



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I474107 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：099109678

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 30 日

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

G03F7/027 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

C08F220/26 (2006.01)

G03F7/09 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

G02F1/1339 (2006.01)

(30) 優先權：2009/03/31 日本

2009-087653

(71) 申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：後藤英範 GOTOH, HIDENORI (JP)；山崎健太 YAMAZAKI, KENTA (JP)；吉成伸一 YOSHINARI, SHINICHI (JP)；下村彰宏 SHIMOMURA, AKIHIRO (JP)；柏木大助 KASHIWAGI, DAISUKE (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

EP 1395615A1

JP 2008-268702A

US 2007/0259278A1

WO 2008/156115A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 65 頁

(54) 名稱

感光性組合物、感光性樹脂轉印膜、樹脂圖案、樹脂圖案之製造方法、液晶顯示裝置用基板、及液晶顯示裝置

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE RESIN TRANSFER FILM, RESIN PATTERN, METHOD FOR PRODUCING RESIN PATTERN, SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

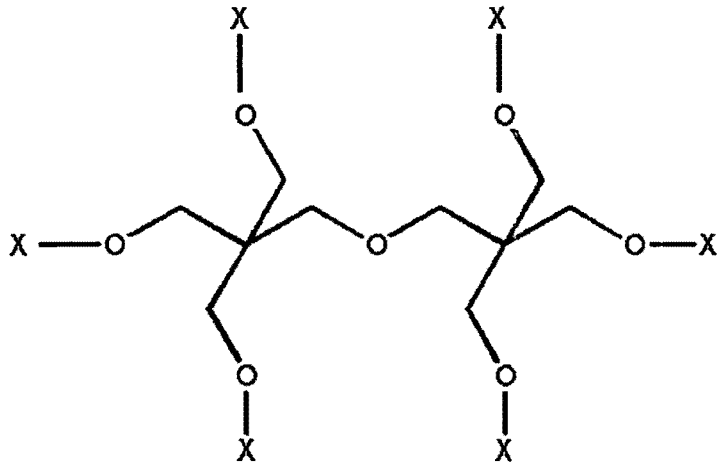
(57) 摘要

本發明提供一種感光性組合物，其用以製作對頻率高之振動亦可耐受之樹脂圖案。本發明之感光性組合物之特徵在於至少包含：於側鏈具有酸性基之樹脂(A)、至少含有化合物 B1 及化合物 B2 之聚合性化合物(B)、及光聚合起始劑(C)，且化合物 B1 及化合物 B2 之相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率 W1 及 W2 同時滿足式(1)及式(2)。

$$0.6 \leq W2/W1 \leq 3.0 \quad \dots (1)$$

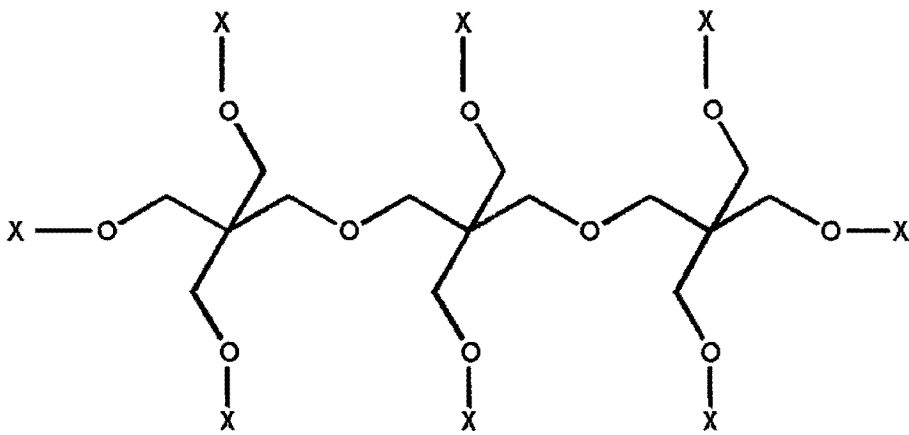
$$63\% \leq W1+W2 \leq 100\% \quad \dots (2)$$

化合物 B1



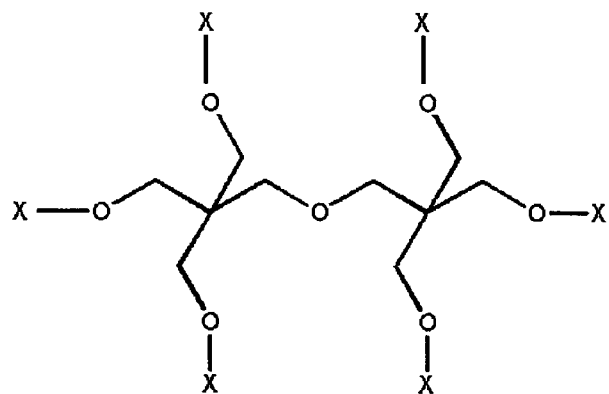
(X 表示氫或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，分子中之 X 之至少 4 個表示 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，R 表示氫或碳數 1~4 之烴基)。

化合物 B2

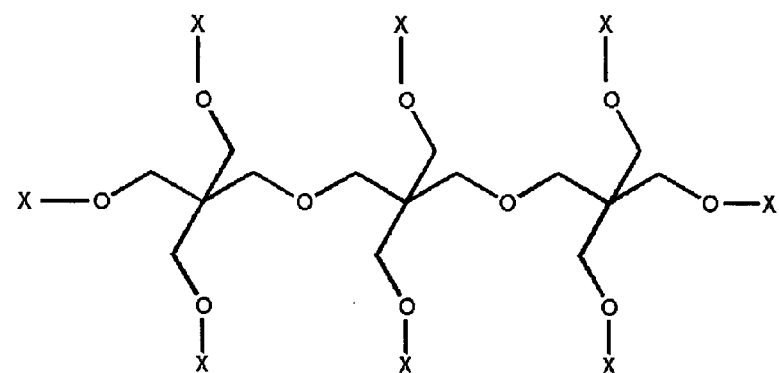


(X 表示氫或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，分子中之 X 之至少 6 個表示 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，R 表示氫或碳數 1~4 之烴基)。

化合物 B1



化合物 B2



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99109678

※申請日：99.7.30

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性組合物、感光性樹脂轉印膜、樹脂圖案、樹脂圖案之製造方法、液晶顯示裝置用基板、及液晶顯示裝置

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE RESIN TRANSFER FILM, RESIN PATTERN, METHOD FOR PRODUCING RESIN PATTERN, SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

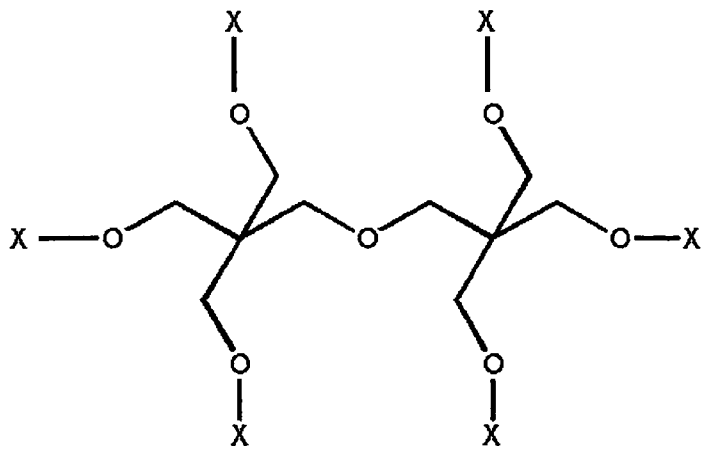
二、中文發明摘要：

本發明提供一種感光性組合物，其用以製作對頻率高之振動亦可耐受之樹脂圖案。本發明之感光性組合物之特徵在於至少包含：於側鏈具有酸性基之樹脂(A)、至少含有化合物B1及化合物B2之聚合性化合物(B)、及光聚合起始劑(C)，且化合物B1及化合物B2之相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率W1及W2同時滿足式(1)及式(2)。

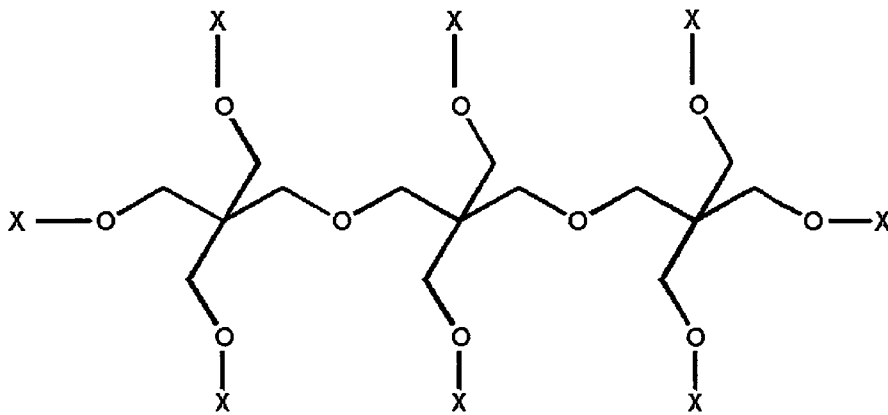
$$0.6 \leq W2/W1 \leq 3.0 \quad \dots (1)$$

$$63\% \leq W1+W2 \leq 100\% \quad \dots (2)$$

化合物B1



(X 表示 氫 或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，分子中之 X 之至少 4 個表示 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，R 表示 氫 或 碳數 1~4 之 烴基)。
化合物 B2



(X 表示 氫 或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，分子中之 X 之至少 6 個表示 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，R 表示 氫 或 碳數 1~4 之 烴基)。

三、英文發明摘要：

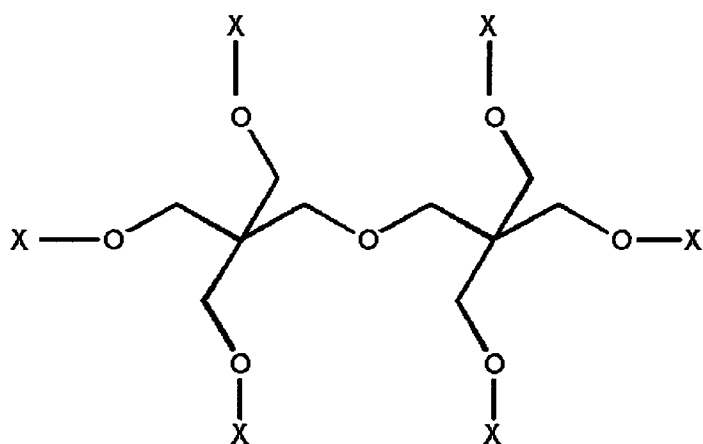
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

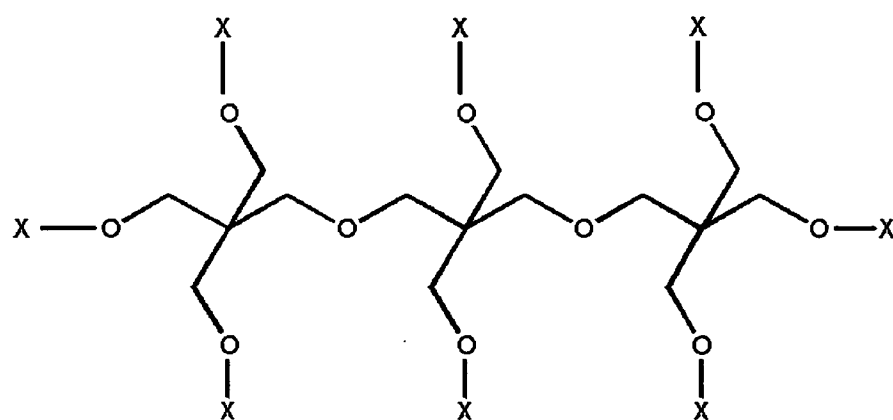
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

化合物 B1



化合物 B2



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用以製作耐振動性及耐衝擊性優異之液晶顯示裝置之感光性組合物、感光性樹脂轉印膜、樹脂圖案及樹脂圖案之製造方法、以及使用其等而製作之液晶顯示裝置用基板及液晶顯示裝置。

【先前技術】

先前，液晶顯示裝置廣泛應用於顯示高畫質圖像之顯示裝置。液晶顯示裝置於彩色濾光片基板與TFT(Thin Film Transistor，薄膜電晶體)基板間配置有藉由預定配向而可顯示圖像之液晶層，將該基板間隔即液晶層之厚度維持為均勻係決定畫質之要素之一。因此，配設有用以使液晶層之厚度保持固定之間隔件。先前，用於彩色濾光片之像素、黑色矩陣及其他液晶配向控制用突起、及間隔件係使用感光性組合物或感光性樹脂轉印膜，經過圖案化、鹼性顯影、及烘烤而於基體上形成圖像來製作。

近年來，由於戶外等使用環境之變化及液晶電視之大畫面化等，而要求該等液晶顯示裝置對振動及衝擊具有更進一步之耐久性。尤其關於振動，隨著液晶顯示裝置用基板變大，振動時之間隔件之變形及削除變大，其結果為，擔憂於顯示部產生不均之問題。

作為用於間隔件之樹脂組合物，揭示有如下樹脂組合物，其特徵在於含有二季戊四醇、三季戊四醇及四季戊四醇之混合物與(甲基)丙烯酸之反應物即(甲基)丙烯酸酯混

合物(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2002-212235號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，上述專利文獻主要係以對成膜為透明電極時之熱的耐熱尺寸穩定性、及耐摩擦性之改良為主要目的，而完全未考慮對頻率高之振動之耐振動性。

本發明之目的在於改善上述先前之缺點。

即，本發明之目的在於提供一種用以製作對頻率高之振動亦可耐受之樹脂圖案之感光性組合物、使用其而製作之感光性樹脂轉印膜、使用上述感光性組合物或上述感光性樹脂轉印膜之樹脂圖案之製造方法、藉由該製造方法而製作之樹脂圖案、包括該樹脂圖案之液晶顯示裝置用基板、以及包括該液晶顯示裝置用基板之液晶顯示裝置，並以達成該目的作為課題。

[解決問題之技術手段]

上述課題係藉由以下之本發明而達成。

即，本發明之感光性組合物係：

<1> 一種感光性組合物，其特徵在於：至少包含：於側鏈具有酸性基之樹脂(A)、至少含有下述化合物B1及化合物B2之聚合性化合物(B)、及光聚合起始劑(C)，且該化合物B1及化合物B2之相對於聚合性化合物(B)之合計量之含

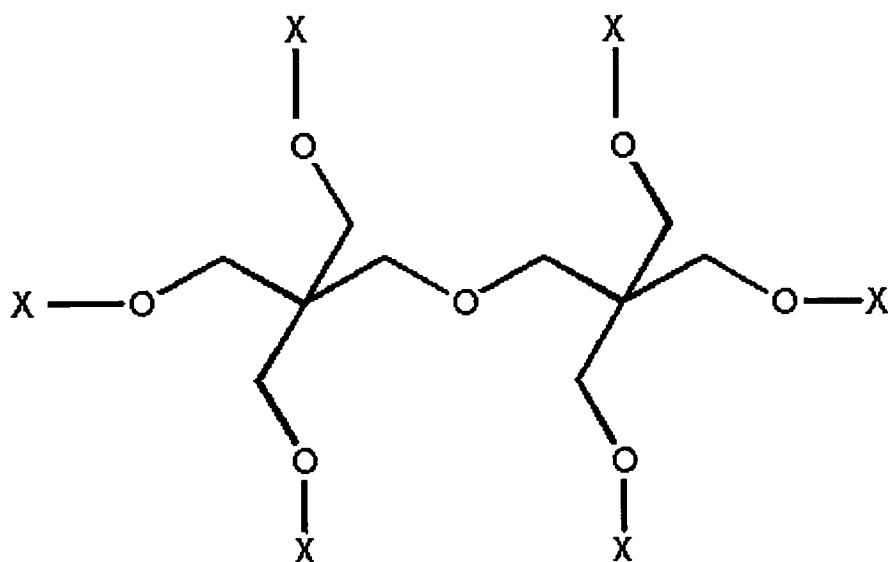
有率 W1(質量%)及 W2(質量%)同時滿足下述式(1)及式(2)，

$$0.6 \leq W2/W1 \leq 3.0 \quad \dots (1)$$

$$63\% \leq W1+W2 \leq 100\% \quad \dots (2)$$

[化 1]

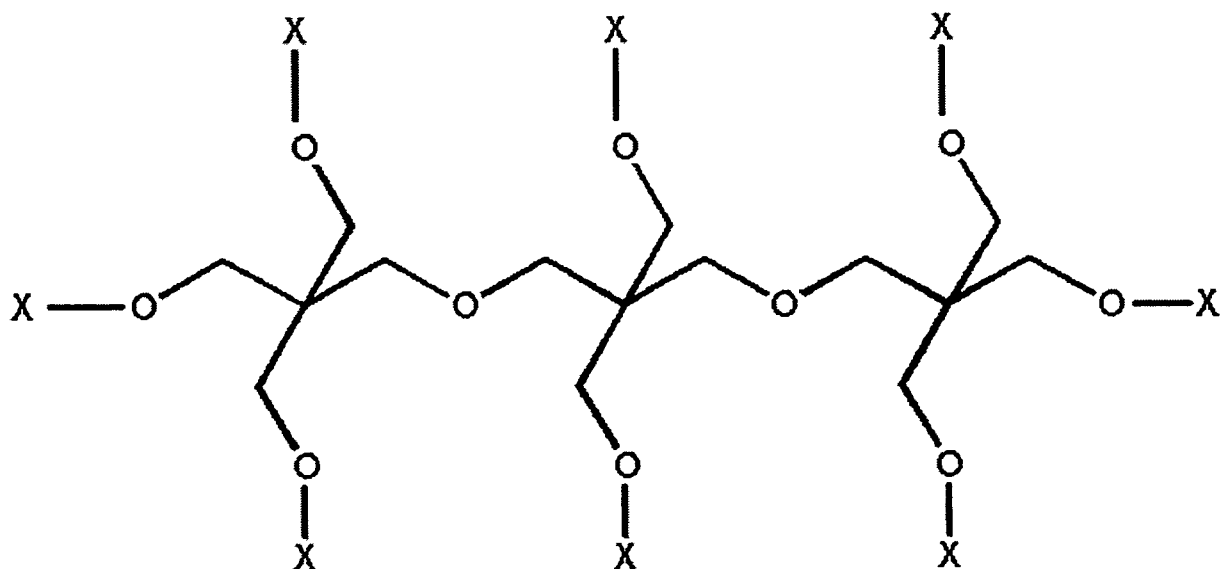
化合物 B1



(X表示氫原子或 $H_2C=CR-CO-$ ，分子中之X之至少4個表示 $H_2C=CR-CO-$ ；R表示氫原子或碳數1~4之烴基)

[化 2]

化合物 B2



(X表示氫原子或 $H_2C=CR-CO-$ ，分子中之X之至少6個表示 $H_2C=CR-CO-$ ；R表示氫原子或碳數1~4之烴基)。

<2> 如上述<1>之感光性組合物，其中上述聚合性化合物(B)相對於樹脂(A)之質量比((B)/(A))為0.5~2。

本發明之感光性樹脂轉印膜係：

<3> 一種感光性樹脂轉印膜，其特徵在於：於臨時支持體上至少包含使用如<1>或<2>之感光性組合物而形成之感光性樹脂層。

<4> 如<3>之感光性樹脂轉印膜，其中於上述感光性樹脂層與上述臨時支持體之間包含氧阻斷層及/或熱塑性樹脂層。

本發明之樹脂圖案之製造方法係：

<5> 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括塗佈如<1>或<2>之感光性組合物而於支持體上形成感光性樹脂層之步驟。

<6> 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括使用如<3>或<4>之感光性樹脂轉印膜，藉由加熱及/或加壓而轉印感光性樹脂層，於支持體上形成感光性樹脂層之步驟。

<7> 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括：使用如<1>或<2>之感光性組合物或者如<3>或<4>之感光性樹脂轉印膜，於支持體上形成感光性樹脂層之步驟；對上述感光性樹脂層進行曝光之曝光步驟；對經曝光之上述感光性樹脂層進行顯影之顯影步驟；以及加熱經顯影之圖案

之步驟。

本發明之樹脂圖案係：

<8> 一種樹脂圖案，其特徵在於：其係藉由如<5>至<7>中任一項之樹脂圖案之製造方法而製造。

本發明之液晶顯示裝置用基板係：

<9> 一種液晶顯示裝置用基板，其特徵在於：包括如<8>之樹脂圖案。

本發明之液晶顯示裝置係：

<10> 一種液晶顯示裝置，其特徵在於：包括如<9>之液晶顯示裝置用基板。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種用以製作對頻率高之振動亦可耐受之樹脂圖案之感光性組合物、使用其而製作之感光性樹脂轉印膜、使用上述感光性組合物或上述感光性樹脂轉印膜之樹脂圖案之製造方法、藉由該製造方法而製作之樹脂圖案、包括該樹脂圖案之液晶顯示裝置用基板、以及包括該液晶顯示裝置用基板之液晶顯示裝置。

【實施方式】

以下，對本發明之感光性組合物、感光性樹脂轉印膜、樹脂圖案及樹脂圖案之製造方法、以及液晶顯示裝置用基板及液晶顯示裝置進行詳細說明。

<感光性組合物及樹脂圖案之製造方法>

本發明之感光性組合物係至少含有於側鏈具有酸性基之樹脂(A)、聚合性化合物(B)、及光聚合起始劑(C)而成者，

藉由以特定之存在比含有至少2種特定之化合物作為該聚合性化合物(B)，可提供一種對頻率高之振動亦可耐受之間隔件等樹脂圖案。

又，本發明之樹脂圖案之製造方法包括使用本發明之感光性組合物而於支持體上形成感光性樹脂層之步驟(以下，亦稱作層形成步驟)。

更具體而言，本發明之樹脂圖案之製造方法包含如下步驟：塗佈本發明之感光性組合物，或者使用包含使用本發明之感光性組合物而形成之感光性樹脂層的感光性樹脂轉印膜，藉由加熱及/或加壓而轉印感光性樹脂層，於支持體上形成感光性樹脂層。

根據本發明之樹脂圖案之製造方法，可容易地製造對頻率高之振動亦具有耐受性之感光性間隔件等樹脂圖案。

以下，對本發明之樹脂圖案之製造方法進行說明，亦利用該說明對本發明之感光性組合物之詳細情況進行闡述。

[層形成步驟]

本發明之層形成步驟係使用本發明之感光性組合物或感光性樹脂轉印膜，於支持體上形成感光性樹脂層(以下，亦僅稱作「感光性樹脂組合物層」)之步驟。

該感光性樹脂層經過下述製造步驟而構成感光性間隔件等樹脂圖案。藉由使用該樹脂圖案，可消除因振動所引起之顯示不均等。

作為於支持體上形成感光性樹脂層之方法，適宜列舉：
(a)藉由公知之塗佈法而塗佈含有本發明之感光性組合物之

溶液的方法；及(b)藉由使用本發明之感光性樹脂轉印膜之轉印法進行層壓之方法。以下，對上述各方法進行闡述。

(a)塗佈法

感光性組合物之塗佈可藉由公知之塗佈法，例如旋塗法、簾塗法、狹縫塗佈法、浸塗法、氣刀塗佈法、輥塗法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、或美國專利第2681294號說明書中記載之使用漏斗之擠壓塗佈法等而進行。其中，較好的是日本專利特開2004-89851號公報、日本專利特開2004-17043號公報、日本專利特開2003-170098號公報、日本專利特開2003-164787號公報、日本專利特開2003-10767號公報、日本專利特開2002-79163號公報、日本專利特開2001-310147號公報等中記載之利用狹縫噴嘴或狹縫塗佈機之方法。

(b)轉印法

於利用轉印之情形時，使用感光性樹脂轉印膜，藉由加熱及/或加壓之輥或平板進行壓接或加熱壓接，而將於臨時支持體上形成為膜狀之感光性樹脂層貼合於支持體面後，藉由剝離臨時支持體而將感光性樹脂組合物層轉印至支持體上。具體而言，可列舉日本專利特開平7-110575號公報、日本專利特開平11-77942號公報、日本專利特開2000-334836號公報、日本專利特開2002-148794號公報中記載之層壓機及層壓方法，就低異物之觀點而言，較好的是使用日本專利特開平7-110575號公報中記載之方法。

於形成感光性樹脂層之情形時，可於感光性樹脂層與臨

時支持體間進而設置氧阻斷層(以下，亦稱作「氧阻斷膜」或「中間層」)。藉此，可提高曝光感度。又，為了提高轉印性，亦較好的是設置具有緩衝性之熱塑性樹脂層。

構成該感光性樹脂轉印膜之臨時支持體、氧阻斷層、熱塑性樹脂層、其他層及該感光性樹脂轉印膜之製作方法與日本專利特開2006-23696號公報之段落編號[0024]~[0030]中記載之構成、製作方法相同。

於(a)塗佈法、(b)轉印法均塗佈形成感光性樹脂層之情形時，其層厚較好的是0.5~10.0 μm ，更好的是1~6 μm 。若層厚為上述範圍，則可防止於製造時之塗佈形成時產生針孔，可無需長時間地進行未曝光部之顯影去除。

作為形成感光性樹脂層之支持體，例如可列舉：透明基板(例如玻璃基板或塑膠基板)、附透明導電膜(例如ITO (Indium Tin Oxide，氧化銦錫)膜)之基板、附彩色濾光片之基板(亦稱作彩色濾光片基板)、附驅動元件(例如薄膜電晶體[TFT])之驅動基板。作為支持體之厚度，一般較好的是700~1200 μm 。

<感光性組合物>

繼而，對感光性組合物進行說明。

本發明之感光性組合物至少含有：於側鏈具有酸性基之樹脂(A)、聚合性化合物(B)、及光聚合起始劑(C)。又，可視需要使用著色劑或界面活性劑等其他成分而構成。

上述感光性組合物尤其較好地用於感光性間隔件用樹脂

圖案之形成。

-樹脂(A)-

樹脂(A)於側鏈具有酸性基。所謂於側鏈具有酸性基，係指於側鏈包含具有酸性基之結構單元，可為該酸性基直接鍵結於主鏈之形態，亦可為如下述具有酸性基之單體之具體例所示般，酸性基經由連結基而鍵結於主鏈之形態。

又，與上述同樣地，所謂下述具有乙烯性不飽和基之結構單元，係指於側鏈具有乙烯性不飽和基之結構單元，可為該乙烯性不飽和基直接鍵結於主鏈之形態，亦可為如下述具有乙烯性不飽和基之單體之具體例所示般，乙烯性不飽和基經由連結基而鍵結於主鏈之形態。

又，樹脂(A)更好的是除了包含酸性基之結構單元：Y(y莫耳%)以外，亦包含在側鏈具有分支及/或脂環結構之結構單元：X(x莫耳%)、及具有乙烯性不飽和基之結構單元：Z(z莫耳%)而成，亦可視需要而包含其他結構單元(L)(l莫耳%)。又，可於樹脂(A)中之一個結構單元中組合複數個X、Y、及Z。

作為上述酸性基，並無特別限制，可自公知者中適當選擇，例如可列舉：羧基、磺酸基、磺醯胺基、磷酸基、酚性羥基等。該等之中，就顯影性、及硬化膜之耐水性優異之方面而言，較好的是羧基、酚性羥基。

作為用於構成上述於側鏈具有酸性基之樹脂(A)之單體，並無特別限制，可列舉：苯乙烯類、(甲基)丙烯酸酯類、乙烯醚類、乙烯酯類、(甲基)丙烯醯胺類等，較好的

是(甲基)丙烯酸酯類、乙烯酯類、(甲基)丙烯醯胺類，更好的是(甲基)丙烯酸酯類。

作為用於構成上述具有酸性基之結構單元的於側鏈具有酸性基之單體之具體例，可自公知者中適當選擇，例如可列舉：(甲基)丙烯酸、乙烯苯甲酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯、反丁烯二酸、衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、山梨酸、 α -氰基肉桂酸、丙烯酸二聚物、具有羥基之單體與環狀酸酐之加成反應物、 ω -羧基-聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯等。該等可使用適當製造者，亦可使用市售品。

作為上述具有羥基之單體與環狀酸酐之加成反應物所使用的具有羥基之單體，例如可列舉(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等。作為上述環狀酸酐，例如可列舉：順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、環己二甲酸酐等。

該等之中，就顯影性優異、成本低之方面而言，較好的是(甲基)丙烯酸等。

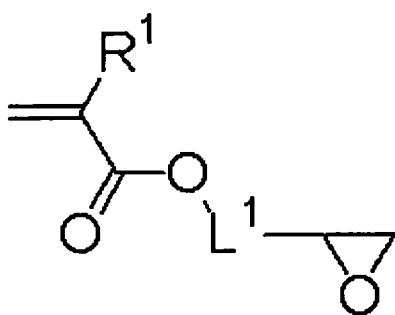
作為上述「側鏈之乙烯性不飽和基」，並無特別限制，作為乙烯性不飽和基，較好的是(甲基)丙烯醯基。又，乙烯性不飽和基與單體之連結只要為利用酯基、醯胺基、胺甲醯基等2價連結基之連結，則無特別限制。向側鏈導入乙烯性不飽和基之方法可自公知者中適當選擇，例如可列舉：於具有酸性基之結構單元上加成具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯之方法；於具有羥基之結構單元上加成具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯之方法；於具有異氰酸酯基之結構單元上加成具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之方法等。

其中，於具有酸性基之結構單元上加成具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯之方法最容易製造，就成本低之方面而言較好。

作為上述具有酸性基之結構單元及具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯，只要為具有上述基者，則無特別限制。

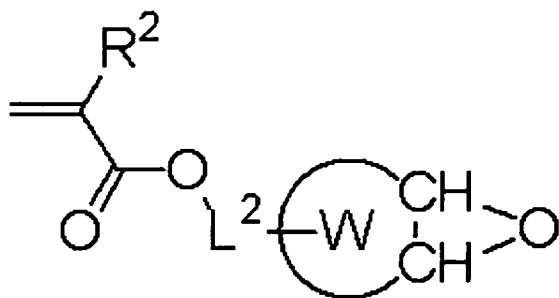
作為用於構成上述具有酸性基之結構單元的於側鏈具有酸性基之單體之具體例，可自公知者中適當選擇，例如可列舉：(甲基)丙烯酸、乙烯苯甲酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯、反丁烯二酸、衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、山梨酸、 α -氰基肉桂酸、丙烯酸二聚物、具有羥基之單體與環狀酸酐之加成反應物、 ω -羧基-聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯等。該等可使用適當製造者，亦可使用市售品。

作為上述具有環氧基之(甲基)丙烯酸酯，並無特別限定，例如較好的是下述結構式(1)所表示之化合物及下述結構式(2)所表示之化合物。



結構式(1)

其中，於上述結構式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基。 L^1 表示有機基。

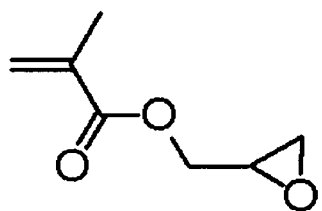


結構式(2)

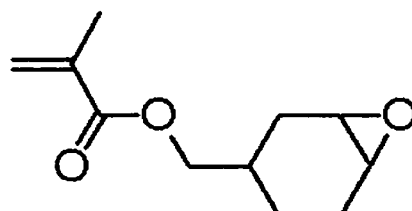
其中，於上述結構式(2)中， R^2 表示氫原子或甲基。 L^2 表示有機基。 W 表示4~7員環之脂肪族烴基。

於上述結構式(1)所表示之化合物及結構式(2)所表示之化合物中，結構式(1)所表示之化合物較結構式(2)所表示之化合物更好。於上述結構式(1)及(2)中，更好的是 L^1 及 L^2 分別獨立為碳數1~4之伸烷基。

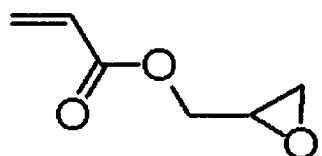
作為上述結構式(1)所表示之化合物或結構式(2)所表示之化合物，並無特別限制，例如可列舉以下之例示化合物(1)~(10)。



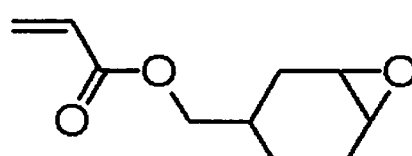
(1)



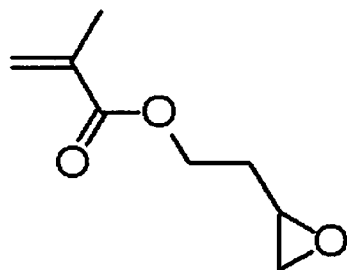
(6)



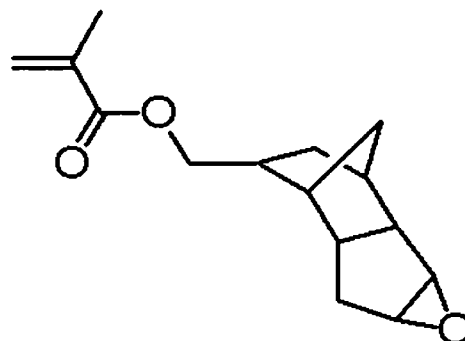
(2)



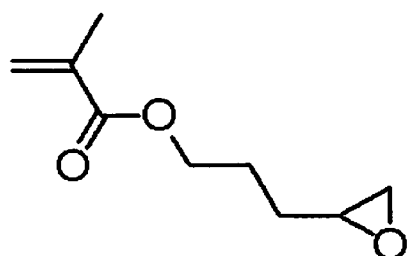
(7)



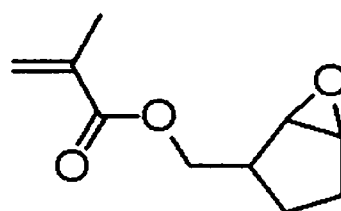
(3)



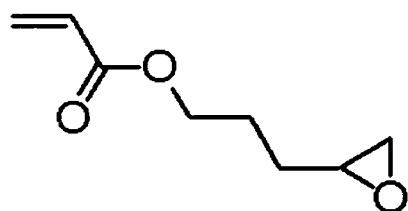
(8)



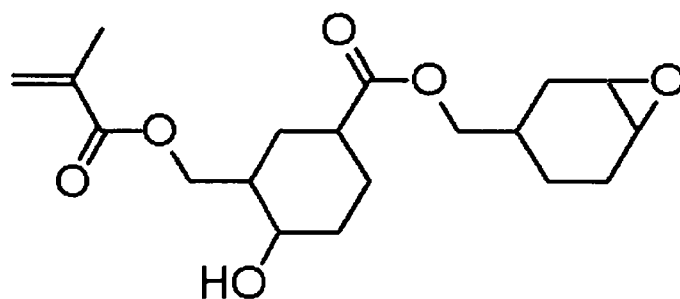
(4)



(9)



(5)



(10)

作為用於構成上述於側鏈具有分支及/或脂環結構之結構單元的於側鏈具有分支及/或脂環結構之單體，並無特別限定，例如可自公知者中適當選擇。

以下，對上述於側鏈具有分支及/或脂環結構之單體進行更具體之說明。

作為上述分支結構，可列舉碳原子數3~12個之分支狀烷基，例如可列舉：異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、2-甲基丁基、異己基、2-乙基己基、2-甲基己基、異戊基、第三戊基、3-辛基、第三辛基等。該等之中，較好的是異丙基、第二丁基、第三丁基、異戊基等，更好的是異丙基、第二丁基、第三丁基等。

作為上述脂環結構，可列舉碳原子數5~20個之脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基、環庚基、環辛基、降萘基、異萘基、金剛烷基、三環癸基、二環戊烯基、二環戊基、三環戊烯基、及三環戊基等。該等之中，較好的是環己基、降萘基、異萘基、金剛烷基、三環癸基、三環戊烯基、三環戊基等，更好的是環己基、降萘基、異萘基、三環戊烯基等。

作為上述於側鏈具有分支及/或脂環結構之單體，可列舉：苯乙烯類、(甲基)丙烯酸酯類、乙烯醚類、乙烯酯類、(甲基)丙烯醯胺類等，較好為(甲基)丙烯酸酯類、乙烯酯類、(甲基)丙烯醯胺類，更好的是(甲基)丙烯酸酯類。

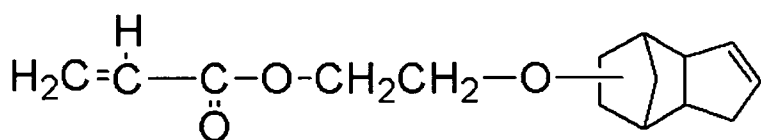
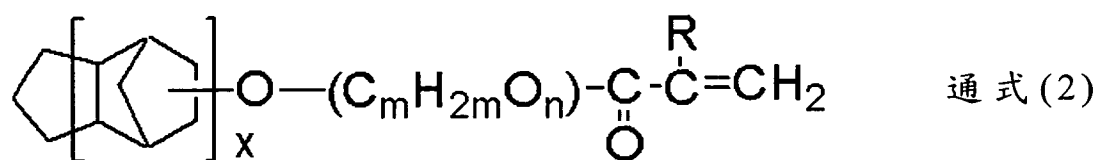
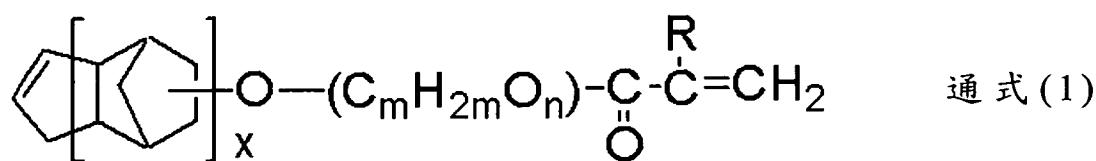
作為上述於側鏈具有分支結構之單體之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸第三戊酯、(甲基)丙烯酸第二異戊

酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸3-辛酯、(甲基)丙烯酸第三辛酯等，其中較好的是(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯等，更好的是甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸第三丁酯等。

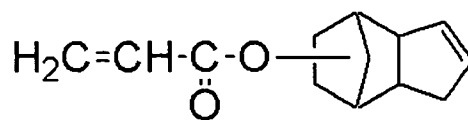
作為上述於側鏈具有脂環結構之單體之具體例，可列舉具有碳原子數5~20個之脂環式烴基之(甲基)丙烯酸酯。作為具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸(雙環[2.2.1]庚基-2)酯、(甲基)丙烯酸-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-3,5-二甲基-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-3-乙基金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-5-乙基-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-3,5,8-三乙基-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-3,5-二甲基-8-乙基-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸3-羥基-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸八氫-4,7-甲橋節-5-基酯、(甲基)丙烯酸八氫-4,7-甲橋節-1-基甲酯、(甲基)丙烯酸-1-薄荷腦酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸-3-羥基-2,6,6-三甲基-雙環[3.1.1]庚酯、(甲基)丙烯酸-3,7,7-三甲基-4-羥基-雙環[4.1.0]庚酯、(甲基)丙烯酸(降)萜酯、(甲基)丙烯酸異萜酯、(甲基)丙烯酸小茴香酯、(甲基)丙烯酸-2,2,5-三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸環己酯等。於該等(甲基)丙烯酸酯中，較好的是(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸(降)萜酯、(甲基)丙烯酸異萜酯、(甲基)丙烯酸-1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸

小茴香酯、(甲基)丙烯酸1-薄荷腦酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯等，特別好的是(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸(降)萜酯、(甲基)丙烯酸異萜酯、(甲基)丙烯酸-2-金剛烷基酯。

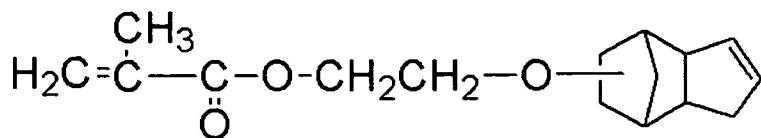
進而，作為上述於側鏈具有脂環結構之單體之具體例，可列舉下述通式(1)或(2)所表示之化合物。此處，於通式(1)、(2)中，x表示1或2，R表示氫或甲基。m及n分別獨立表示0~15，較好的是m=0~8、n=0~4，更好的是m=1~4、n=0~2。作為通式(1)或(2)所表示之化合物之較佳具體例，可列舉下述化合物D-1~D-5、T-1~T-8。



D-1



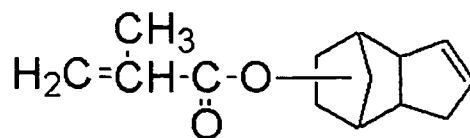
D-3



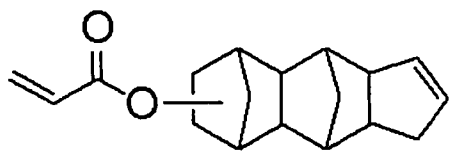
D-2



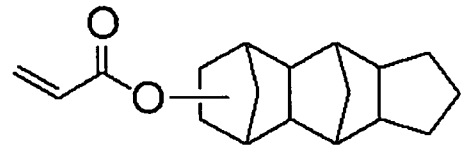
D-4



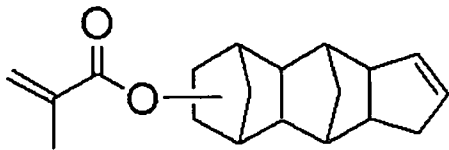
D-5



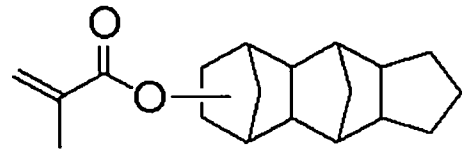
T-1



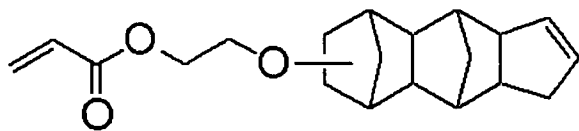
T-5



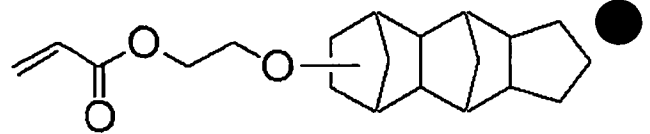
T-2



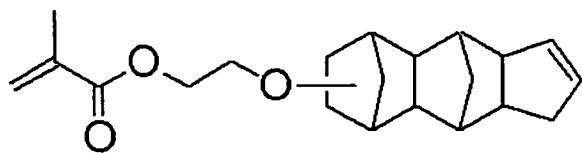
T-6



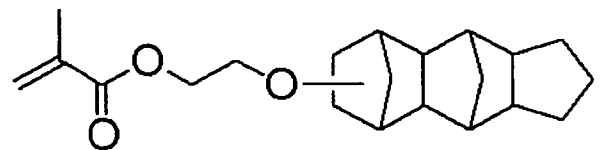
T-3



T-7



T-4



T-8

上述於側鏈具有脂環結構之單體可使用適當製造者，亦可使用市售品。

作為上述市售品，可列舉：日立化成工業股份有限公司製造：FA-511A、FA-512A(S)、FA-512M、FA-513A、FA-513M、TCPD-A、TCPD-M、H-TCPD-A、H-TCPD-M、TOE-A、TOE-M、H-TOE-A、H-TOE-M等。該等之中，就顯影性優異、變形恢復率優異之方面而言，較好的是FA-512A(S)、512M。

作為用於構成上述其他結構單元之其他單體，並無特別限制，例如可列舉不具有分支及/或脂環結構之(甲基)丙烯

酸酯、苯乙烯，具有乙烯醚基、二元酸酐基、乙烯酯基、烴烯基等之單體等。

作為上述乙烯醚基，並無特別限制，例如可列舉丁基乙烯醚基等。

作為上述二元酸酐基，並無特別限制，例如可列舉：順丁烯二酸酐基、衣康酸酐基等。

作為上述乙烯酯基，並無特別限制，例如可列舉乙酸乙烯酯等。

作為上述烴烯基，並無特別限制，例如可列舉：丁二烯基、異戊二烯基等。

作為上述樹脂(A)中之其他單體之含有率，較好的是莫耳組成比為0~30 mol%，更好的是0~20 mol%。

作為樹脂(A)之具體例，例如可列舉日本專利特開2008-146018號公報之段落編號[0057]~[0063]中記載之化合物P-1~P-35所表示之化合物。

上述樹脂(A)係由單體之(共)聚合反應之步驟與導入乙烯性不飽和基之步驟之兩個階段之步驟而製作。首先，(共)聚合反應係藉由各種單體之(共)聚合反應而進行，並無特別限制，可自公知者中適當選擇。例如，關於聚合之活性種，可適當選擇自由基聚合、陽離子聚合、陰離子聚合、配位聚合等。該等之中，就容易合成、成本低之方面而言，較好的是自由基聚合。又，對聚合方法亦無特別限制，可自公知者中適當選擇。例如可適當選擇塊狀聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法、溶液聚合法等。該等之

中，更理想的是溶液聚合法。

適宜作為樹脂(A)之上述共聚物之重量平均分子量較好的是10,000~10萬，更好的是12,000~6萬，特別好的是15,000~4.5萬。若重量平均分子量為上述範圍內，則就共聚物之製造適應性、顯影性方面而言較為理想。又，就以下方面而言較好：所形成之形狀難以因熔融黏度之降低而變形；又，難以變得交聯不良；不存在顯影中之間隔件形狀之殘渣。

樹脂(A)之玻璃轉移溫度(Tg)較好的是40~180°C，更好的是45~140°C，特別好的是50~130°C。若玻璃轉移溫度(Tg)為上述較佳範圍內，則可獲得具有良好之顯影性、及力學強度之感光性間隔件。

樹脂(A)之酸值之較佳範圍會根據可採取之分子結構而變動，一般而言，較好的是20 mgKOH/g以上，更好的是50 mgKOH/g以上，特別好的是70~130 mgKOH/g。若酸值為上述較佳範圍內，則可獲得具有良好之顯影性、及力學強度之感光性間隔件。

就獲得具有良好之顯影性、及力學強度之感光性間隔件之方面而言，較好的是上述樹脂(A)之玻璃轉移溫度(Tg)為40~180°C，且重量平均分子量為10,000~100,000。

進而，上述樹脂(A)之更佳例子具有上述較佳之分子量、玻璃轉移溫度(Tg)、及酸值之組合。

就變形恢復率、顯影殘渣、耐振動性、網狀結構(reticulation)之觀點而言，較好的是本發明中之樹脂(A)為

分別於不同之共聚合單元中具有上述於側鏈具有分支及/或脂環結構之結構單元：X(x莫耳%)、具有酸性基之結構單元：Y(y莫耳%)、及具有乙烯性不飽和基之結構單元：Z(z莫耳%)的至少3元共聚合以上之共聚物。具體而言，較好的是使用至少各為1種之構成上述X、Y、Z之各單體，使其共聚合而成之共聚物。

上述樹脂(A)之上述各成分之共聚合組成比係考慮玻璃轉移溫度與酸值而決定，不可一概而言，「於側鏈具有分支及/或脂環結構之結構單元」較好的是10~70莫耳%，更好的是15~65莫耳%，特別好的是20~60莫耳%。若於側鏈具有分支及/或脂環結構之結構單元為上述範圍內，則可獲得良好之顯影性，且圖像部之顯影液耐受性亦良好。

又，「於側鏈具有酸性基之結構單元」較好的是5~70莫耳%，更好的是10~60莫耳%，特別好的是20~50莫耳%。若於側鏈具有酸性基之結構單元為上述範圍內，則可獲得良好之硬化性、及顯影性。

又，「於側鏈具有乙烯性不飽和基之結構單元」較好的是10~70莫耳%，更好的是20~70莫耳%，特別好的是30~70莫耳%。若於側鏈具有乙烯性不飽和基之結構單元為上述範圍內，則顏料分散性優異，並且顯影性及硬化性亦良好。

作為上述樹脂(A)之含量，較好的是相對於上述感光性組合物總固形物，為5~70質量%，更好的是10~50質量%。樹脂(A)可與下述其他樹脂併用，較好的是僅為樹脂(A)。

作為可與上述樹脂(A)併用之樹脂，較好的是對鹼性水溶液顯示膨潤性之化合物，更好的是對鹼性水溶液顯示可溶性之化合物。

作為對鹼性水溶液顯示膨潤性或溶解性之樹脂，例如適宜列舉具有酸性基者，具體而言，較好的是於環氧化合物中導入乙烯性不飽和雙鍵及酸性基之化合物(環氧丙烯酸酯化合物)、於側鏈具有(甲基)丙烯醯基及酸性基之乙烯基共聚物、環氧丙烯酸酯化合物與側鏈具有(甲基)丙烯醯基及酸性基之乙烯基共聚物的混合物、及順丁烯醯胺酸系共聚物等。

作為上述酸性基，並無特別限制，可根據目的而適當選擇，例如可列舉：羧基、磺酸基、磷酸基等，該等之中，就原料獲得性等觀點而言，可較好地列舉羧基。

作為上述樹脂(A)與可併用之樹脂之合計含量，較好的是相對於上述感光性組合物總固形物，為5~70質量%，更好的是10~50質量%。若該固形物含量未達5質量%，則存在下述感光層之膜強度容易變弱，該感光層表面之黏性惡化之情形，若超出70質量%，則存在曝光感度降低之情形。再者，上述含量表示固形物含量。

~聚合性化合物(B)~

本發明中之聚合性化合物(B)至少包含上述化合物B1及B2。

本發明之感光性組合物之特徵在於，該化合物B1及化合物B2相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率W1(質量

%)及W2(質量%)同時滿足下述式(1)及式(2)。此處，化合物B1相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率為W1(質量%)，化合物B2相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率為W2(質量%)。

$$0.6 \leq W2/W1 \leq 3.0 \quad \dots (1)$$

$$63\% \leq W1+W2 \leq 100\% \quad \dots (2)$$

本發明之感光性組合物藉由滿足上述式(1)及(2)，可提供一種對頻率高之振動亦可耐受之間隔件等樹脂圖案。

化合物B1中之X表示氫原子或 $H_2C=CR-CO-$ ，分子中之X之至少4個表示 $H_2C=CR-CO-$ ，更好的是5個以上，最好的是5.5個及6個。

又，R表示氫原子、或碳數1~4之烴基，更好的是氫原子、或碳數1~2之烴基，最好的是氫原子或甲基。作為化合物B1之具體例，具體可列舉：二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、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯及其等之混合物。其中，更好的是二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯及其等之混合物。

化合物B2中之X表示氫原子或 $H_2C=CR-CO-$ ，分子中之X之至少6個表示 $H_2C=CR-CO-$ ，更好的是7個以上，最好的是7.5個及8個。

又，R表示氫原子、或碳數1~4之烴基，更好的是氫原

子、或碳數1~2之烴基，最好的是氫原子或甲基。作為化合物B2之具體例，具體可舉出：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、三季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇七丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯及其等之混合物。其中，更好的是三季戊四醇七甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、三季戊四醇七丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯及其等之混合物。

上述化合物B1及B2相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率W1(%)及W2(%)必需同時滿足上述式(1)及(2)，就耐振動性之觀點而言，含有率W1(%)及W2(%)之合計較好的是65%以上且95%以下，更好的是70%以上且90%以下。若未達63%，則耐振動性惡化。

另一方面，含有率W1(%)與W2(%)之比率W2/W1必需為0.6以上且3.0以下，較好的是0.62以上且2.95以下，更好的是0.7以上且2.6以下。若未達0.6，則顯影時間隔件與基板之密著降低，同時耐振動性惡化。若超出3.0，則顯影殘渣惡化，同時耐振動性惡化。

除此以外，作為可併用之聚合性化合物，可併用日本專利特開2006-23696號公報之段落編號[0011]中記載之成分、日本專利特開2006-64921號公報之段落編號[0040]~[0049]中記載之成分。

在與上述樹脂(A)之關係中，聚合性化合物(B)相對於樹脂(A)之質量比率((B)/(A)比)較好的是0.5~2.0，更好的是

0.6~1.4，特別好的是0.7~1.2。若(B)/(A)比為上述較佳範圍內，則可獲得具有良好之顯影性、及力學強度之感光性間隔件。

~光聚合起始劑(C)、其他成分~

於本發明中，可適宜使用光聚合起始劑(C)、作為其他成分而公知之構成組合物之成分，例如可列舉：日本專利特開2006-23696號公報之段落編號[0012]~[0020]中記載之成分、日本專利特開2006-64921號公報之段落編號[0050]~[0053]中記載之成分。

作為上述光聚合起始劑(C)之含量，較好的是相對於樹脂(A)，為0.1~20質量%，更好的是0.5~10質量%。

[曝光步驟·顯影步驟]

本發明之樹脂圖案之製造方法包括對上述感光性樹脂層進行曝光之曝光步驟、及對上述經曝光之上述感光性樹脂層進行顯影之顯影步驟。

於本發明中，將曝光步驟·顯影步驟一併作為圖案化步驟加以說明。

本發明中之圖案化步驟係對形成於支持體上之感光性樹脂層進行曝光及顯影，而將其圖案化。作為圖案化步驟之具體例，本發明中亦可列舉日本專利特開2006-64921號公報之段落編號[0071]~[0077]中記載之形成例、及日本專利特開2006-23696號公報之段落編號[0040]~[0051]中記載之步驟等作為較佳例。

本發明之樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)可於形成包

含黑色矩陣等黑色遮蔽部及著色像素等著色部之彩色濾光片後而形成。

上述黑色遮蔽部及著色部與樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)可將塗佈感光性組合物之塗佈法、與使用具有包含感光性組合物之感光性樹脂層之轉印材料的轉印法任意組合而形成。

上述黑色遮蔽部及著色部以及上述樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)可分別由感光性組合物所形成，具體而言，例如，藉由在基板上直接塗佈液體之上述感光性組合物而形成感光性樹脂層後，進行曝光·顯影，將上述黑色遮蔽部及著色部形成為圖案狀，其後，使用藉由將其他之液體之上述感光性組合物設置於與上述基板不同之其他基板(臨時支持體)上，形成感光性樹脂層而製作之轉印材料，使該轉印材料密著於形成有上述黑色遮蔽部及著色部之上述基板而轉印感光性樹脂層，然後進行曝光·顯影，藉此可將樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)形成為圖案狀。如此，可製作設置有樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)之彩色濾光片。

<液晶顯示裝置用基板>

本發明之液晶顯示裝置用基板包括藉由上述本發明之樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)之製造方法所獲得之樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)。樹脂圖案(較好的是感光性間隔件)較好的是在形成於支持體上之黑色矩陣等顯示用遮光部之上或TFT等驅動元件上形成。又，亦可於黑色矩

陣等顯示用遮光部或TFT等驅動元件與感光性間隔件之間存在ITO等透明導電層(透明電極)或聚醯亞胺等液晶配向膜。

例如，於感光性間隔件設置於顯示用遮光部或驅動元件上之情形時，可藉由如下方式而製作本發明之液晶顯示裝置用基板：例如將感光性樹脂轉印膜之感光性樹脂層於支持體面上層壓，使其覆蓋預先配設於該支持體上之顯示用遮光部(黑色矩陣等)或驅動元件，進行剝離轉印而形成感光性樹脂層後，對其實施曝光、顯影、加熱處理等，形成感光性間隔件

本發明之液晶顯示裝置用基板上，亦可視需要而設置紅色(R)、藍色(B)、綠色(G)3色等之著色像素。

<液晶顯示元件>

可設置上述本發明之液晶顯示裝置用基板而構成液晶顯示元件。作為液晶顯示元件之一，可列舉於至少一者為透光性之一對支持體(包含本發明之液晶顯示裝置用基板)間至少包括液晶層與液晶驅動機構(包含單純矩陣驅動方式及主動矩陣驅動方式)者。

於此情形時，本發明之液晶顯示裝置用基板可構成具有複數個RGB像素群，且構成該像素群之各像素互相以黑色矩陣而分隔之彩色濾光片基板。該彩色濾光片基板中設置有高度均勻且變形恢復性優異之感光性間隔件，因此包括該彩色濾光片基板之液晶顯示元件的在彩色濾光片基板與對向基板之間之單元間隙不均(單元厚度變動)之產生得

到抑制，從而可有效地防止產生顏色不均等顯示不均。藉此，所製作之液晶顯示元件可顯示鮮豔之圖像。

又，作為液晶顯示元件之其他態樣，可列舉：於至少一者為透光性之一對支持體(包含本發明之液晶顯示裝置用基板)間至少包括液晶層與液晶驅動機構，上述液晶驅動機構包含主動元件(例如 TFT)，並且藉由高度均勻且變形恢復性優異之感光性間隔件，將一對基板間規制為預定寬度而構成者。

於此情形時，本發明之液晶顯示裝置用基板亦可構成為具有複數個 RGB 像素群，且構成該像素群之各像素互相以黑色矩陣而分隔之彩色濾光片基板。

作為本發明中可使用之液晶，可列舉：向列液晶、膽固醇狀液晶、層列液晶、鐵電液晶。

又，上述彩色濾光片基板之上述像素群可為包含呈現互不相同之顏色之 2 色像素者，亦可為包含 3 色像素、4 色以上之像素者。例如於 3 色之情形時，係由紅(R)、綠(G)及藍(B)之 3 個色調所構成。於配置 RGB 之 3 色之像素群之情形時，較好的是馬賽克型、三角型等之配置，於配置 4 色以上之像素群之情形時，可為任意配置。關於彩色濾光片基板之製作，例如可於形成 2 色以上之像素群後，以上述方式形成黑色矩陣，亦可相反地於形成黑色矩陣後形成像素群。關於 RGB 像素之形成，可參考日本專利特開 2004-347831 號公報等。

<液晶顯示裝置>

本發明之液晶顯示裝置係設置上述液晶顯示裝置用基板而構成者。又，本發明之液晶顯示裝置係設置上述液晶顯示元件而構成者。即，以上述方式，以藉由本發明之感光性間隔件之製造方法而製作之感光性間隔件，將以互相對向之方式對向配置之一對基板間規制為預定寬度，並於被規制之間隙封入液晶材料(將封入部位稱作液晶層)而構成，並且液晶層之厚度(單元厚度)保持為所需之均勻厚度。

作為液晶顯示裝置中之液晶顯示模式，可較好地列舉：STN(Super Twisted Nematic，超扭轉向列)型、TN(Twisted Nematic，扭轉向列)型、GH(Gust Host，賓主)型、ECB(Electrically Controlled Birefringence，電控雙折射)型、鐵電性液晶、反鐵電性液晶、VA(Vertical Alignment，垂直排列)型、IPS(In-Plane Switching，橫向電場切換)型、OCB(Optically Compensated Bend，光學補償彎曲)型、ASM(Axially Symmetric aligned Micro-cell，軸對稱排列微胞)型、及其他各種者。其中，於本發明之液晶顯示裝置中，就最有效地發揮本發明效果之觀點而言，較理想的是藉由液晶單元之單元厚度之變動而容易產生顯示不均之顯示模式，較好的是構成為單元厚度為2~4 μm 之VA型顯示模式、IPS型顯示模式、OCB型顯示模式。

作為本發明之液晶顯示裝置之基本構成態樣，可列舉：
(a)將排列形成有薄膜電晶體(TFT)等驅動元件及像素電極(導電層)之驅動側基板、與包括對向電極(導電層)之對向

基板隔著感光性間隔件而對向配置，並於其間隙部封入液晶材料而構成者；(b)將驅動基板、與包含對向電極(導電層)之對向基板隔著感光性間隔件而對向配置，並於其間隙部封入液晶材料而構成者等；本發明之液晶顯示裝置可適宜應用於各種液晶顯示設備。

關於液晶顯示裝置，例如於「下一代液晶顯示器技術(內田龍男編集，工業調查會，1994年發行)」中有記載。本發明之液晶顯示裝置中，除包括本發明之液晶顯示裝置用基板或上述液晶顯示元件以外，並無特別限制，例如可構成上述「下一代液晶顯示器技術」中記載之各種方式之液晶顯示裝置。其中，對構成彩色TFT方式之液晶顯示裝置而言尤其有效。關於彩色TFT方式之液晶顯示裝置，例如於「彩色TFT液晶顯示器(共立出版股份有限公司，1996年發行)」中有記載。

本發明之液晶顯示裝置除包括上述本發明之液晶顯示裝置用基板或液晶顯示元件以外，通常可使用電極基板、偏光膜、相位差膜、背光源、間隔件、視角補償膜、抗反射膜、光擴散膜、防眩膜等各種構件而構成。該等構件例如記載於「'94液晶顯示器周邊材料·化學之市場(島健太郎，CMC股份有限公司，1994年發行)」、「2003液晶關聯市場之現狀與將來展望(下卷)(表良吉，Fuji Chimera Research Institute股份有限公司，2003年發行)」中。

[實施例]

以下，藉由實施例對本發明進行更具體之說明，本發明

只要不超出其主旨，則並不限定於以下實施例。再者，若無特別說明，則「%」及「份」為質量基準。

(實施例1)：轉印法

-間隔件用感光性樹脂轉印膜之製作-

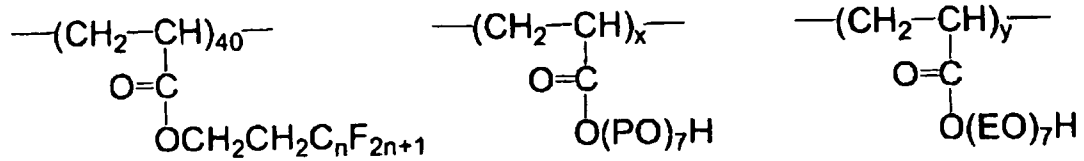
於厚度為75 μm之聚對苯二甲酸乙二酯膜臨時支持體(PET臨時支持體)上塗佈包含下述配方A1之熱塑性樹脂層用塗佈液，於100°C下乾燥2分鐘後，進而於120°C下乾燥1分鐘，形成乾燥層厚度為18 μm之熱塑性樹脂層。此處，乾燥條件中之溫度「100°C」及「120°C」均為乾燥風之溫度。以下之乾燥條件中之溫度亦同樣。

[熱塑性樹脂層用塗佈液之配方A1]

- 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物(=55/11.7/4.5/28.8[莫耳比]，重量平均分子量為90,000) ... 58.4份
- 苯乙烯/丙烯酸共聚物(=63/37[莫耳比]，重量平均分子量為8,000) ... 136份
- 2,2-雙[4-(甲基丙烯醯氧基聚乙氧基)苯基]丙烷 ... 90.7份
- 界面活性劑1(下述結構物1) ... 5.4份
- 甲醇 ... 111份
- 1-甲氧基-2-丙醇 ... 63.4份
- 甲基乙基酮 ... 534份
- * 界面活性劑1
- 下述結構物1 ... 30%
- 甲基乙基酮 ... 70%

[化3]

結構物1



(n=6、x=55、y=5、

Mw=33940、Mw/Mn=2.55

PO：環氧丙烷、EO：環氧乙烷)

繼而，於所形成之熱塑性樹脂層上塗佈包含下述配方B之中間層用塗佈液，於80°C下乾燥1分鐘後，進而於120°C下乾燥1分鐘，從而積層乾燥層厚度為1.6 μm之中間層。

[中間層用塗佈液之配方B]

- 聚乙烯醇(PVA-205，皂化率為88%，Kuraray股份有限公司製造) ... 3.22份
- 聚乙烯吡咯啉酮(PVP K-30，ISP Japan股份有限公司製造) ... 1.49份
- 甲醇 ... 42.9份
- 蒸餾水 ... 52.4份

繼而，於所形成之中間層上進而塗佈包含下述配方1之感光性樹脂層用塗佈液後，分別於100°C下乾燥2分鐘，然後進而於120°C下乾燥1分鐘(乾燥條件A)，從而積層乾燥層厚度為4.5 μm之感光性樹脂層。

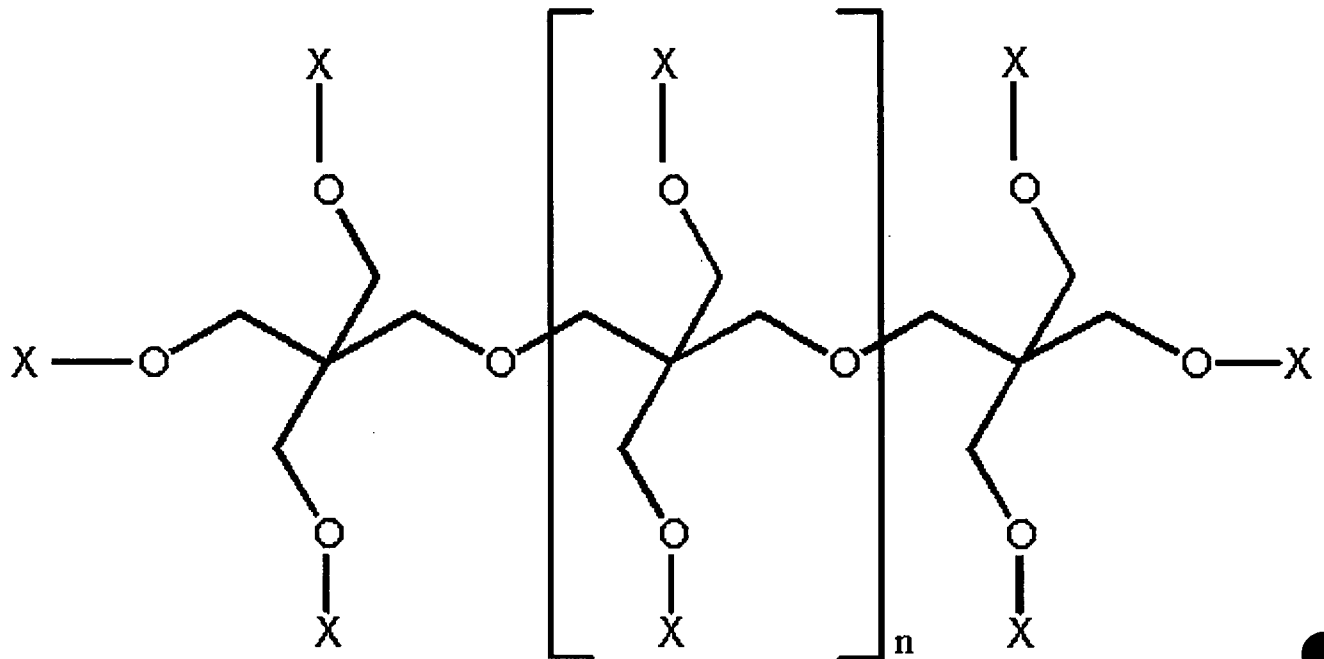
<感光性樹脂層用塗佈液之配方1>

- 乙酸1-甲氧基-2-丙酯 ... 450份
- 甲基乙基酮 ... 233份
- Solsperse 20000(Avecia製造) ... 3.13份

- 聚合物 45% 溶液 (日本專利特開 2008-146018 號公報段落 [0061] 結構式 P-25 : 重量平均分子量 = 3.5 萬 , 固形物為 45% , 乙酸 1-甲氧基 -2-丙酯為 15% , 1-甲氧基 -2-丙醇為 40%) ... 184 份
- 聚合性化合物之混合物 B1-1 : DPHA 液 (二季戊四醇六丙烯酸酯 : 38% , 二季戊四醇五丙烯酸酯 : 38% , 乙酸 1-甲氧基 -2-丙酯 : 24%) ... 26.1 份
- 下述聚合性化合物之混合物 B2-1 (n=1 : 三季戊四醇八丙烯酸酯含有率為 85% , 作為雜質 n=2 及 n=3 之合計為 15%) ... 32.9 份
- 聚胺基甲酸酯系單體 (NK Oligo UA-32P , 新中村化學股份有限公司製造 : 不揮發分為 75% , 乙酸 1-甲氧基 -2-丙酯 : 25%) ... 12.4 份
- 2,4-雙 -(三氯甲基)-6-[4-(N,N-二乙氧基羰基甲基胺基)-3-溴苯基]-均三吡 ... 6.10 份
- 對苯二酚單甲醚 ... 0.117 份
- 維多利亞純藍 NAPS (保土穀 (Hodogaya) 化學工業股份有限公司製造) 之 5% 溶液 (固形物為 5% , 甲醇為 26% , 甲基乙基酮為 69%) ... 52.3 份
- Megafac F-784-F (大日本油墨化學工業股份有限公司製造) ... 0.85 份

[化 4]

化合物 B2-1



X：丙烯醯基， $n=1\sim 3$ 之混合物

以上述方式，構成為PET臨時支持體/熱塑性樹脂層/中間層/感光性樹脂組合物層之積層結構後，於感光性樹脂組合物層之表面進而加熱·加壓而貼附厚度為 $12\ \mu\text{m}$ 之聚丙烯製膜來作為覆蓋膜，從而獲得間隔件用感光性樹脂轉印膜(1)。將其卷在ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂3英吋卷芯上，以黑色聚乙烯膜及透明聚乙烯膜進行包裝、保管。

《彩色濾光片基板之製作》

<1.感光性濃色組合物之製備>

-碳黑分散液(K-1)之製備-

以下述配方製備碳黑分散液(K-1)。

- 碳黑(Degussa公司製造之彩色黑色FW2) … 26.7份
- 分散劑(楠本化成公司製造之Disparlon DA7500，酸值為26，胺值為40) … 3.3份

• 甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(=72/28[莫耳比])共聚物(分子量為30,000，丙二醇單甲醚乙酸酯之50質量%溶液)

… 10份

• 丙二醇單甲醚乙酸酯

… 60份

於3000 rpm之條件下，使用均化器，將上述各成分攪拌1小時。將所得之混合溶液於使用0.3 mm氧化鋁珠之珠粒分散機(商品名：Dispermat，GETZMANN公司製造)中實施8小時微分散處理，從而獲得碳黑分散液(K-1)。

使用所得之碳黑分散液(K-1)，以下述表1之配方製備感光性濃色組合物塗佈液CK-1。表1中之數值表示質量比。

[表 1]

感光性濃色組合物		CK-1
遮光劑		碳黑
分散劑(K-1)液量		31.0
樹脂溶液	C-2	3.0
UV硬化樹脂	C-3	2.0
聚合性化合物	C-5	2.2
起始劑	C-7	0.8
聚合抑制劑 甲氧基苯酚		0.0002
界面活性劑	C-8	0.001
溶劑	PGMEA	46.0
	EPP	15.0

表1中之各成分之詳細情況如下所述。

• 樹脂溶液C-2：甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(=85/15莫耳比)共聚物(Mw為10000，丙二醇單甲醚乙酸酯之50 wt%溶

液)

•UV硬化性樹脂 C-3：商品名為 Cyclomer P ACA-250，Daicel化學工業股份有限公司製造，[於側鏈具有脂環、COOH基、及丙烯醯基之丙烯酸系共聚物，丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(固形物：50質量%)]

•聚合性化合物 C-5：商品名為 TO-1382，東亞合成股份有限公司製造

(將二季戊四醇五丙烯酸酯之末端OH基之一部分取代成COOH基的5官能之具有丙烯醯基之單體為主成分)

•起始劑 C-7：商品名為「 OXE-02」，Ciba Specialty Chemicals公司製造

•界面活性劑 C-8：商品名為「 Megafac R30」，大日本油墨化學工業股份有限公司製造

•溶劑：PGMEA=丙二醇單甲醚乙酸酯

EEP=丙酸3-乙氧基乙酯

<2.藉由塗佈之黑色矩陣之形成>

-感光性濃色組合物層形成步驟-

使用狹縫塗佈機(型號為HC8000，平田機工股份有限公司製造)，調節狹縫與玻璃基板間之間隔、及噴出量以使後烘烤後之膜厚成為1.2 μm，而將所得之感光性濃色組合物CK-1以120 mm/秒之塗佈速度塗佈於經清洗之玻璃基板(Corning公司製造之Millennium，厚度為0.7 mm)。

-預烘烤步驟、曝光步驟-

繼而，使用加熱板，於90°C下加熱120秒(預烘烤處理)

後，使用鏡面投影方式曝光機(型號為MPA-8800，Canon股份有限公司製造)，以 100 mJ/cm^2 進行曝光。

-顯影步驟-

其後，利用傾斜搬送型顯影裝置(型號為SK-2200G，大日本網屏(Dainippon Screen)股份有限公司製造，傾斜角為 5°)進行顯影。即，以氫氧化鉀系顯影液CDK-1(Fuji Film Electronics Materials股份有限公司製造)之1.0%顯影液(將1質量份之CDK-1以99質量份之純水稀釋而成之液， 25°C)，將噴淋壓力設定為0.20 MPa，顯影60秒，利用純水進行清洗，從而獲得顯影後之黑色矩陣。

-烘烤步驟-

繼而，以 220°C 之潔淨烘箱進行後烘烤處理40分鐘，形成包括著色像素形成區域之開口為 $90 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 、厚度為 $1.2 \mu\text{m}$ 、線寬約為 $25 \mu\text{m}$ 之格子狀圖案之黑色矩陣的黑色矩陣基板。

使用X-Rite 361T(V)(Sakata Inx Engineering股份有限公司製造)，測定所形成之黑色矩陣之光學密度(OD，optical density)，結果為4.2。

<3.感光性著色組合物之製備>

-3-1.紅色(R)用感光性著色組合物塗佈液CR-1之製備-

以下述配方製備紅色(R)用分散液(R-1)。

- 顏料紅254(SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)觀察下之平均粒徑為 43 nm) … 11份
- 顏料紅177(SEM觀察下之平均粒徑為 58 nm) … 4份

- 下述分散樹脂 A-3 之溶液 … 5份
- 分散劑(商品名：Disperbyk-161，BYK Chemie公司製造)
(丙二醇單甲醚乙酸酯之30%溶液) … 3份
- 鹼溶性樹脂：甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物
(=75/25[莫耳比]共聚物，分子量為30,000，丙二醇單甲醚
乙酸酯溶液(固形物：50質量%)) … 9份
- 溶劑 B：丙二醇單甲醚乙酸酯 … 68份

於3000 rpm之條件下，使用均化器將上述各成分攪拌1小時。使用0.3 mm氧化鋯珠，將所得之混合溶液於珠粒分散機(商品名：Dispermat，GETZMANN公司製造)中實施4小時微分散處理，獲得紅色(R)用分散液(R-1)。利用SEM觀察所得紅色(R)用分散液(R-1)中之分散粒子，結果平均粒徑為36 nm。

使用所得之紅色(R)用分散液(R-1)，以下述配方製備紅色(R)用感光性著色組合物塗佈液CR-1。

- 紅色(R)用分散液(R-1) … 100份
- 環氧樹脂：(商品名為EHPE3150，Daicel化學工業公司製造) … 2份
- 聚合性化合物：二季戊四醇五·六丙烯酸酯 … 8份
- 聚合起始劑：4-(鄰溴-對-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基-苯基)-2,6-二(三氯甲基)-均三吡 … 1份
- 聚合起始劑：2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1 … 1份
- 聚合起始劑：二乙基-9-氧硫吡啶 … 0.5份

- 聚合抑制劑：對甲氧基苯酚 … 0.001份
- 氟系界面活性劑(商品名：Megafac R30，大日本油墨化學工業公司製造) … 0.01份
- 非離子系界面活性劑(商品名：Tetronic R150，ADEKA公司製造) … 0.2份
- 溶劑：丙二醇正丁醚乙酸酯 … 30份
- 溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 … 100份

將上述成分混合攪拌，獲得紅色(R)用感光性著色組合物塗佈液CR-1。

-3-2.綠色(G)用感光性著色組合物塗佈液CG-1之製備-

以下述配方製備綠色(G)用分散液(G-1)。

- 顏料綠36(SEM觀察下之平均粒徑為47 nm) … 11份
- 顏料黃150(SEM觀察下之平均粒徑為39 nm) … 7份
- 下述分散樹脂A-3之溶液 … 5份
- 分散劑(商品名：Disperbyk-161，BYK Chemie公司製造，30%溶液) … 3份
- 鹼溶性樹脂：甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物(=85/15[莫耳比]共聚物，分子量為30,000，丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(固形物：50質量%)) … 11份
- 溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 … 70份

於3000 rpm之條件下，使用均化器將上述各成分攪拌1小時。將所得之混合溶液於使用0.3 mm氧化鋁珠之珠粒分散機(商品名：Dispermat，GETZMANN公司製造)中實施8小時微分散處理，獲得綠色(G)用分散液(G-1)。利用SEM

觀察所得之綠色(G)用分散液(G-1)中之分散粒子，結果平均粒徑為32 nm。

使用所得之綠色(G)用分散液(G-1)，以下述配方製備綠色(G)用感光性著色組合物塗佈液CG-1。

- 綠色(G)用分散液(G-1) … 100份
- 環氧樹脂：(商品名EHPE 3150，Daicel化學工業公司製造) … 2份
- 聚合性化合物：二季戊四醇五·六丙烯酸酯 … 8份
- 聚合性化合物：季戊四醇之四(乙氧基丙烯酸酯) … 2份
- 聚合起始劑：1,3-雙三鹵甲基-5-苯并四氫咪喃三吡 … 2份
- 聚合起始劑：2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苄基)-丁酮-1 … 1份
- 聚合起始劑：二乙基-9-氧硫吡啶 … 0.5份
- 聚合抑制劑：對甲氧基苯酚 … 0.001份
- 氟系界面活性劑(商品名：Megafac R08，大日本油墨化學工業公司製造) … 0.02份
- 非離子系界面活性劑(商品名：Emulgen A-60，花王公司製造) … 0.5份
- 溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 … 120份
- 溶劑：丙二醇正丙醚乙酸酯 … 30份

將上述組成混合攪拌，獲得綠色(G)用感光性著色組合物塗佈液CG-1。

-3-3. 藍色(B)用感光性著色組合物塗佈液CB-1之製備-

以下述配方製備藍色(B)用分散液(B-1)。

- 顏料藍 15：6(SEM觀察下之平均粒徑為 55 nm) … 14份
- 顏料紫 23(SEM觀察下之平均粒徑為 61 nm) … 1份
- 下述分散樹脂 A-3之溶液 … 5份
- 分散劑(商品名：Disperbyk-161，BYK Chemie公司製造，30%溶液) … 3份
- 鹼溶性樹脂：甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物
(=80/20[莫耳比]共聚物，分子量為 30,000，丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(固形物：50質量%)) … 4份
- 溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 … 73份

於 3000 rpm之條件下，使用均化器將上述各成分攪拌 1 小時。使用 0.3 mm 氧化鋯珠，將所得之混合溶液於珠粒分散機(商品名：Dispermat，GETZMANN公司製造)中實施 4 小時微分散處理，獲得藍色(B)用分散液(B-1)。利用 SEM 觀察所得之藍色(B)用分散液(B-1)中之分散粒子，結果平均粒徑為 39 nm。

使用所得之藍色(B)用分散液(B-1)，以下述配方製備藍色(B)用感光性著色組合物塗佈液 CB-1。

- 藍色(B)用分散液(B-1) … 100份
- 鹼溶性樹脂：甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物
(=80/20[莫耳比]共聚物，分子量為 30,000)，丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(固形物：50質量%)) … 7份
- 環氧樹脂：(商品名為 Celloxide 2080，Daicel化學工業公司製造) … 2份
- UV硬化性樹脂：(商品名為 Cyclomer P ACA-250，Daicel

化學工業公司製造)

(於側鏈具有脂環、COOH基、及丙烯醯基之丙烯酸系共聚

物，丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(固形物：50質量%) … 4份

• 聚合性化合物：二季戊四醇五·六丙烯酸酯 … 12份

• 聚合起始劑：1-(9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基)-1-(鄰乙醯肟)乙酮 … 3份

• 聚合抑制劑：對甲氧基苯酚 … 0.001份

• 氟系界面活性劑(商品名：Megafac R08，大日本油墨化學工業公司製造) … 0.02份

• 非離子系界面活性劑(商品名：Emulgen A-60，花王公司製造) … 1.0份

• 溶劑：3-乙氧基丙酸乙酯 … 20份

• 溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 … 150份

將上述成分混合攪拌，獲得藍色(B)用感光性著色組合物塗佈液CB-1。

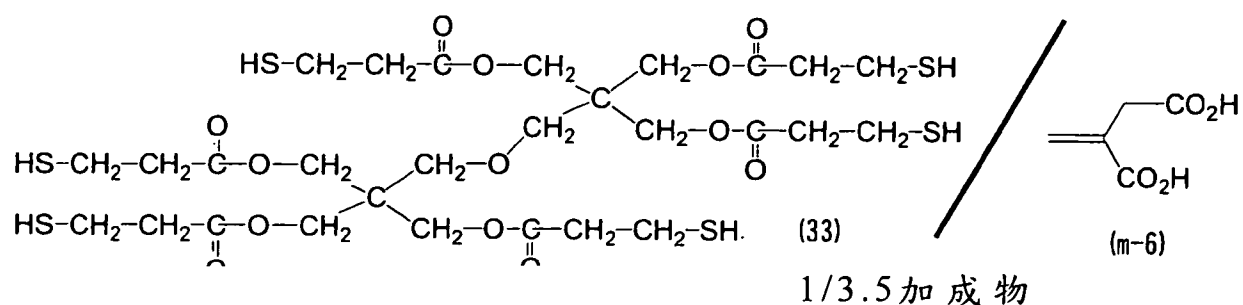
<4.分散樹脂A-3之合成>

(1.鏈轉移劑A3之合成)

使二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)[DPMP，堺化學工業股份有限公司製造](下述化合物(33))7.83份、及具有吸附部位且具有碳-碳雙鍵之下述化合物(m-6)4.55份溶解於丙二醇單甲醚28.90份中，於氮氣流下加熱至70°C。於其中添加2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)[V-65，和光純藥工業股份有限公司製造]0.04份，加熱3小時。進而，添加0.04份之V-65，於氮氣流下，於70°C下使其反應3小時。藉由冷卻

至室溫，而獲得以下所示之硫醇化合物(鏈轉移劑A3)之30%溶液。

[化5]

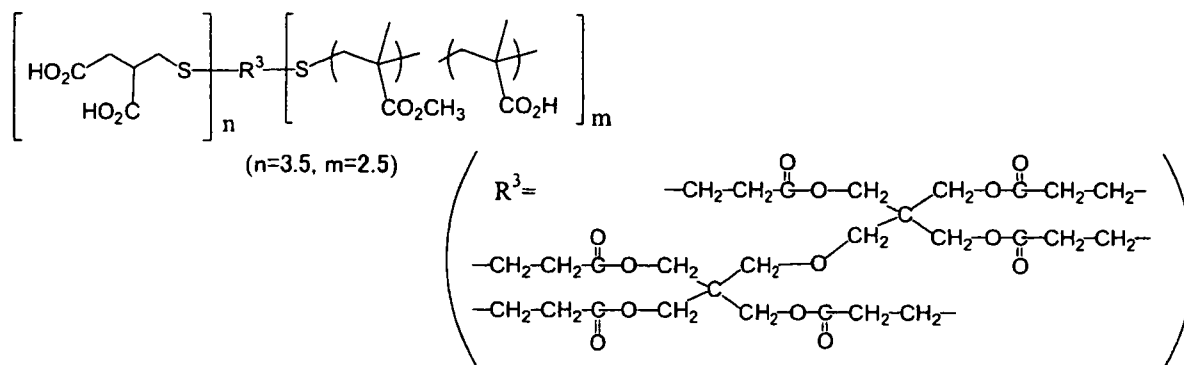


(2. 分散樹脂 A-3 之合成)

於氮氣流下，將以上述方式所得之鏈轉移劑 A3 之 30% 溶液 4.99 份、甲基丙烯酸甲酯 19.0 份、及甲基丙烯酸 1.0 份、丙二醇單甲醚 4.66 份之混合溶液加熱至 90°C。一面攪拌該混合溶液，一面以 2.5 小時滴加 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 [V-601，和光純藥工業股份有限公司製造] 0.139 份、丙二醇單甲醚 5.36 份、丙二醇單甲醚乙酸酯 9.40 份之混合溶液。滴加結束後，於 90°C 下使其反應 2.5 小時，然後投入 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 0.046 份、丙二醇單甲醚乙酸酯 4.00 份之混合溶液，進而使其反應 2 小時。於反應液中添加丙二醇單甲醚 1.52 份、丙二醇單甲醚乙酸酯 21.7 份，冷卻至室溫，藉此獲得分散樹脂 A-3 (聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 24000) 之溶液 (分散樹脂為 30 質量%，丙二醇單甲醚為 21 質量%，丙二醇單甲醚乙酸酯為 49 質量%)。

該分散樹脂 A-3 之酸值為 48 mg/g。將分散樹脂 A-3 之結構表示如下。

[化 6]



<彩色濾光片之製作>

-感光性著色組合物層形成步驟-

將所得之紅色(R)用感光性著色組合物塗佈液CR-1塗佈於上述黑色矩陣基板之黑色矩陣形成面側。具體而言，與形成感光性濃色組合物層之情形同樣地，調節狹縫與黑色矩陣基板間之間隔、及噴出量以使後烘烤後之感光性著色組合物層之層厚成為約2.1 μm，而以120 mm/秒之塗佈速度進行塗佈。

-著色層預烘烤步驟、著色層曝光步驟-

繼而，使用加熱板，於100°C下加熱120秒(預烘烤處理)後，使用鏡面投影方式曝光機(型號為MPA-8800，Canon股份有限公司製造)，以90 mJ/cm²進行曝光。

又，以曝光圖案與黑色矩陣之重疊(曝光重疊量)成為9.0 μm之方式設定光罩圖案與曝光機。

-著色層顯影步驟、著色層烘烤步驟-

其後，利用傾斜搬送型顯影裝置(型號為SK-2200G，大日本網屏股份有限公司製造，傾斜角為5°)進行顯影。

即，以氫氧化鉀系顯影液 CDK-1(Fuji Film Electronics Materials 股份有限公司製造)之 1.0% 顯影液(將 1 質量份之 CDK-1 以 99 質量份之純水稀釋而成之溶液，25°C)，將噴淋壓力設定為 0.2 MPa，顯影 45 秒，利用純水進行清洗。

繼而，以 220°C 之潔淨烘箱進行後烘烤處理 30 分鐘，形成熱處理完畢之紅色像素。

繼而，於上述感光性著色組合物層形成步驟、著色層預烘烤步驟、著色層曝光步驟、著色層顯影步驟、及著色層烘烤步驟中，將紅色(R)用感光性著色組合物塗佈液 CR-1 替代為綠色(G)用感光性著色組合物塗佈液 CG-1，除此以外，以相同方式形成綠色像素。進而其後，將紅色(R)用感光性著色組合物塗佈液 CR-1 替代為藍色(B)用感光性著色組合物塗佈液 CB-1，除此以外，以相同方式形成藍色像素，從而獲得彩色濾光片。

於由上述方式獲得之彩色濾光片之 R 像素、G 像素、及 B 像素以及黑色矩陣上，進而藉由濺鍍而形成 ITO(Indium Tin Oxide，氧化銦錫)透明電極，從而獲得彩色濾光片基板。

-感光性間隔件之製作-

剝離黑色聚乙烯膜及透明聚乙烯膜，取出間隔件用感光性樹脂轉印膜(1)，使用旋切刀，自覆蓋膜上切出自該覆蓋膜表面起直至臨時支持體之一部分為止之深度之切口。

繼而，使用膠帶，於覆蓋膜與感光性樹脂層之界面剝離而去除覆蓋膜。

使露出之感光性樹脂層之表面重疊於濺鍍形成有上述所製作之ITO膜且預先加熱至表面溫度120°C之彩色濾光片基板之ITO膜上，使用層壓機Lamic II型[Hitachi Industries股份有限公司製造]，於線壓為100 N/cm、上輥為90°C、下輥為130°C之加壓·加熱條件下，以2 m/分鐘之搬送速度進行貼合。

其後，於與熱塑性樹脂層之界面剝離去除PET臨時支持體，將感光性樹脂層與熱塑性樹脂層及中間層一起轉印(層形成步驟)。

繼而，使用具有超高壓水銀燈之近接型曝光機(Hitachi High-Tech Electronics Engineering股份有限公司製造)，於使光罩(具有圖像圖案之石英曝光光罩)、與該光罩和熱塑性樹脂層以相對向之方式配置而成之彩色濾光片基板大致平行地垂直豎立的狀態下，將光罩面、與和感光性樹脂層之中間層接觸之側之表面之間的距離設為100 μm，經由光罩，自熱塑性樹脂層側，以i射線50 mJ/cm²之曝光量進行近接曝光。

繼而，使用三乙醇胺系顯影液(含有三乙醇胺30%，將商品名：T-PD2(Fuji Film股份有限公司製造)以純水稀釋10倍(以1份T-PD2與9份純水之比例加以混合)而成之溶液)，於30°C下以0.04 MPa之扁平噴嘴壓力噴淋顯影60秒，以去除熱塑性樹脂層與中間層。

繼而，向該玻璃基板之上表面噴附空氣而進行脫液後，藉由噴淋而噴附純水10秒，進行純水噴淋清洗，噴附空氣

以減少基板上之積液。

繼而，使用碳酸Na系顯影液(含有0.38 mol/L之碳酸氫鈉、0.47 mol/L之碳酸鈉、5%之二丁基萘磺酸鈉、陰離子界面活性劑、消泡劑、及穩定劑；將商品名：T-CD1(Fuji Film股份有限公司製造)以純水稀釋10倍而成之溶液)，於27°C下以0.15 MPa之圓錐型噴嘴壓力噴淋顯影45秒，從而獲得間隔件之圖案像。

然後，使用將清洗劑(含有磷酸鹽·矽酸鹽·非離子界面活性劑·消泡劑·穩定劑；商品名：T-SD3(Fuji Film股份有限公司製造))以純水稀釋10倍而成之溶液，於33°C下以0.02 MPa之圓錐型噴嘴壓力，利用噴淋器噴附20秒，去除所形成之圖案像之周邊殘渣，從而獲得所需之間隔件圖案。

繼而，於230°C下，對設置有間隔件圖案之彩色濾光片基板進行60分鐘加熱處理(熱處理步驟)，製作感光性間隔件。

藉由以上方式獲得附感光性間隔件之彩色濾光片基板。

所得之間隔件圖案係直徑為20 μm 、平均高度為4.2 μm 之圓柱狀。再者，平均高度係藉由如下方式而求出：對所得之200個間隔件，分別使用三維表面結構分析顯微鏡(廠商：ZYGO Corporation，型號：New View 5022)，測定自ITO之透明電極形成面起直至間隔件之最高位置為止之高度，算出200個之值之算術平均。

<液晶顯示裝置之製作>

另外，準備在玻璃基板上配設有TFT之TFT基板作為對

向基板，於上述所得之附感光性間隔件之彩色濾光片基板之透明電極形成面側及對向基板之TFT形成面側，分別實施PVA(Patterned Vertical Alignment，圖案化垂直排列)模式用之圖案化，於其上進而設置包含聚醯亞胺之配向膜。

其後，藉由分注器方式，於相當於以包圍彩色濾光片之像素群之方式設置於周圍之黑色矩陣外框的位置，塗佈紫外線硬化樹脂之密封劑，滴加PVA模式用液晶，與對向基板貼合後，對貼合之基板照射紫外線，然後進行熱處理而使密封劑硬化。於以上述方式所得之液晶單元之兩面貼附Sanritz股份有限公司製造之偏光板HLC2-2518。

繼而，使用作為紅色(R)LED(light emitting diode，發光二極體)之FR1112H(Stanley Electric股份有限公司製造之晶片型LED)、作為綠色(G)LED之DG1112H(Stanley Electric股份有限公司製造之晶片型LED)、作為藍色(B)LED之DB1112H(Stanley Electric股份有限公司製造之晶片型LED)，來構成側光方式之背光源，並將其配置於成為上述設置有偏光板之液晶單元之背面之側，從而形成液晶顯示裝置。

對上述感光性間隔件及液晶顯示裝置進行下述評價試驗，進行評價並將結果示於表2中。

[實施例2]

於實施例1中，去除感光性樹脂層用塗佈液之配方1之聚胺基甲酸酯系單體，以將聚合性化合物(B)/樹脂(A)比、W2/W1比、溶劑組成比、固形物濃度保持為固定之方式變

更配方，除此以外，與實施例1同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[實施例3~8]

於實施例2中，於將感光性樹脂層用塗佈液之配方之聚合性化合物(B)/樹脂(A)比、溶劑組成比、固形物濃度保持為固定之狀態下，將W2/W1之值自1.41變更為表2所示，除此以外，與實施例2同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[比較例1]

替代實施例2之感光性樹脂層用塗佈液之配方中使用之所有聚合性化合物，而使用日本專利特開2002-212235號公報之合成例1之丙烯酸酯混合物(A-1)(W1+W2=79.8，W2/W1=11.9)，除此以外，與實施例2同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。W1+W2、W2/W1分別為71.9%及11.9。

[比較例2~5]

於實施例2中，於將感光性樹脂層用塗佈液之配方之聚合性化合物(B)/樹脂(A)比、溶劑組成比、固形物濃度保持為固定之狀態下，將W2/W1之值分別變更為表2所示，除此以外，與實施例2同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[實施例9]

於實施例2中，將感光性樹脂層用塗佈液之配方之聚合性化合物之混合物B2-1之純度自85%變更為99%，以將

W2/W1之比率、聚合性化合物(B)/樹脂(A)比、溶劑組成比、固形物濃度保持為固定之方式變更配方，除此以外，與實施例2同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[實施例10~12]

於實施例1中，將感光性樹脂層用塗佈液之配方中使用之聚胺基甲酸酯系單體(NK Oligo UA-32P)含有率變更為表2所示，使W2/W1之比率、聚合性化合物(B)/樹脂(A)比、溶劑組成比、固形物濃度固定，除此以外，與實施例1同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[比較例6]

於實施例1中，將感光性樹脂層用塗佈液之配方中使用之聚胺基甲酸酯系單體(NK Oligo UA-32P)含有率如表2所示變更為32%，使W2/W1之比率、聚合性化合物(B)/樹脂(A)比、溶劑組成比、固形物濃度為固定，除此以外，與實施例1同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[實施例13~16]

於實施例1中，將最終之間隔件高度自4.2 μm 分別變更為表2所示，除此以外，與實施例1同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

[實施例17及18]

於實施例1中，將感光性樹脂層用塗佈液之配方之聚合性化合物(B)/樹脂(A)比自0.75分別變更為表2所示，除此以外，於將溶劑組成比、固形物濃度、W2/W1、W1+W2之值保持為固定之狀態下，與實施例1同樣地進行，從而

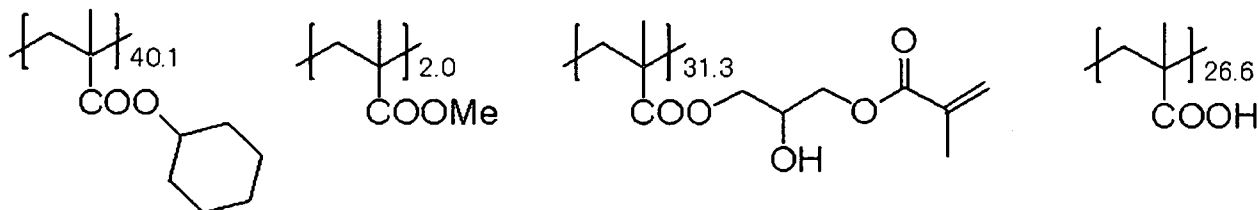
獲得表2所示之結果。

[實施例19~22]

於實施例1中，替代用作感光性樹脂層用塗佈液之聚合物溶液的日本專利特開2008-146018號公報之結構式P-25，而以聚合物固形物成為等量之方式分別添加日本專利特開2008-146018號公報之段落[0058]之結構式P-10、下述結構物2、結構物3、及日本專利特開2004-240241號公報之段落[0094]合成例1聚合物，又，調整乙酸1-甲氧基-2-丙酯之添加量以使塗佈液固形物成為相同，除此以外，與實施例1同樣地進行，從而獲得表2所示之結果。

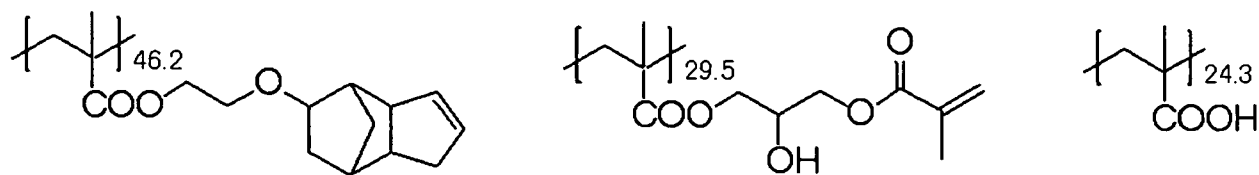
[化7]

結構物2



[化8]

結構物3



[表 2]

	聚合性化合物(B)不揮發分之添加比率(%)										聚合性化合物(B) /樹脂(A)比	間隔件 殘存性	顯影 殘渣	耐振動性模擬厚度 (μm)	耐振動性 顯示不均	間隔件 高度(μm)	形成 方法
	DPHA		粗TPOA*1		TPOA(純分)*1		UA-32P		W1+W2								
	W1(%)	W2(%)	(%)	(%)	W2(%)	(%)	(%)	(%)	W2/W1								
實施例1	32.0	53.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	0.042	A	4.2	轉印			
比較例4	65	35	29.8	0	94.8	0.46	0.750	D	D	A	0.34	E	4.2	轉印			
比較例5	59	41	34.9	0	93.9	0.59	0.750	D	D	A	0.15	D	4.2	轉印			
實施例3	58	42	35.7	0	93.7	0.62	0.750	C	C	A	0.1	C	4.2	轉印			
實施例4	55	45	38.3	0	93.3	0.70	0.750	C	C	A	0.085	B	4.2	轉印			
實施例5	50	50	42.5	0	92.5	0.85	0.750	B	B	B	0.051	A	4.2	轉印			
實施例2	37.6	62.4	53.0	0	90.6	1.41	0.750	B	B	B	0.045	A	4.2	轉印			
實施例6	30	70	59.5	0	89.5	1.98	0.750	B	B	B	0.049	A	4.2	轉印			
實施例7	25	75	63.8	0	88.8	2.55	0.750	B	B	B	0.078	B	4.2	轉印			
實施例8	22.5	77.5	65.9	0	88.4	2.93	0.750	A	A	C	0.099	C	4.2	轉印			
比較例2	22	78	66.3	0	88.3	3.01	0.750	A	A	D	0.13	D	4.2	轉印			
比較例3	15	85	72.25	0	87.3	4.82	0.750	A	A	E	0.3	E	4.2	轉印			
比較例1	6.2	-	73.6	0	79.8	11.9	0.750	A	A	E	0.35	E	4.2	轉印			
實施例9	41.2	58.8	58.2	0	99.4	1.41	0.750	B	B	B	0.046	A	4.2	轉印			
實施例2	37.6	62.4	53.0	0	90.6	1.41	0.750	B	B	B	0.045	A	4.2	轉印			
實施例1	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	B	0.042	A	4.2	轉印			
實施例10	30.1	49.9	42.4	20	72.5	1.41	0.750	A	A	B	0.045	A	4.2	轉印			
實施例11	28.2	46.8	39.8	25	68.0	1.41	0.750	A	A	B	0.071	B	4.2	轉印			
實施例12	26.3	43.7	37.1	30	63.4	1.41	0.750	A	A	C	0.098	C	4.2	轉印			
比較例6	25.6	42.4	36.1	32	61.6	1.41	0.750	A	A	D	0.12	D	4.2	轉印			
實施例13	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	C	C	A	0.05	A	2.00	轉印			
實施例14	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	A	0.045	A	2.88	轉印			
實施例1	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	B	0.042	A	4.2	轉印			
實施例15	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	B	0.043	A	4.7	轉印			
實施例16	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	A	A	B	0.042	A	5.0	轉印			
實施例17	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.55	A	A	C	0.061	B	4.2	轉印			
實施例18	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	1.8	C	C	A	0.038	A	4.2	轉印			
實施例19	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	C	C	A	0.05	A	4.2	轉印			
實施例20	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	B	0.046	A	4.2	轉印			
實施例21	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	A	A	C	0.042	A	4.2	轉印			
實施例22	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	0.750	B	B	C	0.048	A	4.2	轉印			

*1: TPOA=三季戊四醇八丙烯酸酯
*2: 聚胺基甲酸酯單體(NK Oligo UA-32P)

(實施例 23~44 及比較例 7~12)：塗佈法

-感光性間隔件之製作(液體光阻法)-

利用具有狹縫狀噴嘴之玻璃基板用塗佈機 MH-1600 (FAS Asia 公司製造)，於上述所製作之濺鍍形成有 ITO 膜之彩色濾光片基板之 ITO 膜上，塗佈實施例 1~22 及比較例 1~6 中使用之感光性樹脂層用塗佈液。繼而，使用真空乾燥機 VCD (東京應化公司製造)，以 30 秒使溶劑之一部分乾燥而消除塗佈膜之流動性後，於 120°C 下預烘烤 3 分鐘，從而形成膜厚為 4.5 μm 之感光性樹脂組合物層(層形成步驟)。

繼而，藉由與實施例 1 同樣之圖案化步驟及熱處理步驟，於彩色濾光片基板上製作感光性間隔件。其中，曝光量設為 300 mJ/cm^2 ，利用 KOH 系顯影液之顯影設為 23°C、60 秒。所得之間隔件圖案係直徑為 20 μm 、平均高度為 4.2 μm 之圓柱狀。

於感光性間隔件之製作後，使用該彩色濾光片基板，以與實施例 1 相同之方式製作本發明之 PVA 模式液晶顯示裝置，從而獲得表 3 所示之結果。

[表 3]

	聚合性化合物(B)不揮發分之添加比率(%)					聚合性化合物(B) /樹脂(A)比	間隔件 殘存性	顯影 殘渣	耐振動性模擬 厚度(μm)	耐振動性 顯示不均	間隔件高度 (μm)	形成 方法	
	DPHA W1(%)	粗TPOA*1 (%)	TPOA(純分)*1 W2(%)	UA-32P (%)	W1+W2 (%)								W2/W1
實施例23	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	B	0.042	A	4.2	塗佈	
比較例10	65	35	29.8	0	94.8	0.46	D	A	0.36	E	4.2	塗佈	
比較例11	59	41	34.9	0	93.9	0.59	D	A	0.14	D	4.2	塗佈	
實施例25	58	42	35.7	0	93.7	0.62	C	A	0.098	C	4.2	塗佈	
實施例26	55	45	38.3	0	93.3	0.70	C	A	0.087	B	4.2	塗佈	
實施例27	50	50	42.5	0	92.5	0.85	B	B	0.049	A	4.2	塗佈	
實施例24	37.6	62.4	53.0	0	90.6	1.41	B	B	0.043	A	4.2	塗佈	
實施例28	30	70	59.5	0	89.5	1.98	B	B	0.051	A	4.2	塗佈	
實施例29	25	75	63.8	0	88.8	2.55	B	B	0.076	B	4.2	塗佈	
實施例30	22.5	77.5	65.9	0	88.4	2.93	A	C	0.099	C	4.2	塗佈	
比較例8	22	78	66.3	0	88.3	3.01	A	D	0.15	D	4.2	塗佈	
比較例9	15	85	72.25	0	87.3	4.82	A	E	0.28	E	4.2	塗佈	
比較例7	6.2	-	73.6	0	79.8	11.9	A	E	0.34	E	4.2	塗佈	
實施例31	41.2	58.8	58.2	0	99.4	1.41	B	B	0.045	A	4.2	塗佈	
實施例24	37.6	62.4	53.0	0	90.6	1.41	B	B	0.043	A	4.2	塗佈	
實施例23	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	B	0.042	A	4.2	塗佈	
實施例32	30.1	49.9	42.4	20	72.5	1.41	A	B	0.045	A	4.2	塗佈	
實施例33	28.2	46.8	39.8	25	68.0	1.41	A	B	0.069	B	4.2	塗佈	
實施例34	26.3	43.7	37.1	30	63.4	1.41	A	C	0.099	C	4.2	塗佈	
比較例12	25.6	42.4	36.1	32	61.6	1.41	A	D	0.122	D	4.2	塗佈	
實施例35	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	C	A	0.048	A	2.00	塗佈	
實施例36	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	A	0.045	A	2.88	塗佈	
實施例23	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	B	0.042	A	4.2	塗佈	
實施例37	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	B	0.042	A	4.7	塗佈	
實施例38	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	A	B	0.04	A	5.0	塗佈	
實施例39	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	A	C	0.063	B	4.2	塗佈	
實施例40	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	C	A	0.036	A	4.2	塗佈	
實施例41	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	C	A	0.051	A	4.2	塗佈	
實施例42	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	B	0.047	A	4.2	塗佈	
實施例43	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	A	C	0.04	A	4.2	塗佈	
實施例44	32.0	53.0	45.1	15	77.1	1.41	B	C	0.049	A	4.2	塗佈	

*1: TPOA=三季戊四醇八丙烯酸酯
*2: 聚胺基甲酸酯系單體(NK Oligo UA-32P)

[評價]

-耐振動性模擬評價-

於實施例及比較例之感光性間隔件之製作方法中，替代彩色濾光片基板而使用蒸鍍有ITO之玻璃基板，且不使用光罩而進行均勻曝光後，將經顯影、烘烤之基板切割成2 cm見方。

另行製作下述TFT基板，同樣地將其切割成2 cm見方。

將該2種基板以TFT面與經烘烤之感光性樹脂層重疊之方式進行貼合，卷上2周透明膠帶使其固定，從而獲得基板樣品。

進而，對厚度為1 cm之SUS304製板進行加工，製作圖1所示之振盪盒(內徑縱95 mm×橫45 mm×高度45 mm)，將上述經貼合之基板樣品貼附於振盪盒內側45 mm寬之面。將該振盪盒以振盪方向與振盪盒之縱軸成為相同方向之方式，安裝於Yamato Scientific製造之振盪器shaking Bath Model BW100型。於振盪盒中加入直徑為4 cm、重量為45.7 g之高爾夫球，使其振盪而對TFT基板賦予反覆衝擊。

試驗結束後，自包含感光性樹脂層之玻璃基板上剝離TFT基板，為測定感光性樹脂層之與TFT接觸之面之凹陷，而使用三維表面結構分析顯微鏡(廠商：ZYGO Corporation，型號：New View 5022)，以n=5測定感光性樹脂層之與TFT接觸之部位之凹陷深度，並將其平均。較好的是凹陷為0.1 μm 以下。

-測定條件-

- 振盪速度：3 Hz(180次衝擊/分鐘)
- 振盪時間：5分鐘
- TFT基板：圖2所示之圖案化為PVA模式用之TFT基板(將7個高度為0.9 μm 之TFT排列為600 μm ×300 μm)

-顯影殘渣評價-

於實施例及比較例之「-感光性間隔件之製作-」中，對所形成之感光性間隔件輪廓部分及周邊部分進行SEM觀察，以下述基準評價於輪廓及周邊是否殘留殘渣。實用水準為C以上。

<評價基準>

- A：完全未觀察到殘渣，極其良好。
- B：僅於感光性間隔件輪廓部分觀察到微量殘渣，良好。
- C：於感光性間隔件輪廓部分觀察到少量殘渣，於感光性間隔件周邊觀察到微量殘渣，普通。
- D：不僅於感光性間隔件周邊，並且於感光性間隔件間觀察到殘渣，較差。
- E：遍及整個基板面可確認到殘渣，非常差。

-間隔件殘存性評價-

於實施例及比較例之「-感光性間隔件之製作-」中，利用光學顯微鏡觀察所形成之感光性間隔件1000個之層壓狀態，以下述基準評價間隔件殘存性。實用水準為C以上。

<評價基準>

- A：間隔件1000個中脫落之間隔件為0個。

B：間隔件1000個中脫落之間隔件為1個以上且3個以內。

C：間隔件1000個中脫落之間隔件為4個以上且5個以內。

D：間隔件1000個中脫落之間隔件為6個以上且10個以內。

E：間隔件1000個中脫落之間隔件為11個以上。

-耐振動性(顯示不均)-

對於實施例及比較例之各液晶顯示裝置，使用EMIC製造之振動試驗機F-16000BDH/LA16AW，於面板之XYZ方向連續賦予10 Hz~100 Hz之振動15分鐘，反覆3個循環。以目視及放大鏡觀察輸入灰色之測試信號時之灰色顯示，以下述評價基準進行評價。實用水準為C以上。

<評價基準>

A：自正面觀察，遍及顯示面板整個面而完全未確認到顯示不均。

B：僅於自傾斜45度觀察之情形時，於顯示面板中央部確認到少許顯示不均。

C：自正面觀察，於顯示面板中央部確認到少許顯示不均。

D：自正面觀察，遍及顯示面板整個面而確認到顯示不均。

E：自正面觀察，遍及顯示面板整個面而明顯確認到顯示不均。

【圖式簡單說明】

圖1係與實施例及比較例中之耐振動性模擬評價中使用之振盪盒貼合所得之基板樣品之說明圖。

圖 2 係經圖案化為 PVA 模式用之 TFT 基板之形狀之說明圖。

七、申請專利範圍：

103年8月18日修正頁(本)
劃線

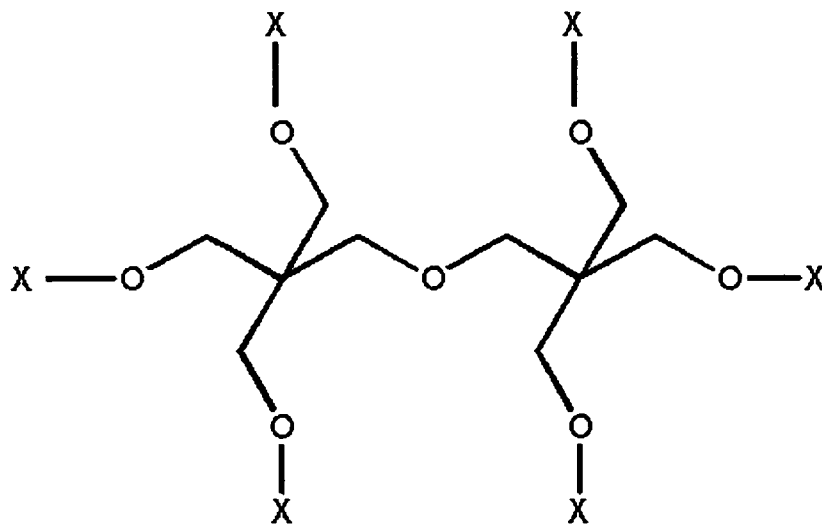
1. 一種感光性組合物，其特徵在於：至少包含：於側鏈具有酸性基之樹脂(A)、至少含有下述化合物B1及化合物B2之聚合性化合物(B)、及光聚合起始劑(C)，該化合物B1及化合物B2之相對於聚合性化合物(B)之合計量之含有率W1(質量%)及W2(質量%)同時滿足下述式(1)及式(2)，並且上述聚合性化合物(B)相對於樹脂(A)之質量比((B)/(A))為0.5~2：

$$0.6 \leq W2/W1 \leq 3.0 \quad \dots (1)$$

$$63\% \leq W1+W2 \leq 100\% \quad \dots (2)$$

[化1]

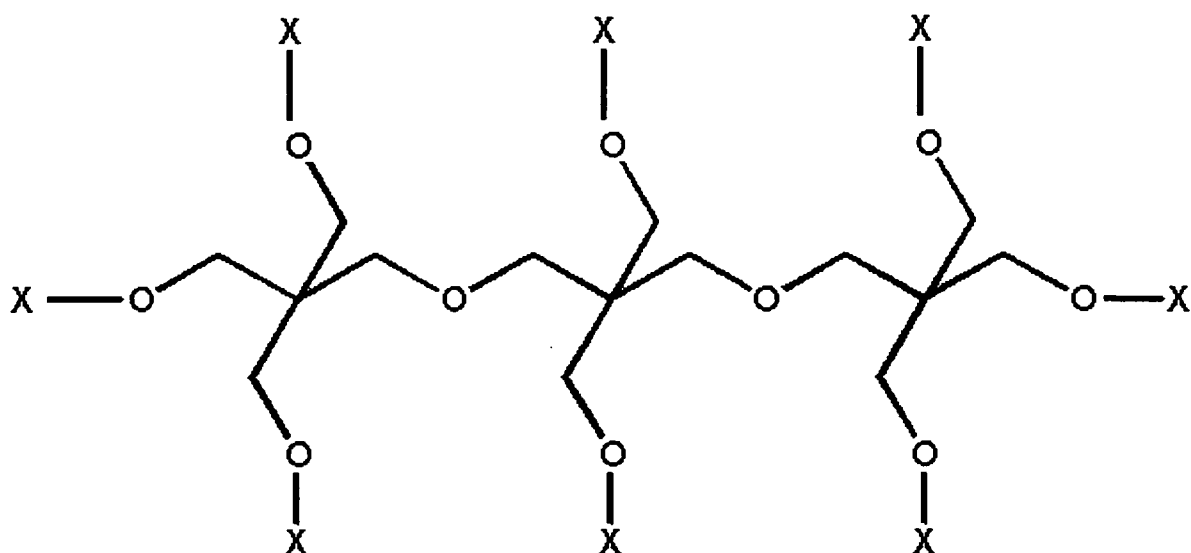
化合物B1



(X表示氫原子或H₂C=CR-CO-，分子中之X之至少4個表示H₂C=CR-CO-；R表示氫原子或碳數1~4之烴基)

[化2]

化合物B2



(X表示氫原子或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ，分子中之X之至少6個表示 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$ ；R表示氫原子或碳數1~4之烴基)。

2. 一種感光性樹脂轉印膜，其特徵在於，於臨時支持體上至少包含使用如請求項1之感光性組合物而形成之感光性樹脂層。
3. 如請求項2之感光性樹脂轉印膜，其中於上述感光性樹脂層與上述臨時支持體之間包含氧阻斷層及/或熱塑性樹脂層。
4. 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括塗佈如請求項1之感光性組合物而於支持體上形成感光性樹脂層之步驟。
5. 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括使用如請求項2之感光性樹脂轉印膜，藉由加熱及/或加壓而轉印感光性樹脂層，於支持體上形成感光性樹脂層之步驟。
6. 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括：

使用如請求項1之感光性組合物而於支持體上形成感光性樹脂層之步驟；對上述感光性樹脂層進行曝光之曝

光步驟；對經曝光之上述感光性樹脂層進行顯影之顯影步驟；以及加熱經顯影之圖案之步驟。

7. 一種樹脂圖案之製造方法，其特徵在於：包括：

使用如請求項2之感光性樹脂轉印膜而於支持體上形成感光性樹脂層之步驟；對上述感光性樹脂層進行曝光之曝光步驟；對經曝光之上述感光性樹脂層進行顯影之顯影步驟；以及加熱經顯影之圖案之步驟。

8. 一種樹脂圖案，其特徵在於：其係藉由如請求項4之樹脂圖案之製造方法而製造。

9. 一種液晶顯示裝置用基板，其特徵在於：包括如請求項8之樹脂圖案。

10. 一種液晶顯示裝置，其特徵在於：包含如請求項9之液晶顯示裝置用基板。

八、圖式：

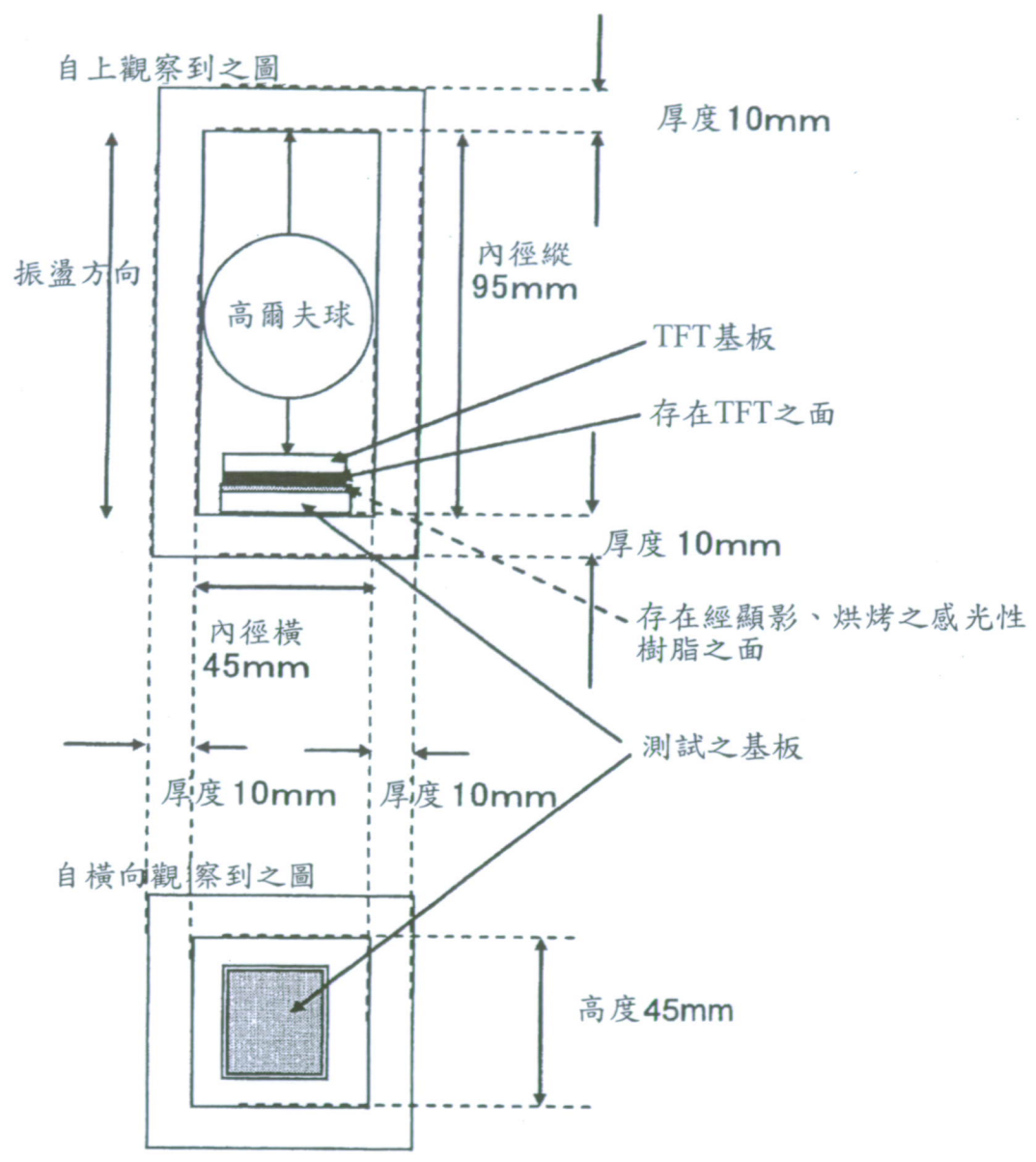


圖 1

自上觀察到之圖

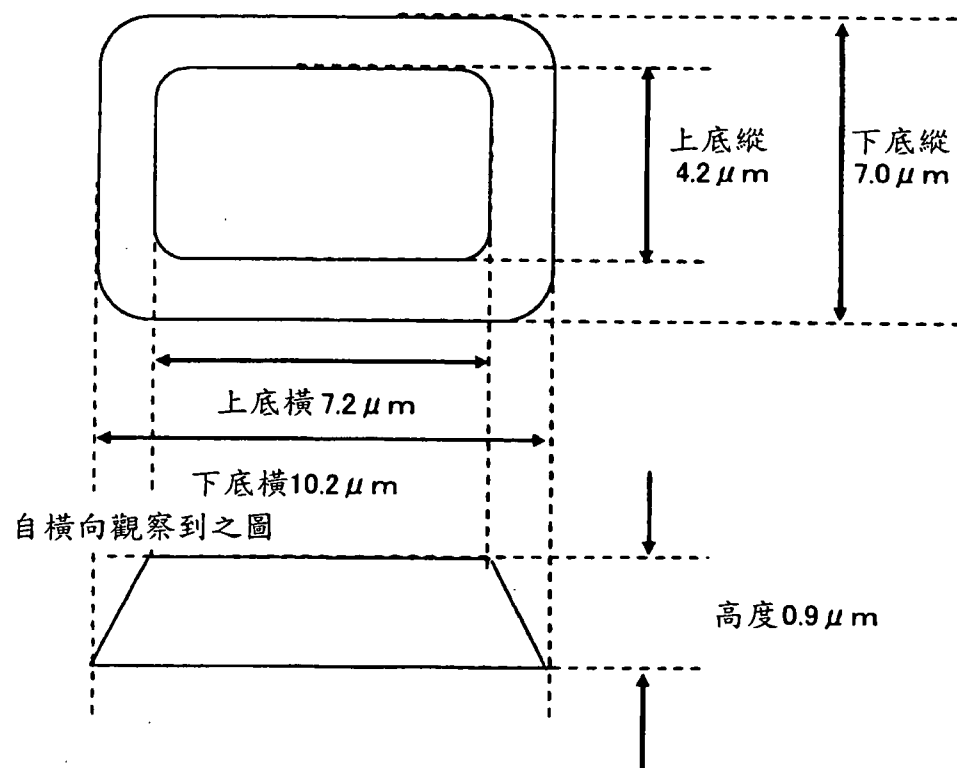


圖 2