



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：93134393

※ 申請日期：93/11/11

※IPC 分類：

C08F 29/06,

G03F 7/027,

G02F 1/1335,

G02B 5/20

一、發明名稱：(中文/英文)

硬化性組成物，硬化物，彩色濾光片及液晶顯示裝置

CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY
DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱化學股份有限公司 / MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (三菱化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

富澤龍一 / Ryuichi TOMIZAWA (富澤龍一)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區芝五丁目 33 番 8 號

33-8, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

(1)浦野年由 / Toshiyuki URANO

(2)増田哲也 / Tetsuya MASUDA

(3)福井誠 / Makoto FUKUI

(4)瑞穂右二 / Yuji MIZUHO

(5)水上潤二 / Junji MIZUKAMI

(6)田中俊行 / Toshiyuki TANAKA

國 籍：(中文/英文)

(1)~(6)日本 / 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；2003/11/11；2003-380666

2.

3.

4.

5.

☐ 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。

國 籍：(中文/英文)

(1)~(6)日本 / 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；2003/11/11；2003-380666

2.

3.

4.

5.

☐ 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】

本發明係關於利用光或熱之硬化性組成物，更詳細而言，係於印刷佈線板、液晶顯示元件、電漿顯示裝置、大規模積體電路、薄型電晶體、半導體封裝體、彩色濾光片、有機電場發光機構等之領域，在阻焊膜、覆面膜、以及各種電子零件之絕緣被覆層之形成上為有用，尤其在利用雷射光之直接描畫上適於使用之硬化性組成物者。

再者，本發明係關於被使用於液晶顯示裝置等之液晶面板中以充當彩色濾光片、黑色基體、外敷層、肋條、以及間隔物用之硬化性組成物，暨使用此項硬化性組成物而形成之硬化物，以及具有此項硬化物之彩色濾光片、液晶顯示裝置者。

【先前技術】

向來，例如在印刷佈線板對電子零件施加焊接而予以佈線之際，作為防止焊接劑對不需焊接之部分之附著之同時，防止電路對空氣之直接暴露上所需要之保護皮膜，施行有電路導體焊接部分以外之面上設置阻焊層之方法。在該阻焊層之形成上被廣泛使用的是，使用感光性畫像形成材料（以下有時稱為畫像形成材料（A））等之照相平版印刷法。

畫像形成材料（A）係指一種在暫時支撐膜上形成感光性組成物層後，用被覆膜覆蓋該感光性組成物層表面而成之乾膜光阻材等而言。

照相平版印刷法係依照以下之順序施行者。首先，剝離畫像形成材料(A)之被覆膜而積層於被加工基板上，以製成感光性畫像形成材(以下有時稱為畫像形成材(B))。畫像形成材(B)亦可以利用一種由感光性組成物之塗佈液直接塗佈於被加工基板上，予以乾燥以形成感光性組成物層而在必要時用保護層來覆蓋該感光性組成物層表面之方法來製備。

其次，對此等畫像形成材(B)在被加工基板上之感光性組成物層藉由一描繪有電路圖案之光罩膜施行畫像曝光。然後，剝離暫時支撐膜片或保護層，利用曝光部與非曝光部對顯影液之溶解性之差異，以施行顯影處理，而形成與電路圖案相對應之光阻畫像。然後，在此光阻畫像充當光阻之下，對被加工基板施加焊接加工等，藉此使描繪於光罩膜上之電路圖案形成於基板上。

在另一方面，最近有一種雷射直接描畫法，即利用雷射光為曝光光源，藉此未用光罩膜，而自電腦等之數位資訊直接形成畫像之方法，由於不僅可企求生產性之提高，亦可企求解像性、位置精度等之提高，而受注目，隨之，照相平版印刷技術方面亦積極在研究雷射光之利用。

其次，作為雷射光源，已知從紫外至紅外領域之各種光源，不過，關於在畫像曝光上可利用之雷射光源，基於輸出、安定性、感光能力、以及成本等之觀點，氬離子雷射、氮氬雷射、YAG雷射、以及半導體雷射等之可發出可視至紅外領域之光者成為其主力，例如使用波長488nm之氬離子雷射、波長532nm之FD-YAG雷射之照相平版印刷法已達

成實用化。再者，由於近年來之雷射技術之顯著進步，在藍紫色領域可安定振盪之半導體雷射亦變得可利用。然而，習知之感光性組成物在利用雷射光之直接描畫法之情況，未必可謂其感度充足，尤其在藍紫色半導體雷射之情形其輸出低於其他可視領域等，因此，所對應之感光性組成物之感度、以及顯影性等，不僅在直接描畫法，在照相平版印刷法亦同樣，尚未達到可實用化之水準為目前之實情。於是極需要有可能實現雷射曝光之阻焊層用材料。

在另一方面，作為印刷佈線板用之阻焊層，基於對高精度、高密度、環境問題之考慮等之觀點，液狀之光阻油墨被使用，而作為該液狀光阻油墨，例如，早已知一種光硬化性光阻油墨（含有環氧樹脂之 α ， β -不飽和單羧酸加成物與二元羧酸酐之反應產物、光聚合性單體以及光聚合引發劑）等。

再者，已知一種感光性組成物，在阻鍍層、蝕刻光阻層或阻焊層等被使用之光硬化性感光性組成物之感度及顯影性之改良暨由該組成物所形成之畫像之耐久性等之改良為目的之下，含有由多元羧酸或其酸酐加成於環氧樹脂 α ， β -不飽和單羧酸加成物而成之鹼可溶性之改質環氧丙烯酸酯樹脂者，暨以該組成物為乾膜光阻材，使之積層於基板上，或將該組成物之塗佈液塗佈於基板上，使之乾燥，而將如此形成有感光性組成物層之光阻用畫像形成材藉高壓汞燈或可視雷射或紅外雷射予以曝光以施行顯影處理之畫像形成方法（例如參照專利文獻1、專利文獻2、以及專

利文獻 3)等。

此外，亦已知一種阻焊層樹脂組成物，在以提高焊接耐熱性為目的之下，使用由雙(羥苯)萸型環氧樹脂與(甲基)丙烯酸之反應物進一步與多元羧酸或其酸酐進行反應所得之改質環氧丙烯酸酯樹脂(例如參照專利文獻 4)。

然而，此等文獻所載述之光硬化性組成物係在感度方面尚有改良之餘地之同時，為與被加工基板之密合性，尤其在充當阻焊層等而處於高溫狀態時之密合性低劣者。

另在液晶顯示裝置等之領域，在形成液晶面板用之彩色濾光片、黑色基體、外敷層、肋條、以及間隔物等之際，一直採用由樹脂、光聚合性單體、以及光聚合引發劑等所組成之樹脂組成物。樹脂組成物，在顯影性、圖案精度、密合性等之觀點上，有各種組成被倡議，其中之一倡議為，揭示一種在形成步驟中之短時間之形成及產率之提高為目的之下，作為上述樹脂組成物所含之樹脂，使用由環氧樹脂與含不飽和基羧酸或其酸酐之反應物進一步與多元羧酸或其酸酐進行反應所得之含不飽和基樹脂之技術(專利文獻 5)。在另一方面，液晶面板用樹脂組成物有時被要求高硬化性或優異之機械特性。

例如，間隔物(在本說明書中，「間隔物」係由樹脂組成物所形成之表示所謂之「柱狀間隔物」、「感光間隔物」等)係在液晶面板中，保持二塊基板之間隔為一定之目的下被使用者，由於在製造液晶面板時，經過高溫高壓下之彩色濾光片與基板之加壓步驟，間隔物被要求加壓前後之變形

少，而維持間隔物功能之物性。亦即，需要實際使用環境下之間隔物用樹脂組成物具有一種機械特性，縱然因外部壓力而變形，亦可在外部壓力被除去之情形恢復原來之形狀者。為滿足此項機械特性，一種規定多官能丙烯酸酯單體含量之樹脂組成物等被倡議（專利文獻 6）。

然而，此種間隔物除了被要求具有上述機械特性之外，又被要求圖案精度及密合性。另一方面，在圖案精度及密合性之提高為目的時，若僅單純使用上述之含不飽和基樹脂則無法形成具有適於間隔物之機械特性之樹脂組成物。再者，由於所要求之機械特性中，有一加壓步驟時之總變形量大，即柔軟間隔物之要求，而為此僅使用上述之含不飽和基樹脂時，雖然可形成單純柔軟之間隔物，但除去外部壓力後之恢復不充分，加壓前後之變形大，即非為實用上可耐用之物。

[專利文獻 1]

日本專利特開平 5-204150 號公報

[專利文獻 2]

日本專利特開 2000-147767 號公報

[專利文獻 3]

日本專利特開 2001-228611 號公報

[專利文獻 4]

日本專利特開平 4-355450 號公報

[專利文獻 5]

日本專利特開 2001-174621 號公報

[專利文獻 6]

日本專利特開 2002-174812 號公報

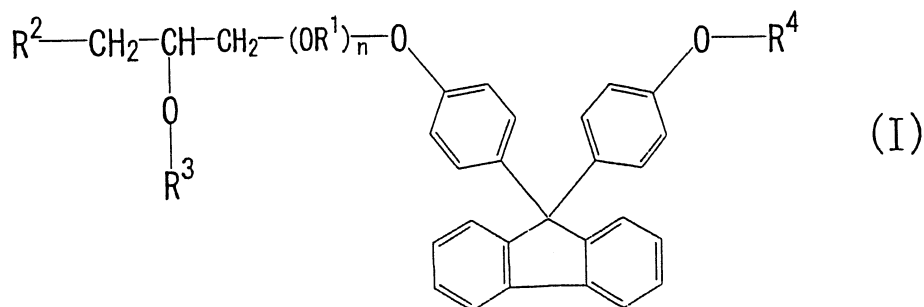
【發明內容】

本發明係鑒於前述習知技術之實情所創案之發明，因此，本發明之目的在於提供一種具有高感度之同時，對被加工基板之密合性以及其耐熱性上均優異之硬化性組成物，係尤其適於在阻焊層用途上被使用且適於在利用雷射光之直接描畫上被使用之硬化性組成物。

再者，本發明之另一目的在於提供解決了上述課題之被使用於液晶顯示裝置等之液晶面板中，在彩色濾光片之畫像形成用途上、黑色基體用途上、外敷層用途上、肋條用途上、以及間隔物用途上被使用之硬化性組成物者。

本案發明人等關於上述課題潛心研究結果發現，使硬化性組成物含有特定（尤其具有碳原子數 5 以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基為特徵）之含不飽和基之化合物時，藉此有可能達成上述目的之事實，於是完成本發明。即，本發明之要旨為如下所述。

1. 含有下述通式 (I) 所示之化合物之硬化性組成物



[式 (I) 中， R^1 表示可具有取代基之伸烷基，或可具有取代

基之伸芳基， n 為 $0\sim 10$ 之整數，4個苯環亦可進一步具有取代基， R^2 表示可具有取代基之碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基， R^3 、 R^4 各自獨立表示任選之取代基]。

2. 關於使用微小硬度計之負載-除負載測試，以可形成總變形量為 $1.35\mu\text{m}$ 以上及/或負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之載重 N 為 0.50gf 以下，且彈性復原率為 50% 以上及/或恢復率為 80% 以上之硬化物為特徵之硬化性組成物。

3. 以可形成底面截面積為 $25\mu\text{m}^2$ 以下且彈性復原率為 50% 以上及/或恢復率為 85% 以上之硬化物為特徵之硬化性組成物。

4. 由使用前述1或2記載之硬化性組成物而形成之硬化物。

5. 具有前述4記載之硬化物之彩色濾光片。

6. 具有前述4記載之硬化物之液晶顯示裝置。

本發明可提供一種具有高感度之同時，對基板之密合性以及其耐熱性上均優異之硬化性組成物，係尤其適於在阻焊層用途上被使用且適於在利用雷射光之直接描畫上被使用之硬化性組成物。

再者，依照本發明，可提供一種具有高硬化性及優異機械特性之被使用於液晶顯示裝置等之液晶面板中以充當彩色濾光片、黑色基體、外敷層、肋條、以及間隔物用之硬化性組成物。

【實施方式】

以下詳細說明本發明。又按，以下之記載為本發明之實施態樣之一例，本發明只要不超過其要旨，則未被規定於

該記載之內容。

[1] 硬化性組成物

本發明之硬化性組成物係以含有(A-1)通式(I)所示之化合物及/或(A-2)具有參苯酚甲烷構造之化合物{以下有時合併稱為(A)成分}為特徵。再者，較佳的是，進一步含有(B)光聚合引發劑及/或熱聚合引發劑，以及(C)乙烯性不飽和化合物。

再者，本發明之硬化性組成物在阻焊層用途上、外敷層用途上、肋條用途上、或間隔物用途上被使用之情形，進一步含有(D)環氧化合物、(E)環氧硬化劑、(F)胺化合物、(H)無機填充劑亦可。再者，本發明之硬化性組成物在彩色濾光片用途上或黑色基體用途上被使用之情形，較佳的是，進一步含有(L)色材及(M)分散劑及/或分散助劑。

再者，在本發明之硬化性組成物被使用於雷射直接描畫法之情形，較佳的是，進一步含有(J)增感色素。

再者，作為其他構成要件，進一步可舉出(G)聚合加速劑、(I)界面活性劑、(K)其他之鹼可溶性樹脂、(N)其他添加劑等。

或者，本發明之硬化性組成物係關於使用後述之微小硬度計之負載-除負載測試，以可形成總變形量為 $1.35\ \mu\text{m}$ 以上及/或負載時之位移為 $0.25\ \mu\text{m}$ 時之載重 N 為 0.50gf 以下，且彈性復原率為 50% 以上及/或恢復率為 80% 以上之硬化物為其特徵。

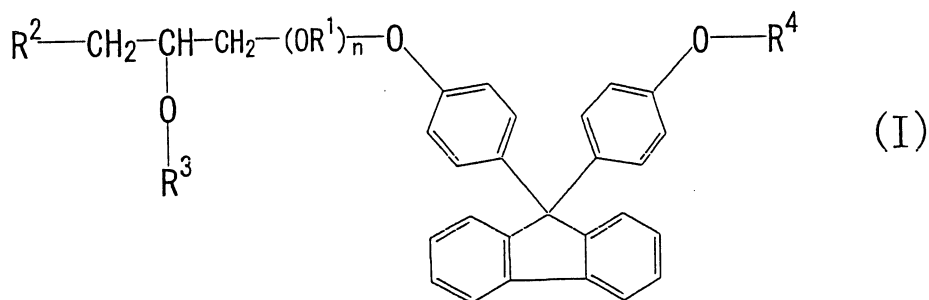
或者，本發明之硬化性組成物係以可形成如後述之底面

截面積為 $25\mu\text{m}^2$ 以下，且彈性復原率為 50% 以上及 / 或恢復率為 85% 以上之硬化物為其特徵。

以下，說明關於本發明之硬化性組成物之各構成要件。

[1-1](A-1)通式(I)所示之化合物

本發明之硬化性組成物係以含有通式(I)所示之化合物(A-1)為其特徵：



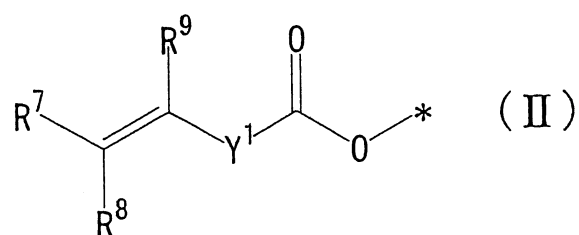
[式(I)中， R^1 表示可具有取代基之伸烷基，或可具有取代基之伸芳基， R^2 表示可具有取代基之碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基， R^3 、 R^4 各自獨立表示任選之取代基， n 為0~10之整數，4個苯環亦可進一步具有取代基]。

在此， R^1 之伸烷基係以碳原子數1~5之伸烷基較佳，而以亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基進一步較佳，再者，伸芳基係以碳原子數6~10之伸芳基較佳，而以伸苯基進一步較佳。尤其在本發明以伸烷基較佳。再者，作為此等伸烷基、伸芳基之取代基，例如可舉出碳原子數1~15之烷基等。再者， n 為0~10之整數，以0~5較佳，而以0~3進一步較佳。若 n 在上述範圍外，則在硬化性組成物成為硬化物之際，在顯影時發生畫像部之膜厚減少等，或耐熱性之降低。

為 R^1 之「可具有之」取代基，例如可舉出氫原子、鹵素原子、羥基、碳原子數 1~10 之烷基、碳原子數 2~10 之烯基、苯基、羧基、磺胺基、膦基、胺基、硝基等。

關於 R^2 之可具有取代基之含乙烯性不飽和基之羰氧基，其碳原子數若為 5 以上即可，上限並未特別受到限制，不過以 50 較佳，而以 30 進一步較佳。在本發明之硬化性組成物被使用於阻焊層用途之情形，該碳原子數之上限係以 20 進一步較佳，而以 15 特別合適。

再者， R^2 之含乙烯性不飽和基之羰氧基為下述通式 (II) 所示之基時進一步較佳。



[式 (II) 中， R^7 、 R^8 、 R^9 各自獨立表示氫原子或甲基， Y^1 為任選之 2 價基，式中 * 表示通式 (I) 所示化合物之 $-CH_2-$ 與 R^2 之鍵結]

又按，較佳的是， Y^1 表示含有可具有取代基之伸烷基或 / 及可具有取代基之伸芳基暨羰氧基之 2 價基。

進一步較佳的是， Y^1 表示含有可具有取代基之碳原子數 1~10 之伸烷基或 / 及可具有取代基之碳原子數 1~10 之伸芳基暨羰氧基之 2 價基。

R^3 最好表示下式 (IIIa) 所示之取代基，以及 (IIIb) 所示

之取代基。



[式(IIIa)中， R^{51} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基、可具有取代基之環烷基、可具有取代基之環烯基或可具有取代基之芳基]。

在此， R^{51} 之烷基係以具有碳原子數 1~20 者較佳， R^{51} 之烯基係以具有碳原子數 2~20 者較佳， R^{51} 之環烷基係以具有碳原子數 3~20 者較佳， R^{51} 之環烯基係以具有碳原子數 3~20 者較佳， R^{51} 之芳基係以具有碳原子數 6~20 者較佳。

為 R^{51} 之各取代基「可具有之取代基」，例如可舉出氫原子、鹵素原子、羥基、碳原子數 1~10 之烷基、碳原子數 2~10 之烯基、苯基、羧基、羰基、磺胺基、膦基、胺基、硝基等。其中以具有羧基者較佳。



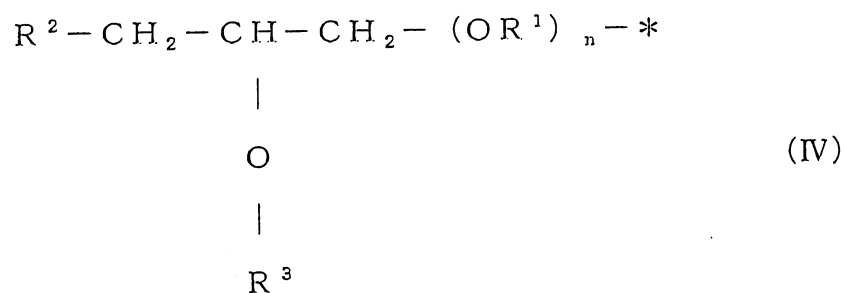
[式(IIIb)中， R^{52} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基、可具有取代基之環烷基、可具有取代基之環烯基或可具有取代基之芳基]。

在此， R^{52} 之烷基係以具有碳原子數 1~20 者較佳， R^{52} 之烯基係以具有碳原子數 2~20 者較佳， R^{52} 之環烷基係以具有碳原子數 3~20 者較佳， R^{52} 之環烯基係以具有碳原子數

3~20 者較佳， R^{52} 之芳基係以具有碳原子數 6~20 者較佳。

為 R^{52} 之各取代基「可具有之取代基」，例如可舉出氫原子、鹵素原子、羥基、碳原子數 1~10 之烷基、碳原子數 2~10 之烯基、苯基、羧基、羰基、磺胺基、膦基、胺基、硝基等。

為 R^4 所示之取代基，並未特別受到限制，而例如可舉出下述通式(IV)所示之取代基。



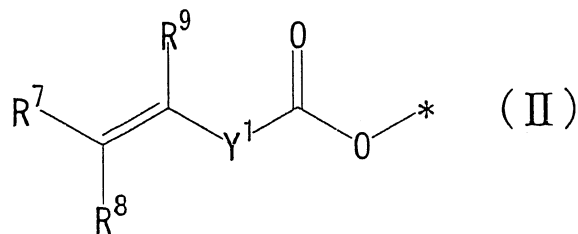
[式(IV)中， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 n 之定義係與通式(I)所界定者相同，式(IV)中之*表示通式(I)所示化合物之-O-與 R^4 之鍵結]

作為通式(I)中之苯環之取代基，例如可舉出碳原子數 1~15 之烷基、碳原子數 1~15 之烷氧基、碳原子數 2~15 之酯基、碳原子數 6~14 之芳基、羧基、羥基、碳原子數 2~16 之烷氧羰基、鹵素原子等，其中以碳原子數 1~5 之烷基、苯基、鹵素原子進一步較佳。

為通式(I)所示之化合物，係具有其構造者即可，在製造方法上並未特別受到限制，例如可舉出由下述通式(V)所示之雙(羥苯)第型環氧化合物所得到之化合物，更具體而言，可舉出以通式(V)所示之化合物為原料，使之形成碳原子數 5 以上之含乙烯性不飽和基羰氧基，然後與選自多元

合性低劣化，另若碳原子數太多，則耐熱性會降低。

此等含乙烯性不飽和基羧氧基最好能為下述通式(II)所示之基。



[式(II)中， R^7 、 R^8 、 R^9 表示氫原子或甲基， Y^1 為任選之2價基，式中*表示對於由雙(羥苯)第型環氧化合物之環氧基之開環所產生之亞甲基形成之鍵結]

在此，上述通式(II)所示之含乙烯性不飽和基羧氧基，主要係在前述通式(V)所示之化合物為原料之下進行反應之結果所形成的話，則在其形成方法上並未受到限制。作為其形成方法，具體可舉出，對於前述通式(V)所示之化合物，使含乙烯性不飽和基羧酸類起反應之方法，或首先使未含乙烯性不飽和基之羧酸類起反應後，利用後續之反應來形成等之方法。

作為該含乙烯性不飽和基羧酸類，例如可舉出，(甲基)丙烯酸[又按，在本發明中，「(甲基)丙烯酸」意指「丙烯酸」或/及「甲基丙烯酸」]與內酯或聚內酯之反應產物，由飽和或不飽和二羧酸酐(如丁二酸酐、己二酸酐、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸酐、衣康酸酐、四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、甲基及亞甲基四氫酞酸酐、酞酸酐等)與(甲基)丙烯酸衍生物進行反應所

得之半酯類，其中，該(甲基)丙烯酸酯衍生物係於(甲基)丙烯酸酯[如(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二(季戊四醇)五(甲基)丙烯酸酯等]等之在一分子中具有1個以上之羥基者，由如前述之飽和或不飽和二羧酸酐與如苯縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、3,4-(甲基)丙烯酸環氧環己基甲酯、8,9-(甲基)丙烯酸環氧[雙環[4.3.0]壬-3-基]酯、8,9-(甲基)丙烯酸環氧[雙環[4.3.0]壬-3-基]氧甲酯等之含不飽和基縮水甘油化合物進行反應所得之半酯類等。其中以丁二酸酐、順丁烯二酸酐、四氫酞酸酐、酞酸酐等與(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二(季戊四醇)五(甲基)丙烯酸酯進行反應所得之半酯類特別合適。將此等化合物單獨或二種以上一起使用均可。

再者，作為上述未含乙烯性不飽和基之羧酸類可舉出，如乳酸、二羥丙酸等含羥基羧酸及其酸酐，如丁二酸、順丁烯二酸、四氫酞酸、酞酸、酒石酸等之飽和或不飽和二羧酸及其酸酐。繼之，使具有對所產生之羥基或羧基有反應性之官能基之化合物起反應，以形成碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基羧氧基。在此，具有對羥基或羧基有反應性之官能基之化合物係以具有環氧基、羧基、異氰酸酯基之化合物較佳，為此具體可舉出如前述之含乙烯性不飽

和基羧酸類、前述之含不飽和基縮水甘油化合物等含乙烯性不飽和基化合物，但並未受到此等化合物之限制。

再者，關於前述通式(V)所示之雙(羥苯)蒾型環氧化合物在被用作原料之下形成碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基羧氧基後，進一步起反應之對象即多元羧酸或其酸酐，可舉出，飽和或不飽和二羧酸(如丁二酸、順丁烯二酸、衣康酸、四氫酞酸、甲基四氫酞酸、六氫酞酸、甲基六氫酞酸、甲基及亞甲基四氫酞酸、酞酸等)及其酸酐，偏苯三甲酸及其酸酐，以及可取代之脂肪族或芳香族四羧酸(如1,2,4,5-苯四甲酸、二苯基酮四羧酸、聯苯四羧酸、聯苯醚四羧酸、丁烷四羧酸等)及其酸酐等。其中以四氫酞酸、酞酸等之二羧酸及其酸酐，偏苯三甲酸及其酸酐，1,2,4,5-苯四甲酸、聯苯四羧酸、丁烷四羧酸等之四羧酸及其酸二酐等，由於所得之硬化性組成物在鹼顯影時之非畫像部溶解去除性優異而較佳，尤其以四氫酞酸、酞酸等之二羧酸及其酸酐，偏苯三甲酸及其酸酐等之3價或更低之羧酸及其酸酐特別合適。

再者，作為前述含異氰酸酯基化合物可舉出，如異氰酸丁酯、3-異氰酸氯苯酯、異氰酸環己酯、3-異氰酸異丙烯醯- α ， α -二甲苄酯等之有機單異氰酸酯，如對-伸苯二異氰酸酯、2,4-甲苯基二異氰酸酯、2,6-甲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、聯甲苯胺異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯，如六亞甲二異氰酸酯、2,4,4-三甲六亞甲二異氰酸酯、二聚脂肪酸二異氰酸

酯等之脂肪族二異氰酸酯，如異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二亞甲雙(異氰酸環己酯)、 ω, ω' -二異氰酸酯二甲環己烷等之脂環族二異氰酸酯，如亞二甲苯基二異氰酸酯、 α, α', α' -四甲亞二甲苯基二異氰酸酯等之具有芳香環之脂肪族二異氰酸酯，如三異氰酸離胺酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-六亞甲三異氰酸酯、雙環庚烷三異氰酸酯、參(異氰酸酯苯基甲烷)、參(異氰酸酯苯基)硫磷酸酯等之三異氰酸酯，及其三聚物、水加成物、以及其多元醇加成物等。其中以有機二異氰酸酯之二聚物、三聚物較佳，而以甲苯基二異氰酸酯之三(羥甲)丙烷加成物、甲苯基二異氰酸酯之三聚物、異佛爾酮二異氰酸酯之三聚物最合適。將此等化合物單獨或二種以上一起使用均可。

又按，為本發明之通式(I)所示化合物，最好能具有酸值30~150mg·KOH/g，以40~100mg·KOH/g進一步較佳。再者，其依照膠透層析法之聚苯乙烯換算之重量平均分子量最好能為1,000~100,000，以1,500~10,000進一步較佳。

再者，為本發明之通式(I)所示化合物之具體合成方法，可舉出，例如利用前述專利文獻4等所載之迄今習知之方法，具體而言，使前述雙(羥苯)萸型環氧化合物懸浮於或溶解於甲基乙基酮、2-乙氧乙醇乙酸乙酯、2-乙氧乙醇丁酸乙酯等之有機溶劑中，對此在三級胺類(如三乙胺、苄二甲胺、三苄胺等)或四級銨鹽類(如氯化四甲銨、氯化甲基三乙銨、氯化四乙銨、氯化四丁銨、氯化三甲苄胺等)或磷

化合物(如三苯膦等)或腈類(如三苯腈等)等之觸媒之存在下，且在氫醌、氫醌單甲醚、甲基氫醌等之熱聚合抑制劑之共存下，相對於環氧化合物之環氧基之1化學當量，按通常0.8~1.5化學當量(以0.9~1.1化學當量較佳)添加前述含乙烯性不飽和基羧酸類，在通常60~150℃(以80~120℃較佳)溫度下進行加成反應，繼之，相對於前述反應所產生羥基之1化學當量，按通常0.05~1.0化學當量添加前述多元羧酸或其酸酐，而在前述條件下繼續反應等之方法即可製造。

[1-2](A-2)具有參苯酚甲烷構造之樹脂

本發明之硬化性組成物若滿足後述[1-15]及/或[1-16]所載之物性條件，則除了含有[1-1]所載之成分(A-1)之外，或代替成分(A-1)，含有(A-2)具有參苯酚甲烷構造之樹脂亦可。

作為本發明之具有參苯酚甲烷構造之樹脂，若在其樹脂構造中具有參苯酚甲烷構造的話，則未特別受到限制，例如可舉出，對於由具有參苯酚甲烷構造之環氧樹脂與(甲基)丙烯酸及其酸酐或與前述之含乙烯性不飽和基羧酸類進行反應所得之產物，使前述之多元羧酸或其酸酐起反應所得之樹脂為較佳之樹脂。

在此，作為具有參苯酚甲烷構造之樹脂，例如可舉出，日本化藥公司所製造之「EPPN-501H」、「EPPN-501HY」、「EPPN-502H」等。

再者，作為具有參苯酚甲烷構造之樹脂，例如可舉出，

日本化藥公司所製造之「TCR1025」、「TCR1064」、「TCR1286」等。

成分(A-1)及/或成分(A-2)充當本發明硬化性組成物之構成要件者，其單位重量之雙鍵量係可用雙鍵當量即(雙鍵當量)=(化合物之重量(g))/(化合物之含雙鍵 mol 數)來表示，即單位重量之雙鍵愈多，雙鍵當量值愈小。在本發明之硬化性組成物被使用於間隔物用途之情形，為了提高恢復率及/或彈性復原率，(A)全體之雙鍵量係以 550 以下較佳，以 400 以下進一步較佳，而以 350 以下最合適。

又按，本發明硬化性組成物全體之雙鍵量係以 200 以下較佳，以 160 以下進一步較佳，而以 150 以下最合適。

將雙鍵當量根據具有乙烯性雙鍵之化合物在合成時之裝料量，而依照上式計算亦可，或者在光阻等之複雜系中，利用習知方法以測量溶液之雙鍵當量後，將光阻之固形分濃度利用習知方法予以測量，而依照(雙鍵當量)=(光阻之雙鍵當量)×(固形分濃度)算出亦可。

[1-3](B)光聚合引發劑及/或熱聚合引發劑

本發明之硬化性組成物亦可以進一步含有(B)光聚合引發劑及/或熱聚合引發劑。成分(B)之光聚合引發劑係一種活性化合物，在硬化性組成物受到活性光線之照射時產生自由基、酸、或鹼等之活性種，造成上述通式(I)所示化合物之聚合，及依需要使用之後述成分(C)之乙烯性不飽和化合物之聚合者，例如可舉出乙醯苯類、二苯基酮類、羥苯類、硫吡酮類、蒽醌類、縮酮類、六芳基聯咪唑類、二茂

鈦類、鹵化烴衍生物類、有機硼酸鹽類、鎢鹽類、碲化合物類、胺甲酸衍生物類、磺醯胺類、三芳基甲醇類等。

該乙醯苯類，例如可舉出 2,2-二乙氧乙醯苯、2,2-二甲氧-2-苯乙醯苯、1-羥-環己苯酮、1-羥-1-(對-十二基苯)酮、1-羥-1-甲基乙基-(對-異丙苯)酮、1-三氯甲-(對-丁苯)酮、 α -羥-2-甲苯丙酮，以及後述之 α -胺乙醯苯等，再者，二苯基酮類，例如可舉出二苯基酮、2-甲二苯基酮、3-甲二苯基酮、4-甲二苯基酮、2-羧二苯基酮、2-氯二苯基酮、4-溴二苯基酮、米其勒酮等，再者，為羥苯類，例如可舉出 2-羥-4-正辛氧二苯基酮、2-羥-4-苄二苯基酮、2-(2-羥-5-甲苯)苯三唑、4-二第三丁苯-3,5-二第三丁-4-羥苯甲酸酯等，再者，硫吡酮類，例如可舉出硫吡酮、2-乙基硫吡酮、2-異丙基硫吡酮、2,4-二甲基硫吡酮、2,4-二乙基硫吡酮、2,4-二異丙基硫吡酮、2-氯-硫吡酮等，再者，蔥醌類，例如可舉出 2-甲基蔥醌等，再者，縮酮類，例如可舉出 苄二甲縮酮等。

再者，該六芳基聯咪唑類，例如可舉出 2,2'-雙(鄰氯苯)-4,4',5,5'-四苯聯咪唑、2,2'-雙(鄰氯苯)-4,4',5,5'-四(鄰,對-二氯苯)聯咪唑、2,2'-雙(鄰,對-二氯苯)-4,4',5,5'-四(鄰,對-二氯苯)聯咪唑、2,2'-雙(鄰氯苯)-4,4',5,5'-四(對氯苯)聯咪唑、2,2'-雙(鄰氯苯)-4,4',5,5'-四(鄰,對-二溴苯)聯咪唑、2,2'-雙(鄰溴苯)-4,4',5,5'-四(鄰,對-二氯苯)聯咪唑、2,2'-雙(鄰氯苯)-4,4',5,5'-四(對氯苯)聯咪

唑等。其中以六苯聯咪唑化合物較佳，尤以苯環（鍵結於咪唑環之 2, 2' - 位者）之鄰位取代有鹵素原子者進一步較佳，而以鍵結於咪唑環之 -4, 4' , 5, 5' 位之苯環未具取代基者或取代有鹵素原子或烷氧羰基者特別合適。

再者，該二茂鈦類，例如可舉出氯化二環戊二烯鈦、聯苯二環戊二烯鈦、雙(2, 4-二氟苯)二環戊二烯鈦、雙(2, 6-二氟苯)二環戊二烯鈦、雙(2, 4, 6-三氟苯)二環戊二烯鈦、雙(2, 3, 5, 6-四氟苯)二環戊二烯鈦、雙(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯)二環戊二烯鈦、雙(2, 6-二氟苯)二(甲基環戊二烯)鈦、雙(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯)二(甲基環戊二烯)鈦、雙[2, 6-二氟-3-(1-吡咯)苯]二環戊二烯鈦等。其中以具有二環戊二烯構造及聯苯構造之鈦化合物較佳，而以聯苯環之鄰位取代有鹵素原子者特別合適。

再者，該鹵化烴衍生物類，可舉出鹵甲基化對稱三吡衍生物類，例如可舉出 2, 4, 6-參(單氯甲)對稱三吡、2, 4, 6-參(二氯甲)對稱三吡、2, 4, 6-參(三氯甲)對稱三吡、2-甲基-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-正丙-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(α , α , β -三氯乙)-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-苯基-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-甲氧苯)-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(3, 4-環氧苯)-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-氯苯)-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-[1-(對-甲氧苯)-2, 4-戊二烯]-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-苯乙烯-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-甲氧苯乙炔)-4, 6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-甲氧-間-羥苯乙

烯)-4,6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-異丙氧苯乙
 烯)-4,6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-甲苯)-4,6-雙(三氯
 甲)對稱三吡、2-(對-甲氧苯)-4,6-雙(三氯甲)對稱三吡、
 2-(對-乙氧苯)-4,6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-(對-乙氧羰
 苯)-4,6-雙(三氯甲)對稱三吡、2-苯硫-4,6-雙(三氯甲)
 對稱三吡、2-苄硫-4,6-雙(三氯甲)對稱三吡、2,4,6-參(二
 溴甲)對稱三吡、2,4,6-參(三溴甲)對稱三吡、2-甲基-4,6-
 雙(三溴甲)對稱三吡、2-甲氧-4,6-雙(三溴甲)對稱三吡等
 之鹵甲基化對稱三吡衍生物類，其中以雙(三鹵甲)對稱三
 吡類較佳。

再者，該有機硼酸鹽類，例如可舉出有機硼銨錯合物、
 有機硼磷錯合物、有機硼銻錯合物、有機硼氧銻錯合物、
 有機硼銻錯合物、有機硼過渡金屬配位錯合物等，其有機
 硼陰離子，例如以正丁-三苯硼陰離子、正丁-參(2,4,6-
 三甲苯)硼陰離子、正丁-參(對-甲氧苯)硼陰離子、正丁-
 參(對-氟苯)硼陰離子、正丁-參(間-氟苯)硼陰離子、正丁
 -參(3-氟-4-甲苯)硼陰離子、正丁-參(2,6-二氟苯)硼陰離
 子、正丁-參(2,4,6-三氟苯)硼陰離子、正丁-參
 (2,3,4,5,6-五氟苯)硼陰離子、正丁-參(對-氟苯)硼陰離
 子、正丁-參(2,6-二氟-3-吡咯苯)硼陰離子等之烷基-三苯
 硼陰離子較佳，另為對陽離子，以銨陽離子、磷陽離子、
 銻陽離子、銻陽離子等之鎢化合物較佳，尤以四烷基銨等
 之有機銨陽離子特別合適。

再者，該鎢鹽類，例如可舉出，如溴化四甲銨、溴化四

乙銨等之銨鹽，如六氟砷酸二苯銨、四氟硼酸二苯銨、對-甲苯磺酸二苯銨、樟腦磺酸二苯銨、六氟砷酸二環己銨、四氟硼酸二環己銨、對-甲苯磺酸二環己銨、樟腦磺酸二環己銨等之銨鹽，如六氟砷酸三苯銨、四氟硼酸三苯銨、對-甲苯磺酸三苯銨、樟腦磺酸三苯銨、六氟砷酸三環己銨、四氟硼酸三環己銨、對-甲苯磺酸三環己銨、樟腦磺酸三環己銨等之銨鹽等。

再者，該砷化合物類，例如可舉出，如雙(苯磺醯)甲烷、雙(對-羥苯磺醯)甲烷、雙(對-甲氧苯磺醯)甲烷、雙(α -萘磺醯)甲烷、雙(β -萘磺醯)甲烷、雙(環己磺醯)甲烷、雙(第三丁磺醯)甲烷、苯磺醯(環己磺醯)甲烷等之雙(磺醯)甲烷化合物，如苯羰(苯磺醯)甲烷、萘羰(苯磺醯)甲烷、苯羰(萘磺醯)甲烷、環己羰(苯磺醯)甲烷、第三丁羰(苯磺醯)甲烷、苯羰(環己磺醯)甲烷、苯羰(第三丁羰)甲烷等之羰(磺醯)甲烷化合物，如雙(苯磺醯)重氮甲烷、雙(對-羥苯磺醯)重氮甲烷、雙(對-甲氧苯磺醯)重氮甲烷、雙(α -萘磺醯)重氮甲烷、雙(β -萘磺醯)重氮甲烷、雙(環己磺醯)重氮甲烷、雙(第三丁磺醯)重氮甲烷、苯磺醯(環己磺醯)重氮甲烷等之雙(磺醯)重氮甲烷化合物，如苯羰(苯磺醯)重氮甲烷、萘羰(苯磺醯)重氮甲烷、苯羰(萘磺醯)重氮甲烷、環己羰(苯磺醯)重氮甲烷、第三丁羰(苯磺醯)重氮甲烷、苯羰(環己磺醯)重氮甲烷、苯羰(第三丁羰)重氮甲烷等之羰(磺醯)重氮甲烷化合物等。

再者，為該胺甲酸衍生物類，例如可舉出胺甲酸苯甲醯

環己酯、2-硝苄胺甲酸環己酯、3,5-二甲氧苄胺甲酸環己酯、3-硝苄胺甲酸環己酯等，再者，該磺醯胺類，例如可舉出 N-環己-4-甲苯磺醯胺、N-環己-2-萘磺醯胺等，再者，該三芳基甲醇類，例如可舉出三苯甲醇、三(4-氯苯)甲醇等。

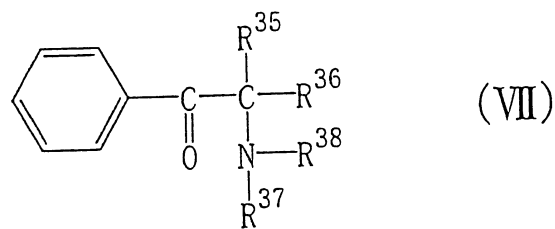
再者，構成本發明硬化性組成物之成分(B)之熱聚合引發劑係一種活性化合物，在硬化性組成物被加熱時產生自由基等之活性種，造成上述通式(I)所示化合物之聚合，及依需要使用之後述成分(C)之乙烯性不飽和化合物之聚合者，該熱聚合引發劑，例如可舉出有機過氧化物類及偶氮系化合物類。

作為該有機過氧化物類，例如可舉出，如過氧化甲基乙基酮、過氧化甲基異丁基酮、過氧化乙醯丙酮、過氧化環己酮、過氧化甲基環己酮、3,3,5-過氧化三甲環己酮等之過氧化酮類，如過氧化異丁基、3,3,5-過氧化三甲環己醯、過氧化苯甲醯、過氧化鄰-甲基苯甲醯、過氧化間-氯苯甲醯、2,4-過氧化二氯苯甲醯、過氧化間-甲苯醯等之過氧化二醯基類，如氫過氧化第三丁基、氫過氧化異丙苯、氫過氧化二異丙苯、氫過氧化對-蓋、2,5-二氫過氧化 2,5-二甲基己烷、1,1,3,3-氫過氧化四甲基丁基、2-氫過氧化 2,4,4-三甲基戊基等之氫過氧化物類，如過氧化二第三丁基、過氧化第三丁異丙苯、過氧化二異丙苯、1,3(或 1,4)-雙(第三丁過氧異丙)苯、2,5-二甲-2,5-二(第三丁過氧)己烷、2,5-二甲-2,5-二(第三丁過氧)己炔-3 等之過氧化

二烷基類，如 1,1-雙(第三丁過氧)環己烷、1,1-雙(第三丁過氧)-3,3,5-三甲環己烷、2,2-雙(第三丁過氧)丁烷、4,4-雙(第三丁過氧)戊酸正丁酯等之過氧縮酮類，如過氧乙酸第三丁酯、過氧辛酸第三丁酯、過氧三甲基乙酸第三丁酯、過氧新癸酸第三丁酯、過氧-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧月桂酸第三丁酯、過氧三甲基己二酸二第三丁酯、過氧苯甲酸第三丁酯、過氧新癸酸 α -異丙苯酯、過氧苯氧乙酸 2,4,4-三甲基戊酯等之烷基過氧酯類，如過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧二碳酸二-2-乙氧乙酯、過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二甲氧異丙酯、過氧二碳酸二-3-甲氧丁酯、過氧二碳酸雙(3-甲基-3-甲氧丁酯)、過氧異丙碳酸第三丁酯、過氧烯丙碳酸第三丁酯、過氧二碳酸雙(4-第三丁環己酯)、磺醯過氧二碳酸乙醯環己酯等之過氧碳酸酯類等。

再者，該偶氮系化合物類，例如可舉出 1,1'-偶氮雙環己烷-1-腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(甲基異丁酸)、 α, α' -偶氮雙(異丁腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰戊酸)等。

在以上之成分(B)之光聚合引發劑或/及熱聚合引發劑中，對本發明較佳者為光聚合引發劑之乙醯苯類之 α -胺乙醯苯衍生物，尤以下述通式(VII)所示者特別合適。



[式(VII)中， R^{35} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯丙基或可具有取代基之苯基， R^{36} 表示可具有取代基之烷基或可具有取代基之烯丙基， R^{37} 及 R^{38} 各自獨立表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯丙基或可具有取代基之苯基， R^{37} 與 R^{38} 互相連接，或 R^{37} 或 R^{38} 與 R^{35} 或 R^{36} 互相連接以形成環狀構造亦可，而苯環具有取代基亦可]。

在此，上述通式(VII)中之 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、以及 R^{38} 之烷基係以碳原子數1~15(尤以1~10)者較佳。再者，作為烷基、烯丙基、以及苯基上之取代基，可舉出烷基、烷氧基、羥烷基、羥烷氧基、乙醯氧烷氧基、烷氧烷氧基、烷羧烷基、烷硫基、鹵烷基、苯基、鹵素原子等。再者，作為 R^{37} 與 R^{38} 互相連接，或 R^{37} 或 R^{38} 與 R^{35} 或 R^{36} 互相連接以形成之環狀構造，可舉出吡咯啉、六氫吡啉、六氫吡啶、嗎啉、噁唑啉、吡啉等。

再者，作為苯環上之取代基，可舉出烷基、羥基、烷氧基、烯丙氧基、苯氧基、苯甲醯基、矽烷氧基、巰基、烷硫基、烯丙硫基、環烷硫基、苄硫基、苯硫基、烷磺醯基、苯磺醯基、烷亞磺醯基、烷胺基、烯丙胺基、吡咯啉基、六氫吡啉基、六氫吡啶基、嗎啉基、鹵素原子等，再者，

苯環亦可以形成縮合環，作為此縮合環，可舉出芴酮、二苯并環庚酮、二氫吲哚、喹啉、吡啶、吩嗪、吡啶酮 (acridanone)、苯二喹茂、苯并呋喃、咕吨、吡酮、吩嗪、苯并噻唑、吩噻嗪等。

作為以上之前述通式(VII)所示 α -胺乙醯苯衍生物，具體依照化合物之基本骨架予以分類，而按碳原子數予以例示時，可舉出以下之化合物，其中特別較佳者為， R^{35} 與 R^{36} 各自獨立表示甲基、乙基、或苄基， R^{37} 與 R^{38} 各自表示甲基，或互相連接成環狀構造之嗎啉基，且在苯環未具取代基或具有甲硫基、二甲胺基、或嗎啉基時之化合物，尤以僅於對位具有嗎啉基之化合物特別合適。

關於被分類為基本骨架之碳原子數 3 之丙烷-1-酮，可舉出 1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-甲苯)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-甲氧基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(3,4-二甲氧基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-甲硫基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-氟基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(2-氟基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-氟基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-溴基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-苯甲醯基)丙烷-1-酮、1-苯基-2-二甲胺-2-苄基-丙烷-1-酮、1,3-二苯-2-二甲胺-2-苄基-丙烷-1-酮、1-(4-氟基)-2-二甲胺-2-苄基-3-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-氟基)-2-二甲胺-2-苄基-3-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-苯甲醯基)-2-二甲胺-2-苄基-丙烷-1-

酮、1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-甲硫
 苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-甲苯)丙烷-1-酮、1-(4-甲硫
 苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-甲氧苯)丙烷-1-酮、1-(4-甲
 硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(3,4-二甲氧苯)丙烷-1-酮、
 1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-氟苯)丙烷-1-酮、
 1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(2-氟苯)丙烷-1-酮、
 1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-氟苯)丙烷-1-酮、
 1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-溴苯)丙烷-1-酮、
 1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-3-(4-苯甲醯苯)丙烷-1-
 酮、1,3-雙(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-
 丁硫苯)-2-二甲胺-2-苄-3-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-環己硫
 苯)-2-二甲胺-2-苄-3-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-苄硫苯)-2-
 二甲胺-2-苄基-丙烷-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺-2-
 苄基-丙烷-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺-2-苄-3-苯基
 -丙烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-(2-氯戊烯)丙烷
 -1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄基-丙烷-1-酮、1-(4-
 嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄-3-苯基-丙烷-1-酮、1-(N-甲二氫
 吲哚-5-基)-2-二甲胺-2-苄基-丙烷-1-酮、1-(N-丁吩喹啉
 -2-基)-2-嗎啉-2-苄基-丙烷-1-酮等。

關於被分類為基本骨架之碳原子數4之丁烷-1-酮，可舉
 出1-苯基-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲苯)-2-
 二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲氧苯)-2-二甲胺-2-
 苄基-丁烷-1-酮、1-(3,5-二甲-4-甲氧苯)-2-二甲胺-2-
 苄基-丁烷-1-酮、1-(3,4-二甲氧苯)-2-二甲胺-2-苄基-

丁烷-1-酮、1-(3,4,5-三甲氧基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-羥基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(2-羥乙氧基)苯]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-烯丙氧基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-乙氧羰基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(1,1,2-三甲基丙基二甲矽烷氧基)苯]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-氯基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-氯基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(2,4-二氯基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(3,4-二氯基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(3,5-二氯基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-溴基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-巰基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲硫基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲硫基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲硫基)-2-二(2-甲氧乙基)胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(2-甲氧乙硫基)苯]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(2-羥乙硫基)苯]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-辛硫基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲磺基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(4-甲磺基)苯]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-苯磺基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲亞磺基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-胺基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-甲胺基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺基)-2-二甲胺-2-(4-甲苄基)丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺基)-2-

二甲胺-2-(4-異丙苄)丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺苄)-2-二甲胺-2-(4-十二基苄)丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺苄)-2-二甲胺-2-(1-氯己烯甲)丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺苄)-2-二甲胺-2-(2-蘋烯-10-基)丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺-2-甲苯)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-二甲胺-3-乙苄)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-二乙胺苄)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-異丙胺苄)-2-二甲胺-2-丁基-丁烷-1-酮、1-[4-(2-甲氧乙胺)苄]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(3-甲氧丙胺)苄]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-乙醯胺苄)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(N-乙醯甲胺)苄]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(N-乙醯-3-甲氧丙胺)苄]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-六氫吡啶苄)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(3,4-二甲苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-乙苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-異丙苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-丁苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-異丁苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-十二基苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-羥甲苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-乙醯乙苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-甲氧苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-(4-丁氧苄)丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苄)-2-二甲胺-2-[4-(2-羥乙氧)苄]丁烷-1-

酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-[4-(2-甲氧乙氧)苄]丁烷
 -1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-[4-(2-(2-甲氧乙氧)
 乙氧)苄]丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺
 -2-[4-(2-(2-甲氧乙氧)乙氧羰)苄]丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉
 苯)-2-二甲胺-2-[4-(2-(2-(2-甲氧乙氧)乙氧羰)乙)苄]
 丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-[4-(2-溴乙)苄]
 丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-[4-(2-二乙胺乙)
 苄]丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-
 酮-三氟乙酸酯、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-
 酮-十二苯磺酸酯、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷
 -1-酮-對甲苯磺酸酯、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄基-
 丁烷-1-酮-樟腦磺酸酯、1-(4-嗎啉苯)-2-二乙胺-2-苄基-
 丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二(2-甲氧乙)胺-2-苄基-丁
 烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-丁基甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、
 1-(4-嗎啉苯)-2-丁基甲胺-2-(4-異丙苄)丁烷-1-酮、
 1-(4-嗎啉苯)-2-二丁胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(4-嗎啉
 苯)-2-苄甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(3-氯-4-嗎啉苯)-2-
 二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-[4-(2,6-二甲嗎啉-4-基)
 苯]-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(1,4-二甲-1,2,3,4-
 四氫喹啉-6-基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(N-
 丁呋唑-3-基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(1,3-苯二
 呋茂-5-基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(2,3-二氫苯
 并呋喃-5-基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(咕吨-2-
 基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、1-(2,3-二氫-2,3-二甲

苯并噻唑-5-基)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、2-(2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、2-(2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮)-2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮、3,6-二(2-二甲胺-2-苄基-丁烷-1-酮)-9-丁基-吡啶等。

關於被分類為基本骨架之碳原子數 5 之戊烷-1-酮，可舉出 1-(4-嗎啉基)-2-二甲胺-2-烯丙基-戊烷-1-酮、1-(4-嗎啉基)-2-二甲胺-2-苄基-戊烷-1-酮、1-(4-嗎啉基)-2-二甲胺-2-(2-異丙基)-戊烷-1-酮、1-(4-嗎啉基)-2-丁基甲胺-2-(4-異丁基)-戊烷-1-酮、1-(4-嗎啉基)-2-丁基甲胺-2-(4-丁氧基)-戊烷-1-酮等。

此外，作為戊烯-1-酮，可舉出 1-苄基-2-二甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-苄基-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-苄基-2-二甲胺-2-苄基-4-戊烯-1-酮、1-苄基-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-苄基-2-嗎啉-2-苄基-4-戊烯-1-酮、1,2-二苄基-2-嗎啉-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-十二基基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-二丁胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-六氫吡啶-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲氧基)-2-嗎啉-2-苄基-4-戊烯-1-酮、1-(3,4-二甲氧基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-甲氧乙氧基)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮]、1-[4-(2-甲氧乙氧基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮]、1-[4-(2-羥乙氧基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-

酮、1-(4-異丙氧苯)-2-二甲胺-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-丁氧苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-烯丙氧乙氧)苯]-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-烯丙氧乙氧)苯]-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-三甲矽烷氧苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-二甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-二甲胺-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-嗎啉-2-乙基-5-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氟苯)-2-嗎啉-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(3,4-二氯苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(3,5-二氯-4-甲氧苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-溴苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-溴苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-溴苯)-2-嗎啉-2-第三丁-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-二甲胺-2-苄基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-六氫吡啶-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-苄基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-乙硫苯)-2-嗎啉-2-

乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-異丙硫苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-烯丙硫苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-羥乙硫)苯]-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-羥乙硫)苯]-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-羥乙硫)苯]-2-嗎啉-2-丙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-羥乙硫)苯]-2-嗎啉-2-第三丁-4-戊烯-1-酮、1-[4-(2-甲氧羰乙硫)苯]-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-甲磺醯苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-丁亞磺醯苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(4-甲苯硫)苯]-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(4-甲磺醯)苯]-2-嗎啉-2-乙基-4-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-氯苯硫苯)-2-二甲胺-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-甲苯胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-(吡咯啉-1-基)-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-嗎啉-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-(2,6-二甲嗎啉-4-基)-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二乙胺苯)-2-二甲胺-2-苄-4-戊烯-1-酮、1-[4-雙(2-甲氧乙)胺苯]-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-丁胺苯)-2-二丁胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-丁胺苯)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二丁胺苯)-2-嗎

啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-二烯丙胺苯)-2-嗎啉-2-
 甲基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(吡咯啉-1-基)苯]-2-嗎啉-2-
 甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-六氫吡啶苯)-2-六氫吡啶-2-甲
 基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(六氫吡啶-1-基)苯]-2-二甲胺-2-
 乙基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(4-甲基六氫吡啶-1-基)苯]-2-
 嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-[4-(N-甲基六氫吡啶-1-基)
 苯]-2-(N-甲基六氫吡啶-1-基)-2-甲基-4-戊烯-1-酮、
 1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉
 苯)-2-二甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二
 甲胺-2-異丙-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-
 苄-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二乙胺-2-乙基-4-戊烯
 -1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二(2-甲氧乙)胺-2-乙基-4-戊烯
 -1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-丁基甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、
 1-(4-嗎啉苯)-2-烯丙甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-
 嗎啉苯)-2-二烯丙胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉
 苯)-2-苄甲胺-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-(六
 氫吡啶-1-基)-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-嗎
 啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-嗎啉-2-乙基
 -4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-
 酮-十二苯磺酸酯、1-(4-嗎啉苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-甲基
 -4-戊烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-嗎啉-2-苄-4-戊烯-1-
 酮、1-[4-(2,6-二甲嗎啉-4-基)苯]-2-嗎啉-2-甲基-4-戊
 烯-1-酮、1-[4-(2,6-二甲嗎啉-4-基)苯]-2-(2,6-二甲嗎
 啉-4-基)-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(N-丁吡啶-5-基)-2-

嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(1,4-二丁-1,2,3,4-四氫喹
 喹啉-6-基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(N-丁呋唑
 -3-基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(5,10-二丁
 -5,10-二氫吩嗪-6-基)-2-二甲胺-2-甲基-4-戊烯-1-酮、
 1-(1,3-苯二呋茂-5-基)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、
 1-(苯并呋喃-3-基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(苯
 并呋喃-6-基)-2-嗎啉-2-乙基-4-戊烯-1-酮、1-(2,3-二氫
 苯并呋喃-5-基)-2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯-1-酮、1-(N-甲吩
 嗪-2-基)-2-二甲胺-2-烯丙-4-戊烯-1-酮、3,6-二(2-
 嗎啉-2-甲基-4-戊烯基)呋唑、2-(2-二甲胺-2-烯丙-4-戊
 烯基)吡啶酮、2-(2-嗎啉-2-甲基-4-戊烯基)-吡啶酮、2-(4-
 嗎啉基)吡啶酮)-2-乙基-N-甲基-1,2,3,6-四氫吡啶等。

關於被分類為基本骨架之碳原子數 6 之己烷-1-酮，可舉
 出 1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-烯丙-己烷-1-酮、1-(4-嗎啉
 苯)-2-二甲胺-2-苄-己烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺
 -2-苄-4,5,5-三甲基己烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-丁基甲
 胺-2-(4-丁苄)己烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二辛胺-2-(4-
 甲苄)己烷-1-酮等。

此外，為己烯-1-酮，可舉出 1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-
 乙基-4-甲基-4-己烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺
 -2,4,5-三甲-4-己烯-1-酮、1-(4-二甲胺苯)-2-嗎啉-2-
 乙基-4-己烯-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-嗎啉-2-乙基-4-己烯
 -1-酮等。

關於被分類為基本骨架之碳原子數 7 之庚烷-1-酮，可舉

出 1-(4-二甲胺苯)-2-二甲胺-2-[4-(2-甲氧)苄]庚烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄-庚烷-1-酮等。

此外，為庚-1,6-二烯，可舉出 4-苯甲醯-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-甲氧苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-甲氧苯甲醯)-4-嗎啉-庚-1,6-二烯、4-(3,4-二甲氧苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-苯氧苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-氟苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-氟苯甲醯)-4-嗎啉-庚-1,6-二烯、4-(4-甲硫苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-甲硫苯甲醯)-4-嗎啉-庚-1,6-二烯、4-(4-二甲胺苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-二甲胺苯甲醯)-4-嗎啉-庚-1,6-二烯、4-(4-嗎啉苯甲醯)-4-二甲胺-庚-1,6-二烯、4-(4-嗎啉苯甲醯)-4-嗎啉-庚-1,6-二烯等。

關於被分類為基本骨架之碳原子數 8 之辛烷-1-酮，可舉出 1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-苄基-辛烷-1-酮、1-(4-嗎啉苯)-2-二甲胺-2-(4-十二苄)-辛烷-1-酮等。

在本發明之硬化性組成物含有前述通式(I)所示之化合物及前述成分(B)之光聚合引發劑或/及熱聚合引發劑之情形，此等各成分之含有比率為，相對於硬化性組成物之總量，成分(A)係以 20~95wt%較佳，而以 30~90wt%進一步較佳。再者，成分(B)係以 0.1~40wt%較佳，而以 0.2~20wt%進一步較佳。

在成分(A)太多或太少時暨成分(B)太少時，則造成硬化性組成物之硬化性不足之傾向，另若成分(B)太多，則在顯

影時易於發生基底污損。

[1-3](C)乙烯性不飽和化合物

本發明之硬化性組成物進一步含有(C)乙烯性不飽和化合物亦可。成分(C)之乙烯性不飽和化合物係以本發明硬化性組成物之硬化性之進一步提高等之目的下被含者較佳。該乙烯性不飽和化合物在分子內具有至少1個自由基聚合性之乙烯性不飽和鍵，以便在硬化性組成物受到活性光線之照射時或被加熱時，藉包括前述成分(B)光聚合引發劑或/及熱聚合引發劑之聚合引發系之作用而發生加成聚合，甚至交聯、硬化。

本發明之成分(C)之乙烯性不飽和化合物為在分子內具有1個乙烯性不飽和鍵之化合物，具體而言，例如為(甲基)丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸、衣康酸、樟康酸等之不飽和羧酸及其烷酯，(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、苯乙烯等亦可，不過，根據聚合性、交聯性以及隨之可擴大曝光部與非曝光部之顯影液溶解性之差異等之觀點，以分子內具有2個以上乙烯性不飽和鍵之化合物較佳，再者，以具有(甲基)丙烯醯氧基由來之不飽和鍵之丙烯酸酯化合物特別合適。

為分子內具有2個以上之乙烯性不飽和鍵之化合物，具有代表性者，可舉出，由不飽和羧酸與多羥化合物所形成之酯類(以下，亦稱為酯-(甲基)丙烯酸酯類)、含有(甲基)丙烯醯氧基之磷酸酯類、由羥(甲基)丙烯酸酯化合物與多異氰酸酯化合物所形成之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類以

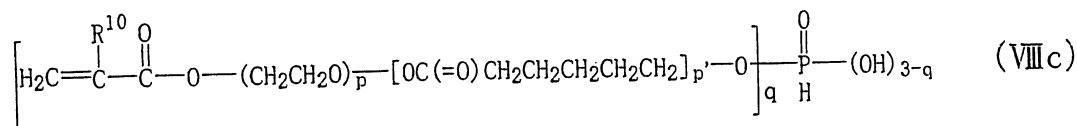
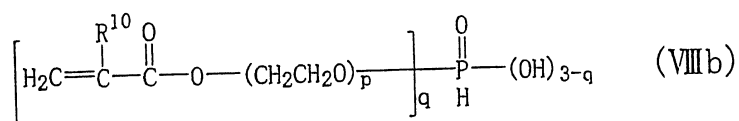
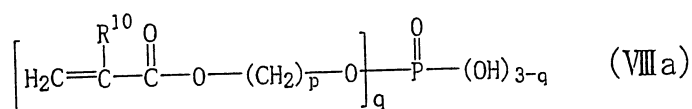
及由(甲基)丙烯酸或羥(甲基)丙烯酸酯化合物與多環氧化合物所形成之環氧(甲基)丙烯酸酯類等。

作為該項由不飽和羧酸與多羥化合物所形成之酯類，例如可舉出，如前述之不飽和羧酸與脂肪族多羥化合物[多元醇(如乙二醇、聚乙二醇(加成數 2~14)、丙二醇、聚丙二醇(加成數 2~14)、三亞甲二醇、四亞甲二醇、六亞甲二醇、三(羥甲)丙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇及其環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、二乙醇胺、三乙醇胺等)之反應物，具體可舉出，例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(羥甲)丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三(羥甲)丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(羥甲)丙烷環氧乙烷加成三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇環氧丙烷加成三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(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、二(季戊四醇)五(甲基)丙烯酸酯、二(季戊四醇)六(甲基)丙烯酸酯等，以及同樣之巴豆酸酯、異巴豆酸酯、順丁烯二酸酯、衣康酸酯、檸康酸酯等。

此外，作為由該不飽和羧酸與多羥化合物所形成之酯類可舉出，如前述之不飽和羧酸與芳香族多羥化合物(如氫醌、間苯二酚、五倍子酚、雙酚 F、雙酚 A 等)或其環氧乙烷加成物所形成之反應物，例如具體可舉出雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 雙[氧伸乙(甲基)丙烯酸酯]、雙酚 A 雙[縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯]等，再者，作為如前述之不飽和

羧酸與雜環式多羥化合物(如參(2-羥乙)異異氰尿酸酯等)所形成之反應物,例如具體可舉出參(2-羥乙)異異氰尿酸酯之二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯等,再者,作為不飽和羧酸與多元羧酸與多羥化合物所形成之反應物,例如具體可舉出由(甲基)丙烯酸、酞酸以及乙二醇所形成之縮合物,由(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸以及二乙二醇所形成之縮合物,由(甲基)丙烯酸、對酞酸以及季戊四醇所形成之縮合物,由(甲基)丙烯酸、己二酸、丁二醇、以及丙三醇所形成之縮合物等。

再者,作為該項含(甲基)丙烯醯氧基磷酸酯類,主要屬於含有(甲基)丙烯醯氧基之磷酸酯化合物的話,則未特別受到限制,不過其中以下述通式(VIIIa)、(VIIIb)、或(VIIIc)所示者較佳。



[式(VIIIa)、(VIIIb)、(VIIIc)中, R^{10} 表示氫原子或甲基, p 及 p' 為 1~25 之整數, q 為 1、2、或 3]。

在此, p 及 p' 以 1~10 較佳, 而以 1~4 特別合適, 作為此等化合物之具體例, 例如可舉出磷酸(甲基)丙烯醯氧乙

酯、磷酸雙[(甲基)丙烯酸鹽氧乙酯]、磷酸(甲基)丙烯酸鹽氧乙二醇酯等，將此等化合物單獨使用或以混合物使用均可。

再者，作為該項胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類，例如可舉出，羥(甲基)丙烯酸酯化合物[如(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、四羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯等]與多異氰酸酯化合物[如脂肪族多異氰酸酯(如六亞甲二異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸酯甲基辛烷等)、脂環式多異氰酸酯(如環己烷二異氰酸酯、二甲環己烷二異氰酸酯、4,4'-亞甲雙(環己異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯、雙環庚烷三異氰酸酯等)、芳香族多異氰酸酯(如4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、硫磷酸參(異氰酸酯苯酯)等)、雜環式多異氰酸酯(如異異氰尿酸酯等)等]之反應產物。

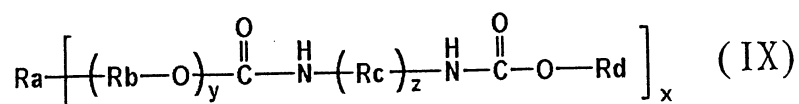
尤其關於胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類，以1分子中具有4個以上之胺基甲酸酯鍵 $[-NH-CO-O-]$ 及4個以上之(甲基)丙烯酸鹽氧基之化合物較佳，該化合物係例如使用化合物(i-1)其由1分子中具有4個以上羥基之化合物(如季戊四醇、聚丙三醇等)與二異氰酸酯化合物(如六亞甲二異氰酸酯、三甲六亞甲二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、甲伸苯二異氰酸酯等)進行反應所得者；或化合物(i-2)其由1分子中具有2個以上羥基之化合物(如乙二醇等)與1分子中具有3個以上異氰酸酯基之化合物(如旭化成工業公司產品「DURANATE24A-100」、「DURANATE22A-75PX」、「DURANATE21S-75E」、「DURANATE18H-70B」等之二縮脲型，如旭化成工業公司產品「DURANATE P-301-75E」、「DURANATE

E-402-90T」、「DURANATE E-405-80T」等之加成物型等)進行反應所得者;或化合物(i-3)由(甲基)丙烯酸異氰酸乙酯之聚合或共聚合所得者等之1分子中具有4個以上(6個以上為佳)異氰酸酯基化合物,具體而言,例如使用旭化成工業公司產品「DURANATE ME20-100」(i)與1分子中具有1個以上之羥基及2個以上(以3個以上較佳)之(甲基)丙烯酸醯氧基之化合物(ii)(如季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二(季戊四醇)三(甲基)丙烯酸酯、二(季戊四醇)四(甲基)丙烯酸酯、二(季戊四醇)五(甲基)丙烯酸酯等)進行反應即可得到該化合物。

在此,前述化合物(i)之分子量係以500~200,000較佳,而以1,000~150,000特別合適。再者,如前述之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類,其分子量係以600~150,000較佳。再者,具有胺基甲酸酯鍵6個以上者較佳,而8個以上者特別合適,具有(甲基)丙烯酸醯氧基6個以上者較佳,而8個以上者特別合適。

又按,關於此種胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類,利用一種例如使前述化合物(i)與前述化合物(ii)在有機溶媒(如甲苯或乙酸乙酯等)中,按前者之異氰酸酯基與後者之羥基之莫耳比1/10~10/1之比率,依照需要使用二月桂酸正丁錫等之觸媒,在10~150℃溫度下以5分鐘~3小時程度之時間進行反應之方法即可製造。

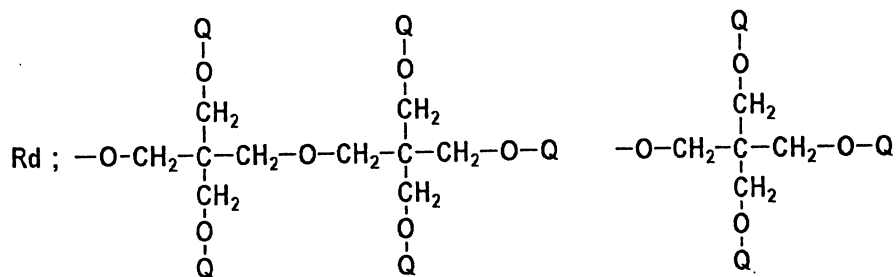
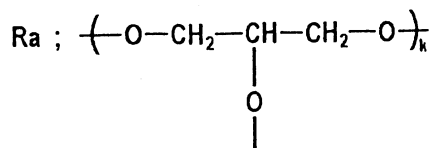
關於本發明,在前述胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類中,下述通式(IX)所示者特別合適。



[式(IX)中，Ra表示具有伸烷氧基或伸芳氧基之反覆構造且具有4~20個可與Rb鍵結所得氧基之基，Rb及Rc各自獨立表示碳原子數1~10之伸烷基，Rd表示具有1~10個(甲基)丙烯醯氧基之有機殘基，Ra、Rb、Rc、以及Rd各自具有取代基亦可，x為4~20之整數，y為0~15之整數，z為1~15之整數]。

在此，作為式(IX)中Ra之伸烷氧基之反覆構造，例如可舉出，來自伸丙三醇、甘油、季戊四醇等之構造，而作為伸芳氧基之反覆構造，例如可舉出，來自五倍子酚、1,3,5-苯三酚等之構造。再者，關於Rb及Rc之伸烷基之碳原子數，各自獨立成為1~5者較佳，再者，Rd之(甲基)丙烯醯氧基之數目係以1~7較佳。再者，x係以4~15較佳，y係以1~10較佳，而z係以1~10較佳。

此外，Ra係以下式[又按，式中之k為2~10之整數]所示者特別合適，Rb及Rc各自獨立成為二亞甲基、單甲二亞甲基、或三亞甲基者特別合適，再者，Rd係以下式所示者特別合適。



再者，作為該項環氧(甲基)丙烯酸酯類，具體而言，例如可舉出，(甲基)丙烯酸或如前述之羥(甲基)丙烯酸酯化合物與多環氧化合物[如脂肪族多環氧化合物(如(聚)乙二醇多縮水甘油醚、(聚)丙二醇多縮水甘油醚、(聚)四亞甲二醇多縮水甘油醚、(聚)五亞甲二醇多縮水甘油醚、(聚)新戊二醇多縮水甘油醚、(聚)六亞甲二醇多縮水甘油醚、(聚)三羥甲丙烷多縮水甘油醚、(聚)丙三醇多縮水甘油醚、(聚)葡萄糖醇多縮水甘油醚等)；芳香族多環氧化合物(如苯酚型酚醛樹脂多環氧化合物、溴化苯酚型酚醛樹脂多環氧化合物、(鄰-，間-，對-)甲苯酚型酚醛樹脂多環氧化合物、雙酚A多環氧化合物、雙酚F多環氧化合物等)；雜環式多環氧化合物(如山梨糖醇多縮水甘油醚、三縮水甘油異異氰尿酸酯、三縮水甘油參(2-羥乙)異異氰尿酸酯等)等]所形成之反應產物等。

再者，作為其他之乙烯性不飽和化合物，除了前述之外，例如可舉出，(甲基)丙烯酸醯胺類(如伸乙雙(甲基)丙烯酸醯胺等)、烯丙酯類(如酞酸二烯丙酯等)、含乙烯基化合物類(如酞酸二乙烯酯等)、含硫醚鍵化合物類(使含醚鍵乙烯性不飽和化合物之醚鍵藉五硫化磷等加以硫化，以變為硫醚鍵而提高交聯速度者)，以及例如日本專利第3164407號公報及特開平9-100111號公報等所載述之使多官能(甲基)丙烯酸酯化合物與粒徑5~30nm之二氧化矽溶膠[例如，異丙醇分散有機二氧化矽溶膠(日產化學公司產品「IPA-ST」)、甲基乙基酮分散有機二氧化矽溶膠(日產化學公司產品「MEK-ST」)、甲基異丁基酮分散有機二氧化矽溶膠(日產化學公司產品「MIBK-ST」)等]，利用一含有異氰酸酯基或磺胺基之矽烷偶合劑結合而成之化合物等，對一種乙烯性不飽和化合物藉由矽烷偶合劑使二氧化矽溶膠起反應而結合，藉此提高硬化物之強度或耐熱性之化合物類等。

將以上之乙烯性不飽和化合物單獨使用或二種以上一起使用均可。在本發明中，作為以上之成分(C)之乙烯性不飽和化合物，以酯-(甲基)丙烯酸酯類、含(甲基)丙烯酸醯氧基磷酸酯類、或胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類較佳，其中以酯-(甲基)丙烯酸酯類特別合適，而在酯-(甲基)丙烯酸酯類中，含有如聚乙二醇、聚丙二醇、或雙酚A之聚環氧乙烷加成物等之聚氧伸烷基，且含有2個以上之(甲基)丙烯酸醯氧基之酯-(甲基)丙烯酸酯類進一步較佳。

在本發明之硬化性組成物中，前述成分(C)之乙烯性不飽

和化合物含有率係相對於硬化性組成物總量，以 1~70wt% 較佳，而以 5~60wt% 進一步較佳。若成分(C)含量小於上述範圍，則有造成硬化性組成物之硬化性不足之傾向，另若大於上述範圍，則有造成黏性不足之傾向。

[1-4](D)環氧化合物

在本發明之硬化性組成物進一步含有(D)環氧化合物亦可。成分(D)之環氧化合物係在本發明之硬化性組成物被使用於阻焊層用途、外敷層用途、肋條用途、或間隔物用途之情形，在提高硬化物之耐熱性或耐藥品性或其他之目的下被含亦可。該環氧化合物可舉出由構成所謂環氧樹脂之反覆單元之多羥化合物與表氯醇之反應所得之多縮水甘油醚化合物、由多元羧酸化合物與表氯醇之反應所得之多縮水甘油酯化合物以及由多胺化合物與表氯醇之反應所得之多縮水甘油胺化合物等，係從低分子量物直到高分子量物之化合物。

作為該多縮水甘油醚化合物，例如可舉出，聚乙二醇之二縮水甘油醚型環氧化合物、雙(4-羥苯)之二縮水甘油醚型環氧化合物、雙(3,5-二甲-4-羥苯)之二縮水甘油醚型環氧化合物、雙酚F之二縮水甘油醚型環氧化合物、雙酚A之二縮水甘油醚型環氧化合物、四甲雙酚A之二縮水甘油醚型環氧化合物、環氧乙烷加成雙酚A之二縮水甘油醚型環氧化合物、苯酚系酚醛樹脂型環氧化合物、甲苯酚系酚醛樹脂型環氧化合物等，此等多縮水甘油醚化合物為由殘存之羥基與酸酐或2價之酸化合物等反應而導入有羧基者

亦可。

再者，作為該多縮水甘油酯化合物，例如可舉出，六氫酞酸之二縮水甘油酯型環氧化合物、酞酸之二縮水甘油酯型環氧化合物等，再者，作為該多縮水甘油胺化合物，例如可舉出，雙(4-胺苯)甲烷之二縮水甘油胺化合物、異氰尿酸之三縮水甘油胺化合物等。

在本發明之硬化性組成物中，上述成分(D)之環氧化合物含有率係相對於硬化性組成物總量，以1~70wt%較佳，而以5~50wt%進一步較佳。若成分(D)含量小於上述範圍，則有造成硬化性組成物之硬化性不足之傾向，另若大於上述範圍，則易於造成顯影時之非畫像部白化不良等之問題。

[1-5](E)環氧硬化劑

在本發明之硬化性組成物進一步含有(E)環氧硬化劑亦可。成分(E)之環氧硬化劑最好能在提高硬化性組成物之硬化性或其他之目的下，在含有成分(D)之環氧化合物之情形一起被使用。作為該成分(E)之環氧硬化劑，例如可舉出，多元羧酸酐類(如丁二酸酐、順丁烯二酸酐、衣康酸酐、酞酸酐、四氫酞酸酐、3-甲基四氫酞酸酐、4-甲基四氫酞酸酐、3-乙基四氫酞酸酐、4-乙基四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、3-甲基六氫酞酸酐、4-甲基六氫酞酸酐、3-乙基六氫酞酸酐、4-乙基六氫酞酸酐、偏苯三甲酸酐、聯苯四羧酸酐等)；有機磷類(如三丁磷、三苯磷、參-2-氰乙磷等)；咪唑類(如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-(2-氰乙)-2-苯基咪唑、1-(2-

氰乙)-2-乙基-4-甲基咪唑等); 胺化合物類(如氰胍、苄甲胺、4-甲苄-N,N-二甲胺、4-甲氧苄-N,N-二甲胺、4-二甲胺苄-N,N-二甲胺等); 胺對稱三吡類(如 2,4,6-三胺對稱三吡、2-乙烯-4,6-二胺對稱三吡、2-乙烯-4,6-二胺對稱三吡·異氰尿酸加成物、2,4-二胺-6-甲基丙烯醯氧乙對稱三吡、2,4-二胺-6-甲基丙烯醯氧乙對稱三吡·異氰尿酸加成物等); 四級銨鹽類(如氯化苄三甲銨、氯化苄三丁銨等); 磷鹽類(如溴化三正丁-2,5-二羥苯磷、氯化十六基三丁磷等)等, 其中以具有-NH-基者較佳, 而以胺化合物類及胺對稱三吡類較佳, 尤以氰胍、2,4,6-三胺對稱三吡特別合適。

在本發明之硬化性組成物中, 上述成分(E)之環氧硬化劑之含有率係基於硬化性組成物之經時安定性方面之考慮, 相對於硬化性組成物總量, 以 1wt% 以下較佳, 而以 0.7wt% 以下進一步較佳。

[1-6](F)胺化合物

在本發明之硬化性組成物進一步含有(F)胺化合物亦可。成分(F)之胺化合物最好能在提高硬化物之耐熱性或耐藥品性或其他之目的下被含在該組成物內。此成分(F)之胺化合物可舉出, 具有至少 2 個由充當官能基之羥甲基經碳原子數 1~8 之醇縮合改質而成之烷氧甲基之胺化合物, 例如可舉出, 由三聚氰胺與甲醛之聚縮合所得之三聚氰胺樹脂, 由苯胍胺(Benzoguanamine)與甲醛之聚縮合所得之苯胍胺樹脂, 由乙炔脲與甲醛之聚縮合所得之乙炔脲樹脂,

由脲與甲醛之聚縮合所得之脲樹脂，由選自三聚氰胺、苯胍胺、乙炔脲、脲等之二種以上與甲醛之共聚縮合所得之樹脂，以及由此等樹脂之羥甲基經醇縮合改質而成之改質樹脂等。在其中，以本發明而言，以三聚氰胺樹脂及其改質樹脂較佳，而以羥甲基之改質比率為 70%以上之改質樹脂進一步較佳，尤以 80%以上之改質樹脂特別合適。

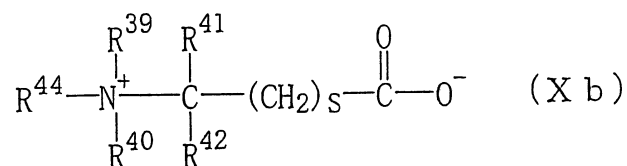
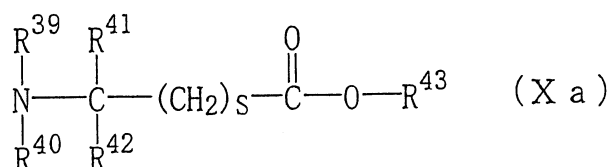
關於此項成分(F)之胺化合物之具體例，三聚氰胺樹脂及其改質樹脂可舉出 Mitsui Thytec 公司之「THYMEL」(註冊商標)300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158，及三和化學公司之「NIKALACK」(註冊商標)E-2151、MW-100LM、MX-750LM，再者，苯胍胺樹脂及其改質樹脂可舉出「THYMEL」(註冊商標)1123、1125、1128，再者，乙炔脲樹脂及其改質樹脂可舉出「THYMEL」(註冊商標)1170、1171、1174、1172，及「NIKALACK」(註冊商標)MX-270，再者，脲樹脂及其改質樹脂可舉出 Mitsui Thytec 公司之「UFR」(註冊商標)65、300，及「NIKALACK」(註冊商標)MX-290 等。

在本發明之硬化性組成物中，上述成分(F)之胺化合物之含有率係相對於硬化性組成物總量，以 20wt%以下較佳，而以 10wt%以下進一步較佳。

[1-7](G)聚合加速劑

在本發明之硬化性組成物進一步含有(G)聚合加速劑亦可。成分(G)之聚合加速劑在提高硬化性組成物之聚合引發

性能或其他之目的下被含亦可。該成分(G)之聚合加速劑係以胺基酸之酯或雙極離子化合物較佳，該胺基酸之酯或雙極離子化合物係以下述通式(Xa)或(Xb)所示者較佳。



[式(Xa)及(Xb)中， R^{39} 及 R^{40} 各自獨立表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之芳基、可具有取代基之雜環基或氫原子， R^{41} 及 R^{42} 各自獨立表示可具有取代基之烷基或氫原子， R^{43} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基或可具有取代基之芳基， R^{44} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之芳基或可具有取代基之雜環基，s為0~10之整數]。

在此，式(Xa)及(Xb)中之 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、以及 R^{44} 之烷基，以具有碳原子數1~8者較佳，而以1~4者進一步較佳。再者， R^{43} 之烯基，例如可舉出乙烯基、烯丙基、異丙烯基等，再者， R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、以及 R^{44} 之芳基，例如可舉出苯基、萘基等，再者， R^{39} 、 R^{40} 、以及 R^{44} 之雜環基，例如可舉出呋喃基(furyl)、呋喃基(furanyl)、吡咯基、吡啶基等。

再者，作為該等烷基及烯基上之取代基，例如可舉出烷

氧基、烷氧羰基、烯氧基、烯氧羰基、苯基、鹵素原子等，再者，作為該等芳基及雜環基上之取代基，例如可舉出，可具有烷氧基、苯基等取代基之烷基、烷氧基、烯基、烯氧基、醯基、醯氧基、烯氧羰基、苯氧基、烷硫基、烷磺醯基及醛基、羧基、羥基、磺酸基、硝基、氰基、鹵素原子等。

關於本發明，在以上之前述通式(Xa)或(Xb)所示胺基酸之酯或雙極離子化合物中，以式(Xa)中之 R^{39} 及 R^{40} 之一方為氫原子且另一方為可具有取代基之苯基， R^{41} 及 R^{42} 均為氫原子， R^{43} 為可具有取代基之烷基或可具有取代基之苯基，s為0、1、或2之胺基酸酯較佳，或以式(Xb)中之 R^{39} 及 R^{40} 均為氫原子或其一方為可具有取代基之烷基， R^{41} 及 R^{42} 均為氫原子， R^{44} 為可具有取代基之烷基或可具有取代基之苯基，s為0、1、或2之胺基雙極離子化合物較佳；其中，以前述通式(Xa)中之s為0， R^{39} 及 R^{40} 之一方為氫原子且另一方為苯基， R^{41} 及 R^{42} 均為氫原子時之N-苯胺乙酸之酯（尤以 R^{43} 為苄基時之N-苯胺乙酸苄酯）特別合適，或以式(Xb)中之s為0， R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、以及 R^{42} 均為氫原子且 R^{44} 為苯基時之N-苯基胺乙酸之雙極離子化合物特別合適。

又按，在本發明中，進一步含有前述胺基酸之酯或雙極離子化合物以外之聚合加速劑作為成分(G)之聚合加速劑亦可，作為該聚合加速劑，例如可舉出含磺胺基化合物類（如2-巯苯并噻唑、2-巯苯并咪唑、2-巯苯并噁唑、3-巯-1,2,4-三唑、2-巯-4(3H)-喹唑啉、 β -巯萘、乙二醇二硫

丙酸酯、三羥甲基丙烷參(硫丙酸酯)、季戊四醇肆(硫丙酸酯)等);多官能硫醇化合物類(如己烷二硫醇、三羥甲基丙烷參(巯乙酸酯)、季戊四醇肆(硫丙酸酯)等);具有芳香環之胺基酸或其衍生物類(如N,N-二烷基胺苯甲酸酯,N-苯胺乙酸或其銨鹽、鈉鹽等衍生物,苯基丙胺酸或其銨、鈉鹽、酯等之衍生物等)等。

在本發明之硬化性組成物中,前述成分(G)之聚合加速劑之含有率係相對於硬化性組成物總量,以20wt%以下較佳,而以10wt%以下進一步較佳。

[1-8](H)無機填充劑

再者,本發明硬化性組成物使用之成分(H)之無機填充劑係在提高硬化物之強度或其他為目的之下被含亦可。作為該成分(H)之無機填充劑,例如可舉出滑石、二氧化矽、氧化鋁、硫酸鋇、氧化鎂等。

在本發明之硬化性組成物中,前述成分(H)之無機填充劑之含有率係相對於硬化性組成物總量,以70wt%以下較佳,而以50wt%以下進一步較佳。

[1-9](I)界面活性劑

再者,本發明硬化性組成物使用之成分(I)之界面活性劑係在提高硬化性組成物充當塗佈液時之塗佈性以及顯影性或其他之目的下被含亦可。為此,具體可舉出非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性以及氟系等之界面活性劑。更具體而言,例如該非離子性界面活性劑,可舉出聚氧伸乙基烷基醚類、聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷基醚類、聚氧伸乙

基烷基苯醚類、聚氧伸乙基烷酯類、聚氧伸乙基脂肪酸酯類、丙三醇脂肪酸酯類、聚氧伸乙基丙三醇脂肪酸酯類、季戊四醇脂肪酸酯類、聚氧伸乙基季戊四醇脂肪酸酯類、山梨糖醇脂肪酸酯類、聚氧伸乙基山梨糖醇脂肪酸酯類、葡萄糖醇脂肪酸酯類、聚氧伸乙基葡萄糖醇脂肪酸酯類，再者，該陰離子性界面活性劑，可舉出烷基磺酸鹽類、烷基苯磺酸鹽類、烷基萘磺酸鹽類、聚氧伸乙基烷基醚磺酸鹽類、烷基硫酸鹽類、烷基硫酸酯鹽類、高級醇硫酸酯鹽類、脂肪族醇硫酸酯鹽類、聚氧伸乙基烷基醚硫酸鹽類、聚氧伸乙基烷基苯醚硫酸鹽類、烷基磷酸酯鹽類、聚氧伸乙基烷基醚磷酸鹽類、聚氧伸乙基烷基苯醚磷酸鹽類等，再者，該陽離子性界面活性劑，可舉出4級銨鹽類、咪唑啉衍生物類、胺鹽類等，再者，該兩性界面活性劑，可舉出甜菜鹼型化合物類、咪唑鎓(imidazolium)鹽類、咪唑啉類、胺基酸類等。

在本發明之硬化性組成物中，前述成分(I)之界面活性劑之含有率係相對於硬化性組成物總量，以10wt%以下較佳，而以5wt%以下進一步較佳。

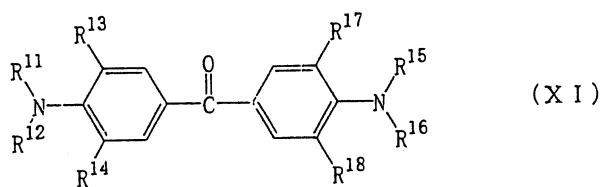
[1-10](J)增感色素

此外，本發明硬化性組成物使用之成分(J)之增感色素最好能在提高硬化性組成物之感光性或其他之目的下被含在該組成物內。該增感色素為在波長350~430nm之藍紫色之領域具有吸收極大(值)之光吸收色素，為此可舉出二烷基胺苯系化合物、吡咯亞甲系化合物、三羧嘧啶衍生物等，

其中以二烷基胺苯系化合物較佳。

在該項較佳之二烷基胺苯系化合物中，尤其以二烷基胺苯基酮系化合物、在對位（以苯環上之胺基為基準）之碳原子具有雜環基為取代基之二烷基胺苯系化合物、在對位（以苯環上之胺基為基準）之碳原子具有含磺醯亞胺基之取代基之二烷基胺苯系化合物，以及形成有 2-羥基喹啉骨架之二烷基胺苯系化合物較佳。

該二烷基胺二苯基酮系化合物係以下述通式 (XI) 所示者較佳。

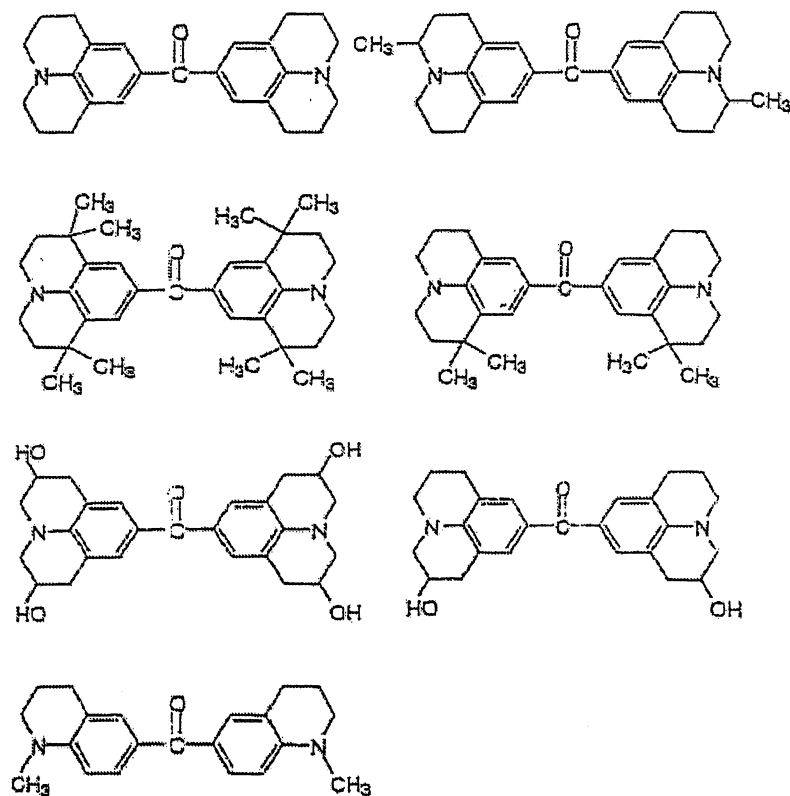


[式 (XI) 中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、以及 R^{16} 各自獨立表示可具有取代基之烷基， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、以及 R^{18} 各自獨立表示可具有取代基之烷基或氫原子，而 R^{11} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{14} 、 R^{15} 與 R^{16} 、 R^{15} 與 R^{17} 以及 R^{16} 與 R^{18} 之各組各自獨立形成含氮雜環亦可]。

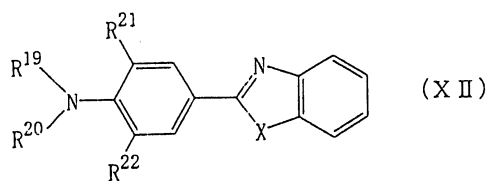
在此，式 (XI) 中之 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、以及 R^{16} 之烷基之碳原子數暨 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、以及 R^{18} 為烷基時之碳原子數均以 1~6 較佳。再者，在形成含氮雜環之情形，最好能形成 5 或 6 環鏈，而以 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{14} 、 R^{15} 與 R^{17} 或 R^{16} 與 R^{18} 形成 6 環鏈之四氮喹啉環者較佳，尤其以 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、以及 R^{14} 形成吹咯啉 (durolidine) 環者或 / 及以 R^{15} 、 R^{16} 、

R^{17} 、以及 R^{18} 形成吡咯啉環者較佳。此外，以 2 位具有烷基為取代基之四氫喹啉環，或含該四氫喹啉環之吡咯啉環者特別合適。

作為前述通式 (XI) 所示化合物之具體例子，例如可舉出 4,4'-雙(二甲胺)二苯基酮、4,4'-雙(二乙胺)二苯基酮、以及下述構造之化合物。



再者，關於在(對苯環上之胺基)對位之碳原子具有雜環基為取代基之二烷基胺苯系化合物中之該雜環基，以含有氮原子、氧原子、或硫原子之 5 或 6 環鏈較佳，以具有縮合苯環之 5 環鏈特別合適，最好能為下述通式 (XII) 所示者。

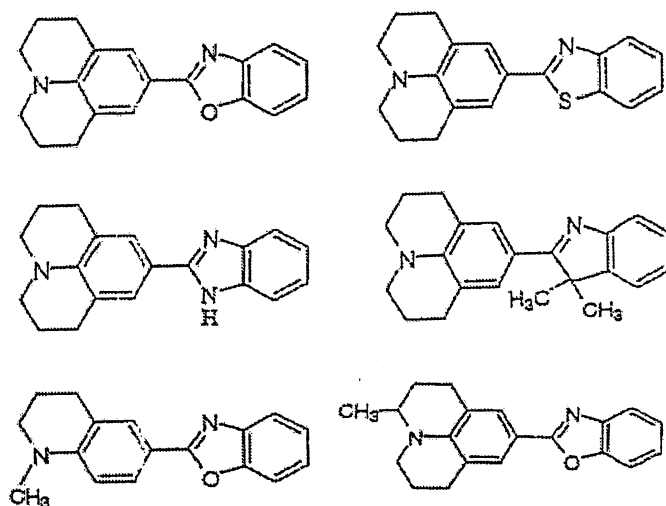


[式(XII)中， R^{19} 及 R^{20} 各自獨立表示可具有取代基之烷基， R^{21} 及 R^{22} 各自獨立表示可具有取代基之烷基或氫原子，而 R^{19} 與 R^{20} 、 R^{19} 與 R^{21} 以及 R^{20} 與 R^{22} 之各組各自獨立形成含氮雜環亦可，X表示氧原子、硫原子、二烷基亞甲基、亞胺基、或烷基亞胺基，而縮合於雜環之苯環具有取代基亦可]。

在此，式(XII)中之 R^{19} 及 R^{20} 之烷基之碳原子數暨 R^{21} 及 R^{22} 為烷基時之碳原子數均以1~6較佳。再者，在形成含氮雜環之情形，最好能形成5或6環鏈，而以 R^{19} 與 R^{21} 或 R^{20} 與 R^{22} 形成6環鏈之四氫喹啉環者較佳，尤以 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、以及 R^{22} 形成吡咯啶環者較佳。此外，以2位具有烷基為取代基之四氫喹啉環，或含該四氫喹啉環之吡咯啶環者特別合適。再者，在X為二烷基亞甲基時之烷基之碳原子數係以1~6較佳，烷基亞胺基時之烷基之碳原子數係以1~6較佳。

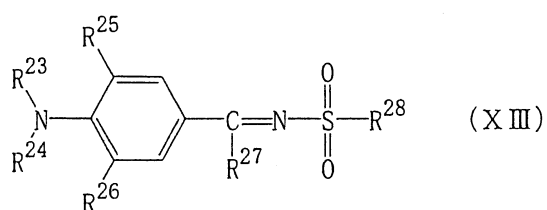
作為前述通式(XII)所示化合物之具體例子，例如可舉出2-(對-二甲胺苯)苯并噁唑、2-(對-二乙胺苯)苯并噁唑、2-(對-二甲胺苯)苯[4,5]苯并噁唑、2-(對-二甲胺苯)苯[6,7]苯并噁唑、2-(對-二甲胺苯)苯并噻唑、2-(對-二乙胺苯)苯并噻唑、2-(對-二甲胺苯)苯并咪唑、2-(對-二乙

胺苯)苯并咪唑、2-(對-二甲胺苯)-3,3-二甲-3H-吡啶、
2-(對-二乙胺苯)-3,3-二甲-3H-吡啶以及下述構造之化合物。



再者，關於在(對苯環上之胺基)對位之碳原子具有雜環基為取代基之二烷基胺苯系化合物，除了前述通式(XII)所示化合物以外，例如可舉出 2-(對-二甲胺苯)吡啶、2-(對-二乙胺苯)吡啶、2-(對-二甲胺苯)喹啉、2-(對-二乙胺苯)喹啉、2-(對-二甲胺苯)嘧啶、2-(對-二乙胺苯)嘧啶、2,5-雙(對-二乙胺苯)-1,3,4-噁二唑、2,5-雙(對-二乙胺苯)-1,3,4-噻二唑等。

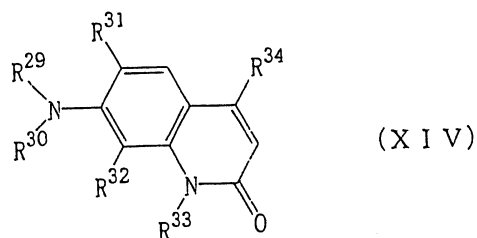
再者，關於在(對苯環上之胺基)對位之碳原子具有含磺醯亞胺基之取代基之二烷基胺苯系化合物，以下述通式(XIII)所示者較佳。



[式(XIII)中， R^{23} 及 R^{24} 各自獨立表示可具有取代基之烷基， R^{25} 及 R^{26} 各自獨立表示可具有取代基之烷基或氫原子，而 R^{23} 與 R^{24} 、 R^{23} 與 R^{25} 以及 R^{24} 與 R^{26} 之各組各自獨立形成含氮雜環亦可， R^{27} 表示1價基或氫原子， R^{28} 表示1價基。]

在此，式(XIII)中之 R^{23} 及 R^{24} 之烷基之碳原子數暨 R^{25} 及 R^{26} 為烷基時之碳原子數均以1~6較佳，再者，在形成含氮雜環之情形，最好能形成5或6環鏈，不過 R^{25} 及 R^{26} 均以氫原子較佳。再者， R^{27} 及 R^{28} 之1價基，例如可舉出，烷基、環烷基、烯基、環烯基、烷氧基、烯氧基、鹼基、鹼氧基、芳基、芳氧基、芳烷基、芳烯基、羥基、甲鹼基、羧基、羧酸酯基、胺甲鹼基、胺基、鹼胺基、胺基甲酸酯基、磺鹼胺基、磺酸基、磺酸酯基、胺磺鹼基、烷硫基、亞胺基、以及雜環基等。其中，在 R^{27} 以氫原子較佳，而在 R^{28} 以芳基較佳。

再者，作為形成有2-羥基喹啉骨架之二烷基胺苯系化合物，以下述通式(XIV)所示者較佳。



[式(XIV)中， R^{29} 、 R^{30} 、以及 R^{33} 各自獨立表示可具有取代

基之烷基， R^{31} 及 R^{32} 各自獨立表示可具有取代基之烷基或氫原子，而 R^{29} 與 R^{30} 、 R^{29} 與 R^{31} 以及 R^{30} 與 R^{32} 之各組各自獨立形成含氮雜環亦可， R^{34} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之芳基或氫原子。]

在此，式(XIV)中之 R^{29} 、 R^{30} 、以及 R^{33} 之烷基之碳原子數暨 R^{31} 、 R^{32} 、以及 R^{35} 為烷基時之碳原子數均以1~6較佳，再者，在形成含氮雜環之情形，最好能形成5或6環鏈，不過 R^{31} 及 R^{32} 均以氫原子較佳。再者， R^{34} 以苯基較佳。

在以上之成分(J)之增感色素中，以本發明而言，以前述通式(XI)所示之二烷基胺二苯基酮系化合物、前述通式(XIII)所示之在(對苯環上之胺基)對位之碳原子具有含磺醯亞胺基之取代基之二烷基胺苯系化合物、或前述通式(XIV)所示之形成有2-羥基喹啉骨架之二烷基胺苯系化合物特別合適。

在本發明之硬化性組成物中，上述成分(J)之增感色素之含有率係相對於硬化性組成物總量，以0.01~20wt%較佳，而以0.1~10wt%進一步較佳。若成分(J)之含量小於上述範圍，則有造成硬化性組成物之光硬化性不足之傾向，另若大於上述範圍，則有容易發生顯影時之底基污損之傾向。

再者，本發明之硬化性組成物較佳的是其分光感度之極大峰值存在於350~430nm波長域，進一步較佳的是存在於390~430nm波長域。若具有分光感度之極大峰值存在於小於上述波長域範圍，則造成光硬化性組成物對波長350~430nm雷射光之感度低劣之傾向，另若具有分光感度

之極大峰值存在於大於上述波長域範圍，則造成黃色光下之安全光性低劣之傾向。關於此等分光感度之極大峰值之波長域，適當選擇其構成硬化性組成物之各成分時，有可能藉此調整上述波長域，尤其可利用成分(B)之光聚合引發劑及/或熱聚合引發劑及成分(J)之增感色素之種類及含量之選擇來調整。

又按，在本發明中，分光感度之極大峰值係指下述極大峰值而言，即，例如「photo polymer·technology」(山岡亞夫著，1988年日刊工業新聞社發行，第262頁)等所詳述，在使用一分光感度測量裝置之下，將從氬燈或鎢燈等光源所分光之光以曝光波長可在橫軸方向直線變化且以曝光強度可在縱軸方向對數變化之方式設定以照射於光硬化性畫像形成材試料(係以光硬化性組成物層形成於基板表面者)，而曝光後，施行顯影處理，藉此得到依照各曝光波長之感度之畫像，由此畫像高度算出有可能形成畫像之曝光能量，在橫軸標繪波長而在縱軸標繪該曝光能量之逆數，由此得到之分光感度曲線上之極大峰值即為上述極大峰值。

再者，關於本發明之硬化性組成物，在使用藍紫色半導體雷射為曝光光源之情形，在410nm波長有可能形成畫像之最小曝光量[S410]係以 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下較佳，以 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下進一步較佳，而以 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下特別合適。在此最小曝光量[S410]大於前述範圍時，雖然依雷射光源之曝光強度而不同，但有引起曝光時間變長而使實用性降低之傾

向。又按，此最小曝光量 $[S410]$ 之下限愈小愈佳，通常為 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

再者，前述 $[S410]$ 與 450nm 波長之有可能形成畫像之最小曝光量 $[S450(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 之比率 $[S410/S450]$ 係以 0.1 以下較佳，而以 0.05 以下進一步較佳。若此比率 $[S410/S450]$ 高於前述範圍，則造成藍紫色雷射感光性與黃色燈下之安全光性難以兼具之傾向。

再者，較佳的是，在大於 450nm 且在 650nm 以下之各波長有可能形成畫像之最小曝光量 $[S450-650(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 與 450nm 波長之有可能形成畫像之最小曝光量 $[S450(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 之比率 $[S450-650/S450]$ 為大於 1 者，若此比率 $[S450-650/S450]$ 為前述範圍以下，則造成藍紫色雷射感光性與黃色燈下之安全光性難以兼具之傾向。

又按，前述之在 410nm 波長有可能形成畫像之最小曝光量 $[S410]$ 、在 450nm 波長有可能形成畫像之最小曝光量 $[S450]$ 以及在大於 450nm 且在 650nm 以下之各波長有可能形成畫像之最小曝光量 $[S450-650(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 係在前述使用分光感度測量裝置所施行分光感度之極大峰值之測量中，可求出由所得之畫像高度所算出之有可能形成畫像之曝光能量，其意義為，按當時之顯影液之種類、顯影溫度、顯影時間等顯影條件之變化所決定之最佳顯影條件可形成畫像之最小曝光能量，而為該最佳顯影條件，通常採取在 $\text{pH}11\sim14$ 之鹼顯影液中 25°C 溫度下浸漬 $0.5\sim3$ 分鐘之條件。
[1-11](K)其他之鹼可溶性樹脂

在本發明之硬化性組成物使用之成分(K)鹼可溶性樹脂係以作為硬化性組成物之黏合劑被含亦可。該鹼可溶性樹脂，例如可舉出，(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、順丁烯二酸、苯乙烯、乙酸乙烯酯、二氯亞乙烯、順丁烯二醯亞胺等之均聚物或共聚物；酸改質型環氧丙烯酸酯類、聚醯胺、聚酯、聚醚、聚胺基甲酸酯、聚乙烯丁醛、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、乙醯纖維素等，其中基於鹼顯影性等之觀點，以含羧基乙烯系樹脂、酸改質型環氧丙烯酸酯類較合適。

作為該含羧基乙烯系樹脂，具體而言，例如可舉出，不飽和羧酸(如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、衣康酸、檸康酸等)與乙烯化合物(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、羥苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸金剛酯、(甲基)丙烯酸異苄酯、(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺乙酯、N-(甲基)丙烯醯嗎啉、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲胺乙(甲基)丙烯醯胺、乙酸乙烯酯等)之共聚物等。

其中以苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸共聚物較

佳，以按苯乙烯 3~30mol%，(甲基)丙烯酸酯 10~70mol%，以及(甲基)丙烯酸 10~60mol%所構成之共聚物進一步較佳，而以按苯乙烯 5~25mol%，(甲基)丙烯酸酯 20~60mol%，以及(甲基)丙烯酸 15~55mol%所構成之共聚物特別合適。再者，此等含羧基乙烯系樹脂最好能具有酸值 30~250mg·KOH/g，聚苯乙烯換算之重量平均分子量 1,000~300,000。

此外，作為該含羧基乙烯系樹脂，較佳的是，在側鏈具有乙烯性不飽和鍵，為此具體可舉出，例如對含羧基聚合物，使脂肪族含環氧基不飽和化合物(如烯丙基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 α -乙基縮水甘油酯、巴豆酸縮水甘油酯、異巴豆酸縮水甘油酯、巴豆基縮水甘油基醚、衣康酸單烷基單縮水甘油基酯、反丁烯二酸單烷基單縮水甘油基酯、順丁烯二酸單烷基單縮水甘油基酯等)或脂環式含環氧基不飽和化合物(如(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、(甲基)丙烯酸 2,3-環氧環戊基甲酯、(甲基)丙烯酸 7,8-環氧[三環[5.2.1.0]癸-2-基]氧甲酯等)，按含羧基聚合物所具羧基之 5~90mol%(以 30~70mol%較佳)程度起反應而得到之反應產物，以及由具有二種以上之不飽和基之化合物(如(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸 3-烯丙氧-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸桂皮酯、(甲基)丙烯酸巴豆酯、(甲基)丙烯酸甲基烯丙酯、N,N-二烯丙(甲基)丙烯酸鹽胺等)或其他之具有二種以上之不飽和基之化合物(如(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸 1-氯乙烯酯、(甲基)丙烯酸 2-苯乙烯酯、(甲基)丙烯酸 1-

丙烯酸酯、巴豆酸乙烯酯、乙烯(甲基)丙烯酸鹽胺等)與不飽和羧酸(如(甲基)丙烯酸等)或進一步與不飽和羧酸酯,以前者之含不飽和基化合物在全體所佔之比率可成為10~90mol%(以30~80mol%較佳)程度之方式共聚合而得到之反應產物等。再者,亦可舉出含環氧基聚合物與具有可與環氧基起反應之官能基(如羧基、羥基等)之乙烯性不飽和化合物之反應產物。

再者,該酸改質型環氧丙烯酸酯類係由含環氧基化合物與含不飽和基羧酸或其酸酐之反應產物進一步與多元羧酸或其酸酐(c)進行反應所得之化合物。再者,由該化合物在其羧基之一部分加成含環氧基化合物而成之樹脂亦可。其製造可藉習知方法施行之。

作為該含環氧基化合物,例如可舉出,日本專利特開2001-174621號公報所載述之環氧化合物[依該公報,1分子中具有2個以上之環氧基之化合物(a)]等,具體可舉出雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚S型環氧化合物、聯苯縮水甘油醚、苯酚系酚醛樹脂型環氧化合物、甲苯酚系酚醛樹脂型環氧化合物、異氰尿酸三縮水甘油酯、脂環式環氧化合物、具有一種由每1分子具有2個以上之不飽和基之環狀烴化合物與酚類所形成之加成聚合物構造之環氧化合物、共聚合型環氧化合物等。

在本發明之硬化性組成物中,上述成分(K)之鹼可溶性樹脂之含有率係相對於硬化性組成物總量,以70wt%以下較佳,而以40wt%以下進一步較佳。

[1-12](L)色材

在本發明之硬化性組成物被使用於彩色濾光片用途或黑色基體用途之情形，最好能在含有色材之下被使用。在此，色材係使本發明有關之硬化性組成物著色之物者。作為色材可使用染料、顏料，而在耐熱性、耐光性等之觀點上，以顏料較佳。顏料可使用藍色顏料、綠色顏料、紅色顏料、黃色顏料、紫色顏料、橙色顏料、褐色顏料、黑色顏料等各種顏色之顏料。再者，其構造除了有可能利用偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮(quinacridone)系、苯并咪唑酮系、異吲哚酮系、二喹啉系、陰丹士林(indanthrene)系、al,bl-二苯并蔥(perylene)系等之有機顏料之外，亦有可能利用各種無機顏料等。以下，用顏料編號來表示可使用之顏料之具體例子。以下舉出之「C.I.顏料紅2」等之用語中C.I.之意義為色指數(Color Index)。

紅色顏料可舉出C.I.顏料紅1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、

210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、
235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、
250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、
262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、
272、273、274、275、276。在其中，為較佳者可舉出 C.I.
顏料紅 48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、
242、254，而為進一步較佳者可舉出 C.I. 顏料紅 177、209、
224、254。

藍色顏料可舉出 C.I. 顏料藍 1、1:2、9、14、15、15:1、
15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、
33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、
68、71、72、73、74、75、76、78、79。在其中，為較佳
者可舉出 C.I. 顏料藍 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6，
而為進一步較佳者可舉出 C.I. 顏料藍 15:6。

綠色顏料可舉出 C.I. 顏料綠 1、2、4、7、8、10、13、
14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55。
在其中，為較佳者可舉出 C.I. 顏料綠 7、36。

黃色顏料可舉出 C.I. 顏料黃 1、1:1、2、3、4、5、6、9、
10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、
36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、
62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、
95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、
117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、
136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、

155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208。在其中，為較佳者可舉出 C.I. 顏料黃 83、117、129、138、139、150、154、155、180、185，而為進一步較佳者可舉出 C.I. 顏料黃 83、138、139、150、180。

橙色顏料可舉出 C.I. 顏料橙 1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79。在其中，為較佳者可舉出 C.I. 顏料橙 38、71。

紫色顏料可舉出 C.I. 顏料紫 1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50。在其中，為較佳者可舉出 C.I. 顏料紫 19、23，而為進一步較佳者可舉出 C.I. 顏料紫 23。

再者，在使用本發明之硬化性組成物之下形成黑色基體之情形，可使用黑色之色材。黑色之色材單獨使用黑色色材或利用紅、綠、藍等之混合色材均可。再者，為此等色材，可從無機或有機之顏料、染料中適當選擇之。在無機、有機之顏料之情形，較佳的是，以平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下（以 $0.5\mu\text{m}$ 以下較佳）分散之狀態予以使用。

作為在黑色色材之製備上有可能混合使用之色材，可舉

出 Victoria Pure Blue(42595)、Auramine O(41000)、Catilon Brilliant Flavin(basic 13)、Rhodamine 6GCP(45160)、Rhodamine B(45170)、safranine OK 70:100(50240)、Erioglaucine X(42080)、No.120/Lionol Yellow(21090)、Lionol Yellow GRO(21090)、Simular First Yellow 8GF(21105)、Benzidine Yellow 4T-564D(21095)、Simular First Red 4015(12355)、Lionol Red 7B 4401(15850)、Firstgen Blue TGR-L(74160)、Lionol Blue SM(26150)、Lionol Blue ES(顏料藍 15:6)、Lionolgen Red GD(顏料紅 168)、Lionol Green 2YS(顏料綠 36)等。又按，上述括弧內之數字為色指數(C.I.)。

再者，關於其他之有可能混合使用之顏料，以 C.I. 數字表示時，例如可舉出 C.I. 黃色顏料 20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166，C.I. 橙色顏料 36、43、51、55、59、61，C.I. 紅色顏料 9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240，C.I. 紫色顏料 19、23、29、30、37、40、50，C.I. 藍色顏料 15、15:1、15:4、22、60、64、C.I. 綠色顏料 7，C.I. 褐色顏料 23、25、26等。

再者，為有可能單獨被使用之黑色色材，可舉出碳黑、乙炔黑、燈黑、骨黑、石墨、鐵黑、苯胺黑、菁黑、鈦黑等。

在此等黑色色材中，在遮光率、圖像特性之觀點上，以

碳黑較佳。碳黑之例子可舉出如下述之碳黑。三菱化學公司所製之 MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA220、MA230、MA600、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B，鐵骨砂公司所製之 Printex3、Printex30P、Printex30、Printex300P、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170、客碰特公司所製之 Monarch120、Monarch280、Monarch460、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL55R0、REGAL660R、BLACK PEARL S480、PEARLS130、VULCAN XC72R、ELFTEX-8，哥倫比亞碳公司所製之 RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、

RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000。

關於其他黑色顏料之例子，可將鈦黑、苯胺黑、氧化鐵系黑色顏料，以及紅色、綠色、藍色之三色有機顏料混合以用作黑色顏料。

再者，顏料亦可使用硫酸鋇、硫酸鉛、氧化鈦、黃色鉛、鐵紅、氧化鉻等。

此等各種顏料以二種以上合併使用亦可。例如，在調整色度之目的下，顏料可合併使用綠色顏料及黃色顏料，或合併使用藍色顏料及紫色顏料。

又按，此等顏料之平均粒徑通常為 $1\mu\text{m}$ 以下，以 $0.5\mu\text{m}$ 以下較佳，而以 $0.25\mu\text{m}$ 以下進一步較佳。再者，為可用作色材之染料，可舉出偶氮系染料、蔥醌系染料、酞菁系染料、醌亞胺系染料、喹啉系染料、硝基系染料、羧系染料、次甲系染料等。

偶氮系染料例如可舉出 C.I. 酸性黃 11、C.I. 酸性橙 7、C.I. 酸性紅 37、C.I. 酸性紅 180、C.I. 酸性藍 29、C.I. 直接紅 28、C.I. 直接紅 83、C.I. 直接黃 12、C.I. 直接橙 26、C.I. 直接綠 28、C.I. 直接綠 59、C.I. 活性黃 2、C.I. 活性

紅 17、C. I. 活性紅 120、C. I. 活性黑 5、C. I. 分散橙 5、C. I. 分散紅 58、C. I. 分散藍 165、C. I. 鹼性藍 41、C. I. 鹼性紅 18、C. I. 媒染紅 7、C. I. 媒染黃 5、C. I. 媒染黑 7 等。

蔥醌系染料例如可舉出 C. I. 甕藍 4、C. I. 酸性藍 40、C. I. 酸性綠 25、C. I. 活性藍 19、C. I. 活性藍 49、C. I. 分散紅 60、C. I. 分散藍 56、C. I. 分散藍 60 等。

除了上述之外，酞菁系染料例如可舉出 C. I. 甕藍 5 等，醌亞胺系染料例如可舉出 C. I. 鹼性藍 3、C. I. 鹼性藍 9 等，喹啉系染料例如可舉出 C. I. 溶媒黃 33、C. I. 酸性黃 3、C. I. 分散黃 64 等，而硝基系染料例如可舉出 C. I. 酸性黃 1、C. I. 酸性橙 3、C. I. 分散黃 42 等。

成分(L)之色材在硬化性組成物之全固形分中所佔之比率係通常相對於硬化性組成物中之全固形分量，可在 1~70wt%之範圍內選擇者。在此範圍內，以 10~70wt%進一步較佳，尤以 20~60wt%特別合適。色材之比率若太低，對色濃度之膜厚則變得太大，而對液晶單元化時之間隙控制等有惡劣影響。反之，若色材之比率太高，則有時無法得到充分之圖像成形性。又按，本發明硬化性組成物中之全固形分通常為 10wt%以上且 80wt%以下。

再者，為了顏料之分散性及分散安定性之提高，添加顏料衍生物等亦可。顏料衍生物可舉出偶氮系、酞菁系、喹吡啶酮系、苯并咪唑酮系、喹啉酮系、異吲哚酮系、二喹啉系、蔥醌系、陰丹士林系、al,bl-二苯并蔥系、迫立酮(perynone)系、二酮吡咯并吡咯系、二喹啉系等各系之顏

料衍生物，其中以喹酞酮系顏料衍生物較佳。作為顏料衍生物之取代基，可舉出磺酸基、磺醯胺基及其4級鹽、酞醯亞胺甲基、二烷基胺烷基、羥基、羧基、醯胺基等之與顏料骨架直接或藉由烷基、芳基、雜環基等鍵結者，其中以磺酸基較佳。再者，此等取代基以複數取代於一個顏料骨架亦可。顏料衍生物之具體例子，可舉出酞菁之磺酸衍生物、喹酞酮之磺酸衍生物、蔥醌之磺酸衍生物、喹吖啶酮之磺酸衍生物、二酮吡咯并吡咯之磺酸衍生物、二噁吩之磺酸衍生物等。顏料衍生物之添加量係以顏料量為基準，通常為0.1~30wt%，以0.1~20wt%較佳，又以0.1~10wt%進一步較佳，而以0.1~5wt%更進一步較佳。

[1-13](M)分散劑及/或分散助劑

在本發明之硬化性組成物被使用於彩色濾光片用途或黑色基體用途之情形，尤其在使用顏料為前述之成分(L)之色材之際，為了顏料之分散性及分散安定性之提高，最好能併用分散劑及/或分散助劑以作為成分(M)。尤其若使用高分子分散劑以充當顏料分散劑，則會顯示優異之經時分散安定性，因此較佳。高分子分散劑例如可舉出胺基甲酸酯系分散劑、聚伸乙亞胺系分散劑、聚氧伸乙基烷基醚系分散劑、聚氧乙二醇二酯系分散劑、山梨糖醇脂肪族酯系分散劑、脂肪族改質聚酯系分散劑等。為此種分散劑之具體例子，以商品名可舉出，「EFKA」(FKA CHEMICAL BV所製造)、「Disperbik」(Big Chemir Co.所製造)、「DISPARLON」(楠本化成(股)所製造)、「SOLSPERSE」(Zeneka Co.所製

造)、「KP」信越化學(股)所製造)、「Polyflow」(共榮社化學(股)所製造)等。此等分散劑可單獨或2種以上混合使用之。顏料分散劑在感光性著色組成物之固形分中之含量通常為50wt%以下，以30wt%以下較佳。

再者，作為分散助劑，從通式(I)所示之化合物、成分(C)之乙烯性不飽和化合物、成分(D)之環氧化合物、成分(K)之其他鹼可溶性樹脂等任選後，在分散處理之際予以使用亦可。

[1-14](N)其他之添加劑

又按，本發明之硬化性組成物亦可以進一步含有各種添加劑，例如相對於硬化性組成物，按2wt%以下之比率含有熱聚合防止劑(如氫醌、對-甲氧苯酚、2,6-二第三丁-對-甲氧苯酚等)，按20wt%以下之比率含有由有機或無機之染料、顏料所構成之著色劑，按40wt%以下之比率含有可塑劑(如酞酸二辛酯、酞酸二月桂酯、磷酸甲酚酯等)，按10wt%以下之比率含有感度特性改善劑(如3級胺或硫醇等)，按30wt%以下之比率含有色素前驅物，按10wt%以下之比率含有矽烷偶合劑。

[1-15]總變形量，負載時之位移及彈性復原率，恢復率

本發明之硬化性組成物係關於使用微小硬度計之負載-除負載測試，可形成一種具有總變形量為 $1.35\mu\text{m}$ 以上及/或負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之載重N為0.50gf以下，且彈性復原率為50%以上及/或恢復率為80%以上之硬化物為特徵者。

例如，對大型液晶畫面電視之液晶顯示裝置（以下，有時稱為「面板」）等供給之間隔物係在該面板之製造過程中易於被載重，而有使間隔物之總變形量變大之傾向。再者，尤其在大畫面面板易於發生各部分載重之不均勻。本發明之硬化性組成物即使在此種情況亦表現高度之硬化物（間隔物）之彈性復原率及／或恢復率，即在此點有其價值。

又按，使用微小硬度計之負載-除負載測試係如下述施行者。

關於藉後述之[2-2]或習知方法所形成之間隔物圖案中之1個具有上截面積 $80\pm 10\mu\text{m}^2$ 之圖案，使用微小硬度計以施行測量。

間隔物圖案之上截面積係指下述之面積而言。

首先，關於1個間隔物圖案，在使用基園斯（股）所製造之超深度彩色3D形狀測量顯微鏡「VK-9500」之下，描繪一通過間隔物圖案之中軸之縱剖面圖。描繪之位置係示於圖1中。

其次，將從所繪之圖形（其示意圖係示於圖2中）之基板面至最高位置點Q之高度之90%高度上之與該基板面（間隔物圖案之圖形內之基板面）平行之直線AA'之長度予以測量。將此直線AA'為直徑之圓之面積設定為間隔物圖案之上截面積。

微小硬度計，使用島津製作所公司所製造之「Shimadzu Dynamic Super Micro Hardness Tester DUH-W201S」。

測試條件為，在23℃測量溫度下，使用直徑 $50\mu\text{m}$ 之平

面壓子，按一定速度(0.22gf/sec)對間隔物施加载重，當載重達到5gf時，保持5秒鐘，繼之按該速度施行除負載。根據由此項測試所求出之載重-位移曲線(在圖3展示其示意圖)，測量最大位移 $H[\max]$ ，最後位移 $H[\text{Last}]$ ，負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之過重 $N(\text{gf})$ 。將前述之最大位移 $H[\max]$ 作為總變形量。

總變形量係以 $1.4\mu\text{m}$ 以上較佳，而以 $1.5\mu\text{m}$ 以上進一步較佳，且以 $5\mu\text{m}$ 以下較佳，而以 $3\mu\text{m}$ 以下進一步較佳。

負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之載重 N 係以 0.45gf 以下較佳，且以 0.1gf 以上較佳。

若總變形量太大及/或前述載重 N 太小，彈性復原率及/或恢復率會惡化。在另一方面，若總變形量太小及/或前述載重 N 太大，硬化物則無法適應面板製造時之載重之不均勻。

再者，彈性復原率、恢復率係根據前述使用微小硬度計之負載-除負載測試上所測量之數值，各別如下述計算：

$$\text{恢復率}(\%) = \{H[\text{last}]/(\text{測試前之圖案高度})\} \times 100$$

$$\text{彈性復原率}(\%) = \{(H[\max] - H[\text{last}])/H[\max]\} \times 100$$

恢復率以85%以上較佳，而以90%以上進一步較佳。

彈性復原率以60%以上較佳，而以80%以上進一步較佳。

恢復率及/或彈性復原率若太小，硬化物則無法適應面板製造時之載重之不均勻。

本發明之硬化性組成物若具有上述特徵，則在其組成上並未特別受到限制，而尤其可利用(A-1)通式(I)所示之化

合物及/或(A-2)具有參苯酚甲烷構造之化合物來達成。

[1-16]底面截面積與彈性復原率、恢復率

再者，本發明之硬化性組成物係可形成底面截面積為 $24.5 \mu\text{m}^2$ 以下，且彈性復原率為 50%以上及/或恢復率為 85%以上之硬化物為特徵者。

例如，對攜帶電話機之畫面用面板等供給之間隔物係由於其像素小，以未損及畫像之方式設計小底面積。在另一方面，攜帶電話機等之產品在使用時或其他情況容易受到衝擊，因此易於被載重。本發明之硬化性組成物即使在此種情況亦表現高度之硬化物(間隔物)之彈性復原率及/或恢復率，即在此點有其價值。

又按，底面截面積係指間隔物等之由本發明之硬化性組成物所形成之硬化物與基板之接觸面積而言，利用光學顯微鏡來觀察間隔物圖案即可測量者。底面截面積以 $20 \mu\text{m}^2$ 以下較佳，而以 $15 \mu\text{m}^2$ 以下進一步較佳，且以 $1 \mu\text{m}^2$ 以上較佳，而以 $5 \mu\text{m}^2$ 以上進一步較佳。

底面截面積若太大，則不適於像素小之攜帶電話機等之面板。另若底面截面積太小，則無法得到充分之彈性復原率及/或恢復率。

再者，彈性復原率、恢復率係根據前述使用微小硬度計之負載-除負載測試上所測量之數值，與前述一樣計算者。

恢復率以 90%以上較佳。

彈性復原率以 60%以上較佳，而以 80%以上進一步較佳。

恢復率及/或彈性復原率若太小，硬化物則無法適應面板

之衝擊等之載重。

本發明之硬化性組成物若具有上述特徵，則在其組成上未特別受到限制，而尤其可利用(A-1)通式(I)所示之化合物及/或(A-2)具有參苯酚甲烷構造之化合物來達成。

[2]硬化性組成物之使用方法

本發明之硬化性組成物係可藉習知方法使用於各種用途如印刷佈線板、液晶顯示元件、電漿顯示裝置、大規模積體電路、薄型電晶體、半導體封裝體、彩色濾光片、有機電場發光機構等之用途上，以形成阻焊膜、覆面膜、以及各種電子零件之絕緣被覆層等之硬化物，或形成液晶顯示裝置等之液晶面板中之彩色濾光片之像素、黑色基體、外敷層、肋條、以及間隔物等之硬化物等，以下，尤其關於被用作阻焊層之情形及被用作間隔物之情形加以說明。

[2-1]充當阻焊層時之使用

通常在藉塗佈等之方法將溶解於或分散於溶劑中之硬化性組成物以膜狀或圖案狀供給於應設置阻焊層之基板上，使溶劑乾燥而以膜狀供給之情形，必要時利用施行曝光-顯影之光蝕刻法等之方法來施行圖案之形成。或將預先成為乾膜光阻材之硬化性組成物依照常法供給於基板上，必要時利用施行曝光-顯影之光蝕刻法等之方法來施行圖案之形成。關於如此得到之膜狀或圖案狀硬化性組成物層，依照需要施行熱硬化處理，藉此在該基板上形成阻焊層。

[2-1-1]基板

該基板係被用以將形成於其上之硬化性組成物利用雷射

光等予以曝光而施行顯影處理，將因此出現之畫像作為光阻，對此施加焊接加工等，藉此在其表面上形成電路、電極等之圖案者，其為銅、鋁、金、銀、鉻、鋅、錫、鉛、鎳等金屬所製之金屬板本身亦可，不過通常係對於例如由樹脂[如熱硬化性樹脂(如環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、雙順丁烯二醯亞胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂等)、熱塑性樹脂(如飽和聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚砜樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、氟樹脂等)等]、紙、玻璃、無機物(如氧化鋁、二氧化矽、硫酸鋇、碳酸鈣等)或複合材料(如玻璃布基材環氧樹脂、玻璃不織布基材環氧樹脂、紙基材環氧樹脂、紙基材酚樹脂等)等所構成之厚度 $0.02\sim 10\text{ mm}$ 左右之絕緣性支撐體表面，將前述金屬或金屬氧化物(如氧化銦，氧化錫，摻雜有氧化銦之氧化錫等)等之金屬箔加熱加壓以層合於該表面上，或使金屬藉濺鍍、蒸鍍、電鍍金屬等之方法在該表面上形成厚度 $1\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 左右之導電層，如此得到之金屬層合板被愛好使用。

[2-1-2]對基板之供給方法

在溶解於或分散於溶劑中之狀態下供給於基板上之情形，可利用迄今習知之方法，例如旋轉塗佈、線桿塗佈、噴霧塗佈、浸漬塗佈、氣刀塗佈、輥塗佈、刮刀塗佈、網板塗佈、下垂塗佈等。關於塗佈時之塗佈量，若考慮到後述之處理(畫像之形成，繼之施行之焊接加工等)上之加工性等，乾燥膜厚則以 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上較佳，而以 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以上進一

步較佳，另若考慮到感度等，則以 $200\mu\text{m}$ 以下較佳，而以 $100\mu\text{m}$ 以下進一步較佳。又按，為此際之乾燥溫度，例如可採取 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之程度，以 $40\sim 110^{\circ}\text{C}$ 之程度較佳，而為乾燥時間，例如可採取 5 秒鐘~60 分鐘之程度，以 10 秒鐘~30 分鐘之程度較佳。

又按，在利用前述硬化性組成物塗佈液之直接塗佈乾燥以製備硬化性畫像形成材之情形，為了硬化性組成物之氧所引起之聚合抑制作用之防止等，將聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚環氧乙烷、甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥甲基纖維素等之溶液塗佈於如前所述形成於前述被加工基板上之前述硬化性組成物層上，並使乾燥，而形成保護層亦可。

在充當乾膜光阻材之目的下，供給於基板上之情形，可利用迄今習知之方法來進行。具體而言，使前述各成分溶解於或分散於適當溶劑中，以作為塗佈液塗佈於暫時支撐膜上，使之乾燥，必要時使用被覆膜以施覆於所形成之硬化性組成物層表面上，藉此作為所謂之乾膜光阻材等，在該乾膜光阻材之硬化性組成物層側被覆有該被覆膜之情形，剝離該被覆膜，藉加熱層合等之方法積層於被加工基板上，藉此供給於基板上。

在用以充當該乾膜光阻材等之情形，作為所需要之暫時支撐膜，例如可使用聚對酞酸乙二酯膜、聚醯亞胺膜、聚醯胺醯亞胺膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜等之迄今習知之膜。此際，若此等膜具有乾膜光阻材之製備上所需要之耐溶劑

性或耐熱性等，則可將硬化性組成物塗佈液直接塗佈於該等暫時支撐膜上，以使乾燥而製成乾膜光阻材，再者，即使在此等膜具有低度耐溶劑性或耐熱性等之情況，亦可以如下述製備乾膜光阻材：例如，首先在聚四氟乙烯膜或離模膜等之具有離模性之膜上形成硬化性組成物層後，使具有低度耐溶劑性或耐熱性等之暫時支撐膜積層於該層上，然後，剝離上述具有離模性之膜，藉此製備乾膜光阻材。

再者，關於塗佈液用之溶劑，主要對所用之成分具有充分之溶解度而可提供良好之塗膜性，則未特別受到限制，而為此例如可舉出，溶纖劑系溶劑（如 2-乙氧乙醇甲酯、2-乙氧乙醇乙酯、2-甲基乙氧乙醇乙酯、2-乙基乙氧乙醇乙酯等）；丙二醇系溶劑（如丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二（丙二醇）二甲醚等）；酯系溶劑（如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乙二酸二乙酯、丙酮酸乙酯、2-羥丁酸乙酯、乙醯乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧丙酸甲酯等）；醇系溶劑（如庚醇、己醇、二丙酮醇、糠醇等）；酮系溶劑（如環己酮、甲基戊基酮等）；高極性溶劑（如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等），以及此等之混合溶劑，暨進一步添加有芳香族烴者。溶劑之使用比率係相對於硬化性組成物各成分之總量，按重量比時通常在 1~20 倍左右之範圍內。

[2-1-3] 曝光方法

其次，關於硬化性畫像形成材，在被加工基板上具有硬化性組成物層者，對該硬化性組成物層施行光照射或加熱（最好能在雷射光為曝光光源之下施行掃描曝光），藉此予以曝光。此際，在具有前述保護層等之情形，保持具有該保護層等之狀態下施行曝光亦可，或予以剝離後施行曝光亦可。再者，在藉由前述乾膜光阻材形成有硬化性組成物層之情形，保持具有該暫時支撐膜或剝離後施行曝光均可。

該曝光光源例如可舉出碳弧燈、汞燈、氙燈、金屬鹵化物燈、螢光燈、鎢燈、鹵燈以及雷射光源（如 HeNe 雷射、氬離子雷射、YAG 雷射、HeCd 雷射、半導體雷射、紅寶石雷射等），尤以發出波長域 350~430nm 之藍紫色領域之雷射光之光源較佳，其中心波長為約 405nm 者進一步較佳。具體可舉出，405nm 振盪之氮化銦鎵半導體雷射。

再者，關於利用雷射光源之掃描曝光方法，並未特別受到限制，而為此例如可舉出平面掃描曝光方式、外面鼓筒掃描曝光方式、內面鼓筒掃描曝光方式等，掃描曝光條件最好能將雷射之輸出光強度設定為 1~100mW（以 3~70mW 進一步較佳），最好能將振盪波長設定為 390~430nm（以 400~420nm 進一步較佳），最好能將光點直徑設定為 2~30 μm （以 4~20 μm 進一步較佳），最好能將掃描速度設定為 50~500m/秒鐘（以 100~400m/秒鐘進一步較佳），最好能將掃描密度設定為 2,000dpi 以上（以 4,000dpi 以上進一步較佳），以施行掃描曝光。

再者，對本發明之硬化性組成物未施行前述之光硬化，

但在熱聚合引發劑之存在下予以加熱，藉此亦可以在基板上形成硬化層。此際之加熱條件可採取通常 80~250℃，以 100~200℃ 較佳之溫度，通常 10~120 分鐘，以 20~60 分鐘較佳之時間。

[2-1-4] 顯影方法

再者，前述曝光後之顯影處理係在使用一最好能含有鹼成分及必要時含有界面活性劑之水性顯影液之下施行者。該鹼成分例如可舉出，無機鹼鹽（如矽酸鈉、矽酸鉀、矽酸鋰、矽酸銨、偏矽酸鈉、偏矽酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、磷酸氫鈉、磷酸鈉、磷酸氫銨、磷酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸銨等）、有機胺化合物（如單甲胺、二甲胺、三甲胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、單異丙胺、二異丙胺、單丁胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺等）等，係按其 0.1~5wt% 程度之濃度被使用者。

界面活性劑可舉出與前述硬化性組成物中所舉出者相同之界面活性劑，其中以非離子性、陰離子性、或兩性界面活性劑較佳，尤其兩性界面活性劑較佳，而以甜菜鹼型化合物特別合適。又按，前述界面活性劑最好能按 0.0001~20wt%（以 0.0005~10wt% 進一步較佳，而以 0.001~5wt% 特別合適）之濃度被使用。

此外，顯影液在必要時可含有例如異丙醇、苜醇、2-乙氧乙醇乙酯、2-乙氧乙醇丁酯、2-乙氧乙醇苯酯、丙二醇、二丙酮醇等之有機溶劑。再者，顯影液之 pH 最好能設定為

9~14，以 11~14 進一步較佳。

又按，顯影處理通常利用使畫像形成材浸漬於上述顯影液中，或對畫像形成材噴霧上述顯影液等之習知顯影法，最好能在 10~50℃ 左右，以 20~40℃ 左右進一步較佳之溫度下，按 5 秒鐘~10 分鐘左右之時間施行之。再者，在顯影處理後，為了提高以硬化物形成之畫像充當光阻時之耐熱性或耐藥品性，較佳的是，例如在 140~160℃ 左右之溫度下施行加熱處理。

[2-2] 充當間隔物時之使用

通常在藉塗佈等之方法將溶解於或分散於溶劑中之硬化性組成物以膜狀或圖案狀供給於應設置間隔物之基板上，使溶劑乾燥後以膜狀供給之情形，必要時利用施行曝光-顯影之光蝕刻法等之方法來施行圖案之形成。然後依照需要施行追加曝光處理或熱硬化處理，藉此在該基板上形成間隔物。

[2-2-1] 對基板之供給方法

本發明之硬化性組成物通常係在溶解於或分散於溶劑中之狀態下供給於基板上者。其供給方法可利用迄今習知之方法，例如旋塗法、線桿塗法、流動塗法、模塗法、輥塗法、噴塗法等之方法來施行。尤其依照模塗法時，可大幅減少塗佈液使用量，並且全然未受到依照旋塗法時會附著之濕氣等之影響，可抑制異物之產生等，在綜合性觀點上較佳。塗佈量係以用途而不同，例如在間隔物之情形，其乾燥膜厚通常在 0.5~10 μm 之範圍內，以 1~8 μm 之範圍內

較佳，而以 $1\sim 7\mu\text{m}$ 之範圍內特別合適。再者，為乾燥膜厚或最後形成之間隔物高度，重要的是，在基板全域呈均勻狀。在變異大之情形，液晶面板則會產生不均勻缺陷。再者，利用噴墨法、印刷法等，以圖案狀供給亦可。

[2-2-2] 乾燥方法

硬化性組成物供給於基板上之後之乾燥最好能依照使用熱板、IR 烘箱、對流烘箱之乾燥法施行之。再者，與減壓乾燥法（不提高溫度，在減壓箱內施行乾燥）組合亦可。乾燥之條件可依溶劑成分之種類、要使用之乾燥機之性能等適當選擇之。乾燥時間係依溶劑成分之種類、要使用之乾燥機之性能等，通常按 $40\sim 130^{\circ}\text{C}$ 溫度選在 15 秒鐘~5 分鐘之範圍內，較佳的是，按 $50\sim 110^{\circ}\text{C}$ 溫度選在 30 秒鐘~3 分鐘之範圍內。

[2-2-3] 曝光方法

關於曝光，將負型光阻圖案重疊在硬化性組成物之塗膜上，藉由此光阻圖案照射以紫外線或可視光線之光源，以施行曝光。再者，依照利用雷射光之掃描曝光方式亦可。此際，在必要時，為了防止氧氣所引起之光聚合性層之感度降低，在去氧環境下，或在光聚合性層上形成聚乙烯醇層等之氧氣遮斷層後，施行曝光亦可。使用於上述曝光之光源並未特別受到限制。光源例如可舉出如氬燈、鹵燈、鎢燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、金屬鹵化物燈、中壓汞燈、低壓汞燈、碳弧燈、螢光燈等之燈光源；如氬離子雷射、YAG 雷射、準分子雷射 (excimer laser)、氮雷射、氮鎘雷

射、藍紫色半導體雷射、近紅外半導體雷射等之雷射光源等。在照射特定波長之光以供使用之情形，利用光學濾波器亦可。

[2-2-4]顯影方法

在施行上述曝光後，可藉一種使用含有鹼性化合物及必要時所含之界面活性劑之水溶液或有機溶劑所行之顯影，在基板上形成畫像圖案。此水溶液可進一步含有有機溶劑、緩衝劑、錯合化劑、染料或顏料。

鹼性化合物可舉出如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、矽酸鈉、矽酸鉀、偏矽酸鈉、磷酸鈉、磷酸鉀、磷酸氫鈉、磷酸氫鉀、磷酸二氫鈉、磷酸二氫鉀、氫氧化銨等之無機鹼性化合物；如單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單甲胺、二甲胺、三甲胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、單異丙胺、二異丙胺、正丁胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、伸乙亞胺、伸乙二亞胺、氫氧化四甲銨(TMAH)、膽鹼等之有機鹼性化合物。此項鹼性化合物為二種以上之混合物亦可。

界面活性劑例如可舉出如聚氧伸乙基烷基醚類、聚氧伸乙基烷基芳基醚類、聚氧伸乙基烷基酯類、山梨糖醇烷基酯類、單甘油酯烷基酯類等之非離子系界面活性劑；如烷基苯磺酸鹽類、烷基萘磺酸鹽類、烷基硫酸鹽類、烷基磺酸鹽類、磺酸基丁二酸酯鹽類等之陰離子性界面活性劑；如烷基甜菜鹼類、胺基酸類等之兩性界面活性劑。

有機溶劑例如可舉出異丙醇、苄醇、2-乙氧乙醇乙酯、

2-乙氧乙醇丁酯、2-乙氧乙醇苯酯、丙二醇、二丙酮醇等。

將有機溶劑單獨使用或與水溶液一起使用均可。

[2-2-5]追加曝光及熱硬化處理

對顯影後之基板，依照需要以與前述曝光方法相同之方法施行追加曝光亦可，或施行熱硬化處理亦可。尤其較佳的是施行熱硬化處理。為此際之熱硬化處理條件，將溫度選在 100~280℃ 之範圍內，以 150~250℃ 之範圍內較佳，而將時間選在 5~60 分鐘之範圍內。

< 實施例 >

以下，關於本發明之硬化性組成物，舉出針對阻焊層用途及間隔物用途之具體實施例加以說明，但本發明只要不超過其要旨，則未受到以下之實施例之限制。

[1]阻焊層用之硬化性組成物

實施例 1~3，比較例 1~2

將下述成分(A1)~(A6)之前述通式(I)所示化合物及其他化合物、成分(B1~B4)之光聚合引發劑、成分(C1)之乙烯性不飽和化合物、成分(D1)之環氧化合物、成分(E1)之環氧硬化劑、成分(H1~H2)之無機填充劑、成分(J1~J3)之增感色素以及成分(X1)之其他成分按照表 1 所示之配合比例加入丙二醇單甲醚乙酸酯 100 重量份，在室溫下予以攪拌而配製一塗佈液。另外，對於重疊黏貼有厚度 35 μ m 之銅箔之聚醯亞胺樹脂之銅敷積層基板(厚度 1.5mm，大小 250mm $\times$ 200mm)，使用一種表面處理材「Scotch-Bright SF」(住友 3M 公司所製造)以研磨該基板之銅箔表面，予以水洗，

藉空氣流乾燥、整面，其次，在烘箱中預熱至 60℃ 後，將前述所得之塗佈液以乾燥膜厚可成為 25 μ m 之方式塗佈於該銅敷積層基板之銅箔上，在熱風循環式乾燥爐以 80℃ 溫度下乾燥 30 分鐘而製成一光硬化性畫像形成材。

(A1) 由以下之製造例所得到之化合物

將 9,9-雙(4'-羥苯)芴之二環氧化物(環氧當量 231)231g、2-丙烯醯氧乙基丁二酸(酸值 260，共榮化學公司產品「HOA-MS」)216g、氯化三乙苺銨 0.45g 以及對-甲氧苯 0.1g 裝入 500ml 之四口燒瓶，一邊將空氣按 25ml/分鐘之速度吹入，一邊在 90~100℃ 溫度下加熱溶解，然後在溶液呈白濁之狀態下慢慢升溫至 120℃，以使完全溶化，繼之將變成透明黏稠狀之溶液繼續加熱攪拌 8 小時，以便其酸值達到 0.8KOH·mg/g，而得到無色透明之反應產物。繼之，對所得到之反應產物 447g 添加 2-乙基乙氧乙醇乙酯 20g 以使溶化後，對此添加 1,2,3,6-四氫酞酸酐 38g、聯苯四羧酸二酐 73.5g、以及溴化四乙銨 1g，慢慢升溫而在 110~115℃ 溫度下進行反應 2 小時，藉此得到化合物(A1)。所得化合物之重量平均分子量為 3,500，雙鍵當量為 560。

(A2) 由以下之製造例所得到之化合物

使丁二酸酐 200 重量份與市面上出售之季戊四醇三丙烯酸酯 596 重量份在三乙胺 2.5 重量份及氫醌 0.25 重量份之存在下且在 100℃ 溫度下進行反應 5 小時，而得到一由 1 分子中具有 1 個羧基及 2 個以上之丙烯醯基之多官能丙烯

酸酯 67mol%與季戊四醇四丙烯酸酯 33mol%所構成之具有酸值 94 之多官能丙烯酸酯混合物。除了使用此多官能丙烯酸酯混合物 597g 來代替 2-丙烯酸醯氧乙基丁二酸 216g 之外，均與前述(A1)之製造例一樣施行製造而得到化合物(A2)。所得化合物之重量平均分子量為 3,000，雙鍵當量為 210。

(A3)由以下之製造例所得到之化合物

在前述(A1)之製造例中，除了使用二苯基酮四羧酸二酐 80.5g 來代替聯苯四羧酸二酐 73.5g 之外，均與前述(A1)之製造例一樣施行製造，而得到化合物(A3)。所得化合物之重量平均分子量為 3,500，雙鍵當量為 189。

(A4)由以下之製造例所得到之化合物

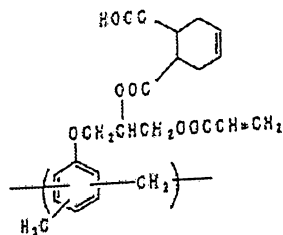
在前述(A1)之製造例中，除了使用 9,9-雙(4'-羥-3'-甲苯)蒽之二環氧化物 231g 來代替 9,9-雙(4'-羥苯)蒽之二環氧化物 231g 之外，均與前述(A1)之製造例一樣施行製造，而得到化合物(A4)。所得化合物之重量平均分子量為 3,000，雙鍵當量為 187。

(A5；用於比較例)由以下之製造例所得到之化合物

在前述(A1)之製造例中，除了使用丙烯酸 72g 來代替 2-丙烯酸醯氧乙基丁二酸 216g 之外，均與前述(A1)之製造例一樣施行製造，而得到化合物(A5)。所得化合物之重量平均分子量為 3,200，雙鍵當量為 416。

(A6；用於比較例)具有下述構成上之重複單元之化合物(A6)(酸值 100mgKOH/g，重量平均分子量 5,000，雙鍵當量

398, 昭和高分子公司所製造「PR-300J」)



(B1) 1-(4-甲硫苯)-2-嗎啉-2-甲基丙烷-1-酮

(B2) 2, 4-二乙硫吡酮

(B3) 2-羥-4-正辛醯二苯基酮

(B4)2, 2' - 雙(鄰-氯苯)-4, 4', 5, 5' - 四苯聯咪唑

(C1)二(季戊四醇)六丙烯酸酯

(D1) 鄰-甲 苯 酚 系 酚 醛 樹 脂 型 環 氧 樹 脂 (環 氧 值 216,

JAPAN EPOXY RESIN CO. 所製造「EPICOAT180S70」)

(E1) 氩 胍

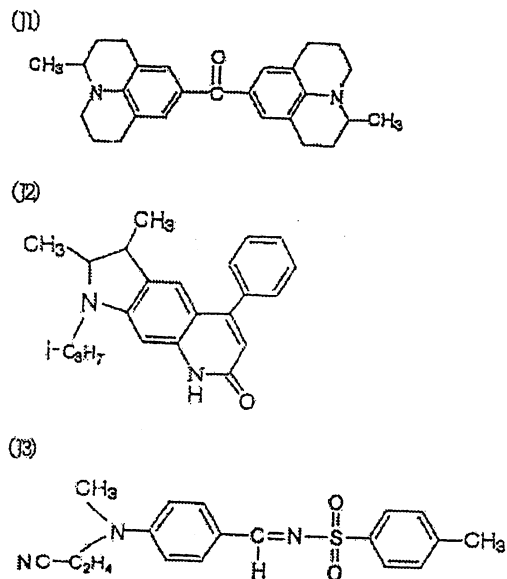
(H1) 硫酸鋇

(H2) 滑 石

(J1) 下述之增感色素

(J2) 下述之增感色素

(J3)下述之增感色素



(X1) 酞菁綠

[1-1] 高壓汞燈曝光感度

關於前述所得之光硬化性畫像形成材，按以下所示方法測量曝光感度，而將結果示於表 1 中。

對所得畫像形成材之光硬化性組成物層照射以 1kW 超高壓汞燈，而求出在使用 1wt% 碳酸鈉水溶液之下且在 30℃ 溫度下顯影 80 秒鐘時之階調畫像再現之最小曝光量 (mJ/cm^2) 以作為感度。

[1-2] 對基板之密合性

其次，對所得之光硬化性畫像形成材，按以下所示方法評估硬化層對被加工基板之密合性及其耐熱性，而將結果示於表 1 中。

對所得之畫像形成材之光硬化性組成物層，在使用 1kW

超高壓汞燈之下，按前述所求出之最小曝光量予以照射以使形成全面硬化層後，對所得之硬化層在 150℃ 溫度下施行加熱處理 60 分鐘，然後根據 JIS D0202，使用切割機具以按 1mm 間隔可成為 100 個方格之方式對硬化層上施加切痕，而將 Nichiban Co. 所製造之賽咯凡 (cellophane) 膠帶貼在該硬化層上，以測量該膠帶剝離時之硬化層之剝離方格數，而按下述基準予以評估。

A：在 100 個方格中，硬化層之剝離方格數為 0。

B：在 100 個方格中，硬化層之剝離方格數為 1 個以上，小於 5 個。

C：在 100 個方格中，硬化層之剝離方格數為 5 個以上，小於 10 個。

D：在 100 個方格中，硬化層之剝離方格數為 10 個以上。

[1-3] 密合性之耐熱性

與前述一樣，使用切割機具以可成為 100 個方格之方式施加切痕後，將 FLUX (TAMURA KAKEN CO. 所製造) 塗佈於表面上，其次，將一項在 290℃ 之焊劑浴中浸漬 30 秒鐘後恢復室溫之操作反覆施行 6 次。然後，將賽咯凡膠帶貼在硬化層上，與前述一樣，測量該膠帶剝離時之硬化層之剝離方格數，而按相同基準予以評估。

[1-4] 雷射曝光感度

實施例 4 (阻焊層用硬化性組成物：雷射曝光)

關於與實施例 1~3 一樣製成之光硬化性畫像形成材，在使用雷射光為曝光光源之下，按下述方法測量雷射曝光感

度，然後，除了將曝光光源改為雷射光之外，均與前述一樣施行對基板之密合性及其耐熱性之評估，而將結果示於表 1 中。

將所得之畫像形成材之光硬化性組成物層固定於直徑 7cm 之鋁製圓筒上，按每分鐘 10~100 轉，在改變轉數之下，使用一具有中心波長 405nm 及雷射輸出 5mW 之雷射光源（日亞化學工業公司所製造「NLHV500C」），按像面照度 2mW 及光點直徑 $20\mu\text{m}$ 且在改變光束掃描間隔及掃描速度之下施行掃描曝光，其次，在使用 30°C 之 1wt% 碳酸鈉水溶液為顯影液之下，以成為 0.15MPa 之方式予以噴灑，而按最小顯影時間之 1.5 倍時間施行噴霧顯影，藉此使畫像出現。關於所得之畫像，求出 $20\mu\text{m}$ 線寬之再現所需曝光量，以作為對藍紫色雷射之感度。

[2] 阻焊層用之硬化性組成物：乾膜光阻

實施例 5~7

將光硬化性組成物使用敷料器以按乾燥膜厚可成為 $25\mu\text{m}$ 之量塗佈於充當暫時支撐膜之聚對酞酸乙二酯膜（厚度 $19\mu\text{m}$ ）上，在 90°C 之烘箱內乾燥 5 分鐘，而在所形成之光硬化性組成物層上積層一充當被覆膜之聚乙烯膜（厚度 $25\mu\text{m}$ ），予以放置 1 日，而製成乾膜光阻材。其次，將所得之乾膜光阻材一邊剝離該聚乙烯膜，一邊以其剝離面在使用手動式輥層合機之下，按輥溫度 100°C ，輥壓 0.3MPa，層合速度 1.5m/分鐘予以層壓於與實施例 1~3 所用者相同之銅敷積層基板之銅箔上，而製備一由光硬化性組成物層

形成於銅敷積層基板上而成之光硬化性畫像形成材。

關於所得之光硬化性畫像形成材之光硬化性組成物層，
以與實施例 4 相同之方法測量雷射曝光感度，然後施行對
基板之密合性及其耐熱性之評估，而將結果示於表 1 中。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2
硬化性組成物（重量份）	(A) 乙烯性含不飽和基及含羧基化合物	100	100	100	100	100	100		
	(A1)								
	(A2)								
	(A3)								
	(A4)								
	(A5)								
	(A6)								100
	(B) 聚合引發劑	12	12	12	12	12	12	12	12
	(B1)								
	(B2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(B3)				5	5	5		
	(B4)				4	4	4		
	(C) 乙烯性不飽和化合物	50	50	50	50	50	50	50	50
組成物之物理性	(D) 環氧化合物	20	20	20	20	20	20	20	20
	(E) 環氧硬化劑					0.5			
	(H) 無機填充劑	30	30	30	30	30	30	30	30
	(H1)								
	(H2)	15	15	15	15	15	15	15	15
	(J) 增感色素				0.6		0.6		
	(J1)								
	(J2)					0.6			
	(J3)								
	(X) 其他	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	(X1)								
	曝光感度	300	150	300	15	17	13	500	600
	高壓汞燈 雷射光								
基板密合性	耐熱試驗前	A	A	A	A	A	A	C	B
	耐熱試驗後	A	A	A	A	A	A	B	D

[3]間隔物用硬化組成物

實施例 8~14、比較例 3~4

將成分(A2)、(A5)以下述成分(A8)~(A12)之通式(I)所示之化合物及其他化合物、成分(B1)之聚合引發劑、成分(C1)及(C2)之乙烯性不飽和化合物、成分(F1)之胺化合物、成分(I1)之界面活性劑以及成分(N1)之添加劑按表2所示之配合比例加入丙二醇單甲醚乙酸酯100重量份，在室溫下予以攪拌而配製一塗佈液。關於所得之塗佈液，依照下述方法施行保存安定性之評估，而將結果示於表2中。

[3-1]保存安定性

關於將塗佈溶液密封於試樣瓶中而在35℃溫度下保管7日之情形，測量保管前後之黏度及最小顯影時間之變化，而按以下之基準予以評估。

○：黏度變化在±3%範圍內且最小顯影時間之變化在±3%範圍內。

△：黏度變化在±3%範圍外，但最小顯影時間之變化在±3%範圍內。

×：黏度變化在±3%範圍內，但最小顯影時間之變化在±3%範圍外。

(A8)由以下之製造例得到之化合物

除了使用1,2,3,6-四氫酞酸酐137g來代替1,2,3,6-四氫酞酸酐38g及聯苯四羧酸二酐73.5g之外，均與前述(A2)之製造例一樣施行製造，而得到化合物(A8)。所得化合物之酸值為56，重量平均分子量為2,620，雙鍵當量為216。

(A9)由以下之製造例得到之化合物

將 9,9-雙(4'-羥苯)蒾之二縮水甘油醚化物(環氧當量 231)100 份、丁二酸酐與季戊四醇三丙烯酸酯之反應混合物(與前述(A2)之製造例所用者相同,酸值 90.5)273.2 份、對-甲氧苯酚 0.19 份、三苯膦 7.4 份以及丙二醇單甲醚乙酸酯 368 份裝入反應容器,在 90℃溫度下攪拌至酸值達到 5mg-KOH/g 以下為止。為了酸值達到目標,花 10 小時(酸值 1.0)。其次,對上述反應所得之反應液 80 份,添加丙二醇單甲醚乙酸酯 6 份,對此添加六亞甲二異氰酸酯 1.9 份及二月桂酸二丁錫 0.01 份,在 90℃溫度下進行反應 3 小時,然後添加偏苯三甲酸酐 3.8 份,在 90℃溫度下進行反應 3 小時,而得到一具有酸值 52,藉 GPC 所測之聚苯乙烯換算之重量平均分子量 3,100,以及雙鍵當量 199 之化合物(A9)溶液。

(A10)具有參苯酚甲烷構造之樹脂(日本化藥公司產品「TCR1286」,其酸值為 101,雙鍵當量為 315,二(乙二醇)單乙醚乙酸酯溶液)

(A11)由以下之製造例得到之化合物(關於日本專利特開平 11-133600 號公報中之合成例 3 所載述之丙烯酸系樹脂之追加試驗)

將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲戊腈)7 重量份及二(乙二醇)二甲醚 200 重量份裝入一具備冷卻管及攪拌機之燒瓶。繼之添加苯乙烯 10 重量份、甲基丙烯酸 20 重量份、甲基丙烯酸縮水甘油酯 45 重量份以及二環戊基甲基丙烯酸酯 25

重量份，而用氮氣予以換氣後，慢慢開始攪拌。使溶液之溫度上升至 70℃，保持此一溫度 5 小時而得到一含有共聚物 (A11) 之聚合物溶液。所得聚合物溶液之固形物濃度為 33%，聚合物之重量平均分子量為 18,000。

(A12) 由以下之製造例得到之化合物

除了使用屬於四羧酸二酐之「RIKACID BT-100」(新日本理化公司產品) 57.5g 及 1,2,3,6-四氫酞酸酐 43.8g 以代替 1,2,3,6-四氫酞酸酐 38g 及聯苯四羧酸二酐 73.5g 之外，均與 (A2) 之製造例一樣施行製造，而得到化合物 (A12)。所得化合物之酸值為 55，重量平均分子量為 4450，雙鍵當量為 208。

(C2) 前述通式 (VIIc) 所示之含有 (甲基) 丙烯鹽氧基之磷酸酯類 (日本化藥公司產品「KAYARAD PM21」)

(F1) 三聚氰胺樹脂及其改質樹脂 (三和化學公司產品「NIKALACK E-2151」)

(I1) 氟系界面活性劑 (大日本油墨化學工業公司產品「MEGAFAX F-475」)

(N1) 矽烷偶合劑 (Toray Dow Corning Co. 產品「SH6040」)

繼之，使用旋塗器以將前述塗佈液塗佈於一在表面形成有 ITO 膜之玻璃基板之該 ITO 膜上，在熱板上在 80℃ 溫度下加熱乾燥 3 分鐘以形成塗膜。對所得之塗膜，在使用一具有 9 個各具直徑 5~20 μm 之圓形開口部以及每邊 5mm 以上之方形開口部之圖案光罩之下，利用曝光間隙 150 μm ，365nm 之強度為 32mW/cm² 之紫外線以曝光量可成為

60 mJ/cm²之方式施行曝光。此際之紫外線照射係在空氣下施行者。其次，使用 23℃ 之 0.1% 氫氧化鉀水溶液，按最小顯影時間之 2 倍時間施行噴霧顯影後，用純水予以洗滌 1 分鐘。在此，最小顯影時間之意義為，在相同之顯影條件下，未曝光部完全溶化之時間。將藉此等操作除去不需要之部分而形成有間隔物圖案之基板在烘箱內 230℃ 溫度下加熱硬化 30 分鐘，而得到複數之具有不同底面積之間隔物圖案，其膜部分（形成於每邊 5mm 以上之方形開口部者）之高度為約 4 μm。關於所得到之間隔物圖案，依照下述方法施行密合性及壓縮特性之評估，而將結果示於表 2 中。

[3-2] 密合性

密合性評估係關於實施例 8~11 暨比較例 3 及 4 施行者。

關於由光罩開口直徑不同之圖案光罩膜所得之具有不同底面積之間隔物圖案，以具有圖案高度為 3 μm 以上之 9 個同一大小之間隔物圖案中形成有 8 個以上之圖案（即，應當形成之 9 個圖案中缺少 1 個以下之圖案）之最小圖案大小規定密合性，而以底面積示於表 2 中。

[3-3] 壓縮特性：使用微小硬度計之負載-除負載測試

關於上述所得之間隔物圖案，在使用基園斯（股）所製造之超深度彩色 3D 形狀測量顯微鏡「VK-9500」之下，描繪一通過間隔物圖案之中軸之縱剖面圖。將高度（從所繪之圖形如圖 2 之示意圖所示之基板面至最高位置點 Q）之 90% 高度上之與該基板面（間隔物圖案之圖形內之基板面）平行之直線 AA' 之長度予以測量。其次，將此直線 AA' 為直徑之

圓之面積設定為間隔物圖案之上截面積。

在其中，關於具有上截面積 $80 \pm 10 \mu\text{m}^2$ 之 1 個圖案，施行利用「Shimazu Dynamic Super Micro Hardness Tester DUH-W201S」之負載-除負載測試，以評估壓縮特性。測試條件設定在 23°C 測量溫度下，使用直徑 $50 \mu\text{m}$ 之平面壓子，按一定速度 (0.22gf/sec) 對間隔物施加载重，當載重達到 5gf 時，保持 5 秒鐘，繼之按該速度施行除負載之方法。根據由此項測試所求出之載重-位移曲線 (在圖 3 展示其示意圖)，求出最大位移 $H[\text{max}]$ ，最後位移 $H[\text{Last}]$ ，恢復率 (%) = $\{H[\text{last}]/(\text{測試前之圖案高度})\} \times 100$ ，彈性復原率 (%) = $\{(H[\text{max}] - H[\text{last}])/H[\text{max}]\} \times 100$ ，負載時之位移為 $0.25 \mu\text{m}$ 時之過重 $N(\text{gf})$ ，而示於表 2 中。

[3-4] 間隔物特性之評估 (面板之評估)

依照下述方法製備液晶單元，以施行間隔物特性之評估。準備一電極基板 A，係在 2.5cm 平方之無鹼玻璃基板 (旭硝子 (股) 製品「AN-100」) 之單面上全面形成有 ITO 膜者，以及一電極基板 B，係在 2.5cm 平方之相同玻璃基板之單面中央部上形成有 1cm 平方之 ITO 膜，在此連接有 2mm 寬度之輸出電極者。

將各實施例所示之硬化性組成物藉旋塗法塗佈於電極基板 A 上，在熱板上在 80°C 溫度下加熱 3 分鐘，使用一種為中央部 1cm 平方之部分以底面積 $80 \mu\text{m}^2$ 之圓形圖案可按 $30\text{個}/\text{cm} \times 30\text{個}/\text{cm} = 900\text{個}$ 等間隔排列於格子上之方式設計之曝光光罩，以按曝光間隙 $150 \mu\text{m}$ 施行曝光。照射能量為

60 mJ/cm^2 。繼之，使用氫氧化鉀水溶液以施行顯影後，用純水洗滌，而在熱風循環爐內 230°C 溫度下施行燒製 30 分鐘。以燒製後之間隔物之高度可成為 $4\text{ }\mu\text{m}$ 之方式調整塗佈條件。如此準備一在中央部形成有間隔物之試驗圖案之電極基板 A。

繼之，將配向膜劑（日產化學（股）產品「Sunever7492」）藉旋塗法塗佈於電極基板 A 及 B 上之後，在熱板上施行 110°C 1 分鐘之乾燥，然後在熱風循環爐內 200°C 溫度下加熱 1 小時，以形成膜厚 70 nm 之塗膜。使用摩擦機以施加配向處理後，將含有直徑 $4\text{ }\mu\text{m}$ 之二氧化矽珠之環氧樹脂系密封劑在使用分配器之下塗佈於塗有配向膜之電極基板 B 之面的外周上，使之與電極基板 A 之形成有間隔物試驗圖案之面以外緣部可偏移 3 mm 之方式相對配置，而在保持加壓之狀態下，在熱風循環爐內 180°C 溫度下加熱 2 小時。

對如此得到之空單元，將液晶（美爾克公司產品 ZLI-4792）注入其內，用 UV 硬化型密封劑封閉其周邊部而製備一試驗用液晶單元。

對如此得到之液晶單元施加 5 V 、 60 Hz 之交流電壓，用目視及顯微鏡來觀察電極形成部分之電光學回應之面內不均勻。在目視及顯微鏡均未發現面內不均勻之情形予以評定為 ○，在目視未能確認面內不均勻但在顯微鏡確認面內不均勻之情形予以評定為 △，在目視確認面內不均勻之情形予以評定為 ×，而將結果示於表 2 中。

表 2

		實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 3	比較例 4
硬化性組成物（重量比）	(A2)	46.95								
	(A8)		46.95	46.95	46.95					
	(A9)					46.95				
	(A10)						46.95			
	(A12)							46.95		
	(A5)								46.95	
	(A11)									46.95
	(B)聚合引發劑	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(C)乙烯性不飽和化合物	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95
	(C2)	3	3			3	3	3	3	
組成物之物理性	(F)界面活性劑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(I)胺化合物			3						
	(N)添加劑				1					3
	保存安定性	△	○	○	△	○	○	△	△	×
	組成物全體之雙鍵當量	139.0	140.1	141.9	139.1	136.6	155.1	138.5	164.3	205.4
	密合性	12.6	13.8	19.6	22.9	—	—	—	16.9	25.8
	最大位移 (總變形量) H[max](μm)	1.35	1.42	1.39	1.38	1.40	1.58	1.65	1.30	1.26
	最後位移 H[last](μm)	0.55	0.57	0.54	0.55	0.59	0.74	0.80	0.75	0.67
	恢復率(%)	86%	87%	87%	86%	85%	81%	84%	81%	83%
	彈性復原率(%)	59%	60%	61%	60%	58%	53%	57%	42%	47%
面板之評估		0.63	0.60	0.62	0.63	0.60	0.41	0.38	0.60	0.56
		○	○	○	○	○	○	○	×	△

雖使用特定態樣詳細說明本發明，所屬領域者應知可不超出本發明之主旨與範圍而加以各種變換及變化。

又，本案係基於 2003 年 11 月 11 日所申請之日本專利申請（特願 2003-380666），其整體均引用上者而使用。

< 產業上之可利用性 >

本發明之硬化性組成物係有用於印刷佈線板、液晶顯示元件、電漿顯示裝置、大規模積體電路、薄型電晶體、半導體封裝體、彩色濾光片、有機電場發光機構等領域之阻焊膜、覆面膜、以及各種電子零件之絕緣被覆層之形成，尤其適於使用於利用雷射光之直接描畫者。

再者，本發明硬化性組成物係被使用於液晶顯示裝置等之液晶面板中，充當彩色濾光片、黑色基體、外敷層、肋條、以及間隔物用之硬化性組成物有用者。

【圖式簡單說明】

圖 1 為展示從上方看到間隔物圖案時之描繪位置之示意圖。

圖 2 為展示間隔物圖案之縱剖圖輪廓之示意圖。

圖 3 為展示間隔物之負載-除負載測試上之載重-位移曲線之示意圖。

【主要元件符號說明】

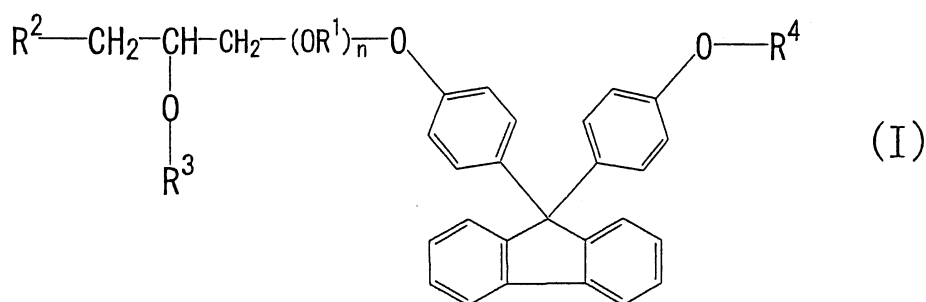
- 1 間隔物圖案
- 2 間隔物圖案之中軸
- 3 描繪位置
- 4 間隔物圖案之縱剖圖輪廓

- 5 從基板面至最高位置之高度
- 6 從基板面至最高位置之高度之 90%之高度
- 7 上剖面之直徑 AA'

五、中文發明摘要：

本發明解決之問題在於提供一種具有高感度之同時，對基板之密合性以及其耐熱性上均優異之硬化性組成物，係尤其適於用作阻焊層(solder resist)且適於在利用雷射光之直接描畫上被使用之硬化性組成物。又，提供一種具有高硬化性及優異機械特性而被使用於液晶顯示裝置等之液晶面板中以充當彩色濾光片、黑色基體、外敷層、肋條、以及間隔物用之硬化性組成物及其硬化物。

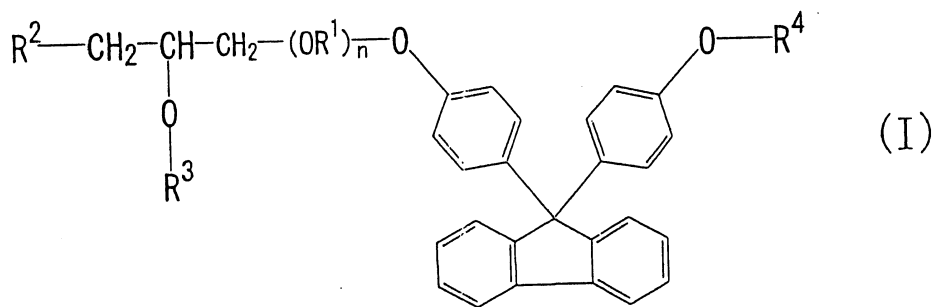
本發明係關於含有下述通式(I)



[在式(I)中， R^1 表示可具有取代基之伸烷基，或可具有取代基之伸芳(arylene)基， n 為0~10之整數，4個苯環亦可進一步具有取代基， R^2 表示可具有取代基之碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基， R^3 、 R^4 各自獨立表示任選之取代基]所示之化合物之硬化性組成物者。

六、英文發明摘要：

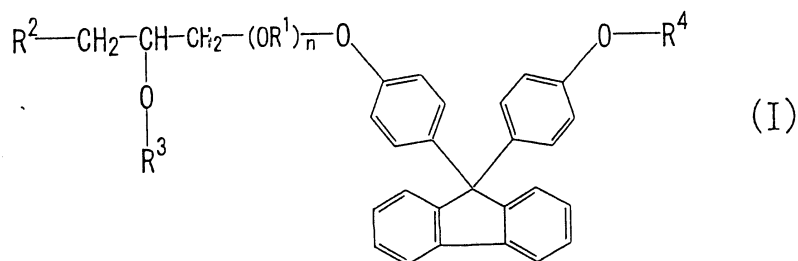
A curable composition having high sensitivity and excellent in adhesion to a substrate and heat resistance thereof, particularly, a curable composition suitable to use in direct imaging by a laser light used for a solder resist, as well as a curable composition and a curing product thereof for color filters, black matrixes, overcoats, ribs and spacers, used, for example, in liquid crystal panels of liquid crystal displays having high curability and excellent mechanical characteristics, the curable composition containing a compound represented by the following formula (I):



in which R¹ represents an alkylene group which may have a substituent, or an arylene group which may have a substituent, n is an integer of from 0 to 10, four benzene rings may further have a substituent, R² represents an ethylenically unsaturated group-containing carbonyloxy group of 5 or more carbon atoms which may have a substituent, and R³ and R⁴ each represents independently an optional substituent.

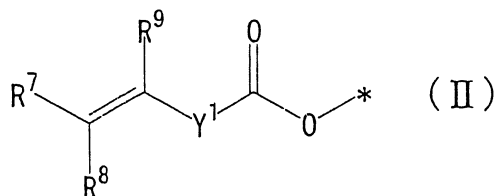
十、申請專利範圍：

1. 一種硬化性組成物，其特徵為，含有下述通式(I)



[在式(I)中，R¹表示可具有取代基之伸烷基，或可具有取代基之伸芳(arylene)基；R²表示可具有取代基之碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基；R³、R⁴各自獨立表示任選之取代基；n為0~10之整數；4個苯環亦可進一步具有取代基]所示之化合物者。

2. 如申請專利範圍第1項之硬化性組成物，其中R²為下述通式(II)

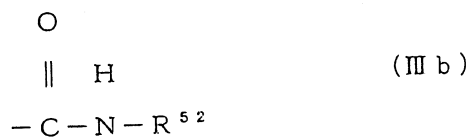


[在式(II)中，R⁷、R⁸、R⁹各自獨立表示氫原子或甲基，Y¹為任選之2價基，式中*表示通式(I)所示化合物之-CH₂-與R²之鍵結]所示之碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基者。

3. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中R³為從氫原子；下述式(IIIa)

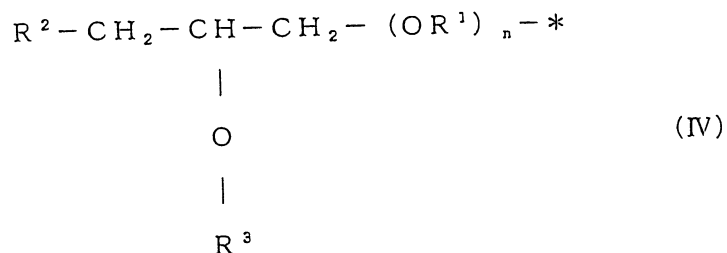


[在式(IIIa)中， R^{51} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基、可具有取代基之環烷基、可具有取代基之環烯基、或可具有取代基之芳基]所示之取代基；以及下述式(IIIb)



[在式(IIIb)中， R^{52} 表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基、可具有取代基之環烷基、可具有取代基之環烯基、或可具有取代基之芳基]所示之取代基中選出者。

4. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中 R^4 為下述通式(IV)



[在式(IV)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、以及 n 之定義係與通式(I)所界定者相同，式(IV)中之*表示通式(I)所示化合物之-O-與 R^4 之鍵結]所示之取代基者。

5. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中通

圖 1

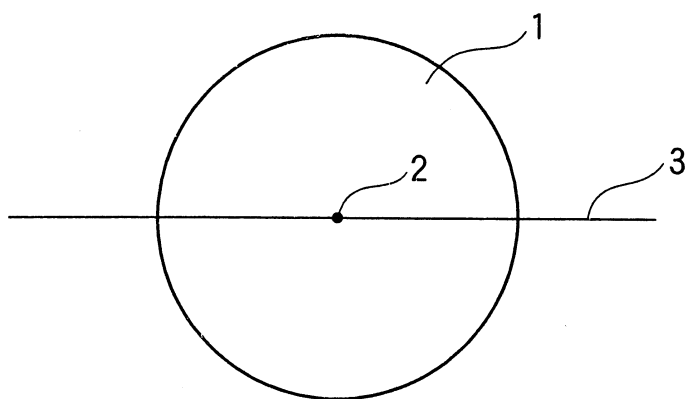


圖 2

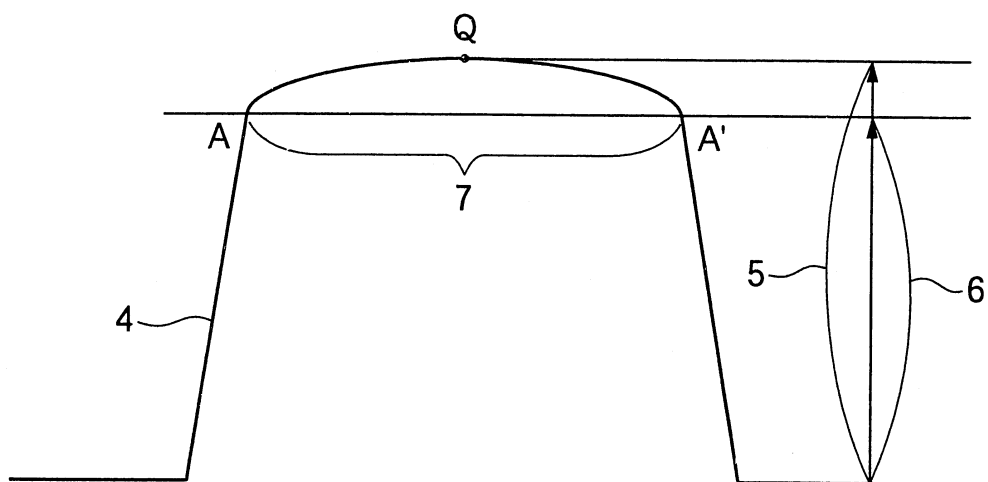
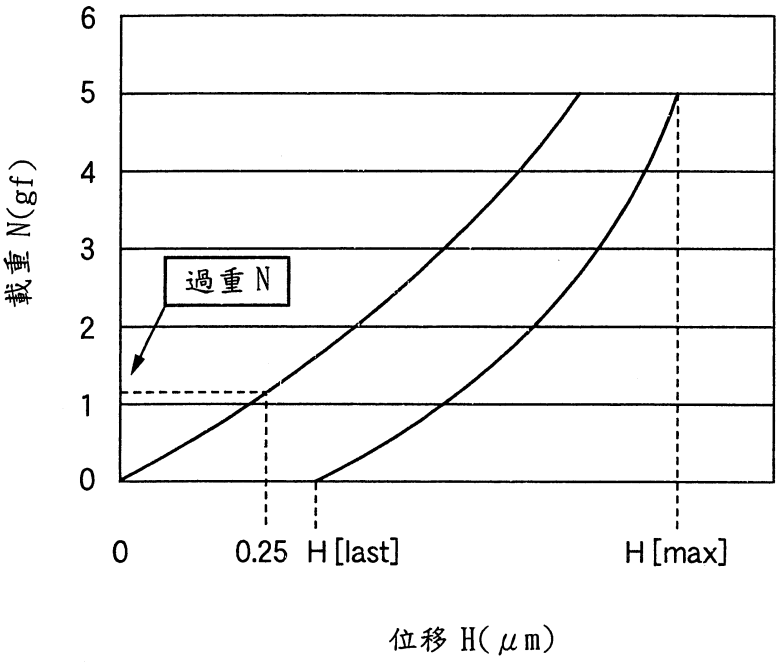


圖 3



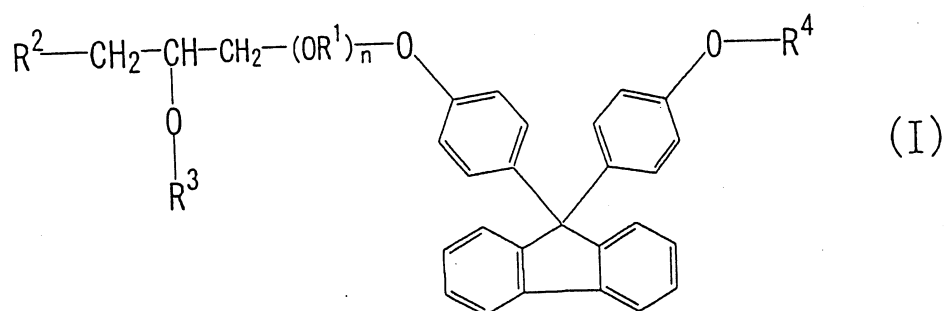
七、指定代表圖：

(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：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



式(I)所示之化合物為由雙(羥苯)萸型環氧化合物所得之化合物者。

6. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中通式(I)所示之化合物係於雙(羥苯)萸型環氧化合物上形成碳原子數5以上之含乙烯性不飽和基之羰氧基，並進一步使選自多元羧酸暨其酸酐以及含異氰酸酯基化合物之一種以上之化合物進行反應所得者。

7. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中進一步含有下述(B)成分：

(B)光聚合引發劑及/或熱聚合引發劑者。

8. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中進一步含有下述(C)成分：

(C)乙烯性不飽和化合物者。

9. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性組成物，其中進一步含有下述(J)成分：

(J)增感色素者。

10. 一種硬化性組成物，係含有含乙烯性不飽和基及羧基之化合物者，其特徵為可形成下述硬化物：於使用微小硬度計之負載-除負載測試中，(i)總變形量為 $1.35\mu\text{m}$ 以上，或負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之載重N為 0.50gf 以下，或總變形量為 $1.35\mu\text{m}$ 以上而負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$

時之載重 N 為 0.50gf 以下；且 (ii) 彈性復原率為 50% 以上，或恢復率為 80% 以上，或彈性復原率為 50% 以上而恢復率為 80% 以上。

11. 一種硬化性組成物，係含有含乙烯性不飽和基及羧基之化合物者，其特徵為可形成下述硬化物：於使用微小硬度計之負載-除負載測試中，(i) 底面截面積為 $25\mu\text{m}^2$ 以下；(ii) 彈性復原率為 50% 以上，或恢復率為 85% 以上，或彈性復原率為 50% 以上而恢復率為 85% 以上。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之硬化性組成物，其中進一步含有具有參苯酚甲烷構造之化合物者。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其可形成下述硬化物：於使用微小硬度計之負載-除負載測試中，(i) 總變形量為 $1.35\mu\text{m}$ 以上，或負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之載重 N 為 0.50gf 以下，或總變形量為 $1.35\mu\text{m}$ 以上而負載時之位移為 $0.25\mu\text{m}$ 時之載重 N 為 0.50gf 以下；(ii) 彈性復原率為 50% 以上，或恢復率為 80% 以上，或彈性復原率為 50% 以上而恢復率為 80% 以上。

14. 如申請專利範圍第 1、2 及 10 項中任一項之硬化性組成物，其可形成下述硬化物：(i) 底面截面積為 $25\mu\text{m}^2$ 以下；(ii) 彈性復原率為 50% 以上，或恢復率為 85% 以上，或彈性復原率為 50% 以上而恢復率為 85% 以上。

15. 一種硬化物，其特徵為，係使用申請專利範圍第 1、2、10 及 11 項中任一項之硬化性組成物而形成。

16. 一種彩色濾光片，其特徵為，具有申請專利範圍第

I297694

日修(更)正替換
96.12.18

DEC 18 2007
替換頁

15 項之硬化物。

17. 一種液晶顯示裝置，其特徵為，具有申請專利範圍
第 15 項之硬化物。

十一、圖式：