

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 10 月 8 日 (08.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/200020 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 233/88 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/081293

(22) 国际申请日: 2020 年 3 月 26 日 (26.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910248688.8 2019年3月29日 (29.03.2019) CN

(71) 申请人: 常州格林感光新材料有限公司 ((CHAN-N) CHANGZHOU GREEN PHOTSENSITIVE MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN];
中国江苏省常州市新北区魏安路 119 号-2 幢, Jiangsu 213000 (CN)。

(72) 发明人: 钱彬(QIAN, Bin); 中国江苏省常州市新北区魏安路 119 号-2 幢, Jiangsu 213000 (CN)。

(74) 代理人: 北京汉德知识产权代理事务所 (普通合伙) (HANDE INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市朝阳区民族园路 2 号丰宝恒大厦 3045 室, Beijing 11328 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: HEXAARYLBIIMIDAZOLE PHOTOINITIATOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种六芳基双咪唑类光引发剂及其应用

(57) Abstract: The present invention discloses a hexaarylbiimidazole photoinitiator and an application thereof; the mole ratio of red-shift substituents at all substitutable sites is 6-16%. The photoinitiator, when applied to photosensitive resin compositions, has moderate photosensitivity, good solubility, high resolution and excellent developing properties so as not to show an inverted trapezoid when developed; besides, it has good hydrophilicity, thereby greatly reducing the sludge quantity in the developing liquid when reused, enabling repeatable and effective use of the developing liquid. The present invention further provides a photosensitive resin composition containing the described photoinitiator, and an application of the composition.

(57) 摘要: 本发明公开一种六芳基双咪唑类光引发剂, 红移取代基在其所有可取代位点中的摩尔占比为 6-16%。该光引发剂应用于感光性树脂组合物时感光度适中、溶解性好、分辨率和显影性优异, 不会在显影时出现倒梯形, 并且具有较好的亲水性, 能显著减少循环使用时显影液中的淤渣量, 使得显影液可重复多次、有效使用。本发明还提供包含上述光引发剂的感光性树脂组合物, 以及该组合物的应用。



WO 2020/200020 A1

一种六芳基双咪唑类光引发剂及其应用

技术领域

本发明属于有机化学领域，具体涉及一种六芳基双咪唑类光引发剂，含有该光引发剂的感光性树脂组合物及其应用。

背景技术

随着精密电子设备的微小化，感光性树脂组合物成为研究热点，其中光引发剂对感光性树脂组合物的感光度、溶解性、亲水性、分辨率和显影性的影响是研究的重中之重。光引发剂作为感光性树脂组合物中必不可少的组分，通常要求具有高的引发效率、优良的溶解性、优良的亲水性等。但是应用发现，并非所有理化指标都是越高越好，例如随着应用越来越精细化，光引发剂感光度过高就容易带来制造精度不够、次品率高的问题。

六芳基双咪唑类化合物是一类已知的光引发剂，目前相关研究主要集中在：改变芳基上的取代基团以增加亲水性，进而降低显影垃圾；改变芳基上的取代基团以增加感光度；增加变色基团以改善显影识别等等。研究发现，低感光度的六芳基双咪唑类光引发剂（如 BCIM）会使得感光性树脂组合物用于具有较窄线宽的光刻时，虽然具有优异的分辩率和解析度，但是显影液中的淤渣量较多，影响显影液的重复使用；而高感光度的六芳基双咪唑类光引发剂（如 TCDM-HABI）会使得感光性树脂组合物用于具有较窄线宽的光刻时，底部固化不完全，进而在显影时出现倒梯形，使得产品不符合应用要求。市场中现有的六芳基双咪唑光引发剂，由于组分不稳定、差异性大且显影垃圾量大，在精细线路中应用时成品率低，严重影响

产品质量和客户使用感受。

申请人在现有六芳基双咪唑类化合物的基础上，进一步研究六芳基双咪唑类光引发剂中芳基上引入的取代基、取代基中红移基团的占比量和组成情况，进而对感光度、溶解性、亲水性、分辨率和显影性等性能做出综合调控，以使得应用该光引发剂的感光性树脂组合物在应用中既具有合适的固化速率而不影响显影制得所需的光刻图形，还能兼具低显影垃圾的优点，从而拓宽六芳基双咪唑类光引发剂的实际应用。

发明内容

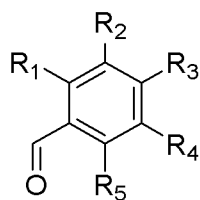
本发明的目的首先在于提供一种六芳基双咪唑类光引发剂，以解决现有该类光引发剂在高精密线路中使用时出现倒梯形等不符合应用要求、显影垃圾不能有效降低等问题。本发明的光引发剂应用于感光性树脂组合物时感光度适中、溶解性好、分辨率和显影性优异，不会在显影时出现倒梯形，并且具有较好的亲水性，能显著减少循环使用时显影液中的淤渣量，使得显影液可重复多次、有效使用。

具体来说，本发明的六芳基双咪唑类光引发剂，通过以下步骤制备而成：

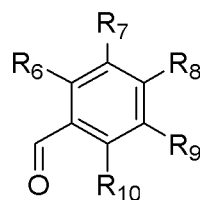
(1) 通式 (I) 所示的芳香醛和通式 (II) 所示的芳香醛通过缩合、氧化反应，得到苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与通式 (III) 所示的芳香醛通过成环反应生成单咪唑化合物 M；

(2) 通式 (IV) 所示的芳香醛和通式 (V) 所示的芳香醛通过缩合、氧化反应，得到苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与通式 (VI) 所示的芳香醛通过成环反应生成单咪唑化合物 N；

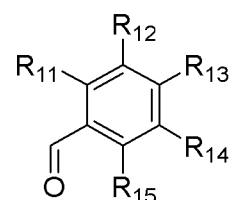
(3) 单咪唑化合物 M 和 N 通过氧化反应, 生成六芳基双咪唑类光引发剂;



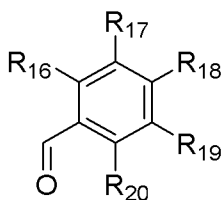
(I)



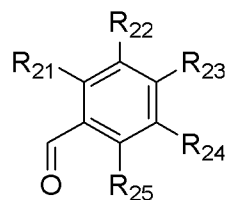
(II)



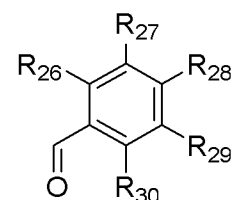
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中, R_1 - R_{30} 各自独立地表示氢、卤素、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_1 - C_{10} 的烷氧基、或 C_2 - C_{10} 的链烯基, 且各基团中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代;

前提是, 红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂的所有可取代位点即 R_1 - R_{30} 中的摩尔占比为 6-16%。

本发明的目的还在于提供包含上述光引发剂的感光性树脂组合物, 以及该组合物在制造印刷电路板、保护图案、导体图案、引框线、半导体封装等方面的应用。

本发明的另一个目的在于提供上述感光性树脂组成物在制造彩色滤光片中的应用、彩色滤光片及含有彩色滤光片的液晶显示组件。

发明详述

基于本发明的目的, 以下对各方面进行更详细的说明。

本申请中的术语“淤渣”和“显影垃圾”是指在显影液中积累起来的物质,

它不溶于显影液并会再沉积于已显影的基底上，从而降低显影液的效率。

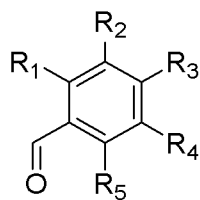
<六芳基双咪唑类光引发剂>

如上所述，本发明的六芳基双咪唑类光引发剂，通过以下步骤制备而成：

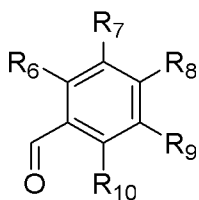
(1) 通式 (I) 所示的芳香醛和通式 (II) 所示的芳香醛通过缩合、氧化反应，得到苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与通式 (III) 所示的芳香醛通过成环反应生成单咪唑化合物 M；

(2) 通式 (IV) 所示的芳香醛和通式 (V) 所示的芳香醛通过缩合、氧化反应，得到苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与通式 (VI) 所示的芳香醛通过成环反应生成单咪唑化合物 N；

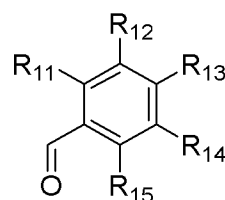
(3) 单咪唑化合物 M 和 N 通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂；



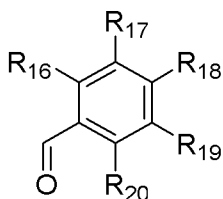
(I)



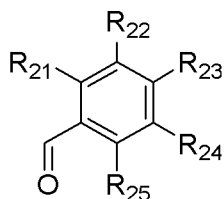
(II)



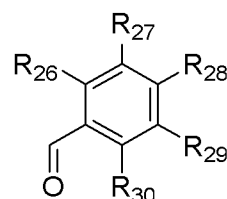
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中， R_1 - R_{30} 各自独立地表示氢、卤素、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_1 - C_{10} 的烷氧基、或 C_2 - C_{10} 的链烯基，且各基团中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代；

前提是，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂的所有可取代位点即 R_1 - R_{30} 中的摩尔占比为 6-16%。

本发明所述的红移取代基，是指芳香环上引入的取代基团使得六芳基双咪唑结构的共轭度变大，进而导致紫外吸收波长向着长波长的方向移动（即产生红移现象）的基团。优选地，红移取代基包括氯、溴、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_2 - C_{10} 的链烯基、 C_1 - C_{10} 的烷氧基，其中各基团中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代。进一步优选地，红移取代基选自氯、溴、羟基、胺基、和 C_1 - C_5 的烷氧基。

红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂的所有可取代位点（即 R_1 - R_{30} ）中的摩尔占比为 6-16%。如果红移取代基的摩尔占比大于 16%，存在由于感光度过高使得容易出现表面固化完全但内部还未完全固化的情况，这就使得进行光刻的窄线条在显影后会呈现倒梯形，从而使制得的产品不符合应用要求；如果红移取代基的摩尔占比小于 6%，则感光度偏低，固化速度慢，降低了制备效率。

应用表明，本发明的六芳基双咪唑类光引发剂应用于感光性树脂组合物时，组合物的感光度适中、溶解性好、分辨率和显影性优异，不会在显影时出现倒梯形。此外，还具有较好的亲水性，能显著减少循环使用时显影液中的淤渣量，使得显影液可重复多次、有效使用。

本申请中，红移取代基的摩尔占比计算方法如下：

(1) a mol 通式 (I) 所示的芳香醛 (R_1 - R_5 中红移取代基的个数为 A) 和 b mol 通式 (II) 所示的芳香醛 (R_6 - R_{10} 中红移取代基的个数为 B) 通过缩合、氧化反应，得到 $(a+b)/2$ mol 的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与 $(a+b)/2$ mol 通式 (III) 所示的芳香醛 (R_{11} - R_{15} 中红移取代基的个数为 C)

通过成环反应生成单咪唑化合物 M，M 中红移取代基的个数为 m；

$$m = \frac{aA + bB + (a+b)C/2}{(a+b)/2}$$

(2) a' mol 通式 (IV) 所示的芳香醛 (R₁₆-R₂₀ 中红移取代基的个数为 A') 和 b' mol 通式 (V) 所示的芳香醛 (R₂₁-R₂₅ 中红移取代基的个数为 B') 通过缩合、氧化反应，得到 (a'+b')/2 mol 的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与 (a'+b')/2 mol 通式 (VI) 所示的芳香醛 (R₂₆-R₃₀ 中红移取代基的个数为 C') 通过成环反应生成单咪唑化合物 N，N 中红移取代基的个数为 n；

$$n = \frac{a'A' + b'B' + (a'+b')C'/2}{(a'+b')/2}$$

(3) e mol 单咪唑化合物 M 和 f mol 单咪唑化合物 N 通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂的所有可取代位点（即 R₁-R₃₀）中的摩尔占比为 p。

$$p = \frac{1}{30} \times \frac{em + fn}{(e+f)/2}$$

<感光性树脂组合物>

如上文所述，本发明的六芳基双咪唑类光引发剂应用于感光性树脂组合物时具有优异的性能表现。因此相应地，本发明还提供一种感光性树脂组合物，其特征在于，包含下列组分：

- (A) 如上所述的六芳基双咪唑类光引发剂；
- (B) 碱可溶性聚合物；
- (C) 具有烯属不饱和双键的化合物；
- (D) 供氢体；

(E) 其它任选的助剂。

以下将对各组分进行更加详细的说明。

六芳基双咪唑类光引发剂 (A)

在如上文所述的特征限定范围内，本发明的六芳基双咪唑类光引发剂对双咪唑的连接位不做限定。示例性地，所述六芳基双咪唑类光引发剂可选自或包括下列化合物中的至少一种：

化合物1（红移取代基的摩尔占比为10%）：

(1) 1mol苯甲醛与1mol邻氯苯甲醛通过自身缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol邻氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物M1，M1中红移取代基的个数为2。

(2) 2mol苯甲醛通过自身缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol邻氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物N1，N1中红移取代基的个数为1。

(3) 1mol单咪唑化合物M1和1mol单咪唑化合物N1通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为10%。

化合物2（红移取代基的摩尔占比为7.3%）：

1mol单咪唑化合物M1和9mol单咪唑化合物N1通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为7.3%。

化合物3（红移取代基的摩尔占比为12.7%）：

9mol单咪唑化合物M1和1mol单咪唑化合物N1通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代

位点中的摩尔占比为12.7%。

化合物4（红移取代基的摩尔占比为13.3%）：

（1）1mol对甲基苯甲醛和1mol邻氯苯甲醛通过缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol 2,4-二氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物M2，M2中红移取代基的个数为3。

（2）1mol单咪唑化合物M2和1mol单咪唑化合物N1通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为13.3%。

化合物5（红移取代基的摩尔占比为15.6%）：

2mol单咪唑化合物M2和1mol单咪唑化合物N1通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为15.6%。

化合物6（红移取代基的摩尔占比为6.7%）：

（1）1mol对甲基苯甲醛和1mol苯甲醛通过缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol邻氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物M3，M3中红移取代基的个数为1。

（2）2mol单咪唑化合物M3通过自身氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为6.7%。

在100质量份感光性树脂组合物中，六芳基双咪唑类光引发剂（A）的含量为1-20质量份，优选1-10质量份。若含量过小，存在光致灵敏度下降的缺陷；如果含量过大，则存在光阻图案趋于变宽超过光掩模线宽的缺陷。

碱可溶性聚合物（B）

碱可溶性聚合物可赋予感光性树脂组合物成膜功能。作为碱可溶性聚合物，只要是具有这样特性的聚合物就可以没有特别限制地适用。

示例性地，适用的碱可溶性聚合物可以是(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、环氧系聚合物、脂肪族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、酰胺系树脂、酰胺环氧系树脂、醇酸系树脂以及酚醛系树脂等。

进一步地，碱可溶性聚合物可经由聚合性单体进行自由基聚合而得到。作为聚合性单体，可列举出：苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、对氯苯乙烯等在 α -位或在芳香族环上被取代的可聚合的苯乙烯衍生物；丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等丙烯酰胺衍生物；丙烯腈、乙烯基正丁基醚等乙烯基醇的醚类衍生物；(甲基)丙烯酸、 α -溴代(甲基)丙烯酸、 α -氯代(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙基(甲基)丙烯酸等(甲基)丙烯酸衍生物；(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯类化合物；马来酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯等马来酸单酯；富马酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸、丙烯酸、N-乙烯基己内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮等。这些聚合性单体可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

进一步地，从碱显影性和密合性的角度考虑，优选使用含羧基的碱可

溶性聚合物。具有羧基的碱可溶性聚合物可以为包含(甲基)丙烯酸作为单体单元的丙烯酸树脂,其通过使用(甲基)丙烯酸作为单体单元导入羧基;可以为除(甲基)丙烯酸以外进一步包含(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元的共聚物;也可以为除(甲基)丙烯酸以外进一步含有除(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯以外的聚合性单体(如具有乙烯性不饱和基团的单体)作为单体成分的共聚物。

进一步地,含羧基的碱可溶性聚合物可通过具有羧基的聚合性单体与其它聚合性单体进行自由基聚合而得到,特别是由(甲基)丙烯酸酯、乙烯性不饱和羧酸和其它可共聚单体共聚而成的(甲基)丙烯酸酯系聚合物。

所述的(甲基)丙烯酸酯可以是(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)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸酯二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸糠基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。这些(甲基)丙烯酸酯可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

所述的乙烯性不饱和羧酸可以是丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸,特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸。这些乙烯性不饱和羧酸可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

所述的其它可共聚单体可以是(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸正丁酯、苯乙烯、乙烯基萘、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯基酯、乙烯基环己烷等。这些其它可共聚单体可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

碱可溶性聚合物可以单独一种使用，也可以两种以上组合使用。作为组合两种以上使用的碱可溶性聚合物，可列举出由不同共聚成分构成的两种以上的碱可溶性聚合物、不同重均分子量的两种以上的碱可溶性聚合物、不同分散度的两种以上的碱可溶性聚合物等。

在本发明的感光性树脂组合物中，对碱可溶性聚合物的重均分子量没有特别限制，其应与具体应用环境相适应。从机械强度与碱显影性方面综合考虑，重均分子量优选为 15000-200000，更优选为 30000-150000，特别优选为 30000-120000。当重均分子量大于 15000 时，曝光后耐显影液性有进一步提高的倾向，当该重均分子量小于 200000 时，显影时间有变得更短的倾向，且可以保持与光引发剂等其它组分的相容性。碱可溶性聚合物的重均分子量通过凝胶渗透色谱法（GPC）进行测定，通过使用标准聚苯乙烯的标准曲线进行换算而得到。

进一步地，从碱显影性良好的角度考虑，碱可溶性聚合物的酸值优选为 50-300mgKOH/g，更优选为 50-250mgKOH/g，进一步优选为 70-250mgKOH/g，特别优选为 100-250mgKOH/g。当碱可溶性树脂的酸值低于 50mgKOH/g 时，难以确保充分的显影速度，当超过 300mgKOH/g 时，密合性减小，容易发生图案短路，且易出现组合物贮存稳定性降低、粘度上升的问题。

碱可溶性树脂的分子量分布[重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)]优选为 1.5-6.0，特别优选为 1.8-3.7。当分子量分布处于所述范围时，显影性优异。

在100质量份感光性树脂组合物中，碱可溶性聚合物在组合物中的含量优选20-70质量份，更优选30-60质量份。当碱可溶性聚合物的含量在20质量份以上，可确保感光性树脂组合物对于镀敷处理、蚀刻处理等的耐久性得

到提高，当含量在70质量份以下，有利于提高感光性树脂组合物的灵敏度。

具有烯属不饱和双键的化合物 (C)

具有烯属不饱和双键的化合物可促进感光性树脂组合物成膜。

对具有烯属不饱和双键的化合物没有特别限定，只要在分子内具有至少一个乙烯性不饱和键的光聚合性化合物就可以使用。示例性地，可列举出： α , β -不饱和羧酸与多元醇反应而得的化合物、双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物、 α , β -不饱和羧酸与含缩水甘油基的化合物反应而得的化合物、分子内具有氨基酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物等氨基甲酸酯单体、壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯、 γ -氯- β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基乙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、苯二甲酸类化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯等。这些化合物可以单独使用，也可两种以上组合使用。

作为上述 α , β -不饱和羧酸与多元醇反应而得的化合物，可列举出：亚乙基数为 2-14 的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚丙基数为 2-14 的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚乙基数为 2-14 且亚丙基数为 2-14 的聚亚乙基·聚亚丙基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO 改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO 改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO, PO 改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。这些化合物可以单独使用，也可两种以上组合使用。在这里，“EO”表示环氧乙烷，经 EO 改性的化合物是指具有氧化乙烯基的嵌段结构的化合物。“PO”

表示环氧丙烷,经 PO 改性的化合物是指具有氧化丙烯基的嵌段结构的化合物。

作为上述双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物,可例举出: 2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丁氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基多丙氧基]苯基}丙烷等。作为上述 2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷, 可例举出: 2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基六乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基七乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基八乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基九乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十一乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十二乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十三乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十四乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十五乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十六乙氧基]苯基}丙烷等。上述 2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷的 1 分子内的氧化乙烯基数优选为 4-20, 更优选为 8-15。这些化合物可以单独使用, 也可两种以上组合使用。

作为上述分子内具有氨酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物, 可例举出: 在 β 位具有 OH 基的(甲基)丙烯酸类单体和二异氰酸酯化合物(异佛尔酮二异氰酸酯、2, 6-甲苯二异氰酸酯、2, 4-甲苯二异氰酸酯、1, 6-六亚甲基二异氰酸

酯等)的加成反应产物、三[(甲基)丙烯酰氧基四亚乙基二醇异氰酸酯]六亚甲基异氰脲酸酯、EO改性氨酯二(甲基)丙烯酸酯、PO改性氨酯二(甲基)丙烯酸酯、EO,PO改性氨酯二(甲基)丙烯酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

作为上述壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯,可例举出:壬基苯氧基四乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基五乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基六乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基七乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基八乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基九乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十一乙烯氧基丙烯酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

作为上述苯二甲酸类化合物,可例举出: γ -氯- β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯、 β -羟基烷基- β' -(甲基)丙烯酰氧基烷基邻苯二甲酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可例举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、乙氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丙稀醚二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚四氢呋喃二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯

酸乙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯。这些化合物可以单独使用，也可两种以上组合使用。

从提高分辨率、耐镀覆性、密合性的角度来看，所述具有烯属不饱和双键的化合物优选双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物和分子内具有氨酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物。从可以提高灵敏度和解析度的角度来看，优选双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物。作为双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品，示例性地，有 2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷（新中村化学工业株式会社制，BPE-200）、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丙氧基]苯基}丙烷（新中村化学工业株式会社制，BPE-5000；日立化成株式会社制，FA-321M）、2, 2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丁氧基]苯基}丙烷（新中村化学工业株式会社，BPE-1300）等。

在100质量份感光性树脂组合物中，具有烯属不饱和双键的化合物的含量优选20-50质量份，更优选25-45质量份。当所述具有烯属不饱和双键的化合物的含量在20质量份以上时，感光性树脂组合物的灵敏度和解析度会进一步提高；当其含量在50质量份以下，感光性树脂组合物更易薄膜化，且对于蚀刻处理的耐久性进一步提高。

供氢体 (D)

本发明的感光性树脂组合物还包括供氢体，以便改善感光度。双咪唑类化合物经光照后裂解，产生的单咪唑自由基体积较大，位阻效应使得活性较小，很难单独引发单体聚合，而如果和供氢体配合使用，则单咪唑自由基容易夺取供氢体上的活泼氢，产生新的活性自由基，进而引发单体聚

合。

只要是具有上述特性的供氢体，在具体种类方面就没有特别限制，可以包括（但不限于）：胺类化合物、羧酸类化合物、含有巯基的有机硫化物或醇类化合物等。这些化合物可单独使用，或以其中的两种以上组合使用。

胺类化合物没有特别限制，可以包括（但不限于）：脂肪族胺化合物，如三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三异丙醇胺等；芳香族胺化合物，如4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲氨基苯甲酸2-乙基己酯、2-二甲氨基乙基苯甲酸酯、N,N-二甲基对甲苯胺、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮等。

羧酸类化合物没有特别限制，可以包括（但不限于）：芳香族杂乙酸、苯基硫代乙酸、甲基苯基硫代乙酸、乙基苯基硫代乙酸、甲基乙基苯基硫代乙酸、二甲基苯基硫代乙酸、甲氧基苯基硫代乙酸、二甲氧基苯基硫代乙酸、氯苯基硫代乙酸、二氯苯基硫代乙酸、N-苯基甘氨酸、苯氧基乙酸、萘基硫代乙酸、N-萘基甘氨酸、萘氧基乙酸等。

含有巯基的有机硫化物没有特别限制，可以包括（但不限于）：2-巯基苯并噻唑(MBO)、2-巯基苯并咪唑(MBI)、十二烷基硫醇、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丙二醇双(2-巯基丙酸酯)、二乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丁二醇双(2-巯基丙酸酯)、辛二醇双(2-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基丙酸酯)、

乙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、二乙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基异丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基异丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、1,2-丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、二乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(2-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(2-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基异丁酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基异丁酸酯)、乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、1,2-丙二醇双(4-巯基异戊酸酯)、二乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丁二醇双(4-巯基戊酸酯)、辛二醇双(4-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(4-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(4-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(4-巯基戊酸酯)、乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基戊酸酯)、二乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、丁二醇双(3-巯基戊酸酯)、辛二醇双(3-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(3-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基戊酸酯)等脂肪族二级多官能硫醇化合物；芳香族二级多官能硫醇化合物，如邻苯二甲酸二(1-巯基乙酯)、邻苯二甲酸二(2-巯基丙酯)、邻苯二甲酸二(3-巯基丁酯)、邻苯二甲酸二(3-巯基异丁酯)等。

醇类化合物没有特别限制，可以包括（但不限于）：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、新戊醇、正己醇、环己醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,2,3-丙三醇、苯甲醇、苯乙醇等。

在100质量份感光性树脂组合物中，供氢体（D）的含量可以为0.01-20重量份，优选0.01-10重量份。当供氢体的含量在上述范围内，对调控感光性树脂组合物的感光度是有利的。

其它任选的助剂（E）

除了上述各组分，任选地，本发明的感光性树脂组合物中还可以根据需要包含适量的其它助剂。示例性地，助剂可以包括其它光引发剂和/或增感剂、有机溶剂、染料、颜料、光显色剂、填充剂、增塑剂、稳定剂、涂布助剂、剥离促进剂等中的至少一种。

所述其它光引发剂和/或增感剂可包括（但不限于）：双咪唑类、芳香族酮类、蒽醌类、苯偶姻和苯偶姻烷基醚类、肟酯类、三嗪类、香豆素类、噻吨酮类、吡啶类及其它本领域技术人员已知的光引发剂。

示例性地，双咪唑类化合物包括：2,2'-二(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑、2,2',5-三(2-氟苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2,2'-二(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2-氟苯基)-4-(邻氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2,2'-二(2-氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2-甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2-氯-5-硝基苯基)-4,4'-二(3,4-二甲氧基苯基)-5,5'-二(邻氯苯基)-二咪唑、2,2'-二(2-氯-5-硝基苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-5-(邻氯苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2,2'-二(2,4-二氯苯基)-4,4'-二(3,4-二甲氧基苯基)-5,5'-二(邻氯苯基)-二咪唑、2-(2,4-二氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-2',5'-二(邻氯苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2-(2,4-二氯苯基)-2'-(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑及其相似物。这些双咪唑类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，芳香族酮类化合物包括：苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、二苯甲酮、4-苯甲酰基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-乙基二苯硫醚、

4-苯甲酰基-4'-丙基二苯硫醚、4, 4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4-对甲苯硫基二苯甲酮、2, 4, 6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4, 4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4, 4'-双(甲基、乙基氨基)二苯甲酮、苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮、 α, α' -二甲基苯偶酰缩酮、 α, α' -二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮、1-羟基环己基苯甲酮、2-羟基-2-甲基-1-对羟基乙基醚基苯基丙酮、2-甲基 1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉 1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)1-丁酮、苯基双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)氧膦、2, 4, 6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦、2-羟基-1-{3-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1, 1, 3-三甲基-茛-5-基}-2-甲基丙酮、2-羟基-1-{1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1, 3, 3-三甲基-茛-5-基}-2-甲基丙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基-(2-羟基-2-丙基)酮及其相似物。这些芳香族酮类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，蒽醌类化合物包括：2-苯基蒽醌、2, 3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、2, 3-二甲基蒽醌、2-乙基蒽-9, 10-二乙酯、1, 2, 3-三甲基蒽-9, 10-二辛脂、2-乙基蒽-9, 10-二(4-氯丁酸甲酯)、2-{3-[(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基]-3-氧代丙基}蒽-9, 10-二乙酯、9, 10-二丁氧基蒽、9, 10-二乙氧基-2-乙基蒽、9, 10-二(3-氯丙氧基)蒽、9, 10-二(2-羟基乙硫基)蒽、9, 10-二(3-羟基-1-丙硫基)蒽及其相似物。这些蒽醌类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，苯偶姻和苯偶姻烷基醚类化合物包括：苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻苯基醚及其相似物。这些苯偶姻和苯偶姻烷基醚类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，脞酯类化合物可以包括：1-(4-苯硫基苯基)-正辛烷-1, 2-二酮

-2-苯甲酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-乙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-丁烷-1-酮-乙酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-1-环己基-甲烷-1-酮-乙酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-(3-环戊基)-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-苯甲酸肟酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-环己基甲酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-苯甲酸肟酯、1-(4-苯甲酰基二苯硫醚)-(3-环戊基丙酮)-1-肟乙酸酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环戊基丙酮)-1-肟环己基甲酸酯、1-(4-苯甲酰基二苯硫醚)-3-环戊基丙酮)-1-肟环己基甲酸酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-邻甲基苯甲酸肟酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-环己基甲酸肟酯、1-(4-噻吩甲酰基-二苯硫醚-4'-基)-3-环戊基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-(4-苯甲酰基二苯硫醚)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-肟乙酸酯、1-(6-硝基-9-乙基吡唑-3-基)-3-环己基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-3-环己基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-(6-噻吩甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环己基丙酮)-1-肟乙酸酯、1-(6-呋喃糠甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环戊基丙酮)-1-肟乙酸酯、1,4-二苯基丙烷-1,3-二酮-2-乙酸肟酯、1-(6-糠酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(6-呋喃糠甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环己基丙酮)-1-肟乙酸酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-3-苯甲酸肟酯、1-(6-噻吩甲酰基-9-乙基吡唑-3-基)-(3-环己基)-丙烷-1,

2-二酮-2-乙酸肟酯、2-[(苯甲酰氧基)亚氨基]-1-苯基丙烷-1-酮、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(氧代乙酰基)肟、1-(4-苯硫基苯基)-2-(2-甲基苯基)-乙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(9,9-二丁基-7-硝基苄-2-基)-3-环己基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-{4-[4-(噻吩-2-甲酰基)苯硫基]苯基}-3-环戊基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-[9,9-二丁基-2-基]-3-环己基丙基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-[6-(2-苯甲酰氧基亚氨基)-3-环己基丙基-9-乙基吡唑-3-基]辛烷-1,2-二酮-2-苯甲酸肟酯、1-(7-硝基-9,9-二烯丙基苄-2-基)-1-(2-甲基苯基)甲酮-乙酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-3-环戊基-丙烷-1-酮-苯甲酸肟酯、1-[7-(2-甲基苯甲酰基)-9,9-二丁基苄-2-基]-3-环己基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-[6-(呋喃-2-甲酰基)-9-乙基吡唑-3-基]-3-环己基丙烷-1,2-二酮-2-乙氧甲酰肟酯及其相似物。这些肟酯类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地,三嗪类化合物包括:2-(4-乙基联苯)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-亚甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基-3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸酯、乙基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、2-乙氧基乙基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、环己基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、苄基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、3-{氯-4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酰胺、2,4-双(三氯甲基)-6-p-甲氧基苯乙烯基-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(1-p-二甲基胺基苯基)-1,3-丁二烯基-s-三嗪、2-三氯甲基-4-胺基-6-p-甲氧基苯乙烯基-s-三嗪及其相似物。这些三嗪类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，香豆素类化合物包括：3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)、3-苯甲酰基-7-二乙胺香豆素、3,3'-羰基双(7-甲氧基香豆素)、7-二乙氨基-4-甲基香豆素、3-(2-苯并噻唑)-7-(二乙基胺基)香豆素、7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮[7-(二乙氨基)-4-甲基香豆素]、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素及其相似物。这些香豆素类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，噻吨酮类化合物包括：噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二异丙基噻吨酮及相似物。这些噻吨酮类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

示例性地，吡啶类化合物包括：9-苯基吡啶、9-对甲基苯基吡啶、9-间甲基苯基吡啶、9-邻氯苯基吡啶、9-邻氟苯基吡啶、1,7-二(9-吡啶基)庚烷、9-乙基吡啶、9-(4-溴苯基)吡啶、9-(3-氯苯基)吡啶、1,7-双(9-吡啶)庚烷、1,5-双(9-吡啶)戊烷、1,3-双(9-吡啶)丙烷及其相似物。这些吡啶类化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

有机溶剂只要能够溶解前述各组分即可，示例性地，可以是二醇醚系溶剂、醇系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂、酰胺系溶剂、含氯溶剂等，优选特别考虑着色剂、碱可溶性聚合物的溶解性、涂布性、安全性等因素来进行选择。优选地，有机溶剂可以是乙基溶纤剂(乙二醇单乙基醚)、甲基溶纤剂(乙二醇单甲基醚)、丁基溶纤剂(乙二醇单丁基醚)、甲基甲氧基丁醇(3-甲基-3-甲氧基丁醇)、丁基卡必醇(二甘醇单丁基醚)、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单叔丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚(1-乙氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂(乙二醇单甲基醚乙酸酯)、

乙酸甲氧基丁酯(乙酸 3-甲氧基丁酯)、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、2-丁酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、环己酮、环戊酮、二丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮)、异佛尔酮(3, 5, 5-三甲基-2-环己烯-1-酮)、二异丁基酮(2, 6-二甲基-4-庚酮)、N-甲基吡咯烷酮(4-甲基氨基内酰胺或 NMP)、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇等。这些溶剂可单独使用, 或以其中两种以上组合使用。

示例性地, 染料、颜料及光显色剂包括: 三(4-二甲基氨基苯基)甲烷、三(4-二甲基氨基-2 甲基苯基)甲烷、荧烷染料、甲苯磺酸一水合物、碱性品红、酞菁绿及酞菁蓝等酞菁系、金胺碱、副品红、结晶紫、甲基橙、尼罗蓝 2B、维多利亚蓝、孔雀绿、金刚绿、碱性蓝 20、艳绿、伊红、乙基紫、赤藓红钠盐 B、甲基绿、苯酚酞、茜素红 S、百里香酚酞、甲基紫 2B、喹那定红、玫瑰红钠琼脂、米塔尼尔黄、百里香酚磺酞、二甲苯酚蓝、甲基橘、橘 IV、二苯基流卡巴脲、2, 7-二氯荧光素、泛甲基红、刚果红、本佐红紫 4B、 α -萘基红、非那西汀、甲基紫、维多利亚纯蓝 BOH、罗丹明 6G、二苯基胺、二苄基苯胺、三苯基胺、二乙基苯胺、二-对伸二胺、对甲苯胺、苯并三氮唑、甲基苯丙三唑、4, 4'-联二胺、邻氯苯胺、白色结晶紫、白色孔雀绿、白色苯胺、白色甲基紫、偶氮系等有机颜料, 二氧化钛等无机颜料。在具有良好对比度的考量下, 优选使用三(4-二甲基氨基苯基)甲烷(即隐色结晶紫, LCV)。这些染料、颜料及光显色剂可以单独一种使用, 也可两种以上混合使用。

示例性地, 填充剂包括: 二氧化硅、氧化铝、滑石、碳酸钙、硫酸钡等填充剂(不包含上述无机颜料)。填充剂可以单独一种使用, 也可两种

以上混合使用。

示例性地，增塑剂包括：邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等邻苯二甲酸酯，三甘醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯等乙二醇酯，对甲苯磺酰胺、苯磺酰胺、正丁基苯磺酰胺等磺酰胺类，磷酸三苯酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、2-萘基二苯基磷酸酯、甲苯基二 2, 6-二甲苯基磷酸酯、芳香族缩合磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、含卤缩合磷酸酯，二辛酸三甘醇酯，二(2-乙基己酸)三甘醇酯、二庚酸四甘醇酯、癸二酸二乙酯、辛二酸二丁酯、磷酸三(2-乙基乙酯)、Brij30 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}]$ 、和 Brij35 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}]$ 等。增塑剂可以单独一种使用，也可两种以上混合使用。

示例性地，稳定剂包括：氢醌、1, 4, 4-三甲基-重氮二环(3. 2. 2)-壬-2-烯-2, 3-二氧化物、1-苯基-3-吡唑烷酮、对甲氧基苯酚、烷基和芳基取代的氢醌和醌、叔丁基邻苯二酚、1, 2, 3-苯三酚、树脂酸铜、萘胺、 β -萘酚、氯化亚铜、2, 6-二叔丁基对甲酚、吩噻嗪、吡啶、硝基苯、二硝基苯、对甲苯醌和氯醌等。稳定剂可以单独一种使用，也可两种以上混合使用。

示例性地，涂布助剂包括：丙酮、甲醇、甲基醇、乙基醇、异丙基醇、甲基乙基酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、环己酮、 γ -丁内酯、二氯甲烷等。涂布助剂可以单独一种使用，也可两种以上混合使用。

示例性地，剥离促进剂包括：苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯酚磺酸，甲基、丙基、庚基、辛基、癸基、十二烷基等烷基苯磺酸等。剥离促进剂可以单独一种使用，也可两种以上混合使用。

<干膜和湿膜应用>

本发明的感光性树脂组合物可以制备成干膜，即感光性树脂层叠体，并应用于印刷电路板、保护图案、导体图案、引框线、半导体封装的制造中，经过不同的工序在不同的基材上形成所需要的图案。

本发明的感光性树脂组合物也可以通过湿膜涂布机涂布至各对应制造步骤中对应的基材上，即作为湿膜应用于印刷电路板、保护图案、导体图案、引框线、半导体封装的制造中，经过不同的工序在不同的基材上形成所需要的图案。

干膜应用

本发明的干膜即感光性树脂层叠体，其包含：感光性树脂组合物形成的感光性树脂层以及支撑该感光性树脂层的支撑体。

通常，干膜的制作包括：将感光性树脂组合物涂布在支撑体上，干燥以形成感光性树脂层；任选地，根据需要贴合覆盖膜（保护层）。较佳地，干燥条件是 60-100°C 下干燥 0.5-15min。感光性树脂层的厚度优选为 5-95 μm ，再优选为 10-50 μm ，更优选为 15-30 μm 。若感光性树脂层的厚度小于 5 μm ，则绝缘性不佳，而若感光性树脂层的厚度超过 95 μm ，则解析度可能会较差。

作为支撑体，具体实例可以是各种类型的塑胶膜，如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯萘二酸酯、聚丙烯、聚乙烯、纤维素乙酸酯、聚甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸酯共聚物、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚苯乙烯、玻璃纸、氯乙烯共聚物、聚酰胺、聚亚酰胺、乙烯氯-乙酸乙烯酯共聚物、聚四氟乙烯、聚三氟乙烯及其相似物。此外，亦可使用由两种或以上

材料所组成的复合材料。优选地，使用的是具有极佳光穿透性的聚对苯二甲酸乙二醇酯。支撑体的厚度优选为 5-150 μm ，更优选为 10-50 μm 。

对感光性树脂组合物的涂布并无特殊限制，例如可使用喷涂法、滚筒式涂布法、旋转式涂布法、狭缝式涂布法、压缩涂布法、帘涂法、染料涂布法、线条涂布法、刮刀涂布法、辊涂法、刮涂法、喷涂法、浸涂法等常规方法。

进一步地，本发明提供上述干膜在制造印刷电路板中的应用，包括：

- (1) 层叠工序：将感光性树脂层叠体层叠于覆铜层叠板或柔性基板上；
- (2) 曝光工序：对感光性树脂层叠体中的感光性树脂层进行曝光，以图像状照射活性光线使曝光部分进行光固化；
- (3) 显影工序：将感光性树脂层的未曝光部分用显影液去除，以形成保护图案；
- (4) 导体图案形成工序：对覆铜层叠板或柔性基板表面的未被保护图案覆盖的部分进行刻蚀或镀覆；
- (5) 剥离工序：将保护图案从该覆铜层叠板或柔性基板剥离。

进一步地，本发明提供上述干膜在制造保护图案中的应用，包括如上所述的层叠工序、曝光工序和显影工序，不同在于：层叠工序中感光性树脂层叠体可层叠于各种不同材质的基板上。

进一步地，本发明提供上述干膜在制造导体图案中的应用，包括如上所述的层叠工序、曝光工序、显影工序和导体图案形成工序，不同在于：层叠工序中感光性树脂层叠体层叠于金属板或金属覆膜绝缘板上。

进一步地，本发明提供上述干膜在制造引框线中的应用，包括如上所述的层叠工序、曝光工序、显影工序、和导体图案形成工序，不同在于：

层叠工序中感光性树脂层叠体层叠于金属板上，导体图案形成工序中对未被保护图案覆盖的部分进行刻蚀。

进一步地，本发明提供上述干膜在制造半导体封装中的应用，包括如上所述的层叠工序、曝光工序、显影工序、和导体图案形成工序，不同在于：层叠工序中感光性树脂层叠体层叠于具有大规模集成电路的晶片上，导体图案形成工序中对未被保护图案覆盖的部分进行镀覆。

湿膜应用

本发明的感光性树脂组合物可以湿膜方式直接涂布在基板上使用，以用于印刷电路板、保护图案、导体图案、引框线、半导体封装等的制造。

非限制性地，可利用辊涂、刮涂、喷涂、浸涂等常规方法将感光性树脂组合物涂布于基板上，干燥后形成感光性树脂层。

在基板上形成感光性树脂层后，后续工序如曝光工序、显影工序、导体图案形成工序和剥离工序，均可参照干膜应用的方式进行。

曝光工序中，曝光可以列举出掩模曝光法（布线图的负或正掩模图形将活性光线呈图像状地照射的方法）、投影曝光法，也可以采用通过激光直接成像曝光法、数字光学处理曝光法等直接描画曝光法将活性光线呈图像状地照射的方法。作为活性光线的光源，可使用公知的光源，如碳弧灯、汞蒸气弧灯、超高压示灯、高压示灯、氙灯、氩气激光等气体激光、YAG激光等固体激光、半导体激光和氮化镓系蓝紫色激光等有效放射出紫外线的光源。此外，还可以使用照相用泛光灯、日光灯等有效放射出可见光的光源。本发明的感光性树脂组合物对活性光线的光源种类没有特别限制，曝光量优选为 $10\text{-}1000\text{mJ/cm}^2$ 。

显影工序中，将感光性树脂层的未曝光部分用显影液去除。在感光性

树脂层上存在支撑体的情况下，可利用自动剥离器等先除去支撑体，然后再使用碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂等显影液除去未曝光部分。碱性水溶液的例子可以是 0.1-5 质量%的碳酸钠溶液、0.1-5 质量%的碳酸钾溶液、0.1-5 质量%的氢氧化钠溶液等，pH 值优选为 9-11。碱性水溶液中还可以加入表面活性剂、消泡剂、有机溶剂等。显影的方式可以是浸渍、喷雾、刷洗等常规方式。

刻蚀处理中，以形成于基板上的抗蚀图案（即保护图案）作为掩模，将未被覆盖的电路形成用基板的导体层刻蚀除去，从而形成导体图案。刻蚀处理的方法可以根据待去除的导体层而选择。例如，作为蚀刻液可以列举出氧化铜溶液、氧化铁溶液、碱蚀刻溶液、过氧化氢系蚀刻液等。

镀敷处理中，以形成于基板上的抗蚀图案为掩模，在未被覆盖的电路形成用基板的绝缘板上镀覆铜和焊锡等。镀敷处理后，除去抗蚀图案从而形成导体图案。作为镀敷处理的方法，既可以是电镀处理，也可以是无电解镀覆处理，优选无电解镀覆处理。作为无电解镀覆处理，可以列举出：硫酸铜镀敷和焦磷酸铜镀敷等铜镀敷、高均匀焊锡（high-throw solder）镀敷等焊锡镀敷、瓦特浴（硫酸镍-氯化镍）镀敷和氨基磺酸镍镀敷等镍镀敷、硬质金镀敷和软质金镀敷等金镀敷。

抗蚀图案的除去可以通过比显影工序中使用的碱性水溶液碱性更强的水溶液来进行剥离。作为强碱性水溶液的实例，可使用例如 1-10 质量%的氢氧化钠水溶液。

<彩色滤光片及其制造方法>

本发明还涉及上述感光性树脂组合物在制造彩色滤光片的应用、彩色

滤光片以及含有彩色滤光片的液晶显示组件。

利用上述感光性树脂组合物制成的彩色滤光片，包括：支撑体，以及在支撑体上使用感光性树脂组合物形成的着色图案。

利用感光性树脂组合物通过光固化和光刻工艺制备 RGB、BM、光间隔物等的技术已经为本领域的技术人员所熟知。通常包括以下步骤：在支撑体上涂布感光性树脂组合物来形成感光性树脂层的工序（简称为“形成工序”）；将感光性树脂层通过掩模曝光的工序（简称为“曝光工序”）；和将曝光后的感光性树脂层显影来形成着色图案的工序（简称为“显影工序”）。

具体而言，将本发明的感光性树脂组合物直接或间接间隔其它层而涂布在支撑体（基板）上，形成感光性树脂层；通过规定的掩模图案进行曝光，仅使被光照射的涂布膜部分固化；用显影液显影，由此形成由各色（3 色或 4 色）的像素构成的图案状被膜，从而制造本发明的彩色滤光片。

下面，对本发明的制造方法中的各工序进行说明。

形成工序

感光性树脂层形成工序是在支撑体上涂布本发明的感光性树脂组合物，形成感光性树脂层。

作为适用的支撑体，例如可以举出液晶显示元件等中所用的钠钙玻璃、无碱玻璃、派瑞克斯（pyrex）玻璃、石英玻璃、塑料基板、以及在上述支撑体上附着有透明导电膜而得到的支撑体、摄像元件等中所用的光电转换元件基板例如硅基板等、互补性金属氧化膜半导体（CMOS）等。上述基板有时形成有隔离各像素的黑色矩阵(black matrix)。

另外，支撑体上可以根据需要设置下涂层，以改良与上部的层的粘附性、防止物质扩散或将基板表面平坦化。

作为在支撑体上涂布本发明的感光性树脂组合物的方法，可以适用狭缝涂布、喷墨法、旋涂、辊涂、丝网印刷法等各种涂布方法。

作为感光性树脂组合物的涂布膜厚，优选为 0.1-10 μm ，进一步优选为 0.5-3 μm 。

涂布在支撑体上的感光性树脂组合物的烘干温度为 70-110 $^{\circ}\text{C}$ ，烘干时间为 2-4 分钟。

曝光工序

曝光工序是将在上述感光性树脂层形成工序中形成的感光性树脂层通过掩模曝光，仅固化被光照射的涂布膜部分。

曝光优选通过照射放射线来进行，作为曝光时能用的放射线，特别优选使用 g 线、i 线等紫外线，较优选高压汞灯。照射强度优选为 5-1500 mJ/cm^2 ，进一步优选为 10-500 mJ/cm^2 。

显影工序

曝光工序之后进行碱性显影处理（显影工序），使曝光工序中的未曝光部分溶出于碱性水溶液。由此，仅残留光固化的部分。

显影温度，通常为 20-30 $^{\circ}\text{C}$ ，显影时间为 20-90 秒。

本发明的制造方法中，进行了上述感光性树脂层形成工序、曝光工序、及显影工序后，根据需要也可以增加通过加热及/或曝光使形成的着色图案进一步固化的后固化工序。

根据所希望的色调数，重复上述感光性树脂层形成工序、曝光工序、及显影工序（以及根据需要增加的后固化工序），即可制作由所希望的色调组成的彩色滤光片。

附图说明

附图1是化合物a1的高效液相谱图。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步详细说明，但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

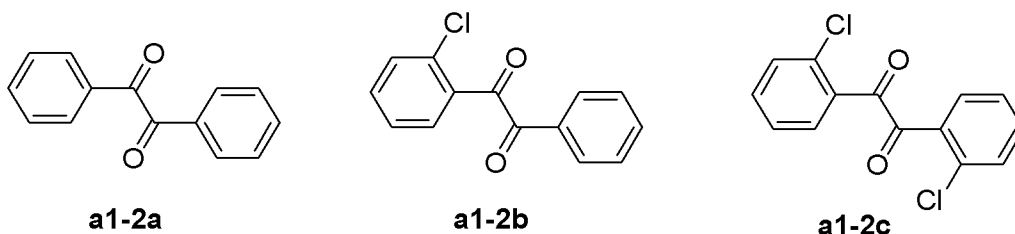
1. 六芳基双咪唑类光引发剂的制备

1.1 六芳基双咪唑类光引发剂a1

1.1.1 单咪唑化合物a1-3的制备

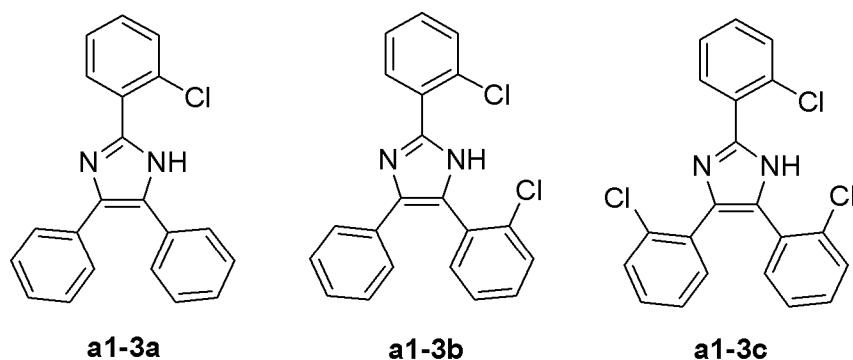
在1L四口烧瓶中加入66g维生素B1、195g纯水和195g乙醇，开启搅拌，冰浴冷却至内温0-10℃时，滴加99g 10% NaOH水溶液，约20分钟滴加完毕，此时pH为8-9。然后滴加75g苯甲醛（0.7mol）和99g邻氯苯甲醛（0.7mol）的混合溶液，约40分钟滴加完毕，升温至内温65℃保温反应（期间通过补加10% NaOH水溶液以控制pH为8-9）。取样HPLC中控至苯甲醛和邻氯苯甲醛均小于1%，结束保温，分去水层。先用200g纯水洗涤一次，再用100mL 10% NaHSO₃水溶液洗涤一次，最后用200g纯水洗涤两次，得到156g褐色液体a1-1。

在1L四口烧瓶中加入300g冰醋酸、0.8g醋酸铜和157g硝酸铵，开启搅拌，升温至内温100℃后，将上述反应得到的156g褐色液体a1-1用150g冰醋酸溶解后，约30分钟滴加入反应体系中。取样HPLC中控至a1-1小于1%，结束保温。常压蒸馏除去冰醋酸后，先用200mL 10% NaOH水溶液洗涤一次，再用200g纯水洗涤两次，得到134g褐色液体a1-2。



使用LCMS确认a1-2结构，质谱分析借助仪器附带软件得到211与212分子碎片峰，产品a1-2a的分子量为210，与T+1和T+2吻合；得到245与246分子碎片峰，产品a1-2b的分子量为244，与T+1和T+2吻合；得到279与280分子碎片峰，产品a1-2c的分子量为278，与T+1和T+2吻合。LCMS证明褐色液体a1-2是由a1-2a、a1-2b和a1-2c三个组分组成。

在1L四口烧瓶中加入134g褐色液体a1-2、75g邻氯苯甲醛（0.7mol）、118g醋酸铵和500g冰醋酸，开启搅拌，升温至内温115℃后，保温反应3小时。取样HPLC中控至a1-2和邻氯苯甲醛均小于1%后，常压蒸馏冰醋酸，剩余50g左右冰醋酸后降温至内温100℃，缓慢滴加200g纯水，约40分钟完成，趁热分去水层，用10% NaOH水溶液将pH调至7-8。用100mL 10% NaHSO₃水溶液洗涤一次，最后用200g纯水洗涤两次，得到褐色油状液体。用50mL甲醇将褐色油状液体溶清，随后滴加到500mL纯水中，滴加完成后继续搅拌30分钟，抽滤得到350g黄色固体a1-3。



使用LCMS确认a1-3结构，质谱分析借助仪器附带软件得到311与312分子碎片峰，产品a1-3a的分子量为330，与T+1和T+2吻合；得到365与366分子碎片峰，产品a1-3b的分子量为354，与T+1和T+2吻合；得到381与382分子碎片峰，产品a1-3c的分子量为382，与T+1和T+2吻合。

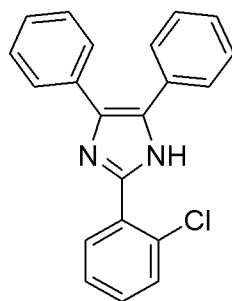
子碎片峰，产品a1-3b的分子量为364，与T+1和T+2吻合；得到399与400分子碎片峰，产品a1-3c的分子量为398，与T+1和T+2吻合。LCMS证明褐色液体a1-3是由a1-3a、a1-3b和a1-3c三个组分组成。

根据上文中公式计算，a1-3中红移取代基的个数为2（其中a=0.7，b=0.7，A=0，B=1，C=1）。

$$m = \frac{aA + bB + (a+b)C/2}{(a+b)/2}$$

1.1.2 单咪唑化合物INC的制备

参照a1-3的制备工艺制备INC，不同在于：2mol苯甲醛通过自身缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol邻氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物INC。使用LCMS确认INC结构，质谱分析借助仪器附带软件得到311与312分子碎片峰，产品INC的分子量为330，与T+1和T+2吻合。



INC

根据上文中公式计算，INC中红移取代基的个数为1（其中a'=1，b'=1，A'=0，B'=0，C'=1）。

$$n = \frac{a'A' + b'B' + (a'+b')C'/2}{(a'+b')/2}$$

1.1.3 六芳基双咪唑类光引发剂a1的制备

氮气保护下，向 500mL 的四口烧瓶中投入 13.0g 黄色固体 a1-3

(0.036mol)、11.9g 2-(邻氯苯基)-4, 5-二苯基-咪唑 (INC) (0.036mol)、0.5g 30%液碱、0.5g 四丁基溴化铵和 100g 甲苯,加热搅拌,并在内温 60-65°C 时滴加 40g 次氯酸钠 (11%的水溶液),滴加结束后保温反应,取样通过 HPLC 中控,至 a1-3 和 INC 均小于 1%,反应完全,结束保温。保温反应结束后,用 50g 纯水洗涤四次,然后用 20g 甲苯萃取一次水层,将有机层进行减压蒸馏。向蒸馏得到的物料中加入 20g 甲醇,加热搅拌至溶清,再将溶清液滴加至由 20g 甲醇和 200g 纯水配置而成的溶液中,滴加结束后进行过滤、淋洗、烘干,得到 23.4g 产物 a1。

使用高效液相色谱对产物 a1 进行分析,结果如附图 1 所示,产物 a1 中双咪唑的总含量为 94.5%。

产物 a1 在丁酮中的溶解度为 23.1%。

根据上文中公式计算,产物a1的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂的所有可取代位点中的摩尔占比为10.0% (其中e=0.036, f=0.036, m=2, n=1)。

$$p = \frac{1}{30} \times \frac{em + fn}{(e+f)/2}$$

1.2 六芳基双咪唑类光引发剂a2

参照a1的制备工艺,使用0.0072mol的a1-3与0.0648mol的INC反应,其它参数条件不变,得到产物a2。使用高效液相色谱对产物a2进行分析,产物a2中双咪唑的总含量为93.6%。

产物 a2 在丁酮中的溶解度为 19.8%。

根据上文中公式计算,产物a2的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为7.3% (其中e=0.0072, f=0.0648, m=2,

n=1)。

1.3 六芳基双咪唑类光引发剂a3

参照a1的制备工艺，使用0.0648mol的a1-3与0.0072mol的INC反应，其它参数条件不变，得到产物a3。使用高效液相色谱对产物a3进行分析，产物a3中双咪唑的总含量为94.9%。

产物 a3 在丁酮中的溶解度为 25.2%。

根据上文中公式计算，产物a3的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为12.7%（其中e=0.0648，f=0.0072，m=2，n=1）。

1.4 六芳基双咪唑类光引发剂a4

参照a1-3的制备工艺制备a4-1，不同在于：1mol对甲基苯甲醛和1mol邻氯苯甲醛通过缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol 2,4-二氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物a4-1。

根据上文中公式计算，a4-1中红移取代基的个数为3（其中a=1，b=1，A=0，B=1，C=2）。

$$m = \frac{aA + bB + (a+b)C/2}{(a+b)/2}$$

参照a1的制备工艺，使用0.036mol的a4-1与0.036mol的INC反应，其它参数条件不变，得到产物a4。使用高效液相色谱对产物a4进行分析，产物a4中双咪唑的总含量为93.9%。

产物 a4 在丁酮中的溶解度为 35.7%。

根据上文中公式计算，产物a4的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为13.3%（其中e=0.036，f=0.036，m=3，n=1）。

1.5 六芳基双咪唑类光引发剂a5

参照a1的制备工艺，使用0.048mol的a4-1与0.024mol的INC反应，其它参数条件不变，得到产物a5。使用高效液相色谱对产物a5进行分析，产物a5中双咪唑的总含量为95.2%。

产物 a5 在丁酮中的溶解度为 43.4%。

根据上文中公式计算，产物a5的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为15.6%(其中e=0.048, f=0.024, m=3, n=1)。

1.6 六芳基双咪唑类光引发剂a6

参照a1-3的制备工艺制备a6-1，不同在于：1mol对甲基苯甲醛和1mol苯甲醛通过缩合、氧化反应，得到1mol的苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与1mol邻氯苯甲醛通过成环反应生成单咪唑化合物a6-1。

根据上文中公式计算，a6-1中红移取代基的个数为1（其中a=1，b=1，A=0，B=0，C=1）。

$$m = \frac{aA + bB + (a+b)C/2}{(a+b)/2}$$

参照a1的制备工艺，使用0.04mol的a6-1反应，其它参数条件不变，得到产物a6。使用高效液相色谱对产物a6进行分析，产物a6中双咪唑的总含量为93.4%。

产物 a6 在丁酮中的溶解度为 25.1%。

根据上文中公式计算，产物a6的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为6.7%（其中e=0.02, f=0.02, m=1, n=1）。

1.7 六芳基双咪唑类光引发剂a7（比较例）

参照a1的制备工艺，使用0.0648mol的a4-1与0.0072mol的INC反应，其

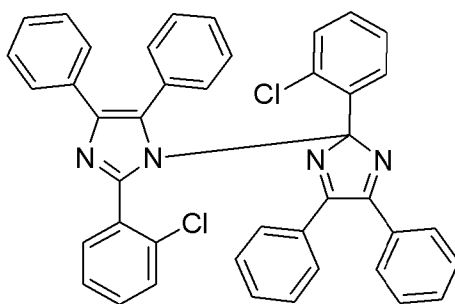
它参数条件不变，得到产物a7。使用高效液相色谱对产物a7进行分析，产物a7中双咪唑的总含量为94.1%。

产物 a7 在丁酮中的溶解度为 48.1%。

根据上文中公式计算，产物a7的红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为18.7%（其中 $e=0.0648$ ， $f=0.0072$ ， $m=3$ ， $n=1$ ）。

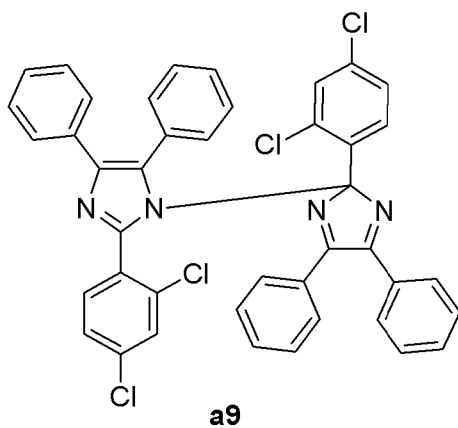
1.7 六芳基双咪唑类光引发剂a8、a9和a10（比较例）

a8是常州强力电子新材料股份有限公司生产的BCIM（单一结构的HABI），其中红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为6.7%。

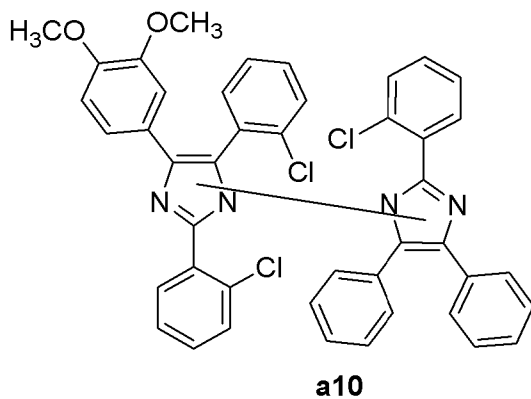


a8

a9是常州强力电子新材料股份有限公司生产的TR-HABI-104（单一结构的HABI），其中红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为13.3%。



a10是常州强力电子新材料股份有限公司生产的TCDM（混合HABI），其中红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂所有可取代位点中的摩尔占比为16.7%。



2. 感光性树脂组合物的制备

参照表1-2-1中所示配方，将各组分混合均匀制得感光性树脂组合物。
如无特别说明，表1-2-1中所示份数均为质量份。

表1-2-1

代号	实施例						比较例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
a1	2									
a2		2								

a3			2							
a4				2						
a5					2					
a6						2				
a7							2			
a8								2		
a9									2	
a10										2
B	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
C1	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
C2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
E2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
E3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E4	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
E5	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
E6	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
E7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
E8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
E9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

表 1-2-1 中各组分代号表示的含义如表 1-2-2 中所示。

表1-2-2

成分	代号	具体组分
碱可溶性	B	自制

聚合物		
具有烯属不饱和双键的化合物	C1	FA-321M: EO改性双酚A二甲基丙烯酸酯, EO平均加成为10摩尔 (日立化成工业株式会社)
	C2	APG400: 聚丙二醇二丙烯酸酯, 亚丙氧基的平均结构单元数为7 (新中村化学工业株式会社)
供氢体	D	N-苯基甘氨酸 (湖北巨胜科技有限公司)
助剂	E1	孔雀绿 (杭州海瑞化工有限公司)
	E2	隐色结晶紫 (杭州海瑞化工有限公司)
	E3	5-羧基-1,2,3-苯并三唑 (阿尔法化工有限公司)
	E4	2,6-二叔丁基对甲苯酚 (杭州海瑞化工有限公司)
	E5	聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚 (海森化工有限公司)
	E6	丙酮
	E7	2-(4-乙基联苯)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪 (常州强力电子新材料股份有限公司)
	E8	9-苯基吡啶 (常州强力电子新材料股份有限公司)
	E9	9,10-二(3-氯丙氧基)蒽 (常州强力电子新材料股份有限公司)

碱可溶性聚合物B的制备: 在氮气氛围下, 向配有搅拌器、回流冷却器、温度计和滴液漏斗的烧瓶中, 加入甲基溶纤剂和甲苯 (质量比3:2) 的混合溶剂500g, 搅拌加热至80°C后, 将甲基丙烯酸100g、甲基丙烯酸乙酯200g、丙烯酸乙酯100g、苯乙烯100g和偶氮双异丁腈0.8g混合制得的溶液慢慢滴加至烧瓶中, 滴加时间为4小时, 滴加结束后继续反应2小时。接着, 向烧瓶内滴加溶解有1.2g偶氮双异丁腈的混合溶剂 (组成同上) 100g, 滴加时间为10分钟, 滴加结束后, 在80°C下进一步反应3小时, 再升温至90°C继续反应2小时。反应结束后, 过滤得到碱可溶性聚合物B, 酸值为196 mgKOH/g,

重均分子量约为80000。

参照表1-2-3中所示配方，将各组分混合均匀制得感光性树脂组合物。

如无特别说明，表中所示份数均为质量份。

表1-2-3

代号	实施例						比较例			
	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8
a1	1.0									
a2		1.0								
a3			1.0							
a4				1.0						
a5					1.0					
a6						1.0				
a7							1.0			
a8								1.0		
a9									1.0	
a10										1.0
B	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
C	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
E2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
E3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
E5	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
E6	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7

E7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

其中，表1-2-3中各组分代表的含义如表1-2-4中所示。

表1-2-4

成分	代号	具体组分
碱可溶性 聚合物	B	丙烯酸类共聚物，所述共聚物具有甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟乙酯(质量比80/10/10)的组成，212的酸当量和100000的重均分子量（日立化成工业株式会社）
具有烯属不 饱和双键的 化合物	C	六丙烯酸二季戊四醇酯（湖北楚盛威化工有限公司）
供氢体	D	乙二醇双(3-巯基丁酸酯)（湖北万得化工有限公司）
助剂	E1	丙二醇单甲基醚乙酸酯（上海海曲化工有限公司）
	E2	3-乙氧基丙酸乙酯（湖北信康医药化工有限公司）
	E3	表面活性剂（商品名TETRONIC-150R1，BASF）
	E4	TR-PBG-305（常州强力电子新材料股份有限公司）
	E5	C.I.颜料绿36（上海曙灿实业有限公司）
	E6	C.I.颜料黄219（广州市虎傲化工有限公司）
	E7	分散剂BYK2001（固态成分浓度为45.1质量%， Disperbyk: BYK公司）

3. 性能评价

3.1 感光度

对于感光性树脂组合物，利用旋转涂布机将液态组合物涂覆在玻璃基板上，然后在100℃下干燥5min除去溶剂，形成膜厚为10μm的涂膜；为获得

上述厚度的涂膜，涂覆过程可以是一次完成也可以分多次进行；将带有涂膜的基板冷却至室温。使用i线缩小投影曝光装置，以365nm的波长，通过纵20 μm ×横20 μm 的遮罩且以曝光量为50mJ/cm²的方式对涂布膜进行了照射。照射后，使用显影液（商品名：CD-2000，60%，富士软片电子材料制造）将涂布膜在23℃下进行60秒显影。继而，利用流水淋洗20秒后，进行喷射干燥而获得图案画像。画像形成是利用光学显微镜来确认。所得画素图案的宽度大者为高感光度，故而较佳。

以下述判定基准来判定所得画素图案的宽度，判定基准如下：

- ：35 μm 以上；
- ◎：20 μm 以上且小于35 μm ；
- ：小于20 μm 。

3.2 分辨率

利用具有Line/Space=10:10-150:150（单位： μm ）的布线图案的光掩模进行曝光显影后，测量分辨率。分辨率是在曝光后显影形成的抗蚀图案中，未曝光部分被清除干净后的图案的最小值，进行如下分级：

- ：分辨率值在30 μm 以下；
- ◎：分辨率值在30 μm -50 μm ，不包括端值；
- ：分辨率值在50 μm 以上。

3.3 显影性

显影之后通过扫描电子显微镜（SEM）观察光刻胶图案，以评价显影性。显影性根据以下标准评价：

- ：在未曝光部分未观察到残留物；
- △：在未曝光部分观察到少量残留物，但残留量可以接受；

×：在未曝光部分观察到明显残留物。

3.4 抗蚀图案形状

使用扫描型电子显微镜（SEM）（株式会社日立高新技术制，产品名“SU-1500”），以加速电压15kV、倍率3000倍、倾角60度观察抗蚀图案形状，按照以下基准进行判断：

□：抗蚀图案形状未确认到底切、抗蚀图案上部的缺失，并且图案轮廓的直线性良好；

△：抗蚀图案形状确认到底切、抗蚀图案上部的缺失，并且图案轮廓的直线性较差。

3.5 亲水性

通过感光性树脂层溶解后的沉淀量来评价亲水性。将感光性树脂组合物充分搅拌，使用棒涂布器均匀地涂布于作为支撑体的25μm厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的表面上。在干燥机中95℃干燥4min，形成感光性树脂层，层厚约为30.5μm，层重约为3.2g。将20g碳酸钠溶于2L水中，加1.5 ml的Pluronic RPG3110（BASF，Mt. Olive, NJ，此试剂是聚氧乙烯和聚氧丙烯共聚物增塑剂），制得显影液。将上述附有感光性树脂层的薄膜放入100g显影液中，试样静置直至树脂层溶解，沉淀量按下列等级确定：

0=沉淀量低于0.005g；

1=少量的细分散浅黄物，沉淀量在0.005-0.01g之间；

5=中等量浅黄物（通常较细），沉淀量在0.05-0.08g之间；

10=有大量固体层浅黄物（通常呈薄片状），沉淀量在0.1g以上。

评价结果如表2-1中所示。

表2-1

评价项目	感光度	分辨率	显影性	抗蚀图案形状	亲水性
实施例1	◎	○	□	□	0级
实施例2	◎	○	□	□	0级
实施例3	◎	○	□	□	0级
实施例4	◎	○	□	□	0级
实施例5	◎	○	□	□	0级
实施例6	◎	○	□	□	0级
实施例7	◎	○	□	□	0级
实施例8	◎	○	□	□	0级
实施例9	◎	○	□	□	0级
实施例10	◎	○	□	□	0级
实施例11	◎	○	□	□	0级
实施例12	◎	○	□	□	0级
比较例1	○	◎	△	△	1级
比较例2	◎	◎	△	△	5级
比较例3	◎	◎	△	△	5级
比较例4	○	◎	□	△	1级
比较例5	○	◎	△	△	1级
比较例6	◎	◎	△	△	5级
比较例7	◎	◎	△	△	5级
比较例8	○	◎	□	△	1级

本发明的感光性树脂组合物的感光度适中、溶解性好、分辨率和显影

性优异，不会在显影时出现倒梯形。此外，还具有较好的亲水性，能显著减少循环使用时显影液中的淤渣量，使得显影液可重复多次、有效使用。

该感光性树脂组合物能够以干膜和湿膜的方式在制造印刷电路板、保护图案、导体图案、引框线、半导体封装等方面得到广泛应用，还可应用于彩色滤光片及液晶显示组件的制造。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

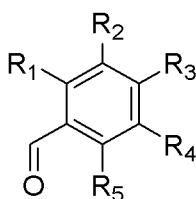
权 利 要 求 书

1、一种六芳基双咪唑类光引发剂，通过以下步骤制备而成：

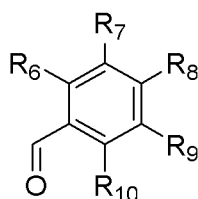
(1) 通式 (I) 所示的芳香醛和通式 (II) 所示的芳香醛通过缩合、氧化反应，得到苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与通式 (III) 所示的芳香醛通过成环反应生成单咪唑化合物 M；

(2) 通式 (IV) 所示的芳香醛和通式 (V) 所示的芳香醛通过缩合、氧化反应，得到苯偶酰类化合物；该苯偶酰类化合物与通式 (VI) 所示的芳香醛通过成环反应生成单咪唑化合物 N；

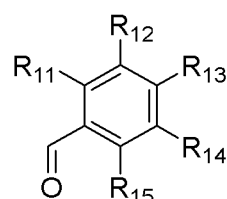
(3) 单咪唑化合物 M 和 N 通过氧化反应，生成六芳基双咪唑类光引发剂；



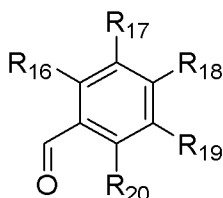
(I)



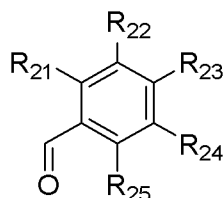
(II)



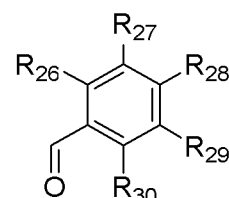
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中， R_1 - R_{30} 各自独立地表示氢、卤素、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_1 - C_{10} 的烷氧基、或 C_2 - C_{10} 的链烯基，且各基团中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代；

前提是，红移取代基在六芳基双咪唑类光引发剂的所有可取代位点即 R_1 - R_{30} 中的摩尔占比为 6-16%。

2、根据权利要求 1 所述的六芳基双咪唑类光引发剂，其特征在于：红移取代基包括氯、溴、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_2 - C_{10} 的链烯基、 C_1 - C_{10}

的烷氧基，其中各基团中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代；优选地，红移取代基选自氯、溴、羟基、胺基、和 C₁-C₅ 的烷氧基。

3、感光性树脂组合物，包含下列组分：

- (A) 权利要求 1 或 2 所述的六芳基双咪唑类光引发剂；
- (B) 碱可溶性聚合物；
- (C) 具有烯属不饱和双键的化合物；
- (D) 供氢体；
- (E) 其它任选的助剂。

4、根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：所述碱可溶性聚合物是(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、环氧系聚合物、脂肪族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、酰胺系树脂、酰胺环氧系树脂、醇酸系树脂以及酚醛系树脂。

5、根据权利要求 4 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：所述碱可溶性聚合物是含羧基的碱可溶性聚合物；优选地，含羧基的碱可溶性聚合物是由(甲基)丙烯酸酯、乙烯性不饱和羧酸和其它可共聚单体共聚而成的(甲基)丙烯酸酯系聚合物。

6、根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：所述碱可溶性聚合物的重均分子量为 15000-200000，优选为 30000-150000，特别优选为 30000-120000；酸值为 50-300mgKOH/g，优选为 50-250mgKOH/g，进一步优选为 70-250mgKOH/g，特别优选为 100-250mgKOH/g。

7、根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：所述具有烯属不饱和双键的化合物选自下列化合物中的至少一种：

α , β -不饱和羧酸与多元醇反应而得的化合物、双酚 A 类(甲基)丙烯酸

酯化合物、 α , β -不饱和羧酸与含缩水甘油基的化合物反应而得的化合物、分子内具有氨酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物、壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯、 γ -氯- β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基乙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、苯二甲酸类化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯。

8、根据权利要求 7 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：所述具有烯属不饱和双键的化合物选自双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物和分子内具有氨酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物。

9、根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：所述供氢体选自胺类化合物、羧酸类化合物、含有巯基的有机硫化合物或醇类化合物中的至少一种。

10、根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物，其特征在于：还包括其它光引发剂和/或增感剂、有机溶剂、染料、颜料、光显色剂、填充剂、增塑剂、稳定剂、涂布助剂、剥离促进剂中的至少一种。

11、感光性树脂层叠体，包含：权利要求 3-10 中任一项所述的感光性树脂组合物形成的感光性树脂层以及支撑该感光性树脂层的支撑体。

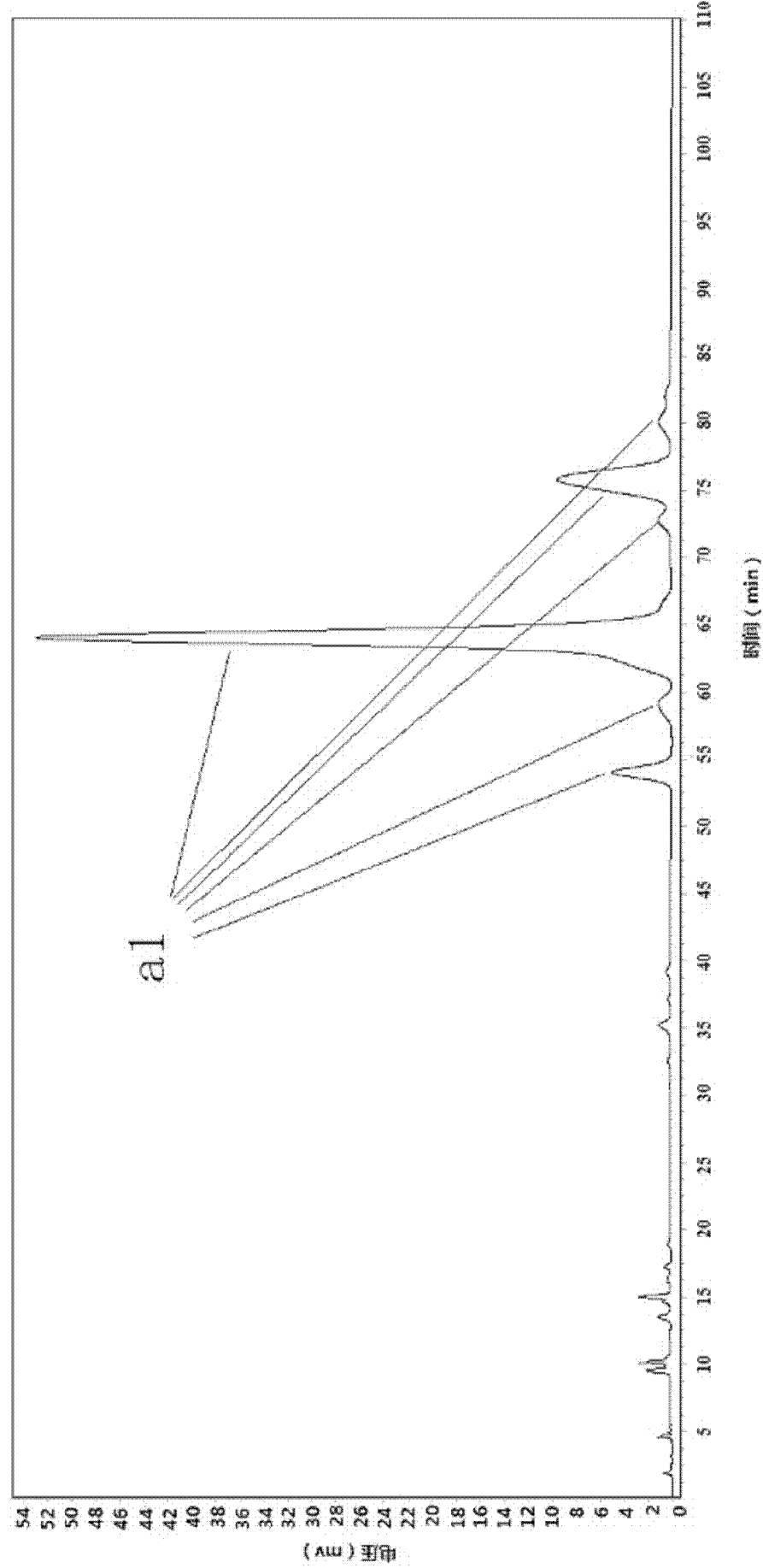
12、权利要求 3-10 中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求 11 所述的感光性树脂层叠体在制造印刷电路板、保护图案、导体图案、引框线、半导体封装中的应用。

13、权利要求 3-10 中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求 11 所述的感光性树脂层叠体在制造彩色滤光片中的应用。

14、彩色滤光片，包括：支撑体，以及在支撑体上使用权利要求 3-10 中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求 11 所述的感光性树脂层叠体

形成的着色图案。

15、液晶显示组件，包含权利要求 14 所述的彩色滤光片。



附图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/081293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 233/88(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; G03F; G08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, CNABS, SIPOABS, CPRSABS, CNKI, REGISTRY, CAPLUS, 万方数据库: 六芳基二咪唑, 六芳基双咪唑, 六芳基联咪唑, HABI, hexaaryl bisimidazoles, hexaaryl bisimidazoles, 引发剂, initiator?, generator?, 感光, photo?, structure search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101418051 A (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 29 April 2009 (2009-04-29) see description embodiments 1, 2, 4	1-15
A	CN 1705646 A (SHOWA DENKO K. K.) 07 December 2005 (2005-12-07) see entire description	1-15
A	CN 101386599 A (SHANGHAI YUBAI INFORMATION TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 March 2009 (2009-03-18) see entire description	1-15
A	CN 105182686 A (CHI MEI CORPORATION) 23 December 2015 (2015-12-23) see entire description	1-15
A	CN 101233435 A (FUJIFILM CORPORATION) 30 July 2008 (2008-07-30) see entire description	1-15
A	GB 997396 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 07 July 1965 (1965-07-07) see entire description	1-15
A	WO 2009135677 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH et al.) 12 November 2009 (2009-11-12) see entire description	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2020

Date of mailing of the international search report

01 July 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088**
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/081293

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007332045 A (SHOWA DENKO KK) 27 December 2007 (2007-12-27) see entire description	1-15
A	王宝湖 等 (WANG, Baohu et al.). "新型六芳基双咪唑光引发剂的合成和应用 (Synthesis and Application of Novel Hexaarylbiimidazole Photoinitiator)" 信息记录材料 (<i>Information Recording Materials</i>), Vol. 11., No. 5, 31 October 2010 (2010-10-31), ISSN: 1009-562, pp. 19-23	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/081293

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101418051	A	29 April 2009	None			
CN	1705646	A	07 December 2005	KR	20050072439	A	11 July 2005
				TW	200413326	A	01 August 2004
				JP	2004137152	A	13 May 2004
				KR	100768863	B1	19 October 2007
				JP	4393051	B2	06 January 2010
				CN	1325477	C	11 July 2007
CN	101386599	A	18 March 2009	CN	101386599	B	23 May 2012
CN	105182686	A	23 December 2015	TW	201544902	A	01 December 2015
				TW	I544278	B	01 August 2016
CN	101233435	A	30 July 2008	None			
GB	997396	A	07 July 1965	US	3784557	A	08 January 1974
				NL	296772	A	
				DE	1470154	A1	20 January 1972
				BE	635804	A	
				DE	1470154	B2	28 April 1977
				CH	454154	A	15 April 1968
WO	2009135677	A1	12 November 2009	WO	2009135678	A2	12 November 2009
				CA	2723847	C	19 December 2017
				WO	2009135678	A3	18 March 2010
				US	2014154646	A1	05 June 2014
				EP	2276446	B1	20 February 2013
				EP	2291167	A2	09 March 2011
				US	2011196056	A1	11 August 2011
				US	2012115973	A1	10 May 2012
				CA	2723846	C	07 February 2017
				US	8507570	B2	13 August 2013
				EP	2276446	A1	26 January 2011
				CA	2723847	A1	12 November 2009
				US	2017266081	A1	21 September 2017
				CA	2723846	A1	12 November 2009
				US	2012142804	A1	07 June 2012
				EP	2291167	B1	21 September 2016
JP	2007332045	A	27 December 2007	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/081293

A. 主题的分类

C07D 233/88(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; G03F; G08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI, CNABS, SIPOABS, CPRSABS, CNKI, REGISTRY, CAPLUS, 万方数据库:六芳基二咪唑, 六芳基双咪唑, 六芳基联咪唑, HABI, hexaaryl bisimidazoles, hexaaryl bisimidazoles, 引发剂, initiator?, generator?, 感光, photo?, structure search

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101418051 A (常州强力电子新材料有限公司) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 参见说明书实施例一、二、四	1-15
A	CN 1705646 A (昭和电工株式会社) 2005年 12月 7日 (2005 - 12 - 07) 参见说明书全文	1-15
A	CN 101386599 A (上海优佰信息科技有限公司) 2009年 3月 18日 (2009 - 03 - 18) 参见说明书全文	1-15
A	CN 105182686 A (奇美实业股份有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 参见说明书全文	1-15
A	CN 101233435 A (富士胶片株式会社) 2008年 7月 30日 (2008 - 07 - 30) 参见说明书全文	1-15
A	GB 997396 A (DU PONT) 1965年 7月 7日 (1965 - 07 - 07) 参见说明书全文	1-15
A	WO 2009135677 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH等) 2009年 11月 12日 (2009 - 11 - 12) 参见说明书全文	1-15

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 5月 20日

国际检索报告邮寄日期

2020年 7月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

费嘉

电话号码 (86-10) 62084376

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2007332045 A (SHOWA DENKO KK) 2007年 12月 27日 (2007 - 12 - 27) 参见说明书全文	1-15
A	王宝湖等. “新型六芳基双咪唑光引发剂的合成和应用” 信息记录材料, 第11卷, 第5期, 2010年 10月 31日 (2010 - 10 - 31), ISSN: 1009-562, 第19-23页	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/081293

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101418051	A	2009年 4月 29日	无			
CN	1705646	A	2005年 12月 7日	KR	20050072439	A	2005年 7月 11日
				TW	200413326	A	2004年 8月 1日
				JP	2004137152	A	2004年 5月 13日
				KR	100768863	B1	2007年 10月 19日
				JP	4393051	B2	2010年 1月 6日
				CN	1325477	C	2007年 7月 11日
CN	101386599	A	2009年 3月 18日	CN	101386599	B	2012年 5月 23日
CN	105182686	A	2015年 12月 23日	TW	201544902	A	2015年 12月 1日
				TW	1544278	B	2016年 8月 1日
CN	101233435	A	2008年 7月 30日	无			
GB	997396	A	1965年 7月 7日	US	3784557	A	1974年 1月 8日
				NL	296772	A	
				DE	1470154	A1	1972年 1月 20日
				BE	635804	A	
				DE	1470154	B2	1977年 4月 28日
				CH	454154	A	1968年 4月 15日
WO	2009135677	A1	2009年 11月 12日	WO	2009135678	A2	2009年 11月 12日
				CA	2723847	C	2017年 12月 19日
				WO	2009135678	A3	2010年 3月 18日
				US	2014154646	A1	2014年 6月 5日
				EP	2276446	B1	2013年 2月 20日
				EP	2291167	A2	2011年 3月 9日
				US	2011196056	A1	2011年 8月 11日
				US	2012115973	A1	2012年 5月 10日
				CA	2723846	C	2017年 2月 7日
				US	8507570	B2	2013年 8月 13日
				EP	2276446	A1	2011年 1月 26日
				CA	2723847	A1	2009年 11月 12日
				US	2017266081	A1	2017年 9月 21日
				CA	2723846	A1	2009年 11月 12日
				US	2012142804	A1	2012年 6月 7日
				EP	2291167	B1	2016年 9月 21日
JP	2007332045	A	2007年 12月 27日	无			