



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118525024 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 20

(21) 申请号 202380016684.1

(22) 申请日 2023.01.12

(30) 优先权数据

2022-005491 2022.01.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/000591 2023.01.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/140170 JA 2023.07.27

(71) 申请人 国立大学法人东海国立大学机构

地址 日本

申请人 日产化学株式会社

(72) 发明人 山口茂弘 多喜正泰 汤川昇志郎

神山利彦 吉成聪士

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int. Cl.

C07D 495/04 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/45 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书37页

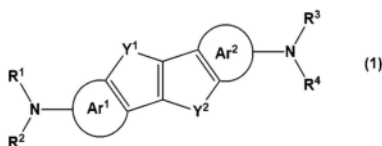
(54) 发明名称

稠环噻吩化合物和包含其的波长转换膜形成用组合物

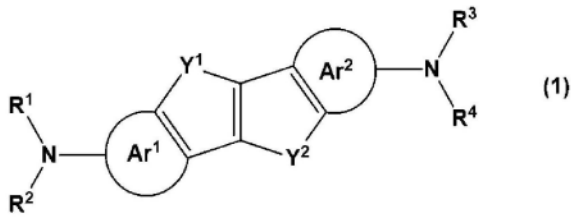
(57) 摘要

作为适合作为波长转换膜用的荧光体的新型的稠环噻吩化合物,提供由式(1)表示的稠环噻吩化合物。(Ar¹和Ar²各自独立地为可具有取代基的芳环或可具有取代基的杂芳环,R¹~R⁴各自独立地为氢原子、可具有取代基的烷基等,R¹~R⁴的全部不同时为氢原子,R¹和R²可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R¹和R²的任一者或两者可与Ar¹键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴的任一者或两者可与Ar²键合以与邻接的氮原子一起形成环,Y¹和Y²的一者为-SO₂-,另一者为-S-或-SO₂-。)

CN 118525024 A



1. 稠环噻吩化合物,其由下述式(1)表示:
[化1]



式中,Ar¹和Ar²各自独立地为可具有取代基的芳环或可具有取代基的杂芳环,R¹~R⁴各自独立地为氢原子、可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂芳基,R¹~R⁴的全部不同时为氢原子,R¹和R²可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R¹和R²的任一者或两者可与Ar¹键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴的任一者或两者可与Ar²键合以与邻接的氮原子一起形成环,Y¹和Y²的一者为-SO₂-,另一者为-S-或-SO₂-。

2. 根据权利要求1所述的稠环噻吩化合物,其中,所述Y¹和Y²的一者为-SO₂-,另一者为-S-。
3. 根据权利要求1所述的稠环噻吩化合物,其中,所述Ar¹和Ar²为可具有取代基的芳环或可具有取代基的杂芳环。
4. 根据权利要求1所述的稠环噻吩化合物,其中,所述R¹~R⁴为可具有取代基的芳基。
5. 波长转换膜形成用组合物,其含有:(A)由根据权利要求1~4中任一项所述的稠环噻吩化合物构成的荧光体、和(B)粘结剂。
6. 根据权利要求5所述的波长转换膜形成用组合物,其还含有(C)光散射粒子。
7. 根据权利要求6所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(C)光散射粒子为氧化钛粒子。
8. 根据权利要求5所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)粘结剂包含树脂。
9. 根据权利要求5所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)粘结剂包含聚合性单体和光聚合引发剂。
10. 根据权利要求5所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)粘结剂包含碱性树脂、聚合性单体和光聚合引发剂。
11. 根据权利要求5所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(A)荧光体的含量为固体成分中的0.1质量%以上。
12. 根据权利要求6所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(C)光散射粒子的含量为固体成分中的1质量%以上。
13. 根据权利要求5所述的波长转换膜形成用组合物,其中,由所述组合物形成的膜的雾度值为18%以上。

稠环噻吩化合物和包含其的波长转换膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及稠环噻吩化合物和包含其的波长转换膜形成用组合物。

背景技术

[0002] 微型LED显示器由于可实现高对比度、高亮度,而且大画面化、透明显示器等应用的范围广,因此期待作为液晶显示器、有机EL显示器之后的新一代显示器。

[0003] 在微型LED显示器中,通常对各像素配置微小LED芯片。

[0004] 作为该LED芯片的配置的方式,有安装三色的LED的RGB-LED方式,但在该方式中,LED的发光控制的复杂、红色LED的性能低成为课题,能够解决该课题的波长转换方式受到关注。

[0005] 在波长转换方式中,只使用蓝色LED芯片,利用波长转换材料将红色、绿色的光取出,因此具有只使用蓝色LED芯片就能够制作三原色的优点。

[0006] 作为波长转换材料,以往提出了使用有机物的发光材料的技术,例如公开了使用吡啶-邻苯二甲酰亚胺缩合物的方案(专利文献1等)、使用香豆素衍生物的方案(专利文献2等)、使用茈萸衍生物的方案(专利文献3等)、使用罗丹明衍生物的方案(专利文献4)、使用吡咯甲川(Pyromethene)衍生物的方案(专利文献5,6等)。

[0007] 对于这些波长转换材料,一般要求良好的波长转换效率、色纯度和耐光性等特性。

[0008] 在这方面,例如,在专利文献7中,公开了包含特定的含有甲基丙烯酸系聚合物的粘结剂树脂、特定的荧光色素和可光聚合的丙烯酸酯的组合物成为高性能、耐光性良好的红色转换材料。

[0009] 另外,为了防止有机发光材料的劣化、提高耐久性,也公开了添加光稳定化剂的技术(专利文献8等)。

[0010] 进而,已知通过在波长转换材料中添加微粒,从而由于颜色转换层内的光的散射,光路长增大,蓝色光吸收率提高,同时通过使在界面反射的光再次散射,从而发光效率提高(专利文献9、10等)。

[0011] 但是,随着近年来的显示器技术的发展,对于波长转换膜形成用组合物,从显示器的性能提高的观点出发,要求波长转换材料的波长转换效率、耐久性的进一步改进。

[0012] 另外,在专利文献11中,公开了稠环噻吩化合物,其为细胞内脂肪滴的染色用的荧光色素,具有特定的结构。该稠环噻吩化合物由于耐光性优异,在可见光区域具有吸收极大波长和荧光极大波长,因此期待在波长转换材料中的利用,在转换效率上有进一步改进的余地。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2002-348568号公报

[0016] 专利文献2:日本特开2007-273440号公报

[0017] 专利文献3:日本特开2002-317175号公报

- [0018] 专利文献4:日本特开2001-164245号公报
 [0019] 专利文献5:日本特开2011-241160号公报
 [0020] 专利文献6:日本特开2014-136771号公报
 [0021] 专利文献7:日本特开2006-89724号公报
 [0022] 专利文献8:日本特开2011-149028号公报
 [0023] 专利文献9:国际公开第2020/189678号
 [0024] 专利文献10:国际公开第2019/181698号
 [0025] 专利文献11:日本特开2018-145422号公报

发明内容

[0026] 发明要解决的课题

[0027] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供适合作为波长转换膜用的荧光体的新型的稠环噻吩化合物、以及包含该稠环噻吩化合物、形成波长转换效率和耐久性优异的波长转换膜的波长转换膜形成用组合物。

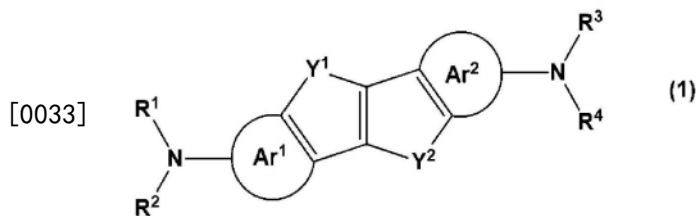
[0028] 用于解决课题的手段

[0029] 本发明人为了解决上述课题而反复深入研究,结果发现:在含有荧光体和粘结剂的波长转换膜形成用组合物中,通过含有新型的稠环噻吩化合物作为上述荧光体,从而可解决上述课题,完成了本发明。

[0030] 即,本发明提供以下的稠环噻吩化合物和包含其的波长转换膜形成用组合物。

[0031] 1.稠环噻吩化合物,其由下述式(1)表示:

[0032] [化1]



[0034] 式中,Ar¹和Ar²各自独立地为可具有取代基的芳环或可具有取代基的杂芳环,R¹~R⁴各自独立地为氢原子、可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂芳基,R¹~R⁴的全部不同时为氢原子,R¹和R²可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R¹和R²的任一者或两者可与Ar¹键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴的任一者或两者可与Ar²键合以与邻接的氮原子一起形成环,Y¹和Y²的一者为-SO₂-,另一者为-S-或-SO₂-。

[0035] 2.根据1所述的稠环噻吩化合物,其中,所述Y¹和Y²的一者为-SO₂-,另一者为-S-。

[0036] 3.根据1或2所述的稠环噻吩化合物,其中,所述Ar¹和Ar²为可具有取代基的芳环或可具有取代基的杂芳环。

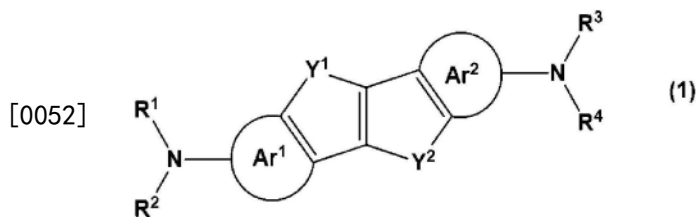
[0037] 4.根据1~3中任一项所述的稠环噻吩化合物,其中,所述R¹~R⁴为可具有取代基的芳基。

[0038] 5.波长转换膜形成用组合物,其含有:(A)由根据上述1~4中任一项所述的稠环噻吩化合物构成的荧光体、和(B)粘结剂。

- [0039] 6. 根据5所述的波长转换膜形成用组合物,其还含有(C)光散射粒子。
- [0040] 7. 根据6所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(C)光散射粒子为氧化钛粒子。
- [0041] 8. 根据5~7中任一项所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)粘结剂包含树脂。
- [0042] 9. 根据5~7中任一项所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)粘结剂包含聚合性单体和光聚合引发剂。
- [0043] 10. 根据5~7中任一项所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)粘结剂包含碱溶性树脂、聚合性单体和光聚合引发剂。
- [0044] 11. 根据5~10中任一项所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(A)荧光体的含量为固体成分中的0.1质量%以上。
- [0045] 12. 根据6~11中任一项所述的波长转换膜形成用组合物,其中,所述(C)光散射粒子的含量为固体成分中的1质量%以上。
- [0046] 13. 根据5~12中任一项所述的波长转换膜形成用组合物,其中,由所述组合物形成的膜的雾度值为18%以上。
- [0047] 发明的效果
- [0048] 根据本发明,能够提供适合作为波长转换膜用的荧光体的新型的稠环噻吩化合物,通过使用该稠环噻吩化合物,能够提供形成波长转换效率和耐久性优异的波长转换膜的波长转换膜形成用组合物。

具体实施方式

- [0049] 以下对本发明更详细地说明。
- [0050] 本发明的稠环噻吩化合物为由下述式(1)表示的稠环噻吩化合物。
- [0051] [化2]



- [0053] 式中,Ar¹和Ar²各自独立地为可具有取代基的芳环或可具有取代基的杂芳环,R¹~R⁴各自独立地为氢原子、可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂芳基,R¹~R⁴的全部不同时为氢原子,R¹和R²可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环,R¹和R²的任一者或两者可与Ar¹键合以与邻接的氮原子一起形成环,R³和R⁴的任一者或两者可与Ar²键合以与邻接的氮原子一起形成环,Y¹和Y²的一者为-SO₂-,另一者为-S-或-SO₂-。
- [0054] 作为由Ar¹和Ar²表示的芳环,作为单环芳族烃环,可列举出苯环,作为多环芳族烃环,可列举出萘环、蒽环、菲环、芴环、茚环、芘环、苯并[9,10]菲环等。
- [0055] 由Ar¹和Ar²表示的芳环可具有取代基。作为取代基,可列举出后述的卤素原子、后述的烷基、后述的环烷基、后述的卤代烷基、后述的芳基、后述的杂芳基、氰基、硝基等。在具

有取代基的情况下,其数优选1~6个,更优选1~3个。

[0056] 作为由 Ar^1 和 Ar^2 表示的杂芳环,作为单环杂芳环,可列举出吡咯环、噻吩环、呋喃环、咪唑环、吡唑环、噻唑环、噁唑环、吡啶环、吡嗪环等,作为多环杂芳环,可列举出吡啶环、异吡啶环、苯并咪唑环、喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环等。

[0057] 由 Ar^1 和 Ar^2 表示的杂芳环可具有取代基。作为取代基,可列举出后述的卤素原子、后述的烷基、后述的环烷基、后述的卤代烷基、后述的芳基、后述的杂芳基、氰基、硝基等。具有取代基时的取代基的数例如优选1~6个,更优选1~3个。

[0058] 其中,作为 Ar^1 和 Ar^2 ,从进一步增大吸收极大波长和荧光极大波长、进一步提高耐光性的观点出发,优选取代或未取代芳环,更优选取代或未取代单环芳族烃环。

[0059] 作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0060] 作为烷基,可为直链状、支链状的任一种,作为其具体实例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等碳原子数1~10的烷基,优选碳原子数1~6的烷基。

[0061] 上述烷基可具有取代基。作为取代基,可列举出上述卤素原子、后述的环烷基、后述的芳基、后述的杂芳基、氰基、硝基等。在具有取代基的情况下,其数优选1~6个,更优选1~3个。

[0062] 作为环烷基,可列举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等碳原子数3~10的环烷基,优选碳原子数4~8的环烷基。

[0063] 上述环烷基可具有取代基。作为取代基,可列举出上述卤素原子、上述烷基、后述的芳基、后述的杂芳基、氰基、硝基等。在具有取代基的情况下,其数优选1~6个,更优选1~3个。

[0064] 作为卤代烷基,可列举出三氟甲基、五氟乙基等。

[0065] 作为芳基,可为单环芳基、稠环芳基和多环芳基的任一种,作为其具体实例,作为单环芳基,可列举出苯基,作为稠环芳基,可列举出萘基、蒽基、菲基、茚基、芘基、苯并[9,10]菲基等,作为多环芳基,可列举出联苯基、三联苯基等碳原子数6~18的芳基,优选碳原子数6~14的芳基。

[0066] 上述芳基可具有取代基。作为取代基,可列举出上述卤素原子、上述烷基、上述芳基、后述的杂芳基、氰基、硝基等。在具有取代基的情况下,其数优选1~6个,更优选1~3个。

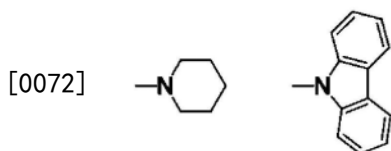
[0067] 作为杂芳基,可为单环杂芳基和稠环杂芳基的任一种,作为单环杂芳基,可列举出吡咯基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噁唑基、吡啶基、吡嗪基等,作为稠环杂芳基,可列举出吡啶基、异吡啶基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基等。

[0068] 上述杂芳基可具有取代基。作为取代基,可列举出上述卤素原子、上述烷基、上述芳基、上述杂芳基、氰基、硝基等。在具有取代基的情况下,其数优选1~6个,更优选1~3个。

[0069] 其中,作为 R^1 和 R^2 ,优选取代或未取代芳基或取代或未取代杂芳基,更优选取代或未取代芳基,进一步优选未取代芳基。

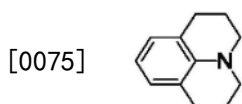
[0070] 上述 R^1 和 R^2 可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环。作为 R^1 和 R^2 相互键合以与邻接的氮原子一起形成的环,例如可列举出以下的基团。

[0071] [化3]



[0073] 另外,就上述 R^1 和 R^2 而言, R^1 和 R^2 的任一者或两者可与 Ar^1 键合以与邻接的氮原子一起形成环。作为 R^1 和 R^2 的任一者或两者与 Ar^1 键合以与邻接的氮原子一起形成的环,例如可列举出以下的基团。

[0074] [化4]



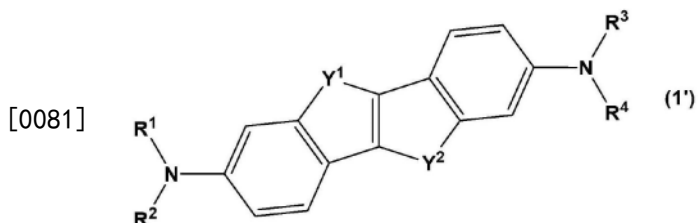
[0076] 另外,作为 R^3 和 R^4 ,优选取代或未取代芳基或取代或未取代杂芳基,更优选取代或未取代芳基,进一步优选未取代芳基。

[0077] 上述 R^3 和 R^4 可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环。作为 R^3 和 R^4 相互键合以与邻接的氮原子一起形成的环,例如可列举出上述中作为 R^1 和 R^2 相互键合以与邻接的氮原子一起形成的环的具体实例所示的基团。

[0078] 另外,就上述 R^3 和 R^4 而言, R^3 和 R^4 的任一者或两者可与 Ar^2 键合以与邻接的氮原子一起形成环。作为 R^3 和 R^4 的任一者或两者与 Ar^2 键合以与邻接的氮原子一起形成的环,例如可列举出上述中作为 R^1 和 R^2 的任一者或两者与 Ar^1 键合以与邻接的氮原子一起形成的环的具体实例所示的基团。

[0079] 应予说明,由上述式(1)表示的化合物中,对于由 $-NR^1R^2$ 表示的基团相对于 Ar^1 的键合位置和由 $-NR^3R^4$ 表示的基团相对于 Ar^2 的键合位置并无特别限制。例如,在 Ar^1 和 Ar^2 为苯环的情况下,容易形成由下述式(1')表示的化合物。

[0080] [化5]

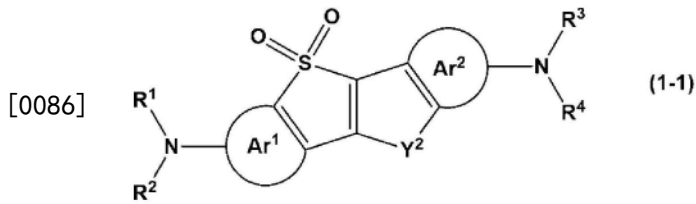


[0082] 式中, Y^1 和 Y^2 与上述相同。 $R^1 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子、可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的芳基、或可具有取代基的杂芳基, $R^1 \sim R^4$ 的全部不同时为氢原子, R^1 和 R^2 可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环, R^3 和 R^4 可相互键合以与邻接的氮原子一起形成环, R^1 和 R^2 的任一者或两者可与邻近的苯环键合以与邻接的氮原子一起形成环, R^3 和 R^4 的任一者或两者可与邻近的苯环键合以与邻接的氮原子一起形成环。

[0083] 上述式(1)中, Y^1 和 Y^2 的一者为 $-SO_2-$,另一者为 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 。作为 Y^1 和 Y^2 ,如果考虑得到的波长转换膜的波长转换效率,则优选一者为 $-SO_2-$,另一者为 $-S-$ 。另外,在将由上述式(1)表示的化合物作为绿色发光体使用的情况下,作为 Y^1 和 Y^2 ,优选一者为 $-S-$,另一者为 $-SO_2-$,在将由上述式(1)表示的化合物作为红色发光体使用的情况下,优选 Y^1 和 Y^2 都为 $-SO_2-$ 。

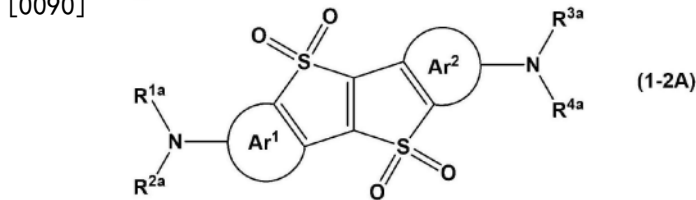
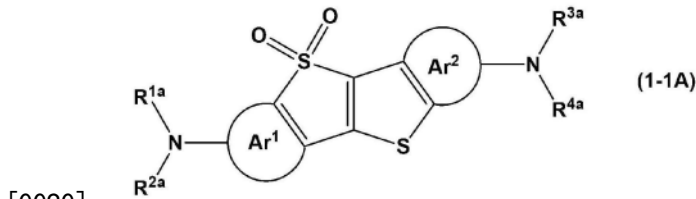
[0084] 作为满足上述的条件的稠环噻吩化合物,优选由下述式(1-1)表示的化合物。

[0085] [化6]

[0087] (式中, Ar¹、Ar²、R¹~R⁴、Y¹和Y²与上述相同。)

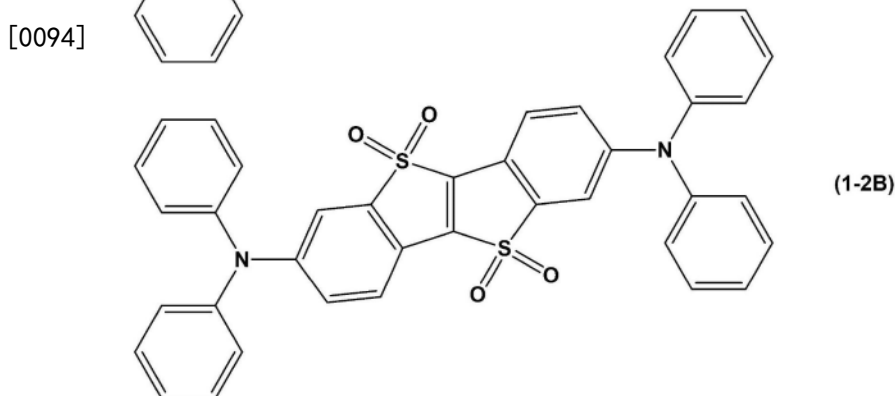
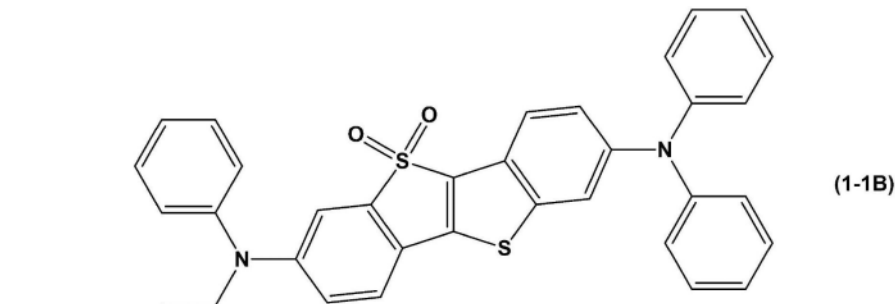
[0088] 进而,更优选由下述式(1-1A)和(1-2A)表示的化合物。

[0089] [化7]

[0091] (式中, Ar¹和Ar²与上述相同。R^{1a}~R^{4a}各自独立地为氢原子、可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、或可具有取代基的芳基。)

[0092] 作为由上述式(1)表示的化合物的优选的具体实例,例如能够列举出由下述式(1-1B)和(1-2B)表示的化合物。

[0093] [化8]



[0095] 另外,就上述稠环噻吩化合物而言,由上述式(1)表示的稠环噻吩化合物有时作为

溶剂合物存在,均包含在本发明的范围内。应予说明,作为该溶剂合物,只要是由上述式(1)表示的稠环噻吩化合物与溶剂的溶剂合物,则并无特别限定。作为形成溶剂合物时的溶剂,可列举出二氯甲烷、氯仿、乙腈、二乙基醚、醋酸乙酯、甲醇、乙醇、环己烷、甲苯、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃等。

[0096] 由上述式(1)表示的化合物不仅耐光性优异,而且转换效率优异,作为荧光体适于显示器用途的波长转换材料。

[0097] 由上述式(1)表示的化合物能够参考公知的方法合成,例如,能够采用与日本特开2018-145422号公报中第[0084]段以后记载的方法同样的步骤合成。

[0098] 本发明的波长转换膜形成用组合物的特征在于,含有(A)包含由上述式(1)表示的稠环噻吩化合物的荧光体、和(B)粘结剂。应予说明,在以下的说明中,所谓固体成分,意指构成波长转换膜形成用组合物的溶剂以外的成分。

[0099] 就上述(A)成分的荧光体的含量而言,如果考虑得到的波长转换膜的波长转换效率,则优选固体成分中的0.1质量%以上,更优选0.3质量%以上,进一步优选0.5质量%以上。另一方面,对(A)成分的荧光体的含量的上限并无特别限定,如果考虑使荧光体高浓度化时荧光量子收率降低,则优选固体成分中的30质量%以下,更优选10质量%以下,进一步优选7质量%以下,更进一步优选5质量%以下。

[0100] 另外,在本发明的波长转换膜形成用组合物中,在不损害本发明的效果的范围,作为荧光体,可包含由上述式(1)表示的稠环噻吩化合物以外的其他荧光体。作为上述其他的荧光体,可列举出4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃等花青系色素;1-乙基-2-[4-(对-二甲基氨基苯基)-1,3-丁二烯基]-吡啶鎓-高氯酸盐等吡啶系色素;罗丹明B、罗丹明6G等罗丹明系色素;噁嗪系色素等红色转换荧光体、2,3,5,6-1H,4H-四氢-8-三氟甲基喹啉并(9,9a,1-gh)香豆素、3-(2'-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素、3-(2'-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素等香豆素色素;溶剂黄(solvent yellow)11、溶剂黄116等萘二甲酰亚胺系色素等绿色转换荧光体。另外,可列举出日本特开2018-145422号公报中记载的稠环噻吩化合物等红色转换荧光体或绿色转换荧光体。

[0101] 在包含其他荧光体的情况下,其含量优选固体成分中的5质量%以下,更优选2质量%以下,进一步优选不含(0质量%)。

[0102] 作为上述(B)粘结剂,可从波长转换膜形成用组合物中作为粘结剂使用的公知的树脂等中选择。

[0103] 作为树脂,能够从作为波长转换膜形成用组合物的基础树脂利用的树脂中适当地选择使用,例如,可列举出聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚甲基戊烯等聚烯烃树脂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸苄酯-甲基丙烯酸共聚物等丙烯酸系树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA);聚丁酸乙烯酯(PVB);三乙酰基纤维素(TAC)、硝基纤维素等纤维素酯树脂等。上述树脂可为后述的碱溶性树脂,也可包含碱溶性树脂和其以外的树脂这两者。

[0104] 这些中,优选丙烯酸系树脂,更优选甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物。

[0105] 上述各树脂可使用市售品,就采用不饱和双键基的反应得到的树脂而言,可使用按照使用了聚合引发剂的自由基聚合等常规方法合成的树脂。

[0106] 对上述树脂的平均分子量并无特别限制,其重均分子量(Mw)通常为5000~

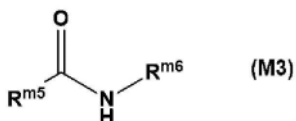
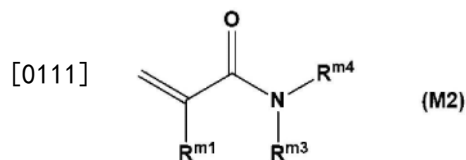
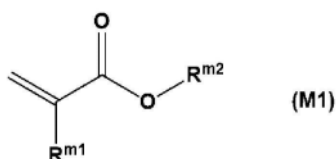
100000, 优选为10000~50000。应予说明, 本发明中, 平均分子量为采用凝胶渗透色谱法的聚苯乙烯换算值。

[0107] 作为上述(B)粘结剂, 可将聚合性单体和光聚合引发剂配合, 在成膜后使其聚合。它们也能够与上述的树脂并用。

[0108] 作为上述聚合性单体, 只要是与光聚合引发剂一起使用、通过光的照射而聚合的聚合性单体, 则并无特别限定, 优选烯性不饱和单体。在本发明中, 作为上述烯性不饱和单体, 能够使用单官能单体、二官能单体和三官能以上的单体的任一种。

[0109] 作为单官能单体, 例如可列举出由下述式(M1)表示的单(甲基)丙烯酸酯、由下述式(M2)表示的单(甲基)丙烯酰胺化合物和由下述式(M3)表示的酰胺化合物。

[0110] [化9]



[0112] 式(M1)中, R^{m1} 表示氢原子或甲基, R^{m2} 表示1价的烃基(其中, 不包括包含烯性不饱和基的烃基)。上述烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从喷墨法中的排出稳定性优异的方面和外部量子效率的提高效果更优异的方面出发, 上述 R^{m2} 的碳原子数优选为10以下。上述烃基可被取代, 例如可具有醚键。

[0113] 式(M2)中, R^{m1} 与上述相同。 R^{m3} 和 R^{m4} 各自独立地表示氢原子、1价的烃基(其中, 不包括包含烯性不饱和基的烃基)。烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。另外, R^{m3} 和 R^{m4} 可相互键合以形成环。从喷墨法中的排出稳定性优异的方面和外部量子效率的提高效果更优异的方面出发, 上述 R^{m3} 和 R^{m4} 的碳原子数的合计优选为10以下。上述烃基可被取代, 例如可具有醚键。

[0114] 式(M3)中, R^{m5} 表示氢原子或甲基, R^{m6} 表示具有烯性不饱和基的1价的烃基。上述烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从喷墨法中的排出稳定性优异的方面和外部量子效率的提高效果更优异的方面出发, 上述 R^{m6} 的碳原子数优选为10以下。烃基可被取代, 例如可具有醚键。

[0115] 作为由上述式(M1)表示的单(甲基)丙烯酸酯的具体实例, 可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧

基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、琥珀酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯、N-[2-(丙烯酰氧基)乙基]邻苯二甲酰亚胺、N-[2-(丙烯酰氧基)乙基]四氢邻苯二甲酰亚胺等。

[0116] 作为由上述式(M2)表示的单(甲基)丙烯酰胺化合物的具体实例,可列举出4-(甲基)丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丙基(甲基)丙烯酰胺等。

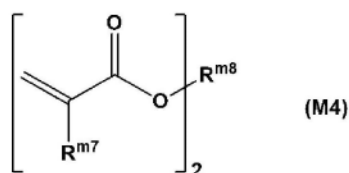
[0117] 作为由上述式(M3)表示的酰胺化合物的具体实例,可列举出N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-烯丙基甲酰胺、N-烯丙基乙酰胺等。

[0118] 在这些本发明中,在上述的单官能单体中,优选使用(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、N-乙烯基甲酰胺、4-(甲基)丙烯酰基吗啉、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺。

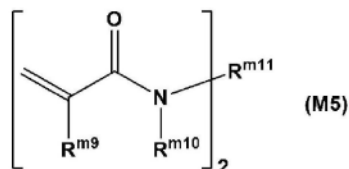
[0119] 作为单官能单体,从容易提高喷墨法中的排出稳定性的方面出发,优选具有优选10000mPa·s以下、更优选8000mPa·s以下、进一步优选5000mPa·s以下、更进一步优选1000mPa·s以下的粘度。应予说明,本说明书中,单官能单体等具有烯性不饱和基的单体的粘度例如为采用EMS粘度计测定的25℃下的粘度。其中,在将多个单体混合使用的情况下,通过与粘度低的单体组合,从而也能够适合使用粘度高的单体。另外,在加入溶剂使用的情况下,也能够适合使用粘度高的单体。

[0120] 作为二官能单体,例如可列举出由下述式(M4)表示的二(甲基)丙烯酸酯和由下述式(M5)表示的二(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0121] [化10]



[0122]



[0123] 式(M4)中,多个 $\text{R}^{\text{m}7}$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $\text{R}^{\text{m}8}$ 表示2价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基的烃基。)。上述2价的烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从排出稳定性优异的观点和外部量子效率的提高效果更优异的观点出发,上述2价的烃基的碳原子数优选为10以下。上述2价的烃基可被取代,例如可具有醚键。

[0124] 式(M5)中,多个 $\text{R}^{\text{m}9}$ 各自独立地表示氢原子或甲基,多个 $\text{R}^{\text{m}10}$ 各自独立地表示氢原子、1价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基的烃基。)。上述1价的烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从喷墨法中的排出稳定性优异的方面和外部量子效率的提高效果更优

异的方面出发,上述 R^{m10} 的碳原子数优选为7以下。上述1价的烃基可被取代,例如可具有醚键。 R^{m11} 表示2价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基的烃基)。上述2价的烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从排出稳定性优异的观点和外部量子效率的提高效果更优异的观点出发,上述2价的烃基的碳原子数优选为10以下。上述2价的烃基可被取代,例如可具有醚键。

[0125] 作为由上述式(M4)表示的二(甲基)丙烯酸酯的具体实例,可列举出1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、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、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、异氰脲酸三(2-羟基乙基)酯的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对新戊二醇1摩尔加成4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对双酚A1摩尔加成2摩尔的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对三羟甲基丙烷1摩尔加成3摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的三醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对双酚A1摩尔加成4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯等。

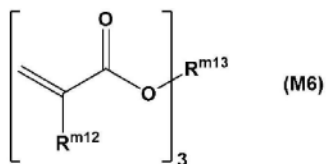
[0126] 作为由上述式(M5)表示的二(甲基)丙烯酰胺化合物的具体实例,可列举出N,N-[氧双(2,1-乙二基氧基-3,1-丙二基)]双丙烯酰胺等。上述二(甲基)丙烯酰胺化合物可使用市售品,作为其具体实例,可列举出FOM-03008(富士胶片和光纯药(株)制造)等。

[0127] 在本发明中,在上述的二官能单体中,优选使用二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯。

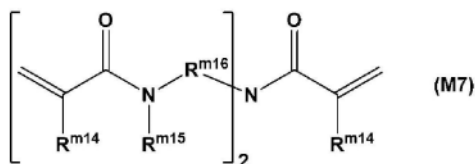
[0128] 作为二官能单体,从容易提高喷墨法中的排出稳定性的方面出发,优选具有优选10000mPa·s以下、更优选8000mPa·s以下、进一步优选5000mPa·s以下、更进一步优选1000mPa·s以下的粘度。上述粘度为25°C下的粘度。其中,在将多个单体混合使用的情况下,通过与粘度低的单体组合,从而也能够适合使用粘度高的单体。另外,在加入溶剂使用的情况下,也能够适合使用粘度高的单体。

[0129] 作为三官能以上的单体,例如可列举出由下述式(M6)表示的三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、由下述式(M7)表示的三(甲基)丙烯酰胺化合物、和四(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0130] [化11]



[0131]



[0132] 式(M6)中,多个 R^{m12} 各自独立地表示氢原子或甲基, R^{m13} 表示3价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基的烃基。)。上述3价的烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从排出稳定性优异的观点和外部量子效率的提高效果更优异的观点出发,烃基的碳原子数优选为10以下,更优选为5以下。上述3价的烃基可被取代,例如可具有醚键。

[0133] 式(M7)中,多个 R^{m14} 各自独立地表示氢原子或甲基,多个 R^{m15} 各自独立地表示氢原子、1价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基的烃基。)。上述1价的烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从喷墨法中的排出稳定性优异的方面和外部量子效率的提高效果更优异的方面出发,上述 R^{m15} 的碳原子数优选为7以下。上述1价的烃基可被取代,例如可具有醚键。多个 R^{m16} 各自独立地表示2价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基的烃基。)。上述2价的烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从排出稳定性优异的观点和外部量子效率的提高效果更优异的观点出发,上述2价的烃基的碳原子数优选为10以下。上述2价的烃基可被取代,例如可具有醚键。

[0134] 作为由上述式(M6)表示的三(甲基)丙烯酸酯的具体实例,可列举出甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯等。

[0135] 作为上述四(甲基)丙烯酸酯的具体实例,可列举出季戊四醇四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯等。

[0136] 作为上述五(甲基)丙烯酸酯的具体实例,可列举出二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。

[0137] 作为由上述式(M7)表示的三(甲基)丙烯酰胺化合物的具体实例,可列举出N,N-双(2-丙烯酰胺基乙基)丙烯酰胺等。上述三(甲基)丙烯酰胺化合物可使用市售品,作为其具体实例,可列举出FOM-03007(富士胶片和光纯药(株)制造)等。

[0138] 作为上述四(甲基)丙烯酰胺化合物的具体实例,可列举出N-[三(3-丙烯酰胺基丙氧基甲基)甲基]丙烯酰胺、N,N-1,2-乙二基双{N-[2-(丙烯酰胺基氨基)乙基]丙烯酰胺}等。上述四(甲基)丙烯酰胺化合物可使用市售品,作为其具体实例,可列举出FOM-03006、FOM-03009(富士胶片和光纯药(株)制造)等。

[0139] 在本发明中,在上述的三官能以上的单体中,优选使用甘油三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0140] 作为三官能单体,从容易提高喷墨法中的排出稳定性的方面出发,优选具有优选10000mPa·s以下、更优选8000mPa·s以下、进一步优选5000mPa·s以下、更进一步优选1000mPa·s以下的粘度。上述粘度为25℃下的粘度。其中,在将多个单体混合使用的情况

下,通过与粘度低的单体组合,从而也能够适合使用粘度高的单体。另外,在加入溶剂使用的情况下,也能够适合使用粘度高的单体。

[0141] 作为光聚合引发剂,能够使用光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂等。如果考虑对波长转换构件的一般的制造方法的适合性,则优选使用光自由基聚合性化合物。另一方面,从能够在不受到固化过程中的氧阻碍的情况下形成固化膜(波长转换膜形成用组合物的固化物)的观点出发,优选使用光阳离子聚合性化合物。

[0142] 作为光自由基聚合引发剂,优选使用分子裂解型或夺氢型的光自由基聚合引发剂。

[0143] 作为分子裂解型的光自由基聚合引发剂,例如可列举出苯偶姻异丁基醚、2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)次膦酸乙酯、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)乙氧基苯基氧化膦。作为这些以外的分子裂解型的光自由基聚合引发剂,例如可并用1-羟基环己基苯基酮、苯偶姻乙基醚、苄基二甲基缩酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮。

[0144] 作为夺氢型的光自由基聚合引发剂,例如可列举出二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、间苯二甲苯酮((isophthalphenone)、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚。可将分子裂解型的光自由基聚合引发剂与夺氢型的光自由基聚合引发剂并用。

[0145] 光自由基聚合引发剂也能够作为市售品获得。作为这样的市售品,可列举出IGM resin公司制造的Omnirad(注册商标。下同。)TPO-H、Omnirad TPO-L、Omnirad 819等酰基氧化膦化合物;Omnirad 651、Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127、Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG等烷基苯酮系化合物;Omnirad MBF、“Omnirad 754”等分子内夺氢型化合物;BASF日本公司制造的Irgacure(注册商标。下同。)OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04、常州强力电子新材料公司制造的TR-PBG-304、TR-PBG-305、(株)ADEKA制造的NCI-831、NCI-930等脲酯系化合物。

[0146] 作为脲酯系化合物,除了这些以外,例如可列举出日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特开2000-80068号公报中记载的化合物、国际公开第2012/45736号中记载的化合物、国际公开第2015/36910号中记载的化合物、日本特开2006-36750号公报中记载的化合物、日本特开2008-179611号公报中记载的化合物、国际公开第2009/131189号中记载的化合物、日本特表2012-526185号公报中记载的化合物、日本特表2012-519191号公报中记载的化合物、国际公开第2006/18973号中记载的化合物、国际公开第2008/78678号中记载的化合物、日本特开2011-132215号公报中记载的化合物等脲酯化合物。

[0147] 在使用光自由基聚合引发剂作为光聚合引发剂的情况下,可将链转移剂组合使用。通过使用链转移剂,从而能够提高光自由基反应的反应率。

[0148] 在分子内具有SH、PH、SiH、GeH的化合物组。这些可对低活性的自由基种供给氢,生成自由基,或者可在被氧化后,通过脱质子从而生成自由基。特别地,能够优选使用

硫醇化合物(例如2-巯基苯并咪唑类、2-巯基苯并噻唑类、2-巯基苯并噁唑类、3-巯基三唑类、5-巯基四唑类等),特别优选多官能硫醇化合物。作为多官能硫醇,只要是具有2个以上的硫醇(SH)基的化合物即可。作为多官能硫醇化合物的例子,可列举出乙二醇双硫代丙酸酯(EGTP)、丁二醇双硫代丙酸酯(BDTP)、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯(TMTP)、季戊四醇四硫代丙酸酯(PETP)、四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、Karenz(注册商标、下同)MT BD1、Karenz MT PE1、Karenz MT NR1(以上为昭和电工(株)制造)等。

[0149] 作为光阳离子聚合引发剂,可列举出三苯基铊六氟锑酸盐、三苯基铊六氟磷酸盐等多芳基铊盐;二苯基碘鎓六氟锑酸盐、对壬基苯基碘鎓六氟锑酸盐等多芳基碘鎓盐等。

[0150] 光阳离子聚合引发剂也能够作为市售品获得。作为这样的市售品,可列举出San-Apro(株)制造的CPI-100P、IGM resin公司制造的Omnicat(注册商标、下同。)270、BASF日本公司制造的Irgacure 290等铊盐系光阳离子聚合引发剂;IGM resin公司制造的Omnicat 250等碘鎓盐系光阳离子聚合引发剂等。

[0151] 就上述光聚合引发剂的含量而言,从组合物的固化性的观点出发,相对于聚合性单体100质量%,优选0.1质量%以上,更优选0.5质量%以上,进一步优选1质量%以上。另外,就其含量的上限而言,从成膜性和固化膜的透明性、耐热性、耐光性的观点出发,优选40质量%以下,更优选30质量%以下,进一步优选20质量%以下。

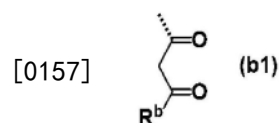
[0152] 在将聚合性单体和光聚合引发剂配合的情况下,可进一步配合碱溶性树脂。通过在本发明的波长转换膜形成用组合合物中配合碱溶性树脂,从而能够作为抗蚀剂膜形成用的组合物使用。

[0153] 在本发明中,所谓碱溶性树脂,是具有碱溶性基的树脂。作为碱溶性基的具体实例,可列举出酚性羟基、羧基、酸酐基、酰亚胺基、磺酰基、磷酸基、硼酸基、活性亚甲基等。

[0154] 所谓活性亚甲基,是指在亚甲基(-CH₂-)中在邻接位置具有羰基、具有对于亲核试剂的反应性的基团。

[0155] 作为活性亚甲基,更优选由下述式(b1)表示的基团。

[0156] [化12]



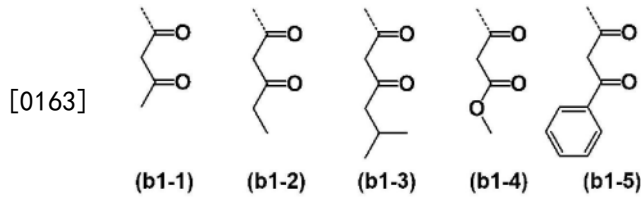
[0158] (式中,R^b表示烷基、烷氧基或苯基,虚线表示键合端。)

[0159] 在上述式(b1)中,作为R^b表示的烷基,例如可列举出碳原子数1~20的烷基,优选碳原子数1~5的烷基。作为这样的烷基的具体实例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基等。这些中,优选甲基、乙基和正丙基。

[0160] 在上述式(b1)中,作为R^b表示的烷氧基,例如可列举出碳原子数1~20的烷氧基,优选碳原子数1~5的烷氧基。作为这样的烷氧基的具体实例,可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。这些中,优选甲氧基、乙氧基和正丙氧基等。

[0161] 作为由上述式(b1)表示的基团的具体实例,可列举出由下述式(b1-1)~(b1-5)表示的基团,但并不限于这些。应予说明,结构式中,虚线表示键合端。

[0162] [化13]



[0164] 优选为在上述碱溶性基中具有选自酚性羟基和羧基中的至少一种有机基、并且数均分子量为2000~50000的碱溶性树脂。

[0165] 如上所述,上述碱溶性树脂的数均分子量优选在2000~50000的范围内,如果数均分子量为50000以下,则不易产生显影残渣,获得所需的灵敏度。另一方面,如果数均分子量为2000以上,则显影时难以发生曝光部的膜减少,能够获得充分的固化性。

[0166] 上述碱溶性树脂只要具有上述的结构即可,对于构成树脂的高分子的主链的骨架和侧链的种类等,并无特别限定。

[0167] 作为上述碱溶性树脂,例如能够列举出丙烯酸系树脂、聚羟基苯乙烯系树脂、或者聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、或聚酯等。

[0168] 另外,在本发明中,也能够使用包含将多种单体聚合而得到的共聚物的碱溶性树脂。进而,碱溶性树脂可为多种碱溶性树脂的共混物。

[0169] 作为上述碱溶性树脂,能够使用作为丙烯酸系树脂的丙烯酸系聚合物。在本发明中,所谓丙烯酸系聚合物,是指通过采用具有不饱和双键基的单体的聚合反应使不饱和双键基部分反应而得到的树脂。

[0170] 作为碱溶性丙烯酸系聚合物,可列举出以显现碱溶性的单体、即具有选自上述的碱溶性基中的至少一种的单体、和选自可与这些单体共聚的单体中的至少一种的单体作为必要的构成单元而形成的共聚物。上述碱溶性树脂的数均分子量优选2000~50000。如果数均分子量为50000以下,则难以产生残渣。

[0171] 在上述的“具有选自碱溶性基中的至少一种的单体”,包含具有羧基的单体、具有酚性羟基和酰亚胺基的单体。这些单体并不限于具有1个羧基、或酚性羟基,可具有多个。

[0172] 以下列举出上述单体的具体实例,但并不限于这些。

[0173] 作为具有羧基的单体,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、单-(2-(丙烯酰氧基)乙基)邻苯二甲酸酯、单-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)邻苯二甲酸酯、N-(羧基苯基)马来酰亚胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羧基苯基)丙烯酰胺等。

[0174] 作为具有酚性羟基的单体,可列举出羟基苯乙烯、N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羟基苯基)马来酰亚胺、甲基丙烯酸4-羟基苯酯等。

[0175] 作为具有酰亚胺基的单体,可列举出马来酰亚胺等。

[0176] 在上述碱溶性丙烯酸系聚合物的制造中,与具有碱溶性基和不饱和双键基的单体在碱溶性丙烯酸系聚合物的制造中使用的全部单体中,优选为5~90摩尔%,更优选为10~60摩尔%,最优选为10~40摩尔%。如果具有碱溶性基和不饱和双键基的单体比率为10质量%以上,则获得充分的碱溶性。

[0177] 就上述碱溶性丙烯酸系聚合物而言,从使固化后的图案形状更稳定的方面出发,可进一步使具有羟基烷基和不饱和双键基的单体共聚。

[0178] 作为具有羟基烷基和不饱和双键基的单体具体实例,可列举出丙烯酸2-羟基乙

酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2,3-二羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、甘油单甲基丙烯酸酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯等。

[0179] 上述碱溶性丙烯酸系聚合物的制造中的具有羟基烷基和不饱和双键基的单体的比率优选为10~60质量%，更优选为15~50质量%，进一步优选为20~40质量%。如果具有羟基烷基和不饱和双键基的单体的比率为10质量%以上，则获得共聚物的图案形状的稳定化效果。如果其比率为60质量%以下，则碱溶性基的含量成为适当的范围，获得充分的显影性等特性。

[0180] 就上述碱溶性丙烯酸系聚合物而言，从提高共聚物的T_g的方面出发，可进一步使N取代马来酰亚胺化合物共聚。

[0181] 作为N取代马来酰亚胺化合物的具体实例，可列举出N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。从透明性的观点出发，优选不具有芳环，从显影性、透明性、耐热性的方面出发，更优选具有脂环骨架，进一步优选环己基马来酰亚胺。

[0182] 上述碱溶性丙烯酸系聚合物的制造中的N-取代马来酰亚胺的比率优选为10~60质量%，更优选为15~50质量%，进一步优选为20~40质量%。如果N-取代马来酰亚胺的比率为10质量%以上，则由于共聚物的T_g升高，因此最终得到的波长转换膜的T_g也升高，获得充分的耐热性、耐光性。如果其比率为60质量%以下，则获得充分的透明性。

[0183] 另外，在本发明中，上述碱溶性丙烯酸系聚合物可为包含上述的单体以外的单体（以下称为其他单体。）作为构成单元的共聚物。就其他单体而言，具体地，只要为可与选自上述具有羧基的单体和具有酚性羟基的单体中的至少一种共聚的单体即可，只要不损害碱溶性丙烯酸系聚合物的特性，则并无特别限定。作为这样的单体的具体实例，可列举出丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、丙烯腈、苯乙烯化合物和乙烯基化合物等。

[0184] 以下列举出该其他单体的具体实例，但并不限于这些。

[0185] 作为上述丙烯酸酯化合物的具体实例，可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-氨基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、丙烯酸2-丙基-2-金刚烷酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、二乙二醇单丙烯酸酯、己内酯2-(丙烯酰氧基)乙基酯、聚(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯等。

[0186] 作为上述甲基丙烯酸酯化合物的具体实例，可列举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-氨基甲酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、 γ -丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-丙基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环

癸酯、甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、二乙二醇单甲基丙烯酸酯、己内酯2-(甲基丙烯酰氧基)乙基酯、聚(乙二醇)乙基醚甲基丙烯酸酯等。

[0187] 作为上述丙烯酰胺化合物的具体实例,可列举出N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺等。

[0188] 作为上述乙烯基化合物的具体实例,例如可列举出甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基咪唑、烯丙基缩水甘油基醚、3-乙烯基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷、1,2-环氧-5-己烯、1,7-辛二烯单环氧化物等。

[0189] 作为上述苯乙烯化合物,可列举出不具有羟基的苯乙烯。作为其具体实例,可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

[0190] 在上述碱性丙烯酸系聚合物的制造中,上述其他单体的比率优选为80质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为20质量%以下。如果其他单体的比率为80质量%以下,则能够充分地获得本发明的效果。

[0191] 对得到上述碱性丙烯酸系聚合物的方法并无特别限定,例如,通过在共存有下述物质的溶剂中,在50~110℃的温度下进行聚合反应而得到:具有选自羧基、酚性羟基、利用热或酸的作用生成羧酸的基团、和利用热或酸的作用生成酚性羟基的基团中的至少一种的单体;具有羟基烷基的单体;根据需要具有选自N-烷氧基甲基、N-羟基甲基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、氧杂环丁基、乙烯基和封闭异氰酸酯基等的交联性基、以及N-烷氧基甲基、N-羟基甲基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、乙烯基和封闭异氰酸酯基等的自交联性基中的至少一种基团的单体;根据需要的其以外的可共聚的单体;和根据需要的聚合引发剂等。此时,使用的溶剂只要是使构成碱性丙烯酸系聚合物的单体和碱性丙烯酸系聚合物溶解的溶剂,则并无特别限定。作为具体实例,可列举出以下的溶剂。

[0192] 作为上述反应中使用的溶剂,例如可列举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-丁酮、3-甲基-2-戊酮、2-戊酮、2-庚酮、 γ -丁内酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、羟基醋酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。这些中,从涂膜性良好、安全性高的观点出发,更优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、2-庚酮、丙二醇丙基醚、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0193] 这样得到的碱性丙烯酸系聚合物通常为在溶剂中溶解的溶液的状态。

[0194] 另外,通过将如上所述得到的特定共聚物的溶液在二乙基醚、水等的搅拌下投入,使其再沉淀,将生成的沉淀物滤取、清洗后,在常压或减压下进行常温或加热干燥,从而能够制成特定共聚物的粉体。通过这样的操作,能够除去与特定共聚物共存的聚合引发剂、未反应单体,其结果是,得到精制的特定共聚物的粉体。在通过一次操作不能充分地精制的情况下,可将得到的粉体再溶解于溶剂,反复进行上述的操作。

[0195] 在本发明中,可将上述特定共聚物的粉体直接使用,或者可将该粉体再溶解于适

当的溶剂、例如上述的聚合反应中使用的溶剂中,以溶液的状态使用。

[0196] 另外,作为上述碱溶性树脂,也能够使用聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、一部分酰亚胺化的聚酰胺酸等聚酰亚胺前体、含有羧酸基的聚酰亚胺等聚酰亚胺,它们只要为碱溶性,则能够对其种类无特别限定地使用。

[0197] 就作为聚酰亚胺前体的上述聚酰胺酸而言,一般能够将(a)四羧酸二酐和(b)二胺化合物缩聚而得到。

[0198] 对上述(a)四羧酸二酐并无特别限定,作为具体实例,能够列举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐等芳族四羧酸、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环己烷四羧酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐这样的脂环式四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐这样的脂肪族四羧酸二酐。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0199] 另外,对上述(b)二胺化合物也无特别限定,作为具体实例,能够列举出2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸、4,6-二氨基-1,3-苯二甲酸、2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸、双(4-氨基-3-羧基苯基)醚、双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)醚、双(4-氨基-3-羧基苯基)砜、双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基-5,5'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基-5,5'-二甲氧基联苯、1,4-双(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]砜、双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷;2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、2,5-二氨基苯酚、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)甲烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)砜、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)六氟丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基-5,5'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基-5,5'-二甲氧基联苯、1,4-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯、双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]六氟丙烷等具有酚性羟基的二胺化合物;1,3-二氨基-4-巯基苯、1,3-二氨基-5-巯基苯、1,4-二氨基-2-巯基苯、双(4-氨基-3-巯基苯基)醚、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷等具有苯硫酚基的二胺化合物、1,3-二氨基苯-4-磺酸、1,3-二氨基苯-5-磺酸、1,4-二氨基苯-2-磺酸、双(4-氨基苯-3-磺酸)醚、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二磺酸、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯-6,6'-二磺酸等具有磺酸基的二胺化合物。另外,能够列举出对苯二胺、间苯二胺、4,4'-亚甲基-双(2,6-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二异丙基苯胺)、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、邻联甲苯胺、间联甲苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟

丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双(4-苯胺基)六氟丙烷、2,2-双(3-苯胺基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲苯甲酰基)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺等二胺化合物。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0200] 在上述聚酰胺酸由(a)四羧酸二酐和(b)二胺化合物制造的情况下,两化合物的配合比、即(b)二胺化合物的总摩尔数/(a)四羧酸二酐的总摩尔数优选为0.7~1.2。与通常的缩聚反应相同,该摩尔比越接近1,生成的聚酰胺酸的聚合度越大,分子量越增加。

[0201] 另外,在过剩地使用二胺化合物进行聚合时,也能够相对于残存的聚酰胺酸的末端氨基使羧酸酐反应,保护末端氨基。

[0202] 作为这样的羧酸酐的例子,能够列举出邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、马来酸酐、萘二甲酸酐、氢化邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、衣康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。

[0203] 在聚酰胺酸的制造中,就二胺化合物与四羧酸二酐的的反应的反应温度而言,通常能够选择-20~150℃、优选-5~100℃的任意的温度。要得到高分子量的聚酰胺酸时,在反应温度5~40℃、反应时间1~48小时的范围内适当地选择。要得到低分子量、保存稳定性高、部分地酰亚胺化的聚酰胺酸时,更优选从反应温度40~90℃、反应时间10小时以上选择。

[0204] 另外,对于用酸酐保护末端氨基时的反应温度而言,能够选择-20~150℃、优选-5~100℃的任意的温度。

[0205] 二胺化合物与四羧酸二酐的反应能够在溶剂中进行。作为此时能够使用的溶剂,可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、二甲基亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、间甲酚、 γ -丁内酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸乙酯、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇甲基乙基醚、丙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、2-庚酮等。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。进而,即使是不溶解聚酰胺酸的溶剂,在通过聚合反应生成的聚酰胺酸不析出的范围内,也可在上述溶剂中混合使用。

[0206] 这样得到的包含聚酰胺酸的溶液能够直接用于负型感光性树脂组合物的制备。另外,也能够使上述聚酰胺酸在水、甲醇、乙醇等不良溶剂中沉淀离析而回收使用。

[0207] 另外,作为碱溶性树脂,也能够使用任意的聚酰亚胺。本发明中使用的聚酰亚胺,是使上述聚酰胺酸等聚酰亚胺前体的50%以上化学地或热地酰亚胺化的产物。

[0208] 就上述聚酰亚胺而言,为了给予碱溶解性,优选具有选自羧基和酚性羟基中的基团。

[0209] 作为在聚酰亚胺中引入羧基或酚性羟基的方法,可列举出使用具有羧基或酚性羟

基的单体、用具有羧基或酚性羟基的酸酐将胺末端封端的方法、和、在将聚酰胺酸等聚酰亚胺前体酰亚胺化时使酰亚胺化率为99%以下的方法等。

[0210] 就这样的聚酰亚胺而言,在合成上述的聚酰胺酸等聚酰亚胺前体后,能够通过进行化学酰亚胺化或热酰亚胺化而得到。

[0211] 作为化学酰亚胺化的方法,一般使用在聚酰亚胺前体溶液中添加过剩的醋酸酐和吡啶、在室温至100℃下使其反应的方法。另外,作为热酰亚胺化的方法,一般使用将聚酰亚胺前体溶液在温度180~250℃下边脱水边过热的方法。

[0212] 另外,作为上述碱溶性树脂,能够进一步使用苯酚酚醛清漆树脂。

[0213] 另外,作为上述碱溶性树脂,也能够使用聚酯聚羧酸。聚酯聚羧酸能够由酸二酐和二醇、采用国际公开第2009/051186号中记载的方法得到。

[0214] 作为酸二酐,可列举出上述(a)四羧酸二酐。

[0215] 作为二醇,可列举出双酚A、双酚F、4,4'-二羟基联苯、苯-1,3-二甲醇、苯-1,4-二甲醇等芳族二醇、氢化双酚A、氢化双酚F、1,4-环己二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环族二醇;乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等脂肪族二醇等。

[0216] 本发明的碱溶性树脂优选为还具有自交联性基、或者还具有与选自羟基、羧基、酰胺基和氨基中的至少一个基团反应的基团(以下也称为交联性基)的共聚物。

[0217] 作为上述自交联性基的具体实例,可列举出N-烷氧基甲基、N-羟基甲基、烷氧基甲基硅烷基、环氧基、氧杂环丁基、乙烯基、封闭异氰酸酯基。

[0218] 作为上述交联性基的具体实例,可列举出N-烷氧基甲基、N-羟基甲基、烷氧基甲基硅烷基、环氧基、乙烯基、封闭异氰酸酯基等。

[0219] 在碱溶性树脂中含有该自交联性基或交联性基的情况下,其含量相对于碱溶性树脂中的重复单元1单元,优选为0.1~0.9个,从显影性和耐溶剂性的观点出发,更优选为0.1~0.8个。

[0220] 在上述碱溶性树脂还具有含有选自上述交联性基和自交联性基中的至少一种的重复单元的情况下,例如在碱溶性丙烯酸系聚合物的情况下,可使具有自由基聚合性、还具有选自上述交联性基和上述自交联性基中的至少一种的不饱和化合物共聚。

[0221] 作为具有自由基聚合性、还具有N-烷氧基甲基的不饱和化合物的具体实例,可列举出N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等。

[0222] 作为具有自由基聚合性、还具有羟基甲基酰胺基的单体的具体实例,可列举出N-羟基甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基甲基丙烯酰胺等。

[0223] 作为具有自由基聚合性、还具有烷氧基甲基硅烷基的单体的具体实例,可列举出3-丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷等。

[0224] 作为具有自由基聚合性、还具有环氧基的不饱和化合物的具体实例,可列举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁酯、丙烯酸-6,7-环氧庚酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、邻乙烯基苄基缩水甘油基醚、间乙烯基苄基缩水甘油基醚、对乙烯基苄基缩水甘油基醚等。这些

中,优选甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、邻乙烯基苄基缩水甘油基醚、间乙烯基苄基缩水甘油基醚、对乙烯基苄基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸3,4-环氧环己酯。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0225] 作为具有自由基聚合性、还具有氧杂环丁基的不饱和化合物,可列举出具有氧杂环丁基的(甲基)丙烯酸酯等。作为这样的单体的具体实例,可列举出3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基-氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷等。这些中,优选3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷。

[0226] 作为具有自由基聚合性、还具有乙烯基的单体的具体实例,可列举出丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等。

[0227] 作为具有自由基聚合性、还具有封闭异氰酸酯基的单体的具体实例,可列举出甲基丙烯酸2-(0-(1'-甲基亚丙基氨基)羧基氨基)乙酯、甲基丙烯酸2-(3,5-二甲基吡唑基)羧基氨基)乙酯等。

[0228] 在本发明的碱溶性树脂中,由具有自由基聚合性、具有选自上述交联性基和上述自交联性基中的至少一种基团的不饱和化合物衍生的构成单元的含量在碱溶性树脂具有的全部的重复单元中,优选为10~70质量%,更优选为20~60质量%。如果该构成单元的含量为10质量%以上,则固化膜的耐热性、表面硬度提高。另一方面,如果该构成单元的含量为70质量%以下,则感放射线性树脂组合物的保存稳定性提高。

[0229] 在将本发明的碱溶性树脂与上述的聚合性单体并用的情况下,优选在碱溶性树脂中具有可与聚合性单体反应的取代基。

[0230] 就得到具有可与聚合性单体反应的取代基的碱溶性树脂的方法而言,只要是得到稳定的特性的树脂的方法,则并无特别限定,例如可列举出使具有可与聚合性单体反应的取代基的单体共聚的方法;合成不具有可与聚合性单体反应的取代基的碱溶性树脂、其次采用热反应将具有可与聚合性单体反应的取代基的化合物加成的方法。在碱溶性树脂为碱溶性丙烯酸系聚合物的情况下,如果进行前者的方法,则在聚合过程中可与聚合性单体反应的取代基反应,有可能进行凝胶化,因此优选采用后者的方法来合成。

[0231] 具体地,例如可列举出如下方法:对于使用具有自由基聚合性、还具有羧基或酚系羟基的单体合成的碱溶性丙烯酸系聚合物,将甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等加成。此时,通过减小对于树脂中的羧基或酚系羟基加成的单体的摩尔比,从而能够在维持来自羧基或酚系羟基的树脂的碱溶性的情况下引入可与聚合性单体反应的取代基。

[0232] 另外,作为另外的例子,例如可列举出如下方法:对于使具有自由基聚合性、还具有热反应基的单体共聚而得到的碱溶性丙烯酸系聚合物,将可与树脂中的热反应性基发生热反应的具有可与聚合性单体反应的取代基的单体加成。具体地,可列举出如下方法:对于使甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等共聚得到的碱溶性丙烯酸系

聚合物,将(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯等加成。

[0233] 在本发明的碱性树脂中,具有可与聚合性单体反应的取代基的重复单元的比例在碱性树脂具有的全部重复单元中,优选为5~60质量%,更优选为10~50质量%,进一步优选为10~40质量%。如果该构成单元的含量为5质量%以上,则固化膜的耐热性、耐化学品性提高。另一方面,如果该构成单元的含量为60质量%以下,则感放射线性树脂组合物的图案形成性提高。

[0234] 另外,在本发明中,上述碱性树脂可为多种碱性树脂的混合物。

[0235] 在使用上述碱性树脂的情况下,从成膜性的观点出发,其含量相对于上述聚合性单体和碱性树脂的合计100质量%,优选10质量%以上,更优选20质量%以上,进一步优选30质量%以上。另外,从图案形成性的观点出发,其含量的上限优选90质量%以下,更优选80质量%以下,进一步优选70质量%以下。

[0236] 上述(B)粘结剂的含量优选固体成分中的70~99.9质量%,更优选85~99.9质量%,进一步优选90~99质量%。

[0237] 本发明的波长转换膜形成用组合物可进一步包含(C)光散射粒子。上述光散射粒子具有如下功能:通过使进入波长转换膜的光在膜中散射,从而基本上在波长转换膜中的光路长伸长,光吸收率提高,将在波长转换膜的界面被反射而返回波长转换膜内的光再次散射,从而提高发光效率。

[0238] 上述光散射粒子能够根据目的适当地选择,可以是有机微粒,也可以是无机微粒。其中,从提高粒子的散射性能的方面出发,优选折射率大的无机微粒。

[0239] 作为上述有机微粒,可列举出聚甲基丙烯酸甲酯珠粒、丙烯酸系-苯乙烯共聚物珠粒、三聚氰胺珠粒、聚碳酸酯珠粒、苯乙烯珠粒、交联聚苯乙烯珠粒、聚氯乙烯珠粒和苯并胍胺-三聚氰胺甲醛珠粒等。

[0240] 作为上述无机微粒,可列举出由选自硅、锆、钛、铟、锌、铋、铈、铌、钨等中的至少一个的氧化物构成的无机氧化物粒子。作为上述无机氧化物粒子,具体地,可列举出 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 (以下有时也称为氧化钛粒子)、 BaTiO_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 ITO 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 和 WO_3 等。这些中,优选 TiO_2 、 BaTiO_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 ,更优选 TiO_2 。另外, TiO_2 中,与锐钛矿型相比,金红石型的催化活性低,因此膜的耐久性升高,进而折射率也高,因此优选。

[0241] 这些粒子可使用实施了表面处理的粒子。

[0242] 在进行表面处理的情况下,作为表面处理的具体的材料,可列举出氧化硅、氧化锆等不同种的无机氧化物、氢氧化铝等金属氢氧化物、有机硅氧烷、硬脂酸等有机酸等。这些表面处理材料可单独使用1种,也可将多种组合使用。

[0243] 光散射粒子的平均粒径为大于50nm且小于200nm。从波长转换效率的观点出发,平均粒径的下限优选为60nm以上,更优选70nm以上。除了波长转换效率的观点以外,如果考虑图案化特性,则从i射线(365nm)下的全光线反射率低点的观点出发,更优选超过100nm的平均粒径。平均粒径的上限如果过大,则变得容易沉淀,因此从组合物的保存稳定性的观点出发,优选190nm以下,更优选180nm以下。应予说明,光散射粒子的平均粒径为由透射型电子显微镜观察求出的平均粒径。

[0244] 光散射粒子可使用市售品,例如,作为氧化钛粒子的具体实例,可列举出PT-401M(金红石型、平均粒径70nm)、PT-401L(金红石型、平均粒径130nm)、PT-501R(金红石型、平均

粒径180nm)等,但并不限定于这些。应予说明,例示的光散射粒子的平均粒径可有 $\pm 10\text{nm}$ 的偏差。

[0245] 就上述(C)光散射粒子的含量而言,如果考虑波长转换效率,则优选固体成分中的0.1~20质量%,更优选0.2~15质量%,进一步优选0.3~10质量%。

[0246] 另外,本发明的波长转换膜形成用组合物除了上述(A)和(B)成分以外,根据需要可包含(C)成分、光稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、高分子分散剂、阻燃剂、透明化剂、紫外线吸收剂、交联剂、填充剂等公知的各种添加剂。

[0247] 作为表面活性剂,优选氟系表面活性剂,更优选非离子性氟系表面活性剂。

[0248] 作为其具体实例,可列举出Neos(株)制造的FTERGENT系列、212M、215M、250、222F、FTX-218、DFX-18等,但并不限定于这些。

[0249] 在使用表面活性剂的情况下,对其配合量并无特别限制,优选波长转换膜形成用组合物的固体成分中的0.01~1质量%,更优选0.01~0.5质量%。

[0250] 高分子分散剂为具有750以上的重均分子量、并且具有对于光散射粒子具有亲和性的官能团的高分子化合物。高分子分散剂具有使光散射粒子分散的功能。高分子分散剂经由对于光散射粒子具有亲和性的官能团吸附于光散射粒子,利用高分子分散剂之间的静电排斥和/或立体排斥,使光散射粒子在组合物中分散。高分子分散剂优选与光散射粒子的表面结合,吸附于光散射粒子,但可在波长转换膜形成用组合物中游离。

[0251] 作为对于光散射粒子具有亲和性的官能团,可列举出酸性官能团、碱性官能团和非离子性官能团。酸性官能团具有解离性的质子,可被胺、氢氧根离子等碱中和,碱性官能团可被有机酸、无机酸等酸中和。

[0252] 作为酸性官能团,可列举出羧基(-COOH)、磺基(-SO₃H)、硫酸基(-OSO₃H)、磷酸基(-PO(OH)₂)、磷酸基(-OPO(OH)₂)、次磷酸基(-PO(OH)-)、巯基(-SH)等。

[0253] 作为碱性官能团,可列举出伯氨基、仲氨基、叔氨基、铵基和亚氨基、以及吡啶、咪唑、吡嗪、咪唑和三唑等的含氮杂环基等。

[0254] 作为非离子性官能团,可列举出羟基、醚基、硫醚基、亚磺酰基(-SO-)、磺酰基(-SO₂-)、羰基、甲酰基、酯基、碳酸酯基、酰胺基、氨基甲酰基、脲基、硫代酰胺基、硫脲基、氨磺酰基、氰基、烯基、炔基、氧化膦基、硫化膦基等。

[0255] 高分子分散剂可为单一的单体的聚合物(均聚物),也可为多种单体的共聚物(共聚物)。另外,高分子分散剂可为无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物的任一种。另外,在接枝共聚物的情况下,可为梳形的接枝共聚物,也可为星形的接枝共聚物。作为高分子分散剂的具体实例,可列举出丙烯酸系树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚醚、酚醛树脂、有机硅树脂、聚脲树脂、氨基树脂、环氧树脂、聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺、聚酰亚胺等。

[0256] 作为上述高分子分散剂,也可使用市售品,例如,能够使用BYK公司制造的DISPERBYK系列和BYK系列、BASF公司制造的Efka系列、Lubrizol公司制造的Solspense系列、味之素Fine-Techno(株)制造的AJISPER PB系列、Evonik公司制造的TEGO系列、以及楠本化成(株)制造的DISPARLON系列等。

[0257] 作为上述市售品的具体实例,可列举出BYK公司制造的DISPERBYK-130、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、

DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-180、DISPERBYK-182、DISPERBYK-183、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2008、DISPERBYK-2009、DISPERBYK-2020、DISPERBYK-2022、DISPERBYK-2025、DISPERBYK-2050、DISPERBYK-2070、DISPERBYK-2096、DISPERBYK-2150、DISPERBYK-2155、DISPERBYK-2163、DISPERBYK-2164; BASF公司制造的EFKA4010、EFKA4015、EFKA4046、EFKA4047、EFKA4061、EFKA4080、EFKA4300、EFKA4310、EFKA4320、EFKA4330、EFKA4340、EFKA4560、EFKA4585、EFKA5207、EFKA1501、EFKA1502、EFKA1503和EFKA PX-4701; Lubrizol公司制造的Solspersperse 3000、Solspersperse 9000、Solspersperse 13240、Solspersperse 13650、Solspersperse 13940、Solspersperse 11200、Solspersperse 13940、Solspersperse 16000、Solspersperse 17000、Solspersperse 18000、Solspersperse 20000、Solspersperse 21000、Solspersperse 24000、Solspersperse 26000、Solspersperse 27000、Solspersperse 28000、Solspersperse 32000、Solspersperse 32500、Solspersperse 32550、Solspersperse 32600、Solspersperse 33000、Solspersperse 34750、Solspersperse 35100、Solspersperse 35200、Solspersperse 36000、Solspersperse 37500、Solspersperse 38500、Solspersperse 39000、Solspersperse 41000、Solspersperse 54000、Solspersperse 71000和Solspersperse 76500; 味之素Fine-Techno(株)制造的AJISPER PB821、AJISPER PB822、AJISPER PB881、PN411和PA111; Evonik公司制造的TEGO Dispers650、TEGO Dispers660C、TEGO Dispers662C、TEGO Dispers670、TEGO Dispers685、TEGO Dispers700、TEGO Dispers710和TEGO Dispers760W; 以及楠本化成(株)制造的DISPARLON AQ-320、DISPARLON AQ-330、DISPARLON AQ-340、DISPARLON AQ-360、DISPARLON AQ-380等。

[0258] 在使用高分子分散剂的情况下,对其配合量并无特别限制,相对于光散射粒子,优选1~100质量%,更优选5~50质量%。

[0259] 进而,本发明的波长转换膜形成用组合物根据需要,可包含溶剂。作为其具体实例,可列举出苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、氯苯等芳族或卤代芳族烃溶剂;正庚烷、正己烷、环己烷等脂肪族烃类;二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、环戊酮等酮系溶剂;醋酸乙酯、醋酸正己酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、碳酸亚丙酯、丙二酸二异丙酯等酯系溶剂;二氯甲烷、二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、氯仿等卤代烃溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、环己醇、二丙酮醇、2-苯甲酰基乙醇等醇系溶剂;乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇单丁基醚、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等二醇醚系溶剂;乙二醇、丙二醇、己二醇、3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇等二醇系溶剂;乙腈等腈系溶剂;二甲基亚砷等含硫系溶剂等有机溶剂。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0260] 在波长转换膜形成用组合物包含溶剂的情况下,波长转换膜形成用组合物的固体成分浓度根据目标的波长转换膜的厚度、涂布方法等而变动,因此不能一概地规定,通常为10~70质量%,优选为10~60质量%。

[0261] 上述波长转换膜形成用组合物的25℃的粘度的上限为10000mPa·s以下,优选1000mPa·s以下。就下限而言,如果考虑保存稳定性,则优选5mPa·s以上,更优选10mPa·s以上。

[0262] 应予说明,在本发明中,所谓粘度,意指采用EMS粘度计的测定值。

[0263] 就本发明的波长转换膜形成用组合物而言,能够将上述的(A)和(B)成分、根据需要使用的(C)成分、表面活性剂等其他添加剂、和溶剂按照任意的顺序混合而制备。

[0264] 通过将上述的本发明的波长转换膜形成用组合物例如在基材上涂布,根据需要通过加热等使溶剂蒸发,进而根据需要,进行活性能量射线(例如紫外光)的照射,从而能够得到波长转换膜。

[0265] 作为涂布方法,例如可列举出采用逆转辊涂布机、刮刀涂布机、狭缝模头涂布机、直接凹版涂布机、胶印凹版涂布机、舐涂机、自动辊涂布机(natural roll coater)、气刀涂布机、辊式刮刀涂布机、反转辊式刮刀涂布机(パリアーロールブレードコーター)、双流涂布机(two stream coater)、棒式涂布机、线棒涂布机、涂敷机、浸涂机、幕涂机、旋涂机、刮板涂布机、喷墨等的方法。

[0266] 加热例如能够使用烘箱、热板等一般的加热装置进行。

[0267] 就加热条件而言,只要能够形成膜,则并无特别限制,优选在60~200℃下进行5分钟~2小时,更优选在80~200℃下进行15分钟~1小时。应予说明,可阶段性地加热固化。

[0268] 就紫外光的照射而言,只要能够形成膜,则并无特别限制,能够使用汞灯、金属卤化物灯、氙灯、LED等光源,并根据需要将带通滤波器组合而照射将目标的曝光波长以外的光除去的光。照射的光的波长优选200~440nm,特别优选包含300~400nm的波长的光。曝光量优选10~4000mJ/cm²。

[0269] 可将上述的加热工序和紫外光的曝光工序以任意的顺序组合进行。例如,可在进行加热后进行紫外光的照射,也可在进行紫外光的照射后进行加热,还可在进行加热后进行紫外光的照射,然后进一步进行加热。

[0270] 对波长转换膜的厚度并无特别限制,通常为1~1000μm,优选为3~500μm,更优选为5~100μm。

[0271] 对波长转换膜的雾度并无特别限制,从通过使入射光在膜内散射,从而使荧光体能够吸收的光的量增多的观点出发,优选为18%以上,更优选为30%以上,进一步优选40%以上。对雾度值的上限并无特别限定,通常为95%左右。应予说明,在本发明中,雾度值为按照ASTM D1003-61测定的值。另外,在本发明中,作为上述雾度值的测定条件,例如可列举出对于由使氧化钛粒子的含量为6.7质量%的组合物形成的膜厚10μm的膜测定的条件。

[0272] 作为上述基材,可从作为用于形成这种膜的基底基材使用的基材中适当地选择使用,优选400~800nm的可见区域的光的透射率为50%以上的玻璃基板、聚合物板。

[0273] 作为玻璃的具体实例,可列举出钠钙玻璃、含有钡、锶的玻璃、铅玻璃、铝硅酸玻璃、硼硅酸玻璃、钡硼硅酸玻璃、石英等。

[0274] 作为聚合物的具体实例,可列举出聚碳酸酯、丙烯酸系(acryl)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚硫醚、聚砜等。

[0275] 本发明中,在使用包含碱溶性树脂、聚合性单体和光聚合引发剂的组合物(负型感光性树脂组合物)形成涂膜的情况下,在得到的涂膜上,安装具有规定的图案的掩模,照射

紫外线等光,用碱显影液进行显影,从而将未曝光部冲洗,对于残存的图案状的膜,根据需要,在80~140℃下进行0.5~10分钟的加热,从而得到端面清晰的浮雕图案。

[0276] 作为上述碱显影液,可列举出碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液;氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液;乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液等。进而,在这些显影液中也能够加入作为显影液用的公知的表面活性剂等。

[0277] 上述中,一般使用氢氧化四乙基铵0.1~2.58质量%水溶液作为光致抗蚀剂的显影液,在本发明的组合物中,也能够使用该碱显影液,在不引起溶胀等问题的情况下良好地显影。

[0278] 另外,作为显影方法,能够使用覆液法、浸渍法、摇动浸渍法等的一种方法。此时的显影时间通常为15~180秒。

[0279] 显影后,通过对于感光性树脂膜进行采用流水的清洗,接着,使用压缩空气或压缩氮或者采用旋转进行风干,从而将基板上的水分除去,得到形成了图案的膜。在上述中,清洗时间通常为20~120秒左右。

[0280] 接着,通过对于得到的形成图案的膜,进行后烘烤以热固化,从而得到耐热性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐化学品性等优异、具有良好的浮雕图案的膜。在上述形成图案的膜的加热中,能够使用热板、烘箱等。

[0281] 作为后烘烤的方法,一般地,可列举出在从温度140~270℃的范围中选择的加热温度下,在热板上的情况下进行5~30分钟、在烘箱中的情况下进行30~90分钟处理的方法。通过在这样的条件下进行后烘烤,从而能够得到具有良好的图案形状的固化膜。

[0282] 采用本发明的组合物得到的波长转换膜由于波长转换效率和耐久性优异,因此能够适合用作微型LED显示器、有机EL显示器、液晶显示器等显示器、照明等的波长转换膜(颜色转换膜)。

[0283] 实施例

[0284] 以下列举出合成例、制备例、实施例和比较例,对本发明更具体地说明,但本发明并不限定于下述实施例。

[0285] 就聚合物的分子量而言,使用日本分光(株)制造的GPC系统作为装置,使用Shodex(注册商标)KF-804L和803L作为柱,在下述的条件下测定。

[0286] 柱温箱:40℃

[0287] 流量:1mL/分钟

[0288] 洗脱液:四氢呋喃

[0289] 在以下的实施例中使用的缩写符号如下所述。

[0290] • MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0291] • MAA:甲基丙烯酸

[0292] • AIBN: α, α' -偶氮二异丁腈

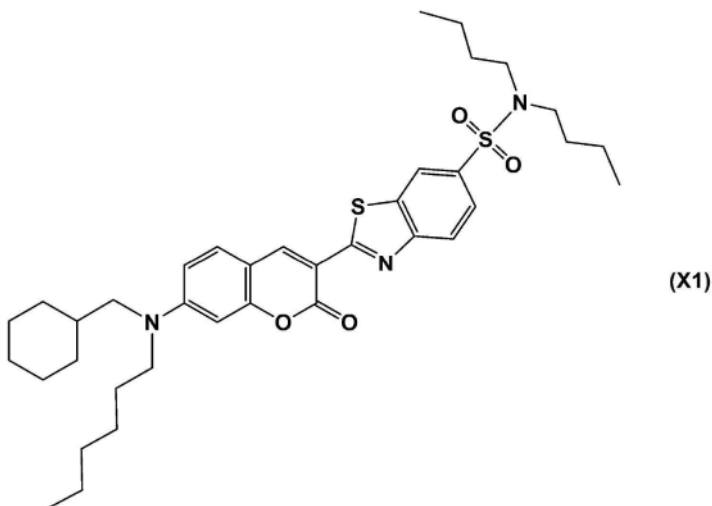
[0293] • CPN:环戊酮

[0294] • A11:3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基氨基)香豆素(香豆素6、东京化成工业(株)制造)

[0295] • A12:由下述式(X1)表示的化合物

[0296] [化14]

[0297]



[0298] • B2:HDDA(1,6-己二醇二丙烯酸酯、大阪有机化学工业(株)制造)

[0299] • B3:NDDA(1,9-壬二醇二丙烯酸酯、大阪有机化学工业(株)制造)

[0300] • B4:Irgacure OXE02(BASF公司制造)

[0301] • B5:KAYARAD DPHA(二季戊四醇多丙烯酸酯、日本化药(株)制造、聚合性单体)

[0302] • C1:氧化钛粒子PT-401L(金红石型、平均粒径130nm、石原产业(株)制造)

[0303] • D1:Megafac(注册商标)R-40(DIC(株)制造)

[0304] • D2:FTERGENT DFX-18(Neos(株)制造)

[0305] • D3:DISPARLON AQ-330(楠本化成(株)制造)

[0306] • D4:DISPARLON AQ-320(楠本化成(株)制造)

[0307] 〈分析方法〉

[0308] $^1\text{H-NMR}$ 波谱使用核磁共振装置AVANCE III HD(Bruker公司制造)测定。化学位移值用ppm表示,溶剂使用氘代四氢呋喃、氘代氯仿。在 $^1\text{H-NMR}$ 波谱中,使用来自溶剂的残存质子的信号,作为内标,将四氢呋喃设定为 $\delta 1.77, 3.62\text{ppm}$,或者将氯仿设定为 $\delta 7.26\text{ppm}$ 。苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩使用由BLD Pharmatech购入的产品。溴、碘、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、二苄基胺(Ph_2NH)、叔丁氧基钠($t\text{-BuONa}$)、间氯过苯甲酸($m\text{-CPBA}$)使用从东京化成工业(株)购入的产品。二氯甲烷、甲醇、四氢呋喃、邻二甲苯、氯仿、己烷、醋酸乙酯、硫代硫酸钠、无水硫酸钠、碳酸氢钠使用从纯正化学(株)购入的产品。三叔丁基磷四氟硼酸盐($\text{tert-Bu}_3\text{PHBF}_4$)使用从富士胶片和光纯药(株)购入的产品。薄层色谱(TLC)使用涂布有0.25mm硅胶60F-254(Merck)的玻璃板进行。硅胶柱色谱使用硅胶60N球状中性(关东化学(株))作为填充材料进行。

[0309] [1]聚合物溶液的制备

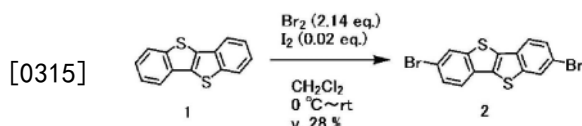
[0310] [合成例1]丙烯酸系聚合物B1的合成

[0311] 通过将MMA80.0g、MAA20.0g、AIBN2.5g溶解于CPN190.0g,在 90°C 下反应20小时,从而得到包含丙烯酸系聚合物B1的溶液(固体成分浓度30质量%)。得到的丙烯酸系聚合物的 M_n 为9900, M_w 为17300。

[0312] [2]荧光色素的合成

[0313] [合成例2]2,7-二溴苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物2)

[0314] [化15]



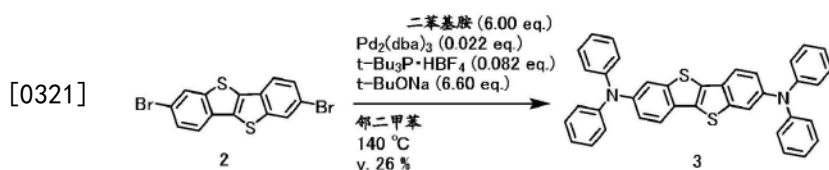
[0316] 在化合物1中使用溴引入溴基,以收率28%得到化合物2。具体地,如下所述进行合成。

[0317] 使溴(14.2g,89.0mmol)溶解于二氯甲烷(500mL),冷却到0°C。向其中历时1小时滴入溶解于二氯甲烷(1000mL)的苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物1:10.0g,41.6mmol)和碘(211mg,0.832mmol)。将其在室温下搅拌62小时。加入甲醇1000mL,通过抽滤将析出的白色固体回收,用饱和硫代硫酸钠水溶液(100mL)、水(500mL)、甲醇(500mL)清洗,在50°C下减压干燥5小时,得到白色固体15.0g。在得到的白色固体(15.0g)中加入四氢呋喃(1500mL),在室温下搅拌15小时。通过抽滤将四氢呋喃中的白色固体回收,在50°C下减压干燥5小时,作为白色固体以收率28%(4.68g,11.8mmol)得到化合物2。

[0318] ¹H-NMR(500MHz,四氢呋喃-d₈):δ8.29(d,J_{HH}=2.0Hz,2H),7.92(d,J_{HH}=8.5Hz,2H),7.67(dd,J_{HH}=8.5Hz,2.0Hz,2H)。

[0319] [合成例3]N²,N²,N⁷,N⁷-四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)

[0320] [化16]



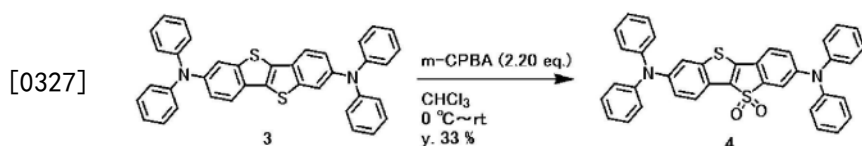
[0322] 对化合物2采用Buchwald-Hartwig偶联反应引入二苯基氨基,以收率26%得到化合物3。具体地,如下所述进行合成。

[0323] 在N₂气氛下使2,7-二溴苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物2:4.68g,11.8mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd₂(dba)₃:238mg,0.260mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(tert-Bu₃PHBF₄:281mg,0.968mmol)、二苯基胺(Ph₂NH:11.9g,70.5mmol)、叔丁氧基钠(t-BuONa:7.48g,77.9mmol)溶解于脱气的邻二甲苯(50mL)。将其升温到140°C,搅拌15小时。加入冷水后,使用醋酸乙酯萃取3次。在合起来的有机层中加入无水硫酸钠,脱水,将滤液减压浓缩。将浓缩物(洗脱溶剂:己烷;R_f=0.1)用硅胶柱色谱(己烷→己烷/氯仿=5/1→己烷/氯仿=2/1→己烷/氯仿=1/1→氯仿)精制。在得到的精制物中加入己烷(300mL),将析出的浅绿色固体用抽滤回收,作为浅绿色固体以收率26%(1.75g,3.04mmol)得到化合物3。

[0324] ¹H-NMR(500MHz,CDC1₃):δ7.66(d,J_{HH}=8.5Hz,2H),7.55(d,J_{HH}=2.0Hz,2H),7.30-7.26(m,8H),7.19(dd,J_{HH}=8.5Hz,2.0Hz,2H),7.15-7.13(m,8H),7.06-7.03(m,4H)。

[0325] [合成例4]2,7-双(二苯基氨基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物4)(A1)

[0326] [化17]



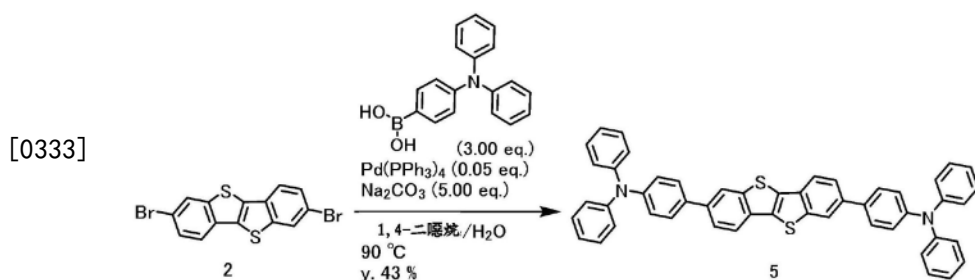
[0328] 通过对化合物3使用m-CPBA氧化,从而以收率33%得到化合物4。具体地,如下所述进行合成。

[0329] 使 N^2, N^2, N^7, N^7 -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3:1.75g,3.04mmol)溶解于氯仿(175mL)。在0°C下向其中缓慢地加入间氯过苯甲酸(m-CPBA(以30质量%含水):1.65g,6.70mmol)。返回室温,搅拌5小时。加入饱和碳酸氢钠,用氯仿萃取3次。在合起来的有机层中加入无水硫酸钠,脱水,将滤液减压浓缩。将浓缩物(洗脱溶剂:己烷/醋酸乙酯=3/1; $R_f=0.5$)用硅胶柱色谱(己烷→己烷/氯仿=1/1→己烷/氯仿=1/2→氯仿)精制,作为橙色固体以收率33%(607mg,1.00mmol)得到化合物4(A1)。

[0330] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 7.78(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.44(d, $J_{\text{HH}}=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.36-7.28(m, 9H), 7.24(dd, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2.0Hz, 1H), 7.20-7.07(m, 14H)。

[0331] [合成例5]4,4'-(苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二基)双(N,N-二苯基苯胺)(化合物5)

[0332] [化18]



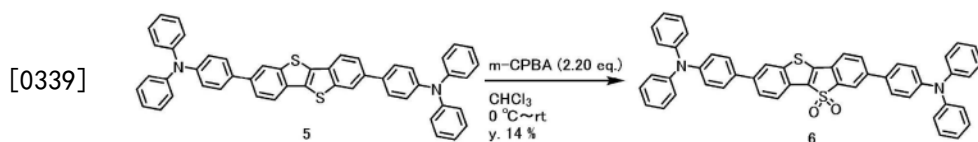
[0334] 对化合物2使用偶联反应引入二苯基氨基苯基,以收率43%得到化合物5。具体地,如下所述进行合成。

[0335] 在 N_2 气氛下使2,7-二溴苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物2:100mg,0.251mmol)、四(三苯基膦)钯(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$;14.5mg,0.126mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(218mg,0.754mmol)、碳酸钠(133mg,1.26mmol)溶解于1,4-二噁烷(5mL)和水(1mL)的混合溶剂。将其升温到90°C,搅拌18小时。加入冷水后,使用醋酸乙酯,萃取3次。在合起来的有机层中加入无水硫酸钠,脱水,将滤液减压浓缩。将浓缩物(洗脱溶剂:己烷/氯仿=1/1; $R_f=0.8$)用硅胶柱色谱(己烷/氯仿=10/1→己烷/氯仿=3/1→己烷/氯仿=1/1)精制,作为黄色固体以收率43%(78.0mg,0.107mmol)得到化合物5。

[0336] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 8.10(s, 2H), 7.91(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.68(dd, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H), 7.58-7.56(m, 4H), 7.30-7.27(m, 8H), 7.19-7.15(m, 12H), 7.07-7.04(m, 4H)。

[0337] [合成例6]2,7-双[4-(二苯基氨基)苯基]苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物6)(A2)

[0338] [化19]

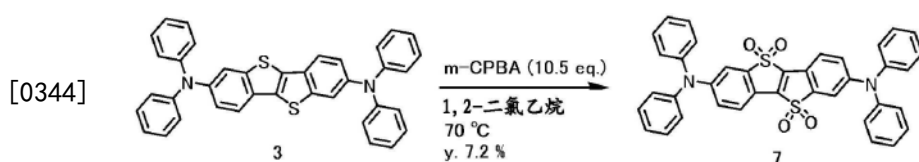


[0340] 除了代替 N^2, N^2, N^7, N^7 -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用4,4'-(苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二基)双(N,N-二苯基苯胺)(化合物5)以外,通过与合成例4基本上同样的反应,作为橙色固体以收率14%(11.0mg, 0.0145mmol)得到化合物6(A2)。

[0341] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 8.07-8.05 (m, 2H), 7.97 (d, $J_{\text{HH}} = 1.5\text{Hz}$, 1H), 7.78-7.74 (m, 2H), 7.54-7.49 (m, 5H), 7.32-7.27 (m, 8H), 7.17-7.14 (m, 12H), 7.10-7.05 (m, 4H) .

[0342] [合成例7]2,7-双(二苯基氨基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5,10,10-四氧化物(化合物7) (A3)

[0343] [化20]



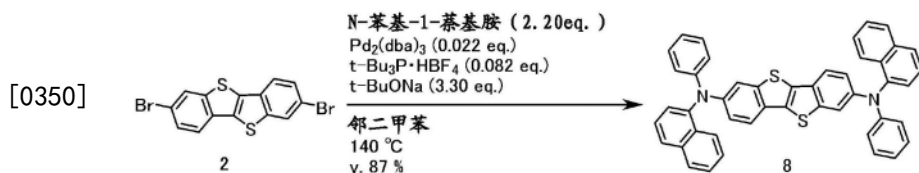
[0345] 通过对合成例2中得到的化合物3使用m-CPBA进行氧化,从而以收率7.2%得到化合物7(A3)。具体地,如下所述进行合成。

[0346] 使 N^2, N^2, N^7, N^7 -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3:100mg, 0.174mmol)溶解于1,2-二氯乙烷(10mL)。向其中加入间氯过苯甲酸(m-CPBA(以30质量%含水):450mg, 1.83mmol)。升温到70°C,搅拌29小时。加入饱和碳酸氢钠水溶液,用氯仿萃取3次。在合起来的有机层中加入无水硫酸钠,脱水,将滤液减压浓缩。将浓缩物(洗脱溶剂:己烷/醋酸乙酯=2/1; $R_f = 0.5$)用硅胶柱色谱(己烷/氯仿=1/1→氯仿)精制,作为红色固体以收率7.2%(8.00mg, 0.00125mmol)得到化合物7(A3)。

[0347] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 7.38-7.33 (m, 12H), 7.22-7.19 (m, 4H), 7.16 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 8H), 7.10 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.5\text{Hz}, 2.0\text{Hz}$, 2H) .

[0348] [合成例8] N^2, N^7 -二(萘-1-基)- N^2, N^7 -二苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物8)

[0349] [化21]



[0351] 对合成例2中得到的化合物2使用Buchwald-Hartwig偶联反应引入N-萘基-1-萘基氨基,以收率87%得到化合物8。具体地,如下所述进行合成。

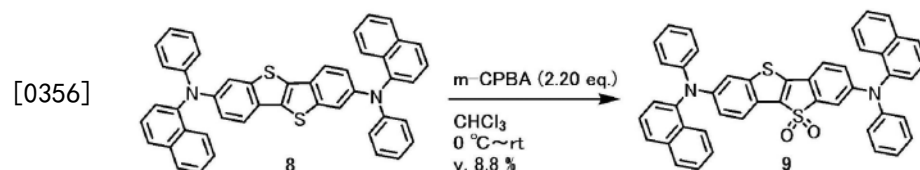
[0352] 在 N_2 气氛下使2,7-二溴苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物2:500mg, 1.26mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$;25.4mg, 0.0280mmol)、三叔丁基磷四氟硼酸盐($\text{tert-Bu}_3\text{PHBF}_4$;30.0mg, 0.103mmol)、N-萘基-1-萘基胺(605mg, 2.76mmol)、叔丁氧基钠(t-BuONa ;400mg, 4.16mmol)溶解于脱气的邻二甲苯(5mL)。将其升温到140°C,

搅拌6小时。加入水(5mL),搅拌1小时,通过抽滤将析出的褐色固体回收,用水(5mL)、己烷(5mL)清洗,作为褐色固体以收率87%(736mg,1.09mmol)得到化合物8(洗脱溶剂:己烷; $R_f=0.1$)。

[0353] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 7.96(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.90(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.79(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.58(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.50-7.44(m, 6H), 7.37-7.34(m, 4H), 7.24-7.20(m, 4H), 7.16(dd, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2.0Hz, 2H), 7.07(d, $J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 4H), 6.98-6.95(m, 2H)。

[0354] [合成例9]2,7-双(萘-1-基(苯基)氨基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物9)(A4)

[0355] [化22]

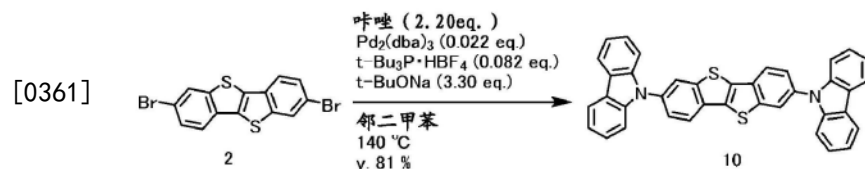


[0357] 除了代替 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用 N^2, N^7 -二(萘-1-基)- N^2, N^7 -二苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物8)以外,采用与合成例4基本上同样的反应,作为橙色固体以收率8.8%(18.4mg,0.0260mmol)得到化合物9(A4)。

[0358] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 7.92-7.80(m, 6H), 7.73(d, $J_{\text{HH}}=9.0\text{Hz}$, 1H), 7.53-7.46(m, 4H), 7.44-7.40(m, 1H), 7.38-7.33(m, 3H), 7.31-7.28(m, 4H), 7.24-7.18(m, 5H), 7.12-7.09(m, 4H), 7.03-7.00(m, 1H), 6.87(dd, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2.0Hz, 1H)。

[0359] [合成例10]2,7-二(9H-咪唑-9-基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物10)

[0360] [化23]

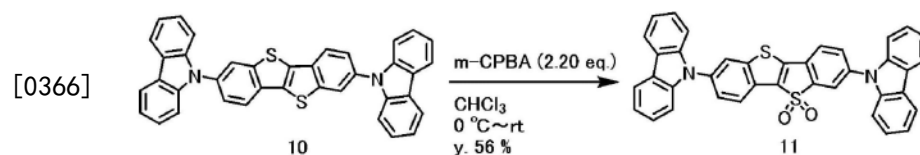


[0362] 除了代替N-苯基-1-萘基胺而使用咪唑以外,采用与合成例8基本上同样的反应,作为褐色固体以收率81%(580mg,1.02mmol)得到化合物10。

[0363] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 8.20-8.14(m, 8H), 7.72(dd, $J_{\text{HH}}=8.0\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H), 7.51-7.44(m, 8H), 7.35-7.32(m, 4H)。

[0364] [合成例11]2,7-二(9H-咪唑-9-基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物11)(A5)

[0365] [化24]



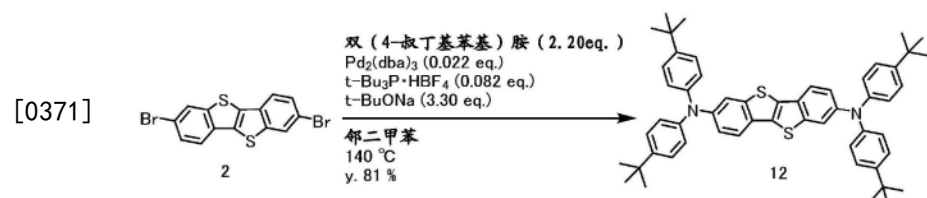
[0367] 除了代替 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用2,7-二(9H-咪唑-9-基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩(化合物

10) 以外, 采用与合成例4基本上同样的反应, 作为橙色固体, 以收率56% (119mg, 0.197mmol) 得到化合物11(A5)。

[0368] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 8.30(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1H), 8.19-8.16(m, 5H), 8.09(d, $J_{\text{HH}}=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.89(dd, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2.0Hz, 1H), 7.83-7.80(m, 2H), 7.53-7.46(m, 8H), 7.38-7.33(m, 4H)。

[0369] [合成例12] $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四[4-(叔丁基)苯基]苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物12)

[0370] [化25]

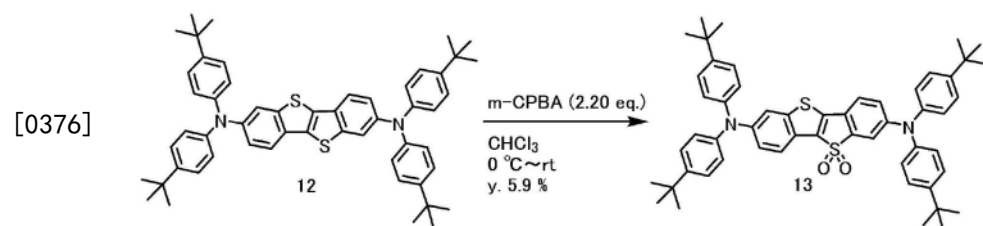


[0372] 除了代替N-苯基-1-萘基胺而使用双(4-叔丁基苯基)胺以外, 采用与合成例8基本上同样的反应, 作为黄绿色固体以收率81% (487mg, 0.609mmol) 得到化合物12。

[0373] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, 四氢呋喃- d_8): δ 7.70-7.69(m, 2H), 7.60(s, 2H), 7.34(d, $J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 8H), 7.20-7.17(m, 2H), 7.07(d, $J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 8H), 1.35(s, 36H)。

[0374] [合成例13]2,7-双{双[4-(叔丁基)苯基]氨基}苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物13)(A6)

[0375] [化26]

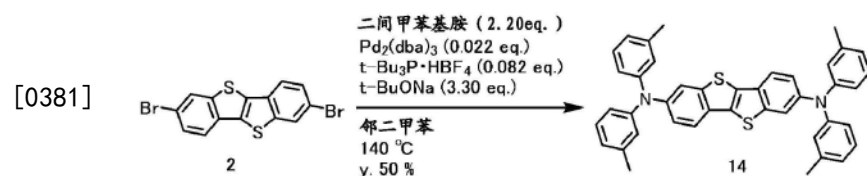


[0377] 除了代替 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四[4-(叔丁基)苯基]苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物12)以外, 采用与合成例4基本上同样的反应, 作为橙色固体, 以收率5.9% (6.10mg, 0.00734mmol) 得到化合物13(A6)。

[0378] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 7.74(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.40(s, 1H), 7.36-7.28(m, 9H), 7.22-7.20(m, 1H), 7.14(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.09-7.03(m, 9H), 1.33-1.32(m, 36H)。

[0379] [合成例14] $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四间甲苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物14)

[0380] [化27]



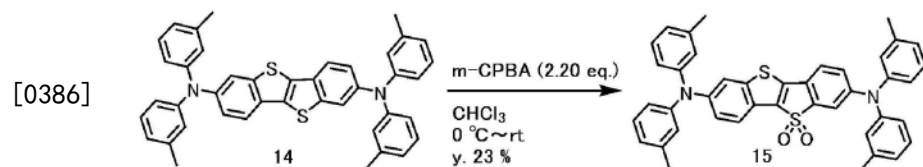
[0382] 除了代替N-苯基-1-萘基胺而使用二间甲苯基胺以外, 采用与合成例8基本上同样

的反应,作为黄色固体以收率50% (236mg, 0.374mmol) 得到化合物14。

[0383] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 7.64 (d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 2H) , 7.50 (s, 2H) , 7.18-7.15 (m, 6H) , 6.95-6.92 (m, 8H) , 6.86 (d, $J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 4H) , 2.27 (s, 12H) .

[0384] [合成例15] 2,7-双(二间甲苯基氨基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物15) (A7)

[0385] [化28]

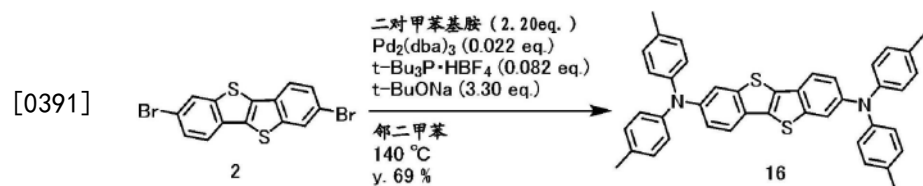


[0387] 除了代替 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四间甲苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物14)以外,采用与合成例4基本上同样的反应,作为橙色固体以收率23% (56.2mg, 0.0848mmol) 得到化合物15 (A7)。

[0388] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 7.77 (d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1H) , 7.39 (s, 1H) , 7.30 (s, 1H) , 7.24-7.17 (m, 7H) , 7.07-7.05 (m, 1H) , 6.99-6.89 (m, 11H) , 2.30-2.28 (m, 12H) .

[0389] [合成例16] $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四对甲苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物16)

[0390] [化29]

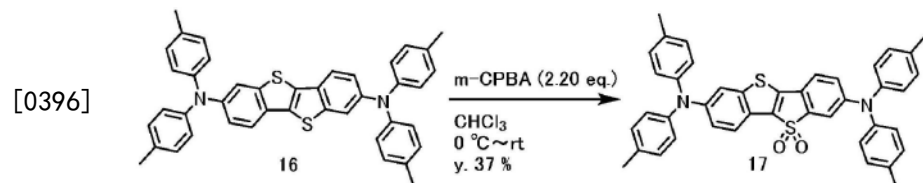


[0392] 除了代替N-苯基-1-萘基胺而使用二对甲苯基胺以外,采用与合成例8基本上同样的反应,作为黄色固体以收率69% (326mg, 0.517mmol) 得到化合物16。

[0393] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 7.60 (d, $J_{\text{HH}}=6.5\text{Hz}$, 2H) , 7.47 (s, 2H) , 7.15-7.02 (m, 18H) , 2.33 (s, 12H) .

[0394] [合成例17] 2,7-双(二对甲苯基氨基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5-二氧化物(化合物17) (A8)

[0395] [化30]



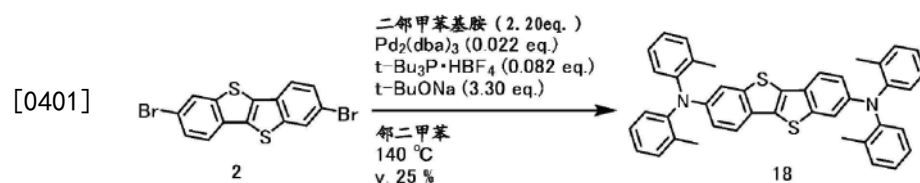
[0397] 除了代替 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四对甲苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物16)以外,采用与合成例4基本上同样的反应,作为橙色固体以收率37% (127mg, 0.192mmol) 得到化合物17 (A8)。

[0398] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 7.73 (d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, 1H) , 7.35 (s, 1H) , 7.27 (s, 1H) ,

7.18-7.09(m,10H), 7.05-7.00(m,9H), 2.35-2.33(m,12H).

[0399] [合成例18]N²,N²,N⁷,N⁷-四邻甲苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物18)

[0400] [化31]

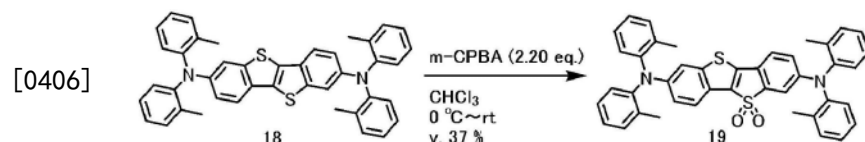


[0402] 除了代替N-苯基-1-萘基胺而使用二邻甲苯基胺以外,采用与合成例8基本上同样的反应,作为黄色固体以收率25% (120mg,0.190mmol) 得到化合物18。

[0403] ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ7.55(d, J_{HH}=9.0Hz, 2H), 7.22(d, J_{HH}=7.5Hz, 4H), 7.18-7.10(m, 12H), 7.00-6.98(m, 2H), 6.83(d, J_{HH}=8.5Hz, 2H), 2.04(s, 12H).

[0404] [合成例19]2,7-双(二邻甲苯基氨基)苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩5,5'-二氧化物(化合物19) (A9)

[0405] [化32]



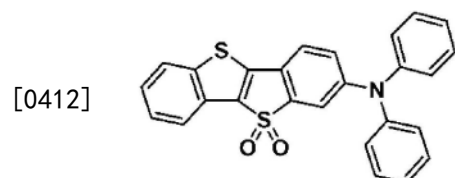
[0407] 除了代替N²,N²,N⁷,N⁷-四苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物3)而使用N²,N²,N⁷,N⁷-四邻甲苯基苯并[b]苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二胺(化合物18)以外,采用与合成例4基本上同样的反应,作为橙色固体以收率37% (23.0mg, 0.0347mmol) 得到化合物19 (A9)。

[0408] ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ7.70(d, J_{HH}=8.5Hz, 1H), 7.26-7.23(m, 3H), 7.20-7.11(m, 10H), 7.04-6.96(m, 6H), 6.86(d, J_{HH}=8.5Hz, 1H), 6.65(d, J_{HH}=9.0Hz, 1H), 2.10-2.03(m, 12H).

[0409] [合成例20]荧光色素化合物A10

[0410] 按照ACS Materials Lett.2021,3,42-49中记载的合成方法得到由下述式表示的荧光色素化合物A10。

[0411] [化33]



[0413] [3]光散射粒子分散液的制备

[0414] [制备例1]光散射粒子分散液1的制备

[0415] 在50ml的玻璃制小瓶中,加入相对于光散射粒子C1以固体成分比计为50质量%的量的丙烯酸系聚合物溶液B1,进而,加入CPN,调整至固体成分浓度成为30质量%。然后,在容器中加入直径1mm的氧化锆球,采用AS ONE(株)制造的混合转子VMR-5R,搅拌48小时,从

而进行球磨机处理,得到光散射粒子分散液1。使用Nanotracs UPA (Microtracs公司制造)测定得到的分散液的粒度分布。稀释液使用分散液的溶剂,由对稀释样品照射激光时产生的散射,使用日机装(株)制造的解析软件MicrotracsDMS,以体积为基准算出分散液中粒子的50%累积直径(D50),结果为181nm。

[0416] [制备例2]光散射粒子分散液2的制备

[0417] 在500ml苯乙烯瓶中投入B3 143.3g、C1 80.0g后,在分散机搅拌下投入用B3稀释为30%的D3 26.7g,以1000rpm进行30分钟分散机搅拌,从而得到浆料。相对于C1的D3的添加质量为10质量%。

[0418] 其次,将浆料全部量转移至浆料槽后,使用Ashizawa Finetech(株)制造的珠磨机装置LABMINISTAR DMS65,在填充有60体积%的直径0.2mm的氧化锆珠粒的状态下,在送液速度40ml/min、盘的周速8m/s的条件下进行5次处理,从而得到光散射粒子分散液2。使用Nanotracs UPA (Microtracs公司制造)测定得到的分散液的粒度分布。稀释液使用B3,由对稀释样品照射激光时产生的散射,使用日机装(株)制造的解析软件MicrotracsDMS,以体积为基准计算出分散液中粒子的50%累积直径(D50),结果为134nm。

[0419] [制备例3]光散射粒子分散液3的制备

[0420] 在500ml苯乙烯瓶中,加入相对于光散射粒子C1以固体成分比计为20质量%的量的粒子分散剂D4,进而加入CPN,调整至固体成分浓度成为30质量%,以1000rpm进行30分钟分散机搅拌,从而得到浆料。其次,将浆料全部量转移至浆料槽后,使用Ashizawa Finetech(株)制造的珠磨机装置LABMINISTAR DMS65,在填充有60体积%的直径0.2mm的氧化锆珠粒的状态下,在送液速度60ml/min、盘的周速8m/s的条件下进行10次处理,从而得到光散射粒子分散液3。使用Nanotracs UPA (Microtracs公司制造)测定得到的分散液的粒度分布。稀释液使用CPN,根据对稀释样品照射激光时产生的散射,使用日机装(株)制造的解析软件MicrotracsDMS,以体积为基准算出分散液中粒子的50%累积直径(D50),结果为185nm,体积平均粒径为191nm。

[0421] [4]波长转换膜形成用组合物的制备及其评价

[0422] [实施例1~9、比较例1]波长转换膜形成用组合物的制备及其评价

[0423] (1)波长转换膜形成用组合物的制备

[0424] 以表1所示的组成,将各成分混合,将得到的混合物使用孔径为0.2 μ m的PTFE过滤器过滤,从而制备波长转换膜形成用组合物。应予说明,表1中的组成比表示以固体成分计的比。

[0425] [表1]

[0426]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	
配合量 (质量份)	A成分	A1	0.5									
		A2		0.5								
		A3			0.5							
		A4				0.5						
		A5					0.5					
		A6						0.5				
		A7							0.5			
		A8								0.5		
		A9									0.5	
		A11										0.5
		B成分	B1	99.45	99.45	99.45	99.45	99.45	99.45	99.45	99.45	99.45
	其他	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
溶剂		CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	
固体成分浓度 (%)			12	12	12	12	12	12	12	12	12	

[0427] (2) 评价1:耐光性的评价

[0428] 将实施例1~9和比较例1的波长转换膜形成用组合物在石英基板上使用旋涂器涂布后,在100℃下在热板上进行120秒预烘烤,然后,在160℃下进行30分钟的后烘烤,分别得到3张膜厚1μm的涂膜试样形成基板。将它们称为基板A、B、C。其次,将基板A在氮气氛下放置在蓝色LED灯 (CCS (株) 制造、发光峰波长450nm、照度2.1mW/cm²) 上、将基板B在大气中放置在蓝色LED灯上,将LED灯点亮,进行20小时的光照射。在此期间,将基板C在大气中以遮光的状态保存。然后,使用荧光分光器 ((株) 日立制作所制造F-7000),对于全部基板,进行用规定的激发波长激发的荧光光谱的测定。将基板A的荧光光谱的峰强度除以基板C的荧光光谱的峰强度所得的值设为氮气氛下的荧光强度维持率,将基板B的荧光光谱的峰强度除以基板C的荧光光谱的峰强度所得的值设为大气中的荧光强度维持率。将评价的结果示于表2。

[0429] [表2]

[0430]

实施例/比较例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1
吸收峰波长 (nm)	442	428	544	440	400	442	446	448	436	452
激发波长 (nm)	450	450	450	450	400	450	450	450	450	450
荧光峰波长 (nm)	518	504	627	512	464	520	523	527	513	500
绝对量子收率 (%)	85	87	40	80	87	88	86	86	80	84
氮气氛下 荧光强度维持率 (%)	103	96	89	97	100	96	100	100	99	67
大气中 荧光强度维持率 (%)	86	78	66	40	100	84	79	85	86	39

[0431] 如表2所示,满足本发明的特征的实施例1~9与使用有不满足本发明的特征的色素的比较例1相比,氮气氛下的光照射后的荧光强度维持率高,显示优异的耐光性。另外,实施例1~3和5~9与比较例1相比,即使是大气中,光照射后的荧光强度维持率也高,显示优异的耐光性。

[0432] [实施例10~15、比较例2~10]

[0433] (1) 波长转换膜形成用组合物的制备

[0434] 以表3和表4所示的组成将各成分混合。通过将得到的混合物使用孔径为5.0μm的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器过滤,从而制备波长转换膜形成用组合物。应予说明,表3和表4中的组成比表示以固体成分计的质量比。

[0435] [表3]

[0436]

		实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	
配合量 (质量份)	A成分	A1	0.5	1	1.5	1.5	0.5	1
		A10						
		A11						
		A12						
	B成分	B1	92.75	92.25	95.15		62.85	62.35
		B2				78.93		
		B3				12.9		
		B4				3	3	3
		B5					30	30
	C成分	C1	6.7	6.7	3.3	3.34	3	3
	其他	D2	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05
		D3				0.33		
		D4					0.6	0.6
溶剂		CPN	CPN	CPN		CPN	CPN	
固体成分浓度(%)		34	34	34	100	40	40	

[0437]

[表4]

[0438]

		比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	
配合量 (质量份)	A成分	A1									
		A10	0.5	1	2				0.5	1	
		A11				0.5	1				0.5
		A12						0.15			
	B成分	B1	92.75	92.25	91.25	92.75	92.25		62.85	62.35	62.85
		B2						80.28			
		B3						12.9			
		B4						3	3	3	3
		B5							30	30	30
	C成分	C1	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	3.34	3	3	3
	其他	D2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05
		D3						0.33			
		D4							0.6	0.6	0.6
溶剂		CPN	CPN	CPN	CPN	CPN		CPN	CPN	CPN	
固体成分浓度(%)		34	34	34	34	34	100	40	40	40	

[0439] (2) 膜特性的评价

[0440] 将实施例10~12和比较例2~6的树脂组合物在石英基板上使用旋涂器涂布后,在温度100℃下在热板上进行120秒预烘烤,然后,在160℃下进行30分钟的后烘烤,从而得到膜厚10μm的涂膜试样。

[0441] 另外,使用旋涂器将实施例13和比较例7的各组合物涂布后,使用CCS(株)制造的UV-LED曝光装置(发光峰波长365nm)照射2000mJ/cm²的紫外光,其次,在160℃下进行30分钟的后烘烤,从而得到膜厚10μm的涂膜试样。

[0442] 另外,使用旋涂器将实施例14、15和比较例8~10的树脂组合物在石英基板上涂布后,在温度100℃下在热板上进行120秒预烘烤。对该涂膜,采用佳能(株)制造的紫外线照射装置PLA-600FA,以500mJ/cm²的曝光量照射365nm下的光强度为3mW/cm²的紫外线。其次,在160℃下进行30分钟的后烘烤,从而得到膜厚10μm的涂膜试样。

[0443] 对于得到的涂膜试样,使用日本电色工业(株)制造的浊度计NDH5000,测定按照ASTM D 1003-61的测定方法中的雾度值。其次,将涂膜试样放置在(株)CCS制造的蓝色LED灯(发光峰波长450nm)上,将LED灯点亮,使用USHIO电机(株)制造的分光放射照度计USR-45测定经由涂膜试样发出的光,设为结果(I)。同样地,同样测定除去涂膜试样而只从LED灯发

出的光,设为结果(II)。由得到的分光放射照度光谱,将结果(II)的480nm以下的波长的光的光子数设为“激发光光子数”。同样地,将结果(I)的480nm以下的波长的光的光子数设为“透射光光子数”。同样地,将结果(I)的480nm以上的波长的光的光子数设为“发光光子数”。

[0444] 根据以下的式,计算出“蓝色光吸收率”和“转换效率”。

[0445] 蓝色光吸收率=(激发光光子数-透射光光子数)÷激发光光子数
转换效率=发光光子数÷激发光光子数

[0446] (3)耐光性的评价

[0447] 对于在与上述(2)中使用的条件相同的条件下制作的涂膜试样各3张,在大气中或VAC公司制造的手套箱内的氮气氛下,使用CCS(株)制造的蓝色LED曝光装置,照射100小时的450nm的波长的光。对于光照射后的涂膜试样,与评价1同样地,进行蓝色光吸收率、转换效率的测定。将光照射后的蓝色光吸收率除以光照射前的蓝色光吸收率所得的值设为蓝色光吸收率的“维持率”,将光照射后的转换效率除以光照射前的转换效率所得的值设为转换效率的“维持率”。

[0448] 将上述(2)和(3)的评价的结果示于表5和表6。

[0449] [表5]

		实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	
膜特性	雾度值(%)	92	92	54	68	75	77	
	蓝色光吸收率(%)	86	94	93	95	80	95	
	转换效率(%)	45	49	47	43	39	45	
耐光性	大气中	蓝色光吸收率的维持率(%)	86	90	92	79	88	95
		转换效率的维持率(%)	69	69	71	65	79	76
	氮气氛下	蓝色光吸收率的维持率(%)	98	98	99	90	95	94
		转换效率的维持率(%)	97	100	100	88	92	98

[0450]

[0451] [表6]

		比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10	
膜特性	雾度值(%)	94	93	93	93	92	69	76	76	74	
	蓝色光吸收率(%)	62	74	90	97	100	89	65	75	96	
	转换效率(%)	32	41	50	51	40	46	30	37	43	
耐光性	大气中	蓝色光吸收率的维持率(%)	63	74	82	27	28	33	65	70	47
		转换效率的维持率(%)	37	54	53	3	8	32	46	55	38
	氮气氛下	蓝色光吸收率的维持率(%)	88	87	96	60	79	59	79	80	81
		转换效率的维持率(%)	55	77	94	53	99	47	65	73	79

[0452]

[0453] 如表5和表6所示,就使用有本发明的荧光体的实施例10~15而言,与比较例2~10相比,耐光性试验后的转换效率的维持率不仅在氮气氛下良好,而且在大气中也良好。