

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/235665 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(72) 発明者: 中田 祐也(NAKATA, Yuuya); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 松平 桂典(MATSUHIRA, Keisuke); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 六谷 翔(ROKUYA, Sho); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/022277

(22) 国際出願日: 2018年6月11日(11.06.2018)

(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 2017-120716 2017年6月20日(20.06.2017) JP

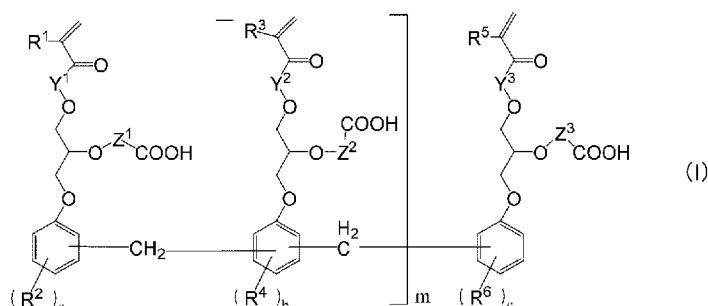
(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR BLACK MATRIXES, AND PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR BLACK COLUMN SPACERS

(54) 発明の名称: 重合性組成物、ブラックマトリクス用感光性組成物及びブラックカラムスペーサ用感光性組成物



(57) Abstract: A polymerizable composition according to the present invention is a polymerizable composition containing a coloring agent (A), an alkali-developable compound (B) and a polymerization initiator (C), wherein the coloring agent (A) is a coloring agent including an organic coloring agent (A1) and an inorganic coloring agent (A2). It is preferred that the organic coloring agent (A1) and the inorganic coloring agent (A2) are an organic black pigment and an inorganic black pigment, respectively. It is also preferred that the alkali-developable compound (B) is an alkali-developable compound represented by general formula (I). (With respect to the definitions for the symbols in the formula, see the description.)

(57) 要約: 本発明の重合性組成物は、着色剤(A)、アルカリ現像性化合物(B)及び重合開始剤(C)を含有する重合性組成物であって、上記着色剤(A)が有機着色剤(A1)及び無機着色剤(A2)を含有する着色剤である。有機着色剤(A1)及び無機着色剤(A2)がそれぞれ有機黒色顔料及び無機黒色顔料であることが好ましい。またアルカリ現像性化合物(B)が、下記一般式(I)で表されるアルカリ現像性化合物であることも好ましい。(式中の符号の意味は明細書を参照のこと。)

KN, KP, KR, KW, 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), ヨーロッパ (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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

重合性組成物、ブラックマトリクス用感光性組成物及びブラックカラムスペーサ用感光性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無機着色剤及び有機着色剤を共に含有することを特徴とする着色剤、アルカリ現像性化合物及び重合性開始剤を含有する重合性組成物、ブラックマトリクス（以下、BMとも記載）用感光性組成物及びブラックカラムスペーサ（以下、BCSとも記載）用感光性組成物並びに該重合性組成物又は該感光性組成物から得られる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置、有機EL表示装置等の表示装置において、セルの上部と下部の基板間の距離を保持するためにスペーサが用いられている。

[0003] スペーサは、重合性組成物を基板に塗布し、所定のマスクを介して露光した後現像することにより形成される。近年、カラムスペーサ及びブラックマトリクスを1つのモジュールに統合し、遮光性を持たせたBCSが用いられている。

[0004] 特許文献1には、フルオレン骨格を有するアルカリ可溶性樹脂を含有する遮光膜用の感光性樹脂組成物が開示されている。同文献には、該組成物が遮光性、絶縁性、弾性復元率に優れたスペーサ機能を有する旨が記載されている。特許文献2には、黒色有機顔料（ラクタムブラック）及び黒色無機顔料（カーボンブラック）を含有する感光性樹脂組成物が開示されている。同文献には、該組成物が誘電率、光遮蔽特性、解像度及び弾性回復率に優れている旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-072760号公報

特許文献2：国際公開第2013/032190号

発明の概要

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、遮光性、弾性回復、耐薬品性に優れ、誘電率が低く、電気特性が良好な硬化物（特にBCS）がこれまでなかったということである。

[0007] 従って、本発明の目的は、遮光性、弾性回復、耐薬品性に優れ、誘電率が低く、電気特性が良好なBCSが得られる重合性組成物及びBCS用感光性組成物、該重合性組成物、BM用感光性組成物及びBCS用感光性組成物より得られる硬化物、該硬化物を含有する表示装置、並びに該硬化物を製造する方法を提供することにある。

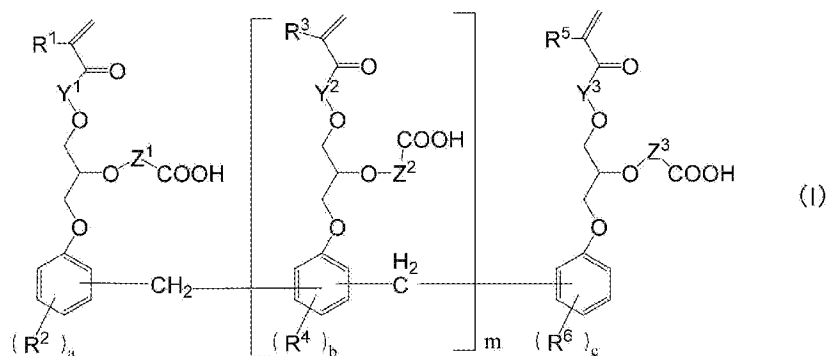
[0008] 本発明は、鋭意検討の末、下記〔1〕～〔9〕を提供することにより、上記目的を達成したものである。

[0009] 〔1〕 着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）を含有する重合性組成物であって、上記着色剤（A）が有機着色剤（A1）及び無機着色剤（A2）を含有する着色剤である重合性組成物。

[0010] 〔2〕 有機着色剤（A1）及び無機着色剤（A2）がそれぞれ有機黒色顔料及び無機黒色顔料である〔1〕に記載の重合性組成物。

[0011] 〔3〕 アルカリ現像性化合物（B）が、下記一般式（I）で表されるアルカリ現像性化合物である〔1〕又は〔2〕に記載の重合性組成物。

[0012] [化1]



（式中、 R^1 、 R^3 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^2 、 R^4 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基又は

複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、

R^3 及び R^4 が、複数存在する場合、同一の場合も異なる場合もあり、

Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、直接結合、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、

Y^2 が、複数存在する場合、同一の場合も異なる場合もあり、

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立して炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、

Z^2 が、複数存在する場合、同一の場合も異なる場合もあり、

R^2 、 R^4 、 R^6 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表される基中の水素原子はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、イソシアネート基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基で置換される場合があり、

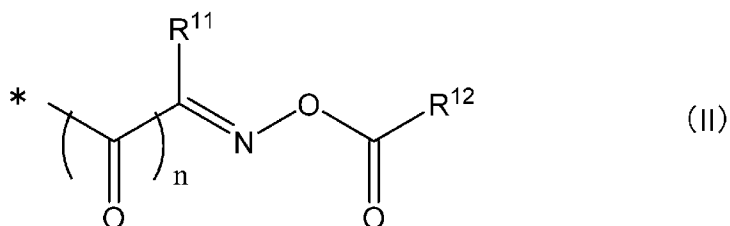
R^2 、 R^4 、 R^6 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表される基中のメチレン基は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 又は $-COS-$ で置換される場合もあり、

m は 0 又は 10 以下の正の数を表し、 a は、0 又は 4 以下の正の数を表し、 b は、0 又は 3 以下の正の数を表し、 c は、0 又は 4 以下の正の数を表し、

m が 2 以上の場合、 b は同一の場合も異なる場合もある。）

[0013] [4] 重合開始剤 (C) が、下記一般式 (I I) で表される基を有する重合開始剤である [1] ～ [3] の何れか一項に記載の重合性組成物。

[0014] [化2]



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ

基、シアノ基、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、 R^{11} 及び R^{12} で表される基中の水素原子はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、メルカプト基、イソシアネート基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基で置換される場合があり、 R^{11} 及び R^{12} で表される基中のメチレン基は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-NR^{13}CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 又は $CSO-$ で置換される場合もあり、

R^{13} は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、

n は 0 又は 1 を表し、

式中の * は、結合手を表す。)

[0015] [5] [1] ～ [4] の何れか一項に記載の重合性組成物を含有するブラックマトリクス用感光性組成物。

[0016] [6] [1] ～ [4] の何れか一項に記載の重合性組成物を含有するブラックカラムスペーサ用感光性組成物。

[0017] [7] [1] ～ [4] の何れか一項に記載の重合性組成物、[5] に記載のブラックマトリクス用感光性組成物又は [6] に記載のブラックカラムスペーサ用感光性組成物を用いて光照射または加熱にて硬化物を製造する方法。

[0018] [8] [1] ～ [4] の何れか一項に記載の重合性組成物、[5] に記載のブラックマトリクス用感光性組成物又は [6] に記載のブラックカラムスペーサ用感光性組成物の硬化物。

[0019] [9] [8] に記載の硬化物を含有する表示装置。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の重合性組成物について好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0021] 本発明の重合性組成物は、無機着色剤及び有機着色剤を共に含有することを特徴とする着色剤、アルカリ現像性化合物及び重合性開始剤を含有する。

以下、各成分について順に説明する。

[0022] <着色剤 (A)>

本発明の重合性組成物に用いられる着色剤 (A) は、有機着色剤 (A 1) 及び無機着色剤 (A 2) を含有し、既知の顔料や染料を混合して用いることができる。ここで、顔料とは、後述する溶剤に不溶の着色剤を意味し、無機又は有機着色剤の中でも溶剤に不溶であるもの、或いは無機又は有機染料をレーキ化したものも含まれる。

[0023] 上記有機着色剤 (A 1) としては、有機顔料と有機染料が挙げられる。

[0024] 上記有機顔料としては、アニリンブラック、ラクタムブラック、ペリレンブラック、赤色 201 号、赤色 202 号、赤色 204 号、赤色 205 号、赤色 220 号、赤色 226 号、赤色 228 号、赤色 405 号、橙色 203 号、橙色 204 号、黄色 205 号、黄色 401 号、青色 404 号、赤色 3 号、赤色 104 号、赤色 106 号、赤色 227 号、赤色 230 号、赤色 401 号、赤色 505 号、橙色 205 号、黄色 4 号、黄色 5 号、黄色 202 号、黄色 203 号、緑色 3 号、青色 1 号等のジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等に代表される有機顔料等が挙げられる。

[0025] 上記の中でもアニリンブラック、ラクタムブラック及びペリレンブラック等に代表される有機黒色顔料は、遮光性に優れることから好ましい。

[0026] 上記有機染料としては、例えば、アスタキサンチン、アリザリン等のアントラキノン類、アントシアニン、 β -カロチン、カテナール、カプサンチン、カルコン、カルサミン、クエルセチン、クロシン、クロロフィル、クルクミン、コチニール、シコニン等のナフトキノンを、ビキシン、フラボン類、ベタシアニン、ヘナ、ヘモグロビン、リコピン、リボフラビン、ルチン等の天然色素・染料、インドリン等の自動酸化型染料；ジヒドロキシアセトン、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、キサンテン化合物、キノリン化合物、アントラキノン化合物、クマリン化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、イソインドリノン化合物、イソインドリン化合物、キナクリドン化合物、アントンスロン化合物、ペリノン化合物

、ペリレン化合物、ジケトピロロピロール化合物、チオインジゴ化合物、ジ
オキサジン化合物、トリフェニルメタン化合物、キノフタロン化合物、ナフ
タレンテトラカルボン酸、アゾ染料、シアニン染料の金属錯体化合物等が挙
げられる。

[0027] 上記無機着色剤（A 2）としては、無機顔料と無機染料が挙げられる。

[0028] 上記無機顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料；*mine*、*H C B l u e 2*、*B a s i c B l u e 2 6*等のニトロ染料；分散染
料；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタ
ン酸鉄等の無機赤色系顔料； γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄
土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、低次酸化チタン等の無機黒色系顔料；マ
ンゴバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム
、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無
機青色系顔料；酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ
塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマ
イカ、オキシ塩化ビスマス箔等のパール顔料；アルミニウムパウダー、カッ
パーパウダー、金等の金属粉末顔料；表面処理無機及び金属粉末顔料；ファ
ーネス法、チャンネル法又はサーマル法によって得られるカーボンブラック
、或いはアセチレンブラック、ケッチェンブラック又はランプブラック等の
カーボンブラック、上記カーボンブラックをエポキシ樹脂で調整又は被覆し
たもの、上記カーボンブラックを予め溶剤中で樹脂に分散処理し、20～2
00mg/gの樹脂で被覆したもの、上記カーボンブラックを酸性又はアル
カリ性表面処理したもの、平均粒径が8nm以上でDBP吸油量が90ml
/100g以下のカーボンブラック、950℃における揮発分中のCO及び
CO₂から算出した全酸素量が、表面積100m²当たり9mg以上であるカー
ボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、ピグメントブラック7、黒鉛、
活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、カー
ボンナノホーン、カーボンエアロゲル、フラーレン、チタンブラック等に代
表される無機黒色顔料、が挙げられる。

[0029] 上記顔料の中でも、遮光性が高いことから黒色顔料を用いることが好ましい。

[0030] 上記無機染料としては、例えば、バナジウム系染料（バナジウム化合物、以下同じ。）、クロム系染料、モリブデン系染料、マンガン系染料、鉄系染料（シュウ酸鉄など）などの金属（遷移金属など）を含む染料などが挙げられる。なお、無機染料には、樹脂粒子において着色する無機成分〔例えば、フルオレン骨格を有する樹脂との相互作用（配位又は錯形成など）により着色する成分〕、例えば、金属イオン（例えば、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅などの遷移金属のカチオン）又は金属イオンを含む化合物なども含まれる。

[0031] 上記顔料としては、市販品を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、254、228、240及び254；ピグメントオレンジ13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65及び71；ピグメントイエロー1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180及び185；ピグメントグリーン7、10、36及び58；ピグメントブルー15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：5、15：6、22、24、56、60、61、62及び64；ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40及び50等が挙げられる。

[0032] 本発明の重合性組成物において、上記着色剤（A）の含有量は、特に限定されるものではないが、下記アルカリ現像性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは5～10質量部、より好ましくは10～80質量部、更に好ましくは20～60質量部である。着色剤（A）の含有量が上記の範囲内である場合、重合性組成物が着色剤の凝集を伴わない保存安定性に優れたものとなり、重合性組成物の硬化物の遮光性が高くなることから好ましい。

例えば厚さ1～3 μm の硬化物を形成する場合には、着色剤（A）の含有量は、特に限定されるものではないが、アルカリ現像性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは5～10質量部、より好ましくは10～80質量部、更に好ましくは20～60質量部である。

また780nmの透過率が高いことから、重合組成物中、有機着色剤（A1）100質量部に対し、無機着色剤（A2）が30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下がより好ましい。一方、遮光性が高いことから、有機着色剤（A1）100質量部に対し、無機着色剤（A2）が2質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。

[0033] ＜アルカリ現像性化合物（B）＞

本発明に係るアルカリ現像性化合物（B）は、親水性基を有し、且つ、アルカリ現像性を示す化合物である。本発明においては、アルカリ現像性化合物（B）として、上記の条件を満たしている限り、従来用いられている化合物を用いることができる。

上記親水性基としては、水酸基、チオール基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アミド基又はその塩等が挙げられ、水酸基及びカルボキシル基が、アルカリ現像性化合物（B）のアルカリ現像性が高いため好ましい。

[0034] アルカリ現像性化合物（B）における親水性基の好ましい官能基当量（親水性基1当量を含む高分子化合物の質量）は、50～10000である。

親水性基の官能基当量が上記の範囲である場合、アルカリ現像性に優れるため好ましい。

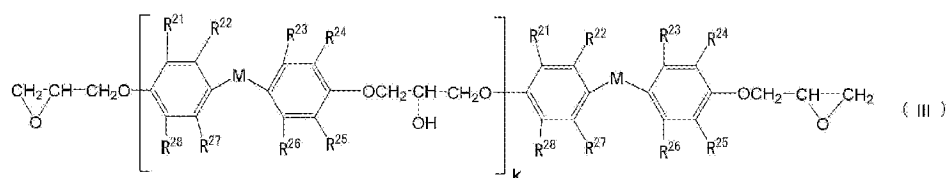
[0035] アルカリ現像性化合物（B）の好ましい分子量は、好ましい分子量は、重

量平均分子量が、2000～10000であり、3000～6000が特に好ましい。又数平均分子量が、1000～8000であり、特に2000～5000である。アルカリ現像性化合物（B）の分子量が上記の範囲である場合、現像性に優れ、かつ耐薬品性に優れる硬化物が得られることから好ましい。

[0036] 上記アルカリ現像性化合物（B）は、酸価が、好ましくは10～200 mg/KOH、さらに好ましくは30～150 mg/KOHである。酸価が10 mg/KOH以上であることで、アルカリ現像性が十分に得られやすく、200 mg/KOH以下であることで、高分子化合物の製造を容易なものにしやすい。ここで、酸価とは、JIS K 0050及びJIS K 0211によるものである。

[0037] アルカリ現像性化合物（B）としては、具体的には、上記一般式（I）で表される化合物、アクリル酸エステルとの共重合体；フェノール及び／又はクレゾールノボラックエポキシ樹脂；多官能エポキシ基を有するポリフェニルメタン型エポキシ樹脂；エポキシアクリレート樹脂；下記一般式（III）で表されるエポキシ化合物等に不飽和一塩基酸を付加させた構造を有するエポキシ付加化合物；下記一般式（III）で表されるエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた構造を有するエポキシ付加化合物と、多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる構造を有する樹脂（不飽和化合物）等を用いることができる。

[0038] [化3]

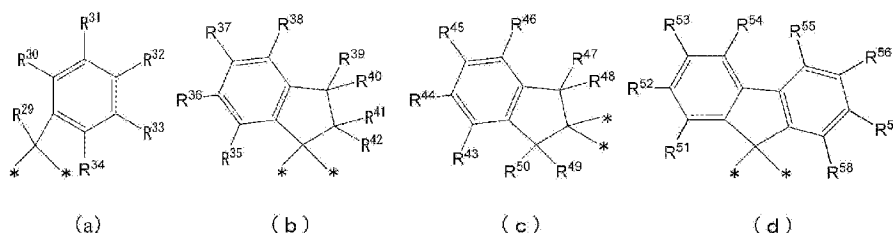


（式中、Mは直接結合、炭素原子数1～20の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は下記式（a）、（b）、（c）又は（d）で表される群から選ばれる置換基を表し、

Mで表される炭素原子数1～20の炭化水素基中の水素原子はハロゲン原

子で置換される場合があり、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} （以下、 $R^{21} \sim R^{28}$ とも記載）は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、又はハロゲン原子を表し、 k は 0～10 の数であり、 $k \geq 1$ の場合、複数存在する $R^{21} \sim R^{28}$ 及び M は、それぞれ、同一である場合も、異なる場合もある。）

[0039] [化4]



（式中、 R^{29} は、炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表し、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} （以下、 $R^{30} \sim R^{58}$ とも記載）は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、複素環を含有する炭素原子数 2～20 の基、又はハロゲン原子を表し、 $R^{31} \sim R^{38}$ 及び $R^{40} \sim R^{68}$ で表される基中のメチレン基は、不飽和結合、—O—又は—S—で置換される場合があり、 R^{30} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 及び R^{57} と R^{58} は結合して環を形成する場合があり、（a）、（b）、（c）及び（d）で表される基中の*は、結合手を表す。）

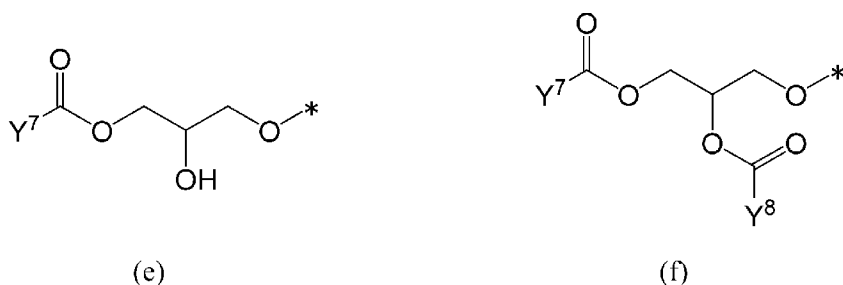
[0040] 上記一般式（I）で表されるアルカリ現像性化合物を用いることで、重合性組成物から得られる硬化物が、耐薬品性に優れることから好ましい。

[0041] 上記一般式（III）で表されるエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた構造を有するエポキシ付加化合物；又は、上記一般式（III）で表

されるエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた構造を有するエポキシ付加化合物と、多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる反応生成物であるアルカリ現像性化合物を用いると、重合性組成物の感度が高くなり、該重合性組成物から得られる硬化物が弾性回復率にすぐれることから好ましい。

[0042] 着色剤（Ａ）の分散性が良好になり、且つ、耐熱性が良好なことから、上記アルカリ現像性化合物（Ｂ）が、上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるエポキシ化合物；上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた、下記構造〔（e）〕を有するエポキシ化合物；又は、斯かる不飽和化合物と多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる、下記構造〔（f）〕を有する不飽和化合物であることが望ましい。

[0043] [化5]



（式中、 Y^7 は不飽和一塩基酸の残基を表し、 Y^8 は多塩基酸無水物の残基を表し、

*は結合手を意味する。）

[0044] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるアルカリ現像性化合物において、 M が（b）又は（c）で表される基である場合、該重合性組成物から得られる硬化物の耐溶剤性が良好になることから特に好ましい。

[0045] 上記一般式（Ⅰ）中の R^2 、 R^4 、 R^6 、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される炭素原子数１～２０の炭化水素基は、特に限定されるものではないが、好ましくは炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基、炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基及び炭素原子数７～

20のアリールアルキル基等を表す。重合開始剤(C)として用いた場合の感度が良好なことから、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数3~10のシクロアルキル基、炭素原子数4~10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基及び炭素原子数7~10のアリールアルキル基等がより好ましい。

[0046] 上記炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル及びイコシル等が挙げられる。上記炭素原子数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル及びイソデシル等が挙げられる。

[0047] 上記炭素原子数2~20のアルケニル基としては、例えば、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、4-ペンテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、5-ヘキセニル、2-ヘプテニル、3-ヘプテニル、4-ヘプテニル、3-オクテニル、3-ノネニル、4-デセニル、3-ウンデセニル、4-ドデセニル、3-シクロヘキセニル、2, 5-シクロヘキサジエニル-1-メチル、及び4, 8, 12-テトラデカトリエニルアリル等が挙げられる。上記炭素原子数2~10のアルケニル基としては、例えば、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、4-ペンテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、5-ヘキセニル、2-ヘプテニル、3-ヘプテニル、4-ヘプテニル、3-オクテニル、3-ノネニル及び4-デセニル等が挙げられる。

[0048] 上記炭素原子数3~20のシクロアルキル基とは、3~20の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。例えば、シクロ

プロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン、ビスクロ [1, 1, 1] ペンタニル及びテトラデカヒドロアントラセニル等が挙げられる。上記炭素原子数 3～10 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン及びビスクロ [1, 1, 1] ペンタニル等が挙げられる。

[0049] 上記炭素原子数 4～20 のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子が、シクロアルキル基で置換された 4～20 の炭素原子を有する基を意味する。例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルメチル、シクロデシルメチル、2-シクロブチルエチル、2-シクロペンチルエチル、2-シクロヘキシルエチル、2-シクロヘプチルエチル、2-シクロオクチルエチル、2-シクロノニルエチル、2-シクロデシルエチル、3-シクロブチルプロピル、3-シクロペンチルプロピル、3-シクロヘキシルプロピル、3-シクロヘプチルプロピル、3-シクロオクチルプロピル、3-シクロノニルプロピル、3-シクロデシルプロピル、4-シクロブチルブチル、4-シクロペンチルブチル、4-シクロヘキシルブチル、4-シクロヘプチルブチル、4-シクロオクチルブチル、4-シクロノニルブチル、4-シクロデシルブチル、3-3-アダマンチルプロピル及びデカヒドロナフチルプロピル等が挙げられる。上記炭素原子数 4～10 のシクロアルキルアルキル基としては、例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルメチル、2-シクロブチルエチル、2-シクロペンチルエチル、2-シクロヘキシルエチル、2-シクロヘプチルエチル、2-シクロオクチルエチル、3-

シクロブチルプロピル、3-シクロペンチルプロピル、3-シクロヘキシルプロピル、3-シクロヘプチルプロピル、4-シクロブチルブチル、4-シクロペンチルブチル及び4-シクロヘキシルブチル等が挙げられる。

[0050] 上記炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナントレニル等や、上記アルキル基、上記アルケニル基やカルボキシ基、ハロゲン原子等で1つ以上置換されたフェニル、ビフェニル、ナフチル、アンスリル等、例えば、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル等が挙げられる。上記炭素原子数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル及びナフチル等や、上記アルキル基、上記アルケニル基やカルボキシ基、ハロゲン原子等で1つ以上置換されたフェニル、ビフェニル、ナフチル、アンスリル等、例えば、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル等が挙げられる。

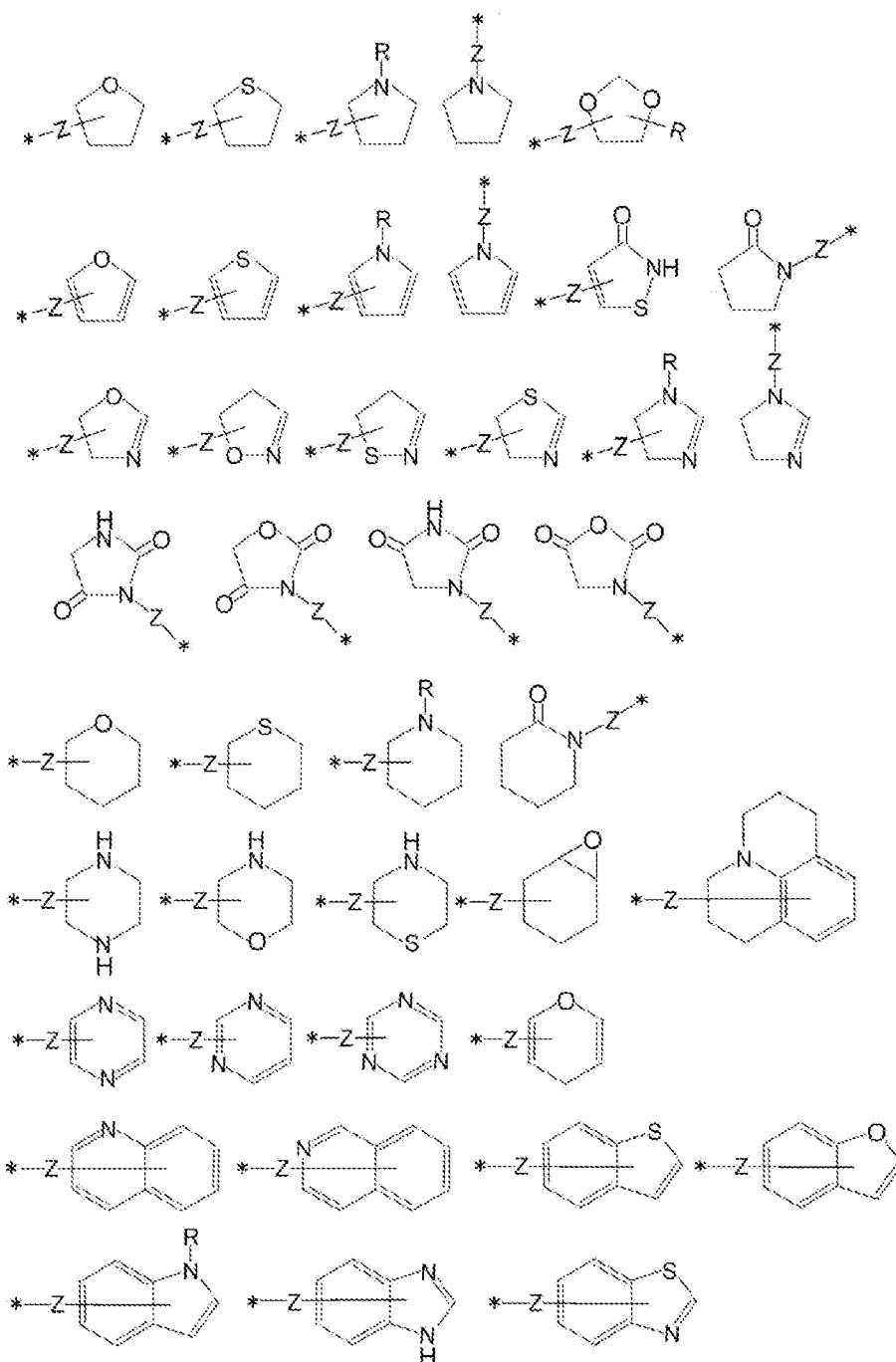
[0051] 上記炭素原子数7～20のアリールアルキル基とは、アルキル基の水素原子が上記炭素原子数6～20のアリール基のうち、炭素原子数6～19のアリール基で置き換えられた、7～20個の炭素原子を有する基を意味する。例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル及びナフチルプロピル等が挙げられる。上記炭素原子数7～10のアリールアルキル基としては、アルキル基の水素原子が上記炭素原子数6～10のアリール基のうち、炭素原子数6～9のアリール基で置き換えられた、7～10個の炭素原子を有する基を意味し、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル及びフェニルエチル等が挙げられる。

[0052] 上記一般式(1)中の R^2 、 R^4 及び R^6 、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される複素環を含有する炭素原子数2～20の基は、特に限定されるものではないが、例えば、ピロリル、ピリジル、ピリジリエチル、ピリミジル、ピリダ

ジル、ピペラジル、ピペリジル、ピラニル、ピラニルエチル、ピラゾリル、トリアジル、トリアジルメチル、ピロリジル、キノリル、イソキノリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、トリアゾリル、フリル、フラニル、ベンゾフラニル、チエニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、チアジアゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、インドリル、モルフォリニル、チオモルフォリニル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2,4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル及び2,4-ジオキシオキサゾリジン-3-イル等が挙げられ、置換基等を含めて具体的に記載すると下記の構造を有する基等が挙げられる。

[0053]

[化6]



(上記式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し、Zは直接結合又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。尚、式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、結合手を意味する。)

[0054] 上記式中のRで表される炭素原子数1～6のアルキル基としては、上述し

た炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基として例示したものの中の炭素原子数 1 ～ 6 のものを挙げるができる。

上記式中の Z で表される炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1, 2-ジメチルプロピレン、1, 3-ジメチルプロピレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、4-メチルブチレン、2, 4-ジメチルブチレン、1, 3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン等の直鎖又は分岐のアルキレン基を挙げることができる。

[0055] R^2 、 R^4 、 R^6 、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される基中の水素原子を置換する場合があるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0056] R^2 、 R^4 、 R^6 、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される基中のメチレン基を置換する場合のある不飽和結合としては、 $-C=C-$ 、 $-C \equiv C-$ 等が挙げられる。

[0057] 上記一般式 (I I I) 中の M 及び $R^{21} \sim R^{58}$ で表される炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基は、上述した炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

[0058] 上記一般式 (I I I) 中の $R^{30} \sim R^{58}$ で表される複素環を含有する炭素原子数 1 ～ 20 の基は、上述した複素環を含有する炭素原子数 1 ～ 20 の基と同様のものが挙げられる。

[0059] 上記一般式 (I I I) 中の M で表される炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基中の水素原子を置換するハロゲン原子並びに $R^{21} \sim R^{28}$ 及び $R^{30} \sim R^{58}$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0060] 上記一般式 (I I I) 中の R^{30} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{55} と R^{56} 、 R^{56} と R^{57} 及び R^{57} と R^{58} が結合して形成する環としては、例えば、シクロペン

タン、シクロヘキサン、シクロペンテン、ベンゼン、ピロリジン、ピロール、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、テトラヒドロピリジン、ラクトン環及びラクタム環等の5～7員環並びにナフタレン及びアントラセン等の縮合環等が挙げられる。

[0061] 上記不飽和一塩基酸とは、構造中に不飽和結合を有し、電離して水素イオンになることのできる水素原子を1分子あたり1個もつ酸を表す。

上記不飽和一塩基酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸及びヒドロキシエチルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルアクリレート・マレート及びジシクロペンタジエン・マレート等が挙げられる。

[0062] また、上記不飽和一塩基酸を作用させた後に作用させる上記多塩基酸無水物としては、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、ビフタル酸無水物、無水マレイン酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、2, 2' - 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 - 無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等が挙げられる。

[0063] 上記エポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物の反応モル比は、以下の通りとすることが好ましい。

即ち、上記エポキシ付加化合物は、上記エポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸のカルボキシル基が0.1～1.0個の比率となるように付加させるのが好ましく、また上記エチレン性不飽和化合物は、上

記エポキシ付加物の水酸基 1 個に対し、上記多塩基酸無水物の酸無水物構造が 0.1 ~ 1.0 個となる比率となるようにするのが好ましい。

上記一般式 (I I I) で表されるエポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物の反応は、常法に従って行なうことができる。

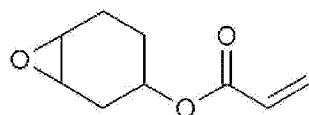
[0064] 酸価調整して本発明の重合性組成物、BM用感光性組成物及びBCS用感光性組成物の現像性を改良するため、上記アルカリ現像性化合物 (B) と共に、更に単官能又は多官能エポキシ化合物を反応させることができる。上記アルカリ現像性化合物 (B) は、固形分の酸価が 5 ~ 120 mg KOH/g の範囲であることが好ましく、単官能又は多官能エポキシ化合物の使用量は、上記酸価を満たすように選択するのが好ましい。

[0065] 上記単官能エポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、プロパルギルグリシジルエーテル、p-メトキシエチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-メトキシグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、2-メチルクレジルグリシジルエーテル、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、p-クミルフェニルグリシジルエーテル、トリチルグリシジルエーテル、2,3-エポキシプロピルメタクリレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、グリシジルブチレート、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、スチレ

ンオキシド、ピネンオキシド、メチルスチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、下記エポキシ化合物 No. E 1、No. E 2 等が挙げられる。

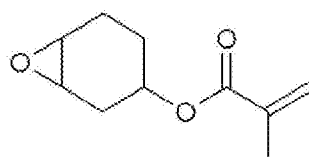
[0066] [化7]

エポキシ化合物 No. E 1



[0067] [化8]

エポキシ化合物 No. E 2



[0068] 上記多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノール型エポキシ化合物及びグリシジルエーテル類からなる群から選択される一種以上の化合物を用いると、特性の一層良好な重合性組成物を得ることができるので好ましい。

上記ビスフェノール型エポキシ化合物としては、上記一般式 (I) で表されるエポキシ化合物を用いることができる他、例えば、水添ビスフェノール型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物も用いることができる。

また上記グリシジルエーテル類としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 8-オクタジオールジグリシジルエーテル、1, 10-デカジオールジグリシジルエーテル、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル

、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、1, 1, 1-トリ（グリシジルオキシメチル）プロパン、1, 1, 1-トリ（グリシジルオキシメチル）エタン、1, 1, 1-トリ（グリシジルオキシメチル）メタン、1, 1, 1, 1-テトラ（グリシジルオキシメチル）メタン等を用いることができる。

その他、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物；3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、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、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ化合物；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、N, N-ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン類；1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ化合物；ジシクロペンタジエンジオキシド等のジオキシド化合物；ナフタレン型エポキシ化合物；トリフェニルメタン型エポキシ化合物；ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物等を用いることもできる。

[0069] アルカリ現像性化合物（B）としては、市販品も好適に用いることができる。

該市販品としては、例えば、SPC1000、SPC-2000、SPC-3000、SPRR-1X、SPRR-2X、SPRR-3X、SPRR-5X、SPRR-6X、SPRR-7X、SPRR-8X、SPRR-9X、SPRR-10X、SPRR-11X、SPRR-12X、SPRR-13X、SPRR-14X、SPRR-15X、SPRR-16X、SPR

R-17X、SPRR-18X、SPRR-19X、SPRR-20X、SPRR-21X（以上、昭和電工社製）、JET2000、AGOR1060、AGOR3060、ORGA1060、ORGA2060（以上、大阪有機化学社製）、CCR-1171H（日本化薬社製）等が挙げられる。

[0070] 本発明の重合性組成物において、アルカリ現像性化合物（B）の含有量は、特に限定されるものではないが、着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）の合計100質量部に対して、好ましくは、10～95質量部、より好ましくは、30～90質量部であり、更に好ましくは、30～80質量部である。アルカリ現像性化合物（B）の含有量が、上記の範囲内である場合、重合性組成物のアルカリ現像性が良好なことから好ましい。

例えば厚さ2～5 μm の硬化膜を形成する場合には、アルカリ現像性化合物（B）の含有量は、特に限定されるものではないが、着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）の合計100質量部に対して、好ましくは、10～95質量部、より好ましくは、30～90質量部であり、更に好ましくは、30～80質量部である。

またアルカリ現像性化合物（B）が、一般式（I）で表される化合物を含有する場合、一般式（I）で表される化合物の含有量は、着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）の合計100質量部に対して、好ましくは、10～60質量部、より好ましくは、20～50質量部である。また、上記一般式（I）で表される化合物に不飽和一塩基酸を付加させた構造を有するエポキシ付加化合物又は該エポキシ付加化合物と、多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる反応生成物であるアルカリ現像性化合物を含有する場合、該エポキシ付加化合物及び該エポキシ付加化合物と多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる反応生成物の含有量は、着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）の合計100質量部に対して、好ましくは、5～80質量部、より好ましくは、5～40質量部である。上記のエポキシ付加化合物及び該エポキシ付加化

合物と多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる反応生成物の含有量とは、該エポキシ付加化合物及び該反応生成物の一方のみを含有する場合はその量であり、両方を含有する場合はその合計量である。

[0071] <重合開始剤 (C)>

本発明の重合性組成物に用いられる重合開始剤 (C) としては、従来既知のラジカル重合開始剤を用いることが可能である。

[0072] 上記ラジカル重合開始剤とは、光ラジカル重合開始剤と熱ラジカル重合開始剤である。反応性が高いことから光ラジカル重合開始剤がより好ましい。

[0073] 光ラジカル重合開始剤としては、光照射によりラジカルを発生するものであれば特に制限されず従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、オキシムエステル系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物及びチオキサントン系化合物等を好ましいものとして例示することができる。

[0074] 上記オキシムエステル系化合物としては、上記一般式 (I) で表される基を有する化合物等が挙げられ、上記光ラジカル重合開始剤の中でも感度が良好であることから、本発明の重合性組成物に好ましく使用することができる。

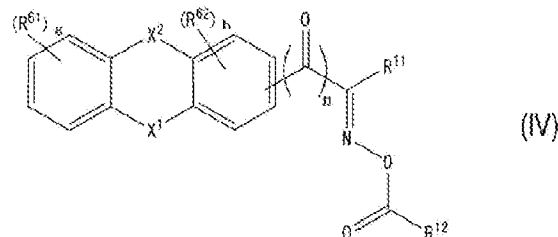
[0075] 上記一般式 (I) 中の $R^{11} \sim R^{13}$ で表される炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基は、上記 R^2 、 R^4 、 R^6 、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される炭化水素基と同様である。

[0076] 上記一般式 (I) 中の R^{11} 及び R^{12} 並びに R^{11} 又は R^{12} で表される基を修飾する場合がある複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基は、上記 R^2 、 R^4 、 R^6 、 $Z^1 \sim Z^3$ で表される複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基と同様である。

[0077] 上記一般式 (I) で表される基を有する化合物の中でも下記一般式 (IV) で表される化合物は、特に感度が高いことから、本発明の重合性組成物に用いることが好ましい。

[0078]

[化9]



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び n は、それぞれ一般式(ⅠⅠ)における R^{11} 、 R^{12} 及び n と同一であり、

R^{61} 及び R^{62} は、それぞれ独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基を表し、

X^1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{63}R^{64}$ 、 CO 、 NR^{65} 又は PR^{66} を表し、

X^2 は、無結合、直接結合、炭素原子数1～20の炭化水素基、 CO を表し、 $R^{63} \sim R^{66}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基を表し、 $R^{61} \sim R^{66}$ で表される基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基又は複素環基で置換される場合もあり、

$R^{61} \sim R^{66}$ で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で O に置換される場合もあり、

$R^{61} \sim R^{66}$ は、それぞれ独立に、隣接するどちらかのベンゼン環と一緒になって環を形成する場合もあり、

g は、0～4の数を表し、

h は、0～3の数を表す。))

[0079] 上記一般式(ⅠⅤ)中の $R^{61} \sim R^{66}$ で表される炭素原子数1～20の炭化水素基は、それぞれ上記 R^2 、 R^4 、 R^6 、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される炭素原子数1～20の炭化水素基と同様である。

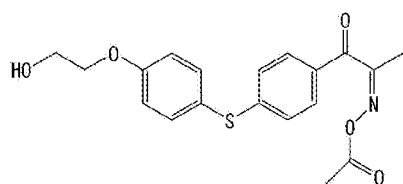
[0080] 上記一般式(ⅠⅤ)中の $R^{61} \sim R^{66}$ で表される、複素環を含有する炭素原

子数 2 ～ 20 の基は、上記 R^2 、 R^4 、 R^6 及び $Z^1 \sim Z^3$ で表される、複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基と同様である。

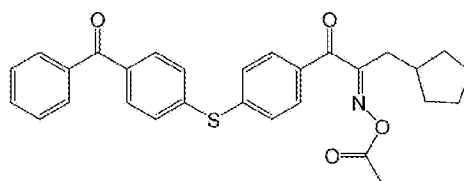
[0081] 重合開始剤 (C) として好ましいオキシムエステル系化合物は、例えば下記に示す化合物 No. C1-1 ～ No. C1-14 が挙げられる。但し、本発明で用いられる重合開始剤 (C) は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

[0082] [化10]

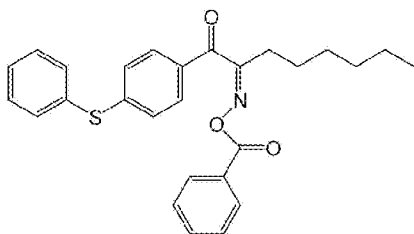
化合物No. C1-1



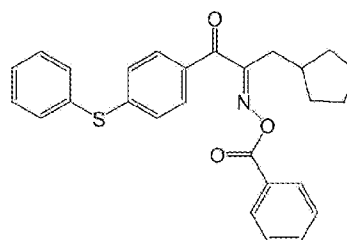
化合物No. C1-2



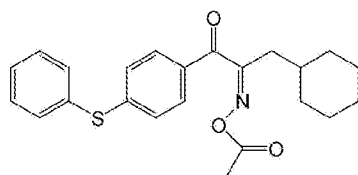
化合物No. C1-3



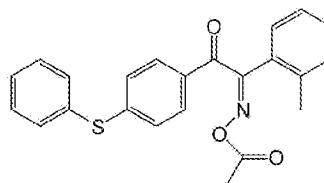
化合物No. C1-4



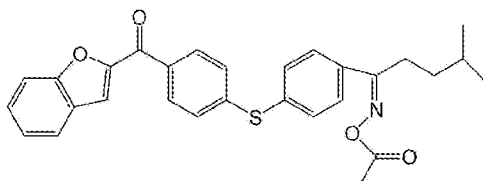
化合物No. C1-5



化合物No. C1-6



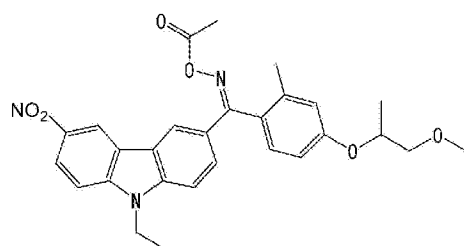
化合物No. C1-7



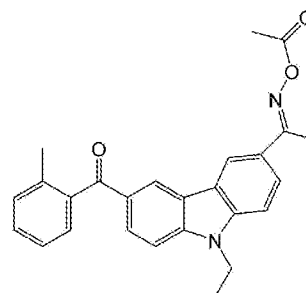
[0083]

[化11]

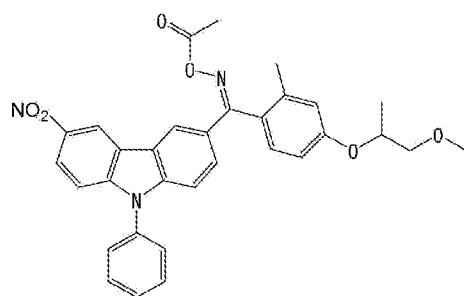
化合物No. C1-8



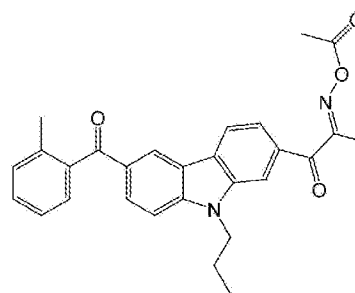
化合物No. C1-9



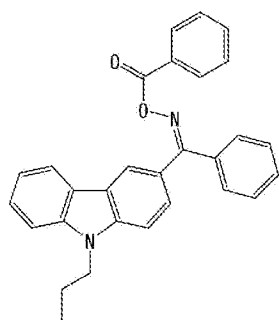
化合物No. C1-10



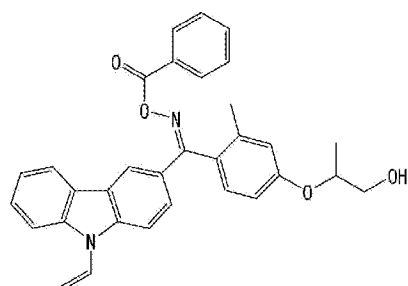
化合物No. C1-11



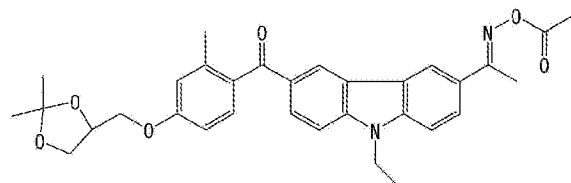
化合物No. C1-12



化合物No. C1-13



化合物No. C1-14



[0084] 一般式 (I V) において、 X^1 が、硫黄原子で、 X^2 が、無結合の場合、上記化合物No. C1-1～C1-7で例示されるジフェニルスルフィド骨格を有したオキシムエステル系化合物となり、重合開始剤として併用すること

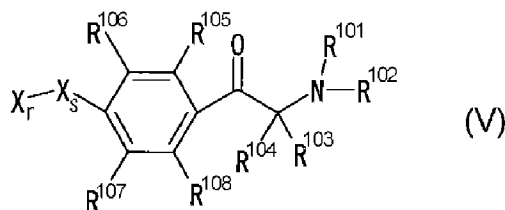
で感度が良好な重合性組成物がえられる点で好ましい。

[0085] 一般式 (I V) において、 X^1 が、 NR^{65} で、 X^2 が、直接結合の場合、上記化合物 No. C 1 - 8 ~ C 1 - 14 で例示されるカルバゾール骨格を有したオキシムエステル系化合物となり、感度が良好な重合性組成物がえられる点で特に好ましい。

[0086] アセトフェノン系化合物としては例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、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)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル及び1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等が挙げられる。

[0087] 上記アセトフェノン系化合物の中でも水酸基を有する α -アミノアセトフェノン化合物を重合開始剤として用いると得られる硬化物の液晶汚染が少ないことから好ましい。水酸基を有する α -アミノアセトフェノン化合物としては、好ましくは、下記一般式 (V) で表される化合物が挙げられる。

[0088] [化12]



(式中、 X_r は下記一般式(i)、(ii)又は(iii)で表される構造を表し、

X_s は、硫黄原子又は NR^{100} を表し、

R^{100} 、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及び R^{104} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基又は炭素原子数2～12のアルケニル基を表し、該アルキル基は水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基で置換されている場合があり、該フェニル基及び該アリールアルキル基は炭素原子数1～4のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基で置換されている場合があり、

R^{101} と R^{102} は、連結して3～6員環の複素環を形成している場合があり、該複素環中の窒素原子には R^{99} が結合している場合があり

R^{103} と R^{104} は、連結して3～6員環を形成していてもよく、

R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、該アルキル基は、ハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換されている場合があり、

R^{99} は水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基又は炭素原子数2～12のアルケニル基を表し、該アルキル基は水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基若しくはニトロ基で置換されている場合があり、該フェニル基及び該アリールアルキル基は炭素原子数1～4のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基若しくはニトロ基で置換されている場合がある。

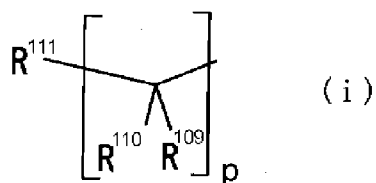
上記で挙げた各アルキル基及び上記各アリールアルキル基中のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{117}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 又は $-O-CO-O-$ で置換されている場合がある。

R^{117} は、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基又は炭素原子数2～12のアルケニル基

を表し、該アルキル基は水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基若しくはニトロ基で置換されている場合があり、該フェニル基及び該アリールアルキル基は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基若しくはニトロ基で置換されている場合がある。

ただし、式 (V) で表される化合物は、分子中に少なくとも一つの水酸基を有している。)

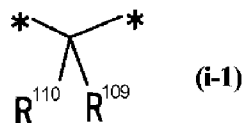
[0089] [化13]



(式中、 R^{109} 及び R^{110} は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 p が 2 以上の場合は同じであっても異なってもよく、

式中の下記 (i-1)

[0090] [化14]

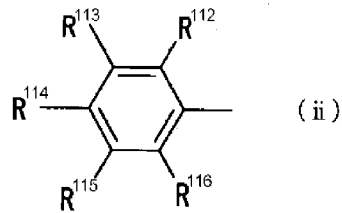


で表される構造中のメチレン基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{117}$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ で置換されていてもよく、

R^{111} は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基又はフェニル基を表し、該フェニル基は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基若しくはニトロ基で置換されている場合があり、 p は、1 ～ 12 の数を表す。)

[0091]

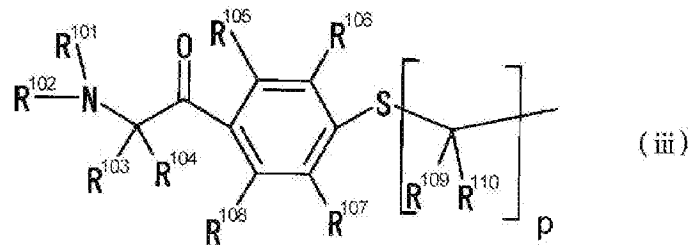
[化15]



(式中、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 及び R^{116} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、該アルキル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又は水酸基で置換されている場合があり、該アルキル基中のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{117}$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 又は $-O-CO-O-$ で置換されている場合があり、

R^{106} 又は R^{107} は、 R^{112} 又は R^{116} と結合して環を形成している場合がある。)

[0092] [化16]



(式中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 及び R^{108} は、上記一般式 (

V)と同じであり、 R^{109} 、 R^{110} 及び p は、上記一般式 (i)と同じである。)

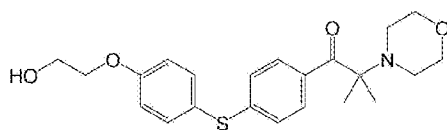
[0093] 一般式 (V) の説明として上記で述べた各炭素原子数1～12のアルキル基としては、例えば、上記一般式 (I) における炭素原子数1～20の炭化水素基の例である炭素原子数1～20のアルキル基のうち、炭素原子数1～12のものを挙げることができる。

[0094] 一般式 (V) の説明として上記で述べた各炭素原子数1～4のアルキル基としては、上記一般式 (I) における炭素原子数1～20の炭化水素基の例である炭素原子数1～20のアルキル基として上述したもののうち、炭素原子数1～4のものを挙げることができる。

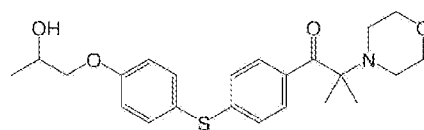
- [0095] 一般式 (V) の説明として上記で述べた各炭素原子数 7 ~ 20 のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。
- [0096] 一般式 (V) の説明として上記で述べた各炭素原子数 2 ~ 12 のアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基等の基が挙げられる。
- [0097] 一般式 (V) 中の、 R^{101} と R^{102} が連結して形成し得る 3 ~ 6 員環の複素環としては、例えば、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ラクタム環等が好ましく挙げられる。
- [0098] 一般式 (V) 中の、 R^{103} と R^{104} が連結して形成し得る 3 ~ 6 員環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペンテン環、ラクトン環、ラクタム環等が好ましく挙げられる。
- [0099] 一般式 (V) 中の、 R^{106} 又は R^{107} が R^{112} 又は R^{116} と結合してなる環としては、Xsの両隣のベンゼン環と合わせた構造として、カルバゾール環、チアントレン環、ジベンゾチオフェン環が挙げられる。
- [0100] 一般式 (V) 中の説明として上記で述べた各ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。
- [0101] 水酸基を有する α -アミノアセトフェノン系化合物の具体例としては、下記化合物No. C2-1 ~ 化合物No. C2-11等が挙げられる。
- [0102]

[化17]

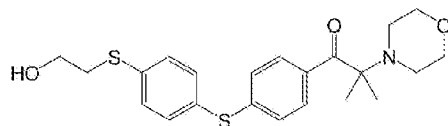
化合物No.C2-1



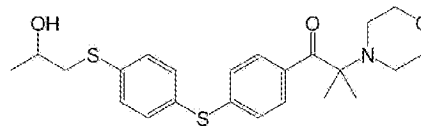
化合物No.C2-2



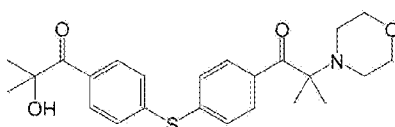
化合物No.C2-3



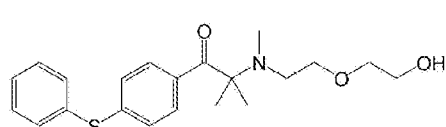
化合物No.C2-4



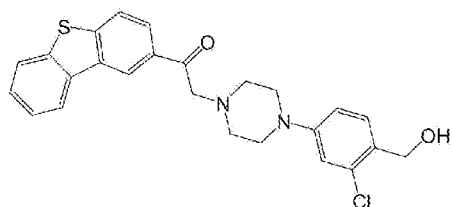
化合物No.C2-5



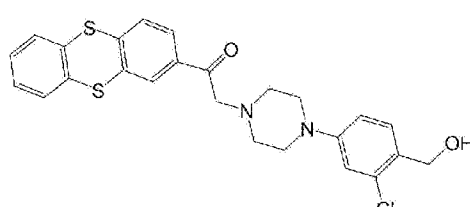
化合物No.C2-6



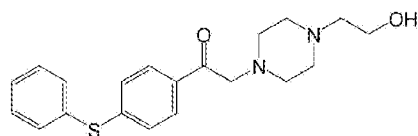
化合物No.C2-7



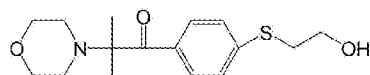
化合物No.C2-8



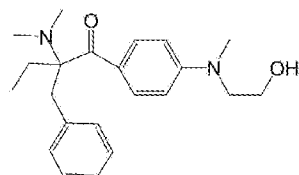
化合物No.C2-9



化合物No.C2-10



化合物No.C2-11



[0103] 上記ベンジル系化合物としては、ベンジル等が挙げられる。

[0104] 上記ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン及び4-ベンゾイル-

4' -メチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。

[0105] 上記チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

[0106] その他のラジカル重合開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド系化合物及びビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)]チタニウム等のチタノセン系化合物等が挙げられる。

[0107] 市販のラジカル開始剤としては、アデカオプトマーN-1414、N-1717、N-1919、アデカアークルズNCI-831、NCI-930(以上、ADEKA社製); IRGACURE184、IRGACURE369、IRGACURE651、IRGACURE907、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE784(以上、BASF社製); TR-PBG-304、TR-PBG-305、TR-PBG-309及びTR-PBG-314(以上、TRONLY社製); 等が挙げられる。

[0108] 熱ラジカル重合開始剤としては、加熱によりラジカルを発生するものであれば特に制限されず従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、アゾ系化合物、過酸化物及び過硫酸塩等を好ましいものとして例示することができる。

[0109] アゾ系化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)等が挙げられる。

[0110] 過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシピバレート及びジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0111] 過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。

[0112] 上記重合開始剤（C）の中でも水酸基を有する重合開始剤は、液晶汚染性が低く、電気特性の優れる表示装置を提供できることから特に好ましい。

[0113] 上記重合開始剤（C）は、これまでに例示した一種又は二種以上を混合して用いることができる。

[0114] 本発明の重合性組成物において、上記重合開始剤（C）の含有量は、特に限定されるものではないが、アルカリ現像性化合物（B）100質量部に対して、硬化性が良好なことから好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.3～10質量部、より好ましくは0.3～5質量部である。重合開始剤（C）の含有量が、上記の範囲内の場合、硬化性が良好で重合開始剤の析出を伴わない保存安定性に優れる重合性組成物が得られるので好ましい。

例えば厚さ2～5 μm の硬化膜を形成する場合には、重合開始剤（C）の含有量は、特に限定されるものではないが、着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.3～10質量部、より好ましくは0.3～5質量部である。

[0115] 本発明の重合性組成物には更にエチレン性不飽和化合物を添加することができる。エチレン性不飽和化合物を添加することで、感度及び耐薬品性が向上することから好ましい。上記エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を有し、且つ、上記アルカリ現像性化合物（B）ではない化合物である。エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の不飽和脂肪族炭化水素；（メタ）アクリル酸、 α -クロルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、コハク酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、 ω

ーカルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート或いは1個のカルボキシル基と2個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する多官能（メタ）アクリレート等の不飽和多塩基酸；（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸グリシジル、下記アクリル化合物No. 1～No. 4、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸－t－ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸n－オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリ（エトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、トリメチロールエタントリ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、ペンタエリスリトールテトラ（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、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、トリ [(メタ) アクリロイルエチル] イソシアヌレート、ポリエステル (メタ) アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステル； (メタ) アクリル酸亜鉛、 (メタ) アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩；マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物； (メタ) アクリルアミド、メチレンビス-(メタ) アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス (メタ) アクリルアミド、キシリレンビス (メタ) アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等の不飽和一塩基酸及び多価アミンのアミド；アクロレイン等の不飽和アルデヒド； (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、シアン化アリル等の不飽和ニトリル；スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル等の不飽和芳香族化合物；メチルビニルケトン等の不飽和ケトン；ビニルアミン、アリルアミン、N-ビニルピロリドン、ビニルピペリジン等の不飽和アミン化合物；アリルアルコール、クロチルアルコール等のビニルアルコール；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のビニルエーテル；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；インデン、1-メチルインデン等のインデン類；1, 3-ブタジエン、イ

ソブレン、クロロブレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマー及びポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマー及びポリエポキシ化合物のビニルエポキシ化合物が挙げられる。

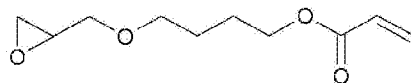
上記エチレン性不飽和化合物は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0116] 上記エチレン性不飽和化合物としては、市販品を用いることもできる。該市販品としては、例えば、カヤラッドDPHA、DPEA-12、PEG400DA、THE-330、RP-1040、NPGDA、PET30、R-684（以上、日本化薬社製）；アロニックスM-215、M-350（以上、東亜合成社製）；NKエステルA-DPH、A-TMPT、A-DCP、A-HD-N、TMPT、DCP、NPG及びHD-N（以上、新中村化学工業社製）；SPC-1000、SPC-3000（以上、昭和電工社製）；NKオリゴU-4HA、U-4H、U-6HA、U-15HA、U-108A、U-1084A、U-200AX、U-122A、U-340A、U-324A、UA-53H、UA-100、AH-600（以上、新中村化学工業社製）、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I（以上、共栄社化学社製）、アートレジンUN-9200A、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、UN-3320HS、SH-380G、SH-500、SH-9832、UN-901T、UN-904、UN-905、UN-906、UN-906S、UN-907、UN-952、UN-953、

UN-954、H-91、H-135（以上、根上工業社製）、サートマーCN968、CN975、CN989、CN9001、CN9010、CN9025、CN9029、CN9165、CN2260（以上、サートマー社製）、EBECRYL8810（ダイセル社製）等が挙げられる。

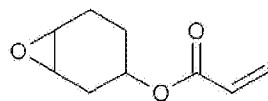
[0117] [化18]

アクリル化合物No. 1



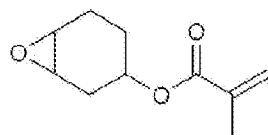
[0118] [化19]

アクリル化合物No. 2



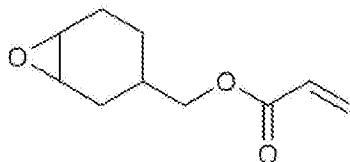
[0119] [化20]

アクリル化合物No. 3



[0120] [化21]

アクリル化合物No. 4



[0121] 本発明の重合性組成物において、エチレン性不飽和化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）、重合開始剤（C）及びエチレン性不飽和化合物の合計100質量部に対して、好ましくは、1～50質量部、より好ましくは、1～30質量部であり、更に好ましくは、5～20質量部である。エチレン性不飽和化合物の含有量が、上記の範囲内である場合、得られる硬化物が硬化性及び遮光性に優れ

ることから好ましい。

例えば厚さ 1 ～ 3 μm の硬化膜を形成する場合には、エチレン性不飽和化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、重合開始剤 (C)、着色剤 (A)、アルカリ現像性化合物 (B) 及びエチレン性不飽和化合物の合計 100 質量部に対して、エチレン性不飽和化合物は好ましくは、1 ～ 50 質量部、より好ましくは、1 ～ 30 質量部であり、更に好ましくは、5 ～ 20 質量部である。

[0122] 本発明の重合性組成物には、更に溶剤を加えることができる。該溶剤としては、通常、必要に応じて上記の各成分（着色剤 (A)、アルカリ現像性化合物 (B)、重合開始剤 (C) 及びエチレン性不飽和化合物等）を溶解又は分散しえる溶剤を用いることができる。例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及び 2-ヘプタノン等のケトン系溶剤；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n-ブチル、3-メトキシブチルアセテート、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル及びテキサノール等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；メタノール、エタノール、イソ-又は n-プロパノール、イソ-又は n-ブタノール及びアミルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル (PGM)、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート (PGMEA)、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、3-メトキシブチルアセテート及びエトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステル系溶剤；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の BTX 系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びシクロヘキサ

ン等の脂肪族炭化水素系溶剤；テレピン油、D-リモネン及びピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（以上、コスモ松山石油社製）；及びソルベッソ#100（以上、エクソン化学社製）；等のパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン及び1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤；カルビトール系溶剤、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素、N,N-ジメチルホルムアミド、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及び水等が挙げられ、これらの溶剤は1種又は2種以上の混合溶剤として使用することができる。

[0123] これらの中でもケトン系溶剤、エステル系溶剤及びエーテルエステル系溶剤等、特にシクロヘキサノン、3-メトキシブチルアセテート、コハク酸ジメチル及びPGMEA等が、重合性組成物においてレジストと重合開始剤の相溶性がよいので好ましい。

[0124] PGMEA、3-メトキシブチルアセテート、コハク酸ジメチルを併用すると均一な塗工面が得られるため、好ましい、さらに上記溶剤の質量比率（PGMEA：3-メトキシブチルアセテート：コハク酸ジメチル）が15～25：2～5：1である場合が特に好ましい。

[0125] 本発明の重合性組成物において、上記溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、重合性組成物全量100質量%中30～95質量%になることが好ましく、より好ましくは、50～95質量%である。

溶剤の含有量が上記範囲の場合、ハンドリング性（重合性組成物の粘度や濡れ性）、乾燥時のムラの低減及び液安定性（組成物に含まれる成分の析出や沈降を伴わない）に優れる重合性組成物となり、硬化物を得る際に硬化物の厚さを適切にコントロールできることから好ましい。

[0126] 本発明の重合性組成物には、必要に応じて、更にエポキシ化合物、アルカリ現像性付与剤、分散剤、潜在性添加剤、有機重合体、無機化合物、カップリング剤、連鎖移動剤、増感剤、界面活性剤及びメラミン化合物、p-アニ

ソール、ハイドロキノン、ピロカテコール、*t*-ブチルカテコール及びフェノチアジン等の熱重合抑制剤；可塑剤；接着促進剤；充填剤；消泡剤；レベリング剤；表面調整剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；分散助剤；凝集防止剤；触媒；効果促進剤；架橋剤；増粘剤等の慣用の添加物を加えることができる。

[0127] 上記エポキシ化合物としては、例えば、メチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、C₁₂~C₁₃混合アルキルグリシジルエーテル、フェニル-2-メチルグリシジルエーテル、セチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、イソプロピルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、4-*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,1,2,2-テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化物；グリシジルアセテート、グリシジルステアレート等のグリシジルエステル類；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-メタジオキサン、メチレンビス（3,4-エポキシシクロヘキサン）、プロパン-2,2-ジイル-ビス（3,4-エポキシシクロヘキサン）、2,2-ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）プロパン、エチレン

ビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、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、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキシル ３，４－エポキシ－１－メチルヘキサンカルボキシレート、６－メチル－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル ６－メチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－３－メチルシクロヘキシルメチル ３，４－エポキシ－３－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－５－メチルシクロヘキシルメチル ３，４－エポキシ－５－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、１－エポキシエチル－３，４－エポキシシクロヘキサン、１，２－エポキシ－２－エポキシエチルシクロヘキサン、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルカルボキシレート、 α －ピネンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキサイド及びシクロペンテンオキサイド等のエポキシシクロアルキル型化合物及びＮ－グリシジルフタルイミド等が挙げられる。

[0128] 上記エポキシ化合物としては、エポキシ化ポリオレフィンを用いることもできる。エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンにエポキシ基含有単量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エチレン又は炭素数３～２０の α －オレフィンと、エポキシ基含有単量体と、必要に応じて他のモノマーとを、共重合法又はグラフト法のいずれかにより共重合させることによって製造することができる。エチレン又は炭素数３～２０の α －オレフィン、エポキシ基含有単量体及び他のモノマーは、それぞれ単独で重合させてもよく、他の単量体と複数で重合させてもよい。また、末端に水酸基を有する非共役のポリブタジエンの二重結合を、過酢酸法によりエポキシ化して得ることもでき、分子内に水酸基を持つものを使用してもよい。また、水酸基をイソシアネートでウレタン化し、ここに１級水酸基含有エポキシ化合物を反応させてエポキシ基を導入することもできる。

[0129] 上記エチレン又は炭素数３～２０の α －オレフィンとしては、エチレン、

プロピレン、ブチレン、イソブチレン、1, 3-ブタジエン、1, 4-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン及びイソプレン等が挙げられる。

[0130] 上記エポキシ基含有単量体としては、たとえば α , β -不飽和酸のグリシジルエステル、ビニルベンジルグリシジルエーテル及びアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。 α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びエタクリル酸グリシジル等が挙げられ、特にメタクリル酸グリシジルが好ましい。

[0131] 上記エポキシ化合物としては、市販品も公的に使用することができる。好適な市販品としては、例えば、エポライト40E、1500NP、1600、80MF、4000及び3002（以上、共栄社化学社製）；アデカグリシロールED-503、ED-503D、ED-503G、ED-523T、ED-513、ED-501、ED-502、ED-509、ED-518、ED-529、アデカレジンEP-4000、EP-4005、EP-4080及びEP-4085（以上、ADEKA社製）；デナコールEX-201、EX-203、EX-211、EX-212、EX-221、EX-251、EX-252、EX-711、EX-721、デナコールEX-111、EX-121、EX-141、EX-142、EX-145、EX-146、EX-147、EX-171、EX-192及びEX-731（以上、ナガセケムテックス社製）；EHPE-3150、セロキサイド2021P、2081、2000及び3000（以上、ダイセル社製）；エピオールM、EH、L-41、SK、SB、TB及びOH（以上、日油社製）；エポライトM-1230及び100MF（以上、共栄社化学社製）；アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、EXO H、POX、OXA、OXT-101、OXT-211及びOXT-212（以上、東亜合成社製）；エタナコールOXB P及びOXT P（以上、宇部興産社製）；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル及

び4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（以上、丸善石油化学社製）；デナコールEX-121、EX-141、EX-142、EX-145、EX-146、EX-147、EX-201、EX-203、EX-711、EX-721、オンコートEX-1020、EX-1030、EX-1040、EX-1050、EX-1051、EX-1010、EX-1011及び1012（以上、ナガセケムテックス社製）；オグソールPG-100、EG-200、EG-210及びEG-250（以上、大阪ガスケミカル社製）；HP4032、HP4032D及びHP4700（以上、DIC社製）；ESN-475V（東都化成社製）；マーブルーフG-0105SA及びG-0130SP（以上、日油社製）；エピクロンN-665及びHP-7200（以上、DIC社製）；EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、XD-1000、NC-3000、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H及びNC-7000L（以上、日本化薬社製）等が挙げられる。

[0132] 上記アルカリ現像性付与剤とは、ラジカル重合性を有さず、アルカリ現像性を付与する化合物であり、そのような化合物としては、酸価を有することでアルカリ水溶液に可溶な化合物であれば特に限定されないが、代表的なものとしてアルカリ可溶性ノボラック樹脂（以下、単に「ノボラック樹脂」という）が挙げられる。ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に重縮合して得られる。

[0133] 上記フェノール類としては、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル及び没

食子酸エステル等が用いられ、これらのフェノール類のうちフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール及びビスフェノールA等が好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは2種以上混合して用いられる。

[0134] 上記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド及び*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド等が用いられ、これらの化合物のうちホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びベンズアルデヒド等が好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でまたは2種以上混合して用いられる。アルデヒド類はフェノール類1モル当たり、好ましくは0.7~3モル、特に好ましくは0.7~2モルの割合で使用される。

[0135] 上記酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、又は蟻酸、蔞酸、酢酸等の有機酸が用いられる。これらの酸触媒の使用量は、フェノール類1モル当たり、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましい。縮合反応においては、通常、反応媒質として水が用いられるが、縮合反応に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合には、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール等のアルコール類、またはテトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料

100質量部当たり、20～1000質量部である。縮合反応の反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常、10～200℃、好ましくは70～150℃である。縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸触媒及び反応媒質を除去するため、一般的には内温を130～230℃に上昇させ、減圧下に揮発分を留去し、次いで溶融したノボラック樹脂をスチール製ベルト等の上に流涎して回収する。

また縮合反応終了後に、前記親水性溶媒に反応混合物を溶解し、水、*n*-ヘキサン及び*n*-ヘプタン等の沈殿剤に添加することにより、ノボラック樹脂を析出させ、析出物を分離し、加熱乾燥することにより回収することもできる。

[0136] 上記ノボラック樹脂以外の例としては、ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体及びポリビニルヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

[0137] 上記分散剤としては、着色剤（A）を分散、安定化できるものであれば何でも良く、市販の分散剤、例えばビックケミー社製、BYKシリーズ等を用いることができ、塩基性官能基を有するポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタンからなる高分子分散剤、塩基性官能基として窒素原子を有し、窒素原子を有する官能基がアミン、及び／又はその四級塩であり、アミン価が1～100mg KOH/gのものが好適に用いられる。

[0138] 上記潜在性添加剤とは、常温、光露光工程及びプリベーク工程では不活性であり、100～250℃で加熱するか、又は酸／塩基触媒存在下で80～200℃で加熱することにより保護基が脱離して活性化するものである。活性化したことにより得られる効果としては、酸化防止、紫外線吸収、防汚性、リコート性及び密着性等が挙げられる。

上記潜在性添加剤としてはWO2014/021023号パンフレットに記載されているものを好ましく使うことができる。

[0139] 上記潜在性添加剤としては市販品を用いることができ、例えば、アデカアークルズGPA-5001等が挙げられる。

[0140] 上記有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ウレタン樹脂、ポリカーボネートポリビニルブチラル、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミック酸樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの中でも、ポリスチレン、（メタ）アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、エポキシ樹脂が好ましい。

上記アルカリ現像性化合物（B）と共に、上記有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。

有機重合体を使用する場合、その使用量は、上記アルカリ現像性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは10～500質量部である。

[0141] 上記無機化合物を含有させることができる。該無機化合物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化イリジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム、シリカ及びアルミナ等の金属酸化物；層状粘土鉱物、ミロリブルー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、コバルト系、マンガン系、ガラス粉末、マイカ、タルク、カオリン、フェロシアン化物、各種金属硫酸塩、硫化物、セレン化物、アルミニウムシリケート、カルシウムシリケート、水酸化アルミニウム、白金、金、銀及び銅等が挙げられ、これらの中でも、酸化チタン、シリカ、層状粘土鉱物、及び銀等が好ましい。

[0142] 本発明の重合性組成物に無機化合物を含有させることで、感光性ペースト組成物として用いることができる。該感光性ペースト組成物は、プラズマディスプレイパネルの隔壁パターン、誘電体パターン、電極パターン及びブラックマトリクスパターンなどの焼成物パターンを形成するために用いられる。

また、これら無機化合物は、例えば、充填剤、反射防止剤、導電剤、安定剤、難燃剤、機械的強度向上剤、特殊波長吸収剤及び撥インク剤等としても好適に用いられる。

[0143] 本発明の重合性組成物において、無機化合物が添加される場合、無機化合物の含有量は、上記アルカリ現像性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは0.5～20質量部であり、これらの無機化合物は1種又は2種以上を使用することができる。

[0144] 上記カップリング剤としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル官能性アルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等のアルケニル官能性アルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリル酸エステル官能性アルコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 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、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性アルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート官能性アルコキシシラン、3-ウレイドプロピルtrialアルコキシシラン等のウレイド官能性アルコキシシラン、トリス-（トリメトキシシリルプロ

ピル) イソシアヌレート等のイソシアヌレート官能性アルコキシシラン、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド等のチタンアルコキシド類、チタンジオクチロキシビス(オクチレングリコレート)、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)等のチタンキレート類、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート等のジルコニウムキレート類、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート等のジルコニウムアシレート類、メチルトリイソシアネートシラン等のイソシアネートシラン類等を用いることができる。

カップリング剤を添加することにより、硬化物と基材間(特にガラス)の密着性を向上するので好ましい。

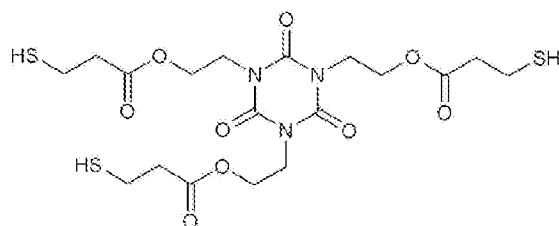
[0145] 上記カップリング剤としては市販品を用いることができ、例えば、K A-1003、K B M-1003、K B E-1003、K B M-303、K B M-403、K B E-402、K B E-403、K B M-1403、K B M-502、K B M-503、K B E-502、K B E-503、K B M-5103、K B M-602、K B M-603、K B E-603、K B M-903、K B E-903、K B E-9103、K B M-573、K B M-575、K B M-6123、K B E-585、K B M-703、K B M-802、K B M-803、K B E-846、K B E-9007、K B M-04、K B E-04、K B M-13、K B E-13、K B E-22、K B E-103、H M D S-3、K B M-3063、K B M-3103C、K P N-3504及びK F-99(以上、信越シリコーン社製)等が挙げられる。

[0146] 上記連鎖移動剤及び増感剤としては、一般的に硫黄原子含有化合物が用いられる。例えばチオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N-(3-メルカプトプロピオニル)アラニン、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メ

ルカプトプロパンスルホン酸、４－メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル（４－メチルチオ）フェニルエーテル、２－メルカプトエタノール、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール、１－メルカプト－２－プロパノール、３－メルカプト－２－ブタノール、メルカプトフェノール、２－メルカプトエチルアミン、２－メルカプトイミダゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプト－３－ピリジノール、２－メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）等のメルカプト化合物；該メルカプト化合物を酸化して得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、２－ヨードエタノール、２－ヨードエタンスルホン酸及び３－ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物；トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトイソブチレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトイソブチレート）、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、１，４－ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、下記化合物No. C 1、昭和電工社製カレンズPE 1 及びNR 1 等が挙げられる。

[0147] [化22]

化合物No. C1



- [0148] 上記連鎖移動剤及び増感剤を添加することで得られる硬化物のパターンが高精細になるので好ましい。
- [0149] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤、両性界面活性剤及びシリコン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いてもよい。
- [0150] 上記メラミン化合物としては、(ポリ)メチロールメラミン、(ポリ)メチロールグリコールウリル、(ポリ)メチロールベンゾグアナミン及び(ポリ)メチロールウレア等の窒素化合物中の活性メチロール基(CH_2OH 基)の全部又は一部(少なくとも2つ)がアルキルエーテル化された化合物を挙げることができる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、メチル基、エチル基及びブチル基が挙げられ、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、アルキルエーテル化されていないメチロール基は、一分子内で自己縮合していてもよく、二分子間で縮合して、その結果オリゴマー成分が形成されていてもよい。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル及びテトラブトキシメチルグリコールウリル等を用いることができる。これらのなかでも、ヘキサメトキシメチルメラミン及びヘキサブトキシメチルメラミン等のアルキルエーテル化されたメラミンが好ましい。
- [0151] 本発明の重合性組成物において、着色剤(A)、アルカリ現像性化合物(B)、重合開始剤(C)、エチレン性不飽和化合物、溶剤及び無機化合物以外の任意成分の含有量は、その使用目的に応じて適宜選択され、本発明の効果を損なわない限りにおいては、特に制限されないが、好ましくは、重合開始剤(C)、着色剤(A)、アルカリ現像性化合物(B)及びエチレン性不

飽和化合物の合計 100 質量部に対して、合計で 20 質量部以下である。

[0152] 本発明の BM 用感光性組成物は、必須成分として、着色剤 (A)、アルカリ現像性化合物 (B) 及び重合開始剤 (C) を含有し、感光性及びアルカリ現像性を有し、BM を形成することに特に適した組成物である。

[0153] 本発明の BCS 用感光性組成物は、必須成分として、着色剤 (A)、アルカリ現像性化合物 (B) 及び重合開始剤 (C) を含有し、感光性及びアルカリ現像性を有し、BCS を形成することに特に適した組成物である。

[0154] 本発明の重合性組成物、BM 用感光性組成物又は BCS 用感光性組成物並びに硬化物は、硬化性塗料、ワニス、硬化性接着剤、プリント基板、表示装置 (カラーテレビ、PC モニタ、携帯情報端末及びデジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示パネルにおけるカラーフィルタ、種々の表示用途用のカラーフィルタ、CCD イメージセンサのカラーフィルタ、タッチパネル、電気発光表示装置 (マイクロ LED の隔壁材)、プラズマ表示パネル、有機 EL の黒色隔壁)、粉末コーティング、印刷インク、印刷版、接着剤、ゲルコート、電子工学用のフォトレジスト、電気メッキレジスト、エッチングレジスト、はんだレジスト、絶縁膜、ブラックマトリクス、及び LCD の製造工程において構造を形成するためのレジスト、電気及び電子部品を封入するための組成物、ソルダーレジスト、磁気記録材料、微小機械部品、導波路、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、カラー試験系、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷用ステンシル、ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料、ホログラフィ記録用材料、画像記録材料、微細電子回路、脱色材料、画像記録材料のための脱色材料、マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料、印刷配線板用フォトレジスト材料、UV 及び可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料、プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料及び保護膜等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はないが、上記用途の中でも表示装置には、特に好適に用いることができる。

- [0155] 本発明の表示装置は、本発明の硬化物（特にBCS）を備える以外は従来公知の表示装置と同じ構成であるが、BCSは、セルとセルの間に設けるのがよい。
- [0156] 有機ELの黒色隔壁として本発明の重合性組成物を用いる場合、パターン形状の垂直化、現像密着性の向上、耐熱性が向上することから重量平均分子量5000以上のアルカリ現像性化合物を用いることが好ましく、更に好ましくは重量平均分子量7000～15000のアルカリ現像性化合物を用いることが好ましい。更に、アルカリ現像性化合物が、上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた構造を有するエポキシ付加化合物と、多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる構造を有する不飽和化合物である場合が特に好ましい。
- [0157] 本発明の重合性組成物、BM用感光性組成物及びBCS用感光性組成物を用いて硬化物を製造する方法について、以下に詳細に説明する。
- [0158] 本発明の重合性組成物、BM用感光性組成物及びBCS用感光性組成物は、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、ソーダガラス、石英ガラス、半導体基板、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用することができる。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。
- [0159] また、本発明の重合性組成物、BM用感光性組成物及びBCS用感光性組成物を硬化させる際に用いられるエネルギー線の光源としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、キセノンアーク灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマーランプ、殺菌灯、発光ダイオード、CRT光源等から得られる2000オングストロームから7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を利用することができるが、好ましくは、波長300～450nmの光を発光する超高圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、カーボンアーク灯、

キセノンアーク灯等が挙げられる。

[0160] 更に、露光光源にレーザー光を用いることにより、マスクを用いずに、コンピュータ等のデジタル情報から直接画像を形成するレーザー直接描画法が、生産性のみならず、解像性や位置精度等の向上も図れることから有用であり、そのレーザー光としては、340～430nmの波長の光が好適に使用されるが、エキシマーレーザー、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、各種半導体レーザー及びYAGレーザー等の可視から赤外領域の光を発するものも用いられる。これらのレーザーを使用する場合には、可視から赤外の当該領域を吸収する増感色素が加えられる。

[0161] 加熱により硬化する場合、70～100℃において100秒間プリベークを行い、溶剤を除去した後、150℃～250℃にて30分～1時間加熱し硬化する。硬化温度が150℃より低いと、十分な硬化が起きない場合があり、250℃以上では、硬化膜の着色や分解が起きる可能性がある。

[0162] 本発明の硬化物はBCSとして特に有用である。BCSは、(1)本発明のBCS用感光性組成物の塗膜を基板上に形成する工程、(2)該塗膜に所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する工程、(3)露光後のベーク工程、(4)露光後の該被膜を現像する工程、(5)現像後の該被膜を加熱する工程により好ましく形成される。

上記マスクとしては、ハーフトーンマスク又はグレースケールマスク等の多階調マスクを用いることもできる。

実施例

[0163] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0164] [製造例1] ラクタムブラック分散液A-1の調製

有機系の黒色顔料（ラクタムブラックとしてブラック582；BASF社製）、分散剤（BYK-167）および分散物のためのポリマー（後述するアルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-2）を、それぞれ、16質量部、

3. 2質量部および3. 6 質量部で混合した後で、この混合物にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート（PGMEA）を固形分濃度25質量%となるよう秤量して添加し、混合物を作成した。

上記混合物をスターラーにより予備混合した後、直径0. 3 mmのジルコニアビーズを分散物（混合物から溶剤であるPGMEAを除いたもの）と同じ重量で添加し、25～60℃の温度で6時間にわたってペイントシェーカーによる分散物処理にかけたのち、フィルタを用いてジルコニアビーズを取り除き、分散液を得た。得られた分散液にPGMEAを追加し、分散物濃度が20質量%となるように調整し、スターラーにより均一にした後、ラクタムブラック分散液A-1を得た。

[0165] [製造例2] ペリレンブラック分散液A-2の調製

有機系の黒色顔料〔ペリレンブラックとしてC. 1. ピグメントブラック31（Pallogen Black S0084；BASF社製）〕、分散剤（BYK-167）及び分散物のためのポリマー（後述するアルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-2）を、それぞれ、12質量部、3. 6質量部および8質量部で混合した後で、この混合物にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート（PGMEA）を固形分濃度25質量%となるよう秤量して添加し、混合物を作成した。

上記混合物をスターラーにより予備混合した後、直径0. 3 mmのジルコニアビーズを分散物（混合物から溶剤であるPGMEAを除いたもの）と同じ重量で添加し、25～60℃の温度で6時間にわたってペイントシェーカーによる分散物処理にかけたのち、フィルタを用いてジルコニアビーズを取り除き、分散液を得た。得られた分散液にPGMEAを追加し、分散物濃度が20質量%となるように調整し、スターラーにより均一にした後、ペリレンブラック分散液A-2を得た。

[0166] [製造例3] カーボンブラック分散液A-3の調製

カーボンブラックとしてMA100（三菱化学社製）を20質量部、分散剤としてBYK161（ビックケミー（BYK）社製）12. 5質量部（固

形分濃度40質量%)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート67.5質量部を混合し、ビーズミルにより処理して、カーボンブラック分散液A-3を調製した。

[0167] [製造例4] アルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-2の調製

1, 1-ビス〔4-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)フェニル〕インダンの184g、アクリル酸58g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.26g、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.11g及びPGMEA105gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、PGMEA160g、ビフタル酸無水物59g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.24gを加えて、120℃で4時間攪拌した。更に、テトラヒドロ無水フタル酸20gを加え、120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌した後、PGMEA128gを加えて、PGMEA溶液としてアルカリ現像性化合物B-2を得た(Mw=5000、Mn=2100、酸価(固形分)92.7mgKOH/g)。アルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-2におけるアルカリ現像性化合物の含有率は45質量%であった。

[0168] [製造例5] アルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-3の製造

9, 9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン75.0g、アクリル酸23.8g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.273g、テトラブチルアンモニウムクロリド0.585g、及びPGMEA65.9gを仕込み、90℃で1時間、100℃で1時間、110℃で1時間及び120℃で14時間攪拌した。室温まで冷却し、無水コハク酸25.9g、テトラブチルアンモニウムクロリド0.427g、及びPGMEA1.37gを加えて、100℃で5時間攪拌した。さらに、9, 9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン30.0g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.269g、及びPGMEA1.50gを加えて、90℃で90分、120℃で4時間攪拌後、PGMEA122.2gを加えて、PGMEA溶液として目的物であるアルカリ現像性化合物B-3を得た(

$M_w = 4190$ 、 $M_n = 2170$ 、酸価（固形分） $52 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ ）。アルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-3におけるアルカリ現像性化合物の含有率は45質量%であった。

[0169] [実施例1～15及び比較例1～4] 重合性組成物の調製

[表1]～[表4]の配合に従って各成分を混合し、重合性組成物（実施例1～15及び比較例1～4）を得た。尚、表中の配合の数値は質量部を表す。

また、表中の各成分の符号は、下記の成分を表す。

A1-1 ラクタムブラック分散液A-1

A1-2 ペリレンブラック分散液A-2

A2-1 カーボンブラック分散液A-3

B-1 CCR-1171H

[一般式(1)で表されるアルカリ現像性化合物PGMEA溶液 固形分69.5%； 日本化薬社製]

B-2 アルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-2

B-3 アルカリ現像性化合物PGMEA溶液B-3

C-1 化合物No. C1-1

C-2 化合物No. C1-8

C-3 化合物No. C2-1

D-1 カヤラッドDPHA（エチレン性不飽和化合物；日本化薬社製）

D-2 UA-306H（ウレタンアクリレート、共栄社化学社製）

D-3 M-450（エチレン性不飽和化合物；東亜合成社製）

E-1 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（カップリング剤）

E-2 カレンズPE-1（チオール化合物；昭和電工社製）

F-1 PGMEA

F-2 3-メトキシブチルアセテート

F-3 コハク酸ジメチル

[0170] [重合性組成物から得られる硬化物の評価]

実施例 1 ～ 15 及び比較例 1 ～ 4 の比較重合性組成物から得られる硬化物について、弾性回復率、遮光性（OD 値）、比誘電率、低液晶汚染性（VHR）、耐薬品性及び 780 nm 透過率の評価を、下記の手順で行った。結果を [表 1] ～ [表 4] に併記する。

[0171] (弾性回復率)

ガラス基板上に実施例 1 ～ 15 の重合性組成物及び比較例 1 ～ 3 の比較重合性組成物をスピコート（3 μm 厚，300 rpm × 7 秒）により塗布し、乾燥した後 90℃において 100 秒間プリベークを行い、溶剤を除去した。次いで、フォトマスクを使用して高圧水銀ランプにて 100 mJ / cm² 露光後、0.04 wt % KOH 水溶液を用いて現像を行った。その後、230℃にて 30 分加熱し、パターンを作成した。得られたパターンの 20 μm 部分で、島津社ダイナミック微小硬度計 D U H - 2 1 1 を用いて、40 mN にて荷重を負荷－除荷試験をおこなった。弾性回復率（%）を下記の計算式によって算出した。

$$\text{弾性回復率（\%）} = [（回復距離 / 圧縮変位） \times 100]$$

弾性回復率（%）が、60%以上の硬化物は BCS として使用することができ、弾性回復率（%）が、70%以上の硬化物は BCS として好ましく使用することができ、弾性回復率（%）が、80%以上の硬化物は BCS として特に好ましく使用することができる。

[0172] (OD 値)

ガラス基板上に実施例 1 ～ 15 の重合性組成物及び比較例 1 ～ 3 の比較重合性組成物をスピコート（300 rpm、7 秒間）し乾燥させた後、90℃で 100 秒間プリベークを行った。光源として超高圧水銀ランプを用いて露光した後、230℃で 30 分間ベークして硬化物を作成した。得られた膜の OD 値を、マクベス透過濃度計を用いて測定し、該 OD 値をポストベーク後の膜厚で割って、膜厚あたりの OD 値を算出した。

膜厚あたりの OD 値が 1.0 以上の硬化物は、汎用 BCS として使用するこ

とができ、1.5以上の硬化物は、遮光性が高いため、高遮光性BCSとして使用することができ、膜厚あたりのOD値が1.75以上の硬化物は高遮光性BCSとして好ましく使用することができ、膜厚あたりのOD値が2.0以上の硬化物はBCSとして特に好ましく使用できる。膜厚あたりのOD値が1.0未満の硬化物はBCSとして使用できない。

[0173] (比誘電率)

ガラス基板上に実施例1～15の重合性組成物及び比較例1～3の比較重合性組成物をスピコート(3 μ m厚, 300rpm $\times$ 7秒間)し、乾燥させた後、90 $^{\circ}$ Cで100秒間プリベークを行ない、マスクを使用せず高圧水銀ランプにて100mJ/cm²露光した後、230 $^{\circ}$ C $\times$ 180分間加熱し、上記評価サンプルを作成した。(評価法)上記評価サンプルについて、LCRメーター、アジレント社4284Aを用いて、AC1V、1kHz印加し測定を行った。

比誘電率が5.0未満の硬化物はBCSとして使用することができ、比誘電率が4.5以下の硬化物はBCSとして好ましく使用でき、比誘電率が4.0以下の硬化物はBCSとして特に好ましく使用できる。比誘電率が5.0以上の硬化物はBCSとして使用できない。

[0174] (VHR)

実施例1～15で得られた重合性組成物及び比較例1～3で得られた比較重合性組成物を、ガラス基板(100mm $\times$ 100mm)上にスピコーターを用いて塗布し、90 $^{\circ}$ Cで100秒間プリベークを行い、膜厚3.0 μ mの塗膜を形成した。次いで、ミラープロジェクションアライナー(製品名: TME-150RTO、株式会社トプコン製)を使用し、マスクを介さず塗膜に紫外線を照射量200mJ/cm²で照射した。その後、230 $^{\circ}$ Cで30分間、ポストベークを行った。

ポストベーク後の塗膜の1質量部を40質量部のADEKA社製の液晶「RS-182」と混合し、120 $^{\circ}$ Cで1時間保存した。これを室温に取り出し静置後、上澄み液を採取した。採取した液晶組成物のVHR(電圧保持率

）を測定した。詳細な評価方法は、下記の通りである。液晶組成物を液晶評価用TNセル（セル厚 $5\mu\text{m}$ 、電極面積 $8\text{mm}\times 8\text{mm}$ 配向膜JALS2096）に注入し、VHRをVHR-1A（東陽テクニカ社製）を用い測定した。（測定条件：パルス電圧幅 $60\mu\text{s}$ 、フレーム周期 16.7ms 、波高 $\pm 5\text{V}$ 、測定温度 60°C ）

VHRが、90%以上の硬化物は、低液晶汚染性であり、BCSとして使用することができ、VHRが、95%以上の硬化物は、BCSとして好ましく使用することができ、VHRが、98%以上の硬化物は、BCSとして特に好ましく使用することができる。VHRが90%未満の硬化物は、BCSとして使用できない。

[0175] （NMP耐薬品性）

N-メチルピロリドン（NMP）溶出試験は以下の手順にて行った。

まず、調製した実施例1～15で得られた重合性組成物及び比較例1～3で得られた比較重合性組成物を最終的な膜厚が $3\mu\text{m}$ となるようにスピコーターにてガラス基板に塗布し、1分間減圧乾燥した後にホットプレート 90°C で120秒間乾燥した。高圧水銀ランプにて $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光後に現像工程を経てからオープン 230°C で40分間加熱してレジスト塗工基板を得た。作製したレジスト塗工基板から測定用基板（ $25\text{mm}\times 35\text{mm}$ 角）2枚を切り出してN-メチルピロリドン（NMP）8mL入りの10mL用バイアル瓶に浸漬した。そして、その測定用基板入りのバイアル瓶を 90°C のクリーンオープンに、60分間静置した状態でNMP溶出試験を実施した。40分静置後に熱浴からバイアル瓶を取り出して、そのNMP溶出溶液を分光光度計（島津製作所社製「UV-3100PC」）により $300\sim 800\text{nm}$ の波長範囲で 1nm おきに吸光度を測定した。光源には、ハロゲンランプ及び重水素ランプ（切り替え波長 360nm ）を使用して、検出器には、フォトマルを使用しており、スリット幅 2nm を測定条件としている。試料溶液を 1cm 角の石英セルに入れて測定した。吸光度とは、分光法において、ある物体を光が通過した際に光強度がどの程度減衰するかを示す無次元

量であり、以下の式で定義される。

[0176] A (吸光度) $= -\log_{10} (I / I_0)$ (I : 透過光強度、 I_0 : 入射光強度)

[0177] 上記の式の入射光強度及び透過光強度は、同じ光源から試料溶液と NMP 単独へそれぞれ光を入射させた際、NMP 単独を透過してきた光強度 I_0 と試料溶液を透過してきた光強度 I と見なすことができる。したがって、上式の (I / I_0) は光透過率を表しており、吸光度 A は、透過率の逆数を対数表現した値ということになる。吸光度 A は、試料溶液に含有する物質の濃度などを算出する際に用いられる表記である。吸光度 $A = 0$ の場合は、全く光を吸収しない状態 (透過率 100%) を示しており、吸光度 $A = \infty$ の場合は、全く光を透過しない状態 (透過率 0%) を示していることになる。つまり、吸光度が強いほど、レジスト塗膜成分が多く NMP へ溶出しており、NMP 耐性が悪いことを示している。本評価基準である吸光度のスペクトル面積は、各波長における吸光度の和で表すことができ、溶出したレジスト成分の総和を意味していることになる。

測定した吸光度のスペクトル面積 (nm) を算出して、下記の基準により NMP 耐薬品性を評価した。

[0178] NMP 耐薬品性評価基準：

NMP 溶出溶液の吸収スペクトルの面積値による判定 (波長 300 ~ 800 nm)

○： 20 (nm) 未満

△： 20 (nm) 以上 60 (nm) 未満

×： 60 (nm) 以上

NMP 耐薬品性評価が○であるものは、BCSとして特に好ましく使用でき、△であるものは、BCSとして使用でき、×のものは、BCSとして使用できない。

[0179] (780 nm 透過率)

実施例 1 ~ 15 で得られた重合性組成物及び比較例 1 ~ 3 で得られた比較

重合性組成物を、ガラス基板（１００mm×１００mm）上にスピンコーターを用いて塗布し、９０℃で１００秒間プリベークを行い、膜厚３．０μmの塗膜を形成した。次いで、ミラープロジェクションアライナー（製品名：TME-150RTO、株式会社トプコン製）を使用し、マスクを介さず塗膜に紫外線を照射量２００mJ／cm²で照射した。その後、２３０℃で３０分間、ポストベークを行ない、サンプルを作成した。得られたサンプルの７８０nm透過率を吸光光度計によって測定した。７８０nm透過率が８０％以上を○、６０％超８０％未満を△、６０％以下を×とした。

上記評価が○、△のものは、BCSとして使用でき、○のものは、特に好ましく使用できる。上記評価が×のものはBCSとして使用できない。

[0180] [表1]

実施例	1	2	3	4	5
A1-1	35	32		35	35
A1-2			35		
A2-1	2	5	2	2	2
B-1	13	13	13	13	13
B-2	11	11	11	11	11
B-3					
C-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.15
C-2					
C-3					0.15
D-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D-2	1	1	1		1
D-3				1	
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
F-1	24	24	24	24	24
F-2	9	9	9	9	9
F-3	3	3	3	3	3
合計	100	100	100	100	100
弾性回復率(%)	80%以上	70%	80%以上	80%以上	80%以上
OD値 (/um)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
比誘電率	3.5	3.7	3.5	3.7	3.5
低液晶汚染性(VHR) (%)	99	99	99	98	99
NMP耐薬品性	○	△	○	○	○
780nmの透過率	○	△	○	○	○

[0181]

[表2]

実施例	6	7	8	9	10
A1-1	35	35		35	35
A1-2			35		
A2-1	2	2	2	2	2
B-1	13				
B-2		24	24	24	24
B-3	11				
C-1	0.15	0.3	0.3	0.3	0.3
C-2					
C-3	0.15				
D-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D-2	1	1	1		1
D-3				1	
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
F-1	24	24	24	24	24
F-2	9	9	9	9	9
F-3	3	3	3	3	3
合計	100	100	100	100	100
弾性回復率(%)	80%以上	80%以上	80%以上	80%以上	80%以上
OD値 (/um)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
比誘電率	3.5	3.5	3.5	3.7	3.5
低液晶汚染性(VHR) (%)	99	99	98	98	99
NMP耐薬品性	○	△	△	△	△
780nmの透過率	○	○	○	○	○

[0182]

[表3]

実施例	11	12	13	14	15
A1-1	35	37	39	39	35
A1-2					
A2-1	2	5	9	9	2
B-1		11	8	8	13
B-2		8	5	5	11
B-3	24				
C-1	0.3	0.3	0.3		0.3
C-2				0.1	
C-3				0.2	
D-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D-2	1	1	1	1	1
D-3					
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2	0.1	0.1	0.1	0.1	
F-1	24	24	24	24	24
F-2	9	9	9	9	9
F-3	3	3	3	3	3
合計	100	100	100	100	99.9
弾性回復率(%)	80%以上	70%	70%	70%	80%以上
OD値 (/um)	1.5	1.75	2.0	2.0	1.5
比誘電率	3.5	4	4.5	4.7	3.5
低液晶汚染性(VHR) (%)	99	95	95	95	99
NMP耐薬品性	△	○	○	○	○
780nmの透過率	○	△	△	△	○

[0183]

[表4]

比較例	1	2	3
A1-1		44	48
A1-2			
A2-1	30		
B-1	17	8	6
B-2	14	9	7
B-3			
C-1	0.3	0.3	0.3
C-2			
C-3			
D-1	1.5	1.5	1.5
D-2	1	1	1
D-3			
E-1	0.1	0.1	0.1
E-2	0.1	0.1	0.1
F-1	24	24	24
F-2	9	9	9
F-3	3	3	3
合計	100	100	100
弾性回復率(%)	40%	70%	70%
OD値 (/um)	1.5	1.75	2.0
比誘電率	3.9	4	4
低液晶汚染性(VHR) (%)	99	95	93
NMP耐薬品性	△	×	×
780nmの透過率	×	○	○

[0184] [表1]～[表4]から明らかなように、本発明の重合性組成物より得られる硬化物は、遮光性（OD値）、比誘電率、低液晶汚染性（VHR）、耐薬品性、780nm透過率を高いレベルで満たしたうえで、弾性回復率に優れるため、BCSとして有用なものである。

産業上の利用可能性

[0185] 本発明の重合性組成物、BM用感光性組成物又はBCS用感光性組成物より得られる硬化物は、遮光性、弾性回復、耐薬品性に優れ、誘電率が低く、電気特性が良好な硬化物（特にBCS）である。該硬化物は表示装置等に、特に有用である。

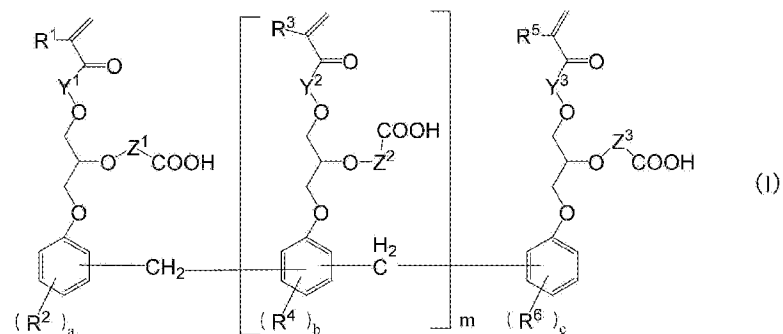
請求の範囲

[請求項1] 着色剤（A）、アルカリ現像性化合物（B）及び重合開始剤（C）を含有する重合性組成物であって、上記着色剤（A）が有機着色剤（A 1）及び無機着色剤（A 2）を含有する着色剤である重合性組成物。

[請求項2] 有機着色剤（A 1）及び無機着色剤（A 2）がそれぞれ有機黒色顔料及び無機黒色顔料である請求項 1 に記載の重合性組成物。

[請求項3] アルカリ現像性化合物（B）が、下記一般式（I）で表されるアルカリ現像性化合物である請求項 1 又は 2 に記載の重合性組成物。

[化1]



（式中、 R^1 、 R^3 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、

R^2 、 R^4 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、

R^3 及び R^4 が、複数存在する場合、同一の場合も異なる場合もあり、

Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、直接結合、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、

Y^2 が、複数存在する場合、同一の場合も異なる場合もあり、

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立して炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基を表し、

Z^2 が、複数存在する場合、同一の場合も異なる場合もあり、

R^2 、 R^4 、 R^6 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表される基中の水素原子はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、イソシアネート基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基で置換される場合があり、

R^2 、 R^4 、 R^6 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表される基中のメチレン基は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 又は $-COS-$ で置換される場合もあり、

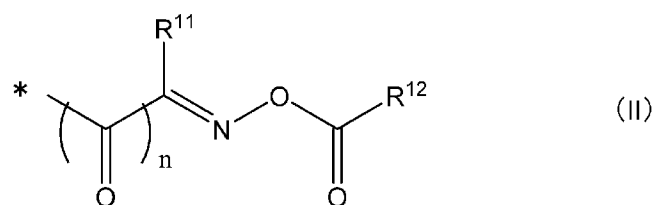
m は0又は10以下の正の数を表し、 a は、0又は4以下の正の数を表し、 b は、0又は3以下の正の数を表し、 c は、0又は4以下の正の数を表し、

m が2以上の場合、 b は同一の場合も異なる場合もある。）

[請求項4]

重合開始剤(C)が、下記一般式(II)で表される基を有する重合開始剤である請求項1～3の何れか一項に記載の重合性組成物。

[化2]



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基を表し、 R^{11} 及び R^{12} で表される基中の水素原子はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、メルカプト基、イソシアネート基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基で置換される場合があり、 R^{11} 及び R^{12} で表される基中のメチレン基は $-O-$ 、 $-C$

O—、—COO—、—OCO—、—NR¹³—、—NR¹³CO—、—S—、—CS—、—SO₂—、—SCO—、—COS—、—OCS—
又はCSO—で置換される場合もあり、

R¹³は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、
nは0又は1を表し、
式中の＊は、結合手を表す。）

[請求項5] 請求項1～4の何れか一項に記載の重合性組成物を含有するブラックマトリクス用感光性組成物。

[請求項6] 請求項1～4の何れか一項に記載の重合性組成物を含有するブラックカラムスペーサ用感光性組成物。

[請求項7] 請求項1～4の何れか一項に記載の重合性組成物、請求項5に記載のブラックマトリクス用感光性組成物又は請求項6に記載のブラックカラムスペーサ用感光性組成物に対し、光照射又は加熱することにより、硬化物を製造する方法。

[請求項8] 請求項1～4の何れか一項に記載の重合性組成物、請求項5に記載のブラックマトリクス用感光性組成物又は請求項6に記載のブラックカラムスペーサ用感光性組成物の硬化物。

[請求項9] 請求項8に記載の硬化物を含有する表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. See extra sheet

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)

Int.Cl. G03F7/004, C08F2/44, C08F2/50, G02B5/20, G03F7/027, G03F7/031, H01L51/50, H05B33/12, H05B33/22, C08F220/30, C08F292/00, C08L33/14, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-061688 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 30 March 2017, claims, examples 6-7, comparative example 2 & WO 2015/046178 A1 & TW 201520689 A & CN 105556390 A & KR 10-2017-0098337 A	1-2, 4-9 3, 5
X Y	JP 2014-529652 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 13 November 2014, claims, examples, comparative examples & WO 2013/032190 A1, claims, examples, comparative examples & KR 10-2013-0022955 A & TW 201326244 A & CN 103890659 A	1-2, 4, 6-9 3, 5
Y	JP 2012-018246 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 26 January 2012, claims, example 3, paragraph [0004] (Family: none)	3, 5

☐ 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

"I" 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
20 August 2018 (20.08.2018)

Date of mailing of the international search report
28 August 2018 (28.08.2018)

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/JP2018/022277

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i,
G02B5/20(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i,
C08F220/30(2006.01)n, C08F292/00(2006.01)n, C08L33/14(2006.01)n,
C08L101/00(2006.01)n

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

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（IPC））

Int.Cl. G03F7/004, C08F2/44, C08F2/50, G02B5/20, G03F7/027, G03F7/031, H01L51/50, H05B33/12, H05B33/22, C08F220/30, C08F292/00, C08L33/14, C08L101/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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
X Y	JP 2017-061688 A（三菱化学株式会社）2017.03.30, 特許請求の範囲、実施例 6-7, 比較例 2 & WO 2015/046178 A1 & TW 201520689 A & CN 105556390 A & KR 10-2017-0098337 A	1-2, 4-9 3, 5

☒ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

20.08.2018

国際調査報告の発送日

28.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

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）

高橋 純平

2 H

5706

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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
X Y	JP 2014-529652 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・ マテリアルズ・コリア・リミテッド) 2014. 11. 13, 特許請求の範囲, 実施例, 比較例 & WO 2013/032190 A1, Claims, Examples, Comparative Examples & KR 10-2013-0022955 A & TW 201326244 A & CN 103890659 A	1-2, 4, 6-9 3, 5
Y	JP 2012-018246 A (三菱化学株式会社) 2012. 01. 26, 特許請求の範囲, 実施例 3, [0004] (ファミリーなし)	3, 5

発明の属する分野の分類

G03F7/004(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i,
H05B33/22(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)n, C08F292/00(2006.01)n,
C08L33/14(2006.01)n, C08L101/00(2006.01)n