



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105572771 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201510732372. 8

(22) 申请日 2015. 11. 02

(30) 优先权数据

2014-223073 2014. 10. 31 JP

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 大谷健人 铃木雅明 高田胜之

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51) Int. Cl.

G02B 1/14(2015. 01)

G02B 5/30(2006. 01)

G02F 1/1335(2006. 01)

权利要求书1页 说明书69页

(54) 发明名称

硬涂膜、偏振片及触摸面板显示器

(57) 摘要

本发明提供面状、硬度及与其他层的层叠性优异、具有多种功能的硬涂膜。另外,提供使用了所述硬涂膜的、耐久性优异的偏振片及触摸面板显示器。本发明的硬涂膜在透明支撑体的至少一个面上具有由硬涂层形成用组合物形成的硬涂层,所述硬涂层形成用组合物含有 a) 具有下述重复单元的树脂,所述重复单元在 1 个侧链上具有选自氟原子及硅原子中的至少 1 种、和通过碱溶液的作用而发生水解从而增大亲水性的极性转换基团。

1. 一种硬涂膜,其在透明支撑体的至少一个面上具有由硬涂层形成用组合物形成的硬涂层,所述硬涂层形成用组合物含有 a) 具有下述重复单元的树脂,所述重复单元在 1 个侧链上具有选自氟原子及硅原子中的至少 1 种、和通过碱溶液的作用而发生水解从而增大亲水性的极性转换基团。

2. 根据权利要求 1 所述的硬涂膜,其中,所述 a) 的极性转换基团是含有内酯环的极性转换基团。

3. 根据权利要求 1 所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层形成用组合物进一步含有 b) 分子内具有 3 个以上的烯键性不饱和双键基的化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层形成用组合物还含有 c) 在分子内具有 1 个以上环氧基的化合物。

5. 根据权利要求 4 所述的硬涂膜,其中,所述 c) 是分子内具有 1 个脂环式环氧基和 1 个烯键性不饱和双键性基、且分子量为 300 以下的化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层形成用组合物还含有 d) 具有与环氧基或烯键性不饱和双键性基的反应性的无机微粒。

7. 根据权利要求 1 所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层形成用组合物还含有 d) 紫外线吸收剂。

8. 根据权利要求 1 所述的硬涂膜,其中,所述透明支撑体为酰化纤维素膜,所述透明支撑体的厚度为 25 μm 以下。

9. 根据权利要求 3 所述的硬涂膜,其中,化合物 b) 的含量为所述硬涂层形成用组合物的总固体成分的 45 质量%~75 质量%。

10. 根据权利要求 4 所述的硬涂膜,其中,化合物 c) 的含量为所述硬涂层形成用组合物的总固体成分的 12 质量%~35 质量%。

11. 根据权利要求 10 所述的硬涂膜,其中,化合物 c) 的含量为所述硬涂层形成用组合物的总固体成分的 15 质量%~30 质量%。

12. 一种硬涂膜,其为将权利要求 1 所述的硬涂膜皂化而获得的、硬涂层表面的接触角为 75° 以下的硬涂膜。

13. 一种偏振片,其含有至少 1 片权利要求 12 所述的皂化后的硬涂膜、和偏振器。

14. 一种触摸面板显示器,其含有液晶单元和在所述液晶单元的视觉辨认侧的权利要求 13 所述的偏振片,在所述偏振片的与液晶单元相反的面上含有 OCA 或 OCR。

硬涂膜、偏振片及触摸面板显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及硬涂膜、偏振片及触摸面板显示器。

背景技术

[0002] 近年来,对于在基材上设置硬涂层而成的硬涂膜而言,开始对高品质化要求变高,开发了在作为偏振器的保护膜使用硬涂膜时,即便是在高温高湿环境下的长期使用,也可防止偏振器的偏振性能降低的保护膜。

[0003] 例如,专利文献 1 中公开了通过在透明基材膜上形成使具有不饱和双键基的化合物固化而成的层,从而获得低透湿性、机械强度高的功能性膜。

[0004] 另外,对于硬涂膜而言,对面状的要求也变得严格。为了使涂膜变得平滑、使面状良化,通常使用在硬涂层形成用组合剂中添加有机硅系化合物或含氟基聚合物等表面活性剂(流平剂)的方法。认为表面活性剂由于其疏水性而集中地存在于涂膜表面,使涂膜的表面张力降低、从而赋予流平性。从低透湿性的观点出发,也优选使涂膜为疏水性。

[0005] 如上述专利文献 1 所示,在使具有不饱和双键基的化合物固化而制作保护层时,层表面大多变为疏水性,另外如上所述,当使用为了平滑性而使用的一般流平剂时,通过使涂膜表面成为疏水性,也可以形成低透湿性的硬涂层。

[0006] 另一方面,与其相对照,作为硬涂层的多功能化的要求,对于将与用途对应的其他层、例如防静电层、高折射率层、低折射率层、相位差层、粘接层等层叠在硬涂层表面上的要求也非常高。

[0007] 但是,当在硬涂层上层叠其他层时,如果成为下层的硬涂层表面为疏水性,则会产生层叠在上层的树脂组合物不会润湿扩展而是被弹开、或层间密合性降低的问题。为了提高与上层的层叠性,重要的是使硬涂层表面变为亲水性(水的接触角低)。

[0008] 当在不损害涂膜的面状的情况下层叠其他层时,作为使硬涂层表面变为亲水性的方法,例如专利文献 2 记载了通过在涂设硬涂层之后进行电晕放电处理或辉光放电处理,从而降低相对于水的接触角。

[0009] 另外,专利文献 3 中记载了通过对硬涂层进行碱处理或电晕处理等表面处理,提高与作为上层的低折射率层的密合性。

[0010] 另外,专利文献 4 中记载了在不使用表面活性剂的情况下、使用特定量的沸点及粘度为特定范围的溶剂。

[0011] 现有技术文献

[0012] [专利文献]

[0013] [专利文献 1] 日本特开 2006-083225 号公报

[0014] [专利文献 2] 日本特开 2001-272503 号公报

[0015] [专利文献 3] 日本特开 2002-265866 号公报

[0016] [专利文献 4] 日本特开 2011-212554 号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 但是,当使用专利文献 2 及 3 那样的电晕处理或辉光放电处理时,由于照射高的能量,因此有时会发生膜的变形或者发生针孔、面内的水的接触角不均匀。另外,关于专利文献 3 的碱处理,在进行碱处理的条件(溶液的 pH、温度、时间)较弱时,处理后的涂膜的亲水化降低,相反过强时,水解会过度进行,使硬度下降。

[0019] 另外,专利文献 4 的方法中,与一般的疏水性流平剂集中存在于表面的情况相比虽然是亲水性的,但成为为了赋予硬度而通常使用的具有不饱和双键基的化合物的表面,因此作为亲水性不足。

[0020] 鉴于上述问题,本发明的目的、即本发明要解决的课题在于提供面状、硬度和与其他层的层叠性优异、具有多种功能的硬涂膜。

[0021] 另外,本发明的其他目的在于提供使用了上述硬涂膜的耐久性优异的偏振片及触摸面板显示器。

[0022] 用于解决课题的方法

[0023] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现通过在硬涂层形成用组合物中使用利用碱处理而具有高水解性的构造的极性转换型聚合物作为流平剂,不会因专利文献 3 所记载那样的碱处理而使硬度降低,可以显著地提高表面的亲水性,可以使与其他层层叠时的密合性良化。另外,通过该方法而亲水化了的硬涂膜的透湿性不会恶化。认为这是由于经亲水化的层仅是最表层的极小的厚度,膜的大部分仍然是疏水性的原状。

[0024] 即,本发明涉及下述构成的发明。

[0025] <1> 一种硬涂膜,其在透明支撑体的至少一个面上具有由硬涂层形成用组合物形成的硬涂层,所述硬涂层形成用组合物含有 a) 具有下述重复单元的树脂,所述重复单元在 1 个侧链上具有选自氟原子及硅原子中的至少 1 种、和通过碱溶液的作用而发生水解从而增大亲水性的极性转换基团。

[0026] <2> 上述<1>所述的硬涂膜,其中,上述 a) 的极性转换基团是含有内酯环的极性转换基团。

[0027] <3> 上述<1>或<2>所述的硬涂膜,其中,上述硬涂层形成用组合物进一步含有 b) 分子内具有 3 个以上的烯键性不饱和双键基的化合物。

[0028] <4> 上述<1>~<3>中任一项所述的硬涂膜,其中,上述硬涂层形成用组合物还含有 c) 在分子内具有 1 个以上环氧基的化合物。

[0029] <5> 上述<4>所述的硬涂膜,其中,上述 c) 是分子内具有 1 个脂环式环氧基和 1 个烯键性不饱和双键性基、分子量为 300 以下的化合物。

[0030] <6> 上述<1>~<5>中任一项所述的硬涂膜,其中,上述硬涂层形成用组合物还含有 d) 具有与环氧基或烯键性不饱和双键性基的反应性的无机微粒。

[0031] <7> 上述<1>~<6>中任一项所述的硬涂膜,其中,上述硬涂层形成用组合物还含有 d) 紫外线吸收剂。

[0032] <8> 上述<1>~<7>中任一项所述的硬涂膜,其中,上述透明支撑体为酰化纤维素膜,上述透明支撑体的厚度为 25 μm 以下。

[0033] <9> 一种硬涂膜,其是将上述<1>~<8>中任一项所述的硬涂膜皂化而获得的,硬

涂层表面的接触角为 75° 以下。

[0034] <10> 一种偏振片,其含有至少 1 片上述 <9> 所述的皂化后的硬涂膜、和偏振器。

[0035] <11> 一种触摸面板显示器,其含有液晶单元和在上述液晶单元的视觉辨认侧的上述 <10> 所述的偏振片,在上述偏振片的与液晶单元相反的面上含有 OCA 或 OCR。

[0036] 发明效果

[0037] 通过本发明,可以提供面状、硬度和进行层压时的其他层的耐弹开性优异的硬涂膜。

具体实施方式

[0038] 以下详细地说明本发明。

[0039] 另外,本说明书中“~”以包含记载于其前后的数值作为下限值及上限值的意义使用。

[0040] 本说明书中“(甲基)丙烯酸基”以“丙烯酸基和甲基丙烯酸基中的任一者或两者”的意义进行使用。(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基等也是同样的。

[0041] [硬涂膜]

[0042] 本发明的硬涂膜在透明支撑体的至少一个面上具有由硬涂层形成用组合物形成的硬涂层,所述硬涂层形成用组合物含有 a) 具有下述重复单元的树脂,所述重复单元在 1 个侧链上具有选自氟原子及硅原子中的至少 1 种、和通过碱溶液的作用而发生水解从而增大亲水性的极性转换基团。

[0043] 以下,对本发明的硬涂层膜所含的硬涂层进行说明。

[0044] <硬涂层>

[0045] ((a) 具有在 1 个侧链上具有选自氟原子及硅原子中的至少 1 种和通过碱溶液的作用而发生水解从而增大亲水性的极性转换基团的重复单元的树脂)

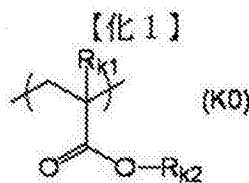
[0046] 本发明的硬涂层由含有上述 (a) 所示树脂(也称作树脂 (a)) 的硬涂层形成用组合物形成。

[0047] 这里,极性转换基团是指通过碱溶液的作用而进行水解、使亲水性增大的基团。例如,可举出内酯基、羧酸酯基(-COO-)、酸酐基(-C(O)OC(O)-)、酰亚胺基(-NHCONH-)、羧酸硫代酯基(-COS-)、碳酸酯基(-OC(O)O-)、硫酸酯基(-OSO₂O-)、磺酸酯基(-SO₂O-)等。

[0048] 其中,丙烯酸酯等那样直接键合于重复单元的主链中的酯基由于通过碱溶液的作用而分解、相对于碱溶液的溶解性增大的功能较差,因此不包含在本发明的极性转换基团中。

[0049] 作为上述重复单元,例如可举出式 (K0) 所示的重复单元。

[0050]



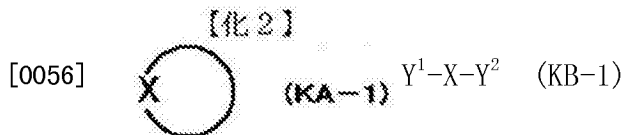
[0051] 式中, R_{k1} 表示氢原子、卤原子、硅原子、羟基、烷基、环烷基、芳基或含极性转换基团的基团。

[0052] R_{k_2} 表示烷基、环烷基、芳基或含极性转换基团的基团。

[0053] 但是, R_{k_1} 、 R_{k_2} 中的至少一者具有极性转换基团、和氟原子及硅原子中的任 1 种。

[0054] 另外,直接键合于通式 (K0) 所示的重复单元的主链上的酯基如上所述,不包含在本发明的极性转换基团中。

[0055] 作为极性转换基团,优选是通式 (KA-1) 或 (KB-1) 所示的部分构造中的 X 所示的基团。即,作为含极性转换基团的基团,优选是下述通式 (KA-1) 或 (KB-1) 所示的基团。



[0057] 通式 (KA-1) 或 (KB-1) 中的 X 表示羧酸酯基: $-\text{COO}-$ 、酸酐基: $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ 、酰亚胺基: $-\text{NHCONH}-$ 、羧酸硫代酯基: $-\text{COS}-$ 、碳酸酯基: $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、硫酸酯基: $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 、磺酸酯基: $-\text{SO}_2\text{O}-$ 。

[0058] Y^1 及 Y^2 可分别相同或不同,表示吸电子性基团。

[0059] 其中,重复单元由于具有含有通式 (KA-1) 或 (KB-1) 所示的部分构造的基团而具有优选的极性转换基团,但当为通式 (KA-1) 所示的部分构造、 Y^1 及 Y^2 为 1 价时的 (KB-1) 所示的部分构造时,在上述部分构造没有键合键时,具有上述部分构造的基团是指具有除去上述部分构造中至少 1 个任意氢原子而成的 1 价以上基团的基团。通式 (KA-1) 或 (KB-1) 所示的部分构造在任意的位置上通过取代基连接在树脂 (a) 的主链上。

[0060] 通式 (KA-1) 所示的部分构造是与作为 X 的基团一起形成环构造的构造。

[0061] 作为通式 (KA-1) 的 X,优选为羧酸酯基(即、作为 KA-1 形成内酯环构造的情况)、和酸酐基、碳酸酯基。更优选为羧酸酯基。

[0062] 通式 (KA-1) 所示的环构造可以具有取代基,例如还可具有 nka 个取代基 $Z_{k_{a1}}$ 。

[0063] $Z_{k_{a1}}$ 有多个时,各自独立地表示烷基、环烷基、醚基、羟基、酰胺基、芳基、内酯环基或吸电子性基团。

[0064] $Z_{k_{a1}}$ 彼此还可连接形成环。作为 $Z_{k_{a1}}$ 彼此连接所形成的环,例如可举出环烷基环、杂环(环状醚环、内酯环等)。

[0065] nka 表示 0 ~ 10 的整数。优选为 0 ~ 8 的整数、更优选为 0 ~ 5 的整数、更优选为 1 ~ 4 的整数、最优选为 1 ~ 3 的整数。

[0066] 作为 $Z_{k_{a1}}$ 的吸电子性基团与后述作为 Y^1 及 Y^2 的吸电子性基团相同。

[0067] 其中,上述吸电子性基团还可以被其他的吸电子性基团取代。

[0068] $Z_{k_{a1}}$ 优选为烷基、环烷基、醚基、羟基或吸电子性基团,更优选为烷基、环烷基或吸电子性基团。其中,作为醚基,优选被烷基或环烷基等取代而成的醚基,即烷基醚基等。吸电子性基团与上述同义。

[0069] 作为 $Z_{k_{a1}}$ 的卤原子可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等,优选氟原子。

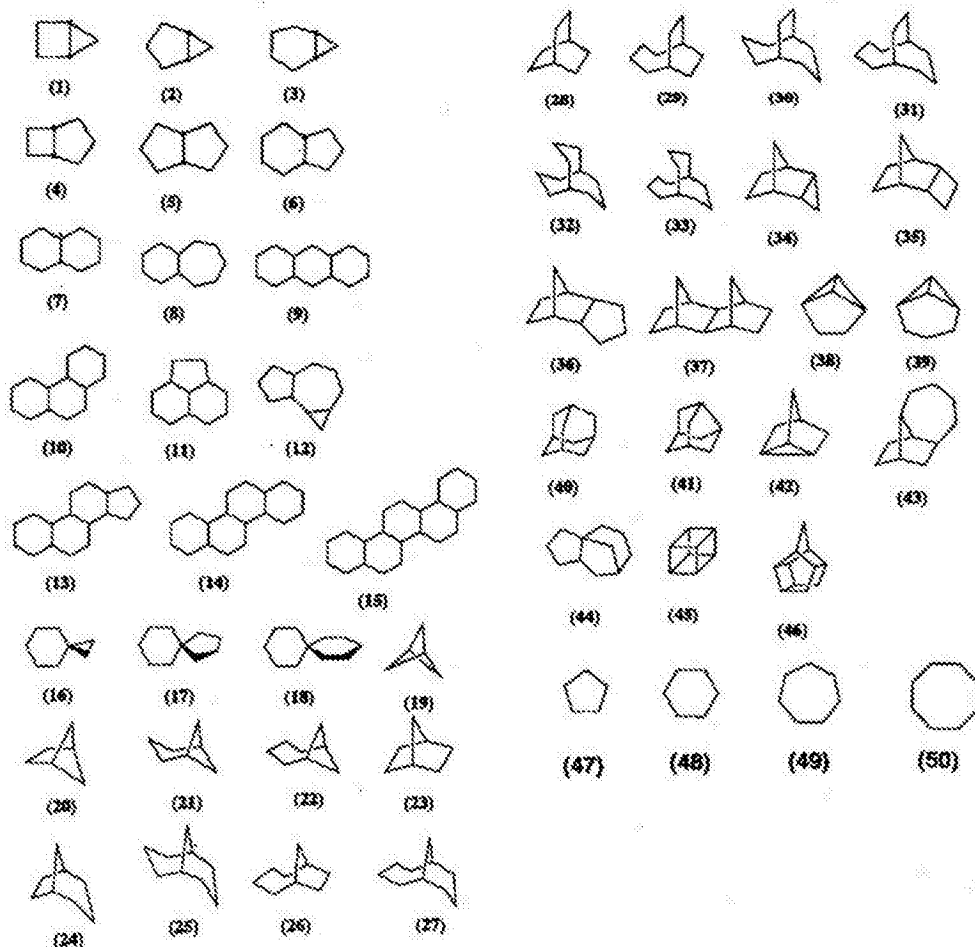
[0070] 作为 $Z_{k_{a1}}$ 的烷基可具有取代基,可以是直链、支链的任一种。作为直链烷基,优选碳原子数为 1 ~ 30、更优选为 1 ~ 20,例如可举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。作为支链烷基,优选碳原子数为 3 ~ 30、更优选为 3 ~ 20,例如异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、叔戊基、异己基、叔己基、异庚基、叔庚基、异辛基、叔辛基、异壬基、叔癸基等。优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、

异丁基、叔丁基等碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。

[0071] 作为 Z_{ka1} 的环烷基还可具有取代基, 可以是单环型、也可以是多环型、还可以是桥式。例如, 环烷基还可具有桥连构造。作为单环型, 优选碳原子数为 3 ~ 8 的环烷基, 例如可举出环丙基、环戊基、环己基、环丁基、环辛基等。作为多环型, 可举出具有碳原子数为 5 以上的双环、三环、四环构造的基团, 优选碳原子数为 6 ~ 20 的环烷基, 例如可举出金刚烷基、降冰片基、异冰片基、樟脑基、二环戊基、 α -蒎烯基、三环癸基、四环十二烷基、雄甾烷基或下述构造等。其中, 环烷基中的碳原子的一部分还可被氧原子等杂原子置换。

[0072]

【化 3】



[0073] 作为上述脂环部分的优选基团, 可举出金刚烷基、正金刚烷基、萘烷基、三环癸基、四环十二烷基、降冰片基、雪松醇基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基。更优选金刚烷基、萘烷基、降冰片基、雪松醇基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基、三环癸基。

[0074] 作为这些脂环式构造的取代基, 可举出烷基、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基。作为烷基, 优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等低级烷基, 更优选表示甲基、乙基、丙基、异丙基。作为上述烷氧基, 优选可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳原子数为 1 ~ 4 个的基团。作为烷基及烷氧基也可具有的取代基, 可举出羟基、卤原子、烷氧基 (优选碳原子数为 1 ~ 4) 等。

[0075] 另外, 作为上述基团还可具有的取代基, 可举出羟基、卤原子 (氟、氯、溴、碘)、硝

基、氰基、上述的烷基、甲氧基、乙氧基、羟乙氧基、丙氧基、羟丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等烷氧基，甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基，苄基、苯乙基、枯基等芳烷基、芳烷基氧基、甲酰基、乙酰基、丁酰基、苯甲酰基、肉桂酰基、戊酰基等酰基，丁酰基氧基等酰氧基，上述的链烯基，乙烯基氧基、丙烯基氧基、烯丙基氧基、丁烯基氧基等链烯基氧基，上述的芳基，苯氧基等芳基氧基，苯甲酰基氧基等芳基氧基羰基，后述的含氟原子的基团、含硅原子的基团等。

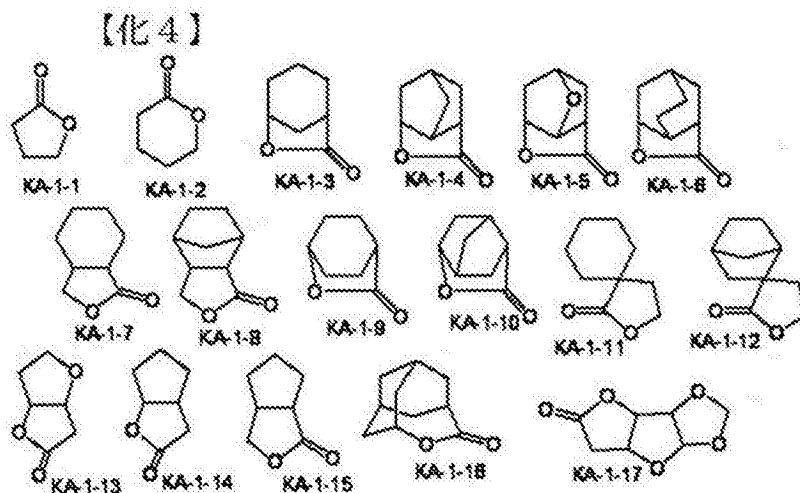
[0076] 通式 (KA-1) 中的 X 是羧酸酯基，优选通式 (KA-1) 所示的部分构造为内酯环、更优选是 5 ~ 7 元环内酯环。

[0077] 另外，如下述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 那样，优选在作为 (KA-1) 所示的部分构造的 5 ~ 7 元环内酯环上以形成二环构造、螺环构造的方式缩环有其他的环构造。

[0078] 对于也可与通式 (KA-1) 所示的环构造键合的周边的环构造而言，例如可举出下述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 中的构造、或基于此的构造。

[0079] 作为含有通式 (KA-1) 所示的内酯环构造的构造，更优选下述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 的任一者所示的构造。其中，内酯构造还可以与主链直接键合。作为优选的构造，有 (KA-1-1)、(KA-1-4)、(KA-1-5)、(KA-1-6)、(KA-1-13)、(KA-1-14)、(KA-1-17)。

[0080]



[0081] 含有上述内酯环构造的构造只要是在同一侧链上具有氟原子及硅原子的任一种原子，则也可具有其他取代基、也可没有其他取代基。作为优选的取代基，可举出与上述通式 (KA-1) 所示的环构造可以具有的取代基相同的基团。

[0082] 内酯构造中存在光学活性体，可以使用任何一种光学活性体。另外，也可单独使用 1 种的光学活性体、也可以混合使用多种光学活性体。使用 1 种光学活性体时，其光学纯度 (ee) 优选为 90 以上、更优选为 95 以上、最优选为 98 以上。

[0083] 作为通式 (KB-1) 的 X，优选可举出羧酸酯基 (-COO-)。

[0084] 通式 (KB-1) 中的 Y¹ 及 Y² 各自独立地表示吸电子性基团。

[0085] 吸电子性基团是下述式 (EW) 所示的部分构造。式 (EW) 中的 * 表示直接键合于 (KA-1) 上的键合键、或直接键合于 (KB-1) 中的 X 上的键合键。

[0086]

优选为 6。

[0099] 作为 R_{ew1} 、 R_{ew2} 和 Y_{ew1} 中的至少 2 个还可相互连接形成的环, 优选可举出环烷基或杂环基, 作为杂环基, 优选内酯环基。作为内酯环, 例如可举出上述式 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 所示的构造。

[0100] 另外, 在重复单元中还可具有多个式 (KA-1) 所示的部分构造、多个通式 (KB-1) 所示的部分构造、或者通式 (KA-1) 的部分构造和通式 (KB-1) 的两者。

[0101] 另外, 通式 (KA-1) 的部分构造的一部分或全部还可兼为作为通式 (KB-1) 的 Y^1 或 Y^2 的吸电子性基团。例如, 通式 (KA-1) 的 X 为羧酸酯基时, 该羧酸酯基还可作为通式 (KB-1) 中的 Y^1 或 Y^2 的吸电子性基团发挥功能。

[0102] 本发明中, 由于具有由含有上述树脂 (a) 作为流平剂的组合物形成的硬涂层, 因此在支撑体上形成有硬涂层的状态下, 氟或硅集中地存在于层表面, 显示优异的面状, 因而在层的涂布、干燥时可以防止受风不均。另外, 通过在将硬涂层制成硬膜后对膜实施皂化处理, 极性转换基团通过碱溶液的作用而分解, 进行极性转换, 由此可以对硬涂层表面进行亲水化, 可以提高其他层在硬涂层上的层叠性。

[0103] 因此, 极性转换基团的位置优选在 1 个侧链上相较于氟原子或硅原子更靠近主链。

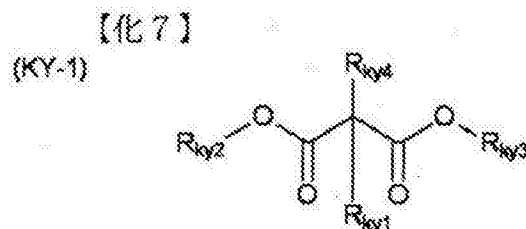
[0104] 当对于本发明的硬涂膜实施利用碱溶液的皂化处理时, 由于树脂 (a) 中的极性转换基团进行水解从而增大亲水性, 因而硬涂层表面的相对于水的接触角减小、变为亲水性。具体地说, 实施皂化处理 (优选利用 45°C 的 1.5 当量 NaOH 溶液进行 120 秒的皂化处理) 时, 硬涂层与水的接触角优选为 75° 以下, 更优选为 60° 以下, 最优选为 50° 以下。关于下限, 优选为 10° 以上。

[0105] 另外, 皂化处理前的硬涂膜、皂化处理后的硬涂膜均包含在本发明的范围内。

[0106] 本发明的树脂 (a) 优选是含有具有至少 2 个以上极性转换基团的重复单元、且具有氟原子及硅原子中的至少任一个的树脂 (C1)。

[0107] 重复单元具有至少 2 个极性转换基团时, 优选具有下述通式 (KY-1) 所示的、具有 2 个极性转换基团的部分构造的基团。另外, 通式 (KY-1) 所示的构造没有键合键时, 是具有将上述构造中的至少 1 个任意氢原子除去后的 1 价以上的基团的基团。

[0108]



[0109] 通式 (KY-1) 中,

[0110] R_{ky1} 、 R_{ky4} 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、羰基、羰基氧基、氧基羰基、醚基、羟基、氰基、酰胺基或芳基。或者, R_{ky1} 、 R_{ky4} 还可与相同的原子键合而形成双键, 例如 R_{ky1} 、 R_{ky4} 与相同的氧原子键合、形成羰基的一部分 (=O)。

[0111] R_{ky2} 、 R_{ky3} 各自独立地表示吸电子性基团、或者在 R_{ky1} 与 R_{ky2} 连接形成内酯环的同时, R_{ky3} 为吸电子性基团。作为所形成的内酯环, 优选上述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 的构造。作

为吸电子性基团,可举出与上述式 (KB-1) 中的 Y_1 、 Y_2 相同的基团,优选为卤原子、或 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所示的卤代(环)烷基或者卤代芳基。优选 R_{ky3} 为卤原子或 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所示的卤代(环)烷基或卤代芳基, R_{ky2} 与 R_{ky1} 连接形成内酯环、或者是没有卤原子的吸电子性基团。

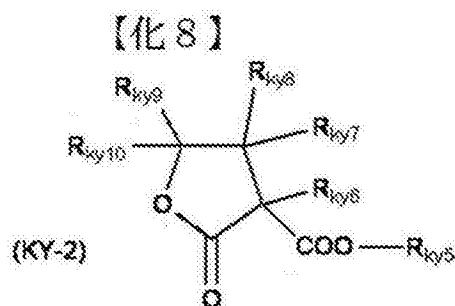
[0112] R_{ky1} 、 R_{ky2} 、 R_{ky4} 还可分别相互连接形成单环或多环构造。

[0113] R_{ky1} 、 R_{ky4} 具体地可举出与式 (KA-1) 中的 Z_{ka1} 相同的基团。

[0114] 作为 R_{ky1} 与 R_{ky2} 连接所形成的内酯环,优选上述 (KA-1-1) ~ (KA1-17) 的构造。作为吸电子性基团,可举出与上述式 (KB-1) 中的 Y_1 、 Y_2 相同的基团。

[0115] 作为通式 (KY-1) 所示的构造,更优选下述通式 (KY-2) 所示的构造。另外,通式 (KY-2) 所示的构造是具有将上述构造中的至少 1 个任意氢原子除去后的 1 价以上的基团的基团。

[0116]



[0117] 式 (KY-2) 中,

[0118] $R_{ky6} \sim R_{ky10}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、羰基、羰基氧基、氧基羰基、醚基、羟基、氰基、酰胺基或芳基。

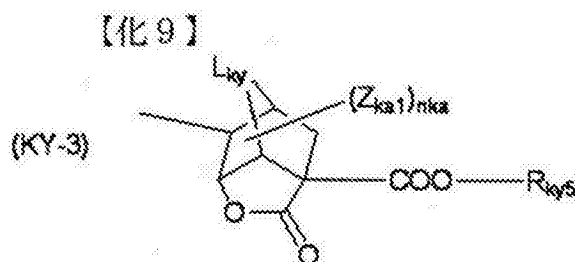
[0119] $R_{ky6} \sim R_{ky10}$ 还可 2 个以上相互连接,形成单环或多环构造。

[0120] R_{ky5} 表示吸电子性基团。吸电子性基团可举出与上述 Y_1 、 Y_2 中的基团相同者,优选为卤原子或 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所示的卤代(环)烷基或卤代芳基。

[0121] $R_{ky5} \sim R_{ky10}$ 具体地可举出与式 (KA-1) 中的 Z_{ka1} 相同的基团。

[0122] 式 (KY-2) 所示的构造更优选是下述通式 (KY-3) 所示的部分构造。

[0123]



[0124] 式 (KY-3) 中,

[0125] Z_{ka1} 、 nka 分别与上述通式 (KA-1) 同义。 R_{ky5} 与上述式 (KY-2) 同义。

[0126] L_{ky} 表示亚烷基、氧原子或硫原子。作为 L_{ky} 的亚烷基,可举出亚甲基、亚乙基等。 L_{ky} 优选为氧原子或亚甲基,更优选为亚甲基。

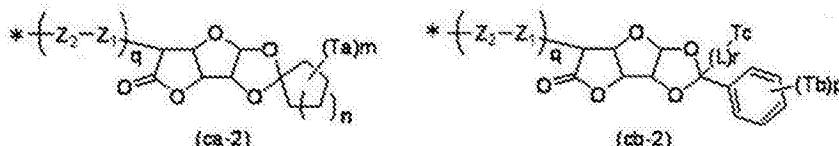
[0127] 重复单元只要是通过加成聚合、缩聚、加成缩合等聚合而获得的重复单元,则无特别限定,优选是通过碳-碳双键的加成聚合获得的重复单元。作为例子,可举出丙烯酸酯系

重复单元（还包含在 a 位、β 位具有取代基的系统）、苯乙烯系重复单元（还包含 a 位、β 位具有取代基的系统）、乙烯基醚系重复单元、降冰片烯系重复单元、马来酸衍生物（马来酸酐或其衍生物、马来酰亚胺等）的重复单元等，优选丙烯酸酯系重复单元、苯乙烯系重复单元、乙烯基醚系重复单元、降冰片烯系重复单元，更优选丙烯酸酯系重复单元、乙烯基醚系重复单元、降冰片烯系重复单元，最优选丙烯酸酯系重复单元。

[0128] 作为重复单元的更具体的构造，优选具有以下所示的部分构造的重复单元。

[0129]

【化 1 0】



[0130] 通式 (ca-2) 和 (cb-2) 中，

[0131] Z_1 各自独立地表示单键、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键。

[0132] Z_2 各自独立地表示链状或环状亚烷基。

[0133] Ta 及 Tb 各自独立地表示烷基、环烷基、烷氧基、腈基、羟基、酰胺基、芳基或吸电子性基团（与作为上述通式 (KB-1) 的 Y^1 及 Y^2 的吸电子性基团同义）。 Ta 存在多个时， Ta 彼此还可键合形成环。

[0134] Tc 表示氢原子、烷基、环烷基、腈基、羟基、酰胺基、芳基或吸电子性基团（与作为上述通式 (KB-1) 的 Y^1 及 Y^2 的吸电子性基团同义）。

[0135] L 各自独立地表示羰基、羰基氧基或醚基。

[0136] * 表示在树脂主链上的键合键。

[0137] m 表示 1 ~ 28 的整数。

[0138] n 表示 0 ~ 11 的整数。

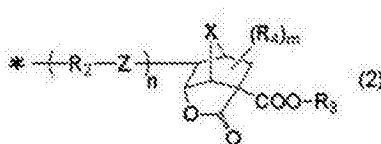
[0139] p 表示 0 ~ 5 的整数。

[0140] q 表示 0 ~ 5 的整数。

[0141] r 表示 0 ~ 5 的整数。

[0142]

【化 1 1】



[0143] 通式 (2) 中，

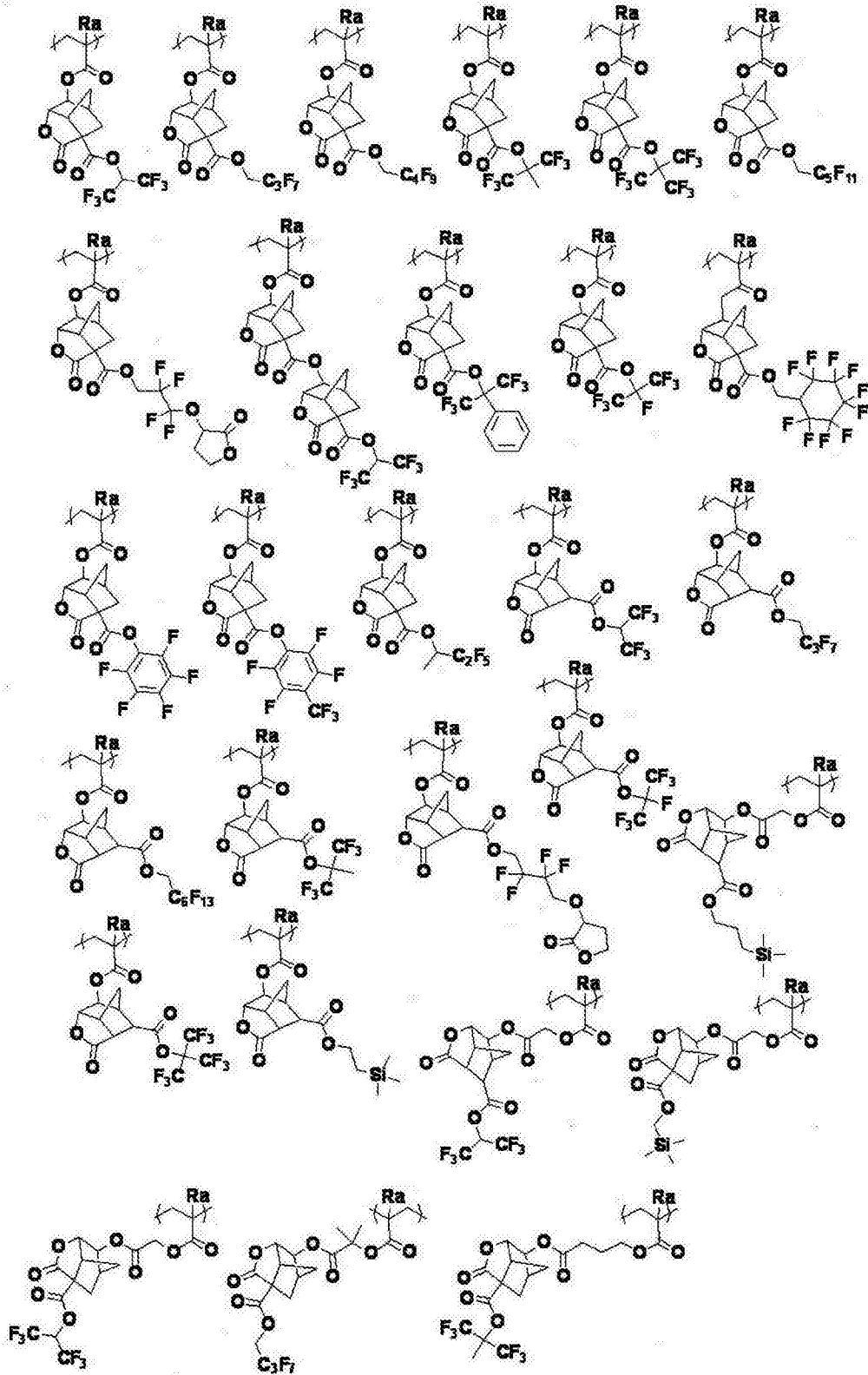
[0144] R_2 表示链状或环状亚烷基，存在多个时，可以相同也可不同。

[0145] R_3 表示构成碳上的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的、直链状、支链状或环状的烃基。

[0146] R_4 表示卤原子、氰基、羟基、酰胺基、烷基、环烷基、烷氧基、苯基、酰基、烷氧基羰基、或 $R-C(=O)-$ 或者 $R-C(=O)O-$ 所示的基团 (R 表示烷基或环烷基。)。 R_4 存在多个时，可相同也可不同，另外，2 个以上的 R_4 还可键合而形成环。

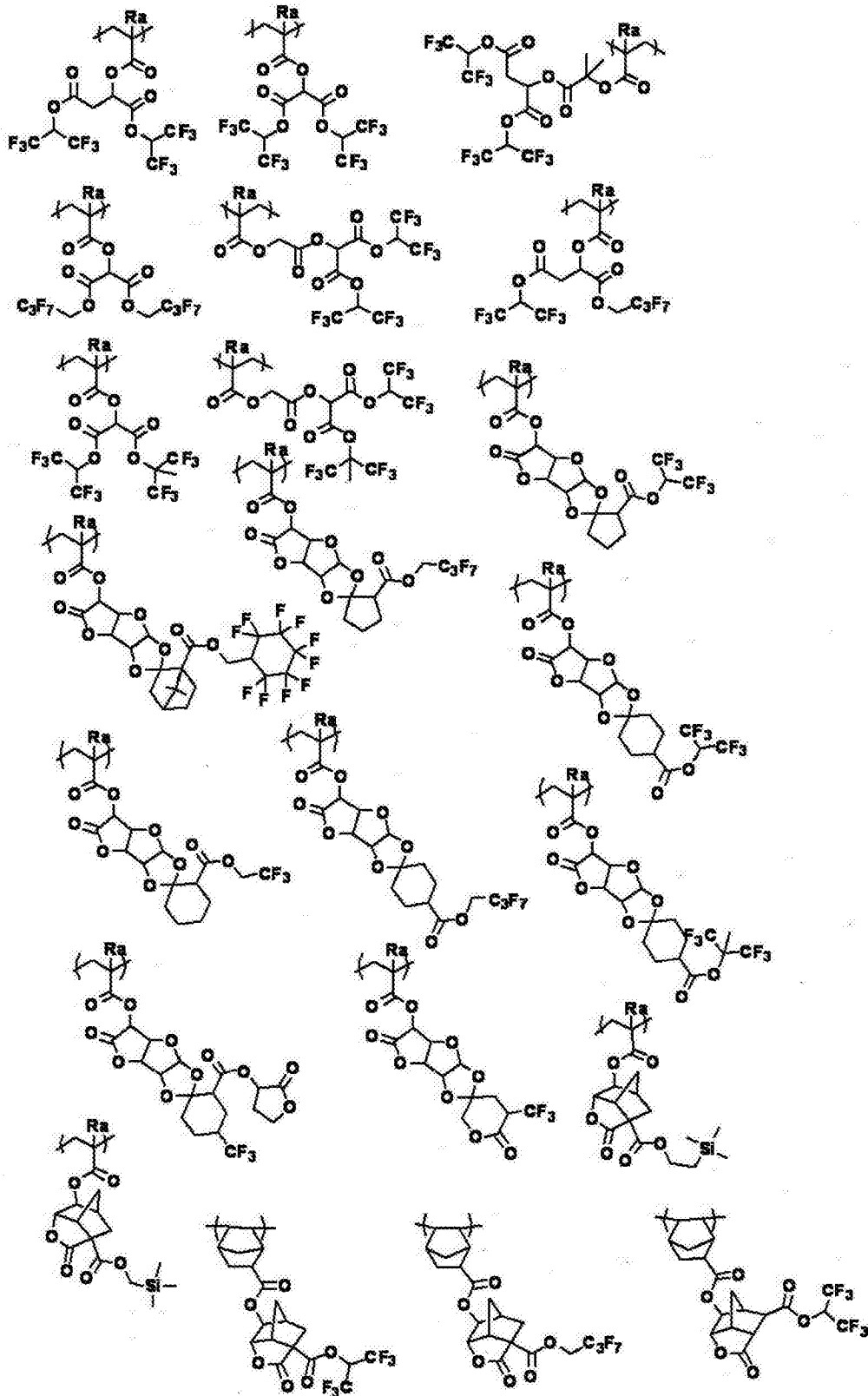
- [0147] X 表示亚烷基、氧原子或硫原子。
- [0148] Z 表示单键、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键, 有多个时, 可相同也可不同。
- [0149] * 表示在树脂的主链上的键合键。
- [0150] n 表示重复数, 表示 0 ~ 5 的整数。
- [0151] m 为取代基数, 表示 0 ~ 7 的整数。
- [0152] 作为 $-R_2-Z-$ 的构造, 优选是 $-(CH_2)_1-COO-$ 所示的构造 (1 表示 1 ~ 5 的整数)。
- [0153] 虽然显示了具有极性转换基团的重复单元的具体例子, 但并非限定于这些。
- [0154] Ra 表示氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。
- [0155]

【化12】



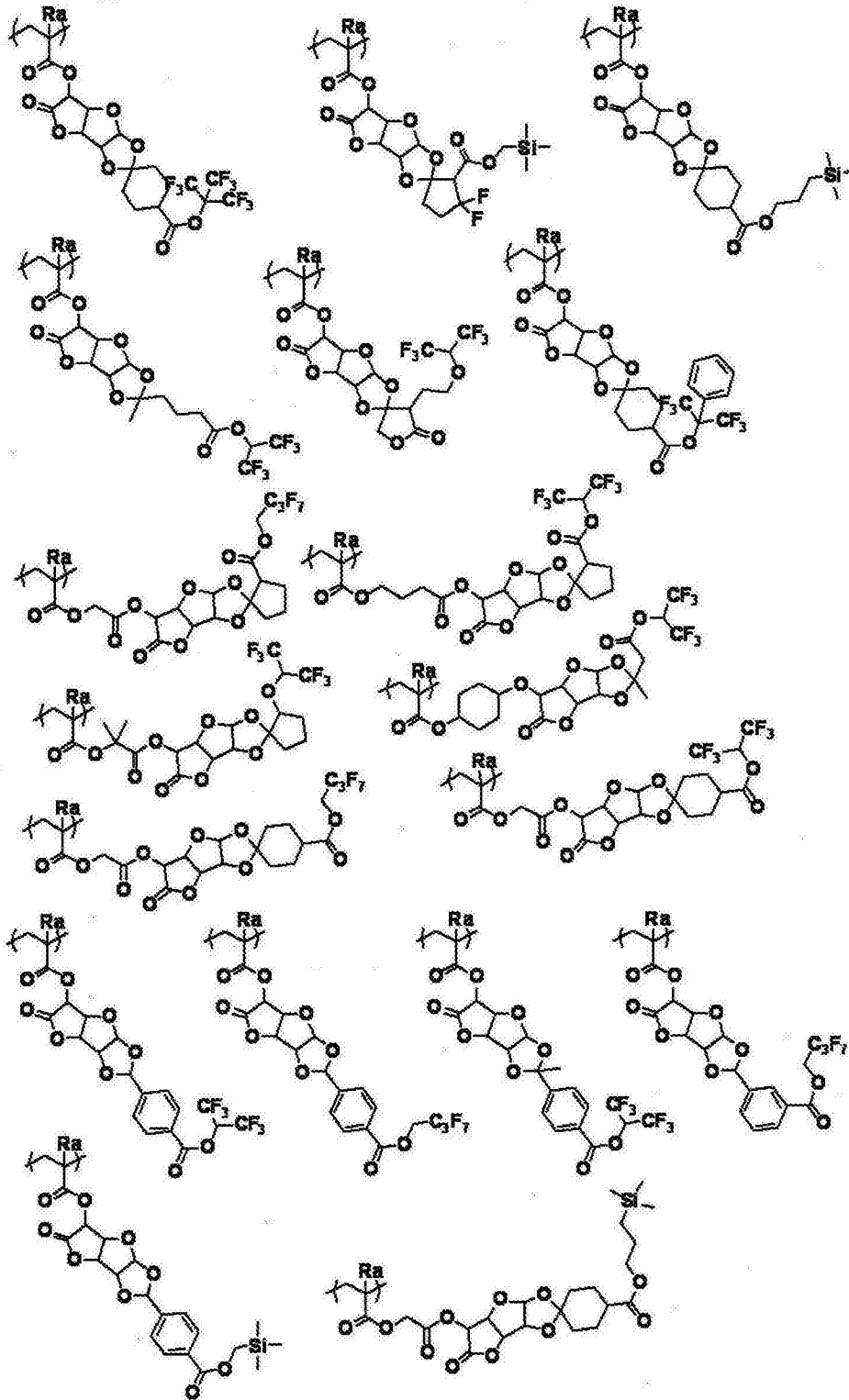
[0156]

【化14】



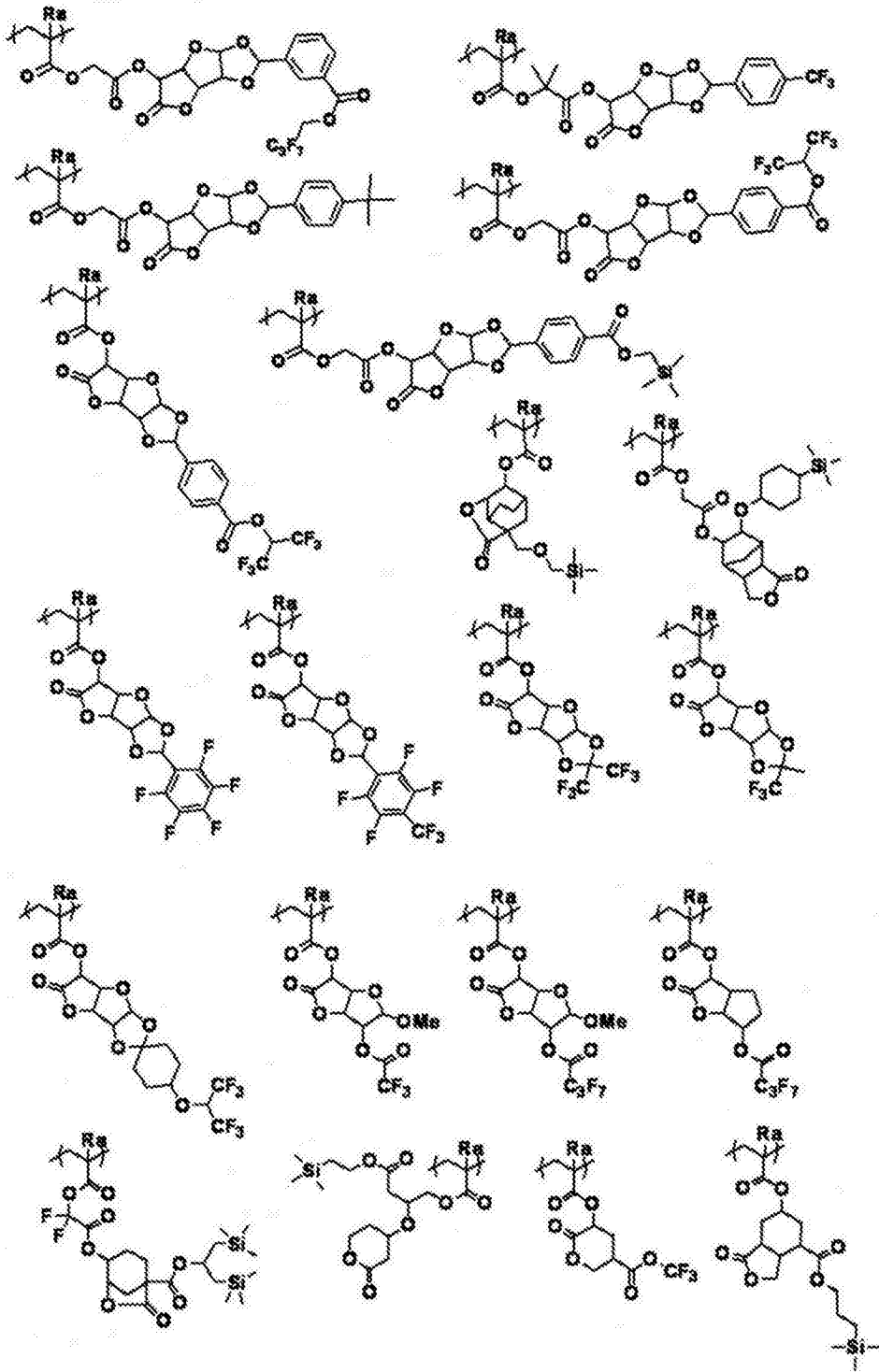
[0158]

【化15】



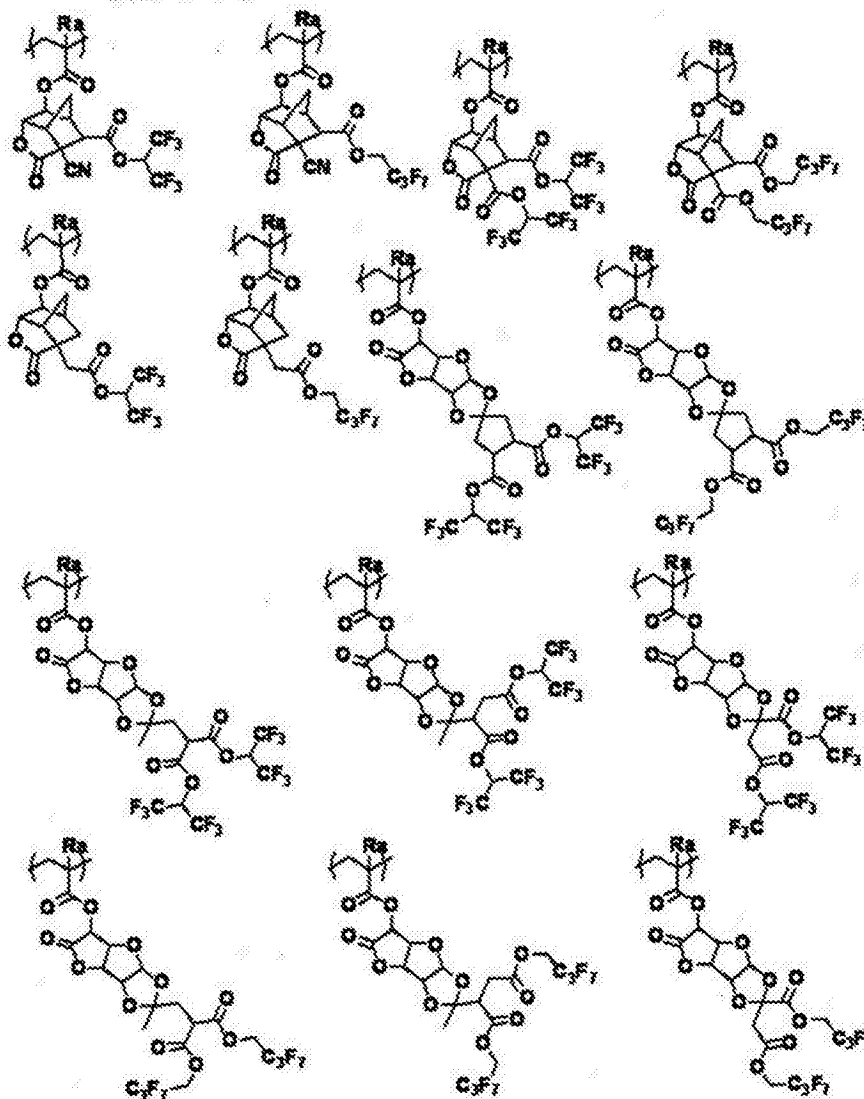
[0159]

【化16】



[0160]

【化18】



[0162] 另外,树脂(a)在与上述极性转换基团相同的侧链上含有选自氟原子及硅原子中的至少1种原子。

[0163] 作为具有氟原子的部分构造,优选是具有含有氟原子的烷基、含有氟原子的环烷基或含有氟原子的芳基的构造。

[0164] 含有氟原子的烷基(优选为碳原子数为1~10、更优选为碳原子数为1~4)是至少1个氢原子被氟原子取代而成的直链或支链烷基,还可具有其他的取代基。

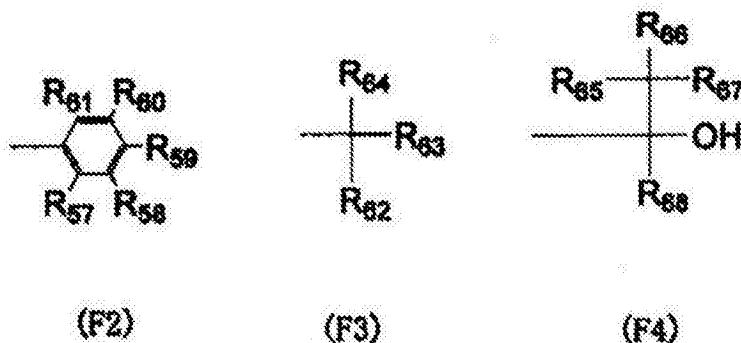
[0165] 含有氟原子的环烷基是至少1个氢原子被氟原子取代而成的单环或多环的环烷基,还可具有其他的取代基。

[0166] 作为含有氟原子的芳基,可举出苯基、萘基等芳基的至少1个氢原子被氟原子取代而成的基团,还可具有其他的取代基。

[0167] 作为含有氟原子的烷基、含有氟原子的环烷基或含有氟原子的芳基,优选可举出下述通式(F2)~(F4)的任一个所示的基团,但本发明并非限于此。

[0168]

【化 19】



[0169] 通式 (F2) ~ (F4) 中,

[0170] R₅₇ ~ R₆₈各自独立地表示氢原子、氟原子或烷基(直链或支链)。但 R₅₇ ~ R₆₁的至少 1 个、R₆₂ ~ R₆₄的至少 1 个及 R₆₅ ~ R₆₈的至少 1 个表示氟原子或至少 1 个氢原子被氟原子取代而成的烷基(优选为碳原子数为 1 ~ 4)。

[0171] R₅₇ ~ R₆₁及 R₆₅ ~ R₆₇优选全部为氟原子。R₆₂、R₆₃及 R₆₈优选为氟烷基(优选碳原子数为 1 ~ 4),更优选为碳原子数为 1 ~ 4 的全氟烷基。R₆₂与 R₆₃还可相互键合形成环。

[0172] 作为通式 (F2) 所示基团的具体例子,例如可举出 p-氟苯基、五氟苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基等。

[0173] 作为通式 (F3) 所示基团的具体例子,优选三氟甲基、五氟丙基、五氟乙基、五氟丁基、六氟异丙基、七氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、九氟丁基、八氟异丁基、九氟己基、九氟叔丁基、全氟异戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟环丁基、全氟环己基等。更优选六氟异丙基、七氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、八氟异丁基、九氟叔丁基、全氟异戊基,更优选六氟异丙基、七氟异丙基。

[0174] 作为通式 (F4) 所示基团的具体例子,例如可举出 -C(CF₃)₂OH、-C(C₂F₅)₂OH、-C(CF₃)(CH₃)OH、-CH(CF₃)OH 等,优选 -C(CF₃)₂OH。

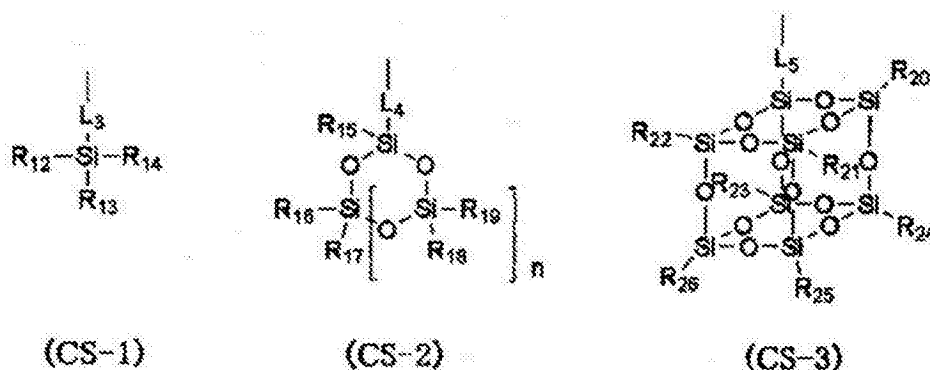
[0175] 含氟的部分构造也可直接键合,进而还可通过选自亚烷基、亚苯基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基或亚脲基中的单独或者 2 个以上基团的组合而键合。

[0176] 作为具有硅原子的部分构造(基),优选为具有烷基甲硅烷基构造(优选三烷基甲硅烷基)、或环状硅氧烷构造的树脂。

[0177] 作为烷基甲硅烷基构造、或环状硅氧烷构造,具体地可举出下述通式 (CS-1) ~ (CS-3) 所示的基团。

[0178]

【化 20】



[0179] 通式 (CS-1) ~ (CS-3) 中,

[0180] $R_{12} \sim R_{26}$ 各自独立地表示直链或支链烷基 (优选为碳原子数为 1 ~ 20) 或环烷基 (优选为碳原子数为 3 ~ 20)。

[0181] $L_3 \sim L_5$ 表示单键或 2 价连接基团。作为 2 价的连接基团,可举出选自亚烷基、亚苯基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基或亚脲基中的单独或 2 个以上基团的组合。

[0182] n 表示 1 ~ 5 的整数。

[0183] 树脂 (a) 中的式 (K0) 所示的重复单元的含有率相对于树脂 (a) 中的总重复单元优选为 10 ~ 100mol%, 更优选为 20 ~ 100mol%, 更优选为 30 ~ 100mol%, 最优选为 40 ~ 100mol%。

[0184] 进而,树脂 (a) 还可具有至少 1 个选自下述 (x)、(z) 组中的基团。

[0185] (x) 碱可溶性基团、

[0186] (z) 通过酸的作用发生分解的基团。

[0187] 作为 (x) 碱可溶性基团,可举出酚性羟基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺酰胺基、磺酰基酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基、三(烷基磺酰基)亚甲基等。

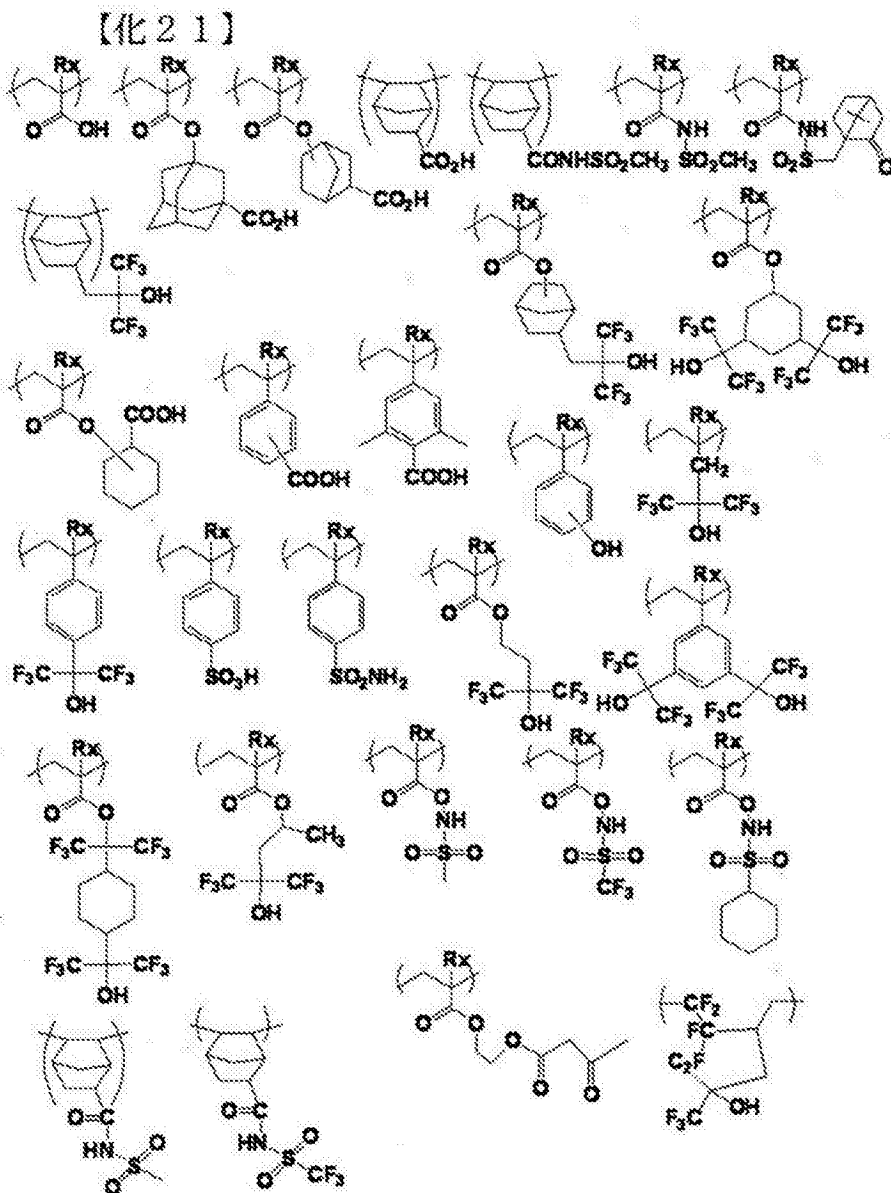
[0188] 作为优选的碱可溶性基团,可举出氟化醇基 (优选六氟异丙醇)、磺酰亚胺基、双(羰基)亚甲基。

[0189] 作为具有碱可溶性基团 (x) 的重复单元,可举出由丙烯酸、甲基丙烯酸构成的重复单元那样的碱可溶性基团直接键合于树脂主链上的重复单元、或者碱可溶性基团通过连接基团而键合在树脂主链上的重复单元等,进而还可以将在聚合时使用具有碱可溶性基团的聚合引发剂或链转移剂从而导入至聚合物链的末端,在任何情况下均优选。

[0190] 具有碱可溶性基团 (x) 的重复单元的含有率相对于树脂 (a) 中的总重复单元优选为 1 ~ 50mol%、更优选为 3 ~ 35mol%、更优选为 5 ~ 30mol%。

[0191] 以下显示出具有碱可溶性基团 (x) 的重复单元的具体例子,但本发明并非限定于此。具体例中, R_x 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

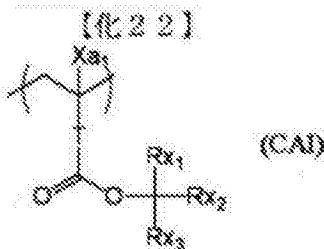
[0192]



[0193] 树脂 (a) 中的、具有通过酸的作用而分解的基团 (z) 的重复单元,可举出与具有酸分解性基团的重复单元相同的重复单元。作为酸分解性基团,优选枯基酯基、烯醇酯基、缩醛酯基、叔烷基酯基等。更优选为叔烷基酯基。

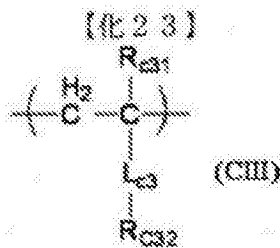
[0194] 作为具有酸分解性基团的重复单元,优选下述通式 (CAI) 所示的重复单元。

[0195]



[0196] 通式 (CAI) 中, X_{a1} 表示氢原子、甲基或 $-CH_2-R_9$ 表示的基团。 R_9 表示羟基或 1 价有机基,例如可举出碳原子数为 5 以下的烷基、酰基,优选为碳原子数为 3 以下的烷基,更优选为甲基。 X_{a1} 优选表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟基甲基。

- [0197] T 表示单键或 2 价的连接基团。
- [0198] $R_{x1} \sim R_{x3}$ 各自独立地表示烷基（直链或支链）或环烷基（单环或多环）。
- [0199] $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的至少 2 个还可键合形成环烷基（单环或多环）。
- [0200] 作为 T 的 2 价连接基团，可举出亚烷基、 $-COO-Rt-$ 基、 $-O-Rt-$ 基等。式中，Rt 表示亚烷基或环亚烷基。
- [0201] T 优选为单键或 $-COO-Rt-$ 基。Rt 优选为碳原子数为 1 ~ 5 的亚烷基、更优选为 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基。
- [0202] 作为 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数为 1 ~ 4 者。
- [0203] 作为 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的环烷基，优选环戊基、环己基等单环的环烷基，降冰片基、四环癸基、四环十二烷基、金刚烷基等多环的环烷基。
- [0204] 作为 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的至少 2 个键合所形成的环烷基，优选环戊基、环己基等单环的环烷基，降冰片基、四环癸基、四环十二烷基、金刚烷基等多环的环烷基。
- [0205] 优选 R_{x1} 为甲基或乙基、 R_{x2} 与 R_{x3} 键合形成上述环烷基的方式。
- [0206] 上述各基团还可具有取代基，作为取代基，例如可举出烷基（碳原子数为 1 ~ 4）、卤原子、羟基、烷氧基（碳原子数为 1 ~ 4）、羧基、烷氧基羰基（碳原子数为 2 ~ 6）等，优选碳原子数为 8 以下。
- [0207] 树脂 (a) 中的、具有通过酸的作用发生分解的基团 (z) 的重复单元的含有率相对于树脂 (a) 中的总重复单元优选为 1 ~ 80mol%、更优选为 10 ~ 80mol%、更优选为 20 ~ 60mol%。通过具有 (z) 通过酸的作用发生分解的基团，可以提高 LWR。
- [0208] 树脂 (a) 还可以进一步具有其他的重复单元。作为其他的重复单元的优选方式，举出以下重复单元。
- [0209] (cy1) 具有氟原子及 / 或硅原子、且相对于酸稳定、且相对于碱溶液为难溶或不溶的重复单元。
- [0210] (cy2) 没有氟原子、硅原子且相对于酸稳定、且相对于碱溶液为难溶或不溶的重复单元。
- [0211] (cy3) 具有氟原子及 / 或硅原子、且具有所述 (x)、(z) 以外的极性基团的重复单元。
- [0212] (cy4) 没有氟原子、硅原子且具有所述 (x)、(z) 以外的极性基团的重复单元。
- [0213] (cy1)、(cy2) 的重复单元中的难溶或不溶于碱溶液，表示 (cy1)、(cy2) 不含碱可溶性基团或通过酸或碱溶液的作用而产生碱可溶性基团的基团（例如酸分解性基团或极性转换基团）。
- [0214] 重复单元 (cy1)、(cy2) 优选具有没有极性基团的脂环烃构造。
- [0215] 以下显示重复单元 (cy1) ~ (cy4) 的优选方式。
- [0216] 作为重复单元 (cy1)、(cy2)，优选是下述通式 (CIII) 所示的重复单元。
- [0217]



[0218] 通式 (CIII) 中,

[0219] R_{c31} 表示氢原子、可被氟取代的烷基、氰基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{ac2}$ 基。式中, R_{ac2} 表示氢原子、烷基或酰基。 R_{c31} 优选为氢原子、甲基、羟基甲基、三氟甲基, 特别优选为氢原子、甲基。

[0220] R_{c32} 表示具有烷基、环烷基、链烯基、环烯基的基团。这些基团还可以被氟原子、硅原子取代。

[0221] L_{c3} 表示单键或 2 价的连接基团。

[0222] 通式 (CIII) 中的 R_{c32} 的烷基优选是碳原子数为 3 ~ 20 的直链或支链状烷基。

[0223] 环烷基优选是碳原子数为 3 ~ 20 的环烷基。

[0224] 链烯基优选是碳原子数为 3 ~ 20 的链烯基。

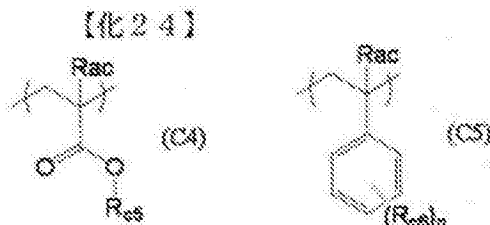
[0225] 环烯基优选是碳原子数为 3 ~ 20 的环烯基。

[0226] R_{c32} 优选是无取代的烷基或被氟原子取代的烷基。

[0227] L_{c3} 的 2 价连接基团优选是酯基、亚烷基 (优选为碳原子数为 1 ~ 5)、氧基、亚苯基、酯键 ($-\text{COO}-$ 所示的基团)。

[0228] 作为重复单元 (cy1)、(cy2), 优选下述通式 (C4) 或 (C5) 所示的重复单元。

[0229]



[0230] 通式 (C4) 中, R_{c5} 表示具有至少 1 个的环状构造、没有羟基及氰基中任一者的烃基。

[0231] R_{ac} 表示氢原子、可被氟取代的烷基、氰基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{ac2}$ 。式中, R_{ac2} 表示氢原子、烷基或酰基。 R_{ac} 优选为氢原子、甲基、羟基甲基、三氟甲基, 特别优选为氢原子、甲基。

[0232] R_{c5} 具有的环状构造中包含单环式烃基及多环式烃基。作为单环式烃基, 例如可举出碳原子数为 3 ~ 12 的环烷基、碳原子数为 3 ~ 12 的环烯基。作为优选的单环式烃基, 为碳原子数为 3 ~ 7 的单环式烃基。

[0233] 多环式烃基中包含环集合烃基、桥环式烃基。作为桥环式烃基, 可举出 2 环式烃基、3 环式烃基、4 环式烃基等。另外, 桥环式烃基中还包含稠合环式烃基 (例如多个 5 ~ 8 元环烷烃环稠合而成的稠合环)。作为优选的桥环式烃基, 可举出降冰片基、金刚烷基。

[0234] 这些脂环式烃基还可具有取代基, 作为优选的取代基可举出卤原子、烷基、被保护基保护的羟基、被保护基保护的氨基等。作为优选的卤原子, 可举出溴、氯、氟原子, 作为优选的烷基, 可举出甲基、乙基、丁基、叔丁基。上述烷基还可进一步具有取代基, 作为可以进一步具有的取代基, 可举出卤原子、烷基、被保护基保护的羟基、被保护基保护的氨基。

[0235] 作为保护基, 例如可举出烷基、环烷基、芳烷基、取代甲基、取代乙基、烷氧基羰基、

芳烷基氧基羰基。作为优选的烷基,可举出碳原子数为1~4的烷基,作为优选的取代甲基,可举出甲氧基甲基、甲氧基硫代甲基、苄基氧基甲基、叔丁氧基甲基、2-甲氧基乙氧基甲基,作为优选的取代乙基,可举出1-乙氧基乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基,作为优选的酰基,可举出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、新戊酰基等碳原子数为1~6的脂肪族酰基,作为烷氧基羰基可举出碳原子数为1~4的烷氧基羰基等。

[0236] 通式(C5)中, R_{c6} 表示烷基、环烷基、链烯基、环烯基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基。这些基团还可被氟原子、硅原子取代。

[0237] R_{c6} 的烷基优选是碳原子数为1~20的直链或支链状烷基。环烷基优选是碳原子数为3~20的环烷基。

[0238] 链烯基优选是碳原子数为3~20的链烯基。

[0239] 环烯基优选是碳原子数为3~20的环烯基。

[0240] 烷氧基羰基优选是碳原子数为2~20的烷氧基羰基。

[0241] 烷基羰基氧基优选是碳原子数为2~20的烷基羰基氧基。

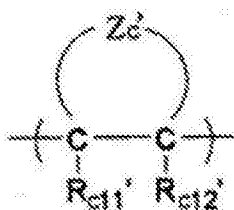
[0242] n 表示0~5的整数。 n 为2以上时,多个 R_{c6} 可相同也可不同。

[0243] R_{c6} 优选是无取代的烷基或被氟原子取代的烷基,特别优选三氟甲基、叔丁基。

[0244] 作为(cy1), (cy2), 还优选是下述通式(CII-AB)所示的重复单元。

[0245]

【化25】



[0246] (CII-AB)

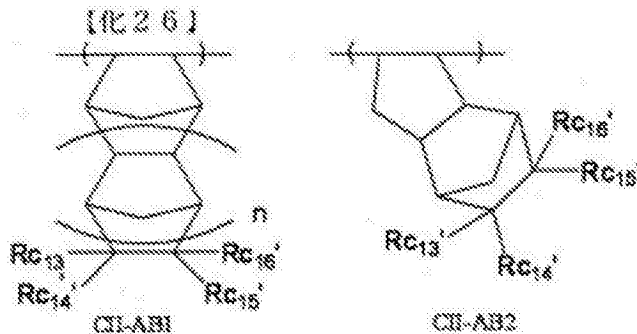
[0247] 式(CII-AB)中,

[0248] $R_{c11'}$ 及 $R_{c12'}$ 各自独立地表示氢原子、氰基、卤原子或烷基。

[0249] Z_c 表示含有键合的2个碳原子(C-C)、用于形成脂环式构造的原子团。

[0250] 另外,上述通式(CII-AB)更优选是下述通式(CII-AB1)或通式(CII-AB2)。

[0251]



[0252] 式(CII-AB1)及(CII-AB2)中,

[0253] $R_{c13'}$ ~ $R_{c16'}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基或环烷基。

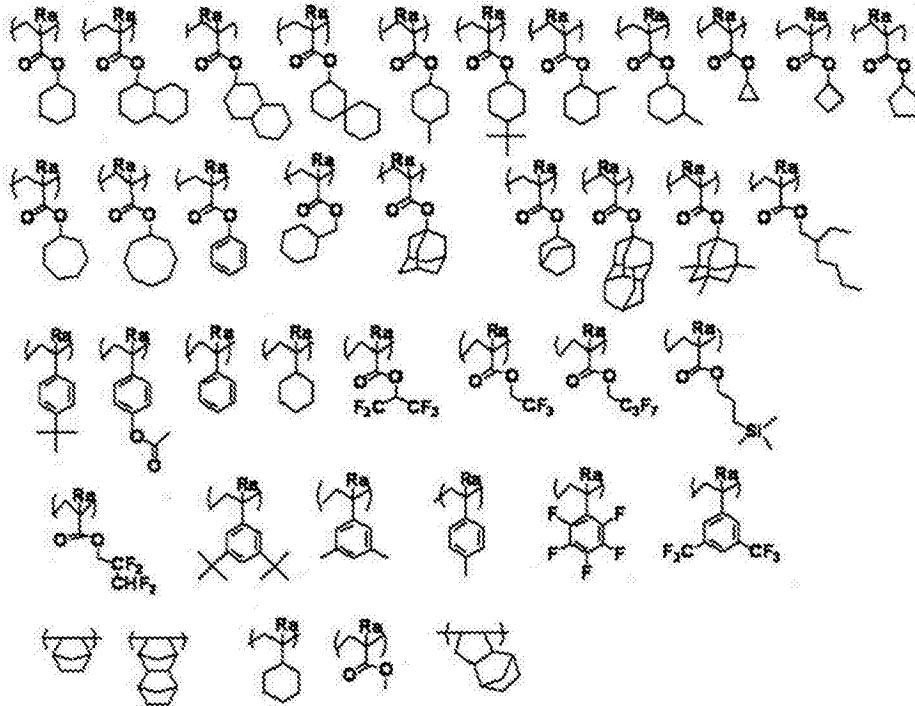
[0254] 另外, $R_{c13'}$ ~ $R_{c16'}$ 中的至少2个还可键合形成环。

[0255] n 表示 0 或 1。

[0256] 以下举出 (cy1)、(cy2) 的具体例子,但本发明并非限定于这些。式中, Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH、CF₃或 CN。

[0257]

【化 27】

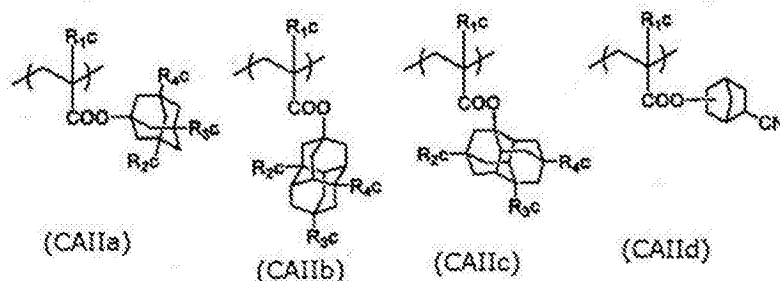


[0258] 作为 (cy3)、(cy4), 优选是具有羟基或氰基作为极性基团的重复单元。由此, 显影液亲和性提高。具有羟基或氰基的重复单元优选是具有被羟基或氰基取代的脂环烃构造的重复单元。作为被羟基或氰基取代的脂环烃构造中的脂环烃构造, 优选金刚烷基、双金刚烷基 (diamantyl)、降冰片基。作为优选的被羟基或氰基取代的脂环烃构造, 可举出单羟基金刚烷基、二羟基金刚烷基、单羟基双金刚烷基、二羟基双金刚烷基、被氰基取代的降冰片基等。

[0259] 作为具有上述原子团的重复单元, 可举出下述通式 (CAIIa) ~ (CAIIId) 所示的重复单元。

[0260]

【化 28】



[0261] 通式 (CAIIa) ~ (CAIIId) 中,

[0262] R_{1c}表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟基甲基。

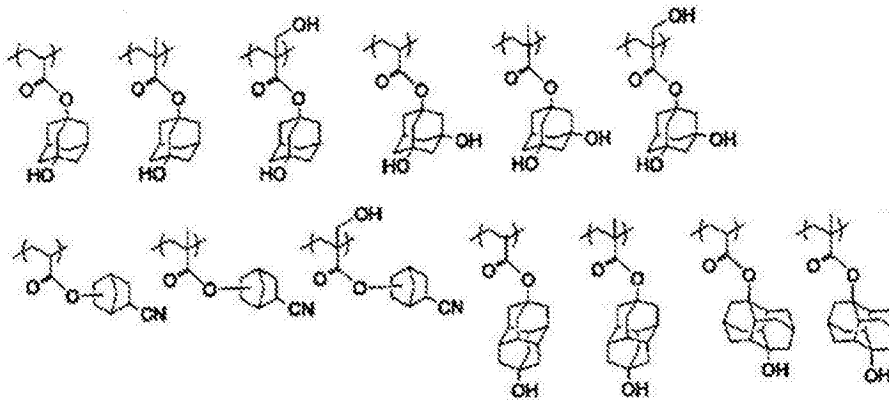
[0263] R_{2c} ~ R_{4c}各自独立地表示氢原子、羟基或氰基。但 R_{2c} ~ R_{4c}内的至少 1 个表示羟

基或氰基。优选 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 内的 1 个或 2 个为羟基、其余为氢原子。通式 (CAIIa) 中,更优选 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 内的 2 个为羟基、其余为氢原子。

[0264] 以下举出 (cy3)、(cy4) 所示的重复单元的具体例子,但本发明并非限定于这些。

[0265]

【化 2 9】



[0266] (cy1) ~ (cy4) 所示的重复单元的含有率相对于树脂 (a) 中的总重复单元优选为 5 ~ 40mol%、更优选为 5 ~ 30mol%、更优选为 10 ~ 25mol%。

[0267] 树脂 (a) 还可具有多个 (cy1) ~ (cy4) 所示的重复单元。

[0268] 树脂 (a) 具有氟原子时,氟原子的含有率相对于树脂 (a) 的分子量优选为 5 ~ 80 质量%、更优选为 10 ~ 80 质量%。另外,含有氟原子的重复单元相对于树脂 (a) 中的总重复单元优选为 10 ~ 100 质量%、更优选为 30 ~ 100 质量%。

[0269] 树脂 (a) 具有硅原子时,硅原子的含有率相对于树脂 (a) 的分子量优选为 2 ~ 50 质量%、更优选为 2 ~ 30 质量%。另外,含有硅原子的重复单元相对于树脂 (a) 的总重复单元优选为 10 ~ 90 质量%、更优选为 20 ~ 80 质量%。

[0270] 树脂 (a) 的标准聚苯乙烯换算的重均分子量优选为 1,000 ~ 100,000、更优选为 1,000 ~ 50,000、更优选为 2,000 ~ 15,000。

[0271] 硬涂层形成层组合物的总固体成分中的树脂 (a) 的含有率可以适当调整,但以硬涂层形成层组合物的总固体成分为基准,优选为 0.0001 ~ 1 质量%、更优选为 0.0005 ~ 0.1 质量%、更优选为 0.001 ~ 0.05 质量%。

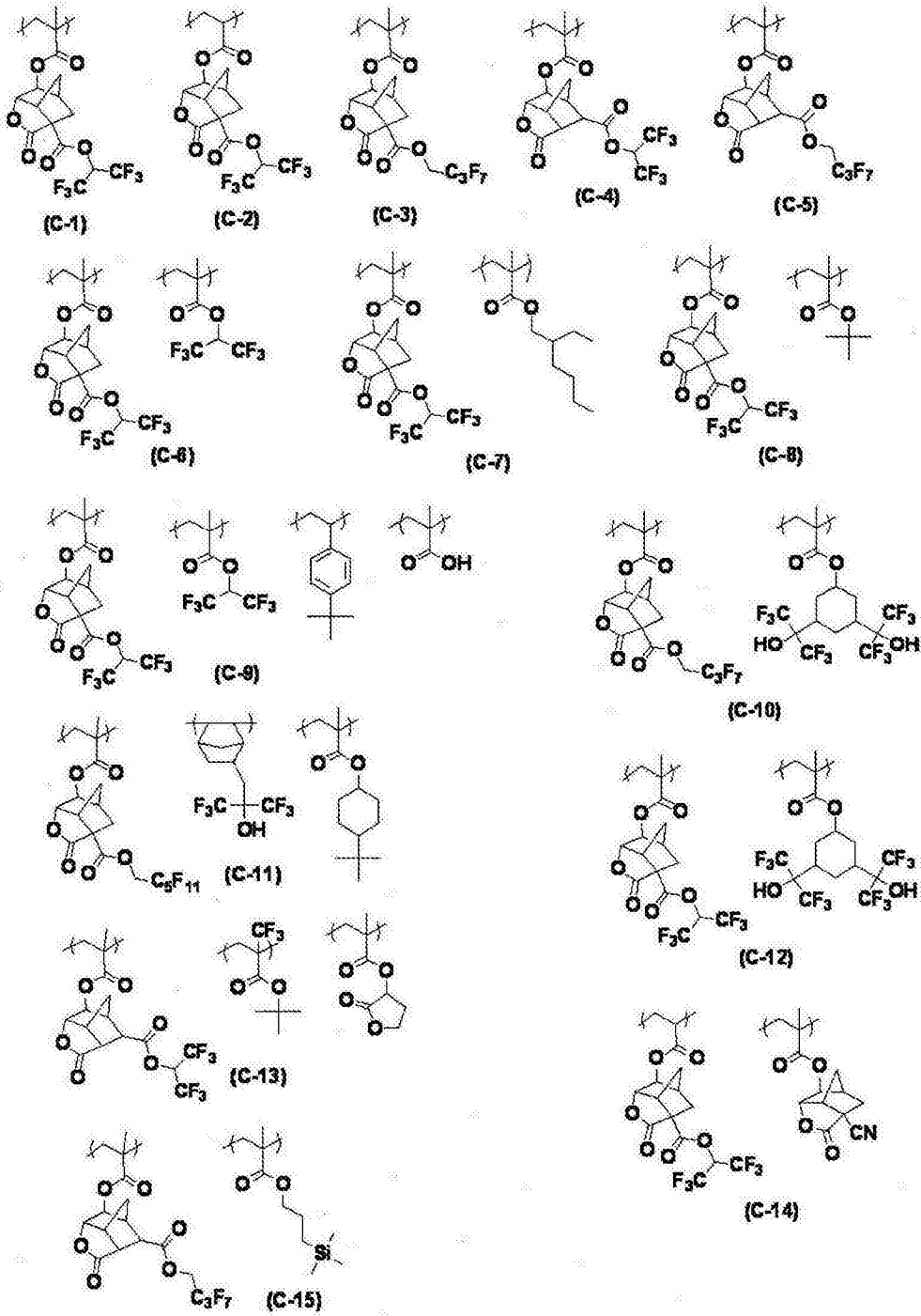
[0272] 树脂 (a) 可根据常规方法进行合成、精制,金属等杂质少是当然的,但残留单体或低聚物成分优选为 0 ~ 10 质量%、更优选为 0 ~ 5 质量%、更优选为 0 ~ 1 质量%。由此,可获得没有液中异物或敏感度等经时变化的抗蚀剂。另外,从析像度、抗蚀剂形状、抗蚀剂图案的侧壁、粗糙度等方面出发,分子量分布 (M_w/M_n 、也称作分散度) 优选为 1 ~ 3 的范围,更优选为 1 ~ 2,进一步优选为 1 ~ 1.8,最优选为 1 ~ 1.5 的范围。

[0273] 树脂 (a) 还可以利用各种市售品,可根据常规方法 (例如自由基聚合) 进行合成。

[0274] 显示树脂 (a) 的具体例。另外,在后述表中显示了各树脂中的重复单元的摩尔比 (从左开始按顺序对应各重复单元)、重均分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n)。

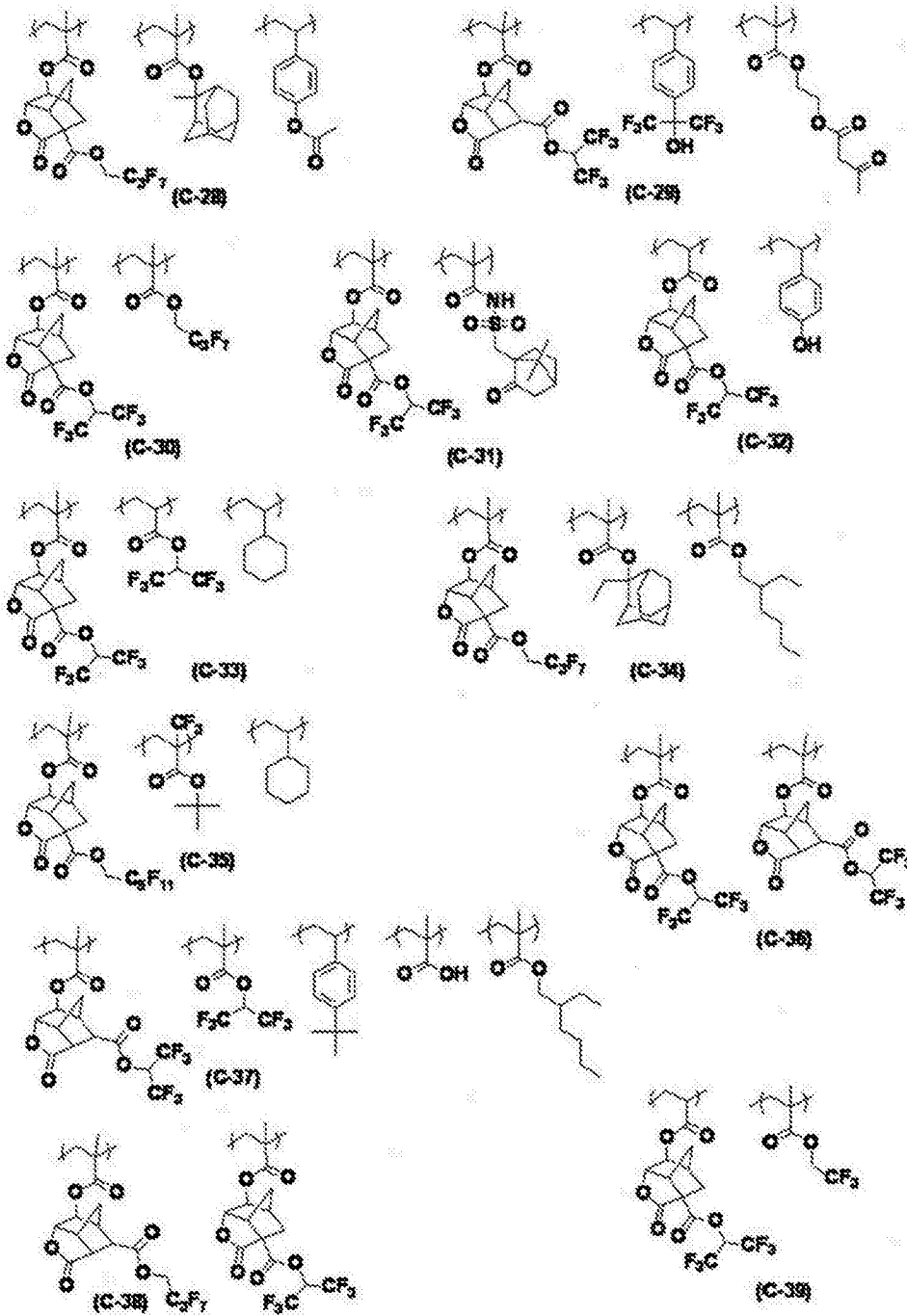
[0275]

【化30】



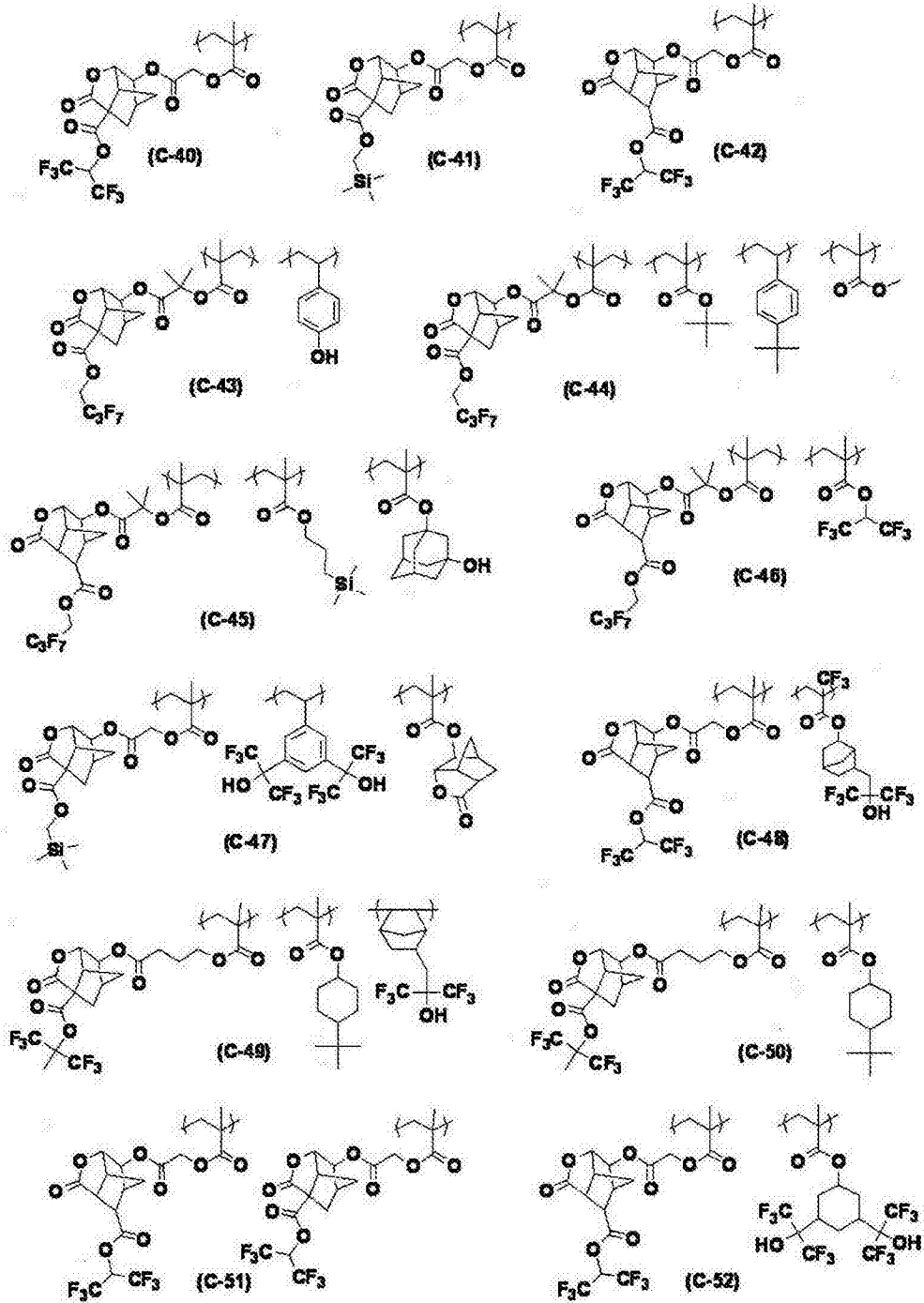
[0276]

【化32】



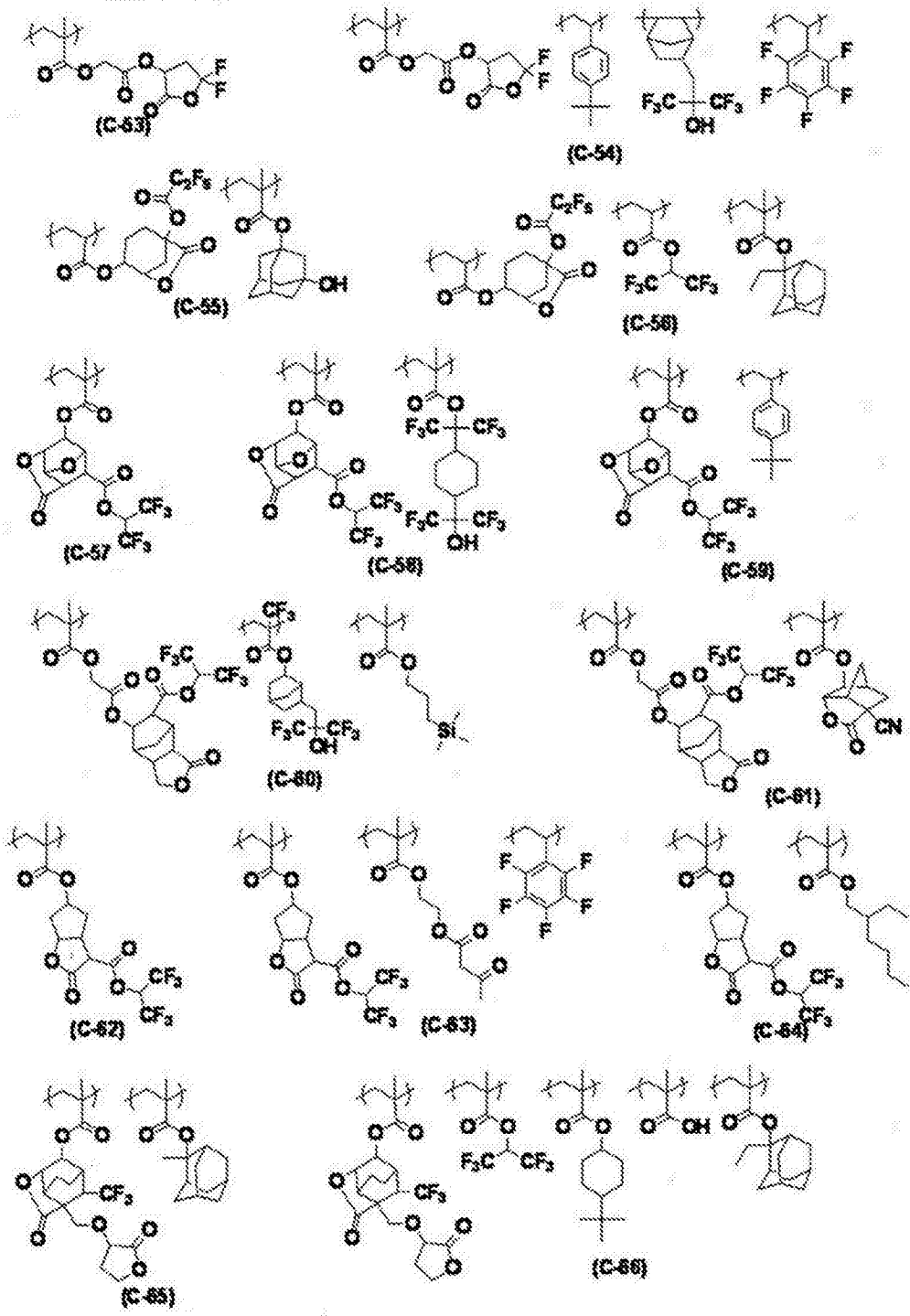
[0278]

【化 3 3】



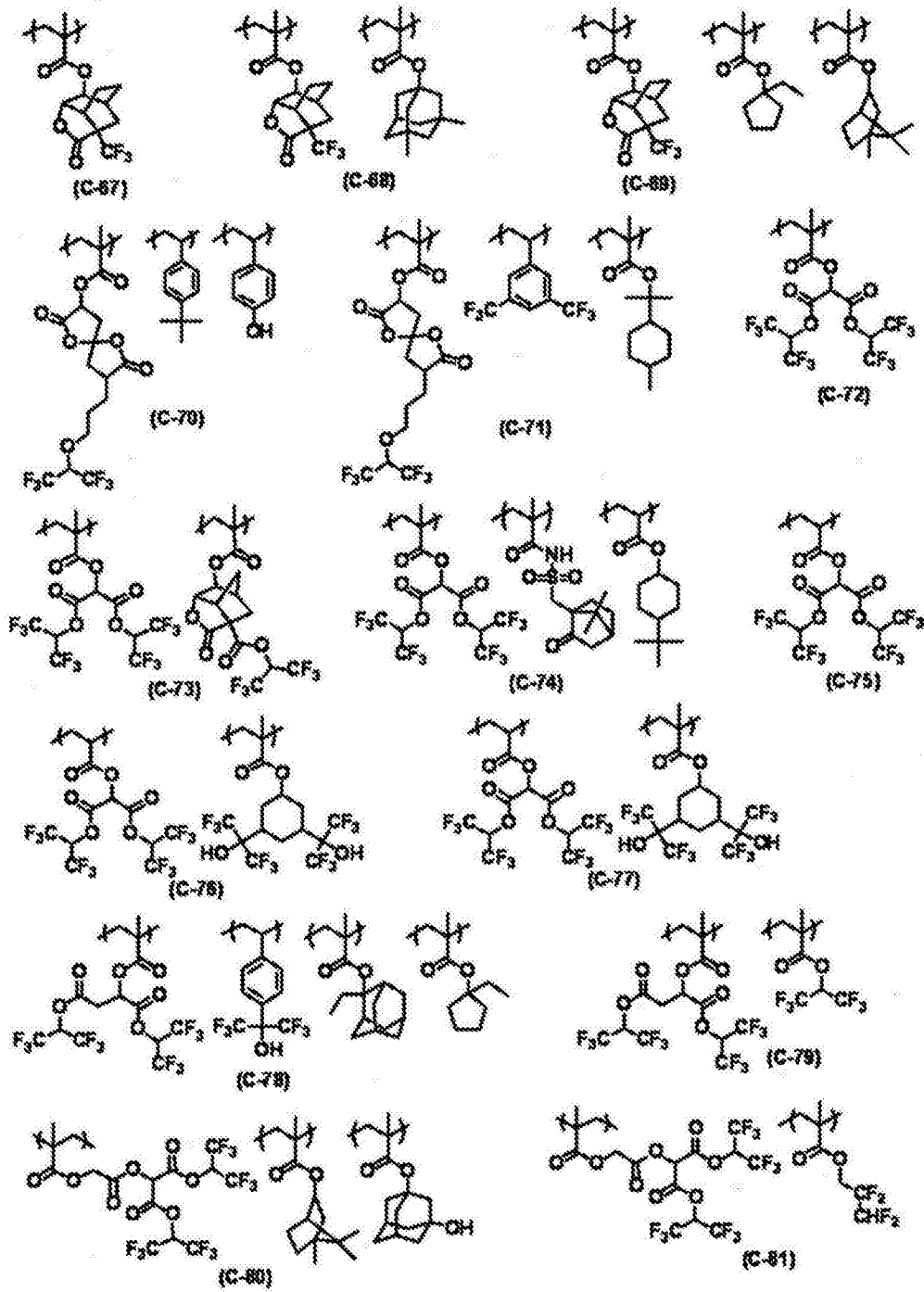
[0279]

【化 34】



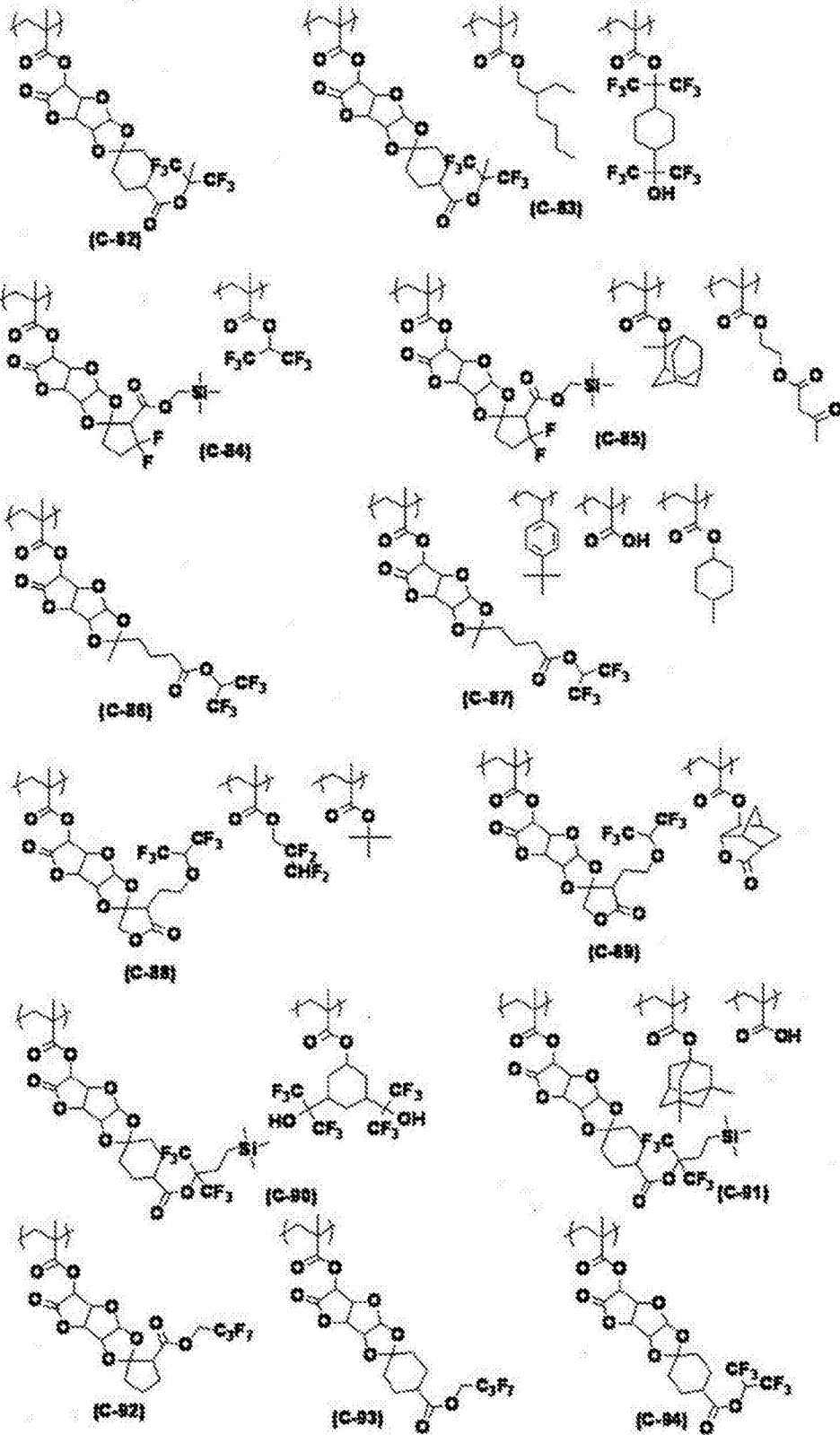
[0280]

【化 35】



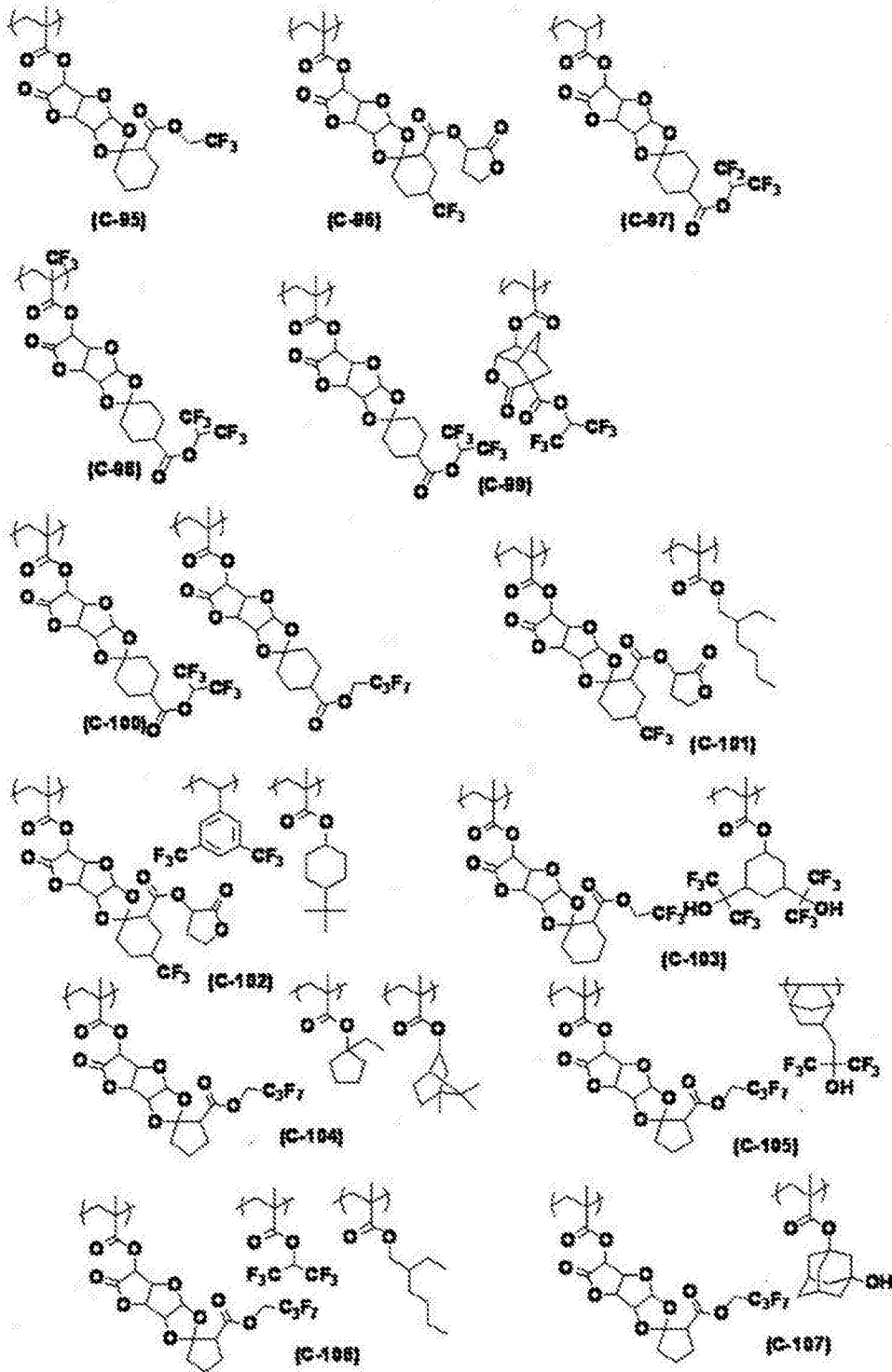
[0281]

【化36】



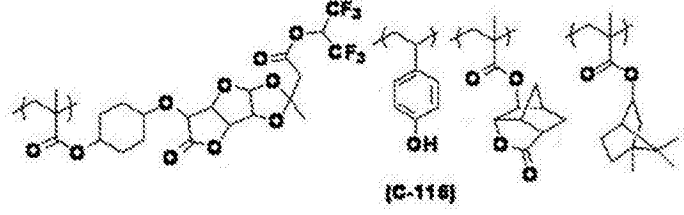
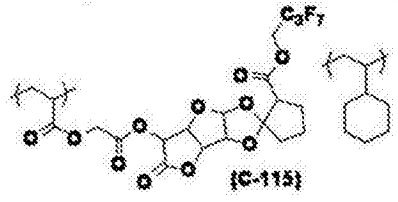
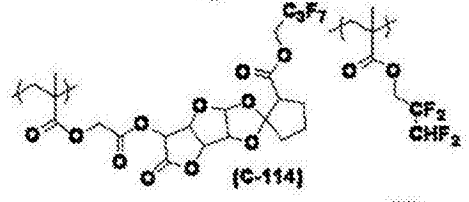
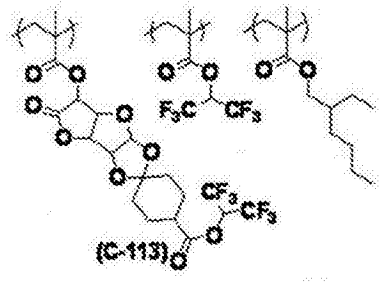
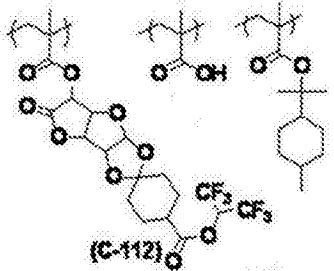
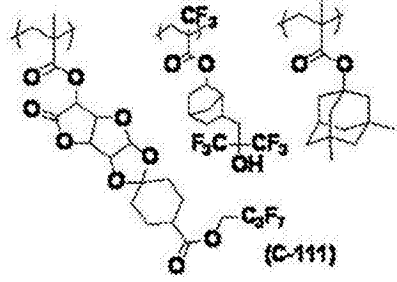
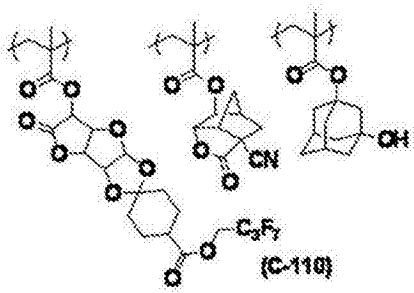
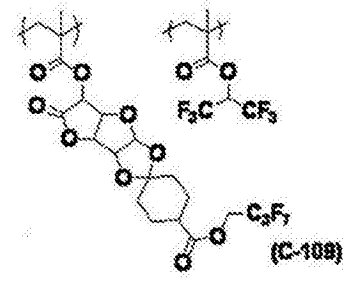
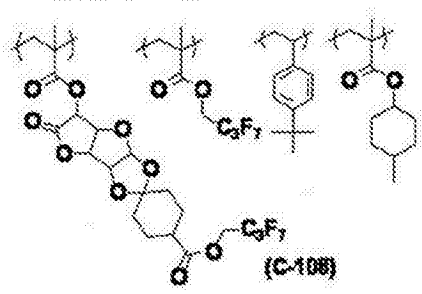
[0282]

【化 37】



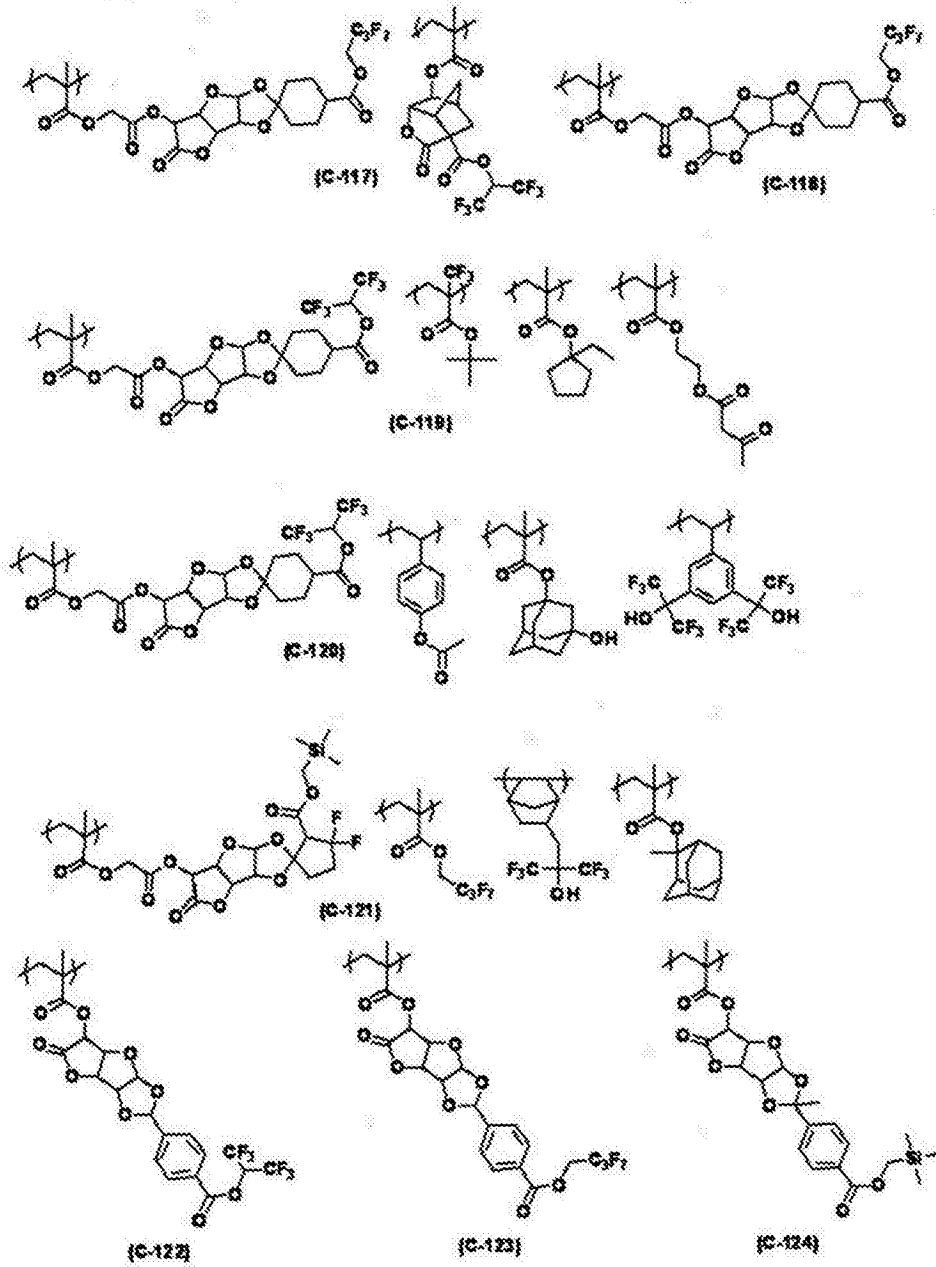
[0283]

【化38】



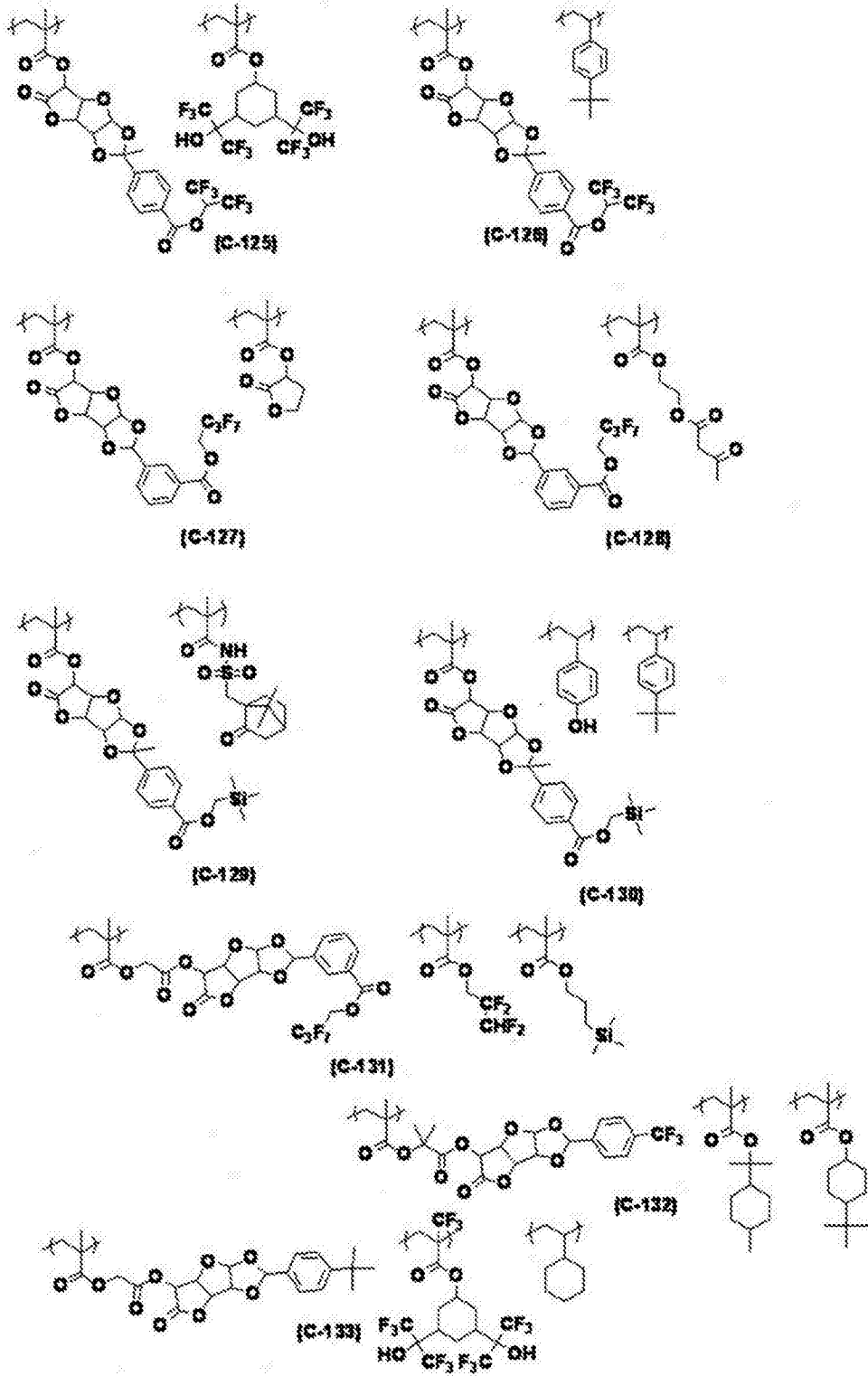
[0284]

【化39】



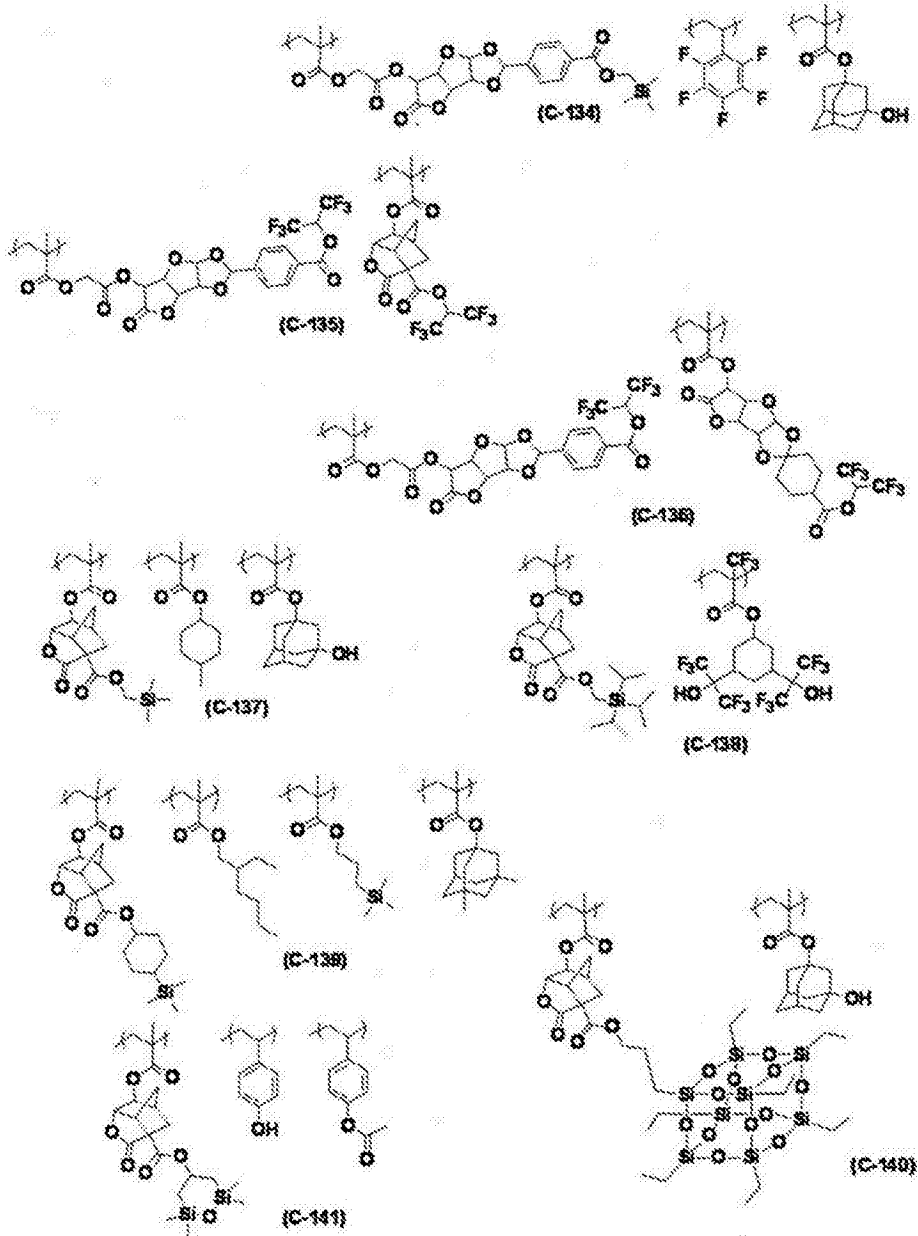
[0285]

【化40】



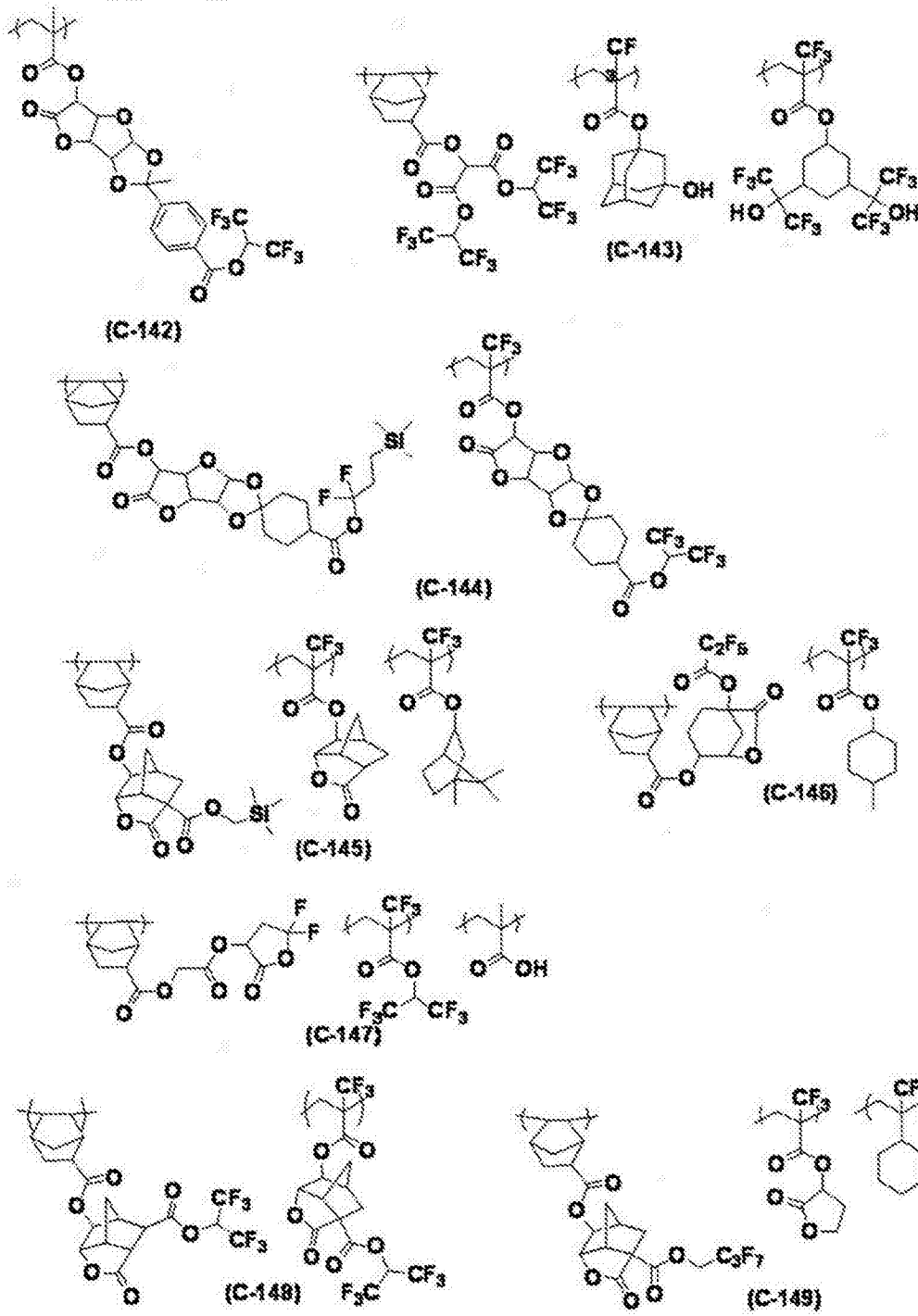
[0286]

【化41】



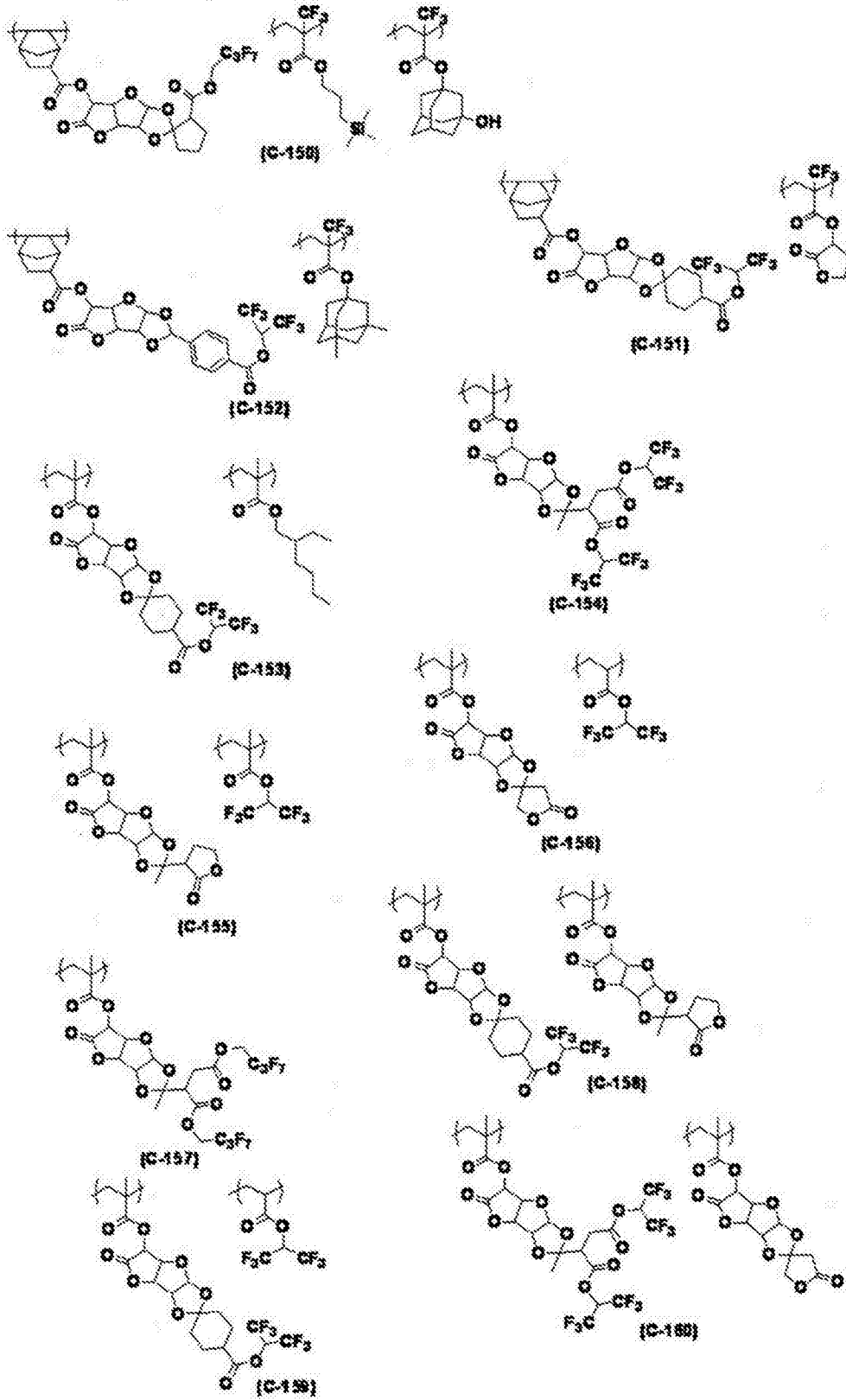
[0287]

【化42】



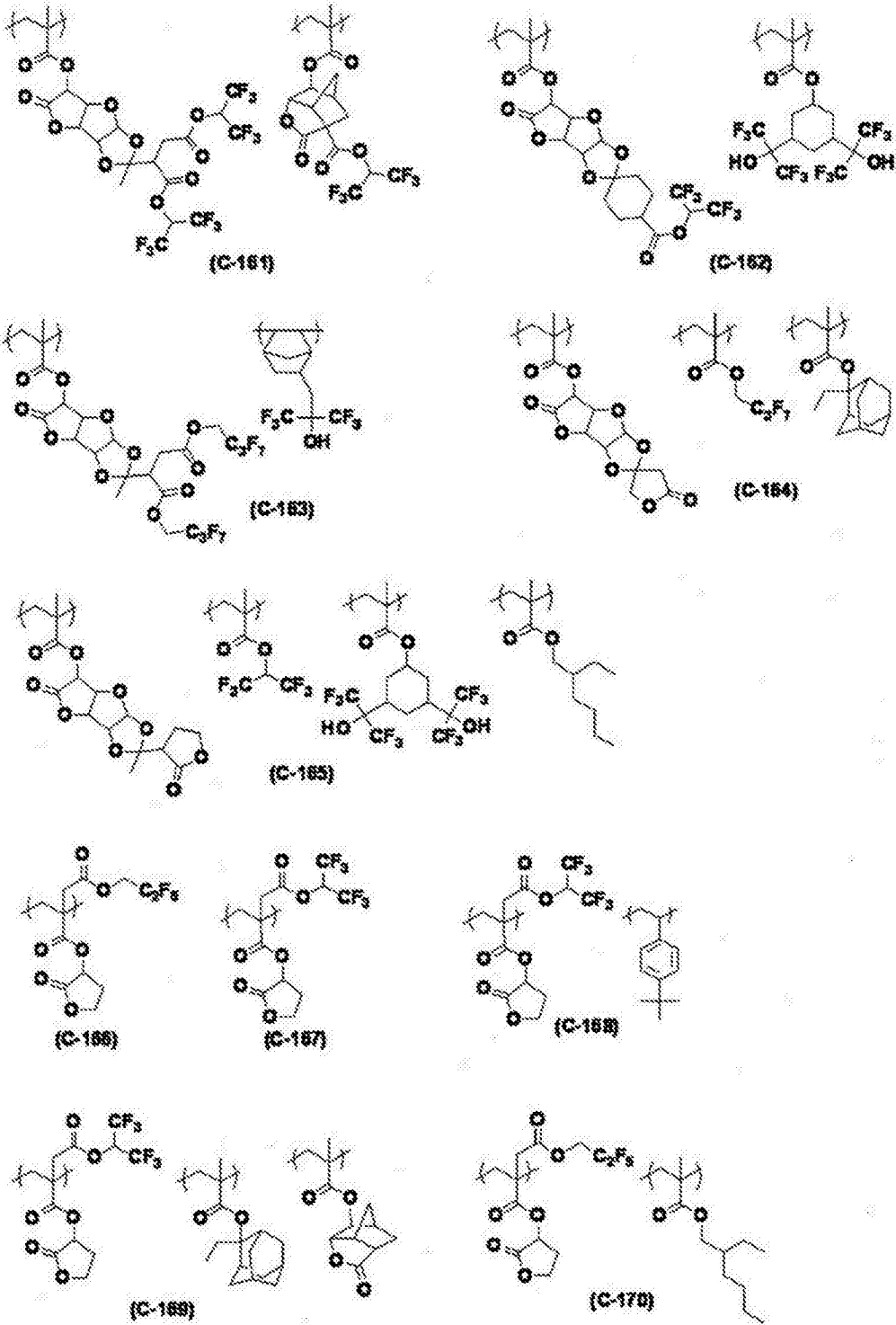
[0288]

【化 43】



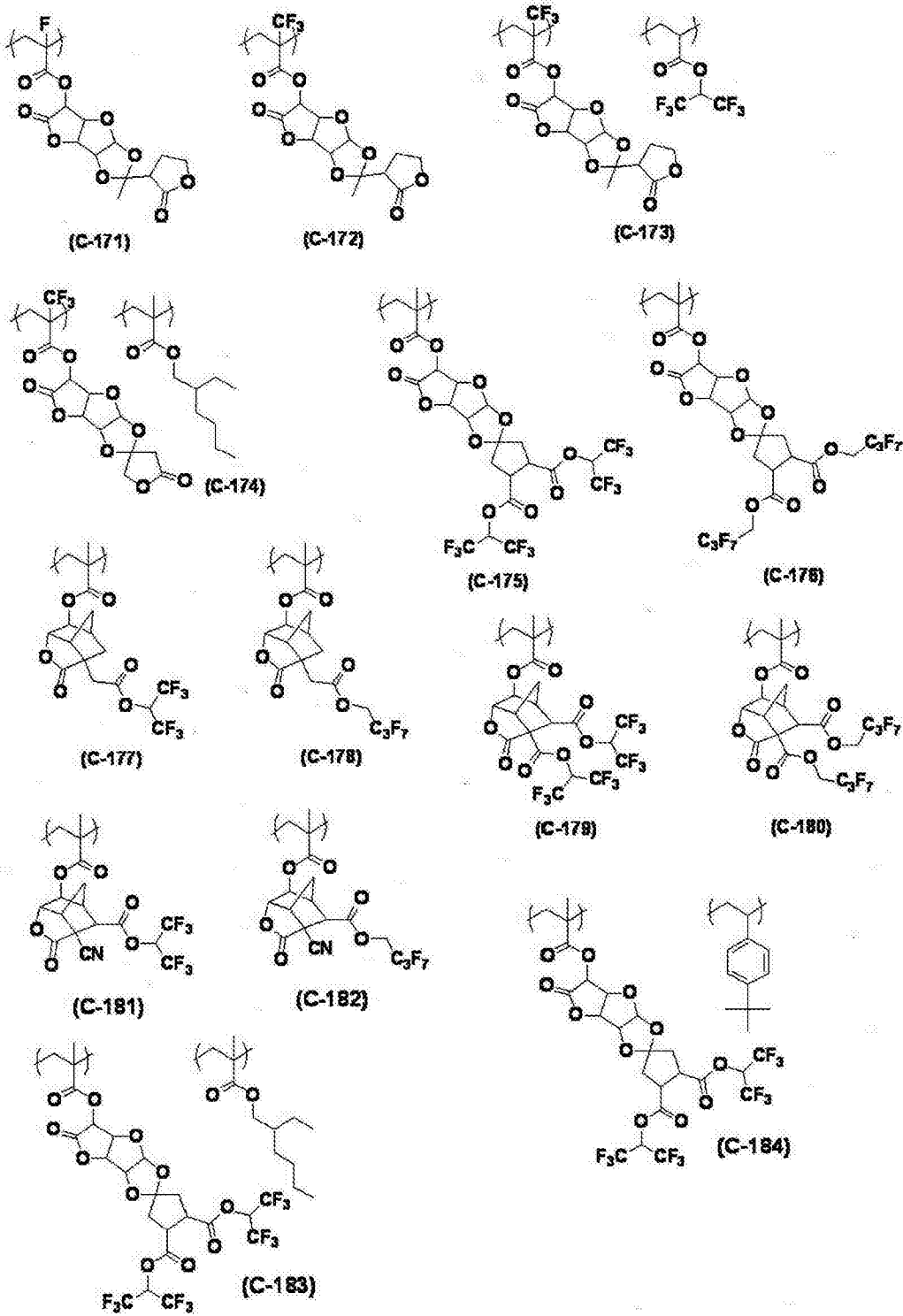
[0289]

【化 4 4】



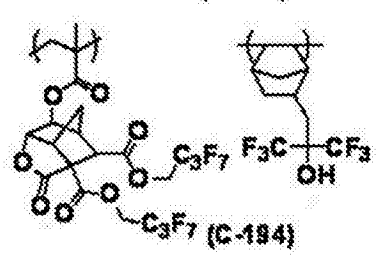
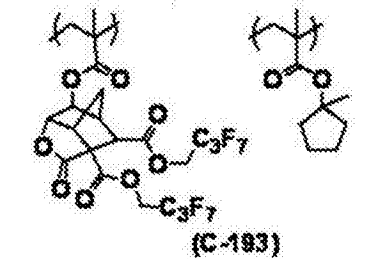
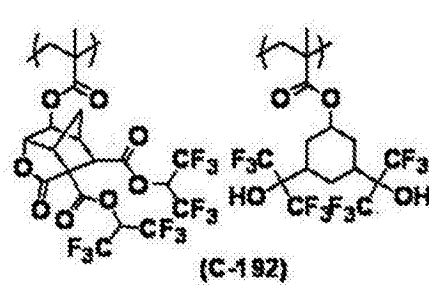
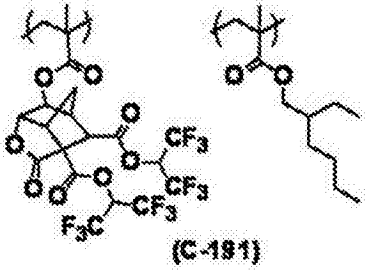
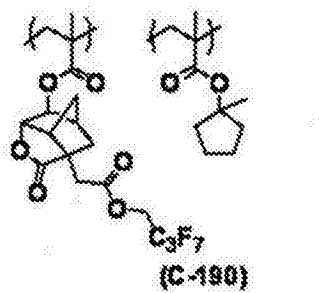
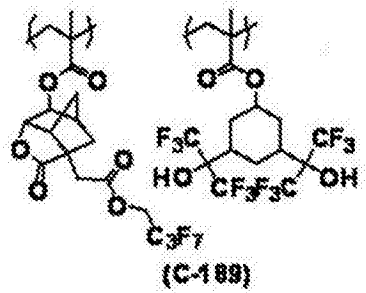
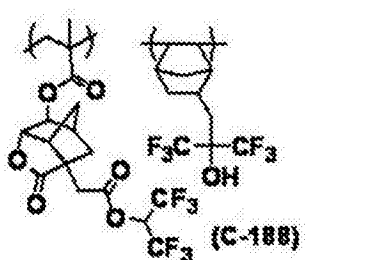
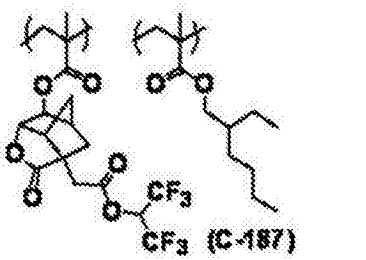
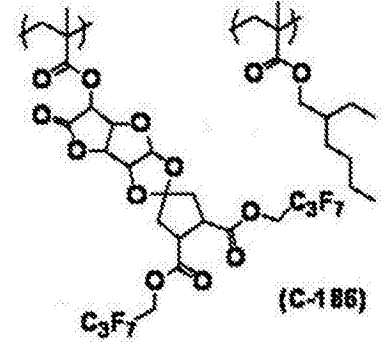
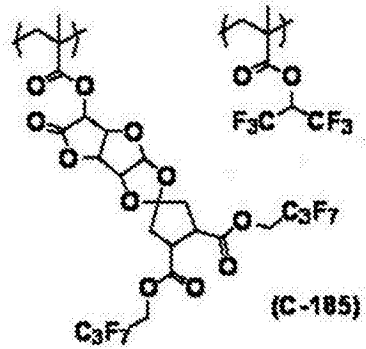
[0290]

【化 4 5】



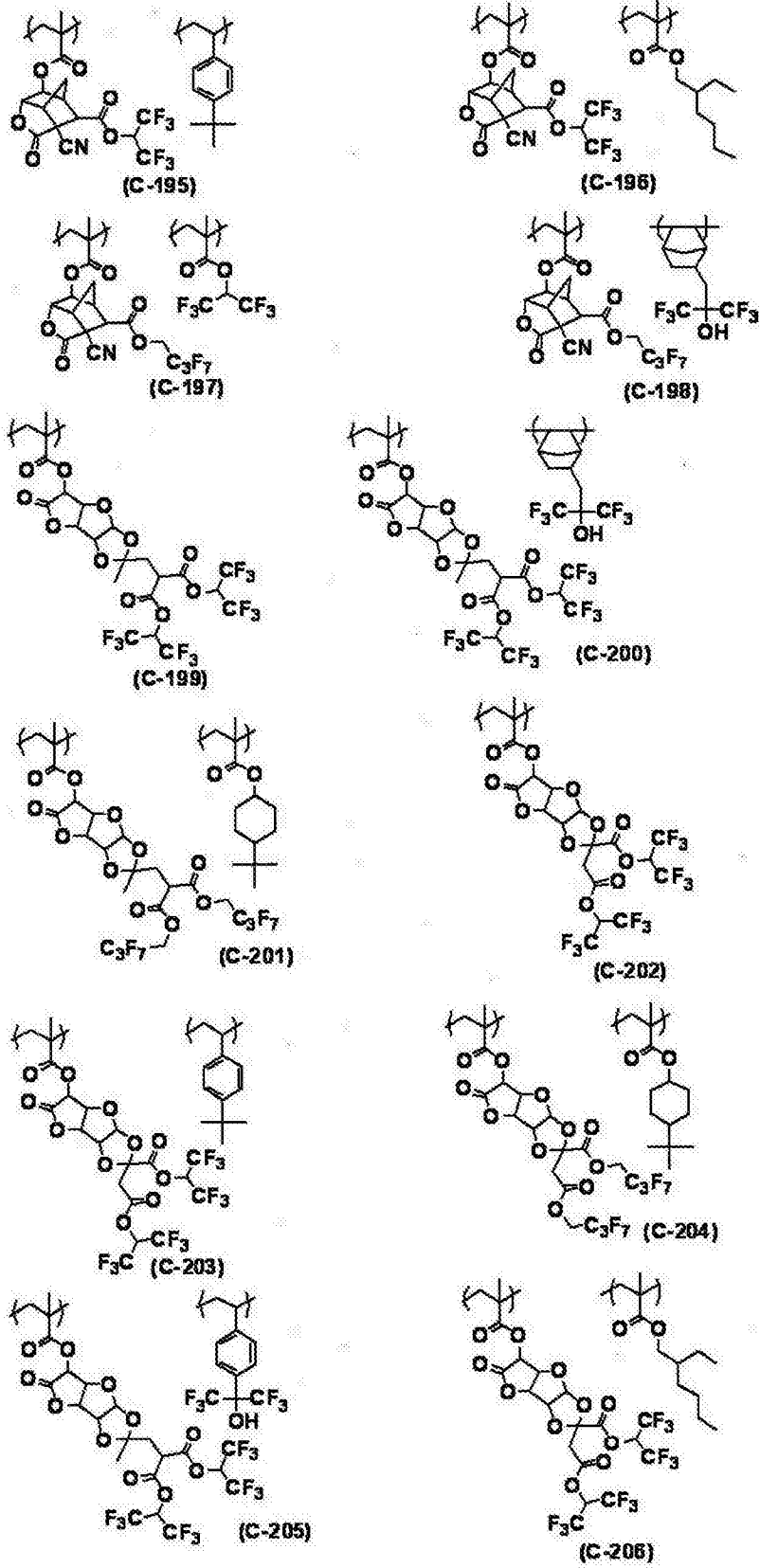
[0291]

【化 46】



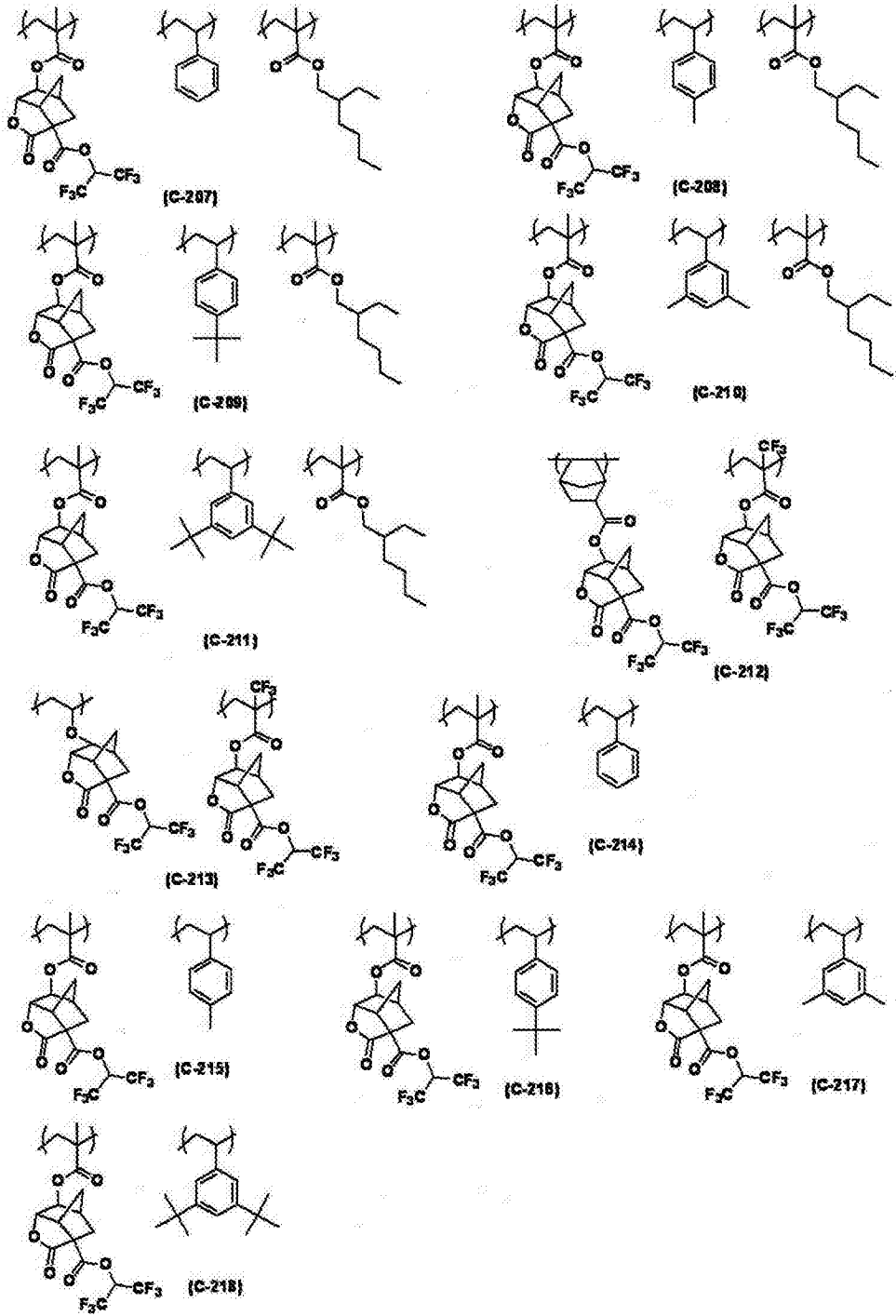
[0292]

【化 47】



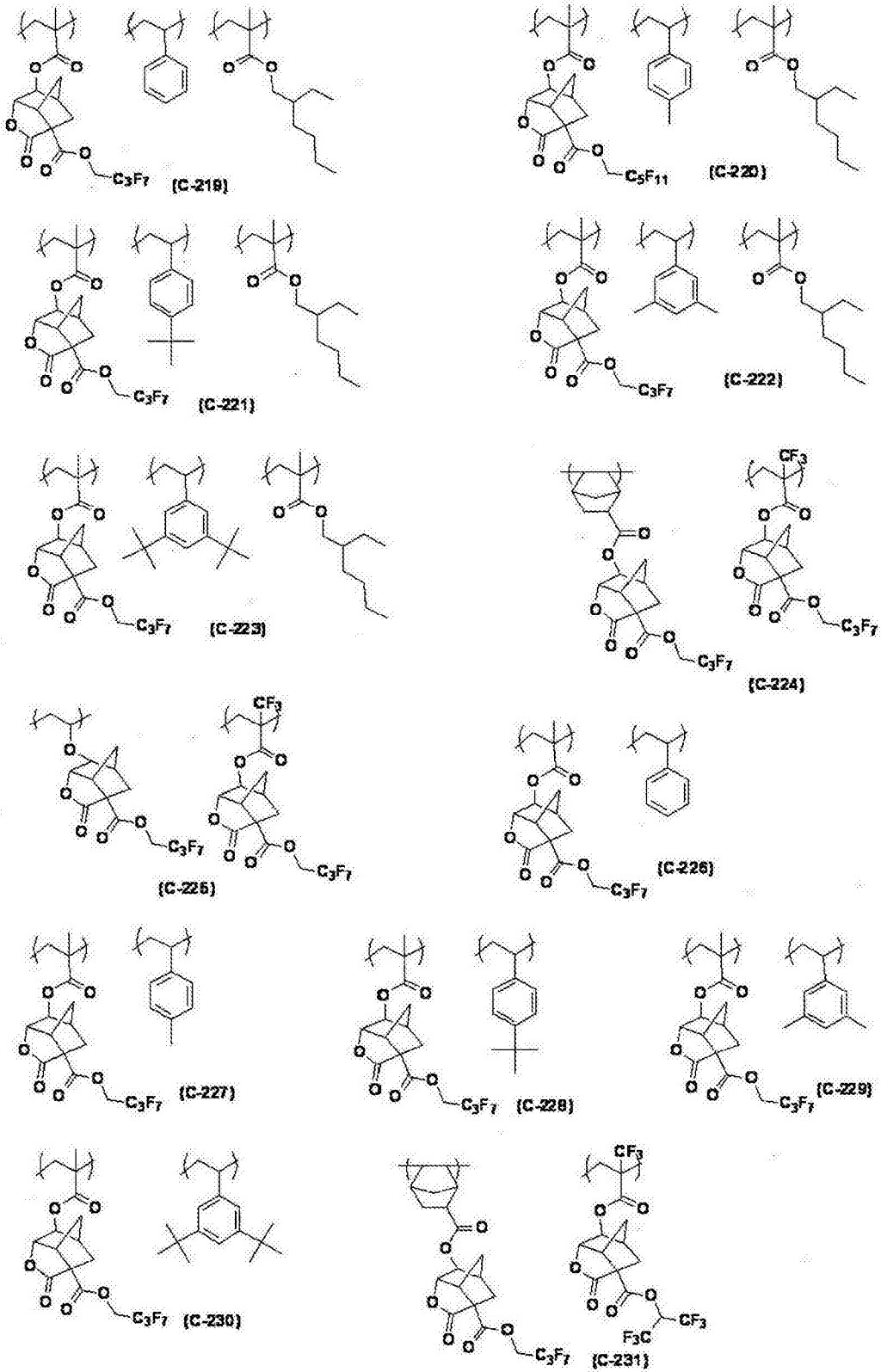
[0293]

【化 48】



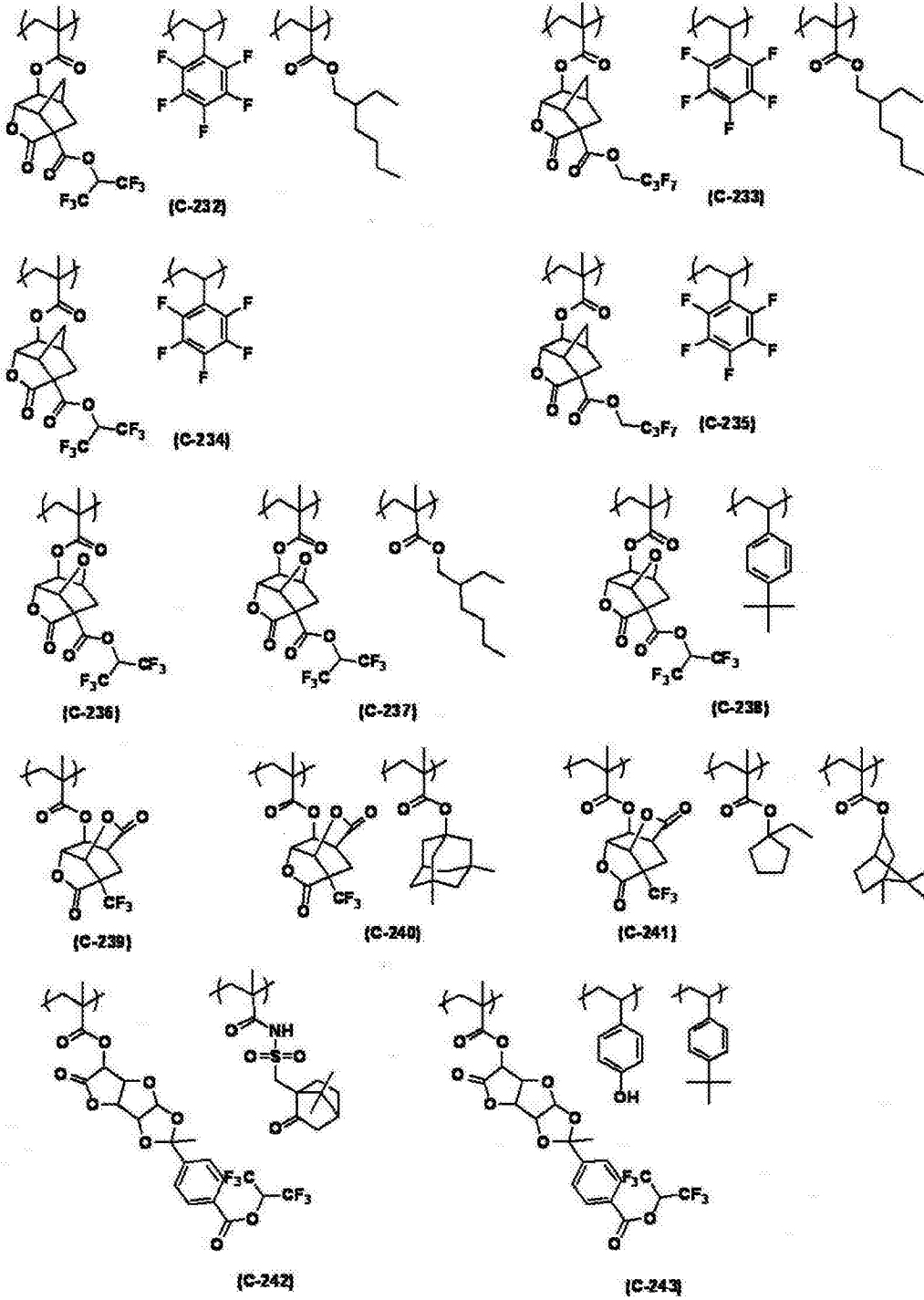
[0294]

【化49】



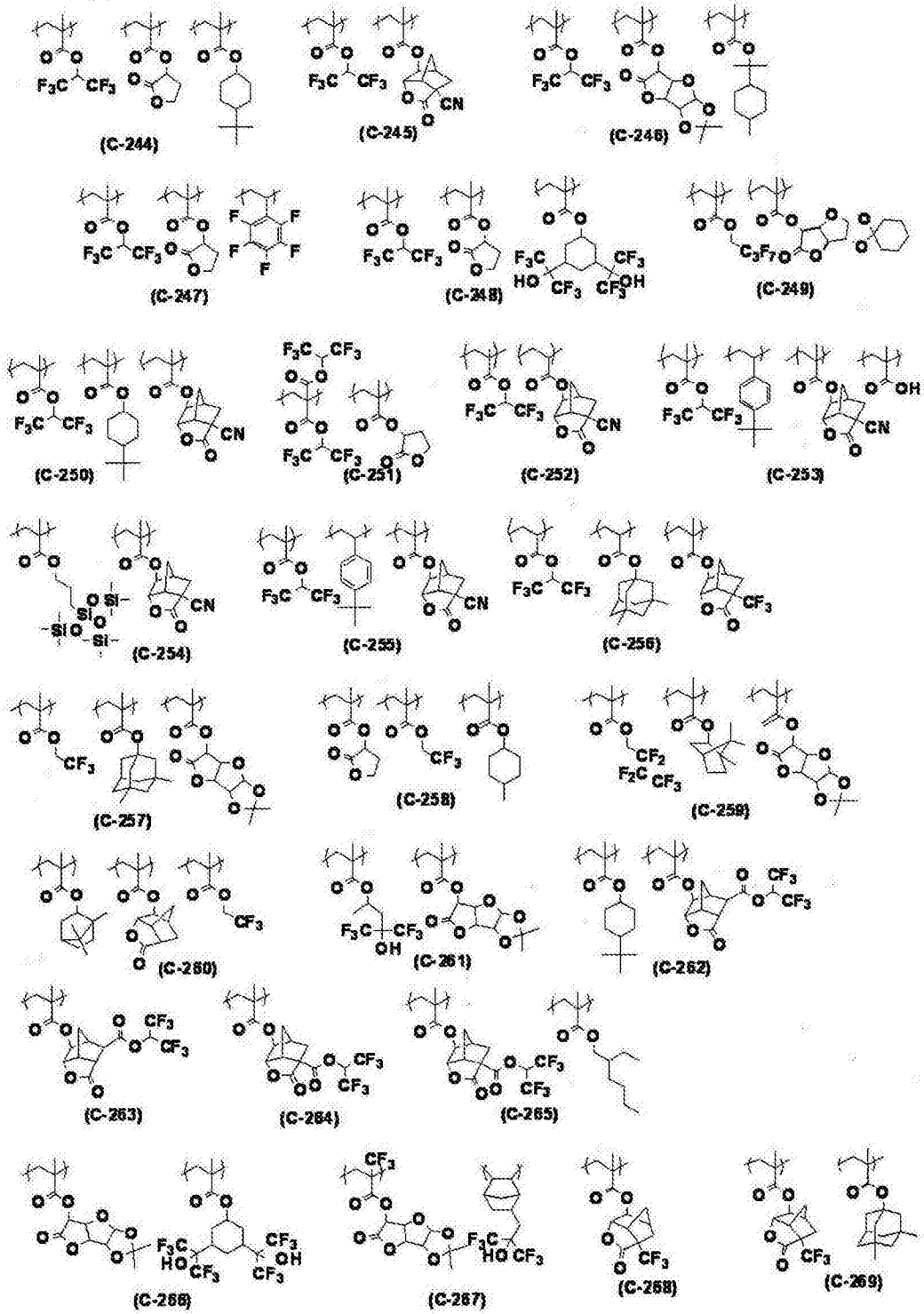
[0295]

【化50】



[0296]

【化51】



[0297] 表 1

[0298]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn	树脂	组成	Mw	Mw/Mn
C-1	100	6000	1.5	C-36	50/50	5000	1.5
C-2	100	7500	1.4	C-37	30/30/30/5/5	6000	1.5
C-3	100	6000	1.4	C-38	50/50	4500	1.4
C-4	100	9000	1.5	C-39	80/20	5000	1.4
C-5	100	6000	1.4	C-40	100	5000	1.4
C-6	50/50	6500	1.4	C-41	100	9000	1.5
C-7	90/10	8000	1.4	C-42	100	10000	1.5
C-8	60/40	8000	1.3	C-43	90/10	8500	1.4
C-9	30/30/30/10	9500	1.4	C-44	30/30/30/10	5500	1.4
C-10	70/30	7000	1.4	C-45	60/30/10	6500	1.4
C-11	50/10/40	9000	1.6	C-46	70/30	6500	1.4
C-12	80/20	6000	1.4	C-47	30/20/50	7000	1.4
C-13	40/30/30	9500	1.4	C-48	80/20	8000	1.5
C-14	50/50	8000	1.4	C-49	60/30/10	6000	1.4
C-15	70/30	7000	1.4	C-50	60/40	8000	1.5
C-16	100	6000	1.4	C-51	50/50	9500	1.4
C-17	100	8000	1.4	C-52	90/10	8000	1.5
C-18	40/20/40	6000	1.4	C-53	100	7000	1.5
C-19	40/60	5000	1.5	C-54	70/10/10/10	5500	1.4
C-20	30/40/30	7000	1.4	C-55	80/20	6500	1.4
C-21	40/40/10/10	6000	1.4	C-56	30/30/40	6000	1.4
C-22	100	5500	1.4	C-57	100	6000	1.4
C-23	100	9500	1.5	C-58	90/10	8000	1.4
C-24	70/30	8500	1.4	C-59	80/20	7000	1.5
C-25	50/30/20	5000	1.4	C-60	50/20/30	6000	1.4
C-26	50/20/30	5500	1.4	C-61	60/40	4500	1.5
C-27	50/50	9000	1.5	C-62	100	6500	1.4
C-28	50/40/10	9000	1.4	C-63	80/10/10	7000	1.5
C-29	60/20/20	6500	1.4	C-64	90/10	9000	1.5
C-30	70/30	6500	1.4	C-65	70/30	8000	1.4
C-31	70/30	9000	1.5	C-66	35/30/10/5/20	7000	1.4
C-32	90/10	9000	1.5	C-67	100	6500	1.4
C-33	70/20/10	7000	1.4	C-68	80/20	6500	1.4
C-34	80/10/10	8500	1.5	C-69	70/20/10	7000	1.4
C-35	60/30/10	7500	1.4	C-70	60/30/10	9000	1.5

[0299] 表 2

[0300]

树脂	组成	M _w	M _w /M _n	树脂	组成	M _w	M _w /M _n
C-71	60/20/20	8000	1.4	C-106	50/45/5	7500	1.4
C-72	100	9500	1.5	C-107	80/20	7000	1.5
C-73	40/60	8000	1.4	C-108	30/30/30/10	9000	1.6
C-74	60/10/30	7000	1.5	C-109	70/30	8000	1.3
C-75	100	5500	1.5	C-110	50/30/20	9000	1.4
C-76	90/10	8500	1.4	C-111	60/10/30	6000	1.5
C-77	90/10	7500	1.3	C-112	60/5/35	8000	1.5
C-78	50/10/20/20	6000	1.5	C-113	50/40/10	9500	1.5
C-79	70/30	5000	1.3	C-114	80/20	7000	1.5
C-80	70/10/20	8500	1.5	C-115	90/10	6000	1.2
C-81	80/20	5500	1.3	C-116	40/20/30/10	8000	1.3
C-82	100	8000	1.3	C-117	50/50	6000	1.5
C-83	85/5/10	6500	1.4	C-118	100	9500	1.4
C-84	80/20	8000	1.5	C-119	50/20/20/10	8000	1.5
C-85	60/30/10	10000	1.5	C-120	75/10/10/5	7000	1.3
C-86	100	8000	1.5	C-121	30/30/10/30	5500	1.3
C-87	55/30/5/10	8000	1.3	C-122	100	8000	1.3
C-88	40/30/30	6000	1.3	C-123	100	9500	1.5
C-89	70/30	6500	1.3	C-124	100	9000	1.6
C-90	90/10	8000	1.5	C-125	90/10	9500	1.3
C-91	70/20/10	6500	1.5	C-126	70/30	7500	1.5
C-92	100	7000	1.4	C-127	70/30	8000	1.3
C-93	100	6000	1.5	C-128	85/15	6000	1.5
C-94	100	13000	1.4	C-129	90/10	7000	1.6
C-95	100	4000	1.4	C-130	50/20/30	5000	1.3
C-96	100	6000	1.5	C-131	60/20/20	4000	1.4
C-97	100	10000	1.4	C-132	50/30/20	6500	1.4
C-98	100	7500	1.5	C-133	70/10/20	7000	1.4
C-99	50/50	6500	1.4	C-134	80/10/10	9000	1.4
C-100	50/50	8500	1.4	C-135	60/40	8000	1.5
C-101	80/20	7000	1.3	C-136	30/70	9000	1.4
C-102	50/20/30	4500	1.3	C-137	70/15/15	7500	1.5
C-103	90/10	5500	1.3	C-138	70/30	8000	1.4
C-104	60/30/10	6000	1.5	C-139	75/5/10/10	6000	1.5
C-105	80/20	8000	1.3	C-140	70/30	5500	1.5

[0301] 表 3

[0302]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn	树脂	组成	Mw	Mw/Mn
C-141	50/25/25	6500	1.4	C-176	100	8000	1.4
C-142	100	9000	1.6	C-177	100	5000	1.4
C-143	50/40/10	7000	1.4	C-178	100	10000	1.5
C-144	50/50	9000	1.4	C-179	100	6000	1.4
C-145	50/30/20	8000	1.4	C-180	100	7000	1.3
C-146	50/50	9000	1.5	C-181	100	5500	1.4
C-147	48/50/2	6000	1.4	C-182	100	8000	1.3
C-148	50/50	9000	1.5	C-183	90/10	4500	1.4
C-149	50/25/25	6000	1.4	C-184	80/20	6000	1.4
C-150	50/50	9500	1.5	C-185	70/30	5500	1.6
C-151	50/50	8000	1.5	C-186	85/15	8500	1.4
C-152	50/50	7000	1.4	C-187	90/10	3000	1.3
C-153	95/5	3000	1.4	C-188	70/30	4500	1.4
C-154	100	5000	1.4	C-189	75/25	6500	1.4
C-155	50/50	6000	1.5	C-190	55/45	8500	1.3
C-156	50/50	4000	1.5	C-191	90/10	5500	1.4
C-157	100	8000	1.4	C-192	75/25	9000	1.4
C-158	80/20	4500	1.4	C-193	70/30	10000	1.5
C-159	80/20	3500	1.4	C-194	70/30	6000	1.4
C-160	70/30	7000	1.4	C-195	80/20	7000	1.4
C-161	50/50	10000	1.3	C-196	85/15	4500	1.4
C-162	95/5	4500	1.4	C-197	80/20	3500	1.5
C-163	90/10	8500	1.4	C-198	75/25	6000	1.4
C-164	25/50/25	6000	1.5	C-199	100	5000	1.4
C-165	40/40/10/10	6500	1.4	C-200	80/20	6000	1.4
C-166	100	8000	1.4	C-201	80/20	8000	1.5
C-167	100	6500	1.4	C-202	100	4500	1.5
C-168	80/20	5000	1.3	C-203	70/30	3500	1.4
C-169	40/30/30	4500	1.5	C-204	80/20	10000	1.4
C-170	90/10	3000	1.4	C-205	80/20	7000	1.4
C-171	100	4500	1.4	C-206	90/10	4000	1.4
C-172	100	3500	1.4	C-207	80/15/5	10000	1.4
C-173	60/40	5000	1.4	C-208	85/10/5	5000	1.5
C-174	90/10	6000	1.4	C-209	90/8/2	13000	1.5
C-175	100	4000	1.5	C-210	85/10/5	6000	1.5

[0303] 表 4

[0304]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn	树脂	组成	Mw	Mw/Mn
C-211	90/8/2	8000	1.4	C-246	40/20/40	7000	1.4
C-212	50/50	12000	1.5	C-247	40/30/30	8000	1.5
C-213	50/50	8000	1.3	C-248	40/30/30	9500	1.5
C-214	85/15	6500	1.5	C-249	60/40	9500	1.5
C-215	85/10	4000	1.5	C-250	40/40/20	7500	1.4
C-216	90/10	7500	1.6	C-251	80/20	9000	1.5
C-217	90/10	3500	1.5	C-252	80/20	9000	1.5
C-218	95/5	5500	1.4	C-253	40/30/15/15	7000	1.4
C-219	85/10/5	5000	1.5	C-254	60/40	8500	1.4
C-220	88/10/2	13000	1.4	C-255	50/30/20	8000	1.4
C-221	90/8/2	12000	1.5	C-256	30/30/40	9500	1.5
C-222	90/8/2	11000	1.4	C-257	30/50/20	8000	1.3
C-223	90/8/2	9000	1.5	C-258	30/50/20	8000	1.3
C-224	50/50	6000	1.5	C-259	40/40/20	6500	1.4
C-225	50/50	8000	1.5	C-260	50/30/20	6000	1.4
C-226	80/20	4500	1.3	C-261	80/20	8500	1.5
C-227	85/15	8500	1.6	C-262	20/80	10000	1.5
C-228	90/10	10000	1.4	C-263	100	8500	1.5
C-229	90/10	3500	1.5	C-264	100	6000	1.4
C-230	95/5	4500	1.5	C-265	90/10	8000	1.4
C-231	50/50	4000	1.5	C-266	30/70	9000	1.6
C-232	80/18/2	6000	1.5	C-267	50/50	4000	1.3
C-233	90/8/2	9500	1.5	C-268	100	6500	1.4
C-234	80/20	6500	1.4	C-269	80/20	6500	1.4
C-235	90/10	8000	1.5				
C-236	100	8000	1.5				
C-237	95/5	4500	1.5				
C-238	90/10	10000	1.5				
C-239	100	6500	1.4				
C-240	80/20	6500	1.4				
C-241	70/20/10	7000	1.4				
C-242	90/10	7000	1.6				
C-243	50/20/30	5000	1.3				
C-244	40/30/30	5000	1.4				
C-245	60/40	6000	1.4				

[0305] 树脂 (a) 可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0306] 本发明的硬涂层形成用组合物优选还进一步含有：

[0307] (b) 分子内具有 3 个以上的烯键性不饱和双键基的化合物、

[0308] (c) 分子内具有 1 个以上环氧基的化合物、

[0309] (d) 具有与环氧基或烯键性不饱和双键性基的反应性的无机微粒、

[0310] (e) 紫外线吸收剂，

[0311] 更优选 (c) 为分子内具有 1 个脂环式环氧基和 1 个烯键性不饱和双键基、且分子量为 300 以下的化合物。

[0312] 《(b) 分子内具有 3 个以上的烯键性不饱和双键基的化合物》

[0313] 本发明的硬涂层形成用组合物优选含有分子内具有 3 个以上的烯键性不饱和双键基的化合物 (也称作化合物 (b))。

[0314] 作为烯键性不饱和双键基,可举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基、烯丙基等聚合性官能团,其中优选(甲基)丙烯酰基及 $-C(O)OCH=CH_2$ 、特别优选(甲基)丙烯酰基。通过具有烯键性不饱和双键基,可以维持高硬度,还可以赋予耐湿热性。进而,通过分子内具有 3 个以上的烯键性不饱和双键基,可以实现更高的硬度。

[0315] 作为化合物 (b),可举出多元醇与(甲基)丙烯酸的酯、乙烯基苯及其衍生物、乙烯基砜、(甲基)丙烯酰胺等。其中,从硬度的观点出发,优选具有 3 个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物,可举出在本行业中广泛使用的形成高硬度固化物的丙烯酸酯系化合物。作为这种化合物,可举出多元醇与(甲基)丙烯酸的酯{例如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(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 改性磷酸三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,2,3-环己烷四甲基丙烯酸酯、聚氨酯聚丙烯酸酯、聚酯聚丙烯酸酯、己内酯改性三(丙烯酰基乙基)异氰脲酸酯等。

[0316] 作为具有 3 个以上(甲基)丙烯酰基的多官能丙烯酸酯系化合物类的具体化合物,可举出日本化药株式会社制 KAYARA DDPHA、日本化药株式会社制 DPHA-2C、日本化药株式会社制 PET-30、日本化药株式会社制 TMPTA、日本化药株式会社制 TPA-320、日本化药株式会社制 TPA-330、日本化药株式会社制 RP-1040、日本化药株式会社制 T-1420、日本化药株式会社制 D-310、日本化药株式会社制 DPCA-20、日本化药株式会社制 DPCA-30、日本化药株式会社制 DPCA-60、日本化药株式会社制 GP0-303、大阪有机化学工业株式会社制 V#400、V#36095D 等多元醇与(甲基)丙烯酸的酯化物。另外,还可优选使用紫光 UV-1400B、紫光 UV-1700B、紫光 UV-6300B、紫光 UV-7550B、紫光 UV-7600B、紫光 UV-7605B、紫光 UV-7610B、紫光 UV-7620EA、紫光 UV-7630B、紫光 UV-7640B、紫光 UV-6630B、紫光 UV-7000B、紫光 UV-7510B、紫光 UV-7461TE、紫光 UV-3000B、紫光 UV-3200B、紫光 UV-3210EA、紫光 UV-3310EA、紫光 UV-3310B、紫光 UV-3500BA、紫光 UV-3520TL、紫光 UV-3700B、紫光 UV-6100B、紫光 UV-6640B、紫光 UV-2000B、紫光 UV-2010B、紫光 UV-2250EA、紫光 UV-2750B(日本合成化学株式会社制)、UL-503LN(共荣社化学株式会社制)、UNIDIC 17-806、UNIDIC17-813、UNIDIC V-4030、UNIDIC V-4000BA(大日本油墨化学工业株式会社制)、EB-1290K、EB-220、EB-5129、EB-1830、EB-4358(Daicel UCB 株式会社制)、High-coap AU-2010、High-coap AU-2020(株式会社 TOKUSHIKI 制)、Aronix M-1960(东亚合成株式会社制)、Art Resin UN-3320HA、UN-3320HC、UN-3320HS、UN-904、HDP-4T 等 3 官能以上的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物, Aronix M-8100, M-8030, M-9050(东亚合成株式会社制)、KBM-8307(Daicel-Cytec 株式会社制)的 3 官能以上聚酯化合物等。

[0317] 另外,化合物 (b) 可以由单一的化合物构成,也可组合使用多个化合物。

[0318] 化合物 (b) 在设定本发明的硬涂层形成用组合物的总固体成分 (除去溶剂之外的总成分) 为 100 质量%时, 含有 40 ~ 80 质量%, 更优选为 45 ~ 75 质量%, 更优选为 50 ~ 70 质量%。含有量为 40 质量%以上时, 可获得充分的硬度。另一方面, 当含有量为 80 质量%以下时, 树脂 (a) 不会不足, 可以减小接触角, 不会损害平滑性。

[0319] 化合物 (b) 优选烯键性不饱和键基当量为 80 ~ 130。烯键性不饱和键基当量是指化合物 (b) 的分子量除以烯键性不饱和键基的数量所得的数值。

[0320] 化合物 (b) 的烯键性不饱和键基当量为 80 ~ 130, 更优选为 80 ~ 110、进一步优选为 80 ~ 100。

[0321] 《分子内具有 1 个以上环氧基的化合物》

[0322] 本发明的硬涂层形成用组合物优选含有分子内具有 1 个以上环氧基的化合物 (也称作化合物 (c))。

[0323] 化合物 (c) 所具有的环氧为 1 个以上即可, 无特别限定。

[0324] 化合物 (c) 的分子量优选为 300 以下, 更优选为 250 以下, 进一步优选为 200 以下。另外, 从抑制硬涂层形成时的挥发的观点出发, 化合物 (c) 的分子量优选为 100 以上、更优选为 150 以上。

[0325] 另外, 上述环氧基为脂环式、且使分子量为 300 以下时, 可以提高防止硬度恶化的效果。

[0326] 化合物 (c) 在设定本发明的硬涂层形成用组合物的总固体成分为 100 质量%时, 含有 10 ~ 40 质量%, 优选含有 12 ~ 35 质量%, 更优选含有 15 ~ 25 质量%。含有量为 10 质量%以上时, 平滑性的提高效果优异, 硬涂层的面状变得良好。另一方面, 当含有量为 40 质量%以下时, 硬度提高。

[0327] 化合物 (c) 优选进一步具有烯键性不饱和双键基。烯键性不饱和双键基无特别限定, 可举出 (甲基) 丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基、烯丙基等, 其中优选 (甲基) 丙烯酰基及 $-C(O)OCH=CH_2$, 特别优选 (甲基) 丙烯酰基。

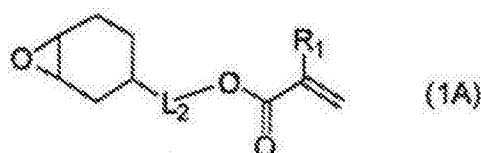
[0328] 化合物 (c) 通过具有烯键性不饱和双键基, 赋予了与化合物 (b) 的结合力, 因此可以防止硬度恶化, 另外, 可以抑制湿热耐久时的渗出。

[0329] 作为化合物 (c) 的具体化合物, 只要是分子内具有 1 个以上脂环式环氧基的物质则无特别限定, 可以使用双环己基双环氧化合物; 3,4,3',4'-二环氧基双环己基、丁烷四羧酸四(3,4-环氧基环己基甲基)酯改性 ϵ -己内酯、日本特开平 10-17614 的段落(0015)或下述通式 (1A) 或 (1B) 所示的化合物、或者 1,2-环氧基-4-乙烯基环六烷等。其中, 更优选下述通式 (1A) 或 (1B) 所示的化合物, 进一步优选分子量低的下述通式 (1A) 所示的化合物。另外, 下述通式 (1A) 所示的化合物还优选其异构物。

[0330] 通过使用这些化合物, 可以提高平滑性、维持高硬度。

[0331]

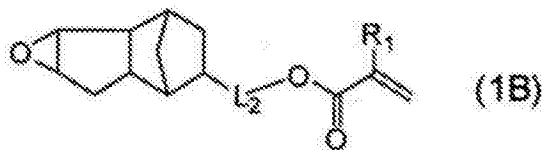
【化 5 2】



[0332] 通式 (1A) 中, R_1 表示氢原子或甲基, L_2 表示碳原子数为 1 ~ 6 的 2 价脂肪族烃基。

[0333]

【化 5 3】



[0334] 通式 (1B) 中, R_1 表示氢原子或甲基, L_2 表示碳原子数为 1 ~ 6 的 2 价脂肪族烃基。

[0335] 作为通式 (1A) 及 (1B) 中的 L_2 的 2 价脂肪族烃基, 碳原子数为 1 ~ 6、更优选为碳原子数为 1 ~ 3、更优选为碳原子数为 1。作为 2 价脂肪族烃基, 优选直链状、支链状或环状的亚烷基, 更优选为直链状或支链状的亚烷基, 进一步优选为直链状的亚烷基。

[0336] 《无机微粒》

[0337] 本发明的硬涂层形成用组合物优选含有具有与环氧基或烯键性不饱和双键基的反应性的无机微粒 (也称作无机微粒 (d))。

[0338] 通过添加无机微粒 (d) 可以增加固化层的亲水性, 因此可以减小接触角。另外, 由于可以减少固化层的固化收缩量, 因此可以降低膜卷曲。进而, 通过使用具有与环氧基或烯键性不饱和双键基的反应性的无机微粒, 可以提高铅笔硬度。作为无机微粒, 例如也可举出二氧化硅粒子、二氧化钛粒子、氧化锆粒子、氧化铝粒子等。其中, 更优选二氧化硅粒子。

[0339] 一般来说, 无机微粒由于与多官能乙烯基单体等有机成分的亲和性低, 因此有仅通过混合而形成凝集体、或固化后的固化层易于开裂的情况。为了增加无机微粒与有机成分的亲和性, 利用含有有机片段的表面修饰剂对无机微粒表面进行处理。

[0340] 表面修饰剂优选在同一分子内具有与无机微粒形成键或可吸附于无机微粒上的官能团、和具有与有机成分的高亲和性的官能团。作为具有可键合或吸附于无机微粒上的官能团的表面修饰剂, 优选硅烷、铝、钛、锆等金属烷氧化物表面修饰剂、或者具有磷酸基、硫酸基、磺酸基、羧酸基等阴离子性基的表面修饰剂。进而, 作为与有机成分的亲和性高的官能团, 只要是仅与有机成分的亲疏水性相合的官能团即可, 但优选是能够与有机成分进行化学键合的官能团, 特别优选烯键性不饱和双键基或开环聚合性基团。

[0341] 本发明中优选的无机微粒表面修饰剂是在同一分子内具有金属烷氧化物或阴离子性基团、和烯键性不饱和双键基或开环聚合性基团的固化性树脂。通过与有机成分化学地键合, 硬涂层的交联密度提高, 可以提高铅笔硬度。

[0342] 作为这些表面修饰剂的代表例, 可举出以下的含不饱和双键的偶联剂、含磷酸基的有机固化性树脂、含硫酸基的有机固化性树脂、含羧酸基的有机固化性树脂等。

[0343] S-1 $H_2C = C(X)COOC_3H_6Si(OCH_3)_3$

[0344] S-2 $H_2C = C(X)COOC_2H_4OTi(OC_2H_5)_3$

[0345] S-3 $H_2C = C(X)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$

[0346] S-4 $(H_2C = C(X)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}O)_2POOH$

[0347] S-5 $H_2C = C(X)COOC_2H_4OSO_3H$

[0348] S-6 $H_2C = C(X)COO(C_5H_{10}COO)_2H$

[0349] S-7 $H_2C = C(X)COOC_5H_{10}COOH$

[0350] S-8 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0351] (X 表示氢原子或 CH_3)

[0352] 这些无机微粒的表面修饰优选在溶液中完成。在对无机微粒进行机械地微细分散时,可以是使其与表面修饰剂同时存在,或者在将无机微粒微细分散之后添加表面修饰剂进行搅拌,或者在对无机微粒进行微细分散之前进行表面修饰(根据需要,在进行加温、干燥之后进行加热或 pH 变更)、之后进行微细分散的方法。作为将表面修饰剂溶解的溶液,优选极性大的有机溶剂。具体地说可举出醇、酮、酯等公知的溶剂。

[0353] 无机微粒 (d) 的平均 1 次粒径优选为 10nm ~ 100nm、更优选为 10 ~ 60nm。微粒的平均粒径可以由电子显微镜照片求得。当无机微粒 (d) 的粒径过小时,无法获得硬度的改良效果,而过大时,则成为浊度上升的原因。

[0354] 无机微粒 (d) 的形状不管是球形、非球形都可以,从赋予硬度的观点出发,优选为 2 ~ 10 个无机微粒连接而成的非球形。推测通过使用数个连接成链状的无机微粒,形成牢固的粒子网络构造,提高硬度。

[0355] 作为无机微粒 (d) 的具体例,可举出 ELECOM V-8802(日挥株式会社制的平均粒径 12nm 的球形二氧化硅微粒)或 ELECOM V-8803(日挥株式会社制的异形二氧化硅微粒)、MiBK-ST(日产化学工业株式会社制的平均粒径 10 ~ 20nm 的球形二氧化硅微粒)、MEK-AC-2140Z(日产化学工业株式会社制的平均粒径 10 ~ 20nm 的球形二氧化硅微粒)、MEK-AC-4130(日产化学工业株式会社制的平均粒径 40 ~ 50nm 的球形二氧化硅微粒)、MiBK-SD-L(日产化学工业株式会社制的平均粒径 40 ~ 50nm 的球形二氧化硅微粒)、MEK-AC-5140Z(日产化学工业株式会社制的平均粒径 70 ~ 100nm 的球形二氧化硅微粒)等。其中,从硬度赋予的观点出发,优选为异形的 ELECOM V-8803。

[0356] 在设定硬涂层形成用组合物的总固体成分为 100 质量%时,无机微粒 (d) 含有 10 ~ 40 质量%,优选为 15 ~ 30 质量%,更优选为 15 ~ 25 质量%。

[0357] 《紫外线吸收剂》

[0358] 本发明的硬涂层形成用组合物优选含有紫外线吸收剂(也称作紫外线吸收剂(e))。

[0359] 本发明的硬涂膜被用于偏振片或液晶显示用构件等中,从防止偏振片或液晶等劣化的观点出发,优选使用紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,从波长 370nm 以下的紫外线吸收能优异且良好的液晶显示性的观点出发,优选使用波长 400nm 以上的可见光吸收少的紫外线吸收剂。紫外线吸收剂可以仅使用 1 种、也可并用 2 种以上。例如,可举出日本特开 2001-72782 号公报或日本特表 2002-543265 号公报所记载的紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂的具体例子,例如可举出氧基二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、水杨酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍盐络合物系化合物等。

[0360] 《溶剂》

[0361] 本发明中,硬涂层形成用组合物可以含有溶剂。作为溶剂,考虑到单体的溶解性、透光性粒子的分散性、涂布时的干燥性等,可以使用各种溶液。作为所涉及的有机溶液,例如可举出二丁基醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、环氧丙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、1,3,5-三噁烷、四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、丙酮、甲乙酮(MEK)、二乙基酮、二丙基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮、甲酸乙酯、甲

酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、*r*-丁内酯、2-甲氧基乙酸甲酯、2-乙氧基乙酸甲酯、2-乙氧基乙酸乙酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1,2-二乙酰氧基丙酮、乙酰基丙酮、二丙酮醇、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等甲基醇、乙基醇、异丙基醇、正丁基醇、环己基醇、乙酸异丁酯、甲基异丁基酮 (MIBK)、2-辛酮、2-戊酮、2-己酮、乙二醇乙基醚、乙二醇异丙基醚、乙二醇丁基醚、丙二醇甲基醚、乙基卡必醇、丁基卡必醇、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、叔丁醇等,可以单独使用 1 种或者组合使用 2 种以上。

[0362] 本发明中,按照硬涂层形成用组合物的固体成分浓度达到 20 ~ 80 质量%的范围的方式来使用溶液,更优选达到 30 ~ 75 质量%,进一步优选达到 40 ~ 70 质量%。

[0363] 本发明人等发现,在以使用本发明的硬涂层形成用组合物制作的硬涂层作为下层、在其表面上进一步涂布上层而成膜时,难以发生涂布时的弹开,同时可以制作膜面均匀、没有不均的上层。虽然不拘泥于任何理论,但如上所述,在涂布时,关于由含有显示面状平滑化(流平)功能的树脂(a)的硬涂层形成用组合物形成的硬涂层,通过对膜实施皂化处理,可以使表面亲水化,可以防止在形成上层时发生弹开。由上述的特质出发,作为以由本发明的硬涂层形成用组合物形成的层作为下层、在其表面上通过涂布成膜而形成上层时的上层形成用涂布液的溶剂,可以使用范围很广的溶剂。

[0364] 硬涂层形成用组合物中除了上述(a)~(e)之外,还可以含有聚合引发剂等添加剂。

[0365] (自由基聚合引发剂)

[0366] 本发明的硬涂层形成用组合物还可含有自由基聚合引发剂。

[0367] 具有烯键性不饱和基的化合物的聚合可以在光自由基聚合引发剂或热自由基聚合引发剂的存在下,通过电离放射线的照射或加热进行。作为光及热聚合引发剂可以利用市售的化合物,这些化合物记载于《最新 UV 固化技术》(p. 159, 发行人:高薄一弘, 发行所:株式会社技术信息协会, 1991 年发行)或 Ciba Specialty Chemicals 株式会社的产品目录中。

[0368] 作为自由基聚合引发剂,具体地可以使用烷基酚系光聚合引发剂(Irgacure651、Irgacure184、DAROCURE1173、Irgacure2959、Irgacure127、DAROCUREMBF、Irgacure907、Irgacure369、Irgacure379EG)、酰基膦氧化物系光聚合引发剂(Irgacure819、LUCIRIN TPO)、其他(Irgacure784、Irgacure0XE01、Irgacure 0XE02、Irgacure754)等。

[0369] 自由基聚合引发剂的添加量在设定本发明的硬涂层形成用组合物的总固体成分为 100 质量%时,为 0.1 ~ 10 质量%的范围、优选为 1 ~ 5 质量%、更优选为 2 ~ 4 质量%。添加量小于 0.1 质量%时,聚合不会充分地进行,硬涂层的硬度不足。另一方面,当比 10 质量%多时,UV 光不会达到膜内部,硬涂层的硬度不足。这些自由基引发剂可以单独使用、也可组合使用多种。

[0370] (阳离子聚合引发剂)

[0371] 本发明的硬涂层形成用组合物还可以含有阳离子聚合引发剂。

[0372] 作为阳离子聚合引发剂,可举出光阳离子聚合的光引发剂、色素类的光消色剂、光致变色剂或微抗蚀剂等中使用的公知的酸产生剂等公知的化合物及它们的混合物等。

[0373] 例如可举出鎏化合物、有机卤化物、二砷化合物。有机卤化物、二砷化合物的它们

的具体例子,可举出与上述产生自由基的化合物的记载相同的物质

[0374] 作为镧化合物,可举出重氮盐、铵盐、亚胺镧盐、磷盐、碘镧盐、铈盐、砷镧盐、硒镧盐等,例如可举出日本特开 2002-29162 号公报的段落号 [0058] ~ [0059] 所记载的化合物等。

[0375] 本发明中,作为特别优选使用的阳离子聚合引发剂,可举出镧盐,从光聚合引发的光敏感度、化合物的原材料稳定性等方面出发,优选重氮盐、碘镧盐、铈盐、亚胺镧盐,其中,从耐光性的观点,最优选碘镧盐。

[0376] 本发明中作为可优选使用的镧盐的具体例子,例如可举出日本特开平 9-268205 号公报的段落号 [0035] 所记载的经酰化的铈盐、日本特开 2000-71366 号公报的段落号 [0010] ~ [0011] 所记载的二芳基碘镧盐或三芳基铈盐、日本特开 2001-288205 号公报的段落号 [0017] 所记载的硫代苯甲酸 S- 苯基酯的铈盐、日本特开 2001-133696 号公报的段落号 [0030] ~ [0033] 所记载的镧盐等。

[0377] 作为其他的例子,可举出日本特开 2002-29162 号公报的段落号 [0059] ~ [0062] 所记载的有机金属 / 有机卤化物、具有 o- 硝基苄基型保护基的光酸产生剂、进行光分解而产生磺酸的化合物(亚氨基磺酸盐等)等化合物。

[0378] 作为碘镧盐系的阳离子聚合引发剂的具体化合物,可以使用 B2380(东京化成制)、BBI-102(Midori 化学制)、WPI-113(和光纯药工业制)、WPI-124(和光纯药工业制)、WPI-169(和光纯药工业制)、WPI-170(和光纯药工业制)、DTBPI-PFBS(东洋合成化学制)。

[0379] (受风不均防止剂)

[0380] 本发明的硬涂层形成用组合物还可以含有受风不均防止剂。

[0381] (氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂)

[0382] 硬涂层形成用组合物还可含有氟系表面活性剂及有机硅系表面活性剂,但由于疏水性增加、接触角增高,因此优选实质上不含。所形成的硬涂层的表面难以变得疏水,形成上层时难以发生弹开。

[0383] 具体地说,硬涂层形成用组合物的氟系表面活性剂和有机硅系表面活性剂的含量相对于硬涂层形成用组合物的总质量为 0.05 质量%以下,优选为 0.01 质量%以下,更优选为 0 质量%。

[0384] 氟系表面活性剂是含氟的化合物,在硬涂层形成用组合物中所使用的溶液中集中存在于表面的化合物。作为具有疏水性部分的氟系表面活性剂的例子,可举出日本特开 2011-191582 号公报的段落 0028 ~ 0034 所记载的作为取向控制剂记载的化合物中的含氟物质、日本专利 2841611 号所记载的氟系表面活性剂、日本特开 2005-272560 号公报的段落 0017 ~ 0019 所记载的氟系表面活性剂等。

[0385] 作为市售品的氟系表面活性剂,可举出 AGC 清美化学株式会社制的 Surflon、DIC 株式会社制的 Megafac、NEOS 株式会社的 Ftergent。

[0386] 有机硅系表面活性剂是含有机硅的化合物,是在光学功能性层制作用组合物所使用的溶液中集中存在于表面的化合物。

[0387] 作为有机硅系表面活性剂,例如可举出聚甲基苯基硅氧烷、聚醚改性硅油、聚醚改性二甲基聚硅氧烷、二甲基硅酮、二苯基硅酮、氢化改性聚硅氧烷、乙烯基改性聚硅氧烷、羟基改性聚硅氧烷、氨基改性聚硅氧烷、羧基改性聚硅氧烷、氯改性聚硅氧烷、环氧基改性聚

硅氧烷、甲基丙烯酰氧基改性聚硅氧烷、巯基改性聚硅氧烷、氟改性聚硅氧烷、长链烷基改性聚硅氧烷、苯基改性聚硅氧烷、硅酮改性低聚物等含硅原子的低分子化合物。

[0388] 作为有机硅系表面活性剂的市售品,可举出信越化学社制的 KF-96、X-22-945、Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone DC7PA、Toray Silicone SH11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone FS-1265-300(以上为 Dow Corning Toray • Silicone 株式会社制)、TSF-4300、TSF-4440、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4452、TSF-4460(以上为 GE 东芝 Silicone 株式会社制)、聚硅氧烷聚合物 KP341(信越化学株式会社制)、BYK-301、同 BYK-302、同 BYK-307、同 BYK-325、同 BYK-331、同 BYK-333、同 BYK-341、同 BYK-345、同 BYK-346、同 BYK-348、同 BYK-375(BYK Japan 株式会社制)Alon GS-30(东亚合成社制)、有机硅 L-75、有机硅 L-76、有机硅 L-77、有机硅 L-78、有机硅 L-79、有机硅 L-520 和有机硅 L-530(日本 UNIKA 社制)等。

[0389] <透明支撑体>

[0390] 本发明中,作为透明支撑体可以使用玻璃或聚合物膜。作为支撑体使用的聚合物膜的材料例子可举出酰化纤维素膜(例如纤维素三醋酸酯膜(折射率 1.48)、纤维素二醋酸酯膜、纤维素醋酸丁酸酯膜、纤维素醋酸丙酸酯膜)、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂膜,聚醚砜膜、聚甲基丙烯酸甲酯等聚丙烯酸系树脂膜、聚氨酯系树脂膜、聚酯膜、聚碳酸酯膜、聚砜膜、聚醚膜、聚甲基戊烯膜、聚醚酮膜、(甲基)丙烯酸腈膜、聚烯烃、具有脂环式构造的聚合物(降冰片烯系树脂(ARTON:商品名、JSR 社制、非晶质聚烯烃(ZEONEX:商品名、日本 Zeon 社制))等。其中优选酰化纤维素膜。

[0391] 透明支撑体可以是硬涂层形成后被剥离的暂时支撑体。

[0392] 透明支撑体的膜厚只要是 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ 左右即可,优选对应移动式用途进行薄层化,因此更优选为 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$,进一步优选为 $1\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 。

[0393] [硬涂膜的制造方法]

[0394] 本发明的硬涂膜可通过在透明支撑体上涂布上述硬涂层形成用组合物并使其干燥、固化,由此形成硬涂层,从而进行制造。透明支撑体也可以在硬涂层的形成后剥离掉。

[0395] <涂布方式>

[0396] 本发明的硬涂膜的各层可通过以下的涂布方法形成,但并非限定于该方法。使用浸涂法、气刀涂布法、帘涂法、辊涂法、绕线棒涂布法、凹版涂布法、滑动(slide)涂布法或挤压涂布法(模具涂布法)(参照日本特开 2003-164788 号说明书)、微型凹版涂布法等公知的方法,其中优选微型凹版涂布法、模具涂布法。

[0397] <干燥、固化条件>

[0398] 关于本发明的硬涂层等通过涂布进行层形成时的干燥、固化方法,以下阐述优选的例子。

[0399] 本发明中,将利用电离放射线进行的照射与照射前、照射同时或照射后的热处理进行组合,从而进行固化是有效的。

[0400] 以下显示了几个制造工序的模式,但并非限定这些。

[0401] (以下“—”表示未进行热处理。)

[0402] 照射前→与照射同时→照射后

[0403] (1) 热处理→电离放射线固化→—

[0404] (2) 热处理→电离放射线固化→热处理

[0405] (3) —→电离放射线固化→热处理

[0406] 另外,还优选在电离放射线固化时的同时进行热处理的工序。

[0407] 本发明中,如上所述,优选与利用电离放射线进行的照射相组合而进行热处理。热处理只要是不损害硬涂膜的支撑体、包含硬涂层的构成层,则无特别限定,优选为 40 ~ 150℃,更优选为 40 ~ 80℃。

[0408] 热处理所需要的时间根据所使用成分的分子量、与其他成分的相互作用、粘度等而不同,为 15 秒~1 小时,优选为 20 秒~30 分钟,最优选为 30 秒~5 分钟。

[0409] 对于电离放射线的种类并无特别限定,可举出 X 射线、电子射线、紫外线、可见光、红外线等,但广泛使用紫外线。例如,当涂膜为紫外线固化性时,则优选利用紫外线灯照射 10mJ/cm²~1000mJ/cm²照射量的紫外线,对各层进行固化。在照射时,可以一次性地照射上述能量、也可分批进行照射。特别是从减少涂膜的面内性能不均的方面、或者使卷曲良化的观点出发,优选分 2 次以上进行照射,优选初期照射 150mJ/cm²以下的低照射量的紫外光、之后照射 50mJ/cm²以上的高照射量的紫外光,且相比较于初期、在后期照射更高的照射量。

[0410] 本发明的硬涂膜通过上述本发明的硬涂膜的制造方法制造。

[0411] 本发明的硬涂膜一般来说在最单纯的构成中,是在透明支撑体上涂设硬涂层的构成。

[0412] 以下显示本发明的硬涂膜的优选层构成的例子,但并非仅限于这些层构成。

[0413] • 支撑体 / 硬涂层

[0414] • 支撑体 / 硬涂层 / 低折射率层

[0415] • 支撑体 / 硬涂层 / 防眩层 (防静电层) / 低折射率层

[0416] • 支撑体 / 硬涂层 / 防眩层 / 防静电层 / 低折射率层

[0417] • 支撑体 / 硬涂层 / 防静电层 / 防眩层 / 低折射率层

[0418] • 支撑体 / 硬涂层 (防静电层) / 防眩层 / 低折射率层

[0419] • 支撑体 / 硬涂层 / 高折射率层 / 防静电层 / 低折射率层

[0420] • 支撑体 / 硬涂层 / 高折射率层 (防静电层) / 低折射率层

[0421] • 支撑体 / 硬涂层 / 防静电层 / 高折射率层 / 低折射率层

[0422] • 支撑体 / 硬涂层 / 中折射率层 / 高折射率层 (防静电层) / 低折射率层

[0423] • 支撑体 / 硬涂层 / 中折射率层 (防静电层) / 高折射率层 / 低折射率层

[0424] • 支撑体 / 硬涂层 (防静电层) / 中折射率层 / 高折射率层 / 低折射率层

[0425] • 支撑体 / 防静电层 / 硬涂层 / 中折射率层 / 高折射率层 / 低折射率层

[0426] • 防静电层 / 支撑体 / 硬涂层 / 中折射率层 / 高折射率层 / 低折射率层

[0427] 这里,防静电层、防眩层也可具有硬涂性。

[0428] 本发明的硬涂层的膜厚可对应目标的硬度进行选择,优选为 1 ~ 50 μm。这是由于本发明的硬涂膜由于卷曲非常小,因此即便增厚硬涂层也不会发生处理上的问题。另外,作为偏振器保护膜使用时,优选硬涂层的厚度以 3 ~ 10 μm 进行设置。

[0429] 本发明的硬涂膜在用于如上所述层叠有上层的层叠膜的制作中时,难以发生上层

形成用涂布组合物的弹开,可形成均质的上层。虽然不拘泥于任何理论,但如上所述,认为其原因在于通过对膜实施皂化处理、极性转换基团进行了亲水化。

[0430] < 偏振片 >

[0431] 本发明的偏振片具有至少 1 片本发明的硬涂膜,优选含有偏振器和实施了皂化处理后与上述偏振器贴合的本发明的硬涂膜。

[0432] 本发明的硬涂膜可作为偏振片用保护膜进行使用。作为偏振片用保护膜使用时,偏振片的制作方法并无特别限定,可通过一般的方法进行制作。有对所得的硬涂膜进行碱处理、在将聚乙烯醇膜浸渍在碘溶液中进行拉伸而制作的偏振器的两面上使用完全皂化聚乙烯醇水溶液进行贴合的方法。也可代替碱处理,实施日本特开平 6-94915 号、日本特开平 6-118232 号所记载的易粘接加工。另外,也可进行上述的表面处理。光学膜的与偏振器的贴合面可以是对膜层叠有低透湿层的面,也可以是对膜未进行层叠的面。

[0433] 作为用于贴合保护膜处理面和偏振器所使用的粘接剂,例如可举出聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛等聚乙烯醇系粘接剂、或者丙烯酸丁酯等乙烯基系乳胶等。

[0434] 偏振片由偏振器及对其两面进行保护的保护膜构成,进而在该偏振片的一个面上贴合防护膜、在相反面上贴合隔离膜而构成。防护膜及隔离膜在偏振片出库时、制品检查时等,以保护偏振片为目的进行使用。此时,防护膜以保护偏振片的表面为目的被贴合,用于将偏振片贴合于液晶板的面相反面侧。或者,隔离膜以覆盖向液晶板贴合的粘接层为目的进行使用,用于将偏振片贴合于液晶板的面侧。

[0435] < 触摸面板显示器 >

[0436] 本发明的触摸面板显示器含有液晶单元、位于上述液晶单元的视觉辨认侧的上述本发明的偏振片,另外,在上述偏振片的与液晶单元相反的面含有 OCA(光学透明胶, Optically clear adhesive) 或 OCR(光学透明树脂, Optically clear resin)。

[0437] [实施例]

[0438] 以下举出实施例更为具体地说明本发明。以下的实施例所示的材料、试样、物质量及其比例、操作等,只要不脱离本发明的主旨则可以适当地变更。因此,本发明的范围并非限定于以下的实施例。

[0439] < 硬涂层涂布液的调制 >

[0440] 利用表 5 及表 6 所示的组成,由硬涂层形成用组合物调制涂布液 A01 ~ A24。表 5 及表 6 中,“%”表示“质量%”,溶剂中的数值表示涂布液总量中所含的各溶剂的含有率,其他成分的数值表示硬涂层涂布液中除去溶剂的成分中的含有率。

[0441] 以下显示表 5 及表 6 所记载的化合物。

[0442] 《化合物 (b)》

[0443] • DPHA :KAYARD DPHA(日本化药株式会社制)(6 官能)

[0444] • ATMMT :季戊四醇四丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制)(4 官能)

[0445] • UV1700B :氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(日本合成化学工业株式会社制)(10 官能)

[0446] • A-DCP :三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制)

[0447] 《聚合引发剂》

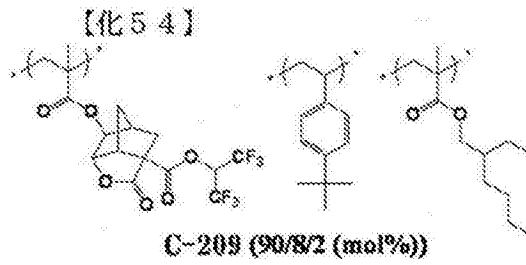
[0448] • IRGACURE 127 :酰基膦氧化物系光聚合引发剂(BASF 制)

[0449] • IRGACURE184 :烷基酚系光聚合引发剂 (BASF 制)

[0450] 《树脂 (a)》

[0451] • C-209 :

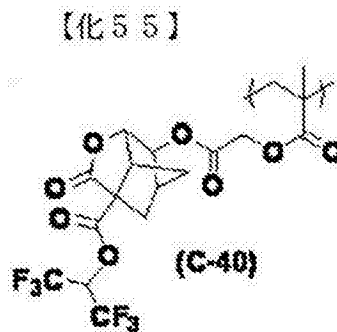
[0452]



[0453] Mw :13000、Mw/Mn :1.5

[0454] • C-40 :

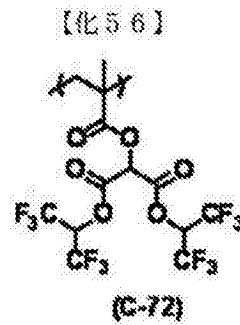
[0455]



[0456] Mw :5000、Mw/Mn :1.4

[0457] • C-72 :

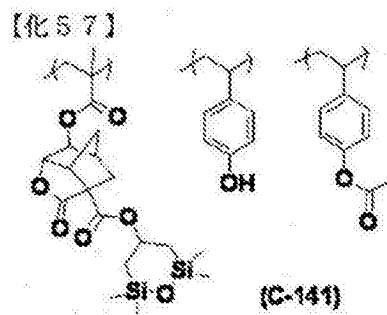
[0458]



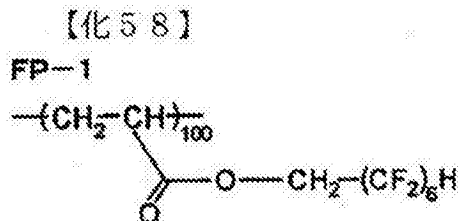
[0459] Mw :9500、Mw/Mn :1.5

[0460] • C-141 :

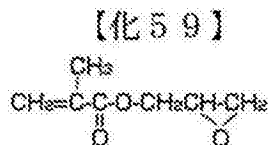
[0461]



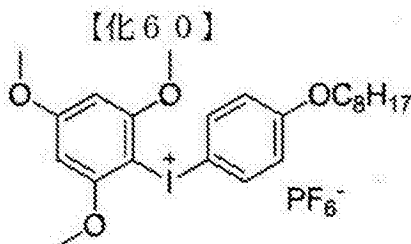
- [0462] Mw :6500、Mw/Mn :1.4
 [0463] 《不含极性转换基团的流平剂》
 [0464] • FTERGENT 610FM : (株式会社 Neos 制)
 [0465] • FP-1 : 下述含氟化合物 (Mw :20,000)
 [0466]



- [0467] 《化合物 (c)》
 [0468] • 3,4- 环氧基环己基甲醇甲基丙烯酸酯 :CYCLOMER M100 (株式会社 Daicel、分子量 196)
 [0469] • 3',4'- 环氧基环己基甲基 -3,4- 环氧基环己烷甲酸酯 :CELLOXIDE 2021P (株式会社 Daicel、分子量 252)
 [0470] • 缩水甘油基甲基丙烯酸酯 :
 [0471]



- [0472] 《聚合引发剂》
 [0473] 化合物 1 :
 [0474] 化合物 1 利用日本专利第 4841935 号公报实施例 1 所记载的方法进行合成。
 [0475]



- [0476] • B2380 :碘鎓盐系阳离子聚合引发剂 (东京化成工业株式会社制)
 [0477] 《无机微粒》
 [0478] • ELECOM V-8802 :平均粒径 12nm、带有聚合性基团、球形二氧化硅微粒的固体成分为 40 质量%的 MiBK 分散液 (日挥株式会社制)
 [0479] • ELECOM V-8803 :带有聚合性基团、异形 (连接成链状的形状) 二氧化硅微粒的固体成分为 40 质量%的 MiBK 分散液 (日挥株式会社制)
 [0480] • MiBK-ST :平均粒径 10 ~ 20nm、未赋予反应性基团的二氧化硅微粒的固体成分为 30 质量%的 MiBK 分散液 (日产化学社制)
 [0481] 《紫外线吸收剂》

[0482] • Tinuvin928 :苯并三唑系紫外线吸收剂 (BASF 制)

[0483] 《溶剂》

[0484] • MEK : 甲乙酮

[0485] • MiBK : 甲基异丁基酮

[0486] (40 μm 丙烯酸系基材膜的制作)

[0487] 在具备搅拌装置、温度传感器、冷却管及氮气导入管的内容积为 30L 的反应釜中装入甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 8000g、2-(羟基甲基) 丙烯酸甲酯 (MHMA) 2000g 和作为聚合溶剂的甲苯 10000g, 向其中通入氮气, 同时使其升温至 105 $^{\circ}\text{C}$ 。伴随升温的回流开始时, 添加叔戊基过氧化异壬酸酯 10.0g 作为聚合引发剂, 同时用 2 小时的时间滴加由叔戊基过氧化异壬酸酯 20.0g 和甲苯 100g 构成的溶液, 在约 105 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 的回流下进行溶液聚合, 进而进行 4 小时的熟化。聚合反应率为 96.6%, 所得聚合物中的 MHMA 的含有率 (重量比) 为 20.0%。

[0488] 接着, 在所得的聚合溶液中添加作为环化催化剂的 10g 的磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物 (堺化学工业制、Phoslex A-18), 在约 80 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 的回流下使环化缩合反应进行 5 小时。

[0489] 接着, 将所得的聚合溶液以树脂量换算计为 2.0kg/ 小时的处理速度导入至桶温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 、旋转速度 100rpm、减压度 13.3 ~ 400hPa (10 ~ 300mmHg)、后通气孔数为 1 个和前通气孔数为 4 个的通气式螺旋二轴挤出机 ($\phi = 29.75\text{mm}$ 、L/D = 30), 在挤出机内进行环化缩合反应和脱除挥发成分。接着, 脱除挥发成分结束后, 将残留于挤出机内的热熔融状态的树脂从挤出机的前端排出, 利用造粒机进行料粒化, 获得由主链具有内酯环构造的丙烯酸树脂所构成的透明的料粒。该树脂的重均分子量为 148000、熔体流动速率 (基于 JIS K7120、使试验温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重为 10kg 而求得。以后的制造例中也相同) 为 11.0g/10 分钟、玻璃化转变温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0490] 接着, 将所得的料粒和 AS 树脂 (东洋苯乙烯制、商品名 : TOYO AS AS20) 以料粒 / AS 树脂 = 90/10 的重量比使用单轴挤出机 ($\phi = 30\text{mm}$) 进行混炼, 从而获得玻璃化转变温度为 127 $^{\circ}\text{C}$ 的透明料粒。

[0491] 将上述制作的树脂组合物的料粒使用双轴挤出机从衣架型 T 口模中进行熔融挤出, 制作厚度约 160 μm 的树脂膜。

[0492] 接着, 对所得的未拉伸的树脂膜进行同时二轴拉伸, 使得纵方向 (长度方向) 为 2.0 倍、横方向 (宽度方向) 为 2.0 倍, 从而制作偏振器保护膜。如此获得的丙烯酸系基材膜的厚度为 40 μm 、总光线透过率为 92%、浊度为 0.3%、玻璃化转变温度为 127 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0493] (30 μm 丙烯酸系基材膜的制作)

[0494] 将与 40 μm 丙烯酸系基材膜的制作方法同样地制作的玻璃化转变温度为 127 $^{\circ}\text{C}$ 的透明料粒使用双轴挤出机从衣架型 T 口模进行熔融挤出, 制作厚度约 120 μm 的树脂膜。

[0495] 接着, 对所得的未拉伸的树脂膜进行同时二轴拉伸, 使得纵方向 (长度方向) 为 2.0 倍、横方向 (宽度方向) 为 2.0 倍, 从而制作偏振器保护膜。如此获得的丙烯酸系基材膜的厚度为 30 μm 、总光线透过率为 92%、浊度为 0.25%、玻璃化转变温度为 127 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0496] TJ40、TJ25 使用市售品 (富士胶片制)。

[0497] <硬涂层的涂设>

[0498] 以轧辊形态卷绕所使用的透明支撑体,使用硬涂层用的涂布液 A01 ~ A42,制作硬涂膜 S01 ~ S42。另外,以轧辊形态卷绕上述制作的 30 μm 厚度的丙烯酸系基材膜,使用涂布液 A09,制作硬涂膜 S43。

[0499] 具体地说,利用使用了日本特开 2006-122889 号公报实施例 1 所记载的缝型口模的模具涂布法,以搬送速度 30m/分钟的条件涂布各涂布液,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 150 秒之后,在氮气净化下以氧浓度约 0.1 体积%的条件使用 160W/cm 的空冷金属卤化物灯 (Eye graphics 株式会社制),照射照度为 400mW/cm²、照射量为 500mJ/cm² 的紫外线,使涂布层固化而形成硬涂层,之后进行卷取。

[0500] 利用下述评价方法评价所制作的硬涂膜 S01 ~ S24。

[0501] { 硬涂层的膜厚 }

[0502] 关于硬涂层的膜厚,利用接触式的膜厚计测定所制作的硬涂膜的膜厚,从其中减去同样测定的支撑体厚度而计算出。全部的硬涂膜 S01 ~ S24 中,硬涂层的膜厚为 7.5 μm 。

[0503] { 硬涂层的面状 }

[0504] 在硬涂膜的与硬涂层相反面的面上贴合用于防止背面反射的黑色胶带,从硬涂层的面的方面目视观察偏振片保护膜,以下述评价标准进行评价。

[0505] A:没有干涉条纹。

[0506] B:看到很少的干涉条纹。

[0507] C:产生若干的干涉条纹,但作为制品是允许的。

[0508] D:强烈地产生了干涉条纹。

[0509] { 铅笔硬度 }

[0510] 进行 JIS K 5400 所记载的铅笔硬度评价。使硬涂膜在温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 60% RH 下调湿 2 小时后,测定使用 JIS S 6006 规定的 2H ~ 4H 的试验用铅笔,以 4.9N 的荷重利用各铅笔刮擦 5 次时的未产生伤痕的根数,利用下述标准进行判定。

[0511] A:用 4H 铅笔刮擦 5 次时,3 次以上未产生伤痕。

[0512] B:用 3H 铅笔刮擦 5 次时,3 次以上未产生伤痕。

[0513] C:用 3H 铅笔刮擦 5 次时,3 次以上产生伤痕。

[0514] (膜的皂化)

[0515] 将所制作的硬涂膜浸渍于保持在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的 1.5mol/L 的 NaOH 水溶液 (皂化液) 中 2 分钟之后,对膜进行水洗,之后浸渍于 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.1mol/L 的硫酸水溶液,然后进一步在流水下通过水洗浴 100 秒,使膜变为中性的状态。然后,反复进行 3 次利用空气刀的去水,将水刮落后使其滞留在 90 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥区域中 60 秒进行干燥,制作经皂化处理的膜。

[0516] { 水的接触角 }

[0517] 使用接触角计 [“CA-X”型接触角计、协和界面科学株式会社制],在干燥状态 (20 $^{\circ}\text{C}$ /65% RH) 下,使用纯水作为液体,在针尖制作直径为 1.0mm 的液滴,使其接触于经皂化的硬涂膜的表面,在膜上制作液滴。以在膜与液体相接的点中、相对于液体表面的切线与膜表面所成的角度来测定含液体一侧的角度,作为接触角。根据其结果,利用以下的标准进行评价。

[0518] A:接触角为 50 $^{\circ}$ 以下

[0519] B:接触角超过 50 $^{\circ}$ 且 75 $^{\circ}$ 以下

[0520] C:接触角超过 75°。

[0521] {层叠于硬涂层上时的弹开}

[0522] (层叠用涂布液 Ln-1 的调制)

[0523] 如下混合各成分,溶解于 MEK/MMPG-Ac 的 90/10 混合物(质量比)中,调制固体成分为 1 质量%的低折射率层涂布液。

[0524] 《Ln-1 的组成》

[0525]

下述的全氟烯烃共聚物 (P-1) 15.0g

[0526]

DPHA 7.0g

RMS-033 5.0g

下述的含氟单体 (M-1) 20.0g

中空二氧化硅粒子(作为固体成分) 50.0g

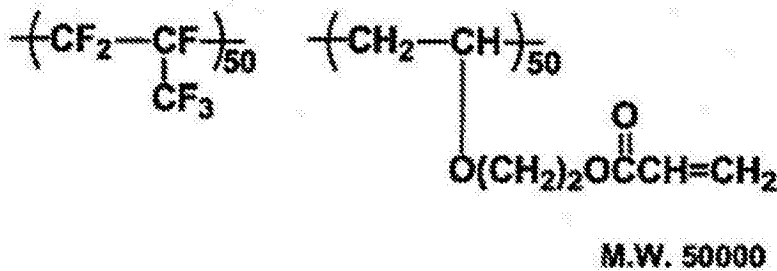
IRGACURE127 3.0g

[0527] 以下显示所使用的化合物。

[0528] [化 61]

[0529] 全氟烯烃共聚物 (P-1)

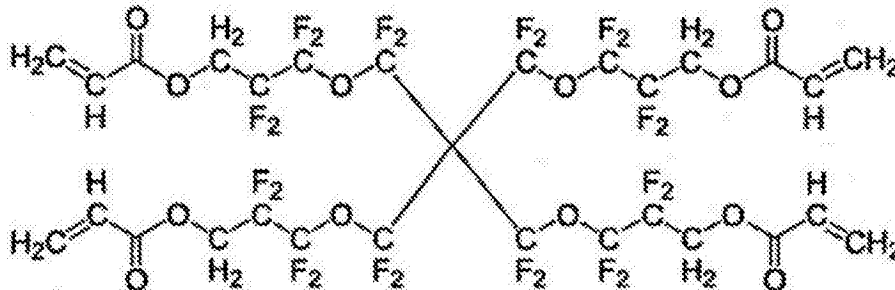
[0530]



[0531] 上述结构式中,50:50 为摩尔比

[0532] 含氟单体 (M-1)

[0533]



[0534] • DPHA :KAYARD DPHA(日本化药株式会社制)

[0535] • RMS-033 :有机硅系多官能丙烯酸酯 (Gelest 制, Mwt = 28000)

[0536] • IRGACURE127 :酰基膦氧化物系光聚合引发剂 (BASF 制)

[0537] • 中空二氧化硅粒子 :中空二氧化硅粒子分散液(平均粒子尺寸 45nm、折射率

1. 25、利用具有丙烯酰基的硅烷偶联剂对表面进行表面处理, MEK 分散液浓度 20%)

[0538] • MEK : 甲乙酮

[0539] • MMPG-Ac : 丙二醇单甲基醚醋酸酯

[0540] 上述低折射率层用涂布液通过孔径为 $1\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯制过滤器进行过滤, 调制涂布液。

[0541] 接着, 在如上的实施了皂化处理的硬涂膜的涂设有硬涂层的一侧上涂布上述低折射率层用涂布液 Ln-1。低折射率层的干燥条件是 90°C 、60 秒, 紫外线固化条件为按照氧浓度达到 0.1 体积% 以下的气氛的方式一边进行氮气净化一边使用 $240\text{W}/\text{cm}$ 的空冷金属卤化物灯 (Eyegraphics 株式会社制), 设定为照度 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量。

[0542] 低折射率层的折射率为 1.36、膜厚为 95nm。在所得的膜 $15\text{cm}\times 20\text{cm}$ 中计数弹开的个数。这里, 在下层的表面中未形成上层的区域设为“弹开”。根据其结果, 利用以下的标准进行评价。

[0543] A : 弹开为 1 个以下

[0544] B : 弹开为 2 ~ 4 个

[0545] C : 弹开为 5 个以上

[0546]

表5

	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08	A09	A10	A11	A12
(b) 成分	97.00%	96.98%	96.96%	96.90%	96.88%	96.88%	96.99%	96.98%	96.98%	97.00%	96.98%	96.98%
聚合引发剂	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%
(a) 成分	0.005%	0.020%	0.020%	0.100%	0.020%	0.050%	0.030%				0.020%	0.020%
添平剂								0.020%	0.020%			
(c) 成分	3, 4-羟基环己基甲氧基丙基醇醚 2, 4-羟基环己基甲氧基- 3, 4-羟基环己基甲氧基- 烯丙基甲氧基丙基醇醚 化合物1											
聚合引发剂	B2330 ELECOM V-8802 ELECOM V-8803 MBEK-ST											
(d) 成分	Tencel333 MEK MBEK 聚醚二醇 备注											
(e) 成分	50%	30%	30%	50%	30%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
溶剂	30%	30%	30%	20%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例	实验例
	S01	S02	S03	S04	S05	S06	S07	S08	S09	S10	S11	S12
	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08	A09	A10	A11	A12
除构成	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40	TJ40
	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	C	B	B	B	B	B	B	C	A	D	C	C
	A	A	A	B	A	A	B	B	C	B	A	A
	A	A	A	B	A	A	B	C	C	C	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
评价结果	样品No. 评价番号No. 支撑体 评价部厚 形状(平滑性) 形状后处理 原料的添加 原料的添加 原料的添加											

[0547]

表6

	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24
(b) 成分	硬漆涂布液											
	DPHA	96.98%	96.98%	96.98%	73.18%	73.18%	73.18%	73.18%	58.18%	58.18%	58.18%	87.38%
	ATMPT											
	DVI700B											
聚合引发剂	A-DOP	96.98%										
	PROPAGURE127	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%
	PROPAGURE184											
	C-209	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%	0.020%
(a) 成分	C-40											
	C-141											
	C-72											
	FIKBERT 919FM											
须平剂	FP-1											
	3, 4-环氧环己基丙烯酸酯											
	3, 4-环氧环己基丙烯酸酯											
	3, 4-环氧环己基丙烯酸酯											
(c) 成分	双叠氮											
	B2369											
	ELECOM V-8802											
	ELECOM V-8802											
(d) 成分	MEK	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
	MIBK	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
	乙酸甲酯	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
	备注	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例	实际例
溶剂	样品No.	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23
	硬漆涂布液No.	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23
	支撑体	TJM0	丙烯酸系 40H	丙烯酸系 30H	TJ25	TJ25	TJ25	TJ25	TJ25	TJ25	TJ25	TJ25
	硬漆层厚度	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
评价标准	面漆(半透明)	C	C	C	B	A	A	A	A	A	A	A
	氧化层的剥离角	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	层叠时的弹开	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	层叠评价	C	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A