

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102046667 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 04

---

(21) 申请号 201080001749. 8 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2010. 01. 12 C08F 2/50 (2006. 01)  
C07D 491/044 (2006. 01)  
(30) 优先权数据 G02B 5/20 (2006. 01)  
2009-006628 2009. 01. 15 JP G03F 7/00 (2006. 01)  
2009-296230 2009. 12. 25 JP G03F 7/004 (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 G03F 7/031 (2006. 01)  
2010. 12. 02  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2010/050196 2010. 01. 12  
(87) PCT申请的公布数据  
W02010/082554 JA 2010. 07. 22  
(71) 申请人 富士胶片株式会社  
地址 日本国东京都  
(72) 发明人 牧野雅臣 土村智孝  
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 朱丹

权利要求书 3 页 说明书 87 页

---

(54) 发明名称

新型化合物、聚合性组合物、滤色片及其制造方法、固体摄像元件、以及平版印刷版原版

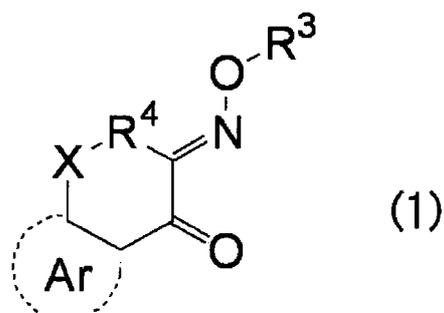
(57) 摘要

本发明提供一种对波长 365nm 及 405nm 的光的感度高、能够形成可以抑制由加热经时造成的膜物性降低的固化膜的光聚合性组合物。上述光聚合性组合物含有 (A) 脲聚合引发剂及 (B) 聚合性化合物, 上述脲聚合引发剂具有包含选自芳香环及杂环中的 2 个以上而形成的稠环, 和与该稠环结合并具有与羰基直接结合的脲基且包含该羰基的环结构。

1. 一种聚合性组合物,其含有(A)脞聚合引发剂及(B)聚合性化合物,上述脞聚合引发剂具有包含选自芳香环及杂环中的2个以上而形成的稠环,和与该稠环结合并具有与羰基直接结合的脞基且包含该羰基的环结构。

2. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,其中,所述(A)脞聚合引发剂是以下述通式(1)表示的化合物:

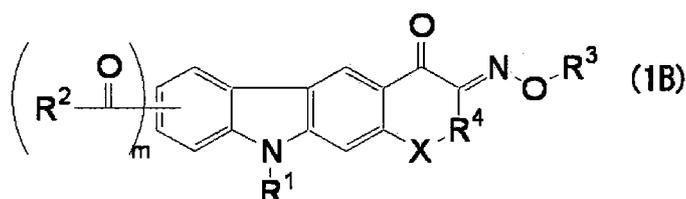
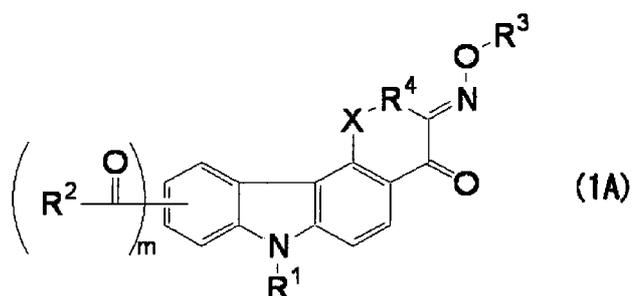
[化1]



所述通式(1)中,Ar表示包含选自芳香环及杂环中的2个以上而形成的稠环;X表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子; $R^3$ 表示酰基或磺酰基; $R^4$ 表示 $-(CHR)_n-$ ,R表示氢原子、烷基或芳香环基,n表示0~2的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合性组合物,其中,所述(A)脞聚合引发剂是以下述通式(1A)或通式(1B)表示的化合物:

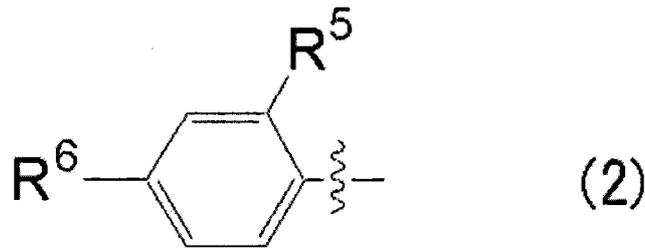
[化2]



所述通式(1A)及通式(1B)中, $R^1$ 及 $R^2$ 各自独立,表示烷基、芳基或杂环基; $R^3$ 表示酰基或磺酰基; $R^4$ 表示 $-(CHR)_n-$ ,R表示氢原子、烷基或芳香环基,n表示0~2的整数;m表示0或1;X表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子。

4. 根据权利要求3所述的聚合性组合物,其中,所述通式(1A)及通式(1B)中的 $R^2$ 是以下述通式(2)表示的取代基:

[化3]



所述通式 (2) 中,  $R^5$  及  $R^6$  各自独立, 表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、羟基、硫醇基、氨基、吗啉基、烷基氧基羰基、酰氧基、烷氧基、烷基硫基或烷基硒基。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的聚合性组合物, 其中, 还含有 (C) 着色剂。

6. 根据权利要求 5 所述的聚合性组合物, 其中, 所述 (C) 着色剂为颜料, 还含有 (D) 颜料分散剂。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的聚合性组合物, 其中, 所述 (C) 着色剂为黑色着色剂。

8. 根据权利要求 5 ~ 7 中任意一项所述的聚合性组合物, 其被用于滤色片的着色区域形成中。

9. 一种滤色片, 其具有支承体、和在该支承体上使用权利要求 8 所述的聚合性组合物形成的着色区域。

10. 一种滤色片的制造方法, 其包括:

在支承体上涂布权利要求 8 所述的聚合性组合物而形成聚合性组合物层、

将所述聚合性组合物层以图案状曝光、

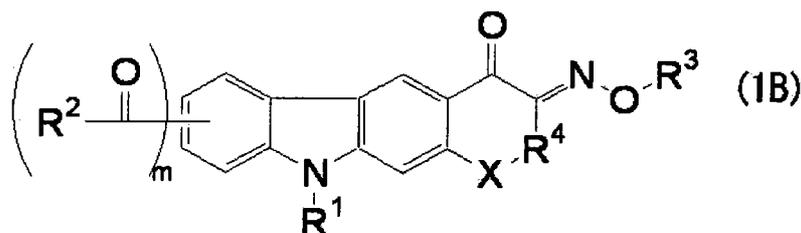
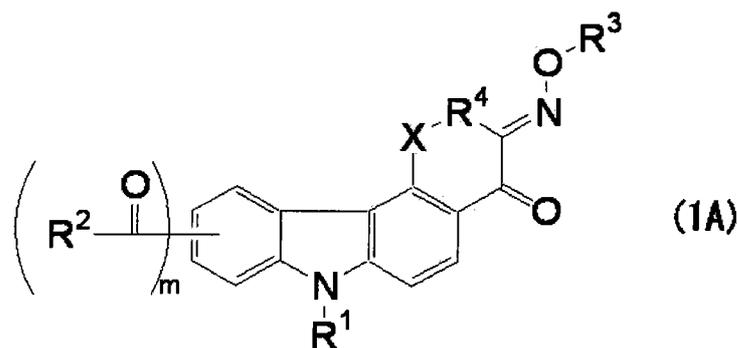
将曝光后的所述聚合性组合物层显影而形成着色图案。

11. 一种固体摄像元件, 其具备权利要求 9 所述的滤色片。

12. 一种平版印刷版原版, 其具有支承体、和配置在该支承体上且包含权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的聚合性组合物的感光层。

13. 一种化合物, 其以下述通式 (1A) 或下述通式 (1B) 表示:

[化 4]



所述通式 (1A) 及通式 (1B) 中,  $R^1$  及  $R^2$  各自独立, 表示烷基、芳基或杂环基;  $R^3$  表示酰基或磺酰基;  $R^4$  表示  $-(CHR)_n-$ , R 表示氢原子、烷基或芳香环基, n 表示 0 ~ 2 的整数; m 表

---

示 0 或 1 ;X 表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子。

## 新型化合物、聚合性组合物、滤色片及其制造方法、固体摄像元件、以及平版印刷版原版

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合性组合物、该聚合性化合物中所含的新型化合物、使用该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、以及平版印刷版原版。

### 背景技术

[0002] 作为光聚合性组合物,例如有向具有烯键式不饱和键的聚合性化合物中加入了光聚合引发剂的物质。由于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油墨、感光性印刷版、滤色片、各种光致抗蚀剂等中。

[0003] 另外,作为光聚合性组合物,例如还有利用光的照射而产生酸并将所产生的酸作为催化剂的其他的形态。具体来说,可以在成像、防伪、检测能量射线剂量的材料中使用,其中利用以所产生的酸作为催化剂的色素前驱体的发色反应;或在半导体制造用途、TFT 制造用途、滤色片制造用途、微型机器部件制造用途等正型光致抗蚀剂等中使用,其中利用以所产生的酸作为催化剂的分解反应。

[0004] 近年来,从各种用途考虑,特别希望有对短的波长(例如 365nm 及 405nm)的光源具有敏感性的光聚合性组合物,因而对相对于此种短波长的光源显示出优异的感度的化合物,如光聚合引发剂的要求逐渐提高。但是,一般来说,由于感度优异的光聚合引发剂缺乏稳定性,因此希望有在提高感度的同时还满足保存稳定性的光聚合引发剂。

[0005] 所以,作为光聚合性组合物中所用的光聚合引发剂,提出过脲酯衍生物(例如参照美国专利第 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、日本特开 2007-231000 号公报)。但是,由于这些公知的脲酯化合物对波长 365nm 和 / 或波长 405nm 的吸光度低,因此从感度的观点考虑仍然不是令人满意的物质。

[0006] 另外,现实状况是,作为光聚合性组合物,也希望有保存稳定性优异并且对于 365nm 和 / 或 405nm 等短波长的光具有优异的感度的物质。

[0007] 此外,还公开过含有脲化合物的滤色片用的着色放射线敏感性组合物(例如参照日本特开 2005-202252 号公报),然而就保存稳定性及对短波长的感度而言,仍然不够充分。

[0008] 另外,在滤色片用的着色放射线敏感性组合物中,图案形成后的色调的再现性成为新的课题,强烈要求改善着色性随时间推移而变化的问题。

[0009] 另一方面,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基于高色分离性的画质提高,对于滤色片的高着色浓度·薄膜化有强烈的要求。如果为了获得高着色浓度而大量地添加色材,则感度不足以忠实地再现 2.5 $\mu$ m 以下的微细的像素图案的形状,从而有在整体上频繁产生图案的缺落的倾向。而且,为了消除该缺落,需要更高能量的光照射,因此曝光时间变长,制造上的材料利用率降低变得明显。

[0010] 从以上的方面考虑,就滤色片用的着色放射线敏感性组合物而言,也需要在高浓

度地含有色材（着色剂）的同时获得良好的图案形成性，因此现实状况是，希望感度高。

### 发明内容

[0011] 根据本发明的第一方式，提供一种聚合性组合物，其对波长 365nm 及 405nm 的光的感度高，并且可以形成对由加热经时造成的着色加以抑制的固化膜。

[0012] 根据本发明的第二方式，提供一种聚合性组合物，其以高感度固化，具有良好的图案形成性，形成与支承体的密合性优异的着色图案，在显影后的后加热时也具有优异的图案形状，可以用于滤色片的着色区域形成中。

[0013] 根据本发明的第三方式，提供具备使用在上述滤色片的着色区域形成中所用的聚合性组合物制成的、图案形状良好且与支承体的密合性优异的着色图案的滤色片；以及能够以高生产性制造该滤色片的制造方法；还有具备该滤色片的固体摄像元件。

[0014] 根据本发明的第四方式，提供一种使用了上述聚合性组合物的、能够以高感度进行图像形成的平版印刷版原版。

[0015] 根据本发明的第五方式，提供一种适用于上述聚合性组合物中的新型的胍化合物。

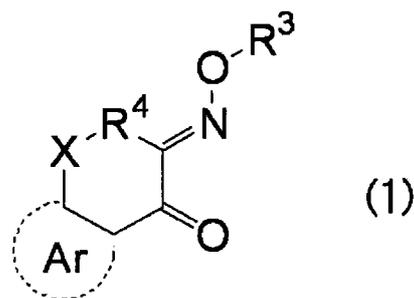
[0016] 本发明人等反复进行了深入研究，结果得到如下的见解，即，通过使用具有新型的特定结构的胍化合物，就可以得到对波长 365nm 及 405nm 的光具有良好的吸光度并且在保存稳定性方面也很优异的光聚合性组合物。将本发明的具体的方案表示如下。

[0017] <1> 一种聚合性组合物，其含有 (A) 胍聚合引发剂及 (B) 聚合性化合物，上述胍聚合引发剂具有包含选自芳香环及杂环中的 2 个以上而形成的稠环，和与该稠环结合并具有与羰基直接结合的胍基且包含该羰基的环结构。

[0018] <2> 根据 <1> 所述的聚合性组合物，其中，上述 (A) 胍聚合引发剂是以下述通式 (1) 表示的化合物：

[0019] [化 1]

[0020]

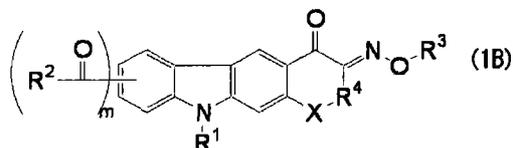
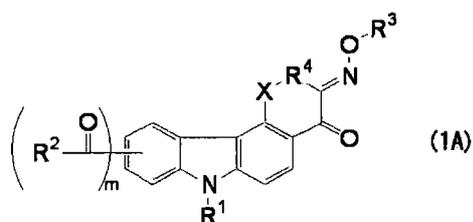


[0021] 上述通式 (1) 中，Ar 表示包含选自芳香环及杂环中的 2 个以上而形成的稠环；X 表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子；R<sup>3</sup> 表示酰基或磺酰基；R<sup>4</sup> 表示 -(CHR)<sub>n</sub>，R 表示氢原子、烷基或芳香环基，n 表示 0 ~ 2 的整数。

[0022] <3> 根据上述 <1> 或 <2> 所述的聚合性组合物，其中，上述 (A) 胍聚合引发剂是以下述通式 (1A) 或通式 (1B) 表示的化合物：

[0023] [化 2]

[0024]

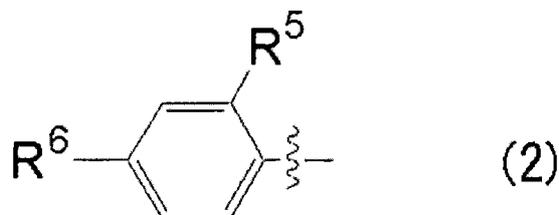


[0025] 上述通式 (1A) 及通式 (1B) 中,  $R^1$  及  $R^2$  各自独立, 表示烷基、芳基或杂环基;  $R^3$  表示酰基或磺酰基;  $R^4$  表示  $-(CHR)_n-$ ,  $R$  表示氢原子、烷基或芳香环基,  $n$  表示 0 ~ 2 的整数;  $m$  表示 0 或 1;  $X$  表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子。

[0026] <4> 根据上述 <3> 所述的聚合性组合物, 其中, 上述通式 (1A) 及通式 (1B) 中的  $R^2$  是以下述通式 (2) 表示的取代基:

[0027] [化 3]

[0028]



[0029] 上述通式 (2) 中,  $R^5$  及  $R^6$  各自独立, 表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、羟基、硫醇基 (thiol group)、氨基、吗啉基、烷基氧基羰基、酰氧基、烷氧基、烷基硫基或烷基硒基。

[0030] <5> 根据上述 <1> ~ <4> 中任意一项所述的聚合性组合物, 其中, 还含有 (C) 着色剂。

[0031] <6> 根据上述 <5> 所述的聚合性组合物, 其中, 上述 (C) 着色剂为颜料, 还含有 (D) 颜料分散剂。

[0032] <7> 根据上述 <5> 或 <6> 所述的聚合性组合物, 其中, 上述 (C) 着色剂为黑色着色剂。

[0033] <8> 根据上述 <5> ~ <7> 中任意一项所述的聚合性组合物, 其被用于滤色片的着色区域形成中。

[0034] <9> 一种滤色片, 其具有支承体、和在该支承体上使用上述 <8> 所述的聚合性组合物形成的着色区域。

[0035] <10> 一种滤色片的制造方法, 其包括: 在支承体上涂布上述 <8> 所述的聚合性组合物而形成光聚合性组合物层、将上述光聚合性组合物层夹隔着掩模曝光、以及将曝光后的上述光聚合性组合物层显影而形成着色图案。

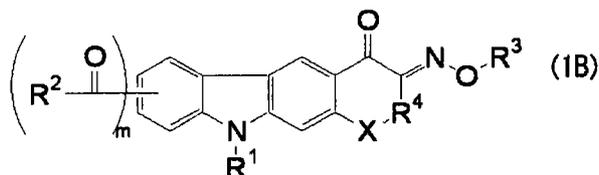
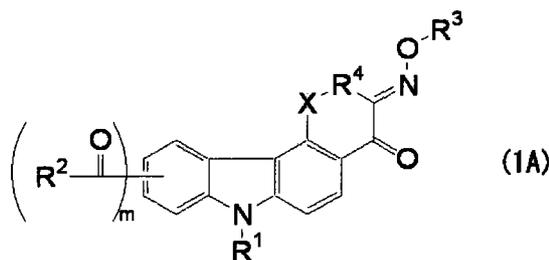
[0036] <11> 一种固体摄像元件, 其具备上述 <9> 所述的滤色片。

[0037] <12> 一种平版印刷版原版, 其在支承体上具有包含上述 <1> ~ <5> 中任意一项所述的聚合性组合物的感光层。

[0038] <13> 一种化合物, 其以下述通式 (1A) 或下通式 (1B) 表示:

[0039] [化 4]

[0040]



[0041] 上述通式 (1A) 及通式 (1B) 中,  $R^1$  及  $R^2$  各自独立, 表示烷基、芳基或杂环基;  $R^3$  表示酰基或磺酰基;  $R^4$  表示  $-(CHR)_n-$ ,  $R$  表示氢原子、烷基或芳香环基,  $n$  表示 0 ~ 2 的整数;  $m$  表示 0 或 1;  $X$  表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子。

[0042] 根据本发明的一个方式, 可以提供一种聚合性组合物, 其对波长 365nm 及 405nm 的光的感度高, 并且可以形成保存稳定性优异且对由加热经时造成的着色加以抑制的固化膜, 此外还可以提供适用于该聚合性组合物中的脲化合物。

[0043] 另外, 根据本发明的其他方式, 可以提供一种聚合性组合物, 其保存稳定性优异, 以高感度固化, 具有良好的图案形成性, 形成与支承体的密合性优异的着色图案, 在显影后的后加热时也具有优异的图案形状, 可以用于滤色片的着色区域形成中。

[0044] 根据本发明的另一其他方式, 可以提供具备使用在上述滤色片的着色区域形成中所用的聚合性组合物制成的、图案形状良好且与支承体的密合性优异的着色图案的滤色片; 能够以高生产性制造该滤色片的制造方法; 以及具备该滤色片的固体摄像元件。

[0045] 根据本发明的再一个其他方式, 可以提供使用了上述聚合性组合物的能够以高感度进行图像形成的平版印刷版原版。

## 具体实施方式

[0046] 本发明的一个实施方式的聚合性组合物含有 (A) 脲聚合引发剂 (以下有时适当地称作特定脲化合物) 及 (B) 聚合性化合物, 上述脲聚合引发剂具有包含选自芳香环及杂环中的 2 个以上而形成的稠环, 和与该稠环结合并具有与羰基直接结合的脲基且包含该羰基的环结构。

[0047] 本发明的特定脲化合物因光而分解, 具有引发、促进聚合性化合物的聚合的光聚合引发剂的功能。特别是, 由于该特定脲化合物对 365nm 及 405nm 的光源具有优异的感受度, 因此在光聚合性组合物中作为光聚合引发剂使用的情况下发挥优异的效果。

[0048] 下面, 对本发明的聚合性化合物中所含的各成分进行说明。

[0049] 本发明的特定脲化合物是具有包含选自芳香环及杂环中的 2 个以上而形成的稠环的化合物。作为该稠环, 优选为将选自芳香环及杂环中的 2 个 ~ 10 个稠合而成的稠环, 更优选为将 2 个 ~ 7 个稠合而成的稠环, 进一步优选为将 3 个 ~ 5 个稠合而成的稠环。

[0050] 作为构成该稠环的芳香环的例子, 可以举出苯环、5 元杂芳环、6 元杂芳环等, 优选

为碳数 6 ~ 30 的芳香环,更优选为碳数 10 ~ 25、进一步优选为碳数 12 ~ 20 的芳香环。

[0051] 作为上述芳香环的具体例,可以举出苯环、亚联苯环、萘环、蒽环、菲环、吡咯环、并四苯环 (naphthacenylenene ring)、茛环、藜环、枯烯环、芴环、均三甲苯环、呋喃环等,更优选苯环、亚联苯环、萘环、蒽环。

[0052] 所谓构成该稠环的杂环,是指作为构成环结构的原子含有至少 1 个氮、氧、硫或磷原子等杂原子的环。

[0053] 作为杂环,优选为包含氮原子、氧原子或硫原子的芳香族或脂肪族的杂环,更优选为包含氮原子或氧原子的芳香族或脂肪族的杂环,进一步优选为包含氮原子的芳香族或脂肪族的杂环。

[0054] 作为杂环的具体例,可以举出吡咯环、呋喃环、噻吩环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、哌嗪环、吡喃环、色满环、咪唑环、噻唑环、吡唑环、吗啉环、哌啶环、噻噻环、二氢吩噻环、二苯并噻吩环等,优选为吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噻噻环、二氢吩噻环、二苯并噻吩环,更优选为噻吩环、咪唑环、噻噻环、二氢吩噻环、二苯并噻吩环,进一步优选为噻吩环、咪唑环、二苯并噻吩环。

[0055] 本发明中的特定脲化合物具有包含选自芳香环及杂环中的 2 个以上而形成的稠环,而作为能够形成该稠环的环,除了上述的芳香环及杂环以外,还可以使用脂肪族性的烃环。即,该特定脲化合物中所含的稠环除了选自上述芳香环及杂环中的 2 个以上的环以外,还可以包含脂肪族性的烃环。

[0056] 作为可以包含于上述稠环中的脂肪族性的烃环,可以举出碳数 3 ~ 20 的烃环,优选为碳数 4 ~ 15 的烃环,更优选为碳数 5 ~ 12 的烃环,进一步优选为碳数 5 ~ 7 的烃环。

[0057] 烃环的环中元素数为 3 ~ 12,优选为 4 ~ 10,更优选为 5 ~ 8,进一步优选为 5 ~ 7。

[0058] 作为特定脲化合物中的稠环,如前所述,优选选自芳香环及杂环中的 2 个 ~ 10 个稠合而成的稠环,特别优选选自芳香环及杂环中的 3 个 ~ 5 个稠合而成的稠环,然而在上述稠环还含有脂肪族性的烃环的情况下,优选选自芳香环及杂环中的环与脂肪族烃环的合计 2 个 ~ 5 个的环结构稠合而成的。

[0059] 本发明的特定脲化合物具有除了上述稠环以外还包含与该稠环结合的脲基的环结构。作为与稠环结合的环结构,是如下的环结构,即,包含与羰基相邻的脲基,并且作为构成环的碳原子,含有构成与脲基直接结合的羰基的碳原子。

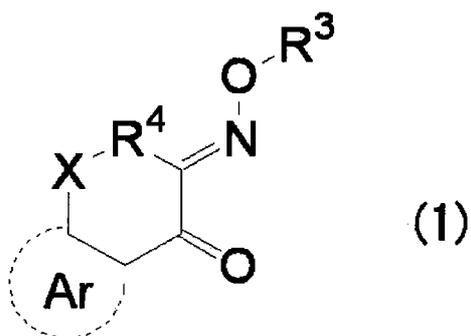
[0060] 具有脲基的环结构优选通过稠合与上述的稠环结合而成的脂肪族烃环。该稠环上,作为脲基的取代位置,为邻近的芳香族环的  $\alpha$  位、 $\beta$  位或  $\gamma$  位,优选为  $\beta$  位。

[0061] 即,在包含上述脲基的环结构中,成为其核 (nucleus) 的环结构是包含构成羰基的末端碳和构成脲基的碳的环结构,构成该羰基的碳和构成脲基的碳在该环结构上相邻接。

[0062] 作为特定脲化合物,只要是具有包含上述稠环及脲基和羰基的环结构的化合物,就没有特别限制,然而尤其优选为以下述通式 (1) 表示的化合物。

[0063] [化 5]

[0064]



[0065] 通式(1)中,Ar表示包含选自芳香环及杂环中的2个以上而形成的稠环;X表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子; $R^3$ 表示酰基或磺酰基。 $R^4$ 表示 $-(CHR)_n-$ ,R表示氢原子、烷基或芳香环基,n表示0~2的整数。

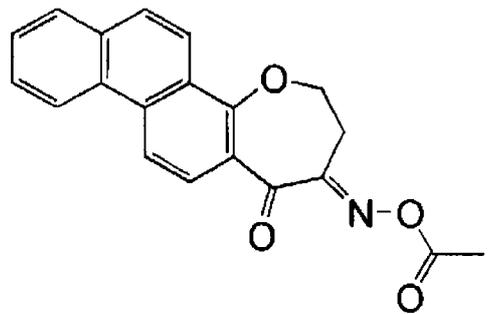
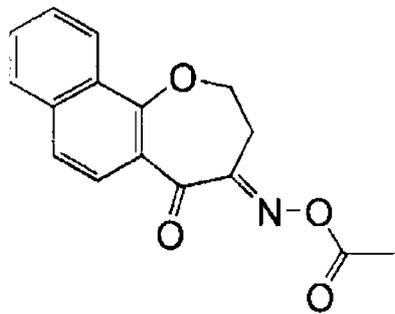
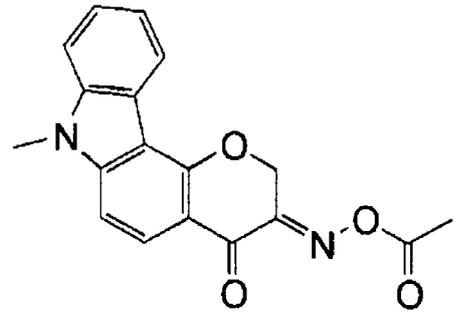
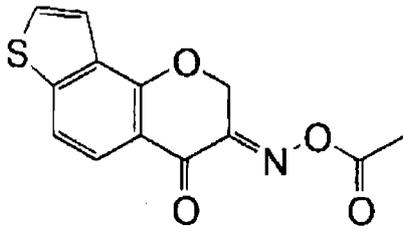
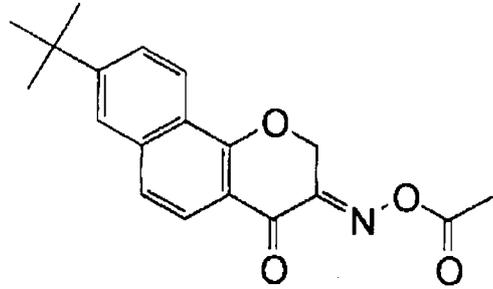
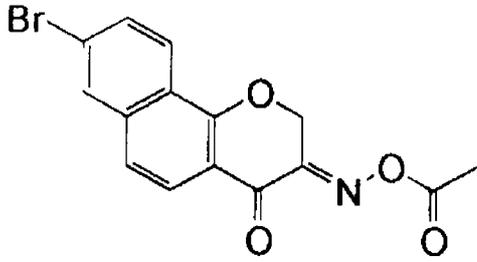
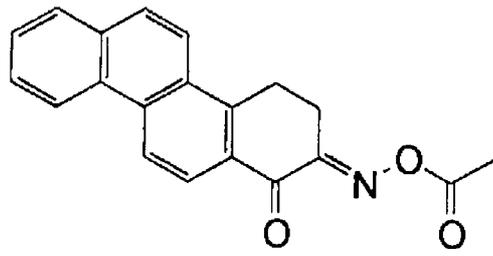
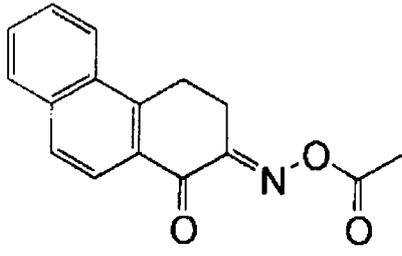
[0066] 通式(1)中,所谓以Ar表示的包含选自芳香环及杂环中的2个以上而形成的稠环,是与上述的稠环相同的含义,优选的范围也是相同的。

[0067] 而且,本说明书中,上述芳香环、杂环、酰基、磺酰基及后述的烷基只要没有特别指出,则也可以还具有取代基。

[0068] 下面,举出具有各种稠环的以通式(I)表示的化合物的例子。如这里所示,Ar优选将可以包含杂原子的5元环及6元环稠合2个或3个而成的稠环,也可以具有烷基、烷氧基、卤原子等取代基。

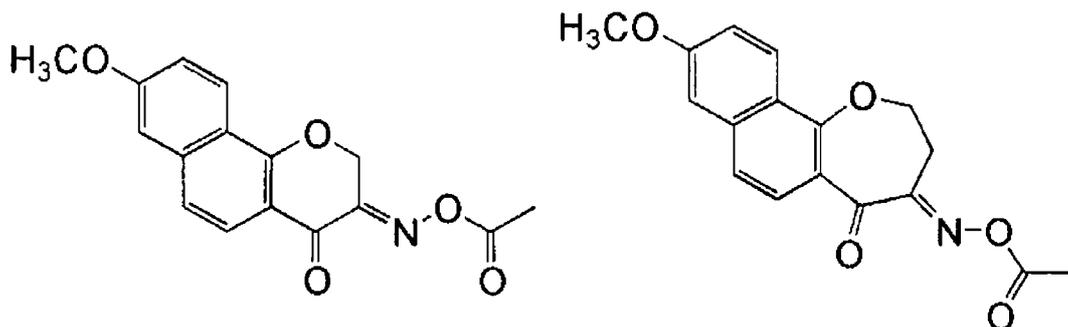
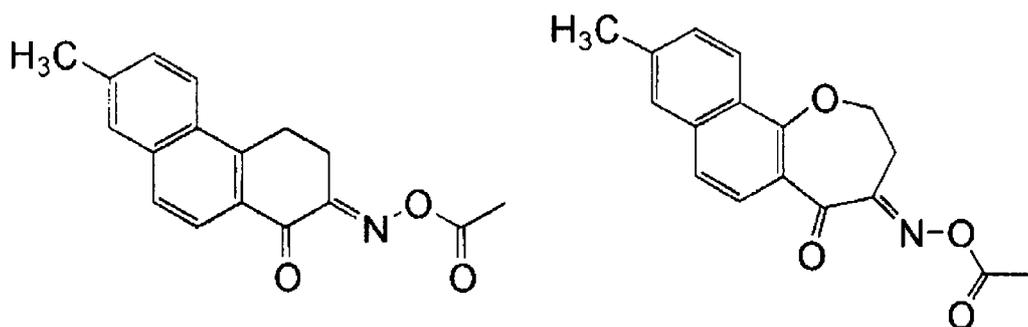
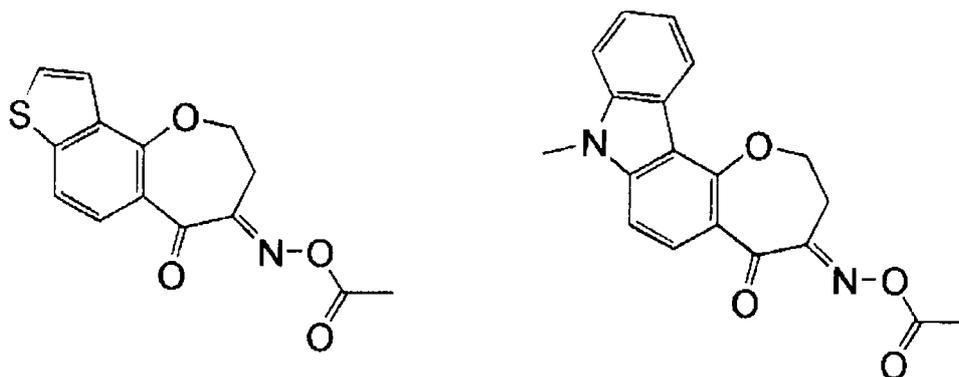
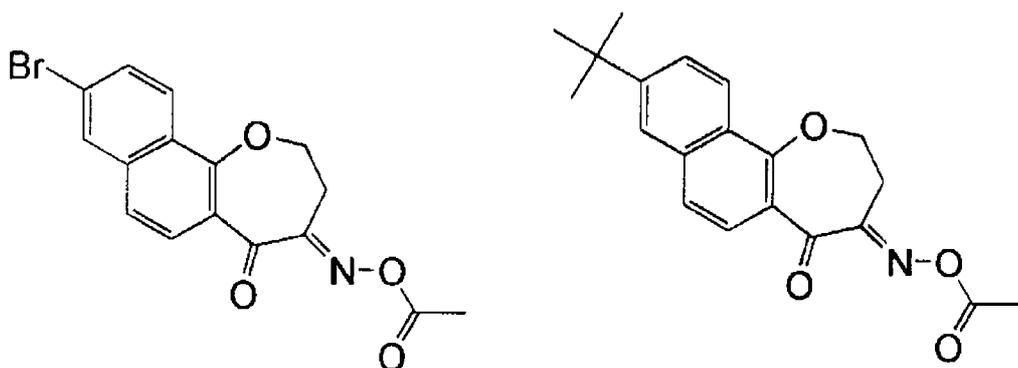
[0069] [化6]

[0070]



[0071] [化 7]

[0072]



[0073] 通式(1)中,作为在 $R^3$ 表示酰基时的可以具有取代基的酰基,优选碳数2~20的酰基,更优选碳数2~12的酰基,进一步优选碳数2~7的酰基。

[0074] 作为上述酰基的具体例,可以举出乙酰基、丙酰基、丁酰基、三氟甲基羰基、戊酰基、苯甲酰基、甲苯酰基、1-萘甲酰基、2-萘甲酰基、4-甲硫基苯甲酰基、4-苯硫基苯甲酰基、4-二甲基氨基苯甲酰基、4-二乙基氨基苯甲酰基、2-氯苯甲酰基、2-甲基苯甲酰基、2-甲氧基苯甲酰基、2-丁氧基苯甲酰基、3-氯苯甲酰基、3-三氟甲基苯甲酰基、3-氰基苯甲酰基、3-硝基苯甲酰基、4-氟苯甲酰基、4-氰基苯甲酰基、4-甲氧基苯甲酰基等。

[0075] 上述具体例中,作为酰基,优选为乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、甲苯酰基,更优选为

乙酰基、苯甲酰基。

[0076] 作为  $R^3$  表示磺酰基时的磺酰基,可以举出可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基,尤其优选烷基磺酰基以及将烷基磺酰基中的烷基的氢原子的一部分置换为卤原子的卤化烷基磺酰基,进一步优选将烷基的氢原子的一部分置换为氟原子的氟代烷基磺酰基。

[0077] 作为具体例,可以举出九氟丁烷磺酰基、全氟辛烷磺酰基等。

[0078] 它们当中,从高感度化的方面考虑,通式(1)中的  $R^3$  更优选为酰基,具体来说,优选为乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、甲苯酰基。

[0079] 通式(1)中, $n$ 表示0~2的整数,然而优选0或1,更优选0。即,包含与脞基直接结合的羰基而构成的环结构为5元环到7元环,优选为5元环或6元环,更优选为5元环。

[0080] 通式(1)中, $X$ 是以碳原子、氧原子、硫原子或氮原子表示的,然而从高感度化的观点考虑,更优选氧原子、氮原子或硫原子,进一步优选氧原子。

[0081] 此外,上述的可以具有取代基的芳香环、可以具有取代基的杂环、可以具有取代基的酰基也可以再被其他的取代基取代。

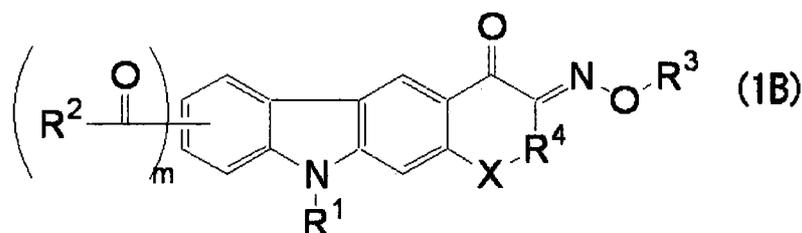
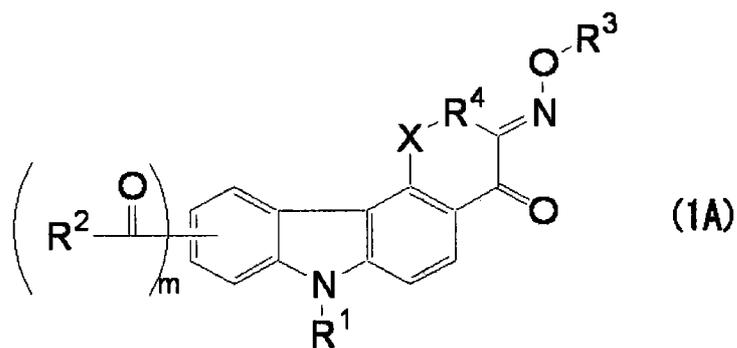
[0082] 作为可以再向通式(1)的各取代基中导入的取代基,例如可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素基;甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基;苯氧基、对甲苯氧基等芳氧基;甲氧基羰基、丁氧基羰基、苯氧基羰基等烷氧基羰基;乙酰氧基、丙酰氧基、苯甲酰氧基等酰氧基;乙酰基、苯甲酰基、异丁酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、甲草酰基等酰基;甲硫基、叔丁硫基等烷硫基;苯硫基、对甲苯硫基等芳硫基;甲基氨基、环己基氨基等烷基氨基;二甲基氨基、二乙基氨基、吗啉基、哌啶基等二烷基氨基;苯基氨基、对甲苯基氨基等芳基氨基;甲基、乙基、叔丁基、十二烷基等烷基;苯基、对甲苯基、二甲苯基、枯基、萘基、蒽基、菲基等芳基;以及羟基、羧基、甲酰基、巯基、磺基、甲磺酰基、对甲苯磺酰基、氨基、硝基、氰基、三氟甲基、三氯甲基、三甲基甲硅烷基、磷酸亚基、膦基、三甲基铵基、二甲基铊基、三苯基苯酰甲基镧基等。

[0083] 作为以通式(1)表示的特定脞化合物,更优选以下述通式(1A)或(1B)表示的化合物。

[0084] 而且,研究的结果发现,以下述通式(1A)或(1B)表示的化合物是新型化合物。具有以下述通式(1A)或(1B)表示的结构的新颖脞化合物如下详述所示,作为光聚合引发剂来说极为有用。

[0085] [化8]

[0086]



[0087] 上述通式 (1A) 及通式 (1B) 中,  $R^1$  及  $R^2$  各自独立, 表示烷基、芳基或杂环基;  $R^3$  表示酰基或磺酰基;  $R^4$  表示  $-(CHR)_n-$ ,  $R$  表示氢原子、烷基或芳香环基,  $n$  表示 0 ~ 2 的整数;  $m$  表示 0 或 1;  $X$  表示碳原子、氧原子、硫原子或氮原子。

[0088] 上述通式 (1A) 及通式 (1B) 中的  $R^3$ 、 $X$  及  $n$  与上述通式 (1) 中的  $R^3$ 、 $X$  及  $n$  是同义的, 优选的范围也相同。

[0089] 通式 (1A) 及 (1B) 中的以  $R^1$  及  $R^2$  表示的烷基、芳基及杂环基可以还具有取代基。

[0090] 作为  $R^1$  及  $R^2$  表示烷基时的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。

[0091] 作为上述烷基的具体例, 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-萘酰基甲基、2-萘酰基甲基、4-甲硫基苯甲酰甲基、4-苯硫基苯甲酰甲基、4-二甲基氨基苯甲酰甲基、4-氰基苯甲酰甲基、4-甲基苯甲酰甲基、2-甲基苯甲酰甲基、3-氟苯甲酰甲基、3-三氟甲基苯甲酰甲基、3-硝基苯甲酰甲基等。

[0092] 上述具体例当中, 更优选乙基、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, 进一步优选乙基、2-乙基己基、异戊基、乙氧基乙基、环己基甲基。

[0093] 作为  $R^1$  及  $R^2$  表示芳基时的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 ~ 10 的芳香环。

[0094] 作为上述芳基的具体例, 更优选苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基, 进一步优选邻甲苯基。

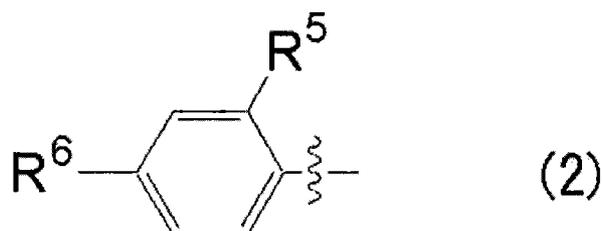
[0095] 作为  $R^1$  及  $R^2$  表示杂环基时的杂环基, 可以举出具有氮原子、氧原子、硫原子或磷原子的芳香族或脂肪族的杂环基。

[0096] 作为上述杂环基的具体例, 可以举出噻吩基、吡啶基、呋喃基、吡喃基、咪唑基、哌啶基、吗啉基、噻吨基 (thioxantholyl group), 优选噻吩基、吡啶基、呋喃基、吡喃基、咪唑基, 更优选噻吩基、吡啶基、呋喃基。

[0097] 另外, 上述通式 (1A) 及通式 (1B) 中的  $R^2$  优选以下述通式 (2) 表示。

[0098] [化 9]

[0099]



[0100] 通式 (2) 中,  $R^5$  及  $R^6$  各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、羟基、巯基、氨基、吗啉基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、烷氧基、烷基硫基或烷基硒基。各个取代基在可以导入的情况下, 也可以还具有取代基。

[0101] 作为卤原子的例子, 可以举出氟、氯、溴、碘等, 然而更优选氟、溴, 进一步优选为溴。

[0102] 作为  $R^5$  及  $R^6$  中的可以具有取代基的烷基及可以具有取代基的芳基, 与通式 (1A) 及 (1B) 中以  $R^1$  及  $R^2$  表示的烷基及芳基是同义的, 优选的范围也相同。

[0103] 作为  $R^5$  及  $R^6$  表示烷氧基羰基时的可以具有取代基的烷氧基羰基, 优选甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基, 更优选甲氧基羰基、乙氧基羰基。

[0104] 作为  $R^5$  及  $R^6$  表示芳氧基羰基时的可以具有取代基的芳氧基羰基, 优选苯氧基羰基、1-萘氧基羰基、2-萘氧基羰基, 更优选苯氧基羰基。

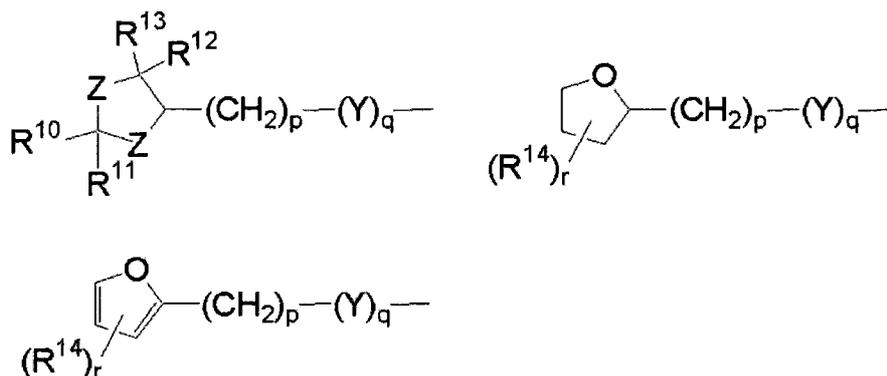
[0105] 作为  $R^5$  及  $R^6$  表示酰氧基时的可以具有取代基的酰氧基, 优选甲基羰基氧基、乙基羰基氧基。

[0106] 作为  $R^5$  及  $R^6$  表示烷氧基时的可以具有取代基的烷氧基, 优选甲氧基、乙氧基、丙氧基。

[0107] 而且, 作为烷氧基、烷基硫基、烷基硒基, 更优选以下述式子表示的。

[0108] [化 10]

[0109]



[0110] 上述各式中,  $Y$  表示氧原子、硫原子或硒原子;  $p$  表示 0 ~ 5 的整数;  $q$  表示 0 或 1;  $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及  $R^{13}$  各自独立, 表示氢原子、卤原子或烷基;  $Z$  各自独立, 表示氧原子、硫原子或硒原子;  $R^{14}$  表示烷基或卤原子;  $r$  表示 0 ~ 4 的整数。

[0111] 上述各式中,  $R^4$  表示  $-(CHR)_n-$ ,  $R$  表示氢原子、烷基或芳香环基,  $n$  表示 0 ~ 2 的整数。在  $n$  为 2 的情况下, 存在多个的  $R$  既可以相同也可以不同。

[0112] 作为  $R$  表示烷基时的烷基, 优选碳数 1 ~ 5 的烷基, 更优选甲基或乙基, 最优选甲

基。

[0113] 作为 R 表示芳香环基时的芳香环基,可以举出芳基、杂环芳香环基等,优选苯基、萘基、吡啶基等,更优选苯基、萘基,最优选苯基。

[0114] 以通式 (1A) 及 (1B) 表示的特定脞化合物的优选的组合是,  $R^1$  为甲基、乙基、丙基、2-乙基己基、苯基、异戊基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、或苯氧基乙基,  $R^2$  为苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、噻吩基、吡啶基、或呋喃基,  $R^3$  为乙酰基、或苯甲酰基,  $R^4$  为单键 (即  $n = 0$ )、 $-\text{CH}_2-$  或  $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{Ph})-$ , X 为氧原子或硫原子, m 为 1。

[0115] 更优选的组合是,  $R^1$  为乙基、异戊基、乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、或苯氧基乙基,  $R^2$  为苯基、邻甲苯基、噻吩基、吡啶基、或呋喃基,  $R^3$  为乙酰基或苯甲酰基,  $R^4$  为  $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  或  $-\text{CH}(\text{Ph})-$ , X 为氧原子或硫原子, m 为 1。

[0116] 进一步优选的组合是,  $R^1$  为乙基、异戊基或乙氧基乙基,  $R^2$  为邻甲苯基,  $R^3$  为乙酰基,  $R^4$  为  $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  或  $-\text{CH}(\text{Ph})-$ , X 为氧原子或硫原子, m 为 1。

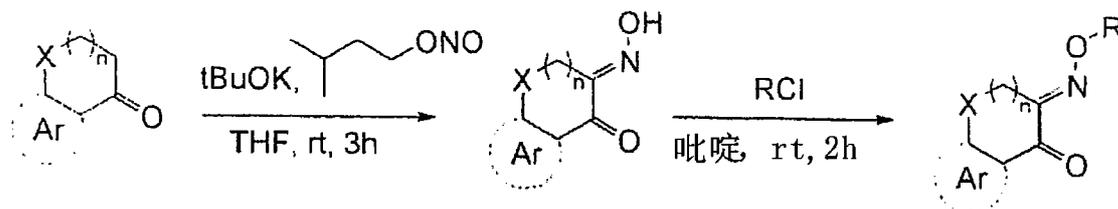
[0117] 以通式 (1A)、(1B) 表示的新型化合物的一般的合成流程可以如下所示地表示。

[0118] 即,通过在碱的存在下,使在  $\alpha$  位具有亚甲基部位的环状酮与亚硝酸酯反应就可以得到脞。另外,通过在碱的存在下,使羧酸氯化物或磺酸氯化物与该脞反应,就可以得到以通式 (1A)、(1B) 表示的脞酯。

[0119] 而且,下述式中, R 表示酰基或磺酰基。

[0120] [化 11]

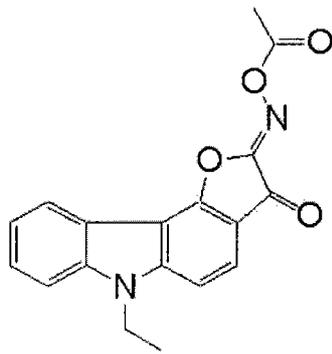
[0121]



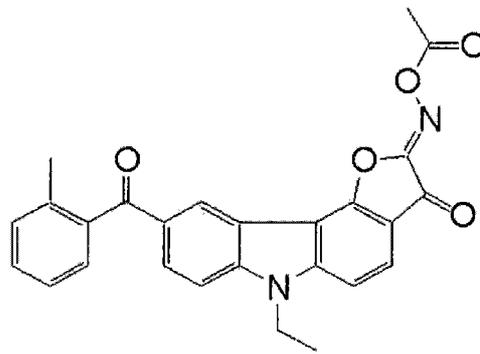
[0122] 下面,将本发明的特定的脞化合物的具体例 [例示化合物 (A-1) ~ (A-105)] 表示如下,然而本发明并不限于它们。

[0123] [化 12]

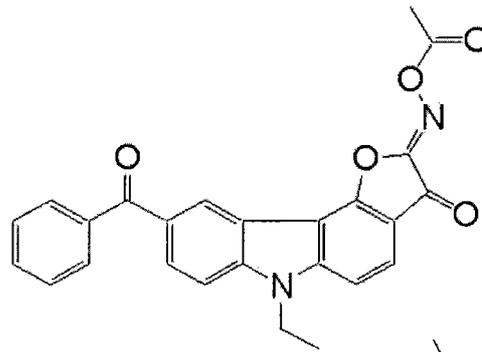
[0124]



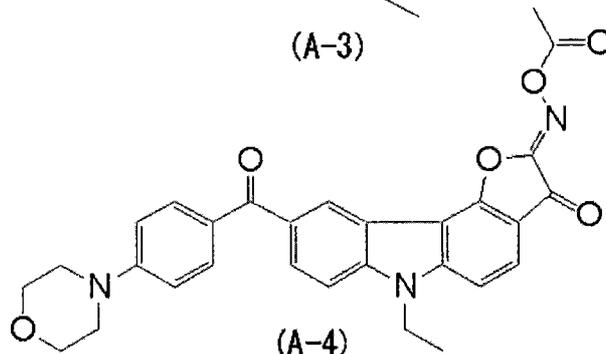
(A-1)



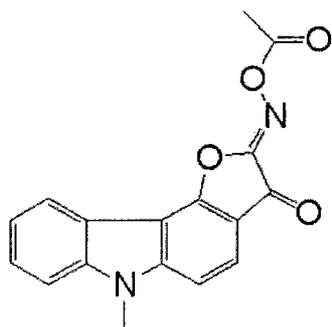
(A-2)



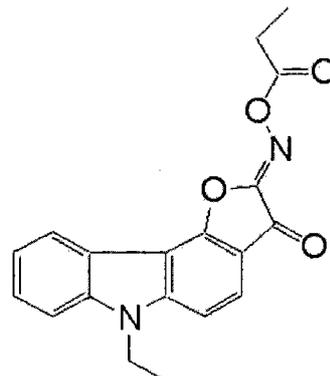
(A-3)



(A-4)



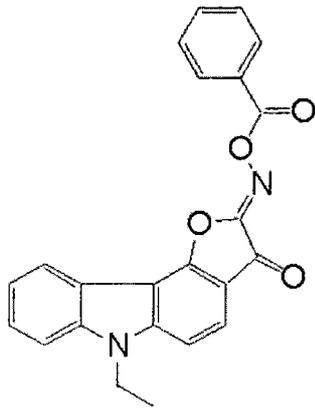
(A-5)



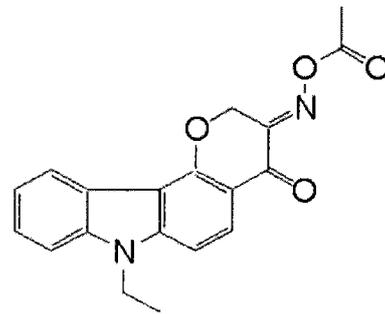
(A-6)

[0125] [化 13]

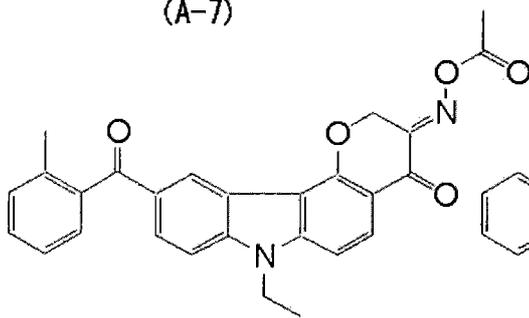
[0126]



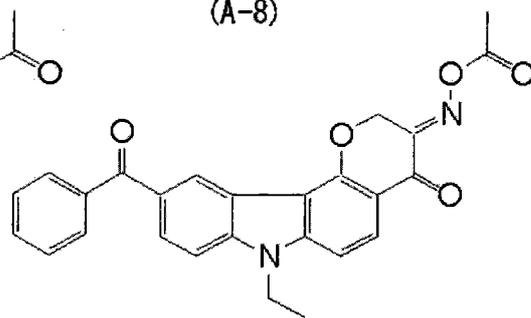
(A-7)



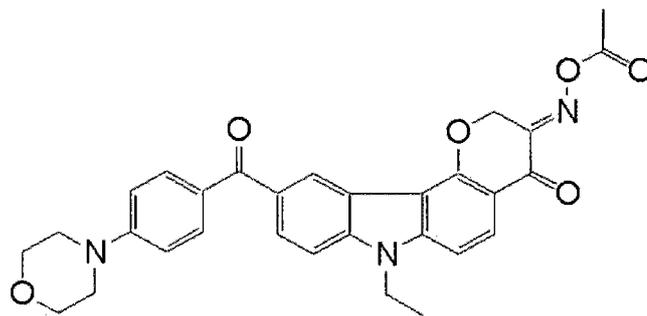
(A-8)



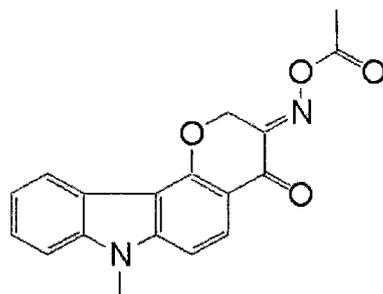
(A-9)



(A-10)



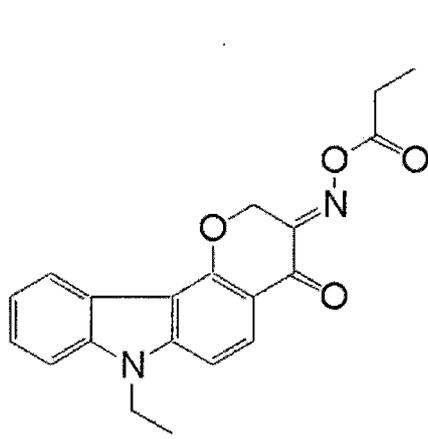
(A-11)



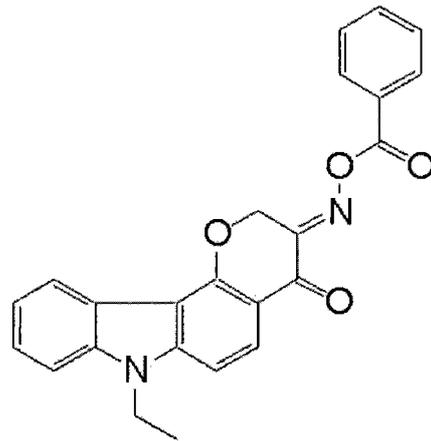
(A-12)

[0127] [化 14]

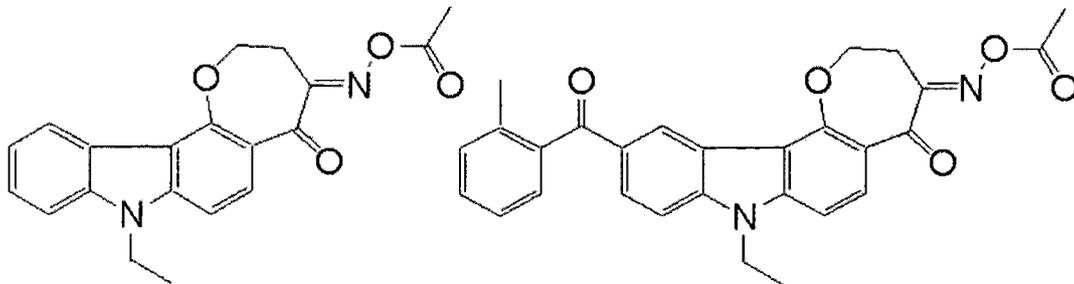
[0128]



(A-13)

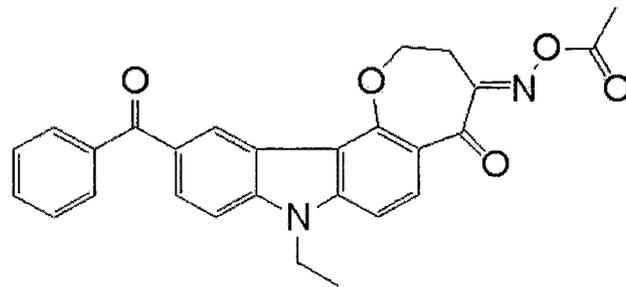


(A-14)

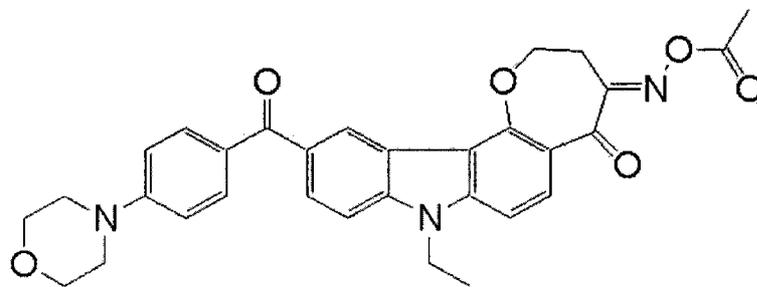


(A-15)

(A-16)



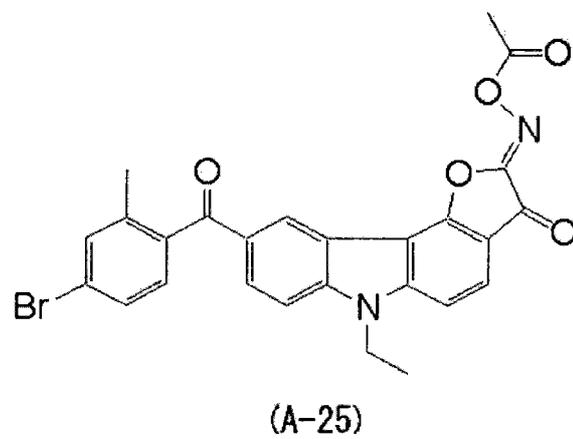
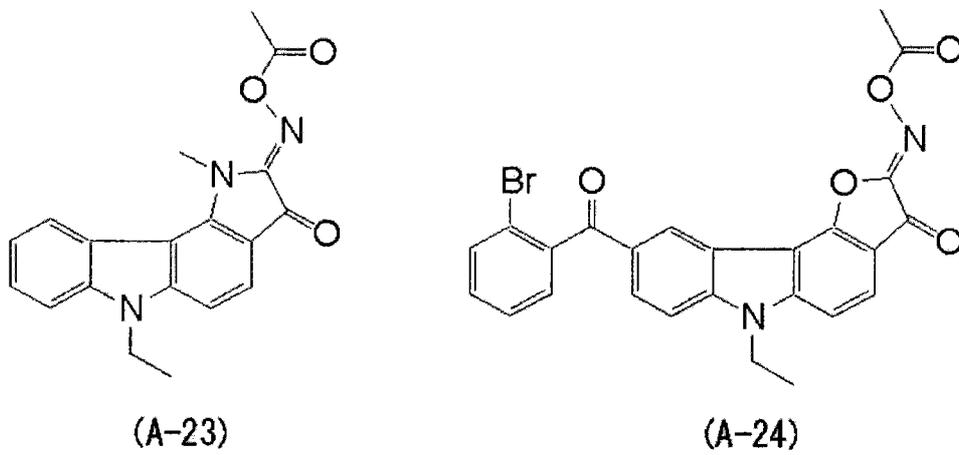
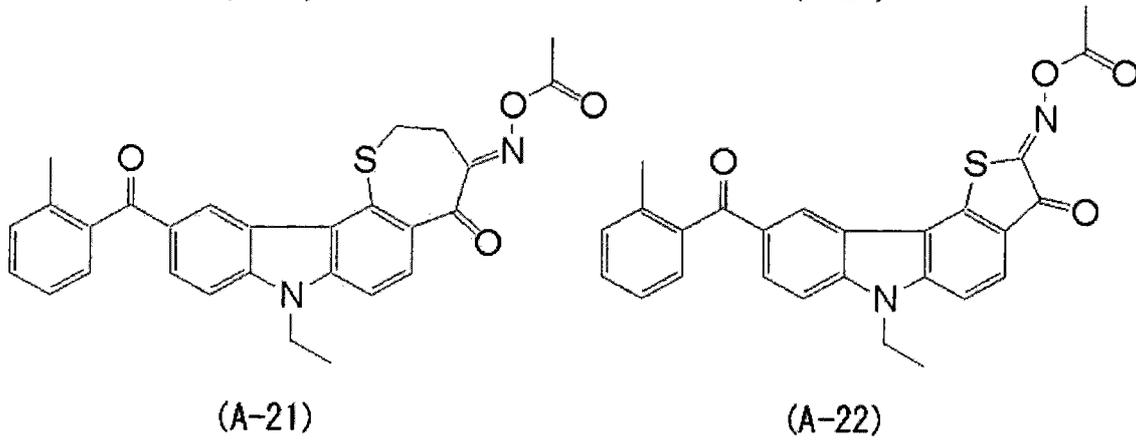
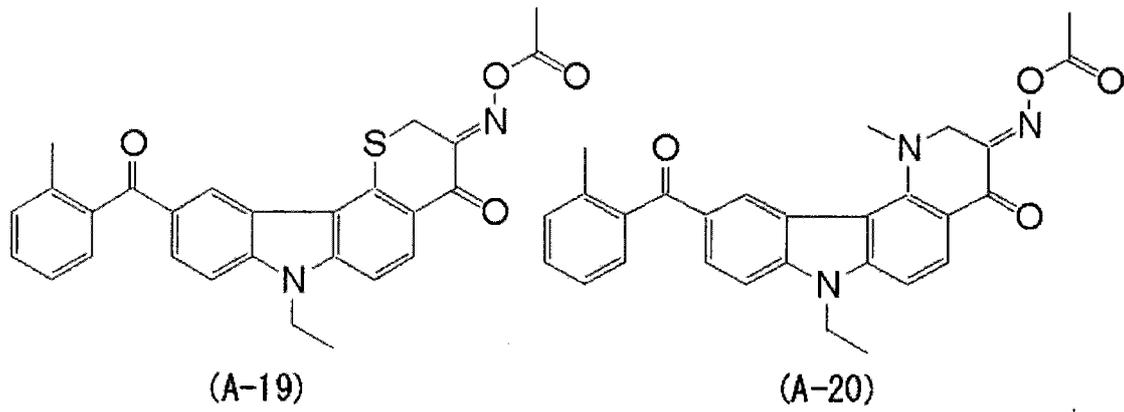
(A-17)



(A-18)

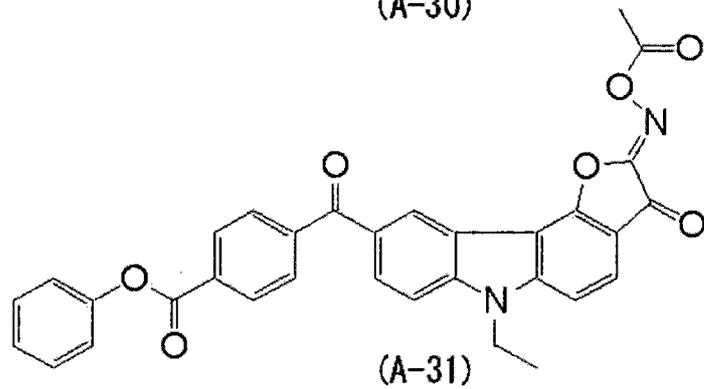
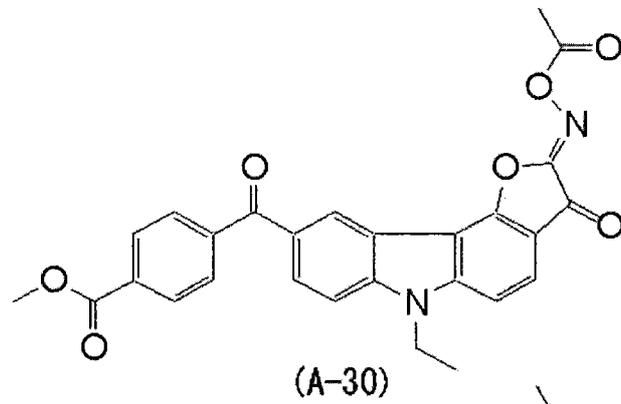
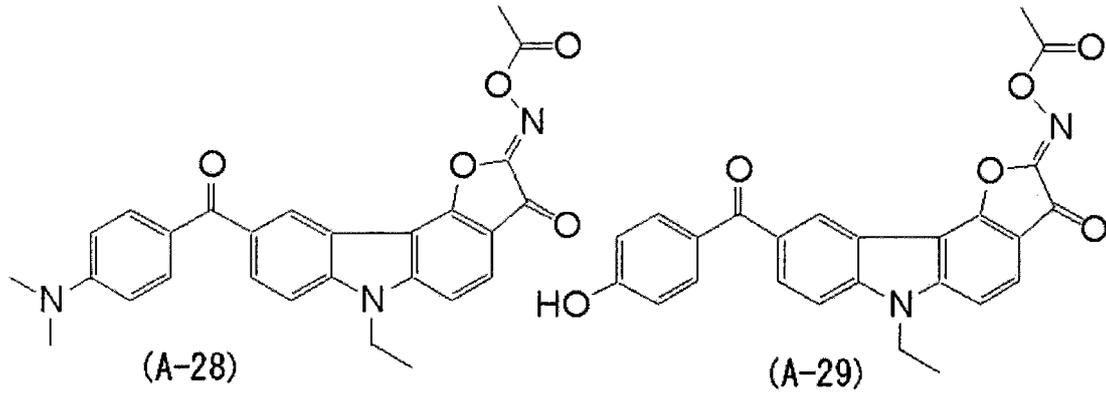
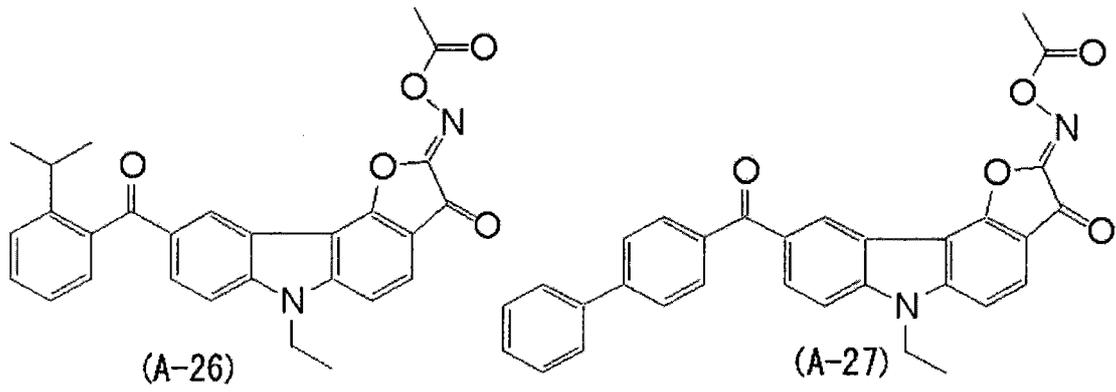
[0129] [化 15]

[0130]



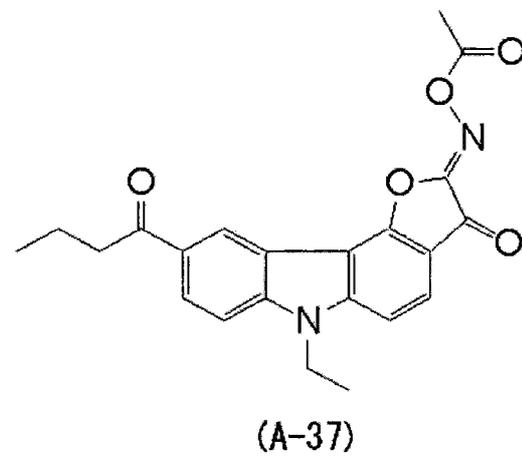
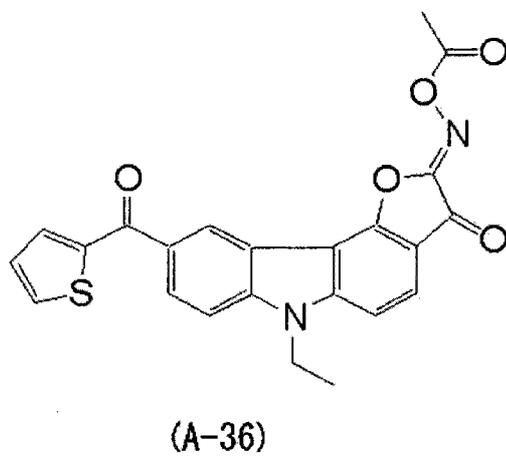
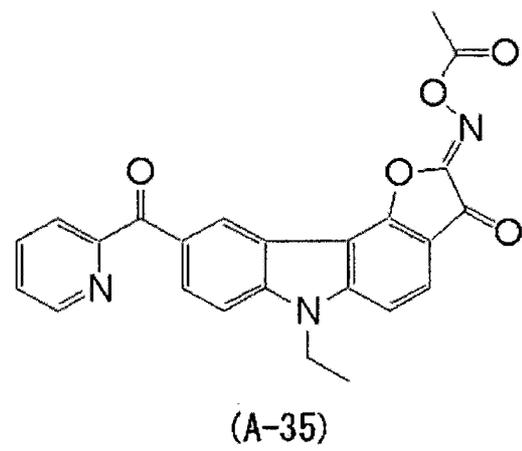
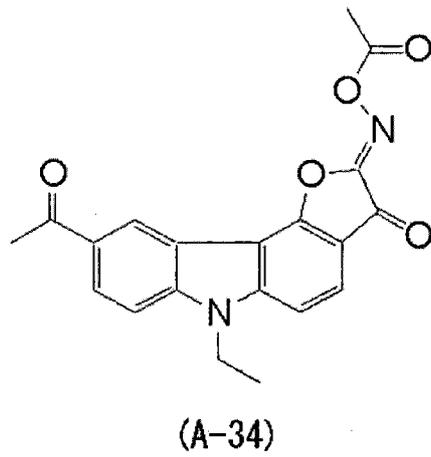
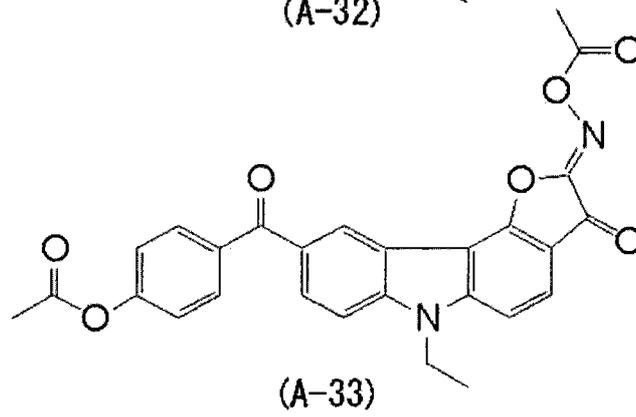
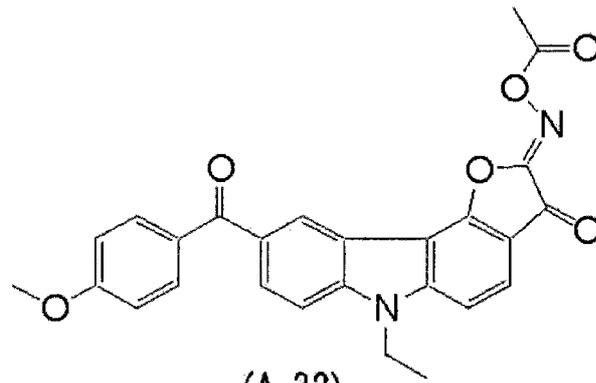
[0131] [化 16]

[0132]



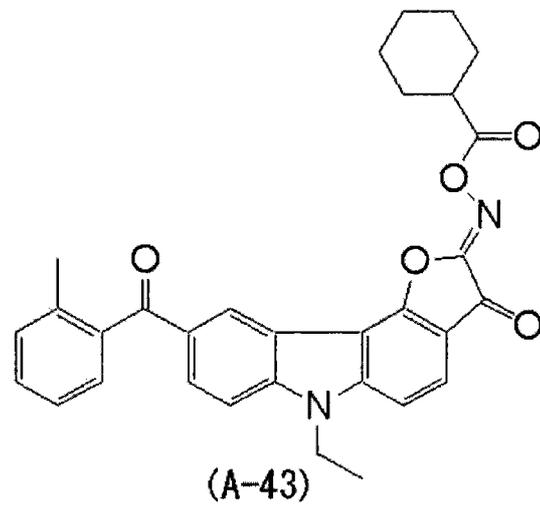
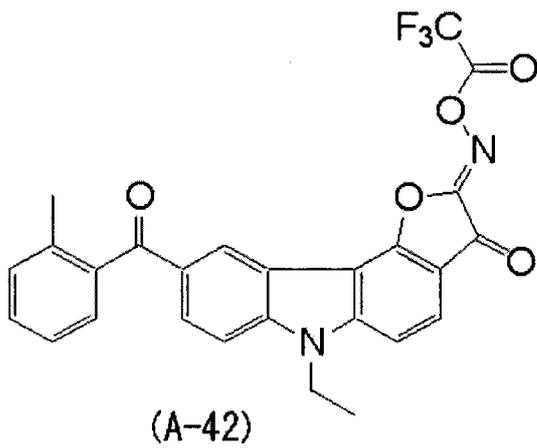
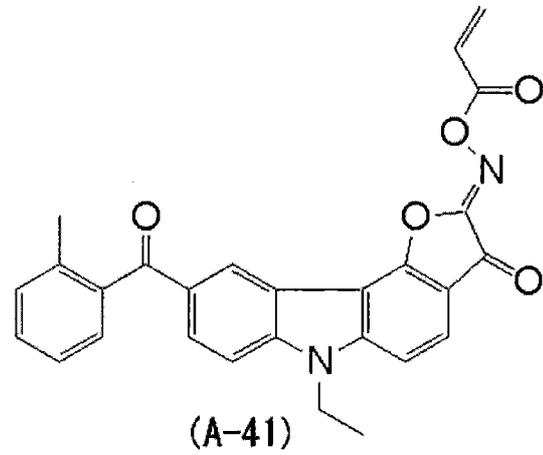
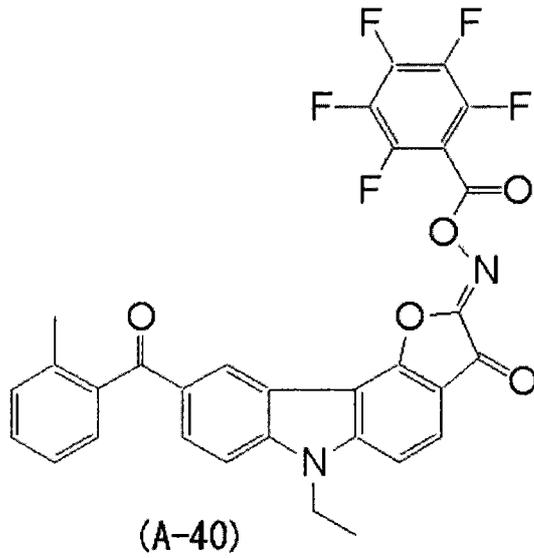
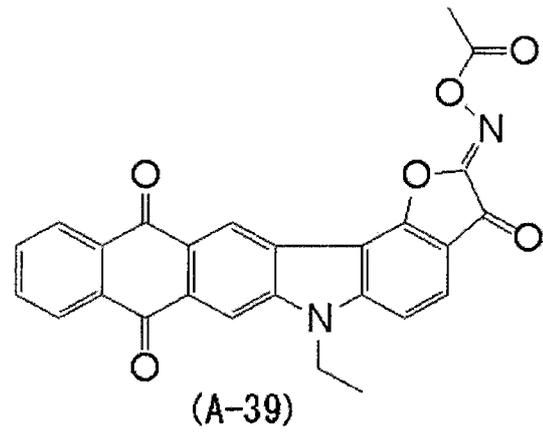
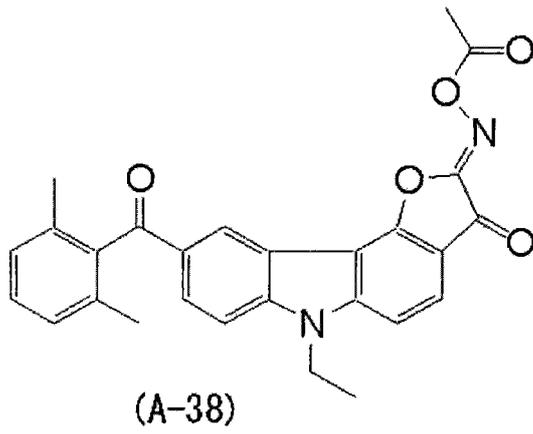
[0133] [化 17]

[0134]

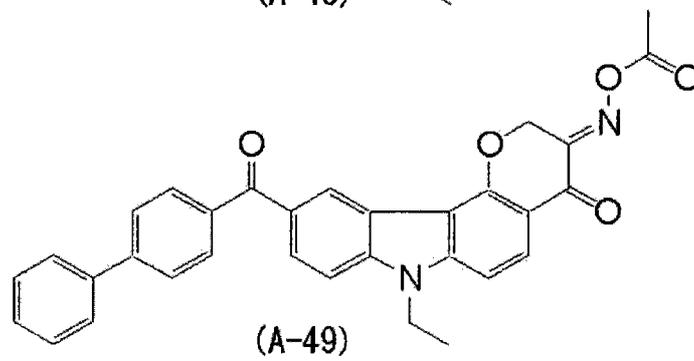
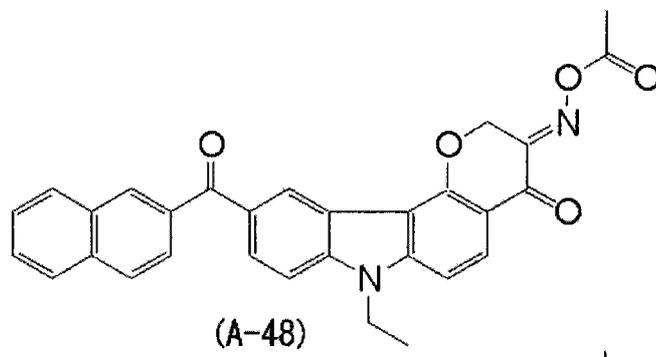
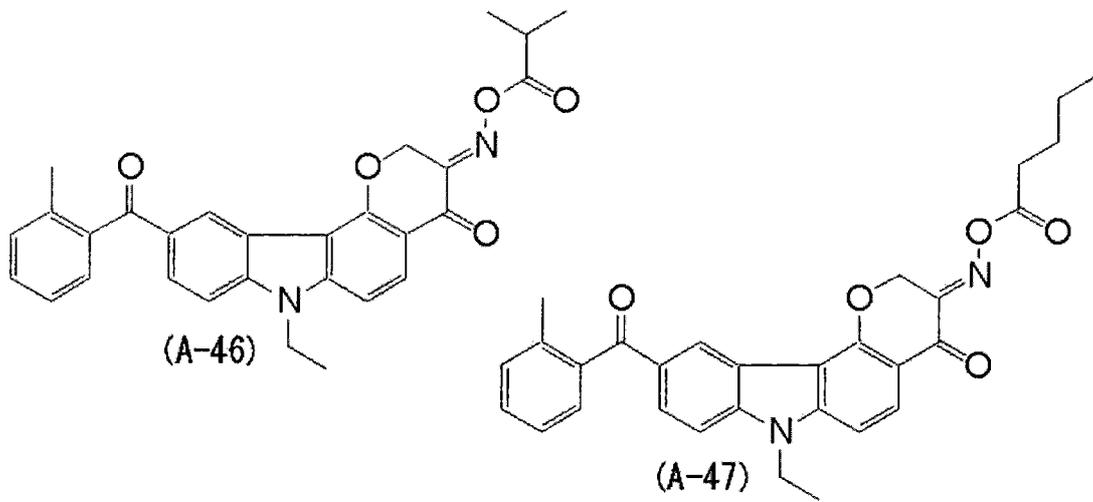
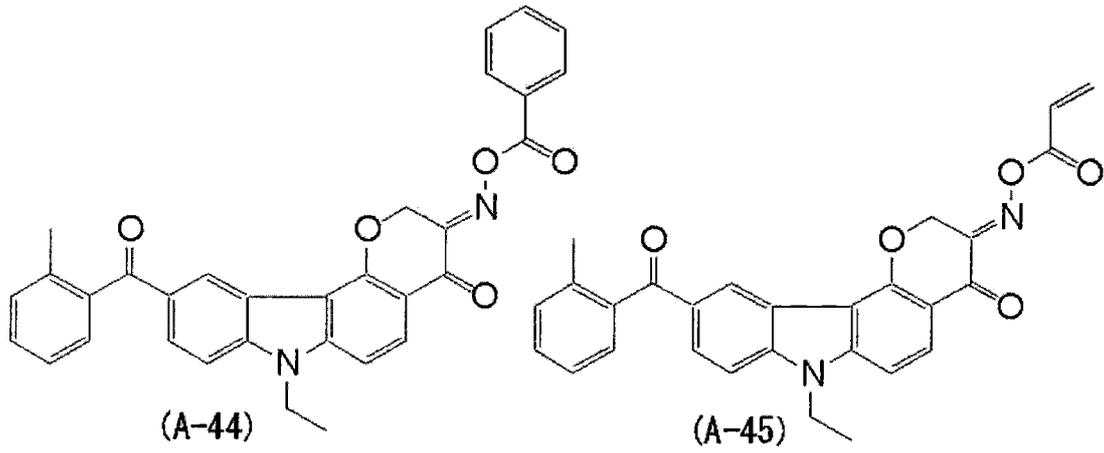


[0135] [化 18]

[0136]

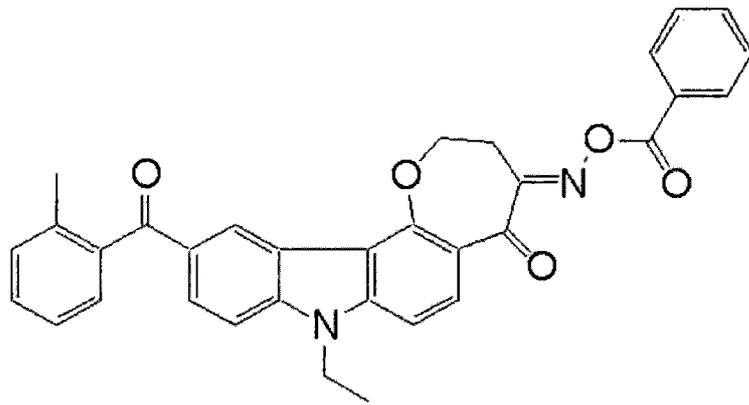


[0137] [化 19]  
[0138]

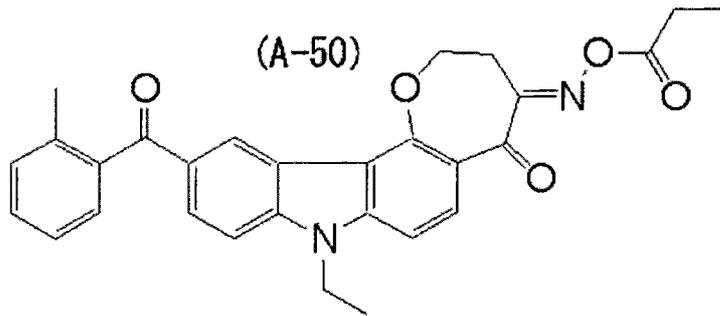


[0139] [化 20]

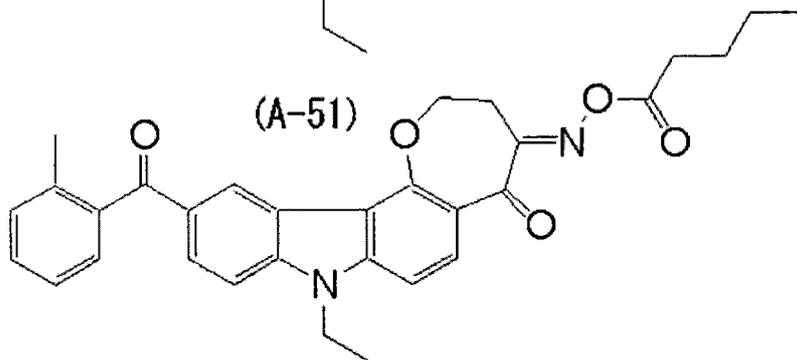
[0140]



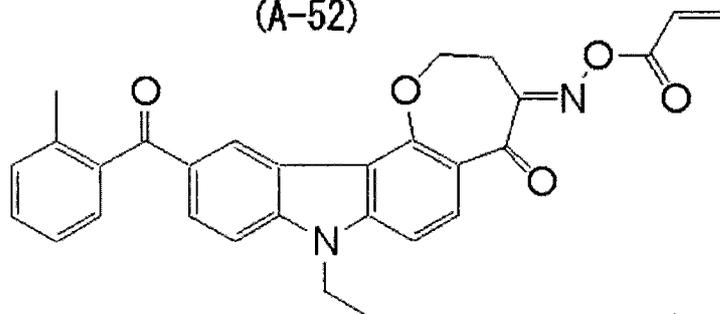
(A-50)



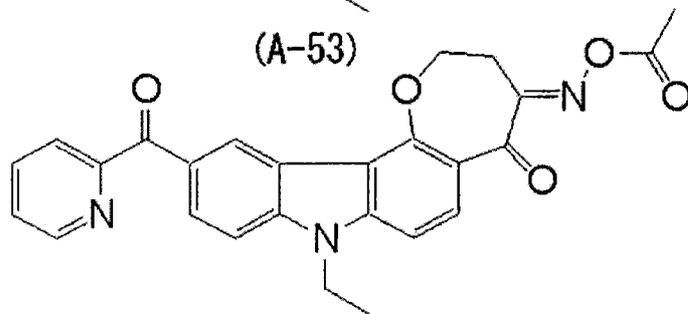
(A-51)



(A-52)



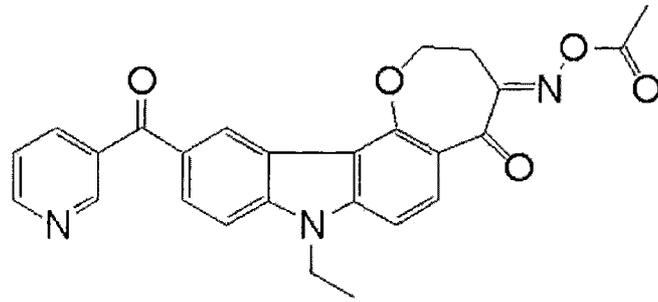
(A-53)



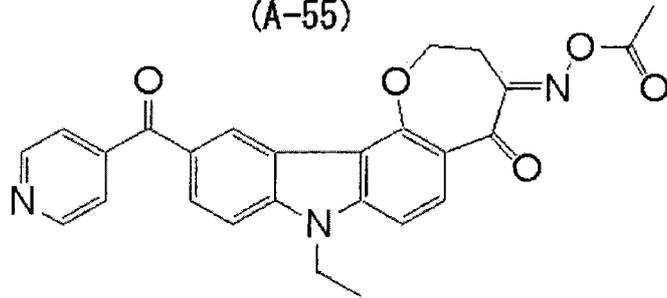
(A-54)

[0141] [化 21]

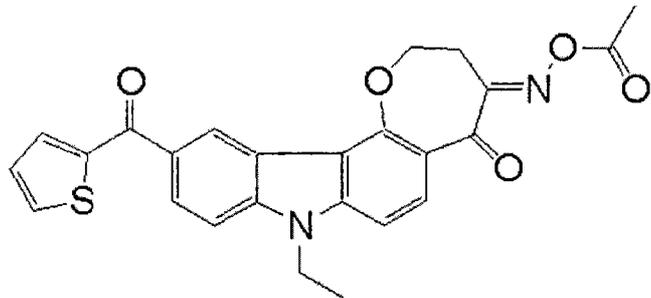
[0142]



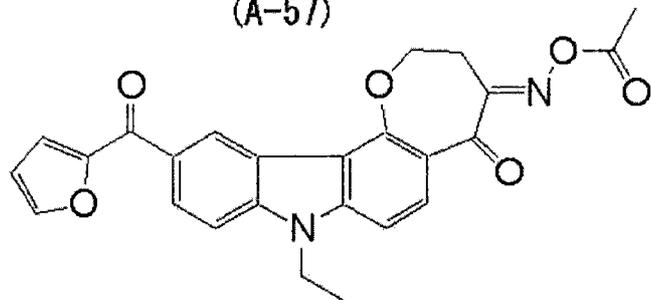
(A-55)



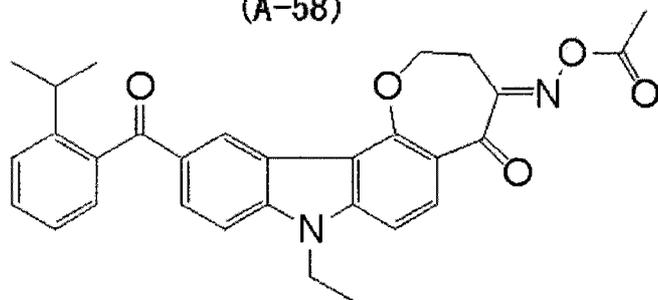
(A-56)



(A-57)



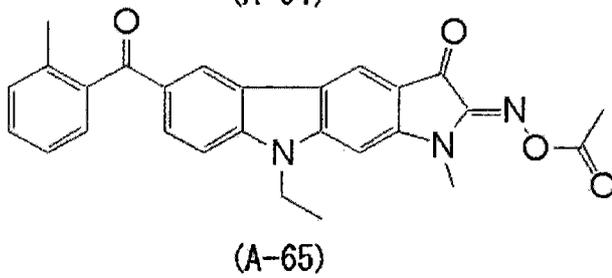
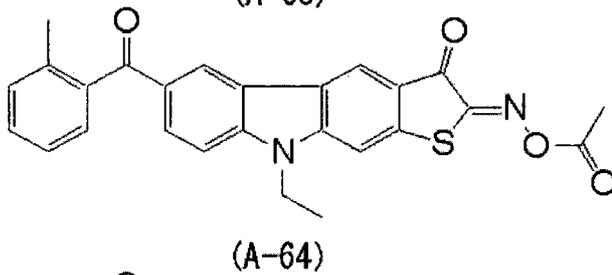
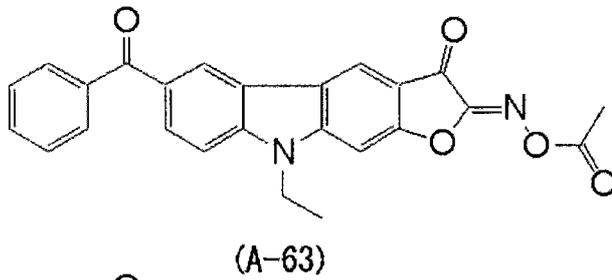
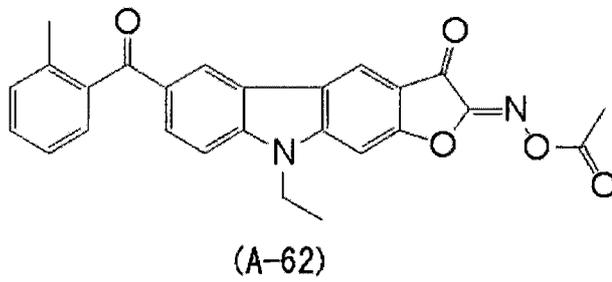
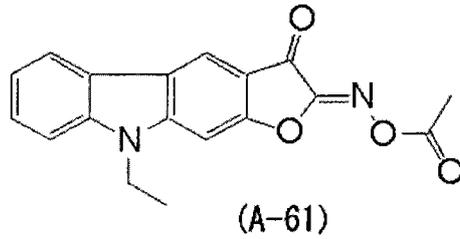
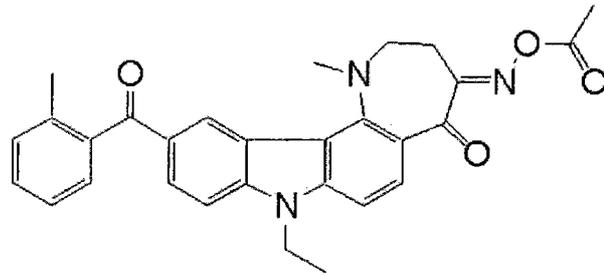
(A-58)



(A-59)

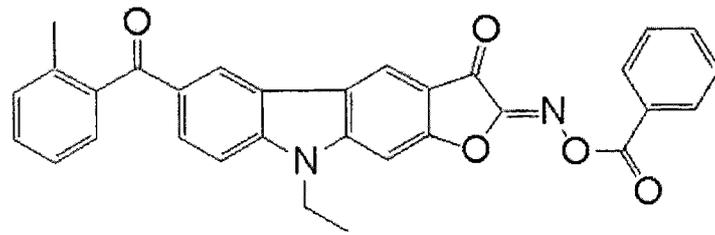
[0143] [化 22]

[0144]

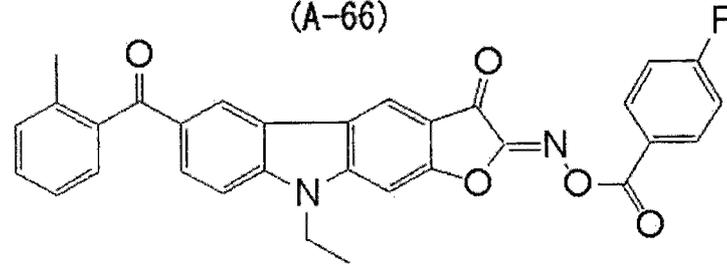


[0145] [化 23]

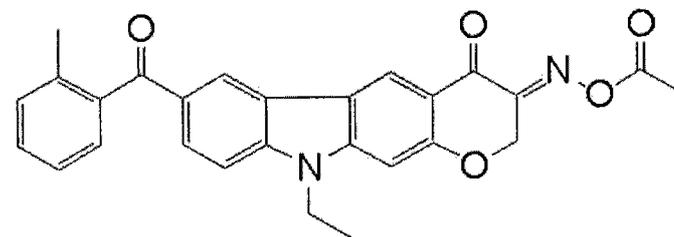
[0146]



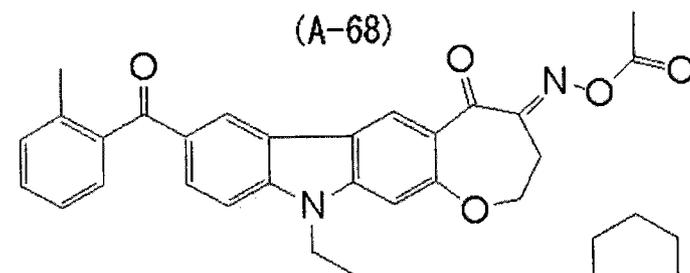
(A-66)



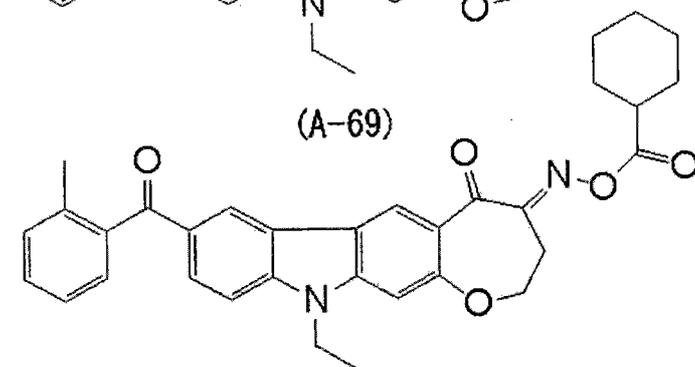
(A-67)



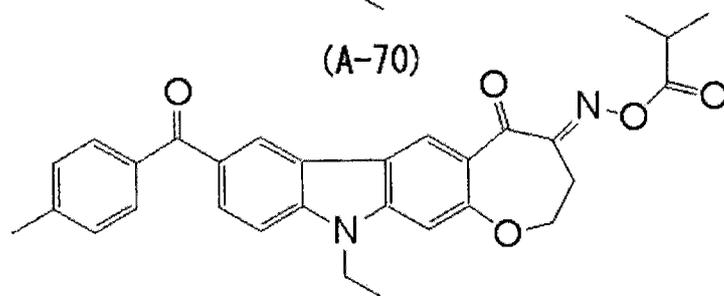
(A-68)



(A-69)



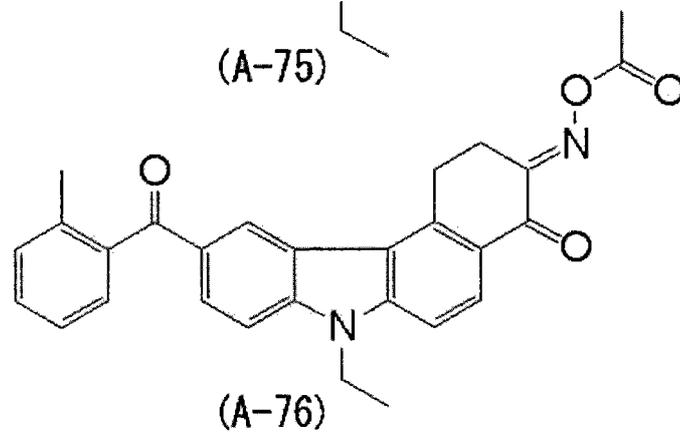
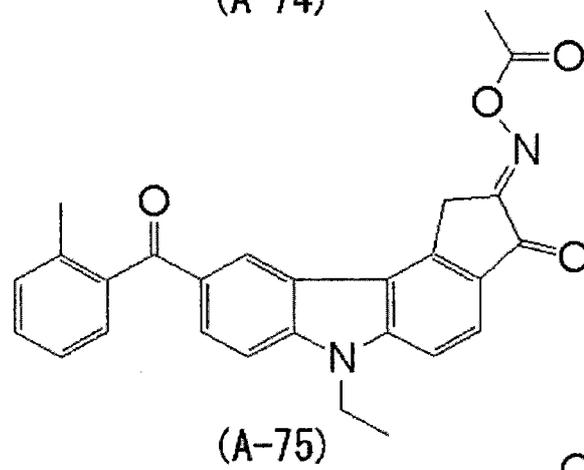
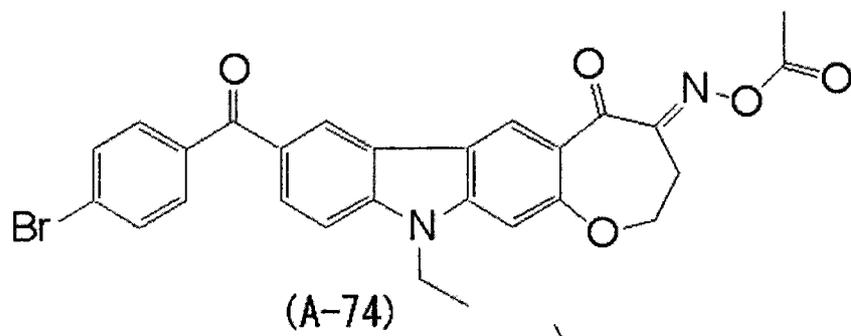
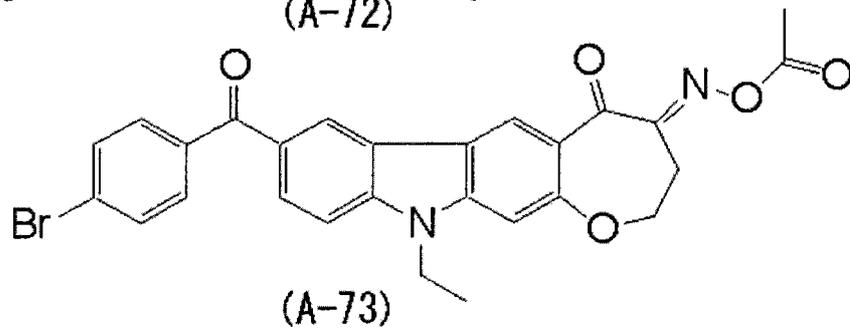
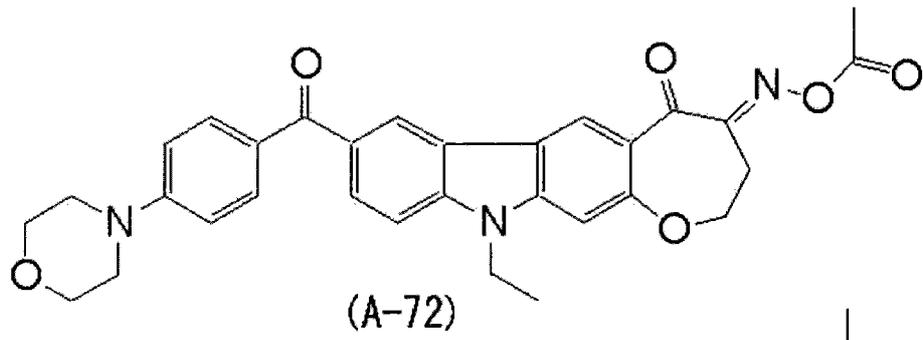
(A-70)



(A-71)

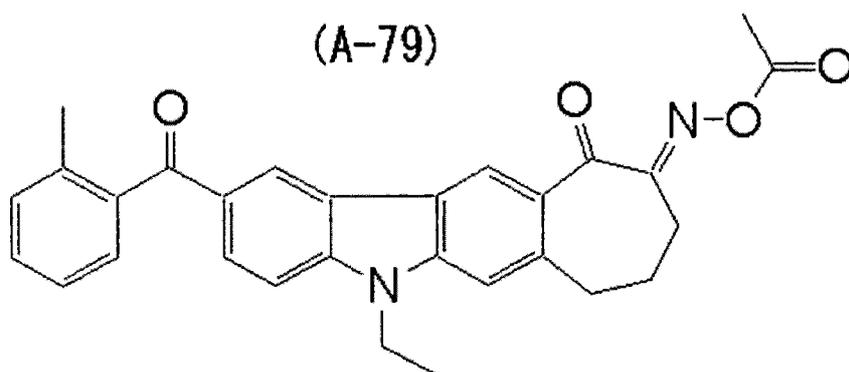
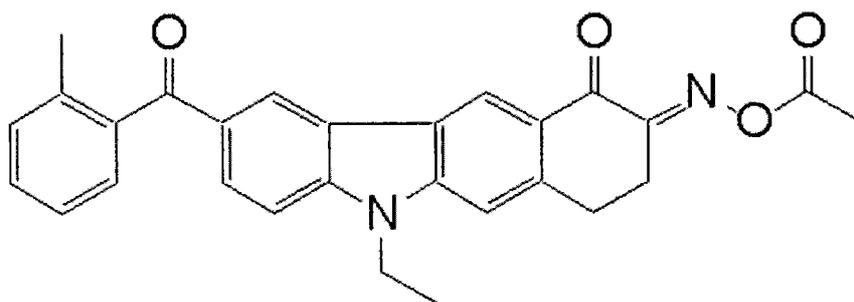
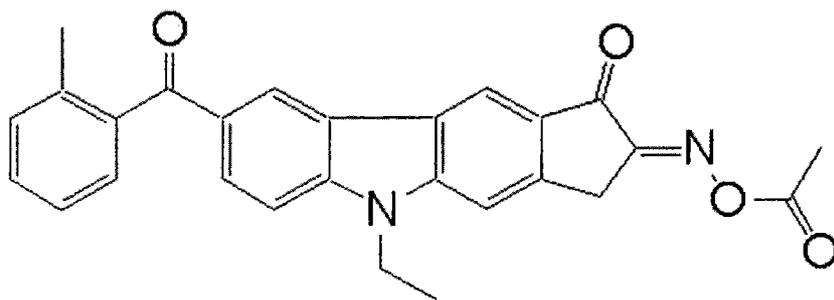
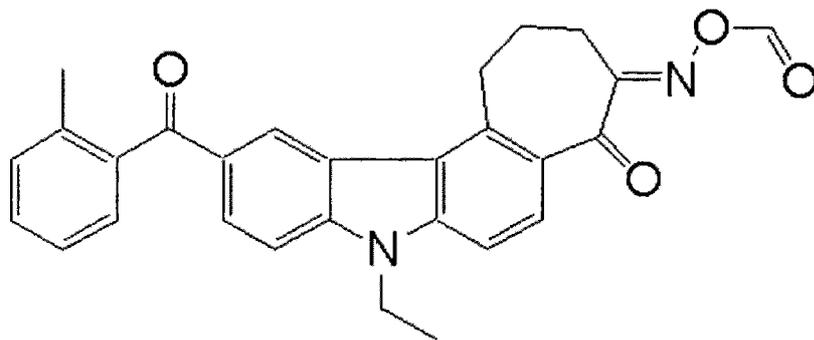
[0147] [化 24]

[0148]



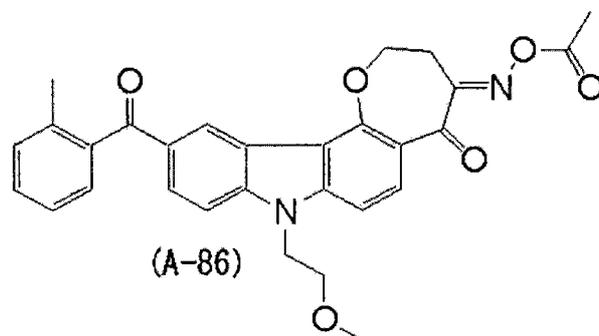
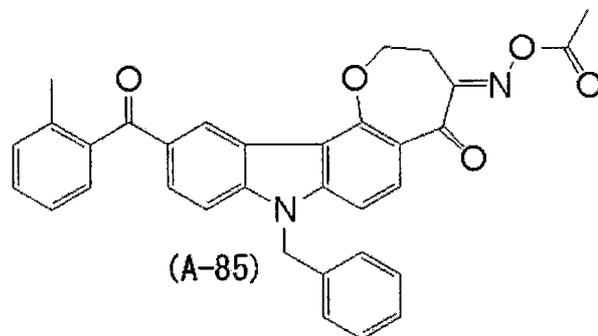
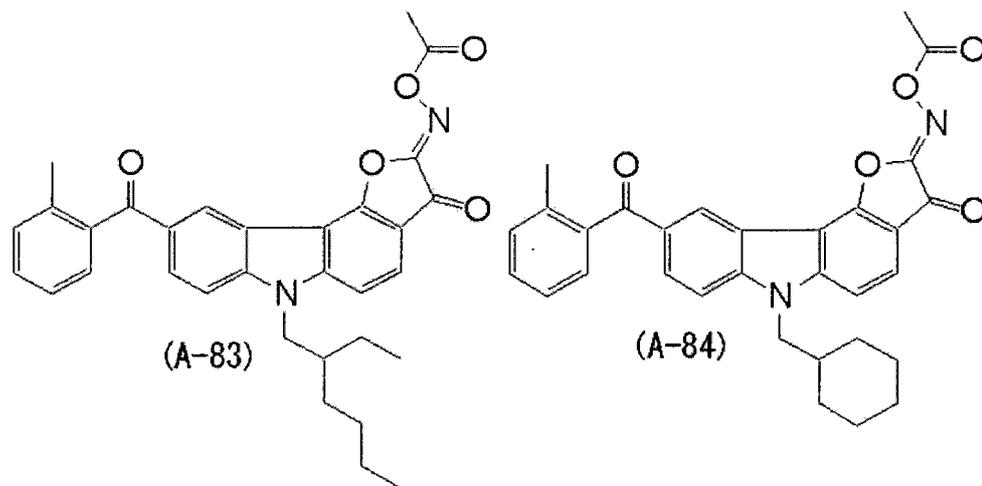
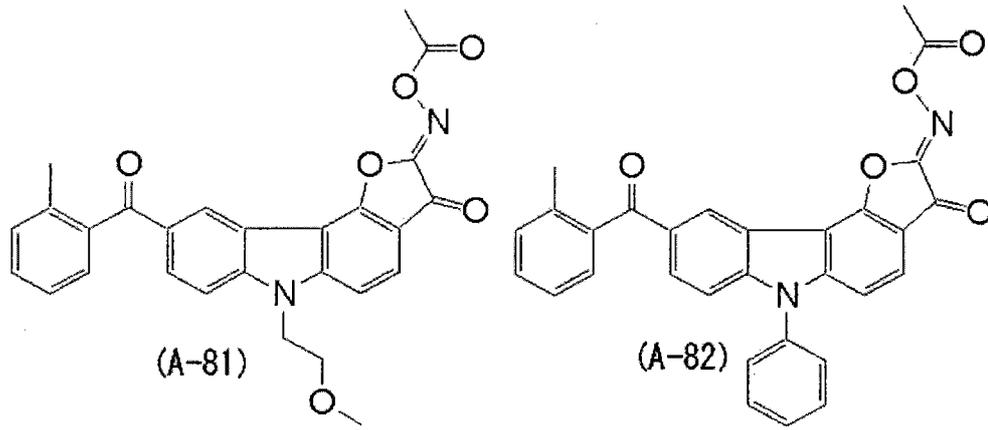
[0149] [化 25]

[0150]



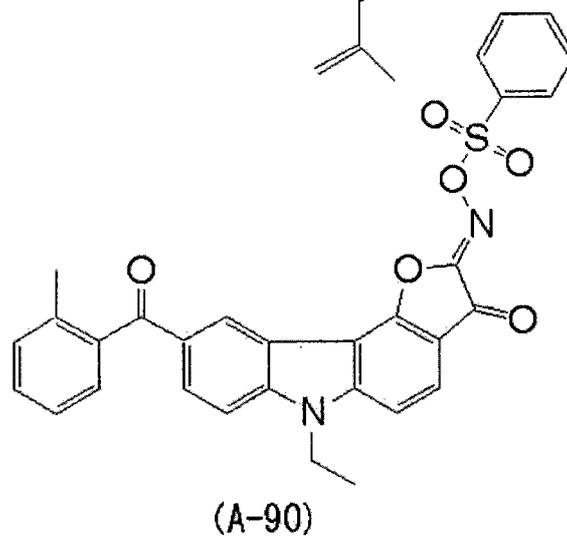
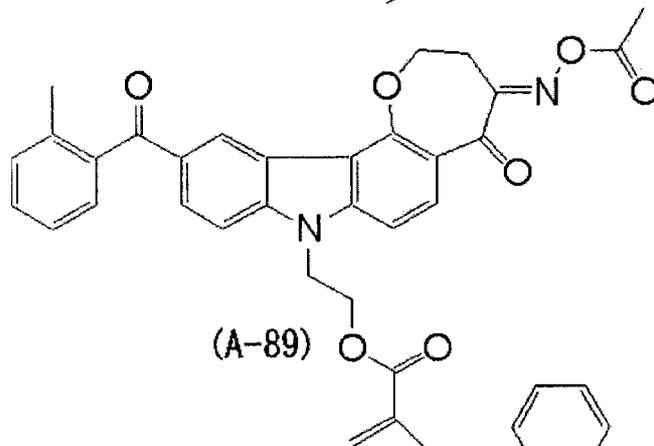
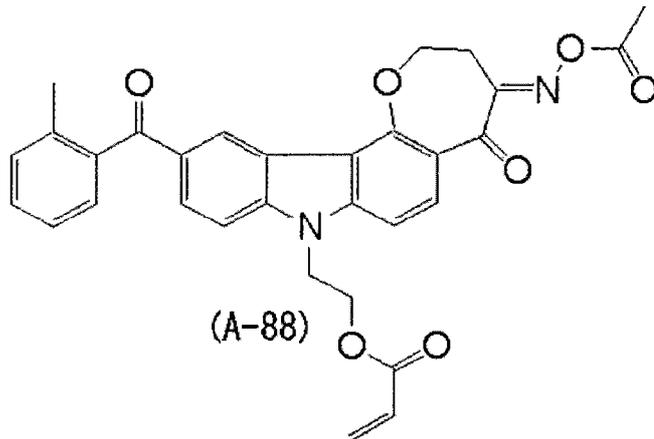
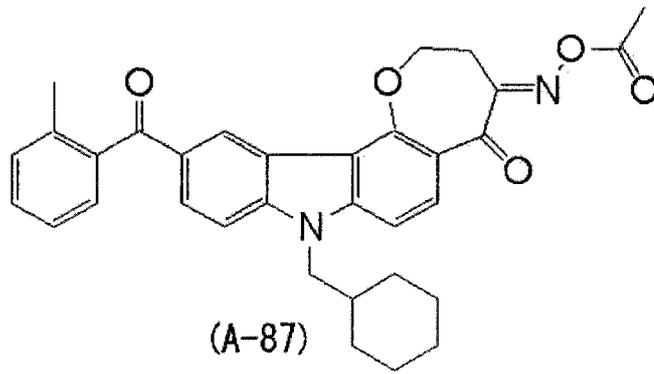
[0151] [化 26]

[0152]



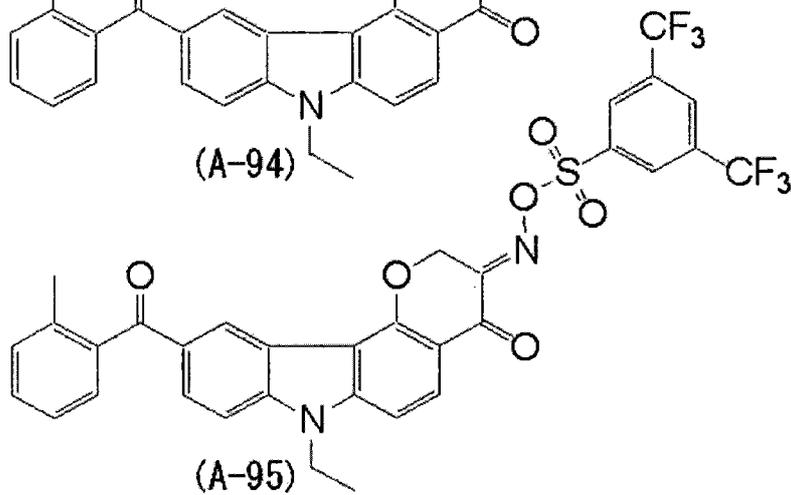
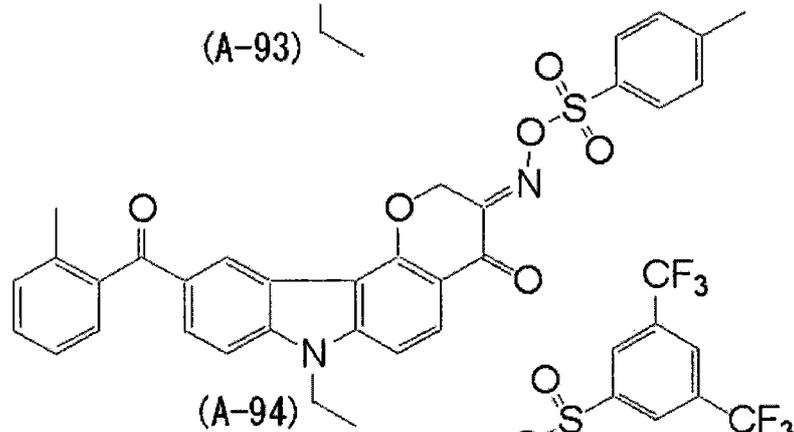
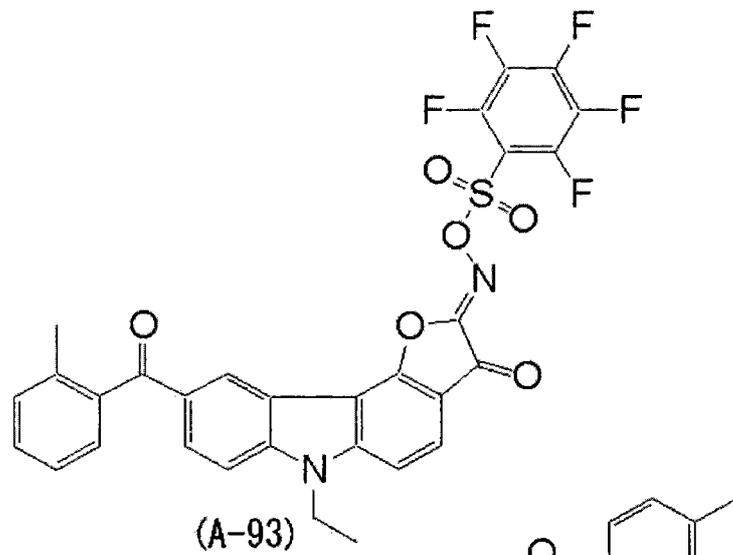
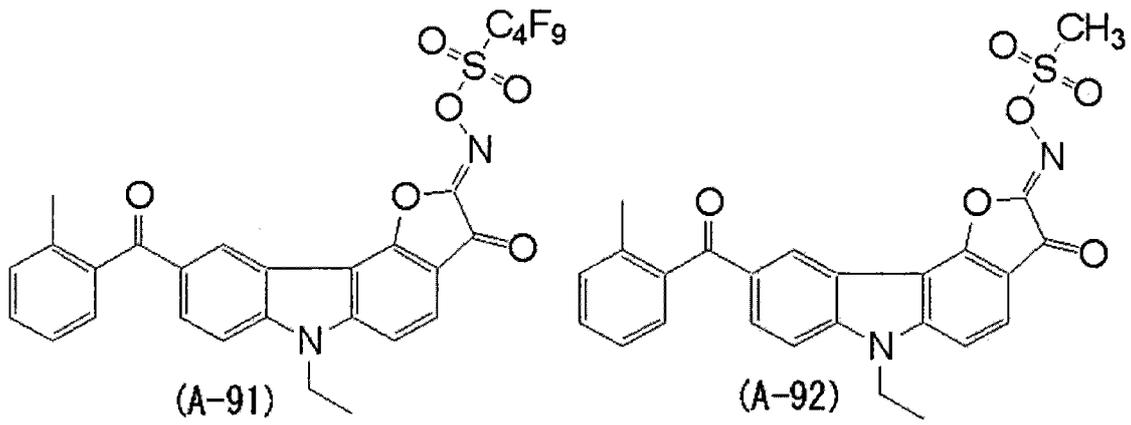
[0153] [化 27]

[0154]



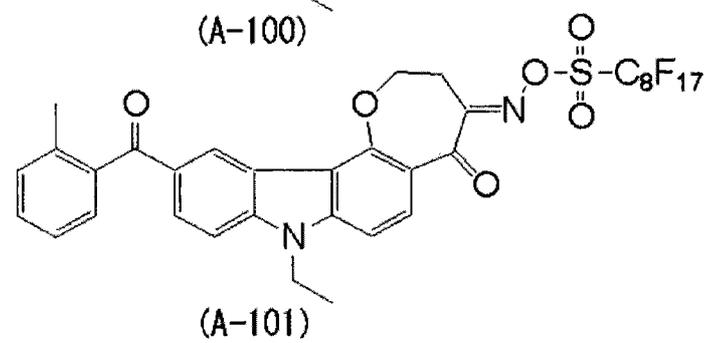
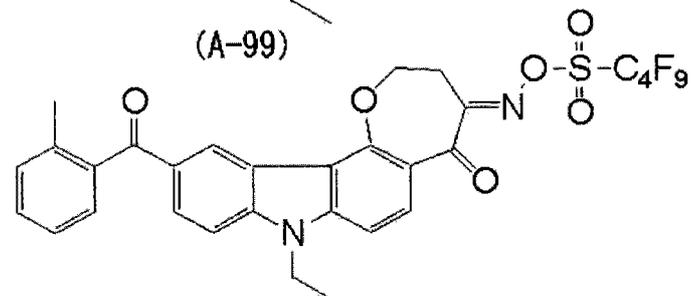
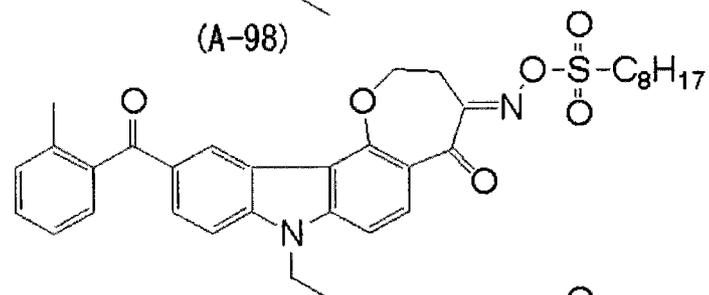
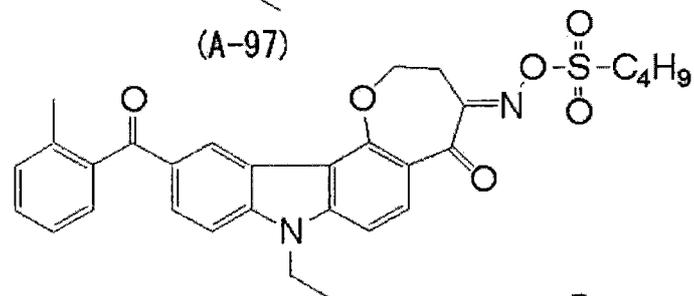
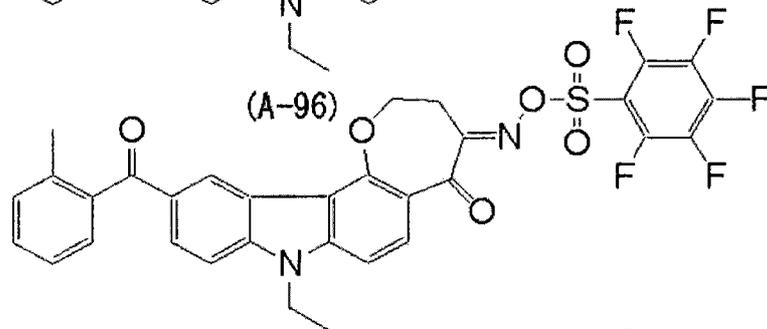
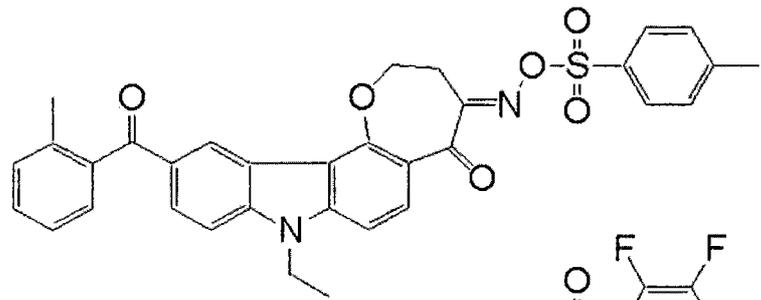
[0155] [化 28]

[0156]



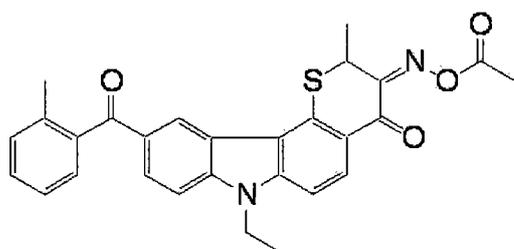
[0157] [化 29]

[0158]

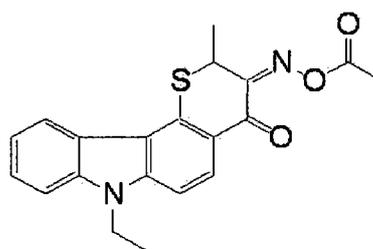


[0159] [化 30]

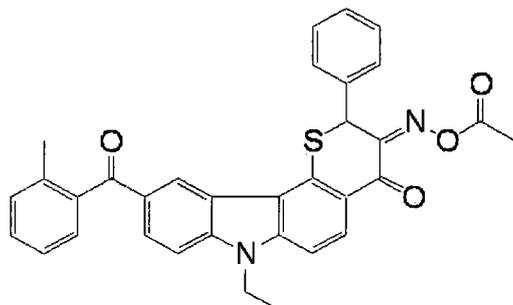
[0160]



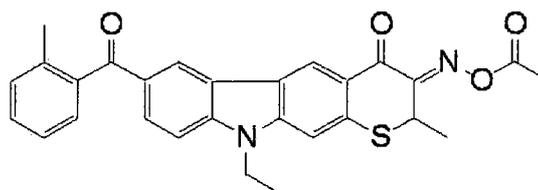
(A-102)



(A-103)



(A-104)



(A-105)

[0161] 上述示例化合物 (A-1) ~ (A-105) 中,从提高 365nm 处的摩尔吸光系数的观点考虑,优选示例化合物 (A-1) ~ (A-18)、(A-24) ~ (A-59)、(A-81) ~ (A-89),更优选示例化合物 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-8)、(A-9)、(A-10)、(A-11)、(A-15)、(A-16)、(A-17) 及 (A-18)。

[0162] 而且,上述示例化合物当中,(A-1) ~ (A-18)、(A-38) ~ (A-53)、(A-57) ~ (A-59)、(A-66) ~ (A-74)、(A-83) ~ (A-87)、(A-90) ~ (A-105) 是新型化合物。

[0163] 本发明中的特定脒化合物在 350nm ~ 500nm 的波长区域具有极大吸收波长,更优选在 360nm ~ 480nm 的波长区域具有吸收波长。本发明中的特定脒化合物尤其是在 365nm 及 405nm 处的吸光度高。

[0164] 上述的特定脒化合物在 365nm 处的摩尔吸光系数为 5000 以上。另外,对于特定脒化合物在 365nm 或 405nm 处的摩尔吸光系数,从感度的观点考虑,优选 5000 ~ 300,000,更优选 10000 ~ 300,000,进一步优选 20,000 ~ 200,000。

[0165] 像这样,特定脒化合物与以往的脒化合物相比,在长波长区域具有吸收。所以,在用 365nm 和 / 或 405nm 的光源曝光时,会显示出优异的感受度。所以可知,含有特定脒化合物的本发明的聚合性组合物以高感受度固化。

[0166] 本说明书中的特定脒化合物的摩尔吸光系数是指,利用紫外可见分光光度计 (Varian 公司制 Carry-5 spectrophotometer),使用乙酸乙酯溶剂以 0.01g/L 的浓度测定的值。

[0167] 本发明的特定脒化合物当中,以上述通式 (1) 表示的脒化合物例如可以依照以下所示的反应流程图来合成,然而并不限于该方法。下述式中的 X、Y 及 R<sup>3</sup> 如已述所示。

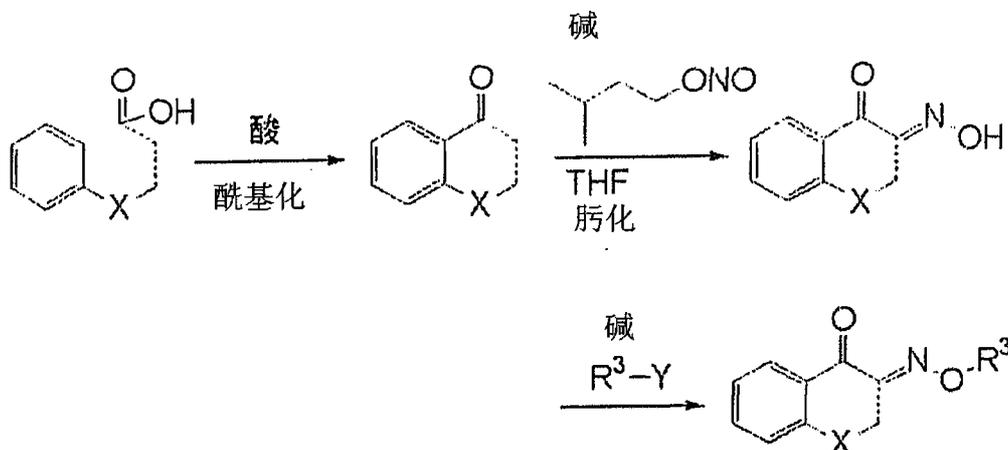
[0168] 在下述反应流程图中,在虽然作为起始物质的羧酸有市售品,而作为恰当的化合物来说没有市售品的情况下,可以利用杂芳基化合物与卤化酯的威廉逊醚合成,进而利用了氢氧化钠等的水解,容易地合成。

[0169] 使用了酸的酰基化环化是通过在甲磺酸中以 95°C 加热搅拌而完成的。对于环化,

只要起始物质是 5 ~ 7 元环就可以有效地进行。对于脞化,可以通过在碱的存在下,在 0°C 使之与亚硝酸酯反应而得到脞。另外,通过在碱的存在下,在 0°C ~ 室温使羧酸氯化物或磺酸氯化物与该脞反应,而得到对应的脞酯。而且,在下述反应流程图中, X 及 R<sup>3</sup> 分别与上述通式 (1) 中所示的同义, Y 是氯原子。

[0170] [化 31]

[0171]



[0172] 本发明中的特定脞化合物除了应用于已述的本发明的聚合性组合物以外,还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。

[0173] 即,例如以下所例示的印刷油墨材料(例如丝网印刷油墨用、胶版或苯胺印刷油墨用、UV 固化油墨用)、针对木材或金属的白色或有色装饰用材料(finishing materials)、粉末涂覆材料(尤其是针对纸、木材、金属或塑料的涂覆材料用)、建筑物的标记用或道路标记用材料、作为照片复制手法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日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、抗电镀用材料、永久抗蚀剂用材料、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、光栅(干涉格栅)形成用材料、光回路的制造用材料、利用大量固化(透明成形用模具的 UV 固化)或立体平版印刷手法的三维物品的制造用材料(例如像美国专利第 4,575,330 号说明书中记载的那样的材料)、复合材料(例如根据需要,可以包含玻璃纤维和/或其他的纤维以及其他的助剂的苯乙烯系聚酯)、其他的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)制造用的涂覆用材料、医用机器、辅助件或插件的制造、例如像德国专利第 19,700,064 号及欧洲专利第 678,534 号公报中记载的那样的具有热致变特性的凝胶的制造用材料等各种用途。

[0174] 另外,例如在脞酯由酰基构成的情况下,本发明的特定脞化合物作为自由基引发剂发挥作用,例如在脞酯由磺酰基构成的情况下,还可以利用能量射线,特别是利用光的照射来产生酸。由此,还可以应用于以该所产生的酸作为催化剂的其他的用途中,具体来说,还可以在用于成像、防伪、能量射线剂量检测的材料中使用,其中利用以所产生的酸作为催化剂的色素前驱体的发色反应;此外还可以在半导体制造用、TFT 制造用、滤色片制造用、微型机器部件制造用等正型光致抗蚀剂材料中使用,其中利用以所产生的酸作为催化剂的

分解反应。

[0175] 如上所述,由于本发明的特定脒化合物可以作为光聚合引发剂使用,因此优选通过与聚合性化合物并用,应用于利用光发生聚合固化的聚合性组合物(本发明的聚合性组合物)中。

[0176] 本发明的光聚合性组合物是包含上述(A)特定脒化合物及后述的(B)聚合性化合物而构成的,而利用(A)特定脒化合物的功能,可以形成对波长365nm及405nm的光的感度高、保存稳定性优异、且可以抑制由加热经时造成的着色的固化膜。虽然其详细的机理尚不明确,然而可以认为,本发明的(A)特定脒化合物由于其分子结构吸收光并且可以抑制断裂后的自由基复合,因此产生自由基量多,可以实现高感度化。另外还可以认为,由于自由基复合受到抑制,因此在加热经时中,特定脒化合物的分解产物之间的反应受到抑制,从而可以抑制由该反应导致的着色。

[0177] 即,根据在亚胺基的 $\alpha$ 位存在羰基的本发明的化合物,由于成为着色要因的亚胺基自由基紧接着分解到脒,因此可以抑制曝光后的着色。另外可以认为,因发生环状化,亚胺基自由基的分解效率提高,自由基之间的复合被有效地抑制,所以对于抑制着色是有效的。

[0178] 本发明中,为了评价利用本发明的聚合性组合物形成的固化膜的由加热经时造成的着色,只要使用色差 $\Delta E_{ab}^*$ 即可。这里,色差 $\Delta E_{ab}^*$ 可以用大塚电子(株)制MCPD-3000来测定。

[0179] 作为评价时的条件,首先,将本发明的聚合性组合物用超高压水银灯近接型曝光机(日立High-Tech电子工程(株)制)、或i线步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon(株)制)(365nm)以 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2,500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围的各种曝光量进行曝光,形成固化膜。此后,在根据所需进行显影后,将固化膜在 $200^\circ\text{C}$ 加热1小时。

[0180] 通过测定该固化膜的加热前后的色差 $\Delta E_{ab}^*$ ,就可以评价固化膜的由加热经时造成的着色状态。

[0181] 根据本发明的光聚合性组合物,可以将加热前后的色差 $\Delta E_{ab}^*$ 设为5以下。

[0182] 下面,对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聚合性组合物(2)为例进行详细说明,然而本发明的聚合性组合物的用途如前所述,并不限定于它们。

[0183] 聚合性组合物(1):滤色片用光聚合性组合物

[0184] 滤色片用光聚合性组合物是出于形成在滤色片中所用的着色区域的目的使用的,因此含有(A)特定脒化合物、(B)聚合性化合物、以及(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。

[0185] (1)-(A)特定脒化合物

[0186] 聚合性组合物(1)所含有的(A)特定脒化合物在组合物中作为聚合引发剂发挥作用。(A)特定脒化合物的详细情况如前所述。

[0187] 对于聚合性组合物(1)中的特定脒化合物的含量,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%。

[0188] 特定脒化合物既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0189] 其他的光聚合引发剂

[0190] 聚合性组合物 (1) 可以在不损害本发明的效果的范围中,并用上述特定脲化合物以外的公知的光聚合引发剂。在该情况下,公知的光聚合引发剂优选在特定脲化合物的 50 质量%以下的范围中使用。

[0191] 可以并用的光聚合引发剂是因光而发生分解,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、氧化二唑化合物、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、联咪唑化合物、有机硼酸化合物、二磺酸化合物、脲酯化合物、鎓盐化合物、酰基膦(氧化物)化合物。

[0192] (1)-(B) 聚合性化合物

[0193] 可以用于聚合性组合物 (1) 中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 个以上的末端烯键式不饱和键的化合物。此种化合物在该产业领域中是广为所知的,在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、三聚体及低聚物;或它们的混合物;以及它们的共聚物等化学形态。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)、或其酯类、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,还优选使用具有羟基、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环氧类的加成产物、以及与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合产物等。另外,还优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯类或不饱和羧酸酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、或硫醇类的加成产物;以及具有卤素基、对甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯类或不饱和羧酸酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、或硫醇类的置换产物。另外,作为其他的例子,还可以使用将上述的不饱和羧酸置换为不饱和磷酸、苯乙烯、或乙烯醚等的化合物组。

[0194] 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,可以举出作为丙烯酸酯的乙二醇二丙烯酸酯、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)异氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物、异氰脲酸 EO 改性三丙烯酸酯等;

[0195] 作为甲基丙烯酸酯的 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-羟基丙氧基)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;

[0196] 作为衣康酸酯的乙二醇二衣康酸酯、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、二衣康酸丁二醇酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等；

[0197] 作为巴豆酸酯的乙二醇二巴豆酸酯、二巴豆酸丁二醇酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四二巴豆酸酯 (sorbitol tetradicrotonate) 等；

[0198] 作为异巴豆酸酯的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；

[0199] 作为马来酸酯的乙二醇二马来酸酯、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。

[0200] 作为其他的酯的例子,例如也可以优选使用日本特公昭 51-47334、日本特开昭 57-196231 中记载的脂肪族醇酯类、日本特开昭 59-5240、日本特开昭 59-5241、日本特开平 2-226149 中记载的具有芳香族骨架的酯类、日本特开平 1-165613 中记载的含有氨基的酯类等。此外,还可以将上述的酯单体作为混合物使用。

[0201] 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。

[0202] 作为其他的优选的酰胺单体的例子,可以举出日本特公昭 54-21726 中记载的具有亚环己基结构的物质。

[0203] 另外,还优选利用异氰酸酯与羟基的加成反应制造的氨基甲酸酯加成聚合性化合物,作为此种具体例,例如可以举出日本特公昭 48-41708 号公报中记载的向在 1 个分子中具有 2 个以上的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而得的、在 1 个分子中含有 2 个以上的聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。

[0204]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH}$  (A)

[0205] (其中,通式 (A) 中,  $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  分别表示 H 或  $\text{CH}_3$ 。)

[0206] 另外,还优选像日本特开昭 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氨基甲酸酯丙烯酸酯类、或日本特公昭 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骨架的氨基甲酸酯化合物类。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。

[0207] 作为其他的例子,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 号公报的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磺酸化合物等。另外,在某个情况下,优选使用日本特开昭 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学报 vol. 20、No. 7、300 ~ 308 页 (1984

年)中记载的光固化性单体及低聚物。

[0208] 对于这些加成聚合性化合物,其结构、单独使用还是并用、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,可以基于如下的观点来选择。

[0209] 从感度的方面考虑,优选每一个分子的不饱和基团含量多的结构,大多数情况下,优选为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,如下的方法也是有效的,即,通过将不同的官能数·不同的聚合性基团(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯化合物、乙烯醚化合物)的化合物并用,而对感度和强度双方进行调节。

[0210] 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·用法也是重要的要因,例如有时利用低纯度化合物的使用、或2种以上的并用来提高相溶性。另外,出于提高与支承体等的硬质表面的密合性的目的,也可以选择特定的结构。

[0211] 对于聚合性组合物(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0.1~30质量%,更优选为0.2~20质量%,进一步优选为0.3~15质量%。

[0212] 聚合性化合物既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0213] (1)-(C)着色剂

[0214] 聚合性组合物(1)可以含有(C)着色剂。通过含有着色剂,就可以得到所需的颜色的着色聚合性组合物。

[0215] 而且,聚合性组合物(1)由于含有对属于短波长的光源的365nm及405nm的光源具有优异的感度的作为本发明的(A)聚合引发剂的特定脒化合物,因此即使在高浓度地含有着色剂的情况下,也可以高感度地固化。

[0216] 聚合性组合物(1)中所用的着色剂没有特别限定,可以使用1种或混合使用2种以上以往公知的各种染料或颜料,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色像素的R、G、B等有色系的着色剂(有色着色剂)、以及在黑矩阵形成用途中普遍使用的黑色系的着色剂(黑色着色剂)的任意一种。

[0217] 由于含有上述(A)特定脒化合物的本发明的光聚合性组合物即使曝光量少也可以高感度地固化,因此可以特别理想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。

[0218] 下面,对可以适用于聚合性组合物(1)中的着色剂,以适于滤色片用途的着色剂为例进行详述。

[0219] 作为有色系的颜料,可以使用以往公知的各种无机颜料或有机颜料。另外,如果考虑无论是无机颜料还是有机颜料,都优选为高透过率的,则优选使用粒径尽可能小的颜料,如果还考虑处置性,则上述颜料的平均粒径优选为0.01 $\mu\text{m}$ ~0.1 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.01 $\mu\text{m}$ ~0.05 $\mu\text{m}$ 。

[0220] 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,作为具体例,可以举出铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌、铈等的金属氧化物、以及上述金属的复合氧化物。

[0221] 本发明中,尤其优选使用在颜料的结构式中具有碱性的氮原子的。这些具有碱性

的氮原子的颜料在聚合性组合物(1)中显示出良好的分散性。对于其原因虽然尚不十分了解,然而可以推定是因为感光性聚合成分与颜料的亲和性的良好造成的影响。

[0222] 作为本发明中可以优选使用的颜料的例子,可以举出以下的颜料。但是,本发明并不限定于它们。

[0223] C. I. 颜料黄 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185、

[0224] C. I. 颜料橙 36、71、

[0225] C. I. 颜料红 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255、264、

[0226] C. I. 颜料紫 19、23、32、

[0227] C. I. 颜料蓝 15:1、15:3、15:6、16、22、60、66、

[0228] C. I. 颜料黑 1

[0229] 这些有机颜料可以单独使用,或者为了提高色纯度而进行各种组合使用。

[0230] 另外,作为黑矩阵用的颜料,可以将炭黑、钛黑、氧化铁、氧化钛单独使用,或使用它们的混合物,优选炭黑与钛黑的组合。另外,对于炭黑与钛黑的质量比,从分散稳定性的观点考虑,优选为 100 : 0 ~ 100 : 60 的范围。

[0231] 另外,作为黑矩阵用颜料也可以使用钛黑。下面对钛黑分散物进行详述。

[0232] 所谓钛黑分散物是作为色材含有钛黑的分散物。

[0233] 通过在聚合性组合物中将钛黑作为预先制备的钛黑分散物含有,钛黑的分散性、分散稳定性就会提高。

[0234] 下面,对钛黑进行说明。

[0235] 钛黑

[0236] 本发明中所用的所谓钛黑是具有钛原子的黑色粒子。优选低次氧化钛(low-order titanium oxide)或氧氯化钛等。出于提高分散性、抑制凝聚性等目的,对钛黑粒子可以根据需要修饰表面。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,也可以用像日本特开 2007-302836 号公报中所示的那样的疏水性物质进行处理。

[0237] 钛黑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。

[0238] 钛黑的比表面积没有特别限定,然而为了使得用疏水化剂对该钛黑进行表面处理后的疏水性达到规定的性能,用 BET 法测定出的值通常来说为 5 ~ 150m<sup>2</sup>/g 左右,特别优选为 20 ~ 100m<sup>2</sup>/g 左右。

[0239] 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)Tilack D 等,然而本发明并不限定于它们。

[0240] 在聚合性组合物(1)中,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。

[0241] 可以作为聚合性组合物(1)中的着色剂使用的染料没有特别限制,可以使用作为以往滤色片用途公知的染料。作为上述染料的例子,可以举出吡唑偶氮染料、苯胺基偶氮染料、三苯基甲烷染料、蒽醌染料、蒽吡啶酮染料、亚苄基染料、氧杂菁染料、吡唑三唑偶氮染料、吡啶酮偶氮染料、花青染料、吩噻嗪染料、吡咯并吡唑偶氮亚甲基染料、咕吨染料、酞菁染料、苯并吡喃染料、靛蓝染料等。

[0242] 另外,在进行水或碱显影的抗蚀剂系的情况下,从利用显影将光未照射部的粘合

剂和 / 或染料完全除去观点考虑,有时可以优选使用酸性染料和 / 或其衍生物。

[0243] 还可以使用直接染料、碱性染料、媒染染料、酸性媒染染料、偶氮染料、分散染料、油溶染料、食品染料和 / 或它们的衍生物等其他有用的染料。

[0244] 酸性染料只要是磺酸或羧酸等具有酸性基团的染料,就没有特别限定,然而可以考虑在有机溶剂或显影液中的溶解性、与碱性化合物的成盐性、吸光度、与组合物中的其他成分的相互作用、耐光性、耐热性等必需的全部性能而选择。

[0245] 下面,举出酸性染料的具体例。

[0246] 例如优选酸性黑 24;酸性蓝 23、25、29、62、80、86、87、92、138、158、182、243、324:1;酸性橙 8、51、56、63、74;酸性红 1、4、8、34、37、42、52、57、80、97、114、143、145、151、183、217;酸性紫 7;酸性黄 17、25、29、34、42、72、76、99、111、112、114、116、184、243;酸性绿 25 等染料及这些染料的衍生物。

[0247] 另外,还优选上述以外的偶氮染料、咕吨染料、酞菁染料的酸性染料,例如也优选使用 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。

[0248] 其中,作为着色剂,优选选自三烯丙基甲烷染料、葱醌染料、偶氮亚甲基染料、亚苄基染料、氧杂菁染料、花青染料、吩噻嗪染料、吡咯并吡唑偶氮亚甲基染料、咕吨染料、酞菁染料、苯并吡喃染料、靛蓝染料、吡唑偶氮染料、苯胺基偶氮染料、吡唑三唑偶氮染料、吡啶酮偶氮染料、葱吡啶酮染料中的着色剂。

[0249] 能够在聚合性组合物 (1) 中使用的着色剂优选染料或颜料。尤其是满足平均粒径 ( $r$ ) 为  $20\text{nm} \leq r \leq 300\text{nm}$ 、优选  $25\text{nm} \leq r \leq 250\text{nm}$ 、特别优选  $30\text{nm} \leq r \leq 200\text{nm}$  的颜料。通过使用此种平均粒径  $r$  的颜料,就可以得到高对比度且高透光率的红色及绿色的像素。这里所说的“平均粒径”是指针对颜料的一次粒子(单微晶)集合而成的二次粒子的平均粒径。

[0250] 另外,本发明中可以使用的颜料的二次粒子的粒径分布(以下简称为“粒径分布”)最好是,落入(平均粒径  $\pm 100$ )nm 的二次粒子在整体的 70 质量%以上,优选为 80 质量%以上。

[0251] 具有上述的平均粒径及粒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的颜料(平均粒径通常超过 300nm)一起,优选作为与分散剂和溶剂混合的颜料混合液,例如使用珠磨机、滚磨机等粉碎机,一边粉碎一边混合·分散来制备。如此得到的颜料通常来说形成颜料分散液的形态。

[0252] 作为聚合性组合物 (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 30 质量%~95 质量%,更优选为 40 质量%~90 质量%,进一步优选为 50 质量%~80 质量%。

[0253] 通过将着色剂的含量设为上述范围,在利用聚合性组合物 (1) 制作滤色片时,就可以得到适度的色度。另外,由于光固化充分地进行,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小。

[0254] 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,也可以高感度地聚合、固化,与使用其他的聚合引发剂的情况相比,可以明显地发挥感度提高效果。

[0255] (1)-(D) 颜料分散剂

[0256] 在聚合性组合物 (1) 作为 (C) 着色剂含有钛黑、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。

[0257] 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)丙烯酸共聚物、萘磺酸福尔马林缩合物]、以及聚氧化乙烯烷基磷酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、链烷醇胺、颜料衍生物等。

[0258] 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。

[0259] 高分子分散剂吸附于颜料的表面,防止再凝聚地发挥作用。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。

[0260] 另一方面,颜料衍生物具有通过将颜料表面改性而促进高分子分散剂的吸附的效果。

[0261] 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 Fine Techno 公司“Ajisuper PB821、PB822”、共荣社化学公司制“FLOWLEN TG-710(聚氨酯低聚物)”、“PolyflowNo. 50E、No. 300(丙烯酸共聚物)”、楠本化成公司制“Disparlon KS-860、873SN、874、#2150(脂肪族多元羧酸)、#7004(聚醚酯)、DA-703-50、DA-705、DA-725”、花王公司制“Demor RN、N(萘磺酸福尔马林缩聚物)、MS、C、SN-B(芳香族磺酸福尔马林缩聚物)”、“Homogenol L-18(高分子聚羧酸)”、“Emulgen 920、930、935、985(聚氧化乙烯壬基苯基醚)”、“Acetamin 86(硬脂基胺乙酸酯)”、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(在末端部具有功能部的高分子)、24000、28000、32000、38500(接枝型高分子)”、日光 Chemical 公司制“Nikkol T106(聚氧化乙烯山梨醇醇酐单油酸酯)、MYS-1EX(聚氧化乙烯单硬脂酸酯)”等。

[0262] 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,特别优选将颜料衍生物和高分子分散剂组合使用。

[0263] 对于聚合性组合物 (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。

[0264] 具体来说,如果是使用高分子分散剂的情况,则作为其用量,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。

[0265] 另外,在并用颜料衍生物的情况下,作为颜料衍生物的用量,相对于颜料 100 质量份,以质量换算优选处于 1 ~ 30 份的范围中,更优选处于 3 ~ 20 份的范围中,特别优选处于 5 ~ 15 份的范围中。

[0266] 在聚合性组合物 (1) 中, 在使用作为 (C) 着色剂的颜料, 还使用 (D) 颜料分散剂的情况下, 从固化感度、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。

[0267] 聚合性组合物 (1) 只要是不损害本发明的效果, 则也可以根据需要还含有以下详述的任意成分。

[0268] 下面, 对聚合性组合物 (1) 可以含有的任意成分进行说明。

[0269] (1): 敏化剂

[0270] 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, 聚合性组合物 (1) 也可以含有敏化剂。

[0271] 作为本发明中可以使用的敏化剂, 优选对上述的 (A) 特定脲化合物利用电子移动机理或能量移动机理来敏化的材料。

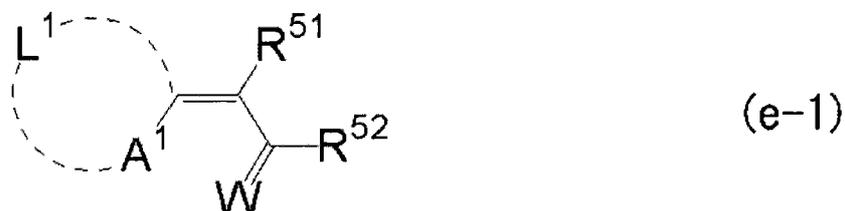
[0272] 作为聚合性组合物 (1) 中所用的敏化剂, 可以举出属于以下列举的化合物类且在 300nm ~ 450nm 的波长区域具有吸收波长的材料。

[0273] 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 (例如硫碳花青、氧碳花青)、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)、方酸盐烯类 (squarylium) (例如方酸盐)、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、卟啉、螺化合物、喹吡酮、靛蓝、苯乙烯基、吡喃鎓化合物、亚甲基吡咯化合物、吡唑三唑化合物、苯并噻唑化合物、巴比土酸衍生物、硫代巴比土酸衍生物、苯乙酮、二苯甲酮、噻吨酮、米氏酮等芳香族酮化合物、N-芳基噁唑啉酮 (N-aryloxazolidinone) 等杂环化合物等。

[0274] 作为聚合性组合物 (1) 中的敏化剂的更优选的例子, 可以举出以下述通式 (e-1) 表示的化合物。

[0275] [化 32]

[0276]



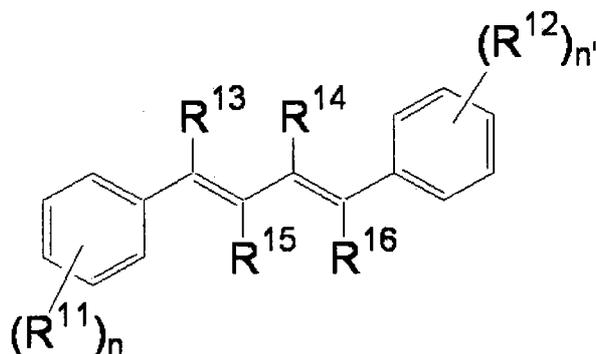
[0277] 上述通式 (e-1) 中,  $A^1$  表示硫原子或  $NR^{50}$ ,  $R^{50}$  表示烷基或芳基,  $L^1$  表示与相邻的  $A^1$  及相邻碳原子共同形成色素的碱性核的非金属原子团,  $R^{51}$  及  $R^{52}$  各自独立地表示氢原子或一价的非金属原子团,  $R^{51}$  及  $R^{52}$  也可以相互结合, 形成色素的酸性核。W 表示氧原子或硫原子。

[0278] 另外, 作为聚合性组合物 (1) 中可以含有的优选的敏化剂, 除了上述敏化剂以外, 还可以举出选自以下述通式 (II) 表示的化合物、以及以后述的通式 (III) 表示的化合物中的至少一种。

[0279] 它们既可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0280] [化 33]

[0281]



(II)

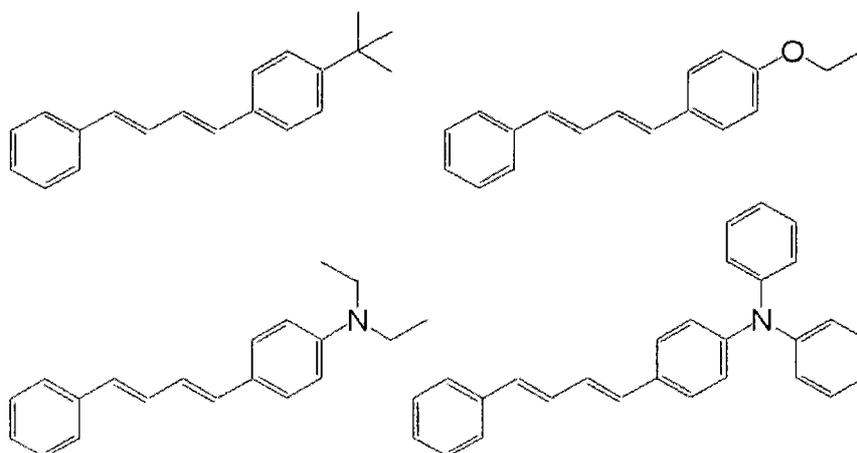
[0282] 通式 (II) 中,  $R^{11}$  及  $R^{12}$  各自独立, 表示一价的取代基,  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  及  $R^{16}$  各自独立, 表示氢原子或一价的取代基。n 表示 0 ~ 5 的整数,  $n'$  表示 0 ~ 5 的整数, 没有 n 及  $n'$  双方都为 0 的情况。在 n 为 2 以上的情况下, 存在多个的  $R^{11}$  分别既可以相同也可以不同。在  $n'$  为 2 以上的情况下, 存在多个的  $R^{12}$  分别既可以相同也可以不同。而且, 对于在通式 (II) 中由双键造成的异性体, 并不限定为哪一方。

[0283] 以下例示出以通式 (II) 表示的化合物的优选的具体例。

[0284] 而且, 在本说明书中, 化学式有时也利用简略结构式来记述, 尤其是没有元素或取代基的明示的实线等表示烃基。

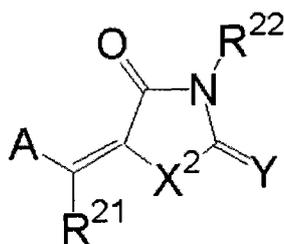
[0285] [化 34]

[0286]



[0287] [化 35]

[0288]



(III)

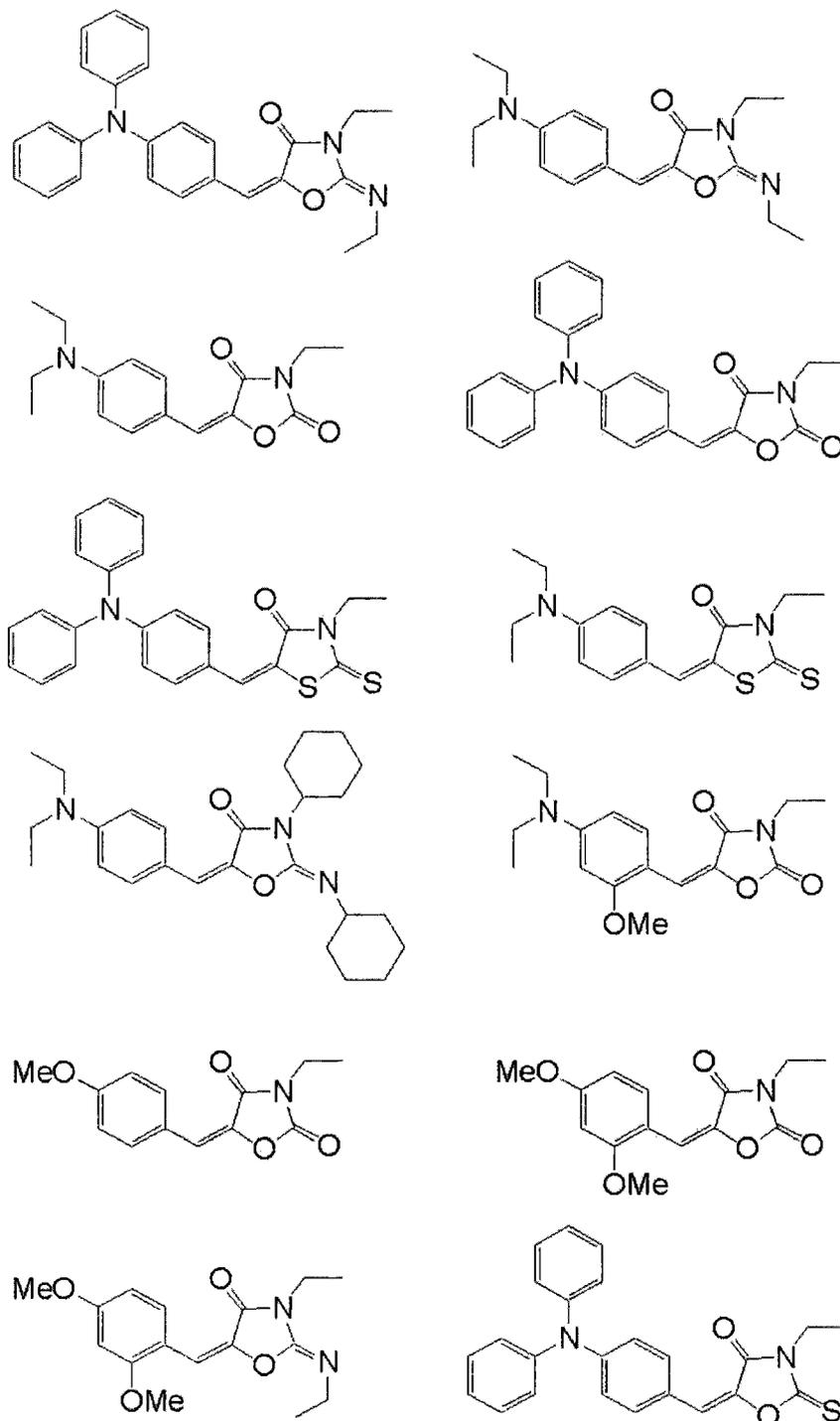
[0289] 上述通式 (III) 中, A 表示可以具有取代基的芳香族环或杂环, X<sup>2</sup> 表示氧原子、硫原子或 -N(R<sup>23</sup>)-, Y 表示氧原子、硫原子或 -N(R<sup>23</sup>)-。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> 及 R<sup>23</sup> 各自独立, 表示氢原子或一价的非金属原子团, A、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> 及 R<sup>23</sup> 也可以分别相互结合, 形成脂肪族性或芳香族性的环。

[0290] 在上述通式 (III) 中, R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> 及 R<sup>23</sup> 各自独立, 表示氢原子或一价的非金属原子团。在 R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> 及 R<sup>23</sup> 表示一价的非金属原子的情况下, 优选为取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳香族杂环残基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的烷硫基、羟基、或卤原子。

[0291] 下面, 给出以上述通式 (III) 表示的化合物的优选的具体例。

[0292] [化 36]

[0293]



[0294] 对于聚合性组合物(1)中的敏化剂的含量,从向深部的光吸收效率和引发剂的分解效率的观点考虑,以固体成分换算,优选0.1质量%~20质量%,更优选0.5质量%~15质量%。

[0295] 敏化剂既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0296] (1):共敏化剂

[0297] 聚合性组合物(1)优选还含有共敏化剂。

[0298] 本发明中共敏化剂具有进一步提高(A)特定脒化合物或上述敏化剂对活性放射线的感度、或抑制由氧造成的(B)聚合性化合物的聚合阻碍等作用。

[0299] 作为此种共敏化剂的例子,可以举出胺类,如三乙醇胺、对二甲基氨基苯甲酸乙

酯、对甲酰基二甲基苯胺、对甲基硫代二甲基苯胺等；硫醇及硫醚类，如 2- 巯基苯并噻唑、2- 巯基苯并噁唑、2- 巯基苯并咪唑、2- 巯基 -4(3H)- 喹唑啉、 $\beta$ - 巯基萘等；氨基酸化合物（如 N- 苯基甘氨酸等）；日本特公昭 48-42965 号公报中记载的有机金属化合物（如三丁基锡乙酸酯等）；日本特公昭 55-34414 号公报中记载的氢给体；日本特开平 6-308727 号公报中记载的硫化物（如三噻烷等）等。

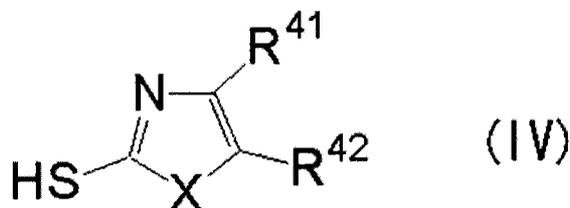
[0300] 对于这些共敏化剂的含量，从由聚合生长速度和链转移的平衡带来的固化速度的提高的观点考虑，相对于聚合性组合物 (1) 的全部固体成分的质量，优选为 0.1 质量%~30 质量%的范围，更优选为 1 质量%~25 质量%的范围，进一步优选为 1.5 质量%~20 质量%的范围。

[0301] 另外，聚合性组合物 (1) 作为共敏化剂，优选含有硫醇化合物。

[0302] 作为聚合性组合物 (1) 中可以含有的硫醇化合物，优选以下述通式 (IV) 表示的化合物。

[0303] [化 37]

[0304]



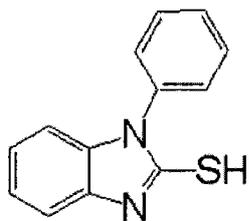
[0305] 上述通式 (IV) 中，X 表示硫原子、氧原子或  $-N(R^{43})-$ ， $R^{43}$  表示氢原子、碳数 1~5 的烷基、或碳数 6~13 的芳基。 $R^{41}$  及  $R^{42}$  各自独立，表示氢原子、碳数 1~5 的烷基、碳数 1~3 的羟基烷基、可以由碳数 1~8 的烷氧基取代的苯基、硝基、具有碳数 1~8 的烷基的烷氧基羰基、苯氧基羰基、乙酰基、或羧基，另外，也可以将  $R^{41}$ 、 $R^{42}$  及它们所结合的双键合并而形成苯环， $R^{41}$  及  $R^{42}$  所结合的双键也可以被加氢。

[0306] 下面，将本发明中可以使用的硫醇化合物的优选的具体例，与向溶剂：丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中的溶解度一起给出。

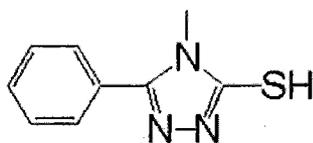
[0307] 而且，本说明书中，化学式有时也利用简略结构式来记载，尤其是没有元素或取代基的明示的实线等表示烃基。另外，在下述具体例中，Me 表示甲基。

[0308] [化 38]

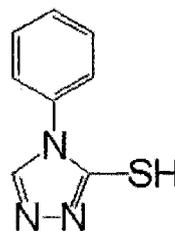
[0309]



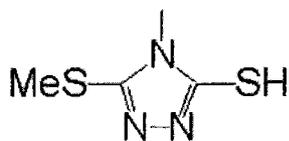
溶解度20g/L以上



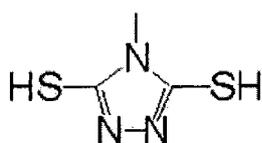
溶解度20g/L以上



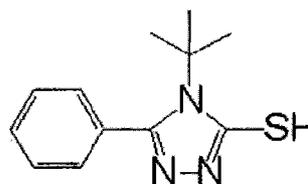
溶解度20g/L以上



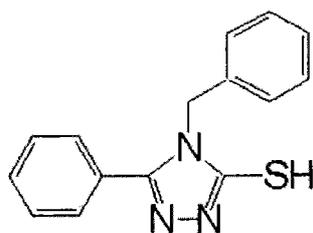
溶解度20g/L以上



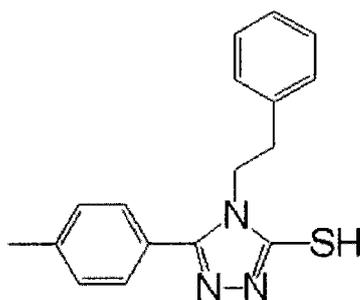
溶解度20g/L以上



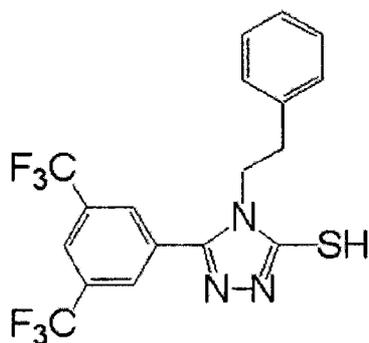
溶解度20g/L以上



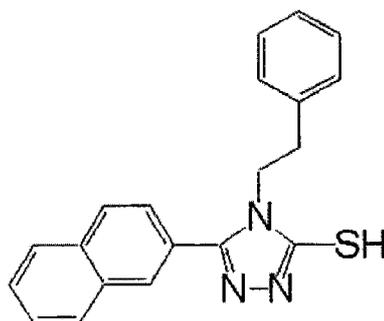
溶解度20g/L以上



溶解度20g/L以上



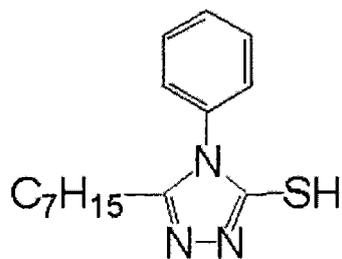
溶解度20g/L以上



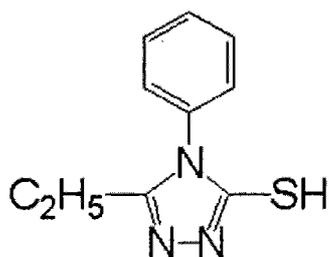
溶解度20g/L以上

[0310] [化 39]

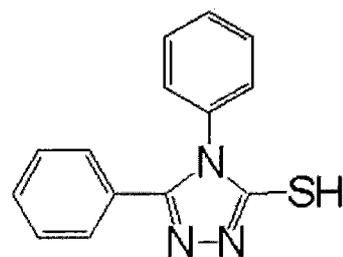
[0311]



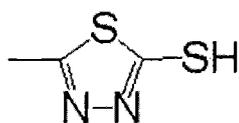
溶解度20g/L以上



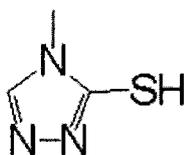
溶解度20g/L以上



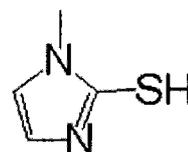
溶解度20g/L以上



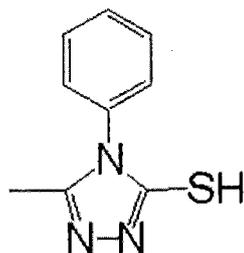
溶解度20g/L以上



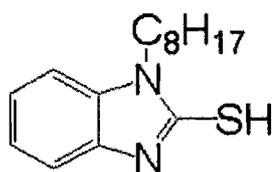
溶解度20g/L以上



溶解度20g/L以上



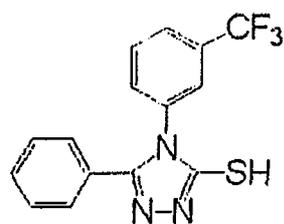
溶解度20g/L以上



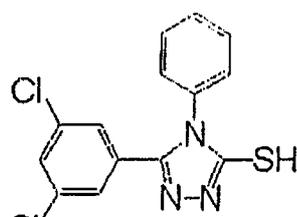
溶解度20g/L以上

[0312] [化40]

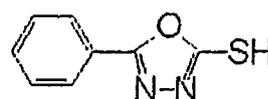
[0313]



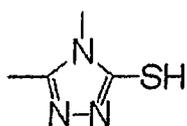
溶解度20g/L以下



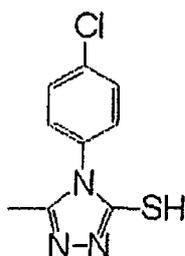
溶解度小于20g/L



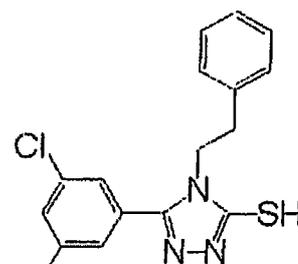
溶解度小于20g/L



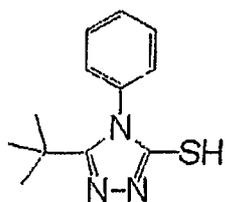
溶解度小于20g/L



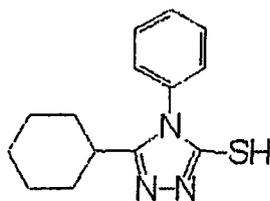
溶解度小于20g/L



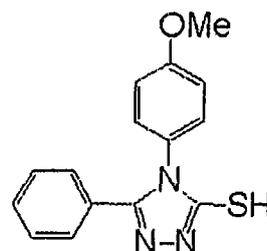
溶解度小于20g/L



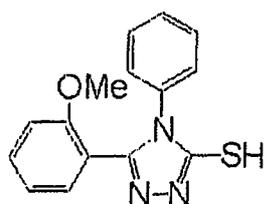
溶解度小于20g/L



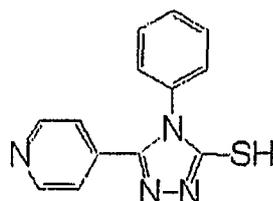
溶解度小于20g/L



溶解度小于20g/L



溶解度小于20g/L



溶解度小于20g/L

[0314] 在聚合性组合物(1)含有硫醇化合物的情况下,对于其含量,从由聚合生长速度和链转移的平衡带来的固化速度的提高的观点考虑,相对于聚合性组合物的全部固体成分的质量,优选为0.5质量%~30质量%的范围,更优选为1质量%~25质量%的范围,进一步优选为3质量%~20质量%的范围。

[0315] (1):粘合剂聚合物

[0316] 聚合性组合物(1)出于提高皮膜特性等目的,可以根据需要还含有粘合剂聚合物。作为粘合剂优选使用线性有机聚合物。作为此种“线性有机聚合物”,可以任意地使用公知的物质。为了可以实现水显影或弱碱水显影,优选选择在水或弱碱水中是可溶性或膨胀性的线性有机聚合物。线性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,就可以实现水显影。作为此种线性有机聚合物,可以举出在侧链中具有羧基的自由基聚合物,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 号公报中记载的物质,即,可以举出使具有羧基的单体单独或共聚而得的树脂、使具有酸酐的单体单独或共聚并将酸酐单元水解或半酯化或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。

[0317] 另外,还有同样地在侧链中具有羧基的酸性纤维素衍生物。此外在具有羟基的聚合物上加成了环状酸酐的材料等也是有用的。

[0318] 在将碱可溶性树脂作为共聚物使用的情况下,作为共聚的化合物,也可以使用先前举出的单体以外的其他单体。作为其他单体的例子,可以举出下述(1)~(12)的化合物。

[0319] (1) 丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 4-羟丁酯等具有脂肪族羟基的丙烯酸酯类、以及甲基丙烯酸酯类。

[0320] (2) 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 3,4-环氧基环己基甲酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸 2-苯基乙烯酯、丙烯酸 1-丙烯酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸 2-烯丙氧基乙酯、丙烯酸炔丙酯等烷基丙烯酸酯。

[0321] (3) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧基环己基甲酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸 2-苯基乙烯酯、甲基丙烯酸 1-丙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸 2-烯丙氧基乙酯、甲基丙烯酸炔丙酯等烷基甲基丙烯酸酯。

[0322] (4) 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-羟基乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基丙烯酰胺、乙烯基丙烯酰胺、乙烯基甲基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基甲基丙烯酰胺、烯丙基丙烯酰胺、烯丙基甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0323] (5) 乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、苯基乙烯基醚等乙烯基醚类。

[0324] (6) 乙烯基乙酸酯、乙烯基氯乙酸酯、乙烯基丁酸酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯类。

[0325] (7) 苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯等苯乙烯类。

[0326] (8) 甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等乙烯基酮类。

[0327] (9) 乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等烯烃类。

[0328] (10) N-乙基吡咯烷酮、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0329] (11) 马来酰亚胺、N-丙烯酰基丙烯酰胺、N-乙酰基甲基丙烯酰胺、N-丙酰基甲基

丙烯酰胺、N-(对氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺等不饱和酰亚胺。

[0330] (12) 在  $\alpha$  位结合有杂原子的甲基丙烯酸系单体。例如可以举出日本特开 2002-309057 号公报、日本特开 2003-311569 号公报等中记载的化合物。

[0331] 它们当中,在侧链中具有烯丙基或乙烯基酯基和羧基的(甲基)丙烯酸树脂及日本特开 2000-187322 号公报、日本特开 2002-62698 号公报中记载的在侧链中具有双键的碱可溶性树脂、日本特开 2001-242612 号公报中记载的在侧链中具有酰胺基的碱可溶性树脂在膜强度、感度、显影性的平衡方面优异,因而优选。

[0332] 另外,日本特公平 7-12004 号公报、日本特公平 7-120041 号公报、日本特公平 7-120042 号公报、日本特公平 8-12424 号公报、日本特开昭 63-287944 号公报、日本特开昭 63-287947 号公报、日本特开平 1-271741 号公报、日本特开平 11-352691 号等中记载的含有酸基的聚氨酯粘合剂聚合物;或日本特开 2002-107918 号公报中记载的在侧链中具有酸基和双键的聚氨酯粘合剂聚合物由于强度非常优异,因此在耐刷性·低曝光适用性的方面是有利的。

[0333] 另外,欧洲专利 993966 号说明书、欧洲专利 1204000 号说明书、日本特开 2001-318463 号公报等中记载的具有酸基的缩醛改性聚乙烯醇粘合剂聚合物在膜强度、显影性的平衡方面优异,因而优选。

[0334] 此外,作为其他的水溶性线性有机聚合物,聚乙烯基吡咯烷酮或聚环氧乙烷等是有用的。为了提高固化皮膜的强度,醇可溶性尼龙或 2,2-双-4(羟基苯基)-丙烷与表氯醇的聚醚等也是有用的。

[0335] 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 5,000 以上,更优选为 1 万~30 万的范围,数均分子量优选为 1,000 以上,更优选为 2,000~25 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。

[0336] 这些粘合剂聚合物可以是无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等的任意一种。

[0337] 对于粘合剂聚合物的含量,在聚合性组合物(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%。

[0338] (1):聚合抑制剂

[0339] 在聚合性组合物(1)中,为了在聚合性组合物的制造中或保存中,阻止(B)聚合性化合物的不必要的热聚合,最好添加少量的热聚合防止剂。

[0340] 作为本发明中可以使用的热聚合防止剂的例子,可以举出氢醌、对甲氧基苯酚、二-叔丁基对甲酚、连苯三酚、叔丁基儿茶酚、苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺亚铈盐等。

[0341] 热聚合防止剂的添加量相对于聚合性组合物(1)的全部固体成分优选为约 0.01 质量%~约 5 质量%。

[0342] 另外,根据需要,为了防止由氧造成的聚合阻碍,也可以添加山嵛酸或山嵛酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物等,使之在涂布后的干燥的过程中偏在于涂布膜的表面。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%。

[0343] (1):密合提高剂

[0344] 在聚合性组合物(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,可以举出硅烷偶联剂、钛偶联剂等。

[0345] 作为硅烷偶联剂的例子,可以优选举出  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷,更优选为  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0346] 密合提高剂的添加量在聚合性组合物(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%。

[0347] (1):稀释剂

[0348] 聚合性组合物(1)也可以作为稀释剂使用各种有机溶剂。

[0349] 作为这里所用的有机溶剂,有丙酮、甲乙酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烯、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰基丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基乙氧基乙醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲替甲酰胺、二甲亚砷、 $\gamma$ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。

[0350] 这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。

[0351] 本发明的聚合性组合物中的固体成分相对于有机溶剂的浓度优选为2质量%~60质量%。

[0352] (1):其他的添加剂

[0353] 此外,对于聚合性组合物(1),为了改良固化皮膜的物性,也可以添加无机填充剂、增塑剂、感脂化剂等公知添加剂。

[0354] 作为增塑剂,例如有邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(十二烷基)酯、三甘醇二辛酸酯、邻苯二甲酸二甲基乙二醇酯、磷酸三甲酚酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酰基甘油等,在使用结合剂的情况下,相对于聚合性化合物和粘合剂聚合物的合计质量,可以以10质量%以下的量添加增塑剂。

[0355] 根据以上叙述,由于聚合性组合物(1)含有(A)特定脒化合物,因此高感度地固化,并且保存稳定性也很良好,此外,还可以抑制被加热经时情况下的着色。另外,在将聚合性组合物(1)应用于硬质材料表面而使之固化的情况下,相对于该表面显示出高密合性。

[0356] 此种聚合性组合物(1)即使在大量地含有着色剂的情况下,也可以高感度地形成图案,与基板的密合性优异,由于所形成的着色固化膜即使反复受到加热或光照射,也可以抑制着色、变色,因此对于形成滤色片的着色区域来说尤其有用,本发明的聚合性组合物(1)优选作为滤色片用光聚合性组合物使用。

[0357] 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

[0358] 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感度地固化而形成牢固的覆盖膜,因此对于平版印刷版原版的感光层的形成来说是有用的。

[0359] 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。

[0360] (2)-(A)特定脒化合物

[0361] 聚合性组合物(2)所含有的特定脒化合物在组合物中可以作为聚合引发剂发挥作用。本方式的(A)特定脒化合物是已述的化合物。

[0362] 对于聚合性组合物 (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%。

[0363] 特定脲化合物既可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0364] 其他的聚合引发剂

[0365] 在聚合性组合物 (2) 中,也可以在不损害本发明的效果的范围中,并用上述特定脲化合物以外的其他的公知的聚合引发剂。

[0366] 作为其他的聚合引发剂,例如可以举出 (a) 芳香族酮类、(b) 芳香族鎘盐化合物、(c) 有机过氧化物、(d) 硫代化合物、(e) 六芳基联咪唑化合物、(f) 脲酯化合物、(g) 硼酸盐化合物、(h) 吡嗪鎘 (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。

[0367] (2)-(B) 聚合性化合物

[0368] 作为聚合性组合物 (2) 所含有的 (B) 聚合性化合物,可以将聚合性组合物 (1) 中已述的加成聚合性化合物同样地作为优选的例子举出。

[0369] 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、添加量为多少之类的使用方法的详情可以与最终的感光材料的性能设计对应地任意设定。例如可以基于如下的观点来选择。

[0370] 从感光速度的方面考虑,优选每一个分子的不饱和基团含量多的结构,大多数情况下,优选为 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,如下的方法也是有效的,即,通过将不同的官能数·不同的聚合性基团(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、乙烯醚系化合物)的化合物并用,而对感光性和强度双方进行调节。大的分子量的化合物、疏水性高的化合物虽然感光速度、膜强度优异,然而在显影速度、显影液中的析出的方面有时不够理想。

[0371] 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)的相容性、分散性,加成聚合性化合物的选择·用法也是重要的要因,例如有时利用低纯度化合物的使用、或 2 种以上的并用来提高相容性。另外,出于提高与支承体、罩面层等的密合性的目的,也可以选择特定的结构。关于感光层中的加成聚合性化合物的配合比,虽然较多的话在感度方面是有利的,然而在过多的情况下,就会导致产生不够理想的相分离、产生由感光层的粘附性造成的制造工序上的问题(例如由感光材料成分的转印、粘附带来的制造不良)、从显影液中的析出等问题。

[0372] 从这些观点考虑,加成聚合性化合物的含量相对于聚合性组合物 (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%。

[0373] 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用法,可以从对氧的聚合阻碍的大小、析像度、遮盖性、折射率变化、表面粘附性等观点出发任意选择合适的结构、配合、添加量,此外根据情况还可以实施底涂、上涂之类的层构成·涂布方法。

[0374] (2) 粘合剂聚合物

[0375] 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出

发含有的,只要是具有提高膜性的功能,则可以使用各种材料。

[0376] 作为粘合剂聚合物,优选含有线性有机高分子聚合物。此种“线性高有机高分子聚合物”没有特别限定,使用哪种都可以。优选选择可以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性有机高分子聚合物。

[0377] 线性有机高分子聚合物不仅要根据作为光聚合性组合物的皮膜形成剂的规格,而且还要根据作为水、弱碱水或有机溶剂显影剂的规格来选择使用。例如,如果使用水可溶性有机高分子聚合物,就可以实现水显影。作为此种线性有机高分子聚合物,可以举出在侧链中具有羧酸基的加成聚合物,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 号各公报中记载的物质,即,可以举出甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸共聚物、局部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物上加成有环状酸酐的物质等也是有用的。

[0378] 另外,可以将日本特开 2006-301565 号公报中的以通式 (i) 表示的粘合剂聚合物也作为优选的例子举出。

[0379] 粘合剂聚合物可以在聚合性组合物 (2) 中以任意的量混合。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,上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。

[0380] 另外,在优选的实施方式中,粘合剂聚合物使用实质上不溶于水而可溶于碱中的物质。这样,作为显影液就可以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用量。此种用法中粘合剂聚合物的酸值(将每 1g 聚合物的酸含有率以化学当量数表示的值)和分子量被基于图像强度和显影性的观点适当地选择。优选的酸值为 0.4meq/g~3.0meq/g,优选的分子量为 3,000~50 万的范围。更优选酸值为 0.6~2.0、分子量为 1 万到 30 万的范围。

[0381] (2):敏化剂

[0382] 聚合性组合物 (2) 优选与 (A) 特定脞化合物等聚合引发剂一起还含有敏化剂。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。

[0383] 作为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] 等中记载的材料。

[0384] 另外,作为聚合性组合物 (2) 中可以使用的敏化剂,可以举出聚合性组合物 (1) 的说明中已述的材料。

[0385] 敏化剂既可以单独使用,也可以并用 2 种以上。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。

[0386] (2):共敏化剂

[0387] 在聚合性组合物 (2) 中,还可以作为共敏化剂加入具有使感度进一步提高或抑制由氧造成的聚合阻碍等作用的公知的化合物。

[0388] 作为共敏化剂的例子,可以举出在聚合性组合物 (1) 的说明中已述的材料。另外,

除了它们以外,还可以举出日本特开平 6-250387 号公报中记载的磷化合物(磷酸二乙酯等)等。

[0389] 在使用共敏化剂的情况下,相对于聚合性组合物(2)中所含的聚合引发剂的总量 100 重量份,优选使用 0.01 质量份~50 质量份。

[0390] (2):聚合抑制剂

[0391] 在聚合性组合物(2)中,为了在该组合物的制造中或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必要的热聚合,最好添加少量的热聚合防止剂。作为热聚合防止剂,可以举出氢醌、对甲氧基苯酚、二-叔丁基对甲酚、连苯三酚、叔丁基儿茶酚、苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺亚铈盐等。

[0392] 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,为了防止由氧造成的聚合阻碍,也可以添加山嵛酸或山嵛酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物等,使之在涂布后的干燥的过程中偏在于感光层的表面。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%。

[0393] (2):(C)着色剂

[0394] 此外,出于感光层的着色的目的,也可以添加染料或颜料。这样,就可以提高作为印刷版的制版后的可见性、图像浓度测定机适用性之类的所谓检版性。由于大多数的染料会产生光聚合系感光层的感度的降低,因此作为着色剂,特别优选使用颜料。作为具体例,例如有酞菁颜料、偶氮颜料、炭黑、氧化钛等颜料、乙基紫、结晶紫、偶氮染料、蒽醌染料、花青染料等染料。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%。

[0395] (2):其他的添加剂

[0396] 此外,为了改良固化皮膜的物性,也可以添加无机填充剂、以及增塑剂、可以提高感光层表面的油墨着壁性的感脂化剂等公知的添加剂。

[0397] 作为增塑剂例如有邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(十二烷基)酯、三甘醇二辛酸酯、邻苯二甲酸二甲基乙二醇酯、磷酸三甲酚酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酰基甘油等,在使用结合剂的情况下,相对于具有烯键式不饱和双键的化合物和结合剂的合计质量,可以以 10 质量%以下的量添加增塑剂。

[0398] 另外,还可以添加以提高后述的膜强度(耐刷性)为目的的强化显影后的加热·曝光的效果的 UV 引发剂、热交联剂等。

[0399] 通过将此种聚合性组合物(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。

[0400] 而且,作为聚合性组合物(1)及聚合性组合物(2),叙述了本发明的聚合性组合物的优选的用途、适于各种用途的代表性的组成,然而本发明的聚合性组合物的用途并不限定于这些,可以适用于发生聚合固化的各种材料中,可以根据其设计对构成成分的添加量、其他的添加剂的种类和量等进行调整而使用。

[0401] 作为其他用途,例如可以举出成形树脂、铸模树脂、光造型用树脂、密封剂、牙科用聚合材料、印刷油墨、涂料、印刷版用感光性树脂、印刷用色稿、滤色片用光聚合性组合物、黑矩阵用抗蚀剂、印制基板用抗蚀剂、半导体制造用抗蚀剂、微电子用抗蚀剂、微型机器用部件制造用抗蚀剂等、绝缘材料、全息材料、波导路用材料、单面层涂覆剂、粘接剂、粘合剂、

粘附剂、剥离涂覆剂等,可以用于这些各种用途中。

[0402] 滤色片及其制造方法

[0403] 下面,对本发明的滤色片及其制造方法进行说明。

[0404] 本发明的滤色片在支承体上具有使用本发明的滤色片用光聚合性组合物〔上述聚合性组合物(1)〕制成的着色图案。

[0405] 下面,对本发明的滤色片,通过其制造方法(本发明的滤色片的制造方法)进行详述。

[0406] 本发明的滤色片的制造方法至少包括:在支承体上涂布本发明的滤色片用光聚合性组合物〔上述聚合性组合物(1)〕而形成着色聚合性组合物层的工序(以下适当地简称为“聚合性组合物层形成工序”);将上述聚合性组合物层以图案状曝光的工序(以下适当地简称为“曝光工序”);将曝光后的上述聚合性组合物层显影而除去未曝光部分,形成着色图案的工序(以下适当地简称为“显影工序”)。

[0407] 具体来说,可以通过将本发明的滤色片用光聚合性组合物直接或夹隔着其他的层涂布于支承体(基板)上,形成聚合性组合物层(聚合性组合物层形成工序),夹隔着规定的掩模图案进行曝光,仅使被照射光的涂布膜部分固化(曝光工序),用显影液显影(显影工序),而形成由各色(3色或4色)的像素构成的图案状皮膜,制造本发明的滤色片。

[0408] 下面,对本发明的滤色片的制造方法的各工序进行说明。

[0409] 聚合性组合物层形成工序

[0410] 聚合性组合物层形成工序中,在支承体上,涂布本发明的滤色片用光聚合性组合物而形成包含着色聚合性组合物的层。

[0411] 作为本工序中可以使用的支承体,例如可以举出在液晶显示元件等中所用的钠钙玻璃、Pyrex(注册商标)玻璃、石英玻璃或在它们上附着有透明导电膜的玻璃、摄像元件等中所用的光电转换元件基板如硅基板等、互补性金属氧化膜半导体(CMOS)等。这些基板有时也会形成将各像素隔离的黑条纹。

[0412] 另外,也可以在这些支承体上,根据需要,为了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而设置底涂层。

[0413] 作为本发明的滤色片用光聚合性组合物向支承体上的涂布方法,可以适用缝隙涂布、喷墨法、旋转涂布、流延涂布、滚涂、丝网印刷法等各种涂布方法。

[0414] 滤色片用光聚合性组合物的涂布膜厚优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0415] 另外,在制造固体摄像元件用的滤色片时,作为滤色片用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,优选为 $0.35\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.40\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

[0416] 涂布于支承体上的滤色片用光聚合性组合物通常来说被在 $70^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、2分钟 $\sim$ 4分钟左右的条件下干燥,形成着色聚合性组合物层。

[0417] 曝光工序

[0418] 曝光工序中,将在上述聚合性组合物层形成工序中形成的聚合性组合物层以图案状曝光。图案曝光通常来说可以用夹隔着掩模曝光而仅使照射光的涂布膜部分固化的方法进行,然而根据目的有时也进行利用扫描曝光的图案曝光。

[0419] 曝光优选利用放射线的照射来进行,作为在曝光时可以使用的放射线,特别优选使用 g 线、i 线等紫外线,更优选高压水银灯。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  $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0420] 显影工序

[0421] 接在曝光工序之后,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,就仅残留光固化了的部分。

[0422] 作为显影液,优选不会对基底的电路等造成损害的有机碱显影液。通常来说,显影温度为  $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ ,显影时间为 20 秒 $\sim$ 90 秒。

[0423] 作为显影液中所用的碱,例如使用如下的碱性水溶液,即,将氨水、乙胺、二乙胺、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、1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一烯等有机碱性化合物用纯水稀释,使得浓度达到 0.001 质量% $\sim$ 10 质量%,优选为 0.01 质量% $\sim$ 1 质量%。而且,在使用由此种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)。

[0424] 而且,本发明的滤色片的制造方法在进行上述的着色聚合性组合物层形成工序、曝光工序、以及显影工序后,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。

[0425] 通过将以上所说明的着色光聚合性组合物层形成工序、曝光工序、以及显影工序(此外,根据需要还有固化工序)以所需的色调数反复进行多次,就可以制作出由所需的色调构成的滤色片。

[0426] 固体摄像元件

[0427] 本发明的固体摄像元件至少具备本发明的滤色片。

[0428] 本发明的滤色片由于使用本发明的滤色片用光聚合性组合物,因此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优异。由此,可以形成曝光感度优异、曝光部与基板的密合性良好、并且可以提供所需的截面形状的高析像度的图案。所以,可以适用于液晶显示元件或 CCD 等固体摄像元件中,尤其适用于超过 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。

[0429] 本发明的滤色片例如可以作为配置于构成 CCD 的各像素的受光部和用于聚光的微透镜之间的滤色片使用。

[0430] 平版印刷版原版

[0431] 接下来,对本发明的平版印刷版原版进行说明。

[0432] 本发明的平版印刷版原版至少具有支承体、和在该支承体上含有本发明的聚合性组合物(2)的感光层。

[0433] 在使用本发明的平版印刷版原版形成印刷版时,将本发明的聚合性组合物(2)直接或夹隔着其他的层地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,通过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,通过用显影液将未曝光区域显影,残存的感光层就成为印刷用的油墨接受层,感光层被除去而露出了亲水性的支承体的区域成为润版药水的接受区域,从而可以得到平版印刷版。

[0434] 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通过在感光层中含有本发明的聚合性组合物,感度高,经时稳定性及耐刷性优异。下面,对构成本发明的平版印刷版原版的各要素进行说明。

#### [0435] 感光层

[0436] 感光层是含有本发明的光聚合性组合物的层。具体来说,将作为本发明的光聚合性组合物的优选的方式之一的上述聚合性组合物(2)作为感光层形成用的组合物(以下适当地称作“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,就可以形成感光层。

[0437] 在将感光层用组合物涂布于支承体上时,将该组合物中所含的各成分溶解于各种有机溶剂中而使用。溶剂可以考虑溶解性而适当地选择。

[0438] 涂布溶液中的固体成分的合适浓度为 2 ~ 50 质量%。

[0439] 感光层在支承体上的涂布量主要可以对感光层的感度、显影性、曝光膜的强度·耐刷性造成影响,最好根据用途适当地选择。在覆盖量过少的情况下,耐刷性就变得不够充分。然而在过多的情况下,感度降低,在曝光中花费时间,而且在显影处理中也需要很长时间,因此都不够理想。

[0440] 作为属于本发明的主要目的的扫描曝光用平版印刷版原版用的感光层,合适的涂布量是,以干燥后的质量计为  $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$  的范围。更优选为  $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### [0441] 支承体

[0442] 作为本发明的平版印刷版原版的支承体,优选表面为亲水性的支承体。作为亲水性的支承体,可以没有限制地使用平版印刷版中所用的以往公知的亲水性支承体。

[0443] 作为优选的支承体,可以举出纸、聚酯薄膜或铝板。其中,特别优选尺寸稳定性好、比较廉价、可以利用根据需要使用的表面处理来提供亲水性、强度优异的表面的铝板。

[0444] 在具有铝的表面的支承体的情况下,优选进行粗糙化(磨砂目)处理、向硅酸钠、氟化锆钾、磷酸盐等的水溶液中的浸渍处理、或阳极氧化处理等表面处理。

[0445] 铝板的表面的粗糙化处理可以利用各种方法来进行,例如可以利用机械地粗糙化的方法、电化学地将表面溶解粗糙化的方法以及化学地将表面选择溶解的方法来进行。作为机械的方法,可以使用滚珠研磨法、刷子研磨法、喷丸研磨法、抛光研磨法等公知的方法。另外,作为电化学的粗糙化法,有在盐酸、硝酸等电解液中利用交流或直流进行的方法。另外,还可以利用像日本特开昭 54-63902 号公报中公开的那样将两者组合的方法。

[0446] 此外,可以优选使用在粗糙化后在硅酸钠水溶液中浸渍处理了的铝板。优选使用如下的铝板,即,在像日本特公昭 47-5125 号公报中记载的那样将铝板阳极氧化处理后,在碱金属硅酸盐的水溶液中浸渍处理。阳极氧化处理是通过例如在磷酸、铬酸、硫酸、硼酸等无机酸、或草酸、氨基磺酸等有机酸或它们的盐的水溶液或非水溶液的单或组合两种以上的电解液中,将铝板作为阳极而流过电流来实施的。

[0447] 此外,在进行阳极氧化处理后,可以进行硅酸盐处理等亲水化处理。另外,还优选将水溶性的树脂,例如聚乙烯基磷酸、在侧链中具有磺酸基的聚合物及共聚物、聚丙烯酸、水溶性金属盐(例如硼酸锌)或黄色染料、胺盐等涂底的材料。

#### [0448] 保护层

[0449] 本发明的平版印刷版原版优选在感光层上还具有保护层。

[0450] 作为在保护层中可以使用的材料,例如最好使用结晶性比较好的水溶性高分子化

合物。作为保护层的材料的具体例,可以举出聚乙烯醇、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,如果将聚乙烯醇作为主成分使用,则在氧阻断性、显影除去性之类的基本特性上可以提供最为良好的结果。

[0451] 保护层中所用的聚乙烯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醇单元,则一部分也可以被酯、醚及缩醛取代。另外,同样地一部分也可以具有其他的共聚成分。作为聚乙烯醇的具体例,可以举出 71 摩尔%~100 摩尔%被水解而分子量以质均分子量计为 300 到 2400 的范围的材料。

[0452] 此外,还可以对保护层赋予其他的功能。例如,利用对曝光中所用的 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)的添加,可以不引起感度降低地进一步提高安全灯适用性。

[0453] 其他的层

[0454] 此外,还可以设置用于提高感光层与支承体的密合性、用于提高未曝光感光层的显影除去性的层。

[0455] 例如,通过将具有重氮结构的化合物、磷化合物等与基板具有比较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,就可以提高支承体与感光层的密合性,提高耐刷性。

[0456] 另一方面,通过将聚丙烯酸、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,就可以提高非图像部的显影性,实现耐脏性的提高。

[0457] 制版

[0458] 平版印刷版原版通常来说是通过在进行图像曝光,将曝光部的感光层固化后,用显影液将感光层的未曝光部除去,进行图像形成而制版的,可以得到平版印刷版。

[0459] 对于可以适用于本发明的平版印刷版原版的曝光方法,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为 350nm 到 450nm,具体来说,优选 InGaN 系半导体激光器。

[0460] 曝光机构可以是内面圆筒式、外面圆筒式、平台式等的任何一种。另外,感光层成分可以通过使用高水溶性的材料而设为可溶于中性的水或弱碱水中,而此种构成的平版印刷版也可以适用于如下的所谓机上显影方式中,即,在装填到印刷机上后,可以在机上进行曝光-显影,不用经过湿式显影地印刷。

[0461] 作为 350~450nm 的可以得到的激光源,可以举出气体激光器、固体激光器、半导体激光器等。

[0462] 其中,从波长特性、成本的方面考虑,优选 AlGaInN 半导体激光器(市售 InGaN 系半导体激光器 400~410nm、5~30mW)。

[0463] 另外,作为扫描曝光方式的平版印刷版曝光装置,作为曝光机构有内面圆筒式、外面圆筒式、平台式,作为光源可以从上述光源中根据目的选择、利用。

[0464] 作为适于本发明的平版印刷版原版的显影液,可以举出像日本特公昭 57-7427 号公报中记载的那样的显影液,合适的有硅酸钠、硅酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、磷酸钠、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、磷酸铵、磷酸氢铵、偏硅酸钠、重碳酸钠、氨水等那样的无机碱剂、单乙醇胺或二乙醇胺等那样的有机碱剂的水溶液。可以按照使此种碱溶液的浓度达到 0.1 质量%~10 质量%、优选达到 0.5 质量%~5 质量%的方式添加。

[0465] 另外,在此种碱性水溶液中,根据需要可以含有少量表面活性剂或苜醇、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号说明书及相同的第3615480号说明书的各说明书中记载的物质。

[0466] 此外,日本特开昭50-26601号公报、相同的58-54341号公报、特公昭56-39464号公报、相同的56-42860号公报的各公报中记载的显影液也很优异。

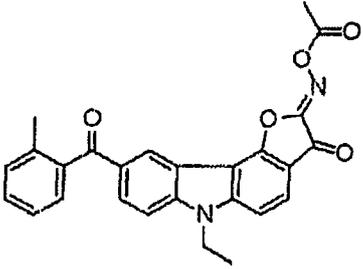
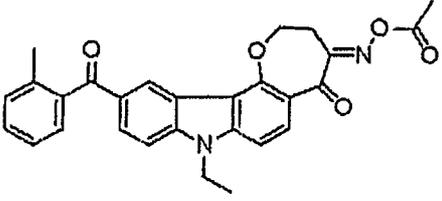
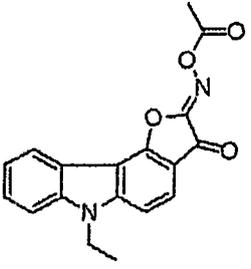
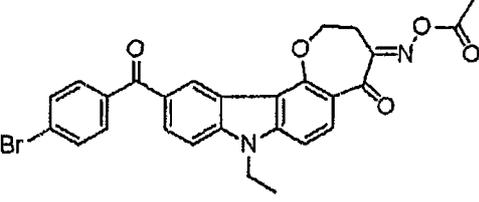
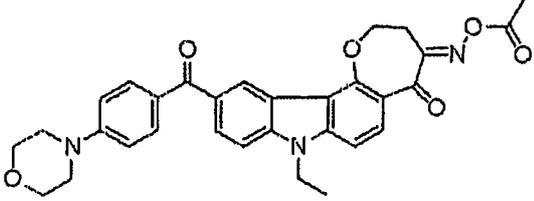
[0467] 此外,在平版印刷版原版的制版过程中,根据需要,可以在曝光前、曝光中、从曝光到显影的期间,将全面加热。利用此种加热,感光层中的图像形成反应得到促进,可以产生感度、耐刷性的提高、感度的稳定化的优点。此外,以图像强度·耐刷性的提高为目的,对显影后的图像进行全面后加热或全面曝光也是有效的。通常显影前的加热优选在150℃以下的温和条件下进行。如果是150℃以下,则不会在非图像部中产生遮盖的问题。在显影后的加热中利用非常强的条件。通常来说是200℃~500℃的范围。如果是200℃以上,则可以获得足够的图像强化作用,在500℃以下的情况下,不会产生支承体的劣化、图像部的热分解的问题。

[0468] 实施例

[0469] 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出其主旨,则不受以下的实施例限定。而且,只要没有特别指出,则“份”是质量基准,“%”是“质量%”。

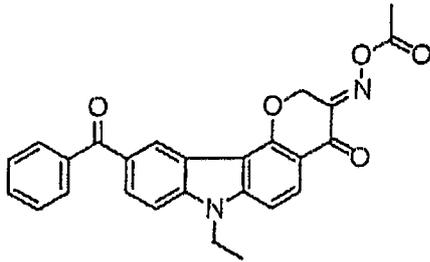
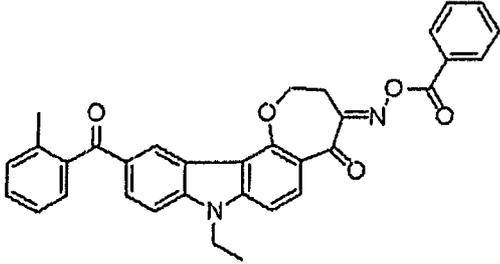
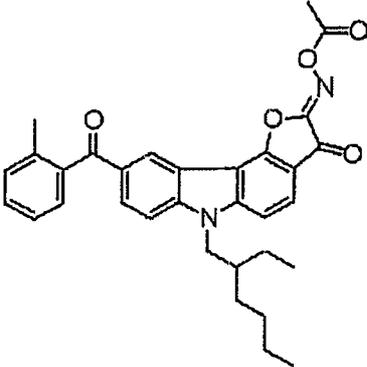
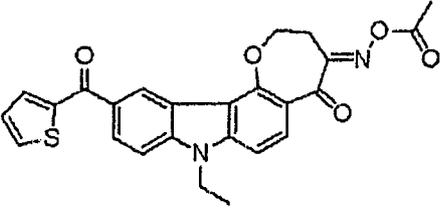
[0470] 首先,给出实施例中所用的特定脲化合物(特定化合物1~特定化合物9)、以及比较例中所用的比较化合物(比较化合物1~比较化合物4)的详细情况。

[0471] [化41]

化合物	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	

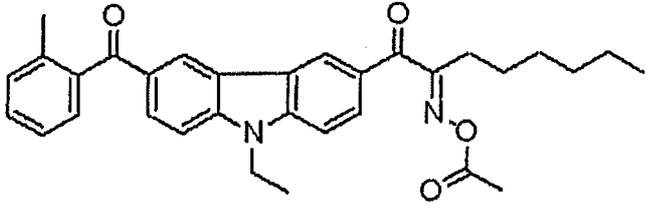
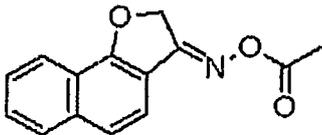
[0472]

[0473] [化 42]

化合物	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	

[0474]

[0475] [化 43]

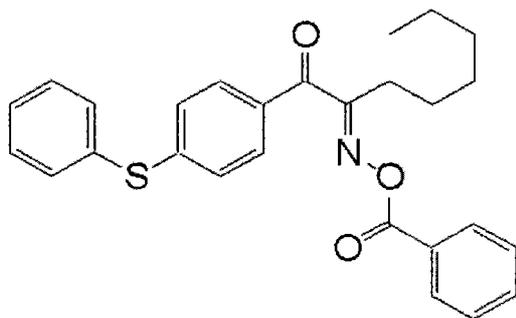
化合物	结构
比较化合物 1	IRGACURE OXE 01 (Ciba Specialty Chemicals制)
比较化合物 2	IRGACURE OXE 02 (Ciba Specialty Chemicals制)
比较化合物 3	
比较化合物 4	

[0476]

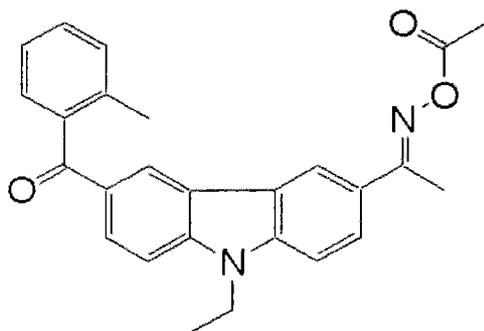
[0477] 而且,上述表中所示的比较化合物 1(商品名:IRGACURE OXE 01)及比较例化合物 2(商品名:IRGACURE OXE 02)的结构如下所示。

[0478] [化 44]

[0479]



IRGACURE OXE 01



IRGACURE OXE 02

[0480] 利用以下所示的方法合成上述一览表中的作为特定肟化合物的特定化合物 1 ~ 特定化合物 9。

[0481] 合成例 1 :作为特定肟化合物的特定化合物 1 的合成

[0482] 1. 作为起始物质的化合物 A 的合成

[0483] 将 4-羟基咪唑 100g(0.546mol) 溶解于 1L 丙酮中。向该溶液中一次性添加碳酸钾 150.6g(1.09mol) 和溴代乙酸乙酯 100.2g(0.600mol), 平稳地回流 5 小时。通过将该混合物在 2L 的 1N 盐酸中析晶、过滤, 得到 134.5g 的化合物 (A<sup>3</sup>)。

[0484] 将所得的化合物 (A<sup>3</sup>) 30g(0.114mol) 溶解于 2L 的 NMP 中, 加入 85% 氢氧化钾 30.1g(0.456mol) 和碘化钠 20.5g(0.137mol)。向该反应液中滴加溴乙烷 14.9g(0.137mol), 在 50°C 下搅拌 3 小时。将该反应液滴加到 1N 盐酸中, 过滤出固体, 通过在 40°C 下干燥 5 小时, 得到化合物 (A<sup>2</sup>)。

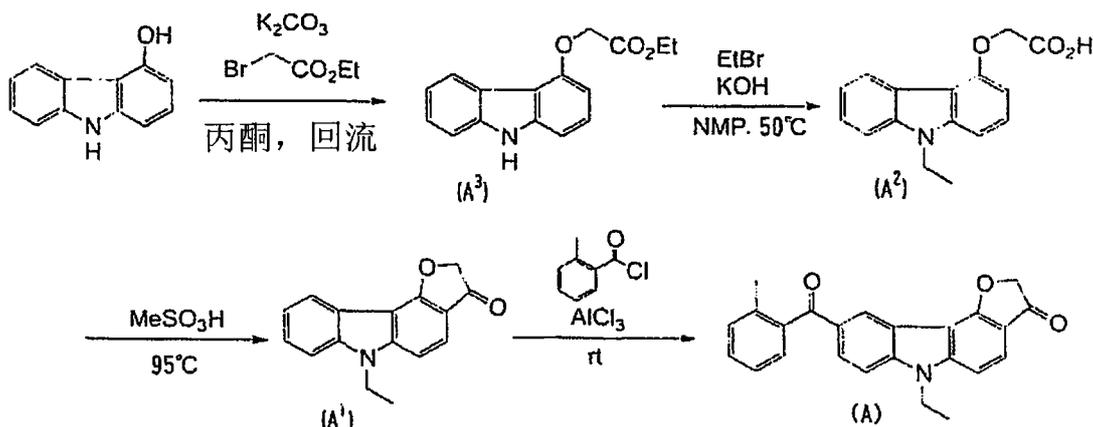
[0485] 当将所得的化合物 (A<sup>2</sup>) 27.0g 溶解于 270mL 的甲磺酸中时, 溶液即从淡茶色变为黑褐色。将该溶液在 95°C 下搅拌 3 小时。在 1.5L 的蒸馏水中使之析晶, 过滤出固体。当将该固体溶解于 300mL 的 NMP 中, 继而使之在 1.5L 的蒸馏水中析晶时, 即以 73% 的收率得到作为黄色固体的化合物 (A<sup>1</sup>)。

[0486] 当将所得的化合物 (A<sup>1</sup>) 10.0g 加入 200mL 氯苯中, 在 50°C 下使之溶解时, 即变为橙色的透明液体。向该溶液中加入 10.5g 氯化铵而搅拌 10 分钟后, 用 10 分钟滴加邻甲基苯甲酰氯 (o-toluic acid chloride) 6.1g。将该溶液在 50°C 下加热搅拌 3 小时后, 滴加到 1L 的冷 1N 盐酸中, 当倾析而除去水层后, 加入 200mL 己烷而搅拌时, 即析出茶色的固体。过滤出该固体, 用水和甲醇清洗, 在 50°C 下干燥 5 小时, 就可以以 60% 收率得到化合物 A。

[0487] 下面, 给出化合物 A 的合成路线。

[0488] [化 45]

[0489]



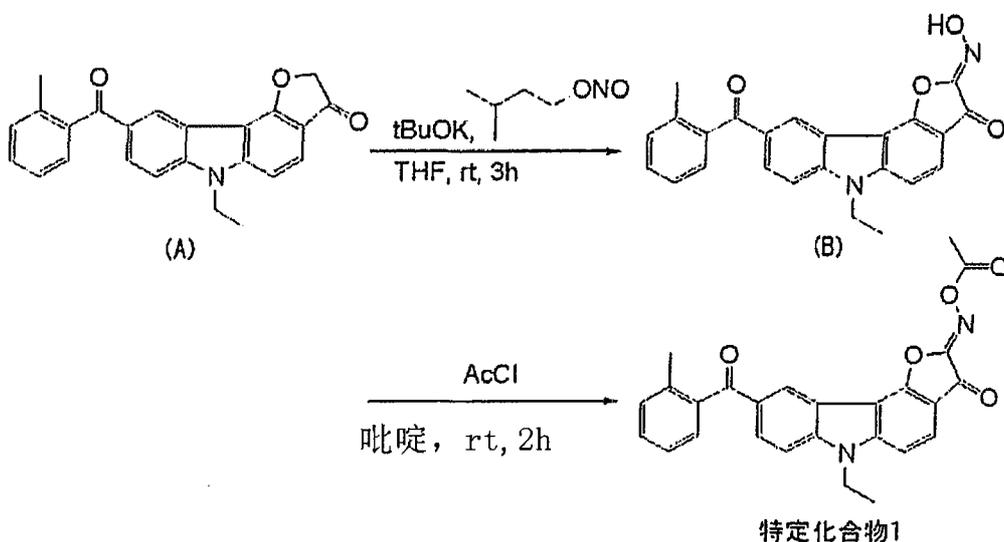
[0490] 2. 特定化合物 1 的合成

[0491] 将如上所述地得到的化合物 A (1.0g、2.71mmol) 在 THF 中悬浊, 冷却到 0°C。向该悬浊液中添加叔丁氧基钾 (0.36g、3.25mmol), 在室温下搅拌 1 小时。其间, 化合物 A 溶解, 反应液变为深红色。向该溶液中加入硝酸异戊酯 (0.38g、3.25mmol), 再搅拌 1 小时。用乙酸乙酯萃取, 用 1N 盐酸水清洗后, 用硫酸镁和活性炭进行脱水、脱色操作。将该乙酸乙酯溶液在己烷中再沉淀, 用柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 1/1) 精制, 得到 0.21g 化合物 B。

[0492] 将下述化合物 B (0.3g、0.74mmol) 溶解于 5ml 的吡啶中, 冷却到 0°C 而滴加乙酰氯 (0.87g、1.11mmol) 后, 升温到室温, 搅拌 2 小时。将反应液滴加到冷却到 0°C 的 1N 盐酸水 150ml 中, 将析出的晶体用甲醇进行 reslurry 精制, 得到下述结构的特定化合物 1 (产量 0.11g)。

[0493] [化 46]

[0494]



[0495] 所得的特定化合物 1 的结构是利用 NMR 鉴定的。

[0496] (1H-NMR 400MHz 氘氯仿): 8.65 (s, 1H), 8.20 (dd, 1H, J = 8.4、1.5Hz), 7.85 (d, 1H, J = 8.4Hz), 7.85 (d, 1H, J = 8.7Hz), 7.42-7.26 (m, 5H), 4.49 (q, 2H, J = 7.2Hz), 2.38 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.55 (t, 3H, 7.2Hz)

[0497] 利用已述的方法测定出特定化合物 1 的 365nm 的摩尔吸光系数, 其结果是, 在乙酸乙酯中为 5200。

[0498] 合成例 2:作为特定肟化合物的化合物 2 的合成

[0499] 1. 化合物 C 的合成

[0500] 除了将上述化合物 A 的合成方法中所用的溴代乙酸乙酯变更为溴代丁酸甲酯以外,全都利用与上述化合物 A 的合成方法相同的方法合成出化合物 C。

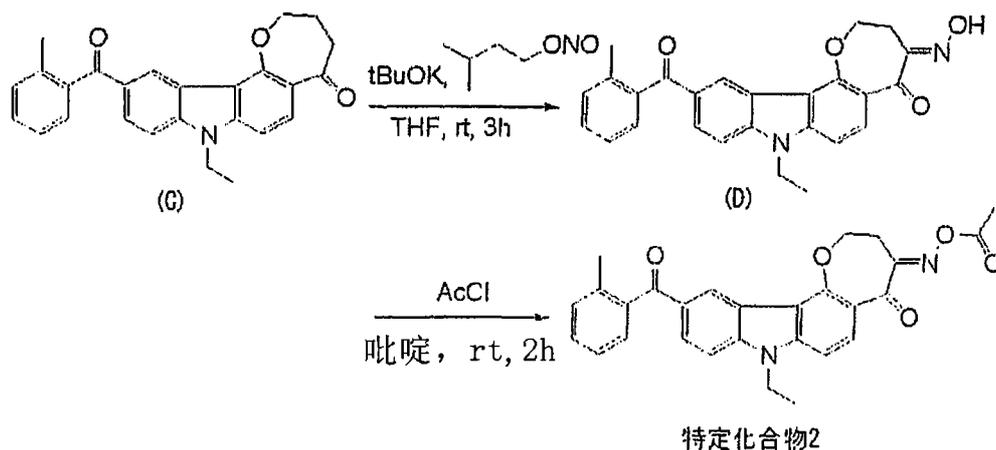
[0501] 2. 特定化合物 2 的合成

[0502] 将所得的化合物 C(2.0g、5.03mmol) 溶解于 THF 中,冷却到 0℃。向该悬浊液中添加叔丁氧基钾(0.68g、6.04mmol),在室温下搅拌 1 小时。其间,化合物 C 溶解,反应液变为深红色。向该溶液中加入硝酸异戊酯(0.71g、6.04mmol),再搅拌 1 小时。用乙酸乙酯萃取,用 1N 盐酸水清洗后,用硫酸镁和活性碳进行脱水、脱色操作。将该乙酸乙酯溶液在己烷中再沉淀,用柱色谱(己烷/乙酸乙酯=1/1)精制,得到 0.71g 的化合物 D。

[0503] 将上述化合物 D(0.7g、1.64mmol) 溶解于 5ml 的吡啶中,冷却到 0℃。向该溶液中滴加乙酰氯(0.19g、2.46mmol)后,升温到室温,搅拌 2 小时。将反应液滴加到冷却到 0℃ 的 1N 盐酸水 150ml 中,通过将析出的晶体用 2-丙醇进行 reslurry 精制,得到下述结构的特定化合物 2(产量 0.43g)。

[0504] [化 47]

[0505]



[0506] 所得的特定化合物 2 的结构是利用 NMR 鉴定的。

[0507] (<sup>1</sup>H-NMR 400MHz 氘氯仿):8.87(s, 1H), 8.07(d, 1H, J = 7.8Hz), 7.92(d, 1H, J = 7.8Hz) 7.43-7.27(m, 5H), 7.15(d, 1H, J = 7.8Hz), 4.67(t, 2H, J = 5.7Hz), 4.41(q, 2H, J = 6.8Hz), 3.40(t, 2H, J = 5.7Hz)、2.36(s, 3H), 2.27(s, 3H), 1.47(t, 3H, J = 6.8Hz)

[0508] 与合成例 1 相同地测定出特定化合物 2 的 365nm 的摩尔吸光系数,其结果是,在乙酸乙酯中为 17800。

[0509] 另外,与上述的合成例 1~合成例 2 相同地,合成出上述一览表中记载的作为特定肟化合物的特定化合物 3~特定化合物 9。

[0510] 即,特定化合物 3 除了取代上述合成例 1 中所用的化合物(A),使用化合物(A)的合成途中得到的化合物(A<sup>1</sup>)作为起始物质以外,是利用与合成例 1 相同的方法合成的。

[0511] 特定化合物 4 除了在上述合成例 2 中,取代作为中间体的化合物(C)的合成中所用的邻甲苯甲酰氯,使用对溴苯甲酰氯以外,是与合成例 2 相同地合成的。

[0512] 特定化合物 5 除了在上述合成例 2 中,取代作为中间体的化合物(C)的合成中所用的邻甲苯甲酰氯,使用对氟苯甲酰氯,其后进行了用吗啉取代氟的工序以外,是利用与合

成例 2 相同的方法合成的。

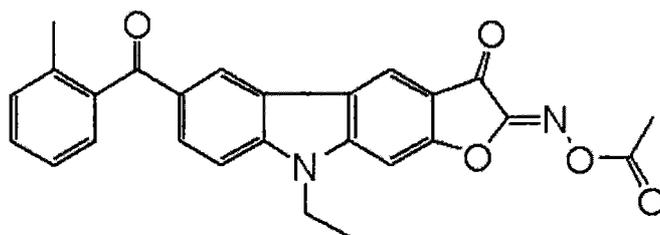
[0513] 特定化合物 6 ~ 特定化合物 9 可以用与上述相同的方法合成。

[0514] 合成例 3 : 例示化合物 (A-62) 的合成

[0515] 在上述特定化合物 1 的合成中,除了取代在作为起始物质的化合物 A 的合成中所用的 4- 羟基吡唑而使用 2- 羟基吡唑以外,全都利用与合成例 1 相同的方法,得到下述通式 (1B) 中包含的下述例示化合物 (A-62)。

[0516] [化 48]

[0517]



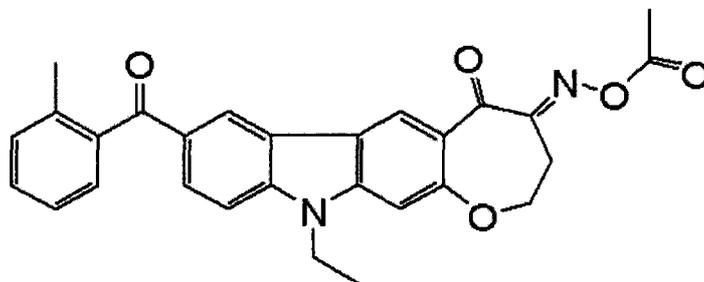
(A-62)

[0518] 合成例 4 : 例示化合物 (A-69) 的合成

[0519] 在上述特定化合物 2 的合成中,除了取代在作为起始物质的化合物 C 的合成中所用的 4- 羟基吡唑而使用 2- 羟基吡唑以外,全都利用与合成例 2 相同的方法,得到下述通式 (1B) 中包含的下述例示化合物 (A-69)。

[0520] [化 49]

[0521]



(A-69)

[0522] 实施例 1-1

[0523] 光聚合性组合物 1 的制备及评价

[0524] 如下所示地制备光聚合性组合物 1,评价了其感度。

[0525] 制备出含有 0.08mmol 作为特定脒化合物的上述特定化合物 1、1g 作为自由基聚合性化合物的季戊四醇四丙烯酸酯、1g 作为粘合剂树脂的聚甲基丙烯酸甲酯 (Aldrich 公司制、分子量 c. a. 996000)、以及 16g 作为溶剂的环己酮的均匀的组合物。

[0526] 将所得的聚合性组合物 1 作为涂刷液使用,利用旋转涂覆机将其涂刷在玻璃板上,在 40°C 下干燥 10 分钟,形成 1.5 μm 的膜厚的涂刷膜。在该涂刷膜上放置 21 √ 2 阶段式曝光表 (step tablet) (大日本 Screen 制造 (株) 制的灰阶薄膜),将 USHIO 电机 (株) 制的 500mW 的高压水银灯的光穿过红外线截止滤光片曝光 30 秒后,在甲苯中浸渍 60 秒而进行显影处理。

[0527] 将与阶段式曝光表对应的完全固化而不溶化的段数作为感度进行了评价,其结果是,感度为 7 段。

[0528] 而且,感度段数的数字越大,则表示感度越高。

[0529] 实施例 1-2 ~ 实施例 1-9、以及比较例 1-1 ~ 比较例 1-4

[0530] 除了在实施例 1-1 中,将作为特定肟化合物使用的特定化合物 1 :0.08mmol 分别替换为上述一览表中所示的各化合物(特定化合物 2 ~ 特定化合物 9 及比较例化合物 1 ~ 比较例化合物 4) :各 0.08mmol 以外,利用与实施例 1-1 相同的方法分别制备出光聚合性组合物 2 ~ 光聚合性组合物 13,与实施例 1-1 相同地评价了感度段数。

[0531] 将实施例 1-2 ~ 实施例 1-9、以及比较例 1-1 ~ 比较例 1-4 的评价结果表示于下述表 1 中。

[0532] [表 1]

[0533]

	光聚合性组合物	化合物	光聚合性组合物	感度段数
实施例 1-1	1	特定化合物 1	1	7
实施例 1-2	2	特定化合物 2	2	9
实施例 1-3	3	特定化合物 3	3	8
实施例 1-4	4	特定化合物 4	4	9
实施例 1-5	5	特定化合物 5	5	8
实施例 1-6	6	特定化合物 6	6	8
实施例 1-7	7	特定化合物 7	7	9
实施例 1-8	8	特定化合物 8	8	8
实施例 1-9	9	特定化合物 9	9	9
比较例 1-1	10	比较化合物 1	10	5
比较例 1-2	11	比较化合物 2	11	5
比较例 1-3	12	比较化合物 3	12	5
比较例 1-4	13	比较化合物 4	13	6

[0534] 实施例 2-1

[0535] 1. 着色光聚合性组合物 A-1 的制备

[0536] 作为滤色片形成用光聚合性组合物,制备含有着色剂(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。

[0537] 1-1. 颜料分散液 (P1) 的制备

[0538] 将含有作为颜料的 C. I. 颜料绿 36 与 C. I. 颜料黄 219 (C. I. 颜料绿 36/C. I. 颜料黄 219) 的 30/70 (质量比) 混合物 40 质量份、作为分散剂的 BYK2001 [Disperbyk : 毕克化学 (BYK) 公司制、固体成分浓度 45.1 质量% ] 10 质量份 (固体成分换算约 4.51 质量份)、以及作为溶剂的 3- 乙氧基丙酸乙酯 150 质量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)。

[0539] 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。

[0540] 1-2. 着色光聚合性组合物 A-1 (涂布液) 的制备

[0541] 将下述组成 A-1 的成分混合, 制备出着色光聚合性组合物 A-1。

[0542] 组成 A-1

[0543] • 颜料分散液 (P1) 600 质量份

[0544] • 碱可溶性树脂 200 质量份

[0545] (甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸羟乙基酯共聚物、摩尔比 : 80/10/10、Mw : 10,000)

[0546] • 多官能性单体 : 二季戊四醇六丙烯酸酯 60 质量份

[0547] • 特定胍化合物 : 特定化合物 1 60 质量份

[0548] • 溶剂 : 丙二醇单甲醚乙酸酯 1,000 质量份

[0549] • 表面活性剂 (商品名 : Tetronic 150R1、BASF 公司) 1 质量份

[0550] •  $\gamma$ - 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 5 质量份

[0551] 2. 滤色片的制作

[0552] 2-1. 着色光聚合性组合物层的形成

[0553] 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 作为抗蚀剂溶液, 在下述条件下在 550mm×650mm 的玻璃基板上进行狭缝涂布。其后, 保持为原样不动的状态 10 分钟, 实施真空干燥和预烘烤 (prebake) (100°C 80 秒), 形成光聚合性组合物涂膜 (照射光聚合性组合物层)。

[0554] 狭缝涂布条件

[0555] 涂布头头端的开口部的间隙 : 50  $\mu$ m

[0556] 涂布速度 : 100m/ 秒

[0557] 基板与涂布头的余隙 : 150  $\mu$ m

[0558] 涂布厚度 (干燥厚度) : 2  $\mu$ m

[0559] 涂布温度 : 23°C

[0560] 2-2. 曝光、显影

[0561] 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有机显影液 (商品名 : CD、富士胶片电子材料 (株) 制) 的 10% 水溶液覆盖, 静止 60 秒。

[0562] 2-3. 加热处理

[0563] 其后, 向着色光聚合性组合物层上以喷淋状喷射纯水而冲掉显影液, 然后, 在

220℃的烤炉中加热 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。

### [0564] 3. 性能评价

[0565] 对着色光聚合性组合物的保存稳定性及曝光感度、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中的着色、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。将评价结果汇总表示于表 2 中。

#### [0566] 3-1. 着色光聚合性组合物的保存稳定性

[0567] 将着色光聚合性组合物在室温下保存 1 个月后，依照下述基准利用目视评价了异物的析出程度。

#### [0568] 判定基准

[0569] ○：看不到析出。

[0570] △：可以轻微地看到析出。

[0571] ×：可以看到析出。

#### [0572] 3-2. 着色光聚合性组合物的曝光感度

[0573] 在将着色光聚合性组合物旋转涂布在玻璃基板上后，干燥而形成膜厚 1.0 μm 的涂膜。旋转涂布条件是在以 300rpm 进行 5 秒后，以 800rpm 进行 20 秒，干燥条件是 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 Hightech 电子工程（株）制），以 10mJ/cm<sup>2</sup> ~ 1600mJ/cm<sup>2</sup> 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 秒的条件下进行显影。其后，用流水漂洗 20 秒后，进行喷雾干燥，完成图案处理。

[0574] 曝光感度的评价是将在曝光工序中被照射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感度进行评价的。曝光感度的值越小，则表示感度越高。

#### [0575] 3-3. 显影性、图案剖面形状、基板密合性

[0576] 通过对在“2-3. 加热处理”中进行后烘烤后的基板表面及剖面形状利用光学显微镜及 SEM 照片观察的通常的方法确认，而进行了显影性、基板密合性、强制加热经时中的着色变化、以及图案剖面形状的评价。评价方法的详情如下所示。

#### [0577] 显影性

[0578] 曝光工序中，观察未被照射光的区域（未曝光部）的残渣的有无，评价了显影性。评价基准如下所示。

#### [0579] 评价基准

[0580] ○：在未曝光部中，完全没有确认出残渣。

[0581] △：在未曝光部中，可以轻微地确认出残渣，然而是在实用上没有问题的程度。

[0582] ×：在未曝光部中，明显地确认出残渣。

#### [0583] 基板密合性

[0584] 基板密合性是观察是否产生图案缺损，基于下述基准进行评价的。

#### [0585] 评价基准

[0586] ○：完全没有观察到图案缺损。

[0587]  $\Delta$  : 虽然基本上没有观察到图案缺损, 然而可以观察到局部缺损。

[0588]  $\times$  : 明显地观察到大量图案缺损。

[0589] 强制加热经时中的着色评价

[0590] 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°C 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  $\Delta E_{ab}^*$ 。

[0591] 评价基准

[0592]  $\bigcirc$  :  $\Delta E_{ab}^* \leq 5$

[0593]  $\Delta$  :  $5 < \Delta E_{ab}^* < 8$

[0594]  $\times$  :  $\Delta E_{ab}^* \geq 8$

[0595] 图案剖面形状

[0596] 观察并评价了所形成的图案的剖面形状。图案的剖面形状最优选为矩形, 其次优选为正锥形。倒锥形不够理想。

[0597] 后加热图案剖面形状

[0598] 观察并评价了在“2-3. 加热处理”中进行后烘烤后所形成的图案的剖面形状。图案的剖面形状最优选为矩形, 其次优选为正锥形。倒锥形不够理想。

[0599] 实施例 2-2 ~ 2-17、比较例 2-1 ~ 2-3

[0600] 除了在实施例 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(特定脲化合物)60 质量份替代为下述表 2 中所示的各化合物及量, 对实施例 2-10 ~ 2-17, 还以下述表 2 中所示的种类及量加入敏化剂、共敏化剂以外, 与实施例 2-1 相同地, 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 2 中。

[0601]

[表 2]

	着色光 聚合性 组合物	聚合引发剂		敏化剂		共敏化剂		保存 稳定性	曝光感度 (mj/cm <sup>2</sup> )	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	后加热图案 剖面形状
		特定 化合物	比较 化合物	含量 (质量份)	种类	含量 (质量份)	种类							
实施例 2-1	A-1	1	-	60	-	-	-	○	110	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-2	A-2	2	-	60	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-3	A-3	3	-	60	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-4	A-4	4	-	60	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-5	A-5	5	-	60	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-6	A-6	6	-	60	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-7	A-7	7	-	60	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-8	A-8	8	-	60	-	-	-	○	120	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-9	A-9	9	-	60	-	-	-	○	100	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-10	A-10	2	-	50	-	A1	10	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-11	A-11	2	-	50	-	A2	10	○	80	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-12	A-12	2	-	50	-	A3	10	○	90	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-13	A-13	2	-	50	-	-	-	○	80	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-14	A-14	2	-	40	-	A2	10	○	80	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-15	A-15	2	-	40	-	A2	10	○	80	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-16	A-16	2	-	40	-	A2	10	○	70	○	○	○	矩形	矩形
实施例 2-17	A-17	2	-	40	-	-	-	○	70	○	○	○	矩形	矩形
比较例 2-1	A'-1	-	1	60	-	-	-	○	150	○	△	×	倒锥形	正锥形
比较例 2-2	A'-2	-	2	60	-	-	-	○	140	○	×	△	倒锥形	正锥形
比较例 2-3	A'-3	-	3	60	-	-	-	○	140	○	△	△	倒锥形	正锥形

[0602] 在上述表 2 及下述表 3 ~ 表 8 中,“聚合引发剂”栏中的“特定化合物”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”栏的数值 1 ~ 3 表示比较化合物 1 ~ 比较化合物 3。

[0603] 上述表 2 中所示的敏化剂的种类 A1 ~ A3、共敏化剂的种类 F1 ~ F3、以及 LD-5 是

以下所示的化合物。

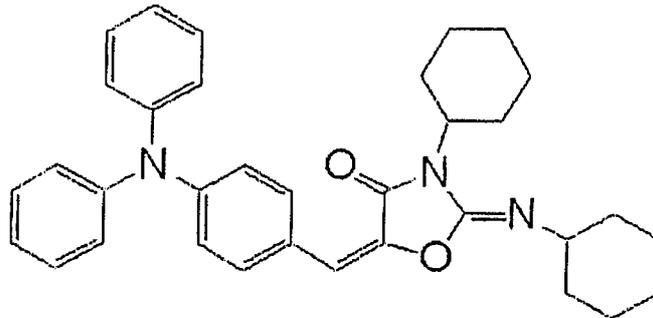
[0604] [化 50]

[0605] A1 :4,4- 双二乙基氨基二苯甲酮

[0606] A2 :二乙基噻吨酮

[0607]

A3:



[0608] F1 :2- 巯基苯并咪唑

[0609] F2 :2- 巯基苯并噻唑

[0610] F3 :N- 苯基 -2- 巯基苯并咪唑

[0611] LD-5 :2,2'- 双 ( 邻氯苯基 )-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑

[0612] 从表 2 的结果可以判明,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感度高,在用于滤色片的着色图案的形成中时的显影性优异,没有所得的着色图案的加热经时中的着色,另外,在基板密合性、图案剖面形状及后加热图案剖面形状的任意方面都很优异。

[0613] 实施例 3-1

[0614] 1. 抗蚀液的制备

[0615] 将下述组成的成分混合而溶解,制备出抗蚀液。

[0616] - 抗蚀液的组成 -

[0617] • 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 19.20 质量份

[0618] • 乳酸乙酯 36.67 质量份

[0619] • 树脂 30.51 质量份

[0620] [ 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 ]

[0621] • 二季戊四醇六丙烯酸酯 (聚合性化合物) 12.20 质量份

[0622] • 聚合抑制剂 (对甲氧基苯酚) 0.0061 质量份

[0623] • 含氟表面活性剂 0.83 质量份

[0624] (F-475、大日本油墨化学工业 (株) 制)

[0625] • 光聚合引发剂 0.586 质量份

[0626] [TAZ-107 (三卤代甲基三嗪光聚合引发剂)、Midori 化学 (株) 制]

[0627] 2. 带有底涂层的硅晶片基板的制作

[0628] 将 6 英寸硅晶片在烤炉中以 200℃进行 30 分钟加热处理。然后,将上述抗蚀液涂布于该硅晶片上,使得干燥膜厚达到 2 μ m,再在 220℃的烤炉中加热干燥 1 小时,形成底涂层,得到带有底涂层的硅晶片基板。

[0629] 3. 着色光聚合性组合物 B-1 的制备

[0630] 将下述组成 B-1 的成分混合,制备出含有着色剂(染料)的着色光聚合性组合物 B-1。

[0631] 组成 B-1

[0632] • 环己酮 80 质量份

[0633] • 着色剂 C. I. 酸性蓝 108 7.5 质量份

[0634] • 着色剂 C. I. 溶剂黄 162 2.5 质量份

[0635] • 自由基聚合性单体(聚合性化合物) 7.0 质量份

[0636] [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]

[0637] • 特定化合物 1(特定脲化合物) 2.5 质量份

[0638] • 甘油丙氧基化物 0.5 质量份

[0639] [数均分子量 Mn :1,500、摩尔吸光系数  $\epsilon = 0$ ]

[0640] 4. 着色光聚合性组合物 B-1(涂布液)的保存稳定性评价

[0641] 在将着色光聚合性组合物 B-1 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。将结果表示于下述表 3 中。

[0642] 判定基准

[0643] ○ :看不到析出。

[0644] △ :可以轻微地看到析出。

[0645] × :可以看到析出。

[0646] 5. 采用着色光聚合性组合物 B-1 的滤色片的制作及评价

[0647] 将上述 3. 中制备的着色光聚合性组合物 B-1 涂布于上述 2. 中得到的带有底涂层的硅晶片基板的底涂层上,形成光固化性的涂布膜。此后,使用 100℃的加热平板进行 120 秒加热处理(预烘烤),使得该涂布膜的干燥膜厚达到 0.9 μ m。

[0648] 然后,使用 i 线步进机曝光装置 FPA-3000i5+(Canon(株)制),以 365nm 的波长,穿过具有 2 μ m 见方的图案的 Island 图案掩模以 10 ~ 1600mJ/cm<sup>2</sup> 的曝光量照射。

[0649] 其后,将形成有受到照射的涂布膜的硅晶片基板载放于旋转·喷淋显影机 [DW-30 型、(株)Chemitronix 制] 的水平旋转台上,使用 CD-2000(富士胶片电子材料(株)制)在 23℃进行 60 秒桨式显影(paddle developed),在硅晶片基板上形成着色图案。

[0650] 将形成有着色图案的硅晶片基板以真空吸盘方式固定于上述水平旋转台上。一边利用旋转装置使该硅晶片基板以转速 50r. p. m. 旋转,一边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。

[0651] 如上所述,就得到在基板上形成有着色图案的滤色片。

[0652] 曝光感度及图案尺寸

[0653] 将在曝光工序中被照射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感度进行了评价。曝光感度的值越小,则表示感度越高。

[0654] 另外,使用测长 SEM “S-9260A”(日立 Hightechnologies(株)制),测定出此时

的着色图案的尺寸。图案尺寸越是接近  $2\mu\text{m}$ , 则表示固化性越充分、感度越良好。

[0655] 将结果表示于下述表 3 中。

[0656] 显影性、加热经时中的着色、基板密合性、图案剖面形状、后加热图案剖面形状的评价

[0657] 显影性、加热经时中的着色、基板密合性、图案剖面形状、后加热图案剖面形状的评价是基于对实施例 2-1 进行的评价方法及评价基准进行的。将结果表示于下述表 3 中。

[0658] 实施例 3-2 ~ 3-17、比较例 3-1 ~ 3-3

[0659] 除了在实施例 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 质量份替代为下述表 3 中所示的各化合物及量, 此外对实施例 3-10 ~ 实施例 3-17, 还以下述表 3 中所示的种类及量加入了下述表 3 中所示的敏化剂、共敏化剂以外, 与实施例 3-1 相同地, 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 3 中。

[0660]

[表 3]

实施例	着色光聚合性组合物	聚合引发剂		敏化剂		共敏化剂		保存稳定性	曝光感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	图案尺寸 (μm)	显影性	强制加热时的着色变化	基板密合性	图案剖面形状	后加热图案剖面形状
		特定化合物	比较化合物	含量 (质量份)	种类	含量 (质量份)	种类								
实施例 3-1	B-1	1	-	2.5	-	-	-	○	1000	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-2	B-2	2	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-3	B-3	3	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-4	B-4	4	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-5	B-5	5	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-6	B-6	6	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-7	B-7	7	-	2.5	-	-	-	○	1200	1.94	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-8	B-8	8	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-9	B-9	9	-	2.5	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-10	B-10	2	-	20	-	A1	0.5	○	850	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-11	B-11	2	-	20	-	A2	0.5	○	850	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-12	B-12	2	-	20	-	A3	0.5	○	800	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-13	B-13	2	-	20	-	-	-	○	850	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-14	B-14	2	-	1.5	-	A2	0.5	○	800	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-15	B-15	2	-	1.5	-	A2	0.5	○	800	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-16	B-16	2	-	1.5	-	A2	0.5	○	750	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-17	B-17	2	-	1.5	-	-	-	○	750	1.98	○	○	○	矩形	矩形
比较例 3-1	B'-1	-	1	2.5	-	-	-	○	1400	1.92	○	△	×	倒锥形	正锥形
比较例 3-2	B'-2	-	2	2.5	-	-	-	○	1300	1.92	○	×	△	倒锥形	正锥形
比较例 3-3	B'-3	-	3	2.5	-	-	-	○	1300	1.92	○	△	△	倒锥形	正锥形

- [0661] 上述表 3 中所示的敏化剂 A1 ~ A3、共敏化剂 F1 ~ F3 以及 LD-5 是上述的化合物。
- [0662] 实施例 3-18
- [0663] 将下述组成 C-1 的成分混合, 制备出含有着色剂 ( 颜料 ) 的着色光聚合性组合物 C-1。
- [0664] 组成 C-1

[0665]	• 3-乙氧基丙酸乙酯 [溶剂]	17.9 质量份
[0666]	• 着色剂 C. I. 颜料红 254 的分散液	26.7 质量份
[0667]	(固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)	
[0668]	• 着色剂 C. I. 颜料黄 139 的分散液	17.8 质量份
[0669]	(固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)	
[0670]	• 自由基聚合性单体 (聚合性化合物)	3.5 质量份
[0671]	[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]	
[0672]	• 特定化合物 1 (特定脒化合物)	0.5 质量份
[0673]	• 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物	2.0 质量份
[0674]	[摩尔比 = 70/30]	

[0675] 实施例 3-19 ~ 3-34、比较例 3-4 ~ 3-6

[0676] 除了在实施例 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 质量份替代为下述表 4 中所示的各化合物及量,此外对实施例 3-27 ~ 实施例 3-34,还以下述表 4 中所示的种类及量加入了下述表 4 中所示的敏化剂及共敏化剂以外,与实施例 3-18 相同地,制备出着色光聚合性组合物 C-2 ~ C-17 及 C'-1 ~ C'-3。

[0677] 对于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 4 中。

[0678]

[表 4]

着色光聚合性组合物	聚合引发剂			敏化剂		共敏化剂		保存稳定性	曝光感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	图案尺寸 (μm)	显影性	强制加热时的着色变化	基板密合性	图案形状	后加热图案形状
	特定化合物	比较化合物	含量 (质量份)	种类	含量 (质量份)	种类	含量 (质量份)								
实施例 3-18	1	-	0.5	-	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-19	2	-	0.5	-	-	-	-	○	700	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-20	3	-	0.5	-	-	-	-	○	700	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-21	4	-	0.5	-	-	-	-	○	700	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-22	5	-	0.5	-	-	-	-	○	700	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-23	6	-	0.5	-	-	-	-	○	700	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-24	7	-	0.5	-	-	-	-	○	700	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-25	8	-	0.5	-	-	-	-	○	1000	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-26	9	-	0.5	-	-	-	-	○	800	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-27	2	-	0.4	A1	0.1	-	-	○	650	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-28	2	-	0.4	A2	0.1	-	-	○	650	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-29	2	-	0.4	A3	0.1	-	-	○	650	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-30	2	-	0.4	-	-	F1	0.1	○	650	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-31	2	-	0.3	A2	0.1	F1	0.1	○	650	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-32	2	-	0.3	A2	0.1	F2	0.1	○	650	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-33	2	-	0.3	A2	0.1	F3	0.1	○	600	1.98	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-34	2	-	0.3	-	-	F3	0.1	○	600	1.98	○	○	○	矩形	矩形
						LD-5	0.1	○	600	1.98	○	○	○	矩形	矩形
比较例 3-4	-	1	0.5	-	-	-	-	○	1200	1.92	○	△	×	倒锥形	正锥形
比较例 3-5	-	2	0.5	-	-	-	-	○	1100	1.92	○	×	△	倒锥形	正锥形
比较例 3-6	-	3	0.5	-	-	-	-	○	1100	1.92	○	○	△	倒锥形	正锥形

[0679] 而且,上述表 4 中所示的敏化剂 A1 ~ A3、共敏化剂 F1 ~ F3 以及 LD-5 是上述的化合物。

[0680] 实施例 3-35

[0681] 将下述组成 D-1 的成分混合,制备出含有着色剂(颜料)的着色光聚合性组合物 D-1。

[0682] 组成 D-1

[0683] • 3-乙氧基丙酸乙酯 [溶剂] 17.9 质量份

[0684] • 着色剂 C. I. 颜料红 254 的分散液 33.34 质量份

- [0685] (固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)
- [0686] • 着色剂 C. I. 颜料黄 139 的分散液 22.23 质量份
- [0687] (固体成分 :15 质量%、固体成分中的颜料含有率 :60%)
- [0688] • 自由基聚合性单体 (聚合性化合物) 2.5 质量份
- [0689] [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]
- [0690] • 特定化合物 1 (特定脲化合物) 0.5 质量份
- [0691] • 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物 2.0 质量份
- [0692] [摩尔比 = 70/30]

[0693] 实施例 3-36 ~ 实施例 3-51、比较例 3-7 ~ 3-9

[0694] 除了在实施例 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 (特定脲化合物) 0.5 质量份替代为下述表 5 中所示的各化合物及量,此外对实施例 3-44 ~ 实施例 3-51,还以下述表 5 中所示的种类及量加入了下述表 5 中所示的敏化剂及共敏化剂以外,全都与实施例 3-35 相同地,制备出着色光聚合性组合物 D-2 ~ D-17 及 D'-1 ~ D'-3。

[0695] 对于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 5 中。

[0696]

[表 5]

	着色光聚合性组合物	聚合引发剂		敏化剂		共敏化剂		保存稳定性	曝光感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	图案尺寸 (μm)	显影性	强制加热时的着色变化	基板密合性	图案剖面形状	后加热图案剖面形状
		特定化合物	比较化合物	种类	含量 (质量份)	种类	含量 (质量份)								
实施例 3-35	D-1	1	-	-	0.5	-	-	○	1500	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-36	D-2	2	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-37	D-3	3	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-38	D-4	4	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-39	D-5	5	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-40	D-6	6	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-41	D-7	7	-	-	0.5	-	-	○	1600	1.94	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-42	D-8	8	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-43	D-9	9	-	-	0.5	-	-	○	1400	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-44	D-10	2	-	A1	0.4	0.1	-	○	1300	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-45	D-11	2	-	A2	0.4	0.1	-	○	1300	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-46	D-12	2	-	A3	0.4	0.1	-	○	1300	1.96	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-47	D-13	2	-	-	0.4	-	F1	0.1	○	1300	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-48	D-14	2	-	A2	0.3	0.1	F1	0.1	○	1300	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-49	D-15	2	-	A2	0.3	0.1	F2	0.1	○	1300	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-50	D-16	2	-	A2	0.3	0.1	F3	0.1	○	1200	○	○	○	矩形	矩形
实施例 3-51	D-17	2	-	-	0.3	-	F3	0.1	○	1200	○	○	○	矩形	矩形
							LD-5	0.1							
比较例 3-7	D-1	-	1	-	0.5	-	-	○	3000	1.92	○	△	×	倒锥形	正锥形
比较例 3-8	D-2	-	2	-	0.5	-	-	○	2800	1.92	○	×	×	倒锥形	正锥形
比较例 3-9	D-3	-	3	-	0.5	-	-	○	2800	1.92	○	○	△	倒锥形	正锥形

[0697] 而且,上述表 5 中所示的敏化剂 A1 ~ A3、共敏化剂 F1 ~ F3 以及 LD-5 是上述的化合物。

[0698] 根据表 3 ~ 表 5 的结果可以判明,含有特定化合物(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感度高,在用于滤色片的着色图案的形成时的显影性优异,没有所得的着色图案的加热经时中的着色,另外,在基板密合性、图案剖面形状及后加热图

案剖面形状的任何方面都很优异。

[0699] 另外,从表 5 中清楚地看到,即使在颜料的含量多的情况下,也具有优异的曝光感度。

[0700] 实施例 4-1 ~ 4-38、比较例 4-1 ~ 4-12

[0701] 黑色光聚合性组合物的制备

[0702] 炭黑分散液 A 的制备

[0703] 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 70,000mPa·s。

[0704] 其后,向该分散物中添加下述组成 2,在 3,000rpm 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 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,制备出炭黑分散液 A(以下表记为 CB 分散液 A)。此时的混合溶液的粘度为 37mPa·s。

[0705] 组成 1

[0706] • 平均一次粒径 15nm 炭黑(颜料黑 7) 23 质量份

[0707] • 甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物的丙二醇单甲醚乙酸酯 45% 溶液 22 质量份

[0708] (BzMA/MAA = 70/30Mw :30,000)

[0709] • Solsperser 5000(Zeneca 公司制) 1.2 质量份

[0710] 组成 2

[0711] • 甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物的丙二醇单甲醚乙酸酯 45% 溶液 22 质量份

[0712] (BzMA/MAA = 70/30Mw :30,000)

[0713] • 丙二醇单甲醚乙酸酯 200 质量份

[0714] 钛黑分散液 A 的制备

[0715] 将下述组成 3 用双辊磨实施高浓度分散处理,得到分散物。此时的分散物的粘度为 40,000mPa·s。

[0716] 而且,也可以在高浓度分散处理之前用捏合机进行 30 分钟混匀。

[0717] 组成 3

[0718] • 平均一次粒径 75nm 钛黑 13M-C 39 质量份

[0719] (三菱材料(株)制)(颜料黑 35)

[0720] • (甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸共聚物的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液 8 质量份

[0721] (BzMA/MAA = 70/30Mw :30,000、固体成分 40 质量%)

[0722] • Solsperser 5000(Zeneca 公司制) 1 质量份

[0723] 向所得的分散物中,添加下述成分 4,在 3,000rpm 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 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(以下表记为 TB 分散液 A)。

[0724] 此时的混合溶液的粘度为 7.0mPa·s。

[0725] 组成 4

[0726] • (甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸共聚物的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液  
8 质量份

[0727] (BzMA/MAA = 70/30Mw ;30,000、固体成分 40 质量%)

[0728] • 丙二醇单甲醚乙酸酯 200 质量份

[0729] 黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-18、以及 E'-1 ~ E'-6 的制备

[0730] 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  
以及 E'-1 ~ E'-6。

[0731] 组成 E-a

[0732] • 甲基丙烯酸酯/丙烯酸共聚物(碱可溶树脂) 1.6 质量份

[0733] • 二季戊四醇六丙烯酸酯 2.3 质量份

[0734] • 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯 0.8 质量份

[0735] • 上述 CB 分散液 A 或上述 TB 分散液 A 24 质量份

[0736] • 丙二醇单甲醚乙酸酯 10 质量份

[0737] • 乙基-3-乙氧基丙酸酯 8 质量份

[0738] • 下述表 6 中记载的化合物:特定脞化合物或比较化合物

[0739] 下述表 6 中记载的量

[0740] • 共敏化剂:上述 F3 未添加或 0.1 质量份

[0741] 黑色光聚合性组合物 E-19 ~ E-38、以及 E'-7 ~ E'-12 的制备

[0742] 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  
以及 E'-7 ~ E'-12。

[0743] 组成 E-b

[0744] • 二季戊四醇六丙烯酸酯 2.3 质量份

[0745] • 上述 CB 分散液 A 或上述 TB 分散液 A 24 质量份

[0746] • 丙二醇单甲醚乙酸酯 10 质量份

[0747] • 乙基-3-乙氧基丙酸酯 8 质量份

[0748] • 下述表 7 中记载的化合物:特定脞化合物或比较化合物

[0749] 下述表 7 中记载的量

[0750] • 共敏化剂:上述 F3 未添加或 0.1 质量份

[0751] 评价

[0752] 使用如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、以及 E'-1 ~ E'-12,进  
行了如下所示的评价。将其结果汇总表示于表 6 及表 7 中。

[0753] 曝光感度评价

[0754] 首先,利用下述的方法求出并评价了如上所述地得到的黑色光聚合性组合物  
E-1 ~ E-38、以及 E'-1 ~ E'-12 的曝光感度。

[0755] 使用黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、以及 E'-1 ~ E'-12,按照使在利用表面温  
度 120℃、120 秒的加热平板的加热处理后的膜厚达到 1.0 μm 的方式,调整旋转涂覆机的涂  
布转速,在硅晶片上均匀地涂布,得到 1.0 μm 的涂膜。

[0756] 然后,使用 i 线步进机、FPA-3000iS+(Canon(株)制),夹隔着描绘出 10nm 的  
L&S(行间隙)的图案的掩模,使曝光量在 100 ~ 5, 100mJ/cm<sup>2</sup> 的范围中以 100mJ/cm<sup>2</sup> 的刻

度变化而照射。

[0757] 照射后,使用四甲基氢氧化铵 (TMAH)0.3%水溶液,在 23℃下进行 60 秒桨式显影 (paddle development)。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,将附着的水滴用高速 (high) 的空气除去,使基板自然干燥,得到黑色图像图案。

[0758] 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。

[0759] 测定在上述的曝光工序中被照射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,将其作为曝光感度进行了评价。

[0760] 曝光感度的值越小,则表示感度越高。

[0761] 保存稳定性 (经时稳定性) 评价

[0762] 另外,对如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、以及 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。

[0763] 即,将黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、以及 E'-1 ~ E'-12 在室温下保存 1 个月之后,根据以下的判定基准目视评价了异物的析出程度。

[0764] 判定基准

[0765] ○ :看不到析出。

[0766] △ :可以轻微地看到析出。

[0767] × :可以看到析出。

[0768] 显影性评价

[0769] 此外,对如上所述地得到的黑色光聚合性组合物 E-1 ~ E-38、以及 E'-1 ~ E'-12 的显影性,利用下述的方法进行了评价。

[0770] 即,在上述感度评价时的曝光工序中,观察未照射光的区域 (未曝光部) 的残渣的有无,评价了显影性。评价基准如下所示。

[0771] 评价基准

[0772] ○ :在未曝光部中,完全没有确认出残渣。

[0773] △ :在未曝光部中,可以轻微地确认出残渣,然而实用上没有问题的程度。

[0774] × :在未曝光部中,明显地确认出残渣。

[0775] [表 6]

[0776]

	黑色光聚合性组合物	组成	分散液	聚合引发剂			共敏化剂		曝光感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	保存稳定性	显影性
				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	-	-	200	○	○
实施例 4-2	E-2	E-a	CB 分散液 A	2	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-3	E-3	E-a	CB 分散液 A	3	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-4	E-4	E-a	CB 分散液 A	4	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-5	E-5	E-a	CB 分散液 A	5	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-6	E-6	E-a	CB 分散液 A	6	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-7	E-7	E-a	CB 分散液 A	7	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-8	E-8	E-a	CB 分散液 A	8	-	0.7	-	-	300	○	○
实施例 4-9	E-9	E-a	CB 分散液 A	9	-	0.7	-	-	200	○	○
实施例 4-10	E-10	E-a	CB 分散液 A	1	-	0.1	F3	0.1	80	○	○
实施例 4-11	E-11	E-a	TB 分散液 A	1	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例 4-12	E-12	E-a	TB 分散液 A	2	-	0.8	-	-	100	○	○
实施例 4-13	E-13	E-a	TB 分散液 A	3	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例 4-14	E-14	E-a	TB 分散液 A	4	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例 4-15	E-15	E-a	TB 分散液 A	7	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例 4-16	E-16	E-a	TB 分散液 A	8	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例 4-17	E-17	E-a	TB 分散液 A	9	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例 4-18	E-18	E-a	TB 分散液 A	1	-	0.7	F3	0.1	150	○	○
比较例 4-1	E-1	E-a	CB 分散液 A	-	1	0.8	-	-	600	○	○
比较例 4-2	E-2	E-a	CB 分散液 A	-	2	0.8	-	-	500	○	○
比较例 4-3	E-3	E-a	CB 分散液 A	-	3	0.8	-	-	500	○	○
比较例 4-4	E-4	E-a	TB 分散液 A	-	1	0.8	-	-	800	○	○
比较例 4-5	E-5	E-a	TB 分散液 A	-	2	0.8	-	-	700	○	○
比较例 4-6	E-6	E-a	TB 分散液 A	-	3	0.8	-	-	700	○	○

[0777] [表 7]

[0778]

	黑色光聚合性组合物	组成	分散液	聚合引发剂			共敏化剂		曝光感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	保存稳定性	显影性
				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	-	-	500	○	○
实施例4-20	E-20	E-b	CB分散液A	2	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-21	E-21	E-b	CB分散液A	3	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-22	E-22	E-b	CB分散液A	4	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-23	E-23	E-b	CB分散液A	5	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-24	E-24	E-b	CB分散液A	6	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-25	E-25	E-b	CB分散液A	7	-	0.8	-	-	700	○	○
实施例4-26	E-26	E-b	CB分散液A	8	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-27	E-27	E-b	CB分散液A	9	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-28	E-28	E-b	CB分散液A	2	-	0.7	F3	0.1	300	○	○
实施例4-29	E-29	E-b	TB分散液A	1	-	0.8	-	-	300	○	○
实施例4-30	E-30	E-b	TB分散液A	2	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-31	E-31	E-b	TB分散液A	3	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-32	E-32	E-b	TB分散液A	4	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-33	E-33	E-b	TB分散液A	5	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-34	E-34	E-b	TB分散液A	6	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-35	E-35	E-b	TB分散液A	7	-	0.8	-	-	400	○	○
实施例4-36	E-36	E-b	TB分散液A	8	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-37	E-37	E-b	TB分散液A	9	-	0.8	-	-	200	○	○
实施例4-38	E-38	E-b	TB分散液A	2	-	0.7	F3	0.1	150	○	○
比较例4-7	E-7	E-b	CB分散液A	-	1	0.8	-	-	900	○	△
比较例4-8	E-8	E-b	CB分散液A	-	2	0.8	-	-	800	○	△
比较例4-9	E-9	E-b	CB分散液A	-	3	0.8	-	-	800	○	○
比较例4-10	E-10	E-b	TB分散液A	-	1	0.8	-	-	600	○	△
比较例4-11	E-11	E-b	TB分散液A	-	2	0.8	-	-	600	○	△
比较例4-12	E-12	E-b	TB分散液A	-	3	0.8	-	-	600	○	○

[0779] 从表 6 及表 7 可以清楚地看到, 含有特定脞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, 这些黑色光聚合性组合物与比较例相比曝光感度高, 另外, 未曝光部的显影性优异, 因此即使用较少的曝光量, 也可以形成良好的黑色图案(着色图案)。

[0780] 实施例 5

[0781] 全色的滤色片的制作

[0782] 将上述实施例 4-1 中制作的黑色图像图案作为黑矩阵, 在该黑矩阵上, 使用上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。

[0783] 此外, 对上述着色光聚合性组合物 A-1, 除了仅将颜料(C. I. 颜料绿 36、C. I. 颜料黄 219 的 30/70[重量比]混合物)分别变更为蓝色颜料(C. I. 颜料蓝 15:6 和 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, 相同地分别制备出蓝色(B)及红色(R)的着色光聚合性组合物。

[0784] 在上述基板上, 首先, 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。

[0785] 对所得的全色的滤色片, 用与实施例 2-1 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, 结果发现, 图案都为矩形, 另外都没有图案缺损, 基板密合性优异。

[0786] 实施例 6

[0787] 固体摄像元件的制作

[0788] 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,且色分离性优异。

[0789] 实施例 7-1 ~ 7-15、比较例 7-1 ~ 7-4

[0790] 支承体的制作

[0791] 将厚 0.30mm 的材质 1S 的铝板使用 8 号尼龙刷子和 800 目的浮石的水悬浊液,对其表面进行粗糙化 (graining) 后,用水充分地清洗。在 70°C 下在 10% 氢氧化钠中浸渍 60 秒而蚀刻后,用流水进行水洗后,用 20%  $\text{HNO}_3$  中和清洗、水洗。将该铝板在  $V_A = 12.7\text{V}$  的条件下使用正弦波的交流波形电流在 1% 硝酸水溶液中以 300 库伦 /  $\text{dm}^2$  的阳极时电量进行电解粗糙化处理。测定出其表面粗糙度,其结果是 0 ~ 45  $\mu\text{m}$  (Ra 表示)。接下来,将该铝板浸渍在 30% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中,在 55°C 下去污 (desmut) 2 分钟后,在 33°C、20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中,在经过粗糙化的面上配置阴极,在 5A/ $\text{dm}^2$  的电流密度下阳极氧化 50 秒后,厚度为 2.7g/ $\text{m}^2$ 。

[0792] 如上所述地得到平版印刷版原版用的支承体 A-1。

[0793] 感光层的形成

[0794] 在所得的支承体上,涂布下述组成的感光层用涂布液,使得干燥涂布量达到 1.4g/ $\text{m}^2$ ,在 95°C 下干燥,形成感光层。

[0795] 感光层用涂布液的组成

[0796] • 加成聚合性化合物 (表 8 中记载的 M、N 或 O) 0.80 质量份

[0797] • 粘合剂聚合物 (表 8 中记载的 B1、B2 或 B3) 0.90 质量份

[0798] • 敏化剂 (表 8 中记载的 A1、A2 或 A3) 未添加或 0.10 质量份

[0799] • 下述表 8 中记载的化合物:特定脲化合物、比较化合物或 LD-5

[0800] 0.05 质量份

[0801] • 共敏化剂 (表 8 中记载的上述 F2 或上述 F3) 未添加或 0.25 质量份

[0802] • 含氟表面活性剂 0.02 质量份

[0803] (Megafac F-177;大日本油墨化学工业(株)制)

[0804] • 热聚合抑制剂 0.03 质量份

[0805] (N-亚硝基羟基胺铝盐)

[0806] •  $\epsilon$  型的铜酞菁分散物 0.2 质量份

[0807] • 甲乙酮 16.0 质量份

[0808] • 丙二醇单甲醚 16.0 质量份

[0809] 保护层的形成

[0810] 在所得的感光层上,涂布聚乙烯醇(皂化度 98 摩尔%、聚合度 550)的 3 质量%的水溶液,使得干燥涂布质量达到 2g/ $\text{m}^2$ ,在 100°C 下干燥 2 分钟,形成保护层。

[0811] 如上所述地得到实施例的平版印刷版原版及比较例的平版印刷版原版。

[0812] 制版

[0813] 对平版印刷版原版进行以下的曝光·显影处理。

[0814] 曝光

[0815] 对平版印刷版原版,用波长 405nm 的紫色 LD (FFEI 公司制 Violet Boxer) 以

50  $\mu$  J/cm<sup>2</sup> 的曝光量,在以 4,000dpi、175 线 / 英寸的条件下,将满版图像和 1 ~ 99% 的网点图像 (1% 刻度) 进行扫描曝光。

[0816] 显影

[0817] 用加入下述显影液 1 及上光胶液 (finishing gum)“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℃,显影液温为 30℃,向显影液中的浸渍时间约 15 秒。

[0818] 显影液 1 由下述组成构成, pH 在 25℃ 下为 11.5, 导电率为 5mS/cm。

[0819] 显影液 1 的组成

[0820]	• 氢氧化钾	0.15g
[0821]	• 聚氧化乙烯苯基醚 (n = 13)	5.0g
[0822]	• Chelest 400 (螯合剂)	0.1g
[0823]	• 水	94.75g

[0824] 评价

[0825] 对实施例及比较例的平版印刷版原版的感度、保存稳定性及所形成的图像部的耐刷性,利用下述的方法进行了评价。将结果汇总记录于表 8 中。

[0826] 1. 感度的评价

[0827] 将平版印刷版原版以上述的条件曝光,其后立即以上述的条件显影而进行图像形成,利用网点面积测定器 (Gretag-Macbeth) 测定此时的 50% 网点的面积%。数字越大,则表示感度越高。

[0828] 2. 图像部耐刷性试验

[0829] 作为印刷机,使用 Roland 公司制“R201”,作为油墨使用大日本油墨化学工业 (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,根据图像开始擦伤的张数来研究耐刷性。数字越多,表示耐刷性越好。

[0830] 3. 强制经时变化量 (保存稳定性) 的评价

[0831] 将各个平版印刷版原版与插入纸一起用铝牛皮纸密闭,在 60℃ 下放置 4 天,除了使用如此得到的材料以外,利用与感度评价时相同的方法进行网点面积测定。然后,取在 60℃ 下放置 4 天的网点面积和未在 60℃ 下放置 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,则表示强制经时的影响越少,即,表示保存稳定性越高。

[0832] [表 8]

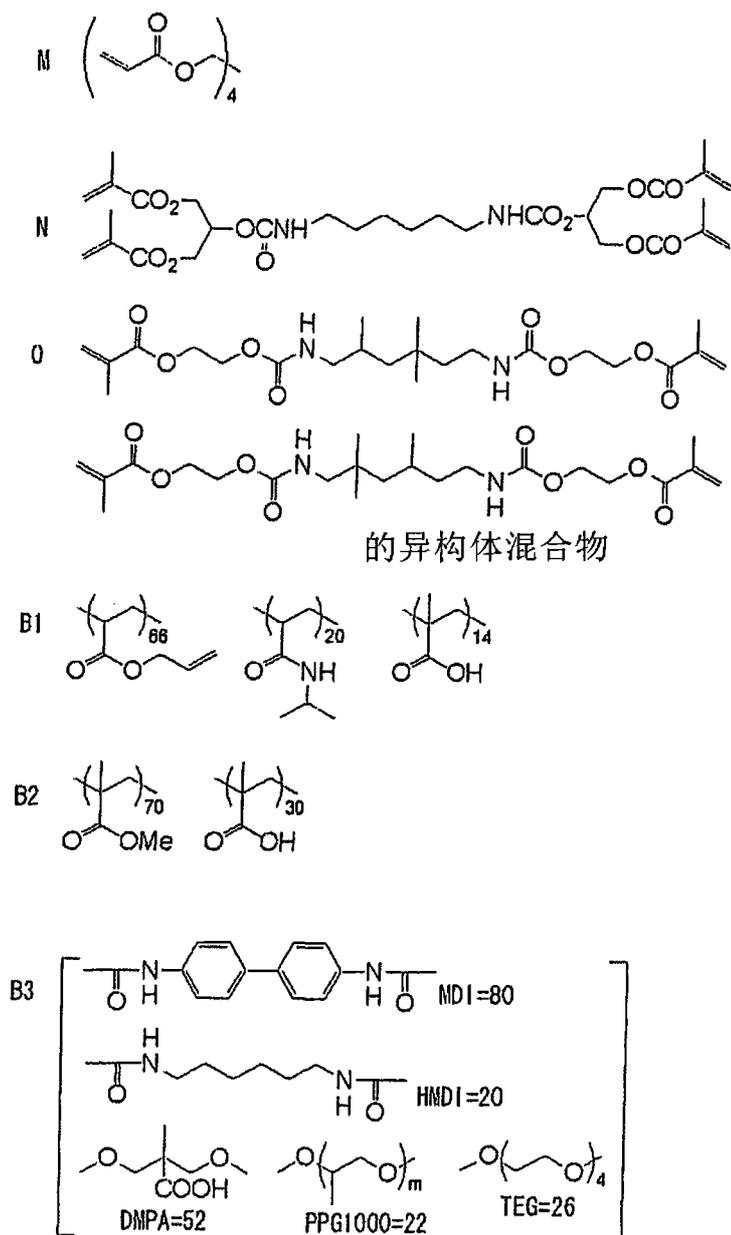
[0833]

	支承体	感光层					涂布量 (g/m <sup>2</sup> )	感度(%) (50%网点面积)	强制经时 变化量 (%)	图像部 耐刷性试验
		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	56	2.0	70000
实施例7-2	A-1	特定化合物2	M	B1	-	-	1.4	56	2.0	70000
实施例7-3	A-1	特定化合物3	M	B1	-	-	1.4	56	2.0	60000
实施例7-4	A-1	特定化合物4	M	B1	-	-	1.4	55	2.0	60000
实施例7-5	A-1	特定化合物5	M	B1	-	-	1.4	56	2.0	70000
实施例7-6	A-1	特定化合物6	M	B1	-	-	1.4	56	2.0	70000
实施例7-7	A-1	特定化合物7	M	B1	-	-	1.4	56	2.0	70000
实施例7-8	A-1	特定化合物8	M	B1	-	-	1.4	54	2.0	55000
实施例7-9	A-1	特定化合物9	M	B1	-	-	1.4	55	2.0	60000
实施例7-10	A-1	特定化合物2	M	B1	A1	F2	1.4	55	2.0	70000
实施例7-11	A-1	特定化合物2	N	B2	A1	F2	1.4	55	2.0	70000
实施例7-12	A-1	特定化合物2	O	B3	A1	F2	1.4	55	2.0	100000
实施例7-13	A-1	特定化合物2	O	B3	A2	F2	1.4	57	2.0	100000
实施例7-14	A-1	特定化合物2	O	B3	A3	F3	1.4	58	2.0	100000
实施例7-15	A-1	特定化合物2	O	B3	A3	F3	1.4	60	2.0	100000
比较例7-1	A-1	比较化合物1	M	B1	-	-	1.4	50	2.0	40000
比较例7-2	A-1	比较化合物2	M	B1	-	-	1.4	51	2.0	40000
比较例7-3	A-1	比较化合物3	M	B1	-	-	1.4	51	2.0	40000
比较例7-4	A-1	LD-5物	M	B1	A1	F2	1.4	53	2.0	50000

[0834] 表8中,“加成聚合性化合物”栏中的M、N、O及“粘合剂聚合物”栏中的B1、B2、B3的详情如下所示。而且,下述B3是MDI/HMDI的共聚物[摩尔比80/20]、与下述结构的DMPA和PPG(m=3)和TEG的共聚物[摩尔比52/22/26]的混合物[混合比50/50(摩尔比)]。

[0835] [化51]

[0836]



[0837] 从表 8 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 的平版印刷版原版感度高,保存稳定性及耐刷性优异。

[0838] 另一方面,比较例 7-1 ~ 7-4 的平版印刷版原版中,感度及耐刷性都比实施例的平版印刷版原版差。