



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102483572 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201080040374. 6

(22) 申请日 2010. 08. 10

(30) 优先权数据
2009-211931 2009. 09. 14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2012. 03. 12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2010/063585 2010. 08. 10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02011/030645 JA 2011. 03. 17

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 牧野雅臣

(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 蒋亭

(51) Int. Cl.
G03F 7/031 (2006. 01)
C07D 209/82 (2006. 01)

C07D 295/14 (2006. 01)
C07D 335/06 (2006. 01)
C07D 339/08 (2006. 01)
C07D 491/048 (2006. 01)
G02B 5/20 (2006. 01)
G02F 1/1335 (2006. 01)
G03F 7/00 (2006. 01)
G03F 7/004 (2006. 01)
H01L 27/14 (2006. 01)

(56) 对比文件
JP 特开 2005-319758 A, 2005. 11. 17, 说明书第 0014-0045 段.
JP 特开 2005-319758 A, 2005. 11. 17, 说明书第 0014-0045 段.
CN 101082684 A, 2007. 12. 05, 说明书第 5 页第 2-9 段, 第 20 页第 7 段 - 第 50 页第 1 段.
JP 特开 2009-179619 A, 2009. 08. 13, 说明书第 0009-0011, 0090 段.
CN 101042532 A, 2007. 09. 26, 全文.

审查员 王小燕

权利要求书4页 说明书79页

(54) 发明名称

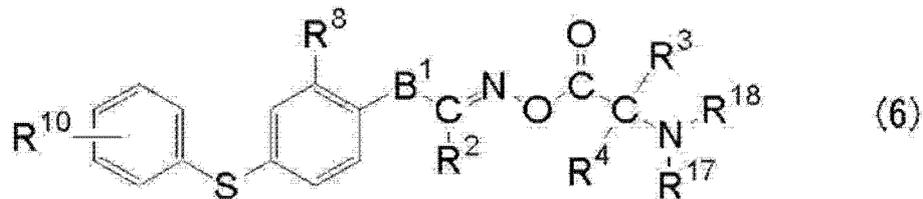
光聚合性组合物、滤色片及其制造方法、固体摄像元件、液晶显示装置、平版印刷版原版、以及新型化合物

(57) 摘要

本发明提供一种含有 (A) 具有以通式 (1) 表示的部分结构的光聚合引发剂、及 (B) 聚合性化合物的光聚合性组合物。通式 (1) 中, R³、及 R⁴各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基中的任意一种。R³与 R⁴也可以相互形成环。X 表示 OR⁵、SR⁶、NR¹⁷R¹⁸中的任意一种。根据本发明, 可以提供一种光聚合性组合物, 其可以形成如下的固化膜, 即, 灵敏度高, 具有优异的膜内部固化性, 而且与支承体的密合性优异, 即使在显影后的后加热时也可以保持图案形状, 具有良好的图案形成性, 并且抑制了由加热经时造成的着色。

CN 102483572 B

1. 一种光聚合性组合物,其含有 (A) 下述通式 (6)、(7) 或 (8) 所示的光聚合引发剂、以及 (B) 聚合性化合物,



通式 (6) 中,

R^3 、 R^4 : 碳数 1-10 的烷基;

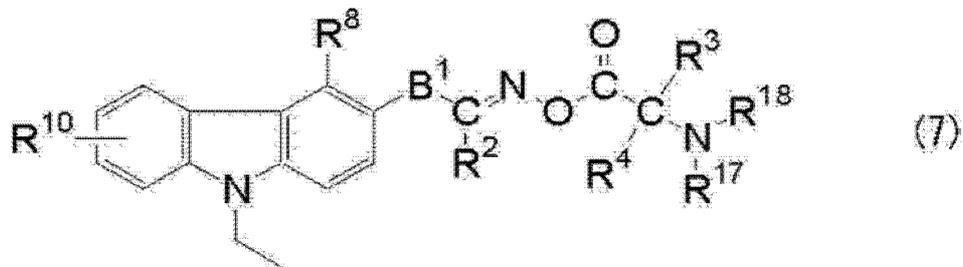
R^{17} 及 R^{18} : 作为 $NR^{17}R^{18}$, 是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基或氮杂环丁烷基;

B^1 : 单键或羰基;

R^2 : 碳数 1 ~ 10 的烷基, 其中, 烷基可以被氯苯基硫基取代;

R^8 : 碳数 1 ~ 5 的烷基;

R^{10} : 氢原子或碳数 7 ~ 20 的芳基羰基;



通式 (7) 中,

R^3 、 R^4 : 碳数 1-10 的烷基;

R^{17} 及 R^{18} : 作为 $NR^{17}R^{18}$, 是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基或氮杂环丁烷基;

B^1 : 单键或羰基;

R^2 : 碳数 1 ~ 10 的烷基, 其中, 烷基可以被氯苯基硫基取代;

R^8 : 碳数 1 ~ 5 的烷基;

R^{10} : 氢原子、卤素原子或碳数 7 ~ 20 的芳基羰基;

通式 (8) 中,

R^3 、 R^4 : 碳数 1-10 的烷基;

R^{17} 及 R^{18} : 作为 $NR^{17}R^{18}$, 是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基或氮杂环丁烷基;

B^1 : 单键;

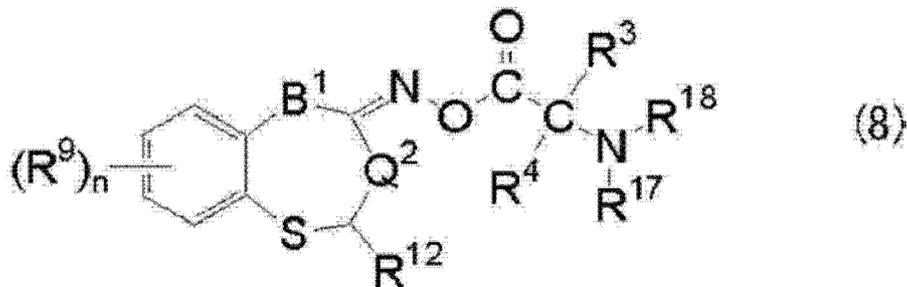
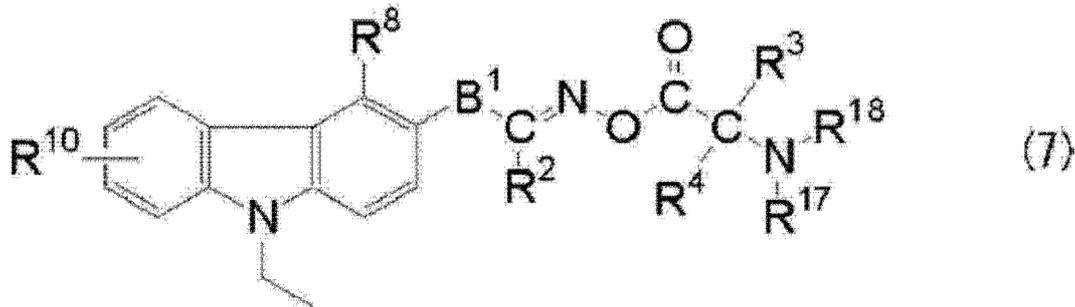
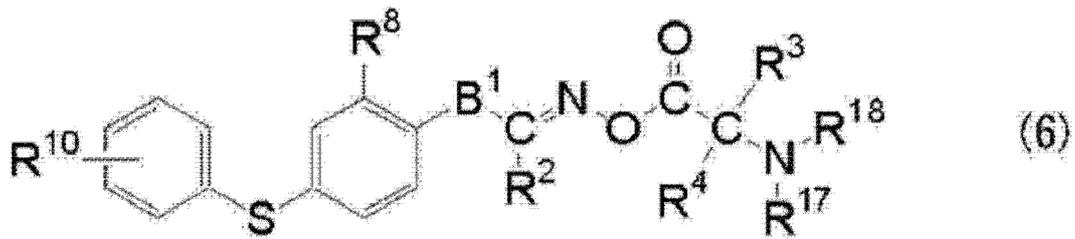
Q^2 : $-(CH_2)_{n1}-$, $n1=0 \sim 2$;

R^{12} : 碳数 1 ~ 8 的烷基 ;

R^9 : 卤素原子、或与通式 (8) 中的苯环共有环而形成萘环的基团 ;

n : $0 \sim 2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的光聚合性组合物, 其中, 还含有 (C) 着色剂。
3. 根据权利要求 2 所述的光聚合性组合物, 其中, 还含有 (D) 颜料分散剂, 所述 (C) 着色剂为颜料。
 4. 根据权利要求 2 所述的光聚合性组合物, 其中, 所述 (C) 着色剂为黑色着色剂。
 5. 根据权利要求 2 所述的光聚合性组合物, 其被用于滤色片的着色区域形成中。
 6. 根据权利要求 2 所述的光聚合性组合物, 其中, 还含有碱可溶性树脂和溶剂。
 7. 根据权利要求 2 所述的光聚合性组合物, 其中, 还含有碱可溶性树脂、溶剂和表面活性剂。
8. 一种滤色片, 其在支承体上具有使用权利要求 5 所述的光聚合性组合物形成的着色区域。
 9. 一种滤色片的制造方法, 其包括:
在支承体上涂布权利要求 5 所述的光聚合性组合物而形成光聚合性组合物层的工序,
将所述光聚合性组合物层曝光成图案状的工序, 以及
将曝光后的所述光聚合性组合物层显影而形成着色图案的工序。
10. 一种固体摄像元件, 其具备权利要求 8 所述的滤色片。
11. 一种液晶显示装置, 其具备权利要求 8 所述的滤色片。
12. 一种平版印刷版原版, 其在支承体上具有包含权利要求 1 所述的光聚合性组合物的感光层。
13. 一种化合物, 其以下述通式 (6)、(7) 或 (8) 表示,



通式 (6) 中,

R^3, R^4 : 碳数 1-10 的烷基;

R^{17} 及 R^{18} : 作为 $NR^{17}R^{18}$, 是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基或氮杂环丁烷基;

B^1 : 单键或羰基;

R^2 : 碳数 1 ~ 10 的烷基, 其中, 烷基可以被氯苯基硫基取代;

R^8 : 碳数 1 ~ 5 的烷基;

R^{10} : 氢原子或碳数 7 ~ 20 的芳基羰基;

通式 (7) 中,

R^3, R^4 : 碳数 1-10 的烷基;

R^{17} 及 R^{18} : 作为 $NR^{17}R^{18}$, 是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基或氮杂环丁烷基;

B^1 : 单键或羰基;

R^2 : 碳数 1 ~ 10 的烷基, 其中, 烷基可以被氯苯基硫基取代;

R^8 : 碳数 1 ~ 5 的烷基;

R^{10} : 氢原子、卤素原子或碳数 7 ~ 20 的芳基羰基;

通式 (8) 中,

R^3, R^4 : 碳数 1-10 的烷基;

R^{17} 及 R^{18} : 作为 $NR^{17}R^{18}$, 是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基

氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基或氮杂环丁烷基；

B^1 : 单键；

Q^2 : $(CH_2)_m-$, $n1=0 \sim 2$ ；

R^{12} : 碳数 1 ~ 8 的烷基；

R^9 : 卤素原子、或与通式 (8) 中的苯环共有环而形成萘环的基团；

n : $0 \sim 2$ 。

光聚合性组合物、滤色片及其制造方法、固体摄像元件、液晶显示装置、平版印刷版原版、以及新型化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及光聚合性组合物、使用光聚合性化合物制成的滤色片及其制造方法、具备该滤色片的固体摄像元件、液晶显示装置、平版印刷版原版以及该光聚合性化合物中所含的新型化合物。

背景技术

[0002] 作为光聚合性组合物,例如有向具有烯式不饱和键的聚合性化合物中加入了光聚合引发剂的组合物。此种光聚合性组合物会因被照射光而聚合固化,因此被用于光固化性墨液、感光性印刷版、滤色片、各种光刻胶等中。

[0003] 另外,作为光聚合引发剂,例如有利用光的照射产生酸并以所产生的酸作为催化剂的方式。具体来说,利用以所产生的酸作为催化剂的色素前驱体的发色反应,用在用于图像形成、防伪、能量辐射剂量检测的材料中。或者,用在利用以所产生的酸作为催化剂的分解反应的半导体制造用、TFT 制造用、滤色片制造用、微型机械部件制造用等的正型抗蚀剂等中。

[0004] 另外,作为其他的方式,利用光的照射使光聚合引发剂开裂而产生自由基,所产生的自由基使聚合性化合物聚合,形成图案,利用这一点,用在滤色片制造用、印刷版等图像记录用等的负型抗蚀剂等中。

[0005] 近年来,从各种用途出发都希望有对于特别短的波长(365nm 或 405nm)的光源具有感受性的光聚合性组合物,对于该种对短波长的光源显示出高灵敏度的光聚合引发剂的需求不断提高。但是,一般来说,灵敏度出色的光聚合引发剂缺乏稳定性,因此希望有在提高灵敏度的同时还满足保存稳定性的光聚合引发剂。

[0006] 例如美国专利第 4255513 号说明书、美国专利第 4590145 号说明书、日本特开 2000-80068 号公报、日本特开 2001-233842 号公报、日本特开 2006-342166 号公报、以及日本特开 2007-231000 号公报中,作为光聚合性组合物中所用的光聚合引发剂,提出过多种脲酯化合物。但是,这些公知的脲酯化合物由于因光分解而产生的自由基种与聚合性化合物的反应性低,因此固化速度慢,无法获得足够的灵敏度。

[0007] 另外,作为光聚合性组合物,也希望不仅保存稳定性出色,而且通过对光聚合引发剂进行光照射,会产生与聚合性化合物的反应性出色的自由基种,具有高灵敏度。

[0008] 例如在日本特开 2005-202252 号公报中,公开过含有脲酯化合物的滤色片用的着色放射线敏感性组合物,然而就保存稳定性、以及对短波长的光的灵敏度而言,仍然不够充分。

[0009] 另外,在滤色片用的着色放射线敏感性组合物中,图案形成后的色相的再现性成为新的问题,强烈希望改善着色性随时间的经过而变化等问题。

[0010] 另一方面,对于图像传感器用滤色片,为了实现 CCD 等固体摄像元件的高聚光性、以及由高色分离性带来的画质提高,因而对滤色片的高着色浓度、薄膜化有着强烈的需求。

当为了获得高着色浓度而大量添加色材时,对于忠实地再现 2.5 μm 以下的微細的像素图案的形状来说灵敏度就会不足,从而会有在整体上产生很多图案的缺落的趋势。而且,为了消除该缺落,需要更高能量的光照射,因此会有曝光时间变长、制造上的成品率降低变得明显的问题。

[0011] 根据以上的情况,就滤色片用的着色放射线敏感性组合物而言,也需要在以高浓度含有色材(着色剂)的同时获得良好的图案形成性,从这一点考虑,希望有灵敏度高、光聚合性组合物及光聚合引发剂。

发明内容

[0012] 本发明的课题在于达成下述目的。

[0013] 本发明的第一目的在于,提供一种灵敏度高、具有优异的膜内部固化性的光聚合性组合物。

[0014] 本发明的第二目的在于,提供一种滤色片,其在用于滤色片的着色区域形成中时,图案形成性良好,与支承体的密合性优异,并且在显影后的后加热时也可以保持图案形状,具备抑制了由加热造成的着色的着色图案,此外还提供能够以高生产性制造该滤色片的制造方法。

[0015] 本发明的第三目的在于,提供图案形状良好、高析像度的固体摄像元件,以及图案形状良好、色纯度良好的液晶显示装置。

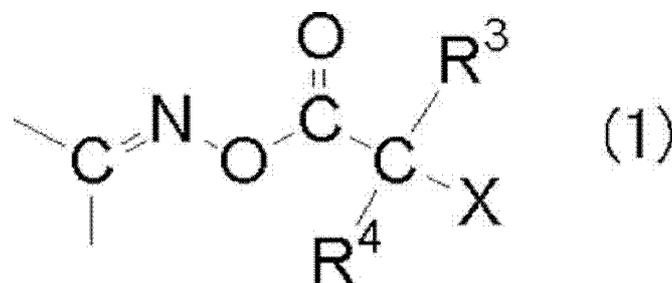
[0016] 本发明的第四目的在于,提供能够以高灵敏度进行图像形成的平版印刷版原版。

[0017] 本发明的第五目的在于,提供灵敏度高、不会受到由氧造成的聚合阻碍的新的脂肪酯化合物。

[0018] 本发明人等反复进行了深入研究,结果得到如下的见解,即,通过将具有新型的特定结构的脂肪酯化合物作为光聚合引发剂使用,可以获得受光照射后与聚合性化合物的反应性高、高灵敏度、并且保存稳定性也很出色的光聚合性组合物。以下给出用于解决所述问题的具体的途径。

[0019] <1>一种光聚合性组合物,其含有(A)具有以下述通式(1)表示的部分结构的光聚合引发剂、以及(B)聚合性化合物。

[0020]



[0021] 通式(1)中, R³及 R⁴各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基或烷氧基。R³与 R⁴也可以相互形成环。X表示 OR⁵、SR⁶或 NR¹⁷R¹⁸。R⁵、R⁶、R¹⁷及 R¹⁸各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基。R¹⁷与 R¹⁸也可以直接或借助 2 价的连结基形成环。

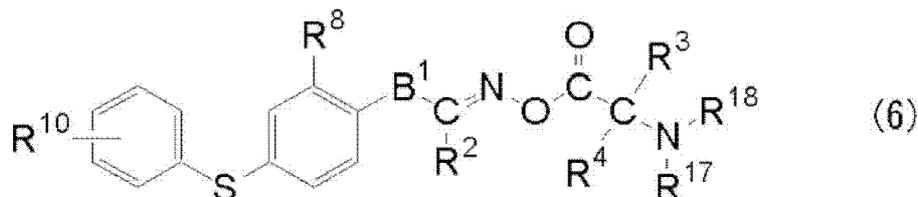
[0022] <2>根据<1>中记载的光聚合性组合物,其中,所述具有以通式(1)表示的部分结

硫原子或 NR^{13} 。 R^{13} 表示烷基或芳基。 R^{10} 表示氢原子、卤素原子、芳基羰基或杂芳基羰基。 B^1 、 X 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别与所述通式 (2) 中的 B^1 、 X 、 R^2 、 R^3 及 R^4 同义。 R^8 与所述通式 (3) 中的 R^8 同义。

[0031] 通式 (5) 中, Z 表示亚烷基、氧原子或硫原子。 Q^1 表示单键或 2 价的连结基。 B^1 、 X 、 R^3 及 R^4 分别与所述通式 (2) 中的 B^1 、 X 、 R^3 及 R^4 同义, R^9 、及 n 分别与所述通式 (3) 中的 R^9 及 n 同义。在 n 为 2 时 R^9 既可以相同,也可以不同。

[0032] <5> 根据 <1> ~ <3> 中任一项记载的光聚合性组合物,其中,所述具有以通式 (1) 表示的部分结构的光聚合引发剂是以下述通式 (6) 表示的化合物。

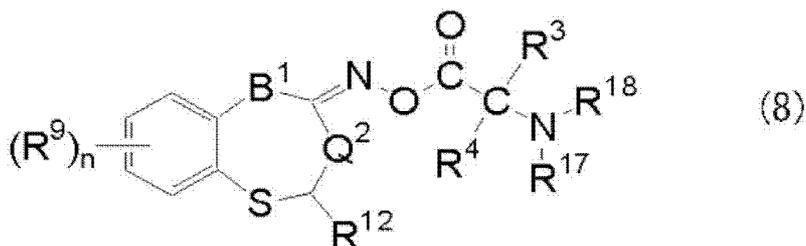
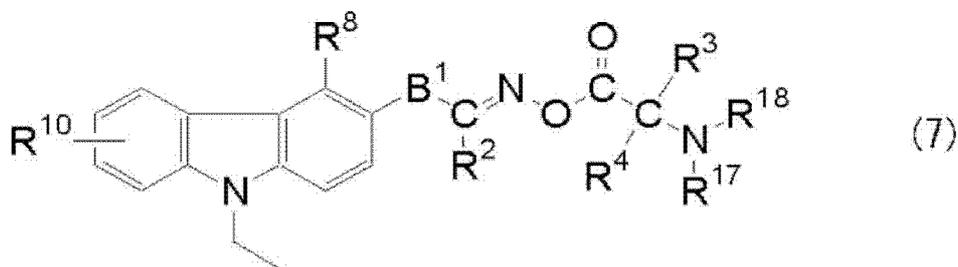
[0033]



[0034] 所述通式 (6) 中, R^3 、 R^4 、 R^{17} 及 R^{18} 分别与所述通式 (1) 中的 R^3 、 R^4 、 R^{17} 及 R^{18} 同义。 B^1 及 R^2 分别与所述通式 (2) 中的 B^1 及 R^2 同义。 R^8 与所述通式 (3) 中的 R^8 同义, R^{10} 与所述通式 (4) 中的 R^{10} 同义。

[0035] <6> 根据 <1> ~ <4> 中任一项记载的光聚合性组合物,其中,所述具有以通式 (1) 表示的部分结构的光聚合引发剂是以下述通式 (7)、或通式 (8) 表示的化合物。

[0036]



[0037] 所述通式 (7) 及通式 (8) 中, R^{12} 表示氢原子、烷基或芳基。 Q^2 表示 $-(\text{CH}_2)_{n1}-$, $n1$ 表示 0 到 2 的整数。 R^3 、 R^4 、 R^{17} 及 R^{18} 分别与所述通式 (1) 中的 R^3 、 R^4 、 R^{17} 及 R^{18} 同义。 R^2 、及 B^1 分别与所述通式 (2) 中的 R^2 及 B^1 同义。 R^8 、 R^9 及 n 分别与所述通式 (3) 中的 R^8 、 R^9 及 n 同义, R^{10} 与所述通式 (4) 中的 R^{10} 同义。在 n 为 2 时 R^9 既可以相同,也可以不同。

[0038] <7> 根据 <1> ~ <6> 中任一项记载的光聚合性组合物,其中,还含有 (C) 着色剂。

[0039] <8> 根据 <7> 中记载的光聚合性组合物,其中,所述 (C) 着色剂为颜料,还含有 (D) 颜料分散剂。

[0040] <9> 根据 <7> 或 <8> 中记载的光聚合性组合物,其中,所述 (C) 着色剂为黑色着色剂。

[0041] <10> 根据 <7> ~ <9> 中任一项记载的光聚合性组合物,其被用于滤色片的着色区域形成中。

[0042] <11> 一种滤色片,其在支承体上具有使用 <10> 中记载的光聚合性组合物形成的着色区域。

[0043] <12> 一种滤色片的制造方法,包括:

[0044] 在支承体上涂布 <10> 中记载的光聚合性组合物而形成光聚合性组合物层的工序,

[0045] 将所述光聚合性组合物层曝光成图案状的工序,以及

[0046] 将曝光后的所述光聚合性组合物层显影而形成着色图案的工序。

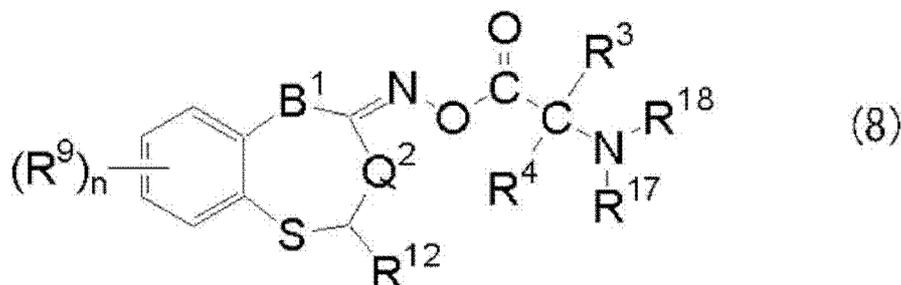
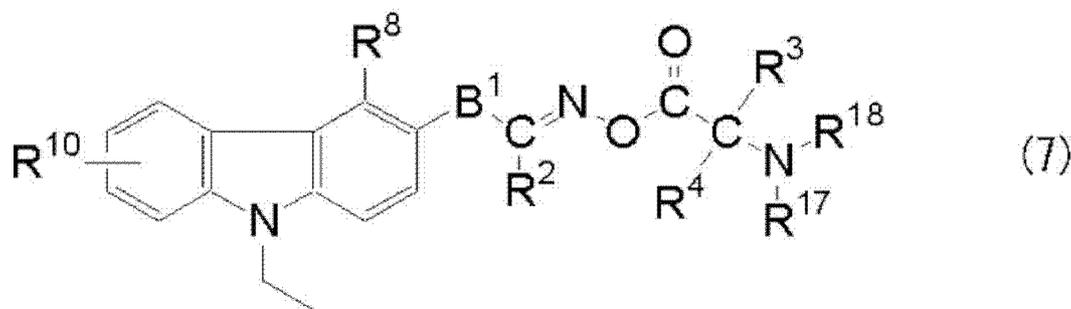
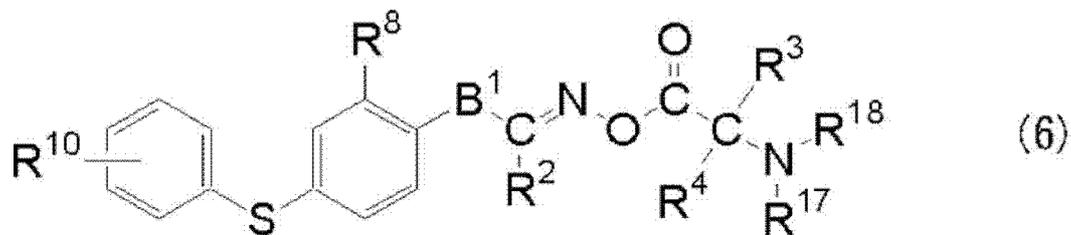
[0047] <13> 一种固体摄像元件,其具备 <11> 中记载的滤色片。

[0048] <14> 一种液晶显示装置,其具备 <11> 中记载的滤色片。

[0049] <15> 一种平版印刷版原版,其在支承体上具有包含 <1> ~ <7> 中任一项记载的光聚合性组合物的感光层。

[0050] <16> 一种化合物,其以下述通式 (6)、(7) 或 (8) 表示。

[0051]



[0052] 所述通式 (6) ~ (8) 中, R^2 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基。 R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基或烷氧基。 R^3 与 R^4 也可以相互形成环。 R^8 表示氢原子、烷基、烷氧基、或烷硫基。 R^8 也可以借助 2 价的连结基与 R^2 结合而形成环结构。 R^9 表示烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、氨基、芳基羰基、杂芳基羰基或卤素原子,在存在多个 R^9 的情况下,也可以分别借助 2 价的连结基结合。 n 表

自由基种显示出与聚合性化合物的高反应性,因此聚合速度快,具有优异的灵敏度,所以在光聚合性组合物中作为光聚合引发剂使用时发挥优异的效果。

[0064] 下面,对本发明的聚合性化合物中所含的各成分进行说明。

[0065] 而且,本说明书中,表示通式(1)~(8)的基的烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、氨基、芳基羰基、及杂芳基羰基只要没有特别指定,则也可以还具有取代基。

[0066] <(A)具有以通式(1)表示的部分结构的光聚合引发剂(特定脞化合物)>

[0067] 本发明的特定脞化合物是具有以通式(1)表示的部分结构的化合物。

[0068] 通式(1)中,作为 R^3 及 R^4 表示烷基时的也可以具有取代基的烷基,优选碳数1~30的烷基,更优选碳数1~20的烷基,进一步优选碳数1~10的烷基。

[0069] 具体来说,例如可以举出甲基、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-甲基硫烷基苯甲酰甲基、4-苯基硫烷基苯甲酰甲基、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、3-硝基苯甲酰甲基、烯丙基、炔丙基等。

[0070] 在上述具体例当中,作为烷基优选甲基、乙基、丙基、2-乙基己基、异戊基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、苯氧基乙基、甲氧基乙基、环己基甲基、环戊基甲基、四氢呋喃基甲基、甲氧基丙氧基、甲氧基丙氧基丙基、叔丁基甲基、烯丙基、炔丙基,更优选甲基、乙基、2-乙基己基、异戊基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、苯氧基乙基、甲氧基乙基、环己基甲基、叔丁基甲基,进一步优选甲基、乙基、2-乙基己基、异戊基、乙氧基乙基、环己基甲基、烯丙基、炔丙基。

[0071] 通式(1)中,作为 R^3 及 R^4 表示烯基时的也可以具有取代基的烯基,优选碳数2~20的烯基,更优选碳数2~10的烯基,进一步优选碳数2~8的烯基。

[0072] 具体来说,例如可以举出乙烯基、苯乙烯基。

[0073] 通式(1)中,作为 R^3 及 R^4 表示炔基时的也可以具有取代基的炔基,优选碳数2~20的炔基,更优选碳数2~10的炔基,进一步优选碳数2~4的炔基。

[0074] 具体来说,例如可以举出乙炔基、丙炔基、苯基乙炔基。

[0075] 作为 R^3 及 R^4 表示芳基时的也可以具有取代基的芳基,优选碳数6~30的芳香环,更优选碳数6~20的芳香环,进一步优选碳数6~12的芳香环。

[0076] 具体来说,例如可以举出苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、9-菲基、1-芘基、5-并四苯基、1-茛基、2-萹基、9-芴基、三联苯基、四联苯基、邻、间及对甲苯基、二甲苯基、邻、间及对异丙苯基、茱萸基、环戊二烯基、联二萘基、联三萘基、联四萘基、庚搭烯基、亚二苯基、二环戊二烯并苯基(indacenyl)、荧蒽基、茚烯基、醋蒽烯基、丙烯合萘基(phenalenyl)、芴基、蒽基、联蒽基、三联蒽基、四联蒽基、蒽醌基、菲基、苯并菲基、芘基、蒹基、并四苯基、七曜烯基(pleiadenyl group)、苝基、茱萸基、五苯基(pentaphenyl group)、并五苯基(pentacenyl group)、亚四苯基、六苯基(hexaphenyl group)、并六苯基(hexacenyl group)、茱萸基(rubicenyl group)、晕苯基、联三萘基、七苯基(heptaphenyl group)、并七苯基(heptacenyl group)、皮蒽基、卵苯基(ovalenyl group)、对氯苯基、对

溴苯基、对氟苯基、对碘苯基、间氯苯基、间溴苯基、间氟苯基、间碘苯基、邻氯苯基、邻溴苯基、邻氟苯基、邻碘苯基、对甲氧基苯基、间甲氧基苯基、对甲基硫代苯基、间甲基硫代苯基、对苯基硫代苯基等。

[0077] 在上述具体例当中,更优选苯基、9- 芴基、对氯苯基、对溴苯基、对氟苯基、对碘苯基、间氯苯基、间溴苯基、间氟苯基、间碘苯基、邻氯苯基、邻溴苯基、邻氟苯基、邻碘苯基、对甲氧基苯基、间甲氧基苯基、对甲基硫代苯基、间甲基硫代苯基、对苯基硫代苯基,进一步优选对氯苯基、对溴苯基、间氯苯基、间溴苯基。

[0078] 在 R^3 及 R^4 表示杂芳基的情况下,作为杂芳基,可以举出具有氮原子、氧原子、硫原子或磷原子的碳数 2 ~ 12 的芳香族基。

[0079] 作为具体例,例如可以举出噻吩基、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、苯并吡喃基、咕吨基、吩噻噻基 (phenoxathiinyl group)、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、异吡啶基、3H- 吡啶基、吡啶基、1H- 吡啶基、嘌呤基、4H- 喹诺力丁基 (4H-quinolizinylyl group)、异喹啉基、喹啉基、酞嗪基、二氮杂萘基、喹啉基、喹唑啉基、噌啉基、喋啶基、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 (perimidinylyl group)、菲咯啉基、吩嗪基、吩吡嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋咱基、吩噻唑基、异色满基、色满基、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、吡啶基、异吡啶基、奎宁环基、吗啉基、咕吨甲苯基 (thioxanetolyl group) 等,更优选噻吩基、吡啶基、呋喃基、吡喃基、咪唑基、咕吨甲苯基、咪唑基。

[0080] 通式 (1) 中,作为 R^3 及 R^4 表示烷氧基时的也可以具有取代基的烷氧基,优选碳数 1 ~ 10 的烷氧基,更优选碳数 1 ~ 5 的烷氧基,进一步优选碳数 1 ~ 3 的烷氧基。

[0081] 具体来说,例如可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丙氧基。

[0082] 通式 (1) 中, X 表示 OR^5 、 SR^6 、或 $NR^{17}R^{18}$ 。

[0083] 作为 OR^5 ,可以举出羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、苯氧基、(对甲基)苯氧基、(对叔丁基)苯氧基、(对甲氧基)苯氧基、(对羟基)苯氧基、(对二甲基氨基)苯氧基、(对氯)苯氧基、(对溴)苯氧基、(对三氟甲基)苯氧基、(对硝基)苯氧基、(对氰基)苯氧基等。

[0084] 作为 SR^6 ,可以举出硫醇基、甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、苯硫基、(对甲基)苯硫基、(对叔丁基)苯硫基、(对甲氧基)苯硫基、(对羟基)苯硫基、(对二甲基氨基)苯硫基、(对氯)苯硫基、(对溴)苯硫基、(对三氟甲基)苯硫基、(对硝基)苯硫基、(对氰基)苯硫基等。

[0085] 作为 $NR^{17}R^{18}$,可以举出二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、哌嗪基、氮杂环丁烷基 (azetidyl group) 等。

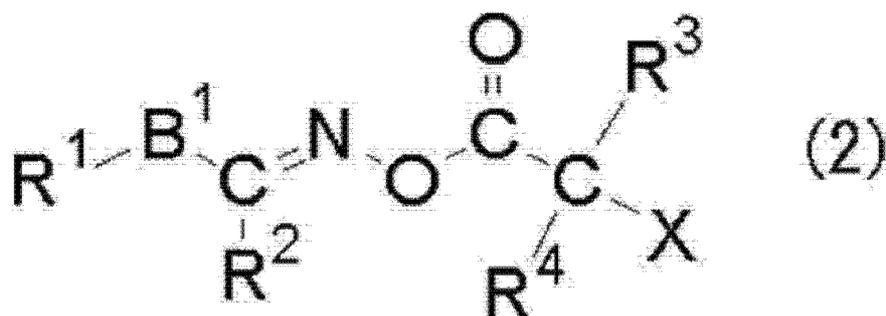
[0086] 作为通式 (1) 中的 X,是 OR^5 、 SR^6 、或 $NR^{17}R^{18}$,然而优选其中的 SR^6 、或 $NR^{17}R^{18}$,更优选 $NR^{17}R^{18}$,显示出与聚合性化合物的高反应性,聚合速度快,可以获得高灵敏度。

[0087] 作为通式 (1) 中的 X 优选的是羟基、甲氧基、硫醇基、甲硫基、吡咯烷基、吗啉基。

[0088] 在特定脎化合物中,只要含有至少 1 个通式 (1) 的部分结构,则无论是何种化合物都可以。

[0089] 尤其优选以下述通式 (2) 表示的化合物。

[0090]

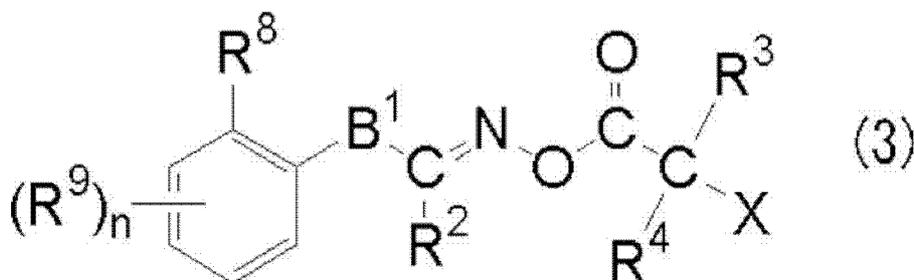


[0091] 通式 (2) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 都与通式 (1) 中的 R^3 同义, R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 分别既可以相同也可以不同。另外,通式 (2) 中的 X 与通式 (1) 中的 X 同义。

[0092] 通式 (2) 中, B^1 表示单键或羰基。

[0093] 此外,作为以通式 (2) 表示的特定脲化合物,更优选为以下述通式 (3) 表示的化合物。

[0094]



[0095] 通式 (3) 中, B^1 、X、 R^2 、 R^3 及 R^4 与前述通式 (2) 的 B^1 、X、 R^2 、 R^3 及 R^4 同义。 R^8 表示氢原子、烷基、烷氧基或烷硫基。 R^8 也可以借助 2 价的连结基与 R^2 结合而形成环结构。 R^9 表示碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 1 ~ 10 的烯基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 2 ~ 20 的杂芳基、碳数 1 ~ 10 的烷氧基、碳数 6 ~ 20 的芳氧基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基、碳数 6 ~ 20 的芳硫基、氨基、碳数 7 ~ 20 的芳基羰基、碳数 3 ~ 20 的杂芳基羰基、卤素原子, 在存在多个 R^9 的情况下, 也可以分别借助单键或 2 价的连结基结合。 n 表示 0 到 2 的整数。在 n 为 2 时 R^9 既可以相同, 也可以不同。

[0096] 作为 R^8 所表示的烷基, 是碳数 1 ~ 5 的烷基, 优选甲基、乙基、异丙基。

[0097] 作为 R^8 所表示的烷氧基, 是碳数 1 ~ 5 的烷氧基, 优选甲氧基、乙氧基、丙氧基。

[0098] 作为 R^8 所表示的烷硫基, 是碳数 1 ~ 5 的烷硫基, 优选甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基。

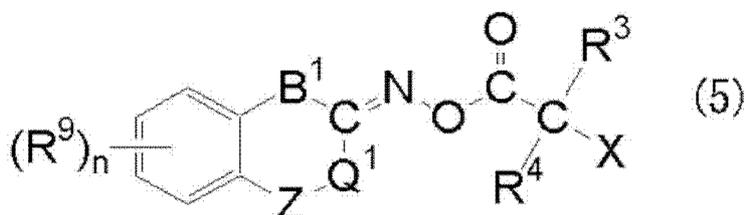
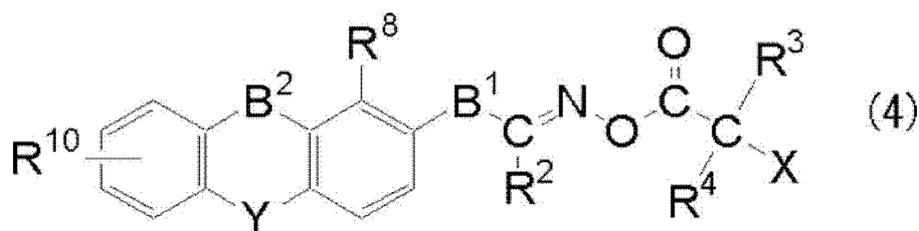
[0099] 作为 R^8 , 优选甲氧基、甲硫基、异丙硫基。

[0100] 作为 R^9 所表示的卤素原子, 可以举出氟、氯、溴、碘等, 然而更优选氟、氯、溴, 进一步优选氯、溴。

[0101] 作为 R^9 , 优选芳基、芳硫基、氨基。

[0102] 此外, 特定脲化合物优选以下述通式 (4) 或通式 (5) 表示的化合物。

[0103]



[0104] 通式 (4) 中, B² 表示单键、亚烷基、氧原子、硫原子或羰基。Y 表示亚烷基、氧原子、硫原子、或 NR¹³。R¹³ 表示烷基或芳基。R¹⁰ 表示氢原子、卤素原子、芳基羰基或杂芳基羰基。B¹、X、R²、R³ 及 R⁴ 与上述通式 (2) 的 B¹、X、R²、R³ 及 R⁴ 同义。R⁸ 与上述通式 (3) 中的 R⁸ 同义。

[0105] 通式 (5) 中, Z 表示亚烷基、氧原子或硫原子。Q¹ 表示单键或 2 价的连结基。B¹、X、R³ 及 R⁴ 与上述通式 (2) 中的 B¹、X、R³ 及 R⁴ 分别同义, R⁹ 及 n 与上述通式 (3) 中的 R⁹ 及 n 分别同义, 优选的范围也相同。在 n 为 2 时 R⁹ 既可以相同, 也可以不同。

[0106] 通式 (4) 中, B² 所表示的亚烷基是碳数 1 ~ 3 的亚烷基, 优选亚甲基、亚乙基。

[0107] 作为 B², 优选单键、硫原子、氧原子、羰基。

[0108] 通式 (4) 中, Y 所表示的亚烷基是碳数 1 ~ 3 的亚烷基, 优选亚甲基、亚乙基。

[0109] R¹³ 所表示的烷基是碳数 1 ~ 8 的烷基, R¹³ 所表示的芳基是碳数 6 ~ 12 的芳基。

[0110] R¹⁰ 所表示的芳基羰基是碳数 7 ~ 20 的芳基羰基, 优选苯基羰基、邻甲苯基羰基、对溴苯基羰基。

[0111] R¹⁰ 所表示的杂芳基羰基是包含氧原子、硫原子或氮原子的碳数 3 ~ 10 的杂芳基羰基, 优选咪唑基羰基、噻吩基羰基、吡啶基羰基。

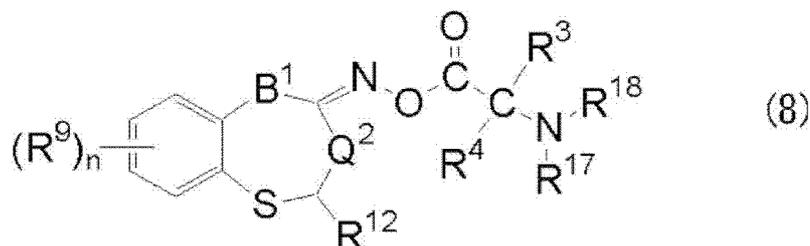
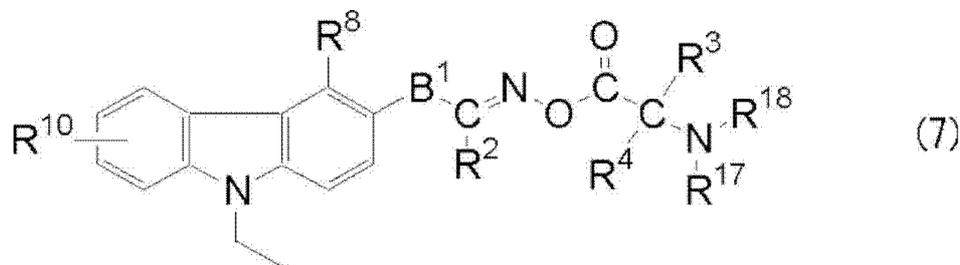
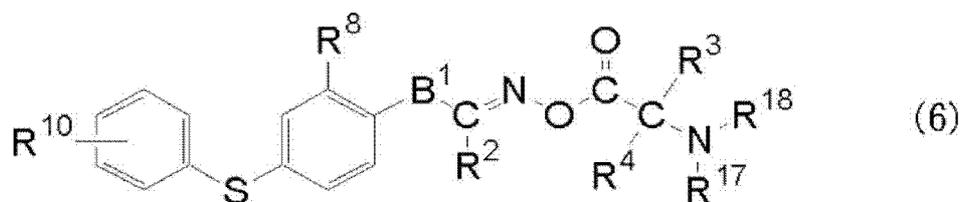
[0112] 通式 (5) 中, Z 所表示的亚烷基是碳数 1 ~ 2 的亚烷基, 优选亚甲基、亚乙基。

[0113] 作为 Z, 优选氧原子或硫原子。

[0114] 作为 Q¹ 所表示的 2 价的连结基, 是亚甲基、亚乙基、亚丙基、-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)CH₂-、-CH(Ph)-、-CH(Ph)-CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、或 -CH(Ph)-CH₂CH₂-。

[0115] 此外, 特定脒化合物特别优选下述的通式 (6)、通式 (7) 或通式 (8) 表示的化合物。上述通式 (4) 优选为下述通式 (7) 表示的化合物, 上述通式 (5) 特别优选为下述通式 (8) 表示的化合物。

[0116]



[0117] 通式 (6) ~ (8) 中, R¹² 表示氢原子、烷基或芳基。Q² 表示 $-(CH_2)_n-$, n 表示 0 到 2 的整数。R³、R⁴、R¹⁷ 及 R¹⁸ 与所述通式 (1) 中的 R³、R⁴、R¹⁷ 及 R¹⁸ 同义。R² 及 B¹ 与所述通式 (2) 中的 R² 及 B¹ 分别同义, 优选的范围也相同。R⁸、R⁹ 及 n 与所述通式 (3) 中的 R⁸、R⁹ 及 n 分别同义, 优选的范围也相同。R¹⁰ 与所述通式 (4) 中的 R¹⁰ 同义, 优选的范围也相同。在 n 为 2 时 R⁹ 既可以相同, 也可以不同。

[0118] 通式 (8) 中, R¹² 所表示的烷基是碳数 1 ~ 8 的烷基, 优选甲基、乙基。

[0119] 另外, 作为 R¹² 所表示的芳基, 是碳数 6 ~ 12 的芳基, 优选苯基、对甲苯基、对甲氧基苯基。

[0120] 特定脲化合物在 365nm 处的摩尔吸光系数在乙酸乙酯中优选为 50 ~ 500000, 更优选为 100 ~ 40000, 进一步优选为 500 ~ 30000。

[0121] 本说明书中的特定脲化合物的摩尔吸光系数是指利用紫外可见光光度计 (Varian 公司制 Carry-5 spectrophotometer) 使用乙酸乙酯溶剂以 0.01g/L 的浓度测定出的值。

[0122] 具有通式 (1) 表示的部分结构的化合物的一般性合成路线 (参照下图) 可以利用脲化合物与在 α 位具有杂取代基的羧酸的缩合反应来合成。具体来说, 可以通过将脲化合物溶解于二氯甲烷中, 加入 α 杂羧酸和二甲基氨基吡啶 (DMAP)、二环己基碳二亚胺 (DCC) 而在 0°C 搅拌来得到。

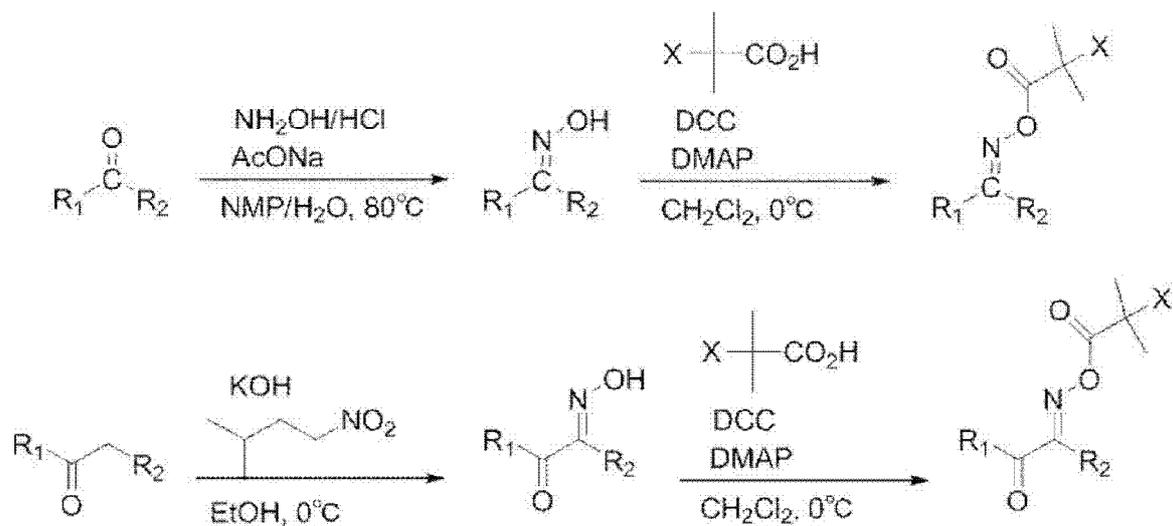
[0123] 脲化合物可以通过将羰基化合物在羟基胺盐酸盐与乙酸钠的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) / 水的混合溶剂中, 在 80°C 加热搅拌来得到。另外, 在 α -酮脲的情况下, 可以通过在乙醇 (EtOH) 中, 在 KOH 存在下使亚硝酸异戊酯在 0°C 下作用来得到。

[0124] 在 α 位具有杂取代基的羧酸是根据已有的合成文献合成的。通过使杂化合物对 2-溴异丁酸乙酯进行亲核取代, 并对酯进行酸水解而得到。

[0125] 作为合成文献, 可以举出 Journal of the American Chemical Society ;59,

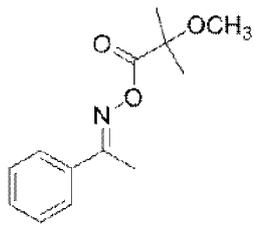
(1937), 2248, Journal of Medicinal Chemistry :44, (2001), 3582 等。

[0126]

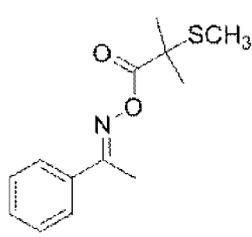


[0127] 下面, 将本发明的特定脲化化合物的具体例 (例示化合物 (A-1) ~ (A-135)) 表示如下, 然而本发明并不限于它们。

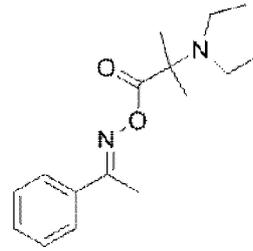
[0128]



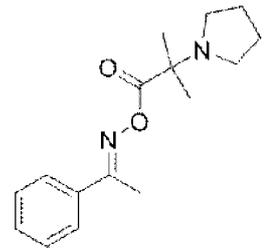
(A-1)



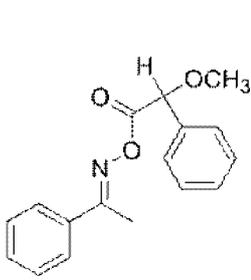
(A-2)



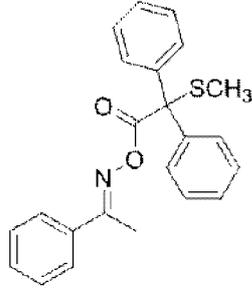
(A-3)



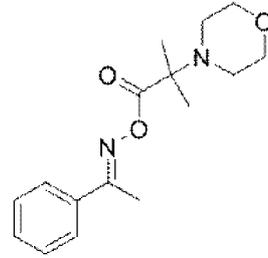
(A-4)



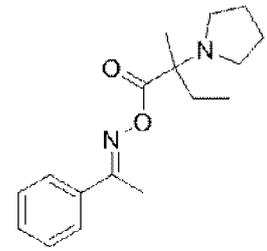
(A-5)



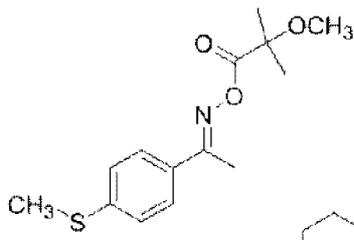
(A-6)



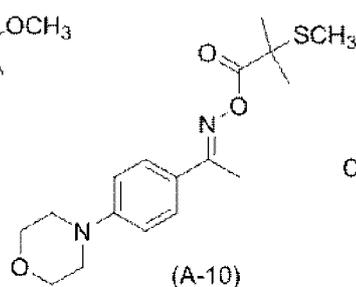
(A-7)



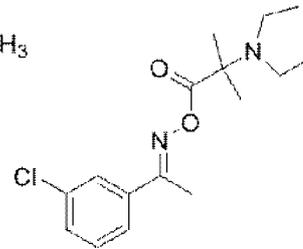
(A-8)



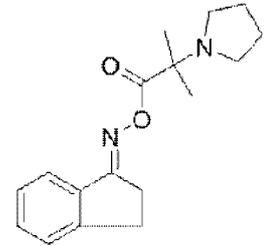
(A-9)



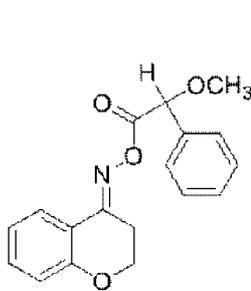
(A-10)



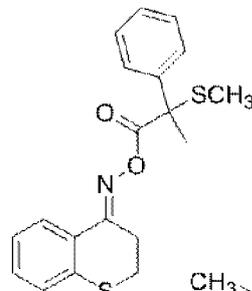
(A-11)



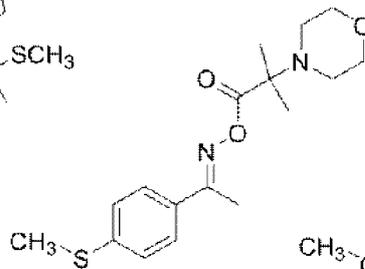
(A-12)



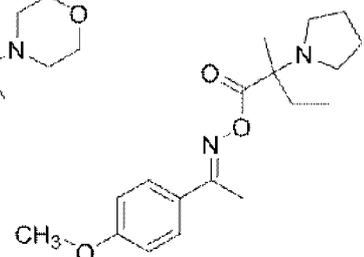
(A-13)



(A-14)

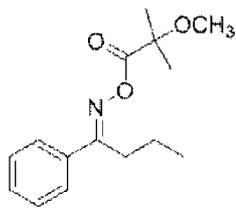


(A-15)

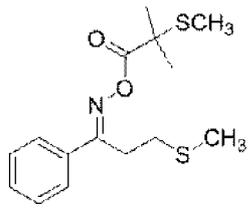


(A-16)

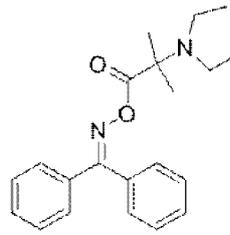
[0129]



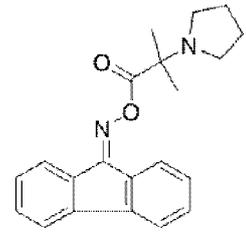
(A-17)



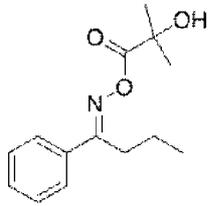
(A-18)



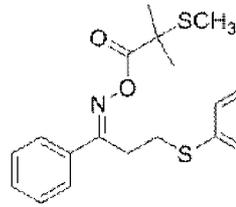
(A-19)



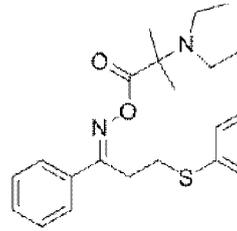
(A-20)



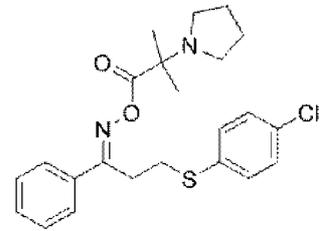
(A-21)



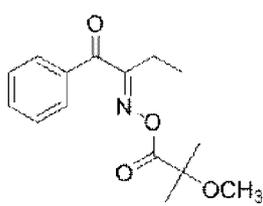
(A-22)



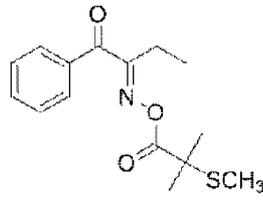
(A-23)



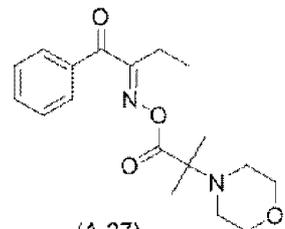
(A-24)



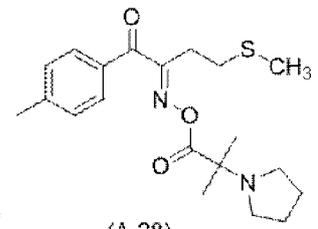
(A-25)



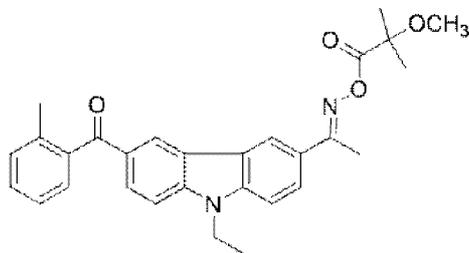
(A-26)



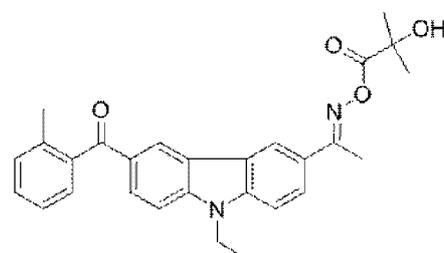
(A-27)



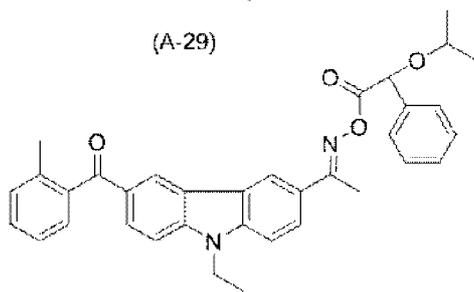
(A-28)



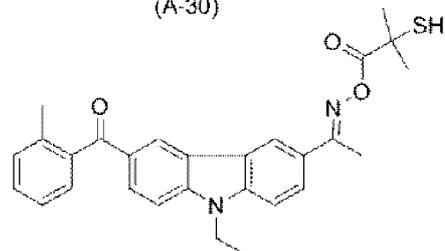
(A-29)



(A-30)

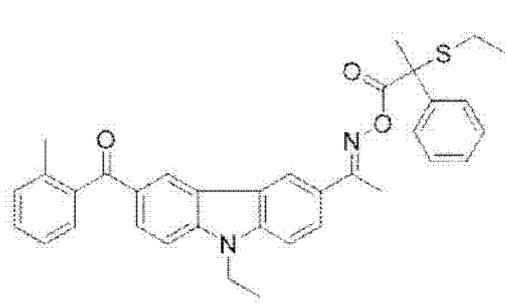


(A-31)

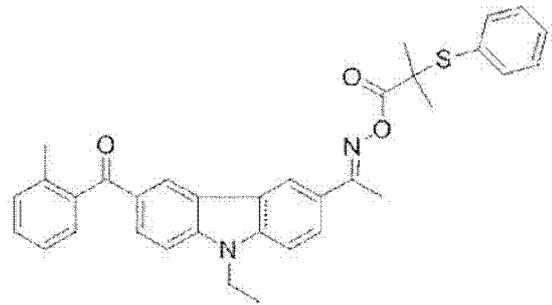


(A-32)

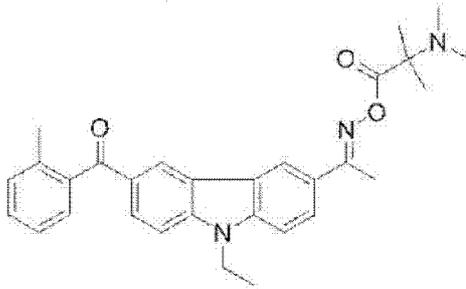
[0130]



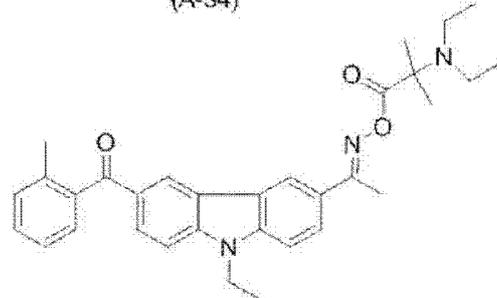
(A-33)



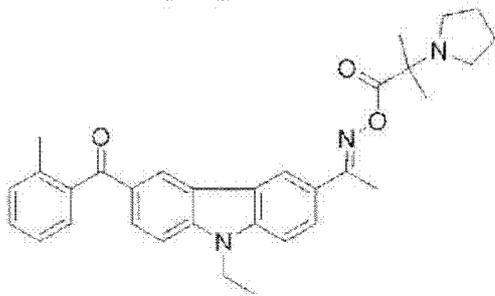
(A-34)



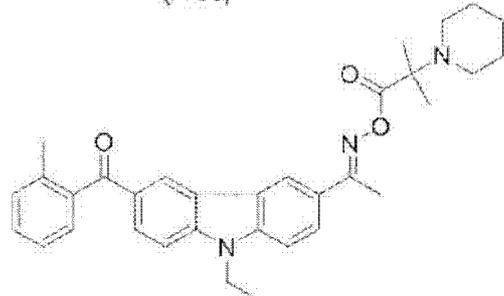
(A-35)



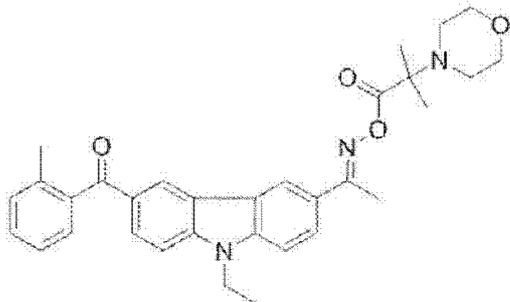
(A-36)



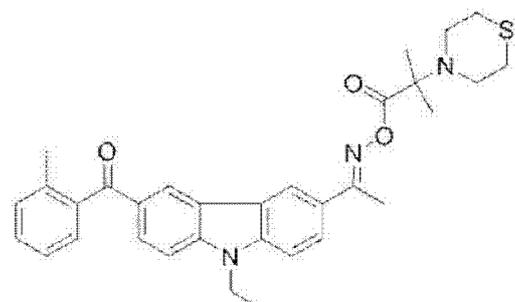
(A-37)



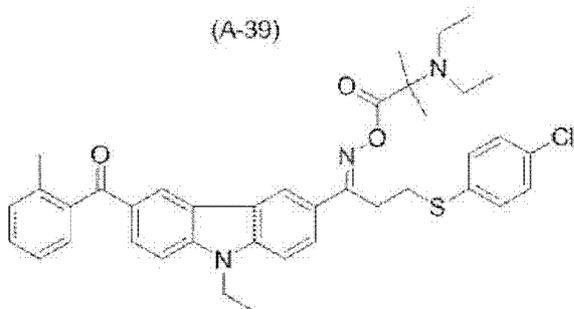
(A-38)



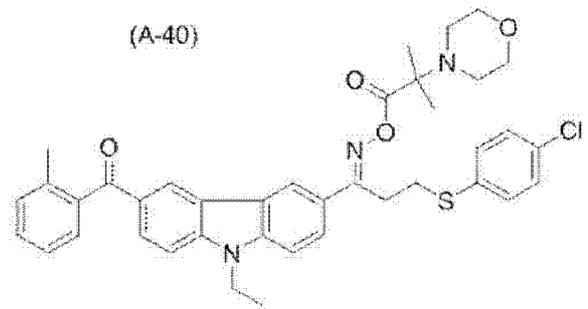
(A-39)



(A-40)

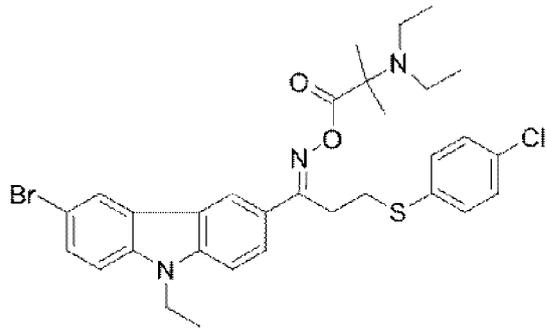


(A-41)

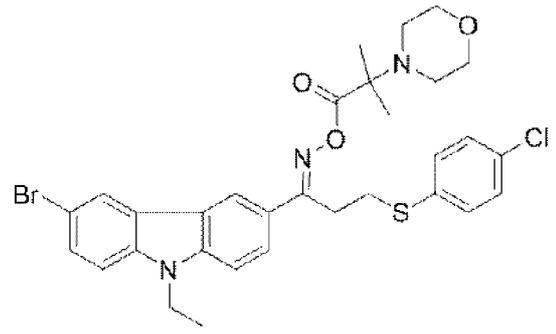


(A-42)

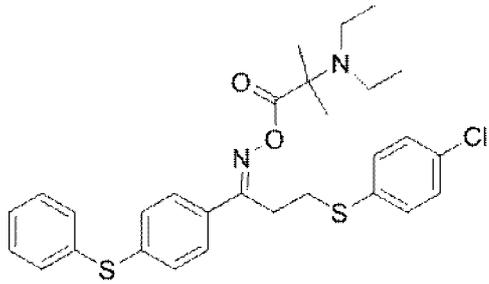
[0131]



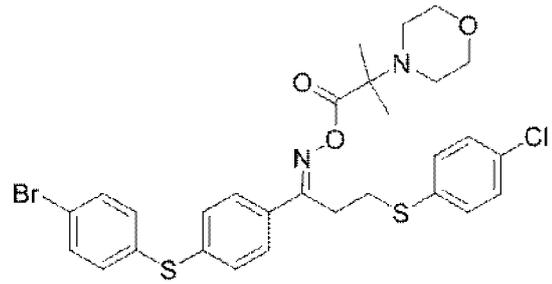
(A-44)



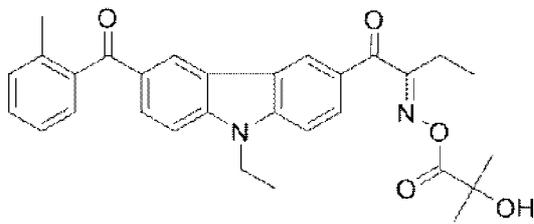
(A-45)



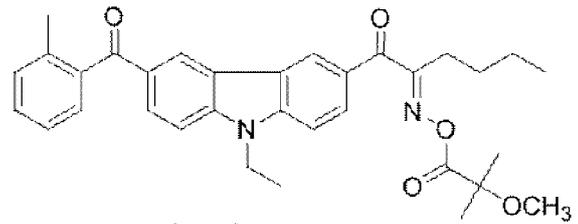
(A-46)



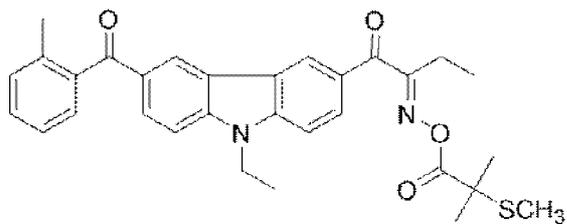
(A-47)



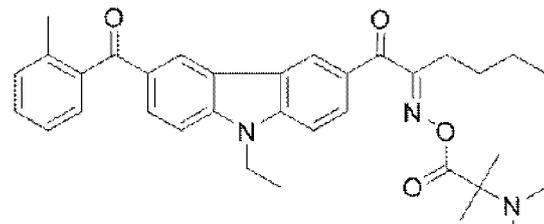
(A-48)



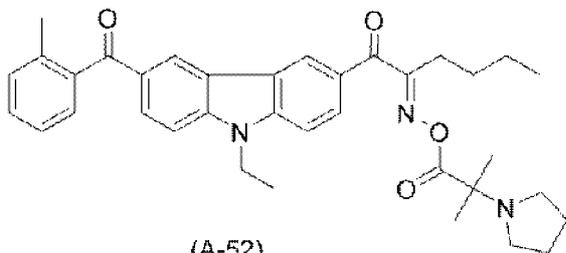
(A-49)



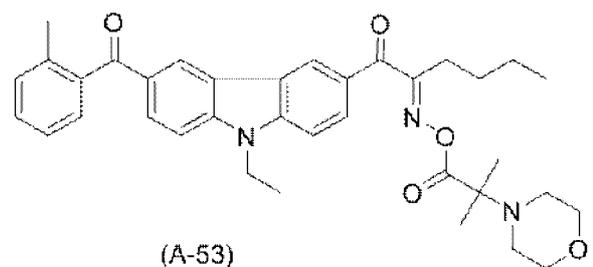
(A-50)



(A-51)

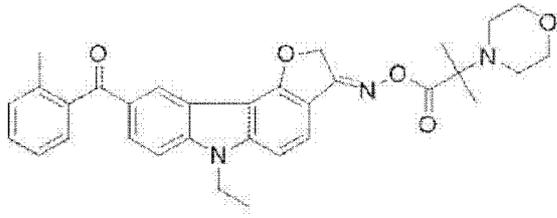


(A-52)

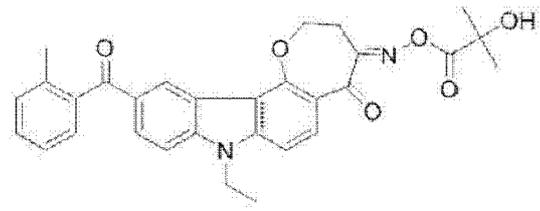


(A-53)

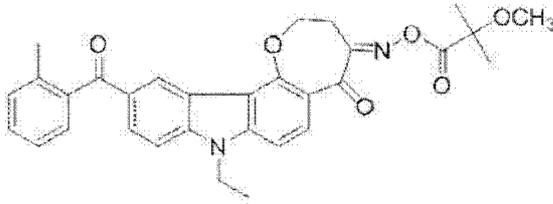
[0132]



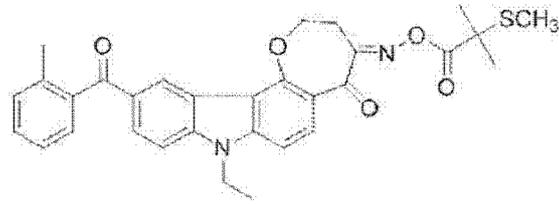
(A-66)



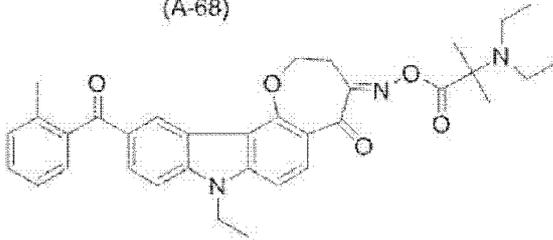
(A-67)



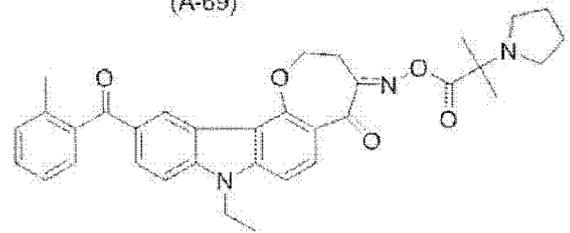
(A-68)



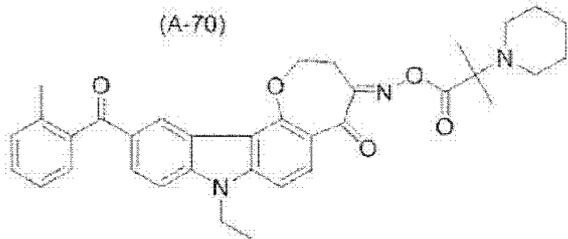
(A-69)



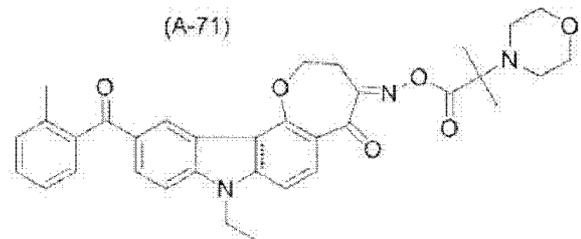
(A-70)



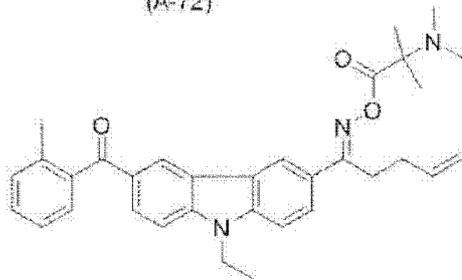
(A-71)



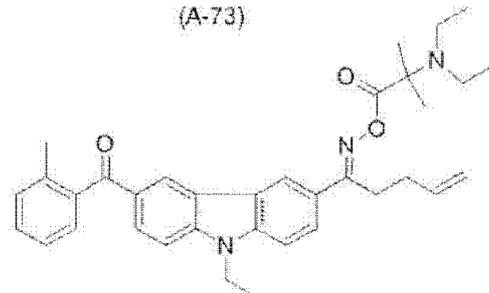
(A-72)



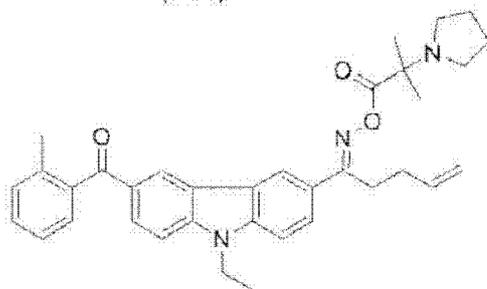
(A-73)



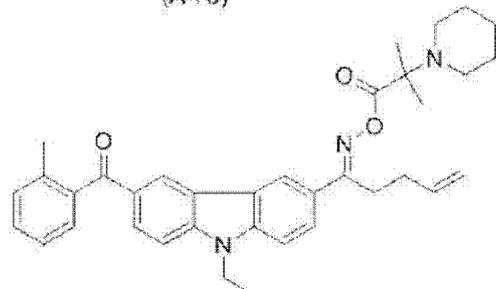
(A-74)



(A-75)

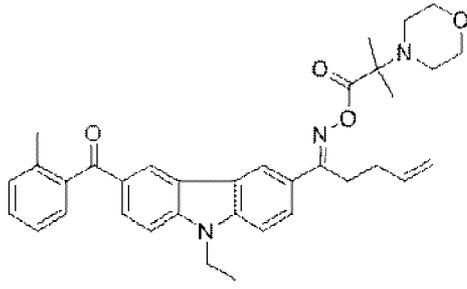


(A-76)

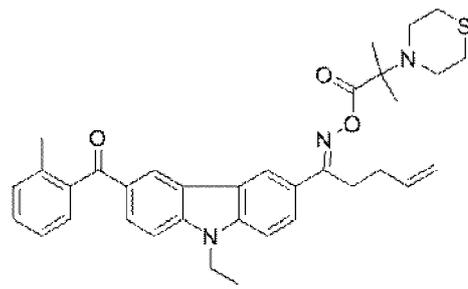


(A-77)

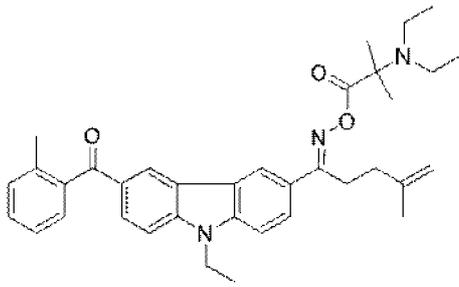
[0134]



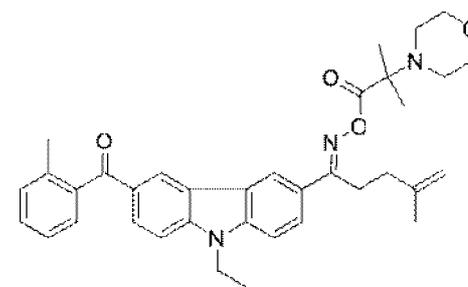
(A-78)



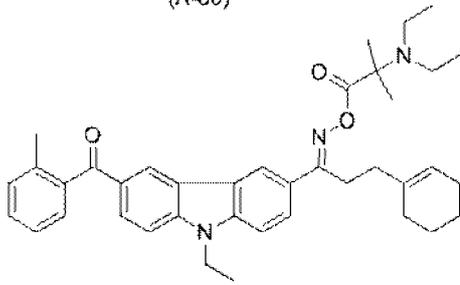
(A-79)



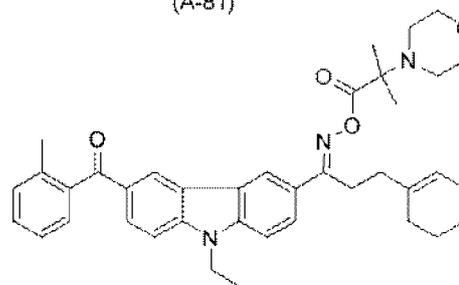
(A-80)



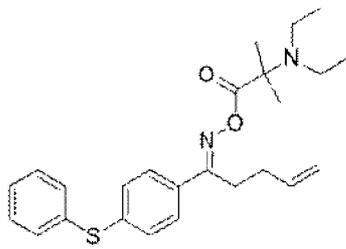
(A-81)



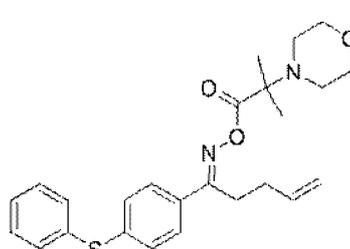
(A-82)



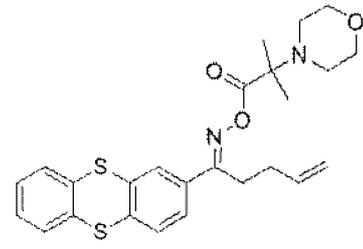
(A-83)



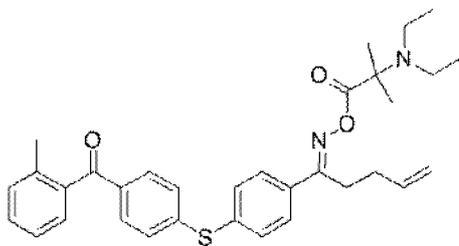
(A-84)



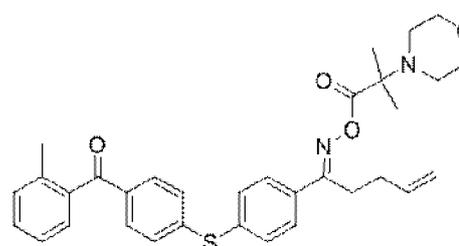
(A-85)



(A-86)

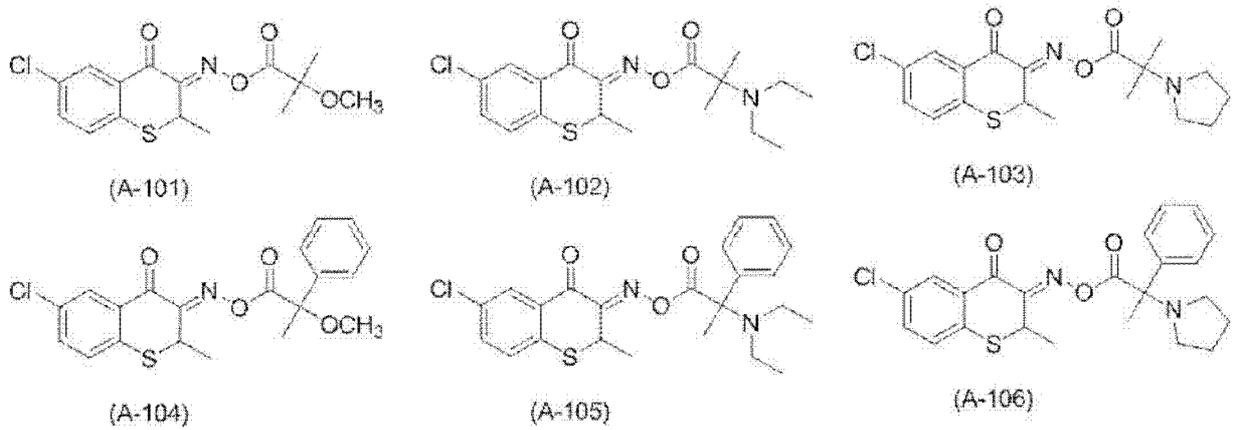
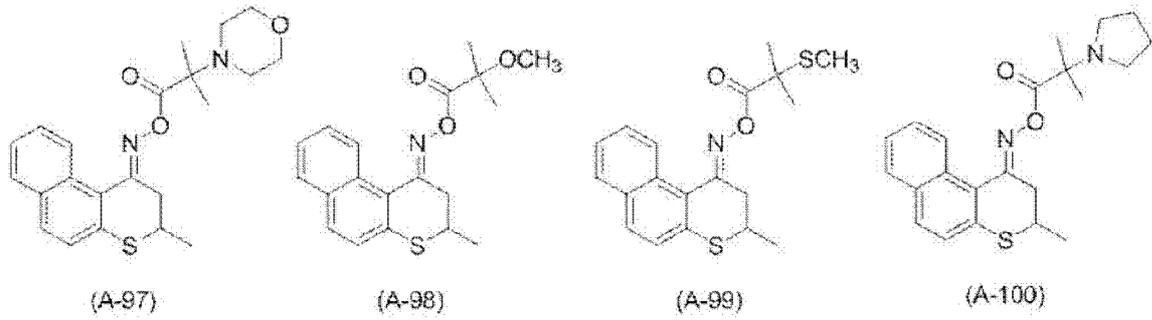
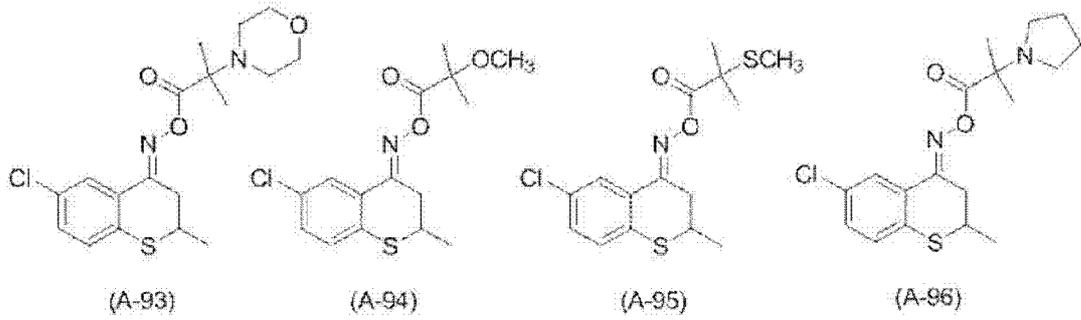
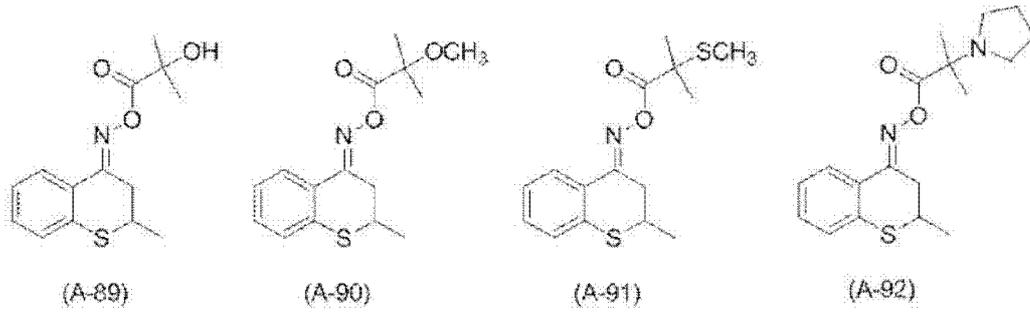


(A-87)

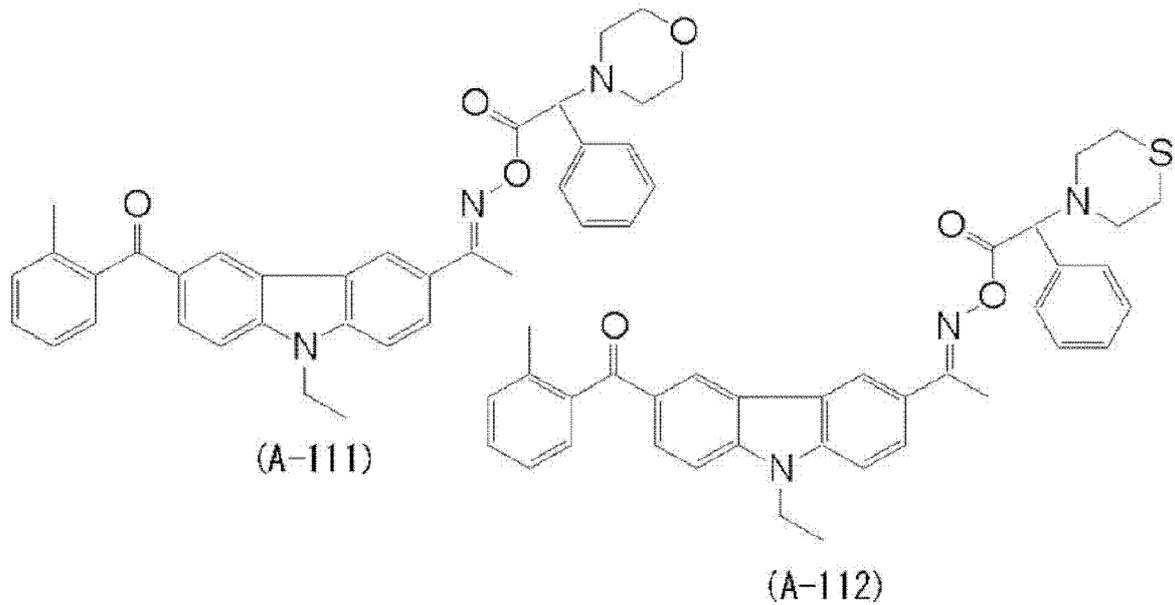
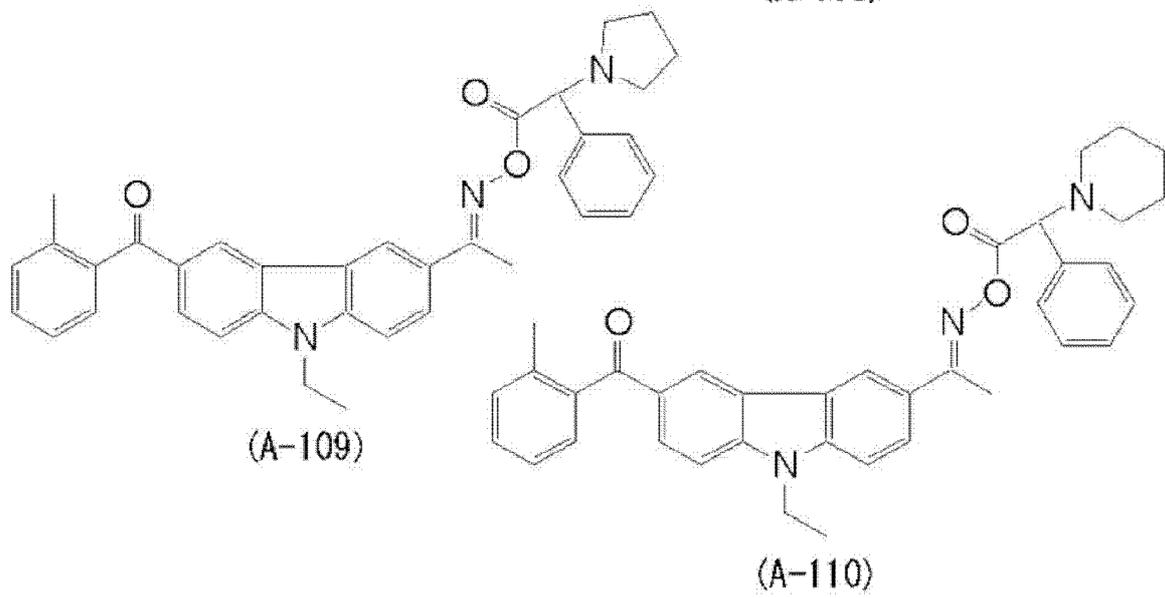
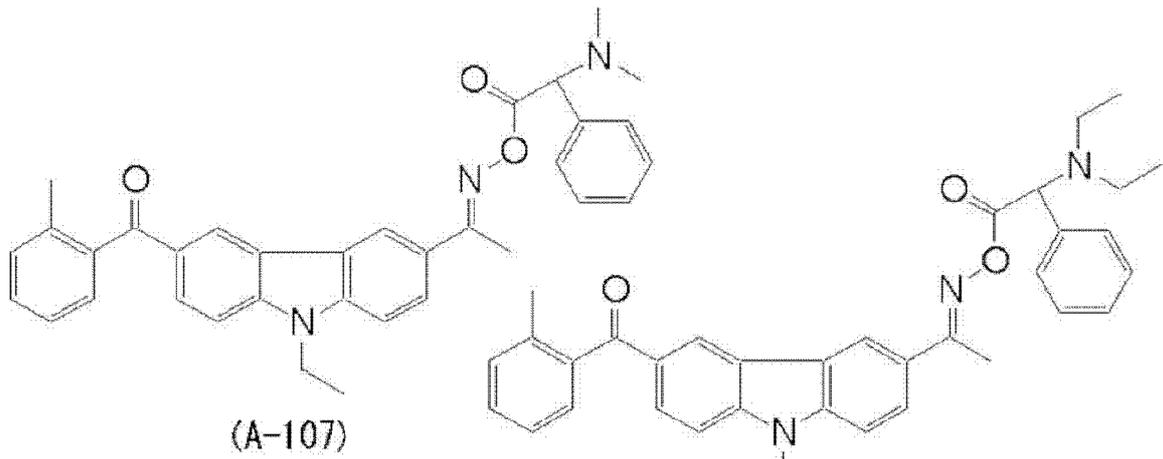


(A-88)

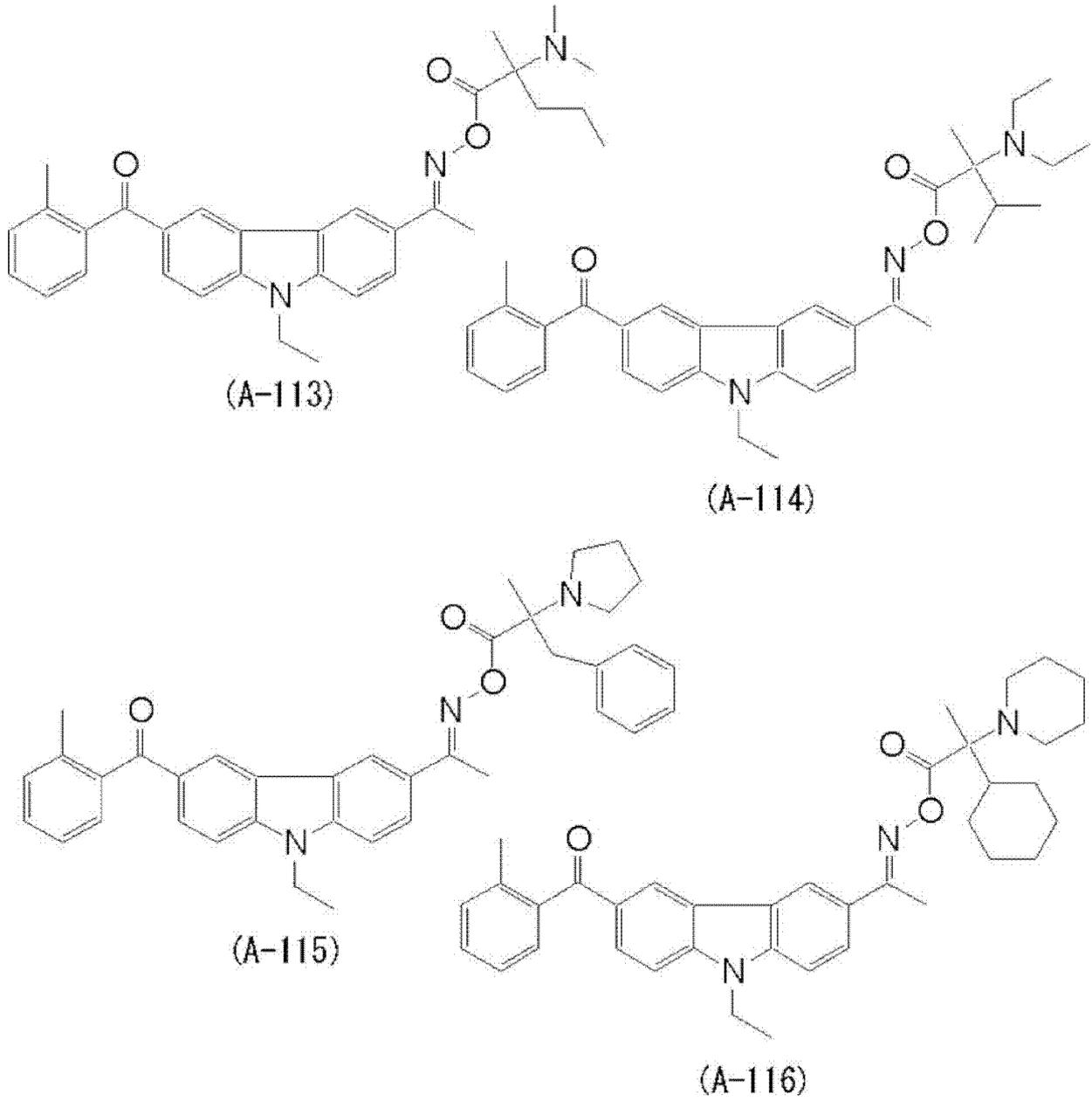
[0135]



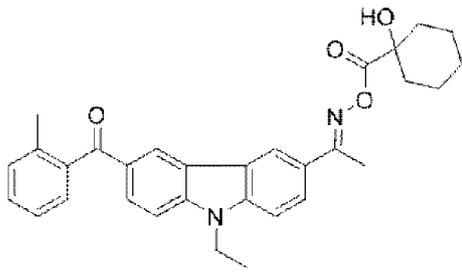
[0136]



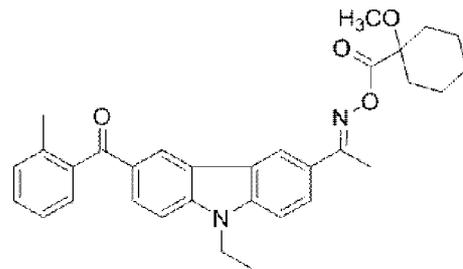
[0137]



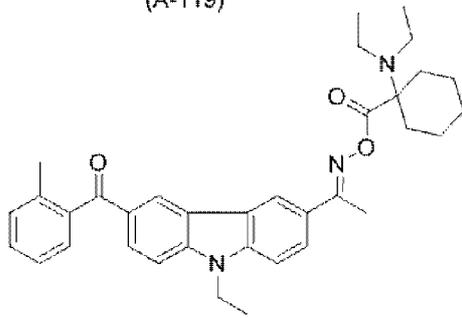
[0138]



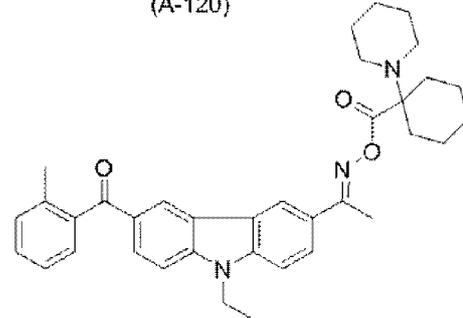
(A-119)



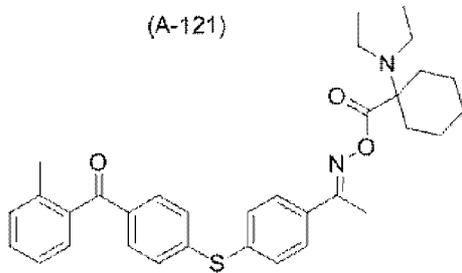
(A-120)



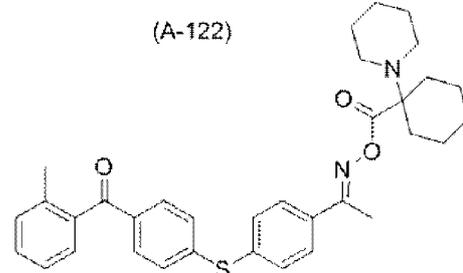
(A-121)



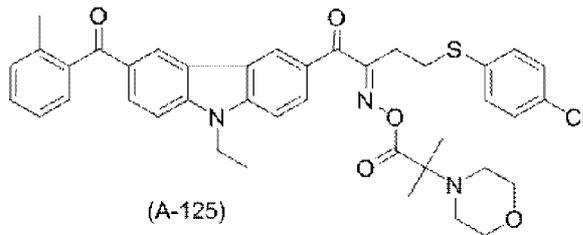
(A-122)



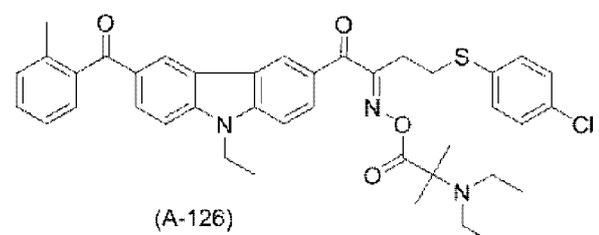
(A-123)



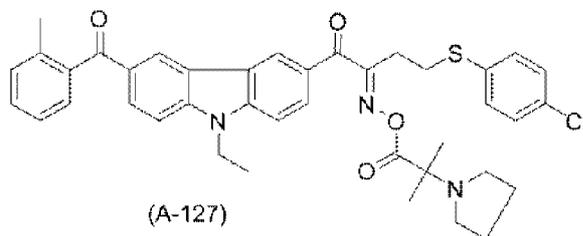
(A-124)



(A-125)

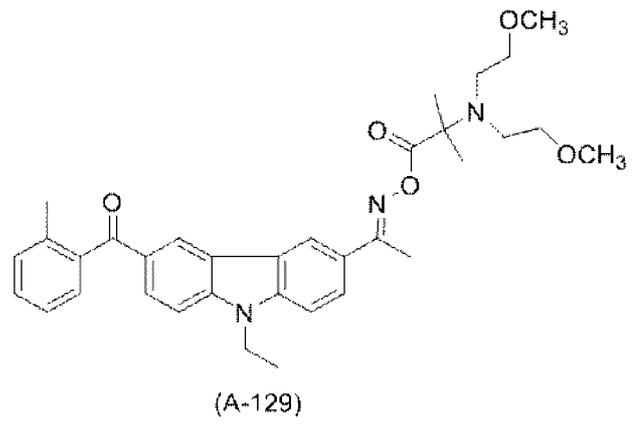
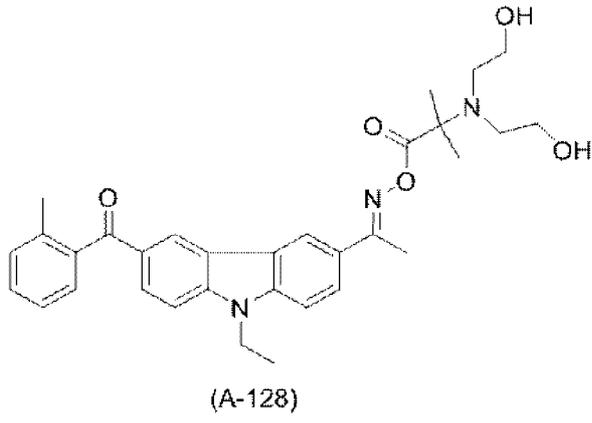


(A-126)

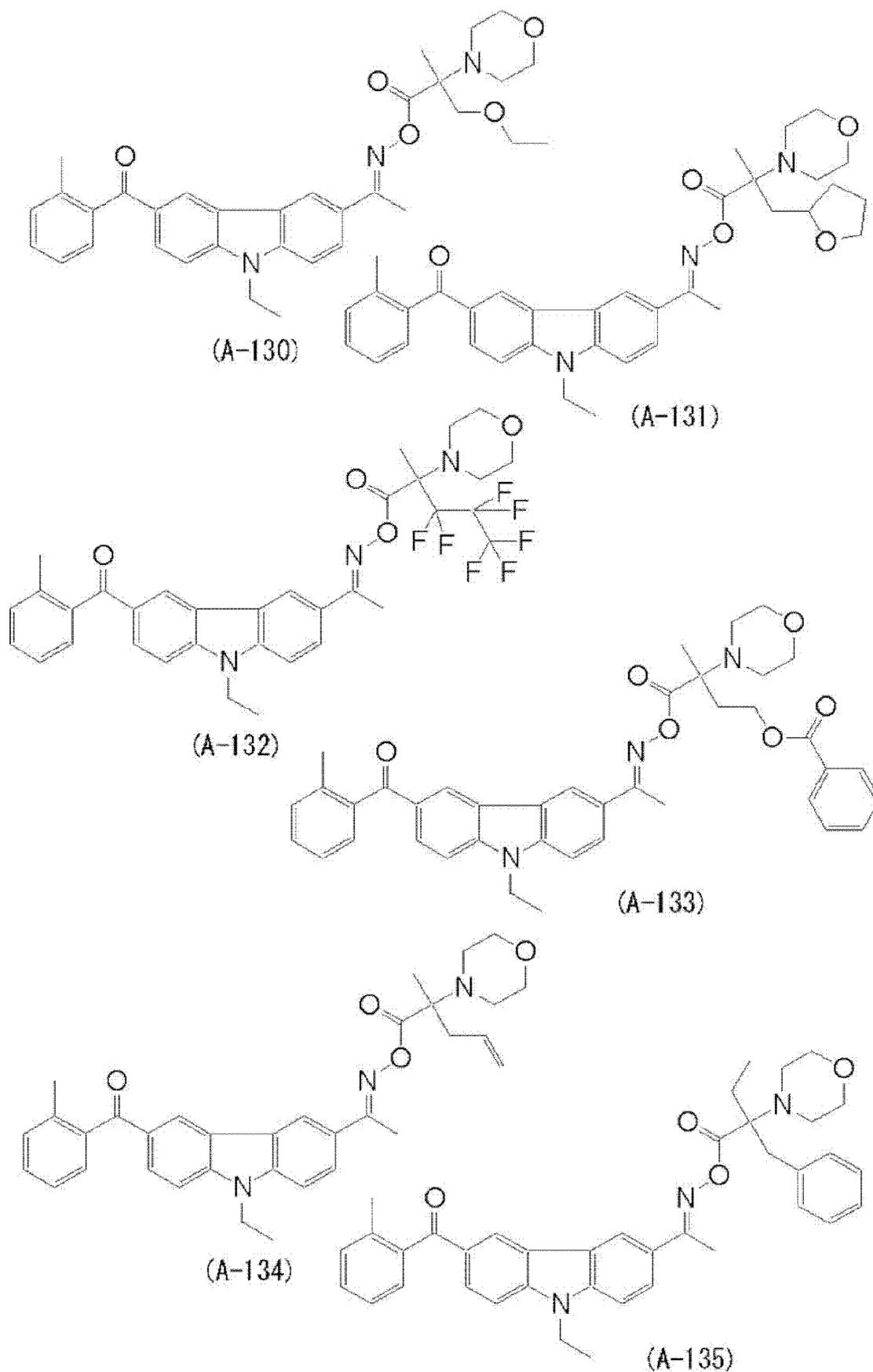


(A-127)

[0139]



[0140]



[0141] 在上述例示化合物 (A-1) ~ (A-135) 当中, 从 365nm 处的摩尔吸光系数的观点考虑, 更优选 (A-29) 到 (A-135)。

[0142] 通过将本发明的特定脲化合物加到已述的本发明的光聚合性组合物中,也可以利用其光聚合引发功能,应用于以下所示的用途的固化性材料中。

[0143] 即,例如可以举出以下所例示的印刷墨液材料(例如丝网印刷墨液用、胶版或苯胺印刷墨液用、UV 固化墨液用)、针对木材或金属的白色或有彩色装饰用材料、粉末涂覆材料(特别是针对纸、木材、金属或塑料的涂覆材料用)、建筑物的标示用或道路标示用材料、作为照片复制方法使用的全息记录的记录材料、图像记录材料、可以用有机溶剂或水性碱来显影的印刷版原版的记录层用材料、用于丝网印刷掩模的制造的光固化性涂覆用材料、牙科填充用组合物、粘接剂、压敏粘接剂、层叠用树脂材料、液体及干燥薄膜双方的抗蚀剂用材料、阻焊剂用材料、抗电镀剂用材料、永久抗蚀膜用材料、印制电路板或电子电路用的光构成性电介质用材料、各种显示用材料、光学开关用材料、光学光栅(干涉光栅)形成用材料、光电路的制造用材料、大量固化(使用了透明的成形模具的UV 固化)或借助立体光刻方法的三维的物品的制造用材料(例如像美国专利第4575330号说明书中记载的那样的材料)、复合材料(例如如果是所需要的,则可以包含玻璃纤维和/或其他纤维以及其他助剂的苯乙烯系聚酯)以及其他厚层组合物的制造用材料、用于电子部件及集成电路的涂覆或密封的抗蚀剂用材料、光纤形成用材料、用于光学透镜(例如接触透镜或菲涅耳透镜)制造的涂覆用材料、医用机器、辅助器具或植入物的制造、例如像德国专利第19700064号及欧州专利第678534号各说明书中记载的那样的具有热致特性的凝胶的制造用材料等各种用途。

[0144] 另外,还可以用在用于辐射剂量检测的材料、以及半导体制造用、TFT 制造用、滤色片制造用、微型机械部件制造用等的抗蚀剂材料中。

[0145] 本发明的光聚合性组合物包含所述(A)特定脲化合物、以及后述的(B)聚合性化合物而构成,然而利用(A)特定脲化合物的功能,可以形成对波长365nm或405nm的光的灵敏度高、保存稳定性优异、此外可以抑制由加热经时造成的着色的固化膜。虽然其详细的机理不很清楚,然而可以认为,本发明的(A)特定脲化合物基于其分子结构而吸收光,开裂时的自由基复合受到抑制,因此产生自由基量多,可以实现高灵敏化。另外,由于自由基复合得到抑制,因此在加热经时中,特定脲化合物的分解产物之间的反应受到抑制,从而可以抑制源于该反应的着色。

[0146] 本发明中,为了评价利用本发明的光聚合性组合物形成的固化膜的加热经时所致的着色,只要使用色差 ΔE^*_{ab} 即可。这里,色差 ΔE^*_{ab} 可以利用大塚电子(株)制MCPD-3000来测定。

[0147] 作为评价时的条件,首先,将本发明的光聚合性组合物用超高压水银灯近接型曝光机(日立High-Tech Electronics Engineering(株)制)、或者i射线步进机曝光装置FPA-3000i5+(Canon(株)制)在(365nm)以 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围的各种曝光量进行曝光,形成固化膜。此外,在根据所需进行显影后,将固化膜在 200°C 加热1小时。

[0148] 通过测定该固化膜的加热前后的色差 ΔE^*_{ab} ,就可以评价固化膜由加热经时所致的着色状态。

[0149] 根据本发明的光聚合性组合物,可以将加热前后的色差 ΔE^*_{ab} 设为5以下。

[0150] 以下,对于本发明的光聚合性组合物,以可以适用于滤色片的着色区域形成等中的光聚合性组合物(1)(以下适当地称作滤色片用光聚合性组合物。)、以及可以适用于平版

印刷版原版的感光层形成等中的光聚合性组合物(2)为例进行详细说明,然而本发明的光聚合性组合物的用途如前所述,并不受它们限定。

[0151] - 光聚合性组合物(1)-(滤色片用光聚合性组合物)

[0152] 由于滤色片用光聚合性组合物是出于形成滤色片中所用的着色区域的目的使用的,因此除了(A)特定脲化合物、(B)聚合性化合物以外,还根据需要含有(C)着色剂。下面,对构成滤色片用光聚合性组合物的各成分进行叙述。

[0153] ((1)-(A)特定脲化合物)

[0154] 光聚合性组合物(1)所含有的(A)特定脲化合物在组合物中作为光聚合引发剂发挥作用。(A)特定脲化合物的详情如前所述。

[0155] 光聚合性组合物(1)中的特定脲化合物的含量相对于该组合物的全部固体成分优选为0.5~40质量%,更优选为1~35质量%,进一步优选为1.5~30质量%。

[0156] 这里,所谓光聚合性组合物的全部固体成分是指从光聚合组合物中去掉溶剂后的成分的总质量。

[0157] 如果是该范围,则在对光聚合性组合物层进行光照射时灵敏度高,而且可以适度地获得固化后的膜的硬度,进行图案成形时图案成形性良好,可以获得具有强度的图案。

[0158] 特定脲化合物既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0159] (其他的光聚合引发剂)

[0160] 光聚合性组合物(1)也可以在不损害本发明的效果的范围中,并用所述特定脲化合物以外的公知的光聚合引发剂。该情况下,优选在特定脲化合物的50质量%以下的范围中使用公知的光聚合引发剂。

[0161] 可以并用的光聚合引发剂是利用光发生分解并引发、促进后述的聚合性化合物的聚合的化合物,优选在波长300~500nm的区域具有吸收的物质。具体来说,例如可以举出有机卤化化合物、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、联咪唑系化合物、有机硼酸化合物、二磺酸化合物、鎓盐化合物、酰基膦(氧化物)化合物。

[0162] ((1)-(B)聚合性化合物)

[0163] 光聚合性组合物(1)中可以使用的聚合性化合物是具有至少一个烯键式不饱和双键的加成聚合性化合物,选自具有至少1个、优选2个以上末端烯键式不饱和键的化合物中。此种化合物组在该工业领域中广为人知,本发明中可以没有特别限定地使用它们。它们例如具有单体,预聚物即二聚体、三聚体以及低聚物,或者它们的混合物;以及它们的共聚物等化学的形态。作为单体及其共聚物的例子,可以举出不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、其酯类、酰胺类,优选使用不饱和羧酸与脂肪族多元醇化合物的酯、不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺类。另外,还适合使用具有羟基或氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或者酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或者环氧类的加成反应物、以及与单官能或者多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。另外,具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或者酰胺类与单官能或者多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、以及具有卤素基、或甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或者酰胺类与单官能或者多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物也是适合的。另外,作为其他的例子,也可以使用将上述的不饱和羧酸替换为不饱和膦酸、

苯乙烯、乙烯基醚等后的化合物组。

[0164] 作为脂肪族多元醇化合物与不饱和羧酸的酯的单体的具体例,作为丙烯酸酯,有乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、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)异氰尿酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物、异氰脲酸 EO 改性三丙烯酸酯等。

[0165] 作为甲基丙烯酸酯,有 1,4-丁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-羟丙氧基)苯基)二甲基甲烷、双(对(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基)二甲基甲烷等。

[0166] 作为衣康酸酯,有乙二醇二衣康酸酯、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、1,4-丁二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

[0167] 作为巴豆酸酯,有乙二醇二巴豆酸酯、1,4-丁二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四巴豆酸酯等。作为异巴豆酸酯,有乙二醇二异巴豆酸酯、季戊四醇二异巴豆酸酯、山梨糖醇四异巴豆酸酯等。

[0168] 作为马来酸酯,有乙二醇二马来酸酯、三甘醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨糖醇四马来酸酯等。

[0169] 作为其他酯的例子,例如也可以合适地使用日本特公昭 51-47334、日本特开昭 57-196231 记载的脂肪族醇系酯类、日本特开昭 59-5240、日本特开昭 59-5241、日本特开平 2-226149 记载的具有芳香族系骨架的酯类,日本特开平 1-165613 记载的含有氨基的等。此外,还可以将所述的酯单体作为混合物使用。

[0170] 另外,作为脂肪族多元胺化合物与不饱和羧酸的酰胺的单体的具体例,有亚甲双丙烯酰胺、亚甲双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二甲苯基双甲基丙烯酰胺等。

[0171] 作为其他优选的酰胺系单体的例子,可以举出日本特公昭 54-21726 记载的具有亚环己基结构的单体。

[0172] 另外,使用异氰酸酯与羟基的加成反应制造的聚氨酯系加成聚合性化合物也是合适的,作为此种具体例,例如可以举出日本特公昭 48-41708 号公报中记载的在 1 个分子中具有 2 个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物上加成了以下述通式 (A) 表示的含有羟基的乙烯基单体的在 1 个分子中含有 2 个以上聚合性乙烯基的乙烯基聚氨酯化合物等。

[0173] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH}$ (A)

[0174] (其中,通式 (A) 中, R^4 及 R^5 分别表示 H 或 CH_3 。)

[0175] 另外,像日本特开昭 51-37193 号公报、日本特公平 2-32293 号公报、日本特公平 2-16765 号公报中记载的那样的聚氨酯丙烯酸酯类、日本特公昭 58-49860 号公报、日本特公昭 56-17654 号公报、日本特公昭 62-39417 号公报、日本特公昭 62-39418 号公报中记载的具有环氧乙烷系骨架的聚氨酯化合物类也是合适的。此外,通过使用日本特开昭 63-277653 号公报、日本特开昭 63-260909 号公报、日本特开平 1-105238 号公报中记载的在分子内具有氨基结构或硫醚结构的加成聚合性化合物类,可以得到感光速度非常优异的光聚合性组合物。

[0176] 作为其他例子,可以举出像日本特开昭 48-64183 号公报、日本特公昭 49-43191 号公报、日本特公昭 52-30490 号公报各公报中记载的那样的 聚酯丙烯酸酯类、使环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应而得的环氧基丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。另外,还可以举出日本特公昭 46-43946 号公报、日本特公平 1-40337 号公报、日本特公平 1-40336 号公报中记载的特定的不饱和化合物、日本特开平 2-25493 号公报中记载的乙烯基膦酸系化合物等。另外,在某种情况下,适合使用日本特开昭 61-22048 号公报中记载的含有全氟烷基的结构。此外,还可以使用日本粘接协会会报 vol. 20、No. 7、300 ~ 308 页(1984 年)中作为光固化性单体及低聚物介绍的物质。

[0177] 对于这些加成聚合性化合物,其结构、单独使用或并用、添加量等使用方法的详情可以与光聚合性组合物的最终的性能设计对应地任意设定。例如可以根据如下所示的观点来选择。

[0178] 在灵敏度的方面优选每 1 个分子的不饱和基含量多的结构,大多数情况下,优选 2 官能以上。另外,为了提高固化膜的强度,最好是 3 官能以上的,此外,通过将不同的官能数·不同的聚合性基(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、乙烯基醚系化合物)的化合物并用来调节灵敏度和强度两方面的方法也是有效的。

[0179] 另外,对于与光聚合性组合物中所含的其他成分(例如光聚合引发剂、着色剂(颜料、染料)等、粘合剂聚合物等)的相溶性、分散性,加成聚合性化合物的选择·使用方法也是重要的要因,例如有时利用低纯度化合物的使用、2 种以上的并用可以提高相溶性。另外,也可以出于提高与支承体等的硬质表面的密合性的目的选择特定的结构。

[0180] 光聚合性组合物(1)中的聚合性化合物的含量相对于该组合物的全部固体成分优选为 1 ~ 90 质量%,更优选为 2 ~ 70 质量%,进一步优选为 3 ~ 50 质量%。

[0181] 聚合性化合物既可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0182] ((1)-(C) 着色剂)

[0183] 光聚合性组合物(1)可以含有(C)着色剂。通过含有着色剂,可以获得所需颜色的着色光聚合性组合物。

[0184] 而且,光聚合性组合物(1)由于含有对作为短波长的光源的 365nm 或 405nm 的光源具有优异的灵敏度的作为本发明的(A)聚合引发剂的特定脞化合物,因此在高浓度地含有着色剂的情况下也可以高灵敏度地固化。

[0185] 光聚合性组合物(1)中所用的着色剂没有特别限定,可以使用以往公知的各种染料或颜料的 1 种或混合使用 2 种以上,它们可以根据光聚合性组合物的用途适当地选择。如果是将本发明的光聚合性组合物用于滤色片制造的情况,则可以使用形成滤色片的颜色像素的 R、G、B 等有彩色系的着色剂(有彩色着色剂)、以及黑矩阵形成用中普遍使用的黑色

系的着色剂（黑色着色剂）的任意一种。

[0186] 含有所述 (A) 特定脲化合物的本发明的光聚合性组合物由于即使曝光量少也可以高灵敏度地固化,因此可以特别优选地用于含有难以透过光的黑色着色剂的光聚合性组合物中。

[0187] 下面,对于能够适用于光聚合性组合物 (1) 中的着色剂,以适于滤色片用途的着色剂为例加以详述。

[0188] 作为有彩色系的颜料,可以使用以往公知的各种无机颜料或有机颜料。另外,无论是无机颜料还是有机颜料,如果考虑到优选高透过率,则优选使用尽可能细小的,如果还考虑处置性,则上述颜料的平均粒子径优选为 $0.01\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$,更优选为 $0.01\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m}$ 。

[0189] 作为无机颜料,可以举出以金属氧化物、金属络合物等表示的金属化合物,具体来说,可以举出铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌、锑等的金属氧化物、以及所述金属的复合氧化物。

[0190] 作为本发明中可以优选使用的颜料,可以举出以下的颜料。但是本发明并不限定于它们。

[0191] C. I. 颜料黄 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214 等

[0192] C. I. 颜料橙 2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73

[0193] C. I. 颜料红 1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、270、272、279

[0194] C. I. 颜料绿 7、10、36、37、58

[0195] C. I. 颜料紫 1、19、23、27、32、37、42

[0196] C. I. 颜料蓝 1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66、79、80

[0197] C. I. 颜料黑 1

[0198] 这些有机颜料可以单独使用,或者为了提高色纯度而组合多种使用。

[0199] 另外,作为黑矩阵用的颜料,可以单独或者混合使用碳、钛黑、氧化铁、氧化钛,优选碳与钛黑的组合。另外,对于碳与钛黑的质量比,从分散稳定性的观点考虑,优选 $100:0 \sim 100:60$ 的范围。

[0200] 下面对钛黑分散物进行详述。

[0201] 所谓钛黑分散物是作为色材含有钛黑的分散物。

[0202] 通过在光聚合性组合物中作为预先制备的钛黑分散物含有钛黑,钛黑的分散性、

分散稳定性就会提高。

[0203] 下面,对钛黑进行说明。

[0204] - 钛黑 -

[0205] 所谓钛黑是具有钛原子的黑色粒子。优选为低次氧化钛 (low-order titanium oxide) 或氧氮化钛等。出于提高分散性、抑制凝聚性等目的,可以根据需要对钛黑粒子进行表面修饰。可以用氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化锆覆盖,另外,还可以进行像日本特开 2007-302836 号公报中所示那样的利用疏水性物质的处理。

[0206] 钛黑的粒子的粒径没有特别限制,然而从分散性、着色性的观点考虑, 优选为 3 ~ 2000nm,更优选为 10 ~ 500nm,进一步优选为 20 ~ 200nm。

[0207] 钛黑的比表面积没有特别限定,然而为了使用疏水化剂将该钛黑表面处理后的疏水性达到给定的性能,利用 BET 法测定出的值通常来说为 5 ~ 150m²/g 左右,特别优选为 20 ~ 100m²/g 左右。

[0208] 作为钛黑的市售品的例子例如可以举出三菱材料公司制钛黑 10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、赤穗化成(株)テイラック (Tilack)D等,然而本发明并不限于它们。

[0209] 光聚合性组合物 (1) 中,在着色剂为染料的情况下,可以得到均匀地溶解于组合物中的状态的着色组合物。

[0210] 可以作为光聚合性组合物 (1) 中所含的着色剂使用的染料没有特别限制,可以使用以往作为滤色片用途公知的染料。例如可以使用吡唑偶氮系、苯胺偶氮系、三苯基甲烷系、葱醌系、葱吡啶酮系、亚苄基系、氧杂菁系、吡唑三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、吩噻嗪系、吡咯并吡唑偶氮甲碱系、咕吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系等染料。

[0211] 另外,在进行水或碱显影的情况下,从利用显影将光未照射份的粘合剂和 / 或染料完全除去的观点考虑,有时适合使用酸性染料和 / 或其衍生物。

[0212] 此外,还可以有用地使用直接染料、碱性染料、媒染染料、酸性媒染染料、冰染染料、分散染料、油溶染料、食品染料和 / 或它们的衍生物等,

[0213] 以下举出酸性染料的具体例,然而并不限于它们。例如可以举出: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。

[0214] 另外,还优选上述以外的偶氮系、咕吨系、酞菁系的酸性染料,还可以优选使用 C. I. 溶剂蓝 44、38;C. I. 溶剂橙 45;罗丹明 B、罗丹明 110 等酸性染料及这些染料的衍生物。

[0215] 尤其是作为着色剂,优选为选自三烯丙基甲烷系、葱醌系、偶氮甲碱系、亚苄基系、氧杂菁系、花青系、吩噻嗪系、吡咯并吡唑偶氮甲碱系、咕吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系、吡唑偶氮系、苯胺偶氮系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、葱吡啶酮系、吡咯甲川系

中的着色剂。

[0216] 可以在光聚合性组合物(1)中使用的着色剂优选为染料或颜料。尤其希望是平均粒子径(r)满足 $20\text{nm} \leq r \leq 300\text{nm}$ 、优选满足 $125\text{nm} \leq r \leq 250\text{nm}$ 、特别优选满足 $30\text{nm} \leq r \leq 200\text{nm}$ 的颜料。通过使用此种平均粒子径的颜料,可以得到高对比度比、并且高光透过率的像素。这里所说的“平均粒子径”是指针对将颜料的一次粒子(单微晶)集合而得的二次粒子的平均粒子径。

[0217] 另外,本发明中可以使用的颜料的二次粒子的粒子径分布(下面,简称为“粒子径分布”)最好进入(平均粒子径 ± 100)nm的二次粒子为整体的70质量%以上,优选为80质量%以上。

[0218] 具有所述的平均粒子径及粒子径分布的颜料可以通过将市售的颜料与根据情况使用的其他颜料(平均粒子径通常超过300nm)一起,优选作为与分散剂及溶剂混合的颜料混合液,例如使用珠磨机、辊磨机等粉碎机,一边粉碎一边混合·分散来制备。如此得到的颜料通常形成颜料分散液的形态。

[0219] 作为光聚合性组合物(1)中所含的着色剂的含量,在光聚合性组合物的全部固体成分中,优选为20质量%~95质量%,更优选为25质量%~90质量%,进一步优选为30质量%~80质量%。

[0220] 通过将着色剂的含量设为上述范围,在利用光聚合性组合物(1)制作滤色片时,可以获得适度的色度。另外,由于光固化充分地推进,可以维持作为膜的强度,因此可以防止碱显影时的显影宽容度变窄的情况。

[0221] 即,本发明的作为聚合引发剂的(A)特定脒化合物由于光吸收效率高,因此即使在光聚合性组合物中高浓度地含有着色剂的情况下,也可以高灵敏度地聚合、固化,与使用了其他聚合引发剂的情况相比,可以明显地发挥灵敏度提高效果。

[0222] ((1)-(D) 颜料分散剂)

[0223] 在光聚合性组合物(1)作为(C)着色剂含有钛黑或有机颜料等颜料的情况下,从提高该颜料的分散性的观点考虑,优选还添加(D)颜料分散剂。

[0224] 作为本发明中可以使用的颜料分散剂,可以举出高分子分散剂(例如聚酰胺胺及其盐、聚羧酸及其盐、高分子量不饱和酸酯、改性聚氨酯、改性聚酯、改性聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸系共聚物、萘磺酸福尔马林缩合物)、以及聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基胺、链醇胺、颜料衍生物等。

[0225] 高分子分散剂根据其结构可以进一步分类为直链状高分子、末端改性型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子。

[0226] 高分子分散剂吸附于颜料的表面,起到防止再凝聚的作用。由此,可以将具有向颜料表面的锚定部位的末端改性型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子作为优选的结构举出。

[0227] 另一方面,颜料衍生物通过将颜料表面改性,具有促进高分子分散剂的吸附的效果。

[0228] 作为本发明中可以使用的颜料分散剂的具体例,可以举出BYKChemie公司制“Disperbyk-101(聚酰胺胺磷酸盐)、107(羧酸酯)、110(含有酸基的共聚物)、130(聚酰胺)、161、162、163、164、165、166、170(高分子共聚物)”、“BYK-P104、P105(高分子量不饱和

聚羧酸)”,EFKA 公司制“EFKA4047、4050 ~ 4010 ~ 4165(聚氨酯系)、EFKA4330 ~ 4340(嵌段共聚物)、4400 ~ 4402(改性聚丙烯酸酯)、5010(聚酯酰胺)、5765(高分子量聚羧酸盐)、6220(脂肪酸聚酯)、6745(酞菁衍生物)、6750(偶氮颜料衍生物)”,味之素 Finetechno 公司制“Ajisper PB821、PB822”,共荣社化学公司制“FLOWLEN TG-710(聚氨酯低聚物)”,“POLYFLOW No. 50E、No. 300(丙烯酸系共聚物)”,楠本化成公司制“DISPARLON KS-860、873SN、874、#2150(脂肪族多元羧酸)、#7004(聚酯酯)、DA-703-50、DA-705、DA-725”,花王公司制“DEMORRN、N(萘磺酸福尔马林聚缩合物)、MS、C、SN-B(芳香族磺酸福尔马林聚缩合物)”,“HOMOGENOL L-18(高分子聚羧酸)”,“EMULGEN920、930、935、985(聚氧乙烯壬基苯基醚)”,“ACETAMINE 86(硬脂基胺乙酸酯)”,日本 Lubrizol 公司制“SOLSPERSE 5000(酞菁衍生物)、22000(偶氮颜料衍生物)、13240(聚酯胺)、3000、17000、27000(在末端部具有功能份的高分子)、24000、28000、32000、38500(接枝型高分子)”,日光 Chemical 者制“NIKKOLT106(聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯)、MYS-1EX(聚氧乙烯单硬脂酸酯)”等。另外,还可以举出川研精细化工(株)制 HINOACTOT-8000E 等两性分散剂。

[0229] 这些颜料分散剂既可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。本发明中,尤其优选将颜料衍生物与高分子分散剂组合使用。

[0230] 作为光聚合性组合物(1)中的(D)颜料分散剂的含量,相对于作为(C)着色剂的颜料 100 质量份,优选为 1 ~ 80 质量份,更优选为 5 ~ 70 质量份,进一步优选为 10 ~ 60 质量份。

[0231] 具体来说,如果是使用高分子分散剂的情况,则作为其使用量,相对于颜料 100 质量份,以质量换算优选为 5 ~ 100 份的范围,更优选为 10 ~ 80 份的范围。

[0232] 另外,在并用颜料衍生物的情况下,作为颜料衍生物的使用量,相对于颜料 100 质量份,以质量换算优选处于 1 ~ 30 份的范围,更优选处于 3 ~ 20 份的范围,特别优选处于 5 ~ 15 份的范围。

[0233] 在光聚合性组合物(1)中,使用作为(C)着色剂的颜料、还使用(D)颜料分散剂的情况下,从固化灵敏度、色浓度的观点考虑,着色剂及分散剂的含量的总和相对于构成光聚合性组合物的全部固体成分优选为 30 质量%以上 90 质量%以下,更优选为 40 质量%以上 85 质量%以下,进一步优选为 50 质量%以上 80 质量%以下。

[0234] 只要不损害本发明的效果,则光聚合性组合物(1)也可以根据需要还含有以下详述的任意成分。

[0235] 下面,对光聚合性组合物(1)可以含有的任意成分进行说明。

[0236] ((1)-敏化剂)

[0237] 出于提高自由基引发剂的自由基产生效率、实现感光波长的长波长化的目的,光聚合性组合物(1)也可以含有敏化剂。

[0238] 作为本发明中可以使用的敏化剂,优选针对所述的(A)特定脒化合物利用电子移动机理或能量移动机理使之敏化的物质。

[0239] 作为光聚合性组合物(1)中所用的敏化剂,可以举出属于以下列举的化合物类并且在 300nm ~ 450nm 的波长区域具有吸收波长的敏化剂。

[0240] 即,例如可以举出多环芳香族类(例如菲、蒽、芘、花、苯并菲、9,10-二烷氧基蒽)、咕吨类(例如荧光素、曙红、赤藓红、罗丹明 B、玫瑰红)、噻吨酮类(异丙基噻吨酮、二乙基

噻吨酮、氯噻吨酮)、花青类(例如硫碳菁、氧碳菁)、部花青类(例如部花青、碳部花青)、酞菁类、噻嗪类(例如硫堇、亚甲蓝、甲苯胺蓝)、吡啶类(例如吡啶橙、氯黄素、吡啶黄素)、葱醌类(例如葱醌)、方鎗(squarylium)类(例如方鎗)、吡啶橙、香豆素类(例如7-二乙基氨基-4-甲基香豆素)、香豆素酮、吩噻嗪类、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、咪唑类、吡啶、螺环化合物、喹吡啶酮、靛蓝、苯乙烯基化合物、吡喃鎗化合物、吡咯甲川(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、苯乙酮、二苯甲酮、噻吨酮、米氏酮等的芳香族酮化合物、N-芳基噁唑啉酮(N-aryloxazolidinone)等杂环化合物等。

[0241] 对于光聚合性组合物(1)中的敏化剂的含量,从对深部的光吸收效率和引发分解效率的观点考虑,以固体成分换算,优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~15质量%。

[0242] 敏化剂既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0243] ((1)-共敏化剂)

[0244] 光聚合性组合物(1)优选还含有共敏化剂。

[0245] 本发明中共敏化剂具有进一步提高(A)特定脲化合物或所述敏化剂的对活性放射线的灵敏度、或者抑制由氧造成的(B)聚合性化合物的聚合阻碍等作用。

[0246] 作为此种共敏化剂的例子,可以举出胺类、例如M. R. Sander等人著《Journal of Polymer Society》第10卷3173页(1972)、日本特公昭44-20189号公报、日本特开昭51-82102号公报、日本特开昭52-134692号公报、日本特开昭59-138205号公报、日本特开昭60-84305号公报、日本特开昭62-18537号公报、日本特开昭64-33104号公报、Research Disclosure 33825号记载的化合物等,具体来说,可以举出三乙醇胺、对二甲基氨基苯甲酸乙基酯、对甲酰基二甲基苯胺、对甲基硫代二甲基苯胺等。

[0247] 作为共敏化剂的其他例子,可以举出硫醇及硫醚类、例如日本特开昭53-702号公报、日本特公昭55-500806号公报、日本特开平5-142772号公报记载的硫醇化合物、日本特开昭56-75643号公报的二硫醚化合物等,具体来说,可以举出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)-咪唑啉、 β -巯基萘等。

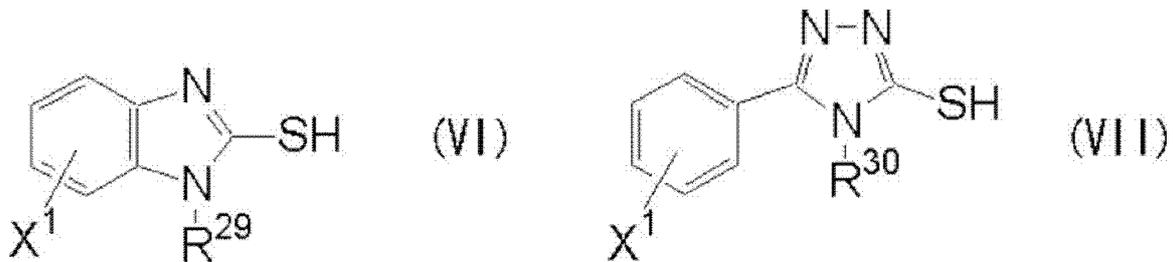
[0248] 另外,作为共敏化剂的其他例子,可以举出氨基酸化合物(例、N-苯基甘氨酸等)、日本特公昭48-42965号公报记载的有机金属化合物(例如三丁基锡乙酸酯等)、日本特公昭55-34414号公报记载的氢给体、日本特开平6-308727号公报记载的硫化物(例如三噻烷等)等。

[0249] 对于这些共敏化剂的含量,从提高由聚合成长速度与链移动的平衡决定的固化速度的观点考虑,相对于光聚合性组合物(1)的全部固体成分的质量,优选0.1质量%~30质量%的范围,更优选1质量%~25质量%的范围,进一步优选0.5质量%~20质量%的范围。

[0250] 另外,光聚合性组合物(1)优选作为共敏化剂含有硫醇化合物。

[0251] 作为适合光聚合性组合物(1)的硫醇化合物,更优选以下述通式(VI)或通式(VII)表示的化合物。

[0252]



[0253] 通式 (VI) 中, R^{29} 表示芳基, X^1 表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烷基或芳基。

[0254] 通式 (VII) 中, R^{30} 表示烷基或芳基, X^1 与通式 (VI) 的 X^1 同义。

[0255] 在光聚合性组合物 (1) 含有硫醇化合物的情况下, 作为其含量, 从提高由聚合成长速度与链移动的平衡决定的固化速度的观点考虑, 相对于光聚合性组合物的全部固体成分的质量, 优选 0.5 质量%~30 质量%的范围, 更优选 1 质量%~25 质量%的范围, 进一步优选 3 质量%~20 质量%的范围。

[0256] ((1)-粘合剂聚合物)

[0257] 光聚合性组合物 (1) 中, 出于提高皮膜特性等目的, 根据需要可以还使用粘合剂聚合物。作为粘合剂优选使用线状有机聚合物。作为此种“线状有机聚合物”, 可以任意地使用公知的聚合物。为了能够进行水显影或者弱碱水显影, 优选选择在水或者弱碱水中是可溶性或膨胀性的线状有机聚合物。线状有机聚合物不仅要根据作为皮膜形成剂的用途, 而且还要根据作为水、弱碱水或者有机溶剂显影剂的用途来选择使用。例如如果使用水可溶性有机聚合物, 则可以进行水显影。作为此种线状有机聚合物, 可以举出在侧链中具有羧酸基的自由基聚合体、例如日本特开昭 59-44615 号公报、日本特公昭 54-34327 号公报、日本特公昭 58-12577 号公报、日本特公昭 54-25957 号公报、日本特开昭 54-92723 号公报、日本特开昭 59-53836 号公报、日本特开昭 59-71048 号公报中记载的聚合物, 即, 使具有羧基的单体单独或者共聚而得的树脂、使具有酸酐的单体单独或者共聚并使酸酐单元水解或者半酯化或者半酰胺化而得的树脂、将环氧树脂用不饱和单羧酸及酸酐改性而得的环氧基丙烯酸酯等。作为具有羧基的单体, 可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、4-羧基苯乙烯等, 作为具有酸酐的单体, 可以举出马来酸酐等。

[0258] 另外, 有同样地在侧链中具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外在具有羟基的聚合体上加成环状酸酐而得的聚合物等也是有用的。

[0259] 另外, 有同样地在侧链中具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外在具有羟基的聚合体上加成环状酸酐而得的聚合物等也是有用的。

[0260] 这些各种碱可溶性粘合剂当中, 从耐热性的观点考虑, 优选聚羟基苯乙烯系树脂、聚硅氧烷系树脂、丙烯酸系树脂、丙烯酰胺系树脂、丙烯酸/丙烯酰胺共聚物树脂, 从显影性制御的观点考虑, 优选丙烯酸系树脂、丙烯酰胺系树脂、丙烯酸/丙烯酰胺共聚物树脂。

[0261] 作为所述丙烯酸系树脂, 优选包含选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酰胺等中的单体的共聚物、作为市售品的 DIANALNR 系列(三菱 RAYON 株式会社制)、VISCOAT R-264、KS RESIST106(都是大阪有机化学工业株式会社制)、CYCLOMERP 系列、PRAXEL CF200 系列(都是大赛璐化学工业株式会社制)、Ebecry13800(大赛璐 UCB 株式会社制)等。

[0262] 作为光聚合性组合物 (1) 中可以使用的粘合剂聚合物的重均分子量, 优选为 5000

以上,更优选为1万~30万的范围,对于数均分子量优选为1000以上,更优选为2000~25万的范围。多分散度(重均分子量/数均分子量)优选为1以上,更优选为1.1~10的范围。

[0263] 这些粘合剂聚合物可以是无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等的任何一种。

[0264] 对于粘合剂聚合物的含量,在光聚合性组合物(1)的全部固体成分中,优选为1~50质量%,更优选为1~30质量%,进一步优选为1~20质量%。

[0265] ((1)-聚合抑制剂)

[0266] 光聚合性组合物(1)中,在光聚合性组合物的制造中或者保存中,为了阻止(B)聚合性化合物的不需要的热聚合,最好添加少量的热聚合防止剂。

[0267] 对于热聚合防止剂的添加量,相对于光聚合性组合物(1)的全部固体成分优选为约0.01质量%~约5质量%。

[0268] ((1)-密合提高剂)

[0269] 光聚合性组合物(1)中,为了提高所形成的固化膜与支承体等的硬质表面的密合性,可以添加密合提高剂。作为密合提高剂,可以举出硅烷系偶联剂、钛偶联剂等。

[0270] 作为它们的例子,可以举出 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、苯基三甲氧基硅烷,优选 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0271] 对于密合提高剂的添加量,在光聚合性组合物(1)的全部固体成分中优选为0.5质量%~30质量%,更优选为0.7质量%~20质量%。

[0272] ((1)-溶剂)

[0273] 光聚合性组合物(1)也可以使用各种有机溶剂。

[0274] 作为这里使用的有机溶剂,有丙酮、甲乙酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烯、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙酰丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲替甲酰胺、二甲亚砜、 γ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。

[0275] 这些溶剂可以单独或者混合使用。

[0276] 本发明的光聚合性组合物中的相对于有机溶剂的固体成分的浓度优选为2质量%~60质量%。

[0277] ((1)-表面活性剂)

[0278] 从进一步提高涂布性的观点考虑,光聚合性组合物(1)也可以添加各种的表面活性剂。作为表面活性剂,可以使用氟系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等各种表面活性剂。

[0279] 特别是,通过含有氟系表面活性剂,作为涂布液制备时的液体特性(特别是流动性)进一步提高,因此可以进一步改善涂布厚度的均匀性、省液性。

[0280] 即,在使用应用了含有氟系表面活性剂的光聚合性组合物(1)的涂布液形成膜的

情况下,通过使被涂布面与涂布液的界面张力降低,对被涂布面的浸润性得到改善,对被涂布面的涂布性提高。由此,即使在以少量的液量形成数 μm 左右的薄膜的情况下,也可以更为合适地进行厚度不均小的均匀厚度的膜形成,从这一点考虑是有效的。

[0281] 氟系表面活性剂中的氟含有率适合为 3 质量%~40 质量%,更优选为 5 质量%~30 质量%,特别优选为 7 质量%~25 质量%。氟含有率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度的均匀性、省液性的方面是有效的,在光聚合性组合物(1)中的溶解性也很良好。

[0282] 作为氟系表面活性剂,例如可以举出 Megafac F171、Megafac F172、Megafac F173、Megafac F176、Megafac F177、Megafac F141、Megafac F142、Megafac F143、Megafac F144、Megafac R30、Megafac F437、Megafac F475、Megafac F479、Megafac F482、Megafac F554、Megafac F780、Megafac F781(以上为 DIC(株)制)、FLUORADFC430、FLUORADFC FC431、FLUORADFC FC171(以上为住友 3M(株)制)、SURFLON S-382、SURFLON SC-101、SURFLON SC-103、SURFLON SC-104、SURFLON SC-105、SURFLON SC1068、SURFLON SC-381、SURFLON SC-383、SURFLON S393、SURFLON KH-40(以上为旭硝子(株)制)、SOLSPERSE20000(日本 Lubrizol(株))等。

[0283] 作为非离子系表面活性剂,具体来说,可以举出甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙醇以及它们的乙氧基化物及丙氧基化物(例如甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯(BASF 公司制的 PLURONICL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、TETRONIC304、701、704、901、904、150R1 等)。

[0284] 作为阳离子系表面活性剂,具体来说,可以举出酞菁衍生物(商品名:EFKA-745、森下产业(株)制)、有机硅氧烷聚合物 KP341(信越化学工业(株)制)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合体 POLYFLOW No. 75、No. 90、No. 95(共荣社化学(株)制)、W001(裕商(株)制)等。

[0285] 作为阴离子系表面活性剂,具体来说,可以举出 W004、W005、W017(裕商(株)公司制)等。

[0286] 作为硅酮系表面活性剂,例如可以举出东丽·道康宁(株)制“TORAY SILICONE DC3PA”、“TORAY SILICONE SH7PA”、“TORAY SILICONE DC11PA”、“TORAY SILICONE SH21PA”、“TORAY SILICONE SH28PA”、“TORAY SILICONE SH29PA”、“TORAY SILICONE SH30PA”、“TORAY SILICONE SH8400”、Momentive Performance Materials 公司制“TSF-4440”、“TSF-4300”、“TSF-4445”、“TSF-4460”、“TSF-4452”、信越硅酮株式会社制“KP341”、“KF6001”、“KF6002”、毕克化学公司制“BYK307”、“BYK323”、“BYK330”等。

[0287] 表面活性剂既可以仅使用 1 种,也可以组合 2 种以上。

[0288] 对于表面活性剂的添加量,相对于光聚合性组合物(1)的总质量,优选为 0.001 质量%~2.0 质量%,更优选为 0.005 质量%~1.0 质量%。

[0289] ((1)-其他添加剂)

[0290] 此外,对于光聚合性组合物(1),也可以为了改良固化皮膜的物性而加入无机填充剂、增塑剂、感脂化剂等公知的添加剂。

[0291] 作为增塑剂,例如有二辛基邻苯二甲酸酯、双(十二烷基)邻苯二甲酸酯、三甘醇二辛酸酯、邻苯二甲酸二甲乙二酯、磷酸三甲苯酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、甘油三乙酸酯等,在使用了粘合剂的情况下,可以相对于聚合性化合物与粘合剂聚合物的合计质量添加 10 质量%以下添加。

[0292] - 光聚合性组合物 (2)- (感光性平版印刷版原版用光聚合性组合物)

[0293] 本发明的光聚合性组合物由于利用图案状的曝光将曝光区域高灵敏度地固化而形成牢固的被膜,因此在平版印刷版原版的感光层的形成中十分有用。

[0294] 下面,对将本发明的光聚合性组合物应用于平版印刷版原版的感光层中时的优选的方式进行叙述。

[0295] ((2)-(A) 特定脲化合物)

[0296] 光聚合性组合物 (2) 所含有的特定脲化合物可以在组合物中作为聚合引发剂发挥作用。本方式中的 (A) 特定脲化合物是已述的化合物。

[0297] 光聚合性组合物 (2) 中的 (A) 特定脲化合物的含量相对于该组合物的全部固体成分优选为 0.5 质量%~ 40 质量%,更优选为 1 质量%~ 35 质量%,进一步优选为 1.5 质量%~ 30 质量%。

[0298] 特定脲化合物既可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0299] (其他的聚合引发剂)

[0300] 在光聚合性组合物 (2) 中,也可以在不损害本发明的效果的范围中,并用所述特定脲化合物以外的其他公知的聚合引发剂。

[0301] 作为其他的聚合引发剂,例如可以举出 (a) 芳香族酮类、(b) 芳香族鎓盐化合物、(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、(k) 具有碳卤素键的化合物等。更具体来说,例如可以举出日本特开 2006-78749 号公报的段落编号 [0081] ~ [0139] 等中记载的聚合引发剂。

[0302] ((2)-(B) 聚合性化合物)

[0303] 作为光聚合性组合物 (2) 所含有的 (B) 聚合性化合物,可以同样地作为优选的例子举出光聚合性组合物 (1) 中已述的加成聚合性化合物。

[0304] 对于这些加成聚合性化合物,使用何种结构、是单独使用还是并用、添加量是多少、使用方法的详情可以与最终的感光材料的性能设计匹配地任意设定。例如可以根据如下所示的观点来选择。

[0305] 从借助曝光的固化速度的方面考虑,优选每 1 个分子的不饱和基含量多的结构,大多数情况下,优选 2 官能以上。另外,为了提高图像部即固化膜的强度,最好是 3 官能以上的,此外,通过并用不同的官能数·不同的聚合性基(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、乙烯基醚系化合物)的化合物来调节感光性和强度两方面的方法也是有效的。大分子量的化合物、疏水性高的化合物在曝光所致的固化速度、膜强度方面出色,然而另一方面,却有在显影速度、显影液中的析出的方面不够理想的情况。

[0306] 另外,对于与感光层中的其他成分(例如粘合剂聚合物、引发剂、着色剂等)的相溶性、分散性来说,加成聚合化合物的选择·使用方法也是重要的要因,例如有时利用低纯度化合物的使用、2 种以上的并用来提高相溶性。另外,也可以出于提高支承体、单面层等

的密合性的目的而选择特定的结构。就光聚合性组合物层中的加成聚合性化合物的配合比而言,较多的话对于灵敏度是有利的,然而在过多的情况下,就会有产生不够理想的分分离、由光聚合性组合物层的粘附性造成的制造工序上的问题(例如由光聚合性组合物成分的转印、粘附导致的制造不良)、从显影液中的析出等问题。

[0307] 从这些观点考虑,加成聚合性化合物的含量相对于光聚合性组合物(2)的全部固体成分优选为5质量%~80质量%,更优选为25质量%~75质量%。

[0308] 另外,这些加成聚合性化合物既可以单独使用,也可以并用2种以上。此外,对于加成聚合性化合物的使用方法,可以从对氧的聚合阻碍的大小、析像度、灰雾性、折射率变化、表面粘附性等观点考虑任意地选择恰当的结构、配合、添加量,此外还可以根据情况实施底涂、顶涂之类的层构成·涂布方法。

[0309] ((2)-粘合剂聚合物)

[0310] 光聚合性组合物(2)优选含有粘合剂聚合物。粘合剂聚合物是从提高膜性的观点考虑而含有的物质,只要是具有提高膜性的功能,则可以使用各种物质。

[0311] 作为粘合剂聚合物,优选含有线状有机高分子聚合体。此种“线状有机高分子聚合体”并非特别限定,可以使用任意种类。优选选择能够进行水显影或弱碱水显影的、属于水或弱碱水可溶性或膨胀性的线状有机高分子聚合体。

[0312] 线状有机高分子聚合体不仅被作为光聚合性组合物的皮膜形成剂,还要根据水、弱碱水或有机溶剂显影剂的规格选择使用。例如如果使用水可溶性有机高分子聚合体,则可以进行水显影。作为此种线状有机高分子聚合体,可以举出在侧链中具有羧酸基的加成聚合体,例如日本特开昭59-44615号、日本特公昭54-34327号、日本特公昭58-12577号、日本特公昭54-25957号、日本特开昭54-92723号、日本特开昭59-53836号、日本特开昭59-71048号各公报中记载的物质,即,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、部分酯化马来酸共聚物等。另外还可以举出同样地在侧链中具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外在具有羟基的加成聚合体上加成环状酸酐而得的物质等也是有用的。

[0313] 特别是在这些粘合剂聚合物当中,包含(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸/根据需要含有的其他加成聚合性乙烯基单体的共聚物、以及包含(甲基)丙烯酸烯丙酯/(甲基)丙烯酸/根据需要含有的其他加成聚合性乙烯基单体的共聚物在膜强度、灵敏度、显影性的平衡方面出色,因而十分合适。

[0314] 粘合剂聚合物可以在光聚合性组合物(2)中以任意的量混和。从图像强度等方面考虑,相对于构成感光层的全部固体成分,优选为30质量%~85质量%的范围。另外,所述加成聚合性化合物与粘合剂聚合物以质量比计优选设为1/9~7/3的范围。

[0315] 另外,在优选的实施方式中,粘合剂聚合物使用的是实质上不溶于水而可溶于碱的物质。这样,就可以作为显影液不使用在环境方面不够理想的有机溶剂或者限制为非常少的使用量。此种使用方法中粘合剂聚合物的酸价(将每1g聚合物的酸含有率用化学当量数表示的值)和分子量可以从图像强度和显影性的观点出发适当地选择。优选的酸价为0.4meq/g~3.0meq/g,优选的分子量为3000~50万的范围,更优选酸价为0.6~2.0meq/g、分子量为1万到30万的范围。

[0316] ((2)-敏化剂)

[0317] 光聚合性组合物(2) 优选不仅含有(A) 特定脲化合物等聚合引发剂,还含有敏化剂。作为本发明中可以使用的敏化剂,可以举出分光敏化色素、吸收光源的光而与聚合引发剂相互作用的染料或颜料等。

[0318] 作为优选的分光敏化色素或染料,可以举出多环芳香族类(例如芘、花、苯并菲)、咕吨类(例如荧光素、曙红、赤藓红、罗丹明 B、玫瑰红)、花青类(例如硫碳菁、氧碳菁)、部花青类(例如部花青、碳部花青)、噻嗪类(例如硫堇、亚甲蓝、甲苯胺蓝)、吡啶类(例如吡啶橙、氯黄素、吡啶黄素)、酞菁类(例如酞菁、金属酞菁)、卟啉类(例如四苯基卟啉、中心金属取代卟啉)、叶绿素类(例如叶绿素、叶绿酸、中心金属取代叶绿素)、金属络合物、葱醌类(例如葱醌)、方鎏类(例如方鎏)等。

[0319] 作为更优选的分光敏化色素或染料的例子,例如可以举出日本特开 2006-78749 号公报的段落编号 [0144] ~ [0202] 等中记载的例子。

[0320] 另外,作为适用于光聚合性组合物(2) 中的敏化剂,可以举出在光聚合性组合物(1) 的说明中已述的例子。

[0321] 敏化剂既可以单独使用,也可以并用 2 种以上。光聚合性组合物(2) 中的全部聚合引发剂与敏化色素的摩尔比为 100 : 0 ~ 1 : 99,更优选为 90 : 10 ~ 10 : 90,最优选为 80 : 20 ~ 20 : 80。

[0322] (2)-共敏化剂

[0323] 在光聚合性组合物(2) 中,也可以作为共敏化剂加入具有进一步提高灵敏度、或者抑制由氧带来的聚合阻碍等作用的公知的化合物。

[0324] 作为共敏化剂的例子,可以举出在光聚合性组合物(1) 的说明中已述的例子。另外,除了这些以外,还可以举出日本特开平 6-250387 号公报中记载的磷化合物(亚磷酸二乙酯等)等。

[0325] 在使用共敏化剂的情况下,相对于光聚合性组合物(2) 中所含的聚合引发剂的总量 1 质量份,适合使用 0.01 质量份 ~ 50 质量份。

[0326] (2)-聚合禁阻剂

[0327] 对于光聚合性组合物(2),为了在该组合物的制造中或者保存中阻止具有可以聚合的烯键式不饱和双键的化合物的不需要的热聚合,最好添加少量的热聚合防止剂。

[0328] 热聚合防止剂的添加量相对于全部组合物的质量优选为约 0.01 质量% ~ 约 5 质量%。另外,根据需要,也可以为了防止由氧带来的聚合阻碍而添加二十二烷酸或二十二烷酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物等,在涂布后的干燥的过程中使之局限在感光层的表面。高级脂肪酸衍生物的添加量优选为全部组合物的约 0.5 质量% ~ 约 10 质量%。

[0329] (2)-(C) 着色剂

[0330] 此外,也可以出于感光层的着色的目的,添加染料或者颜料。这样,就可以提高作为印刷版、制版后的可视性、图像浓度测定机适用性之类的所谓检版性。由于多数染料会产生光聚合系感光层的灵敏度的降低,因此作为着色剂尤其优选使用颜料。作为具体例,例如有酞菁系颜料、偶氮系颜料、碳黑、氧化钛等颜料、乙基紫、结晶紫、偶氮系染料、葱醌系染料、花青系染料等染料。染料及颜料的添加量优选为全部组合物的约 0.5 质量% ~ 约 5 质量%。

[0331] (2)-其他添加剂

[0332] 此外,为了改良固化皮膜的物性,也可以加入无机填充剂、以及其他的增塑剂、能够提高感光层表面的墨液着肉性的感脂化剂等公知的添加剂。

[0333] 作为增塑剂例如有二辛基邻苯二甲酸酯、二(十二烷基)邻苯二甲酸酯、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、甘油三乙酸酯等,在使用了粘合剂的情况下,可以相对于具有烯键式不饱和双键的化合物与粘合剂的合计质量添加 10 质量%以下添加。

[0334] 另外,也可以添加出于后述的提高膜强度(耐印力)的目的的、用于强化显影后的加热·曝光的效果的热交联剂等。

[0335] 通过将此种光聚合性组合物(2)涂布于支承体上而形成感光层,就可以得到本发明的平版印刷版原版。对于本发明的平版印刷版原版将在后面叙述。

[0336] [滤色片及其制造方法]

[0337] 下面,对本发明的滤色片及其制造方法进行说明。

[0338] 本发明的滤色片的特征在于,包括:在支承体上涂布本发明的滤色片用光聚合性组合物(所述光聚合性组合物(1))而形成光聚合性组合物层的工序(下面,适当地称作“光聚合性组合物层形成工序”。)、将所述光聚合性组合物层曝光成图案状的工序(下面,适当地称作“曝光工序”。)、将曝光后的所述光聚合性组合物层显影而形成着色图案的工序(下面,适当地称作“显影工序”。)。

[0339] 下面,对于本发明的滤色片,通过其制造方法加以详述。

[0340] 具体来说,通过将本发明的光聚合性组合物(1)直接或夹隔着其他层地涂布于支承体(基板)上,形成光聚合性组合物层,夹隔着给定的掩模图案进行曝光,仅使进行了光照射的涂布膜部分固化,用显影液显影,就可以形成包含各色(3色或者4色)的像素的图案状皮膜,制造出本发明的滤色片。

[0341] 下面,对本发明的滤色片的制造方法的各工序进行说明。

[0342] (光聚合性组合物层形成工序)

[0343] 光聚合性组合物层形成工序中,在支承体上涂布本发明的光聚合性组合物(1)而形成包含光聚合性组合物的层。

[0344] 作为本工序中可以使用的支承体,例如可以举出液晶显示装置等中所用的无碱玻璃、钠钙玻璃、Pyrex(注册商标)玻璃、石英玻璃及在它们上附着了透明导电膜的材料、固体摄像元件等中所用的光电转换元件基板、例如硅基板等、互补性金属氧化膜半导体(CMOS)等。这些基板有时也形成有将各像素隔离的黑条纹。

[0345] 另外,也可以在这些支承体上,根据需要,设置用于改良与上部的层的密合、防止物质的扩散或者实现基板表面的平坦化的底涂层。

[0346] 作为向支承体上涂布本发明的滤色片用光聚合性组合物的方法,可以应用狭缝涂布、喷墨法、旋转涂布、流延涂布、辊涂、丝网印刷法等各种涂布方法。

[0347] 作为光聚合性组合物的涂布膜厚,优选 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$,更优选 $0.2\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$,进一步优选 $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 。

[0348] 另外,在制造固体摄像元件用的滤色片时,作为光聚合性组合物的涂布膜厚,从析像度和显影性的观点考虑,优选 $0.35\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$,更优选 $0 \sim 40\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 。

[0349] 涂布于支承体上的光聚合性组合物(1)通常来说在 $70^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 、2分钟~4分钟

左右的条件下干燥,形成光聚合性组合物层。

[0350] (曝光工序)

[0351] 曝光工序中,将在所述光聚合性组合物层形成工序中形成的光聚合性组合物层曝光成图案状的图案曝光通常来说是以夹隔着掩模曝光、仅使进行了光照射的涂布膜部分固化的方法来进行,然而也可以是借助扫描曝光的图案曝光。

[0352] 曝光优选利用放射线的照射来进行,作为曝光时可以使用的放射线,尤其优选使用 g 线、h 线、i 线等紫外线,更优选使用高压水银灯。照射强度优选为 $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$,最优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0353] (显影工序)

[0354] 继曝光工序之后,进行碱显影处理(显影工序),使曝光工序中的光未照射部分向碱水溶液中溶出。这样,就会只剩下光固化了的部分(着色图案部分)。

[0355] 作为显影液,最好是不会在基底的电路等中引起损伤的有机碱显影液。作为显影温度通常为 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$,显影时间为 20 秒 \sim 90 秒。

[0356] 作为显影液中所用的碱,例如使用如下得到的碱性水溶液,即,将氨水、乙基胺、二乙基胺、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂二环-[5,4,0]-十一碳-7-烯等有机碱性化合物以使浓度达到 0.001 质量% \sim 10 质量%、优选为 0.01 质量% \sim 1 质量%的方式用纯水稀释而得。

[0357] 另外,也可以使用无机的显影液,例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠等。

[0358] 而且,在使用了此种由碱性水溶液构成的显影液的情况下,一般来说在显影后用纯水进行清洗(漂洗)。

[0359] 而且,在本发明的滤色片的制造方法中,在进行了上述的、光聚合性组合物层形成工序、曝光工序、及显影工序后,根据需要,也可以包含将所形成的着色图案利用加热和/或曝光固化的固化工序。

[0360] 通过将以上所说明的、光聚合性组合物层形成工序、曝光工序、及显影工序(以及根据需要包括的固化工序)以所需的色相数反复进行,就可以制作出由所需的色相构成的滤色片。

[0361] [固体摄像元件]

[0362] 本发明的固体摄像元件的特征在于,具备本发明的滤色片。

[0363] 本发明的滤色片由于使用了本发明的光聚合性组合物(1),因此曝光灵敏度优异、与曝光部份的基板的密合性良好,所形成的着色图案显示出与支承体基板的高密合性,固化了的组合物在耐显影性方面出色。这样,就可以形成能够赋予所需的剖面形状的高析像度的图案。所以,可以适用于液晶显示装置或 CCD 等固体摄像元件中,尤其适于超过 100 万像素的高析像度的 CCD 元件或 CMOS 等中。也就是说,本发明的滤色片优选应用于固体摄像元件中。

[0364] 本发明的滤色片例如可以作为配置于构成 CCD 的各像素的受光部与用于聚光的微透镜之间的滤色片使用。

[0365] [液晶显示装置]

[0366] 本发明的滤色片由于图案形成性良好、与支承体的密合性出色、并且即使在显影

后的后加热时也可以保持图案形状、具有抑制了由加热造成的着色的着色像素,因此适于液晶显示装置用、有机 EL 显示装置用的滤色片,尤其优选作为液晶显示装置用的滤色片。

[0367] 具备此种滤色片的液晶显示装置可以显示出高品质的图像。

[0368] 显示装置的定义或各显示装置的说明例如记载于《电子显示器设备(佐佐木昭夫著、(株)工业调查会 1990 年发行)》、《显示器设备(伊吹顺章著、产业图书(株)平成元年发行)》等中。另外,对于液晶显示装置,例如记载于《下一代液晶显示器技术(内田龙男编辑、(株)工业调查会 1994 年发行)》中。对于可以应用本发明的液晶显示装置没有特别限制,例如可以适用于上述的《下一代液晶显示器技术》中记载的各种方式的液晶显示装置中。

[0369] 其中,本发明的滤色片尤其是对于彩色 TFT 方式的液晶显示装置有效。对于彩色 TFT 方式的液晶显示装置,例如记载于《彩色 TFT 液晶显示器(共立出版(株)1996 年发行)》中。此外,本发明还可以适用于 IPS 等横电场驱动方式、MVA 等像素分割方式等视角得到放大的液晶显示装置、STN、TN、VA、OCS、FFS、及 R-OCB 等中。

[0370] 另外,本发明的滤色片还可以用于明亮且高精度的 COA(Color-filter On Array)方式。在 COA 方式的液晶显示装置中,对滤色片层的要求特性除了如前所述的常规的要求特性以外,还需要有对层间绝缘膜的要求特性,即低介电常数及剥离液耐性。除了借助紫外光激光的曝光方法以外,通过选择像素的色相、膜厚,作为曝光光的紫外光激光的透过性高,本发明的滤色片由于图案形成性良好、与支承体的密合性出色,因此直接或间接地设于 TFT 基板上的着色层的特别是剥离液耐性提高,对于 COA 方式的液晶显示装置十分有用。为了满足低介电常数的要求特性,也可以在滤色片层上设置树脂被膜。

[0371] 此外在利用 COA 方式形成的着色层中,为了将配置于着色层上的 ITO 电极与着色层的下方的驱动用基板的端子导通,需要形成一边的长度为 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 左右的矩形的通孔或 π 字形的凹陷等导通路,特别优选将导通路的尺寸(即,一边的长度)设为 $5 \mu\text{m}$ 以下,然而通过使用本发明,也可以形成 $5 \mu\text{m}$ 以下的导通路。

[0372] 对于这些图像表示方式,例如记载于《EL、PDP、LCD 显示器 - 技术与市场的最新动向 - (东丽研究中心调查研究部门 2001 年发行)》的 43 页等中。

[0373] 本发明的液晶显示装置在本发明的滤色片以外,由电极基板、偏光薄膜、位相差薄膜、背光灯、间隔件、视场角保障薄膜等各种构件构成。本发明的滤色片可以适用于由这些公知的构件构成的液晶显示装置中。

[0374] 对于这些构件,例如记载于《'94 液晶显示器周边材料·化学品的市场(岛健太郎(株)CMC 1994 年发行)》、《2003 液晶相关市场的现状与将来展望(下卷)(表良吉(株)富士 CHIMERA 总研 2003 年发行)》中。

[0375] 关于背光灯,记载于 SID meeting Digest 1380(2005)(A. Konno 等)、月刊显示器 2005 年 12 月号的 18 ~ 24 页(岛康裕)、月刊显示器 2005 年 12 月号的 25 ~ 30 页(八木隆明)等中。

[0376] 如果将本发明的滤色片用于液晶显示装置中,则在与以往公知的冷阴极管的三波长管组合时可以实现高对比度,而通过再将红、绿、蓝的 LED 光源(RGB-LED)设为背光灯,就可以提供亮度高、另外色纯度高的色彩再现性良好的液晶显示装置。

[0377] [平版印刷版原版]

[0378] 接下来,对本发明的平版印刷版原版进行说明。

[0379] 本发明的平版印刷版原版的特征在于,在支承体上具有包含所述光聚合性组合物(2)的感光层。

[0380] 在使用本发明的平版印刷版原版形成印刷版时,通过将本发明的光聚合性组合物(2)直接或夹隔着其他层涂布于平版印刷版用支承体上,形成光聚合性组合物层而得到平版印刷版原版,将该平版印刷版原版的感光层以图案状曝光,而仅使曝光部分固化,用显影液将未曝光区域显影,残存的感光层就会成为印刷用的墨液接受层,除去感光层而露出了亲水性的支承体的区域成为湿润水的接受区域,从而可以得到平版印刷版。

[0381] 本发明的平版印刷版原版根据需要也可以具有保护层、中间层等其他层。本发明的平版印刷版原版因在感光层中含有本发明的光聚合性组合物,而灵敏度高、经时稳定性及耐印力优异。下面,对构成本发明的平版印刷版原版的各要素进行说明。

[0382] <感光层>

[0383] 感光层是含有本发明的光聚合性组合物的层。具体来说,可以将作为本发明的光聚合性组合物的优选的方式之一的所述光聚合性组合物(2)作为感光层形成用的组合物(下面,适当地称作“感光层用组合物”)使用,将含有该组合物的涂布液涂布于支承体上、干燥而形成感光层。

[0384] 在将感光层用组合物涂布于支承体上时,将该组合物中含有的各成分溶于各种有机溶剂中使用。作为这里使用的溶剂,有丙酮、甲乙酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烯、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙酰丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲替甲酰胺、二甲亚砷、 γ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。这些溶剂可以单独或者混合使用。此外,涂布溶液中的固体成分的浓度适合为2~50质量%。

[0385] 感光层在支承体上的涂布量主要可能对感光层的灵敏度、显影性、曝光膜的强度·耐印力造成影响,最好根据用途适当地选择。在涂布量过少的情况下,耐印力不够充分。而在过多的情况下,灵敏度下降,在曝光中花费时间,而且在显影处理中也需要更长的时间,因此都不够理想。

[0386] 对于作为本发明的主要的目的的扫描曝光用平版印刷版原版用的感光层,涂布量以干燥后的质量计适合为 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的范围。更优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0387] <支承体>

[0388] 作为本发明的平版印刷版原版中所用的支承体,可以使用公知的支承体。尤其优选利用公知的方法进行了粗面化处理、阳极氧化处理的铝板。

[0389] 另外,上述铝板根据需要可以适当地选择进行日本特开2001-253181号公报或日本特开2001-322365号公报中记载的阳极氧化皮膜的微孔的扩大处理或封孔处理、以及美国专利第2714066号、美国专利第3181461号、美国专利第3280734号及美国专利第3902734号各说明书中记载的那样的借助碱金属硅酸盐或者美国专利第3276868号、美国专利第4153461号及美国专利第4689272号各说明书中记载的那样的借助聚乙烯基膦酸等

的表面亲水化处理。

[0390] 支承体的中心线平均粗糙度优选为 $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 。

[0391] (保护层)

[0392] 本发明的平版印刷版原版中,优选在感光层上还具有保护层。

[0393] 有关保护层的工作以往就有做过,详细记载于美国专利第 3458311 号说明书、日本特开昭 55-49729 号公报中。作为保护层中可以使用的材料,例如最好使用结晶性比较优异的水溶性高分子化合物,具体来说,已知有聚乙烯基醇、聚乙烯基吡咯烷酮、酸性纤维素类、明胶、阿拉伯胶、聚丙烯酸等之类的水溶性聚合物。它们当中,以聚乙烯基醇作为主成分来使用可以对氧阻断性、显影除去性之类的基本特性带来最为良好的结果。

[0394] 保护层中使用的聚乙烯基醇只要含有用于具有必需的氧阻断性和水溶性的未取代乙烯基醇单位,则一部分也可以由酯、醚、及缩醛取代。另外,同样地也可以一部分具有其他共聚成分。作为聚乙烯基醇的具体例,可以举出 71 摩尔%~100 摩尔%被水解、分子量以质量平均分子量计为 300 到 2400 的范围的例子。

[0395] 保护层的成分(PVA 的选择、添加剂的使用)、涂布量等除了氧阻断性·显影除去性之外,还可以考虑灰雾性或密合性·耐损伤性地选择。一般来说,所使用的 PVA 的水解率越高(保护层中的未取代乙烯基醇单位含有率越高)、膜厚越大,则氧阻断性越高,在灵敏度的方面是有利的。但是,如果极端地提高氧阻断性,则会导致在制造时·保存时产生不需要的聚合反应、另外在图像曝光时产生不需要的灰雾、画线的变粗的问题。另外,与图像部的密合性、耐损伤性在版的处置上也是极为重要的。对于此种保护层的涂布方法,例如详细记载于美国专利第 3458311 号说明书、日本特开昭 55-49729 号公报。

[0396] 此外,也可以对保护层赋予其他功能。例如通过添加对曝光中所用的 350nm 到 450nm 的光的透过性优异并且可以有效地吸收 500nm 以上的光的着色剂(水溶性染料等),可以不引起灵敏度降低地进一步提高安全灯适应性。

[0397] (其他层)

[0398] 此外,还可以设置用于提高感光层与支承体的密合性、未曝光感光层的显影除去性的层。

[0399] 例如通过将具有重氮结构的化合物、磷化合物等具有与基板的比较的强的相互作用的化合物添加到感光层中,或将含有这些化合物的底涂层设于支承体与感光层之间,可以提高支承体与感光层的密合性,提高耐印力。

[0400] 另一方面,通过将聚丙烯酸、或聚磺酸之类的亲水性聚合物添加到感光层中、或设置含有这些化合物的底涂层,可以提高非图像部的显影性,实现耐污染性的提高。

[0401] (制版)

[0402] 平版印刷版原版通常来说通过在进行图像曝光、将曝光部的感光层固化后,用显影液除去感光层的未曝光部,形成图像而制版,得到平版印刷版。

[0403] 本发明的平版印刷版原版中可以应用的曝光方法可以没有限制地使用公知的方法。本发明中,由于将(A)特定脒化合物作为光聚合引发剂使用,因此优选的曝光光源的波长是 350nm 到 450nm,具体来说,适合为 InGaN 系半导体激光器。

[0404] 曝光机理可以是内鼓方式、外鼓方式、平台方式等的任意一种。另外,感光层成分通过使用高水溶性的物质,也可以使之溶于中性的水或弱碱水中,也可以将此种构成的平

版印刷版应用于如下的所谓机上显影方式中,即,可以在装填到印刷机上后、在机上进行曝光-显影的不经湿式显影地印刷。

[0405] 作为 350 ~ 450nm 的可以获得的光源可以利用以下的光源。

[0406] 作为气体激光器,可以举出 Ar 离子激光器 (364nm、351nm、10mW ~ 1W)、Kr 离子激光器 (356nm、351nm、10mW ~ 1W)、He-Cd 激光器 (441nm、325nm、1mW ~ 100mW),作为固体激光器,可以举出 Nd:YAG(YVO4) 与 SHG 晶体 ×2 次的组合 (355nm、5mW ~ 1W)、Cr:LiSAF 与 SHGG 晶体的组合 (430nm、10mW),作为半导体激光器系,可以举出 KNbO₃ 环形共振器 (430nm、30mW)、波导型波长转换元件与 AlGaAs、InGaAs 半导体的组合 (380nm ~ 450nm、5mW ~ 100mW)、波导型波长转换元件与 AlGaInP、AlGaAs 半导体的组合 (300nm ~ 350nm、5mW ~ 100mW)、AlGaInN(350nm ~ 450nm、5mW ~ 30mW),此外,作为脉冲激光器,可以举出 N₂ 激光器 (337nm、脉冲 0.1 ~ 10mJ)、XeF(351nm、脉冲 10 ~ 250mJ) 等。

[0407] 特别是在它们当中,从波长特性、成本方面考虑适合采用 AlGaInN 半导体激光器 (市售 InGaN 系半导体激光器 400 ~ 410nm、5 ~ 30mW)。

[0408] 另外,作为扫描曝光方式的平版印刷版曝光装置,作为曝光机理有内鼓方式、外鼓方式、平台方式,作为光源可以利用上述光源当中脉冲激光器以外所有光源。

[0409] 另外,作为其他曝光光线,也可以使用超高压、高压、中压、低压的各水银灯、化学灯、碳弧灯、氙灯、金属卤化物灯、可见及紫外的各种激光灯、荧光灯、钨灯、太阳光等。

[0410] 作为适于本发明的平版印刷版原版的显影液,可以举出日本特公昭 57-7427 号公报中记载的那样的显影液,适合为硅酸钠、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、重碳酸钠、氨水等那样的无机碱剂或单乙醇胺或二乙醇胺等那样的有机碱剂的水溶液。以使此种碱溶液的浓度为 0.1 质量% ~ 10 质量%、优选为 0.5 质量% ~ 5 质量% 的方式添加。

[0411] 另外,在此种碱性水溶液中,根据需要可以含有少量的表面活性剂或苯醇、2-苯氧基乙醇、2-丁氧基乙醇之类的有机溶剂。例如可以举出美国专利第 3375171 号说明书及美国专利的第 3615480 号说明书各说明书中记载的有机溶剂。

[0412] 此外,日本特开昭 50-26601 号公报、日本特开昭 58-54341 号公报、日本特公昭 56-39464 号公报、日本特公昭 56-42860 号公报各公报中记载的显影液也很优异。

[0413] 此外,在平版印刷版原版的制版过程中,根据需要,也可以在曝光前、曝光中,曝光到显影之间,加热全面。利用此种加热,可以促进感光层中的图像形成反应,能够带来灵敏度、耐印力的提高、灵敏度的稳定化的优点。此外,以提高图像强度·耐印力为目的,对显影后的图像进行全面后加热或者全面曝光也是有效的。通常来说,显影前的加热优选在 150℃ 以下的温和的条件下进行。如果是 150℃ 以下,则不会在非图像部产生灰雾的问题。在显影后的加热中采用非常强烈的条件。通常来说为 200℃ ~ 500℃ 的范围。如果是 200℃ 以上,则可以获得充分的图像强化作用,在 500℃ 以下的情况下,不会产生支承体的劣化、图像部的热分解之类的问题。

[0414] [实施例]

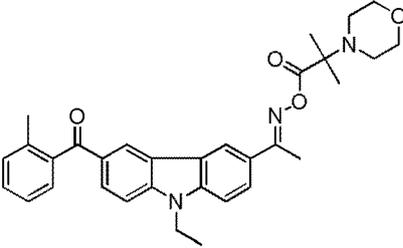
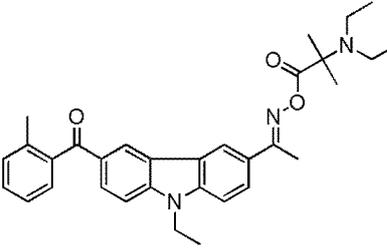
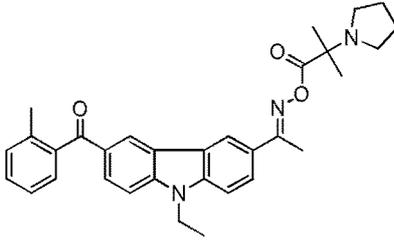
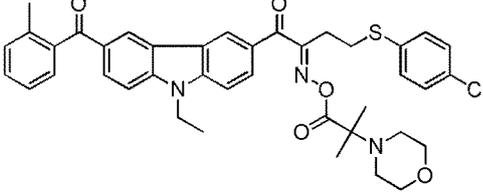
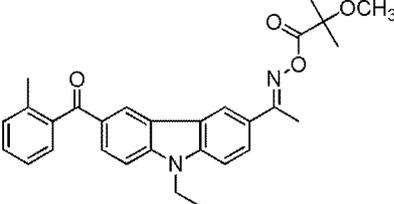
[0415] 下面,利用实施例对本发明进行更具体的说明,然而本发明只要不超越其主旨,则不限于以下的实施例。而且,只要没有特别指出,则“份”是质量基准,“%”是“质量%”。

[0416] 首先,给出实施例中所用的特定脲化合物 (特定化合物 1 ~ 特定化合物 11)、以及

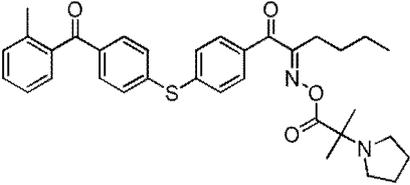
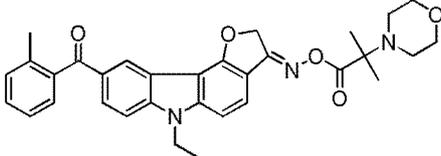
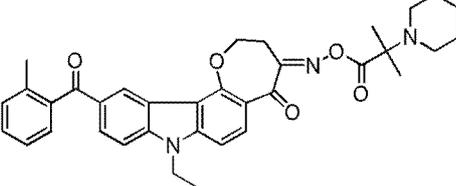
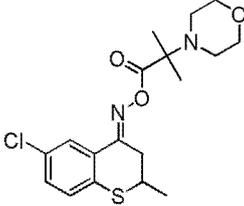
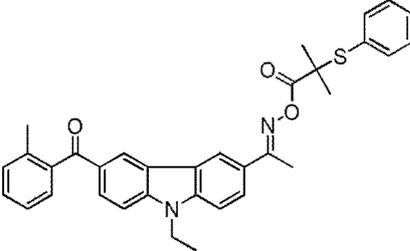
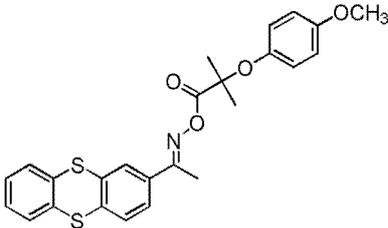
比较例中所用的比较化合物（比较化合物 1～比较化合物 4）的详情。

[0417] 将特定化合物 1～特定化合物 11 的合成方法表示如下。

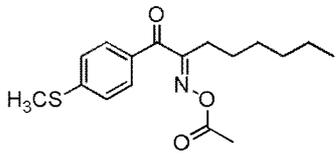
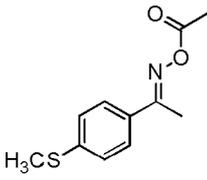
[0418]

化合物编号	结构
特定化合物 1	
特定化合物 2	
特定化合物 3	
特定化合物 4	
特定化合物 5	

[0419]

化合物编号	结构
特定化合物 6	
特定化合物 7	
特定化合物 8	
特定化合物 9	
特定化合物 10	
特定化合物 11	

[0420]

化合物编号	结构
比较化合物 1	IRGACURE OXE 01 (汽巴精化制)
比较化合物 2	IRGACURE OXE 02 (汽巴精化制)
比较化合物 3	
比较化合物 4	

[0421] (α 杂化合物的合成)

[0422] • α -吗啉代异丁酸盐的合成

[0423] 将 2-溴丙酸乙酯 (0.125mol) 稀释在甲苯 75mL 中,加入福尔马林 (0.3mol),在室温下搅拌 10 小时。过滤去掉白色固体后,蒸馏滤液而得到 2-吗啉代丙酸乙酯 (0.105mol)。

[0424] 将二异丙基胺 (0.12mol) 加到烧瓶中,用甲苯 40mL 稀释。在氮气下冷却到 -78°C 后,加入正丁基锂己烷溶液 (0.11mol),在 -78°C 搅拌 1 小时。向其中加入 2-吗啉代丙酸乙酯 (0.105mol) 再搅拌 1 小时,加入碘甲烷 (0.21mol) 返回室温后搅拌 1 小时。用冰水猝灭反应,用乙酸乙酯萃取,用饱和氯化钠水溶液清洗后,将有机层用硫酸镁干燥。蒸馏除去溶剂后用柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 4/1) 提纯,得到 α -吗啉代异丁酸乙酯 (0.55mol)。

[0425] 将其用 5N 盐酸水回流 2 小时,蒸馏除去盐酸水。向所得的残留物中加入丙酮,过滤回收所产生的白色固体,得到 α -吗啉代异丁酸盐 (0.40mol)。

[0426] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿 / 氘代吡啶): 1.76 (s, 6H)、3.42 (m, 4H)、4.13 (m, 2H)

[0427] • α -吡咯烷异丁酸盐的合成

[0428] 向 2-溴异丁酸乙酯 (0.1mol) 中加入甲苯 100mL,冷却到 0°C 。用 10 分钟向其中滴加吡咯烷 (0.4mol)。将反应液恢复到室温后再搅拌 3 小时。利用分液去除吡咯烷氢溴酸盐层,对甲苯层蒸馏除去溶剂。再利用减压蒸馏得到 α -吡咯烷基异丁酸乙酯 (0.082mol)。

[0429] 将其用 5N 盐酸水回流 2 小时,蒸馏除去盐酸水。向所得的残留物中加入丙酮,过滤回收所产生的白色固体,得到 α -吡咯烷异丁酸盐 (0.04mol)。

[0430] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿 / 氘代吡啶) :1. 81 (s,6H)、2. 14 (m,4H)、3. 75 (m,4H)

[0431] • α -二乙基氨基异丁酸盐的合成

[0432] 向 2-溴丙酸乙酯 (0.15mol) 中,加入二乙基胺 (0.4mol),在室温下搅拌 10 小时。过滤去除白色固体后,蒸馏滤液而得到 2-二乙基氨基丙酸乙酯 (0.120mol)。

[0433] 将二异丙基胺 (0.15mol) 加到烧瓶中,用甲苯 50mL 稀释。在氮气下冷却到 -78°C 后,加入正丁基锂己烷溶液 (0.13mol) 在 -78°C 搅拌 1 小时,再升温到 0°C 而搅拌 1 小时。向其中加入 2-二乙基氨基丙酸乙酯 (0.11mol),再搅拌 1 小时,加入碘甲烷 (0.23mol),回到室温后搅拌 1 小时。用冰水猝灭反应,用乙酸乙酯萃取,用饱和氯化钠水溶液清洗后,将有机层用硫酸镁干燥。蒸馏除去溶剂后用柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 4/1) 提纯,得到 α -二乙基氨基异丁酸乙酯 (0.50mol)。

[0434] 将其用 5N 盐酸水回流 2 小时,蒸馏除去盐酸水。通过对所得的残留物真空加热干燥 (1mmHg、 50°C) 6 小时,得到 α -二乙基氨基异丁酸盐 (0.5mol)。 $^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿 / 氘代吡啶) :1. 61 (t, $J = 7.5\text{Hz}$,6H)、1. 92 (s,6H)、3. 42 (m,4H)

[0435] (合成例 1) 作为特定脲化合物的特定化合物 1 的合成

[0436] 将 1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基-9H-吡啶-3-基]乙酮脒 (12mmol) 和 α -吗啉代异丁酸盐 (12mmol) 悬浮在二氯甲烷 20mL 中。将其冷却到 0°C 后,加入 4-二甲基氨基吡啶 (24mmol) 和二环己基碳二亚胺 (13mmol),在 0°C 搅拌 1 小时。用氯仿萃取后,用饱和氯化钠水溶液清洗,将有机层用硫酸镁干燥,蒸馏除去溶剂。通过将所得的残留物用硅胶柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 4/1) 提纯,得到 7.6mmol 的作为目标的特定化合物 1。

[0437] 利用 NMR 鉴定了所得的特定化合物 1 的结构。

[0438] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿) :1. 47 (s,6H,)、1. 49 (t,3H, $J = 7.2\text{Hz}$)、2. 35 (s,3H)、2. 52 (s,3H)、2. 74 (t,4H, $J = 4.5\text{Hz}$)、3. 75 (t,4H, $J = 4.5\text{Hz}$)、4. 42 (q,2H, $J = 7.2\text{Hz}$)、7. 26 ~ 7. 47 (m,6H)、7. 98 (d,1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8. 11 (d,1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8. 45 (s,1H)、8. 52 (s,1H)

[0439] 利用已述的方法测定出特定化合物 1 的 365nm 处的摩尔吸光系数,其结果是,在乙酸乙酯中为 1580。

[0440] (合成例 2) 作为特定脲化合物的特定化合物 2 的合成

[0441] 除了在合成例 1 中,取代 α -吡咯烷异丁酸盐而使用了 α -二乙基氨基异丁酸盐以外,利用与特定化合物 1 相同的方法合成。

[0442] 利用 NMR 鉴定了所得的特定化合物 2 的结构。

[0443] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿) :1. 45 (s,6H,)、1. 49 (t,3H, $J = 7.2\text{Hz}$)、1. 55 (t,6H, $J = 7.2\text{Hz}$)、2. 35 (s,3H)、2. 54 (s,3H)、2. 90 (m,4H)、4. 42 (q,2H, $J = 7.2\text{Hz}$)、7. 26 ~ 7. 47 (m,6H)、7. 98 (d,1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8. 11 (d,1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8. 45 (s,1H)、8. 52 (s,1H)

[0444] 与前述相同地测定出特定化合物 2 的 365nm 处的摩尔吸光系数,其结果是,在乙酸乙酯中为 1600。

[0445] (合成例 3) 作为特定脲化合物的特定化合物 3 的合成

[0446] 除了在合成例 1 中,取代 α -吡咯烷异丁酸盐而使用了 α -吡咯烷异丁酸盐以外,利用与特定化合物 1 相同的方法合成。

[0447] 利用 NMR 鉴定了所得的特定化合物 3 的结构。

[0448] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿): 1.49(t, 3H, $J = 7.2\text{Hz}$)、1.55(s, 6H,) 1.82(m, 4H) 2.35(s, 3H)、2.51(s, 3H)、2.93(m, 4H)、4.42(q, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$)、7.26 ~ 7.47(m, 6H)、7.98(d, 1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8.11(d, 1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8.45(s, 1H)、8.52(s, 1H)

[0449] 与前述相同地测定出特定化合物 3 的 365nm 处的摩尔吸光系数, 其结果是, 在乙酸乙酯中为 1520。

[0450] (合成例 4) 作为特定脲化合物的化合物 4 的合成

[0451] 将 1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基-9H-咪唑-3-基]丁酮-4-(4-氯苯基硫代)-2-脲 (16mmol) 和 α -吗啉代异丁酸盐 (15mmol) 悬浮在二氯甲烷 40mL 中。将其冷却到 0°C 后, 加入 4-二甲基氨基吡啶 (30mmol) 和二环己基碳二亚胺 (15mmol), 在 0°C 搅拌 1 小时。用氯仿萃取后, 用饱和氯化钠水溶液清洗, 将有机层用硫酸镁干燥, 蒸馏除去溶剂。通过将所得的残留物用硅胶柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 4/1) 提纯, 得到 5.3mmol 的作为目标的特定化合物 4。

[0452] 利用 NMR 鉴定了所得的特定化合物 4 的结构。

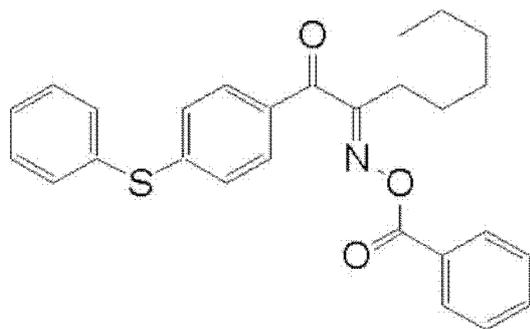
[0453] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 氘代氯仿): 1.40(s, 6H,)、1.49(t, 3H, $J = 7.2\text{Hz}$)、2.37(s, 3H)、2.65(t, 4H, $J = 4.5\text{Hz}$)、3.21(m, 4H) 3.72(t, 4H, $J = 4.5\text{Hz}$)、4.42(q, 2H, $J = 7.2\text{Hz}$)、7.26 ~ 7.47(m, 6H)、8.08(d, 1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8.35(d, 1H, $J = 8.4\text{Hz}$)、8.58(s, 1H)、8.89(s, 1H)

[0454] 利用前述的方法测定出特定化合物 4 的 365nm 处的摩尔吸光系数, 其结果是, 在乙酸乙酯中为 15600。

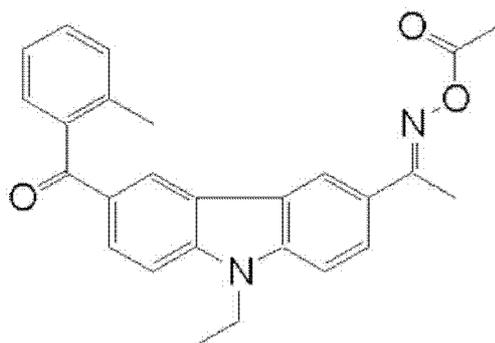
[0455] 而且, 与上述的合成例 1 ~ 合成例 4 同样地合成出所述的作为特定脲化合物的特定化合物 5 ~ 特定化合物 11。

[0456] 另外, 所述比较化合物 1 及比较化合物 2 的结构如下所示。

[0457]



IRGACURE OXE 01



IRGACURE OXE 02

[0458] (实施例 1-1)

[0459] < 光聚合性组合物 1 的制备及评价 >

[0460] 如下所示地制备了光聚合性组合物 1, 评价了其灵敏度。

[0461] 制备出含有 0.08mmol 的作为特定脒化合物的所述特定化合物 1、1g 的作为自由基聚合性化合物的季戊四醇四丙烯酸酯、1g 的作为粘合剂树脂的聚甲基丙烯酸甲酯 (Aldrich 公司制、重均分子量约 996000)、以及 16g 的作为溶剂的环己酮的光聚合性组合物 1。

[0462] 将所得的光聚合性组合物 1 作为涂布液使用, 利用旋涂机将其涂布在玻璃板上, 在 40℃ 干燥 10 分钟, 形成 1.5 μm 的膜厚的涂布膜。在该涂布膜上放置 2 1√2 阶段式曝光表 (大日本丝网制造 (株) 制的灰度薄膜), 将 Ushio 电机 (株) 制的 500mW 的高压水银灯的光穿过热线吸收滤光片曝光 30 秒后, 在甲苯中浸渍 60 秒而进行显影处理。

[0463] 将与阶段式曝光表对应的完全固化而不溶化的级数作为灵敏度进行了评价, 其结果是, 灵敏度为 7 级。

[0464] 而且, 灵敏度级数的数字越大表示灵敏度越高。

[0465] (实施例 1-2 ~ 实施例 1-11、及比较例 1-1 ~ 比较例 1-4)

[0466] 除了在实施例 1-1 中, 将作为特定脒化合物使用的特定化合物 1 (0.08mmol) 分别替换为前述一览中给出的各化合物 (特定化合物 2 ~ 特定化合物 11 及比较化合物 1 ~ 比较化合物 4) : 各 0.08mmol 以外, 利用与实施例 1-1 完全相同的操作分别制备光聚合性组合物 2 ~ 光聚合性组合物 15, 与实施例 1-1 同样地评价了灵敏度级数。

[0467] 将实施例 1-1 ~ 1-11、及比较例 1-1 ~ 比较例 1-4 的评价结果表示于表 1 中。

[0468] [表 1]

[0469]

	光聚合性组合物	特定化合物或比较化合物	灵敏度级数	
			氮气气氛下	空气气氛下
实施例 1-1	1	特定化合物 1	7	7
实施例 1-2	2	特定化合物 2	8	8
实施例 1-3	3	特定化合物 3	7	7
实施例 1-4	4	特定化合物 4	8	8
实施例 1-5	5	特定化合物 5	7	6
实施例 1-6	6	特定化合物 6	8	8
实施例 1-7	7	特定化合物 7	9	9
实施例 1-8	8	特定化合物 8	9	9
实施例 1-9	9	特定化合物 9	9	9
实施例 1-10	10	特定化合物 10	8	8
实施例 1-11	11	特定化合物 11	7	6
比较例 1-1	12	比较化合物 1	5	3
比较例 1-2	13	比较化合物 2	5	2
比较例 1-3	14	比较化合物 3	4	2
比较例 1-4	15	比较化合物 4	4	2

[0470] 根据表 1 可以发现以下的情况。可知本发明的实施例 1-1 ~ 1-11 与比较例 1-1 ~ 1-4 相比,在氮气气氛下及空气气氛下灵敏度级数都很高,以高灵敏度固化。另外,一般来说,空气气氛下的自由基聚合中因氧的存在聚合受到阻碍,灵敏度降低,而比较例 1-1 ~ 1-4 与氮气气氛下相比,在存在氧的空气气氛下灵敏度级数降低,可知聚合受到阻碍。另一方面,本发明的实施例 1-1 ~ 1-11 在氮气气氛下、空气气氛下灵敏度级数都基本上不变,可知即使在空气气氛下也没有受到氧阻碍。可知它们当中,被认为产生 α -氨基烷基自由基、 α -硫代烷基自由基的实施例 1-1 ~ 1-4 及 1-6 ~ 1-9 与被认为产生 α -烷氧基自由基的实施例 5、10 及 11 相比,显示出更强的耐氧性。

[0471] (实施例 2-1)

[0472] (1) 着色光聚合性组合物 A-1 的制备

[0473] 作为滤色片形成用光聚合性组合物,制备出含有着色剂(颜料)的负型的着色光聚合性组合物 A-1,使用它制作出滤色片。

[0474] (1-1) 颜料分散液(P1)的制备

[0475] 将包含作为颜料的 C. I. 颜料绿 36 与 C. I. 颜料黄 219 的 30/70(质量比)混合物 40 份、作为分散剂的 BYK2001(毕克化学公司制、固体成分浓度 45.1%)10 份(以固体成分换算约为 4.51 部)、以及作为溶剂的 3-乙氧基丙酸乙酯 150 份的混合液利用珠磨机混合分散 15 小时,制备出颜料分散液(P1)。

[0476] 对所得的颜料分散液(P1),利用动态光散射法测定出颜料的平均粒径,其结果为 200nm。

[0477] (1-2) 着色光聚合性组合物 A-1(涂布液)的制备

[0478] 将下述组成 A-1 的成分混合而溶解,制备出着色光聚合性组合物 A-1。

[0479] <组成 A-1>

[0480] • 颜料分散液(P1) 600 份

[0481] • 碱可溶性树脂 200 份

[0482] (甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸羟乙酯共聚物、摩尔比 :80/10/10、
Mw :10000)

- | | | |
|--------|---|--------|
| [0483] | • 聚合性化合物 : 二季戊四醇六丙烯酸酯 | 60 份 |
| [0484] | • 特定脒化合物 : 特定化合物 | 160 份 |
| [0485] | • 溶剂 : 丙二醇单甲基醚乙酸酯 | 1000 份 |
| [0486] | • 表面活性剂 (商品名 : TETRONIC150R1、BASF 公司) | 1 份 |
| [0487] | • γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 | 5 份 |

[0488] (2) 滤色片的制作

[0489] (2-1) 着色光聚合性组合物层的形成

[0490] 将利用上述操作得到的含有颜料的着色光聚合性组合物 A-1 在下述条件下狭缝涂布于 550mm×650mm 的玻璃基板后, 实施真空干燥和预烘烤 (prebake) (100℃ 80 秒), 形成光聚合性组合物涂膜 (着色光聚合性组合物层)。

[0491] 狭缝涂布条件

[0492] 涂布头头端的开口部的间隙 : 50 μ m

[0493] 涂布速度 : 100mm/ 秒

[0494] 基板与涂布头的余隙 : 150 μ m

[0495] 涂布厚度 (干燥厚度) : 2 μ m

[0496] 涂布温度 : 23℃

[0497] (2-2) 曝光、显影

[0498] 其后, 使用 2.5kW 的超高压水银灯, 将着色光聚合性组合物层以图案状曝光。将曝光后的着色光聚合性组合物层的全面用无机系显影液 (商品名 : CD、富士胶片电子材料 (株) 制) 的 10% 水溶液显影 60 秒。

[0499] (2-3) 加热处理

[0500] 其后, 向着色光聚合性组合物层上以喷淋状喷射纯水而冲洗显影液, 继而, 用 220℃ 的烤炉加热 1 小时 (后烘烤)。这样, 就得到在玻璃基板上具有着色图案的滤色片。

[0501] (3) 性能评价

[0502] 对着色光聚合性组合物的保存稳定性及曝光灵敏度、使用着色光聚合性组合物在玻璃基板上形成着色图案时的显影性、所得的着色图案的加热经时下的着色、基板密合性、图案剖面形状及后加热图案剖面形状, 如下所示地进行了评价。将评价结果集中表示于表 2 中。

[0503] (3-1) 着色光聚合性组合物的保存稳定性

[0504] 将着色光聚合性组合物在室温下保存 1 个月后, 依照下述判定基准利用目视评价了异物的析出程度。

[0505] - 判定基准 -

[0506] A : 看不到析出。

[0507] B : 看到很微少的析出。

[0508] C : 可以看到析出。

[0509] (3-2) 着色光聚合性组合物的曝光灵敏度

[0510] 在将着色光聚合性组合物旋涂在玻璃基板上后, 干燥而形成膜厚 1.0 μ m 的涂膜。

旋涂条件是,以 300rpm 进行 5 秒后,以 800rpm 进行 20 秒,干燥条件设为 100℃下 80 秒。然后,将所得的涂膜使用线宽 2.0 μm 的测试用的光掩模,利用具有超高压水银灯的近接型曝光机(日立 High-Tech Electronics Engineering(株)制),以 10mJ/cm² ~ 1600mJ/cm² 的各种曝光量进行曝光。然后,使用 60% CD-2000(富士胶片电子材料(株)制)显影液,将曝光后的涂膜在 25℃、60 秒的条件下显影。其后,用流水漂洗 20 秒后,进行喷雾干燥,结束图案处理。

[0511] 曝光灵敏度的评价是将曝光工序中照射到光的区域的显影后的膜厚相对于曝光前的膜厚 100% 为 95% 以上的最小的曝光量作为曝光灵敏度来评价。曝光灵敏度的值越小,说明灵敏度越高。

[0512] (3-3) 显影性、图案断面形状、基板密合性

[0513] 通过利用光学显微镜及 SEM 照片观察,以通常的方法来确认在上述的(2-3)加热处理中进行了后烘烤后的基板表面及剖面形状,而进行了显影性、基板密合性、强制加热经时下的着色变化、以及图案剖面形状的评价。评价方法的详情如下所示。

[0514] (显影性)

[0515] 在曝光工序中,观察未照射到光的区域(未曝光部)的残渣的有无,评价了显影性。评价基准如下所示。

[0516] - 评价基准 -

[0517] A:在未曝光部完全看不到残渣。

[0518] B:在未曝光部可以看到少量残渣,然而实用上没有问题的程度。

[0519] C:在未曝光部可以明显地看到残渣。

[0520] (基板密合性)

[0521] 基板密合性是观察是否产生了图案缺损,基于下述基准进行评价。

[0522] - 评价基准 -

[0523] A:完全没有看到图案缺损。

[0524] B:基本上没有看到图案缺损,然而在局部观察到缺损。

[0525] C:明显地观察到大量图案缺损。

[0526] (强制加热经时下的着色评价)

[0527] 将曝光、及显影后的光聚合性组合物层(着色图案)用加热平板以 200℃加热 1 小时,基于下述基准利用大塚电子(株)制 MCPD-3000 评价了加热前后的色差 ΔE^*_{ab} 。

[0528] - 评价基准 -

[0529] A: $\Delta E^*_{ab} \leq 5$

[0530] B: $5 < \Delta E^*_{ab} < 8$

[0531] C: $\Delta E^*_{ab} \geq 8$

[0532] (图案剖面形状)

[0533] 使用扫描型电子显微镜((株)日立制作所制 S-4300) 观察评价了所形成的图案的剖面形状。图案的剖面形状最优选正锥形,其次优选矩形。倒锥形不够理想。

[0534] (后加热后的图案剖面形状)

[0535] 另外,与上述相同地观察、评价了(2-3)加热处理中进行后烘烤后形成的图案的剖面形状。图案的剖面形状最优选正锥形,其次优选矩形。倒锥形不够理想。

[0536] (实施例 2-2 ~ 2-17、比较例 2-1 ~ 2-3)

[0537] 实施例 2-1 的着色光聚合性组合物 A-1 的制备中所用的组成 A-1 中,将特定化合物 1(特定肟化合物)60 份替换为表 2 所示的各化合物及量,对于实施例 2-10 ~ 2-17,除此以外,还以表 2 所示的种类及量加入了敏化剂、共敏化剂。除此以外,全都与实施例 2-1 同样地制备出着色光聚合性组合物 A-2 ~ A-17、及 A'-1 ~ A'-3,得到滤色片。此外,进行了与实施例 2-1 相同的评价。将结果表示于表 3 中。

[0538] [表 2]

[0539]

	着色聚合性 组合物	聚合引发剂			敏化剂		共敏化剂	
		特定化合物	比较化合物	含量(份)	种类	含量(份)	重量	含量(份)
实施例 2-1	A-1	1	—	60	—	—	—	—
实施例 2-2	A-2	2	—	60	—	—	—	—
实施例 2-3	A-3	3	—	60	—	—	—	—
实施例 2-4	A-4	4	—	60	—	—	—	—
实施例 2-5	A-5	5	—	60	—	—	—	—
实施例 2-6	A-6	6	—	60	—	—	—	—
实施例 2-7	A-7	7	—	60	—	—	—	—
实施例 2-8	A-8	8	—	60	—	—	—	—
实施例 2-9	A-9	9	—	60	—	—	—	—
实施例 2-10	A-10	2	—	50	A1	10	—	—
实施例 2-11	A-11	2	—	50	A2	10	—	—
实施例 2-12	A-12	2	—	50	A3	10	—	—
实施例 2-13	A-13	2	—	50	—	—	F1	10
实施例 2-14	A-14	2	—	40	A2	10	F1	10
实施例 2-15	A-15	2	—	40	A2	10	F2	10
实施例 2-16	A-16	2	—	40	A2	10	F3	10
实施例 2-17	A-17	2	—	40	—	—	F3	10
							LD-5	10
比较例 2-1	A'-1	—	1	60	—	—	—	—
比较例 2-2	A'-2	—	2	60	—	—	—	—
比较例 2-3	A'-3	—	3	60	—	—	—	—

[0540] [表 3]

[0541]

	保存稳定性	曝光灵敏度 (mJ/cm ²)	显影性	强制加热经时的 着色变化	基板密合性	图案剖面形状	后加热后的图案剖面形状
实施例 2-1	A	120	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-2	A	110	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-3	A	90	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-4	A	90	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-5	A	170	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-6	A	120	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-7	A	50	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-8	A	80	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-9	A	60	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-10	A	90	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-11	A	80	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-12	A	90	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-13	A	80	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-14	A	80	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-15	A	80	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-16	A	70	A	A	A	正锥形	正锥形
实施例 2-17	A	70	A	A	A	正锥形	正锥形
比较例 2-1	A	500	B	B	C	倒锥形	矩形
比较例 2-2	A	300	B	C	B	倒锥形	矩形
比较例 2-3	A	700	C	B	B	倒锥形	矩形

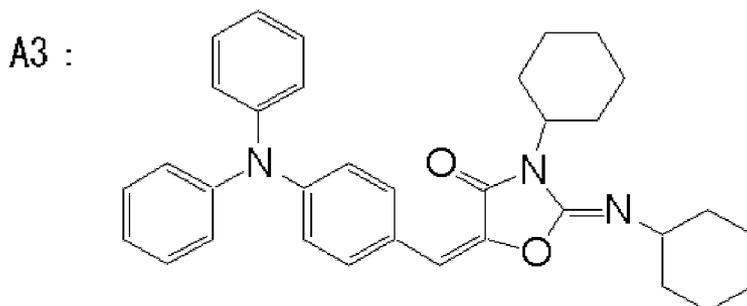
[0542] 表 2、表 4、表 6、表 8、表 10、表 11 及表 14 中，“聚合引发剂”一栏中的“特定化合物”一栏的数值 1～9 表示特定化合物 1～特定化合物 9，“比较化合物”一栏的数值 1～3 表示比较化合物 1～比较化合物 3。

[0543] 表 2、表 4、表 6、表 8、表 10、表 11 及表 14 中所示的敏化剂的种类 A1～A3、共敏化剂的种类 F1～F3、及 LD-5 是以下所示的化合物。

[0544] A1 : 4,4- 双二乙基氨基二苯甲酮

[0545] A2 : 二乙基噻吨酮

[0546]



[0547] F1 :2- 巯基苯并咪唑

[0548] F2 :2- 巯基苯并噻唑

[0549] F3 :N- 苯基 -2- 巯基苯并咪唑

[0550] LD-5 :2,2'- 二 (o- 氯苯基)-4,4',5,5'- 四苯基二咪唑

[0551] 根据表 3 的结果判明,含有特定脒化合物(特定化合物 1~特定化合物 9)的各实施例的着色光聚合性组合物在保存稳定性(经时稳定性)方面优异。另外,这些着色光聚合性组合物的曝光灵敏度高、用于滤色片的着色图案的形成中时的显影性出色、没有所得的着色图案的加热经时下的着色,另外判明,在基板密合性、图案剖面形状及后加热后的图案剖面形状方面也都很优异。

[0552] (实施例 3-1)

[0553] (1) 抗蚀剂液 A 的制备

[0554] 将下述组成的成分混合而溶解,制备出抗蚀剂液。

[0555] - 抗蚀剂液的组成 -

[0556] • 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 19.20 份

[0557] • 乳酸乙酯 36.67 份

[0558] • 树脂 30.51 份

[0559] (甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物(摩尔比=60/22/18)的 40% PGMEA 溶液)

[0560] • 二季戊四醇六丙烯酸酯(聚合性化合物) 12.20 份

[0561] • 聚合抑制剂(对甲氧基苯酚) 0.0061 份

[0562] • 氟系表面活性剂(F-475、DIC(株)制) 0.83 份

[0563] • 光聚合引发剂 0.586 份

[0564] (TAZ-107(三卤素甲基三嗪系的光聚合引发剂)、绿化学(株)制)

[0565] (2) 带有底涂层的硅晶片基板的制作

[0566] 将 6 英寸硅晶片在烤炉中以 200°C 加热处理 30 分钟。然后,在该硅晶片上以使干燥膜厚达到 2 μm 的方式涂布上述抗蚀剂液 A,再在 220°C 的烤炉中加热干燥 1 小时而形成底涂层,得到带有底涂层的硅晶片基板。

[0567] (3) 着色光聚合性组合物 B-1 的制备

[0568] 将下述组成 B-1 的化合物混合而溶解,制备出含有着色剂(染料)的着色光聚合性组合物 B-1。

[0569] <组成 B-1>

[0570] • 环己酮 80 份

- [0571] • 着色剂 C. I. 酸性蓝 108 7.5 份
- [0572] • 着色剂 C. I. 溶剂黄 162 2.5 份
- [0573] • 自由基聚合性单体 (聚合性化合物) 7.0 份
- [0574] (季戊四醇三丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的质量比 3 : 7 的混合物)
- [0575] • 特定化合物 1 (特定脲化合物) 2.5 份
- [0576] • 甘油丙氧基化物 0.5 份
- [0577] (数均分子量 Mn :1500)
- [0578] (4) 着色光聚合性组合物 B-1 (涂布液) 的保存稳定性评价
- [0579] 将着色光聚合性组合物 B-1 在室温下保存 1 个月后,以下述判定基准利用目视评价了异物的析出程度。将结果表示于下述表 5 中。
- [0580] A :看不到析出。
- [0581] B :看到很微少的析出。
- [0582] C :可以看到析出。
- [0583] (5) 利用着色光聚合性组合物 B-1 的滤色片的制作及评价
- [0584] 将所述 (3) 中制备的着色光聚合性组合物 B-1 涂布于所述 (2) 中得到的带有底涂层的硅晶片基板的底涂层上,形成着色光聚合性组合物的涂布膜。此后,以使该涂布膜的干燥膜厚达到 0.9 μm 的方式,使用 100°C 的加热平板加热处理 120 秒 (预烘烤)。
- [0585] 然后,使用 i 射线步进机曝光装置 FPA-3000i5+ (Canon (株) 制),以 365nm 的波长穿过 2 μm 见方的 Island 图案掩模以 10 ~ 1600mJ/cm² 的曝光量照射图案。
- [0586] 其后,将受到照射的形成有涂布膜的硅晶片基板载放于旋转·喷淋显影机 (DW-30 型、(株) Chemitronics 制) 的水平旋转台上,使用 CD-2000 (富士胶片电子材料 (株) 制) 在 23°C 进行 60 秒液池显影,在硅晶片基板上形成着色图案。
- [0587] 将形成有着色图案的硅晶片基板以真空吸盘方式固定于所述水平旋转台上,在利用旋转装置使该硅晶片基板以转速 50r. p. m. 旋转的同时,从其旋转中心的上方从喷出喷嘴中以喷淋状供给纯水而进行漂洗处理,其后进行喷雾干燥。
- [0588] 如上所述地得到在基板上形成有着色图案的滤色片。
- [0589] 将在曝光工序中照射到光的区域的显影后的膜厚相对于曝光前的膜厚 100% 为 95% 以上的最小的曝光量作为曝光灵敏度加以评价。曝光灵敏度的值越小,表明灵敏度越高。
- [0590] 另外,使用测长 SEM “S-9260A” (日立 High-Technologies (株) 制) 测定出此时的着色图案的尺寸。图案尺寸越接近 2 μm ,表明固化性越充分、灵敏度越良好。
- [0591] 将结果表示于下述表 3 中。
- [0592] (7) 显影性、加热经时下的着色、基板密合性、图案剖面形状、后加热图案剖面形状的评价
- [0593] 基于对实施例 2-1 进行的评价方法及评价基准,进行了显影性、加热经时下的着色、基板密合性、图案剖面形状及后加热图案剖面形状的评价。将结果表示于表 4 中。
- [0594] (实施例 3-2 ~ 3-17、比较例 3-1 ~ 3-3)
- [0595] 实施例 3-1 中,将着色光聚合性组合物 B-1 的制备中所用的组成 B-1 中的特定化合物 1 (特定脲化合物) 2.5 份替换为表 4 所示的各化合物及量。此外,对于实施例 3-10 ~

实施例 3-17,除了以表 4 所示的种类及量 加入表 4 所示的敏化剂、共敏化剂以外,全都与实施例 3-1 同样地制备出着色光聚合性组合物 B-2 ~ B-17 及 B' -1 ~ B' -3,得到滤色片。此外,进行了与实施例 3-1 相同的评价。将结果表示于表 5 中。

[0596] [表 4]

[0597]

	着色聚合性组合物	聚合引发剂			敏化剂		共敏化剂	
		特定化合物	比较化合物	含量(份)	种类	含量(份)	类	量(份)
实施例 3-1	B-1	1	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-2	B-2	2	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-3	B-3	3	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-4	B-4	4	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-5	B-5	5	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-6	B-6	6	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-7	B-7	7	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-8	B-8	8	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-9	B-9	9	—	2.5	—	—	—	—
实施例 3-10	B-10	4	—	2.0	A1	0.5	—	—
实施例 3-11	B-11	4	—	2.0	A2	0.5	—	—
实施例 3-12	B-12	4	—	2.0	A3	0.5	—	—
实施例 3-13	B-13	4	—	2.0	—	—	F1	0.5
实施例 3-14	B-14	4	—	1.5	A2	0.5	F1	0.5
实施例 3-15	B-15	4	—	1.5	A2	0.5	F2	0.5
实施例 3-16	B-16	4	—	1.5	A2	0.5	F3	0.5
实施例 3-17	B-17	4	—	1.5			F3	0.5
							LD-5	0.5
比较例 3-1	B' -1	—	1	2.5	—	—	—	—
比较例 3-2	B' -2	—	2	2.5	—	—	—	—
比较例 3-3	B' -3	—	3	2.5	—	—	—	—

[0598] [表 5]

[0599]

	保存稳定性	曝光灵敏度 (mJ/cm ²)	图案尺寸 (μm)	显影性	强制加热经时的 着色变化	基板密合性	图案剖面形 状	后加热后的图 案剖面形状
实施例 3-1	A	1100	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-2	A	1200	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-3	A	1000	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-4	A	900	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-5	A	1500	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-6	A	1400	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-7	A	800	1.94	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-8	A	900	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-9	A	900	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-10	A	850	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-11	A	850	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-12	A	800	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-13	A	850	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-14	A	800	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-15	A	800	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-16	A	750	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-17	A	750	1.98	A	A	A	矩形	矩形
比较例 3-1	A	3000	1.92	B	B	C	倒锥形	正锥形
比较例 3-2	A	2200	1.92	B	C	B	倒锥形	正锥形
比较例 3-3	A	5000	1.92	C	C	B	倒锥形	正锥形

[0600] {实施例 3-18}

[0601] 在上述颜料分散液 (P1) 的制备中,将作为颜料的 C. I. 颜料绿 36 与 C. I. 颜料黄 219 的合计分别替换为 C. I. 颜料红 254、及 C. I. 颜料黄 139, 除此以外与 P1 的制备相同地得到 C. I. 颜料红 254 的颜料分散液、及 C. I. 颜料黄 139 的颜料分散液。

[0602] 此后,将下述组成 C-1 的化合物混合而溶解,制备出含有着色剂(颜料)的着色光聚合性组合物 C-1。

[0603] <组成 C-1>

- [0604] • 3- 乙氧基丙酸乙酯 (溶剂) 17.9 份
- [0605] • 着色剂 C. I. 颜料红 254 的分散液 26.7 份
- [0606] (固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)
- [0607] • 着色剂 C. I. 颜料黄 139 的分散液 17.8 份
- [0608] (固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)
- [0609] • 自由基聚合性单体 (聚合性化合物) 3.5 份
- [0610] (季戊四醇三丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的 3 : 7 的混合物)
- [0611] • 特定化合物 1 (特定脒化合物) 0.5 份
- [0612] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 2.0 份
- [0613] (摩尔比 = 70/30)
- [0614] (实施例 3-19 ~ 3-34、比较例 3-4 ~ 3-6)
- [0615] 实施例 3-18 中, 将着色光聚合性组合物 C-1 的制备中所用的组成 C-1 中的特定化合物 1 (特定脒化合物) 0.5 份替换为表 6 所示的各化合物及量。此外, 对于实施例 3-27 ~ 实施例 3-34, 除了以表 6 所示的种类及量加入表 6 所示的敏化剂及共敏化剂以外, 全都与实施例 3-18 同样地制备出着色光聚合性组合物 C-2 ~ C-17 及 C' -1 ~ C' -3。
- [0616] 对所得的各着色光聚合性组合物, 进行了与实施例 3-1 相同的评价。将结果表示于表 7 中。
- [0617] [表 6]
- [0618]

	着色聚合性组合物	聚合引发剂			敏化剂		共敏化剂	
		特定化合物	比较化合物	含量(份)	种类	含量(份)	种类	含量(份)
实施例 3-18	C-1	1	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-19	C-2	2	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-20	C-3	3	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-21	C-4	4	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-22	C-5	5	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-23	C-6	6	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-24	C-7	7	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-25	C-8	8	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-26	C-9	9	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-27	C-10	7	—	0.4	A1	0.1	—	—
实施例 3-28	C-11	7	—	0.4	A2	0.1	—	—
实施例 3-29	C-12	7	—	0.4	A3	0.1	—	—
实施例 3-30	C-13	7	—	0.4	—	—	F1	0.1
实施例 3-31	C-14	7	—	0.3	A2	0.1	F1	0.1
实施例 3-32	C-15	7	—	0.3	A2	0.1	F2	0.1
实施例 3-33	C-16	7	—	0.3	A2	0.1	F3	0.1
实施例 3-34	C-17	7	—	0.3	A2	0.1	F3 LD-5	0.1 0.1
比较例 3-4	C' -1	—	1	0.5	—	—	—	—
比较例 3-5	C' -2	—	2	0.5	—	—	—	—
比较例 3-6	C' -3	—	3	0.5	—	—	—	—

[0619] [表 7]

[0620]

	保存稳定性	曝光灵敏度 (mJ/cm ²)	图案尺寸 (μm)	显影性	强制加热经时的 着色变化	基板密合性	图案剖面 形状	后加热后的图案 剖面形状
实施例 3-18	A	1100	1.97	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-19	A	1200	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-20	A	1000	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-21	A	900	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-22	A	1300	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-23	A	1400	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-24	A	700	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-25	A	800	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-26	A	600	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-27	A	800	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-28	A	850	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-29	A	850	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-30	A	650	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-31	A	650	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-32	A	650	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-33	A	600	1.98	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-34	A	600	1.98	A	A	A	矩形	矩形
比较例 3-4	B	3200	1.92	B	B	C	倒锥形	正锥形
比较例 3-5	A	2400	1.92	B	C	B	倒锥形	正锥形
比较例 3-6	A	4600	1.92	C	B	B	倒锥形	正锥形

[0621] (实施例 3-35)

[0622] 将下述组成 D-1 的化合物混合而溶解, 制备出含有着色剂 (颜料) 的着色光聚合性组合物 D-1。

[0623] < 组成 D-1 >

[0624] • 3- 乙氧基丙酸乙酯 (溶剂) 17.9 份

[0625] • 着色剂 C. I. 颜料红 254 的分散液 33.34 份

[0626] (固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)

- [0627] • 着色剂 C. I. 颜料黄 139 的分散液 22.23 份
- [0628] (固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)
- [0629] • 自由基聚合性单体 (聚合性化合物) 2.5 份
- [0630] (季戊四醇三丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的 3 : 7 的混合物)
- [0631] • 特定化合物 1 (特定脒化合物) 0.5 份
- [0632] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 2.0 份
- [0633] (摩尔比 = 70/30)
- [0634] (实施例 3-36 ~ 实施例 3-51、比较例 3-7 ~ 比较例 3-9)
- [0635] 在实施例 3-35 中,将着色光聚合性组合物 D-1 的制备中所用的组成 D-1 中的特定化合物 1 (特定脒化合物) 0.5 份替换为表 8 所示的各化合物及量。此外,对于实施例 3-44 ~ 实施例 3-51,除了以下述表 5 所示的种类及量加入表 8 所示的敏化剂及共敏化剂以外,全都与实施例 3-35 同样地制备出着色光聚合性组合物 D-2 ~ D-17 及 D' -1 ~ D' -3。
- [0636] 对所得的各着色光聚合性组合物,进行了与实施例 3-1 相同的评价。将结果表示于表 9 中。
- [0637] [表 8]
- [0638]

	着色聚合 性组合物	聚合引发剂			敏化剂		共敏化剂	
		特定化合 物	比较化合物	含量 (份)	种类	含量 (份)	种类	含量(份)
实施例 3-35	D-1	1	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-36	D-2	2	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-37	D-3	3	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-38	D-4	4	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-39	D-5	5	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-40	D-6	6	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-41	D-7	7	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-42	D-8	8	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-43	D-9	9	—	0.5	—	—	—	—
实施例 3-44	D-10	8	—	0.4	A-1	0.1	—	—
实施例 3-45	D-11	8	—	0.4	A-2	0.1	—	—
实施例 3-46	D-12	8	—	0.4	A-3	0.1	—	—
实施例 3-47	D-13	8	—	0.4	—	—	F1	0.1
实施例 3-48	D-14	8	—	0.3	A-2	0.1	F1	0.1
实施例 3-49	D-15	8	—	0.3	A-2	0.1	F2	0.1
实施例 3-50	D-16	8	—	0.3	A-2	0.1	F3	0.1
实施例 3-51	D-17	8	—	0.3	—	—	F3 LD-5	0.1 0.1
比较例 3-7	D' -1	—	1	0.5	—	—	—	—
比较例 3-8	D' -2	—	2	0.5	—	—	—	—
比较例 3-9	D' -3	—	3	0.5	—	—	—	—

[0639] [表 9]

[0640]

	保存稳定性	曝光灵敏度 (mJ/cm ²)	图案尺寸 (μm)	显影性	强制加热经 时的着色变 化	基板密 合性	图案剖 面形状	后加热后的 图案剖面形 状
实施例 3-35	A	1500	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-36	A	1400	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-37	B	1400	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-38	A	1200	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-39	A	1700	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-40	A	1900	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-41	A	900	1.94	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-42	A	900	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-43	A	900	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-44	A	850	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-45	A	850	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-46	A	800	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-47	A	800	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-48	A	750	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-49	A	700	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-50	A	700	1.96	A	A	A	矩形	矩形
实施例 3-51	A	1200	1.96	A	A	A	矩形	矩形
比较例 3-7	B	6000	1.92	C	B	C	倒锥形	正锥形
比较例 3-8	A	4500	1.92	B	C	C	倒锥形	正锥形
比较例 3-9	A	7000	1.92	C	B	C	倒锥形	正锥形

[0641] 根据表 5、表 7、及表 9 的结果判明,含有特定脒化合物(特定化合物 1~特定化合物 9)的各实施例的着色光聚合性组合物在保存稳定性(经时稳定性)方面优异。另外判明,这些着色光聚合性组合物的曝光灵敏度高、用于滤色片的着色图案的形成时的显影

性优异,图案尺寸接近作为掩模尺寸的 $2\mu\text{m}$,没有所得的着色图案的加热经时下的着色,另外,在基板密合性、图案剖面形状及后加热图案剖面形状方面也都很优异。

[0642] 另外,从表 9 可以清楚地看到,即使在颜料的含量多的情况下,也具有优异的曝光灵敏度。

[0643] (实施例 4-1 ~ 4-38、比较例 4-1 ~ 4-12)

[0644] (黑色光聚合性组合物的制备)

[0645] <碳黑分散液 A 的制备>

[0646] 将下述组成 1 利用双辊磨实施高粘度分散处理,得到分散物。此时的分散物的粘度为 $70000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0647] 其后,向该分散物中添加下述组成 2,在 3000rpm 的条件下使用均化器搅拌 3 小时。将所得的混合溶液用使用了 0.3mm 氧化锆珠子的分散机(商品名:DISPERMAT GETZMANN 公司制)实施 4 小时微分散处理,制备出碳黑分散液 A(下面表述为 CB 分散液 A。)。此时的混合溶液的粘度为 $37\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0648] (组成 1)

[0649] • 平均一次粒径 15nm 碳黑 (PigmentBlack7) 23 份

[0650] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比 :70/30、 M_w :30000) 的丙二醇单甲基醚乙酸酯 45% 溶液 22 份

[0651] • SOLSPERSE5000 (日本 Lubrizol 公司制) 1.2 份

[0652] (组成 2)

[0653] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比 :70/30、 M_w :30000) 的丙二醇单甲基醚乙酸酯 45% 溶液 22 份

[0654] • 丙二醇单甲基醚乙酸酯 200 份

[0655] <钛黑分散液 A 的制备>

[0656] 将下述组成 3 利用双辊磨实施高粘度分散处理,得到分散物。此时的分散物的粘度为 $40000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0657] (组成 3)

[0658] • 平均一次粒径 75nm 钛黑 13M-C 39 份

[0659] (三菱材料(株)制)(颜料黑 35)

[0660] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比 :70/30、 M_w :30000) 的丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液 8 份

[0661] • SOLSPERSE5000 (日本 Lubrizol 公司制) 1 份

[0662] 向所得的分散物中,添加下述成分 4,在 3000rpm 的条件下使用均化器搅拌 3 小时。对所得的混合溶液利用使用了 0.3mm 氧化锆珠子的分散机(商品名:DISPERMAT GETZMANN 公司制)实施 4 小时微分散处理,得到钛黑分散液 A(下面表述为 TB 分散液 A。)

[0663] 此时的混合溶液的粘度为 $7.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0664] (组成 4)

[0665] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比 :70/30、 M_w :30000) 的丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液 8 份

[0666] • 丙二醇单甲基醚乙酸酯 200 份

[0667] < 黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-18、及 E'-1 ~ E'-6 的制备 >

[0668] 将下述组成 E-a 的成分用搅拌机混合而制备出黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-18、及 E'-1 ~ E'-6。

[0669] (组成 E-a)

[0670] • 甲基丙烯酸酯 / 丙烯酸共聚物 (碱可溶树脂) (共聚合摩尔比 :75/25、重均分子量 :50000) 1.6 份

[0671] • 二季戊四醇六丙烯酸酯 2.3 份

[0672] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯 0.8 份

[0673] • 所述 CB 分散液 A、或所述 TB 分散液 A 24 份

[0674] • 丙二醇单甲基醚乙酸酯 10 份

[0675] • 乙基 -3- 乙氧基丙酸酯 8 份

[0676] • 表 10 中记载的化合物 :特定脲化合物或比较化合物 表 10 中记载的量

[0677] • 共敏化剂 :所述 F3 未添加、或 0.1 份

[0678] [表 10]

[0679]

	黑色光聚合性组合物	组成	分散液	聚合引发剂			共敏化剂	
				特定化合物	比较化合物	含量(质量份)	种类	含量(质量份)
实施例 4-1	E-1	E-a	CB 分散液 A	1	—	0.8	—	—
实施例 4-2	E-2	E-a	CB 分散液 A	2	—	0.8	—	—
实施例 4-3	E-3	E-a	CB 分散液 A	3	—	0.8	—	—
实施例 4-4	E-4	E-a	CB 分散液 A	4	—	0.8	—	—
实施例 4-5	E-5	E-a	CB 分散液 A	5	—	0.8	—	—
实施例 4-6	E-6	E-a	CB 分散液 A	6	—	0.8	—	—
实施例 4-7	E-7	E-a	CB 分散液 A	7	—	0.8	—	—
实施例 4-8	E-8	E-a	CB 分散液 A	8	—	0.7	—	—
实施例 4-9	E-9	E-a	CB 分散液 A	9	—	0.7	—	—
实施例 4-10	E-10	E-a	CB 分散液 A	1	—	0.1	F3	0.1
实施例 4-11	E-11	E-a	TB 分散液 A	1	—	0.8	—	—
实施例 4-12	E-12	E-a	TB 分散液 A	2	—	0.8	—	—
实施例 4-13	E-13	E-a	TB 分散液 A	3	—	0.8	—	—
实施例 4-14	E-14	E-a	TB 分散液 A	4	—	0.8	—	—
实施例 4-15	E-15	E-a	TB 分散液 A	7	—	0.8	—	—
实施例 4-16	E-16	E-a	TB 分散液 A	8	—	0.8	—	—
实施例 4-17	E-17	E-a	TB 分散液 A	9	—	0.8	—	—
实施例 4-18	E-18	E-a	TB 分散液 A	9	—	0.7	F3	0.1
比较例 4-1	E' -1	E-a	CB 分散液 A	—	1	0.8	—	—
比较例 4-2	E' -2	E-a	CB 分散液 A	—	2	0.8	—	—
比较例 4-3	E' -3	E-a	CB 分散液 A	—	3	0.8	—	—
比较例 4-4	E' -4	E-a	TB 分散液 A	—	1	0.8	—	—
比较例 4-5	E' -5	E-a	TB 分散液 A	—	2	0.8	—	—
比较例 4-6	E' -6	E-a	TB 分散液 A	—	3	0.8	—	—

[0680] < 黑色光聚合性组合物 E-19 ~ E-38、及 E' -7 ~ E' -12 的制备 >

[0681] 将下述组成 E-b 的成分用搅拌机混合而制备出黑色光聚合性组合物 E-19 ~ E-38、及 E' -7 ~ E' -12。

[0682] (组成 E-b)

[0683] • 二季戊四醇六丙烯酸酯 2.3 份

[0684] • 所述 CB 分散液 A、或所述 TB 分散液 A 24 份

[0685] • 丙二醇单甲基醚乙酸酯 10 份

[0686] • 乙基 -3- 乙氧基丙酸酯 8 份

[0687] • 表 11 中记载的化合物 : 特定化合物或比较化合物表 11 中记载的量

[0688] • 共敏化剂 : 所述 F3 未添加、或 0.1 份

[0689] 表 11

[0690]

	黑色聚合性组合物	组成	分散液	聚合引发剂			共敏化剂	
				特定化合物	比较化合物	含量 (质量份)	种类	含量 (质量份)
实施例 4-19	E-19	E-b	CB 分散液 A	1	—	0.8	—	—
实施例 4-20	E-20	E-b	CB 分散液 A	2	—	0.8	—	—
实施例 4-21	E-21	E-b	CB 分散液 A	3	—	0.8	—	—
实施例 4-22	E-22	E-b	CB 分散液 A	4	—	0.8	—	—
实施例 4-23	E-23	E-b	CB 分散液 A	5	—	0.8	—	—
实施例 4-24	E-24	E-b	CB 分散液 A	6	—	0.8	—	—
实施例 4-25	E-25	E-b	CB 分散液 A	7	—	0.8	—	—
实施例 4-26	E-26	E-b	CB 分散液 A	8	—	0.8	—	—
实施例 4-27	E-27	E-b	CB 分散液 A	9	—	0.8	—	—
实施例 4-28	E-28	E-b	CB 分散液 A	8	—	0.7	F3	0.1
实施例 4-29	E-29	E-b	TB 分散液 A	1	—	0.8	—	—
实施例 4-30	E-30	E-b	TB 分散液 A	2	—	0.8	—	—
实施例 4-31	E-31	E-b	TB 分散液 A	3	—	0.8	—	—
实施例 4-32	E-32	E-b	TB 分散液 A	4	—	0.8	—	—
实施例 4-33	E-33	E-b	TB 分散液 A	5	—	0.8	—	—
实施例 4-34	E-34	E-b	TB 分散液 A	6	—	0.8	—	—
实施例 4-35	E-35	E-b	TB 分散液 A	7	—	0.8	—	—
实施例 4-36	E-36	E-b	TB 分散液 A	8	—	0.8	—	—
实施例 4-37	E-37	E-b	TB 分散液 A	9	—	0.8	—	—
实施例 4-38	E-38	E-b	TB 分散液 A	8	—	0.7	F3	0.1
比较例 4-7	E' -7	E-b	CB 分散液 A	—	1	0.8	—	—
比较例 4-8	E' -8	E-b	CB 分散液 A	—	2	0.8	—	—
比较例 4-9	E' -9	E-b	CB 分散液 A	—	3	0.8	—	—
比较例 4-10	E' -10	E-b	TB 分散液 A	—	1	0.8	—	—
比较例 4-11	E' -11	E-b	TB 分散液 A	—	2	0.8	—	—
比较例 4-12	E' -12	E-b	TB 分散液 A	—	3	0.8	—	—

[0691] 使用如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、及 E' -1 ~ E' -12, 进行了如下所示的评价。将其结果集中表示于表 12 及表 13 中。

[0692] - 曝光灵敏度评价 -

[0693] 首先, 利用下述的方法求出如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、及 E' -1 ~ E' -12 的曝光灵敏度。

[0694] 使用黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、及 E' -1 ~ E' -12, 以使涂布后利用表面温度 120°C、120 秒的加热平板的加热处理后的膜厚达到 1.0 μm 的方式调整旋涂机的涂布转速, 均匀地涂布于硅晶片上而得到 1.0 μm 的涂膜。

[0695] 然后使用 i 射线步进机、FPA-3000iS+(Canon(株)制), 穿过描画有 10nm 的 L&S(线与间距)的图案的掩模, 以 100mJ/cm² 的间隔改变地照射 100 ~ 5100mJ/cm² 的范围的曝光量。

[0696] 照射后, 使用四甲基氢氧化铵 (TMAH) 0.3% 水溶液, 在 23°C 进行 60 秒的液池显影, 其后, 使用纯水利用 20 秒旋转喷淋, 进行漂洗, 再用纯水进行水洗。其后, 将附着的水滴用

高洁净度的空气除去,使基板自然干燥,得到黑色图像图案。

[0697] 对所得的各着色图像图案,使用光学显微镜以下述的基准进行了评价。

[0698] 测定在上述的曝光工序中照射到光的区域的显影后的膜厚相对于曝光前的膜厚 100%为 95%以上的最小的曝光量,将其作为曝光灵敏度评价。

[0699] 曝光灵敏度的值越小,表明灵敏度越高。

[0700] - 保存稳定性(经时稳定性)评价 -

[0701] 另外,对于如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、及 E'-1 ~ E'-12 的保存稳定性(经时稳定性),利用下述的方法进行了评价。

[0702] 即,在将黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、及 E'-1 ~ E'-12 在室温下保存 1 个月后,依照下述判定基准利用目视评价了异物的析出程度。

[0703] - 判定基准 -

[0704] A:未看到析出。

[0705] B:看到很少量的析出。

[0706] C:可以看到析出。

[0707] - 显影性评价 -

[0708] 此外,对如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、及 E'-1 ~ E'-12 的显影性,利用下述的方法进行了评价。

[0709] 即,在上述灵敏度评价时的曝光工序中,观察照射到光的区域(未曝光部)的残渣的有无,评价了显影性。评价基准如下所示。

[0710] - 评价基准 -

[0711] A:在未曝光部完全看不到残渣。

[0712] B:在未曝光部可以看到少量残渣,然而实用上没有问题的程度。

[0713] C:在未曝光部可以明显地看到残渣。

[0714] [表 12]

[0715]

	曝光灵敏度 (mJ/cm ²)	保存稳定性	显影性
实施例 4-1	200	A	A
实施例 4-2	250	A	A
实施例 4-3	200	A	A
实施例 4-4	150	A	A
实施例 4-5	450	A	A
实施例 4-6	400	A	A
实施例 4-7	100	A	A
实施例 4-8	150	A	A
实施例 4-9	100	A	A
实施例 4-10	150	A	A
实施例 4-11	200	A	A
实施例 4-12	200	A	A
实施例 4-13	150	A	A
实施例 4-14	120	A	A
实施例 4-15	90	A	A
实施例 4-16	130	A	A
实施例 4-17	90	A	A
实施例 4-18	90	A	A
比较例 4-1	900	B	C
比较例 4-2	700	A	C
比较例 4-3	1000	B	C
比较例 4-4	800	B	C
比较例 4-5	600	A	B
比较例 4-6	900	B	B

[0716] [表 13]

[0717]

	曝光灵敏度 (mJ/cm ²)	保存稳定性	显影性
实施例 4-19	500	A	A
实施例 4-20	400	A	A
实施例 4-21	400	A	A
实施例 4-22	400	A	A
实施例 4-23	550	A	A
实施例 4-24	500	A	A
实施例 4-25	130	A	A
实施例 4-26	150	A	A
实施例 4-27	150	A	A
实施例 4-28	150	A	A
实施例 4-29	300	A	A
实施例 4-30	200	A	A
实施例 4-31	200	A	A
实施例 4-32	200	A	A
实施例 4-33	450	A	A
实施例 4-34	500	A	A
实施例 4-35	150	A	A
实施例 4-36	100	A	A
实施例 4-37	90	A	A
实施例 4-38	80	A	A
比较例 4-7	1200	C	C
比较例 4-8	900	A	C
比较例 4-9	1500	B	C
比较例 4-10	1000	C	C
比较例 4-11	600	A	C
比较例 4-12	800	B	B

[0718] 从表 12 及表 13 中可以清楚地看到,含有特定脲化合物的各实施例的黑色光聚合性组合物在保存稳定性(经时稳定性)方面优异。另外判明,这些黑色光聚合性组合物与比较例相比曝光灵敏度高,此外未曝光部的显影性优异,因此即使是很少的曝光量,也会形成良好的黑色图案(着色图案)。

[0719] (实施例 5)

[0720] <全色的滤色片的制作>

[0721] 将所述实施例 4-1 中制作的黑色图像图案作为黑矩阵,在该黑矩阵上,使用所述着色光聚合性组合物 A-1,以与实施例 3-1 中记载的方法相同的要领形成 $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}$ 的绿色(G)的着色图案。

[0722] 此外,对于所述着色光聚合性组合物 A-1,除了仅将颜料(C. I. 颜料绿 36 与 C. I. 颜料黄 219 的 30/70(质量比)混合物)分别变更为蓝色颜料(C. I. 颜料蓝 15:6 与

C. I. 颜料紫 23 的 30/70 (质量比)混合物)和红色颜料 (C. I. 颜料红 254) 以外,同样地制备出蓝色 (B)、红色 (R) 的着色光聚合性组合物。

[0723] 在上述硅晶片基板上设置黑矩阵,在设有绿色的像素的基板上,与绿色 (G) 光聚合性组合物 A-1 中实施的相同地依次形成 $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}$ 的蓝色 (B)、红色 (R) 图案,制作出固体摄像元件用的滤色片。

[0724] 对所得的全色的滤色片,利用与实施例 3-1 相同的方法,对黑色图像图案和 RGB 各色的着色图案、各自的剖面形状及基板密合性进行了评价,其结果是,任意的图案都是矩形,另外都没有图案缺损,可知基板密合性优异。

[0725] (实施例 6)

[0726] < 固体摄像元件的制作 >

[0727] 将实施例 5 中得到的全色的滤色片装入固体摄像元件中后,确认该固体摄像元件析像度高,色分离性优异。

[0728] (实施例 7-1 ~ 7-15、比较例 7-1 ~ 7-4)

[0729] < 支承体的制作 >

[0730] 将厚 0.30mm 的材质 1S 的铝板使用 8 号尼龙刷和 800 目的浮石的水悬浊液对其表面进行刷磨后,用水充分地清洗。在 10% 氢氧化钠中以 70°C 浸渍 60 秒而蚀刻后,用流水水洗,之后用 20% HNO_3 中和清洗,水洗。将该铝板在 $VA = 12.7\text{V}$ 的条件下使用正弦波的正弦波交变波形电流在 1% 硝酸水溶液中以 300 库伦/ dm^2 的阳极上电量进行电解粗面化处理。接下来,将铝板浸渍在 30% 的 H_2SO_4 水溶液中,在 55°C 进行 2 分钟的剥除黑膜后,在 33°C、20% H_2SO_4 水溶液中,在刷磨了的面配置阴极,在 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下阳极氧化 50 秒,其结果是,厚度为 $2.7\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0731] 如上所述地得到平版印刷版原版用的支承体 A-1。

[0732] < 感光层的形成 >

[0733] 在所得的支承体上,以使干燥涂布量达到 $1.4\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂布下述组成的感光层用涂布液,在 95°C 下干燥,形成感光层。

[0734] - 感光层用涂布液组成 -

[0735]	• 加成聚合性化合物 (表 14 中记载的 M、N、或 O)	0.80 份
[0736]	• 粘合剂聚合物 (表 14 中记载的 B1、B2、或 B3)	0.90 份
[0737]	• 敏化剂 (表 14 中记载的 A1、A2、或 A3) 未添加或	0.10 份
[0738]	• 表 14 中记载的化合物:特定脲化合物、比较化合物或 LD-5	0.05 份
[0739]	• 共敏化剂 (表 14 中记载的所述 F2 或所述 F3) 未添加或	0.25 份
[0740]	• 氟系表面活性剂 (Megafac F-177; DIC (株) 制)	0.02 份
[0741]	• 热聚合抑制剂 (N-亚硝基羟基胺铝盐)	0.03 份
[0742]	• ϵ 型的铜酞菁分散物	0.2 份
[0743]	• 甲乙酮	16.0 份
[0744]	• 丙二醇单甲基醚	16.0 份

[0745] - ϵ 型的铜酞菁分散物的制备 -

[0746] 在颜料分散液 (P1) 的制备中,将作为颜料的 C. I. 颜料绿 36 与 C. I. 颜料黄 219 的合计替换为 C. I. 颜料蓝 15:6,其他与 P1 的制备相同地得到 C. I. 颜料蓝 15:6 的颜料分散

液。

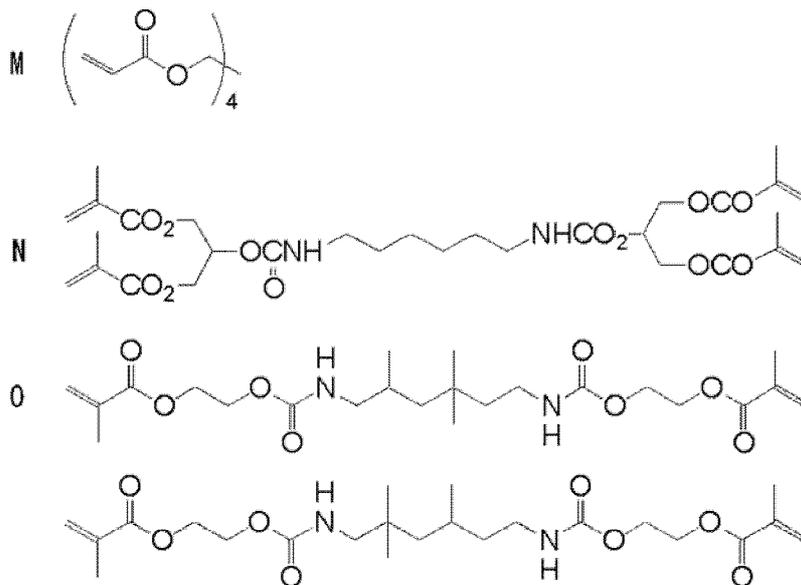
[0747] [表 14]

[0748]

	支承体	感光层					涂布量 (g/m ²)
		特定化合物 或 比较化合物	加成聚合 性化合物	粘合剂 聚合物	敏化剂	共敏化剂	
实施例 7-1	A-1	特定化合物 1	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-2	A-1	特定化合物 2	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-3	A-1	特定化合物 3	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-4	A-1	特定化合物 4	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-5	A-1	特定化合物 5	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-6	A-1	特定化合物 6	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-7	A-1	特定化合物 7	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-8	A-1	特定化合物 8	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-9	A-1	特定化合物 9	M	B1	—	—	1.4
实施例 7-10	A-1	特定化合物 2	M	B1	A1	F2	1.4
实施例 7-11	A-1	特定化合物 2	N	B2	A1	F2	1.4
实施例 7-12	A-1	特定化合物 2	O	B3	A1	F2	1.4
实施例 7-13	A-1	特定化合物 2	O	B3	A2	F2	1.4
实施例 7-14	A-1	特定化合物 2	O	B3	A3	F3	1.4
实施例 7-15	A-1	特定化合物 2	O	B3	A3	F3	1.4
比较例 7-1	A-1	比较化合物 1	M	B1	—	—	1.4
比较例 7-2	A-1	比较化合物 2	M	B1	—	—	1.4
比较例 7-3	A-1	比较化合物 3	M	B1	—	—	1.4
比较例 7-4	A-1	I.D-5	M	B1	A1	F2	1.4

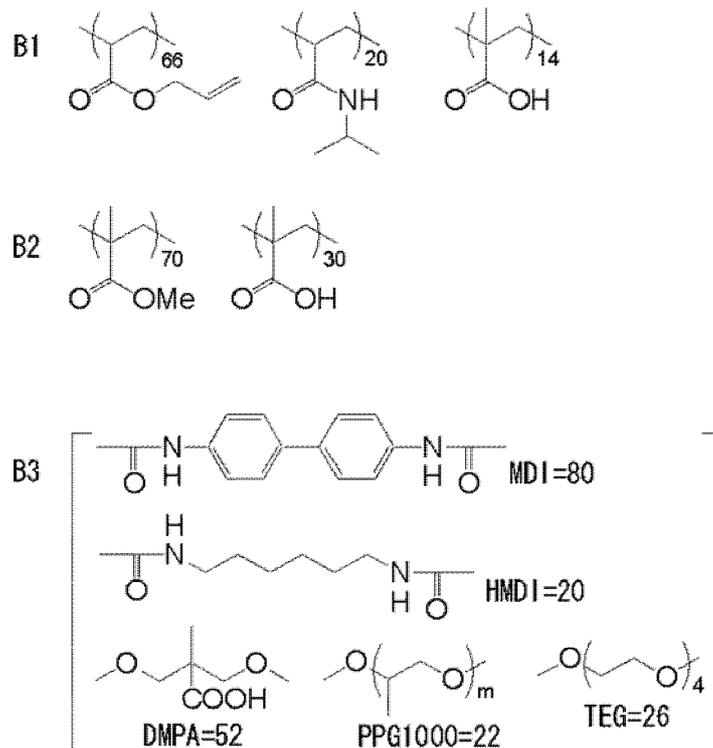
[0749] 在表 14 中“加成聚合性化合物”一栏中的 M、N、O、以及“粘合剂聚合物”一栏中的 B1、B2、B3 的详情如下所示。而且，下述 B3 是将 MDI 与 HMDI 的混合物（混合摩尔比：80/20）、和下述结构的 DMPA 与 PPG(m = 3) 与 TEG 的混合物（混合摩尔比：52/22/26）等摩尔（平均）地聚合而得的聚合物（重均分子量：70000）。

[0750]



[0751] 的异性体混合物

[0752]



[0753] < 保护层的形成 >

[0754] 在所得的感光层上,以使干燥涂布质量达到 $2\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂布聚乙烯醇(皂化度 98 摩尔%、聚合度 550)的 3% 的水溶液,在 100°C 干燥 2 分钟而形成保护层。

[0755] 如上所述地得到实施例及比较例的平版印刷版原版。

[0756] < 制版 >

[0757] 对平版印刷版原版进行以下的曝光·显影处理。

[0758] (曝光)

[0759] 对平版印刷版原版,利用波长 405nm 的紫色 LD(FFEI 公司制 VIOLETBOXER) 以 $50\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的曝光量,在 4000dpi、175 行/英寸的条件下将满版图像和 1~99% 的网点图像(1%间隔)扫描曝光。

[0760] (显影)

[0761] 用加入了下述显影液 1 及整饰胶液“FP-2W”(富士胶片(株)制)的自动显影机(富士胶片制 LP-850P2)进行了标准处理。预热的条件是版面到达温度为 100°C ,显影液温为 30°C ,在显影液中的浸渍时间约为 15 秒。

[0762] 显影液 1 由下述组成构成,pH 在 25°C 为 11.5,导电率为 $5\text{mS}/\text{cm}$ 。

[0763] - 显影液 1 的组成 -

- | | | |
|--------|--------------------|--------|
| [0764] | • 氢氧化钾 | 0.15g |
| [0765] | • 聚氧乙烯苯基醚 (n = 13) | 5.0g |
| [0766] | • CHELEST400(螯合剂) | 0.1g |
| [0767] | • 水 | 94.75g |

[0768] < 评价 >

[0769] 对实施例及比较例的平版印刷版原版的灵敏度、保存稳定性及所形成的图像部的耐印力,利用下述的方法进行了评价。将结果集中记载于表 8 中。

[0770] (1) 灵敏度的评价

[0771] 将平版印刷版原版在上述的条件下曝光,紧接其后地在上述的条件下显影而进行图像形成,利用网点面积测定器 (Gretag/Macbeth) 测定出此时的 50%网点的面积%。数字越大,则表明灵敏度越高。

[0772] (2) 图像部耐印力试验

[0773] 作为印刷机,使用 Roland 公司制“R201”,作为墨液使用大日本墨液化学工业(株)制的“GEOS-G(N)”,使用平版印刷版原版进行印刷。观察满版图像部的印刷物,根据图像开始出现模糊的张数调查了耐印力。数字越大,则表明耐印力越好。

[0774] (3) 强制经时变化量(保存稳定性)的评价

[0775] 除了使用将平版印刷版原版分别与衬纸一起用铝箔牛皮纸密闭、在 60℃下放置 4 天的材料以外,利用与灵敏度评价时完全相同的方法进行了网点面积测定。然后,获取在 60℃、放置 4 天的网点面积与没有在 60℃、放置 4 天的网点面积的差,测定出由强制经时造成的网点变动($\Delta\%$)。该数字的绝对值越小,则表明由强制经时造成的影响越少,即保存稳定性越高。

[0776] [表 15]

[0777]

	灵敏度 (%) (50 %网点的 面积)	强制经时 变化量 (%)	图像部耐印力试 验
实施例 7-1	56	2.0	70000
实施例 7-2	56	2.0	70000
实施例 7-3	56	2.0	60000
实施例 7-4	60	2.0	100000
实施例 7-5	52	2.0	40000
实施例 7-6	52	2.0	40000
实施例 7-7	65	2.0	100000
实施例 7-8	67	2.0	120000
实施例 7-9	69	2.0	120000
实施例 7-10	57	2.0	70000
实施例 7-11	57	2.0	70000
实施例 7-12	59	2.0	100000
实施例 7-13	60	2.0	100000
实施例 7-14	62	2.0	100000
实施例 7-15	65	2.0	100000
比较例 7-1	45	2.0	1000
比较例 7-2	47	2.0	5000
比较例 7-3	40	2.0	2000
比较例 7-4	48	2.0	10000

[0778] 从表 15 中可以清楚地看到,在感光层中含有本发明的特定脲化合物的实施例 7-1 ~ 7-15 的平版印刷版原版灵敏度高,保存稳定性、及耐印力优异。

[0779] 另一方面,比较例 7-1 ~ 7-4 的平版印刷版原版中,灵敏度及耐印力都比实施例的平版印刷版原版差。