



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202319374 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：111131298

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C07C69/96 (2006.01)**C07D249/20 (2006.01)**C07D251/24 (2006.01)**C08K5/109 (2006.01)**C08K5/3435 (2006.01)**C08K5/3475 (2006.01)**C08K5/3492 (2006.01)**C08L101/00 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/027 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G02B5/22 (2006.01)*

(30)優先權：2021/08/25 日本

2021-137505

(71)申請人：日商艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：金原有希子 KANEHARA, YUKIKO (JP)；中屋敷哲千 NAKAYASHIKI, TETSUYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 108 頁

(54)名稱

組合物、硬化物及硬化物之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種可製造具有充分之耐久性之硬化物，且感度優異，易於製造硬化物的硬化性組合物。

本發明係含有苯并三唑系、二苯甲酮系或三系紫外線吸收劑之酚性羥基被保護基保護之結構的化合物 A、及受阻胺結構之個數為 3 以下之受阻胺化合物 B 之組合物。酚性羥基較佳為被碳原子數 1 ～ 20 之烷氧基羰基保護。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

組合物、硬化物及硬化物之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種可製造具有充分之耐久性之硬化物，且感度優異，易於製造硬化物的硬化性組合物。

本發明係含有苯并三唑系、二苯甲酮系或三吡系紫外線吸收劑之酚性羥基被保護基保護之結構的化合物A、及受阻胺結構之個數為3以下之受阻胺化合物B之組合物。酚性羥基較佳為被碳原子數1～20之烷氧基羰基保護。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

組合物、硬化物及硬化物之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種組合物、硬化物及硬化物之製造方法。

【先前技術】

【0002】 於使用硬化性組合物製造膜及成形體等時，為提高硬化物之耐光性或耐熱性等耐久性，已知於硬化性組合物中添加紫外線吸收劑而使之穩定化之方法(專利文獻1)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：US20160016919 A1

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 然而，存在即使於添加上述紫外線吸收劑之情形時亦無法獲得具有充分之耐久性之硬化物之情形。例如，若於光硬化性組合物中添加紫外線吸收劑，則存在如下情形：紫外線吸收劑吸收為了光硬化而照射之光，阻礙光聚合起始劑之分解而產生硬化不良。

【0005】 針對此種問題，已知使用可於硬化前之組合物中使作為紫外線吸收劑之作用失活，於硬化後使之活化之潛伏性紫外線吸收劑等潛伏性添加劑。

【0006】 然而，即使於使用潛伏性紫外線吸收劑之情形時，亦存在無法獲得具有充分之耐久性之硬化物之情形及難以製造硬化物之情形。於

該等情形時，有併用潛伏性紫外線吸收劑與光穩定劑之方法，但於感度之方面尚存在改良之餘地。

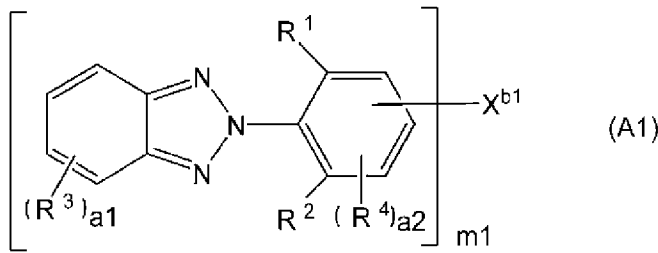
【0007】 本發明係鑒於上述問題而完成者，其主要目的在於提供一種可製造具有充分之耐久性之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物之硬化性組合物。

[解決問題之技術手段]

【0008】 本發明者等人為解決上述課題而進行潛心研究，結果發現藉由併用酚性羥基被保護基保護且於保護基脫離後作為紫外線吸收劑發揮作用之化合物及作為光穩定劑之受阻胺化合物之兩者，可獲得具有充分之耐久性之硬化物且可獲得感度良好，易於製造硬化物之硬化性組合物，從而完成本發明。

【0009】 本發明係含有下述通式(A1)、(A2)或(A3)所表示之化合物A及作為受阻胺結構之個數為3以下之受阻胺化合物之化合物B之組合物。

【0010】 [化1]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或-O- R^9 ， R^1 及 R^2 之至少一者為-O- R^9 ，

R^3 及 R^4 分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳

原子數2~20之含雜環之基，

R⁹表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、>P=O、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基、

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個R³彼此及複數個R⁴彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

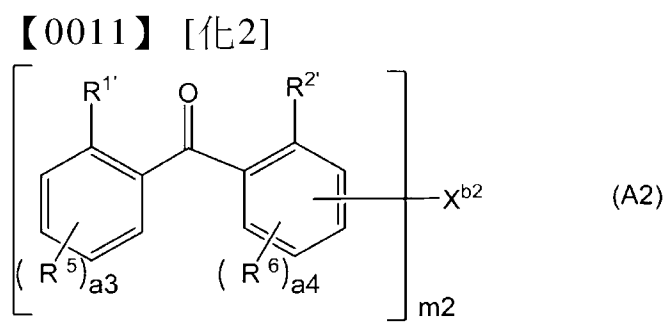
複數個R³及複數個R⁴分別可相同亦可不同，

m1表示1~10之整數，

a1表示0~4之整數，

a2表示0~2之整數，

X^{b1}於m1為1之情形時不存在，於m1為2之情形時表示直接鍵或者m1價之原子或連結基，於m1為3~10之情形時表示m1價之原子或連結基)



(式中， $R^{1'}$ 及 $R^{2'}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或 $-O-R^9$ ， $R^{1'}$ 及 $R^{2'}$ 之至少一者為 $-O-R^9$ ，

R^5 及 R^6 分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^9 表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-O-$ 、 $-O-CO-S-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-NR'-$ 、 $>P=O$ 、 $-S-S-$ 或 $-SO_2-$ 或者將該等組合而成之2價之基，

R' 表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個 R^5 彼此及複數個 R^6 彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

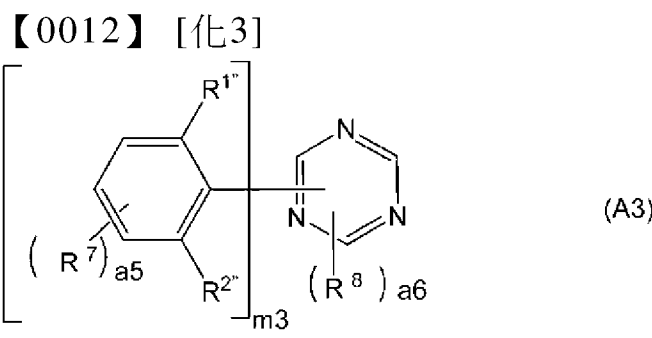
複數個 R^5 及複數個 R^6 分別可相同亦可不同，

m_2 表示1~10之整數，

a_3 表示0~4之整數，

a_4 表示0~3之整數，

X^{b2} 於 $m2$ 為1之情形時不存在，於 $m2$ 為2之情形時表示直接鍵或者 $m2$ 價之原子或連結基，於 $m2$ 為3～10之情形時表示 $m2$ 價之原子或連結基)



(式中， $R^{1''}$ 及 $R^{2''}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1～40之烷基、碳原子數6～20之芳基、碳原子數7～20之芳烷基、碳原子數2～20之含雜環之基或 $-O-R^9$ ， $R^{1''}$ 及 $R^{2''}$ 之至少一者為 $-O-R^9$ ，

R^7 及 R^8 分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1～40之烷基、碳原子數6～20之芳基、碳原子數7～20之芳烷基或碳原子數2～20之含雜環之基，

R^9 表示碳原子數1～20之烷基、碳原子數2～20之烯基、碳原子數6～20之芳基、碳原子數7～20之芳烷基、碳原子數2～20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-O-$ 、 $-O-CO-S-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-NR'-$ 、 $>P=O$ 、 $-S-S-$ 或 $-SO_2-$ 或者將該等組合而成之2價之基、

R' 表示氫原子或碳原子數1～8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具

有取代基，

複數個 R^7 彼此及複數個 R^8 彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

複數個 R^7 及複數個 R^8 分別可相同亦可不同，

m_3 表示1~3之整數，

a_5 表示0~3之整數，

a_6 表示0~3- m_3 之整數)

[發明之效果]

【0013】 根據本發明，可提供一種可製造具有充分之耐久性之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物之硬化性組合物。

【實施方式】

【0014】 本發明係關於一種組合物、其硬化物及硬化物之製造方法。

以下，對本發明之組合物、硬化物及硬化物之製造方法進行詳細說明。

【0015】 A.組合物

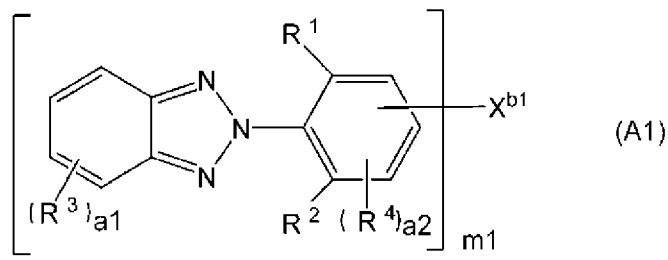
首先，對本發明之組合物進行說明。

本發明之組合物之特徵在於：含有下述通式(A1)、(A2)或(A3)所表示之化合物A、及作為受阻胺結構之個數為3以下之受阻胺化合物之化合物B。

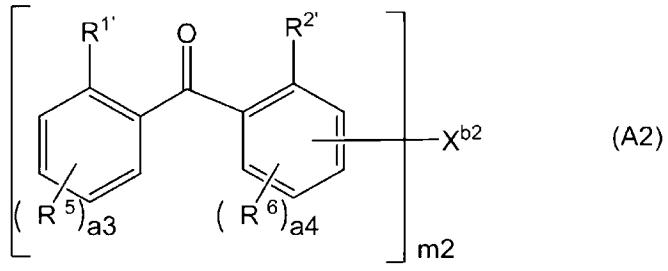
【0016】 1.化合物A

上述化合物A係下述通式(A1)、(A2)或(A3)所表示之化合物。

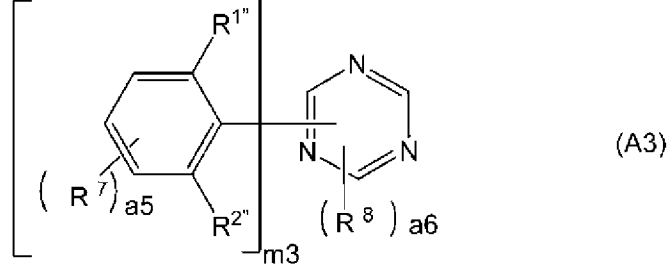
【0017】 [化4]



【0018】 [化5]



【0019】 [化6]



【0020】 上述通式(A1)、(A2)及(A3)中，R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}、R^{1''}及R^{2''}分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1～40之烷基、碳原子數6～20之芳基、碳原子數7～20之芳烷基、碳原子數2～20之含雜環之基或-O-R⁹，

R¹及R²之至少一者為-O-R⁹，

R^{1'}及R^{2'}之至少一者為-O-R⁹，

R^{1''}及R^{2''}之至少一者為-O-R⁹，

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1～40之烷基、碳原子數6～20之芳基、碳原子數7～20之芳烷基或碳原子數2～20之含雜環之基，

R⁹表示碳原子數1～20之烷基、碳原子數2～20之烯基、碳原子數6～

20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、 $>P=O$ 、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基，

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個R³彼此、複數個R⁴彼此、複數個R⁵彼此、複數個R⁶彼此及複數個R⁷彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

複數個R³、複數個R⁴、複數個R⁵、複數個R⁶、複數個R⁷及複數個R⁸分別可相同亦可不同，

m1及m2分別獨立地表示1~10之整數，

m3表示1~3之整數，

a1表示0~4之整數，

a2表示0~2之整數，

a3表示0~4之整數，

a4表示0~3之整數，

a5表示0~3之整數，

a6表示0~3-m3之整數，

X^{b1}於m1為1之情形時不存在，於m1為2之情形時表示直接鍵或者m1

價之原子或連結基，於 m_1 為3～10之情形時表示 m_1 價之原子或連結基，

X^{b_2} 於 m_2 為1之情形時不存在，於 m_2 為2之情形時表示直接鍵或者 m_2 價之原子或連結基，於 m_2 為3～10之情形時表示 m_2 價之原子或連結基。

【0021】作為上述 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 (以下，有時將該等總稱為 R^1 等)所表示之鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

【0022】作為上述 R^1 等所表示之碳原子數1～40之烷基，可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、戊基、異戊基、第三戊基、環戊基、己基、2-己基、3-己基、環己基、4-甲基環己基、庚基、2-庚基、3-庚基、異庚基、第三庚基、1-辛基、異辛基、第三辛基、金剛烷基等。

【0023】作為上述 R^1 等所表示之碳原子數6～20之芳基，可例舉：苯基、萘基、蒽基等。

【0024】作為上述 R^1 等所表示之碳原子數7～20之芳烷基，可例舉：苺基、萸基、茛基、9-萸基甲基等。

【0025】作為上述 R^1 等所表示之碳原子數2～20之含雜環之基，可例舉：吡啶基、嘧啶基、嗒吡基、哌啶基、吡喃基、吡唑基、三吡基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、咪唑基、苯并咪唑基、三唑基、呋喃基(furyl)、呋喃基(furanyl)、苯并呋喃基、噻吩基(thienyl)、苯硫基(thiophenyl)、苯并噻吩基、噻二唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、異噻唑基、異噁唑基、吡啶基、2-吡啶酮-1-基、2-哌啶酮-1-基、2,4-二氧基咪唑啉-3-基、2,4-二氧基噁唑-3-基等。

【0026】作為上述 R^9 所表示之碳原子數1～20之烷基，可例舉：作

為上述 R^1 等所表示之碳原子數1~40之烷基而例示之基中，滿足特定之碳原子數者。

【0027】 作為上述 R^9 所表示之碳原子數2~20之烯基，可例舉：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-辛烯基等。

【0028】 上述 R^9 所表示之碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、及碳原子數2~20之含雜環之基與上述 R^1 等所表示之碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、及碳原子數2~20之含雜環之基相同。

【0029】 作為上述 R^9 所表示之三烷基矽烷基，可例舉：三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、乙基二甲基矽烷基等。

作為上述 R^1 所表示之碳原子數1~8之烷基，可例舉：作為 R^1 等所表示之烷基而例示之基中，滿足特定碳原子數者。

【0030】 上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、 $>P=O$ 、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基。即，於本發明中，上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中亦包含該等基中之亞甲基被取代為上述2價之基之結構之基。但取代後之各基之碳原子數為1以上。

【0031】 例如，作為上述烷基之端部之亞甲基被取代為-O-之基，可例舉：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、異丁氧基、戊氧基、異戊氧基、第三戊氧基、己氧基、2-己氧基、3-

己氧基、環己氧基、4-甲基環己氧基、庚氧基、2-庚氧基、3-庚氧基、異庚氧基、第三庚氧基、1-辛氧基、異辛氧基、第三辛氧基等。

【0032】 於本發明中，特定之碳原子數之基中之亞甲基被取代為2價之基之情形時之碳原子數規定為該取代前之基之碳原子數。例如，於碳原子數1~40之烷基中之亞甲基被上述2價之基取代之基之情形時，所謂碳原子數1~40係指烷基中之亞甲基被上述2價之基取代前之碳原子數，並非指取代後之碳原子數。例如，甲氧基相當於乙基中之亞甲基被取代為-O-之基。

【0033】 上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基。所謂具有取代基係指基中之氫原子被取代為取代基。即，於本發明中，上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基亦包含該等基中之氫原子被取代為下述取代基之結構之基。

【0034】 作為上述取代基，可例舉：乙烯基、烯丙基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基等乙烯性不飽和基；氟、氯、溴、碘等鹵素原子；乙醯基、2-氯乙醯基、丙醯基、辛醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、苯基羰基(苯甲醯基)、鄰苯二甲醯基、4-三氟甲基苯甲醯基、特戊醯基、水楊醯基、草醯基、硬脂醯基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、第三丁氧基羰基、正十八烷氧基羰基、胺甲醯基等醯基；乙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基；胺基、乙胺基、二甲胺基、二乙胺基、丁胺基、環戊胺基、2-乙基己胺基、十二烷胺基、苯胺基、氯苯胺基、甲苯胺基、甲氧苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯胺基、萘胺基、2-吡啶胺基、甲氧基羰基胺基、苯氧基羰基胺基、乙醯胺基、苯甲醯胺基、甲醯胺基、特戊醯胺基、月桂醯胺基、胺甲醯胺基、N,N-二甲胺基羰基胺基、N,N-二乙胺基羰基胺基、咪啉基羰基胺

基、甲氧基羰基胺基、乙氧基羰基胺基、第三丁氧基羰基胺基、正十八烷氧基羰基胺基、N-甲基-甲氧基羰基胺基、苯氧基羰基胺基、胺磺醯胺基、N,N-二甲胺基磺醯胺基、甲基磺醯胺基、丁基磺醯胺基、苯基磺醯胺基等取代胺基；磺醯胺基、磺醯基、羧基、氰基、磺基、羥基、硝基、巯基、醯亞胺基、胺甲醯基、磺醯胺基、膦酸基、磷酸基或羧基、磺基、膦酸基、磷酸基之鹽等。

【0035】 於本發明中，作為基之碳原子數，於基中之氫原子被取代為取代基之情形時，規定為該取代後之基之碳原子數。例如，於上述碳原子數1~40之烷基之氫原子被取代之情形時，所謂碳原子數1~40係指氫原子被取代後之碳原子數，並非指氫原子被取代前之碳原子數。

【0036】 作為上述通式(A1)所表示之化合物A，於m1為2之情形時，具有藉由 X^{b1} 所表示之2價之原子或連結基或者直接鍵而將2個特定之基鍵結而成之結構，於m1為3~10之情形時，具有藉由 X^{b1} 所表示之m1價之原子或連結基而將m1個特定之基鍵結而成之結構。該m1個特定之基互相同或不同。

又，作為上述通式(A2)所表示之化合物A，於m2為2之情形時，具有藉由 X^{b2} 所表示之2價之原子或連結基或者直接鍵而將2個特定之基鍵結而成之結構，於m2為3~10之情形時，具有藉由 X^{b2} 所表示之m2價之原子或連結基而將m2個特定之基鍵結而成之結構。該m2個特定之基相互可相同亦可不同。

以下，有時將上述 X^{b1} 及 X^{b2} 總稱為X，有時將上述m1及m2總稱為m。

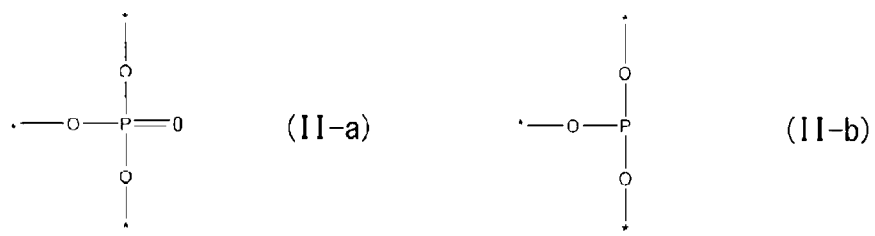
【0037】 作為上述X所表示之原子或連結基，可例舉：氮原子、氧

原子、硫原子、磷原子、下述(II-a)或(II-b)所表示之基、-CO-、-NR¹⁰-及m價之碳原子數1~120之脂肪族烴基、碳原子數6~35之含芳香環之烴基或碳原子數2~35之含雜環之基。

R¹⁰表示氫原子、碳原子數1~35之脂肪族烴基、碳原子數6~35之含芳香環之烴基或碳原子數2~35之含雜環之基，該脂肪族烴基、含芳香環之烴基及含雜環之基中之亞甲基可被取代為-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NH-CO-O-、-NR¹¹-、-S-S-、-SO₂-或氮原子或者該等之組合，上述含芳香環之烴基中之芳香環或含雜環之基中之雜環可與其他環縮合。

R¹¹表示氫原子、碳原子數1~35之脂肪族烴基、碳原子數6~35之含芳香環之烴基或碳原子數2~35之含雜環之基。

【0038】 [化7]



(*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0039】 作為上述X所表示之m價之碳原子數1~120之脂肪族烴基，可例舉：自碳原子數1~120之烷基、碳原子數3~120之環烷基及碳原子數4~120之環烷基烷基等去除m-1個氫原子所得之基。

【0040】 碳原子數1~120之烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。作為直鏈之烷基，可例舉：甲基、乙基、丙基、丁基、異戊基、第三戊基、己基、庚基及辛基。作為支鏈之烷基，可例舉：異丙基、第二丁基、第三丁

基、異丁基、異戊基、第三戊基、2-己基、3-己基、2-庚基、3-庚基、異庚基、第三庚基、異辛基、第三辛基、2-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等。

【0041】 作為碳原子數3～120之環烷基，可例舉：碳原子數3～120之飽和單環式烷基、碳原子數3～120之飽和多環式烷基、及該等基之環中之氫原子之1個以上被取代為烷基之碳原子數4～120之基。作為上述飽和單環式烷基，可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基及環癸基等。作為上述飽和多環式烷基，可例舉：金剛烷基、十氫萘基、八氫并環戊二烯基及雙環[1.1.1]戊基等。作為將飽和單環式或飽和多環式烷基之環中之氫原子取代之烷基，可例舉：作為上述碳原子數1～120之烷基而例示之基。作為飽和多環式烷基之環中之氫原子之1個以上被取代為烷基之基，可例舉：萘基等。

【0042】 所謂碳原子數4～120之環烷基烷基係指烷基之氫原子被取代為環烷基之碳原子數4～120之基。環烷基烷基中之環烷基可為單環，亦可為多環。作為環烷基為單環之碳原子數4～120之環烷基烷基，可例舉：環丙基甲基、2-環丁基乙基、3-環戊基丙基、4-環己基丁基、環庚基甲基、環辛基甲基、2-環壬基乙基及2-環癸基乙基等。作為環烷基為多環之碳原子數4～20之環烷基烷基，可例舉：3-3-金剛烷基丙基及十氫萘基丙基等。

【0043】 上述X所表示之m價之碳原子數6～35之含芳香族烴環之基係含有芳香族烴環，不含雜環之烴基，可具有脂肪族烴基。作為含芳香族烴環之基，可例舉：自碳原子數6～35之芳基及碳原子數7～35之芳烷基

去除 $m-1$ 個氫原子所得之基。

【0044】 碳原子數6～35之芳基可為單環結構，亦可為縮合環結構，進而亦可為2個芳香族烴環連結而成者。作為碳原子數6～35之縮合環結構之芳基，可例舉：2個以上之芳香族烴環縮合而成之結構之碳原子數7～35之烴型芳香族縮合環基等。

【0045】 作為碳原子數6～35之單環結構之芳基，可例舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、2,4,6-三甲基苯基等。作為碳原子數7～20之烴型芳香族縮合環基，可例舉：萘基、蒽基、菲基、芘基、蒾基及茛并蒾基等。

【0046】 2個芳香族烴環連結而成之芳基可為2個單環結構之芳香族烴環連結而成者，亦可為單環結構之芳香族烴環與縮合環結構之芳香族烴環連結而成者，亦可為縮合環結構之芳香族烴環與縮合環結構之芳香族烴環連結而成者。

作為連結2個芳香族烴環之連結基，可例舉：單鍵、硫基(-S-)及羰基等。

作為2個單環結構之芳香族烴環連結而成之芳基，可例舉：聯苯基、二苯硫醚基、苯甲醯基苯基等。

【0047】 碳原子數7～35之芳烷基係烷基中之氫原子之1個以上被取代為芳基之基。作為碳原子數7～35之芳烷基，可例舉：苄基、苢基、茛基、9-苢基甲基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基、苯基乙基及萘基丙基等。

【0048】 作為上述X所表示之 m 價之碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：碳原子數2～10之雜環基、及 m 價之烴基中之氫原子之1個以上被

取代為上述碳原子數2～10之雜環基之碳原子數3～35之基。

【0049】 碳原子數2～10之雜環基係自雜環式化合物去除1個氫原子所得之基。雜環基可為單環結構，亦可為縮合環結構。作為碳原子數2～10之縮合環結構之雜環基，可例舉：雜環與雜環或烴環縮合而成之結構的碳原子數3～10之含雜環之縮合環基等。作為具體之雜環基，可例舉：吡啶基、喹啉基、噻唑基、四氫呋喃基、二氧戊環基、四氫吡喃基、甲基噻吩基、己基噻吩基、苯并噻吩基、吡咯基、吡咯啉基、咪唑基、咪唑啉基、咪唑啉基、吡唑基、吡唑啉基、哌啶基、哌啉基、嘧啶基、呋喃基、噻吩基、苯并呋喃-2-基、噻吩基、異噻吩基、呋喃基、異呋喃基、咪啉基等。

雜環基可具有取代基，作為該取代基，可例舉：鹵素原子、氰基、硝基、羥基、胺基、羧基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、環氧基、乙炔基、乙炔基、巰基及異氰酸基等。

【0050】 作為烴基中之氫原子之1個以上被取代為上述碳原子數2～10之雜環基之碳原子數3～35之基中之雜環基，可例舉：作為上述碳原子數2～10之雜環基而例示之基。作為m價之烴基，可例舉：自作為上述碳原子數1～120之脂肪族烴基及上述碳原子數6～35之含芳香族烴環之基而例示之基中之碳原子數1～25者去除m－1個氫原子所得之基。

【0051】 作為上述 R^{10} 及 R^{11} 所表示之碳原子數1～35之脂肪族烴基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述 R^{10} 及 R^{11} 所表示之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：與上述X所表示之基之說明中作為碳

原子數6~35之含芳香環之烴基及碳原子數2~35之含雜環之基而例示之基相同之基。

【0052】 於m為2之情形時，作為上述X所表示之原子，可例舉氧原子及硫原子，作為連結基，可例舉：亞甲基、仲乙基、仲丙基、仲丁基、丁二基等伸烷基；上述伸烷基中之亞甲基被取代為-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-之基；乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇等二醇殘基；乙二硫醇、丙二硫醇、丁二硫醇、戊二硫醇、己二硫醇等二硫醇殘基；伸苯基、伸萘基等伸芳基；鄰苯二酚、雙酚等雙官能酚殘基；2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷；吡啶環、嘧啶環、哌啶環、哌啶環、三吡啶環、呋喃環、噻吩環及吡咯環等、及於該等基上取代有下述取代基之基等。

【0053】 於m為3之情形時，作為上述X所表示之原子，可例舉：氮原子及磷原子，作為連結基，可例舉：次丙基、1,1,3-次丁基等次烷基；苯基-1,3,5-三亞甲基；異三聚氰酸環及三吡啶環等、及於該等基上取代有下述取代基之基等。

【0054】 於m為2之情形時，作為上述X所表示之連結基，可例舉下述通式(1)所表示之基。

於m為3之情形時，作為上述X所表示之連結基，可例舉下述通式(2)所表示之基。

於m為4之情形時，作為上述X所表示之連結基，可例舉下述通式(3)所表示之基。

於m為5之情形時，作為上述X所表示之連結基，可例舉下述通式(4)所表示之基。

於m為6之情形時，作為上述X所表示之連結基，可例舉下述通式(5)

所表示之基。

[(0055)] [化8]



(上述通式(1)中， Y^1 表示單鍵、 $\text{--CR}^{55}\text{R}^{56}\text{--}$ 、 $\text{--NR}^{57}\text{--}$ 、2價之碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基、或下述通式(1-1)～(1-3)所表示之2價之基，該碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基中之亞甲基可被取代為 --O-- 、 --S-- 、 --CO-- 、 --CO--O-- 、 --O--CO-- 或 --NH-- 或者該等之組合，

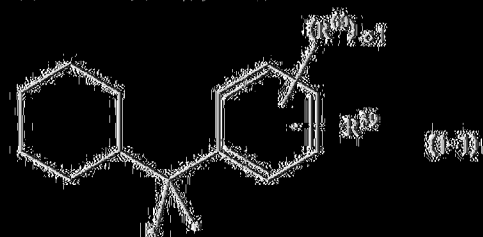
R^{55} 及 R^{56} 表示氫原子、碳原子數1～8之烷基、碳原子數6～20之芳基或碳原子數7～20之芳烷基，

Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示直接鍵、 --O-- 、 --S-- 、 $>\text{CO}$ 、 --CO--O-- 、 --O--CO-- 、 $\text{--SO}_2\text{--}$ 、 --SS-- 、 --SO-- 、 $>\text{NR}^{58}$ 或 $>\text{PR}^{58}$ ，

R^{57} 及 R^{58} 表示氫原子、碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，

*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

[(0056)] [化9]



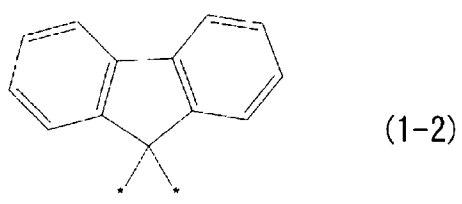
(上述通式(1-1)中， R^{59} 表示氫原子、存在具有取代基之情形之苯基、或碳原子數3～10之環烷基，

R^{60} 表示碳原子數1～10之烷基、碳原子數1～10之烷氧基、碳原子數

2~10之烯基或鹵素原子，上述烷基、烷氧基及烯基存在具有取代基之情形，

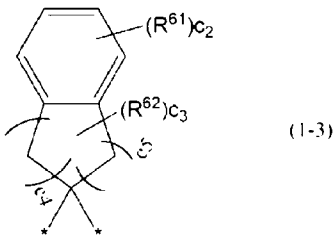
c1為0~5之整數，
*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0057】 [化10]



(上述通式(1-2)中，*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0058】 [化11]



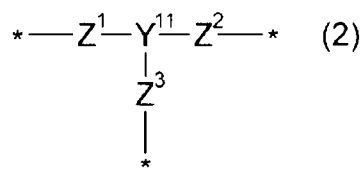
(上述通式(1-3)中， R^{61} 及 R^{62} 分別獨立地表示碳原子數1~10之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數6~20之芳氧基、碳原子數6~20之芳硫基、碳原子數6~20之芳烯基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或鹵素原子，該烷基及芳烷基中之亞甲基可被取代為不飽和鍵、-O-或-S-，

R^{61} 可與鄰接之 R^{61} 彼此形成環，

c2表示0~4之數，
c3表示0~8之數，
c4表示0~4之數，
c5表示0~4之數，
c4與c5之數之合計為2~4，

*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0059】 [化12]



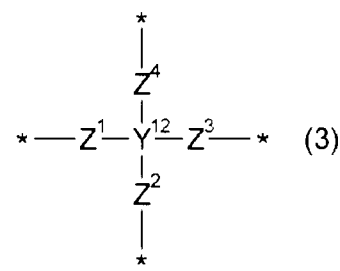
(上述通式(2)中，Y¹¹表示3價之碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，

Z¹、Z²及Z³分別獨立地表示直接鍵、-O-、-S-、>CO、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-、-SS-、-SO-、>NR⁶²、>PR⁶²、碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，

R⁶²表示氫原子、碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，該脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-或-SO₂-，

*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0060】 [化13]



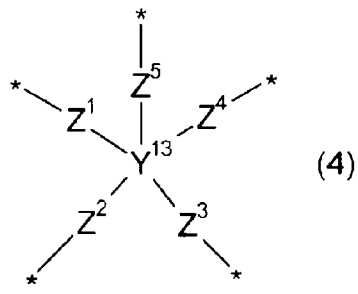
(上述通式(3)中，Y¹²表示碳原子或4價之碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，該碳原子數1～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基中之亞甲基可被取代為-CO-O-、-O-、-O-

CO-、-NH-CO-、-NH-或-CO-NH-，

$Z^1 \sim Z^4$ 分別獨立為與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，

*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0061】 [化14]

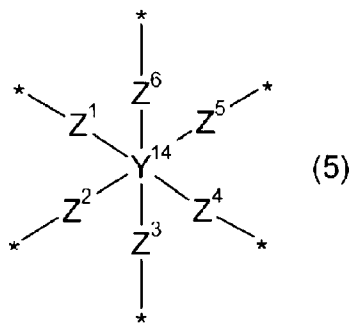


(上述通式(4)中， Y^{13} 表示5價之碳原子數2～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，該碳原子數2～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基中之亞甲基可被取代為-CO-O-、-O-、-O-CO-、-NH-CO-、-NH-或-CO-NH-，

$Z^1 \sim Z^5$ 分別獨立為與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，

*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0062】 [化15]



(上述通式(5)中， Y^{14} 表示6價之碳原子數2～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基，該碳原子

數2～35之脂肪族烴基、碳原子數6～35之含芳香環之烴基或碳原子數2～35之含雜環之基中之亞甲基可被取代為-CO-O-、-O-、-O-CO-、-NH-CO-、-NH-或-CO-NH-，

$Z^1 \sim Z^6$ 分別獨立為與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，

*表示於*部分與鄰接之基鍵結)

【0063】 作為上述通式(1)中之 Y^1 所表示之2價之碳原子數1～35之脂肪族烴基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述通式(1)中之 Y^1 所表示之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：與上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基相同之基。

【0064】 作為上述通式(1)中之 R^{55} 及 R^{56} 所表示之碳原子數1～8之烷基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之烷基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述通式(1)中之 R^{55} 及 R^{56} 所表示之碳原子數6～20之芳基及碳原子數7～20之芳烷基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之芳基及碳原子數7～35之芳烷基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0065】 作為上述通式(1)中之 R^{57} 及 R^{58} 所表示之碳原子數1～35之脂肪族烴基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述通式(1)中之 R^{57} 及 R^{58} 所表示之碳原子數6~35之含芳香環之烴基及碳原子數2~35之含雜環之基，可例舉：與上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6~35之含芳香環之烴基及碳原子數2~35之含雜環之基而例示之基相同之基。

【0066】 作為上述通式(1-1)中之 R^{59} 所表示之碳原子數3~10之環烷基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數3~120之環烷基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0067】 作為上述通式(1-1)中之 R^{60} 所表示之碳原子數1~10之烷基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1~120之烷基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0068】 作為上述通式(1-1)中之 R^{60} 所表示之碳原子數1~10之烷氧基，可例舉：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、異丁氧基、戊氧基、異戊氧基、第三戊氧基、己氧基、2-己氧基、3-己氧基、環己氧基、4-甲基環己氧基、庚氧基、2-庚氧基、3-庚氧基、異庚氧基、第三庚氧基、1-辛氧基、異辛氧基、第三辛氧基等。

【0069】 作為上述通式(1-1)中之 R^{60} 所表示之碳原子數2~10之烯基，可例舉：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-辛烯基等。

【0070】 作為上述通式(1-1)中之 R^{60} 所表示之鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

【0071】 作為上述通式(1-3)中之 R^{61} 及 R^{62} 所表示之碳原子數1~10之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基及碳原子數2~20之含雜環之基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1~

120之烷基、碳原子數6~35之芳基、碳原子數7~35之芳烷基及碳原子數2~35之含雜環之基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0072】 作為上述通式(1-3)中之 R^{61} 及 R^{62} 所表示之碳原子數6~20之芳氧基，可例舉：苯氧基、萘氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、4-乙基苯氧基、3-異丙基苯氧基、4-異丙基苯氧基、4-丁基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、4-己基苯氧基、4-環己基苯氧基、4-辛基苯氧基、4-(2-乙基己基)苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、2,4-二-第三丁基苯氧基、2,5-二-第三丁基苯氧基、2,6-二-第三丁基苯氧基、2,4-二-第三戊基苯氧基、2,5-第三戊基苯氧基、4-環己基苯氧基、2,4,5-三甲基苯氧基、二茂鐵氧基等。

【0073】 作為上述通式(1-3)中之 R^{61} 及 R^{62} 所表示之碳原子數6~20之芳硫基，可例舉：將上述碳原子數6~20之芳氧基之氧原子取代為硫原子之基等。

【0074】 作為上述通式(1-3)中之 R^{61} 及 R^{62} 所表示之碳原子數6~20之芳烯基，可例舉：將上述碳原子數6~20之芳氧基之氧原子取代為乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-辛烯基等烯基之基等。

【0075】 作為上述通式(1-3)中之 R^{61} 及 R^{62} 所表示之鹵素原子，可例舉：與上述通式(1-1)中之 R^{60} 所表示之鹵素原子相同者。

【0076】 作為上述通式(1-3)中之鄰接之 R^{61} 彼此可形成之環，可例舉：環戊烯環、環己烯環及苯環等。

【0077】 作為上述通式(2)中之 Y^{11} 所表示之3價之碳原子數1~35之

脂肪族烴基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基去除2個氫原子所得之3價之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述通式(2)中之 Y^{11} 所表示之3價之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基去除2個氫原子所得之3價之基。

【0078】 作為上述通式(2)中之 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 所表示之碳原子數1～35之脂肪族烴基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基去除1個氫原子所得之2價之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述通式(2)中之 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 所表示之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基去除1個氫原子所得之2價之基。

【0079】 作為上述通式(2)中之 R^{62} 所表示之碳原子數1～35之脂肪族烴基，可例舉：上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

作為上述通式(2)中之 R^{62} 所表示之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：與上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基相同之基。

【0080】 上述通式(3)中，作為 Y^{12} 所表示之4價之碳原子數1～35之

脂肪族烴基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基去除3個氫原子所得之4價之基中滿足特定之碳原子數者。

上述通式(3)中，作為 Y^{12} 所表示之4價之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基去除3個氫原子所得之4價之基。

【0081】 上述通式(4)中，作為 Y^{13} 所表示之5價之碳原子數2～35之脂肪族烴基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基去除4個氫原子所得之5價之基中滿足特定之碳原子數者。

上述通式(4)中，作為 Y^{13} 所表示之5價之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基去除4個氫原子所得之5價之基。

【0082】 上述通式(5)中，作為 Y^{14} 所表示之6價之碳原子數2～35之脂肪族烴基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數1～120之脂肪族烴基而例示之基去除5個氫原子所得之6價之基中滿足特定之碳原子數者。

上述通式(5)中，作為 Y^{14} 所表示之6價之碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基，可例舉：自上述X所表示之基之說明中作為碳原子數6～35之含芳香環之烴基及碳原子數2～35之含雜環之基而例示之基去除5個氫原子所得之6價之基。

【0083】 上述脂肪族烴基、含芳香環之烴基、含雜環之基、烷氧基、烯基、芳氧基、芳硫基及芳烯基可具有取代基。所謂具有取代基係指基中之氫原子被取代為取代基。即，於本發明中，上述脂肪族烴基、含芳香環之烴基、含雜環之基、烷氧基、烯基、芳氧基、芳硫基及芳烯基亦包含該等基中之氫原子被取代為下述取代基之結構之基。

【0084】 作為上述取代基，可例舉：上述 R^1 等所表示之基之說明中例示之取代基。

【0085】 本發明中所使用之化合物A係上述通式(A1)、(A2)或(A3)所表示之化合物。

上述化合物A如下所述，藉由加熱而使保護酚性烴基之 R^9 脫離，藉此可顯示紫外線吸收能力。故而，含有上述化合物A之本發明之組合物可製造耐久性，即耐光性優異之硬化物。

為了使用化合物A而進一步提昇硬化物之耐久性，必須將添加量增量，但有時會因增量而導致光硬化性組合物之顯影速度下降。於本發明中，藉由併用化合物A與化合物B，可不將化合物A增量而賦予耐久性，可維持光硬化性組合物之顯影速度。

先前之紫外線吸收劑若添加至聚合系統內，則吸收為了光硬化而照射之光，故而阻礙光聚合起始劑之分解，從而阻礙光硬化性組合物之硬化，使感度下降。相對於此，作為化合物A，聚合時為了光硬化而照射之光之吸收能力較低，故而抑制光聚合起始劑之分解阻礙，光硬化性組合物之硬化不受阻礙，故而抑制感度之下降。進而，化合物A與作為光穩定化劑之化合物B併用時，亦可維持良好之感度。

【0086】 具有酚性烴基之紫外線吸收劑由於酚性烴基之影響，於組

合物中易於凝集，相對於組合物之添加量之增量較為困難，並且因凝集而無法充分發揮其功能。相對於此，化合物A具有酚性羥基被R⁹保護之結構，藉此，於組合物中之分散穩定性優異。其結果，化合物A與先前之具有酚性羥基之紫外線吸收劑相比較，相對於組合物之添加量之增量變得容易，並且於硬化物內易於分散，可充分發揮其功能。

【0087】 進而，如上所述，化合物A藉由使酚性羥基被R⁹保護，可抑制光硬化性組合物之硬化阻礙之產生，故而本發明之組合物成為易於製造硬化物者。

【0088】 於將酚系紫外線吸收劑與化合物B組合之情形時，光之透過量沿組合物之厚度方向大幅降低，由此導致例如硬化物及基材間之密接力下降，產生硬化物易於自基材剝離等缺陷。然而，於本發明中，藉由使用化合物A，如上所述可抑制硬化時照射之光之吸收，結果可獲得與基材之剝離得以抑制之硬化物。

【0089】 進而，於本發明之組合物含有感光性樹脂等藉由光照射而使對鹼性顯影液之溶解性變化之成分作為樹脂成分之情形時，由於為表現感光性而照射之光之吸收能力較低，故而可穩定地表現感光性。由於此種原因，本發明之組合物可成為感光性優異，且可獲得耐久性優異之硬化物之感光性組合物。

【0090】 上述化合物A具有酚性羥基被保護基R⁹保護之結構，可藉由保護基R⁹之脫離而成為具有紫外線吸收能力者。所謂具有紫外線吸收能力係指可吸收波長250 nm以上450 nm以下之範圍之光。於本發明中，保護基R⁹之脫離後之最大吸收波長為波長250 nm以上600 nm以內之範圍，較佳為250 nm以上400 nm以下，更佳為260 nm以上390 nm以下，尤佳為

280 nm以上380 nm以下。其原因在於本發明之組合物成為易於製造具有耐久性之硬化物者。

【0091】 作為最大吸收波長之測定方法，例如可例舉如下方法：將化合物以成為0.01 g/L之濃度之方式溶解於氯仿等溶劑中，將由此獲得者作為評價用樣品，將其填充於石英槽(光程長度10 mm，厚度1.25 mm)，使用吸光光度計(例如U-3900(Hitachi High-Tech Science公司製造))測定吸光度。

【0092】 上述化合物A於波長250 nm以上600 nm以下之範圍內之最大吸收波長與上述保護基R⁹之脫離後之化合物相比較，可為短波長側。

上述化合物A之最大吸收波長與保護基R⁹之脫離後之化合物之最大吸收波長之差可為1 nm以上，較佳為1 nm以上100 nm以下，尤佳為1 nm以上50 nm以下。其原因在於藉由使最大吸收波長之差為上述範圍內，上述化合物A成為硬化阻礙抑制效果優異者。

【0093】 上述化合物A可為藉由加熱而使保護基R⁹脫離者。

作為上述化合物A中所含之保護基R⁹脫離之溫度，可為100℃以上300℃以下，較佳為120℃以上250℃以下，尤佳為150℃以上230℃以下。其原因在於藉由設為上述溫度，上述組合物成為易於製造具有耐久性之硬化物者。

【0094】 保護基之脫離溫度例如可作為使用STA(示差熱-熱重量同步測定裝置)測定之重量變化之第1重量減少之起始溫度而測定。測定條件可設定為：於測定容器中填充化合物A 10 mg，測定溫度範圍：30℃～350℃，升溫速度：10℃/min。作為示差熱-熱重量同步測定裝置，可例舉：STA7000(Hitachi High-Tech Science(股)公司製造)等。

【0095】 上述通式(A1)中之 R^1 及 R^2 之至少一者為-O- R^9 。

就獲得可製造具有充分之耐久性之硬化物，且感度優異之硬化性組合物，進而易於合成之觀點而言，較佳為 R^1 及 R^2 之任一者為-O- R^9 。

又，就使紫外線吸收能力之變化較大之觀點而言，較佳為 R^1 及 R^2 之兩者為-O- R^9 。

於上述 R^1 及 R^2 之僅一者為-O- R^9 之情形時，另一者較佳為氫原子、羥基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，其中較佳為氫原子或碳原子數1~40之烷基，尤佳為氫原子或碳原子數1~5之烷基，其中尤佳為氫原子、未經取代之碳原子數1~5之烷基。其原因在於上述化合物A成為紫外線吸收能力之變化較大者，可抑制硬化阻礙之產生。

【0096】 關於上述 R^1 及 R^2 之事項亦適用於上述通式(A2)中之 $R^{1'}$ 及 $R^{2'}$ 、以及上述通式(A3)中之 $R^{1''}$ 及 $R^{2''}$ 。

【0097】 上述 R^9 較佳為碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，其中較佳為碳原子數1~20之烷基，尤佳為碳原子數1~8之烷基。其原因在於上述化合物A成為紫外線吸收能力之變化較大者。又，其原因在於本發明之組合物成為易於製造具有耐久性之硬化物者。

【0098】 於上述 R^9 為碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基之情形時，較佳為氧原子側之末端之亞甲基被取代為-CO-O-者，即，於氧原子側之末端鍵結有-CO-O-者。

【0099】 更具體而言，較佳為氧原子側之末端之亞甲基被取代為-CO-O-之碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基。

所謂氧原子側之末端之亞甲基被取代為 -CO-O- 之碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基係指「 $\text{*}-\text{CO-O-R}^{300}$ 」所表示之基。上述式中，*表示與氧原子之鍵結鍵， R^{300} 表示碳原子數1~19之烷基或碳原子數2~19之烯基。

【0100】 上述 R^9 較佳為氧原子側之末端之亞甲基被取代為 -CO-O- 之碳原子數1~20之烷基，尤佳為氧原子側之末端之亞甲基被取代為 -CO-O- 之碳原子數1~8之烷基，其中尤佳為氧原子側之末端之亞甲基被取代為 -CO-O- 之不具有取代基之碳原子數1~8之烷基，其中較佳為 $\text{CO-O-C}_4\text{H}_9$ 所表示之基，尤佳為 -CO-O- 第三丁基。其原因在於上述化合物A例如可藉由加熱而容易地使 R^9 脫離從而生成酚性羥基。又，其原因在於結果為本發明之組合物成為易於製造具有耐久性之硬化物者。

再者，作為具有氧原子側之末端之亞甲基被取代為 -CO-O- 之烷基者，可例舉：下述式(A1-1)所表示之化合物等。

【0101】 上述通式(A1)、(A2)及(A3)中之 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立地較佳為鹵素原子或碳原子數1~40之烷基，更佳為不具有取代基之碳原子數1~40之烷基、具有乙烯性不飽和基作為取代基之碳原子數1~40之烷基、端部之亞甲基被取代為 -O- 之碳原子數1~40之烷基(碳原子數1~40之烷氧基)、基中之亞甲基被取代為 -O-CO- 之碳原子數1~40之烷基、或端部之亞甲基被取代為 -O- 且基中之其他亞甲基被取代為 -O-CO- 之碳原子數1~40之烷基(碳原子數1~40之烷氧基)，進而較佳為不具有取代基之碳原子數1~20之烷基、不具有取代基之碳原子數1~20之烷氧基、具有乙烯性不飽和基作為取代基之碳原子數1~20之烷氧基、基中之亞甲基被取代為 -O-CO- 之不具有取代基之碳原子數1~20之烷基、或基中

之亞甲基被取代為-O-CO-之不具有取代基之碳原子數1~20之烷氧基，尤佳為不具有取代基之碳原子數1~10之烷基、不具有取代基之碳原子數1~10之烷氧基、具有乙烯性不飽和基作為取代基之碳原子數1~10之烷氧基、基中之亞甲基被取代為-O-CO-之不具有取代基之碳原子數1~10之烷基、或基中之亞甲基被取代為-O-CO-之不具有取代基之碳原子數1~10之烷氧基。

【0102】 上述通式(A1)中之 R^4 較佳為不具有取代基之碳原子數1~20之烷基，更佳為不具有取代基之碳原子數3~15之烷基，較佳為不具有取代基之碳原子數5~12之烷基。

又，上述 R^4 為不具有取代基之碳原子數1~10之烷氧基之情形時亦較佳。

【0103】 上述通式(A2)中之 R^5 及 R^6 較佳為不具有取代基之碳原子數1~10之烷氧基。

上述 R^5 及 R^6 為不具有取代基之碳原子數1~10之烷基之情形時亦較佳，更佳為不具有取代基之碳原子數1~5之烷基。

【0104】 上述通式(A3)中之 R^7 較佳為不具有取代基之碳原子數1~10之烷基。

上述 R^7 為不具有取代基之碳原子數1~15之烷氧基之情形時亦較佳，更佳為不具有取代基之碳原子數2~10之烷氧基。

【0105】 藉由使上述 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 為上述基，本發明之組合物成為易於製造具有耐久性之硬化物者。

【0106】 上述 R^4 之鍵結位置可為能夠鍵結之任一位置，但較佳為相對於-O- R^9 之鍵結位置為鄰位或對位。

上述 R^5 之鍵結位置可為能夠鍵結之任一位置，但較佳為相對於 $-O-R^9$ 之鍵結位置為間位。

上述 R^6 之鍵結位置可為能夠鍵結之任一位置，但較佳為相對於 $-O-R^9$ 之鍵結位置為間位。

上述 R^7 之鍵結位置可為能夠鍵結之任一位置，但較佳為相對於 $-O-R^9$ 之鍵結位置為鄰位或間位。

【0107】 上述通式(A1)中之 a_1 為0~4之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物，進而易於合成之觀點而言，較佳為0~3之整數，更佳為0~2之整數，尤佳為0~1。

上述通式(A1)中之 a_2 為0~2之整數，但就溶解性之觀點而言，較佳為1~2。其原因在於上述組合物成為易於製造具有耐久性及良好之感度之硬化物者。

上述通式(A1)中之 m_1 為1~10之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物之觀點而言，較佳為1~5之整數，尤佳為1~2之整數。

【0108】 上述通式(A2)中之 a_3 為0~4之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物，進而易於合成之觀點而言，較佳為0~3之整數，更佳為0~2之整數，尤佳為0~1。

上述通式(A2)中之 a_4 為0~3之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物，進而易於合成之觀點而言，較佳為0~2之整數，尤佳為1~2。

上述通式(A2)中之 m_2 為1~10之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物之觀點而言，較佳為1~5之

整數，尤佳為1~2之整數。

【0109】 上述通式(A3)中之 a_5 為0~3之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物，進而易於合成之觀點而言，較佳為0~2之整數，尤佳為1~2之整數。

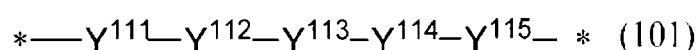
上述通式(A3)中之 a_6 為0~3-m3之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物，進而易於合成之觀點而言，較佳為0或2。

上述通式(A3)中之 m_3 為1~3之整數，但就獲得具有良好之感度且易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物之觀點而言，較佳為1或3。

【0110】 上述通式(A1)中之 X^{b1} 及上述通式(A2)中之 $X^{b2}(X)$ 所表示之連結基於上述通式(A1)中之 m_1 及上述通式(A2)中之 $m_2(m)$ 為2之情形時，較佳為碳原子數1~120之脂肪族烴基，更佳為碳原子數1~10之伸烷基或二醇殘基，進而較佳為碳原子數1之亞甲基等碳原子數1~5之伸烷基，尤佳為碳原子數1~3之伸烷基。其原因在於可獲得易於製造耐久性優異之硬化物之硬化性組合物，進而易於合成。

【0111】 上述 X 所表示之連結基於(1) m 為2時，為下述通式(101)或(102)所表示之取代基或選自下述群1之基之情形時亦較佳。又上述 X 所表示之連結基於(2) m 為3時，較佳為選自下述群2之基，於(3) m 為4時，較佳為選自下述群3之基，於(4) m 為5時，較佳為選自下述群4之基，於(5) m 為6時，較佳為選自下述群5之基。其原因在於可獲得易於製造具有耐久性及良好之感度之硬化物之硬化性組合物，進而原料之獲取或製造較為容易。

【0112】 [化16]



(式中， Y^{111} 及 Y^{115} 分別獨立地表示可具有取代基之碳原子數1~8之脂肪族烴基，

Y^{112} 及 Y^{114} 分別獨立地表示-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-NR¹³-、-CO-NR¹³-或-NR¹³-CO-所表示之基，

R^{13} 表示氫原子或存在具有取代基之情形之碳原子數1~35之脂肪族烴基，

Y^{113} 表示-CR¹⁴R¹⁵-、-NR¹⁶-、可具有取代基之2價之碳原子數1~35之脂肪族烴基、可具有取代基之碳原子數6~35之含芳香環之烴基或下述通式(103)所表示之取代基，

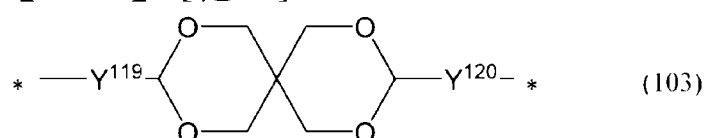
R^{14} 及 R^{15} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~8之烷基、碳原子數6~20之芳基或碳原子數7~20之芳烷基，

R^{16} 表示氫原子、可具有取代基之碳原子數1~35之脂肪族烴基、可具有取代基之碳原子數6~35之含芳香環之烴基或可具有取代基之碳原子數2~35之含雜環之基，

Y^{111} 、 Y^{115} 、 R^{13} 、 Y^{113} 及 R^{16} 所表示之脂肪族烴基、含芳香環之烴基及含雜環之基中之亞甲基之1個或2個以上可被取代為-COO-、-O-、-OCO-、-NHCO-、-NH-或-CONH-，

*表示鍵結部位)

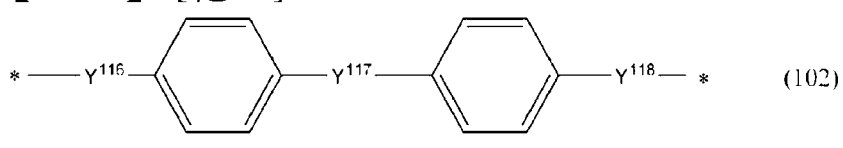
【0113】 [化17]



(式中， Y^{119} 及 Y^{120} 分別獨立地表示可具有取代基之碳原子數1~8之脂肪族烴基，

*表示鍵結部位)

【0114】 [化18]



(式中，Y¹¹⁶及Y¹¹⁸分別獨立地表示-NR¹⁷-或碳原子數1～8之脂肪族
烴基，

上述脂肪族烴基中亞甲基可被取代為氧原子，

Y¹¹⁷表示直接鍵、-O-、-S-、-SO₂-、-CR¹⁸R¹⁹-或者上述通式(1-1)、
(1-2)或(1-3)所表示之任一取代基，

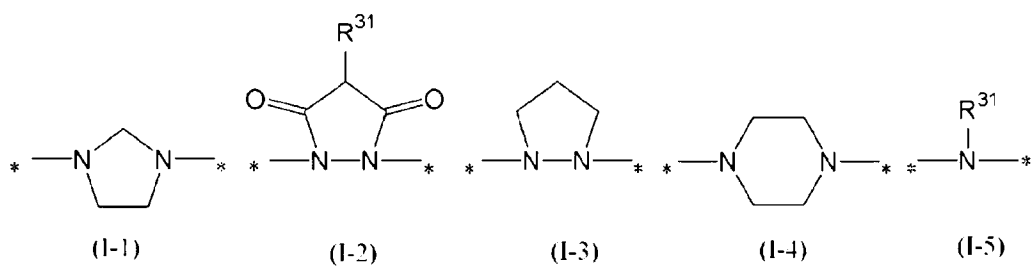
R¹⁷表示氫原子或可具有取代基之碳原子數1～35之脂肪族烴基，

R¹⁸及R¹⁹分別獨立地表示氫原子或可被鹵素原子取代之碳原子數1～
8之烷基，

*表示鍵結部位)

【0115】 [化19]

<群1>

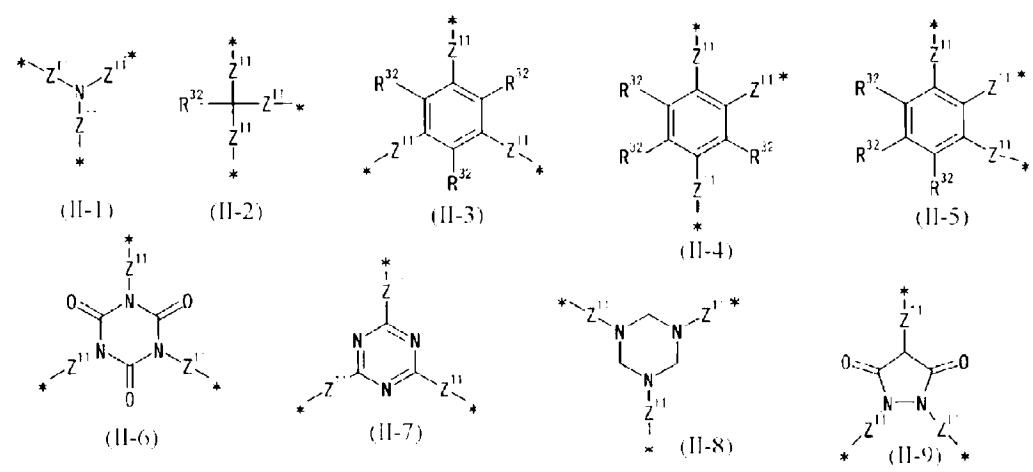


(式中，R³¹表示氫原子、可具有取代基之碳原子數1～35之脂肪族烴
基、可具有取代基之碳原子數6～35之含芳香環之烴基或可具有取代基之
碳原子數2～35之含雜環之基，

*表示鍵結部位)

【0116】 [化20]

<群2>

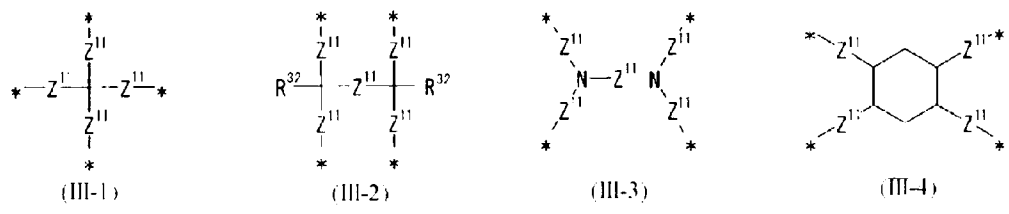


(式中， R^{32} 為與上述通式(1)中之 R^{57} 相同之基，於基中存在兩個以上之情形時，存在相同之情形亦存在不同之情形， Z^{11} 表示與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，

*表示鍵結部位)

【0117】 [化21]

<群3>

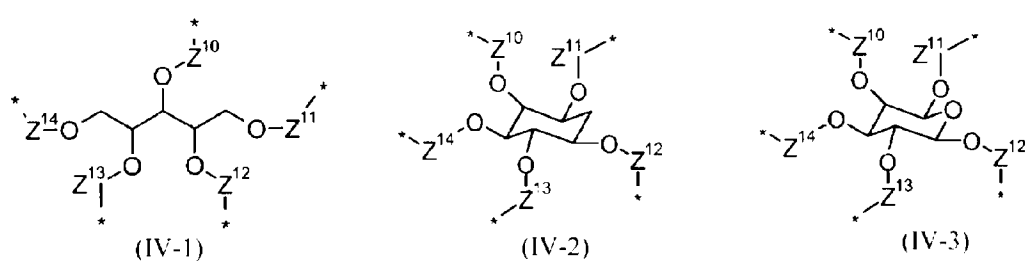


(式中， R^{32} 為與上述通式(1)中之 R^{57} 相同之基，於基中存在兩個以上之情形時，存在相同之情形亦存在不同之情形， Z^{11} 表示與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，

*表示鍵結部位)

【0118】 [化22]

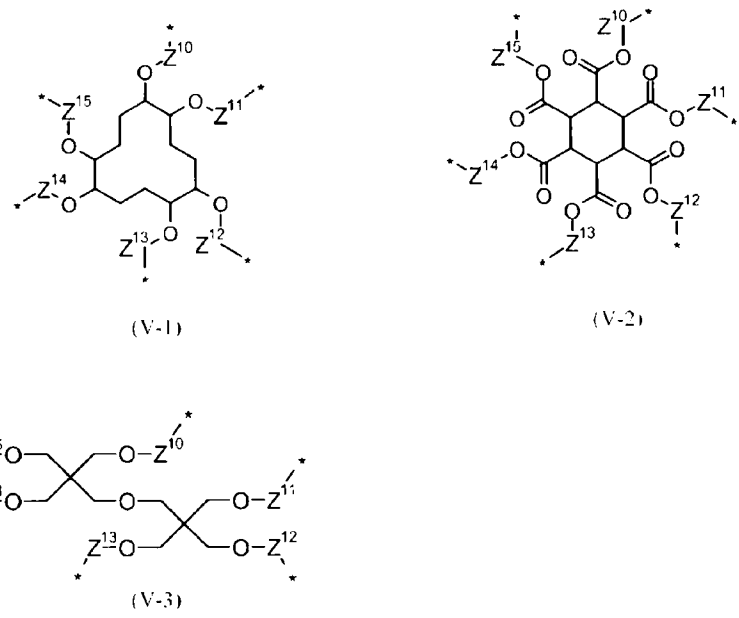
<群4>



(式中， Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 及 Z^{14} 表示與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，
*表示鍵結部位)

【0119】 [化23]

<群5>



(上述式中， Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 及 Z^{15} 表示與上述通式(2)中之 $Z^1 \sim Z^3$ 所表示之基相同範圍之基，
*表示鍵結部位)

【0120】 再者，作為 Y^{111} 、 Y^{115} 、 Y^{116} 、 Y^{118} 、 Y^{119} 及 Y^{120} 所表示之可具有取代基之碳原子數1~8之脂肪族烴基，可例舉：作為 Y^1 等所表示之2價之可具有取代基之碳原子數1~35之脂肪族烴基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0121】 於上述式(101)中， Y^{111} 及 Y^{115} 可相同，亦可不同。

上述式(102)中之 Y^{116} 及 Y^{118} 、上述式(103)中之 Y^{119} 及 Y^{120} 亦同樣地可相同，亦可不同。

【0122】 作為 Y^{113} 所表示之可具有取代基之2價之碳原子數1~35之脂肪族烴基、可具有取代基之2價之碳原子數6~35之含芳香環之烴基，可例舉：作為 Y^1 等所表示之可具有取代基之2價之碳原子數1~35之脂肪族烴基、可具有取代基之2價之碳原子數6~35之含芳香環之烴基而例示之基。

【0123】 作為 R^{13} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{31} 所表示之可具有取代基之碳原子數1~35之脂肪族烴基、可具有取代基之碳原子數6~35之含芳香環之烴基及可具有取代基之碳原子數2~35之含雜環之基，可例舉：作為 R^{53} 及 R^{54} 等所表示之可具有取代基之碳原子數1~35之脂肪族烴基、可具有取代基之碳原子數6~35之含芳香環之烴基及可具有取代基之碳原子數2~35之含雜環之基而例示之基。

【0124】 作為 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{18} 及 R^{19} 所表示之碳原子數1~8之烷基、碳原子數6~20之芳基及碳原子數7~20之芳烷基，可例舉：作為 R^1 等所表示之碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基及碳原子數7~20之芳烷基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

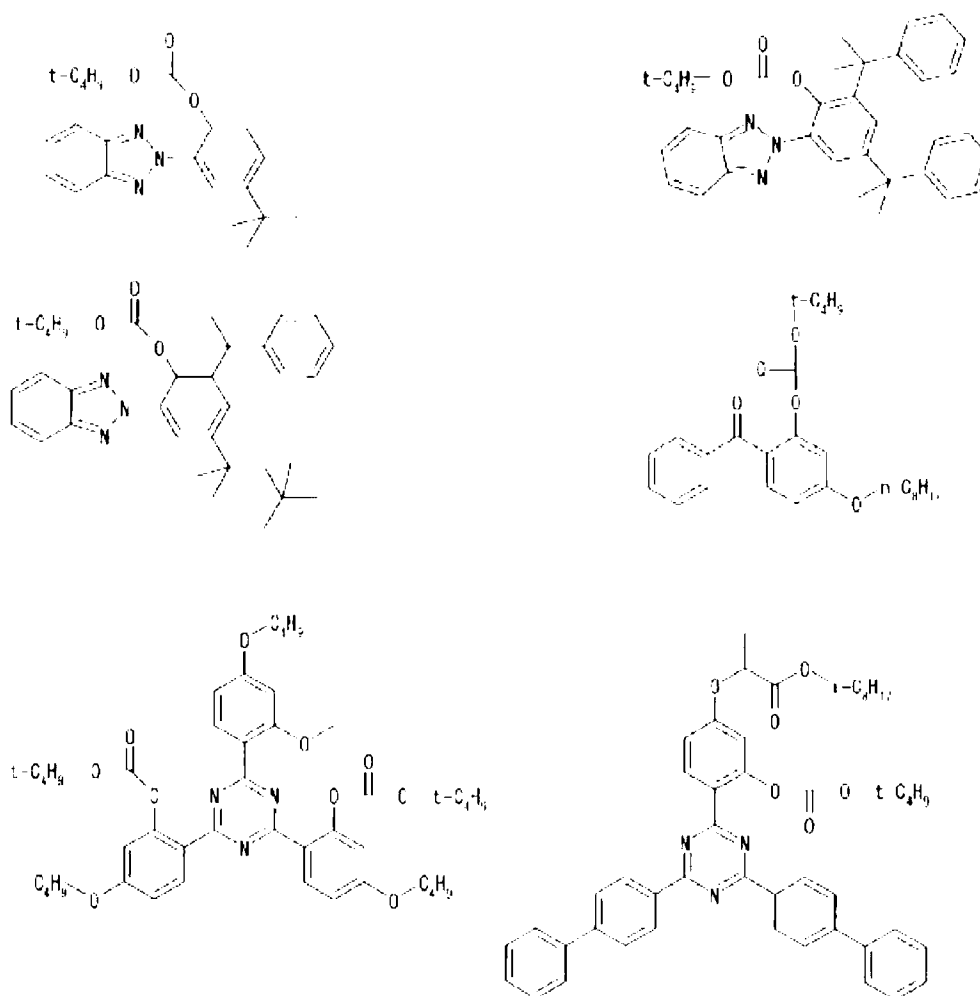
【0125】 上述群2及群3之各式中之複數個 Z^{11} 、上述群4之各式中之 Z^{10} ~ Z^{14} 及上述群5之各式中之 Z^{10} ~ Z^{15} 分別可相同，亦可不同。

【0126】 作為上述X所表示之連結基之與苯環之鍵結位置，可為苯環內能夠鍵結之任一位置，較佳為相對於-O- R^9 之鍵結位置為鄰位或間位。其原因在於本發明之組合物成為易於製造具有耐久性之硬化物者。

【0127】 上述通式(A1)中之 X^{b1} 於 $m1 = 2$ 時較佳為2價之碳原子數1～10之脂肪族烴基，更佳為2價之碳原子數1～5之脂肪族烴基，尤佳為2價之碳原子數1～2之脂肪族烴基。

【0128】 作為上述化合物A之具體例，例如可例舉如下述所表示之化合物之國際公開第2014/021023號中記載之化合物等。

【0129】 [化24]



【0130】 上述化合物A可為含有未被保護基 R^9 保護之酚性烴基者，但上述化合物A中所含之酚性烴基之個數較佳為2以下，較佳為0。其原因在於上述化合物A成為可抑制硬化阻礙之產生者。

【0131】 上述化合物A之分子量可根據化合物A之用途等而設定。

上述分子量可為250以上5000以下，可為300以上2500以下，可為

350以上1500以下。

再者，作為上述分子量，於化合物A為含有重複結構作為其結構之聚合物之情形時，可以重量平均分子量(Mw)表示。

重量平均分子量(Mw)可藉由凝膠滲透層析法(GPC)，作為標準聚苯乙烯換算值而求得。例如，可使用Tosoh(股)製造之HLC-8120GPC，將溶出溶劑設為添加有0.01莫耳/升之溴化鋰之N-甲基吡咯啉酮，校正曲線用聚苯乙烯標準設為Mw377400、210500、96000、50400、20650、10850、5460、2930、1300、580(以上，Polymer Laboratories公司製造Easi PS-2系列)及Mw1090000(Tosoh(股)製造)，測定管柱設為TSK-GEL ALPHA-M×2根(Tosoh(股)製造)進行測定。測定溫度可設為40℃，流速可設為1.0 mL/分鐘。

【0132】 作為上述化合物A之製造方法，只要為可獲得所期望之結構之化合物之方法，則並無特別限定，例如可例舉：與國際公開第2014/021023號中記載之方法相同之方法。

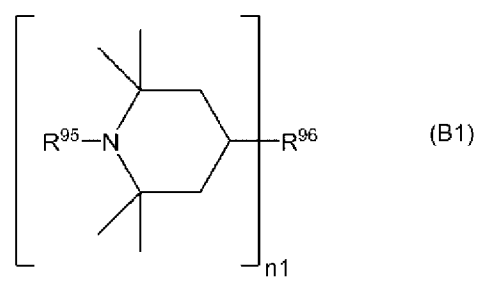
【0133】 2.化合物B

本發明中所使用之化合物B係受阻胺結構之個數為3以下之受阻胺化合物。

所謂受阻胺化合物係指於分子中具有至少1個於4-位具有二級胺或三級胺之2,2,6,6-四烷基哌啶基之化合物。

【0134】 作為上述化合物B，較佳為下述通式(B1)或(B2)所表示之化合物。其原因在於本發明之組合物成為感度良好且可獲得耐久性優異之硬化物者。

【0135】 [化25]



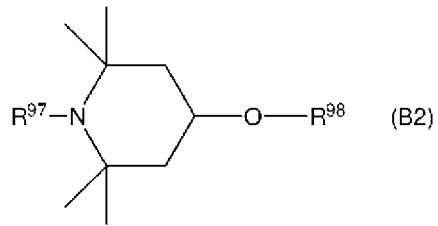
【0136】 上述通式(B1)中，R⁹⁵表示氫原子、碳原子數1～30之烷基或碳原子數1～30之烷氧基，

R⁹⁶表示自一～三元之有機羧酸之羧基去除氫原子所得之殘基或碳酸酯基，

n1表示1～3之整數。

其中，於R⁹⁶為碳酸酯基之情形時，n1為2。

【0137】 [化26]



【0138】 上述通式(B2)中，R⁹⁷表示氫原子或碳原子數1～30之烷基，R⁹⁸表示烯基羰基。

【0139】 作為上述R⁹⁵及R⁹⁷所表示之碳原子數1～30之烷基，可例舉：作為上述通式(A1)～(A3)中之R¹等所表示之碳原子數1～40之烷基而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0140】 作為上述R⁹⁵所表示之碳原子數1～30之烷氧基，可例舉：於上述碳原子數1～30之烷基之末端鍵結有氧原子之基。

【0141】 作為R⁹⁶所表示之「自一～三元之有機羧酸之羧基去除氫原子所得之殘基」中之「一～三元之有機羧酸」，可例舉：碳原子數2～20之一～三元之有機羧酸。具體而言，作為一元之有機羧酸，可例舉：乙

酸、丙酸、丙烯酸、丁酸、異丁酸、甲基丙烯酸、戊酸、己酸、辛酸、新癸酸、2-乙基己酸、壬酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、異硬脂酸、硬脂酸、12-羥基硬脂酸、油酸、反油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、次氨基三乙酸、硫代乙醇酸、辛基巰基丙酸、苯甲酸、甲苯甲酸、第三丁基苯甲酸、水楊酸、3,5-二第三丁基-羥基苯基苯甲酸及3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙酸等。作為二元之有機羧酸，可例舉：丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、十二烷二甲酸、硫代二丙酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸及對苯二甲酸等。作為三元之有機羧酸，可例舉：1,2,3-丙烷三甲酸、丁烷三甲酸、丁烯三甲酸及1,3,5-戊烷三甲酸等。

【0142】 上述通式(B1)中之 R^{95} 較佳為氫原子、碳原子數1～12之烷基或碳原子數1～12之烷氧基。其原因在於上述組合物成為感度良好且可獲得耐久性優異之硬化物者。

於上述 R^{96} 為自一～三元之有機羧酸之羧基去除氫原子所得之殘基之情形時，上述 R^{95} 較佳為碳原子數1～6之烷基，更佳為碳原子數1～3之烷基，進而較佳為碳原子數1～2之烷基，進而更佳為甲基或乙基，最佳為甲基。其原因在於上述組合物成為感度良好且可獲得耐久性優異之硬化物者。

於上述 R^{96} 為碳酸酯基之情形時，上述 R^{95} 較佳為碳原子數5～12之烷氧基，更佳為碳原子數10～12之烷氧基，進而較佳為癸氧基、十一烷氧基或十二烷氧基，最佳為十一烷氧基。

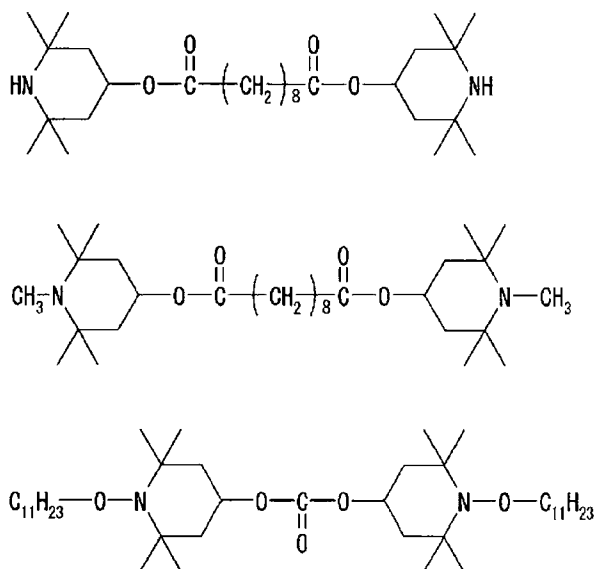
【0143】 作為上述通式(B1)中之 R^{96} ，就成本、製造容易性及耐光性改善效果之觀點而言，較佳為自己二酸、壬二酸或癸二酸之羧基去除氫原

子所得之殘基或碳酸酯基，更佳為自癸二酸之羧基去除氫原子所得之殘基或碳酸酯基。

【0144】 作為上述通式(B1)中之 $n1$ ，就成為感度良好且可製造耐久性優異之硬化物之組合物之觀點而言，較佳為1~3，更佳為1~2，最佳為2。再者，於上述 R^{96} 為碳酸酯基之情形時， $n1$ 為2。

【0145】 作為上述通式(B1)所表示之化合物之具體例，可例舉以下之化合物。

【0146】 [化27]



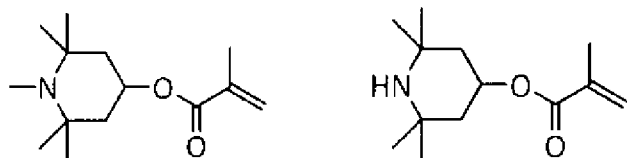
【0147】 上述通式(B2)中之 R^{97} 較佳為氫原子或碳原子數1~12之烷基。其原因在於上述組合物成為感度良好且可獲得耐久性優異之硬化物者。

【0148】 作為上述通式(B2)中之 R^{98} 所表示之烯基羰基，可例舉：丙烯醯基、甲基丙烯醯基、3-丁烯羰基、2-甲基-3-丁烯羰基等。作為上述 R^{98} ，就成本、製造容易性及耐光性改善效果之方面而言，較佳為丙烯醯基或甲基丙烯醯基，更佳為甲基丙烯醯基。

【0149】 作為上述通式(B2)所表示之化合物之具體例，可例舉以下

之化合物。

【0150】 [化28]



【0151】 上述通式(B1)或(B2)所表示之化合物之合成方法並無特別限制，可藉由通常之有機合成中之方法而合成。又，作為精製方法，可適宜使用蒸餾、再結晶、再沈澱、使用過濾劑、吸附劑之方法等。進而，通常市售之可便宜地獲取者多為混合物，可單獨使用，亦可作為混合物而使用，可不考慮製造方法、組成、熔點、酸值等而利用。

【0152】 作為上述通式(B1)或(B2)所表示之化合物，亦可使用市售品，可例舉：Adekastab LA-72、LA-77Y、LA—81、LA-82、LA-87及LA-40MP(ADEKA公司製造)等。

【0153】 3.組合物

(I)化合物A與化合物B之含量

本發明之組合物係含有上述化合物A與上述化合物B者。

作為上述化合物A之含量，只要上述組合物為感度優異且可製造具有所期望之耐久性之硬化物者即可，於上述組合物之固形物成分100質量份中可為0.01質量份以上25質量份以下，較佳為0.05質量份以上20質量份以下，更佳為0.1質量份以上15質量份以下，尤佳為0.5質量份以上10質量份以下。其原因在於：以此種量含有化合物A之上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。又其原因在於：藉由設為上述含量，可使上述化合物A穩定地分散於組合物中。

再者，所謂固形物成分係指溶劑以外之所有成分之合計。又，於本

發明中，於無特別說明之情形時，含量為質量基準。

【0154】 作為紫外線吸收劑，通常所使用之構件之膜厚越薄，越要求增加其含量。因此，就即使將上述組合物之硬化物用於薄膜構件之情形時，亦可發揮充分之紫外線吸收能力之觀點而言，上述化合物A之含量之下限於上述組合物之固形物成分100質量份中較佳為0.6質量份以上，更佳為0.8質量份以上，尤佳為2質量份以上。其原因在於：藉由將含量之下限如此設定，即使於薄膜構件之情形時亦可賦予充分之紫外線吸收能力。

【0155】 作為上述化合物A之含量，根據溶劑等之含量而有所不同，於上述組合物100質量份中可為0.001質量份以上20質量份以下。其原因在於：藉由設為上述含量，可使上述化合物A穩定地分散於組合物中。又，其原因在於：以此種量含有化合物A之上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0156】 作為上述化合物A之含量，只要上述組合物為感度優異且可製造具有所期望之耐久性之硬化物者即可，於上述化合物A及上述化合物B之合計100質量份中可為1質量份以上99質量份以下，較佳為15質量份以上85質量份以下，尤佳為40質量份以上90質量份以下。其原因在於：以此種量含有化合物A之上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0157】 作為上述化合物B之含量，只要上述組合物為感度優異且可製造具有所期望之耐久性之硬化物者即可，於上述組合物之固形物成分100質量份中可為0.001質量份以上20質量份以下，較佳為0.005質量份以上10質量份以下，更佳為0.1質量份以上8質量份以下，尤佳為0.5質量份以上6質量份以下。其原因在於：以此種量含有化合物B之上述組合物可

製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0158】 作為上述化合物B之含量，根據溶劑等之含量而有所不同，於上述組合物100質量份中可為0.001質量份以上20質量份以下。其原因在於：藉由設為上述含量，可使上述化合物B穩定地分散於組合物中。又，其原因在於：以此種量含有化合物B之上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0159】 作為上述化合物A及上述化合物B之合計之含量，只要上述組合物為感度優異且可製造具有所期望之耐久性之硬化物者即可，相對於組合物之固形物成分100質量份可為0.01質量份以上25質量份以下，較佳為0.05質量份以上20質量份以下，更佳為0.1質量份以上15質量份以下，尤佳為1質量份以上10質量份以下。其原因在於：以此種量含有化合物A及化合物B之上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0160】 就即使將上述組合物之硬化物用於薄膜構件之情形時，化合物A亦可發揮充分之紫外線吸收能力之觀點而言，上述化合物A及化合物B之含量之下限於上述組合物之固形物成分100質量份中較佳為1.5質量份以上，更佳為1.8質量份以上，尤佳為3質量份以上。其原因在於：藉由將含量之下限如此設定，即使於薄膜構件之情形時化合物A亦可賦予充分之紫外線吸收能力。

【0161】 上述化合物A及上述化合物B之合計之含量根據溶劑等之含量而有所不同，於上述組合物100質量份中可為0.001質量份以上20質量份以下。其原因在於：藉由設為上述含量，可使上述化合物A及上述化合物B穩定地分散於組合物中。又，其原因在於：以此種量含有化合物A及

化合物B之上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0162】 (II)樹脂成分

本發明之組合物可含有樹脂成分。

作為上述樹脂成分，可為可保持上述化合物A及上述化合物B者，係根據上述組合物之用途等而適宜設定者，可例舉：具有聚合性基之聚合性化合物、不具有聚合性基之聚合物等。於本發明中，較佳為含有聚合性化合物。其原因在於：上述組合物可更有效地發揮易於製造硬化物之效果。具體而言，其原因在於：藉由含有照射之光之吸收較少之化合物A，上述組合物可更有效地發揮易於製造硬化物之效果。又，其原因在於：藉由含有聚合性化合物作為上述樹脂成分，上述組合物可用作光硬化性組合物及熱硬化性組合物等。

【0163】 (1)聚合性化合物

上述聚合性化合物只要為可形成聚合物者即可，通常為具有聚合性基之化合物。此種聚合性化合物可根據聚合性基之種類，即，聚合反應之種類而分類，可例舉：自由基聚合性化合物、陽離子聚合性化合物及陰離子聚合性化合物等。

本發明之組合物較佳為含有自由基聚合性化合物。其原因在於：上述組合物可更有效地發揮易於製造硬化物之效果。具體而言，其原因在於：上述組合物藉由含有自由基之捕捉作用被抑制之化合物B，更有效地發揮易於製造硬化物之效果。

【0164】 (a)自由基聚合性化合物

上述自由基聚合性化合物只要為具有1個以上之可自由基聚合之聚合

性基者即可，亦可為具有2個以上者。

作為可自由基聚合之聚合性基，可例舉：(甲基)丙烯醯基、乙烯基等含乙烯性不飽和鍵之基。再者，(甲基)丙烯醯基係以包含丙烯醯基及甲基丙烯醯基之含義使用，(甲基)丙烯酸酯係以包含丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之含義使用。

上述自由基聚合性化合物通常與自由基聚合起始劑一同使用。

【0165】 上述自由基聚合性化合物可為具有酸值之化合物，亦可為不具有酸值之化合物。作為具有酸值之化合物，可例舉：具有羧基之化合物等。

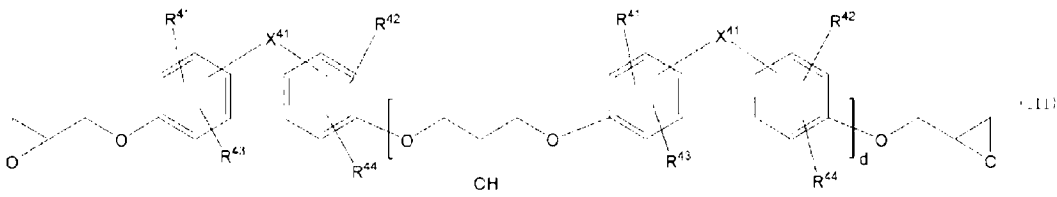
上述組合物藉由含有具有酸值之化合物作為自由基聚合性化合物，光照射部位之對鹼性顯影液之溶解性下降。故而，上述組合物可用作對鹼性顯影液等溶劑之溶解性於光照射前後發生變化之感光性組合物。更具體而言，上述組合物藉由含有具有酸值之化合物，可用作負型感光性組合物。

作為鹼性顯影液，可使用氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液或氫氧化鉀水溶液等通常用作鹼性顯影液者。

【0166】 上述自由基聚合性化合物中，作為具有乙烯性不飽和鍵且具有酸值之化合物，可例舉：(甲基)丙烯酸、 α -氯丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、反丁烯二酸、雙環庚烯二甲酸、丁烯酸、異丁烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、桂皮酸、山梨酸、甲基反丁烯二酸、琥珀酸單[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯、鄰苯二甲酸單[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯、 ω -羧基聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯等兩末端具有羧基與羥基之聚合物之單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯・順丁烯二酸酯、(甲

基)丙烯酸羥基丙酯・順丁烯二酸酯、二環戊二烯・順丁烯二酸酯或具有1個羧基與2個以上之(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯等不飽和多元酸；苯酚及/或甲酚酚醛清漆環氧樹脂、具有聯苯骨架、萘骨架之酚醛清漆環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧化合物、二環戊二烯酚醛清漆型環氧化合物等酚醛清漆型環氧化合物、具有多官能環氧基之聚苯基甲烷型環氧樹脂、下述通式(III)所表示之環氧化合物等環氧樹脂之環氧基與不飽和一元酸發生作用所得之樹脂、下述通式(III)所表示之環氧化合物等環氧樹脂之環氧基與不飽和一元酸發生作用且進而與多元酸酐發生作用所得之樹脂、作為季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯等含羥基之多官能丙烯酸酯與琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐等二元酸酐之反應物的具有酸值之多官能丙烯酸酯等。

【0167】 [化29]



(式中，X⁴¹表示直接鍵、碳原子數1～4之亞烷基、碳原子數3～20之脂環式烴基、-O-、-S-、-SO₂-、-SS-、-SO-、-CO-、-OCO-或上述通式(1-1)～(1-3)所表示之取代基，

R⁴¹、R⁴²、R⁴³及R⁴⁴分別獨立地表示氫原子、碳原子數1～5之烷基、碳原子數1～8之烷氧基、碳原子數2～5之烯基或鹵素原子，

d表示0～10之整數)

【0168】 作為上述碳原子數1～5之烷基，可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、戊基、異戊基及第三戊基等。

【0169】 作為上述碳原子數1～8之烷氧基，可例舉：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、異丁氧基、戊氧基、異戊氧基、第三戊氧基、己氧基、2-己氧基、3-己氧基、環己氧基、4-甲基環己氧基、庚氧基、2-庚氧基、3-庚氧基、異庚氧基、第三庚氧基、1-辛氧基、異辛氧基、第三辛氧基等。

【0170】 作為上述碳原子數2～5之烯基，可例舉：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基及2-戊烯基等。

【0171】 作為上述碳原子數1～4之亞烷基，可例舉：亞甲基、亞乙基、亞丙基、亞丁基等。

【0172】 作為上述脂環式烴基，可例舉：環丙基、環戊基、環己基、環庚基等。

再者，上述烷基、烷氧基、烯基、亞烷基、脂環式烴基等可具有取代基。

【0173】 上述具有酸值之化合物之含量可根據上述組合物之用途等而適宜設定，於樹脂成分100質量份中可為10質量份以上90質量份以下，較佳為15質量份以上85質量份以下，尤佳為20質量份以上80質量份以下。其原因在於：藉由使上述含量為上述範圍，上述組合物可用作感度優異之負型感光性組合物。

【0174】 上述自由基聚合性化合物中，作為具有乙烯性不飽和鍵且不具有酸值之化合物，可例舉：(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、下述化合物No.A1～No.A4、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異

辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚(乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(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、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三[(甲基)丙烯酸醯基乙基]酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等不飽和一元酸及多元醇或多酚之酯；(甲基)丙烯酸鋅、(甲基)丙烯酸鎂等不飽和多元酸之金屬鹽；順丁烯二酸酐、伊康酸酐、甲基順丁烯二酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐-順丁烯二酸酐加成物、十二碳烯基琥珀酸酐、甲基雙環庚烯二甲酸酐等不飽和多元酸之酸酐；(甲基)丙烯酸醯胺、亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、二仲乙基三胺三(甲基)丙烯酸醯胺、苯二甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、 α -氯丙烯酸醯胺、N-2-羥基乙基(甲基)丙烯酸醯胺等不飽和一元酸及多元胺之醯胺；丙烯酸等不飽和醛；(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、二氰亞乙烯、烯丙基氰等不飽和腈；苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-

甲氧基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-氯苯乙烯、二乙基苯、乙基苯、乙基苯甲酸、乙基苯酚、乙基磺酸、4-乙基苯磺酸、乙基苄基甲醚、乙基苄基縮水甘油醚等不飽和芳香族化合物；甲基乙基酮等不飽和酮；乙基胺、烯丙胺、N-乙基吡咯啉酮、乙基哌啶等不飽和胺化合物；乙基甲醚、乙基乙醚、正丁基乙基醚、異丁基乙基醚、烯丙基縮水甘油醚等乙基醚；順丁烯二醯亞胺、N-苯基順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺等不飽和醯亞胺類；茛、1-甲基茛等茛類；1,3-丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等脂肪族共軛二烯類；聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸正丁酯、聚矽氧烷等聚合物分子鏈之末端具有單(甲基)丙烯醯基之巨單體類；(甲基)丙烯腈、乙基、丙基、丁基、氯乙基、乙酸乙基酯等其他乙基化合物、及聚甲基丙烯酸甲酯巨單體、聚苯乙烯巨單體等巨單體類、三環癸烷骨架之單甲基丙烯酸酯、N-苯基順丁烯二醯亞胺、甲基丙烯醯氧基甲基-3-乙基氧雜環丁烷等與(甲基)丙烯酸之共聚物及使如昭和電工(股)公司製造之Karenz MOI、AOI之具有不飽和鍵之異氰酸酯化合物與該等反應所得之(甲基)丙烯酸之共聚物、或氯乙基、偏二氯乙基、丁二酸二乙基酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、乙基硫醚、乙基咪唑、乙基噁唑啉、乙基呋唑、乙基吡咯啉酮、乙基吡啶、含羥基之乙基單體及聚異氰酸酯化合物之乙基胺基甲酸酯化合物、含羥基之乙基單體及多環氧化合物之乙基環氧化合物、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯等含羥基之多官能丙烯酸酯與甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等多官能異氰酸酯之反應物等。

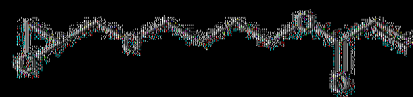
【0175】 上述不具有酸值之化合物中所含之可自由基聚合之聚合性

基之個數只要為1以上即可，較佳為2以上10以下，較佳為3以上8以下。

〔0176〕上述不具有酸值之化合物可為聚合性基之個數不同之化合物之混合物。其原因在於對上述組合物而言，硬化速度及硬化物之硬度之調整等變得容易。上述不具有酸值之化合物例如可為聚合性基之個數為3之化合物及聚合性基之個數為4之化合物之混合物、聚合性基之個數為5之化合物及聚合性基之個數為6之化合物之混合物等。

〔0177〕〔化30〕

化合物No.A1



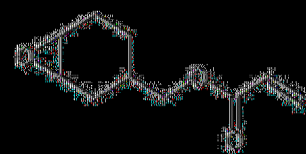
化合物No.A2



化合物No.A3



化合物No.A4



〔0178〕作為上述不具有酸值之化合物之含量，可根據上述組合物之用途等而適宜設定，於樹脂成分100質量份中可為10質量份以上90質量份以下，較佳為15質量份以上85質量份以下，尤佳為20質量份以上80質量份以下。其原因在於：藉由使上述含量為上述範圍，上述組合物可用作感度優異之負型組合物。

〔0179〕上述自由基聚合性化合物可單獨或混合兩種以上使用。

又，自由基聚合性化合物可組合具有乙烯性不飽和鍵且具有酸值之化合物及具有乙烯性不飽和鍵且不具有酸值之化合物而使用。於自由基聚合性化合物混合兩種以上使用之情形時，可將該等預先共聚而作為共聚物使用。

【0180】 (b)陽離子聚合性化合物及陰離子聚合性化合物

上述陽離子聚合性化合物只要為具有1個以上之可陽離子聚合之聚合性基之化合物即可。作為可陽離子聚合之聚合性基，可例舉：環氧基及氧雜環丁基等環狀醚基以及乙烯醚基等。即，作為陽離子聚合性化合物，可例舉：環氧化合物及氧雜環丁烷化合物等環狀醚化合物以及乙烯醚化合物等。

上述陽離子聚合性化合物通常與陽離子聚合起始劑一同使用。

【0181】 作為上述環氧化合物，可例舉：甲基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、丁基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、 $C_{12} \sim C_{13}$ 混合烷基縮水甘油醚、苯基-2-甲基縮水甘油醚、鯨蠟基縮水甘油醚、硬脂基縮水甘油醚、對第二丁基苯基縮水甘油醚、對第三丁基苯基縮水甘油醚、甲基丙烯酸縮水甘油酯、異丙基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、乙基縮水甘油醚、2-甲基辛基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、4-正丁基苯基縮水甘油醚、4-苯基苯酚縮水甘油醚、甲苯基縮水甘油醚、二溴甲苯基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、甲氧基聚乙二醇單縮水甘油醚、乙氧基聚乙二醇單縮水甘油醚、丁氧基聚乙二醇單縮水甘油醚、苯氧基聚乙二醇單縮水甘油醚、二溴苯基縮水甘油醚、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,5-戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,1,2,2-四(縮水甘油氧基苯基)乙烷及季戊四醇四縮水甘油醚等縮水甘油醚化物；乙酸縮水甘油酯、硬脂酸縮水甘油酯等縮水甘油酯類；2-(3,4-環氧環己基-

5,5-螺-3,4-環氧)環己烷-間二噁烷、亞甲基雙(3,4-環氧環己烷)、丙烷-2,2-二基-雙(3,4-環氧環己烷)、2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、仲乙基雙(3,4-環氧環己烷羧酸酯)、己二酸雙(3,4-環氧環己基甲基)酯、3,4-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環己基甲酯、3,4-環氧-1-甲基己烷羧酸3,4-環氧-1-甲基環己酯、6-甲基-3,4-環氧環己烷羧酸6-甲基-3,4-環氧環己基甲酯、3,4-環氧-3-甲基環己烷羧酸3,4-環氧-3-甲基環己基甲酯、3,4-環氧-5-甲基環己烷羧酸3,4-環氧-5-甲基環己基甲酯、1-環氧乙基-3,4-環氧環己烷、1,2-環氧-2-環氧乙基環己烷、二環戊二烯二環氧化物、羧酸3,4-環氧-6-甲基環己酯、 α -氧化蒎烯、氧化苯乙烯、環氧環己烷及環氧環戊烷等環氧環烷基型化合物及N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺等。

【0182】 又，作為上述環氧化合物，亦可使用環氧化聚烯烴。所謂環氧化聚烯烴係指以含環氧基之單體將聚烯烴改性，從而導入環氧基之聚烯烴。可藉由如下方式製造：藉由共聚法及接枝法之任一者而將乙烯或碳數3~20之 α -烯烴、含環氧基之單體、及視需要之其他單體進行共聚。乙烯或碳數3~20之 α -烯烴、含環氧基之單體及其他單體可分別單獨聚合，亦可與其他單體以複數個聚合。又，亦可藉由過乙酸法對末端具有羥基之非共軛之聚丁二烯之雙鍵進行環氧化而獲得，亦可使用於分子內具有羥基者。又，亦可藉由異氰酸酯對羥基進行胺基甲酸酯化，於此處使含一級羥基之環氧化合物反應而導入環氧基。

【0183】 作為上述乙烯或碳數3~20之 α -烯烴，可例舉：乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、1,3-丁二烯、1,4-丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、間戊二烯、3-丁基-1,3-辛二烯及異戊二烯等。

【0184】 作為上述含環氧基之單體，例如可例舉： α,β -不飽和酸之

縮水甘油酯、乙烯基苄基縮水甘油醚及烯丙基縮水甘油醚等。作為 α,β -不飽和酸之縮水甘油酯，具體可例舉：丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及乙基丙烯酸縮水甘油酯等，尤佳為甲基丙烯酸縮水甘油酯。

【0185】 作為上述其他單體，可例舉：氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯及四氟乙烯等不飽和脂肪族烴；(甲基)丙烯酸、 α -氯丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、反丁烯二酸、雙環庚烯二甲酸、丁烯酸、異丁烯酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、桂皮酸、山梨酸、甲基反丁烯二酸、琥珀酸單[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯、鄰苯二甲酸單[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯、 ω -羧基聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯等兩末端具有羧基與羥基之聚合物之單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯・順丁烯二酸酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯・順丁烯二酸酯、二環戊二烯・順丁烯二酸酯及具有1個羧基與2個以上之(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯等不飽和多元酸；(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚(乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲

基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(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、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三[(甲基)丙烯醯基乙基]酯及聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等不飽和一元酸及多元醇或多酚之酯；(甲基)丙烯酸鋅、(甲基)丙烯酸鎂等不飽和多元酸之金屬鹽；順丁烯二酸酐、伊康酸酐、甲基順丁烯二酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐-順丁烯二酸酐加成物、十二碳烯基琥珀酸酐及甲基雙環庚烯二甲酸酐等不飽和多元酸之酸酐；(甲基)丙烯醯胺、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、二仲乙基三胺三(甲基)丙烯醯胺、苯二甲基雙(甲基)丙烯醯胺、 α -氯丙烯醯胺、N-2-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺等不飽和一元酸及多元胺之醯胺；丙烯醛等不飽和醛；(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、二氰亞乙烯、烯丙基氰等不飽和腈；苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-氯苯乙烯、二乙基基苯、乙基基甲苯、乙基基苯甲酸、乙基基苯酚、乙基基磺酸、4-乙基基苯磺酸、乙基基苄基甲醚及乙基基萘等不飽和芳香族化合物；甲基乙基基酮等不飽和酮；乙基基胺、烯丙胺、N-乙基基吡咯啉酮及乙基基哌啉等不飽和胺化合物；烯丙醇及巴豆醇等乙基基醇；乙基基甲醚、乙基基乙醚、正丁基乙基基醚及異丁基乙基基醚等乙基基醚；順丁烯二醯亞胺、N-苯基順丁烯二醯亞胺及N-環己基順丁烯二醯亞胺等不飽和醯亞胺類；茚及1-甲基茚等茚類；聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸正丁酯及聚矽氧烷等聚合物分子鏈之

末端具有單(甲基)丙烯醯基之巨單體類；氯乙烯、偏二氯乙烯、丁二酸二乙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、乙基硫醚、乙基咪唑、乙基噁唑啉、乙基呋唑、乙基吡咯啉酮、乙基吡啶、含羥基之乙基單體及聚異氰酸酯化合物之乙基胺基甲酸酯化合物、含羥基之乙基單體及多環氧化合物之乙基環氧化合物、季戊四醇三丙烯酸酯及二季戊四醇五丙烯酸酯等含羥基之多官能丙烯酸酯；甲苯二異氰酸酯及六亞甲基二異氰酸酯等多官能異氰酸酯之反應物；作為季戊四醇三丙烯酸酯及二季戊四醇五丙烯酸酯等含羥基之多官能丙烯酸酯與琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐及四氫鄰苯二甲酸酐等二元酸酐之反應物的具有酸值之多官能丙烯酸酯。

【0186】 作為上述環氧化聚烯烴，亦可使用市售品，可例舉：Epolead PB3600、Epolead PB4700(Daicel公司製造)；BF-1000、FC-3000(ADEKA公司製造)；Bondfast 2C、Bondfast E、Bondfast CG5001、Bondfast CG5004、Bondfast 2B、Bondfast 7B、Bondfast 7L、Bondfast 7M、Bondfast VC40(住友化學公司製造)；JP-100、JP-200(日本曹達公司製造)；Poly bd R-45HT、Poly bd R-15HT(出光興產公司製造)及Ricon657(Arkema公司製造)等。

【0187】 就耐熱性良好之方面而言，作為上述環氧化合物，更佳為使用具有Cardo骨架之化合物。

【0188】 作為上述氧雜環丁烷化合物，可例舉：3,7-雙(3-氧雜環丁基)-5-氧雜-壬烷、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]苯、1,2-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、三乙二醇雙

(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、四乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、1,4-雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)丁烷、1,6-雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)己烷、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧雜環丁烷、3-乙基-3-(己氧基甲基)氧雜環丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷、3-乙基-3-(羥基甲基)氧雜環丁烷及3-乙基-3-(氯甲基)氧雜環丁烷等。

【0189】 作為上述乙烯醚化合物，可例舉：二乙二醇單乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、正十二烷基乙烯醚、環己基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、2-氯乙基乙烯醚、乙基乙烯醚、異丁基乙烯醚、三乙二醇乙烯醚、2-羥基乙基乙烯醚、4-羥基丁基乙烯醚、1,6-環己烷二甲醇單乙烯醚、乙二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚及1,6-環己烷二甲醇二乙烯醚等。

【0190】 作為上述陰離子聚合性化合物，只要為具有1個以上之可陰離子聚合之聚合性基者即可。

作為上述可陰離子聚合之聚合性基，可例舉：環氧基、內酯基、(甲基)丙烯酸基等。即，作為上述陰離子聚合性化合物，可例舉：環氧化合物、內酯化合物、具有(甲基)丙烯酸基之化合物等。作為上述內酯化合物，可例舉： β -丙內酯、 ϵ -己內酯等。

上述陰離子聚合性化合物通常與陰離子聚合起始劑一同使用。

再者，關於環氧化合物，可使用作為上述陽離子聚合性化合物而例示之環氧化合物。又，作為具有(甲基)丙烯酸基之化合物，可使用作為上述自由基聚合性化合物而例示者。

【0191】 上述陽離子聚合性化合物及陰離子聚合性化合物可分別單獨或混合兩種以上使用。

【0192】 (c)其他

上述聚合性化合物之分子量係根據上述組合物之用途等而適宜設定，可為50以上，可為50以上3000以下。

再者，作為上述分子量，於聚合性化合物為含有重複結構作為其結構之聚合物之情形時，係以重量平均分子量(M_w)表示。

【0193】 上述聚合性化合物之含量只要為可將上述組合物用作硬化性組合物者即可，於上述化合物A、上述化合物B及聚合性化合物之合計100質量份中可為1質量份以上99質量份以下，較佳為50質量份以上99質量份以下，尤佳為80質量份以上99質量份以下。其原因在於：藉由使上述含量為上述範圍，上述組合物易於用作硬化性組合物，又，可更有效地發揮提高硬化性組合物之耐光性或耐熱性等耐久性之效果。

【0194】 (2)聚合物

上述聚合物係不具有聚合性基者。作為此種聚合物，只要為含有重複結構者即可，可例舉：具有感光性之感光性樹脂、不具有感光性之非感光性樹脂等。

本發明之組合物藉由含有感光性樹脂作為樹脂成分，可用作感光性組合物。

【0195】 (a)感光性樹脂

上述感光性樹脂係具有感光性者，例如可例舉：與酸產生劑一同使用，由於酸之作用而發生酯基或縮醛基等之化學鍵之斷裂等，向對顯影液之溶解性增加之方向變化的正型樹脂。

上述組合物藉由含有正型樹脂作為樹脂成分，光照射部位於鹼性顯影液中之溶解性增加。因此，上述組合物可用作於鹼性顯影液等溶劑中之溶解性在光照射前後發生變化之感光性組合物，更具體而言，可用作正型

組合物。

【0196】 作為上述正型樹脂，可使用於聚合物中導入具有鹼溶解控制能力之酸不穩定基者。作為此種聚合物，可例舉選自由如下聚合物所組成之群中之一種以上高分子聚合物等：聚羥基苯乙烯及其衍生物；聚丙烯酸及其衍生物；聚甲基丙烯酸及其衍生物；選自羥基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸及該等之衍生物而形成之2種以上之共聚物；選自羥基苯乙烯、苯乙烯及該等之衍生物而形成之2種以上之共聚物；選自環烯烴及其衍生物、順丁烯二酸酐、以及丙烯酸及其衍生物之3種以上之共聚物；選自環烯烴及其衍生物、順丁烯二醯亞胺、以及丙烯酸及其衍生物之3種以上之共聚物；聚降萘烯；複分解開環聚合物。

作為上述酸不穩定基，可例舉：三級烷基、三烷基矽烷基、側氧基烷基、經芳基取代之烷基、四氫吡喃-2-基等雜脂環基、三級烷基羰基、三級烷基羰基烷基、烷氧基羰基等。

【0197】 作為上述正型樹脂之詳細之具體例，可例舉：日本專利特開2003-192665號公報、日本專利特開2004-323704號公報之請求項3、日本專利特開平10-10733號公報等中記載之樹脂。

【0198】 作為與上述正型樹脂一同使用之酸產生劑，可使用公知之酸產生劑。作為上述酸產生劑，具體可例舉：下述陽離子聚合起始劑、熱陽離子聚合起始劑等。

【0199】 (b)非感光性樹脂

上述非感光性樹脂只要為不具有感光性者即可，可例舉：聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物、聚(甲基)丙烯酸、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共

聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙烯系共聚物、聚氯乙烯樹脂、ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂、尼龍6、尼龍66、尼龍12、胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯聚乙烯丁醛、纖維素酯、聚丙烯醯胺、飽和聚酯、酚樹脂、苯氧基樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺酸樹脂、環氧樹脂等。

上述非感光性樹脂亦可使用上述聚合性化合物之聚合物。

【0200】 (c)聚合物之分子量

上述聚合物之重量平均分子量(Mw)係根據上述組合物之用途等而適宜設定，可為1500以上，可為1500以上300000以下。

【0201】 (3)樹脂成分之含量

上述樹脂成分之含量係根據上述組合物之用途等而適宜設定，於固形物成分100質量份中可為1質量份以上99質量份以下，較佳為10質量份以上95質量份以下，尤佳為15質量份以上90質量份以下。其原因在於：藉由使上述含量為上述範圍，上述組合物可穩定地保持上述化合物A及化合物B。

【0202】 上述樹脂成分之含量於上述化合物A、上述化合物B及上述樹脂成分之合計100質量份中可為1質量份以上99質量份以下，較佳為30質量份以上99質量份以下，尤佳為50質量份以上99質量份以下。其原因在於：藉由使上述含量為上述範圍，上述組合物可穩定地保持上述化合物A及化合物B。又，其原因在於：可更有效地發揮提高硬化性組合物之耐光性等耐久性及良好之感度之效果。

上述樹脂成分、上述化合物A及上述化合物B之合計之含量於上述組合物100質量份中可為1質量份以上，更佳為10質量份以上90質量份以

下，進而較佳為13質量份以上80質量份以下，尤佳為15質量份以上60質量份以下。其原因在於：上述組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

【0203】 上述樹脂成分之種類可僅為一種，亦可為兩種以上之組合。上述樹脂成分可僅含有聚合性化合物及上述聚合物之任一者或含有兩者。於上述樹脂成分含有聚合性化合物及聚合物之兩者之情形時，上述聚合性化合物之含量可根據上述組合物之用途等而適宜設定，相對於聚合性化合物及聚合物100質量份，可為1質量份以上99質量份以下。

【0204】 (III)其他成分

本發明之組合物除上述化合物A、上述化合物B及上述樹脂成分以外，亦可視需要而含有其他成分。

作為上述其他成分，可例舉：聚合起始劑、著色劑、溶劑、鏈轉移劑、增感劑、界面活性劑、矽烷偶合劑、三聚氰胺化合物、酸觸媒、鹼觸媒等。

【0205】 (1)聚合起始劑

上述聚合起始劑係作為硬化性成分而含有者，通常與聚合性化合物等一同使用。

作為上述聚合起始劑，只要為可使聚合性化合物聚合者即可，可例舉：可藉由接受光照射而使聚合性化合物聚合之光聚合起始劑、可藉由加熱而使聚合性化合物聚合之熱聚合起始劑等。

就上述組合物於含有化合物A及化合物B之情形時亦有效地發揮可容易地硬化之效果的觀點而言，上述聚合起始劑較佳為光聚合起始劑。

【0206】 (a)光聚合起始劑

作為上述光聚合起始劑，只要為可藉由接受光照射而使聚合性化合物聚合者即可，可例舉：光自由基聚合起始劑、光陽離子聚合起始劑、光陰離子聚合起始劑等。

【0207】 作為上述光自由基聚合起始劑，只要為藉由光照射而產生自由基者，則並無特別限制，可使用先前已知之化合物。

作為上述光自由基聚合起始劑，可例示：苯乙酮系化合物、苯偶醌系化合物、二苯甲酮系化合物、9-氧硫吡啶系化合物及肟酯系化合物等作為較佳者。

【0208】 作為上述苯乙酮系化合物，可例舉：二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、4'-異丙基-2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基甲基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、對二甲胺基苯乙酮、對第三丁基二氯苯乙酮、對第三丁基三氯苯乙酮、對疊氮苯亞甲基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙酮-1、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香正丁醚、安息香異丁醚及1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮等。

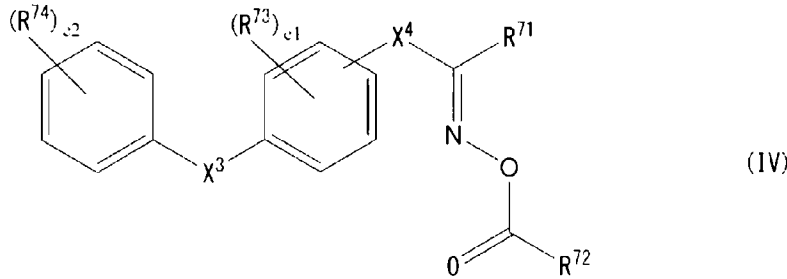
【0209】 作為上述苯偶醌系化合物，可例舉：苯偶醌等。

【0210】 作為上述二苯甲酮系化合物，可例舉：二苯甲酮、鄰苯甲醌基苯甲酸甲酯、米其勒酮、4,4'-雙-二乙胺基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮及4-苯甲醌基-4'-甲基二苯硫醚等。

【0211】 作為上述9-氧硫吡啶系化合物，可例舉：9-氧硫吡啶、2-甲基-9-氧硫吡啶、2-乙基-9-氧硫吡啶、2-氯-9-氧硫吡啶、2-異丙基-9-氧硫吡啶、2,4-二乙基-9-氧硫吡啶等。

【0212】 作為上述肟酯系化合物，就感度及耐熱性良好之方面而言，尤其可例舉：下述通式(IV)所表示之化合物。

【0213】 [化31]



(式中， R^{71} 及 R^{72} 分別獨立地表示氫原子、氰基、碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^{73} 及 R^{74} 分別獨立地表示鹵素原子、硝基、氰基、羥基、羧基、 $-R^{75}$ 、 $-OR^{76}$ 、 $-SR^{77}$ 、 $-NR^{78}R^{79}$ 、 $-COR^{80}$ 、 $-SOR^{81}$ 、 $-SO_2R^{82}$ 或 $-CONR^{83}R^{84}$ ， R^{73} 及 R^{74} 存在相互鍵結而形成環之情形，

R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 及 R^{84} 分別獨立地表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

X^3 表示氧原子、硫原子、硒原子、 $-CR^{85}R^{86}-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^{87}-$ 或 $-PR^{88}-$ ，

X^4 表示單鍵或 $-CO-$ ，

R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 及 R^{88} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~20之芳基或碳原子數7~20之芳烷基，

上述各烷基或芳烷基存在經鹵素原子、硝基、氰基、羥基、羧基或含雜環之基取代之情形，

上述各烷基或芳烷基中之亞甲基存在被取代為 $-O-$ 之情形，

R^{73} 及 R^{74} 分別獨立地存在與隣接之某個苯環一同形成環之情形，

e1表示0~4之整數，

e2表示0~5之整數)

【0214】 作為上述通式(IV)中之 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 及 R^{88} 所表示之碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基以及該等之取代基，可例舉：於上述「1.化合物A」之項中作為 R^1 等而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

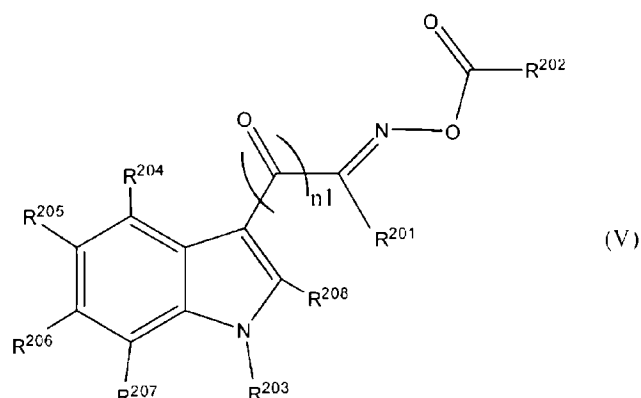
【0215】 作為上述脲酯系化合物，可例舉：乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基-9H-吡啶-3-基)]-1-(O-乙醯基脲)、1-[9-乙基-6-苯甲醯基-9H-吡啶-3-基]-辛烷-1-酮脲-O-乙酸酯、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-乙烷-1-酮脲-O-苯甲酸酯、1-[9-正丁基-6-(2-乙基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-乙烷-1-酮脲-O-苯甲酸酯、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氫呋喃基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氫吡喃基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氫呋喃基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧戊環基)甲氧基苯甲醯基}-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氫呋喃基甲氧基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基脲)等具有吡啶結構之吡啶系脲酯化合物。

【0216】 作為上述脲酯系化合物，亦可使用具有吡啶結構之吡啶系脲酯化合物。

作為吡啶系脲酯化合物，可例舉：國際公開第2017/051680號中記載

之下述通式(V)所表示之肟酯化合物等。

【0217】 [化32]



(式中， R^{201} 及 R^{202} 分別獨立地表示 $-R^{211}$ 、 $-OR^{211}$ 、 $-COR^{211}$ 、 $-SR^{211}$ 、 $-CONR^{212}R^{213}$ 或 $-CN$ ，

R^{211} 、 R^{212} 及 R^{213} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^{211} 、 R^{212} 及 R^{213} 所表示之基之氫原子存在進而被取代為 $-R^{221}$ 、 $-OR^{221}$ 、 $-COR^{221}$ 、 $-SR^{221}$ 、 $-NR^{222}R^{223}$ 、 $-CONR^{222}R^{223}$ 、 $-NR^{222}OR^{223}$ 、 $-NCOR^{222}OCOR^{223}$ 、 $-NR^{222}COR^{221}$ 、 $-OCOR^{221}$ 、 $-COOR^{221}$ 、 $-SCOR^{221}$ 、 $-OCSR^{221}$ 、 $-COSR^{221}$ 、 $-CSOR^{221}$ 、羥基、硝基、 $-CN$ 、鹵素原子或 $-COOR^{221}$ 之情形，

R^{221} 、 R^{222} 及 R^{223} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^{221} 、 R^{222} 及 R^{223} 所表示之基之氫原子可進而被取代為羥基、硝基、 $-CN$ 、鹵素原子、羥基或羧基，

R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{221} 、 R^{222} 及 R^{223} 所表示之基之伸烷基部分之亞甲

基可被取代為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CONR^{224}-$ 、 $-NR^{224}-$ 、 $-NR^{224}CO-$ 、 $-NR^{224}COO-$ 、 $-OCONR^{224}-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 或 $-SCOO-$ ，

R^{224} 表示氫原子、碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{221} 、 R^{222} 、 R^{223} 及 R^{224} 所表示之基之烷基部分存在具有分支側鏈之情形，且存在為環狀烷基之情形，

R^{203} 表示氫原子、碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基， R^{203} 所表示之基之烷基部分存在具有分支側鏈之情形，且存在為環狀烷基之情形，又， R^{203} 與 R^{207} 及 R^{203} 與 R^{208} 分別存在一同形成環之情形，

R^{203} 所表示之基之氫原子存在進而被取代為 $-R^{221}$ 、 $-OR^{221}$ 、 $-COR^{221}$ 、 $-SR^{221}$ 、 $-NR^{222}R^{223}$ 、 $-CONR^{222}R^{223}$ 、 $-NR^{222}OR^{223}$ 、 $-NCOR^{222}OCOR^{223}$ 、 $-NR^{222}COR^{221}$ 、 $-OCOR^{221}$ 、 $-COOR^{221}$ 、 $-SCOR^{221}$ 、 $-OCSR^{221}$ 、 $-COSR^{221}$ 、 $-CSOR^{221}$ 、羥基、硝基、 $-CN$ 、鹵素原子或 $-COOR^{221}$ 之情形，

R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 及 R^{207} 分別獨立地表示 $-R^{211}$ 、 $-OR^{211}$ 、 $-SR^{211}$ 、 $-COR^{214}$ 、 $-CONR^{215}R^{216}$ 、 $-NR^{212}COR^{211}$ 、 $-OCOR^{211}$ 、 $-COOR^{214}$ 、 $-SCOR^{211}$ 、 $-OCSR^{211}$ 、 $-COSR^{214}$ 、 $-CSOR^{211}$ 、羥基、 $-CN$ 或鹵素原子， R^{204} 與 R^{205} 、 R^{205} 與 R^{206} 及 R^{206} 與 R^{207} 分別存在一同形成環之情形，

R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 及 R^{207} 所表示之基之氫原子存在進而被取代為 $-R^{221}$ 、 $-OR^{221}$ 、 $-COR^{221}$ 、 $-SR^{221}$ 、 $-NR^{222}R^{223}$ 、 $-CONR^{222}R^{223}$ 、 $-NR^{222}OR^{223}$ 、 $-NCOR^{222}OCOR^{223}$ 、 $-NR^{222}COR^{221}$ 、 $-OCOR^{221}$ 、

COOR²²¹、-SCOR²²¹、-OCSR²²¹、-COSR²²¹、-CSOR²²¹、羥基、硝基、-CN、鹵素原子或COOR²²¹之情形，

R²¹⁴、R²¹⁵及R²¹⁶表示氫原子或碳原子數1~20之烷基，

R²¹⁴、R²¹⁵及R²¹⁶所表示之基之烷基部分存在具有分支側鏈之情形，且存在為環狀烷基之情形，

R²⁰⁸表示 -R²¹¹、-OR²¹¹、-SR²¹¹、-COR²¹¹、-CONR²¹²R²¹³、-NR²¹²COR²¹¹、-OCOR²¹¹、-COOR²¹¹、-SCOR²¹¹、-OCSR²¹¹、-COSR²¹¹、-CSOR²¹¹、羥基、-CN或鹵素原子，

n1表示0或1)

【0218】作為上述通式(V)中之R²⁰³、R²¹¹、R²¹²、R²¹³、R²¹⁴、R²¹⁵、R²¹⁶、R²²¹、R²²²、R²²³及R²²⁴所表示之碳原子數1~20之烷基、碳原子數6~30之芳基、碳原子數7~30之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，可例舉：於上述「1.化合物A」之項中作為R¹等而例示之基中滿足特定之碳原子數者。

【0219】作為其他自由基聚合起始劑，可例舉：2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦等氧化膦系化合物及雙(環戊二烯基)-雙[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)]鈦等二茂鈦系化合物等。

【0220】作為市售之自由基聚合起始劑，可例舉：Adeka Optomer N-1414、N-1717、N-1919、Adeka Arkles NCI-831、NCI-930(ADEKA公司製造)、IRGACURE184、IRGACURE369、IRGACURE651、IRGACURE907、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、OXE 03、OXE 04、IRGACURE784(BASF公司製造)、TR-PBG-304、TR-PBG-305、TR-PBG-309及TR-PBG-314(Tronly公司製造)等。

【0221】 該等光自由基聚合起始劑可根據所期望之性能調配一種或兩種以上而使用。

【0222】 作為上述光陽離子聚合起始劑，可使用藉由光而產生酸者，可使用作為光陽離子聚合起始劑而公知者。

作為上述光陽離子聚合起始劑，可例舉：鎢鹽化合物、碲化合物、磺酸酯化合物、醌二疊氮化合物、磺醯亞胺化合物、重氮甲烷化合物等公知之化合物。

【0223】 作為上述光陰離子聚合起始劑，可使用藉由光而產生鹼者，可使用作為光陰離子聚合起始劑而公知者。

作為上述光陰離子聚合起始劑，可例舉：苯乙酮 O-芳醯基肟 (acetophenone O-aroyloxime)、硝苯地平(nifedipine)等。

【0224】 (b)熱聚合起始劑

作為上述熱聚合起始劑，只要為可藉由加熱而使聚合性化合物聚合者即可，可例舉：自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑、陰離子聚合起始劑等。

【0225】 作為上述熱自由基聚合起始劑，可使用藉由加熱而產生自由基者，可使用作為熱自由基聚合起始劑而公知者。

作為上述熱自由基聚合起始劑，可例示：偶氮系化合物、過氧化物及過硫酸鹽等作為較佳者。

【0226】 作為上述偶氮系化合物，可例舉：2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(甲基異丁酸酯)、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、1,1'-偶氮雙(1-乙醯氧基-1-苯基乙烷)等。

【0227】 作為過氧化物，可例舉：過氧化苯甲醯、過氧化二-第三丁

基苯甲醯、過氧化特戊酸第三丁酯及過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯等。

【0228】 作為上述過硫酸鹽，可例舉：過硫酸銨、過硫酸鈉及過硫酸鉀等過硫酸鹽等。

【0229】 作為上述熱陽離子聚合起始劑，可使用藉由加熱而產生陽離子種或路易斯酸者，可使用作為熱陽離子聚合起始劑而公知者。

作為上述熱陽離子聚合起始劑，具體可例舉：銻鹽、噻吩銻鹽、四氫噻吩銻鹽、苄基銻、吡啶銻及胍銻等鹽；二伸乙基三胺、三伸乙基三胺及四伸乙基五胺等聚烷基多胺類；1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基-3,6-二乙基環己烷及異佛爾酮二胺等脂環式多胺類；間苯二甲胺、二胺基二苯基甲烷及二胺基二苯基砒等芳香族多胺類；藉由利用常法使上述多胺類與苯基縮水甘油醚、丁基縮水甘油醚、雙酚A-二縮水甘油醚及雙酚F-二縮水甘油醚等縮水甘油醚類或羧酸之縮水甘油酯類等各種環氧樹脂進行反應而製造之聚環氧加成改性物；藉由利用常法使上述有機多胺類與鄰苯二甲酸、間苯二甲酸及二聚酸等羧酸進行反應而製造之醯胺化改性物；藉由利用常法使上述多胺類與甲醛等醛類及苯酚、甲酚、二甲苯酚、第三丁基苯酚及間苯二酚等於核中具有至少一個醛化反應性部位之酚類進行反應而製造之曼尼希化改性物；多元酸(草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基戊二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、3,7-二甲基癸二酸、氫化二聚酸及二聚酸等脂肪族二羧酸類；鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸及萘二甲酸等芳香族二羧酸類；環己烷二羧酸等脂環式二羧酸類；偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸及蓖麻油脂肪

酸等三聚物等三羧酸類；均苯四甲酸等四羧酸類等)之酸酐；雙氰胺、咪唑類、羧酸酯、磺酸酯及胺鹽亞胺等。

【0230】 作為上述熱陽離子聚合起始劑，亦可使用市售品，可例舉：Adekaopton CP-77、Adekaopton CP-66(ADEKA公司製造)、CI-2639、CI-2624(日本曹達公司製造)、San-Aid SI-60L、San-Aid SI-80L、San-Aid SI-100L(三新化學工業公司製造)等。

【0231】 作為上述熱陰離子聚合起始劑，可使用藉由熱而產生鹼者，可使用作為熱陰離子聚合起始劑而公知者。

作為上述陰離子聚合起始劑，具體可使用：脂肪族胺系化合物、芳香族胺系化合物、二級或三級胺系化合物、咪唑系化合物、聚硫醇系化合物、三氟化硼-胺錯合物，雙氰胺，有機酸鹽肼等。

【0232】 (c)聚合起始劑之含量

作為上述聚合起始劑之含量，只要為可賦予所期望之硬化性或感光性者即可，於固形物成分100質量份中可為0.1質量份以上30質量份以下，較佳為0.3質量份以上10質量份以下。其原因在於：藉由成為上述含量，上述組合物成為感度良好且易於製造硬化物者。

【0233】 作為上述聚合起始劑之含量，只要為可賦予所期望之硬化性或感光性者即可，相對於聚合性化合物100質量份，可為0.001質量份以上20質量份以下，較佳為0.01質量份以上10質量份以下，較佳為0.1質量份以上5質量份以下。其原因在於：藉由成為上述含量，上述組合物成為感度良好且易於製造硬化物者。

【0234】 (2)著色劑

作為上述著色劑，只要為可對硬化物賦予所期望之著色者即可，可

例舉：染料及顏料。

作為染料，可使用於380～1200 nm具有吸收之化合物，可例舉：偶氮化合物、蔥醌化合物、靛類化合物、三芳基甲烷化合物、吡啶化合物、茜素化合物、吡啶化合物、萘化合物、噻唑化合物、萘酚化合物、喹啉化合物、硝基化合物、吲達胺化合物、嘔啡化合物、酞菁化合物、花青化合物、二亞鉍化合物、氰乙基化合物、二氰基苯乙烯化合物、玫瑰紅化合物、茈化合物、多烯萘內醯胺化合物、香豆素化合物、方酸鎘化合物、克酮鎘化合物、螺吡喃化合物、螺嘔啡化合物、部花青化合物、氧喹化合物、苯乙烯基化合物、吡喃鎘化合物、繞丹寧化合物、嘔啡啉酮化合物、鄰苯二甲醯亞胺化合物、吡啶化合物、萘醌化合物、氮雜蔥醌化合物、吡啶化合物、氮雜吡啶化合物、吡咯亞甲基化合物、喹吡啶酮化合物、吡咯并吡咯二酮化合物、靛藍化合物、吡啶化合物、吡啶化合物、次甲基偶氮化合物、苯胺化合物、喹吡啶酮化合物、喹酞酮化合物、醌亞胺化合物、銻錯合物化合物、鎢錯合物化合物等染料等，該等可混合複數種而使用。

【0235】 作為顏料，可使用無機顏料及有機顏料，可使用：亞硝基化合物、硝基化合物、偶氮化合物、重氮化合物、吡啶化合物、喹啉化合物、蔥醌化合物、香豆素化合物、酞菁化合物、異吲哚啉酮化合物、異吲哚啉化合物、喹吡啶酮化合物、蔥蒾蔥酮化合物、萘酮化合物、茈化合物、吡咯并吡咯二酮化合物、硫代靛藍化合物、二嘔啡化合物、三苯基甲烷化合物、喹酞酮化合物、萘四羧酸；偶氮染料、花青染料之金屬錯合物化合物；色澱顏料；藉由爐法、通道法、熱法而獲得之碳黑、或乙炔黑、科琴黑或燈黑等碳黑；以環氧樹脂調整、被覆上述碳黑所得者、預先於溶劑中藉由樹脂對上述碳黑進行分散處理從而吸附有20～200 mg/g之樹脂

者、對上述碳黑進行酸性或鹼性表面處理所得者、平均粒徑為8 nm以上且DBP(Dibutyl phthalate，鄰苯二甲酸二丁酯)吸油量為90 ml/100 g以下者、自950℃下之揮發分中之CO、CO₂算出之總氧量於碳黑之表面積每100 m²中為9 mg以上者；石墨、石墨化碳黑、活性碳、碳纖維、奈米碳管、螺旋碳纖維、奈米碳角、碳氣凝膠、富勒烯；苯胺黑、顏料黑7、鈦黑；疏水性樹脂、氧化鉻綠、米洛麗藍、鈷綠、鈷藍、錳系、亞鐵氰化物、磷酸鹽群青、鐵藍、群青、天藍、濃綠色、翡翠綠、硫酸鉛、黃丹、鋅黃、鐵丹(紅氧化鐵(III))、鎘紅、合成鐵黑、棕土等無機顏料或有機顏料。該等顏料可混合複數種而使用。

【0236】 作為上述無機顏料或有機顏料，亦可使用市售之顏料，可例舉：顏料紅1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254；顏料橙13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71；顏料黃1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185；顏料綠7、10、36；顏料藍15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：5、15：6、22、24、56、60、61、62、64；顏料紫1、19、23、27、29、30、32、37、40、50等。

【0237】 上述著色劑之含量於組合物之固形物成分100質量份中可

為0.01質量份以上50質量份以下。

【0238】 (3)溶劑

作為上述溶劑，只要為可溶解或分散上述各成分者即可，可例舉：
甲基乙基酮、甲基戊基酮、二乙基酮、丙酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、2-庚酮等酮類；乙醚、二噁烷、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二丙二醇二甲醚等醚系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸環己酯、乳酸乙酯、琥珀酸二甲酯、TEXANOL等酯系溶劑；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚等賽路蘇系溶劑；甲醇、乙醇、異或正丙醇、異或正丁醇、戊醇、二丙酮醇等醇系溶劑；乙二醇單甲基乙酸酯、乙二醇單乙基乙酸酯、丙二醇-1-單甲醚-2-乙酸酯(PGMEA)、二丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、丙酸乙氧基乙酯、1-第三丁氧基-2-丙醇、乙酸3-甲氧基丁酯、環己醇乙酸酯等醚酯系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等BTX系溶劑；己烷、庚烷、辛烷、環己烷等脂肪族烴系溶劑；松節油、D-檸檬烯、蒎烯等萜烯系烴油；礦油精、Swazol # 310(Cosmo Matsuyama Oil(股))、Solvesso # 100(Exon Chemical(股))等石蠟系溶劑；四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等鹵化脂肪族烴系溶劑；氯苯等鹵化芳香族烴系溶劑；卡必醇系溶劑、苯胺、三乙胺、吡啶、乙酸、乙腈、二硫化碳、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、水等，該等溶劑可使用一種或作為兩種以上之混合溶劑而使用。

【0239】 溶劑之含量可根據上述組合物之用途等而適宜設定，較佳為上述組合物中之溶劑以外之成分(固形物成分)之量成為1質量%以上99質量%以下之量，其中，較佳為10質量%以上90質量%以下，尤佳為成為

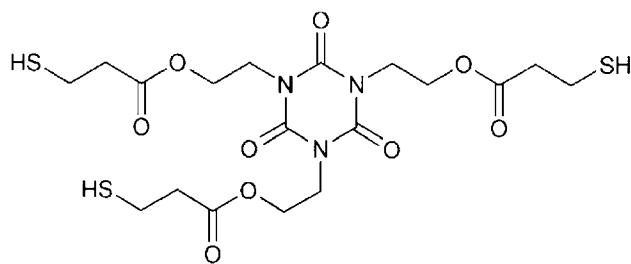
30質量%以上70質量%以下之量。其原因在於：藉由使上述含量為上述範圍，上述組合物成為塗佈性等優異者。

【0240】 (4)鏈轉移劑及增感劑

作為上述鏈轉移劑、增感劑，只要為可調整上述組合物之感度等者即可，通常使用含硫原子之化合物。例如可例舉：硫代乙醇酸、硫代蘋果酸、硫代水楊酸、2-巰基丙酸、3-巰基丙酸、3-巰基丁酸、N-(2-巰基丙醯基)甘胺酸、2-巰基菸鹼酸、3-[N-(2-巰基乙基)胺甲醯基]丙酸、3-[N-(2-巰基乙基)胺基]丙酸、N-(3-巰基丙醯基)丙胺酸、2-巰基乙磺酸、3-巰基丙磺酸、4-巰基丁磺酸、十二烷基(4-甲硫基)苯醚、2-巰基乙醇、3-巰基-1,2-丙二醇、1-巰基-2-丙醇、3-巰基-2-丁醇、巰基苯酚、2-巰基乙胺、2-巰基咪唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基-3-吡啶醇、2-巰基苯并噻唑、巰基乙酸、三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)等巰基化合物、將該巰基化合物氧化所得之二硫醚化合物、碘乙酸、碘丙酸、2-碘乙醇、2-碘乙磺酸、3-碘丙磺酸等碘化烷基化合物、三羥甲基丙烷三(3-巰基異丁酸酯)、丁二醇雙(3-巰基異丁酸酯)、己二硫醇、癸二硫醇、1,4-二甲基巰基苯、丁二醇雙硫代丙酸酯、丁二醇雙巰基乙酸酯、乙二醇雙巰基乙酸酯、三羥甲基丙烷三巰基乙酸酯、丁二醇雙硫代丙酸酯、三羥甲基丙烷三硫代丙酸酯、三羥甲基丙烷三巰基乙酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯、季戊四醇四巰基乙酸酯、三羥基乙基三硫代丙酸酯、下述化合物No.C1、三巰基丙酸三(2-羥基乙基)酯異氰尿酸酯等脂肪族多官能硫醇化合物、昭和電工公司製造之Karenz MT BD1、PE1、NR1等。

【0241】 [化33]

化合物No.C1



【0242】 (5)界面活性劑

作為上述界面活性劑，可使用可改善組合物之分散穩定性、塗佈性等者，可使用：全氟烷基磷酸酯、全氟烷基羧酸鹽等氟界面活性劑、高級脂肪酸鹼金屬鹽、烷基磺酸鹽、烷基硫酸鹽等陰離子系界面活性劑、高級胺氫鹵酸鹽、四級銨鹽等陽離子系界面活性劑、聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、脂肪酸單甘油酯等非離子界面活性劑、兩性界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑等界面活性劑，該等可組合使用。

【0243】 (6)矽烷偶合劑

上述矽烷偶合劑係具有與玻璃等無機材料化學鍵結之反應基、及與合成樹脂等有機材料化學鍵結之反應基之矽烷化合物，可使用可改善硬化物之密接性等者。作為矽烷偶合劑，可例舉：信越化學公司製造之矽烷偶合劑，其中可適宜使用KBE-9007、KBM-502、KBE-403等具有異氰酸基、甲基丙烯醯基、環氧基之矽烷偶合劑。

【0244】 (7)三聚氰胺化合物

作為上述三聚氰胺化合物，可使用可改善硬化性者，可例舉：(聚)脛甲基三聚氰胺、(聚)脛甲基甘脲、(聚)脛甲基苯并胍胺、(聚)脛甲基脲等氮化合物中之活性脛甲基(CH₂OH基)之全部或一部分(至少2個)被烷基醚化之化合物。此處，作為構成烷基醚之烷基，可例舉：甲基、乙基或丁基，存在相互相同之情形，亦存在相互不同之情形。又，未被烷基醚化之脛甲基可於一個分子內自縮合，亦可於兩個分子間縮合，結果形成低聚物

成分。具體而言，可使用：六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基甘脲、四丁氧基甲基甘脲等。該等之中，較佳為六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺等經烷基醚化之三聚氰胺。

【0245】 (8)酸觸媒及鹼觸媒

酸觸媒及鹼觸媒係可促進化合物A所具有之酚性羥基之保護基R⁹之脫離者。

藉由使上述組合物含有酸觸媒或鹼觸媒，與不含酸觸媒及鹼觸媒之情形相比較，可以更低溫度使上述化合物A中之保護基R⁹脫離。

【0246】 作為上述酸觸媒，可例舉：鹽酸、磷酸、硫酸等無機酸類；甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、磷酸單異丙酯等有機酸類。

【0247】 作為上述鹼觸媒，可例舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨等無機鹼類；三甲胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺等胺化合物(有機鹼)類等。

【0248】 上述酸觸媒及鹼觸媒之含量係根據各自之種類及所期望之脫離溫度等而適宜設定，相對於化合物A及化合物B之合計100質量份可為0.1質量份以上10質量份以下。

【0249】 (9)其他

上述組合物進而視需要可含有對苯甲醚、對苯二酚、鄰苯二酚、第三丁基鄰苯二酚、啡噻吡等熱聚合抑制劑；塑化劑；接著促進劑；填充劑；消泡劑；調平劑；表面調整劑；酚系抗氧化劑、亞磷酸酯系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等上述化合物B以外之抗氧化劑；上述化合物A以外之紫外線吸收劑；分散助劑；抗凝集劑；觸媒；效果促進劑；交聯劑；增

黏劑等添加劑作為上述其他成分。

上述其他成分之合計之含量於上述組合物之固形物成分100質量份中可為30質量份以下。

【0250】 上述組合物可於可獲得具有所期望之耐久性之硬化物且可容易地製造硬化物之範圍內，除化合物A及化合物B以外，亦含有酚系抗氧化劑及紫外線吸收劑，但較佳為實質不含。

此處，所謂實質不含係指於組合物之固形物成分100質量份中為1質量份以下，較佳為0.01質量份以下，更佳為0.005質量份以下，進而較佳為0.001質量份以下，尤佳為0.0001質量份以下。

【0251】 作為上述酚系抗氧化劑及紫外線吸收劑之含量，相對於上述化合物A及化合物B之合計100質量份，較佳為1質量份以下，更佳為0.01質量份以下，進而較佳為0.005質量份以下，尤佳為0.001質量份以下，最佳為0.0001質量份以下。其原因在於可獲得耐久性優異之硬化物。

【0252】 作為上述紫外線吸收劑，可例舉：具有酚性羥基之紫外線吸收劑。具體可例舉：日本專利特開2017-008221號公報中記載之2-羥基二苯甲酮類、2-(2'-羥基苯基)苯并三唑類、苯甲酸酯類、三芳基三吡類等、日本專利特開2002-97224號公報中記載之苯并三唑系紫外線吸收劑、二苯甲酮系紫外線吸收劑等。

【0253】 作為上述酚系抗氧化劑，可例舉：作為具有酚性羥基之抗氧化劑而通常所使用者。具體可例舉：日本專利特開平6-179798號公報、日本專利特開平11-71355號公報、日本專利特開2002-97224號公報等中記載之酚系抗氧化劑、日本專利特開平7-109380號公報中記載之烷基取代酚系抗氧化劑等。

【0254】 (IV)組合物

作為上述組合物之黏度，就製為具有塗佈性者之觀點而言，可為200 mPa·s以下，可為1 mPa·s以上200 mPa·s以下。其原因在於上述組合物之塗佈性優異。

上述黏度係指依據JIS Z 8803：2011，使用旋轉式黏度計(例如，Anton Paar公司製造，Physica MCR301等)於25℃下測定之值。

【0255】 上述組合物之製造方法只要為可以所期望之含量調配上述各成分之方法即可，可為同時添加上述各成分並混合之方法，亦可為依序添加各成分並混合之方法。

【0256】 上述組合物可為混合有化合物A及化合物B者，亦可為進而視需要而含有溶劑者。於該情形時，化合物A及化合物B之合計之含量根據溶劑等之含量而有所不同，於組合物100質量份中較佳為0.01質量份以上20質量份以下，更佳為0.05質量份以上15質量份以下，尤佳為0.1質量份以上10質量份以下。其原因在於藉由成為上述含量，可使化合物A及化合物B穩定地分散於組合物中。其原因在於：以此種量含有化合物A及化合物B之組合物可製造耐久性優異之硬化物，且感度良好，易於製造硬化物。

又，如上所述，組合物可為含有化合物A、化合物B及樹脂成分者，亦可為進而視需要而含有其他成分者。

【0257】 作為上述組合物之用途，可用於：熱硬化性塗料、光硬化性塗料或清漆、熱硬化性接著劑、光硬化性接著劑、印刷基板、或彩色電視、PC(personal computer，個人電腦)監視器、攜帶型資訊終端、數位相機等彩色顯示之液晶顯示面板中之彩色濾光片、CCD(Charge Coupled

Device，電荷耦合裝置)影像感測器之彩色濾光片、感光性間隔件、黑色間隔柱(black column spacer)、電漿顯示面板用之電極材料、觸控面板、觸控感測器、粉末塗層、印刷油墨、印刷版、接著劑、牙科用組合物、光造形用樹脂、凝膠塗層、電子工程用之光阻劑、電鍍阻劑、蝕刻阻劑、液狀及乾燥膜之兩者、防焊劑、用以製造各種顯示用途用之彩色濾光片或以於電漿顯示面板、電發光顯示裝置及LCD(liquid crystal display，液晶顯示裝置)之製造步驟中形成構造之阻劑、用以封入電氣及電子零件之組合物、阻焊劑、磁記錄材料、微小機械零件、波導、光開關、鍍覆用遮罩、蝕刻遮罩、彩色試驗系統、玻璃纖維電纜塗層、網版印刷用模板、用以藉由立體光刻製造三維物體之材料、全像術記錄用材料、圖像記錄材料、微細電子電路、脫色材料、用於圖像記錄材料之脫色材料、使用微膠囊之圖像記錄材料用之脫色材料、印刷配線板用光阻劑材料、UV(ultraviolet，紫外線)及可見光雷射直接圖像系統用之光阻劑材料、印刷電路基板之逐次積層中之介電層形成中所使用之光阻劑材料、3D安裝用光阻劑材料或保護膜等各種用途，其用途並無特別限制。

【0258】 又，作為上述用途，並不限定於在作為製品而使用時等要求耐久性之用途，亦可較佳地用於在製造過程中接受紫外線照射等之構件。作為製造過程中接受紫外線照射等之構件，可列舉：為謀求表面之潤濕性提高、密接性提高等表面改質而接受紫外線等之照射之構件。

【0259】 作為上述要求潤濕性提高、密接性提高等之構件，可列舉與其他構件積層之構件，例如可列舉：電漿顯示面板、有機電致發光顯示裝置、液晶顯示裝置等各種圖像顯示、觸控面板等各種感測器、作為構成電路基板等之構件之彩色濾光片、感光性間隔件、增亮板、導光板、

TFT(thin-film transistor，薄膜電晶體)基板、配向膜、液晶層、絕緣膜、揚聲器等聲頻元件、攝像用透鏡、按鍵、HDD(Hard Disk Drive，硬盤驅動器)用磁頭等在製造過程中要求表面改質或防止構件劣化之構件。

【0260】 作為上述在製造過程中要求表面改質或防止構件劣化之構件，亦可列舉：經由接著劑與其他構件積層之構件、藉由塗料等而被其他構件被覆之構件，例如可列舉：汽車、飛機之內外裝構件等搬運機器、冰箱、洗衣機等家電製品、住宅建材等各種用途之構成構件。

【0261】 又，於基材上形成圖案狀之構件後，為對露出之基材進行表面改質等，有時與基材一併對上述構件實施紫外線照射等。作為上述用途，亦可較佳地用於此種與在製造過程中要求表面改質等之構件一同使用之構件。作為上述用途，例如可列舉：塑膠膜或玻璃、矽晶圓、各種工程塑膠、光學透鏡、金屬表面、鍍層、陶瓷、模具等與要求表面清洗或表面改質等之構件一同使用之構件等。

【0262】 作為上述用途，其中，就因化合物A及化合物B之分散穩定性優異而易於增加其添加量的觀點而言，較佳為用於薄膜構件之製造。薄膜構件可為膜厚100 μm 以下之構件，較佳為50 μm 以下，尤佳為20 μm 以下。

【0263】 B.硬化物

其次，說明本發明之硬化物。

本發明之硬化物之特徵在於：其係上述組合物中，含有聚合性化合物之組合物之硬化物。更具體而言，本發明之硬化物係含有上述化合物A、上述化合物B及上述聚合性化合物之組合物之硬化物。

上述硬化物使用上述組合物，故而感度良好，易於製造，耐久性優

異。

【0264】 上述硬化物中所使用之上述組合物係含有上述化合物A、上述化合物B及上述聚合性化合物者，但亦可為含有上述化合物A、上述化合物B及上述聚合性化合物以外之成分者。例如，可含有聚合性化合物以外之樹脂成分及其他成分等。關於該等各成分之內容，如上述「A.組合物」之項中所記載。

【0265】 上述硬化物只要為上述組合物之硬化物即可，硬化物中所含之上述化合物A中之保護基(即， R^9)可脫離，亦可不脫離，但較佳為脫離。其原因在於上述硬化物成為具有優異之耐久性者。

再者，於保護基脫離之情形時，上述硬化物通常至少具有保護基自化合物A脫離之化合物。又，於保護基脫離之情形時，上述硬化物可含有來源於自化合物A脫離之保護基之化合物。

【0266】 上述硬化物通常係含有未反應之聚合性化合物者。

作為上述硬化物中所含之聚合性化合物之殘存率，係根據硬化物之用途等而適宜設定，相對於硬化物100質量份，較佳為10質量份以下，更佳為1質量份以下。

【0267】 上述硬化物可為實質不含溶劑者。

上述硬化物中所含之溶劑之含量於硬化物100質量份中，較佳為1質量份以下，較佳為0.5質量份以下。

【0268】 上述硬化物之彈性模數通常高於上述組合物，可為 10^{-3} MPa以上，可為10 MPa以上。其原因在於：藉由設為上述彈性模數，上述硬化物可穩定地保持化合物A及化合物B等。

關於上述彈性模數之上限，可根據硬化物之用途等而適宜設定，例

如可為 10^6 MPa以下。

上述彈性模數係指壓縮彈性模數，係依據JIS K 7181，於23℃下測定之值。例如可藉由如下方式測定：製作或切出一邊之長度為6 mm之立方體之試片，將其作為測定樣品，依據JIS K 7181，於試驗速度 1 ± 0.2 mm/分鐘之條件下進行測定。

【0269】 上述硬化物之俯視形狀可根據上述硬化物之用途等而適宜設定，例如可設為點狀、線狀等圖案狀。

上述硬化物之厚度可根據上述硬化物之用途等而適宜設定，就因化合物A及化合物B之分散穩定性優異而易於增加其添加量的觀點而言，較佳為薄膜，可為0.1 μm 以上100 μm 以下，較佳為50 μm 以下，更佳為20 μm 以下，尤佳為10 μm 以下。

【0270】 關於上述硬化物之用途等，如上述「A.組合物」之項中所記載。

【0271】 作為上述硬化物之製造方法，只要為可使上述組合物之硬化物形成為所期望之形狀之方法，則並無特別限定。

作為此種造方法，可例舉：下述「C.硬化物之製造方法」之項中所記載之製造方法，故而省略此次之說明。

【0272】 C.硬化物之製造方法

其次，說明本發明之硬化物之製造方法。

本發明之硬化物之製造方法之特徵在於：具有形成上述組合物之硬化物之步驟。更具體而言，本發明之硬化物之製造方法係具有形成含有上述化合物A、上述化合物B及上述聚合性化合物之組合物之硬化物之步驟者。

【0273】 上述製造方法藉由使用上述組合物，而使硬化物之製造變得容易。又，上述步驟後，實施脫離上述化合物A中所含之保護基R⁹之步驟，藉此可容易地獲得具有優異之耐久性之硬化物。

【0274】 1.形成硬化物之步驟

上述硬化物之形成步驟係將上述組合物成形硬化之步驟。

上述組合物之硬化物之形成方法只要為可形成所期望之形狀之硬化物之方法即可，根據組合物中所含之成分而有所不同。

【0275】 作為上述硬化物之形成方法，於組合物含有聚合性化合物之同時亦含有光聚合起始劑作為聚合起始劑之情形時，可例舉：對於基板上作為塗膜而形成之組合物進行光照射，從而使聚合性化合物聚合的方法。

【0276】 照射之光之波長亦取決於光聚合起始劑之種類，可為300 nm～450 nm。作為光源，可例舉：超高壓水銀、水銀蒸汽電弧、碳弧、氬弧等。又，可使用雷射光，例如可使用包含波長340～430 nm之光者。作為雷射光之光源，可使用：氬離子雷射、氮氬雷射、YAG(Yttrium Aluminum Garnet，鉍-鋁-石榴石)雷射及半導體雷射等發出可見至紅外區域之光者。再者，於使用該等雷射光之情形時，上述組合物可含有吸收可見至紅外之相關區域之光之增感色素。

【0277】 作為上述硬化物之形成方法，於組合物含有聚合性化合物之同時亦含有熱聚合起始劑作為聚合起始劑之情形時，可例舉：對於基板上作為塗膜而形成之組合物進行加熱處理，從而使聚合性化合物聚合的方法。

【0278】 加熱溫度較佳為可抑制保護基自化合物A脫離之溫度，可

為60℃以上，較佳可為100℃以上300℃以下。再者，加熱溫度可為組合物之塗膜表面之溫度。作為加熱時間，可為10秒～3小時左右。

【0279】 上述硬化物之形成步驟可僅包含一種方法，亦可包含兩種以上之方法。

【0280】 上述硬化物之形成步驟中所使用之上述組合物係含有上述化合物A、上述化合物B及上述聚合性化合物者，但亦可為含有上述化合物A、上述化合物B及上述聚合性化合物以外之成分者。例如，可含有聚合性化合物以外之樹脂成分及其他成分等。關於該等各成分之內容，如上述「A.組合物」之項中所記載。

【0281】 2.脫離保護基之步驟

上述製造方法可為於上述硬化物之形成步驟後亦包含脫離上述化合物A中所含之保護基R⁹之步驟者。藉由包含此種步驟，可容易地獲得具有優異之耐久性之硬化物。

【0282】 作為脫離上述化合物A中所含之保護基R⁹之方法，只要為可穩定地脫離上述保護基之方法即可，例如可例舉：對上述硬化物進行加熱處理之方法。作為加熱溫度，只要為保護基R⁹脫離之溫度即可。又，作為加熱溫度，於上述組合物含有酸觸媒、鹼觸媒等之情形時，可設為保護基R⁹單獨之情形時觀察之脫離溫度以下。

【0283】 上述加熱溫度可為50℃以上250℃以下，較佳為60℃以上200℃以下，尤佳為80℃以上200℃以下。其原因在於：藉由設為上述加熱溫度，可抑制樹脂成分等之劣化、支持硬化物之基材之劣化等。再者，上述硬化物之溫度可為硬化物表面之溫度。

【0284】 3.其他步驟

上述製造方法除硬化物之形成步驟及保護基之脫離步驟以外，亦可視需要而包含其他步驟。

作為上述其他步驟，可例舉：將上述組合物塗佈於基材上之步驟等。作為塗佈組合物之方法，可使用：旋轉塗佈機、輥式塗佈機、棒式塗佈機、模嘴塗佈機、簾幕式塗佈機、各種印刷、浸漬等公知之方法。作為上述基材，可根據硬化物之用途等而適宜設定，可例舉：包含鈉玻璃、石英玻璃、半導體基板、金屬、紙、塑膠等者。又，上述硬化物形成於基材上後，可自基材剝離而使用，亦可自基材轉印至其他被黏著體而使用。

【0285】 4.其他

關於藉由上述製造方法而製造之硬化物及用途等，如上述「B.硬化物」之項中所記載。

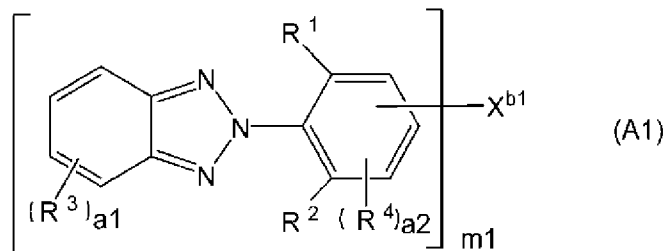
【0286】 於本發明中，可例舉以下態樣。

【0287】 [1]

一種組合物，其含有下述通式(A1)、(A2)或(A3)所表示之化合物A、及

作為受阻胺結構之個數為3以下之受阻胺化合物之化合物B。

【0288】 [化34]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或 $-O-R^9$ ， R^1 及 R^2 之至少一者

為-O-R⁹，

R³及R⁴分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R⁹表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、>P=O、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基、

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個R³彼此及複數個R⁴彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

複數個R³及複數個R⁴分別可相同亦可不同，

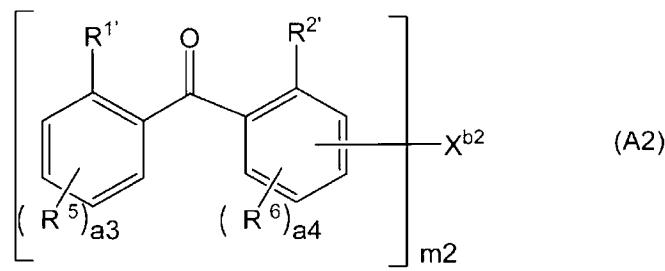
m1表示1~10之整數，

a1表示0~4之整數，

a2表示0~2之整數，

X^{b1}於m1為1之情形時不存在，於m1為2之情形時表示直接鍵或者m1價之原子或連結基，於m1為3~10之情形時表示m1價之原子或連結基)

【0289】 [化35]



(式中， $R^{1'}$ 及 $R^{2'}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或-O- R^9 ， $R^{1'}$ 及 $R^{2'}$ 之至少一者為-O- R^9 ，

R^5 及 R^6 分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^9 表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、>P=O、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基，

R' 表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個 R^5 彼此及複數個 R^6 彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

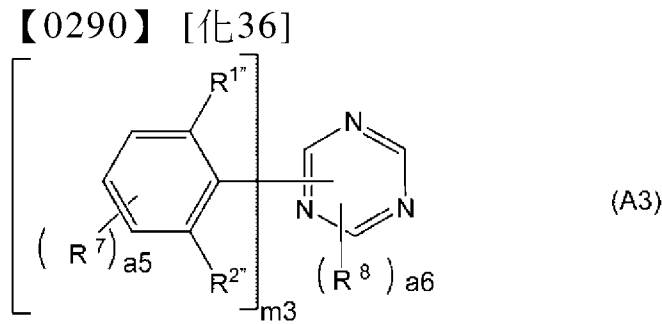
複數個 R^5 及複數個 R^6 分別可相同亦可不同，

m2表示1~10之整數，

a3表示0~4之整數，

a4表示0~3之整數，

X^{b2}於m2為1之情形時不存在，於m2為2之情形時表示直接鍵或者m2價之原子或連結基，於m2為3~10之情形時表示m2價之原子或連結基)



(式中，R^{1''}及R^{2''}分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或-O-R⁹，R^{1''}及R^{2''}之至少一者為-O-R⁹，

R⁷及R⁸分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R⁹表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、>P=O、-S-S-或-SO₂-或者將該

等組合而成之2價之基、

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基、

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基、

複數個R⁷彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環、

複數個R⁷及複數個R⁸分別可相同亦可不同、

m3表示1~3之整數、

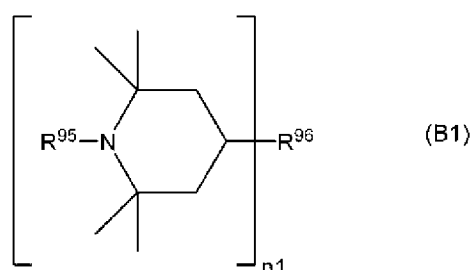
a5表示0~3之整數、

a6表示0~3-m3之整數)

【0291】 [2]

如[1]之組合物，其中上述化合物B係下述通式(B1)或(B2)所表示之化合物。

【0292】 [化37]



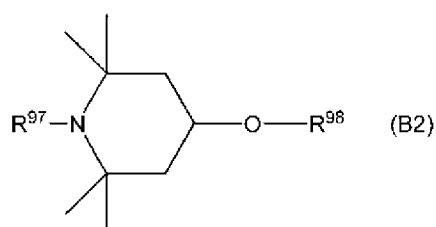
(式中，R⁹⁵表示氫原子、碳原子數1~30之烷基或碳原子數1~30之烷氧基、

R⁹⁶表示自1~3元之有機羧酸之羧基去除氫原子所得之殘基或碳酸酯基、

n1表示1~3之整數；

其中，於R⁹⁶為碳酸酯基之情形時，n1為2)

【0293】 [化38]



(式中， R^{97} 表示氫原子或碳原子數1~30之烷基， R^{98} 表示烯基羰基)

【0294】 [3]

如[1]或[2]之組合物，其中 R^9 係氧原子側之末端之亞甲基被取代為-
CO-O-之碳原子數1~20之烷基。

【0295】 [4]

如[1]至[3]中任一項之組合物，其中上述化合物A之含量相對於上述
化合物A及上述化合物B之合計100質量份為40質量份以上90質量份以
下。

【0296】 [5]

如[1]至[4]中任一項之組合物，其含有聚合性化合物。

【0297】 [6]

一種硬化物，其係如[5]之組合物之硬化物。

【0298】 [7]

一種硬化物之製造方法，其具有形成如[5]之組合物之硬化物之步
驟。

【0299】 本發明並不限定於上述實施方式。上述實施方式為例示，
具有與本發明之申請專利範圍中記載之技術思想實質相同之構成，起到相
同作用效果之任意者均包含於本發明之技術範圍內。

[實施例]

【0300】 以下，例舉實施例等進一步詳細說明本發明，但本發明不

受該等實施例之限定。

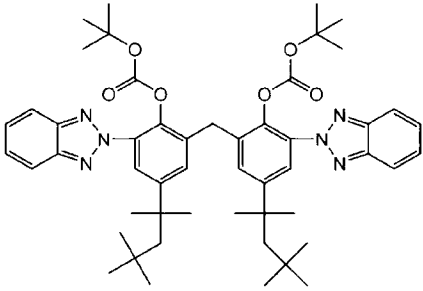
【0301】 [製造例A1-1]

混合酚化合物0.01 mol、二碳酸二-第三丁酯0.05 mol及吡啶30 g，於氮氣環境下，於室溫下添加4-二甲胺基吡啶0.025 mol，於60°C下攪拌3小時。冷卻至室溫後，將反應液注入離子交換水150 g，添加氯仿200 g進行油水分離。將有機層以無水硫酸鈉乾燥後，蒸餾去除溶劑，於殘渣中添加甲醇100 g進行晶析。於60°C下對所獲得之白色粉狀結晶進行3小時減壓乾燥，獲得目標物(下述式(A1-1)所表示之化合物)。藉由¹H-NMR確認所獲得之白色粉狀結晶為目標物。結果示於下述表1。再者，所使用之酚化合物係下述A1-1中之2個-COO-第三丁基被取代為氫原子之化合物。

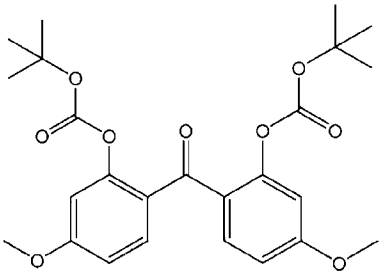
【0302】 [製造例A2-1、A3-1、A3-2]

除使用下述A2-1、A3-1、A3-2分別對應之酚化合物作為酚化合物以外，以與製造例A1-1相同之方式，合成下述式(A2-1)、(A3-1)及(A3-2)所表示之化合物。藉由¹H-NMR確認所獲得之白色粉狀結晶為目標物。結果示於下述表1。

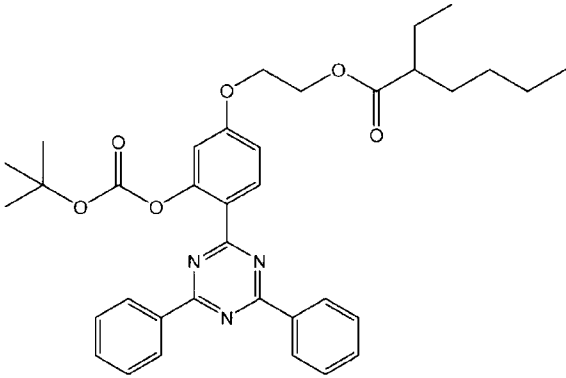
【0303】 [化39]



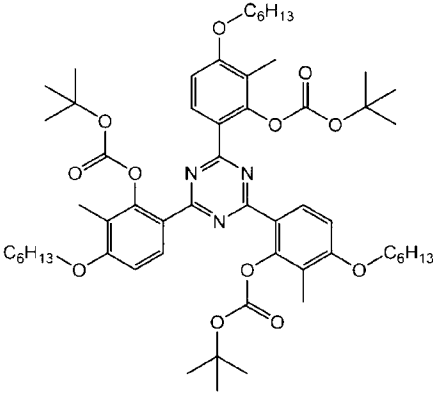
(A1-1)



(A2-1)



(A3-1)



(A3-2)

【0304】 [表1]

化合物	化學位移ppm(多重性，質子數)
A1-1	8.01-7.99 (d, 2H), 7.95-7.91 (dd, 4H), 7.44-7.39 (dd, 4H), 7.34-7.32 (d, 2H), 4.17 (s, 2H), 1.73 (s, 4H), 1.47 (s, 18H), 1.35 (s, 12H)
A2-1	7.44 (d, 2H), 6.75 (dd, 2H), 6.72 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 1.46 (s, 18H)
A3-1	8.75 (d, 4H), 8.64 (d, 1H), 7.61-7.54 (m, 6H), 6.97 (d, 1H), 6.82 (s, 1H), 4.49 (t, 2H), 4.27 (t, 2H), 2.34 (m, 1H), 1.65-1.64 (m, 2H), 1.54-1.49 (m, 3H), 1.29 (s, 13H), 0.92-0.86 (m, 6H)
A3-2	8.52-8.50 (d, 3H), 6.88-6.85 (d, 3H), 4.08-4.03 (t, 6H), 2.19 (s, 9H), 1.85-1.80 (m, 6H), 1.54-1.45 (m, 6H), 1.38-1.32 (m, 12H), 1.29 (s, 18H), 0.94-0.91 (t, 9H)

【0305】 [實施例1～9及比較例1～8]

依據下述表2中記載之組成，調配化合物A、受阻胺化合物、紫外線吸收劑、具有酸值之聚合性化合物、不具有酸值之聚合性化合物、光聚合起始劑、色材分散劑、染料、矽烷偶合劑、調平劑、及溶劑而獲得組合物。

於各實施例及比較例中，首先，混合化合物A、化合物B(或紫外線吸收劑)及溶劑而製作組合物a。化合物A及化合物B(或紫外線吸收劑)之含量於組合物a之100質量份中設為0.1質量份以上10質量份以下。其後，進而調配該等以外之成分，獲得表2之組成之組合物。

又，各成分使用以下材料。

再者，表中之調配量係表示各成分之質量份。

【0306】 (化合物A)

A1-1：上述式(A1-1)所表示之化合物

A2-1：上述式(A2-1)所表示之化合物

A3-1：上述式(A3-1)所表示之化合物

A3-2：上述式(A3-2)所表示之化合物

【0307】 (紫外線吸收劑)

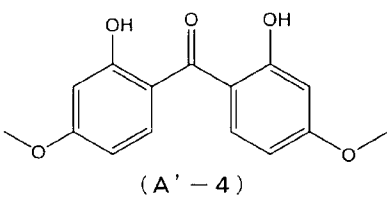
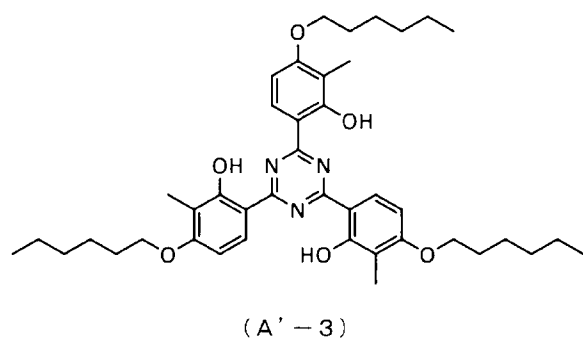
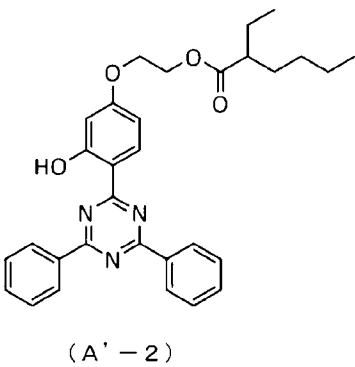
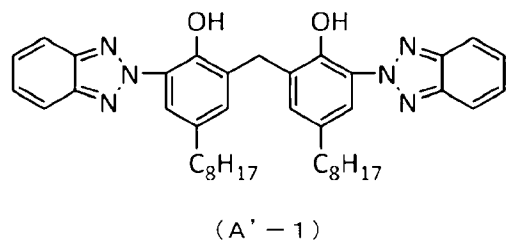
A'-1：下述式(A'-1)所表示之化合物

A'-2：下述式(A'-2)所表示之化合物

A'-3：下述式(A'-3)所表示之化合物

A'-4：下述式(A'-4)所表示之化合物

【0308】 [化40]



【0309】 (化合物B)

B1-1：下述式(B1-1)所表示之化合物

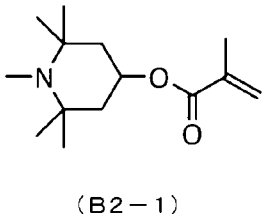
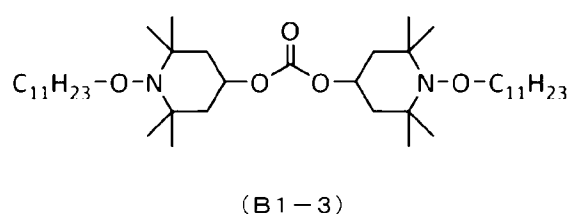
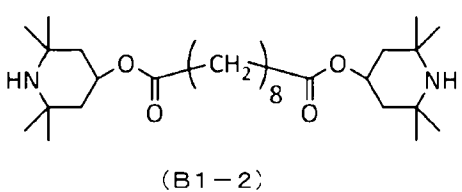
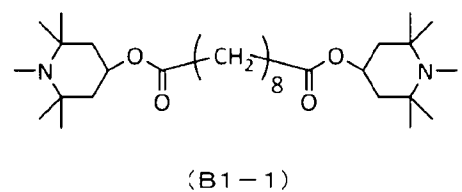
B1-2：下述式(B1-2)所表示之化合物

B1-3：下述式(B1-3)所表示之化合物

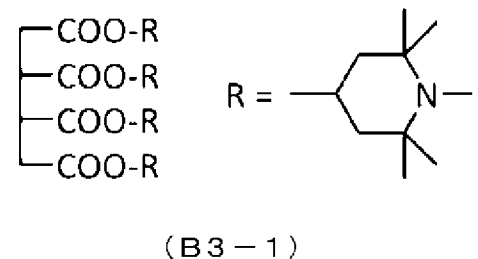
B2-1：下述式(B2-1)所表示之化合物

B3-1：下述式(B3-1)所表示之化合物

【0310】 [化41]



【0311】 [化42]



【0312】 (具有酸值之聚合性化合物)

C-1：自由基聚合性化合物(昭和電工公司製造Ripoxy SPC-1000，固形物成分29質量%之PGMEA溶液)

C-2：自由基聚合性化合物(昭和電工公司製造Ripoxy SPC-3000，固形物成分42.4質量%之PGMEA溶液)

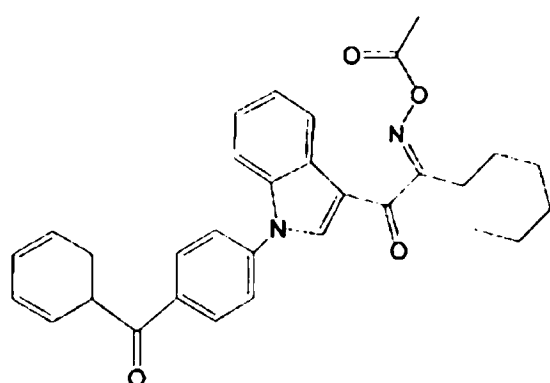
【0313】 (不具有酸值之聚合性化合物)

C-3：自由基聚合性化合物(日本化藥公司製造Kayarad DPHA，二季戊四醇五及六丙烯酸酯之混合物)

【0314】 (光聚合起始劑)

E-1：下述式(E1)所表示之化合物(肪酯系光自由基聚合起始劑)

【0315】 [化43]



(E1)

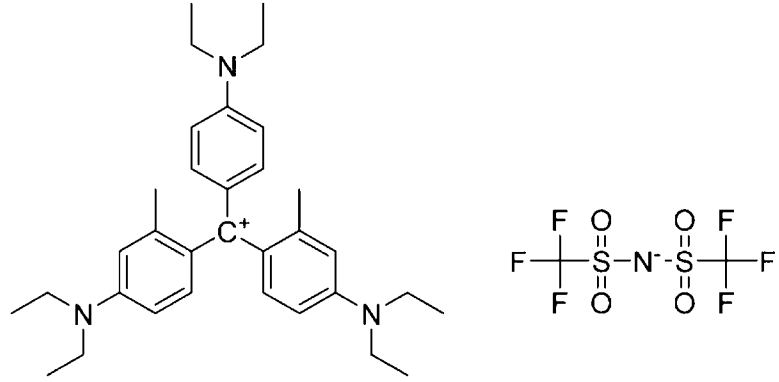
【0316】 (著色劑)

F-1：NPCF-52417(Nippon Pigment公司製造，固形物成分21.2質量%之PGMEA溶液)

F-2：NPCF-60001(Nippon Pigment公司製造，固形物成分19.0質量%之PGMEA溶液)

F-3：下述式(F3)所表示之化合物

【0317】 [化44]



(F3)

【0318】 (矽烷偶合劑)

G-1：信越化學工業公司製造之矽烷偶合劑KBE-403 (調平劑)

G-2：F554(DIC公司製造，固形物成分1質量%之PGMEA溶液) (溶劑)

H-1：PGMEA

【0319】 依據以下方法進行上述實施例及比較例之評價。

【0320】 1.耐光性

進行各實施例及比較例中製備之組合物之評價。結果示於表2。

首先，將實施例及比較例之各組合物旋轉塗佈於玻璃基板上(500 rpm，7秒)，形成乾燥後(預烘烤後)之膜厚成為2.2 μm 之塗膜。繼而，使用加熱板，於90℃下進行120秒之預烘烤，進而使用高壓水銀燈作為光源進行曝光(累計光量計為150 mJ/cm^2)，獲得硬化物。繼而，使用烘箱，於230℃下進行30分鐘之後烘烤，獲得評價用樣品。

對所獲得之評價用樣品，使用ATLAS製造之SUNTEST XXL+實施160小時之耐光性試驗。使用色差計求出試驗前後之 E_{ab}^* 值，算出試驗前後之 E_{ab}^* 值變化(ΔE_{ab}^*)，依據以下基準進行耐光性評價。結果示於下述表2。

ΔE_{ab}^* 越小，即耐光性評價為「A」，則表示硬化物之耐光性優異。

A： ΔE_{ab}^* 未達10

B： ΔE_{ab}^* 為10以上

-：組合物中存在析出物，無法評價。

【0321】 2.光微影性(感度)

以與「1.耐光性」相同之方式形成塗膜，於90℃下進行120秒之預烘烤後，使用高壓水銀燈作為光源，經由光罩(光罩開口30 μm)進行曝光(曝光間隙300 μm ，曝光量40 mJ/cm^2)。使用0.04質量%之KOH水溶液作為顯影液進行顯影後，充分水洗，使用潔淨烘箱於230℃下進行30分鐘之後烘烤，使圖案固定。以光學顯微鏡觀察所獲得之圖案，測定與光罩開口對應

之部分之線寬，依據以下基準進行評價。將結果示於下述表2。

若相對於設定線寬之差越小，即光微影性為「A」，則可判斷線寬得以控制，感度良好。

A：以光罩開口30 μm為基準，線寬為±2.5 μm之範圍內。

B：以光罩開口30 μm為基準，線寬超過±2.5 μm。

-：組合物中存在析出物，無法評價。

【0322】 [表2]

			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	實施 例8	實施 例9	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7	比較 例8
組合物	化合物A	A1-1	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-	1.9	0.6	0.6	-	0.6	-	-	-	-	-
		A3-1	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A3-2	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A2-1	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物B	B2-1	0.6	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		B1-1	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		B1-2	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		B1-3	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		B3-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
	紫外線吸收劑	A'-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
		A'-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-
		A'-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
		A'-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6
	聚合性化合物	C-1	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	26.9	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
		C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	7.9	-	-	-	-	-	-	-	-
		C-3	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.4	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
	其他	E-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		F-1	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	-	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5
		F-2	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	-	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
		F-3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-
		G-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		G-2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		H-1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	52.3	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1
評價	耐光性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	-	B	-	B
	光微影性(感度)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	B	-	B

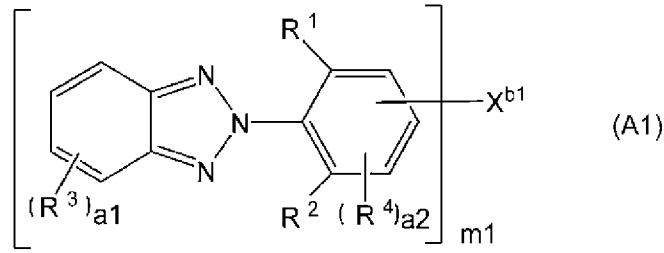
【0323】 根據表2，可確認與比較例之組合物相比，實施例之組合物之耐光性及光微影性之兩者為良好之結果，耐久性及感度優異。又，可確認實施例之組合物之硬化阻礙之產生得以抑制，可充分硬化，且可知硬化物之製造較為容易。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種組合物，其含有下述通式(A1)、(A2)或(A3)所表示之化合物A、
及
作為受阻胺結構之個數為3以下之受阻胺化合物之化合物B；

[化1]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或 $-O-R^9$ ， R^1 及 R^2 之至少一者為 $-O-R^9$ ，

R^3 及 R^4 分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R^9 表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-O-$ 、 $-O-CO-S-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-NR'-$ 、 $>P=O$ 、 $-S-S-$ 或 $-SO_2-$ 或者將該

等組合而成之2價之基、

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基、

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基、

複數個R³彼此及複數個R⁴彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環、

複數個R³及複數個R⁴分別可相同亦可不同、

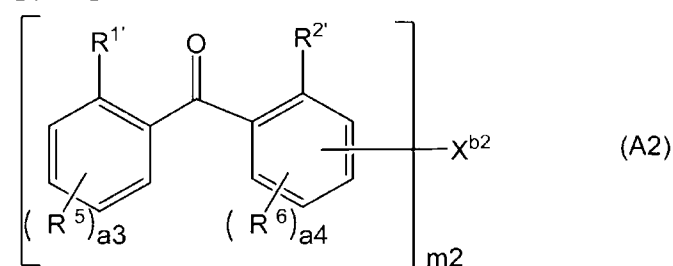
m1表示1~10之整數、

a1表示0~4之整數、

a2表示0~2之整數、

X^{b1}於m1為1之情形時不存在、於m1為2之情形時表示直接鍵或者m1價之原子或連結基、於m1為3~10之情形時表示m1價之原子或連結基)

[化2]



(式中，R^{1'}及R^{2'}分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或-O-R⁹，R^{1'}及R^{2'}之至少一者為-O-R⁹、

R⁵及R⁶分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基、

R⁹表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~

20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、>P=O、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基，

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個R⁵彼此及複數個R⁶彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

複數個R⁵及複數個R⁶分別可相同亦可不同，

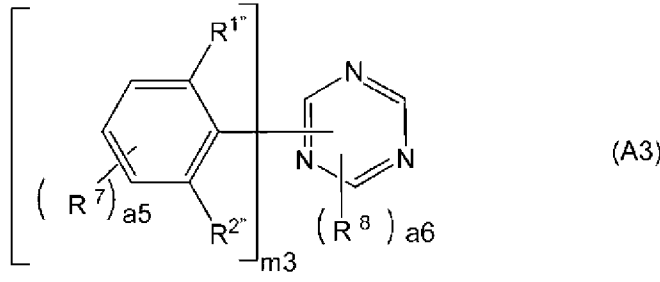
m₂表示1~10之整數，

a₃表示0~4之整數，

a₄表示0~3之整數，

X^{b2}於m₂為1之情形時不存在，於m₂為2之情形時表示直接鍵或者m₂價之原子或連結基，於m₂為3~10之情形時表示m₂價之原子或連結基)

[化3]



(式中，R^{1''}及R^{2''}分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7

~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或-O-R⁹，R^{1''}及R^{2''}之至少一者為-O-R⁹，

R⁷及R⁸分別獨立地表示鹵素原子、氰基、羥基、硝基、羧基、碳原子數1~40之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基或碳原子數2~20之含雜環之基，

R⁹表示碳原子數1~20之烷基、碳原子數2~20之烯基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~20之芳烷基、碳原子數2~20之含雜環之基或三烷基矽烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基中之亞甲基可被取代為碳-碳雙鍵、-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-S-CO-O-、-O-CO-S-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、-NR'-、>P=O、-S-S-或-SO₂-或者將該等組合而成之2價之基、

R'表示氫原子或碳原子數1~8之烷基，

上述烷基、芳基、芳烷基、含雜環之基、烯基及三烷基矽烷基可具有取代基，

複數個R⁷彼此可分別鍵結而形成苯環或萘環，

複數個R⁷及複數個R⁸分別可相同亦可不同，

m₃表示1~3之整數，

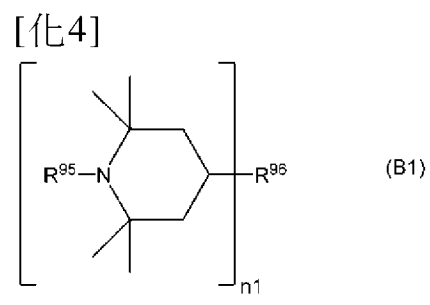
a₅表示0~3之整數，

a₆表示0~3-m₃之整數)。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其中上述化合物B係下述通式(B1)或(B2)所表

示之化合物；

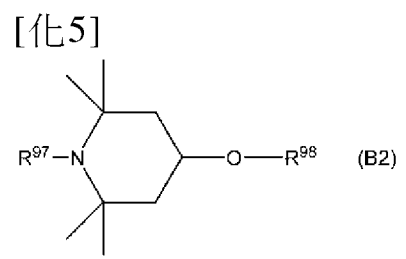


(式中， R^{95} 表示氫原子、碳原子數1~30之烷基或碳原子數1~30之
烷氧基，

R^{96} 表示自一~三元之有機羧酸之羧基去除氫原子所得之殘基或碳酸
酯基，

$n1$ 表示1~3之整數；

其中，於 R^{96} 為碳酸酯基之情形時， $n1$ 為2)



(式中， R^{97} 表示氫原子或碳原子數1~30之烷基， R^{98} 表示烯基羰
基)。

【請求項3】

如請求項1之組合物，其中 R^9 係氧原子側之末端之亞甲基被取代為-
CO-O-之碳原子數1~20之烷基。

【請求項4】

如請求項1之組合物，其中上述化合物A之含量相對於上述化合物A
及上述化合物B之合計100質量份為40質量份以上90質量份以下。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之組合物，其含有聚合性化合物。

【請求項6】

一種硬化物，其係如請求項5之組合物之硬化物。

【請求項7】

一種硬化物之製造方法，其具有形成如請求項5之組合物之硬化物之步驟。