

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6157193号
(P6157193)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl.	F I
CO8F 8/00 (2006.01)	CO8F 8/00
CO8F 290/12 (2006.01)	CO8F 290/12
CO9D 151/06 (2006.01)	CO9D 151/06
CO9D 4/02 (2006.01)	CO9D 4/02
CO9D 5/00 (2006.01)	CO9D 5/00
	Z
	請求項の数 13 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-89017 (P2013-89017)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成25年4月22日(2013.4.22)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2014-210892 (P2014-210892A)	(72) 発明者	木下 健宏 群馬県伊勢崎市富塚町1019 昭和電工株式会社伊勢崎事業所内
(43) 公開日	平成26年11月13日(2014.11.13)	(72) 発明者	川口 恭章 群馬県伊勢崎市富塚町1019 昭和電工株式会社伊勢崎事業所内
審査請求日	平成28年1月13日(2016.1.13)	(72) 発明者	柳 正義 群馬県伊勢崎市富塚町1019 昭和電工株式会社伊勢崎事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレート系ポリマー、該ポリマーを含む組成物及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単独重合体としたときにガラス転移温度が10以下となる(メタ)アクリレートモノマー(a)5~40モル%、エポキシ基またはカルボキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー(b)30~85モル%およびその他のラジカル重合性モノマー(c) [但し、N-置換マレイミドは除く] 0~35モル%の付加共重合体に、下記(I)または(II)の変性反応を行うことによつて得られる側鎖に酸基、ヒドロキシ基および重合性不飽和結合を有し、ガラス転移温度が20以下であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~50,000である硬化性ポリマーであつて、

(メタ)アクリレートモノマー(a)が、芳香環を持たない(メタ)アクリレート(a-1)および/または芳香環を有する(メタ)アクリレート(a-2)であり、(a)の少なくとも一種が、2-エチルヘキシルアクリレートであることを特徴とする硬化性ポリマー。

(I)の変性方法:

付加共重合体の分子中に含まれるエポキシ基を、重合性不飽和一塩基酸(d)により開裂し、その開裂により生成したヒドロキシ基に多塩基酸またはその無水物(e)を反応させる方法。

(II)の変性方法:

付加共重合体の分子中に含まれるカルボキシ基と、該カルボキシ基と反応性の官能基を有する(メタ)アクリレートモノマー(f)を反応させる方法。

10

20

【請求項 2】

その他のラジカル重合性モノマー(c)が、炭素数10～20の橋かけ環式炭化水素基を有する重合性モノマー(c-1)、ノルボルネン系モノマー(c-2)および炭素数1～3の低級アルキルメタクリレート(c-3)から選ばれる少なくとも一種のモノマーである請求項1に記載の硬化性ポリマー。

【請求項 3】

酸価が10～300 KOHmg/gであり、水酸基価が70～300 KOHmg/gであり、不飽和基当量が100～4,000g/molである請求項1または2に記載の硬化性ポリマー。

【請求項 4】

(メタ)アクリルモノマー(b)がエポキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー(b-1)であり、変性反応が(I)の方法である請求項1～3のいずれかに記載の硬化性ポリマー。

【請求項 5】

付加共重合体が、ラジカル重合性モノマー(c)を2～30モル%の割合で含む共重合体である請求項1～4のいずれかに記載の硬化性ポリマー。

【請求項 6】

(メタ)アクリレートモノマー(a)が、単独重合体としたときにガラス転移温度-100～0を有している請求項1～5のいずれかに記載の硬化性ポリマー。

【請求項 7】

(メタ)アクリレート(a-2)の少なくとも一種が、m-フェノキシベンジルアクリレートである請求項1～6のいずれかに記載の硬化性ポリマー。

【請求項 8】

その他のラジカル重合性モノマー(c)の少なくとも一種が、ジシクロペンタニルメタクリレートまたはメチルメタクリレートである請求項1～7のいずれかに記載の硬化性ポリマー。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれかに記載の硬化性ポリマーと、溶剤および/または反応性希釈剤を含有する重合体組成物。

【請求項 10】

さらに光重合開始剤および任意に配合される着色剤を含有する請求項9記載の重合体組成物。

【請求項 11】

請求項10記載の重合体組成物からなるカラーフィルター用感光性材料。

【請求項 12】

請求項11記載のカラーフィルター用感光性材料を用いて形成されるカラーフィルター

【請求項 13】

請求項12記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、側鎖に酸基および重合性不飽和結合を有する新規な硬化性(メタ)アクリレート系ポリマー、該ポリマーの製造方法および該ポリマーの用途に関し、さらに詳しくは、カラーフィルター用感光性材料として好適な硬化性(メタ)アクリレート系ポリマー、該硬化性(メタ)アクリレート系ポリマーの製造方法、該硬化性(メタ)アクリレート系ポリマーを含む重合体組成物、該重合体組成物に光重合開始剤を配合した感光性重合体組成物、該感光性重合体組成物から形成されるカラーフィルターおよび該カラーフィルターを具備してなる画像表示素子に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

近年、省資源や省エネルギーの観点から、各種コーティング、印刷、塗料、接着剤などの分野において、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化可能な感光性重合体組成物が広く使用されている。また、プリント配線基板などの電子材料の分野においても、活性エネルギー線により硬化可能な感光性重合体組成物が、ソルダーレジストやカラーフィルター用レジストなどに使用されている。

【0003】

カラーフィルターは、一般に、ガラス基板などの透明基板と、透明基板上に形成された赤(R)、緑(G)及び青(B)の画素と、画素の境界に形成されるブラックマトリックスと、画素及びブラックマトリックス上に形成される保護膜とから構成される。このような構成を有するカラーフィルターは、通常、透明基板上にブラックマトリックス、画素及び保護膜を順次形成することによって製造される。画素及びブラックマトリックス(以下、画素及びブラックマトリックスのことを「着色パターン」という。)の形成方法としては、様々な製造方法が提案されている。そのなかで、感光性重合体組成物をレジストとして用い、塗布、露光、現像及びベークを繰り返すフォトリソグラフィ工法で作成される顔料/染料分散法は、耐光性や耐熱性などの耐久性に優れ、ピンホールなどの欠陥が少ない着色パターンを与えるため、現在の主流となっている。

10

【0004】

一般に、フォトリソグラフィ工法に用いられる感光性重合体組成物は、アルカリ可溶性樹脂、反応性希釈剤、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する。アルカリ可溶性樹脂としては、従来から種々のタイプの重合体が開発されているが、最近では、ガラス転移温度(Tg)が低い重合体を用いる感光性重合体組成物の開発が進んでいる。例えば、特許文献1には、N-置換マレイミド化合物由来の単量体単位を含み、かつ、カルボキシ基及びエチレン性不飽和二重結合を有し、Tgが20以下、好ましくは-50以上である重合体を用いるカラーフィルター用感光性材料が開示されている(請求項1および段落0038参照)。該重合体は、N-置換マレイミドと不飽和カルボン酸の共重合体に、エポキシ基のようなカルボキシ基と反応性の官能基を有するエチレン性不飽和化合物を反応させて合成することができる(段落0011参照)。

20

【0005】

特許文献1には、このような低Tgの重合体を用いると、アルカリ可溶性樹脂が十分な柔軟性を有し、基材との密着性が向上することにより、アルカリ現像時の剥がれや欠けを防止できると記載されている(段落0038参照)。しかし、この硬化性重合体は、マレイミドの重合単位を含んでいるため、分子中に含まれる窒素原子に起因する黄色味があった変色の問題(黄変性)がある。

30

【0006】

また、特許文献2には、ホモポリマーとしたときのTgが20以下のモノマーを全モノマーに対して30質量%以上、好ましくは50質量%以上の割合で含み、且つ、二重結合当量が550以上の重合体を用いるカラーフィルター用感光性材料が開示されている。そして、この重合体は、二重結合当量が大きいためから薄膜の架橋密度が下がり、薄膜の硬度及び弾性率が低下し、また、Tgが低いことからポリマーの主鎖骨格が柔軟になり、カラーフィルター焼成時の内部応力を低減でき、結果として、得られるカラーフィルターの位相差が低減すると記載されている(段落0030参照)。

40

【0007】

特許文献2では、ポリマーのTgを低くするためのモノマーとして炭素数4~20のアルキル基を有する(メタ)アクリレートを使用することが推奨されており、そのようなモノマーを使用するポリマーの具体例としては、ドデシルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸の付加共重合体にグリシジルメタクリレートを付加した変性物、2-エチルヘキシルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸の付加共重合体にグリシジルメタクリレートを付加した変性物、トリシクロデカニルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸の付加共重合体にグリシジルメタクリレ

50

ートを付加した変性物（バインダー樹脂H、段落0117参照）などが記載されている。しかし、特許文献2には、ポリマー中にヒドロキシ基を含有するとカラーフィルターとしたときの位相差が増大するため好ましくないと記載されており（段落0025参照）、ヒドロキシ基をできるだけ少なくすることが望まれていた。

【0008】

また、特許文献3には、トリシクロデカニルメタクリレートやノルボルネンのような脂環式モノマーとエトキシ化 α -フェニルフェノール（メタ）アクリレート（すなわち、2-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート）に代表されるアルキレンオキシド由来の構造とアリアル残基を有する（メタ）アクリレートの共重合体に、酸基および重合性不飽和結合を導入した変性重合体を用いるカラーフィルター用感光性材料が開示されている。特許文献3では、酸基および重合性不飽和結合を導入する方法として、（1）予め不飽和一塩基酸を共重合しておき、分子内の酸基の一部とエポキシ基を有する不飽和モノマーを反応させる方法、（2）予めエポキシ基を有する不飽和モノマーを共重合しておき、分子内のエポキシ基を不飽和一塩基酸で開裂し、生成したヒドロキシ基に多塩基酸無水物を反応させる方法が例示されている。そして、いずれの方法であっても、同等の性能が得られることが記載されている（実施例3とその他の実施例を参照）。しかし、この材料は、感度、現像性、耐熱分解性および耐熱黄変性の点で優れた特性を示すが、基板との密着性や塗膜の柔軟性が必ずしも十分とは言えず、また、着色材として染料を使用する場合に、しばしば染料本来の鮮明さが不足するという現象を惹起することがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2012-32772号公報

【特許文献2】特開2012-203361号公報

【特許文献3】WO2012/141000号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記のような背景技術の下に開発されたものであり、その主たる目的は、感光性重合体組成物用の材料として使用したときに、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた硬化性ポリマーおよびその製造方法を提供することにある。また、他の目的は、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた塗膜を形成可能な重合体組成物を提供することにある。さらに、その他の目的は、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れたパターンを形成可能な、カラーフィルター用の材料として好適な感光性重合体組成物を提供すること、色調が安定したカラーフィルターを提供すること、並びに該カラーフィルターを具備する画像表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討した結果、硬化性ポリマーの主鎖を構成するモノマー成分として特定な2つの型のモノマーを組み合わせ使用し、且つ、得られた付加共重合体の側鎖に酸基、ヒドロキシ基および不飽和二重結合を共存させると、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた硬化性ポリマーを効率よく得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

かくして本発明によれば、第一の発明として、単独重合体としたときにガラス転移温度が10以下となる（メタ）アクリレートモノマー（a）5～40モル%、エポキシ基またはカルボキシ基を有する（メタ）アクリルモノマー（b）30～85モル%およびその他のラジカル重合性モノマー（c）0～35モル%の付加共重合体に、下記（I）または（II）の変性反応を行うことによって得られる側鎖に酸基、ヒドロキシ基および重合性

不飽和結合を有し、ガラス転移温度が20以下であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~50,000である硬化性ポリマーが提供される。

(I)の変性方法：

付加共重合体の分子中に含まれるエポキシ基と、重合性不飽和一塩基酸(d)により開裂し、その開裂により生成したヒドロキシ基と多塩基酸またはその無水物(e)を反応させる方法。

(II)の変性方法：

付加共重合体の分子中に含まれるカルボキシ基と、該カルボキシ基と反応性の官能基を有する(メタ)アクリレートモノマー(f)を反応させる方法。

【0013】

また、第二の発明として、単独重合体としたときにガラス転移温度が10以下となる(メタ)アクリレートモノマー(a)5~40モル%と、エポキシ基またはカルボキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー(b)30~85モル%と、所望により用いられるその他のラジカル重合性モノマー(c)0~35モル%をラジカル重合し、次いで生成した付加共重合体に、上記(I)または(II)の変性反応を行うことにより、側鎖に酸基、ヒドロキシ基および重合性不飽和結合を有し、ガラス転移温度が20以下であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~50,000である硬化性ポリマーの製造方法が提供される。

【0014】

さらに、第三の発明として、該硬化性ポリマー(A)、溶剤(B)および/または反応性希釈剤(C)を含有する重合体組成物が提供され、さらに第四の発明として、前記硬化性ポリマー(A)、溶剤(B)、反応性希釈剤(C)、光重合開始剤(D)および任意に加えらるる着色材(E)を含有する感光性重合体組成物が提供される。さらに、第五の発明として、該感光性重合体組成物を用いて形成されるカラーフィルターが提供され、第六の発明として、該カラーフィルターを具備する画像表示素子が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、感光性材料として使用するとき、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた硬化性ポリマーを効率よく得ることができる。また、本発明の感光性重合体組成物から形成される硬化塗膜は、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れていることから各種レジスト分野での利用価値が極めて高く、その中でもカラーフィルター用の感光性材料として使用すると、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた着色パターンを有するカラーフィルターが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

<硬化性ポリマー>

本発明の硬化性ポリマーは、前述のとおり、単独重合体としたときにガラス転移温度が10以下となる(メタ)アクリレートモノマー(a)と、エポキシ基またはカルボキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー(b)と、所望により用いられるその他のラジカル重合性モノマー(c)の付加共重合体に、上記(I)または(II)の変性反応を行うことによって得られる側鎖に酸基、ヒドロキシ基および重合性不飽和結合を有し、ガラス転移温度が20以下であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~50,000のものである。因みに、本明細書においては、ポリマー分子中に存在する重合性不飽和基がポリマー間の架橋反応に寄与することから、このポリマーを「硬化性ポリマー」と称している。また、本明細書において(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを意味しており、(メタ)アクリルモノマーとは、アクリルモノマーまたはメタクリルモノマーを意味している。

【0017】

<付加共重合体用に使用されるモノマー>

本発明の硬化性ポリマーの前駆体である付加共重合体は、単独重合体としたときにガラス転移温度が10以下となる(メタ)アクリレートモノマー(a)と、エポキシ基またはカルボキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー(b)と、所望により用いられるその他のラジカル重合性モノマー(c)を、常法にしたがってラジカル共重合することによって製造される。なお、(メタ)アクリレートモノマー(a)には、(メタ)アクリルモノマー(b)に該当するものは含まれていない。

【0018】

本発明においては、第一のモノマー成分として、単独重合体としたときにガラス転移温度が10以下、好ましくは-100~0、とくに好ましくは-80~-10となる(メタ)アクリレートモノマー(a)が用いられる。このTgが低いほど、得られる硬化性ポリマーのTgを低くすることができ、それにより感光性材料として使用したときの現像性および基板との密着性が改善され、その結果としてパターン形状が改良される。

10

【0019】

なお、ガラス転移温度は、ポリマーの固形分についてDSC(示差走査熱量計法、測定機器:セイコーDSC6200)を用いて、窒素気流下、昇温速度10/minでJIS-K7121に準拠し測定した中間点ガラス転移温度である。

【0020】

低Tgを与える(メタ)アクリレートモノマー(a)の具体例としては、n-ペンチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシ-トリエチレングリコールアクリレート、エトキシ-ジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名:AM-90G、新中村化学工業社製)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどの芳香環を持たない(メタ)アクリレート(以下、モノマー(a-1)と称することがある); フェノキシエチルアクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコールアクリレート(商品名:ライトアクリレートP-200A、共栄化学社製)、o-フェノキシベンジルアクリレート、m-フェノキシベンジルアクリレート、p-フェノキシベンジルアクリレートなどの芳香環を有する(メタ)アクリレート(以下、モノマー(a-2)と称することがある)などが挙げられる。

20

30

【0021】

なかでも、単独重合体としたときにガラス転移温度(Tg)が-100~0、さらには-80~-10となる(メタ)アクリレートモノマーが好ましく、このようなモノマーを用いると、共重合比率が小さい場合でも容易に低Tgの硬化性ポリマーを得ることができる。また、得られる硬化性ポリマーは低Tgであることから、感光性材料として使用したときの現像性および基板との密着性が改善され、さらにパターン形状が改良される。これに対して、単独重合体としたときのTgが10を超えるような(メタ)アクリレートを使用すると、密着性が低下するので好ましくない。また、Tgが過度に低くなると、耐溶剤性が低下する懸念が生じる。

40

【0022】

本発明において、(メタ)アクリレートモノマー(a)として上記モノマー(a-1)、すなわち、芳香環を持たない(メタ)アクリレートを使用すると、染料の分散性に優れた硬化性ポリマーを得ることができ、また、上記モノマー(a-2)、すなわち、芳香環を有する(メタ)アクリレートを使用すると、顔料の分散性に優れた硬化性ポリマーを得ることができる。一般に、顔料分散法では良好な性能を示す感光性材料であっても、染料分散法に適用すると必ずしも十分な性能を示さないとか、その逆のパターンになることが多いとされているが、本発明においてモノマー(a-1)およびモノマー(a-2)を併用する場合には、いずれの方法でも良好な性能を示す硬化性ポリマーを得ることができる

50

。その際の (a - 1) および (a - 2) の使用比率は、(a - 1) / (a - 2) のモル比が 1 / 10 ~ 5 / 1、好ましくは 1 / 5 ~ 2 / 1、さらに好ましくは 1 / 3 ~ 1 / 1 である。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、第二のモノマー成分として、エポキシ基またはカルボキシル基を有する (メタ) アクリルモノマー (b) が用いられる。エポキシ基を有する (メタ) アクリルモノマー (以下、モノマー (b - 1) と称することがある) の具体例としては、グリシジル (メタ) アクリレート、2 - グリシジルオキシエチル (メタ) アクリレート、脂環式エポキシを有する 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートおよびそのラクトン付加物 (例えば、ダイセル化学工業 (株) 製サイクロマー A 2 0 0、M 1 0 0)、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ノールモノ (メタ) アクリル酸エステル、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレートのエポキシ化物、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレートのエポキシ化物などが挙げられる。なかでも、入手性や反応性の見地からグリシジル (メタ) アクリレート好ましく用いられる。

10

【 0 0 2 4 】

また、カルボキシル基を有する (メタ) アクリルモノマー (以下、モノマー (b - 2) と称することがある) の具体例としては、(メタ) アクリル酸およびその置換体、たとえば、 α - プロモ (メタ) アクリル酸、 α - フリル (メタ) アクリル酸などが挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸がもっとも賞用される。モノマー (b - 1) およびモノマー (b - 2) は、単独で用いてもよく、また、モノマー (b - 1) 同士もしくはモノマー (b - 2) 同士の 2 種以上を組み合わせ用いてもよいが、モノマー (b - 1) とモノマー (b - 2) を併用すると、共重合反応においてエポキシ基とカルボキシル基に起因する副反応を起こす懸念があるので、両者の併用は避けることが望ましい。

20

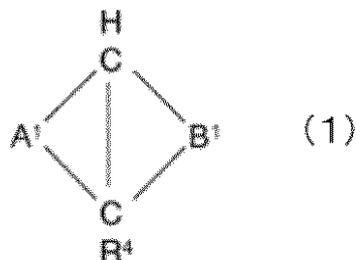
【 0 0 2 5 】

本発明においては、これらの必須モノマー成分に加えて、必要に応じて、その他のラジカル重合性モノマー (c) を併用することができる。好ましいその他のモノマー (c) の具体例としては、炭素数 10 ~ 20 の橋かけ環式炭化水素基を有する重合性モノマー (以下、c - 1)、ノルボルネン系モノマー (以下、c - 2) および炭素数が 1 ~ 3 の低級アルキルメタクリレート (c - 3) が挙げられる。モノマー (c - 1) において、橋かけ環式炭化水素とは、アダマンタン、ノルボルナンに代表される、下記式 (1) 又は (2) で表される構造を有するものを意味し、橋かけ環式炭化水素基とは、当該構造における一部の水素を除いた残りの部分に相当する基をいう。

30

【 0 0 2 6 】

【 化 1 】



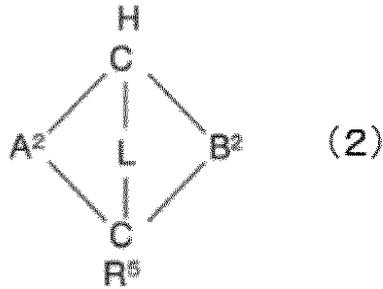
40

【 0 0 2 7 】

(式 (1) 中、A¹、B¹は、それぞれ、直鎖または分岐アルキレン基 (環式を含む。) を示し、R⁴は水素原子またはメチル基を示す。A¹、B¹は同一であっても、異なってもよく、A¹、B¹の分枝同士が繋がって環状となってもよい。)

【 0 0 2 8 】

【化2】



10

【0029】

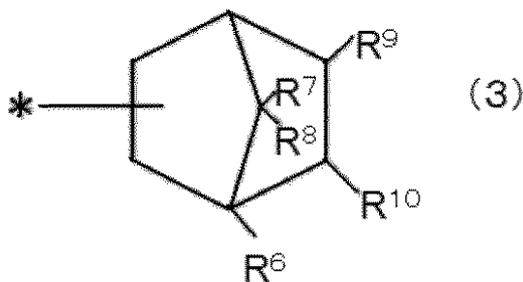
(式(2)中、 A^2 、 B^2 、 L は、それぞれ、直鎖または分岐アルキレン基(環式を含む。)を示し、 R^5 は水素原子またはメチル基を示す。 A^2 、 B^2 、 L は同一であっても、異なってもよく、 A^2 、 B^2 、 L の分枝どうしがつながって環状となってもよい。)

【0030】

モノマー(c-1)としては、炭素数10~20の橋かけ環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが好ましく、アダマンチル(メタ)アクリレート又は下記式(3)で表される構造を有する(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0031】

【化3】



20

【0032】

(式(3)中、 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子またはメチル基を表す。 R^9 、 R^{10} は水素原子もしくはメチル基、又は互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していても良く、当該環は好ましくは5員環もしくは6員環である。*は(メタ)アクリレート基に連結される結合手を表す。)

30

【0033】

上記重合性モノマー(c-1)の例としては、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、耐熱分解性、耐熱変色性などの観点からジシクロペンタニルメタアクリレートが更に好ましい。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

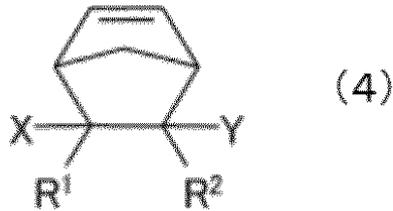
40

【0034】

また、ノルボルネン系モノマー(c-2)は、下記式(4)で示されるものである。

【0035】

【化4】



【0036】

(式(4)中のX及びYは、それぞれ独立して、水素原子、直鎖又は分岐していてもよい炭素数1～4の炭化水素基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基またはアルキルオキシカルボニル基であつて、R¹及びR²を結ぶ環状構造をとつていてもよい。)

10

【0037】

X及びYが、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。また、R¹及びR²が置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基の場合、R¹及びR²の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ステアリル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基などの直鎖又は分岐鎖のアルキル基；フェニルなどのアリール基；シクロヘキシル基、t-ブチルシクロヘキシル基、ジシクロペンタジエニル基、トリシクロデカニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などの脂環式基などが挙げられ、置換基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。さらに、R¹及びR²がアルキルオキシカルボニル基の場合、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。

20

【0038】

ノルボルネン系モノマー(c-2)の例としては、ノルボルネン(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[6.2.1.0^{1,8}]ウンデカ-9-エン、トリシクロ[6.2.1.0^{1,8}]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]ペンタデカ-3-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンなどが挙げられる。これらの中でも、耐熱分解性、耐熱変色性などの観点から、ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンが好ましい。これらは、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

40

【0039】

低級アルキルメタクリレート(c-3)は、炭素数1～3のアルキル基を有するアルキルメタクリレートであり、その具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリ

50

レート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルメタクリレートなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも、メチルメタクリレートが賞用される。

【0040】

その他の具体例としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-シアノスチレン、*p*-アセチルアミノスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエン化合物；

10

【0041】

n-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、イソ-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、エチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ロジン(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、1,1,1-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ-*n*-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロ-イソ-プロピル(メタ)アクリレート、3-(*N,N*-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、トリフェニルメチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート、4-フェノキシフェニル(メタ)アクリレート、ピフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ナフタレン(メタ)アクリレート、アントラセン(メタ)アクリレート、(メタ)アクロイルオキシエチルイソシアネート(すなわち2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート)と-カプロラクタムとの反応生成物、(メタ)アクロイルオキシエチルイソシアネートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの反応生成物などの(メタ)アクリル酸エステル化合物；

20

【0042】

(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸*N,N*-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸*N,N*-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸*N,N*-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸*N,N*-ジ-イソプロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド；

30

(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、ビニルトルエンなどのビニル化合物；

シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル化合物；

N-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドなどのモノマレイミド化合物；

などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0043】

これらの中でも、分子中に窒素原子を含まないものが耐黄変性の観点から好ましく用いられる。とくに、上記(c-1)および/または(c-2)を2~10モル%の割合で使用すると、耐熱分解性、耐熱変色性が改善される。また、低級アルキルメタクリレート(c-3)を10~35モル%の割合で使用すると、透明性が大きく改善される。さらに、(メタ)アクロイルオキシエチルイソシアネート(すなわち2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート)と-カプロラクタムとの反応生成物、(メタ)アクロイルオキシエチルイソシアネートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの反応生成物などのブロックイソシアネート基を有するモノマーを使用すると、耐溶剤性が改善される。

【0044】

付加共重合体の製造に際して使用される(メタ)アクリレートモノマー(a)、(メタ

50

) アクリルモノマー (b) およびその他のラジカル重合性モノマー (c) の割合は、(メタ) アクリレートモノマー (a) が 5 ~ 40 モル%、好ましくは、10 ~ 35 モル%、さらに好ましくは、15 ~ 35 モル%であり、(メタ) アクリルモノマー (b) が 30 ~ 85 モル%、好ましくは、35 ~ 80 モル%、さらに好ましくは、40 ~ 75 モル%であり、その他のラジカル重合性モノマー (c) が 0 ~ 35 モル%、好ましくは、0 ~ 30 モル%、さらに好ましくは、2 ~ 30 モル%である。

【 0045 】

(メタ) アクリレートモノマー (a) が過度に少ないと、Tg が低い硬化性ポリマーを得ることが難しくなり、その結果として基板との密着性が不足しがちになるうえ、染料や顔料との分散性も十分でなくなることがある。逆にその量が過度に多くなると感度や耐溶剤性が低下する恐れがある。また、(メタ) アクリルモノマー (b) が過度に少ないと、ポリマーの側鎖に所望量の不飽和結合を導入することが困難になり、とくに(メタ) アクリルモノマー (b - 1) を使用する場合には、所望量の酸基を導入することも困難になる。逆に過度に多くなると、密着性、染料や顔料との分散性が十分でなくなることがある。

10

【 0046 】

付加共重合体の製造に際して、その他のラジカル重合性モノマー (c) は必ずしも必須ではないが、(c) のモノマーを併用することにより、耐熱性、顔料分散性を適宜向上させることができる。とくに、その他のラジカル重合性モノマー (c) として (c - 1) および/または (c - 2) を使用すると、耐熱性および耐黄変性が改善されるので、これらのモノマーを適量使用することが好ましい。

20

【 0047 】

(メタ) アクリレートモノマー (a)、(メタ) アクリルモノマー (b) および所望により使用されるその他のラジカル重合性モノマー (c) の共重合反応は、当該技術分野において公知のラジカル重合方法に従って重合溶剤の存在下または不存在下で行うことができる。例えば、これらのモノマーを所望により溶剤に溶解した後、その溶液に重合開始剤を添加し、50 ~ 130 で 1 ~ 20 時間にわたり重合反応を行えばよい。

【 0048 】

この共重合反応に用いることが可能な溶剤としては、特に限定されないが、例えば、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、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モノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテル化合物；

30

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アセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート化合物；

40

【 0049 】

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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル化合物；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等のケトン化合物；

2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロ

50

ピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソ酪酸エチル等のエステル化合物；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；

N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド化合物；等を挙げることができる。これらの溶剤は、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。

【0050】

これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート系溶剤、すなわちグリコールエーテル系溶剤が好ましい。

【0051】

重合溶剤の使用量は、特に限定されないが、モノマーの仕込み量の合計を100質量部としたとき、一般に30~1,000質量部、好ましくは50~800質量部である。特に、溶剤の使用量を1,000質量部以下とすることで、連鎖移動作用による共重合体の分子量の低下を抑制し、且つ共重合体の粘度を適切な範囲に制御することができる。また、溶剤の配合量を30質量部以上とすることで、異常な重合反応を防止し、重合反応を安定して行うことができると共に、共重合体の着色やゲル化を防止することもできる。

【0052】

また、この共重合反応に用いることが可能な重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合開始剤の使用量は、モノマーの全仕込み量を100質量部とした場合に、一般に0.5~20質量部、好ましくは1~10質量部である。

【0053】

<硬化性ポリマーの製造>

本発明においては、かくして製造される付加共重合体の分子中に含まれるエポキシ基またはカルボキシ基を利用する下記(I)または(II)の変性反応を行うことによって、側鎖に酸基、ヒドロキシ基および重合性不飽和結合を有し、ガラス転移温度が20以下であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~50,000である硬化性ポリマーを得ることができる。

(I)の変性方法：

付加共重合体の分子中に含まれるエポキシ基と、重合性不飽和一塩基酸(d)により開裂し、その開裂により生成したヒドロキシ基に多塩基酸またはその無水物(e)を反応させる方法。

(II)の変性方法：

付加共重合体の分子中に含まれるカルボキシ基と、該カルボキシ基と反応性の官能基を有する(メタ)アクリレートモノマー(f)を反応させる方法。

【0054】

<(I)の変性方法>

この変性反応に用いられる重合性不飽和一塩基酸(d)は、重合性の不飽和結合と酸基を有するものであればよく、例えば、不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、不飽和ホスホン酸などが例示される。好ましい不飽和一塩基酸の具体例として、(メタ)アクリル酸

10

20

30

40

50

、 - プロモ(メタ)アクリル酸、 - フリル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、プロピオール酸、ケイ皮酸、 - シアノケイ皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、フマル酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなどの不飽和カルボン酸； 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、tert - ブチルアクリルアミドスルホン酸、p - スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸； ビニルホスホン酸などの不飽和ホスホン酸； などが挙げられる。これらの不飽和一塩基酸は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、反応性、入手の容易さから不飽和カルボン酸が好ましく、なかでも(メタ)アクリル酸がもっとも賞用される。

【0055】

変性反応に用いられる重合性不飽和一塩基酸(d)の使用量は、目的とする硬化性ポリマーの不飽和基当量の値に応じて適宜選択することができる。通常は、付加共重合体中に含まれるエポキシ基1モル当たり0.90~1モルであり、好ましくは0.95~1モルである。重合性不飽和一塩基酸(e)の使用量が過度に少ないと、その後の反応で副反応を生じる恐れがある。

【0056】

この変性反応は、常法に従って実施することができる。例えば、反応溶媒中に両成分を加え、さらに触媒を添加し、例えば、50~150、好ましくは80~130で反応を行えばよい。なお、この変性反応では、共重合反応に用いた溶剤が含まれていても特に問題はないため、共重合反応が終了した後に溶剤を除去することなく変性反応を行うことができる。

【0057】

また、この変性反応を行うに当たっては、必要に応じて、ゲル化防止のために重合禁止剤が添加される。重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどが挙げられる。また、触媒としては、特に限定されないが、例えば、トリエチルアミンのような第3級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドのような第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィンのようなリン化合物、クロムのキレート化合物などが挙げられる。

【0058】

上記のごとき第一の変性反応により、付加共重合体のエポキシ基が開裂して、重合体の側鎖に重合性不飽和一塩基酸(d)に由来する不飽和結合が導入されると同時に、エポキシ基に由来するヒドロキシ基が生成する。本発明においては、このヒドロキシ基と多塩基酸またはその無水物(e)を反応させる第二の変性反応により、重合体に酸基が導入される。

【0059】

使用される多塩基酸またはその無水物(e)は、飽和または不飽和の多塩基酸やその無水物のいずれでもよく、具体例として、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、5 - ルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸、5 - ルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、メチル - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、無水フタル酸などの二塩基酸またはその無水物、トリメリット酸、トリメリット酸無水物などの三塩基酸またはその無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸無水物などの四塩基酸またはその無水物などが例示される。これらのなかでも、ジカルボン酸無水物が好ましく用いられる。

【0060】

第二の変性反応に用いられるヒドロキシ基と多塩基酸またはその無水物(e)の使用量は、目的とする硬化性ポリマーの酸価の値に応じて適宜選択することができる。通常は、第一の変性反応で生成したヒドロキシ基1モル当たり0.01~0.9モルであり、好ま

10

20

30

40

50

しくは0.02~0.85モルである。ヒドロキシ基と多塩基酸またはその無水物(e)の使用量が過度に少ないと現像性が足りなくなる恐れがあり、逆に多すぎると現像残渣の発生や感度が低下する恐れがある。

【0061】

第二の変性反応も常法に従って実施することができる。例えば、第一の変性反応を行った後、反応系に多塩基酸またはその無水物(e)を加えて、例えば、50~150、好ましくは80~130で反応を行えばよい。反応時間は適宜選択すればよいが、通常は、0.05~1.0時間、好ましくは、0.1~7時間である。

【0062】

<(II)の変性方法>

(II)の変性反応に用いられるカルボキシ基と反応性の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(f)の具体例としては、エポキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ビニルエーテル基などの官能基を有する(メタ)アクリレート化合物であり、その具体例として、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシを有する3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートおよびそのラクトン付加物(例えば、ダイセル化学工業(株)製サイクロマーA200、M100)、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のモノ(メタ)アクリル酸エステル、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレートのエポキシ化物、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレートのエポキシ化物などのエポキシ基を有するラジカル重合性化合物； 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、アリルアルコールなどのヒドロキシ基を有するラジカル重合性化合物； 4-アミノスチレンなどのアミノ基を有するラジカル重合性化合物； 2-ビニロキシエトキシエチル(メタ)(メタ)アクリレートなどのビニルエーテル基を有するラジカル重合性化合物などが挙げられる。なかでも、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物、とくにグリシジル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

【0063】

付加共重合体と(メタ)アクリレート化合物(f)との反応は、常法に従って実施することができる。例えば、反応溶媒中に両成分を加え、さらに重合禁止剤及び触媒を添加し、例えば、50~150、好ましくは80~130で反応を行えばよい。また、(I)の変性方法の場合と同様に、付加共重合反応が終了した後に溶剤を除去することなく変性反応を行うことができ、必要に応じて、ゲル化防止のために重合禁止剤を添加してもよい。

【0064】

変性反応に用いられる(メタ)アクリレート化合物(f)の使用量は、目的とする硬化性ポリマーの不飽和基当量および酸価の値に応じて適宜選択することができる。通常は、付加共重合体中に含まれるカルボキシ基1モル当たり0.05~0.8モルであり、好ましくは0.1~0.7モルである。(メタ)アクリレート化合物(f)の使用量が過度に少ないと、不飽和基当量が大きくなりすぎて感度や耐溶剤性の性能が低下し易くなる。

【0065】

<硬化性ポリマー>

本発明においては、付加共重合体に上記(I)または(II)の変性方法を施すことによって、ガラス転移温度(Tg)が20以下、好ましくは-50~10、さらに好ましくは-30~0であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~50,000、好ましくは3,000~40,000の硬化性ポリマーを得ることができる。Tgが20を超えると、基板との密着性が十分でなくなり、逆にTgが過度に低くなると形成される塗膜が柔らかくなり過ぎたり、硬化したときの物性が不足しがちになる。また、重量平均分子量が1,000未満であると、感光性重合体組成物として用いる際の

10

20

30

40

50

アルカリ現像後に着色パターンの欠けが発生し易くなり、逆に分子量が50,000を越えると、現像時間が長くなり過ぎてしまい、実用性に欠けることがある。

【0066】

本発明において、硬化性ポリマーの酸価（JIS K6901 5.3）は、適宜選択できるが、感光性重合体として使用する場合には、通常、10~300KOHmg/g、好ましくは20~200KOHmg/gの範囲である。この酸価が10KOHmg/g未満であると、感光性重合体としてのアルカリ現像性が低下してしまうことがある。一方、この酸価が300KOHmg/gを超えると、アルカリ現像液に対して露光部分（光硬化部分）が溶解し易くなり、パターン形状が不十分になることがある。

【0067】

また、硬化性ポリマーの水酸基価（JIS K0070）は、通常、70~300KOHmg/g、好ましくは85~250KOHmg/gの範囲である。この水酸基価が70KOHmg/g未満であると、密着性や現像性が低下してしまうことがある。一方、この水酸基価が300KOHmg/gを超えると、耐溶剤性が不十分になることがある。

【0068】

さらに、硬化性ポリマーの不飽和基当量は、とくに制限されないが、通常、100~4,000g/mol、好ましくは200~2,000g/mol、さらに好ましくは300~500g/molの範囲である。この不飽和基当量が100g/mol以上であると、塗膜物性およびアルカリ現像性を高めるうえで効果的であり、逆に、不飽和基当量が4,000g/mol以下であると感度をより高めるうえで効果的である。なお、不飽和結合当量とは、重合体の不飽和結合1mol当たりの重合体の質量であり、重合体の質量を重合体の不飽和結合量で除することにより求めることが可能である（g/mol）。本発明において不飽和結合当量は、不飽和結合を導入するために用いられる原料の仕込み量から計算した理論値である。

【0069】

<重合体組成物>

本発明においては、かかる硬化性ポリマー（A成分、以下Aと称することがある）に加えて、溶剤（B成分、以下Bと称することがある）および/または反応性希釈剤（C成分、以下Cと称することがある）を含む重合体組成物が提供される。溶剤（B）は、硬化性ポリマー（A）と反応しない不活性な溶剤であれば特に限定されず、硬化性ポリマー（A）を製造する際（共重合反応）に用いた溶剤と同じ範疇のものを用いることができる。その具体例は、前述のとおりであり、好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート系溶剤、すなわち、グリコールエーテル系溶剤が用いられる。

【0070】

本発明の重合体組成物は、重合系から単離した硬化性ポリマー（A）に所望の溶剤（B）を適宜混合して調製することもできるが、必ずしも硬化性ポリマー（A）を重合系から単離する必要はなく、共重合反応終了時に含まれている溶剤をそのまま用いることができ、その際に必要に応じて所望の溶剤を更に追加することもできる。また、重合体組成物を調製する際に用いられるその他の成分に含まれている溶剤を、溶剤（B）の成分として用いることもできる。

【0071】

反応性希釈剤（C）は、分子内に重合性官能基として少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物であり、なかでも重合性官能基を複数有することが好ましい。このような反応性希釈剤は、必ずしも重合性組成物の必須成分ではないが、これを硬化性ポリマー（A）と併用することにより、形成される塗膜の膜強度や、基材に対する密着性を向上させることができる。また、所望により、溶剤（B）を含まずに硬化性ポリマー（A）と反応性希釈剤（C）を含む組成物とすることもできる。

【0072】

10

20

30

40

50

反応性希釈剤として用いられる単官能モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート化合物； スチレン、 α -メチルスチレン、 β -クロロメチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物； 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸エステルなどが挙げられる。また、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0073】

一方、多官能モノマーとしては、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、テトラ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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(すなわち、トリレンジイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート化合物； ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネートなどの芳香族ビニル化合物； アジピン酸ジビニルなどのジカルボン酸エステル化合物； トリアリルシアヌレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール(メタ)アクリルアミドとの縮合物などが挙げられる。また、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0074】

重合体組成物における硬化性ポリマー(A)、溶剤(B)および反応性希釈剤(C)の配合量は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、通常は、(A)成分と(C)成分の合計を100質量部とすると、硬化性ポリマー(A)は、10~100質量部、溶剤(B)が0~1,000質量部、反応性希釈剤(C)が0~90質量部であり、好ましくは、硬化性ポリマー(A)は、20~80質量部、溶剤(B)が50~800質量部、反応性希釈剤(C)が20~80質量部であり、より好ましくは、硬化性ポリマー(A)は、30~75質量部、溶剤(B)が100~700質量部、反応性希釈剤(C)が25~70質量部である。この範囲の配合量であれば、適切な粘度を有する重合体組成物となり、後述する感光性重合体組成物を調製するために用いることができるほか、各種コーティング、接着剤、印刷インキ用バインダーなどとして使用することも可能である。

10

20

30

40

50

【0075】

<感光性重合体組成物>

また、本発明においては、硬化性ポリマー（A）、溶剤（B）、反応性希釈剤（C）、光重合開始剤（D成分、以下Dと称することがある）および任意に着色剤（E成分、以下Eと称することがある）を含む感光性重合体組成物が提供される。光重合開始剤（D）としては、特に限定されないが、例えば、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、ベンゾインブチルエーテルなどのベンゾイン化合物；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、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン、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)ブタノン-1などのアセトフェノン化合物；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンなどのアントラキノン化合物；キサントン、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのキサントン化合物；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール化合物；ベンゾフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン化合物；アシルホスフィンオキサイド化合物；などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

20

【0076】

感光性重合体組成物における光重合開始剤（D）の配合量は、（A）成分と（C）成分の合計100質量部に対して、一般に0.1~30質量部、好ましくは0.5~20質量部、より好ましくは1~15質量部である。この範囲の配合量であれば、適切な光硬化性を有する感光性重合体組成物となる。

【0077】

着色剤（E）は、溶剤（B）に溶解又は分散するものであれば特に限定されず、例えば、染料や顔料などが挙げられる。染料としては、溶剤（B）やアルカリ現像液に対する溶解性、感光性重合体組成物中の他の成分との相互作用、耐熱性などの観点から、カルボン酸やスルホン酸などの酸性基を有する酸性染料、酸性染料の窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド体などを用いることが好ましい。

30

【0078】

このような染料の例としては、acid alizarin violet N; acid black 1, 2, 24, 48; acid blue 1, 7, 9, 25, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83, 90, 92, 112, 113, 120, 129, 147; acid chrome violet K; acid Fuchsin; acid green 1, 3, 5, 25, 27, 50; acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63, 74, 95; acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 69, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 183, 198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 260, 266, 274; acid violet 6B, 7, 9, 17, 19; acid yellow 1, 3, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 116; food yellow 3及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらの中でも、アゾ系、キサントン系、アンスラキノン系もしくはフタロシアニン系の酸性染料が好ましい。これらは、目的とする画素の色に応じて、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0079】

顔料の例としては、C.I.ピグメントイエロー1, 3, 12, 13, 14, 15, 1

50

6、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214などの黄色顔料； C.I.ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73などの橙色顔料； C.I.ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265などの赤色顔料； C.I.ピグメントブルー15、15：3、15：4、15：6、60などの青色顔料； C.I.ピグメントバイオレット1、19、23、29、32、36、38などのバイオレット色顔料； C.I.ピグメントグリーン7、36、58などの緑色顔料； C.I.ピグメントブラウン23、25などの茶色顔料； C.I.ピグメントブラック1、7、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄などの黒色顔料などが挙げられる。

10

【0080】

これらは、目的とするカラーフィルターの色に応じて、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なお、目的とするカラーフィルターの色に応じて、上記の染料及び顔料を組み合わせ用いることもできる。着色剤(E)の配合量は、(A)成分と(C)成分の合計100質量部に対して、一般に5～80質量部、好ましくは5～70質量部、より好ましくは10～60質量部である。

【0081】

着色剤(E)として顔料を用いる場合、顔料の分散性を向上させる観点から、公知の分散剤を感光性重合体組成物に配合してもよい。分散剤としては、経時の分散安定性に優れた高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤の例としては、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性エステル系分散剤などが挙げられる。このような高分子分散剤として、EFKA(エフカーケミカルズビービー(EFKA)社製)、Disperbyk(ビクケミー社製)、ディスパロン(楠本化成株式会社製)、SOLSPERSE(ゼネカ社製)などの商品名で市販されているものを用いてもよい。分散剤の配合量は、使用する顔料などの種類に応じて適宜設定すればよい。

20

【0082】

感光性重合体組成物が着色剤(E)を含む場合、硬化性ポリマー(A)、溶剤(B)、反応性希釈剤(C)、光重合開始剤(D)、着色剤(E)の配合量は、一般に、感光性重合体組成物中の(A)成分と(C)成分の合計量を100質量部とすると、硬化性ポリマー(A)が10～90質量部、溶剤(B)が30～1,000質量部、反応性希釈剤(C)が10～90質量部、光重合開始剤(D)が0.1～30質量部、着色剤(E)が5～80質量部であり、好ましくは、硬化性ポリマー(A)が20～80質量部、溶剤(B)が50～800質量部、反応性希釈剤(C)が20～80質量部、光重合開始剤(D)が0.5～20質量部、着色剤(E)が5～70質量部であり、更に好ましくは、硬化性ポリマー(A)が30～75質量部、溶剤(B)が100～700質量部、反応性希釈剤(C)が25～70質量部、光重合開始剤(D)が1～15質量部、着色剤(E)が10～60質量部である。また、感光性重合体組成物が着色剤(E)を含まない場合でも、硬化性ポリマー(A)、溶剤(B)、反応性希釈剤(C)、光重合開始剤(D)の配合量は、上記の数値範囲が適用可能である。

30

40

【0083】

本発明の重合体組成物および感光性重合体組成物は、上記の成分に加えて、所定の特性を付与するために、公知のカップリング剤、レベリング剤、熱重合禁止剤などの公知の添加剤を配合してもよい。これらの添加剤の配合量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に限定されない。

【0084】

本発明の感光性重合体組成物は、公知の混合装置を用い、上記の成分を混合することに

50

よって製造することができる。また、所望により、先に硬化性ポリマー（A）および溶剤（B）を含む重合体組成物を調製した後、反応性希釈剤（C）、光重合開始剤（D）、および任意成分である着色剤（E）を混合して製造することも可能である。

【0085】

本発明の感光性重合体組成物は、各種レジスト、特に、有機ELディスプレイ、液晶表示装置、CCDやCMOSなどの固体撮像素子などに組み込まれるカラーフィルターを製造するために用いられるレジストとして好適である。また、本発明の感光性重合体組成物は、耐熱性、耐溶剤性、染料や顔料の分散性に優れた硬化膜を与えるので、各種コーティング、接着剤、印刷インキ用バインダーなどに用いることもできる。

【0086】

<カラーフィルター>

次に、本発明の感光性重合体組成物を用いて調製したカラーフィルターについて説明する。本発明のカラーフィルターは、上記の感光性重合体組成物を用いて形成される着色パターンを有する。カラーフィルターは、通常、基板と、その上に形成されるRGBの画素、それぞれの画素の境界に形成されるブラックマトリックスおよび画素とブラックマトリックスの上に形成される保護膜とから構成される。この構成において、画素及びブラックマトリックス（着色パターン）が上記の感光性重合体組成物を用いて形成されることを除けば、その他の構成は公知のものを採用することができる。

【0087】

次に、カラーフィルターの製造方法の一実施形態について説明する。まず、基材上に着色パターンを形成する。具体的には、基材上に、ブラックマトリックス及びRGBの画素を順次形成する。基材の材質は、特に限定されるものではなく、ガラス基板、シリコン基板、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板、アルミニウム基板、プリント配線基板、アレイ基板などを適宜用いることができる。

【0088】

着色パターンは、フォトリソグラフィ法により形成することができる。具体的には、上記の感光性重合体組成物を基材上に塗布して塗布膜を形成した後、所定のパターンのフォトマスクを介して塗布膜を露光して露光部分を光硬化させる。そして、未露光部分をアルカリ水溶液で現像した後、ベーキングすることにより、所定のパターンを形成することができる。

【0089】

感光性重合体組成物の塗布方法としては、特に限定されないが、スクリーン印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、スピコート法などを用いることができる。また、感光性重合体組成物の塗布後、必要に応じて、循環式オープン、赤外線ヒーター、ホットプレートなどの加熱手段を用いて加熱することにより溶剤（B）を揮発させてもよい。加熱条件は、特に限定されず、使用する感光性重合体組成物の種類に応じて適宜設定すればよい。一般には、50 ~ 120 の温度で30秒 ~ 30分加熱すればよい。

【0090】

次いで、形成された塗膜にネガ型のマスクを介して紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して部分的に露光する。照射するエネルギー線量は、感光性重合体組成物の組成に応じて適宜選択すればよく、例えば、30 ~ 2000 mJ/cm²であることが好ましい。露光に用いられる光源としては、特に限定されないが、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどを用いることができる。

【0091】

現像に用いられるアルカリ水溶液としては、特に限定されないが、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液；エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアミン系化合物の水溶液；テ

10

20

30

40

50

トラメチルアンモニウム、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩又はp-トルエンスルホン酸塩などのp-フェニレンジアミン系化合物の水溶液などを用いることができる。なお、これらの水溶液には、必要に応じて消泡剤や界面活性剤を添加してもよい。また、上記のアルカリ水溶液による現像の後、水洗して乾燥させることが好ましい。

【0092】

アルカリ現像により形成されたパターンをベーキングすることにより、感光性重合体の硬化を完全なものとするができる。ベーキングの条件は特に限定されず、使用する感光性重合体組成物の種類に応じて加熱処理を行えばよい。例えば、130～250の温度で10分～4時間、好ましくは20分～2時間の加熱が行われる。

10

【0093】

上記のような塗布、露光、現像及びベーキングの工程を、ブラックマトリクス用の感光性重合体組成物、及び赤色、緑色、青色の画素用感光性重合体組成物を用いて順次繰り返すことにより、所望の着色パターンを形成することができる。なお、上記では、光硬化による着色パターンの形成方法を説明したが、光重合開始剤(D)の代わりに、硬化促進剤及び公知のエポキシ樹脂を配合した感光性重合体組成物を用いれば、インクジェット法により塗布した後、加熱することにより、所望の着色パターンを形成することもできる。次に、着色パターン(RGBの各画素及びブラックマトリクス)上に保護膜を形成する。保護膜としては、特に限定されず、公知のものを用いて形成すればよい。

20

【0094】

このようにして製造されるカラーフィルターは、感度、現像性、耐溶剤性、染料または顔料の分散性に優れた着色パターンを与える感光性重合体組成物を用いて製造しているため、高輝度な着色パターンを有する。

【0095】

<画像表示用素子>

本発明の画像表示素子は、上記のカラーフィルターを有する表示素子であり、その具体例として、液晶表示素子、有機EL表示素子、CCD素子やCMOS素子などの固体撮像素子などが挙げられる。かかる画像表示素子を製造するにあたっては、上記のカラーフィルターを使用すること以外、常法に従って行えばよい。例えば、液晶表示素子を製造する場合には、基板上に、上記カラーフィルターを形成し、次いで、電極、スペーサー等を順次形成する。そして、もう一枚の基板上に電極等を形成し、両者を張り合わせて所定量の液晶を注入、封止すればよい。

30

【実施例】

【0096】

以下、実施例を参照して本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。なお、この実施例において、部及びパーセントとあるのは特に断らない限り、全て質量基準である。また、ガラス転移温度、酸価、不飽和基当量、水酸基価および重量平均分子量の測定法は、以下のとおりである。

40

(1) ガラス転移温度(T_g): 硬化性ポリマー溶液をガラス基板に塗布し、50、減圧下にて24時間乾燥後、アセトンに再溶解させ、再度50、減圧下にて24時間乾燥することにより揮発成分を除去して得られた固形分についてDSC(示差走査熱量計法、測定機器:セイコーDSC6200)を用いて、窒素気流下、昇温速度10/minでJIS-K7121に準拠し測定した(中間点ガラス転移点)。

(2) 酸価: JIS-K6901 5.3に従って測定された硬化性ポリマーの酸価であって、該硬化性ポリマー1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を意味する。

(3) 不飽和基当量: 重合性不飽和結合のモル数当たりの重合体の質量であり、モノマ

50

ーの使用量に基づいて算出した計算値である。

(4) 水酸基価： J I S K 0 0 7 0 に従って測定された硬化性ポリマーの水酸基価であって、該硬化性ポリマー 1 g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの m g 数を意味する。

(5) 重量平均分子量 (Mw)： ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて、下記条件にて測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量を意味する。

カラム： ショウデックス (登録商標) L F - 8 0 4 + L F - 8 0 4 (昭和電工株式会社製)

カラム温度： 4 0

試料： 共重合体の 0 . 2 % テトラヒドロフラン溶液

展開溶媒： テトラヒドロフラン

検出器： 示差屈折計 (ショウデックス R I - 7 1 S) (昭和電工株式会社製)

流速： 1 m L / m i n

【 0 0 9 7 】

実施例 1

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2 6 2 . 0 g を加え、窒素置換しながら攪拌し、1 2 0 に昇温した。

次いで、単独重合体としたときのガラス転移温度が - 7 0 である 2 - エチルヘキシルアクリレート 4 9 . 7 g (0 . 2 7 モル)、グリシジルメタクリレート 9 9 . 4 g (0 . 7 モル) およびジシクロペンタニルメタアクリレート 6 . 6 g (0 . 0 3 モル) からなるモノマー混合物に、1 9 . 0 g の t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (重合開始剤、日油社製、パーブチル O) を添加したものを、滴下ロートから 2 時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。滴下終了後、1 2 0 でさらに 2 時間攪拌して共重合反応を行い、付加共重合体 (硬化性ポリマーの前駆体) を生成させた。その後、フラスコ内を空気に置換して、アクリル酸 5 0 . 4 g (0 . 7 モル)、トリフェニルホスフィン (触媒) 0 . 6 g およびメチルヒドロキノン 0 . 2 g を上記の付加共重合体溶液中に投入し、1 1 0 で 1 0 時間にわたり反応を続け、グリシジルメタクリレート由来のエポキシ基とメタクリル酸の反応によりエポキシ基を開裂すると同時にポリマーの側鎖に重合性不飽和結合を導入した。次いで、反応系にテトラヒドロフタル酸無水物 2 1 . 3 g (0 . 1 4 モル) を加えて 1 1 0 で 3 時間にわたり反応を続けて、エポキシ基の開裂により生じたヒドロキシ基とテトラヒドロフタル酸無水物の無水物基を反応させて側鎖にカルボキシ基を導入した。このようにして得られた重合性ポリマー (A) の T g は - 1 0 であり、酸価は 3 2 K O H m g / g であり、不飽和基当量は 3 5 0 g / m o l であり、重量平均分子量は 6 , 4 0 0 であった。また、水酸基価は 1 2 7 K O H m g / g であった。

次に、反応溶液に、1 0 7 . 5 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー (A) の固形分濃度 4 0 % の重合体溶液を調製した。これを試料 1 とする。

【 0 0 9 8 】

実施例 2

2 - エチルヘキシルアクリレート 4 9 . 7 g (0 . 2 7 モル) に代えて、単独重合体としたときのガラス転移温度が - 7 1 であるメトキシポリエチレングリコールアクリレート (新中村化学工業製 A M - 9 0 G) 1 3 0 . 1 g (0 . 2 7 モル) を用いること、および t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1 9 . 0 g を 2 8 . 8 g に変量すること以外は実施例 1 と同様にして、硬化性ポリマー (B) を得た。このポリマーの T g は - 9 であり、酸価は 2 3 K O H m g / g であり、不飽和基当量は 4 8 0 g / m o l であり、重量平均分子量は 8 , 7 0 0 であった。また、水酸基価は 9 3 K O H m g / g であった。次に、反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー (B) の固形分濃度 4 0 % の重合体溶液を調製した。これを試料 2 とする。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

50

実施例 3

2 - エチルヘキシルアクリレート 49.7 g (0.27 モル) に代えて、単独重合体としたときのガラス転移温度が -35 である m - フェノキシベンジルメタクリレート 94.0 g (0.37 モル) を使用すること、グリシジルメタクリレート 99.4 g (0.7 モル) を 85.2 g (0.6 モル) に、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエートを 22.7 g に、アクリル酸 50.4 g (0.7 モル) を 43.2 g (0.6 モル) に変量すること以外は実施例 1 と同様にして、硬化性ポリマー (C) を得た。このポリマーの Tg は -8 であり、酸価は 29 KOH mg / g であり、不飽和基当量は 460 g / mol であり、重量平均分子量は 7,200 であった。また、水酸基価は 94 KOH mg / g であった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー (B) の固形分濃度 40% の重合体溶液を調製した。これを試料 3 とする。

【0100】

実施例 4

2 - エチルヘキシルアクリレート 49.7 g (0.27 モル) に代えて、2 - エチルヘキシルメタクリレート 16.6 g (0.09 モル) と m - フェノキシベンジルメタクリレート 45.7 g (0.18 モル) の混合物を使用すること、および t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエートを 20.5 g に変量すること以外は実施例 1 と同様にして、硬化性ポリマー (D) を得た。このポリマーの Tg は -2 であり、酸価は 30 KOH mg / g であり、不飽和基当量は 370 g / mol であり、重量平均分子量は 6,300 であった。また、水酸基価は 120 KOH mg / g であった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー (D) の固形分濃度 40% の重合体溶液を調製した。これを試料 4 とする。

【0101】

実施例 5

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 262.0 g を加え、窒素置換しながら攪拌し、120 に昇温した。次いで、単独重合体としたときのガラス転移温度が -70 である 2 - エチルヘキシルアクリレート 64.4 g (0.35 モル)、グリシジルメタクリレート 71.0 g (0.5 モル) およびジシクロペンタニルメタクリレート 6.6 g (0.03 モル)、メチルメタクリレート 12.0 (0.12 モル) からなるモノマー混合物に、18.8 g の t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (重合開始剤、日油社製、パーブチル O) を添加したものを、滴下ロートから 2 時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。滴下終了後、120 でさらに 2 時間攪拌して共重合反応を行い、付加共重合体 (硬化性ポリマーの前駆体) を生成させた。その後、フラスコ内を空気に置換して、アクリル酸 36.0 g (0.5 モル)、トリフェニルホスフィン (触媒) 0.6 g およびメチルヒドロキノン 0.2 g を上記の付加共重合体溶液中に投入し、110 で 10 時間にわたり反応を続け、グリシジルメタクリレート由来のエポキシ基とアクリル酸の反応によりエポキシ基を開裂すると同時にポリマーの側鎖に重合性不飽和結合を導入した。次いで、反応系にテトラヒドロフタル酸無水物 21.3 g (0.14 モル) を加えて 110 で 3 時間にわたり反応を続けて、エポキシ基の開裂により生じたヒドロキシ基とテトラヒドロフタル酸無水物の無水物基を反応させて側鎖にカルボキシ基を導入した。このようにして得られた重合性ポリマー (A) の Tg は -20 であり、酸価は 34 KOH mg / g であり、不飽和基当量は 460 g / mol であり、重量平均分子量は 7,100 であった。また、水酸基価は 87 KOH mg / g であった。次に、反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー (E) の固形分濃度 40% の重合体溶液を調製した。これを試料 5 とする。

【0102】

実施例 6

グリシジルメタクリレートの使用量を 49.7 g (0.35 モル) に、メチルメタクリレートの使用量を 27.0 (0.27 モル) に、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキ

10

20

30

40

50

サノエートの使用量を18.0gに、アクリル酸の使用量を25.2g(0.35モル)に代えること以外は、実施例5と同様にして硬化性ポリマー(F)を得た。このポリマーのTgは-8であり、酸価は11KOHmg/gであり、不飽和基当量は560g/molであり、重量平均分子量は5,600であった。また、水酸基価は88KOHmg/gであった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー(F)の固形分濃度40%の重合体溶液を調製した。これを試料6とする。

【0103】

実施例7

テトラヒドロフタル酸無水物の使用量を44.1g(0.29モル)に代えること以外は、実施例1と同様にして硬化性ポリマー(G)を得た。このポリマーのTgは-11であり、酸価は60KOHmg/gであり、不飽和基当量は390g/molであり、重量平均分子量は7,000であった。また、水酸基価は85KOHmg/gであった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー(G)の固形分濃度40%の重合体溶液を調製した。これを試料7とする。

【0104】

実施例8

テトラヒドロフタル酸無水物21.3g(0.14モル)に代えて、コハク酸無水物14.0g(0.14モル)を用いること以外は、実施例1と同様にして硬化性ポリマー(I)を得た。このポリマーのTgは-12であり、酸価は33KOHmg/gであり、不飽和基当量は340g/molであり、重量平均分子量は6,100であった。また、水酸基価は131KOHmg/gであった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー(H)の固形分濃度40%の重合体溶液を調製した。これを試料8とする。

【0105】

実施例9

ジシクロペンタニルメタアクリレート6.6g(0.03モル)に代えて、ノルボルネン2.8g(0.03モル)を使用すること以外は実施例1と同様にして、硬化性ポリマー(J)を得た。このポリマーのTgは-5であり、酸価は32KOHmg/gであり、不飽和基当量は350g/molであり、重量平均分子量は6,500であった。また、水酸基価は129KOHmg/gであった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー(I)の固形分濃度40%の重合体溶液を調製した。これを試料9とする。

【0106】

実施例10

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート267.5gを加え、窒素置換しながら攪拌し、120に昇温した。次いで、ジシクロペンタニルメタアクリレート6.6g(0.03モル)、2-エチルヘキシルアクリレート49.7g(0.27モル)およびアクリル酸50.4g(0.7モル)からなるモノマー混合物に、19.2gのt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(重合開始剤、日油社製、パーブチルO)を添加したものを、滴下ロートから2時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。滴下終了後、120でさらに2時間攪拌して共重合反応を行い、付加共重合体を生成させた。その後、フラスコ内を空気に置換して、グリシジルメタクリレート56.8g(0.4モル)、トリフェニルホスフィン(触媒)0.6gおよびメチルヒドロキノン0.2gを上記の付加共重合体溶液中に投入し、110で10時間にわたり反応を続け、アクリル酸由来のカルボキシ基とグリシジルメタクリレートのエポキシ基の反応によりポリマーの側鎖に重合性不飽和結合を導入し、硬化性ポリマー(M)を得た。このポリマーのTgは-5であり、酸価は92KOHmg/gであり、不飽和基当量は460g/molであり、重量平均分子量は10,000であった。また、水酸基価は123KOHmg/gであった。次に、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマ

-(J)の固形分濃度40%の重合体溶液を調製した。これを試料10とする。

【0107】

比較例1

2-エチルヘキシルアクリレート49.7g(0.27モル)に代えて、n-ブチルメ
タクリレート38.3g(0.27モル)を使用すること、およびt-ブチルパーオキシ
-2-エチルヘキサノエートの使用量を17.6gに変量すること以外は実施例1と同様
にして、硬化性ポリマー(K)を得た。このポリマーのTgは30であり、酸価は34
KOHmg/gであり、不飽和基当量は330g/molであり、重量平均分子量は6,
700であった。また、水酸基価は134KOHmg/gであった。次に、反応溶液にプ
ロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー(K)の固形分濃度40
%の重合体溶液を調製した。これを試料11とする。

10

【0108】

比較例2

2-エチルヘキシルアクリレート49.7g(0.27モル)に代えて、フェニルフェ
ノキシエチルアクリレート72.4g(0.27モル)を使用すること、およびt-ブチ
ルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの使用量を21.8gに変量すること以外は実
施例1と同様にして、硬化性ポリマー(L)を得た。このポリマーのTgは22であり
、酸価は29KOHmg/gであり、不飽和基当量は390g/molであり、重量平均
分子量は6800であった。また、水酸基価は116KOHmg/gであった。次に、反
応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー(L)の固形
分濃度40%の重合体溶液を調製した。これを試料12とする。

20

【0109】

実施例1~10および比較例1~2で得られた硬化性ポリマーの組成および性状を表1
に示した。

【0110】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
硬化性ポリマー	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
仕込み量(モル)												
モノマー(a)												
EHA(*1)	0.27	—	—	0.09	0.35	0.35	0.27	0.27	0.27	0.27	—	—
MPEGA(*2)	—	0.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBA(*3)	—	—	0.37	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—
モノマー(b)												
GMA(*4)	0.7	0.7	0.6	0.7	0.5	0.35	0.7	0.7	0.7	—	0.7	0.7
AA(*10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—
モノマー(c)												
DCM(*5)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—	0.03	0.03	0.03
NB(*6)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
MMA(*7)	—	—	—	—	0.12	0.27	—	—	—	—	—	—
BMA(*8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.27	—
PPEA(*9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.27
変性化合物												
AA(*10)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.35	0.7	0.7	0.7	—	0.7	0.7
THPA(*11)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.04	0.29	—	0.14	—	0.14	0.14
SAH(*12)	—	—	—	—	—	—	—	0.14	—	—	—	—
GMA(*4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	—	—
固形分濃度(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
硬化性ポリマーの性状												
Tg(°C)	-10	-9	-8	-2	-20	-14	-11	-12	-5	-5	30	22
重量平均分子量	6,400	8,700	7,200	6,300	7,100	5,600	10,500	6,100	6,500	10,000	6,700	6,800
酸価(KOHmg/g)	32	23	29	30	34	11	60	33	32	32	34	29
不飽和基当量(g/mol)	350	480	460	370	460	560	390	340	350	460	330	390
水酸基価(KOHmg/g)	127	93	94	120	87	88	85	131	129	123	134	115

*1: 2-エチルヘキシルアクリレート(ホモポリマーのTg: -70°C): モノマー(a-1)

*2: メトキシポリエチレングリコールアクリレート(ホモポリマーのTg: -69°C): モノマー(a-1)

*3: m-フェノキシベンジルアクリレート(ホモポリマーのTg: -35°C): モノマー(a-2)

*4: グリシジルメタクリレート: モノマー(b-1)

*5: ジシクロペンタニルメタクリレート: モノマー(c-1)

*6: ノルボルネン: モノマー(c-2)

*7: メチルメタクリレート: モノマー(c-3)

*8: n-ブチルメタクリレート: モノマー(c)

*9: o-フェニルフェノキシエチルメタクリレート: モノマー(c)

*10: アクリル酸:モノマー(b-2)

*11: テトラヒドロフタル酸無水物

*12: コハク酸無水物

【0111】

実施例 1 1

実施例 1 ~ 10 よび比較例 1 ~ 2 で調製した試料 1 ~ 12 を用いて、以下の配合により透明な感光性重合体組成物(透明レジスト)を調製した。

(配合)

10

20

30

40

50

試料 1 ~ 1 2 (ポリマー分のみ)	2 5 . 0 質量部
トリメチロールプロパントリアクリレート (反応性希釈剤)	3 . 0 質量部
イルガキュア 9 0 7 (光重合開始剤、 B A S F ジャパン社製)	0 . 2 質量部
ハイキュア A B P (光重合開始剤、川口薬品社製)	0 . 1 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル (溶剤)	3 1 . 0 質量部

なお、感光性重合体組成物の番号 (N o . 1 ~ N o . 1 2) は、使用した試料番号 (N o . 1 ~ N o . 1 2) に対応している。また、試料の質量には、重合体溶液の調製に用いた溶剤を含んでおらず、各試料に含まれる溶剤の量は、配合成分としての溶剤の中に合算されている。

【 0 1 1 2 】

10

< 透明レジストの評価 >

以下に示す方法により、密着性および透明性を評価した。結果を表 2 に示す。

密着性：

調製された透明レジストを、5 c m 角ガラス基板 (無アルカリガラス基板) 上に、最終の硬化塗膜の厚さが 2 . 5 μ m となるようにスピンコートした後、9 0 ° で 3 分間加熱することで溶剤を揮発させた。次に、塗膜の全面を露光 (露光量 5 0 m J / c m ²) し、光硬化させた後、さらに 2 3 0 ° で 3 0 分間ベーキングすることで硬化塗膜を得た。この塗膜について、J I S K 5 4 0 0 に準じて碁盤目試験を行い、1 0 0 個の碁盤目の剥離状態を目視観察して、以下の基準で密着性を評価した。

○：剥離が全く認められないもの。

20

×：全体の 1 0 % 以上に剥離が認められるもの

透明性：

ガラス基板上に製膜した塗膜を、さらに 2 3 0 ° の乾燥機中に 1 時間放置し、加熱処理前後の塗膜の 4 0 0 n m での光線透過率を分光光度計にて測定し、以下の基準で透明性を評価した。

○：透過率の変化率が 0 . 5 % 以下

○：透過率の変化率が 1 % 以下

×：透過率の変化率が 1 % 以上

【 0 1 1 3 】

【表 2】

	実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
感光性重合体組成物 (透明レジスト)												
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
透明性	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○
感光性重合体組成物 (染料タイプ)												
アルカリ現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
感度	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
感光性重合体組成物 (顔料タイプ)												
アルカリ現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
感度	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
顔料分散性	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
感光性重合体組成物 (染料／顔料タイプ)												
アルカリ現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
感度	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
顔料分散性	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

10

20

30

【0114】

表 2 に示す結果から、本発明の透明レジストは、透明性および密着性において優れており、とくにモノマー(c)としてメチルメタクリレートを共重合した透明レジスト(No. 5 および 6)は、一段と優れた透明性を有することがわかる。これに対して、ガラス転移温度が 10 を超える硬化性ポリマーを使用する透明レジスト(No. 11 および 12)は、密着性が不十分なものであった。

【0115】

実施例 12

<感光性重合体組成物(染料タイプ)の調製>

実施例 1 ~ 10 よび比較例 1 ~ 2 で調製した試料 1 ~ 12 を用いて、以下の配合により各成分を混合して染料(acid green 3)を含む感光性重合体組成物(染料タイプ)を調製した。

なお、感光性重合体組成物の番号(No. 1 ~ No. 12)は、使用した試料番号(No. 1 ~ No. 12)に対応している。また、試料の質量には、重合体溶液の調製に用いた溶剤を含んでおらず、各試料に含まれる溶剤の量は、配合成分としての溶剤の中に合算されている。

【0116】

(配合)

試料 1 ~ 12 (ポリマー分のみ)

質量部

32.5

40

50

トリメチロールプロパントリアクリレート（反応性希釈剤）	15.6
イルガキュア907（光重合開始剤、BASFジャパン社製）	1.3
acid green 3	5.2
プロピレングリコールモノメチルエーテル（溶剤）	45.4

【0117】

<カラーレジスト（染料タイプ）の評価>

以下に示す方法により、アルカリ現像性、感度および耐溶剤性を評価した。結果を表2に示す。

（1）カラーレジストによるパターン形成

調製されたカラーレジスト（染料タイプ）を、5cm角ガラス基板（無アルカリガラス基板）上に、露光後の厚さが2.5μmとなるようにスピンコートした後、90℃で3分間加熱することで溶剤を揮発させた。次に、塗布膜から100μmの距離に所定のパターンのフォトマスクを配置し、このフォトマスクを介して塗布膜を露光（露光量150mJ/cm²）し、露光部分を光硬化させた。次に、0.1質量%の炭酸ナトリウムを含む水溶液を23℃の温度及び0.2MPaの圧力でスプレーすることによって未露光部分を溶解して現像した後、230℃で30分間ベーキングすることで所定のパターンを形成した。

10

【0118】

（2）カラーレジストから形成されたパターンの評価

上記のようにして形成されたパターンについて、アルカリ現像性、感度および密着性を以下のようにして評価した。

20

（2-1）アルカリ現像性

アルカリ現像性は、アルカリ現像後の残渣、及び現像形態により確認した。アルカリ現像後の残渣は、アルカリ現像後のパターンを、（株）日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡S-3400を用いて観察することにより確認した。この評価の基準は以下の通りである。

○：残渣なし

×：残渣あり

（2-2）感度

上記のスプレーを用いたアルカリ現像を30秒間行い、アルカリ現像前後におけるパターン厚さの減少量を測定することにより、感度の良否を判定した。このパターン厚さは、減少量が少ないほど感度が良好であると言えるため、この評価の基準は以下の通りとした。

30

○：0.15μm未満

○：0.15μm以上0.20μm未満

×：0.20μm以上

（2-3）密着性、

パターン形成可能な最小パターンの大きさを光学顕微鏡で観察し、以下の基準で密着性を評価した。なお、密着性が良好なほど、微小パターンを形成することができる。

○：最小パターンの大きさが10μm未満

×：最小パターンの大きさが10μm以上

40

【0119】

（3）耐溶剤性の評価

5cm角ガラス基板（無アルカリガラス基板）上に、上記のカラーレジストを、露光後の厚さが2.5μmとなるようにスピンコートした後、90℃で3分間加熱して溶剤を揮発させた。次に、塗布膜に波長365nmの光を露光し、露光部分を光硬化させたのち、ベーキング温度230℃の乾燥器中に30分間放置して硬化塗膜を作成した。容量500mLの蓋付きガラス瓶に200mLのn-メチル-2-ピロリドンを入れ、その中に上記の硬化塗膜付き試験片を浸漬した後、23℃で1時間経過後の色変化を分光光度計UV-1650PC（株式会社島津製作所製）にて測定し、その結果に基づいて耐溶剤性の評価

50

を行った。この評価の基準は、以下の通りである。

- ： E* a bが0.25未満
- ： E* a bが0.25以上0.3未満
- ×： E* a bが0.3以上

【0120】

表2の結果からわかるように、本発明の感光性重合体組成物（染料タイプ）を用いたカラーレジスト（No. 1～10）は、アルカリ現像性、感度、耐溶剤性および密着性において良好な性能を示す。ただし、不飽和基当量が560g/molの硬化性ポリマーを用いたカラーレジスト（No. 6）は、感度および耐溶剤性が低下する傾向にある。これに対し、比較例1～2の感光性重合体組成物を用いたカラーレジスト（No. 11～12）は、アルカリ現像性および密着性に劣っている。

10

【0121】

実施例13

<感光性重合体組成物（顔料タイプ）の調製>

直径0.5mmのジルコニアビーズ180部を充填したステンレス製容器に、C.Iピグメントグリーン36を10部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを33.75部、分散剤（ビッグケミー・ジャパン株式会社製Disperbyk-161）を6.25部投入して、ペイントシェーカーで3時間混合して分散させることにより、緑色顔料分散液を調製した。

この緑色顔料分散液を用いて、以下の配合により緑色顔料を含む感光性重合体組成物（顔料タイプ）を調製した。なお、感光性重合体組成物の番号（No. 1～No. 12）は、使用した試料番号（No. 1～No. 12）に対応している。また、試料の質量には、重合体溶液の調製に用いた溶剤を含んでおらず、その量は配合成分としての溶剤の中に合算されている。

20

【0122】

（配合）

	質量部
試料1～12（ポリマー分のみ）	8.03
トリメチロールプロパントリアクリレート（反応性希釈剤）	6.5
イルガキュア907（光重合開始剤、BASFジャパン社製）	1.66
ハイキュアABP（光重合開始剤、川口薬品社製）	0.83
緑色顔料分散液	50.0
プロピレングリコールモノメチルエーテル（溶剤）	52.6

30

【0123】

<カラーレジスト（顔料タイプ）の評価>

実施例12（染料タイプ）と同様にして、アルカリ現像性、感度および耐溶剤性を評価するとともに、以下に示す方法により顔料分散性を評価した。結果を表2に示す。

顔料分散性：

上記配合において、光重合開始剤を除いた緑色樹脂組成物を調製し、調製直後と40の恒温槽に7日間静置した後の粘度をE型粘度計で測定し、以下の規準により顔料分散の良否を評価した。

40

- （分散性が非常によい）：粘度変化率15%未満
- （分散性がよい）：粘度変化率15%以上20%未満
- （分散性がやや不足する）：粘度変化率20%以上25%未満
- ×（分散性に劣る）：粘度変化率25%以上

【0124】

表2の結果からわかるように、本発明の感光性重合体組成物（顔料タイプ）を用いたカラーレジスト（No. 1～10）は、アルカリ現像性、感度、耐溶剤性および密着性において良好な性能を示し、とくに、芳香環を有する（メタ）アクリレートモノマー（a-2）を用いた硬化性ポリマーを使用する場合（No. 3およびNo. 4）は、顔料分散性が顕著に優れていることがわかる。これに対し、比較例1～2の感光性重合体組成物を用い

50

たカラーレジスト（No. 11～12）は、アルカリ現像性および密着性に劣っている。

【0125】

実施例14

<感光性重合体組成物（染料／顔料の混合タイプ）の調製>

実施例13と同様にして調製した緑色顔料分散液40部と染料（acid green 3）2部を用いて、下記の配合により感光性重合体組成物（染料／顔料タイプ）を調製した。なお、感光性重合体組成物の番号（No. 1～No. 12）は、使用した試料番号（No. 1～No. 12）に対応している。また、硬化性ポリマーの量は溶剤を含んでおらず、各試料に含まれる溶剤の量は、配合成分としての溶剤の中に合算されている。

【0126】

（配合）

	質量部
試料1～12（ポリマー分のみ）	19.0
トリメチロールプロパントリアクリレート（反応性希釈剤）	11.5
イルガキュア907（光重合開始剤、BASFジャパン社製）	2.4
ハイキュアABP（光重合開始剤、川口薬品社製）	0.64
acid green 3	2.0
緑色顔料分散液	40.0
プロピレングリコールモノメチルエーテル（溶剤）	36.6

【0127】

<感光性重合体組成物（染料／顔料の混合タイプ）の評価>

上記の感光性重合体組成物をカラーレジスト（染料／顔料混合タイプ）として使用する際の性能を、実施例14と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0128】

表2の結果からわかるように、本発明の感光性重合体組成物（染料／顔料タイプ）を用いたカラーレジスト（No. 1～10）は、アルカリ現像性、感度、耐溶剤性および密着性において良好な性能を示し、とくに、芳香環を有する（メタ）アクリレートモノマー（a-2）を用いた硬化性ポリマーを使用する場合（No. 3およびNo. 4）は、顔料分散性が顕著に優れていることがわかる。これに対し、比較例1～2の感光性重合体組成物を用いたカラーレジスト（No. 11～12）は、アルカリ現像性および密着性に劣っている。

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明によれば、感光性材料として使用するとき、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた硬化性ポリマーを効率よく得ることができる。また、本発明の感光性重合体組成物から形成される硬化塗膜は、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れていることから各種レジスト分野での利用価値が極めて高く、その中でもカラーフィルター用の感光性材料として使用すると、耐溶剤性、基板との密着性および染料の分散性に優れた着色パターンを有するカラーフィルターが得られる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 3 F	7/038	(2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 1
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平10-069081(JP,A)
 国際公開第2012/141000(WO,A1)
 特開2002-169281(JP,A)
 特開平08-041150(JP,A)
 特開平07-025937(JP,A)
 特開2012-193219(JP,A)
 特開2006-267966(JP,A)
 特開平08-224969(JP,A)
 特開2003-344641(JP,A)
 特開2007-092000(JP,A)
 特開平04-363374(JP,A)
 特開2002-025432(JP,A)
 特開2005-242096(JP,A)
 特開2011-236362(JP,A)
 特開平08-123016(JP,A)
 特開平05-281741(JP,A)
 特開2013-040331(JP,A)
 特開2011-221463(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 8 / 0 0 - 8 / 5 0
 C 0 8 F 1 2 / 0 0 - 3 4 / 0 4
 C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
 C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8
 C 0 9 D 4 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)