

(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
2015年6月4日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/080147 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01) *G02F 1/1339* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081223
- (22) 国際出願日: 2014年11月26日(26.11.2014)
- (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 2013-246535 2013年11月28日(28.11.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAKUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 和義(YAMAMOTO Kazuyoshi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 小淵 香津美(OBUCHI Kazumi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

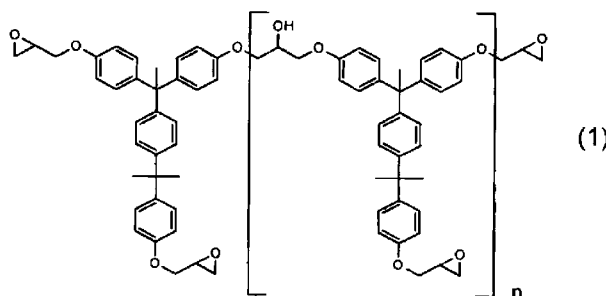
橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 Tokyo (JP).

- (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY CURABLE RESIN COMPOSITION, AND DISPLAY ELEMENT SPACER AND/OR COLOR FILTER PROTECTIVE FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、及びそれを用いた表示素子用スペーサー及び/またはカラーフィルター保護膜



(57) Abstract: Provided are an active energy ray curable resin composition capable of forming a display element spacer and a color filter protective film having exceptional heat-resistant transparency, flatness, flexibility, and toughness; and the display element spacer and the color filter protective film. This resin composition contains a reactive polycarboxylic acid compound (A), a reactive compound (B) other than compound (A), a photopolymerization initiator (C), and an organic solvent (D), compound (A) being obtained by causing the reactant of at least an epoxy resin (a) expressed by general formula (1) and a compound (b) having, in one molecule, one or more polymerizable ethylenic unsaturated groups and one or more carboxyl groups to react with a polybasic acid anhydride (d). (In the formula, n represents an integer 0-2).

(57) 要約: 耐熱透明性、平坦性、柔軟性、強靱性に優れた表示素子用スペーサー及びカラーフィルター保護膜を形成できる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物並びに表示素子用スペーサー及びカラーフィルター保護膜を提供する。本発明の樹脂組成物は、反応性ポリカルボン酸化合物(A)、該化合物(A)以外の反応性化合物(B)、光重合開始剤(C)及び有機溶剤(D)を含有し、該化合物(A)が、少なくとも、下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)と一分子中に1個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物(b)との反応物に、更に多塩基酸無水物(d)を反応させて得られるものである。(式中、nは0~2の正数を示す)



WO 2015/080147 A1



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：

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、及びそれを用いた表示素子用スペーサー及び／またはカラーフィルター保護膜

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、表示素子用スペーサー及び／またはカラーフィルター保護膜に関する。

背景技術

[0002] 表示デバイス用材料にはバインダーポリマー、光重合性モノマー及び光重合開始剤等から成る樹脂組成物が用いられてきた。近年、表示デバイス用材料『LCD、EL、PDP、FED（SED）、リアプロジェクションディスプレイ、電子ペーパー、あるいはデジタルカメラ等に利用される材料であり、特に表示素子、表示素子周りの材料』として、例えばカラー液晶表示装置（LCD）が急速に普及している。一般にカラー液晶表示装置は、カラーフィルターとTFT基板等の電極基板とを対向させて1～10 μ m程度の間隙部を設け、当該間隙部内に液晶化合物を充填し、その周囲をシール材で密封した構造をとっている。

[0003] カラーフィルターは、透明基板上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層と、各画素を形成するために通常、赤（R）、緑（G）、青（B）を所定順序に配列した着色層と、保護膜と、透明電極膜とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター及びこれと対向する電極基板の内面側には配向膜が設けられる。さらに間隙部には、カラーフィルターと電極基板の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとして一定粒子径を有するパールが分散、もしくはセルギャップに対応する高さを有する柱状またはストライプ状のスペーサーが形成されている。そして、各色に着色された画素それぞれの背後にある液晶層の光透過率を制御すること

によってカラー画像が得られる。このようなカラーフィルターはカラー液晶表示装置に限らず他の表示デバイスであるＥＬ、リアプロジェクションディスプレイ等にも用いられている。

[0004] 上記の着色層、保護膜及びスペーサーは、樹脂を用いて形成することができる。着色層は、各色の画素ごとに所定のパターンに形成する必要がある。保護膜は、シール部の密着性や密閉性を考慮すると、透明基板上の着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、スペーサーは、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。このため、硬化させたい領域をフォトマスクによって容易に限定することができる硬化性樹脂を用いて着色層、保護膜及び柱状スペーサーが形成されるようになった。

[0005] また、着色層や保護膜や柱状スペーサーを形成するために、硬化性樹脂の塗工面を露光した後で有機溶剤を使用して現像を行うと、取り扱い及び廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるので、硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後にアルカリ水溶液で現像できるようにした硬化性樹脂が開発されている。これらの用途には配向膜の形成、透明電極の形成時に高い温度（２００－２６０℃、もしくはそれ以上）がかかるため、非常に高い耐熱性、さらには特にカラーレジスト、スペーサーにおいては耐熱着色性に優れた物が求められている。

[0006] 特許文献１では、フォトスペーサー用及びカラーフィルター用感光性樹脂組成物のポリマー成分として、クレゾールノボラックエポキシ樹脂の酸変性エポキシアクリレートを第一級アミノ化合物で中和させて出来る感光性樹脂を使用している。しかし、このような第一級アミノ化合物の塩や水を含む組成物では、塗布性や平坦性が劣り、スリットコーター等の装置への適合性が十分であるとは言えない。

[0007] また、特許文献２では、フォトスペーサー用感光性樹脂組成物のポリマー成分として、クレゾールノボラックエポキシ樹脂やフェノールノボラックエポキシ樹脂の酸変性エポキシアクリレートを使用している。しかし、放射線

感度や現像性に劣り、十分満足できるレベルではないという課題があった。

[0008] 特許文献3では、カラーフィルターの保護膜あるいはフレキシブルプリント配線板用レジストインキ組成物のポリマー成分として、クレゾールノボラックエポキシ樹脂にアクリル酸、ジメチロールプロピオン酸を付加した反応物をカプロラクトン変性し、さらにテトラヒドロ無水フタル酸変性した活性エネルギー線硬化性樹脂を使用している。組成物の主成分であるポリマー成分は、現像性、可撓性に優れているが、フォトスペーサーとして要求される弾性回復率に劣るという課題があった。

特許文献4では、不飽和基含有ポリカルボン酸を含有する樹脂組成物がソルダーレジストに適していることが開示されているが、表示素子用スペーサーやカラーフィルター保護膜については全く記載がされていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開2004-109752号公報

特許文献2：日本国特開2007-010885号公報

特許文献3：日本国特開2004-300266号公報

特許文献4：日本国特許第2704661号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記の従来技術の問題点を改善し、現像性、硬化性、高速塗布性が良好な活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であり、耐熱透明性、平坦性、柔軟性、強靱性に優れた表示素子用スペーサー及びカラーフィルター保護膜を提供する事を目的とする。

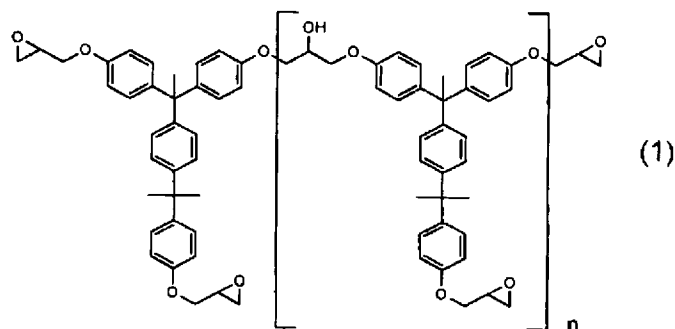
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは前記課題を解決するため、鋭意検討を行った結果、特定の化合物及び組成を有する樹脂組成物が前記課題を解決することを見だし、本発明に到達した。

[0012] 即ち、本発明は、

(1) 反応性ポリカルボン酸化合物 (A)、反応性ポリカルボン酸化合物 (A) 以外の反応性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) 及び有機溶剤 (D) を含有する表示素子用スペーサーまたはカラーフィルター保護膜用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって、反応性ポリカルボン酸化合物 (A) が、一般式 (1) で示されるエポキシ樹脂 (a) と一分子中に 1 個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と 1 個以上のカルボキシル基を有する化合物 (b)、及び必要に応じて一分子中に少なくとも 2 個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物 (c) との反応物 (E) に、更に多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる反応性ポリカルボン酸化合物 (A) である、該活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

[0013] [化1]



[0014] (式中、n は 0 ～ 2 の正数を示す)

(2) さらに本発明は、反応性ポリカルボン酸化合物 (A) が、一般式 (1) で示されるエポキシ樹脂 (a) と一分子中に 1 個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と 1 個以上のカルボキシル基を有する化合物 (b)、及び一分子中に少なくとも 2 個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物 (c) との反応物 (E) に、更に多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる反応性ポリカルボン酸化合物 (A) である、前記 (1) に記載の表示素子用スペーサーまたはカラーフィルター保護膜用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

(3) さらに本発明は、前記(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物から形成される表示素子用スペーサーに関する。

(4) さらに本発明は、前記(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物から形成されるカラーフィルター保護膜に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の反応性ポリカルボン酸化合物(A)を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、現像性に優れ、高い放射線感度を有し、耐熱透明性、平坦性、柔軟性、強靱性に優れた表示素子用スペーサー及びカラーフィルター保護膜を提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における反応性ポリカルボン酸化合物(A)は、一般式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)と一分子中に1個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物(b)、及び必要に応じて一分子中に少なくとも2個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物(c)との反応物(E)に、更に多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる。

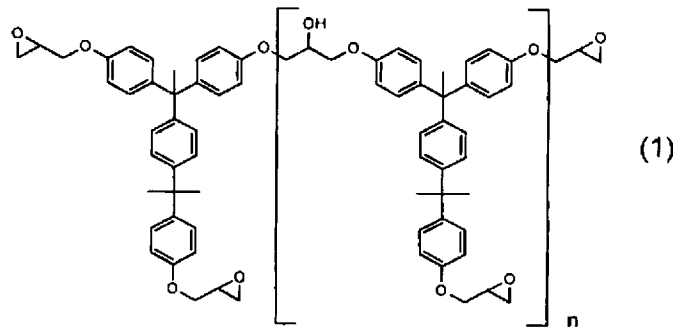
[0017] 即ち、本発明における反応性ポリカルボン酸化合物(A)は、エポキシ樹脂(a)と化合物(b)との反応物(E)に多塩基酸無水物(d)を反応させるか、若しくはエポキシ樹脂(a)と化合物(b)と化合物(c)との反応物(E)に多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる。

本発明においては、エポキシカルボキシレート化反応により、分子鎖中にエチレン性不飽和基と水酸基を導入することで、本発明の特徴が発揮されるものである。

[0018] 本発明における一般式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)は、(4-(1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-エチル) α , α -ジメチルベンジル)フェノール(以下、フェノール化合物(PA1)とする)とエピハロヒドリンを反応させて得られる。本エポキシ樹脂は、下記代表構造とし

て示される。

[0019] [化2]



[0020] (式中、 n は0～2の正数を示す)

[0021] 本エポキシ樹脂はTECMORE VG3101L（プリンテック製）、NC-6300C（日本化薬製）、NC-6300H（日本化薬製）等として、一般に入手が可能であるが、以下の製造法によっても得ることができる。

また、本発明において用いられるエポキシ樹脂（a）は常温で固体のものがより好ましい。本発明においては通常、軟化点が50～100℃、もしくは融点が50～190℃であるエポキシ樹脂（a）が使用されるが、軟化点が60～100℃、もしくは融点が60～190℃のものが好ましい。また、エポキシ当量が130～500 g/eq. のものが本発明においては通常用いられ得るが、好ましくは150～400 g/eq.、さらに好ましくは170～300 g/eq. である。エポキシ当量が小さすぎると硬く、もろくなりやすい傾向が強く、エポキシ当量が大きすぎる場合、硬度が出にくい、ガラス転移点が低くなることがある。

[0022] フェノール化合物（PA1）とエピハロヒドリンとの反応において使用するエピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン、 γ -メチルエピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン等が挙げられ、本発明においては、工業的に入手が容易なエピクロルヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は、フェノール化合物（PA1）の水酸基1モルに対し通常2～15モルであり、好ましくは4～10モルである。余り

過剰のエピハロヒドリンを使用すると生産性が悪いばかりではなく、製造されるエポキシ樹脂の軟化点が低くなり、プリプレグとした場合のタック性等に良い影響を与えないことがある。また、エピハロヒドリンの量が2モル以下であると、 n の値が大きくなってしまい製造中にゲル化しやすくなることもある。

[0023] 上記エポキシ化反応においては、アルカリ金属水酸化物を使用することが好ましい。該アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。なお、アルカリ金属水酸化物を、固形物として利用してもよいし、その水溶液として利用してもよい。例えば、アルカリ金属水酸化物を水溶液として使用する場合には、アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に、減圧下又は常圧下で連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液して水を除去し、エピハロヒドリンを反応系内に連続的に戻す方法によりエポキシ化反応を行うことができる。また固形を使用する場合、その取り扱いやすさ、溶解性等の問題からフレーク状の物を使用することが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、フェノール化合物（PA1）の水酸基1モルに対して通常0.90～1.5モルであり、好ましくは1.01～1.25モルであり、より好ましくは1.01～1.15モルである。

[0024] 上記エポキシ化反応においては、反応を促進するためにテトラ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ブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩や、テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルエチルブロマイド等の4級ホスホニウム塩を触媒として添加してもよい。これら4級塩の使用量は、フェノール化合物（PA1）の水酸基1モルに対し通常0.1～15gであり、好ましくは0.2～10gである。

[0025] 上記エポキシ化反応においては、メタノール、エタノール、イソプロピル

アルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが反応進行上好ましく、本発明においては特にその光学特性からアルコール類及び／またはエーテル類の使用が好ましい。

[0026] 上記アルコール類やエーテル類を使用する場合、その使用量は、エピハロヒドリンの使用量に対し通常2～50重量%であり、好ましくは4～20重量%である。一方、上記非プロトン性極性溶媒を用いる場合、その使用量は、エピハロヒドリンの使用量に対し通常5～100重量%であり、好ましくは10～80重量%である。

[0027] 上記エポキシ化反応において、反応温度は通常30～90℃であり、好ましくは35～80℃である。一方、反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間である。本反応は常圧でも減圧下でも構わず、減圧条件で水－エピハロヒドリンの共沸脱水条件で反応しても構わない。これらのエポキシ化反応の反応物は、水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去することにより精製され得る。また、更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収した反応物をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて、副生成物の閉環反応を行い、副生成物であるハロヒドリンの閉環を確実なものにすることが好ましい。

[0028] この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は、エポキシ化に使用したフェノール化合物（PA1）の水酸基1モルに対して通常0.01～0.3モルであり、好ましくは0.05～0.2モルである。また、反応温度は通常50～120℃であり、反応時間は通常0.5～2時間である。

[0029] 上記エポキシ化反応においては、反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明に使用できるエポキシ樹脂を得ることができる。このようにして得られたエポキシ樹

脂は一部その溶剤や水によりエポキシ樹脂が付加したものや、閉環しきれずハロゲンが残存するものも含まれる。

[0030] このようにして得られるフェノール化合物（PA1）とエピハロヒドリンの反応生成物であるエポキシ樹脂（a）は、生産性、及び取り扱い性に優れ、さらに硬化物に高い機械的強度を与える以下のいずれかの条件を満たすものが好ましい。

1. エポキシ当量が好ましくは195～245 g/eq.、より好ましくは200～240 g/eq. である。
2. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおいて、フェノール化合物（PA1）同士がエピハロヒドリンによって2つ繋がったものが30面積%以下、3つ繋がったものが20面積%以下、より好ましくは2つ繋がったものが25面積%以下、3つ繋がったものが15面積%以下である。残余としてはエポキシ樹脂（a）の単量体が該当する。

[0031] 本発明における一分子中に1個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物（b）は、活性エネルギー線への反応性を付与させるために反応せしめるものである。エチレン性不飽和基とカルボキシル基はそれぞれ分子内に1個以上あるものであれば制限はない。これらとしてはモノカルボン酸化合物、ポリカルボン酸化合物が挙げられる。

一分子中に1個のカルボキシル基を有するモノカルボン酸化合物としては、例えば（メタ）アクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。上記において（メタ）アクリル酸類としては、例えば（メタ）アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、（メタ）アクリル酸二量体、飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル（メタ）アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられる。

[0032] さらに一分子中に二個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸化合

物としては、一分子中に複数の水酸基を有する（メタ）アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸と複数のエポキシ基を有するグリシジル（メタ）アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられる。

これらのうち最も好ましくは、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物としたときの感度の点で（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸が挙げられる。化合物（b）としては、化合物中に水酸基を有さないものが好ましい。

[0033] 本発明における必要に応じて用いられる、一分子中に少なくとも2個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物（c）は、カルボキシレート化合物中に水酸基を導入することを目的として反応せしめるものである。

本発明における一分子中に少なくとも2個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物（c）の具体例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等のポリヒドロキシ含有モノカルボン酸類等を挙げることができる。特に好ましいものとしては、例えばジメチロールプロピオン酸等が挙げられる。

[0034] これらのうち、前記のエポキシ樹脂（a）と化合物（b）および化合物（c）の反応の安定性を考慮すると、化合物（b）および化合物（c）はモノカルボン酸であることが好ましく、モノカルボン酸とポリカルボン酸を併用する場合でも、モノカルボン酸の総計モル量／ポリカルボン酸の総計モル量で表される値が1.5以上であることが好ましい。

この反応におけるエポキシ樹脂（a）と化合物（b）および必要に応じて用いられる化合物（c）のカルボン酸総計の仕込み割合としては、用途に応じて適宜変更されるべきものである。即ち、全てのエポキシ基をカルボキシレート化した場合は、未反応のエポキシ基が残存しないために、反応性エポキシカルボキシレート化合物としての保存安定性は高い。この場合は、導入

した二重結合による反応性のみを利用することになる。

[0035] 一方、故意にカルボン酸化合物の仕込み量を減量し未反応の残存エポキシ基を残すことで、導入した不飽和結合による反応性と、残存するエポキシ基による反応、例えば光カチオン触媒による重合反応や熱重合反応を複合的に利用することも可能である。しかし、この場合は反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）の保存、及び製造条件の検討には注意を払うべきである。

[0036] エポキシ基を残存させない反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）を製造する場合、化合物（b）および必要に応じて用いられる化合物（c）の総計が、前記エポキシ樹脂（a）1当量に対し90～120当量%であることが好ましい。この範囲であれば比較的安定な条件での製造が可能である。これよりも化合物（b）および必要に応じて用いる化合物（c）の総仕込み量が多い場合には、過剰の化合物（b）および化合物（c）が残存してしまうために好ましくない。

[0037] また、エポキシ基を故意に残留させる場合には、化合物（b）および必要に応じて用いられる化合物（c）の総計が、前記エポキシ樹脂（a）1当量に対し20～90当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱する場合には、更なるエポキシ基による反応が十分に進まない。この場合は、反応中のゲル化や、反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）の経時安定性に対して十分な注意が必要である。

[0038] 化合物（b）と化合物（c）を使用する場合の使用比率は、カルボン酸に対するモル比において化合物（b）：化合物（c）が95：5～5：95、さらには95：5～40：60の範囲が好ましい。この範囲であれば活性エネルギー線への感度は良好であり、また反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）に多塩基酸無水物（d）を反応させるために十分な水酸基を導入することができる。

[0039] カルボキシレート化反応は、無溶剤で反応させる、若しくは溶剤で希釈して反応させることも出来る。ここで用いることが出来る溶剤としては、カル

ボキシレート化反応に対してイナート溶剤であれば特に限定はない。

[0040] 好ましい溶剤の使用量は、得られる樹脂の粘度や用途により適宜調整されるべきものであるが、好ましくは固形分 100 重量部に対して 90～30 重量部、より好ましくは 80～50 重量部になるように使用される。

[0041] 具体的に例示すれば、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族系炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素溶剤、及びそれらの混合物である石油エーテル、ホワイトガソリン、ソルベントナフサ等、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤等が挙げられる。

[0042] エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のアルキルアセテート類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のモノ、若しくはポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノアセテート類、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のポリカルボン酸アルキルエステル類等が挙げられる。

[0043] エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル等のアルキルエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が挙げられる。

[0044] ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等が挙げ

られる。

[0045] このほかにも、後述するその他反応性化合物（B）等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。この場合、硬化性組成物として使用した場合には、直接に組成物として利用することが出来るので好ましい。

[0046] 反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物、即ちエポキシ樹脂（a）、カルボン酸化合物（b）、必要に応じて用いられる化合物（c）及び場合により溶剤その他を加えた反応物の総量100重量部に対して通常0.1～10重量部である。その際の反応温度は通常60～150℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等既知一般の塩基性触媒等が挙げられる。

[0047] また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等を使用するのが好ましい。

[0048] 本反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸価が5mg KOH/g以下、好ましくは3mg KOH/g以下となった時点を終点とする。

[0049] こうして得られた反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）の好ましい分子量範囲としては、GPCにおけるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000から50,000の範囲であり、より好ましくは2,000から30,000である。

[0050] この分子量よりも小さい場合には硬化物の強靱性が充分に発揮されず、またこれよりも大きすぎる場合には、粘度が高くなり塗工等が困難となる。

[0051] 次に、酸付加工程について詳述する。酸付加工程は、前工程において得ら

れた反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）にカルボキシル基を導入し、反応性ポリカルボン酸化合物（A）を得ることを目的として行われる。即ち、カルボキシレート化反応により生じた水酸基に多塩基酸無水物（d）を付加反応させることで、エステル結合を介してカルボキシル基を導入する。

[0052] 多塩基酸無水物（d）の具体例としては、例えば、分子中に酸無水物構造を有する化合物であればすべて用いることができるが、アルカリ水溶液現像性、耐熱性、加水分解耐性等に優れた、無水コハク酸、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、無水イタコン酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸または、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0053] 多塩基酸無水物（d）を付加させる反応は、前記カルボキシレート化反応液に多塩基酸無水物（d）を加えることにより行うことができる。添加量は用途に応じて適宜変更されるべきものである。

[0054] 多塩基酸無水物（d）の添加量は例えば、本発明の反応性ポリカルボン酸化合物（A）をアルカリ現像型のレジストとして用いようとする場合は、多塩基酸無水物（d）を最終的に得られる反応性ポリカルボン酸化合物（A）の固形分酸価（J I S K 5 6 0 1 - 2 - 1 : 1 9 9 9 に準拠）が40～120 mg・KOH/g、より好ましくは60～120 mg・KOH/g、となる計算値を仕込むことが好ましい。このときの固形分酸価がこの範囲である場合、本発明の感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液現像性が良好な現像性を示す。即ち、良好なパターンニング性と過現像に対する管理幅も広く、また過剰の酸無水物が残留することもない。

[0055] 反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物、即ちエポキシ化合物（a）、カルボン酸化合物（b）、必要に応じて用いられる化合物（c）から得られた反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）、及び多塩基酸無水物（d）、場合により溶剤その他を加えた反応物の総量100重量部に対して通常0.1～10重量部

である。その際の反応温度は通常60～150℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

[0056] 本酸付加反応は、無溶剤で反応するか、若しくは溶剤で希釈して反応させることも出来る。ここで用いることが出来る溶剤としては、酸付加反応に対してイナート溶剤であれば特に限定はない。また、前工程であるカルボキシレート化反応で溶剤を用いて製造した場合には、その両反応にイナートであることを条件に、溶剤を除くことなく直接次工程である酸付加反応に供することもできる。用い得る溶剤はカルボキシレート化反応で用い得るものと同じのものでよい。

[0057] 好ましい溶剤の使用量は、得られる樹脂の粘度や用途により適宜調整されるべきものであるが、好ましくは固形分100重量部に対して90～30重量部、より好ましくは80～50重量部になるように用いられる。

[0058] このほかにも、後述する反応性化合物（B）等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。この場合、硬化性組成物として使用した場合には、直接に組成物として利用することが出来るので好ましい。

[0059] また、熱重合禁止剤等は、前記カルボキシレート化反応における例示と同様のものを使用することが好ましい。

[0060] 本反応は、適宜サンプリングしながら、反応物の酸価が、設定した酸価のプラスマイナス10%の範囲になった点をもって終点とする。

[0061] 反応性ポリカルボン酸化合物（A）の好ましい分子量範囲としては、GPCにおけるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000から50,000の範囲であり、より好ましくは2,000から30,000である。

反応性ポリカルボン酸化合物（A）の当該樹脂組成物中における使用割合

は、通常5～69重量%、好ましくは8～59重量%程度である。

[0062] 本発明において使用しうる反応性化合物（B）としては、ラジカル反応型のアクリレート類、カチオン反応型のその他エポキシ化合物類、その双方に感応するビニル化合物類等のいわゆる反応性オリゴマー類が挙げられる。

[0063] ラジカル反応型のアクリレート類としては、例えば、単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、3官能以上の（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー等を挙げることができる。

[0064] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、アクリロイルモルホリン；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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリレート；シクロヘキサノール-1，4-ジメタノールモノ（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、p-クミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェニルチオエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレートを挙げることができる。

[0065] 2官能（メタ）アクリレートとしては、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート、ビスフェノールA（ポリ）エトキシジ（メタ）ア

クリレート、ビスフェノールA（ポリ）プロポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF（ポリ）エトキシジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレートヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの ε -カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート（例えば、日本化薬（株）製、KAYARAD HX-220、HX-620等）等を挙げることができる。

[0066] 3官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、トリメチロールオクタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（ポリ）プロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（ポリ）エトキシ（ポリ）プロポキシトリ（メタ）アクリレートなどのメチロール類；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ポリエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（ポリ）プロポキシテトラ（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）アクリレート等のエリスリトール類；トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート等；コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート類を挙げることができる。

[0067] （ポリ）エステル（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、等のグリコール類、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、2-メチ

ルー 1, 8-オクタンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオール、2-ブチルー 2-エチルー 1, 3-プロパンジオール等の直鎖又は分岐アルキルジオール類、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等の脂環式アルキルジオール類、ビスフェノール A (ポリ) エトキシジオール、又はビスフェノール A (ポリ) プロポキシジオール等のジオール化合物と前記の二塩基酸又はその無水物との反応物である (ポリ) エステルジオールと、(メタ) アクリル酸との反応物等が挙げられる。

[0068] ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ジオール化合物 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチルー 1, 8-オクタンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオール、2-ブチルー 2-エチルー 1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノール A ポリエトキシジオール、ビスフェノール A ポリプロポキシジオール等) 又はこれらジオール化合物と二塩基酸若しくはその無水物 (例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸若しくはこれらの無水物) との反応物であるポリエステルジオールと、有機ポリイソシアネート (例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状飽和炭化水素イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジ

イソシアネート等の環状飽和炭化水素イソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネート、6-イソプロピル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート)を反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートが付加した反応物等が挙げられる。

[0069] エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、エポキシ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのカルボキシレート化合物である。たとえば、フェノールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート、ナフタレン骨格含有エポキシ(メタ)アクリレート、グリオキサール型エポキシ(メタ)アクリレート、複素環式エポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0070] ビニル化合物類としてはビニルエーテル類、スチレン類、その他ビニル化合物が挙げられる。ビニルエーテル類としては、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。その他ビニル化合物としてはトリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0071] また、カチオン反応型単量体としては、一般的にエポキシ基を有する化合物であれば特に限定はない。例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリジジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリジジルエーテル、3, 4-エポキシシクロ

ヘキシルメチル-3, 4, -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ユニオン・カーバイド社製「サイラキュアUVR-6110」等）、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド（ユニオン・カーバイド社製「ELR-4206」等）、リモネンジオキシド（ダイセル化学工業社製「セロキサイド3000」等）、アリルシクロヘキセンジオキシド、3, 4, -エポキシ-4-メチルシクロヘキシル-2-プロピレンオキシド、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ）シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート（ユニオン・カーバイド社製「サイラキュアUVR-6128」等）、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エーテル、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）ジエチルシロキサン等が挙げられる。

[0072] これらのうち、反応性化合物（B）としては、重合性が良好であり、得られるスペーサー等の強度が向上するという観点から、単官能、2官能、3官能以上（メタ）アクリレート等が最も好ましい。

[0073] 本発明の反応性化合物（B）は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。当該組成物における反応性化合物（B）の使用割合としては、反応性ポリカルボン酸化合物（A）100重量部に対して、30重量部～250重量部が好ましく、50重量部～200重量部がより好ましい。反応性化合物（B）の使用量が30重量部～250重量部の場合、当該組成物の感度、得られる表示素子用スペーサー等の耐熱性並びに弾性特性がより良好となる。

[0074] 本発明の光重合開始剤（C）としては、活性エネルギー線に感応して、反応性ポリカルボン酸化合物（A）と反応性ポリカルボン酸化合物（A）以外の反応性化合物（B）の重合を開始しうる活性種を生じる成分である。このような光重合開始剤（C）としては、O-アシルオキシム化合物、アセトフ

エノン化合物、ビイミダゾール化合物等が挙げられる。

[0075] O-アシルオキシム化合物としては、例えばエタノン-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-(O-アセチルオキシム)、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、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]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[9-n-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)メトキシベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。これらのうち、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-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)又はエタノン-1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)メトキシベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)が好ましい。これらO-アシルオキシム化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

[0076] アセトフェノン化合物としては、例えば α -アミノケトン化合物、 α -ヒ

ドロキシケトン化合物が挙げられる。

[0077] α -アミノケトン化合物としては、例えば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、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、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-オン等が挙げられる。

[0078] α -ヒドロキシケトン化合物としては、例えば1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-*i*-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、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

[0079] これらのアセトフェノン化合物のうち α -アミノケトン化合物が好ましく、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-オン又は2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オンがより好ましい。

[0080] ビイミダゾール化合物としては、例えば2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール等が挙げられる。これらのうち、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール又は2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'

ービイミダゾールが好ましく、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールがより好ましい。

[0081] 上記の光重合開始剤(C)は、市販品を使用してもよく、例えば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)、2-(4-メチルベンジル)-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(イルガキュア379)、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-(O-アセチルオキシム)(イルガキュアOXE02)(以上、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社)等が挙げられる。

[0082] 本発明の感光性樹脂組成物において、上記(C)成分の使用量は、本発明の樹脂組成物の固形分を100重量%とした場合、通常1重量%以上10重量%以下であり、好ましくは1重量%以上7重量%以下である。

[0083] また、上記の光重合開始剤(C)は硬化促進剤(F)と併用することもできる。併用しうる硬化促進剤としては、例えばトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、2-メチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミノエステル、EPAなどのアミン類、2-メルカプトベンゾチアゾールなどの水素供与体が挙げられる。これらの硬化促進剤の使用量は、本発明の樹脂組成物の固形分を100重量%とした場合、通常0重量%以上5重量%以下である。

[0084] 有機溶剤(D)としては、各構成成分を均一に溶解又は分散し、各構成成分と反応しないものが好適に用いられる。このような有機溶剤(D)としては、上述した芳香族系炭化水素溶剤、脂肪族系炭化水素溶剤、及びそれらの混合物である石油エーテル、ホワイトガソリン、ソルベントナフサ等、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤等に加えて、例えばアルコール類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモ

ノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、アミド類、ケトン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

[0085] 具体的には、有機溶剤（D）としては、例えばベンジルアルコール等のアルコール類；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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；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等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；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、ジエチレングリコールモノプロピ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アセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；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プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；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アセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル、乳酸n-アミル、乳酸イソアミル等の乳酸エステル類

；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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、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、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン等のケトン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

[0086] 当該組成物中の固形分濃度としては、通常10重量%以上40重量%以下であり、15重量%以上35重量%以下が好ましい。当該組成物の固形分濃度を上記範囲とすることで、塗布性の向上、膜厚均一性の向上、塗布ムラの発生を効果的に抑制できる。

[0087] 当該組成物の25℃における粘度としては、通常1.0 mPa・s以上1,000 mPa・s以下である。好ましくは、2.0 mPa・s以上100 mPa・s以下である。当該組成物の粘度を上記範囲とすることで、膜厚均一性を維持しつつ、塗布ムラが生じても自発的に均し得る程度の粘度をバランスよく達成できる。

[0088] 本発明の感光性樹脂組成物において必要により使用する、アルカリ可溶性樹脂（G）としては、例えば、水酸基を有する単量体、エチレン性二重結合を有する酸無水物、カルボキシル基を有する単量体、エポキシ基を有する単量体等、フェノール性水酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、その他の単量体、及び上述した単官能（メタ）アクリレートを共重合することで製造できる。

[0089] 水酸基を有する単量体の具体例としては、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、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ビス（ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0090] エチレン性二重結合を有する酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水3-メチルフタル酸、無水メチルー5-ノルボルネン-2，3-ジカルボン酸、無水3，4，5，6-テトラヒドロフタル酸、無水*c i s*-1，2，3，6-テトラヒドロフタル酸、2-ブテン-1-イルサクシニックアンハイドライド等が挙げられる。

[0091] カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、もしくはそれらの塩が挙げられる。

[0092] エポキシ基を有する単量体の具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートが挙げられる。

[0093] フェノール性水酸基を有する単量体としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。またこれらのベンゼン環の1個以上の水素原子が、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基；ハロゲン原子；アルキル基の1個以上の水素原子がハロゲン原子に

置換されたハロアルキル基；ニトロ基；シアノ基；アミド基等に置換された単量体が挙げられる。

[0094] スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アリロキシプロパンスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホエチル、（メタ）アクリル酸-2-スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロキシプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

[0095] その他の単量体としては、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類が挙げられる。これらの化合物には、官能基が含まれていてもよく、官能基としては、例えば、カルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。特に、組成物から形成される隔壁の耐熱性に優れるので、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類が好ましい。

[0096] アルカリ可溶性樹脂（G）を共重合する際は、溶媒中で重合開始剤の存在下、不飽和化合物をラジカル重合することで製造できる。上述の溶媒を使用でき、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0097] アルカリ可溶性樹脂（G）を製造するための重合反応に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用できる。ラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス-（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス-（t-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン等の有機過酸化物及び過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤

とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

[0098] アルカリ可溶性樹脂（G）を製造するための重合反応においては、分子量を調整するために、分子量調整剤を使用できる。分子量調整剤としては、例えばクロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

[0099] 前記した、水酸基を有する単量体、エチレン性二重結合を有する酸無水物、カルボキシル基を有する単量体、エポキシ基を有する単量体等、フェノール性水酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体等の反応性基を有する単量体（e）に対する、前記反応性基と結合し得る官能基とエチレン性二重結合とを有する化合物（f）として、例えば以下の組み合わせが挙げられる。

（1）水酸基を有する単量体（e）に対し、エチレン性二重結合を有する酸無水物（f）、

（2）水酸基を有する単量体（e）に対し、イソシアネート基とエチレン性二重結合を有する化合物（f）、

（3）水酸基を有する単量体（e）に対し、塩化アシル基とエチレン性二重結合を有する化合物（f）、

（4）エチレン性二重結合を有する酸無水物（e）に対し、水酸基とエチレン性二重結合を有する化合物（f）、

（5）カルボキシル基を有する単量体（e）に対し、エポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物（f）、

（6）エポキシ基を有する単量体（e）に対し、カルボキシル基とエチレン性二重結合を有する化合物（f）。

[0100] エチレン性二重結合を有する酸無水物の具体例としては、上記した例が挙

げられる。

[0101] イソシアネート基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-(ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0102] 塩化アシル基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリロイルクロライドが挙げられる。

[0103] 水酸基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、上記した水酸基を有する単量体の例が挙げられる。

[0104] エポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、上記したエポキシ基を有する単量体の例が挙げられる。

[0105] カルボキシル基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、上記したカルボキシル基を有する単量体の例が挙げられる。

[0106] 共重合体と、反応性基と結合し得る官能基とエチレン性二重結合とを有する化合物(f)を反応させる際は、反応に用いる溶媒としては、上記共重合体の合成において例示した溶媒を使用できる。

[0107] また、重合禁止剤を配合することが好ましい。重合禁止剤としては、公知公用の重合禁止剤を使用することができ、具体的には、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが挙げられる。

[0108] また、触媒や中和剤を加えてもよい。例えば、水酸基を有する共重合体と、イソシアネート基とエチレン性二重結合を有する化合物を反応させる場合、錫化合物等を用いることができる。錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ(マレイン酸モノエステル)、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジ(マレイン酸モノエステル)、ジブチル錫ジアセテート等が挙げられる。

[0109] 例えば、水酸基を有する単量体と、塩化アシル基とエチレン性二重結合を有する化合物を反応させる場合、塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、テトラメ

チル尿素等が挙げられる。

[0110] アルカリ可溶性樹脂（G）のMwとしては、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ が好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ がより好ましい。アルカリ可溶性樹脂（G）のMwを $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ とすることによって、当該組成物の放射線感度及び現像性（所望のパターン形状を正確に形成する特性）を高めることができる。

[0111] 更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、フィラー、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、重合禁止剤、架橋剤、密着助剤、顔料、染料などを添加し、それぞれ目的とする機能性を付与することも可能である。レベリング剤、消泡剤としてはフッ素系化合物、シリコン系化合物、アクリル系化合物等が、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物等、光安定化剤としてはヒンダードアミン系化合物、ベンゾエート系化合物等、酸化防止剤としてはフェノール系化合物等、重合禁止剤としては、メトキノ、メチルヒドロキノ、ヒドロキノ等が、架橋剤としては、前記ポリイソシアネート類、メラミン化合物等が挙げられる。

[0112] この他に活性エネルギー線に反応性を示さない樹脂類（いわゆるイナートポリマー）として、たとえばその他のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、クレゾール樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、スチレン樹脂、グアナミン樹脂、天然及び合成ゴム、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びこれらの変性物を用いることもできる。これらは樹脂組成物中に40重量部までの範囲において用いることが好ましい。

[0113] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、組成物中に反応性ポリカルボン酸化合物（A）を通常5～69重量%、好ましくは8～59重量%、その他反応性化合物（B）を通常3～64重量%、好ましくは5～59重量%、光重合開始剤（C）を通常1～10重量%、好ましくは1～7重量%、有機溶剤（D）を通常60～90重量%、好ましくは65～85重量%を含

む。必要に応じてその他の成分を通常0～80重量%含んでいてもよい。

[0114] <表示用スペーサー及びカラーフィルター保護膜の形成方法>

当該組成物から形成される表示素子用スペーサーは、本発明に好適に含まれる。当該表示素子用スペーサーの形成方法は、

- (1) 当該組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成する工程、
- (2) 上記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
- (3) 上記放射線が照射された塗膜を現像する工程、及び
- (4) 上記現像された塗膜を加熱する工程

[0115] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いてフォトリソグラフィー法によってフォトスペーサー及び／またはカラーフィルター保護膜を形成する方法を簡単に説明する。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、基板上にロールコート、スピンコート、スプレーコート、スリットコート等、公知の方法によって均一に塗布し、乾燥させて感光性樹脂組成物層を形成する。塗布装置としては、公知の塗布装置が使用でき、例えば、スピナー、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター及びコンマコーター等が挙げられる。ここでは着色層上にさらに設けられた透明共通電極上に形成する例について説明している。

[0116] 必要に応じて、熱を加えて乾燥させる（プリベーク）。乾燥温度としては、50℃以上が好ましく、さらに好ましくは70℃以上であり、また150℃未満が好ましく、さらに好ましくは120℃以下である。乾燥時間は、30秒以上が好ましく、さらに好ましくは1分以上であり、また20分以下が好ましく、さらに好ましくは10分以下である。

[0117] 次に、所定のフォトマスクを介して活性エネルギー線により、感光性樹脂組成物層の露光を行う。本発明の感光性樹脂組成物であれば、直径5～10μm程度（面積20～100μm²程度）のマスク開口部であっても、精度良く、すなわち直径6～12μm（面積30～120μm²）の範囲で形成することができる。

[0118] 露光に用いる活性エネルギー線としては、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させることができれば特に制限はない。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は活性エネルギー線によって容易に硬化する。ここで活性エネルギー線の具体例としては、紫外線、可視光線、赤外線、X線、ガンマー線、レーザー光線等の電磁波、アルファ線、ベータ線、電子線等の粒子線等が挙げられる。本発明の好適な用途を考慮すれば、これらのうち、紫外線、レーザー光線、可視光線、または電子線が好ましい。露光量としては、特に限定されないが、好ましくは $20 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

[0119] 続いて未露光部を現像液で除去し、現像を行う。ここで現像に用いる現像液は、有機溶剤を用いても構わないが、アルカリ水溶液を用いることが好ましい。現像液として用いることのできるアルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩の水溶液；ヒドロキシテトラメチルアンモニウム、ヒドロキシテトラエチルアンモニウム等の有機塩の水溶液が挙げられる。これらを単独または2種以上組み合わせて用いることもでき、また、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の界面活性剤やメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤を添加して用いることもできる。アルカリ水溶液におけるアルカリの濃度は、適当な現像性を得る観点から、0.1～5重量%が好ましい。現像方法としては、ディップ方式とシャワー方式、液盛り方式、振動浸漬方式があるが、シャワー方式が好ましい。現像液の温度は、好ましくは $25 \sim 40^\circ\text{C}$ で使用される。現像時間は、膜厚やレジストの溶解性に応じて適宜決定される。

[0120] より硬化を確実にするために、必要に応じて加熱（バーク）を行っても良い。バークを行う場合、バーク温度としては、好ましくは $120 \sim 250^\circ\text{C}$ である。バーク時間は、加熱機器の種類により異なるが、例えばホットプレート上で加熱工程を行う場合は5分～30分間、オーブン中で加熱工程を行う場合は、30分～90分間とすることができる。2回以上の加熱工程を行うステップバーク法等を用いることもできる。

[0121] このように形成されたスペーサーの膜厚としては、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

当該形成方法において形成されたスペーサーは、塗布ムラがなく高度な平坦性を有し、柔軟で塑性変形の小さなスペーサーである。液晶表示素子、有機EL表示素子等の表示素子に好適に使用できる。

[0122] カラーフィルター保護膜としては、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

実施例

[0123] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。また、実施例中、特に断りがない限り、「部」は質量部を、「%」は重量%を示す。

[0124] 軟化点、エポキシ当量、酸価は以下の条件で測定した。

- 1) エポキシ当量：JISK7236：2001に準じた方法で測定した。
- 2) 軟化点：JISK7234：1986に準じた方法で測定した。
- 3) 酸価：JISK0070：1992に準じた方法で測定した

[0125] 実施例1-1～1-3

[反応性ポリカルボン酸化合物(A)の調製]

エポキシ樹脂(a)としてNC-6300H(日本化薬製；一般式(1)の $n=0$ (64%)， $n=1$ (23%)， $n=2$ 以上(13%)；エポキシ当量 $230\ \text{g}/\text{eq}$)を表1中記載量、化合物(b)としてアクリル酸(略称AA、 $M_w=72$)を表1中記載量、化合物(c)としてジメチロールプロピオン酸(略称DMPA、 $M_w=134$)を表1中記載量加えた。触媒としてトリフェニルフォスフィン3g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを固形分が反応液の80重量%となるように加え、 100°C で24時間反応させ、反応性エポキシカルボキシレート化合物(E)溶液を得た。固形分酸価(AV： $\text{mg KOH}/\text{g}$)5以下を反応終点とし、次反応に進んだ。酸価測定は、反応溶液にて測定し固形分としての

酸価に換算した。

次いで、反応性エポキシカルボキシレート化合物（E）溶液に多塩基酸無水物（d）として、テトラヒドロ無水フタル酸（略称THPA）を表1記載量、及び溶剤として固形分100重量部に対して65重量部となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを添加、100℃に加熱した後、酸付加反応させ反応性ポリカルボン酸化合物（A）溶液を得た。固形分酸価（AV：mg KOH/g）を表1中に記載した。

[0126] 比較例1-1、1-2

[比較用反応性ポリカルボン酸化合物の調製]

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂EOCN-103S（日本化薬製、エポキシ当量200g/eq）を表1中記載量、化合物（b）としてアクリル酸を表1中記載量、化合物（c）としてジメチロールプロピオン酸（略称DMPA、 $M_w = 134$ ）を表1中記載量加えた。触媒としてトリフェニルフォスフィン3g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを固形分が反応液の80重量%となるように加え、100℃で24時間反応させ、カルボキシレート化合物溶液を得た。固形分酸価（AV：mg KOH/g）5mg KOH/g以下を反応終点とし、次反応に進んだ。

次いで、反応性エポキシカルボキシレート化合物溶液に多塩基酸無水物として、テトラヒドロ無水フタル酸（略称THPA）を表1記載量、及び溶剤として固形分100重量部に対して65重量部となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを添加、100℃に加熱した後、酸付加反応させ比較用反応性ポリカルボン酸化合物溶液を得た。固形分酸価（AV：mg KOH/g）を表1中に記載した。

[0127] 比較例1-3

[比較用反応性カプロラクトン変性ポリカルボン酸化合物の調製]

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂EOCN-103S（日本化薬製、エポキシ当量200g/eq）を200g、アクリル酸を58g、ジメチロ

ールプロピオン酸を40g、触媒としてトリフェニルフォスフィン3g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを固形分が反応液の80重量%となるように加え、100℃で24時間反応させた。さらに、ε-カプロラク톤を68g添加し、8時間反応させた。次いで、多塩基酸無水物として、テトラヒドロ無水フタル酸（略称THPA）を91g、及び溶剤として固形分100重量部に対して65重量部となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを添加、100℃に加熱した後、酸付加反応させ比較用反応性カプロラク톤変性ポリカルボン酸化合物溶液を得た。固形分酸価（AV：mg KOH/g）は、70mg KOH/gであった。

[0128] [表1]

表1 実施例1及び比較例1の反応性ポリカルボン酸化合物

	エポキシ樹脂(a)		AA量	(モル比)	DMPA量	(モル比)	THPA量	固形分酸価
実施例1-1	NC-6300H	230	65	0.90	13.4	0.10	115	100
実施例1-2	NC-6300H	230	50	0.70	40	0.30	119	100
実施例1-3	NC-6300H	230	72	1.00	0	0.00	109	98
比較例1-1	EOCN-103S	200	50	0.70	40.2	0.30	108	100
比較例1-2	EOCN-103S	200	72	1.00	0	0.00	100	99

[0129] なお、表1中の数値の単位はg（グラム）である。

また、実施例及び比較例で用いた各成分の詳細を以下に示す。

<反応性化合物（B）>

B-1：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物（KAYARAD DPHA、日本化薬製）

<光重合開始剤（C）>

C-1：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-(O-アセチルオキシム)（イルガキュアOXE02、BASF社製）

<有機溶剤 (D)>

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

D E G D M : ジエチレングリコールジメチルエーテル

[0130] <その他の任意成分>

<界面活性剤 (H)>

H-1 : シリコン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニング・シリコン社製、SH8400FLUID)

[0131] <当該組成物の調製>

実施例 2-1

反応性ポリカルボン酸化合物 (A) として、実施例 1-1 で得られた反応物 100 重量部 (固形分) に相当する量を含む溶液に、反応性化合物 (B) として (B-1) 100 重量部、光重合開始剤 (C) として (C-1) 10 重量部、有機溶剤として P G M E A、D E G D M を所望の固形分濃度となるように添加し、界面活性剤 (H) として (H-1) 0.3 重量部を混合し、孔径 0.2 μ m のメンブランフィルタで濾過することにより、当該組成物 (S-1) を調製した。なお、表 2 中の有機溶剤の数値は、P G M E A と D E G D M の質量比である。

[0132] 実施例 2-2 ~ 2-3 及び比較例 2-1 ~ 2-3

各成分の種類及び配合量を表 2 に記載の通りとした以外は、実施例 2-1 と同様に操作して実施例 2-2 ~ 2-3 及び比較例 2-1 ~ 2-3 の組成物を調製した。なお、表 2 中の有機溶剤の数値は、P G M E A と D E G D M の質量比である。

[0133]

[表2]

表 2

実施例	反応性ポリカルボン酸化合物		反応性化合物(B)	光重合開始剤(C)	有機溶剤(D)		任意成分
			B-1	C-1	PGMEA	DEGDM	H-1
実施例2-1	実施例1-1	100	100	10	50	50	0.2
実施例2-2	実施例1-2	100	100	10	50	50	0.2
実施例2-3	実施例1-3	100	100	10	50	50	0.2
比較例2-1	比較例1-1	100	100	10	50	50	0.2
比較例2-2	比較例1-2	100	100	10	50	50	0.2
比較例2-3	比較例1-3	100	100	10	50	50	0.2

[0134] <評価>

実施例2-1～2-3及び比較例2-1～2-3の組成物、及びその塗膜から形成されるスペーサーについて下記の評価をした。評価結果を表3にあわせて示す。

[0135] (粘度)

E型粘度計(東機産業(株)製、TV-200)を用いて、25℃における各組成物の粘度(mPa・s)を測定した。

[0136] (固形分濃度)

当該組成物0.3gをアルミ皿に精坪し、ジエチレングリコールジメチルエーテル約1gを加えたのち、175℃で60分間ホットプレート上にて乾固させて、乾燥前後の重量から当該組成物中の固形分濃度(質量%)を求めた。

[0137] (塗膜の外観)

100×100mmのクロム成膜ガラス上に、当該組成物をスリットダイコーター((株)テクノマシーン製、理化ダイ)を用いて塗布し0.5 Torrまで減圧乾燥した後、ホットプレート上で100℃にて2分間プレバークして塗膜を形成し、さらに200mJ/cm²の露光量で露光することにより、クロム成膜ガラスの上面からの膜厚が4μmの膜を形成した。ナトリウムランプ下において、肉眼によりこの塗膜の外観の観察を行った。このとき、塗膜の全体における筋ムラ(塗布方向又はそれに交差する方向にできる一本

または複数本の直線のムラ)、モヤムラ(雲状のムラ)、ピン跡ムラ(基板支持ピン上にできる点状のムラ)の出現状況を調べた。これらのムラのいずれもほとんど見えない場合を「○(良好)」、いずれかが少し見える場合を「△(やや不良)」、はっきりと見える場合を「×(不良)」と判断した。

[0138] (平坦性)

上述のようにして作製したクロム成膜ガラス上の塗膜の膜厚を、針接触式測定機(東京精密(株)製、サーフコム)を用いて測定した。膜厚均一性は、9つの測定点における膜厚を測定し、下記式から計算した。9つの測定点は基板の短軸方向をX、長軸方向をYとすると、(X [mm]、Y [mm])が、(50、10)、(50、20)、(50、30)、(50、40)、(50、50)、(50、60)、(50、70)、(50、80)、(50、90)である。膜厚均一性が2%以下の場合は、膜厚均一性は良好と判断できる。

[0139] 膜厚均一性 (%) = $\{FT(X, Y)_{max} - FT(X, Y)_{min}\} \times 100 / \{2 \times FT(X, Y)_{avg}\}$

[0140] 上記式中、 $FT(X, Y)_{max}$ は、9つの測定点における膜厚中の最大値、 $FT(X, Y)_{min}$ は、9つの測定点における膜厚中の最小値、 $FT(X, Y)_{avg}$ は9つの測定点における膜厚中の平均値である。

[0141] (高速塗布性)

100mm×100mmの無アルカリガラス基板上にスリットコーターを用いて塗布し塗布条件として、下地とノズルの距離150μm、露光後の膜厚が2.5μmとなるように、ノズルから塗布液を吐出し、ノズルの移動速度を120mm/sec.~200mm/sec.の範囲で変量し、液切れによる筋状のムラが発生しない最大速度を求めた。この時、180mm/sec.以上の速度でも筋状のムラが発生しない場合は、高速塗布に対応が可能であると判断できる。

[0142] (放射線感度)

100mm×100mmのITOスパッタしたガラス基板上にスピンコー

ト法を用いて、当該組成物を塗布したのち、 90°C のホットプレート上で3分間プレバークすることにより、膜厚 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜に、開口部として直径 $12\text{ }\mu\text{m}$ の円状パターンが形成されたフォトリソマスクを介して、紫外線露光装置（（株）オーク製作所、型式HMW-680GW）を用いて露光した。その後、 $0.05\text{ }\%$ 質量%水酸化カリウム水溶液により 25°C にて60秒間現像したのち、純水で1分間洗浄し、さらに 230°C のオーブン中で30分間ポストバークすることにより、パターン状被膜からなるスペーサーを形成した。このとき、ポストバーク後の残膜率（ポストバーク後の被膜の膜厚 $\times 100$ ／露光後（ポストバーク前）膜厚）が $90\text{ }\%$ 以上となる最小の露光量を調べ、この値を感度とした。この値が $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であった場合、感度は良好であるといえる。

（現像残渣）

また、基板上表面を目視により観察し、残留物の有無を確認した。評価基準は以下の通り。

○…残留物なし。

△…残留物わずかにあり。

×…残留物が多い

[0143] （圧縮性能）

露光量を上記放射線感度の評価で決定した感度に相当する露光量とした以外は、放射線感度の評価と同様に操作して基板上に円柱状パターンからなるスペーサーを形成した。その際、ポストバーク後のパターン底部の直径が $20\text{ }\mu\text{m}$ となるように、露光時に介するフォトリソマスクの直径を変更した。このスペーサーにつき、微小圧縮試験機（フィッシャースコープH100C、フィッシャーインストルメンツ（株）製）を用い、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 角状の平面圧子を使用し、 50 mN の荷重にて圧縮試験を行い、荷重に対する圧縮変位量の変化を測定し、 50 mN の荷重時の変位量と 50 mN の荷重を取り除いた時の変位量から回復率（ $\%$ ）を算出した。このとき、回復率が $70\text{ }\%$ 以上であり、かつ 50 mN の荷重時の変位が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であった場合、高い回復率

及び柔軟性の双方を具備した圧縮性能を有するスペーサーであるといえる。

[0144] (全光線透過率)

50 mm×50 mmの無アルカリガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、0.5 Torrまで減圧乾燥した後、ホットプレート上で100℃にて2分間プレバークして塗膜を形成し、さらに200 mJ/cm²の露光量で露光することにより、膜厚が4 μmの膜を形成した。上記硬化塗膜を有する評価基板をヘイズメーター（日本電色工業（株）製、TC-H3DPK）を使用し測定した。

[0145] (耐熱透明性)

上記硬化塗膜を有する評価基板を250℃×1 hr熱処理し、400 nm、540 nmの波長光の透過率を分光光度計（日立製作所(株)製、U-3310）を使用して測定した。

[0146]

[表3]

実施例	粘度(mPa·s)	固形分濃度 (重量%)	塗膜の外観			平坦性	高透過布性 (mm/sec.)	放射線感度 (mJ/cm ²)	現像残渣	圧縮性能			耐熱透過率(%)	
			筋ムラ	モヤムラ	ピン跡ムラ					変位量(μm)	回復率(%)	全光線透過率(%)	400nm	540nm
実施例2-1	3.4	23.3	○	○	○	1.78	180	40	○	0.35	85	99	98	99
実施例2-2	3.7	23.8	○	○	○	1.77	180	40	○	0.38	88	99	98	99
実施例2-3	3.2	23.5	○	○	○	1.70	180	40	○	0.33	83	99	98	99
比較例2-1	3.9	24.8	○	○	△	1.92	180	50	△	0.58	82	98	95	97
比較例2-2	3.6	24.2	○	○	○	1.85	180	45	×	0.39	70	98	93	97
比較例2-3	3.8	24.5	○	○	○	1.83	180	45	△	0.58	65	98	95	97

表3

[0147] 上記の結果から明らかなように、実施例 2-1～2-3 の本発明における反応性ポリカルボン酸化合物（A）を含有する活性エネルギー線硬化型組成物は、比較例 2-1～2-3 の組成物と比べて、現像性、硬化性が良好であり、耐熱透明性、平坦性、柔軟性、強靱性に優れることが明らかとなった。また、反応性ポリカルボン酸（A）の調製に DMPA（c）をも用いた実施例 2-1 と実施例 2-2 は、用いていない実施例 2-3 に比べて、より優れた圧縮性能を有することが見いだされた。

[0148] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2013 年 11 月 28 日付で出願された日本国特許出願（特願 2013-246535）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0149] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、現像性、硬化性、高速塗布性が良好であり、耐熱透明性、平坦性、柔軟性、強靱性に優れた表示素子用スペーサー及びカラーフィルター保護膜を形成することができる。従って、当該組成物は液晶表示素子、有機 EL 等の表示素子用スペーサー、カラーフィルター保護膜を形成するための材料として好適である。

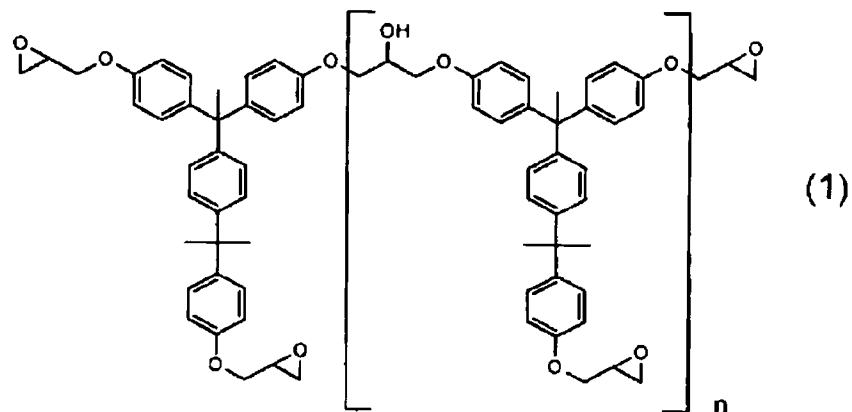
請求の範囲

[請求項1]

反応性ポリカルボン酸化合物（A）、反応性ポリカルボン酸化合物（A）以外の反応性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び有機溶剤（D）を含有する表示素子用スペーサーまたはカラーフィルター保護膜用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって、

反応性ポリカルボン酸化合物（A）が、一般式（1）で示されるエポキシ樹脂（a）と一分子中に1個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物（b）、及び必要に応じて一分子中に少なくとも2個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物（c）との反応物（E）に、更に多塩基酸無水物（d）を反応させて得られる反応性ポリカルボン酸化合物（A）である、該活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[化1]



（式中、 n は 0 ～ 2 の正数を示す）

[請求項2]

反応性ポリカルボン酸化合物（A）が、一般式（1）で示されるエポキシ樹脂（a）と一分子中に1個以上の重合可能なエチレン性不飽和基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物（b）、及び一分子中に少なくとも2個以上の水酸基と一個以上のカルボキシル基を有する化合物（c）との反応物（E）に、更に多塩基酸無水物（d）を反

応させて得られる反応性ポリカルボン酸化合物（A）である、請求項 1 に記載の表示素子用スペーサーまたはカラーフィルター保護膜用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物から形成される表示素子用スペーサー。

[請求項4] 請求項 1 又は 2 に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物から形成されるカラーフィルター保護膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/1339(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, C08G59/16, G02B5/20, G02F1/1335, G02F1/1339

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-245149 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 October 1991 (31.10.1991), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 05-178950 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 July 1993 (20.07.1993), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2006-259710 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), entire text & KR 10-2006-0092092 A & CN 1821873 A & TW I378322 B	1-4

☒ 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
12 February 2015 (12.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-134145 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-037516 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), entire text (Family: none)	1-4

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, C08G59/16(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/1339(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, C08G59/16, G02B5/20, G02F1/1335, G02F1/1339			
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 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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） CAplus/REGISTRY(STN)			
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	
A	JP 03-245149 A（日立化成工業株式会社）1991. 10. 31, 全文（ファミリーなし）	1-4	
A	JP 05-178950 A（日本化薬株式会社）1993. 07. 20, 全文（ファミリーなし）	1-4	
A	JP 2006-259710 A（住友化学株式会社）2006. 09. 28, 全文 & KR 10-2006-0092092 A & CN 1821873 A & TW I378322 B	1-4	
☒ 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 1 2 . 0 2 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 2 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 倉本 勝利 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1	2 H 4 4 6 3

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	JP 08-134145 A (日本化薬株式会社) 1996. 05. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-037516 A (住友化学株式会社) 2005. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-4