

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年7月3日 (03.07.2008)

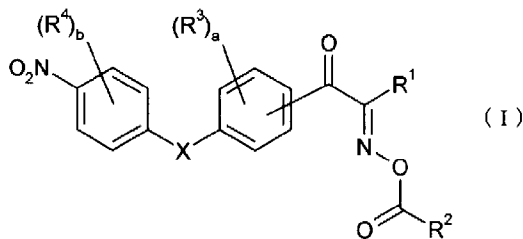
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/078686 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 323/47 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C07D 209/88 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/074668
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2007年12月21日 (21.12.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2006-351995
2006年12月27日 (27.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ADEKA (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤本 大介 (SAWAMOTO, Daisuke) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 ADEKA 内 Tokyo (JP). 君島 孝一 (KIMISHIMA, Koichi) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 ADEKA 内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: OXIME ESTER COMPOUND AND PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR COMPRISING THE COMPOUND

(54) 発明の名称: オキシムエステル化合物及び該化合物を含有する光重合開始剤



(57) Abstract: Disclosed is an oxime ester compound represented by the general formula (I). (I) wherein R¹ and R² independently represent R¹¹, OR¹¹, COR¹¹, SR¹¹, CONR¹²R¹³ or CN; R¹¹, R¹² and R¹³ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an aryl group having 6 to 30 carbon atoms, an arylalkyl group having 7 to 30 carbon atoms, or a heterocyclic group having 2 to 20 carbon atoms; R³ and R⁴ independently represent R¹¹, OR¹¹, SR¹¹, COR¹¹, CONR¹²R¹³, NR¹²COR¹¹, OCOR¹¹, COOR¹¹, SCOR¹¹, OCSR¹¹, COSR¹¹, CSOR¹¹, CN, a halogen atom, or a hydroxyl group; a and b independently represent a number of 0 to 4; X represents an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, CR³¹R³², CO, NR³³ or PR³⁴; and R³¹, R³², R³³ and R³⁴ independently represent R¹¹, OR¹¹, COR¹¹, SR¹¹, CONR¹²R¹³ or CN.

(57) 要約: 下記一般式 (I) で表されるオキシムエステル化合物。(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、R¹¹、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³又はCNを表し、R¹¹、R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数7~30のアリールアルキル基又は炭素原子数2~20の複素環基を表し、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、R¹¹、OR¹¹、SR¹¹、COR¹¹、CONR¹²R¹³、NR¹²COR¹¹、OCOR¹¹、COOR¹¹、SCOR¹¹、OCSR¹¹、COSR¹¹、CSOR¹¹、CN、ハロゲン原子又は水酸基を表し、a及びbは、それぞれ独立に、0~4である。Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、CR³¹R³²、CO、NR³³又はPR³⁴を表し、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴は、それぞれ独立に、R¹¹、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³又はCNを表す。)

WO 2008/078686 A1

明 細 書

オキシムエステル化合物及び該化合物を含有する光重合開始剤

技術分野

[0001] 本発明は、感光性組成物に用いられる光重合開始剤として有用な新規なオキシムエステル化合物、該化合物を有効成分とする光重合開始剤、及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に該光重合開始剤を含有させてなる感光性組成物に関する。

背景技術

[0002] 感光性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に光重合開始剤を加えたものであり、この感光性組成物に405nmや365nmの光を照射することによって重合硬化させることができるので、光硬化性インキ、感光性印刷版、各種フォトレジスト等に用いられている。

[0003] 上記感光性組成物に用いられる光重合開始剤として、下記特許文献1～8には、カルバゾリル構造を有するO-アシルオキシム化合物を用いることが提案されている。しかし、これらの公知のO-アシルオキシム化合物は、特に感度の点で十分満足できるものではなかった。

[0004] 特許文献1:特開2001-302871号明細書
特許文献2:特表2004-534797号明細書
特許文献3:特開2005-25169号明細書
特許文献4:特開2005-128483号明細書
特許文献5:特開2005-242279号明細書
特許文献6:特開2005-242280号明細書
特許文献7:特開2006-16545号明細書
特許文献8:特許3754065号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 解決しようとする問題点は、満足できる感度を有する光重合開始剤がこれまでなかつ

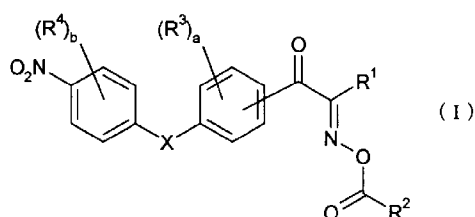
たということである。

[0006] 従って、本発明の目的は、405nmや365nm等の長波長の光を効率よく吸収し活性化される高感度の光重合開始剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記一般式(I)で表されるオキシムエステル化合物、及び該化合物を有効成分とする光重合開始剤を提供することにより、上記目的を達成したものである。

[0008] [化1]



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、R¹¹、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³又はCNを表し、R¹¹、R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数7~30のアリールアルキル基又は炭素原子数2~20の複素環基を表し、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び複素環基の水素原子は、更にOR²¹、COR²¹、SR²¹、NR²²R²³、CONR²²R²³、-NR²²-OR²³、-NCOR²²-OCOR²³、-C(=N-OR²¹)-R²²、-C(=N-OCOR²¹)-R²²、CN、ハロゲン原子、-CR²¹=CR²²R²³、-CO-CR²¹=CR²²R²³、カルボキシ基、エポキシ基で置換されていてもよく、R²¹、R²²及びR²³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数7~30のアリールアルキル基又は炭素原子数2~20の複素環基を表し、上記R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²及びR²³で表される置換基のアルキレン部分のメチレン基は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合又はウレタン結合により1~5回中断されていてもよく、上記置換基のアルキル部分は分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、上記置換基のアルキル末端は不飽和結合であってもよく、また、R¹²とR¹³及びR²²とR²³は、それぞれ一緒になって環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、R¹¹、OR¹¹、SR¹¹、COR¹¹、CONR¹²R¹³、NR¹²COR¹¹、OCOR¹¹、COOR¹¹、SCOR¹¹、O

CSR¹¹、COSR¹¹、CSOR¹¹、CN、ハロゲン原子又は水酸基を表し、a及びbは、それぞれ独立に、0～4である。Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、CR³¹R³²、CO、NR³³又はPR³⁴を表し、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴は、それぞれ独立に、R¹¹、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³又はCNを表し、R³は、-X-を介して隣接するベンゼン環の炭素原子の1つと結合して環構造を形成していてもよく、あるいはR³とR⁴が一緒になって環を形成していてもよく、R³¹、R³³及びR³⁴は、それぞれ独立に、隣接するどちらかのベンゼン環と一緒に環を形成していてもよい。）

[0009] また、本発明は、上記光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有してなる感光性組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物を含有してなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記アルカリ現像性感光性樹脂組成物に、さらに色材を含有させてなる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明のオキシムエステル化合物及び該化合物を有効成分とする光重合開始剤について詳細に説明する。

[0011] 上記一般式(I)中、R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、ブテニル、エチニル、プロピニル、メキシエチル、エトキシエチル、プロピロキシエチル、ペンチロキシエチル、オクチロキシエチル、メキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、プロピロキシエトキシエチル、メキシプロピル、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エテニル等が挙げられ、中でも炭素原子数3～8のアルキル基が好ましい。R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴で表されるアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、クロロフェニル、ナフチル、

アンスリル、フェナンスレニル等が挙げられ、中でも炭素原子数6~12のアリール基が好ましい。R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴で表されるアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、クロロベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル、フェニルエテニル等の炭素原子数7~13のアリールアルキル基が好ましく挙げられる。R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴で表される複素環基としては、例えば、ピリジル、ピリミジル、フリル、チエニル、テトラヒドロフランニル、ジオキソラニル等の5~7員複素環が好ましく挙げられる。また、R¹²とR¹³が一緒になって形成しうる環、R²²とR²³が一緒になって形成しうる環、R³とR⁴が一緒になって形成しうる環、R³が-X-を介して隣接するベンゼン環の炭素原子の1つと結合して形成しうる環構造、及びR³¹、R³³、R³⁴が隣接するベンゼン環と一緒に形成しうる環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、ピペリジン環、モルホリン環、ラクトン環、ラクタム環等の5~7員環が好ましく挙げられる。

また、R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴を置換してもよいハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴を置換してもよい複素環基としては、例えば、ピリジル、ピリミジル、フリル、ベンゾオキサゾール-2-イル、テトラヒドロピラニル、ピロリジル、イミダゾリジル、ピラゾリジル、チアゾリジル、イソチアゾリジル、オキサゾリジル、イソオキサゾリジル、ピペリジル、ピペラジル、モルホリニル等の5~7員複素環基が挙げられる。また、R³及びR⁴で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

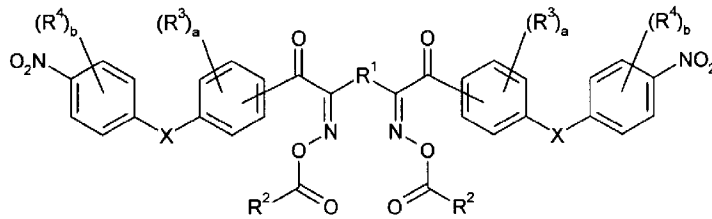
[0012] 上記置換基のアルキレン部分のメチレン基は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合又はウレタン結合により1~5回中断されていてもよく、この時中断する結合基は1種又は2種以上の基でもよく、連続して中断しうる基の場合は2つ以上連続して中断してもよい。また、上記置換基のアルキル部分は分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであつてもよく、上記置換基のアルキル末端は不飽和結合であつてもよい。

[0013] 本発明のオキシムエステル化合物の中でも、上記一般式(I)において、R¹がハロゲン

原子で置換されていてもよい炭素原子数6～30のアリール基、特にフェニル基であるもの; R^2 が環状アルキルであってもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、特にメチル基であるもの; X が硫黄原子又は NR^{33} であって R^{33} は分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、特にオクチル基であるものが、合成が容易で感度も高いので好ましい。

[0014] 本発明のオキシムエステル化合物は、下記〔化2〕に示されるように、 R^1 を介して二量化させることもできる。

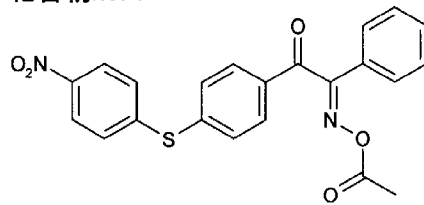
[0015] 〔化2〕



[0016] 従って、上記一般式(I)で表される本発明のオキシムエステル化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物No. 1～No. 24の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

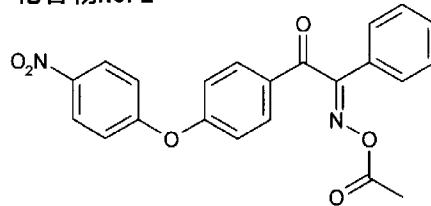
[0017] 〔化3〕

化合物No. 1



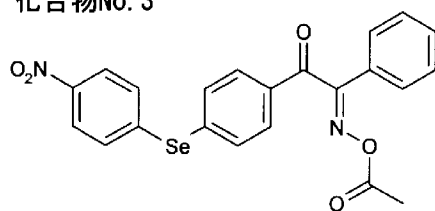
[0018] 〔化4〕

化合物No. 2



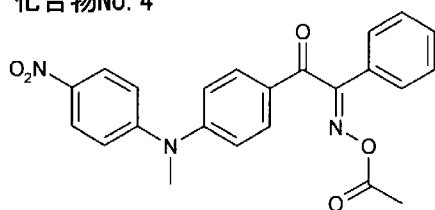
[0019] [化5]

化合物No. 3



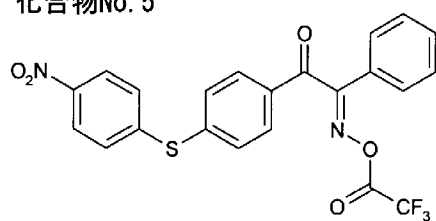
[0020] [化6]

化合物No. 4



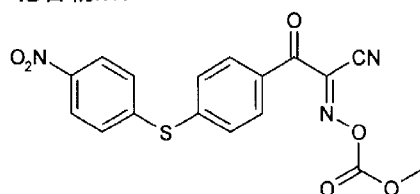
[0021] [化7]

化合物No. 5



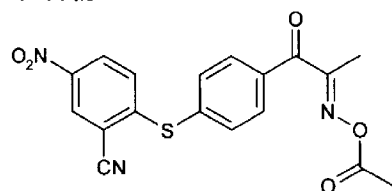
[0022] [化8]

化合物No. 6



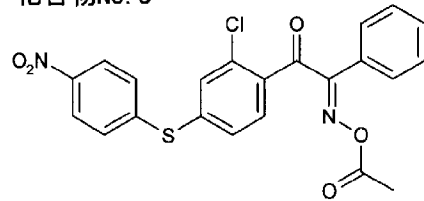
[0023] [化9]

化合物No. 7



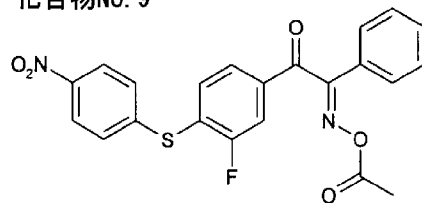
[0024] [化10]

化合物No. 8



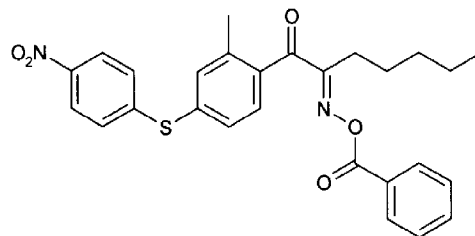
[0025] [化11]

化合物No. 9



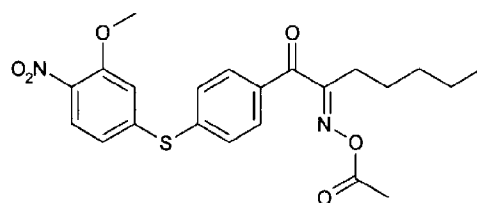
[0026] [化12]

化合物No. 10



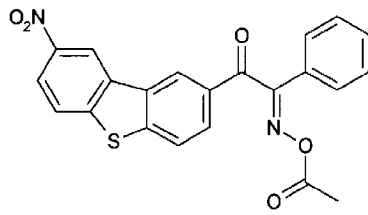
[0027] [化13]

化合物No. 11



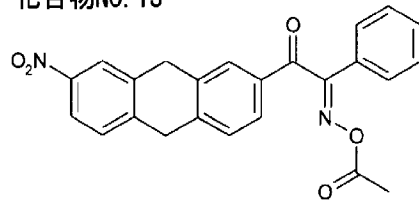
[0028] [化14]

化合物No. 12



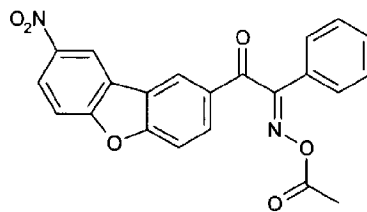
[0029] [化15]

化合物No. 13



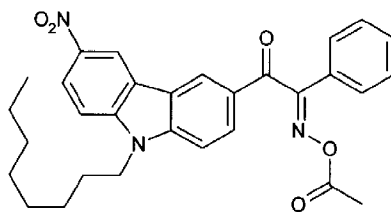
[0030] [化16]

化合物No. 14



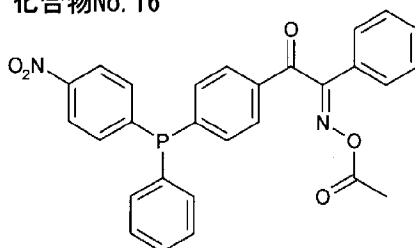
[0031] [化17]

化合物No. 15



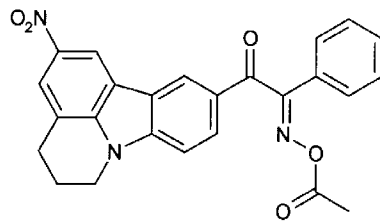
[0032] [化18]

化合物No. 16



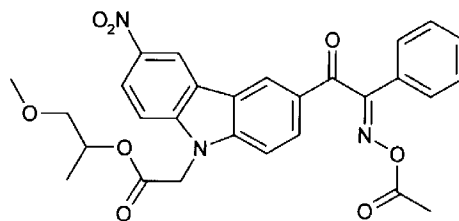
[0033] [化19]

化合物No. 17



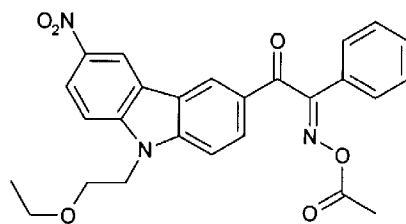
[0034] [化20]

化合物No. 18



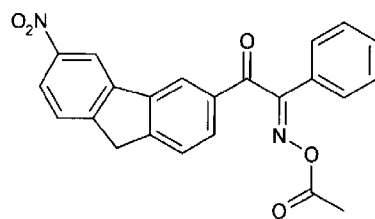
[0035] [化21]

化合物No. 19



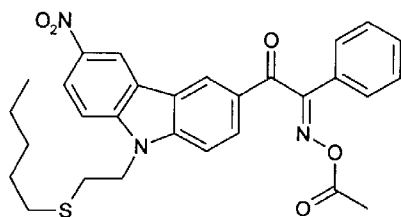
[0036] [化22]

化合物No. 20



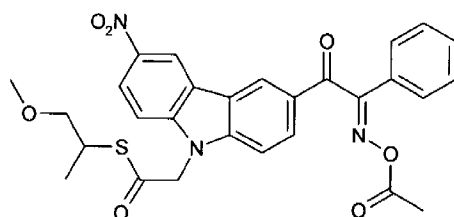
[0037] [化23]

化合物No. 21



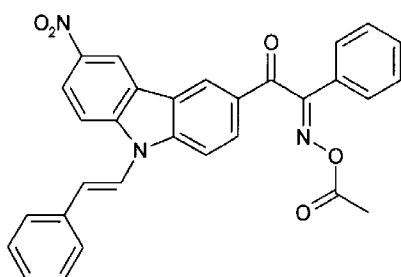
[0038] [化24]

化合物No. 22



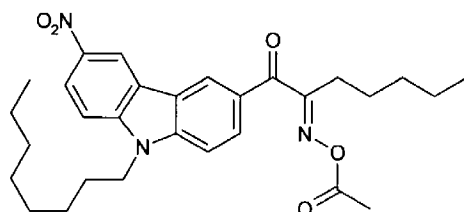
[0039] [化25]

化合物No. 23



[0040] [化26]

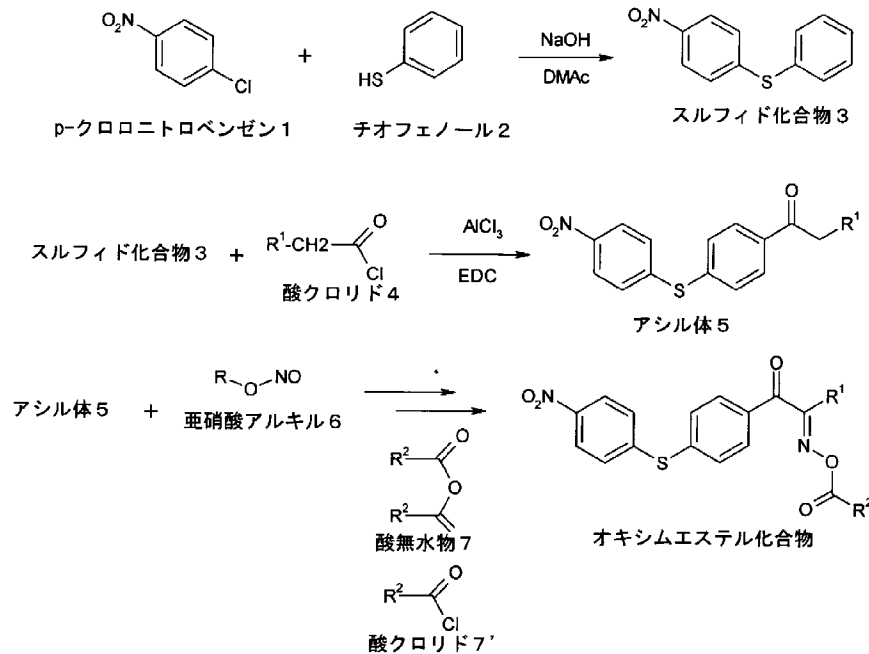
化合物No. 24



[0041] 上記一般式(I)で表される本発明のオキシムエステル化合物の合成方法は特に限定されないが、例えば、Xが硫黄原子であるものは、下記[化27]の反応式に従って、以下の方法により製造することができる。まず、p-クロロニトロベンゼン1とチオフェノール2とを水酸化ナトリウムの存在下に反応させてスルフィド化合物3を得、続いてスル

フィド化合物3と酸クロリド4とを塩化アルミニウムの存在下に反応させてアシル化合物5を得る。次いで、アシル化合物5と亜硝酸アルキル6、続いて酸無水物7あるいは酸クロリド7'とを反応させて上記一般式(I)におけるXが硫黄原子である本発明のオキシムエステル化合物を得る。また、Xが酸素原子、セレン原子、 $CR^{33}R^{34}$ 、 $N-R^{33}$ 及び $P-R^{34}$ であるものも、上記の方法に準じて製造することができる。

[0042] [化27]



[0043] 本発明のオキシムエステル化合物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の光重合開始剤として有用である。

[0044] 次に、本発明の感光性組成物について説明する。

本発明の感光性組成物は、上述の本発明のオキシムエステル化合物を有効成分とする光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、並びに、必要に応じて、無機充填剤及び／又は色材、さらに溶媒等の任意成分を含有するものである。

[0045] 上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物としては、特に限定されず、従来、感光性組成物に用いられているものを用いることができるが、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の不飽和脂肪族炭化水素；(メタ)アクリル酸、 α -クロルアク

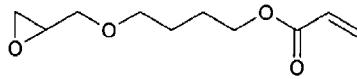
リル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、2, 2'-3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、コハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレートあるいは1個のカルボキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する多官能(メタ)アクリレート等の不飽和多塩基酸；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、下記化合物No. 25~No. 28、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸N-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリ(エトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルエチル)イソ

シアヌレート、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステル;(メタ)アクリル酸亜鉛、(メタ)アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩;マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物;(メタ)アクリルアミド、メチレンビス-(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和一塩基酸及び多価アミンのアミド;アクロレイン等の不飽和アルデヒド;(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、シアン化アリル等の不飽和ニトリル;スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル等の不飽和芳香族化合物;メチルビニルケトン等の不飽和ケトン;ビニルアミン、アリルアミン、N-ビニルピロリドン、ビニルピペリジン等の不飽和アミン化合物;アリルアルコール、クロチルアルコール等のビニルアルコール;ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、N-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のビニルエーテル;マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類;インデン、1-メチルインデン等のインデン類;1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類;ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー類;ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアルルホスファート、トリアルルイソシアヌレート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマー及

びポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマー及びポリエポキシ化合物のビニルエポキシ化合物が挙げられる。これらの中でも、両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート、1個のカルボキシ基と2個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する多官能(メタ)アクリレート、不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステルに、本発明のオキシムエステル化合物を有効成分とする光重合開始剤は好適である。これらの重合性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また2種以上を混合して使用する場合には、それらを予め共重合して共重合体として使用してもよい。

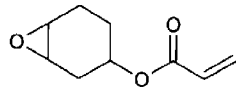
[0046] [化28]

化合物 No. 25



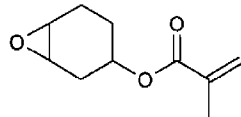
[0047] [化29]

化合物 No. 26



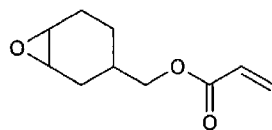
[0048] [化30]

化合物 No. 27



[0049] [化31]

化合物 No. 28

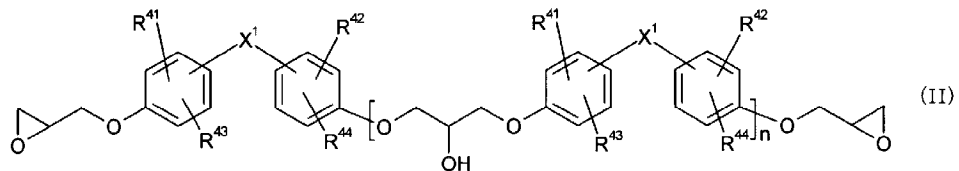


[0050] また、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物を用いて、本発明の感光性組成物をアルカリ

現像性感光性樹脂組成物とすることもできる。該エチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物としては、アクリル酸エステル共重合体や、フェノール及び／又はクレゾールノボラックエポキシ樹脂、多官能エポキシ基を有するポリフェニルメタン型エポキシ樹脂、下記一般式(II)で表されるエポキシ化合物等のエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を作用させ、更に多塩基酸無水物を作用させて得られた樹脂を用いることができる。これらの中でも、下記一般式(II)で表されるエポキシ化合物等のエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を作用させ、更に多塩基酸無水物を作用させて得られた樹脂が好ましい。

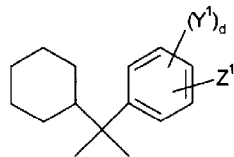
また、上記エチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物は、不飽和基を0.2～1.0当量含有していることが好ましい。

[0051] [化32]



(式中、X¹は直接結合、メチレン基、炭素原子数1～4のアルキリデン基、炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基、O、S、SO₂、SS、SO、CO、OCO又は下記〔化33〕若しくは〔化34〕で表される置換基を表し、該アルキリデン基はハロゲン原子で置換されていてもよく、R⁴¹、R⁴²、R⁴³及びR⁴⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基又はハロゲン原子を表し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、mは0～10の整数である。)

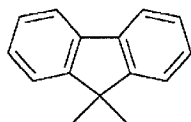
[0052] [化33]



(式中、Y¹は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又はアルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Z¹

は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲン原子を示し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、dは0～5の整数である。）

[0053] [化34]



[0054] 上記エポキシ化合物に作用させる上記不飽和一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート・マレート、等が挙げられる。ヒドロキシエチルアクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルアクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート等が挙げられる。

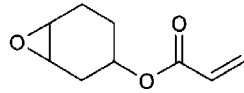
また、上記不飽和一塩基酸を作用させた後に作用させる上記多塩基酸無水物としては、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、ビフタル酸無水物、無水マレイン酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、2, 2'-3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等が挙げられる。

[0055] 上記エポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物の反応モル比は、以下の通りとすることが好ましい。すなわち、上記エポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸のカルボキシル基が0.1～1.0個で付加させた構造を有するエポキシ付加物において、該エポキシ付加物の水酸基1個に対し、上記多塩基酸無水物の酸無水物構造が0.1～1.0個となる比率となるようにするのが好ましい。

上記エポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸および上記多塩基酸無水物の反応は、常法に従って行なうことができる。

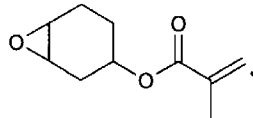
- [0056] 酸価調整して本発明の(着色)アルカリ現像性感光性樹脂組成物の現像性を改良するため、上記エチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物と共に、さらに単官能又は多官能エポキシ化合物を用いることができる。上記エチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物は、固形分の酸価が5~120mgKOH/gの範囲であることが好ましく、単官能又は多官能エポキシ化合物の使用量は、上記酸価を満たすように選択するのが好ましい。
- [0057] 上記単官能エポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、プロパルギルグリシジルエーテル、p-メトキシエチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-メトキシグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、2-メチルクレジルグリシジルエーテル、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、p-クミルフェニルグリシジルエーテル、トリチルグリシジルエーテル、2, 3-エポキシプロピルメタクリレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、グリシジルブチレート、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、スチレンオキシド、ピネンオキシド、メチルスチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、下記化合物No. 29、No. 30等が挙げられる。
- [0058] [化35]

化合物No. 29



[0059] [化36]

化合物No. 30



[0060] 上記多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノール型エポキシ化合物及びグリシジルエーテル類からなる群から選択される一種以上を用いると、特性の一層良好な着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を得ることができるので好ましい。該ビスフェノール型エポキシ化合物としては、上記一般式(II)で表されるエポキシ化合物を用いることができる他、例えば、水添ビスフェノール型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物も用いることができる。該グリシジルエーテル類としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、1,10-デカンジオールジグリシジルエーテル、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1,1,1-トリ(グリシジルオキシメチル)プロパン、1,1,1-トリ(グリシジルオキシメチル)エタン、1,1,1-トリ(グリシジルオキシメチル)メタン、1,1,1,1-テトラ(グリシジルオキシメチル)メタンが挙げられる。

その他、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物; 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチ

ルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ化合物;フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類;テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノール、N, N-ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン類;1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ化合物;ジシクロペンタジエンジオキソド等のジオキソド化合物;ナフタレン型エポキシ化合物、トリフェニルメタン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物等を用いることもできる。

[0061] 本発明の感光性組成物において、光重合開始剤の添加量は特に限定されるものではないが、本発明のオキシムエステル化合物の添加量は、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物100質量部に対して、好ましくは1~70質量部、より好ましくは1~50質量部、最も好ましくは5~30質量部である。

[0062] 特に本発明の感光性組成物を(着色)アルカリ現像性感光性樹脂組成物とする場合、エチレン性不飽和結合を有する上記アルカリ現像性化合物の含有量は、本発明の(着色)アルカリ現像性感光性樹脂組成物において1~20質量%、特に3~12質量%が好ましい。

[0063] 本発明の感光性組成物には、さらに溶媒を加えることができる。該溶媒としては、通常、必要に応じて前記の各成分(本発明のオキシムエステル化合物及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物等)を溶解または分散しうる溶媒、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒;メタノール、エタノール、

イソ-又はn-プロパノール、イソ-又はn-ブタノール、アミルアルコール等のアルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコールメチルアセテート等のエーテルエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のBTX系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310(コスモ松山石油(株))、ソルベッソ#100(エクソン化学(株))等のパラフィン系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒；カルビトール系溶媒、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられ、これらの溶媒は1種又は2種以上の混合溶媒として使用することができる。

これらの中でもケトン類、セロソルブ系溶媒等、特にプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、シクロヘキサノン等が、感光性組成物においてレジストと光重合開始剤の相溶性がよいので好ましい。

[0064] 本発明の感光性組成物には、さらに無機化合物を含有させることができる。該無機化合物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化イリジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム、シリカ、アルミナ等の金属酸化物；層状粘土鉱物、ミロリブルー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、コバルト系、マンガン系、ガラス粉末、マイカ、タルク、カオリン、フェロシアン化物、各種金属硫酸塩、硫化物、セレン化物、アルミニウムシリケート、カルシウムシリケート、水酸化アルミニウム、白金、金、銀、銅等が挙げられ、これらの中でも、酸化チタン、シリカ、層状粘土鉱物、銀等が好ましい。本発明の感光性組成物において、無機化合物の含有量は、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物100質量部に対して、好ましくは0.1~50質量部、より好ましくは0.5~20質量部であり、これらの無機化合物は1種又は2種以上を使用することができる。

[0065] これら無機化合物は、例えば、充填剤、反射防止剤、導電剤、安定剤、難燃剤、機械的強度向上剤、特殊波長吸収剤、撥インク剤等として用いられる。

- [0066] また、本発明の感光性組成物(特にアルカリ現像性感光性樹脂組成物)には、さらに色材を含有させて着色感光性組成物としてもよい。該色材としては、顔料、染料、天然色素等が挙げられる。これらの色材は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。
- [0067] 上記顔料としては、例えば、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、キサントゲン化合物、キノリン化合物、アントラキノン化合物、クマリン化合物、フタロシアニン化合物、イソインドリノン化合物、イソインドリン化合物、キナクリドン化合物、アントンスロン化合物、ペリノン化合物、ペリレン化合物、ジケトピロロピロール化合物、チオインジゴ化合物、ジオキサジン化合物、トリフェニルメタン化合物、キノフタロン化合物、ナフタレンテトラカルボン酸;アゾ染料、シアニン染料の金属錯体化合物;レーキ顔料;ファーネス法、チャンネル法、サーマル法によって得られるカーボンブラック、あるいはアセチレンブラック、ケッチェンブラック又はランプブラック等のカーボンブラック;前記カーボンブラックを酸性又はアルカリ性表面処理したもの;黒鉛、黒鉛化カーボンブラック、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、カーボンナノホーン、カーボンエアロゲル、フラーレン;アニリンブラック、ピグメントブラック7、チタンブラック;疎水性樹脂、酸化クロム緑、ミロリブルー、コバルト緑、コバルト青、マンガン系、フェロシアン化物、リン酸塩群青、紺青、ウルトラマリン、セルリアンブルー、ピリジアン、エメラルドグリーン、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら(赤色酸化鉄(III))、カドミウム赤、合成鉄黒、アンバー等の有機又は無機顔料を用いることができる。これらの顔料は単独で、あるいは複数を混合して用いることができる。
- [0068] 上記顔料としては、市販の顔料を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254;ピグメントオレンジ13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71;ピグメントイエロー1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、

166、168、175、180、185;ピグメントグリーン7、10、36;ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、22、24、56、60、61、62、64;ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40、50等が挙げられる。

[0069] 上記染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、トリアリールメタン染料、キサントゲン染料、アリザリン染料、アクリジン染料スチルベン染料、チアゾール染料、ナフトール染料、キノリン染料、ニトロ染料、インダミン染料、オキサジン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等の染料等が挙げられ、これらは複数を混合して用いてもよい。

[0070] 本発明の感光性組成物において、上記色材の添加量は、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物100質量部に対して、好ましくは50~350質量部、より好ましくは100~250質量部である。

[0071] また、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物とともに、他の有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。該有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ウレタン樹脂、ポリカーボネートポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミック酸樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの中でも、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、エポキシ樹脂が好ましい。他の有機重合体を使用する場合、その使用量は、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物100質量部に対して、好ましくは10~500質量部である。

[0072] 本発明の感光性組成物には、さらに、不飽和結合を有するモノマー、連鎖移動剤、界面活性剤等を併用することができる。

[0073] 上記不飽和結合を有するモノマーとしては、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸N-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸メキシエ

チル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸亜鉛、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、ビスフェノールZジグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0074] 上記連鎖移動剤としては、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N-(3-メルカプトプロピオニル)アラニン、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル(4-メチルチオ)フェニルエーテル、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、メルカプトフェノール、2-メルカプトエチルアミン、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプト-3-ピリジノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等のメルカプト化合物、該メルカプト化合物を酸化して得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、2-ヨードエタノール、2-ヨードエタンスルホン酸、3-ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物が挙げられる。

[0075] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエ

ーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いてもよい。

[0076] また、本発明の感光性組成物には、光重合開始剤として、本発明のオキシムエステル化合物の他に、必要に応じて他の光重合開始剤あるいは増感剤を併用することも可能であり、その他の光重合開始剤を併用することによって著しい相乗効果を奏する場合もある。

[0077] 本発明のオキシムエステル化合物と併用できる光重合開始剤としては、従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロル-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピル)ベンゾイルプロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1,7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1-2'-ビイミダゾール、4,4'-アゾビスイソブチロニトリル、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、N-1414、N-1717、N-1919、PZ-408((株)ADEKA社製)、IRGACURE369、IRGACURE907、IRGACUREOXE01、IRGACUREOXE02(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製)、過酸化ベンゾイル、下記一般式(III)~(V)で表される化合物等が挙げられ、これらの光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの他の光重合開始剤を使用する場合、その使用量は、好ましくは本発明のオキシムエステル化合物の使用量の1

- [0081] また、本発明の感光性組成物には、必要に応じて、p-アニソール、ヒドロキノン、ピロカテコール、t-ブチルカテコール、フェノチアジン等の熱重合抑制剤；可塑剤；接着促進剤；充填剤；消泡剤；レベリング剤；表面調整剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；分散助剤；凝集防止剤；触媒；効果促進剤；増感剤；架橋剤；増粘剤等の慣用の添加物を加えることができる。
- [0082] 本発明の感光性組成物において、エチレン性不飽和結合を有する前記重合性化合物及び本発明のオキシムエステル化合物以外の任意成分(但し、前記の他の光重合開始剤、無機充填剤、色材及び溶媒は除く)の使用量は、その使用目的に応じて適宜選択され特に制限されないが、好ましくは、エチレン性不飽和結合を有する前記重合性化合物100質量部に対して合計で50質量部以下とする。
- [0083] 本発明の感光性組成物は、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、ソーダガラス、石英ガラス、半導体基板、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用することができる。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。
- [0084] 本発明の感光性組成物は、光硬化性塗料あるいはワニス、光硬化性接着剤、プリント基板、あるいはカラーテレビ、PCモニタ、携帯情報端末、デジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示素子におけるカラーフィルター、プラズマ表示パネル用の電極材料、粉末コーティング、印刷インク、印刷版、接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子工学用のフォトレジスト、電気メッキレジスト、エッチングレジスト、液状及び乾燥膜の双方、はんだレジスト、種々の表示用途用のカラーフィルターを製造するためのあるいはプラズマ表示パネル、電気発光表示装置、およびLCDの製造工程において構造を形成するためのレジスト、電気及び電子部品を封入するための組成物、磁気記録材料、微小機械部品、導波路、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、カラー試験系、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷用ステンシル、ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料、ホログラフィ記録用材料、画像記録材料、微細電子回路、脱色材料、画像記録材料のための脱色材料、マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料、印刷配線板用フォトレジスト材料

、UVおよび可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料、プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料あるいは保護膜等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

[0085] また、本発明のオキシムエステル化合物を含有する感光性組成物を硬化させる際に用いられる活性光の光源としては、波長300～450nmの光を発光するものを用いることができ、例えば、超高圧水銀、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等を用いることができる。

実施例

[0086] 以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0087] [実施例1]化合物No. 1の製造

<ステップ1>スルフィド化合物の製造

窒素雰囲気下、p-クロロニトロベンゼン31.6g(200ミリモル)、チオフェノール24.2g(220ミリモル)及びジメチルアセトアミド139gを仕込み、水酸化ナトリウム25.0g(300ミリモル)を加えて50℃で1時間攪拌した。室温まで冷却し、酢酸エチル/水系で油水分離を行なった。溶媒を留去し、黄色結晶46.2g(収率99%、HPLC純度99%)を得た。

[0088] <ステップ2>アシル体の製造

窒素雰囲気下、塩化アルミニウム64.0g(480ミリモル)及び二塩化エタン186gを仕込み、氷冷下でフェニルアセチルクロリド27.8g(180ミリモル)、続いて実施例1のステップ1で得られたスルフィド化合物の34.7g(150ミリモル)及び二塩化エタン186gを徐々に滴下し、5℃で30分間攪拌した。反応液を氷水にあけ、油水分離を行った。脱溶媒、クロロホルム/メタノール混合溶媒からの再結晶を経て、淡褐色結晶12.0g(収率19%、HPLC純度98%)を得た。

[0089] <ステップ3>化合物No. 1の製造

窒素気流下、実施例1のステップ2で得られたアシル体の11.5g(33ミリモル)及びジメチルホルムアミド6.24gを仕込み、ナトリウムメキシド3.18g(16.5ミリモル)を滴下し、水浴下10℃で亜硝酸イソアミル3.13g(36.3ミリモル)を滴下し、10～20℃

で1時間攪拌した。酢酸ブチル及び5%塩酸を加えて油水分離を行った。溶媒を留去して、残さに酢酸ブチル42.0g、続いて無水酢酸3.71g(36.3ミリモル)を加えて90°Cで1時間攪拌し、室温に冷却した。5%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、油水分離、脱溶媒、酢酸ブチル/ジブチルエーテル混合溶媒からの再結晶を経て、淡黄色結晶6.11g(収率44%、HPLC純度99%)を得た。該淡黄色結晶について各種分析を行ったところ、該淡黄色結晶は目的物である化合物No. 1であることが確認された。分析結果を以下に示す。

[0090] (分析結果)

(1)融点:92.3°C

(2)¹H-NMR測定:(ppm)

2.21(s:3H)、7.43-7.51(m:7H)、7.59(d:1H)、7.60(d:1H)、8.12(d:2H)、8.17(d:2H)

(3)IR測定:(cm⁻¹)

3433、3060、1779、1676、1586、1518、1475、1446、1405、1340、1276、1215、1179、1080、1012、902、850、776、742、692、663

(4)UVスペクトル測定(クロロホルム)

λ max=346nm

(5)分解温度測定(窒素ガス雰囲気下、昇温速度10°C/分、5%質量減少温度)

241.4°C

[0091] [実施例1B]化合物No. 15の製造

<ステップ1>アシル体の製造

窒素雰囲気下、塩化アルミニウム3.52g(26.4ミリモル)及び二塩化エタン16gを仕込み、氷冷下でフェニルアセチルクロリド2.041g(13.2ミリモル)、続いて3-ニトロ-N-オクチルカルバゾールの3.893g(12ミリモル)及び二塩化エタン16gを徐々に滴下し、5°Cで30分間攪拌した。反応液を氷水にあけ、油水分離を行った。脱溶媒、クロロホルム/メタノール混合溶媒からの再結晶を経て、黄色結晶3.889g(収率73%、HPLC純度99%)を得た。

[0092] <ステップ2>化合物No. 15の製造

窒素気流下、実施例1Bのステップ1で得られたアシル体の3.762g(8.5ミリモル)及びジメチルホルムアミド6.24gを仕込み、ナトリウムメキシド0.820g(4.25ミリモル)を滴下し、水浴下10°Cで亜硝酸イソアミル0.806g(9.35ミリモル)を滴下し、10~20°Cで1時間攪拌した。酢酸ブチル及び5%塩酸を加えて油水分離を行った。溶媒を留去して、残さに酢酸ブチル13.0g、続いて無水酢酸0.955g(9.35ミリモル)を加えて90°Cで1時間攪拌し、室温に冷却した。5%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、油水分離、脱溶媒、酢酸ブチル/ジブチルエーテル混合溶媒からの再結晶を経て、無色結晶1.725g(収率40%、HPLC純度99%)を得た。該無色結晶について各種分析を行ったところ、該無色結晶は目的物である化合物No. 15であることが確認された。分析結果を以下に示す。

[0093] (分析結果)

(1) 融点: 145.2°C

(2) $^1\text{H-NMR}$ 測定: (ppm)

0.86(t:3H)、1.18-1.43(m:10H)、1.91(tt:2H)、2.01(s:3H)、4.39(t:2H)、7.43(ddd:2H)、7.50(d:1H)、7.51(dddd:1H)、7.56(d:1H)、7.82(ddd:2H)、8.19(dd:1H)、8.45(dd:1H)、8.73(s:1H)、9.04(s:1H)

(3) IR測定: (cm^{-1})

3436、2927、1787、1669、1628、1596、1520、1482、1334、1234、1179、1146、1128、1092、912、889、826、759、727、696、658

(4) UVスペクトル測定(クロロホルム)

$\lambda_{\text{max}} = 364\text{nm}$

(5) 分解温度測定(窒素ガス雰囲気下、昇温速度10°C/分、5%質量減少温度)
269.2°C

[0094] [実施例2] 感光性組成物No. 1の調製

アクリル系共重合体14.0gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.90g、実施例1で得られた化合物No. 1の2.70g及びエチルセロソルブ79.0gを加えて良く攪拌し、感光性組成物No. 1を得た。

尚、上記アクリル系共重合体は、メタクリル酸20質量部、ヒドロキシエチルメタクリレー

ト15質量部、メチルメタクリレート10質量部及びブチルメタクリレート55質量部をエチルセロソルブ300質量部に溶解し、窒素雰囲気下でアゾビスイソブチルニトリル0.75質量部を加えて70°Cで5時間反応させることにより得られたものである。

[0095] [実施例3]感光性組成物No. 2の調製

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート15.0g、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル3.74gを混合し、実施例1で得られた化合物No. 1の3.30g及びエチルセロソルブ78gを添加して良く攪拌し、感光性組成物No. 2を得た。

[0096] [実施例4]アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 3の調製

<ステップ1>アルカリ現像性樹脂組成物No. 3の調製

1,1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン17.0g、アクリル酸4.43g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート14.3gを仕込み、120°Cで16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート7.18g及び無水コハク酸4.82g及びテトラブチルアンモニウムアセテート0.25gを加えて100°Cで5時間攪拌した。更に、1,1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン5.08g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート2.18gを加えて120°Cで12時間、80°Cで2時間、40°Cで2時間攪拌後、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート13.1gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 3を得た(M_w=4200、M_n=2100、酸価(固形分)55mgKOH/g)。

[0097] <ステップ2>感光性組成物No. 3の調製

実施例4のステップ1で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 3の2.68g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.73g、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート7.91g及びシクロヘキサノン5.18gを混合し、実施例1で得られた化合物No. 1の1.58gを添加して良く攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 3を得た。

[0098] [実施例5] アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 4の調製

<ステップ1> アルカリ現像性樹脂組成物No. 4の調製

ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量231)184g、アクリル酸58.0g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.26g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート23.0gを仕込み、120°Cで16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート35.0g、ビフタル酸無水物59.0g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.24gを加えて120°Cで4時間攪拌した。更にテトラヒドロ無水フタル酸20gを加え、120°Cで4時間、100°Cで3時間、80°Cで4時間、60°Cで6時間、40°Cで11時間攪拌後、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート90.0gを加えてプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 4を得た(Mw=5000、Mn=2100、酸価(固形分)92.7mgKOH/g)。

[0099] <ステップ2> 感光性組成物No. 4の調製

実施例5のステップ1で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 4の2.68g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.73g、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート7.91g及びシクロヘキサノン5.18gを混合し、実施例1で得られた化合物No. 1の1.58gを添加して良く攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 4を得た。

[0100] [実施例6] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 5の調製

さらにピグメントブルー15の2.00gを加えた以外は実施例4と同様にして、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 5を得た。

[0101] [実施例7] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 6の調製

さらにカーボンブラックの3.00gを加えた以外は実施例5と同様にして、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 6を得た。

[0102] [実施例8] 感光性組成物No. 9の調製

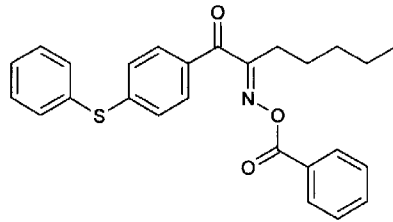
さらに酸化チタン4.52gを加えた以外は実施例2と同様にして、感光性組成物No. 9を得た。

[0103] [比較例1]感光性組成物No. 7の製造

実施例1で得られた化合物No. 1に替えて、下記[化40]に示す比較化合物1の3.30gを用いた以外は、実施例3と同様にして、比較用の感光性組成物No. 7を得た。

[0104] [化40]

比較化合物No. 1



[0105] [比較例2]アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 8の製造

実施例1で得られた化合物No. 1の1.58gに替えて比較化合物1の1.58gを用いた以外は、実施例4と同様にして、比較用のアルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 8を得た。

[0106] 得られた感光性組成物No. 2及び比較用の感光性組成物No. 7について、硬度試験を以下のようにして行った。試験結果を表1に示す。

また、アルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 3並びに及び比較用のアルカリ現像性感光性樹脂組成物である感光性組成物No. 8について、感度の評価を以下のようにして行った。評価結果を表2に示す。

[0107] <硬度試験>

感光性組成物を厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに#3のバーコーターで塗布した。これに、ベルトコンベア付の光照射装置を使用して80W/cmの高圧水銀灯の光を照射した。ランプからベルトコンベアまでの距離は10cm、ベルトコンベアのラインスピードは8cm/分とした。硬化後24時間室温に放置してから、鉛筆硬度試験機を用い、荷重1kgで鉛筆硬度を測定した。

[0108] <感度>

アルカリ現像性感光性樹脂組成物をアルミ基板に#3のバーコーターで約1 μ mの

厚さに塗布した。60°Cで15分間プリベークを行った後、日本分光株式会社製の分
光照射装置CT-25CPにより光源として超高压水銀ランプを用いて露光し、次いで
、2.5質量%炭酸ナトリウム溶液に25°Cで浸漬して現像し、良く水洗し、365nm及
び405nmにおける分光感度を測定した。感度は、365nm及び405nmの光におい
て硬化に必要な最小の硬化エネルギーを、アルミ板上に残った硬化膜段数と365n
m及び405nmの射出光量より求めた。

[0109] [表1]

感光性組成物	鉛筆硬度
No. 2 (実施例3)	3H
No. 7 (比較例1)	1H

[0110] [表2]

感光性組成物	感度 (mJ/cm ²)	
	365nm	405nm
No. 3 (実施例4)	3.3	2.4
No. 8 (比較例2)	18.6	76.2

[0111] 実施例3の感光性組成物No. 2は硬度が高かったが、比較例1の感光性組成物No
. 7は十分な硬度が得られなかった。

また、実施例4のアルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 3は、長波長である365nm
及び405nmの光に対して感度が優れていたが、比較例2のアルカリ現像性感光性
樹脂組成物No. 8は、365nm及び405nmの光に対しては感度が低いため露光量
を多くせざるを得なかった。

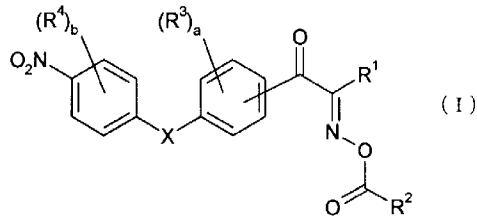
産業上の利用可能性

[0112] 本発明のオキシムエステル化合物は、感光性に優れ、特に長波長である365nm(i
線)及び405nm(h線)の輝線に対する感度が優れているため、光重合開始剤として
有用なものである。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)で表されるオキシムエステル化合物。

[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 又は CN を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数7~30のアリールアルキル基又は炭素原子数2~20の複素環基を表し、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び複素環基の水素原子は、更に OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$ 、 $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$ 、 CN 、ハロゲン原子、 $-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-CO-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、カルボキシル基、エポキシ基で置換されていてもよく、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数7~30のアリールアルキル基又は炭素原子数2~20の複素環基を表し、上記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} で表される置換基のアルキレン部分のメチレン基は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合又はウレタン結合により1~5回中断されていてもよく、上記置換基のアルキル部分は分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、上記置換基のアルキル末端は不飽和結合であってもよく、また、 R^{12} と R^{13} 及び R^{22} と R^{23} は、それぞれ一緒になって環を形成していてもよい。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{11}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCOSR^{11}$ 、 $COSR^{11}$ 、 $CSOR^{11}$ 、 CN 、ハロゲン原子又は水酸基を表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0~4である。 X は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{31}R^{32}$ 、 CO 、 NR^{33} 又は PR^{34} を表し、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 又は CN を表し、 R^3 は、 $-X-$ を介して隣接するベンゼン環の炭

素原子の1つと結合して環構造を形成していてもよく、あるいは R^3 と R^4 が一緒になって環を形成していてもよく、 R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、隣接するどちらかのベンゼン環と一緒に環を形成していてもよい。))

- [2] 上記一般式(I)中のXが、硫黄原子又は NR^{33} であり、 R^{33} は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基である請求の範囲第1項記載のオキシムエステル化合物。
- [3] 上記一般式(I)中の R^1 が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~30のアリール基であり、 R^2 が、環状アルキルであってもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基である請求の範囲第1又は2項記載のオキシムエステル化合物。
- [4] 請求の範囲第1~3項のいずれかに記載のオキシムエステル化合物を有効成分とする光重合開始剤。
- [5] 請求の範囲第4項記載の光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有してなる感光性組成物。
- [6] さらに無機化合物を含有してなる請求の範囲第5項記載の感光性組成物。
- [7] 請求の範囲第4項記載の光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有するアルカリ現像性化合物を含有してなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物。
- [8] 請求の範囲第7項記載のアルカリ現像性感光性樹脂組成物に、さらに色材を含有させてなる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C323/47(2006.01) i, C07D209/88(2006.01) i, C08F2/50(2006.01) i, G03F7/031(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C323/47, C07D209/88, C08F2/50, G03F7/031

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-128483 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 May, 2005 (19.05.05), (Family: none)	1, 2, 4-8
Y	JP 2004-534797 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 18 November, 2004 (18.11.04), & WO 2002/100903 A1 & US 2004/0170924 A1 & EP 1395615 A1	1-8
Y	JP 61-21104 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 29 January, 1986 (29.01.86), & US 5071888 A & EP 171600 A1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 January, 2008 (15.01.08)	Date of mailing of the international search report 22 January, 2008 (22.01.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074668

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-80068 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 21 March, 2000 (21.03.00), & US 6596445 B1 & DE 19928742 A1 & GB 2339571 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C323/47(2006.01)i, C07D209/88(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C323/47, C07D209/88, C08F2/50, G03F7/031

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-128483 A (三菱化学株式会社) 2005.05.19, (ファミリーなし)	1, 2, 4-8
Y	JP 2004-534797 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2004.11.18, WO 2002/100903 A1 & US 2004/0170924 A1 & EP 1395615 A1	1-8
Y	JP 61-21104 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1986.01.29, US 5071888 A & EP 171600 A1	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.01.2008	国際調査報告の発送日 22.01.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉住 和之 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-80068 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2000.03.21, US 6596445 B1 & DE 19928742 A1 & GB 2339571 A	1 - 8