

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 233/54 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101425.1

[45] 授权公告日 2007年7月11日

[11] 授权公告号 CN 1325477C

[22] 申请日 2003.10.1

[21] 申请号 200380101425.1

[30] 优先权

[32] 2002.10.15 [33] JP [31] 300446/2002

[32] 2002.10.18 [33] US [31] 60/419,093

[86] 国际申请 PCT/JP2003/012618 2003.10.1

[87] 国际公布 WO2004/035546 英 2004.4.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.15

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 镰田博稔 沟达宽 大西美奈

[56] 参考文献

EP1048700A1 2000.11.2

WO03072614A2 2003.9.4

EP1031579A2 2000.8.30

JP10-253815A 1998.9.25

JP2002-139833A 2002.5.17

US3533797A 1970.10.13

EP0902327A2 1999.3.17

审查员 王莉敏

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

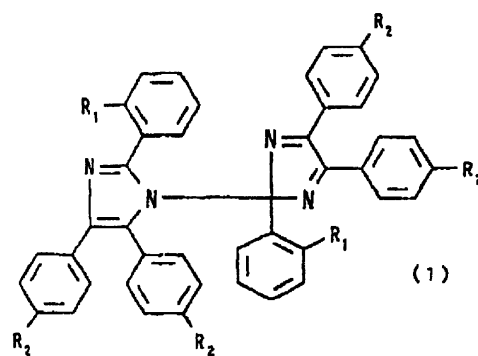
权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图 5 页

[54] 发明名称

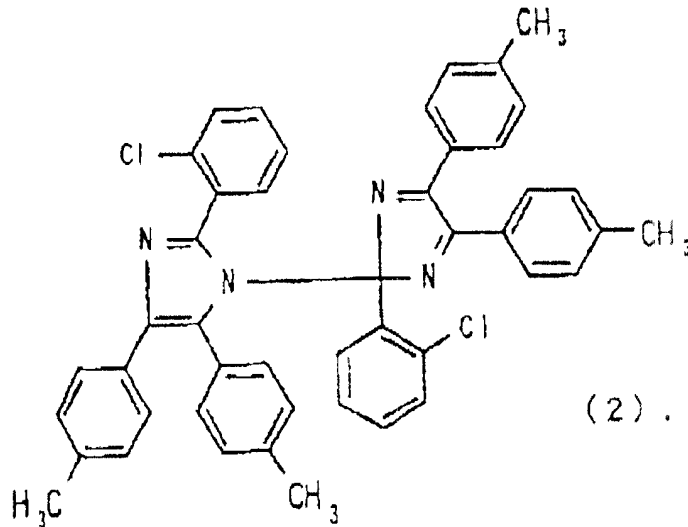
六芳基二咪唑化合物和含有该化合物的光聚合引发剂组合物

[57] 摘要

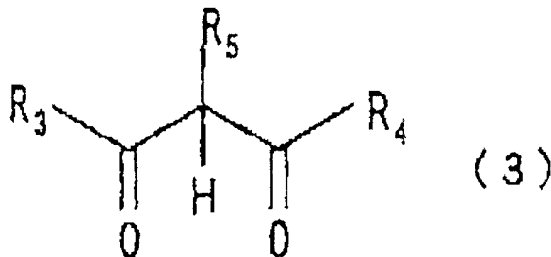
本发明提供了下式(1)的新的六芳基二咪唑化合物: 其中每个  $R_1$  代表卤素, 且每个  $R_2$  代表任选取代的  $C_{1-4}$  烷基。本发明的六芳基二咪唑化合物可在用作抗蚀剂的可光致聚合的组合物中作为光自由基产生剂, 且以低升华的热分解产物为特征。可光致聚合的组合物可适于用作抗蚀剂或用作彩色液晶显示元件、照相机等等的彩色滤光片。



1. 一种光聚合引发剂组合物, 它含有如下面式(2)所定义的六芳基二咪唑化合物:



并含有下式(3)所定义的二羰基化合物作为六芳基二咪唑化合物的氢供体:



其中  $R_3$  和  $R_4$  每个独立地代表 1-8 个碳的直链或支链烷基, 其是未取代的或被选自烷氧基和卤素的取代基取代; 1-8 个碳的直链或支链烷氧基, 其是未取代的或被选自烷氧基和卤素的取代基取代; 氨基, 其是未取代的或它们的氢原子被选自烷基、芳烷基和芳基的取代基取代; 芳烷基, 其是未取代的或被选自烷基、烷氧基、芳基和卤素的取代基取代; 芳基, 其是未取代的或被选自烷基、烷氧基、芳基和卤素的取代基取代; 芳氧基, 其是未取代的或被选自烷基、烷氧基、芳基和卤素的取代基取代; 具有可聚合的不饱和基团的有机基团, 其选自乙烯基、亚乙烯基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基; 带有聚合物残基的有机基团, 其选自 2-乙酰乙酰氧基甲基丙烯酸

乙酯、2-乙酰乙酰氧基丙烯酸乙酯或2-乙酰乙酰氧基丁烯酸乙酯与甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯形成的共聚物；或 $R_3$ 和 $R_4$ 可以结合在一起形成5-至7-元环状结构，

$R_5$ 代表氢；1-8个碳的直链或支链烷基，其是未取代的或被选自烷基、芳基、烷氧基和卤素的取代基取代；芳烷基，其是未取代的或被选自被选自烷基、芳基、烷氧基和卤素的取代基取代；或芳基，其是未取代的或被选自烷基、芳基、烷氧基和卤素的取代基取代。

2. 按照权利要求1的光聚合引发剂组合物，其特征在于包含一或多种选自基于二苯甲酮的化合物、基于噻吨酮的化合物和基于酮基香豆素的化合物中的化合物。

3. 一种可光致聚合的组合物，其特征在于它包含至少下面的组分：

(A) 按照权利要求1的光聚合引发剂组合物；和

(B) 带有烯属不饱和基团的化合物。

4. 按照权利要求3的可光致聚合的组合物，其特征在于它用于彩色滤光片抗蚀剂。

## 六芳基二咪唑化合物和含有该化合物的光聚合引发剂组合物

### 有关申请的交叉引用

本申请是根据 35 U. S. C. § 111 (a) 申请的申请文件，依据 35 U. S. C. § 119 (e)，要求 2002 年 10 月 18 日申请的临时申请 60/ 419,093 的申请日，该临时申请是依据 35 U.S. C. § 111 (b) 提出的。

### 发明领域

本发明涉及新的六芳基二咪唑化合物。更具体地说，本发明涉及可在用作抗蚀剂的可光致聚合组合物中作为光自由基产生剂使用的六芳基二咪唑化合物，且其特征为低升华的热解产物，涉及含有光自由基产生剂的光聚合引发剂组合物，和涉及利用它们的可光致聚合的组合物。本发明的可光致聚合的组合物适于用作抗蚀剂或用作彩色液晶显示元件、照相机等的彩色滤光片。

### 发明背景

可光致聚合的组合物(光敏组合物)广泛地用于一些领域，包括抗蚀剂领域(抗光蚀剂、阻焊剂、抗蚀刻剂，等等)。

近年来，特别是对于可作为彩色滤光片抗蚀剂使用的可光致聚合的组合物要求已经提高，该组合物在用于彩色液晶显示器、彩色摄像机等等的彩色滤光片中要满足对于出色的特性包括高灵敏度、延长的稳定性、高分辨率和高耐热性和耐光性的要求。

彩色滤光片通常是通过在透明基底例如玻璃的表面上形成黑色基质，然后形成例如红色、绿色和蓝色的三种或更多种彩色相条纹或镶嵌图案以达到几微米的精密度。

彩色滤光片的一种典型的生产方法就是利用着色组合物的颜料分散法，该着色组合物是通过将颜料分散在光敏组合物中来制备的。由于颜料分散法的彩色滤光片像素位置和薄膜厚度的精度高、耐用性（包括耐光性和耐热性）出色且缺陷（例如小孔）的生成率低，其被广泛地使用。

颜料分散法通过在基底上涂覆含有颜料的光敏组合物并利用光刻蚀法，按照指定的图案模式形成各种彩色层。具体地，将用于一种滤色镜色彩的光敏组合物涂覆在透明基底例如玻璃上，并使其进行图案曝光，通过用溶剂或碱性水溶液显影将未曝光的部分除去，形成第一种彩色图案。然后对所有滤色镜色彩重复该方法，以完成彩色滤光片的制造。考虑到彩色滤光片和许多材料的性质，光敏组合物通常是负性类型，并且为了避免环境问题，几乎不使用有机溶剂进行显影，即大多数显影剂是使用碱性水溶液的碱性显影液。

在这些生产步骤中，在显影步骤之后进行烘干是很常用的(后烘干)。也就是说，在显影处理之后，将具有所形成的图案的固化光敏层(又名显色层、像素层或抗蚀剂层)的透明基底在例如约 160-250℃下进行加热(烘干)约 10-120 分钟。后烘干赋予了显色层以化学和物理的耐用性。

然而，用于抗蚀剂的常规光敏组合物常常在显影之后的烘干期间产生升华。这些升华物粘附在排气管等上，并且一旦粘附，就会落在抗蚀剂层上而引起麻烦。这指导人们想要研制甚至在烘干步骤期间能够耐升华物生成的光敏组合物，特别是研制使用高敏感度、低升华的光聚合引发剂的光敏组合物。

基于六芳基二咪唑的化合物作为用于光敏组合物的光聚合引发剂组合物的组分的用途是已知的(参见下面的专利文献 1)，例如，使用 2,2'-二(2-氯苯基)-4,4'-5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑(HABI)作为彩色滤光片的光敏组合物，由下面的式(4)表示，其作为光聚合引发剂组合物中的组分公开在日本未审专利公开 HEI No. 6-75372 (参见下面的专利文献 2)和日本未审专利公开 No. 2000-249822 (参见下面的专利文献 3)中。然而，在后烘干期间的升华问题没有在这些文献中涉及，当然，也没有提出能够解决这个问题的具

有本发明的取代基的六芳基二咪唑化合物。

[专利文献 1]

日本已审专利公开 SHO No. 45-37277

[专利文献 2]

日本未审专利公开 HEI No. 06-075373[专利文献 3]

日本未审专利公开 No. 2000-249822

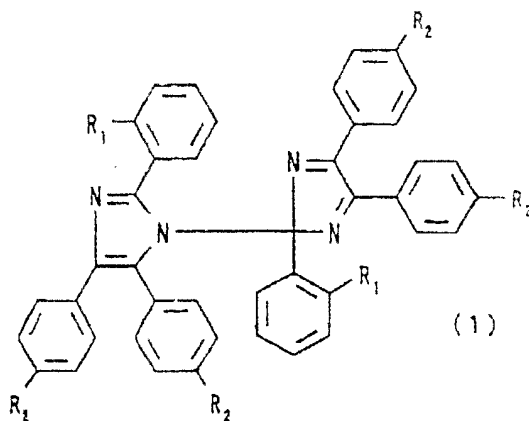
### 发明概述

本发明的目的是提供具有高灵敏度和低升华的光自由基产生剂，使用它们的光聚合引发剂组合物和甚至在烘干步骤期间产生很少升华物并且特别适合于彩色滤光片的可光致聚合的组合物。

经过对于上述问题的努力研究，本发明人发现在后烘干期间粘附排气管的升华物是包含在光敏组合物的光聚合引发剂组合物中的、用作光聚合引发剂的基于六芳基二咪唑化合物的热解产物结晶，并完成了本发明，发现上述问题能够通过用作光自由基产生剂的新的具有特定结构的六芳基二咪唑化合物的光聚合引发剂组合物和通过包含它们的可光致聚合组合物加以克服。

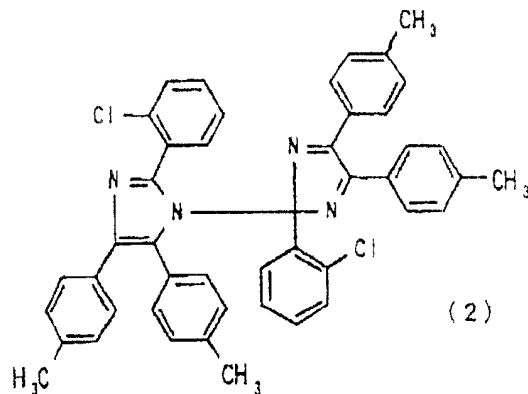
换句话说，本发明提供了按照下面[1]至[8]的六芳基二咪唑化合物，包含它们的光自由基产生剂，使用该光自由基产生剂的光聚合引发剂组合物，和含有它们的可光致聚合的组合物。

[1] 如下式(1)所定义的六芳基二咪唑化合物：



其中每个  $R_1$  代表卤素原子，每个  $R_2$  代表任选被取代的  $C_{1-4}$  烷基。

[2] 如下式(2)所定义的六芳基二咪唑化合物：

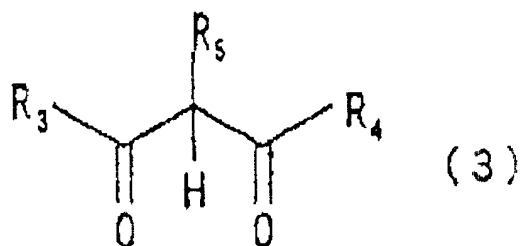


[3] 使用按照[1]或[2]的六芳基二咪唑化合物的方法，其特征在于将其用作光自由基产生剂。

[4] 一种光聚合引发剂组合物，它含有按照[1]的六芳基二咪唑化合物。

[5] 按照[4]的光聚合引发剂组合物，其特征在于它含有一种或多种选自下面的化合物：基于二苯甲酮的化合物、基于噻吨酮的化合物和基于酮基香豆素的化合物。

[6] 按照[4]的光聚合引发剂组合物，其特征在于它含有硫醇化合物和/或如下式(3)所定义的二羰基化合物作为六芳基二咪唑化合物的氢供体：



其中  $R_3$  和  $R_4$  每个独立地代表任选取代的烷基，任选取代的烷氧基，任选取代的氨基，任选取代的芳烷基，任选取代的芳基，任选取代的芳氧基，或带有可聚合的不饱和基团或聚合物残基的有机基团，或  $R_3$  和  $R_4$  可以键合在一起形成环。 $R_5$  代表氢，任选取代的烷基，任选取代的芳烷基或任选取代的芳基。

[7] 一种可光致聚合的组合物，其特征在于它至少包含下面的组分：

(A) 按照[4]至[6]的任一项的光聚合引发剂组合物；和

(B)带有烯属不饱和基团的化合物。

[8] 一种用于彩色滤光片抗蚀剂的可光致聚合的组合物，其特征在于它至少包含下面的组分：

(A) 按照[4]至[6]的任一项的光聚合引发剂组合物；和

(B) 带有烯属不饱和基团的化合物。

### 附图的简要说明

图 1 是 MHABI 的  $^1\text{H-NMR}$  谱。

图 2 是 MHABI 的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱。

图 3 是(放大的)MHABI 的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱。

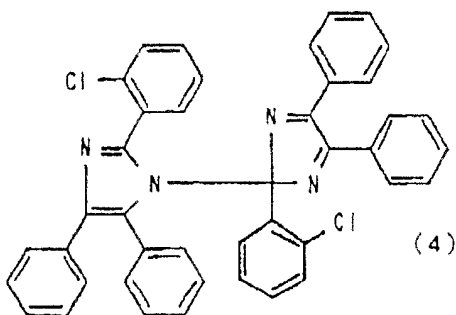
图 4 是 mHABI 的质谱。

图 5 是实施例 1 中的加热的不锈钢的照片。

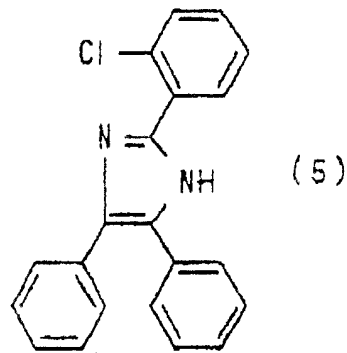
图 6 是对比实施例 1 中的加热的不锈钢的照片。

### 发明的详细说明

2,2'-二(2-氯苯基)-4,4'-5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑(式(4)，缩写为 HABI)，作为六芳基二咪唑化合物通常用作于光敏组合物的光聚合引发剂组合物的组分，在后烘干期间进行热分解成为下面式(5)表示的化合物。该化合物极易升华，并且其晶体容易粘附排气管。





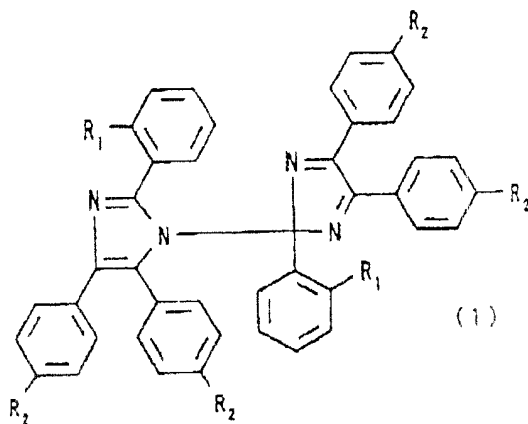


本发明由式(1)代表的六芳基二咪唑化合物在完成本发明的过程中是首先发现的化合物。与 HABI 不同，式(1)代表的这些化合物的分解产物的特征为不易升华，因此在后烘干期间在排气管上不易结晶。按照本发明，首先发现这些新的六芳基二咪唑化合物可以用于作为光自由基产生剂的光敏组合物，以避免在后烘干期间晶体粘附在排气管上，并因此防止了由这样的晶体所引起的麻烦。

现在将详细说明本发明的实施方案。

### 1. 六芳基二咪唑化合物

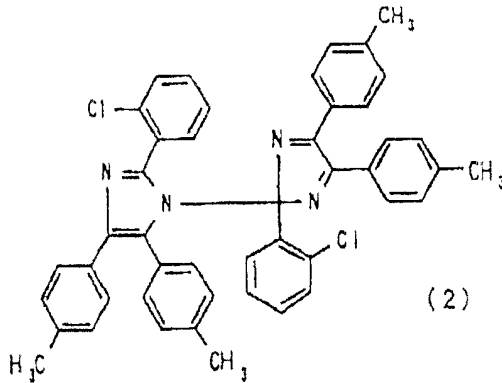
本发明的六芳基二咪唑化合物由下面的式(1)代表：



其中每个  $R_1$  代表卤素，每个  $R_2$  代表任选取代的  $C_{1-4}$  烷基。

在式(1)中，作为  $R_1$  的卤素优选氯。每个  $R_2$  代表任选取代的  $C_{1-4}$  烷基，优选甲基、乙基或异丙基，更优选甲基。作为  $R_2$  的取代基可能提及的是：甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等等。

由式(1)代表的六芳基二咪唑化合物中特别优选的化合物可能提及的有：由下面式(2)代表的 2,2'-二(2-氯苯基)-4,4'-5,5'-四(4-甲基苯基)-1, 2'-二咪唑(MHABI)：



可将本发明的六芳基二咪唑化合物在用于高灵敏度彩色滤光片等的光敏组合物(可光致聚合的组合物)中合适地用作光自由基产生剂。

## 2. 光聚合引发剂组合物

### 2-(1) 六芳基二咪唑化合物

按照本发明的光聚合引发剂组合物的特征为：包含由上面式(1)代表的任何六芳基二咪唑化合物。对于在光聚合引发剂组合物中的六芳基二咪唑化合物的混合比例没有特别的限制，但优选 20-60 重量%，且更优选 30-50 重量%。如果六芳基二咪唑化合物的比例太低，则自由基生成的量降低，由此削弱了光敏性或有时导致可光致聚合的组合物固化不充分。如果用量过高，敏化剂或氢供体的相对含量降低，并可以同样导致光敏性的不希望减少。

本发明的光聚合引发剂组合物还可以包括通常用于光聚合引发剂组合物的其它组分(例如，氢供体、敏化剂、辅助光聚合引发剂，等等)，对此没有任何具体的限制，只要它含有上面说明的六芳基二咪唑化合物作为基本成分即可。可将这样的组分引入，以显示出作为光聚合引发剂的全部功能，但优选加入下面的化合物。

### 2-(2) 一种或多种选自基于二苯甲酮的化合物、基于噻吨酮的化合物和基于酮基香豆素的化合物中的化合物

为了提高敏感度，本发明的光聚合引发剂组合物优选使用一或多种选

自下面的化合物作为敏化剂：基于二苯甲酮的化合物，基于噻吨酮的化合物和基于酮基香豆素的化合物。

基于二苯甲酮的化合物的例子可提及：二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮和 4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮。

基于噻吨酮的化合物的例子可提及：噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮和 2-氯代噻吨酮。

基于酮基香豆素的化合物的例子可提及：3-乙酰基香豆素、3-乙酰基-7-二乙基氨基香豆素、3-苯甲酰基香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3,3'-羰基二香豆素、3,3'-羰基二(7-甲氧基香豆素)和 3,3'-羰基二(5,7-二甲氧基香豆素)。

对于在光聚合引发剂组合物中的敏化剂的混合比例没有特别的限制，但优选为光聚合引发剂组合物总量的 5-40 重量%，且更优选 10-30 重量%。如果混合比太低，可能降低敏感度，然而，如果比例过高，足够的光线不能达到抗蚀剂的下面部分，可以导致那些部分的固化不充分。

### 2-(3) 硫醇化合物和/或羰基化合物

本发明的光聚合引发剂组合物可以同样使用硫醇化合物和/或羰基化合物作为用于上述六芳基二咪唑化合物的氢供体。

#### [1] 硫醇化合物

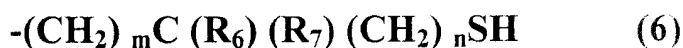
对于用于本发明的硫醇化合物没有特别的限制，只要它是分子中带有硫醇基的化合物即可，并且可根据需要选择通常用于光聚合引发剂组合物的任何硫醇化合物。

这样的硫醇化合物的例子可提及：2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并恶唑、5-氯-2-巯基苯并噻唑、2-巯基-5-甲氧基苯并噻唑、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、5-巯基-1-甲基四唑、3-巯基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、2-巯基-1-甲基咪唑、2-巯基噻唑啉、辛硫醇、己二硫醇、癸二硫醇、1,4-二甲基巯基苯、1,4-丁二醇二(3-巯基丙酸酯)、1,4-丁二醇二(巯基乙酸酯)、

乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和季戊四醇四(巯基乙酸酯)。

从可光致聚合的组合物的储存稳定性的观点来看,本发明特别优选的硫醇化合物包括:在硫醇基的 $\alpha$ -和/或 $\beta$ -碳上具有支链结构的硫醇化合物,或具有其中在硫醇基的 $\alpha$ -和/或 $\beta$ -碳与除了氢以外的3个原子键合的结构的“支链”硫醇化合物,和例如可提及这样的硫醇化合物,其中至少一个相对于硫醇的 $\alpha$ -和/或 $\beta$ -位的非主链取代基是烷基。这里,主链代表由非氢原子组成的包括硫醇基的最长链的结构。

在这些化合物中特别优选的是,其中含有硫醇基的结构部分由下面式(6)代表的硫醇化合物:



(其中 $\text{R}_6$ 和 $\text{R}_7$ 每个独立地代表氢或烷基,条件是 $\text{R}_6$ 和 $\text{R}_7$ 两个不都是氢, $m$ 代表0-2的整数, $n$ 代表0或1的整数。)

这里,烷基(在式(6)中的 $\text{R}_6$ 或 $\text{R}_7$ )优选是直链或支链 $\text{C}_{1-3}$ 烷基。具体地,可能提及的有:甲基、乙基、正丙基、异丙基等等,更优选甲基或乙基。

从提高光敏性的观点来看,用于本发明的硫醇化合物更优选具有两个或多个巯基的多官能硫醇化合物,且为了达到光敏组合物的光敏性和储存稳定性,特别优选具有本发明的式(6)所示结构的多官能硫醇化合物。具体地,可以提及下面的化合物。

烃二硫醇的例子包括2,5-己二硫醇、2,9-癸二硫醇、1,4-二(1-巯基乙基)苯等等。

含有酯键结构的化合物可提及的有:邻苯二甲酸二(1-巯基乙酯)、邻苯二甲酸二(2-巯基丙酯)、邻苯二甲酸二(3-巯基丁基酯)、邻苯二甲酸二(3-巯基异丁基酯)、乙二醇二(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇二(3-巯基丁酸酯)、丙二醇二(3-巯基丁酸酯)、1,4-丁二醇二(3-巯基丁酸酯)、1,3-丁二醇二(3-巯基丁酸酯)、1,2-丁二醇二(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、乙二醇二(2-巯基

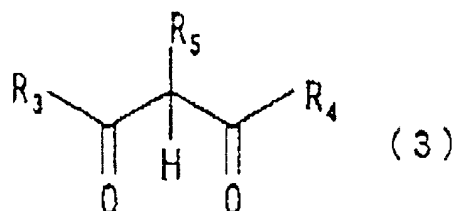
异丁酸酯)、二乙二醇二(2-巯基异丁酸酯)、丙二醇二(2-巯基异丁酸酯)、1,4-丁二醇二(2-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基异丁酸酯), 二季戊四醇六(2-巯基异丁酸酯), 乙二醇二(3-巯基异丁酸酯)、二乙二醇二(3-巯基异丁酸酯)、丙二醇二(3-巯基异丁酸酯)、1,4-丁二醇二(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基异丁酸酯)和二季戊四醇六(3-巯基异丁酸酯)。

这些硫醇化合物可以单独使用或两种或多种混合使用。

当使用这样的硫醇化合物时, 对于在光聚合引发剂组合物中的硫醇化合物的混合比例没有特殊的限制, 但优选相对于光聚合引发剂组合物总量的 20-70 重量%, 且更优选 30-60 重量%。如果硫醇化合物比例太低, 抗蚀剂的表面固化性能可能降低, 而如果比例过高, 巯基的链转移会降低固化产物的交联度。

## [2] 羰基化合物

优选用作本发明氢供体的羰基化合物由下面的式(3)表示:



其中  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  每个独立地代表任选取代的烷基, 任选取代的烷氧基, 任选取代的氨基, 任选取代的芳烷基, 任选取代的芳基, 任选取代的芳氧基, 或带有可聚合的不饱和基团或聚合物残基的有机基团, 或  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  可以键合在一起形成环。 $\text{R}_5$  代表氢, 任选取代的烷基, 任选取代的芳烷基或任选取代的芳基。

对于作为式(3)中  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  的烷基可提及的有: 优选 1-8 个碳且更优选 1-6 个碳的直链或支链烷基。具体的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基。这些基团可以进一步被烷氧基、卤素等取代。

对于作为式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  的烷氧基可提及的有：优选 1-8 个碳且更优选 1-6 个碳的直链或支链烷氧基，具体的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正辛氧基和 2-乙基己基氧基。这些基团可以进一步被烷氧基、卤素等取代。

作为式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  的氨基可以使得它们的氢原子被烃类基团例如烷基、芳烷基或芳基取代。取代氨基中的氢的烷基可优选具有 1-4 个碳原子，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。同样可以提及的有脂环烃基团，例如环己基和环戊基。

作为取代氨基氢的芳烷基可能有提及的有苄基、苯乙基等等。作为取代氨基氢的芳基可能有提及的有苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、茴香基和萘基。在环中具有氮原子的杂环氨基也是合适的，这种氨基可能提及的有：吗啉基、吡啶子基和吡咯烷基。

作为式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  的芳烷基可提及的有苄基和苯乙基。这些基团可以被烷基、烷氧基、芳基、卤素等取代。

作为式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  的芳基可提及的有：苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、茴香基、萘基等等。作为芳氧基可提及的有：苯氧基和萘氧基。这些基团可以被烷基、烷氧基、芳基、卤素等取代。

作为在式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  的具有可聚合的不饱和基团的有机基团可提及的是有机基团例如乙烯基、亚乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基，等等。

作为式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  的带有聚合物残基的有机基团是具有聚合物基团的有机基团，该聚合物基团包含通过聚合或缩聚键合的若干重复单元。例如，可提及的是下述基团，其中带有可聚合不饱和基团的有机基团在可聚合的不饱和基团处聚合，形成高分子化合物。换句话说，这些基团可以由这些化合物在式(3)中  $R_3$  和  $R_4$  处的共聚形成的高分子物质。

具体地，可以提及的有：2-乙酰乙酰氧基甲基丙烯酸乙酯、2-乙酰乙酰氧基丙烯酸乙酯、2-乙酰乙酰氧基丁烯酸乙酯等等作为在 1,3 位置具有羰基的单体与带有含有不饱和基团的单体例如甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯的共聚物。对于聚合物残基的重均分子量没有具体的限制，但优选 1000 至 1

百万。

式(3)中的  $R_3$  和  $R_4$  还可以结合在一起形成环状结构,在这样的情况下,优选具有 5-至 7-元环状结构的化合物。

式(3)中的  $R_5$  表示氢、任选取代的烷基、任选取代的芳烷基或任选取代的芳基。

可以提及的烷基有:优选 1-8 个碳且更优选 1-4 个碳的直链或支链烷基,具体例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基。

芳烷基包括苄基和苯乙基。这些基团可以进一步的被烷基、芳基、烷氧基、卤素等取代。可提及的芳基有:苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、茴香基、萘基等等。这些基团同样可以被烷基、芳基、烷氧基、卤素等取代。

作为式(3)的化合物可提及的有:丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、二-正丙基丙二酸酯、二异丙基丙二酸酯、二-正丁基丙二酸酯、二异丁基丙二酸酯、二-正己基丙二酸酯、二-正辛基丙二酸酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸正丙基酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丁基酯、乙酰乙酸异丁基酯、乙酰乙酸正己基酯、乙酰乙酸正辛基酯、乙酰乙酸苄基酯、乙酰乙酸 2-甲氧基乙基酯、乙酰乙酰氧基甲基丙烯酸乙酯、N-甲基乙酰乙酰胺、N-乙基乙酰乙酰胺、N,N-二甲基乙酰乙酰胺、N,N-二乙基乙酰乙酰胺、N-乙酰乙酰基-N-吗啉,乙酰乙酰苯胺、N-乙酰乙酰基-2-氯苯胺、N-乙酰乙酰基-2,5-二氯苯胺、N-乙酰乙酰基-对-甲苯胺、N-乙酰乙酰基-邻甲苯胺、1,3-环己二酮和双甲酮。

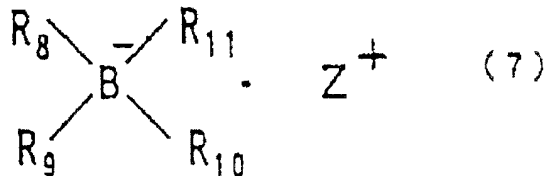
当使用式(3)的化合物时,光聚合中的羰基化合物的混合比没有特别的限制,但是优选 20-70 重量%且更优选 30-60 重量%。如果羰基化合物比例太低,抗蚀剂的表面固化性能可能降低,而如果比例过高,可能降低固化产物的交联度。

#### 2-(4) 其它组分

除如上所述的组分之外,本发明的光聚合引发剂组合物还可以含有有

机硼盐化合物。

用于本发明的有机硼盐化合物可以是在普通光聚合引发剂组合物中通常使用的任一种，但优选可提及的是具有下面式(7)表示的结构的那些：



在式(7)中， $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 每个独立地代表任选取代的烷基、芳基、芳烷基、链烯基、炔基、甲硅烷基或杂环，且 $Z^+$ 表示任何希望的阳离子。下列是可提及作为由 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 代表的基团的例子。

作为优选的烷基，具体地是具有1-12个碳原子的取代或未取代的直链或支链烷基，可作为例子提及的有：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、十二烷基、氰基甲基、4-氯丁基、2-乙基氨基乙基和2-甲氧基乙基。

作为芳基的例子可提及的有：取代或未取代的苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、4-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-正丁基苯基、4-叔丁基苯基、萘基、4-甲基萘基、蒽基、菲基、4-硝基苯基、4-三氟甲基苯基、4-氟苯基、4-氯苯基和4-二甲基氨基苯基。

作为芳烷基的例子可提及的有：取代或未取代的苄基、苯乙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基和4-甲氧基苄基。

作为链烯基的例子可提及的有：取代或未取代的乙烯基、丙烯基、丁烯基和辛烯基。

作为杂环基团的例子可提及的有：取代或未取代的吡啶基、4-甲基吡啶基、喹啉基和吲哚基。

作为脂环基的例子可提及的有：取代或未取代的环己基、4-甲基环己基、环戊基、环庚基等等。

式(7)中的 $R_8$ 优选甲基、乙基、正丙基或正丁基，且 $R_9$ - $R_{11}$ 每个优选苯



基、甲基、4-叔丁基、萘基或4-甲基萘基。

Z<sup>+</sup>优选铵阳离子、铊阳离子、氧代铊阳离子、吡啶鎓阳离子、磷阳离子、氧鎓阳离子或碘鎓阳离子。

作为铵阳离子的具体例子可提及的有：四甲基铵阳离子、四乙基铵阳离子、四正丙基铵阳离子、四正丁基铵阳离子、正丁基三苯基铵阳离子、四苯基铵阳离子和苄基三苯基铵阳离子。

作为铊阳离子的具体例子可提及的有：三苯基铊阳离子、三(4-甲基)铊阳离子和4-叔丁基苯基二苯基铊阳离子。

作为氧代铊阳离子的具体例子可提及的有：三苯基氧代铊阳离子、三(4-甲基)氧代铊阳离子和4-叔丁基苯基二苯基氧代铊阳离子。

作为吡啶鎓阳离子的具体例子可提及的有：N-甲基吡啶鎓阳离子和N-正丁基吡啶鎓阳离子。

作为磷阳离子的具体例子可提及的有：四甲基磷阳离子、四正丁基磷阳离子、四正辛基磷阳离子、四苯基磷阳离子和苄基三苯基磷阳离子。

作为氧鎓阳离子的具体例子可提及的有：三苯基氧鎓阳离子、三(4-甲基)氧鎓阳离子和4-叔丁基苯基二苯基氧鎓阳离子。

作为碘鎓阳离子的具体例子可提及的有：二苯基碘鎓阳离子、二(4-甲基)碘鎓阳离子和二(4-叔丁基)碘鎓阳离子。

作为式(7)表示的有机硼盐化合物的例子可提及的有：正丁基三苯基硼酸四甲基铵、异丁基三苯基硼酸四乙基铵、正丁基三(4-叔丁基)硼酸四正丁基铵、正丁基三萘基硼酸四正丁基铵、甲基三(4-甲基萘基)硼酸四正丁基铵、正丁基三苯基硼酸三苯基铊、正丁基三苯基硼酸三苯基氧代铊、正丁基三苯基硼酸三苯基氧鎓、正丁基三苯基硼酸N-甲基吡啶鎓、正丁基三苯基硼酸四苯基磷和正丁基三苯基硼酸二苯基碘鎓。

由于式(7)代表的有机硼盐化合物通常几乎不吸收波长300 nm或更长的光线，所以当单独使用时，它对普通的紫外线灯光源几乎是不敏感的，但经过与敏化剂组合，可以达到非常高的灵敏度。

当有机硼盐化合物和本发明的六芳基二咪唑化合物一起使用时，在可

光致聚合的组合物中的六芳基二咪唑化合物和有机硼盐化合物的总量优选占全部的 20-60 重量%且更优选 30-50 重量%。如果六芳基二咪唑化合物和有机硼盐化合物的比例太低, 自由基的生成可能不充分, 导致低光敏性或固化不充分的缺点, 而如果过高, 敏化剂或氢供体的相对含量减少, 导致光敏性降低的不利情况。

### 3. 可光致聚合的组合物

本发明的可光致聚合的组合物的特征为: 包含(A)上述的本发明的光聚合引发剂组合物和(B)具有烯属不饱和基团的化合物。它还可以包括粘合剂树脂或着色颜料。

#### 3-(1) 带有烯属不饱和基团的化合物

本发明的可光致聚合组合物中的具有烯属不饱和基团的化合物是通过光自由基聚合引发剂在光照射下产生的自由基进行聚合和交联的化合物, 且可以是单体或聚合物中的任一种。

#### 3-(1)-II 单体

优选使用(甲基)丙烯酸酯作为单体。具体地, 可提及的有(甲基)丙烯酸烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸甲基酯, (甲基)丙烯酸乙基酯, (甲基)丙烯酸丙基酯, (甲基)丙烯酸丁基酯, (甲基)丙烯酸异丁基酯, (甲基)丙烯酸仲丁基酯, (甲基)丙烯酸叔丁基酯, (甲基)丙烯酸己基酯, (甲基)丙烯酸辛基酯, (甲基)丙烯酸异辛基酯, (甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯, (甲基)丙烯酸癸基酯, (甲基)丙烯酸月桂基酯和(甲基)丙烯酸十八烷基酯;

脂环族(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸环己基酯, (甲基)丙烯酸异冰片基酯, (甲基)丙烯酸二环戊烯基酯和(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯;

芳族(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸苄基酯, (甲基)丙烯酸苯基酯, (甲基)丙烯酸苯基卡必醇酯, (甲基)丙烯酸壬基苯基酯, (甲基)丙烯酸壬基苯基卡必醇酯和(甲基)丙烯酸壬基苯氧基酯;

含有羟基的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯, (甲基)丙烯酸羟丙基酯, (甲基)丙烯酸羟基丁基酯, 丁二醇单(甲基)丙烯酸酯, 甘油

(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和甘油二(甲基)丙烯酸酯;

含有氨基的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯, (甲基)丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯和(甲基)丙烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯;

含有磷的甲基丙烯酸酯, 例如磷酸甲基丙烯酰基氧基乙基酯, 磷酸二甲基丙烯酰基氧基乙基酯和甲基丙烯酰基氧基乙基苯基磷酸酯(苯基 P);

二丙烯酸酯, 例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和二缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯;

聚丙烯酸酯, 例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯; 改性的多元醇聚丙烯酸酯例如环氧乙烷 4-摩尔加成的双酚 S 的二丙烯酸酯, 环氧乙烷 4-摩尔加成的双酚 A 的二丙烯酸酯, 脂族酸改性的季戊四醇二丙烯酸酯, 环氧丙烷 3-摩尔加成的三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯和环氧丙烷 6-摩尔加成的三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯。

含有异氰脲酸骨架的聚丙烯酸酯, 例如二(丙烯酰基氧基乙基)单羟基乙基异氰尿酸酯, 三(丙烯酰基氧基乙基)异氰尿酸酯和  $\epsilon$ -己内酯加成的三(丙烯酰基氧基乙基)异氰尿酸酯; 聚酯丙烯酸酯例如  $\alpha,\omega$ -二丙烯酰基(二乙二醇)邻苯二甲酸酯和  $\alpha,\omega$ -四丙烯酰基(双三羟甲基丙烷)四氢邻苯二甲酸酯; 和

缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯; 烯丙基(甲基)丙烯酸酯;  $\omega$ -羟基己酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯; 聚己内酯(甲基)丙烯酸酯; 邻苯二甲酸(甲基)丙烯酰基氧基乙基酯; 琥珀酸(甲基)丙烯酰基氧基乙基酯; 丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙基酯; 丙烯酸苯氧基乙基酯等等。

N-乙烯基化合物 (例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺和 N-乙

烯基乙酰胺)也适合用作单体。

在用于提高光敏性的这些化合物中,可提及的优选化合物有:聚丙烯酸酯例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

### 3-(1)-[2] 聚合物

可提及的聚合物有:(甲基)丙烯酸环氧基酯,尿烷(甲基)丙烯酸酯和含有烯属不饱和基团的丙烯酸系共聚物,但由于对于作为抗蚀剂和彩色滤光片的用途,显影是在碱水溶液中进行的,优选含有羧基的聚合物。这里,术语“聚合物”同样包括低分子的“预聚物”和“低聚物”。

#### < 含有羧基的环氧基(甲基)丙烯酸酯(EA) >

对于用于本发明的含有羧基的环氧基(甲基)丙烯酸酯没有具体的限制,合适的环氧基(甲基)丙烯酸酯包括:将环氧化合物和含有不饱和基团的一元羧酸的反应产物与酸酐反应得到的任何产物。

对于环氧化合物没有特殊的限制,可以提及的环氧化合物例如双酚 A 环氧化合物、双酚 F 环氧化合物、双酚 S 环氧化合物、苯酚-酚醛清漆环氧树脂化合物、甲酚-酚醛清漆环氧化合物和脂肪族环氧化合物。这些化合物可以单独使用或两种或多种混合使用。

作为含有不饱和基团的单羧酸的例子可提及的有:(甲基)丙烯酸,2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基丁二酸,2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基邻苯二甲酸,(甲基)丙烯酰基氧基乙基六氢邻苯二甲酸,(甲基)丙烯酸二聚物, $\beta$ -糠基丙烯酸, $\beta$ -苯乙基丙烯酸,肉桂酸,巴豆酸, $\alpha$ -氰基肉桂酸等等。同样可提及的有:作为含有羟基的丙烯酸酯和饱和或不饱和的二元酸酐的反应产物的半酯,和作为含有不饱和基团的单缩水甘油醚和饱和或不饱和的二元酸酐的反应产物的半酯。这些含有不饱和基团的单羧酸可以单独使用或两种或多种混合使用。

作为酸酐可提及的有:二元酸酐例如马来酸酐,琥珀酸酐,衣康酸酐,邻苯二甲酸酐,四氢邻苯二甲酸酐,六氢邻苯二甲酸酐,甲基六氢邻苯二甲酸酐,桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐,甲基桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐,

氯茵酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐,芳香族多价羧酸酐,例如偏苯三酸酐,苯均四酸酐和二苯酮四羧酸二酐,或多价的羧酸酐衍生物,例如 5-(2,5-二氧代四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐和桥二环[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酸酐。这些化合物同样可以单独使用或两种或多种混合使用。

对于以这种方式得到的含有羧基的环氧基(甲基)丙烯酸酯的分子量没有特别的限制,但按照 GPC 基于聚苯乙烯的重均分子量优选 1000-40,000,且更优选 2000-5000。

为了在碱性显影性能(碱溶性)和硬化膜的耐碱性之间得到符合要求的平衡,上述环氧基(甲基)丙烯酸酯化合物的酸值(按照 JIS K0070 测定固体酸值,下述内容相同)优选至少 10 mg KOH/g,更优选在 45-160 mg KOH/g 范围内,和最优选在 50-140 mg KOH/g 范围内。如果酸值低于 10 mg KOH/g,则碱溶性降低,然而过高的酸值会导致较低的耐碱性或硬化膜的其它性能,这取决于用于抗蚀剂的可固化树脂组合物中的组分的组合情况。

#### < 含有羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯(UA) >

用于本发明的含有羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物能够作为比丙烯酸系共聚物或环氧基(甲基)丙烯酸酯更柔韧的粘合剂树脂,因此适于要求柔韧性和抗弯性的目的。

含有羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物是一种包含衍生自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯的单元、衍生自多元醇的单元和衍生自聚异氰酸酯的单元作为结构单元的化合物。更具体地说,它包含下述的重复单元,其中两端由含羟基的(甲基)丙烯酸酯衍生的单元组成,同时在两端之间的区域由尿烷键合连接的衍生自多元醇的单元和衍生自聚异氰酸酯的单元组成,并且羧基存在于重复单元中。

换句话说,含羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物是由  $-(OR_bO-OCNHR_cNHCO)_n-$  表示的, (其中  $OR_bO$  是多元醇的脱氢残基,且  $R_c$  是聚异氰酸酯的脱异氰酸酯残基)。

含有羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物可以通过下面方法制备:将至少一种含羟基的(甲基)丙烯酸酯(a)与多元醇(b)和多异氰酸酯(c)反应,但对于

多元醇和多异氰酸酯中之一或两者必须使用包含羧基的化合物，优选包含羧基的多元醇。通过这样，使用含羧基的化合物作为多元醇和/或多异氰酸酯，可以制备在  $R_b$  或  $R_c$  处具有羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物。在上式中， $n$  优选约 1-200 且更优选 2-30。在此范围的  $n$  值将导致硬化膜的更出色的柔韧性。

当使用多元醇和多异氰酸酯中二者之一或两者中的两种或多种时，重复单元将是许多类型，且众多单元的规整性可以根据用途从全部不规则的、嵌段的、局部化的等中适当地加以选择。

作为包含羟基的(甲基)丙烯酸酯(a)可提及的有：(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯，(甲基)丙烯酸羟基丙基酯，(甲基)丙烯酸羟基丁基酯，己内酯或上述(甲基)丙烯酸酯的氧化烯加成物，甘油单(甲基)丙烯酸酯，甘油二(甲基)丙烯酸酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸加成物，三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基二(甲基)丙烯酸酯，季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯，二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基丙烷-氧化烯加成物-二(甲基)丙烯酸酯等等。

这些含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a)可以单独使用或两种或多种不同类型混合使用。这些之中优选(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯，(甲基)丙烯酸酯羟基丙基和(甲基)丙烯酸羟基丁基酯，更优选(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯。使用(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯将促进包含羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物(UA)的合成。

用于本发明的多元醇(b)可以是聚多元醇和/或二羟基化合物。作为聚多元醇可提及的有：二羟基聚醚例如聚乙二醇，聚丙二醇和聚丁二醇，由多元醇和多元酸的酯获得的聚酯二醇，包含源于六甲撑碳酸酯、戊撑碳酸酯等单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇，和聚内酯二醇例如聚己内酯二醇和聚丁内酯二醇。

当使用包含羧基的聚多元醇时，可以在聚多元醇的合成期间加入例如三元或大于三元的多元酸例如偏苯三酸(或酸酐)，得到合成的化合物以保留羧基。

聚多元醇可以是如上所述那些中的一种，或两种或多种的混合物。具有 200-2000 数均分子量的聚多元醇将会导致硬化膜的更出色的柔韧性。

所使用的二羟基化合物可以是具有两个醇羟基的直链或支链化合物，但特别优选包含羧基的二羟基脂族羧酸。这样的二羟基化合物可提及的有：二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸。通过使用包含羧基的二羟基脂族羧酸，可以容易地在尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物中包括羧基。

可以使用一种二羟基化合物或两种或多种二羟基化合物的混合物，任选与聚多元醇一起使用。

当以相互混合的形式使用包含羧基的聚多元醇时，或当使用如下所述的包含羧基的化合物作为多异氰酸酯时，可以使用没有羧基的二羟基化合物，例如乙二醇，二乙二醇，丙二醇，1,4-丁二醇，1,3-丁二醇，1,5-戊二醇，新戊二醇，3-甲基-1,5-戊二醇，1,6-己二醇或1,4-环己烷二甲醇。

作为用于本发明的具体的多异氰酸酯，可提及的有：二异氰酸酯例如 2,4-甲苯异氰酸酯，2,6-甲苯异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，二苯亚甲基二异氰酸酯，(o, m 或 p)-二甲苯二异氰酸酯，亚甲基二(环己基异氰酸酯)，三甲基六亚甲基二异氰酸酯，环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯，环己烷-1,4-二亚甲基二异氰酸酯和 1,5-萘二异氰酸酯。这些多异氰酸酯可以单独使用或两种或多种混合使用。也可以使用包含羧基的多异氰酸酯。

对于用于本发明的含有羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯的分子量没有特别的限制，但按照 GPC 基于聚苯乙烯的重均分子量优选 1000-40,000 且更优选 8000-30,000。同样，包含羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物的酸值(UA)优选 5-150 毫克 KOH/克且更优选 30-120 毫克 KOH/克。

如果包含羧基的尿烷(甲基)丙烯酸酯化合物(UA)的重均分子量小于 1000，会削弱硬化膜的伸长率和强度，如果大于 40,000，膜可能变得较硬和柔韧性较小。酸值小于 5 毫克 KOH/克会减弱用于抗蚀剂的可固化树脂组合物的碱溶性(显影性能)，如果大于 150 毫克 KOH/克，会削弱硬化膜的耐碱性。

### < 包含羧基和烯属不饱和基团的丙烯酸共聚物(AP-A) >

包含羧基和烯属不饱和基团的丙烯酸共聚物可以通过下列方法得到:

将 a) 包含羧基的烯属不饱和单体和 b) 除 a) 以外的烯属不饱和单体共聚合, 然后将由单体的共聚作用得到的丙烯酸共聚物(AP-B) 侧链上的一些羧基与每个分子上具有环氧基和烯属不饱和基团的化合物(例如缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯或烯丙基缩水甘油醚)的环氧基反应, 或将丙烯酸共聚物的一些或全部羟基与在每个分子上具有异氰酸酯基和烯属不饱和基团的化合物(例如异氰酸 2-甲基丙烯酰基氧基乙酯)的异氰酸酯基反应, 以此在侧链引入烯属不饱和基团。

可使用包含羧基的烯属不饱和单体 a) 以便赋予丙烯酸系共聚物碱性显影性质。含有羧基的烯属不饱和单体的具体例子包括: (甲基)丙烯酸, 2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基丁二酸, 2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基邻苯二甲酸, (甲基)丙烯酰基氧基乙基六氢邻苯二甲酸, (甲基)丙烯酸二聚物, 马来酸, 巴豆酸, 衣康酸, 富马酸等等。

为了控制涂层(抗蚀剂、彩色滤光片)强度和颜料分散性可使用除了上述 a) 以外的烯属不饱和单体 b)。作为具体例子可提及的有: 乙烯基化合物, 例如苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, (o, m, p-)羟基苯乙烯和醋酸乙烯酯; (甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙基酯, (甲基)丙烯酸正丙基酯, (甲基)丙烯酸异丙酯, (甲基)丙烯酸正丁基酯, (甲基)丙烯酸叔丁基酯, (甲基)丙烯酸正己基酯, (甲基)丙烯酸环己基酯, (甲基)丙烯酸苄基酯, (甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯, (甲基)丙烯酸异冰片基酯, (甲基)丙烯酸四氢糠基酯, (甲基)丙烯腈, (甲基)丙烯酸缩水甘油基酯, 烯丙基缩水甘油醚, (甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯, (甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯, (甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯, 丙烯酸三氟乙基酯, (甲基)丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙基酯和(甲基)丙烯酸全氟代辛基乙基酯; 和酰胺例如(甲基)丙烯酰胺, N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺, N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺, N-甲基(甲基)丙烯酰胺, N-乙基(甲基)丙烯酰胺, N-异丙基(甲基)丙烯酰胺, N-乙基吡咯烷酮, N-乙基己内酰胺和 N-(甲基)丙烯酰基吗啉。



a)和 b)基于重量的共聚比优选为 5:95 至 40:60 且更优选 10:90 至 35:65。如果 a)的共聚比小于 5, 碱性显影性能降低, 并且变得难以形成图案。如果 a)的共聚比大于 40, 则碱性显影将趋向于在照相排版部分进行, 使得难以保持恒定的谱线宽度。

包含羧基和烯属不饱和基团的丙烯酸系共聚物的分子量是按照凝胶渗透色谱法(GPC)以基于聚苯乙烯的重均分子量表示的, 优选在 1000-500,000 范围之内, 且更优选为 3000-200,000。在小于 1000 时, 膜强度被显著地降低。大于 500,000 时, 碱溶性(显影性能)大大地降低。

上述包含烯属不饱和基团的单体和聚合物可同样以两种或多种不同类型的混合方式使用。

### 3-(2) 粘合剂树脂

本发明的可光致聚合组合物还可以包括不含烯属不饱和基团的粘合剂树脂。这样的粘合剂树脂可提及的有: 环氧树脂, 聚酯树脂和聚氨酯树脂, 但用于抗蚀剂时, 特别优选包含羧基的丙烯酸系共聚物。这样的丙烯酸系共聚物可提及的有包含羧基的丙烯酸系共聚物(AP-B), 优选的 AP-B 共聚物可提及的是那些在与如上所述 AP-A 的侧链上具有烯属不饱和基团的化合物反应之前的共聚物。

### 3-(3) 着色颜料

当本发明的可光致聚合组合物用于彩色滤光片时, 将会包含着色颜料。用于彩色滤光片的常用的色调是: 红色、绿色和蓝色的加色法混色, 青色、紫红色和黄色的减色法混色, 以及用于黑色基质部分的黑色。当染料和颜料都可以用作着色剂时, 根据耐热性和耐光性的观点, 优选使用颜料。使用两种或多种不同颜料的混合物常常可以得到合适的波谱, 例如, 通过下列方法可以得到合适的波谱: 混合青色颜料和紫色颜料得到蓝色, 混合绿色颜料和黄色颜料得到绿色, 混合红色颜料和黄色或橙色颜料得到红色。

下列提及的是用于本发明的着色颜料, 通过它们的色度指数加以表明。  
C. I. 颜料黄 12, 13, 14, 17, 20, 24, 55, 83, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 139, 147, 148, 153, 154, 166, 168, C. I. 颜料橙 36, 43, 51, 55, 59, 61, C. I. 颜料红

9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, C. I. 颜料紫 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50, C. I. 颜料蓝 15, 15 : 1, 15 : 4, 15 : 6, 22, 60, 64, C. I. 颜料绿 7, 36, C. I. 颜料棕 23, 25, 26.

黑色颜料可提及的有：碳黑，钛黑等等，作为碳黑的具体例子可提及的有：Degussa 的 Special Black 4, Special Black 100, Special Black 250, Special Black 350 和 Special Black 550, Colombia Carbon 的 Raven 1040, Raven 1060, Raven 1080 和 Raven 1255, 和 Mitsubishi Chemical 的 MA7, MA8, MA11, MA100, MA220 和 MA230。

### 3-(4) 其它组分

溶剂优选用于本发明的可光致聚合的组合物中以调节更适合涂层的粘度。作为溶剂的例子可提及的有：甲醇，乙醇，甲苯，环己烷，异佛尔酮，乙酸溶纤剂，二乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，二甲苯，乙苯，甲基溶纤剂，乙基溶纤剂，丁基溶纤剂，丙二醇一甲基醚，丙二醇单甲醚乙酸酯，二乙二醇单乙醚乙酸酯，乙酸异戊酯，乳酸乙酯，甲基乙基酮，丙酮，环己烷等等，其中的任一种可以单独使用或两种或多种混合使用。

### 3-(5) 可光致聚合的组合物的制备

当本发明的可光致聚合的组合物包含颜料时，可通过将上述组分的每一种利用分散装置例如三重轧粉机、双重轧粉机、砂磨机、磨碎机、球磨机、搅拌机、油漆搅拌器等进行混合来制备。可以加入阻聚剂以防止由于在分散期间聚合而产生的凝胶化，或在颜料分散之后加入单体或光敏引发剂。为了得到更符合要求的颜料分散体，也可以加入合适的分散助剂。分散助剂具有促进颜料分散和防止分散后再絮凝的效果。

### 实施例

现在通过实施例说明本发明，应理解实施例对于本发明没有限制。

### 合成

#### 二咪唑化合物的合成

合成实施例 1 : 2,2'-二(2-氯苯基)-4,4'-5,5'-四(4-甲基苯基)-1,2'-二咪唑  
(以下缩写为 MHABI) 的合成

将 27.50 克(115 mmol) 4,4'-二甲基偶苯酰(4,4'-dimethylbenzil)(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)、16.25 克(116 mmol)邻氯苯甲醛(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)、69.45 克(901 mmol)乙酸铵(Junsei Chemicals Co., Ltd.)和 450 克乙酸(Junsei Chemicals Co., Ltd.)放入体积 1 L 的烧瓶中后,将混合物在 117°C 下反应 5 小时,同时搅拌。使反应混合物冷却,然后慢慢地倾倒在 2 L 搅拌的去离子水中,使 2-氯苯基-4,5-二(4-甲基苯基)咪唑沉淀。将 2-氯苯基-4,5-二(4-甲基苯基)咪唑过滤并洗涤后,将其溶于 500 克二氯甲烷中(Junsei Chemicals Co., Ltd.),并将溶液加入到容积 2 L 的 4 颈烧瓶中并冷却至 5-10°C。然后向其中加入 117.6 克(357 mmol)铁氰化钾(Junsei Chemicals Co., Ltd.)、44.7 克氢氧化钠(Junsei Chemicals Co., Ltd.)和 600 克去离子水的混合物,同时搅拌一个小时,反应在室温下进行 18 小时。将反应混合物用去离子水洗涤三次,然后用大约 50 克的无水硫酸镁(Junsei Chemicals Co., Ltd.)脱水,然后在减压下蒸出二氯甲烷,制备 MHABI 的晶体。用乙醇(Junsei Chemicals Co., Ltd.)将 MHABI 重结晶,然后过滤并干燥,得到 36.5 克的浅黄色晶体产物(88.7%产率)。

得到的 MHABI 的化学式是  $C_{46}H_{36}Cl_2N_4$ , 且分子量是 715.70。

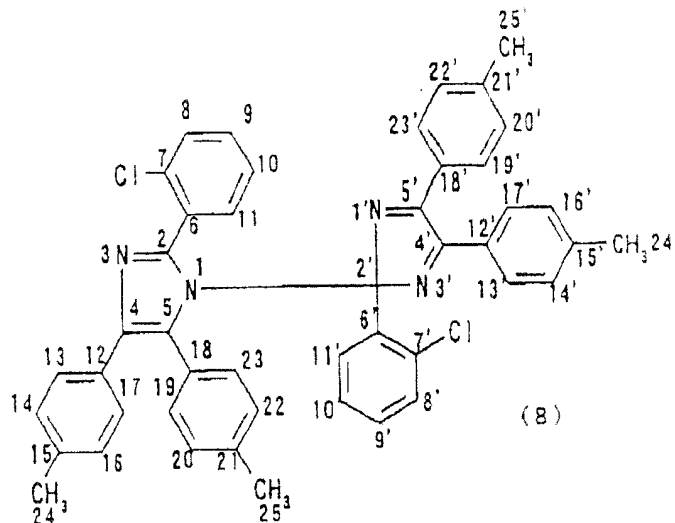
## 结构分析

### (1) $^1H$ -NMR

MHABI 的  $^1H$ -NMR 图表见图 1。 $^1H$ -NMR 是利用 JEOL 的 JNM-AL400 在重氯仿中测定的。

### (2) $^{13}C$ NMR

MHABI 的  $^{13}C$ -NMR 图表见图 2 和图 3。 $^{13}C$ -NMR 是利用 Bruker 的 AMX400 在重氯仿中测定的。对特征化学位移进行了归属。



21.0, 21.2, 21.5, 21.6 ppm: 在 24、25、24'、25' 位的甲基碳原子

110.7 ppm: 2' 碳原子

### (3) 质谱

利用 JEOL 的 JMS-SX102A 测定 MHABI 的质谱。图表见图 4。MHABI 的分子量是 715.69，在 714 处检测到分子离子峰。该值与不含原子同位素的 MHABI 的分子量相匹配。

### (4) 熔点

利用 Buchi 的 510 型熔点测定器测定熔点。MHABI 的熔点是 211℃。

### 粘合剂树脂的合成

合成实施例 2：包含羧基的丙烯酸系共聚物(AP-B)，AP-1：25 重量% 的包含羧基的丙烯酸系共聚物溶液(溶剂：丙二醇甲醚乙酸酯，以下缩写为 PGMEA，Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd 的产品)

将 11.25 重量份的甲基丙烯酸(以下缩写为 MAA，Kyoisha Chemical Co., Ltd. 的产品)、15.00 重量份的甲基丙烯酸甲酯(以下缩写为 MMA，Kyoisha Chemical 的产品)、41.25 重量份的甲基丙烯酸正丁基酯(以下缩写为 BMA)、7.50 重量份的甲基丙烯酸 2-羟乙酯(以下缩写为 HEMA，Kyoisha Chemical 的产品)和 210.0 重量份的 PGMEA 加入到装有滴液漏斗、温度计、冷凝管、搅拌器和氮气引入管的 4 颈烧瓶中后，用氮气将 4

颈烧瓶置换一个小时。加热至 90℃后，在一个小时期间内滴加入 11.25 重量份的 MAA、15.00 重量份的 MMA、41.25 重量份的 BMA、7.50 重量份 (0.0776 摩尔)的 HEMA、210.0 重量份的 PGMEA 和 3.20 重量份的 2,2'-偶氮二异丁腈(缩写为 AIBN, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.的产品)的混合物。聚合 3 小时后，加热至 100℃，加入 1.0 重量份的 AIBN 和 30.0 重量份的 PGMEA 的混合物，再额外聚合 1.5 小时，得到包含羧基的丙烯酸系共聚物(AP-1)。AP-1 的重均分子量 (通过 GPC 测定，基于聚苯乙烯)是 26,000。

### 包含烯属不饱和基团的化合物的合成

合成实施例 3：包含羧基和烯属不饱和基团的丙烯酸系共聚物 (AP-A)，AP-2：26 重量%的包含羧基和烯属不饱和基团的丙烯酸系共聚物的溶液(溶剂：PGMEA)

将 600 重量份的包含羧基的丙烯酸系共聚物 AP-1、8.8 克异氰酸 2-甲基丙烯酰基氧基乙酯(Karenz MOI, Showa Denko K.K.的产品)和 0.36 克的二月桂酸二丁锡(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.的产品)加入到装有温度计、冷凝管、搅拌器和氮气引入管的 4 颈烧瓶中后，反应在 60℃下进行 3 小时，同时鼓入空气，然后将反应混合物冷却，得到 AP-2。

合成实施例 4：包含羧基的环氧丙烯酸酯(EA)的合成，EA-1：60 重量%的包含羧基的环氧丙烯酸酯的溶液(溶剂：二乙二醇单乙醚乙酸酯)

加入 210 重量份的甲酚-酚醛清漆环氧树脂(EPOTOTO YDCN-704, 环氧当量：210, 软化点：90℃, Toto chemical Co., Ltd.的产品)、72 重量份的丙烯酸(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.的产品)、0.28 重量份的对苯二酚(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.的产品)和 232.6 重量份的二乙二醇单乙醚乙酸酯(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.的产品)后，将混合物加热至 95℃，在证实均匀溶解后，加入 1.4 重量份的三苯基磷(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.的产品)，将混合物加热至 100℃，反应进行大约 30 小时，得到具有 0.5mg KOH/克酸值的反应混合物。向其中加入 66.9 重量份的四氢邻苯二甲酸酐，

将混合物加热至 90℃，反应进行通过大约 6 小时，通过 IR(红外吸收光谱)证实失去了酸酐的吸收，得到了具有固体酸值 70 毫克 KOH/克和固相浓度 60.0%的包含羧基的环氧丙烯酸酯树脂 EA-1。

### 可光致聚合的组合物的评价

#### 试剂

#### 包含烯属不饱和基团的化合物(单体)

二季戊四醇六丙烯酸酯：Toa Gosei Co., Ltd 的产品。

#### 光致聚合引发剂

1) EMK(4,4'-二(N,N-二乙基氨基)二苯甲酮)：Hodogaya Chemical Co.,Ltd.的产品。

2) HABI(2,2'-二(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑)：Hodogaya Chemical Co., Ltd 的产品。

3) MN<sub>3</sub>M (甲基三(4-甲基萘基)硼酸四正丁基铵)：通过在日本未审专利公布 HEI No. 11-222489 中描述的方法合成

4) TPMP(三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯))：Yodo Kagaku Co., Ltd.的产品。

5) 双甲酮：Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd 的产品。

#### 颜料

1) 碳黑：Special Black 4, Degussa 的产品

#### 其它组分

1) PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)：Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd 的产品。

2) 环己烷：Wako Pure Chemical Industries, Ltd.的产品。

3) FLOWLEN DOPA-33：分散剂，包含氨基的丙烯酸系共聚物，固相浓度：30 重量%，主要的溶剂：环己酮，Kyoisha Chemical Co., Ltd.的产品。

## 可光致聚合的组合物的制备

### 实施例 1

将 196.0 重量份的丙烯酰基共聚物 AP-1 (49.0 重量份的固体部分, 147 重量份的溶剂部分)、65.0 重量份的 Special Black 4、21.7 重量份的 FLOWLEN DOPA-33 (分散剂: Kyoisha Chemical Co., Ltd.的产品) (6.5 重量份的固体部分, 15.2 重量份的溶剂部分)和 200.0 重量份的环己酮混合后, 使用涂料调节剂(Asada Iron Works Co., Ltd.的产品)分散 3 小时。

在此分散体中, 将 35.0 重量份的包含烯属不饱和基团的化合物 EA-1 (21.0 重量份的固体部分, 14.0 重量份的溶剂部分)、38.5 重量份的季戊四醇六丙烯酸酯、5.0 重量份的 4,4'-二(N,N-二乙基氨基)二苯甲酮(以下缩写为“EMK”)、15.0 重量份的 MHABI、15.0 重量份的 TPMP 和 600.0 重量份的环己酮混合并溶解。然后将组合物用 0.8  $\mu\text{m}$  毛孔滤纸(用于 GFP 的 Kiriya 滤纸)过滤, 得到本发明的可光致聚合的组合物。得到的可光致聚合组合物的物理性能通过下列方法评估。结果见表 1。

### 实施例 2, 对比实施例 1, 2

除了使用列于表 1 中的用量, 用和实施例 1 同样的方法进行实施例 2 和对比实施例 1 和 2。得到的可光致聚合组合物的物理性能按照实施例 1 的方法评估。结果见表 1。

## 评定方法

### (1) 残余膜感光性

将得到的可光致聚合组合物旋涂在玻璃基底(100 X 100 mm)上至约 1.5 微米的干膜厚度, 在室温下干燥 30 分钟, 然后在室温下真空干燥 10 分钟。用膜厚度测量仪器(SURFCOM130A, Tokyo Seimitsu Co., Ltd.的产品)精确测定干燥的涂层的膜厚度, 然后用带有超高压汞灯(Ushio, Inc.的“Multilight ML-251A/B”)的曝光装置使可光致聚合的组合物暴露于光线中, 同时通过石英遮光膜改变曝光量, 用于照相排版。利用紫外积分光度

计(Ushio Inc.的带有“UVD-S365”接收器的“UIT-150”)测定曝光量。在所使用的石英遮光膜中形成了 5, 10, 30, 50, 70, 100 微米直线/空间图形。在遮光膜和涂层之间的间隙设置为 100 微米。将曝光涂层在 0.1%碳酸钠水溶液中碱性显影指定的时间(25℃)。显影时间设置为时间周期(tD)的 1.5 倍, tD 是曝光前通过涂层的碱性显影将涂层完全溶解所需要的时间。时间周期 tD 是通过重复实验来测定的涂层完全溶解所需要的时间, 其中观察到具有不同碱性显影时间的涂层的溶解度。碱性显影后, 通过喷入空气将玻璃基底洗涤并干燥, 测定残余涂层(抗蚀剂)的膜厚度, 按照下列等式计算膜残余比例:

$$\text{膜残余比例(\%)} = 100 \times (\text{碱性显影后的膜厚度}) / (\text{碱性显影前的膜厚度})$$

进行相同的照相排版方法, 同时改变曝光量, 然后在图表上将曝光量和膜残余比例之间的关系作图, 其中记录膜残余比例达到色饱和度的曝光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ), 将其作为膜残余感光度。较小的值表明具有较高的感光度。

## (2) 后烘干期间的升华物

将得到的可光致聚合的组合物旋涂在玻璃基底(100 X 100 x 1mm)上至约 1.5 微米的干膜厚度, 在室温下干燥 30 分钟, 然后在室温下真空干燥 10 分钟。用上述曝光装置照射  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  的光线, 进行照相排版。将得到的基底放置在盘中, 然后将盘放置在加热板上使其加热。将不锈钢基底(200 X 200 X 1 mm)放置在盘中, 并将包含水的盘放置在其上, 以冷却不锈钢基底。将玻璃基底用加热板在  $230^\circ\text{C}$  下加热 30 分钟后, 用光学显微镜(VH-Z250, Keyence Corporation 的产品)观察到源自固化膜的升华物粘附在不锈钢基底上, 并可视地判断出存在或不存在晶体。结果见图 5 (实施例 1)和图 6 (对比实施例 1)。当使用 HABI 时, 尽管产生了晶体(在图 6 中和鸟足迹相类似的标记), 但使用 MHABI 时没有明显的晶体。



表 1

	实施例 1	实施例 2	对比实施例 1	对比实施例 2
可光致聚合的组合物				
粘合剂树脂	(重份数值) AP-1 *1 (25.0 重量% 固体部分)	140.0	196.0	140.0
包含烯属不饱和基团的化合物	AP-2 <sup>*2</sup> (26.0 重量% 固体部分) EA-1 <sup>*3</sup> (60.0 重量% 固体部分) 二季戊四醇六丙烯酸酯	130.0	35.0 38.5	130.0 38.5
单体	FLOWLEN DOPA-33 <sup>*4</sup> (30.0 重量% 固体部分)	21.7	21.7	21.7
分散剂	碳黑 <sup>*5</sup>	65.0	65.0	65.0
着色材料				
光聚合引发剂	EMK <sup>*6</sup>	5.0	5.0	5.0
敏化剂	MHABI <sup>*7</sup> HABI <sup>*8</sup> MN3M <sup>*9</sup>	15.0	15.0	10.0 5.0
光自由基产生剂				
氢供体	TPMP <sup>*10</sup> 双甲酮	15.0	15.0	15.0
有机溶剂	环己酮	800.0	800.0	760.0
评价结果				
膜残余感光度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	20	20	40	40
存在/不存在晶体	不存在	不存在	存在	存在

\*1: 甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁基酯/甲基丙烯酸 2-羟乙酯 = 15/20/55/10 (重量比) 共聚物, Mw = 26,000, 固体浓度: 25 重量%, 溶剂: PGMEA。

\*2: 包含加到 AP-1 上的 2-异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯的丙烯酸系共聚物, 固体浓度: 26 重量%, 溶剂: PGMEA。

\*3: 包含羧基的甲酚-酚醛清漆环氧丙烯酸酯, 固体浓度: 60 重量%, 酸值: 70 毫克 KOH/克。

\*4: FLOWLEN DOPA-33<sup>\*4</sup>: 分散剂, 包含氨基的丙烯酸系共聚物, 固体浓度: 30 重量%, 主要的溶剂: 环己酮。

\*5: Special Black 4

\*6: 4,4'-二(N,N-二乙基氨基)二苯甲酮

\*7: 2,2'-二(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-甲基苯基)-1,2'-二咪唑

\*8: 2,2'-二(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑

\*9: 甲基三(4-甲基苯基)硼酸四正丁基铵

\*10: 三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)

本发明新的六芳基二咪唑化合物具有低升华热解产物，并且当在光敏组合物中将其用作光聚合引发剂组合物的组分时，它们甚至在彩色滤光片等的抗蚀剂生产的后烘干期间都不产生升华物。这样可以防止当利用包含常规光聚合引发剂的光敏组合物时常常出现的麻烦，例如产生的升华物粘附到排气管上等等，和这样的粘着物落到抗蚀剂上。

使用上述六芳基二咪唑化合物的本发明光聚合引发剂组合物对于用作各种抗蚀剂例如阻焊剂、抗蚀刻剂、抗光蚀剂等的可光致聚合的组合物是特别有效的，并且可特别用于可光致聚合的组合物，后者在生产用于彩色液晶显示元件、照相机等的彩色滤光片中适合地用作彩色滤光片抗蚀剂。

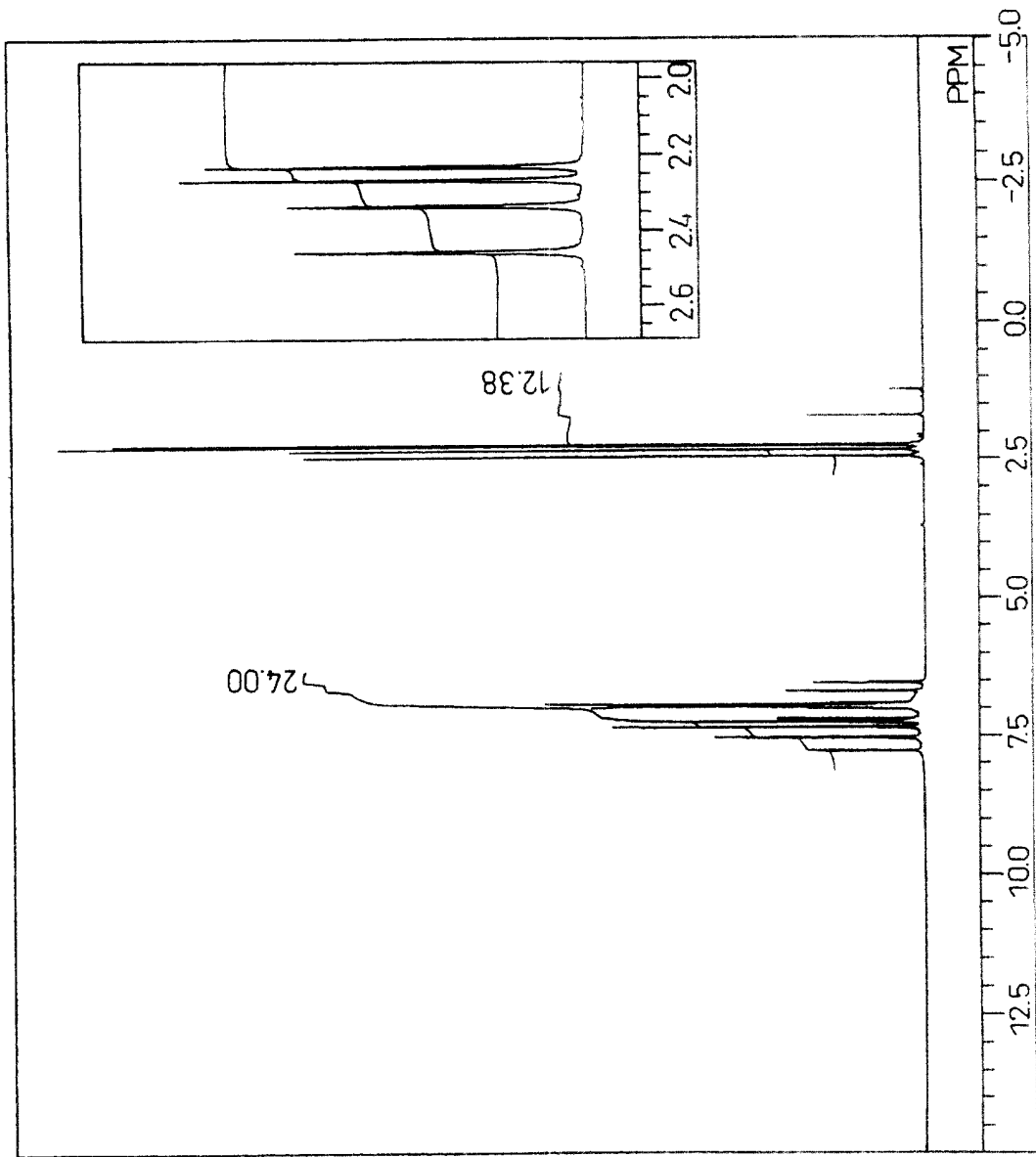


图 1

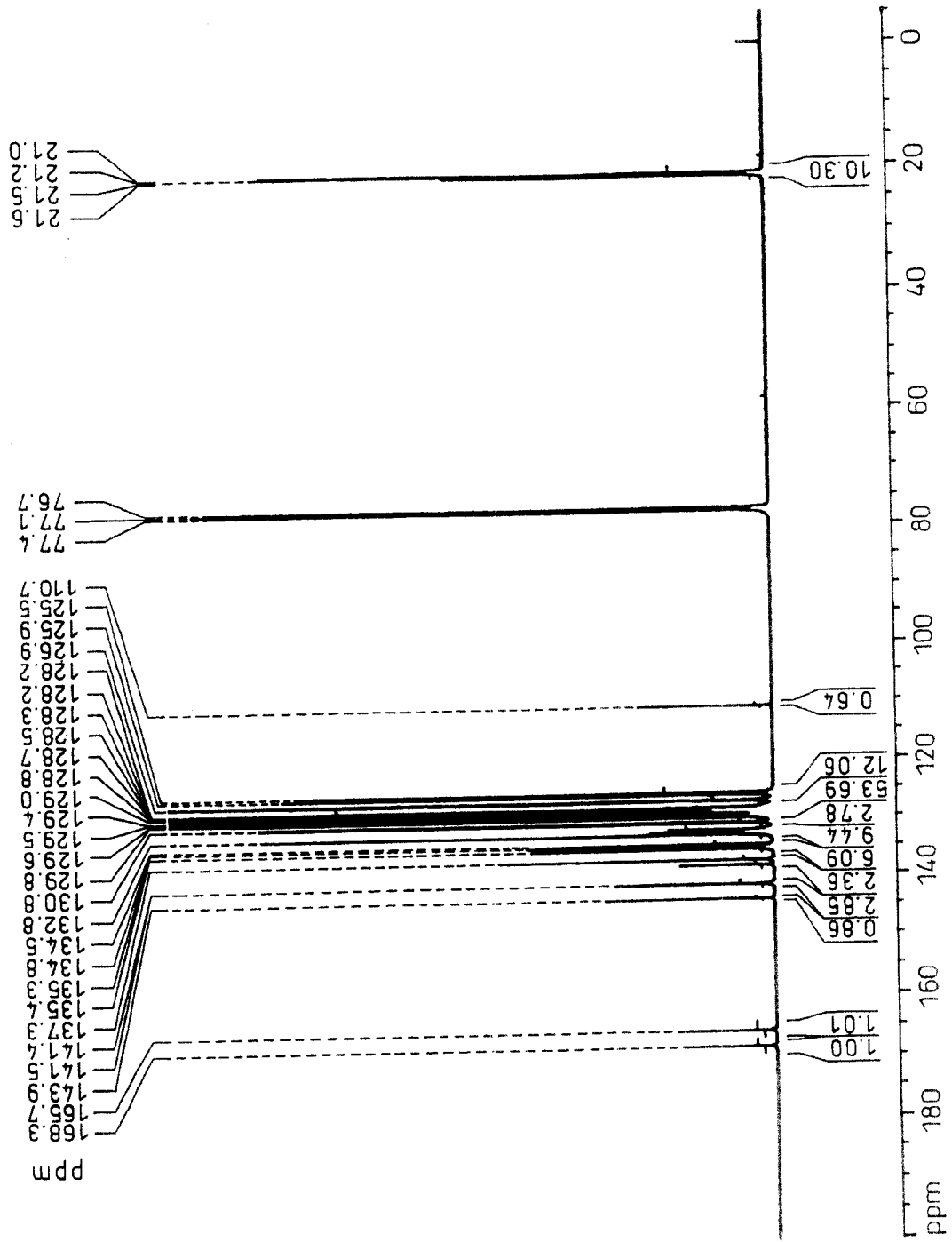


图 2

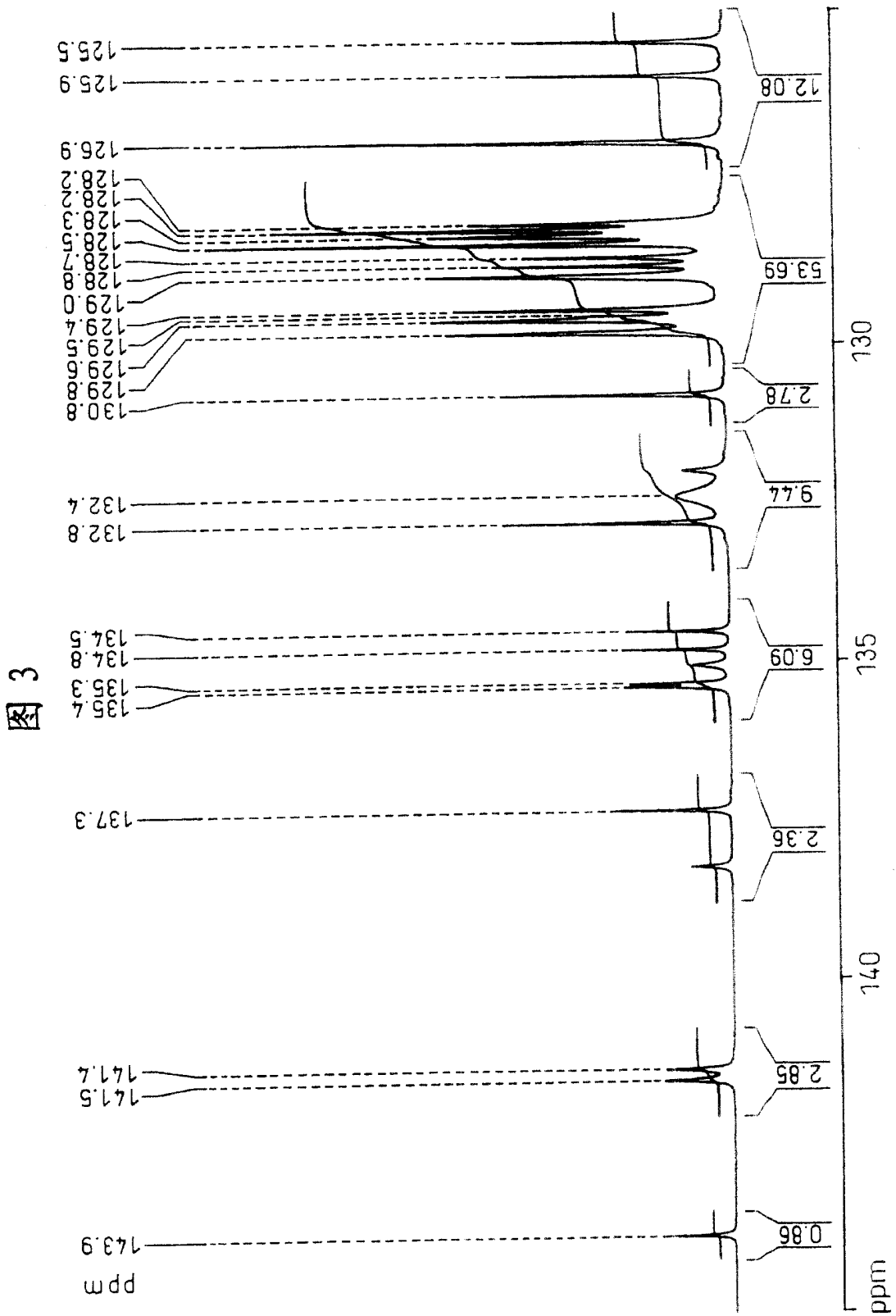


图 3

图 4

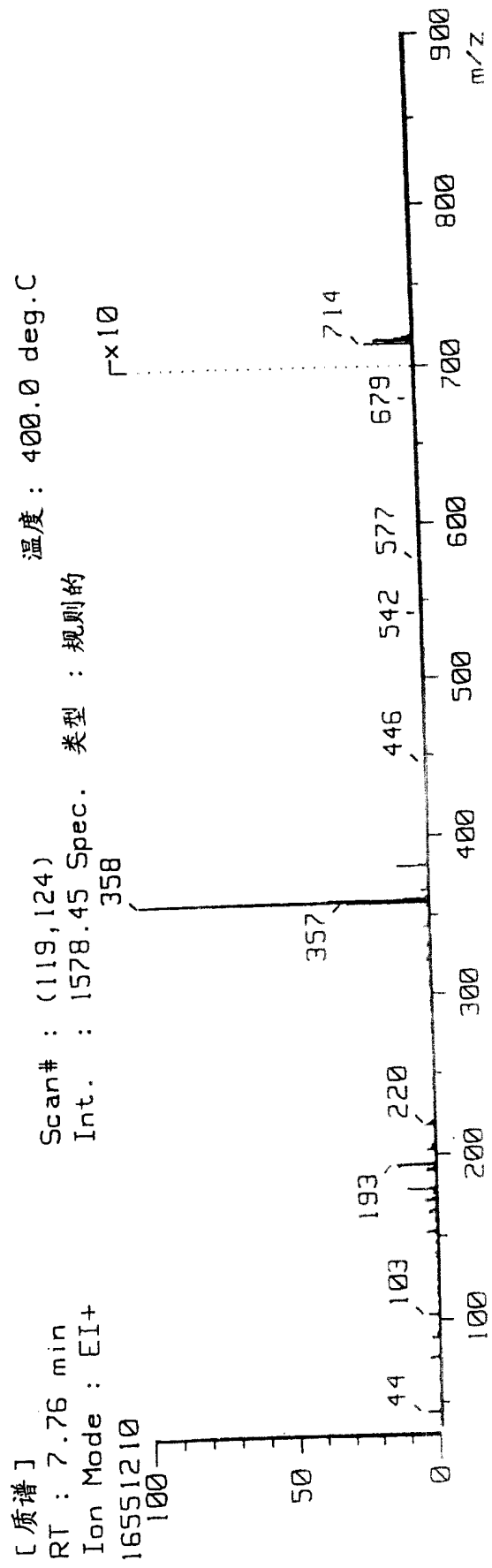
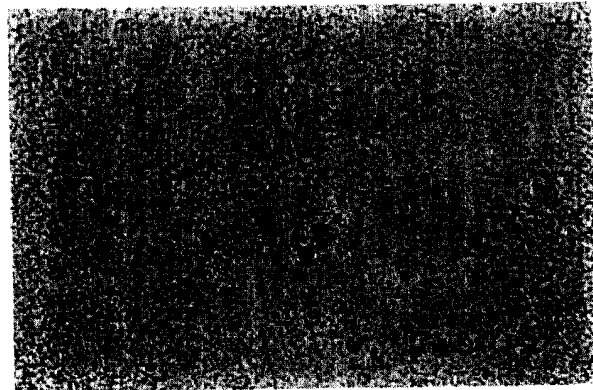
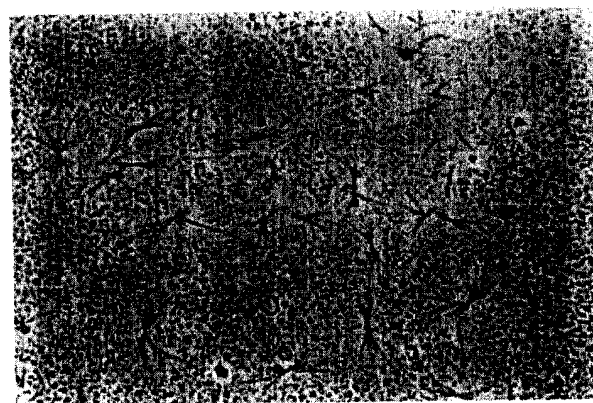


图 5



MHABI  $5\mu\text{m/div}$

图 6



HABI  $5\mu\text{m/div}$