

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 701 054 B1

(51) Int. Cl.: C07D 413/12 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 01584/10

(22) Anmeldedatum: 01.04.2009

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.10.2009

(30) Priorität: 10.04.2008
KR 10-2008-0033089
10.04.2008
KR 10-2008-0033097

(24) Patent erteilt: 13.05.2011

(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.05.2011

(73) Inhaber:
LG CHEM. LTD., LG Twin Towers, 20, Yeouido-dong,
Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721 (KR)

(72) Erfinder:
Chang Ho Cho, Gyeonggi-do 456-360 (KR)
Sung Hyun Kim, Daejeon 305-761 (KR)
Raisa Kharbash, Daejeon 305-761 (KR)
Keon Woo Lee, Daejeon 306-779 (KR)
Sang Kyu Kwak, Daejeon 305-340 (KR)
Dong Kung Oh, Daejeon 302-781 (KR)
Chang Soon Lee, Daejeon 302-150 (KR)
Kyoung Hoon Min, Daejeon 302-120 (KR)

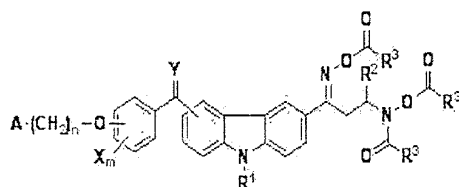
(74) Vertreter:
Braunpat Braun Eder AG, Reussstrasse 22
4054 Basel (CH)

(86) Internationale Anmeldung:
PCT/KR 2009/001660

(87) Internationale Veröffentlichung:
WO 2009/125940

(54) Lichtaktive Verbindung und diese Verbindung enthaltende lichtempfindliche Harzzusammensetzung.

(57) Eine neue lichtaktive Verbindung wird offenbart. Die lichtaktive Verbindung hat eine Struktur, welche dargestellt wird durch die Formel 1:



worin R¹, R², R³, A, X, Y, n und m in der Beschreibung definiert sind.

Die lichtaktive Verbindung absorbiert wirksam UV-Licht. Somit hat die lichtaktive Verbindung eine verbesserte Fähigkeit, Radikale zu generieren, und ist wirksam mit ungesättigten Bindungen photopolymerisierbar. Im Weiteren wird eine diese lichtaktive Verbindung enthaltende lichtempfindliche Harzzusammensetzung offenbart. Die lichtempfindliche Harzzusammensetzung hat eine gute Empfindlichkeit, da sie wirksam UV-Licht absorbiert. Ausserdem hat die lichtempfindliche Harzzusammensetzung ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich der Restfilmrate, mechanischen Festigkeit und Hitzebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Entwicklungbeständigkeit. Demzufolge ist die

lichtempfindliche Harzzusammensetzung vorteilhaft für die Verwendung in härtbaren Materialien für die Herstellung von Säulen-Abstandhaltern, Überzugsbeschichtungen, Passivierungsfilmen von Flüssigkristallanzeige-Vorrichtungen. Ausserdem hat die lichtempfindliche Harzzusammensetzung ausgezeichnete thermische Verarbeitungseigenschaften.

Beschreibung

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der koreanischen Patentanmeldung Nr. 10-2008-0 033 089 und 10-2008-0 033 097, angemeldet am 10. April 2008, deren vollständiger Inhalt hierin durch Referenz miteinbezogen ist.

Hintergrund der Erfindung

1. Bereich der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtaktive Verbindung mit neuer Struktur und eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, enthaltend diese lichtaktive Verbindung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine lichtaktive Verbindung, welche eine hohe UV-Absorptionsrate aufweist, ausgezeichnete Empfindlichkeit und thermische Verahreigenschaften hat, und sehr gut mit anderen Bestandteilen in einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung kompatibel ist, und eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, welche die lichtaktive Verbindung enthält.

2. Beschreibung der verwandten Technik

[0003] Lichtaktive Verbindungen beziehen sich auf Materialien, welche sich zersetzen, wenn sie Licht absorbieren, um chemisch aktive Atome oder Moleküle zu generieren. Lichtaktive Verbindungen werden viel in lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen verwendet aufgrund derer Fähigkeit, chemisch aktive Spezies zu generieren. Beispiele solcher chemisch aktiven Spezies umfassen Säuren, Basen und Radikale. Insbesondere wird eine lichtaktive Verbindung, welche fähig ist, Radikale zu generieren, zusammen mit einer radikal polymerisierbaren Acrylgruppe verwendet, um die Stärke eines Beschichtungsfilms zu verbessern.

[0004] Eine typische lichtempfindliche Harzzusammensetzung kann für die Bildung eines Musters durch das folgende Verfahren verwendet werden. Zuerst wird die lichtempfindliche Harzzusammensetzung auf ein Substrat aufgebracht, um eine Beschichtung zu formen. Ein bestimmter Bereich der Beschichtung wird durch eine Photomaske an Licht ausgesetzt. Die Beschichtung ist derart entwickelt, dass sie im unausgesetzten Bereich entfernt wird und ein Muster hinterlässt. Lichtempfindliche Harzzusammensetzungen werden zurzeit in der Herstellung von photovernetzbaen Tinten, lichtempfindlichen Druckplatten, einer Vielfalt von Photolacken, umfassend Farbfilter Photolacke für LCDs, Photolacke für Harz-Schwarzmatrizen und durchsichtige Photolacke etc., verwendet, weil diese durch Bestrahlung mit Licht polymerisiert und gehärtet werden können.

[0005] Lichtempfindliche Harzzusammensetzungen wurden in traditionellen Anwendungen verwendet, wie beispielsweise Notebook Computer und Mobiltelefonvorrichtungen. In den letzten Jahren hat die steigende Nachfrage nach Hochqualitäts-LCDs in verschiedenen Anwendungen die Verwendbarkeit von lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen zur Herstellung von Flüssigkristallanzeige-Vorrichtungen für Fernseher und Bildschirme vergrößert. Es besteht ebenfalls ein grosser Bedarf an lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen, welche schnell auf Licht reagieren und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aufweisen, um die Produktivität und die Dauerhaftigkeit von Flüssigkristallanzeige-Vorrichtungen zu verbessern.

[0006] Hohe Reaktivität gegenüber Licht, d.h. die Lichtempfindlichkeit einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung ist ein sehr wichtiger Faktor für das Formen eines Musters mittels Photolithographie oder eines isolierenden Schutzfilms bei vollständiger Aussetzung. Des Weiteren müssen als Unterlagen wirkende Säulen-Abstandhalter oder eine Überzugsbeschichtung oder ein als Schutzfilm wirkender Passivierungsfilm ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aufweisen, um deren inhärenten Leistungseigenschaften zur Geltung zu bringen, so dass eine Flüssigkristallanzeige-Vorrichtung bei einer äusseren Einwirkung nicht beeinträchtigt wird.

[0007] Unter solchen Bedingungen besteht der Bedarf nach Photopolymerisationsinitiatoren mit hoher Lichtempfindlichkeit. Selbst eine kleine Menge eines stark lichtempfindlichen Photopolymerisationsinitiators in einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung kann die Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung genügend erhöhen, was die Generierung von Flüssigkristall verunreinigenden Quellen vermindert, die Restfilmrate eines Musters erhöht und die Auswahl an anderen Rohmaterialien für die Zubereitung der Zusammensetzung erweitert.

[0008] Acetophenonderivate, Benzophenonderivate, Biimidazolderivate, Acylphosphinoxidderivate, Triazinderivate und Oximesterderivate sind als geeignete Polymerisationsinitiatoren für die Verwendung in lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen bekannt. Von diesen werden Oximesterderivate farblos, wenn sie UV-Licht absorbieren, sind fähig, Radikale zu generieren und sind in Zusammensetzungen sehr stabil.

[0009] Oximesterstruktur-basierte Photoinitiatoren wurden entwickelt, zum Beispiel #-Oxoximderivate, Kombinationen von Thioxanthon- und Oximesterverbindungen, Oximester unter Verwendung von p-Dialkylaminobenzen als Synergist, Photoinitiatoren, welche #-Aminooxim verwenden, und Oximetherphotoinitiatoren enthaltend eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen in der Molekülstruktur. Diese bisherigen Oximderivate haben das Problem der niedrigen Photoinitiations-Wirksamkeit und sind in der UV-Absorbierung unwirksam, wenn sie gute Farbeigenschaften besitzen.

[0010] Zahlreiche Bemühungen wurden unternommen, um die Wirksamkeit der Photoinitiation der Oximderivate zu verbessern. Jedoch wird bei Einsatz dieser Oximderivate die Verkürzung der Verfahrensdauer auf ein befriedigendes Niveau

nur in ungenügender Weise erreicht. Insbesondere sind die Oximderivate nicht befriedigend bezüglich dem Härtegrad bei Filmen mit einer hohen Pigmentkonzentration oder bei einer Beschichtung mit einer Dicke von 2.5 µm. Somit bleibt die Schwierigkeit beim Formen feiner Muster unter Verwendung von Oximderivaten bestehen. Des Weiteren entsprechen Muster, welche unter Verwendung von Oximderivaten geformt wurden, nicht der kritischen Dimension (CD) und mechanischen Stärke, welche in Endprodukten erfordert wird.

[0011] Irgacure OXE 01 und Irgacure OXE 02, Oximester-basierte Photopolymerisationsinitiatoren, im Handel erhältlich bei Ciba Specialty Chemical, welche zurzeit verwendet werden, weisen eine merklich verbesserte Empfindlichkeit auf. Die Irgacure-Serien sind jedoch ökonomisch unvorteilhaft, da die Empfindlichkeit in Anbetracht des hohen Preises ungenügend ist. Ein weiteres Problem von Irgacure OXE 01 und Irgacure OXE 02 ist deren schwache Lagerstabilität.

[0012] Somit besteht die Notwendigkeit, eine lichtaktive Verbindung als Photoinitiator zu entwickeln, welche UV-Licht wirksam absorbieren kann, selbst bei Verwendung einer kleinen Menge, und ausgezeichnete Empfindlichkeit, thermische Verarbeitungseigenschaften und Löslichkeit aufweist, und eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, welche eine solche lichtaktive Verbindung enthält.

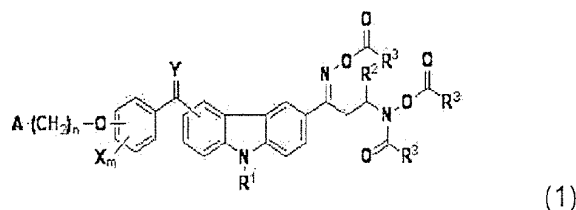
Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben ernsthafte und intensive Forschungsarbeiten durchgeführt, um die Probleme von herkömmlichen lichtaktiven Verbindungen als Photopolymerisationsinitiatoren und die Probleme, welche mit der Verwendung der lichtaktiven Verbindungen in lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen verbunden sind, zu lösen. Als Resultat haben die Erfinder gefunden, dass eine neue lichtaktive Verbindung, enthaltend eine Oximesterstruktur als Basisstruktur, UV-Licht von 365 nm (i-Linie) wirksam absorbieren kann, um Radikale wirksam zu generieren, womit die gewünschte Empfindlichkeit erreicht wird, selbst bei Verwendung in kleinen Mengen, und dass eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, welche die lichtaktive Verbindung als Photopolymerisationsinitiator verwendet, eine ausgezeichnete Empfindlichkeit und thermische Verarbeitungseigenschaften aufweist. Die vorliegende Erfindung wurde basierend auf diesen Erkenntnissen erreicht.

[0014] Ein Objekt der vorliegenden Erfindung ist eine neue lichtaktive Verbindung enthaltend Oximesterteile, welche UV-Licht wirksam absorbieren kann und eine ausgezeichnete Empfindlichkeit und thermische Verarbeitungseigenschaften aufweist.

[0015] Ein weiteres Objekt der vorliegenden Erfindung ist eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, welche die lichtaktive Verbindung als Photopolymerisationsinitiator enthält.

[0016] Gemäss einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine lichtaktive Verbindung offenbart, dargestellt durch die Formel 1:



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, OH, CN, R, OR, SR, COR, OCOR, NRR', CONRR' (in welchen R und R' unabhängig voneinander C_1-C_6 Alkyl; C_1-C_6 Haloalkyl; C_1-C_6 Alkylgruppe substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL_2 , OL und SL (in welchen jedes L Wasserstoff oder C_1-C_6 Alkyl bedeutet)); eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C_1-C_6 Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C_2-C_5 Alkylcarboxylsäuregruppe,

X ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom; einem Halogenatom; eine C_1-C_6 Alkylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL_2 , OL und SL (in welchen jedes L Wasserstoff oder C_1-C_6 Alkyl bedeutet); eine C_1-C_6 Haloalkylgruppe; eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C_1-C_6 Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C_2-C_5 Alkylcarboxylsäuregruppe,

Y ist ein Sauerstoffatom oder $N-O-CO-R^3$,

A ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, und einem heterocyclischen Ring, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einem Halogenatom oder einer Alkylgruppe,

n ist 0 bis 6, und

m ist 0 bis 4.

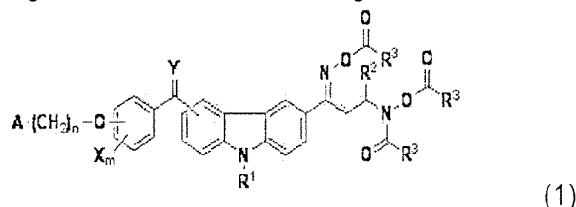
[0017] Gemäss einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung offenbart, welche die lichtaktive Verbindung der Formel 1, ein alkalilösliches Binderharz, eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Bindung und ein Lösungsmittel enthält.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0018] Beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nun weiter im Detail beschrieben.

1. Lichtaktive Verbindung

[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtaktive Verbindung mit einer Struktur der Formel 1:



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, OH, CN, R, OR, SR, COR, OCOR, NRR', CONRR' (in welchen R und R' unabhängig voneinander C_1 - C_6 Alkyl; C_1 - C_6 Haloalkyl; C_1 - C_6 Alkylgruppe substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL_2 , OL und SL (in welchen jedes L Wasserstoff oder C_1 - C_6 Alkyl bedeutet)); eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C_2 - C_5 Alkylcarboxylsäuregruppe,

X ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom; einem Halogenatom; eine C_1 - C_6 Alkylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL_2 , OL und SL (in welchen jedes L Wasserstoff oder C_1 - C_6 Alkyl bedeutet); eine C_1 - C_6 Haloalkylgruppe; eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C_2 - C_5 Alkylcarboxylsäuregruppe,

Y ist ein Sauerstoffatom oder $N-O-CO-R^3$,

A ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, und einem heterocyclischen Ring, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einem Halogenatom oder einer Alkylgruppe,

n ist 0 bis 6, und

m ist 0 bis 4.

[0020] In Formel 1 bedeutet R^1 vorzugsweise Methyl oder Ethyl. Die lichtaktive Verbindung der Formel 1, worin R^1 Methyl oder Ethyl bedeutet, ist vorteilhaft wegen ihrer hohen Löslichkeit, leichten Synthese und ihren niedrigen Zubereitungskosten.

[0021] In Formel 1 bedeutet R^2 vorzugsweise Methyl oder Phenyl. Die lichtaktive Verbindung der Formel 1, worin R^2 Methyl oder Phenyl bedeutet, kann synthetisiert werden unter Verwendung eines einfach herstellbaren Ausgangsmaterials wie beispielsweise Crotonylchlorid und Benzoylchlorid.

[0022] In Formel 1 bedeutet R^3 eine Gruppe, welche sich in Radikale als aktive Spezies zersetzt, wenn sie Licht ausgesetzt wird. R^3 ist besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl. Methyl oder Phenyl sind strukturell einfach und sehr mobil, was die Photoinitiationswirksamkeit der lichtaktiven Verbindung verbessert.

[0023] In Formel 1 bedeutet X vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, was hilft, die UV-Absorbierungs-Wellenlänge zur i-Linie abzustimmen.

[0024] In Formel 1 bedeutet A eine Gruppe, welche zur Verbesserung der Löslichkeit der lichtaktiven Verbindung dient und ist vorzugsweise ausgewählt von der Gruppe bestehend aus Cyclohexyl-, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolanyl- und 2-Tetrahydrofuryl-Gruppen. In der Definition von A ist der heterocyclische Ring ausgewählt von der Gruppe bestehend aus 1,3-Dioxolanyl-, 2-Tetrahydrofuryl-, 3-Tetrahydrofuryl-, 2-Tetrahydrothienyl-, 2-Oxalyl-, 2-Furyl-, 3-Furyl-, 2-Thienyl-, 2-Pyridyl-, 2-Piranyl-, 2-Carbazolyl- und 2-Pyrimidyl-Gruppen.

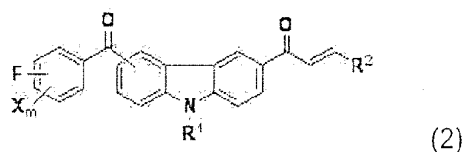
[0025] Da die lichtaktive Verbindung der vorliegenden Erfindung wirksam UV-Licht der i-Linie (365 nm) absorbiert, wird die Fähigkeit der lichtaktiven Verbindung zur Generierung von Radikalen verbessert. Somit kann die erwünschte Empfindlichkeit erhalten werden, selbst bei Verwendung einer kleinen Menge der lichtaktiven Verbindung.

[0026] Ausserdem hat die lichtaktive Verbindung der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich der Restfiltrate, mechanischen Festigkeit und Hitzebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Entwicklungbeständigkeit infolge ihrer hohen Photoinitiationswirksamkeit. Demzufolge ist eine die lichtaktive Verbindung enthaltende lichtempfindliche Harzzusammensetzung vorteilhaft für die Verwendung in härtbaren Materialien für die Herstellung von Säulen-Abstandhaltern, Überzugsbeschichtungen, Passivierungsfilmen etc. von Flüssigkristallanzeige-Vorrichtungen. Ausserdem hat die lichtempfindliche Harzzusammensetzung ausgezeichnete thermische Verarbeitungseigenschaften.

[0027] Die lichtaktive Verbindung der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren, welches die folgenden Stufen umfasst, zubereitet.

(Erste Stufe)

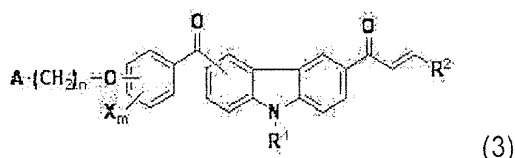
[0028] Ein Alkylcarbazol, ein substituiertes Benzoylchlorid, ein substituiertes oder unsubstituiertes Crotonylchlorid werden in Anwesenheit von Lewis-Säure in einem Lösungsmittel reagiert, um ein erstes Zwischenprodukt mit einer Struktur der Formel 2 zu erhalten:



worin R^1 , R^2 , X und m wie in Formel 1 definiert sind.

(Zweite Stufe)

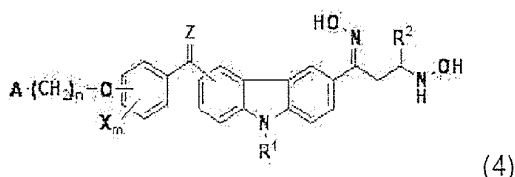
[0029] Ein Alkylalkohol, Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, ein Lösungsmittel und eine Base werden dem ersten Zwischenprodukt zugefügt, um ein zweites Zwischenprodukt mit der Struktur der Formel 3 zu erhalten:



worin R^1 , R^2 , X, A, n und m wie in Formel 1 definiert sind.

(Dritte Stufe)

[0029] $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, eine Base und ein Lösungsmittel werden dem zweiten Zwischenprodukt zugefügt, um ein drittes Zwischenprodukt mit der Struktur der Formel 4 zu erhalten:



worin R^1 , R^2 , X, A, n und m wie in Formel 1 definiert sind, und Z ein Sauerstoffatom oder N-OH bedeutet.

(Vierte Stufe)

[0029] Eine Verbindung enthaltend $\text{R}^3\text{-C(O)-Cl}$ oder $\text{R}^3\text{-C(O)-O-C(O)-R}^3$ (worin R^3 wie in Formel 1 definiert ist), ein Lösungsmittel und eine Base werden dem dritten Zwischenprodukt zugefügt, um die lichtaktive Verbindung der Formel 1 zu erhalten. Wenn Y ein Sauerstoffatom bedeutet (d.h. die lichtaktive Verbindung der Formel 1 ein Keton ist), kann es unter gewissen Umständen mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ reagieren. Als Resultat der Reaktion wird Y in N-OH umgewandelt.

[0030] In der ersten Stufe ist das Alkylcarbazol vorzugsweise Methylcarbazol, oder Ethylcarbazol und die Lewis-Säure kann ausgewählt sein von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid.

[0031] Es besteht keine Beschränkung bezüglich dem in der ersten Stufe verwendeten Lösungsmittel. Zum Beispiel kann das Lösungsmittel Dimethylformamid sein. Die Lösungsmittel, welche in der zweiten und dritten Stufe verwendet werden, können ausgewählt sein von der Gruppe bestehend aus Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methanol, Ethanol und Isopropanol. Von den alkoholischen Lösungsmitteln wird Ethanol besonders bevorzugt, in Anbetracht seiner Affinität zu Wasser, seiner exothermen Reaktion und seiner Toxizität, Löslichkeit etc. Das in der vierten Stufe verwendete Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel wird ein Lösungsmittel bevorzugt, welches die Reaktanten und das Produkt leicht löst und welches unter Vakuum leicht entfernbare ist. Beispiele solcher Lösungsmittel umfassen Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Diethylether und Ethylacetat.

[0032] Die in der zweiten und dritten Stufe verwendeten Basen können ausgewählt sein von Natriumhydroxid und Natriumacetat. Sowohl in der zweiten als auch in der dritten Stufe kann die Base mit einer geeigneten Menge Wasser verdünnt werden. Die in der vierten Stufe verwendete Base ist vorzugsweise ein Amin, welches toxisches HCl während der Reaktion der Salzformung neutralisieren kann, ist jedoch nicht auf dieses beschränkt.

2. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung

[0033] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, enthaltend die lichtaktive Verbindung der Formel 1 als Photopolymerisationsinitiator, ein alkalilösliches Binderharz, eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Bindung, und ein Lösungsmittel.

[0034] Die lichtaktive Verbindung der Formel 1 ist vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichts-%, berechnet auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, anwesend. Wenn die Menge der lichtaktiven Verbindung niedriger ist als 0,1 Gewichts-%, kann keine genügende Empfindlichkeit erwartet werden. Währenddessen, wenn die Menge der lichtaktiven Verbindung 5 Gewichts-% übersteigt, kann das UV-Licht den Tiefpunkt der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung nicht erreichen infolge der hohen UV-Absorbierung der lichtaktiven Verbindung.

[0035] Das alkalilösliche Binderharz kann ein Copolymer eines Monomers mit mindestens einer als Säure wirkenden Gruppe und ein damit copolymerisierbares Monomer sein, oder ein Verbindung, welche durch die Polymerisierung des Copolymers mit einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, enthaltend mindestens eine Epoxygruppe, zubereitet wurde.

[0036] Das Monomer mit mindestens einer als Säure wirkenden Gruppe ist vorzugsweise ausgewählt von der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Monomethylmaleinsäure, Isopren Sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 5-Norbornen-2-Carboxylsäure, Mono-2-((meth)acryloyloxy)ethylphthalat, Mono-2-((meth)acryloyloxy)ethylsuccinat, #-Carboxypolycaprolacton-Mono(meth)acrylat, und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0037] Das mit dem Monomer, welches mindestens eine als Säure wirkende Gruppe enthält, copolymerisierbare Monomer ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus: ungesättigte Carboxylsäureester, wie beispielsweise Benzyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Ethylhexylacrylat, 2-Phenoxyethyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-Chlorpropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Acyloxyloxy-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycerol(meth)acrylat, 2-Methoxyethyl(meth)acrylat, 3-Methoxybutyl(meth)acrylat, Ethoxydiethylenglycol(meth)acrylat, Methoxytriethylenglycol(meth)acrylat, Methoxytripropylenglycol(meth)acrylat, Poly(ethylenglycol)methylether(meth)acrylat, Phenoxydiethylenglycol(meth)acrylat, p-Nonylphenoxypropylenglycol(meth)acrylat, p-Nonylphenoxypropylenglycol(meth)acrylat, Tetrafluoropropyl(meth)acrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl(meth)acrylat, Octafluoropentyl(meth)acrylat, Heptafluorodecyl(meth)acrylat, Tribromophenyl(meth)acrylat, Methyl #-Hydroxymethylacrylat, Ethyl #-Hydroxymethylacrylat, Propyl #-Hydroxymethylacrylat, Butyl #-Hydroxymethylacrylat, Dicyclopentanyl(meth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat, Dicyclopentanyloxyethyl(meth)acrylat und Dicyclopentenylmethoxyethyl(meth)acrylat; vinylaromatische Monomere, wie beispielsweise Styrol, #-Methylstyrol, o-Vinytoluol, m-Vinytoluol, p-Vinytoluol, o-Methoxystyrol, m-Methoxystyrol, p-Methoxystyrol, o-Chlorostyrol, m-Chlorostyrol, und p-Chlorostyrol; ungesättigte Ether, wie beispielsweise Vinylmethylether, Vinylethylether, und Allylglycidylether; N-Vinyl tertiäre Amine, wie beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, und N-Vinylmorpholin; ungesättigte Imide, wie beispielsweise N-Phenylmaleimid, N-(4-chlorophenyl)maleimid, N-(4-hydroxyphenyl)maleimid, und N-Cyclohexylmaleimid; Maleinanhydride, wie beispielsweise Maleinanhydrid und Methylmaleinanhydrid; ungesättigte Glycidylverbindungen, wie beispielsweise Allylglycidylether, Glycidyl(meth)acrylat, und 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl(meth)acrylat; und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0038] Das alkalilösliche Binderharz hat einen Säurewert von etwa 30 bis etwa 300 KOH mg/g. Das alkalilösliche Binderharz hat vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 200 000 und insbesondere bevorzugt 5000 bis 100 000.

[0039] Die polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Bindung kann jede an sich in der Technik bekannte Verbindung sein. Zum Beispiel ist die polymerisierbare Verbindung ausgewählt von der Gruppe bestehend aus: Verbindungen, erhalten durch Veresterung von #-ungesättigter Carboxylsäure mit einem polyhydrierten Alkohol, wie beispielsweise Ethylenglycol-Di(meth)acryolat, Polyethylenglycol-Di(meth)acrylat mit 2 bis 14 Ethylengruppen, Trimethylolpropan-Di(meth)acrylat, Trimethylolpropan-Tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-Tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-Tetra(meth)acrylat, 2-Trisacryloyloxymethylethylphthalsäure, Propylenglycol-Di(meth)acrylat mit 2 bis 14 Propylengruppen, Dipentaerythritol-Penta(meth)acrylat, Dipentaerythritol-Hexa(meth)acrylat, und eine Mischung eines säure-modifizierten Produkts von Dipentaerythritol-Penta(meth)acrylat und ein säure-modifiziertes Produkt von Dipentaerythritol-Hexa(meth)acrylat; Verbindungen, erhalten durch Zufügen von (Meth)acrylsäure zu einer Glycidylgruppe-enthaltenden Verbindung, wie beispielsweise ein Trimethylolpropantriglycidylether-Acrylsäure-Addukt und ein Bisphenol A Diglycidylether-Acrylsäure-Addukt; veresterte Produkte einer Verbindung enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe oder eine ethylenisch ungesättigte Bindung, wie beispielsweise Phthalsäurediester von #-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder ein Toluoldiisocyanat-Addukt von #-Hydroxyethyl(meth)acrylat, mit einer polyvalenten Carboxylsäure, und Addukte davon mit Polyisocyanat, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung enthaltende Verbindung ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus Allylglycidylether, Glycidyl(meth)acrylat, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl(meth)acrylat, Glycidyl 5-Norbornen-2-methyl-2-carboxylat (Mischung von endo- und exo-Isomeren), 1,2-Epoxy-5-hexen, 1,2-Epoxy-9-decen und deren Mischungen; Alkylester von (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; 9,9'-Bis[4-(2-acryloyloxyethoxy)phenyl]fluoren; und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0040] Falls nötig können diese polymerisierbaren Verbindungen eine Silika-Dispersion enthalten. Im Handel erhältliche Silika-Dispersionen sind Nanocryl XP Serien 0596, 1045 und 21/1364 und Nanopox XP Serien 0516 und 0525, welche alle bei Hanse Chemie GmbH verkauft werden.

[0041] Das Lösungsmittel ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus Methylethylketon, Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, Propylenglycoldimethylether, Propylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycolmethylether, 2-Ethoxypropanol, 2-Methoxypropanol, 3-Methoxybutanol, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Propylenglycolmethyletheracetat, Propylenglycolethyletheracetat, 3-Methoxybutylacetat, Ethyl 3-Ethoxypropionat, Ethylcellosolvacetat, Methylcellosolvacetat, Butylacetat, Dipropylenglycolmethylether und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0042] Die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise 0.1 bis 5 Gewichts-% der lichtaktiven Verbindung der Formel 1, 1 bis 20 Gewichts-% des alkalilöslichen Binderharz, 0.5 bis 20 Gewichts-% der polymerisierbaren Verbindung enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung und 10 bis 95 Gewichts-% des Lösungsmittels.

[0043] Gegebenenfalls kann die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung des Weiteren ein oder mehrere Zusatzstoffe enthalten, ausgewählt von einer anderen lichtaktiven Verbindung, ein Härtingsbeschleuniger, ein thermischer Polymerisationsinhibitor, ein Weichmacher, ein Haftvermittler, ein Füllmittel, und ein oberflächenaktiver Stoff.

[0044] Die zusätzliche lichtaktive Verbindung ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus: Triazin-Verbindungen, wie beispielsweise 2,4-Trichloromethyl-(4'-methoxyphenyl)-6-triazin, 2,4-Trichloromethyl-(4'-methoxystyryl)-6-triazin, 2,4-Trichloromethyl-(piperonyl)-6-triazin, 2,4-Trichloromethyl-(3',4'-dimethoxyphenyl)-6-triazin, 3-{4-[2,4-Bis(trichloromethyl)-s-triazin-6-yl]phenylthio}propansäure, 2,4-Trichloromethyl-(4'-ethylbiphenyl)-6-triazin, und 2,4-Trichloromethyl-(4'-methylbiphenyl)-6-triazin; Biimidazol-Verbindungen, wie beispielsweise 2,2'-Bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, und 2,2'-Bis(2,3-dichlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol; Acetophenon-Verbindungen, wie beispielsweise 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-one, 4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl (2-Hydroxy)propylketon, 1-Hydroxycyclohexyl-Phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2-Methyl-(4-methylthiophenyl)-2-morpholino-1-propan-1-one (Irgacure-907), und 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-one (Irgacure-369); O-Acyloxime-Verbindungen, wie beispielsweise Irgacure OXE 01 und Irgacure OXE 02, beide im Handel bei Ciba Geigy erhältlich; Benzophenon-Verbindungen, wie beispielsweise 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon und 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon; Thioxanthon-Verbindungen, wie beispielsweise 2,4-Diethylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, Isopropylthioxanthon und Diisopropylthioxanthon; Phosphinioxid-Verbindungen, wie beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinioxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinioxid, und Bis(2,6-dichlorobenzoyl)propylphosphinioxid; Kumin-Verbindungen, wie beispielsweise 3,3'-Carbonylvinyl-7-(diethylamino)kumin, 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)kumin, 3-Benzoyl-7-(diethylamino)kumin, 3-Benzoyl-7-methoxy-kumin, und 10,10'-Carbonylbis[1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-Cl]-benzopyrano[6,7,8-ij]-quinolizin-11-one; und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0045] Der Härtingsbeschleuniger kann jeder an sich in der Technik bekannte sein. Zum Beispiel ist der Härtingsbeschleuniger ausgewählt von der Gruppe bestehend aus 2-Mercaptobenzoimidazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzoaxazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol, 2-Mercapto-4,6-dimethylaminopyridin, Pentaerythritol Tetraakis(3-mercaptopropionat), Pentaerythritol-Tris(3-mercaptopropionat), Pentaerythritol-Tetraakis(2-mercaptopropionat), Pentaerythritol-Tris(2-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-Tris(2-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-Tris(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-Tris(2-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-Tris(3-mercaptopropionat), und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0046] Der thermische Polymerisationsinhibitor kann jeder an sich in der Technik bekannte sein. Zum Beispiel ist der thermische Polymerisationsinhibitor ausgewählt von der Gruppe bestehend aus: p-Anisol, Hydrochinon, Pyrocatechol, tert.-Butylcatechol, N-Nitrosophenylhydroxylamin Ammoniumsalz, N-Nitrosophenylhydroxylamin Aluminiumsalz, Phenothiazin, und deren Mischungen, ohne auf diese beschränkt zu sein.

[0047] Der Weichmacher, der Haftvermittler, das Füllmittel und der oberflächenaktive Stoff können jeder der in herkömmlichen lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen verwendeten sein.

[0048] In diesem Fall enthält die lichtempfindliche Harzzusammensetzung vorzugsweise 0.1 bis 5 Gewichts-% der zusätzlichen lichtaktiven Verbindung und 0.01 bis 5 Gewichts-% des oder der anderen Zusatzstoffe.

[0049] Die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf eine geeignete Unterlage aufgebracht werden durch jedes geeignete Verfahren, wie beispielsweise Walzenstreichverfahren, Lackgiessverfahren, Rotationsbeschichtung, Breitschlitzdüsenbeschichtung, Druckverfahren oder Tauchverfahren. Die Unterlage kann Metall, Papier, Glas oder Plastiksubstrat sein.

[0050] Die auf der Unterlage geformte Beschichtung kann direkt auf eine andere Unterlage transferiert werden. Anderenfalls kann die auf der Unterlage geformte Beschichtung indirekt auf eine andere Unterlage über ein Tuch transferiert werden. Es besteht keine besondere Beschränkung bezüglich dem Verfahren zum Aufbringen der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung.

[0051] Die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann unter einer geeigneten Lichtquelle ausgehärtet werden, wie beispielsweise Quecksilberdampf, Kohle- oder Xenon(Xe)-Lichtbogen, welche Licht von einer Wellenlänge von 250 bis 450 nm ausstrahlen.

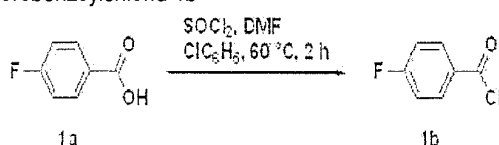
[0052] Die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann in lichthärtenden Farben, lichthärtenden Tinten, Pigmentdispersions-artigen Photolacken für die Herstellung von Farbfiltern für Dünnschichttransistor-Flüssigkristallanzeigen (TFT-LCD), Photolacke für die Bildung von schwarzen Matrizen für TFT-LCDs, und Photolacke für die Bildung von schwarzen Matrizen für organische Elektrolumineszenzdioden verwendet werden. Es besteht keine Beschränkung bezüglich der Anwendung der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung gemäss der vorliegenden Erfindung.

[0053] Im Folgenden werden Beispiele für das bessere Verständnis der Erfindung erläutert, welche den Schutzzumfang der Erfindung nicht beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Zubereitung der lichtaktiven Verbindung 1

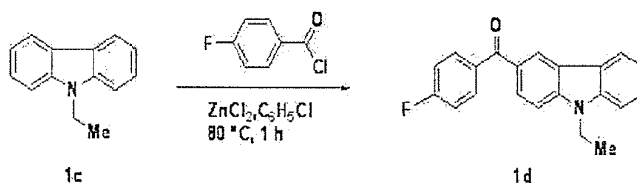
[0054] (1) Zubereitung von 4-Fluorobenzoylchlorid 1b



Thionylchlorid (3.8 g, 32.1 mmol) wurde langsam einer Lösung von 4-Fluorobenzoesäure 1a (3.0 g, 21.4 mmol) zugegeben und N,N-Dimethylformamid (5 Tropfen) in 15 ml Chlorbenzol bei Durchleitung von Stickstoffgas. Die Mischung wurde bei 60 °C während 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, um 4-Fluorobenzoylchlorid 1b zu ergeben. Ertrag: 3.0 g (88%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) 8.16-8.13 (2H, m, ArH), 7.20-7.16 (2H, m, ArH)

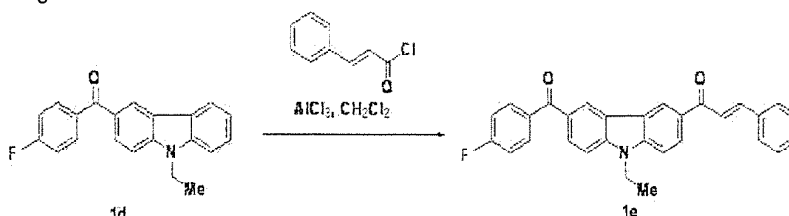
[0055] (2) Zubereitung von 1d



Eine Mischung von N-Ethylcarbazol (2.7 g, 13.8 mmol), Zinkchlorid (0.17 g, 1.2 mmol) und Chlorbenzol (10 ml) wurde auf 80 °C erhitzt, und anschliessend wurde die Verbindung 1b (2.0 g, 12.6 mol) langsam tropfenweise zugefügt. Die erhaltene Mischung wurde bei 80 °C während einer Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. n-Hexan (20 g) und Wasser (30 g) wurden der Reaktionsmischung zugefügt. Die organische Schicht wurde abgesondert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/Ethylacetat = 9/1), ergebend das acrylierte Produkt 1d. Ertrag: 1.6 g (41%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) 8.57 (1H, s, ArH), 8.12-8.10 (1H, d, ArH), 8.00-7.98 (1H, d, ArH), 7.89-7.86 (2H, dd, ArH), 7.54-7.51 (1H, t, ArH), 7.47-7.44 (2H, dd, ArH), 7.30-7.27 (1H, t, ArH), 7.21-7.17 (2H, t, ArH), 4.44-4.39 (2H, q, CH₂CH₃), 1.49-1.46 (3H, t, CH₂CH₃)

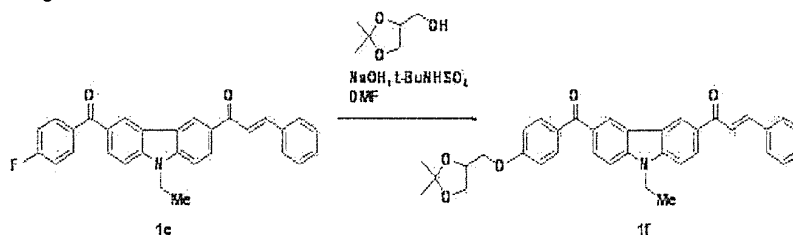
[0056] (3) Zubereitung von 1e



Die Verbindung 1d (2.1 g, 6.6 mol) und Cinnamoylchlorid (1.2 g, 7.2 mmol) wurden in Dichloromethan (30ml) gelöst, und anschliessend wurde Aluminiumchlorid (1.9 g, 14.2 mmol) langsam portionenweise bei 0–10 °C zugefügt. Die Mischung wurde bei der gleichen Temperatur während 2 Stunden gerührt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachher wurde die Mischung weitergerührt während 12 Stunden bei Raumtemperatur, die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser in einen Becher gegossen. Die organische Schicht wurde extrahiert, mit gesättigtem wässrigem NaHCO₃ gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/Ethylacetat = 9/1), ergebend das acrylierte Produkt 1e. Ertrag: 2.0 g (68%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) 8.83 (1H, s, ArH), 8.64 (1H, s, ArH), 8.29-8.27 (1H, d, ArH), 8.06-8.04 (1H, d, ArH), 7.91-7.88 (2H, m, ArH), 7.90-7.87 (1H, d, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.76-7.73 (1H, d, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.72-7.70 (2H, d, ArH), 7.53-7.50 (2H, m, ArH), 7.46-7.42 (3H, m, ArH), 7.23-7.20 (2H, t, ArH), 4.48-4.43 (2H, q, CH_2CH_3), 1.53-1.50 (3H, t, CH_2CH_3)

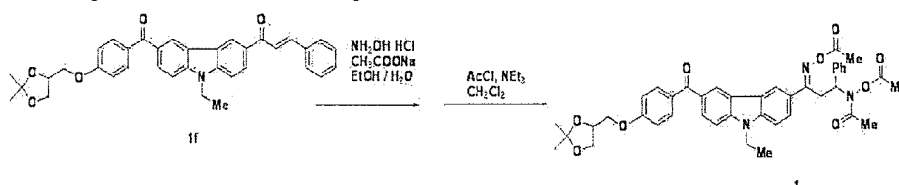
[0057] (4) Zubereitung von 1f



Die Verbindung 1e (2.0 g, 4.2 mmol), 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol (1.2 g, 8.8 mmol) und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0.3 g, 0.8 mmol) wurden in 15 ml N,N-Dimethylformamid gelöst, und anschliessend wurde Natriumhydroxid (0.4 g, 11 mmol) bei Raumtemperatur bei Durchleitung von Stickstoffgas zugegeben. Die Mischung wurde bei 60 °C während 3 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Wasser (100 ml) wurde der Reaktionsmischung zugegeben, um eine Ausfällung zu erhalten. Der Niederschlag wurde erfasst, filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Ethanol rekristallisiert, ergebend die Verbindung 1f. Ertrag: 1.8 g (78%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) 8.84 (1H, s, ArH), 8.64 (1H, s, ArH), 8.30-8.28 (1H, d, ArH), 7.91-7.88 (1H, d, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.89-7.88 (2H, d, ArH), 7.78-7.74 (1H, d, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.73-7.71 (2H, d, ArH), 7.54-7.51 (2H, m, ArH), 7.46-7.42 (3H, m, ArH), 7.05-7.04 (2H, d, ArH), 4.57-4.52 (1H, m, $-\text{CH}-$), 4.49-4.45 (2H, q, CH_2CH_3), 4.23-4.16 (2H, m, $-\text{HCH}-$), 4.09-4.05 (1H, dd, $-\text{CH}-$), 3.97-3.94 (1H, dd, $-\text{CH}-$), 1.54-1.51 (3H, t, CH_2CH_3), 1.49 (3H, s, CH_3CCH_3), 1.43 (3H, s, CH_3CCH_3)

[0058] (5) Zubereitung der lichtaktiven Verbindung 1



Eine Lösung der Verbindung 1f (0.6 g, 1 mmol) in 40 ml Ethanol wurde einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (0.3 g, 4.3 mmol) und Natriumacetat (0.35 g, 4.3 mmol) in 5 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss während 3 Stunden gerührt. Die Entwicklung der Reaktion wurde mit TLC (Hexan/Ethylacetat = 3/1) bestätigt. Nach Beendung der Reaktion wurden 40 ml Wasser zur Reaktionsmischung zugegeben, um einen weissen Feststoff zu ergeben. Der Feststoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt und Triethylamin (0.32 g, 3.3 mmol) wurden in 10 ml Dichloromethan gelöst. Acetylchlorid (0.24 g, 3.3 mmol) wurde der Dichloromethanlösung zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde bei Raumtemperatur während 3 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichloromethan extrahiert. Die organische Schicht wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Dichloromethan/Methanol = 9.5/0.5), ergebend die Zielverbindung 1. Ertrag: 0.5 g (61%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) 8.53 (1H, s, ArH), 8.34 (1H, s, ArH), 8.04-8.02 (1H, d, ArH), 7.88-7.86 (1H, d, ArH), 7.87-7.85 (2H, d, ArH), 7.49-7.44 (2H, d, ArH), 7.32-7.26 (5H, m, ArH), 7.04-7.02 (2H, d, ArH), 5.89 (1H, s, $-\text{NCH}-$), 4.56-4.51 (1H, m, $-\text{CH}-$), 4.46-4.42 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.22-4.19 (1H, m, $-\text{CH}-$), 4.17-4.14 (1H, m, $-\text{CH}-$), 4.07-4.04 (1H, m, $-\text{CH}-$), 3.96-3.93 (1H, m, $-\text{CH}-$), 3.81-3.77 (1H, m, $-\text{NCH}-\text{HCH}-$), 3.71-3.67 (1H, m, $-\text{NCH}-\text{HCH}-$), 2.27 (3H, s, $-\text{COCH}_3$), 2.02 (3H, s, $-\text{COCH}_3$), 1.82 (3H, s, $-\text{COCH}_3$), 1.50-1.47 (3H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.49 (3H, s, CH_3CCH_3), 1.42 (3H, s, CH_3CCH_3)

Vergleichsbeispiel 1

[0059] Irgacure OXE-02 (Ciba Specialty Chemical) wurde verwendet.

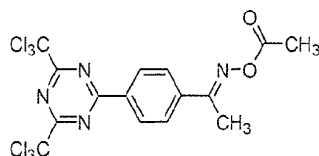
Vergleichsbeispiel 2

[0060] (1) Aluminiumbromid (0.9 g, 0.0034 mol) wurde einer Lösung von 4-Cyanobenzaldehyd (5 g, 0.034 mol) in Trichloroacetonitril (100 g, 0.688 mol) zugegeben. Trockenem Hydrochlorsäuregas wurde durch die Mischung geführt bei -10 °C während 2 Stunden. Anschliessend wurde die erhaltene Mischung bei Raumtemperatur während einem Tag gerührt. Das Trichloroacetonitril wurde unter vermindertem Druck entfernt, ergebend eine Mischung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-acetylphenyl)-6-triazin 2a und 2,4,6-Tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazin als Nebenprodukt. Die beiden Produkte wurden für die nächste Stufe ohne Isolation verwendet, da sie fast die gleiche Löslichkeit in jedem Lösungsmittel aufweisen.

[0061] (2) Eine Lösung der Verbindung 2a und das 2,4,6-Tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazin (7.6 g) in 90 ml Ethanol wurden einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (1.3 g, 19.2 mmol) und Natriumacetat (1.8 g, 22.7 mmol) in 30 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss während einer Stunde gerührt. Die Entwicklung der Reaktion wurde mit TLC (Hexan/Ethylacetat = 3/1) bestätigt. Nach Beendung der Reaktion wurde das 2,4,6-Tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazin

abfiltriert und 500 ml Wasser dem Filtrat zugegeben, um 2,4-Trichloromethyl-(4'-acetylphenyloxime)-6-triazin 2b auszufällen. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

[0062] (3) Zubereitung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-acetylphenylacetoxime)-6-triazin



Essigsäureanhydrid (1.1 g, 11.5 mmol) wurde einer Lösung der Verbindung 2b (4.7 g, 10.4 mmol) und Triethylamin (1.1 g, 11.5 mmol) in 60 ml Dichlormethan zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur während einem Tag gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Eine Behandlung mit Ethanol des Rückstandes ergab die Zielverbindung.

Vergleichsbeispiel 3

[0063] (1) Zubereitung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-dibromomethylbiphenyl)-6-triazin 4a N-Bromosuccinimid (1.5 g, 8.2 mmol) und 2,2'-Azobisbutyronitril (0.1 g) wurden einer Lösung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-methylbiphenyl)-6-triazin (TAZ-204, Midori Kagaku Co. Ltd.) (2 g, 4.1 mmol) in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss während 2 Stunden reagiert. Die Entwicklung der Reaktion wurde mit TLC (Hexan/Ethylacetat = 3/1) bestätigt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Anschliessend wurde das Konzentrat mit Ethanol behandelt, ergebend 2,4-Trichloromethyl-(4'-dibromomethylbiphenyl)-6-triazin 4a in Form eines Kristalls. Ertrag: 2.2 g (84%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) 8.78-8.76 (2H, d, ArH), 7.81-7.79 (2H, d, ArH), 7.72-7.68 (4H, dd, ArH), 6.72 (1H, s, CHBr₂)

[0064] (2) Zubereitung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-formylbiphenyl)-6-triazin 4b

Eine Lösung von Silbernitrat (0.53 g, 3.1 mmol) in 5 ml Wasser wurde einer Lösung der Verbindung 4a (1 g, 1.5 mmol) in 20 ml Ethanol zugegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss während 1.5 Stunden gerührt. Die heisse Reaktionslösung wurde filtriert, um den Niederschlag zu entfernen, und das Filtrat wurde abgekühlt. Das abgekühlte Filtrat wurde filtriert, ergebend 2,4-Trichloromethyl-(4'-formylbiphenyl)-6-triazin 4b in Form eines weissen Kristalls. Ertrag: 0.6 g (81%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) 10.10 (1H, s, CHO), 8.81-8.79 (2H, d, ArH), 8.03-8.01 (2H, d, ArH), 7.867.84 (4H, d, ArH)

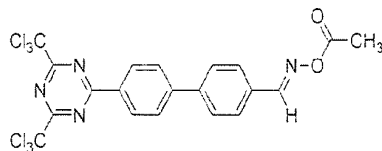
[0065] (3) Zubereitung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-formyloximebiphenyl)-6-triazin 4c

Eine Lösung der Verbindung 4b (1.3g, 2.6 mmol) in 30 ml Ethanol wurden einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (0.2 g, 2.8 mmol) und Natriumacetat (0.27 g, 3.3 mmol) in 10 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss während 1 Stunde gerührt. Die Entwicklung der Reaktion wurde mit TLC (Hexan/Ethylacetat = 3/1) bestätigt. Wasser (100 ml) wurde der Reaktionsmischung zugefügt, um eine Ausfällung zu erhalten. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, ergebend 2,4-Trichloromethyl-(4'-formyloximebiphenyl)-6-triazin 4c in Form eines weissen Feststoffes. Ertrag: 1.1g (84%).

¹H NMR (500 MHz, DMSO, ppm) 11.38 (1H, s, NOH), 8.64-8.62 (2H, d, ArH), 8.22 (1H, s, H-C=N), 8.06-8.04 (2H, d, ArH), 7.88-7.86 (2H, d, ArH), 7.76-7.74 (2H, d, ArH)

[0066] (4) Zubereitung von 2,4-Trichloromethyl-(4'-formylbiphenylacetoxim)-6-triazin 4 Essigsäureanhydrid (0.24 g, 2.3 mmol) wurde einer Lösung der Verbindung 4c (1.1 g, 2.1 mmol) und Triethylamin (0.23 g, 2.3 mmol) in 20 ml Dichlormethan zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur während einem Tag gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Ethanol behandelt, ergebend die Zielverbindung 4. Ertrag: 0.8 g (68%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) 8.78-8.77 (2H, d, ArH), 8.42 (1H, s, H-C=N), 7.88-7.87 ((2H, d, ArH), 7.84-7.82 (2H, d, ArH), 7.76-7.74 (2H, d, ArH), 2.26 (3H, s, O=CCH₃)



Versuchsbeispiel 1: Messung der Löslichkeit

[0067] Die Löslichkeiten von Irgacure OXE-02 (Ciba Specialty Chemical) des Vergleichsbeispiels 1, der Verbindungen der Vergleichsbeispiele 2-3 und der Verbindung des Beispiels 1, welche Oximesterteile enthält, wurden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, umfassend Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA), Dipropylenglycolmethylether (DPM), 3-Methoxybutylacetat (MBA), Ethyl-3-ethoxypropionate (EEP) und Cyclohexanon (CH). Die Löslichkeit jeder dieser Verbindungen wurde ermittelt durch das Messen einer Menge (g) der Verbindung, welche vollständig im entsprechenden Lösungsmittel gelöst wurde. Die Messresultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

[0068]

Photoinitiator	PGMEA	DPM	3-MBA	EEP	CH
Beispiel 1	20	7	13	15	60
Vergleichsbeispiel 1	12	5	10	10	40
Vergleichsbeispiel 2	7	3	5	6	25
Vergleichsbeispiel 3	7	2	5	5	20

Versuchsbeispiel 2: Messung der Empfindlichkeit

[0069] 12 g Benzylmethacrylat/methacrylsäure (BzMA/MAA) (Molverhältnis = 70/30, Mw: 20,000) als alkalilösliches Binderharz, 12 g Dipentaerythritolhexaacrylat als polymerisierbare Verbindung, 1 g von jeder der Verbindungen des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiele 1-3 als Photopolymerisationsinitiator, und 75 g PGMEA als organisches Lösungsmittel wurden zusammen gemischt unter Verwendung eines Schüttelapparates während 3 Stunden. Die Mischung wurde durch einen Filter (Grösse = 5 Mikron) filtriert, um eine lichtempfindliche Zusammensetzung in Form einer Lösung zu erhalten. Die lichtempfindliche Zusammensetzung wurde auf Glas durch Rotationsbeschichtung aufgebracht, um einen 2.5 µm dicken Dünnsfilm zu formen. Der Dünnsfilm wurde auf einer heissen Platte bei 100 °C während 2 Minuten erhitzt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der Dünnsfilm wurde einer Hochdruckquecksilberdampflampe bei einer Expositions-dosis von 20 mW/cm² während 5 Sekunden ausgesetzt. Die FT-IR Analyse des Dünnsfilms wurde vor und nach der Aussetzung durchgeführt, um die Acrylatumsetzung zu ermitteln. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

[0070]

Photoinitiator	Acrylatumsetzung (%)
Beispiel 1	40
Vergleichsbeispiel 1	38
Vergleichsbeispiel 2	36
Vergleichsbeispiel 3	39

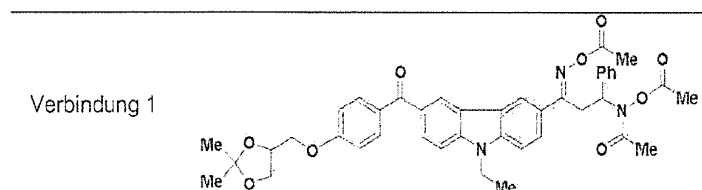
[0071] Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Empfindlichkeit und die Löslichkeit des Photoinitiators des Beispiels 1 besser waren als die der Photoinitiatoren der Vergleichsbeispiele 1–3.

Beispiel 2: Zubereitung einer transparenten lichtempfindlichen Harzzusammensetzung

[0072] 12 g eines Copolymers von Benzylmethacrylat/methacrylsäure (BzMA/MAA) (Molverhältnis = 70/30, Mw: 24,000) als alkalilösliches Binderharz, 17 g Dipentaerythritolhexaacrylat als polymerisierbare Verbindung enthaltend ethylenisch ungesättigte Bindungen, 0.5 g der in Beispiel 1 zubereiteten lichtaktiven Verbindung 1, deren Struktur in Tabelle 3 gezeigt ist, und 70.5 g PGMEA als organisches Lösungsmittel wurden zusammengemischt unter Verwendung eines Schüttelapparates während 3 Stunden.

Tabelle 3

[0073]



[0073] Die Mischung wurde durch einen Filter (Grösse = 5 Mikron) filtriert, um eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung in Form einer Lösung zu erhalten. Die lichtempfindliche Zusammensetzung wurde auf Glas durch Rotationsbeschichtung aufgebracht, gefolgt von einem Vorbacken bei etwa 100 °C während 2 Minuten, um einen gleichmässigen Film mit einer Dicke von etwa 2.5 µm zu formen.

[0074] Der Film wurde einer Hochdruckquecksilberdampflampe bei unterschiedlichen Expositionsdosen von 40 bis 100 mJ/cm² durch eine Photomaske mit einem ringförmigen isolierten Muster ausgesetzt. Der ausgesetzte Film wurde mit einer alkalischen wässrigen KOH-Lösung (pH 11.3-11.7) entwickelt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 200 °C während etwa 40 Minuten vorgebacken, um ein Muster zu formen. Der Zustand des Musters wurde mit einem optischen Mikroskop und einem Musterprofilmessgerät beobachtet.

Vergleichsbeispiel 4

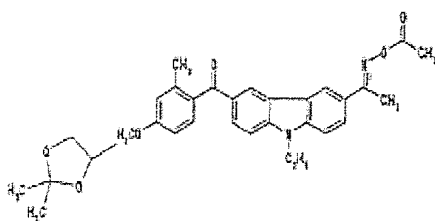
[0075] Eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 zubereitet, ausser dass 1 g Irgacure 369 als Photopolymerisationsinitiator anstelle der Verbindung 1 verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 5

[0076] Eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 zubereitet, ausser dass 1 g Irgacure OXE-02 als Photopolymerisationsinitiator anstelle der Verbindung 1 verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 6

[0077] Eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 zubereitet, ausser dass 1 g der in der folgenden Formel dargestellten Verbindung als Photopolymerisationsinitiator anstelle der Verbindung 1 verwendet wurde.



Auswertung der physikalischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen

[0078] Die physikalischen Eigenschaften der transparenten lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen, zubereitet im Beispiel 2 und in den Vergleichsbeispielen 4–6, wurden gemäss den folgenden Verfahren gemessen, und die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 gezeigt.

1. Lichtempfindlichkeit

[0079] Die Empfindlichkeit von jeder der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungen wurde definiert als die Expositionsdosis, bei welcher die Musterdicke bei Aussetzung an Licht mit unterschiedlichen Expositionsdosen durch eine Photomaske mit einem ringförmigen isolierten Muster (Durchmesser = 30 µm) nicht mehr weiter anstieg. Je niedriger die Expositionsdosis war, desto besser war die Empfindlichkeit. Der gesamte Wellenlängenbereich des Lichts einer Hochdruckquecksilberdampflampe als Lichtquelle wurde ohne Ausfiltern jeglicher bestimmter Wellenlängen verwendet, und die Expositionsdosis wurde bei 365 nm (i-Linie) gemessen.

2. Restfilmrate

[0080] Die Restfilmrate wurde durch das Messen der Dicken des Films vor und nach dem Nachbacken ermittelt.

$$\text{Restfilmrate (\%)} = \frac{[\text{Filmdicke nach dem Nachbacken}]/(\text{Filmdicke vor dem Nachbacken})]}{x 100}$$

Je höher die Restfilmrate ist, desto niedriger ist die Menge der verunreinigenden Quellen, welche von den abgebauten Produkten des Photopolymerisationsinitiators in den nachfolgenden Verfahrensstufen generiert werden.

3. Mechanische Festigkeit

[0081] Nachdem das Muster mit steigender Kraft bis zu 80 mN unter Verwendung einer flachen Spitze eines Mikrohärteprüfers (H-100, Fischerscope) eingedrückt wurde, wird die mechanische Festigkeit als die Änderung der Dicke des Musters definiert.

$$\text{Mechanische Festigkeit (\%)} = \frac{[(\text{Änderung der Dicke})/(\text{Filmdicke vor dem Eindruck})]}{x 100}$$

Je kleiner die Änderung der Dicke ist, desto besser ist die mechanische Festigkeit.

4. Hitzebeständigkeit

[0082] Die Hitzebeständigkeit wurde durch das Messen der Dicke des Films vor und nach der Lagerung in einem Ofen bei 200 °C während 40 Minuten ermittelt.

$$\text{Hitzebeständigkeit (\%)} = \frac{[(\text{Änderung der Dicke})/(\text{Filmdicke vor der Lagerung})]}{x 100}$$

Je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Hitzebeständigkeit.

5. Chemikalienbeständigkeit

[0083] Die Chemikalienbeständigkeit wurde durch das Messen der Dicke des Musters vor und nach dem Eintauchen in N-Methylpyrrolidon (NMP) bei 70 °C während 1 Minute ermittelt.

Chemikalienbeständigkeit (%) = [(Änderung der Dicke)/(Filmdicke vor dem Eintauchen)] x 100

Je kleiner die Änderung der Dicke ist, desto besser ist die Chemikalienbeständigkeit.

6. Entwicklungsbeständigkeit

[0084] Die Entwicklungsbeständigkeit wurde als die minimale Grösse des isolierten Musters definiert, nachdem der Film einer Dosis von 150 mJ/cm² ausgesetzt und diese während 80 Sekunden angewendet wurde. Je kleiner die minimale Grösse ist, desto besser ist die Entwicklungsbeständigkeit.

Tabelle 4

[0085]

	Lichtempfindlichkeit (mJ/cm ²)	Restfiltrate (%)	Mechanische Festigkeit (%)	Hitzebeständigkeit (%)	Chemikalien- beständigkeit (%)	Entwicklungs- beständigkeit (µm)
Beispiel 2	55	95	8	1.0	1.8	7
Vergleichsbeispiel 4	210	89	14	2.1	2.8	14
Vergleichsbeispiel 5	60	94	8	1.2	1.7	7
Vergleichsbeispiel 6	60	94	9	1.2	1.9	8

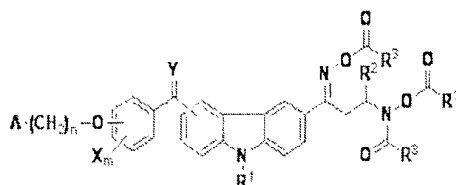
[0086] Aus den Resultaten in Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die transparente lichtempfindliche Zusammensetzung des Beispiels 2 bessere Eigenschaften bezüglich der Empfindlichkeit, Restfiltrate, mechanischen Festigkeit, Hitzebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Entwicklungsbeständigkeit aufweist als die lichtempfindliche Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 4. Ausserdem war die Empfindlichkeit der transparenten lichtempfindlichen Zusammensetzung des Beispiels 1 besser als die Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 5, welches Irgacure OXE-02 verwendet, das als bester der bisher entwickelten Photoinitiatoren bekannt ist, und die Restfiltrate, mechanische Festigkeit, Hitzebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Entwicklungsbeständigkeit der lichtempfindlichen Zusammensetzung des Beispiels 2 waren vergleichbar oder besser als die der lichtempfindlichen Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 5.

[0087] Insbesondere war die Lichtempfindlichkeit der Zusammensetzung des Beispiels 2 5 mJ/cm² besser als die Lichtempfindlichkeit der Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 5. Dies zeigt, dass die Verwendung der Zusammensetzung des Beispiels 2 die für die Aussetzung benötigte Zeitdauer verkürzt und die Menge der lichtaktiven Verbindung, welche für die gleiche Empfindlichkeit wie die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 5 benötigt ist, vermindert, was zu einer Verminderung der Zubereitungskosten führt.

[0088] Aus dem Vorangehenden ist offensichtlich, dass die lichtempfindliche Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich der Empfindlichkeit, Restfiltrate, mechanischen Festigkeit, Hitzebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Entwicklungsbeständigkeit aufweist durch die Verwendung des Photopolymerisationsinitiators enthaltend Oximesterteile in einem Molekül. Somit ist die lichtempfindliche Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung vorteilhaft für die Verwendung in härtbaren Materialien für die Herstellung von Säulen-Abstandhaltern, Überzugsbeschichtungen, Passivierungsfilmen von Flüssigkristallanzeige-Vorrichtungen. Des Weiteren weist die lichtempfindliche Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete thermische Verarbeitungseigenschaften auf.

Patentansprüche

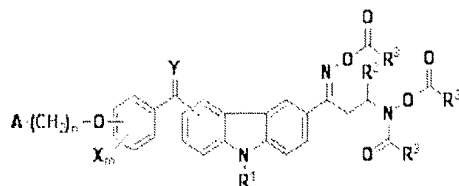
1. Lichtaktive Verbindung, dargestellt durch die Formel 1:



worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, OH, CN, R, OR, SR, COR, OCOR, NRR', CONRR', in welchen R und R' unabhängig voneinander C₁-C₆ Alkyl; C₁-C₆ Haloalkyl; C₁-C₆ Alkylgruppe substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt

von der Gruppe bestehend aus NL₂, OL und SL, in welchen jedes L Wasserstoff oder C₁–C₆ Alkyl bedeutet; eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C₁–C₆ Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C₂–C₅ Alkylcarboxylsäuregruppe, X ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom; einem Halogenatom; eine C₁–C₆ Alkylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL₂, OL und SL, in welchen jedes L Wasserstoff oder C₁–C₆ Alkyl bedeutet; eine C₁–C₆ Haloalkylgruppe; eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C₁–C₆ Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C₂–C₅ Alkylcarboxylsäuregruppe, Y ist ein Sauerstoffatom oder N-O-CO-R³, A ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, und einem heterocyclischen Ring, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einem Halogenatom oder einer Alkylgruppe, n ist 0 bis 6, und m ist 0 bis 4.

2. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin der heterocyclische Ring ausgewählt ist von der Gruppe bestehend aus 1,3-Dioxolanyl, 2-Tetrahydrofuryl, 3-Tetrahydrofuryl, 2-Tetrahydrothienyl, 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyridyl, 2-Pyranyl, 2-Carbazolyl, 2-Pyrimidyl, und deren Kombinationen.
3. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin R¹ in Formel 1 Methyl oder Ethyl bedeutet.
4. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin R² in Formel 1 Methyl oder Phenyl bedeutet.
5. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin R³ in Formel 1 Methyl oder Phenyl bedeutet.
6. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin X in Formel 1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.
7. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin Y in Formel 1 Sauerstoff bedeutet.
8. Lichtaktive Verbindung nach Anspruch 1, worin A in Formel 1 ausgewählt ist von der Gruppe bestehend aus Cyclohexyl-, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolanyl- und 2-Tetrahydrofuryl-Gruppen.
9. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung, enthaltend:
eine lichtaktive Verbindung dargestellt durch die Formel 1:



(1)

worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, OH, CN, R, OR, SR, COR, OCOR, NRR', CONRR', in welchen R und R' unabhängig voneinander C₁–C₆ Alkyl; C₁–C₆ Haloalkyl; C₁–C₆ Alkylgruppe substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL₂, OL und SL, in welchen jedes L Wasserstoff oder C₁–C₆ Alkyl bedeutet; eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C₁–C₆ Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C₂–C₅ Alkylcarboxylsäuregruppe, X ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom; einem Halogenatom; eine C₁–C₆ Alkylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus NL₂, OL und SL, in welchen jedes L Wasserstoff oder C₁–C₆ Alkyl bedeutet; eine C₁–C₆ Haloalkylgruppe; eine Phenylgruppe unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einer Gruppe ausgewählt von der Gruppe bestehend aus C₁–C₆ Alkyl, Halogenatom, Nitril, OH und COOH; und eine C₂–C₅ Alkylcarboxylsäuregruppe, Y ist ein Sauerstoffatom oder N-O-CO-R³, A ist ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einer Cycloalkylgruppe, einer Arylgruppe, und einem heterocyclischen Ring, unsubstituiert oder substituiert mit mindestens einem Halogenatom oder einer Alkylgruppe, n ist 0 bis 6, und m ist 0 bis 4;
ein alkalilösliches Binderharz;
eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Bindung;
und ein Lösungsmittel.

10. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, worin das alkalilösliche Binderharz einen Säurewert von 30 bis 300 KOH mg/g und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1,000 bis 200,000 aufweist.
11. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, worin die polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Bindung ausgewählt ist von der Gruppe bestehend aus: Verbindungen, erhalten durch Veresterung von #, #-ungesättigter Carboxylsäure mit einem polyhydricen Alkohol, ausgewählt von Ethylenglycol-Di(meth)-acrylat, Polyethylenglycol-Di(meth)acrylat mit 2 bis 14 Ethylengruppen, Trimethylolpropan-Di(meth)acrylat, Trimethylolpropan-Tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-Tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-Tetra(meth)acrylat, 2-Trisacryl-

loyloxymethylethylphthalsäure, Propylenglycol-Di(meth)acrylat mit 2 bis 14 Propylengruppen, Dipentaerythritol-Penta(meth)acrylat, Dipentaerythritol-Hexa(meth)acrylat, und eine Mischung eines säuremodifizierten Produkts von Dipentaerythritol-Penta(meth)acrylat und ein säure-modifiziertes Produkt von Dipentaerythritol-Hexa(meth)acrylat; Verbindungen, erhalten durch Zufügen von (Meth)acrylsäure zu einer Glycidylgruppe-enthaltenden Verbindung; veresterte Produkte einer Verbindung enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe oder eine ethylenisch ungesättigte Bindung mit einer polyvalenten Carboxylsäure, und Addukte davon mit Polyisocyanat; Alkylester von (Meth)acrylsäure; 9,9'-Bis[4-(2-acryloyloxyethoxy)phenyl]fluoren; und deren Mischungen.

12. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, worin die lichtempfindliche Harzzusammensetzung 0.1 bis 5 Gewichts-% der lichtaktiven Verbindung der Formel 1, 1 bis 20 Gewichts-% des alkalilöslichen Binderharzes, 0.5 bis 20 Gewichts-% der polymerisierbaren Verbindung enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung, und 10 bis 95 Gewichts-% des Lösungsmittels enthält.
13. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, des Weiteren enthaltend einen oder mehrere Zusatzstoffe, ausgewählt von der Gruppe bestehend aus einer anderen lichtaktiven Verbindung, welche von der Verbindung der Formel 1 verschieden ist, einem Härtingsbeschleuniger, einem thermischen Polymerisationsinhibitor, einem Weichmacher, einem Haftvermittler, einem Füllmittel und einer oberflächenaktiven Verbindung.
14. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 13, worin die lichtaktive Verbindung, welche von der Verbindung der Formel 1 verschieden ist, ausgewählt ist von der Gruppe bestehend aus Biimidazol-Verbindungen, Acetophenon-Verbindungen, O-Acyloxim-Verbindungen, Benzophenon-Verbindungen, Thioxanthon-Verbindungen, Phosphinoxid-Verbindungen, Kumin-Verbindungen und deren Mischungen.
15. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 13, worin die lichtaktive Verbindung, welche von der Verbindung der Formel 1 verschieden ist, in einer Menge von 0.1 bis 5 Gewichts-%, berechnet auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, anwesend ist.
16. Lichtempfindliche Harzzusammensetzung nach Anspruch 13, worin der eine Zusatzstoff oder die mehreren Zusatzstoffe, welche ausgewählt sind von Härtingsbeschleuniger, thermischem Polymerisationsinhibitor, Weichmacher, Haftvermittler, Füllmittel und oberflächenaktiver Stoff, in einer Menge von 0.01 bis 5 Gewichts-%, berechnet auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, anwesend sind.