

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5051371号
(P5051371)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	501
G02F 1/1339	(2006.01)	G02F 1/1339	500
G03F 7/033	(2006.01)	G03F 7/033	
C08F 279/00	(2006.01)	C08F 279/00	
C08K 5/06	(2006.01)	C08K 5/06	

請求項の数 6 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-304133 (P2007-304133)
(22) 出願日	平成19年11月26日(2007.11.26)
(65) 公開番号	特開2009-128672 (P2009-128672A)
(43) 公開日	平成21年6月11日(2009.6.11)
審査請求日	平成22年7月1日(2010.7.1)

(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
(74) 代理人	100122404 弁理士 勝又 秀夫
(74) 代理人	100109287 弁理士 白石 泰三
(72) 発明者	浜口 仁 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

審査官 外川 敬之

最終頁に続く

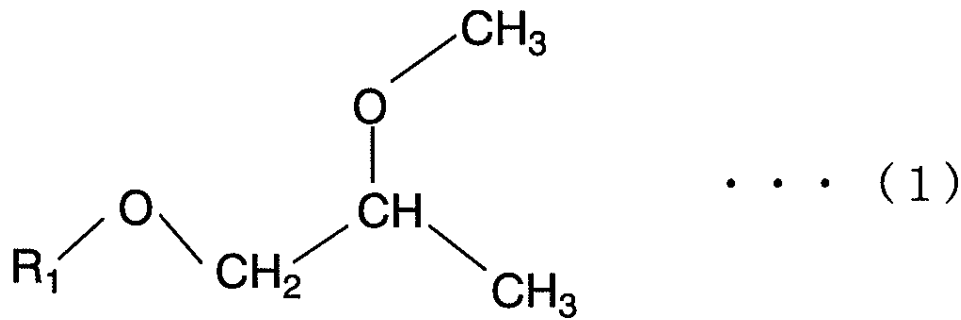
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、液晶表示素子のスペーサーおよび保護膜ならびに液晶表示素子

(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不飽和カルボン酸無水物よりなる群から選択される少なくとも1種と、(a2) 前記(a1)と異なる他の不飽和化合物との共重合体、
 (B) 重合性不飽和化合物、
 (C) 感放射線性重合開始剤、ならびに
 (D) 下記式(1)で表される溶剤を含有し、そして
液晶表示素子のスペーサーまたは保護膜の形成に用いられることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



10

〔式(1)中、 R_1 は炭素数1～9のアルキル基である。〕

【請求項2】

(A)成分が、(A1)前記(a1)と(a2-1)1分子中に少なくとも1つの水酸基を有する不飽和化合物の共重合体に不飽和イソシアネート化合物を反応させて得られる重合体、および(A2)前記(a1)と(a2-2)オキシラニル基またはオキシタニル基を有する不飽和化合物の共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

上記式(1)で示される溶剤の含有量が全溶剤に対して少なくとも10重量%である請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

20

【請求項4】

上記式(1)で表される溶剤がプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルブチルエーテル、プロピレングリコールメチルペンチルエーテル、プロピレングリコールメチルイソプロピルエーテルおよびプロピレングリコールメチルイソブチルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物から形成されてなる液晶表示素子のスペーサーまたは保護膜。

30

【請求項6】

請求項5に記載のスペーサーまたは保護膜を具備する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線性樹脂組成物、液晶表示素子のスペーサーおよび保護膜ならびに液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子に使用される部材のうち、スペーサー、保護膜など多くはフォトリソグラフィにより形成されている(例えば、特許文献1、特許文献2参照)。この方法は、感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布し、所定のマスクを介して紫外線を露光したのち現像して、ドット状やストライプ状のパターンを形成するものである。また、この方法によれば、感放射線性樹脂組成物の塗布膜厚を制御することで、スペーサーのセルギャップ幅の制御が容易であるという利点等もある。

40

【0003】

ところで、液晶表示パネルの製造において、生産性向上、大型画面への対応との観点から、基板サイズの大型化が進行している。基板サイズは、300mm×400mmの第一世代、370mm×470mmの第二世代、620mm×750mmの第三世代、960

50

mm × 1, 100 mmの第四世代を経て、1, 100 mm × 1, 300 mmの第五世代が現在主流となっている。さらに、1, 500 mm × 1, 850 mmの第六世代、1, 850 mm × 2, 100 mmの第七世代、2, 200 mm × 2, 600 mmの第八世代と基板サイズは今後さらに大型化する。

基板サイズが小型、例えば370 mm × 470 mm以下の場合、感放射線性樹脂組成物は基板上に中央滴下され、スピン塗布法により塗布される。この方法では、塗布に多量の感放射線樹脂組成物溶液を必要とし、さらに大型基板には対応できないという欠点がある。

基板サイズが960 mm × 1, 100 mm以下の場合、感放射線性樹脂組成物溶液の省液を目的として、スリット&スピン法で塗布が行われている。この方法はスリットノズルから感放射線性樹脂組成物溶液を基板面に塗布し、その後基板を回転することにより、均一な塗膜を形成する。この方法の場合、省液には効果があるが、第五世代以降の基板サイズへの対応は難しい。

【0004】

このような背景から、基板サイズの大型化に伴い、スリットダイコーターによる塗布が行われるようになってきている。しかし、スリットダイコーターの場合、筋状のムラ、モヤムラ、基板搬送アームやピン、吸着パッドの跡（ピン跡）、基板端部の膜厚の不均一化が発生しやすい。

このような理由から、スリットダイコーター法において、用いられる膜厚が均一でムラがない感放射線性樹脂組成物溶液の開発が強く望まれていた。

【特許文献1】特開平5-165214号公報

【特許文献2】特開2001-261761号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明の目的は、膜厚が均一でムラがない塗膜をスリットダイコーター法で形成するに最適な感放射線性樹脂組成物、それから形成されたスペーサーまたは保護膜、ならびにそれらを具備する液晶表示素子を提供することにある。

【0006】

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、

(A) (a1) 不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物よりなる群から選択される少なくとも1種と、(a2) 前記(a1)と異なる他の不飽和化合物との共重合体、

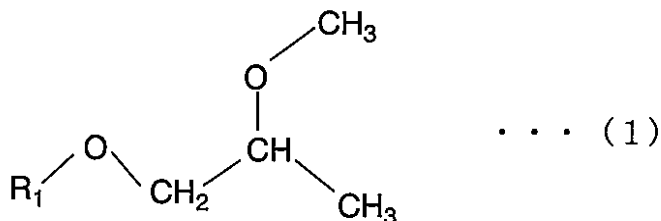
(B) 重合性不飽和化合物、

(C) 感放射線性重合開始剤、ならびに

(D) 下記式(1)で表される溶剤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って達成される。

【0008】

【化1】



【0009】

〔式(1)中、 R_1 は炭素数1～9のアルキル基である。〕

【0010】

本発明の上記目的および利点は、第二に、前記感放射線性樹脂組成物から形成されてなる液晶表示素子のスペーサーまたは保護膜によって達成される。

【0011】

本発明の上記目的および利点は、第三に、前記感放射線性樹脂組成物から形成されてなるスペーサーまたは保護膜を具備する液晶表示素子によって達成される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、膜厚が均一でムラがない塗膜を与えることができ、スリットダイコーター法に適している。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

<感放射線性樹脂組成物>

以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の各成分について詳述する。

【0014】

〔A〕共重合体

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される〔A〕共重合体としては、例えば(a1)不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物よりなる群から選択される少なくとも1種(以下、「化合物(a1)」という。)と、(a2)(a1)と異なる他の不飽和化合物(以下、「化合物(a2)」という。)との共重合体である。本発明において、〔A〕共重合体としては、〔A1〕化合物(a1)と、1分子中に少なくとも1つの水酸基を有する不飽和化合物(以下、「化合物(a2-1)」という。)の共重合体(以下、「共重合体〔 〕」という。)に、不飽和イソシアネート化合物を反応させて得られる重合体(以下、「〔A〕重合体」という。)、および〔A2〕化合物(a1)と、オキシラニル基またはオキシタニル基を有する不飽和化合物(以下、「化合物(a2-2)」という。)の共重合体(以下、「共重合体〔 〕」という。)よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

20

【0015】

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、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；前記ジカルボン酸の酸無水物等を挙げることができる。

30

これらの化合物(a1)のうち、共重合反応性、得られる重合体及び共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性および入手が容易である点から、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【0016】

共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕において、化合物(a1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

40

共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕において、化合物(a1)に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは15～30重量%である。化合物(a1)に由来する繰り返し単位の含有率が5重量%未満では、得られる重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、該重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎるとおそれがある。

【0017】

なお、化合物(a1)がカルボキシル基を有するものである場合には、カルボキシル基を保護したうえで重合に供し、次いで脱保護することによりカルボキシル基を再生しても

50

よい。ここで、カルボキシル基を保護する保護基としては、特に限定されずカルボキシル基の保護基として公知のものが使用できる。例えばトリアルキルシリル基、1-アルコキシアルキル基、環状1-アルコキシアルキル基などがあげられる。さらに具体的には、例えばトリメチルシリル基、ジメチルブチルシリル基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、トリフェニルメチル基などが挙げられる。

【0018】

また、化合物(a2-1)としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルエステル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシペンチルエステル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸7-ヒドロキシヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチルエステル、(メタ)アクリル酸9-ヒドロキシノニルエステル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシルエステル、(メタ)アクリル酸11-ヒドロキシウンデシルエステル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシドデシルエステルの如き(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；

さらに、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシ-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシメチル-シクロヘキシルメチルエステル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシエチル-シクロヘキシルエチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシエチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルエチルエステル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシ-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-オクタヒドロ-4,7-メタノ-インデン-5-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシメチル-オクタヒドロ-4,7-メタノ-インデン-5-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル-オクタヒドロ-4,7-メタノ-インデン-5-イルエチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-アダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-アダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシエチル-アダマンタン-1-イルエチルエステルの如き脂環式構造を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；

(メタ)アクリル酸1,2-ジヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸1,3-ジヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸3,4-ジヒドロキシブチルエステル、(メタ)アクリル酸3-[3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-2-ヒドロキシプロポキシ]-2-ヒドロキシプロピルエステル等の(メタ)アクリル酸ジヒドロキシアルキルエステル；アクリル酸2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルエステル、アクリル酸3-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)プロピルエステル、アクリル酸4-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)ブチルエステル、アクリル酸5-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)ペンチルエステル、アクリル酸6-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)ヘキシルエステルの如きアクリル酸(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)アルキルエステル；

メタクリル酸2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルエステル、メタクリル酸3-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)プロピルエステル、メタクリル酸4-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)ブチルエステル、メタクリル酸5-(6-ヒドロキシエチルヘキサノイルオキシ)ペンチルエステル、メタクリル酸6-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)ヘキシルエステルの如きメタクリル酸(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)アルキルエステル等(以下、上記(メタ)アクリル酸(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)アルキルエステルを「他の化合物(a2-1)」という。)を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

これらの化合物 (a 2 - 1) のうち、共重合反応性およびイソシアネート化合物との反応性の点から、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピルエステル、アクリル酸 4 - ヒドロキシブチルエステル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸 3 - ヒドロキシプロピルエステル、メタクリル酸 4 - ヒドロキシブチルエステル、アクリル酸 4 - ヒドロキシメチル - シクロヘキシルメチルエステル、メタクリル酸 4 - ヒドロキシメチル - シクロヘキシルメチルエステル、アクリル酸 2 , 3 - ジヒドロキシプロピルエステル、メタクリル酸 2 , 3 - ジヒドロキシプロピルエステル、他の化合物 (a 2 - 1) 等が好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、化合物 (a 2 - 1) のうち、他の化合物 (a 2 - 1) は、現像性の向上の点や、得られるスパーサーの圧縮性能向上の観点から特に好ましい。他の化合物 (a 2 - 1) のうち特に、アクリル酸 2 - (6 - ヒドロキシヘキサノイルオキシ) エチルエステル、メタクリル酸 2 - (6 - ヒドロキシヘキサノイルオキシ) エチルエステルが好ましく、メタクリル酸 2 - (6 - ヒドロキシヘキサノイルオキシ) エチルエステルとメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルエステルの混合物の市販品としては、商品名で、P L A C C E L F M 1 D、F M 2 D (ダイセル化学工業 (株) 製) 等を挙げる事ができる。

【 0 0 2 1 】

共重合体 [] において、化合物 (a 2 - 1) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

共重合体 [] において、化合物 (a 2 - 1) に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは 1 ~ 5 0 重量 %、さらに好ましくは 3 ~ 4 0 重量 %、特に好ましくは 5 ~ 3 0 重量 % である。化合物 (a 2 - 1) に由来する繰り返し単位の含有率が 1 重量 % 未満では、不飽和イソシアネート化合物の重合体への導入率が低下して、感度が低下する傾向があり、一方 5 0 重量 % を超えると、不飽和イソシアネート化合物との反応により得られる重合体の保存安定性が低下する傾向がある。

【 0 0 2 2 】

また、共重合体 [] における化合物 (a 2 - 2) としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 2 - メチルグリシジル、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジリエーテル、(メタ)アクリル酸 3 , 4 - エポキシブチル、(メタ)アクリル酸 6 , 7 - エポキシヘプチル、(メタ)アクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル等の(メタ)アクリル酸エポキシ(シクロ)アルキルエステル；

- エチルアクリル酸グリシジル、 - n - プロピルアクリル酸グリシジル、 - n - ブチルアクリル酸グリシジル、 - エチルアクリル酸 6 , 7 - エポキシヘプチル、 - エチルアクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル等の他の - アルキルアクリル酸エポキシ(シクロ)アルキルエステル；

o - ビニルベンジルグリシジリエーテル、m - ビニルベンジルグリシジリエーテル、p - ビニルベンジルグリシジリエーテル等のグリシジリエーテル；

3 - (メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - トリフロロメチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - ペンタフロロエチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 , 2 - ジフロロオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 , 2 , 4 - トリフロロオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 , 2 , 4 , 4 - テトラフロロオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシエチル)オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキセタン、2 - エチル - 3 - (メタクリロイルオキシエチル)オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシエチル) - 2 - トリフロロメチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシエチル) - 2 - ペンタフロロエチルオキセタン、3 - (メタ

10

20

30

40

50

クリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキシエタン、2, 2 - ジフロロ - 3 - (メタクリロイルオキシエチル) オキシエタン、3 - (メタクリロイルオキシエチル) - 2, 2, 4 - トリフロロオキシエタン、3 - (メタクリロイルオキシエチル) - 2, 2, 4, 4 - テトラフロロオキシエタン等のメタクリル酸エステル；

3 - (アクリロイルオキシメチル) オキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - トリフロロメチルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - ペンタフロロエチルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2, 2 - ジフロロオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2, 2, 4 - トリフロロオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2, 2, 4, 4 - テトラフロロオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) オキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキシエタン、2 - エチル - 3 - (アクリロイルオキシエチル) オキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) - 2 - トリフロロメチルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) - 2 - ペンタフロロエチルオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキシエタン、2, 2 - ジフロロ - 3 - (アクリロイルオキシエチル) オキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) - 2, 2, 4 - トリフロロオキシエタン、3 - (アクリロイルオキシエチル) - 2, 2, 4, 4 - テトラフロロオキシエタン等のアクリル酸エステルが挙げられる。

【0023】

これのうち特に、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2 - メチルグリシジル、メタクリル酸3, 4 - エポキシシクロヘキシル、メタクリル酸3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキシエタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキシエタン等が重合性の点から好ましい。

共重合体〔 〕において、化合物(a2 - 2)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

共重合体〔 〕において、化合物(a2 - 2)に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは0.5 ~ 70重量%、さらに好ましくは1 ~ 60重量%、特に好ましくは3 ~ 50重量%である。化合物(a2 - 2)に由来する繰り返し単位の含有率が0.5重量%未満では、得られる共重合体の耐熱性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超えると、共重合体の保存安定性が低下する傾向がある。

【0024】

また、共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕において、化合物(a2 - 1)及び化合物(a2 - 2)以外の化合物(a2)「以下、「化合物(a2 - 3)」という。」を共重合体の成分として使用することができる。その具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸n - プロピル、アクリル酸i - プロピル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸sec - ブチル、アクリル酸t - ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n - プロピル、メタクリル酸i - プロピル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸sec - ブチル、メタクリル酸t - ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル；

アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2 - メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル、アクリル酸2 - (トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イルオキシ)エチル、アクリル酸イソボロニル等のアクリル酸脂環式エステル；

メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2 - メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル、メタクリル酸2 - (トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イルオキシ)エチル、メタクリル酸イソボロニル等のメタクリル酸脂環式エステル；

アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸のアリールエステルあるいはアルキルエステル；

10

20

30

40

50

メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸のアリールエステルあるいはアラルキルエステル；

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等の不飽和ジカルボン酸ジアリルエステル；

アクリル酸テトラヒドロフラン - 2 - イル、アクリル酸テトラヒドロピラン - 2 - イル、アクリル酸 2 - メチルテトラヒドロピラン - 2 - イル等の含酸素複素 5 員環あるいは含酸素複素 6 員環を有するアクリル酸エステル；

メタクリル酸テトラヒドロフラン - 2 - イル、メタクリル酸テトラヒドロピラン - 2 - イル、メタクリル酸 2 - メチルテトラヒドロピラン - 2 - イル等の含酸素複素 5 員環あるいは含酸素複素 6 員環を有するメタクリル酸エステル；

スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン等のビニル芳香族化合物；

1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン等の共役ジエン系化合物のほか、

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル

等を挙げることができる。

【0025】

これらのうち、共重合反応性の点から、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 2 - メチルグリシジル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル、スチレン、*p*-メトキシスチレン、メタクリル酸テトラヒドロフラン - 2 - イル、1, 3 - ブタジエン等が好ましい。

【0026】

共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕において、化合物 (a 2 - 3) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕において、化合物 (a 2 - 3) に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは 10 ~ 70 重量%、さらに好ましくは 20 ~ 50 重量%、特に好ましくは 30 ~ 50 重量%である。化合物 (a 2 - 3) の繰り返し単位の含有率が 10 重量%未満では、共重合体の分子量が低下する傾向があり、一方 70 重量%を超えると、化合物 (a 1)、化合物 (a 2 - 1) 及び化合物 (a 2 - 2) 成分の奏する効果が低下する。

共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕は、適当な溶媒中、ラジカル重合開始剤の存在下で重合することにより製造することができる。

【0027】

前記重合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、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール等のアルコール；

テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - *n* - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - *n* - ブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - *n* - プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ - *n* - ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；

エチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノ - *n* - プロピルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノ - *n* - ブチルエーテルプロピオネート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルプロピオネート；

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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエ

10

20

30

40

50

チレングリコールメチルエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル；

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル等のジプロピレングリコールアルキルエーテル；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；

10

プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノ - n - 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モノ - n - ブチルエーテルプロピオネート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルプロピオネート；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；

メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン等のケトン；

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 n - プロピル、2 - メトキシプロピオン酸 n - 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 n - プロピル、2 - エトキシプロピオン酸 n - ブチル、2 - n - プロポキシプロピオン酸メチル、2 - n - プロポキシプロピオン酸エチル、2 - n - プロポキシプロピオン酸 n - プロピル、2 - n - プロポキシプロピオン酸 n - ブチル、2 - n - ブトキシプロピオン酸メチル、2 - n - ブトキシプロピオン酸エチル、2 - n - ブトキシプロピオン酸 n - プロピル、2 - n - ブトキシプロピオン酸 n - 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 n - プロピル、3 - メトキシプロピオン酸 n - 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 n - プロピル、3 - エトキシプロピオン酸 n - ブチル、3 - n - プロポキシプロピオン酸メチル、3 - n - プロポキシプロピオン酸エチル、3 - n - プロポキシプロピオン酸 n - プロピル、3 - n - プロポキシプロピオン酸 n - ブチル、3 - n - ブトキシプロピオン酸メチル、3 - n - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - n - ブトキシプロピオン酸 n - プロピル、3 - n - ブトキシプロピオン酸 n - ブチル等のアルコキシプロピオン酸アルキルや、

20

30

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、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 n - プロピル、ヒドロキシ酢酸 n - ブチル、酢酸 4 - メトキシブチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸 2 - メトキシブチル、酢酸 3 - エトキシブチル、酢酸 3 - プロキシブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - プロピル、乳酸 n - ブチル、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、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 n - プロピル、3 - ヒドロキシプロピオン酸 n - 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 n - プロピル、メトキシ酢酸 n - 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 n - プロピル、エトキシ酢酸 n - ブチル、n - プロポキシ酢酸メチル、n - プロポキシ酢酸エチル、n - プロポキシ酢酸 n - プロピル、n - プロポキシ酢酸 n - ブチル、n - ブトキシ酢酸メチル、n - ブトキシ酢酸エチル、n - ブトキシ酢酸 n - プロピル、n - ブトキシ酢酸 n - ブチル等の他のエステル等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 8 】

50

これらの溶媒のうち、ジエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルコキシプロピオン酸アルキル、酢酸エステル等が好ましい。

前記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0029】

また、前記ラジカル重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、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)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物；過酸化水素等を挙げることができる。

また、ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、それを還元剤とを併用して、レドックス型開始剤としてもよい。

これらのラジカル重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

このようにして得られた共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕は、溶液のまま〔A〕重合体の製造に供しても、また一旦溶液から分離して〔A〕重合体の製造に供してもよい。

【0030】

共重合体〔 〕及び共重合体〔 〕のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは2, 000~100, 000、より好ましくは5, 000~50, 000である。Mwが2, 000未満であると、得られる被膜のアルカリ現像性、残膜率等が低下したり、またパターン形状、耐熱性等が損なわれたりするおそれがあり、一方100, 000を超えると、解像度が低下したり、パターン形状が損なわれたりするおそれがある。

本発明における〔A〕重合体は、共重合体〔 〕に、不飽和イソシアネート化合物を反応させることにより得られる。

【0031】

不飽和イソシアネート化合物としては、例えば、

2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、4-アクリロイルオキシブチルイソシアネート、6-アクリロイルオキシヘキシルイソシアネート、8-アクリロイルオキシオクチルイソシアネート、10-アクリロイルオキシデシルイソシアネート、

アクリル酸2-(2-イソシアネートエトキシ)エチル、

アクリル酸2-[2-(2-イソシアネートエトキシ)エトキシ]エチル、

アクリル酸2-{2-[2-(2-イソシアネートエトキシ)エトキシ]エトキシ}エチル、

アクリル酸2-(2-イソシアネートプロポキシ)エチル、

アクリル酸2-[2-(2-イソシアネートプロポキシ)プロポキシ]エチル等のアクリル等のアクリル酸誘導体；

2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-メタクリロイルオキシプロピルイソシアネート、4-メタクリロイルオキシブチルイソシアネート、6-メタクリロイルオキシヘキシルイソシアネート、8-メタクリロイルオキシオクチルイソシアネート、10-メタクリロイルオキシデシルイソシアネート

メタクリル酸2-(2-イソシアネートエトキシ)エチル、

メタクリル酸2-[2-(2-イソシアネートエトキシ)エトキシ]エチル、

メタクリル酸2-{2-[2-(2-イソシアネートエトキシ)エトキシ]エトキシ}エチル、

メタクリル酸2-(2-イソシアネートプロポキシ)エチル、

メタクリル酸2-[2-(2-イソシアネートプロポキシ)プロポキシ]エチル等のメタク

10

20

30

40

50

リル酸誘導体を挙げる事ができる。

【0032】

また、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの市販品としては、商品名で、カレンズAOI（昭和電工（株）製）、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの市販品としては、商品名で、カレンズMOI（昭和電工（株）製）、メタクリル酸2-（2-イソシアネートエトキシ）エチルの市販品としては、商品名で、カレンズMOIEG（昭和電工（株）製）を挙げる事ができる。

これらの不飽和イソシアネート化合物のうち、共重合体〔 〕との反応性の点から、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、4-メタクリロイルオキシブチルイソシアネート、メタクリル酸2-（2-イソシアネートエトキシ）エチル等が好ましい。

10

〔A〕重合体において、不飽和イソシアネート化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】

本発明において、共重合体〔 〕と不飽和イソシアネート化合物との反応は、例えば、ジラウリン酸ジ-n-ブチルすず（IV）等の触媒やp-メトキシフェノール等の重合禁止剤を含む共重合体〔 〕溶液に、室温または加温下で、攪拌しつつ、不飽和イソシアネート化合物を投入することによって実施することができる。

【0034】

〔A〕重合体を製造する際の不飽和イソシアネート化合物の使用量は、共重合体〔 〕中の化合物（a2-1）の水酸基1当量に対して、好ましくは0.1～95モル%、さらに好ましくは1.0～80モル%、特に好ましくは5.0～75モル%である。不飽和イソシアネート化合物の使用量が0.1モル%未満では、感度、耐熱性向上ならびに弾性特性向上への効果が小さく、一方95モル%を超えると、未反応の不飽和イソシアネート化合物が残存し、得られる重合体溶液や感放射線性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

20

〔A〕重合体および共重合体〔 〕はそれぞれ、単独で使用する事もできるが、得られる感放射線性樹脂組成物の保存安定性、並びにスペーサーの強度および耐熱性をさらに向上させることができる点において、〔A〕重合体と共重合体〔 〕を併用することがさらに好ましい。

30

【0035】

本発明において〔A〕重合体と共重合体〔 〕を併用する場合、共重合体〔 〕の使用量は、〔A〕重合体100重量部に対して、好ましくは0.5～50重量部、さらに好ましくは1～40重量部であり、特に好ましくは3～30重量部である。共重合体〔 〕の使用量が0.5重量部未満では、スペーサーの強度や耐熱性向上に効果が小さく、一方50重量部を超えると、感放射線性樹脂組成物の保存安定性を低下させる傾向がある。

【0036】

〔B〕重合性不飽和化合物

〔B〕重合性不飽和化合物は、感放射線性重合開始剤の存在下における放射線の露光により重合する不飽和化合物からなる。

40

このような〔B〕重合性不飽和化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、単官能、2官能または3官能以上の（メタ）アクリル酸エステルが、共重合性が良好であり、得られるスペーサーの強度が向上する点から好ましい。

【0037】

前記単官能（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、イソボロニルアクリレート、イソボロニルメタクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、（2-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、（2-メタクリロイルオキシエチル）（2-ヒドロキシプロピル）

50

)フタレート、カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート等を挙げることができる。市販品として、商品名で、例えば、アロニックスM - 101、同M - 111、同M - 114、同M - 5300 (以上、東亜合成(株)製); KAYARAD TC - 110S、同TC - 120S (以上、日本化薬(株)製); ビスコート158、同2311 (以上、大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0038】

また、前記2官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジメタクリレート等を挙げることができる。

10

【0039】

また、2官能の(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、アロニックスM - 210、同M - 215、同M - 220、同M - 240、M - 260、同M - 270、同M - 1200、同M - 1600、同M - 6200 (以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD HDDA、KAYARAD HX - 220、同HX - 620、同R - 526、同R - 167、同R - 604、同R - 684、同R - 551、同R - 712、UX - 2201、UX - 2301、UX - 3204、UX - 3301、UX - 4101、UX - 6101、UX - 7101、UX - 8101、UX - 0937、MU - 2100、MU - 4001 (以上、日本化薬(株)製)、アートレジンUN - 9000PEP、同UN - 9200A、同UN - 7600、同UN - 333、同UN - 1003、同UN - 1255、同UN - 6060PTM、同UN - 6060P (以上、根上工業(株)製)、同SH - 500B、ビスコート260、同215、同312、同335HP (以上、大阪有機化学工業(株)製)、ライトアクリレートBEPG - A、同HPP - A、ライトエステルG - 201P、エポキシエステル40EM、同70PA、同80MFA、同3002M、同3002A (以上共栄社化学(株)製)、デナコールアクリレートDA - 721、同DA - 722、DM - 201 (以上、ナガセケムテックス(株)製)、BMI - 70、BMI - 80 (以上、ケイ・アイ化成(株)製)などを挙げることができる。

20

30

【0040】

さらに、前記3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、トリ(2-メタクリロイルオキシエチル)フォスフェートや、9官能以上の(メタ)アクリル酸エステルとして、直鎖アルキレン基および脂環式構造を有し、かつ2個以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に1個以上の水酸基を有し、かつ3個、4個あるいは5個のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する化合物とを反応させて得られる多官能ウレタンアクリレート系化合物等を挙げることができる。

40

【0041】

3官能以上の(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、アロニックスM - 309、同M - 315、同M - 350、同M - 400、同M - 402、同M - 405、同M - 408、同M - 450、同M - 1310、同M - 1600、同M - 1960、同M - 7100、同M - 8030、同M - 8060、同M - 8100、同M - 8530、同M - 8560、同M - 9050、アロニックスTO - 1450 (以上、東亜合成(株)製)、KA

50

YARAD TMPTA、同GPO-303、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120、同MAX-3510（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400（以上、大阪有機化学工業（株）製）や、ウレタンアクリレート系化合物として、ニューフロンティア R-1150、同R-1303、同R-1304、同R-1305、同R-1306、同R-1308（第一工業製薬（株）製）、KAYARAD DPHA-40H、UX-5000（日本化薬（株）製）、アートレジンUN-9000H、同UN-3320HA、同UN-3320HB、同UN-3320HC、UN-3320HS、UN-904、UN-901T（根上工業（株）製）などを挙げることができる。

【0042】

これらの単官能、2官能または3官能以上の（メタ）アクリル酸エステルのうち、3官能以上の（メタ）アクリル酸エステルがさらに好ましく、特に、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートや、多官能ウレタンアクリレート系化合物を含有する市販品等が好ましい。

前記単官能、2官能または3官能以上の（メタ）アクリル酸エステルは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0043】

本発明の感放射線性樹脂組成物において、〔B〕重合性不飽和化合物の使用量は、〔A〕共重合体100重量部に対して、好ましくは1～300重量部、さらに好ましくは10～200重量部である。〔B〕重合性不飽和化合物の使用量が1重量部未満では、現像時に現像残りが発生するおそれがあり、一方300重量部を超えると、得られるパターンへの密着性が低下する傾向がある。

【0044】

〔C〕感放射線性重合開始剤

〔C〕感放射線性重合開始剤は、放射線に感応して、〔B〕重合性不飽和化合物の重合を開始しうる活性種を生じる成分である。

このような〔C〕感放射線性重合開始剤としては、例えばO-アシルオキシム系化合物、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、ホスフィン系化合物、トリアジン系化合物等を挙げることができる。

【0045】

O-アシルオキシム系化合物としては、9-H-カルバゾール系のO-アシルオキシム型重合開始剤が好ましい。例えば、1-〔9-エチル-6-ベンゾイル-9-H-カルバゾール-3-イル〕-ノナン-1,2-ノナン-2-オキシム-O-アセタート、1-〔9-エチル-6-ベンゾイル-9-H-カルバゾール-3-イル〕-ペンタン-1,2-ペンタン-2-オキシム-O-アセタート、1-〔9-エチル-6-ベンゾイル-9-H-カルバゾール-3-イル〕-オクタン-1-オンオキシム-O-アセタート、エタノン、1-〔9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル〕-、1-(O-アセチルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-[2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソラニル)メトキシベンゾイル]-9-H-カルバゾール-3-イル]-、1-(O-アセチルオキシム)、1-〔9-エチル-6-(1,3,5-トリメチルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾアート、1-〔9-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾアート、1-〔9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-エタン-1-オンオキシム-O-アセタート、1-〔9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-

10

20

30

40

50

9 . H . - カルバゾール - 3 - イル } - エタン - 1 - オンオキシム - O - アセタート等を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

これらの O - アシルオキシム化合物のうち、特にエタノン , 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル } - , 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン , 1 - [9 - エチル - 6 - [2 - メチル - 4 - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル] - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル } - , 1 - (O - アセチルオキシム) が好ましい。

【 0 0 4 7 】

前記 O - アシルオキシム化合物は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。本発明において、O - アシルオキシム化合物を用いることにより、1 , 5 0 0 J / m² 以下の露光量でも十分な感度、密着性を有した感放射線性樹脂組成物を得ることが可能となる。

前記アセトフェノン系化合物としては、例えば、 - ヒドロキシケトン系化合物、 - アミノケトン系化合物等を挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

前記 - ヒドロキシケトン系化合物としては、例えば、1 - フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等を挙げることができる。また前記 - アミノケトン系化合物としては、例えば、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - (4 - メチルベンジル) - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン等を挙げることができる。これら以外の化合物として、例えば、2 , 2 - ジメトキシアセトフェノン、2 , 2 - ジエトキシアセトフェノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン等を挙げることができる。

これらのアセトフェノン系化合物のうち、特に、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - (4 - メチルベンジル) - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オンが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明においては、アセトフェノン系化合物を併用することにより、感度、スペーサー形状や圧縮強度をさらに改善することが可能となる。

また、前記ビイミダゾール系化合物としては、例えば、2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラキス (4 - エトキシカルボニルフェニル) - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 - プロモフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラキス (4 - エトキシカルボニルフェニル) - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジプロモフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 , 4 , 6 - トリプロモフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール等を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

これらのビイミダゾール系化合物のうち、2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール

10

20

30

40

50

ール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビミダゾール等が好ましく、特に2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビミダゾールが好ましい。

【0051】

本発明においては、ビミダゾール系化合物を併用することにより、感度、解像度や密着性をさらに改善することが可能となる。

また、ビミダゾール系化合物を併用する場合、それを増感するため、ジアルキルアミノ基を有する脂肪族系または芳香族系の化合物(以下、「アミノ系増感剤」という。)を添加することができる。

アミノ系増感剤としては、例えば、N-メチルジエタノールアミン、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、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸i-アミル等を挙げることができる。

これらのアミノ系増感剤のうち、特に4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。

前記アミノ系増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0052】

さらに、ビミダゾール系化合物とアミノ系増感剤とを併用する場合、水素供与化合物として、チオール系化合物を添加することができる。ビミダゾール系化合物は前記アミノ系増感剤によって増感されて開裂し、イミダゾールラジカルを発生するが、そのままでは高い重合開始能が発現されず、得られるスペーサーが逆テーパ形状のような好ましくない形状となる場合が多い。しかし、ビミダゾール系化合物とアミノ系増感剤とが共存する系に、チオール系化合物を添加することにより、イミダゾールラジカルにチオール系化合物から水素ラジカルが供与される結果、イミダゾールラジカルが中性のイミダゾールに変換されるとともに、重合開始能の高い硫黄ラジカルを有する成分が発生し、それによりスペーサーの形状をより好ましい順テーパ状にすることができる。

【0053】

前記チオール系化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾイミダゾール等の芳香族系化合物；3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプトプロピオン酸エチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等の脂肪族系モノチオール；3, 6-ジオキサ-1, 8-オクタンジチオール、ペンタエリストールテトラ(メルカプトアセテート)、ペンタエリストールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)等の2官能以上の脂肪族系チオールを挙げることができる。

これらのチオール系化合物のうち、特に2-メルカプトベンゾチアゾールが好ましい。

【0054】

また、ビミダゾール系化合物とアミノ系増感剤とを併用する場合、アミノ系増感剤の添加量は、ビミダゾール系化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは1~20重量部である。アミノ系増感剤の添加量が0.1重量部未満では、感度、解像度や密着性の改善効果が低下する傾向があり、一方50重量部を超えると、得られるスペーサーの形状が損なわれる傾向がある。

また、ビミダゾール系化合物とアミノ系増感剤とを併用する場合、チオール系化合物の添加量は、ビミダゾール系化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは1~20重量部である。チオール系化合物の添加量が0.1重量部未満では、スペーサーの形状の改善効果が低下したり、膜減りを生じやすくなる傾向があり、一方50重量部を超えると、得られるスペーサーの形状が損なわれる傾向がある。

【0055】

[C]感放射線性重合開始剤としてはさらに、感放射線カチオン重合開始剤を用いるこ

10

20

30

40

50

ともできる。その具体例としては、オニウム塩として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ネート、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 - トルエンスルホネート、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ネート、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 - トルエンスルホネート、4 - t e r - 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 - t e r - 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 - t e r - 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 - t e r - 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ネート、4 - t e r - 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 - t e r - ブチルフェニルジアゾニウム - p - トルエンスルホネートなどのジアゾニウム塩； 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ネート、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 - トルエンスルホネート、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 - トルエンスルホネート、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 - トルエンスルホネートなどのスルホニウム塩；

ビス (p - トリル) ヨードニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、 (p - トリル) (p - イソプロピルフェニル) ヨードニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等のヨードニウム塩が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

また、メタロセン化合物として、 (1 - 6 - - クメン) (- シクロペンタジエニル) 鉄 (1 +) 六フッ化リン酸 (1 -) 等が挙げられる。

これら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 P P - 3 3 (旭電化工業 (株) 製)、スルホニウム塩である O P T O M E R S P - 1 5 0、同 - 1 7 0 (旭電化工業 (株) 製)、およびメタロセン化合物である I r g a c u r e 2 6 1 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) などが挙げられる。

上記の感放射線性重合開始剤は、単独で、または 2 種類以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明の感放射線性樹脂組成物において、〔 C 〕感放射線性重合開始剤の使用割合は、〔 A 〕共重合体 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 1 ~ 5 0 重量部であり、より好ましくは 3 ~ 4 0 重量部である。

【 0 0 5 8 】

〔 D 〕 溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記式 (1) で表される溶剤を含有することを特徴とする。式 (1) 中、R₁ は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基である。かかるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

式(1)で表される化合物としては例えば、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールメチルプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルイソプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルブチルエーテル、プロピレングリコールメチルイソブチルエーテル、プロピレングリコールメチルペンチルエーテル、プロピレングリコールメチルシクロペンチルエーテル、プロピレングリコールメチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールメチルシクロヘキシルエーテル、プロピレングリコールメチルヘプチルエーテル、プロピレングリコールメチルオクチルエーテルなどが挙げられる。

中でもプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルブチルエーテル、プロピレングリコールメチルペンチルエーテル、プロピレングリコールメチルイソプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルイソブチルエーテルを用いることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明の組成物には、式(1)で表される溶剤に加えて他の溶剤を併用することができる。

溶剤中の式(1)で表される化合物の含有量は、全溶剤量に対し好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、更に好ましくは20重量%以上となる範囲である。

式(1)で表される化合物と異なる他の溶剤としては、組成物の各成分を溶解または分散し、各成分と反応しないものが好ましく用いられる。

このような他の溶剤としては、例えばアルコール、エーテル、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート、芳香族炭化水素、ケトン、エステルなどを挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

これらの他の溶剤の具体例としては、例えば、アルコールとして、メタノール、エタノール、ベンジルアルコールなど；

エーテルとして、テトラヒドロフランなど；

グリコールエーテルとして、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；

エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、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、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど；

ジエチレングリコールモノアルキルエーテルとして、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など；

ジエチレングリコールジアルキルエーテルとして、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エチルメチルエーテルなど；

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとして、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；

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、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；

プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネートとして、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、ブ

10

20

30

40

50

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；

芳香族炭化水素として、トルエン、キシレンなど；

ケトンとして、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、メチルイソアミルケトンなど；

エステルとして、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸2 - メチルシクロヘキシル、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ピル、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が、それぞれ挙げられる。

【0062】

これらのうち、アルコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールアルキルアセテート、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテルが好ましく、特に、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテルが好ましい。

【0063】

〔D〕溶剤（他の溶剤を併用する場合、該他の溶剤を含む）の使用量は、本発明の組成物中の全固形分（溶剤を含む組成物の総量から溶剤の量を除いた量）の含有量が好ましくは5 ~ 50重量%、より好ましくは10 ~ 50重量%となる範囲である。

上記〔D〕溶剤（他の溶剤を含む）とともに高沸点溶媒を併用することができる。ここで、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、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。

高沸点溶媒を併用する際の使用量としては、全溶剂量に対して好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは60重量%以下である。

【 0 0 6 4 】

〔 E 〕界面活性剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、〔 E 〕界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、好ましくは、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

上記フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖および側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル基および/またはフルオロアルキレン基を有する化合物が好ましく、その例としては、1, 1, 2, 2 - テトラフロロ - n - オクチル (1, 1, 2, 2 - テトラフロロ - n - プロピル) エーテル、1, 1, 2, 2 - テトラフロロ - n - オクチル (n - ヘキシル) エーテル、ヘキサエチレングリコールジ (1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフロロ - n - ペンチル) エーテル、オクタエチレングリコールジ (1, 1, 2, 2 - テトラフロロ - n - ブチル) エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ (1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフロロ - n - ペンチル) エーテル、オクタプロピレングリコールジ (1, 1, 2, 2 - テトラフロロ - n - ブチル) エーテル、パーフロロ - n - ドデカンスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフロロ - n - デカン、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - デカフロロ - n - ドデカンや、フロロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フロロアルキル燐酸ナトリウム、フロロアルキルカルボン酸ナトリウム、ジグリセリントトラキス (フロロアルキルポリオキシエチレンエーテル)、フロロアルキルアンモニウムヨージド、フロロアルキルベタイン、他のフロロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフロロアルキルポリオキシエタノール、パーフロロアルキルアルコキシレート、カルボン酸フロロアルキルエステルなどを挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

また、上記フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、BM - 1000、BM - 1100 (以上、BM CHEMIE 社製)、メガファック F 142D、同 F 172、同 F 173、同 F 183、同 F 178、同 F 191、同 F 471、同 F 476 (以上、大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラード FC - 170C、同 - 171、同 - 430、同 - 431 (以上、住友スリーエム (株) 製)、サーフロン S - 112、同 - 113、同 - 131、同 - 141、同 - 145、同 - 382、サーフロン SC - 101、同 - 102、同 - 103、同 - 104、同 - 105、同 - 106 (以上、旭硝子 (株) 製)、エフトップ EF 301、同 303、同 352 (以上、新秋田化成 (株) 製)、フタージェント FT - 100、同 - 110、同 - 140A、同 - 150、同 - 250、同 - 251、同 - 300、同 - 310、同 - 400S、フタージェント FTX - 218、同 - 251 (以上、(株) ネオス製) などを挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

上記シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコン DC 3PA、同 DC 7PA、同 SH 11PA、同 SH 21PA、同 SH 28PA、同 SH 29PA、同 SH 30PA、同 SH - 190、同 SH - 193、同 SZ - 6032、同 SF - 8428、同 DC - 57、同 DC - 190 (以上、東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製)、TSF - 4440、TSF - 4300、TSF - 4445、TSF - 4446、TSF - 4460、TSF - 4452 (以上、GE 東芝シリコン (株) 製) などの商品名で市販されているものを挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

また、上記以外の界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレン - n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン - n - ノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステルなどのノニオン系界面活性剤や、オルガノシロキサンポリマー KP 341 (信越化学工業 (株) 製)、(メタ) アクリル酸系共重合体ポリフー

10

20

30

40

50

No. 57、同No. 95（以上、共栄社化学（株）製）などを挙げるができる。

【0069】

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、〔A〕共重合体100重量部に対して、好ましくは1.0重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。界面活性剤の配合量が1.0重量部を超えると、膜ムラを生じやすくなる傾向がある。

【0070】

その他の任意添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で上記以外の任意添加剤、例えば、接着助剤、保存安定剤、耐熱性向上剤なども配合することができる。

10

上記接着助剤は、形成されたパターンと基板との接着性を向上させるために使用される成分である。

【0071】

このような接着助剤としては、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性官能基を有する官能性シランカップリング剤が好ましい。その例としては、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、 γ -(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を挙げる

20

ことができる。

これらの接着助剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

接着助剤の配合量は、〔A〕共重合体100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは15重量部以下である。接着助剤の配合量が20重量部を超えると、現像残りを生じやすくなる傾向がある。

【0072】

上記保存安定剤としては、例えば、硫黄、キノン類、ヒドロキノン類、ポリオキシ化合物、アミン類、ニトロニトロソ化合物などを挙げることができ、より具体的には、4-メトキシフェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウムなどを挙げる

30

ことができる。

これらの保存安定剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

保存安定剤の配合量は、〔A〕共重合体100重量部に対して、好ましくは3.0重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。保存安定剤の配合量が3.0重量部を超えると、感度が低下してパターン形状が劣化するおそれがある。

【0073】

また、上記耐熱性向上剤としては、例えば、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物、N-(アルコキシメチル)メラミン化合物などを挙げる

ことができる。

上記N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物としては、例えば、N,N,N',N'-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N',N'-テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N',N'-テトラ(n-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N',N'-テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N',N'-テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N',N'-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリルなどを挙げる

40

ことができる。

これらのN-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物のうち、N,N,N',N'-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルが好ましい。

【0074】

上記N-(アルコキシメチル)メラミン化合物としては、例えば、N,N,N',N',N'',N''-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N,N,N',N',N'',N''-ヘキサ(エトキシメチル)メラミン、N,N,N',N',N'',N''-ヘ

50

キサ（*n*-プロポキシメチル）メラミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*、*N''*、*N''*-ヘキサ（*i*-プロポキシメチル）メラミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*、*N''*、*N''*-ヘキサ（*n*-プトキシメチル）メラミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*、*N''*、*N''*-ヘキサ（*t*-プトキシメチル）メラミンなどを挙げることができる。

これらの*N*-（アルコキシメチル）メラミン化合物のうち、*N*、*N*、*N'*、*N'*、*N''*、*N''*-ヘキサ（メトキシメチル）メラミンが好ましく、その市販品としては、例えば、ニカラック*N*-2702、同MW-30M（以上 三和ケミカル（株）製）などを挙げることができる。

【0075】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の〔A〕共重合体、〔B〕成分、〔C〕成分、〔D〕成分ならびに〔E〕成分および上記の如き任意に添加するその他の成分を均一に混合することによって調製される。本発明の感放射線性樹脂組成物は、〔A〕共重合体、〔B〕成分、〔C〕成分、〔D〕成分ならびに〔E〕成分および任意に添加されるその他の成分を、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として調製することができる。

10

このようにして調製された組成物溶液は、孔径0.5 μm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。

【0076】

<スパーサーおよび保護膜の形成方法>

次に、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてスパーサーまたは保護膜を形成する方法について説明する。

20

【0077】

本発明のスパーサーまたは保護膜の形成方法は、以下の工程を以下に記載の順序で実施することで行われる。

- (1) 本発明の感放射線性樹脂組成物の被膜を基板上に形成する工程。
- (2) 該被膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。
- (3) 放射線照射後の被膜を現像する工程。
- (4) 現像後の被膜を加熱する工程。

以下、これらの各工程について順次説明する。

【0078】

(1) 本発明の感放射線性樹脂組成物の被膜を基板上に形成する工程

30

透明基板の片面に透明導電膜を形成し、該透明導電膜の上に、本発明の感放射線性樹脂組成物の被膜を形成する。

ここで用いられる透明基板としては、例えば、ガラス基板、樹脂基板などを挙げることができ、より具体的には、ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどのガラス基板；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミドなどのプラスチックからなる樹脂基板を挙げることができる。

透明基板の一面に設けられる透明導電膜としては、例えば酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNES A膜（米国PPG社の登録商標）、酸化インジウム-酸化スズ（ In_2O_3 - SnO_2 ）からなるITO膜などを挙げることができる。

40

被膜の形成方法としては、塗布法またはドライフィルム法によることができる。

【0079】

塗布法により被膜を形成する場合、上記透明導電膜の上に本発明の感放射線性樹脂組成物の溶液を塗布したのち、塗布面を加熱（プレバーク）することにより、被膜を形成することができる。塗布法に用いる組成物溶液の固形分濃度は、好ましくは5～50重量%であり、より好ましくは10～40重量%であり、さらに好ましくは15～35重量%である。組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法、インクジェット塗布法などの適宜の方法を採用することができ、特にスピコート法またはスリットダイ塗布法が好ましい。

50

一方、ドライフィルム法により被膜を形成する場合に使用されるドライフィルムは、ベースフィルム、好ましくは可とう性のベースフィルム上に、本発明の感放射線性樹脂組成物からなる感放射線性層を積層してなるもの（以下、「感放射線性ドライフィルム」という。）である。

【0080】

上記感放射線性ドライフィルムは、ベースフィルム上に、本発明の感放射線性樹脂組成物を好ましくは組成物溶液として塗布した後に溶媒を除去することにより、感放射線性層を積層して形成することができる。感放射線性ドライフィルムの感放射線性層を積層するために用いられる組成物溶液の固形分濃度は、好ましくは5～50重量%であり、より好ましくは10～50重量%であり、さらに好ましくは20～50重量%であり、特に好ましくは30～50重量%である。感放射線性ドライフィルムのベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂のフィルムを使用することができる。ベースフィルムの厚さは、15～125 μm の範囲が適当である。感放射線性層の厚さは、1～30 μm 程度が好ましい。

10

【0081】

感放射線性ドライフィルムは、未使用時にその感放射線性層上にカバーフィルムを積層して保存することもできる。このカバーフィルムは、未使用時には剥がれず、使用時には容易に剥がすことができるように、適度な離型性を有するものであることが好ましい。このような条件を満たすカバーフィルムとしては、例えばPETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリウレタンフィルムなどの合成樹脂フィルムの表面にシリコン系離型剤を塗布しまたは焼き付けたフィルムを使用することができる。カバーフィルムの厚さは、5～30 μm 程度が好ましい。これらカバーフィルムは、2層または3層を積層した積層型カバーフィルムとしてもよい。

20

【0082】

かかるドライフィルムを透明基板の透明導電膜上に、熱圧着法などの適宜の方法でラミネートすることにより、被膜を形成することができる。

このようにして形成された被膜は、次いで好ましくはプレベークされる。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、好ましくは70～120 $^{\circ}\text{C}$ で1～15分間程度である。

30

被膜のプレベーク後の膜厚は、好ましくは0.5～10 μm であり、より好ましくは1.0～7.0 μm 程度である。

【0083】

(2) 該被膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程

次いで、形成された被膜の少なくとも一部に放射線を照射する。このとき、被膜の一部にのみ照射する際には、例えば所定のパターンを有するフォトマスクを介して照射する方法によることができる。

照射に使用される放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線などを挙げることができる。このうち波長が250～550nmの範囲にある放射線が好ましく、特に365nmの紫外線を含む放射線が好ましい。

40

放射線照射量（露光量）は、照射される放射線の波長365nmにおける強度を照度計（OAI model 356、OAI Optical Associates Inc. 製）により測定した値として、好ましくは100～5,000 J/m^2 、より好ましくは200～3,000 J/m^2 である。

【0084】

(3) 放射線照射後の被膜を現像する工程

次に、放射線照射後の被膜を現像することにより、不要な部分を除去して、所定のパターンを形成する。

【0085】

現像に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナ

50

トリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ；エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの脂肪族1級アミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミンなどの脂肪族2級アミン；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族3級アミン；ピロール、ピペリジン、*N*-メチルピペリジン、*N*-メチルピロリジン、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-ノネンなどの脂環族3級アミン；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリンなどの芳香族3級アミン；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトラエチルアンモニウムヒドロキッドなどの4級アンモニウム塩などのアルカリ性化合物の水溶液を使用することができる。上記アルカリ性化合物の水溶液には、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量添加して使用することもできる。

10

【0086】

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法などのいずれでもよく、現像時間は、常温で10～180秒間程度とすることが好ましい。

現像後、例えば流水洗浄を30～90秒間行ったのち、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾することによって、所望のパターンを得ることができる。

【0087】

(4) 現像後の被膜を加熱する工程

次いで、得られたパターン状被膜を、例えばホットプレート、オープンなどの適当な加熱装置により、所定温度、例えば100～250で、所定時間、例えばホットプレート上では5～30分間、オープン中では30～180分間、加熱（ポストバーク）することにより、所望のスペーサーまたは保護膜を得ることができる。

20

【0088】

以上のようにして、圧縮強度、液晶配向膜のラビング工程に対する耐性、基板との密着性などの諸性能に優れたスペーサーまたは保護膜を得ることができる。

【0089】

<液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、例えば以下の方法(a)または(b)により作製することができる。

30

【0090】

(a) まず片面に透明導電膜(電極)を有する透明基板を一对(2枚)準備し、そのうちの一枚の基板の透明導電膜上に、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて上記した方法に従ってスペーサーもしくは保護膜またはその双方を形成する。続いてこれらの基板の透明導電膜およびスペーサーまたは保護膜上に液晶配向能を有する配向膜を形成する。これら基板を、その配向膜が形成された側の面を内側にして、それぞれの配向膜の液晶配向方向が直交または逆平行となるように一定の間隙(セルギャップ)を介して対向配置し、基板の表面(配向膜)およびスペーサーにより区画されたセルギャップ内に液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの両外表面に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された配向膜の液晶配向方向と一致または直交するように貼り合わせる事により、本発明の液晶表示素子を得ることができる。

40

【0091】

(b) まず上記第一の方法と同様にして透明導電膜、スペーサーもしくは保護膜またはその双方と配向膜とを形成した一对の透明基板を準備する。その後一方の基板の端部に沿って、ディスペンサーを用いて紫外線硬化型シール剤を塗布し、次いで液晶ディスペンサーを用いて微小液滴状に液晶を滴下し、真空下で両基板の貼り合わせを行う。そして前述のシール剤部に高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射して両基板を封止する。最後に液晶セルの両外表面に偏光板を貼り合わせる事により、本発明の液晶表示素子を得ることができる。

【0092】

50

上記の各方法において使用される液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶を挙げることができる。その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名「C-15」、「CB-15」（以上、メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

10

また、液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【実施例】

【0093】

以下に合成例、実施例を示して、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。

以下の合成例において、共重合体の重量平均分子量Mwの測定は下記の装置および条件のもと、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によった。

【0094】

<ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる共重合体の分子量の測定>

装置：GPC-101（昭和電工（株）製）

カラム：GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803およびGPC-KF-804を結合

移動相：リン酸0.5重量%を含むテトラヒドロフラン

20

【0095】

<(A)共重合体の合成例>

合成例1

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）4重量部とジエチレングリコールジメチルエーテル220重量部を仕込み、引き続いてスチレン5重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸ベンジル30重量部、メタクリル酸n-ブチル20重量部および3-（メタアクリロイルオキシメチル）-3-エチルオキサタン20重量部を仕込んで、窒素置換した後、さらに1,3-ブタジエン5重量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を80に上昇させ、この温度を4時間保持して重合することにより、固形分濃度29.9重量%の(A)共重合体溶液を得た。これを〔A-1〕重合体とする。

30

得られた〔A-1〕重合体について、MwをGPCにより用いて測定したところ、12,400であった。

【0096】

合成例2

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5重量部とジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込み、引き続いてメタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル35重量部、スチレン5重量部およびメタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル35重量部を仕込んで、窒素置換したのち、さらに1,3-ブタジエン5重量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を70に上昇させ、この温度を4時間保持して重合させて、〔A〕共重合体を含む樹脂溶液（固形分濃度=29.5重量%）を得た。これを〔A-2〕重合体とする。得られた〔A〕共重合体のMwは13,000であった。

40

【0097】

合成例3

50

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 4重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 220重量部を仕込み、引き続いてアクリル酸 15重量部、メタクリル酸ベンジル 35重量部、スチレン 5重量部およびメタクリル酸ブチル 40重量部を仕込んで、窒素置換したのち、さらに1, 3-ブタジエン 5重量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を80 に上昇させ、この温度を5時間保持して重合させて、〔A〕共重合体を含む樹脂溶液(固形分濃度=28.6重量%)を得た。これを〔A-3〕重合体とする。得られた〔A〕共重合体のMwは12,000であった。

【0098】

合成例 4

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 4重量部、プロピレングリコールメチルブチルエーテル 110重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル 110重量部を仕込み、引き続いてメタクリル酸 20重量部、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル 20重量部、スチレン 5重量部およびメタクリル酸ベンジル 50重量部を仕込んで、窒素置換したのち、さらに1, 3-ブタジエン 5重量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を80 に上昇させ、この温度を5時間保持して重合させて、〔A〕共重合体を含む樹脂溶液(固形分濃度=29.2重量%)を得た。これを〔A-4〕重合体とする。得られた〔A〕共重合体のMwは13,200であった。

【0099】

実施例 1～7および比較例 1～2

(I) 感放射線性樹脂組成物の調製

上記合成例 1～4で得た重合体(A)および下記する(B)、(C)および(E)成分、さらに、接着助剤として -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5重量部、保存安定剤として4-メトキシフェノール 0.5重量部を混合し、固形分濃度が23重量%になるように(D)成分に溶解したのち、孔径0.2 μmのミリポアフィルタでろ過して、組成物溶液を調製した。各成分の量を表1に示す。

【0100】

10

20

【表 1】

実施例	(A)成分		B成分		C成分		D成分		E成分	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	溶剤比	種類	重量部
1	A-1	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-1/C-2	5/20	D-1/D-3	30/70	E-1	0.2
2	A-2	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-1/C-2/C-3	5/20/3	D-2/D-4	30/70	E-2	0.2
3	A-3	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-2/C-4	20/5	D-1/D-5	30/70	E-3	0.2
4	A-4	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-2/C-3/C-4	20/3/5	D-2/D-4	50/50	E-1	0.2
5	A-1/A-3	50/50	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-1/C-2/C-3	5/20/3	D-2/D-3/D-5	20/40/40	E-2	0.2
6	A-2/A-4	50/50	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-2/C-3/C-4	20/3/5	D-2/D-4	40/60	E-3	0.2
7	A-2	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-1/C-2/C-3	5/20/3	D-2/D-4	70/30	E-2	0.2
比較例1	A-1	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-1/C-2/C-3	5/20/3	D-3	100	E-1	0.2
比較例2	A-4	100	B-1/B-2/B-3	100/5/5	C-1/C-2/C-3	5/20/3	D-5	100	E-3	0.2

10

20

30

40

【 0 1 0 1 】

(B) 成分

50

- B - 1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- B - 2 : 1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート
- B - 3 : カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート (商品名アロニックス M - 5 3 0 0 (東亜合成 (株) 製))

【 0 1 0 2 】

(C) 成分

C - 1 : エタノン , 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム) (商品名イルガキュア O X E 0 2 、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

C - 2 : 2 - (4 - メチルベンジル) - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン (商品名イルガキュア 3 7 9 、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

C - 3 : 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール

C - 4 : エタノン , 1 - [9 - エチル - 6 - [2 - メチル - 4 - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル] - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム) (A D E K A 社製 N - 1 9 1 9)

【 0 1 0 3 】

(D) 成分

D - 1 : プロピレングリコールメチルプロピルエーテル

D - 2 : プロピレングリコールメチルブチルエーテル

D - 3 : ジエチレングリコールジメチルエーテル

D - 4 : ジエチレングリコールエチルメチルエーテル

D - 5 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 1 0 4 】

(E) 成分

E - 1 : メガファック F 1 7 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

E - 2 : トーレシリコーン S H 2 8 P A (東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製)

E - 3 : T S F - 4 4 6 0 (G E 東芝シリコーン (株) 製)

評価

上記に示すように調製した組成物の評価を以下のように実施した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

実施例	筋ムラ	モヤムラ	ピン跡	ユニフォームティ	粘度
1	○	○	△	○	5.3
2	△	○	○	○	5.2
3	○	△	○	○	5.5
4	○	○	○	○	5.0
5	○	○	○	○	5.2
6	○	○	○	○	5.1
7	○	△	○	○	4.9
比較例1	△	△	×	△	5.4
比較例2	△	△	△	△	5.6

【 0 1 0 6 】

(I) 塗布性 (筋ムラ、モヤムラ、ピン跡) の評価

550×650mmのクロム成膜ガラス上に、調製した組成物溶液を、スリットダイコーターを用いて塗布した。0.5 Torrまで減圧乾燥した後、ホットプレート上で100にて2分間プレベークして塗膜を形成し、さらに2,000 J/m²の露光量で露光することにより、クロム成膜ガラスの上面からの膜厚が4 μmの膜を形成した。

膜表面をナトリウムランプにて照らし、目視にて塗布膜面を確認した。筋ムラ（塗布方向、もしくはそれに交差する方向にできる一本または複数本の直線のムラ）、モヤムラ（雲状のムラ）、ピン跡（基板支持ピン上にできる点状のムラ）がはっきりと確認できた場合は×、僅かに確認できた場合は、殆ど確認できなかった場合は、一切の筋ムラ、モヤムラ、ピン跡を確認できなかった場合はとした。

【0107】

(II) 塗布性（ユニフォミティ）の評価

上述のようにして作製したクロム成膜ガラス上の塗膜の膜厚を、針接触式測定機（KLA Tencor社製 AS200）を用いて測定した。

ユニフォミティとして、9つの測定点における膜厚から計算した。9つの測定点とは基板の短軸方向をX、長軸方向をYとすると、(X[mm]、Y[mm])が、(275、20)、(275、30)、(275、60)、(275、100)、(275、325)、(275、550)、(275、590)、(275、620)、(275、630)である。

ユニフォミティの計算式としては、下記数式(3)で表される。下記数式(3)のFT(X、Y)maxは9つの測定点における膜厚中の最大値、FT(X、Y)minは9つの測定点における膜厚中の最小値、FT(X、Y)avgは9つの測定点における膜厚中の平均値である。ユニフォミティが2%未満の場合は、2%以上3%未満の場合は、3%以上5%未満の場合は、5%以上の場合は×とした。

$$\text{ユニフォミティ}(\%) = \{ \text{FT}(X, Y)_{\max} - \text{FT}(X, Y)_{\min} \} \times 100 / \{ 2 \times \text{FT}(X, Y)_{\text{avg}} \} \quad (3)$$

【0108】

(III) 粘度の測定

E型粘度計（東機産業（株）製 VISCONIC ELD.R）を用いて25で測定した。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 51/00 (2006.01) C 0 8 L 51/00
G 0 2 F 1/1333 (2006.01) G 0 2 F 1/1333 5 0 5

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 4 2 6 3 9 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 8 7 0 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 3 3 9 9 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4
C 0 8 F 2 7 9 / 0 0
C 0 8 K 5 / 0 6
C 0 8 L 5 1 / 0 0
G 0 2 F 1 / 1 3 3 3
G 0 2 F 1 / 1 3 3 9
G 0 3 F 7 / 0 3 3