

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5514566号  
(P5514566)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.		F 1			
<b>G03F</b>	<b>7/075</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/075</b>	<b>511</b>
<b>G03F</b>	<b>7/027</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/027</b>	<b>515</b>
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>501</b>
<b>G02F</b>	<b>1/1339</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G02F</b>	<b>1/1339</b>	<b>500</b>

請求項の数 5 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2010-17769 (P2010-17769)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成22年1月29日 (2010.1.29)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-158513 (P2011-158513A)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(43) 公開日	平成23年8月18日 (2011.8.18)	(72) 発明者	長谷川 真平
審査請求日	平成24年10月4日 (2012.10.4)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	徳永 浩信
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

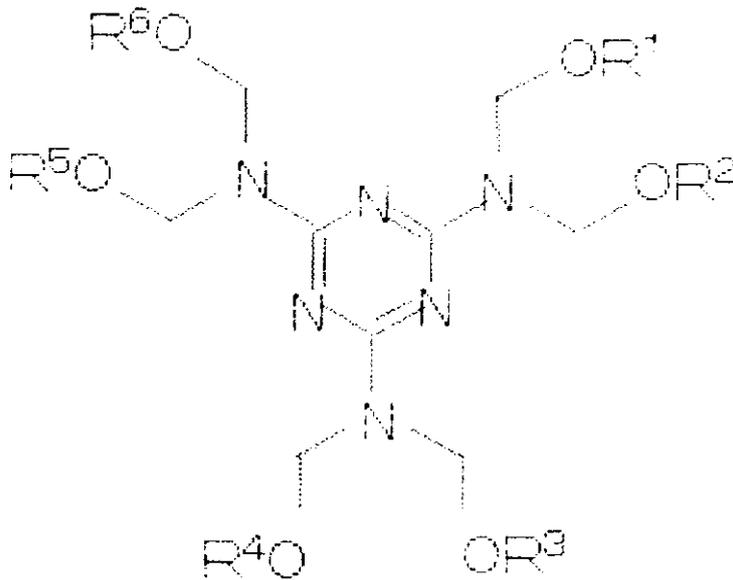
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性エポキシ樹脂(A)、多官能(メタ)アクリレートモノマー(B)、エポキシ基および/またはアルコキシ基を2個以上を分子内に有するカチオン重合性化合物であって下記一般式(1)で表されるカチオン重合性化合物(C1)、光ラジカル重合開始剤(D)、および2個以上の加水分解性アルコキシ基および(メタ)アクリロイル基を有するシロキサン化合物(E)を必須成分として含有するアルカリ現像可能なネガ型の感光性樹脂組成物で、感光性樹脂組成物の(A)~(E)の合計重量に基づく(メタ)アクリロイル基中の炭素-炭素二重結合(C=C)の含有量(mmol/g)が2.8~6.0mmol/gであることを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物(Q)。

## 【化 1】



(1)

10

〔 R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはグリシジル基を表し、アルキル基またはグリシジル基の合計の数は 2 ~ 6 個である。 〕

20

## 【請求項 2】

親水性エポキシ樹脂 (A) が、分子内に 1 個以上の (メタ) アクリロイル基および 1 個以上のカルボキシル基を有する親水性エポキシ樹脂 (A1) である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物 (Q)。

## 【請求項 3】

さらに、酸発生剤 (F) を含有し、感光性樹脂組成物の (A) ~ (F) の合計重量に基づいて、該酸発生剤を 1 ~ 10 重量% 含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感光性樹脂組成物 (Q)。

## 【請求項 4】

感光性樹脂組成物の (A) ~ (E) の合計重量に基づいて、該親水性エポキシ樹脂 (A) を 20 ~ 60 重量%、多官能 (メタ) アクリレートモノマー (B) を 10 ~ 60 重量%、カチオン重合性化合物 (C) を 5 ~ 40 重量%、光ラジカル重合開始剤 (D) を 1 ~ 15 重量%、2 個以上の加水分解性アルコキシ基を有するシロキサン化合物 (E) を 1 ~ 30 重量% 含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の感光性樹脂組成物。

30

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の感光性樹脂組成物を光照射により硬化させて形成されたフォトスペーサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

40

本発明は、光の照射により硬化し、アルカリ現像可能なネガ型の感光性樹脂組成物と、この組成物を用いて形成した液晶セル内のギャップ保持のために設けられるフォトスペーサに関するものである。さらに詳しくは弾性回復特性、および基板との密着性に優れたフォトスペーサに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、液晶表示装置が脚光をあびており、その製造プロセスにおいて感光性樹脂が多用されている。例えば、カラーフィルタ上の画素に相当する部分は、着色顔料分散レジストであり、ブラックマトリクスにもレジストが使用されている。

そのような部分に使用されるレジストとしては、マスクを通して感光すると、光が照射

50

された部分のみが固まり、現像により未露光部が剥離されるいわゆるネガ型レジストが多用されている。

液晶表示装置技術においては、カラーフィルタ側の基板と薄膜トランジスタ(TFT)側の基板の両基板間に液晶層の厚みを保つために、スペーサと呼ばれるガラスや樹脂をセル内部に配置している。

例えば、感光性樹脂を用い、部分的なパターン露光、現像というフォトリソグラフィ法により、所望の位置、例えば、画素間に位置する格子パターン状のブラックマトリクス上に、柱状の樹脂製スペーサを形成する方法が提案されている。このようなスペーサ(以下、フォトスペーサという。)は、画素上に重ならない位置に形成できるので、画素内に液晶とスペーサが混在して生じる光漏れといった表示品質に悪影響を及ぼす問題がなくなり、表示品質の向上が望める。

10

#### 【0003】

一方、近年、LCD(液晶ディスプレイ)製造のためのマザーガラスが大きくなるに従い、従来の液晶流入方法(真空吸引方式)に代わって滴下方式(ODF方式)(ODF: One Drop Fill)が提案されている。ODF方式では、所定量の液晶を基板に滴下した後、基板で挟持することによって液晶を注入するため、従来の液晶流入方法に比べ、工程数および工程時間の短縮が可能である。

#### 【0004】

しかしながら、ODF方式においては、セルギャップから計算して見積もった所定量の液晶を滴下し挟持する際に、面内に微妙な圧力差がかかるため、この悪影響を受けないようにするためにはフォトスペーサ自体が弾性特性を有することが望まれる。

20

すなわち、基板で液晶を挟持するパネル作製時の際にかかる加圧・除荷に対して総変形量と弾性回復特性の高いフォトスペーサが要求される。このような特性を持たないフォトスペーサではパネル作製時に液晶中に気泡が生じることがあり、セルギャップが均一にならずに液晶表示装置としては色むらが目立ってしまう等の不具合が生じる。

#### 【0005】

問題を解決する特性を有するフォトスペーサを形成する材料として、モノマー量を多くすることによって改良する提案がなされている(例えば特許文献1)。

#### 【0006】

しかしながら、上記提案のような多官能モノマーを多く使用した場合、スペーサと基板との密着性が悪化するという問題があった。

30

#### 【0007】

また、近年、LCDの小型化・高精細化が進み、表示品質を保持するために画素サイズが小さくなってきたことから、露光感度、解像度としては、10 $\mu\text{m}$ あるいはそれ以下のサイズでのパターンングが要求されてきている。

併せて、基板とスペーサとの接地面積が小さくなってきたことから、さらなる密着性が要求され、スペーサ径が小さくなってきたことから、さらなる弾性回復特性が要求されてきている。

#### 【0008】

しかしながら、密着性を改善しようとする弾性回復特性が低下することが知られている。

40

#### 【0009】

解像度、露光感度について、パターン形成の際に、露光時の照射光の干渉等による光線の広がりにより、硬化すべき範囲の周辺までが少なからず硬化してしまっており、高解像度のフォトスペーサーが得られないという課題があった。

#### 【0010】

これに対する対策として、光の吸収を抑制する目的で脂環式化合物を使用する(例えば特許文献2)、特定の光ラジカル重合開始剤種を使用する(例えば特許文献3)等の工夫が検討されている。

しかしながら、これらの技術では露光感度が低下してしまうという課題があった。

50

また、スペーサ径の小さい高解像度のフォトスペーサを得ようとするより更なる弾性回復特性が必要とされるが、スペーサ径を小さくすると弾性回復特性が低下してしまうということが知られている。

【0011】

このように、これまで用いられているアルカリ現像可能なネガ型の感光性樹脂組成物について、露光感度、解像度、弾性回復特性および基板への密着性のすべてを満足するものは知られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2002-174812号公報

【特許文献2】特開平06-138659号広報

【特許文献3】特開2002-202597号広報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

そこで、アルカリ現像性が良好で、高感度、高解像度であり、かつ、その硬化物と基板との密着性に優れ、かつ優れた弾性回復特性を有するフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を提供し、さらに、基板との密着性に優れ、かつ優れた弾性回復特性を有するフォトスペーサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

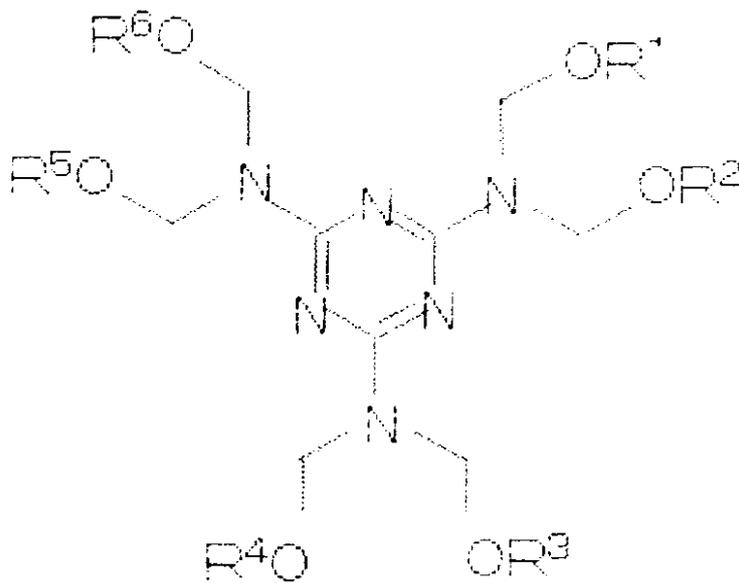
本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、親水性エポキシ樹脂(A)、多官能(メタ)アクリレートモノマー(B)、エポキシ基および/またはアルコキシ基を2個以上を分子内に有するカチオン重合性化合物であって下記一般式(1)で表されるカチオン重合性化合物(C1)、光ラジカル重合開始剤(D)、および2個以上の加水分解性アルコキシ基および(メタ)アクリロイル基を有するシロキサン化合物(E)を必須成分として含有するアルカリ現像可能なネガ型の感光性樹脂組成物で、感光性樹脂組成物の(A)~(E)の合計重量に基づく(メタ)アクリロイル基中の炭素-炭素二重結合(C=C)の含有量(mmol/g)が2.8~6.0 mmol/gであることを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物(Q);およびこれを硬化させて形成された液晶セル内のギャップ保持のために設けられたフォトスペーサである。

10

20

30

## 【化 1】



(1)

10

〔 R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはグリシジル基を表し、アルキル基またはグリシジル基の合計の数は 2 ~ 6 個である。 〕

20

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の感光性樹脂組成物及びそれから得られたフォトスペーサは、以下の効果を奏する。

- ・感光性樹脂組成物は、アルカリ現像性に優れている。
- ・感光性樹脂組成物は、露光感度、解像度に優れている。
- ・フォトスペーサは、基板との密着性に優れ、かつ弾性回復特性に優れている。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本発明のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物 (Q) は、親水性エポキシ樹脂 (A)、多官能 (メタ) アクリレートモノマー (B)、エポキシ基および / またはメトキシ基を 2 個以上を分子内に有するカチオン重合性化合物 (C)、ラジカル重合開始剤 (D)、および 2 個以上の加水分解性アルコキシ基を有するシロキサン化合物 (E) を必須成分として含有し、アルカリ現像性、露光感度、解像度に優れたネガ型のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物 (Q) である。さらに、本発明の感光性樹脂組成物 (Q) は、感光性樹脂組成物の (A) ~ (E) の合計重量に基づく (メタ) アクリロイル基中の炭素 - 炭素二重結合 (C = C) の含有量 (mmol / g) が 2.5 ~ 6.0 mmol / g であり、感光性樹脂組成物 (Q) を硬化させた際に、基板との密着性、および弾性回復特性に優れたフォトスペーサを与えることができる。

40

## 【0017】

なお、本明細書において、「(メタ) アクリレート」の (メタ) を付した表現は「アクリレートまたはメタクリレート」を意味する。

また、「(メタ) アクリロイル基中の炭素 - 炭素二重結合 (C = C) の含有量」は、単に「(メタ) アクリロイル基濃度」と略称することもある。

## 【0018】

以下において、本発明の感光性樹脂組成物の必須構成成分である (A) ~ (E) について、順に説明する。

50

## 【 0 0 1 9 】

本発明における親水性エポキシ樹脂 ( A ) における親水性の指標は H L B により規定され、一般にこの数値が大きいほど親水性が高いことを示す。

親水性エポキシ樹脂 ( A ) の H L B 値は、親水性エポキシ樹脂 ( A ) の樹脂骨格 ( 例えば、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂等 ) によって好ましい範囲が異なるが、好ましくは 4 ~ 1 9、さらに好ましくは 5 ~ 1 8、特に好ましくは 6 ~ 1 7 である。4 以上であればフォトスペーサの現像を行う際に、現像性がさらに良好であり、1 9 以下であれば硬化物の耐水性がさらに良好である。

## 【 0 0 2 0 】

ここでの「 H L B 」とは、親水性と親油性のバランスを示す指標であって、例えば「界面活性剤入門」〔 2 0 0 7 年、藤本武彦著 〕 2 1 2 項に記載されている小田法による計算値として知られているものであり、グリフィン法による計算値ではない。

H L B 値は有機化合物の有機性の値と無機性の値との比率から計算することができる。

$$H L B = 1 0 \times \frac{\text{無機性}}{\text{有機性}}$$

H L B を導き出すための有機性の値及び無機性の値については「界面活性剤入門」〔 2 0 0 7 年、藤本武彦著 〕 2 1 3 頁に記載の表の値を用いて算出できる。

## 【 0 0 2 1 】

また、親水性エポキシ樹脂 ( A ) の溶解度パラメーター ( 以下、 S P 値という。 ) は、好ましくは 7 ~ 1 4、さら好ましくは 8 ~ 1 3、特に好ましくは 1 1 ~ 1 3 である。7 以上であるとさらに現像性が良好に発揮でき、1 4 以下であると硬化物の耐水性がさらに良好である。

本発明における S P 値は、 F e d o r s らが提案した下記の文献に記載の方法によって計算されるものである。

「 P O L Y M E R E N G I N E E R I N G A N D S C I E N C E , F e b r u a r y , 1 9 7 4 , V o l . 1 4 , N o . 2 , R o b e r t F . F e d o r s . ( 1 4 7 ~ 1 5 4 頁 ) 」

## 【 0 0 2 2 】

親水性エポキシ樹脂 ( A ) の親水性は、ポリマーの側鎖および / または末端に親水基を有することによって発揮される。

## 【 0 0 2 3 】

親水性エポキシ樹脂 ( A ) が有する親水基としては、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、エポキシ基、ポリエーテル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、燐酸基、燐酸エステル基等が挙げられる。これらの親水基のうち、アルカリ現像性の観点から、カルボキシル基、エポキシ基、スルホン酸基、および燐酸基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシル基である。

## 【 0 0 2 4 】

前述のように親水性エポキシ樹脂 ( A ) は、現像性の観点からカルボキシル基を有することが好ましい。

カルボキシル基の含有量は酸価で示される。親水性エポキシ樹脂 ( A ) の酸価は、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g、さらに好ましくは 1 5 ~ 3 0 0 m g K O H / g、特に好ましくは 2 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g である。1 0 m g K O H / g 以上であると、現像性がさらに良好に発揮されやすく、5 0 0 m g K O H / g 以下であれば硬化物の耐水性がさらに良好に発揮できる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明における酸価はアルカリ性滴定溶液を用いた指示薬滴定法により測定できる。方法は以下の通りである。

( i ) 試料約 1 g を精秤して三角フラスコに入れ、続いて中性メタノール・アセトン溶液 [ アセトンとメタノールを 1 : 1 ( 容量比 ) で混合したもの ] を加え溶解する。

( i i ) フェノールフタレイン指示薬数滴を加え、0 . 1 m o l / L 水酸化カリウム滴定用溶液で滴定する。指示薬の微紅色が 3 0 秒続いたときを中和の終点とする。

10

20

30

40

50

( i i i ) 次式を用いて決定する。

$$\text{酸価 ( KOH mg / g )} = ( A \times f \times 5 . 6 1 ) / S$$

ただし、A は 0 . 1 m o l / L 水酸化カリウム滴定用溶液の m L 数、f は 0 . 1 m o l / L 水酸化カリウム滴定用溶液の力価、S は試料採取量 ( g ) [ 但し、試料が溶剤を含む場合は溶剤を除いた量 ( g ) ] を表す。

【 0 0 2 6 】

親水性エポキシ樹脂 ( A ) としては、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物の光硬化反応性の観点から、さらに分子内に 1 個以上の ( メタ ) アクリロイル基とカルボキシル基を有する親水性エポキシ樹脂 ( A 1 ) が好ましいが、特に限定されるわけではない。

【 0 0 2 7 】

( A 1 ) の H L B 値は、好ましくは 4 ~ 1 4、さらに好ましくは 5 ~ 1 3、特に好ましくは 6 ~ 1 2 である。( A 1 ) の H L B が 4 以上であれば、現像性が良好に発揮できる。

【 0 0 2 8 】

分子内に 1 個以上の ( メタ ) アクリロイル基とカルボキシル基を有する親水性エポキシ樹脂 ( A 1 ) の好ましい製造法は、原料のエポキシ樹脂 ( A 1 〇 ) 中のエポキシ基に、( メタ ) アクリロイル基含有モノカルボン酸 ( a ) を反応させてエポキシ基を開環させて水酸基を生成させ、この ( A 1 〇 ) の ( メタ ) アクリル酸付加物の水酸基の一部に多価カルボン酸もしくは多価カルボン酸無水物 ( e ) を反応させる方法である。

【 0 0 2 9 】

エポキシ樹脂 ( A 1 〇 ) としては、脂肪族エポキシ樹脂 [ 例えばエポトート Y H - 3 0 0、P G - 2 0 2、P G - 2 0 7 ( いずれも東都化成社製 ) 等 ] や脂環式エポキシ樹脂 [ 例えば C Y - 1 7 9、C Y - 1 7 7、C Y - 1 7 5 ( いずれも旭化成エポキシ社製 ) など ] や芳香族エポキシ樹脂 [ 例えば、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノール A エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、グリシジル変性ポリビニルフェノール等 ] が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、硬化性の観点から、芳香族エポキシ樹脂である。

【 0 0 3 0 】

前記 ( A 1 ) の製造に使用される ( メタ ) アクリロイル基含有モノカルボン酸 ( a ) としては、アクリル酸およびメタクリル酸が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

( A 1 ) の製造に使用される多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物 ( e ) としては、不飽和多価カルボン酸およびそれらの無水物、並びに飽和多価 ( 2 ~ 6 価 ) カルボン酸 ( 例えばシュウ酸、コハク酸、フタル酸、アジピン酸、ドデカン二酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸等の脂肪族飽和多価カルボン酸 ; テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸 )、それらの無水物 ( 例えば、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、ペンタデセニル無水コハク酸、オクタデセニル無水コハク酸等の脂肪族飽和多価カルボン酸無水物 ; 無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物 ) 等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、反応性及び現像性の観点から、飽和多価カルボン酸無水物である。

【 0 0 3 2 】

前述の ( A 1 ) の製造における、( メタ ) アクリロイル基含有モノカルボン酸 ( a ) / ( A 1 〇 ) の仕込み重量比は、好ましいのは ( A 1 ) の ( メタ ) アクリロイル基の濃度が 1 . 0 m m o l / g 以上となるような仕込み重量比である。アクリロイル基含有モノカルボン酸 / ( A 1 〇 ) の重量比は上記の観点から、好ましくは 0 . 0 7 2 以上 / 1、さらに好ましくは 0 . 0 7 9 ~ 0 . 7 2 / 1 である。また、メタクリロイル基モノカルボン酸の

10

20

30

40

50

重量比は上記の観点から、好ましくは0.092以上/1、さらに好ましくは0.10~0.92/1である。

【0033】

前述の(A1<sub>0</sub>)と(メタ)アクリロイル基含有モノカルボン酸(a)の反応における反応温度は、特に限定されないが、好ましくは70~110である。また、反応時間は、特に限定されないが、好ましくは5~30時間である。また、必要により触媒(例えば、トリフェニルホスフィンなど)およびラジカル重合禁止剤(ヒドロキノン、p-メトキシフェノール等)を用いてもよい。

【0034】

また、前述の(A1<sub>0</sub>)の(メタ)アクリル酸付加物の重量に対する、多価カルボン酸もしくは多価カルボン酸無水物(e)の仕込み当量は、(A1)の酸価が、好ましくは10~500mg KOH/gとなるような(e)の仕込み当量であり、例えば、(e)が2価カルボン酸もしくはその無水物である場合、(e)の仕込み当量/(A1<sub>0</sub>)の(メタ)アクリル酸付加物の重量は、上記の観点から、好ましくは0.18~8.9ミリ当量/g、さらに好ましくは0.53~7.1ミリ当量/gである。

10

【0035】

原料の(A1<sub>0</sub>)の(メタ)アクリル酸付加物と(e)との反応における反応温度は、特に限定されないが、好ましくは70~110である。また、反応時間は、特に限定されないが、好ましくは3~10時間である。

【0036】

20

前述の(A1)の数平均分子量(以下、Mnという。)は、感光性樹脂組成物としての光硬化反応性と現像性の観点から、通常500~3,000、好ましくは1,000~2,800、特に好ましくは1,500~2,500である。

【0037】

なお、MnはGPC測定機器(HLC-8120GPC、東ソー(株)製)、カラム(TSKgel GMHXL2本+TSKgel Multipore HXL-M、東ソー(株)製)を用いて、GPC法により測定されるポリスチレン換算の値として求めた。

【0038】

感光性樹脂組成物(Q)の(A)~(E)の合計重量に基づく(A)の含有量は、通常10~70重量%、好ましくは20~60重量%、特に好ましくは30~50重量%である。この範囲であるとアルカリ現像性および基板との密着性が良好に発揮でき、硬化物の耐水性および耐溶剤性も良好に発揮できる。

30

【0039】

本発明の多官能(メタ)アクリレートモノマー(B)としては、公知の多官能(メタ)アクリレートモノマーであれば、とくに限定されずに用いられ、2官能(メタ)アクリレート(B1)、3官能(メタ)アクリレート(B2)、4~6官能(メタ)アクリレート(B3)、およびこれらを2種以上含有する混合物が挙げられる。

【0040】

2官能(メタ)アクリレート(B1)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、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)

40

50

アクリレート、OH基含有両末端エポキシアクリレート等が挙げられる。

これら(B1)のうち、硬化物と基板との密着性向上の観点から、ポリプロピレングリコールジアクリレート、OH基含有両末端エポキシアクリレートが好ましい。

【0041】

3官能(メタ)アクリレート(B2)としては、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのカルボン酸変性のトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これら(B2)のうち、感光性樹脂組成物としての光硬化反応性の観点から、ペンタエリスリトールトリアクリレート、およびペンタエリスリトールのカルボン酸変性のトリアクリレートが好ましく、基板との密着性と現像性を向上する観点から、カルボン酸変性のトリアクリレートがさらに好ましい。

10

【0042】

4~6官能(メタ)アクリレート(B3)としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、これらのアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート、これらのカルボン酸変性のポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これら(B3)のうち、感光性樹脂組成物としての光硬化反応性の観点から、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ペンタアクリレート、カルボン酸変性のジペンタエリスリトールペンタアクリレート、およびプロピレン付加物のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましく、基板との密着性と現像性を向上する観点から、カルボン酸変性のジペンタエリスリトールペンタアクリレートがさらに好ましい。

20

【0043】

多官能(メタ)アクリレートモノマー(B)のうち好ましいものは、(B2)および(B3)であり、さらに好ましいものは(A)との相溶性の観点から後述の親水基を含有するもの及びそれと親水基を含有しないものとの混合物である。特に好ましくはジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびカルボン酸変性のジペンタエリスリトールペンタアクリレート、並びにこれらの併用である。

30

市場から容易に入手できる(B)としては、例えば、アロニックスM-403(東亜合成(株)製:ペンタエリスリトールトリアクリレート)、ライトアクリレートPE-3A(共栄社化学(株)製:ペンタエリスリトールトリアクリレート)、ネオマーDA-600(三洋化成工業(株)製:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物)等が挙げられる。

【0044】

多官能(メタ)アクリレートモノマー(B)のうち、親水基を含有する多官能(メタ)アクリレートモノマー(B)が有する親水基としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、ポリエーテル基、スルホン酸基、燐酸基等が挙げられる。これらの親水基のうち、水酸基、カルボキシル基、およびポリエーテル基が好ましく、さらに好ましくは水酸基である。

40

【0045】

また、本発明における(B)は、前述の(B1)~(B3)以外に、感光性アクリルオリゴマー(B4)を併用してもよい。

感光性アクリルオリゴマー(B4)としては、Mnが1,000以下であって、1分子中に2個以上のアクリロイル基を有するウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等が挙げられる。

【0046】

50

(B)中の(B4)の含有量は好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。

【0047】

感光性樹脂組成物(Q)の(A)~(E)の合計重量に基づく(B)の含有量は、通常5~80重量%、好ましくは10~60重量%、特に好ましくは30~60重量%である。この範囲であると弾性回復特性が良好に発揮でき、現像性も良好に発揮できる。

【0048】

本発明において感光性樹脂組成物(Q)中の成分として含まれるカチオン重合性化合物(C)としては、エポキシ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる1種または2種以上の反応性官能基を分子内に2個以上有する化合物である。

すなわち、カチオン重合性化合物(C)はエポキシ基を少なくとも2個以上、アルコキシ基を2個以上、またはエポキシ基1個以上とアルコキシ基1個以上を分子内に有する。

【0049】

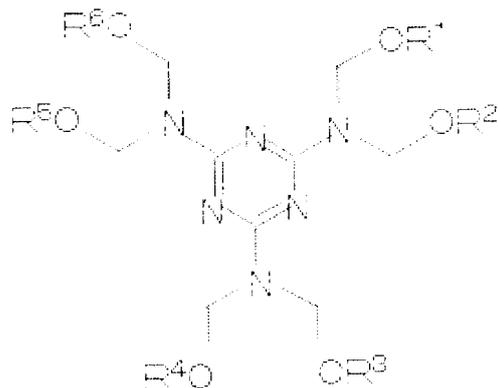
カチオン重合性化合物(C)中のエポキシ基同士の反応またはアルコキシ基同士の重縮合反応といったカチオン性の反応による架橋が起こることで、高密着性と高弾性回復特性が発現する。また、エポキシ基とアルコキシ基との反応による架橋、エポキシ基またはアルコキシ基と親水性エポキシ樹脂(A)中の親水基との反応による架橋で、密着性および弾性回復特性のさらなる向上に効果があるものと推察される。

【0050】

このようなカチオン重合性化合物(C)としては、下記一般式(1)で表わされるメラミン誘導体(C1)、脂肪族カチオン重合性化合物(C2)、芳香環を有するカチオン重合性化合物(C3)、脂環式構造を有するカチオン重合性化合物(C4)などが挙げられるが、前述のようにエポキシ基および/またはアルコキシ基を分子内に合計2個以上有する公知の化合物であれば、とくに限定されずに用いられる。

【0051】

【化1】



(1)

【0052】

[R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、またはグリシジル基を表し、アルキル基またはグリシジル基の合計の数は2~6個である。]

【0053】

上記一般式(1)で表わされる化合物中のR<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>としては、硬化性および弾性回復特性の観点から、好ましくは炭素数1~3のアルキル基、およびグリシジル基であり、さらに好ましくは、炭素数1~2のアルキル基である。

【0054】

上記一般式(1)で表されるメラミン誘導体(C1)としては、例えば、メチロール化メラミンのメチロール基の一部又は全部を炭素数1~8の1価アルコール[例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、

n - ブチルアルコール、i - ブチルアルコール、2 - エチルブタノール、および2 - エチルヘキサノール]で、エーテル化した部分エーテル化又はフルエーテル化メラミン樹脂が挙げられる。

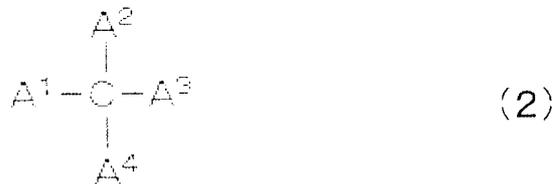
これらは、メチロール基がすべてエーテル化されているか、又は部分的にエーテル化され、メチロール基が残存しているものも使用できる。メチルエーテル化メラミン、エチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミン等のアルキルエーテル化メラミンが挙げられる。これらのなかで、メチルエーテル化メラミンが硬化性の観点から好ましい。

【0055】

脂肪族カチオン重合性化合物(C2)としては、例えば、Mn1, 000以下の脂肪族エポキシ化合物[例えば、脂肪族アルコールまたはこれらのアルキレンオキシド(以下、A0と略記する。)付加物のポリグリシジルエーテル(以下、グリシジルエーテルはGEと略記する。)、炭素数8~24の脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル(以下、グリシジルエステルはGSと略記する。)、グリシジル(メタ)アクリレートのホモポリマー、およびグリシジル(メタ)アクリレートとその他のビニルモノマーとのコポリマー]、アルコキシ基およびエポキシ基を合計5官能以上有する脂肪族カチオン重合性化合物[例えば、ジペンタエリスリトールトリアルコキシのトリGE、ジペンタエリスリトールペンタアルコキシ]、および下記一般式(2)で表される化合物(C21)が挙げられる。

【0056】

【化2】



【0057】

式(2)中、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子または-CH<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>を表す。

この-CH<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>基中のR<sup>7</sup>は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、またはグリシジル基を表し、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>中に含まれるR<sup>7</sup>は同一であっても異なってもよい。

【0058】

代表的な脂肪族エポキシ化合物としては、例えばエチレンジGE、ブチレンジGE、ヘキシルジGE、1,4-ブタンジオールジGE、1,6-ヘキサジオールジGE、水素添加ビスフェノールAジGE、グリセリンのトリGE、トリメチロールプロパンのトリGE、ソルビトールのテトラGE、ペンタエリスリトールのペンタGE、ジペンタエリスリトールのヘキサGE、ジペンタエリスリトールのペンタGE、ポリエチレングリコールのジGE、ポリプロピレングリコールのジGE、脂肪族多価アルコール(プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等)のA0付加物のポリGE、炭素数8~24の脂肪族長鎖二塩基酸のジGS、高級脂肪酸のポリGS、およびエポキシ化大豆油が挙げられる。

【0059】

上記一般式(2)で表される化合物(C21)中のA<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または-CH<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>を表し、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>のうち-CH<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>の数は2~4個である。

さらにこのR<sup>7</sup>は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、またはグリシジル基を表す。A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>中のR<sup>7</sup>は同一であっても異なってもよい。硬化性および弾性回復特性の観点から、-CH<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>であることが好ましい。

また、硬化性および弾性回復特性のさらなる向上の観点から、R<sup>7</sup>はアルキル基、またはグリシジル基であることが好ましく、グリシジル基であることが特に好ましい。

化合物(C 2 1)が架橋剤として働くためには、グリシジル基とアルコキシ基の合計が少なくとも2個以上必要であり、 $-CH_2OR^7$ 基の2~4個の $R^7$ のうち、アルキル基またはグリシジル基の合計の数は2~4個必要である。

【0060】

$R^7$ としては、硬化性および弾性回復特性の観点から、好ましくは炭素数1~3のアルキル基、およびグリシジル基、さらに好ましくは、炭素数1~2のアルキル基、およびグリシジル基、貯蔵安定性の観点から特に好ましくはグリシジル基である。

【0061】

一般式(2)で表される代表的な化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールまたはグリセリンの水酸基の一部又は全部を炭素数1~8の1価アルコール[例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、および2-エチルヘキサノール]および/またはグリシジル化合物[例えば、エピクロロヒドリン]で、エーテル化した部分エーテル化又はフルエーテル化した化合物が挙げられる。

【0062】

これらは、水酸基がすべてエーテル化されているか、又は部分的にエーテル化され、水酸基が残存しているものも使用できる。例えば、メチルエーテル化グリセリン、グリシジルエーテル化ペンタエリスリトール、グリシジルエーテル化グリセリン等のアルキルエーテル化またはグリシジルエーテル化ペンタエリスリトール、およびアルキルエーテル化またはグリシジルエーテル化グリセリンが挙げられる。これらのなかで、グリシジルエーテル化ペンタエリスリトールが硬化性の観点から好ましい。

【0063】

芳香環を有するカチオン重合性化合物(C 3)としては、例えば、少なくとも1個の芳香環を有するフェノール、またはそのアルキレンオキシド(以下、AOと略記する。)付加物の(ポリ)グリシジルエーテル[フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびこれらのAO付加物の(ポリ)グリシジルエーテル等]、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-、p-、m-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、および炭素数1~8のアルコキシ基を有するジアルコキシベンゼンが挙げられる。

【0064】

脂環式構造を有するカチオン重合性化合物(C 4)としては、C 7以上かつM n 1, 5 0 0以下の指環式エポキシ化合物[例えば、少なくとも1個のシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキシド含有化合物またはシクロペンテンオキシド含有化合物]、および炭素数1~8のアルコキシ基を有する指環式炭化水素[例えばジエトキシシクロヘキサン、ジt-ブトキシシクロヘキサン、ジオクトキシシクロペンタン]が挙げられる。

脂環式エポキシ化合物としては、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、およびエチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)が挙げられる。

【0065】

これらのカチオン重合性化合物(C 1)~(C 4)の中で、現像性、硬化性、弾性回復特性および密着性の観点から、好ましくは、ジペンタエリスリトールのヘキサGE、上記

10

20

30

40

50

一般式(1)で表される化合物(C1)および上記一般式(2)で表される化合物(C21)であり、さらに好ましくは化合物(C1)および化合物(C21)であり、特に好ましくは化合物(C1)である。

【0066】

感光性樹脂組成物(Q)の(A)~(E)の合計重量に基づく(C)の含有量は、通常5~60重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%である。この範囲であると弾性回復特性および基板との密着性が良好に発揮でき、現像性も良好に発揮できる。

【0067】

光ラジカル重合開始剤(D)としては、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート、イソプロピルチオキサントン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、tert-ブチルアントラキノン、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、ベンゾインプロピルエーテル、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、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-クロロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、ミヒラーズケトン、ベンジル-2,4,6-(トリハロメチル)トリアジン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1,5-ビス(9-アクリジニル)ペンタン、1,3-ビス(9-アクリジニル)プロパン、ジメチルベンジルケタール、トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、トリプロモメチルフェニルスルホンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、およびこれらの混合物が挙げられる。

合成の容易さの観点から、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンが好ましく、反応性の観点から2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノンがさらに好ましい。

【0068】

(D)は、市販のものが容易に入手することができ、例えば2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノンとしては、イルガキュア907、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンとしては、イルガキュア369(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)等が挙げられる。

【0069】

感光性樹脂組成物(Q)の(A)~(E)の合計重量に基づく(D)の含有量は、1~15重量%が好ましく、さらに好ましくは3~12重量%、特に好ましくは5~10重量%である。1重量%以上であれば硬化反応性および弾性回復特性がさらに良好に発揮でき、15重量%以下であれば光露光時のマスク汚れの低減および相溶性がさらに良好に発揮できる。

【0070】

2個以上の加水分解性アルコキシ基を有するシロキサン化合物(E)は、例えば一般式(3)で表されるシラン化合物(E1)を必須構成単量体とし、そのアルコキシ基[一般式(3)中のOR<sup>10</sup>]の一部が縮合反応して高分子化した縮合物が挙げられるが、それ以外の化学構造を有する加水分解性アルコキシ基を有するシロキサン化合物であってもよ

10

20

30

40

50

い。

なお、ここでいう「加水分解性アルコキシ基」とは、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が挙げられる。

一方、フェノキシ基は一般に加水分解しない。

【0071】

【化3】



10

【0072】

式(3)中、 $R^8$  は、(メタ)アクリロイルアルキル基、グリシドキシアルキル基、メルカプトアルキル基、およびアミノアルキル基(アルキル基の炭素数は 1 ~ 6) からなる群から選ばれる 1 種以上の有機基である。また、 $R^9$  は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族飽和炭化水素基または炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、 $R^{10}$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 $m$  は 0 または 1 である。

20

【0073】

式(3)中の $R^8$  は、(メタ)アクリロイルアルキル基、グリシドキシアルキル基、メルカプトアルキル基、およびアミノアルキル基からなる群から選ばれる 1 種以上の有機基であり、そのアルキル基部分の炭素数は 1 ~ 6 である。

ここで、炭素数は 1 ~ 6 のアルキル基部分を  $-R^{11}-$  または  $-R^{13}-$  で表すと、(メタ)アクリロイルアルキル基は下記一般式(4)；グリシドキシアルキル基は下記一般式(5)；メルカプトアルキル基は  $-R^{11}-SH$ ；アミノアルキル基は  $-R^{11}-NH_2$  で表される。

【0074】

【化4】



30

【0075】

式(4)中の $R^{12}$  は水素原子またはメチル基である。

40

【0076】

【化5】



【0077】

50

一般式(3)において、 $R^8$ 中に(メタ)アクリロイルアルキル基を有するシラン化合物の具体例としては、 $m$ が0または1の以下の化合物等が挙げられる。

$m$ が0、すなわちアルコキシ基を3個有する3官能シラン化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0078】

$m$ が1、すなわちアルコキシ基を2個有する3官能シラン化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0079】

$R^8$ 中にグリシドキシアルキル基を有するシラン化合物の具体例としては、 $m$ が0または1の以下の化合物等が挙げられる。

$m$ が0、すなわちアルコキシ基を3個有する3官能シラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0080】

$m$ が1、すなわちアルコキシ基を2個有する3官能シラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0081】

$R^8$ 中にメルカプトアルキル基を有するシラン化合物の具体例としては、 $m$ が0または1の以下の化合物等が挙げられる。

$m$ が0、すなわちアルコキシ基を3個有する3官能シラン化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0082】

$m$ が1、すなわちアルコキシ基を2個有する3官能シラン化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

30

【0083】

$R^8$ 中にアミノアルキル基を有するシラン化合物の具体例としては、 $m$ が0または1の以下の化合物等が挙げられる。

$m$ が0、すなわちアルコキシ基を3個有する3官能シラン化合物としては、N-2アミノエチル-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2アミノエチル-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0084】

$m$ が1、すなわちアルコキシ基を2個有する3官能シラン化合物としては、N-2アミノエチル-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2アミノエチル-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

40

【0085】

$R^8$ はこのシラン化合物(E1)の縮合反応工程では反応せずに、縮合反応後もシロキサン化合物(E)中に残存し、本発明の感光性樹脂組成物が露光時または熱硬化する際の硬化反応に寄与する官能基である。

$R^8$ として好ましいものは硬化性の観点から(メタ)アクリロイルアルキル基およびグリシドキシアルキル基である。

【0086】

50

式(3)中の $R^9$ は、炭素数1~12の脂肪族飽和炭化水素基、脂環式飽和炭化水素基、または炭素数6~12の芳香族炭化水素基を表す。そして、その個数 $m$ は0または1である。

## 【0087】

$R^9$ のうち、脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖アルキル基、分岐アルキル基が挙げられる。

直鎖アルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -オクチルおよび $n$ -ドデシル基およびこれらの重水素置換体；分岐アルキル基としてはイソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチルおよび2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

## 【0088】

脂環式飽和炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、およびメチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

## 【0089】

$R^9$ のうち、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基およびアルキルアリール基等が挙げられる。

アリール基としてはフェニル、ピフェニル、ナフチル基およびこれらの重水素、フッ素もしくは塩素の各置換体；アラルキル基としてはトリル、キシリル、メシチルおよびこれらの重水素、フッ素もしくは塩化物；並びに、アルキルアリール基としてはメチルフェニルおよびエチルフェニル基等が挙げられる。

## 【0090】

$R^9$ のうち好ましいのは硬化反応性の観点から直鎖アルキル基、分岐アルキル基およびアリール基、さらに好ましいのは直鎖アルキル基およびアリール基、特に好ましいのはメチル基、エチル基、フェニル基およびこれらの併用である。

## 【0091】

式(3)中の $R^{10}$ 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、 $n$ -ブチル基および*sec*-ブチル基等が挙げられ、好ましいのは熱硬化反応性の観点からメチル基およびエチル基である。

Si原子に結合するOR<sup>10</sup>基の数は(3-m)個であって、具体的には3または2個である。

## 【0092】

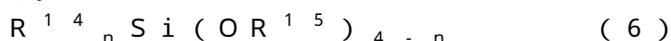
一般式(3)で表されるシラン化合物(E1)のうち、硬化反応性の観点から好ましいのは、一般式(3)における $R^8$ が(メタ)アクリロイルアルキル基またはグリシドキシアルキル基を有するシラン化合物である。さらに好ましいのは、アルコキシ基を3個有する(メタ)アクリロイロキシアルキル基含有3官能シラン化合物、およびアルコキシ基を3個有するグリシドキシアルキル基含有3官能シラン化合物であり、特に好ましいのは、3-アクリロイロキシプロピルトリメトキシシランおよび3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

## 【0093】

2個以上の加水分解性アルコキシ基を有するシロキサン化合物(E)としては、一般式(3)で表されるシラン化合物(E1)のみからなる単独縮合重合体、並びに(E1)および(E1)と共縮合可能な1種類以上の他のシラン化合物の共縮合体が挙げられる。

## 【0094】

このような他のシラン化合物としては、一般式(6)で表されるシラン化合物が挙げられる。



式(6)中、 $R^{14}$ は炭素数1~12の脂肪族飽和炭化水素基または炭素数6~12の芳香族炭化水素基であり、 $R^{15}$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $n$ は0~2の整数である。

## 【0095】

$R^{14}$ のうち好ましいのは直鎖アルキル基、分岐アルキル基およびアリール基、さらに

10

20

30

40

50

好ましいのは直鎖アルキル基およびアリール基、特に好ましいのはメチル基、エチル基、フェニル基およびこれらの併用である。

R<sup>15</sup>として好ましいのはメチル基およびエチル基である。

【0096】

一般式(6)において、nが0、すなわちアルコキシ基を4個有する4官能シラン化合物としては、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシラン等が挙げられる。

nが1、すなわちアルコキシ基を3個有する3官能シラン化合物としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

nが2、すなわちアルコキシ基を2個有する2官能シラン化合物としては、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシランおよびフェニルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

ポリシロキサン(E)の均一なネットワークの形成の観点から、これらのうち好ましくは、nが1、すなわち3官能シラン化合物である。

【0097】

他のシラン化合物の仕込み割合は、硬化反応性の観点から好ましくは(E1)1モルに対し、他のシラン化合物の合計が0.1~6.0モル、さらに好ましくは、0.2~4.0モルが良好である。

【0098】

シロキサン化合物(E)は、例えば、乾燥雰囲気下で、シラン化合物(E1)および必要により使用される他のシラン化合物中に所定量の水および必要により触媒を攪拌しながら20~100で約10分~60分かけて滴下し、その後副生するアルコールの沸点以下の温度(例えば0~150)で1~12時間かけて熟成することにより縮合反応して得ることができる。

【0099】

縮合反応において添加する水の量をXモル、シラン化合物(E1)および他のシラン化合物中のアルコキシ基のモル数をYとした場合、X/Yが小さすぎると縮合物の収量と分子量が低下する。一方、X/Yが大きすぎる場合は分子量が大きくなりすぎて保存安定性が低下する傾向にある。このことから、0.1 < X/Y < 5の範囲、好ましくは0.3 < X/Y < 3の範囲で行うことが好ましい。添加する水は通常イオン交換水または蒸留水を用いる。また、分子量調整の目的で1個のアルコキシ基を有するシラン化合物を添加することもできる。1個のアルコキシ基を有するシラン化合物としては、例えばフェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシランが挙げられる。

【0100】

縮合反応の触媒としては蟻酸、酢酸、蔞酸、乳酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、フタル酸、ピロメリット酸、p-トルエン sulfon酸、メタン sulfon酸、トリフルオロ酢酸およびトリフルオロメタン sulfon酸などの1価、2価または3価の有機酸；塩酸、リン酸、硝酸、フッ酸、臭素酸、塩素酸および過塩素酸などの無機酸；アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類水酸化物、第4級アルキルアンモニウムの水酸化物や炭酸塩および1~3級アミン類などのアルカリ塩；第4級アルキルアンモニウムハロゲン化物；次亜塩素酸ナトリウム；スズ、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウムおよび硼素などのケイ素以外の金属のアルコキシドおよびそれらのキレート錯体；などをあげることができ、この中で有機酸、無機酸、金属アルコキシド、金属アルコキシドのキレート化合物など酸性触媒が好ましく、有機酸が特に好ましい。

【0101】

触媒の添加量はシラン化合物(E1)および他のシラン化合物の合計100重量部に対して、0.0001~10重量部、好ましくは、0.001~1重量部である。触媒の添加方法は特に規定されないが好ましくは水溶液として加える。また、好ましい反応温度は20~100である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 2 】

ポリシロキサン ( E ) は、相溶性及び硬化物の弾性回復特性の観点から、多官能 ( メタ ) アクリレートモノマー ( B ) との S P 値の差が好ましくは - 2 . 0 ~ 2 . 0、さらに好ましくは 0 ~ 1 . 9、特に好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 9、とりわけ好ましくは 1 ~ 1 . 8 5 である。

( E ) の S P 値は、前述の多官能 ( メタ ) アクリレートモノマー ( B ) の S P 値との差を - 2 . 0 ~ 2 . 0 に設定し易いという観点から、好ましくは 7 . 0 ~ 1 3 . 0、さらに好ましくは 8 . 0 ~ 1 2 . 0、特に 8 . 0 ~ 1 1 . 0、とりわけ 8 . 0 ~ 1 0 . 5 である。

## 【 0 1 0 3 】

感光性樹脂組成物 ( Q ) の ( A ) ~ ( E ) の合計重量に基づく ( E ) の含有量は、通常 1 ~ 4 0 重量 % が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 3 0 重量 %、特に好ましくは 5 ~ 3 0 重量 % である。この範囲であると弾性回復特性および基板との密着性がさらに良好に発揮でき、相溶性もさらに良好に発揮できる。

## 【 0 1 0 4 】

ポリシロキサン ( E ) の M n は、フォトスペーサとなったときの弾性回復特性と基板との密着性の観点から、好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0、さらに好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0、特に好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 である。

## 【 0 1 0 5 】

感光性樹脂組成物の ( A ) ~ ( E ) の合計重量に基づく ( メタ ) アクリロイル基中の炭素 - 炭素二重結合 ( C = C ) の含有量 ( m m o l / g ) が、通常 2 . 5 ~ 6 . 0 m m o l / g であり、好ましくは 2 . 5 ~ 5 . 0 m m o l / g、さらに好ましくは 2 . 8 ~ 4 . 5 m m o l / g、特に好ましくは 3 . 0 ~ 4 . 0 m m o l / g である。3 . 0 m m o l / g 以上であれば弾性回復特性を良好に発揮でき、4 . 0 m m o l / g 以下であれば基板との密着性がさらに良好に発揮できる。また、6 . 5 m m o l / g 以上の場合、弾性回復率はさらに向上するが、密着性が低下する問題があり、2 . 0 m m o l / g 以下の場合、密着性はさらに向上するが、弾性回復率が低下する問題がある。

## 【 0 1 0 6 】

ここで、本発明における ( メタ ) アクリロイル基中の炭素 - 炭素二重結合の含有量 ( m m o l / g ) とは、本発明の感光性樹脂組成物 ( Q ) 中のアクリロイル基またはメタアクリロイル基に起因する炭素 - 炭素二重結合 ( C = C ) の含有量 ( m m o l / g ) を指す。

## 【 0 1 0 7 】

この二重結合の濃度は、( メタ ) アクリロイル基の二重結合へのアミンの付加反応 ( マイケル付加 ) を利用した滴定法により測定できる。

具体的な測定法は以下の通りである。

## 【 0 1 0 8 】

( 1 ) 試料約 1 g を精秤して三角フラスコに入れ、続いてアセトン約 1 0 m l を加え溶解する。

( 2 ) モルホリン標準液 [ ホルモリンとメタノールを 1 : 4 ( 容量比 ) で混合したもの ] 1 0 m l を加え、さらに、5 0 % 酢酸標準液 [ 酢酸とイオン交換水を 1 : 1 ( 容量比 ) で混合したもの ] 1 . 5 m l を加えてよく振動した後、室温で 1 5 分間放置する。

( 3 ) アセトニトリル 1 5 m l 及び無水酢酸 1 0 m l を上記三角フラスコに加えよく振る。

( 4 ) 記録式自動滴定装置を用いて、0 . 5 m o l / L の酢酸・メタノール滴定用溶液を用いて滴定する。

( 5 ) 同時に空試験を実施し、下式にて算出する。

## 【 0 1 0 9 】

$$\text{二重結合濃度 ( m m o l / g )} = f \times ( A - B ) / 2 S$$

ただし、A は試料の滴定に要した 0 . 5 m o l / L の酢酸・メタノール滴定用溶液の m l 数、B は空試験に要した 0 . 5 m o l / L の酢酸・メタノール滴定用溶液の m l 数、f

10

20

30

40

50

は  $0.5 \text{ mol/L}$  の酢酸・メタノール滴定用溶液の力価、 $S$  は試料採取量 (g) [ 試料が溶剤を含む場合は溶剤を除いた量 (g) ] を表す。

【0110】

さらに、感光性樹脂組成物 (Q) 中の水酸基濃度が高いほど、感光性樹脂組成物 (Q) の硬化物と基板との密着性がさらに良好に発揮できる。

密着性向上の観点から、感光性樹脂組成物の (A) ~ (E) の合計重量に基づく水酸基濃度が、 $1.5 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$  が好ましく、 $2.0 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$  がさらに好ましく、 $2.5 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$  が特に好ましい。この範囲であると、感光性樹脂組成物 (Q) の硬化物と基板との密着性および耐水性をさらに良好に発揮することができる。

10

【0111】

この水酸基濃度 (mmol/g) とは、本発明の感光性樹脂組成物 (Q) 中の水酸基の含有量 (mmol/g) を指す。

この水酸基としては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基内の水酸基、スルホン酸基内の水酸基、燐酸基内の水酸基等が挙げられる。これらの水酸基のうち、アルコール性水酸基、およびカルボキシル基内の水酸基が好ましく、さらに好ましくはアルコール性水酸基である。

【0112】

この水酸基濃度は、水酸基と無水フタル酸との脱水縮合反応を利用した無水フタル酸法 (JIS K 1557 準拠) により得られる水酸基価から算出することで測定することができる。

20

具体的な測定法は以下の通りである。

【0113】

(i) 試料約 1 g を精秤して三角フラスコに入れ、アセチル化剤 [ 無水フタル酸とピリジン を 1 : 4 (容量比) で混合したもの ] 5 ml に溶解させる。

(ii) 100 にて 2 時間加熱後、1 ml の水を加え、よく振動した後、室温で 10 分間放置する。

(iii) フェノールフタレインを指示薬、KOH 水溶液 ( $0.5 \text{ mol/L}$ ) を滴定液として、滴定を行う。

(iv) 同一試料について、酸価を測定する。

30

(v) 同時に空試験を実施し、下式にて水酸基価を算出する。

$$\text{水酸基価 (KOH mg/g)} = (B - A) \times f \times 28.05 / S + C$$

ただし、 $A$  は試料の滴定に要した  $0.5 \text{ mol/L}$  の水酸化カリウム滴定用溶液の ml 数、 $B$  は空試験に要した  $0.5 \text{ mol/L}$  の水酸化カリウム滴定用溶液の ml 数、 $f$  は  $0.5 \text{ mol/L}$  の水酸化カリウム滴定用溶液の力値、 $S$  は試料採取量 (g [ 試料が溶剤を含む場合は溶剤を除いた量 (g) ]、 $C$  は酸価 [ 測定方法は前述の通り ] を表す。

(vi) 上式で得られた水酸基価を用いて、水酸基濃度を以下の式で算出する。

$$\text{水酸基濃度 (mmol/g)} = \text{水酸基価} / 56.1$$

【0114】

本発明の感光性樹脂組成物 (Q) の必須成分の (A) ~ (E) 以外に、熱硬化反応の促進の目的で、熱で酸を発生する酸発生剤 (F) を加えることが好ましい。

40

【0115】

このような酸発生剤 (F) としては、下記のスルホン化合物 (F1)、スルホン酸エステル化合物 (F2)、スルホンイミド化合物 (F3)、ジスルホニルジアゾメタン (F4)、およびオニウム塩 (F5) が挙げられる。

【0116】

スルホン化合物 (E1) としては、フェナシルフェニルスルホン、4 - トリスフェナシルスルホン - ケツスルホン、 - スルホニルスルホンおよびこれらの - ジアゾ化合物等が挙げられる。

【0117】

50

スルホン酸エステル化合物 (F2) としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、  
-メチロールベンゾイントシレートおよび -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等が挙げられる。

【0118】

スルホニイミド化合物 (F3) としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミドおよびN-(ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド等が挙げられる。

10

【0119】

ジスルホニルジアゾメタン化合物 (F4) としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタンおよびビス(1,4-ジオキサスピロ[4,5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0120】

オニウム塩 (F5) としては、スルホニウム塩〔ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、アリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート等〕、ヨードニウム塩(ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等)、ホスホニウム塩(エチルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロボレート等)、ジアゾニウム塩(フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等)、アンモニウム塩(1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート等)、およびフェロセン〔(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)〔(1-メチルエチル)ベンゼン〕-Fe(II)ヘキサフルオロホスフェート等〕等が挙げられる。

20

【0121】

これら酸発生剤 (F1) ~ (F5) のうち、貯蔵安定性および低温反応性の観点から、スルホニイミド化合物 (F3)、ジスルホニルジアゾメタン化合物 (F4)、およびオニウム塩 (F5) が好ましく、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、およびヘキサフルオロアンチモネートのスルホニウム塩がさらに好ましく、ヘキサフルオロアンチモネートのスルホニウム塩が特に好ましい。

30

【0122】

感光性樹脂組成物 (Q) の (A) ~ (E) の合計重量に基づく (F) の含有量は、通常 0.5 ~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%、特に好ましくは 2 ~ 5 重量%である。10 重量%以下であれば相溶性がさらに良好に発揮できる。

【0123】

感光性樹脂組成物 (Q) は、必要によりさらにその他の成分 (G) を含有していてもよい。

40

その他の成分 (G) としては、無機微粒子、増感剤、重合禁止剤、溶剤、増粘剤、表面調整剤、およびその他の添加剤 (例えば、無機顔料、シランカップリング剤、染料、蛍光増白剤、黄変防止剤、酸化防止剤、消泡剤、消臭剤、芳香剤、殺菌剤、防菌剤、および防かび剤等) が挙げられる。

【0124】

これらのうち、重合禁止剤としては、特に限定はなく、通常の反応に使用するものが用いられる。具体的には、ジフェニルヒドラジル、トリ-p-ニトルフェニルメチル、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、p-ベン

50

ゾキノン、p - t e r t - ブチルカテコール、ニトロベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、ヒドロキノン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾールおよび塩化銅 ( I I ) 等が挙げられる。

貯蔵安定性の向上およびスペーサの解像度の向上の観点から、ヒドロキノン、および2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾールが挙げられる。

増粘剤は、感光性樹脂組成物 ( Q ) の粘度を増大させ、塗布性を向上し、スペーサの形状 ( 特に高さ ) 均一性を向上する目的で添加されるものであり、通常用いられる増粘剤であれば、特に限定はされない。例えば、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、スチレン無水マレイン酸共重合体、およびメタクリル酸メチル重合体が挙げられる。

これらのうち、分子量  $M_n$  が 300 ~ 100,000 のものが好ましく、 $M_n$  2,000 ~ 50,000 がさらに好ましく、 $M_n$  2,000 ~ 10,000 が特に好ましい。

#### 【 0 1 2 5 】

表面調整剤は、感光性樹脂組成物 ( Q ) の基板への塗布性および塗布後の感光性樹脂組成物 ( Q ) の膜厚均一性を向上する目的で添加されるものであり、通常用いられる表面調整剤 ( いわゆるレベリング剤 ) であれば、特に限定はされない。例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、エーテル系界面活性剤、およびこれらからなる群から選ばれる1種以上を含有する混合物が挙げられる。

#### 【 0 1 2 6 】

本発明の感光性樹脂組成物 ( Q ) は、例えば、プラネタリーミキサーなどの公知の混合装置により、上記の各成分を混合等することにより得ることができる。また感光性樹脂組成物は、通常、室温で液状であり、その粘度は、25 で 0.1 ~ 10,000 mPa · s、好ましくは 1 ~ 8,000 mPa · s である。

#### 【 0 1 2 7 】

本発明の感光性樹脂組成物 ( Q ) はアルカリ現像性が良好であり、その硬化物の弾性回復特性および基板との密着性に優れているので、特に液晶セル内のギャップ保持のために設けられるフォトスペーサ用の感光性樹脂組成物として適している。

#### 【 0 1 2 8 】

フォトスペーサの弾性回復特性は、一定の圧力がかかった時の「弾性回復率」によって評価することができ、弾性回復率の値の高い方が弾性回復特性に優れる。

本発明のフォトスペーサの 0.5 mN /  $\mu\text{m}^2$  の圧力条件下での弾性回復率は、好ましくは 70% 以上であり、さらに好ましくは 75% 以上であり、特に好ましくは 80% 以上である。

弾性回復率が 70% 以上であり、特に 75% 以上であれば液晶セルギャップを保持するスペーサとして実用上問題なく使用できる可能性が高い。

#### 【 0 1 2 9 】

以下において本発明のフォトスペーサについて説明する。

本発明のフォトスペーサは、上記の感光性樹脂組成物 ( Q ) を硬化させて形成され、液晶セル内のギャップ保持のために設けられるフォトスペーサである。

フォトスペーサは、カラーフィルタ基板と TFT 基板とを貼り合わせた時に液晶セルのギャップを決めるものであり、表示品質にとって重要な役割を果たす。フォトスペーサの高さは、通常 2 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度の範囲で一定の高さを持つものであり、その均一性が要求される。また、高さの他、フォトスペーサに要求される形状、大きさ、密度等は液晶表示装置の設計によって適宜決定される。

#### 【 0 1 3 0 】

本発明のフォトスペーサの好ましい形成工程は、感光性樹脂組成物を基板上に塗布後、光照射し、アルカリ現像してパターン形成し、さらにポストバークを行う工程である。フォトスペーサの形成は、通常、以下 ( 1 ) ~ ( 5 ) の工程で行われる。

#### 【 0 1 3 1 】

(1) 基板の着色層上に設けられた透明共通電極上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布する工程。塗布方法としては、ロールコート、スピンコート、スプレーコートおよびスリットコート等が挙げられ、塗布装置としては、スピンコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター及びコンマコーター等が挙げられる。

膜厚は、通常  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  である。

#### 【0132】

(2) 塗布された感光性樹脂組成物層を、必要に応じて熱を加えて乾燥させる（プリベーク）工程。乾燥温度としては、好ましくは  $10 \sim 120$ 、さらに好ましくは  $12 \sim 90$ 、特に  $15 \sim 60$ 、とりわけ  $20 \sim 50$  である。乾燥時間は、好ましくは  $0.5 \sim 10$  分、さらに好ましくは  $1 \sim 8$  分、特に好ましくは  $2 \sim 5$  分である。乾燥は、減圧、常圧どちらでもよいが、減圧の方が好ましい。また、空气中、不活性ガス中どちらで行ってもよいが、不活性ガス中が好ましい。

10

#### 【0133】

(3) 所定のフォトマスクを介して、活性光線により感光性樹脂組成物層の露光を行う工程。本発明の感光性樹脂組成物であれば、直径  $4 \sim 10 \mu\text{m}$  程度（面積  $12 \sim 100 \mu\text{m}^2$  程度）のマスク開口部であっても、精度良く、すなわち直径  $5 \sim 12 \mu\text{m}$ （面積  $20 \sim 120 \mu\text{m}^2$ ）の範囲でパターンを形成することができる。

活性光線としては、例えば、可視光線、紫外線、およびレーザー光線が挙げられる。光線源としては、例えば、太陽光、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、および半導体レーザーが挙げられる。

20

露光量としては、特に限定されないが、好ましくは  $20 \sim 300 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、生産コストの観点から  $20 \sim 100 \text{mJ}/\text{cm}^2$  がさらに好ましく、 $20 \sim 60 \text{mJ}/\text{cm}^2$  が特に好ましい。露光を行う工程においては、感光性樹脂組成物中の（メタ）アクリロイル基を有する成分が反応して光硬化反応する。

#### 【0134】

(4) 光照射後、未露光部を現像液で除去し、現像を行う工程。現像液は、通常、アルカリ水溶液を用いる。アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩の水溶液；ヒドロキシテトラメチルアンモニウム、およびヒドロキシテトラエチルアンモニウム等の有機アルカリの水溶液が挙げられる。これらを単独又は2種以上組み合わせることもでき、また、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の界面活性剤を添加して用いることもできる。

30

現像方法としては、ディップ方式とシャワー方式があるが、シャワー方式の方が好ましい。現像液の温度は、好ましくは  $25 \sim 40$  である。現像時間は、膜厚や感光性樹脂組成物の溶解性に依りて適宜決定される。

#### 【0135】

(5) 後加熱（ポストベーク）工程。ポストベークの温度としては、好ましくは  $100 \sim 250$ 、さらに好ましくは  $150 \sim 240$ 、特に好ましくは  $180 \sim 230$  である。ポストベークの時間は5分～6時間、好ましくは15分～4時間、特に好ましくは30分～3時間である。ベークは、減圧、常圧どちらでもよいが、減圧の方が好ましい。また、空气中、不活性ガス中どちらで行ってもよいが、不活性ガス中が好ましい。

40

ポストベークを行うことにより、フォトスペーサの弾性回復特性がさらに良好になる。この後加熱（ポストベーク）工程においては、感光性樹脂組成物中の熱硬化性官能基を有する成分が反応して熱硬化するものと推定される。熱硬化性官能基としては、例えば、（E）のうちの加水分解性アルコキシ基、グリシジル基、メルカプト基、アミノ基、（D）のうちのエポキシ基、アルコキシ基、および（A）または（B）のうちの（メタ）アクリロイル基のうちで上記の露光工程で残存した微量の（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

50

## 【実施例】

## 【0136】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

## 【0137】

## [親水性エポキシ樹脂の製造]

## 製造例1

加熱冷却・攪拌措置、環流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたガラス製コルベンに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「EOCN 102S」（日本化薬（株）製 エポキシ当量200）200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 245部を仕込み、110℃まで加熱して均一に溶解させた。続いて、アクリル酸76部（1.07モル部）、トリフェニルホスフィン2部及びp-メトキシフェノール0.2部を仕込み、110℃にて10時間反応させた。反応物にさらにテトラヒドロ無水フタル酸91部（0.60モル部）を仕込み、さらに90℃にて5時間反応させ、その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで親水性エポキシ樹脂含有量が50重量%となるように希釈して、アクリロイル基とカルボキシル基を有する親水性エポキシ樹脂の50%溶液（A-1）を得た。

なお、この樹脂固形分換算としてのGPCによる数平均分子量（Mn）：2,200、SP値：11.3、HLB値：6.4、酸価：91mg KOH/gであった。

## 【0138】

## 製造例2

製造例1と同様のコルベンに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「EOCN 102S」（日本化薬（株）製 エポキシ当量200）200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245部を仕込み、110℃まで加熱して均一に溶解させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで親水性エポキシ樹脂含有量が50重量%となるように希釈して、親水性エポキシ樹脂の50%溶液（A-2）を得た。

なお、この樹脂固形分換算としてのSP値：11.7、HLB値：2.4、酸価：0.1mg KOH/gである。

## 【0139】

## [2個以上の加水分解性アルコキシ基を有するシロキサン化合物（E）の製造]

## 製造例3

加熱冷却・攪拌措置、環流冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えたガラス製コルベンに、3-アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン46部（0.2モル部）、ジフェニルジメトキシシラン160部（0.65モル部）とイオン交換水45g（2.5モル部）と、シュウ酸0.1部（0.001モル部）を仕込み、60℃、6時間の条件で加熱攪拌し、さらにエバポレーターを用いて、加水分解により副生したメタノールを50mmHgの減圧下で2時間かけて除去し、ポリシロキサン（E-1）（Mn：2,100）を得た。

## 【0140】

## [感光性樹脂組成物の製造]

## 実施例1～8及び比較例1～6

表1の配合部数に従い、ガラス製の容器に製造例1～、2で製造した各親水性エポキシ樹脂の溶液を仕込み、さらに製造例3で製造したシロキサン化合物（E-1）、下記の（B-1）、（B-2）、（C-1）、（C-2）、（D-1）および（F-1）を仕込み、均一になるまで攪拌し、さらに追加の溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を添加して、本発明の実施例1～8の感光性樹脂組成物、および比較例1～6の感光性樹脂組成物を得た。

## 【0141】

（B-1）多官能（メタ）アクリレート：「TO-1382」（カルボキシ含有5官能ア

10

20

30

40

50

クリレート：東亜合成（株）社製）

（B - 2）多官能（メタ）アクリレート：「NKエステルA - TMM - 3 L n e w」（ペンタエリスリトールトリアクリレート：新中村化学（株）社製）

（C - 1）カチオン重合性化合物：「デナコールEX - 4 1 1」（ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル：ナガセケムテックス（株）社製）

（C - 2）カチオン重合性化合物：「サイメル303」（三井サイテック（株）社製）

（D - 1）光ラジカル重合開始剤：「イルガキュア907」（2 - メチル - 1 - （4 - （メチルチオ）フェニル） - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパノン：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）社製）

（F - 1）酸発生剤：「サンエイドSI - 150L」（芳香族スルホニウムSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>塩：三新化学工業（株）社製）

10

【0142】

本発明の実施例1～8の感光性樹脂組成物、及び比較例1～6の感光性樹脂組成物について、アルカリ現像性、露光感度、解像度、基板との密着性、および弾性回復特性を以下に示す方法で測定・評価した。その結果を表1に示す。

【0143】

【表 1】

配合組成 (事業部)	実施例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
親水性 ポキシン樹脂(A)	110	80	60	50	110	80	60	50	170	160	30	110	140	90
多官能(メタ) アクリレートモノマ (B)	30	25	55	40	30	25	55	40	10	5	70	30	15	40
カチオン重合性 化合物(C)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光ジカルボン開始剤(D)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
シロキサン化合物(E)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸養生剤(F)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
(メタ)アクリロイル基中のC=C結合濃度(mmol/g)	4.4	3.5	4.9	3.5	4.2	3.3	4.7	3.3	2.25	2.6	6.8	4.4	3.7	5.6
性能評価項目	現像性	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	△	○	○	○
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×
	露光感度	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	△	○
	解像度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
弾性回復率 (%)	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	○	×	×	△

10

20

30

40

[ フォトスペーサの作製 ]

感光性樹脂組成物を、ガラス基板上に、仕上り膜厚が $5\ \mu\text{m}$ になるようにスピンコートし、 $80^\circ\text{C}$ で3分間乾燥した。直径 $6\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の開口部を有するパターンのフォトマスクを通して高圧水銀灯の光を $60\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。なお、フォトマスクと基板との間隔（露光ギャップ）は $100\ \mu\text{m}$ で露光した。

その後1%炭酸ナトリウム水溶液を用いてシャワー現像60秒間を行った。水洗を施したのち、 $230^\circ\text{C}$ で30分間ポストバークしてフォトスペーサを基板上に多数形成した。

フォトスペーサの下底径はスペーサが基板と接する部分の直径を、フォトスペーサの上底径はスペーサの高さの90%の高さの位置の直径を、それぞれレーザー顕微鏡（商品名、カラー3Dレーザー顕微鏡 VK-8700：キーエンス（株）社製）を用いて測定した。実施例1～8の感光性樹脂組成物、および比較例1～6の感光性樹脂組成物を用いて作製したフォトスペーサの下底径は、マスクの大きさに応じてそれぞれ $7 \sim 21\ \mu\text{m}$ の範囲、上底径は $4 \sim 19\ \mu\text{m}$ の範囲であった。

【 0 1 4 5 】

[ 現像性の評価 ]

シャワー現像時間を30秒にした以外は上述のフォトスペーサの作製と同様の方法でフォトスペーサを基板上に形成した。フォトスペーサが形成されたこれらのガラス基板について、光学顕微鏡を用いて残留物を確認し、現像性を評価した。

判定基準は以下の通りである。

：残留物無し。

：残留物わずかにあり。

：残留物が多い。

x：残留物が全面にあり。

【 0 1 4 6 】

[ 密着性の評価 ]

LCDの小型化・高精細化に伴い、基板上に作製されるフォトスペーサのサイズに $10\ \mu\text{m}$ あるいはそれ以下のサイズが要求されるようになってきた。ところが、基板とフォトスペーサとの接地面積が小さいほど、高い密着性が必要となる。すなわち密着性が高いフォトスペーサほど、スペーサの下底径が小さくなくても、擦りなどによって剥がれにくくなる性能に優れる。そこで密着性は、スペーサの下底径を直径 $8\ \mu\text{m}$ に設定し、以下の綿棒こすり試験によって評価することとした。

【 0 1 4 7 】

上述のフォトスペーサの作製と同様にして基板上にフォトスペーサを多数形成した。これらのスペーサの中から下底径が $8\ \mu\text{m}$ のフォトスペーサについて、任意のスペーサ100個を判定の対象として選んだ。

アセトンに浸した綿棒を、縦横にそれぞれ10往復、 $2\ \text{cm}/\text{秒}$ の速度で、スペーサを形成した基板に擦りつけた後、基板上に存在していた任意のスペーサ100個の剥離状態を光学顕微鏡で観察し、密着性を評価した。

判定基準は以下の通りである。

：剥がれたスペーサの個数0～2個。

：剥がれたスペーサの個数3～89個。

x：剥がれたスペーサの個数90～100個。

【 0 1 4 8 】

[ 露光感度の評価 ]

感光性樹脂組成物を、それぞれガラス基板上に、仕上り膜厚が $5\ \mu\text{m}$ になるようにスピンコートし、 $80^\circ\text{C}$ で3分間乾燥した。直径 $10\ \mu\text{m}$ の開口部を有するパターンのフォトマスクを通して高圧水銀灯の光を $60\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。なお、フォトマスクと基板との間隔（露光ギャップ）は $100\ \mu\text{m}$ で露光した。

その後1%炭酸ナトリウム水溶液を用いてシャワー現像時間60秒間を行った。水洗を施したのち、 $230^\circ\text{C}$ で30分間ポストバークしてフォトスペーサを基板上に多数形成した

10

20

30

40

50

。レーザー顕微鏡にて任意のフォトスペーサを選び下底径と上底径を測定し、このアスペクト比（上底径／下底径の比率）を算出し、これを露光感度の評価とした。アスペクト比が大きいほど露光感度が高いといえる。

アスペクト比による判定基準は以下の通りである。

： 0.70 以上

： 0.6 ~ 0.70

× : 0.6 未満

【 0 1 4 9 】

[ 解像度の評価 ]

LCDの小型化・高精細化が進み、画素サイズが小さくなってきたことから、解像度として、10 μmあるいはそれ以下のサイズでのパターンニングが要求されるようになってきた。すなわち解像度が高いスペーサほど、マスクの残しパターンが小さくなくても、マスクの残しパターンと同じ大きさのスペーサを形成できる性能に優れる。

そこで解像度は、マスクの残しパターンを直径10 μmに設定し、以下の試験によって評価することにした。

感光性樹脂組成物を、フォトマスクとして直径10 μmの開口部を有するパターンのフォトマスクを使用した以外はフォトスペーサの作製と同様にして、フォトスペーサを基板上に多数形成した。レーザー顕微鏡にてフォトスペーサの下底径を測定し、これを解像度の評価とした。結果を表1に示す。小さいほど解像度が高いといえる。

スペーサの下底径による判定基準は以下の通りである。

： 11 μm 未満

： 11 ~ 13 μm

× : 13 μm 以上

【 0 1 5 0 】

[ 弾性回復特性の評価 ]

フォトスペーサの弾性回復特性は、一定の圧力がかかった時の「弾性回復率」によって評価することができる。弾性回復率の値の高い方が弾性回復特性に優れる。

本発明において、弾性回復特性は以下の「0.5 mN / μm<sup>2</sup>の圧力における弾性回復率」を測定して評価することができる。

上述のようにして得られたフォトスペーサについて、フィッシャースコープH-100（フィッシャーインストルメンツ社製）硬度測定器を用い、断面が正方形の平面圧子（50 μm × 50 μm）により、25 において、一定の負荷速度（0.017 mN / μm<sup>2</sup>・秒）で30秒かけて所定の圧力まで圧力をかけ、5秒間保持した後、一定の除荷速度（0.017 mN / μm<sup>2</sup>・秒）で30秒かけて圧力を0まで除荷し、5秒間保持した時の荷重とスペーサ変形量とのヒステリシス曲線から総変形量T<sub>0</sub>（μm）を求め、さらに塑性変形量T<sub>1</sub>（μm）を求めて、所定の圧力における弾性回復率（%）を下式で算出する。

【 0 1 5 1 】

弾性回復率（%） = [ ( T<sub>0</sub> - T<sub>1</sub> ) / T<sub>0</sub> ] × 100

圧力としては、0.5 mN / μm<sup>2</sup>の圧力でヒステリシス曲線を測定し、弾性回復率を算出し、弾性回復特性を評価した。

弾性回復率の判定基準は以下の通りである。

： 80% 以上

： 70 ~ 80%

： 60 ~ 70%

× : 60% 未満

【 0 1 5 2 】

本発明のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物は実施例1~8で示す通り、アルカリ現像性、露光感度、解像度、基板との密着性、および弾性回復特性のすべての点で優れている

10

20

30

40

50

。一方、本発明の多官能（メタ）アクリレートモノマーを使用していない比較例 1、および多官能（メタ）アクリレートモノマーを使用しても、感光性樹脂組成物の（メタ）アクリロイル基濃度が低い比較例 2 では、弾性回復特性が低く満足しない。また、多官能（メタ）アクリレートモノマーを多く使用した感光性樹脂組成物の（メタ）アクリロイル基濃度が高い比較例 3 では、密着性が低く満足しない。また、本発明のシロキサン化合物を使用していない比較例 4 では、弾性回復特性が低く満足しない。同様に、多官能（メタ）アクリレートモノマーを使用しても、本発明のカチオン重合性化合物を使用しない比較例 5 では弾性回復率が低く、比較例 6 では密着性が低く、満足しない。

【産業上の利用可能性】

10

【0153】

本発明のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物は、アルカリ現像性、露光感度、解像度、基板との密着性、および弾性回復特性が優れているため、カラーフィルターのオーバコート剤、さらにその他のレジスト材料、例えば、フォトソルダーレジスト、感光性レジストフィルム、光接着剤、またはハードコート剤などの用途の感光性樹脂組成物としても有用である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-007640(JP,A)  
特開2009-128672(JP,A)  
特開2009-133971(JP,A)  
特開2009-157235(JP,A)  
特開2008-134612(JP,A)  
特開2008-116488(JP,A)  
特開2007-226115(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18