



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104030969 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201410267782.5

(22)申请日 2007.12.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104030969 A

(43)申请公布日 2014.09.10

(30)优先权数据

2006-343065 2006.12.20 JP

(62)分案原申请数据

200780040202.7 2007.12.06

(73)专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 水上润二 田中俊行

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰

(51)Int.Cl.

G07D 209/86(2006.01)

G07D 409/06(2006.01)

G03F 7/027(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

G02F 1/1333(2006.01)

(56)对比文件

WO 2007/062963 A1, 2007.06.07, 全文.

审查员 陈秋

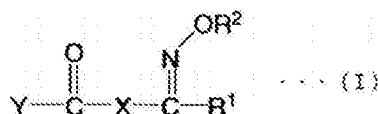
权利要求书2页 说明书36页

(54)发明名称

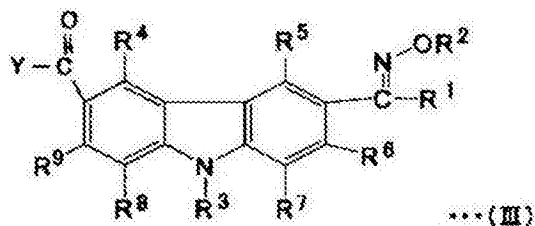
脲酯系化合物、光聚合引发剂、光聚合性组合物、滤色器和液晶显示装置

(57)摘要

本发明涉及脲酯系化合物、光聚合引发剂、光聚合性组合物、滤色器和液晶显示装置。本发明涉及用于形成树脂黑底等的光聚合性组合物用的高感光度光聚合引发剂,其含有下述通式(I)所示的脲酯系化合物。式(I)中, R^1 表示氢原子、烷基、链烯基、杂芳基或杂芳烷基。 R^1 可以与X或与Y键合而形成环。 R^2 表示烷酰基、链烯酰基、环烷酰基、芳酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、杂芳基、杂芳酰基或烷基氨基羰基。X表示2个以上的环稠合而成的2价的芳香族烃基和/或2价的杂芳香族基。Y表示在苯基或由芳香族杂环单环衍生的1价基团上稠合1个以上的环而成的稠环基。



1. 一种光聚合引发剂,其由下述通式(III)表示的脲酯系化合物形成,



式(III)中, R^1 表示碳原子数1~20的烷基,该烷基取代有碳原子数为6~18的芳基和/或以 $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基, R^{19} 和 R^{20} 相互独立地表示烷酰基或烷基羰基氧基;

R^2 表示碳原子数2~20的烷酰基;

R^3 表示碳原子数为1~18的直链或支链的烷基;

$R^4 \sim R^9$ 表示氢原子;

Y表示稠环基,其选自由萘基、蒽基、和苯并噻吩基组成的组,该稠环基带有或不带有原子数为5~20的环状氨基。

2. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中, R^1 为具有碳原子数为6~18的芳基的碳原子数为1~20的烷基。

3. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中, R^1 为具有以 $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基的碳原子数为1~20的烷基, R^{19} 和 R^{20} 相互独立地表示烷酰基或烷基羰基氧基。

4. 如权利要求3所述的光聚合引发剂,其中,所述以 $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基为N-乙酰基-N乙酰氧基氨基。

5. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中, R^1 为具有碳原子数为6~18的芳基和以 $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基的碳原子数为1~20的烷基, R^{19} 和 R^{20} 相互独立地表示烷酰基或烷基羰基氧基。

6. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中, R^3 为碳原子数为1~18的直链烷基。

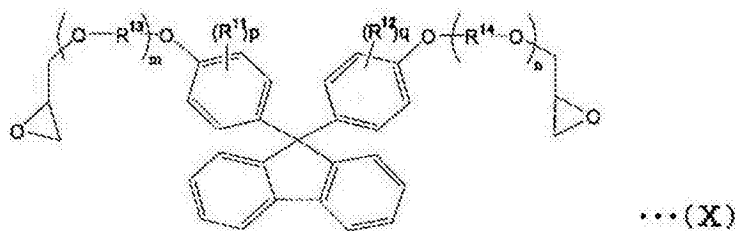
7. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中,Y为选自由萘基、蒽基和苯并噻吩基组成的组的稠环基。

8. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中,Y为萘基或苯并噻吩基。

9. 如权利要求1所述的光聚合引发剂,其中,Y为萘基。

10. 一种光聚合性组合物,该组合物含有(A)有机粘合剂、(B)光聚合引发剂和(C)光聚合性单体,其中,所述(A)有机粘合剂是具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂,所述(B)光聚合引发剂含权利要求1~9任一项所述的光聚合引发剂,相对于100重量份所述(A)有机粘合剂,所述(B)光聚合引发剂为0.1重量份~50重量份,所述(C)光聚合性单体的量为0重量份~200重量份,所述具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂是使环氧树脂(a)与 α , β -不饱和单羧酸和/或在酯部分具有羧基的 α , β -不饱和单羧酸酯(b)的反应生成物与多元酸酐(c)反应得到的环氧丙烯酸酯树脂,所述环氧树脂(a)是线型酚醛型环氧树脂或以下述通式(X)表示的环氧树脂,

[化32]



式(X)中, p 和 q 相互独立地表示0~4的整数; R^{11} 和 R^{12} 相互独立地表示烷基或卤素基团; R^{13} 和 R^{14} 相互独立地表示亚烷基; m 和 n 相互独立地表示0以上的整数。

11. 如权利要求10所述的光聚合性组合物, 其中, 相对于(A)有机粘合剂和(C)光聚合性单体的总量100重量份, 所述通式(III)表示的脲酯系化合物的含量为5重量份以上。

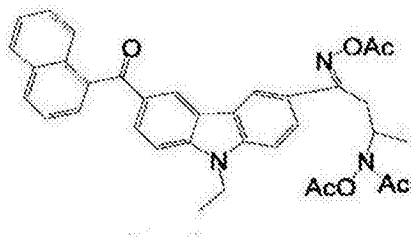
12. 如权利要求10所述的光聚合性组合物, 其中, 所述光聚合性组合物还含有(D)着色材料。

13. 如权利要求10~12的任一项所述的光聚合性组合物, 其中, 所述光聚合性组合物还含有(E)溶剂。

14. 一种滤色器, 其中, 所述滤色器具有由权利要求10~13的任一项所述的光聚合性组合物形成的图像。

15. 一种液晶显示装置, 其中, 所述液晶显示装置是使用权利要求14所述的滤色器形成的。

16. 一种脲酯系化合物, 其中, 所述脲酯系化合物具有下述结构式,



脲酯系化合物、光聚合引发剂、光聚合性组合物、滤色器和液晶显示装置

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号是PCT/JP2007/073560,国际申请日是2007年12月6日,中国国家申请号为200780040202.7,进入中国的日期为2009年4月28日,发明名称为“脲酯系化合物、光聚合引发剂、光聚合性组合物、滤色器和液晶显示装置”。

技术领域

[0002] 本发明涉及作为光聚合引发剂有用的脲酯系化合物和含有该脲酯系化合物的光聚合引发剂及其用途。

[0003] 含有本发明的光聚合引发剂的光聚合性组合物对于光学滤色器的制造是有用的,所述光学滤色器是用于例如彩色电视机、液晶显示元件、固态摄像元件和相机等的光学滤色器。含有本发明的光聚合引发剂的光聚合性组合物特别具有高感光度且分辨率优异,所以能够制造高精细且高遮光性的黑底(Black Matrix。以下有时简称为“BM”)。通过使用这样的光聚合性组合物,能够实现高精细且高品质的滤色器和液晶显示装置。

[0004] 本发明的脲酯系化合物是高感光度的光聚合引发剂,所以其并不限于BM用、滤色器的像素形成用途等,还可利用于光间隔物、肋栅(rib)(液晶分割取向突起)等不使用着色材料的透明光聚合性组合物,其应用技术领域广泛。

背景技术

[0005] 以往,作为使用颜料的滤色器的制造法,已知有染色法、电沉积法、喷墨法、颜料分散法等。

[0006] 颜料分散法中,通常在利用分散剂等分散颜料而形成的颜料分散液中添加粘合剂树脂、光聚合引发剂、光聚合性单体等,形成光聚合性组合物,将该光聚合性组合物涂布到玻璃基板上,干燥后使用光掩模进行曝光,并进行显影,由此形成着色图案,其后通过对其加热来固定图案而形成像素。各颜色分别重复这些工序而形成滤色器。

[0007] 被用于滤色器的图像形成的光聚合性组合物要求具有足够的分辨率、与基板的密合性、低显影残渣等特性。近年需要色浓度高的像素、光学浓度高的树脂黑底层,光聚合性组合物中的颜料、炭黑等着色材料的含量趋于增高。若着色材料的含量增加,则存在上述的分辨率、与基板的密合性、显影性等变差的问题,不仅生产率降低,而且还变得不能得到滤色器所要求的精度、可靠性。

[0008] 作为解决这样的问题的措施之一,为了提高光聚合性组合物对固化用照射光的感光度,人们提出了各种光聚合引发剂。例如有文献提出了使用特定的脲酯化合物作为光聚合引发剂的技术(参见专利文献1~5)。

[0009] 为了应对进一步提高色浓度、遮光性和提高制造效率的要求,需要感光度更高的光聚合引发剂。

[0010] 专利文献1:日本特开2000-80068号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2006-53569号公报

[0012] 专利文献3:W002/100903号公报

[0013] 专利文献4:W02006/018405号公报

[0014] 专利文献5:日本特开2006-36750号公报

发明内容

[0015] 本发明的第一目的是提供一种光聚合引发剂,其能够以光刻法容易地形成薄膜状的高遮光性图案,并且能够实现具有足够的感光度和分辨率的光聚合性组合物。通过使用含有该光聚合引发剂的光聚合性组合物,能够高精度且低成本地制造滤色器的树脂BM。使用了由本发明的光聚合性组合物制造的滤色器的液晶显示装置的对比度等显示能力优异。

[0016] 近年来,为了实现滤色器所要求的“高浓度”(即,较高的色浓度、遮光性),需要提高所使用的着色组合物中的着色材料浓度。但是,当提高着色组合物中的着色材料浓度时,着色组合物的透光性降低。为了维持、提高成像性能,需要感光度更高的光聚合性材料。

[0017] 另外,通常,对于用于液晶显示装置的制造的光间隔物、肋栅用感光性组合物以及使用光聚合性材料的光聚合性组合物来说,对高精度、低成本的制造技术的要求也 同样提高了,人们需要感光度更高的光聚合性成像材料。

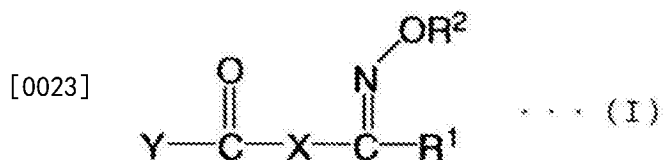
[0018] 本发明的第二目的是提供感光度更高的光聚合性组合物。

[0019] 本发明人进行了深入研究,结果发现,通过使用能进一步提高光聚合效率的特定结构的脲酯系化合物作为光聚合引发剂,并进一步组合具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂作为有机粘合剂,从而能够实现所述目的。

[0020] 所述特定的脲酯系化合物其本身是新的化合物,并且,无论是否存在着色材料,作为优异的光聚合引发剂均是有效的。

[0021] 本发明是基于这样的认识实现的,其要点如下。

[0022] 本发明的光聚合引发剂的特征在于,其由下述通式(I)表示的脲酯系化合物构成。



[0024] 式(I)中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~25的链烯基、碳原子数3~20的杂芳基或碳原子数4~25的杂芳烷基,这些基团均可以带有取代基。或者 R^1 可与X或Y键合形成环。

[0025] R^2 表示碳原子数2~20的烷酰基、碳原子数3~25的链烯酰基、碳原子数4~8的环烷酰基、碳原子数7~20的芳酰基、碳原子数2~10的烷氧基羰基、碳原子数7~20的芳氧基羰基、碳原子数2~20的杂芳基、碳原子数3~20的杂芳酰基或碳原子数2~20的烷基氨基羰基;这些基团均可以带有取代基。

[0026] X表示带有或不带有取代基的2个以上的环稠合而成的2价的芳香族烃基和/或2价的杂芳香族基。

[0027] Y表示在苯基或由芳香族杂环单环衍生的1价基团上稠合1个以上的环而成的稠环基,该稠环基可以带有取代基。

[0028] 本发明的光聚合性组合物是含有(A)有机粘合剂、(B)光聚合引发剂和(C)光聚合

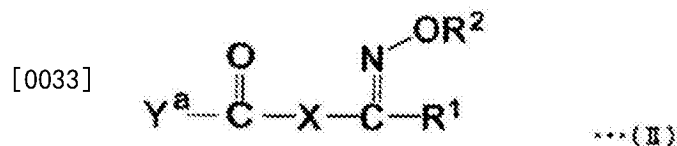
性单体的光聚合性组合物,其特征在于,所述(B)光聚合引发剂含有本发明的光聚合引发剂。

[0029] 本发明的滤色器的特征在于其具有由本发明的光聚合性组合物形成的图像。

[0030] 本发明的液晶显示装置的特征在于其是使用本发明的滤色器形成的。

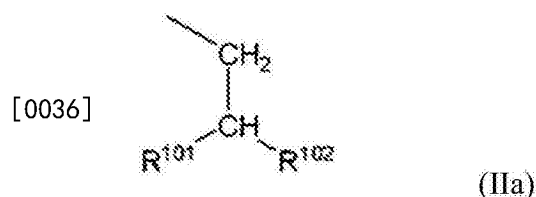
[0031] 本发明的脲酯系化合物的特征在于其具有下述通式(II)的结构。

[0032] [化2]



[0034] 式(II)中, R^1 表示碳原子数1~3的烷基或下式(IIa)表示的基团。

[0035] [化3]



[0037] 式(IIa)中, R^{101} 和 R^{102} 相互独立地表示氢原子、苯基或N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基。

[0038] R^2 表示碳原子数2~4的烷酰基;X表示氮原子上带有或不带有碳原子数1~4的烷基取代基的2价的咪唑基。 Y^a 表示带有或不带有吗啉代基取代基的萘基、或苯并噻吩基。

[0039] 本发明的脲酯系化合物可以用作新颖的且高感光度的光聚合引发剂。通过将该脲酯系化合物与有机粘合剂和着色材料组合,能够构成对滤色器用途有用的光聚合性组合物。特别是将该脲酯系化合物作为光聚合引发剂与黑色颜料组合使用的光聚合性组合物在薄膜中具有高遮光性,同时感光度、分辨率优异,所以能够以低成本形成高品质的树脂BM。

[0040] 对于使用本发明的光聚合性组合物形成树脂BM的滤色器来说,其精度、平坦性、耐久性优异,所以能够提高液晶元件的显示品质。另外,由于制造工序和滤色器本身不含有的物质,所以降低了对人体的危险性,环境安全性得到改善。

[0041] 本发明的光聚合引发剂和光聚合性组合物并不限于BM用,还可以利用于光间隔物、肋栅(液晶分割取向突起)等不使用着色材料的透明的光聚合性组合物,其应用技术领域极广。

具体实施方式

[0042] 下面具体地说明本发明的实施方式,但本发明不限于下述的实施方式,可在其要点的范围内进行各种变化来实施。

[0043] “(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酰”也同样是 指“丙烯酰和/或甲基丙烯酰”。

[0044] “(多)羟基”是指“羟基和/或多羟基”。

[0045] 没有特别指出的话,“胺值”表示有效固体成分换算的胺值,其是以与每1g分散剂的固体成分的碱基量等当量的KOH的重量表示的值。“胺值”的测定方法如后所述。

[0046] [光聚合性组合物]

[0047] 下面对本发明的光聚合性组合物(以下有时称作“抗蚀剂”或“抗蚀液”)进行说明。

[0048] 本发明的光聚合性组合物是含有(A)有机粘合剂、(B)光聚合引发剂和(C)光聚合性单体的光聚合性组合物,其中,该组合物含有特定的化合物作为(B)光聚合引发剂。

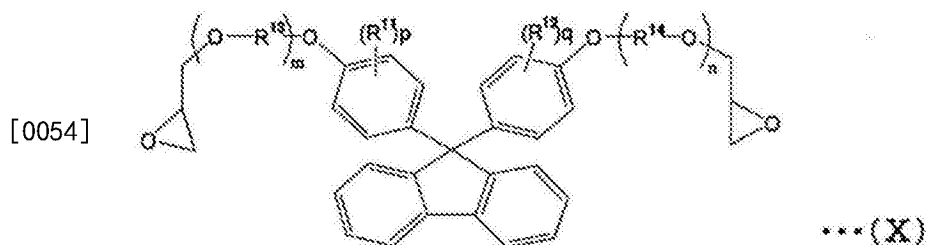
[0049] {配合成分}

[0050] (A)有机粘合剂

[0051] 对于用于本发明的光聚合性组合物的有机粘合剂没有特别限定,但是特别优选使用具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂。

[0052] 上述环氧丙烯酸酯树脂是通过在环氧树脂(a)上加成 α,β -不饱和单羧酸和/或在酯部分具有羧基的 α,β -不饱和单羧酸酯(b),并进一步使其与多元酸酐(c)反应来合成的。所述反应生成物的化学结构上实质上不具有环氧基,并且并不限定于“丙烯酸酯”,但由于环氧树脂是原料,并且“丙烯酸酯”是代表例,所以习惯上如此命名而已。

[0053] 作为原料的环氧树脂(a)可以优选使用(邻、间、对-)甲酚线型酚醛型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三苯酚甲烷型环氧树脂、下述通式(X)表示的环氧树脂等。



[0055] 式(X)中,p和q相互独立地表示0~4的整数; R^{11} 和 R^{12} 相互独立地表示烷基或卤素基团。 R^{13} 和 R^{14} 相互独立地表示亚烷基。m和n相互独立地表示0以上的整数。

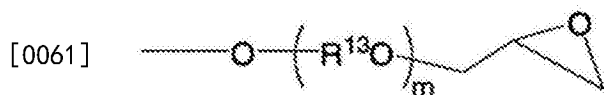
[0056] 作为原料的环氧树脂(a)特别优选线型酚醛型环氧树脂或上述通式(X)表示的环氧树脂,特别是从耐碱性显影液适应性和显影性的平衡的角度出发,优选不饱和键浓度高并且羧酸浓度合适的母核稳定(堅牢)的树脂,特别优选上述通式(X)表示的环氧树脂。

[0057] 上述通式(X)中,作为 R^{11} 和 R^{12} 的烷基,优选碳原子数1~10的烷基。作为卤素基团,可以举出Cl、Br、F等。作为 R^{11} 和 R^{12} ,特别优选相互独立地为碳原子数1~5的烷基。

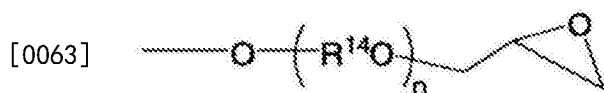
[0058] 关于 R^{11} 和 R^{12} 的烷基、卤素基团的具体作用机制尚不清楚,据推测这些基团对3维结构有影响,控制着在显影液中的溶解难易程度。

[0059] 因此,从上述观点出发,上述通式(X)中的p和q相互独立地表示0~4的整数,优选为1或2。

[0060] 对于 R^{11} 和 R^{12} 在苯环上键合的位置没有特别限制,但是对于



[0062] 或



[0064] 来说,优选键合在邻位。

[0065] R^{11} 和 R^{12} 可以是相同的基团,也可以是不同的基团,从制造上的成本的观点出发,

优选是相同的基团。

[0066] 作为 R^{13} 和 R^{14} 的亚烷基,可以举出碳原子数1~10的亚烷基,特别优选相互独立地是亚乙基或亚丙基。

[0067] m 和 n 相互独立地表示0以上的整数,并通常为0~6左右,优选为0~3左右。通常 m 和 n 越大,通式(X)表示的环氧树脂在溶剂中的溶解性越高,但 m 和 n 过大的情况下,存在感光度发生降低的可能性。

[0068] R^{13} 和 R^{14} 可以是相同的基团,也可以是不同的基团,从制造上的成本的角度出发,优选是相同的基团。

[0069] 关于环氧树脂(a)的分子量,基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定的经聚苯乙烯换算的重均分子量通常为200~20万,优选为300~100000。分子量不足上述范围时,在皮膜形成性方面常产生问题,另一方面,分子量大于上述范围的树脂在与 α , β -不饱和单羧酸的加成反应时容易发生凝胶化,制造有可能变难。

[0070] 作为 α , β -不饱和单羧酸,可以举出衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。优选是丙烯酸和甲基丙烯酸,特别是丙烯酸,其富于反应性,所以是特别优选的。

[0071] 作为在酯部分具有羧基的 α , β -不饱和单羧酸酯,可以举出丙烯酸-2-琥珀酰氧基乙基酯、丙烯酸-2-马来酰氧基乙基酯、丙烯酸-2-邻苯二酰氧基乙基酯、丙烯酸-2-六氢化邻苯二酰氧基乙基酯、甲基丙烯酸-2-琥珀酰氧基乙基酯、甲基丙烯酸-2-马来酰氧基乙基酯、甲基丙烯酸-2-邻苯二酰氧基乙基酯、甲基丙烯酸-2-六氢化邻苯二酰氧基乙基酯、丁烯酸-2-琥珀酰氧基乙基酯等。优选丙烯酸-2-马来酰氧基乙基酯和丙烯酸-2-邻苯二酰氧基乙基酯,特别优选丙烯酸-2-马来酰氧基乙基酯。

[0072] α , β -不饱和单羧酸和/或其酯(b)与环氧树脂(a)的加成反应可以采用公知的方法。例如,可以在酯化催化剂的存在下,在50℃~150℃的温度,使 α , β -不饱和单羧酸和/或其酯(b)与环氧树脂(a)反应。作为此处使用的酯化催化剂,可以使用三乙胺、三甲胺、苄基二甲胺、苄基二乙胺等叔胺;氯化四甲基铵、氯化四乙基铵、氯化十二烷基三甲基铵等季铵盐等。

[0073] 环氧树脂(a)、 α , β -不饱和单羧酸和/或在酯部分具有羧基的 α , β -不饱和单羧酸酯(b)、酯化催化剂均可以单独使用一种,也可以2种以上混合使用。

[0074] 相对于原料环氧树脂(a)的1当量环氧基, α , β -不饱和单羧酸和/或其酯(b)的用量范围为0.5~1.2当量,进一步优选的范围为0.7~1.1当量。 α , β -不饱和单羧酸和/或其酯(b)的用量少时,不饱和基的导入量不足,进而与多元酸酐(c)的反应也变得不足。残存大量的环氧基也不是有利的。另一方面, α , β -不饱和单羧酸和/或其酯(b)的用量多时, α , β -不饱和单羧酸和/或其酯作为未反应物残留下来。上述任一情况下,均会出现固化特性变差的趋势。

[0075] 作为在加成 α , β -不饱和羧酸和/或其酯(b)后的环氧树脂(a)上进一步加成的多元酸酐(c),可以举出马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐、苯偏三酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、氯菌酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、联苯四羧酸二酐等中的1种或2种以上。优选马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐、苯偏三酸酐、联苯四羧酸二酐,特别优选的化合物是四氢邻苯

二甲酸酐和联苯四羧酸二酐。

[0076] 关于多元酸酐(c)的加成反应,也可使用公知的方法。例如,多元酸酐(c)的加成反应可在与向环氧树脂(a)上加成 α,β -不饱和羧酸和/或其酯(b)的反应相同的条件下继续反应来进行。多元酸酐(c)的加成型优选是使生成的环氧丙烯酸酯树脂的酸值达到10mg-KOH/g~150mg-KOH/g的量,更优选达到20mg-KOH/g~140mg-KOH/g的量。会发现,当树脂酸值小于上述范围时,缺乏碱性显影性,另外,当树脂酸值大于上述范围时,出现了固化性能变差的趋势。

[0077] 该多元酸酐的加成反应时,可以添加三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多官能醇来引入多支链结构。

[0078] 作为(A)有机粘合剂使用的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的重均分子量(该重均分子量是基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的经聚苯乙烯换算的重均分子量)通常为1,000以上,优选为1,500以上,且通常为30,000以下,优选为20,000以下,进一步优选为10,000以下,特别优选为8,000以下。分子量过大时,显影性有可能变差,相反,如果分子量过小,则存在耐碱性差的可能性。

[0079] 作为(A)有机粘合剂,除了上述那样得到的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂以外,还可使用下述那样的树脂。下面说明的树脂部分重复地包括属于环氧丙烯酸酯树脂的树脂,其并不是完全不同的其他物质这样的分类。

[0080] 可以举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、马来酸、苯乙烯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、马来酰亚胺等的均聚物或共聚物;或含有羧基的乙烯基类树脂、以及聚酰胺、聚酯、聚醚、聚氨酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、乙酰基纤维素等。

[0081] 其中,从碱性显影性和成像性方面出发,优选上述具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂和含有羧基的乙烯基类树脂,更优选具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂。

[0082] 作为该含有羧基的乙烯基类树脂,例如可以举出诸如(甲基)丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸等不饱和羧酸与诸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、羟基苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、乙酸乙烯酯等乙烯基化合物的共聚物等。

[0083] 上述共聚物之中,优选苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸共聚物,更优选由3摩尔%~30摩尔%苯乙烯、10摩尔%~70摩尔%(甲基)丙烯酸酯、10摩尔%~60摩尔%(甲基)丙烯酸形成的共聚物,特别优选由5摩尔%~25摩尔%苯乙烯、20摩尔%~60摩尔%(甲基)丙烯酸酯、15摩尔%~55摩尔%(甲基)丙烯酸形成的共聚物。这些含有羧基的乙烯基类树脂的酸值通常为30mg-KOH/g~250mg-KOH/g,优选为50mg-KOH/g~200mg-KOH/g,进一步优选为70mg-KOH/g~150mg-KOH/g。

[0084] 作为含有羧基的乙烯基类树脂,优选侧链具有烯键式不饱和键的含有羧基的乙烯基类树脂,可以举出以下反应生成物:例如,使含有羧基的聚合物与诸如烯丙基缩水甘油基

醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 α -乙基缩水甘油酯、丁烯酸缩水甘油基酯、异丁烯酸缩水甘油基酯、巴豆基缩水甘油基醚、衣康酸单烷基单缩水甘油基酯、富马酸单烷基单缩水甘油基酯、马来酸单烷基单缩水甘油基酯等含有环氧基的脂肪族不饱和化合物或与诸如(甲基)丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、(甲基)丙烯酸-2,3-环氧环戊基甲酯、(甲基)丙烯酸-7,8-环氧[三环[5.2.1.0]癸-2-基]氧甲酯等脂环式含环氧基不饱和化合物反应得到的反应生成物,其中,含有羧基的聚合物具有的羧基的5摩尔%~90摩尔%、优选30摩尔%左右~70摩尔%左右参与反应;以及使诸如(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸-3-烯丙氧基-2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸肉桂酯、(甲基)丙烯酸巴豆酯、(甲基)丙烯酸甲代烯丙基酯、N,N-二烯丙基(甲基)丙烯酰胺等具有2种以上不饱和基的化合物或诸如(甲基)丙烯酸乙烯基酯、(甲基)丙烯酸-1-氯乙烯基酯、(甲基)丙烯酸-2-苯基乙烯基酯、(甲基)丙烯酸-1-丙烯基酯、丁烯酸乙烯基酯、乙烯基(甲基)丙烯酰胺等具有2种以上不饱和基的化合物与诸如(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸共聚或者不仅与诸如(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸而且还与不饱和羧酸酯共聚得到的反应生成物,其中,作为前者的具有不饱和基的化合物在全体中所占的比例为10摩尔%~90摩尔%左右,优选为30摩尔%~80摩尔%左右。

[0085] 含有羧基的乙烯基类树脂基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的经聚苯乙烯换算的重均分子量通常为1,000以上,优选为1500以上,进一步优选为2000以上,且通常为100,000以下,优选为50,000以下,进一步优选为20,000以下,特别优选为10,000 以下。分子量过大时,显影性有可能变差,相反,分子量过小时,存在耐碱性变得不够的可能性。

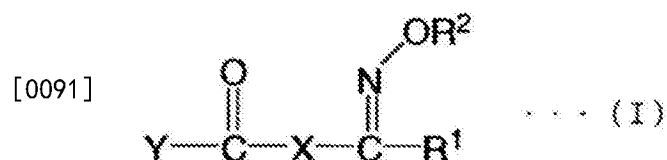
[0086] 本发明的光聚合性化合物用于液晶分割取向突起的形成的情况下,作为(A)有机粘合剂的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的经聚苯乙烯换算的重均分子量通常为1,000以上,优选为1,500以上,且通常为30,000以下,优选为20,000以下,进一步优选为10,000以下,特别优选为5,000以下。含有羧基的乙烯基类树脂基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的经聚苯乙烯换算的重均分子量通常为1,000以上,优选为1500以上,进一步优选为2000以上,且通常为100,000以下,优选为50,000以下,进一步优选为20,000以下,特别优选为10,000以下。

[0087] 含有上述分子量范围的有机粘合剂的情况下,光聚合性组合物的加热时的变形大,所以形成拱形突起,拱形是液晶分割取向突起的良好形状,因此这情况是优选的。

[0088] (B)光聚合引发剂

[0089] 本发明的光聚合性组合物含有下述通式(I)表示的肟酯系化合物(下文中有时称作“肟酯系化合物(I)”)作为光聚合引发剂。

[0090] [化7]



[0092] 式(I)中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~25的链烯基、碳原子数3~20的杂芳基或碳原子数4~25的杂芳烷基,这些基团均可以带有取代基。或者 R^1 可与X或与Y键合而形成环。

[0093] R^2 表示碳原子数2~20的烷酰基、碳原子数3~25的链烯酰基、碳原子数4~8的环

烷酰基、碳原子数7~20的芳酰基、碳原子数2~10的烷氧基羰基、碳原子数7~20的芳氧基羰基、碳原子数2~20的杂芳基、碳原子数3~20的杂芳酰基或碳原子数2~20的烷基氨基羰基;这些基团均可以带有取代基。

[0094] X表示带有或不带有取代基的由2个以上的环稠合而成的2价的芳香族烃基和/或2价的杂芳香族基。

[0095] Y表示在苯基或由芳香族杂环单环衍生的1价基团上稠合1个以上的环而成的稠环基,该稠环基可以带有取代基。

[0096] 上述脲酯系化合物(I)中,Y-C(=O)-X部分形成吸光部,脲结构部-C(-R¹)=N-OR²部分是自由基产生部位。吸光部Y-C(=O)-X高效地将光吸收,将吸收的能量高效转移到脲结构部,由此实现高感光度。一般认为,特别是在组合物中以高浓度添加上述脲酯系化合物(I)的情况下,由于分子之间的缔合,多个分子表现上表现出单分子行为,所以有时Y-C(=O)-X部分表示的吸光部的吸光度和吸收效率趋于降低。本发明的脲酯系化合物(I)的Y部分是体积大的基团,所以即使以高浓度添加本发明的脲酯系化合物(I)的情况下,本发明的脲酯系化合物(I)也能具有高吸光度。

[0097] Y-C(=O)-X部分高效率地生成易有效地用于在脲结构部产生自由基的三重态能量是重要的,为了实现分子内有效的能量转移,重要的是尽可能地使Y-C(=O)-X部分和脲结构部在空间上接近。

[0098] 上述通式(I)表示的化合物在Y-C(=O)-X部分含有从单重态向三重态的状态变化效率高的二苯甲酮结构或与其类似的结构,所以能够将吸收的光高效地转换为三重态能量。

[0099] 另外,由于二苯甲酮结构或与其类似的结构是通过分子内空间上的旋转容易与脲结构部重叠,所以上述通式(I)表示的化合物分子内的能量能够有效地转移,从而能够实现更高的感光度。

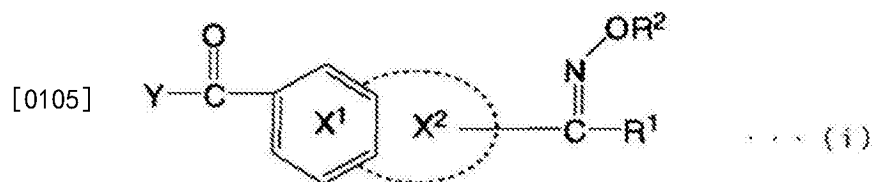
[0100] 通式(I)中,X表示带有或不带有取代基的由2个以上的环稠合而成的2价的芳香族烃基和/或2价的杂芳香族基。

[0101] 作为X,具体可以举出衍生自由萘环、蒽环、卅屈(1,2-苯并菲)环、菲环、甘菊环、芴环、蒽嵌戊烯环、茚环等芳香族烃环形成的稠环的基团;衍生自由吡啶环、菲啶环、咕吨环、咔唑环、吩嗪环、吩噻嗪环、吩噁嗪环、苯并噻唑环等芳香族杂环与芳香族杂环形成的稠环的基团等。

[0102] 这些基团均可以带有任意的取代基。对于该“任意的取代基”如后所述。

[0103] 通式(I)表示的化合物中,特别优选下述通式(i)表示的化合物,即,通式(I)中的X基是以通式(i)中的苯环X¹和与其稠合的环X²表示的结构的化合物。

[0104] [化8]



[0106] 式(i)中,R¹、R²和Y与上述通式(I)中的意义相同。环X²表示与苯环X¹稠合的环,其可以是单环,也可以是由2个以上的环形成的稠环。另外,环X²可以稠合在苯环X¹的任意位

置。苯环 X^1 和与其稠合的环 X^2 也可以进一步带有取代基。

[0107] 由于苯环 X^1 能够与 $-C(=O)-Y$ 一同形成二苯甲酮结构或与其类似的结构,所以通式(i)表示的化合物的吸光度高,并且从单重态向三重态的激发效率高,因此,通式(i)表示的化合物是优选的。

[0108] 作为通式(I)中的X,优选含有芳香族杂环的基团,特别优选在通式(i)中与苯环 X^1 稠合的环 X^2 是杂环。

[0109] 此外,X通常为由2~4环稠环衍生的2价的基团,从分子量较小的方面考虑,X优选为由2环稠环或3环稠环衍生的2价的基团。从容易适合后述的光聚合性组合物的光固化中使用的照射光的波长的观点出发,X更优选为由3环稠环衍生的2价的基团。

[0110] 通式(I)中的X以及通式(i)中苯环 X^1 和环 X^2 形成的结构特别优选是由卟啉环衍生的基团。在X是由卟啉基衍生的基团的情况下,通式(I)表示的化合物除了具有对曝光时的照射光的适合性,其还是稳定的骨架,因此是优选的。

[0111] 通式(I)中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~25的链烯基、碳原子数3~20的杂芳基或碳原子数4~25的杂芳烷基,这些烷基、链烯基、杂芳基、杂芳烷基也均可以带有取代基。通过将 R^1 设定为这样的基团,与 R^1 是苯基等的化合物相比,对光的感光度提高了。另外,化合物的合成也容易了,所以从工业角度出发,优选 R^1 是这样的基团。

[0112] 作为 R^1 的碳原子数1~20的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基等,优选碳原子数1~12、更优选1~6的烷基。

[0113] 作为 R^1 的碳原子数2~25的链烯基,可以举出乙烯基、丙烯基等,优选为丙烯基等碳原子数3~12的链烯基,更优选碳原子数2~5的链烯基。

[0114] 作为 R^1 的碳原子数3~20的杂芳基,可以举出亚硫酰基、呋喃基、咪唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基等,优选碳原子数3~15,更优选碳原子数4~10的杂芳基。

[0115] 作为 R^1 的碳原子数4~25的杂芳烷基,可以举出亚硫酰甲基、糠基、咪唑基甲基、苯并噻唑基甲基、苯并噁唑基甲基等,优选碳原子数4~18,更优选碳原子数4~10的杂芳烷基。

[0116] 上述的各基团均可以带有取代基。该取代基如后所述。

[0117] 作为 R^1 ,特别优选带有或不带有取代基的烷基。其中,从制造上的难易方面出发,优选无取代的烷基。另外,如后述那样将通式(I)表示的化合物用于光聚合性组合物的情况下,从该组合物与基板的密合性的角度出发,优选 R^1 是取代有氨基取代基的烷基,最优选取代有N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基的烷基。

[0118] 作为通式(I)中的 R^2 的碳原子数2~20的烷酰基,可以举出乙酰基、丙酰基、丁酰基等,优选为乙酰基等碳原子数2~12、更优选碳原子数2~7的烷酰基。

[0119] 作为 R^2 的碳原子数3~25的链烯酰基,可以举出丁烯酰基、丙烯酰基等,优选为丁烯酰基等碳原子数3~12、更优选碳原子数3~7的链烯酰基。

[0120] 作为 R^2 的碳原子数4~8的环烷酰基,可以举出环己基羰基、甲基环己基羰基、环戊基羰基等,优选为环己基羰基等碳原子数4~8、更优选碳原子数4~7的环烷酰基。

[0121] 作为 R^2 的碳原子数7~20的芳酰基,可以举出苯甲酰基、甲基苯甲酰基、萘甲酰基等,优选为萘甲酰基等碳原子数7~12、更优选碳原子数7~10的芳酰基。

[0122] 作为 R^2 的碳原子数2~10的烷氧基羰基,可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧

基羰基等,优选为甲氧基羰基等碳原子数2~10、更优选碳原子数2~8的烷氧基羰基。

[0123] 作为R²的碳原子数7~20的芳氧基羰基,可以举出苯氧基羰基、对甲基苯氧基羰基、萘氧基羰基等,优选为萘氧基羰基等碳原子数7~15、更优选碳原子数7~10的芳氧基羰基。

[0124] 作为R²的碳原子数2~20的杂芳基,可以举出噻吩基、吡咯基、吡啶基等,优选为噻吩基等碳原子数2~12、更优选碳原子数2~7的杂芳基。

[0125] 作为R²的碳原子数3~20的杂芳酰基,可以举出噻吩羰基、吡咯羰基、吡啶羰基等,优选为噻吩羰基等碳原子数5~15、更优选碳原子数7~10的杂芳酰基。

[0126] 作为R²的碳原子数2~20的烷基氨基羰基,可以举出吗啉代羰基、二甲氨基羰基、甲基氨基羰基等,优选为二甲氨基羰基等碳原子数2~12、更优选碳原子数2~10的烷基氨基羰基。

[0127] 上述的各基团之中,从曝光感光度的方面考虑,作为R²,优选为烷酰基、环烷酰基、芳酰基,更优选为烷酰基、芳酰基。

[0128] 作为R²,上述的各基团可具有的取代基如后所述,但作为上述的各基团,特别优选不具有取代基。

[0129] 通式(I)中,Y表示在苯基或由芳香族杂环单环衍生的1价的基团上稠合1个以上的环而成的稠环基,该稠环基可以带有取代基。如上所述,通过-(C=O)-基,Y所含有的苯基或芳香族杂环的部分与X的一部分形成了二苯甲酮结构或其类似结构,所以通式(I)表示的化合物是优选的。

[0130] 另外,如上所述,通式(I)表示的化合物是二苯甲酮结构或与其类似的结构通过分子内空间上的旋转容易与肟结构部重叠的化合物,所以分子内能够有效率地进行能量转移,能够实现更高的感光度,所以通式(I)表示的化合物是优选的。

[0131] Y是在苯基上稠合1个以上的环而成的稠环基的情况下,优选是由在选自该苯基的2,3-位、3,4-位和4,5-位中的至少一处稠合1~3个5元或6元环而成的2~4环稠环衍生的基团。另外,优选Y中与苯基稠合的环是烃环或者是芳香族烃环和/或芳香族杂环。从量子产率高的方面考虑,优选Y中与苯基稠合的环是烃环,另外,从吸光波长范围大的方面考虑,优选Y中与苯基稠合的环是芳香族环。

[0132] 作为Y的具体例,可以举出由萘环、蒽环、卅屈(1,2-苯并菲)环、菲环、甘菊环、芴环、蔡嵌戊烯环、茚环等2稠环以上的芳香族烃环衍生的基团或由吡啶环、菲啶环、咕吨环、咔唑环、吩嗪环、吩噻嗪环、吩噁嗪环、苯并噻唑环等芳香族杂环与芳香族杂环形成的稠环衍生的基团。

[0133] Y可以是在由芳香族杂环衍生的1价基团上稠合1个以上的环而成的稠环基。作为这种情况下的Y,可以举出由“由芳香族杂环和芳香族杂环形成的稠环”衍生的从芳香族杂环伸出结合键的基团。当Y是在芳香族杂环衍生的1价基团上稠合1个以上的环而成的稠环基时,特别是当Y为苯并噻吩基时,对波长300nm以下的光的吸光度增高,所以是优选的。

[0134] 作为Y,优选2~4环稠环基,从分子量不变得过大的角度出发,更优选2~3环稠环基,特别优选2环稠环基。Y为由3~4环稠环衍生的基团的情况下,吸收波段 相对地长波长化,也适应低成本的光源,所以工业上是优选的。

[0135] 作为Y,2环稠环基中最优选萘基或苯并噻吩基。

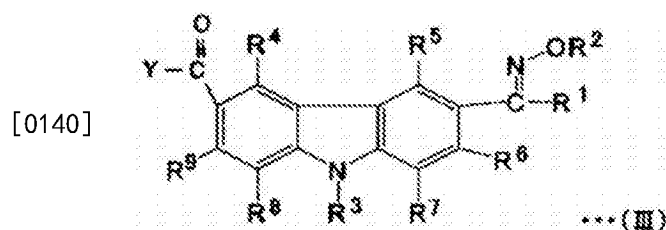
[0136] 作为上述的Y中的稠环基可以具有的取代基,例如可以举出甲硫基、乙硫基等碳原

子数1~20的烷硫基; $-\text{SO}_3\text{R}$ (其中, R是甲基、乙基等碳原子数1~20的烷基)表示的磺酸烷基酯基; 戊氧基、己氧基等碳原子数5~20的烷氧基; 环戊基、环己基等碳原子数5~20的环烷基; 环戊氧基、环己氧基等碳原子数5~20的环烷氧基; 吗啉代基、哌啶基等原子数5~20的环状氨基; 二异丙基氨基、二叔丁基氨基等碳原子数4~20的二烷基氨基; 苯基、萘基等芳基; 吡啶基等杂芳基; Cl、Br、I、F等卤原子; 等。

[0137] 这些之中, 优选烷氧基、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、环状氨基或二烷基氨基, 从进一步提高感光度的方面考虑, 特别优选环状氨基或二烷基氨基。

[0138] X为由带有或不带有取代基的咪唑环衍生的基团的化合物是通式(I)表示的化合物之中特别优选的形态, 该化合物以例如下述通式(III)表示。

[0139] [化9]



[0141] 式(III)中, R^1 、 R^2 和Y与上述通式(I)中的意义相同。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^9$ 相互独立地表示氢原子或后述的任意的取代基Z。

[0142] 作为上述通式(I)中的X可以具有的取代基(通式(i)中的苯环 X^1 和与其耦合的环 X^2 可具有的取代基)、通式(I)、(i)和(III)中的 R^1 和 R^2 可具有的取代基、以及通式(III)中的 $\text{R}^3 \sim \text{R}^9$, 可以相互独立地举出选自下述取代基组Z中的基团。

[0143] [取代基组Z]

[0144] 可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤原子; 羟基; 硝基; 氰基; 任意的有机基等。

[0145] 作为该任意的有机基, 可以举出下述基团。

[0146] 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、叔戊基、正己基、正庚基、正辛基、叔辛基等碳原子数1~18的直链或支链的烷基; 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基等碳原子数3~18的环烷基; 乙烯基、丙烯基、己烯基等碳原子数2~18的直链或支链的链烯基; 环戊烯基、环己烯基等碳原子数3~18的环链烯基; 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、叔戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、叔辛氧基等碳原子数1~18的直链或支链的烷氧基; 甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、叔戊硫基、正己硫基、正庚硫基、正辛硫基、叔辛硫基等碳原子数1~18的直链或支链的烷硫基; 苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基等碳原子数6~18的带有或未带有烷基取代基的芳基; 苄基、苯乙基等碳原子数7~18的芳烷基; 乙烯氧基、丙烯氧基、己烯氧基等碳原子数2~18的直链或支链的链烯氧基; 乙烯硫基、丙烯硫基、己烯硫基等碳原子数2~18的直链或支链的链烯硫基; $-\text{COR}^{17}$ 表示的酰基; 羧基; $-\text{OCOR}^{18}$ 表示的酰氧基; $-\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$ 表示的氨基; $-\text{NHCOR}^{21}$ 表示的酰氨基; $-\text{NHCOOR}^{22}$ 表示的氨基甲酸酯基; $-\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}$ 表示的氨基甲酰基; $-\text{COOR}^{25}$ 表示的羧酸酯基; $-\text{SO}_3\text{NR}^{26}\text{R}^{27}$ 表示的氨磺酰基; $-\text{SO}_3\text{R}^{28}$ 表示的磺酸酯基; 2-噻吩基、2-吡啶基、呋喃基、噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、吗啉代基、吡咯烷基、四氢噻吩二氧化物基等饱和或者不饱和的芳香族杂环

基、三甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基等。

[0147] $R^{17} \sim R^{28}$ 相互独立地表示氢原子、带取代基或未带取代基的烷基、带取代基或未带取代基的烷酰基、带取代基或未带取代基的烷基羰基氧基、带取代基或未带取代基的链烯基、带取代基或未带取代基的芳基、或带取代基或未带取代基的芳烷基。 $R^{17} \sim R^{28}$ 的位置关系没有特别限定,具有2个以上的取代基的情况下,取代基可以是相同的,也可以是不同的。

[0148] 上述取代基组Z中,还可以2个以上的取代基之间相互键合而形成环。这种情况下,所形成的环可以是饱和或者不饱和的芳香族烃环或者芳香族杂环。该环上各自可以进一步具有取代基,取代基可以进一步形成环。

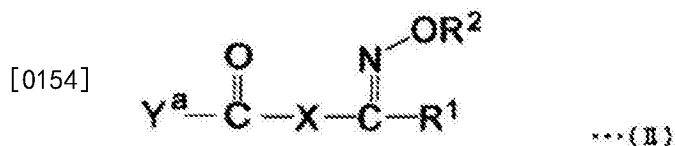
[0149] 通式(III)中, $R^3 \sim R^9$ 相互独立地选自氢原子或上述取代基组Z,取代基组Z之中,可优选出带有或不带有取代基的甲基、乙基等碳原子数1~20的烷基;带有或不带有取代基的苯基等碳原子数6~20的芳基;带有或不带有取代基的吡啶基等碳原子数3~20的杂芳基;带有或不带有取代基的碳原子数7~18的芳烷基;带有或不带有取代基的三烷基甲硅烷基,特别优选是烷基。

[0150] 作为上述通式(I)中的X可以具有的取代基(通式(i)中的苯环 X^1 和与其稠合的环 X^2 可以具有的取代基)优选的例子与作为上述 $R^3 \sim R^9$ 优选的例子相同。

[0151] 作为 R^1 可以具有的取代基,优选 $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基和芳基,作为 R^{19} 和 R^{20} ,优选带取代基或未带取代基的烷酰基、带取代基或未带取代基的烷基羰基氧基。如上所述,这对提高组合物的密合性是有效的,因此,特别优选N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基等以 $-NR^{19}R^{20}$ 表示的氨基。

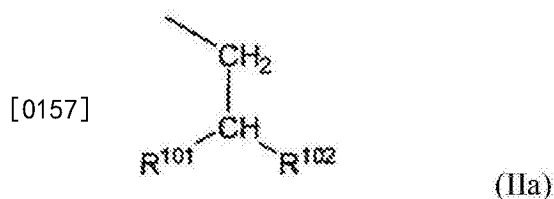
[0152] 本发明的通式(I)表示的化合物之中,最优选的是下述通式(II)表示的化合物。

[0153] [化10]



[0155] 式(II)中, R^1 表示碳原子数1~3的烷基或下式(IIa)表示的基团。

[0156] [化11]

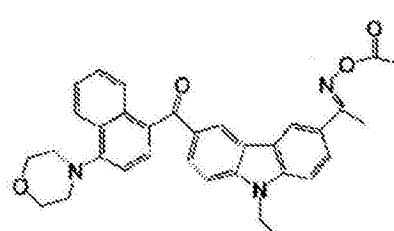
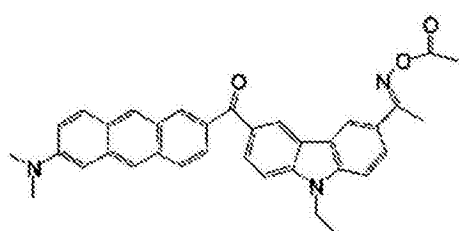
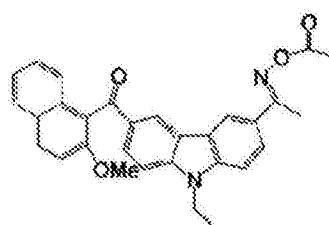
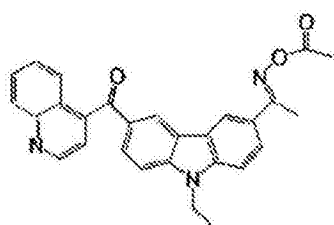
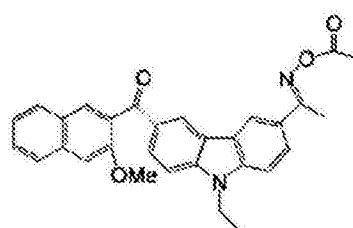
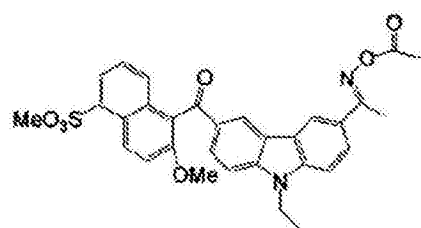


[0158] 式(IIa)中, R^{101} 和 R^{102} 相互独立地表示氢原子、苯基或N-乙酰基-N-乙酰氧基氨基。

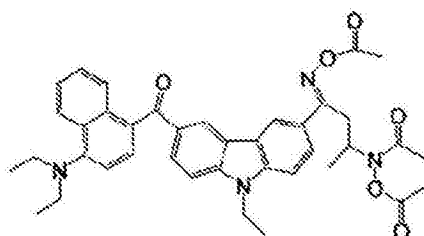
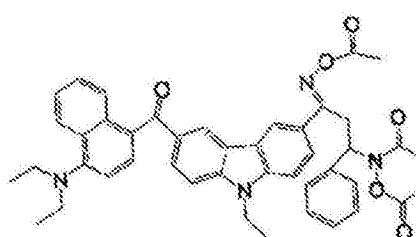
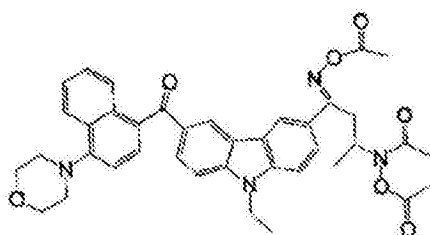
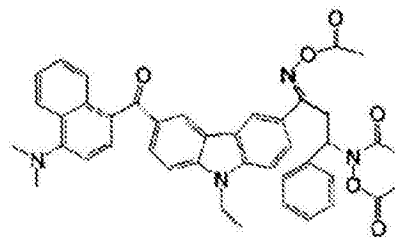
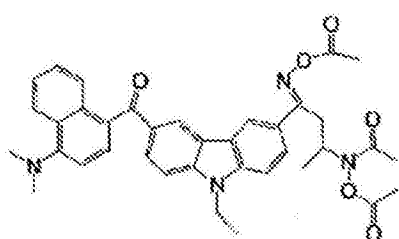
[0159] R^2 表示碳原子数2~4的烷酰基;X表示氮原子上带有或不带有碳原子数1~4的烷基取代基的2价的咪唑基。 Y^a 表示带有或不带有咪唑代基取代基的萘基、或苯并噻吩基。

[0160] 下面举出适合本发明的光聚合引发剂的具体例,但本发明所用的光聚合引发剂并不受下述例子的任何限制。下文中Me表示甲基。

[0161] [化12]

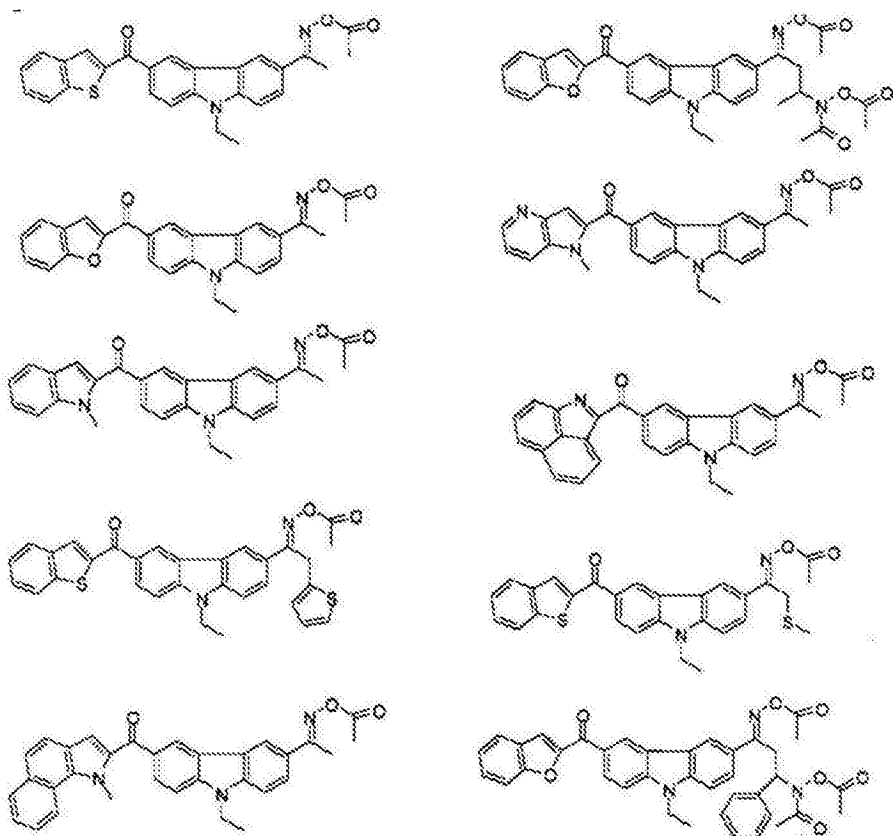


[0164]



[0165] [化14]

[0166]



[0167] 作为本发明的光聚合引发剂,上述通式(I)表示的脞酯系化合物可以单独使用一种,也可以合用2种以上。另外,还可以合用这些脞酯系化合物(I)与其他光聚合引发剂,在一些情况下能够期待合用带来的高感光度化。作为能够与本发明的脞酯系化合物(I)合用的其他光聚合引发剂化合物,可以举出下述这样的化合物。

[0168] 例如,2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪等卤甲基化三嗪衍生物;2-三氯甲基-5-(2'-苯并呋喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β-(2'-苯并呋喃基)乙烯基]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[β-(2'-(6"-苯并呋喃基)乙烯基)]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-噁二唑等卤甲基化噁二唑衍生物;2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等咪唑衍生物;苯偶姻甲醚、苯偶姻苯醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻烷基醚类;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌衍生物;苯并蒽酮衍生物、二苯甲酮、米蚩酮(ミヒラーケトン)、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、α-羟基-2-甲基苯基丙酮、1-羟基-1-甲基乙基(对异丙基苯基)酮、1-羟基-1-(对十二烷基苯基)酮、2-甲基-(4'-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代-1-丙酮、1,1,1-三氯甲基-(对丁基苯基)酮等苯乙酮衍生物;噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙硫基氧杂蒽酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙硫基氧杂蒽酮等噻吨酮衍生物;对二甲氨基苯甲酸乙酯、对二乙基氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯衍生物;9-苯基

吡啶、9-(对甲氧基苯基)吡啶等吡啶衍生物;9,10-二甲基苯并吩嗪等吩嗪衍生物;双环戊二烯二氯化钛、双环戊二烯双苯基钛、双环戊二烯双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、双环戊二烯双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、双环戊二烯双(2,4,6-三氟苯-1-基)钛、双环戊二烯-2,6-二氟苯-1-基钛、双环戊二烯-2,4-二氟苯-1-基钛、双甲基环戊二烯双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、双甲基环戊二烯双(2,6-二氟苯-1-基)钛、双环戊二烯-2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基钛等环戊二烯钛衍生物等。

[0169] 除了上述光聚合引发剂成分以外,本发明的光聚合性组合物还可以进一步加入增感色素。为了在高遮光性的树脂组合物中进行光聚合反应,优选添加增感色素。

[0170] 作为这样的增感色素,可以举出例如日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报记载的具有杂环的香豆素化合物;日本特开昭63-221110号公报记载的3-酮香豆素(3-ケトクマリン)化合物;日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报记载的咕吨色素;日本特开平6-19240号公报记载的吡咯亚甲基色素;日本特开昭47-2528号公报、日本特开昭54-155292号公报、日本特开昭56-166154号公报、日本特开昭59-56403号公报记载的(对二烷基氨基苯亚甲基)酮、苯乙烯基系色素;日本特开平6-295061号公报记载的具有久洛尼定基的增感色素、日本特开平11-326624号公报记载的二氨基苯化合物等。

[0171] 这些增感色素之中特别优选的是含氨基的增感色素和咕吨色素。

[0172] (C)光聚合性单体

[0173] 作为本发明使用的光聚合性单体,可以使用具有一个以上烯键式不饱和基的化合物(以下称作烯键式化合物)。具体可以举出脂肪族(多)羟基化合物与不饱和羧酸的酯;芳香族(多)羟基化合物与不饱和羧酸的酯;由不饱和羧酸和多元羧酸与脂肪族多羟基化合物得到的酯;芳香族多羟基化合物的氧化乙烯、氧化丙烯加成物与不饱和羧酸的酯化反应物;脂肪族多羟基化合物的氧化乙烯、己内酯改性多元醇与不饱和羧酸的酯;多元醇与多异氰酸酯和不饱和羧酸的反应产物;苯乙烯基末端化合物、含磷酸不饱和化合物、多聚环氧与不饱和羧酸的加成物等。

[0174] 这些之中,作为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,具体可以举出乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、新戊基二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、丙烯酸甘油酯等丙烯酸酯;将这些例示化合物中的丙烯酸基换成了甲基丙烯酸基的甲基丙烯酸酯、同样地换成了衣康酸基的衣康酸酯、换成了丁烯酸基的丁烯酸酯或者换成了马来酸基的马来酸酯等。

[0175] 作为芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,可以举出氢醌二丙烯酸酯、氢醌二甲基丙烯酸酯、间苯二酚二丙烯酸酯、间苯二酚二甲基丙烯酸酯、连苯三酚三丙烯酸酯等。

[0176] 作为由不饱和羧酸、多元羧酸和多元羟基化合物的反应得到的酯的代表具体例,可以举出(甲基)丙烯酸、邻苯二甲酸和乙二醇的缩合物;(甲基)丙烯酸、马来酸和二甘油的缩合物;(甲基)丙烯酸、对苯二甲酸和季戊四醇的缩合物;(甲基)丙烯酸、己二酸、丁二醇和甘油的缩合物等。这些物质不一定是单一物,有时也是具有2个以上的类似结构的化合物的混合物。

[0177] 此外,作为用于本发明的烯键式化合物的例子,乙烯双丙烯酰胺等丙烯酰胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基酯类;邻苯二甲酸二乙烯酯等含乙烯基化合物等也是有用的。

[0178] 以上举出的烯键式化合物中优选的是具有(甲基)丙烯酰基的化合物,更优选的是具有丙烯酰基的化合物。作为这样的化合物,可以举出三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。

[0179] 这些光聚合性单体可以单独使用一种,也可2种以上合用。

[0180] (D)着色材料

[0181] 本发明的光聚合性组合物中,着色材料不是必须成分,但许多用途中可以组合着色材料使用。此处,着色材料是指对光聚合性组合物着色的成分。

[0182] 作为着色材料,可以使用染料和颜料,从耐热性、耐光性等方面考虑,优选颜料。作为颜料,可以使用蓝色颜料、绿色颜料、红色颜料、黄色颜料、紫色颜料、橙色颜料、褐色颜料、黑色颜料等各种颜色的颜料。另外,关于其结构,可以利用偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮系、苯并咪唑酮系、异吲哚啉酮系、二噁嗪系、阴丹士林系、二萘嵌苯系等有机颜料,还可以利用各种无机颜料等。下面用颜料号举出可以使用的颜料的具体例。下面举出的“C.I. 颜料红2”等用语表示颜料索引(color index)(C.I.)。

[0183] 作为红色颜料,可以举出C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276。其中,可优选举出C.I. 颜料红48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254,更优选C.I. 颜料红177、209、224、254。

[0184] 作为蓝色颜料,可以举出C.I. 颜料蓝1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79。其中,可优选举出C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6;更优选C.I. 颜料蓝15:6。

[0185] 作为绿色颜料,可以举出C.I. 颜料绿1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55,其中,可优选举出C.I. 颜料绿7、36。

[0186] 作为黄色颜料,可以举出C.I. 颜料黄1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208,其中可优选举出C.I. 颜料黄83、117、129、138、

139、150、154、155、180、185,更优选C.I.颜料黄83、138、139、150、180。

[0187] 作为橙色颜料,可以举出C.I.颜料橙1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79,其中可优选举出C.I.颜料橙38、71。

[0188] 作为紫色颜料,可以举出C.I.颜料紫1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50,其中可优选举出C.I.颜料紫19、23,更优选C.I.颜料紫23。

[0189] 作为黑色颜料,可以使用单独的黑色颜料或通过红、绿、蓝色等混合而成的黑色颜料。这些黑色颜料可以从无机颜料或有机颜料、染料中适当选择,可单独使用或者两种以上混合使用。

[0190] 作为单独的黑色颜料,可以举出炭黑、乙炔黑、灯黑、骨黑、石墨、铁黑、苯胺黑、花青黑、钛黑等。这些之中,从遮光率、图像特性的角度出发,特别优选炭黑、钛黑。作为炭黑的市售品的例子,可以举出下述商品。

[0191] 三菱化学社制造:MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900等。

[0192] Degussa社制造:Printex95、Printex90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、PrintexA、PrintexG、Special Black550、Special Black350、Special Black250、Special Black100等。

[0193] Cabot Corporation制造:Monarch460、Monarch430、Monarch280、Monarch120、Monarch800、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、BLACK PEARLS480、PEARLS130等。

[0194] Columbian Carbon(コロンビヤンカーボン)社制造:RAVEN11、RAVEN15、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040等。

[0195] 接下来,对混合得到的黑色颜料进行说明。作为用作混合的基础材料的着色材料的具体例,可以举出维多利亚纯蓝(42595)、碱性槐黄O(41000)、卡氏亮黄(カチロンブリアントフラビン)(碱性13)、若丹明6GCP(45160)、若丹明B(45170)、碱性藏红OK70:100(50240)、羊毛罂红X(42080)、No.120/雷奥诺尔黄(21090)、雷奥诺尔黄GRO(21090)、司姆粒坚牢黄(Symuler Fast Yellow)8GF(21105)、联苯胺黄4T-564D(21095)、司姆粒坚牢红(Symuler Fast Red)4015(12355)、雷奥诺尔红7B4401(15850)、Fastogen Blue TGR-L(74160)、雷奥诺尔蓝SM(26150)、雷奥诺尔蓝ES(颜料蓝15:6)、LIONOGEN红GD(颜料红168)、雷奥诺尔绿2YS(颜料绿36)等(需要说明的是,上述的()内的数字表示颜料索引(C.I.))。

[0196] 对于其他的能够混合使用的颜料,用C.I.编号表示,可以举出例如,C.I.黄色颜料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166;C.I.橙色颜料36、43、51、55、59、61;C.I.红色颜料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240;C.I.紫色颜料19、23、29、30、37、40、50;C.I.蓝色颜料15、15:1、15:4、22、60、64;C.I.绿色颜料7;C.I.褐色颜料23、25、26等。

[0197] 上述的炭黑还可以与其他的黑色或有色的无机颜料、黑色或有色的有机颜料合用。其他的颜料的遮光性或图像特性比炭黑低,所以自然混合比例率受限制。

[0198] 作为钛黑的制造方法,包括将二氧化钛和金属钛的混合体在还原气氛中加热还原的方法(日本特开昭49-5432号公报);将由四氯化钛的高温水解得到的超微细二氧化钛在含氢的还原气氛中还原的方法(日本特开昭57-205322号公报);将二氧化钛或氢氧化钛在氨水存在下进行高温还原的方法(日本特开昭60-65069号公报、日本特开昭61-201610号公报);使二氧化钛或氢氧化钛吸附钒化合物,并在氨水存在下进行高温还原的方法(日本特开昭61-201610号公报)等,但并不限于这些。

[0199] 作为钛黑的市售品的例子,可以举出三菱材料社制造的钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C等。

[0200] 这些着色材料可以单独使用一种,也可2种以上合用。

[0201] 如上所述,本发明的光聚合性组合物可以用于各种用途,当本发明的光聚合性组合物用于滤色器用黑底层的形成时,其对照射光的高感光度、优异的图像性特别有效果。当本发明的光聚合性组合物用于黑底层形成时,作为(D)着色材料,使用上述的炭黑、钛黑等黑色颜料,或也可将黑色以外的颜料两种以上混合而调成黑色后使用。

[0202] (E)溶剂

[0203] 本发明的光聚合性组合物通常以将(A)有机粘合剂、(B)光聚合引发剂和(C)光聚合性单体以及根据需要添加的(D)着色材料、后述的任意成分溶解在(E)溶剂中的状态来使用。

[0204] 作为(E)溶剂,优选选择能够将构成组合物的各成分溶解或分散且沸点为100℃~200℃的范围的溶剂。更优选沸点为120℃~170℃。

[0205] 作为这样的溶剂,可以举出例如,乙二醇单甲醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁基醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙基醚、甲氧基甲基戊醇、丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、三丙二醇甲基醚这样的二醇单烷基醚类;

[0206] 乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚这样的二醇二烷基醚类;

[0207] 乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸甲氧基戊酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯这样的二醇烷基醚乙酸酯类;

[0208] 二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、丁醚、二戊醚、乙基异丁基醚、二己基醚这样的醚类;

[0209] 丙酮、丁酮、甲基戊基酮、甲基异丙基酮、甲基异戊基酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基壬基酮这样的酮类;

[0210] 乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、甘油这样的一元醇或多元醇类;

[0211] 正戊烷、正辛烷、二异丁烯、正己烷、己烯、异戊二烯、二戊烯、十二烷这样的脂肪族烃类;

[0212] 环己烷、甲基环己烷、甲基环己烯、联环己烷这样的脂环式烃类;

[0213] 苯、甲苯、二甲苯、枯烯这样的芳香族烃类;

[0214] 甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、乙二醇乙酸酯、丙

酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸甲酯、辛酸乙酯、硬脂酸丁酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯这样的链状或环状酯类；

[0215] 3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸这样的烷氧基羧酸类；

[0216] 丁基氯、戊基氯这样的卤化烃类；

[0217] 甲氧基甲基戊酮这样的醚酮类；

[0218] 乙腈、苯并腈这样的腈类；等。

[0219] 作为与上述相当的溶剂，可以举出矿物精油、Varsol#2、Apco#18溶剂、Apco稀料、Socal溶剂No.1和No.2、芳烃类溶剂#150、Shell TS28溶剂、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇二甲醚这样的商品名的市售品。

[0220] 上述的各种溶剂中，从挥发性、稳定性、各成分的溶解性等方面考虑，优选丙二醇单甲醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁基酯、甲基异丙基酮、甲基异戊基酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、乙二醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸甲酯、辛酸乙酯、硬脂酸丁酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯，更优选丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁基酯、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、乙二醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁内酯。

[0221] 这些溶剂可以单独使用一种，也可以2种以上合用。

[0222] (F)其他的成分(任意成分)

[0223] 除了(A)有机粘合剂、(B)光聚合引发剂、和(C)光聚合性单体、必要时含有的(D)着色材料之外，本发明的光聚合性组合物中还可以根据需要添加任意成分，作为该任意成分，可以举出例如颜料分散剂、密合提高剂、涂布性提高剂、显影改良剂等。特别是对于本发明的组合物，从品质稳定的角度考虑，重要的是将黑色颜料等着色材料微细地分散且使其分散状态稳定，所以优选本发明的组合物中添加混合颜料分散剂。

[0224] 颜料分散剂与(D)黑色颜料等着色材料和(A)有机粘合剂双方均具有亲和性，可以举出非离子型、阳离子型、阴离子型等表面活性剂；高分子分散剂等。其中，优选高分子分散剂，特别适合使用的是具有碱性官能团(例如，伯氨基、仲氨基或者叔氨基或诸如吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环，等等)的高分子分散剂。

[0225] 作为具有碱性官能团的高分子分散剂优选的化学结构的具体例子可以举出例如使多异氰酸酯化合物、分子内具有1个或2个羟基的化合物以及同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物反应得到的树脂等。

[0226] 作为上述的多异氰酸酯化合物的例子，可以举出对亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯；六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲基酯二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯；异佛尔酮二异

氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、 ω, ω' -二异氰酸酯二甲基环己烷等脂环族二异氰酸酯;苯二亚甲基二异氰酸酯、 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等具有芳香环的脂肪族二异氰酸酯;赖氨酸酯三异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基甲烷)、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯等三异氰酸酯;和这些异氰酸酯的三聚物、氢加成物以及这些的多元醇加成物等。作为多异氰酸酯优选的是有机二异氰酸酯的三聚物,最优选的是甲苯二异氰酸酯的三聚物和异佛尔酮二异氰酸酯的三聚物。这些可以单独使用,也可以组合使用。

[0227] 作为异氰酸酯的三聚物的制造方法,可以举出下述的方法:将上述多异氰酸酯类用适当的三聚化催化剂(例如叔胺类、膦类、醇盐类、金属氧化物、羧酸盐类等)进行异氰酸酯基的部分三聚化,通过添加催化剂毒素来停止三聚化反应后,对未反应的多异氰酸酯进行溶剂提取,通过薄膜蒸馏除去未反应的多异氰酸酯,得到目标含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯。

[0228] 作为同一分子内具有1个或2个羟基的化合物,可以举出聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃二醇等以及这些化合物的一个末端羟基被碳原子数1~25的烷基烷氧基化得到的化合物等。另外,还可以举出这些化合物的2种以上的混合物。

[0229] 作为聚醚二醇,可以举出聚醚二醇、聚醚酯二醇以及这些化合物中的2种以上的混合物。

[0230] 作为聚醚二醇,可以举出使环氧化合物均聚或共聚得到的聚醚二醇,例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-丙二醇、聚氧四亚甲基二醇、聚氧六亚甲基二醇、聚氧八亚甲基二醇和这些聚醚二醇中的2种以上化合物的混合物。

[0231] 作为聚醚酯二醇,可以举出使含有醚基的二醇或含有醚基的二醇和其他二醇的混合物与二羧酸或与二羧酸的酸酐反应得到的聚醚酯二醇,或者聚酯二醇与环氧化合物反应得到的聚醚酯二醇,例如聚(聚氧四亚甲基)己二酯等。

[0232] 作为聚醚二醇,最优选的是聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧四亚甲基二醇或这些化合物的一个末端羟基被碳原子数1~25的烷基烷氧基化形成的化合物。

[0233] 作为聚酯二醇,可以举出使二羧酸(琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、邻苯二甲酸等)或这些二羧酸的酸酐与二醇(乙二醇、二甘醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇;双羟基甲基环己烷等脂环族二醇;亚二甲苯基二甲醇、双羟基乙氧基苯等芳香族二醇;N-甲基二乙醇胺等N-烷基二烷醇胺等)缩聚得到的聚酯二醇,例如聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸-1,6-己二醇酯、聚己二酸乙二醇/丙二醇酯等;或将上述二醇类或碳原子数1~25的一元醇用作引发剂得到的聚内酯二醇或聚内酯单醇,例如聚己内酯二醇、聚甲基戊内酯和这些化合物中2种以上化合物的混合物。

[0234] 作为聚酯二醇,最优选的是以聚己内酯二醇或碳原子数1~25的醇为引发剂的聚己内酯。

[0235] 作为聚碳酸酯二醇,可以举出聚(碳酸-1,6-己二醇)酯、聚(碳酸-3-甲基-1,5-戊二醇)酯等,作为聚烯烃二醇,可以举出聚丁二烯二醇、氢化型聚丁二烯二醇、氢化型聚异戊二烯二醇等。

[0236] 同一分子内具有1个或2个羟基的化合物的数均分子量为300~10,000,优选为500~6,000,进一步优选为1,000~4,000。

[0237] 下面对本发明中使用的、同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物进行说明。

[0238] 作为活性氢(即直接与氧原子、氮原子或硫原子键合的氢原子),可以举出羟基、氨基、硫羟基等官能团中的氢原子,其中优选氨基、特别是伯氨基的氢原子。对叔氨基没有特别的限制,可以举出例如具有碳原子数1~4的烷基的氨基;或杂环结构,可更具体地举出咪唑环或三唑环,等等。

[0239] 这样的在同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物的例子可以举出N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺、N,N-二乙基-1,3-丙烷二胺、N,N-二丙基-1,3-丙烷二胺、N,N-二丁基-1,3-丙烷二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁烷二胺、N,N-二乙基-1,4-丁烷二胺、N,N-二丙基-1,4-丁烷二胺、N,N-二丁基-1,4-丁烷二胺等。

[0240] 此外,作为叔氨基是含氮杂环的例子,可以举出吡唑环、咪唑环、三唑环、四唑环、吡啶环、呋唑环、吡唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并噻二唑环等含氮5元杂环;吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、吡啶环、异喹啉环等含氮6元杂环。作为这些含氮杂环优选的例子是咪唑环或三唑环。

[0241] 这些具有咪唑环和氨基的化合物的具体例子可以举出1-(3-氨基丙基)咪唑、组氨酸、2-氨基咪唑、1-(2-氨基乙基)咪唑等。另外,具有三唑环和氨基的化合物的具体例子可以举出3-氨基-1,2,4-三唑、5-(2-氨基-5-氯苯基)-3-苯基-1H-1,2,4-三唑、4-氨基-4H-1,2,4-三唑-3,5-二醇、3-氨基-5-苯基-1H-1,3,4-三唑、5-氨基-1,4-二苯基-1,2,3-三唑、3-氨基-1-苄基-1H-2,4-三唑等。

[0242] 其中,优选N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺、N,N-二乙基-1,3-丙烷二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、3-氨基-1,2,4-三唑。

[0243] 分散剂原料的优选配合比例如下所示:相对于100重量份多异氰酸酯化合物,同一分子内具有1个或2个羟基的数均分子量300~10,000的化合物为10重量份~200重量份,优选为20重量份~190重量份,进一步优选为30重量份~180重量份;同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物为0.2重量份~25重量份,优选为0.3重量份~24重量份。

[0244] 具有碱性官能团的高分子分散剂基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的经聚苯乙烯换算的重均分子量为1,000~200,000,优选为2,000~100,000,更优选为3,000~50,000。当具有碱性官能团的高分子分散剂的分子量小于1,000时,分散性和分散稳定性差,当所述分子量大于200,000时,溶解性降低,分散性差,同时还难以控制反应。高分子分散剂的制造可按照制造聚氨酯树脂的公知方法进行。

[0245] 作为制造具有碱性官能团的高分子分散剂时的溶剂,通常使用丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇-乙醚醋酸酯等酯类;苯、甲苯、二甲苯、己烷等烃类;乙酰丙酮醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇等一部分醇类;二氯甲烷、三氯甲烷等氯化物;四氢呋喃、乙醚等醚类、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基

亚砷等非质子性极性溶剂等。

[0246] 上述制造时,通常使用氨基甲酸酯化反应催化剂。作为氨基甲酸酯化反应催化剂,可以举出例如二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二丁基锡、辛酸亚锡等锡系;乙酰丙酮酸铁、氯化铁等铁系;三乙胺、三乙二胺等叔胺系等。

[0247] 同一分子内具有活性氢和叔氨基的化合物的导入量优选控制在下述范围:以反应后的胺值计,控制在 $1\text{mg-KOH/g} \sim 100\text{mg-KOH/g}$ 。更优选控制在 $5\text{mg-KOH/g} \sim 95\text{mg-KOH/g}$ 。胺值是用酸对碱性氨基进行中和滴定,以对应酸值的KOH的mg数表示的值。胺值小于上述范围时,分散能力趋于降低,另外,胺值大于上述范围时,显影性变得容易降低。

[0248] 此外,以上的反应中,在高分子分散剂中残留有异氰酸酯基的情况下,如果进一步用醇、氨基化合物破坏异氰酸酯基,则生成物的经时稳定性提高,所以是优选的。

[0249] {配合比例}

[0250] 本发明的光聚合性组合物中,相对于100重量份(A)有机粘合剂,所使用的(B)光聚合引发剂的量通常为0.1重量份 $\sim$ 50重量份,优选为1重量份 $\sim$ 45重量份;相对于100重量份(A)有机粘合剂,(C)光聚合性单体的量通常为0重量份 $\sim$ 200重量份,优选为3重量份 $\sim$ 180重量份,特别是本发明中,相对于(A)有机粘合剂与(C)光聚合性单体的合计量100重量份,含有优选5重量份以上、特别优选8重量份 $\sim$ 20重量份的上述肟酯系化合物(I)。

[0251] 此外,除了(E)溶剂之外的全部固体成分中,黑色颜料等(D)着色材料的配合量通常为30重量% $\sim$ 70重量%,优选为35重量% $\sim$ 65重量%。

[0252] 另外,相对于100重量份(A)有机粘合剂,上述的增感色素的配合量通常为0重量份 $\sim$ 30重量份,优选为0重量份 $\sim$ 10重量份。

[0253] 另外,使用高分子分散剂作为颜料分散剂的情况下,相对于(D)着色材料,其使用比例优选为0.1重量% $\sim$ 30重量%,特别优选为0.5重量% $\sim$ 25重量%。

[0254] 当(B)光聚合引发剂的量不足上述范围时,感光度变低,有时作业效率方面差,而当其量大于上述范围时,容易对涂膜形成功能带来不良影响。

[0255] 当(C)光聚合性单体的量不足上述范围时,容易因交联密度降低而在耐久性、耐热性等方面出现问题,而当其量大于上述范围时,有时发生显影性降低的问题。

[0256] 当(D)着色材料的量不足上述范围时,由于遮光性等着色性降低,所以特别是在制作BM用光聚合性组合物的情况下,有时难以形成具有足够的光学浓度的树脂BM。相反,当其量大于上述范围时,感光度、分辨率、显影性等的降低幅度变大,所以有图像形成变困难的倾向。

[0257] 此外,本发明的光聚合性组合物优选使用上述的(E)溶剂进调制,调制成其固体成分浓度为5重量% $\sim$ 50重量%,优选为10重量% $\sim$ 30重量%。

[0258] {制造方法}

[0259] 下面对本发明的光聚合性组合物的制造方法进行说明。

[0260] 本发明的光聚合性组合物含有颜料作为着色材料的情况下,通常着色材料优选先用调漆器(ペイントコンディショナー)、砂磨机、球磨机、辊磨机、石磨机、气流粉碎机、匀化器等进行分散处理。通过分散处理,着色材料被制成微粒,所以实现了抗蚀剂的涂布特性的提高。另外,使用黑色颜料作为着色材料的情况下,还有助于提高遮光能力。

[0261] 分散处理中,优选使用黑色颜料和溶剂或具有分散功能的有机粘合剂或者进一步合

用了上述的颜料分散剂的体系进行处理。特别是使用高分子分散剂时,经时分散稳定性优异,所以特别优选使用高分子分散剂。另外,在同时混合有作为抗蚀液添加的全部成分的液体中进行分散处理时会产生放热,因此,高反应性的成分可能会发生性质变化,所以这是不优选的。

[0262] 用砂磨机进行分散时,优选使用直径0.1mm~8mm的玻璃珠或氧化锆珠。进行分散的条件通常为温度0℃~100℃、优选为室温~80℃的范围。关于分散时间,根据油墨的组成(着色材料、溶剂、分散剂)和砂磨机的装置尺寸等的不同,分散的适当时间是不同的,所以需要适当调节分散时间。分散的标准是控制油墨的光泽,使抗蚀剂的20度光泽值在100~200的范围。抗蚀剂光泽低的情况下,分散处理不充分,常残留有粗大的颜料颗粒,在显影性、密合性、分辨率等方面不令人满意。另外,分散处理到光泽值超过上述范围时,产生了大量的超微粒,反而容易损害分散稳定性。

[0263] 接着,添加上述分散处理得到的油墨和作为抗蚀剂成分所必要的上述的其他成分,并进行混合,制成均匀的溶液。制造工序中,常有微细的杂质混入感光液,所以优选用过滤器等对所得到的抗蚀剂感光液进行过滤处理。

[0264] [滤色器]

[0265] 接着对使用了本发明的光聚合性组合物的滤色器的制造方法进行说明。

[0266] 需要说明的是,本发明的光聚合性组合物不仅可以用于滤色器中的黑底层,还可以用于像素的形成,另外,还可以用于液晶显示装置中的光间隔物、肋栅(液晶分割取向突起)等的形成。

[0267] 下面的说明中,以将本发明的光聚合性组合物用于形成滤色器中的黑底层的情况为例进行说明。

[0268] 制造本发明的滤色器时,首先在透明基板上涂布本发明的光聚合性组合物,干燥后,在该试样上设置光掩模,通过该光掩模进行图像曝光、显影,并根据需要通过热固化或光固化形成遮光用树脂BM图像,再对RGB三色分别重复该操作,形成滤色器图像。

[0269] {透明基板}

[0270] 此处使用的透明基板是滤色器用透明基板,对其材质没有特别限定,然而可以举出热塑性塑料片、热固性塑料片、各种玻璃板等,例如热塑性塑料片可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃等;聚碳酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯;聚砒等的热塑性塑料片。热固性塑料片可以举出环氧树脂、聚酯树脂、聚(甲基)丙烯酸树脂等的热固性塑料片。特别是从耐热性方面考虑,优选使用玻璃板、耐热性塑料片。

[0271] 为了改良表面的粘结性等物理性能,也可以预先对这样的透明基板进行电晕放电处理、臭氧处理、诸如硅烷偶联剂、氨基甲酸酯聚合物等各种聚合物的薄膜处理等。

[0272] {光聚合性组合物的涂布和干燥}

[0273] 对向透明基板涂布光聚合性组合物的方法没有特别的限制,通常使用旋涂器、绕线棒、流涂机、模涂机、辊涂机、喷雾涂布器等涂布装置进行。

[0274] 涂布后的干燥中,可以使用加热板、红外线烘箱、对流式烘箱等,优选的干燥条件是40℃~150℃,干燥时间是10秒~60分钟。

[0275] 涂布、干燥后的树脂BM的膜厚以控制在0.1μm~2μm,优选0.1μm~1.5μm、进一步优选0.1μm~1μm为宜。此外,从遮光性的方面考虑,优选的是,当本发明的滤色器的树脂BM

的膜厚为 $1\mu\text{m}$ 时,光学浓度为3.0以上。另外,作为颜料等固型成分的分散状态的指标,BM的20度光泽值为100~200是有利的。

[0276] {曝光和显影}

[0277] 用于曝光的光源可以举出例如氙灯、卤素灯、钨灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯、低压汞灯等灯光源;氩离子激光器、YAG激光器、受激准分子激光器、氮激光器等激光源等。仅使用特定的波长的照射光的情况下,还可以利用滤光器。

[0278] 用于显影处理的溶剂只要是具有溶解未曝光部的抗蚀剂膜的能力的溶剂,就没有特别制限。例如可以使用丙酮、二氯甲烷、三氯乙烯、环己酮等有机溶剂。但是,有机溶剂多具有环境污染、对人体的危害性、火灾危险性等,所以优选使用没有这样的危险性的碱性显影液。

[0279] 作为这样的碱性显影液,例如可以举出含有碳酸钠、碳酸钾、硅酸钠、硅酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾等无机的碱性剂的水溶液;或含有二乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化四烷基铵盐等有机的碱性剂的水溶液。

[0280] 碱性显影液中还可以根据需要含有表面活性剂、水溶性的有机溶剂、具有羟基或羧基的低分子化合物等。特别是表面活性剂大多对显影性、分辨率、浮渣等具有改良效果,所以优选添加表面活性剂。

[0281] 例如,作为显影液用的表面活性剂,可以举出具有萘磺酸钠基、苯磺酸钠基的阴离子型表面活性剂;具有聚环氧烷基的非离子型表面活性剂;具有四烷基铵基的阳离子性表面活性剂等。

[0282] 对于显影处理方法没有特别限制,然而通常在 $10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、优选 $15^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ 的显影温度,通过浸渍显影、喷雾显影、刷显影(Brush Development)、超声波显影等方法进行显影处理。

[0283] 对BM和RGB三色进行上述光聚合性组合物的涂布、干燥、曝光、显影,制作滤色器。此时,本发明的光聚合性组合物可以用于BM的形成,也可以用于RGB的像素的形成。

[0284] 使用本发明的光聚合性组合物形成滤色器的像素的情况下,具有非常高的感光度、高分辨率,所以能够不设置聚乙烯醇等阻氧层,经曝光、显影而形成图像。

[0285] [液晶显示装置(面板)]

[0286] 本发明的液晶显示装置可以使用上述的滤色器如下进行制造。

[0287] 首先,在滤色器上形成取向膜,将间隔物配置在该取向膜上,然后与对置基板贴合形成液晶盒。然后,将液晶注入到所形成的液晶盒中,接着连线到对电极上,从而完成制造。

[0288] 作为取向膜,例如聚亚酰胺等树脂膜是合适的。为了形成取向膜,通常使用凹版印刷法或苯胺印刷法。取向膜的厚度通常为 $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。取向膜经热焙烧进行固化处理,然后用紫外线照射或摩擦布进行表面处理,加工成可以调节液晶倾斜度的表面状态。

[0289] 作为间隔物,使用具有与对置基板之间的间隙对应的尺寸的间隔物,通常 $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 的间隔物是合适的。使用光刻法在滤色器基板上形成透明树脂膜的光间隔物(PS),也可以用其来代替间隔物。作为对置基板,通常使用阵列基板,特别是TFT(薄膜晶体管)基板是合适的。

[0290] 贴合的对置基板之间的间隙随液晶显示装置的用途变化,该间隙通常在 $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 的范围内选择。在间隔物贴合到对置基板上之后,除液晶注入口外,其余部分用例如环氧树脂

脂等密封材料密封。密封材料经紫外线(UV)照射和/或加热固化,从而将液晶盒的周围密封。

[0291] 将周围密封的液晶盒切断成显示板单元,然后在真空室内形成减压并将上述液晶注入口浸在液晶中,接着使该真空室泄压,从而使液晶注入液晶盒。液晶盒内的真空度通常为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ Pa,优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa。并且,优选在减压时加热该液晶盒,加热温度通常为 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,优选为 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 。在减压时的加热保持时间通常为10分钟~60分钟。然后将该液晶盒浸在液晶中,注入液晶。利用紫外线固化树脂的固化来密封注入了液晶的液晶盒的液晶注入口,从而完成液晶显示装置(板)。

[0292] 对液晶的种类没有特别的限定,液晶可以是已知的液晶,例如芳香族型、脂肪族型或多环化合物等,液晶也可以是溶致液晶和热致液晶等中的任一种。热致液晶已知有向列型液晶、近晶型液晶和胆甾醇型液晶等,本发明的液晶可以是它们中的任一种。

[0293] [其他用途]

[0294] 本发明的光聚合性组合物除了可以用于上述的滤色器的树脂BM、RGB三色像素的形成以外,还可以用于光间隔物、肋栅(液晶分割取向突起)的形成。

[0295] 下面对这种使用形态进行说明。

[0296] <光间隔物>

[0297] 光间隔物是通过将本发明的光聚合性组合物涂布在基板上,经干燥、曝光、显影、热固化处理形成的。

[0298] 当形成光间隔物时,本发明的光聚合性组合物通常以溶解或分散在溶剂中的状态向基板提供。作为其供给方法,可以通过现有公知的方法例如旋涂法、绕线棒法、流涂法、模涂法、辊涂法、喷涂法等进行。其中,利用模涂法的情况下,涂布液用量大幅减少,并且完全没有利用旋涂法时附着的雾状物(mist)等的影响,抑制了异物的产生,等等,综合来看是优选的。

[0299] 以干燥膜厚计,涂布量通常为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、特别优选为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。另外,重要的是干燥膜厚或者最终形成的间隔物的高度在基板的整个区域内是均匀的。当不均匀性较大时液晶板上出现不平整缺陷。并且,可以用喷墨法或印刷法以图案形式提供光聚合性组合物。

[0300] 将光聚合性组合物供给到基板上后的干燥优选以使用加热板、红外线烘箱、对流式烘箱的干燥法进行。另外,还可组合不提高温度而在减压室内进行干燥的减压干燥法。干燥的条件可以根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等适当选择。根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等,通常在 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度、15秒~5分钟的范围选择干燥条件,优选在 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 的温度、30秒~3分钟的范围选择干燥条件。

[0301] 以如下方式进行曝光:将负型掩模图案叠放在光聚合性组合物的涂布膜上,接着经掩模图案照射紫外线或可见光的光源。并且,也可以使用通过激光束扫描曝光的方法。在这种情况下,根据情况需要,为了防止光聚合性层的感光度因氧而降低,可以在光聚合性层上形成例如聚乙烯醇层等阻氧层,然后进行曝光。对用于所述曝光的光源没有特别的限定。作为光源,可以举出例如灯光光源,例如氙灯、卤灯、钨灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯、低压汞灯、碳弧灯(カーボンアーク)或荧光灯;或激光光源,例如氩离子激光器、YAG激光器、受激准分子激光器、氮激光器、氮镉激光器、蓝紫色半导体激光器或近红

外半导体激光器。在用特定波长的光照射的情况中,可以使用滤光器。

[0302] 在进行上述曝光之后,通过使用含碱性化合物和表面活性剂的水溶液或有机溶剂进行显影,在基片上形成图像图案。该水溶液中还可以含有有机溶剂、缓冲剂、络合剂、染料或颜料。

[0303] 作为碱性化合物,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、氢氧化铵等无机碱性化合物;单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺、单甲胺、二甲胺或三甲胺、单乙胺、二乙胺或三乙胺、单异丙胺或二异丙胺、正丁胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺或三异丙醇胺、吡丙啶、乙二亚胺、氢氧化四甲基铵(TMAH)、胆碱等有机碱性化合物。这些碱性化合物可以是2种以上的混合物。

[0304] 作为表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、山梨聚糖烷基酯类、单甘油酯烷基酯类等非离子系表面活性剂;烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基硫酸盐类、烷基磺酸盐类、磺基琥珀酸酯盐类等阴离子型表面活性剂;烷基甜菜碱类、氨基酸类等两性表面活性剂。

[0305] 作为有机溶剂,可以举出例如异丙醇、苯甲醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、二丙酮醇等。有机溶剂可以单独使用,或与水溶液组合使用。

[0306] 优选对显影后的基板实施热固化处理。关于此时的热固化处理条件,温度在100℃~280℃的范围、优选在150℃~250℃的范围选择,时间在5分钟~60分钟的范围选择。

[0307] <肋栅(液晶分割取向突起)>

[0308] 肋栅(液晶分割取向突起)是指在透明电极上形成的用以改善液晶显示装置的视角的突起。利用所述突起的坡度使液晶局部地倾斜,从而在一个像素中,使液晶沿多个方向分割。

[0309] 利用本发明的光聚合性组合物形成肋栅时,在通常0.1mm~2mm厚的透明基板上形成有BM和RGB三原色像素、滤色器以及在其上蒸镀有150nm厚ITO,将本发明的光聚合性组合物用旋涂器、绕线棒、流涂机、模涂器、辊涂机、喷雾涂布机等涂布装置涂布到所述透明基板上。组合物的涂布膜厚通常为0.5μm~5μm。将由该组合物形成的涂布膜干燥后,将光掩模放在干燥涂布膜上,接着经光掩模进行图像曝光。曝光后,通过显影除去未曝光的非固化部分,从而形成像素。通常,要求显影后得到的图像具有宽5~20μm的细线再现性,根据高画质显示器的需求,倾向于需要具有更高清晰的细线再现性。除了稳定地再现高清晰细线以外,还从例如显影时间、显影液老化和显影淋浴(現象シャワー)的物理刺激等的显影容差宽的角度来看,显影后的细线图像的截面形状优选为非图像部分和图像部分之间对比度清晰的矩形。

[0310] 使用本发明的光聚合性组合物的情况下,显影后的图像具有类似矩形的截面形状。为了得到肋栅的形状所必须的拱形的形状,实施加热处理,加热处理通常在150℃以上、优选180℃以上、进一步优选200℃以上且通常400℃以下、优选300℃以下、进一步优选280℃以下进行,加热处理的时间为通常10分钟以上、优选15分钟以上、进一步优选20分钟以上且通常120分钟以下、优选60分钟以下、进一步优选40分钟以下,由此使矩形状的截面形状变形为拱形的形状,形成宽0.5μm~20μm、高0.2μm~5μm的肋栅。

[0311] 作为该加热时的变形的范围,适当调整光聚合性组合物和加热条件,使得当由加

热前的细线图像(矩形截面形状图像)的侧表面与基板平面形成的接触角(W1)和由上述热处理之后的细线图像的侧表面与基板平面形成的接触角(W2)比较时,W1/W2通常为1.2以上,优选为1.3以上,更优选为1.5以上,且通常为10以下,优选为8以下。加热温度越高或加热时间越长,变形率将越大,另一方面,加热温度越低或加热时间越短,变形率将越低。

[0312] 实施例

[0313] 下面举出实施例以及比较例进一步详细说明本发明,但只要不超出其要点,但本发明并不限定于下述的实施例。

[0314] [合成例1(具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的合成)]

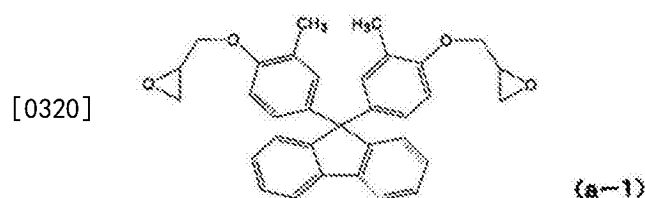
[0315] 在500mL四口烧瓶中加入245g下式(a-1)表示的双酚茱型环氧树脂(环氧当量245)、110mg氯化四甲基铵、100mg2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、72.0g丙烯酸和300g丙二醇单甲醚乙酸酯,以25ml/分钟的速度向其中吹入空气下,同时在90℃~100℃加热溶解。

[0316] 接着,保持溶液混浊的状态慢慢地升温,加热到120℃,使其完全溶解。此处,溶液逐渐变得透明粘稠,在该状态下继续搅拌。在此期间,测定酸值,继续加热搅拌直至酸值小于1.0mg-KOH/g。酸值达到目标值需要12小时。然后冷却到室温,得到双酚茱型环氧丙烯酸酯。

[0317] 接下来,在617.0g如此得到的上述的双酚茱型环氧丙烯酸酯中加入300g丙二醇单甲醚乙酸酯,溶解后,混合73.5g联苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐和1g溴化四乙基铵,慢慢地升温,在110℃~115℃进行4小时反应。

[0318] 确认酸酐基消失后,混合38.0g1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐,在90℃反应6小时,得到酸值100mg-KOH/g、分子量(该分子量为基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的经聚苯乙烯换算的重均分子量,下同)4200的树脂。

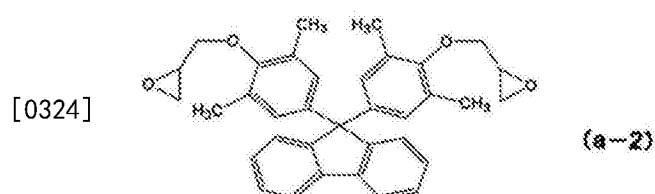
[0319] [化15]



[0321] [合成例2(具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的合成)]

[0322] 使用261g下式(a-2)表示的双酚茱型环氧树脂(环氧当量261)代替式(a-1)表示的双酚茱型环氧树脂,除此以外,与合成例1同样地进行合成,得到酸值103mg-KOH/g、分子量4400的树脂。

[0323] [化16]



[0325] [合成例3(具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的合成)]

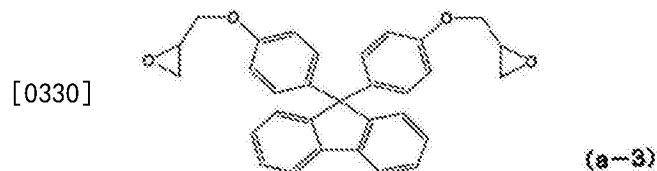
[0326] 使用261g上述式(a-2)表示的双酚茱型环氧树脂(环氧当量261)代替式(a-1)表示的双酚茱型环氧树脂,将联苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐的添加量由73.5g改为28.3g,将1,

2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐的添加量由38.0g改为117g,除此以外与合成例1同样地进行合成,得到酸值109mg-KOH/g、分子量2600的树脂。

[0327] [合成例4(具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的合成)]

[0328] 使用235g下式(a-3)表示的双酚茌型环氧树脂(环氧当量235)代替式(a-1)表示的双酚茌型环氧树脂,除此以外,与合成例1同样地进行合成,得到酸值100mg-KOH/g、分子量3900的树脂。

[0329] [化17]



[0331] [合成例5(高分子分散剂溶液的调制)]

[0332] 用47g丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)将32g甲苯二异氰酸酯三聚体(三菱化学社制造、マイテックGP750A、树脂固体成分50重量%、乙酸丁酯溶液)和0.02g作为催化剂的二月桂酸二丁基锡稀释溶解。

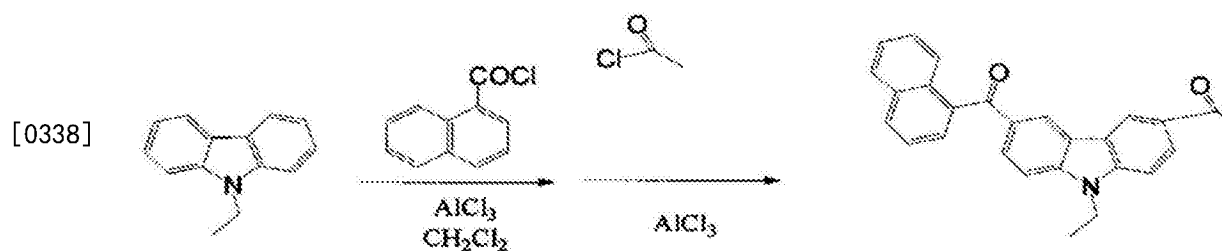
[0333] 搅拌下,向其中滴加14.4g一个末端是甲氧基且数均分子量为1,000的聚乙二醇(日本油脂社制造、ユニオックスM-1000)和9.6g数均分子量1,000的聚丙二醇(三洋化成工业社制造、サンニックスPP-1000)的混合物,然后在70℃进一步反应3小时。

[0334] 接着,加入1g N,N-二甲氨基-1,3-丙烷二胺,在40℃进一步反应1小时。通过中和滴定求出如此得到的含有高分子分散剂的溶液的胺值,结果其值为14mg-KOH/g。另外,通过干涸法(以150℃、30分钟的条件,在加热板上除去溶剂,根据重量变化量计算出树脂浓度)来求出树脂含量,结果树脂含量为40重量%。

[0335] [合成例6(脲酯系化合物B-1的合成)]

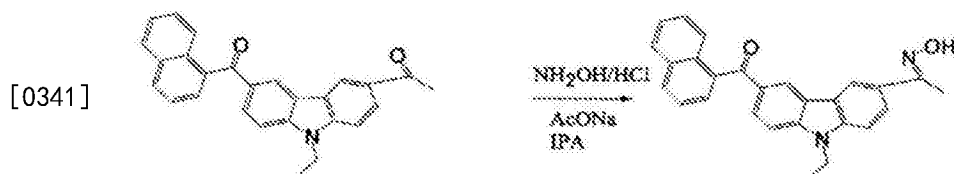
[0336] <二酮物>

[0337] [化18]



[0339] 将乙基吡唑(5g、25.61mmol)和1-萘甲酰氯(5.13g、26.89mmol)溶解在30ml的二氯甲烷中,用冰水浴冷却到2℃,搅拌,添加AlCl₃(3.41g、25.61mmol)。进而,在室温搅拌3小时后,在反应液中加入乙酰氯(2.11g、26.89mmol)的15ml二氯甲烷溶液,添加AlCl₃(4.1g、30.73mmol),进一步搅拌1小时30分钟。将反应液加入到200ml冰水中,添加200ml二氯甲烷,对有机层分液。将回收到的有机层用硫酸镁干燥后,蒸发得到二酮物的白色固体(10g)。

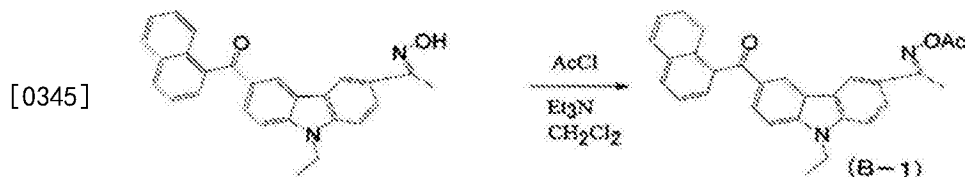
[0340] <脲物>



[0342] 将二酮物(1.4g、3.59mmol)、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (0.261g、3.76mmol)、和乙酸钠(0.32g、3.9mmol)混合到15ml异丙醇中,回流3小时。

[0343] 将全部液体蒸发,加入30ml乙酸乙酯,用30ml饱和食盐水清洗,用硫酸镁干燥,然后,进行蒸发,得到1.82g固体。对其用柱色谱提纯,得到1.09g肟物的结晶。

[0344] <肟酯物>



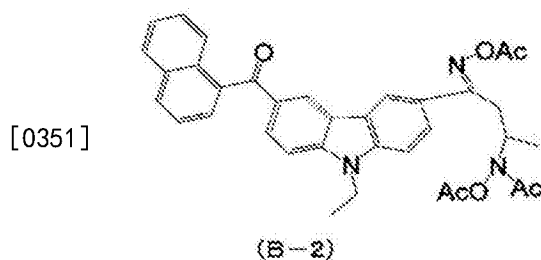
[0346] 将肟物(1.09g、2.67mmol)和乙酰氯(1.04g、13.4mmol)溶解到20g二氯甲烷中,冰冷却,滴加三乙胺(1.35g、13.4mmol),进一步在室温反应4小时。利用薄层层析法确认到原料消失后,加入水,加入30g二氯甲烷,对有机层进行分液,用 NH_4Cl 水溶液洗涤2次,用5% Na_2CO_3 水溶液洗涤3次后,用饱和食盐水洗涤2次,用硫酸钠干燥,进行蒸发。对残渣用乙酸乙酯/己烷=2/1的柱提纯,得到0.79g的白色结晶。

[0347] $\text{NMR} \delta$ 1.50(t, 3H)、2.30(s, 3H)、2.50(s, 3H)、4.45(q, 2H)、7.45–7.7(m, 6H)、7.95–8.1(m, 4H)、8.18(dd, 1H)、8.39(d, 1H)、8.63(d, 1H)

[0348] [合成例7(肟酯系化合物B-2的合成)]

[0349] 与合成例6同样地合成下述的肟酯系化合物(B-2)。

[0350] $\text{NMR} \delta$ 1.20(t, 3H)、1.51(t, 3H)、2.19(s, 3H)、2.33(s, 3H)、3.15–3.75(m, 2H)、4.45(q, 2H)、7.45–7.7(m, 6H)、7.95–8.1(m, 4H)、8.17(dd, 1H)、8.45(d, 1H)、8.67(d, 1H)



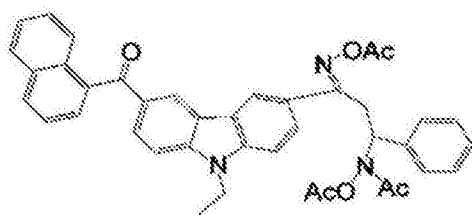
[0352] [合成例8(肟酯系化合物B-7的合成)]

[0353] 与合成例6同样地合成下述的肟酯系化合物(B-7)。

[0354] $\text{NMR} \delta$ 1.50(t, 3H)、1.18(d, 3H)、1.50(t, 3H)、1.83(s, 3H)、2.20(s, 3H)、2.32(s, 3H)、3.6–3.83(m, 2H)、4.43(q, 2H)、4.9(br, 1H)、7.22–7.33(m, 4H)、7.44–7.68(m, 6H)、7.87–8.1(m, 4H)、8.16(dd, 1H)、8.23(d, 1H)、8.60(d, 1H)

[0355] [化22]

[0356]



(B-7)

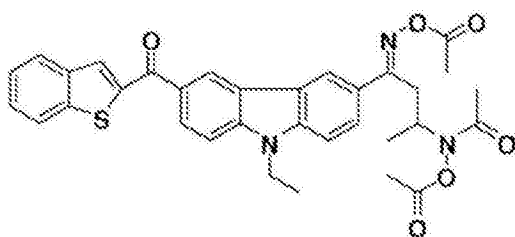
[0357] [合成例9(脞酯系化合物B-10的合成)]

[0358] 与合成例6同样地合成下述的脞酯系化合物(B-10)。

[0359] NMR δ 1.21(d, 3H)、1.51(t, 3H)、1.84(s, 3H)、2.20(s, 3H)、2.32(s, 3H)、3.2-3.4(m, 2H)、4.43(q, 2H)、4.9(br, 1H)、7.4-7.6(m, 4H)、7.92-8.0(m, 3H)、8.02(dd, 1H)、8.18(dd, 1H)、8.60(s, 1H)、8.83(d, 1H)

[0360] [化23]

[0361]



(B-10)

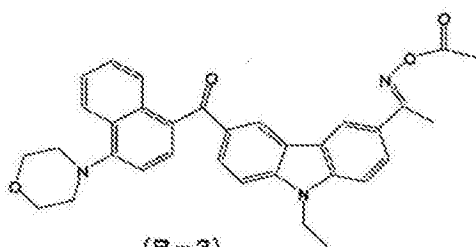
[0362] [合成例10(脞酯系化合物B-3的合成)]

[0363] 与合成例6同样地合成下述的脞酯系化合物(B-3)。

[0364] NMR δ 1.48(t, 3H)、2.27(s, 3H)、2.48(s, 3H)、3.23(t, 4H)、4.03(t, 4H)、4.42(q, 2H)、7.13(d, 1H)、7.43-7.57(m, 4H)、7.61(d, 1H)、7.94-7.97(dd, 1H)、8.15-8.2(m, 2H)、8.3(d, 1H)、8.39(d, 1H)、8.59(d, 1H)

[0365] [化24]

[0366]



(B-3)

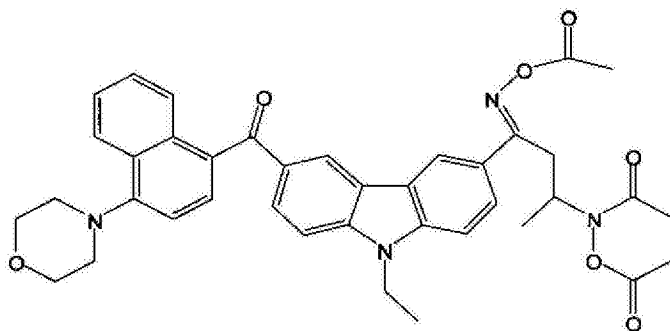
[0367] [合成例11(脞酯系化合物B-4的合成)]

[0368] 与合成例6同样地合成下述的脞酯系化合物(B-4)。

[0369] NMR δ 1.18(d, 3H)、1.48(t, 3H)、1.82(s, 3H)、2.18(s, 3H)、2.30(s, 3H)、3.22(t, 4H)、3.29(m, 1H)、4.03(t, 4H)、4.41(q, 2H)、7.12(d, 1H)、7.43-7.56(m, 4H)、7.61(d, 1H)、7.93(dd, 1H)、8.14(dd, 1H)、8.18-8.22(m, 1H)、8.27-8.32(m, 1H)、8.45(d, 1H)、8.64(d, 1H)

[0370] [化25]

[0371]



(B-4)

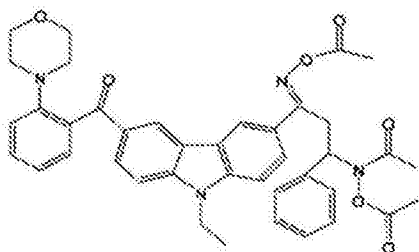
[0372] [合成例12(脞酯系化合物B-6的合成)]

[0373] 与合成例6同样地合成下述的脞酯系化合物(B-6)。

[0374] NMR δ 1.48(t, 3H)、1.84(s, 3H)、2.04(s, 3H)、2.26(s, 3H)、2.96(t, 4H)、3.26(t, 4H)、4.6-4.8(m, 1H)、4.41(四重峰, 2H)、7.11(双重峰, 1H)、7.17(t, 1H)、7.25-7.30(m, 5H)、7.39-7.52(m, 4H)、7.86(dd, 1H)、8.00(dd, 1H)、8.30(d, 1H)、8.56(d, 1H)

[0375] [化26]

[0376]



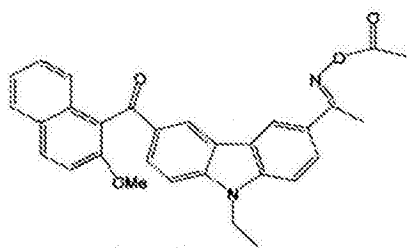
(B-6)

[0377] [合成例13(脞酯系化合物B-5的合成)]

[0378] 与合成例6同样地合成下述的脞酯系化合物(B-5)。

[0379] NMR δ 1.46(t, 3H)、2.26(s, 3H)、2.46(s, 3H)、3.87(s, 3H)、4.39(q, 2H)、7.10(s, 1H)、7.3(s, 1H)、7.4-7.5(m, 3H)、7.55-7.60(m, 1H)、7.84(t, 1H)、7.88(s, 1H)、8.1-8.2(dd, 2H)、8.61(d, 1H)、8.65(d, 1H)

[0380]



(B-5)

[0381] [有机粘合剂的种类]

[0382] 下面的实施例以及比较例中,使用了下述物质作为有机粘合剂。

[0383] A-1:合成例1中合成的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂

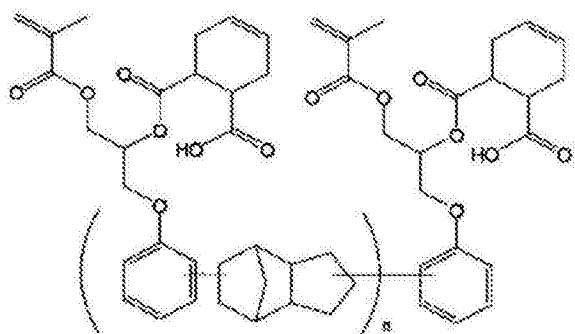
[0384] A-2:合成例2中合成的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂

[0385] A-3:合成例1中合成的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂和合成例3中合成的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的1:1(重量比)混合物

[0386] A-4:重均分子量2000、酸值100mg-KOH/g的下述有机粘合剂

[0387] [化28]

[0388]

**A-4**

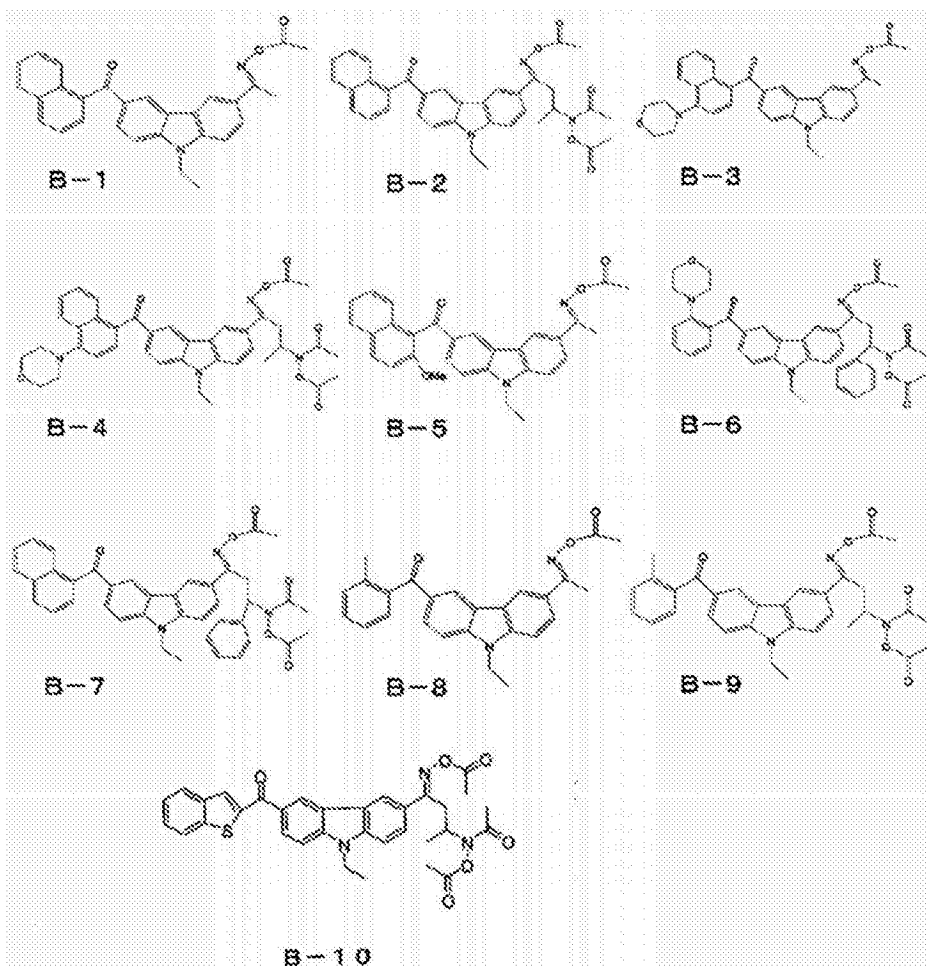
[0389] A-5:ACA200M(大赛璐化学工业社制造。在丙烯酸系聚合物的羧酸基上加成具有环氧基的丙烯酸单体得到的聚合物。即侧链具有丙烯酰基的丙烯酸系聚合物)

[0390] A-6:合成例4中合成的具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂

[0391] [光聚合引发剂的种类]

[0392] 下面的实施例以及比较例中,使用了下述物质作为光聚合引发剂。

[0393] [化29]



[0394]

[0395] 需要说明的是,B-8:汽巴精化社制造的“OXE-02”、B-9:日本特开平2006-36750号公报记载的化合物。

[0396] [实施例1~12和比较例1~2(黑色抗蚀剂的评价)]

[0397] <炭黑的分散>

[0398] 按照50重量份着色用的炭黑(由三菱化学社生产,MA-220)与以固体成分计5重量份的合成例5中制备的高分子分散剂的比例,加入炭黑、高分子分散剂溶液和PGMEA,并使得固体成分浓度为50重量%。分散液的总重量为50g。用搅拌器充分地搅拌该分散液来进行预混合。

[0399] 然后,使用调漆器在25℃~45℃进行6小时分散处理。滚珠使用0.5mm直径的氧化锆珠,并加入与分散液相同重量的滚珠。在分散完成后,用过滤器分离滚珠和分散液。

[0400] <抗蚀液的配制>

[0401] 使用上述炭黑的分散油墨,加入各成分,并使各成分以固体成分计为下述混合比例,用搅拌器搅拌,使各成分溶解,制备黑色抗蚀剂感光液。

[0402] (混合比例)

[0403] (1)黑色颜料

[0404] 炭黑(三菱化学社制造、MA-220) 50g

[0405] (2)有机粘合剂

[0406] 表1所述的化合物 25g

[0407] (3)光聚合性单体:烯键式化合物

[0408] 二季戊四醇六丙烯酸酯 14g

[0409] (4)光聚合引发剂

[0410] 表1中记载的光聚合引发剂 14g

[0411] (5)有机溶剂

[0412] 丙二醇单甲醚乙酸酯 300g

[0413] (6)高分子分散剂(合成例5中制备的分散剂) 5g

[0414] (7)表面活性剂(住友3M社制造、FC-430) 100ppm

[0415] <抗蚀剂的评价>

[0416] 用旋涂器将黑色抗蚀剂感光溶液涂布在玻璃基板(由Corning Incorporated生产,7059)上,用热板在80℃下干燥1分钟。用触针式膜厚计(KLA-Tencor Corporation生产,α阶(α-ステップ))测定干燥后抗蚀剂的膜厚度,结果为1μm。然后,用高压汞灯经掩模通过改变曝光量对该样品进行图像曝光。通过在25℃的温度下,使用浓度为0.8%的碳酸钠水溶液喷雾显影,得到抗蚀剂图案。

[0417] 根据下列标准评价感光度、分辨率和遮光性,得到表1所示的结果。

[0418] 1.感光度

[0419] 用能够以精确尺寸形成20μm的掩模图案的合适曝光量(mJ/cm²)来表示感光度。即,由于用低曝光量可以形成图像,所以曝光量小的抗蚀剂具有高感光度。

[0420] 2.残渣

[0421] 未曝光部发生溶解的时间内,抗蚀剂应完全被显影除去,对未曝光部进行详细观察,基于下述标准进行评价。

[0422] 完全看不到膜。:○

[0423] 观察到淡淡的白膜,但进一步将时间延长到2倍时,完全观察不到膜。:△

[0424] 观察到白膜。即使将时间延长到2倍仍有膜残留。:×

[0425] 3.耐碱性

[0426] 用显微镜以200放大倍数观察在忠实地再现20 μm 的掩模图案的曝光量下显影时间为80秒时能够分辨的抗蚀剂最小图案尺寸,以下述的标准进行评价。

[0427] 最小图案尺寸为10 μm 以下:◎

[0428] 最小图案尺寸为10 μm ~15 μm :○

[0429] 最小图案尺寸大于15 μm :×

[0430] 4.遮光性

[0431] 用Macbeth反射浓度仪(TR927,由Gretag Macbeth(コルモルゲン)社生产)测定图像部分的光学浓度(OD)。OD值是表示遮光能力的数值,该值越高表示遮光性越高。

[0432] [表1]

	使用材料		评价结果			
	有机粘合剂	光聚合引发剂	感光度(mJ)	残渣	耐碱性	遮光性(OD 值)
实施例 1	A-1	B-1	7	○	○	3.8
实施例 2	A-1	B-2	6	○	◎	3.8
实施例 3	A-1	B-3	3	○	○	3.8
实施例 4	A-1	B-4	3	○	◎	3.8
实施例 5	A-1	B-5	8	○	○	3.8
实施例 6	A-1	B-6	15	○	◎	3.8
实施例 7	A-1	B-7	5	○	◎	3.8
实施例 8	A-2	B-2	4	○	◎	3.8
实施例 9	A-3	B-2	4	○	◎	3.8
实施例 10	A-4	B-2	7	○	◎	3.8
实施例 11	A-6	B-2	6	△	◎	3.8
实施例 12	A-1	B-10	3	○	◎	3.8
比较例 1	A-1	B-8	20	○	○	3.8
比较例 2	A-1	B-9	20	○	◎	3.8

[0433] [实施例13、14、参考例1、2和比较例3~6(透明(クリア)抗蚀剂的评价)]

[0435] 加入各成分,并使各成分以固体成分计为下述的混合比例,用搅拌器搅拌,使各成分溶解,制备透明抗蚀剂感光液。

[0436] (混合比例)

[0437] 有机粘合剂(A-4) 46.6重量份

[0438] 光聚合性单体(二季戊四醇六丙烯酸酯) 6.5重量份

[0439] 结晶紫 0.1重量份

[0440] 氟类表面活性剂(大日本油墨社制造) 0.0015重量份

[0441] 光聚合引发剂(如表2所示)

[0442] 有机溶剂

[0443] (丙二醇单甲醚乙酸酯) 300重量份

[0444] 利用旋转涂布器将上述透明抗蚀剂感光液涂布到玻璃基板(由Corning Incorporated生产,7059)上,用热板在80℃干燥1分钟。用触针式膜厚计(KLA-Tencor Corporation生产, α 阶)测定干燥后抗蚀剂的膜厚度,结果为1 μm 。在25℃的温度,使用浓度为0.8%的碳酸钠水溶液喷雾显影,得到抗蚀剂图案。

[0445] 接着,用高压汞灯经掩模,使用光梯尺(step tablet)以200mJ/cm²的曝光量对该

样品进行图像曝光。所使用的光梯尺的第0级的透过率为100%，每增加2级，透过率降低50%，用形成图像的级数表示感光度。

	光聚合引发剂		感光度 (级数)
	种类	用量 (重量份)	
[0446]	实施例 13	B-2	35
	实施例 14	B-2	7
	参考例 1	B-2	4
	参考例 2	B-2	1
	比较例 3	B-8	35
	比较例 4	B-8	7
	比较例 5	B-8	4
	比较例 6	B-8	1

[0447] 上面使用特定的方式对本发明进行了详细说明，但本领域技术人员清楚，在不超出本发明的意图和范围的情况下，可以进行各种变化。

[0448] 此外，本申请是基于2006年12月20日提出的日本专利申请(日本特愿2006-343065)的申请，在此以引用的方式援用其全部内容。