



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201214033 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100119006

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

**G03F7/027 (2006.01)**

**G03F7/075 (2006.01)**

**G02F1/1333 (2006.01)**

(30)優先權：2010/06/17 日本

2010-138043

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：井上勝治 INOUE, KATSUHARU (JP) ; 武部和男 TAKEBE, KAZUO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

感光性樹脂組成物

(57)摘要

本發明為一種感光性樹脂組成物，其係含有樹脂、聚合性化合物、光聚合起始劑、聚矽氧系界面活性劑及溶劑，且樹脂為加成聚合物，該加成聚合物含有來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少 1 種之構造單位、與來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位，並含有某種聚合性化合物，其相對於聚合性化合物合計量而言為 30 質量%以上 100 質量%以下。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201214033 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100119006

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

**G03F7/027 (2006.01)**

**G03F7/075 (2006.01)**

**G02F1/1333 (2006.01)**

(30)優先權：2010/06/17 日本

2010-138043

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：井上勝治 INOUE, KATSUHARU (JP) ; 武部和男 TAKEBE, KAZUO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

感光性樹脂組成物

(57)摘要

本發明為一種感光性樹脂組成物，其係含有樹脂、聚合性化合物、光聚合起始劑、聚矽氧系界面活性劑及溶劑，且樹脂為加成聚合物，該加成聚合物含有來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少 1 種之構造單位、與來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位，並含有某種聚合性化合物，其相對於聚合性化合物合計量而言為 30 質量%以上 100 質量%以下。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種感光性樹脂組成物。

### 【先前技術】

近年來在液晶顯示面板等領域，爲了形成感光間隙材或保護膜，而採用感光性樹脂組成物。

像這樣的感光性樹脂組成物，例如有文獻具體記載了一種感光性樹脂組成物，其係包含：含有來自於不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構造單位與來自於具有環氧乙烷基及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位之共聚物、二季戊四醇六丙烯酸酯、光聚合起始劑及溶劑（專利文獻 1）。

[專利文獻 1] 日本特開 2006-171160 號公報

### 【發明內容】

然而，以往文獻提出的感光性樹脂組成物中，所得到的圖型未必具有充足的柔軟性及耐熱性。

本發明提供以下的 [1]~[5] 項。

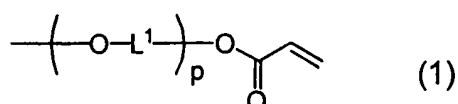
[1] 一種感光性樹脂組成物，其係含有樹脂、聚合性化合物、光聚合起始劑、聚矽氧系界面活性劑及溶劑，且

樹脂爲加成聚合物，該加成聚合物係含有來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少 1 種之構造單位、與來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙

鍵的單體之構造單位，

聚合性化合物含有具有 2 個以上之以式 (1) 所表示之基之化合物，

該化合物的含量為相對於聚合性化合物合計量而言的 30 質量%以上 100 質量%以下，



[式 (1) 中， $L^1$  表示伸乙基或丙烷-1,2-二基， $p$  表示 1~20 之整數]。

[2] 如第 [1] 項所記載之感光性樹脂組成物，其中聚矽氧系界面活性劑的含量為感光性樹脂組成物中的 0.0001 質量%以上 0.05 質量%以下。

[3] 如第 [1] 或 [2] 項所記載之感光性樹脂組成物，其中來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位的含量為相對於樹脂中構造單位總量而言的 30 莫耳%以上 90 莫耳%以下。

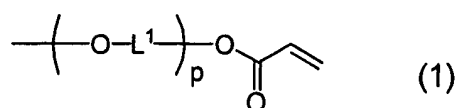
[4] 一種圖型，其係使用如第 [1]~[3] 項中任一項所記載之感光性樹脂組成物所形成。

[5] 一種顯示裝置，其係含有如第 [4] 所記載之圖型。

### 【實施方式】

本發明之感光性樹脂組成物含有：樹脂 (A)、聚合性化合物 (B)、光聚合起始劑 (C)、聚矽氧系界面活性劑 (D) 及溶劑 (E) 而構成，樹脂 (A) 係加成聚合物

，該加成聚合物含有來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少 1 種之構造單位、與來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位，聚合性化合物含有具有 2 個以上之以式 (1) 所表示之基之化合物，該化合物的含量相對於聚合性化合物 (B) 的合計量而言為 30 質量%以上 100 質量%以下。此外在本說明書之中，各成分所例示的化合物只要沒有特別註明，可單獨使用或組合使用。



[式 (1) 中， $L^1$  表示伸乙基或丙烷 -1,2-二基， $p$  表示 1~20 之整數]。

樹脂 (A) 係加成聚合物，該加成聚合物係含有：來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少 1 種 (a) (以下有稱為「(a)」的情形) 之構造單位、與來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體 (b) (以下有稱為「(b)」的情形) 之構造單位。

本發明之感光性樹脂組成物所使用的樹脂 (A) 可列舉：

樹脂 (A2-1)：使 (a) 與 (b) 聚合而成之共聚物、及

樹脂 (A2-2)：使 (a)、(b)、可與 (a) 及 (b) 共聚合的單體 (c) (但是與 (a) 及 (b) 相異，以下有稱為「(c)」的情形) 聚合而成之共聚物。

(a) 具體而言可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸

、鄰乙烯基安息香酸、間乙烯基安息香酸、對乙烯基安息香酸等不飽和單羧酸類；

馬來酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、伊康酸、3-乙烯基苯二甲酸、4-乙烯基苯二甲酸、3,4,5,6-四氫苯二甲酸、1,2,3,6-四氫苯二甲酸、二甲基四氫苯二甲酸、1,4-環己烯二羧酸等不飽和二羧酸類；

甲基-5-降莖烯-2,3-二羧酸、5-羧基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯等含羧基的雙環不飽和化合物類；

馬來酸酐、檸康酸酐、伊康酸酐、3-乙烯基苯二甲酸酐、4-乙烯基苯二甲酸酐、3,4,5,6-四氫苯二甲酸酐、1,2,3,6-四氫苯二甲酸酐、二甲基四氫苯二甲酸酐、5,6-二羧酸雙環[2.2.1]庚-2-烯之無水物（HIMIC Anhydride）等不飽和二羧酸類之酐；

琥珀酸單[2-（甲基）丙烯醯氧基乙基]、苯二甲酸單[2-（甲基）丙烯醯氧基乙基]等2價以上的多價羧酸之不飽和單[（甲基）丙烯醯氧基烷基]酯類；

如 $\alpha$ -（羥甲基）丙烯酸般，在相同分子中含羥基及羧基的不飽和丙烯酸酯類等。

從共聚合反應性的觀點或鹼溶解性的觀點看來，該等之中適合使用丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐等。

在本說明書之中，「（甲基）丙烯酸」表示選自丙烯

酸及甲基丙烯酸所構成之群中至少 1 種。「(甲基)丙烯酸醯基」及「(甲基)丙烯酸酯」等表記也有同樣的意思。

(b) 係具有碳數 2~4 之環狀醚(選自例如氧雜環丙烷環、氧雜環丁烷環及四氫呋喃環(氧雜環戊烷環)所構成之群中至少 1 種)與碳-碳不飽和雙鍵的單體,以具有碳數 2~4 之環狀醚與(甲基)丙烯酸醯氧基的單體為佳。

(b) 可列舉例如具有環氧乙烷基與碳-碳不飽和雙鍵的單體(b1)(以下有稱為「(b1)」的情形)、具有氧雜環丁烷基與碳-碳不飽和雙鍵的單體(b2)(以下有稱為「(b2)」的情形)、具有四氫呋喃基與碳-碳不飽和雙鍵的單體(b3)(以下有稱為「(b3)」的情形)等。

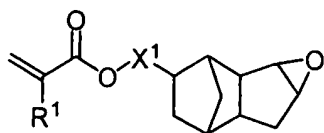
(b1) 可列舉具有使直鏈狀或支鏈狀不飽和脂肪族烴環氧化之構造與碳-碳不飽和雙鍵的單體(b1-1)(以下有稱為「(b1-1)」的情形)、具有使環式不飽和脂肪族烴環氧化之構造與碳-碳不飽和雙鍵的單體(b1-2)(以下有稱為「(b1-2)」的情形)。

(b1) 係以具有環氧乙烷基與(甲基)丙烯酸醯氧基的單體(b1)為佳,以具有使環式不飽和脂肪族烴環氧化之構造與(甲基)丙烯酸醯氧基的單體(b1-2)為較佳。若為該等單體,則感光性樹脂組成物的保存安定性優異。

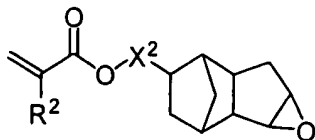
(b1-1) 具體而言可列舉縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、 $\beta$ -甲基縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、 $\beta$ -乙基縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、縮水甘油基乙烯基醚、鄰乙烯基苄基縮水甘油醚、間乙烯基苄基縮水甘油醚、對乙烯基

苄基縮水甘油醚、 $\alpha$ -甲基-鄰乙烯基苄基縮水甘油醚、 $\alpha$ -甲基-間乙烯基苄基縮水甘油醚、 $\alpha$ -甲基-對乙烯基苄基縮水甘油醚、2,3-雙(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,4-雙(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,5-雙(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,6-雙(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,3,4-參(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,3,5-參(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,3,6-參(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、3,4,5-參(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、2,4,6-參(縮水甘油氧基甲基)苯乙烯、日本特開平 7-248625 號公報所記載之化合物等。

(b1-2) 可列舉乙烯基環己烯單氧化物、1,2-環氧-4-乙烯基環己烷(例如 CELLOXIDE 2000; DAICEL 化學工業股份有限公司製)、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己酯(例如 CYCLMER A400; DAICEL 化學工業股份有限公司製)、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯(例如 CYCLMER M100, DAICEL 化學工業股份有限公司製)、式(I)所表示之化合物、式(II)所表示之化合物等。



(I)



(II)

[式(I)及式(II)之中， $R^1$ 及 $R^2$ 互相獨立表示氫原子、或碳數1~4之烷基，該烷基可經羥基取代， $X^1$ 及 $X^2$ 互相獨立，表示單鍵、 $-R^3-$ 、 $*-R^3-O-$ 、 $*-R^3-S-$ 、 $*-R^3-NH-$ ，

$R^3$  表示碳數 1~6 之鏈烷二基，

\*表示與 O 的鍵結鍵]。

碳數 1~4 之烷基可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基等。

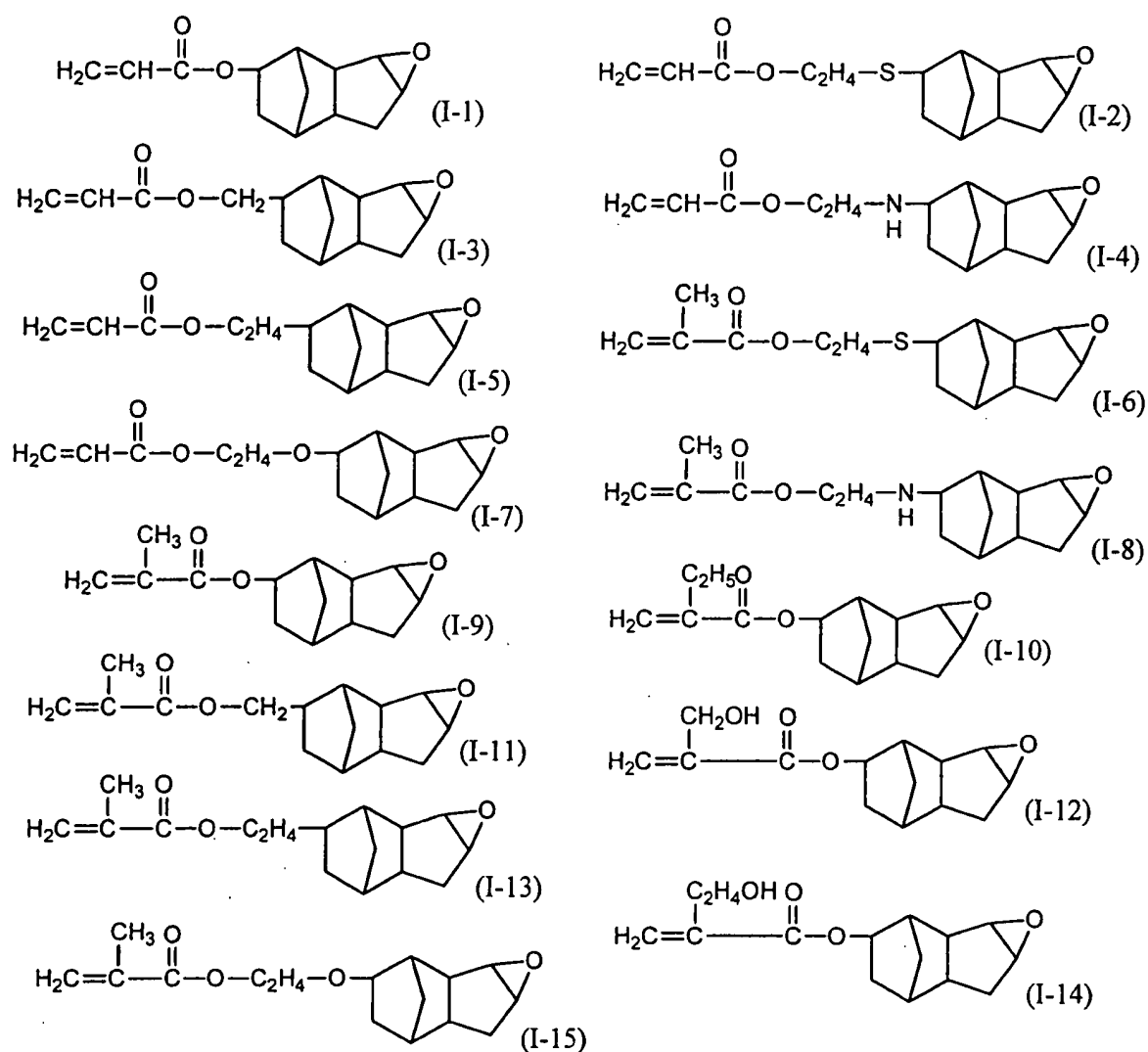
羥基烷基可列舉羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、1-羥基-1-甲基乙基、2-羥基-1-甲基乙基、1-羥丁基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等。

$R^1$  及  $R^2$  適合者可列舉氫原子、甲基、羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基，較佳者可列舉氫原子、甲基。

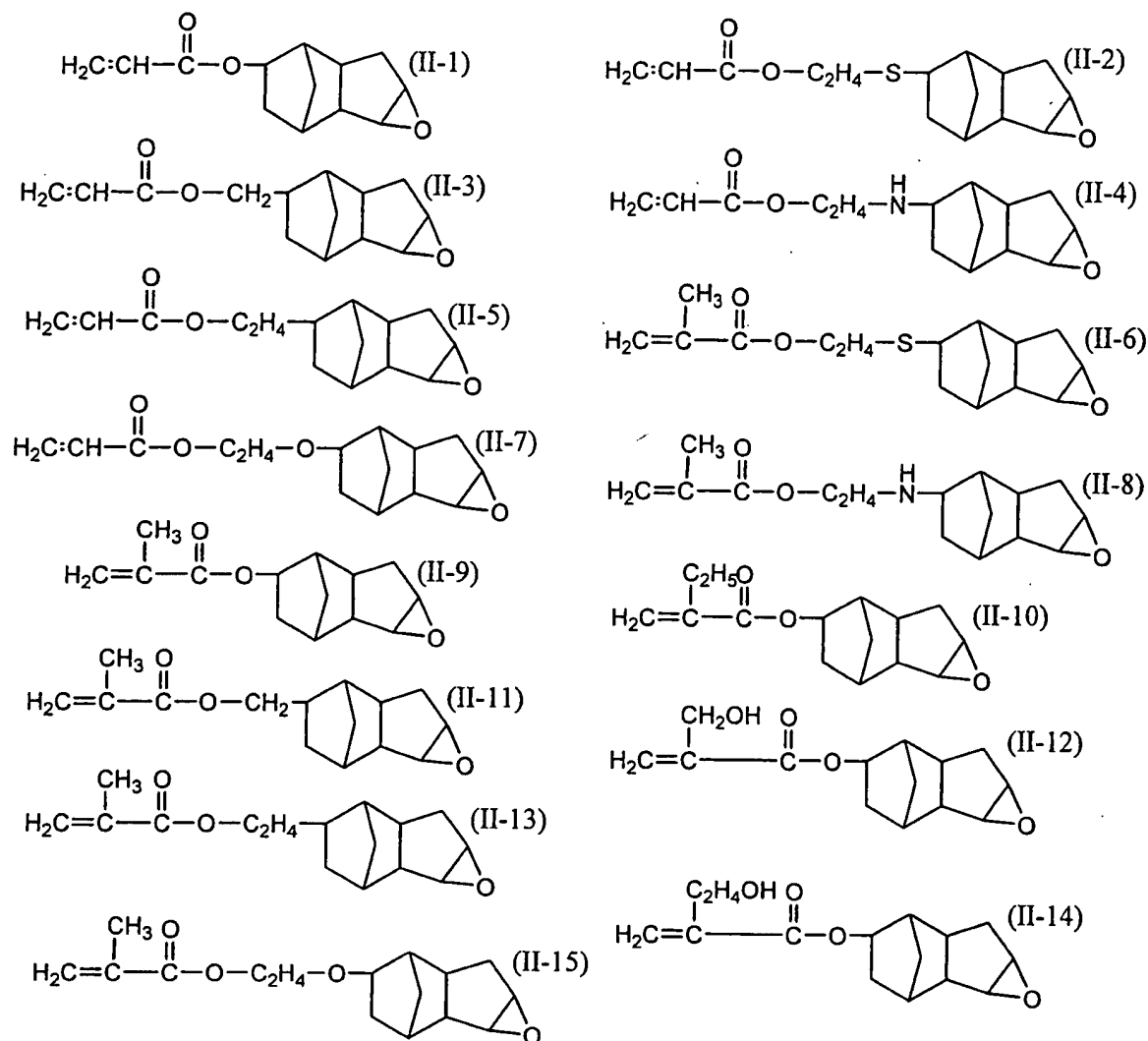
鏈烷二基可列舉亞甲基、伸乙基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等。

$X^1$  及  $X^2$  適合者可列舉單鍵、亞甲基、伸乙基、\*-CH<sub>2</sub>-O-（\*表示與 O 的鍵結鍵）基、\*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-基，較佳者可列舉單鍵、\*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-基。

式 (I) 所表示之化合物可列舉式 (I-1) ~ 式 (I-15) 所表示之化合物等。適合者可列舉式 (I-1)、式 (I-3)、式 (I-5)、式 (I-7)、式 (I-9)、式 (I-11) ~ 式 (I-15)。較佳者可列舉式 (I-1)、式 (I-7)、式 (I-9)、式 (I-15)。



式 (II) 所表示之化合物可列舉式 (II-1) ~ 式 (II-15) 所表示之化合物等。適合者可列舉式 (II-1)、式 (II-3)、式 (II-5)、式 (II-7)、式 (II-9)、式 (II-11) ~ 式 (II-15)。較佳者可列舉式 (II-1)、式 (II-7)、式 (II-9)、式 (II-15)。



式 ( I ) 所表示之化合物及式 ( II ) 所表示之化合物可各自單獨使用。另外，該等能夠以任意比率混合。在混合的情況下，其混合比率以莫耳比計，宜為式 ( I ) : 式 ( II ) = 5 : 95 ~ 95 : 5，較佳為 10 : 90 ~ 90 : 10，特別適合為 20 : 80 ~ 80 : 20。

( b2 ) 係以具有氧雜環丁烷基與 ( 甲基 ) 丙烯醯氧基的單體為佳。( b2 ) 可列舉例如 3-甲基-3-甲基丙烯醯氧基甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-丙烯醯氧基甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-甲基丙烯醯氧基甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-丙烯醯氧基甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-甲基丙烯醯氧基

乙基氧雜環丁烷、3-甲基-3-丙烯醯氧基乙基氧雜環丁烷、3-乙基-3-甲基丙烯醯氧基乙基氧雜環丁烷、3-乙基-3-丙烯醯氧基乙基氧雜環丁烷等。

(b3) 係以具有四氫呋喃基與(甲基)丙烯醯氧基的單體為佳。

(b3) 具體而言可列舉甲基丙烯酸四氫呋喃酯(例如 Viscoat V#150, 大阪有機化學工業股份有限公司製)、甲基丙烯酸四氫呋喃甲酯等。

(c) 可列舉(甲基)丙烯酸酯類、N-取代馬來醯亞胺類、不飽和二羧酸二酯類、脂環式不飽和化合物類、苯乙烯類、其他乙烯基化合物等。

(甲基)丙烯酸酯類可列舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯等烷基酯類；

(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基環己酯、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-8-基(甲基)丙烯酸酯(在該技術領域中, 慣用名稱為二環戊基(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異苡酯等環烷基酯類；

(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯等羥烷基酯類；

(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等芳香基及芳烷基酯類等。

不飽和二羧酸二酯類可列舉馬來酸二乙酯、富馬酸二

乙酯、伊康酸二乙基等。

N-取代馬來醯亞胺類可列舉 N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苄基馬來醯亞胺、N-琥珀醯亞胺基-3-馬來醯亞胺苯甲酸酯、N-琥珀醯亞胺基-4-馬來醯亞胺丁酸酯、N-琥珀醯亞胺基-6-馬來醯亞胺己酸酯、N-琥珀醯亞胺基-3-馬來醯亞胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)馬來醯亞胺等。

脂環式不飽和化合物類可列舉雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羥基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羥甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(2'-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-甲氧基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-乙氧基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羥基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(羥甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(2'-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二甲氧基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二乙氧基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羥基-5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羥基-5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羥甲基-5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-第三丁氧基羰基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-環己氧基羰基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-苯氧基羰基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-雙(第三丁氧基羰基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-雙(環己氧基羰基)雙環[2.2.1]庚-2-烯等雙環不飽和化合物類等。

苯乙烯類可列舉苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、對甲氧基苯乙烯等。

其他乙烯基化合物可列舉(甲基)丙烯腈、氯乙烯、

偏二氯乙烯、(甲基)丙烯醯胺、醋酸乙烯酯、1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等。

從共聚合反應性及鹼溶解性的觀點看來，(c)係以苯乙烯、N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苄基馬來醯亞胺、雙環[2.2.1]庚-2-烯等為佳。

樹脂(A2-1)之中，來自於各單體的構造單位的比率，係以相對於構成樹脂(A2-1)之構造單位的合計莫耳數而言在以下的範圍為佳：

來自於(a)之構造單位；宜為5~60莫耳%，較佳為10~50莫耳%

來自於(b)之構造單位；宜為40~95莫耳%，較佳為50~90莫耳%

樹脂(A2-1)之構造單位的比率若在上述範圍，則感光性樹脂組成物的保存安定性、顯像性以及所得到圖型的耐溶劑性、耐熱性及機械強度有變好的傾向。

樹脂(A2-1)可參考例如文獻「高分子合成之實驗法」(天津隆行著，發行所：化學同人股份有限公司，第1版第1刷1972年3月1日發行)所記載的方法及該文獻所記載的引用文獻而製造。

具體而言可例示一種方法，係將既定量的(a)及(b)、聚合起始劑及溶劑等裝入反應容器中，並藉由以氮氣置換氧氣而進行脫氧，並且攪拌、加熱、保溫。此外，此處所使用的聚合起始劑及溶劑等並不受特別限定，在該領域通常使用的物質任一者皆可使用。例如聚合起始劑可列

舉偶氮化合物（2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基巰草腈）等）或有機過氧化物（過氧化苯甲醯等），溶劑只要是能使各單體溶解的物質即可，感光性樹脂組成物的溶劑可採用後述溶劑等。

此外，所得到的共聚物可直接使用反應後的溶液，亦可使用濃縮或稀釋後的溶液，還可使用藉著再沉澱等方法以固體（粉體）形式取出之物。特別是藉由在該聚合時，溶劑採用與後述溶劑（E）相同的溶劑，能夠直接使用反應後的溶液，而可使製造步驟簡化。

樹脂（A2-2）之中，來自於各單體的構造單位的比率，係以相對於構成樹脂（A2-2）全部構造單位的合計莫耳數而言在以下的範圍為佳：

來自於（a）之構造單位：宜為 2~40 莫耳%，較佳為 5~35 莫耳%

來自於（c）之構造單位：宜為 1~65 莫耳%，較佳為 1~60 莫耳%

來自於（b）之構造單位：宜為 2~95 莫耳%，較佳為 5~80 莫耳%

樹脂（A2-2）之構造單位的比率若在上述的範圍，則感光性樹脂組成物的保存安定性、顯像性以及所得到圖型的耐溶劑性、耐熱性及機械強度有變好的傾向。

樹脂（A2-2）係以（b）為（b1）的樹脂為佳，（b）為（b1-1）的樹脂為較佳。

樹脂（A2-2）可藉由與樹脂（A2-1）同樣的方法製造

樹脂 (A) 係以樹脂 (A2-1) 為佳，(b) 為 (b1) 的樹脂 (A2-1) 為較佳，(b) 為 (b1-2) 的樹脂 (A2-1) 為更佳。若為該等樹脂，則感光性樹脂組成物的保存安定性、顯像性以及所得到圖型的耐溶劑性、耐熱性及機械強度優異。

樹脂 (A) 之聚苯乙烯換算之重量平均分子量宜為 3,000~100,000，較佳為 5,000~50,000，更佳為 5,000~25,000，甚至更佳為 5,000~15,000。樹脂 (A) 之重量平均分子量若在前述範圍，則有塗佈性優異的傾向，而且在顯像時，曝光部的膜減損不易發生，甚至容易以顯像除去非曝光部。

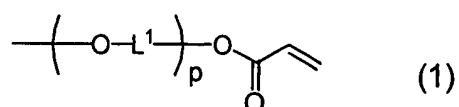
樹脂 (A) 之分子量分布 [重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 數量平均分子量 ( $M_n$ )] 宜為 1.1~6.0，較佳為 1.2~4.0，更佳為 1.5~3.0，甚至更佳為 1.7~2.7。分子量分布若在前述範圍，則有顯像性優異的傾向。

樹脂 (A) 之酸價通常為 20~150 mgKOH/g，宜為 40~135 mgKOH/g，較佳為 50~135 mgKOH/g。此處酸價為中和 1g 的樹脂 (A) 所需要的氫氧化鉀量 (mg) 所測得之值，可藉由使用氫氧化鉀水溶液進行滴定而求得。

樹脂 (A) 的含量相對於樹脂 (A) 及聚合性化合物 (B) 的合計量而言，宜為 5~95 質量%，較佳為 20~80 質量%，特佳為 40~60 質量%。進一步而言，在感光性樹脂組成物的固體成分中，環狀醚當量係以成為 350~1500，

宜為 550~1200 的方式調整樹脂 (A) 中來自於 (b) 的構造單位之量及感光性樹脂組成物中之樹脂 (A) 的含量為佳。環狀醚當量表示含有 1g 當量環狀醚之感光性樹脂組成物的質量，可依照例如 JIS K7236 所規定之測試方法而求得。樹脂 (A) 的含量若在前述範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性，所得到圖型的密著性、耐溶劑性及機械特性有變好的傾向。此處，固體成分是指由感光性樹脂組成物扣除溶劑 (E) 之量。

聚合性化合物 (B) 為可藉由聚合起始劑 (C) 所產生的活性自由基而聚合之化合物。聚合性化合物 (B) 含有具有 2 個以上之以式 (1) 所表示之基之化合物 (以下有稱為「聚合性化合物 (B1)」的情形)，該化合物的含量相對於聚合性化合物 (B) 的合計量而言為 30 質量%以上 100 質量%以下。



[式 (1) 中， $L^1$  表示伸乙基或丙烷 -1,2- 二基， $p$  表示 1~20 之整數]。

本發明之感光性樹脂組成物藉著含有聚合性化合物 (B1)，而能夠得到柔軟性優異的圖型。圖型的柔軟性可藉由微小硬度計所測得的總變位量而求得。若將液晶顯示裝置放置於低溫環境，則由於隨著液晶層的體積收縮，液晶槽的內壓降低，而會發生液晶槽內產生氣泡這樣的不良狀況。若使用柔軟性優異的圖型作為感光間隙材，則該圖型

會順著液晶層的體積收縮而變形，因此可抑制液晶槽的內壓降低，而能夠抑制氣泡的產生。

在式（1）所表示之基團中， $p$  為 1~20，宜為 1~18，較佳為 1~15。

聚合性化合物（B1）所具有的式（1）所表示之基，其數目為 2 個以上，3 以上為佳。來自於式（1）所表示之基而以  $-O-L^1-$  所表示之構造的合計數，為聚合性化合物（B1）所具有各個式（1）所表示之基所含的  $p$  之和，在聚合性化合物（B1）中，以 2~40 為佳，6~20 為較佳。

聚合性化合物（B1）可列舉實施環氧乙烷變性（以下有稱為「EO 變性」的情形）或環氧丙烷變性（以下有稱為「PO 變性」的情形）的多元醇化合物之（甲基）丙烯酸酯類。環氧乙烷變性是指使  $-(CH_2CH_2O)_p-H$  加成於羥基，而賦予以  $-O-(CH_2CH_2O)_p-H$  所表示之構造。環氧丙烷變性與上述相同，是指賦予以  $-O-(CH_2CH(CH_3)O)_p-H$  或  $-O-(CH(CH_3)CH_2O)_p-H$  所表示之構造。

前述多元醇化合物可列舉丁二醇、新戊二醇、三環癸烷二甲醇、雙酚 A、參（2-羥乙基）異氰尿酸酯、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等。

聚合性化合物（B1）可列舉聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、EO 變性丁二醇之二（甲基）丙烯酸酯、EO 變性新戊二醇之二（甲基）丙烯酸酯、EO 變性三環癸烷二甲醇之二（甲基）丙烯酸酯、EO 變性雙酚 A 之二（甲基）丙烯酸酯、EO 變性參（2-

羥乙基) 異氰尿酸酯之三(甲基)丙烯酸酯、EO 變性三羥甲基丙烷之三(甲基)丙烯酸酯、EO 變性季戊四醇之三(甲基)丙烯酸酯、EO 變性季戊四醇之四(甲基)丙烯酸酯、EO 變性二季戊四醇之六(甲基)丙烯酸酯、EO 變性三季戊四醇之七(甲基)丙烯酸酯、PO 變性丁二醇之二(甲基)丙烯酸酯、PO 變性新戊二醇之二(甲基)丙烯酸酯、PO 變性三環癸烷二甲醇之二(甲基)丙烯酸酯、PO 變性雙酚 A 之二(甲基)丙烯酸酯、PO 變性參(2-羥乙基)異氰尿酸酯之三(甲基)丙烯酸酯、PO 變性三羥甲基丙烷之三(甲基)丙烯酸酯、EO 變性季戊四醇之三(甲基)丙烯酸酯、PO 變性季戊四醇之四(甲基)丙烯酸酯、PO 變性二季戊四醇之六(甲基)丙烯酸酯、EO 變性三季戊四醇之七(甲基)丙烯酸酯等。

還可使用 KAYARAD DPEA-12 (日本化藥股份有限公司製) ; SR415、SR454、SR492、SR492、SR499、CD501、SR502、SR9020、CD9021、SR9035、SR480、CD540、SR9036 (以上為 Sartomer 公司製)、EBECRYL11 (DAICEL CYTEC 股份有限公司製) ; Light Acrylate 9EG-A 以及相同產品型號的 4E9-A、TMP-6EO-3A (共榮社化學股份有限公司製) 等市售品。

聚合性化合物 (B) 亦可包含與聚合性化合物 (B1) 相異的聚合性化合物 (以下有稱為「聚合性化合物 (B2)」的情形)。聚合性化合物 (B2) 可列舉例如具有聚合性碳-碳不飽和鍵之化合物等，宜為(甲基)丙烯酸酯化合

物。

具有 1 個聚合性碳-碳不飽和鍵之聚合性化合物 ( B2 ) 可列舉前述 ( a ) 、 ( b ) 及 ( c ) 所列舉的化合物，其中以 ( 甲基 ) 丙烯酸酯類為佳。

具有 2 個聚合性碳-碳不飽和鍵之聚合性化合物 ( B2 ) 可列舉 1,3-丁二醇二 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、1,3-丁二醇 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、雙酚 A 之雙 ( 丙烯醯氧基乙基 ) 醚、乙氧基化雙酚 A 二 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、3-甲基戊二醇二 ( 甲基 ) 丙烯酸酯等。

具有 3 個以上聚合性碳-碳不飽和鍵之聚合性化合物 ( B2 ) 可列舉三羥甲基丙烷三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、季戊四醇三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、參 ( 2-羥乙基 ) 異氰尿酸酯三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、季戊四醇四 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、三季戊四醇四 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、三季戊四醇五 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、三季戊四醇六 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、三季戊四醇七 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、三季戊四醇八 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、季戊四醇三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯與酸酐之反應產物、二季戊四醇五 ( 甲基 ) 丙烯酸酯與酸酐之反應產物、三季戊四醇七 ( 甲基 ) 丙烯酸酯與酸酐之反應產物、己內酯變性三羥甲基丙烷三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、己內酯變性季戊四醇三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、己內酯變性參 ( 2-羥乙基 ) 異氰尿酸酯三 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、己內酯變性季戊四醇四 ( 甲基 ) 丙烯酸酯

、己內酯變性二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性三季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性三季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性三季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性三季戊四醇七（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性三季戊四醇八（甲基）丙烯酸酯、己內酯變性季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯與酸酐之反應產物、己內酯變性二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯與酸酐之反應產物、己內酯變性三季戊四醇七（甲基）丙烯酸酯與酸酐等。其中以 3 官能以上的單體為佳，二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯為較佳。

聚合性化合物（B1）的含量相對於聚合性化合物（B）的合計量而言為 30 質量%以上 100 質量%以下，宜為 50 質量%以上 100 質量%以下，較佳為 75 質量%以上 100 質量%以下。聚合性化合物（B1）的含量若在前述範圍，則所得到圖型的柔軟性有變高的傾向。

聚合性化合物（B）的含量相對於樹脂（A）及聚合性化合物（B）的合計量而言，宜為 5~95 質量%，較佳為 20~80 質量%。進一步而言，感光性樹脂組成物的固體成分中，聚合性碳-碳不飽和鍵當量係以成為 300~1000 的方式調整聚合性化合物（B）的含量為佳，較佳為 350~750。聚合性碳-碳不飽和鍵當量表示含有 1g 當量碳-碳不飽和鍵的感光性樹脂組成物的固體成分的質量。聚合性碳-碳不飽和鍵當量可由使用例如紅外線吸收光譜，藉由測定

感光性樹脂組成物的固體成分所含的碳-碳不飽和鍵所產生的吸收峰（例如丙烯酸基為  $810\text{cm}^{-1}$ ）的強度所求得的碳-碳不飽和鍵的數目、與感光性樹脂組成物的固體成分的質量進行計算而求得。聚合性化合物（B）的含量若在前述範圍，則感度或所得到圖型的強度、平滑性、信賴性有變好的傾向。

本發明之感光性樹脂組成物，係以含有聚合起始劑（C）為佳。聚合起始劑（C）只要是可藉由光或熱的作用而使聚合反應開始的化合物，則不受特別限定，可使用周知的聚合起始劑。

聚合起始劑（C）可列舉例如苯乙酮化合物、聯咪唑化合物、三嗪化合物、醯基磷氧化物化合物、脲化合物。另外還可使用日本特開 2008-181087 號公報所記載的光及/或熱陽離子聚合起始劑（例如由鎬陽離子與來自於路易斯酸的陰離子所構成之物）。其中以選自聯咪唑化合物、苯乙酮化合物及脲化合物所構成之群中至少 1 種為佳，特別以苯乙酮化合物為佳。若為該等聚合起始劑，則尤其有成為高感度的傾向，故為適合。

前述苯乙酮化合物可列舉二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、2-羥基-1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎

啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(2-甲基苄基)-  
 1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(3-甲基  
 苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-  
 (4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲  
 基胺基-2-(2-乙基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮  
 、2-二甲基胺基-2-(2-丙基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)  
 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(2-丁基苄基)-1-(4-嗎啉  
 基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(2,3-二甲基苄基  
 )-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(  
 2,4-二甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲  
 基胺基-2-(2-氯苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、  
 2-二甲基胺基-2-(2-溴苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-  
 1-酮、2-二甲基胺基-2-(3-氯苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)  
 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-氯苄基)-1-(4-嗎啉基  
 苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(3-溴苄基)-1-(4-  
 嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-溴苄基)-  
 1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(2-甲氧  
 基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-  
 2-(3-甲氧基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二  
 甲基胺基-2-(4-甲氧基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-  
 1-酮、2-二甲基胺基-2-(2-甲基-4-甲氧基苄基)-1-(4-  
 嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(2-甲基-4-溴  
 苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-  
 (2-溴-4-甲氧基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基) 丁烷-1-酮、

2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙炔基)苯基]丙烷-1-酮之寡聚物等。

前述聯咪唑化合物可列舉 2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑、2,2'-雙(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑(參照例如日本特開平 6-75372 號公報、日本特開平 6-75373 號公報等)、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(烷氧基苯基)聯咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(二烷氧基苯基)聯咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(三烷氧基苯基)聯咪唑(參照例如日本特公昭 48-38403 號公報、日本特開昭 62-174204 號公報等)、在苯基的 4,4',5,5'-位置經烷氧羰基取代之咪唑化合物(參照例如日本特開平 7-10913 號公報等)等。適合者可列舉 2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑、2,2'-雙(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑、2,2'-雙(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基聯咪唑。

前述三嗪化合物可列舉 2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基萘基)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-胡椒基-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙炔基]-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(呋喃-2-基)乙炔基]-1,3,5-三嗪、2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(4-二乙基胺基-2-甲基苯基)乙炔基]-1,3,5-三嗪、

2,4-雙(三氯甲基)-6-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-1,3,5-三嗪等。

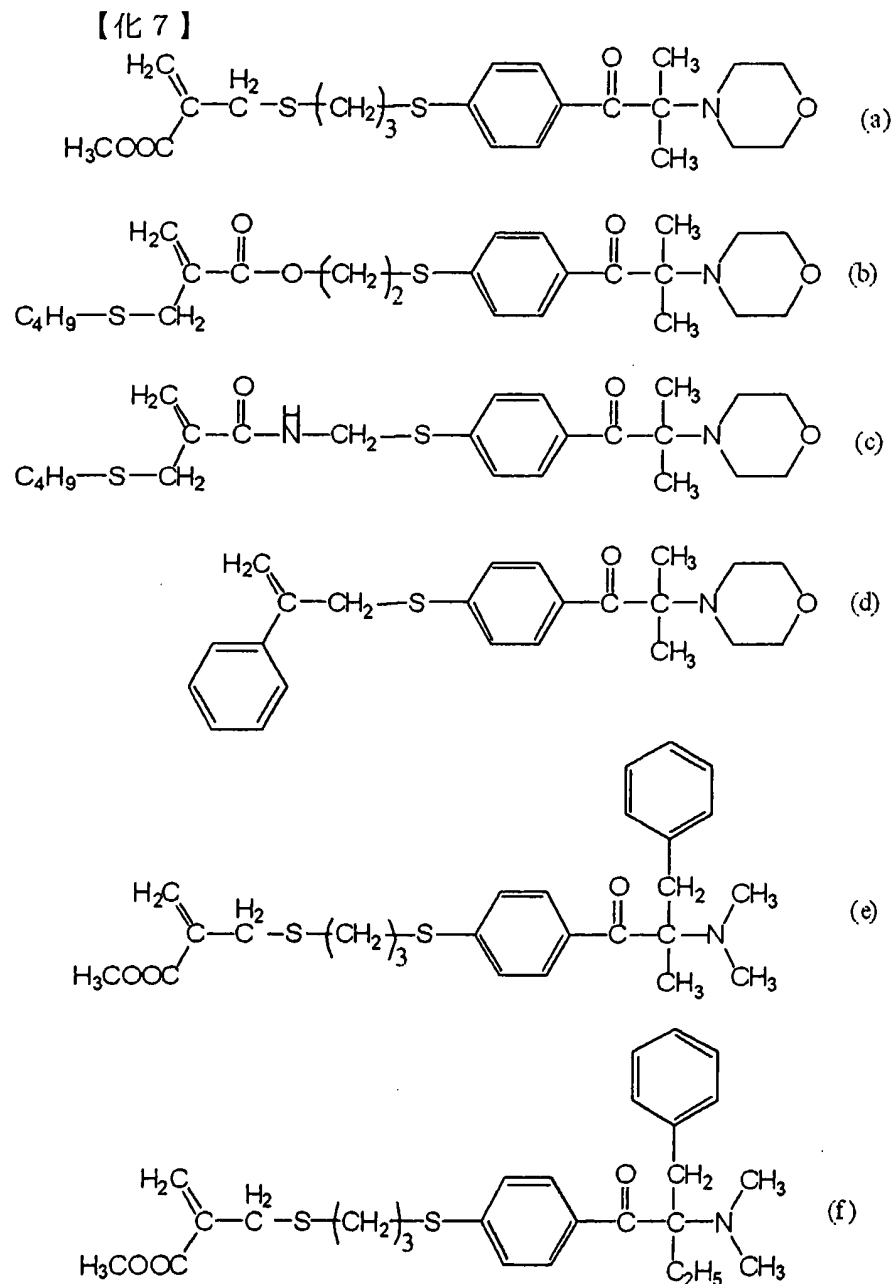
前述醯基磷氧化物系化合物可列舉 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯磷氧化物等。

前述肟化合物可列舉 N-苯甲醯氧基-1-(4-苯磺醯基苯基)丁烷-1-酮-2-亞胺、N-乙氧基羰氧基-1-苯基丙烷-1-酮-2-亞胺、N-苯甲醯氧基-1-(4-苯磺醯基苯基)辛烷-1-酮-2-亞胺、N-乙醯氧基-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-亞胺、N-乙醯氧基-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(3,3-二甲基-2,4-二氧雜環戊基甲氧基)苯甲醯基}-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-亞胺等。亦可使用 IRGACURE OXE-01、OXE-02(以上為 Chiba Japan 公司製)、N-1919(ADEKA 公司製)等市售品。

進一步而言聚合起始劑(C)可列舉安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚等安息香系化合物；二苯基酮、鄰苯甲醯基安息香酸甲酯、4-苯基二苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮、2,4',6-三甲基二苯基酮等二苯基酮系化合物；9,10-菲醌、2-乙基蒽醌等醌系化合物；10-丁基-2-氯吡啶酮、苄基、苯基乙醛酸甲酯、二茂鈦化合物等。該等係以與後述聚合起始助劑(C1)組合使用為佳。

另外，具有可引起鏈轉移之基的聚合起始劑，亦可採用日本特表 2002-544205 號公報所記載的光聚合起始劑。

前述具有可引起鏈轉移之基的聚合起始劑，可列舉例如下述式 (a) ~ (f) 之化合物：

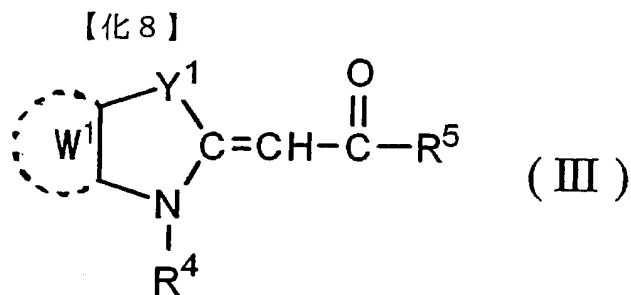


前述具有可引起鏈轉移之基的聚合起始劑，亦可作為構成樹脂 (A) 的成分 (c) 使用。

在本發明之感光性樹脂組成物之中，聚合起始助劑 (C1) 可與上述聚合起始劑 (C) 一起使用。

聚合起始助劑 (C1) 係以使用式 (III) 所表示之化

合物為佳。



[式 ( III ) 中， $W^1$  所示的虛線表示可經鹵素原子取代之碳數 6~12 之芳香環；

$Y^1$  表示 -O- 或 -S-；

$R^4$  表示碳數 1~6 之 1 價飽和烴基；

$R^5$  表示可經鹵素原子取代之碳數 1~12 之 1 價飽和烴基或可經鹵素原子取代之碳數 6~12 之芳香基]。

鹵素原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子等。

碳數 6~12 之芳香環可列舉苯環、萘環等。

可經鹵素原子取代之碳數 6~12 之芳香環可列舉例如苯環、甲基苯環、二甲基苯環、乙基苯環、丙基苯環、丁基苯環、戊基苯環、己基苯環、環己基苯環、氯苯環、二氯苯環、溴苯環、二溴苯環、苯基苯環、氯苯基苯環、溴苯基苯環、萘環、氯萘環、溴萘環等。

碳數 1~6 之 1 價飽和烴基可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、第三丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、環己基等。

可經鹵素原子取代之碳數 1~12 之 1 價飽和烴基，可

列舉例如上述碳數 1~6 之 1 價飽和烴基，此外還有庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、1-氯丁基、2-氯丁基、3-氯丁基等。

可經鹵素原子取代之碳數 6~12 之芳香基可列舉苯基、氯苯基、二氯苯基、溴苯基、二溴苯基、氯溴苯基、聯苯基、氯聯苯基、二氯聯苯基、溴苯基、二溴苯基、萘基、氯萘基、二氯萘基、溴萘基、二溴萘基等。

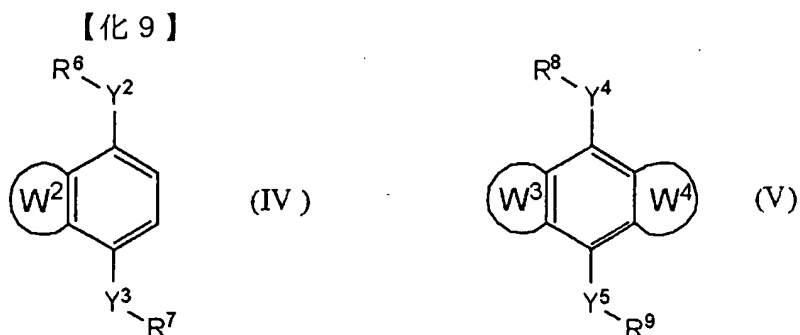
式 (III) 所表示之化合物具體而言可列舉：

2-[2-氧代-2-(2-苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噻啞啞  
 、2-[2-氧代-2-(2-苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噻啞啞  
 啞、2-[2-氧代-2-(2-苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,3-d]噻啞啞  
 啞、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基苯并噻啞啞  
 啞、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基苯并噻啞啞、2-  
 [2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-苯基苯并噻啞啞  
 啞、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-苯基苯并噻啞  
 啞啞、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氟苯并噻啞  
 啞啞、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氟苯并噻啞  
 啞啞、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氯  
 苯并噻啞啞、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-  
 氯苯并噻啞啞、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-  
 5-溴苯并噻啞啞、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲  
 基-5-溴苯并噻啞啞、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]  
 ]-3-甲基苯并噻啞啞、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]  
 ]-3-甲基-5-苯基苯并噻啞啞、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞

乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-氟苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-氟苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,3-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-苯基萘并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-苯基萘并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氟苯并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氟苯并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氯苯并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-氯苯并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(2-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-溴苯并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基-5-溴苯并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]-3-甲基萘并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]-3-甲基-5-苯基萘并噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(1-萘基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噻唑啉、2-[2-氧代-2-(4-苯

基苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噁唑啉、2-[2-氧代-2-(4-苯基苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噁唑啉、2-[2-氧代-2-(4-氟苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[2,1-d]噁唑啉、2-[2-氧代-2-(4-氟苯基)亞乙基]-3-甲基萘并[1,2-d]噁唑啉等。

另外，聚合起始助劑(C1)亦可採用式(IV)或式(V)所表示之化合物。



[式(IV)及式(V)中，環 $W^2$ 、環 $W^3$ 及環 $W^4$ 互相獨立，表示可經鹵素原子取代之碳數6~12之芳香環或碳數2~10之雜環； $Y^2$ ~ $Y^5$ 互相獨立，表示-O-或-S-； $R^6$ ~ $R^9$ 表示碳數1~12之1價飽和烴基或碳數6~12之芳香基，該飽和烴基及該芳香基所含的氫原子可經鹵素原子、羥基或碳數1~6之烷氧基取代]。

碳數6~12之芳香環可列舉式(III)所列舉同樣的芳香環，該芳香環所含的氫原子，亦能夠經前述所列舉的鹵素原子任意取代。

可經鹵素原子取代之碳數2~10之雜環可列舉吡啶環、嘧啶環、噻嗪環、吡嗪環、吡喃環等。

經1價烴基取代之飽和烴基可列舉羥甲基、羥乙基、

經丙基、經基丁基等。

經經基取代之芳香基可列舉經苯基、經萘基等。

1 價烷氧基取代之飽和經基可列舉甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、甲氧基丁基、丁氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、丙氧基丁基等。

烷氧基取代之芳香基可列舉甲氧苯基、乙氧萘基等。

式 (IV) 及式 (V) 所表示之化合物具體而言可列舉：

二甲氧基萘、二乙氧基萘、二丙氧基萘、二異丙氧基萘、二丁氧基萘等二烷氧基萘類；

9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二乙氧基蒽、二丙氧基蒽、二異丙氧基蒽、二丁氧基蒽、二戊氧基蒽、二己氧基蒽、甲氧基乙氧基蒽、甲氧基丙氧基蒽、甲氧基異丙氧基蒽、甲氧基丁氧基蒽、乙氧基丙氧基蒽、乙氧基異丙氧基蒽、乙氧基丁氧基蒽、丙氧基異丙氧基蒽、丙氧基丁氧基蒽、異丙氧基丁氧基蒽等二烷氧基蒽類；

二甲氧基并四苯、二乙氧基并四苯、二丙氧基并四苯、二異丙氧基并四苯、二丁氧基并四苯等二烷氧基并四苯類等。

另外，聚合起始助劑 (C1) 還可採用噻噸酮化合物。噻噸酮化合物可列舉例如 2-異丙基噻噸酮、4-異丙基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮等。

進一步而言，聚合起始助劑（C1）可列舉胺化合物及羧酸化合物等。

胺化合物可列舉三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三異丙醇胺等脂肪族胺化合物、4-二甲基胺基安息香酸甲酯、4-二甲基胺基安息香酸乙酯、4-二甲基胺基安息香酸異戊酯、4-二甲基胺基安息香酸 2-乙基己基、安息香酸 2-二甲基胺基乙基、N,N-二甲基對甲苯胺、4,4'-雙（二甲基胺基）二苯基酮（通稱米其勒酮）、4,4'-雙（二乙基胺基）二苯基酮般的芳香族胺化合物。

羧酸化合物可列舉苯磺醯基醋酸、甲基苯磺醯基醋酸、乙苯磺醯基醋酸、甲基乙苯磺醯基醋酸、二甲基苯磺醯基醋酸、甲氧基苯磺醯基醋酸、二甲氧基苯磺醯基醋酸、氯苯磺醯基醋酸、二氯苯磺醯基醋酸、N-苯基甘胺酸、苯氧基醋酸、萘硫基醋酸、N-萘甘胺酸、萘氧基醋酸等芳香族雜原子醋酸類。

聚合起始劑（C）與聚合起始助劑（C1）適合的組合可列舉苯乙酮化合物與噻噸酮化合物、苯乙酮化合物與芳香族胺化合物，具體而言可列舉 2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮與 2,4-二乙基噻噸酮、2-二甲基胺基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮與 2,4-二乙基噻噸酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮與 2,4-二乙基噻噸酮、2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮與 2-異丙基噻噸酮與 4-異丙基噻噸酮、2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基

) -2-甲基丙烷-1-酮與 4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、2-二甲基胺基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮與 4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮與 4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮等。

聚合起始劑(C)與聚合起始助劑(C1)之組合,係以苯乙酮化合物與噻噸酮化合物的組合為佳,2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮與 2,4-二乙基噻噸酮、2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮與 2-異丙基噻噸酮與 4-異丙基噻噸酮為較佳。若為該等組合,則可得到高感度且可見光透過率高的圖型。

聚合起始劑(C)的含量相對於樹脂(A)及聚合性化合物(B)的合計量而言,宜為 0.5~30 質量%,較佳為 1~20 質量%,更佳為 1~10 質量%。聚合起始劑(C)的含量若在前述範圍,則能夠以高感度得到圖型。

聚合起始助劑(C1)之使用量相對於樹脂(A)及聚合性化合物(B)的合計量而言,宜為 0.1~10 質量%,較佳為 0.3~7 質量%。聚合起始助劑(C1)之量若在前述範圍,則能夠以高感度得到圖型,所得到的圖型形狀良好。

本發明之感光性樹脂組成物含有聚矽氧系界面活性劑(D)。

聚矽氧系界面活性劑可列舉具有矽氧烷鍵結之界面活性劑。

具體而言可列舉 TORAY SILICONE DC3PA 以及相同

產品型號的 SH7PA、DC11PA、SH21PA、SH28PA、SH29PA、SH30PA；聚醚變性矽油 SH8400（商品名：Toray Dow Corning 股份有限公司製）、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341（信越化學工業股份有限公司製）、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452、TSF4460（Momentive Performance Materials Japan 有限公司製）等。

聚矽氧系界面活性劑（D）相對於感光性樹脂組成物而言為 0.0001 質量%以上 0.05 質量%以下，宜為 0.0005 質量%以上 0.04 質量%以下，較佳為 0.001 質量%以上 0.03 質量%以下。藉由以此範圍含有界面活性劑，能夠抑制塗佈時的不均勻及顯像時的不均勻，而使塗膜的平坦性良好。若塗膜的平坦性良好，則在相同基板上製作複數個圖型時，可減少圖型之間高度的變異。

本發明之感光性樹脂組成物含有溶劑（E）。

在本發明中可使用的溶劑，可由例如酯溶劑（含 -COO- 的溶劑）、酯溶劑以外之醚溶劑（含 -O- 的溶劑）、醚酯溶劑（含 -COO- 與 -O- 的溶劑）、酯溶劑以外之酮溶劑（含 -CO- 的溶劑）、醇溶劑、芳香族烴溶劑、醯胺溶劑、二甲亞砜等之中選擇使用。

酯溶劑可列舉乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、蟻酸戊酯、醋酸異戊酯、丙酸丁酯、酪酸異丙酯、酪酸乙酯

、酪酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、環己醇醋酸酯、 $\gamma$ -丁內酯等。

醚溶劑可列舉乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二噁烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、苯甲醚、苯乙醚、甲基苯甲醚等。

醚酯溶劑可列舉甲氧基醋酸甲酯、甲氧基醋酸乙酯、甲氧基醋酸丁酯、乙氧基醋酸甲酯、乙氧基醋酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基醋酸酯、丙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇單乙醚醋酸酯、丙二醇單丙醚醋酸酯、乙二醇單甲醚醋酸酯、乙二醇單乙醚醋酸酯、二乙二醇單乙醚醋酸酯、二乙二醇單丁醚醋酸酯等。

酮溶劑可列舉 4-羥基-4-甲基-2-戊酮、丙酮、2-丁酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、4-甲基-2-戊酮、環戊酮、環

己酮、異佛酮等。

醇溶劑可列舉甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇、丙二醇、甘油等。

芳香族烴溶劑可列舉苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等。

醯胺溶劑可列舉 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等。

該等溶劑可單獨使用或將兩種以上組合使用。

從塗佈性、乾燥性的觀點看來，上述溶劑之中，係以在 1atm 的沸點為 120℃ 以上 180℃ 以下的有機溶劑為佳。其中以丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、二乙二醇甲基乙基醚、3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲氧基-1-丁醇等為佳。溶劑 (E) 若為該等溶劑，則可抑制塗佈時的不均勻，而能夠使塗膜的平坦性良好。

感光性樹脂組成物中的溶劑 (E) 的含量相對於感光性樹脂組成物而言宜為 60~95 質量%，較佳為 70~90 質量%。換言之，感光性樹脂組成物的固體成分宜為 5~40 質量%，較佳為 10~30 質量%。溶劑 (E) 的含量若在前述範圍，則塗佈有感光性樹脂組成物的膜有平坦性高的傾向。

另外，本發明之感光性樹脂組成物亦可進一步含有多官能硫醇化合物 (T)。多官能硫醇化合物 (T) 是指分子內具有 2 個以上磺醯基的化合物。尤其若使用具有 2 個以上來自於脂肪族烴基的碳原子鍵結的磺醯基之化合物，則本發明之感光性樹脂組成物的感度有變高的傾向。

多官能硫醇化合物 (T) 具體而言可列舉己烷二硫醇

、癸烷二硫醇、1,4-雙(甲基磺醯基)苯、丁二醇雙(3-磺醯基丙酸酯)、丁二醇雙(3-磺醯基醋酸酯)、乙二醇雙(3-磺醯基醋酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-磺醯基醋酸酯)、丁二醇雙(3-磺醯基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-磺醯基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-磺醯基醋酸酯)、季戊四醇肆(3-磺醯基丙酸酯)、季戊四醇肆(3-磺醯基醋酸酯)、參羥乙基參(3-磺醯基丙酸酯)、季戊四醇肆(3-磺醯基丁酸酯)、1,4-雙(3-磺醯基丁氧基)丁烷等。

多官能硫醇化合物(T)的含量相對於聚合起始劑(C)而言,宜為0.1~10質量%,較佳為0.5~7質量%。多官能硫醇化合物(T)的含量若在前述範圍,則感光性樹脂組成物有敏感度變高以及顯像性變好的傾向,故為適合。

在本發明之感光性樹脂組成物中,亦可因應必要併用填充劑、其他高分子化合物、密著促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、鏈轉移劑等各種添加劑。

本發明之感光性樹脂組成物實際上不含顏料及染料等著色劑。亦即在本發明之感光性樹脂組成物之中,著色劑相對於組成物全體的含量,宜為未達1質量%,較佳為未達0.5質量%。

本發明之感光性樹脂組成物,在填充至光路長為1cm的石英槽,並使用分光光度計,在測定波長400~700nm的條件下測定透過率的情況下,平均透過率宜為70%以上,較佳為80%以上。

本發明之感光性樹脂組成物在製成塗膜時，塗膜的平均透過率宜為 90% 以上，進一步而言以 95% 以上為較佳。此平均透過率，在使用分光光度計對於加熱硬化（例如以 100~250℃、5 分鐘~3 小時的條件進行硬化）後而厚度為 3 $\mu\text{m}$  的塗膜，在測定波長 400~700nm 的條件下進行測定的情況下得到的平均值。藉此可提供在可見光區域透明性優異的塗膜。

本發明之感光性樹脂組成物如後述般，藉由塗佈於例如玻璃、金屬、塑膠等基板、彩色濾光片、形成有各種絕緣或導電膜、驅動電路等的該等基板上，而能夠形成塗膜。塗膜以乾燥及硬化者為佳。另外，亦可使所得到的塗膜圖型化成為所希望的形狀，而作為圖型使用。亦可進一步使該等塗膜或圖型形成顯示裝置等構成零件的一部分而使用。

首先將本發明之感光性樹脂組成物塗佈於基板上。

如以上所述般，可使用旋轉塗佈機、狹縫及旋轉式塗佈機、狹縫塗佈機、噴墨、輥式塗佈機、浸漬塗佈機等各種塗佈裝置進行塗佈。

接下來宜進行乾燥或預烘而除去溶劑等揮發成分。藉此可得到平滑的未硬化塗膜。

此情況下，塗膜的膜厚並不受特別限定，可依照所使用的材料、用途等而適當調整，可例示例如 1~6 $\mu\text{m}$  左右。

進一步對於所得到的未硬化塗膜，隔著用於形成目標

圖型之光罩，照射由水銀燈、發光二極體所產生的紫外線等光線。此時光罩的形狀並不受特別限定，形狀或大小只要因應圖型的用途而選擇即可。

近來的曝光機採用了可截斷未達 350nm 的光線的濾光片以將此波長區域截斷，而且採用了可取出 436nm 附近、408nm 附近、365nm 附近光線的帶通濾光片以將該等波長區域選擇性地取出，而能夠對曝光面全體均勻地照射平行光線。此時，為了正確地進行光罩與基材的定位，亦可使用光罩對準機、步進器等裝置。

藉由使曝光後的塗膜與顯像液接觸，而使既定部分，例如非曝光部溶解，顯像，可得到目標的圖型形狀。

顯像方法為覆液法、浸漬法、噴霧法等任一皆可。甚至還可在顯像時將基材傾斜任意角度。

顯像所使用的顯像液，係以鹼性化合物的水溶液為佳。

鹼性化合物為無機及有機鹼性化合物任一皆可。

無機鹼性化合物的具體例可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、磷酸氫二銨、磷酸二氫銨、磷酸二氫鉀、矽酸鈉、矽酸鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、硼酸鈉、硼酸鉀、氨等。

有機鹼性化合物可列舉例如四甲基氫氧化銨、2-羥乙基三甲基氫氧化銨、單甲胺、二甲胺、三甲基胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、單異丙胺、二異丙胺、乙醇胺等。

該等無機及有機鹼性化合物在水溶液中的濃度宜為

0.01~10 質量%，較佳為 0.03~5 質量%。

前述顯像液亦可含有界面活性劑。

界面活性劑為非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑或陽離子系界面活性劑之任一皆可。

非離子系界面活性劑可列舉例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯芳香基醚、聚氧乙烯烷基芳香基醚、其他聚氧乙烯衍生物、聚氧乙烯/聚氧丙烯塊狀共聚物、去水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺等。

陰離子系界面活性劑可列舉例如月桂醇硫酸酯鈉或油醇硫酸酯鈉般的高級醇硫酸酯鹽類；月桂基硫酸鈉或月桂基硫酸銨般的烷基硫酸鹽類；十二烷基苯磺酸鈉或十二烷基萘磺酸鈉般的烷基芳香基磺酸鹽類等。

陽離子系界面活性劑可列舉例如硬脂胺鹽酸鹽或月桂基三甲基氯化銨般的胺鹽或四級銨鹽等。

顯像液中的界面活性劑濃度宜為 0.01~10 質量%，較佳為 0.05~8 質量%，較佳為 0.1~5 質量%。

在顯像後進行水洗即可得到圖型。還可進一步因應必要而進行後烘。後烘係以在 150~240℃ 的溫度範圍進行 10~180 分鐘為佳。

在使未硬化塗膜曝光時，不使用形成有圖型的光罩，而省略了對全面進行照光及/或顯像，因此能夠得到不具有圖型的塗膜。

依據本發明，可得到柔軟性及耐熱性皆優異的圖型。

以如此的方式由本發明之感光性樹脂組成物所得到之圖型，能有效地使用作為例如構成彩色濾光片基板及/或陣列基板的一部分之感光間隙材、可圖型化的保護膜、層間絕緣膜、用於控制液晶配向的突起、微透鏡、用於調整膜厚的塗層等、觸控面板用的構件，如上述方式所得到不具有圖型的塗膜，能有效地使用作為構成彩色濾光片基板及/或陣列基板一部分的保護膜。前述彩色濾光片基板及陣列基板，適合使用於液晶顯示裝置、有機 EL 顯示裝置等。

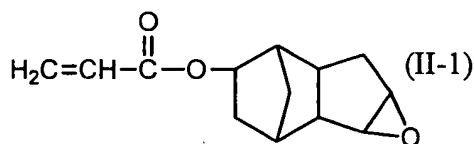
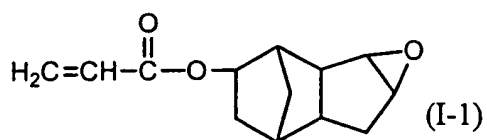
#### [實施例]

以下藉由實施例對本發明作詳細說明。例中的「%」及「份」只要沒有特別記載，則為質量%及質量份。

#### 合成例 1

在具備回流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機的燒瓶內，以 0.02L/分鐘流通氮氣使其成為氮氣環境，加入 3-甲氧基-1-丁醇 200 質量份及 3-甲氧基丁基醋酸酯 105 質量份，攪拌同時加熱至 70℃。接下來，使甲基丙烯酸 55 質量份、3,4-環氧三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基丙烯酸酯（式（I-1）所表示之化合物及式（II-1）所表示之化合物以莫耳比 50：50 之混合物）175 質量份以及 N-環己基馬來醯亞胺 70 質量份溶於 3-甲氧基丁基醋酸酯 140 質量份，而調製出溶液

，使用滴液泵花費 4 小時將該溶液滴入保溫在 70℃ 的燒瓶內。另一方面，使用另一個滴液泵，花費 5 小時將使聚合起始劑 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基纈草腈) 30 質量份溶於 3-甲氧基丁基醋酸酯 225 質量份之溶液滴入燒瓶內。聚合起始劑溶液之滴入結束後，在 70℃ 保持 4 小時，然後冷卻至室溫，得到固體成分為 32.6 質量%、溶液之酸價為 34.3 mg.KOH/g 之共聚物(樹脂 Aa) 溶液。所得到的樹脂 Aa 之重量平均分子量(Mw) 為 13,600，數量平均分子量(Mn) 為 5,400、分子量分布為 2.5。



#### 合成例 2

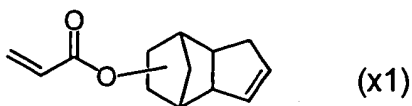
在具備回流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機的燒瓶內，以 0.02L/分鐘流通氮氣，使其成為氮氣環境，加入 3-甲氧基-1-丁醇 200 質量份及 3-甲氧基丁基醋酸酯 105 質量份，攪拌同時加熱至 70℃。接下來，使甲基丙烯酸 60 質量份、3,4-環氧三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基丙烯酸酯(將式(I-1)所表示之化合物及式(II-1)所表示之化合物以莫耳比 50:50 混合) 240 質量份溶於 3-甲氧基丁基醋酸酯 140 質量份，而調製出溶液，使用滴液漏斗，花費 4 小時將該溶液滴入保溫在 70℃ 的燒瓶內。另一方面，使用另一個滴液漏斗，花費 4 小時將使聚合起始劑 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基纈草腈) 30 質量份溶於 3-甲氧基丁基醋酸酯 225 質量份之溶液滴入燒瓶內。聚合起始劑溶液之滴入結束後，

在 70℃ 保持 4 小時，然後冷卻至室溫，得到固體成分為 32.6 質量%、酸價為 110mg-KOH/g（固體成分換算）之共聚物（樹脂 Ab）溶液。所得到的樹脂 Aa 之重量平均分子量  $M_w$  為 13,400，分子量分布為 2.50。

### 合成例 3

在具備回流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機的燒瓶內，以 0.02L/分鐘流通氮氣使其成為氮氣環境，加入二乙二醇乙基甲基醚 140 質量份，攪拌同時加熱至 70℃。

接下來，使甲基丙烯酸 40 質量份、3,4-環氧三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基丙烯酸酯（式（I-1）所表示之化合物及式（II-1）所表示之化合物的混合物、莫耳比=50：50）340 質量份、二環戊烯基丙烯酸酯（下述式（x1）所表示之化合物）20 質量份溶於二乙二醇乙基甲基醚 190 質量份，調製出溶液。



使用滴液泵，花費 4 小時將所得到的溶解液滴入保溫在 70℃ 的燒瓶內。

另一方面，另一個使用滴液泵，花費 5 小時將使聚合起始劑 2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基纈草腈）30 質量份溶於二乙二醇乙基甲基醚 240 質量份之溶液滴入燒瓶內。

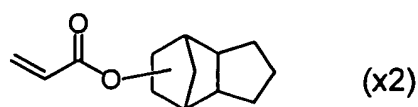
聚合起始劑溶液之滴入結束後，在 70℃ 保持 4 小時、然後冷卻至室溫，得到固體成分為 41.8% 的共聚物（樹

脂 Ac) 溶液。所得到的樹脂 Ac 之重量平均分子量 (Mw) 為  $9.6 \times 10^3$ 、分子量分布 (Mw/Mn) 為 2.02，以固體成分換算之酸價為 60mg-KOH/g。

#### 合成例 4

在具備回流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機的燒瓶內，以 0.02L/分鐘流通氮氣使其成為氮氣環境，加入二乙二醇乙基甲基醚 140 質量份，攪拌同時加熱至 70℃。

接下來，使甲基丙烯酸 40 質量份、3,4-環氧三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基丙烯酸酯 (式 (I-1) 所表示之化合物及式 (II-1) 所表示之化合物的混合物、莫耳比 = 50 : 50) 320 質量份、二環戊基丙烯酸酯 (下述式 (x2) 所表示之化合物) 40 質量份溶於二乙二醇乙基甲基醚 190 質量份，而調製出溶液。



使用滴液泵，花費 4 小時將所得到的溶解液滴入保溫在 70℃ 的燒瓶內。

另一方面，使用另一個滴液泵，花費 5 小時將使聚合起始劑 2,2'-偶氮雙 (2,4-二甲基纈草腓) 30 質量份溶於二乙二醇乙基甲基醚 240 質量份之溶液滴入燒瓶內。

聚合起始劑溶液之滴入結束後，在 70℃ 保持 4 小時，然後冷卻至室溫，得到固體成分為 41.81% 的共聚物 (樹脂 Ad) 溶液。所得到的樹脂 Ad 之重量平均分子量 (

Mw) 爲  $7.9 \times 10^3$ ，分子量分布 (Mw/Mn) 爲 1.82，以固體成分換算之酸價爲 60mg-KOH/g。

#### 合成例 5

在具備回流冷卻器、滴液漏斗及攪拌機的燒瓶內，以 0.02L/分鐘流通氮氣使其成爲氮氣環境，加入二乙二醇乙基甲基醚 60 質量份，攪拌同時加熱至 90℃。接下來，花費 3 小時連續滴入甲基丙烯酸甲酯 13 重量份、甲基丙烯酸 7 重量份、甲基丙烯酸正丁酯 14 重量份、丙烯酸 2-乙基己酯 6 重量份、偶氮雙纈草腈 0.4 重量份、正十二烷基硫醇 0.8 重量份。然後，在 90℃ 保持 30 分鐘之後，使溫度昇溫至 105℃，並保持 3 小時，然後冷卻至室溫，得到固體成分爲 40.1% 的共聚物 (樹脂 Ae) 溶液。所得到的樹脂 Ae 之重量平均分子量 (Mw) 爲  $1.6 \times 10^4$ 、分子量分布 (Mw/Mn) 爲 2.02。

關於所得到的樹脂 Aa~Ae 之重量平均分子量 (Mw) 及數量平均分子量 (Mn) 的測定係使用 GPC 法，並採用以下的條件進行。

裝置：K2479 (島津製作所股份有限公司製)

管柱：SHIMADZU Shim-pack GPC-80M

管柱溫度：40℃

溶劑：THF (四氫呋喃)

流速：1.0mL/min

偵測器：RI

將上述所得到的聚苯乙烯換算之重量平均分子量及數量平均分子量之比定為分子量分布 (Mw/Mn)。

### 實施例及比較例

#### < 感光性樹脂組成物的調製 >

將表 1 之成分混合，而得到感光性樹脂組成物 1~8。

[表1]

感光性樹脂組成物		1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂 (A) (份)	Aa	60	60			60			
	Ab			50	60				
	Ac						60		
	Ad							60	
	Ae								40
聚合性化合物 (B1) (份)	B1a	40	40	50	20		40	40	
	B1b				20				
	B1c								40
聚合性化合物(B2)(份)	B2a					40			
	B2b								20
聚合起始劑(C)(份)	Ca	6	3	3	3	6	3	3	
	Cb								6
聚合起始助劑(C1)(份)	C1a		6	6			6	6	
多官能硫醇(T1)(份)			1				1	1	
熱交聯劑	Ha								3.2
聚矽氧系界面活性劑(D)		0.03	0.03	0.03	0.03			0.03	0.03
溶劑(E)(份)	Ea	20	20	20	20	20	20	20	
	Eb	18	18	18	18	18	18	18	
	Ec	20	20	20	20	20	20	20	
	Ed	42	42	42	42	42	42	42	
	Ee								100
固體成分量(%)		33	33	33	33	33	33	33	33
組成物的平均透過率(%)		90%	90%	92%	92%	91%	91%	90%	89%
膜(3 μm)之平均透過率(%)		98%	99%	98%	98%	98%	98%	99%	97%
丙烯酸當量(g/eq)		490	504	403	698	278	504	504	521
環氧當量(g/eq)		652	500	600	500	652	469	500	0

表 1 中各成分如以下所述。在表 1 中，樹脂 (A) 的份數表示以固體成分換算之質量份。

樹脂 (A) ; Aa : 合成例 1 所得到的樹脂 Aa

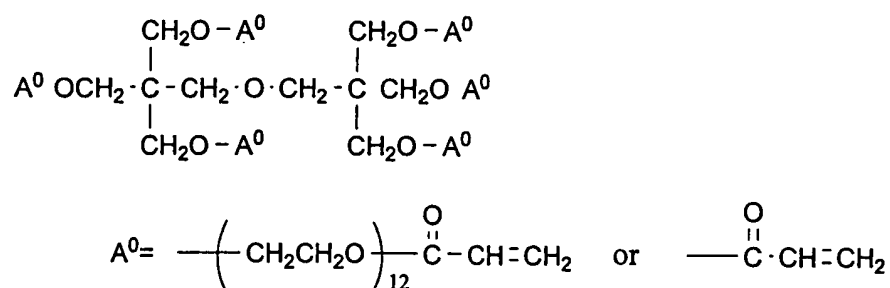
樹脂 (A) ; Ab : 合成例 2 所得到的樹脂 Ab

樹脂 (A) ; Ac : 合成例 3 所得到的樹脂 Ac

樹脂 (A) ; Ad : 合成例 4 所得到的樹脂 Ad

樹脂 (A) ; Ae : 合成例 5 所得到的樹脂 Ae

聚合性化合物 (B1) ; B1a : 環氧乙烷變性二季戊四醇六丙烯酸酯 (下述式所表示之化合物, KAYARAD DPEA12 ; 日本化藥股份有限公司製)



聚合性化合物 (B1) ; B1b : 聚乙二醇二丙烯酸酯 (EBECRYL11 ; DAICEL CYTEC 股份有限公司製 ; 在化合物中含有 2 個丙烯醯氧基、11 個  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ )

聚合性化合物 (B1) ; B1c : 十四乙二醇二丙烯酸酯 (Light Acrylate 14EG-A ; 共榮社化學製 ; 在化合物中含有 2 個丙烯醯氧基、14 個  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ )

聚合性化合物 (B2) ; B2a : 二季戊四醇六丙烯酸酯 (KAYARADDPHA ; 日本化藥股份有限公司製)

聚合性化合物 (B2) ; B2b : 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (NK 酯 A-TMPT ; 新中村化學工業製)

聚合起始劑 (C) ; Ca : 2-嗎啉基-1-(4-甲基磺醯基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮 (IRGACURE 907 ; BASF Japan 製)

聚合起始劑 ( C ) ; Cb : 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮 ( IRGACURE 369 ; BASF Japan 製 )

聚合起始助劑 ( C1 ) ; C1a : 2,4-二乙基噻噸酮 ( DETX-S ; 日本化藥股份有限公司製 )

熱交聯劑 ; Ha : 異氰酸酯化合物 ( Duranate E-402-B80T : 旭化成化學製 )

多官能硫醇 ( T1 ) : 季戊四醇肆 ( 3-磺醯基丙酸酯 ) ( PEMP ; SC 有機化學股份有限公司製 )

聚矽氧系界面活性劑 ( D ) ; SH8400 : 東麗道康寧製

溶劑 ( E ) ; Ea : 丙二醇單甲醚醋酸酯

溶劑 ( E ) ; Eb : 3-乙氧基丙酸乙酯

溶劑 ( E ) ; Ec : 3-甲氧基 1-丁醇

溶劑 ( E ) ; Ed : 3-甲氧基丁基醋酸酯

溶劑 ( E ) ; Ee : 二乙二醇二甲醚

溶劑 ( E ) 係以使感光性樹脂組成物的固體成分量成爲表 1 的「固體成分量 ( % )」的方式混合，溶劑 ( E ) 中的溶劑成分 ( Ea ) ~ ( Ee ) 之值表示在溶劑 ( E ) 中的質量比。

< 組成物的平均透過率 >

關於所得到的感光性樹脂組成物 1~8，分別使用紫外/可見光近紅外線分光光度計 ( V-650 ; 日本分光股份有限公司製，石英槽、光路長 : 1cm )，測定在 400~700nm 的

平均透過率 (%)。將結果揭示於表 1。

## < 膜的平均透過率 >

使用所得到的感光性樹脂組成物 1~7，並採用以下的條件，以使硬化後的膜厚分別成爲  $3\mu\text{m}$  的方式製作膜。

依序以中性洗劑、水及醇洗淨邊長 2 英吋的方形玻璃基板 (#1737; Corning 公司製)，然後進行乾燥。以使後烘後的膜厚成爲  $3.0\mu\text{m}$  的方式，將感光性樹脂組成物旋轉塗佈在此玻璃基板上，接下來在無塵烘箱中，以  $90^\circ\text{C}$  預烘 10 分鐘。冷卻後，將塗佈有此感光性樹脂組成物的基板與石英玻璃製光罩的間隔定爲  $100\mu\text{m}$ ，使用曝光機 (TME-150RSK; Topcon 股份有限公司製，光源：超高壓水銀燈)，在大氣環境下，以曝光量  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  (以  $365\text{nm}$  爲基準) 照射光線。此外，此時對的感光性樹脂組成物的照射，係使由超高壓水銀燈放射出的光線通過光學濾光片 (UV-35; 朝日分光股份有限公司製) 而進行。照光後，在  $23^\circ\text{C}$  將前述塗膜浸漬於含有非離子系界面活性劑 0.12% 與氫氧化鉀 0.04% 的水系顯像液，並且搖動 60 秒鐘使其顯像，然後在  $150^\circ\text{C}$  加熱 180 分鐘而得到膜。

使用顯微分光測光裝置 (OSP-SP200; OLYMPUS 公司製)，對於所得到的膜測定  $400\sim 700\text{nm}$  的平均透過率 (%)。透過率變高代表吸收變小的意思。將結果揭示於表 1。

## < 圖型形成 >

依序以中性洗劑、水及酒精洗淨邊長 2 英吋的方形玻璃基板（#1737；Corning 公司製），然後進行乾燥。以使後烘後的膜厚成爲  $4.5\mu\text{m}$  的方式，將感光性樹脂組成物旋轉塗佈於此玻璃基板上。接下來在無塵烘箱中，以  $90^\circ\text{C}$  預烘 10 分鐘。冷卻後，將塗佈有此感光性樹脂組成物的基板與石英玻璃製光罩的間隔定爲  $100\mu\text{m}$ ，使用曝光機（TME-150RSK；Topcon 股份有限公司製，光源：超高壓水銀燈），在大氣環境下以曝光量  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ （以  $365\text{nm}$  爲基準）照射光線。此外，此時對感光性樹脂組成物的照射，係使由超高壓水銀燈放射出的光線通過光學濾光片（UV-35；朝日分光股份有限公司製）而進行。另外，光罩採用圖型（具有邊長  $10\mu\text{m}$  的正方形透光部，該正方形的間隔爲  $100\mu\text{m}$ ）（亦即透光部）形成於相同平面上的光罩。

照光後，在  $23^\circ\text{C}$  將前述塗膜浸漬於含有非離子系界面活性劑 0.12%與氫氧化鉀 0.04%的水系顯像液，並且搖動 60 秒鐘使其顯像，水洗後，在烘箱中以  $150^\circ\text{C}$  進行 180 分鐘後烘，得到圖型。

## < 圖型線寬之測定 >

對於所得到圖型的線寬，以三維非接觸表面形狀測量系統（Micromap MM527N-PS-M100；菱化 System 股份有限公司製）進行測量。在距離基板面相對於圖型高度而言

5%的高度之處測量圖型線寬。將結果揭示於表 4。

## < 機械特性 ( 總變位量及回復率 ) >

使用動態超微小硬度計 ( DUH-W201 : 島津製作所股份有限公司製 ) , 對於所得到的圖型測定總變位量 (  $\mu\text{m}$  ) 及彈性變位量 (  $\mu\text{m}$  ) , 計算出回復率 ( % ) 。可判斷出總變位量愈大 , 則柔軟性愈高。將結果揭示於表 4。

## - 測定條件 -

測試模式 : 負荷 - 除荷測試

測試力 : 20 mN

負荷速度 : 4.41 mN/sec

保持時間 : 5 sec

壓頭 : 圓錐體壓頭 ( 直徑 50  $\mu\text{m}$  )

回復率 ( % ) : ( 彈性變位量 (  $\mu\text{m}$  ) / 總變位量 (  $\mu\text{m}$  ) )  $\times 100$

## < 塗膜形成 >

依序以中性洗劑、水及丙烷-2-醇洗淨邊長 2 英吋的方形玻璃基板 ( #1737 , Corning 公司製 ) , 然後進行乾燥。以使後烘後的膜厚成爲 3  $\mu\text{m}$  的方式 , 將感光性樹脂組成物旋轉塗佈於此玻璃基板上。接下來在無塵烘箱中 , 以 100 $^{\circ}\text{C}$  預烘 3 分鐘。冷卻後 , 使用曝光機 ( TME-150RSK ; Topcon 股份有限公司製 , 光源 : 超高壓水銀燈 ) , 在大

氣環境下以曝光量  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  (以  $365\text{nm}$  為基準) 照射光線。此外，此時使由超高壓水銀燈放射出的光線通過光學過濾片 (UV-35; 朝日分光股份有限公司製) 而進行對感光性樹脂組成物的照射。另外，並未使用光罩。

照光後，在  $23^\circ\text{C}$  將前述塗膜浸漬於含有非離子系界面活性劑  $0.12\%$  與氫氧化鉀  $0.04\%$  的水系顯像液，並且搖動  $60$  秒鐘使其顯像，水洗後，在烘箱中以  $220^\circ\text{C}$  進行後烘  $20$  分鐘而得到圖型。

#### < 耐熱性評估 >

在無塵烘箱中，以  $240^\circ\text{C}$  將所得到的塗膜加熱  $1$  小時，並測定膜厚。由加熱前後的膜厚，依照下式分別求得變化率。

膜厚變化率 (%) : 加熱後的膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) / 加熱前的膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

如果塗膜的耐熱性良好，則使用相同的感光性樹脂組成物所形成的圖型的耐熱性也良好。將結果揭示於表 2。

[表2]

		實施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
感光性樹脂組成物		1	2	3	4	6	7	5	8
圖型線寬 [ $\mu\text{m}$ ]		19.5	20.1	23.2	23.5	20.3	21.0	21.2	25.0
機械特性	總變位量 [ $\mu\text{m}$ ]	1.56	1.35	1.42	1.7	1.40	1.52	0.71	1.62
	回復率 [%]	30%	32%	35%	28%	33%	35%	80%	29%
耐熱性	膜厚變化率 [%]	92%	93%	93%	90%	92%	93%	96%	83%

確認了由本發明之感光性樹脂組成物所得到圖型的柔軟性優異。進一步還確認了由本發明之感光性樹脂組成物

所得到的塗膜兼具優異的耐熱性。

藉由使用這樣的感光性樹脂組成物形成塗膜或圖型，並以該等作為感光間隙材而適用於液晶顯示裝置，可抑制在低溫環境所發生的液晶層發泡，而能夠提升液晶顯示裝置的耐久性。

產業上之可利用性

本發明之感光性樹脂組成物可提供一種柔軟性及耐熱性皆優異的圖型。

由本發明之感光性樹脂組成物所得到之圖型，能有效地使用作為例如構成彩色濾光片基板及/或陣列基板一部分的感光間隙材、可圖型化的保護膜、層間絕緣膜、用於控制液晶配向的突起、微透鏡、用於調整膜厚的塗層等、觸控面板用的構件，如上述方式所得到不具有圖型的塗膜，能有效地使用作為構成彩色濾光片基板及/或陣列基板一部分的保護膜。前述彩色濾光片基板及陣列基板適合使用於液晶顯示裝置、有機 EL 顯示裝置等。

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100119006

※申請日：100年05月31日

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性樹脂組成物

G03F 7/004 (2006.01)

※IPC分類：G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/075 (2006.01)

G02F 1/1333 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明為一種感光性樹脂組成物，其係含有樹脂、聚合性化合物、光聚合起始劑、聚矽氧系界面活性劑及溶劑，且樹脂為加成聚合物，該加成聚合物含有來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少1種之構造單位、與來自於具有碳數2~4之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位，並含有某種聚合性化合物，其相對於聚合性化合物合計量而言為30質量%以上100質量%以下。

201214033

三、英文發明摘要：

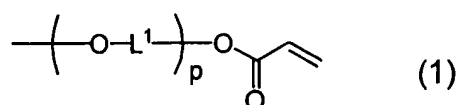
## 七、申請專利範圍：

1. 一種感光性樹脂組成物，其係含有樹脂、聚合性化合物、光聚合起始劑、聚矽氧系界面活性劑及溶劑，且

樹脂為加成聚合物，該加成聚合物係含有：來自於選自不飽和羧酸及不飽和羧酸酐所構成之群中至少 1 種之構造單位、與來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位，

聚合性化合物含有具有 2 個以上之以式 (1) 所表示之基之化合物，

該化合物的含量為相對於聚合性化合物合計量而言的 30 質量%以上 100 質量%以下，



[式 (1) 中， $L^1$  表示伸乙基或丙烷-1,2-二基， $p$  表示 1~20 之整數]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中聚矽氧系界面活性劑的含量為感光性樹脂組成物中的 0.0001 質量%以上 0.05 質量%以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中來自於具有碳數 2~4 之環狀醚及碳-碳不飽和雙鍵的單體之構造單位的含量為相對於樹脂中構造單位總量而言的 30 莫耳%以上 90 莫耳%以下。

4. 一種圖型，其係使用如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物所形成。

5. 一種顯示裝置，其係含有如申請專利範圍第 4 項之圖型。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無