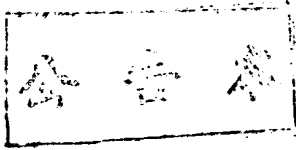


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93105949

※申請日期：93 年 03 月 05 日

※IPC 分類：G03F7/38

壹、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物及其塗膜硬化物

(外) 感光性樹脂組成物及びその塗膜硬化物

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 旭硝子股份有限公司

(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 石津進也

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 高橋秀幸

(英) TAKAHASHI, HIDEYUKI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

2. 姓 名：(中) 石關健二

(英) ISHIZEKI, KENJI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

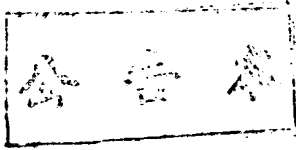
【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/03/07 ; 2003-061813 ☒ 有主張優先權2. 日本 ; 2003/11/14 ; 2003-385222 ☒ 有主張優先權

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

752101

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93105949

※申請日期：93 年 03 月 05 日

※IPC 分類：G03F7/38

壹、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物及其塗膜硬化物

(外) 感光性樹脂組成物及びその塗膜硬化物

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 旭硝子股份有限公司

(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 石津進也

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 高橋秀幸

(英) TAKAHASHI, HIDEYUKI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

2. 姓 名：(中) 石關健二

(英) ISHIZEKI, KENJI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/03/07 ; 2003-061813 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 2003/11/14 ; 2003-385222 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於感光性樹脂組成物及其塗膜硬化物。

【先前技術】

自以往，於作成半導體集成電路（IC）、液晶顯示器（LCD）用薄膜晶體管（TFT）電路等之電路製造用光罩上使用感光性樹脂組成物，要求可形成更微細圖案構造之感光性樹脂組成物。

另一方面，感光性樹脂組成物亦被注目做為形成LCD和有機EL顯示器等之ITO電極的光阻材料、層間絕緣膜、電路保護膜、彩色濾光片用間隔壁材、有機EL顯示器用間隔壁材等之永久膜形成材料。例如，於彩色濾光片之製造中，已提案對微小像素內將油墨予以噴射塗佈的噴射法，像素圖案的形成為由感光性樹脂組成物以光微影術進行，且感光性樹脂組成物的塗膜硬化物被利用於做為像素間的間隔壁。

於噴射法中，為了防止引起鄰近像素間的油墨混色等，乃要求間隔壁為具有彈開水和有機溶劑等油墨溶劑的性質，所謂的「撥墨性」。更且，為了令像素內稍微脫落被噴射至間隔壁上之油墨被收集至目的之像素內，乃要求間隔壁為具有「油墨轉落性」。

又，為了對各像素注入複數油墨且分別塗上，乃要求間隔壁於一個油墨溶劑附著後亦具有維持撥墨性、油墨轉

(3)

但是，特開平 8-176504 號公報（申請專利範圍第 1 項）所記載之覆被劑中的烴類單體，難令曝光部分與未曝光部分之鹼性溶解度有差異，由該覆被劑難以形成微細圖案。又，特開平 11-279243 號公報（申請專利範圍第 4 項、段落 0035）所記載之氟系界面活性劑等之勻塗劑為不具有感光性基，該組成物為撥墨性的持續性不足。

【發明內容】

< 發明之揭示 >

本發明為以提供可形成撥墨性、油墨轉落性，彼等之持續性、基材密合性優良之塗膜硬化物，更且可形成微細圖案的感光性樹脂組成物為其課題。

本發明為提供下述手段。

（第一感光性樹脂組成物）

含有樹脂（A）、和自由基引發劑（B）、和鹼可溶性之感光性樹脂（D）為其特徵的感光性樹脂組成物。但，樹脂（A1）及鹼可溶性之感光性樹脂（D）分別表示下列物質。

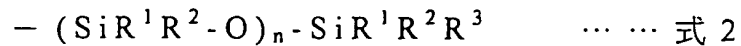
樹脂（A1）為具有下述式 1 所示之基（a）、和下述式 2 所示之基（b）、和乙烯性雙鍵（d）。



（式中，X 為表示氫原子、氟原子或三氟甲基、 R^f 為表示氟原子或氫原子之至少一者為經氟原子所取代之碳數 20 個

(4)

以下的烷基（但，前述烷基為含有具有醚性的氧原子））



（式中， R^1 、 R^2 為獨立表示氫原子、烷基、環烷基或芳基， R^3 為表示氫原子或碳數1～10個之有機基， n 為表示1～200之整數）

鹼性可溶之感光性樹脂（D）為具有酸性基（c）、和分子內三個以上之乙烯性雙鍵（d），且不具有上述式1所示之基（a）及上述式2所示之基（b）。

（第二感光性樹脂組成物）

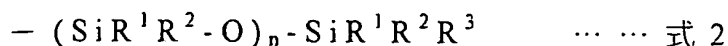
含有樹脂（A2）、樹脂（A3）、自由基引發劑（B）、和鹼性可溶之感光性樹脂（D）為其特徵的感光性樹脂組成物。但，樹脂（A2）、樹脂（A3）及鹼性可溶性之感光性樹脂（D）為分別表示下列物質。

樹脂（A2）為具有下述式1所示之基（a）、和乙烯性雙鍵（d），不具有下述式2所示之基（b）。

樹脂（A3）為具有下述式2所示之基（b）、和乙烯性雙鍵（d），不具有下述式1所示之基（a）。



（式中， X 為表示氫原子、氟原子或三氟甲基、 R^f 為表示氟原子或氫原子之至少一者為經氟原子所取代之碳數20個以下的烷基（但，前述烷基為含有具有醚性的氧原子））



（式中， R^1 、 R^2 為獨立表示氫原子、烷基、環烷基或芳基

(5)

， R^3 為表示氫原子或碳數1～10個之有機基， n 為表示1～200之整數）

鹼性可溶之感光性樹脂（D）為具有酸性基（c）、和分子內三個以上之乙烯性雙鍵（d），且不具有上述式1所示之基（a）及上述式2所示之基（b）。

樹脂（A1）為對於本發明之第一感光性樹脂組成物所形成之塗膜硬化物賦予撥墨性及油墨轉落性。樹脂（A2）及樹脂（A3）為對於本發明之第二感光性樹脂組成物所形成之塗膜硬化物賦予撥墨性及油墨轉落性。

樹脂（A1）或樹脂（A2）中之式1所示之基（a）主要為對所形成的塗膜硬化物賦予撥墨性。

樹脂（A1）或樹脂（A3）中之式2所示之基（b）主要為對塗膜硬化物賦予對於極性高之油墨的優良油墨轉落性。又，對於照射UV的耐性，雖然式1所示之基（a）為較低，但式2所示之基（b）為優良。因此，經由存在式2所示之基（b），則可抑制照射UV所造成的基（a）惡化，且可持續UV照射後的撥墨性。

樹脂（A1）、（A2）、（A3）為具有乙烯性雙鍵（d）。因此，經由照射光線則令樹脂（A1）、（A2）、（A3）為與感光性樹脂組成物之其他構成成有共價結合，故令塗膜硬化物被固定，且提高撥墨性之持續性及油墨轉落性的持續性。

式1所示之基（a）、式2所示之基（b）為具有表面移行性，故於預烘烤（塗膜之乾燥）時樹脂（A1）、（A2

(6)

）、（A3）為移行至空氣界面的塗膜表面附近。因此，即使少量樹脂之添加，亦可對塗膜硬化物表面賦予充分的撥墨性、油墨轉落性。

更且，預烘烤時樹脂（A1）、（A2）、（A3）為移行至空氣界面的塗膜表面附近，使得基材附近的樹脂（A1）、（A2）、（A3）濃度相對減少，故可防止塗膜硬化物之基材密合性降低。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）主要為對感光性樹脂賦予顯像性，且於分子內具有三個以上之乙烯性雙鍵，故易令曝光部分與未曝光部分之鹼性溶解度有差異，可在較少之曝光量下形成微細的圖案。

若根據本發明，則可取得可形成撥墨性、油墨轉落性，彼等之持續性、基材密合性優良之塗膜硬化物，更且可形成微細圖案的感光性樹脂組成物。

【實施方式】

< 實施發明之最佳形態 >

於本說明書之化合物名中，所謂（甲基）丙烯酸酯為意指丙烯酸酯和／或甲基丙烯酸酯。同樣地，所謂（甲基）丙烯酸為意指丙烯酸或甲基丙烯酸，所謂（甲基）丙烯醯胺為意指丙烯醯胺和／或甲基丙烯醯胺。

於本說明書中，只要無特別指明，則%為表示質量%。

說明關於本發明之第一感光性樹脂組成物中所使用的

(8)

)、

— CF (CF₃) O (CF₂CF (CF₃) O)_p (CF₂)₂CF₃ (p 爲 0 ~ 5) 。

式 1 所示之基 (a) 以全氟烷基或含有 1 個氫原子的聚氟烷基爲佳，且以全氟烷基爲特佳 (但，該烷基爲含有具有醚性氧原子者) 。藉此，樹脂 (A1) 爲達成良好的撥墨性。又，式 1 所示之基 (a) 的全碳數爲 15 個以下爲佳。藉此，樹脂 (A1) 爲達成良好的撥墨性，特別爲撥有機溶劑性。又，本發明之樹脂 (A1) 爲令具有式 1 所示之基 (a) 的單體與其他共聚成分之單體共聚合成時，兩單體的相溶性爲良好的。

於式 2 中，R¹、R²於每矽氧烷單位中可爲相同或相異。由於樹脂 (A1) 達成優良的油墨轉落性，故 R¹、R²爲氫原子或碳數 1 ~ 10 個之烷基、環烷基或芳基爲佳，且以氫原子、甲基或苯基爲更佳，且全部矽氧烷單位之 R¹、R²爲甲基爲特佳。又，R³爲有機基時，亦可含有氮原子、氧原子等，且以 R³爲氫原子或碳數 1 ~ 5 個之烴基爲佳。n 爲 1 ~ 100 之整數佳。

乙烯性雙鍵 (d) 可列舉例如丙烯酸基、烯丙基、乙烯基、乙烯醚基等之加成聚合性的不飽和基等。此些基之一部分或全部的氫原子經烴基所取代亦可。烴基以甲基爲佳。

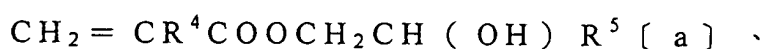
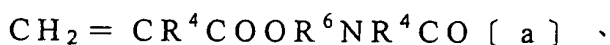
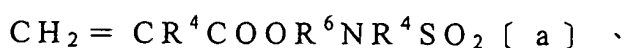
樹脂 (A1) 爲具有酸性基 (c) 爲佳。藉此，令感光性樹脂組成物的顯像性良好，故可形成更微細的圖案。

(9)

酸性基 (c) 可列舉羧基、磺酸基、及酚性羥基之群中選出至少一種的酸性基或其鹽。

樹脂 (A1) 為令具有式 1 所示之基 (a) 的單體、具有式 2 所示之基 (b) 的單體及具有反應部位之單體 (較佳為具有酸性基 (c) 的單體) 共聚而成之聚合物的前述反應部位，以有乙烯性雙鍵 (d) 的化合物反應取得之聚合物為佳。

具有式 1 所示之基 (a) 的單體可列舉



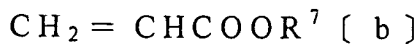
等。但， R^4 為表示氫原子或甲基、 R^5 表示單鍵或碳數 1~6 個之二價有機基， R^6 為表示碳數 1~6 個之二價有機基，[a] 為表示式 1 所示之基 (a)。

R^5 、 R^6 之具體例可列舉 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ 等。 R^5 亦可為單鍵。

具有式 1 所示之基 (a) 的單體可單獨使用，且亦可併用二種以上。

具有式 2 所示之基 (b) 的單體可列舉

(10)



$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^7 [b]$ 等。但， R^7 為表示單鍵或碳數 1~6 個之二價有機基， $[b]$ 為表示式 2 所示之基 (b)。

R^7 之具體例可列舉單鍵， CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ 等。

具有式 2 所示之基 (b) 的單體可單獨使用，且亦可併用二種以上。

具有酸性基 (c) 之單體中，具有羧基之單體可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基醋酸、丁烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸、肉桂酸、或其鹽。

具有磺酸基的單體可列舉乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、2-羥基-3-(甲基)烯丙氧基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺乙酯、(甲基)丙烯酸-2-磺丙酯、2-羥基-3-(甲基)丙烯氧基丙烷磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、或其鹽等。

具有酚性羥基之單體可列舉鄰-羥基苯基乙烯、間-羥基苯基乙烯、對-羥基苯基乙烯等。又，此些苯環的一個上氫原子為經甲基、乙基、正丙基等之烷基、甲氧基、乙氧基、正丁氧基等之烷氧基、鹵原子、烷基之一個以上氫原子為經鹵原子所取代之鹵烷基、硝基、氰基、醯胺基所取代的化合物等。

(11)

具有反應部位之單體可列舉具有羥基的單體，具有乙烯性雙鍵的酸酐，具有羧基的單體，具有環氧基的單體等。

乙烯性雙鍵（d）對於樹脂（A1）的導入方法可列舉

（1）令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有乙烯性雙鍵（d）的酸酐反應的方法、

（2）令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有異氰酸酯基之單體反應的方法、

（3）令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有氯化醯基之單體反應的方法、

（4）令具有乙烯性雙鍵的酸酐預先共聚，其後以具有羥基之單體反應的方法、

（5）令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有環氧基之單體反應的方法、

（6）令具有環氧基的單體預先共聚，其後以具有羧基之單體反應的方法。

樹脂（A1）為根據具有式1所示之基（a）的單體，具有式2所示之基（b）的單體及具有酸性基（c）之單體以外的單體（其他之單體）亦可具有單體單位。

其他之單體可列舉烴系烯烴類、乙烯基醚類、異丙烯基醚類、烯丙基醚類、乙烯基酯類、烯丙基酯類、（甲基）丙烯酸酯類、（甲基）丙烯醯胺類、芳香族乙烯基化合物、氯烯烴類、共軛二烯類。於此些化合物中，亦可含有官能基，其可列舉例如羥基、羰基、烷氧基等。特別以（

(12)

甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯酸醯胺類因由感光性樹脂組成物所形成之塗膜的耐熱性優良，故為佳。

樹脂(A1)除了令具有式1所示之基(a)的單體與具有式2所示之基(b)的單體等共聚以外，經由對具有反應部位之聚合物的反應部位，以具有式1所示之基(a)的化合物反應的各種變異方法進行製造，則亦可導入式1所示之基(a)。

此類各種變異方法可列舉

(1) 令具有羥基之單體預先共聚，其後以單一終端具有任一種羧基、胺基或氫硫基且單一終端具有基(a)之化合物反應的方法、

(2) 令具有胺基之單體預先共聚，其後以單一終端具有羧基或環氧基且單一終端具有基(a)之化合物反應的方法、

(3) 令具有羧基之單體預先共聚，其後以單一終端具有任一種環氧基、胺基或氯化甲矽烷基且單一終端具有基(a)之化合物反應的方法、

(4) 令具有羧基之單體預先共聚，其後以單一終端具有氯化甲矽烷基且單一終端具有基(a)之化合物反應的方法、

樹脂(A1)除了具有式2所示之基(b)的單體與具有式1所示之基(a)的單體等共聚以外，經由對具有反應部位之聚合物的反應部位，以有式2所示之基(b)的化合物反應的各種變異方法進行製造，則亦可導入式2所

(13)

示之基 (b)。

對具有反應部位之聚合物以有式2所示之基 (b) 的化合物反應的各種變異方法，為與上述式1所示之基 (a) 的導入中所述的各種變異方法相同。

樹脂 (A1) 除了令具有酸性基 (c) 之單體與具有式1所示之基 (a) 的單體、具有式2之基 (b) 的單體等共聚以外，例如，經由 (1) 令具有羥基之單體預先共聚，其後以酸酐反應的方法、(2) 令具有乙烯性雙鍵之酸酐預先共聚，其後以具有羥基之化合物反應的方法，則可導入做為酸性基 (c) 的羧基。

樹脂 (A1) 亦可經由使用有式1所示之基 (a) 的聚合引發劑的方法、和使用具有式2所示之基 (b) 的聚合引發劑的方法進行製造。

具有式2所示之基 (b) 的聚合引發劑可為含有引發劑分子主鏈中具有二價聚矽氧烷構造之基，且含有引發劑分子之終端部分或側鏈具有一價聚矽氧烷構造之基亦可。含有引發劑分子主鏈中具有二價聚矽氧烷構造的引發劑，可列舉交互具有二價聚矽氧烷構造之基和偶氮基的化合物等。市售品可列舉 VPS-1001、VPS-0501 (以上，和光純藥工業公司製)。

樹脂 (A1) 例如經由令各單體於溶劑中溶解且視需要加熱，並加入聚合引發劑令其反應的方法即可合成。於該反應中，視需要存在鏈移動劑為佳。單體、聚合引發劑、溶劑及鏈移動劑亦可連續添加。

(15)

樹脂 (A1) 於感光性樹脂組成物之全固形成中的比例以 0.01 ~ 50% 為佳，且以 0.05 ~ 30% 為更佳，以 0.05 ~ 20% 為特佳。若為該範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性良好，所形成的塗膜硬化物為達到良好的撥墨性、油墨轉落性，且塗膜硬化物之基材密合性良好。

說明關於本發明之第二感光性樹脂組成物中所使用的樹脂 (A2) 及樹脂 (A3)。

樹脂 (A2) 為具有下述式 1 所示之基 (a)、和乙烯性雙鍵 (d)，且不具有下述式 2 所示之基 (b)。

樹脂 (A3) 為具有下述式 2 所示之基 (b)、和乙烯性雙鍵 (d)，且不具有下式 1 所示之基 (a)。



(式中，X 為表示氫原子、氟原子或三氟甲基、 R^f 為表示氟原子或氫原子之至少一者為經氟原子所取代之碳數 20 個以下的烷基 (但，該烷基為含有具有醚性之氧原子者))



(式中， R^1 、 R^2 為獨立表示氫原子、烷基、環烷基或芳基， R^3 為表示氫原子或碳數 1 ~ 10 個之有機基，n 為表示 1 ~ 200 之整數)

式 1 所示之基 (a) 中的 R^f 為氫原子之至少一者為經氟原子所取代之碳數 20 個以下的烷基時，該烷基亦可含有氟原子以外之其他鹵原子所取代的氫原子，且其他鹵原子以氯原子為佳。又，醚性氧原子為存在於烷基之碳 - 碳鍵間，且亦可存在鍵終端。

(17)

~ 100之整數佳。

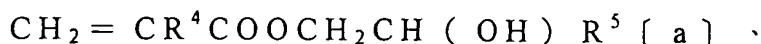
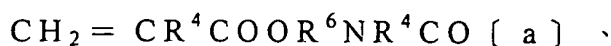
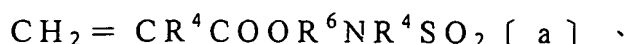
乙烯性雙鍵 (d) 可列舉例如丙烯酸基、烯丙基、乙烯基、乙烯醚基等之加成聚合性的不飽和基等。此些基之一部分或全部的氫原子經烴基所取代亦可。烴基以甲基為佳。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 為具有酸性基 (c) 為佳。藉此，令感光性樹脂組成物的顯像性良好，故可形成更微細的圖案。

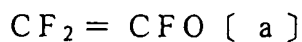
酸性基 (c) 可列舉羧基、磺酸基、及酚性羥基之群中選出至少一種的酸性基或其鹽。

樹脂 (A2) 為令具有式 1 所示之基 (a) 的單體及具有反應部位之單體 (較佳為具有酸性基 (c) 的單體) 共聚而成之聚合物的前述反應部位，以具有乙烯性雙鍵 (d) 的化合物反應取得之聚合物為佳。又，樹脂 (A3) 為令具有式 2 所示之基 (b) 的單體及具有反應部位之單體 (較佳為具有酸性基 (c) 的單體) 共聚而成之聚合物的前述反應部位，以具有乙烯性雙鍵 (d) 的化合物反應取得之聚合物為佳。

具有式 1 所示之基 (a) 的單體可列舉



(18)



等。但， R^4 為表示氫原子或甲基、 R^5 表示單鍵或碳數1~6個之二價有機基， R^6 為表示碳數1~6個之二價有機基， $[a]$ 為表示式1所示之基(a)。

R^5 、 R^6 之具體例可列舉 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ 等。 R^5 亦可為單鍵。

具有式1所示之基(a)的單體可單獨使用，且亦可併用二種以上。

具有式2所示之基(b)的單體可列舉



$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^7 [b]$ 等。但， R^7 為表示單鍵或碳數1~6個之二價有機基， $[b]$ 為表示式2所示之基(b)。

R^7 之具體例可列舉單鍵， CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ 等。

具有式2所示之基(b)的單體可單獨使用，且亦可併用二種以上。

具有酸性基(c)之單體中，具有羧基之單體可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基醋酸、丁烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸、肉桂酸、或其鹽。

(20)

(5) 令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有環氧基之單體反應的方法、

(6) 令具有環氧基的單體預先共聚，其後以具有羧基之單體反應的方法。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 為根據具有式 1 所示之基 (a) 的單體，具有式 2 所示之基 (b) 的單體或具有酸性基 (c) 之單體以外的單體 (其他之單體) 亦可具有單體單位。

其他之單體可列舉烯系烯烴類、乙烯基醚類、異丙烯基醚類、烯丙基醚類、乙烯基酯類、烯丙基酯類、(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯醯胺類、芳香族乙烯基化合物、氯烯烴類、共軛二烯類。於此些化合物中，亦可含有官能基，其可列舉例如羥基、羰基、烷氧基等。特別以(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯醯胺類因為由感光性樹脂組成物所形成之塗膜的耐熱性優良，故為佳。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 例如可經由令各單體於溶劑中溶解且視需要加熱，並加入聚合引發劑反應之方法即可合成。於該反應中，視需要存在鏈移動劑為佳。單體、聚合引發劑、溶劑及鏈移動劑亦可連續添加。

樹脂 (A2) 中氟原子含量以 5~30% 為佳，且更佳為 10~25%。若為該範圍，則樹脂 (A2) 令所形成塗膜硬化物之表面張力下降的效果優良，且對塗膜硬化物賦予高撥墨性。又，塗膜無白濁且感光性樹脂組成物的顯像性良好，塗膜硬化物與基材的密合性變高。

(22)

其次，說明自由基引發劑（B）。自由基引發劑（B）為經由光而發生自由基的化合物。

自由基引發劑（B）可列舉例如苄基、二乙醯基、甲基苯基乙醇酸酯等，9，10-菲醌等之 α -二酮基類、苯偶姻等之偶姻類、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚等之偶姻醚類、噻吨酮、2-氨基噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2，4-二甲基噻吨酮、異丙基噻吨酮、2，4-二乙基噻吨酮、2，4-二氨基噻吨酮、2，4-二異丙基噻吨酮、噻吨酮-4-磺酸等之噻吨酮類、二苯酮、4，4'-雙（二甲胺基）二苯酮、4，4'-雙（二乙胺基）二苯酮等之二苯酮類、乙醯苯、2-（4-甲苄磺醯氧基）-2-苯基乙醯苯、對-二甲胺基乙醯苯、2，2'-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、對-甲氧基乙醯苯、2-甲基〔4-（甲硫基）苯基〕-2-嗎啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-（4-嗎啉苯基）-丁烷-1-酮等之乙醯苯類、蔥醌、2-乙基蔥醌、樟腦醌、1，4-萘醌等之醌類、2-二甲胺基苯甲酸（正丁氧基）乙酯、4-二甲胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲胺基苯甲酸2-乙基己酯等之胺基苯甲酸類、苯甲醯甲基氯、三鹵甲基苯基磺等之鹵素化合物、醯基氧化磷類、過氧化二第三丁基等之過氧化物等。

特別，上述之胺基苯甲酸類，上述之二苯酮類等與其他自由基引發劑共同使用，表現出增感效果。又，三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三異丙醇胺、正丁胺、N-甲基二乙醇胺、二乙胺基甲基丙烯酸乙酯等之脂族胺類亦同樣與自

(23)

由基引發劑共同使用，表現出增感效果。

自由基引發劑（B）於感光性樹脂組成物之全固形成分中的比例以0.1～50%為佳，且以0.5～30%為更佳。若為此範圍則顯像性良好。

說明關於鹼性可溶的感光性樹脂（D）。鹼性可溶之感光性樹脂（D）為具有酸性基（c）、和分子內三個以上之乙烯性雙鍵（d），且不具有上述式1所示之基（a）及上述式2所示之基（b）。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）為令感光性樹脂組成物之顯像性提高及令感光性樹脂組成物所形成之塗膜硬化物的基材密合性提高。酸性基（c）、乙烯性雙鍵（d）為與樹脂（A1）或樹脂（A2）中之說明相同。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）之例可列舉對於具有酸性基（c）之單體，具有反應部位之單體共聚而成之聚合物的前述反應部位，以具有乙烯性雙鍵（d）之化合物反應所取得的聚合物（D1），導入乙烯性雙鍵（d）的酚醛清漆樹脂（D2）。

前述聚合物（D1）可根據樹脂（A1）或樹脂（A2）說明之同樣的單體種類，製法而取得。聚合物（D1）為根據具有酸性基（c）之單體，具有反應部位之單體以外的單體（其他之單體）亦可具有單體單位。其他單體之種類為與樹脂（A1）或樹脂（A2）之說明相同。

說明關於導入乙烯性雙鍵（d）的酚醛清漆樹脂（D2）。

(24)

酚醛清漆樹脂可令酚類與醛類縮聚而取得，可列舉例如苯酚－甲醛樹脂、甲苯酚－甲醛樹脂、苯酚－甲苯酚－甲醛共縮聚樹脂等。特別以甲苯酚－甲醛樹脂所得之感光性樹脂，對於顯像除去未曝光部分後之基材表面的油墨的濕潤性良好，故為佳。

對上述酚醛清漆樹脂，導入乙烯性雙鍵（d）的方法可列舉例如（1）令酚性羥基之一部分與具有環氧基之單體反應之方法、（2）令酚性羥基之一部分或全部與表氯醇反應，於酚醛清漆樹脂導入環氧基後，令該環氧基與具有羧基之單體反應之方法。還有，令此反應生成之羥基與酸酐反應，並於分子內再導入羧基亦可。

已導入乙烯性雙鍵（d）的酚醛清漆樹脂（D2）市售品可列舉 KAYARAD PCR-1069、K-48C、CCR-1105、CCR-1115、TCR-1025、TCR-1064、TCR-1286、ZFR-1122、ZFR-1124、ZFR-1185（以上，日本化藥公司製）等。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）因於分子內具有三個以上乙烯性雙鍵，故易令曝光部分與未曝光部分之鹼溶解度有差異，可在較少的曝光量下形成微細的圖案。分子內之乙烯性雙鍵數目較佳為6個以上。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）的酸值10～400（mgKOH/g）為佳，且以50～300（mgKOH/g）為更佳。若為此範圍，則鹼性溶解性、顯像性為良好。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）的數平均分子量為500

(26)

自由基交聯劑（C）於感光性樹脂組成物之全固形成分中的比例為5～70%為佳，且以10～50%為更佳。若為此範圍，則顯像性為良好。

於感光性樹脂組成物中，以使用由胺基樹脂、環氧化合物、嘔唑啉基化合物所組成群中選出至少一種之熱交聯劑（E）為佳。藉此，可提高塗膜硬化物的耐熱性。

胺基樹脂可列舉蜜胺系化合物、胍胺系化合物、脲系化合物等之一部分或全部胺基被羥甲基的化合物、或該羥甲基化之化合物的一部分或全部羥基經甲醇、乙醇、正丁醇、2-甲基-1-丙醇等所醚化之化合物，例如，六甲氧基甲基蜜胺等。

環氧基化合物可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、苯酚-酚醛清漆型環氧樹脂、甲苯酚-酚醛清漆型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、溴化環氧樹脂等之縮水甘油醚類、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、雙（2,3-環氧環戊基）醚等之脂環式環氧樹脂、二縮水甘油基六氫酞酸酯、二縮水甘油基四氫酞酸酯、二縮水甘油基酞酸酯等之縮水甘油醚類、四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷、三縮水甘油基對胺基苯酚等之縮水甘油胺類、三縮水甘油基異氰脲酸酯等之雜環式環氧樹脂等。

嘔唑啉化合物可列舉2-乙烯基-2-嘔唑啉、乙-乙烯基-4-甲基-2-嘔唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-嘔唑啉、2-異丙烯基-2-嘔唑啉、2-異丙烯基-4-甲

(27)

基－2－嘔唑啉等之聚合性單體的共聚物。

於感光性樹脂組成物中，使用矽烷偶合劑（F）為佳。藉此，可提塗膜硬化物與基材的密合性。

矽烷偶合劑（F）之具體例可列舉四乙氧基矽烷、3－縮水甘油丙基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、3－甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3－氯丙基三甲氧基矽烷、3－氫硫丙基三甲氧基矽烷、十七氟基辛基乙基三甲氧基矽烷、含有POA鏈之三乙氧基矽烷等。其可單獨使用，且亦可併用二種以上。

於感光性樹脂組成物中，可使用稀釋劑（G）。

稀釋劑（G）之具體例可列舉例如乙醇、1－丙醇、2－丙醇、1－丁醇、乙二醇等之醇類、丙酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類、2－甲氧基乙醇、2－乙氧基乙醇、2－丁氧基乙醇等之溶纖劑類、2－（2－甲氧乙氧基）乙醇、2－（2－乙氧乙氧基）乙醇、2－（2－丁氧乙氧基）乙醇等之卡必醇類、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇單甲醚醋酸酯、乙二醇二醋酸酯、甘油三醋酸酯等之酯類、二甘醇二甲醚、二甘醇甲基甲醚等、正丁烷、正己烷等之鏈式烴類、環己烷等之環狀飽和烴類、甲苯、二甲苯、苄醇等之芳香族烴類等。其可單獨使用，且亦可併用二種以上。

於本發明之感光性樹脂組成物中，視需要可使用硬化促進劑、著色劑、增黏劑、可塑劑、消泡劑、勻塗劑、防

(28)

彈劑、紫外線吸收劑等。著色劑可例示染料、有機顏料、無機顏料、金屬顏料等。

混合著色劑的感光性樹脂組成物可使用做為遮光用塗膜的形成材料。例如，彩色濾光片用間隔材為为了提高RGB發光色的對比度，乃以可形成黑色塗料的感光性樹脂組成物為適用。

做為黑色的著色劑以碳黑、鈦黑、黑色金屬氧化物顏料為佳。又，混合紅、藍、綠、紫、黃、青藍、品紅等中選出二種以上之有機顏料，且作成黑色化之組合亦為佳。

碳黑可列舉燈黑、乙炔黑、熱式碳黑、槽式碳黑、法呢黑等。所謂鈦黑為經由鈦之氧化或二氧化鈦之還原而取得，以 Ti_uO_{2u-1} (u 為 1 以上之數) 所示之至少一種。黑色金屬氧化物顏料可列舉銅、鐵、鉻、錳、鈷之氧化物。由前述金屬氧化物所選出之至少二種以上的複合金屬氧化物亦佳。可列舉例如銅－鉻之氧化物、銅－鉻－錳之氧化物、銅－鐵－錳之氧化物或鈷－鐵－錳之氧化物等。

藍色之顏料可列舉酞菁系顏料，紅色之顏料可列舉喹吖酮系顏料、芘系顏料、吡咯並吡咯系顏料、蔥醌系顏料等，綠色之顏料可列舉鹵化酞菁系顏料，紫色之顏料可列舉二噁吡紫、快速紫B、甲基紫鹼、陰丹士林亮紫，黃色之顏料可列舉四氫異吡啶酮系顏料、漢撒黃系顏料、聯苯胺黃系顏料、偶氮系顏料，青藍色之顏料可列舉無金屬酞菁、份菁，品紅之顏料可列舉二甲基喹吖酮、硫靛等。

顏料為與分散劑（例如，聚己內酯系化合物、長鏈烷

(29)

基聚胺基醯胺系化合物等)共同以砂磨、輥磨等之分散機予以分散，其後，加至感光性樹脂組成物亦可。粒徑以1 μm 以下為佳。若為該範圍，則感光性樹脂組成物之顯像性為良好。

其次，說明使用感光性樹脂組成物之形成像素圖案方法（光微影術）。

首先，根據公知的塗膜形成方法，於基材表面形成感光性樹脂組成物的塗膜。

基板之材質並無特別限定，可列舉例如各種玻璃基板、聚對酞酸乙二酯等之聚酯和聚丙烯、聚乙烯等之聚烯烴等、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜、聚醯亞胺之熱塑性塑膠片、環氧樹脂、聚酯樹脂、聚（甲基）丙烯酸樹脂等之熱硬化性塑膠片等。特別，由耐熱性之觀點而言則以使用玻璃板、聚醯亞胺等之耐熱性塑膠為佳。

塗膜之形成方法可列舉噴霧法、輥塗法、迴轉塗佈法、棒塗佈法等。

其次，令塗膜乾燥（以下，稱為預烘烤）。經由預烘烤，將溶劑揮發，取得無流動性的塗膜。預烘烤條件亦根據各成分之種類，配合比例而異，較佳為使用50～120℃、10～2000秒鐘左右之廣範圍。

其次，對經加熱之塗膜透過指定圖案之光罩進行曝光。所使用之光線以在10～600 nm之範圍中具有分佈的電磁波為佳，具體而言可列舉可見光、紫外線、遠紫外線、KrF激元激光、ArF激元激光、F₂激元激光等之激元激光等

(30)

。但，照射波長短之光線時，因為其能量強，故經由照射時間，具有令曝光部分的組成物材料分解的可能性。因此，以紫外線波長以上之光線為佳，且此類光源可列舉曝光裝置用途所廣泛使用的超高壓水銀燈。通常為以 $5 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ 之曝光量範圍下曝光。

其後，以顯像液予以顯像，且除去未曝光部分。顯像液可列舉例如無機鹼類、胺類、醇胺類、四級銨鹽等之鹼類所構成的鹼性水溶液。

顯像時間以 $30 \sim 180$ 秒鐘為佳。又，顯像方法為溢液法、浸漬法等之任一者。顯像後，進行流水洗淨，並以壓縮空氣和壓縮氮令其風乾，除去基材上之水分。接著，以熱板、烤爐等之加熱裝置，較佳以 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 90$ 分鐘加熱處理（以下，稱為後烘烤處理），形成圖案。

經過上述的光微影步驟，形成像素圖案之間隔壁後，除去像素內之基材表面的污染。例如，以低壓水銀燈和激元激光UV等之短波長紫外線照射、和光線研磨加工處理等將基材表面洗淨之步驟。所謂光線研磨加工為指在臭氧氣體存在下，照射波短長紫外線之處理。前述短波長紫外線為指在 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 之波長中具有主波峰的光線。

如此，本發明之感光性樹脂組成物本身為鹼性可溶性，經由光線照射而由自由基引發劑（B）發生自由基，主要令樹脂（A1）、或樹脂（A2）與樹脂（A3）、鹼性可溶之感光性樹脂（D）交聯硬化，且經由鹼性顯像除去未被光線照射的部分並且使用做為負型光阻。

(31)

含有樹脂 (A2) 與樹脂 (A3) 的第二感光性樹脂組成物，比含有樹脂 (A1) 的第一感光性樹脂組成物，於撥墨性、油墨轉落性中有更為優良之傾向。其理由雖未確定，但推察如下。雖然基 (a) 及基 (b) 為具有令塗膜表面配向之性質，但基 (a) 及基 (b) 為存在於各個分子的第二感光性樹脂組成物，比基 (a)、基 (b) 於同一分子內的第一感光性樹脂組成物，於分子鏈之自由度上較高，且基 (a) 及基 (b) 於表面較易配向。

含有樹脂 (A2) 與樹脂 (A3) 的第二感光性樹脂組成物，比含有樹脂 (A1) 的第一感光性樹脂組成物，於塗膜硬化物之UV照射後的撥墨性有較優良之傾向。其理由雖未確定，但推察如下。為了抑制式1所示之基 (a) 因UV照射而惡化，於塗膜之表面，令對於UV照射之耐性優良的式2所示之基 (b) 存在於基 (a) 附近為佳，故基 (a)、基 (b) 為存在於各個分子的第二感光性樹脂組成物，比基 (a)、基 (b) 於同一分子的第一感光性樹脂組成物，於分子鏈之自由基上較高，且塗膜表面之配向為較佳之狀態。

由分子鏈之自由度的觀點而言，因為塗膜表面之配向為呈較佳之狀態，故含有樹脂 (A1) 的第一感光性樹脂組成物為再含有樹脂 (A2)、或、含有樹脂 (A1) 的第一感光性樹脂組成物為再含有樹脂 (A3) 為較佳之態樣。

撥墨性為以水及二甲苯之接觸角予以估計，且水之接

(32)

觸角為80度以上為佳，以90度以上為更佳，以100度以上為特佳。又，二甲苯之接觸角為30度以上為佳，以35度以上為更佳，以40度以上為特佳。

油墨轉落性為以水及二甲苯之轉落角予以估計，且水之轉落角為35度以下為佳，以25度以下為更佳。又，二甲苯之轉落角為30度以下為佳，以20度以下為更佳。

又，上述之本發明的感光性樹脂組成物因為具有優良的鹼性溶解性、顯像性，故可形成微細的圖案。具體而言較佳使用於形成100 μm 以下之圖案，且更佳使用於形成50 μm 以下之圖案。

< 實施例 >

以下，根據合成例及實施例具體說明本發明，但本發明並非被其所限定。例1~10為實施例，例11~13為比較例。還有，以下只要無特別指明，則份及%為以質量基準。又，數平均分子量為以凝膠滲透層析法以聚苯乙烯做為標準物質所測定之值。

以下示出各例中所用縮寫之化合物。

C4FMA： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$

C6FMA： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$

C8FA： $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$

X-174DX：含有二甲基聚矽氧鏈之甲基丙烯酸酯（信越化學公司製、商品名X-22-174DX）

X-8201：含有二甲基聚矽氧鏈之甲基丙烯酸酯（信

(33)

越化學公司製、商品名 X-24-8201)

MAA：甲基丙烯酸

AA：丙烯酸

2-HEMA：甲基丙烯酸2-羥乙酯

N-MAA：N-羥甲基丙烯醯胺

MMA：甲基丙烯酸甲酯

CHMA：甲基丙烯酸環己酯

IBMA：甲基丙烯酸異冰片酯

BMA：甲基丙烯酸正丁酯

V-70：2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲
基戊腓)(和光純藥公司製、商品名 V-70)

DSH：正十二烷基硫醇

2-ME：2-氫硫基乙醇

MOI：2-甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯

DBTDL：二丁基二月桂酸錫

BHT：2,6-二-第三丁基-對-甲苯酚

AC：丙烯醯氯

TEA：三乙胺

ECA：3,4-環氧環己基丙烯酸酯

MIBK：甲基異丁基酮

CCR-1115：甲苯酚酚醛清漆樹脂(日本化藥公司製
、商品名 CCR-1115、固形成分 60%、每一分子之乙烯性
雙鍵數 ≈ 10)

Cyclomer P：感光性樹脂(Diacel化學公司製、

(35)

[樹脂 (A1) 、樹脂 (A2) 、樹脂 (A3) 、感光性樹脂 (D1) 之合成]

[合成例 1]

於具備攪拌機之內容積1公升的壓熱鍋中，裝入丙酮555.0克、C8FA 24.0克、X-8201之96.0克、MAA 48.0克、IBMA 72.0克、鏈移動劑DSH 9.7克及聚合引發劑V-70之3.0克，一邊於氮氣環境氣體下攪拌，一邊以40℃聚合18小時，取得聚合物之溶液。該聚合物之數平均分子量為5000。於所得聚合物之丙酮溶液中加水且再沈澱精製，其次以石油醚再沈澱精製，真空乾燥，取得聚合物240克。

於具備溫度度、攪拌機、加熱裝置之內容量300毫升的玻璃製燒瓶中，裝入聚合物100克、ECA 21.2克、甲基異丁基酮100克，一邊攪拌，一邊以50℃聚合48小時，取得樹脂 (A1-1) 之溶液。該樹脂 (A1-1) 之數平均分子量為7000。於所得樹脂 (A1-1) 之丙酮溶液中加入且再沈澱精製，其次以石油醚再沈澱精製，真空乾燥，取得樹脂 (A1-1) 120克。

[合成例 2]

於樹脂 (A1-1) 中，除了令原料之配合如表1般變更以外，經由同樣之聚合反應，取得聚合物。

於具備溫度計、攪拌機、加熱裝置之內容量300毫升的玻璃製燒瓶中，裝入聚合物100克、MOI 41.7克、DBTDL 0.17克、BHT 2.1克及丙酮100克，一邊攪拌，一

(36)

邊以 30℃ 聚合 18 小時，取得樹脂 (A1-2) 之溶液。該樹脂 (A1-2) 的數平均分子量為 9800。於所得樹脂 (A1-2) 之丙酮溶液中加水且再沈澱精製，其次以石油醚再沈澱精製，真空乾燥，取得樹脂 (A1-2) 140 克。

[合成例 3]

於樹脂 (A1-1) 中，除了令原料之配合如表 1 般變更以外，經由同樣之聚合反應，取得聚合物。

於具備溫度計、攪拌機、加熱裝置之內容量 300 毫升的玻璃製燒瓶中，裝入聚合物 100 克、AC 17.9 克、TEA 20.0 克及丙酮 100 克，一邊攪拌，一邊以 30℃ 聚合 18 小時，取得樹脂 (A1-3) 之溶液。該樹脂 (A1-3) 的數平均分子量為 9400。於所得樹脂 (A1-3) 之丙酮溶液中加水且再沈澱精製，以鹽酸 1% 水溶液洗淨，其次以石油醚再沈澱精製，真空乾燥，取得樹脂 (A1-3) 110 克。

[合成例 4 ~ 14]

於樹脂 (A1-1) 中，除了令原料之配合如表 1、2 般變更以外，經由同樣之聚合反應，取得聚合物。

於樹脂 (A1-1) ~ (A1-3) 中，除了令原料之配合如表 1、2 般變更以外，經由同樣之聚合反應，則可取得樹脂 (A1-4)、(A1-5)、樹脂 (A2-1) ~ (A2-4)、樹脂 (A3-1) ~ (A3-3)、樹脂 (D1-1)、(D1-2)。

(39)

油墨轉落性為對水平保持之玻璃基材上所形成的塗膜硬化物表面，滴下50微升之水或10微升之二甲苯，並將玻璃基材的一邊拉起且慢慢傾斜，於水滴或二甲苯滴開始落下時之玻璃基材表面與水平面的角度視為轉落角（度）予以評價。此角度愈小，則意指塗膜之油墨轉落性愈優良。水之轉落角35度以下以○表示，超過35度則以×表示。二甲苯之轉落角30度以下以○表示，超過30度則以×表示。

〔油墨轉落性之持續性〕

將玻璃基材上所形成之塗膜硬化物，以浸入二甲苯的紗布輕輕摩擦10回後之水及二甲苯的轉落角予以評價。

〔UV照射後之油墨轉落性〕

使用低壓水銀燈做為光源，且以照射UV 2分鐘後之水及二甲苯的轉落角予以評價。

(40)

表 1

合成例	1	2	3	4	5	6	7
樹脂	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A1-5	A2-1	A2-2
[聚合反應](g)							
C4FMA		72.0					
C6FMA			48.0				96.0
C8FA	24.0			48.0	88.0	72.0	
X-174DX			108.0		8.0		
X-8201	96.0	72.0		96.0			
MAA	48.0	12.0	12.0	24.0	72.0	36.0	24.0
AA							
2-HEMA		84.0		72.0	72.0	96.0	96.0
N-MAA			48.0				
MMA						36.0	
CHMA							24.0
IBMA	72.0		24.0				
BMA							
V-70	3.0	3.2	2.7	3.0	5.0	5.1	4.3
DSH	9.7	6.9	5.7	6.9	9.7		
2-ME						3.1	3.8
丙酮	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0	554.9	555.7
[變異反應](g)							
聚合物	100	100	100	100	100	100	100
MOI		41.7		35.8	36.2	47.7	47.7
DBTDL		0.17		0.14	0.15	0.19	0.19
BHT		2.1		1.8	1.8	2.4	2.4
AC			17.9				
TEA			20.0				
ECA	21.2						
丙酮		100	100	100	100	100	100
MIBK	100						
產量(g)	120	140	110	135	135	146	145
分子量	7000	9800	9400	9500	7500	8850	7390
F原子含量(%)	5.1	10.9	10.3	9.2	14.6	12.7	15.5
Si原子含量(%)	12.1	7.8	15.2	10.8	0.8	—	—
1 分子 中 之	5.8	16.8	16.2	18.8	11.5	18.5	15.4
C=C(個)							
酸值(mg	54	22	38	48	119	66.3	44.2
KOH/g)							

(41)

表 2

合成例	8	9	10	11	12	13	14
樹脂	A2-3	A2-4	A3-1	A3-2	A3-3	D1-1	D1-2
[聚合反應](g)							
C4FMA	12.0						
C6FMA		96.0					
C8FA							
X-174DX			12.0		24.0		
X-8201				24.0			
MAA	12.0		24.0	12.0			
AA		72.0			72.0	55.0	26.0
2-HEMA	96.0		132.0	132.0		101.0	137.0
N-MAA							
MMA			72.0		144.0		
CHMA							77.0
IBMA	12.0	72.0		72.0		84.0	
BMA							
V-70	4.0	4.8	6.2	4.6	7.6	6.0	5.8
DSH						9.7	9.7
2-ME	4.7	3.8	2.7	2.7	2.7		
丙酮	556.0	555.2	553.8	555.4	552.4	555.0	555.0
[變異反應](g)							
聚合物	100	100	100	100	100	100	100
MOI			65.5			50.1	
DBTDL			0.26			0.20	
BHT			3.3			2.5	
AC	27.8			38.3			39.7
TEA	31.1			42.8			44.4
ECA		51.3			51.3		
丙酮	100		100	100		100	100
MIBK		100			100		
產量(g)	116	150	165	122	150	148	124
分子量	4670	7570	11590	8600	10590	7300	6100
F原子含量(%)	22.1	15.1	—	—	—	—	—
Si原子含量(%)	—	—	1.1	3.0	2.5	—	—
1 分子 中 之 C=C(個)	12.3	14.1	29.6	29.6	19.7	16.2	21.9
酸值(mg KOH/g)	54.0	52.0	39.4	72.0	52.0	118	80

(42)

表 3

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
樹脂(A1)						
樹脂A1-1	2.5				0.08	
樹脂A1-2		24.7				
樹脂A1-3			2.5			
樹脂A1-4				2.5		
樹脂A1-5						2.2
自由基引發劑(B)						
IR907	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.2
DEAB	1.2	1.1	1.2		1.1	0.9
ITX				1.2		
感光性樹脂(D)						
樹脂D1-1	42.1	16.5			41.1	
樹脂D1-2			42.1			
CCR115				70.2		
Cycloma-P						23.3
自由基交聯劑(C)						
D310	42.1	41.1	42.1	42.1	41.1	10.8
熱交聯劑(E)						
M325	4.9	9.5	4.9	4.9	9.5	
矽烷偶合劑(F)						
KBM403	4.2	4.1	4.2	4.2	4.1	4.1
稀釋劑(G)						
DEGDM	200	200	200	200	200	51
其他						
CB						8.7
樹脂(A1)之固形成分(%)	2.5	24.5	2.5	2.5	0.08	7.4
顯像性	○	○	○	○	○	○
基材密合性	○	○	○	○	○	○
撥墨性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
撥墨性之持續性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
UV照射後之撥墨性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
撥墨轉落性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
撥墨轉落性之持續性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
UV照射後之撥墨轉落性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○

表 3、4 中，撥墨性、撥墨轉落性為表示水/二甲苯之評價。

(43)

表 4

	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
樹脂(A2)							
樹脂A2-1	2.0						2.0
樹脂A2-2		10.0					
樹脂A2-3			2.0				
樹脂A2-4				2.0			
樹脂(A3)							
樹脂A3-1	5.0	5.0				5.0	
樹脂A3-2			15.0				
樹脂A3-3				5.0			
感光性樹脂(D)							
樹脂D1-1	100						
CCR115		167	167	167	100	100	100
自由基引發劑(B)							
IR907	12.0	12.0	12.0		12.0	12.0	12.0
IR369				20.0			
DEAB	6.0	6.0	6.0		6.0	6.0	6.0
DETX-S				10.0			
自由基交聯劑(C)							
D310	100	100	100	100	100	100	100
熱交聯劑(E)							
NW-100LM	35.0						
157S65		26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
矽烷偶合劑(F)							
KBM403	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
稀釋劑(G)							
DEGDM	400	400	400	320	400	400	400
其他							
CB				100			
樹脂(A2)之固形成分 (%)	0.74	3.72	0.74	0.57	0	0	0.78
樹脂(A3)之固形成分 (%)	1.85	1.86	5.54	1.34	0	1.93	0
顯像性	○	○	○	○	○	○	○
基材密合性	○	○	○	○	○	○	○
撥墨性	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/x	○/○
撥墨性之持續性	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/x	○/○
UV照射後之撥墨性	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/x	x/x
撥墨轉落性	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/○	x/○
撥墨轉落性之持續性	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/○	x/○
UV照射後之撥墨轉落 性	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/○	x/○

(44)

< 產業上之可利用性 >

本發明之感光性樹脂組成物可適用於必須將油墨彈開性質之用途。例如，適合使用於液晶顯示器用彩色濾光片或有機EL顯示器等之間隔壁的形成、半導體裝置或電路中之形成配線圖案用之間隔壁的形成。

伍、中文發明摘要

發明名稱：感光性樹脂組成物及其塗膜硬化物

含有具有含氟原子基與含矽原子基與乙烯性雙鍵的樹脂（A1）、和自由基引發劑（B）、和分子內具有三個以上乙烯性雙鍵之鹼可溶性的感光性樹脂（D）的感光性樹脂組成物。又含有具有含氟原子子基與乙烯性雙鍵之樹脂（A2）、和具有含矽原子基與乙烯性雙鍵之樹脂（A3）、和自由基引發劑（B）、和分子內具有三個以上乙烯性雙鍵之鹼可溶性的感光性樹脂（D）的感光性樹脂組成物。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

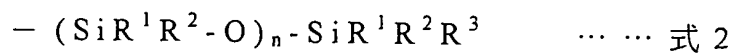
拾、申請專利範圍

1. 一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有樹脂（A1）由自由基引發劑（B）、和鹼性可溶之感光性樹脂（D），但，樹脂（A1）及鹼性可溶之感光性樹脂（D）為分別表示下列物質，

樹脂（A1）為具有下述式1所示之基（a）、和下述式2所示之基（b）、和乙烯性雙鍵（d）



（式中，X為表示氫原子、氟原子或三氟甲基、 R^f 為表示氟原子或氫原子之至少一者為被氟原子所取代之碳數20個以下的烷基（但，前述烷基為含有具有醚性之氧原子者））



（式中， R^1 、 R^2 為獨立表示氫原子、烷基、環烷基或芳基， R^3 為表示氫原子或碳數1～10個之有機基，n為表示1～200之整數）

鹼性可溶之感光性樹脂（D）為具有酸性基（c）、和分子內三個以上乙烯性雙鍵（d），且不具有上述式1所示之基（a）及上述式2所示之基（b）。

2. 如申請專利範圍第1項之感光性樹脂組成物，其中樹脂（A1）中之氟原子含量為1～30%、樹脂（A1）於感光性樹脂組成物之全固形成分中的比例為0.01～50%。

3. 如申請專利範圍第2項之感光性樹脂組成物，其中樹脂（A1）中之矽原子含量為0.1～25%。

(2)

4. 如申請專利範圍第1、2或3項中任一項之感光性樹脂組成物，其中樹脂（A1）為進而具有酸性基（c）。

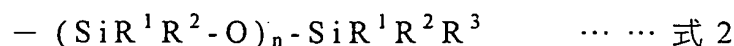
5. 一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有樹脂（A2）、和樹脂（A3）、和自由基引發劑（B）、和鹼性可溶之感光性樹脂（D），但，樹脂（A2）、樹脂（A3）及鹼性可溶之感光性樹脂（D）為分別表示下列物質，

樹脂（A2）為具有下述式1所示之基（a）、和乙烯性雙鍵（d），且不具有下述式2所示之基（b），

樹脂（A3）為具有下述式2所示之基（b）、和乙烯性雙鍵（d），且不具有下述式1所示之基（a），



（式中，X為表示氫原子、氟原子或三氟甲基、 R^f 為表示氟原子或氫原子之至少一者為被氟原子所取代之碳數20個以下的烷基（但，前述烷基為含有具有醚性之氧原子者））



（但， R^1 、 R^2 為獨立表示氫原子、烷基、環烷基或芳基， R^3 為表示氫原子或碳數1～10個之有機基，n為表示1～200之整數）

鹼性可溶之感光性樹脂（D）為具有酸性基（c）、和分子內三個以上乙烯性雙鍵（d），且不具有上述式1所示之基（a）及上述式2所示之基（b）。

6. 如申請專利範圍第5項之感光性樹脂組成物，其中樹脂（A2）之氟原子含量為5～30%，樹脂（A2）於感光

93105949

(3)

性樹脂組成物之全固形成分中的比例為0.01~20%。

7. 如申請專利範圍第5或6項之感光性樹脂組成物，其中樹脂(A3)之矽原子含量為0.1~30%，樹脂(A3)於感光性樹脂組成物之全固形成分中的比例為0.01~20%。

8. 如申請專利範圍第5、6或7項中任一項之感光性樹脂組成物，其中樹脂(A2)為再具有酸性基(c)。

9. 如申請專利範圍第5、6、7或8項中任一項之感光性樹脂組成物，其中樹脂(A3)為再具有酸性基(c)。

10. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之感光性樹脂組成物，其為進而含有自由基交聯劑(C)，

但，自由基交聯劑(C)為具有二個以上之乙烯性雙鍵(d)，且不具有酸性基(c)。

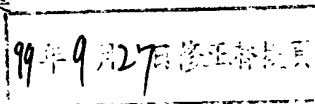
11. 如申請專利範圍第1至10項中任一項之感光性樹脂組成物，其為進而含有選自胺基樹脂、環氧化合物、噁唑啉化合物所組成群中之至少一種的熱交聯劑(E)。

12. 一種塗膜硬化物，其特徵為由如申請專利範圍第1~11項中任一項之感光性樹脂組成物所取得。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



落性之性質，即「撥墨性－油墨轉落性之持續性」。

更且，塗飾感光性樹脂組成物且經過光微影步驟形成像素圖案之間隔壁後，於注入油墨前，除去像素內之基材表面的污染。例如，可列舉照射低壓水銀燈和激元激光 UV 等之紫外線、和以光線研磨加工處理等洗淨基材表面的步驟（以下，稱為洗淨步驟）。於此洗淨步驟後亦要求間隔壁為具有維持撥墨性、油墨轉落性之性質，即「UV 照射後之撥墨性－油墨轉落性」。

於特開平 8-176504 號公報（申請專利範圍第 1 項）中，揭示含有（成分 1）含全氟烷基之 α ， β －不飽和單體、含聚矽氧烷鏈之 α ， β －不飽和單體、和含羥基之 α ， β －不飽和單體做為必須成分反應所得聚合物之羥基，以異氰酸酯基及含（甲基）丙烯酸酯基）單體之異氰酸酯加成反應構造之具有（甲基）丙烯酸酯基的共聚物、與（成分 2）分子中具有（甲基）丙烯酸酯基或乙烯基任一種基之烴系單體所構成的覆被劑。

於特開平 11-279243 號公報（申請專利範圍第 4 項、段落 0035）中，揭示有（成分 3）由含有具矽原子之乙烯性不飽和單體之不飽和單體成分的共聚物所生成，且於 1 分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基和羧基和矽原子所構成的紫外線硬化性樹脂、和（成分 4）1 分子中具有二個以上環氧基之環氧化合物、和（成分 5）光聚合引發劑、和（成分 6）稀釋劑、和（成分 7）氟系界面活性劑等之勻塗劑的組成物。

(7)

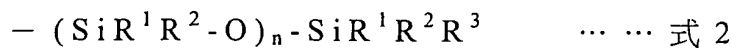
99-927

樹脂 (A1)。

樹脂 (A1) 為具有下述式 1 所示之基 (a)、和下述式 2 所示之基 (b)、和乙烯性雙鍵 (d)。



(式中, X 為表示氫原子、氟原子或三氟甲基、 R^f 為表示氟原子或氫原子之至少一者為經氟原子所取代之碳數 20 個以下的烷基 (但, 前述烷基為含有具有醚性之氧原子者))



(式中, R^1 、 R^2 為獨立表示氫原子、烷基、環烷基或芳基, R^3 為表示氫原子或碳數 1~10 個之有機基, n 為表示 1~200 之整數)

式 1 所示之基 (a) 中的 R^f 為氫原子之至少一者為經氟原子所取代之樹脂 20 個以下的烷基時, 該烷基亦可含有經氟原子以外之其他鹵原子所取代的氫原子, 且其他之鹵原子以氯原子為佳。又, 醚性之氧原子可存在於烷基之碳-碳鍵間, 且亦可存在於鍵終端。

式 1 中所示之基 (a) 的具體例可列舉 $-CF_3$ 、
 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、
 $-(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CF_2)_6CF_3$ 、
 $-(CF_2)_7CF_3$ 、 $-(CF_2)_8CF_3$ 、 $-(CF_2)_9CF_3$ 、
 $-(CF_2)_{11}CF_3$ 、 $-(CF_2)_{15}CF_3$ 、
 $-CF_2O(CF_2CF_2O)_pCF_3$ (p 為 0~8)、
 $CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_p(CF_2)_5CF_3$ (p 為 0~4)

(14)

99.9.27

樹脂 (A1) 中氟原子含量以 1~30% 為佳，且更佳為 3~25%。若為該範圍，則樹脂 (A1) 令所形成塗膜硬化物之表面張力下降的效果優良，且對塗膜硬化物賦予高撥墨性。又，塗膜無白濁且感光性樹脂組成物的顯像性良好，塗膜硬化物與基材的密合性變高。

樹脂 (A1) 中之矽原子含量以 0.1~25% 為佳，且更佳為 0.5~20%。若為該範圍，則樹脂 (A1) 為對塗膜硬化物賦予良好的油墨轉落性，且感光性樹脂組成物的顯像性良好。

樹脂 (A1) 以分子內具有 3 個以上 100 個以下之乙烯性雙鍵為佳。更佳為 5 個以上 40 個以下。若為此範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性良好。

樹脂 (A1) 之酸值以 10~200 (mgKOH/g) 為佳，且以 20~130 (mgKOH/g) 為更佳。若為該範圍，則樹脂 (A1) 之鹼溶解性、感光性樹脂組成物的顯像性良好。

於樹脂 (A1) 中，其他聚合單位之比例為 90% 以下為佳，且以 70% 以下為更佳。若為該範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性良好。

樹脂 (A1) 之數平均分子量為 1000 以上且未滿 20000 為佳，並以 2000 以上且未滿 12000 為更佳。若為該範圍，則曝光造成的對比度變化大，且對於光的敏感度變高，另一方面，對於顯像液的溶解性高，且具有可防止非曝光部發生溶解殘渣的優良。

(16)

44-9-27

式 1 所示之基 (a) 的具體例可列舉 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_{15}\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_3$ (p 爲 0~8)、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (p 爲 0~4)、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ (p 爲 0~5)。

式 1 所示之基 (a) 以全氟烷基或含有 1 個氫原子的聚氟烷基爲佳，且以全氟烷基爲特佳（但，前述烷基爲含有具有醚性氧原子者）。藉此，樹脂 (A2) 爲達成良好的撥墨性。又，式 1 所示之基 (a) 的全碳數 15 個以下爲佳。藉此，樹脂 (A2) 爲達成良好的撥墨性，特別爲撥有機溶劑性。又，本發明之樹脂 (A2) 爲令具有式 1 所示之基 (a) 的單體與其他共聚成分之單體共聚成時，兩單體的相溶性爲良好。

於式 2 中， R^1 、 R^2 於每矽氧烷單位中可爲相同或相異。由於樹脂 (A1) 達成優良的油墨轉落性，故 R^1 、 R^2 爲氫原子或碳數 1~10 個之烷基、環烷基或芳基爲佳，且以氫原子、甲基或苯基爲更佳，且全部矽氧烷單位之 R^1 、 R^2 爲甲基爲特佳。又， R^3 爲有機基時，亦可含有氮原子、氧原子等，且以 R^3 爲氫原子或碳數 1~5 個之烴基爲佳。n 爲 1

(19)

94 9.27

具有磺酸基的單體可列舉乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、2-羥基-3-(甲基)烯丙氧基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺乙酯、(甲基)丙烯酸-2-磺丙酯、2-羥基-3-(甲基)丙烯氧基丙烷磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、或其鹽等。

具有酚性羥基之單體可列舉鄰-羥基苯基乙烯、間-羥基苯基乙烯、對-羥基苯基乙烯等。又，此些苯環的一個以上氫原子為經甲基、乙基、正丙基等之烷基、甲氧基、乙氧基、正丁氧基等之烷氧基、鹵原子、烷基之一個以上氫原子為經鹵原子所取代之鹵烷基、硝基、氰基、醯胺基所取代的化合物等。

具有反應部位之單體可列舉具有羥基的單體，具有乙烯性雙鍵的酸酐，具有羧基的單體，具有環氧基的單體等。

乙烯性雙鍵 (d) 對於樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 的導入方法可列舉

(1) 令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有乙烯性雙鍵 (d) 的酸酐反應的方法、

(2) 令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有異氰酸酯基之單體反應的方法、

(3) 令具有羥基的單體預先共聚，其後以具有氯化醯基之單體反應的方法、

(4) 令具有乙烯性雙鍵的酸酐預先共聚，其後以具有羥基之單體反應的方法、

(21)

99 9 27

樹脂 (A3) 中之矽原子含量以 0.1 ~ 30 % 為佳，且更佳為 0.5 ~ 25 %。若為該範圍，則樹脂 (A3) 為對塗膜硬化物賦予良好的油墨轉落性，且感光性樹脂組成物的顯像性良好。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 以分子內具有 3 個以上 100 個以下之乙烯性雙鍵為佳。更佳為 5 個以上 40 個以下。若為此範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性良好。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 之酸值以 10 ~ 200 (mgKOH / g) 為佳，且以 20 ~ 130 (mgKOH / g) 為更佳。若為該範圍，則樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 之鹼溶解性、感光性樹脂組成物的顯像性良好。

於樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 中，其他聚合單位之比例為 90 % 以下為佳，且以 70 % 以下為更佳。若為該範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性良好。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 之數平均分子量為 1000 以上且未滿 20000 為佳，並以 2000 以上且未滿 12000 為更佳。若為該範圍，則曝光造成的對比度變化大，且對於光的敏感度變高，另一方面，對於顯像液的溶解性高，且具有可防止非曝光部發生溶解殘渣的優良。

樹脂 (A2) 或樹脂 (A3) 於感光性樹脂組成物之全固形成中的比例以 0.01 ~ 20 % 為佳，且以 0.1 ~ 10 % 為更佳。若為該範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性良好，所形成的塗膜硬化物為達到良好的撥墨性、油墨轉落性，且塗膜硬化物之基材密合性良好。

(25)

99 9 27

以上且未滿 20000 爲佳，並以 2000 以上且未滿 15000 爲更佳。
。若爲此範圍，則鹼性溶解性、顯像性爲良好。

鹼性可溶之感光性樹脂（D）於感光性樹脂組成物之全固形成分中的比例爲 5～80% 爲佳，且以 10～50% 爲更佳。
。若爲該範圍，則感光性樹脂組成物的顯像性爲良好。

感光性樹脂組成物爲再含有自由基交聯劑（C）爲佳。
。藉此，可促進光照射所造成的感光性樹脂組成物硬化並且可在較短時間下硬化。

自由基交聯劑（C）爲具有二個以上之乙烯性雙鍵（d），且不具有酸性基（c）。但，自由基交聯劑（C）爲上述樹脂（A1）、樹脂（A2）或樹脂（A3）以外之化合物，樹脂爲相當於上述樹脂（A1）、樹脂（A2）、樹脂（A3）或自由基交聯劑（C）之任一者時，此類樹脂於本發明中可視爲樹脂（A1）、樹脂（A2）或樹脂（A3）之任一者。

酸性基（c）及乙烯性雙鍵（d）爲與樹脂（A1）或樹脂（A2）中之說明相同。

具體例可列舉二甘醇二（甲基）丙烯酸酯、四甘醇二（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，9-壬二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二（三羥甲基）丙烷四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯等。彼等可單獨使用，且亦可併用二種以上。

(34)

99 9 27

Cyclomer P (ACA) 250、固形成分46%)

IR907：自由基引發劑 (Ciba Geigy公司製、
IRGACURE-907)

IR369：自由基引發劑 (Ciba Geigy公司製、商品名
IRGACURE-369)

DEAB：4,4'-雙(三乙胺基)二苯酮

ITX：異丙基噻吨酮 (Ward Blenkinsop公司製、商品
名 Quantacure ITX)

DETX-S：異丙基噻吨酮 (日本化藥公司製、商品名
DETX-S)

D310：二季戊四醇五丙烯酸酯 (日本化藥公司製、
商品名 KAYARAD D-310)

M325：甲醚化蜜胺樹脂 (三井Cyanamide公司製、商
品名 Cymel 325)

NW-100LM：甲醇化蜜胺樹脂 (三和Chemical公司
製、商品名 Nicalac NW-100LM)

157S65：雙酚A酚醛清漆型 (Japan Epoxy Resin公司
製、商品名 Epicoat 157S65)

KBM403：3-縮水甘油丙基三甲氧基矽烷 (信越化學
公司製、商品名 KBM-403)

DEGDM：二甘醇二甲醚

CB：碳黑 (平均粒徑 = 120 nm、丙二醇單甲醚醋酸
酯溶液、固形成分20%)

(37)

99 9 27

還有，於表 1、2 中，示出由原料之配合量所計算之各樹脂的氟原子含量、矽原子含量、1 分子中之乙烯性雙鍵數、酸值的理論值。

〔感光性樹脂組成物的評價〕

以表 3、4 所示之比例，配合樹脂 (A1)、樹脂 (A2)、樹脂 (A3)、自由基引發劑 (B)、感光性樹脂 (D)、自由基交聯劑 (C)、熱交聯劑 (E)、矽烷偶合劑 (F)、稀釋劑 (H) 及視需要之其他成分，取得例如 1~13 的感光性樹脂組成物。

於玻璃基材上使用旋塗器，塗佈感光性樹脂組成物後，以 100℃ 熱板預烘烤 2 分鐘，形成膜厚 3.0 μm 的塗膜。其次，令光罩 (線 / 空間 = 20 μm / 20 μm) 接觸塗膜，並以超高壓水銀燈照射 150 mJ / cm^2 。令未曝光部分於 0.1% 氫氧化四甲基銨水溶液中 40 秒鐘，以水流洗未曝光部分，且令其乾燥。其次，於熱板上，以 220℃ 加熱 1 小時，取得已形成圖案的玻璃基材。對於此基材以下列所示之方法測定、評價顯像性、基材密合性、撥墨性、撥墨性之之持續性、UV 照射後之撥墨性、油墨轉落性、油墨轉落性之持續性、UV 照射後之油墨轉落性。

〔顯像性〕

可形成線 / 空間圖案者視為 ○、無法形成者視為 ×。

(38)

99 9 27

〔 基 材 密 合 性 〕

根據 JIS K 5400 記載之棋盤格膠帶法予以評價。將塗板以小刀，以 2 mm 間隔方格數為 25 個般切傷成棋盤狀。其次貼上膠帶，以目視觀察剝離後之塗膜的附著狀態，方格未剝離者評價為 ○、方格幾乎已剝離者評價為 x。

〔 撥 墨 性 〕

撥墨性為以玻璃基材所形成之塗膜硬化物表面的水及二甲苯接觸角（度）予以評價。所謂接觸角為固體與液體接觸之點中相對於液體表面之接線與固體表面所成之角度，且以包含液體之角度予以定義。此角度愈大則意指塗膜的撥墨性優良。水的接觸角 80 度以上以 ○ 顯示表示，未滿 80 度則以 x 表示。二甲苯之接觸角 30 度以上以 ○ 表示，未滿 30 度則以 x 表示。

〔 撥 墨 性 之 持 續 性 〕

將玻璃基材上所形成之塗膜硬化物，以浸入二甲苯的紗布輕輕摩擦 10 回後之水及二甲苯接觸角予以評價。

〔 UV 照 射 後 之 撥 墨 性 〕

使用低壓水銀燈做為光源，且以照射 UV 2 分鐘後之水及二甲苯的接觸角予以評價。

〔 油 墨 轉 落 性 〕