(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3575095号
(P3575095)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08G 59/00	C08G 59/00	
C08F 290/04	C08F 290/04	
G02B 5/20	G02B 5/20	101
G03F 7/027	G03F 7/027	515
G03F 7/038	G03F 7/038	503

請求項の数 3　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-339138
(22)出願日　平成6年12月28日(1994.12.28)
(65)公開番号　特開平8-183819
(43)公開日　平成8年7月16日(1996.7.16)
審査請求日　平成12年10月3日(2000.10.3)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(72)発明者　小笠原　昭二
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　佐野　公康
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　遠藤　昌之
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　別所　信夫
東京都中央区築地二丁目１１番２４号
日本合成ゴム株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】感放射線性樹脂組成物およびそれから形成された光デバイス用保護膜

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
［Ａ］（ａ１）不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、
（ａ２）エポキシ基含有不飽和化合物、
（ａ３）前記（ａ１）および（ａ２）以外のモノオレフィン系不飽和化合物および
（ａ４）共役ジオレフィン系不飽和化合物
の共重合体であり、かつ（ａ４）の共重合量が１～１５重量％である共重合体、［Ｂ］エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに
［Ｃ］感放射線重合開始剤
を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
【請求項２】
請求項１に記載の感放射線性樹脂組成物であって、光デバイス用保護膜の形成に用いるための感放射線性樹脂組成物。
【請求項３】
請求項１または２に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された光デバイス用保護膜。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、光デバイス用保護膜形成材料として好適な耐熱性を有する感放射線性樹脂組成物に関する。

【０００２】
【従来の技術】
液晶表示素子、固体撮像素子などの光デバイスは、製造工程中に、例えば溶剤、酸、アルカリ溶液などに浸漬処理されたり、配線電極層を製膜する際にスパッタリングにより表面が局部的に高温加熱されるなどの苛酷な処理を受けることがある。このため、これら素子には、製造時の変質を防ぐためにその表面に保護膜が設けられる場合がある。
【０００３】
この保護膜には、上記のような処理に耐えうる諸特性が要求され、具体的には、基体または下層との密着性に優れていること、平滑で表面硬度が高いこと、透明性に優れていること、長期に亘って着色、黄変、白化等の変質がないように耐熱性および耐光性に優れていること、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの耐薬品性や耐水性に優れていることなどが要求される。
【０００４】
一方、このような保護膜をカラー液晶表示素子のカラーフィルターに適用する場合には、一般的に下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化できることが望まれている。特にＳＴＮ方式のカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルターと対向基板との張り合わせの精度を非常に厳密に行わなければならず、基板間のセルギャップを均一にすることが必要不可欠になっている。
【０００５】
このため従来、カラーフィルター表面に低粘度かつ高濃度のポリマー溶液を塗布して予めある程度平坦化させた後、保護膜材料を塗布しており、このような平坦化作業が必要なため、カラー液晶表示素子の製造が煩雑となっている。
【０００６】
また、近年、カラー液晶表示素子の実装方式として、小型化に適したＣＯＧ（ＣＨＩＰ ＯＮ ＧＬＡＳＳ）方式が注目されているが、このＣＯＧ方式によってカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルター以外の部分に保護膜が残存しないようにする必要がある。
【０００７】
従来、カラーフィルター以外の部分に保護膜が残存しないようにカラーフィルター上に保護膜を設けるには、形成された保護膜上に、レジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして保護膜をドライエッチングして、カラーフィルター以外の部分の保護膜をドライエッチングで除去する方法が採用されている。しかしながら、このドライエッチング方法では、使用したレジストパターンをドライエッチング後に除去しなければならず、工程が煩雑であるとともにドライエッチングによってカラー液晶表示素子に欠陥を生じる恐れもあった。
このため保護膜に要求される上記のような諸特性を満たすと共に、下地基板であるカラーフィルター表面の段差を平坦化することが可能であり、さらに露光および現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）の保護膜を容易に除去することが可能な材料が望まれていた。このような要求を満たす保護膜を形成し得る材料としては、特開平６－４３６４３号公報や特開平６－１９２３８９号公報に記載されているような感放射線性樹脂組成物が知られている。
【０００８】
これらの感放射線性樹脂組成物を用いたカラー液晶表示素子の製造工程では、下地基板であるカラーフィルター表面を平坦化すると共に、放射線照射および現像により不要な部分を除去して所定パターンの保護膜をカラーフィルター上に設けた後、その上に配線電極層を製膜するが、この際、保護膜の断面形状が問題となる。すなわち、保護膜の断面形状が鋭角の場合や、角が鋭く立っている場合は、配線電極層の断線がおこり易い。このため、断線をおこしにくい、なだらかな断面形状を形成する材料が求められている。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、保護膜として従来から要求される諸特性、具体的には、密着性、表面硬度、透明性、耐熱性、耐光性、耐薬品性、耐水性などを満たすと共に、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能であり、さらに放射線照射および現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）を容易に除去することができ、しかも、断線し難い断面形状を形成する保護膜を与える、光デバイス用保護膜形成材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明である

［Ａ］（ａ１）不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物（以下、「化合物（ａ１）」ともいう。）、

（ａ２）エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「化合物（ａ２）」ともいう。）、（ａ３）前記（ａ１）および（ａ２）以外のモノオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物（ａ３）」ともいう。）および

（ａ４）共役ジオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物（ａ４）」ともいう。）の共重合体において（ａ４）の共重合量が１～１５重量％である共重合体（以下、「共重合体［Ａ］」ともいう。）、

［Ｂ］エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物（以下、「重合性化合物［Ｂ］」ともいう。）、ならびに

［Ｃ］感放射線重合開始剤（以下、「重合開始剤［Ｃ］」ともいう。）

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物により達成される。

【００１１】

以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について詳述する。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体［Ａ］、重合性化合物［Ｂ］および重合開始剤［Ｃ］からなることを特徴とする。

【００１２】

共重合体［Ａ］

共重合体［Ａ］は、化合物（ａ１）、化合物（ａ２）、化合物（ａ３）および化合物（ａ４）を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって合成することができる。

【００１３】

化合物（ａ１）

化合物（ａ１）は、現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性の調節および得られる保護膜の表面硬度を高めるために必要であり、本発明で用いられる共重合体［Ａ］は、化合物（ａ１）から誘導される構成単位を、好ましくは５～４０重量％、特に好ましくは１０～３０重量％含有している。この構成単位が５重量％未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方４０重量％を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。化合物（ａ１）としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【００１４】

化合物（ａ２）

化合物（ａ２）は、得られる保護膜の耐熱性および表面硬度を高めるために必要であり、本発明で用いられる共重合体［Ａ］は、化合物（ａ２）から誘導される構成単位を、好ましくは１０～７０重量％、特に好ましくは２０～５０重量％含有している。この構成単位が１０重量％未満の場合は得られる保護膜の耐熱性が低下する傾向にあり、一方７０重量％を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【００１５】
化合物（ａ２）としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、α－エチルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸－３，４－エポキシブチル、メタクリル酸－３，４－エポキシブチル、アクリル酸－６，７－エポキシヘプチル、メタクリル酸－６，７－エポキシヘプチル、α－エチルアクリル酸－６，７－エポキシヘプチルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸－６，７－エポキシヘプチルなどが共重合反応性および得られる保護膜の耐熱性を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。
【００１６】
化合物（ａ３）
化合物（ａ３）は、共重合体［Ａ］の保存安定性を向上させるために必要であり、本発明で用いられる共重合体［Ａ］は、化合物（ａ３）から誘導される構成単位を、好ましくは１０～７０重量％、特に好ましくは２０～５０重量％含有している。この構成単位が１０重量％未満の場合は、共重合体［Ａ］の保存安定性が低下する傾向にあり、一方７０重量％を超える場合は共重合体［Ａ］がアルカリ水溶液に溶解しにくくなり、得られる保護膜の耐熱性が低下する傾向にある。
【００１７】
化合物（ａ３）としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｓｅｃ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、２－メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、２－メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、α－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｐ－メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニルなどが挙げられる。
これらのうち、スチレン、ジシクロペンタニルメタクリレート、ｐ－メトキシスチレン、２－メチルシクロヘキシルアクリレートなどが共重合反応性および得られる保護膜の耐熱性を高める点から好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。
【００１８】
化合物（ａ４）
化合物（ａ４）は、共重合体［Ａ］の保存安定性、得られる保護膜の平坦性および断面形状を良好にするため必要であり、本発明で用いられる共重合体［Ａ］は、共役ジオレフィン系不飽和化合物（ａ４）から誘導される構成単位を、１～１５重量％含有している。この構成単位が１重量％未満の場合は得られる保護膜の断面形状が不良となり、また１５重量％を超える場合には、保護膜の表面硬度や耐熱性が劣るものとなる。この構成単位の含有割合が特に１～１０重量％の場合には、極めて断面形状、表面硬度および耐熱性が優れた保護膜が得られる。
化合物（ａ４）としては、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンなどが挙げられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。
【００１９】

上記のように本発明で用いられる共重合体［Ａ］は、カルボキシル基および／またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【００２０】

上記の共重合体［Ａ］を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターンの保護膜を形成することができる。またこのような共重合体［Ａ］を含む感放射線性樹脂組成物は、表面に段差があるカラーフィルター上などに塗布した場合、その段差を平坦化することが可能である。

【００２１】

共重合体［Ａ］の合成に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類なども用いることができる。

【００２２】

共重合体［Ａ］の製造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、例えば２，２′－アゾビスイソブチロニトリル、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）などのアゾ化合物；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）シクロヘキサンなどの有機過酸化物；およ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。

【００２３】

重合性化合物［Ｂ］

本発明で用いられる重合性化合物［Ｂ］としては、単官能、２官能または３官能以上の（メタ）アクリレートが、重合性が良好であり、得られる保護膜の耐熱性が向上する点から好ましいものとして挙げられる。

【００２４】

上記単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスＭ－１０１、同Ｍ－１１１、同Ｍ－１１４（東亜合成化学工業（株）製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＴＣ－１１０Ｓ、同ＴＣ－１２０Ｓ（日本化薬（株）製）、ビスコート１５８、同２３１１（大阪有機化学工業（株）製）が挙げられる。

【００２５】

上記２官能（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコール（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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスＭ－２１０、同Ｍ－２４０、同Ｍ－６２００（東亜合成化学工業（株）製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＨＤＤＡ、同ＨＸ－２２０、同Ｒ－６０４（日本化薬（株）製）、ビスコート２６０、同３１２、同３３５ＨＰ（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。

【００２６】

上記３官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（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、トリ（（メタ）アクリロイロキシエチル）フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリ

レート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスＭ－３０９、同Ｍ－４００、同Ｍ－４０５、同Ｍ－４５０、同Ｍ－７１００、同Ｍ－８０３０、同Ｍ－８０６０（東亜合成化学工業（株）製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＴＭＰＴＡ、同ＤＰＨＡ、同ＤＰＣＡ－２０、同ＤＰＣＡ－３０、同ＤＰＣＡ－６０、同ＤＰＣＡ－１２０（日本化薬（株）製）、ビスコート２９５、同３００、同３６０、同ＧＰＴ、同３ＰＡ、同４００（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。
これらの単官能、２官能または３官能以上の（メタ）アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【００２７】

重合開始剤［Ｃ］

本発明で用いられる重合開始剤［Ｃ］としては、感放射線ラジカル重合開始剤、感放射線カチオン重合開始剤などを使用することができる。

【００２８】

これら重合開始剤の使用に際しては、放射線照射条件が酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるかを考慮することが必要である。放射線照射を無酸素雰囲気下で行う場合には、一般的なあらゆる種類の感放射線ラジカル重合開始剤および感放射線カチオン重合開始剤を使用することができる。一方、酸素雰囲気下で放射線照射を行うときには、感放射線ラジカル重合開始剤の種類によっては、酸素によりラジカルが失活し、感度の低下が起こり、保護膜となる放射線照射部分の残膜率、表面硬度などが充分に得られない場合があり、感放射線ラジカル重合開始剤を選択して使用必要がある。しかし、感放射線カチオン重合開始剤は、酸素による活性種の失活はほとんどなく、酸素雰囲気下でも、無酸素雰囲気下でも自由に使用できる。

【００２９】

無酸素雰囲気下で使用される感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチルなどのα－ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、チオキサントン－４－スルホン酸、ベンゾフェノン、４，４′－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４′－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、α，α′－ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、２，２′－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、ｐ－メトキシアセトフェノン、２－メチル［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－１－プロパノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、１，４－ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）－Ｓ－トリアジンなどのハロゲン化合物；およびジ－ｔ－ブチルパーオキサイドなどの過酸化物が挙げられる。
この感放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４、同３６９、同５００、同６５１、同９０７、Ｄａｒｏｃｕｒｅ１１１６、同１１７３、同１６６４、同２９５６、同４０４３（チバガイギー社製）などが挙げられる。

【００３０】

また、酸素雰囲気下で使用される感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えば２－メチル－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－１－プロパノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オンなどのアセトフェノン類；およびフェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）－Ｓ－トリアジンなどのハロゲン化合物が挙げられる。

【００３１】

さらに、感放射線カチオン重合開始剤としては、例えばフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、フェニルジアゾニウ

ムヘキサフルオロアルセネート、フェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、フェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、フェニルジアゾニウム－ｐ－トルエンスルホナート、４－メトキシフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、４－メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、４－メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、４－メトキシフェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、４－メトキシフェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルジアゾニウム－ｐ－トルエンスルホナート、４－ｔｅｒ－ブチルフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、４－ｔｅｒ－ブチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、４－ｔｅｒ－ブチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、４－ｔｅｒ－ブチルフェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、４－ｔｅｒ－ブチルフェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、４－ｔｅｒ－ブチルフェニルジアゾニウム－ｐ－トルエンスルホナートなどのジアゾニウム塩類；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム－ｐ－トルエンスルホナート４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルフェニルヨードニウム－ｐ－トルエンスルホナート、ビス（４－ｔｅｒ－ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（４－ｔｅｒ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ビス（４－ｔｅｒ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（４－ｔｅｒ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス（４－ｔｅｒ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス（４－ｔｅｒ－ブチルフェニル）ヨードニウム－ｐ－トルエンスルホナートなどのヨードニウム塩類；トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、４－フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、４－フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、４－フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、４－フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、４－フェニルチオフェニルジフェニル－ｐ－トルエンスルホナートなどのスルホニウム塩類；および（１－６－η－クメン）（η－シクロペンタジエニル）鉄（１＋）六フッ化リン酸（１－）などのメタロセン化合物が挙げられる。

この感放射線カチオン重合開始剤の市販品としては、例えばジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットＰＰ－３３（旭電化工業（株）製）、スルホニウム塩であるＯＰＴＯＭＥＲ　ＳＰ－１５０、同－１７０（旭電化工業（株）製）、およびメタロセン化合物であるＩｒｇａｃｕｒｅ２６１（チバガイギー社製）などが挙げられる。

【００３２】

また、これら感放射線ラジカル重合開始剤または感放射線カチオン重合開始剤と感放射線増感剤とを併用することによって酸素による失活の少ない、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

【００３３】
感放射線性樹脂組成物
本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体［Ａ］、重合性化合物［Ｂ］および重合開始剤［Ｃ］の各成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体［Ａ］、重合性化合物［Ｂ］、重合開始剤［Ｃ］およびその他の配合剤を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。
【００３４】
本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体［Ａ］１００重量部に対して、重合性化合物［Ｂ］を、好ましくは４０～２００重量部、より好ましくは８０～１５０重量部、および重合開始剤［Ｃ］を、好ましくは１～５０重量部、特に好ましくは５～３０重量部の割合で含有している。
重合性化合物［Ｂ］が４０重量部未満の場合は得られる保護膜の膜あれや膜べりを生じやすく、２００重量部を超える場合は得られる保護膜の耐熱性が低下しやすい。また重合開始剤［Ｃ］の量が１重量部未満の場合は得られる保護膜の膜あれや膜べりを生じやすく、５０重量部を超える場合は得られる保護膜の透明性が低下しやすい。
【００３５】
本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体［Ａ］、重合性化合物［Ｂ］および重合開始剤［Ｃ］の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。
具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；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などのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；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、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピ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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートプロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、３－ヒドロキシプロピオン酸メチル、３－ヒドロキシプロピオン酸エチル、３－ヒドロキシプロピオン酸プロチル、３－ヒドロキシプロピオン酸ブチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－メトキシプロピオン酸ブチル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル、２－エトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸ブチル、２－ブトキシプロピオン酸メチル、２－ブトキシプ

ロピオン酸エチル、２－ブトキシプロピオン酸プロピル、２－ブトキシプロピオン酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、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－エトキシプロピオン酸プロピル、３－エトキシプロピオン酸ブチル、３－プロポキシプロピオン酸メチル、３－プロポキシプロピオン酸エチル、３－プロポキシプロピオン酸プロピル、３－プロポキシプロピオン酸ブチル、３－ブトキシプロピオン酸メチル、３－ブトキシプロピオン酸エチル、３－ブトキシプロピオン酸プロピル、３－ブトキシプロピオン酸ブチル、などのエステル類が挙げられる。

【００３６】

これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【００３７】

さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばＮ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアニリド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

【００３８】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外に他の成分を含有していてもよい。

【００３９】

ここで、他の成分としては、塗布性や平坦化性を向上するための界面活性剤を挙げることができる。

この界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤が好ましく使用でき、その市販品としては、例えばＢＭ－１０００、ＢＭ－１１００（ＢＭ　ＣＨＥＭＩＥ社製）、メガファックＦ１４２Ｄ、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１８３（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ－１３５、同ＦＣ－１７０Ｃ、同ＦＣ－４３０、同ＦＣ－４３１（住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－１１２、同Ｓ－１１３、同Ｓ－１３１、同Ｓ－１４１、同Ｓ－１４５（旭硝子（株）製）、ＳＨ－２８ＰＡ、ＳＨ－１９０、ＳＨ－１９３、ＳＺ－６０３２、ＳＦ－８４２８（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）などが挙げられる。

【００４０】

これらの界面活性剤は、共重合体［Ａ］１００重量部に対して、好ましくは５重量部以下、より好ましくは０．０１～２重量部で用いられる。界面活性剤の量が５重量部を超える場合は、得られる保護膜の膜あれが生じやすくなる。

【００４１】

また基体との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【００４２】

このような接着助剤は、共重合体［Ａ］１００重量部に対して、好ましくは２０重量部以下、より好ましくは１０重量部以下の量で用いられる。接着助剤の量が２０重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる。

【００４３】

また上記のように調製された組成物溶液は、孔径０．２μｍ程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【００４４】

保護膜の形成

本発明の感放射線性樹脂組成物は、印刷法、顔料分散法、電着法、染色法などを用いて製造されるカラーフィルターなどの下地基板表面に塗布し、プレベークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法として、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。

また、プレベークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常７０～９０℃で５～１５分間程度である。次にプレベークされた塗膜に所定パターンマスクを介して紫外線などの放射線を照射し、さらに現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターンを形成する。現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでも良く、現像時間は通常３０～１８０秒間である。

【００４５】

上記現像液としては、アルカリ水溶液、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、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネンなどの水溶液を使用することができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒および／または界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【００４６】

現像後、流水洗浄を３０～９０秒間行い、不要な部分を除去し、さらに圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、パターンが形成される。その後このパターンを、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、所定温度、例えば１５０～２５０℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら５～３０分間、オーブン中では３０～９０分間加熱処理をすることにより目的とする保護膜を得ることができる。

【００４７】

【実施例】

以下に合成例、実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお各種特性の評価は以下の方法によって行った。

【００４８】

▲１▼透明性の評価

分光光度計（１５０－２０型ダブルビーム（日立製作所（株）製））を用いて４００～８００ｎｍの透過率を測定した。このとき最低透過率が９５％を超えた場合を［○］、９０～９５％の場合を［△］、９０％未満の場合を［×］とした。

【００４９】

▲２▼耐熱性の評価

パターンを形成した基板を２５０℃のホットプレートを用いて１時間加熱し、加熱前後の膜厚を測定することにより、耐熱性を評価した。残膜率が９５％を超えた場合を［○］、９０～９５％の場合を［△］、９０％未満の場合を［×］とした。

【００５０】

▲３▼耐熱変色性の評価

測定基板を２５０℃のホットプレートで１時間加熱し、加熱前後の透過率の変化により耐熱性を評価した。このときの変化率が５％未満である場合を［○］、５～１０％である場合を［△］、１０％を超えた場合を［×］とした。なお透過率は▲１▼透明性の評価と同様にして求めた。

【００５１】

▲４▼表面硬度の測定

ＪＩＳ　Ｋ－５４００－１９９０の８．４．１鉛筆引っかき試験により表面硬度を測定した。

【００５２】

▲５▼平坦化性の評価

触針式の膜厚測定器を用いて基板の段差を測定した。

【００５３】

▲６▼保護膜の断面形状

光学顕微鏡を用いて、２０μｍ×２０μｍパターンの断面形状を観察した。

図１に示したように、断面の肩の部分がなだらかな傾斜を持ち、カドがない場合を［○］、肩にカドがなく傾斜角度が急である場合を［△］とした。また、肩の部分がなだらかでなくカドが認められる場合、傾斜角度が垂直ないし垂直に近い場合、突起物（ツノ）がある場合、あるいは傾斜部分に膜あれが認められる場合を［×］とした。

【００５４】

合成例１

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン２２．５ｇ、メタクリル酸４５．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート５６．２５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン１１．２５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。

【００５５】

その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、テトラヒドロフラン２００ｇに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解－凝固操作を計３回行った後、得られた凝固物を６０℃で４８時間真空乾燥し、目的とする共重合体を得た。この後、固形分濃度が２５重量％になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、共重合体溶液［Ａ－１］を調製した。この共重合体中の化合物（ａ４）の共重合量を、重合転化率および未反応ブタジエン量から求めたところ、共重合量は５．０重量％であった。（以下の合成例において、同様にして共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量を求めた。）

【００５６】

合成例２

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン１１．２５ｇ、メタクリル酸３６．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート７６．５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン１１．２５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－２］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は５．０重量％であった。

【００５７】

合成例３

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチ

ルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン１８．０ｇ、メタクリル酸３６．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート７６．５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン４．５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－３］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は２．０重量％であった。

【００５８】

合成例４

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン１１．２５ｇ、無水マレイン酸３６．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート７６．５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン１１．２５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－４］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は５．０重量％であった。

【００５９】

合成例５

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きｐ－メトキシスチレン１１．２５ｇ、メタクリル酸４５．０ｇ、２－メチルシクロヘキシルアクリレート６７．５ｇ、メタクリル酸－６，７－エポキシヘプチル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン１１．２５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－５］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は５．０重量％であった。

【００６０】

合成例６

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン２２．５ｇ、メタクリル酸４５．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート６７．５ｇおよびメタクリル酸グリシジル９０．０ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱させて重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－６］を調製した。

【００６１】

合成例７

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン１１．２５ｇ、メタクリル酸３６．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート６５．２５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン２２．５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－７］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は１０．０重量％であった。

【００６３】

合成例９

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチ

ルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン１１．２５ｇ、メタクリル酸３６．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート４２．７５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン４５．０ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－９］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は２０．０重量％であった。

【００６４】

合成例１０

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）９．０ｇを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液４５９．０ｇを仕込んだ。引き続きスチレン２１．３７５ｇ、メタクリル酸３６．０ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート７６．５ｇ、メタクリル酸グリシジル９０．０ｇおよび１，３－ブタジエン１．１２５ｇを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持した後、９０℃で１時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例１と同様にして共重合体溶液［Ａ－１０］を調製した。この共重合体中の１，３－ブタジエンの共重合量は０．５重量％であった。

【００６５】

実施例１

組成物の調製

合成例１で得られた共重合体溶液［Ａ－１］１００ｇ（共重合体量２５ｇ）をジエチレングリコールジメチルエーテル１３．６４ｇで希釈したのち、重合開始剤［Ｃ］として２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン７．５ｇ、重合性化合物［Ｂ］として多官能アクリレートであるアロニックスＭ－４００（東亜合成化学工業（株）製）２５．０ｇ、接着助剤としてγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン１．２５ｇおよび界面活性剤としてＳＨ－２８ＰＡ（東レシリコーン（株）製）の１．０重量％ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液０．６２５ｇを溶解し、孔径０．２２μｍのミリポアフィルタで濾過して組成物溶液（Ｓ－１）を調製した。

【００６６】

（ｉ）塗膜の形成

SiO_2 ディップガラス基板上にスピンナーを用いて、上記組成物溶液（Ｓ－１）を塗布した後、８０℃で５分間ホットプレート上でプレベークして膜厚２．０μｍの塗膜を形成した。

【００６７】

（ｉｉ）露光および現像による不要な部分の除去

上記（ｉ）で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、３６５ｎｍでの強度が１０ｍＷ／ｃｍ^2 である紫外線を３０秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気下（空気中）で行った。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２５℃で１分間現像した後、純水で１分間リンスした。これらの操作により、不要な部分を除去し、２０μｍ×２０μｍのパターン（残し）を解像することができた。このパターンを有する塗膜を用いて、保護膜の断面形状を判定した。結果を表１に示す。

【００６８】

（ｉｉｉ）塗膜の硬化

上記（ｉｉ）で得られたパターンを有する塗膜を、ホットプレート上で２００℃で２０分間加熱し、塗膜を硬化させた。ここで得られた硬化させた塗膜を有する基板を用いて耐熱性を評価した。結果を表１に示す。

【００６９】

（ｉｖ）透明性、耐熱変色性および表面硬度の評価

上記（ｉ）において、SiO_2 ディップガラス基板の代わりにコーニング７０５９（コーニング社製）基板を用いた以外は（ｉ）と同様にして組成物溶液の塗膜を形成した。次いで３０秒間全面露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で

現像処理した後、超純水で１分間リンスした。次いでホットプレート上で２００℃で２０分間加熱した。得られた塗膜を有するコーニング７０５９基板を用いて透明性、耐熱変色性および表面硬度を評価した。結果を表１に示す。

【００７０】

（ｖ）平坦化性の評価

上記（ｉ）で使用したSiO_2ガラス基板の代わりに、１．０μｍの段差を有するSiO_2ウエハーを用いた以外は、上記（ｉ）～（ｉｉｉ）と同様にして、硬化させたパターンを有する塗膜を形成させた。これを用いて基板の段差を測定した。結果を表１に示す。

【００７１】

実施例２

実施例１において、共重合体溶液［Ａ－１］の代わりに共重合体溶液［Ａ－２］１００ｇ（共重合体量２５ｇ）を用い、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９を６．２５ｇ、アロニックスＭ－４００を２０．０ｇ使用した他は、実施例１と同様にして組成物溶液（Ｓ－２）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７２】

実施例３

実施例２において、共重合体溶液［Ａ－２］の代わりに共重合体溶液［Ａ－３］を用いた他は、実施例２と同様にして組成物溶液（Ｓ－３）を調製し、評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７３】

実施例４

実施例２において、共重合体溶液［Ａ－２］の代わりに共重合体溶液［Ａ－４］を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド１．２重量％水溶液を用いた他は、実施例２と同様にして組成物溶液（Ｓ－４）を調製し評価したところ、２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７４】

実施例５

実施例２において、共重合体溶液［Ａ－２］の代わりに共重合体溶液［Ａ－５］を用いた他は、実施例２と同様にして組成物溶液（Ｓ－５）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７５】

実施例６

実施例１において、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９の代わりにＩｒｇａｃｕｒｅ９０７を用いた他は、実施例１と同様にして組成物溶液（Ｓ－６）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７６】

実施例７

実施例１において、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９；７．５ｇの代わりに、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９；３．７５ｇとＩｒｇａｃｕｒｅ９０７；３．７５ｇを併用した他は、実施例１と同様にして組成物溶液（Ｓ－７）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７７】

実施例８

実施例１において、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９の代わりにＩｒｇａｃｕｒｅ２６１を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．２０重量％水溶液を用いた他は

、実施例１と同様にして組成物溶液（Ｓ－８）を調製し評価したところ、２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７８】

実施例９

実施例２において、アロニックスＭ－４００の代わりにＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡを用いた他は、実施例２と同様にして組成物溶液（Ｓ－９）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００７９】

実施例１０

実施例２において、アロニックスＭ－４００の代わりにビスコート２９５（大阪有機化学工業（株）製）を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．４０重量％水溶液を用いた他は、実施例１と同様にして組成物溶液（Ｓ－１０）を調製し評価したところ、２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００８０】

実施例１１

実施例２において、共重合体溶液［Ａ－２］の代わりに共重合体溶液［Ａ－７］１００ｇ（共重合体量２５ｇ）を用いた他は、実施例１と同様にして組成物溶液（Ｓ－１１）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００８２】

比較例１

実施例１において、共重合体溶液［Ａ－１］の代わりに共重合体溶液［Ａ－６］１００ｇ（共重合体量２５ｇ）を用いた他は、実施例１と同様にして組成物溶液（ＣＳ－１）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００８３】

比較例２

実施例１において、共重合体溶液［Ａ－１］の代わりに共重合体溶液［Ａ－９］１００ｇ（共重合体量２５ｇ）を用いた他は、実施例１と同様にして組成物溶液（ＣＳ－２）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００８４】

比較例３

実施例１において、共重合体溶液［Ａ－１］の代わりに共重合体溶液［Ａ－１０］１００ｇ共重合体量２５ｇ）を用いた他は、実施例１と同様にして組成物溶液（ＣＳ－３）を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド０．１４重量％水溶液で２０μｍ×２０μｍのパターンを解像することができた。結果を表１に示す。

【００８５】

【表１】

表1

実施例	断面形状	耐熱性	透明性	耐熱変色性	表面硬度	平坦化性(μm)
実施例1	○	○	○	○	3H	0.1以下
実施例2	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例3	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例4	○	○	○	○	2H	0.1以下
実施例5	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例6	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例7	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例8	○	○	○	○	3H	0.1以下
実施例9	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例10	○	○	○	○	4H	0.1以下
実施例11	○	○	○	○	3H	0.1以下
比較例1	×	○	○	○	3H	0.2以下
比較例2	○	△	△	△	H	0.1以下
比較例3	△	○	○	○	4H	0.1以下

【００８６】

【発明の効果】

本発明によれば、保護膜として従来から要求される諸特性、具体的には、密着性、表面硬度、透明性、耐熱性、耐光性、耐薬品性および耐水性を満たすと共に、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能であり、さらに放射線照射、および現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）の保護膜を容易に除去することができ、しかも、断線し難い断面形状を形成する保護膜を与える、光デバイス用保護膜形成材料として好適な感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【００８７】

次に、本発明の好ましい態様を列記する。

１）共重合体［Ａ］において化合物（ａ１）の共重合量が５～４０重量％であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

２）共重合体［Ａ］において化合物（ａ２）の共重合量が１０～７０重量％であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

３）共重合体［Ａ］において化合物（ａ３）の共重合量が１０～７０重量％であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

４）共重合体［Ａ］において化合物（ａ４）の共重合量が１～１０重量％であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

５）化合物（ａ１）がアクリル酸、メタクリル酸および無水マレイン酸の群から選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

６）化合物（ａ２）がメタクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸－６，７－エポキシヘプチルの群から選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

７）化合物（ａ３）がスチレン、ジシクロペンタニルメタクリレート、ｐ－メトキシスチレンおよび２－メチルシクロヘキシルアクリレートの群から選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

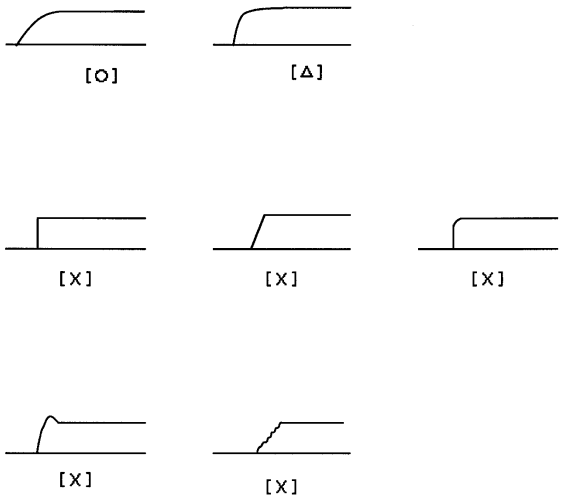
８）化合物（ａ４）が１，３－ブタジエン、イソプレンおよび２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンの群から選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする感放射線

性樹脂組成物。

【図面の簡単な説明】

【図１】保護膜の断面形状を示した説明図である。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
// Ｃ０８Ｆ 220/18	Ｃ０８Ｆ 220/18

審査官　小野寺　務

(56)参考文献　特開昭６０－２１７２３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４９２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１３６２３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１４０６５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１３８６５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１８３１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９６／２３２３７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 59/00- 59/72
C08F290/00-290/14
C08F299/00-299/08
G02B 5/20
G03F 7/027
G03F 7/032
G03F 7/038