



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110007563 A

(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201811500287.9

(22)申请日 2018.12.07

(30)优先权数据

106143603 2017.12.12 TW

(71)申请人 奇美实业股份有限公司

地址 中国台湾台南市仁德区三甲里59-1号

(72)发明人 萧君佑 廖豪伟

(74)专利代理机构 北京中原华和知识产权代理  
有限责任公司 11019

代理人 寿宁 张琳

(51)Int.Cl.

G03F 7/038(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G02F 1/1339(2006.01)

权利要求书3页 说明书33页

(54)发明名称

负型感光性树脂组成物、间隙体、保护膜,及  
液晶显示元件

(57)摘要

本发明是有关一种负型感光性树脂组成物及其应用。上述的负型感光性树脂组成物包含碱可溶性树脂(A)、含乙烯性不饱和基的化合物(B)、光起始剂(C)、溶剂(D)及界面活性剂(E)。其中,界面活性剂(E)包含具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)。此负型感光性树脂组成物可提升间隙体或保护膜的耐溅镀性。

1. 一种负型感光性树脂组成物,其特征在于,该负型感光性树脂组成物包含:

碱可溶性树脂(A);

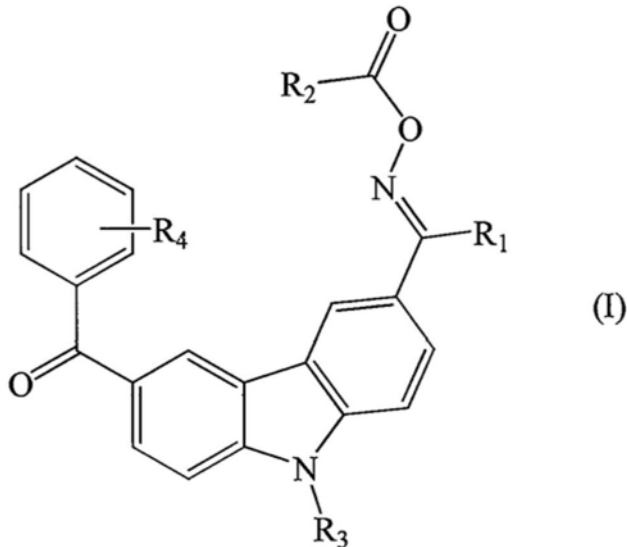
含乙烯性不饱和基的化合物(B);

光起始剂(C);

溶剂(D);以及

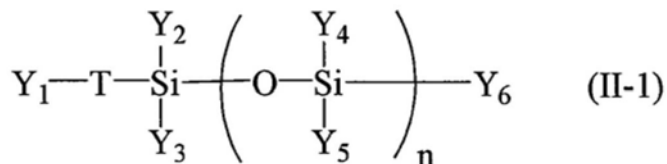
表面活性剂(E),其中该表面活性剂(E)包含具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系表面活性剂(E-1),且

其中该光起始剂(C)包含如下式(I)所示的光起始剂(C-1):

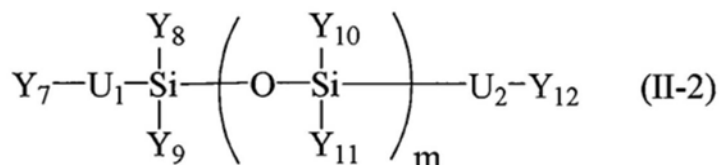


在该式(I)中, $R_1$ 代表含有碳数为3至20的环烷基的有机基团, $R_2$ 及 $R_3$ 各自独立地代表烷基或芳基,且 $R_4$ 代表烷基。

2. 如权利要求1所述的负型感光性树脂组成物,其特征在于,该具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系表面活性剂(E-1)具有如下式(II-1)或式(II-2)所示的结构:



在该式(II-1)中,T代表聚氧乙烯基或聚氧丙烯基; $Y_1$ 代表丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯氧基或烯丙氧基; $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 及 $Y_5$ 分别独立地代表氢原子、碳数为1至12的烷基或碳数为6至12的芳香基;且n代表0至10的整数; $Y_6$ 代表氢原子、碳数为1至12的烷基或碳数为6至12的芳香基;



在该式(II-2)中, $U_1$ 及 $U_2$ 分别独立地代表碳数为2至6的亚烷基、单键、聚氧乙烯基或聚氧丙烯基,其中 $U_1$ 及 $U_2$ 的至少一者代表聚氧乙烯基或聚氧丙烯基; $Y_7$ 及 $Y_{12}$ 分别独立地代表丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯氧基或烯丙氧基; $Y_8$ 、 $Y_9$ 分别独立地代表氢原子、碳数为1至

12的烷基、碳数为1至12的芳香基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基；Y<sub>10</sub>及Y<sub>11</sub>分别独立地代表氢原子、碳数为1至12的烷基或碳数为1至12的芳香基；且m代表0至10的整数。

3. 如权利要求2所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，T代表如下式 (II-3) 或式 (II-4) 所示的基团：



在式 (II-3) 中，t<sub>1</sub>表示2至6的整数；在式 (II-4) 中，t<sub>2</sub>表示2至6的整数；且

在式 (II-3) 及式 (II-4) 中，末端氧原子是与硅原子键结，且另一末端的碳原子是与Y<sub>1</sub>键结。

4. 如权利要求2所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，U<sub>1</sub>及U<sub>2</sub>的至少一者代表如下式 (II-5) 或式 (II-6) 所示的基团：



在式 (II-5) 中，t<sub>3</sub>表示2至15的整数；在式 (II-6) 中，t<sub>4</sub>表示2至15的整数；且

当U<sub>1</sub>代表如式 (II-5) 或式 (II-6) 所示的基团时，末端氧原子是与硅原子键结，且另一末端的碳原子是与Y<sub>7</sub>键结；

当U<sub>2</sub>代表如式 (II-5) 或式 (II-6) 所示的基团时，末端氧原子是与硅原子键结，且另一末端的碳原子是与Y<sub>12</sub>键结。

5. 如权利要求2所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，在该式 (II-1) 或该式 (II-2) 中，Y<sub>1</sub>、Y<sub>7</sub>及Y<sub>12</sub>分别独立地代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。

6. 如权利要求1所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，该碱可溶性树脂 (A) 包含第一碱可溶性树脂 (A-1)，且该第一碱可溶性树脂 (A-1) 是由一单体混合物反应而得，该单体混合物包含具有羧酸基的乙烯性不饱和单体 (a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体 (a-1-2)、具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体 (a-1-3)。

7. 如权利要求1所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，基于该碱可溶性树脂 (A) 的使用量为100重量份，该含乙烯性不饱和基的化合物 (B) 的使用量为30重量份至300重量份，该光起始剂 (C) 的使用量为3重量份至40重量份，该溶剂 (D) 的使用量为500重量份至3000重量份，且该界面活性剂 (E) 的使用量为0.01重量份至5重量份。

8. 如权利要求6所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，基于该碱可溶性树脂 (A) 的使用量为100重量份，该第一碱可溶性树脂 (A-1) 的使用量为5重量份至100重量份。

9. 如权利要求1所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，基于该碱可溶性树脂 (A) 的使用量为100重量份，该光起始剂 (C-1) 的使用量为0.3重量份至10重量份。

10. 如权利要求1所述的负型感光性树脂组成物，其特征在于，基于该碱可溶性树脂 (A) 的使用量为100重量份，该具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂 (E-1) 的使用量为0.01重量份至2重量份。

11. 一种间隙体，其特征在于，对如权利要求1至10中的任一项所述的负型感光性树脂组成物，依序施予预烤处理、曝光处理、显影处理及后烤处理，而制得具有图案的该间隙体。

12. 一种保护膜,其特征在于,对如权利要求1至10中的任一项所述的负型感光性树脂组成物,依序施予预烤处理、曝光处理、显影处理及后烤处理,而制得具有图案的该保护膜。

13. 一种液晶显示元件,其特征在于,该液晶显示元件包含如权利要求11所述的间隙体。

14. 一种液晶显示元件,其特征在于,该液晶显示元件包含如权利要求12所述的保护膜。

## 负型感光性树脂组成物、间隙体、保护膜,及液晶显示元件

### 技术领域

[0001] 本发明是有关一种负型感光性树脂组成物及其应用,特别是提供一种可制得具有良好耐溅镀性的间隙体或保护膜的负型感光性树脂组成物。

### 背景技术

[0002] 一般而言,彩色滤光层表面的彩色印刷的画素与黑色矩阵间会产生凹凸不平。为了隐藏不平整的缺陷,一般是在彩色滤光层的表面形成保护膜,以达到平坦化的要求。

[0003] 另一方面,在现有习知的彩色液晶显示元件中,为了维持两个基板间固定的层间距离(即晶胞间隙),其是在整个基板上随机喷洒如聚苯乙烯珠或硅珠,其中该珠的直径是两个基板间的间距。然而,此现有习知方式因喷珠的位置及密度分布并不均匀,造成背光源的光线受喷珠影响而散射,进一步使得显示元件的对比度降低。因此,以光微影制造过程(photolithography)方式所开发出的间隙体用感光性组成物,遂成为业界的主流。该间隙体的形成方式是先将该间隙体用的感光性组成物涂布于基板上,再在基板与曝光源间放入指定形状光罩,以在曝光显影后形成间隙体。依据此方法,可在红(R)、绿(G)、蓝(B)画素外的指定位置上形成间隙体,以解决现有习知光线散射的缺陷。其次,晶胞间隙也可利用感光性树脂组成物形成的涂膜厚度来控制,使晶胞间隙的距离变得容易控制,而具有较高的精度。

[0004] 依据前述的说明,由于该保护膜或间隙体是形成于彩色滤光片或是基板上,故对透明度的要求极高。若保护膜或间隙体的透明度不佳,当其应用于液晶显示元件时,液晶显示元件的亮度将下降,而影响液晶显示元件的显示品质。为提高保护膜或间隙体的透明度,日本特开第2004-240241号专利揭示一种负型感光组成物,其包含共聚合物(A),其中该共聚合物(A)是由乙烯性不饱和羧酸(酐)、具环氧基的乙烯性不饱和基的化合物及其他乙烯性不饱和基的化合物所共聚合而得;乙烯性不饱和基的聚合物(B);及光起始剂(C),其中光起始剂(C)可为2-丁二酮-[4-甲硫基苯]-2-(0-肟醋酸盐)、1,2-丁二酮-1-(4-吗啉基苯基)-2-(0-苯甲酰肟)、1,2-辛二酮-1-[4-苯硫基苯]-2-[0-(4-甲基苯甲酰)肟]或其类似物。

[0005] 然而,在制造液晶显示元件或固态成像装置等光学元件中,会遇到严苛条件的处理程序。举例而言,当以溅镀(Sputtering)在基板表面形成配线电极层时,此溅镀操作会造成局部腐蚀或高温的产生,使得上述负型感光性组成物所制得的间隙体或保护膜易发生膜厚降低的缺陷,造成良率下降而无法被业界所接受。

[0006] 因此,如何能提供一种可制得具有良好耐溅镀性的间隙体或保护膜的负型感光性树脂组成物,实为目前本领域技术人员亟欲解决的问题。

### 发明内容

[0007] 因此,本发明之一态样是在提供一种负型感光性树脂组成物。此负型感光性树脂组成物包含碱可溶性树脂(A)、含乙烯性不饱和基的化合物(B)、光起始剂(C)、溶剂(D)及界

面活性剂(E),且此负型感光性树脂组成物可制得具有良好耐溅镀性的间隙体或保护膜。

[0008] 本发明之另一态样是在提供一种间隙体,其是借由前述的负型感光性树脂组成物所形成。

[0009] 本发明之又一态样是在提供一种液晶显示元件,其包含前述的间隙体。

[0010] 本发明之再一态样是在提供一种保护膜,其是借由前述的负型感光性树脂组成物所形成。

[0011] 本发明之又一态样是在提供一种液晶显示元件,其包含前述的保护膜。

[0012] 根据本发明的上述态样,提出一种负型感光性树脂组成物。此负型感光性树脂组成物可包含碱可溶性树脂(A)、含乙烯性不饱和基的化合物(B)、光起始剂(C)、溶剂(D)及界面活性剂(E),以下析述之。

[0013] 碱可溶性树脂(A)

[0014] 本发明的碱可溶性树脂(A)包含第一碱可溶性树脂(A-1)及第二碱可溶性树脂(A-2)。

[0015] 第一碱可溶性树脂(A-1)

[0016] 该第一碱可溶性树脂(A-1)是由第一单体混合物在适当的聚合起始剂存在下所共聚合而得。该第一单体混合物包含具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2),以及具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3)。该第一单体混合物可选择性地包含前述具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2),以及具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3)以外的其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)。

[0017] 本发明的第一碱可溶性树脂(A-1)的重量平均分子量一般为2,000至50,000,较佳为3,000至40,000,且更佳为4,000至30,000。

[0018] 具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)

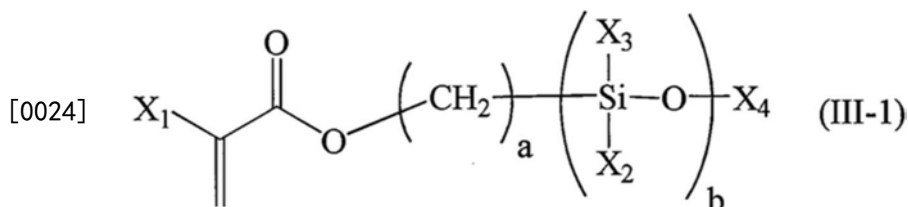
[0019] 该具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)的具体例可包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、 $\alpha$ -氯丙烯酸、乙基丙烯酸、肉桂酸、2-丙烯酰乙氧基丁二酸酯、2-甲基丙烯酰乙氧基丁二酸酯或2-异丁烯酰乙氧基丁二酸酯等的不饱和一元羧酸化合物;马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸或柠康酸酐等的不饱和二元羧酸(酐)化合物;以及三价以上的不饱和多价羧酸(酐)化合物。上述具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)可单独一种或混合多种使用。

[0020] 该具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)较佳可为丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰乙氧基丁二酸酯、2-甲基丙烯酰乙氧基丁二酸酯、2-异丁烯酰乙氧基丁二酸酯或上述化合物的任意组合。

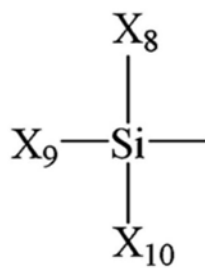
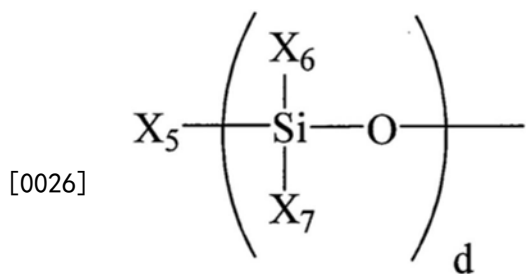
[0021] 基于具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)、具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3)与其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)的总使用量为100重量份,该具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)的使用量可为5重量份至30重量份,较佳为8重量份至27重量份,且更佳为11重量份至24重量份。

[0022] 具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)

[0023] 本发明的具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)可包含具有如下式(III-1)所示的结构的不饱和单体或其他具有硅烷基的不饱和单体:



[0025] 在式(III-1)中, X<sub>1</sub>代表氢原子或甲基; X<sub>2</sub>及X<sub>3</sub>分别独立地代表苯基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至6的烷氧基或如下式(III-2)所示的基团; X<sub>4</sub>代表碳数为1至6的烷基或如下式(III-3)所示的基团; a代表1至6的整数; b代表1至150的整数; 当b大于1时, 多个X<sub>2</sub>可为相同或不同, 且多个X<sub>3</sub>可为相同或不同:

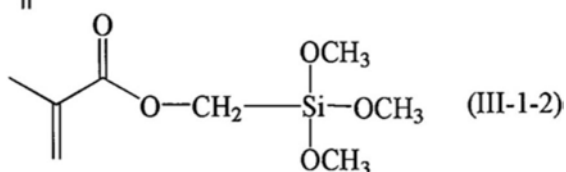
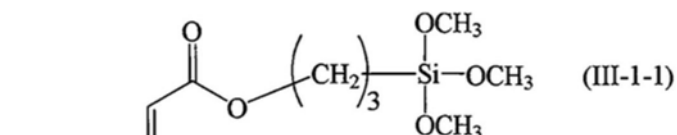


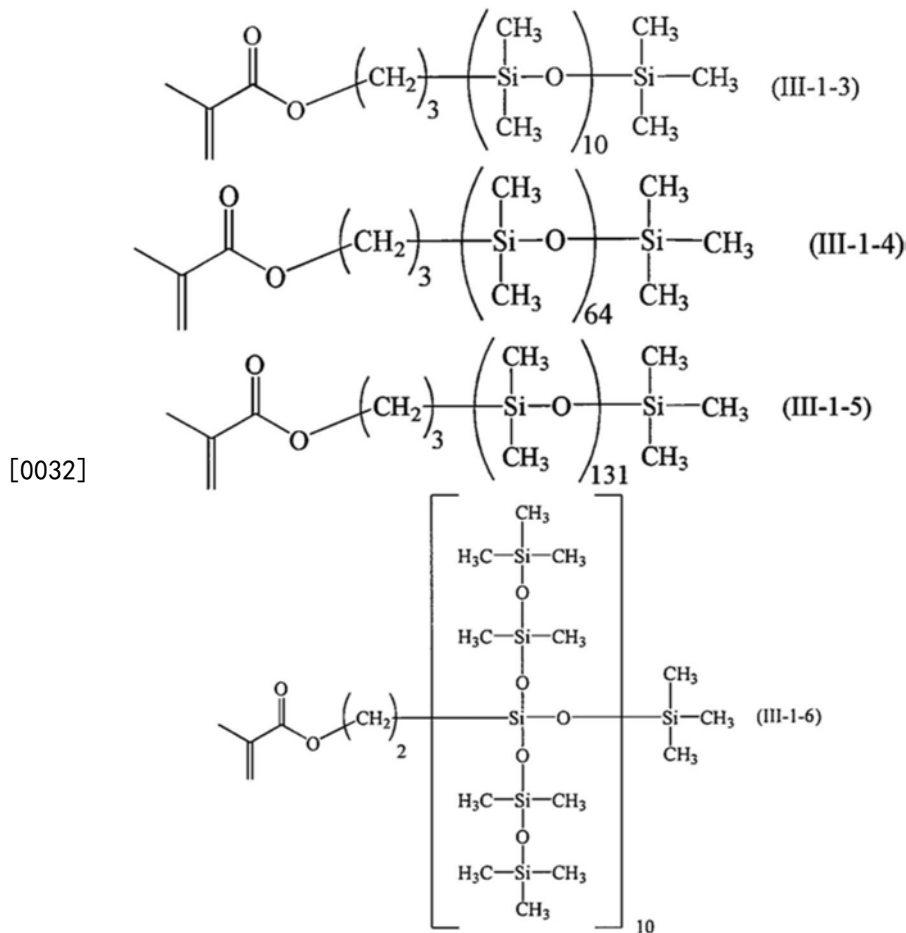
[0027] 在式(III-2)及式(III-3)中, X<sub>5</sub>、X<sub>6</sub>与X<sub>7</sub>分别独立地代表苯基或碳数为1至12的烷基; d代表2至13的整数; 当d大于1时, 多个X<sub>6</sub>可为相同或不同, 且多个X<sub>7</sub>可为相同或不同; X<sub>8</sub>、X<sub>9</sub>及X<sub>10</sub>分别独立地代表苯基或碳数为1至12的烷基。

[0028] 前述碳数为1至6的烷氧基的具体例可为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基或己氧基。

[0029] 前述碳数为1至12的烷基的具体例可为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。

[0030] 如式(III-1)所示具有硅烷基的乙烯性不饱和单体可包含但不限于烯丙基硅烷类(allylsilane)和甲基丙烯酸硅烷类(methacrylic silanes), 其具体例可为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(3-methacryloyloxy propyltrimethoxysilane; MPTMS)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(3-methacryloyloxypropyltriethoxy silane; MPTES)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(3-methacryloyloxypropylmethyldimethoxy silane)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(3-methacryloyloxypropylmethyldiethoxysilane)、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane)、如下式(III-1-1)至(III-1-6)所示的化合物, 或者Chisso Corporation制造的商品, 其型号为FM-0711、FM-0721或FM-0725:





[0033] 前述具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)可单独一种或混合多种使用。

[0034] 较佳地,如式(III-1)所示具有硅烷基的乙烯性不饱和单体可为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、Chisso Corporation制造的商品(型号为FM-0711)或上述化合物的任意组合。

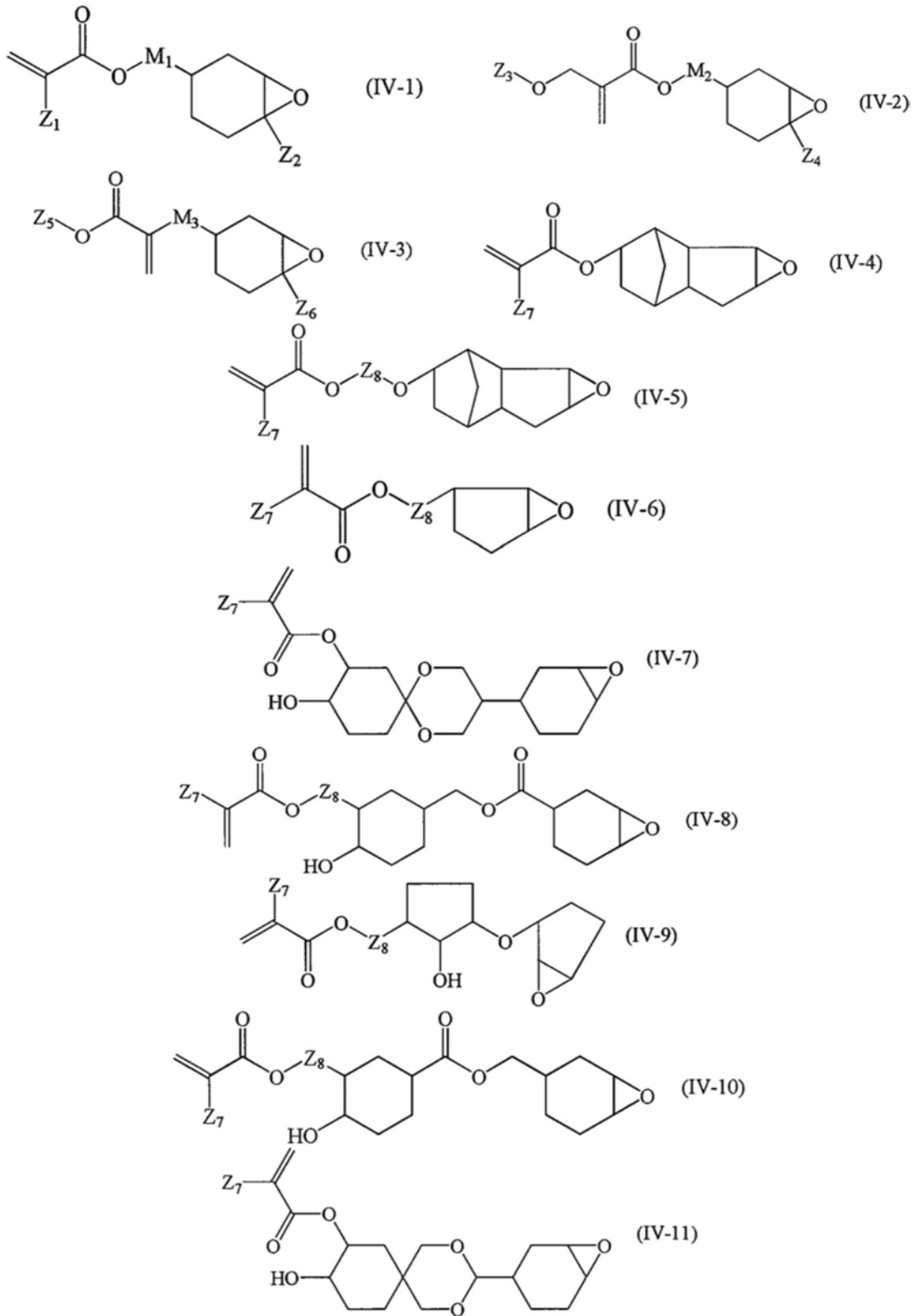
[0035] 前述其他具有硅烷基的乙烯性不饱和单体可包含但不限于乙烯基三甲氧基硅烷(vinyltrimethoxysilane;VTMS)、乙烯基三乙氧基硅烷(vinyltriethoxysilane;VTES)、乙烯基甲基二甲氧基硅烷(vinylmethyldimethoxysilane)、乙烯基甲基二乙氧基硅烷(vinylmethyldiethoxysilane)、乙烯基二甲基甲氧基硅烷(vinyldimethylmethoxysilane)或乙烯基二甲基乙氧基硅烷(vinyldimethylethoxysilane)。

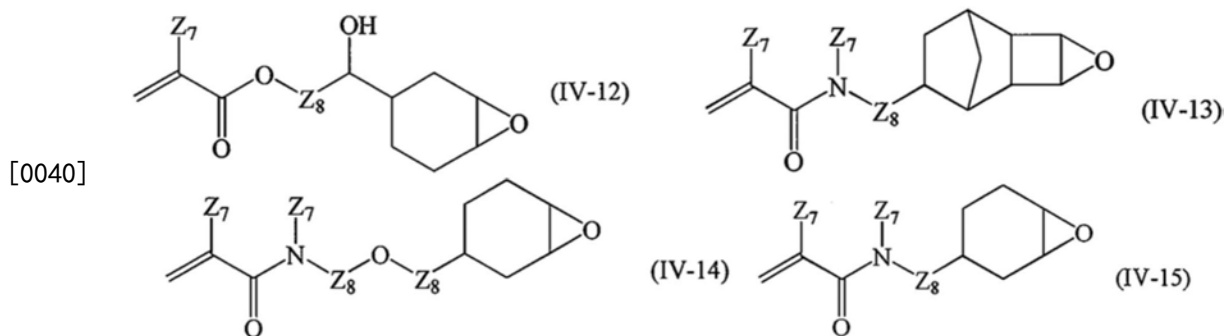
[0036] 基于具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)、具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3)与其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)的总使用量为100重量份,该具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)的使用量可为1重量份至25重量份,较佳为3重量份至23重量份,且更佳为5重量份至21重量份。

[0037] 具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3)

[0038] 该具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3)可具有如下式(IV-1)至式(IV-15)所示的结构:

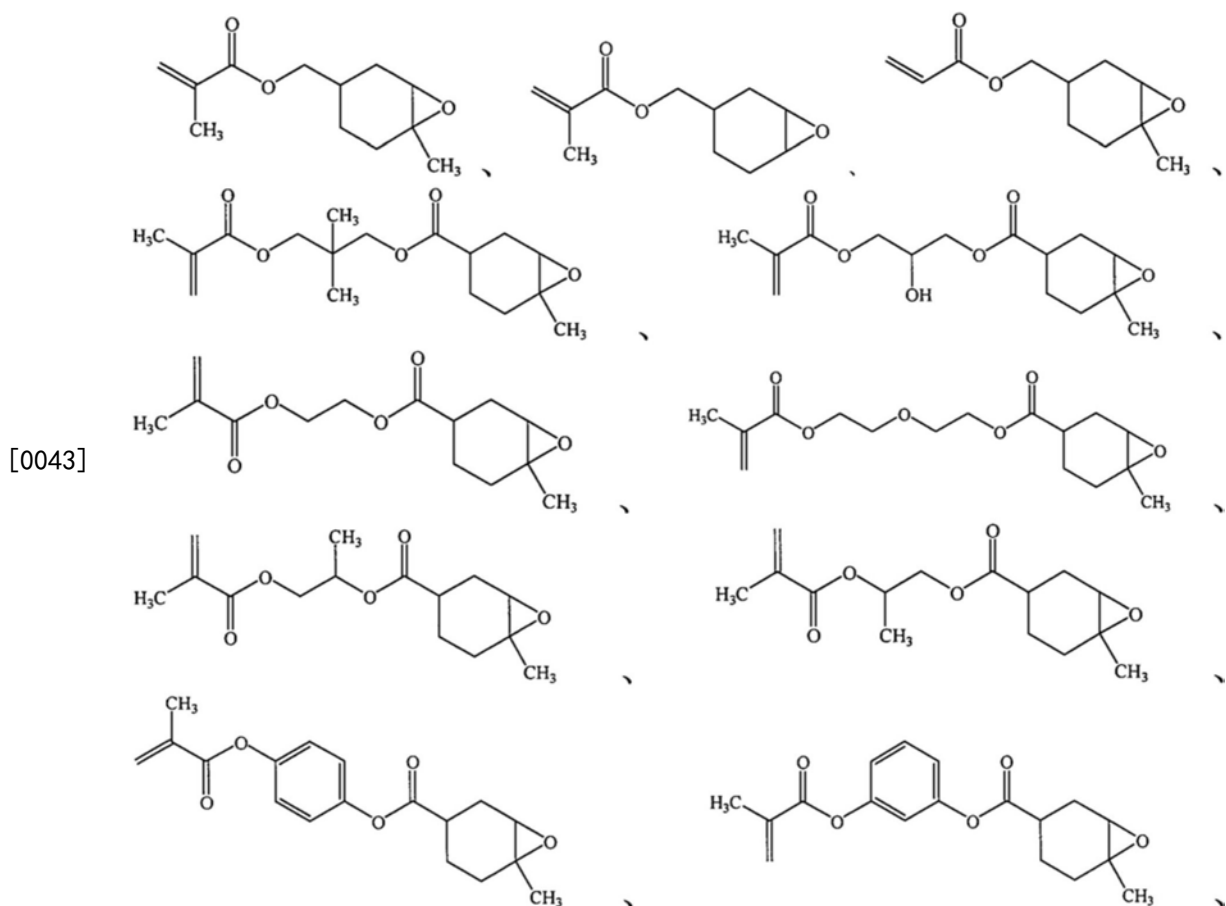


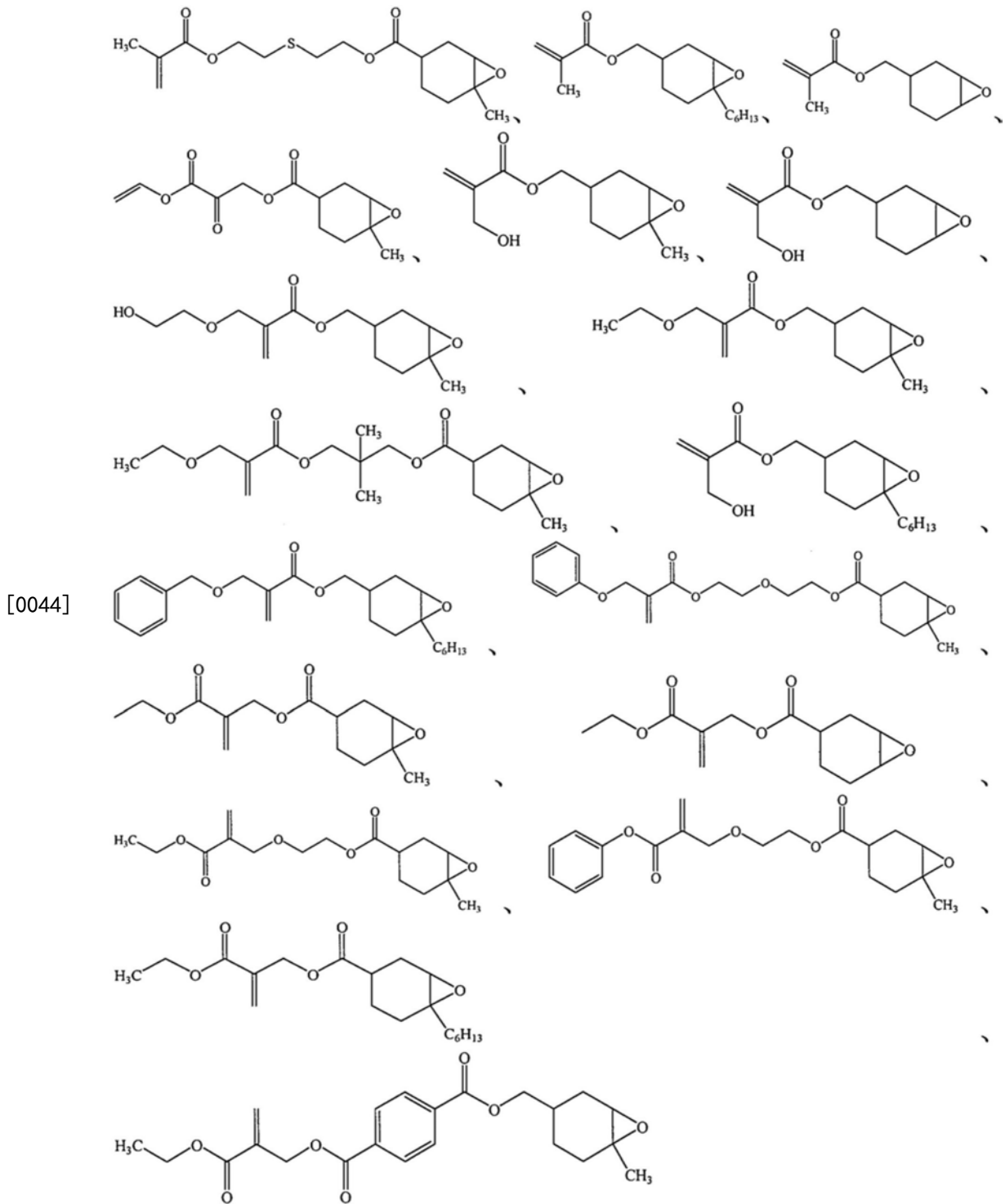




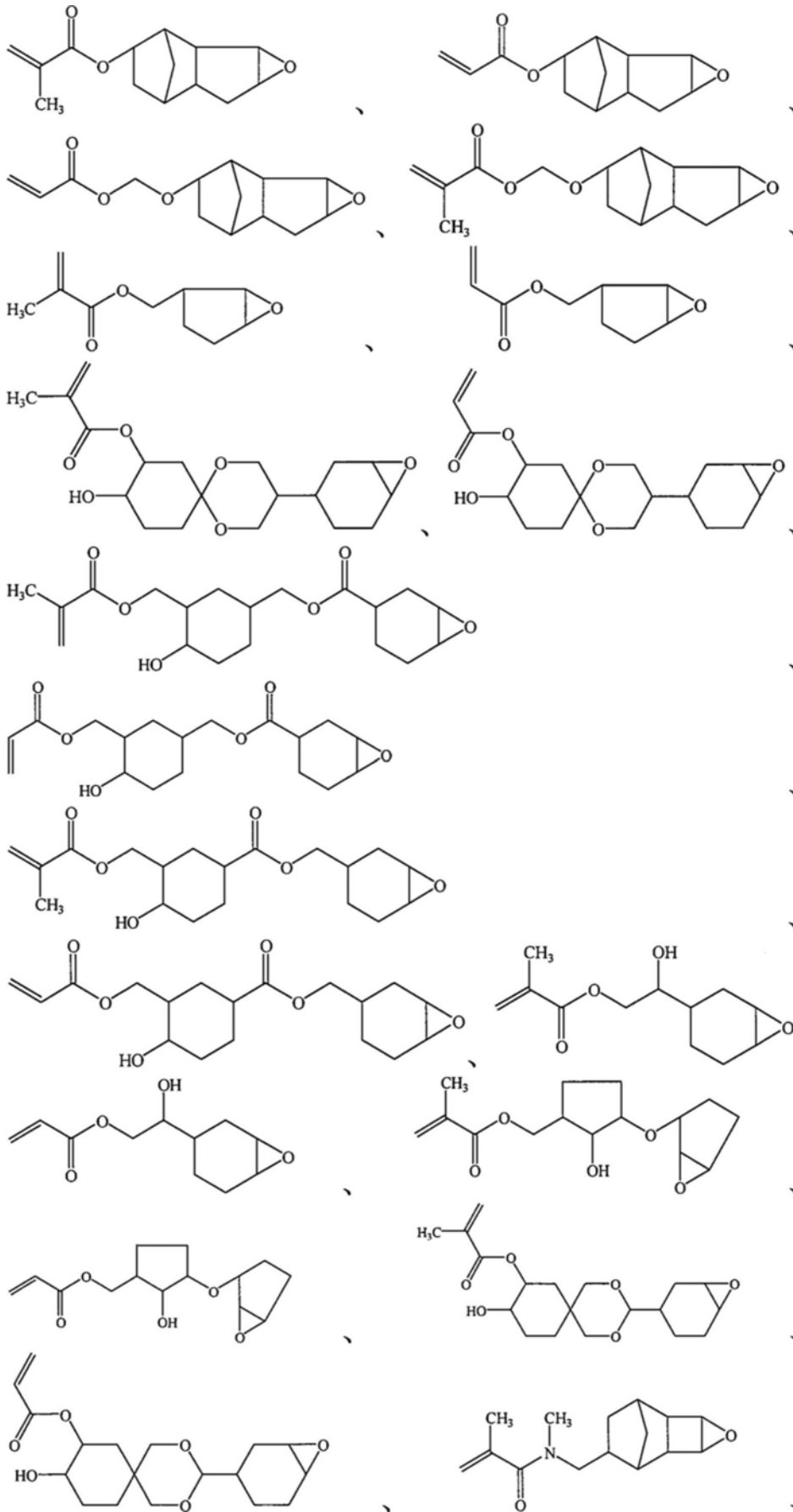
[0041] 在式 (IV-1) 至式 (IV-15) 中,  $Z_1$  表示氢原子或甲基;  $Z_2$ 、 $Z_4$ 、 $Z_6$  分别独立地表示氢原子、未经取代或经取代的烷基;  $Z_3$  表示未经取代或经取代的烷基、未经取代或经取代的芳基, 或者未经取代或经取代的酰基;  $Z_5$  表示未经取代或经取代的烷基, 或者未经取代或经取代的芳基;  $Z_7$  表示氢原子或甲基;  $Z_8$  表示碳数为 1 至 6 的二价脂肪族烃基;  $M_1$  至  $M_3$  表示单键或二价有机基团。

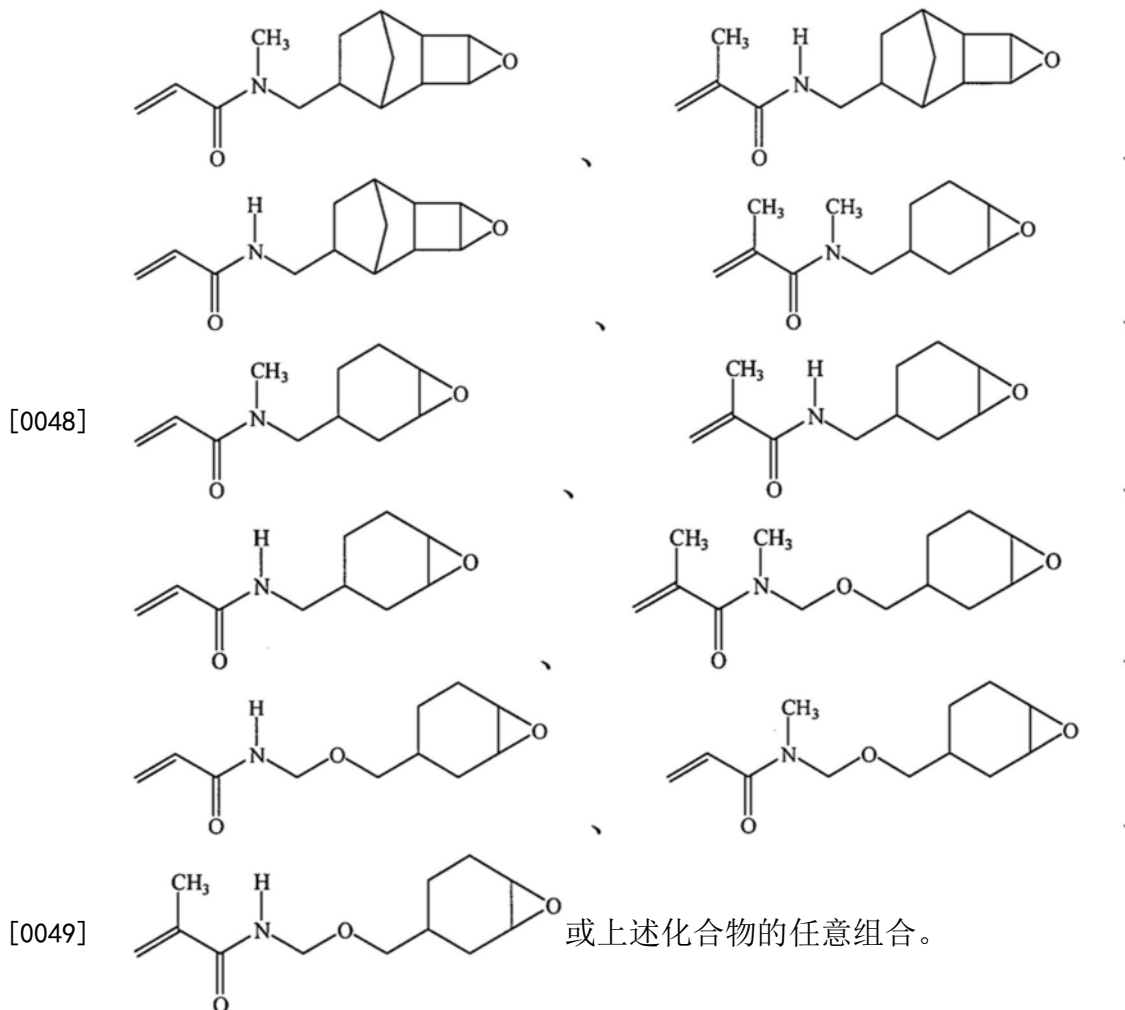
[0042] 较佳地, 该具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体 (a-1-3) 可为如式 (IV-1) 至式 (IV-3) 所示的化合物。更佳地, 如式 (IV-1) 至式 (IV-3) 所示的化合物的具体例可包含但不限于





[0047]





[0050] 基于具有羧酸基的乙烯性不饱和单体 (a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体 (a-1-2)、具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体 (a-1-3) 与其他可共聚合的烯性不饱和单体 (a-1-4) 的总使用量为100重量份,该具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体 (a-1-3) 的使用量可为20重量份至80重量份,较佳为25重量份至70重量份,且更佳为30重量份至60重量份。

[0051] 其他可共聚合的乙烯性不饱和单体 (a-1-4)

[0052] 本发明其他可共聚合的乙烯性不饱和单体 (a-1-4) 的具体例可包含但不限于双环戊基丙烯酸酯、双环戊基乙氧基丙烯酸酯、双环戊烯基丙烯酸酯 (dicyclopentenyl acrylate, 以下简称为FA-511A)、双环戊烯基乙氧基丙烯酸酯 (dicyclopentenylethoxy acrylate, 以下简称为FA-512A)、双环戊基甲基丙烯酸酯、双环戊基乙氧基甲基丙烯酸酯、双环戊烯基甲基丙烯酸酯、双环戊烯基乙氧基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯等的芳香族乙烯基化合物;N-苯基马来酰亚胺、N-邻-羟基苯基马来酰亚胺、N-间-羟基苯基马来酰亚胺、N-对-羟基苯基马来酰亚胺、N-邻-甲基苯基马来酰亚胺、N-间-甲基苯基马来酰亚胺、N-对-甲基苯基马来酰亚胺、N-邻-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-间-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-对-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等的马来酰亚胺化合物;丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、苯甲基甲基丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙

酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯、甲基丙烯酸-3-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基丁酯、甲基丙烯酸-2-羟基丁酯、丙烯酸-3-羟基丁酯、甲基丙烯酸-3-羟基丁酯、丙烯酸-4-羟基丁酯、甲基丙烯酸-4-羟基丁酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸三乙二醇甲氧酯(methoxy triethylene glycol acrylate)、甲基丙烯酸三乙二醇甲氧酯(methoxy triethylene glycol methacrylate)、甲基丙烯酸十二烷基酯(lauryl methacrylate)、甲基丙烯酸十四烷基酯(tertadecyl methacrylate)、甲基丙烯酸十六烷基酯(cetyl methacrylate)、甲基丙烯酸十八烷基酯(octadecylmethacrylate)、甲基丙烯酸二十烷基酯(eicosyl methacrylate)、甲基丙烯酸二十二烷基酯(docosyl methacrylate)等的饱和羧酸酯化合物;丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、丙烯酸-N,N-二乙基氨基丙酯、甲基丙烯酸-N,N-二乙基氨基丙酯、丙烯酸-N,N-二丁基氨基丙酯、甲基丙烯酸-N-异丁基氨基乙酯;丙烯酸环氧丙基酯、甲基丙烯酸环氧丙基酯等的饱和羧酸环氧丙基酯化合物;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等的羧酸乙烯酯化合物;乙烯基甲醚、乙烯基乙醚、烯丙基环氧丙基醚、甲代烯丙基环氧丙基醚等的饱和醚基化合物;丙烯腈、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -氯丙烯腈、氰化亚乙烯等的氰化乙烯基化合物;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 $\alpha$ -氯丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺等的饱和酰胺化合物;1,3-丁二烯、异戊烯、氯化丁二烯等的脂肪族共轭二烯化合物或上述化合物的组合。上述其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)可单独一种或混合多种使用。

[0053] 较佳地,其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)可包含但不限于双环戊基丙烯酸酯、双环戊基乙氧基丙烯酸酯、双环戊烯基丙烯酸酯、双环戊烯基乙氧基丙烯酸酯、双环戊基甲基丙烯酸酯、双环戊基乙氧基甲基丙烯酸酯、双环戊烯基甲基丙烯酸酯、双环戊烯基乙氧基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸苯甲酯或上述化合物的任意组合。

[0054] 基于前述具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-1-1)、具有硅烷基的乙烯性不饱和单体(a-1-2)、具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(a-1-3),以及其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)的总使用量为100重量份,该其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)的使用量可为0重量份至40重量份,较佳为3重量份至37重量份,且更佳为6重量份至34重量份。

[0055] 本发明的碱可溶性树脂(A-1)在制造时所使用的溶剂可为醇类溶剂、醚类溶剂、二醇醚类溶剂、乙二醇烷基醚乙酸醋酸酯类溶剂、二乙二醇类溶剂、二丙二醇类溶剂、丙二醇单烷基醚类溶剂、丙二醇烷基醚乙酸醋酸酯类溶剂、丙二醇烷基醚丙酸酯类溶剂、芳香烃溶剂、酮类溶剂或酯类溶剂等。

[0056] 前述醇类溶剂的具体例可包含但不限于甲醇、乙醇、苯甲醇、2-苯乙醇或3-苯基-1-丙醇等。

[0057] 前述醚类溶剂的具体例可包含但不限于四氢呋喃等。

[0058] 前述二醇醚溶剂的具体例可包含但不限于乙二醇单丙醚、乙二醇单甲醚或乙二醇单乙醚等。

[0059] 前述乙二醇烷基醚醋酸酯类溶剂的具体例可包含但不限于乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯或乙二醇甲醚醋酸酯等。

[0060] 前述二乙二醇类溶剂的具体例可包含但不限于二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚或二乙二醇甲乙醚等。

[0061] 前述二丙二醇类溶剂的具体例可包含但不限于二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚或二丙二醇甲乙醚等。

[0062] 前述丙二醇单烷基醚类溶剂的具体例可包含但不限于丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚或丙二醇单丁醚等。

[0063] 前述丙二醇烷基醚醋酸酯类溶剂的具体例可包含但不限于丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯或丙二醇丁醚醋酸酯等。

[0064] 前述丙二醇烷基醚丙酸酯类溶剂的具体例可包含但不限于丙二醇甲醚丙酸酯、丙二醇乙醚丙酸酯、丙二醇丙醚丙酸酯或丙二醇丁醚丙酸酯等。

[0065] 前述芳香烃溶剂的具体例可包含但不限于甲苯或二甲苯等。

[0066] 前述酮类溶剂的具体例可包含但不限于甲乙酮、环己酮或二丙酮醇等。

[0067] 前述酯类溶剂的具体例可包含但不限于乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、羟乙酸甲酯、羟乙酸乙酯、羟乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、3-羟基丙酸甲酯、3-羟基丙酸乙酯、3-羟基丙酸丙酯、3-羟基丙酸丁酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸丙酯、乙氧基乙酸丁酯、丙氧基乙酸甲酯、丙氧基乙酸乙酯、丙氧基乙酸丙酯、丙氧基乙酸丁酯、丁氧基乙酸甲酯、丁氧基乙酸乙酯、丁氧基乙酸丙酯、丁氧基乙酸丁酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-甲氧基丙酸丁酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸丁酯、2-丁氧基丙酸甲酯、2-丁氧基丙酸乙酯、2-丁氧基丙酸丙酯、2-丁氧基丙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸丙酯、3-乙氧基丙酸丁酯、3-丙氧基丙酸甲酯、3-丙氧基丙酸乙酯、3-丙氧基丙酸丙酯、3-丙氧基丙酸丁酯、3-丁氧基丙酸甲酯、3-丁氧基丙酸乙酯、3-丁氧基丙酸丙酯或3-丁氧基丙酸丁酯等。

[0068] 前述的溶剂可单独一种使用或混合多种使用。

[0069] 较佳地，前述溶剂的具体例可为二乙二醇二甲醚或丙二醇甲醚醋酸酯。

[0070] 前述聚合起始剂的具体例可为偶氮化合物或过氧化物等。

[0071] 该偶氮化合物的具体例可包含但不限于2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)或2,2'-偶氮二(二甲基-2-甲基丙酸酯)等。

[0072] 该过氧化物的具体例可包含但不限于过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰(dilauroyl peroxide)、第三丁基过氧化新戊酸酯(tert-butyl peroxy pivalate)、1,1-二(第三丁基过氧化)环己烷[1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane]或过氧化氢等。

[0073] 前述的聚合起始剂可单独一种使用或混合多种使用。

[0074] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,第一碱可溶性树脂(A-1)的使用量可为5重量份至100重量份,较佳为10重量份至90重量份,且更佳为15重量份至80重量份。

[0075] 当本发明的碱可溶性树脂(A)包含第一碱可溶性树脂(A-1)时,利用此负型感光性树脂组成物可进一步提升所制得间隙体或保护膜的耐溅镀性。

[0076] 第二碱可溶性树脂(A-2)

[0077] 该第二碱可溶性树脂(A-2)是由第二单体混合物在适当的聚合起始剂存在下所共聚合而得。该第二单体混合物包含具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)与其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-2-2)。

[0078] 具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)

[0079] 该具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)的具体例可包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、 $\alpha$ -氯丙烯酸、乙基丙烯酸、肉桂酸、2-丙烯酰乙氧基丁二酸酯、2-甲基丙烯酰乙氧基丁二酸酯或2-异丁烯酰乙氧基丁二酸酯等的不饱和一元羧酸化合物;马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸或柠康酸酐等的不饱和二元羧酸(酐)化合物;以及三价以上的不饱和多价羧酸(酐)化合物。上述具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)可单独一种或混合多种使用。

[0080] 较佳地,该具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)可为丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰乙氧基丁二酸酯、2-甲基丙烯酰乙氧基丁二酸酯、2-异丁烯酰乙氧基丁二酸酯或上述化合物的任意组合。

[0081] 基于具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)与其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-2-2)的总使用量为100重量份,该具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)的使用量可为5重量份至95重量份,较佳为10重量份至90重量份,且更佳为15重量份至85重量份。

[0082] 其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-2-2)

[0083] 该其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-2-2)的种类是相同于前述第一碱可溶性树脂(A-1)的其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-1-4)的种类,故在此不另赘述。

[0084] 基于具有羧酸基的乙烯性不饱和单体(a-2-1)与其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-2-2)的总使用量为100重量份,该其他可共聚合的乙烯性不饱和单体(a-2-2)的使用量可为5重量份至95重量份,较佳为10重量份至90重量份,且更佳为15重量份至85重量份。

[0085] 在制备第二碱可溶性树脂(A-2)时,所使用的溶剂及聚合起始剂可相同于前述第一碱可溶性树脂(A-1)所使用的溶剂及聚合起始剂,故在此不另赘述。

[0086] 本发明的第二碱可溶性树脂(A-2)的重量平均分子量一般为2,000至50,000,较佳为3,000至40,000,且更佳为4,000至30,000。

[0087] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,第二碱可溶性树脂(A-2)的使用量可为0重量份至95重量份,较佳为10重量份至90重量份,且更佳为20重量份至85重量份。

[0088] 含乙烯性不饱和基的化合物(B)

[0089] 含乙烯性不饱和基的化合物(B)可选自于具有1个乙烯性不饱和基的化合物或具有2个以上乙烯性不饱和基的化合物。

[0090] 具有1个乙烯性不饱和基的化合物可包含但不限于(甲基)丙烯酰胺((meth)acrylamide)、(甲基)丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸-7-氨基-3,7-二甲基辛酯、异丁氧基甲基



(甲基)丙烯酸胺、(甲基)丙烯酸异冰片基氧乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、乙基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、第三辛基(甲基)丙烯酸酯、二丙酮(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氯苯酯、(甲基)丙烯酸-2-四氯苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯(tetrahydrofurfuryl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸四溴苯酯、(甲基)丙烯酸-2-四溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-三氯苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸-2-三溴苯氧基乙酯、2-羟基-(甲基)丙烯酸乙酯、2-羟基-(甲基)丙烯酸丙酯、乙基己内酰胺、N-乙基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸五氯苯酯、(甲基)丙烯酸五溴苯酯、聚单(甲基)丙烯酸乙二酯、聚单(甲基)丙烯酸丙二酯或(甲基)丙烯酸冰片酯等。具有1个乙烯性不饱和基的化合物一般可单独一种或混合多种使用。

[0091] 具有2个以上乙烯性不饱和基的化合物可包含但不限于乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰酸二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰酸三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改质的三(2-羟基乙基)异氰酸三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、环氧乙烷(简称E0)改质的三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、环氧丙烷(简称P0)改质的三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(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、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、己内酯改质的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改质的二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸二(三羟甲基丙酯)(di(trimethylolpropane)tetra(meth)acrylate)、经环氧乙烷改质的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、经环氧丙烷改质的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、经环氧乙烷改质的氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、经环氧丙烷改质的氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、经环氧丙烷改质的甘油三(甲基)丙烯酸酯、经环氧乙烷改质的双酚F二(甲基)丙烯酸酯或酚醛清漆聚缩水甘油醚(甲基)丙烯酸酯等。具有2个以上乙烯性不饱和基的化合物一般可单独一种或混合多种使用。

[0092] 在一具体例中,含乙烯性不饱和基的化合物(B)可包含但不限于三丙烯酸三羟甲基丙酯、经环氧乙烷改质的三丙烯酸三羟甲基丙酯、经环氧丙烷改质的三丙烯酸三羟甲基丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改质的二季戊四醇六丙烯酸酯、四丙烯酸二(三羟甲基丙酯)、经环氧丙烷改质的甘油三丙烯酸酯或上述化合物的任意组合。

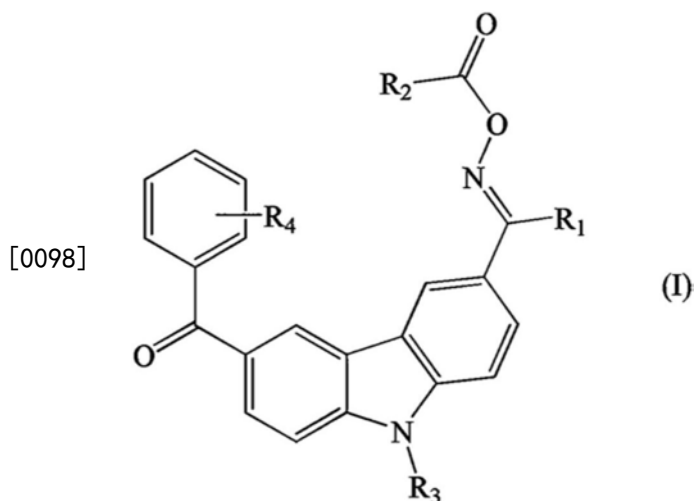
[0093] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,含乙烯性不饱和基的化合物(B)的使用量可为30至300重量份,较佳为50至280重量份,且更佳为70至250重量份。

[0094] 光起始剂(C)

[0095] 本发明的光起始剂(C)可包含如下式(I)所示的光起始剂(C-1)及光起始剂(C-2)。

[0096] 如式(I)所示的光起始剂(C-1)

[0097] 本发明的光起始剂(C-1)具有如下式(I)所示的结构:



[0099] 在式(I)中,R<sub>1</sub>代表含有碳数为3至20的环烷基的有机基团,R<sub>2</sub>及R<sub>3</sub>各自独立地代表烷基或芳基,且R<sub>4</sub>代表烷基。

[0100] 以能够进一步提高感度为考量,R<sub>1</sub>较佳可代表含有碳数为3至10的环烷基的有机基团,且R<sub>1</sub>更佳代表含有碳数为5至8的环烷基的有机基团。

[0101] 在一具体例中,前述代表含有碳数为3至20的环烷基的有机基团的R<sub>1</sub>可为间杂有二价碳氢基的含有环烷基的有机基团。该二价碳氢基的例子较佳可为伸烷基,更佳为碳数为2至5的伸烷基,且尤佳为伸乙基。

[0102] 较佳地,该R<sub>1</sub>较佳可为环烷基伸烷基,且更佳为环戊基乙基。

[0103] 以进一步提升感度为考量,该R<sub>2</sub>为烷基或芳基,较佳为烷基,更佳是碳数为1至5的烷基,最佳是甲基。

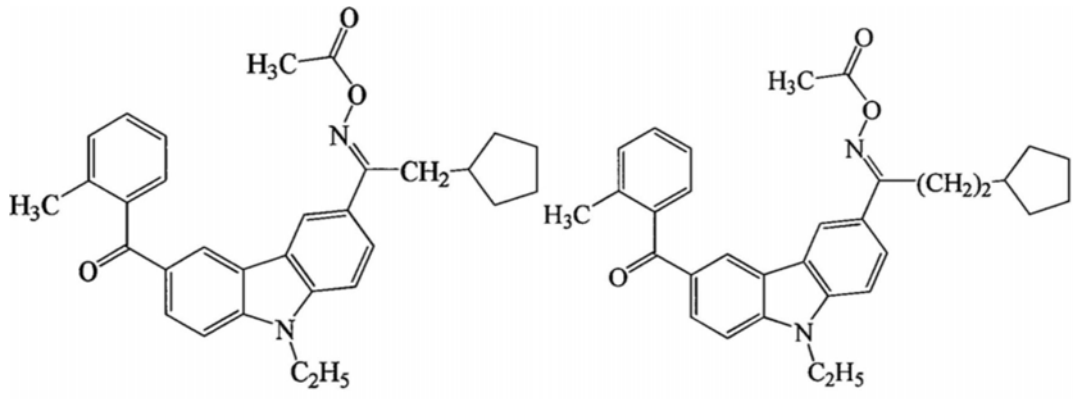
[0104] 以进一步提升感度为考量,该R<sub>3</sub>为烷基或芳基,较佳为烷基,更佳是碳数为1至10的烷基,最佳是乙基。

[0105] 以进一步提升感度为考量,该R<sub>4</sub>为烷基,较佳是碳数为1至5的烷基,更佳为甲基。

[0106] R<sub>4</sub>的取代位置可以为邻位、间位或对位。以进一步提高感度为考量,较佳为邻位。

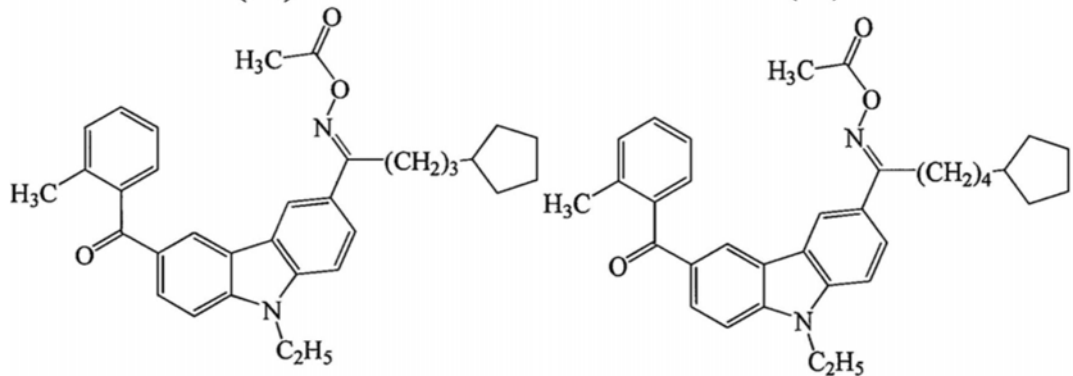
[0107] 在一具体例中,在式(I)中,R<sub>1</sub>是环烷基伸乙基,R<sub>2</sub>是甲基,R<sub>3</sub>是乙基,R<sub>4</sub>是甲基,具体商品例如为常州强力株式会社的TR-PBG-304等。

[0108] 如式(I)所示的光起始剂(C-1)的具体例可包含但不限于如下式(I-1)至式(I-10)所示的光起始剂:



(I-1)

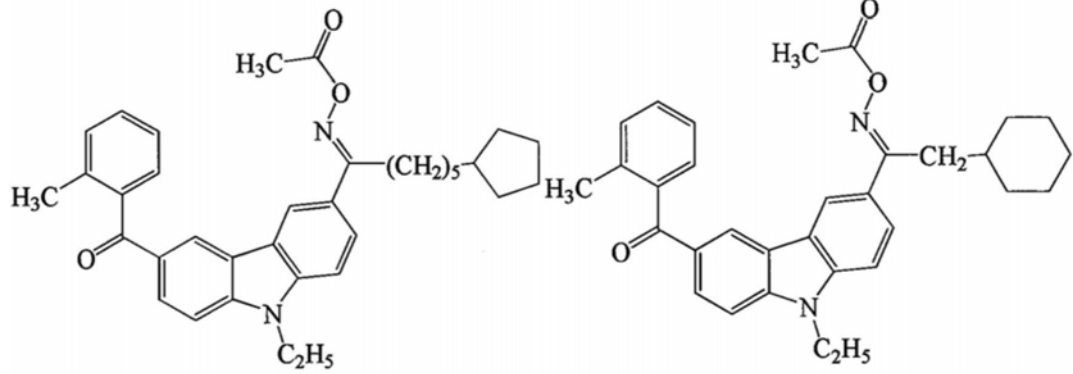
(I-2)



(I-3)

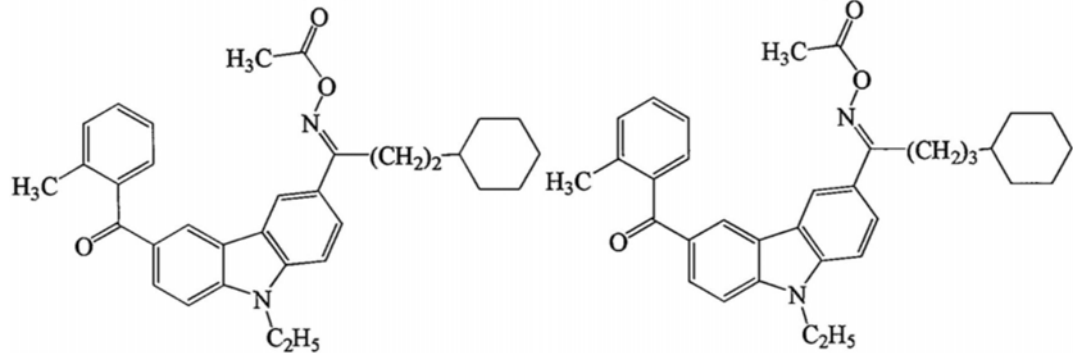
(I-4)

[0109]



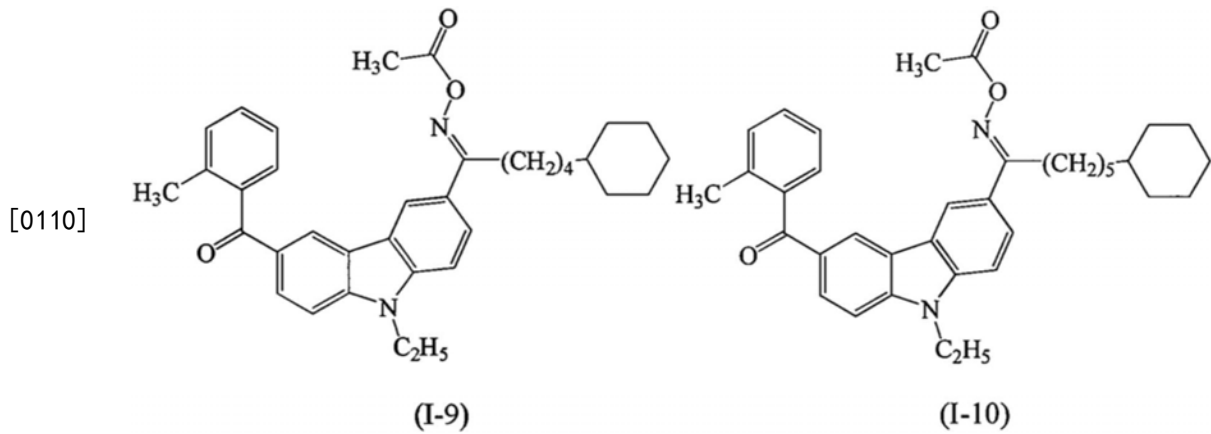
(I-5)

(I-6)



(I-7)

(I-8)



[0111] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,光起始剂(C-1)的使用量为0.3重量份至10重量份,较佳为0.5重量份至8重量份,且更佳为0.7重量份至6重量份。

[0112] 当负型感光性树脂组成物的光起始剂(C)不包含如式(I)所示的光起始剂(C-1)时,利用此负型感光性树脂组成物所形成的间隙体或保护膜具有耐溅镀性不佳的缺陷。

[0113] 光起始剂(C-2)

[0114] 该光起始剂(C-2)并无特别限制。在本发明之一实施例中,光起始剂(C-2)可包含但不限于0-酰基脲系化合物、三氮杂苯系化合物、苯乙烷酮类化合物、二咪唑类化合物、二苯甲酮类化合物、 $\alpha$ -二酮类化合物、酮醇类化合物、酮醇醚类化合物、酰磷氧化物类化合物、醌类化合物、含卤素类化合物或过氧化物等,以下分述之。

[0115] 0-酰基脲系化合物的具体例可包含但不限于1-[4-(苯基硫代)苯基]-庚烷-1,2-二酮2-(0-苯酰基脲)、1-[4-(苯基硫代)苯基]-辛烷-1,2-二酮2-(0-苯酰基脲)、1-[4-(苯酰基)苯基]-庚烷-1,2-二酮2-(0-苯酰基脲)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-乙烷酮1-(0-乙酰基脲)、1-[9-乙基-6-(3-甲基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-乙烷酮1-(0-乙酰基脲)、1-[9-乙基-6-苯酰基-9H-咪唑-3-取代基]-乙烷酮1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢咪喃基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢咪喃基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢咪喃基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢咪喃基甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂戊环基)苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)、乙烷酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂戊环基)甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)等。前述的0-酰基脲系化合物可单独一种或混合多种使用。

[0116] 较佳地,0-酰基脲系化合物可包含1-[4-(苯基硫代)苯基]-辛烷-1,2-二酮2-(0-苯酰基脲)(例如Ciba Specialty Chemicals制,且型号为OXE 01的商品)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-乙烷酮1-(0-乙酰基脲)(例如Ciba Specialty

Chemicals制,且型号为OXE 02的商品)、乙烷酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃甲氧基苯酰基)-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲),或乙烷酮-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂戊环基)甲氧基苯酰基}-9H-咪唑-3-取代基]-1-(0-乙酰基脲)等。

[0117] 三氮杂苯系化合物可包含但不限于乙烯基-卤代甲基-s-三氮杂苯化合物、2-(萘并-1-取代基)-4,6-双-卤代甲基-s-三氮杂苯化合物或4-(对-胺基苯基)-2,6-二-卤代甲基-s-三氮杂苯化合物等。前述的三氮杂苯系化合物可单独一种或混合多种使用。

[0118] 乙烯基-卤代甲基-s-三氮杂苯化合物的具体例可包含2,4-双(三氯甲基)-6-对-甲氧基苯乙烯基-s-三氮杂苯、2,4-双(三氯甲基)-3-(1-对-二甲基胺基苯基-1,3-丁二烯基)-s-三氮杂苯,或2-三氯甲基-3-胺基-6-对-甲氧基苯乙烯基-s-三氮杂苯等。

[0119] 2-(萘并-1-取代基)-4,6-双-卤代甲基-s-三氮杂苯化合物的具体例可包含2-(萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(4-甲氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(4-乙氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(4-丁氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-[4-(2-甲氧基乙基)-萘并-1-取代基]-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-[4-(2-乙氧基乙基)-萘并-1-取代基]-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-[4-(2-丁氧基乙基)-萘并-1-取代基]-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(2-甲氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(6-甲氧基-5-甲基-萘并-2-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(6-甲氧基-萘并-2-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(5-甲氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(4,7-二甲氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯、2-(6-乙氧基-萘并-2-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯,或2-(4,5-二甲氧基-萘并-1-取代基)-4,6-双-三氯甲基-s-三氮杂苯等。

[0120] 4-(对-胺基苯基)-2,6-二-卤代甲基-s-三氮杂苯化合物的具体例可包含4-[对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[邻-甲基-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[邻-甲基-对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[对-N,N-二(苯基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(对-N-氯乙基羰基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[对-N-(对-甲氧基苯基)羰基胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[间-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[间-溴-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[间-氯-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[间-氟-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[邻-溴-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[邻-氟-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[邻-氯-对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[邻-氟-对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[间-溴-对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-

三氮杂苯、4-[间-氯-对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-[间-氟-对-N,N-二(氯乙基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(间-溴-对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(间-氯-对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(间-氟-对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(邻-溴-对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(邻-氯-对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(邻-氟-对-N-乙氧基羰基甲基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(间-溴-对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(间-氯-对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(间-氟-对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(邻-溴-对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(邻-氯-对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯、4-(邻-氟-对-N-氯乙基胺基苯基)-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯,或2,4-双(三氯甲基)-6-[3-溴-4-[N,N-双(乙氧基羰基甲基)胺基]苯基]-1,3,5-三氮杂苯等。

[0121] 较佳地,三氮杂苯系化合物可包含4-[间-溴-对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)胺基苯基]-2,6-二(三氯甲基)-s-三氮杂苯,或2,4-双(三氯甲基)-6-对-甲氧基苯乙烯基-s-三氮杂苯等。

[0122] 苯乙烷酮类化合物的具体例可包含但不限于对二甲胺苯乙烷酮、 $\alpha,\alpha'$ -二甲氧基氧化偶氮苯乙烷酮、2,2'-二甲基-2-苯基苯乙烷酮、对-甲氧基苯乙烷酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗福啉代-1-丙酮、2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-吗啉代-1-丙酮(例如Ciba Specialty Chemicals制,且型号为Irgacure907的商品)、2-苄基-2-N,N-二甲胺-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮等。苯乙烷酮类化合物可单独一种或混合多种使用。较佳地,苯乙烷酮类化合物可包含2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗福啉代-1-丙酮,或2-苄基-2-N,N-二甲胺-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮等。

[0123] 二咪唑类化合物的具体例可包含但不限于2,2'-双(邻-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻-氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻-甲基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻-甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻-乙基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(对-甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(2,2',4,4'-四甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑,或2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑等。二咪唑类化合物可单独一种或混合多种使用。二咪唑类化合物较佳可为2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑。

[0124] 二苯甲酮类化合物的具体例可包含但不限于噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮(2,4-Diethylthioxanthone)、噻吨酮-4-砒、二苯甲酮、4,4'-双(二甲胺)二苯甲酮、4,4'-双(二乙胺)二苯甲酮等。二苯甲酮类化合物可单独一种或混合多种使用。二苯甲酮类化合物较佳可为4,4'-双(二乙胺)二苯甲酮。

[0125]  $\alpha$ -二酮类化合物的具体例可包含但不限于苯偶酰或乙酰基等。酮醇类化合物的具体例可包含但不限于二苯乙醇酮。酮醇醚类化合物的具体例可包含但不限于二苯乙醇酮甲醚、二苯乙醇酮乙醚或二苯乙醇酮异丙醚等。酰磷氧化物类化合物的具体例可包含但不限于2,4,6-三甲基苯酰二苯基磷氧化物,或双-(2,6-二甲氧基苯酰)-2,4,4-三甲基苯基磷氧

化物等。醌类化合物的具体例可包含但不限于蒽醌或1,4-萘醌等。含卤素类化合物的具体例可包含但不限于苯酰甲基氯、三溴甲基苯砒或三(三氯甲基)-s-三氮杂苯等。过氧化物的具体例可包含但不限于二-第三丁基过氧化物等。前述的 $\alpha$ -二酮类化合物、酮醇类化合物、酮醇醚类化合物、酰磷氧化物类化合物、醌类化合物、含卤素类化合物与过氧化物可单独一种或混合多种使用。

[0126] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,光起始剂(C-2)的使用量可为0重量份至39.7重量份,较佳为1重量份至34.5重量份,且更佳为2重量份至29.3重量份。

[0127] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,光起始剂(C)的使用量可为3重量份至40重量份,较佳为5重量份至35重量份,且更佳为7重量份至30重量份。

[0128] 溶剂(D)

[0129] 本发明的溶剂(D)须可完全溶解其他有机成分,而且其挥发性必须高到在常压下只需少许热量便可使其从分散液中蒸发。因此,该溶剂(D)在常压下的沸点一般低于150℃。该溶剂(D)可包含芳香族系,例如苯、甲苯或二甲苯等;醇系,例如甲醇或乙醇等;醚系,例如乙二醇单丙醚、二乙二醇甲乙醚、二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚或二乙二醇丁醚等;酯系,例如乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯或3-乙氧基丙酸乙酯等;酮系,如甲乙酮、环己酮或丙酮等。较佳地,该溶剂可为二乙二醇二甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯,或上述溶剂的任意组合。

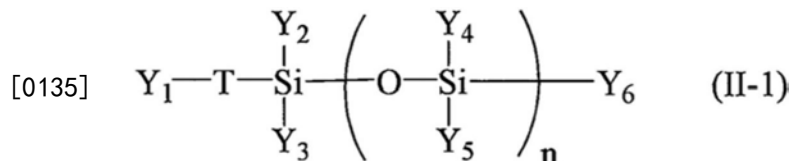
[0130] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,溶剂(D)的使用量可为500重量份至3000重量份,较佳为700重量份至2800重量份,且更佳为900重量份至2600重量份。

[0131] 界面活性剂(E)

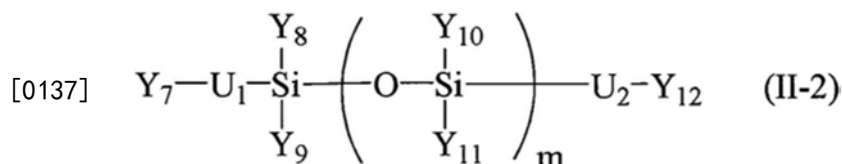
[0132] 本发明的界面活性剂(E)包含具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)及其他界面活性剂(E-2)。

[0133] 具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)

[0134] 本发明的界面活性剂(E)包含具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1),该具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)具有如下式(II-1)或式(II-2)所示的结构:



[0136] 在式(II-1)中,T代表聚氧乙烯基或聚氧丙烯基;Y<sub>1</sub>代表丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯氧基或烯丙氧基;Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>及Y<sub>5</sub>分别独立地代表氢原子、碳数为1至12的烷基或碳数为6至12的芳香基;且n代表0至10的整数;Y<sub>6</sub>代表氢原子、碳数为1至12的烷基或碳数为6至12的芳香基;

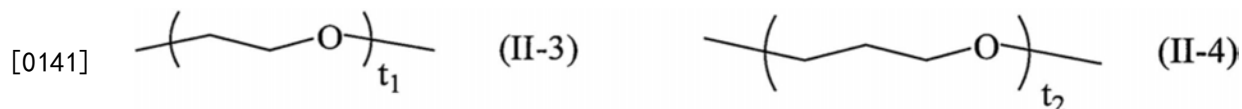


[0138] 在式(II-2)中,U<sub>1</sub>及U<sub>2</sub>分别独立地代表碳数为2至6的亚烷基、单键、聚氧乙烯基或

聚氧丙烯基,其中 $U_1$ 及 $U_2$ 的至少一者代表聚氧乙烯基或聚氧丙烯基; $Y_7$ 及 $Y_{12}$ 分别独立地代表丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯氧基或烯丙氧基; $Y_8$ 、 $Y_9$ 分别独立地代表氢原子、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的芳香基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基; $Y_{10}$ 及 $Y_{11}$ 分别独立地代表氢原子、碳数为1至12的烷基或碳数为1至12的芳香基;且 $m$ 代表0至10的整数。

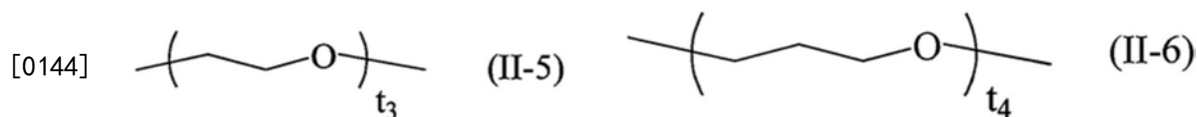
[0139] 在前述式(II-1)中,当 $Y_1$ 代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基时,利用此负型感光性树脂组成物可进一步提升所制得间隙体或保护膜的可耐溅镀性。在前述式(II-2)中,当 $Y_7$ 及 $Y_{12}$ 分别独立地代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基时,利用此负型感光性树脂组成物可进一步提升所制得间隙体或保护膜的可耐溅镀性。

[0140] 在式(II-1)中, $T$ 可代表如下式(II-3)或式(II-4)所示的基团。



[0142] 在式(II-3)中, $t_1$ 表示2至6的整数;在式(II-4)中, $t_2$ 表示2至6的整数。在式(II-3)与式(II-4)中,末端氧原子是与前述式(II-1)中的硅原子键结,且另一末端的碳原子是与式(II-1)的 $Y_1$ 键结。

[0143] 在式(II-2)中, $U_1$ 及 $U_2$ 的至少一者可代表如下式(II-5)或式(II-6)所示的基团:

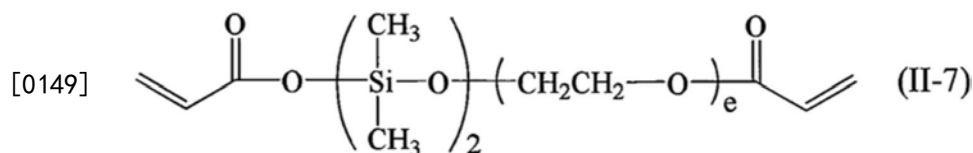


[0145] 在式(II-5)中, $t_3$ 表示2至15的整数;在式(II-6)中, $t_4$ 表示2至15的整数。当 $U_1$ 代表式(II-5)或式(II-6)所示的基团时,末端氧原子是与前述式(II-2)中的硅原子键结,且另一末端的碳原子是与式(II-2)的 $Y_7$ 键结。当 $U_2$ 代表式(II-5)或式(II-6)所示的基团时,末端氧原子是与前述式(II-2)中的硅原子键结,且另一末端的碳原子是与式(II-2)的 $Y_{12}$ 键结。

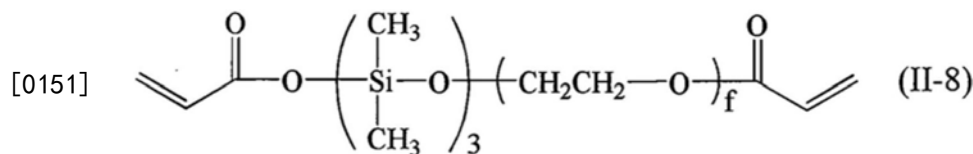
[0146] 前述具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂可在获得由丙烯酸(或甲基丙烯酸)与亚烷基二醇反应所形成的酯类后,进一步利用公知的方法(例如:三甲基硅化物或聚二甲基硅氧烷化合物的缩合反应的方法)来制备;或者在获得由丙烯酸(或甲基丙烯酸)与丙烯醇反应所形成的酯类后,利用公知的方法(例如:三甲基硅化合物或聚二甲基硅氧烷化合物的加成反应的方法)来制备。

[0147] 具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)的市售商品可例如为但不限于BYK制造,且型号为BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-3530或BYK-UV3570等的商品。

[0148] 举例而言,该具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)可包含但不限于具有如下式(II-7)至式(II-17)所示的结构的硅系界面活性剂。

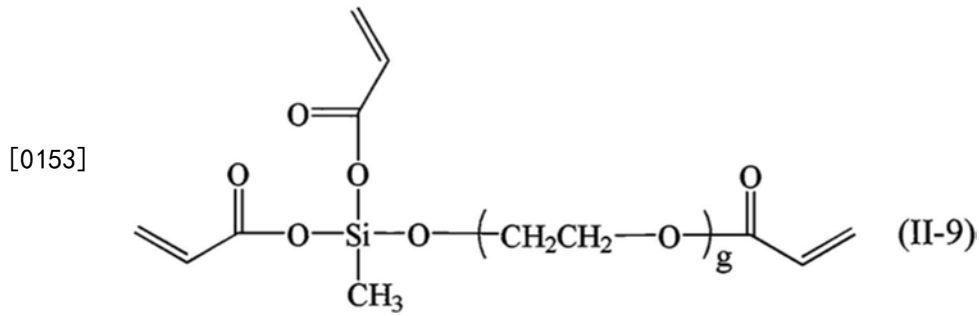


[0150] 在式(II-7)中, $e$ 可代表3至11的整数。

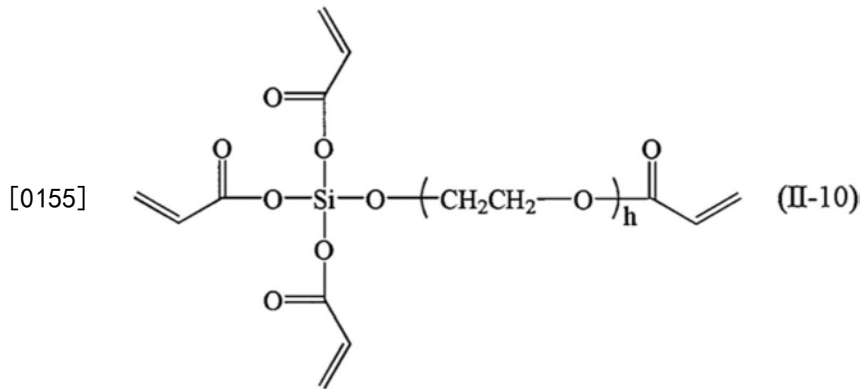




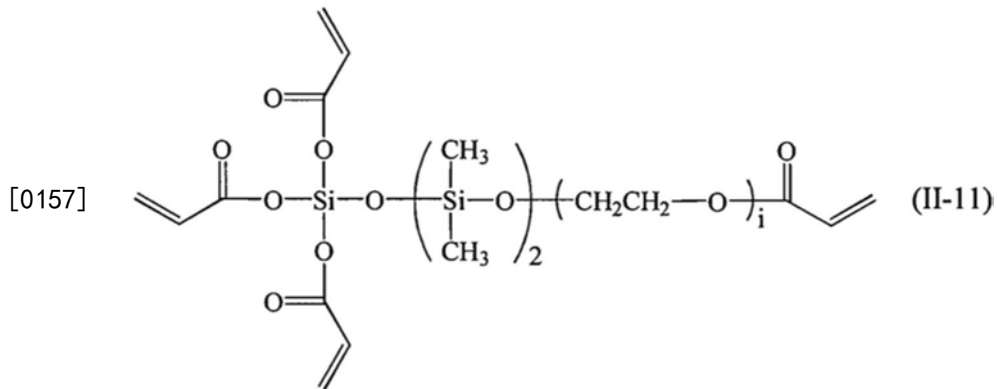
[0152] 在式 (II-8) 中, f 可代表 2 至 10 的整数。



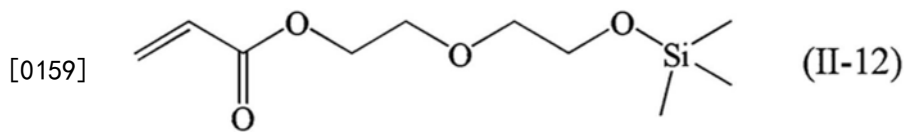
[0154] 在式 (II-9) 中, g 可代表 6 至 15 的整数。

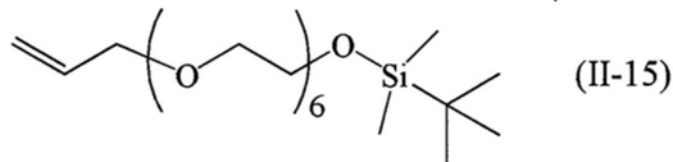
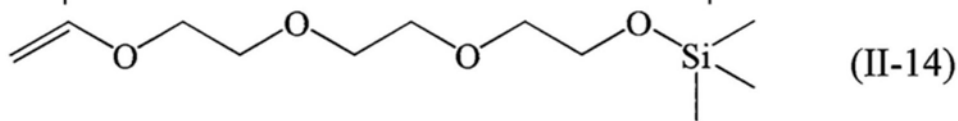
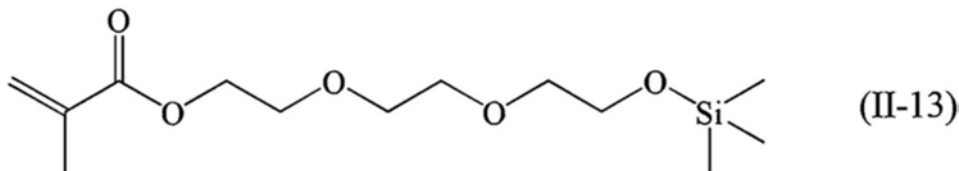


[0156] 在式 (II-10) 中, h 可代表 2 至 11 的整数。

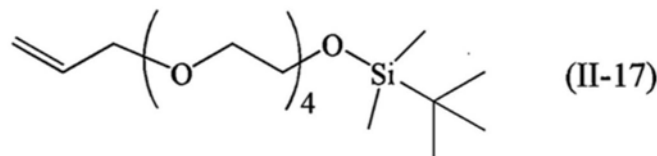
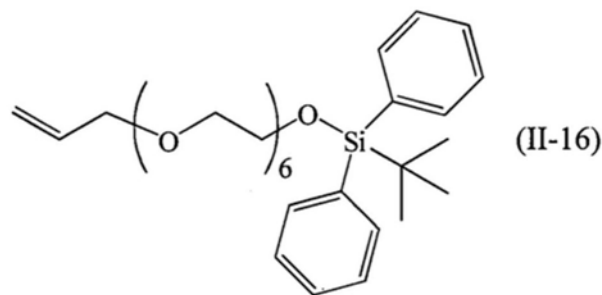


[0158] 在式 (II-11) 中, i 可代表 4 至 12 的整数。





[0160]



[0161] 前述具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)可单独一种或混合多种使用。

[0162] 该具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)的重量平均分子量可为200至100,000,较佳为250至15,000,且更佳为300至10,000。

[0163] 当具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)使用两种以上不同结构的硅系界面活性剂时,利用此负型感光性树脂组成物可进一步提升所制得间隙体或保护膜的耐溅镀性。

[0164] 再者,当具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)使用两种以上不同结构的硅系界面活性剂,且这些不同结构的硅系界面活性剂均具有丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基时,利用此负型感光性树脂组成物可更加地提升所制得间隙体或保护膜的耐溅镀性。此处所言「这些不同结构的硅系界面活性剂均具有丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基」的内容是指,在如式(II-1)所示的硅系界面活性剂中, $Y_1$ 须代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,且在如式(II-2)所示的硅系界面活性剂中, $Y_7$ 及/或 $Y_{12}$ 须代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。

[0165] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份时,该具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)的使用量为0.01重量份至2重量份,较佳为0.02重量份至1.5重量份,且更佳为0.03重量份至1重量份。

[0166] 当负型感光性树脂组成物不包含具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)时,此负型感光性树脂组成物所形成的间隙体或保护膜具有耐溅镀性不佳的缺

陷。

[0167] 其他界面活性剂(E-2)

[0168] 其他界面活性剂(E-2)可使用含氟界面活性剂或有机硅界面活性剂。该其他界面活性剂(E-2)中的有机硅界面活性剂是不同于前述具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)。

[0169] 在含氟界面活性剂中,其末端、主链及侧链至少包含一氟烷基或一氟烯基。举例而言,含氟界面活性剂可包含但不限于1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己基醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全氟十二烷基硫酸钠、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷、氟烷苯磺酸钠、氟烷磷酸钠、氟烷羧酸钠、氟烷聚氧乙烯醚、二丙三醇四(氟烷聚氧乙烯醚)、氟烷铵碘、氟烷甜菜碱、氟烷聚氧乙烯醚、全氟烷聚氧乙烯醚、全氟烷基醇。在本发明的另一具体例中,含氟界面活性剂可包含但不限于下述的产品。型号为BM-1000或BM-1100的商品(BM CHEMIE制);型号为Megafac F142D、F172、F173、F183、F178、F191、F471或F476的商品(大日本墨水及化学工业制);型号为Fluorad FC 170C、FC-171、FC-430或FC-431的商品(住友化学制);型号为氯氟碳S-112、S-113、S-131、S-141、S-145、S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105或SC-106的商品(旭硝子制);F Top EF301、303或352的商品(新秋田化成制);或者型号为FtergentFT-100、FT-110、FT-140A、FT-150、FT-250、FT-251、FTX-251、FTX-218、FT-300、FT-310或FT-400S的商品(NEOSU制)。

[0170] 前述的有机硅界面活性剂可包含但不限于型号为TORAY有机硅DC3PA、DC7PA、SH11PA、SH21PA、SH28PA、SH29PA、SH30PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8427、SF-8428、DC-57或DC-190的商品(Dow Corning Toray Silicone制);或者型号为TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460或TSF-4452的商品(GE东芝有机硅制)。

[0171] 除前述的含氟界面活性剂或有机硅界面活性剂外,也可包含聚氧乙烯烷基醚,如月桂醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯硬脂酸醚,或聚氧乙烯油基醚等;聚氧乙烯芳基醚,如聚氧乙烯正辛基苯醚,或聚氧乙烯正壬基苯酚醚等;聚氧乙烯二烷基酯,如聚氧乙烯二月桂酸,或聚氧乙烯二硬脂酸等;或者非离子界面活性剂,如KP341(信越化学制),或者poly flow No. 57或No. 95(共荣社油脂化学工业制)等。

[0172] 前述的其他界面活性剂(E-2)可单独一种或混合多种使用。

[0173] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份时,该其他界面活性剂(E-2)的使用量为0重量份至3重量份,较佳为0重量份至2.5重量份,且更佳为0重量份至2重量份。

[0174] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份时,该界面活性剂(E)的使用量为0.01重量份至5重量份,较佳为0.02重量份至4重量份,且更佳为0.03重量份至3重量份。

[0175] 添加剂(F)

[0176] 较佳地,本发明的负型感光性树脂组成物可依所需的物性及化性进一步包含添加剂(F),添加剂(F)的选择为本发明所属技术领域具通常知识者可决定者。在本发明的具体例中,添加剂(F)可例如为填充剂、前述碱可溶性树脂(A)以外的高分子化合物、紫外线吸收剂、防凝集剂、密着促进剂、保存安定剂或耐热性促进剂。

[0177] 在本发明较佳的具体例中,填充剂可例如为玻璃或铝等;碱可溶性树脂(A)以外的

高分子化合物可例如是聚乙烯醇、聚乙二醇单烷基醚或聚氟丙烯酸烷酯等。

[0178] 紫外线吸收剂可例如是2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯基迭氮或烷氧基苯酮等。防凝集剂可例如为聚丙烯酸钠等。

[0179] 密着促进剂可用以提升基材的粘着力,且其较佳可为官能性硅烷交联剂。较佳地,该官能性硅烷交联剂可包含羧基、烯基、异氰酸酯基、环氧基、胺基、巯基或卤素等。在一些实施例中,该官能性硅烷交联剂可为对-羟基苯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯三乙氧基硅烷、乙烯三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧乙氧基)硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲基甲氧基硅烷、3-胺丙基三甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷,或3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷等。在一具体例中,该官能性硅烷交联剂可包含但不限于商品名SZ 6030 (Dow Corning Toray Silicone制),或商品名KBE-903、KBE-603、KBE-403与KBM-403 (信越化学制)等的密着促进剂。该密着促进剂可单独一种或混合多种使用。

[0180] 保存安定剂可为硫、醌、氢醌、聚氧化物、胺、亚硝基化合物或硝基化合物。在一具体例中,该保存安定剂可为4-甲氧基苯酚、(N-亚硝基-N-苯基)羟胺铝、2,2-硫代双(4-甲基-6-第三丁基苯酚)或2,6-二-第三丁基苯酚等。

[0181] 该耐热性促进剂可为N-(烷氧基甲基)甘脲化合物或N-(烷氧基甲基)三聚氰胺等。N-(烷氧基甲基)甘脲化合物的具体例可为N,N,N',N'-四(甲氧基甲基)甘脲、N,N,N',N'-四(乙氧基甲基)甘脲、N,N,N',N'-四(正丙氧基甲基)甘脲、N,N,N',N'-四(异丙氧基甲基)甘脲、N,N,N',N'-四(正丁氧基甲基)甘脲、N,N,N',N'-四(第三丁氧基甲基)甘脲。较佳地,N-(烷氧基甲基)甘脲化合物可为N,N,N',N'-四(甲氧基甲基)甘脲。

[0182] N-(烷氧基甲基)三聚氰胺的具体例可为N,N,N',N',N'',N''-六(甲氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N',N'',N''-六(乙氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N',N'',N''-六(正丙氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N',N'',N''-六(异丙氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N',N'',N''-六(正丁氧基甲基)三聚氰胺,或N,N,N',N',N'',N''-六(第三丁氧基甲基)三聚氰胺等。较佳地,N-(烷氧基甲基)三聚氰胺可为N,N,N',N',N'',N''-六(甲氧基甲基)三聚氰胺,与NIKARAKKU N-2702、MW-30M(三和化学制)的市售品。

[0183] 基于碱可溶性树脂(A)的使用量为100重量份,添加剂(F)的使用量可为0.1重量份至10重量份,较佳为0.3重量份至7重量份,且更佳为0.5重量份至4重量份。

[0184] 负型感光性树脂组成物的制备方法

[0185] 本发明负型感光性树脂组成物的制备方法可例如为将碱可溶性树脂(A)、含乙烯性不饱和基的化合物(B)、光起始剂(C)、溶剂(D)及界面活性剂(E)放置于搅拌器中搅拌,使其均匀混合成溶液状态,必要时亦可加入添加剂(F)。待均匀混合后,便可获得溶液状态的负型感光性树脂组成物。

[0186] 另外,负型感光性树脂组成物的制备方法没有特别的限制。本发明负型感光性树脂组成物的制备方法可例如是先将一部分的碱可溶性树脂(A)及含乙烯性不饱和基的化合物(B)分散于一部分的溶剂(D)中,以形成分散溶液。接着,混合其余的碱可溶性树脂(A)、含乙烯性不饱和基的化合物(B)、光起始剂(C)、溶剂(D)、界面活性剂(E)、及添加剂(F)。

[0187] 保护膜与间隙体的制备方法

[0188] 本发明提供一种保护膜的制备方法与一种间隙体的制备方法,其是借由对前述的负型感光性树脂组成物,依序施予预烤处理、曝光处理、显影处理及后烤处理,而可制得具有图案的保护膜或间隙体。以下详细说明其制备方法。

[0189] 本发明保护膜的制备方法是先将由红色、绿色及蓝色着色层组成的画素层形成于透明基板上,再将本发明的负型感光性树脂组成物涂布在前述形成红、绿、蓝等画素着色层的基板上后,进行预烤、曝光、显影以及后烤等步骤,借此去除其中的溶剂,以形成彩色滤光层的保护膜。

[0190] 本发明间隙体的制备方法是先在已形成有保护膜及画素层的透明基板上,形成透明导电膜,再将本发明的负型感光性树脂组成物涂布在前述透明导电膜上,接着,进行预烤、曝光、显影以及后烤等步骤,借此去除其中的溶剂,以形成间隙体。

[0191] 换言之,若欲形成保护膜,是将本发明的负型感光性树脂组成物涂布于基板的画素层上;而若欲形成间隙体,则是将本发明的负型感光性树脂组成物涂布于基板上的透明导电膜上。

[0192] 上述的涂布方法可例如为喷洒(spray)法、辊式(roller)涂布法、旋转涂布(spin coating)法、杆式(bar)涂布法或喷墨印刷(ink jet)法等。上述的涂布方法可采用旋转涂布机(spin coater)、非旋转式涂布机(spin loess coating machine)以及狭缝式涂布机(slit-die coating machine)等进行涂布为较佳。

[0193] 上述预烤(pre-bake)的条件,依各成分的种类,配合比率而异,通常预烤可在70℃至90℃的温度下进行1分钟至15分钟。预烤后,所获得预烤涂膜的厚度为0.15μm至8.5μm,较佳可为0.15μm至6.5μm,且更佳可为0.15μm至4.5μm。可以理解的是,上述预烤涂膜的厚度是指去除溶剂后的厚度。

[0194] 上述预烤涂膜形成后,再以热板或烘箱等加热装置进行加热处理。加热处理的温度通常为150℃至250℃。其中,使用热板的加热时间为5分钟至30分钟,使用烘箱的加热时间为30分钟至90分钟。

[0195] 当上述硬化性树脂组成物使用光起始剂时,倘若有需要,可在将硬化性树脂组成物涂布在基板表面上,并以预烤方式去除溶剂而形成预烤涂膜后,对所述预烤涂膜进行曝光处理。

[0196] 上述的曝光处理所使用的光线可例如为可见光、紫外线、远紫外线、电子束(electron beam)或X射线等,其中,以波长为190nm至450nm的含有紫外线的光为较佳。

[0197] 上述曝光处理的曝光量可以100J/m<sup>2</sup>至20,000J/m<sup>2</sup>为宜,且较佳可为150J/m<sup>2</sup>至10,000J/m<sup>2</sup>。

[0198] 在上述曝光处理后,可选择性利用热板或烘箱等加热装置进行加热处理。加热处理的温度通常为150℃至250℃。其中,使用热板的加热时间可为5分钟至30分钟,且使用烘箱的加热时间为30分钟至90分钟。

[0199] 本发明的保护膜及间隙体并不限定于形成于画素层或透明导电膜上,而可以形成于基板上或基板上的各种元件上。

[0200] 彩色滤光片的制备方法

[0201] 具体而言,本发明彩色滤光片的制备方法可例如为在形成红、绿、蓝等画素着色层

及保护膜后,在温度介于220℃至250℃之间的真空环境下,在保护膜层的表面上进行溅镀,而形成ITO保护膜。必要时,对ITO保护膜进行蚀刻,并进行布线,然后在ITO保护膜表面上涂布配向膜,便能制造出包含利用本发明负型感光性树脂组成物硬化而成的硬化物的彩色滤光片。

[0202] 液晶显示元件的制备方法

[0203] 首先,对向配置利用上述彩色滤光片的制造方法所形成的彩色滤光片,以及设置有薄膜电晶体的基板,并且在上述两者之间设置间隙(晶胞间隔;cell gap)。接着,以粘着剂贴合彩色滤光片与上述基板的周围部分,并留下注入孔。然后,在基板表面以及粘着剂所分隔出的间隙内由注入孔注入液晶,最后封住注入孔来形成液晶层。随后,借由在彩色滤光片中接触液晶层的另一侧与基板中接触液晶层的另一侧提供偏光板来制作液晶显示装置。上述所使用的液晶,亦即液晶化合物或液晶组成物,此处并未特别限定。惟,可使用任何一种液晶化合物及液晶组成物。

[0204] 此外,在制作彩色滤光片中所使用的液晶配向膜是用来限制液晶分子的配向,并且没有特别的限制,举凡无机物或有机物任一者均可,并且本发明并不限于此。

[0205] 以下利用数个实施方式以说明本发明的应用,然其并非用以限定本发明,本发明技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作各种的更动与润饰。

## 附图说明

[0206] 无。

## 具体实施方式

[0207] 制备第一碱可溶性树脂(A-1)

[0208] 以下是根据第1表合成制备例A-1-1至A-1-6的第一碱可溶性树脂(A-1)。

[0209] 第1表

[0210]

合成例	组成物(重量份)																反应温度(℃)	聚合时间(小时)	
	共聚合用单体												起始剂		溶剂				
	a-1-1			a-1-2			a-1-3			a-1-4			AMB	ADV	PGMEA	EEP			
MAA	HOMS	AA	MPTMS	MPTES	VTES	a-1-3-1	a-1-3-2	a-1-3-3	FA-512A	SM	BzMA	AMB	ADV	PGMEA	EEP	反应温度(℃)	聚合时间(小时)		
A-1-1	5			1			40	40		10	4		4.5		200		100	6.5	
A-1-2		5	5		5			60			5	20		4.5		250		105	6
A-1-3	12					8	20	20		20		20		4.5		200		100	6
A-1-4		20		10		5			30		35			4.5		200		100	6.5
A-1-5	20		5		20			55						4	180		100	6	
A-1-6			30		20	5	20			5	20		4.5		200		100	6	

[0211] MAA 甲基丙烯酸单体

[0212] HOMS 2-甲基丙烯酰乙氧基丁二酸酯

[0213] AA 丙烯酸

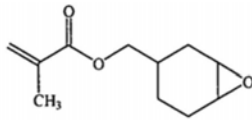
[0214] MPTMS 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷

[0215] MPTES 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷

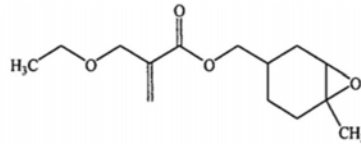
[0216] VTES 乙烯基三乙氧基硅烷

[0217]

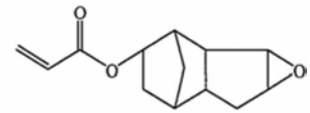
a-1-3-1



a-1-3-2



a-1-3-3



[0218] FA-512A 双环戊烯基乙氧基丙烯酸酯

[0219] SM 苯乙烯

[0220] BzMA 苯甲基甲基丙烯酸酯

[0221] AMBN 2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈

[0222] ADVN 2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈

[0223] PGMEA 丙二醇甲醚醋酸酯

[0224] EEP 3-乙氧基丙酸乙酯

[0225] 制备例A-1-1

[0226] 在一四颈锥瓶上设置搅拌器、温度计、冷凝管及氮气入口,并导入氮气。然后,加入100重量份的丙二醇甲醚醋酸酯(以下简称为PGMEA),并将温度升温至100℃。接着,将5重量份的甲基丙烯酸单体(以下简称为MAA)、1重量份的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(以下简称为MPTMS)、40重量份的具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(第1表所载的a-1-3-1)、40重量份的具有脂环式环氧基的乙烯性不饱和单体(第1表所载的a-1-3-2)、10重量份的双环戊烯基乙氧基丙烯酸酯(以下简称为FA-512A)、4重量份的苯乙烯(以下简称为SM),以及4.5重量份的2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈(以下简称为AMBN)溶于100重量份的PGMEA中,并将此混合溶液在2小时内滴入四颈锥瓶中,在100℃反应6.5小时后,即可制得制备例A-1-1的第一碱可溶性树脂(A-1-1)。

[0227] 制备例A-1-2至制备例A-1-6

[0228] 制备例A-1-2至制备例A-1-6是使用与制备例A-1-1的第一碱可溶性树脂的合成方法相同的制备方法,不同之处在于制备例A-1-2至制备例A-1-6是改变第一碱可溶性树脂中原料的种类与使用量及反应条件,其配方及反应参数分别如第1表所示,此处不另赘述。

[0229] 制备第二碱可溶性树脂(A-2)

[0230] 以下是根据第2表合成制备例A-2-1至A-2-6的第二碱可溶性树脂(A-2)。

[0231] 第2表

[0232]

合成例	组成物(重量份)										反应温度(℃)	聚合时间(小时)
	共聚合用单体						起始剂		溶剂			
	a-2-1			a-2-2								
	MAA	HOMS	AA	FA-512A	SM	BzMA	AMBN	ADV N	PGMEA	EEP		
A-2-1	5			90	5		4.5		200		100	6.5
A-2-2		10	10		80			4.5		250	105	6
A-2-3	40					60	4.5		200		100	6
A-2-4		60		20		20		4.5		200	100	6.5
A-2-5	20		60		20			4	180		100	6
A-2-6			95			5	4.5		200		100	6

[0233] MAA 甲基丙烯酸单体

[0234] HOMS 2-甲基丙烯酰乙氧基丁二酸酯

[0235] AA 丙烯酸

[0236] FA-512A 双环戊烯基乙氧基丙烯酸酯

[0237] SM 苯乙烯

[0238] BzMA 苯甲基甲基丙烯酸酯

[0239] AMBN 2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈

[0240] ADVN 2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈

[0241] PGMEA 丙二醇甲醚醋酸酯

[0242] EEP 3-乙氧基丙酸乙酯

[0243] 制备例A-2-1

[0244] 在四颈锥瓶上设置搅拌器、温度计、冷凝管及氮气入口,并导入氮气。然后,加入100重量份的PGMEA,并将温度升温至100℃。接着,将5重量份的MAA、90重量份的FA-512A、5重量份的SM,以及4.5重量份的AMBN溶于100重量份的PGMEA中,并将此混合溶液在2小时内滴入四颈锥瓶中,在100℃反应6.5小时后,即可制得制备例A-2-1的第二碱可溶性树脂(A-2-1)。

[0245] 制备例A-2-2至制备例A-2-6

[0246] 制备例A-2-2至制备例A-2-6是使用与制备例A-2-1的第二碱可溶性树脂的合成方法相同的制备方法,不同之处在于制备例A-2-2至制备例A-2-6是改变第二碱可溶性树脂中原料的种类与使用量及反应条件,其配方及反应参数分别如第2表所示,此处不另赘述。

[0247] 制备例A-2-7

[0248] 将5重量份的2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈(简称为ADV N)、200重量份的乙二醇甲基乙基醚置于装有搅拌器及冷凝器的圆底烧瓶中,再置入20重量份的甲基丙烯酸(简称为MAA)、45重量份的甲基丙烯酸缩水甘油酯、10重量份的苯乙烯(简称为SM)、以及25重量份的甲基丙烯酸双环戊酯并使该烧瓶内部充满氮气。然后,缓慢搅拌并升温至70℃,使各反应物均匀混合并进行聚合反应5小时,即可制得其他碱可溶性树脂(A-2-7)。其他碱可溶性树脂(A-2-7)的浓度为33.3重量%,且其重量平均分子量为9,000。

[0249] 制备负型感光性树脂组成物

[0250] 以下分别是根据第3-1表与第3-2表制备实施例1至30及比较例1至4的负型感光性树脂组成物。

[0251] 第3-1表



[0252]

成份		实施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
碱可溶性树脂 (A) (重量份)	A-1	A-1-1			5													
		A-1-2																
		A-1-3				50												
		A-1-4																
		A-1-5																
		A-1-6					100											
	A-2	A-2-1	100							80			10					
		A-2-2		100								30						70
		A-2-3			95					20		70		100				30
		A-2-4				50					60				100		80	
		A-2-5						100			40	50				100		
		A-2-6							100			50						20
含乙烯性不饱和基之化合物 (B) (重量份)	B-1	30			80	50		300		100		170				280		
	B-2		40				100		200		60		180	200			230	
	B-3			50		50	30		50	50					220		190	
光起始剂 (C) (重量份)	C-1	C-1-1	0.3						3			5			3			
		C-1-2		3						0.3		5		0.4		0.5		
		C-1-3			6				2		1						0.6	
		C-1-4				8							4					0.7
		C-1-5					4					5		4	0.1			
		C-1-6						9					4			3		
	C-2	C-2-1	5							39.7			1					20
		C-2-2			10		3		21		15			2		4	16	5
		C-2-3				1									39			6
溶剂(D) (重量份)	D-1	500				1300		2000		2200	1000		2100	2000			2300	
	D-2		700		1100		1600	1000	2000			1400			2000		2600	
	D-3			900					800		800			600		1700		
界面活性剂(E) (重量份)	E-1	E-1-1	0.01		0.02		0.05											
		E-1-2		1		0.03												
		E-1-3						0.07		0.3								
		E-1-4							0.1		0.6							
		E-1-5										0.5						
		E-1-6											0.7					
		E-1-7												0.9				
		E-1-8													1			
		E-1-9														1.3		
		E-1-10															1.6	
		E-1-11																1.8
		E-1-12																
	E-2	E-2-1		0.1														3
		E-2-2			0.5			1										
		E-2-3											2					
添加剂(F) (重量份)	F-1		0.1				3											
	F-2			1														
评价结果	耐溅镀性	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0253] 实施例1

[0254] 将100重量份的制备例A-2-1所制得的碱可溶性树脂(A-2-1)、30重量份的二季戊四醇六丙烯酸酯(B-1)、0.3重量份的如式(I-1)所示的光起始剂(C-1-1)、5重量份的1-[4-(苯基硫代)苯基]-辛烷-1,2-二酮2-(0-苯酰基脲)(C-2-1),以及0.01重量份的如式(II-14)所示的硅系界面活性剂(E-1-1)加至500重量份的PGMEA(D-1)中,以摇动式搅拌器搅拌使上述混合物溶解于溶剂中,即可制得本发明的负型感光性树脂组成物。所得的负型感光性树脂组成物以下列各评价方式进行评估,其结果如第3-1表所述,其中耐溅镀性的检测方法容后再述。

[0255] 第3-2表

[0256]

成份		实施例												比较例					
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	1	2	3	4	
碱可溶性树脂 (A) (重量份)	A-1	A-1-1										10		40					
		A-1-2							20										
		A-1-3									60				40				
		A-1-4								40				30					
		A-1-5																	
		A-1-6							90										
	A-2	A-2-1		20		80				80						100	100	100	100
		A-2-2				20							90						
		A-2-3					100				60								
		A-2-4	50		80				10										
A-2-5		50					100				40			20					
A-2-6			80	20									70						
含乙烯性不饱和 基之化合物(B) (重量份)	B-1	120			70			35	70				230	200	30	30	30	30	
	B-2		100	230			240				240	270							
	B-3					190				190				100					
光起始剂(C) (重量份)	C-1	C-1-1				3		0.9		3			2			0.3	0.3		
		C-1-2				0.7			0.7						3				
		C-1-3	3		0.6			0.8				0.8	4		5				
		C-1-4																	
		C-1-5		5															
		C-1-6																	
	C-2	C-2-1			20	7			30	7						5.3	5	5	5.3
		C-2-2	0.5		5			23				23			30				
		C-2-3					15				15		32	4					
溶剂(D) (重量份)	D-1		1500	2300		2000				2000				3000	500	500	500	500	
	D-2	2000			800	100	2000	1500	800	100	2000		1000						
	D-3	100	1000		200		400		200		400	2500							
界面活性剂(E) (重量份)	E-1	E-1-1	0.01	0.3	0.09											0.01			
		E-1-2	0.02	0.9	0.03														
		E-1-3				0.03				0.03									
		E-1-4				0.01	0.03			0.01	0.03								
		E-1-5						1.1				1.1							
		E-1-6							0.3					0.5					
		E-1-7				0.03					0.03		0.4						
		E-1-8					0.1	0.2				0.1			0.05				
		E-1-9				0.04					0.04								
		E-1-10													0.01				
		E-1-11						0.5	0.3			0.5		0.02					
		E-1-12						0.3				0.3	0.3	0.03					
	E-2	E-2-1														0.01	0.01	0.01	
		E-2-2					2.5		1.5		2.5								
		E-2-3																	
添加剂(F) (重量份)	F-1												10				1		
	F-2																5		
评价结果	耐剥蚀性	◎	◎	◎	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	×	×	×	×	

[0257] B-1 二季戊四醇六丙烯酸酯(dipentaerythritol hexacrylate)

[0258] B-2 二季戊四醇四丙烯酸酯(dipentaerythritol tetraacrylate)

[0259] B-3 二季戊四醇五丙烯酸酯(dipentaerythritol pentaacrylate)

[0260] C-1-1 如式(I-1)所示之光起始剂

[0261] C-1-2 如式(I-2)所示之光起始剂

[0262] C-1-3 如式(I-5)所示之光起始剂

[0263] C-1-4 如式(I-6)所示之光起始剂

[0264] C-1-5 如式(I-7)所示之光起始剂

[0265] C-1-6 如式(I-10)所示之光起始剂

[0266] C-2-1 1-[4-(苯基硫代)苯基]-辛烷-1,2-二酮2-(0-苯酰基肟)(商品名OXE01;Ciba Specialty Chemicals制)

[0267] C-2-2 2-苄基-2-N,N-二甲胺-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(商品名IRGACURE 369;Ciba Specialty Chemicals制)

[0268] C-2-3 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗福啉代-1-丙酮(商品名Irgacure907;

Ciba Specialty Chemicals制)

- [0269] D-1 丙二醇单甲醚醋酸酯 (Propylene glycol monomethyl ether acetate; PGMEA)
- [0270] D-2 3-乙氧基丙酸乙酯 (Ethyl 3-ethoxypropionate; EEP)
- [0271] D-3 环己酮 (cyclohexanone)
- [0272] E-1-1 如式 (II-14) 所示之硅系界面活性剂
- [0273] E-1-2 如式 (II-15) 所示之硅系界面活性剂
- [0274] E-1-3 如式 (II-12) 所示之硅系界面活性剂
- [0275] E-1-4 如式 (II-13) 所示之硅系界面活性剂
- [0276] E-1-5 如式 (II-7) 所示之硅系界面活性剂; 且e为3
- [0277] E-1-6 如式 (II-8) 所示之硅系界面活性剂; 且f为10
- [0278] E-1-7 如式 (II-9) 所示之硅系界面活性剂; 且g为6
- [0279] E-1-8 如式 (II-9) 所示之硅系界面活性剂; 且g为15
- [0280] E-1-9 如式 (II-10) 所示之硅系界面活性剂; 且h为2
- [0281] E-1-10 如式 (II-10) 所示之硅系界面活性剂; 且h为11
- [0282] E-1-11 如式 (II-11) 所示之硅系界面活性剂; 且i为4
- [0283] E-1-12 如式 (II-11) 所示之硅系界面活性剂; 且i为12
- [0284] E-2-1 BM CHEMIE制, 且型号为BM-1000之商品
- [0285] E-2-2 Dow Coming Toray Silicone制, 且型号为TORAY有机硅DC7PA之商品
- [0286] E-2-3 信越化学制, 且型号为KP341之商品
- [0287] F-1 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0288] F-2 乙烯三甲氧基硅烷
- [0289] 实施例2至实施例30及比较例1至比较例4
- [0290] 实施例2至实施例30及比较例1至比较例4是使用与实施例1的负型感光性树脂组成物的制作方法相同的制备方法, 不同之处在于实施例2至实施例30及比较例1至比较例4是改变负型感光性树脂组成物中原料的种类与使用量, 其配方及评价结果分别如第3-1表与第3-2表所示, 此处不另赘述。在第3-1表与第3-2表中, 相同的化合物简称是代表相同的组成, 且其所代表的组成物请参阅第3-2表后所列的说明。
- [0291] 比较例5
- [0292] 将100重量份制备例A-2-7所制得的碱可溶性树脂 (A-2-7)、20重量份的2-季戊四醇六丙烯酸酯、80重量份的2-季戊四醇五丙烯酸酯、20重量份的1,2-丁二酮-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(0-乙酰基丙)及5重量份的1-[4-(甲硫基)苯基]-2-甲基-2-吗啉基-1-丙酮 (1-[4-(methylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholino propan-1-one), 加入丙二醇甲醚醋酸酯中, 并配置为固体浓度为35重量%的溶液。以摇动式搅拌器搅拌均匀后, 以孔径0.2 $\mu$ m的微孔过滤器进行过滤, 即可制造得比较例5的负型感光性树脂组成物。将所制得的负型感光性树脂组成物以后述评价方式进行评价, 其结果为 $\times$ 。
- [0293] 评价方式
- [0294] 耐溅镀性
- [0295] 将上述负型感光性树脂组成物置入涂布机 (新光贸易制; 型号为MS-A150), 以旋转

涂布的方式涂布在100mm×100mm的玻璃基板上,再以100mmHg进行减压干燥。进行减压干燥5秒钟后,在烘箱中以100℃进行预烤处理2分钟,以形成预烤涂膜。接着,将该预烤涂膜置于指定的光罩下,以100mJ/cm<sup>2</sup>的紫外光(曝光机型号:AG500-4N;M&R Nano Technology制)照射该预烤涂膜。之后,将该预烤涂膜浸渍于23℃的显影剂(0.04%氢氧化钾)中,以去除该预烤涂膜未经紫外光照射的部分。浸渍2分钟后,用纯水洗净,并在烘箱中以235℃的温度进行后烤处理。后烤处理30分钟后,在该涂膜上任取一测定点测得一膜厚(δ)。接着,以电浆清洗机在输出功率为600W,时间为15分钟,压力为100mtorr,溅镀温度为220℃的条件下,使用氧气(流量为100sccm)进行ITO镀膜。ITO镀膜后,在相同的测定点测得一膜厚(δ<sub>1</sub>),并借由下式(V)计算其残膜率,所得到的残膜率越高,表示耐溅镀性越好。计算所得的残膜率根据以下评估标准进行评价:

[0296] 残膜率(%) =  $[(\delta_1) / (\delta)] \times 100\%$  式(V)

[0297] ☆:99%≤残膜率。

[0298] ◎:98%≤残膜率<99%。

[0299] ○:97%≤残膜率<98%。

[0300] △:96%≤残膜率<97%。

[0301] ×:残膜率<96%。

[0302] 由第3-1表与第3-2表的结果可知,当本发明的光起始剂(C)不包含如式(I)所示的光起始剂(C-1)时,此负型感光性树脂组成物所形成的保护膜或间隙体具有耐溅镀性不佳的缺陷。

[0303] 其次,当负型感光性树脂组成物不包含具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)时,所形成的间隙体或保护膜具有耐溅镀性不佳的缺陷。

[0304] 在前述式(II-1)所示的具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)中,当Y<sub>1</sub>代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基时,借由此负型感光性树脂组成物所制得的间隙体或保护膜具有较佳的耐溅镀性。在前述式(II-2)所示的具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)中,当Y<sub>7</sub>及/或Y<sub>12</sub>代表丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基时,借由此负型感光性树脂组成物所制得的间隙体或保护膜具有较佳的耐溅镀性。

[0305] 再者,当具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)使用两种以上不同结构的硅系界面活性剂时,借由此负型感光性树脂组成物所制得的间隙体或保护膜具有较佳的耐溅镀性。

[0306] 其中,若具有乙烯性不饱和基的聚醚改质的硅系界面活性剂(E-1)使用两种以上不同结构的硅系界面活性剂,且此些不同结构的硅系界面活性剂均具有丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基时,此负型感光性树脂组成物所制得间隙体或保护膜具有更佳的耐溅镀性。

[0307] 此外,当负型感光性树脂组成物的碱可溶性树脂包含第一碱可溶性树脂(A-1)时,借由此负型感光性树脂组成物所制得间隙体或保护膜具有较佳的耐溅镀性。

[0308] 需补充的是,本发明虽以特定的化合物、组成、反应条件、制造过程、分析方法或特定仪器作为例示,说明本发明的负型感光性树脂组成物、间隙体、保护膜,及液晶显示元件,惟本发明所属技术领域任何具有通常知识者可知,本发明并不限于此,在不脱离本发明的精神和范围内,本发明的负型感光性树脂组成物、间隙体、保护膜,及液晶显示元件亦可使用其他的化合物、组成、反应条件、制造过程、分析方法或仪器进行。

[0309] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明做任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。