200919086

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：97129493

※ 申請日期：97.8.4　　※IPC 分類：G03F 7/038 (2006.01)
7/027
7/004
G02F 1/1339

一、發明名稱：（中文/英文）

負型感光性樹脂組成物、間隔件及液晶顯示裝置

NEGATIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, SPACER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

二、申請人：（共1人）

姓名或名稱：（中文/英文）

和光純藥工業股份有限公司

WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：（中文/英文）池添太 / IKEZOE, HAJIME

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國大阪府大阪市中央區道修町三丁目1番2號

1-2, Doshomachi 3-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國　籍：（中文/英文）　日本國 / JAPAN

三、發明人：（共2人）

姓　名：（中文/英文）

1. 保坂幸宏　　/ HOSAKA, YOSHIHIRO
2. 前澤典明(前沢典明)　　/ MAESAWA, TSUNEAKI

國　籍：（中文/英文）

1. 2.　日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2007 年 08 月 10 日；特願 2007-209443（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種負型感光性樹脂組成物。更詳而言之，係關於一種適宜作為間隔件用之感光性材料的負型感光性樹脂組成物，使用此組成物所製作之間隔件，及液晶顯示裝置。

【先前技術】

一般而言，液晶顯示裝置係藉由於薄膜電晶體(以下，略記為 TFT)基板、與對向之濾色器基板上層合透明電極之基板之間，配置液晶配向膜、液晶等而構成。為得到高品質之液晶顯示裝置，必須精度佳且均一地調控兩基板間之間隙(gap)，因以該方式之間隙調控，可使用自以往具有特定粒徑之二氧化矽粒或塑膠粒等粒子狀間隔件。但，此等粒子狀間隔件由於間隔件形狀為球形，故很難散布於基板上之特定位置，其成為產生各種問題的原因。亦即，此等粒子狀間隔件由於有散布於黑色矩陣上、TFT 之像素電極上或 TFT 上之任一者的可能性，而粒子狀間隔件散布於黑色矩陣時雖不引起任何問題，但粒子狀間隔件散布於 TFT 之像素電極上時，粒子狀間隔件存在之部分的像素無助於顯示，故若為正常黑色模式的液晶，若使間隔件中透過背光之光，產生所謂白霧現象，有所謂對比度降低之問題點、再者，粒子狀間隔件散布於 TFT 上時，由於粒子狀間隔件為硬度高的粒子，故貼合 TFT 基板與濾色器基板時，恐機械性地破壞 TFT，有降低液晶顯示裝置之良率的問題點。

一方面，解決因使用此等粒子狀間隔件所造成之各種問題點的方法，已提出使用感光性樹脂組成物而藉光微影於特定的位置製作間隔件之方法(例如專利文獻 1 等)。該等方法所提出之間隔件雖可於 TFT 基板上製作、亦可於濾色器基板上製作，但由於能夠利用與以光微影加工被著色成紅、綠、藍之感光性光阻之製程所製作的濾色器為相同的製程來製作，故目前係全部於濾色器基板上製作。更具體地，例如於玻璃基板上形成濾色器並塗佈保護膜，或視情況而不進行塗佈而濺鍍做為透明電極之銦-錫氧化物(ITO)，立即以光微影製作間隔件後，然後以印刷法塗佈配向膜並煅燒後，實施摩擦(rubbing)處理，以製作濾色器基板。此濾色器基板製作時使用之配向膜，係常為聚醯亞胺膜或聚醯胺酸膜之情形，因僅於 γ-丁內脂或 N-甲基吡咯烷酮等高極性溶劑具有溶解性，故以印刷法於透明電極上塗佈配向膜時，若間隔件製作時之顯像殘渣即使極少一部分存在，由於含有配向膜材料的高極性溶劑在殘渣部分會被彈起，該部分不存在配向膜，故最終的有關於液晶顯示裝置之良率會降低。因此，間隔件製作時之顯像性必須要非常高。近年所提出之間隔件用樹脂組成物，例如鹼可溶性共聚物、具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物、環氧化合物及輻射線自由基聚合起始劑之感輻射線性樹脂組成物適宜作為間隔件材料者已被揭示(例如專利文獻 2 等)，一般，在使用一邊 2m 左右的大型玻璃基板之濾色器基板的製造中，在極少顯像殘渣亦不被容許之狀況下，在上述樹脂組

成物中，起因於環氧化合物的鹼可溶性低而無法解決顯像殘渣的問題點仍存在。

另外，液晶顯示裝置一般係在常溫下製造，但所製造之液晶顯示裝置係有時在極低溫條件下輸送，在寒冷地成為曝露於極低溫之狀態。如此地，液晶顯示裝置歷經長時間被放置於極低溫之狀況，存在於 TFT 基板與濾色器基板之間的液晶收縮，以往所使用之塑膠粒等粒子狀間隔件的情況中，粒子狀間隔件會追隨於液晶的收縮而從真圓形變形為橢圓形而收縮，液晶顯示裝置再度曝露於常溫時，粒子狀間隔件回復原來的真圓形，故問題少。但，一般的感光性樹脂組成物、亦即含有鹼可溶性之樹脂、具有至少一個之乙烯性不飽和雙鏈之聚合性化合物及光聚合起始劑之感光性樹脂組成物(例如專利文獻 3 等)所製作之間隔件的情況中，相較於液晶的收縮常有間隔件之收縮率不充分之情形，於基板與間隔件之接觸部分形成被稱為低溫發泡的空隙，即使液晶顯示裝置再度曝露於常溫，亦無法消除該空隙，結果有引起顯示不良之問題點。進一步地，雖已揭示含有於鹼可溶性之共聚物特定量含有源自例如 1,3-丁二烯或異戊二烯等共軛二烯系不飽和化合物的單體單元之共聚物的樹脂組成物(例如專利文獻 4、5 等)，但記載於專利文獻 4 之樹脂組成物中，由於共聚物全體所占有的源自於共軛二烯系不飽和化合物的單體單元含量少，故很難從該樹脂組成物得到具有所希望之收縮率的間隔件，而於專利文獻 5 所記載的樹脂組成物中，雖然記載著對於共聚物

全體可以高比率含有源自於 1,3-丁二烯或異戊二烯之單體單元，但實際上專利文獻 5 記載之方法中，即使欲製造以高比率含有源自於 1,3-丁二烯或異戊二烯之單體單元之共聚物，起因於 1,3-丁二烯或異戊二烯等共軛二烯系不飽和化合物的反應性低，可知很難製造作為目的之共聚物，結果，可知有很難從該樹脂組成物得到具有所希望之收縮率的間隔件之問題點。反之，僅使間隔件之材料本身為軟質時，液晶顯示裝置被放置於極低溫狀態時，會依照液晶之收縮而間隔件之高度變低，即使再度曝露於常溫之時點，亦無法回復被放置於極低溫狀態之前的高度，故間隔件從基板剝離，無法發揮使基板間之間隙保持於一定的原來角色。在最近，雖已提出一種於間隔件之表面形成微小的凹凸部而欲解決此極低溫之低溫發泡產生的問題點（例如專利文獻 6 等），由於為微小凹凸部，故若該微小凹凸部長時間放置於被施加壓力而變形之狀態，有再度曝露於常溫時很難使原來之凹凸再現之問題點。

如此之狀況下，期盼開發一種負型感光性樹脂組成物，可製作如上述般不產生顯像殘渣之問題，並進一步係與粒子狀間隔件同樣地，放置於極低溫之狀態時追隨液晶之收縮而收縮，再度曝露於常溫時可回復至原來的高度之間隔件。

專利文獻 1：特開昭 62-90622 號公報

專利文獻 2：特開平 10-319592 號公報

專利文獻 3：特開平 6-43643 號公報

專利文獻 4：特開平 6-157716 號公報

專利文獻 5：特開平 11-133600 號公報

專利文獻 6：特開 2005-99278 號公報

【發明內容】

（發明欲解決之問題）

本發明之課題在於提供一種負型感光性樹脂組成物，其係例如於液晶顯示裝置製造時，可抑制在間隔件等之製作步驟中的光微影時所產生的顯像殘渣，不產生因顯像殘渣所致之液晶顯示裝置的品質降低之問題，進一步地，本發明之課題在於提供一種負型感光性樹脂組成物，其係可抑制因低溫發泡所致之顯示不良等問題，且可製作具有高收率與高彈性回復率之間隔件者。

又，提供一種從該樹脂組成物所製作之間隔件及液晶顯示裝置亦為本發明欲解決之課題之一。

（用以解決問題之手段）

本發明係一種負型感光性樹脂組成物，其特徵在於：含有[A](a)由源自不飽和羧酸之單體單元與源自自由基聚合性不飽和化合物之單體單元所成的鹼可溶性樹脂及(b)由源自不飽和羧酸之單體單元與源自含有環氧基之自由基聚合性不飽和化合物的單體單元所成之鹼可溶性樹脂、[B]多官能性(甲基)丙烯酸酯、以及[C]光聚合起始劑。

又，本發明係從上述之負型感光性樹脂組成物所製作之間隔件。

進一步本發明之液晶顯示裝置其特徵在於：具備上述

之間隔件。

（發明之效果）

本發明之負型感光性樹脂組成物係因鹼可溶性（顯像性）優，故使用本發明之樹脂組成物製作例如液晶顯示裝置用之間隔件時，係不產生起因於顯像殘渣之含有配向膜材料的高極性溶劑之彈起等造成的塗佈不良，甚至可抑制液晶顯示裝置之品質降低。

又，由本發明之負型感光性樹脂組成物所製作的間隔件因具有高收縮率與高彈性回復率，故即使將具備該間隔件之液晶顯示裝置放置於極低溫的狀況，相較於習知者，可抑制低溫發泡的發生，甚至可抑制低溫發泡所造成的顯示不良。

【實施方式】

本發明之2個的鹼可溶性樹脂之一的成分即以[A](a)所示之鹼可溶性樹脂，係可藉由使不飽和羧酸與自由基聚合性不飽和化合物在適當的溶劑中使用適當的自由基起始劑聚合而製造，對於後述之鹼顯像液具有適度的溶解性。又，構成鹼可溶性樹脂之各單體單元係非獨立之成分，與其他之單體單元一起形成共聚物，但在以下之說明中權宜上，有時以原來的單體進行記載。

在上述之[A](a)的不飽和羧酸係宜為丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、桂皮酸等α，β-不飽和單羧酸；馬來酸、富馬酸、檸康酸(citraconic acid)、中康酸(mesaconic acid)、衣康酸等α，β-不飽和二羧酸；馬來酸單甲基酯、

馬來酸單乙基酯、馬來酸單正丙基酯、馬來酸單異丙基酯、馬來酸單正丁基酯、富馬酸單甲基酯、富馬酸單乙基酯、富馬酸單正丙基酯、富馬酸單異丙基酯、富馬酸單正丁基酯、檸康酸單甲基酯、檸康酸單乙基酯、檸康酸單正丙基酯、檸康酸單異丙基酯、檸康酸單正丁基酯、中康酸單甲基酯、中康酸單乙基酯、中康酸單正丙基酯、中康酸單異丙基酯、中康酸單正丁基酯等α,β-不飽和二羧酸單烷基酯;(甲基)丙烯醯氧基醋酸{所謂(甲基)丙烯醯氧基意指丙烯醯氧或甲基丙烯醯氧,以下同樣}、3-(甲基)丙烯醯氧基丙酸、4-(甲基)丙烯醯氧基丁酸、5-(甲基)丙烯醯氧基戊酸、6-(甲基)丙烯醯氧基己酸、7-(甲基)丙烯醯氧基庚酸、8-(甲基)丙烯醯氧基辛酸、10-(甲基)丙烯醯氧基癸酸、12-(甲基)丙烯醯氧基月桂酸、16-(甲基)丙烯醯氧基棕櫚酸、18-(甲基)丙烯醯氧基硬脂酸等(甲基)丙烯醯氧基烷基羧酸;o-(甲基)丙烯醯氧基安息香酸、m-(甲基)丙烯醯氧基安息香酸、p-(甲基)丙烯醯氧基安息香酸、o-(甲基)丙烯醯氧基苯基醋酸、m-(甲基)丙烯醯氧基苯基醋酸、p-(甲基)丙烯醯氧基苯基醋酸、3-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、3-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、3-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、4-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丁酸、4-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丁酸、4-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丁酸、5-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]戊酸、5-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]戊酸、5-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]戊酸、6-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]己酸、

6-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]己酸、6-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]己酸等(甲基)丙烯醯氧基苯基烷基羧酸；(甲基)丙烯醯氧基甲基酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基異酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基對酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基異酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基對酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基異酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基對酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基異酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基對酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基異酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基對酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基己基酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基己基異酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基己基對酞酸單酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基酞酸單酯；(甲基)丙烯醯氧基甲基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基己基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基-1,2,3,6-四氫酞酸單酯；(甲基)丙烯醯氧基甲基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基丙二酸單酯、(甲基)丙烯

醯氧基甲基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基癸二酸單酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基二羧酸單酯；(甲基)丙烯醯氧基甲基氧基甲基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基甲基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基氧基乙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基乙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基

甲基氧基甲基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基甲基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基氧基乙基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基乙基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基乙基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基乙基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基乙基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基氧基乙基癸二酸單酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基氧基烷基二羧酸單酯等，其中，較佳為丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、桂皮酸等α,β-不飽和單羧酸；(甲基)丙烯醯氧基醋酸、3-(甲基)丙烯醯氧基丙酸、4-(甲基)丙烯醯氧基丁酸、5-(甲基)丙烯醯氧基戊酸、6-(甲基)丙烯醯氧基己酸、7-(甲基)丙烯醯氧基庚酸、8-(甲基)丙烯醯氧基辛酸、10-(甲基)丙烯醯氧基癸酸、12-(甲基)丙烯醯氧基月桂酸、16-(甲基)丙烯醯氧基棕櫚酸、18-(甲基)丙烯醯氧基硬脂酸等(甲基)丙烯醯氧基烷基羧酸；o-(甲基)丙烯醯氧基安息香酸、m-(甲基)丙烯醯氧基安息香酸、p-(甲基)丙烯醯氧基安息香酸、o-(甲基)丙烯醯氧基苯基醋酸、m-(甲基)丙烯醯氧基苯基醋酸、p-(甲基)丙烯醯氧基苯基醋酸、3-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、3-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、3-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、4-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丁酸、4-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丁酸、4-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丁酸、5-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]戊酸、5-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]戊酸、5-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]戊酸、6-[o-(甲基)丙烯醯氧基苯基]己酸、

6-[m-(甲基)丙烯醯氧基苯基]己酸、6-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]己酸等(甲基)丙烯醯氧基苯基烷基羧酸；(甲基)丙烯醯氧基甲基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基琥珀酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基戊二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基己二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基辛二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基癸二酸單酯、(甲基)丙

烯醯氧基正丁基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基癸二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基癸二酸單酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基二羧酸單酯，其中更較佳為丙烯酸、5-(甲基)丙烯醯氧基戊酸、3-[p-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙酸、(甲基)丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基丙二酸單酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基己二酸單酯。此等不飽和羧酸可單獨使用一種類，亦可適當組合複數種而使用。

在上述之[A](a)中的自由基聚合性不飽和化合物意指主要以適度地調節[A](a)所示的鹼可溶性樹脂對鹼顯像液的溶解性或機械特性等目的而使用，為前述不飽和羧酸及後述含環氧基的自由基聚合性不飽和化合物以外之自由基聚合性不飽和化合物。此自由基聚合性不飽和化合物之具體例意指例如(甲基)丙烯酸甲酯{(甲基)丙烯酸意指丙烯酸或甲基丙烯酸。以下同樣}、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(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)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片基酯、(甲基)丙烯酸二環戊基酯、(甲基)丙烯醯氧基二環戊基氧基乙基酯等(甲基)丙烯酸烷酯；(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸芳酯；(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羥基正丙酯等(甲基)丙烯酸羥基

烷酯；馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二正丙酯、馬來酸二異丙酯、馬來酸二正丁酯、富馬酸二甲酯、富馬酸二乙酯、富馬酸二正丙酯、富馬酸二異丙酯、富馬酸二正丁酯等α，β-不飽和二羧酸二烷基酯；N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等之 N-取代馬來醯亞胺；苯乙烯、α-甲基苯乙烯、o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯等苯乙烯類；1,3-丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等共軛二烯系(conjugated diolefin)不飽和化合物等，其中較佳為共軛二烯系不飽和化合物、共軛二烯系不飽和化合物與共軛二烯系不飽和化合物以外之自由基聚合性不飽和化合物之組合，共軛二烯系不飽和化合物更較佳為 1,3-丁二烯、異戊二烯。此等之其他的自由基聚合性不飽和化合物可單獨使用一種類者，亦可適當組合複數種而使用。

在上述源自自由基聚合性不飽和化合物之單體單元中，特別使源自共軛二烯系不飽和化合物之單體單元導入於鹼可溶性樹脂中，俾可得到本發明之效果之一的具有高收縮率與高彈性回復率之樹脂。又，藉由組合共軛二烯系不飽和化合物與共軛二烯系不飽和化合物以外之自由基聚合性不飽和化合物，可調節製造樹脂時之聚合聚合速度，進一步亦容易控制分子量。

源自[A](a)所示之鹼可溶性樹脂中占有的不飽和羧酸之單體單元，一般係以樹脂之酸價成為 30 至 250mgKOH/g 之範圍的方式含有，其中，宜為以樹脂之酸價成為 40 至

150mgKOH/g 之範圍的方式含有。當酸價不足 30mgKOH/g 時，樹脂中之羧基的數目少，故例如對含有該樹脂之樹脂組成物實施光微影之鹼顯像處理時，因顯像性能差，故有產生顯像殘渣之問題點。另外，當酸價超過 250mgKOH/g 時，例如對含有該樹脂之樹脂組成物實施光微影之鹼顯像處理時，因鹼親和性非常高，側蝕刻量變大，產生與透明電極基板之密著性不充分之問題點。又，酸價以中和鹼可溶性樹脂 1g 所需之氫氧化鉀的毫克數表示，一般可使用氫氧化鉀水溶液或氫氧化鉀水溶液與乙醇等醇的混合溶液藉由滴定來求得。

又，源自[A](a)所示之鹼可溶性樹脂中占有的不飽和羧酸之單體單元，不僅為源自單羧酸之單體單元亦可為源自二羧酸之單體單元，分子量分別不同，故很難規定成為上述樹脂之酸價的範圍之重量%，但一般含有該單體單元 10 至 40 重量%，較佳含有 15 至 30 重量%。

又，源自[A](a)所示之鹼可溶性樹脂中占有的自由基聚合性不飽和化合物之單體單元，一般為 60 至 90 重量%，較佳為 70 至 85 重量%。

尤其為得到本發明之效果之一的具有高收縮率與高彈性回復率之樹脂係，宜使源自共軛二烯系不飽和化合物之單體單元於源自[A](a)所示之鹼可溶性樹脂中占有的自由基聚合性不飽和化合物之單體單元中，一般為 5 至 80 重量%，其中較佳含有 10 至 70 重量%，藉由使用如上述之組成的(a)所示之鹼可溶性樹脂，可更確實地發揮上述之效果。

[A](a)所示之鹼可溶性樹脂的重量平均分子量，由含有該鹼可溶性樹脂的本發明之負型感光性樹脂組成物的耐熱性、塗佈性、對溶劑之溶解性、在鹼顯像處理中對鹼顯像液的溶解性等觀點，較佳為 8000 至 50000，更較佳為 10000 至 30000。又，重量平均分子量係以凝膠滲透層析進行測定，標準聚苯乙烯換算之值。

構成本發明之組成物的 2 個鹼可溶性樹脂之另一成分之[A](b)所示之鹼可溶性樹脂，係可藉由使不飽和羧酸與含有環氧基之自由基聚合性不飽和化合物在適當的溶劑中使用適當的自由基起始劑而聚合來製造，對於後述之鹼顯像液具有適度的溶解性。

上述 [A](b)中的不飽和羧酸係可舉例如與前述[A](a)中的不飽和羧酸相同之化合物，又，較佳之羧酸係可舉例如與前述[A](a)中的較佳之不飽和羧酸相同之化合物，進一步較佳之羧酸係可舉例如與前述[A](a)中的更較佳之不飽和羧酸相同之化合物。此等不飽和羧酸係可單獨使用一種類者，亦可適當組合複數種而使用。又，此等不飽和羧酸係亦可使用與於上述[A](a)中之不飽和羧酸相同的化合物，亦可使用其他化合物。

上述含環氧基的自由基聚合性不飽和化合物，可舉例如(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-4,5-環氧基戊酯、(甲基)丙烯酸-5,6-環氧基己酯、(甲基)丙烯酸-6,7-環氧基庚酯等(甲基)丙烯酸環氧基烷酯；(甲基)丙烯酸酯-o-環氧基乙基苯基酯、(甲

基）丙烯酸酯-m-環氧基乙基苯基酯、（甲基）丙烯酸酯-p-環氧基乙基苯基酯等（甲基）丙烯酸環氧基乙基苯基酯；（甲基）丙烯酸-o-縮水甘油基氧基苯基酯、（甲基）丙烯酸-m-縮水甘油基氧基苯基酯、（甲基）丙烯酸-p-縮水甘油基氧基苯基酯等（甲基）丙烯酸縮水甘油基氧基苯基酯；（甲基）丙烯酸甲基縮水甘油基醚、（甲基）丙烯酸乙基縮水甘油基醚、（甲基）丙烯酸正丙基縮水甘油基醚、（甲基）丙烯酸正丁基縮水甘油基醚、（甲基）丙烯酸正戊基縮水甘油基醚、（甲基）丙烯酸正己基縮水甘油基醚等（甲基）丙烯酸烷基縮水甘油基醚；（甲基）丙烯醯氧醋酸縮水甘油基酯、3-（甲基）丙烯醯氧基丙酸縮水甘油基酯、4-（甲基）丙烯醯氧基丁酸縮水甘油基酯、5-（甲基）丙烯醯氧基戊酸縮水甘油基酯、6-（甲基）丙烯醯氧基己酸縮水甘油基酯、7-（甲基）丙烯醯氧基庚酸縮水甘油基酯、8-（甲基）丙烯醯氧基辛酸縮水甘油基酯、10-（甲基）丙烯醯氧基癸酸縮水甘油基酯、12-（甲基）丙烯醯氧基月桂酸縮水甘油基酯等（甲基）丙烯醯氧基烷基羧酸縮水甘油基酯；o-（甲基）丙烯醯氧基安息香酸縮水甘油基酯、m-（甲基）丙烯醯氧基安息香酸縮水甘油基酯、p-（甲基）丙烯醯氧基安息香酸縮水甘油基酯、o-（甲基）丙烯醯氧基苯基醋酸縮水甘油基酯、m-（甲基）丙烯醯氧基苯基醋酸縮水甘油基酯、p-（甲基）丙烯醯氧基苯基醋酸縮水甘油基酯、3-[o-（甲基）丙烯醯氧基苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[m-（甲基）丙烯醯氧基苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[p-（甲基）丙烯醯氧基苯基]丙酸縮水甘油基酯等（甲基）

丙烯醯氧基苯基烷基羧酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基異酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基對酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基異酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基對酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基異酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基對酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基異酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基對酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基異酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基對酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基己基酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基己基異酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基己基對酞酸縮水甘油基酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基酞酸縮水甘油基酯；(甲基)丙烯醯氧基甲基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基己基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基-1,2,3,6-四氫酞酸縮水甘油基酯；(甲基)丙烯醯氧基甲基丙二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基丙二酸

縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基丙二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基丙二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基丙二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基丙二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基琥珀酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基琥珀酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基琥珀酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基琥珀酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基琥珀酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基戊二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基戊二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基戊二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基戊二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基戊二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基戊二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基己二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基己二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基己二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基己二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基己二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基己二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基辛二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基辛二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基辛二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基辛二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基辛二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基辛二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基癸二酸縮水

甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基癸二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丙基癸二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正丁基癸二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正戊基癸二酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯醯氧基正己基癸二酸單酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基二羧酸縮水甘油基酯；o-乙烯基苯基甲基縮水甘油基醚、m-乙烯基苯基甲基縮水甘油基醚、p-乙烯基苯基甲基縮水甘油基醚、2-(o-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚、2-(m-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚、2-(p-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚、3-(o-乙烯基苯基)丙基縮水甘油基醚、3-(m-乙烯基苯基)丙基縮水甘油基醚、3-(p-乙烯基苯基)丙基縮水甘油基醚、4-(o-乙烯基苯基)丁基縮水甘油基醚、4-(m-乙烯基苯基)丁基縮水甘油基醚、4-(p-乙烯基苯基)丁基縮水甘油基醚等乙烯基苯基烷基縮水甘油基醚；o-乙烯基苯基甲基氧基乙基環氧乙烷、m-乙烯基苯基甲基氧基乙基環氧乙烷、p-乙烯基苯基甲基氧基乙基環氧乙烷、2-(o-乙烯基苯基)乙基氧基乙基環氧乙烷、2-(m-乙烯基苯基)乙基氧基乙基環氧乙烷、2-(p-乙烯基苯基)乙基氧基乙基環氧乙烷、3-(o-乙烯基苯基)丙基氧基乙基環氧乙烷、3-(m-乙烯基苯基)丙基氧基乙基環氧乙烷、3-(p-乙烯基苯基)丙基氧基乙基環氧乙烷、4-(o-乙烯基苯基)丁基氧基乙基環氧乙烷、4-(m-乙烯基苯基)丁基氧基乙基環氧乙烷、4-(p-乙烯基苯基)丁基氧基乙基環氧乙烷、o-乙烯基苯基甲基氧基-正丙基環氧乙烷、m-乙烯基苯基甲基氧基-正丙基環氧乙烷、p-乙烯基苯基甲基

氧基-正丙基環氧乙烷、2-(o-乙烯基苯基)乙基氧基-正丙基環氧乙烷、2-(m-乙烯基苯基)乙基氧基-正丙基環氧乙烷、2-(p-乙烯基苯基)乙基氧基-正丙基環氧乙烷、3-(o-乙烯基苯基)丙基氧基-正丙基環氧乙烷、3-(m-乙烯基苯基)丙基氧基-正丙基環氧乙烷、3-(p-乙烯基苯基)丙基氧基-正丙基環氧乙烷、4-(o-乙烯基苯基)丁基氧基-正丙基環氧乙烷、4-(m-乙烯基苯基)丁基氧基-正丙基環氧乙烷、4-(p-乙烯基苯基)丁基氧基-正丙基環氧乙烷、o-乙烯基苯基甲基氧基-正丁基環氧乙烷、m-乙烯基苯基甲基氧基-正丁基環氧乙烷、p-乙烯基苯基甲基氧基-正丁基環氧乙烷、2-(o-乙烯基苯基)乙基氧基-正丁基環氧乙烷、2-(m-乙烯基苯基)乙基氧基-正丁基環氧乙烷、2-(p-乙烯基苯基)乙基氧基-正丁基環氧乙烷、3-(o-乙烯基苯基)丙基氧基-正丁基環氧乙烷、3-(m-乙烯基苯基)丙基氧基-正丁基環氧乙烷、3-(p-乙烯基苯基)丙基氧基-正丁基環氧乙烷、4-(o-乙烯基苯基)丁基氧基-正丁基環氧乙烷、4-(m-乙烯基苯基)丁基氧基-正丙基環氧乙烷、4-(p-乙烯基苯基)丁基氧基-正丙基環氧乙烷等之乙烯基苯基烷基氧基烷基環氧乙烷；o-乙烯基安息香酸縮水甘油基酯、m-乙烯基安息香酸縮水甘油基酯、p-乙烯基安息香酸縮水甘油基酯、o-乙烯基苯基醋酸縮水甘油基酯、m-乙烯基苯基醋酸縮水甘油基酯、p-乙烯基苯基醋酸縮水甘油基酯、3-(o-乙烯基苯基)丙酸縮水甘油基酯、3-(m-乙烯基苯基)丙酸縮水甘油基酯、3-(p-乙烯基苯基)丙酸縮水甘油基酯、4-(o-乙烯基苯基)丁酸縮水甘油基

酯、4-(m-乙烯基苯基)丁酸縮水甘油基酯、4-(p-乙烯基苯基)丁酸縮水甘油基酯等乙烯基苯基烷基羧酸縮水甘油基酯；o-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、o-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、o-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、m-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、m-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、m-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、p-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、p-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、p-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)安息香酸縮水甘油基酯、o-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、o-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、o-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、m-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、m-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、m-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、p-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、p-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、p-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基醋酸縮水甘油基酯、3-[o-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[o-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[o-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[m-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[m-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[m-(p-乙烯基苯甲

醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[p-(o-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[p-(m-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯、3-[p-(p-乙烯基苯甲醯基氧基)苯基]丙酸縮水甘油基酯等乙烯基苯甲醯基氧基苯基烷基羧酸縮水甘油基酯等，其中，較佳為(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯；(甲基)丙烯酸-3,4-環氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-4,5-環氧基戊酯、(甲基)丙烯酸-5,6-環氧基己酯、(甲基)丙烯酸-6,7-環氧基庚酯等(甲基)丙烯酸環氧基烷酯；(甲基)丙烯酸甲基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸乙基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸正丙基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸正丁基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸正戊基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸正己基縮水甘油基醚等(甲基)丙烯酸烷基縮水甘油基醚；o-乙烯基苯基甲基縮水甘油基醚、m-乙烯基苯基甲基縮水甘油基醚 p-乙烯基苯基甲基縮水甘油基醚、2-(o-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚、2-(m-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚、2-(p-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚、3-(o-乙烯基苯基)丙基縮水甘油基醚、3-(m-乙烯基苯基)丙基縮水甘油基醚、3-(p-乙烯基苯基)丙基縮水甘油基醚、4-(o-乙烯基苯基)丁基縮水甘油基醚、4-(m-乙烯基苯基)丁基縮水甘油基醚、4-(p-乙烯基苯基)丁基縮水甘油基醚等乙烯基苯基烷基縮水甘油基醚，其中，更較佳為甲基丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸乙基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸正丁基縮水甘油基醚、2-(p-乙烯基苯基)乙基縮水甘油基醚。此等之含有環氧基的自由基聚合

性不飽和化合物，可單獨使用一種，亦可適當組合複數種而使用。

源自以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂中占有的不飽和羧酸之單體單元，一般係以樹脂之酸價成為30至250mgKOH/g之範圍的方式含有，其中，較佳以樹脂之酸價成為40至150mgKOH/g之範圍的方式含有。當酸價不足30mgKOH/g時，在樹脂中之羧基的數目少，例如對含有該樹脂之樹脂組成物實施光微影之鹼顯像處理時，因顯像性能差，故有產生顯像殘渣之問題。另外，若酸價超過250mgKOH/g，例如對保存該樹脂之情形，保存安定性降低，對含有該樹脂之樹脂組成物實施光微影之鹼顯像處理時，很難控制鹼顯像速度，難以確保對基板之密著性，而產生圖案之忠實度減少之問題點。

又，源自以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂中占有的不飽和羧酸之單體單元，不僅可為源自單羧酸之單體單元亦可為源自二羧酸之單體單元，而由於分子量分別不同，故很難規定成為上述樹脂之酸價的範圍之重量%，但一般含有該單體單元5至40重量%，較佳含有10至30重量%。

源自以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂中占有的含有環氧基的自由基聚合性不飽和化合物之單體單元，一般為60至95重量%，較佳為70至90重量%。

以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂的重量平均分子量，從含有該鹼可溶性樹脂之負型感光性樹脂組成物的耐熱性、塗佈性、對溶劑之溶解性，在鹼顯像處理中對顯像液的溶

解性等觀點而言，較佳為 8000 至 50000，更較佳為 10000 至 30000。

以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂係由自以往所謂可能進行凝膠化之源自不飽和羧酸的單體單元與源自含有環氧基的自由基聚合性不飽和化合物的單體單元所成的鹼可溶性樹脂，但依選擇聚合時之條件，可判別可不凝膠化而聚合，因此，可實現以[A](a)及(b)所示之樹脂以及鹼可溶性高的樹脂，甚至，可實現顯像性優異之樹脂組成物。進一步，以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂中的源自含有環氧基的自由基聚合性不飽和化合物之單體單元，從必要之各物性而言，即使為鹼可溶性低，分子量高之源自含有環氧基的自由基聚合性不飽和化合物者，樹脂本身因含有源自不飽和羧酸之單體單元，故亦可為具有高的鹼顯現性能者。

以[A](a)所示之鹼可溶性樹脂與以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂之調配比率一般係(a)/(b)=20/80 至 80/20 重量%，較佳係(a)/(b)= 40/60 至 60/40 重量%。以(a)所示之鹼可溶性樹脂之比率若超過 80 重量%，相對地以(b)所示之鹼可溶性樹脂之比率減少，有無法期待存在於以(a)所示之鹼可溶性樹脂中之羧基、與存在於以(b)所示之鹼可溶性樹脂中之環氧基之反應之問題點。另外，以(b)所示之鹼可溶性樹脂之比率若超過 80 重量%，相對地以(a)所示之鹼可溶性樹脂之比率減少，例如有很難得到本發明效果之一之具有高的收縮率與高的彈性回復率之樹脂等的問題點。

於以前述之[A](a)所示之鹼可溶性樹脂中，存在有羧

基，另外於以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂中，存在有環氧基，故使(a)及(b)之鹼可溶性樹脂的溶液塗佈於例如玻璃基板，加熱而形成薄膜之後，容易地使羧基與環氧基反應而交聯，可形成硬度高之耐熱性的硬化膜。又，(a)及(b)之鹼可溶性樹脂因存在有羧基，故(a)、(b)之樹脂均具有高的鹼顯像性能，故對於鹼顯像液之溶解性良好且不產生顯像殘渣。進一步，於源自於[A](a)中之自由基聚合性不飽和化合物之單體單元，藉由使用源自共軛二烯系不飽和化合物之單體單元，使交聯化後之樹脂係成為具有高的收縮率與高的彈性回復率者。

在上述已少許敘述，但以[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂係以常用方法使例如構成各別樹脂的單體單元，若需要而溶解於適當的有機溶劑中，然後於此溶液中添加溶液聚合用之自由基起始劑後，該自由基起始劑加溫至產生自由基之溫度以上，其後，可一邊考慮聚合熱而調控溫度，一邊反應(溶液聚合)來製造。又，預先使自由基起始劑溶解於適當的有機溶劑中，使此溶液加溫至自由基起始劑產生自由基之溫度以上後，再使混合有構成樹脂之單體的混合物以一定的速度徐緩地添加而反應(溶液聚合)，亦可製造鹼可溶性樹脂，進一步地，預先使自由基起始劑溶解於適當的有機溶劑中，使此溶液加溫至自由基起始劑產生自由基之溫度以上後，再一邊考慮各單體之自由基反應性，一邊使構成樹脂之單體分別改變添加速度而徐緩地添加而反應(溶液聚合)，亦可製造鹼可溶性樹脂。

上述有機溶劑具體上係可舉例如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單正丙基醚、乙二醇單正丁基醚等乙二醇單烷基醚；乙二醇二甲基醚、乙二醇乙基甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二正丙基醚、乙二醇二正丁基醚等乙二醇二烷基醚；丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單正丙基醚、丙二醇單正丁基醚等丙二醇單烷基醚；丙二醇二甲基醚、丙二醇乙基甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二正丙基醚、丙二醇二正丁基醚等丙二醇二烷基醚；二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單正丙基醚、二乙二醇單正丁基醚等之二乙二醇單烷基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚等二乙二醇二烷基醚；二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚等二丙二醇單烷基醚；二丙二醇二甲基醚、二丙二醇乙基甲基醚、二丙二醇二乙基醚等二丙二醇二烷基醚；乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單正丙基醚乙酸酯、乙二醇單正丁基醚乙酸酯等乙二醇單烷基醚乙酸酯；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單正丙基醚乙酸酯、丙二醇單正丁基醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯；二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯等二乙二醇單烷基醚乙酸酯；甲氧基醋酸甲酯、乙氧基醋酸甲酯、正丙氧基醋酸甲酯、正丁氧基醋酸甲酯、甲氧基醋酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、正丙氧基醋酸乙酯、正丁氧基醋酸乙酯、甲氧基醋酸正丙酯、乙氧基醋酸正丙酯、正丙氧基醋酸正丙酯、正

丁氧基醋酸正丙酯、甲氧基醋酸正丁酯、乙氧基醋酸正丁酯、正丙氧基醋酸正丁酯、正丁氧基醋酸正丁酯等烷氧基醋酸烷酯；3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-正丙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-正丙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸正丙酯、3-乙氧基丙酸正丙酯、3-正丙氧基丙酸正丙酯等 3-烷氧基丙酸烷酯；羥基醋酸甲酯、羥基醋酸乙酯、羥基醋酸正丙酯等羥基醋酸烷酯；3-羥基丙酸甲酯、3-羥基丙乙酯、3-羥基丙酸正丙酯等 3-羥基丙酸烷酯；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯等乳酸烷酯；2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、2-羥基異丁酸正丙酯等 2-羥基異丁酸烷酯；乙二醇二乙酸酯、丙二酸二乙酸酯等烷二醇二乙酸酯；3-甲氧基丙醇、3-乙氧基丙醇、3-正丙氧基丙醇等 3-烷氧基丙醇；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二正丙酯等丙二酸二烷酯；琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二正丙酯等琥珀酸二烷酯等，其中，較佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單正丙基醚乙酸酯、丙二醇單正丁基醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二乙基醚等二乙二醇二烷基醚；二丙二醇二甲基醚、二丙二醇乙基甲基醚、二丙二醇二乙基醚等二丙二醇二烷基醚；其中更較佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二丙二醇二甲基醚。關於此等有機溶劑，考慮所得到之鹼可溶性樹脂對該溶劑之溶解性、聚

合時對該溶劑的鏈移動常數、長期保存安定性等，可單獨使用一種或適當混合複數種而使用。又，此等有機溶劑的使用量無特別限定，但一般相對於[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂100重量份，為100至400重量份。

就上述溶液聚合用之自由基起始劑而言，具體上係可舉例如 2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲基酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-(1-羥基丁基))丙醯胺]等偶氮化合物；1,1-二(過氧化第三丁基)環己烷、1,1-二(過氧化第三丁基)-2-甲基環己烷、1,1-二(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、氫異丙苯過氧化物、2,2-二(過氧化第三丁基)丁烷、二月桂醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、苯甲醯基-m-甲基苯甲醯基過氧化物、過氧化第三丁基-2-乙基己酸酯、過氧化第三己基-2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化-2-乙基己酸酯等有機過氧化物等，其中，較佳為 2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲基酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、

2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-(1-羥基丁基))丙醯胺]等偶氮化合物，更較佳為 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)。此等自由基起始劑可單獨使用一種類或適當混合複數種而使用，考量聚合起始時之溫度或鹼可溶性樹脂之重量平均分子量，而調控其種類或添加量即可。又，此等自由基起始劑只要適當使用市售者即可。

製造以[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂時，除上述有機溶劑及自由基起始劑之外，為調控鹼可溶性樹脂的重量平均分子量，亦可添加分子量調節劑。分子量調節劑具體上可舉例如正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二碳烷基硫醇、第三-十二碳烷基硫醇等硫醇類；二硫化二甲基黃酸酯、二硫化二異丙基黃酸酯等黃原酸酯類；萜品二烯等萜烯系烴；α-甲基苯乙烯二聚體等，其中較佳為正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二碳烷基硫醇、第三-十二碳烷基硫醇等硫醇類；α-甲基苯乙烯二聚體，其中更較佳為第三-十二碳烷基硫醇、α-甲基苯乙烯二聚體等。此等分子量調節劑可單獨使用一種類或適當混合複數種而使用。此等分子量調節劑的使用量係並無特別限定。又，此等分子量調節劑只要適當使用市售者即可。

藉由上述之溶液聚合，製造以[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂時之反應(溶液聚合)溫度係依所希望之鹼可溶性樹脂的重量平均分子量、所使用之自由基起始劑的種類或添加量、分子量調節劑之有無或其添加量而改變，故很難

一概而論，但一般只要從 0 至 100℃之溫度範圍適當選擇較佳的溫度即可。

即使在[A]之鹼可溶性樹脂中，以[A](a)所示之鹼可溶性樹脂係亦可依公知之乳化聚合來製造。具體上，係例如於水中加入乳化劑、乳化聚合用之自由基起始劑、依需要之分子量調節劑後，於此溶液中一次加入混合有不飽和羧酸及自由基聚合性不飽和化合物之混合物，或徐緩地添加，在適當的溫度下反應(乳化聚合)，俾可製造以[A](a)所示之鹼可溶性樹脂。

上述乳化劑具體上可舉例如月桂酸鈉、月桂酸鉀、油酸鈉、油酸鉀、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀等烷基羧酸鹽；月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸鉀、月桂基硫酸銨等烷基硫酸鹽；十二碳烷基苯磺酸鈉等烷基苯磺酸鹽；不均化松香酸鉀等。此等乳化劑可單獨使用一種類或適當混合複數種而使用。此等乳化劑的使用量係並無特別限定。又，此等乳化劑只要適當使用市售者即可。

上述乳化聚合用的自由基起始劑，具體上可舉例如過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽；2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙醯脒)二鹽酸鹽等偶氮化合物；甲醯基過氧化物、乙醯基過氧化物、月桂基過氧化物、氫異丙苯過氧化物等有機過氧化物；過氧化氫等。此等自由基起始劑可單獨使用一種類或適當混合複數種而使用，考量聚合起始時之溫度或鹼可溶性樹脂之重量平均分子量，只要調控其種類或添加量即可。又，此等自由基起始

劑只要適當使用市售者即可。

又，就降低乳化聚合時之反應溫度的目的，亦可使用例如過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽與氫異丙苯過氧化物、硫酸亞鐵等氧化劑與酸性亞硫酸鈉等還原劑組合之氧化還原系聚合起始劑。又，此等氧化還原系聚合起始劑係只要適宜使用市售者即可。

上述分子量調節劑可舉例如與可使用於前述溶液聚合時之分子量調節劑相同的化合物。此等分子量調節劑可單獨使用一種類或適當混合複數種而使用。此等分子量調節劑的使用量並無特別限定。

藉由上述之乳化聚合，製造以[A](a)所示之鹼可溶性樹脂時之反應(乳化聚合)溫度係依所希望之鹼可溶性樹脂的重量平均分子量、所使用之自由基起始劑的種類或添加量、分子量調節劑之有無或其添加量等而改變，故很難一概而論，但一般只要從 0 至 100℃之溫度範圍適當選擇較佳的溫度即可。

又，乳化聚合係在水性溶劑中乳化劑所形成之微胞中各別之單體參與聚合反應，故即使使用水性溶劑，實際狀態為塊狀聚合。因此，聚合率愈高，所生成之樹脂間交聯而凝膠化，使聚合率接近 100%，以碎粒狀取出樹脂時幾乎完全不溶於有機溶劑中之問題點仍存在。因此，為得到可溶於有機溶劑之樹脂，必須於一邊測定聚合率一邊於凝膠化之前停止反應。

從溶液聚合或乳化聚合後之反應液取出鹼可溶性樹脂

的方法，只要以公知之方法單離即可，具體上係藉由例如藉由水蒸氣蒸餾反應液以餾去未反應單體或溶劑等後，所得到之蒸氣殘渣(樹脂)進一步以例如甲醇、乙醇等醇系溶劑，正戊烷、正己烷等非極性溶劑，水等洗淨，然後進行減壓乾燥，或，使反應液滴下於例如甲醇、乙醇等醇系溶劑，正戊烷、正己烷等非極性溶劑等溶劑中，濾取以滴下所晶析之樹脂後，所得到之樹脂進一步以例如甲醇、乙醇等醇系溶劑，正戊烷、正己烷等非極性溶劑，水等洗淨，然後進行減壓乾燥，可單離鹼可溶性樹脂。

構成本發明組成物之以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯，係具有可藉光照射而聚合之2個以上的乙烯性不飽和雙鍵之(甲基)丙烯酸酯，具體上，可舉例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯；丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯；1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯；新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯類；雙酚A二(甲基)丙烯酸酯{2,2-雙[4-(甲基)丙烯醯氧基苯基]丙烷}、環氧乙烷改質雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚A二(甲基)丙烯酸酯等雙酚A二(甲基)丙烯酸酯類；甘油三

(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質甘油三(甲基)丙烯酸酯等甘油三(甲基)丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯；三[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]三聚異氰酸酯、三[3-(甲基)丙烯醯氧基丙基]三聚異氰酸酯等三[(甲基)丙烯醯氧烷基]三聚異氰酸酯；二(三羥甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質二(三羥甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯等二(三羥甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯類；季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯類；二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯類等。此等多官能(甲基)丙烯酸酯係可依本發明之樹脂組成物的性能而單獨使用一種類者，亦可適當組合複數種而使用。

以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯的角色，主要係調控使用本發明之樹脂組成物而實施光微影時之感光速度；與調控多官能性(甲基)丙烯酸酯中存在之2個以上的丙烯醯基之鏈間距離(長度)而具有相互貫通(inter-penetrate)構造之樹脂的機械強度、收縮率等特性。亦即，第1個角色之調控感光速度，於光微影時以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯，藉由構成本發明組成物之以[C]所示

之光聚合起始劑產生之自由基而調控受到自由基連鎖反應而聚合時之聚合速度，第2個角色之調控機械強度、收縮率等特性，係藉由引起後述之鹼可溶性樹脂間的熱高分子反應之後烘烤而鹼可溶性樹脂間為3次元交聯，形成相互貫通構造，而調控其構造體之機械強度、收縮率等特性。

以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯的添加量，相對於以[A](a)所示之鹼可溶性樹脂與以[A](b)所示之鹼可溶性樹脂之合計量100重量份，一般為30至120重量份，較佳為50至120重量份。不足30重量份時，於構成本發明之組成物之以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯中存在之丙烯醯基的濃度相對地降低，故前述的自由基連鎖反應的速度變慢，感度不提高，而無法充分賦予鹼顯像處理時之曝光部、未曝光部之溶解速度差，故有很難得到目的之間隔件的問題點。另外，若超過120重量份，感度變高，但與鹼可溶性樹脂比較為分子量小之多官能性(甲基)丙烯酸酯過度聚合(硬化)，故有很難得到本發明目的之一之具有高收縮率與高彈性回復率的間隔件之問題點。又，以此等之[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯係只要適宜使用市售者即可。

構成本發明組成物之以[C]所示之光聚合起始劑，係藉光照射而產生自由基，可引起以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯中的乙烯性不飽和雙鍵之聚合反應的光自由基起始劑，具體上可舉例如二苯甲酮、2,2'-二氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、2-苯甲醯基安息香酸、4-苯甲醯基安

息香酸、2-苯甲醯基安息香酸甲酯、4-苯甲醯基安息香酸甲酯等二苯甲酮類；苯偶因、苯偶因甲基醚、苯偶因乙基醚、苯偶因-正丙基醚、苯偶因異丙基醚、苯偶因-正丁基醚、苯偶因異丁基醚等苯偶因類；2,2-二乙氧基乙醯苯、2,2-二正丁氧基乙醯苯、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯等乙醯苯類；1-羥基己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基丙烷]-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苯甲基]苯基丙烷}-1-酮等α-羥基酮類；2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-(N,N-二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮、2-(N,N-二甲基胺基)-2-(4-甲基苯甲基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮等烷基苯酮類；2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪等三嗪類；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷氧化物等之醯基磷氧化物類、1,2-辛烷二酮-1-[4-(苯基硫基)-2-(2-苯甲醯基肟)]、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-雙咪唑等，其中較佳為2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-(N,N-二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮、2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三

嗪。此等光聚合起始劑係只要符合在光微影使用之曝光機器的燈光之發光光譜而選擇即可，可單獨使用一種類或適當組合複數種而使用。又，燈光之發光光譜的譜峯有幾個時，若配合其譜峯而組合複數種光聚合起始劑而使用，則可提高感光速度。

以[C]所示之光聚合起始劑的添加量，相對於以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯100重量份，一般為0.5至50重量份，較佳為1至30重量份。不足0.5重量份時，在光微影之曝光時無法產生充分量的自由基，故無法充分引起構成本發明組成物之以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯的聚合硬化，結果，有很難得到目的之間隔件的問題點。另外，若超過50重量份，於曝光時產生之自由基會引起再結合或不均化停止反應，僅無法有效率地引起聚合(硬化)，或，視情形而該光聚合起始劑於鹼顯像處理時析出於顯像液中，其所析出之聚合起始劑再附著於基板，或在後烘烤時在加熱機器中昇華而附著於器壁，有其成為異物而污染基板之問題點。又，以此等之以[C]所示的光聚合起始劑係只要適當使用市售者即可。

又，依需要而以上述之[C]所示之光聚合起始劑，進一步組合增感劑，亦可得到高感度的樹脂組成物。增感劑可舉例如 4,4'-雙(N,N-二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(N,N-二乙基胺基)二苯甲酮等烷基取代二胺基二苯甲酮；4-(N,N-二甲基胺基)安息香酸甲酯、4-(N,N-二甲基胺基)安息香酸乙酯、4-(N,N-二甲基胺基)安息香酸異戊酯等

N,N-二烷基胺基安息香酸烷酯等。此等增感劑可單獨使用一種類或適當組合複數種而使用。又，此等增感劑係只要適當使用市售者即可。

本發明之樹脂組成物係只要可藉由均一地混合前述之[A]、[B]及[C]成分而調製即可，可以溶解於適當溶劑的溶液之形式提供使用。

於上述樹脂組成物之調製所使用的溶劑係只要可均一地溶解前述之[A]、[B]及[C]之成分，不與各成分反應者即可，具體上可舉例如與以前述之[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂製造時所使用之有機溶劑相同的溶劑。又，此等之溶解可單獨使用一種類或適當組合複數種而使用。又，此等溶解係只要適當使用市售者即可。

在本發明之樹脂組成物中係在無損本發明之目的的範圍，依需要而亦可進一步含有前述之[A]、[B]及[C]成分以外之其他的成分。

其他之成分係可舉例如使本發明之樹脂組成物塗佈於玻璃基板或透明電極基板，藉光微影，形成特定之圖案而產生之特定圖案的塗膜與基板之密著性，用以強化其密著性之密著助劑。如此之密著助劑宜可舉例如矽烷偶合劑。具體上可舉例如 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧

基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、對苯乙烯基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、三氟丙基三乙氧基矽烷等。此等密著助劑可單獨使用一種類亦可適當組合複數種而使用。密著助劑之添加量，相對於以[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂 100 重量份，一般為 20 重量份以下，較佳為 10 重量份以下。若超過 20 重量份，例如有易產生顯像殘渣之問題點。

又，就其他之成分而言，可舉例如用以提昇塗佈性之界面活性劑。亦即，當塗佈本發明之樹脂組成物時，例如以旋塗法之塗佈產生條紋狀而於表面造成條狀之凹凸情形，或產生所謂梨皮或橘皮之表面的微妙凹凸之情形，或藉由使用表面張力高的組成物之溶液，而受塗佈殘留或在基板周邊部之返液現象於基板端部周邊不形成薄膜時，以降低組成物之表面張力之目的，添加界面活性劑。又，添

加界面活性劑之上述目的係僅為一個例而已，就其他之目的亦可添加界面活性劑。如此界面活性劑係只要直接使用市售者即可，其市售品可舉例如 Megafack F-173、Megafack F-443、Megafack F-445、Megafack F-470、Megafack F-475、Megafack F-479、Megafack F-483(大日本油墨化學工業公司製)、Fluorad F-430、Fluorad F-431、Fluorad F-4430(住友 3M 公司製)、Eftop EF-351、Eftop EF-352、Eftop EF-801、Eftop EF-802、Eftop EF-601(JEMCO 公司製)、Futagent 250、Futagent 251、Futagent 222F2、Futagent FTX-218(Neos 公司製)、Saflon S-381、Saflon S-383、Saflon S-393、Saflon S-101、Saflon KH-40(Semi Chemical 公司製)等氟系界面活性劑；SH-28PA、SH-190、SH-193(Toray Silicone 公司製)等聚矽氧系界面活性劑等。此等之界面活性劑係可單獨使用一種類亦可適當組合複數種而使用。界面活性劑之添加量，相對於以[A](a)及(b)所示之鹼可溶性樹脂 100 重量份，一般為 10 重量份以下，較佳為 5 重量份以下。若超過 10 重量份，例如有塗佈時易產生膜粗糙之問題點。

如此做法所調製之本發明的樹脂組成物之溶液係作為目的之薄膜成為以特定方法製作之固形分濃度的方式調整[A]、[B]及[C]成分之濃度後，塗佈於基板表面。又，調整至該濃度之樹脂組成物的溶液亦可進一步地以一般具有 0.1 至 0.45μm 之孔徑的過濾膜過濾後供給使用。又，以前述之溶液聚合製造以[A]所示之鹼可溶性樹脂時，亦可不

從聚合後之溶液單離樹脂，而於此溶液中進一步加入以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯與以[C]所示之光聚合起始劑，而與上述同樣地調整濃度後，塗佈於基板表面，又當然亦可於此溶液中添加密著助劑、界面活性劑等其他成分，或使溶液與上述同樣地以過濾膜進行過濾後使用。

本發明之間隔件係使前述濃度經調整的本發明樹脂組成物的溶液，塗佈於特定基板形成薄膜，然後，進行預烘烤而除去溶劑後，藉由具有特定之圖案的光罩而照射光(輻射線)，進一步以鹼顯像液進行顯像而形成圖案，而以水流等洗淨(Rinse)後，進行後烘烤來製作。

上述之塗佈係只要以公知之方法來實施即可，具體上可舉例如旋塗法、輥塗法、刮塗法、浸漬法等。又，塗佈後進行之預烘烤係對於塗膜而在潔淨烘箱等加熱機器中吹出加熱乾燥風，或使基板載置於加熱板上而加熱來實施。預烘烤時之潔淨烘箱等加熱機器所產生之加熱乾燥溫度或加熱板之加熱溫度係依構成[A]、[B]及[C]之各成分的單體單元或化合物的種類、或各成分之調配比率而異，故不能一概而論，但一般為 70 至 100℃，較佳係 80 至 90℃之溫度範圍，潔淨烘箱時係 10 至 30 分鐘，加熱板時係從 3 至 5 分鐘之加熱時間，只要適當選擇所希望的溫度範圍與加熱時間即可。又，加熱溫度可保持於一定，亦可階段性地上昇。

於上述顯像時所使用之鹼顯像液係可舉例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀等無機鹼類，氫氧化四甲

基銨、氫氧化四乙基銨、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺等有機鹼類的水溶液等。又，上述鹼水溶液的濃度一般為 0.01 至 5 重量%，較佳為 0.05 至 2.5 重量%。又，於上述之鹼水溶液中亦可使用具有促進顯像殘渣之除去作用的非離子性界面活性劑等界面活性劑、或適當添加甲醇、乙醇等水溶性有機溶劑者作為鹼顯像液。進一步，顯像方法係可為浸漬法、噴灑法、噴塗法等任一方法，顯像時間一般為 30 至 60 秒。另外，顯像後進行之洗淨(Rinse)係有水洗於顯像除不盡之不需要部分，同時有除去附著於塗膜上之鹼顯像液的效果，其洗淨時間一般為 30 至 150 秒。

上述之後烘烤一般係對於形成圖案之塗膜在潔淨烘箱等加熱機器中吹出加熱乾燥風來實施。後烘烤時之加熱溫度一般為在 150 至 230℃加熱 30 至 60 分鐘。上面已稍微敘述，但此後烘烤係在於藉由以高溫加熱，除去溶劑與水分，同時並引起以[A]所示之鹼可溶性樹脂間的熱高分子反應，亦即鹼可溶性樹脂中之羧基與環氧基之反應，同時地引起以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯的未反應之交聯，而得到更 3 次元交聯之塗膜，所謂間隔件。藉此，所得到之間隔件係機械性強度、收縮率、耐熱性、耐溶劑性等特性提高。

本發明之液晶顯示裝置之特徵在於具備從前述之本發明的樹脂組成物所製作之間隔件，以下說明有關該液晶顯示裝置之製造方法。首先最初例如於濾色膜上之層合有鋁

錫氧化物(ITO)等透明電極之玻璃基板的透明電極表面，依據前述之間隔件的製作方法，塗佈本發明之樹脂組成物的溶液而形成目的之厚度的薄膜。然後，透過區隔成具有 5 μm×5 μm 至 15 μm ×15 μm 的透光部的圖案之光罩而照射光(輻射線)，與前述之間隔件的製作方法同樣地以鹼顯像液進行顯像，洗淨後，進行後烘烤，以製作間隔件。如此做法所得到之上述基板表面塗佈配向膜而煅燒後，實施摩擦處理，俾得到層合有配向膜之基板。進一步，於層合有此配向膜之基板的外緣塗佈液晶密封材料、即所謂之密封劑後，使該基板與層合有配向膜之另一基板以配向膜表面相對之方式貼合而壓接。最後，從液晶注入口於基板間注入液晶，並藉由密封注入口，而製造液晶顯示裝置。如此，可得到不會有因含有配向膜材料之高極性溶劑的彈起等造成之塗佈不良、且組入具有高收縮率與高彈性回復率之間隔件的液晶顯示裝置。

上述液晶顯示裝置的製造所使用的配向膜、液晶密封材料(密封劑)及液晶係一般只要為在此領域中所使用的化合物或組成物即可，並無特別限定，而其塗佈方法或注入方法亦無特別限定。又，在上述製造方法中，亦可使間隔件製作於在濾色器上依序層合透明電極及配向膜之玻璃基板表面。又，亦可於層合配向膜之基板的外緣，塗佈密封劑，於此基板上先散布液晶後，貼合 TFT 基板與基板間而進行密封，俾製造液晶顯示裝置。

在上述液晶顯示裝置之製造的間隔件之高度係依液晶

顯示裝置之模式而改變，但考量應答速度，一般為 3 至 5 μm。又，該間隔件之形狀係一般只要為在此領域中所使用之間隔件的形狀即可，無特別限定，但從正上方看時，較佳係正方形、長方形、圓形、橢圓形，為長方形、橢圓形時，長軸方向宜為與摩擦方向水平或正交，從正橫向觀看時宜為正方形、長方形、梯形，其中宜為梯形。又，梯形上部的角可為圓形，梯形下部亦可為拖尾狀。關於梯形之形狀，當在該間隔件上層合配向膜而實施摩擦處理時，在均一地層合配向膜之際、或實施均一地摩擦處理之際，係特別有效。

在以上之說明中，敘述有關使用本發明之樹脂組成物作為間隔件製作用的感光性材料時之詳細具體例，本發明之樹脂組成物係亦可使用來作為絕緣膜或被覆膜用的材料。

實施例

以下，依據實施例及比較例而具體地說明本發明，但本發明係不因此等之例而有任何限定。又，所得到之樹脂的重量平均分子量係採取少量聚合後之溶液，使用 GPC(凝膠滲透層析分析)而測定之聚苯乙烯換算分子量。

合成例 1　鹼可溶性樹脂(a)-1 之合成

於具備冷卻管、溫度計及攪拌機之燒瓶中，饋入丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)110 g、苯乙烯 5 g、(甲基)丙烯酸二環戊烷基酯 34 g、甲基丙烯酸酯 8 g 及丁二烯 5 g。然後，徐緩地開始攪拌，同時並加入 2,2'-偶氮雙(2,4-二

甲基戊腈)(ADMVN)3 g。進一步昇溫該溶液為 70℃，保持此溫度 3 小時而聚合，得到含固形分濃度為 33.3 重量%之鹼可溶性樹脂(a)-1 之溶液。 所得到之鹼可溶性樹脂(a)-1 的酸價為 94.8 mgKOH/g，其重量平均分子量為 8500。

合成例 2 至 13 鹼可溶性樹脂(a)-2 至(a)-13 之合成

在合成例 2 至 13 中，除了以表 1 所示之量饋入如表 1 所示之各成分及溶劑以外，其餘係與合成例 1 同樣方式，而得到含有樹脂(a)-2 至(a)-13 之溶液。其結果與樹脂(a)-1 之結果一併表示於表 1 中。又，表 1 中之數值只要無特別記載，全部表示重量份。

[表 1]

合成例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
鹼可溶性樹脂	(a)-1	(a)-2	(a)-3	(a)-4	(a)-5	(a)-6	(a)-7	(a)-8	(a)-9	(a)-10	(a)-11	(a)-12	(a)-13
甲基丙烯酸	8	8	12	12	12	8	12	10	6	12	8	8	8
丁二烯	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	15	15
苯乙烯	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4.7	4.4	4.4
甲基丙烯酸二環戊烷基酯	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	31.9	29.8	29.8
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)	3	1	1	1	0.7	1.5	1.5	1.7	1.5	1	1	1	1
丙二醇單甲基醚乙酸酯	110					110	110	110	110				
二乙二醇二甲基醚		110	110	110	110								110
二丙二醇二甲基醚										110	110	110	
固形分濃度(重量%)	33.3	32.5	34.1	34.1	34.1	32.7	34.3	33.6	31.9	34.1	34.1	36.1	34.6
酸價(mgKOH/g)	94.8	98.4	137.2	137.2	137.2	97.5	136.0	117.0	75.9	137.2	137.2	125.9	89.7
重量平均分子量($\times 10^4$)	0.85	1.38	1.56	1.60	1.79	1.37	1.69	1.38	1.11	1.49	1.68	1.70	1.15

合成例 14　鹼可溶性樹脂(b)-1 之合成

於具備冷卻管、溫度計及攪拌機之燒瓶中，饋入丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)110 g、甲基丙烯酸縮水甘油基酯 40 g 及甲基丙烯酸 8 g。然後，徐緩地開始攪拌，同時並加入 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(ADMVN)3 g。進一步昇溫該溶液為 70℃，保持此溫度 3 小時而聚合，得到含固形分濃度為 34.1 重量%之鹼可溶性樹脂(b)-1 之溶液。所得到之鹼可溶性樹脂(b)-1 的酸價為 91.5 mgKOH/g，其重量平均分子量為 11300。

合成例 15 至 26　鹼可溶性樹脂(b)-2 至(a)-13 之合成

在合成例 15 至 26 中，除了以表 2 所示之量饋入如表 2 所示之各成分及溶劑，在 70℃保持 5 小時而聚合以外，其餘係與合成例 14 同樣方式，而得到含有樹脂(b)-2 至(b)-13 之溶液。其結果與樹脂(b)-1 之結果一併表示於表 2 中。又，表 2 中之數值只要無特別記載，全部表示重量份。

[表 2]

合成例	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
鹼可溶性樹脂	(b)-1	(b)-2	(b)-3	(b)-4	(b)-5	(b)-6	(b)-7	(b)-8	(b)-9	(b)-10	(b)-11	(b)-12	(b)-13
甲基丙烯酸	8	8	4	4	4	8	4	6	10	4	8	8	8
甲基丙烯酸縮水甘油基酯	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	37.5	35	35
α-甲基苯乙烯二聚體							3	4	4				
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)	3	2	2	3	4	5	2.5	3	4.2	1	1	1	1
丙二醇單甲基醚乙酸酯	110					110	110	110	110				
二乙二醇二甲基醚		110	110	110	110								110
二丙二醇二甲基醚										110	110	110	
固形分濃度(重量%)	34.1	31.3	29.5	29.9	30.4	32.9	31.3	32.9	34.6	30.4	30.4	28.1	29.9
酸價(mgKOH/g)	91.5	104.3	56.7	55.5	54.3	96.6	52.1	72.4	112.0	54.3	54.3	60.6	110.9
重量平均分子量($\times 10^4$)	1.13	2.88	2.71	1.72	1.49	2.50	1.79	1.46	1.47	4.10	1.82	2.05	1.60

合成例 27　鹼可溶性樹脂(a)-14 之合成

於具備冷卻管、溫度計及攪拌機之燒瓶中，流入乾燥氮氣，以氮氣置換燒瓶內之空氣。於該燒瓶內加入丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)526 重量份。依序加入 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(ADMVN)11 重量份、甲基丙烯酸苯甲酯 79 重量份、甲基丙烯酸酯 53 重量份、甲基丙烯酸二環戊烷基酯 105 重量份、1,3-丁二烯 26 重量份。然後，開始攪拌，使燒瓶浸入於油浴中，以使內溫保持於 70℃之方式一面控制油浴溫度一面進行聚合反應 4 小時。4 小時後使內溫上昇至 80℃，進一步繼續聚合反應 1 小時後，使燒瓶移至油浴外，冷卻至室溫，得到含固形分濃度為 31.5 重量%之鹼可溶性樹脂(a)-14 之溶液。所得到之鹼可溶性

樹脂(a)-14 的酸價為 130 mgKOH/g，其重量平均分子量為 15000。

合成例 28　鹼可溶性樹脂(a)-15 之合成

於具備冷卻管、溫度計及攪拌機之燒瓶中，流入乾燥氮氣，以氮氣置換燒瓶內之空氣。於該燒瓶內加入二丙二醇二甲基醚 526 重量份。依序加入 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(ADMVN)11 重量份、甲基丙烯酸苯甲酯 52 重量份、甲基丙烯酸酯 13 重量份、甲基丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯 78 重量份、甲基丙烯酸二環戊烷基酯 91 重量份、1,3-丁二烯 26 重量份。然後，開始攪拌，使燒瓶浸入於油浴中，以使內溫保持於 70℃之方式一面控制油浴溫度一面進行聚合反應 4 小時。4 小時後使內溫上昇至 80℃，進一步繼續聚合反應 1 小時後，使燒瓶移至油浴外，冷卻至室溫，得到含固形分濃度為 32.5 重量%之鹼可溶性樹脂(a)-15 之溶液。所得到之鹼可溶性樹脂(a)-15 的酸價為 110 mgKOH/g，其重量平均分子量為 13000。

合成例 29　鹼可溶性樹脂(a)-16 之合成

於具備攪拌機、溫度計之高壓鍋中流入乾燥氮氣，使高壓鍋內之空氣置換成氮氣。從藥液投入口加入純水 524 重量份，依序加入十二碳基苯磺酸鈉 2 重量份、α-甲基苯乙烯二聚體 8 重量份、甲基丙烯酸酯 66 重量份、甲基丙烯酸二環戊烷基酯 79 重量份、1,3-丁二烯 79 重量份。然後，開始徐緩地攪拌，使高壓鍋浸入於油浴中，以使內溫保持於 60℃之方式，一面控制油浴溫度一面進行聚合反

應。隨聚合反應進行而測定內溶液之固形分濃度，在從其值換算之聚合率成為約 50%之時點移至油浴外，冷卻至室溫。其後，盛滿 2 重量%之碳酸氫鈉水溶液之容器中，一邊徐緩地攪拌，一邊徐緩地加入高壓鍋中之內容物，取出鹼可溶性樹脂(a)-16，使此鹼可溶性樹脂(a)-16 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中，投入於水/甲醇混合比率 50/50 之沉澱劑中而精製。然後，將所取出之鹼可溶性樹脂(a)-16 置入於真空乾燥器中，以 60℃真空乾燥 24 小時。所得到之鹼可溶性樹脂(a)-16 的酸價為 110 mgKOH/g，其重量平均分子量為 45000。所乾燥之鹼可溶性樹脂(a)-16 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中，製作固形分濃度 30 重量%之溶液。

合成例 30　鹼可溶性樹脂(b)-14 之合成

於具備冷卻管、溫度計及攪拌機之燒瓶中，流入乾燥氮氣，以氮氣置換燒瓶內之空氣。於該燒瓶內加入丙二醇二甲基醚 521 重量份。依序加入 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(ADMVN)18 重量份、甲基丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯 78 重量份、甲基丙烯酸縮水甘油基酯 182 重量份。然後，開始攪拌，使燒瓶浸入於油浴中，以使內溫保持於 70℃之方式，一面控制油浴溫度一面進行聚合反應 4 小時。4 小時後使內溫上昇至 80℃，進一步繼續聚合反應 1 小時後，使燒瓶移至油浴外，冷卻至室溫，得到含固形分濃度為 32.0 重量%之鹼可溶性樹脂(b)-14 之溶液。所得到之鹼可溶性樹脂(b)-14 的酸價為 77.0mgKOH/g，其重量平均分子

量為 18000。

合成例 31 至 38　鹼可溶性樹脂(b)-15 至(b)-22 之合成

在合成例 31 至 38 中，除了以表 3 所示之量饋入如表 3 所示之各成分及溶劑以外，其餘係與合成例 30 同樣方式，而得到含有樹脂(b)-15 至(b)-22 之溶液。其結果與樹脂(b)-14 之結果一併表示於表 3 中。又，表 3 中之數值只要無特別記載，全部表示重量份。

[表 3]

合成例	30	31	32	33	34	35	36	37	38
鹼可溶性樹脂	(b)-14	(b)-15	(b)-16	(b)-17	(b)-18	(b)-19	(b)-20	(b)-21	(b)-22
甲基丙烯酸		13				53	26	39	26
甲基丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯	78								
甲基丙烯醯氧基乙基己二酸單酯		79							
5-甲基丙烯醯氧基戊酸			79						
甲基丙烯醯氧基丁基丙二酸單酯				105					79
3-(對-甲基丙烯醯氧基苯基)丙酸					105				
甲基丙烯酸縮水甘油基酯	182	171	184	158	158				53
甲基丙烯醯氧基乙基縮水甘油基醚						211			
甲基丙烯醯氧基己基縮水甘油基醚							237		105
對乙烯基苯基乙基縮水甘油基醚								224	
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)	18	11	11	11	11	11	11	11	11
丙二醇單甲基醚乙酸酯		526	526	526	526				
二丙二醇二甲基醚	521					526	256	526	526
固形分濃度(重量%)	32.0	31.5	31.0	32.5	32.8	31.9	32.3	32.1	31.7
酸價(mgKOH/g)	77.0	97.5	90.5	91.5	95.1	129.0	65.2	97.4	130.0
重量平均分子量($\times 10^4$)	1.80	2.50	2.90	3.20	2.70	2.80	2.60	3.10	3.00

合成例 39　聚甲基丙烯酸縮水甘油基酯之合成

不使用合成例 30 中之甲基丙烯醯氧基乙基丙二酸單酯，而只使甲基丙烯酸縮水甘油酯 182 重量份，與合成例 30 相同之操作聚合，而合成聚甲基丙烯酸縮水甘油基酯。含有聚甲基丙烯酸縮水甘油基酯之溶液的固形分濃度為 25.9 重量%，聚甲基丙烯酸縮水甘油基酯之重量平均分子量為 13000。

合成例 40　配向膜溶液之製作

於具備攪拌機、溫度計之燒瓶中，流入乾燥氮氣，以氮氣置換燒瓶內之空氣。於該燒瓶內加入 N-甲基吡咯烷酮 225 重量份與 4,4'-二胺基二苯基甲烷 12.3 重量份。然後徐緩地開始攪拌，使燒瓶浸漬於控制在 40℃之水浴中，確認出內溫達到 40℃所添加之 4,4'-二胺基二苯基甲烷溶解後，添加均苯四甲酸二酐 6.7 重量份、環丁烷四羧酸二酐 6 重量份，開始聚合反應。反應 4 小時後，移至水浴外而冷卻至室溫後，進一步添加 N-甲基吡咯烷酮 750 重量份後，製作固形分濃度 2.5 重量%之配向膜溶液。

實施例 1

(i)組成物之調製

使含有合成例 1 所得到之樹脂(a)-1 作為以(a)所示之鹼可溶性樹脂的溶液全量、與使含有合成例 14 所得到之樹脂(b)-1 作為以(b)所示之鹼可溶性樹脂的溶液全量進行混合，使此混合液進一步以二乙二醇二甲基醚(diglyme) 120 g，加入作為以[B]所示之多官能性(甲基)丙烯酸酯的

二季戊四醇六丙烯酸酯100g及作為以[C]所示之光聚合起始劑的 2-苯甲基-2-(N,N-二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮(Ciba Specialty Chemicals製：IRGCURE 369) 25g 而混合，以孔徑 0.2μm 之 Millipore 過濾膜進行過濾，調製本發明之組成物溶液。

(ii)間隔件之製作

於附 ITO 的玻璃基板上使用旋塗器而以 1000 rpm 旋轉速度塗佈以(i)所製作之組成物溶液 10 秒。將此塗佈基板放置於加熱板上，進行 80℃、3 分鐘預烘烤。對所得到之塗佈膜使用特定之圖案遮罩以超高壓水銀燈之紫外線(200 mj/cm)曝光。然後，於室溫浸漬於 0.15 重量%之氫氧化四甲基銨水溶液中，進行浸漬顯像 60 秒。從顯像液取出基板，以純水洗淨 60 秒後，置入於控制在 220℃之潔淨烘箱中，進行 60 分鐘後烘烤。所得到之感光性間隔件為 15μm × 15μm、高度 4.5μm。

(iii)彈性回復率之測定

使用動態超微小硬度計 DUH-W201S(島津製作所製)，測定(ii)所得到之間隔件的彈性回復率。在室溫藉直徑 50μm之平面壓子，對間隔件以 0.22 gf/秒之一定速度施加荷重，當荷重達到 5gf 時，保持其荷重 5 秒鐘，其後以相同之速度進行除荷重。從此測定求出總位移量(μm)及彈性位移量(μm)，從以下之數學式算出彈性回復率。

彈性回復率(%)＝(彈性位移量(μm)×100)/總位移量(μm)。

(iv)配向膜溶液之塗佈

以(ii)所製作之附有間隔件的ITO玻璃基板，以旋塗器塗佈合成例40所製作之配向膜溶液。將此基板載置於控制在90℃之加熱板上，預烘烤3分鐘。目視觀察預烘烤後之基板，形成均一的配向膜。因此，於以(ii)所製作之附有間隔件的ITO玻璃基板上在間隔件製作製程中皆無顯像時之殘渣(以下，有時表記為「無殘渣」)。由此可知，本發明之樹脂組成物係對鹼顯像液可容易地剝離，可消除顯像時之殘渣殘留。

實施例2至13

在實施例2至13中，除了使用如表4所示之(a)表示之鹼可溶性樹脂、以(b)所示之鹼可溶性樹脂及稀釋溶劑以外，其餘係與實施例1同樣方式，調製各組成物溶液，藉由與實施例1之(ii)同樣的方法，製作間隔件後，實施(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液的塗佈，而進行彈性回復率及顯像性之評估。合併各組成物的酸價及固形分濃度，其結果表示於表4中。

[表 4]

實施例	樹脂(a)	樹脂(b)	稀釋溶劑	固形分濃度（重量%）	酸價（mgkOH/g）	彈性回復率（%）	殘渣
1	(a)-1	(b)-1	丙二醇單甲基醚乙酸酯	30.5	96.7	60	無
2	(a)-2	(b)-2	二乙二醇二甲基醚	21.8	96.8	75	無
3	(a)-3	(b)-3	二乙二醇二甲基醚	26.0	96.5	77	無
4	(a)-4	(b)-4	二乙二醇二甲基醚	26.0	96.5	75	無
5	(a)-5	(b)-5	二乙二醇二甲基醚	20.0	96.5	72	無
6	(a)-6	(b)-6	丙二醇單甲基醚乙酸酯	30.5	96.7	82	無
7	(a)-7	(b)-7	丙二醇單甲基醚乙酸酯	25.0	96.8	80	無
8	(a)-8	(b)-8	丙二醇單甲基醚乙酸酯	25.0	97.6	78	無
9	(a)-9	(b)-9	丙二醇單甲基醚乙酸酯	30.5	96.7	80	無
10	(a)-10	(b)-10	二丙二醇二甲基醚	30.5	96.7	75	無
11	(a)-11	(b)-11	二丙二醇二甲基醚	27.2	94.9	81	無
12	(a)-12	(b)-12	二丙二醇二甲基醚	27.8	92.4	81	無
13	(a)-13	(b)-13	二乙二醇二甲基醚	26.7	96.6	83	無

實施例 14

(i)組成物之調製

混合於合成例 27 所合成之含有鹼可溶性樹脂(a)-14的溶液 159 重量份、與合成例 30 所合成之含有鹼可溶性樹脂(b)-14 的溶液 156 重量份，而調製鹼可溶性樹脂(a)-14與鹼可溶性樹脂(b)-14 之固形分的比率為(a)/(b)=50/50之溶液。於該溶液中加入二季戊四醇六丙烯酸酯 100 重量份、作為光聚合起始劑之 2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮 5 重量份、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丙酮-1 10 重量份、作為增感劑之 4,4'-雙(N,N-二乙基胺基)二苯甲酮 2 重量份，進一步加入作為密著助劑之 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 3 重量份、作為界面活性劑之 Megafack F475(大日本油墨化學工

業公司製)0.1 重量份。為了將全體之固形分濃度調製 35 重量份，故加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 55 重量份、二丙二醇二甲基醚 139 重量份而充分攪拌，以孔徑大小 0.2μm 之 Millipore 過濾膜進行過濾，調製本發明之組成物溶液。(ii)間隔件之製作、(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈

(ii)至(iv)中係藉由與實施例 1 之(ii)同樣的方法製作間隔件後，藉由與實施例 1 之(ii)同樣的方法實施(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈，評估彈性回復率及顯像性。

實施例 15 至 43

在實施例 15 至 43 中，除了更換如表 5 所示之(a)所示的鹼可溶性樹脂與以(b)所示之鹼可溶性樹脂的組合以外，其餘係與實施例 14 同樣方式，調製各組成物溶液，藉由與實施例 1 之(ii)同樣的方法製作間隔件後，實施(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈，評估彈性回復率及顯像性。其結果與實施例 14 之結果一併表示於表 5 中。又，表 5 中「樹脂(a)/樹脂(b)=混合比(重量)」意指鹼可溶性樹脂(a)與鹼可溶性樹脂(b)之固形分的比率。

[表 5]

實施例	樹脂(a)/樹脂(b)=混合比(重量)	彈性回復率(%)	殘渣
14	(a)-14/(b)-14=50/50	78	無
15	(a)-14/(b)-15=50/50	82	無
16	(a)-14/(b)-16=50/50	70	無
17	(a)-14/(b)-17=50/50	80	無
18	(a)-14/(b)-18=50/50	79	無
19	(a)-14/(b)-19=50/50	68	無
20	(a)-14/(b)-20=50/50	80	無
21	(a)-14/(b)-21=50/50	78	無
22	(a)-14/(b)-22=50/50	80	無
23	(a)-15/(b)-14=50/50	80	無
24	(a)-15/(b)-15=50/50	88	無
25	(a)-15/(b)-16=50/50	73	無
26	(a)-15/(b)-17=50/50	81	無
27	(a)-15/(b)-18=50/50	80	無
28	(a)-15/(b)-19=50/50	71	無
29	(a)-15/(b)-20=50/50	82	無
30	(a)-15/(b)-21=50/50	80	無
31	(a)-15/(b)-22=50/50	83	無
32	(a)-16/(b)-14=50/50	85	無
33	(a)-16/(b)-15=50/50	90	無
34	(a)-16/(b)-16=50/50	75	無
35	(a)-16/(b)-17=50/50	85	無
36	(a)-16/(b)-18=50/50	83	無
37	(a)-16/(b)-19=50/50	74	無
38	(a)-16/(b)-20=50/50	85	無
39	(a)-16/(b)-21=50/50	82	無
40	(a)-16/(b)-22=50/50	87	無
41	(a)-14/(b)-22=20/80	73	無
42	(a)-14/(b)-22=40/60	75	無
43	(a)-14/(b)-22=60/40	75	無

比較例 1

(i)組成物之調製

不使用實施例 14 之(i)組成物的調製中之含有鹼可溶性樹脂(b)-14 的溶液，而只使用含有鹼可溶性樹脂(a)-14

之溶液 318 重量份，為了將全體之固形分濃度調製成 35 重量%，故加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 191 重量份以外，其餘係與實施例 14 相同的操作，而調製組成物溶液。

(ii)間隔件之製作、(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈

(ii)至(iv)中係藉由與實施例 1 之(ii)同樣的方法製作間隔件後，藉由與實施例 1 之(ii)同樣的方法實施(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈，評估彈性回復率及顯像性。其結果，在(iv)配向膜溶液之塗佈中，雖形成均一的配向膜，在間隔件製作製程中皆無顯像時之殘渣，但在(iii)彈性回復率之測定中，彈性回復率降低至 55%。

比較例 2

(i)組成物之調製

使用合成例 39 所合成之含有聚甲基丙烯酸酯縮水甘油基酯之溶液 159 重量份，取代於實施例 14 之(i)組成物的調製中之含有鹼可溶性樹脂(b)-14 的溶液，而與含有鹼可溶性樹脂(a)-14 的溶液 159 重量份混合，為了將全體之固形分濃度調製成 35 重量%，故加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 96 重量份以外，其餘係與實施例 14 相同的操作，而調製組成物溶液。

(ii)間隔件之製作、(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈

(ii)至(iv)中係藉由與實施例 1 之(ii)同樣的方法製

作間隔件後，藉由與實施例1之(ii)同樣的方法實施(iii)彈性回復率的測定及(iv)配向膜溶液之塗佈，評估彈性回復率及顯像性。結果，雖然在(iii)彈性回復率之測定中，彈性恢復率為65%，但在(iv)配向膜溶液之塗佈中，係於基板上可看出配向膜之塗佈殘留，故顯示在間隔件製作製程中存在顯像時之殘渣，可知顯像性不充分。

從表4及表5以及比較例1及2之結果可知，相較於習知之樹脂組成物，本發明之樹脂組成物係顯像性優，從該樹脂組成物所製作之間隔件係具有高的彈性回復率。因此，教示藉由例如於液晶顯示裝置中具備以本發明的樹脂組成物所製作之間隔件，俾可抑制低溫發泡所造成之液晶面板的顯示不良。

(產業上之利用可能性)

本發明之負型感光性樹脂組成物係可提供一種液晶顯示裝置，其係因顯像性優，故例如抑制於用以製造液晶顯示裝置的間隔件等製作步驟中之光微影時所產生的顯像殘渣；甚至，不產生含有起因於顯像殘渣之配向膜材料的高極性溶劑之彈起等塗佈不良所造成之液晶面板的顯示不良等優異效果。

又，從本發明之負型感光性樹脂組成物亦可製作具有高的收縮率與高的彈性回復率之間隔件，故甚至藉由具備此間隔件，而可提供一種液晶顯示裝置，其係具有可抑制因低溫發泡所造成之液晶面板的顯示不良等優異效果。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種以適宜作為間隔件用之感光性材料的負型感光性樹脂組成物，更詳而言之，提供可製作具有高收縮率與高彈性恢復率之間隔件的顯像性優異之負型感光性樹脂組成物，使用此組成物所製作之間隔件及液晶顯示裝置。本發明之負型感光性樹脂組成物，其特徵在於：含有[A](a)由源自不飽和羧酸之單體單元與源自自由基聚合性不飽和化合物之單體單元所成之鹼可溶性樹脂及(b)由源自不飽和羧酸之單體單元與源自含有環氧基之自由基聚合性不飽和化合物的單體單元所成之鹼可溶性樹脂、[B]多官能性(甲基)丙烯酸酯、以及[C]光聚合起始劑；由該組成物所製作之間隔件；進一步係其特徵在於具備該間隔件之液晶顯示裝置。

六、英文發明摘要：

An objective of the present invention is to provide a negative photosensitive resin composition appropriate for photosensitive material for spacer, more specifically, allowing for production of spacers having high shrinkage rate and high elasticity recovery rate and having excellent development ability, and a spacer and a liquid crystal display device produced by using the resin composition. The present invention provides a negative photosensitive resin composition containing [A] (a) an alkali solvable resin consisted of a monomer unit derived from unsaturated carboxylic acid and a monomer unit derived from radical polymeric unsaturated compound and (b) an alkali solvable resin consisted of a monomer unit derived from unsaturated carboxylic acid and a monomer unit derived from radical polymeric unsaturated compound containing epoxy group, [B] mutlifunctional (meth) acrylate, and [C] photo polymerization starter. The present invention also provides a spacer made of the composition, and a liquid crystal display device having the spacer.

十、申請專利範圍：

1. 一種負型感光性樹脂組成物，其特徵在於：含有[A](a)由源自不飽和羧酸之單體單元與源自自由基聚合性不飽和化合物之單體單元所成的鹼可溶性樹脂及(b)由源自不飽和羧酸之單體單元與源自含有環氧基之自由基聚合性不飽和化合物的單體單元所成之鹼可溶性樹脂、[B]多官能性(甲基)丙烯酸酯、以及[C]光聚合起始劑。
2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，前述[A]之(a)中的自由基聚合性不飽和化合物為共軛二烯系不飽和化合物。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，前述[A]之(a)中的自由基聚合性不飽和化合物為共軛二烯系不飽和化合物與共軛二烯系不飽和化合物以外之自由基聚合性不飽和化合物的組合。
4. 如申請專利範圍第2及3項中任一項之組成物，其中前述共軛二烯系不飽和化合物為 1,3-丁二烯及/或異戊二烯。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之組成物，其中前述負型感光性樹脂組成物為間隔件製作用。
6. 一種間隔件，其係由申請專利範圍第5項之組成物所製作。
7. 一種液晶顯示裝置，其係具備申請專利範圍第6項之間隔件。

七、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：第（　）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。