

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4119666号

(P4119666)

(45) 発行日 平成20年7月16日(2008.7.16)

(24) 登録日 平成20年5月2日(2008.5.2)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 2 F 1 / 1 3 3 9 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

G 0 2 F 1 / 1 3 3 9 5 0 0

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-109635 (P2002-109635)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成14年4月11日(2002.4.11)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-302639 (P2003-302639A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成15年10月24日(2003.10.24)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成17年3月1日(2005.3.1)		弁理士 廣田 浩一
前置審査		(72) 発明者	榊原 義夫
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士写 真フイルム株式会社内
		審査官	福島 浩司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スペーサー用樹脂組成物及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶表示素子における液晶層の厚さを一定に保つために基板上に配置されるスペーサー画素パターンを形成するためのスペーサー用樹脂組成物において、

バインダーとしてアリル基含有樹脂、及び体質顔料を含み、該体質顔料の含有量が、前記スペーサー用樹脂組成物の全固形分の1～50質量%であり、

前記アリル基含有樹脂が、(メタ)アクリル酸と、アリル(メタ)アクリレートとの二元共重合樹脂であり、

液晶作成時のシール温度における単一スペーサーの荷重  $1 \text{ g f} / 256 \mu\text{m}^2$  に対する塑性変形量が  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  であることを特徴とするスペーサー用樹脂組成物

10

【請求項2】

アリル基含有樹脂におけるアリル(メタ)アクリレートの含有率が、20～80モル%である請求項1に記載のスペーサー用樹脂組成物。

【請求項3】

仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、感光性樹脂層とを、この順に有してなる感光性転写材料の感光性樹脂層に用いる請求項1から2のいずれかに記載のスペーサー用樹脂組成物。

【請求項4】

互いに対向して配される一対の基板間に液晶が封入された液晶表示素子において、

20

前記液晶層の厚さを一定に保つために基板上に配置されるスペーサー画素パターンが請求項 1 から 3 のいずれかに記載のスペーサー用樹脂組成物から形成されたものであることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子における基板上に配置されるスペーサー画素パターンの形成に用いられるスペーサー用樹脂組成物及び液晶表示ムラのない高品質な画像を表示可能な液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置は、高画質画像を与えるため広く利用されている。一般に、液晶表示装置は一对の基板の間に所定の配向を施された液晶層が配置されており、基板間隔、即ち、液晶層の厚みを均一に維持することが画質の良し悪しを決定する。この液晶層厚さを一定にするのにスペーサーが用いられている。

【0003】

前記スペーサーには、従来シリカ等の無機粒子が用いられていたが、画像上に存在して画質を損ねるなどの問題があり、例えば、特開昭62-90622号公報などに開示されているようなスペーサー用樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィーで形成することが行われている。

【0004】

しかしながら、従来技術においては、スペーサー用樹脂組成物をパターンニング、現像、ベークして作成したスペーサードットの圧縮強度が弱く、パネル化時に塑性変形が大きくなり、液晶層の厚みが目標値より小さくなったり、液晶層の厚みを均一に維持することができず、液晶表示の画像ムラが生じ易くなるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における前記問題を解決し、以下の課題を解決することを目的とする。即ち、本発明は、液晶作成時のシール温度でのスペーサーの塑性変形量を適正な範囲に規定することができるスペーサー用樹脂組成物及び目標どおりの液晶層の厚みが均一であり、液晶表示ムラのない高品質な画像を表示可能な液晶表示素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > 液晶表示素子における液晶層の厚さを一定に保つために基板上に配置されるスペーサー画素パターンを形成するためのスペーサー用樹脂組成物において、

バインダーとしてアリル基含有樹脂、及び体質顔料を含み、該体質顔料の含有量が、前記スペーサー用樹脂組成物の全固形分の1～50質量%であり、

前記アリル基含有樹脂が、(メタ)アクリル酸と、アリル(メタ)アクリレートとの二元共重合樹脂であり、

液晶作成時のシール温度における単一スペーサーの荷重  $1 \text{ gf} / 256 \mu\text{m}^2$  に対する塑性変形量が  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  であることを特徴とするスペーサー用樹脂組成物である。

< 2 > アリル基含有樹脂におけるアリル(メタ)アクリレートの含有率が、20～80モル%である前記< 1 >に記載のスペーサー用樹脂組成物である。

< 3 > 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、感光性樹脂層とを、この順に有してなる感光性転写材料の感光性樹脂層に用いる前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載のスペーサー用樹脂組成物である。

< 4 > 互いに対向して配される一对の基板間に液晶が封入された液晶表示素子におい

10

20

30

40

50

て、

前記液晶層の厚さを一定に保つために基板上に配置されるスペーサー画素パターンが前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のスペーサー用樹脂組成物から形成されたものであることを特徴とする液晶表示素子である。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

(スペーサー用樹脂組成物)

本発明のスペーサー用樹脂組成物は、液晶表示素子における液晶層の厚さを一定に保つために基板上に配置されるスペーサー画素パターンを形成するのに用いられ、液晶作成時のシール温度における単一スペーサーの荷重  $1 \text{ gf} / 256 \mu\text{m}^2$  に対する塑性変形量が  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  であり、 $0.04 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$  がより好ましい。

10

前記塑性変形量が小さすぎると、スペーサー層の膜厚不均一性がそのまま残りスペーサーの高さが不揃いになり液晶表示ムラが生じる。一方、大きすぎると、適正な膜厚から外れたり、場合によってはスペーサーが形成できないおそれがある。

【 0 0 0 8 】

ここで、前記スペーサー画像パターンの単一スペーサーの塑性変形量は、例えば、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 D U H - W 2 0 1 を用いて、 $50 \mu\text{m}$  の円柱状圧子で、負荷速度  $0.145 \text{ gf} / \text{秒}$ 、荷重  $1 \text{ gf}$ 、保持時間 5 秒の条件で測定したものである。なお、測定温度は液晶作成時のシール温度であり、具体的には、 $150 \sim 200$ 、特に  $160 \sim 180$  が好ましい。

20

【 0 0 0 9 】

本発明のスペーサー用樹脂組成物は、上記液晶作成時のシール温度における単一スペーサーの荷重  $1 \text{ gf} / 256 \mu\text{m}^2$  に対する塑性変形量が  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲であれば特に制限はなく、通常スペーサー用樹脂組成物に用いられる成分の中から適宜選択して用いることができるが、特に、アリル基含有樹脂を含有し、更に、重合性モノマー、重合開始剤、体質性顔料、必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなるものが好適である。

【 0 0 1 0 】

前記スペーサー用樹脂組成物としては、 $150$  以下で軟化性乃至粘着性を示す熱可塑性樹脂組成物であることが好ましく、露光すると露光部のみが硬化してアルカリ不溶性化し、高いレジスト性を有する光重合性樹脂組成物であることがより好ましい。

30

【 0 0 1 1 】

- - アリル基含有樹脂 - -

前記アリル基含有樹脂は、前記スペーサー用樹脂組成物においてバインダーとして機能し得るものであり、該アリル基含有樹脂としては、アリル基を含有している限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 1 2 】

前記アリル基含有樹脂は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよく、これらの中でも、アリル基含有(メタ)アクリレートモノマーユニットとして少なくとも含有してなる樹脂などが好ましく、該アリル基含有(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸及びアリル基非含有(メタ)アクリレートから選ばれるモノマーユニットを含む樹脂がより好ましい。

40

【 0 0 1 3 】

前記アリル基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、アリル(メタ)アクリレート、2-メチルアリルアクリレート、クロチルアクリレート、クロルアリルアクリレート、フェニルアリルアクリレート、シアノアリルアクリレートなどが挙げられ、これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でもアリル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

50

## 【 0 0 1 4 】

前記アリル基非含有(メタ)アクリレートとしては、ベンジル(メタ)アクリレート又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどが好ましく、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 1 5 】

前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの中でも、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ*n*-プロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ*n*-ブチル(メタ)アクリレートなどが特に好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

前記他の単量体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。

10

## 【 0 0 1 7 】

前記アルキル(メタ)アクリレート及び前記アリール(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジルアクリレート、トリルアクリレート、ナフチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが好適に挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

前記ビニル化合物としては、例えば、スチレン、*α*-メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、*N*-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマーなどが好適に挙げられる。

20

## 【 0 0 1 9 】

前記アリル基含有樹脂の好ましい具体例としては、1成分：(メタ)アクリル酸と、2成分：アリル(メタ)アクリレートとの二元共重合樹脂(好適な共重合組成比は1成分：2成分=2~80：20~98(モル比))、1成分：(メタ)アクリル酸と、2成分：アリル(メタ)アクリレートと、3成分：ベンジル(メタ)アクリレートとの三元共重合樹脂(好適な共重合組成比は1成分：2成分：3成分=10~40：20~80：10~70(モル比))などが挙げられる。

30

## 【 0 0 2 0 】

前記アリル基含有樹脂におけるアリル基含有(メタ)アクリレートの含有率としては、10モル%以上が好ましく、好ましくは10~100モル%、より好ましくは15~90%、更に好ましくは20~80%である。

## 【 0 0 2 1 】

前記アリル基含有樹脂の質量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定値のポリスチレン換算値で5,000~100,000であるのが好ましく、8,000~50,000であるのがより好ましい。前記質量平均分子量が、5,000~100,000であると膜強度が良好である。

40

## 【 0 0 2 2 】

前記アリル基含有樹脂の前記スペーサー用樹脂組成物における含有量が、該スペーサー用樹脂組成物の全固形分の15~70質量%であるのが好ましく、18~60質量%であるのがより好ましく、25~50質量%であるのが更に好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

- - 重合性モノマー - -

前記重合性モノマーとしては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有すれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エステル化合物、アミド化合物、その他の化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

50

## 【0024】

前記エステル化合物としては、例えば、単官能(メタ)アクリル酸エステル、多官能(メタ)アクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステル、その他のエステル化合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、これらの中でも、単官能(メタ)アクリル酸エステル、多官能(メタ)アクリル酸エステル等が好ましい。

## 【0025】

前記単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチルモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

## 【0026】

前記多官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(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、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ジ(メタ)アクリレート、ジ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テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20

これらの中でも、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

## 【0027】

前記多官能(メタ)アクリル酸エステルの他の例としては、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、及び特公昭52-30490号公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類、特開昭60-258539号公報に記載の(メタ)アクリル酸エステルやウレタン(メタ)アクリレートやビニルエステル、などが挙げられる。

30

## 【0028】

前記その他のエステル化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、日本接着協会誌Vol.20, No.7, 第300~308頁に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマー、などが挙げられる。

## 【0029】

前記アミド化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド(モノマー)などが挙げられ、具体的には、メチレンビス-(メタ)アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、などが挙げられ、また、特開昭60-258539号公報に記載の(メタ)アクリル酸アミド、などが挙げられる。

40

## 【0030】

前記その他の化合物としては、例えば、特開昭60-258539号公報に記載のアリル化合物、などが挙げられる。

## 【0031】

50

前記重合性モノマーの前記スペーサー用樹脂組成物における含有量としては、全固形分の10～60質量%が好ましく、20～50質量%がより好ましい。

【0032】

- - 重合開始剤 - -

前記重合開始剤としては、約300～500nmの波長領域に約50以上の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有していることが好ましく、例えば、特開平2-48664号公報、特開平1-152449号公報、及び特開平2-153353号公報に記載の芳香族ケトン類、ロフィン2量体、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ポリハロゲン類、ハロゲン化炭化水素誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、

10

【0033】

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体との組合せ、4-[p-N,N'-ジ(エトキシカルボニルメチル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン]、2,4-ビス-(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N'-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジンなどが好ましい。

【0034】

前記重合開始剤の使用量としては、前記重合性モノマーの使用量に対し、0.1～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。

20

【0035】

本発明のスペーサー用樹脂組成物は、体質顔料を含有していることが好ましい。

前記体質顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、シリカ、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸バリウム、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、無着色なものが好ましく、シリカ、酸化亜鉛などが特に好ましい。

【0036】

前記シリカの実例としては、R-972、#200(日本アエロジル社製)、シーホスターKE(日本触媒化学工業(株)製)、スノーテックス(商品名:メタノールシリカゾル、MA-ST-M、IPA-ST、MEK-ST、MIBK-ST、日産化学工業(株)製)等の市販品が好適に挙げられる。

30

前記酸化亜鉛の実例としては、ZnO-100、ZnO-200(住友セメント(株)製)等の市販品が好適に挙げられる。

これらの中でも、スノーテックスに代表されるコロイダルシリカが特に好ましい。

【0037】

前記体質顔料は、適宜選択したシランカップリング剤又はチタネートカップリング剤等により表面処理等を行うことにより、分散性を向上させてもよい。

【0038】

前記体質顔料の粒径としては、0.01～0.5μmが好ましく、0.02～0.4μmがより好ましい。

40

前記粒径が、0.01μm未満であると分散安定性が悪くなり、0.5μmを超えると該感光性樹脂層の表面における凹凸が大きくなるため好ましくない。

【0039】

前記体質顔料の添加量としては、前記スペーサー用樹脂組成物における全固形分の1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、10～35質量%が特に好ましい。

前記体質顔料の添加量が、1質量%未満であると、十分な膜強度が得られず、転写時における厚み低下や現像時のブラシ傷を防止することができないことがあり、一方、50質量

50

%を超えると、転写時に気泡が入り易くなり、該感光性樹脂層の透明性が低下することがあり好ましくない。

【0040】

前記体質顔料は、適宜選択した分散剤に均一に分散した状態で使用してもよい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ソルスパーS3000、9000、17000、20000、27000（ゼネカ（株）製）、アジスパーPB-711、PN-411、PA-111（味の素（株）製）、EFKA-766、5244、71、65、64、63、44（エフカケミカルズ社製）等が挙げられる。これらの中でも、ソルスパーS20000が好ましい。

前記分散剤の使用量としては、分散性の良好な分散溶液を得る観点からは、前記体質顔料100質量部に対し、0.5～100質量部であるのが好ましい。

10

【0041】

前記分散剤により前記体質顔料を分散してなる分散溶液中には、必要に応じて界面活性剤を添加することにより、分散安定性を向上させることができる。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、各種の界面活性剤が挙げられ、例えば、アルキルナフタレンスルホン酸塩、リン酸エステル塩等に代表されるアニオン系界面活性剤、アミン塩等に代表されるカチオン系界面活性剤、アミノカルボン酸、ベタイン型等に代表される両性界面活性剤などが挙げられる。

【0042】

前記スパーサー用樹脂組成物には、目的に応じて適宜選択した着色剤を含有していてもよい。

20

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、有機顔料、無機顔料、染料などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、後述の現像処理や熱処理により消色するものも好ましい。

【0043】

前記着色剤としては、例えば、オーラミン（C.I.41000）、ファット・ブラックHB（C.I.26150）、モノライト・ファースト・ブラックB（C.I.ピグメント・ブラック1）、カーボン、C.I.ピグメント・グリーン7、C.I.ピグメント・グリーン36、C.I.ピグメント・ブラウン23、C.I.ピグメント・ブラウン25、C.I.ピグメント・ブラウン26、ピグメント・ブラック7、パーマネント・カーミンFBB（C.I.ピグメント・レッド146）、パーマネント・ルビーFBH（C.I.ピグメント・レッド11）、ファステル・ピンクBスプラ（C.I.ピグメント・レッド81）、C.I.ピグメント・レッド97、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド149、C.I.ピグメント・レッド168、C.I.ピグメント・レッド177、C.I.ピグメント・レッド180、C.I.ピグメント・レッド192、C.I.ピグメント・レッド215、C.I.ピグメント・レッド123、C.I.ピグメント・レッド213、C.I.ピグメント・レッド217、C.I.ピグメント・レッド220、C.I.ピグメント・レッド223、C.I.ピグメント・レッド224、C.I.ピグメント・レッド226、C.I.ピグメント・レッド227、C.I.ピグメント・レッド228、C.I.ピグメント・レッド240、C.I.ピグメント・レッド48、C.I.ピグメント・レッド1、C.I.ピグメント・レッド209、モノライト・イエローGT（C.I.ピグメント・イエロー12）、パーマネント・イエローGR（C.I.ピグメント・イエロー17）、パーマネント・イエローHR（C.I.ピグメント・イエロー83）、C.I.ピグメント・イエロー20、C.I.ピグメント・イエロー24、C.I.ピグメント・イエロー83、C.I.ピグメント・イエロー86、C.I.ピグメント・イエロー93、C.I.ピグメント・イエロー109、C.I.ピグメント・イエロー110、C.I.ピグメント・イエロー117、C.I.ピグメント・イエロー125、C.I.ピグメント・イエロー137、C.I.ピグメント・イエロー138、C.I.ピグメント・イエロー139、C.I.ピグメント・イエロー14

30

40

50

7、C.I.ピグメント・イエロー148、C.I.ピグメント・イエロー153、C.I.ピグメント・イエロー154、C.I.ピグメント・イエロー166、C.I.ピグメント・イエロー168、C.I.ピグメント・イエロー185、C.I.ピグメント・オレンジ36、C.I.ピグメント・オレンジ43、C.I.ピグメント・オレンジ51、C.I.ピグメント・オレンジ55、C.I.ピグメント・オレンジ59、C.I.ピグメント・オレンジ61、ホスターバームレッドESB(C.I.ピグメント・バイオレット19)、モナストラル・ファースト・ブルー(C.I.ピグメント・ブルー15)、C.I.ピグメント・バイオレット19、C.I.ピグメント・バイオレット23、C.I.ピグメント・バイオレット29、C.I.ピグメント・バイオレット30、C.I.ピグメント・バイオレット37、C.I.ピグメント・バイオレット40、C.I.ピグメント・バイオレット50、ビクトリア・ピュアブルーBO(C.I.42595)、ビクトリア・ピュアブルーBOH、ビクトリア・ピュアブルーBOH-M、マラカイトグリーン、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:4、C.I.ピグメント・ブルー15:6、C.I.ピグメント・ブルー22、C.I.ピグメント・ブルー60、C.I.ピグメント・ブルー64、カーボンブラック、などが挙げられる。

【0044】

- - その他の成分 - -

前記その他の成分としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アリル基含有(メタ)アクリレートを含まない熱可塑性樹脂、各種添加剤などが挙げられる。

【0045】

前記アリル基含有(メタ)アクリレートを含まない熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記(メタ)アクリル酸と前記他の単量体との共重合体などが好適に挙げられる。

【0046】

前記各種添加剤としては、例えば、重合禁止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0047】

前記重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のハイドロキノン類などが挙げられる。

【0048】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、ヒンダードアミン系などが挙げられ、具体的には、フェニルサリシレート、4-t-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-t-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3'-ジ-フェニルアクリレート、2,2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ニッケルジブチルジチオカーバメート、ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピリジン)-セバケート、4-t-ブチルフェニルサリシレート、サルチル酸フェニル、4-ヒドロキシ-2,2',6,6'-テトラメチルピペリジン縮合物、コハク酸-ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリデニル)-エステル、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( , -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、7-{[4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)-5-トリアジン-2-イル]アミノ}-3-フェニルクマリン、などが挙げられる。

【0049】

本発明のスペーサー用樹脂組成物は、液晶表示素子のスペーサー画素パターン形成に好適に用いられ、特に、仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、感光

10

20

30

40

50

性樹脂層とを、この順に有してなる感光性転写材料の感光性樹脂層に用いることが好ましい。以下、感光性転写材料の一実施態様について詳細に説明する。

【0050】

- 感光性樹脂層 -

前記感光性樹脂層は、本発明のスプレー用樹脂組成物から形成され、その厚みは、0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ が好ましく、1 ~ 6  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

前記感光性樹脂層の厚みが、0.5  $\mu\text{m}$ 未満であると塗布時にピンホールが発生し易くなり、製造適性上好ましくなく、10  $\mu\text{m}$ を超えると現像時に未露光部を除去するのに時間を要し、好ましくない。

【0051】

- 中間層 -

前記中間層は、前記感光性樹脂層上に設けられ、前記感光性転写材料がアルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を有する場合には該感光性樹脂層と該アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層との間に設けられる。該感光性樹脂層と該アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層との形成においては有機溶剤を用いるため、該中間層がその間に位置すると、両層が互いに混ざり合うのを防止することができる。

【0052】

前記中間層としては、水又はアルカリ水溶液に分散乃至溶解するものが好ましい。

前記中間層の材料としては、公知のものを使用することができ、例えば、特開昭46-2121号公報及び特昭56-40824号公報に記載のポリビニルエーテル/無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド類、水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種澱粉及びその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン/マレイン酸の共重合体、マレネート樹脂、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも親水性高分子を使用するのが好ましく、該親水性高分子の中でも、少なくともポリビニルアルコールを使用するのが好ましく、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの併用が特に好ましい。

【0053】

前記ポリビニルアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その鹸化率が80%以上であるのが好ましい。

前記ポリビニルピロリドンを使用する場合、その含有量としては、該中間層の固形分に対し、1~75体積%であるのが好ましく、1~60体積%であるのがより好ましく、10~50体積%であるのが特に好ましい。

前記含有量が、1体積%未満であると、前記感光性樹脂層との十分な密着性が得られないことがあり、一方、75体積%を超えると、酸素遮断能が低下することがあり、好ましくない。

【0054】

前記中間層としては、酸素透過率が小さいことが好ましい。

前記中間層の酸素透過率が大きく酸素遮断能が低い場合には、前記感光性樹脂層に対する露光時における光量をアップする必要を生じたり、露光時間を長くする必要が生ずることがあり、解像度も低下してしまうことがある。

【0055】

前記中間層の厚みとしては、0.1~5  $\mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、0.5~2  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

前記厚みが、0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、酸素透過性が高過ぎてしまう場合があり、一方、5  $\mu\text{m}$ を超えると、現像時や中間層除去時に長時間を要し、好ましくない。

【0056】

- アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層 -

10

20

30

40

50

前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層は、アルカリ現像を可能とし、また、転写時にはみ出した該アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層により被転写体が汚染されるのを防止可能とする観点からアルカリ可溶性である必要があり、前記感光性転写材料を被転写体上に転写させる際、該被転写体上に存在する凹凸に起因して発生する転写不良を効果的に防止するクッション材としての機能を有していることが好ましく、該感光性転写材料を前記被転写体上に加熱密着させた際に該被転写体上に存在する凹凸に応じて変形可能であるのがより好ましい。

【0057】

前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、実質的な軟化点が80以下であるものが好ましく、該実質的な軟化点が80以下であるものとしては、例えば、エチレンとアクリル酸エステル共重合体とのケン化物、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステルや、(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等との(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のケン化物、などが好適に挙げられ、また、「プラスチック性能便覧」(日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行)に記載の軟化点が約80以下である有機高分子の内、アルカリ可溶性のものも挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0058】

なお、前記実質的な軟化点が80以下であるものとしては、更に、それ自体が軟化点80以上の有機高分子物質であっても、該有機高分子物質中にこれと相溶性のある各種可塑剤を添加されて、実質的な軟化点が80以下とされたものも挙げられる。

20

【0059】

前記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ピフェニルジフェニルホスフェート、などが挙げられる。

【0060】

前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層には、前記熱可塑性樹脂のほか、前記仮支持体との接着力を調節する目的で、実質的に軟化点が80を超えない範囲内で各種ポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、離型剤等を添加することができる。

30

【0061】

前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層の厚みとしては、6~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、6~50 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層の厚みが、6 $\mu\text{m}$ 未満であると、厚みが1 $\mu\text{m}$ 以上である被転写体上の凹凸を完全に吸収し、十分なクッション性を発現することが困難となり、一方、100 $\mu\text{m}$ を超えると、現像性、製造適性が悪くなることもあり、いずれも好ましくない。

【0062】

- 仮支持体 -

前記仮支持体としては、転写の際に支障とならない程度の前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層に対する剥離性を有するものであることが好ましく、化学的・熱的に安定で可撓性を有するものが好ましい。

40

前記仮支持体の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記仮支持体の構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

50

## 【0063】

前記仮支持体には、前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層との間での良好な剥離性を確保する観点からは、グロー放電等の表面処理を行わないことが好ましく、また、ゼラチン等の下塗層も設けないことが好ましい。

前記仮支持体の厚みとしては、5～300 μm程度が好ましく、20～150 μmが好ましい。

## 【0064】

前記仮支持体としては、その少なくとも一方の表面に導電性層が設けられていることが好ましく、或いは該仮支持体自体が導電性を有することが好ましい。

前記仮支持体がこのように設計されていると、該仮支持体を備えた感光性転写材料を被転写体上に密着させた後で該仮支持体を剥離する際に、該仮支持体や該被転写体等が帯電して周囲のゴミ等を引き寄せることがなく、その結果、該仮支持体を剥離した後においても前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層上にゴミ等が付着せず、その後の露光過程で余分な未露光部が形成され、意図しないピンホールが形成されてしまうことを効果的に防止することができる。

前記仮支持体上の導電性層又は導電性を有する仮支持体の表面における表面電気抵抗としては、 $10^{13}$ 以下であることが好ましい。

## 【0065】

前記導電性を有する仮支持体にするには、該仮支持体中に導電性物質を含有させればよい。

前記導電性物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属酸化物、帯電防止剤、などが挙げられる。

## 【0066】

前記金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデンなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記金属酸化物の形態としては、結晶微粒子、複合微粒子などが挙げられる。

## 【0067】

前記帯電防止剤としては、例えば、エレクトロストリッパーA（花王（株）製）、エレノンNo. 19（第一工業製薬（株）製）等のアルキル燐酸塩系アニオン界面活性剤、アモーゲンK（第一工業製薬（株）製）等のベタイン系両性界面活性剤、ニッサンノニオンL（日本油脂（株）製）等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤、エマルゲン106、120、147、420、220、905、910（花王（株）製）やニッサンノニオンE（日本油脂（株）製）等のポリオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系等のその他の非イオン系界面活性剤が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0068】

前記導電性層としては、公知の導電性物質の中から適宜選択して使用することにより形成することができ、該導電性物質としては、例えば、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ などが湿度環境に影響されず安定した導電効果が得られる点で好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0069】

前記金属酸化物又は前記導電性物質の体積抵抗値としては、 $10^7 \cdot cm$ 以下が好ましく、 $10^5 \cdot cm$ 以下がより好ましい。

前記金属酸化物又は前記導電性物質の粒子径としては、 $0.01 \sim 0.7 \mu m$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.5 \mu m$ がより好ましい。

## 【0070】

10

20

30

40

50

前記導電性層には、バインダーとして、例えば、ゼラチン、セルロースナイトレート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、炭素数1～4のアルキルアクリレート、ビニルピロリドン等を含むホモポリマー又はコポリマー、可溶性ポリエステル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド、などを使用することができる。

【0071】

- その他の層 -

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができるが、例えば、カバーフィルムなどが好適に挙げられる。

10

【0072】

前記カバーフィルムは、保管等の際に汚れや損傷等から前記感光性転写材料を保護する機能を有し、前記仮支持体と同一又は類似の材料で形成することができる。

前記カバーフィルムとしては、前記感光性樹脂層から容易に剥離することができるものであればよく、例えば、シリコン紙、ポリオレフィンシート、ポリテトラフルオロエチレンシート等が好適に挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンシート乃至フィルム、ポリプロピレンシート乃至フィルムが好ましい。

前記カバーフィルムの厚みとしては、5～100 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、10～30 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0073】

20

本発明の感光性転写材料は、前記仮支持体上に、前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布し乾燥することによりアルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を設け、該熱可塑性樹脂層上に、該熱可塑性樹脂層を溶解させない溶剤を用いた中間層用塗布液を塗布し乾燥することにより中間層を設け、該中間層上に、該中間層を溶解させない溶剤を用いた感光性樹脂層用塗布液を塗布し乾燥することにより感光性樹脂層を設けることにより製造することができる。また、前記カバーフィルム上に前記感光性樹脂層を設ける一方、前記仮支持体上に前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と前記中間層とを設け、該中間層と該感光性樹脂層とが互いに接するように貼り合わせることにより、製造することができる。また、前記カバーフィルム上に前記感光性樹脂層と前記中間層とを設ける一方、前記仮支持体上に前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を設け、該中間層と該感光性樹脂層とが互いに接するよう

30

【0074】

本発明のスペーサー用樹脂組成物を含む感光性転写材料は、スペーサーの形成、画像形成等に特に好適に用いることができ、この場合、前記被転写体としては、液晶素子における透明基板（ガラス基板）、透明導電膜（例えばITO）付き基板、カラーフィルタ付き基板、などが挙げられる。

【0075】

ここで、本発明の感光性転写材料を用いた液晶表示素子用部材の形成乃至画像形成の一例について説明する。

前記感光性転写材料を前記被転写体上に配置した後、該感光性転写材料における前記カバーフィルムを取り除き、前記感光性樹脂層を加圧加熱下で前記被転写体上に貼り合わせる。なお、この貼り合わせには、従来から公知のラミネーター、真空ラミネーター等が好適に使用することができ、より生産性を高めるためには、オートカットラミネーターも使用することができる。

40

【0076】

次に、前記仮支持体を前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層から剥離させ、所定のマスクを用いて、前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層及び前記中間層を介して前記感光性樹脂層に対し露光を行い、現像する。なお、このとき、前記感光性樹脂層が前記着色剤をその呈色を失わない状態で含有している場合には、該感光性樹脂層による画像が形成される。

【0077】

50

従来においては、前記仮支持体を前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層から剥離させる際に該仮支持体と前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層との間できれいに剥離できず、前記感光性樹脂層と前記中間層との間で剥離が生じてしまう不具合があったが、本発明によりこの不具合は効果的に解消される。この改良効果は、特に前記感光性樹脂層に含まれるスペーサー用樹脂組成物が前記体質顔料を含有する場合に大きい。

【0078】

前記現像は、公知のアルカリ現像の方法に従って行うことができ、例えば、溶剤若しくは水性の現像液、特にアルカリ水溶液（アルカリ現像液）等を用いて、露光後の前記被転写体を、前記現像液を収容させた現像浴中に浸漬させるか、該被転写体に対しスプレー等で噴霧し、更にその表面を回転ブラシ、湿潤スポンジ等で擦ったり超音波を照射させながら

10

処理することにより行うことができる。前記現像の温度としては、通常、室温付近～40程度が好ましい。また、前記現像の後に、水洗処理を行うことが好ましい。

【0079】

なお、前記露光後において現像や不要部分の除去の際に、前記感光性樹脂層及び前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層の溶解に用いるアルカリ性水溶液としては、例えば、アルカリ性物質の希薄水溶液が好ましく、更に水混和性のある有機溶剤を少量添加したのも好ましい。

【0080】

前記アルカリ性物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属重炭酸塩類、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩類、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム等のアルカリ金属メタケイ酸塩類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類又は燐酸三ナトリウム、などが挙げられる。これらは1種単独で1使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0081】

前記アルカリ性水溶液としては、前記アルカリ性物質の濃度が0.01～30質量%であるのが好ましく、pHが8～14であるのが好ましい。

30

【0082】

前記水混和性を有する有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、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-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 $\gamma$ -カプロラクタム、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

40

前記水混和性を有する有機溶剤の添加量としては、0.1～30質量%が好ましい。

【0083】

なお、前記アルカリ性水溶液には、公知の種々の界面活性剤を添加することができ、該界面活性剤の添加量としては、0.01～10質量%であるのが好ましい。

【0084】

（スペーサー）

前記スペーサーは、前記本発明スペーサー用樹脂組成物を用いて好適に形成することができる。前記本発明の感光性転写材料を用いて特に好適に形成することができる。後者の場合、例えば、前記本発明の感光性転写材料を、その感光性樹脂層を前記被転写体に貼付させた後で前記仮支持体を前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層から剥離させることにより該被

50

転写体に転写させ、該感光性樹脂層に対し露光を行い、該感光性樹脂層における非露光部を前記アルカリ性水溶液で除去し露光部のみを硬化させ露出させることにより形成することができる。

【0085】

(液晶表示素子)

本発明の液晶表示素子は、互いに対向して配される一対の基板間に液晶が封入された液晶表示素子において、前記液晶層の厚さを一定に保つために基板上に配置されるスペーサー画素パターン(スペーサードット)が、前記本発明のスペーサー用樹脂組成物から形成されたものである。

【0086】

前記液晶表示素子における液晶としては、STN型、TN型、GH型、ECB型、強誘電性液晶、反強誘電性液晶、VA型、ASM型、その他種々のものが好適に挙げられる。

【0087】

本発明の液晶表示素子の基本的な構成態様としては、(1)薄膜トランジスタ(以下、「TFT」という。)等の駆動素子と画素電極(導電層)とが配列形成された駆動側基板と、カラーフィルタ及び対向電極(導電層)を備えるカラーフィルタ側基板とをスペーサーを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるもの、(2)カラーフィルタが前記駆動側基板に直接形成されたカラーフィルタ一体型駆動基板と、対向電極(導電層)を備える対向基板とをスペーサーを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるもの等が挙げられる。

なお、本発明の液晶表示素子は、各種液晶表示装置に好適に使用することができる。

【0088】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」は「質量部」を意味するものとする。

【0089】

〔実施例1〕

厚みが100µmであるポリエチレンテレフタレートフィルム製の仮支持体上に、下記組成の熱可塑性樹脂層用塗布液H1を塗布し乾燥させることにより、厚みが20µmである熱可塑性樹脂層を形成した。

【0090】

<熱可塑性樹脂層用塗布液H1>

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(モル比)=55/28.8/11.7/4.5

(質量平均分子量=90000).....15部

ポリプロピレングリコールジアクリレート.....6.5部

(質量平均分子量=822)

テトラエチレングリコールジメタクリレート.....1.5部

p-トルエンスルホンアミド.....0.5部

ベンゾフェノン.....1.0部

メチルエチルケトン.....30部

【0091】

次に、前記熱可塑性樹脂層上に、下記組成の中間層用塗布液B1を塗布し乾燥させることにより、厚みが1.6µmである中間層を形成した。

<中間層用塗布液B1>

ポリビニルアルコール.....130部

(PVA205(鹸化率=80%);クラレ(株)製)

ポリビニルピロリドン.....60部

(PVP、K-90;GAFコーポレーション社製)

10

20

30

40

50

フッ素系界面活性剤 . . . . . 1 0 部  
 (旭硝子(株)社製サーフロンS-131)  
 蒸留水 . . . . . 3 3 5 0 部

【0092】

更に、下記組成の感光性樹脂層用塗布液を塗布し乾燥させることにより、厚みが5.2 μmである感光性樹脂層を形成した。この感光性樹脂層上に、ポリプロピレン製(厚み12 μm)のカバーフィルムを圧着貼付して設けることにより、感光性転写材料T1を作製した。

【0093】

<感光性樹脂層用塗布液>

メタクリル酸/アリルメタクリレート共重合体(モル比)=20/80  
 (質量平均分子量=4万) . . . . . 3.0部  
 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート . . . . . 1.8部  
 シリカゾルの30質量%メチルイソブチルケトン分散物 . . . . . 7.1部  
 (MIBK-ST、日産化学製)  
 フェノチアジン . . . . . 0.001部  
 2,4-ビス-(トリクロロメチル)-6-

[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)

-3-プロモフェニル]-s-トリアジン . . . . . 0.19部

ピクトリアピュアブルーBOHM . . . . . 0.02部  
 メガファックF780F(大日本インキ製) . . . . . 0.01部  
 メチルエチルケトン . . . . . 7.4部  
 1-メトキシ-2-プロピルアセテート . . . . . 8.6部  
 メタノール . . . . . 0.5部

【0094】

作製した感光性転写材料T1のカバーフィルムを剥離し、これを、ITOをスパッタしたガラス板上に、ラミネーター(装置名:VP-II,大成ラミネータ(株)製)を用いて、線圧100N/cm、130の加圧加熱条件下、搬送速度1m/分で貼り合わせた。その後、ポリエチレンテレフタレートフィルム製の仮支持体を熱可塑性樹脂層から剥離し、除去した。次に、所定のフォトマスクを介して超高压水銀灯で40mJ/cm<sup>2</sup>のプロキシミティー露光した後、1%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この際、感光性樹脂層は実質的に現像されていなかった。

【0095】

次いで、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて感光性樹脂層を現像し、ブラシ工程を経て不要部を除去した後、230で120分ベークし、カラーフィルタ基板上に1辺16 μm、平均高さ約4.5 μmの柱状の透明なスペーサー画像パターン(スペーサードット)を形成した。

得られたスペーサー画像パターンについて、下記方法により塑性変形量を測定した。結果を表1に示す。

【0096】

<塑性変形量の測定方法>

スペーサー画像パターンの単一スペーサーについて、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計DUH-W201を用いて、50 μmの円柱状圧子で、負荷速度0.145 gf/秒、荷重1 gf、保持時間5秒、測定温度180の条件で圧縮テストを行った。

【0097】

[実施例2]

実施例1において、メタクリル酸/アリルメタアクリレート共重合体((モル比)20/80、質量平均分子量4万)の添加量を3.0部から2.55部に変え、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体((モル比)=78/22、質量平均分子量=4万)を0.45部更に添加した以外は、実施例1と同様にして感光性転写材料T2を作製し、実

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

〔 実施例 3 〕

実施例 2 において、シリカゾルの 30 質量%メチルイソブチルケトン分散物 (MIBK-S T、日産化学製) の添加量を 7.1 部から 8.8 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に  
して感光性転写材料 T 3 を作製し、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

〔 実施例 4 〕

実施例 2 において、シリカゾルの 30 質量%メチルイソブチルケトン分散物 (MIBK-S T、日産化学製) の添加量を 7.1 部から 1.2 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に  
して感光性転写材料 T 4 を作製し、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

〔 比較例 1 〕

実施例 2 において、シリカゾルの 30 質量%メチルイソブチルケトン分散物 (MIBK-S T、日産化学製) を除去した以外は、実施例 1 と同様に  
して感光性転写材料 T 5 を作製し、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

〔 比較例 2 〕

実施例 2 において、シリカゾルの 30 質量%メチルイソブチルケトン分散物 (MIBK-S T、日産化学製) を除去し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの添加量を 1  
.8 部から 1.6 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に  
して感光性転写材料 T 6 を作製し、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

〔 比較例 3 〕

実施例 2 において、シリカゾルの 30 質量%メチルイソブチルケトン分散物 (MIBK-S T、日産化学製) の添加量を 7.1 部から 10.7 部に変え、ジペンタエリスリトールヘ  
キサアクリレートの添加量を 1.8 部から 2.4 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に  
して感光性転写材料 T 7 を作製し、実施例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

〔 実施例 5 〕

次に、所定サイズのガラス基板上に厚み 0.1  $\mu\text{m}$  のクロム金属をスパッタリングで作成し、フォトレジストを用いてエッチングを行い所定サイズ、形状の格子状のブラックマト  
リックスを得た。その後、特開平 11-64621 号公報に記載の転写型カラーフィルタ  
を用いて赤、緑、青色の所定サイズ、形状のパターンを作成した。その上にスピコート  
ーを用いてアクリル樹脂系の保護層を形成し平坦化を施し、更にその上に透明電極として  
ITO を形成した。

【 0 1 0 4 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られた感光性転写材料 T 1 ~ T 7 のカバーフィルムを  
剥離し、感光性樹脂層を上記ガラス基板上に、ラミネーター (装置名: VP-II、大  
成ラミネータ (株) 製) を用いて、線圧 100 N/cm、130 の加圧加熱条件下、搬  
送速度 1 m/分 で貼り合わせた。その後、仮支持体を熱可塑性樹脂層から剥離し、仮支持  
体を除去した。

【 0 1 0 5 】

次に、所定のフォトマスクを介して超高圧水銀灯で 40 mJ/cm<sup>2</sup> のプロキシミティー  
露光し、その後、1% トリエタノールアミン水溶液を用いてアルカリ可溶性熱可塑性樹脂  
層及び中間層を溶解除去した。この際、感光性樹脂層は実質現像されていなかった。

次いで、1% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて感光性樹脂層を現像し、ブラシ工程を経て不  
要部を除去した後、230 で 120 分間ベークして、カラーフィルタ基板上に 1 辺 16  
 $\mu\text{m}$ 、平均高さ約 4.5  $\mu\text{m}$  の柱状の透明なスパーサー画素パターンを形成した。

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

得られたスペーサー画素パターンを形成したカラーフィルタの上にポリイミドの配向膜を形成し、ナイロン製布を巻きつけたロールでラビングした後、カラーフィルタ側の基板と対向する電極基板を180°にてシール材でシールし、液晶を注入し、対角26cmのカラー液晶表示素子L1～L7を作製した。

【0107】

得られた各液晶表示素子について、液晶画面に生じる色むらを目視で観察し、下記基準で液晶汚染性の評価を行った。結果を表1に示す。

<評価基準>

○：色むらがかなりある

◎：色むらがわずかにある

×：色むらが少しある

△×：色むらがかなりある

【0108】

【表1】

	体質顔料		感光性転写材料	ドット圧縮量 ( $\mu\text{m}$ )	液晶表示ムラ
	種	配合量			
実施例1	MIBK-ST	30質量%	T1	0.12	◎
実施例2	MIBK-ST	30質量%	T2	0.13	◎
実施例3	MIBK-ST	37質量%	T3	0.04	◎
実施例4	MIBK-ST	5質量%	T4	0.25	◎
比較例1	MIBK-ST	0質量%	T5	0.34	△×
比較例2	MIBK-ST	0質量%	T6	0.39	△×
比較例3	MIBK-ST	45質量%	T7	0.02	△×

表1の結果から、スペーサーの塑性変形量(ドット圧縮量)が $0.03\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲である実施例1～4は、ドット圧縮量が範囲外である比較例1～3に比べて液晶表示ムラが観察されず、高品質な画像を提供できることが認められる。

【0109】

【発明の効果】

本発明によれば、液晶作成時のシール温度でのスペーサーの塑性変形量を適正な範囲に規定することができるスペーサー用樹脂組成物及び目標どおりの液晶層厚みが均一であり、液晶表示ムラのない高品質な画像を表示可能な液晶表示素子を提供することができる。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-206539(JP,A)  
特開平07-152038(JP,A)  
特開2001-166315(JP,A)  
特開2002-040440(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G02F 1/1339

专利名称(译)	用于间隔物和液晶显示元件的树脂组合物		
公开(公告)号	<a href="#">JP4119666B2</a>	公开(公告)日	2008-07-16
申请号	JP2002109635	申请日	2002-04-11
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	榊原義夫		
发明人	榊原 義夫		
IPC分类号	G02F1/1339		
FI分类号	G02F1/1339.500		
F-TERM分类号	2H089/LA01 2H089/MA01X 2H089/QA16 2H089/TA01 2H189/DA47 2H189/DA48 2H189/EA02X 2H189/EA06X 2H189/EA11X 2H189/FA05 2H189/FA15 2H189/FA16 2H189/HA14 2H189/HA16 2H189/JA05 2H189/JA06 2H189/JA07 2H189/JA08 2H189/JA10 2H189/JA19 2H189/JA20		
代理人(译)	广田幸一		
审查员(译)	福岛浩二		
其他公开文献	JP2003302639A5 JP2003302639A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于间隔物的树脂组合物，其适用于形成设置在液晶显示元件中的基板上的间隔物像素图案，并提供能够显示无液晶的高质量图像的液晶显示元件。显示不均匀。ŹSOLUTION：用于形成设置在基板上的间隔物像素图案的间隔物的树脂组合物，以保持液晶显示元件中液晶层的厚度恒定，每1gf负荷的单个间隔物具有0.03至0.3 μm的塑性变形量在液晶密封的温度下。通过使用用于间隔物的树脂组合物形成液晶显示元件。Ź

	体質顔料		感光性転写材料	ドット圧縮量 (μm)	液晶表示ムラ
	種	配合量			
実施例1	MIBK-ST	30質量%	T1	0.12	◎
実施例2	MIBK-ST	30質量%	T2	0.13	◎
実施例3	MIBK-ST	37質量%	T3	0.04	◎
実施例4	MIBK-ST	5質量%	T4	0.25	◎
比較例1	MIBK-ST	0質量%	T5	0.34	△x
比較例2	MIBK-ST	0質量%	T6	0.39	△x
比較例3	MIBK-ST	45質量%	T7	0.02	△x