間かけて均一に滴下した。（2）の滴下後、 80 ± 2 で 6 時間攪拌を続け、重量平均分子量が約 30,000 のバインダポリマーの溶液（固形分 35 重量%）（a-1）を得た。

【0040】

10

20

30

40

【表 1】

材料	配合量	
(1)	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	190重量部
(2)	メタクリル酸	10重量部
	メタクリル酸 n-ブチル	1重量部
	メタクリル酸ベンジル	74重量部
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	15重量部
	2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2.5重量部

10

【0041】

製造例 2

〔バインダポリマー溶液 (a-2) の作製〕

攪拌機、還流冷却機、不活性ガス導入口及び温度計を備えたフラスコに、表 2 に示す (1) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で 80 に昇温し、反応温度を 80 ± 2 に保ちながら、表 1 に示す (2) を 4 時間かけて均一に滴下した。(2) の滴下後、80 ± 2 で 6 時間攪拌を続け、重量平均分子量が約 30,000 のバインダポリマーの溶液 (固形分 35 重量%) (a-2) を得た。

20

【0042】

【表 2】

材料	配合量	
(1)	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	190重量部
(2)	メタクリル酸	10重量部
	メタクリル酸ジシクロペンタニル (日立化成工業(株)製、商品名FA-513M)	45重量部
	メタクリル酸ベンジル	30重量部
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	15重量部
	2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2.5重量部

30

【0043】

実施例 1

〔感光性樹脂組成物溶液 (V-1) の作製〕

表 3 に示す材料を、攪拌機を用いて 15 分間混合し、感光性樹脂組成物溶液 (V-1) を作製した。

40

【0044】

【表 3】

材料	配合量
製造例 1 で得られたバインダポリマー溶液 (a - 1)	1 8 5 . 7 重量部 (固形分 6 5 重量部)
ペンタエリスリトールトリアクリレート	3 5 重量部
2 - (2 - クロロフェニル) - 1 - [2 - (2 - クロロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニル - 1 , 3 - ジアゾール - 2 - イル] - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール	2 . 1 重量部
N , N ' - テトラエチル - 4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン	0 . 3 3 重量部
メルカプトベンゾイミダゾール	0 . 2 5 重量部
γ - メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン	8 重量部
メチルエチルケトン	5 0 重量部

10

【 0 0 4 5 】

〔液晶表示装置における液晶表示装置用スペーサーの製造〕

得られた感光性樹脂組成物溶液 (V - 1) を厚さ 1 mm のガラス基板の上に塗布し、スピンコーターを使用して、1 4 0 0 回転 / 分で回転塗布して、ホットプレート上で 9 0 、 5 分間乾燥して、溶剤を除去し、膜厚 4 . 5 μ m の感光性樹脂組成物の層を形成した。

次いで、得られた感光性樹脂組成物の層に、活性光線透過部の直径が 1 0 μ m であり、この活性光線透過部内において、線幅 2 μ m 、ピッチ 4 μ m の活性光線遮光部が不規則的な曲線でパターンニングされたフォトマスクを用い、平行光線露光機 (オーク製作所 (株) 製、E X M 1 2 0 1) を使用して、フォトマスクと感光性樹脂組成物の層表面との間に 1 5 0 μ m のギャップを設けて、フォトマスク面垂直上方より露光量 $5 \times 1 0 ^ 2 \text{ J / m } ^ 2$ で (i 線 (波長 3 6 5 nm) における測定値) 、紫外線を像的に照射した。

次いで、1 2 0 で 3 0 分間のボックス型乾燥機で加熱して、感光性樹脂組成物の層上面に前記フォトマスクのパターンに対応した微小な凹凸形状を形成した。また、S L O A N Technology 社製の D E K T A K 3 S T 表面形状測定装置を使用して、微小な凹凸形状の段差を触針測定 (測定条件は、走査速度 : $1 . 6 7 \times 1 0 ^ - 2 \text{ mm / s}$ 、測定点数 : 1 0 点 / μ m) したところ、微小な凹凸形状の最大凹凸段差は、1 μ m であった。

次いで、0 . 5 重量 % の界面活性剤が含有した 0 . 5 重量 % 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、3 0 で 4 0 秒間スプレー現像して、感光性樹脂組成物の層を選択的に除去して液晶表示装置用スペーサーのパターンを形成した。

得られた液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、光硬化した感光性樹脂組成物からなり、上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーのパターンが基板から剥がれることなく、上面の直径が 1 0 μ m 、底面の直径が 1 2 μ m 、高さが 4 μ m の円柱状の形状で良好に形成されていた。

次いで、2 3 0 で 3 0 分間、ボックス型乾燥機で加熱し、同様に液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、厚さ 3 . 2 μ m で同様のパターン形状が良好に保持されていた。

【 0 0 4 6 】

実施例 2

〔液晶表示装置における液晶表示装置用スペーサーの製造〕

実施例 1 で得られた感光性樹脂組成物溶液 (V - 1) を厚さ 1 mm のガラス基板の上に塗布し、スピンコーターを使用して、1 4 0 0 回転 / 分で回転塗布して、ホットプレート上で 9 0 、 5 分間乾燥して、溶剤を除去し、膜厚 4 . 5 μ m の感光性樹脂組成物の層を形成した。

次いで、厚さ 5 0 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線硬化性アクリル樹脂 (日立化成工業 (株) 製ヒタロイド 7 6 6 1 / チバスペシャルティーカーケミカルズ

50

社製ダロキュア 1173 = 100 / 5 (重量部) を膜厚 5 μm になるようにコンマコーターを用いて塗布した後、最大凹凸段差が 0.5 μm で、平均直径が 2 μm のドーム状凸部が無秩序に配置されたパターンであり、微小な凹凸形状表面が形成された金属製のロール状原盤を前記紫外線硬化性アクリル樹脂層に押し当てて紫外線を照射し、前記紫外線硬化性アクリル樹脂を光硬化させた後、ロール状原盤を分離して、微小な凹凸形状表面が形成された紫外線硬化性アクリル樹脂層を得て、これを微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムとした。

【0047】

次いで、得られた前記感光性樹脂組成物の層上に、前記微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムの微小な凹凸形状面が接するようにラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名 HLM-1500 型)を用いて、ロール温度 120、基板送り速度 1 m/分、圧着圧力(シリンダ圧力) 4×10^5 Pa (厚さが 1 mm、縦 10 cm x 横 10 cm の基板を用いたため、この時の線圧は 9.8×10^3 N/m) の条件でラミネートして、ガラス基板上に、感光性樹脂組成物の層及び支持体フィルムが積層された基板を作製した。

次いで、得られた感光性樹脂組成物の層に、活性光線透過部の直径が 10 μm でパターンニングされたフォトマスクを用い、平行光線露光機(オーク製作所(株)製、EXM1201)を使用して、フォトマスクと感光性樹脂組成物の層表面との間に 150 μm のギャップを設けて、フォトマスク面垂直上方より露光量 5×10^2 J/m² で(i 線(波長 365 nm)における測定値)、紫外線を像的に照射した。

次いで、感光性樹脂組成物の層上に積層されている支持体フィルムを除去し、0.5 重量%の界面活性剤が含有した 0.5 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、30 で 40 秒間スプレー現像して、感光性樹脂組成物の層を選択的に除去して液晶表示装置用スペーサーのパターンを形成した。

得られた液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、光硬化した感光性樹脂組成物からなり、上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーのパターンが基板から剥がれることなく、上面の直径が 10 μm 、底面の直径が 12 μm 、高さが 4 μm の円柱状の形状で良好に形成されていた。また、液晶表示装置用スペーサー上面には、前記微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムの凹凸形状パターンに対応した微小な凹凸形状を形成されていた。また、実施例 1 と同様にして、微小な凹凸形状の段差を触針測定したところ、微小な凹凸形状の最大凹凸段差は、0.5 μm であった。

次いで、230 で 30 分間、ボックス型乾燥機で加熱し、同様に液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、厚さ 3.2 μm で同様のパターン形状が良好に保持されていた。

【0048】

実施例 3

〔感光性エレメント(i)の作製〕

支持体フィルムとして、実施例 2 で得られた微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムを使用し、実施例 1 で得られた感光性樹脂組成物溶液(V-1)を支持体フィルム上にコンマコーターを用いて均一に塗布し、100 の熱風対流式乾燥機で 3 分間乾燥して溶剤を除去し、感光性樹脂組成物の層を形成した。得られた感光性樹脂組成物の層の厚さは 4 μm であった。

次いで、得られた感光性樹脂組成物の層の上に、さらに、25 μm の厚さのポリエチレンフィルムを、カバーフィルムとして張り合わせて、感光性エレメント(i)を作製した。

〔液晶表示装置における液晶表示装置用スペーサーの製造〕

得られた感光性エレメント(i)のポリエチレンフィルムをはがしながら、透明電極が形成された厚さ 1 mm のガラス基板上に、感光性樹脂組成物の層が接するようにラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名 HLM-1500 型)を用いて、ロール温度 120、基板送り速度 1 m/分、圧着圧力(シリンダ圧力) 4×10^5 Pa (厚さが 1 mm、縦

10

20

30

40

50

10 cm x 横 10 cm の基板を用いたため、この時の線圧は $9.8 \times 10^3 \text{ N/m}$ の条件でラミネートして、ガラス基板上に、感光性樹脂組成物の層及び支持体フィルムが積層された基板を作製した。

次いで、得られた感光性樹脂組成物の層に、活性光線透過部の直径が $10 \mu\text{m}$ でパターンニングされたフォトマスクを用い、平行光線露光機（オーク製作所（株）製、EXM1201）を使用して、フォトマスクと感光性樹脂組成物の層表面との間に $150 \mu\text{m}$ のギャップを設けて、フォトマスク面垂直上方より露光量 $5 \times 10^2 \text{ J/m}^2$ で（i 線（波長 365 nm ）における測定値）、紫外線を像的に照射した。

次いで、感光性樹脂組成物の層上に積層されている支持体フィルムを除去し、0.5 重量%の界面活性剤が含有した 0.5 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、30 で 40 秒間スプレー現像して、感光性樹脂組成物の層を選択的に除去して液晶表示装置用スペーサーのパターンを形成した。

得られた液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、光硬化した感光性樹脂組成物からなり、上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーのパターンが基板から剥がれることなく、上面の直径が $10 \mu\text{m}$ 、底面の直径が $12 \mu\text{m}$ 、高さが $4 \mu\text{m}$ の円柱状の形状で良好に形成されていた。また、液晶表示装置用スペーサー上面には、前記微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムの凹凸形状パターンに対応した微小な凹凸形状を形成されていた。また、実施例 1 と同様にして、微小な凹凸形状の段差を触針測定したところ、微小な凹凸形状の最大凹凸段差は、 $0.5 \mu\text{m}$ であった。

次いで、230 で 30 分間、ボックス型乾燥機で加熱し、同様に液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $3.2 \mu\text{m}$ で同様のパターン形状が良好に保持されていた。

【0049】

実施例 4

〔感光性樹脂組成物溶液（V-2）の作製〕

表 4 に示す材料を、攪拌機を用いて 15 分間混合し、感光性樹脂組成物溶液（V-2）を作製した。

【0050】

【表 4】

材料	配合量
製造例 2 で得られたバインダポリマー溶液 (a-2)	185.7 重量部 (固形分 65 重量部)
ペンタエリスリトールトリアクリレート	35 重量部
2-(2-クロロフェニル)-1-[2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジフェニル-1,3-ジアゾール-2-イル]-4,5-ジフェニルイミダゾール	2.1 重量部
N, N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.33 重量部
メルカプトベンゾイミダゾール	0.25 重量部
γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン	8 重量部
メチルエチルケトン	50 重量部

【0051】

〔感光性エレメント（ii）の作製〕

支持体フィルムとして、実施例 2 で得られた微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムを使用し、得られた感光性樹脂組成物溶液（V-2）を支持体フィルム上にコンマコーターを用いて均一に塗布し、100 の熱風対流式乾燥機で 3 分間乾燥して溶剤を除去し、感光性樹脂組成物の層を形成した。得られた感光性樹脂組成物の層の厚さは $4 \mu\text{m}$ であった。

次いで、得られた感光性樹脂組成物の層の上に、さらに、 $25\ \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンフィルムを、カバーフィルムとして張り合わせて、感光性エレメント (i i) を作製した。

【 0 0 5 2 】

〔液晶表示装置における液晶表示装置用スペーサーの製造〕

実施例 3 における感光性エレメント (i) をここで得られた感光性エレメント (i i) に代えた以外は、実施例 3 と同様にして、液晶表示装置用スペーサーのパターンを形成した。

得られた液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、光硬化した感光性樹脂組成物からなり、上面に微小な凹凸形状の表面が形成された液晶表示装置用スペーサーのパターンが基板から剥がれることなく、上面の直径が $10\ \mu\text{m}$ 、底面の直径が $12\ \mu\text{m}$ 、高さが $4\ \mu\text{m}$ の円柱状の形状で良好に形成されていた。また、液晶表示装置用スペーサー上面には、前記微小な凹凸形状の表面が形成された支持体フィルムの凹凸形状パターンに対応した微小な凹凸形状を形成されていた。また、実施例 1 と同様にして、微小な凹凸形状の段差を触針測定したところ、微小な凹凸形状の最大凹凸段差は、 $0.5\ \mu\text{m}$ であった。

次いで、 230°C で 30 分間、ボックス型乾燥機で加熱し、同様に液晶表示装置用スペーサーのパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $3.2\ \mu\text{m}$ で同様のパターン形状が良好に保持されていた。

【 0 0 5 3 】

実施例 5

実施例 4 で得られた液晶表示装置用スペーサー形成基板に液晶配向剤をスピンコート法により塗布し、 180°C で 30 分間、ボックス型乾燥機で乾燥して乾燥膜厚 $0.05\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

次いで、ナイロン製の布を巻きつけたロールを有するラビングマシンを用いて配向膜のラビング処理を行なった。

得られた基板の外縁に、ガラスファイバー入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、液晶表示装置用スペーサーが形成されておらずラビング処理された配向膜を有する対向板を一对の基板を液晶配向膜面が相対するように、またラビング方向が直行するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネマティック型液晶を充填した後、エポキシ樹脂接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側両面に偏向方向が各基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように偏光板を張り合わせ、液晶表示装置を作製した。

得られた液晶表示装置に電圧を印加し、表示品質を評価したところ、画面に表示ムラが認められず良好な表示品質であった。

また、得られた液晶表示装置を -40°C に冷却し、画面全体を光学顕微鏡で観察し、表示品質を評価したところ、液晶層中に低温発泡は認められず、良好な表示品質であった。

【 0 0 5 4 】

比較例 1

透明電極が形成された厚さ $1\ \text{mm}$ のガラス基板に液晶配向剤をスピンコート法により塗布し、 180°C で 30 分間、ボックス型乾燥機で乾燥して乾燥膜厚 $0.05\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

次いで、ナイロン製の布を巻きつけたロールを有するラビングマシンを用いて配向膜のラビング処理を行なった。

次いで、得られた基板上にスペーサーとして粒径 $5\ \mu\text{m}$ のマイクロパール S P - 2 0 5 (積水ファインケミカル製) を散布し、基板の外縁に、ガラスファイバー入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、液晶表示装置用スペーサーが形成されておらずラビング処理された配向膜を有する対向板を一对の基板を液晶配向膜面が相対するように、またラビング方向が直行するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネマティック型液晶を充填した後、エポキシ

10

20

30

40

50

樹脂接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側両面に偏向方向が各基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように偏光板を張り合わせ、液晶表示装置を作製した。

得られた液晶表示装置に電圧を印加し、表示品質を評価したところ、実施例 4 と同様に、画面に表示ムラが認められず良好な表示品質であった。

しかしながら、得られた液晶表示装置を - 40 に冷却し、画面全体を光学顕微鏡で観察し、表示品質を評価したところ、液晶層中に低温発泡が確認され、表示品質が劣るものであった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H089 LA02 LA10 LA12 MA03X NA14 NA15 NA17 PA06 PA07 QA12
QA14 QA16
2H096 AA23 AA27 BA05 BA20 EA02 FA01 GA08 HA01 JA03 JA04