



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I476541 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099108501

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : G03F7/20 (2006.01)

C08F2/46 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/24 日本

2009-072357

2009/09/25 日本

2009-220413

(71)申請人：太陽控股股份有限公司(日本) TAIYO HOLDINGS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：宮部英和 MIYABE, HIDEKAZU (JP)；嶋宮步 SHIMAMIYA, AYUMU (JP)；志村

優之 SHIMURA, MASAYUKI (JP)；福島和信 FUKUSHIMA, KAZUNOBU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 1602480A1

JP 2001-075271A

審查人員：黃鼎翰

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

影像形成方法及光硬化性組成物

(57)摘要

本發明在於提供實現高對比性、優異影像安定性及良好硬化物性之影像形成方法與此所使用之光硬化性組成物。

影像形成方法中，藉由在基板上，形成含有光酸產生劑與電子供給性染料之光硬化性組成物之塗膜，並使塗膜以不同波長區域進行多次曝光，使由著色部與未著色部構成之影像對比形成、固定。

777224  
補送文件未修正

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

99年9月16日

公告本

※申請案號：099108501

※申請日：99年03月23日

※IPC分類：G03F 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/06 (2006.01)

影像形成方法及光硬化性組成物

G03F 7/04 (2006.01)

二、中文發明摘要：

G03F 7/08 (2006.01)

本發明在於提供實現高對比性、優異影像安定性及良好硬化物性之影像形成方法與此所使用之光硬化性組成物。

影像形成方法中，藉由在基板上，形成含有光酸產生劑與電子供給性染料之光硬化性組成物之塗膜，並使塗膜以不同波長區域進行多次曝光，使由著色部與未著色部構成之影像對比形成、固定。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於影像形成方法及光硬化性組成物。

### 【先前技術】

一般光微影術法之影像形成方法，因微細加工性優異，作業性佳而適合大量生產，被廣泛用於印刷業界或電子學業界。近年，例如在利用於基材上形成反射率不同的影像，使來自發光元件之反射光以受光元件等讀取之編碼器或位移感測器等 MEMS ( Micro Electro Mechanical Systems ) 領域等亦有所進展。

此般影像形成方法中，由環境負荷降低觀點，以稀鹼水溶液之濕式顯影法，主要用於印刷配線板製造或焊料光阻之形成、進而半導體相關構件之製造等。

然而，例如用於 MEMS 領域時，因需要在晶圓上或鋁配線上圖型化，產生鹼水溶液造成的絕緣劣化、或腐蝕等之問題。因此，不得不利用有機溶劑系之顯影液。

另外，作為此般不使用顯影液而形成對比之技術方面，探討利用光硬化與熱熔融之光熱照相術之乾式影像形成方法。該方法與濕式影像形成之情況相異，無廢棄物之問題，故在環境負荷降低觀點亦被期待。

乾式影像形成方法，例如利用染料之發色的發色型感熱記錄法，且大抵區分為發色性優異的隱色型 ( leuco form ) 感熱記錄法與影像安定性優異的二氮型感熱記錄法

2大類。然而，在此等之方法，有難以兼顧高對比（高發色性）與影像形成後之品質安定性（影像安定性）之問題。

對於此，在隱色型感熱記錄法中，揭示例如將電子接受性化合物與電子供給性染料於含有光硬化性組成物之微膠囊中分離、配置，以使影像安定性提升的手法（例如專利文獻1作參照）。然而，即使使微膠囊內之光硬化性組成物充分硬化，亦無法充分抑制硬化部之發色，而有未著色部稍微著色、對比變差之問題。

又，揭示有層合具酸性基之乙烯基單體與含有光聚合起始劑所成的光聚合性組成物之層與隔離層與電子供給性染料所成的層之手法（例如專利文獻2作參照）。此時，雖變得無未著色部之著色（照相灰霧），但反而有全體發色度稍減低之問題。

對於此，嘗試兼顧未著色部之照相灰霧與低發色度，提案使二成分的一者內包於微膠囊，使另外的成分作為光硬化性組成物之硬化性化合物，或者使另一者的成分同光硬化性組成物一起配置於微膠囊外之手法（例如專利文獻3作參照）。又，提案設置含有內包有電子供給性染料之微膠囊與電子接受性化合物、與含有聚合性乙烯基單體與光聚合起始劑之光硬化性組成物的層之手法（例如專利文獻4作參照）。

雖提案有眾多改善此等影像安定化之手法，但在另一方面卻浮現出發色度降低等之問題。又，此等之手法，因

根本地發色部並未硬化，有無法得到硬化物物性之問題。

如此一來，光熱照相術的影像形成方法中，可用於電子零件等之基板周遭或MEMS感應器等使用環境嚴苛領域之技術尚未確立，目前僅限於感熱記錄紙或防火材等之利用。因此，藉由開發可得到形成對比高的影像且之後影像安定性良好之硬化物性的光硬化性組成物，可期待擴大利用用途。

● [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開昭 52-89915 號公報

[專利文獻 2]特開昭 61-123838 號公報

[專利文獻 3]特開平 3-87827 號公報

[專利文獻 4]特開平 4-211252 號公報

● 【發明內容】

[發明所欲解決課題]

本發明為有鑑於上述先前技術問題點所成者，目的在於提供除可形成對比高的影像外，且可實現優異影像安定性及良好硬化物性的光硬化性組成物。

[解決課題之手段]

根據本發明之一態樣，提供在基板上，形成含有光酸產生劑與電子供給性染料之光硬化性組成物之塗膜，藉由使塗膜在不同波長區域進行多次曝光，而使由著色部與未



著色部構成之影像對比形成、固定之影像形成方法。

藉由此般構成除可形成對比高的影像外，在所形成影像中，可獲得優異影像安定性及良好硬化物性。

又，根據本發明之一態樣，提供具備在基板上，形成含有光酸產生劑與電子供給性染料之光硬化性組成物之塗膜的步驟，與在塗膜的特定區域，照射第1波長區域之活性能量線後，形成由著色部與未著色部構成的影像對比之第1曝光步驟，與於塗膜上，照射與第1波長區域不同波長區域且未著色部不發色的第2波長區域之活性能量線後，使影像對比固定的第2曝光步驟之影像形成方法。

藉由此般構成，可對光硬化性組成物之塗膜，以與發色用曝光波長不同波長，進行抑制發色而使影像固定之曝光，除可形成對比高的影像外，在所形成影像中，可獲得優異影像安定性及良好硬化物性。

又，根據本發明之一態樣，提供於基板上，形成含有光酸產生劑、電子供給性染料、與光硬化性成分之光硬化性組成物的塗膜，藉由照射光酸產生劑的感光波長區域之第1活性能量線於特定區域後，使酸產生，使電子供給性染料發色後，於塗膜形成著色部，並對塗膜照射實質在光酸產生劑的感光波長區域外且為光硬化性成分的感光波長區域之第2活性能量線後，不使塗膜的著色部以外的未著色部實質上發色而將塗膜硬化，形成影像對比之影像形成方法。

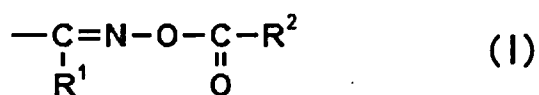
藉由此般構成，可對光硬化性組成物之塗膜，以與發

色用曝光波長不同波長，進行抑制發色而使影像固定之曝光，除可形成對比高的影像外，在所形成影像中，可獲得優異影像安定性及良好硬化物性。

本發明之一態樣的影像形成方法中，以經第1活性能量線之照射，進行前述特定區域之硬化為佳。藉由如此地進行硬化，可得到更良好影像安定性。

又，本發明之一態樣的影像形成方法中，以第1活性能量線之照射後，進行加熱處理為佳。經此般加熱處理，使酸產生劑產生的酸在塗膜內擴散，可促進電子供給性染料之發色，且可得到更高對比的影像。

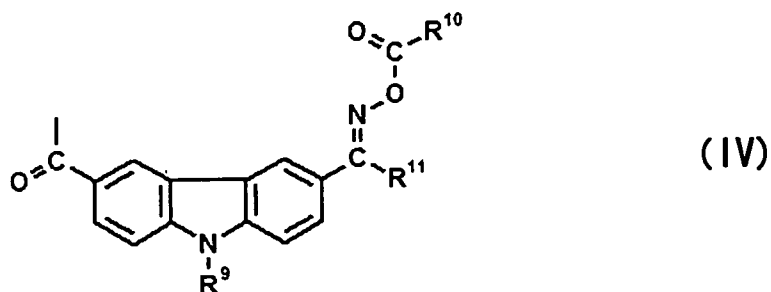
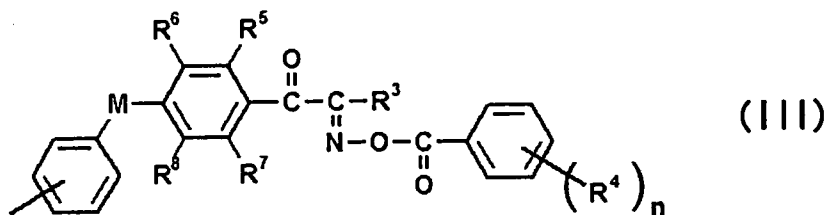
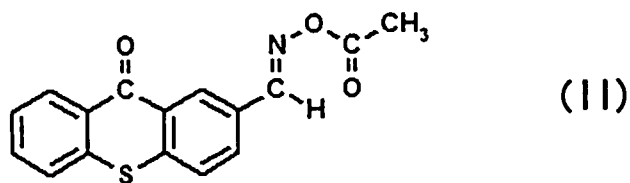
又，本發明之一態樣的影像形成方法中，光硬化性成分以含有下述一般式（I）所表示且在光酸產生劑的感光波長區域外具有感光波長區域之肟酯系光聚合起始劑與含乙烯性不飽和基化合物為佳。



（式中，R<sup>1</sup>為氫原子、碳數1~7之烷基、或苯基，R<sup>2</sup>為碳數1~7之烷基、或苯基）

藉由使用此般光硬化性成分，具有良好光感度，故可得到優異影像安定性及良好硬化物性。

又，本發明之一態樣的影像形成方法中，光硬化性成分以肟酯系光聚合起始劑為下述式（II）所表示、或下述含有一般式（III）或下述一般式（IV）所表示構造為佳。



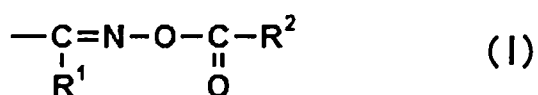
(式中， $R^3$ 、 $R^4$ 各自獨立表示碳數1~12之烷基， $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 各自獨立表示氫原子或碳數1~6之烷基， $M$ 為O、S或NH， $n$ 為0~5之整數， $R^9$ 、 $R^{10}$ 為碳數1~12之烷基， $R^{11}$ 為氫原子、碳數1~20之烷基)

藉由使用式(II)所表示肟酯系光聚合起始劑，可以在可見光源廣用的波長405nm進行曝光。又，藉由使用含一般式(III)、(IV)所表示構造之肟酯系光聚合起始劑，即使少量添加亦具有能充分光硬化之高感度，故可形成抑制因搭配光聚合起始劑造成之著色的高透明性的未著色部。

根據本發明之一態樣，可提供以此等之影像形成方法形成的光硬化影像。藉由此般影像形成方法形成，可獲得

對比高且具有優異影像安定性及良好硬化物性之光硬化影像。

根據本發明之一態樣，提供含有光酸產生劑、電子供給性染料、下述一般式 (I) 所表示之在前述光酸產生劑的感光波長區域外具有感光波長區域之脲酯系光聚合起始劑、含乙烯性不飽和基化合物為其特徵的光硬化性組成物。



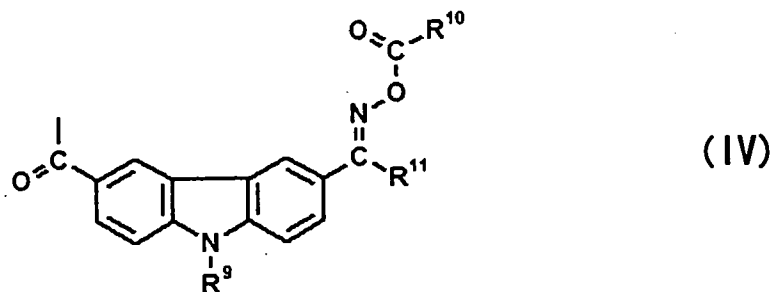
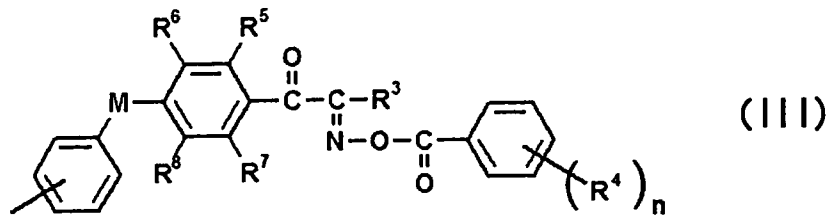
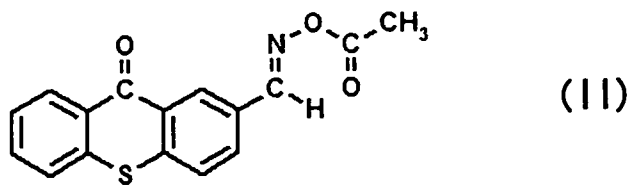
(式中，R<sup>1</sup>為氫原子、碳數1~7之烷基、或苯基，R<sup>2</sup>為碳數1~7之烷基、或苯基)

藉由此般構成，可對光硬化性組成物之塗膜，以與發色用曝光波長不同波長，進行抑制發色而使影像固定用之曝光，除可形成對比高的影像外，在所形成影像中，可獲得優異影像安定性及良好硬化物性。

本發明之一態樣的光硬化性組成物中，脲酯系光聚合起始劑以進而在前述光酸產生劑的感光波長區域亦具有感光波長區域為佳。

藉由此般構成，在進行發色用之曝光時，可進行發色領域之硬化。

又，本發明之一態樣的光硬化性組成物中，脲酯系光聚合起始劑以具有下述式 (II) 所表示、或下述一般式 (III) 或下述一般式 (IV) 所表示構造為佳。



(式中， $R^3$ 、 $R^4$ 各自獨立表示碳數1~12之烷基， $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 各自獨立表示氫原子或碳數1~6之烷基， $M$ 為O、S或NH， $n$ 為0~5之整數， $R^9$ 、 $R^{10}$ 為碳數1~12之烷基， $R^{11}$ 為氫原子、碳數1~20之烷基)

藉由使用式(II)所表示脲酯系光聚合起始劑，在可見光源廣用的波長405nm進行曝光，可充分使影像固定。

又，藉由使用含一般式(III)、(IV)所表示構造之脲酯系光聚合起始劑，即使少量添加亦具有能充分光硬化之高感度，故可抑制搭配光聚合起始劑造成的著色，充分利用樹脂的透明性。

又，根據本發明之一態樣，提供以形成此般光硬化性組成物之塗膜，並藉由照射光酸產生劑的感光波長區域之

第1活性能量線於特定區域後，使酸產生，使電子供給性染料發色後，於塗膜形成著色部，對塗膜照射實質在光酸產生劑的感光波長區域外且為光硬化性成分的感光波長區域之第2活性能量線，不使塗膜的著色部以外的未著色部實質上發色而將塗膜硬化得到者為其特徵之硬化物。

此般硬化物中，除具有良好對比外可得到良好硬化物性。又，使用式(II)所表示肟酯系光聚合起始劑而得之硬化物中，可在可見光源廣用的波長405nm下進行曝光，可簡易地獲得良好硬化物性。又，使用含一般式(III)、(IV)所表示構造的肟酯系光聚合起始劑而得之硬化物中，即使少量添加亦具有能充分光硬化之高感度，故可具有抑制搭配之光聚合起始劑造成的著色之高透明性的未著色部。

#### [發明效果]

根據本發明之一態樣的光硬化性組成物及影像形成方法。除可形成對比高的影像，在形成的影像中，變得可得到優異影像安定性及良好硬化物性。

#### [實施發明之最佳形態]

本發明者們為了解決上述課題，努力研究結果，發現藉由在基板上，形成含有光酸產生劑與電子供給性染料之光硬化性組成物之塗膜，藉由使塗膜在不同波長區域進行多次曝光，而使由著色部與未著色部構成之影像對比形成

劣化、腐蝕之基板。

接著，將含有光酸產生劑與電子供給性染料之光硬化性組成物以習知方法，例如網版印刷法、淋塗法、噴塗法、輥塗佈法、旋轉塗佈法等之方法進行塗佈，在60~80℃左右之溫度進行15~60分鐘左右加熱而形成塗膜。又，光硬化性組成物之詳細如後述。

接著，藉由使形成的塗膜在不同波長區域進行多次曝光，而使由著色部與未著色部構成之影像對比形成、固定。此時，首先於形成之塗膜上，照射光酸產生劑的感光波長區域之活性能量線，於形成在基板等之塗膜上，形成由著色部與未著色部所成的影像對比（第1曝光步驟）。在此步驟，光酸產生劑及電子供給性染料進行反應。

亦即第1曝光步驟中，藉由光酸產生劑的感光波長區域之活性能量線之照射，光酸產生劑產生酸。接著，產生的酸與電子供給性染料在塗膜內接觸，產生平衡反應，而使電子供給性染料發色，形成著色部。

較佳為令照射活性能量線之波長為光硬化性組成物所含之光聚合起始劑、含乙烯性不飽和基化合物等之光硬化性成分的感光波長區域。藉由照射此般波長之活性能量線，光酸產生劑及電子供給性染料與光聚合起始劑、含乙烯性不飽和基化合物進行反應。接著，例如藉由光聚合起始劑產生自由基，而含乙烯性不飽和基化合物進行光聚合、進行硬化。如此一來，著色部之形成同時進行著色部之第一階段硬化。

在此所用的活性能量線之波長必須為光酸產生劑的感光波長區域。

具體上，可使用例如紫外光區之*i*線等之單一波長光或在紫外光區、可見光區、近紅外光區具有廣分光分佈（複數發光譜）之活性能量線，而並未特別限制。接著，作為該光源，可適當利用習知低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙氣燈泡、金屬鹵化物燈等。

第1曝光步驟中，若優先光聚合，則在發色度上有變得不足之情形，且優先發色度則有光交聯度降低，硬化物性降低之情形。一般光酸產生劑與光聚合起始劑相異，已知不受氧阻礙，具有即使在氧環境下曝光亦安定而可供給酸之優點。因此，此處的曝光方法，因應用途，可適宜地選擇真空密著曝光、近接式曝光、直接成像等。

在第1曝光步驟後，使光酸產生劑產生的酸在塗膜內擴散，為更促進電子供給性染料之發色，亦可進行曝光後加熱處理（Post Exposure Bake：PEB）。曝光後加熱處理可使用習知方法、條件。

如此一來，形成由著色部與未著色部所成的影像對比後，照射為光酸產生劑的感光波長區域外且為光聚合起始劑等之光硬化性成分的感光波長區域之活性能量線，進行未著色部之硬化及著色部之再硬化（第二階段硬化）（第2曝光步驟）。在此步驟，光聚合起始劑、含乙烯性不飽和基化合物等之光硬化性成分進行反應。亦即、第2曝光步驟中，例如藉由光聚合起始劑產生自由基後，進行含乙



烯性不飽和基化合物之光聚合，使塗膜硬化而將影像對比固定。

如此一來，藉由抑制電子供給性染料之發色反應使全面光硬化，固定在第1曝光步驟形成之著色部與未著色部所成的影像對比，而形成具有特定圖型之影像。

在此所用的活性能量線之波長為光酸產生劑的感光波長區域外且為光聚合起始劑等之光硬化性成分的感光波長區域即可。但，為了防止在第二曝光步驟未著色部之照相灰霧，以遠離光酸產生劑的感光波長區域為佳。

具體波長因選擇之光酸產生劑而異，除h線、g線之外，亦可利用例如由488nm、512nm、635nm、670nm等各種雷射射出之雷射光、或使此等之出射光以二次諧波元件轉換為半波長者。例如利用後述肟酯系光聚合起始劑為光聚合起始劑時，肟酯系光聚合起始劑可利用具有吸收、活性波長的h線（405nm）。接著，光源可適宜地選擇使用習知低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氬氣燈泡、金屬鹵化物燈、雷射等。

此般影像形成方法為可形成對比高的影像且實現優異影像安定性與良好硬化物性者即可，不被此般方法所限定，例如「第1曝光步驟」與「第2曝光步驟」亦可對調。

此般影像形成方法中，較宜使用之光硬化性組成物在以下詳細說明。

本實施形態之光硬化性組成物之光酸產生劑對電子供給性染料為具顯色效果之電子接受性化合物，因電子活性

能量線之照射產生酸，使後述電子供給性染料發色用。

此般光酸產生劑，例如重氮鎘鹽、碘鎘鹽、溴鎘鹽、氯鎘鹽、銻鹽、硒鎘鹽、吡喃鎘鹽、噻吡啶鎘鹽、吡啶鎘鹽等之鎘鹽；三（三鹵代甲基）-s-三嗪（例如2,4,6-三（三氯甲基）-s-三嗪）、2-[2-（5-甲基呋喃-2-基）乙烯基]-4,6-雙（三氯甲基）-s-三嗪、2-[2-（呋喃-2-基）乙烯基]-4,6-雙（三氯甲基）-s-三嗪、2-（4-甲氧基苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三嗪、2-甲基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三嗪等之鹵素化化合物；磺酸之2-硝基苄基酯；亞胺基磺酸酯；1-氧代-2-二氮萘醌-4-磺酸酯衍生物；N-羥基醯亞胺=磺酸酯；三（甲烷磺醯基氧基）苯衍生物；雙磺醯基二氮甲烷類；磺醯基羰基烷烴類；磺醯基羰基二氮甲烷類；二磺化合物；鐵丙二烯錯合物等。

此等之光酸產生劑可單獨或2種類以上組合使用。

此般光酸產生劑的搭配量，相對於組成物之固形分100質量份，以5~40質量份為佳。比5質量份少則發色變得不足。又，比40質量份多則影像形成後之影像安定性變差。較佳為10~30質量份。

本實施形態之光硬化性組成物之電子供給性染料用於上述光酸產生劑產生的酸造成發色、形成圖型用。

此般化合物，例如3,3-雙（p-二甲基胺基苯基）-6-甲基胺基鄰苯二甲內酯、3,3-雙（p-二甲基胺基苯基）鄰苯二甲內酯、3-（p-二甲基胺基苯基）-3-（1,2-二甲基吡啶-3-基）鄰苯二甲內酯等之三烯丙基甲烷系化合物、4,4'-

雙-二甲基胺基二苯甲基苄基醚、N-鹵代苯基-隱色金黃素、N-2,4,5-三氯苯基隱色金黃素等之二苯基甲烷系化合物、7-二甲基胺基-3-氯螢光黃母體、7-二甲基胺基-3-氯-2-甲基螢光黃母體、2-苯基胺基-3-甲基-6-(N-乙基-N-p-甲基胺基)螢光黃母體等之螢光黃母體(fluoran)系化合物、苯甲醯基隱色甲基藍、p-硝基苄基隱色甲基藍等之噻嗪系化合物、3-甲基-螺-二萘並吡喃、3-乙基-螺-二萘並吡喃、3-丙基-螺-二萘並吡喃、3-丙基-螺-二苯並吡喃等之螺系化合物等。

此等之電子供給性染料可單獨或亦可因應必要併用2種類以上者。又，作為提升影像安定性的習知手段，亦可將電子供給性染料膠囊化後使用。又，於此等之染料可添加提升發色性用的四溴化碳般光氧化劑或防止暗發色之羥基喹啉般添加劑。

此般電子供給性染料之搭配量，相對於光硬化性組成物之固形分100質量份，以3~20質量份為佳。比3質量份少時，發色變得不足。又，比20質量份多時，無法期望有更優異效果。較佳為8~15質量份。

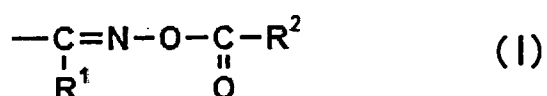
本實施形態之光硬化性組成物之光硬化性成分，可例舉如光聚合起始劑、含乙烯性不飽和基化合物等。

光聚合起始劑，用於活性能量線之照射產生自由基，使後述含乙烯性不飽和基化合物等聚合。接著，此般光聚合起始劑在光酸產生劑的感光波長區域外必須有感光波長區域。亦即，必須有僅光聚合起始劑有的感光波長區域存

在。除光聚合起始劑與光酸產生劑之感光波長區域重疊的波長區域外，必須有僅光聚合起始劑有的感光波長區域存在。

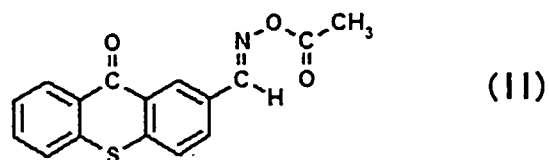
上述光酸產生劑在 400nm 以下，尤其在紫外光區感光者多。爲了不使此般光酸產生劑感光而產生自由基，光聚合起始劑之中更以亦在光酸產生劑的感光波長區域以外具有吸收·活性者爲佳。又，爲了抑制搭配光聚合起始劑造成的著色，利用樹脂之透明性，亦以使用少量添加可得到足夠光硬化之高感度光聚合起始劑爲佳。

此般光聚合起始劑，以脞酯系光聚合起始劑較宜使用。例如下述一般式 (I) 所表示脞酯系光聚合起始劑，在光酸產生劑的感光波長區域以外亦具有感光波長區域，具特別高光感度者。



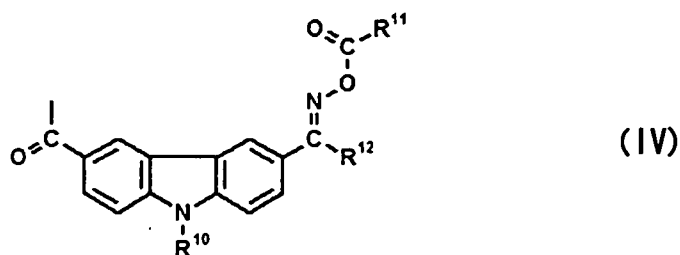
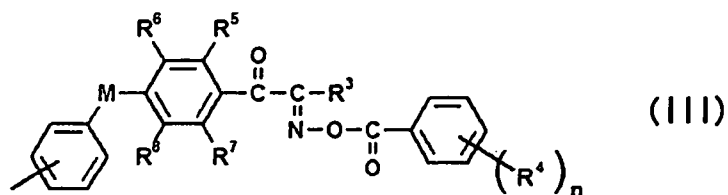
(式中，R<sup>1</sup>爲氫原子、碳數 1~7 之烷基、或苯基，R<sup>2</sup>爲碳數 1~7 之烷基、或苯基)

此般脞酯系光聚合起始劑，因在可見光源廣用的 405nm 具有良好感度，以下述式 (II) 所表示 2-(乙醯基氧基亞胺基甲基) 硫黃嘌呤-9-酮爲佳。



又，脞酯系光聚合起始劑，以具有一般式 (III)、一

般式 (IV) 所表示構造為佳。



(式中， $R^3$ 、 $R^4$ 各自獨立表示碳數1~12之烷基， $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 各自獨立表示氫原子或碳數1~6之烷基， $M$ 為O、S或NH， $n$ 為0~5之整數， $R^9$ 、 $R^{10}$ 為碳數1~12之烷基， $R^{11}$ 為氫原子、碳數1~20之烷基)

此般肟酯系光聚合起始劑之中，更以式 (II) 所表示 2-(乙醯基氧基亞胺基甲基) 硫黃嘌呤-9-酮特別佳。市售品，可舉例如 CGI-325、IRGACURE (登錄商標) OXE01、IRGACURE OXE02 (皆 Ciba Specialty Chemicals 公司製)、N-1919 (ADEKA 公司製) 等。

此般肟酯系光聚合起始劑可單獨或2種類以上組合使用。

此般肟酯系光聚合起始劑，相對於後述含乙烯性不飽和基化合物之固形分100質量份，以0.05~10質量份為佳。比0.05質量份少時，光硬化變得不足、影像固定變差。又，比10質量份多時無法期望有更優異效果。較佳為0.5~5質量份。

又，肪酯系光聚合起始劑以外的光聚合起始劑，可舉例如二苯甲酮系、乙醯苯系、胺基乙醯苯系、安息香醚系、苄基縮酮系、肪醚系、二茂鈦系等之習知自由基光聚合起始劑。因合併使用的光酸產生劑而異，以使用可見光區於長波長區域具吸收、活性，且有高感光性之光聚合起始劑特別佳。此等之光聚合起始劑可單獨或2種以上組合使用。

又，可將感光波長區域任意設定的起始系，亦可利用例如組合香豆素、花青、方酸等之色素與自由基產生劑的習知2分子複合起始系。已知例如作為自由基產生劑的咪唑二聚物與作為色素之吡啶色素或三嗪系色素之組合、作為自由基產生劑的N-苯基甘胺酸與作為色素之香豆素酮系之組合、作為自由基產生劑的碘鎘鹽與各種色素之組合、作為自由基產生劑的三嗪系化合物與作為色素之芳香族酮衍生物之組合等。又，花青、若丹明、番紅花素等色素之烷基硼酸鹽亦為有效的可見光起始劑，在本實施形態亦可利用此等習知光聚合起始劑系。

又，含乙烯性不飽和基化合物可用於以活性能量線之照射由光聚合起始劑產生自由基而光聚合、使影像固定。

此般含乙烯性不飽和基化合物，例如乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等之二醇之二丙烯酸酯類；己二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三-羥基乙基異氰脲酸酯等之多價醇或此等之乙烯氧化物加成物或丙烯酸氧化物加成物等之多價丙烯酸酯類；苯氧基丙烯酸

酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、及此等之酚類之乙烯氧化物加成物或丙烯酸氧化物加成物等之多價丙烯酸酯類；甘油二縮水甘油基醚、甘油三縮水甘油基醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚、三縮水甘油基異氰脲酸酯等之縮水甘油基醚之多價丙烯酸酯類；三聚氰胺丙烯酸酯及／或對應此等丙烯酸酯的各甲基丙烯酸酯類等。

進一步，可舉例如甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等之多官能環氧樹脂與丙烯酸反應之環氧基丙烯酸酯樹脂或進而該環氧基丙烯酸酯樹脂之羥基與季戊四醇三丙烯酸酯等之羥基丙烯酸酯與異佛爾酮二異氰酸酯等之二異氰酸酯之 half urathane 化合物進行反應的環氧基胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化合物等。此般環氧基丙烯酸酯系樹脂可不降低指觸乾燥性，且提升光硬化性。

此等含乙烯性不飽和基化合物可 1 種或 2 種以上任意組合。

此般含乙烯性不飽和基化合物之搭配量，相對於光硬化性組成物之固形分 100 質量份，以 50～95 質量份為佳。比 50 質量份少時，影像的固定變差。又，比 95 質量份多時，發色度降低。較佳為 60～90 質量份。

此般光硬化性組成物中，以黏度調整為目的，可因應必要添加有機溶劑。此般有機溶劑，可使用如甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴類；溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基

醚、二丙二醇二乙基醚、三丙二醇單甲基醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丁基溶纖劑乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、碳酸丙烯酯等之酯類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴類；石油醚、石腦油、溶煤石油精等之石油系溶劑等之習知有機溶劑。此等之有機溶劑，可單獨或二種類以上組合使用。

又，在光硬化性組成物中可因應必要，含有種種添加劑，例如二氧化矽、氧化鋁、滑石、碳酸鈣、硫酸鋇等之無機填料或丙烯小珠或胺基甲酸乙酯小珠等之有機填料等之充填劑、偶合劑、消泡劑、塗平劑等之添加劑等。

如此一來，經本實施形態之影像形成方法，進而藉由使用適合此影像形成方法的光硬化性組成物，除可形成習知影像形成方法所無法形成的高對比的影像，且可獲得優異影像安定性與良好硬化物性。

因此，不僅習知感熱記錄紙或防火材，例如亦可廣泛利用在使用環境嚴苛的電子基板或顯示器相關領域之印記用途或遮光用途。進一步，在濕式影像形成方法無法對應腐蝕問題之鋁配線上亦可形成對比，而可展開於受光元件或位移感測器等、MEMS領域之應用。

## 【實施方式】

### [實施例]

以下用實施例及比較例將本發明明具體說明，但本發明



不限於下述實施例。又，以下「份」及「%」若不特別限定時，全部係質量基準。

首先，使用以下之合成例調製樹脂清漆。

於具備攪拌機、溫度計、迴流冷卻管、滴下漏斗及氮導入管的2公升可分離燒杯中，置入甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之EPICLON（登錄商標）N-680（DIC公司製、環氧當量=215g/當量）107.5份，加入卡必醇乙酸酯108份、出光石油化學製之Ipzole（登錄商標）#150 108份，進行加熱溶解而得到樹脂溶液。

於此樹脂溶液中加入作為聚合禁止劑之對苯二酚0.05份與作為反應觸媒之三苯基膦1.0份。將該混合物於85~95℃加熱，並緩緩滴下丙烯酸36份，進行24小時反應。於得到的環氧基丙烯酸酯中緩緩滴下予先使異佛爾酮二異氰酸酯與季戊四醇三丙烯酸酯以1:1莫耳反應之half urathane 257.5份，並在60~70℃進行4小時反應，而調製樹脂清漆。

如表1所示，使包含得到的樹脂清漆之種種成分以各比例（質量份）進行搭配，並以攪拌機進行予備混合後，以3滾輪研磨機進行混練，而得到光硬化性組成物1-1~3、2-1~4。

[表 1]

		組成物			
		1	2	3	4
光酸產生劑 <sup>*1</sup>		30.0	30.0	30.0	30.0
電子供給性染料 <sup>*2</sup>		20.0	20.0	20.0	20.0
光聚合起始劑1	*3	—	—	—	—
	*4	—	—	—	—
	*5	2.0	—	—	—
	*6	—	2.0	—	—
	*7	—	—	2.0	—
	*8	—	—	—	2.0
丙烯酸酯樹脂清漆 <sup>*9</sup>		—	—	—	—
樹脂清漆		154.0	154.0	154.0	154.0
多官能丙烯酸酯 <sup>*10</sup>		50.0	50.0	50.0	50.0
調平劑 <sup>*11</sup>		1.0	1.0	1.0	1.0
矽酮系消泡劑 <sup>*12</sup>		1.0	1.0	1.0	1.0
總量		258.0	258.0	258.0	258.0

註：

\* 1：ADEKA（登錄商標）傲普拖碼 SP-152（ADEKA公司製）

\* 2：S-205（山田化學工業公司製）

\* 3：Lucirin（登錄商標）TPO（BASF日本股份公司製）

\* 4：IRGACURE（登錄商標）784（Ciba Specialty Chemicals公司製）

\* 5：CGI 325（Ciba Specialty Chemicals公司製）

\* 6：IRGACURE OXE-02（Ciba Specialty Chemicals公司製）

\* 7：IRGACURE OXE-01（Ciba Specialty Chemicals公司製）

\* 8：IRGACURE 907（Ciba Specialty Chemicals公司製）

\* 9：優尼鐵克（登錄商標）R-100（固形分65%）（DIC股份公司製）

\* 10：聶而馬（登錄商標）DA-600（三洋化成工業公司製）

\* 11：BYK（登錄商標）-361N（BYK・日本公司製）

\* 12：KS-66（信越矽酮公司製）

試驗基板之製作：

將表 1 所示之組成物例 1~4 之光硬化性組成物分別銅箔基板拋光研磨後，以網版印刷法進行全面印刷，藉由 80℃×30 分乾燥，在基板上形成無色透明塗膜，得到實施例 1~3、比較例 1~4 及參考例之試驗基板。

關於得到的試驗基板，各自以表 2 條件進行曝光。又，各曝光步驟如以下的條件。

第 1 曝光步驟：

透過負遮罩使用金屬鹵化物燈，在全光波長領域以  $1000\text{J}/\text{cm}^2$  進行光照射。之後，在 80℃ 進行 10 分鐘 PEB 處理。

第 2 曝光步驟：

對經第 1 曝光步驟的試驗基板，使用振動在光酸產生劑的感光波長區域外且為肪酯系光聚合起始劑之感光波長區域的 405nm 波長之直描曝光機（PENTAX 公司製 DI- $\mu$ ），使試驗基板上之塗膜全體以  $300\text{J}/\text{cm}^2$  進行光照射。

關於此般實施例 1~3、比較例 1~4 及參考例之試驗基板，如以下所示進行塗膜特性之評估。

對比評估：

關於實施例 1~3、比較例 1~4、參考例之試驗基板，使塗膜的發色以目視確認。評估基準如下。

有發色...可見到曝光後之發色

無發色...曝光前後無色彩變化

黏性評估：

對實施例 1~3、比較例 1~4 及參考例之試驗基板，依曝光前、第 1 曝光處理後及第 2 曝光處理後之黏性，進行塗膜（曝光部、未曝光部）之評估。評價基準如下。

○···指蝕時塗膜表面完全無指跡

x···指蝕時塗膜表面殘留指跡

耐溶劑性評估：

關於實施例 1~3、比較例 1~4 及參考例之試驗基板，爲了確認曝光處理後之塗膜（硬化物）之硬化性，著色部・未著色部中各自使用丙二醇單甲基醚乙酸酯（PMA），進行摩擦試驗 10 次，將塗膜的溶解・剝離以目視確認。評估基準如下。

○···PMA 摩擦後，無塗膜的溶解・剝離

△···PMA 摩擦後，於塗膜表面有混濁部

x···PMA 摩擦後，有塗膜的溶解・剝離

影像安定性（耐候性）評估：

關於實施例 1~3、比較例 1~4 及參考例之試驗基板，曝光處理後之塗膜（硬化物），於螢光燈下 1 週放置，以目視評估確認照相灰霧。評估基準如下。

○···即使經一週放置，未見到未著色部之照相灰霧，維持對比狀態

x···經一週放置，可見未著色部之照相灰霧，而無法維持對比之狀態

[表 2]

		實施例	實施例	實施例	比較例	比較例	比較例	比較例	參考例
		1	2	3	1	2	3	4	
組成物		2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-4
曝光前	黏性	×	×	×	×	×	×	×	×
第1曝光 步驟評估	曝光(mJ/cm <sup>2</sup> )	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	曝光部發色	有	有	有	有	有	有	有	有
	黏性(著色部)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐溶劑性(著色部)	○	○	○	○	○	○	○	○
第2曝光 步驟評估	曝光(mJ/cm <sup>2</sup> )	300	300	300	—	—	—	—	300
	曝光部發色	無	無	無	因未曝光而無發色				無
	黏性(未著色部)	○	○	○	×	×	×	×	×
	耐溶劑性(未著色部)	○	△	△	×	×	×	×	×
曝光後(經時)	影像安定性	○	○	○	×	×	×	×	×

表 2 所示般，使用組成物中光酸產生劑的感光波長區域外具有感光域之光聚合起始劑，進行 2 階段的曝光之實施例 1~3 中，可兼顧高對比化與優異影像安定性。

另外，進行習知 1 階段的曝光的比較例 1~4 中，雖無法形成對比，但因未著色部未硬化，同樣地維持對比變得困難，無法獲得足夠影像安定性（耐候性）。又，使用組成物中光酸產生劑的感光波長區域外無感光波長區域的光聚合起始劑之參考例中，變得難以維持對比，無法獲得足夠影像安定性（耐候性）。

空白頁

## 七、申請專利範圍：

1. 一種電子零件的影像形成方法，其特徵係對於包含鎧鹽的光酸產生劑與熒系化合物的電子供給性染料與光聚合起始劑與含乙烯性不飽和基化合物之光硬化性組成物的塗膜，藉由光酸產生劑感光而於產生酸之 400nm 以下的紫外區域曝光並同時進行發色及光交聯，進行著色部的形成與固定之第 1 曝光步驟，與前述光酸產生劑不感光之超過 400nm 的波長區域曝光而僅進行光交聯，硬化含著色部及未著色部的塗膜全體之第 2 曝光步驟，未使用顯影劑，而分別進行由著色部與未著色部所構成之影像對比的形成與固定。

2. 如請求項 1 之影像形成方法，其中，進而包含環氧丙烯酸系樹脂。

3. 如請求項 1 或 2 之影像形成方法，其中，前述光酸產生劑作用為電子供給性染料的顯色劑。

4. 如請求項 1 或 2 之影像形成方法，其中，前述光酸產生劑不感光之超過 400nm 的波長區域之曝光係以 405nm、436nm、488nm 及 512nm 之任一者進行。

5. 一種光硬化影像，其特徵為由請求項 1 或 2 之影像形成方法所形成。

6. 一種光硬化性組成物，其係使用於如請求項 1 或 2 之影像形成方法的組成物，其特徵為包含鎧鹽的光酸產生劑與熒系化合物的電子供給性染料與光聚合起始劑與含乙烯性不飽和基化合物。

7. 如請求項 6 之光硬化性組成物，其中，前述光酸產生劑作用為電子供給性染料的顯色劑。

8. 如請求項 7 之光硬化性組成物，其中，前述光聚合起始劑係於即使前述光酸產生劑不感光的波長區域亦可感光者。