



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617445 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

- (21) 申请号 201210023983. 1 C07F 9/572(2006. 01)
- (22) 申请日 2008. 07. 17 C07F 9/30(2006. 01)
- (30) 优先权数据 C07F 9/11(2006. 01)
 - 2007-185795 2007. 07. 17 JP G03F 7/004(2006. 01)
 - 2007-220226 2007. 08. 27 JP G03F 7/027(2006. 01)
 - 2008-009317 2008. 01. 18 JP G02B 5/20(2006. 01)
- (62) 分案原申请数据 G03F 7/00(2006. 01)
 - 200810133834. 4 2008. 07. 17 G03F 7/09(2006. 01)
 - B41N 1/14(2006. 01)
- (71) 申请人 富士胶片株式会社
- 地址 日本国东京都
- (72) 发明人 土村智孝
- (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
- 公司 11021
- 代理人 贺卫国
- (51) Int. Cl.
 - C07D 209/86(2006. 01)
 - C07C 323/47(2006. 01)
 - C07D 413/10(2006. 01)

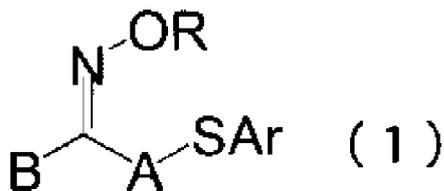
权利要求书 2 页 说明书 164 页 附图 2 页

(54) 发明名称

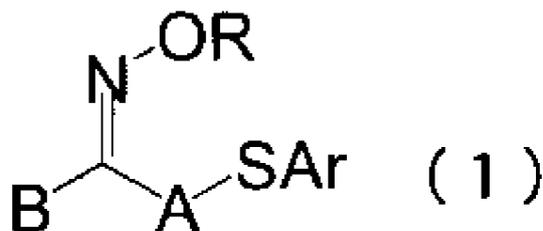
感光性组合物、可固化组合物、新化合物、可光聚合组合物、滤色器和平版印刷版原版

(57) 摘要

本发明涉及式 (1) 表示的化合物,可光聚合组合物,用于滤色器的可光聚合组合物,滤色器和它们的制备方法,固态成像器件以及平版印刷版原版。在式 (1) 中,R 和 B 各自独立地表示一价取代基,A 表示二价有机基团,并且 Ar 表示芳基。

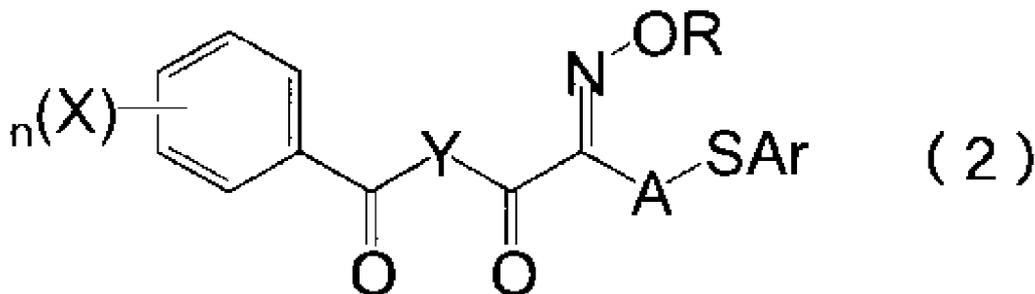


1. 一种由下式 (1) 表示的化合物：



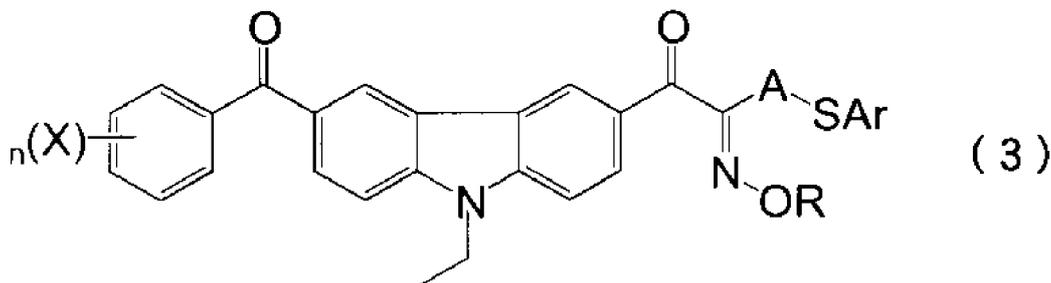
其中,在式 (1) 中,R 和 B 各自独立地表示一价取代基,A 表示二价有机基团,并且 Ar 表示芳基。

2. 权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物由下式 (2) 表示：



其中,在式 (2) 中,R 和 X 各自独立地表示一价取代基,A 和 Y 各自独立地表示二价有机基团,Ar 表示芳基,并且 n 表示 0 至 5 的整数。

3. 权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物由下式 (3) 表示：



其中,在式 (3) 中,R 和 X 各自独立地表示一价取代基,A 表示二价有机基团,Ar 表示芳基,并且 n 表示 0 至 5 的整数。

4. 一种可光聚合组合物,所述的可光聚合组合物包含：

权利要求 1 所述的化合物 ;和
可聚合化合物。

5. 权利要求 4 所述的可光聚合组合物,所述的可光聚合组合物还包含着色剂。

6. 权利要求 5 所述的可光聚合组合物,其中所述着色剂是颜料,并且所述可光聚合组合物还包含颜料分散剂。

7. 权利要求 5 的可光聚合组合物,其中所述着色剂是黑色着色剂。

8. 一种用于滤色器的可光聚合组合物,所述用于滤色器的可光聚合组合物包含权利要求 5 所述的可光聚合组合物。

9. 一种滤色器,所述滤色器包含设置在载体上的着色图案,其中所述着色图案是使用权利要求 8 所述的可光聚合组合物制备的。

10. 一种制备滤色器的方法,所述方法包括：

将权利要求 8 所述的可光聚合组合物涂敷在载体上以形成可光聚合组合物层；
将所述可光聚合组合物层通过掩模曝光；和
将曝光的组合物层显影以形成着色图案。

11. 一种固态成像器件，所述固态成像器件包含权利要求 9 所述的滤色器。

12. 一种平版印刷版原版，所述平版印刷版原版包含设置在载体上的感光层，其中所述感光层包含权利要求 4 所述的可光聚合组合物。

感光性组合物、可固化组合物、新化合物、可光聚合组合物、 滤色器和平版印刷版原版

本申请是中国国家申请号为 200810133834.4 的发明名称为《感光性组合物、可固化组合物、新化合物、可光聚合组合物、滤色器和平版印刷版原版》的申请的分案申请。

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性组合物,可固化组合物,用于滤色器的可固化组合物,滤色器和它们的制备方法。本发明还涉及新的脲化合物,可光聚合组合物,用于滤色器的可光聚合组合物,滤色器和它们的制备方法,固态成像器件以及平版印刷版原版。

背景技术

[0002] 感光性或可光聚合组合物可以包含例如含烯式不饱和键的可聚合化合物和光聚合引发剂。这种感光性或可光聚合组合物在它们被光辐照时聚合和固化,因此用于例如光固性油墨,感光性印刷版,滤色器和各种光致抗蚀剂。

在其它类型的感光性或可光聚合组合物中,例如,在应用光时产生酸,并且所述的酸起催化剂作用。具体地,这种组合物可用于成像、防伪或检测能量-射线剂量的材料,其中利用颜料前体在产生的起催化剂作用的酸存在下的颜色反应,或者可以用于在半导体、TFT、滤色器、微型机械部件等的制造中使用的正性抗蚀剂,其中利用在产生的起催化剂作用的酸存在下的分解反应。

[0003] 近年来,在各种应用中已经要求对更短波长(365nm 或 405nm)光源敏感的感光性或可光聚合组合物,并且对这种化合物(例如可光聚合引发剂)能够对这种短波长光源表现出高灵敏度的要求日益增加。然而,高度灵敏的光聚合引发剂通常稳定性差。因此,要求光聚合引发剂不仅具有提高的灵敏度而且具有随时间稳定性。

[0004] 在这种情况下,例如在美国专利 4,255,513 和 4,590,145 以及日本专利申请公开(JP-A)2000-80068 和 2001-233842 中,提出了使用脲酯化合物作为用于感光性或可光聚合组合物光聚合引发剂。然而,这些已知的脲酯化合物在 365nm 或 405nm 波长处的吸光度低并且在灵敏度方面不令人满意。

目前,已经要求感光性或可光聚合组合物不仅具有随时间的高度稳定性,而且对短波长如 365nm 或 405nm 的光具有高灵敏度。

例如,JP-A 2006-195425 公开了一种含有脲化合物的用于滤色器的着色辐照-敏感性组合物。然而,这种组分的随时间稳定性和短波长灵敏度仍然不足。还已经要求着色辐照-敏感性组合物具有提高的图案形成后的色调再现性,并且强烈要求抑制着色性随时间的变化。

[0005] 另一方面,为了提高固态成像器件如 CCD 的聚光能力,并且为了通过改善色分离性而提高图像质量,已经要求用于图像传感器的滤色器具有高的色浓度和小的厚度。如果加入大量着色材料以获得高的色浓度,则灵敏度可能不足而不能忠实地再现 2.5 μm 以下的精细图像图案的形状,以致在产品上经常出现图案缺陷。为了避免这些缺陷,必须以更高

能量进行光辐照,这要求长的曝光时间并且导致生产率的显著下降。在这种情况下,要求用于滤色器的着色辐照-敏感性组合物具有高含量的着色材料(着色剂)并且还具有高灵敏度,以获得优异的图案形成性能。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是提供一种对 365nm 或 405nm 波长的光具有高灵敏度并且具有高的随时间稳定性的感光性组合物和可固化组合物。

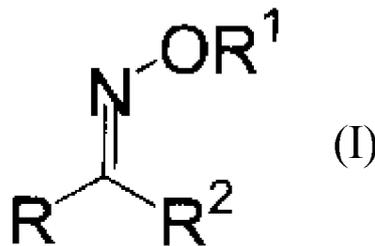
本发明的另一目的是提供一种用于滤色器的可固化组合物,其中用于滤色器的可固化组合物具有高的随时间稳定性和优异的图案形成性能,能够以高的灵敏度固化,并且可以形成与载体具有优异的附着力的着色图案。

本发明的再一目的是提供一种滤色器,其是使用用于滤色器的可固化组合物制备的,具有优异的图案形状并且包括与载体具有优异的附着力的着色图案,以及提供一种能够以高生产率制备这种滤色器的方法。

[0006] 作为深入研究的结果,本发明人发现:使用特殊的脒化合物在获得对 365nm 或 405nm 波长的光的高吸光度方面并且在提供高的随时间稳定性方面是有效的。

根据本发明的可固化组合物包含由下式 (I) 表示的化合物。

[0007]

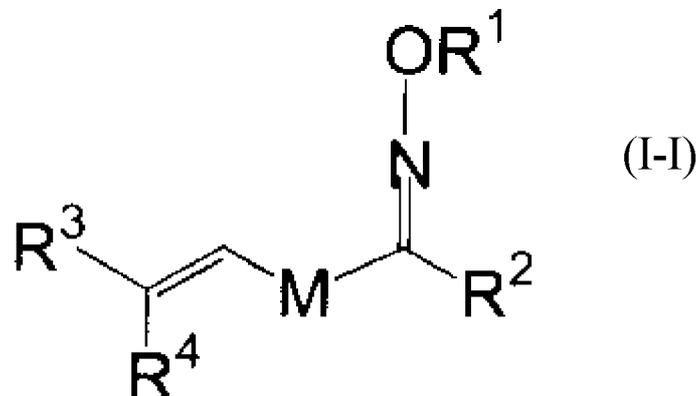


[0008] 在式 (I) 中, R、R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子或一价取代基。

由式 (I) 表示的化合物优选在 365nm 或 405nm 具有 20,000 以上的摩尔吸光系数。

[0009] 在本发明的感光性组合物中,由式 (I) 表示的化合物优选为由下式 (I-I) 表示的化合物。

[0010]

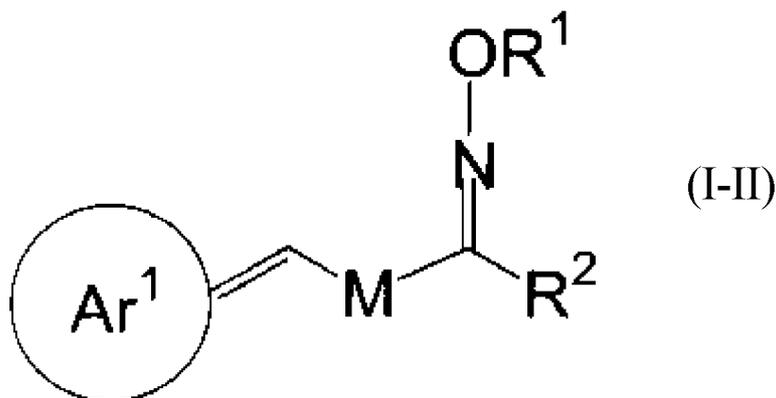


[0011] 在式 (I-I) 中, R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子或一价取代基, M 表示二价连接基团,并且 R³ 和 R⁴ 各自独立地表示氢原子或一价取代基。R³ 和 R⁴ 可以相互结合形成环。

[0012] 在本发明的感光性组合物中,由式 (I) 表示的化合物优选为由下式 (I-II) 表示的

化合物。

[0013]



[0014] 在式 (I-II) 中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子或一价取代基, M 表示二价连接基团, 并且 Ar^1 表示烃环基团或杂环基团。

[0015] 本发明的可固化组合物可以包含由式 (I) 表示的化合物和可聚合化合物。特别是, 由式 (I) 表示的化合物优选为由式 (I-I) 表示的化合物, 更优选为由式 (I-II) 表示的化合物。

本发明的可固化组合物优选包含选自敏化剂、硫醇化合物和着色剂组成的组的至少一种。

[0016] 根据本发明的用于滤色器的可固化组合物包含本发明上述的可固化组合物。

根据本发明的滤色器包含设载体在上的着色图案, 所述着色图案是使用上述用于滤色器的可固化组合物制备的。

根据本发明的用于制备滤色器的方法包括: 将用于滤色器的可固化组合物涂敷到载体上以形成可固化组合物层; 将可固化组合物层通过掩模曝光; 和将曝光的组合物层显影以形成着色图案。

[0017] 根据本发明, 可以提供一种对 365nm 或 405nm 波长的光具有高灵敏度并且具有高的随时间稳定性的感光性组合物和可固化组合物。

根据本发明, 可以提供一种用于滤色器的可固化组合物, 其具有高的随时间稳定性和优异的图案形成性能, 并且可以以高灵敏度固化并且可以形成与载体具有优异的附着力的着色图案。

根据本发明, 可以提供一种滤色器, 其是通过使用用于滤色器的可固化组合物获得的, 而且其具有优异的图案形状并且包含与载体具有优异的附着力的着色图案。还提供一种能够以高生产率制备这种滤色器的方法。

[0006] 本发明的另一目的是提供一种可光聚合组合物, 其对 365nm 或 405nm 波长的光具有高灵敏度, 具有高的随时间稳定性并且能够形成可以抑制随时间的通过加热所致着色的固化薄膜, 并且提供一种适合用于这种可光聚合组合物的新的脒化合物。

本发明的再一目的是提供一种用于滤色器的可光聚合组合物, 其中所述组合物具有高的随时间稳定性和优异的图案形成性能, 可以以高灵敏度固化, 并且可以形成与载体具有优异的附着力的着色图案。

本发明的再一目的是提供一种滤色器, 其是使用用于滤色器的可光聚合组合物制备的, 而且其具有优异的图案形状并且包含与载体具有优异的附着力的着色图案, 并且提供

<8> 一种用于滤色器的可光聚合组合物,其包含<5>至<7>中任何一项的可光聚合组合物。

<9> 一种滤色器,其包含设置在载体上的着色图案,其中所述着色图案是使用<8>的可光聚合组合物制备的。

<10> 一种用于制备滤色器的方法,所述方法包括:

将<8>的可光聚合组合物涂敷到载体上以形成可光聚合组合物层;

将所述光聚合组合物通过掩模曝光;和

将曝光的组合物层显影以形成着色图案。

<11> 一种固态成像器件,其包含<9>的滤色器。

<12> 一种平版印刷版原版,其包含设置在载体上的感光层,其中所述感光层包含<4>的可光聚合组合物(即,包含<1>至<3>中任何一项的化合物和可聚合化合物的可光聚合组合物)。

[0020] 根据本发明,可以提供一种可光聚合组合物,其对365nm或405nm波长的光具有高灵敏度,而且其具有高的随时间稳定性并且能够形成可以抑制随时间的通过加热所致的着色的固化薄膜。还提供一种适合用于这种可光聚合组合物的新的疝化合物。

根据本发明,可以提供一种用于滤色器的可光聚合组合物,其中所述组合物具有高的随时间稳定性和优异的图案形成性能,可以以高灵敏度固化,并且可以形成与载体具有优异的附着力的着色图案。

根据本发明,可以提供一种滤色器,其是使用用于滤色器的可光聚合组合物制备的,而且其具有优异的图案形状并且包含与载体具有优异的附着力的着色图案。还可以提供一种能够以高生产率制备这种滤色器的方法,以及包含这种滤色器的固态成像器件。

根据本发明,可以提供一种平版印刷版原版,其包含使用可光聚合组合物制备的感光层,并且具有高水平的灵敏度、随时间稳定性和耐印刷性。

附图说明

[0307] 图1是化合物1的UV吸收光谱,化合物1是根据本发明的特殊疝化合物;和图2是化合物7的UV吸收光谱,化合物7是根据本发明的特殊疝化合物。

具体实施方式

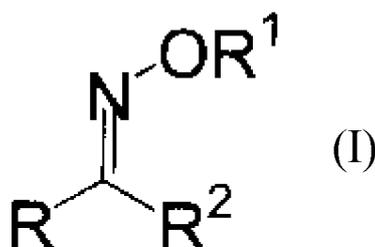
[0018] 本发明的感光性组合物包含由式(I)表示的化合物(以下在某些情况下称作“特殊疝化合物”)。

下面详细描述作为本发明感光性组合物的组分的特殊疝化合物。

[0019] (a) 特殊疝化合物

在本发明的一个实施方案中,(a)特殊疝化合物由式(I)表示:

[0020]



[0021] 在式 (I) 中, R、R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子或一价取代基。

[0022] 在式 (I) 中, R 表示的取代基可以是可具有取代基的芳基基团或可具有取代基的杂环基团, 并且优选是下面所示基团中的任一个。

[0023]



[0024] 在这些基团中, M, R³, R⁴ 和 Ar¹ 各自具有与在稍后所示的式 (I-I) 和 (I-II) 中的 M, R³, R⁴ 和 Ar¹ 相同的定义, 并且优选实例也相同。

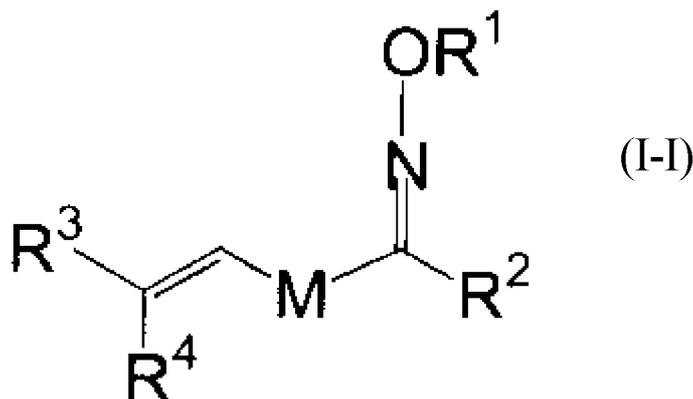
[0025] 在式 (I) 中, R¹ 和 R² 各自具有与式 (I-I) 中的 R¹ 和 R² 相同的定义, 并且优选实例也相同。

[0026] 在本发明中, 优选由式 (I) 表示的特殊肟化合物在 365nm 或 405nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上。

如果特殊肟化合物对于这样的短波长的光具有这样的高吸光系数, 则可以提高含有特殊肟化合物的感光性组合物对短波长光的灵敏度。

[0027] 在本发明中, 特殊肟化合物优选由下面的式 (I-I) 表示。

[0028]



[0029] 在式 (I-I) 中, R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子或一价取代基; M 表示二价连接基团; R³ 和 R⁴ 各自独立地表示氢原子或一价取代基; 并且 R³ 和 R⁴ 可以相互结合形成环。

[0030] 由 R¹ 表示的一价取代基优选为一价非金属原子团, 如下面所述的那些。

由 R¹ 表示的一价非金属原子团的实例包括任选取代的烷基, 任选取代的芳基, 任选取代的烯基, 任选取代的炔基, 任选取代的烷基亚磺酰基, 任选取代的芳基亚磺酰基, 任选取代的烷基磺酰基, 任选取代的芳基磺酰基, 任选取代的酰基, 任选取代的烷氧羰基, 任选取代的芳氧羰基, 任选取代的膦酰基 (phosphinoyl), 任选取代的杂环基, 任选取代的烷硫基

羰基,任选取代的芳硫基羰基,任选取代的二烷基氨基羰基,和任选取代的二烷基氨基硫基羰基。

[0031] 任选取代的烷基优选为含 1 至 30 个碳原子的烷基,并且其实例包括甲基,乙基,丙基,丁基,己基,辛基,癸基,十二烷基,十八烷基,异丙基,异丁基,仲丁基,叔丁基,1-乙基戊基,环戊基,环己基,三氟甲基,2-乙基己基,苯甲酰甲基,1-萘甲酰基甲基,2-萘甲酰基甲基,4-甲硫基苯甲酰甲基,4-苯硫基苯甲酰甲基,4-二甲基氨基苯甲酰甲基,4-氰基苯甲酰甲基,4-甲基苯甲酰甲基,2-甲基苯甲酰甲基,3-氟苯甲酰甲基,3-三氟甲基苯甲酰甲基和 3-硝基苯甲酰甲基。

[0032] 任选取代的芳基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳基,并且其实例包括苯基,联苯基,1-萘基,2-萘基,9-蒎基,9-菲基,1-茈基,5-并四苯基,1-茛基,2-萸基,9-芴基,三联苯基,四联苯基,邻-甲苯基,间-甲苯基,对-甲苯基,二甲苯基,邻-枯烯基,间-枯烯基,对-枯烯基,茞基,并环戊二烯基,联二萘基,三联萘基,四联萘基,庚间三烯并庚间三烯基,亚联苯基,indacenyl group,茈萸基,茞基,醋萸烯基,phenalenyl group,芴基,蒎基,联二蒎基,三联蒎基,四联蒎基,蒎醌基,菲基,苯并菲基,茈基,茞基,并四苯基,七曜基(pleiadenyl),茞基,茈基,戊芬基,并五苯基,四亚苯基,己芬基,并六苯基,玉红省基,晕苯基,联三萘基,庚芬基,并七苯基,皮萸基和卵苯基。

[0033] 任选取代的烯基优选为含 2 至 10 个碳原子的烯基,并且其实例包括乙烯基,烯丙基和苯乙烯基。

[0034] 任选取代的炔基优选为含 2 至 10 个碳原子的炔基,并且其实例包括乙炔基,丙炔基和炔丙基。

[0035] 任选取代的烷基亚磺酰基优选为含 1 至 20 个碳原子的烷基亚磺酰基,并且其实例包括甲基亚磺酰基,乙基亚磺酰基,丙基亚磺酰基,异丙基亚磺酰基,丁基亚磺酰基,己基亚磺酰基,环己基亚磺酰基,辛基亚磺酰基,2-乙基己基亚磺酰基,癸酰基亚磺酰基,十二烷酰基亚磺酰基,十八烷酰基亚磺酰基,氰基甲基亚磺酰基和甲氧基甲基亚磺酰基。

[0036] 任选取代的芳基亚磺酰基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳基亚磺酰基,并且其实例包括苯基亚磺酰基,1-萘基亚磺酰基,2-萘基亚磺酰基,2-氯苯基亚磺酰基,2-甲基苯基亚磺酰基,2-甲氧基苯基亚磺酰基,2-丁氧基苯基亚磺酰基,3-氯苯基亚磺酰基,3-三氟甲基苯基亚磺酰基,3-氰基苯基亚磺酰基,3-硝基苯基亚磺酰基,4-氟苯基亚磺酰基,4-氰基苯基亚磺酰基,4-甲氧基苯基亚磺酰基,4-甲硫基苯基亚磺酰基,4-苯硫基苯基亚磺酰基和 4-二甲基氨基苯基亚磺酰基。

[0037] 任选取代的烷基磺酰基优选为含 1 至 20 个碳原子的烷基磺酰基,并且其实例包括甲基磺酰基,乙基磺酰基,丙基磺酰基,异丙基磺酰基,丁基磺酰基,己基磺酰基,环己基磺酰基,辛基磺酰基,2-乙基己基磺酰基,癸酰基磺酰基,十二烷酰基磺酰基,十八烷酰基磺酰基,氰基甲基磺酰基,甲氧基甲基磺酰基和全氟烷基磺酰基。

[0038] 任选取代的芳基磺酰基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳基磺酰基,并且其实例包括苯基磺酰基,1-萘基磺酰基,2-萘基磺酰基,2-氯苯基磺酰基,2-甲基苯基磺酰基,2-甲氧基苯基磺酰基,2-丁氧基苯基磺酰基,3-氯苯基磺酰基,3-三氟甲基苯基磺酰基,3-氰基苯基磺酰基,3-硝基苯基磺酰基,4-氟苯基磺酰基,4-氰基苯基磺酰基,4-甲氧基苯基磺酰基,4-甲硫基苯基磺酰基,4-苯硫基苯基磺酰基和 4-二甲基氨基苯基磺酰基。

[0039] 任选取代的酰基优选为含 2 至 20 个碳原子的酰基,并且其实例包括乙酰基,丙酰基,丁酰基,三氟甲基羰基,戊酰基,苯甲酰基,1-萘甲酰基,2-萘甲酰基,4-甲硫基苯甲酰基,4-苯硫基苯甲酰基,4-二甲基氨基苯甲酰基,4-二乙基氨基苯甲酰基,2-氯苯甲酰基,2-甲基苯甲酰基,2-甲氧基苯甲酰基,2-丁氧基苯甲酰基,3-氯苯甲酰基,3-三氟甲基苯甲酰基,3-氰基苯甲酰基,3-硝基苯甲酰基,4-氟苯甲酰基,4-氰基苯甲酰基和 4-甲氧基苯甲酰基。

[0040] 任选取代的烷氧羰基优选为含 2 至 20 个碳原子的烷氧羰基,并且其实例包括甲氧基羰基,乙氧基羰基,丙氧基羰基,丁氧基羰基,己氧基羰基,辛氧基羰基,癸氧基羰基,十八烷氧基羰基和三氟甲基氧基羰基。

[0041] 任选取代的芳氧羰基的实例包括苯氧基羰基,1-萘基氧基羰基,2-萘氧基羰基,4-甲硫基苯基氧基羰基,4-苯硫基苯基氧基羰基,4-二甲基氨基苯基氧基羰基,4-二乙基氨基苯基氧基羰基,2-氯苯基氧基羰基,2-甲基苯基氧基羰基,2-甲氧基苯基氧基羰基,2-丁氧基苯基氧基羰基,3-氯苯基氧基羰基,3-三氟甲基苯基氧基羰基,3-氰基苯基氧基羰基,3-硝基苯基氧基羰基,4-氟苯基氧基羰基,4-氰基苯基氧基羰基和 4-甲氧基苯基氧基羰基。

[0042] 任选取代的膦酰基优选为总共含 2 至 50 个碳原子的膦酰基,并且其实例包括二甲基膦酰基,二乙基膦酰基,二丙基膦酰基,二苯基膦酰基,二甲氧基膦酰基,二乙氧基膦酰基,二苯甲酰基膦酰基和双(2,4,6-三甲基苯基)膦酰基。

[0043] 任选取代的杂环基优选为含选自氮,氧,硫和磷原子的至少一个原子的芳族或脂族杂环基。实例包括噻吩基,苯并[b]噻吩基,萘并[2,3-b]噻吩基,噻蒎基,呋喃基,吡喃基,异苯并呋喃基,色烯基,咕吨基,酚氧硫杂环己二烯基,2H-吡咯基,吡咯基,咪唑基,吡唑基,吡啶基,吡嗪基,嘧啶基,哒嗪基,中氮茛基,异吲哚基,3H-吲哚基,吲哚基,1H-吲哚基,嘌呤基,4H-喹啉基,异喹啉基,喹啉基,酞嗪基,1,5-二氮杂萘基,喹啉基,喹唑啉基,噌啉基,蝶啶基,4aH-咔唑基,咔唑基, β -咔啉基,菲啶基,吡啶基,萘嵌间二氮杂苯基,菲咯啉基,吩嗪基,吩吡嗪基,异噻唑基,吩噻嗪基,异噻唑基,呋咱基,吩噻嗪基,异苯并二氢吡喃基,苯并二氢吡喃基,吡咯烷基,吡咯啉基,咪唑烷基,咪唑啉基,吡唑烷基,吡唑啉基,哌啶基,哌嗪基,二氢吲哚基,异二氢吲哚基,奎宁环基,吗啉基和噻吨酮基。

[0044] 任选取代的烷硫基羰基的实例包括甲硫基羰基,丙硫基羰基,丁硫基羰基,己硫基羰基,辛硫基羰基,癸硫基羰基,十八烷硫基羰基和三氟甲硫基羰基。

[0045] 任选取代的芳硫基羰基的实例包括 1-萘硫基羰基,2-萘硫基羰基,4-甲硫基苯硫基羰基,4-苯硫基苯硫基羰基,4-二甲基氨基苯硫基羰基,4-二乙基氨基苯硫基羰基,2-氯苯硫基羰基,2-甲基苯硫基羰基,2-甲氧基苯硫基羰基,2-丁氧基苯硫基羰基,3-氯苯硫基羰基,3-三氟甲基苯硫基羰基,3-氰基苯硫基羰基,3-硝基苯硫基羰基,4-氟苯硫基羰基,4-氰基苯硫基羰基和 4-甲氧基苯硫基羰基。

[0046] 任选取代的二烷基氨基羰基的实例包括二甲基氨基羰基,二乙基氨基羰基,二丙基氨基羰基和二丁基氨基羰基。

[0047] 任选取代的二烷基氨基硫基羰基的实例包括二甲基氨基硫基羰基,二丙基氨基硫基羰基和二丁基氨基硫基羰基。

[0048] 为了获得高灵敏度, R^1 优选为酰基,具体而言,特别优选乙酰基,丙酰基,苯甲酰基

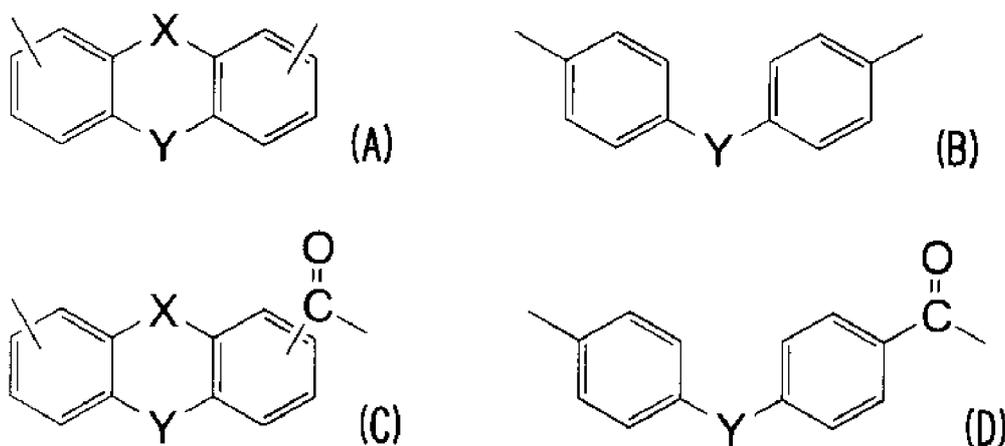
或甲苯甲酰基。

[0049] 由 R^2 表示的一价取代基优选选自下列：任选取代的含 1 至 20 个碳原子的烷基；含 1 至 20 个碳原子的烯基；卤原子；芳基；含 3 至 8 个碳原子的环烷基；含 2 至 20 个碳原子的烷酰基；含 2 至 12 个碳原子的烷氧羰基；芳氧羰基；CN； $-\text{CONR}^{01}\text{R}^{02}$ ，其中 R^{01} 和 R^{02} 各自独立地表示烷基或芳基；含 1 至 4 个碳原子的卤代烷基； $-\text{S}(\text{O})_1$ 烷基； $-\text{S}(\text{O})_2$ 烷基； $-\text{S}(\text{O})_2$ 芳基； $-\text{S}(\text{O})_2$ 芳基；二芳基膦酰基；二 (C_1 至 C_4 烷氧基)-膦酰基；二烷基膦酰基；或杂环基团。

考虑到灵敏度，优选烷基，烯基，卤代烷基或氰基作为 R^2 。

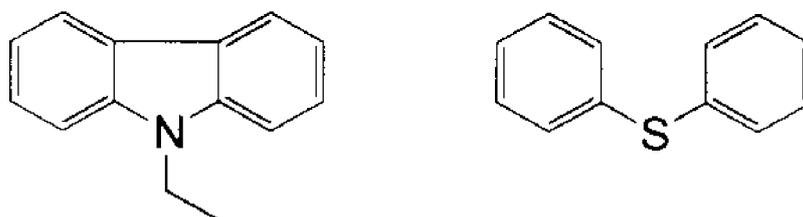
[0050] 由 M 表示的二价连接基团可以是亚苯基，亚萘基，亚苯基羰基，亚萘基羰基，或者下面的基团 (A)，(B)，(C) 或 (D)。

[0051]



[0052] 在 (A)，(B)，(C) 和 (D) 中，X 是单键， $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{NR}^5-$ 或 $-\text{CO}-$ ，并且 Y 是 $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{NR}^5-$ ， $-\text{CO}-$ 或 $-\text{CH}_2-$ ，其中 R^5 表示氢原子，含 1 至 20 个碳原子的烷基，含 2 至 4 个碳原子的羟基烷基，含 2 至 10 个碳原子的烷氧基烷基，含 2 至 5 个碳原子的烯基，含 3 至 8 个碳原子的环烷基，苯基 $-\text{C}_1$ 至 C_3 烷基，含 1 至 8 个碳原子的烷酰基，含 3 至 12 个碳原子的烯酰基，苯甲酰基，苯基或萘基，这些基团每个可以是未取代的或被以下基团取代的：1 至 12 个碳原子的烷基，苯甲酰基或含 1 至 12 个碳原子的烷氧基。特别是，M 优选为下面所示结构中的任一个。

[0053]



[0054] R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子或一价取代基。 R^3 和 R^4 可以相互结合形成环。

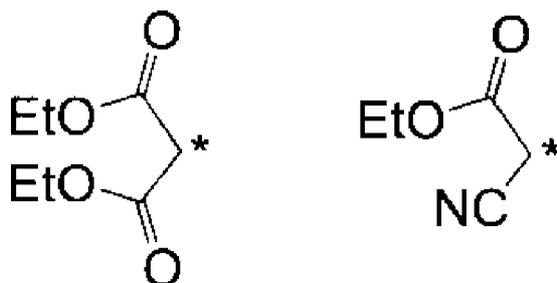
由 R^3 和 R^4 表示的一价取代基的实例包括任选取代的烷基，任选取代的芳基，任选取代的烯基，任选取代的炔基，任选取代的烷基亚磺酰基，任选取代的芳基亚磺酰基，任选取代的烷基磺酰基，任选取代的芳基磺酰基，任选取代的酰基，任选取代的烷氧羰基，任选取代的芳氧羰基，任选取代的膦酰基，任选取代的杂环基，任选取代的烷硫基氧基，任选取代的芳硫基氧基，任选取代的烷氧基，任选取代的芳氧基，任选取代的烷硫基羰基，任选取代的芳硫基羰基，任选取代的二烷基氨基羰基，任选取代的二烷基氨基硫基羰基，羧酸基，磺酸

基, 氰基, 卤原子, 任选取代的氨基, 及它们的任何组合。

考虑到灵敏度改善和随时间稳定性, 特别优选氢原子, 烷氧羰基, 氰基或苯基作为 R^3 或 R^4 。

R^3 和 R^4 的组合优选为下面所示的组合。在下面的组合中, 符号 * 表示在式 (I-I) 中与 R^3 和 R^4 相邻并且包含在双键中的碳原子被结合的位置。

[0055]



[0056] R^3 和 R^4 可以相互结合形成脂族或芳族环。所述环的实例包括脂族或芳族烃环和含杂原子的杂环。这些环可以结合形成多环稠环。

脂族或芳族烃环可以是五-, 六- 或七- 元烃环, 更优选五- 或六- 元环, 特别优选五- 元环。

杂环可以含有作为杂原子的硫, 氧或氮原子, 并且更优选含硫原子的杂环。

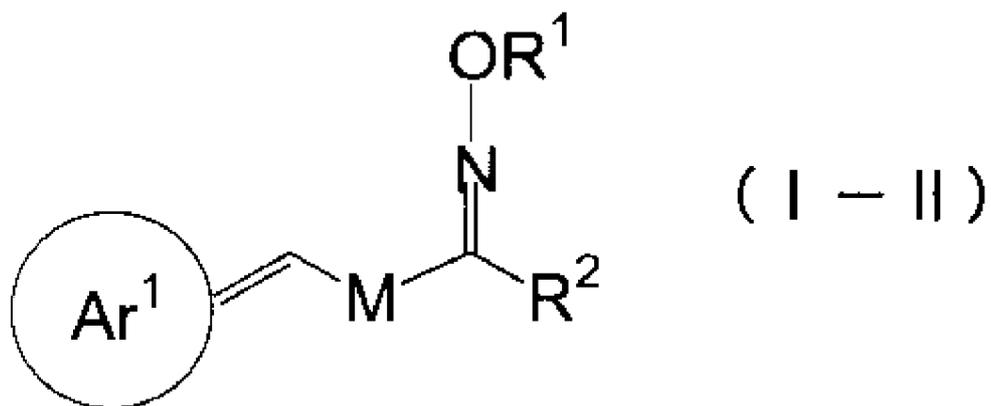
当通过脂族和 / 或芳族烃环的缩合形成多环稠环时, 多环稠环可以是, 例如, 通过 1 至 4 个苯环缩合获得的稠环, 或通过至少一个苯环和至少一个五- 元不饱和环缩合获得的稠环。当稠环包括含杂原子的杂环时, 稠环可以是, 例如, 通过至少一个含硫, 氧或氮原子的五- 元环和至少一个苯环缩合获得的稠环, 或通过至少一个含硫, 氧或氮原子的六- 元环和至少一个苯环缩合获得的稠环。

[0057] 在 R^3 和 R^4 相互结合时可以形成的环的实例包括: 苯环, 萘环, 蒽环, 菲环, 芴环, 茚并菲环, 并四苯环, 联苯环, 吡咯环, 呋喃环, 噻吩环, 二硫杂环戊烷环, 环氧乙烷环, 二环氧乙烷环, 硫杂环丙烷环, 吡咯烷环, 哌啶环, 咪唑环, 异噁唑环, 苯并二硫酚环, 噁唑环, 噻唑环, 苯并噻唑环, 苯并咪唑环, 苯并噁唑环, 吡啶环, 吡嗪环, 嘧啶环, 哒嗪环, 中氮茛环, 吲哚环, 苯并呋喃环, 苯并噻吩环, 苯并二硫杂环戊二烯环, 异苯并呋喃环, 喹啉环, 喹啉环, 酞嗪环, 1,5- 二氮杂萘环, 喹啉环, 喹啉环, 异喹啉环, 吡啶环, 菲啶环, 吡啶环, 菲咯啉环, 噻蒽环, 苯并吡喃环, 咕吨环, 吩氧硫杂环己二烯 (phenoxathiin) 环, 吩噻嗪环和吩嗪环。其中, 特别优选二硫杂环戊烷环, 苯并二硫酚环, 苯并噻唑环, 苯并咪唑环和苯并噁唑环。

[0058] 在式 (I-I) 中, 优选 R^3 和 R^4 相互结合形成含杂原子的烃环或杂环, 以抑制在吸光时烯基部分通过异构化而去活化。

[0059] 根据本发明的特殊肟化合物更优选为由下面式 (I-II) 表示的化合物。

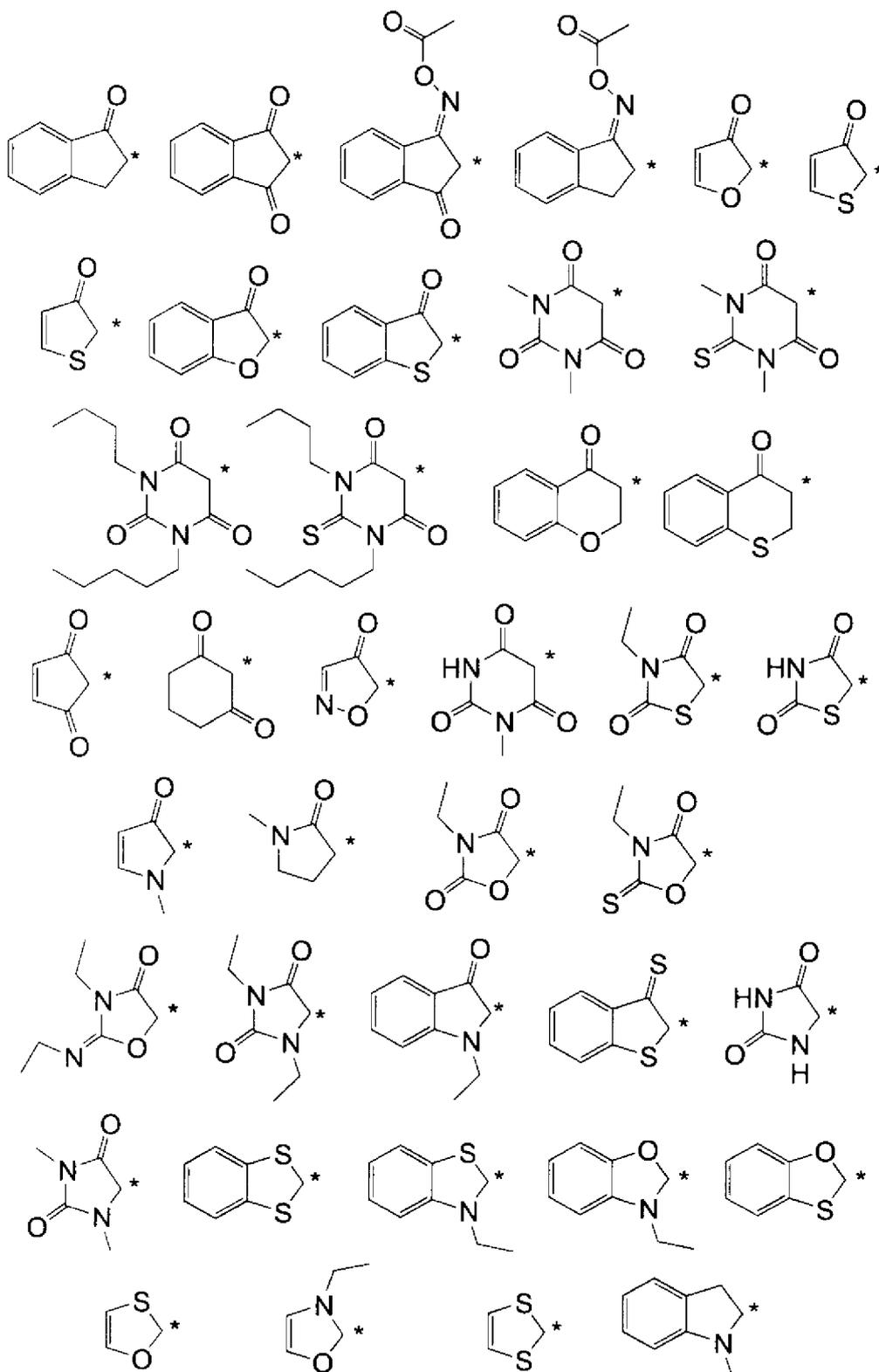
[0060]



[0061] 在式 (I-II) 中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子或一价取代基; M 表示二价连接基团; 并且 Ar^1 表示烃环基团或杂环基团。式 (I-II) 中的 R^1 , R^2 和 M 各自具有与在式 (I-I) 中的 R^1 , R^2 和 M 相同的定义, 并且优选实例也相同。

[0062] 由 Ar^1 表示的烃环基团或杂环基团优选为下面所示基团中的任一个。在下面所示的基团中, 符号 * 表示在式 (I-II) 中与 Ar^1 相邻的双键的位置。

[0063]

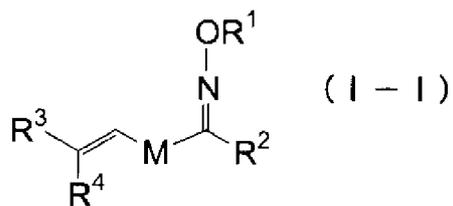
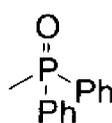
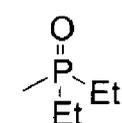
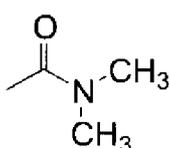
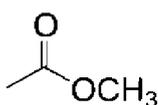
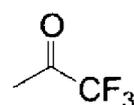
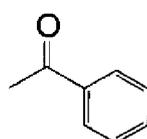
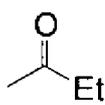
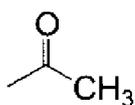
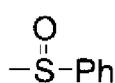
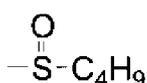
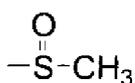
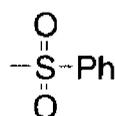
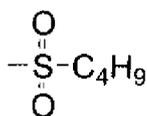
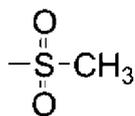


[0064] 根据本发明的特殊脲化合物的实例包括但不限于,下面所示的化合物。

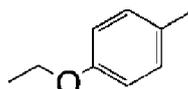
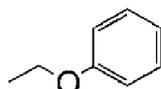
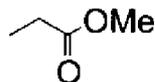
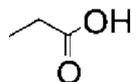
由式 (I-I) 表示的化合物的实例包括具有下面所示的 R^1 , R^2 , M, R^3 和 R^4 的相应实例的任何组合的化合物。

在下列 M 的实例中,符号 * 表示在式 (I-I) 中结合到与 M 相邻的碳原子上的位置。在下列 R^3 和 R^4 的实例中,符号 * 表示在式 (I-I) 中与 R^3 和 R^4 相互结合时形成的环相邻的双键的位置。

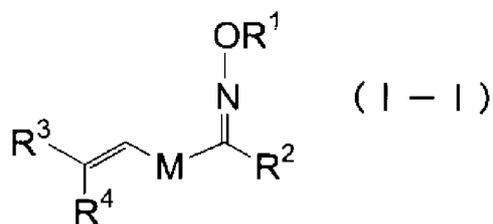
[0065]


 R^1 : -Me -Et -CF₃ -Bu

 R^2 :

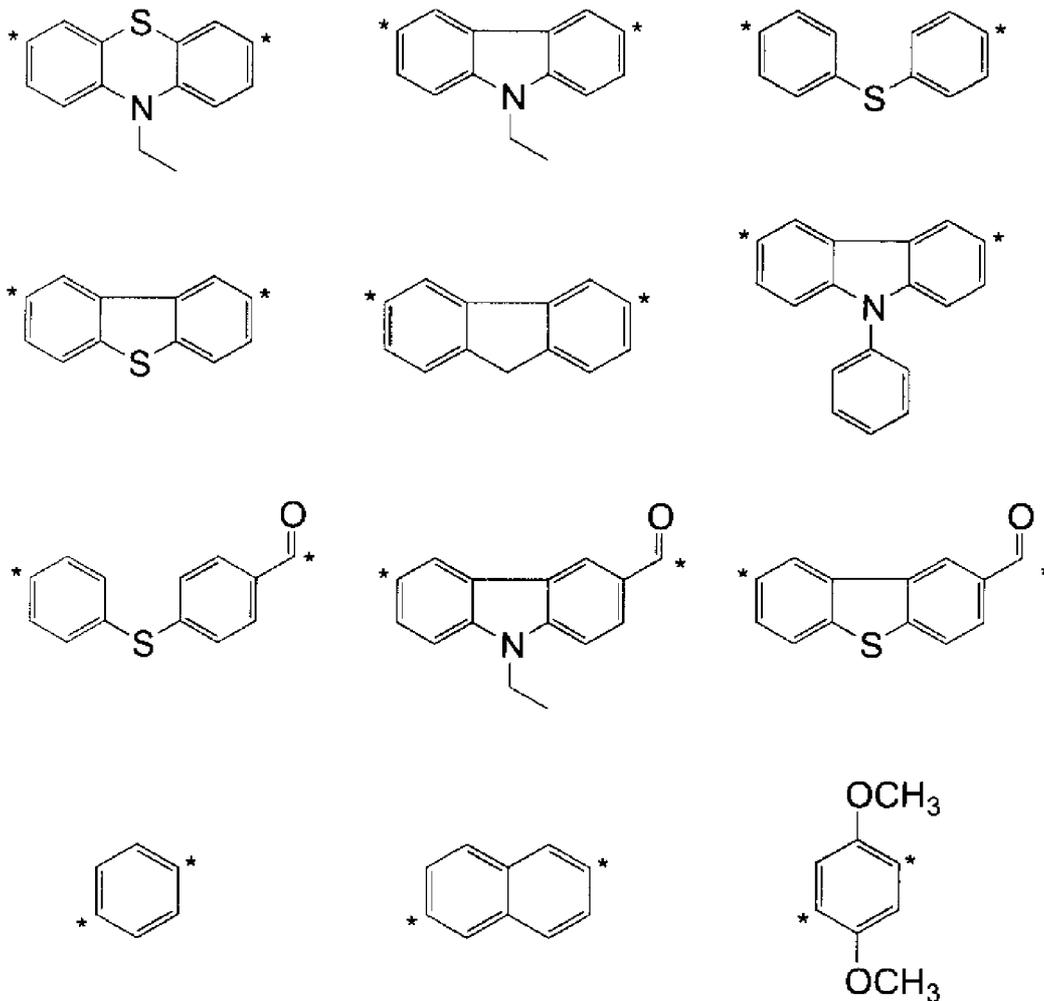
-H -Et -Me -Ph

-t-Bu -n-Bu -C₆H₁₃

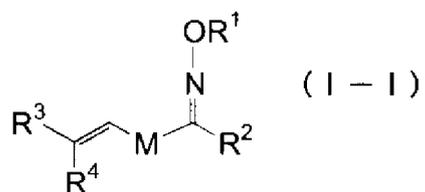
[0066]



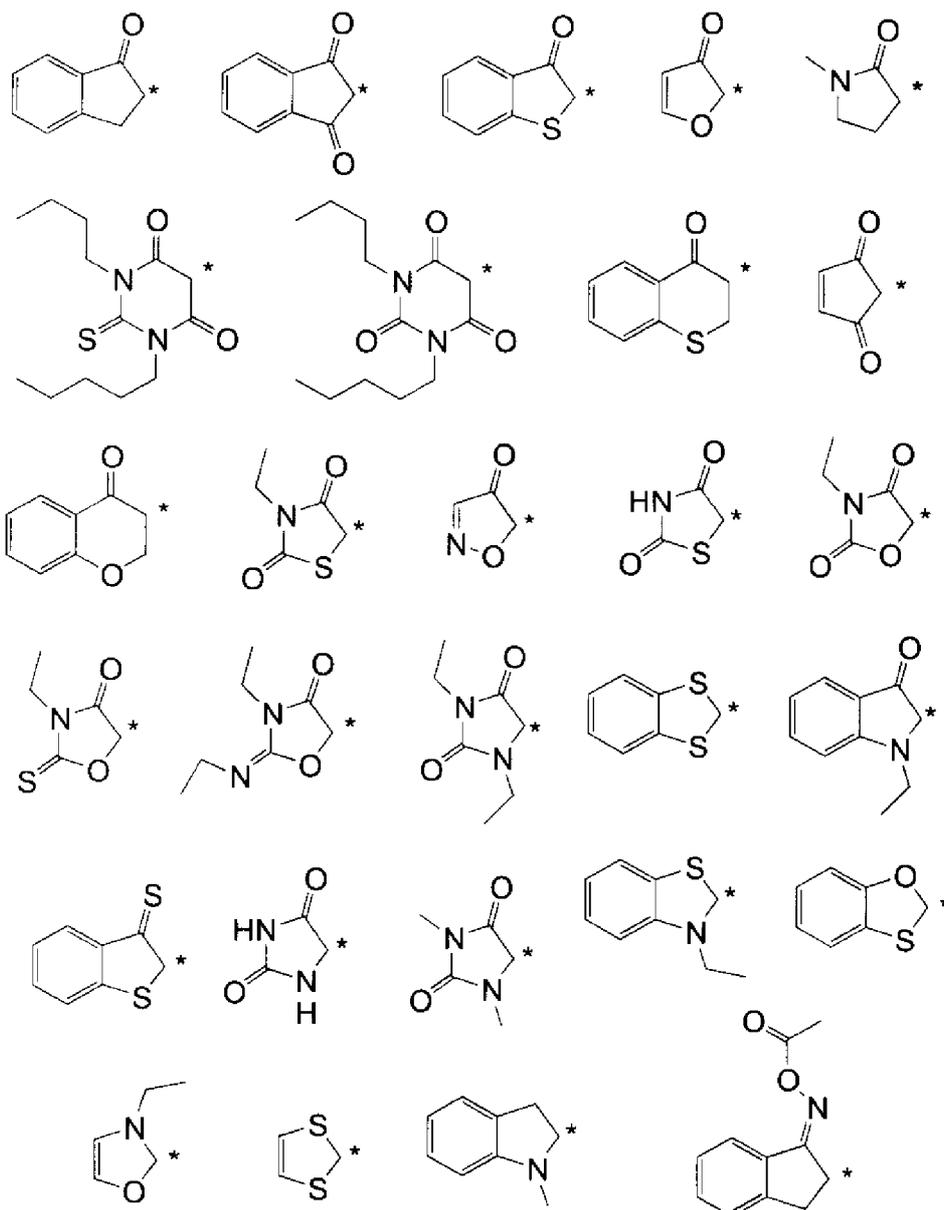
M :



[0067]

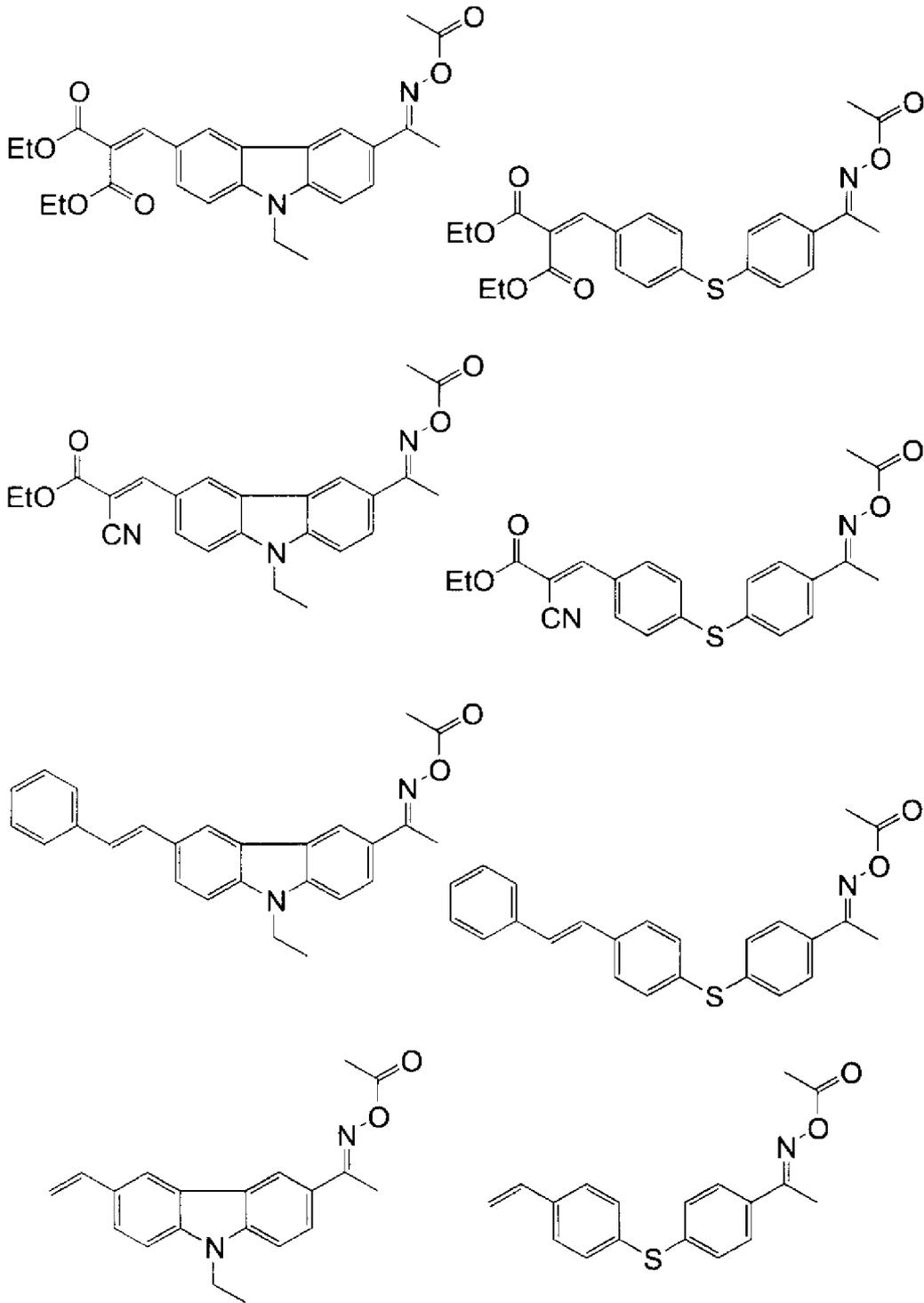
R³, R⁴ :

-H -Ph -CN -C(=O)OEt

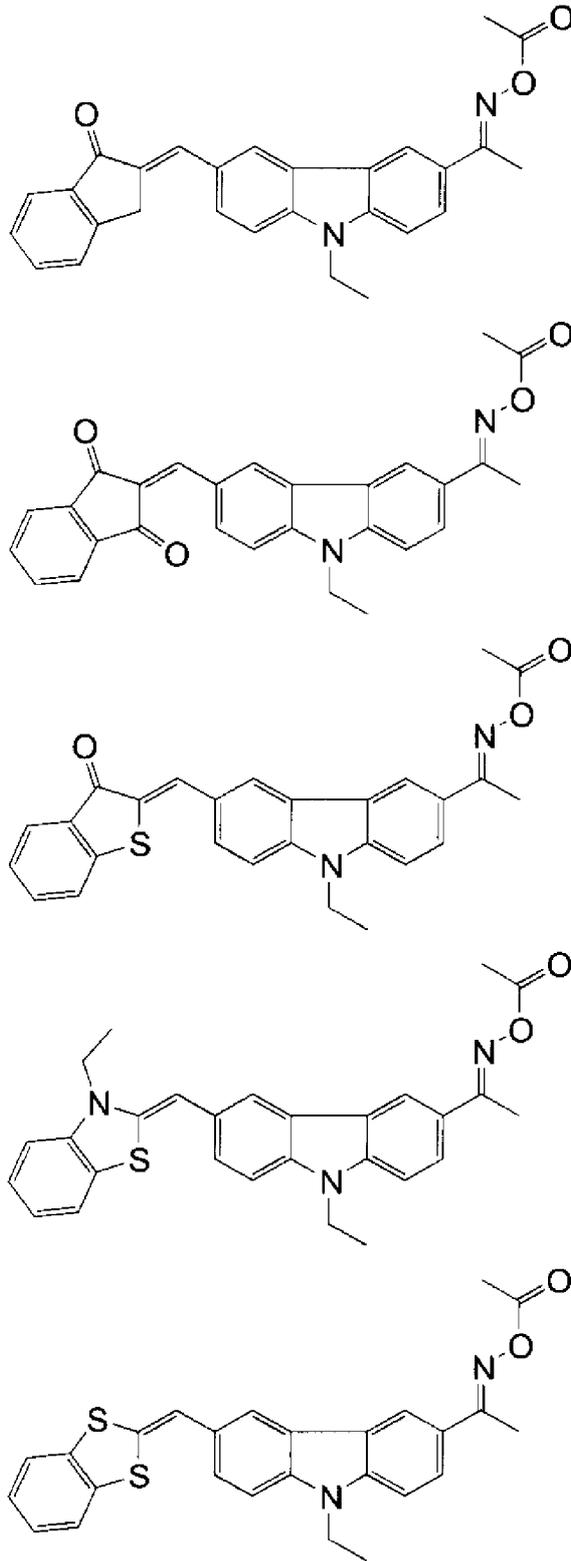


[0068] 特殊脲化合物的具体实例如下所示。但是,本发明决不限于这些具体实例。

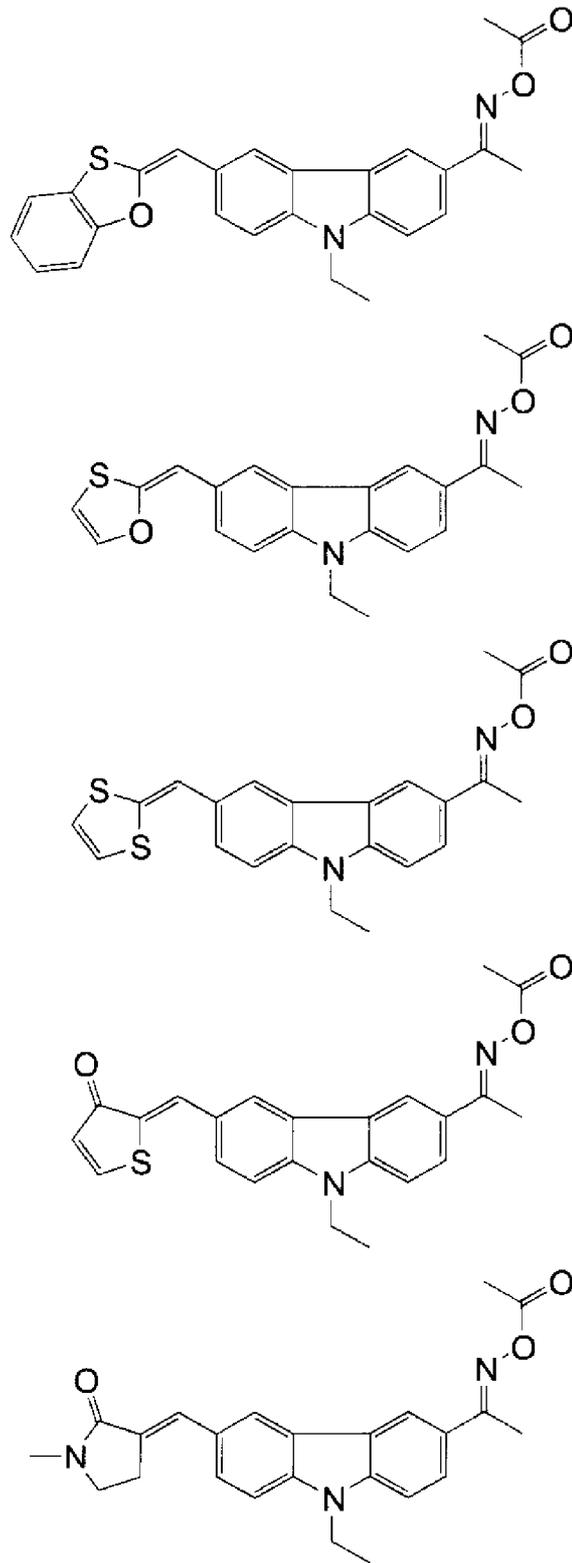
[0069]



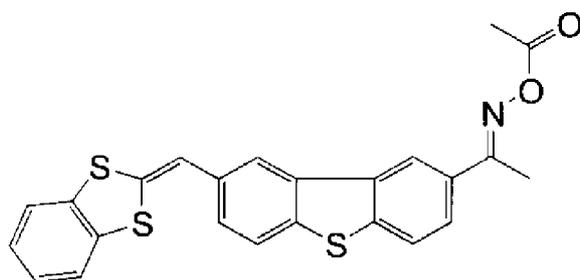
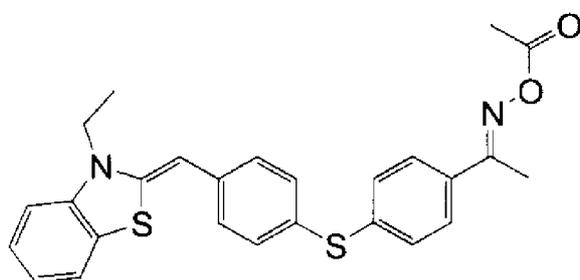
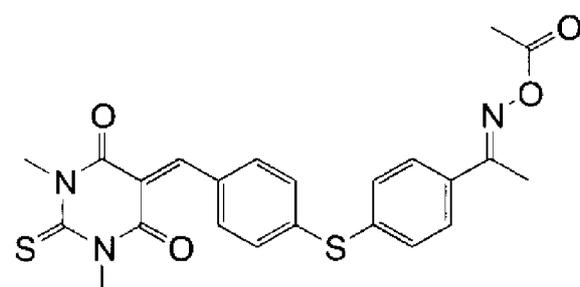
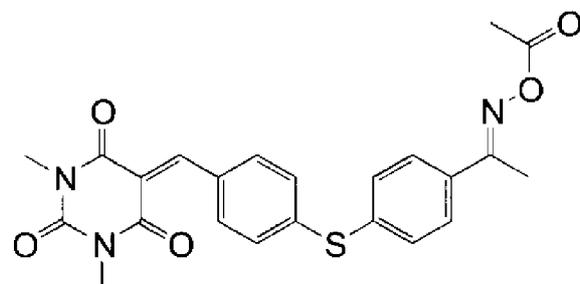
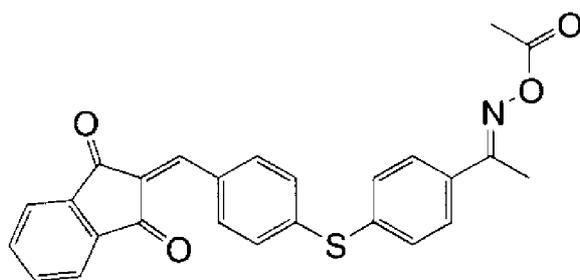
[0070]



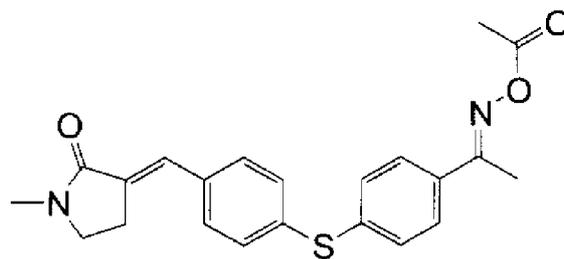
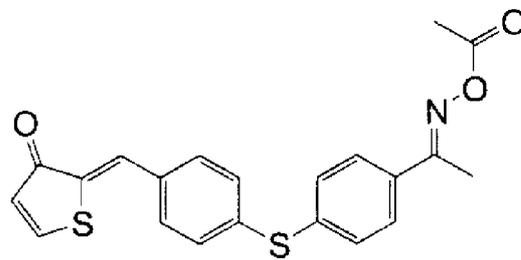
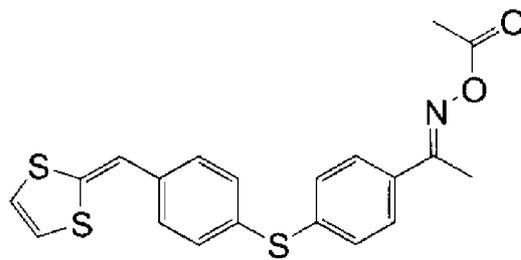
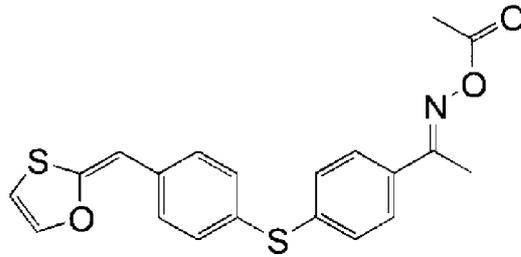
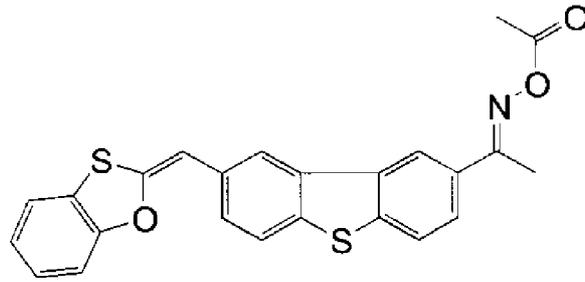
[0072]



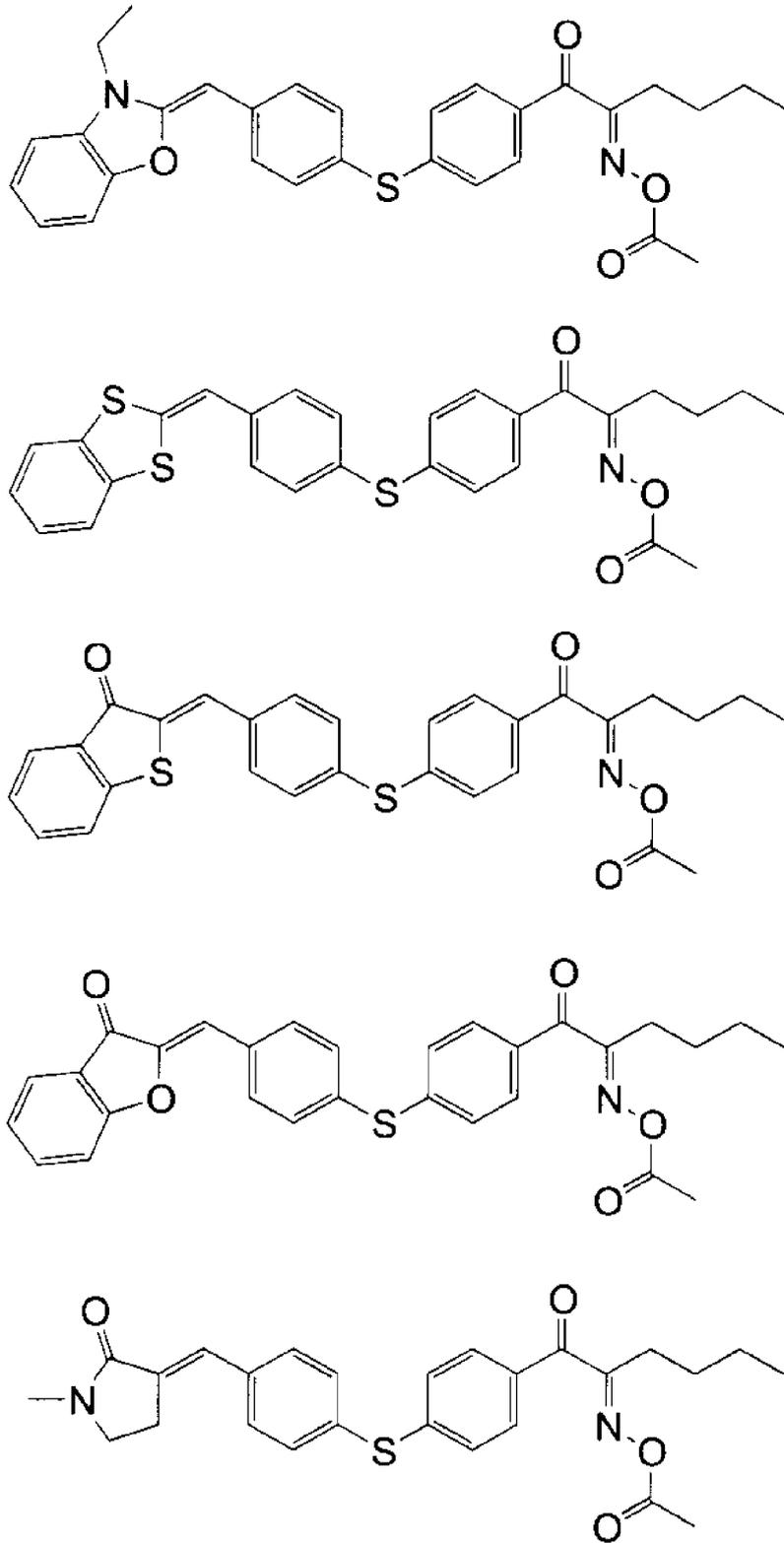
[0073]



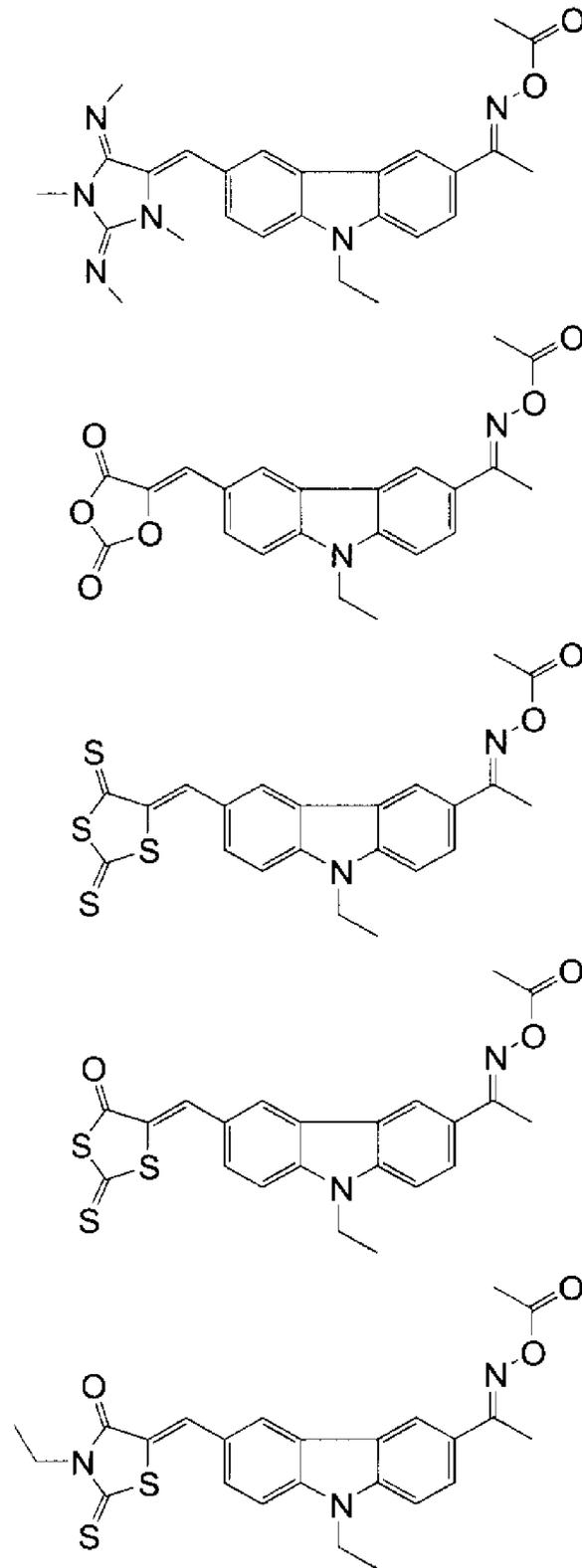
[0074]



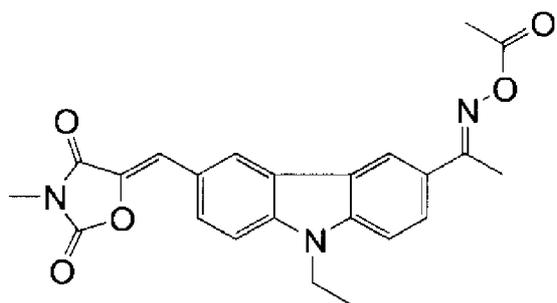
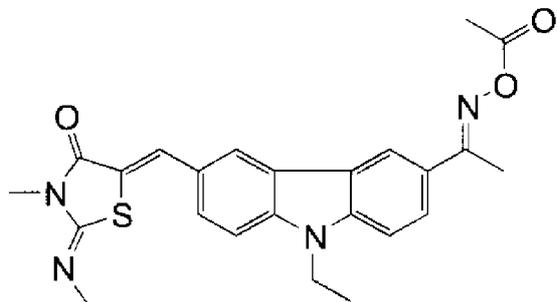
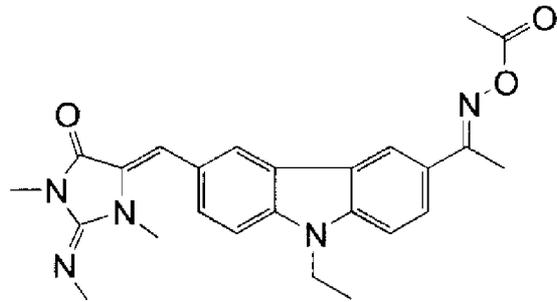
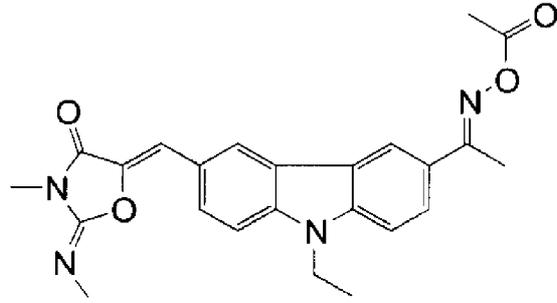
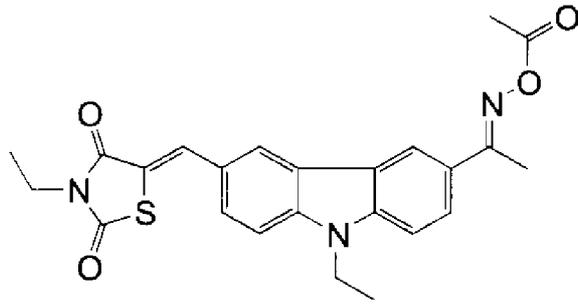
[0075]



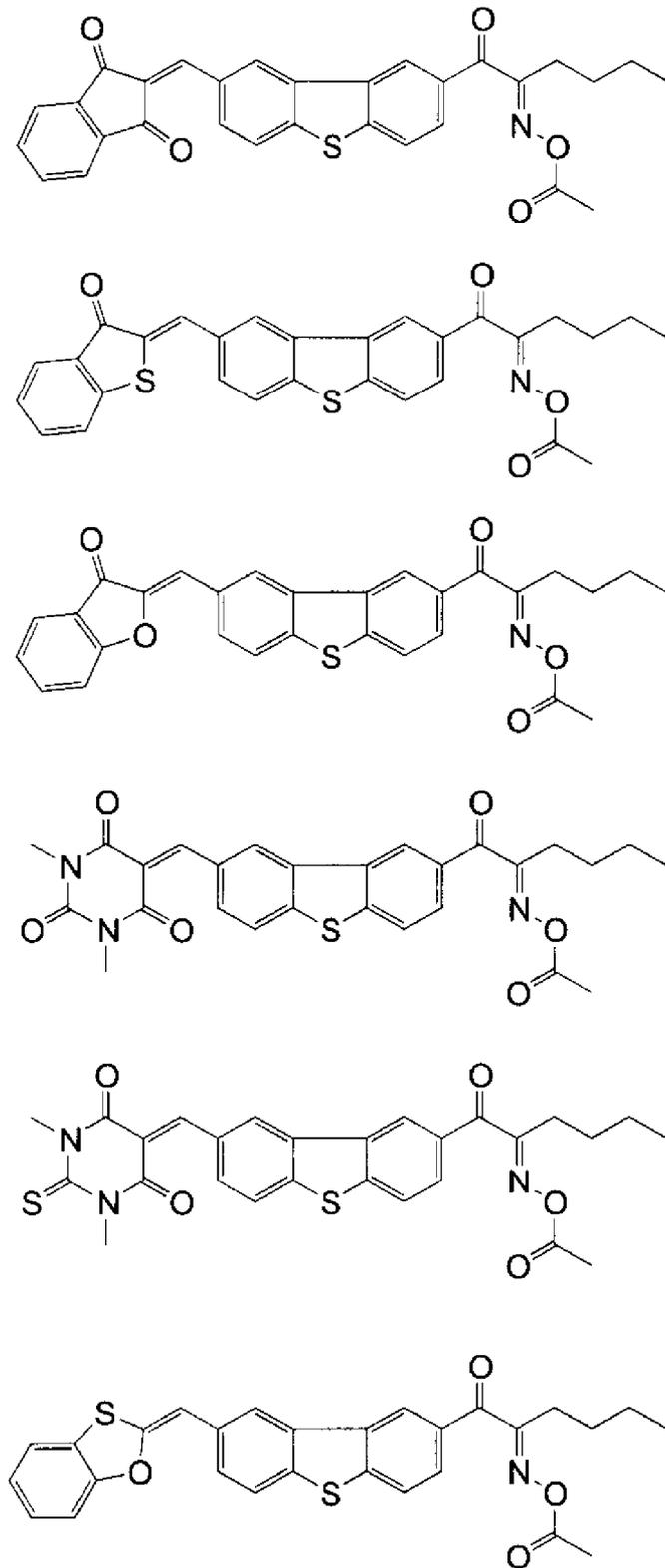
[0077]



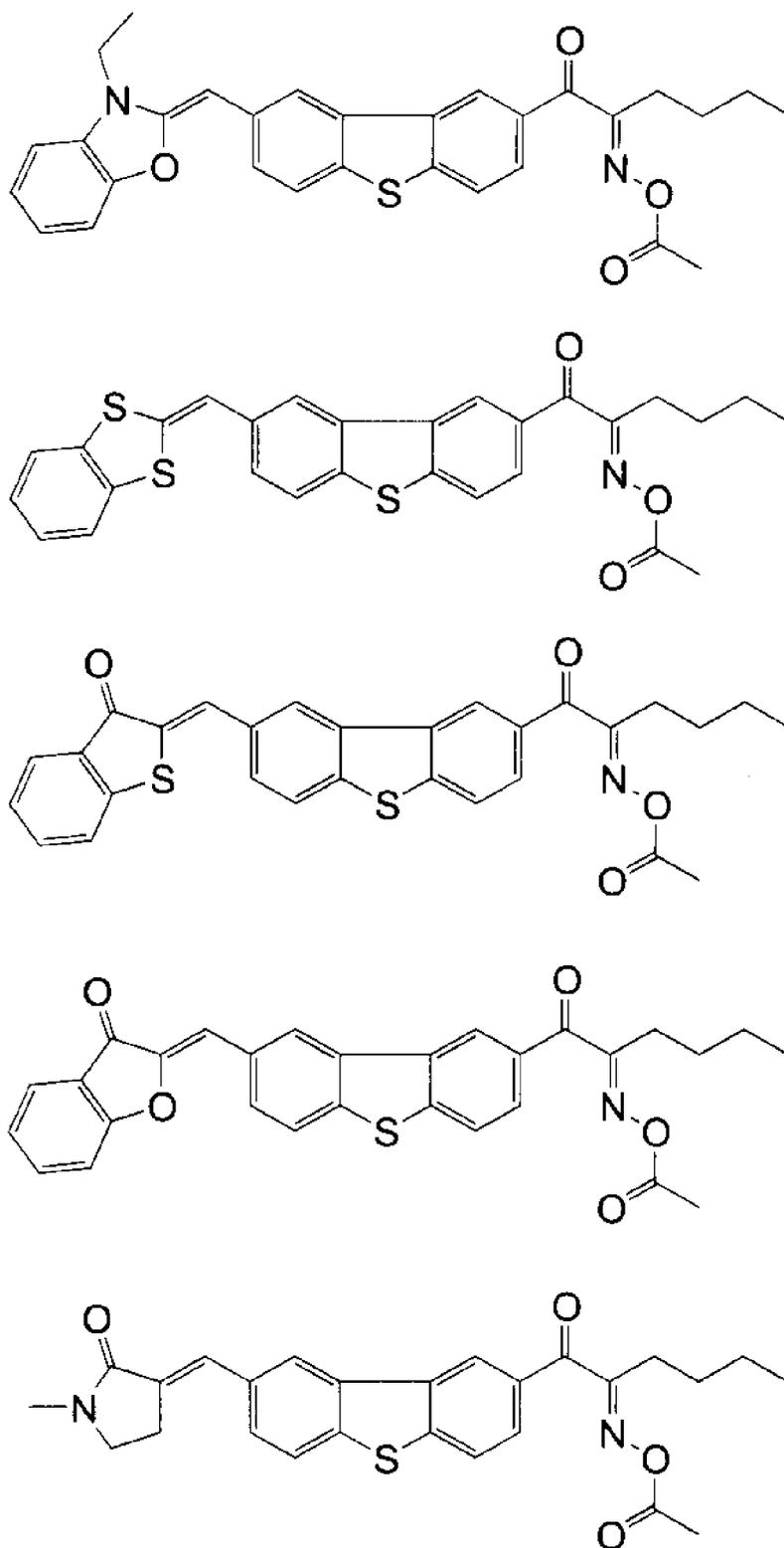
[0078]



[0079]



[0082]



[0083] 在本发明中,特殊肼化合物可以在 350nm 至 500nm 的波长范围内具有最大吸收波长,更优选在 360nm 至 480nm 范围内具有吸收波长。特别是,特殊肼化合物优选在 365nm 和 455nm 具有高的吸光度。

因此,与常规肼化合物相比,所述的特殊肼化合物在更长的波长区具有吸收,从而当其暴露于来自 365nm 或 405nm 光源的光时可以表现出高灵敏度。

[0084] 在本发明中,考虑到灵敏度,特殊肼化合物在 365nm 或 405nm 的摩尔吸光系数优选

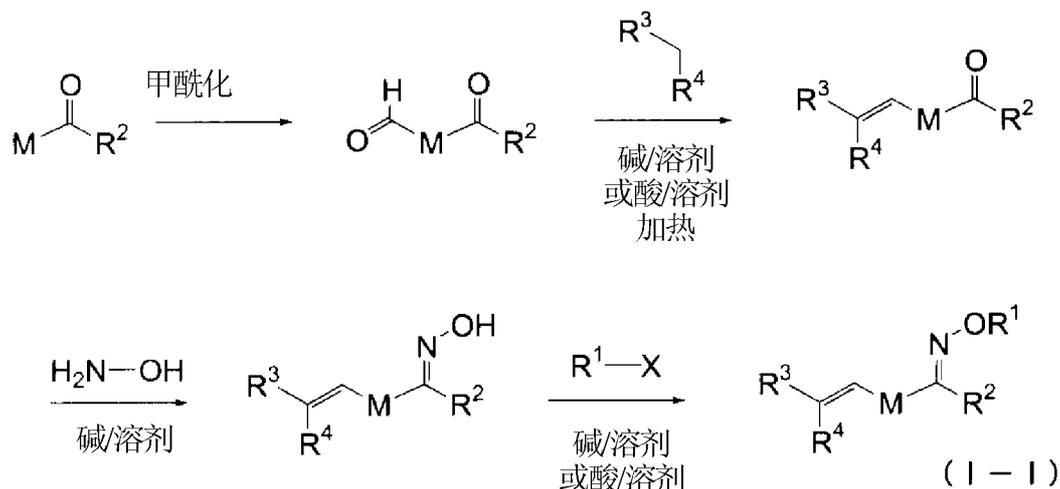
为 10,000 至 300,000, 更优选为 15,000 至 300,000, 特别优选为 20,000 至 200,000。

特殊肟化合物的摩尔吸光系数是使用紫外-可见分光光度计(商品名:CARRY-5 Spectrophotometer, 由 Varian Inc. 制造), 在乙酸乙酯溶剂中, 在 0.01g/L 的浓度下测量的。

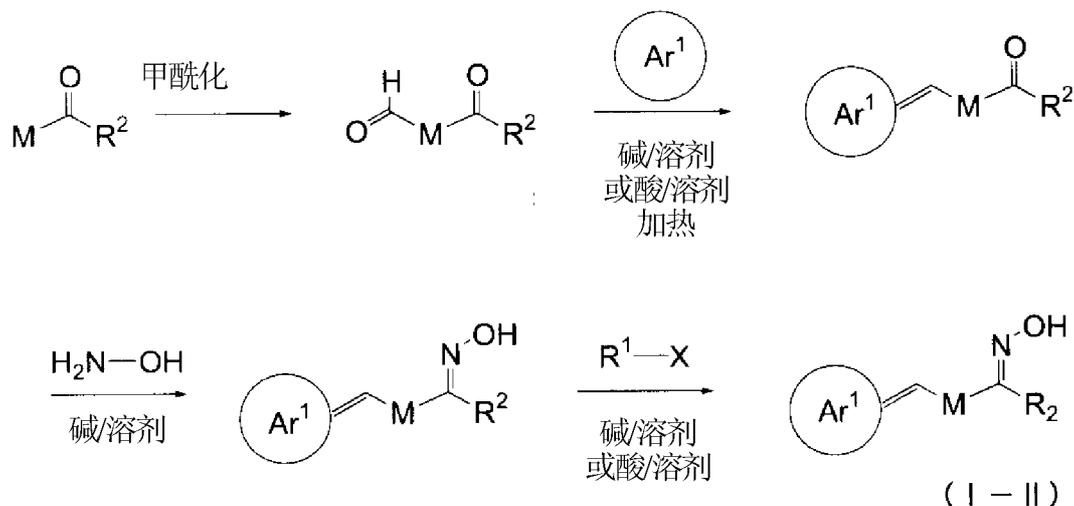
[0085] 在本发明中, 例如, 特殊肟化合物可以通过例如下面所述的方法合成。

[0086]

式 (I-I) 表示的化合物的合成



式 (I-II) 表示的化合物的合成



[0087] 基于感光性组合物的总固体的质量, 特殊肟化合物在本发明的感光性组合物中的含量可以为 0.1 至 30 质量%, 更优选 1 至 25 质量%, 特别优选 2 至 20 质量%。

可以使用单种特殊化合物, 或可以组合使用两种以上的特殊肟化合物。

[0088] 本发明的感光性组合物含有特殊肟化合物, 因此对 365nm 或 405nm 波长的光具有高灵敏度。特殊肟化合物具有高度疏水的结构, 所以抑制了水解等。因此, 含有特殊肟化合物的感光性组合物具有优异的随时间稳定性。

[0089] 本发明的感光性组合物, 其如上所述具有高的随时间稳定性和对短波长光的高灵敏度, 可用于模塑树脂, 流延树脂, 光-模塑树脂, 密封材料, 牙科聚合材料, 印刷油墨, 油漆, 印刷版用感光性树脂, 印刷用彩色校样, 滤色器用抗蚀剂, 黑底用抗蚀剂, 印刷电路板用抗蚀剂, 半导体生产用抗蚀剂, 微电子用抗蚀剂, 用于制造微型机械部件的抗蚀剂, 绝缘材

料,全息材料,波导材料,外涂材料,粘合剂,增粘剂,压敏粘合剂和释放涂层剂。

本发明的感光性组合还适合用于其它应用,在这些应用中,通过用能量射线例如光辐照而产生酸,然后产生的酸起催化剂作用。例如,它还可以用于图像形成材料,防伪技术,和能量射线剂量检测,其中利用在产生的起催化剂作用的酸的存在下颜料前体的颜色反应;以及用于制造例如,半导体,TFT,滤色器和微型机械部件的正性抗蚀剂,其中利用在产生的起催化剂作用的酸的存在下的分解反应。

[0090] 在本发明中,特殊肟化合物被光分解并且起到引发和促进可聚合化合物聚合的光聚合引发剂作用。特别是,特殊肟化合物对 365nm 或 405nm 光源具有优异的灵敏度,因此在感光性组合中用作光聚合引发剂时可以产生优良的效果。

因此,本发明的感光性组合可以包含与可聚合化合物组合的作为光聚合引发剂的特殊肟化合物。这样的组合优选是在用光辐照时聚合和固化的可固化组合形式。

下面描述作为本发明的感光性组合(本发明的可固化组合)的优选方面的可固化组合,但是其不意欲限制本发明的范围。

[0091] 可固化组合

本发明的可固化组合包括 (a) 特殊的肟酯和 (b) 可聚合化合物。

在本发明的可固化组合中,基于可固化组合的总固体的质量,(a) 特殊的肟酯的含量优选为 0.1 至 30 质量%,更优选为 1 至 25 质量%,特别优选为 2 至 20 质量%。

可以使用单种特殊肟化合物,或可以组合使用两种以上的特殊肟化合物。

下面给出 (b) 可固化化合物的描述,即本发明的可固化组合的基本组分,和其它任选组分的描述。稍后描述的各种任选组分还可以用于形成不同于所述可固化组合的任何感光性组合,视它们的功能而定。

[0092] (b) 可聚合化合物

可用于本发明的可固化组合中的可聚合化合物可以是含有至少一个烯式不饱和双键的可加聚的化合物,并且可以选自各自含有至少一个烯式不饱和端键,优选两个以上烯式不饱和端键的化合物。这一类化合物在相关工业领域是广泛已知的,并且这些化合物可用于本发明而没有特别限制。这些化合物的化学形式可以是单体或预聚物,特别是二聚物,三聚物或低聚物,或者它们的任何混合物或任何共聚物。单体及其共聚物的实例包括不饱和羧酸(如丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,巴豆酸,异巴豆酸和马来酸),它们的酯和它们的酰胺。优选使用不饱和羧酸和脂族多元醇化合物的酯或不饱和羧酸和脂族多胺的酰胺。还优选使用含有亲核取代基如羟基、氨基或巯基的不饱和羧酸酯或酰胺与单官能或多官能异氰酸酯或环氧化物的加成反应产物,以及这种酯或酰胺与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应产物。还优选的是含有亲电取代基如异氰酸酯基或环氧基的不饱和羧酸酯或酰胺与单官能或多官能醇、酰胺或硫醇的加成反应产物,以及含有卤素基团或离去基团如甲苯磺酰氧基的不饱和羧酸酯或酰胺与单官能或多官能醇、酰胺或硫醇的取代反应产物。优选化合物的其它实例包括用不饱和磷酸、苯乙烯、乙烯基醚等代替上述实例中的不饱和羧酸获得的化合物。

[0093] 脂族多元醇化合物和不饱和羧酸的酯的单体的实例包括丙烯酸酯如乙二醇二丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二丙烯酸酯,四亚甲基二醇二丙烯酸酯,丙二醇二丙烯酸酯,新戊二醇二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基

丙基)醚,三羟甲基乙烷三丙烯酸酯,己二醇二丙烯酸酯,1,4-环己二醇二丙烯酸酯,四甘醇二丙烯酸酯,季戊四醇二丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,二季戊四醇二丙烯酸酯,二季戊四醇六丙烯酸酯,山梨糖醇三丙烯酸酯,山梨糖醇四丙烯酸酯,山梨糖醇五丙烯酸酯,山梨糖醇六丙烯酸酯,三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯,聚酯丙烯酸酯低聚物和异氰脲酸酯 EO-改性的三丙烯酸酯。

[0094] 所述酯的单体的实例还包括甲基丙烯酸酯如四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯,三甘醇二甲基丙烯酸酯,新戊二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,己二醇二甲基丙烯酸酯,季戊四醇二甲基丙烯酸酯,季戊四醇三甲基丙烯酸酯,季戊四醇四甲基丙烯酸酯,二季戊四醇二甲基丙烯酸酯,二季戊四醇六甲基丙烯酸酯,山梨糖醇三甲基丙烯酸酯,山梨糖醇四甲基丙烯酸酯,双[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷和双[对-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷。

[0095] 所述酯的单体的实例还包括:衣康酸酯如乙二醇二衣康酸酯,丙二醇二衣康酸酯,1,3-丁二醇二衣康酸酯,1,4-丁二醇二衣康酸酯,四亚甲基二醇二衣康酸酯,季戊四醇二衣康酸酯和山梨糖醇四衣康酸酯;巴豆酸酯如乙二醇二巴豆酸酯,四亚甲基二醇二巴豆酸酯,季戊四醇二巴豆酸酯和山梨糖醇四巴豆酸酯;异巴豆酸酯如乙二醇二异巴豆酸酯,季戊四醇二异巴豆酸酯和山梨糖醇四异巴豆酸酯;以及马来酸酯如乙二醇二马来酸酯,三甘醇二马来酸酯,季戊四醇二马来酸酯和山梨糖醇四马来酸酯。

[0096] 其它酯的实例包括日本专利申请公布(JP-B)No. 51-47334 和 JP-A No. 57-196231 中所述的脂族醇酯,JP-A Nos. 59-5240,59-5241 和 02-226149 中所述的含芳族骨架的化合物,以及 JP-A No. 01-165613 中所述的含氨基的化合物。还可以使用选自上述酯单体的单体的混合物。

[0097] 脂族多胺化合物和不饱和羧酸的酰胺的单体的实例包括亚甲基双-丙烯酰胺,亚甲基双-甲基丙烯酰胺,1,6-亚己基双-丙烯酰胺,1,6-亚己基双-甲基丙烯酰胺,二亚乙基三胺三丙烯酰胺,亚二甲苯基双丙烯酰胺和亚二甲苯基双甲基丙烯酰胺。

其它优选的酰胺单体的实例包括 JP-B No. 54-21726 中所述的含亚环己基结构的化合物。

[0098] 还优选通过异氰酸酯与羟基的加成反应制备的可加聚的氨基甲酸酯化合物,其实例包括 JP-B No. 48-41708 中所述的乙烯基氨基甲酸酯化合物,该化合物在分子中具有两个以上的可聚合乙烯基并且是通过将由下式(A)表示的含羟基的乙烯基单体加成至在分子中含有两个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物而制备的。



在式(A)中, R^4 和 R^5 各自表示H或 CH_3 。

[0100] 还优选的是 JP-A No. 51-37193, JP-B No. 02-32293 和 JP-B No. 02-16765 中所述的氨基甲酸酯丙烯酸酯,以及 JP-B Nos. 58-49860,56-17654,62-39417 和 62-39418 中所述的含环氧乙烷骨架的氨基甲酸酯化合物。还可以使用在 JP-A Nos. 63-277653,63-260909 和 01-105238 中公开的在分子中具有氨基或硫醚结构的可加聚的化合物,获得具有优异的光响应速度的可光聚合组合物。

[0101] 其它实例包括多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如通过环氧树脂与(甲基)

丙烯酸的反应制备的聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯（例如在 JP-A No. 48-64183, JP-B No. 49-43191 和 JP-B No. 52-30490 中公开的那些）；以及 JP-B Nos. 46-43946, 01-40337 和 01-40336 中所述的特殊的不饱和化合物, 和 JP-A No. 02-25493 中所述的乙烯基膦酸化合物。在某些情况下, 优选使用 JP-A No. 61-22048 中所述的含全氟烷基的结构。还可以使用在 Journal of the Adhesion Society of Japan, Vol. 20, No. 7, 300 至 308 页 (1984) 中所述的光固性单体和低聚物。

[0102] 如何使用可加聚的化合物的细节, 如应当使用何种结构, 是否应当将它们单独使用或组合使用或者应当加入多少量, 可以根据可固化组合物的最终性能设计而自由确定。例如, 可以出于以下观点选择它们。

考虑到灵敏度, 优选每个分子具有更高不饱和基团含量的结构, 并且在许多情况下优选双官能或更高官能的结构。为了增加固化膜的强度, 优选三-或更高官能的结构。使用具有不同数量的官能团和/或不同类型的可聚合基团的化合物（例如, 选自丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 苯乙烯化合物, 乙烯基醚化合物的化合物）的组合的方法对于控制灵敏度和强度也都是有效的。

如何选择和使用可加聚的化合物对于与可固化组合物的其它组分（如光聚合引发剂, 着色剂（颜料和/或染料）和粘合剂聚合物）的相容性或对其余组分的分散性也是重要的因素。例如, 在某些情况下, 通过使用低纯度化合物或通过使用两种以上化合物的组合可以改善相容性。也可以选择特殊的结构以改善对载体等的硬质表面的附着力。

[0103] (c) 敏化剂

本发明的可固化组合物可以含有敏化剂, 目的在于提高自由基引发剂的自由基产生效率或获得更长的感光波长。

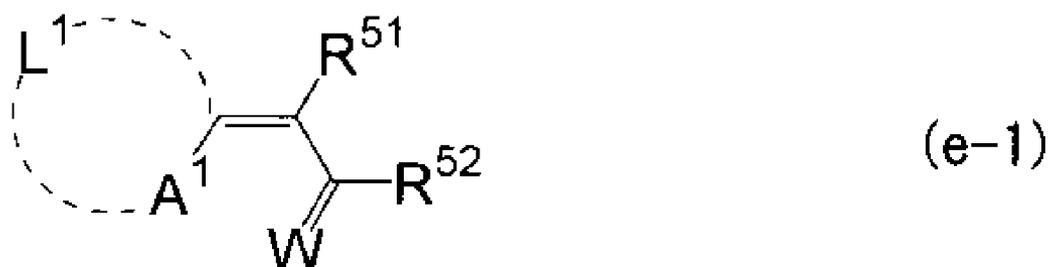
可用于本发明的敏化剂优选基于电子转移机理或能量转移机理敏化 (a) 特殊芳化合物。

[0104] 用于本发明的敏化剂可以属于下述化合物组中的任一个, 并且可以具有在 300nm 至 450nm 范围内的吸收波长。

实例包括多核芳族化合物（如菲, 蒽, 芘, 苝, 苯并菲和 9, 10-二烷氧基蒽）, 咕吨类（如荧光素, 曙红, 赤藓红, 若丹明 B 和玫瑰红）, 噻吨酮类（如异丙基噻吨酮, 二乙基噻吨酮和氯噻吨酮）, 花青类（如硫杂羰花青和氧杂羰花青）, 部花青类（如部花青和甲部花青）, 酞菁类, 噻嗪类（如硫堇, 亚甲基蓝和甲苯胺蓝）, 吡啶类（如吡啶橙, 氯黄素和吡啶黄）, 蒽醌类（如蒽醌）, 方酸鎗类 (squaliums)（如方酸鎗）, 吡啶橙, 香豆素类（如 7-二乙基氨基-4-甲基香豆素）, 酮香豆素, 酚噻嗪类, 吩嗪类, 苯乙烯基苯类, 偶氮化合物, 二苯基甲烷, 三苯基甲烷, 二苯乙烯基苯类, 吡啶类, 吡啶, 螺环化合物, 喹吡酮, 靛蓝, 苯乙烯基化合物, 吡喃鎗化合物, 吡咯亚甲基 (pyrromethene) 化合物, 吡啶并三唑化合物, 苯并噻唑化合物, 巴比妥酸衍生物, 硫代巴比妥酸衍生物, 芳族酮化合物如苯乙酮, 二苯甲酮, 噻吨酮和米蚩酮, 以及杂环化合物如 N-芳基噻唑烷酮。

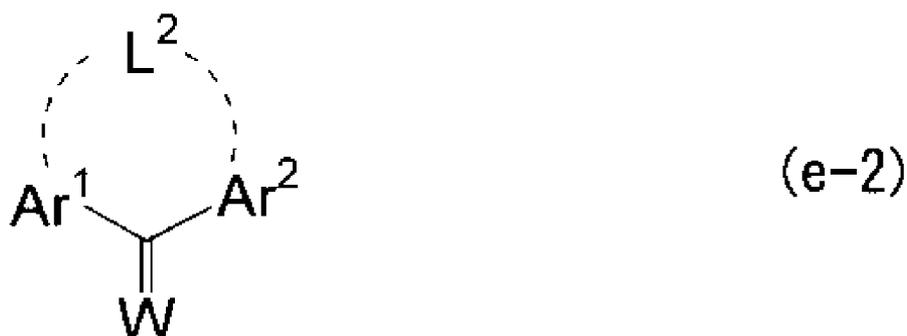
更优选的敏化剂的实例包括由下式 (e-1) 至 (e-4) 表示的化合物。

[0105]



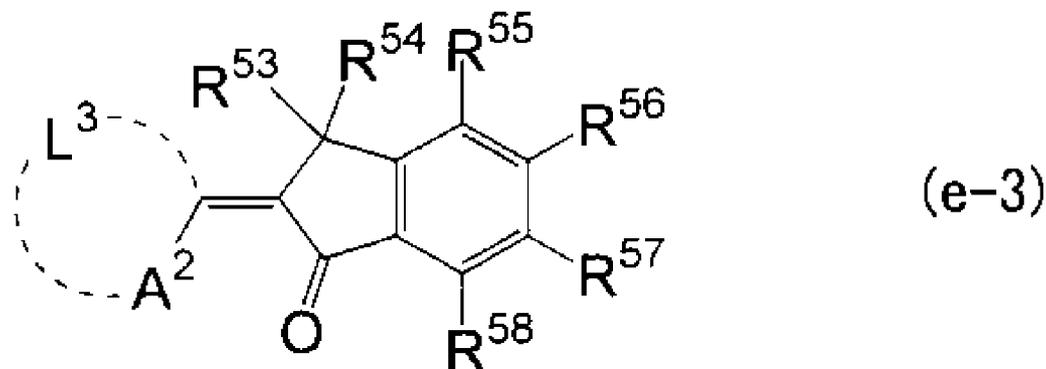
[0106] 在式 (e-1) 中, A^1 表示硫原子或 NR^{50} , R^{50} 表示烷基或芳基, L^1 表示非金属原子团, 其与 A^1 和与 L^1 相邻的碳原子一起形成颜料的碱性核, R^{51} 和 R^{52} 各自独立地表示氢原子或一价非金属原子团, 并且 R^{51} 和 R^{52} 可以相互结合形成颜料的酸性核, 并且 W 表示氧原子或硫原子。

[0107]



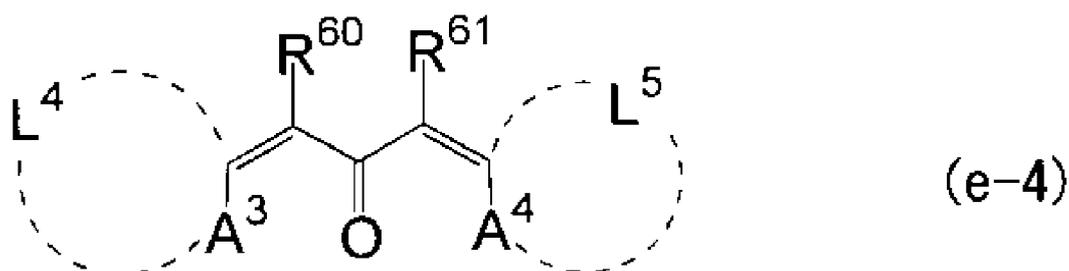
[0108] 在式 (e-2) 中, Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示芳基并且经由 $-L^2-$ 相互连接, 其中 $-L^2-$ 表示 $-O-$ 或 $-S-$, 并且 W 具有与式 (e-1) 中相同的定义。

[0109]



[0110] 在式 (e-3) 中, A^2 表示硫原子或 NR^{59} ; L^3 表示非金属原子团, 其与 A^2 和与 L^3 相邻的碳原子一起形成颜料的碱性核; R^{53} , R^{54} , R^{55} , R^{56} , R^{57} 和 R^{58} 各自独立地表示一价非金属原子团; 并且 R^{59} 表示烷基或芳基。

[0111]



[0112] 在式 (e-4) 中, A^3 和 A^4 各自独立地表示 $-S-$ 或 $-NR^{62}$; R^{62} 表示取代的或未取代的烷基或取代的或未取代的芳基; L^4 和 L^5 各自独立地表示非金属原子团, 其与相邻的 A^3 或 A^4 以及 L^4 或 L^5 相邻的碳原子一起形成颜料的碱性核; 并且 R^{60} 和 R^{61} 各自独立地表示一价非金属原子团, 或可以相互结合形成脂族或芳族环。

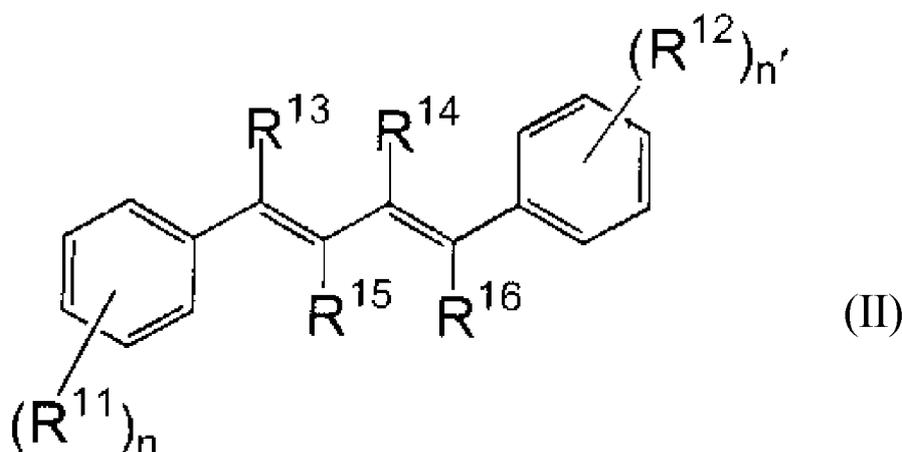
[0113] 考虑到在深的部分中的光吸收效率或引发分解的效率, 基于固体的质量, 敏化剂在本发明的可固化组合物中 (或在 (1) 可光聚合组合物中) 的含量优选为 0.1 至 20 质量%, 更优选为 0.5 至 15 质量%。

可以使用单种敏化剂, 或可以组合使用两种以上的敏化剂。

[0114] 优选包含在本发明的可固化组合物中的敏化剂可以是选自由下式 (II) 表示的化合物和由下式 (III) 表示的化合物中的至少一个。

可以使用选自这些敏化剂的单种化合物, 或可以组合使用选自这些敏化剂的两种以上化合物。

[0115]



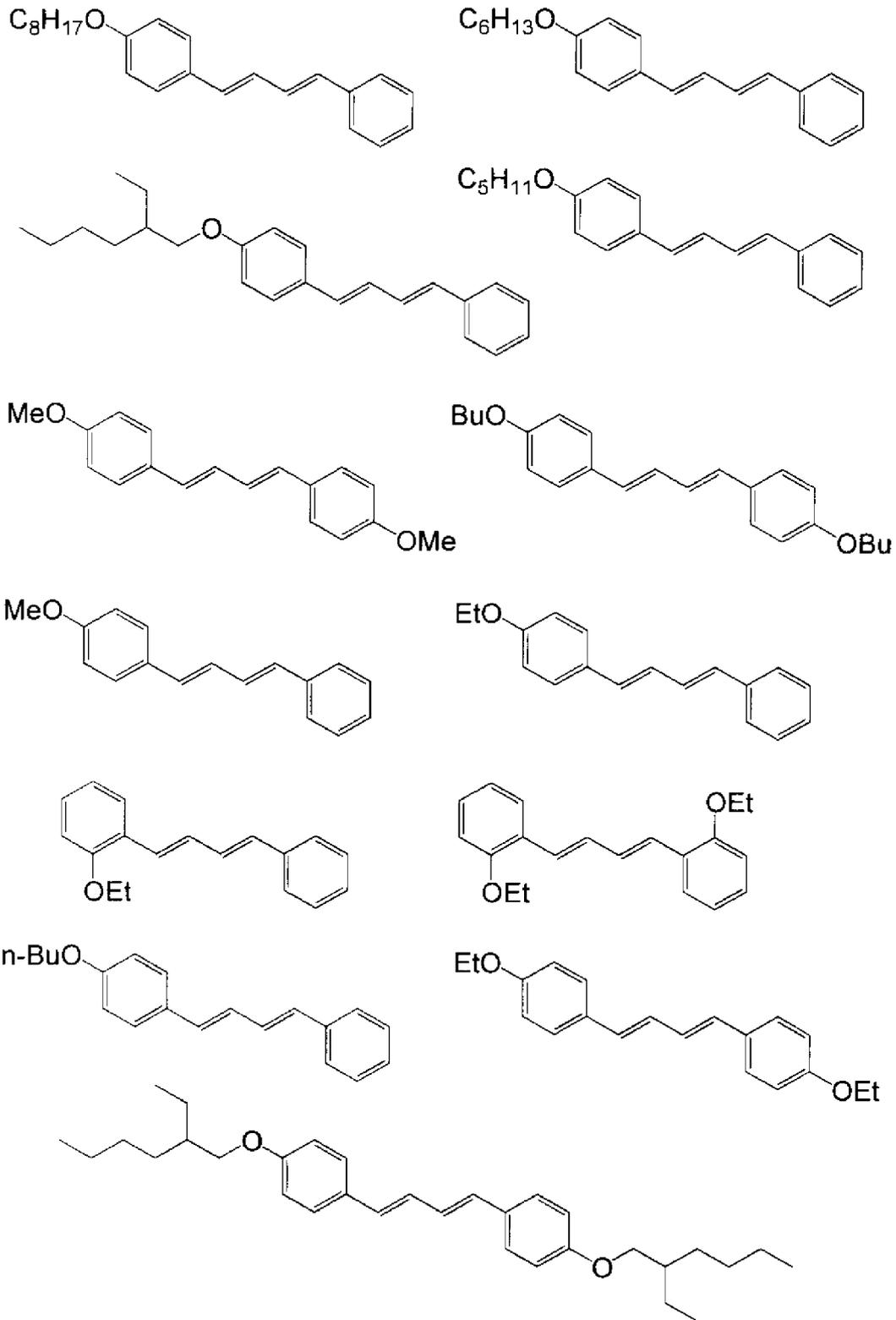
[0116] 在式 (II) 中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示一价取代基, R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示氢原子或一价取代基, n 表示 0 至 5 的整数, n' 表示 0 至 5 的整数, 并且 n 和 n' 不同时为 0。当 n 为 2 或更大值时, 存在多个 R^{11} , 并且它们可以相同或不同。当 n' 为 2 或更大值时, 存在多个 R^{12} , 并且它们可以相同或不同。式 (II) 可以表示因存在双键而产生的任何一种异构体。

[0117] 由式 (II) 表示的化合物在 365nm 波长的摩尔吸光系数 ϵ 优选为 $500\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 更优选为 $3000\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 最优选为 $20000\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。如果摩尔吸光系数 ϵ 在每个波长均在上述范围内, 则灵敏度提高效果在光吸收效率方面可以变高, 这是优选的。

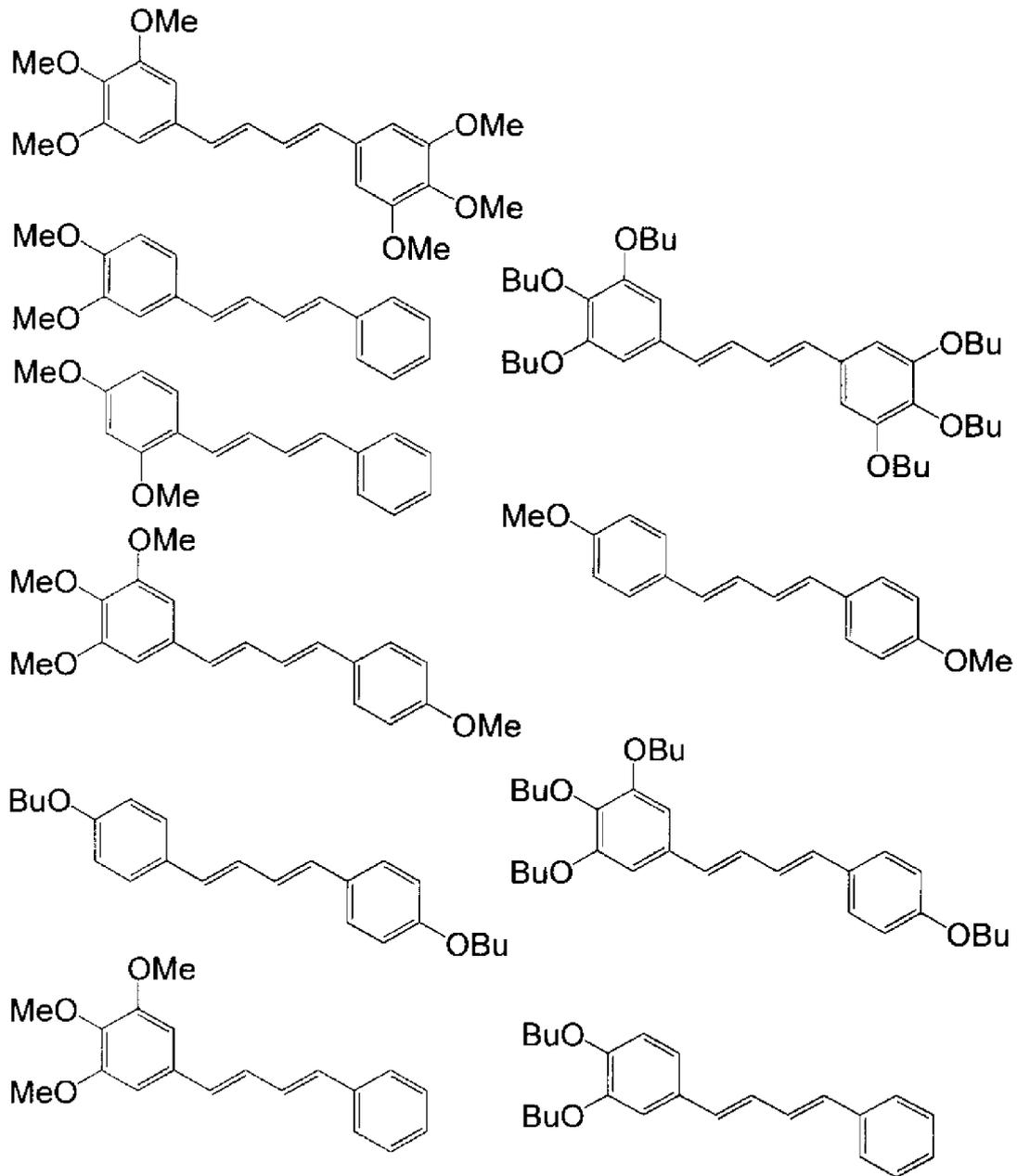
[0118] 由式 (II) 表示的化合物的优选实例包括但不限于, 下面举例说明的化合物。

在本说明书中, 一些化学式是简化的结构式, 其中实线表示烃基, 除非明确地指出元素和取代基。在下面的实例中, Me 表示甲基, Et 表示乙基, Bu 表示丁基, n-Bu 表示正丁基, 并且 Ph 表示苯基。

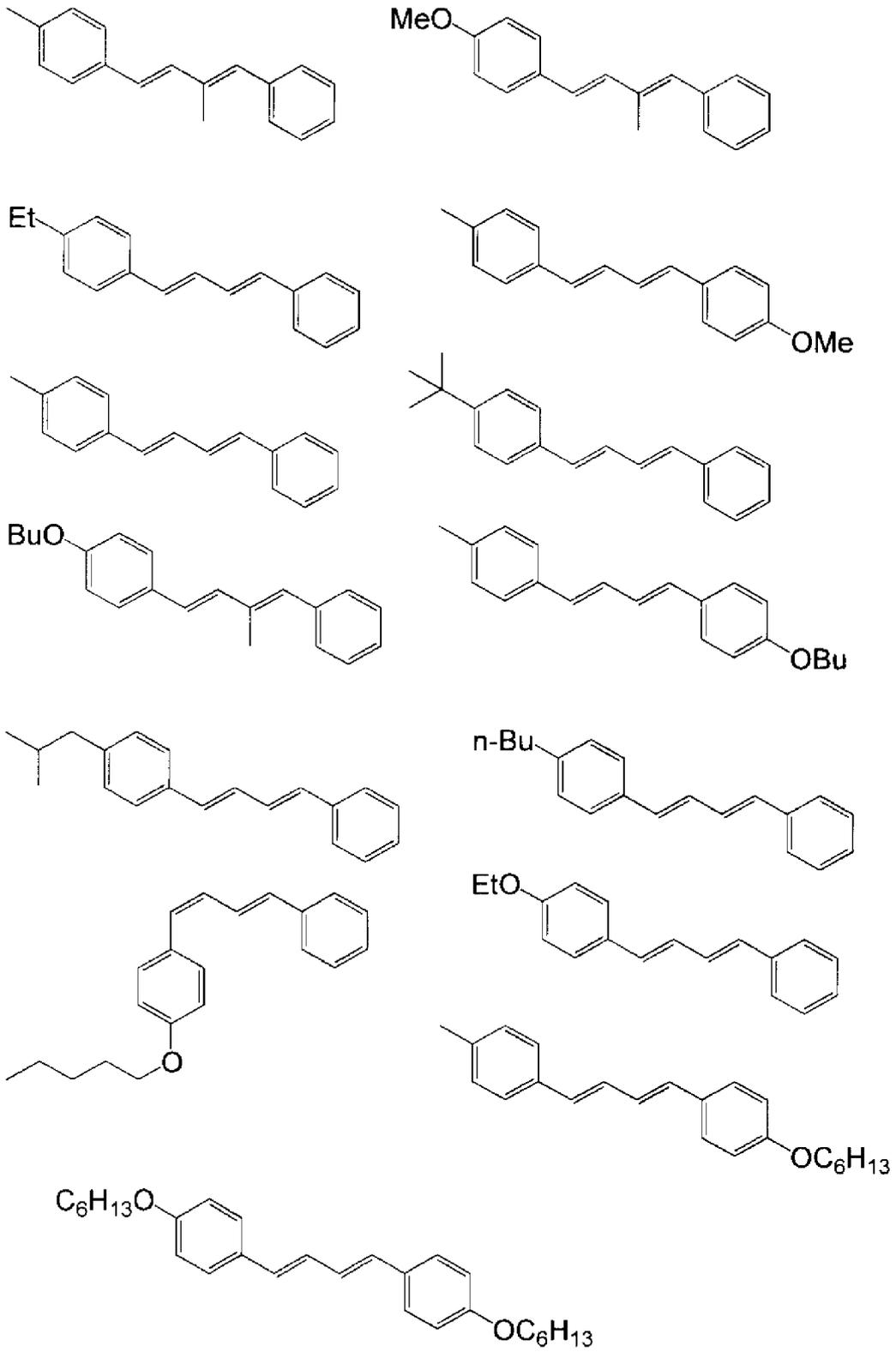
[0119]



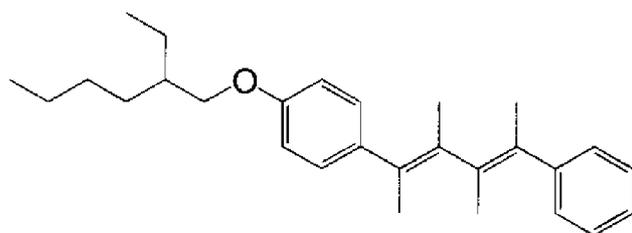
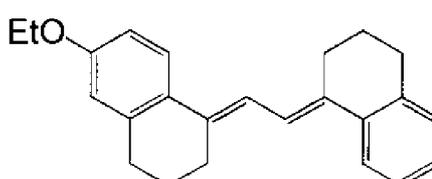
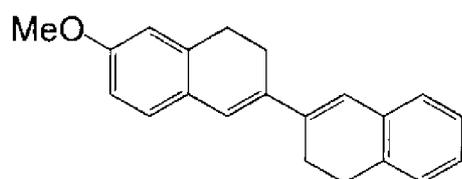
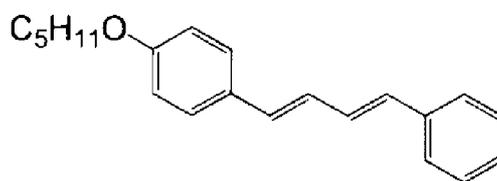
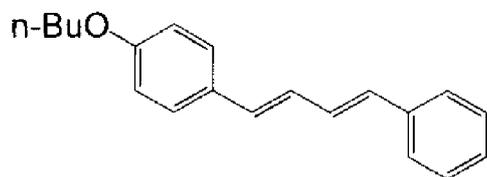
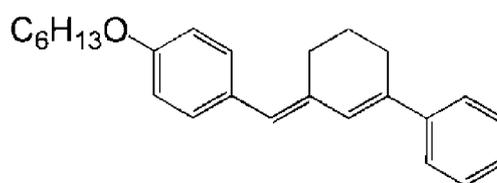
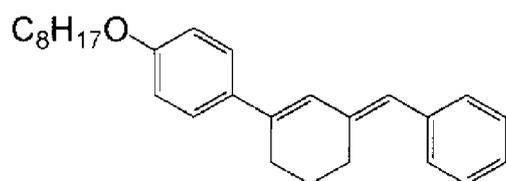
[0120]



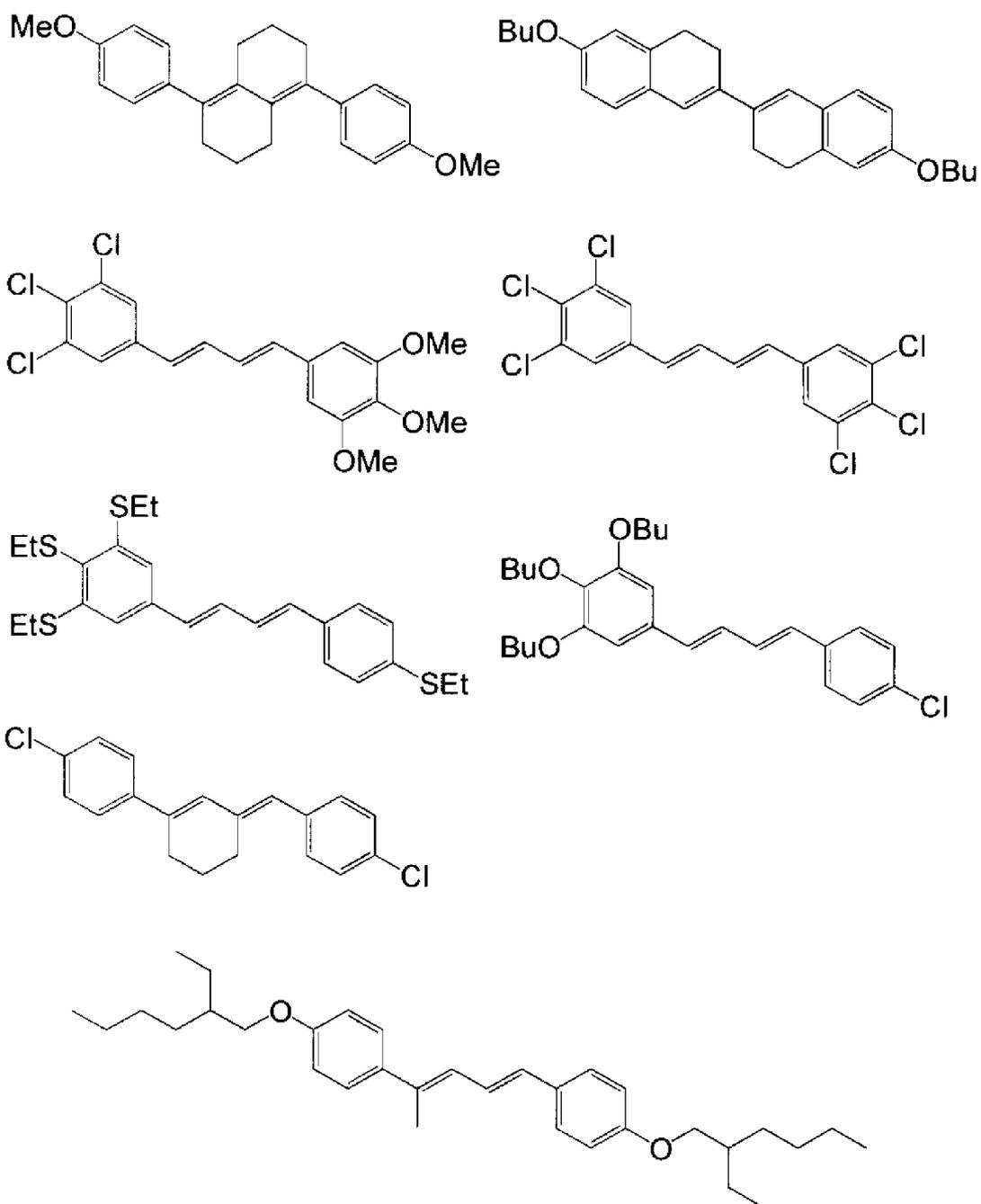
[0121]



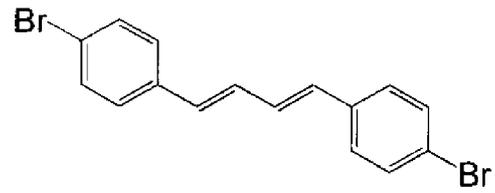
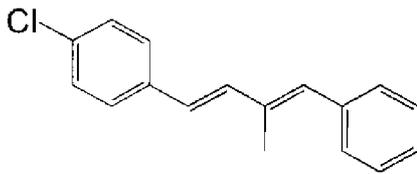
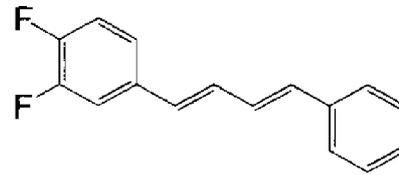
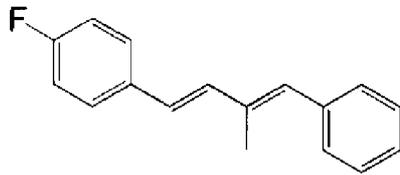
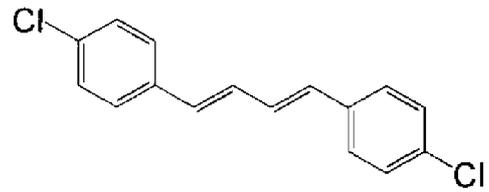
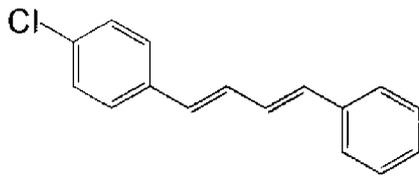
[0122]



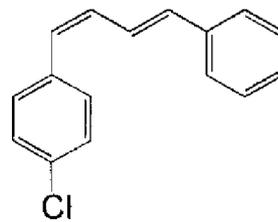
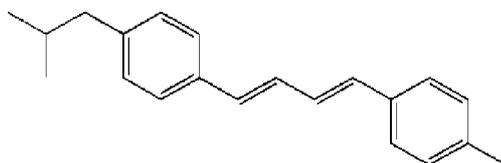
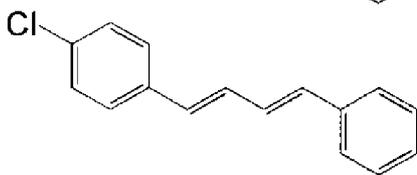
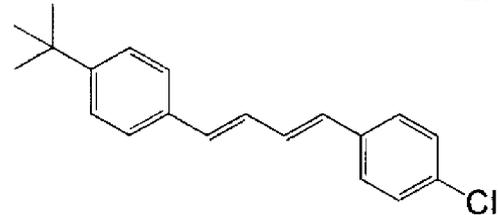
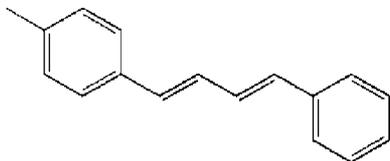
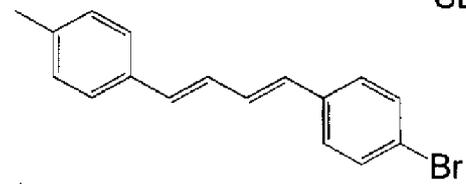
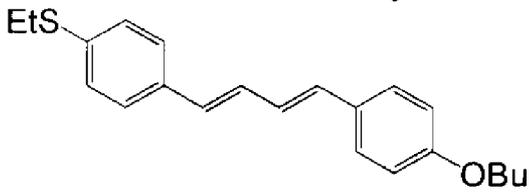
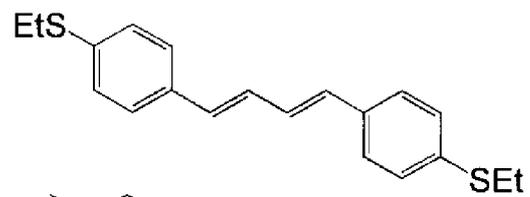
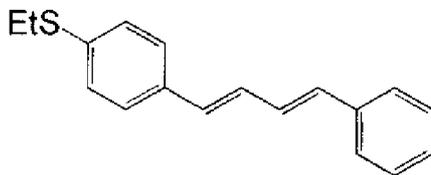
[0123]



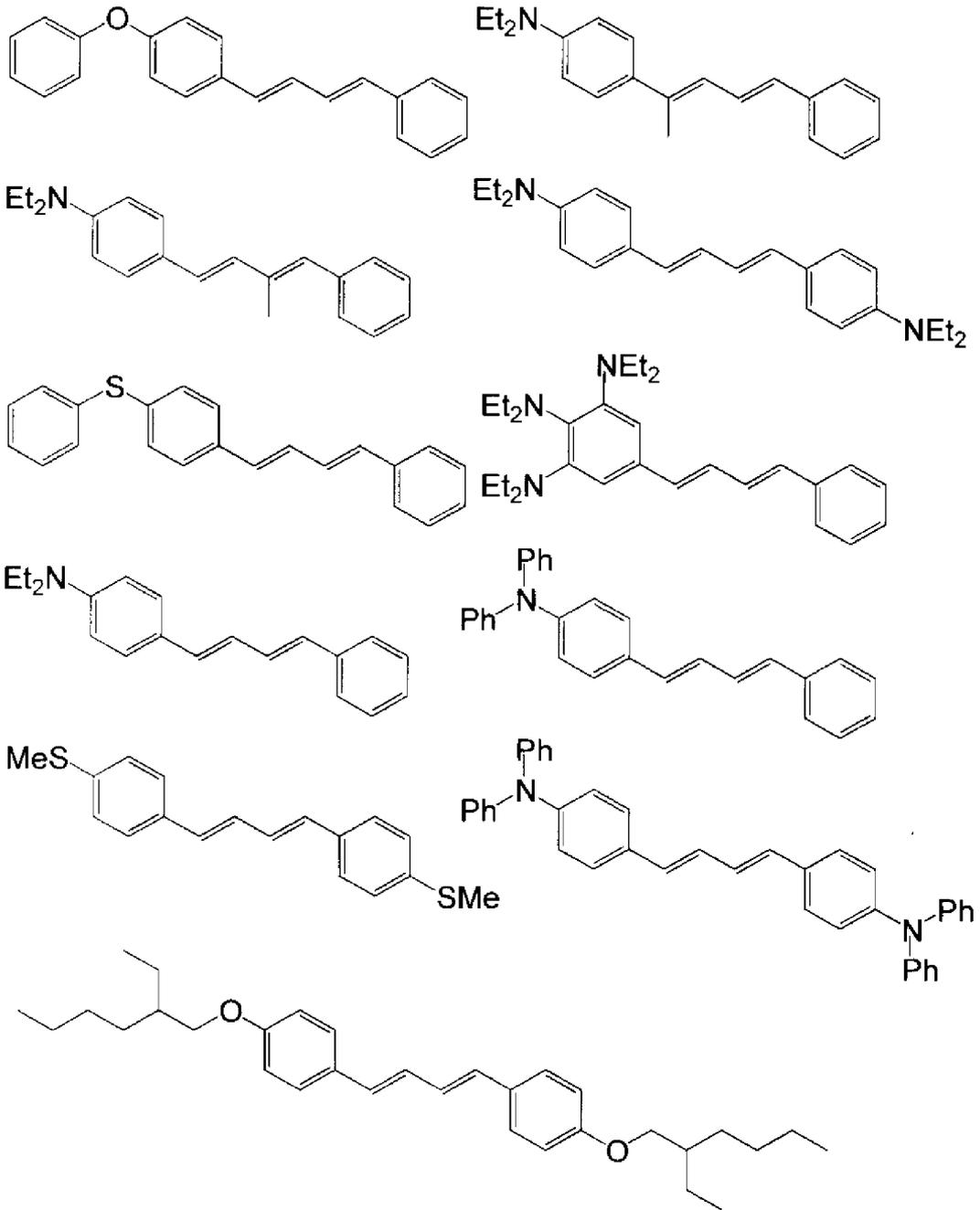
[0124]



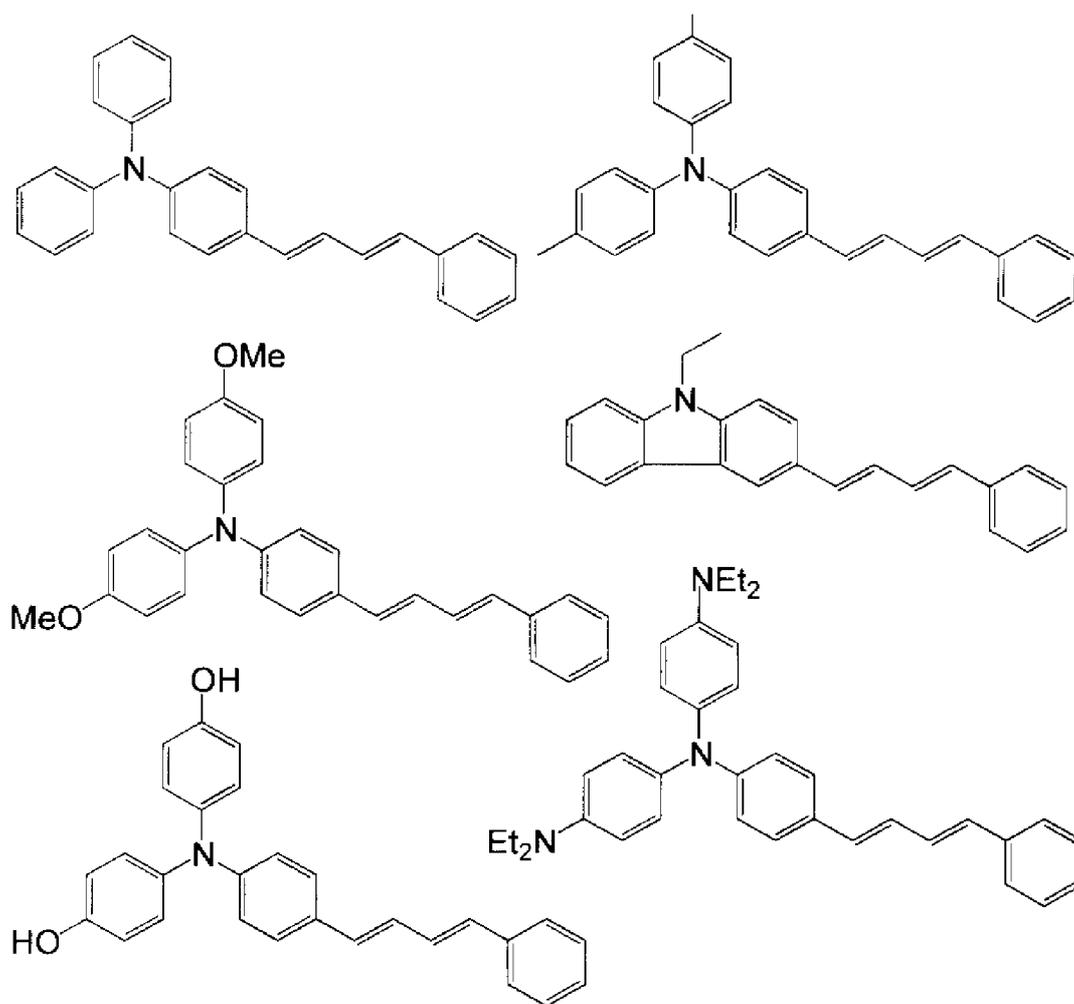
[0125]



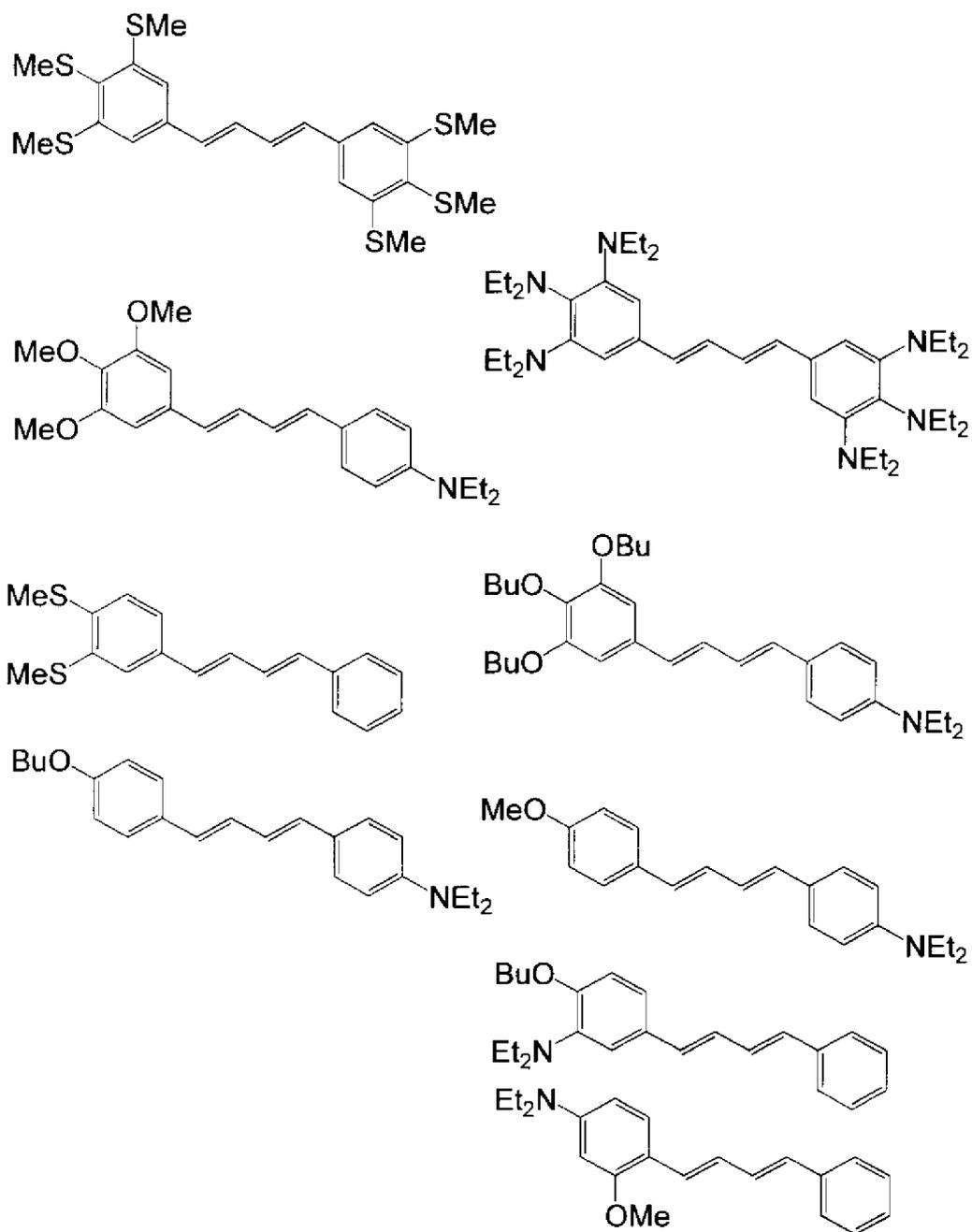
[0126]



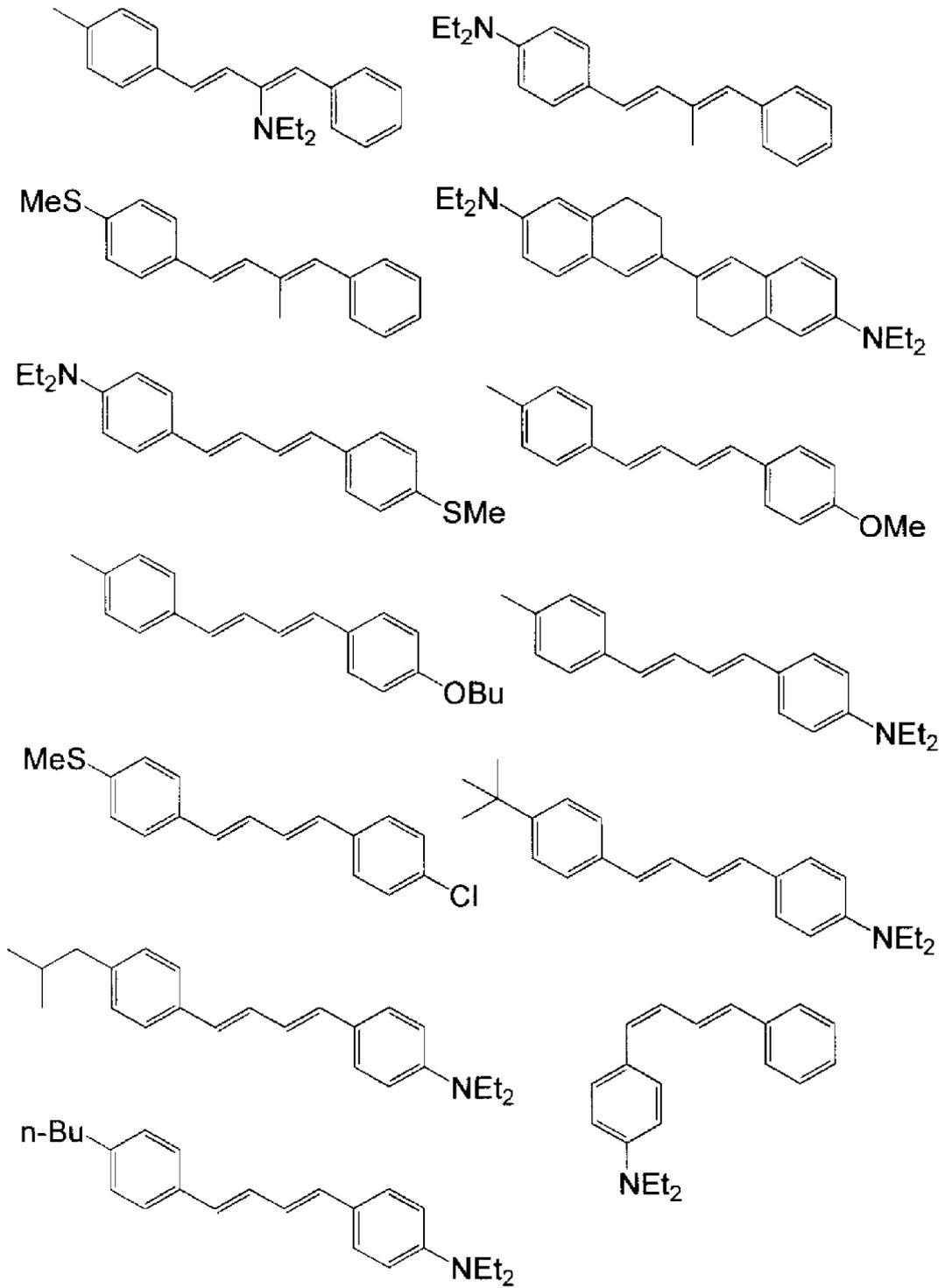
[0127]



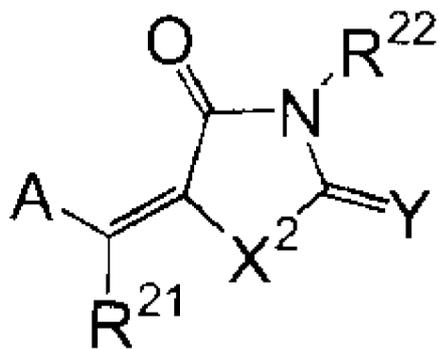
[0128]



[0129]



[0130]



(III)

[0131] 在式 (III) 中, A 表示任选取代的芳族或杂环基团; X^2 表示氧原子, 硫原子或 $-N(R^{23})-$; Y 表示氧原子, 硫原子或 $=N(R^{23})$; R^{21} , R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子或一价非金属原子团; 并且 A, R^{21} , R^{22} 和 R^{23} 可以相互结合形成一个以上的脂族或芳族环。

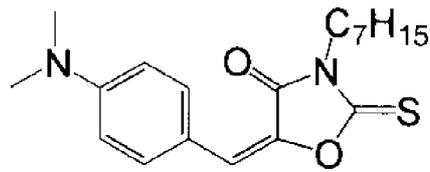
[0132] 在式 (III) 中, R^{21} , R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子或一价非金属原子团。由 R^{21} , R^{22} 或 R^{23} 表示的一价非金属原子团优选为取代的或未取代的烷基, 取代的或未取代的芳基, 取代的或未取代的烯基, 取代的或未取代的芳族杂环残基, 取代的或未取代的烷氧基, 取代的或未取代的烷硫基, 羟基或卤原子。

[0133] 在由式 (III) 表示的化合物中, 考虑到光聚合引发剂分解效率的提高, Y 优选为氧原子或 $=N(R^{23})$ 。 R^{23} 各自独立地表示氢原子或一价非金属原子团。 Y 最优选为 $=N(R^{23})$ 。

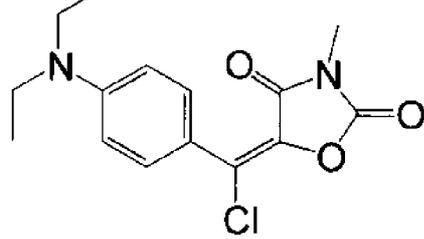
[0134] 由式 (III) 表示的化合物的优选实例包括但不限于, 下面 (VI1) 至 (VI124) 的化合物。在本发明中, 由在酸性核和碱性核之间的双键的存在造成的异构体没有明确规定, 并且结构也不限于特定的异构体。因此, 任何异构体均可用于本发明。

[0135]

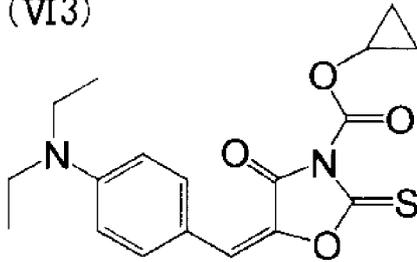
(VI1)



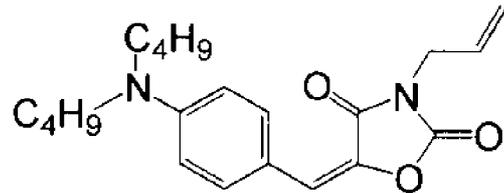
(VI2)



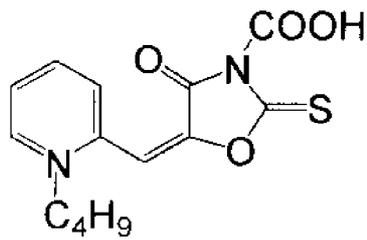
(VI3)



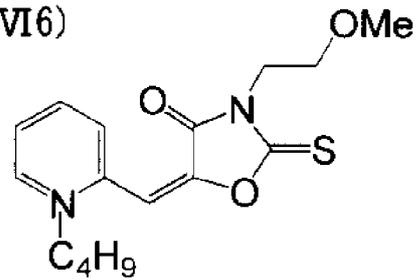
(VI4)



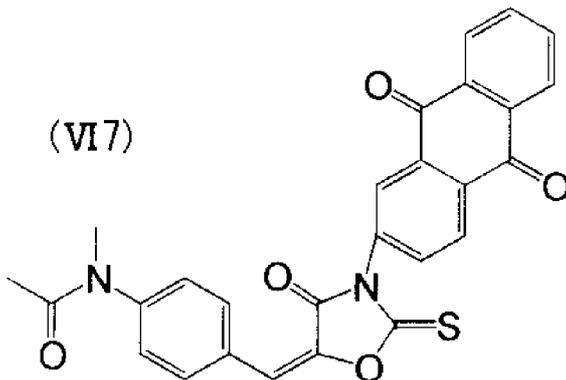
(VI5)



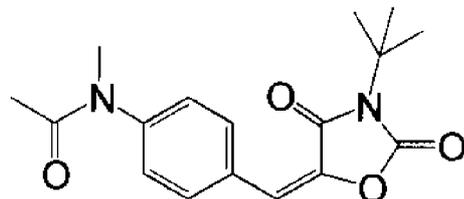
(VI6)



(VI7)

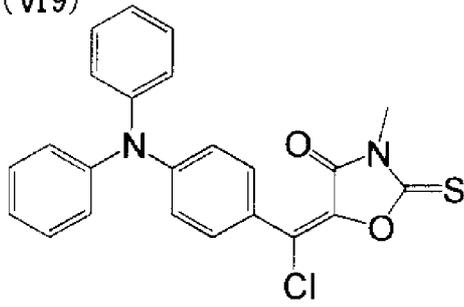


(VI8)

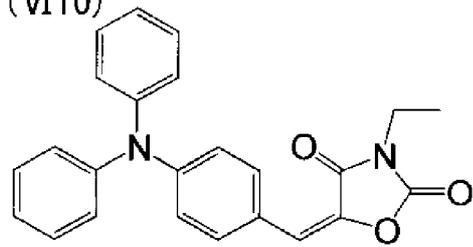


[0136]

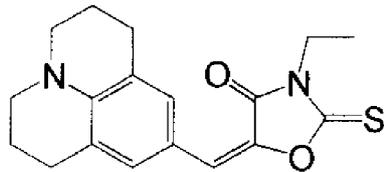
(VI9)



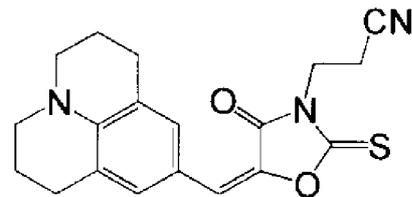
(VI10)



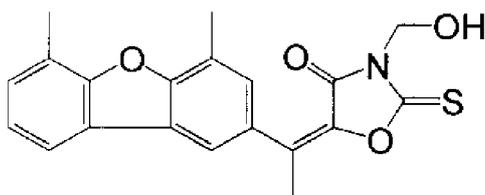
(VI11)



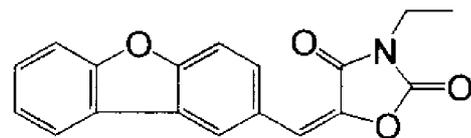
(VI12)



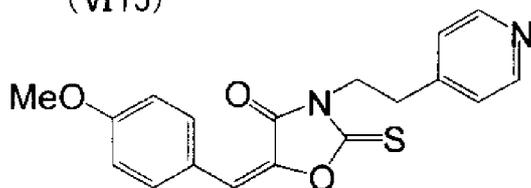
(VI13)



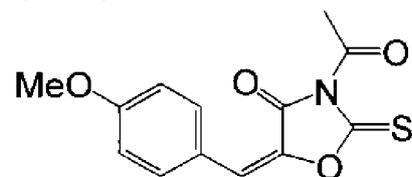
(VI14)



(VI15)

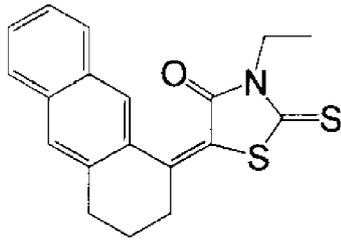


(VI16)

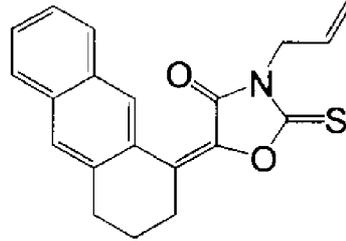


[0137]

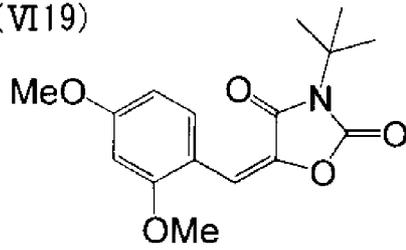
(VI17)



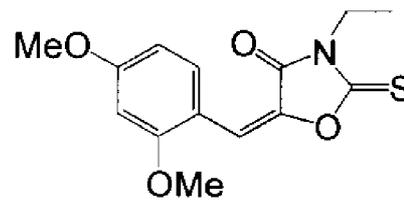
(VI18)



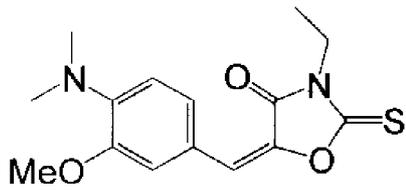
(VI19)



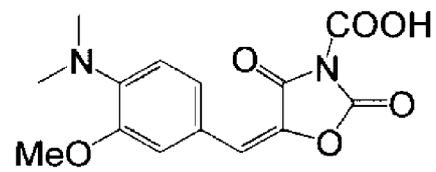
(VI20)



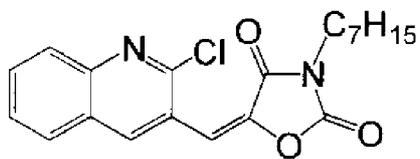
(VI21)



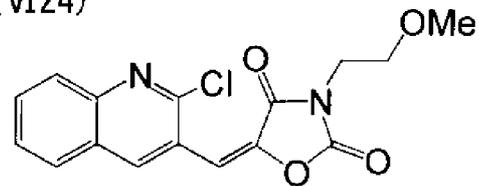
(VI22)



(VI23)

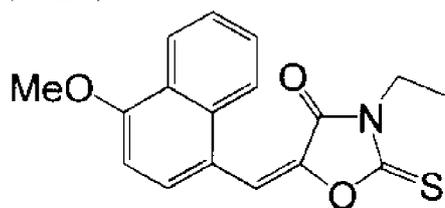


(VI24)

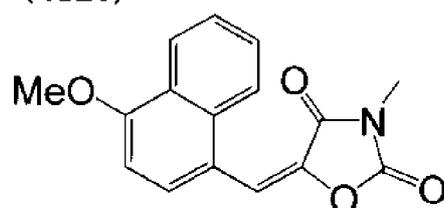


[0138]

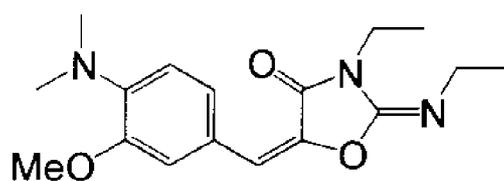
(VI25)



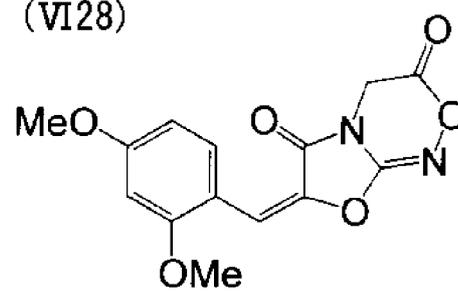
(VI26)



(VI27)

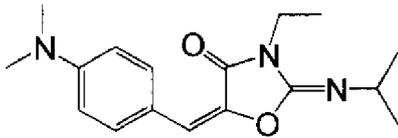


(VI28)

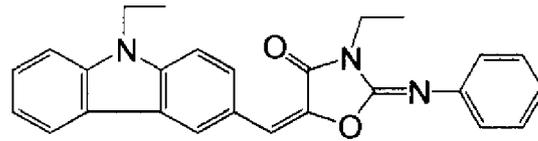


[0139]

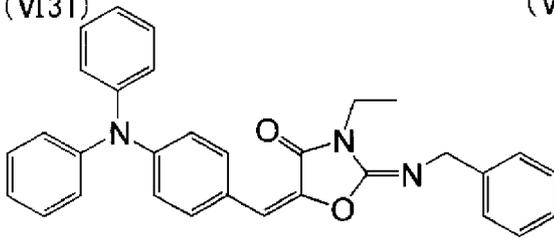
(VI29)



(VI30)



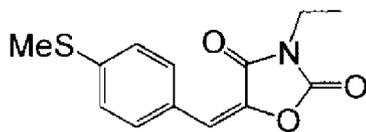
(VI31)



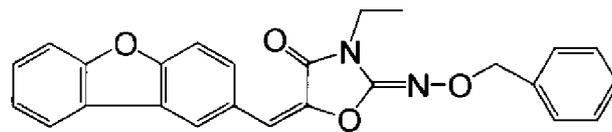
(VI32)



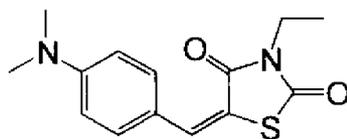
(VI33)



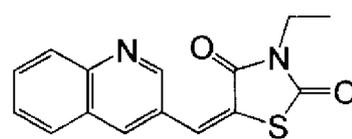
(VI34)



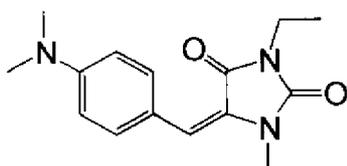
(VI35)



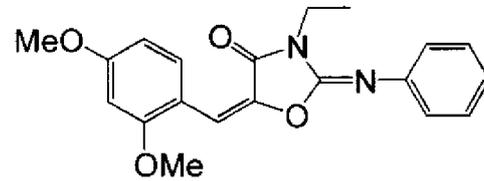
(VI36)



(VI37)

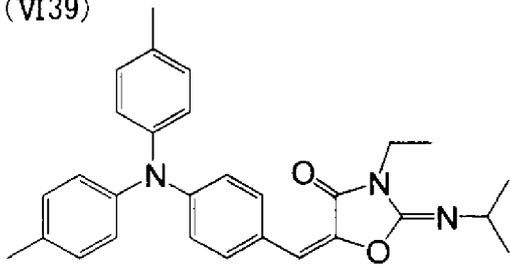


(VI38)

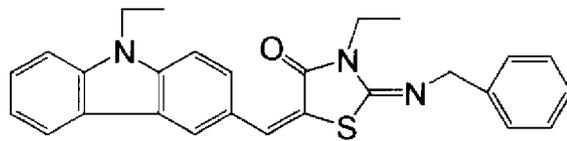


[0140]

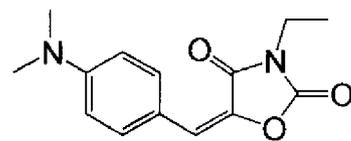
(VI39)



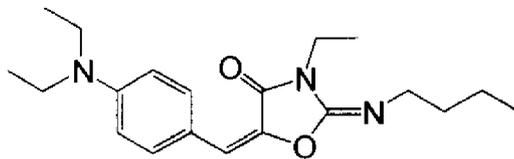
(VI40)



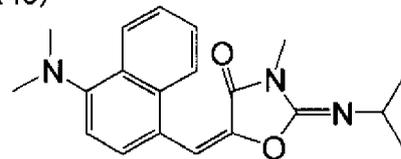
(VI41)



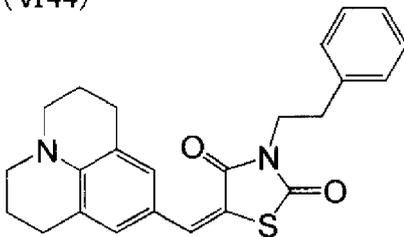
(VI42)



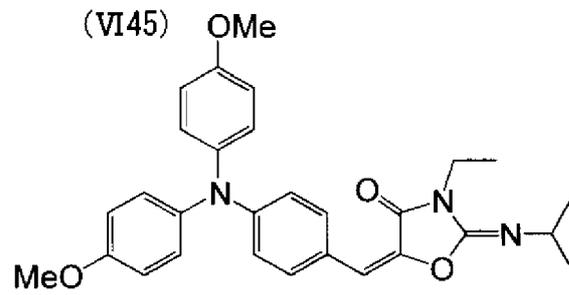
(VI43)



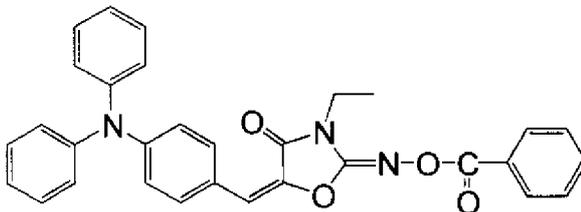
(VI44)



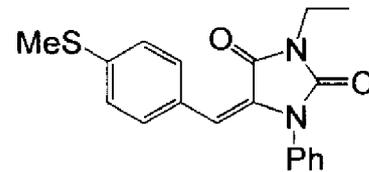
(VI45)



(VI46)

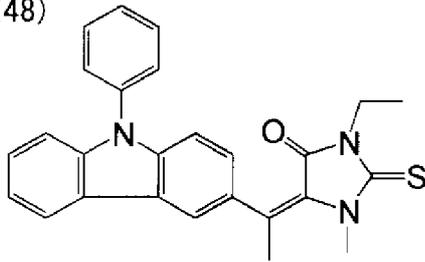


(VI47)

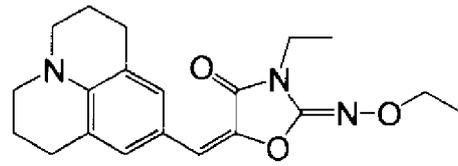


[0141]

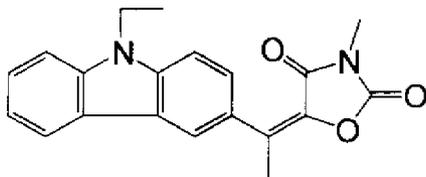
(VI48)



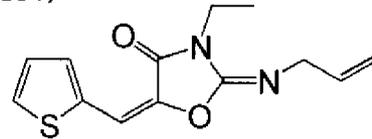
(VI49)



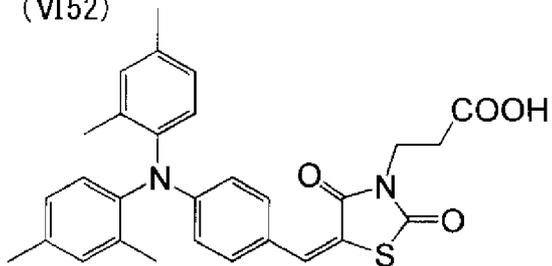
(VI50)



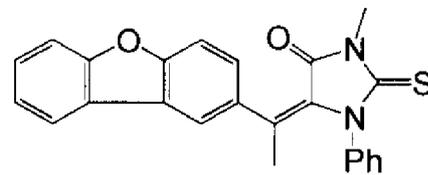
(VI51)



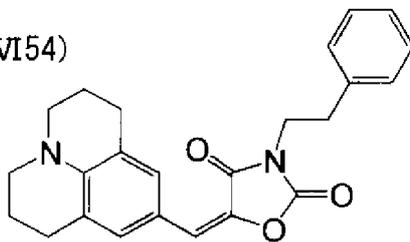
(VI52)



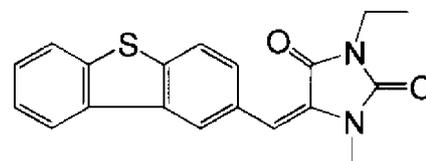
(VI53)



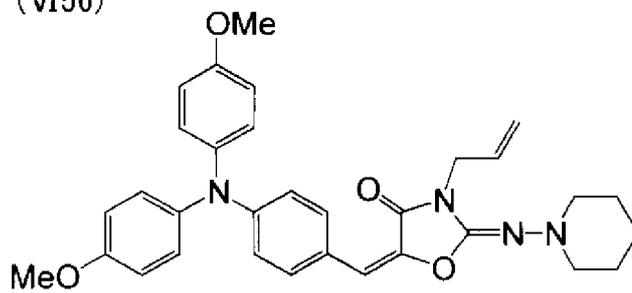
(VI54)



(VI55)

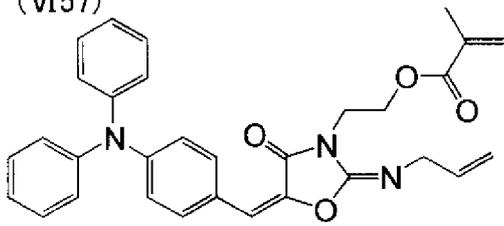


(VI56)

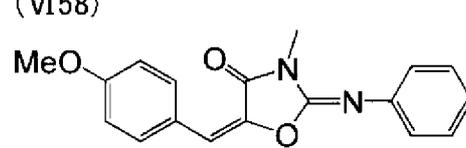


[0142]

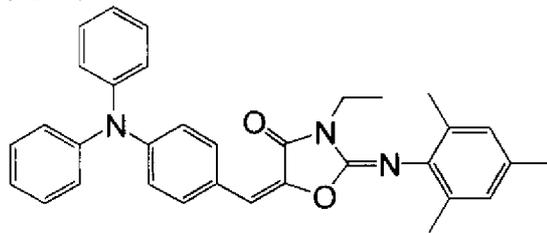
(VI57)



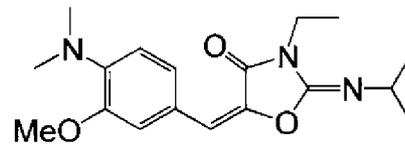
(VI58)



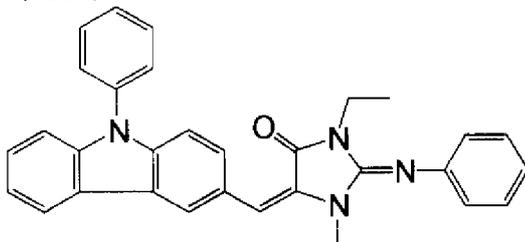
(VI59)



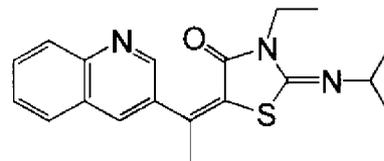
(VI60)



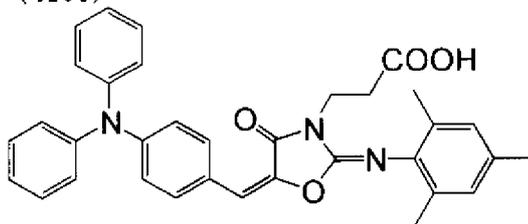
(VI61)



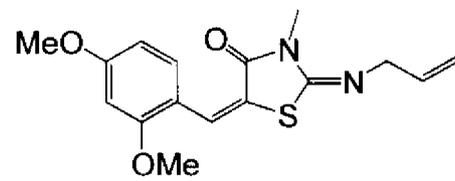
(VI62)



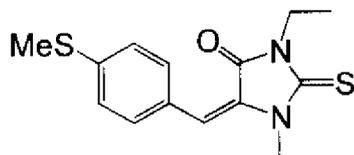
(VI63)



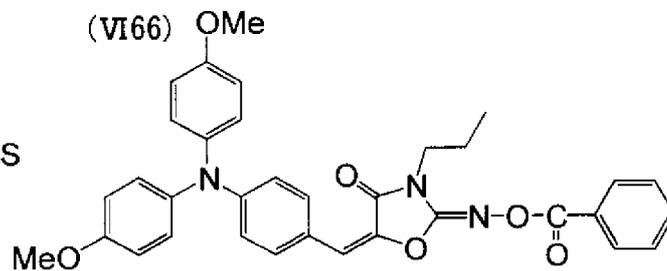
(VI64)



(VI65)

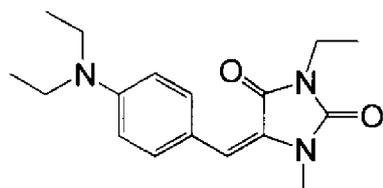


(VI66)

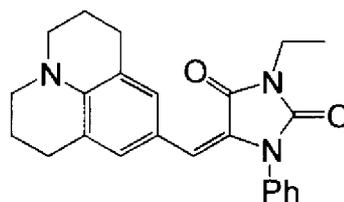


[0143]

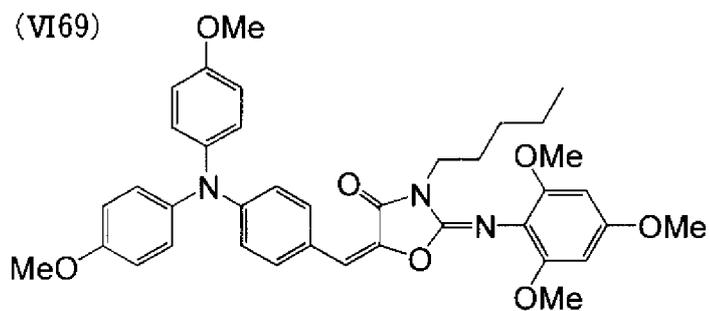
(VI67)



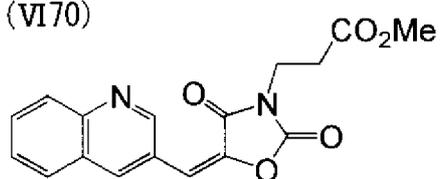
(VI68)



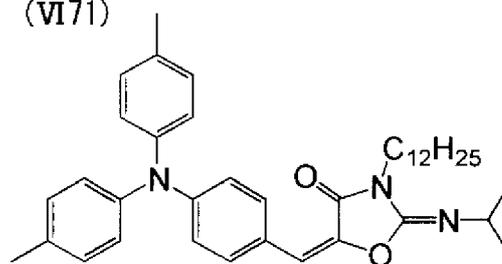
(VI69)



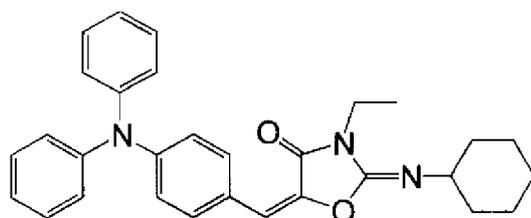
(VI70)



(VI71)

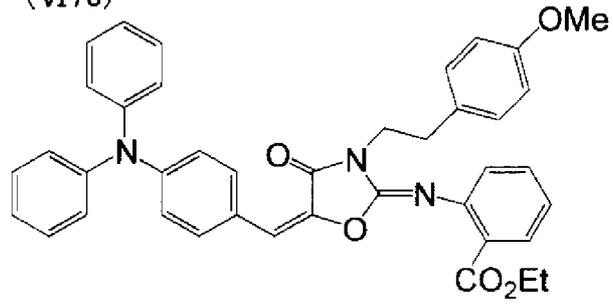


(VI72)

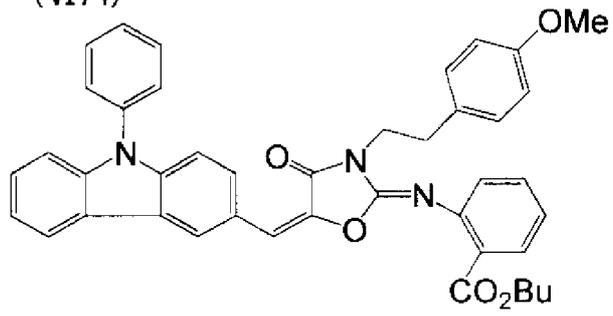


[0144]

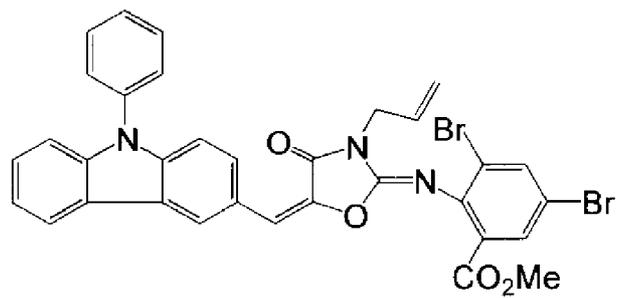
(VI73)



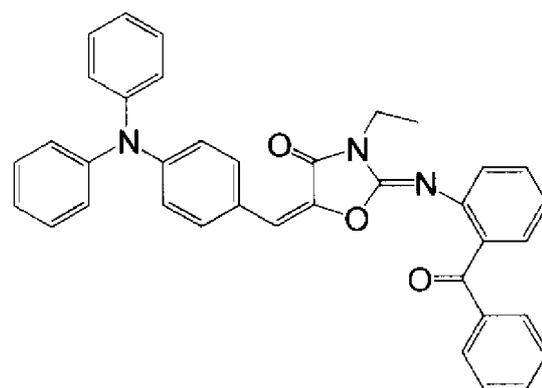
(VI74)



(VI75)

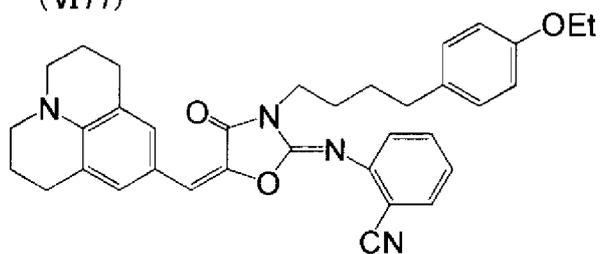


(VI76)

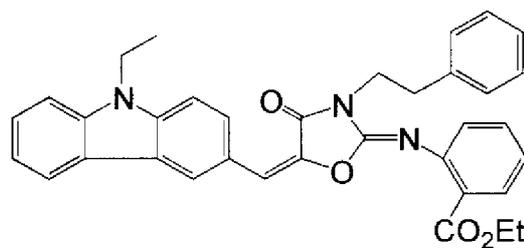


[0145]

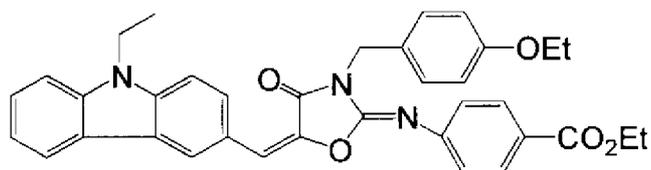
(VI77)



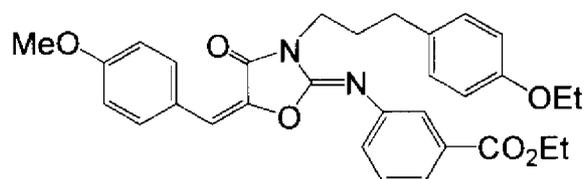
(VI78)



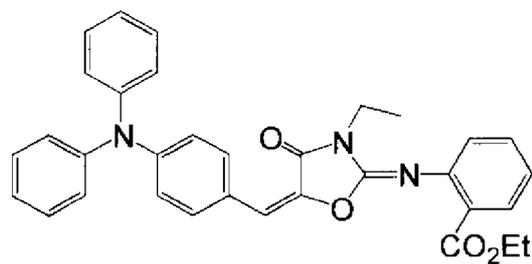
(VI79)



(VI80)

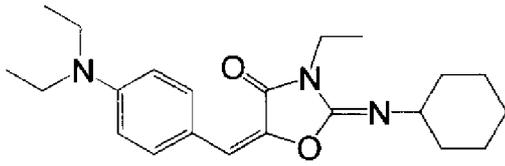


(VI81)

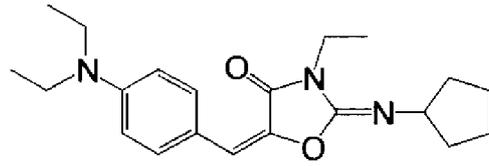


[0146]

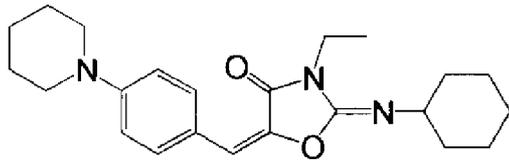
(VI86)



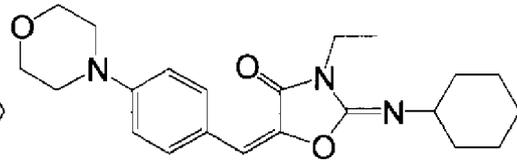
(VI87)



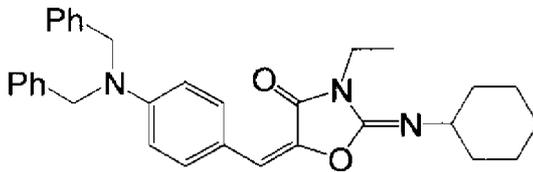
(VI88)



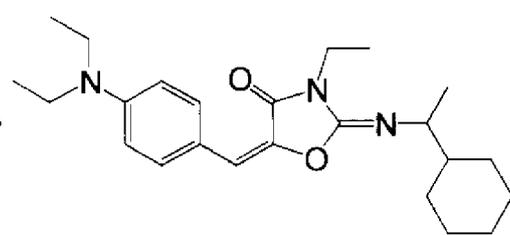
(VI89)



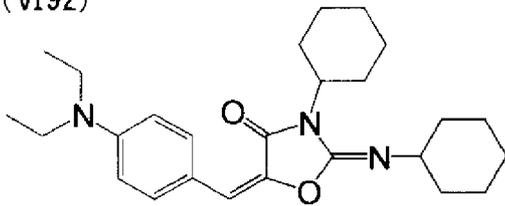
(VI90)



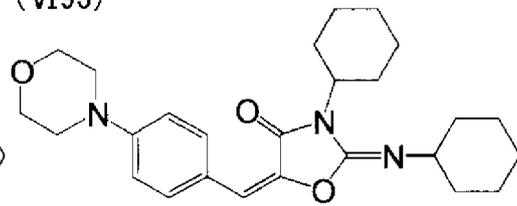
(VI91)



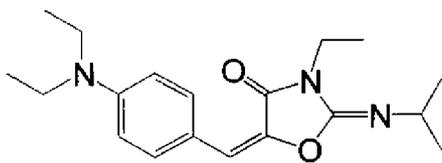
(VI92)



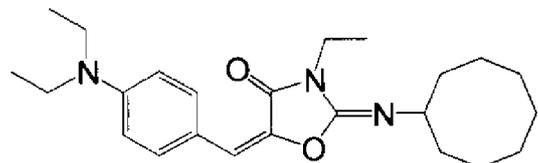
(VI93)



(VI94)

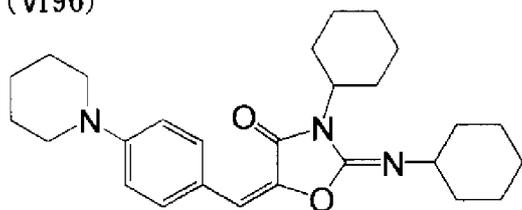


(VI95)

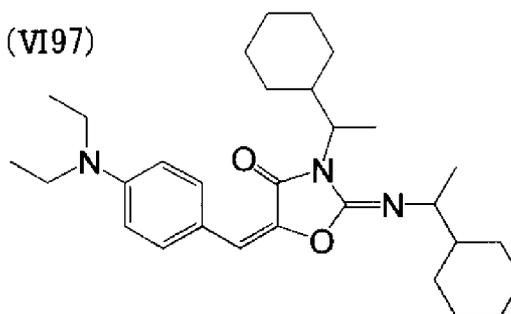


[0148]

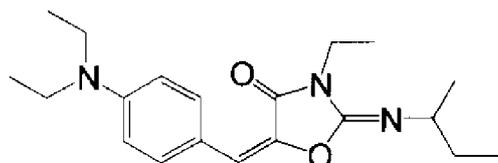
(VI96)



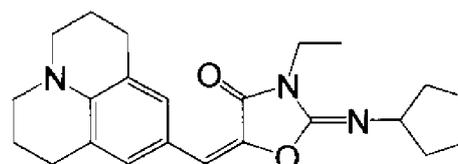
(VI97)



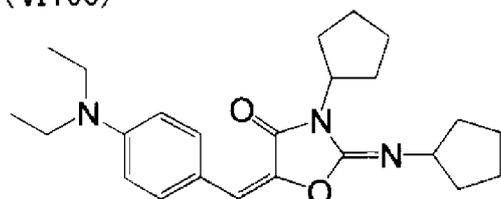
(VI98)



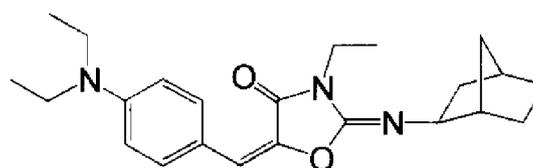
(VI99)



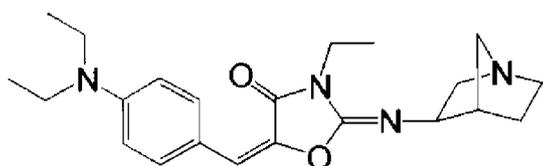
(VI100)



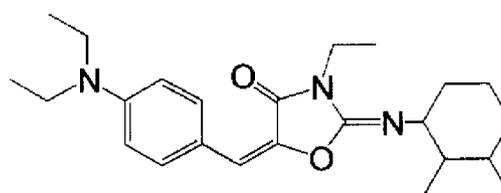
(VI101)



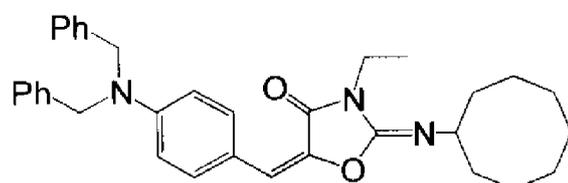
(VI102)



(VI103)

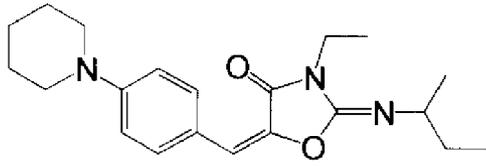


(VI104)

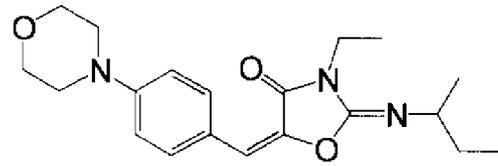


[0149]

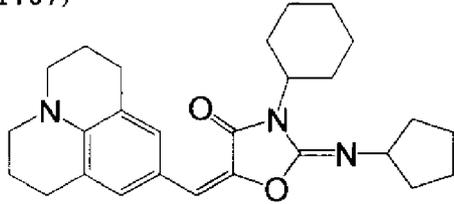
(VI105)



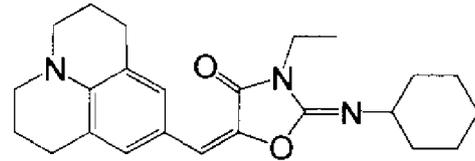
(VI106)



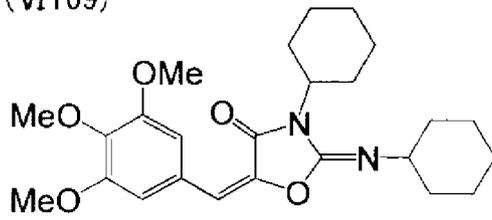
(VI107)



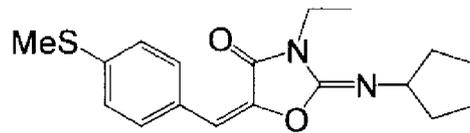
(VI108)



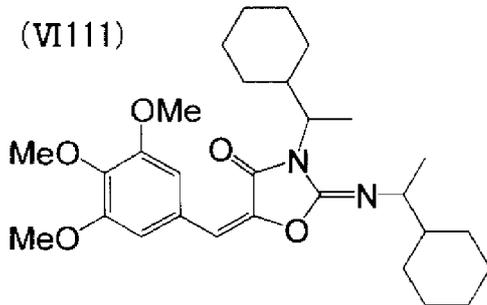
(VI109)



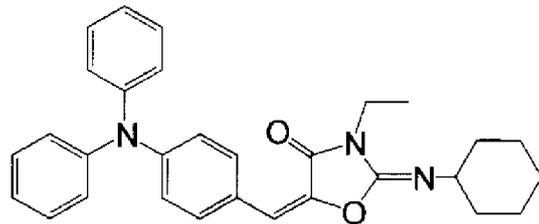
(VI110)



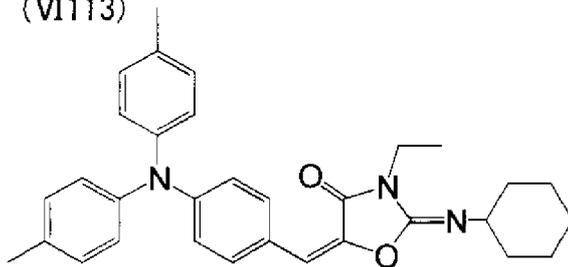
(VI111)



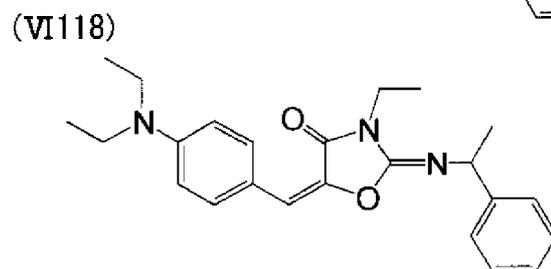
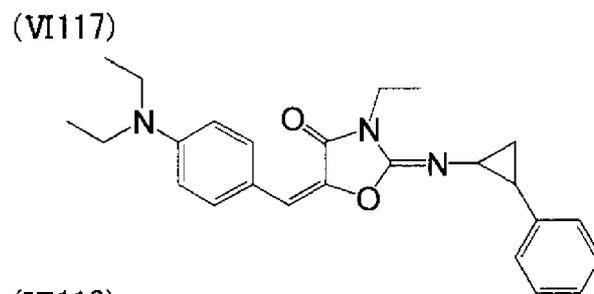
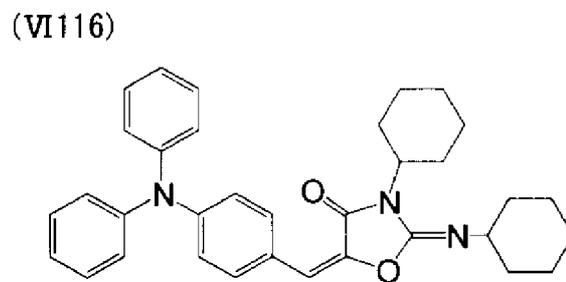
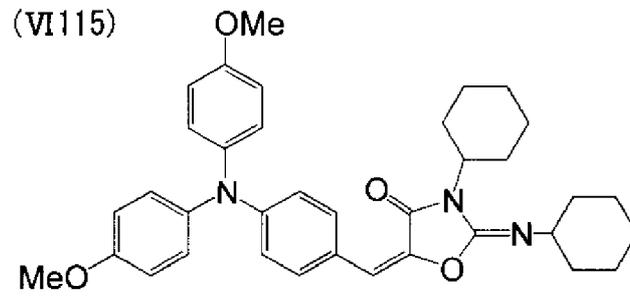
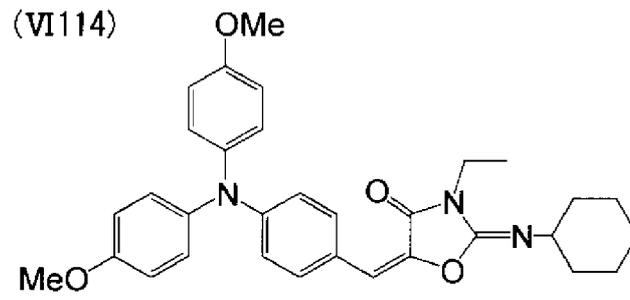
(VI112)



(VI113)

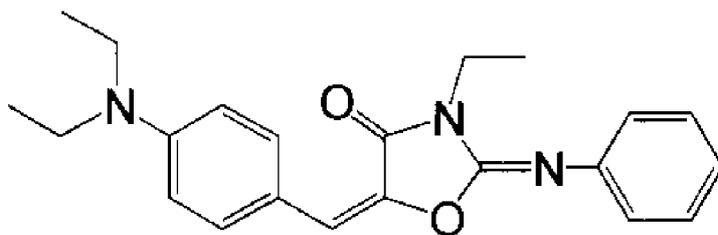


[0150]

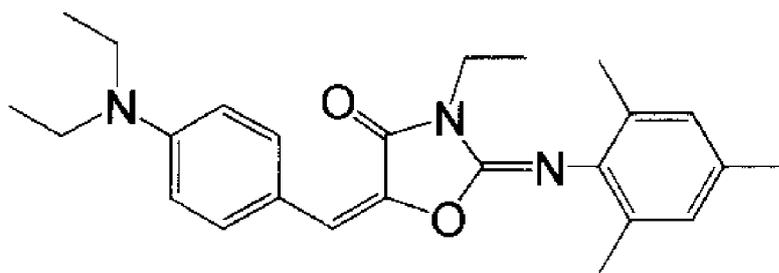


[0151]

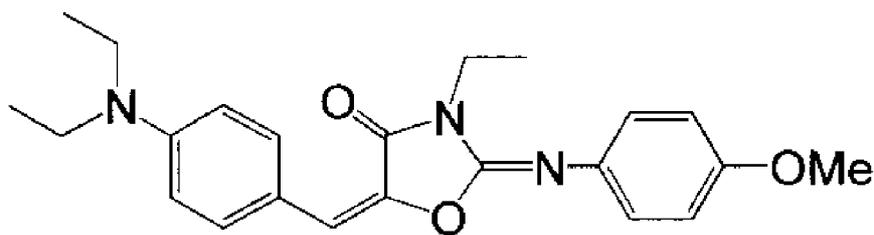
(VI119)



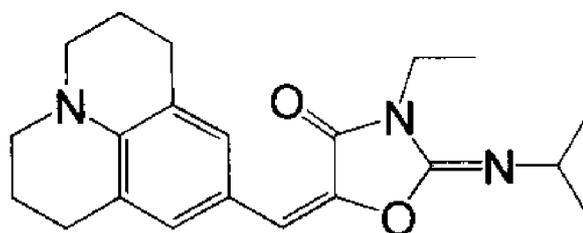
(VI120)



(VI121)

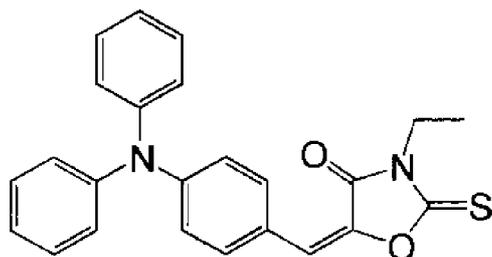


(VI122)

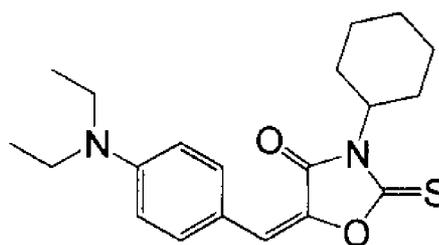


[0152]

(VI123)



(VI124)



[0153] (d) 辅助敏化剂

本发明的可固化组合物优选含有 (d) 辅助敏化剂。

在本发明中,辅助敏化剂具有进一步提高对 (a) 特殊脞化合物或 (c) 敏化剂的活性辐照的灵敏度的效果,和 / 或抑制由氧造成的 (b) 可聚合化合物的聚合抑制的效果。

[0154] 辅助敏化剂的实例包括胺类,如 M. R. Sander 等, Journal of Polymer Society, Vol. 10, 3173 页 (1972), JP-B No. 44-20189, JP-A Nos. 51-82102, 52-134692, 59-138205, 60-84305, 62-18537 和 64-33104, 以及 Research Disclosure 33825 中所述的化合物。具体实例包括三乙醇胺,对 - 二甲基氨基苯甲酸乙酯,对 - 甲酰基二甲基苯胺,和对 - 甲硫基二甲基苯胺。

[0155] 辅助敏化剂的其它实例包括硫醇和硫醚,如 JP-A No. 53-702, JP-B No. 55-500806 和 JP-A No. 05-142772 中所述的硫醇化合物,和 JP-A No. 56-75643 中所述的二硫醚化合物,并且具体实例包括 2- 巯基苯并噻唑,2- 巯基苯并噁唑,2- 巯基苯并咪唑,2- 巯基 -4(3H) - 喹唑啉和 β - 巯基萘。

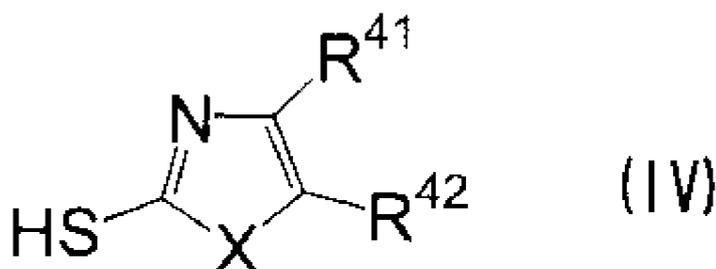
[0156] 辅助敏化剂的其它实例还包括氨基酸化合物 (如 N- 苯基甘氨酸), JP-B No. 48-42965 中所述的有机金属化合物 (如乙酸三丁基锡), JP-B No. 55-34414 中所述的氢给体,和 JP-A No. 06-308727 中所述的硫化合物 (如三噻烷)。

[0157] 为了在聚合物生长速率和链转移之间平衡的情况下提高固化速率,基于可固化组合物 (或可光聚合组合物 (1)) 的总固体的质量,辅助敏化剂的含量优选为 0.1 至 30 质量%,更优选为 1 至 25 质量%,还更优选为 1.5 至 20 质量%。

[0158] 本发明的可固化组合物 (或可光聚合组合物 (1)) 优选含有作为辅助敏化剂的硫醇化合物。

可包含在本发明的可固化组合物 (或可光聚合组合物 (1)) 中的硫醇化合物优选为由下式 (IV) 表示的化合物。

[0159]



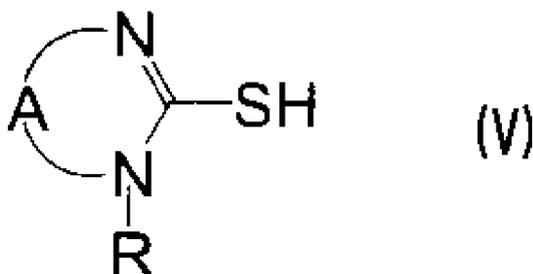
[0160] 在式 (IV) 中, X 表示硫原子,氧原子或 $-N(R^{43})-$; R^{43} 表示氢原子,含 1 至 5 个碳原子的烷基或含 6 至 13 个碳原子的芳基; R^{41} 和 R^{42} 各自独立地表示氢原子,含 1 至 5 个碳原

子烷基,含 1 至 3 个碳原子的羟基烷基,任选被含 1 至 8 个碳原子的烷氧基取代的苯基,硝基,具有含 1 至 8 个碳原子的烷基的烷氧羰基,苯氧羰基,乙酰基或羧基,或 R^{41} , R^{42} 和它们之间的双键一起可以形成苯环;并且 R^{41} 和 R^{42} 之间的双键可以被氢化。

[0161] 硫醇化合物可以例如选自 JP-A No. 53-702, JP-B No. 55-500806 和 JP-A No. 05-142772 中所述的化合物。

[0162] 在本发明中,硫醇化合物优选为由下式 (V) 表示的化合物。

[0163]



[0164] 在式 (V) 中, R 表示烷基或芳基,并且 A 表示与 $N = C-N$ 一起形成杂环的原子团。

[0165] 在式 (V) 中, R 表示烷基或芳基。

烷基可以是含 1 至 20 个碳原子的直链,支链或环状烷基,更优选含 1 至 12 个碳原子的直链烷基,含 3 至 12 个碳原子的支链烷基或含 5 至 10 个碳原子的环状烷基。

烷基的实例包括甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十三烷基,十六烷基,十八烷基,二十烷基,异丙基,异丁基,仲丁基,叔丁基,异戊基,新戊基,1-甲基丁基,异己基,2-乙基己基,2-甲基己基,环己基,环戊基和 2-降冰片基。

[0166] 芳基可以具有单环结构,具有通过 1 至 3 个苯环缩合形成的稠环的结构或具有通过至少一个苯环和至少一个五-元不饱和环缩合形成的稠环的结构。其实例包括苯基,萘基,蒽基,菲基,茚基,茈萘基和芴基。特别是,更优选苯基或萘基。

[0167] 烷基或芳基还可以具有至少一个取代基。可以引入的取代基的实例包括含 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基,含 2 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烯基,含 2 至 20 个碳原子的炔基,含 6 至 20 个碳原子的芳基,含 1 至 20 个碳原子的酰氧基,含 2 至 20 个碳原子的烷氧羰基,含 7 至 20 个碳原子的芳氧羰基,含 1 至 20 个碳原子的氨基甲酰氧基,含 1 至 20 个碳原子的碳酰胺 (carbonamide) 基,含 1 至 20 个碳原子的磺酰胺基,含 1 至 20 个碳原子的氨基甲酰基,氨基磺酰基,含 1 至 20 个碳原子的取代的氨基磺酰基,含 1 至 20 个碳原子的烷氧基,含 6 至 20 个碳原子的芳氧基,含 7 至 20 个碳原子的芳氧羰基,含 2 至 20 个碳原子的烷氧羰基,含 1 至 20 个碳原子的 N-酰基氨基磺酰基,含 1 至 20 个碳原子的 N-氨基磺酰基氨基甲酰基,含 1 至 20 个碳原子的烷基磺酰基,含 6 至 20 个碳原子的芳基磺酰基,含 2 至 20 个碳原子的烷氧羰基氨基,含 7 至 20 个碳原子的芳氧羰基氨基,氨基,含 1 至 20 个碳原子的取代的氨基,含 1 至 20 个碳原子的亚氨基,含 3 至 20 个碳原子的铵基 (ammonio),羧基,磺基,氧基,巯基,含 1 至 20 个碳原子的烷基亚磺酰基,含 6 至 20 个碳原子的芳基亚磺酰基,含 1 至 20 个碳原子的烷硫基,含 6 至 20 个碳原子的芳硫基,含 1 至 20 个碳原子的酰脲基,含 2 至 20 个碳原子的杂环基团,含 1 至 20 个碳原子的酰基,氨基磺酰基氨基,含 1 至 2 个碳原子的取代的氨基磺酰基氨基,含 2 至 20 个碳原子的甲硅烷基,异氰酸酯基,异氰基,卤原子 (如氟,氯或溴原子),氰基,硝基和鎓基。

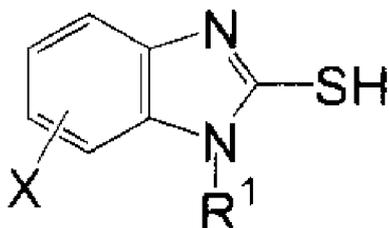
[0168] 在式 (V) 中, A 表示与 $N=C-N$ 一起形成杂环的原子团。

形成所述原子团的至少一个原子可以包括选自碳, 氮, 氢, 硫和硒原子中的原子。

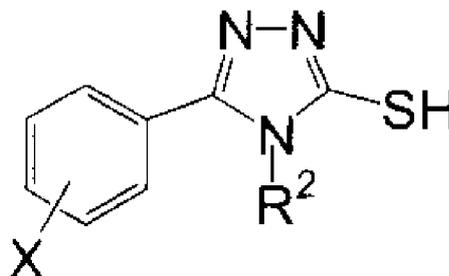
由 A 和 $N=C-N$ 形成的杂环还可以具有至少一个取代基。可引入的取代基的实例可以包括与引入到上述烷基或芳基中的那些相同的取代基。

[0169] 在本发明中, 硫醇化合物更优选为由下式 (VI) 或 (VII) 表示的化合物。

[0170]



(VI)



(VII)

[0171] 在式 (VI) 中, R^1 表示芳基, 并且 X 表示氢原子, 卤原子, 烷氧基, 烷基或芳基。

[0172] 在式 (VII) 中, R^2 表示烷基或芳基, 并且 X 表示氢原子, 卤原子, 烷氧基, 烷基或芳基。

[0173] 在式 (VI) 和 (VII) 中, 卤原子优选为氟, 氯, 溴或碘原子。

[0174] 在式 (VI) 和 (VII) 中, 烷氧基可以是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 十二烷氧基, 苄氧基, 烯丙氧基, 苯乙氧基, 羧基乙氧基, 甲氧基羰基乙氧基, 乙氧基羰基乙氧基, 甲氧基乙氧基, 苯氧基乙氧基, 甲氧基乙氧基乙氧基, 乙氧基乙氧基乙氧基, 吗啉代乙氧基, 吗啉代丙氧基, 烯丙氧基乙氧基乙氧基, 苯氧基, 甲苯氧基, 二甲苯氧基, 萘氧基, 枯烯基氧基, 甲氧基苯基氧基, 乙氧基苯基氧基, 氯苯基氧基, 溴苯基氧基, 乙酰氧基, 苯甲酰氧基或萘氧基。

[0175] 在式 (VI) 和 (VII) 中, 烷基具有与式 (V) 中由 R 表示的烷基相同的定义, 并且它们的优选范围也相同。

在式 (VI) 和 (VII) 中, 芳基具有与式 (V) 中由 R 表示的芳基相同的定义, 并且它们的优选范围也相同。

[0176] 在式 (VI) 和 (VII) 中, 每一个基团还可以具有至少一个取代基。取代基的实例包括上面作为在式 (R) 中可引入由 R 表示的烷基或芳基的取代基提及的那些。

[0177] 在式 (VI) 和 (VII) 中, 考虑到在 PGMEA 中的溶解度, X 优选为氢原子。

在式 (VI) 中, 考虑到灵敏度和在 PGMEA 中的溶解度, R^1 最优选为苯基。

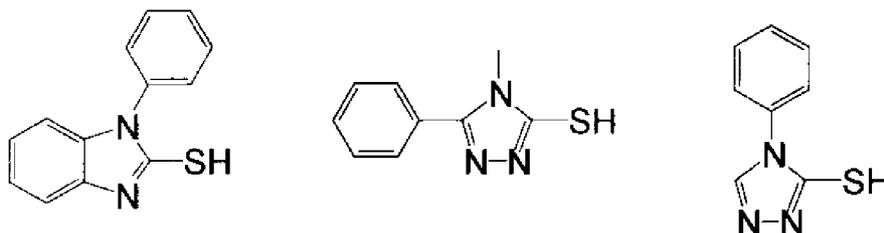
在式 (VII) 中, 考虑到灵敏度和在 PGMEA 中的溶解度, R^2 更优选为甲基, 乙基, 苯基或苄基。

[0178] 在由式 (VI) 和 (VII) 表示的化合物中, 考虑到在 PGMEA 中的溶解度, 最优选由式 (VII) 表示的化合物。

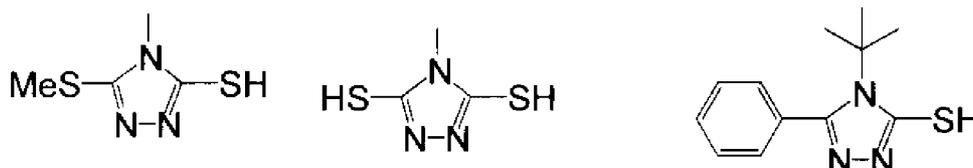
[0179] 可用于本发明实施方案中的硫醇化合物的优选实例包括但不限于, 下面举例说明的化合物。

在本说明书中,以下化学式是简化的结构式,其中实线表示烃基,除非明确指出元素和取代基。在下面的实例中,Me 表示甲基。

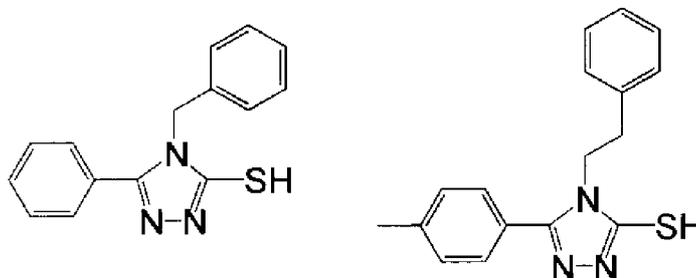
[0180]



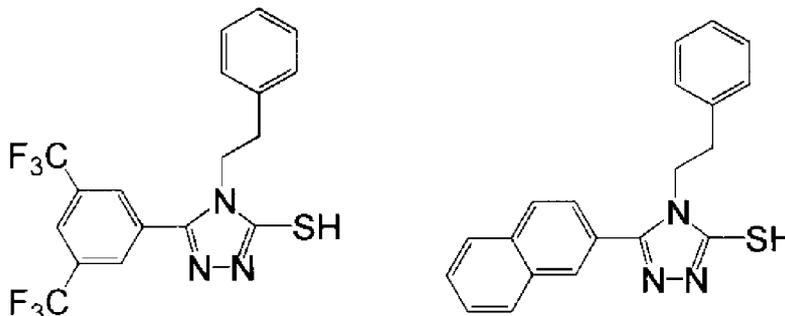
溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上



溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上

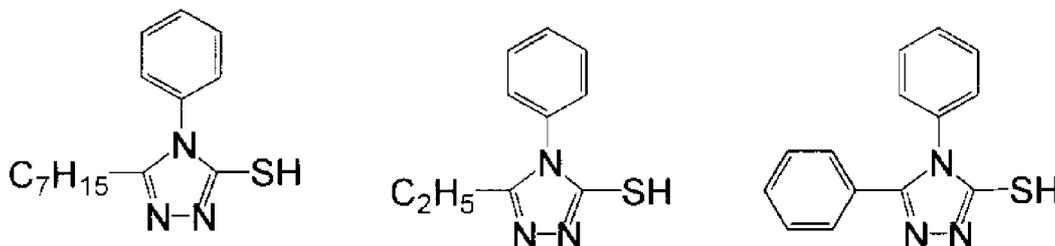


溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上

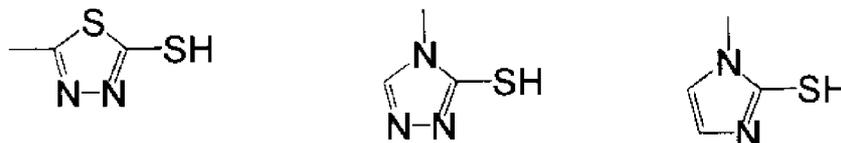


溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上

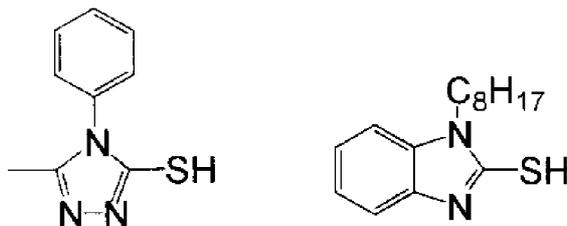
[0181]



溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上

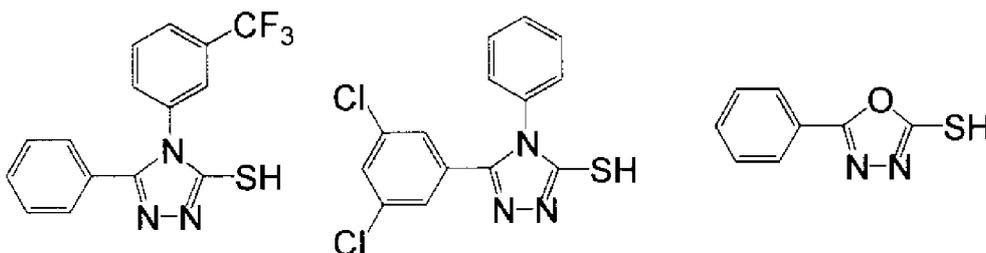


溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上

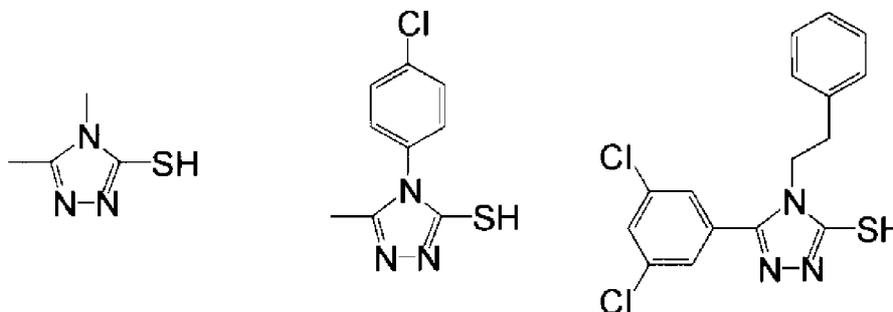


溶解度 :20g/L 以上 溶解度 :20g/L 以上

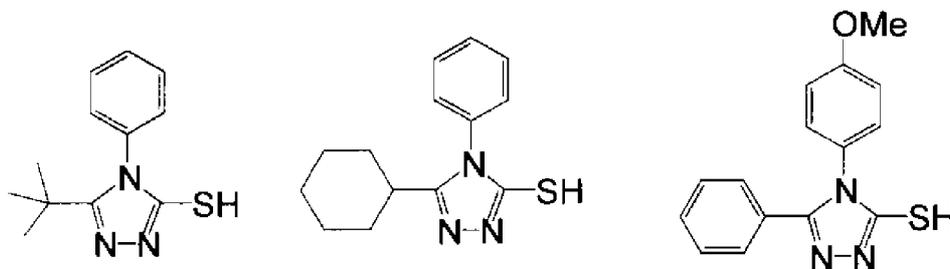
[0182]



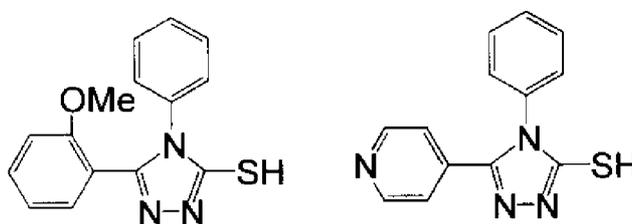
溶解度 :20g/L 以下 溶解度 :小于 20g/L 溶解度 :小于 20g/L



溶解度 :小于 20g/L 溶解度 :小于 20g/L 溶解度 :小于 20g/L



溶解度 :小于 20g/L 溶解度 :小于 20g/L 溶解度 :小于 20g/L



溶解度 :小于 20g/L 溶解度 :小于 20g/L

[0183] 考虑到涂布均匀性,这些硫醇化合物在PGMEA溶剂中的溶解度优选为20g/L以上,更优选为20g/L至50g/L,还更优选为20g/L至40g/L。

[0184] 溶解度测量方法

在本说明书中,硫醇化合物的溶解度是如下定义的。

将具体的硫醇化合物加入到 5mL 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 溶剂中并且在 25°C 搅拌一小时。在该过程中,可以在溶剂中完全溶解的具体硫醇化合物的最大量被认为是溶解度。

[0185] 这些硫醇化合物可以通过 J. Appl. Chem., 34, 2203-2207 (1961) 中所述的方法合成。

[0186] 可以只将单种硫醇化合物单独使用,或可以组合使用两种以上硫醇化合物。

当使用硫醇化合物的组合时,硫醇化合物可以包括两种以上的由上述各式中任一个表示的化合物,或可以包括分别由不同的式表示的化合物(在一个实施方案中,例如,可以将至少一种选自由式 (VI) 表示的一类化合物的化合物与至少一种选自由式 (VII) 表示的一类化合物的化合物组合使用)。

[0187] 当本发明的可固化组合物(或可光聚合组合物 (1)) 含有硫醇化合物时,考虑到在聚合物生长速率和链转移之间的平衡的情况下提高固化速率,基于可固化组合物的总固体的质量(或可光聚合组合物 (1)),硫醇化合物的含量优选为 0.5 至 30 质量%,更优选为 1 至 25 质量%,还更优选为 3 至 20 质量%。

[0188] (e) 着色剂

本发明的可固化组合物可以含有 (e) 着色剂。当加入着色剂时,可以获得具有需要颜色的着色的可固化组合物。

本发明的可固化组合物含有 (a) 对短波长光源如 365nm 或 406nm 光源具有优异的灵敏度的特殊肟化合物。因此,本发明的可固化组合物即使在其含有高浓度的着色剂时,也可以以高灵敏度固化。

[0189] 对用于本发明的着色剂没有特别限制。可以使用各种已知的常规染料和颜料中一种,或两种以上的混合物,其可以根据可固化组合物的用途适当地选择。当将本发明着色的可固化组合物用于制备滤色器时,可以采用用于形成滤色器的彩色像素的彩色如 R, G 或 B 的着色剂,或通常用于形成黑底的黑色着色剂。

[0190] 下面详细描述可用于本发明的可固化组合物的着色剂,以适于滤色器的着色剂为例进行描述。

所要使用的彩色颜料可以是各种已知的常规无机或有机颜料。无论颜料是无机还是有机的,优选更高的透明度。处于这个观点,优选颜料颗粒更小。在还考虑操作性能时,颜料的平均粒度优选为 0.01 μm 至 0.1 μm ,更优选为 0.01 μm 至 0.05 μm 。

[0191] 无机颜料的实例包括金属化合物,其典型实例包括金属氧化物和金属配合物盐。具体实例包括铁,钴,铝,镉,铅,铜,钛,镁,铬,锌,铋等金属的氧化物,以及上述金属的复合氧化物。

[0192] 有机颜料的实例包括:

C. I. 颜料黄 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 167, 180, 185, 199;

C. I. 颜料橙 36, 38, 43, 71;

C. I. 颜料红 81, 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, 220, 224, 242, 254, 255, 264, 270;

C. I. 颜料紫 19, 23, 32, 39;

C. I. 颜料蓝 1, 2, 15, 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66;

- C. I. 颜料绿 7, 36, 37 ;
- C. I. 颜料棕 25, 28 ;
- C. I. 颜料黑 1, 7 ;和
碳黑。

[0193] 在本发明中,特别优选使用在它们的结构中具有碱性 N 原子的颜料。含碱性 N 原子的颜料在本发明的可固化组合物(或可光聚合组合物(1))中表现出高分散性。尽管其原因还不十分清楚,但是据认为感光性可聚合组分和颜料之间的高亲和力可能有作用。

[0194] 在本发明中,优选使用的颜料的实例包括但不限于,下面所列的颜料。

- [0195] C. I. 颜料黄 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185 ;
- C. I. 颜料橙 36, 71 ;
- C. I. 颜料红 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264 ;
- C. I. 颜料紫 19, 23, 32 ;
- C. I. 颜料蓝 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66 ;和
- C. I. 颜料黑 1。

[0196] 可以只使用单种有机颜料或可以使用多种有机颜料的组合以提高色纯度。下面描述所述组合的一些实例。例如,可以将蒽醌颜料,茛颜料和二酮吡咯并吡咯颜料中的一种以上的红色颜料与双偶氮黄色颜料,异二氢吡啶黄色颜料,醌酐酮(quinophthalone)黄色颜料或茛红色颜料混合。例如,蒽醌颜料可以是 C. I. 颜料红 177, 茛颜料可以是 C. I. 颜料红 155 或 C. I. 颜料红 224, 并且二酮吡咯并吡咯颜料可以是 C. I. 颜料红 254。考虑到颜色再现性,优选将 C. I. 颜料黄 139 用于形成混合物。黄色颜料与红色颜料的质量比率(黄色颜料/红色颜料)优选在 5/100 至 50/100 范围内。如果该质量比率为 4/100 以下,可能难以抑制在 400nm 至 500nm 范围内的透光性,并且在一些情况下不能提高色纯度。如果该比率为 51/100 以上,则优势波长可能移动到更短波长侧,使得在一些情况下可能观察到离 NTSC 目标色调较大的偏差。特别是,质量比率最优选在 10/100 至 30/100 范围内。在不同红色颜料组合的情况下,可以根据色调调节其质量比率。

[0197] 卤代酞菁颜料的绿色颜料可以单独使用,或者以与双偶氮黄色颜料,醌酐酮黄色颜料,偶氮甲碱黄色颜料或异二氢吡啶黄色颜料的混合物的形式使用。例如,优选将 C. I. 颜料绿 7, 36 或 37 与 C. I. 颜料黄 83, C. I. 颜料黄 138, C. I. 颜料黄 139, C. I. 颜料黄 150, C. I. 颜料黄 180 或 C. I. 颜料黄 185 混合。黄色颜料与绿色颜料的质量比率(黄色颜料/绿色颜料)优选在 5/100 至 150/100 范围内。如果质量比率低于 5/100,可能难以抑制在 400nm 至 450nm 范围内的透光性,使得在一些情况下不能提高色纯度。如果比率高于 150/100,则优势波长可能移动到更长波长侧,使得在一些情况下可能观察到离 NTSC 目标色调较大的偏差。特别是,质量比率优选在 30/100 至 120/100 范围内。

[0198] 酞菁颜料的蓝色颜料可以单独使用或以与二噁嗪紫色颜料的混合物的形式使用。例如,优选将 C. I. 颜料蓝 15:6 与 C. I. 颜料紫 23 混合。紫色颜料与蓝色颜料的质量比率(紫色颜料/蓝色颜料)优选在 0/100 至 30/100 范围内,更优选为 10/100 以下。

[0199] 碳,碳化钛(titanium carbon),氧化铁和氧化钛可以单独使用或以其混合物形式使用,作为用于黑底的颜料,并且优选碳和碳化钛的组合。碳化钛与碳的质量比率(碳化钛/碳)优选为 0/100 至 60/100。如果比率为 61/100 以上,在一些情况下可能降低分散性。

[0200] 在本发明中,当着色剂是染料时,可以获得其中均匀溶解有染料的着色的组合物。

可以用作本发明的可固化组合物中的着色剂的染料的实例包括但不限于,用于常规滤色器的已知染料。可以使用的染料的实例包括在 JP-A Nos. 64-90403, 64-91102, 01-94301 和 06-11614, 日本专利 No. 2592207, 美国专利 Nos. 4, 808, 501, 5, 667, 920 和 5, 059, 500, 以及 JP-A Nos. 05-333207, 06-35183, 06-51115, 06-194828, 08-211599, 04-249549, 10-123316, 11-302283, 07-286107, 2001-4823, 08-15522, 08-29771, 08-146215, 11-343437, 08-62416, 2002-14220, 2002-14221, 2002-14222, 2002-14223, 08-302224, 08-73758, 08-179120 和 08-151531 中公开的染料。

[0201] 至于化学结构,可以使用吡唑偶氮染料,苯胺偶氮染料,三苯基甲烷染料,蒽醌染料,蒽并吡啶酮染料,亚苄基染料,氧杂菁染料,吡唑并三唑偶氮染料,吡啶酮偶氮染料,花青染料,吩噻嗪染料,吡咯并吡唑偶氮甲碱染料,咕吨染料,酞菁染料,苯并吡喃染料和靛蓝染料。

[0202] 在一些包含水或碱性显影剂(alkali development)的抗蚀剂体系中,可以优选使用酸性染料和/或其衍生物,以通过显影完全除去未辐照部分中的粘合剂和/或染料。

可以有效使用其它染料如直接染料,碱性染料,媒染染料,酸性媒染染料,偶氮类染料,分散染料,油溶性染料,食品染料和/或它们的衍生物。

[0203] 可以使用含有酸性基团如磺酸基或羧酸基的任何酸性染料。可以考虑所有必需性能如在有机溶剂或显影剂中的溶解度,与碱性化合物形成盐的能力,吸光度,与组合物中其它组分的相互作用,耐光性和耐热性,选择酸性染料。

酸性染料的实例包括但不限于以下染料:酸性茜素紫 N;酸性黑 1, 2, 24, 48;酸性蓝 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 171, 182, 192, 243, 324:1;酸性铬紫 K;酸性品红;酸性绿 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50;酸性橙 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63, 74, 95;酸性红 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 183, 198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 260, 266, 274;酸性紫 6B, 7, 9, 17, 19;酸性黄 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 116, 184, 243;食品黄 3;以及这些染料的衍生物。

[0204] 特别优选的酸性染料的实例包括酸性黑 24;酸性蓝 23, 25, 29, 62, 80, 86, 87, 92, 138, 158, 182, 243, 324:1;酸性橙 8, 51, 56, 63, 74;酸性红 1, 4, 8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151, 183, 217;酸性紫 7;酸性黄 17, 25, 29, 34, 42, 72, 76, 99, 111, 112, 114, 116, 184, 243;酸性绿 25;和这些染料的衍生物。

还优选使用与上述不同的酸性染料如偶氮,咕吨和酞菁染料。还优选使用酸性染料如 C. I. 溶剂蓝 44, 38, C. I. 溶剂橙 45, 若丹明 B 和若丹明 110, 以及这些酸性染料的衍生物。

[0205] 特别是,优选着色剂选自三芳基甲烷染料,蒽醌染料,偶氮甲碱染料,亚苄基染料,氧杂菁染料,花青染料,吩噻嗪染料,吡咯并吡唑偶氮甲碱染料,咕吨染料,酞菁染料,苯并吡喃染料,靛蓝染料,吡唑偶氮染料,苯胺偶氮染料,吡唑并三唑偶氮染料,吡啶酮偶氮染料和蒽并吡啶酮染料。

[0206] 可用于本发明的着色剂优选为平均粒度(单位:nm)满足关系式 $20 \leq r \leq 300$, 更优选 $125 \leq r \leq 250$, 特别优选 $30 \leq r \leq 200$ 的染料或颜料。通过使用具有这种平均粒度

r 的颜料可以获得具有高反差比和高透光率的红色和绿色像素。如此处使用的术语“平均粒度”是指通过颜料的初级粒子（单个细晶）聚集形成的次级粒子的平均粒度。

用于本发明的颜料的次级粒子的粒度分布（以下，简称为“粒度分布”）优选使得：全部次级粒子中 70 质量%以上，更优选 80 质量%以上落在（平均粒度 ± 100 ）nm 以内。

[0207] 具有上述平均粒度和粒度分布的颜料可以通过以下方法制备：该方法包括将可商购的颜料和另一任选颜料（通常具有大于 300nm 的平均粒度）混合和分散，优选作为与分散剂和溶剂的颜料混合液，同时用研磨机如珠磨机或滚磨机研磨它们。得到的颜料通常是颜料分散液形式。

[0208] 基于可固化组合物的总固体的质量，本发明的可固化组合物中的着色剂的含量优选为 25 至 95 质量%，更优选为 30 至 90 质量%，还更优选为 40 至 80 质量%。

如果着色剂含量太低，在使用可固化组合物制备滤色器时可能难以获得合适的色度。如果着色剂含量太高，则光固化可能没有充分进行，并且膜强度可能降低或在碱显影过程中显影范围可能变窄。但是，由于用于本发明的 (a) 特殊脲化合物具有高的光吸收效率，即使在可固化组合物含有高浓度的着色剂时，也可以显著地产生灵敏度提高效果。

[0209] 如果必要，本发明的可固化组合物可以含有一种以上的下面详细描述的可任选组分。

下面描述本发明的可固化组合物可以含有的其它组分。

[0210] 其它光聚合引发剂

本发明的可固化组合物中可以使用不同于特殊脲化合物的任何已知的光聚合引发剂，只要不削弱本发明的效果即可。

可以与特殊脲化合物组合使用的光聚合引发剂是被光分解以引发和促进稍后所述的可固化化合物聚合的化合物，并且优选在 300 至 500nm 波长范围内有吸收。

光聚合引发剂的实例包括有机卤化物，噁二唑 (oxydiazole) 化合物，羰基化合物，缩酮化合物，苯偶姻化合物，吡啶化合物，有机过氧化物化合物，偶氮化合物，香豆素化合物，叠氮化合物，金属茂化合物，联咪唑化合物，有机硼酸酯化合物，二磺酸化合物，脲酯化合物，鎓盐化合物和酰基膦（氧化物）化合物。

[0211] 分散剂

当本发明的可固化组合物含有作为 (e) 着色剂的颜料时，优选将分散剂加入到组合物中以改善颜料的分散性。

[0212] 可用于本发明的分散剂（颜料分散剂）的实例包括聚合物分散剂（如聚酰胺胺及其盐，聚羧酸及其盐，高分子量不饱和酸酯，改性的聚氨酯，改性的聚酯，改性的聚（甲基）丙烯酸酯，（甲基）丙烯酸类共聚物和萘磺酸福尔马林缩聚物），以及聚氧乙烯烷基磷酸酯，聚氧乙烯烷基胺，链烷醇胺和颜料衍生物。

根据结构，聚合物分散剂可以进一步分为线型聚合物，末端 - 改性的聚合物，接枝聚合物和嵌段聚合物。

[0213] 聚合物分散剂被吸附到颜料表面上并且起防止再聚集作用。因此，对于颜料表面具有锚部分的嵌段聚合物，接枝聚合物和末端 - 改性的聚合物是优选的结构。

另一方面，颜料衍生物具有通过改性颜料表面促进聚合物分散剂吸附的作用。

[0214] 可用于本发明的颜料分散剂的实例包括 DISPERBYK 101（聚酰胺胺磷酸酯），

107(羧酸酯),110(含酸性基团的共聚物),130(聚酰胺),161,162,163,164,165,166和170(高分子量聚合物),以及BYK-P104和P105(高分子量不饱和聚羧酸),它们都是由BYK Chemie制造的;EFKA4047,4050,4010和4165(聚氨酯分散剂),EFKA 4330,4340(嵌段共聚物),4400,4402(改性的聚丙烯酸酯),5010(聚酯酰胺),5765(高分子量聚羧酸酯),6220(脂肪酸聚酯),6745(酞菁衍生物),和6750(偶氮颜料衍生物),它们都是由EFKA制造的;由Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 制造的AJISPER PB821和PB822;FLOWLENTG-710(氨基甲酸酯低聚物)和POLYFLOW Nos. 50E和300(丙烯酸类共聚物),它们都是由Kyoisha Chemical Co.,Ltd. 制造的;DISPARLON KS-860,873SN,874,#2150(脂族聚羧酸),#7004(聚醚酯),DA-703-50,DA-705和DA-725,它们都是由Kusumoto Chemicals, Ltd. 制造的;DEMOL RN, N(萘磺酸福尔马林缩聚物),MS, C, SN-B(芳族磺酸福尔马林缩聚物),HOMOGENOL L-18(高分子量聚羧酸),EMULGEN 920,930,935和985(聚氧乙烯壬基苯基醚),以及ACETAMIN 86(乙酸硬脂酰胺),它们都是由Kao Corporation制造的;SOLSPERSE 5000(酞菁衍生物),22000(偶氮颜料衍生物),13240(聚酯胺),3000,17000,27000(在末端具有官能部分的聚合物),24000,28000,32000和38500(接枝聚合物),它们都是由The Lubrizol Corporation制造的;以及NIKKOLT106(聚氧乙烯山梨糖一油酸酯)和MYS-IEX(聚氧乙烯一硬脂酸酯),它们都是由Nikko Chemicals Co.,Ltd制造的。

[0215] 可以只使用单种分散剂,或可以组合使用两种以上的分散剂。在本发明中,特别优选将颜料衍生物和聚合物分散剂组合使用。

[0216] 在本发明中,基于颜料的质量,分散剂的含量优选为1至80质量%,更优选为5至70质量%,还更优选为10至60质量%。

例如,当使用聚合物分散剂时,其含量优选为颜料的5至100质量%,更优选10至80质量%。

当使用颜料衍生物时,其含量优选为颜料的1至30质量%,更优选为3至20质量%,特别优选为5至15质量%。

[0217] 在本发明中,当使用颜料作为着色剂并且使用分散剂时,考虑到固化灵敏度和色密度,基于可固化组合物的总固体的质量,着色剂和分散剂的总含量优选为30至90质量%,更优选为40至85质量%,还更优选为50至80质量%。

[0218] 粘合剂聚合物

如果必要,在本发明的可固化组合物(或可光聚合组合物(1))中还可以使用粘合剂聚合物,目的是改善膜特性等。优选使用线型有机聚合物作为粘合剂。可以使用任何已知的“线型有机聚合物”。为了能够用水或弱碱性水溶液显影,优选选择可溶于或可溶胀于水或弱碱性水溶液中的线型有机聚合物。可以根据应用,不仅用作成膜剂而且考虑到显影剂如水,弱碱性水溶液或有机溶剂,选择并且使用线型有机聚合物。例如,在使用水溶性有机聚合物时可以进行水显影。线型有机聚合物的实例包括在侧链中含有羧酸基团的自由基聚合产物,如JP-A No. 59-44615, JP-B Nos. 54-34327, 58-12577和54-25957,以及JP-A Nos. 54-92723, 59-53836和59-71048中描述的那些,特别是,通过含羧基的单体的均聚或共聚制备的树脂,通过含酸酐的单体的均聚或共聚和随后的酸酐单元的水解、半酯化或半酰胺化而制备的树脂,以及通过用不饱和单羧酸和/或酸酐改性环氧树脂制备的环氧丙烯酸酯。含羧基的单体的实例包括丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,巴豆酸,马来酸,富马酸和

4-羧基苯乙烯。含酸酐的单体的实例包括马来酸酐。

实例还包括在侧链中具有羧酸基团的酸性纤维素衍生物。此外,还可使用环酸酐加成到含羟基的聚合物中的产物。

[0219] 当所用的碱性树脂是共聚物时,还可以使用不同于上述单体的单体作为将要被共聚的化合物。其它单体的实例包括以下(1)至(12)的化合物:

[0220] (1) 含脂族羟基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如丙烯酸 2-羟基乙酯,丙烯酸 2-羟基丙酯,丙烯酸 3-羟基丙酯,丙烯酸 4-羟基丁酯,甲基丙烯酸 2-羟基乙酯,甲基丙烯酸 2-羟基丙酯,甲基丙烯酸 3-羟基丙酯和甲基丙烯酸 4-羟基丁酯;

(2) 丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸戊酯,丙烯酸己酯,丙烯酸 2-乙基己酯,丙烯酸辛酯,丙烯酸苄酯,丙烯酸 2-氯乙酯,丙烯酸缩水甘油酯,丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯,丙烯酸乙烯酯,丙烯酸 2-苯基乙烯(2-phenylviyl)酯,丙烯酸 1-丙烯酯,丙烯酸烯丙酯,丙烯酸 2-烯丙基氧基乙酯和丙烯酸炔丙酯;

[0221] (3) 甲基丙烯酸烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸戊酯,甲基丙烯酸己酯,甲基丙烯酸 2-乙基己酯,甲基丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸苄酯,甲基丙烯酸 2-氯乙酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯,甲基丙烯酸乙烯酯,甲基丙烯酸 2-苯基乙烯酯,甲基丙烯酸 1-丙烯酯,甲基丙烯酸烯丙酯,甲基丙烯酸 2-烯丙基氧基乙酯和甲基丙烯酸炔丙酯;

(4) 丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类,如丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺, N-乙基丙烯酰胺, N-己基甲基丙烯酰胺, N-环己基丙烯酰胺, N-羟基乙基丙烯酰胺, N-苯基丙烯酰胺, N-硝基苯基丙烯酰胺, N-乙基-N-苯基丙烯酰胺,乙烯基丙烯酰胺,乙烯基甲基丙烯酰胺, N, N-二烯丙基丙烯酰胺, N, N-二烯丙基甲基丙烯酰胺,烯丙基丙烯酰胺和烯丙基甲基丙烯酰胺;

[0222] 乙烯基醚,如乙基乙烯基醚,2-氯乙基乙烯基醚,羟基乙基乙烯基醚,丙基乙烯基醚,丁基乙烯基醚,辛基乙烯基醚和苯基乙烯基醚;

(6) 乙烯基酯,如乙酸乙烯酯,氯乙酸乙烯酯,丁酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯;

(7) 苯乙烯类,如苯乙烯, α -甲基苯乙烯,甲基苯乙烯,氯甲基苯乙烯和对-乙酰氧基苯乙烯;

(8) 乙烯基酮,如甲基乙烯基酮,乙基乙烯基酮,丙基乙烯基酮和苯基乙烯基酮;

(9) 烯烃,如乙烯,丙烯,异丁烯,丁二烯和异戊二烯;

[0223] (10) N-乙烯吡咯烷酮,丙烯腈,甲基丙烯腈等;

(11) 不饱和酰亚胺类,如马来酰亚胺, N-丙烯酰基丙烯酰胺, N-乙酰基甲基丙烯酰胺, N-丙酰基甲基丙烯酰胺和 N-(对-氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺;以及

(12) 在 α -位具有杂原子的甲基丙烯酸单体,如日本专利申请 Nos. 2001-115595 和 2001-115598 中所述的化合物。

[0224] 考虑到膜强度、灵敏度和显影性之间优异的平衡,特别优选的是在侧链上具有烯丙基或乙烯基酯基团和羧基的(甲基)丙烯酸类树脂,在 JP-A Nos. 2000-187322 和 2002-62698 中所述的在侧链上具有双键的碱性树脂,和在 JP-ANo. 2001-242612 中所述的在侧链上具有酰胺基团的碱性树脂。

[0225] JP-B Nos. 07-12004, 07-120041, 07-120042 和 08-12424, JP-A Nos. 63-287944, 63-287947 和 01-271741, 以及日本专利申请 No. 10-116232 中所述的含酸性基团的氨基甲酸酯粘合剂聚合物, 和 JP-A No. 2002-107918 中所述的在侧链中具有酸性基团和双键的氨基甲酸酯粘合剂聚合物在耐印刷性或低曝光性能方面是有利的, 因为它们具有非常高的强度。

含酸性基团的、缩醛 - 改性的、聚乙烯醇粘合剂聚合物, 如欧洲专利 Nos. 993966 和 1204000 和 JP-A No. 2001-318463 中所述的那些, 也是优选的, 因为它们在膜强度和显影性之间具有优异的平衡。

可用的水溶性线型有机聚合物还包括聚乙烯吡咯烷酮和聚环氧乙烷。醇溶性尼龙或 2, 2- 双 - (4- 羟基苯基) - 丙烷和表氯醇的聚醚对于提高固化膜的强度也是有用的。

[0226] 可用于本发明的一个实施方案的粘合剂聚合物的重均分子量优选为 5,000 以上, 更优选为 10,000 至 300,000, 并且数均分子量优选为 1,000 以上, 更优选为 2,000 至 250,000。多分散性 (重均分子量 / 数均分子量) 优选为 1 以上, 更优选为 1.1 至 10。

这些粘合剂聚合物可以是无规、嵌段或接枝聚合物中的任一种。

[0227] 可用于本发明的粘合剂聚合物可以用已知的常规方法合成。可用于合成的溶剂的实例包括四氢呋喃, 亚乙基二氯, 环己酮, 甲基乙基酮, 丙酮, 甲醇, 乙醇, 乙二醇单甲醚, 乙二醇单乙醚, 乙酸 2- 甲氧基乙酯, 二甘醇二甲醚, 1- 甲氧基 -2- 丙醇, 乙酸 1- 甲氧基 -2- 丙酯, N, N- 二甲基甲酰胺, N, N- 二甲基乙酰胺, 甲苯, 乙酸乙酯, 乳酸甲酯, 乳酸乙酯, 二甲亚砜和水。可以只使用已知溶剂或可以使用两种以上溶剂的混合物。

在合成可用于本发明的粘合剂聚合物的方法中, 可以使用已知的化合物如偶氮引发剂和过氧化物引发剂作为自由基聚合引发剂。

[0228] 聚合抑制剂

在本发明中, 优选加入少量的热聚合抑制剂以抑制在可固化组合物制备或储存过程中 (b) 可聚合化合物的不必要的热聚合。

可用于本发明的热聚合抑制剂的实例包括氢醌, 对 - 甲氧基苯酚, 二叔丁基 - 对 - 甲酚, 连苯三酚, 叔丁基儿茶酚, 苯醌, 4, 4' - 硫代双 (3- 甲基 -6- 叔丁基苯酚), 2, 2' - 亚甲基双 (4- 甲基 -6- 叔丁基苯酚) 和 N- 亚硝基苯基 - 羟胺铈。

[0229] 基于可固化组合物的总固体的质量, 热聚合抑制剂的含量优选为约 0.01 至约 5 质量%。

如果必要, 可以加入山萘酸或高级脂肪酸衍生物如山萘酸酰胺以防止氧 - 诱导的聚合抑制, 并且可以在涂布后的干燥过程中局部化至涂膜的表面。基于整个组合物, 高级脂肪酸衍生物的含量优选为约 0.5 至约 10 质量%。

[0230] 附着力改进剂

本发明的可固化组合物可以含有附着力改进剂以提高对硬质表面如载体表面的附着力。附着力改进剂可以是硅烷偶联剂, 钛偶联剂等。

[0231] 硅烷偶联剂的实例包括 γ - (2- 氨基乙基) 氨基丙基三甲氧基硅烷, γ - (2- 氨基乙基) 氨基丙基二甲氧基硅烷, β - (3, 4- 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷, γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷, γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷, γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, γ - 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ - 丙烯酰氧基丙

基三乙氧基硅烷, γ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷, γ -异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷, N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷, 氨基硅烷, γ -巯基丙基三甲氧基硅烷, γ -巯基丙基三乙氧基硅烷, 甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, γ -氯丙基三甲氧基硅烷, 六甲基二硅氮烷, γ -苯胺基丙基三甲氧基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷, 氯化十八烷基二甲基[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]铵, γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷, 甲基三氯硅烷, 二甲基二氯硅烷, 三甲基氯硅烷, 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷, 双烯丙基三甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 双(三甲氧基甲硅烷基)己烷, 苯基三甲氧基硅烷, N-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷, N-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷, (甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二乙氧基硅烷, 和(丙烯酰氧基甲基)甲基二甲氧基硅烷。

特别是, 优选 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, γ -巯基丙基三甲氧基硅烷, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷, 并且最优选 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0232] 基于可固化组合物(或可光聚合组合物(1))的总固体的质量, 附着力改进剂的含量优选为 0.5 至 30 质量%, 更优选为 0.7 至 20 质量%。

[0233] 稀释剂

可以使用各种有机溶剂中的任一种作为本发明可固化组合物的稀释剂。

可以使用的有机溶剂的实例包括丙酮, 甲基乙基酮, 环己烷, 乙酸乙酯, 亚乙基二氯, 四氢呋喃, 甲苯, 乙二醇单甲醚, 乙二醇单乙醚, 乙二醇二甲醚, 丙二醇单甲醚, 丙二醇单乙醚, 乙酰丙酮, 环己酮, 双丙酮醇, 乙二醇单甲醚乙酸酯, 乙二醇乙基醚乙酸酯, 乙二醇单异丙醚, 乙二醇单丁醚乙酸酯, 3-甲氧基丙醇, 甲氧基甲氧基乙醇, 二甘醇单甲醚, 二甘醇单乙醚, 二甘醇二甲醚, 二甘醇二乙醚, 丙二醇单甲醚乙酸酯, 丙二醇单乙醚乙酸酯, 乙酸 3-甲氧基丙酯, N,N-二甲基甲酰胺, 二甲亚砜, γ -丁内酯, 乳酸甲酯和乳酸乙酯。

可以只使用一种溶剂或可以使用两种以上溶剂的混合物。相对于有机溶剂的固含量优选为 2 至 60 质量%。

[0234] 其它添加剂

另外, 还可以将已知的用于改性固化膜的物理性能的添加剂, 如无机填料, 增塑剂和亲脂化剂加入本发明的可固化组合物中。

增塑剂的实例包括邻苯二甲酸二辛酯, 邻苯二甲酸二(十二烷基)酯, 三甘醇二辛酸酯, 邻苯二甲酸二甲基乙二醇酯, 磷酸三甲苯酯, 己二酸二辛酯, 癸二酸二丁酯, 和三乙酰基甘油。当使用粘合剂时, 基于可聚合化合物和粘合剂聚合物的总质量, 可以以 10 质量%以下的量加入增塑剂。

[0235] 本发明的可固化组合物含有 (a) 特殊疝化合物, 因此可以以高灵敏度固化并且具有高的储存稳定性。当将本发明的可固化组合物涂敷到硬质材料表面并且固化时, 固化产物可以表现出对表面的优异的附着力。

上述本发明的可固化组合物可以优选用于图像形成材料领域如三维光模塑材料, 全息

材料,滤色器,光致抗蚀剂,平版印刷材料和彩色校样,以及如上所述的油墨,油漆,粘结剂,涂布剂和牙科材料。特别是,本发明的包含(a)特殊的酞酯、(b)可聚合化合物和(e)着色剂的可固化组合物优选用作滤色器用可固化组合物(本发明的用于滤色器的可固化组合物)。

[0236] 滤色器及其制备方法

下面给出对根据本发明的滤色器以及制备滤色器的方法的描述。

本发明的滤色器包括载体和使用本发明的用于滤色器的可固化组合物制备的着色图案。

下面详细描述本发明的滤色器连同其制备方法(本发明的用于制备滤色器的方法)。

[0237] 本发明的用于制备滤色器的方法包括以下步骤:将本发明的用于滤色器的可固化组合物涂敷到载体上以形成着色可固化组合物层(以下也简称为“着色可固化组合物层形成步骤”);将着色可固化组合物层通过掩模曝光(以下也简称为“曝光步骤”);以及将曝光的组合物层显影以形成着色图案(以下也简称为“显影步骤”)。

[0238] 具体而言,将本发明的用于滤色器的可固化组合物直接或在另一层插在中间的情况下涂敷到载体(基板)上以形成可光聚合组合物层(着色可固化组合物层形成步骤);将涂膜通过特殊的图案化掩模曝光以固化涂膜的被辐照部分(曝光步骤);以及用液体显影剂将涂膜显影以形成包含相应颜色(三种或四种颜色)的像素的图案化薄膜,从而制备出本发明的滤色器。

下面描述本发明的用于制备滤色器的方法的每一步骤。

[0239] <着色可固化组合物层形成步骤>

在着色可固化组合物层形成步骤中,将本发明的用于滤色器的可固化组合物涂敷到载体上以形成着色可固化组合物层。

[0240] 可用于该步骤的载体的实例包括钠玻璃基板, PYREX(注册商标)玻璃基板,石英玻璃基板和通过将透明导电膜附着在任一上述玻璃基板上而获得的基板,这些基板用于液晶显示器等;以及用于成像器件中的光电转化基板,如硅基板和互补金属氧化物半导体(CMOS)。在一些情况下,这些基板可以具有将像素相互分开的黑条纹。

如果必要,可以在载体上形成底涂层以改善与上层的附着力,防止物质扩散或使基板表面变平。

[0241] 本发明的用于滤色器的可固化组合物可以通过各种涂布方法涂敷到载体上,所述的涂布方法如狭缝涂布,喷墨方法,旋转涂布,流延涂布,辊涂和丝网印刷。

[0242] 可固化组合物涂膜的厚度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,还更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 。

[0243] 用于滤色器的可固化组合物在载体上的涂层通常在 70 至 110°C 的条件下干燥2至4分钟以形成着色可固化组合物层。

[0244] <曝光步骤>

在曝光步骤中,将着色可固化组合物层形成步骤中形成的着色可固化组合物层通过掩模曝光,使得只固化涂膜的被辐照部分。

曝光优选通过用辐射线辐照而进行。特别是,优选使用紫外线如g-线或i-线作为曝光用的辐射线,并且更优选高压汞灯。辐照强度优选为 5mJ 至 1500mJ ,更优选为 10mJ 至

1000mJ, 最优选为 10mJ 至 800mJ。

[0245] < 显影步骤 >

在曝光步骤后, 可以进行碱显影 (显影步骤), 使得可以将由曝光步骤产生的未曝光部分溶解在碱性水溶液中。在该步骤中, 只留下光固化的部分。

液体显影剂优选为不损坏下面的电路等的有机碱性显影剂。显影通常在 20℃ 至 30℃ 的温度进行 20 至 90 秒。

[0246] 用于液体显影剂的碱的实例包括氨水和有机碱性化合物如乙胺, 二乙胺, 二甲基乙醇胺, 氢氧化四甲铵, 氢氧化四乙铵, 胆碱, 吡咯, 哌啶和 1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一碳烯。可以使用纯水将碱稀释到 0.001 至 10 质量%、优选 0.01 至 1 质量% 的浓度而制备的碱性水溶液。当使用包含这种碱性水溶液的液体显影剂时, 通常在显影后用纯水进行洗涤 (冲洗)。

[0247] 如果必要, 本发明的制备滤色器的方法还可以包括在已经进行可固化组合物层形成步骤、曝光步骤和显影步骤之后, 通过加热和 / 或曝光而固化着色图案的步骤。

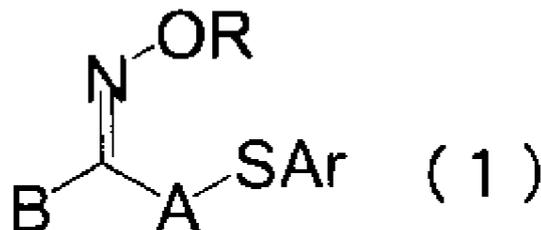
[0248] 可以将着色可固化组合物层形成步骤, 曝光步骤和显影步骤 (以及任选的固化步骤) 对应所需的色调重复数次, 从而可以制备具有所需色调的滤色器。

[0249] 本发明的滤色器是使用本发明的用于滤色器的可固化组合物制备的。因此, 在滤色器中, 着色图案与支持基板有优异的附着力, 并且固化的组合物具有优异的耐显影性。因此, 曝光灵敏度高, 曝光部分与基板的附着力优异, 并且可以形成具有所需的横截面形状的高分辨率图案。因此, 本发明的滤色器适合用于液晶显示器和固态成像器件如 CCD, 特别适合用于具有超过 1 百万像素的高分辨率 CCD 器件或 CMOS 器件。例如, 可以将本发明的滤色器放置在 CCD 的每个像素的光接收部分和会聚微透镜之间。

[0021] < 新型肟化合物 >

本发明的新型肟化合物由下式 (1) 表示 (以下也称作 "新型肟化合物")。

[0022]



[0023] 在式 (1) 中, R 和 B 各自独立地表示一价取代基, A 表示二价有机基团, 并且 Ar 表示芳基。

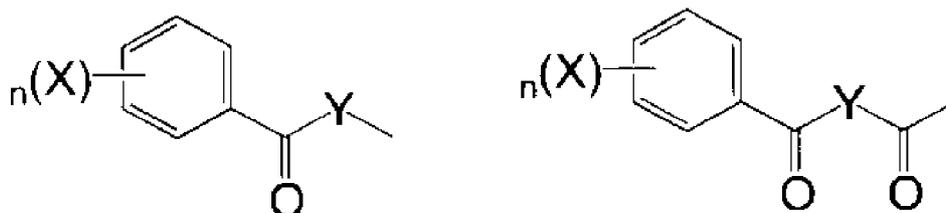
由 R 表示的一价取代基的实例与在上述式 (I-I) 中由 R¹ 表示的一价取代基的那些相同, 并且它们的优选实例和范围也相同。

[0042] 为了提高灵敏度, R 更优选为酰基, 具体而言, 优选乙酰基丙酰基, 苯甲酰基或甲苯甲酰基。

[0043] 由 B 表示的一价取代基可以是任选取代的芳基, 任选取代的杂环基, 任选取代的芳基羰基或任选取代的杂环羰基, 并且特别优选下面所示结构中的任何一种。

在下面的结构中, Y, X 和 n 各自具有与在稍后描述的式 (2) 中的 Y, X 和 n 相同的定义, 并且优选实例也相同。

[0044]



[0045] 由A表示的二价有机基团可以是任选取代的1至12个碳原子的亚烷基,任选取代的亚环己基或任选取代的亚炔基。

可引入这些基团的取代基的实例包括:卤素原子如氟,氯,溴或碘原子;烷氧基如甲氧基,乙氧基或叔丁氧基;芳氧基如苯氧基或对-甲苯氧基;烷氧羰基如甲氧羰基,丁氧羰基或苯氧羰基;酰氧基如乙酰氧基,丙酰氧基或苯甲酰氧基;酰基如乙酰基,苯甲酰基,异丁酰基,丙烯酰基,甲基丙烯酰基或甲草酰基;烷硫基如甲硫基或叔丁硫基;芳硫基如苯硫基或对-甲苯硫基;烷基氨基如甲基氨基或环己基氨基;二烷基氨基如二甲基氨基,二乙基氨基,吗啉代或哌啶子基;芳基氨基如苯基氨基或对-甲苯基氨基;烷基如甲基,乙基,叔丁基或十二烷基;芳基如苯基,对-甲苯基,二甲苯基,枯烯基,萘基,蒎基或菲基;羟基,羧基,甲酰基,巯基,磺基,甲磺酰基,对-甲苯磺酰基,氨基,硝基,氰基,三氟甲基,三氯甲基,三甲代甲硅烷基,磷酸亚基,膦酰基,三甲基铵基,二甲基铈基和三苯基苯甲酰甲基磷基。

特别是,A优选为未取代的亚烷基,被烷基(如甲基,乙基,叔丁基或十二烷基)取代的亚烷基,被烯基(如乙烯基或烯丙基)取代的亚烷基,或被芳基(如苯基,对-甲苯基,二甲苯基,枯烯基,萘基,蒎基,菲基或苯乙烯基)取代的亚烷基。

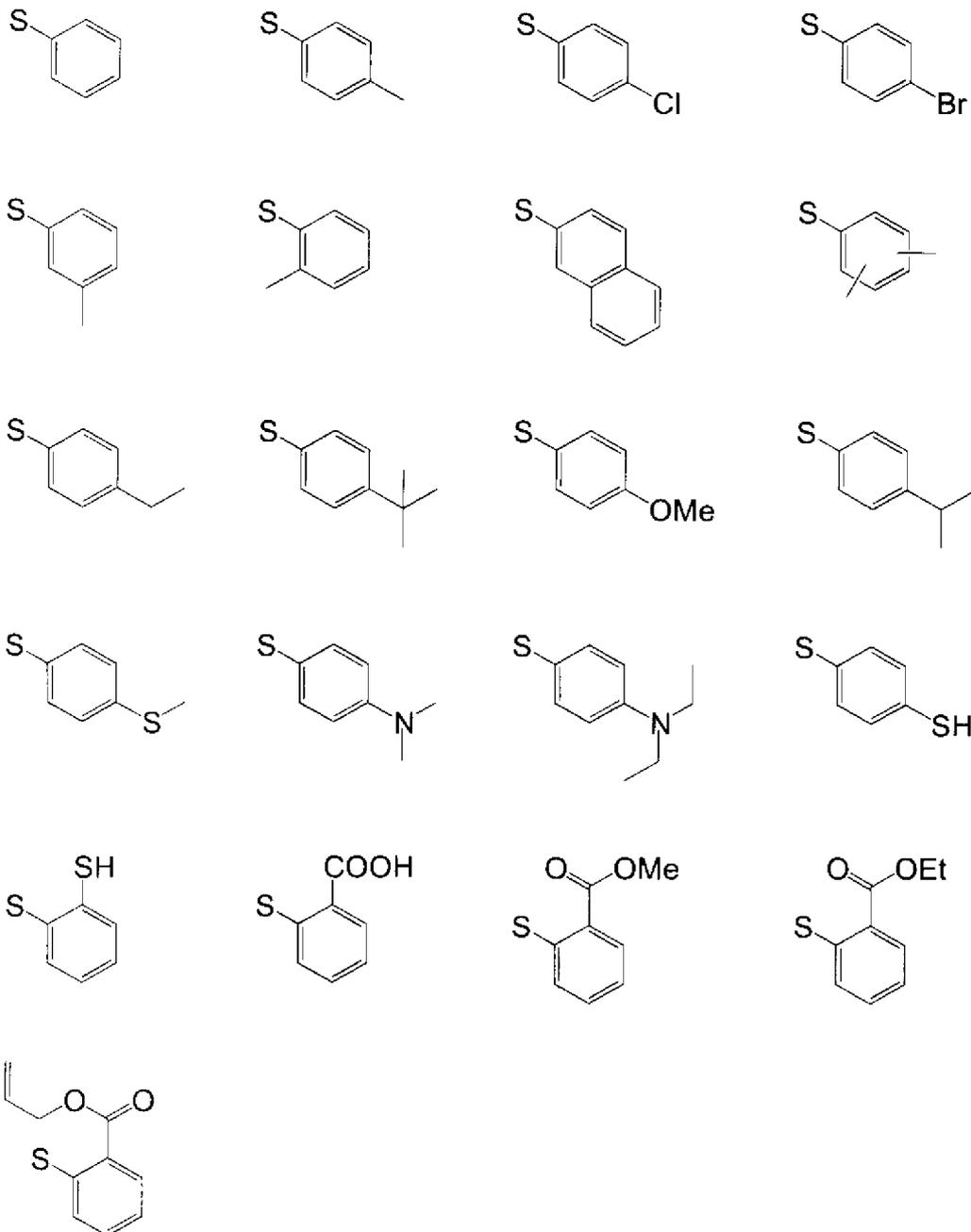
[0046] 由Ar表示的芳基优选具有6至30个碳原子并且可以具有一个或多个取代基。

实例包括苯基,联苯基,1-萘基,2-萘基,9-蒎基,9-菲基,1-茈萘基,5-并四苯基,1-茛萘基,2-萘基,9-茛萘基,三联苯基,四联苯基,邻-甲苯基,间-甲苯基,对-甲苯基,二甲苯基,邻-枯烯基,间-枯烯基,对-枯烯基,茈萘基,并环戊二烯基,联二萘基,三联萘基,四联萘基,庚间三烯并庚间三烯基,亚联苯基,indacenyl group,茈萘基,茈萘基,醋茈萘基,phenalenyl group,茈萘基,蒎基,联二蒎基,三联蒎基,四联蒎基,蒎醌基,菲基,苯并菲基,茈萘基,茈萘基,并四苯基,七曜基,茈萘基,茈萘基,戊芬基,并五苯基,四亚苯基,己芬基,并六苯基,玉红省基,晕苯基,联三萘基,庚芬基,并七苯基,皮蒎基和卵苯基。特别是,考虑到提供灵敏度和/或抑制由长时间加热造成的着色,优选取代的或未取代的苯基。

[0047] 取代的苯基的取代基的实例包括卤素原子如氟,氯,溴或碘原子;烷氧基如甲氧基,乙氧基或叔丁氧基;芳氧基如苯氧基或对-甲苯氧基;烷硫基氧基如甲硫基氧基,乙硫基氧基或叔丁硫基氧基;芳硫基氧基如苯硫基氧基或对-甲苯硫基氧基;烷氧羰基如甲氧羰基,丁氧羰基或苯氧羰基;酰氧基如乙酰氧基,丙酰氧基或苯甲酰基氧基;酰基如乙酰基,苯甲酰基,异丁酰基,丙烯酰基,甲基丙烯酰基或甲草酰基;烷硫基如甲硫基或叔丁硫基;芳硫基如苯硫基或对-甲苯硫基;烷基氨基如甲基氨基或环己基氨基;二烷基氨基如二甲基氨基,二乙基氨基,吗啉代基或哌啶子基;芳基氨基如苯基氨基或对-甲苯基氨基;烷基如乙基,叔丁基或十二烷基;羟基,羧基,甲酰基,巯基,磺基,甲磺酰基,对-甲苯磺酰基,氨基,硝基,氰基,三氟甲基,三氯甲基,三甲代甲硅烷基,磷酸亚基,膦酰基,三甲基铵基,二甲基铈基或三苯基苯甲酰甲基磷基。

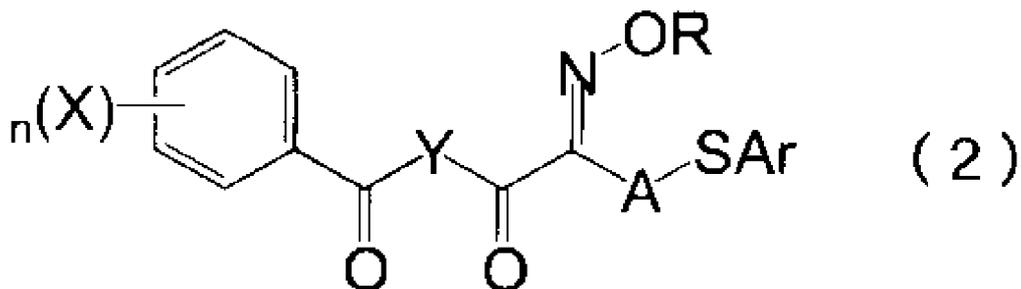
[0048] 在式 (1) 中, 考虑到灵敏度, 由取代基 Ar 和相邻的 S 组成的 SAr 结构优选为下面所示结构中的任一种。

[0049]



[0050] 本发明的新型脲化合物优选为由下式 (2) 表示的化合物。

[0051]



[0052] 在式 (2) 中, R 和 X 各自独立地表示一价取代基, A 和 Y 各自独立地表示二价有机基团, 并且 Ar 表示芳基, 并且 n 表示 0 至 5 的整数。

[0053] 在式 (2) 中, R、A 和 Ar 各自具有与在式 (1) 中 R、A 和 Ar 相同的定义, 并且优选实例也相同。

[0054] 由 X 表示的一价取代基可以是任选取代的烷基, 任选取代的芳基, 任选取代的烯基, 任选取代的炔基, 任选取代的烷氧基, 任选取代的芳氧基, 任选取代的烷硫基氧基, 任选取代的芳硫基氧基, 任选取代的酰氧基, 任选取代的烷硫基, 任选取代的芳硫基, 任选取代的烷基亚磺酰基, 任选取代的芳基亚磺酰基, 任选取代的烷基磺酰基, 任选取代的芳基磺酰基, 任选取代的酰基, 任选取代的烷氧羰基, 任选取代的氨基甲酰基, 任选取代的氨磺酰基, 任选取代的氨基, 任选取代的膦酰基, 任选取代的杂环基, 卤素基团等。

[0055] 任选取代的烷基优选为含 1 至 30 个碳原子的烷基, 并且实例包括甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 己基, 辛基, 癸基, 十二烷基, 十八烷基, 异丙基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 1- 乙基戊基, 环戊基, 环己基, 三氟甲基, 2- 乙基己基, 苯甲酰甲基, 1- 萘甲酰基甲基, 2- 萘甲酰基甲基, 4- 甲硫基苯甲酰甲基, 4- 苯硫基苯甲酰甲基, 4- 二甲基氨基苯甲酰甲基, 4- 氰基苯甲酰甲基, 4- 甲基苯甲酰甲基, 2- 甲基苯甲酰甲基, 3- 氟苯甲酰甲基, 3- 三氟甲基苯甲酰甲基和 3- 硝基苯甲酰甲基。

[0056] 任选取代的芳基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳基, 并且其实例包括苯基, 联苯基, 1- 萘基, 2- 萘基, 9- 蒎基, 9- 菲基, 1- 茈基, 5- 并四苯基, 1- 茛基, 2- 藁基, 9- 芴基, 三联苯基, 四联苯基, 邻- 甲苯基, 间- 甲苯基, 对- 甲苯基, 二甲苯基, 邻- 枯烯基, 间- 枯烯基, 对- 枯烯基, 茈基, 并环戊二烯基, 联二萘基, 三联萘基, 四联萘基, 庚间三烯并庚间三烯基, 亚联苯基, indacenyl group, 茈萘基, 茈基, 醋萘烯基, phenalenyl group, 芴基, 蒎基, 联二蒎基, 三联蒎基, 四联蒎基, 蒎醌基, 菲基, 苯并菲基, 茈基, 茈基, 并四苯基, 七曜基, 茈基, 茈基, 戊芬基, 并五苯基, 四亚苯基, 己芬基, 并六苯基, 玉红省基, 晕苯基, 联三萘基, 庚芬基, 并七苯基, 皮萘基和卵苯基。

[0057] 任选取代的烯基优选为含 2 至 10 个碳原子的烯基, 并且其实例包括乙烯基, 烯丙基和苯乙烯基。

[0058] 任选取代的炔基优选为含 2 至 10 个碳原子的炔基, 并且其实例包括乙炔基, 丙炔基和炔丙基。

[0059] 任选取代的烷氧基优选为含 1 至 30 个碳原子的烷氧基, 并且其实例包括甲氧基, 乙氧基, 丙基氧基, 异丙基氧基, 丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 异戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 2- 乙基己氧基, 癸氧基, 十二烷氧基, 十八烷氧基, 乙氧基羰基甲基, 2- 乙基己氧基羰基甲基氧基, 氨基羰基甲基氧基, N, N- 二丁基氨基羰基甲基氧基, N- 甲基氨基羰基甲基氧基, N- 乙基氨基羰基甲基氧基, N- 辛基氨基羰基甲基氧基, N- 甲基-N- 苄基氨基羰基甲基氧基, 苄氧基和氰基甲基氧基。

[0060] 任选取代的芳氧基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳氧基, 并且其实例包括苯氧基, 1- 萘氧基, 2- 萘氧基, 2- 氯苯氧基, 2- 甲基苯氧基, 2- 甲氧基苯氧基, 2- 丁氧基苯氧基, 3- 氯苯氧基, 3- 三氟甲基苯氧基, 3- 氰基苯氧基, 3- 硝基苯氧基, 4- 氟苯氧基, 4- 氰基苯氧基, 4- 甲氧基苯氧基, 4- 二甲基氨基苯氧基, 4- 甲硫基苯氧基和 4- 苯硫基苯氧基。

[0061] 任选取代的烷硫基氧基优选为含 1 至 30 个碳原子的硫代烷氧基, 并且其实例包

括甲硫基氧基,乙硫基氧基,丙硫基氧基,异丙硫基氧基,丁硫基氧基,异丁硫基氧基,仲丁硫基氧基,叔丁硫基氧基,戊硫基氧基,异戊硫基氧基,己硫基氧基,庚硫基氧基,辛硫基氧基,2-乙基己硫基氧基,癸硫基氧基,十二烷硫基氧基,十八烷硫基氧基和苄硫基氧基。

[0062] 任选取代的芳硫基氧基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳硫基氧基,并且其实例包括苯硫基氧基,1-萘硫基氧基,2-萘硫基氧基,2-氯苯硫基氧基,2-甲基苯硫基氧基,2-甲氧基苯硫基氧基,2-丁氧基苯硫基氧基,3-氯苯硫基氧基,3-三氟甲基苯硫基氧基,3-氰基苯硫基氧基,3-硝基苯硫基氧基,4-氟苯硫基氧基,4-氰基苯硫基氧基,4-甲氧基苯硫基氧基,4-二甲基氨基苯硫基氧基,4-甲硫基苯硫基氧基和 4-苯硫基苯硫基氧基。

[0063] 任选取代的酰氧基优选为含 2 至 20 个碳原子的酰氧基,并且其实例包括乙酰氧基,丙酰氧基,丁酰氧基,戊酰氧基,三氟甲基羰基氧基,苯甲酰基氧基,1-萘基羰基氧基和 2-萘基羰基氧基。

[0064] 任选取代的烷硫基优选为含 1 至 20 个碳原子的烷硫基,并且其实例包括甲硫基,乙硫基,丙硫基,异丙硫基,丁硫基,己硫基,环己硫基,辛硫基,2-乙基己硫基,癸酰硫基,十二烷酰硫基,十八烷酰硫基,氰基甲硫基和甲氧基甲硫基。

[0065] 任选取代的芳硫基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳硫基,并且其实例包括苯硫基,1-萘硫基,2-萘硫基,2-氯苯硫基,2-甲基苯硫基,2-甲氧基苯硫基,2-丁氧基苯硫基,3-氯苯硫基,3-三氟甲基苯硫基,3-氰基苯硫基,3-硝基苯硫基,4-氟苯硫基,4-氰基苯硫基,4-甲氧基苯硫基,4-甲硫基苯硫基,4-苯硫基苯硫基和 4-二甲基氨基苯硫基。

[0066] 任选取代的烷基亚磺酰基优选为含 1 至 20 个碳原子的烷基亚磺酰基,并且其实例包括甲基亚磺酰基,乙基亚磺酰基,丙基亚磺酰基,异丙基亚磺酰基,丁基亚磺酰基,己基亚磺酰基,环己基亚磺酰基,辛基亚磺酰基,2-乙基己基亚磺酰基,癸酰基亚磺酰基,十二烷酰基亚磺酰基,十八烷酰基亚磺酰基,氰基甲基亚磺酰基和甲氧基甲基亚磺酰基。

[0067] 任选取代的芳基亚磺酰基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳基亚磺酰基,并且其实例包括苯基亚磺酰基,1-萘基亚磺酰基,2-萘基亚磺酰基,2-氯苯基亚磺酰基,2-甲基苯基亚磺酰基,2-甲氧基苯基亚磺酰基,2-丁氧基苯基亚磺酰基,3-氯苯基亚磺酰基,3-三氟甲基苯基亚磺酰基,3-氰基苯基亚磺酰基,3-硝基苯基亚磺酰基,4-氟苯基亚磺酰基,4-氰基苯基亚磺酰基,4-甲氧基苯基亚磺酰基,4-甲硫基苯基亚磺酰基,4-苯硫基苯基亚磺酰基和 4-二甲基氨基苯基亚磺酰基。

[0068] 任选取代的烷基磺酰基优选为含 1 至 20 个碳原子的烷基磺酰基,并且其实例包括甲基磺酰基,乙基磺酰基,丙基磺酰基,异丙基磺酰基,丁基磺酰基,己基磺酰基,环己基磺酰基,辛基磺酰基,2-乙基己基磺酰基,癸酰基磺酰基,十二烷酰基磺酰基,十八烷酰基磺酰基,氰基甲基磺酰基和甲氧基甲基磺酰基。

[0069] 任选取代的芳基磺酰基优选为含 6 至 30 个碳原子的芳基磺酰基,并且其实例包括苯基磺酰基,1-萘基磺酰基,2-萘基磺酰基,2-氯苯基磺酰基,2-甲基苯基磺酰基,2-甲氧基苯基磺酰基,2-丁氧基苯基磺酰基,3-氯苯基磺酰基,3-三氟甲基苯基磺酰基,3-氰基苯基磺酰基,3-硝基苯基磺酰基,4-氟苯基磺酰基,4-氰基苯基磺酰基,4-甲氧基苯基磺酰基,4-甲硫基苯基磺酰基,4-苯硫基苯基磺酰基和 4-二甲基氨基苯基磺酰基。

[0070] 任选取代的酰基优选为含 2 至 20 个碳原子的酰基,并且其实例包括乙酰基,丙酰基,丁酰基,三氟甲基羰基,戊酰基,苯甲酰基,1-萘甲酰基,2-萘甲酰基,4-甲硫基苯甲

酰基,4- 苯硫基苯甲酰基,4- 二甲基氨基苯甲酰基,4- 二乙基氨基苯甲酰基,2- 氯苯甲酰基,2- 甲基苯甲酰基,2- 甲氧基苯甲酰基,2- 丁氧基苯甲酰基,3- 氯苯甲酰基,3- 三氟甲基苯甲酰基,3- 氰基苯甲酰基,3- 硝基苯甲酰基,4- 氟苯甲酰基,4- 氰基苯甲酰基和 4- 甲氧基苯甲酰基。

[0071] 任选取代的烷氧羰基优选为含 2 至 20 个碳原子的烷氧羰基,并且其实例包括甲氧基羰基,乙氧基羰基,丙氧基羰基,丁氧基羰基,己氧基羰基,辛氧基羰基,癸氧基羰基,十八烷氧基羰基,苯氧基羰基,三氟甲基氧基羰基,1- 萘氧基羰基,2- 萘氧基羰基,4- 甲硫基苯基氧基羰基,4- 苯硫基苯基氧基羰基,4- 二甲基氨基苯基氧基羰基,4- 二乙基氨基苯基氧基羰基,2- 氯苯基氧基羰基,2- 甲基苯基氧基羰基,2- 甲氧基苯基氧基羰基,2- 丁氧基苯基氧基羰基,3- 氯苯基氧基羰基,3- 三氟甲基苯基氧基羰基,3- 氰基苯基氧基羰基,3- 硝基苯基氧基羰基,4- 氟苯基氧基羰基,4- 氰基苯基氧基羰基和 4- 甲氧基苯基氧基羰基。

[0072] 任选取代的氨基甲酰基优选为总共含有 1 至 30 个碳原子的氨基甲酰基,并且其实例包括 N- 甲基氨基甲酰基, N- 乙基氨基甲酰基, N- 丙基氨基甲酰基, N- 丁基氨基甲酰基, N- 己基氨基甲酰基, N- 环己基氨基甲酰基, N- 辛基氨基甲酰基, N- 癸基氨基甲酰基, N- 十八烷基氨基甲酰基, N- 苯基氨基甲酰基, N-2- 甲基苯基氨基甲酰基, N-2- 氯苯基氨基甲酰基, N-2- 异丙氧基苯基氨基甲酰基, N-2-(2- 乙基己基) 苯基氨基甲酰基, N-3- 氯苯基氨基甲酰基, N-3- 硝基苯基氨基甲酰基, N-3- 氰基苯基氨基甲酰基, N-4- 甲氧基苯基氨基甲酰基, N-4- 氟苯基氨基甲酰基, N-4- 甲硫基苯基氨基甲酰基, N-4- 苯硫基苯基氨基甲酰基, N- 甲基 -N- 苯基氨基甲酰基, N, N- 二甲基氨基甲酰基, N, N- 二丁基氨基甲酰基和 N, N- 二苯基氨基甲酰基。

[0073] 任选取代的氨磺酰基优选为总共含有 0 至 30 个碳原子的氨磺酰基,并且其实例包括氨磺酰基, N- 烷基氨磺酰基, N- 芳基氨磺酰基, N, N- 二烷基氨磺酰基, N, N- 二芳基氨磺酰基和 N- 烷基 -N- 芳基氨磺酰基。更具体而言,实例包括 N- 甲基氨磺酰基, N- 乙基氨磺酰基, N- 丙基氨磺酰基, N- 丁基氨磺酰基, N- 己基氨磺酰基, N- 环己基氨磺酰基, N- 辛基氨磺酰基, N-2- 乙基己基氨磺酰基, N- 癸基氨磺酰基, N- 十八烷基氨磺酰基, N- 苯基氨磺酰基, N-2- 甲基苯基氨磺酰基, N-2- 氯苯基氨磺酰基, N-2- 甲氧基苯基氨磺酰基, N-2- 异丙氧基苯基氨磺酰基, N-3- 氯苯基氨磺酰基, N-3- 硝基苯基氨磺酰基, N-3- 氰基苯基氨磺酰基, N-4- 甲氧基苯基氨磺酰基, N-4- 氟苯基氨磺酰基, N-4- 一甲基氨基苯基氨磺酰基, N-4- 甲硫基苯基氨磺酰基, N-4- 苯硫基苯基氨磺酰基, N- 甲基 -N- 苯基氨磺酰基, N, N- 二甲基氨磺酰基, N, N- 二丁基氨磺酰基和 N, N- 二苯基氨磺酰基。

[0074] 任选取代的氨基优选为总共含 0 至 50 个碳原子的氨基,并且实例包括 $-NH_2$, N- 烷基氨基, N- 芳基氨基, N- 酰氨基, N- 磺酰基氨基, N, N- 二烷基氨基, N, N- 二芳基氨基, N- 烷基 -N- 芳基氨基和 N, N- 二磺酰基氨基。更具体而言,实例包括 N- 甲基氨基, N- 乙基氨基, N- 丙基氨基, N- 异丙基氨基, N- 丁基氨基, N- 叔丁基氨基, N- 己基氨基, N- 环己基氨基, N- 辛基氨基, N-2- 乙基己基氨基, N- 癸基氨基, N- 十八烷基氨基, N- 苄基氨基, N- 苯基氨基, N-2- 甲基苯基氨基, N-2- 氯苯基氨基, N-2- 甲氧基苯基氨基, N-2- 异丙氧基苯基氨基, N-2-(2- 乙基己基) 苯基氨基, N-3- 氯苯基氨基, N-3- 硝基苯基氨基, N-3- 氰基苯基氨基, N-3- 三氟甲基苯基氨基, N-4- 甲氧基苯基氨基, N-4- 氟苯基氨基, N-4- 三氟甲基苯基氨基, N-4- 甲硫基苯基氨基, N-4- 苯硫基苯基氨基, N-4- 一甲基氨基苯基氨基, N- 甲

基-N-苯基氨基, N, N-二甲基氨基, N, N-二乙基氨基, N, N-二丁基氨基, N, N-二苯基氨基, N, N-二乙酰基氨基, N, N-二苯甲酰基氨基, N, N-(二丁基羰基)氨基, N, N-(二甲基磺酰基)氨基, N, N-(二乙基磺酰基)氨基, N, N-(二丁基磺酰基)氨基, N, N-(二苯基磺酰基)氨基, 吗啉代, 3,5-二甲基吗啉代和咪唑基。

[0075] 任选取代的膦酰基优选为总共含 2 至 50 个碳原子的膦酰基, 并且其实例包括二甲基膦酰基, 二乙基膦酰基, 二丙基膦酰基, 二苯基膦酰基, 二甲氧基膦酰基, 二乙氧基膦酰基, 二苯甲酰基膦酰基和双(2,4,6-三甲基苯基)膦酰基。

[0076] 任选取代的杂环基优选为含有氮, 氧, 硫或磷原子的芳族或脂族杂环基。实例包括噻吩基, 苯并[b]噻吩基, 萘并[2,3-b]噻吩基, 噻蒎基, 呋喃基, 吡喃基, 异苯并呋喃基, 色烯基, 咕吨基, 酚氧硫杂环己二烯基, 2H-吡咯基, 吡咯基, 咪唑基, 吡啶基, 吡啶基, 吡啶基, 咪唑基, 中氮茛基, 异吲哚基, 3H-吲哚基, 吲哚基, 1H-吲哚基, 嘌呤基, 4H-喹啉基, 异喹啉基, 喹啉基, 酞嗪基, 1,5-二氮杂萘基, 喹啉基, 喹啉基, 噌啉基, 蝶啶基, 4aH-咪唑基, 咪唑基, β -咪唑基, 菲啶基, 吡啶基, 萘嵌间二氮杂苯基, 菲咯啉基, 吩嗪基, 吩吡嗪基, 异噻唑基, 吩噻唑基, 异噻唑基, 呋喃基, 吩噻唑基, 异苯并二氢吡喃基, 苯并二氢吡喃基, 吡咯烷基, 吡咯啉基, 咪唑烷基, 咪唑啉基, 吡啶烷基, 吡啶啉基, 哌啶基, 哌啶基, 二氢吲哚基, 异二氢吲哚基, 奎宁环基, 吗啉基和噻吨酮基。

[0077] 卤素基团可以是氟原子, 氯原子, 溴原子, 碘原子等。

[0078] 任选取代的烷基, 任选取代的芳基, 任选取代的烯基, 任选取代的炔基, 任选取代的烷氧基, 任选取代的芳氧基, 任选取代的烷硫基氧基, 任选取代的芳硫基氧基, 任选取代的酰氧基, 任选取代的烷硫基, 任选取代的芳硫基, 任选取代的烷基亚磺酰基, 任选取代的芳基亚磺酰基, 任选取代的烷基磺酰基, 任选取代的芳基磺酰基, 任选取代的酰基, 任选取代的烷氧羰基, 任选取代的氨基甲酰基, 任选取代的氨基磺酰基, 任选取代的氨基或任选取代的杂环基它们本身可以被任一其它取代基进一步取代。

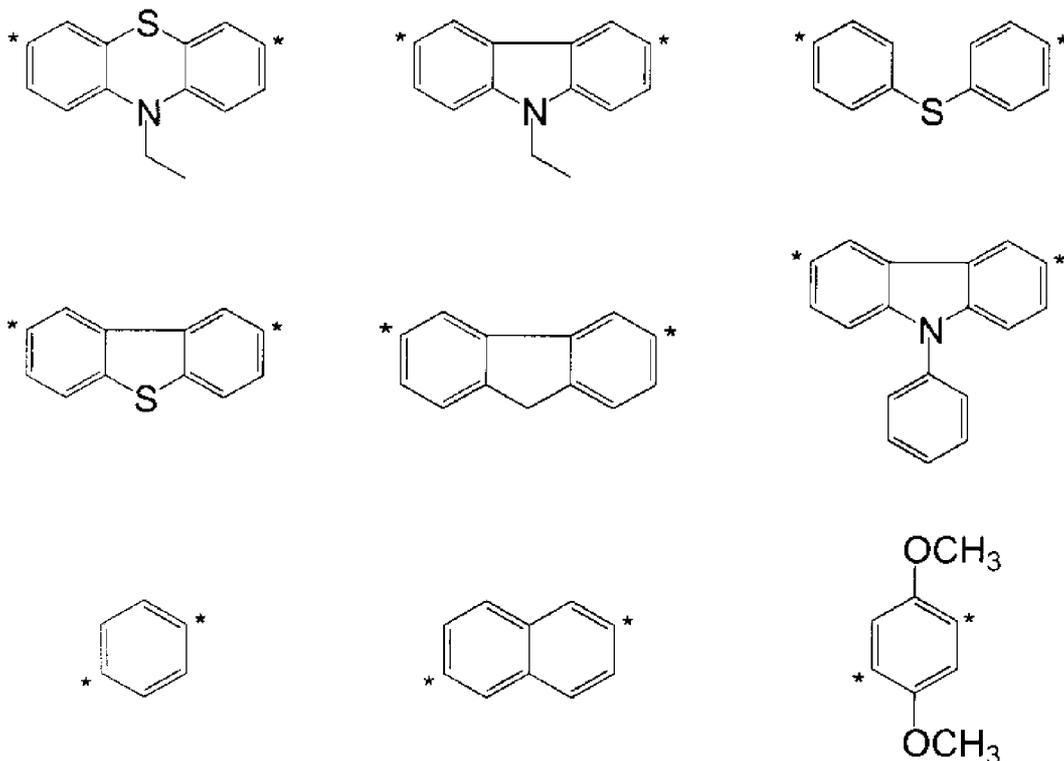
[0079] 这种另外的取代基的实例包括卤素基团如氟, 氯, 溴或碘原子; 烷氧基如甲氧基, 乙氧基或叔丁氧基; 芳氧基如苯氧基或对-甲苯氧基; 烷氧羰基如甲氧羰基, 丁氧羰基或苯氧羰基; 酰氧基如乙酰氧基, 丙酰氧基或苯甲酰氧基; 酰基如乙酰基, 苯甲酰基, 异丁酰基, 丙烯酰基, 甲基丙烯酰基或甲草酰基; 烷硫基如甲硫基或叔丁硫基; 芳硫基如苯硫基或对-甲苯硫基; 烷基氨基如甲基氨基或环己基氨基; 二烷基氨基如二甲基氨基, 二乙基氨基, 吗啉代或哌啶子基; 芳基氨基如苯基氨基或对-甲苯基氨基; 烷基如甲基, 乙基, 叔丁基或十二烷基; 芳基如苯基, 对-甲苯基, 二甲苯基, 枯烯基, 萘基, 蒎基或菲基; 羟基, 羧基, 甲酰基, 巯基, 磺基, 甲磺酰基, 对-甲苯磺酰基, 氨基, 硝基, 氰基, 三氟甲基, 三氯甲基, 三甲基甲硅烷基, 磷酸亚基, 膦酰基, 三甲基铵基, 二甲基铊基或三苯基苯甲酰甲基磷基。

[0080] 其中, 考虑到改善在溶剂中的溶解度和在长波长区的吸收效率, X 优选为任选取代的烷基, 任选取代的芳基, 任选取代的烯基, 任选取代的炔基, 任选取代的烷氧基, 任选取代的芳氧基, 任选取代的烷硫基氧基, 任选取代的芳硫基氧基或任选取代的氨基。

在式(2)中, n 表示 0 至 5、优选 0 至 2 的整数。

[0081] 由 Y 表示的二价有机基团的实例包括下面所示的结构。在下面所示的结构中, 符号 * 表示在式(2)中结合到与 Y 相邻的碳原子的键的位置。

[0082]



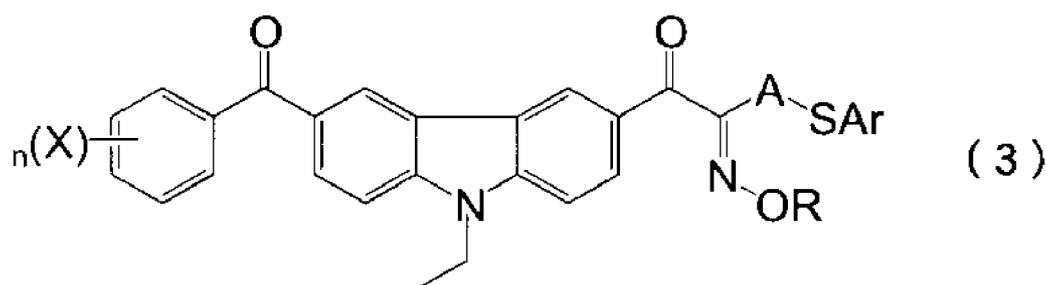
[0083] 考虑到提高灵敏度,特别优选下面所示的结构。

[0084]



[0085] 本发明的新型脒化合物优选为由下式 (3) 表示的化合物。

[0086]

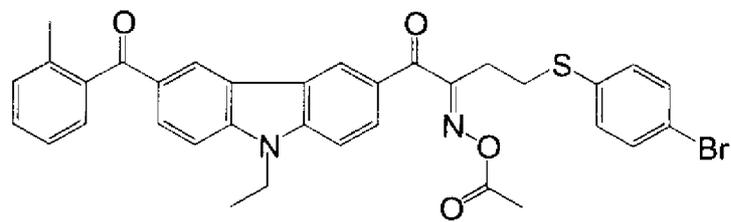
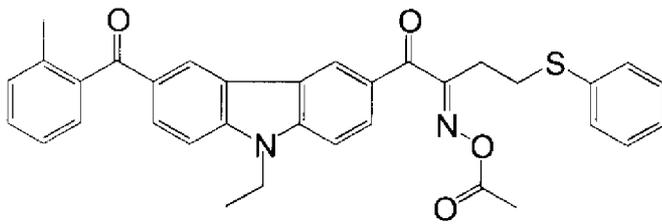
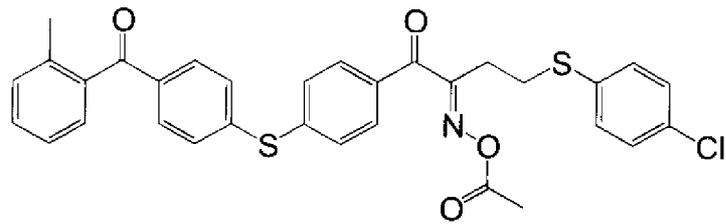
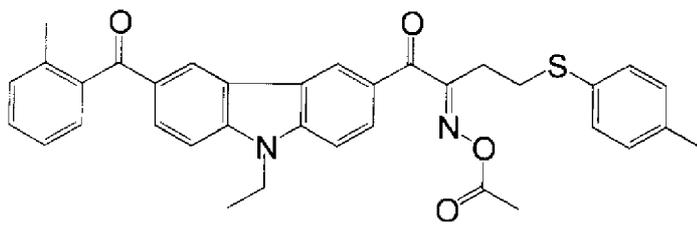
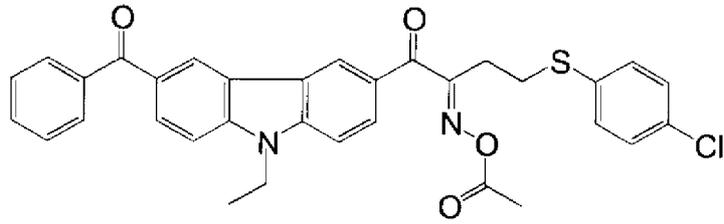
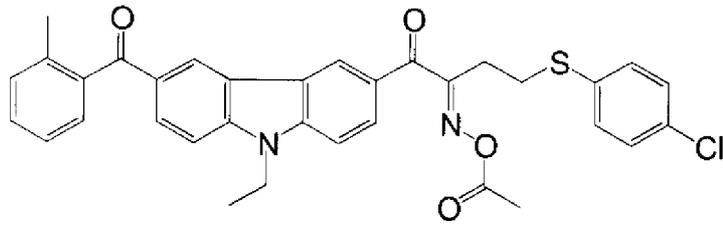


[0087] 在式 (3) 中, R 和 X 各自独立地表示一价取代基, A 表示二价有机基团, Ar 表示芳基, 并且 n 表示 0 至 5 的整数。

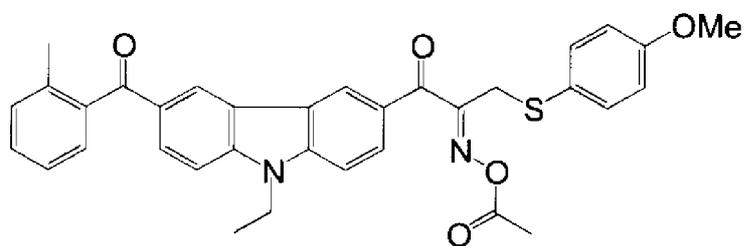
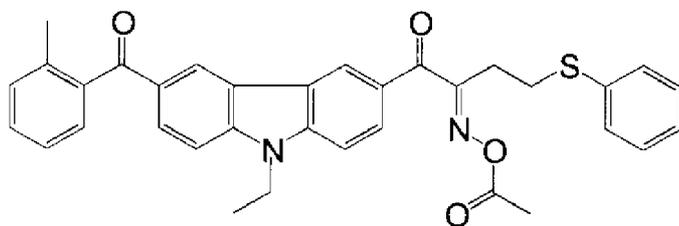
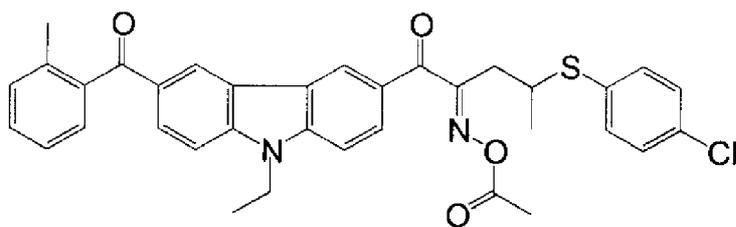
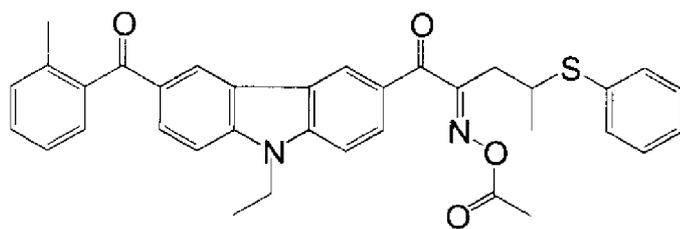
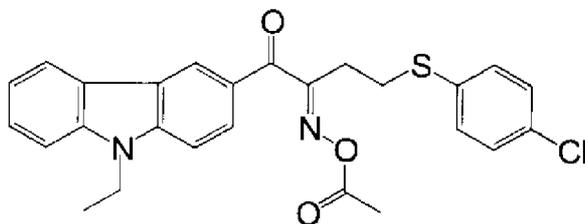
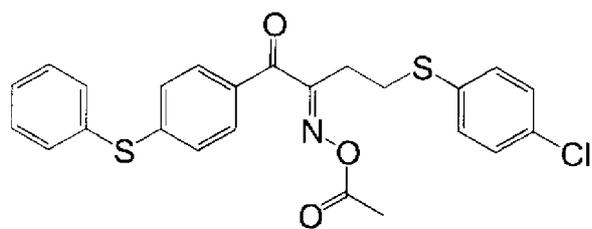
[0088] 在式 (3) 中的 R, X, A, Ar 和 n 各自具有与在式 (2) 中的 R, X, A, Ar 和 n 相同的定义, 并且优选实例也相同。

[0089] 本发明的新型脒化合物的实例包括但不限于, 下面所示的化合物。

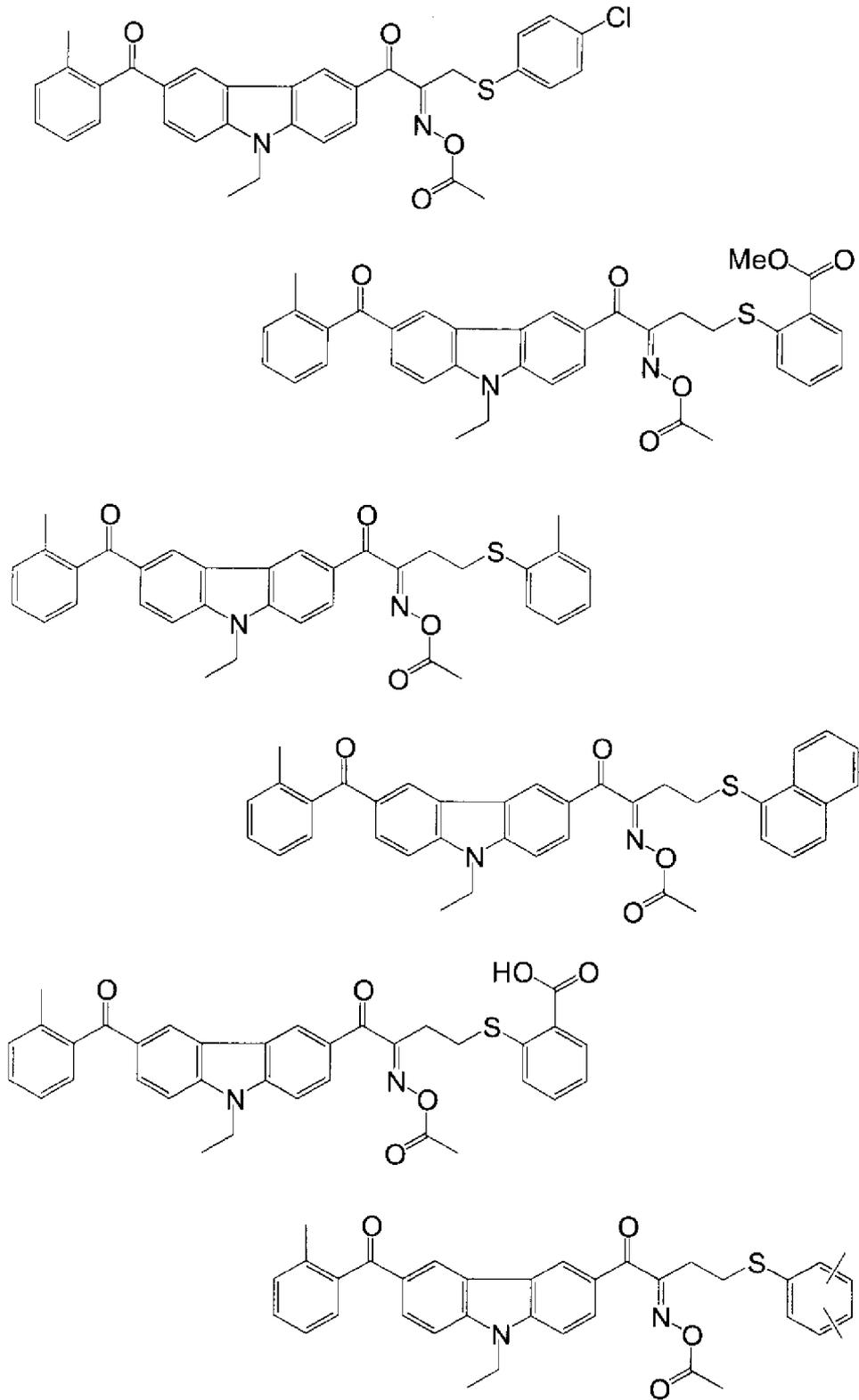
[0090]



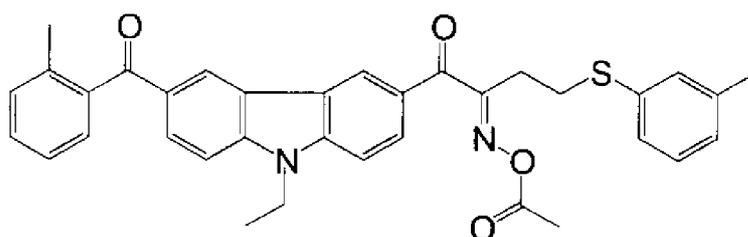
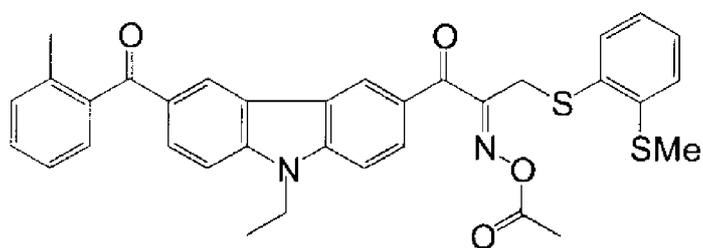
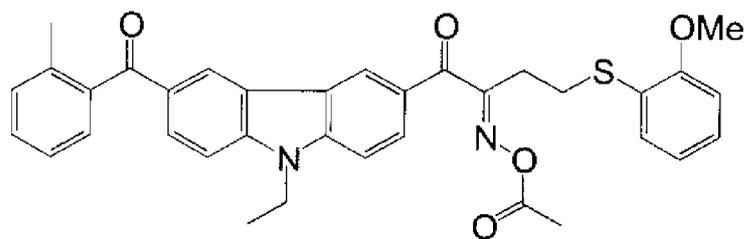
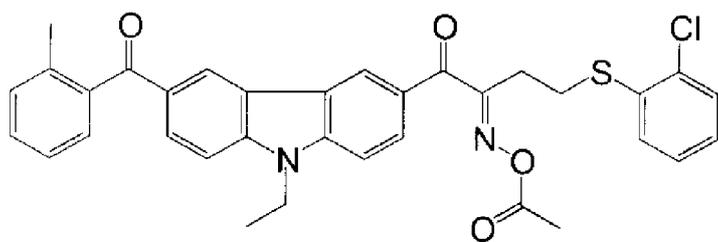
[0091]



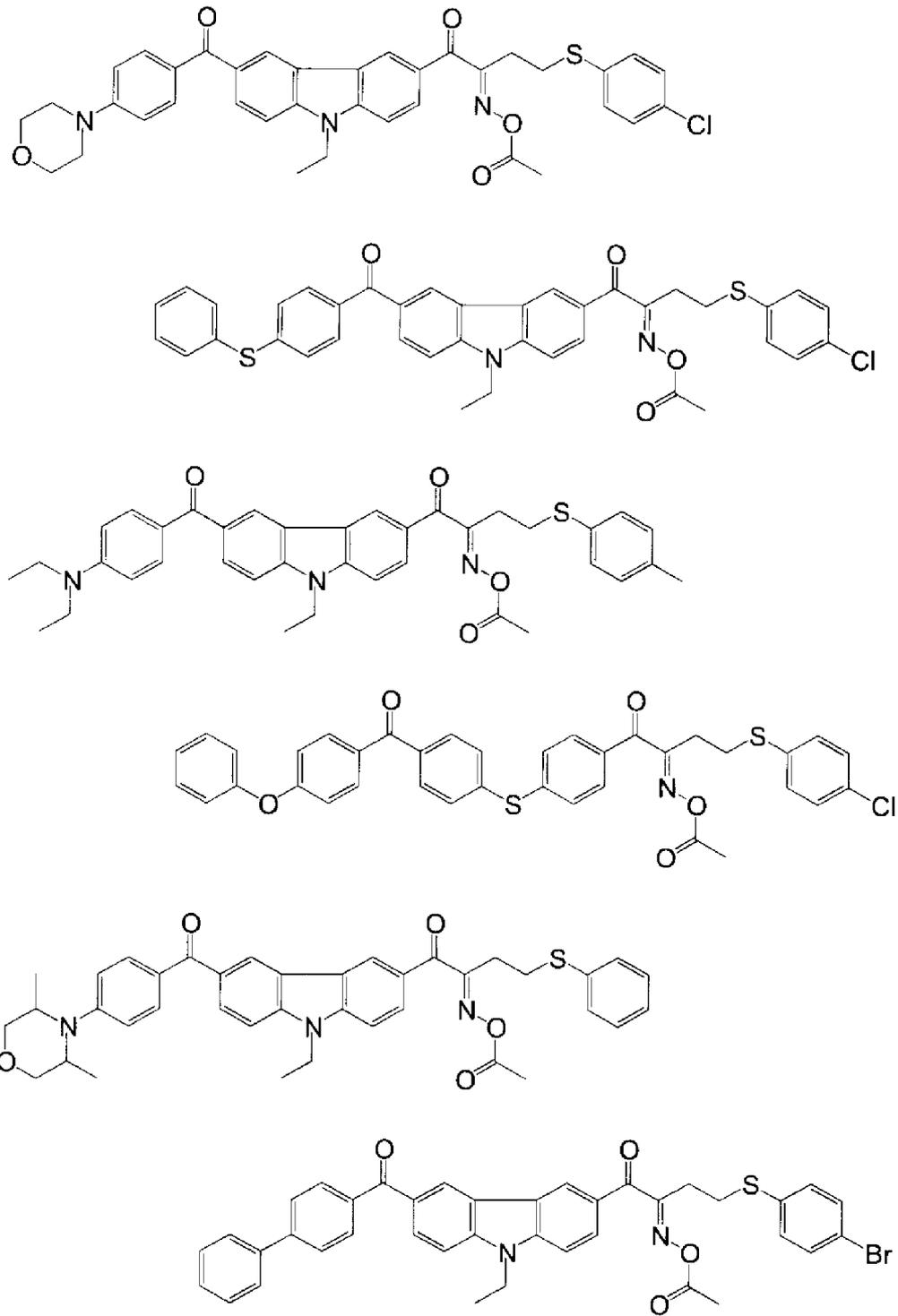
[0092]



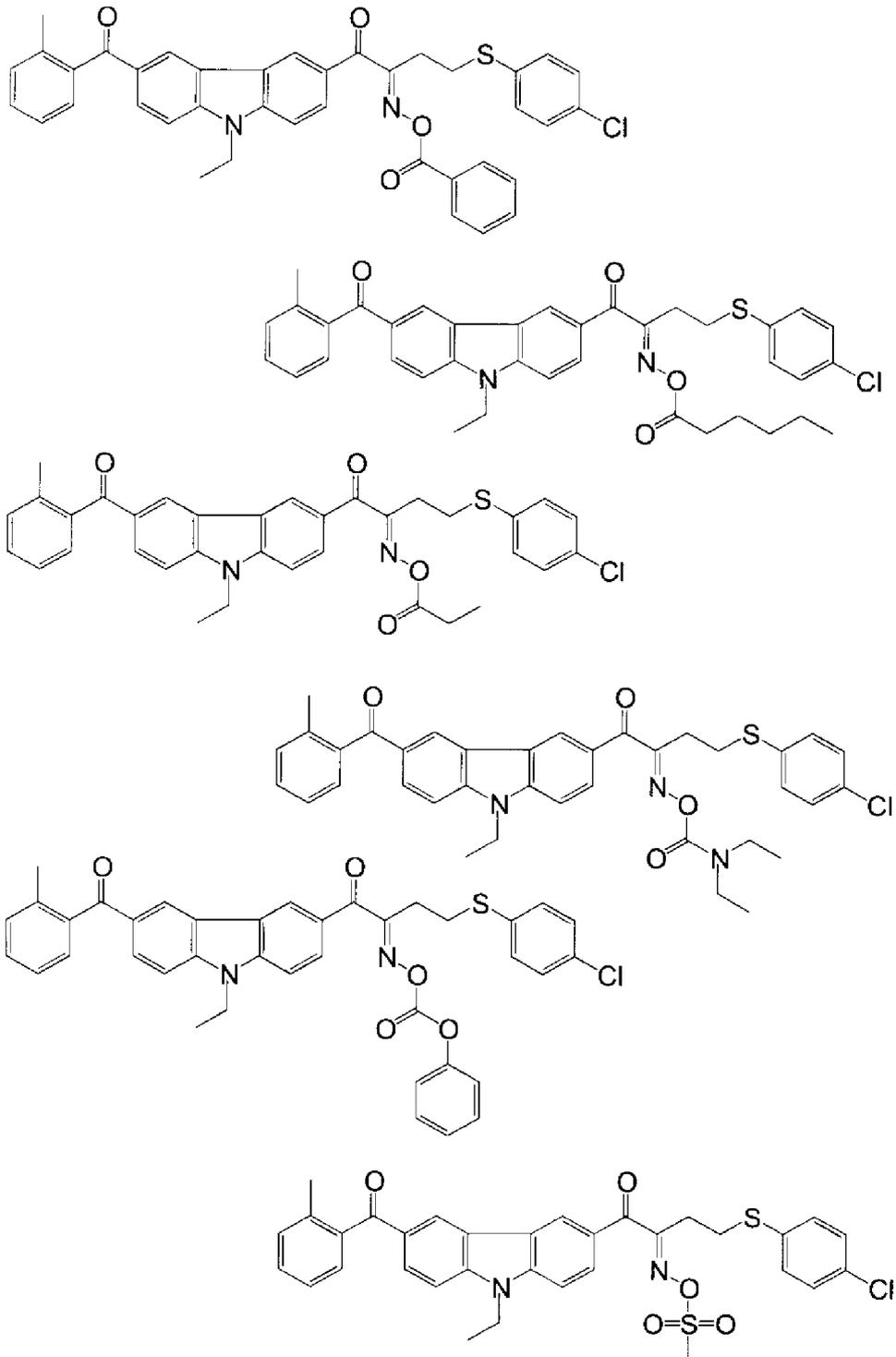
[0093]



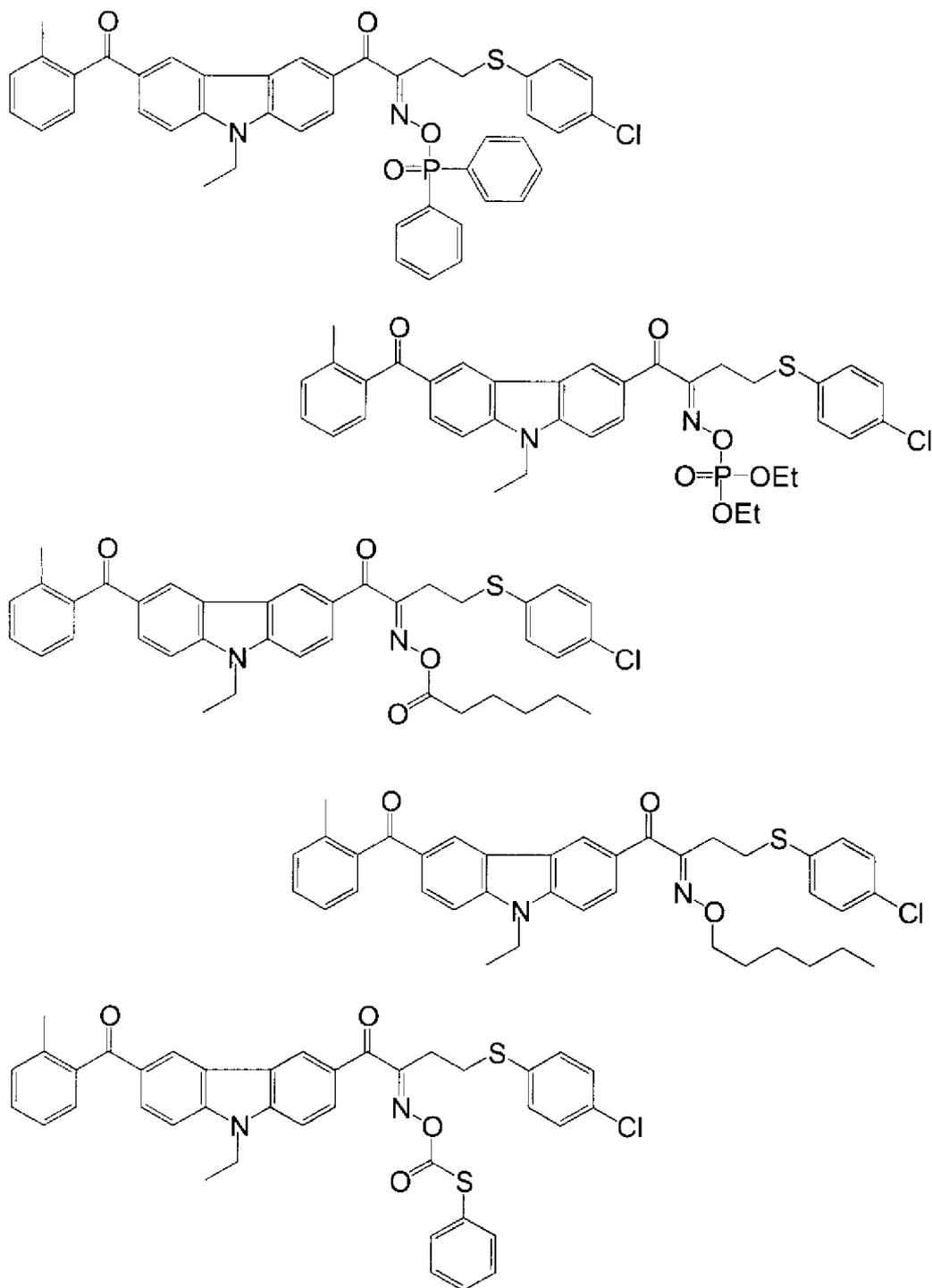
[0094]



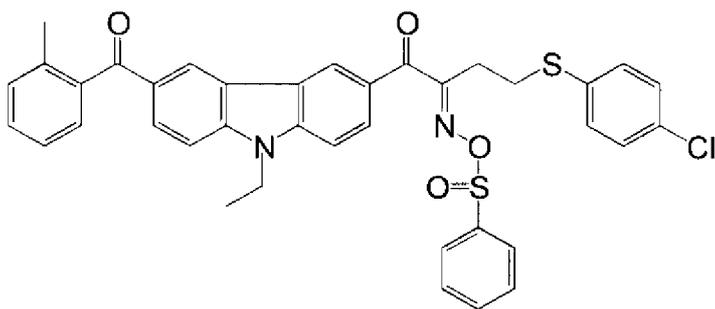
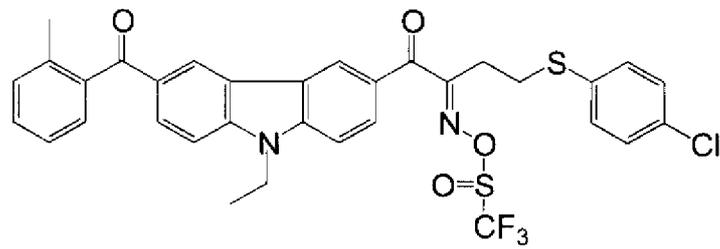
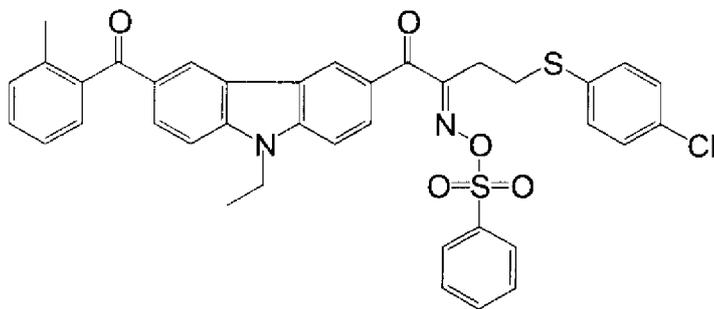
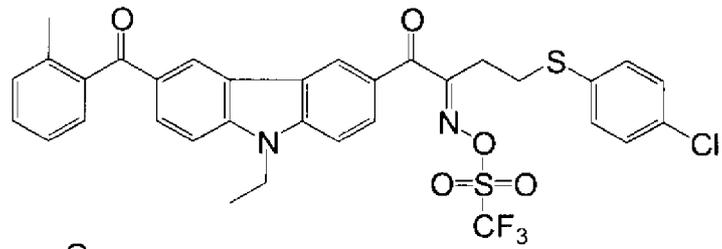
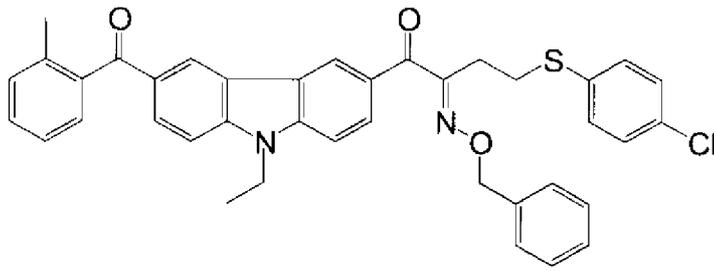
[0095]



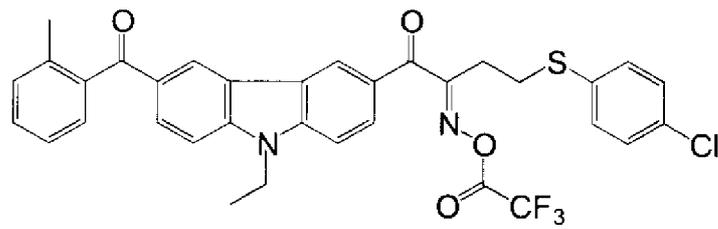
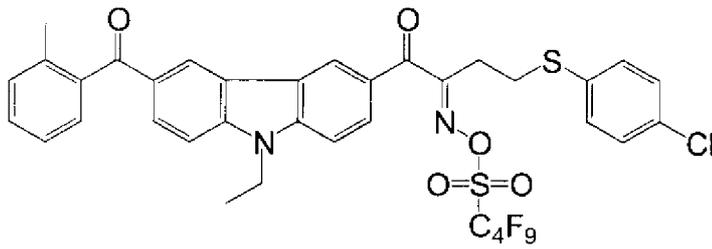
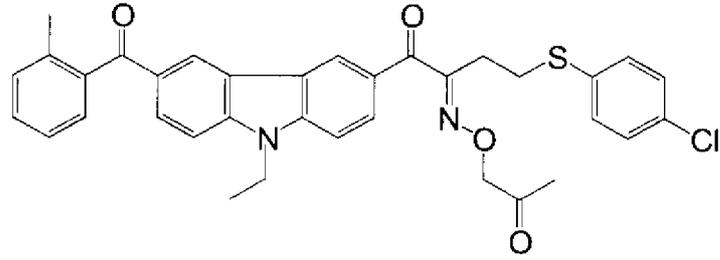
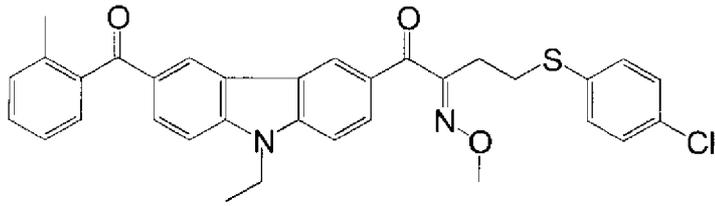
[0096]



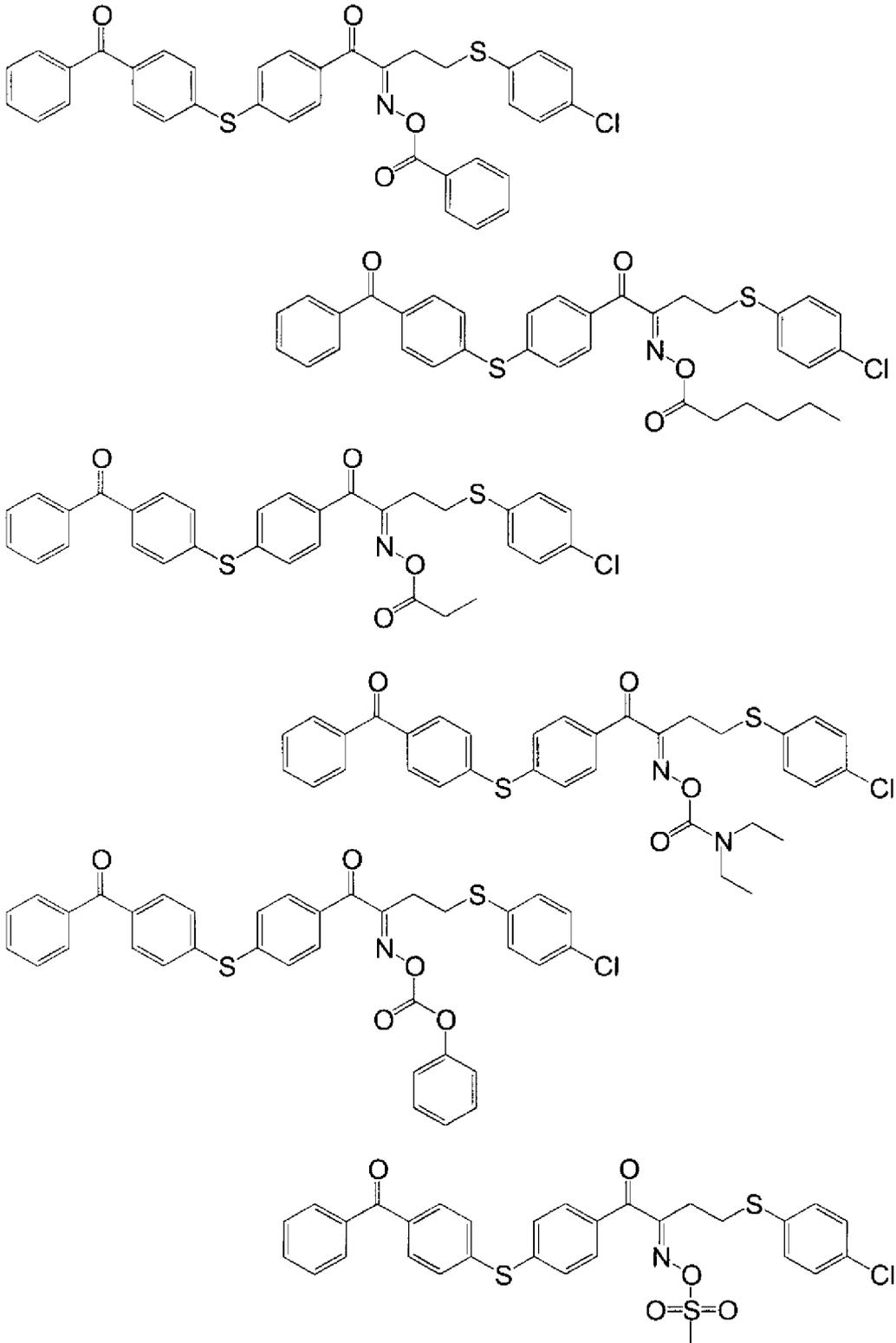
[0097]



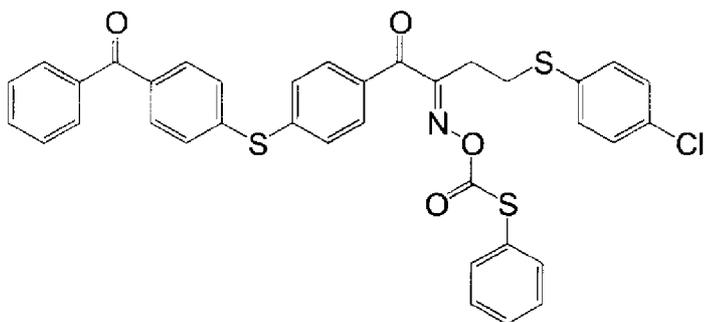
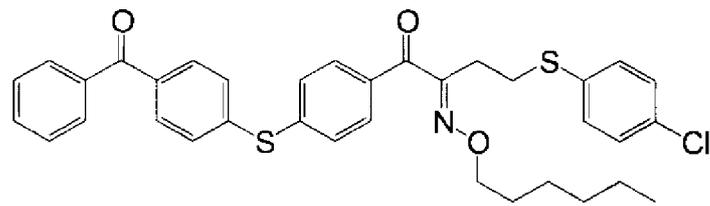
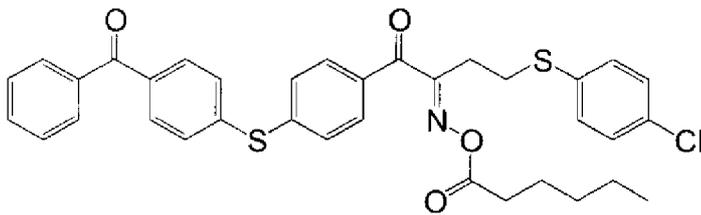
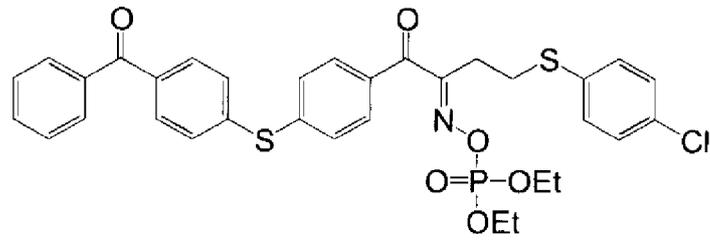
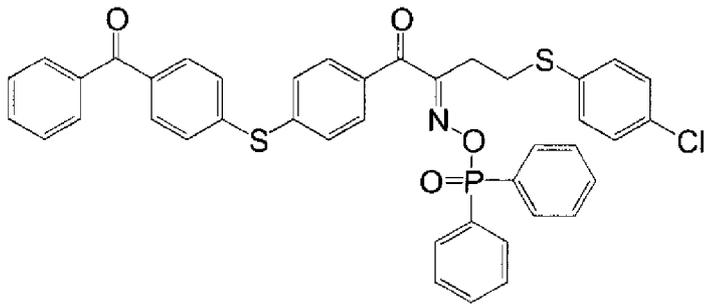
[0098]



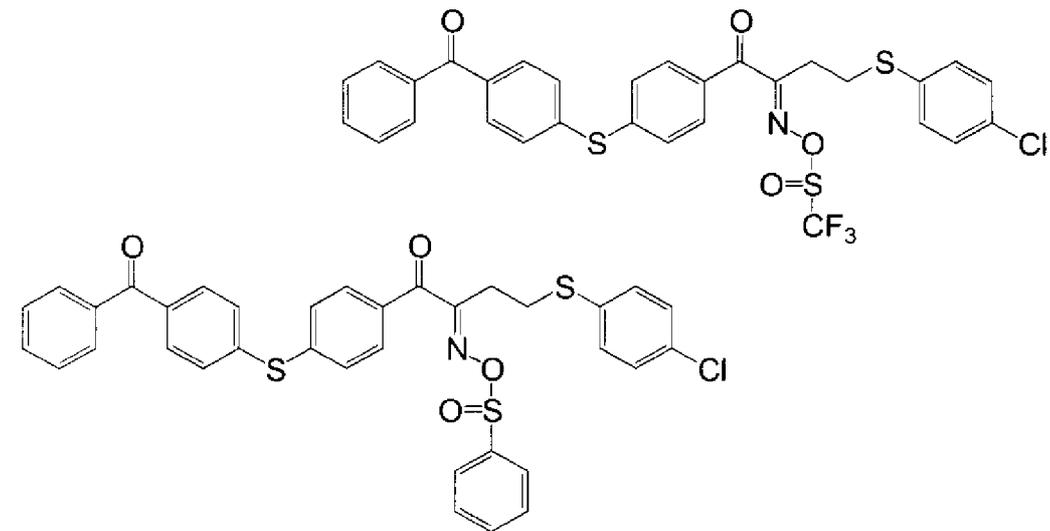
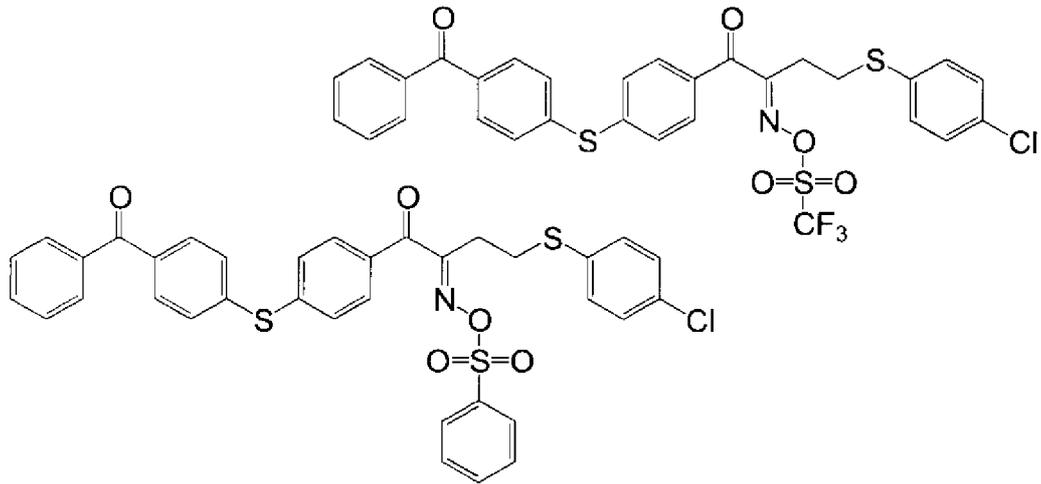
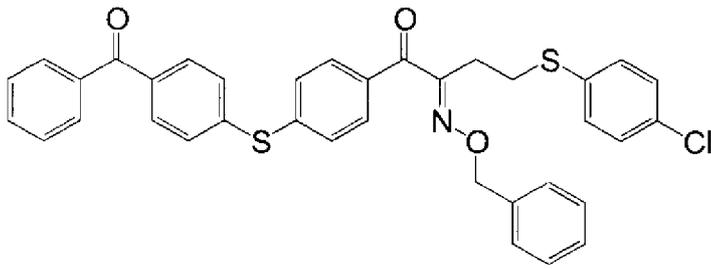
[0099]



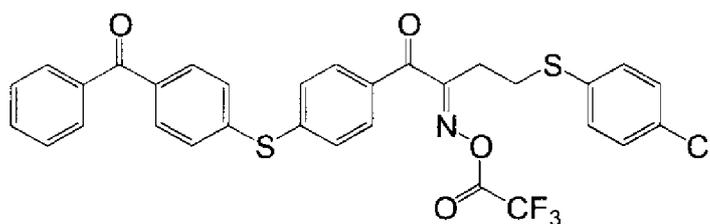
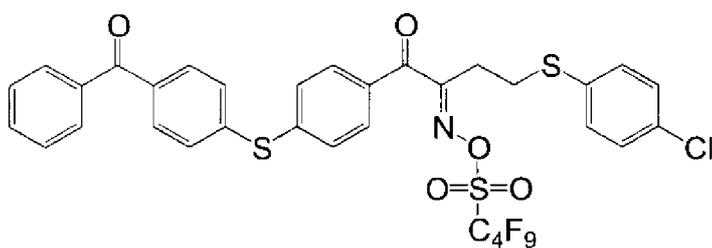
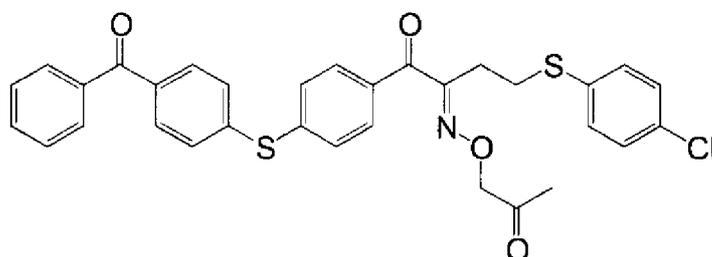
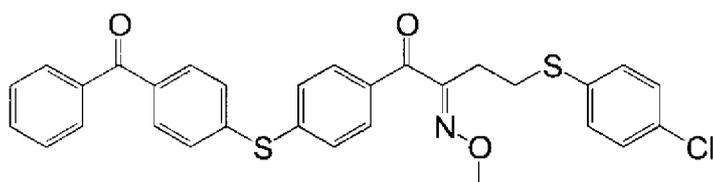
[0100]



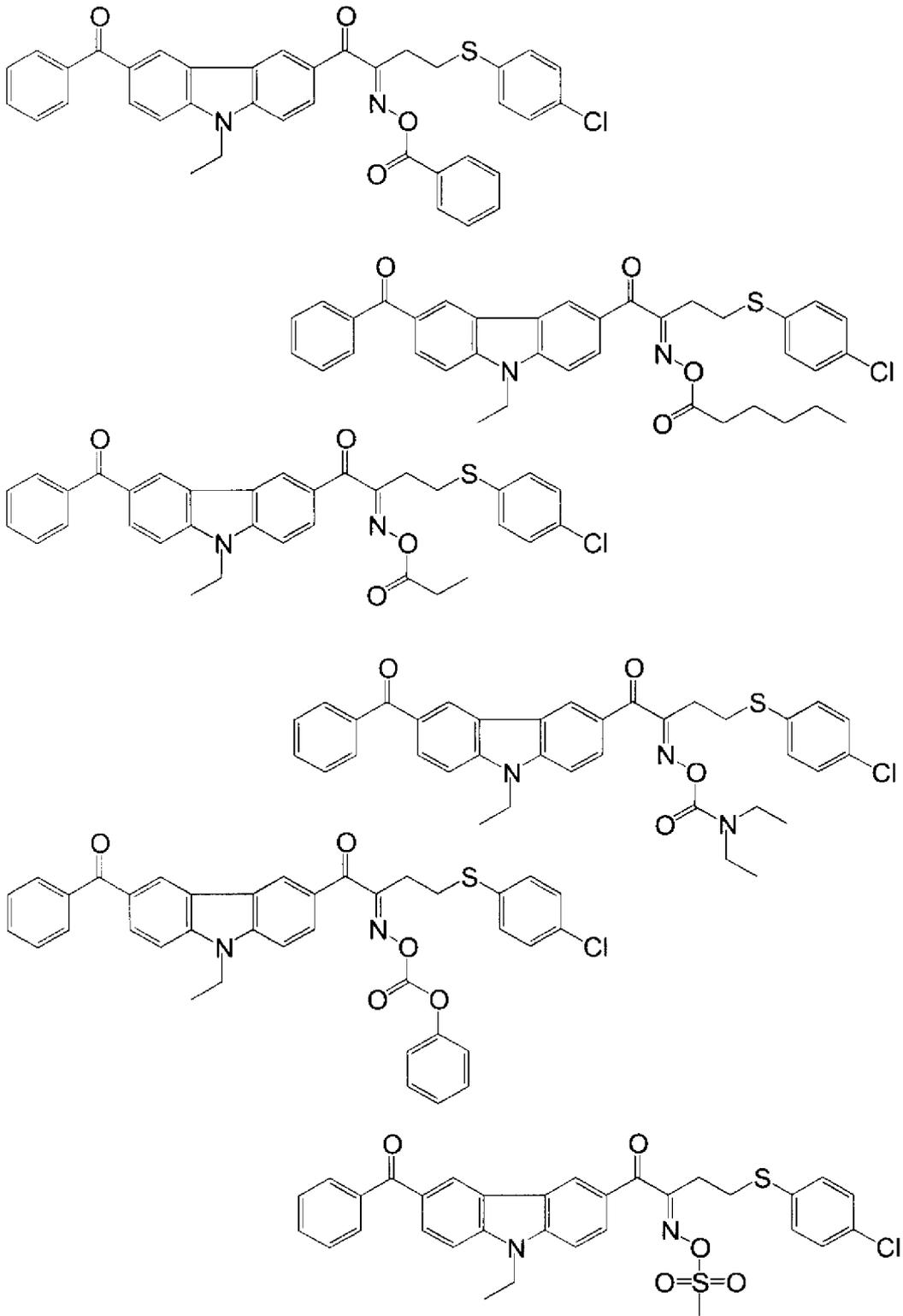
[0101]



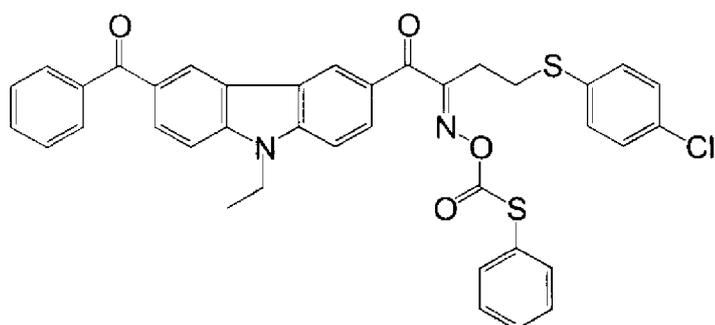
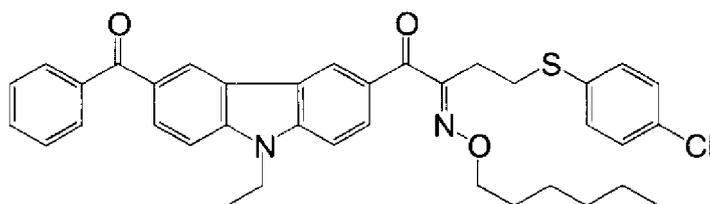
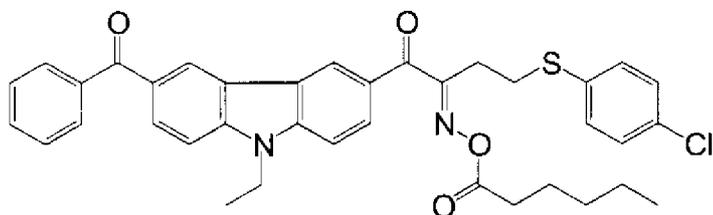
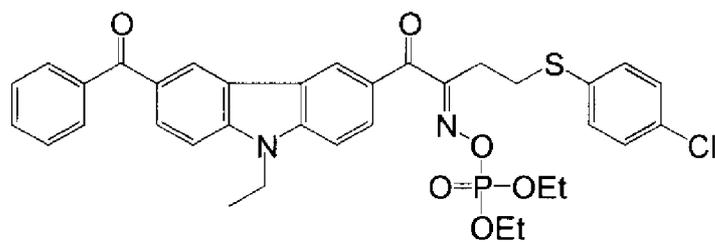
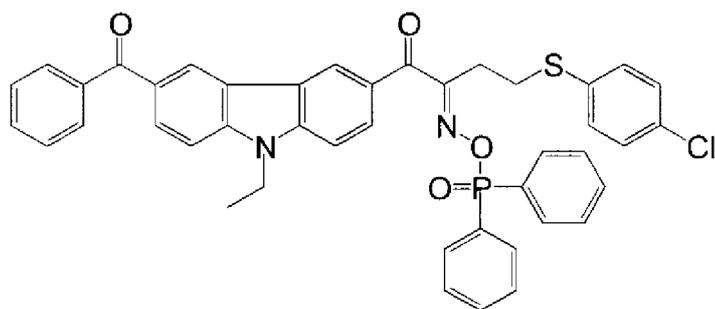
[0102]



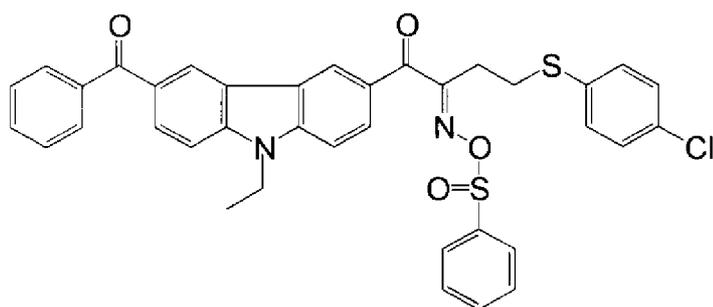
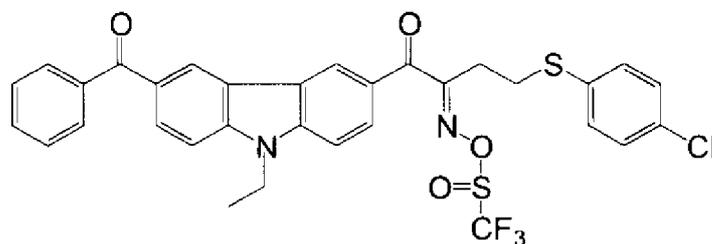
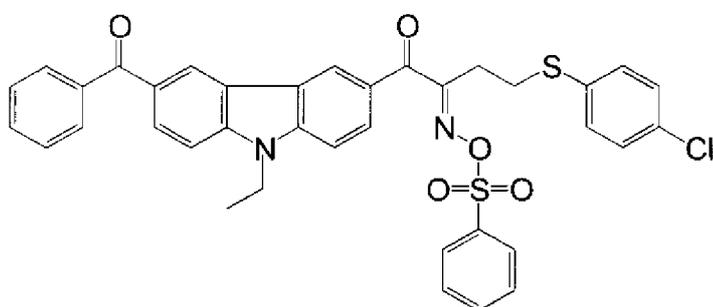
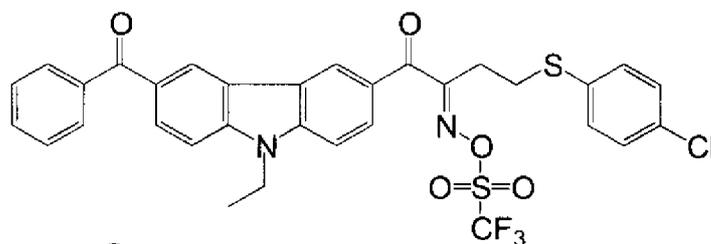
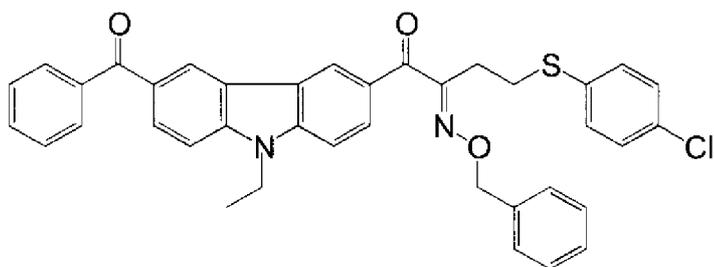
[0103]



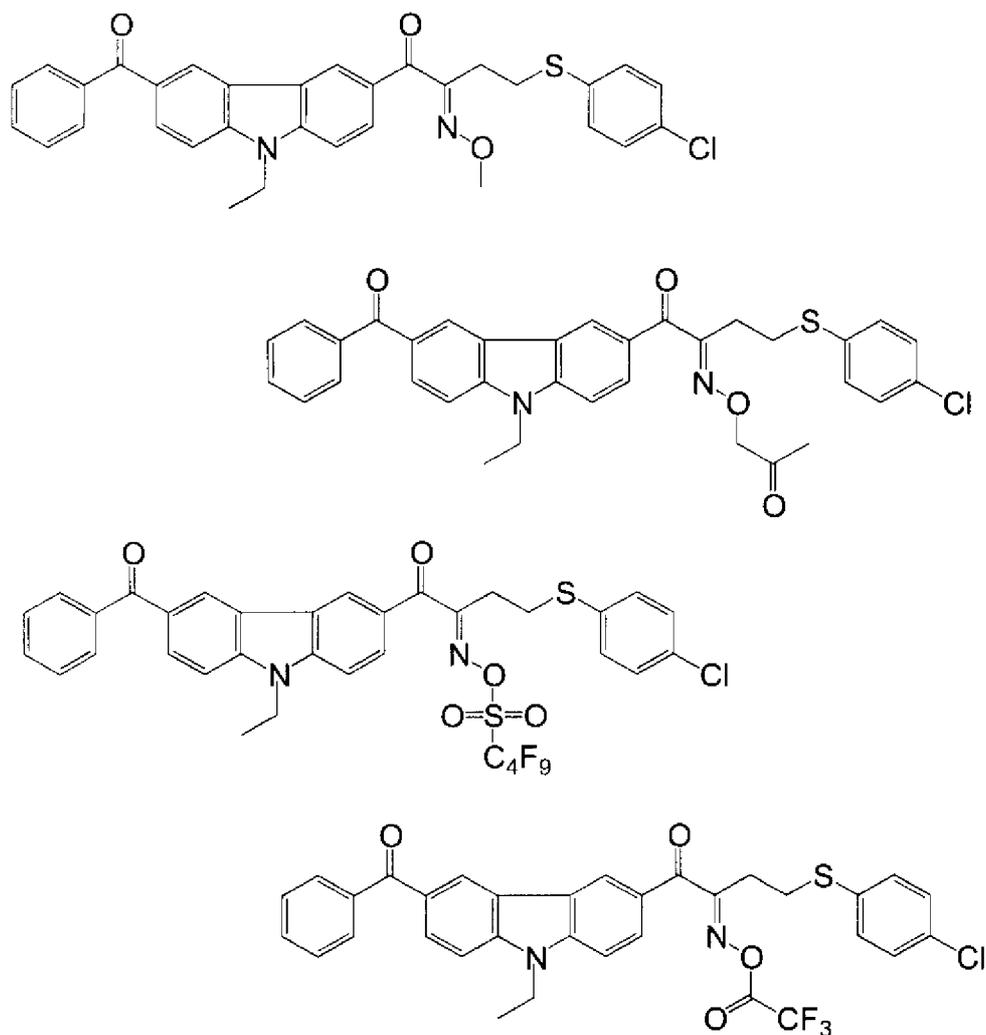
[0104]



[0105]



[0106]



[0107] 本发明的新型卟化合物在 350nm 至 500nm 波长范围内具有最大吸收波长,更优选在 360nm 至 480nm 波长范围内具有最大吸收波长。特别是,新型卟化合物优选在 365nm 和 455nm 具有高吸光度。

因此,与常规卟化合物相比,新型卟化合物在更长的波长区具有吸收,从而当其暴露于来自 365nm 或 405nm 光源的光时可以表现出高灵敏度。

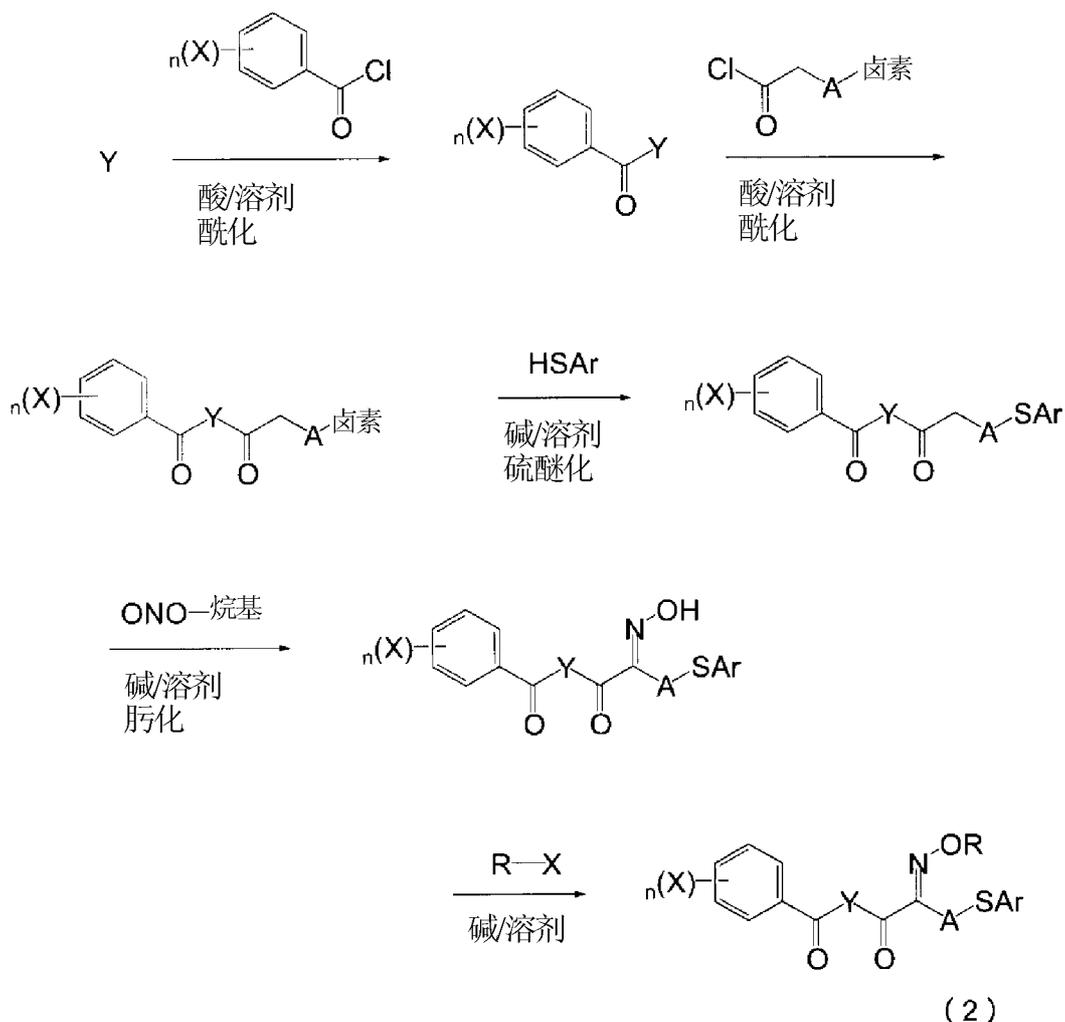
[0108] 考虑到灵敏度,本发明的新型卟化合物在 365nm 或 405nm 的摩尔吸光系数优选为 10,000 至 300,000,更优选为 15,000 至 300,000,特别优选为 20,000 至 200,000。

新型卟化合物的摩尔吸光系数是使用紫外-可见分光光度计(商品名:CARRY-5 Spectrophotometer,由 Varian Inc. 制造),在乙酸乙酯溶剂中,在 0.01g/L 的浓度下测量的。

[0109] 例如,本发明的新型卟化合物可以通过例如下面所述的方法合成,但合成方法不限于此。

[0110]

由式 (2) 表示的化合物的合成



[0111] 基于本发明的可光聚合组合物的总固体的质量,新型肟化合物在本发明的可光聚合组合物中的含量优选为 0.1 至 30 质量%,更优选 1 至 25 质量%,特别优选 2 至 20 质量%。

可以使用单种新型化合物,或可以组合使用两种以上新型肟化合物。

[0112] 本发明的新型肟化合物被光分解并且起到引发和促进可聚合化合物聚合的光聚合引发剂作用。特别是,新型肟化合物对 365nm 或 405nm 光源具有高灵敏度,因此在可光聚合组合物用作光聚合引发剂时可以产生优良的效果。

本发明的新型肟化合物还可以用于下述应用。

应用实例包括印刷油墨如丝网印刷油墨,胶印或苯胺印刷油墨,和 UV- 可固化油墨;木材或金属的白色或彩色油漆罩面;粉末涂料,特别是用于纸、木材、金属或塑料的涂层材料;建筑或道路标记;图形复制技术;全息记录材料;图像记录技术;用有机溶剂或碱性水溶液显影的印刷版原版的制造;用于制造丝网印刷掩模的日光-可固化涂料;牙科填补组合物;胶粘剂;压敏胶粘剂;层压树脂;用于湿法和干法薄膜的蚀刻抗蚀剂;阻焊剂;电镀或永久抗蚀剂;用于印刷电路板和电子电路的光-成形电介质;各种显示器;光学开关;光栅(干涉光栅);光学电路的制造;通过大规模固化(在透明模具中 UV 固化)或立体光刻技术(例如,如美国专利 No. 4, 575, 330 所述)进行的三维产品的制造;复合材料的制造(如任选含有玻璃纤维和/或其它纤维和其它助剂的苯乙烯-基聚酯)或其它厚层组合物;电子部件和集成电路涂布或密封用的抗蚀剂;光纤或光学透镜如用于制造接触透镜或菲涅耳透镜的

涂料;医疗设备、工具(aids)或植入物的制造;以及制造如德国专利 No. 19,700,064 和欧洲专利 No. 678,534 中所述的热致性凝胶。

[0113] 本发明的新型胍化合物还能够在其用能量射线特别是光辐照时产生酸。因此,它可用于使用产生的酸作为催化剂的其它应用。例如,它可用于利用在产生的起催化剂作用的酸的存在下颜料前体的颜色反应的图像形成技术,防伪技术,用于检测能量射线剂量的材料,和利用在产生的起催化剂作用的酸的存在下的分解反应,在制造半导体, TFT, 滤色器, 微型机械部件等中使用的正性抗蚀剂。

[0114] 如上所述,本发明的新型胍化合物可用作光聚合引发剂。因此,它可以优选与可聚合化合物组合以形成通过用光辐照而聚合和固化的可光聚合组合物(本发明的可光聚合组合物)。

[0115] 可光聚合组合物

本发明的可光聚合组合物包括(A)新型胍化合物和(B)可聚合化合物。

本发明的可光聚合组合物对 365nm 或 405nm 波长的光具有高灵敏度并且还具有高的随时间稳定性。另外,它可以形成其中能够抑制由加热造成的随时间的着色的固化膜。尽管不清楚其详细机理,但是新型胍化合物具有在被光分解时能够抑制自由基重组的结构,因此它可以产生较大量的自由基以获得高灵敏度。由于自由基重组被抑制,被认为在长时间加热过程中可以抑制新型胍化合物分解产物分子之间的反应,从而抑制由该反应造成的着色。

[0116] 在本发明中,可以使用色差 ΔE_{ab}^* 来评价由加热造成的固化膜随时间的着色。可以使用由 Otsuka Electronics Co., Ltd 制造的 MCPD-3000 测量色差 ΔE_{ab}^* 。

用于评价的条件可以如下。首先,通过以下步骤形成固化膜:在超高压汞灯接近式曝光系统(由 Hitachi High-Tech Electronics Engineering Co., Ltd. 制造)或 i-线分档曝光系统(商品名:FPA-3000i5,由 Canon Inc. 制造)(365nm)中,以 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 范围内的不同曝光量将本发明的可光聚合组合物曝光。将固化膜根据需要显影,然后在 200°C 加热 1 小时。

测量固化膜在加热前后的色差 ΔE_{ab}^* ,从而可以评价固化膜的加热老化-诱导的着色。当使用本发明的可光聚合组合物时,加热前后的色差 ΔE_{ab}^* 可以在 5 以下。

[0117] 本发明的光聚合组合物可用于各种应用,如模塑树脂,流延树脂,光-模塑树脂,密封材料,牙科聚合材料,印刷油墨,油漆,印刷版用感光性树脂,印刷用彩色校样,滤色器用可光聚合组合物,黑底用抗蚀剂,印刷电路板用抗蚀剂,半导体生产用抗蚀剂,微电子用抗蚀剂,用于制造微型机械部件的抗蚀剂,绝缘材料,全息材料,波导材料,外涂材料,胶粘剂,增粘剂,压敏粘合剂和释放涂层剂。

[0118] 下面采用适合形成滤色器等可光聚合组合物(1)和适合形成平版印刷版原版的感光层的可光聚合组合物(2)作为实例,描述本发明的可光聚合组合物。

[0119] 可光聚合组合物(1)

(1)-(A) 新型胍化合物

可光聚合组合物(1)的新型胍化合物(A)可以起到聚合引发剂作用。

基于组合物的总固体的质量,可光聚合组合物(1)中的新型胍化合物含量优选为 0.5 至 40 质量%,更优选为 1 至 35 质量%,还更优选为 1.5 至 30 质量%。

[0120] 在可光聚合组合物(1)中还可以使用不同于新型脲化合物的任何已知的光聚合引发剂,只要不降低本发明的效果即可。

可以与新型脲化合物组合使用的光聚合引发剂是被光分解以引发和促进上述可聚合化合物聚合的化合物。优选其在300至500nm波长范围内有吸收。光聚合引发剂的实例包括有机卤化物,噁二唑化合物,羰基化合物,缩酮化合物,苯偶姻化合物,吡啶化合物,有机过氧化物化合物,偶氮化合物,香豆素化合物,叠氮化合物,金属茂化合物,联咪唑化合物,有机硼酸酯化合物,二磺酸化合物,脲酯化合物,镧盐化合物和酰基膦(氧化物)化合物。

[0121] (1)-(B) 可聚合化合物

可用于可光聚合组合物(1)的可聚合化合物的实例、优选实例和范围与上述可固化组合物的那些相同。

[0131] 如何使用可加聚的化合物的细节,如应当使用何种结构,是否应当将它们单独使用或组合使用或者应当加入多少量,可以根据可固化组合物的最终性能设计而自由确定。例如,可以出于以下观点选择它们。

考虑到灵敏度,优选每个分子具有更高不饱和基团含量的结构,并且在许多情况下优选双官能或更高官能的结构。为了增加固化膜的强度,优选三-或更高官能的结构。使用具有不同数量的官能团和/或不同类型的可聚合基团的化合物(例如,选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,苯乙烯化合物,乙烯基醚化合物的化合物)的组合的方法对于控制灵敏度和强度也都是有效的。

如何选择和使用可加聚的化合物对于与可固化组合物的其它组分(如光聚合引发剂,着色剂(颜料和/或染料)和粘合剂聚合物)的相容性或对其余组分的分散性也是重要的因素。例如,在某些情况下,通过使用低纯度化合物或通过使用两种以上化合物的组合可以改善相容性。也可以选择特殊的结构以改善对载体等的硬质表面的附着力。

[0132] (1)-(C) 着色剂

可光聚合组合物(1)可以含有(C)着色剂。当加入着色剂时,可以获得所需颜色的着色可光聚合组合物。

可光聚合组合物(1)含有(A)对短波长光源如365nm或406nm光源具有优异的灵敏度的新型脲化合物。因此,即使在其含有高浓度的着色剂时,也可以以高灵敏度固化。

[0133] 对用于可光聚合组合物(1)的着色剂没有特别限制。可以使用各种已知的常规染料和颜料中的一种,或两种以上的混合物,其可以根据可光聚合组合物的用途适当地选择。当将本发明着色的可光聚合组合物用于制备滤色器时,可以采用用于形成滤色器的彩色像素的彩色如R,G或B的着色剂,或通常用于形成黑底的黑色着色剂。

[0134] 用于上述可固化组合物的着色剂的描述在整体上适用于用于可光聚合组合物(1)的着色剂。

[0143] 当使用可光聚合组合物(1)形成黑色膜如黑底时,所使用的着色剂可以是黑色(黑色着色剂)。

在本发明中,可以使用各种已知的黑色着色剂如黑色颜料和黑色染料。为了以少量获得高的光密度,特别优选碳黑,黑色氧化钛,氧化钛,氧化铁,氧化锰,石墨等。其中,优选含有碳黑和黑色氧化钛中的至少一个。

可以只使用单种黑色着色剂,或可以使用两种以上黑色着色剂的混合物。

[0144] 为了减少显影过程中的残留物,黑色着色剂的平均粒度(平均初级粒度)优选较小,特别是,它优选为 30nm 以下。为了在制造需要高分辨率的滤色器的工艺中减少显影过程中的残留物,平均初级粒度优选为 5 至 25nm,更优选为 5 至 20nm,特别优选为 5 至 15nm。

[0145] 尽管对黑色着色剂在可光聚合组合物(1)总固体中的含量没有特别限制,但是优选其尽可能高以形成具有高光密度的薄膜。具体而言,其优选为 25 至 80 质量%,更优选为 30 至 75 质量%,特别优选为 35 至 70 质量%。

如果黑色着色剂含量太低,必须增加膜厚度以获得高的光密度。如果黑色着色剂含量太高,则光固化可能没有充分进行,膜强度可能降低或在碱显影过程中显影范围可能变窄。

[0146] 对于可光聚合组合物(1),可以组合使用多种黑色着色剂。当将包含碳黑作为主要组分的多种黑色着色剂组合使用时,碳黑与其它黑色着色剂的质量比率(碳黑:其它黑色着色剂)优选为 95:5 至 60:40,更优选为 95:5 至 70:30,还更优选为 90:10 至 80:20。其它黑色着色剂的质量指其它黑色着色剂的总质量。当碳黑与其它黑色着色剂的质量比率为 95:5 至 60:40 时,可以防止可光聚合组合物(1)中的聚集,从而可以促进均匀稳定涂膜的制备。

[0147] 适用于本发明的碳黑的实例包括由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造的碳黑 #2400, #2350, #2300, #2200, #1000, #980, #970, #960, #950, #900, #850, MCF88, #650, MA600, MA7, MA8, MA11, MA100, MA220, IL30B, IL31B, IL7B, IL11B, IL52B, #4000, #4010, #55, #52, #50, #47, #45, #44, #40, #33, #32, #30, #20, #10, #5, CF9, #3050, #3150, #3250, #3750, #3950, Diablack A, Diablack N220M, Diablack N234, Diablack I, Diablack LI, DiablackII, Diablack N339, Diablack SH, Diablack SHA, Diablack LH, Diablack H, DiablackHA, Diablack SF, Diablack N550M, Diablack E, Diablack G, Diablack R, DiablackN760M 和 Diablack LP(商品名);由 Cancarb 制造的碳黑 Thermax N990, N991, N907, N908, N990, N991 和 N908(商品名);由 Asahi Carbon Co., Ltd. 制造的碳黑 Asahi#80, Asahi#70, Asahi#70L, Asahi F-200, Asahi#66, Asahi#66HN, Asahi#60H, Asahi#60U, Asahi#60, Asahi#55, Asahi#50H, Asahi#51, Asahi#50U, Asahi#50, Asahi#35, Asahi#15 和 Asahi Thermal(商品名);由 Degussa 制造的碳黑 Color Black Fw 200, Color Black Fw2, Color Black Fw2V, Color BlackFw1, Color Black Fw18, Color Black S170, Color Black S160, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4, Special Black 4A, Printex U, Printex V, Printex140U 和 Printex 140V(商品名)。

[0148] 在本发明中,优选碳黑具有绝缘性。具有绝缘性的碳黑是指在用下述方法测量其粉末的体积电阻率时表现出绝缘性的碳黑。例如,这种碳黑含有通过吸附、涂布或化学结合(接枝)沉积在碳黑粒子表面上的有机化合物。

[0149] 将碳黑和甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸(摩尔比为 70:30)的共聚物(质量平均分子量为 30,000)以 20:80 的质量比分散到丙二醇单甲醚中形成涂布液。将涂布液以 1.1mm 的厚度涂敷到 10cm×10cm 的铬基板上,以形成干膜厚度为 3 μ m 的涂膜。将涂膜在电热板上于 220 $^{\circ}$ C 进一步加热约 5 分钟。之后,按照 JIS K 6911,使用高电阻率计(商品名:HIRES TER UP(MCP-HT450),由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造),在 23 $^{\circ}$ C 和 65% 相对湿度的环境下,通过施加电压测量涂膜的体积电阻率。碳黑的体积电阻率优选为 10⁵ Ω ·cm 以上,更优选 10⁶ Ω ·cm 以上,还更优选 10⁷ Ω ·cm 以上。

[0150] 可以使用的碳黑的实例还包括 JP-A Nos. 11-60988, 11-60989, 10-330643, 11-80583, 11-80584, 09-124969 和 09-95625 中所述的树脂 - 涂布的碳黑。

[0151] 适用于本发明的黑色氧化钛的实例包括由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造的 12S, 13M, 13M-C 和 13R-N (商品名) 和由 Ako Kasei Co., Ltd 制造的 TILACK D (商品名)。

[0152] 含有可以选自上述的黑色着色剂的本发明可光聚合组合物优选用于形成黑色膜如黑底。黑色膜具有遮光性或抗反射性, 因此可用于制备抗反射或遮光膜以及黑底。

[0161] 基于可光聚合组合物的总固体质量, 可光聚合组合物 (1) 中着色剂的含量优选为 30 至 95 质量%, 更优选为 40 至 90 质量%, 还更优选为 50 至 80 质量%。

如果着色剂含量太低, 则在使用可光聚合组合物 (1) 制备滤色器时可能难以获得合适的色度。如果着色剂含量太高, 则光固化可能没有充分进行, 并且膜强度可能降低或在碱显影过程中显影范围可能变窄。但是, 由于用于本发明的 (A) 新型脲化合物具有高的光吸收效率, 即使在可光聚合组合物含有高浓度的着色剂时, 也可以显著地产生灵敏度提高效果。

[0162] (1)-(D) 颜料分散剂

当可光聚合组合物 (1) 含有颜料作为 (C) 着色剂时, 优选将 (D) 颜料分散剂加入组合物中以改善颜料的分散性。

[0163] 用于可固化组合物的分散剂的描述在整体上完全适用于可用于本发明 (包括可光聚合的组合物 (1)) 的颜料分散剂。

[0167] 在可光聚合组合物 (1) 中, 基于颜料的质量, 分散剂的含量优选为 1 至 80 质量%, 更优选为 5 至 70 质量%, 还更优选为 10 至 60 质量%。

例如, 当使用聚合物分散剂时, 其含量优选为颜料的 5 至 100 质量%, 更优选为 10 至 80 质量%。

当使用颜料衍生物时, 其含量优选为颜料的 1 至 30 质量%, 更优选为 3 至 20 质量%, 特别优选为 5 至 15 质量%。

[0168] 当在可光聚合组合物 (1) 中使用作为着色剂的颜料和分散剂时, 考虑到固化灵敏度和色密度, 基于可光聚合组合物的总固体质量, 着色剂和分散剂的总含量优选为 30 至 90 质量%, 更优选为 40 至 85 质量%, 还更优选为 50 至 80 质量%。

[0169] 如果必要, 可光聚合组合物 (1) 还可以含有下面详述的任选组分中的任一种。

下面描述可以加入可光聚合组合物 (1) 中的任选组分。

[0170] (1)-(E) 敏化剂

可光聚合组合物 (1) 可以含有敏化剂, 用于提高自由基引发剂的自由基产生效率或使感光波长更长。

可用于本发明的敏化剂优选地基于电子 - 转移机理或能量 - 转移机理提高 (A) 新型脲化合物的灵敏度。

[0171] 可固化组合物中的 (c) 敏化剂的描述在整体上适用于在可光聚合组合物 (1) 中使用的敏化剂。

[0221] (1)-(F) 辅助敏化剂

可光聚合组合物 (1) 优选还含有 (F) 辅助敏化剂。

在本发明中, 辅助敏化剂具有进一步提高 (A) 新型脲化合物或 (E) 敏化剂对活性辐照

的灵敏度的效果,或抑制由氧造成的(B)可聚合化合物聚合抑制的效果。

[0222] 可固化组合物中(d)辅助敏化剂的描述在整体上适用于这种可用于可光聚合组合物(1)的辅助敏化剂。

[0256] (1)-(G) 粘合剂聚合物

如果必要,在可光聚合组合物(1)中还可以使用粘合剂聚合物以改善膜特性等。用于可固化组合物中的粘合剂聚合物的描述,包括用于其合成的自由基聚合引发剂的描述,在整体上适用于在可光聚合组合物(1)中使用的粘合剂。

[0266] (1)-(H) 聚合抑制剂

优选将少量热聚合抑制剂加入可光聚合组合物(1)以抑制在制备或可光聚合组合物储存过程中(B)可聚合化合物的不必要的热聚合。

可用于本发明的热聚合抑制剂的实例包括对于可固化组合物描述的那些。

[0267] 基于可光聚合组合物(1)的总固体质量,热聚合抑制剂的含量优选为约0.01至约5质量%。

如果必要,可以加入山萘酸或高级脂肪酸衍生物如山萘酸酰胺,以防止由氧造成的聚合抑制,并且在涂布后的干燥过程中可以局部化至涂膜的表面。基于整个组合物的质量,高级脂肪酸衍生物的含量优选为约0.5至约10质量%。

[0268] (1)-(I) 附着力改进剂

可光聚合组合物(1)可以含有附着力改进剂以提高对硬质表面如载体的表面等的附着力。附着力改进剂的实例包括对于可固化组合物所述的那些。

特别是,优选实例包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, γ -巯基丙基三甲氧基硅烷, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷,并且最优选 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0270] 基于可光聚合组合物(1)总固体的质量,附着力改进剂的含量优选为0.5至30质量%,更优选为0.7至20质量%。

[0271] (1)-(J) 稀释剂

可以使用各种有机溶剂中的任一种作为用于可光聚合组合物(1)的稀释剂。

可以使用的有机溶剂的实例包括:丙酮,甲基乙基酮,环己烷,乙酸乙酯,亚乙基二氯,四氢呋喃,甲苯,乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,乙二醇二甲醚,丙二醇单甲醚,丙二醇单乙醚,乙酰丙酮,环己酮,双丙酮醇,乙二醇单甲醚乙酸酯,乙二醇乙基醚乙酸酯,乙二醇单异丙醚,乙二醇单丁醚乙酸酯,3-甲氧基丙醇,甲氧基甲氧基乙醇,二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二甘醇二甲醚,二甘醇二乙醚,丙二醇单甲醚乙酸酯,丙二醇单乙醚乙酸酯,乙酸3-甲氧基丙酯,N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜, γ -丁内酯,乳酸甲酯和乳酸乙酯。

可以只使用单种溶剂,或者可以使用两种以上溶剂的混合物。相对于有机溶剂的固含量优选为2至60质量%。

[0272] (1)-(K) 其它添加剂

另外,还可以将用于改善固化膜的物理性能的已知添加剂,如无机填料,增塑剂和亲脂化剂,加入可光聚合组合物(1)中。

增塑剂的实例包括邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二(十二烷基)酯,三甘醇二辛酸

酯,邻苯二甲酸二甲基乙二醇酯,磷酸三甲苯酯,己二酸二辛酯,癸二酸二丁酯,和三乙酰基甘油。当使用粘合剂时,基于可聚合化合物和粘合剂聚合物的总质量,可以以 10 质量%以下的量加入增塑剂。

[0273] 可光聚合组合物 (1) 含有 (A) 新型脲化合物,因此能够以高灵敏度固化并且具有高的储存稳定性。还可以抑制在加热过程中的随时间着色。当将可光聚合组合物 (1) 涂敷到硬质材料表面并且固化时,固化膜可以表现出与表面的优异的附着力。

因此,优选将包含 (A) 新型脲化合物、(B) 可聚合化合物和 (C) 着色剂的可光聚合组合物 (1) 用作用于滤色器的可光聚合组合物 (本发明的用于滤色器的可光聚合组合物)。

[0274] 可光聚合组合物 (2)

(2)-(A) 新型脲化合物

可光聚合组合物 (2) 中的新型脲化合物可以起到聚合引发剂作用。

基于组合物的总固体质量,新型脲化合物在可光聚合组合物 (2) 中的含量优选为 0.5 至 40 质量%,更优选为 1 至 35 质量%,还更优选为 1.5 至 30 质量%。

[0275] 还可以在可光聚合组合物 (2) 中使用与新型脲化合物不同的任何已知的聚合引发剂,只要不削弱本发明的效果即可。

其它聚合引发剂的实例包括 (a) 芳族酮, (b) 芳族鎓盐化合物, (c) 有机过氧化物, (d) 硫代化合物, (e) 六芳基联咪唑化合物, (f) 酮脲酯化合物, (g) 硼酸酯化合物, (h) 吡嗪鎓 (azinium) 化合物, (i) 金属茂化合物, (j) 活性酯化合物, 和 (k) 含碳-卤素键的化合物。更具体而言,可以使用 JP-A No. 2006-78749 的 [0081] 至 [0139] 段中描述的聚合引发剂。

[0276] (2)-(B) 可聚合化合物

可以包含在可光聚合组合物 (2) 中的 (B) 可聚合化合物的实例包括上述对于可固化组合物或可光聚合组合物 (1) 所述的可加聚的化合物。

[0277] 如何使用可加聚的化合物的细节,如应当使用何种结构,是否应当将它们单独使用或组合使用或者应当加入多少量,可以根据感光性材料的最终性能设计而自由确定。例如,可以出于以下观点选择它们。考虑到感光速度,优选每个分子具有更高不饱和基团含量的结构,并且在许多情况下优选双官能或更高官能的结构。为了增加图像部分即固化膜的强度,优选三-或更高官能的结构。使用具有不同数量的官能团和/或不同类型的可聚合基团的化合物(例如,选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,苯乙烯化合物,乙烯基醚化合物的化合物)的组合的方法对于控制光敏性和强度也都是有效的。高分子量化合物或高度疏水的化合物可以具有高的感光速度或形成高强度膜,但是考虑到显影速度或在液体显影剂中的沉淀,在某些情况下是不优选的。

[0278] 如何选择和使用可加聚的化合物对于与感光层的其它组分(如粘合剂聚合物,引发剂和着色剂)的相容性或对其余组分的分散性也是重要的因素。例如,在某些情况下,通过使用低纯度化合物或通过使用两种以上化合物的组合可以改善相容性。也可以选择特殊的结构以改善对载体,外涂层等的附着力。考虑到灵敏度,可加聚的化合物在感光层中的含量越高约有利。但是,如果含量过高,可以出现不希望有的相分离,由感光层的粘性造成的生产工艺问题(如由感光性材料组分的转移或附着力造成的生产故障),从液体显影剂中沉淀等。

[0279] 出于这些观点,基于可光聚合组合物 (2) 的总固体质量,可加聚的化合物的含量

优选为 5 至 80 质量%，更优选为 25 至 75 质量%。

可以只使用单种可加聚的化合物或两种以上可加聚的化合物可以组合使用。至于如何使用可加聚的化合物，可以考虑由氧造成的聚合抑制度、分辨率、成雾性能、折射率的变化、表面粘性或其它观点，可以自由地选择合适的结构、组合物或含量。在某些情况下，还可以进行使用底涂层或外涂层的层状结构或涂布方法。

[0280] (2)-(C) 粘合剂聚合物

可光聚合组合物 (2) 优选含有粘合剂聚合物。鉴于改善膜特性，可以含有粘合剂聚合物。可以使用具有改善膜特性功能的任何粘合剂聚合物。

[0281] 优选含有线型有机高分子量聚合物作为粘合剂聚合物。将要使用的这种线型有机高分子量聚合物可以没有特别限制，并且可以是任何线型有机聚合物。为了能够用水或弱碱性水溶液显影，优选选择可溶于或可溶胀于水或弱碱性水溶液中的线型有机高分子量聚合物。不仅用作成膜剂而且考虑到显影剂如水，弱碱性水溶液或有机溶剂的规定，选择并且使用线型有机高分子量聚合物。例如，在使用水溶性有机高分子量聚合物时可以进行水显影。这种线型有机高分子量聚合物的实例包括在侧链中具有羧酸基的加聚产物，如 JP-A No. 59-44615, JP-B Nos. 54-34327, 58-12577 和 54-25957, 以及 JP-A Nos. 54-92723, 59-53836 和 59-71048 中所述的那些，特别是甲基丙烯酸共聚物，丙烯酸共聚物，衣康酸共聚物，巴豆酸共聚物，马来酸共聚物，和部分酯化的马来酸共聚物。

实例还包括在侧链中具有羧酸基团的酸性纤维素衍生物。此外，还可使用环酸酐加成到含羟基的加聚物上的产物。

[0282] 特别是，优选 (甲基) 丙烯酸苄酯和 (甲基) 丙烯酸和任选的任何其它可加聚的乙烯基单体的共聚物，和 (甲基) 丙烯酸烯丙酯和 (甲基) 丙烯酸和任选的任何其它可加聚的乙烯基单体的共聚物，因为它们在膜强度、灵敏度和显影性之间具有优异的平衡。

[0283] 还可以含有含酰胺键的粘合剂聚合物或含氨基甲酸酯键的粘合剂聚合物。含酰胺键或氨基甲酸酯键的粘合剂聚合物优选为含酰胺键或氨基甲酸酯键的线型有机高分子量聚合物。这种含酰胺键或氨基甲酸酯键的线型有机高分子量聚合物可以是任何类型。为了能够用水或弱碱性水溶液显影，优选选择可溶于或可溶胀于水或弱碱性水溶液中的、含酰胺键或氨基甲酸酯键的线型高分子量有机聚合物。可以根据应用，不仅用作成膜剂而且考虑到显影剂如水，弱碱性水溶液或有机溶剂，选择并且使用含酰胺键或氨基甲酸酯键的线型有机高分子量聚合物。例如，在使用水溶性高分子量有机聚合物时可以进行水显影。优选使用在 JP-A No. 11-171907 中描述的含酰胺基的粘合剂作为含酰胺键或氨基甲酸酯键的线型有机高分子量聚合物，因为其既具有优异的显影性又具有高的膜强度。

[0284] JP-B Nos. 07-120040, 07-120041, 07-120042 和 08-12424, JP-A Nos. 63-287944, 63-287947 和 01-271741, 以及日本专利申请 No. 10-116232 中描述的含酸性基团的氨基甲酸酯粘合剂聚合物在耐印刷性或低曝光性方面是有利的，因为它们具有非常高的强度。还优选 JP-A No. 11-171907 中所述的含酰胺键的粘合剂，因为其既具有优异的显影性又具有高的膜强度。

[0285] 可以使用的水溶性线型有机高分子量聚合物还包括聚乙烯吡咯烷酮和聚环氧乙烷。醇溶性尼龙或 2,2'-双-(4-羟基苯基)-丙烷和表氯醇的聚醚对于提高固化膜的强度也是有用的。

[0286] 可以将任何量的粘合剂聚合物混合到可光聚合组合物 (2) 中。考虑到图像强度等,基于感光层总固体的质量,粘合剂聚合物的含量优选为 30 至 85 质量%。可加聚的化合物与粘合剂聚合物的质量比率优选在 1/9 至 7/3 范围内。

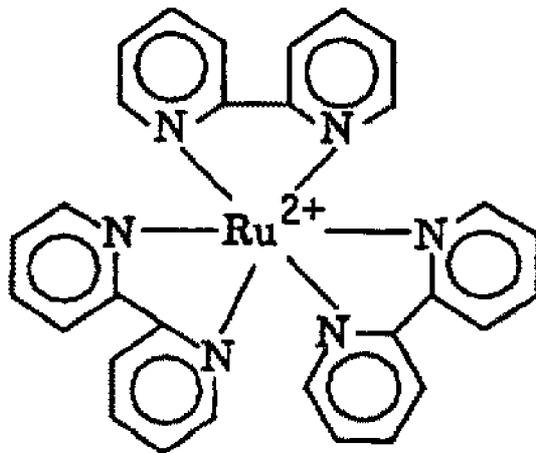
[0287] 在一个优选的示例性实施方案中,所使用的粘合剂聚合物是基本上不溶于水但是可溶于碱的。这可以消除对于显影剂使用环境不友好的有机溶剂或将其用量限制到非常低的水平。在这种使用方法中,可以考虑图像强度和显影性,适当地选择粘合剂聚合物的酸值(以化学当量数表示的每克聚合物的酸含量)和分子量。酸值优选为 0.4 至 3.0meq/g,更优选为 0.6 至 2.0meq/g,并且分子量优选为 3,000 至 500,000,更优选为 10,000 至 300,000。

[0288] (2)-(D) 敏化剂

可光聚合组合物 (2) 优选含有敏化剂以及作为聚合引发剂的新型卟化合物等。可用于本发明的敏化剂的实例包括光谱敏化染料和颜料或能够通过吸收来自光源的光而与聚合引发剂相互作用的染料。

[0289] 优选的光谱敏化染料或颜料的实例包括多环芳族化合物(如芘,菲和苯并菲),咕吨类(如荧光素,曙红,赤藓红,若丹明 B 和玫瑰红),花青类(如硫杂羰花青和氧杂羰花青),部花青类(如部花青和甲部花青),噻嗪类(如硫堇,亚甲基蓝和甲苯胺蓝),吖啶类(如吖啶橙,氯黄素和吖啶黄),酞菁类(如酞菁和金属酞菁),卟啉类(如四苯基卟啉和中心金属-取代的卟啉),叶绿素类(如叶绿素,叶绿酸和中心金属-取代的叶绿素),金属配合物(如下面所示的化合物),蒽醌类(如蒽醌),以及方酸鎘类(如方酸鎘)。

[0290]



[0291] 更优选的光谱敏化染料或颜料的实例包括在 JP-A No. 2006-78749 的 [0144] 至 [0202] 段中描述的化合物。

[0292] 可用于可光聚合组合物 (2) 的敏化剂的实例还包括上述为可固化组合物或可光聚合组合物 (1) 描述的那些。

[0293] 可以只使用单种敏化剂,或可以组合使用两种以上敏化剂。在可光聚合组合物 (2) 中,所有聚合引发剂与敏化染料的摩尔比(所有聚合引发剂:敏化染料)可以为 100 : 0 至 1 : 99,更优选为 90 : 10 至 10 : 90,最优选 80 : 20 至 20 : 80。

[0294] (2)-(E) 辅助敏化剂

可以将具有进一步改善灵敏度效果或具有抑制由氧造成的聚合抑制的效果的已知化合物作为辅助敏化剂加入可光聚合组合物 (2) 中。

[0295] 辅助敏化剂的实例还包括上述用于可固化组合物或可光聚合组合物(1)所述的那些。其它实例包括 JP-A No. 06-250387 中所述的磷化合物(亚磷酸二乙酯等)和日本专利申请 No. 06-191605 所述的 Si-H 和 Ge-H 化合物。

[0296] 当使用辅助敏化剂时,在可光聚合组合物(2)中,基于 1 质量份的聚合引发剂,辅助敏化剂的量适宜为 0.01 至 50 质量份。

[0297] (2)-(F) 聚合抑制剂

优选将少量的热聚合抑制剂加入可光聚合组合物(2)中以抑制在组合物制备或储存过程中含有可聚合的烯式不饱和双键的化合物的不必要的热聚合。热聚合抑制剂的实例包括氢醌,对-甲氧基苯酚,二叔丁基-对-甲酚,连苯三酚,叔丁基儿茶酚,苯醌,4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚),2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和 N-亚硝基苯基-羟胺铈。

[0298] 基于组合物的质量,聚合抑制剂的含量优选为约 0.01 至约 5 质量%。

如果必要,可以加入山萘酸或高级脂肪酸衍生物如山萘酸酰胺以防止氧-诱导的聚合抑制,并且可以在涂布后的干燥过程中局部化至感光层的表面。基于整个组合物,高级脂肪酸衍生物的含量优选为约 0.5 至约 10 质量%。

[0299] (2)-(G) 着色剂等

为了形成着色的感光层,可以将染料或颜料加入组合物中。这可以改善所谓的印刷版的版检查能力,如制版后感光层的可视性和对图像密度测量机测量的适应性。许多用作着色剂的染料可以降低可光聚合的感光层的灵敏度。因此,特别是,优选使用颜料作为着色剂。着色剂的实例包括颜料如酞菁颜料,偶氮颜料,碳黑和氧化钛;和染料如乙基紫,结晶紫,偶氮染料,蒽醌染料和花青染料。染料或颜料的含量优选为组合物的约 0.5 至约 5 质量%。

[0300] (2)-(H) 其它添加剂

另外,还可以将用于改变固化膜的物理性能的已知添加剂如无机填料或增塑剂和能够改善油墨在感光层表面上的固定性的亲脂化剂加入到组合物中。

[0301] 增塑剂的实例包括邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二(十二烷基)酯,三甘醇二辛酸酯,邻苯二甲酸二甲基乙二醇酯,磷酸三甲苯酯,己二酸二辛酯,癸二酸二丁酯,和三乙酰基甘油。当使用粘合剂时,基于含烯式不饱和双键的化合物和粘合剂的总质量,可以以 10 质量%以下的量加入增塑剂。

[0302] 为了提高膜强度(耐印刷性),还可以将用于提高显影后加热和/或曝光效果的 UV 引发剂或热交联剂加入组合物中。

[0303] < 滤色器及其制备方法 >

下面描述根据本发明的滤色器和滤色器的制备方法。

本发明的滤色器包含设置在载体上的着色图案,所述着色图案是使用本发明的用于滤色器的可光聚合组合物制备的。

下面详细描述本发明的滤色器及其制备方法(本发明用于制备滤色器的方法)。

[0304] 本发明用于制备滤色器的方法包括以下步骤:将本发明的用于滤色器的可光聚合组合物涂敷到载体上以形成着色可光聚合组合物层(以下也简称为"着色可光聚合组合物层形成步骤");将着色可光聚合组合物层通过掩模曝光(以下也简称为"曝光步

骤”);和将曝光的组合物层显影以形成着色图案(以下也简称为“显影步骤”)。

[0305] 具体而言,本发明用于滤色器的可光聚合组合物直接或在另一层插在中间的情况下涂敷到载体(基板)上以形成可光聚合组合物层(着色可光聚合组合物层形成步骤);将涂膜通过特殊的图案化掩模曝光以固化涂膜的被辐照部分(曝光步骤);以及用液体显影剂将涂膜显影以形成包含相应颜色(三种或四种颜色)的像素的图案化薄膜,从而制备出本发明的滤色器。

下面描述本发明的用于制备滤色器的方法的每一步骤。

[0306] 着色可光聚合组合物层形成步骤

在着色可光聚合组合物层形成步骤中,将本发明用于滤色器的可光聚合组合物涂敷到载体上以形成着色可光聚合组合物层。

[0307] 可用于该步骤的载体的实例包括钠玻璃基板, PYREX(注册商标)玻璃基板,石英玻璃基板和通过将透明导电膜附着在任一上述玻璃基板上而获得的基板,这些基板用于液晶显示器等;以及用于成像器件的光电转化基板,如硅基板和互补金属氧化物半导体(CMOS)。在一些情况下,这些基板可以具有将像素相互分开的黑条纹。

如果必要,可以在载体上形成底涂层以改善与上层的附着力,防止物质扩散或使基板表面变平。

[0308] 本发明用于滤色器的可光聚合组合物可以通过各种涂布方法涂敷到载体上,所述的涂布方法如狭缝涂布,喷墨方法,旋转涂布,流延涂布,辊涂和丝网印刷。

[0309] 用于滤色器的可光聚合组合物的涂膜的厚度优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$,更优选为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$,还更优选为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $3\ \mu\text{m}$ 。

在制备用于固态成像器件的滤色器时,考虑到分辨率和显影性,用于滤色器的可光聚合组合物的涂膜的厚度优选为 $0.35\ \mu\text{m}$ 至 $1.5\ \mu\text{m}$,更优选为 $0.40\ \mu\text{m}$ 至 $1.0\ \mu\text{m}$ 。

[0310] 将用于滤色器的可光聚合组合物在载体上的涂层通常在 70 至 110°C 的条件下干燥 2 至 4 分钟以形成着色可光聚合组合物层。

[0311] 曝光步骤

在曝光步骤中,将着色可光聚合组合物层形成步骤中形成的着色可光聚合组合物层通过掩模曝光,使得只固化涂膜的被辐照部分。

曝光优选通过用辐射线辐照而进行。特别是,优选使用紫外线如 g- 线或 i- 线作为曝光用的辐射线,并且更优选高压汞灯。辐照强度优选为 5mJ 至 1500mJ ,更优选为 10mJ 至 1000mJ ,最优选为 10mJ 至 800mJ 。

[0312] 显影步骤

在曝光步骤后,可以进行碱显影(显影步骤),使得可以将由曝光步骤产生的未曝光部分溶解在碱性水溶液中。在该步骤中,只留下光固化的部分。

液体显影剂优选为不损坏下面的电路等的有机碱性显影剂。显影通常在 20°C 至 30°C 的温度进行 20 至 90 秒。

[0313] 用于液体显影剂的碱的实例包括氨水和有机碱性化合物如乙胺,二乙胺,二甲基乙醇胺,氢氧化四甲铵,氢氧化四乙铵,胆碱,吡咯,哌啶,和 1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一碳烯。可以使用纯水将碱稀释到 0.001 至 10 质量%、优选 0.01 至 1 质量%的浓度而制备的碱性水溶液。当使用包含这种碱性水溶液的液体显影剂时,通常在显影后用

纯水进行洗涤（冲洗）。

[0314] 如果必要，本发明的制备滤色器的方法还可以包括在已经进行可光聚合组合物层形成步骤、曝光步骤和显影步骤之后，通过加热和 / 或曝光固化着色图案的步骤。

[0315] 可以将着色可光聚合组合物层形成步骤，曝光步骤和显影步骤（以及任选的固化步骤）对应所需的色调重复数次，从而可以制备具有所需色调的滤色器。

[0316] 尽管已经基于示例性实施方案描述了本发明制备滤色器的方法，在所述示例性实施方案中，将本发明用于滤色器的可光聚合组合物用于形成滤色器的着色图案的工艺中，但是，这种示例性实施方案不意在限制本发明的范围。例如，还可以将本发明用于滤色器的可光聚合组合物用于形成黑底，所述黑底在滤色器中用于分开着色图案（像素）。

本发明滤色器制备方法的着色可光聚合组合物层形成步骤，曝光步骤和显影步骤（以及任选的固化步骤）还可以用于在基板上形成黑底的工艺。具体而言，使用含有黑色着色剂如碳黑或黑色氧化钛的本发明用于滤色器的可光聚合组合物，如上所述进行着色可光聚合组合物层形成步骤，曝光步骤和显影步骤（以及任选的固化步骤），从而在基板上形成黑底（黑色图案）。

[0317] 本发明的滤色器是使用本发明用于滤色器的可光聚合组合物制备的。因此，在滤色器中，着色图案与支持基板有优异的附着力，并且固化的组合物具有优异的耐显影性。因此，曝光灵敏度高，曝光部分与基板的附着力优异并且可以形成具有所需的横截面形状的高分辨率图案。因此，本发明的滤色器适合用于液晶显示器和固态成像器件如 CCD，特别适合用于具有超过 1 百万像素的高分辨率 CCD 器件或 CMOS 器件。具体而言，本发明的滤色器优选用于固态成像器件。

例如，可以将本发明的滤色器放置在 CCD 的每个像素的光接收部分和会聚微透镜之间。

[0318] < 平版印刷版原版 >

下面给出本发明的平版印刷版原版的描述。

平版印刷版原版包括载体和感光层，所述感光层置于载体上并且含有本发明的可光聚合组合物。

如果必要，平版印刷版原版还可以包括任何其它层如保护层和中间层。由于平版印刷版原版在感光层中含有本发明的可光聚合组合物，因此具有高的灵敏度，随时间稳定性和耐印刷性。下面描述本发明平版印刷版原版的每一元件。

[0319] 感光层

感光层是含有本发明的可光聚合组合物的层。具体而言，可以通过以下方法形成感光层，所述方法包括使用可光聚合组合物 (2)（本发明的可光聚合组合物的一个优选实例）作为用于形成感光层的组合物（以下也称作“感光层-形成组合物”），将含有该组合物的涂布液涂敷到载体上并且干燥涂层，形成感光层。

[0320] 为了将感光层-形成组合物涂敷到载体上，可以将要包含在组合物中的各个组分以在各种有机溶剂中的形式使用。可用于该方法的溶剂的实例包括丙酮，甲基乙基酮，环己烷，乙酸乙酯，亚乙基二氯，四氢呋喃，甲苯，乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇二甲醚，丙二醇单甲醚，丙二醇单乙醚，乙酰丙酮，环己酮，双丙酮醇，乙二醇单甲醚乙酸酯，乙二醇乙基醚乙酸酯，乙二醇单异丙醚，乙二醇单丁醚乙酸酯，3-甲氧基丙醇，甲氧基甲氧基乙醇，

二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二甘醇二甲醚,二甘醇二乙醚,丙二醇单甲醚乙酸酯,丙二醇单乙醚乙酸酯,乙酸 3-甲氧基丙酯,N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜, γ -丁内酯,乳酸甲酯和乳酸乙酯。可以只使用单种溶剂或可以使用两种以上溶剂的混合物。涂布溶液适宜地具有 2 至 50 质量%的固含量。

[0321] 优选根据应用选择感光层在载体上的涂布量,因为其可以对感光层的灵敏度和/或相显影性并且对曝光膜的强度和/或耐印刷性有效果。如果涂布量太小,则耐印刷性可能不足。如果涂布量太大,则灵敏度可能下降,使得必需的曝光时间可能增加,并且还可能导致不适宜地增加显影时间。作为本发明的一个主要目的,即用于扫描曝光的平版印刷版,在干燥后以质量计的涂布量可以适当地为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $10\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0322] 载体

在本发明的平版印刷版原版中,载体优选具有亲水表面。可以从已知的常规用于平版印刷版的亲水载体中选择亲水载体,而没有特别限制。

载体优选为尺寸稳定的片状材料,其实例包括纸,层压有塑料(如聚乙烯,聚丙烯或聚苯乙烯)的纸,金属片(如铝,锌或铜片),塑料膜(如以下物质的膜:二乙酸纤维素,三乙酸纤维素,丙酸纤维素,丁酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,硝酸纤维素,聚邻苯二甲酸乙二醇酯,聚乙烯,聚苯乙烯,聚丙烯,聚碳酸酯或聚乙烯醇缩醛),以及其上层压或气相沉积有如上所列金属的纸或塑料膜。如果必要,可以这些材料的表面进行适当的已知物理和/或化学处理,以提高亲水性,提高强度等。

[0323] 优选纸,聚酯膜或铝片作为载体。特别优选铝片,因为其具有优异的尺寸稳定性,相对便宜并且可以通过进行表面处理提供高度亲水或强的表面,所述表面处理可以根据需要进行。JP-B No. 48-18327 中描述的包含聚邻苯二甲酸乙二醇酯膜和结合其上的铝片的复合片材也是优选的。

[0324] 铝片的优选实例包括纯铝片和包含铝作为主要组分和少量的其它元素的铝合金片。还可以使用其上层压或气相沉积有铝的塑料膜。这种包含在铝合金中的其它元素的实例包括硅,铁,锰,铜,镁,铬,锌,铋,镍,和钛。其它元素在合金中的含量至多为 10 质量%以下。在本发明中,特别优选纯铝。然而,在精炼技术方面难以制备完全纯的铝,因此,可以含有痕量的其它元素。用于本发明的铝片不限于具有特殊的组成,并且可以从任何已知的常规材料的铝片中适当选择。优选用于本发明的铝片的厚度可以为约 0.1mm 至约 0.6mm,优选为 0.15mm 至 0.4mm,特别优选为 0.2mm 至 0.3mm。

[0325] 当载体具有金属表面时,特别是铝表面时,优选进行表面处理如表面粗糙化(粒化),到硅酸钠、氟锆酸钾、磷酸盐等的水溶液中的浸渍,或阳极氧化。

[0326] 可以通过各种方法进行铝片的表面粗糙化,如机械粗糙化表面的方法,电化学溶解和粗糙化表面的方法,和化学和选择性溶解表面的方法。机械粗糙化可以是已知的机械方法如球抛光,刷抛光,鼓风抛光和抛光轮抛光。电化学表面粗糙化方法可以在盐酸、硝酸等的电解液中在交流或直流电下进行。如 JP-A No. 54-63902 中公开的,还可以组合使用两种方法的组合。在铝片表面粗糙化之前,如果必要,可以用表面活性剂,有机溶剂或碱性水溶液进行脱脂以从表面上除去轧辊油。

[0327] 优选使用在表面粗糙化后在硅酸钠水溶液中浸渍过的铝片。还优选使用 JP-B No. 47-5125 中所述的已经经过铝片阳极氧化处理并且在碱金属硅酸盐水溶液中浸渍过的

铝片。例如,可以用以下方法进行阳极氧化:在电解液中使电流流过充当阳极的铝片,所述电解液含有无机酸,有机酸或其盐的一种以上的水溶液或非水溶液,所述无机酸如磷酸,铬酸,硫酸和硼酸,有机酸如草酸和氨基磺酸。

[0328] U. S. No. 3, 658, 662 中描述的硅酸盐电沉积也是有效的。

[0329] 还可以使用 JP-B No. 46-27481 和 JP-A Nos. 52-58602 和 52-30503 中公开的表面处理,其中将电解粒化的载体与阳极氧化和硅酸钠处理结合使用。

[0330] 在一种优选的处理中,如 JP-A No. 56-28893 所述,顺序进行机械表面粗糙化,化学蚀刻,电解粒化,阳极氧化和硅酸钠处理。

[0331] 在这些处理后,优选进行底涂层涂布。底涂层可以包括水溶性树脂如聚乙烯基膦酸,在侧链中含有磺酸基的聚合物或共聚物,或聚丙烯酸;水溶性金属盐(如硼酸锌);黄色染料;或胺盐。

[0332] 还优选使用如 JP-A No. 07-154983 中所述的溶胶-凝胶-处理的基板,其中共价结合能够进行自由基加成反应的官能团。

[0333] 在另一优选实例中,可以在任意载体上形成耐水性亲水层作为表面层。这种表面层的实例包括美国专利 No. 3, 055, 295 和 JP-A No. 56-13168 中所述的包含无机颜料和粘合剂的层, JP-A No. 09-80744 中所述的亲水溶胀性层,和日本专利申请国家公布(公开) No. 08-507727 中所述的氧化钛,聚乙烯醇或硅酸盐的溶胶-凝胶膜。

[0334] 进行这些亲水处理,不仅可以使载体表面亲水化,而且可以防止安置其上的可光聚合组合物的不适宜的反应并且提高感光层的附着力。

[0335] 保护层

本发明的平版印刷版原版优选还包括在感光层上的保护层。保护层可以防止小分子化合物如碱性物质或空气中的氧进入感光层,并且能够暴露在空气中,所述的小分子化合物抑制由曝光造成的感光层中的图像-形成反应。因此,优选保护层具有这样的特性:保护层对小分子化合物如氧的渗透性低,基本上不抑制曝光用光的透射,与感光层有优异的附着性,并且可容易通过曝光后的显影处理除去。

[0336] 已经如美国专利 No. 3, 458, 311 和 JP-A No. 55-49729 中详细描述,进行了保护层的改进。例如,可以优选将具有较高结晶度的水溶性聚合物化合物用于保护层。这种材料的实例包括水溶性聚合物如聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮,酸性纤维素,明胶,阿拉伯胶和聚丙烯酸。特别是,使用聚乙烯醇作为主要组分,可以获得在基本特性如阻氧性和通过显影清除性方面的最好结果。

[0337] 用于保护层的聚乙烯醇可以被酯,醚和缩醛中至少一种所部分取代,只要其具有未取代的乙烯醇单元以产生必要的阻氧性和水溶性即可。聚乙烯醇可以部分具有至少一个其它共聚组分。具体而言,可以将聚乙烯醇水解至 71 至 100mol% 的程度并且可以具有在 300 至 2400 范围内的质量平均分子量。聚乙烯醇的实例包括由 Kuraray Co., Ltd 制造的 PVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613 和 L-8。

[0338] 可以考虑阻氧性,通过显影清除性,成雾性,附着性或抗划痕性,选择保护层的组分(PVA 的选择,添加剂等的使用),涂布量等。通常,所使用的 PVA 的水解率越高(保护层

中未取代的乙烯醇单元含量越高)或膜厚度越大,阻氧性水平越高,这对灵敏度是有利的。当过度增加阻氧性时,可能出现问题如在生产或储存过程中不必要的聚合反应和在成图像曝光过程中不必要的成雾或图像线的变厚。与图像部分的附着力和抗划痕性对于印刷版的操作性能也是非常重要的。涂敷保护层的方法详细描述于例如,美国专利 No. 3, 458, 313 和 JP-A No. 55-49729 中。

[0339] 保护层还可以具有其它功能。例如,可以将能够有效透射在用于曝光的 350nm 至 450nm 范围内的光并且有效吸收在 500nm 以上的光的着色剂(如水溶性染料),加入到保护层中,使得可以进一步提高安全光适应性而不降低灵敏度。

[0340] 其它层

还可以提供其它层,如用于提高感光层和载体之间附着力的层和用于提高未曝光感光层的通过显影的清除性的层。例如可以通过加入含重氮结构的化合物或能够相对强烈地与基板相互作用的化合物如磷酸化合物,或通过提供这种化合物的底涂层,改善粘附性或耐印刷性。另一方面,可以通过加入亲水聚合物如聚丙烯酸或聚磺酸或通过提供这种聚合物的底涂层,提高非图像部分的显影性或防污性。

[0341] 制版

通常,将平版印刷版原版成图像地曝光,然后通过使用液体显影剂除去未曝光部分,形成图像。

[0342] 可以将任何已知的曝光方法用于本发明的平版印刷版原版而没有限制。光源的波长优选为 350nm 至 450nm,具体而言,优选 InGaN 半导体激光器。曝光机构可以是任何系统如内部鼓系统,外部鼓系统或平头系统的机构。可以将高水溶性组分用于感光层,使得该层可以溶解在中性水或弱碱性水中。可以将具有这种构造的平版印刷版在安装在印刷机上后进行在机(on-press)曝光和显影。

[0343] 可用的在 350nm 至 450nm 范围内的激光光源包括下述激光器。

[0344] 气体激光器包括 Ar 离子激光器(364nm, 351nm, 10mW 至 1W), Kr 离子激光器(356nm, 351nm, 10mW 至 1W) 和 He-Cd 激光器(441nm, 325nm, 1 至 100mW); 固态激光器包括 Nd:YAG(YVO₄) 和 SHG 晶体(两次)的组合(355nm, 5mW 至 1W) 和 Cr:LiSAF 和 SHG 晶体的组合(430nm, 10mW); 半导体激光器包括 KNbO₃ 环形谐振器(430nm, 30mW), 波导型波长转化器件和 AlGaAs 或 InGaAs 半导体的组合(380 至 450nm, 5 至 100mW), 波导型波长转化器件和 AlGaInP 或 AlGaAs 半导体的组合(300 至 350nm, 5 至 100mW), 和 AlGaInN 激光器(350 至 450nm, 5 至 30mW); 其它激光器包括脉冲激光器如 N₂ 激光器(337nm, 0.1 至 10mJ 脉冲) 和 XeF 激光器(351nm, 10 至 250mJ 脉冲)。[0345] 其中,考虑到波长特性和成本,特别优选 AlGaInN 半导体激光器(可商购的 InGaN 半导体激光器(400 至 410nm, 5 至 30mW))。

[0346] 对于扫描曝光型平版印刷版曝光系统,可以使用内部鼓、外部鼓或平头系统作为曝光机构,并且可以使用除脉冲激光器外的上述所有光源作为光源。实际上,考虑到材料灵敏度和制版时间之间的关系,特别优选下述曝光系统。

[0347] 使用单种气体或固态激光光源的内部鼓系统的单光束曝光系统;

使用许多(10 个以上)半导体激光器的平头系统的多光束曝光系统;和

使用许多(10 个以上)半导体激光器的外部鼓系统的多光束曝光系统。

[0348] 对于如上所述的激光直接绘制型平版印刷版,等式(eq1): $X \cdot S = n \cdot q \cdot t$ 通常成

立,其中 $X(\text{J}/\text{cm}^2)$ 是感光性材料的灵敏度, $S(\text{cm}^2)$ 是感光性材料的曝光面积, $q(\text{W})$ 是一个激光光源的功率, n 是激光光源的个数,并且 $t(\text{s})$ 是总曝光时间。

[0349] 在 (i) 内部鼓系统 (单光束) 的情况下,等式 (eq2) : $f \cdot Z \cdot t = L_x$ 通常成立,其中 f (弧度 /s) 是激光的旋转频率, $L_x(\text{cm})$ 是感光性材料的副扫描长度, Z (点 /cm) 是分辨率,并且 $t(\text{s})$ 是总曝光时间。

[0350] 在 (ii) 外部鼓系统 (多光束) 的情况下,等式 (eq3) : $F \cdot Z \cdot n \cdot t = L_x$ 通常成立,其中 F (弧度 /s) 是鼓的旋转频率, $L_x(\text{cm})$ 是感光性材料的副扫描长度, Z (点 /cm) 是分辨率, $t(\text{s})$ 是总曝光时间,并且 n 是光束的数量。

[0351] 在 (iii) 平头系统 (多光束) 是情况下,等式 (eq4) : $H \cdot Z \cdot n \cdot t = L_x$ 通常成立,其中 H (弧度 /s) 是多角镜的旋转频率, $L_x(\text{cm})$ 是感光性材料的副扫描长度, Z (点 /cm) 是分辨率, $t(\text{s})$ 是总曝光时间,并且 n 是光束的数量。

[0352] 将实际印刷版所需的分辨率 (2560dpi), 片的尺寸 (A1/B1, 在副扫描长度中的 42 英寸), 约 20 片每小时的曝光条件, 和本发明的可光聚合组合物的感光特性 (感光波长和约 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的灵敏度) 代入等式中, 表明本发明的感光性材料应当优选与多光束曝光型半导体激光器组合使用。还考虑操作性能和成本, 建议本发明的感光性材料最优选与半导体激光器, 外部鼓系统的多光束曝光系统组合使用。

[0353] 可用于曝光的光源的其它实例包括超高压, 高压, 中压和低压汞灯, 化学灯, 碳弧灯, 氙灯, 金属卤化物灯, 各种可见和紫外激光灯, 荧光灯, 钨灯和日光中任一种。

[0354] 适于本发明平版印刷版原版的液体显影剂包括 JP-B No. 57-7427 中所述的显影剂。合适的显影剂包括: 无机碱性试剂如硅酸钠, 硅酸钾, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 氢氧化锂, 磷酸三钠, 磷酸氢二钠, 磷酸三铵, 磷酸氢二铵, 偏硅酸钠, 碳酸氢钠和氨水的水溶液, 以及有机碱性试剂如一乙醇胺和二乙醇胺的水溶液。可以加入碱性试剂, 使得碱性溶液的浓度可以为 0.1 至 10 质量%, 优选 0.5 至 5 质量%。

[0355] 如果必要, 碱性水溶液可以含有少量的表面活性剂或有机溶剂如苯醇, 2- 苯氧基乙醇或 2- 丁氧基乙醇。这种添加剂的实例包括在美国专利 Nos. 3, 375, 171 和 3, 615, 480 中所述的那些。

[0356] 在 JP-A Nos. 50-26601 和 58-54341 以及 JP-B Nos. 56-39464 和 56-42860 中所述的液体显影剂也是优异的。

[0357] 特别优选 JP-A No. 2002-202616 中所述的液体显影剂, 其含有由式 (VIII) 表示的非离子化合物并且具有 11.5 至 12.8 的 pH 和 3 至 30mS/cm 的电导率。

式 (VIII) : A-W

[0358] 在式 (VIII) 中, A 表示 A-H 的 $\log P$ 为 1.5 以上的这样的疏水有机基团, 并且 W 表示 W-H 的 $\log P$ 小于 1.0 的这样的非离子亲水有机基团。

液体显影剂组分详细描述于 JP-A No. 2002-202616 的 [0024] 至 [0067] 段中。

[0359] 有效的是, 加入由式 (VIII) 表示的非离子化合物, 使得其在液体显影剂中的浓度变为 0.1 至 15 质量%, 优选 1.0 至 8.0 质量%。

[0360] 如果必要, 由平版印刷版原版制造印刷版的方法还包括在曝光之前或曝光过程中或曝光和显影之间加热整个表面。这种加热可以促进感光层中的图像形成反应, 从而可以获得如提高灵敏度或耐印刷性和使灵敏度稳定的益处。另外, 可以在显影后在图像上有效

进行整个表面曝光或整个表面后加热,以提高图像的强度或耐印刷性。通常,显影前加热优选在 150℃以下的温和条件下进行。在 150℃以下,非图像部分可以没有成雾问题。非常强的条件应当用于显影后加热。这种条件通常在在 200 至 500℃范围内。在 200℃以上,可以充分获得图像增强效果。在 500℃以下,不会出现如载体劣化和图像部分热分解的问题。

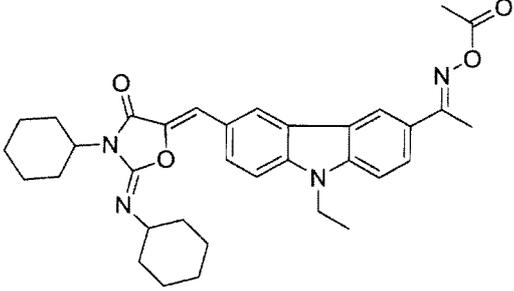
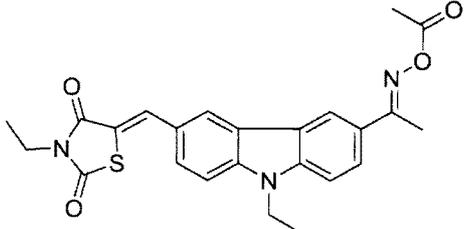
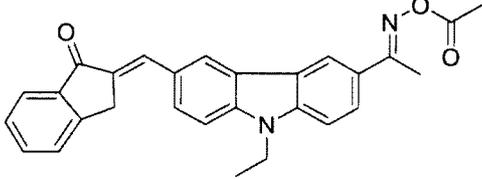
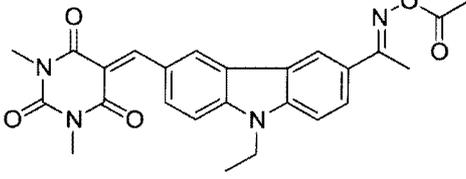
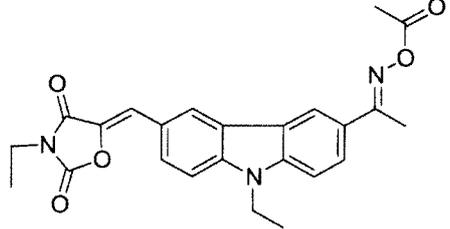
实施例

[0250] 下面使用实施例更具体地描述本发明。但是,本发明不限于这些实施例。在不偏离本发明宗旨的情况下,许多替换、变化和改进行是可能的。

[0251] 下面的表 1 和 2 显示了实施例和比较例中使用的特殊肟化合物(化合物 1 至 8)和用于比较的化合物(比较化合物 1 至 3)的细节。

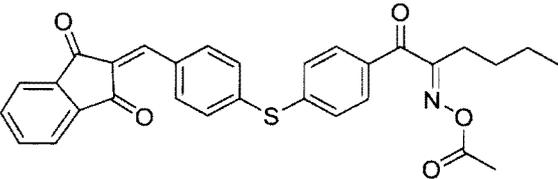
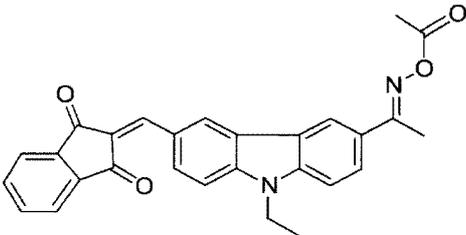
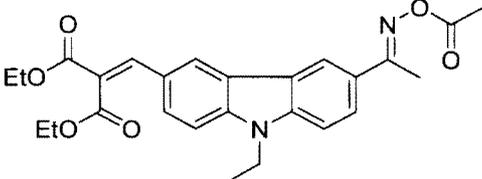
[0252]

表 1

化合物编号	结构和摩尔吸光系数
化合物 1	 <p data-bbox="579 562 1034 595">在 365 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
化合物 2	 <p data-bbox="579 869 1034 902">在 405 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
化合物 3	 <p data-bbox="579 1133 1034 1167">在 405 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
化合物 4	 <p data-bbox="579 1395 1034 1429">在 405 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
化合物 5	 <p data-bbox="579 1704 1034 1738">在 365 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>

[0253]

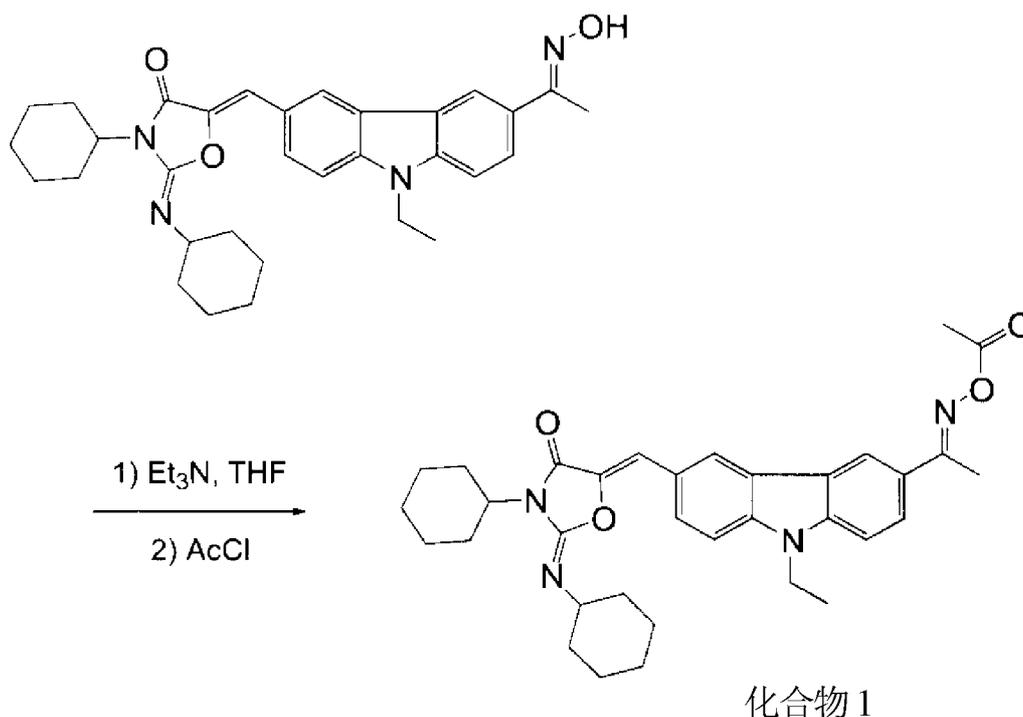
表 2

化合物编号	结构和摩尔吸光系数
化合物 6	 <p>在 405 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
化合物 7	 <p>在 405 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
化合物 8	 <p>在 405 nm 的摩尔吸光系数为 20,000 以上</p>
比较化合物 1	IRGACURE OXE01 (由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造) 在 365 nm 的摩尔吸光系数为 5,226 并且在 405 nm 的摩尔吸光系数为 1,855
比较化合物 2	IRGACURE OXE02 (由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造) 在 365 nm 的摩尔吸光系数为 2,410 并且在 405 nm 的摩尔吸光系数为 0
比较化合物 3	IRGACURE 369 (由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造) 在 365 nm 的摩尔吸光系数为 982 并且在 405 nm 的摩尔吸光系数为 0

[0254] 合成实施例 1: 对应于特殊脲化合物的化合物 1 的合成

将具有下面所示结构的 N-羟基脲 (10.00g, 19.0mmol) 和三乙胺 (2.31g, 22.8mmol) 溶解在 200ml THF 中并且冷却到 0°C。然后向其中滴加乙酰氯 (1.79g, 22.8mmol)。将混合物在室温搅拌 1 小时后, 向其中加入 100ml 蒸馏水, 并且将有机层用乙酸乙酯萃取。在通过减压蒸馏除去溶剂后, 将得到的残余物用硅胶色谱法 (乙酸乙酯 / 己烷 = 1/4) 纯化, 得到具有下面所示的结构的化合物 1 (9.5g, 88% 产率)。

[0255]



[0256] 使用紫外-可见分光光度计(商品名:CARRY-5 Spectrophotometer,由Varian制造),在乙酸乙酯溶液中以0.01g/L的浓度测量得到的化合物1在365nm的摩尔吸光系数,发现为29,059。

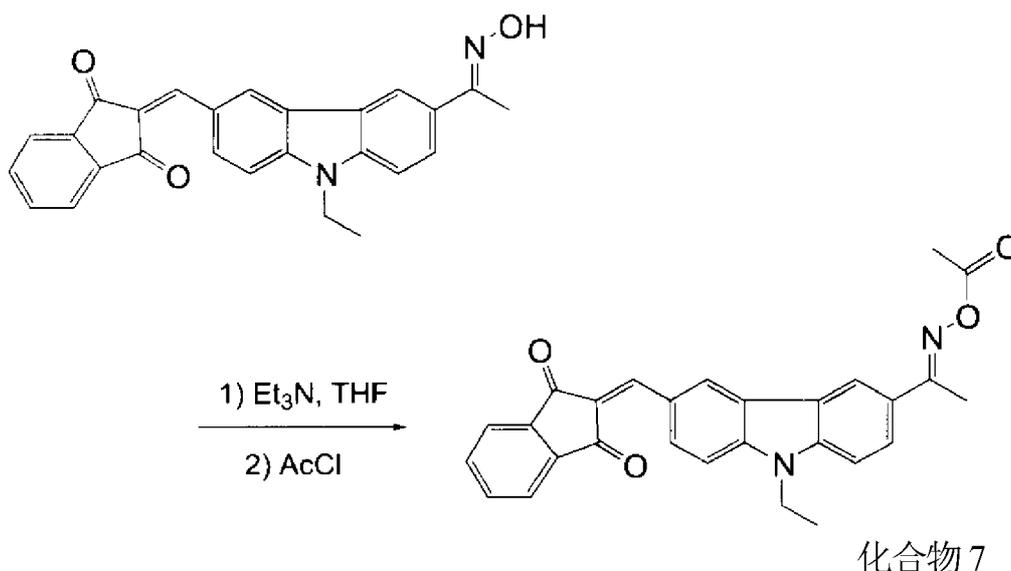
用NMR确认得到的化合物1的结构。¹H-NMR,400MHz,CDCl₃:8.54(s,1H),8.41(s,1H),8.04(d,1H,J=8.0Hz),7.79(d,1H,J=8.0Hz),7.45(d,1H,J=9.6Hz),7.43(d,1H,9.6Hz),6.68(s,1H),4.41(q,2H,J=7.2Hz),4.14-4.04(m,1H),3.94-3.87(m,1H),2.53(s,3H),2.31(s,3H),1.95-1.24(m,23H)。

图1还显示了得到的化合物1(0.01g/L,在乙酸乙酯中)的UV吸收光谱。

[0257] 合成实施例2:对应于特殊肟化合物的化合物7的合成

将具有下面所示结构的N-羟基肟(10.00g,22.9mmol)和三乙胺(2.78g,27.5mmol)溶解在200ml THF中并且冷却到0℃。然后向其中滴加乙酰氯(2.16g,27.5mmol)。将混合物在室温搅拌1小时后,向其中加入100ml蒸馏水,并且用乙酸乙酯萃取有机层。在通过减压蒸馏除去溶剂后,将沉淀的晶体用甲醇重结晶,得到下面所示结构的化合物7(9.2g,84%产率)。

[0258]



[0259] 使用紫外-可见分光光度计(商品名: Carry-5 Spectrophotometer, 由 Varian 制造), 在乙酸乙酯溶液中以 0.01g/L 的浓度测量得到的化合物 7 在 405nm 的摩尔吸光系数, 发现为 21,380。

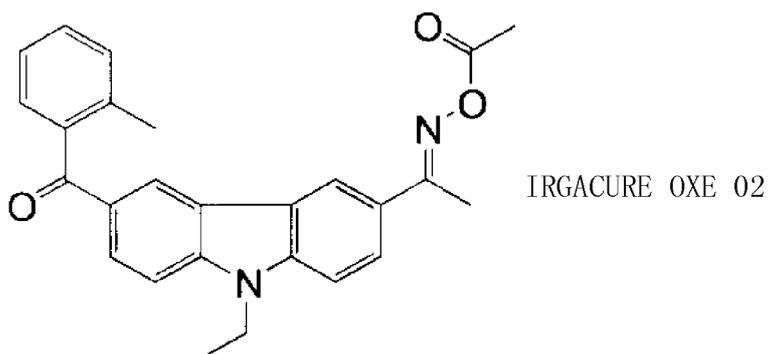
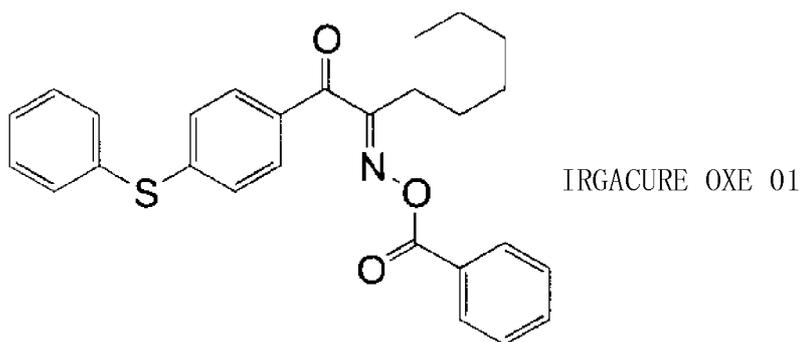
用 NMR 确认得到的化合物 7 的结构。¹H-NMR, 400MHz, CDCl₃: 9.47 (s, 1H), 8.73 (d, 1H, J = 12.0Hz), 8.55 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.07-8.02 (m, 3H), 7.82-7.79 (m, 2H), 7.52 (d, 1H, J = 8.8Hz), 7.46 (d, 1H, J = 8.8Hz), 4.44 (q, 2H, J = 7.2Hz), 2.58 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.50 (t, 3H, J = 7.2Hz)。

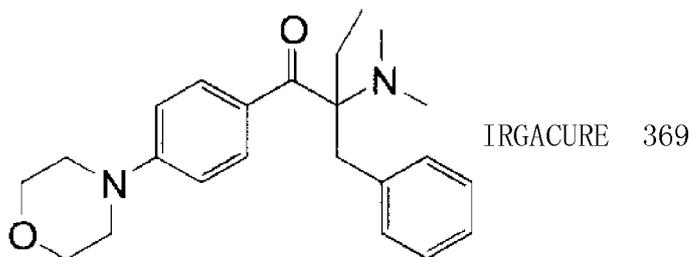
图 2 还显示了得到的化合物 7 (0.01g/L, 在乙酸乙酯中) 的 UV 吸收光谱。

[0260] 表 1 和 2 中所示的并且各自对应于特殊脲化合物的化合物 2, 3, 4, 5, 6 和 8 是采用与合成实施例 1 或 2 中采用的方法类似的方法合成的。

[0261] 表 2 中所示的比较化合物 1 至 3 具有下面所示的结构。

[0262]





[0263] 实施例 1-1

〈感光性组合物 1 的制备和评价〉

如下所述制备感光性组合物 1, 并且评价其灵敏度。

制备均匀的组合物, 其含有 0.08mmol 作为特殊疝化合物的化合物 1, 1g 作为可自由基聚合化合物的季戊四醇四丙烯酸酯, 1g 作为粘合剂树脂的聚甲基丙烯酸甲酯 (分子量约 996,000, 由 Aldrich 制造), 和 16g 作为溶剂的环己酮。将得到的组合物用作涂布液, 用旋涂机涂敷到玻璃片上并且在 40°C 干燥 10 分钟, 形成 1.5 μm 厚的涂膜。将 21 √ 2 分级表 (step tablet) (由 Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 制造的灰色标度膜) 放置在涂膜上。将涂膜通过热-射线-截取过滤器 (heat-ray-cutting filter) 暴露于来自 500mW 高压汞灯 (由 Ushio Inc. 制造) 的光 30 秒, 然后在甲苯中浸渍 60 秒以进行显影。根据分级表, 测量薄膜完全固化和不溶解化时的级数作为灵敏度。结果, 灵敏度为第 6 级。

级数越大, 灵敏度越高。

[0264] 实施例 1-2 至 1-8 和比较例 1-1 至 1-3

采用与实施例 1-1 中相同的方法分别制备感光性组合物 2 至 8, 不同之处在于, 使用 0.08mmol 的表 1 中所示的每一种化合物 2 至 8 代替 0.08mmol 的化合物 1 作为特殊疝化合物, 并且以与实施例 1-1 相同的方式评价灵敏度的级数。

[0265] 实施例 1-1 至 1-8 和比较例 1-1 至 1-3 的评价结果示于下面的表 3 中。

[0266] 表 3

	特殊疝化合物或比较化合物	灵敏度级数
实施例 1-1	化合物 1	8
实施例 1-2	化合物 2	8
实施例 1-3	化合物 3	8
实施例 1-4	化合物 4	8
实施例 1-5	化合物 5	8
实施例 1-6	化合物 6	7
实施例 1-7	化合物 7	7
实施例 1-8	化合物 8	6
比较例 1-1	比较化合物 1	5
比较例 1-2	比较化合物 2	5
比较例 1-3	比较化合物 3	4

[0267] 实施例 2-1

1. 着色可固化组合物 A-1 的制备

制备含有着色剂(颜料)的负性着色可固化组合物(A-1)作为用于形成滤色器的可固化组合物。使用该着色可固化组合物制备滤色器。

[0268]1-1. 制备颜料分散液(P1)

将由40质量份的C. I. 颜料绿36和C. I. 颜料黄219(质量比为30/70)的颜料混合物,10质量份(以固含量计为4.51质量份)作为分散剂的BYK 2001(DISPERBYK,由BYK-Chemie制造,以固含量计为45.1质量%),和150质量份作为溶剂的3-乙氧基丙酸乙酯组成的液体混合物在珠磨机中混合和分散15小时,制备颜料分散液(P1)。

[0269]经动态光散射测量,得到的颜料分散液(P1)中的颜料的平均粒度为200nm。

[0270]1-2. 制备着色可固化组合物A-1(涂布液)

将下面所示的组合物A-1的组分混合并且溶解,以形成着色可固化组合物A-1。

[0271]<组合物A-1>

颜料分散液(P1)	600 质量份
碱溶性树脂	200 质量份
(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟乙酯(摩尔比为80/10/10)共聚物(Mw: 10,000)	
多官能单体二季戊四醇六丙烯酸酯	60 质量份
特殊亏化合物: 化合物1	60 质量份
溶剂: 丙二醇单甲醚乙酸酯	1,000 质量份
表面活性剂(商品名: TETRANIC 150R1, BASF)	1 质量份
γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷	5 质量份

[0272]2. 制备滤色器

2-1. 形成可固化组合物层

将得到的含颜料的着色可固化组合物A-1用作抗蚀剂溶液。通过狭缝涂布在下面所述的条件下将抗蚀剂溶液涂敷到550mm×650mm的玻璃基板上,然后让其静置10分钟。然后将溶液在真空下干燥并且预烘焙(100℃,80秒),形成可固化组合物涂膜(可固化组合物层)。

[0273](狭缝涂布条件)

涂布头顶部的开口间隙:50 μ m

涂布速度:100mm/秒

基板和涂布头之间的空隙:150 μ m

涂层厚度(干燥厚度):2 μ m

涂布温度:23℃

[0274]2-2. 曝光和显影

然后将可固化组合物层成图像地曝光到来自2.5kW超高压汞灯的光。在曝光后,将曝光组合物层的整个表面用液体有机显影剂(商品名:CD,由Fuji Film Electronics Materials Co.,Ltd.制造)的10%水溶液覆盖并且让其静置60秒。

[0275]2-3. 热处理

然后将纯水喷淋到组合物层上以洗去液体显影剂。然后将组合物在 220℃ 的炉中加热 1 小时（后烘焙），从而获得在玻璃基板上的具有着色图案的滤色器。

[0276]3. 性能评价

针对以下方面如下所述进行评价：着色可固化组合物的储存稳定性和曝光灵敏度，使用所述着色可固化组合物形成在玻璃基板上的着色的图案化产品的显影性，着色的图案化产品与基板的附着力，以及图案化产品的横截面形状。评价结果的汇总示于表 4 中。

[0277]3-1. 着色可固化组合物的储存稳定性

在将着色可固化组合物在室温储存 1 个月后，根据以下标准在视觉上评价物质的沉淀程度：

- A：没有观察到沉淀；
- B：略微观察到沉淀；
- C：观察到沉淀。

[0278]3-2. 着色可固化组合物的曝光灵敏度

将着色可固化组合物通过旋涂涂敷到玻璃基板上然后干燥，形成厚度为 1.0 μm 的涂膜。旋涂条件为 300rpm 旋涂 5 秒然后 800rpm 旋涂 20 秒。干燥条件为 100℃ 干燥 80 秒。然后使用配备有超高压汞灯（由 Hitachi High-Tech Electronics Engineering Co., Ltd. 制造）的接近式曝光系统，以在 10mJ/cm² 至 1,600mJ/cm² 范围内的不同曝光量，通过线宽为 2.0 μm 的测试光掩模，将得到的涂膜曝光。然后将曝光的涂膜用液体显影剂 60% CD-2000（由 Fuji Film Electronics Materials Co., Ltd. 制造）在 25℃ 显影 60 秒。之后，将该膜用流水冲洗 20 秒，然后喷雾 - 干燥，从而完成图案化。

至于曝光灵敏度的评价，将在曝光步骤中用光辐照的区域的显影后厚度变为曝光前膜厚度（100%）的 95% 以上时的最小曝光量评价为曝光需要量。曝光需要量越小表示灵敏度越高。

[0279]3-3. 显影性，图案的横截面形状，与基板的附着力

在第 2-3 部分“热处理”中所述的后烘焙后，通过使用光学显微镜的普通方法和 SEM 摄影术观察基板的表面和横截面形状，以评价显影性，与基板的附着力和图案的横截面形状。评价方法的细节如下所述。

[0280]〈显影性〉

观察在曝光步骤中没有用光辐照的区域（未曝光部分）中是否存在残余物，以评价显影性。根据以下标准进行评价：

- A：在未曝光部分未观察到残余物；
- B：在未曝光部分略微观察到残余物，但是残余物水平在实际上是可接受的；
- C：在未曝光部分明显观察到残余物。

[0281] 与基板的附着力

观察是否存在图案缺陷，并且根据以下标准评价与基板的附着力：

- A：没有观察到图案缺陷；
- B：几乎没有观察到而在部分观察到图案缺陷；
- C：明显观察到许多图案缺陷。

[0282]〈图案的横截面形状〉

观察和评价图案的横截面形状。图案的横截面形状优选为矩形,最优选前向-锥形。不优选反向-锥形形状。结果示于表 4 中。

[0283] 实施例 2-2 至 2-15 和比较例 2-1 至 2-3

以与实施例 2-1 相同的方式制备着色可固化组合物 A-2 至 A-15 和 A'-1 至 A'-3 和滤色器,不同之处在于使用下表 4 所示的量的相应化合物代替在制备着色可固化组合物 A-1 中使用的组合物 A-1 中的 60 质量份化合物 1(特殊脲化合物),并且在实施例 2-9 至 2-15 每一个中进一步加入表 4 中所示种类和量的敏化剂和 / 或辅助敏化剂。以与实施例 2-1 相同的方式同样进行评价。结果示于表 4 中。

[0284] 表 4

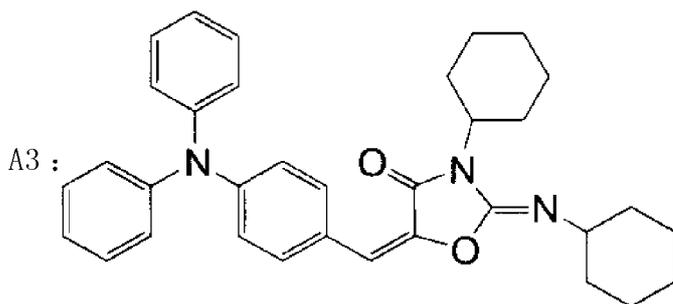
Ex. 2-1	A-1	特殊化合物或比较化合物		敏化剂		辅助敏化剂		储存稳定性	曝光需要量 (mJ/cm ²)	显影性	与基板的附着力	图案的横截面形状
		种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)					
Ex. 2-1	A-1	化合物 1	60	-	-	-	-	A	100	A	A	前向锥形
Ex. 2-2	A-2	化合物 2	60	-	-	-	-	A	100	A	A	前向锥形
Ex. 2-3	A-3	化合物 3	60	-	-	-	-	A	110	A	A	矩形
Ex. 2-4	A-4	化合物 4	60	-	-	-	-	A	100	A	A	前向锥形
Ex. 2-5	A-5	化合物 5	60	-	-	-	-	A	100	A	A	前向锥形
Ex. 2-6	A-6	化合物 6	60	-	-	-	-	A	120	A	A	矩形
Ex. 2-7	A-7	化合物 7	60	-	-	-	-	A	120	A	A	矩形
Ex. 2-8	A-8	化合物 8	60	-	-	-	-	A	130	A	A	矩形
Ex. 2-9	A-9	化合物 1	30	A1	30	-	-	A	90	A	A	前向锥形
Ex. 2-10	A-10	化合物 1	30	A2	30	-	-	A	90	A	A	前向锥形
Ex. 2-11	A-11	化合物 1	30	A3	30	-	-	A	80	A	A	前向锥形
Ex. 2-12	A-12	化合物 1	30	-	-	F1	30	A	90	A	A	前向锥形
Ex. 2-13	A-13	化合物 1	20	A2	20	F1	20	A	80	A	A	前向锥形
Ex. 2-14	A-14	化合物 1	20	A2	20	F2	20	A	80	A	A	前向锥形
Ex. 2-15	A-15	化合物 1	20	A2	20	F3	20	A	70	A	A	前向锥形
比较例 2-1	A ² -1	比较化合物 1	60	-	-	-	-	A	150	A	A	矩形
比较例 2-2	A ² -2	比较化合物 2	60	-	-	-	-	A	140	A	A	矩形
比较例 2-3	A ² -3	比较化合物 3	60	-	-	-	-	A	200	A	B	反向锥形

[0285] 表 4 中所示的敏化剂 A1 至 A3 和辅助敏化剂 F1 至 F3 是以下化合物：

[0286]

A1 :4,4- 双二乙基氨基二苯甲酮

A2 :二乙基噻吨酮



F1 :2- 巯基苯并咪唑

F2 :2- 巯基苯并噻唑

F3 :N- 苯基 -2- 巯基苯并咪唑

[0287] 表 4 的结果显示,含有特殊脲化合物(化合物 1 至 8 中的每一种)的每个实施例的着色可固化组合物具有高的储存稳定性(随时间稳定性)。还明显的是,这些着色可固化组合物在曝光时具有高的灵敏度,在形成滤色器用着色图案的过程中显示高的显影性,并且形成具有优异的与基板的附着力并且具有优异的横截面形状的着色图案。

[0288] 实施例 3-1

1. 制备抗蚀剂液体

将下面所述的组合物的组分混合并且溶解以形成抗蚀剂液体。

抗蚀剂液体的组成

丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)	19.20 质量份
乳酸乙酯	36.67 质量份
树脂	30.51 质量份
(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(摩尔比为 60/22/18)共聚物的 40% PGMEA 溶液	
二季戊四醇六丙烯酸酯(可聚合化合物)	12.20 质量份
聚合抑制剂(对-甲氧基苯酚)	0.0061 质量份
氟表面活性剂	0.83 质量份
(F-475, 由 Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 制造)	
光聚合引发剂	0.586 质量份

(TAZ-107(三卤代甲基三嗪-基光聚合引发剂),由 Midori Kagaku Co., Ltd. 制造)

[0289] 2. 制备具有底涂层的硅晶片基板

将 6 英寸硅晶片在 200°C 的炉中加热 30 分钟。将抗蚀剂液体涂敷到硅晶片上以提供 2 μm 的干燥厚度的 2 μm,然后在 220°C 的炉中加热和干燥 1 小时以形成底涂层。结果,获得具有底涂层的硅晶片基板。

[0290] 3. 制备着色可固化组合物 B-1

将下面所示的组合物 B-1 的化合物混合并且溶解,以形成含着色剂(染料)的着色可

固化组合物 B-1。

[0291] 组合物 B-1

环己酮	80 质量份
着色剂 C.I.酸性蓝 108	7.5 质量份
着色剂 C.I.溶剂黄 162	2.5 质量份
可自由基聚合的单体(可聚合化合物) (季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇六丙烯酸酯(3: 7)的混合物)	7.0 质量份
化合物 1 (特殊肟化合物)	2.5 质量份
丙氧基化甘油(glycerol propxylate)	0.5 质量份
(数均分子量 Mn: 1,500, 摩尔吸光系数 $\epsilon=0$)	

[0292]4. 着色可固化组合物 B-1 (涂布液) 的储存稳定性的评价

在将着色可固化组合物 B-1 在室温储存 1 个月后, 根据以下标准在视觉上评价物质的沉淀程度。结果示于表 5 中。

A: 没有观察到沉淀;

B: 略微观察到沉淀;

C: 观察到沉淀。

[0293]5. 使用着色可固化组合物 B-1 制备滤色器及其评价

将第 3. 部分中制备的着色可固化组合物 B-1 涂敷到第 2. 部分中获得的具有底涂层的硅晶片基板的底涂层上, 形成光固性涂膜。然后将涂膜用 100°C 的电热板加热 (预烘焙) 120 秒以提供 0.9 μm 的干燥厚度。

然后使用 i- 线分档曝光系统 (商品名: FPA-3000i5+, 由 Cannon Inc. 制造), 以在 10 至 1,600 mJ/cm^2 范围内的曝光量, 通过具有 2 μm 方形岛图案的掩模, 用波长为 365nm 的光将该膜曝光。

然后将具有辐照后的涂膜的硅晶片基板安装在旋转喷淋显影机 (商品名: Model DW-30, 由 Chemitronics Co., Ltd. 制造) 的水平旋转台上, 并且用 CD-2000 (由 Fuji Film Electronics Materials Co., Ltd. 制造) 在 23°C 进行浆式显影处理 60 秒, 以在硅晶片基板上形成着色图案。

[0294] 通过真空吸盘将具有着色图案的硅晶片基板固定在水平旋转台上。通过使用喷嘴, 将着色图案用从旋转中心上方供应的纯水喷淋冲洗, 同时通过旋转器以 50rpm 的转数旋转硅晶片基板, 然后将着色图案喷雾 - 干燥。

结果, 获得包含基板和形成在其上的着色图案的滤色器。

[0295] < 曝光灵敏度和图案的尺寸 >

将在曝光步骤中用光辐照的区域的显影后厚度变为曝光前膜厚度 (100%) 的 95% 以上时的最小曝光量评价为曝光需要量。曝光需要量越小表示灵敏度越高。

在该方法中, 使用长度测量 SEM (商品名: S-9260A, 由 Hitachi High-Technologies Corporation 制造) 测量着色图案的尺寸。越接近 2 μm 的图案尺寸表明充分固化, 并且灵敏度越高。

结果示于表 5 中。

[0296] 显影性、与基板的附着力和图案的横截面形状

根据实施例 2-1 中采用的方法和标准评价显影性、与基板的附着力和图案的横截面形状。结果示于下面的表 5 中。

[0297] 实施例 3-2 至 3-9 和比较例 3-1 至 3-3

以与实施例 3-1 相同的方式制备着色可固化组合物 B-2 至 B-9 和 B' 3-1 至 B' 3-3 和滤色器,不同之处在于使用下面表 5 中所示的每种化合物代替在制备着色可固化组合物 B-1 中使用的组合物 B-1 中的 2.5 质量份化合物 1(特殊肟化合物),并且在实施例 3-9 中进一步加入在表 5 中所示的种类和量的敏化剂和辅助敏化剂。以与实施例 3-1 相同的方式同样进行评价。结果示于表 5 中。

[0298] 表 5

	组合物	特殊用于化合物或比较化合物		敏化剂		辅助敏化剂		储存稳定性	曝光需要量 (mJ/cm ²)	图案尺寸 (μ m)	显影性	与基板的 附着力	图案的 横截面 形状
		种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)						
实施例 3-1	B-1	化合物1	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-2	B-2	化合物2	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-3	B-3	化合物3	2.5	-	-	-	-	A	1100	1.95	A	A	矩形
实施例 3-4	B-4	化合物4	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-5	B-5	化合物5	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-6	B-6	化合物6	2.5	-	-	-	-	A	1100	1.95	A	A	矩形
实施例 3-7	B-7	化合物7	2.5	-	-	-	-	A	1100	1.95	A	A	前向锥形
实施例 3-8	B-8	化合物8	2.5	-	-	-	-	A	1200	1.94	A	A	前向锥形
实施例 3-9	B-9	化合物2	1.0	A3	1.0	F3	1.0	A	500	1.98	A	A	前向锥形
比较例 3-1	B'-1	比较化合物1	2.5	-	-	-	-	A	1400	1.92	A	A	矩形
比较例 3-2	B'-2	比较化合物2	2.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	A	矩形
比较例 3-3	B'-3	比较化合物3	2.5	-	-	-	-	A	2000	1.90	A	B	反向锥形

[0299] 表 5 中所示的敏化剂 A1 至 A3 和辅助敏化剂 F1 至 F3 是如上所述的化合物。

[0300] 实施例 3-10

将下述用于组合物 C-1 的化合物混合并且溶解,以形成含着色剂(颜料)的着色可固化组合物 C-1。

[0301] < 组合物 C-1 >

环己酮	80 质量份
着色剂 C.I. 颜料红 254	6.0 质量份
着色剂 C.I. 颜料黄 139	4.0 质量份
可自由基聚合的单体(可聚合化合物) (季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇六丙烯酸酯(3: 7)的混合物)	7.0 质量份
化合物 1 (特殊肟化合物)	2.5 质量份
丙氧基化甘油	0.5 质量份
(数均分子量 Mn: 1,500)	

[0302] 实施例 3-11 至 3-18 和比较例 3-5 至 3-8

以与实施例 3-10 相同的方式制备着色可固化组合物 C-2 至 C-9 和 C' -1 至 C' -3, 不同之处在于使用下面表 6 中所示量的每种化合物代替在制备着色可固化组合物 C-1 中使用的组合物 C-1 中的 2.5 质量份化合物 1 (特殊肟化合物), 并且在实施例 3-16 至 3-18 中进一步加入表 6 中所示种类和量的敏化剂和辅助敏化剂。

[0303] 以与实施例 3-1 相同的方式评价每种得到的着色可固化组合物。结果示于表 6 中。

[0304] 表 6

	组合物	特殊胍化合物或比较化合物		敏化剂		辅助敏化剂		储存稳定性	曝光需要量 (mJ/cm ²)	图案尺寸(μm)	显影性	与基板的 附着力	图案的横截面 形状
		种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)						
实施例 3-10	C-1	化合物 1	2.5	-	-	-	-	A	800	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-11	C-2	化合物 2	2.5	-	-	-	-	A	800	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-12	C-3	化合物 3	2.5	-	-	-	-	A	900	1.96	A	A	矩形
实施例 3-13	C-4	化合物 4	2.5	-	-	-	-	A	800	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-14	C-5	化合物 5	2.5	-	-	-	-	A	800	1.96	A	A	前向锥形
实施例 3-15	C-6	化合物 6	2.5	-	-	-	-	A	900	1.96	A	A	矩形
实施例 3-16	C-7	化合物 2	1.0	A1	1.0	F2	1.0	A	500	1.98	A	A	前向锥形
实施例 3-17	C-8	化合物 2	1.0	A2	1.0	F2	1.0	A	400	1.99	A	A	前向锥形
实施例 3-18	C-9	化合物 2	1.0	A3	1.0	F3	1.0	A	300	2.00	A	A	前向锥形
比较例 3-4	C [*] -1	比较化合物 1	2.5	-	-	-	-	A	1200	1.92	A	A	矩形
比较例 3-5	C [*] -2	比较化合物 2	2.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	A	矩形
比较例 3-6	C [*] -3	比较化合物 3	2.5	-	-	-	-	A	1500	1.93	A	B	反向锥形

[0305] 表 6 中所示的敏化剂 A1 至 A3 和辅助敏化剂 F1 至 F3 是上述的化合物。

[0306] 表 5 和 6 的结果表明, 含有特殊胍化合物 (化合物 1 至 8 中的每一种) 的每个

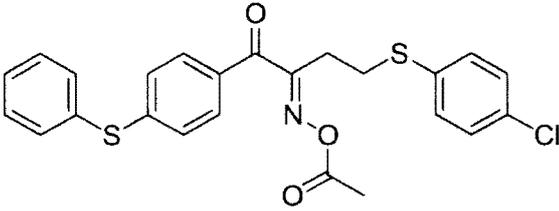
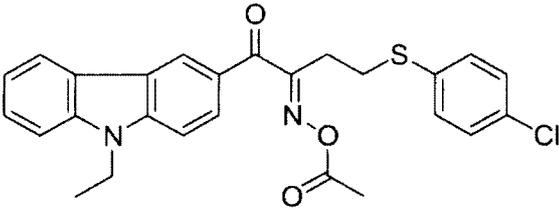
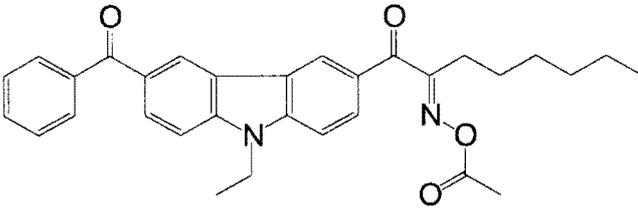
实施例的着色可固化组合物具有高的储存稳定性（随时间稳定性）。还明显的是，这些着色可固化组合物在曝光时具有高灵敏度，在形成滤色器用着色图案的过程中具有高显影性，并且形成具有优异的与基板的附着力和优异的横截面形状的着色图案。

[0362] 用于实施例的新型卟化合物（化合物 31 至 38）和用于比较例的比较化合物（比较化合物 31 至 34）的详情示于下面的表 7 和 8 中。

[0363] 表 7

化合物编号	结构
化合物 31	
化合物 32	
化合物 33	
化合物 34	
化合物 35	
化合物 36	

[0364] 表 8

化合物编号	结构和摩尔吸光系数
化合物 37	
化合物 38	
比较化合物 31	IRGACURE OXE01 (由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)
比较化合物 32	IRGACURE OXE02 (由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)
比较化合物 33	IRGACURE 369 (由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)
比较化合物 34	

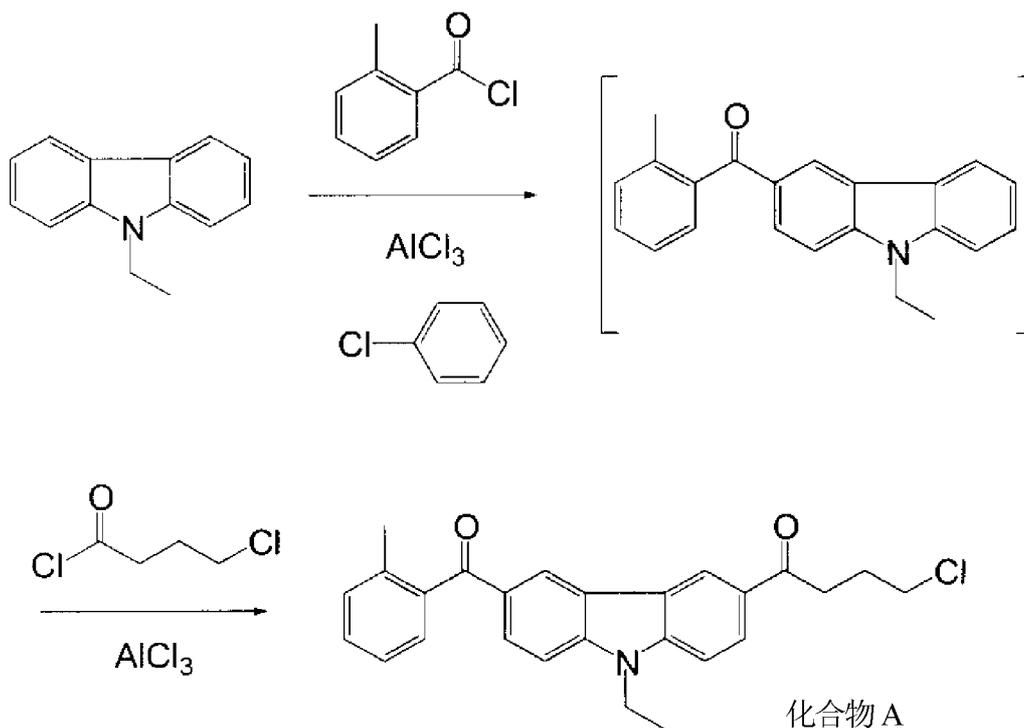
[0365] 表 7 中的化合物 31 至 34, 它们各自对应于新型脒化合物, 是通过下述方法合成的。

[0366] 合成实施例 3 : 对应于新型脒化合物的化合物 31 的合成

首先, 根据下面所示的方案合成化合物 A。

将乙基咪唑 (100.0g, 0.512mol) 溶解在 260ml 的氯苯中。在将溶液冷却到 0°C 后, 向其中加入氯化铝 (70.3g, 0.527mol)。随后, 在 40 分钟内向其中滴加邻-甲苯基氯 (81.5g, 0.527mol), 将混合物温热到室温并且搅拌 3 小时。在将混合物冷却到 0°C 后, 向混合物中加入氯化铝 (75.1g, 0.563mol)。在 40 分钟内, 滴加 4-氯丁酰氯 (79.4g, 0.563mol), 将混合物温热到室温并且搅拌 3 小时。将 156ml 的 35 质量% 盐酸水溶液和 392ml 蒸馏水的混合溶液冷却到 0°C, 并且向其中滴加反应溶液。在通过抽滤分离沉淀的固体后, 将固体用蒸馏水和甲醇洗涤并且用乙腈重结晶, 得到具有下面所示结构的化合物 A (164.4g, 77% 产率)。

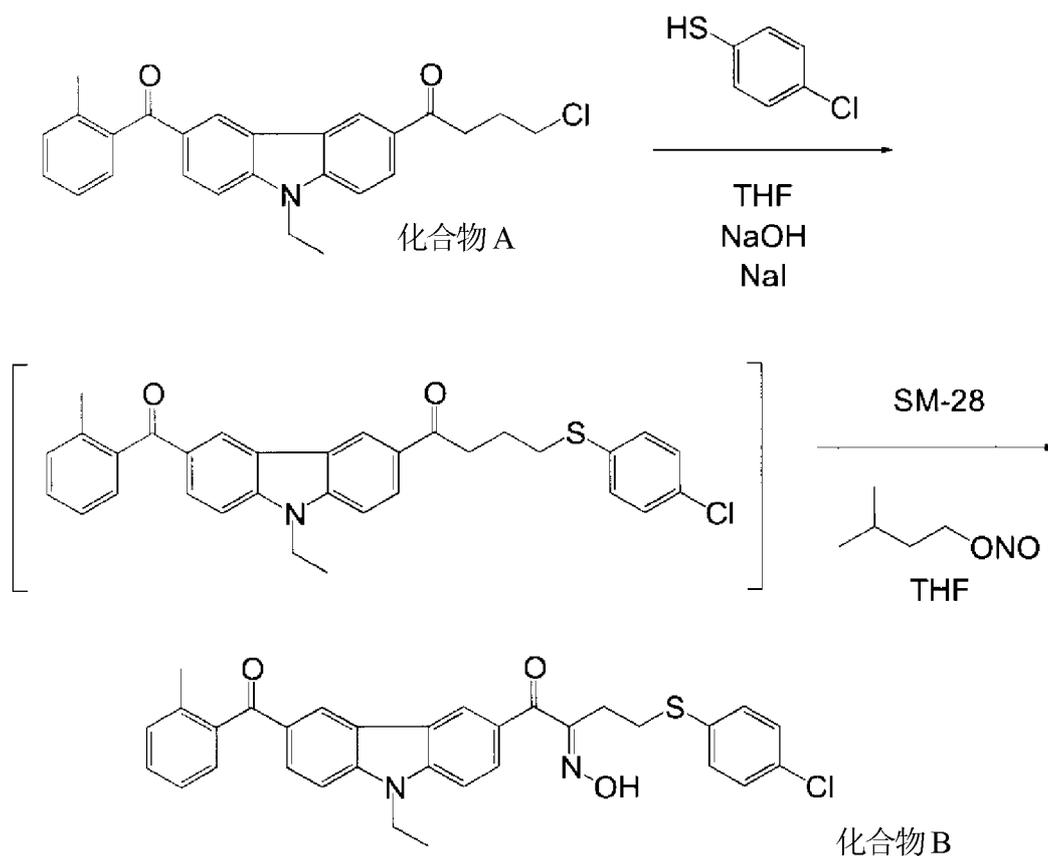
[0367]



[0368] 根据下面所示的方案使用化合物 A 合成化合物 B。

将化合物 A (20.0g, 47.9mmol) 溶解在 64ml 的 THF 中, 并且将 4-氯苯硫醇 (7.27g, 50.2mmol) 和碘化钠 (0.7g, 4.79mmol) 加入到溶液中。随后, 将氢氧化钠 (2.0g, 50.2mmol) 加入反应液中并且回流 2 小时。在将混合物冷却到 0℃ 后, 在 20 分钟内向其中滴加 SM-28 (11.1g, 57.4mmol), 将混合物温热到室温并且搅拌 2 小时。在将混合物冷却到 0℃ 后, 在 20 分钟内滴加亚硝酸异戊酯 (6.73g, 57.4mmol), 将混合物温热到室温并且搅拌 3 小时。用 120ml 丙酮稀释反应液, 并且将在 0℃ 冷却的 0.1N 盐酸水溶液滴加到稀释液中。在通过抽滤分离沉淀的固体后, 将固体用蒸馏水洗涤, 然后用乙腈重结晶, 得到具有下面所示结构的化合物 B (17.0g, 64% 产率)。

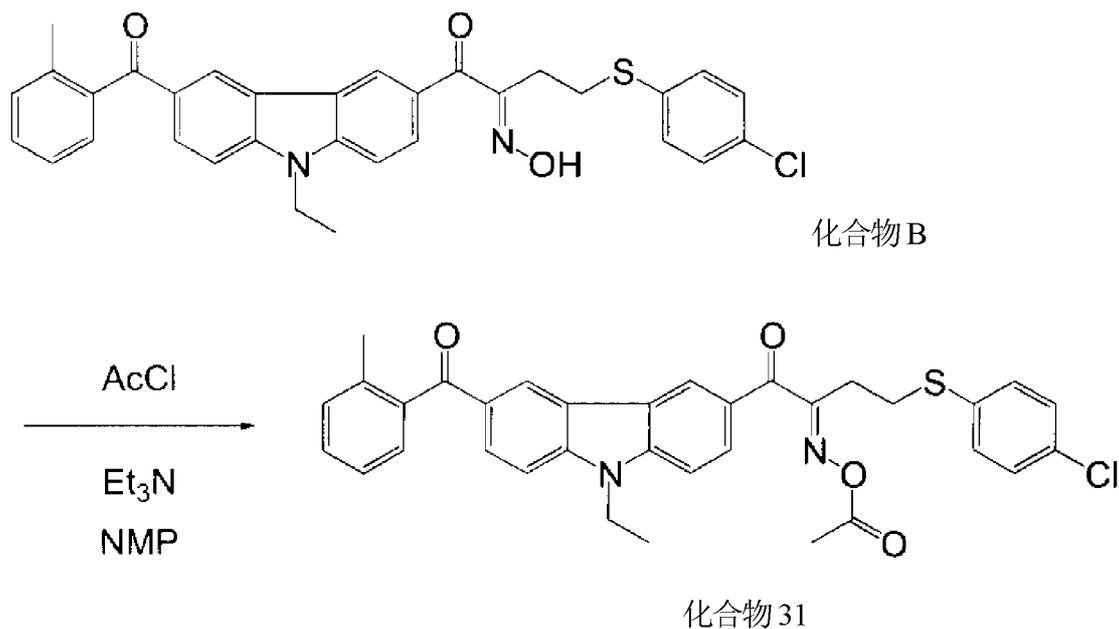
[0369]



[0370] 随后,根据下面所示的方案使用化合物 B 合成化合物 31。

将化合物 B(18.0g, 32.4mmol) 溶解在 90ml 的 N-甲基吡咯烷酮中,并且将三乙胺(3.94g, 38.9mmol) 加入溶液中。在将混合物冷却到 0℃ 后,在 20 分钟内滴加乙酰氯(3.05g, 38.9mmol),将混合物温热到室温并且搅拌 2 小时。将反应液滴加到在 0℃ 冷却的 150ml 蒸馏水中。在通过抽滤分离沉淀的固体后,将固体用在 0℃ 冷却的 200ml 异丙醇洗涤然后干燥,得到具有下面所示结构的化合物 31(19.5g, 99% 产率)。

[0371]



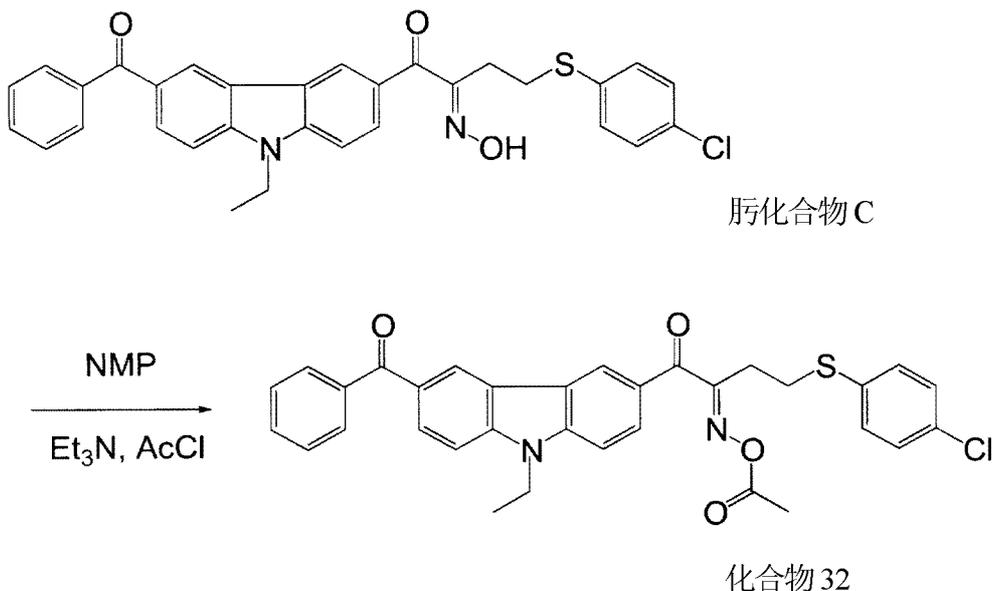
[0372] 通过 NMR 确认得到的化合物 31 的结构。¹H-NMR, 400MHz, CDCl₃: 8.86(s, 1H),

8.60 (s, 1H), 8.31 (d, 1H, $J = 8.0\text{Hz}$), 8.81 (d, 1H, $J = 8.0\text{Hz}$), 7.51-7.24 (m, 10H), 7.36 (q, 2H, 7.4Hz), 3.24-3.13 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.50 (t, 3H, 7.4Hz)。

[0373] 合成实施例 4: 对应于新型脲化合物的化合物 32 的合成

将下面所示结构的脲化合物 C (17.6g, 32.4mmol) 溶解在 90ml 的 N-甲基吡咯烷酮中, 并且将三乙胺 (3.94g, 38.9mmol) 加入溶液中。在将混合物冷却到 0°C 后, 在 20 分钟内滴加乙酰氯 (3.05g, 38.9mmol), 将混合物温热到室温并且搅拌 2 小时。将反应液滴加到在 0°C 冷却的 150ml 蒸馏水中。在通过抽滤分离沉淀的固体后, 将固体用在 0°C 冷却的 200ml 异丙醇洗涤然后干燥, 得到化合物 32 (17.5g, 92% 产率)。

[0374]

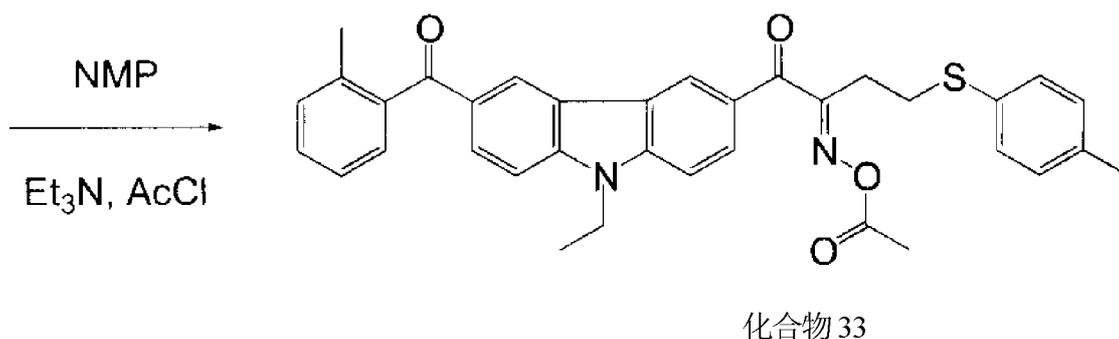
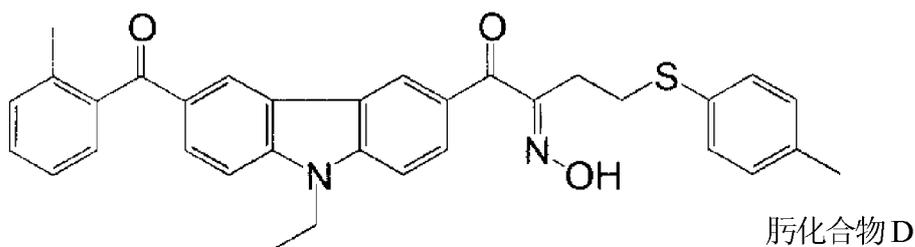


[0375] 通过 NMR 确认得到的化合物 32 的结构。¹H-NMR, 400MHz, CDCl₃: 8.89 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.32 (d, 1H, $J = 8.8\text{Hz}$), 8.10 (d, 1H, $J = 8.8\text{Hz}$), 7.86 (d, 1H, $J = 7.0\text{Hz}$), 7.56-7.49 (m, 4H), 7.30-7.23 (m, 4H), 4.46 (q, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$), 3.24-3.14 (m, 4H), 2.21 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.51 (t, 3H, $J = 7.2\text{Hz}$)。

[0376] 合成实施例 5: 对应于新型脲化合物的化合物 33 的合成

将下面所示结构的脲化合物 D (17.3g, 32.4mmol) 溶解在 90ml 的 N-甲基吡咯烷酮, 并且将三乙胺 (3.94g, 38.9mmol) 加入溶液中。在将混合物冷却到 0°C 后, 在 20 分钟内滴加乙酰氯 (3.05g, 38.9mmol), 将混合物温热到室温并且搅拌 2 小时。将反应液滴加到在 0°C 冷却的 150ml 的蒸馏水中。在通过抽滤分离沉淀的固体后, 将固体用在 0°C 冷却的 200ml 异丙醇洗涤然后干燥, 得到化合物 33 (18.5g, 99% 产率)。

[0377]

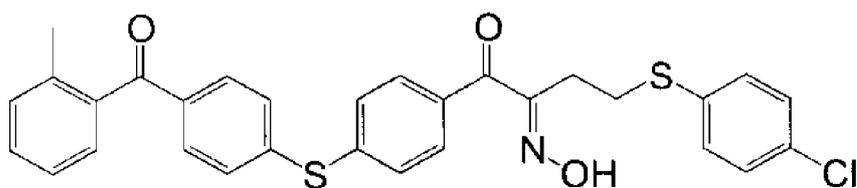


[0378] 通过 NMR 确认得到的化合物 33 的结构。¹H-NMR, 400MHz, CDCl₃: 8.86 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.33 (d, 1H, J = 8.4Hz), 8.07 (d, 1H, J = 8.4Hz), 7.50-7.26 (m, 8H), 7.11 (d, 2H, J = 9.2Hz), 4.34 (q, 2H, J = 7.4Hz), 3.19-3.14 (m, 4H), 2.37 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.49 (t, 3H, J = 7.4Hz)。

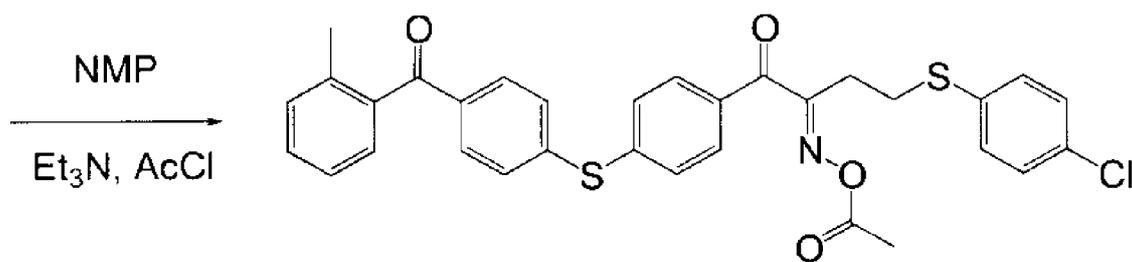
[0379] 合成实施例 6 : 对应于新型脞化合物的化合物 34 的合成

将具有下面所示结构的脞化合物 E (17.7g, 32.4mmol) 溶解在 90ml 的 N-甲基吡咯烷酮, 并且将三乙胺 (3.94g, 38.9mmol) 加入溶液中。在将混合物冷却到 0℃ 后, 在 20 分钟内滴加乙酰氯 (3.05g, 38.9mmol), 将混合物温热到室温并且搅拌 2 小时。将反应液滴加到在 0℃ 冷却的 150ml 的蒸馏水中。在通过抽滤分离沉淀的固体后, 将固体用在 0℃ 冷却的 200ml 异丙醇洗涤然后干燥, 得到化合物 34 (17.5g, 92% 产率)。

[0380]



脞化合物E



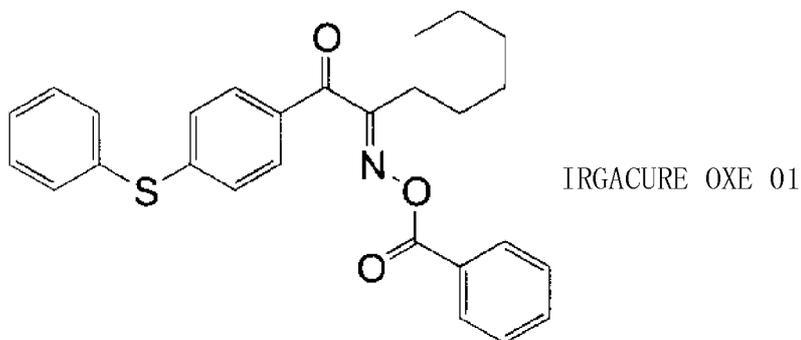
化合物34

[0381] 通过 NMR 确认得到的化合物 34 的结构。 $^1\text{H-NMR}$, 400MHz, CDCl_3 : 8.05(d, 1H, $J = 8.8\text{Hz}$), 7.78(d, 1H, $J = 8.8\text{Hz}$), 7.74(d, 1H, $J = 8.0\text{Hz}$), 7.42-7.26(m, 10H), 3.19-3.08(m, 4H), 2.35(s, 3H), 2.17(s, 3H)。

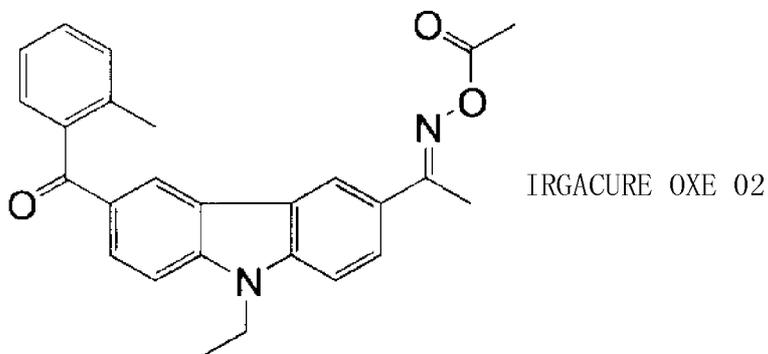
[0382] 表 7 和 8 中所示并且各自对应于特殊脞化合物的化合物 35 至 38 是以与合成实施例 3 至 6 类似的方式合成的。

[0383] 表 8 中所示的比较化合物 31 至 33 各自具有下面所示的结构。

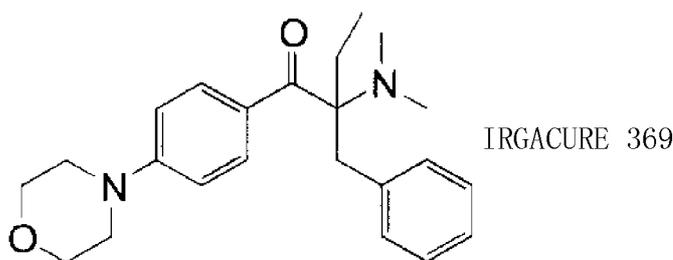
[0384]



IRGACURE OXE 01



IRGACURE OXE 02



[0385] 实施例 4-1

可光聚合组合物 1 的制备和评价

如下所述制备可光聚合组合物 1, 并且评价其灵敏度。

制备均匀的组合物, 其含有 0.08mmol 作为新型肟化合物的化合物 31, 1g 作为可自由基聚合化合物的季戊四醇四丙烯酸酯, 1g 作为粘合剂树脂的聚甲基丙烯酸甲酯 (分子量约 996,000, 由 Aldrich 制造), 和 16g 作为溶剂的环己酮。将得到的组合物用作涂布液, 用旋涂机涂敷到玻璃片上并且在 40°C 干燥 10 分钟, 形成 1.5 μm 厚的涂膜。将 21 √ 2 分级表 (由 Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 制造的灰色标度膜) 放置在涂膜上。将涂膜通过热-射线-截取过滤器曝光于来自 500mW 高压汞灯 (由 Ushio Inc. 制造) 的光 30 秒, 然后在甲苯中浸渍 60 秒以进行显影。根据分级表, 测量薄膜完全固化和不溶解化时的级数作为灵敏度。结果, 灵敏度为第 9 级。

级数越大, 灵敏度越高。

[0386] 实施例 4-2 至 4-8 和比较例 4-1 至 4-4

以与实施例 4-1 相同的方式分别制备可光聚合组合物 2 至 12, 不同之处在于使用表 7 和 8 中所示的 0.08mmol 的每一种化合物 32 至 38 和比较化合物 31 至 34 代替 0.08mmol 的化合物 31 作为特殊肟化合物, 并且以与实施例 4-1 相同的方式评价灵敏度的级数。

[0387] 实施例 4-1 至 4-8 和比较例 4-1 至 4-4 的评价结果示于下面的表 9 中。

[0388] 表 9

	特殊肟化合物或比较化合物	可聚合组合物 编号	灵敏度级数
实施例 4-1	化合物 31	1	9
实施例 4-2	化合物 32	2	8
实施例 4-3	化合物 33	3	9
实施例 4-4	化合物 34	4	7
实施例 4-5	化合物 35	5	9
实施例 4-6	化合物 36	6	9
实施例 4-7	化合物 37	7	6
实施例 4-8	化合物 38	8	6
比较例 4-1	比较化合物 31	9	5
比较例 4-2	比较化合物 32	10	5
比较例 4-3	比较化合物 33	11	4
比较例 4-4	比较化合物 34	12	5

[0389] 实施例 5-1

1. 制备着色可光聚合组合物 A-1

制备含有着色剂(颜料)的负性着色可光聚合组合物(A-1)作为用于形成滤色器的可光聚合组合物。使用该着色可光聚合组合物制备滤色器。

[0390] 1-1. 制备颜料分散液(P1)

将由 40 质量份的 C. I. 颜料绿 36 和 C. I. 颜料黄 219(质量比为 30/70)的颜料混合物, 10 质量份(以固含量计为 4.51 质量份)作为分散剂的 BYK 2001(DISPERBYK, 由 BYK-Chemie 制造, 以固含量计为 45.1 质量%), 和 150 质量份作为溶剂的 3-乙氧基丙酸乙酯组成的液体混合物在珠磨机中混合和分散 15 小时, 制备颜料分散液(P1)。

[0391] 通过动态光散射测量得到的颜料分散液(P1)中颜料的平均粒度, 为 200nm。

[0392] 1-2. 制备着色可光聚合组合物 A-1(涂布液)

将下面所示的组合物 A-1 的组分混合并且溶解, 以形成着色可光聚合组合物 A-1。

[0393] 组合物 A-1

颜料分散液(P1)	600 质量份
碱溶性树脂	200 质量份
(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟乙酯(摩尔比为 80/10/10)共聚物(Mw: 10,000))	
多官能单体二季戊四醇六丙烯酸酯	60 质量份
新型脲化合物: 化合物 31	60 质量份
溶剂: 丙二醇单甲醚乙酸酯	1,000 质量份
表面活性剂(商品名: Tetranic 150R1, BASF)	1 质量份
γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷	5 质量份

[0394] 2. 制备滤色器

2-1. 形成可光聚合组合物层

将得到的含颜料的着色可光聚合组合物 A-1 用作抗蚀剂溶液。通过狭缝涂布在下面所述的条件下将抗蚀剂溶液涂敷到 550mm×650mm 的玻璃基板上, 然后让其静置 10 分钟。然后将溶液在真空下干燥并且预烘焙(100℃, 80 秒), 形成可光聚合组合物涂膜(可光聚合组合物层)。

[0395] 狭缝涂布条件

涂布头顶部的开口间隙: 50 μ m
 涂布速度: 100mm/秒
 基板和涂布头之间的空隙: 150 μ m
 涂层厚度(干燥厚度): 2 μ m
 涂布温度: 23℃

[0396] 2-2. 曝光和显影

然后将可光聚合组合物层成图像地曝光到来自 2.5kW 超高压汞灯的光。在曝光后, 将曝光组合物层的整个表面用液体有机显影剂(商品名: CD, 由 Fuji Film Electronics

Materials Co., Ltd. 制造) 的 10% 水溶液覆盖并且让其静置 60 秒。

[0397] 2-3. 热处理

然后将纯水喷淋到组合物层上以洗去液体显影剂。然后将组合物在 220°C 的炉中加热 1 小时 (后烘焙), 从而获得在玻璃基板上的具有着色图案的滤色器。

[0398] 3. 性能评价

针对以下方面如下所述进行评价: 着色可光聚合组合物的储存稳定性和曝光灵敏度, 使用所述着色可光聚合组合物形成在玻璃基板上的着色的图案化产品的显影性, 着色的图案化产品的因长时间加热造成的着色, 着色的图案化产品与基板的附着力, 以及图案化产品的横截面形状。评价结果的汇总示于表 10 中。

[0399] 3-1. 储存稳定性的着色可光聚合组合物

在将着色可光聚合组合物在室温储存 1 个月后, 根据以下标准在视觉上评价物质的沉淀程度:

A: 没有观察到沉淀;

B: 略微观察到沉淀;

C: 观察到沉淀。

[0400] 3-2. 曝光灵敏度的着色可光聚合组合物

将着色可光聚合组合物通过旋涂涂敷到玻璃基板上然后干燥, 形成厚度为 1.0 μm 的涂膜。旋涂条件为 300rpm 旋涂 5 秒然后 800rpm 旋涂 20 秒。干燥条件为 100°C 干燥 80 秒。然后使用配备有超高压汞灯 (由 Hitachi High-Tech Electronics Engineering Co., Ltd. 制造) 的接近式曝光系统, 以在 10mJ/cm² 至 1,600mJ/cm² 范围内的不同曝光量, 通过线宽为 2.0 μm 的测试光掩模将得到的涂膜曝光。然后将曝光的涂膜用液体显影剂 60% CD-2000 (由 Fuji Film Electronics Materials Co., Ltd. 制造) 在 25°C 显影 60 秒。之后, 将该膜用流水冲洗 20 秒然后喷雾 - 干燥, 从而完成图案形成。

至于曝光灵敏度的评价, 将在曝光步骤中用光辐照的区域的显影后厚度变为曝光前膜厚度 (100%) 的 95% 以上时的最小曝光量评价为曝光需要量。曝光需要量越小表示灵敏度越高。

[0401] 3-3. 显影性, 图案的横截面形状, 与基板的附着力

在第 2-3 部分“热处理”中所述的后烘焙后, 通过使用光学显微镜的普通方法和 SEM 摄影术观察基板的表面和横截面形状, 以评价显影性, 与基板的附着力和图案的横截面形状。评价方法的细节如下所述。

[0402] 显影性

观察在曝光步骤中没有用光辐照的区域 (未曝光部分) 中是否存在残余物, 以评价显影性。根据以下标准进行评价:

A: 在未曝光部分未观察到残余物;

B: 在未曝光部分略微观察到残余物, 但是残余物水平在实际上是可接受的;

C: 在未曝光部分明显观察到残余物。

[0403] 通过强制加热老化的着色的评价

将曝光和显影的组合物层 (着色图案) 在电热板上于 200°C 加热 1 小时, 并且根据以下标准用 Otsuka Electronics Co., Ltd. 制造的 MCPD-3000 (商品名) 评价加热前后的色差

ΔE_{ab}^* :

A : $\Delta E_{ab}^* \leq 5$

B : $5 < \Delta E_{ab}^* < 8$

C : $\Delta E_{ab}^* \geq 8$

[0404] 与基板的附着力

观察是否存在图案缺陷,并且根据以下标准评价与基板的附着力:

A : 没有观察到图案缺陷;

B : 几乎没有而在部分观察到图案缺陷;

C : 明显观察到许多图案缺陷。

[0405] 图案的横截面形状

观察和评价图案的横截面形状。图案的横截面形状优选为矩形,最优选前向-锥形。不优选反向-锥形形状。结果示于表 10 中。

[0406] 实施例 5-2 至 5-15 和比较例 5-1 至 5-4

以与实施例 5-1 相同的方式制备着色可光聚合组合物 A-2 至 A-15 和 A'-1 至 A'-4 和滤色器,不同之处在于使用下面表 10 中所示的量的每种化合物代替在制备着色可光聚合组合物 A-1 中使用的组合物 A-1 中的 60 质量份化合物 31(新型脲化合物),并且在实施例 5-9 至 5-15 每个中进一步加入表 10 中所述的种类和量的敏化剂和/或辅助敏化剂。同样以与实施例 5-1 相同的方式进行评价。结果示于表 10 中。

[0407] 表 10

[0407]	组合物	特殊化合物或比较化合物		敏化剂		辅助敏化剂		储存稳定性	曝光需要量 (mJ/cm ²)	图案尺寸 (μm)	显影性	与基板的附着	图案的横截面形状
		种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)						
实施例 5-1	A-1	化合物 31	60	-	-	-	-	A	100	A	A	A	F-锥形
实施例 5-2	A-2	化合物 32	60	-	-	-	-	A	110	A	A	A	F-锥形
实施例 5-3	A-3	化合物 33	60	-	-	-	-	A	100	A	A	A	F-锥形
实施例 5-4	A-4	化合物 34	60	-	-	-	-	A	120	A	A	A	F-锥形
实施例 5-5	A-5	化合物 35	60	-	-	-	-	A	100	A	A	A	F-锥形
实施例 5-6	A-6	化合物 36	60	-	-	-	-	A	100	A	A	A	F-锥形
实施例 5-7	A-7	化合物 37	60	-	-	-	-	A	140	A	A	A	矩形
实施例 5-8	A-8	化合物 38	60	-	-	-	-	A	140	A	A	A	矩形
实施例 5-9	A-9	化合物 31	30	A1	30	-	-	A	90	A	A	A	F-锥形
实施例 5-10	A-10	化合物 31	30	A2	30	-	-	A	90	A	A	A	F-锥形
实施例 5-11	A-11	化合物 31	30	A3	30	-	-	A	80	A	A	A	F-锥形
实施例 5-12	A-12	化合物 31	30	-	-	F1	30	A	90	A	A	A	F-锥形
实施例 5-13	A-13	化合物 31	20	A2	20	F1	20	A	80	A	A	A	F-锥形
实施例 5-14	A-14	化合物 31	20	A2	20	F2	20	A	80	A	A	A	F-锥形
实施例 5-15	A-15	化合物 31	20	A2	20	F3	20	A	80	A	A	A	F-锥形
比较例 5-1	A'-1	比较化合物 31	60	-	-	-	-	A	150	A	B	A	矩形
比较例 5-2	A'-2	比较化合物 32	60	-	-	-	-	A	140	A	C	A	矩形
比较例 5-3	A'-3	比较化合物 33	60	-	-	-	-	A	200	A	A	B	反向锥形
比较例 5-4	A'-4	比较化合物 34	60	-	-	-	-	A	140	A	B	A	矩形

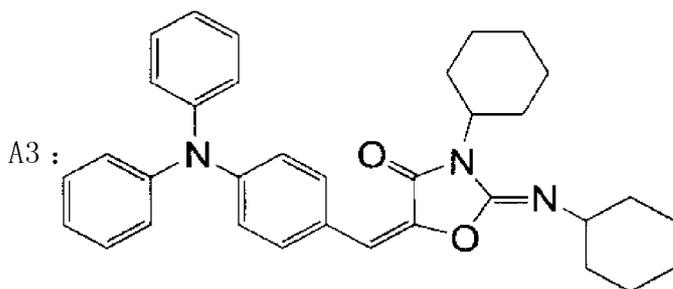
*F-锥形指"前向-锥形"

[0408] 表 10 中所示的敏化剂 A1 至 A3 和辅助敏化剂 F1 至 F3 是以下化合物：

[0409]

A1 :4,4- 双二乙基氨基二苯甲酮

A2 :二乙基噻吨酮



F1 :2- 巯基苯并咪唑

F2 :2- 巯基苯并噻唑

F3 :N- 苯基 -2- 巯基苯并咪唑

[0410] 表 10 的结果表明,含有新型脒化合物(化合物 31 至 38 的每一种)的每个实施例的着色可光聚合组合物具有高的储存稳定性(随时间稳定性)。还明显的是,这些着色可光聚合组合物在曝光时具有高灵敏度,在形成滤色器用着色图案的过程中具有高显影性,显示所得着色图案在加热老化过程中被抑制的着色,并且形成具有优异的与基板的附着力和优异的横截面形状的着色图案。

[0411] 实施例 6-1

1. 制备抗蚀剂液体

将下述组合物的组分混合并且溶解以形成抗蚀剂液体。

抗蚀剂液体的组成

丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)	19.20 质量份
乳酸乙酯	36.67 质量份
树脂	30.51 质量份
(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(摩尔比为 60/22/18)共聚物的 40% PGMEA 溶液	
二季戊四醇六丙烯酸酯 (可聚合化合物)	12.20 质量份
聚合抑制剂(对-甲氧基苯酚)	0.0061 质量份
氟表面活性剂	0.83 质量份
(F-475, 由 Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 制造)	
光聚合引发剂	0.586 质量份
(TAZ-107(三卤代甲基三嗪-基光聚合引发剂),由 Midori Kagaku Co., Ltd. 制造)	

[0412] 2. 制备具有底涂层的硅晶片基板

将 6 英寸硅晶片在 200℃ 的炉中加热 30 分钟。将抗蚀剂液体涂敷到硅晶片上以提供 2 μm 的干燥厚度,然后在 220℃ 的炉中加热并且干燥 1 小时以形成底涂层。结果,获得具有底涂层的硅晶片基板。

[0413] 3. 制备着色可光聚合组合物 B-1

将下述的组合物 B-1 的化合物混合并且溶解,以形成含着色剂(染料)的着色可光聚合组合物 B-1。

[0414] 组合物 B-1

环己酮	80 质量份
着色剂 C.I.酸性蓝 108	7.5 质量份
着色剂 C.I.溶剂黄 162	2.5 质量份
可自由基聚合的单体(可聚合化合物)	7.0 质量份
(季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇六丙烯酸酯(3: 7)混合物)	
化合物 31 (新型肟化合物)	2.5 质量份
丙氧基化甘油	0.5 质量份
(数均分子量 Mn: 1,500, 摩尔吸光系数 $\epsilon=0$)	

[0415] 4. 着色可光聚合组合物 B-1 (涂布液) 储存稳定性的评价

在将着色可光聚合组合物 B-1 在室温储存 1 个月后,根据以下标准在视觉上评价物质的沉淀程度。结果示于表 11 中。

- A: 没有观察到沉淀;
- B: 略微观察到沉淀;
- C: 观察到沉淀。

[0416] 5. 使用着色可光聚合组合物 B-1 制备滤色器及其评价

将第 3 部分中制备的着色可光聚合组合物 B-1 涂敷到第 2 部分中获得的具有底涂层的硅晶片基板的底涂层上,形成光固性涂膜。然后将涂膜用 100°C 的电热板加热(预烘焙)120 秒,以提供 0.9 μm 的干燥厚度。

然后使用 i- 线分档曝光系统(商品名:FPA-3000i5+,由 Cannon Inc. 制造),以在 10 至 1,600 mJ/cm^2 范围内的曝光量,通过具有 2 μm 方形岛图案的掩模,用波长为 365nm 的光将该膜曝光。

然后将具有辐照后的涂膜的硅晶片基板安装在旋转喷淋显影机(商品名:Model DW-30,由 Chemitronics Co., Ltd. 制造)的水平旋转台,并且用 CD-2000(由 Fuji Film Electronics Materials Co., Ltd. 制造)在 23°C 进行桨式显影 60 秒,以在硅晶片基板上形成着色图案。

[0417] 通过真空吸盘将具有着色图案的硅晶片基板固定在水平旋转台上。使用喷嘴,将着色图案用从旋转中心上方供应的纯水喷淋冲洗,同时通过旋转器以 50rpm 的转数旋转硅晶片基板,然后将着色图案喷雾-干燥。

结果,获得包含基板和形成在其上的着色图案的滤色器。

[0418] 曝光灵敏度和图案的尺寸

将在曝光步骤中用光辐照的区域的显影后厚度变为曝光前膜厚度(100%)的 95% 以上时的最小曝光量评价为曝光需要量。曝光需要量越小表示灵敏度越高。

在该方法中,使用长度测量 SEM(商品名:S-9260A,由 Hitachi High-Technologies Corporation 制造)测量着色图案的尺寸。越接近 2 μm 的图案尺寸表明充分固化并且灵敏

度越高。

结果示于表 11 中。

[0419] 显影性、通过热老化的着色、与基板的附着力和图案的横截面形状

根据实施例 5-1 中采用的方法和标准,评价显影性、通过热老化的着色、与基板的附着力和图案的横截面形状。结果示于下面表 11 中。

[0420] 实施例 6-2 至 6-9 和比较例 6-1 至 6-4

以与实施例 6-1 相同的方式制备着色可光聚合组合物 B-2 至 B-9 和 B' -1 至 B' -4 和滤色器,不同之处在于,使用表 11 中所示量的每种化合物代替在制备着色可光聚合组合物 B-1 中使用的组合物 B-1 中的 2.5 质量份化合物 31(新型肟化合物),并且在实施例 6-9 中进一步加入表 11 中所示种类和量的敏化剂和辅助敏化剂。还以与实施例 6-1 相同的方式进行评价。结果示于表 11 中。

[0421] 表 11

实施例	组合物	特殊卟啉化合物或比较化合物		敏化剂		辅助敏化剂		储存稳定性	曝光需要量 (mJ/cm ²)	图案尺寸(μm)	显影性	通过热老化的着色	与基板的附着力	图案的横截面形状
		种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)							
实施例 6-1	B-1	化合物 31	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-2	B-2	化合物 32	2.5	-	-	-	-	A	1100	1.95	A	A	A	前向锥形
实施例 6-3	B-3	化合物 33	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-4	B-4	化合物 34	2.5	-	-	-	-	A	1200	1.94	A	A	A	矩形
实施例 6-5	B-5	化合物 35	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-6	B-6	化合物 36	2.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-7	B-7	化合物 37	2.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	A	A	矩形
实施例 6-8	B-8	化合物 38	2.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	A	A	矩形
实施例 6-9	B-9	化合物 31	1.5	A3	0.5	F3	0.5	A	900	1.97	A	A	A	前向锥形
比较例 6-1	B-1	比较化合物 31	2.5	-	-	-	-	A	1400	1.92	A	C	A	矩形
比较例 6-2	B-2	比较化合物 32	2.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	C	A	矩形
比较例 6-3	B-3	比较化合物 33	2.5	-	-	-	-	A	2000	1.90	A	B	B	反向锥形
比较例 6-4	B-4	比较化合物 34	2.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	C	A	矩形

[0422] 表 11 中所示的敏化剂 A3 和辅助敏化剂 F3 是上述的化合物。

[0423] 实施例 6-10

将下述组合物 C-1 的化合物混合并且溶解,以形成含着色剂(颜料)的着色可光聚合组合物 C-1。

[0424] 组合物 C-1

3-乙氧基丙酸乙酯(溶剂)	17.9 质量份
着色剂: C.I.颜料红 254 的分散液 (固含量: 15 质量%, 固体中的颜料含量: 60%)	26.7 质量份
着色剂: C.I.颜料黄 139 的分散液 (固含量: 15 质量%, 固体中的颜料含量: 60%)	17.8 质量份
可自由基聚合的单体(可聚合化合物) (季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇六丙烯酸酯(3: 7)混合物)	3.5 质量份
化合物 31 (新型𧀂化合物)	0.5 质量份
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比为 70/30)	2.0 质量份

[0425] 实施例 6-11 至 6-20 和比较例 6-5 至 6-8

以与实施例 6-10 相同的方式制备着色可光聚合组合物 C-2 至 C-11 和 C'-1 至 C'-4, 不同之处在于,使用下面表 12 中所示的量的每种化合物代替在制备着色可光聚合组合物 C-1 中使用的组合物 C-1 中的 0.5 质量份化合物 31 (新型𧀂化合物),并且在实施例 6-18 至 6-20 每个中进一步加入表 12 中所示种类和量的敏化剂和辅助敏化剂。

[0426] 以与实施例 6-1 相同的方式评价每一种得到的着色可光聚合组合物。结果示于表 12 中。

[0427] 表 12

[0427]	组合物	特殊化合物或比较化合物		敏化剂		辅助敏化剂		储存稳定性	曝光需要量 (ml/cm ²)	图案尺寸(μm)	显影性	通过热老化的着色	与基板的附着力	图案的横截面形状
		种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)	种类	量 (质量份)							
实施例 6-10	化合物 C-1	31	0.5	-	-	-	-	A	800	1.97	A	A	A	前向锥形
实施例 6-11	化合物 C-2	32	0.5	-	-	-	-	A	900	1.97	A	A	A	前向锥形
实施例 6-12	化合物 C-3	33	0.5	-	-	-	-	A	800	1.97	A	A	A	前向锥形
实施例 6-13	化合物 C-4	34	0.5	-	-	-	-	A	1000	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-14	化合物 C-5	35	0.5	-	-	-	-	A	800	1.97	A	A	A	前向锥形
实施例 6-15	化合物 C-6	36	0.5	-	-	-	-	A	800	1.97	A	A	A	前向锥形
实施例 6-16	化合物 C-7	37	0.5	-	-	-	-	A	1100	1.95	A	A	A	矩形
实施例 6-17	化合物 C-8	38	0.5	-	-	-	-	A	1100	1.95	A	A	A	矩形
实施例 6-18	化合物 C-9	31	0.3	A1	0.1	F2	0.1	A	700	1.98	A	A	A	前向锥形
实施例 6-19	化合物 C-10	32	0.3	A3	0.1	F2	0.1	A	700	1.98	A	A	A	前向锥形
实施例 6-20	化合物 C-11	32	0.3	A3	0.1	F3	0.1	A	600	1.98	A	A	A	前向锥形
比较例 6-5	比较化合物 C'-1	31	0.5	-	-	-	-	A	1200	1.92	A	C	A	矩形
比较例 6-6	比较化合物 C'-2	32	0.5	-	-	-	-	A	1300	1.92	A	C	A	矩形
比较例 6-7	比较化合物 C'-3	33	0.5	-	-	-	-	A	1500	1.93	A	B	B	反向锥形
比较例 6-8	比较化合物 C'-4	34	0.5	-	-	-	-	A	1200	1.92	A	C	A	矩形

[0428] 表 12 中所示的敏化剂 A1 和 A3 和辅助敏化剂 F2 和 F3 是上述化合物。

[0429] 实施例 6-21

将下述用于组合物 D-1 的化合物混合并且溶解,以形成含着色剂(颜料)的着色可光聚合组合物 D-1。

[0430] 组合物 D-1

3-乙氧基丙酸乙酯(溶剂)	17.9 质量份
着色剂: C.I.颜料红 254 的分散液 (固含量: 15 质量%, 固体中的颜料含量: 60%)	33.34 质量份
着色剂: C.I.颜料黄 139 的分散液 (固含量: 15 质量%, 固体中的颜料含量: 60%)	22.23 质量份
可自由基聚合的单体(可聚合化合物) (季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇六丙烯酸酯(3: 7)混合物)	2.5 质量份
化合物 31 (新型肟化合物)	0.5 质量份
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比为 70/30)	2.0 质量份

[0431] 实施例 6-22 至 6-28 和比较例 6-9 至 6-12

以与实施例 6-21 相同的方式制备着色可光聚合组合物 D-2 至 D-8 和 D'-1 至 D'-4, 不同之处在于,使用 0.5 质量份的下面表 13 中所示的每种化合物代替在制备着色可光聚合组合物 D-1 中使用的组合物 D-1 中的 0.5 质量份化合物 31(新型肟化合物)。

[0432] 以与实施例 6-1 相同的方式评价每种得到的着色可光聚合组合物。结果示于表 13 中。

[0433] 表 13

	组合物	特殊卟化合物或比较化合物		储存稳定性	曝光需要量 (ml/cm ²)	图案尺寸 (μm)	显影性	通过热老化的 着色	与基板的 附着力	图案的横截面 形状
		种类	量 (质量份)							
实施例 6-21	D-1	化合物 31	0.5	A	1500	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-22	D-2	化合物 32	0.5	A	1600	1.95	A	A	A	前向锥形
实施例 6-23	D-3	化合物 33	0.5	A	1500	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-24	D-4	化合物 34	0.5	A	1700	1.94	A	A	A	矩形
实施例 6-25	D-5	化合物 35	0.5	A	1500	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-26	D-6	化合物 36	0.5	A	1500	1.96	A	A	A	前向锥形
实施例 6-27	D-7	化合物 37	0.5	A	2000	1.92	A	A	A	矩形
实施例 6-28	D-8	化合物 38	0.5	A	2000	1.92	A	A	A	矩形
比较例 6-9	D'-1	比较化合物 31	0.5	A	3000	1.92	A	C	A	矩形
比较例 6-10	D'-2	比较化合物 32	0.5	A	2800	1.92	A	C	A	矩形
比较例 6-11	D'-3	比较化合物 33	0.5	A	5000	1.93	A	B	B	反向锥形
比较例 6-12	D'-4	比较化合物 34	0.5	A	2800	1.93	A	B	A	反向锥形

[0434] 表 11 至 13 的结果表明,含有新型卟化合物(化合物 31 至 38 中的每一种)的每个实施例的着色可光聚合组合物具有高的储存稳定性(随时间稳定性)。还明显的是,这些

着色可光聚合组合物在曝光时具有高灵敏度,在形成滤色器用着色图案的过程中具有高显影性,并且形成具有优异的与基板的附着力和优异的横截面形状的着色图案,而没有在加热过程中随时间的着色。

表 13 还表明,即使在颜料含量相对高时,每个实施例的组合物仍具有在曝光时的高灵敏度。

[0435] 实施例 7-1 至 7-7 和比较例 7-1 和 7-3

制备载体

将 0.30mm 厚的铝(1S 级)片的表面用尼龙刷(No. 8)和 800 目浮石的水悬浮液粒化,然后用水充分洗涤。在将铝片通过将其在 70°C 的 10% 氢氧化钠水溶液浸渍 60 秒蚀刻后,将其用流水洗涤,然后用 20% HNO₃ 溶液中和并且用水洗涤。然后在 1% 硝酸水溶液中在以下条件下将铝片的表面电解粗糙化:在 VA = 12.7V,施加正弦交流电,阳极电量为 300C/dm²。经测量,得到的表面粗糙度为 0.45 μm(以 Ra 计)。随后,将铝片在 55°C 的 30% H₂SO₄ 水溶液中浸渍 2 分钟以去污(desmutting)。然后将铝片在 33°C 的 20% H₂SO₄ 水溶液中在 5A/dm² 的电流密度下阳极化 50 秒,其中阴极放置在粒化表面上,从而形成厚度为 2.7g/m² 的阳极化层。

结果,获得平版印刷版原版用载体。

[0436] 形成感光层

将具有下述组成的感光层涂布液涂敷到得到的载体上以提供 1.4g/m² 的干燥涂布量并且在 95°C 干燥,形成感光层。

[0437] 感光层涂布液组成

可加聚的化合物(下面表 14 中所示的化合物)	0.80 质量份
粘合剂聚合物(下面表 14 中所示的化合物)	0.90 质量份
敏化剂(下面表 14 中所示的化合物)	没有或 0.10 质量份
特殊脲化合物或比较化合物(下面表 14 中所示的化合物)	0.05 质量份
辅助敏化剂(下面表 14 中所示的化合物)	没有或 0.25 质量份
氟表面活性剂	0.02 质量份
(Magafac F-177 (商品名), 由 Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 制造)	
热聚合抑制剂	0.03 质量份
(N-亚硝基胍铝盐)	
ε 类铜酞菁分散体	0.2 质量份
甲基乙基酮	16.0 质量份
丙二醇单甲醚	16.0 质量份

[0438] 形成保护层

将 3 质量%聚乙烯醇（皂化度为 98 摩尔%，聚合度为 550）的水溶液涂敷到得到的感光层上，以提供 $2\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥涂布质量并且在 100°C 干燥 2 分钟，形成保护层。

[0439] 作为上述处理的结果，分别获得实施例和比较例的平版印刷版原版。

[0440] 制版

对每个平版印刷版原版进行下面所述的曝光处理和显影处理。

[0441] 曝光

使用 405nm （波长）紫外 LD（商品名：Violet Boxer，由 FFEI Ltd. 制造），在 $50\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的曝光量，针对实体图像（solid image）和 1-99% 点图像（间隔为 1%）在 4,000dpi 和 175 线 / 英寸的条件下对平版印刷版原版进行扫描曝光。

[0442] 显影

使用装有下面所示的显影剂 1 和整理（finishing）树胶液（商品名：FP-2W，由 FUJIFILM Corporation 制造）的自动处理机（商品名：LP-850P2，由 FUJIFILM Corporation 制造）进行标准程序。在片表面达到 100°C 的条件下预加热。显影剂温度为 30°C ，并且在显影剂中浸渍的时间为约 15 秒。

[0443] 显影剂 1 具有下面所示的组成， 25°C 的 pH 为 11.5 并且电导率为 $5\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0444] 显影剂 1 的组成

氢氧化钾	0.15 g
聚氧乙烯苯基醚(n=13)	5.0 g
CHELEST 400 (螯合剂)	0.1 g
水	94.75 g

[0445] 评价

通过下述方法评价平版印刷版原版的灵敏度和储存稳定性。结果汇总和显示在表 14 中。

[0446] 1. 灵敏度的评价

将平版印刷版原版在上述条件下曝光。在曝光后立即将印刷版在上述条件下显影以形成图像。使用点面积测量仪（Gretag Macbeth）测量 50% - 半色调点的面积。数值越大表明灵敏度越高。

[0447] 2. 图像部分耐印刷性的测试

使用由 Roland DG Corporation 制造的印刷机 R201（商品名）和由 Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated 制造的“GEOS-G(N)”油墨进行采用所述平版印刷版原版的印刷。观察每个印刷品的实体图像部分，使用直至图像开始褪色之前获得的印刷品的数量，以确定耐印刷性。数值越大表明耐印刷性越高。

[0448] 3. 储存稳定性（强制老化的变化量）的评价

将每个平版印刷版原版用铝牛皮纸和插入的空白纸密封并且使其在 60°C 静置 4 天。之后，通过与灵敏度评价中相同的方法测量点面积。计算在 60°C 静置 4 天之后的点面积和在 60°C 静置 4 天之前的点面积之差，确定强制老化的点面积变化（ $\Delta\%$ ）。该数值的绝对值越小，表明强制老化的影响越小，即随时间稳定性越高。

[0449] 表 14

	新型卟化合物或比较化合物	感光层				辅助敏化剂	灵敏度(%)	强制老化的变化量(%)	图像部分的耐印刷性测试(片)
		可聚合化合物	粘合剂聚 合物	敏化剂	辅助敏化剂				
实施例 7-1	化合物 31	M	B1	-	-	55	2.0	60000	
实施例 7-2	化合物 31	M	B1	A1	F2	55	2.0	70000	
实施例 7-3	化合物 31	N	B2	A1	F2	55	2.0	70000	
实施例 7-4	化合物 31	O	B3	A1	F2	55	2.0	100000	
实施例 7-5	化合物 31	O	B3	A2	F2	57	2.0	100000	
实施例 7-6	化合物 31	O	B3	A3	F3	58	2.0	100000	
实施例 7-7	化合物 31	O	B3	A3	F3	60	2.0	100000	
比较例 7-1	比较化合物 31	M	B1	-	-	50	2.0	40000	
比较例 7-2	比较化合物 32	M	B1	-	-	51	2.0	40000	
比较例 7-3	LD-5	M	B1	A1	F2	53	2.0	40000	

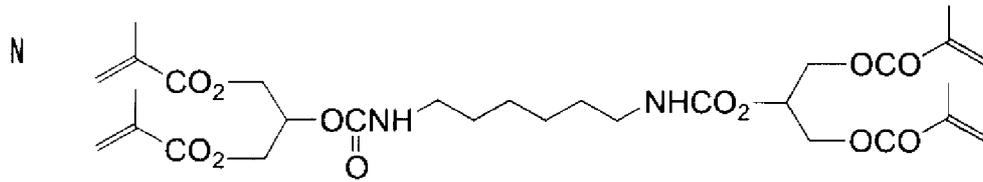
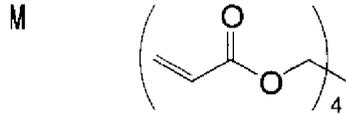
[0450] 上面的表 14 表明,在感光层中含有本发明的新型卟化合物的实施例 7-1 至 7-7 每一个的平版印刷版原版具有高水平的灵敏度、随时间稳定性和耐印刷性。

相反,比较例 7-1 至 7-3 每一个的平版印刷版原版的灵敏度、随时间稳定性和耐印刷性都低于实施例的平版印刷版的灵敏度、随时间稳定性和耐印刷性。

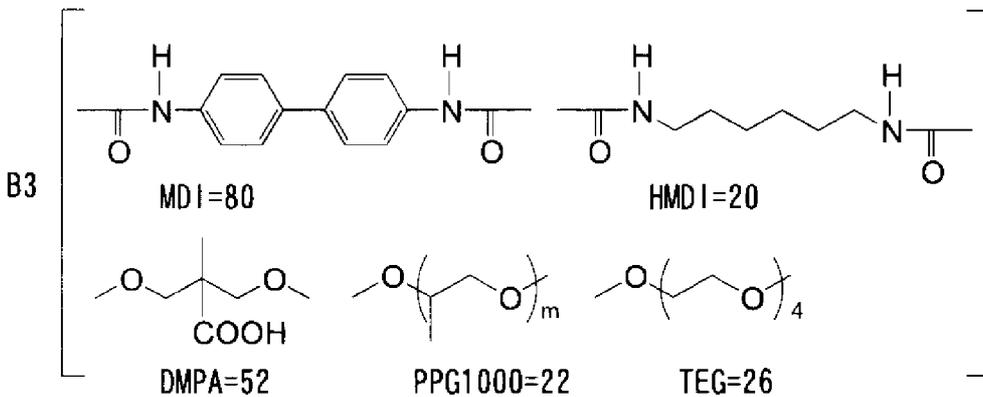
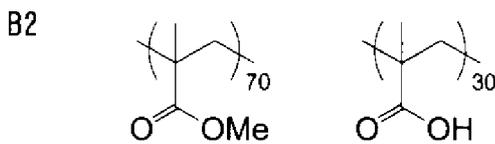
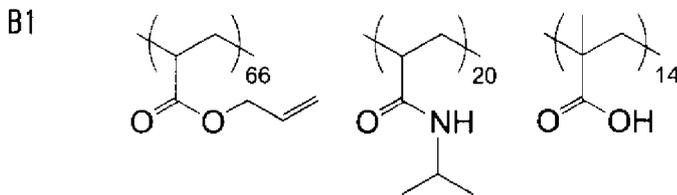
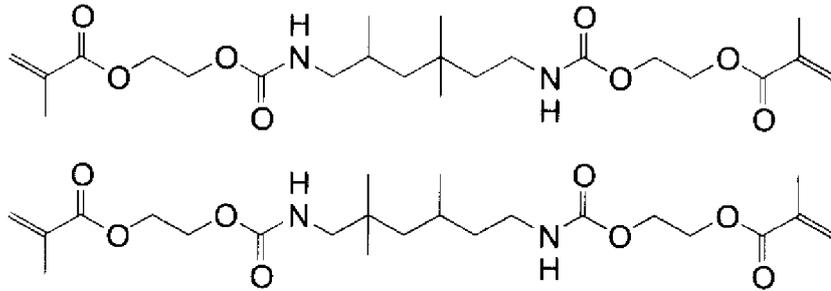
[0451] 在表 14 中,敏化剂 A1 至 A3 和辅助敏化剂 F2 和 F3 是如上所述的化合物,并且比较化合物 LD-5 是 2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑。

表 14 中所示的可聚合化合物 M、N 和 O 和粘合剂聚合物 B1、B2 和 B3 具有下面所示的结构。

[0452]



O 以下的异构体混合物



[0453] 实施例 8-1 至 8-24 和比较例 8-1 至 8-16

制备黑色可光聚合组合物

制备碳黑分散液 A

用两个辊对下面所示的组合物 1 进行高粘度分散处理,以形成粘度为 70,000mPa·s 的分散液。

然后将下面所示的组合物 2 加入到分散液中,用均质器将混合物在 3,000rpm 搅拌 3 小时。采用 0.3mm 氧化锆珠粒,在分散机(商品名:DISPERMAT,由 Getzmann 制造)中将得到的混合物溶液进行微-分散处理 4 小时,以制备碳黑分散液 A(以下称作 CB 分散液 A)。在该处理中,混合物溶液的粘度为 37mPa·s。

[0454] 组合物 1

平均初级粒度为 15nm 的碳黑(颜料黑 7): 23 份
 甲基丙烯酸苄酯-甲基丙烯酸共聚物在丙二醇单甲醚乙酸酯中的 45% 溶液
 (BzMA/MAA = 70/30, Mw :30,000): 22 份
 SOLSPERSE 5000(由 Zeneca Ltd. 制造) 1.2 份

[0455] 组合物 2

甲基丙烯酸苄酯-甲基丙烯酸共聚物在丙二醇单甲醚乙酸酯中的 45% 溶液
 (BzMA/MAA = 70/30, Mw :30,000): 22 份
 丙二醇单甲醚乙酸酯: 200 份

[0456] 制备黑色氧化钛分散液 A

使用两个辊对下面所示的组合物 3 进行高粘度分散处理,以形成粘度为 40,000mPa·s 分散液。

任选地在高粘度分散处理之前可以进行用捏合机的捏合 30 分钟。

[0457] 组合物 3

平均初级粒度为 75nm 的黑色氧化钛 13M-C(颜料黑 35,由 Mitsubishi Materials Corporation 制造): 39 份
 (甲基)丙烯酸苄酯-(甲基)丙烯酸共聚物在丙二醇单甲醚乙酸酯中的溶液
 (BzMA/MAA = 70/30, Mw :30,000,固含量:40 质量%): 8 份
 SOLSPERSE 5000(由 Zeneca Ltd. 制造): 1 份

[0458] 然后将下面所示的组合物 4 加入得到的分散液中,用均质器将混合物在 3,000rpm 搅拌 3 小时。采用 0.3mm 氧化锆珠粒,在分散机(商品名:DISPERMAT,由 Getzmann 制造)中将得到的混合物溶液进行微-分散处理 4 小时以制备黑色氧化钛分散液 A(以下称作 TB 分散液 A)。

在该处理中,混合物溶液的粘度为 7.0mPa·s。

[0459] 组合物 4

(甲基)丙烯酸苄酯-(甲基)丙烯酸共聚物在丙二醇单甲醚乙酸酯中的溶液
 (BzMA/MAA = 70/30, Mw :30,000,固含量:40 质量%): 8 份
 丙二醇单甲醚乙酸酯: 200 份

[0460] 制备黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E'-1 至 E'-16

将下面所示的用于组合物 E-a 的组分在混合器中混合,以形成黑色可光聚合组合物

E-1 至 E-14 和 E' -1 至 E' -8 中的每一种。

[0461] 组合物 E-a

甲基丙烯酸酯-丙烯酸共聚物 (碱溶性树脂):	1.6 质量份
二季戊四醇六丙烯酸酯:	2.3 质量份
乙氧化的季戊四醇四丙烯酸酯:	0.8 质量份
下面表 15 中所示的 CB 分散液 A 或 TB 分散液 A:	24 质量份
丙二醇单甲醚乙酸酯:	10 质量份
乙基-3-乙氧基丙酸酯:	8 质量份
新型肟化合物(表 15 中所示的化合物):	表 15 中所示的量
辅助敏化剂(上面所示的 F3):	没有或 0.1 质量份

[0462] 将下面所示的用于组合物 E-b 的组分在搅拌器中混合,以形成黑色可光聚合组合物 E-15 至 E-24 和 E' -9 至 E' -16 中的每一种。

[0463] 组合物 E-b

二季戊四醇六丙烯酸酯:	2.3 质量份
下面表 16 中所示的 CB 分散液 A 或 TB 分散液 A:	24 质量份
丙二醇单甲醚乙酸酯:	10 质量份
乙基-3-乙氧基丙酸酯:	8 质量份
新型肟化合物(表 16 中所示的化合物):	表 16 中所示的量
辅助敏化剂(上面所示的 F3):	没有或 0.1 质量份

[0464] 评价

将得到的黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E' -1 至 E' -16 分别如下所述进行评价。结果汇总和显示于表 15 和 16 中。

[0465] 曝光灵敏度的评价

通过下述方法确定和评价黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E' -1 至 E' -16 每一种的曝光灵敏度。

[0466] 使用黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E' -1 至 E' -16 中的每一种并且通过旋涂将其均匀涂敷到硅晶片上,控制旋涂的旋转速度使得在将涂层在表面温度为 120°C 的电热板上进行热处理 120 秒后涂层的厚度变为 1.0 μm 。

由 i- 线分档器 (商品名:FPA-3000iS+, 由 Canon Inc. 制造), 以在 10mJ/cm² 至 5, 100mJ/cm² 范围内的不同曝光量, 通过具有 10nm L&S (线和空间) 图案的掩模, 将得到的 1.0 μm 厚的涂膜曝光。

曝光后, 使用 0.3% 氢氧化四甲铵 (TMAH) 水溶液对涂膜进行 23°C 的桨式显影处理 60 秒。然后通过旋转喷淋器, 将该膜用纯水冲洗 20 秒并且进一步用纯水洗涤。之后, 用高速

空气除去沉积的水滴,并且将基板自然干燥,从而获得黑色的图案化图像。

根据下面的标准,用光学显微镜评价每个得到的着色的图案化图像。

[0467] 测量在曝光步骤中用光辐照的区域的显影后厚度变为曝光前膜厚度(100%)的95%以上时的最小曝光量评价为曝光需要量。

曝光量越小表示灵敏度越高。

[0468] 储存稳定性(随时间稳定性)的评价

通过下述方法评价得到的黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E' -1 至 E' -16 的随时间稳定性(储存稳定性)。

在将黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E' -1 至 E' -16 各自在室温储存 1 个月后,根据以下标准在视觉上评价物质的沉淀程度:

A:没有观察到沉淀;

B:略微观察到沉淀;

C:观察到沉淀。

[0469] 显影性的评价

通过下述方法评价得到的黑色可光聚合组合物 E-1 至 E-24 和 E' -1 至 E' -16 的显影性。

观察在用于灵敏度评价的曝光步骤中没有用光辐照的区域(未曝光部分)中是否存在残余物,以评价显影性。根据以下标准进行评价:

A:在未曝光部分没有观察到残余物;

B:在未曝光部分略微观察残余物,但是残余物水平是实际上可接受的;

C:在未曝光部分明显观察到残余物。

[0470] 表 15

	组合物	组合物	分散液	特殊剂化合物或比较化合物		种类	辅助敏化剂		曝光需要量 (mJ/cm ²)	储存稳定性	显影性
				种类	量(质量份)		种类	量			
实施例 8-1	E-1	E-a	CB 分散液 A	化合物 31	0.8 质量份	-	-	100	A	A	
实施例 8-2	E-2	E-a	CB 分散液 A	化合物 32	0.8 质量份	-	-	100	A	A	
实施例 8-3	E-3	E-a	CB 分散液 A	化合物 33	0.8 质量份	-	-	100	A	A	
实施例 8-4	E-4	E-a	CB 分散液 A	化合物 34	0.8 质量份	-	-	100	A	A	
实施例 8-5	E-5	E-a	CB 分散液 A	化合物 37	0.8 质量份	-	-	300	A	A	
实施例 8-6	E-6	E-a	CB 分散液 A	化合物 38	0.7 质量份	-	-	300	A	A	
实施例 8-7	E-7	E-a	CB 分散液 A	化合物 31	0.1 质量份	F3	0.1 质量份	80	A	A	
实施例 8-8	E-8	E-a	TB 分散液 A	化合物 31	0.8 质量份	-	-	200	A	A	
实施例 8-9	E-9	E-a	TB 分散液 A	化合物 32	0.8 质量份	-	-	200	A	A	
实施例 8-10	E-10	E-a	TB 分散液 A	化合物 33	0.8 质量份	-	-	200	A	A	
实施例 8-11	E-11	E-a	TB 分散液 A	化合物 34	0.8 质量份	-	-	200	A	A	
实施例 8-12	E-12	E-a	TB 分散液 A	化合物 37	0.8 质量份	-	-	400	A	A	
实施例 8-13	E-13	E-a	TB 分散液 A	化合物 38	0.8 质量份	-	-	400	A	A	
实施例 8-14	E-14	E-a	TB 分散液 A	化合物 31	0.7 质量份	F3	0.1 质量份	150	A	A	
比较例 8-1	E'-1	E-a	CB 分散液 A	比较化合物 31	0.8 质量份	-	-	600	A	A	
比较例 8-2	E'-2	E-a	CB 分散液 A	比较化合物 32	0.8 质量份	-	-	500	A	A	
比较例 8-3	E'-3	E-a	CB 分散液 A	比较化合物 33	0.8 质量份	-	-	2000	A	A	
比较例 8-4	E'-4	E-a	CB 分散液 A	比较化合物 34	0.8 质量份	-	-	500	A	A	
比较例 8-5	E'-5	E-a	TB 分散液 A	比较化合物 31	0.8 质量份	-	-	800	A	A	
比较例 8-6	E'-6	E-a	TB 分散液 A	比较化合物 32	0.8 质量份	-	-	700	A	A	
比较例 8-7	E'-7	E-a	TB 分散液 A	比较化合物 33	0.8 质量份	-	-	3000	A	A	
比较例 8-8	E'-8	E-a	TB 分散液 A	比较化合物 34	0.8 质量份	-	-	700	A	A	

[0471] 表 16

	组合物	组合物	分散液	特殊脂肪化合物或比较化合物		辅助敏化剂		曝光需要量 (mJ/cm ²)	储存稳定性	显影性
				种类	量(质量份)	种类	量			
实施例 8-15	E-15	E-b	CB 分散液 A	化合物 31	0.8 质量份	-	-	500	A	A
实施例 8-16	E-16	E-b	CB 分散液 A	化合物 31	0.8 质量份	-	-	500	A	A
实施例 8-17	E-17	E-b	CB 分散液 A	化合物 37	0.8 质量份	-	-	700	A	A
实施例 8-18	E-18	E-b	CB 分散液 A	化合物 38	0.8 质量份	-	-	700	A	A
实施例 8-19	E-19	E-b	CB 分散液 A	化合物 31	0.7 质量份	F3	0.1	300	A	A
实施例 8-20	E-20	E-b	TB 分散液 A	化合物 31	0.7 质量份	-	-	600	A	A
实施例 8-21	E-21	E-b	TB 分散液 A	化合物 32	0.7 质量份	-	-	600	A	A
实施例 8-22	E-22	E-b	TB 分散液 A	化合物 37	0.7 质量份	-	-	800	A	A
实施例 8-23	E-23	E-b	TB 分散液 A	化合物 38	0.7 质量份	-	-	800	A	A
实施例 8-24	E-24	E-b	TB 分散液 A	化合物 31	1.5 质量份	F3	0.1	400	A	A
比较例 8-9	E'-9	E-b	CB 分散液 A	比较化合物 31	0.8 质量份	-	-	900	A	B
比较例 8-10	E'-10	E-b	CB 分散液 A	比较化合物 32	0.8 质量份	-	-	800	A	B
比较例 8-11	E'-11	E-b	CB 分散液 A	比较化合物 33	0.8 质量份	-	-	4000	A	A
比较例 8-12	E'-12	E-b	CB 分散液 A	比较化合物 34	0.8 质量份	-	-	800	A	B
比较例 8-13	E'-13	E-b	TB 分散液 A	比较化合物 31	0.8 质量份	-	-	1000	A	B
比较例 8-14	E'-14	E-b	TB 分散液 A	比较化合物 32	0.8 质量份	-	-	900	A	B
比较例 8-15	E'-15	E-b	TB 分散液 A	比较化合物 33	0.8 质量份	-	-	5000	A	A
比较例 8-16	E'-16	E-b	TB 分散液 A	比较化合物 34	0.8 质量份	-	-	900	A	B

[0472] 表 15 和 16 表明,含有新型脂肪化合物的每个实施例的黑色可光聚合组合物具有高的储存稳定性(随时间稳定性)。还明显的是,与比较例相比,这些黑色可光聚合组合物具

有高的在曝光时的灵敏度和未曝光部分的高显影性,因此即使采用较低的曝光量也能够形成优异的黑色图案(着色图案)。

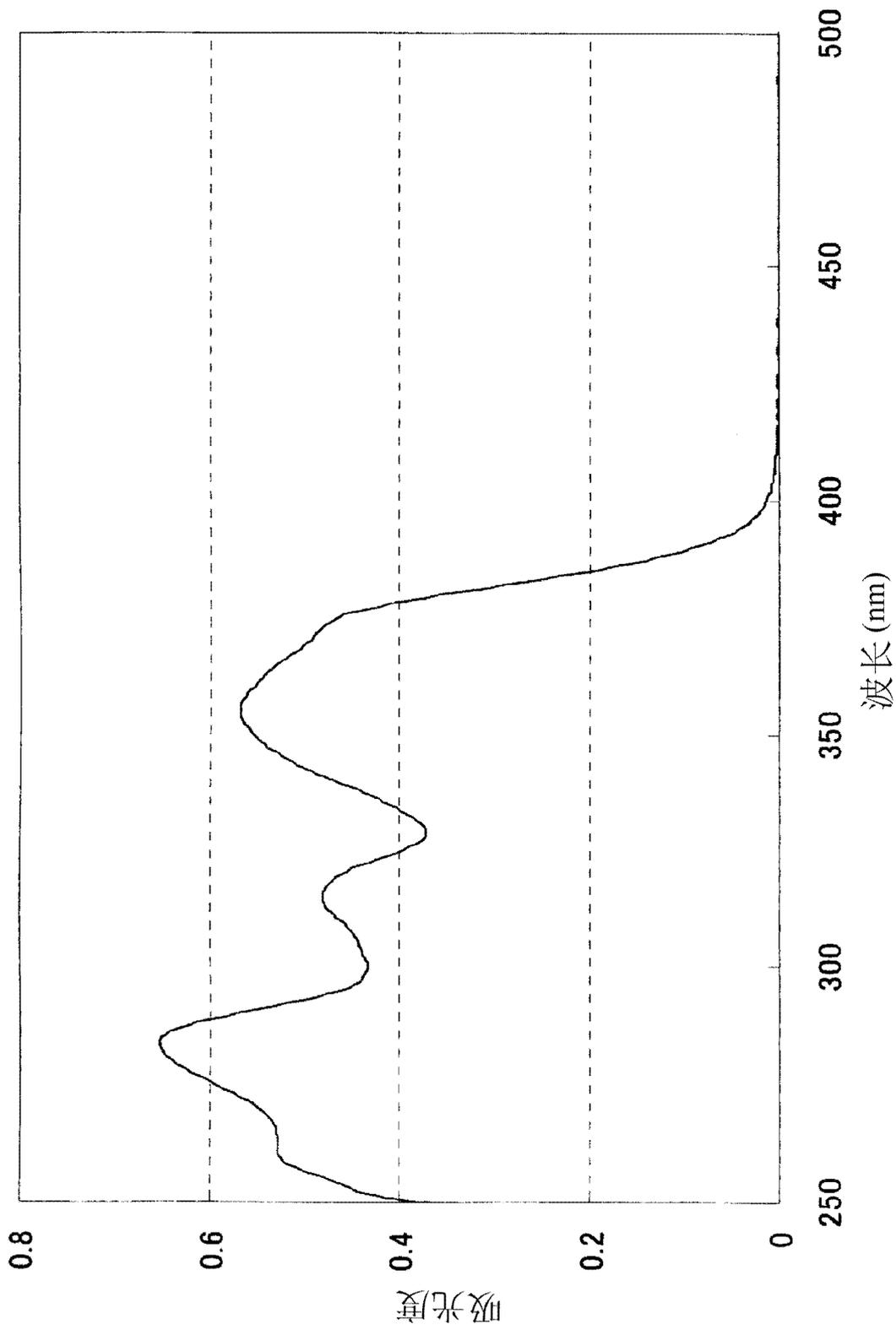


图 1

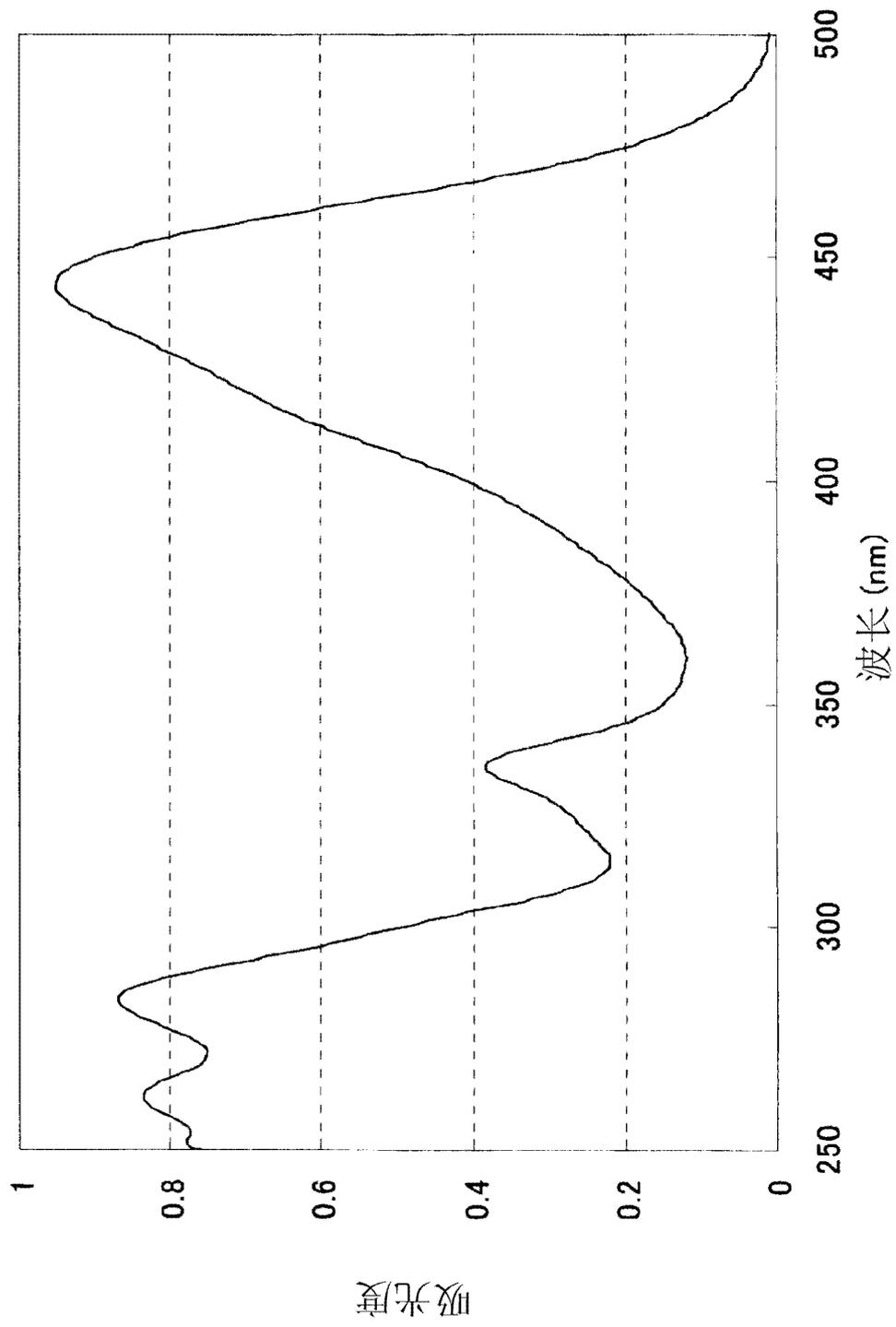


图 2