I474997

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I474997 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098141114 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl.： *C07C271/12 (2006.01)* *C07C271/24 (2006.01)*
C07D211/16 (2006.01) *C07D211/46 (2006.01)*
C07D233/60 (2006.01) *C08F2/46 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/02 日本 2008-306919
2009/04/14 日本 2009-097824

(71)申請人：和光純藥工業股份有限公司 (日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：藏本絢子 KURAMOTO, AYAKO (JP) ；角野元重 SUMINO, MOTOSHIGE (JP) ；酒井信彥 SAKAI, NOBUHIKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

US 6531506B1 WO 01/84234A1
WO 99/58517A2

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：12 共 80 頁

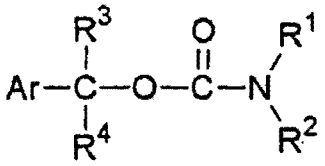
(54)名稱

光鹼產生劑

PHOTO-BASE GENERATOR

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種新穎化合物，該化合物可由長波長的光(活性能量線)的照射而容易產生鹼，以及含有這些化合物而成的光鹼產生劑及產生鹼的方法；本發明是關於通式[1]表示的化合物，含有這些化合物而成的光鹼產生劑及產生鹼的方法。

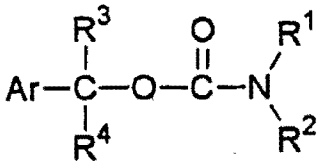


[1]

(式中，Ar 表示由特定構造的蒽基、蒽醌基及芘基所成的群組中所選的任一種基，R^1 及 R^2 各分別獨立表示氫原子或碳數 1 至 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，或與該等所鍵結的氮原子一起形成可以有取代基的碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環者，R^3 及 R^4 各分別獨立表示氫原子或碳數 1 至 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。)

The present invention provides a novel compound easily producing a base via exposing to a long wavelength light (active energy beam), and a photo-base generator comprising the compound and a method

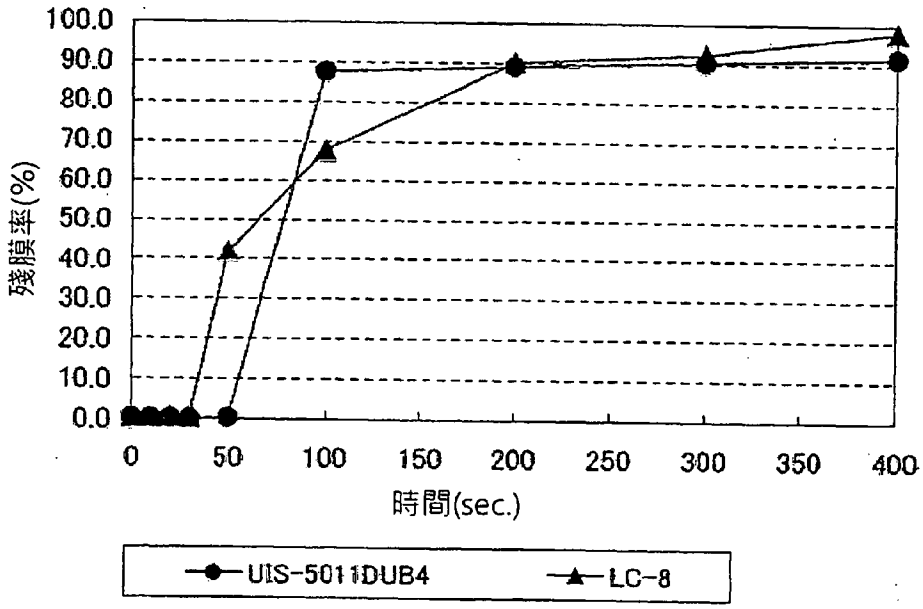
for producing a base. This invention relates to a compound represented by formula [1], a photo-base generator comprising the compound and a method for producing a base.



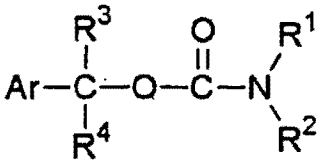
[1]

(wherein, Ar represents a substitute with a specific structure selected from the group consisting of anthracenyl, anthraxquinonyl and pyrenyl, R^1 and R^2 respectively individually represents a hydrogen atom or a liner, branched or cyclic alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, or represents a group combining with the nitrogen atom they bonded to form a nitrogen-containing alicyclic ring or a nitrogen-containing aromatic ring having 3 to 8 carbon atoms, R^3 and R^4 respectively individually represents a hydrogen atom or a liner, branched or cyclic alkyl group having 1 to 10 carbon atoms.)

無元件符號說明



第 2 圖



[1]

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98141114 C07C 27/12 (2006.01)

※申請日：98.12.2 ※IPC分類：C07K 27/24 (2006.01)

C07D 21/16 (2006.01)

C07D 21/46 (2006.01)

C07D 23/60 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

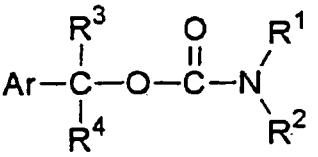
一、發明名稱：（中文/英文）

光鹼產生劑

PHOTO-BASE GENERATOR

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種新穎化合物，該化合物可由長波長的光（活性能量線）的照射而容易產生鹼，以及含有這些化合物而成的光鹼產生劑及產生鹼的方法；本發明是關於通式[1]表示的化合物，含有這些化合物而成的光鹼產生劑及產生鹼的方法。

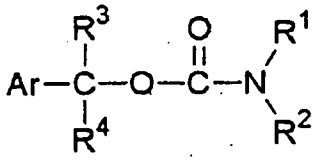


[1]

（式中，Ar表示由特定構造的蒽基、蒽醌基及芘基所成的群組中所選的任一種基，R^1及R^2各分別獨立表示氫原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，或與該等所鍵結的氮原子一起形成可以有取代基的碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環者，R^3及R^4各分別獨立表示氫原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。）

三、英文發明摘要：

The present invention provides a novel compound easily producing a base via exposing to a long wavelength light (active energy beam), and a photo-base generator comprising the compound and a method for producing a base. This invention relates to a compound represented by formula [1], a photo-base generator comprising the compound and a method for producing a base.



[1]

(wherein, Ar represents a substitute with a specific structure selected from the group consisting of anthracenyl, anthraxquinonyl and pyrenyl; R^1 and R^2 respectively individually represents a hydrogen atom or a liner, branched or cyclic alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, or represents a group combining with the nitrogen atom they bonded to form a nitrogen-containing alicyclic ring or a nitrogen-containing aromatic ring having 3 to 8 carbon atoms, R^3 and R^4 respectively individually represents a hydrogen atom or a liner, branched or cyclic alkyl group having 1 to 10 carbon atoms.)

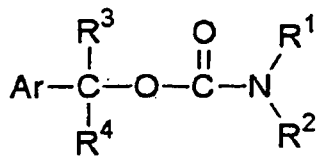
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 2 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無元件符號說明

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



[1]

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種具有由光(活性能量線)的照射而會產生鹼的性質的化合物，及含有這種化合物所成的光鹼產生劑，更詳細而言，是在300nm以上的波長也有感光領域的高感度化合物及含有這些化合物所成的光鹼產生劑。

【先前技術】

由光(活性能量線)敏感性的聚合引發劑(以下有時簡稱為光聚合引發劑。)的硬化(以下有時簡稱為光硬化。)，比熱敏感性的聚合引發劑(以下有時簡稱為熱聚合引發劑。)的硬化(以下有時簡稱為熱硬化)，具有可以在低溫且在短時間內硬化、可以形成細微圖樣等許多優點，因而在塗料、印刷油墨、牙科材料、抗蝕劑(resist)等表面加工領域被廣汎使用。

在光硬化技術上被使用的光聚合引發劑，是依產生的活性種而分為光自由基產生劑、光酸產生劑、光鹼產生劑3大類。光自由基產生劑以苯乙酮(acetophenone)等為代表，由光(活性能量線)的照射而產生自由基種的光聚合引發劑在以往被廣汎使用，但自由基種有被空氣中的氧消去活性的性質，因而在氧氣存在下，有聚合反應被阻礙，硬化被抑制的缺點。因此，如特別要使用光自由基產生劑而將薄膜硬化時，有必要隔絕空氣中的氧等的特別措施。又，光酸產生劑，是因由光(活性能量線)的照射而產生酸的光聚合引發劑，有不受氧的阻礙的優點，從1990年代後半起

有多種光酸發生劑供實用，但被指出有：由光(活性能量線)的照射而產生的酸，在硬化後殘留於系內的情況時，由於硬化膜的變性而有性能降低的問題，以及在半導體領域等則有由酸引起基板的腐蝕的問題。另一方面，光鹼產生劑是由光(活性能量線)的照射而產生鹼，所以不受氧的阻礙，又，由於不容易產生腐蝕性的問題及硬化膜的變性，是近年來盛行研究開發的光聚合引發劑。

這種光鹼產生劑，已知有例如胺甲酸酯(carbamate)系(胺甲酸乙酯(urethane)系)的光鹼產生劑(例如專利文獻1等)，α-胺酮系的光鹼產生劑(例如專利文獻2等)，4級銨系的光鹼產生劑(例如專利文獻3、4等)，o-醯基肟(acyloxime)系的光鹼產劑(例如專利文獻5等)等種種光鹼產生劑。

另一方面，做為光硬化性樹脂使用的環氧樹脂，以往就將該樹脂與光酸產生劑等會產生酸的化合物混合，由光(活性能量線)的作用而由酸產生劑產生的酸使環氧樹脂接枝聚合(graft polymerization)而硬化，但如在上面提到，硬化後系內殘留酸時，有殘留的酸為原因的硬化膜變性或基板腐蝕的問題。因此，以鹼使環氧樹脂硬化的方法，被視為不會產生這些問題的硬化方法。亦即由光鹼產生劑的環氧樹脂的硬化受種種檢討，但現狀是由於環氧樹脂對光鹼產生劑的敏感度不足之原因而有實用化困難的狀況。因此代替環氧樹脂的光硬化性樹脂，有使用表硫樹脂(episulfide resin)的光硬化性樹脂組成物的研究(例如

專利文獻 4 等)。但是表硫樹脂的前導物的表硫化合物，在 300nm 附近的波長有吸收，因此如果使用的光鹼產生劑同樣對以 300nm 附近的波長為中心的光(活性能量線)具有感光領域時，會有光鹼產生劑的鹼的產生效率降低的問題。

在這樣的狀況下，不會與表硫化合物的光吸收領域重疊，或即使會重疊也不會降低鹼的產生效率，而能夠有效率地產生鹼的光鹼產生劑，亦即對比以往的光鹼產生劑的感光領域較長波長的光(活性能量線)也有高的敏感性，由該長波長的光(活性能量線)的照射，能夠有效率地產生鹼的光鹼產生劑之開發深受期待。

[先前的技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：特開平 10-77264 號公報

專利文獻 2：特開平 11-71450 號公報

專利文獻 3：特開 2003-212856 號公報

專利文獻 4：特開 2005-264156 號公報

專利文獻 5：特開 2006-36895 號公報

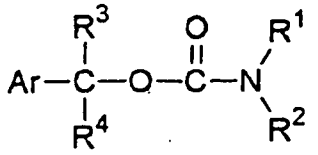
【發明內容】

發明要解決的課題

本發明要解決的課題，是要提供一種新穎的化合物，以及含有這種化合物而成的光鹼產生劑及鹼產生方法。該化合物是經比以往的光鹼產生劑感光的光(活性能量線)之波長更長的光(活性能量線)之照射，也容易產生鹼的化合物。

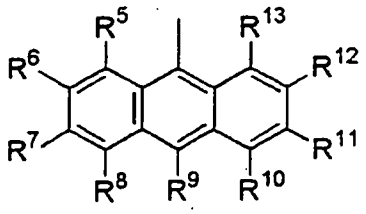
解決課題的手段

本發明是一種以通式[1]表示的化合物的發明。



[1]

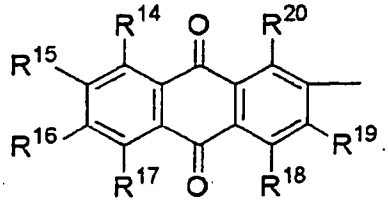
{式中，Ar是通式[I]表示的蒽基(anthracenyl)，



[I]

(式中，R^5至R^{13}各分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。)

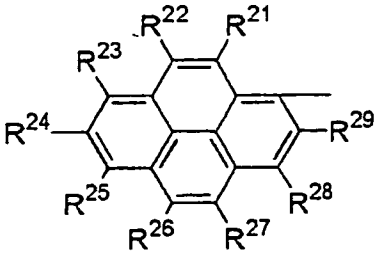
通式[II]表示的蒽醌基(anthraquinonyl)，



[II]

(式中，R^{14}至R^{20}各分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。)及

通式[III]表示的芘基(pyrenyl)



[III]

(式中，R^{21}至R^{29}各分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳

數 1 至 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。)所成的群組中所選的任一種基，R^1及R^2各分別獨立表示氫原子或碳數 1 至 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，或與這些鍵結的氮原子一起，形成可以有取代基的碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環的基，R^3及R^4各分別獨立表示氫原子或碳數 1 至 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。}

又，本發明是含有上述通式[1]表示的化合物而成的光鹼產生劑的發明。

再者，本發明是對上述[1]表示的化合物進行光照射為特徵的鹼產生方法的發明。

發明的效果

本發明的化合物是通式[1]表示的化合物，該化合物係以比以往的光鹼產生劑會感光的光(活性能量線)之波長較長的光(活性能量線)照射也會有效率地產生鹼的化合物，該化合物因具有對波長 300nm 以上的光(活性能量線)也有感光領域的上述通式[I]至[III]表示的基的任一種基，及有效率地游離鹼(胺)的胺甲酸乙酯構造，所以是能夠有效率地產生鹼的性質。

【實施方式】

通式[1]中R^1及R^2表示的碳數 1 至 10 的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、環戊基、正

己基、異己基、二級己基、三級己基、新己基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、環己基、正庚基、異庚基、二級庚基、三級庚基、新庚基、環庚基、正辛基、異辛基、二級辛基、三級辛基、新辛基、2-乙基己基、環辛基、正壬基、異壬基、二級壬基、三級壬基、新壬基、環壬基、正癸基、異癸基、二級癸基、三級癸基、新癸基、環癸基、降莰基(norbornyl)、金剛烷基(adamantyl)等，其中尤以碳數1至8的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基為佳，具體而言，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、環戊基、正己基、異己基、二級己基、三級己基、新己基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、2,3 -二甲基丁基、1-乙基丁基、環己基、正庚基、異庚基、二級庚基、三級庚基、新庚基、環庚基、正辛基、異辛基、二級辛基、三級辛基、新辛基、2-乙基己基、環辛基為佳，其中又以碳數1至8的直鏈狀或環狀的烷基為較佳，具體而言，以甲基、乙基、正丙基、正丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基為較佳，再在其中尤以碳數1至6的直鏈狀或環狀的烷基為更佳，具體而言，甲基、乙基、正丙基、正丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基為更佳。

通式[1]中以R^1及R^2表示之「與這些(R^1及R^2)鍵結的

氮原子一起，形成可以有取代基的碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環的基」中的「形成碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環」，是指與R^1及R^2連結，以2個鍵一起與氮鍵結形成的飽和或不飽和伸烷基(飽和或不飽和的烷二基)而言，更具體而言，是指形成在鏈中可以有雜原子的碳數3至8的飽和或不飽和伸烷基(飽和或不飽和的烷二基)而言。上述在鏈中可以有雜原子的碳數3至8的飽和或不飽和伸烷基(飽和或不飽和的烷二基)的具體例，可舉例如三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、1,4-二甲基四亞甲基、1,5-二甲基五亞甲基、1,3,5-三甲基五亞甲基等在鏈中沒有雜原子的直鏈狀或支鏈狀的碳數3至8的飽和伸烷基(飽和烷二基)；例如亞甲氧基二亞甲基(亞甲氧基伸乙基)、亞甲硫基二亞甲基(亞甲硫基伸乙基)、二亞甲氧基二亞甲基(伸乙氧基伸乙基)、二亞甲硫基二亞甲基(伸乙硫基伸乙基)、1,1’,2-三甲基-亞甲氧基二亞甲基(1,1’,2-三甲基-亞甲氧基伸乙基)、1,1’,2-三甲基-亞甲硫基二亞甲基(1,1’,2-三甲基-亞甲硫基伸乙基)、1,1’,2,2’-四甲基-二亞甲氧基二亞甲基(1,1’,2,2’-四甲基-伸乙氧基伸乙基)、1,1’,2,2’-四甲基-二亞甲硫基二亞甲基(1,1’,2,2’-四甲基-伸乙硫基伸乙基)等在鏈中有雜原子(氧原子、硫原子等)的直鏈狀或支鏈狀的碳數3至8的飽和伸烷基(飽和烷二基)；例如丁烷-1,3-二烯-1,4-二基、1,4-二甲基-丁烷-1,3-二烯-1,4-二基、1,4-二乙基-丁烷-1,3-二烯-1,4-二基等在鏈

中沒有雜原子的直鏈狀或支鏈狀的碳數 4 至 8 的不飽和伸烷基(不飽和烷二基)；例如 2-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基、1,4-二甲基-2-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基、1,4-二乙基-2-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基、1-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基、2,4-二甲基-1-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基、2,4-二乙基-1-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基等在鏈中有雜原子的直鏈狀或支鏈狀的碳數 3 至 8 的不飽和伸烷基(不飽和烷二基)等。

這些飽和或不飽和伸烷基(飽和或不飽和烷二基)中，例如四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基等在鏈中沒有雜原子的直鏈狀或支鏈狀的碳數 4 至 7 的飽和伸烷基(飽和烷二基)；例如亞甲氧基二亞甲基(亞甲氧基伸乙基)、亞甲硫基二亞甲基(亞甲硫基伸乙基)、二亞甲氧基二亞甲基(伸乙氧基伸乙基)、二亞甲硫基二亞甲基(伸乙硫基伸乙基)等在鏈中有雜原子(氧原子、硫原子等)的直鏈狀的碳數 3 至 4 的飽和伸烷基(飽和烷二基)；例如丁烷-1,3-二烯-1,4-二基等在鏈中沒有雜原子的直鏈狀的碳數 4 的不飽和伸烷基(不飽和烷二基)；例如 2-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基、1-氮雜-丁烷-1,3-二烯-1,4,-二基等在鏈中有雜原子(氮原子等)的直鏈狀的碳數 3 的不飽和伸烷基(不飽和烷二基)等為佳；其中尤以四亞甲基、五亞甲基等在鏈中沒有雜原子(氧原子、硫原子等)的直鏈狀的碳數 4 至 5 的飽和伸烷基(飽和烷二基)、二亞甲氧基二亞甲基(伸乙氧基伸乙基)、二亞甲硫基二亞甲基(伸乙硫基伸乙基)

等在鏈中有雜原子(氧原子、硫原子等)的直鏈狀的碳數4的飽和伸烷基(飽和烷二基)較佳。

通式[1]中以R^1及R^2表示的「與這些(R^1及R^2)鍵結的氮原子一起，形成可以有取代基的碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環的基」中的「取代基」，具體而言，可舉例如羥基、巯基、氰基、硝基，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵原子等的上述鍵結於「形成含氮脂族環或含氮族環的基」的烴基以外的取代基(官能基)。因此，在本發明中的「可以有取代基的碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環的基」中的碳數，是指形成含氮脂族環或含氮芳族環部分的碳數，而不含上述取代基(氰基等)的碳數。

通式[1]中的R^1及R^2，以R^1為氫原子、R^2為碳數3至8的直鏈狀或環狀的烷基的基，R^1及R^2同為碳數1至8的直鏈狀烷基的基，R^1及R^2與這些鍵結的氮原子一起形成可以有取代基的碳數3至7的含氮脂族環或含氮芳族環的基為較佳，其中尤以R^1為氫原子、R^2為碳數3至6的直鏈狀或環狀的烷基的基，R^1及R^2同為碳數1至6的直鏈狀的烷基的基，R^1及R^2與這些鍵結的氮原子一起形成可以有取代基的碳數4至5的含氮脂族環的基為更佳。

通式[1]中以R^3及R^4表示的碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、環戊基、正

己基、異己基、二級己基、三級己基、新己基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、環己基、正庚基、異庚基、二級庚基、三級庚基、新庚基、環庚基、正辛基、異辛基、二級辛基、三級辛基、新辛基、2-乙基己基、環辛基、正壬基、異壬基、二級壬基、三級壬基、新壬基、環壬基、正癸基、異癸基、二級癸基、三級癸基、新癸基、環癸基、降莰基、金剛烷基等，其中尤以碳數1至3的直鏈狀的烷基為佳，具體而言以甲基、乙基、正丙基為佳，在其中又以碳數1的烷基的甲基為較佳。

通式[1]中的R^3及R^4，以氫原子、甲基較佳。

本發明以通式[1]表示的化合物中，以Ar表示的上述通式[I]表示的蒽基、上述通式[II]表示的蒽醌基、及上述通式[III]表示的芘基，能將長波長的光(活性能量線)較有效地吸收，所以由這些基所選的任一種基，亦即選擇特定的3乃至4環性的芳族烴基，能使本發明的化合物成為一種光鹼產生劑，而由比以往的光鹼產生劑能夠感光的光(活性能量線)之波長更長的光(活性能量線)的照射，也能有效率地產生鹼。

上述通式[I]、[II]及[III]中的R^5及R^{29}表示的鹵原子，具體而言，可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，其中以氯原子、溴原子為佳，其中又以溴原子較佳。

上述通式[I]、[II]及[III]中以R^5至R^{29}表示的碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級

丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、環戊基、正己基、異己基、二級己基、三級己基、新己基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、環己基、正庚基、異庚基、二級庚基、三級庚基、新庚基、環庚基、正辛基、異辛基、二級辛基、三級辛基、新辛基、2-乙基己基、環辛基、正壬基、異壬基、二級壬基、三級壬基、新壬基、環壬基、正癸基、異癸基、二級癸基、三級癸基、新癸基、環癸基、降莰基、金剛烷基等，其中尤以碳數1至3的直鏈狀烷基為佳，具體而言以甲基、乙基、正丙基為佳，在其中又以碳數1之烷基的甲基為較佳。

上述通式[I]、[II]及[III]中的R^5及R^{29}，以氫原子、鹵原子較佳，其中又以氫原子為更佳。

本發明的通式[1]表示的化合物中，R^1及R^2之「與這些(R^1及R^2)鍵結的氮原子一起，形成可以有取代基的碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環的基」時的胺部分的構造，亦即成為「碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環」時的具體例，可舉例如三亞甲亞胺(azetidine, trimethyleneimine)環(4員環)、吡咯啶環(5員環)、哌啶環(6員環)、六亞甲亞胺(azepan, hexamethyleneimine)環(7員環)、七亞甲亞胺(azocan, heptamethyleneimine)環(8員環)、八亞甲亞胺(azonan, octamethyleneimine)環(9員環)等碳數3至8的含氮脂族環；例如2,5-二甲基

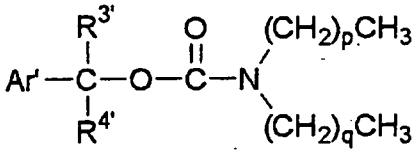
吡咯啶環(5 員環)、2,6-二甲基哌啉環(6 員環)、2,4,6-三甲基哌啉環(6 員環)等鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子被甲基取代的碳數 3 至 8 的含氮脂族環；例如噁唑啶(oxazolidine)環(5 員環)、噻唑啶(thiazolidine)環(5 員環)、嗎啉(morpholine)環(6 員環)、硫代嗎啉環(6 員環)等在鏈中含有氮原子以外的雜原子(氧原子、硫原子等)的碳數 3 至 8 的含氮脂族環；例如 2,3,5,6-四甲基嗎啉環(6 員環)、2,3,5,6-四甲基硫代嗎啉環(6 員環)等在鏈中含有氮原子以外的雜原子(氧原子、硫原子)，鍵結於構成脂族縯的碳原子的氫原子被甲基取代的碳數 4 至 8 的含氮脂族環；例如吡咯環(5 員環)、嘧唑環(5 員環)、吡唑環(5 員環)等碳數 3 至 4 的含氮芳族環；例如 2,5-二甲基吡咯環(5 員環)、2,5-二乙基吡咯環(5 員環)、2,5-二甲基嘧唑環(5 員環)、2,5-二乙基嘧唑環(5 員環)、3,5-二甲基吡唑環(5 員環)，3,5-二乙基吡唑環(5 員環)等鍵結於構成芳族環的碳原子的氫原子被甲基或乙基所取代的碳數 4 至 8 的含氮芳族環等。亦即鍵結於構成脂族環或芳族環的碳原子的氫原子被甲基或乙基取代的碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環，或鏈中含有氮原子以外的雜原子(氧原子、硫原子等)的碳數 3 至 8 的含氮脂族環，也包含在上述「碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環」的概念中。

這些「碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環」中，例如吡咯啶環(5 員環)、哌啶環(6 員環)、六亞甲亞胺環(azepan, 7 員環)、七亞甲亞胺環(azocan, 8 員環)等在鏈

中沒有氮原子以外的雜原子，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基所取代的碳數4至7的含氮脂族環；例如噁唑啶環(5員環)、噻唑啶環(5員環)、嗎啉環(6員環)、硫代嗎啉環(6員環)等在鏈中含有氮原子以外的雜原子(氧原子、硫原子等)，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基取代的碳數3至4的含氮脂族環；例如吡咯環(5員環)、咪唑環(5員環)、吡唑環(5員環)等鍵結於構成芳族環的碳原子的氫原子沒有被甲基或乙基取代的碳數3至4的含氮芳族環為佳；其中又以例如吡咯啶環(5員環)、哌啶環(6員環)等鏈中沒有氮原子以外的雜原子，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基所取代碳數4至5的含氮脂族環，例如嗎啉環(6員環)、硫代嗎啉環(6員環)等在鏈中含有氮原子以外的雜原子(氧原子、硫原子等)，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基取代的碳數4的含氮脂族環為較佳。這些較佳的具體例中的具有「鏈中沒有氮原子以外的雜原子，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基所取代碳數4至7的含氮脂族環」、「鏈中有氮原子以外的雜原子(氧原子、硫原子等)，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基所取代碳數3至4的含氮脂族環」或「鍵結於構成芳族環的碳原子的氫原子沒有被甲基或乙基所取代的碳數3至4的含氮芳族環」的通式[1]表示的化合物，由廉價且可容易製造，以光(活性能量線)照射能夠有效率地產生鹼之點而言，是有用的。

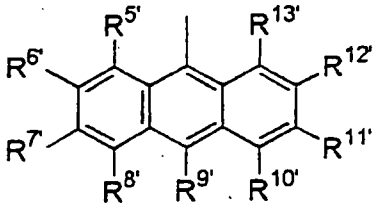
上述「碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環」，可以再有烴基以外的取代基(官能基)，該取代基的具體例已如上述，可舉例如羥基、巯基、氰基、硝基，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵原子等。上述有「取代基」的「碳數 3 至 8 的含氮脂族環或含氮芳族環」的具體例，可舉例如 4-羥基哌啉環(6 員環)、4-巯基哌啉環(6 員環)、4-氰基哌啉環(6 員環)、4-硝基哌啉環(6 員環)、4-氯化哌啉環(6 員環)、4-溴化哌啉環(6 員環)等，但並不受限定於這些。

本發明的上述通式[1]表示的化合物中，更具體的化合物，可舉例如通式[1]中 Ar 表示的上述通式[I]至[III]中的 R^5 至 R^{29} 各分別獨立為氫原子或鹵原子、R^1 及 R^2 同為碳數 1 至 8 的直鏈狀的烷基、且 R^3 至 R^4 各分別獨立為碳數 1 至 3 的直鏈狀的烷基的通式[2]表示的化合物：



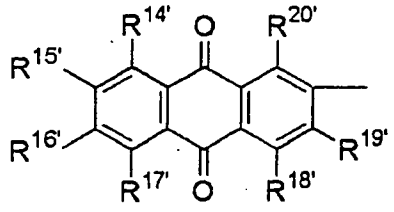
[2]

{式中，Ar' 為選自通式[I'] 表示的蒽基



[I']

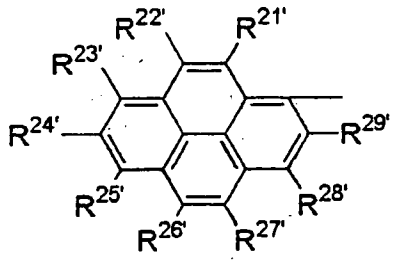
(式中，$R^{5'}$ 至 $R^{13'}$ 各分別獨立表示氫原子或鹵原子。)，通式[II'] 表示的蒽醌基



[II']

(式中，$R^{14'}$ 至 $R^{20'}$ 各分別獨立表示氫原子或鹵原子。)及

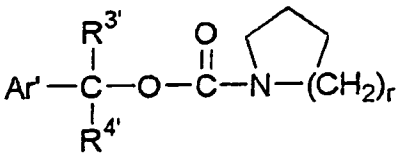
通式[III'] 表示的芘基



[III']

(式中，$R^{21'}$ 至 $R^{29'}$ 各分別獨立表示氫原子或鹵原子。)所成群組的任一基，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 各分別獨立表示氫原子或碳數 1 至 3 的直鏈狀的烷基，p 及 q 各分別獨立表示 0 至 7 的整數。}

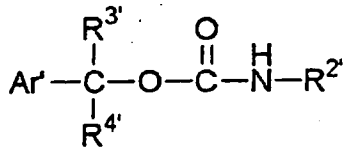
在通式[1]中以 Ar 表示的上述通式[I]至[III]中的 R^5 至 R^{29} 各分別獨立為氫原子或鹵原子，R^1、R^2 及與這些(R^1 及 R^2)鍵結的氮原子一起，形成碳數 4 至 7 的含氮脂族環，該環沒有取代基，鏈中也沒有氮原子以外的雜原子，鍵結於構成脂族環之碳原子的氫原子沒有被甲基取代，並且 R^3 及 R^4 各分別獨立為氫原子或碳數 1 至 3 的直鏈狀烷基的通式[3]表示的化合物：



[3]

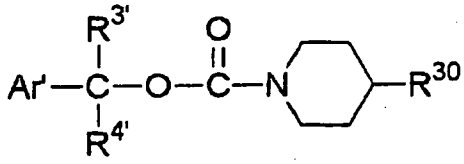
(式中，r 表示 1 至 4 的整數，Ar' ，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 與上述

同。)，通式[1]中 Ar 表示的上述通式[I]至[III]中的 R^5 至 R^{29} 各分別獨立為氫原子或鹵原子，R^1 為氫原子，R^2 為碳數 3 至 8 的直鏈狀或環狀的烷基，R^3 及 R^4 各分別獨立為氫原子或碳數 1 至 3 的直鏈狀烷基的通式[4]表示的化合物：



[4]

(式中，$R^{2'}$ 表示碳數 3 至 8 的直鏈狀或環狀的烷基，Ar' ，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 與上述同。)，通式[1]中 Ar 表示的上述通式[I]至[III]中的 R^5 至 R^{29} 各分別獨立為氫原子或鹵原子，R^1 及 R^2 以及與這些(R^1 及 R^2)鍵結的氮原子一起，形成碳數 5 的含氮脂族環，該環有取代基，鏈中沒有氮原子以外的雜原子，鍵結於構成脂族環的碳原子的氫原子沒有被甲基取代，並且 R^3 及 R^4 各分別獨立為氫原子或碳數 1 至 3 的直鏈狀烷基的通式[5]表示的化合物：



[5]

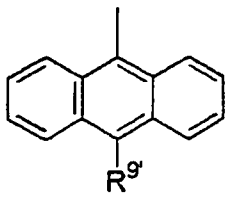
(式中， R^{30} 表示羥基、巰基、氰基、硝基或鹵原子，Ar' ，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 與上述同。)。這些化合物比本發明的其他化合物可廉價且容易製造，並且可期望有耐熱性，比以往的光鹼產生劑感光的光(活性能量線)較長波長的光(活性能量線)的照射，也能有效率地產生鹼之點而言，為較佳的化合物。

上述通式[2]、[3]、[4]及[5]中的$R^{3'}$及$R^{4'}$表示的碳數1至3的直鏈狀烷基，具體而言可舉例如甲基、乙基、正丙基等，其中以碳數1的烷基的甲基較佳。

上述通式[2]、[3]、[4]及[5]中的$R^{3'}$及$R^{4'}$，以$R^{3'}$及$R^{4'}$同為氫原子的組合，$R^{3'}$為氫原子、$R^{4'}$為甲基的組合，$R^{3'}$及$R^{4'}$同為甲基的組合較佳，其中又以$R^{3'}$及$R^{4'}$同為氫原子的組合，$R^{3'}$為氫原子、$R^{4'}$為甲基的組合更佳，其中又以$R^{3'}$及$R^{4'}$同為氫原子的組合特佳。

上述通式[I']、[II']及[III']中$R^{5'}$至$R^{29'}$表示的鹵原子，可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，其中又以氯原子、溴原子為佳，其中又以溴原子較佳。

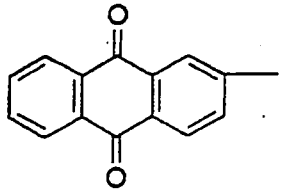
上述通式[I']、[II']及[III']中的$R^{5'}$至$R^{8'}$及$R^{10'}$至$R^{29'}$，以氫原子較為理想。亦即上述通式[2]、[3]、[4]及[5]中以Ar'表示的基中，以通式[I"]表示的蒽基，



[I"]

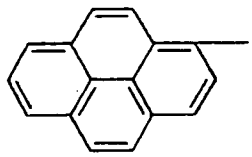
（式中，$R^{9'}$與上述同。）

式[V]表示的蒽醌基，



[V]

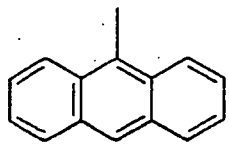
及式[VI]表示的芘基



[VI]

所成的群組中選擇任一種基為較佳。

再者，在上述通式[I"]表示的基中，$R^{9'}$ 為氫原子的基，即式[IV]表示的蒽基更佳。



[IV]

上述通式[2]中的 p 及 q，以 0 至 7 的整數較佳，其中以 0 至 5 的整數更佳，其中又以 1 為特佳。如此 p 及 q 為 0 至 5 的整數的化合物，亦即產生的鹼為碳數 1 至 6 的直鏈狀二烷胺的化合物，不只是該胺的總體不太大而有適度的求核性，該胺的沸點較高，因此在環氧樹脂等成膜時的加熱製程中，該胺的蒸發少，能更有效率地形成圖樣之點而言，為較佳的化合物。

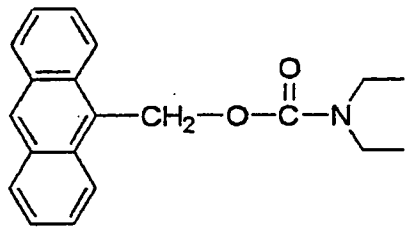
上述通式[3]中的 r，以 1 至 2 的整數較佳，其中以 2 更佳。

上述通式[4]中以 $R^{2'}$ 表示的碳數 3 至 8 的直鏈狀或環狀的烷基，具體而言可舉例如正丙基、正丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基，其中以碳數 3 至 6 的直鏈狀或環狀烷基為佳，具體而言，以正丙基、正丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基為佳。

上述通式[5]中以 R^{30} 表示的鹵原子，可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，其中以氯原子、溴原子為佳。

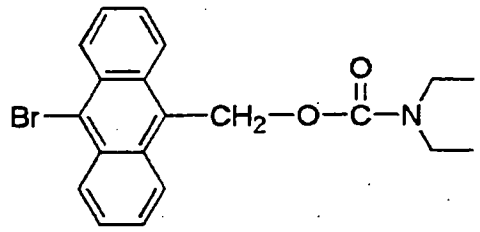
上述通式[5]中的 R^{30}，以羥基較佳。

上述通式[2]表示的化合物的較佳具體例，可舉在通式[2]中的 Ar' 為上述通式[I"]表示的蒽基，在該通式[I"]中的 $R^{9'}$ 為氫原子或溴原子，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 同為氫原子，並且 p 及 q 同為 1 的化合物，較具體者可舉式[7]表示的化合物：



[7]

及式[8]表示的化合物，



[8]

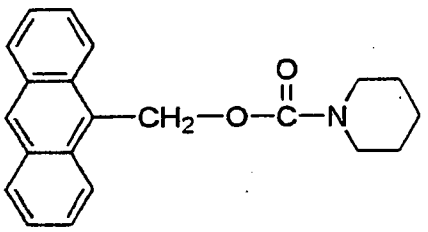
為較佳的化合物。

為明確起見再加述，上述式[7]表示的化合物，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，在該通式[I]中的 R^5 至 R^{13} 均為氫原子，R^1 及 R^2 同為碳數 2 的烷基的乙基，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子的化合物。

又，為明確起見再加述，上述式[8]表示的化合物，

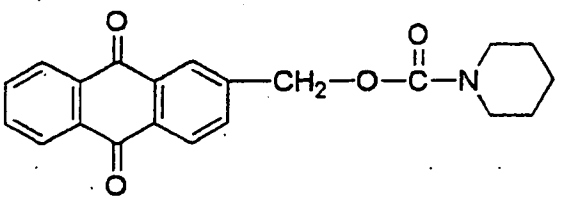
是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，在該通式[I]中的 R^5 至 R^8 及 R^{10} 至 R^{13} 均為氫原子，並且 R^9 為溴原子，R^1 及 R^2 同為碳數 2 的烷基的乙基，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子的化合物。

又，上述式[3]表示的化合物的較佳具體例，可舉在通式[3]中的 Ar' 為選自上述通式[IV]表示的蒽基，上述通式[V]表示的蒽醌基，及上述通式[VI]表示的芘基所成群組的任一種基，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 同為氫原子或 $R^{3'}$ 為氫原子 $R^{4'}$ 為甲基的組合，並且 r 為 2 的化合物，較具體者可舉式[10]表示的化合物：



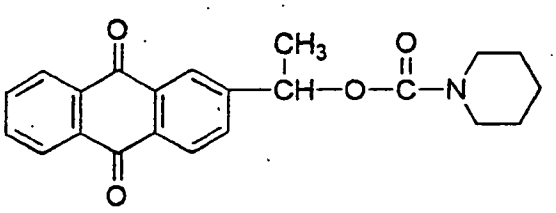
[10]

式[11]表示的化合物：



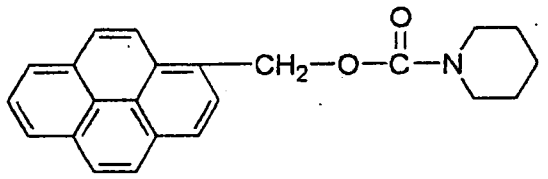
[11]

式[12]表示的化合物，



[12]

及式[13]表示的化合物，



[13]

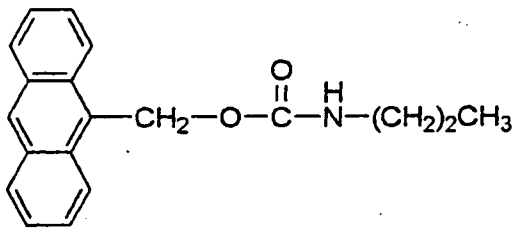
為較佳的化合物。

又，為明確起見再加述，上述式[10]、[11]及[13]表示的化合物，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，上述通式[II]表示的蒽醌基，及上述通式[III]表示的芘基所成的群組中選擇的任一種基，在該通式[I]至[III]中的 R^5 至 R^{29} 均為氫原子，R^1 及 R^2 與該等(R^1 及 R^2)所鍵結的氮原子一起，形成碳數 5 的含氮脂族環的哌啉環，該環沒有取代基，且在鏈中沒有氮原子以外的雜原子而構成脂族環的碳原子上鍵結的氫原子沒有被甲基取代，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子。

又，為明確起見再加述，上述式[12]表示的化合物，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[II]表示的蒽基，在該通式[II]中的 R^{14} 至 R^{20} 均為氫原子，R^1 及 R^2 與該等(R^1 及 R^2)所鍵結的氮原子一起，形成碳數 5 的含氮脂族環的哌啉環，該環沒有取代基，且在鏈中沒有氮原子以外的雜原子而構成脂族環的碳原子上鍵結的氫原子沒有被甲基取代，R^3 為氫原子，並且 R^4 為碳數 1 的烷基的甲基的化合物。

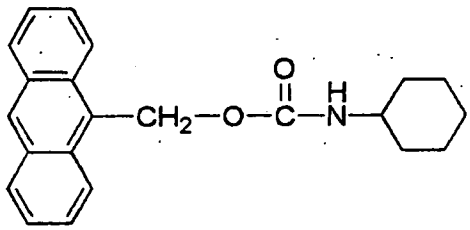
再者，上述通式[4]表示的化合物的較佳具體例，可舉在通式[4]中的 Ar' 為上述通式[IV]表示的蒽基，$R^{2'}$ 為碳數 3 的直鏈狀烷基或碳數 6 的環狀烷基，並且 $R^{3'}$ 及 $R^{4'}$

同為氫原子的化合物，較具體者可舉式[14]表示的化合物：



[14]

及式[15]表示的化合物

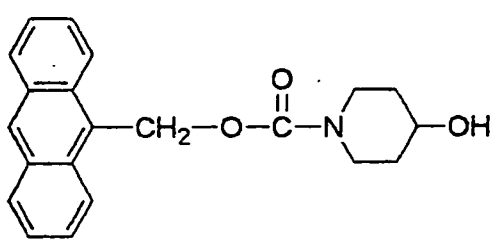


[15]

為較佳化合物。

又，為明確起見再加述，上述式[14]及[15]表示的化合物，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，在該通式[I]中的 R^5 至 R^{13} 均為氫原子， R^1 為氫原子，R^2 為碳數 3 的直鏈狀烷基的正丙基或碳數 6 的環狀烷基的環己基，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子的化合物。

再者，上述通式[5]表示的化合物的較佳具體例，可舉在通式[5]中的 Ar' 為上述通式[IV]表示的蒽基， $R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 同為氫原子，並且 R^{30} 為羥基的化合物，較具體者可舉式[16] 表示的化合物

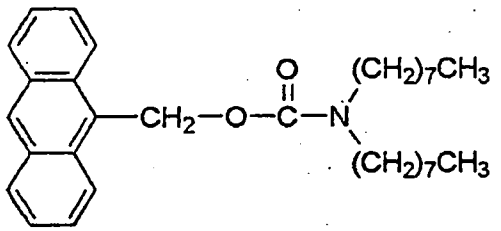


[16]

為較佳化合物。

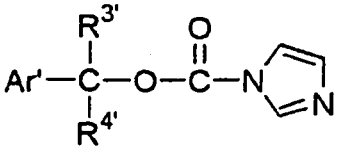
又，為明確起見再加述，上述式[16]表示的化合物，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，在該通式[I]中的 R^5 至 R^{13} 均為氫原子，R^1 及 R^2 與該等(R^1 及 R^2)所鍵結的氮原子一起，形成碳數 5 的含氮脂族環的 4-羥基哌啉環，該環有羥基做為取代基，且在鏈中沒有氮原子以外的雜原子而構成脂族環的碳原子上鍵結的氫原子沒有被甲基取代，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子的化合物。

上述通式[1]表示的化合物要做為光鹼產生劑使用時，視這些光鹼產生劑的用途如何，也可能有較佳的情況：例如在上述通式[2]中的 Ar' 為上述式[IV]表示的蒽基，$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 同為氫原子，並且 p 及 q 同為 7 的式[9] 表示的光鹼產生劑，



[9]

例如上述通式[1]中的 Ar 表示的通式[I]至[III]中的 R^5 至 R^{29} 各分別獨立為氫原子或鹵原子，R^1 及 R^2 與該等(R^1 及 R^2)所鍵結的氮原子一起，形成碳數 3 的含氮芳族環的化合物，而該環沒有取代基，並且鍵結於構成芳族環的碳原子的氫原子沒有被甲基或乙基所取代，並且 R^3 及 R^4 各分別獨立為氫原子或碳數 1 至 3 的直鏈狀烷基的通式[6]表示的光鹼產生劑。

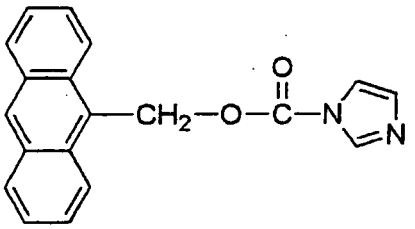


[6]

（式中，Ar’ 、$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 與上述同。）

又，為明確起見再加述，上述式[9]表示的光鹼產生劑，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，在該通式[I]中的 R^5 至 R^{13} 均為氫原子，R^1 及 R^2 同為碳數 8 的直鏈狀烷基的正辛基，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子的化合物。

又，上述通式[6]表示的光鹼產生劑的較佳具體例，可舉在通式[6]中的 Ar’ 為上述式[IV]表示的蒽基，並且 $R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 同為氫原子的光鹼產生劑，較具體者可舉以式[17]表示的光鹼產生劑

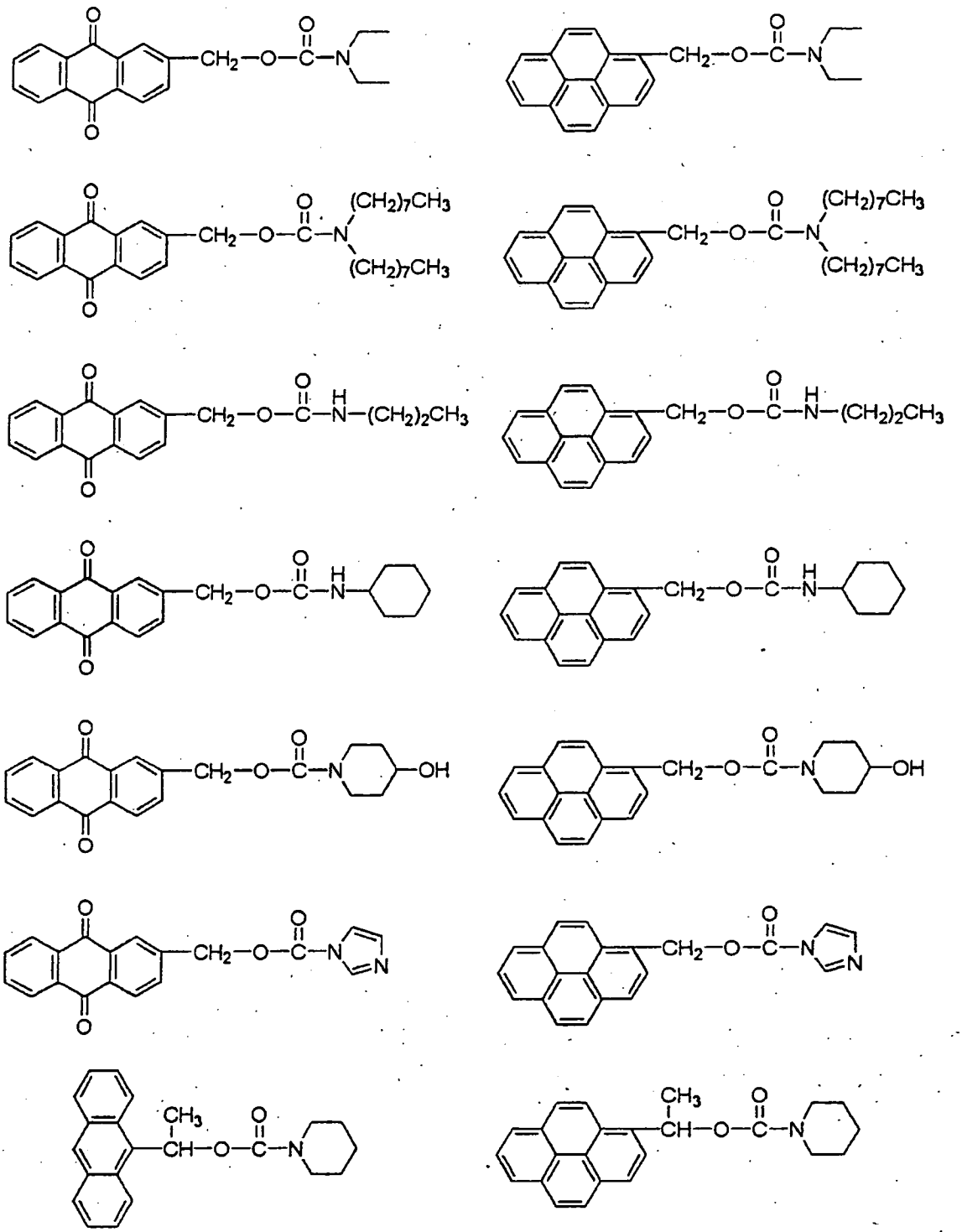


[17]

為較佳光鹼產生劑。

為明確起見再加述，上述式[17]表示的光鹼產生劑，是相當於上述通式[1]中的 Ar 為上述通式[I]表示的蒽基，該通式[I]中的 R^5 至 R^{13} 均為氫原子，R^1 及 R^2 與該等(R^1 及 R^2)所鍵結的氮原子一起，形成碳數 3 的含氮芳族環化合物的咪唑環，而該環沒有取代基，並且鍵結於構成芳族環的碳原子的氫原子也沒有被甲基或乙基所取代，並且 R^3 及 R^4 同為氫原子的化合物。

又，上述者以外的上述通式[1]表示的化合物，可舉例如以下的化學式表示的化合物，但並不受這些例所限定。

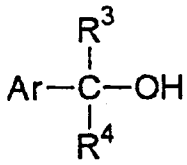


本發明的化合物，是由波長200nm以上的光(活性能量線)，更具體而言是200nm至500nm的光(活性能量線)的照射而會產生鹼的化合物，並不排除使用例如波長

254nm 的光(活性能量線)等用以照射所謂以往的光鹼產生劑的光(活性能量線)的鹼的產生，但如以上所述，本發明的化合物不單是對以往的光鹼產生劑感光的光(活性能量線)，比這些光之波長更長的光(活性能量線)的照射也會產生鹼為特徵，更具體而言，例如波長 365nm 的光(活性能量線)等波長 300nm 以上的光(活性能量線)照射時，也會有效率地產生鹼的化合物。又，上述光(活性能量線)的較佳範圍，是波長 300nm 至 500nm 的光(活性能量線)，在這些較佳範圍內，本發明的化合物表現良好的感度，較具體而言，在上述波長 300nm 至 500nm 的領域中，有莫耳吸光係數在 3000 以上的吸收波長領域存在，所以能夠有效率地產生鹼。

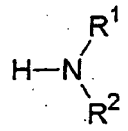
又，以上陳述本發明的化合物是由光(活性能量線)的照射而產生鹼者，但本發明的化合物也包含由加熱而產生鹼的化合物，對這種化合物也可以由加熱而使其產生鹼。亦即本發明的化合物不僅是光鹼產生劑，也有可成為熱鹼產生劑的化合物，本發明的化合物中，也包含可使用於由光(活性能量線)的照射或/及加熱而產生鹼的鹼產生方法的化合物。

其次詳細說明本發明的化合物的製造方法。本發明的通式[1]表示的化合物的製造方法，可將例如通式[18]表示的醇



[18]

(式中，Ar、R^3及R^4與上述同。)與鹵化甲酸酯或N,N'-羰基二咪唑，有必要時在有機溶媒的存在下反應後，與通式[19]表示的胺



[19]

(式中，R^1及R^2與上述同。)反應即可。更具體的製造方法，例如將上述通式[18]表示的醇，與相對於該醇通常為0.8至10當量，較佳為0.8至3當量的例如氯化甲酸-4-硝化苯酯等的鹵化甲酸酯，在相對於上述醇通常為0.8至20當量，較佳為0.8至7當量的例如三乙胺等鹼的存在下，有必要時則在二甲基乙醯胺(DMAc)等有機溶媒中反應，或將上述通式[18]表示的醇，與相對於該醇通常為0.8至10當量，較佳為0.8至3當量的N,N'-羰基二咪唑，有必要時則在二甲基甲醯胺(DMF)等有機溶媒中反應，而得相對應的碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)(第1製程)。繼而，將所得碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)，與相對於該碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)通常為0.8至10當量，較佳為0.8至3當量的上述通式[19]表示的胺，有必要時則在二甲基甲醯胺(DMF)等有機溶媒中反應(第2製程)，而可得本發明的通式[1]表示的化合物。

上述第1製程中使用的通式[18]表示的醇，可用市售

的化合物，或適當使用由常法合成的化合物。具體而言，可舉例如9-蒽基甲醇、2-甲基蒽基-9-甲醇、10-甲基蒽基-9-甲醇、2-氯化蒽基-9-甲醇、2-溴化蒽基-9-甲醇、10氯化蒽基-9-甲醇、10-溴化蒽基-9-甲醇、2,3-二甲基蒽基-9-甲醇、9-蒽基-1'-乙醇、9-蒽基-1'-甲基-1'-乙醇、2-羥甲基蒽醌、1-甲基-2-羥甲基蒽醌、1-氯-2-羥甲基蒽醌、1-溴-2-羥甲基蒽醌、1,4-二甲基-2-羥甲基蒽醌、1,5-二氯-2-羥甲基蒽醌、1,5-二溴-2-羥甲基蒽醌、2-(1'-羥乙基)蒽醌、2-(1'-甲基-1'-羥乙基)蒽醌、1-茀基甲醇、1-茀基-1'-甲醇、1-茀基-1'-甲基-1'-乙醇等，視目的之通式[1]表示的化合物的構造如何，而適宜選擇上述醇的任一種使用即可，但由其中目的之通式[1]表示的化合物可廉價並容易製造之點而言，以9-蒽基甲醇、10-溴化蒽基-9-甲醇、2-羥甲基蒽醌、2-(1'-羥乙基)蒽醌、1-茀基甲醇為佳。

上述第1製程中製得碳酸酯(碳酸鹽)的反應可使用的鹵化甲酸酯，具體者可舉例如氯化甲酸甲酯、溴化甲酸甲酯、氯化甲酸乙酯、溴化甲酸乙酯、氯化甲酸丙酯、溴化甲酸丙酯、氯化甲酸丁酯、溴化甲酸丁酯等鹵化甲酸烷酯；例如氯化甲酸苯酯、溴化甲酸苯酯、氯化甲酸-2-氯化苯酯、溴化甲酸-2-氯化苯酯、氯化甲酸-4-氯化苯酯、溴化甲酸-4-氯化苯酯、氯化甲酸-2-溴化苯酯、溴化甲酸-2-溴化苯酯、氯化甲酸-4-溴化苯酯、溴化甲酸-4-溴化苯酯、氯化甲酸-2-硝化苯酯、溴化甲酸-2-硝化苯酯、氯化甲酸

-4-硝化苯酯、溴化甲酸-4-硝化苯酯、氯化甲酸萘酯、溴化甲酸萘酯等鹵化甲酸芳酯等，其中以例如氯化甲酸苯酯、溴化甲酸苯酯、氯化甲酸-2-氯化苯酯、溴化甲酸-2-氯化苯酯、氯化甲酸-4-氯化苯酯、溴化甲酸-4-氯化苯酯、氯化甲酸-2-溴化苯酯、溴化甲酸-2-溴化苯酯、氯化甲酸-4-溴化苯酯、溴化甲酸-4-溴化苯酯、氯化甲酸-2-硝化苯酯、溴化甲酸-2-硝化苯酯、氯化甲酸-4-硝化苯酯、溴化甲酸-4-硝化苯酯、氯化甲酸萘酯、溴化甲酸萘酯等鹵化甲酸芳酯等為佳，其中又以氯化甲酸-2-硝化苯酯、溴化甲酸-2-硝化苯酯、氯化甲酸-4-硝化苯酯、溴化甲酸-4-硝化苯酯為較佳，其中復以氯化甲酸-4-硝化苯酯、溴化甲酸-4-硝化苯酯為特佳。由於使用鹵化甲酸芳酯，使用在此所得碳酸酯(碳酸鹽)為原料的第2製程中，與通式[19]表示的胺的反應會選擇性地進行，能夠以良好的收率製得通式[1]表示的化合物，因而較佳。又，若使用如氯化甲酸-4-硝化苯酯等電子吸引基取代的鹵化芳酯，則在第2製程中，反應更可選擇性地進行，能夠以更良好的收率製得目的之通式[1]表示的化合物，因而更佳。這些鹵化甲酸酯可分別獨立或2種以上組合使用。又，這些鹵化甲酸酯使用市售品即足夠。

又，上述鹵化甲酸酯的使用量未達0.8當量時，由此反應所得的碳酸酯(碳酸鹽)的收率降低，另一方面，使用超過10當量的量的鹵化甲酸酯時，有損失經濟性等問題而不佳。

上述第1製程中製得碳酸酯(碳酸鹽)的反應使用的鹼，通常在這個領域中使用的三級胺之任一種即可，具體而言，可舉例如三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三正戊胺、三異戊胺、N,N二乙基甲胺、N,N-二異丙基甲胺、N,N-二異丙基乙胺、N,N-二正丁基甲胺、N,N-二異丁基甲胺、N;N-二甲基正戊胺、N,N-二甲基環戊胺、N,N-二甲基正己胺、N,N-二甲基環己胺、N,N-二甲基苯甲胺等鏈狀的三級胺；例如噁唑、噻唑、吡啶、N,N-二甲基-4-胺基吡啶、吡嗪等環狀的三級胺等。這些鹼可以各別單獨或2種以上組合使用，鹼的使用量而言，為使能充分捕捉在這個反應中產生的鹵化氫起見，以使用超過在這個反應中使用的鹵化甲酸酯的量為佳。

上述第1製程中製得碳酸酯(碳酸鹽)的反應中，有必要則使用的有機溶媒可舉例如己烷、苯、甲苯、二氯化甲烷、三氯化甲烷、二乙基醚、四氫呋喃(THF)、乙酸乙酯等非極性有機溶媒；例如丙酮、乙腈、二噁烷、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞碸(DMSO)等非質子性極性有機溶媒；其中以將該有機溶媒經脫水處理的所謂脫水有機溶媒為佳。較具體而言，可舉例如脫水己烷、苯、脫水甲苯、脫水二氯化甲烷、脫水三氯化甲烷、脫水二乙基醚、脫水四氫呋喃(脫水THF)、脫水乙酸乙酯等脫水非極性有機溶媒；例如脫水丙酮、脫水乙腈、脫水二噁烷、脫水二甲基甲醯胺(脫水DMF)、脫水二甲基乙醯胺(脫水DMAc)、脫水二甲基亞碸(脫水DMSO)等非質子性極性有

機溶媒；其中以脫水丙酮、脫水乙腈、脫水二噁烷、脫水二甲基甲醯胺(脫水 DMF)、脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)、脫水二甲基亞碸(脫水 DMSO)等非質子性極性有機溶媒為佳，其中又以脫水二甲基甲醯胺(脫水 DMF)、脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)較佳。這些有機溶媒可各分別獨立或 2 種以上組合使用，該有機溶媒的使用量並無特別限定，可舉例如相對於通式[18]表示的醇 1mmol，通常為 0.5m*l* 至 30m*l*，較佳為 1m*l* 至 15m*l*。

上述第 1 製程中製得碳酸酯(碳酸鹽)的反應中的反應溫度，設定為通式[18]表示的醇與鹵化甲酸酯能夠反應的溫度即可，但以設定為醇與鹵化甲酸酯能夠有效率地反應，碳酸酯(碳酸鹽)能以高收率合成的溫度為佳。具體而言，例如通常在-20℃至 100℃，較佳為 0℃至 60℃。又，上述反應是放熱反應，所以醇與鹵化甲酸酯的反應，以使其反應溫度不會變高為佳。

上述第 1 製程中製得碳酸酯(碳酸鹽)的反應中的反應時間，會視相對於通式[18]表示的醇的鹵化甲酸酯的使用量、有機溶媒的有無、其種類及使用量、反應溫度等而有變動的情況，因而不能一概而論，但通常是設定在 0.5 至 72 小時，較佳是在 1 至 48 小時之範圍。

上述第 1 製程中製得碳酸酯(碳酸鹽)的反應中，由反應終了後的溶液將第 1 製程生成物的碳酸酯(碳酸鹽)單離、精製的方法，可使用一般性的後處理、精製操作。具體而言，例如對反應終了後的溶液中投入冰水，繼而以適

當的有機溶媒抽出、將該抽出液濃縮後，對該濃縮液投入水等溶媒，濾取所生成的結晶後，以適當的有機溶媒洗淨，即可有效率地精製。又，不使用如上述的精製操作，也可使用通常的再結晶或管柱層析法的精製操作，又、不從反應液單離、精製碳酸酯(碳酸鹽)，直接進行第 2 製程也可以。

在上述第 1 製程中製得胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應使用的 N,N-羰基咪唑的使用量未達 0.8 當量時，由此反應製得的胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的收率降低，另一方面，使用超過 10 當量的 N,N-羰基咪唑時，會產生經濟性的損失等問題而不佳。又，該 N,N-羰基咪唑使用市售品即足夠。

在上述第 1 製程中製得胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應中有必要則使用的有機溶媒，可舉例如四氫呋喃(THF)等非極性有機溶媒；例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、乙腈、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞碸(DMSO)等非質子性極性有機溶媒，其中以二甲基甲醯胺(DMF)為佳。這些有機溶媒可各分別獨立或 2 種以上組合使用，該有機溶媒的使用量並無特別限定，可舉例如相對於通式[18]表示的醇 1mmol，通常為 0.2m*l* 至 20m*l*，較佳為 0.5m*l* 至 10m*l*。

在上述第 1 製程中製得胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應溫度設定為通式[18]表示的醇與 N,N-羰基咪唑能夠反應的溫度即可，但以設定為醇與 N,N-羰基咪唑能夠有效率地反應，胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)能以高收率合成的溫度為

佳。具體而言，例如通常在-30℃至80℃，較佳為-10℃至40℃。

上述第1製程中製得胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應中的反應時間，會視相對於通式[18]表示的醇的N,N-羰基咪唑的使用量、有機溶媒的有無、其種類及使用量、反應溫度等而有變動的情況，因而不能一概而論，但通常設定在0.1至12小時，較佳為0.2至6小時之範圍。

上述第1製程中製得胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應中，由反應終了後的溶液將第1製程生成物的胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)單離、精製的方法，可使用一般性的後處理、精製操作。具體而言，例如將反應終了後的溶液投入水中，濾取所生成的結晶後，以適當的有機溶媒洗淨，即可有效率地精製。又，不使用如上述的精製操作，也可使用通常的再結晶或管柱層析法的精製操作，又、不從反應液單離、精製胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)，直接進行第2製程也可以。

上述第2製程中使用的通式[19]表示的胺，可使用市售品，或可適當使用以常法合成的胺，具體而言，可舉例如氨；例如一或二甲胺、一或二乙胺、一或二正丙胺、一或二異丙胺、一或二正丁胺、一或二異丁胺、一或二-二級丁胺、一或二-三級丁胺，一或二環丁胺、一或二正戊胺、一或二異戊胺、一或二-二級戊胺、一或二-三級戊胺、一或二新戊胺、一或二-2-甲基丁胺、一或二-1,2-二甲基丙胺、一或二-1-乙基丙胺、一或二環戊胺、一或二正己胺、一或二異己胺、一或二-三級己胺、一或二-三級己胺、一

或二新己胺、一或二-2-甲基戊胺、一或二-1,2-二甲基丁胺、一或二-2,3-二甲基丁胺、一或二-1-乙基丁胺、一或二環己胺、一或二正庚胺、一或二異庚胺、一或二二級庚胺、一或二-三級庚胺、一或二新庚胺、一或二環庚胺、一或二正辛胺、一或二異辛胺、一或二二級辛胺、一或二-三級辛胺、一或二新辛胺、一或二-2-乙基己胺、一或二環辛胺、一或二正壬胺、一或二異壬胺、一或二-二級壬胺、一或二-三級壬胺、一或二新壬胺、一或二環壬胺、一或二正癸胺、一或二異癸胺、一或二-二級癸胺、一或二-三級癸胺、一或二新癸胺、一或二環癸胺等碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的一或二烷胺；例如氮雜環丁烷(azetidine)、吡咯啶、2,5-二甲基吡咯啶、哌啶、2,6-二甲基哌啶、2,4,6-三甲基哌啶、六亞甲亞胺、七亞甲亞胺、八亞甲亞胺、嗎唑啶、噻唑啶、嗎啉、2,3,5,6-四甲基嗎啉、等碳數3至8的脂族環狀胺；例如4-羥基哌啶、4-巯基哌啶、4-氰基哌啶、4-硝基哌啶、4-氯化哌啶、4-溴化哌啶等有烴基以外的取代基(官能基)的碳數3至8的脂族環狀胺；例如吡咯、咪唑、吡唑、2,5-甲基吡咯、2,5-乙基吡咯、2,5-二甲基咪唑、2,5-二乙基咪唑、3,5-二甲基咪唑、3,5-二乙基咪唑等碳數3至8的芳族胺等，視目的之通式[1]表示的化合物的構造如何，而適當選擇上述胺之任一種即可，其中以入手容易、目的之通式[1]表示的化

合物能成為更有效率地產生鹼的光鹼產生劑之觀點而言，較佳為：一正丙胺、一正丁胺、一環丁胺、一正戊胺、一環戊胺、一正己胺、一環己胺、一正庚胺、一環庚胺、一正辛胺、一環辛胺等碳數3至8的鏈狀或環狀的一烷胺；例如二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺等碳數1至8的直鏈狀二烷胺；例如吡咯啶、哌啶、六亞甲亞胺、七亞甲亞胺等碳數4至7的脂族環狀胺，而該胺沒有取代基，在鏈中無氮原子以外的雜原子，與構成脂族環的碳原子鍵結的氫原子沒有被甲基所取代；例如4-羥基哌啶、4-巰基哌啶、4-氰基哌啶、4-硝基哌啶、4-氯化哌啶、4-溴化哌啶等碳數5的脂族環狀胺，而該胺有取代基，在鏈中無氮原子以外的雜原子，與構成脂族環的碳原子鍵結的氫原子沒有被甲基所取代；例如吡咯、咪唑、吡唑等碳數3至4的芳族胺，而該胺沒有取代基，與構成芳族環的碳原子鍵結的氫原子沒有被甲基或乙基所取代。

又，上述通式[19]表示的胺的使用量未達0.8當量時，由此反應所得的上述通式[1]表示的化合物的收率降低，另一方面，使用超過10當量的胺時，對碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)1分子有2分子的胺反應，目的之上述通式[1]表示的化合物的收率降低，或有損失經濟性等的問題而不佳。

上述第2製程中有必要則使用的有機溶媒，只要是與反應原料的碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)及

通式[1]表示的化合物不會反應的有機溶媒，就沒有特別的限定，具體而言，可舉例如己烷、苯、甲苯、二氯化甲烷、三氯化甲烷、二乙基醚、四氫呋喃(THF)、乙酸乙酯等非極性有機溶媒；例如丙酮、乙腈、二噁烷、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞碸(DMSO)等非質子性極性有機溶媒；或脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)等在第1製程中製得胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應中被使用的脫水有機溶媒也可以使用。這些有機溶媒可各分別獨立或2種以上組合使用，該有機溶媒的使用量並無特別限定，可舉例如相對於在第1製程中製得的碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)1mmol，通常為 0.2m*l* 至 300m*l*，較佳為 0.5m*l* 至 150m*l*。

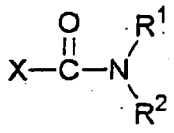
又，在上述第2製程中使用胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的反應中，為使做為脫離基而作用的咪唑活化，也可以使用例如碘化甲烷、碘化乙烷等烷化劑。這些烷化劑的使用量，只要能使做為脫離基而作用的咪唑活化的量即可，具體而言，例如對在上述第1製程中所得的胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)通常是 0.8 至 10 當量，較佳為 0.8 至 3 當量。

上述第2製程中的反應溫度，設定為在第1製程所得的碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)與通式[19]表示的胺能夠反應的溫度即可，但以設定為碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)能夠有效率地反應，通式[1]表示化合物能以高收率合成的溫度為佳。具體而言，例如通常在-20℃至 100℃，較佳為 0℃至 80℃。

上述第2製程中的反應時間，會視相對於在第1製程製得的碳酸酯(碳酸鹽)或胺甲酸乙酯(胺甲酸鹽)的通式[19]表示的胺的使用量、有機溶媒的有無、其種類及使用量、反應溫度等而有變動的情況，因而不能一概而論，但通常是設定在0.1至24小時，較佳在0.5至12小時之範圍。

在上述第2製程中，由反應終了後的溶液將目的之通式[1]表示的化合物單離、精製的方法，可使用一般性的後處理、精製操作。具體而言，例如將反應終了後的溶液以水洗淨，將洗淨處理後的溶液濃縮後，進行再結晶、管柱層析法等適當的精製操作而單離也可以，在反應終了後的溶液中投入水(冰水)，濾取所產生的結晶後，以適當的有機溶媒洗淨而單離也可以。

又，製造本發明的通式[1]表示的化合物的其他方法，可舉使上述通式[18]表示的醇與通式[20]表示的化合物反應的方法。



[20]

(式中，X表示鹵原子，R^1及R^2與上述同。)更具體而言，例如，將上述通式[18]表示的醇，與相對於該醇通常為0.8至10當量，較佳為0.8至3當量的通式[20]表示的化合物，必要時相對於上述醇通常為0.8至5當量，較佳為0.8至3當量的例如氫化鈉等鹼的存在下，必要時在脫水四氫呋喃(脫水THF)等有機溶媒中反應，而可得本發明

的通式[1]表示的化合物，該方法可將目的之化合物以1製程合成。

通式[20]中的X表示的鹵原子，具體而言可舉例如氯原子、溴原子、碘原子等，其中以氯原子、溴原子為佳，其中又以氯原子較佳。

如已上述，在上述反應使用的通式[18]表示的醇，可使用市售品，或可適當使用以常法合成的醇，具體而言，可舉例如9-蒽基甲醇、2-甲基蒽基-9-甲醇、10-甲基蒽基-9-甲醇、2-氯化蒽基-9-甲醇、2-溴化基蒽基-9-甲醇、10氯化蒽基-9-甲醇、10-溴化蒽基-9-甲醇、2,3-二甲基蒽基-9-甲醇、9-蒽基-1’-乙醇、9-蒽基-1’-甲基-1’-乙醇、2-羥甲基蒽醌、1-甲基-2-羥甲基蒽醌、1-氯-2-羥甲基蒽醌、1-溴-2-羥甲基蒽醌、1,4-二甲基-2-羥甲基蒽醌、1,5-二氯-2-羥甲基蒽醌、1,5-二溴-2-羥乙基蒽醌、2-(1’-羥乙基)蒽醌、2-(1’-甲基-1’-羥乙基)蒽醌、1-芘基甲醇、1-芘基-1’-乙醇、1-芘基-1’-甲基-1’-乙醇等，視目的之通式[1]表示的化合物的構造如何，而適當選擇上述醇的任一種使用即可，但其中以目的之通式[1]表示的化合物可廉價並容易製造之點而言，以9-蒽基甲醇、10-溴化蒽基-9-甲醇、2-羥甲基蒽醌、2-(1’-羥乙基)蒽醌、1-芘基甲醇為佳。

上述反應所使用的通式[20]表示的化合物，使用市售品即足夠，具體而言，可舉例如N,N-二甲胺基甲醯氯(dimethyl carbamoyl chloride)、N,N-二甲胺基甲醯溴、

N,N-二乙胺基甲醯氯、N,N-二乙胺基甲醯溴、N,N-二正丙胺基甲醯氯、N,N-二正丙胺基甲醯溴、N,N-二異丙胺基甲醯氯、N,N-二異丙胺基甲醯溴等N,N-二烷胺基甲醯鹵化物；例如1-吡咯啶羰氯(1-pyrolidine carbonyl chloride)、1-吡咯啶羰溴、2,5-二甲基吡咯啶-1-羰氯、2,5-二甲基吡咯啶-1-羰溴、1-哌啶羰氯(1-piperidine carbonyl chloride)、1-哌啶羰溴、2,6-二甲基哌啶-1-羰氯、2,6-二甲基哌啶-1-羰溴、4-嗎啉羰氯(4-morpholine carbonyl chloride)、4-嗎啉羰溴等環狀胺基羰鹵化物等胺基甲醯衍生物，視目的之通式[1]表示的化合物的構造如何，可適當選擇上述胺基甲醯衍生物的任一種使用，但其中尤以入手容易，目的之通式[1]表示的化合物可以成為能較有效率地產生鹼的光鹼產生劑之點而言，以N,N-二乙胺基甲醯氯、N,N-二乙胺基甲醯溴、1-哌啶羰氯、1-哌啶羰溴為佳，其中又以N,N-二乙胺基甲醯氯、1-哌啶羰氯較佳。

又，上述通式[20]表示的化合物的使用量未達0.8當量時，由此反應能得的通式[1]表示的化合物的收率降低，另一方面，使用超過10當量的通式[20]的化合物時，會產生經濟性的損失等問題而不佳。

上述反應中有必要則使用的鹼，具體而言，可舉例如氫化鈉、氫化鉀等鹼金屬氫化物；例如氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；例如碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銫等碳酸的鹼金屬鹽；例如甲氧鈉、甲氧鉀、乙氧鈉、乙氧鉀、三級丁氧鋰、三級丁氧鈉、三級丁氧鉀等鹼金屬烷氧化物；

例如正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、正己基鋰等烷基鋰；例如二異丙基醯胺鋰(LDA)、六甲基二矽氮烷鋰(lithium hexamethyl disilazane, LHMDS)、六甲基二矽氮烷鈉(NaHMDS)、六甲基二矽氮烷鉀(KHMDS)等金屬醯胺；例如三乙胺、吡啶、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烷-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬烷-5-烯(DBN)等3級胺等，其中尤以氫化鈉、氫化鉀等鹼金屬氫化物為佳，其中又以氫化鈉較佳。這些鹼可各分別獨立或2種以上組合使用，該鹼之使用量，為能使通式[18]表示的醇的脫質子化迅速進行起見，所使用的鹼量以超過在此反應中使用的該醇的使用量為佳。

又，上述反應中有必要則可使用的鹼，使用含有例如氫化鈉、氫化鉀等鹼金屬氫化物等含鹼金屬的鹼時，為了促進通式[18]表示的醇的脫質子化而以補足該鹼的相對陽離子之目的，也可以使用12-冠-4-醚、15-冠-5-醚、18-冠-6-醚等冠醚類。這些冠醚類的使用量並無特別限定，相對於上述鹼的使用量可以任意的比率，適當調節其使用量即可。

又，在上述反應中，為使通式[20]表示的化合物活化起見，也可以使用N,N-二甲基-4-胺基吡啶等活化劑。這些活化劑的使用量並無特別限定，其使用量為觸媒量即可，例如相對於通式[18]表示的醇1mmol，通常是0.001至0.5mmol，較佳為0.001至0.2mmol。

上述反應中有必要則可使用的有機溶媒，如是與反應

原料的通式[18]表示的醇或通式[20]表示的化合物不會反應的有機溶媒則無特別的限定，具體而言可舉例如己烷、苯、甲苯、二乙基醚、四氫呋喃(THF)等非極性有機溶媒；例如乙腈、二噁烷、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞碸(DMSO)等非質子性極性有機溶媒，將這些有機溶媒經脫水處理，例如脫水己烷、脫水苯、脫水甲苯、脫水二乙基醚、脫水四氫呋喃(脫水 THF)等脫水非極性有機溶媒；例如脫水乙腈、脫水二噁烷、脫水二甲基甲醯胺(脫水 DMF)、脫水二甲基乙醯胺(脫水源 DMAc)、脫水二甲基亞碸(脫水 DMSO)等脫水非質子性極性有機溶媒，其中尤以例如脫水己烷、脫水苯、脫水甲苯、脫水二乙基醚、脫水四氫呋喃(脫水 THF)等脫水非極性有機溶媒；例如脫水乙腈、脫水二噁烷、脫水二甲基甲醯胺(脫水 DMF)、脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)、脫水二甲基亞碸(脫水 DMSO)等脫水非質子性極性有機溶媒等有機溶媒為佳，其中又以脫水二乙基醚、脫水四氫呋喃(脫水 THF)、脫水乙腈較佳。在反應中使用脫水有機溶媒，而可抑制有機溶媒中所含的微量的水與例如氫化鈉等鹼的副反應，由該鹼的通式[18]表示的醇的脫質子化能有效率地進行，所以在反應中以使用脫水溶媒為佳。又，這些有機溶媒可各分別獨立或 2 種以上組合而使用，有機溶媒的使用量並無特別限定，但例如相對於通式[18]表示的醇 1mmol，通常為 0.5m*l* 至 30m*l*，較佳為 0.8m*l* 至 15m*l*。

上述反應中的反應溫度，設定為通式[18]表示的醇與

通式[20]表示的化合物可反應的溫度即可，而以設定為醇與通式[20]表示的化合物能夠有效率地反應，通式[1]表示的化合物能以高收率合成的溫度為佳。具體而言，例如通常在0℃至120℃，較佳為20℃至100℃。

上述反應中的反應時間，會視相對於通式[18]表示的醇所使用的通式[20]表示的化合物的量、鹼的有無、其種類及使用量、活化劑的有無、其種類及使用量、有機溶媒的有無、其種類及使用量、反應溫度等而有變動的情況，因而不能一概而論，但通常是設定在0.1至24小時，較佳為0.5至12小時之範圍。

在上述反應中，由反應終了後的溶液將目的之通式[1]表示的化合物單離、精製的方法，可使用一般性的後處理、精製操作。具體而言，例如可對反應終了後的溶液以水洗淨，洗淨後的溶液加以濃縮後，進行再結晶、管柱層析等適當的精製操作而單離，也可以在反應終了後的溶液中投入水(冰水)，濾取所生成的結晶後，以適當的有機溶媒洗淨而單離。

到此為止，對於本發明的化合物的製造方法加以說明，但上述的方法畢竟是一例而已，以其他方法製造本發明的化合物也可以。具體而言，例如要製造通式[1]中Ar表示的基為鹵原子及/或烷基取代的蒽基、蒽醌基或芘基的化合物時，在上述第1製程及第2製程之後，對Ar表示的該基(芳基)進行鹵化反應及/或烷基化反應，而製成在芳環上導入目的之上述取代基的通式[1]表示的化合物也可以。

又，要製造例如在通式[1]中的 R^3 及/或 R^4 為烷基的化合物時，在上述第 1 製程及第 2 製程之後，對 R^3 及/或 R^4 要鍵結的碳上(芐基位上的碳上)進行烷基化反應，而製成 R^3 及/或 R^4 為烷基的通式[1]表示的化合物也可以。

如此所得的本發明的通式[1]表示的化合物，已如上述，例如可做為半導體元件的製造製程中的阻劑材料、半導體元件的表面保護膜及層間絕緣膜、電子零件的絕緣材料等有用的環氧硫樹脂(環氧硫化合物)等光硬化性樹脂硬化用的光鹼產生劑。又，本發明的化合物可以做為上述用途而使用，但除此以外，也可用作以往被指出感度不足的用於環氧樹脂等以往的光硬化性樹脂的光鹼產生劑，亦即也可做為樹脂硬化用的鹼供給源使用。

實施例

以下以實施例具體說明本發明，但本發明並不受這些例的任何限定。

合成例 1

9-蒽基甲基 4'-硝化苯基碳酸酯的合成(第 1 製程)

將 9-蒽基甲醇 5.0g(24mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)250m*l* 的溶液中，加入三乙胺 7.3g(72mmol)。在該溶液添加氯化甲酸-4-硝化苯酯 4.9g(24mmol; 和光純藥工業公司製)，在室溫下攪拌 24 小時，使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液中、將此混合溶液以二氯甲烷抽出。再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機層濃縮。繼而將水投入於濃縮殘渣，濾

取生成的結晶，乾燥所得結晶，製得黃色9-蒽基甲基4'-硝化苯基碳酸酯4.8g(收率：53%)。以下表示^{1}H-NMR測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)：6.39(2H, s, OCH_2), 7.36(2H, d, J=9.3Hz, ArH), 7.51-7.54(2H, m, ArH), 7.60-7.65(2H, m, ArH), 8.06(2H, d, J=8.7Hz, ArH), 8.24(2H, d, J=9.3Hz, ArH), 8.41(2H, d, J=8.7Hz, ArH), 8.57(1H, s, ArH)

實施例1

9-蒽基甲基1-哌啶基羧酸酯的合成(第2製程)

在合成例1所得的9-蒽基甲基4'-硝化苯基碳酸酯4.8g(13mmol)溶解於二氯化甲烷100m*l*的溶液中，加哌啶1.4g(16mmol)後，在室溫下攪拌1小時使其反應。反應終了後，將反應液以水洗淨，將洗淨後的有機層濃縮。所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-200；和光純藥公司製)，展開溶媒：二氯甲烷)精製，製得淡黃色結晶的上述式[10]表示的9-蒽基甲基1-哌啶基羧酸酯1.3g(收率：32%)。以下表示^{1}H-NMR及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)：1.39(2H, br, CH_2), 1.53(4H, br, 2×CH_2), 3.28(2H, br, NCH_2), 3.46(4H, br, NCH_2), 6.15(2H, s, OCH_2), 7.49-7.59(4H, m, ArH), 8.03(2H, d, J=8.8Hz, ArH), 8.41(2H, d, J=8.8Hz, ArH), 8.50(1H, s, ArH)

融點：130-132℃

合成例2

2-蒽基甲基4'-硝化苯基碳酸酯的合成(第1製程)

將2-羥甲基蒽醌3.0g(12mmol；東京化成工業公司製)溶解於脫水二甲基乙醯胺(脫水DMAc)100m*l*的溶液中，添加三乙胺3.8g(37mmol)。在此溶液添加氯化甲酸硝化苯酯2.5g(12mmol；和光純藥工業公司製)，在室溫下攪拌24小時，使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，製得淡黃色結晶的2-蒽基甲基4'-硝化苯基碳酸酯2.4g(收率：47%)。以下表示^{1}H-NMR的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)：5.47(2H, s, OCH_2), 7.42(2H, d, J=9.3Hz, ArH), 7.82-7.85(3H, m, ArH), 8.29-8.39(4H, m, ArH), 8.30(2H, d, J=9.3Hz, ArH)

實施例2

2-蒽基甲基1-哌啶基羧酸酯的合成(第2製程)

在合成例2所得的2-蒽基甲基4'-硝化苯基碳酸酯2.4g(5.8mmol)溶解於脫水二甲基乙醯胺(脫水DMAc)450m*l*的溶液中，加哌啶0.6g(7.0mmol)後，在室溫下攪拌1小時使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液，濾取所生成的結晶後，乾燥所得結晶，製得淡黃色結晶的上述式[11]表示的2-蒽基甲基1-哌啶基羧酸酯1.1g(收率：55%)。以下表示^{1}H-NMR及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)：1.55-1.63(6H, m,

3×CH_2), 3.49(4H, br, 3×NCH_2), 5.29(2H, s, OCH_2), 7.76-7.83(3H, m, ArH), 8.27-8.34(4H, m, ArH)

融點：146-147℃

合成例 3

1-芘基甲基 4'-硝化苯基碳酸酯的合成(第 1 製程)

1-芘基甲醇 5.0g(22mmol; 東京化成工業公司製)溶解於脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)200m*l* 的溶液中，添加三乙胺 6.5g(65mmol)。在此溶液添加氯化甲酸-4-硝化苯酯 4.3g(22mmol; 和光純藥工業公司製)後，在室溫下攪拌 24 小時，使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液，將此混合液以二氯甲烷抽出，再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機層濃縮。繼而將甲苯投入於濃縮殘渣，濾取所生成的結晶後，乾燥所得結晶，製得黃色結晶的 1-芘基甲基 4'-硝化苯基碳酸酯 5.9g(收率：68%)。以下表示 ^{1}H-NMR 的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：6.02(2H, s, OCH_2), 7.25(2H, d, J=9.3Hz, ArH), 7.98-8.20(9H, m, ArH), 8.27(2H, d, J=9.3Hz, ArH)

實施例 3

1-芘基甲基 1-哌啶基羧酸酯的合成(第 2 製程)

在合成例 3 所得 1-芘基甲基 4'-硝化苯基碳酸酯 5.9g(15mmol)溶解於脫水二甲基乙醯胺(脫水 DMAc)50m*l* 的溶液中，添加哌啶 1.4g(16mmol)後，在室溫下攪拌 2 小時，使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液，將此

混合液以二氯甲烷抽出，再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機層濃縮。所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-200; 和光純藥公司製)，展開溶媒：二氯化甲烷)精製，製得橙色結晶的上述式[13]表示的1-芘基甲基1-哌啶基羧酸酯1.6g(收率：32%)。以下表示^{1}H-NMR及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ(ppm)：1.54(6H, br, 3×CH_2), 3.34(4H, br, 2×NCH_2), 5.83 (2H, s, OCH_2), 7.99-8.34(9H, m, ArH)

融點：118-120℃

實施例4

9-蒽基甲基N,N'-二甲胺甲酸酯的合成

在裝有50%氫化鈉1.6g(33mmol)及脫水四氫呋喃(脫水THF)4m*l*的溶液中，滴入將9-蒽基甲醇6.3g(30mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於脫水四氫呋喃(脫水THF)26m*l*的溶液。繼而對該溶液加入N,N-二甲胺基甲醯氯4.5g(33mmol; Sigma Aldrich Japan公司製)的脫水四氫呋喃(脫水THF)4m*l*溶液，在60℃下攪拌2小時，使其反應。反應終了後，冷卻反應液，在冷卻後的溶液加入正己烷，再將該溶液以水洗淨，將洗淨後的有機層濃縮。所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-200; 和光純藥公司製)，展開溶媒：正庚烷)精製，製得黃色結晶的上述式[7]表示的9-蒽基甲基N,N'-二甲胺甲酸酯5.7g(收率：61%)。以下表示^{1}H-NMR及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)：0.91(3H, br, CH_3), 1.14(3H, br, CH_3), 3.14(2H, br, NCH_2), 3.35(2H, br, NCH_2), 6.14 (2H, s, OCH_2), 7.48(2H, dd, J=8.0, 6.8Hz, ArH), 7.57(2H, dd, J=8.4, 6.8Hz, ArH), 8.04(2H, d, J=8.0Hz, ArH), 8.46(2H, d, J=8.4Hz, ArH), 8.52(1H, s, ArH)

融點：72-74℃

實施例 5

9-蒽基甲基 N-正丙胺甲酸酯的合成(第 1 製程及第 2 製程)

將 N,N'-羰基二咪唑 8.92g(55mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二甲基甲醯胺(DMF)40m*l* 的溶液中，在冰冷下加入 9-蒽基甲醇 10.4g(50mmol; 和光純藥工業公司製)後，在同溫度下攪拌 1 小時使其反應。繼而對該溶液在同溫度下加入一正丙胺 4.13g(70mmol; 和光純藥工業公司製)，在室溫下攪拌 2 小時使其反應。反應終了後，將反應液投入於 1.8%鹽酸 210m*l* 中，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，將乾燥後的結晶加入於甲苯 70m*l* 中，在 100℃下加溫溶解而趁熱過濾。繼而將過濾所得濾液冰冷，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，製得黃色結晶的上述式[14]表示的 9-蒽基甲基 N- 正丙胺甲酸酯 13.6g(收率：93%)。以下表示 ^{1}H-NMR 及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)：0.89(3H, t, J=7.2Hz, CH_3), 1.47(2H, qt, J=7.2, 6.8Hz, CH_2), 3.15(2H, br, NCH_2), 4.71(1H, br, NH), 6.11 (2H, s, OCH_2), 7.45-7.55 (4H, m, ArH), 8.00(2H, d, J=8.4Hz, ArH), 8.37(2H, d,

J=8.4Hz, ArH), 8.46(1H, s, ArH)

融點：164-167℃

實施例 6

9-蒽基甲基 N-環己胺甲酸酯的合成(第 1 製程及第 2 製程)

將 N,N'-羰基二咪唑 8.92g(55mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二甲基甲醯胺(DMF)40m*l* 的溶液中，在冰冷下加入 9-蒽基甲醇 10.4g(50mmol; 和光純藥工業公司製)後，在同溫度下攪拌 1 小時使其反應。繼而對該溶液在同溫下加入一環己胺 6.94g(70mmol; 和光純藥工業公司製)，在室溫下攪拌 2 小時使其反應。反應終了後，將反應液投入於 3.5%鹽酸 110m*l* 中，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，將乾燥後的結晶加入於甲苯 100m*l* 中，在 100℃下加溫溶解而趁熱過濾。繼而將過濾所得濾液冰冷，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，製得黃色結晶的上述式[15]表示的 9-蒽基甲基 N-環己胺甲酸酯 15.4g(收率：92%)。以下表示 ^{1}H-NMR 及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：1.06-1.09(4H, br, CH_3x2), 1.32-1.36(2H, br, CH_2), 1.60-1.66(2H, br, CH_2), 1.91-1.92(2H, br, CH_2), 3.53(1H, br, N CH_2), 4.59(1H, br, NH), 6.12 (2H, s, OCH_2), 7.46-7.58(4H, m, ArH), 8.01(2H, d, J=8.4Hz, ArH), 8.39(2H, d, J=8.4Hz, ArH), 8.48(1H, s, ArH)

融點：203-205℃

實施例 7

9-蒽基甲基 1-咪唑基羧酸酯的合成(第 1 製程)

將 N,N' -羰基二咪唑 8.92g(55mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二甲基甲醯胺(DMF)40m*l* 的溶液中，在冰冷下加入 9-蒽基甲醇 10.4g(50mmol; 和光純藥工業公司製)後，在同溫度下攪拌 1 小時使其反應。反應終了後，將反應液投入於水 200m*l* 中，濾取所生成的結晶，將所得結晶懸浮於甲苯 100m*l* 中，在 40℃下將濃稠液洗淨。繼而將濃稠液洗淨的結晶濾取後，乾燥所得結晶，製得黃色結晶的上述式[17]表示的 9-蒽基甲基 1-咪唑基羧酸酯 13.1g(收率：87%)。以下表示 ^{1}H-NMR 及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)： 6.44 (2H, s, OCH_2), 6.98(1H, s, ArH), 7.34(1H, s, ArH), 7.50-7.64(4H, m, ArH), 8.05-8.07(3H, m, ArH), 8.37(2H, d, J=8.0Hz, ArH), 8.57(1H, s, ArH)

融點：150-151℃

實施例 8

9-蒽基甲基 N,N' -二正辛胺甲醯鹽的合成(第 2 製程)

以與實施例 7 同樣的手法所得的 9-蒽基甲基 1-咪唑基羧酸酯 3.9g(12.9mmol)與碘化甲烷 1.84g(12.9mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二甲基甲醯胺(DMF)13m*l* 的溶液中，在室溫下加入二正辛胺 3.71g(15.4mmol; 和光純藥工業公司製)後，在 40℃下攪拌 3 小時使其反應。反應終了後，在反應液投入乙酸乙酯及水，過濾不溶物後，將此混合液抽出，再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機

層濃縮。所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-300HG; 和光純藥公司製)，展開溶媒：庚烷/乙酸乙酯=19/1)精製，製得黃色油狀物的上述式[9]表示的9-蒽基甲基N,N'-二辛胺甲酸酯1.03g(收率：17%)。以下表示^{1}H-NMR的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：0.85(6H, t, J=7.2Hz, CH_3 ×2), 1.11-1.53(24H, br, CH_2), 2.48(4H, t, J=7.2Hz, NCH_2×2), 4.48(2H, s, OCH_2), 7.41-7.49(4H, m, ArH), 7.98(2H, d, J=8.4, 8Hz, ArH), 8.38(1H, s, ArH), 8.54(21H, d, J=8.4Hz, ArH)

實施例9

9-蒽基甲基1-(4-羥基哌啶基)羧酸酯的合成(第2製程)

以與實施例7同樣的手法所得的9-蒽基甲基1-咪唑基羧酸酯6.05g(20mmol)與4-羥基哌啶2.124g(21mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二甲基甲醯胺(DMF)20m*l*的溶液中，在室溫下攪拌4小時使其反應。反應終了後，將反應液投入於3.5%鹽酸110m*l*中，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，乾燥後的結晶加入於甲苯100m*l*中，在100℃下加溫溶解並趁熱過濾。繼而將過濾所得濾液冰冷，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，製得黃色結晶的上述式[16]表示的9-蒽基甲基1-(4-羥基哌啶基)羧酸酯5.95g(收率：89%)。以下表示^{1}H-NMR及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：1.33-1.86(5H, br, CH_2 ×2, CHO), 2.87-3.12(2H, br, CH_2), 3.70-3.95(3H, br,

NCH_2, OH), 6.14(2H, s, OCH_2), 7.48-7.57(4H, m, ArH), 8.01(2H, d, J=8.4Hz, ArH), 8.38(2H, d, J=8.4Hz, ArH), 8.49(1H, s, ArH)

融點：192-194℃

實施例 10

10-(9-溴化蒽基甲基)N,N'-二乙胺甲酸酯的合成

以與實施例 4 同樣的手法所得的 9-蒽基甲基 N,N'-二乙胺甲酸酯 3.07g(10mmol)、N-溴化琥珀醯胺 1.95g(11mmol; 和光純藥工業公司製)及 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)0.3g(1mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二氯甲烷 20m*l* 的溶液，在 40℃下攪拌 2 小時使其反應。反應終了後，將反應液冷卻，在冷卻的溶液加入乙酸乙酯，再將此溶液以飽和碳酸氫鈉水溶液及水洗淨，將洗淨後的有機層濃縮。對所得濃縮殘渣投入甲醇 20m*l*，濾取所生成的結晶，乾燥所得結晶，製得黃色結晶的上述式[8]表示的 10-(9-溴化蒽基甲基)N,N'-二乙胺甲酸酯 2.4g(收率：63%)。以下表示 ^{1}H-NMR 及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：0.91(3H, br, CH_3), 1.15(3H, br, CH_3), 3.11(2H, br, NCH_2), 3.33(2H, br, NCH_2), 6.12(2H, s, OCH_2), 7.58(2H, dd, J=8.0, 6.8Hz, ArH), 7.63(2H, dd, J=8.4, 6.8Hz, ArH), 8.44(2H, d, J=8.0Hz, ArH), 8.46(2H, d, J=8.4Hz, ArH)

融點：118℃

合成例 4

2-(1-溴-1-乙基)蒽醌的合成

將 2-乙基蒽醌 15.0g(63mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於二氯乙烷 100m*l* 的溶液中，加 N-溴化琥珀亞醯胺 11.3g(63.5mmol; 和光純藥工業公司製)及 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(AIBN)1.0g(6.1mmol; 和光純藥工業公司製)後，在 60℃下攪拌 2 小時使其反應。反應終了後，將反應液濃縮，對濃縮殘渣投入甲醇 120m*l*，濾取所生成的結晶後，乾燥所得結晶，製得淡黃色結晶的 2-(1-溴-1-乙基)蒽醌 18.0g(收率：90%)。以下表示 ^{1}H-NMR 的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：2.12(3H, d, J=7.2Hz, CH_3), 5.30(1H, q, J=7.2Hz, CH), 7.81-7.83(2H, m, ArH), 7.87-7.89(1H, m, ArH), 8.30-8.35(4H, m, ArH)

合成例 5

2-蒽醌基-1-乙醇的合成

將在合成例 4 所得的 2-(1-溴-1-乙基)蒽醌 18.0g(57.1mmol)懸浮於丙酮 90m*l* 與水 90m*l* 的混合溶媒中，對此懸液加硝酸銀 10.8g(63.6mmol; 和光純藥工業公司製)後，在 40℃下攪拌 1 小時使其反應。反應終了後，將反應液冷卻到室溫，將冷卻的溶液以精製矽藻土(celite)過濾後，對濾液加乙酸乙酯而抽出，再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機層濃縮。將所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-200; 和光純藥公司製)，展開溶媒：乙酸乙酯/正己烷=1/1)精製，製得淡黃色結晶的 2-蒽醌基-1-乙醇 10.8g(收率：75%)。以下表示 ^{1}H-NMR

的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)：1.58(3H, d, J=6.4Hz, CH_3), 2.03(1H, d, J=4.0Hz, OH), 5.07-5.13(1H, dq, J=4.0 Hz, 6.4,Hz, CH), 7.77-7.82(2H, m, ArH), 7.83-7.86(1H, m, ArH), 8.29-8.34(4H, m, ArH)

實施例 11

2-蔥醌基-1-乙基哌啶羧酸酯的合成(第 1 及第 2 製程)

將 N,N' -羰基二咪唑 12.1g(75mmol; 和光純藥工業公司製)溶解於脫水二甲基甲醯胺(脫水 DMF)50m*l* 的溶液中，加入與合成例 5 同樣的手法所得的 2-蔥醌基-1-乙醇 15.8g(62mmol)後，在室溫下攪拌 1 小時使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液中，將該混合液以甲苯抽出，再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機層濃縮。所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-200;和光純藥公司製)，展開溶媒：乙酸乙酯/正庚烷=1/9)精製，製得黃色結晶的 2-蔥醌基-1-乙基 1-咪唑羧酸酯 12.3g(收率：57%)。繼而將所得的 2-蔥醌基-1-乙基 1-咪唑羧酸酯的結晶溶解於脫水二甲基甲醯胺(脫水 DMF) 50m*l* 的溶液中，加入哌啶 4.2g(50mmol)後，在室溫度下攪拌 1 小時使其反應。反應終了後，將冰水投入於反應液中，將該混合液以甲苯抽出，再將抽出後的有機層以水洗淨後，將該有機層濃縮。所得濃縮殘渣以管柱層析法(充填劑：氧化矽凝膠(Wacogel C-200; 和光純藥公司製)，展開溶媒：乙酸乙酯/正庚烷=1/9)精製，製得黃色結晶的上述式[12]

表示的 2-蒽醌基-1-乙基哌啶羧酸酯 9.8g(收率：43%)。以下表示 ^{1}H-NMR 及融點的測定結果。

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)δ(ppm)： 1.59-1.61(6H, m, 3×CH_2), 1.60(3H, s, CH_3), 3.42-3.53(4H, br, 2×NCH_2), 5.62(1H, d, J=6.8Hz, OCH), 7.73-7.81(3H, m, ArH), 8.27-8.31(4H, m, ArH)

融點：107-113℃

實施例 12

紫外-可視吸收光譜的測定試驗

分別調製在實施例 1 至 11 所得化合物的乙腈溶液(約 5×10^{-5}mol/l)，注入於石英製吸光槽 TOS-UV-10 (1cm×1cm×4cm:東新理興公司製)後，以分光光度計 UV-2550(島津製作所製)測定紫外-可視吸收光譜。在表 1 中列示這些化合物的極大吸收波長(nm)及其極大吸收波長下的莫耳吸光係數(ε)，以及在 365nm(i 線)及 405nm(h 線)的莫耳吸光係數(ε)。

[表 1]

本發明的化合物	極大吸收波長(nm)(莫耳吸光係數(ε))	在波長 300nm 以上的極大吸收波長(nm)(莫耳吸光係數(ε))	莫耳吸光係數(ε)	
			365nm	405nm
實施例 1 的化合物	249(57035)	365(8631)	8631	34
實施例 2 的化合物	255(55869)	325(5575)	275	80
實施例 3 的化合物	241(60303)	341(42863)	407	0
實施例 4 的化合物	250(51324)	365(8846)	8846	35
實施例 5 的化合物	243(38968)	364(10296)	10163	30
實施例 6 的化合物	251(47254)	364(8941)	8867	46
實施例 7 的化合物	242(62985)	366(9597)	9458	76
實施例 8 的化合物	253(60126)	366(6253)	5926	93
實施例 9 的化合物	247(59956)	364(9607)	9558	7
實施例 10 的化合物	248(88080)	375(13323)	5406	1940
實施例 11 的化合物	254(60974)	325(5685)	357	126

實施例 13

對光(活性能量線)的反應性的測定試驗

在實施例 1 至 4 所得的化合物各 1mg 分別裝在石英製試管內，溶解於乙腈 500μl。繼而將此溶液以 100W 高壓水銀燈(HL-100G 型；富士玻璃公司製)在測定距離 3cm 照射光(活性能量線)10 分鐘。照射光(活性能量線)前後的各溶液的適當量點施於 TLC 板(Merck 公司製)，以寧海準噴液(ninhydrin spray；和光純藥公司製)噴霧後，以熱槍加熱 30 秒鐘，確認寧海準反應的產生，亦即是否有鹼(胺)的游離。測定結果示於表 2。

[表 2]

本發明的化合物	寧海準反應	
	暴光前	暴光後
實施例 1 的化合物	陰性	陽性
實施例 2 的化合物	陰性	陽性
實施例 3 的化合物	陰性	陽性
實施例 4 的化合物	陰性	陽性

實施例 14

對光(活性能量線)的分解性的測定試驗

將在實施例 1 至 4 所得的化合物，以電子天秤分別稱量 1.0mg 裝於石英製 NMR 管中，加入重乙腈 0.5ml 使溶解。對此試樣，使用不透過 350nm 以下波長的濾光片 1 以高壓水銀燈(SPOT CURE SP-III 250UA, 燈泡型號：USH-255BY；USHIO 電機公司製)的全波長，在通過濾光片前 100J/cm^2(i 線換算：紫外線照度計；USHIO 電機公司製 UIT-150, 感光器；UVD-S365)、通過濾光片後 18.2J/cm^2(i 線換算：紫外線照度計；USHIO 電機公司製 UIT-150, 感光器；UVD-S365)照射光(活性能量線)，比較照射前後的 NMR 譜，而評估對 365nm(i 線)以上的長波長領域的光(活性能量線)的分解性。在第 1 圖表示濾光器 1 的透光率曲線，並將評估結果示於表 3。

[表 3]

本發明的化合物	i 線感度	
	$20J/cm^2$	$100J/cm^2$
實施例 1 的化合物	○	◎
實施例 2 的化合物	○	◎
實施例 3 的化合物	○	○
實施例 4 的化合物	◎	◎

◎：照射時的光分解有 50%以上

×：照射時的光分解未達 50%

實施例 15

熱安定性的測定試驗

對實施例 1 至 4 所得的化合物使用 DTG-60(島津製作所製)，對實施例 5 至 11 所得的化合物則使用 TG-DTA2000SA(BRUKER AXS 製)，由 30℃至 600℃止以升溫速度 10℃/min 進行 TG-DTA 測定，算出將本發明的化合物加熱，由初期重量減重 5%時的溫度(以下簡稱為 5%重量減少溫度)以評估耐熱性。將評估結果示於表 4。

[表 4]

本發明的化合物	5%重量減少溫度
實施例 1 的化合物	250.4℃
實施例 2 的化合物	254.5℃
實施例 3 的化合物	244.0℃
實施例 4 的化合物	240.6℃
實施例 5 的化合物	239.1℃
實施例 6 的化合物	251.1℃
實施例 7 的化合物	135.3℃
實施例 8 的化合物	236.9℃
實施例 9 的化合物	207.4℃
實施例 10 的化合物	215.8℃
實施例 11 的化合物	285.7℃

實施例 16

聚(甲基丙烯酸環氧丙酯(glycidyl methacrylate, GMA))的硬化試驗

將含有聚(甲基丙烯酸環氧丙酯)0.2g 與聚(甲基丙烯酸環氧丙酯)0.2g 的 20 重量%的實施例 1 至 11 的任一方法所得的化合物的丙二醇單甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)1ml 溶液，在矽晶圓(silicon wafer)上旋轉塗敷，在 100℃下加熱 1 分鐘，製作厚度約 1.5μm 的塗膜。在此塗膜上，使用特定暴光強度的 2 種紫外線照射光源裝置，亦即 UIS-5011 DUB4(USHIO 電機公司製)與 LC-8(濱松 PHOTONICS 公司製)，或使用 UIS-5011DUB4(USHIO 電機製)與 REX-250(朝日分光公司製)以紫外線照射所定時間，使實施例 1 至 11 的化合物分別產

生鹼，對於使用實施例 1 至 6 及 8 至 11 的化合物的塗膜，則在 120℃下加熱 2 小時使塗膜硬化；使用實施例 7 的化合物的塗膜，則在 120℃下加熱 10 分鐘使塗膜硬化。再將此塗膜浸泡在丙酮 30 秒鐘顯影後測定塗膜厚度，由顯影前與顯影後的塗膜厚度求殘膜率。各光源裝置的特定波長下的暴光強度示於表 5，對各所定時間的紫外線照射的殘膜率的測定結果示於第 2 圖至 12。

[表 5]

	UIS-5011DUB4	LC-8
245nm	18.9mW/cm^2	14.7mW/cm^2
365nm	1.9mW/cm^2	26.5mW/cm^2
405nm	3.8mW/cm^2	26.3mW/cm^2

	SP-9	REX-250
245nm	18.9mW/cm^2	1.24mW/cm^2
365nm	25.1mW/cm^2	25.6mW/cm^2
405nm	26.3mW/cm^2	40.8mW/cm^2

由實施例 12 至 14 的結果可知，本發明的化合物在波長 200nm 以上有感光領域，對於 300nm 以上的光（活性能量線）也有高的感光性。又，在極大吸收波長下的莫耳吸光係數有比較大的值，如實施例 16 使用 UIS-5011DUB4 時的情況，在暴光強度弱的光（活性能量線），也會產生鹼。再者，由實施例 15 的表 4 的結果可知，本發明化合物中，產生的鹼為脂族胺的化合物，其 5%重量減少溫度超過 200℃，可知其為對熱比較安定的化合物。因此，例如本發

明的化合物中，產生的鹼是脂族胺的化合物，在做為光鹼產生劑使用的情況時，在塗膜形成的焙烤製程等加熱製程時也是不容易分解的化合物，所以可知對該化合物有要求耐熱性的情況時，產生的鹼為脂族胺的化合物比產生的鹼為芳族胺的化合物為較佳。另一方面，例如實施例 7 所得的化合物，產生的鹼為芳族胺的化合物，如在實施例 15 的表 4 的結果所示，其耐熱性不夠充分，但如實施例 16 的結果所示，例如使用於像聚(甲基丙烯酸環氧丙酯)的環氧樹脂的硬化時，其感度非常高，在短時間內可得良好的硬化，所以在使用該化合物為光鹼產生劑時，在該光鹼產生劑的耐熱性不會成問題的情況時，也有使用這種產生的鹼為芳族胺的化合物為佳的情況。又，在耐熱性有問題的這種化合物，換言之，是表示該化合物會因加熱分解而產生鹼，也可說是做為熱鹼產生劑是合適的化合物。再者，由實施例 16 所得的第 2 圖至 12 的結果可知，在本發明的會產生脂族胺的化合物中，例如比會產生二辛胺等的碳較長的有機胺(鹼)的化合物(實施例 8 的化合物)，例如會產生二乙胺、正丙胺、環己胺、哌啶、4-羥基哌啶等碳數比較短的有機胺(鹼)的化合物(實施例 1 至 6 及 9 至 11 的化合物)，可在較短的時間使環氧樹脂等的塗膜硬化。亦即例如二辛胺等碳數比較長的有機胺，由於其總體大之原因，不容易產生對環氧基的求核反應，其結果，由環氧基的硬化不容易進行，而另一方面，二乙胺、正丙胺、環己胺、哌啶、4-羥基哌啶等碳數比較短的有機胺(鹼)，由於求核

性大，可推想由環氧基的硬化比較容易進行。由於這種理由可知，如環氧樹脂的硬化，對於該化合物產生的有機胺(鹼)引起求核性的反應而會硬化的塗膜，在會產生脂族胺的鹼的化合物中，以會產生碳數1至6程度的碳數比較短的有機胺(鹼)的化合物為佳。如以上所述，可知本發明的化合物會產生足於使樹脂硬化的鹼，不僅是對以往的光鹼產生劑照射的光(活性能量線)的波長254nm有高感度而已，也對365nm、405nm等的較長波長的光(活性能量線)有良好的感度，有些化合物可以較長波長的光(活性能量線)良好地產生鹼而使樹脂硬化。

由以上所述，本發明的化合物比以往的化合物可以較長波長的光(活性能量線)的照射而有效率地產生鹼，是起因於在其構造中，具有對較長波長光(活性能量線)也會表現充分感光性的特定3至4環性的芳族烴基，及具有會有效率地游離鹼(胺)的胺甲酸乙酯構造。又，由這些結果可知，本發明的化合物，是例如做為樹脂硬化作用的光鹼產生劑而有用者。

產業上利用的可能性

本發明的化合物比以往的化合物可由較長波長的光(活性能量線)的照射而有效率地產生鹼，是做為樹脂硬化用的光鹼產生劑，及做為利用該光鹼產生劑的光硬化性樹脂材料的有用化合物。

【圖式簡單說明】

第1圖表示實施例14使用的濾光器1的透光率曲線

圖。

第 2 圖表示對實施例 16 中使用實施例 1 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 3 圖表示對實施例 16 中使用實施例 2 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 4 圖表示對實施例 16 中使用實施例 3 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 5 圖表示對實施例 16 中使用實施例 4 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 6 圖表示對實施例 16 中使用實施例 5 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 7 圖表示對實施例 16 中使用實施例 6 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 8 圖表示對實施例 16 中使用實施例 7 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 9 圖表示對實施例 16 中使用實施例 8 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係

103年7月17日修正劃線頁(本)

圖。

第 10 圖表示對實施例 16 中使用實施例 9 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 11 圖表示對實施例 16 中使用實施例 10 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

第 12 圖表示對實施例 16 中使用實施例 11 的化合物的塗膜照射光(活性能量線)時的照射時間與殘膜率的關係圖。

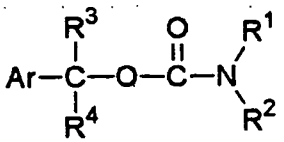
【主要元件符號說明】無

103年7月17日修正劃線頁(本)

第98141114號專利申請案
103年7月17日修正替換頁

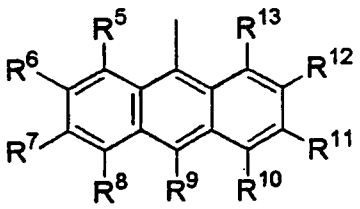
七、申請專利範圍：

1. 一種光鹼產生劑，其包含通式[1]表示的化合物：



[1]

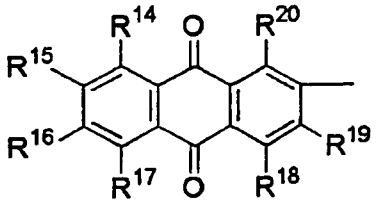
{式中，Ar為選自通式[I]表示的蒽基



[I]

(式中，R^5至R^{13}各分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基)及

通式[II]表示的蒽醌基



[II]

(式中，R^{14}至R^{20}各分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基)、

所成群組的任一種基，R^1及R^2各分別獨立表示氫原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基，或與該等所鍵結的氮原子一起形成可以有取代基的碳數3至8的含氮脂族環或含氮芳族環者，R^3及R^4各分別獨立表示氫原子或碳數1至10的直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基}。

2. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^1及R^2同為碳數1至8的直鏈狀烷基者。

3. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^1及R^2同為碳數1至6的直鏈狀烷基者。

4. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^1及R^2與該等所鍵結的氮原子一起形成沒有取代基的碳數4至7的含氮脂族環者。

5. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^1為氫原子，R^2為碳數3至8的直鏈狀或環狀烷基。

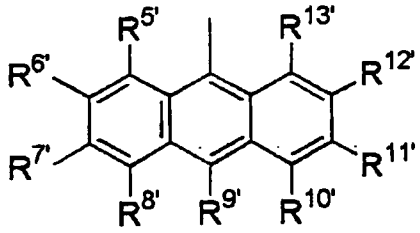
6. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^1及R^2與該等所鍵結的氮原子一起形成有取代基的碳數5的含氮脂族環。

7. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^1及R^2與該等所鍵結的氮原子一起形成沒有取代基的碳數3至4的含氮芳族環。

8. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^3及R^4同為氫原子。

9. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的R^3為氫原子，R^4為碳數1至3的直鏈狀烷基。

10. 如申請專利範圍第1項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的Ar為選自通式[I’]表示的蒽基

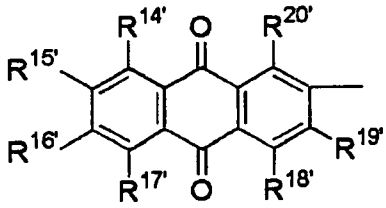


[I']

(式中，$R^{5'}$ 至 $R^{13'}$ 各分別獨立表示氫原子或鹵原子)

及

通式[II']表示的蒽醌基

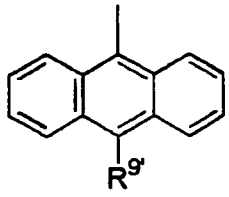


[II']

(式中，$R^{14'}$ 至 $R^{20'}$ 各分別獨立表示氫原子或鹵原子)、

所成群組的任一種基。

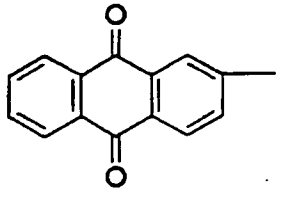
11. 如申請專利範圍第 1 項的光鹼產生劑，其中，前述通式[1]中的 Ar 為選自通式[I"]表示的蒽基



[I"]

(式中，$R^{9'}$ 表示氫原子或鹵原子)及

通式[V]表示的蒽醌基

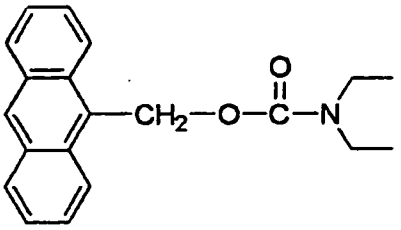


[V]

所成群組的任一種基。

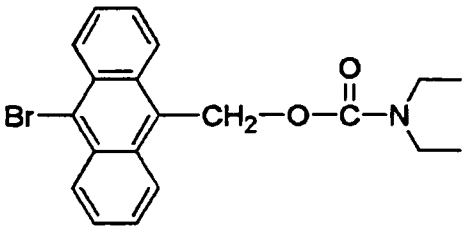
12. 如申請專利範圍第 1 項的光鹼產生劑，其中，前述通式

[1]表示的化合物為式[7]表示的化合物



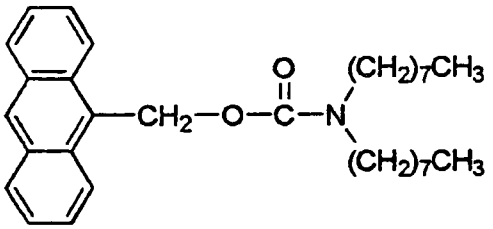
[7]

式[8]表示的化合物



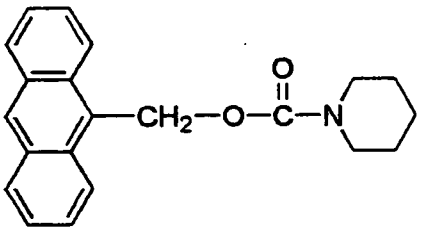
[8]

式[9]表示的化合物



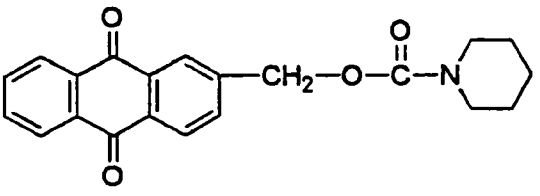
[9]

式[10]表示的化合物



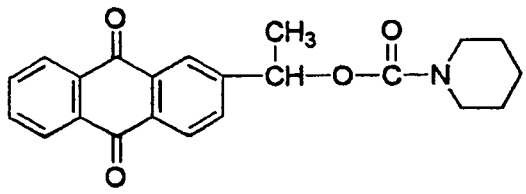
[10]

式[11]表示的化合物



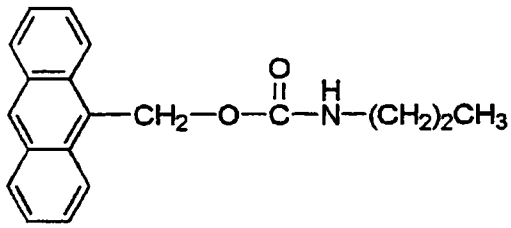
[11]

式[12]表示的化合物



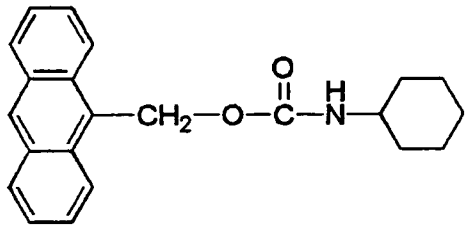
[12]

式[14]表示的化合物



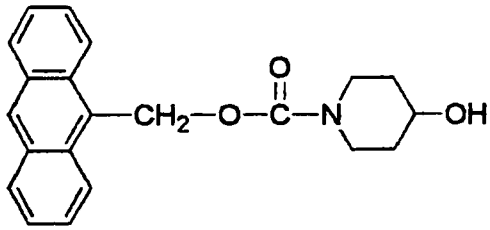
[14]

式[15]表示的化合物



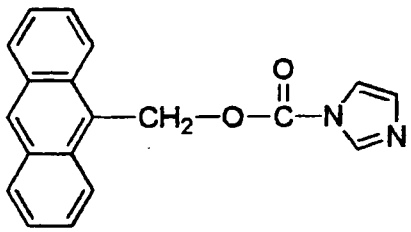
[15]

式[16]表示的化合物



[16]

或式[17]表示的化合物



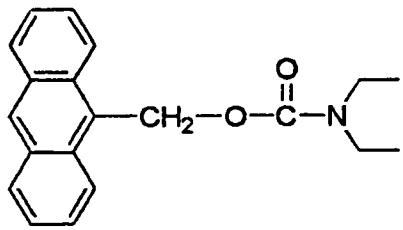
[17]

13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項的光鹼產生劑，其係於 200nm 至 500nm 具有感光區域。

14. 一種產生鹼的方法，其特徵係以光照射如申請專利範圍第 1 項的光鹼產生劑。

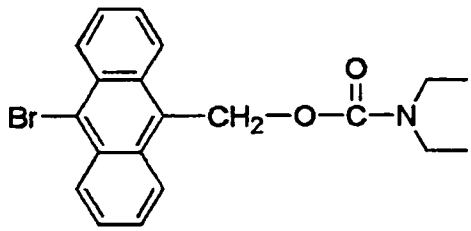
15. 一種化合物，其係下列式[7]、[8]、[11]、[12]、[14]或[16]所示之化合物：

式[7]



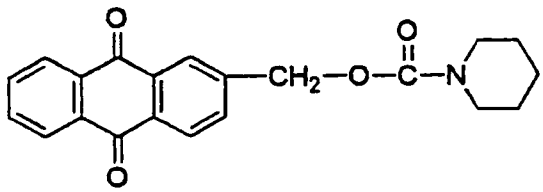
[7]

式[8]



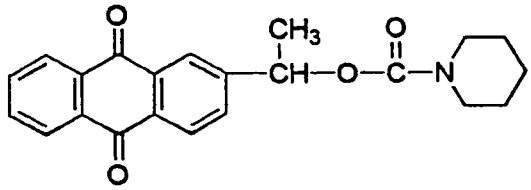
[8]

式[11]



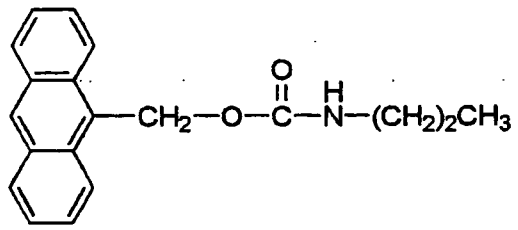
[11]

式[12]



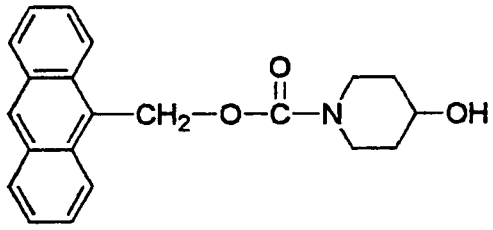
[12]

式[14]



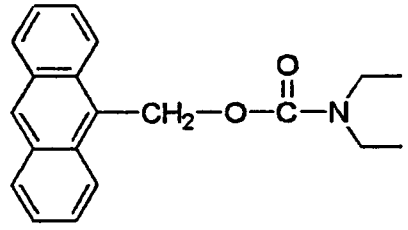
[14]

式[16]



[16]

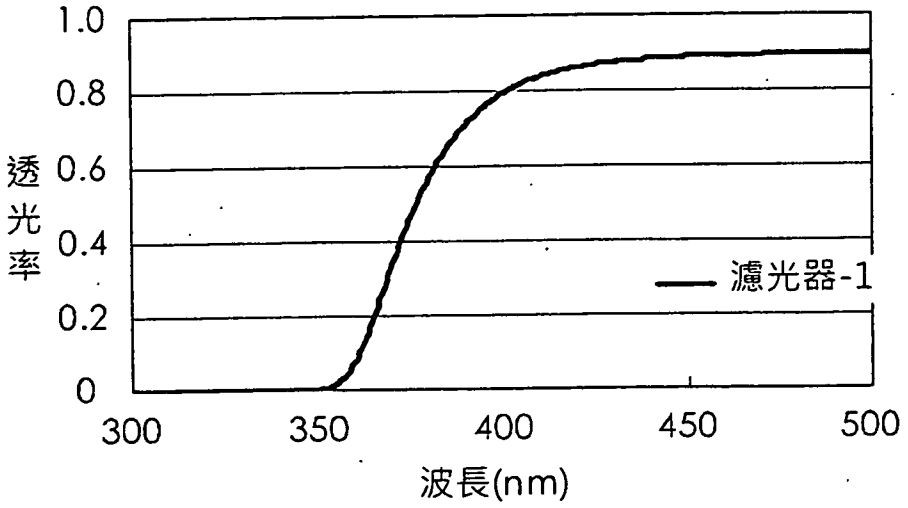
16. 一種化合物，其係式[7]表示的化合物：



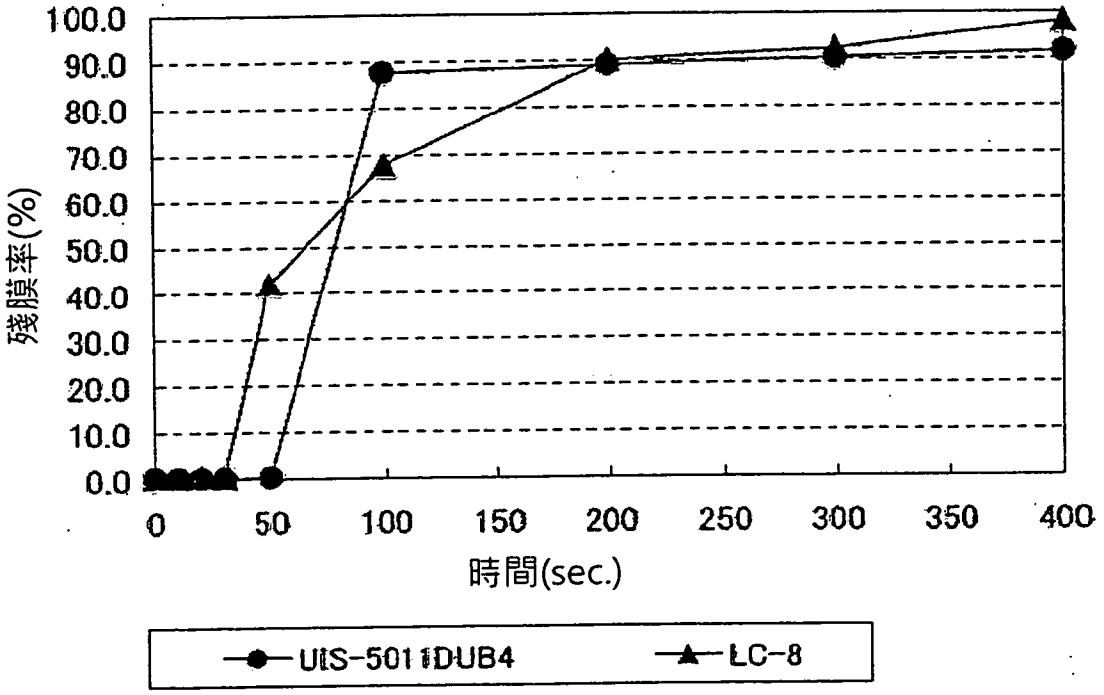
[7]

17. 一種化合物，其係以 2-蒽醌基-1 乙基 1-咪唑基羧酸酯表示的化合物。

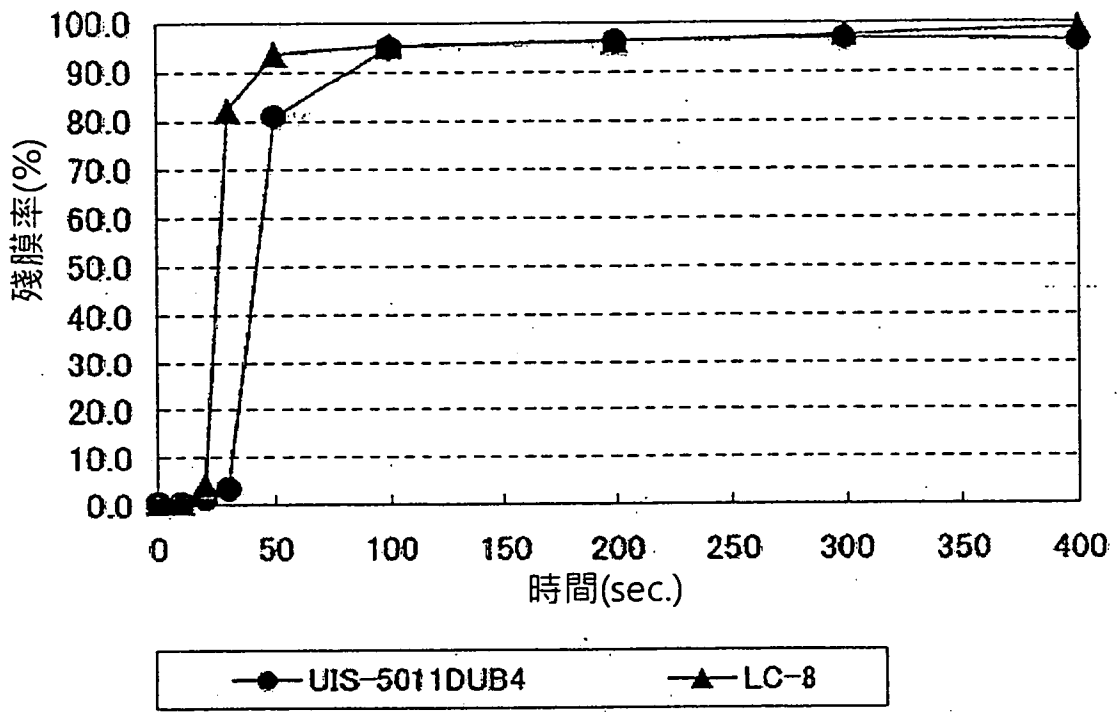
八、圖式:


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
透光率
300
350
400
450
500
波長(nm)
濾光器-1

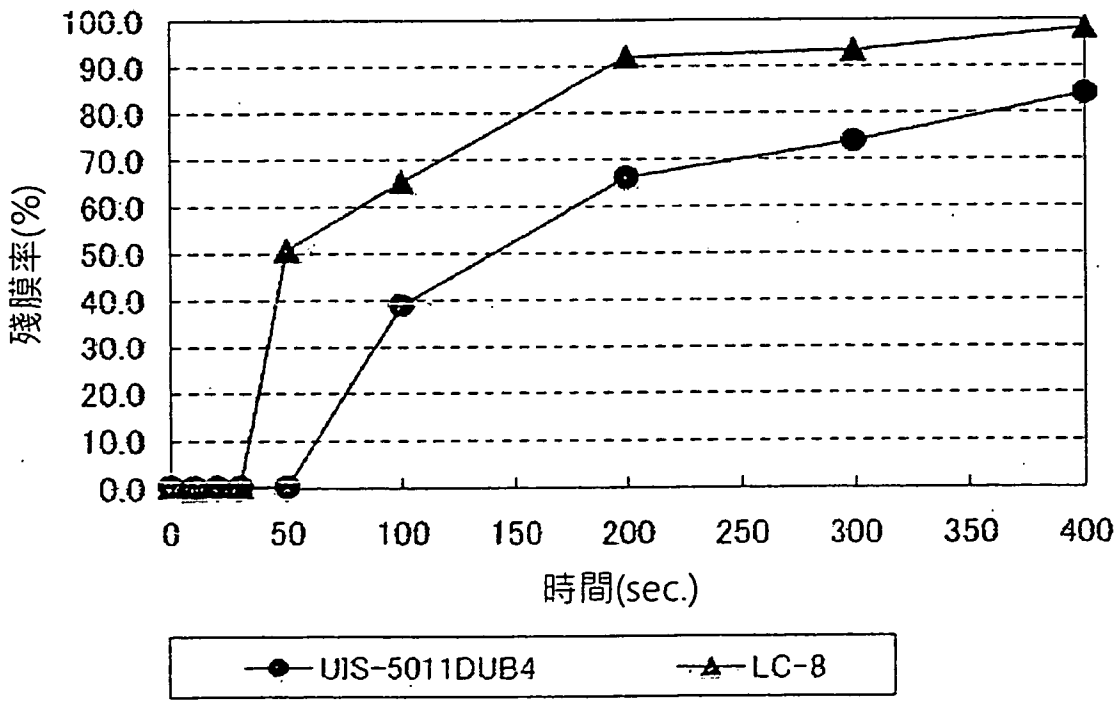
第 1 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
LC-8

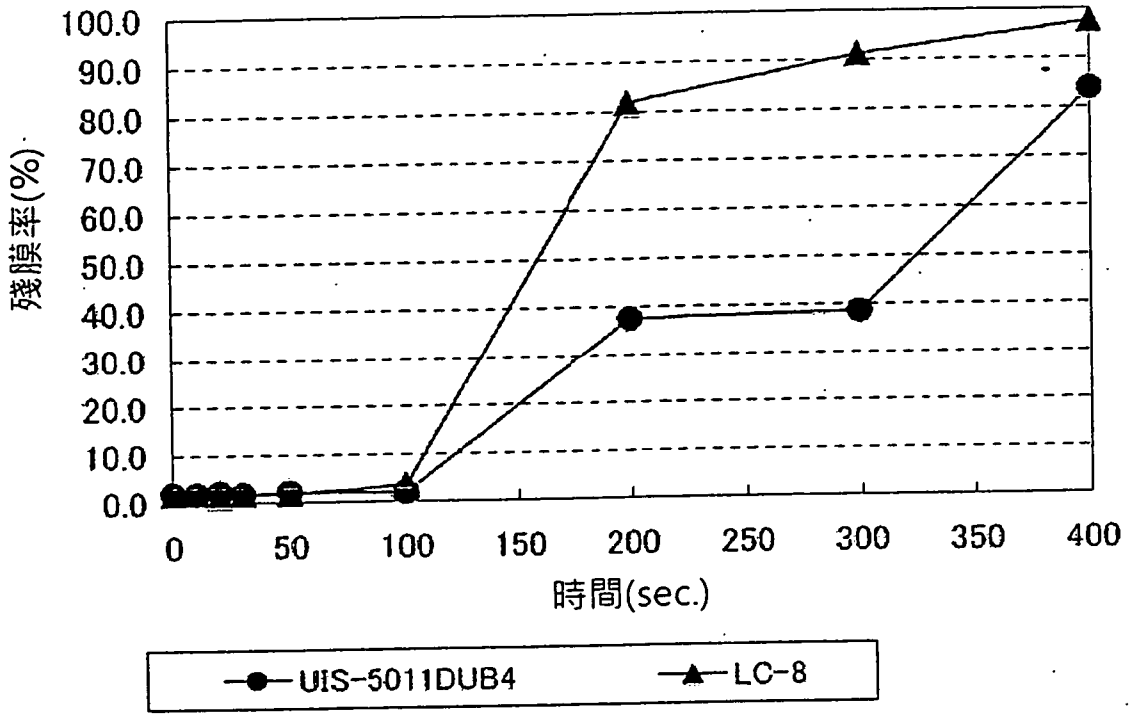
第 2 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
LC-8

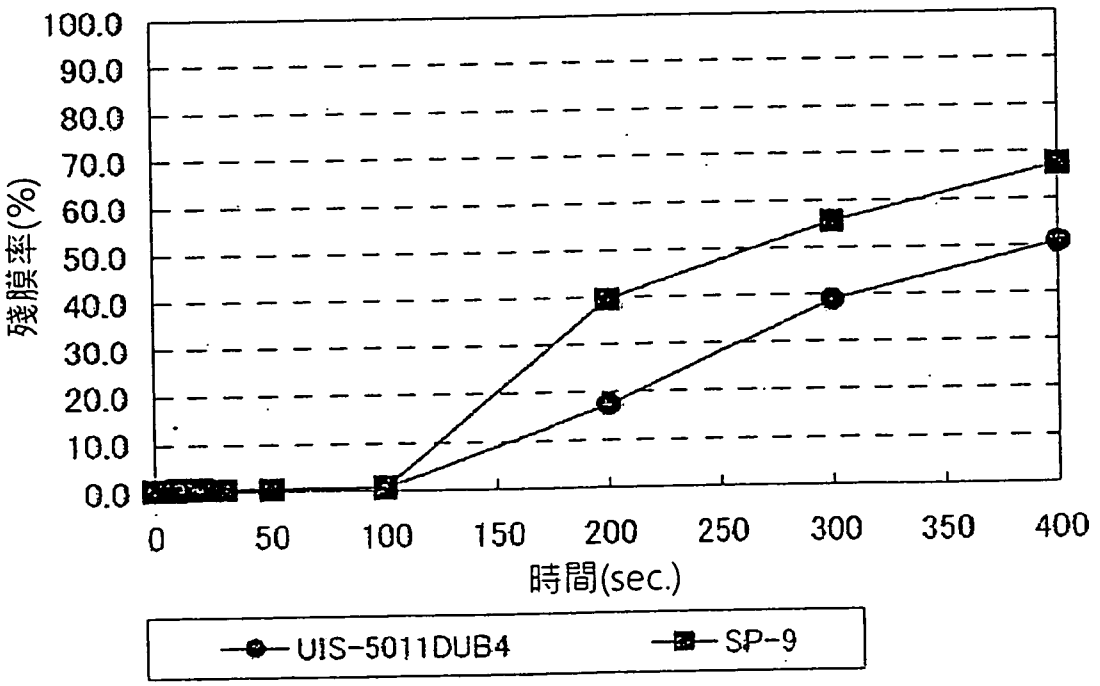
第 3 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
LC-8

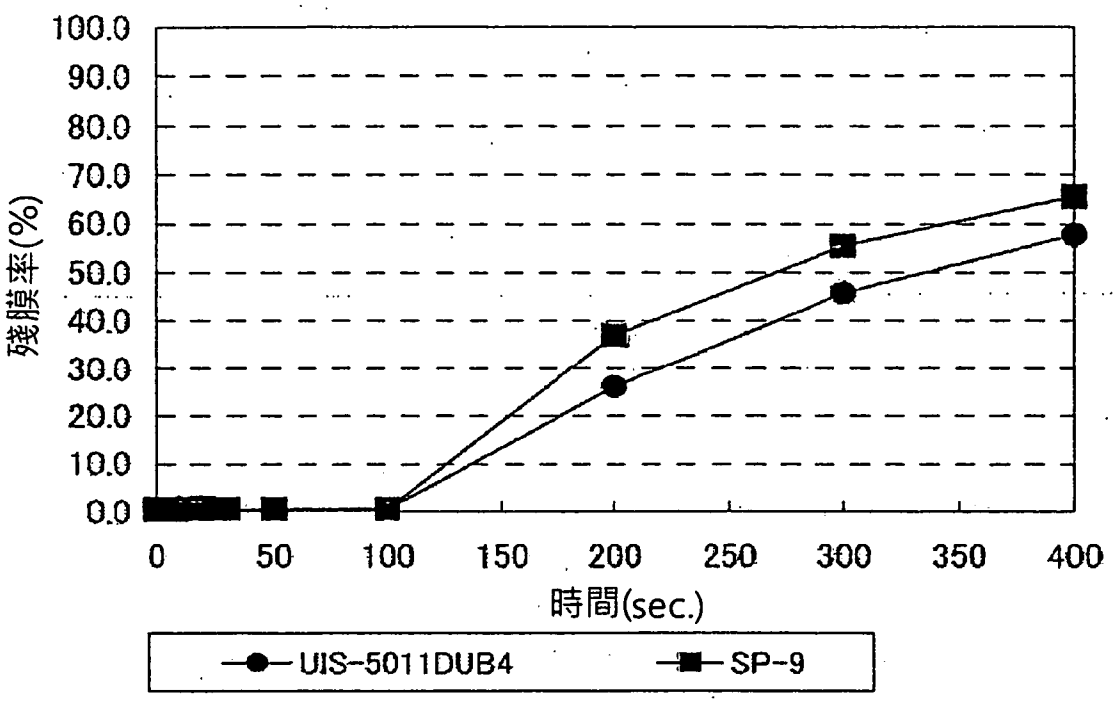
第 4 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
LC-8

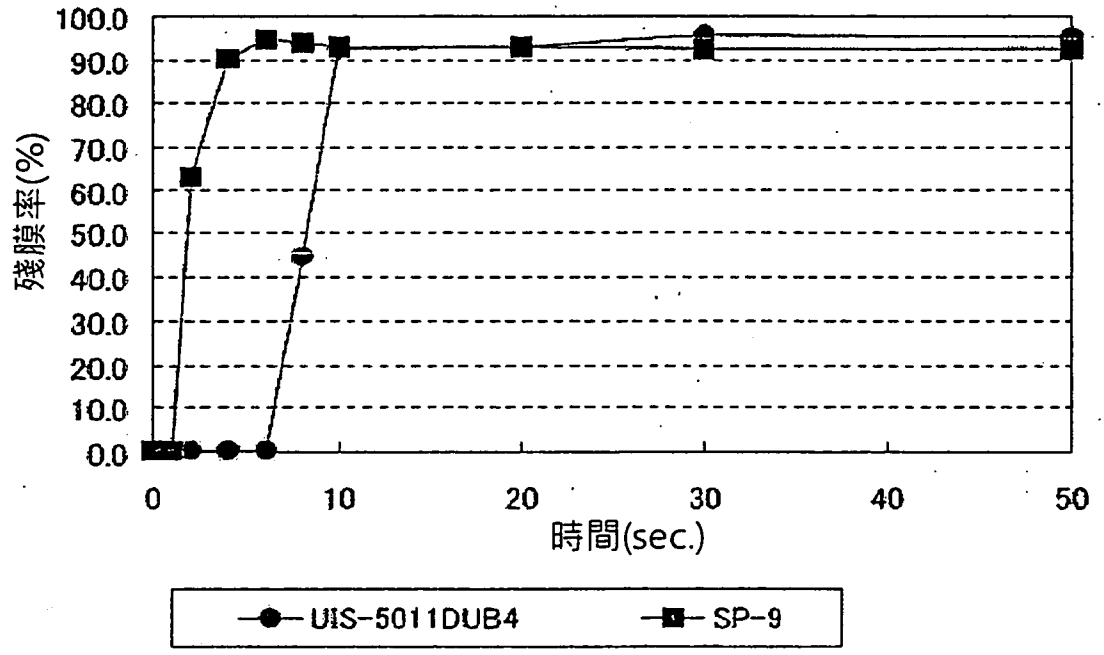
第 5 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
SP-9

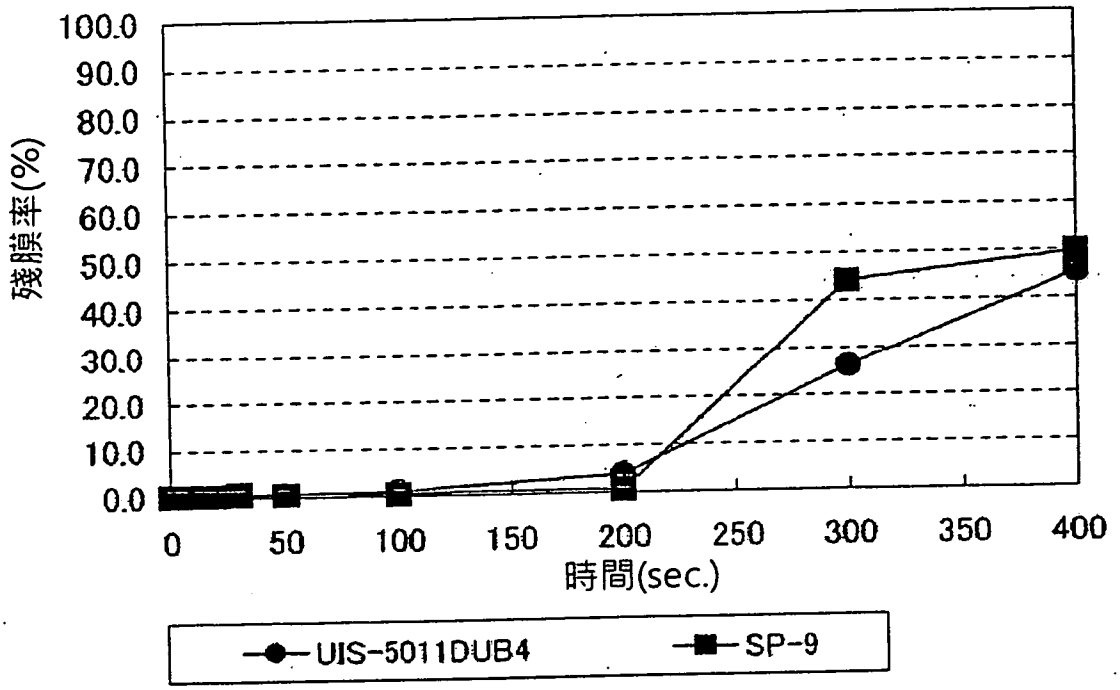
第 6 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
SP-9

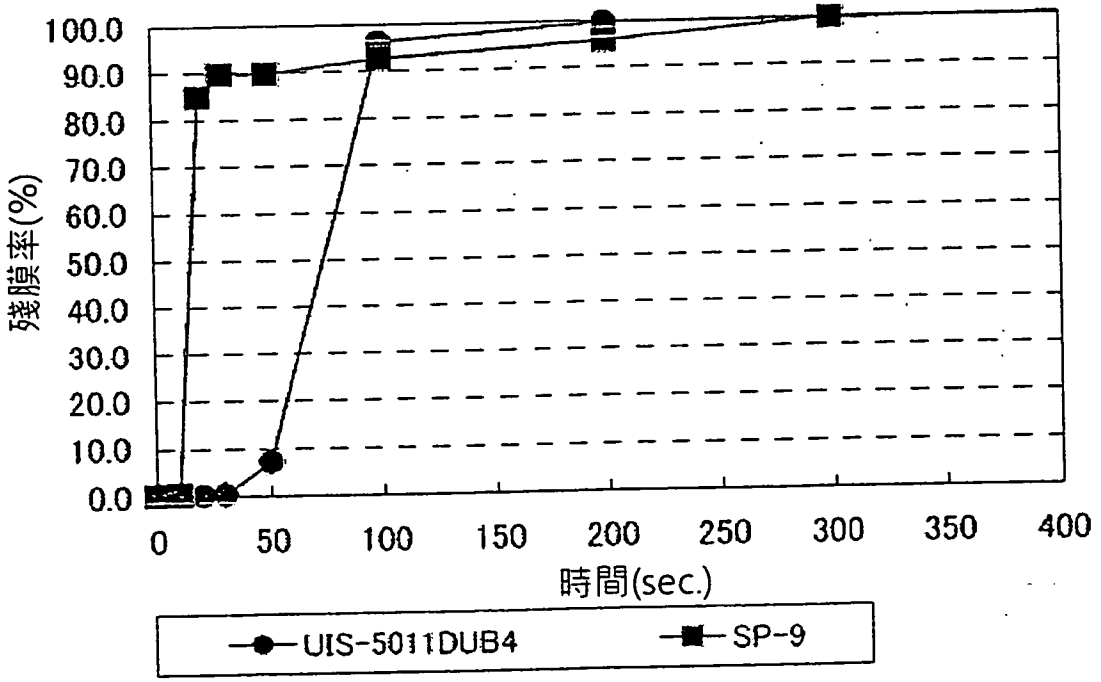
第 7 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
10
20
30
40
50
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
SP-9

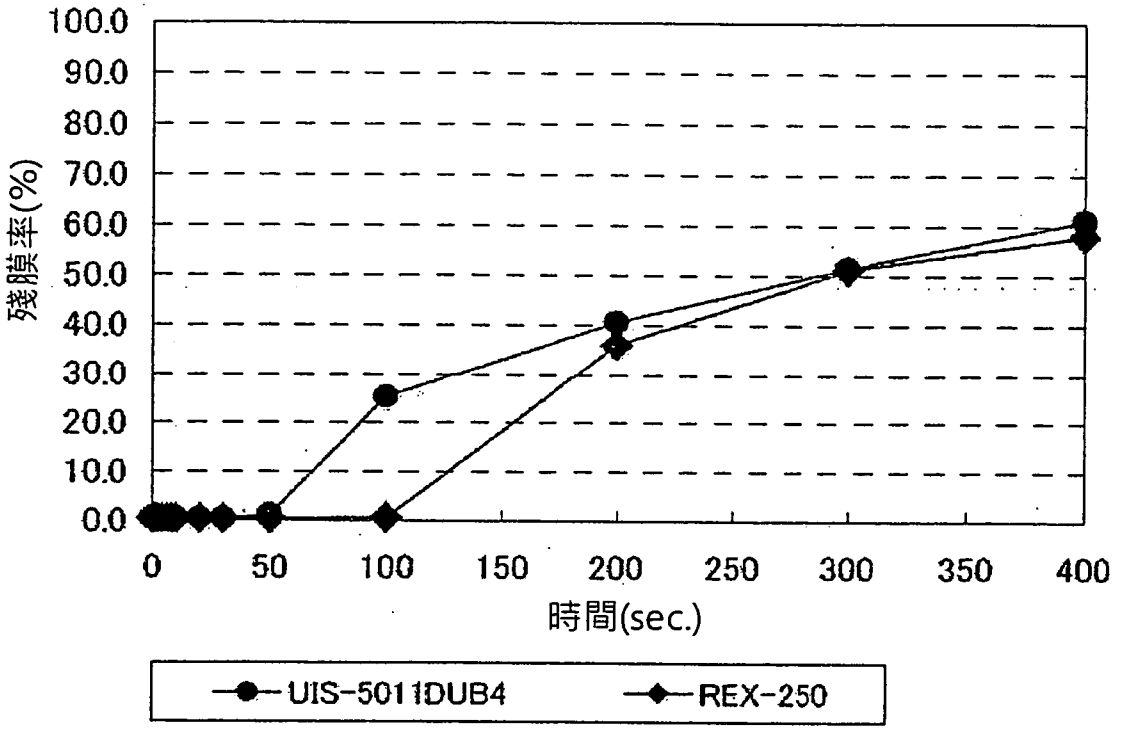
第 8 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
SP-9

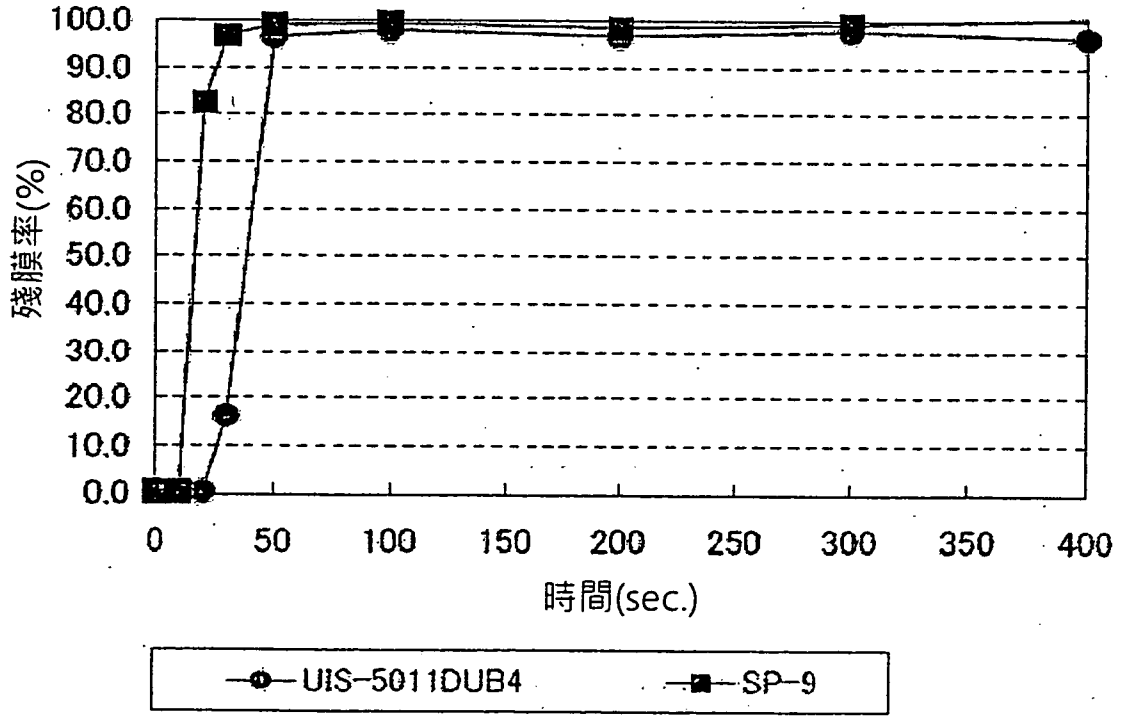
第 9 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
SP-9

第 10 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
REX-250

第 11 圖


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
殘膜率(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
時間(sec.)
UIS-5011DUB4
SP-9

第 12 圖