

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6713112号

(P6713112)

(45) 発行日 令和2年6月24日 (2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月5日 (2020.6.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 251/66 (2006.01)

C O 7 C 251/66

C O 7 C 249/12 (2006.01)

C O 7 C 249/12

C S P

C O 7 C 319/20 (2006.01)

C O 7 C 319/20

C O 7 C 323/47 (2006.01)

C O 7 C 323/47

C O 7 D 209/86 (2006.01)

C O 7 D 209/86

請求項の数 5 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-89896 (P2016-89896)
 (22) 出願日 平成28年4月27日 (2016.4.27)
 (65) 公開番号 特開2017-197478 (P2017-197478A)
 (43) 公開日 平成29年11月2日 (2017.11.2)
 審査請求日 平成31年4月8日 (2019.4.8)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (73) 特許権者 394004860
 ダイソーケミックス株式会社
 大阪府大阪市鶴見区茨田大宮三丁目1番7号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (72) 発明者 田所 恵典
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内
 (72) 発明者 塩田 大
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

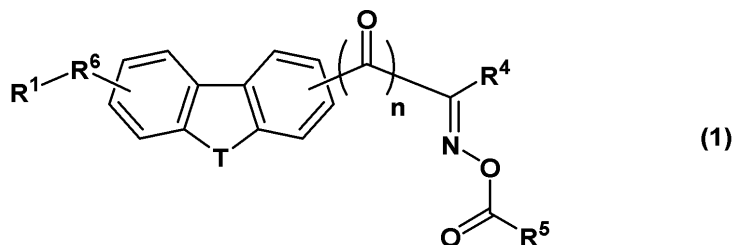
(54) 【発明の名称】 化合物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

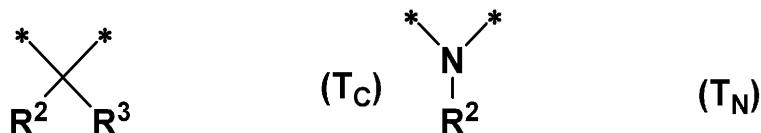
下記式(1)で表される化合物。

【化1】



(式(1)中、 R^1 はニトロ基を表し、 R^6 はフェニレン基であり、 R^4 は一価の有機基、又は水素原子を表し、 R^5 は1価の有機基、又は水素原子を表し、 n は、0又は1を表し、 T は下記式(T_C)又は式(T_N)：

【化 2】



で表される基を表し、

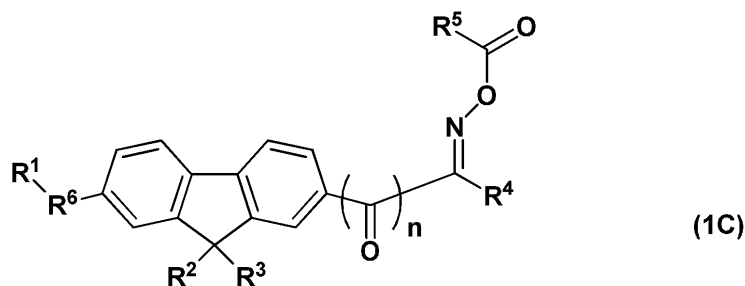
式 (T_C) 及び式 (T_N) 中、R² 及び R³ はそれぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子を表し、*は結合手を表し、

式 (T_C) 中、R² 及び R³ は組み合わさって環を形成していてもよい。) 10

【請求項 2】

下記式 (1C) で表される、請求項 1 に記載の化合物。

【化 3】



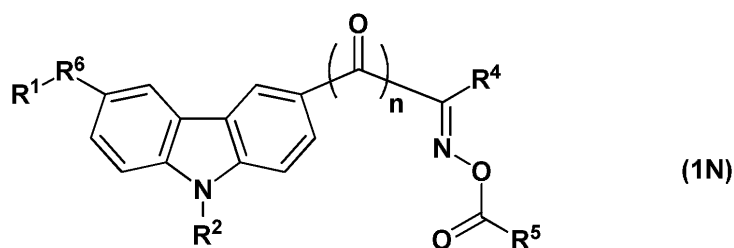
20

(式 (1C) 中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、及び n は前記の通り。)

【請求項 3】

下記式 (1N) で表される、請求項 1 に記載の化合物。

【化 4】



30

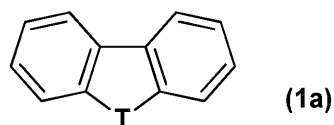
(式 (1N) 中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、及び n は前記の通り。)

【請求項 4】

前記式 (1) で表され、前記 n が 0 である請求項 1 に記載の化合物を製造する方法であって、

(I) 下記式 (1a) :

【化 5】



40

(式 (1a) 中、T は前記の通り。)

で表される環骨格に、クロスカップリング反応により -R⁶-R¹ で表される基を導入することと、

(II) 前記式 (1a) で表される環骨格に、-CO-R⁴ で表されるアシル基を導入した後、-CO-R⁴ で表される基を、-C(=N-OH)-R⁴ で表される基に変換し 50

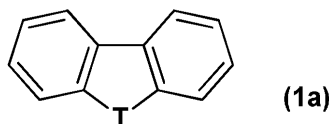
、さらに、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換することと、を含む、方法。

【請求項 5】

前記式 (1) で表され、前記 n が 1 である請求項 1 に記載の化合物を製造する方法であって、

(I) 下記式 (1a) :

【化 6】



10

(式 (1a) 中、T は前記の通り。)

で表される環骨格に、クロスカップリング反応により $-R^6-R^1$ で表される基を導入することと、

(II) 前記式 (1a) で表される環骨格に、 $-CO-CH_2-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、 $-CO-CH_2-R^4$ で表される基を、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換し、さらに、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-CO-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換することと、を含む、方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感度に優れる感光性組成物を与える、光重合開始剤として使用し得る化合物と、当該化合物の製造方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示ディスプレイ等の表示装置は、互いに対向して対となる電極が形成された 2 枚の基板の間に、液晶層を挟みこむ構造となっている。そして、一方の基板の内側には、赤色 (R)、緑色 (G)、青色 (B) 等の各色の画素領域からなるカラーフィルタが形成されている。このカラーフィルタにおいては、通常、赤色、緑色、青色等の各画素領域を区画するように、ブラックマトリクスが形成されている。

30

【0003】

一般に、カラーフィルタはリソグラフィ法により製造される。すなわち、まず、基板上に黒色の感光性組成物を塗布、乾燥させた後、露光、現像し、ブラックマトリクスを形成する。次いで、赤色、緑色、青色等の各色の感光性組成物ごとに、塗布、乾燥、露光、及び現像を繰り返し、各色の画素領域を特定の位置に形成してカラーフィルタを製造する。

【0004】

近年、液晶表示ディスプレイ等の表示装置の製造にあたっては、ブラックマトリクスによる遮光性を向上させて、表示装置に表示させる画像のコントラストをより一層向上させる試みがなされている。このためには、ブラックマトリクスを形成させるための感光性組成物に遮光剤を多量に含ませることが必要である。しかし、このように感光性組成物に遮光剤を多量に含ませると、基板上に塗布されてなる感光性組成物の膜を露光した際に、感光性組成物を硬化させるための光が膜の底部まで到達し難くなり、硬化性組成物の著しい感度の低下にともなう硬化不良を招来することにつながる。

40

【0005】

感光性組成物では、その成分の一部として含まれる光重合開始剤が露光によってラジカルを発生させる。このラジカルが感光性組成物に含まれる重合性の化合物を重合させることによって、感光性組成物が硬化する。そのため、感光性組成物の感度は、それに含まれる光重合開始剤の種類によって影響を受けることが知られている。

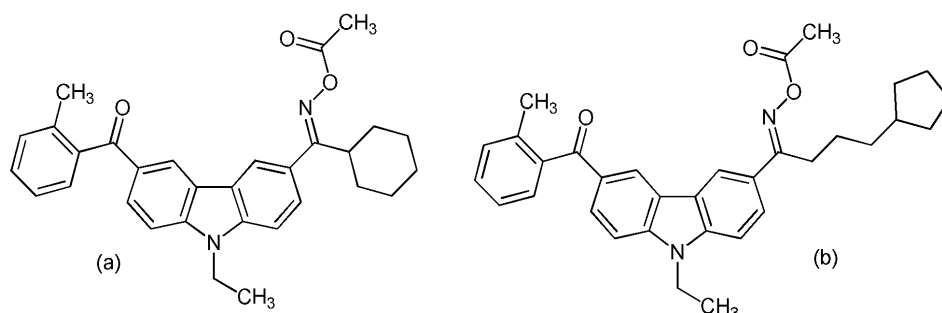
50

また、近年、液晶表示ディスプレイ等の表示装置の生産台数の増大に合わせてカラーフィルタの生産量も増大している。このため、より一層の生産性向上の観点から、低露光量でパターンを形成することのできる高感度の感光性組成物が要望されている。

このような状況において、感光性組成物の感度を良好にすることのできる光重合開始剤として、特許文献1には、シクロアルキル基を有するオキシムエステル化合物が提案されている。特許文献1に記載された実施例では、下記化学式(a)及び(b)で表される化合物が具体的に開示されている。

【0006】

【化1】



10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】 中華人民共和国公開特許公報 第101508744号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、感光性組成物を用いて各種の表示装置用のパネルを製造する際の、感光性組成物からなる塗布膜を露光する際の露光量は、パネルの生産性の向上の観点からますます低下が望まれている。特許文献1に記載される化合物を含む感光性組成物でも、このような要求に十分に对应されない場合がある。このため、特許文献1に記載される化合物を含む感光性組成物よりも、さらに感度に優れる感光性組成物が要求されている。

30

【0009】

本発明は、以上の問題に鑑みてなされたものであり、光重合開始剤として使用可能であり、感度に優れる感光性組成物与える化合物と、当該化合物の製造方法とを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

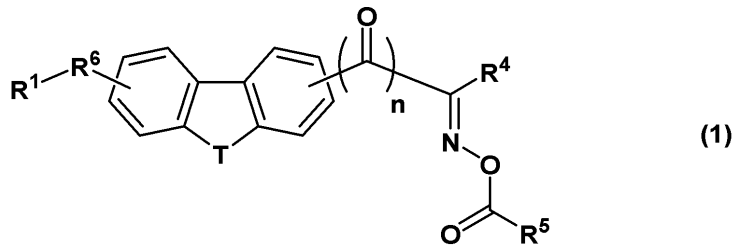
本発明者らは、カルバゾール環又はフルオレン環を主骨格として含むオキシムエステル化合物において、カルバゾール環又はフルオレン環上に、それぞれ電子吸引基を有する、アリール基、ヘテロアリール基、炭素-炭素二重結合及び炭素-炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基を導入することにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0011】

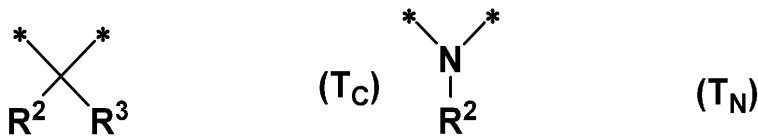
本発明の第1の態様は、下記式(1)で表される化合物である。

【化 2】



(式(1)中、 R^1 は電子吸引基を表し、 R^6 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、炭素-炭素二重結合及び炭素-炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基であり、前記 R^6 は、電子吸引基、チオール基及び1価の有機基から選択される1以上の置換基を有していてもよく、 R^4 は一価の有機基、又は水素原子を表し、 R^5 は1価の有機基又は水素原子を表し、 n は、0又は1を表し、 T は下記式(T_C)又は式(T_N)：

【化 3】



で表される基を表し、

式(T_C)及び式(T_N)中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子を表し、*は結合手を表し、

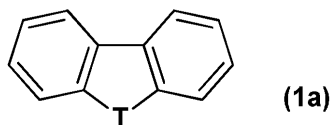
式(T_C)中、 R^2 及び R^3 は組み合わさって環を形成していてもよい。)
 20

【0012】

本発明の第2の態様は、式(1)で表され、 n が0である第1の態様にかかる化合物を製造する方法であって、

(I) 下記式(1a)：

【化 4】



(式(1a)中、 T は前記の通り。)

で表される環骨格に、クロスカップリング反応により $-R^6-R^1$ で表される基を導入することと、

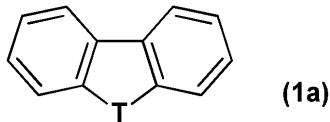
(II) 前記式(1a)で表される環骨格に、 $-CO-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、 $-CO-R^4$ で表される基を、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換し、さらに、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換することと、を含む、方法である。
 40

【0013】

本発明の第3の態様は、式(1)で表され、 n が1である第1の態様にかかる化合物を製造する方法であって、

(I) 下記式(1a)：

【化 5】



(式 (1 a) 中、T は前記の通り。)

で表される環骨格に、クロスカップリング反応により $-R^6-R^1$ で表される基を導入することと、

(I I) 前記式 (1 a) で表される環骨格に、 $-CO-CH_2-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、 $-CO-CH_2-R^4$ で表される基を、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換し、さらに、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-CO-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換することと、を含む、方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、光重合開始剤として使用可能であり、感度に優れる感光性組成物与える化合物と、当該化合物の製造方法とを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】感光性組成物を用いて形成されたパターンの幅方向の断面形状を示す模式図であり、(a) は通常のパターンの断面形状を示す図であり、(b) はアンダーカット 21 を生じたパターンの断面形状を示す図である。

【発明を実施するための形態】

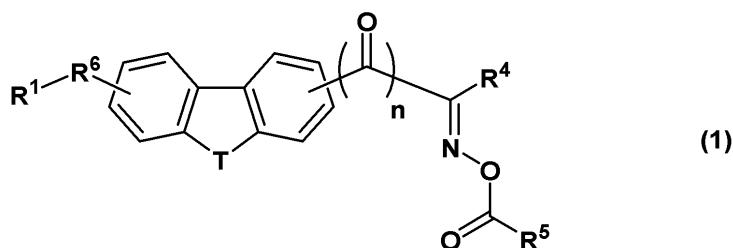
【0016】

《化合物》

以下、下記式 (1) で表される化合物について説明する。

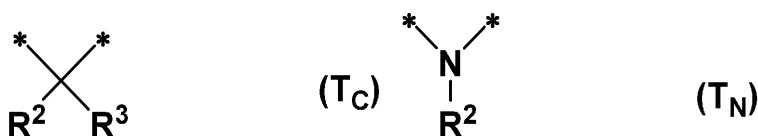
【0017】

【化 6】



(式 (1) 中、 R^1 は電子吸引基を表し、 R^6 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、炭素-炭素二重結合及び炭素-炭素三重結合から選択される 1 以上の結合を 1 以上含む鎖状脂肪族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基であり、前記 R^6 は、電子吸引基、チオール基及び 1 価の有機基から選択される 1 以上の置換基を有していてもよく、 R^4 は 1 価の有機基、又は水素原子を表し、 R^5 は 1 価の有機基又は水素原子を表し、 n は、0 又は 1 を表し、T は下記式 (T_C) 又は式 (T_N) :

【化 7】



で表される基を表し、

10

20

30

40

50

式 (T_C) 及び式 (T_N) 中、R² 及び R³ はそれぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表し、*は結合手を表し、

式 (T_C) 中、R² 及び R³ は組み合わさって環を形成していてもよい。))

【0018】

(R¹ 及び R⁶ について)

式 (1) で表する化合物は、フルオレン環状又はカルバゾール環上に、R¹ - R⁶ で表される電子吸引基を含む基と、その他の所定の構造の基とを組わせて有することにより、感度に優れる。

【0019】

R⁶ が有してもよい置換基や、R¹ としての電子吸引基としては、化学分野において一般的に電子吸引基として認識されている官能基であれば特に限定されない。

10

電子吸引基の好適な例としては、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、炭素原子数 1～6 のアルカンスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、及びハロゲン化アルキル基等が挙げられる。これらの電子吸引基の中では、化学的な安定性、式 (1) で表される化合物の光に対する感度、式 (1) で表される化合物の合成が容易である点等から、ニトロ基、シアノ基、及び炭素原子数 1～6 のフルオロアルキル基が好ましい。

【0020】

R⁶ は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、炭素-炭素二重結合及び炭素-炭素三重結合から選択される 1 以上の結合を 1 以上含む鎖状脂肪族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基である。また、R⁶ は、電子吸引基、チオール基及び 1 価の有機基から選択される 1 以上の置換基を有していてもよい。

20

【0021】

R⁶ がアリーレン基である場合、当該アリーレン基は、芳香族炭化水素から 2 つの水素原子を除いた基であれば特に限定されない。アリーレン基は、1 以上のベンゼン環からなる基が好ましい。アリーレン基が 2 以上のベンゼン環を含む場合、複数のベンゼン環は、単結合により互いに結合していてもよく、互いに縮合してナフタレン環等の縮合環を形成していてもよい。

アリーレン基は、1～3 のベンゼン環を含むのが好ましく、1 又は 2 のベンゼン環を含むのがより好ましい。

【0022】

30

アリーレン基の好適な例としては、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、ナフタレン-1, 2-ジイル基、ナフタレン-1, 3-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-1, 8-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 3'-ジイル基、ビフェニル-2, 2'-ジイル基、ビフェニル-3, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 2'-ジイル基、及びビフェニル-2, 4'-ジイル基が挙げられる。

【0023】

R⁶ がヘテロアリーレン基である場合、当該ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環から 2 つの水素原子を除いた基であれば特に限定されない。ヘテロアリーレン基は、5 員又は 6 員の芳香環からなる基であって、5 員又は 6 員の芳香族複素環を少なくとも 1 つ含む基が好ましい。

40

ヘテロアリーレン基が 5 員又は 6 員の芳香環からなる基であって、5 員又は 6 員の芳香族複素環を少なくとも 1 つ含む基である場合、複数の 5 員又は 6 員の芳香環は、単結合により互いに結合していてもよく、互いに縮合して縮合環を形成していてもよい。

ヘテロアリーレン基、1～3 の 5 員又は 6 員の芳香環を含むのが好ましく、1 又は 2 の 5 員又は 6 員の芳香環を含むのがより好ましい。

【0024】

ヘテロアリーレン基の好適な例としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾー

50

ル、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、及びキノキサリン等の芳香族複素環化合物から、炭素原子に結合する2つの水素原子を除いた基が挙げられる。

【0025】

炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基について、その炭素原子数や、炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

10

また、炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状が好ましい。

【0026】

炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、2～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～4が特に好ましい。

鎖状脂肪族炭化水素基は、1つの炭素－炭素二重結合を含むアルケニレン基であるか、1つの炭素－炭素三重結合を含むアルキニレン基であるのが好ましい。

20

【0027】

炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基の好適な例としては、エチレンー1，2－ジイル基、エチンー1，2－ジイル基、プロパー1－エンー1，2－ジイル基、プロパルギレン基、ペンチニレン基が挙げられる。

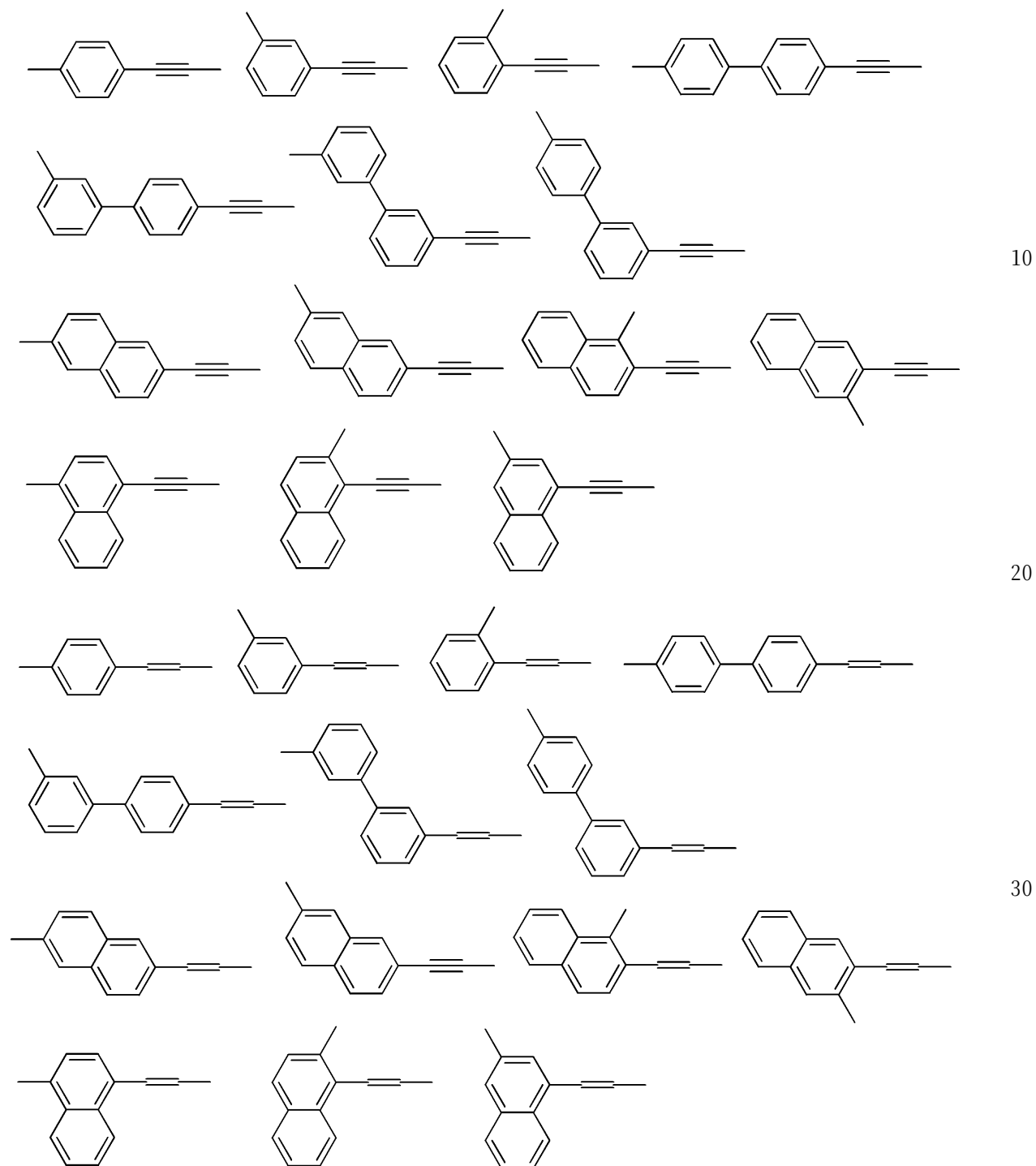
【0028】

例えば、アリーレン基と、炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基の好ましい例としては、下記の2価の基が挙げられる。

ヘテロアリーレン基と、炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基の好ましい例としては、下記の2価の基に含まれるアリーレン基を、種々のヘテロアリーレン基に置き換えた基が挙げられる。

30

【化 8】



【0029】

R⁶ について、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、又は炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合から選択される1以上の結合を1以上含む鎖状脂肪族炭化水素基は、電子吸引基、チオール基及び1個の有機基から選択される1以上の置換基を有していてもよい。

電子吸引基については、前述の通りである。R⁶ が有してもよい置換基としての1個の有機基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基）、及びアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）が挙げられる。

【0030】

以上説明した、R¹－R⁶ で表される電子吸引基を含む基としては、ニトロ基で置換されたアリール基が好ましく、ニトロ基で置換されたフェニル基がより好ましい。

アリール基におけるニトロ基の置換数は特に限定されないが、1～3が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。

ニトロ基で置換されたアリール基の具体例としては、*o*-ニトロフェニル、*m*-ニトロフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、2, 3-ジニトロフェニル基、2, 4-ジニトロフェニル基、2, 5-ジニトロフェニル基、2, 6-ジニトロフェニル基、3, 4-ジニトロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基、2-ニトロナフタレン-1-イル基、3-ニトロナフタレン-1-イル基、4-ニトロナフタレン-1-イル基、5-ニトロナフタレン-1-イル基、6-ニトロナフタレン-1-イル基、7-ニトロナフタレン-1-イル基、8-ニトロナフタレン-1-イル基、3-ニトロナフタレン-2-イル基、6-ニトロナフタレン-2-イル基、及び7-ニトロナフタレン-2-イル基が挙げられる。

10

これらの基の中では、*m*-ニトロフェニル基、及び *p*-ニトロフェニル基がより好ましい。

【0031】

(式 (T_C) 及び式 (T_N) に含まれる R² 及び R³ について)

式 (1) 中の T は、前述の式 (T_C) で表される基、又は式 (T_N) で表される基である。式 (T_C) 及び式 (T_N) に含まれる R² 及び R³ は、それぞれ、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子である。式 (T_C) においては、R² と R³ とは相互に結合して環を形成してもよい。これらの基の中では、R² 及び R³ として、置換されていてもよいアルキル基が好ましい。R² 及び R³ が置換されていてもよいアルキル基である場合、アルキル基は直鎖アルキル基でも分岐鎖アルキル基でもよい。

20

【0032】

R² 及び R³ が置換基を持たないアルキル基である場合、当該アルキル基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が特に好ましい。R² 及び R³ がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。

【0033】

R² 及び R³ が置換基を有するアルキル基である場合、アルキル基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が特に好ましい。この場合、置換基の炭素原子数は、鎖状アルキル基の炭素原子数に含まれない。置換基を有するアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状であるのが好ましい。

30

【0034】

アルキル基が有してもよい置換基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。置換基の好適な例としては、シアノ基、ハロゲン原子、環状有機基、アルコキシ基、及びアルコキシカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらの中では、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。

40

環状有機基としては、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、ヘテロシクリル基が挙げられる。

シクロアルキル基の炭素原子数は、3～10が好ましく、3～6がより好ましい。シクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、及びフェナントリル基等が挙げられる。

ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、縮合する環の数は3以下である。ヘテロシクリル基は、

50

芳香族基（ヘテロアリアル基）であっても、非芳香族基であってもよい。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、キノキサリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。 R^2 及び R^3 がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基はさらに置換基を有していてもよい。

10

アルコキシ基としては、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基が特に好ましい。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*sec*-ペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、及び *n*-ヘキシルオキシ基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。アルコキシカルボニル基に含まれるアルコキシ基の炭素原子数は、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましい。具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、*sec*-ブチルオキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、*sec*-ペンチルオキシカルボニル基、*tert*-ペンチルオキシカルボニル基、及び *n*-ヘキシルオキシカルボニル基が挙げられる。

20

【0035】

アルキル基が置換基を有する場合、置換基の数は特に限定されない。好ましい置換基の数は鎖状アルキル基の炭素原子数に応じて変わる。置換基の数は、典型的には、1～20 であり、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましい。

【0036】

R^2 と R^3 とは相互に結合して環を形成してもよい。 R^2 と R^3 とが形成する環からなる基は、シクロアルキリデン基であるのが好ましい。 R^2 と R^3 とが結合してシクロアルキリデン基を形成する場合、シクロアルキリデン基を構成する環は、5員環～6員環であるのが好ましく、5員環であるのがより好ましい。

30

【0037】

R^2 と R^3 とが結合して形成する基がシクロアルキリデン基である場合、シクロアルキリデン基は、1以上の他の環と縮合していてもよい。シクロアルキリデン基と縮合していてもよい環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、及びピリミジン環等が挙げられる。

【0038】

以上説明した R^2 及び R^3 の中でも好適な基の例としては、式 $-A^1-A^2$ で表される基が挙げられる。式中、 A^1 は直鎖アルキレン基であり、 A^2 は、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、環状有機基、又はアルコキシカルボニル基である。

40

【0039】

A^1 の直鎖アルキレン基の炭素原子数は、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましい。 A^2 がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。アルコキシ基の炭素原子数は、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～4 が特に好ましい。

A^2 がハロゲン原子である場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ま

50

しく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子がより好ましい。

A²がハロゲン化アルキル基である場合、ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子がより好ましい。ハロゲン化アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。

A²が環状有機基である場合、環状有機基の例は、R²及びR³が置換基として有する環状有機基と同様である。A²がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の例は、R²及びR³が置換基として有するアルコキシカルボニル基と同様である。

【0040】

R²及びR³の好適な具体例としては、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、及びn-オクチル基等のアルキル基；2-メトキシエチル基、3-メトキシ-n-プロピル基、4-メトキシ-n-ブチル基、5-メトキシ-n-ペンチル基、6-メトキシ-n-ヘキシル基、7-メトキシ-n-ヘプチル基、8-メトキシ-n-オクチル基、2-エトキシエチル基、3-エトキシ-n-プロピル基、4-エトキシ-n-ブチル基、5-エトキシ-n-ペンチル基、6-エトキシ-n-ヘキシル基、7-エトキシ-n-ヘプチル基、及び8-エトキシ-n-オクチル基等のアルコキシアルキル基；2-シアノエチル基、3-シアノ-n-プロピル基、4-シアノ-n-ブチル基、5-シアノ-n-ペンチル基、6-シアノ-n-ヘキシル基、7-シアノ-n-ヘプチル基、及び8-シアノ-n-オクチル基等のシアノアルキル基；2-フェニルエチル基、3-フェニル-n-プロピル基、4-フェニル-n-ブチル基、5-フェニル-n-ペンチル基、6-フェニル-n-ヘキシル基、7-フェニル-n-ヘプチル基、及び8-フェニル-n-オクチル基等のフェニルアルキル基；2-シクロヘキシルエチル基、3-シクロヘキシル-n-プロピル基、4-シクロヘキシル-n-ブチル基、5-シクロヘキシル-n-ペンチル基、6-シクロヘキシル-n-ヘキシル基、7-シクロヘキシル-n-ヘプチル基、8-シクロヘキシル-n-オクチル基、2-シクロペンチルエチル基、3-シクロペンチル-n-プロピル基、4-シクロペンチル-n-ブチル基、5-シクロペンチル-n-ペンチル基、6-シクロペンチル-n-ヘキシル基、7-シクロペンチル-n-ヘプチル基、及び8-シクロペンチル-n-オクチル基等のシクロアルキルアルキル基；2-メトキシカルボニルエチル基、3-メトキシカルボニル-n-プロピル基、4-メトキシカルボニル-n-ブチル基、5-メトキシカルボニル-n-ペンチル基、6-メトキシカルボニル-n-ヘキシル基、7-メトキシカルボニル-n-ヘプチル基、8-メトキシカルボニル-n-オクチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、3-エトキシカルボニル-n-プロピル基、4-エトキシカルボニル-n-ブチル基、5-エトキシカルボニル-n-ペンチル基、6-エトキシカルボニル-n-ヘキシル基、7-エトキシカルボニル-n-ヘプチル基、及び8-エトキシカルボニル-n-オクチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基；2-クロロエチル基、3-クロロ-n-プロピル基、4-クロロ-n-ブチル基、5-クロロ-n-ペンチル基、6-クロロ-n-ヘキシル基、7-クロロ-n-ヘプチル基、8-クロロ-n-オクチル基、2-ブロモエチル基、3-ブロモ-n-プロピル基、4-ブロモ-n-ブチル基、5-ブロモ-n-ペンチル基、6-ブロモ-n-ヘキシル基、7-ブロモ-n-ヘプチル基、8-ブロモ-n-オクチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、及び3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-n-ペンチル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0041】

R²及びR³として、上記の中でも好適な基は、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-フェニルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、及び3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-n-ペンチル基である。

【0042】

(R^4 について)

R^4 は、1 価の有機基又は水素原子である。1 価の有機基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

R^4 の好適な有機基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいフェノキシアルキル基、置換基を有してもよいフェニルチオアルキル基、N-置換アミノアルキル基、N, N-ジ置換アミノアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいナフトキシアルキル基、置換基を有してもよいナフチルチオアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、1、又は2の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン-1-イル基、及びピペラジン-1-イル基等が挙げられる。

また、 R^4 としてはシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェノキシアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基、も好ましい。

【0043】

R^4 がアルキル基である場合、アルキル基の炭素原子数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましい。また、 R^4 がアルキル基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。 R^4 がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、 R^4 がアルキル基である場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

【0044】

R^4 がアルコキシ基である場合、アルコキシ基の炭素原子数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましい。また、 R^4 がアルコキシ基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。 R^4 がアルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、及びイソデシルオキシ基等が挙げられる。また、 R^4 がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルコキシ基の例としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、プロピルオキシエトキシエトキシ基、及びメトキシプロピルオキシ基等が挙げられる。

【0045】

R^4 がシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基である場合、シクロアルキル基又はシクロアルコキシ基の炭素原子数は、3~10が好ましく、3~6がより好ましい。 R^4 が

シクロアルキル基である場合の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。R⁴がシクロアルコキシ基である場合の具体例としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、及びシクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

【0046】

R⁴が飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基である場合、飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、2～21が好ましく、2～7がより好ましい。R⁴が飽和脂肪族アシル基である場合の具体例としては、アセチル基、プロパノイル基、n-ブタノイル基、2-メチルプロパノイル基、n-ペンタノイル基、2, 2-ジメチルプロパノイル基、n-ヘキサノイル基、n-ヘプタノイル基、n-オクタノイル基、n-ノナノイル基、n-デカノイル基、n-ウンデカノイル基、n-ドデカノイル基、n-トリデカノイル基、n-テトラデカノイル基、n-ペンタデカノイル基、及びn-ヘキサデカノイル基等が挙げられる。R⁴が飽和脂肪族アシルオキシ基である場合の具体例としては、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、n-ブタノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基、n-ペンタノイルオキシ基、2, 2-ジメチルプロパノイルオキシ基、n-ヘキサノイルオキシ基、n-ヘプタノイルオキシ基、n-オクタノイルオキシ基、n-ノナノイルオキシ基、n-デカノイルオキシ基、n-ウンデカノイルオキシ基、n-ドデカノイルオキシ基、n-トリデカノイルオキシ基、n-テトラデカノイルオキシ基、n-ペンタデカノイルオキシ基、及びn-ヘキサデカノイルオキシ基等が挙げられる。

【0047】

R⁴がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2～20が好ましく、2～7がより好ましい。R⁴がアルコキシカルボニル基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、sec-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、イソオクチルオキシカルボニル基、sec-オクチルオキシカルボニル基、tert-オクチルオキシカルボニル基、n-ノニルオキシカルボニル基、イソノニルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、及びイソデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0048】

R⁴がフェニルアルキル基である場合、フェニルアルキル基の炭素原子数は、7～20が好ましく、7～10がより好ましい。また、R⁴がナフチルアルキル基である場合、ナフチルアルキル基の炭素原子数は、11～20が好ましく、11～14がより好ましい。

R⁴がフェニルアルキル基である場合の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、及び4-フェニルブチル基が挙げられる。

R⁴がナフチルアルキル基である場合の具体例としては、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基、2-(α -ナフチル)エチル基、及び2-(β -ナフチル)エチル基が挙げられる。

R⁴が、フェニルアルキル基、又はナフチルアルキル基である場合、R⁴は、フェニル基、又はナフチル基上にさらに置換基を有していてもよい。

【0049】

R⁴がフェノキシアルキル基、フェニルチオアルキル基、ナフトキシアルキル基、及びナフチルチオアルキル基である場合に、これらの基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましい。また、当該アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、直鎖状が好ましい。

フェノキシアルキル基の具体例としては、2-フェノキシエチル基、3-フェノキシ-n-プロピル基、4-フェノキシ-n-ブチル基、5-フェノキシ-n-ペンチル基、及び6-フェノキシ-n-ヘキシル基が挙げられる。

フェニルチオアルキル基の具体例としては、2-フェニルチオエチル基、3-フェニルチオ-n-プロピル基、4-フェニルチオ-n-ブチル基、5-フェニルチオ-n-ペンチル基、及び6-フェニルチオ-n-ヘキシル基が挙げられる。

ナフトキシアルキル基の具体例としては、2-(α -ナフトキシ)エチル基、3-(α -ナフトキシ)-n-プロピル基、4-(α -ナフトキシ)-n-ブチル基、5-(α -ナフトキシ)-n-ペンチル基、6-(α -ナフトキシ)-n-ヘキシル基、2-(β -ナフトキシ)エチル基、3-(β -ナフトキシ)-n-プロピル基、4-(β -ナフトキシ)-n-ブチル基、5-(β -ナフトキシ)-n-ペンチル基、及び6-(β -ナフトキシ)-n-ヘキシル基が挙げられる。

10

ナフチルチオアルキル基の具体例としては、2-(α -ナフチルチオ)エチル基、3-(α -ナフチルチオ)-n-プロピル基、4-(α -ナフチルチオ)-n-ブチル基、5-(α -ナフチルチオ)-n-ペンチル基、6-(α -ナフチルチオ)-n-ヘキシル基、2-(β -ナフチルチオ)エチル基、3-(β -ナフチルチオ)-n-プロピル基、4-(β -ナフチルチオ)-n-ブチル基、5-(β -ナフチルチオ)-n-ペンチル基、及び6-(β -ナフチルチオ)-n-ヘキシル基が挙げられる。

R⁴が、フェノキシアルキル基、フェニルチオアルキル基、ナフトキシアルキル基、又はナフチルチオアルキル基である場合、R⁴は、フェニル基、又はナフチル基上にさらに置換基を有していてもよい。

20

【0050】

R⁴がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、縮合する環の数は3以下である。ヘテロシクリル基は、芳香族基（ヘテロアリアル基）であっても、非芳香族基であってもよい。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフエン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフエン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、キノキサリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。R⁴がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基はさらに置換基を有していてもよい。

30

【0051】

R⁴がヘテロシクリルカルボニル基である場合、ヘテロシクリルカルボニル基に含まれるヘテロシクリル基は、R⁴がヘテロシクリル基である場合と同様である。

【0052】

R⁴がN-置換アミノアルキル基、又はN、N-ジ置換アミノアルキル基、である場合、窒素原子に結合する置換基としては有機基が好ましい。

40

有機基の好適な例は、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~10のシクロアルキル基、炭素原子数2~21の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2~21の飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよい炭素原子数7~20のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよい炭素原子数11~20のナフチルアルキル基、及びヘテロシクリル基等が挙げられる。

N-置換アミノアルキル基、又はN、N-ジ置換アミノアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましい。また、当該アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

50

N-置換アミノアルキル基の具体例としては、2-(メチルアミノ)エチル基、2-(エチルアミノ)エチル基、2-(n-プロピルアミノ)エチル基、2-(n-ブチルアミノ)エチル基、3-(メチルアミノ)n-プロピル基、3-(エチルアミノ)n-プロピル基、3-(n-プロピルアミノ)n-プロピル基、3-(n-ブチルアミノ)n-プロピル基、2-(メチルアミノ)n-プロピル基、2-(エチルアミノ)n-プロピル基、2-(n-プロピルアミノ)n-プロピル基、2-(n-ブチルアミノ)n-プロピル基、2-(アセチルアミノ)エチル基、2-(プロピオニルアミノ)エチル基、2-(アセトキシアミノ)エチル基、2-(プロピオニルオキシアミノ)エチル基、3-(アセチルアミノ)n-プロピル基、3-(プロピオニルアミノ)n-プロピル基、3-(アセトキシアミノ)n-プロピル基、3-(プロピオニルオキシアミノ)n-プロピル基、2-(アセチルアミノ)n-プロピル基、2-(プロピオニルアミノ)n-プロピル基、2-(アセトキシアミノ)n-プロピル基、及び2-(プロピオニルオキシアミノ)n-プロピル基が挙げられる。

10

N, N-ジ置換アミノアルキル基の具体例としては、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジ-n-ブチルアミノ)エチル基、3-(N, N-ジメチルアミノ)n-プロピル基、3-(N, N-ジエチルアミノ)n-プロピル基、3-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)n-プロピル基、3-(N, N-ジ-n-ブチルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジ-n-ブチルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジアセチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジプロピオニルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジアセトキシアミノ)エチル基、2-(N, N-ジプロピオニルオキシアミノ)エチル基、3-(N, N-ジアセチルアミノ)n-プロピル基、3-(N, N-ジプロピオニルアミノ)n-プロピル基、3-(N, N-ジアセトキシアミノ)n-プロピル基、3-(N, N-ジプロピオニルオキシアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジアセチルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジプロピオニルアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジアセトキシアミノ)n-プロピル基、2-(N, N-ジプロピオニルオキシアミノ)n-プロピル基、2-(N-アセチル-N-アセトキシアミノ)エチル基、2-(N-プロピオニル-N-プロピオニルオキシアミノ)エチル基、3-(N-アセチル-N-アセトキシアミノ)n-プロピル基、3-(N-プロピオニル-N-プロピオニルオキシアミノ)n-プロピル基、2-(N-アセチル-N-アセトキシアミノ)n-プロピル基、及び2-(N-プロピオニル-N-プロピオニルオキシアミノ)n-プロピル基が挙げられる。

20

30

【0053】

R⁴に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、炭素原子数2~7の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2~7のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~7の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数1~6のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数1~6のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。R⁴に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基がさらに置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1~4が好ましい。R⁴に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

40

【0054】

有機基の中でも、R⁴としては、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又はシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基が好ましい。アルキル基としては、炭素原子数1~20のアル

50

キル基が好ましく、炭素原子数 1～8 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1～4 のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。置換基を有していてもよいフェニル基の中では、メチルフェニル基が好ましく、2-メチルフェニル基がより好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるシクロアルキル基の炭素原子数は、5～10 が好ましく、5～8 がより好ましく、5 又は 6 が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1～8 が好ましく、1～4 がより好ましく、2 が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基の中では、シクロペンチルエチル基が好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1～8 が好ましく、1～4 がより好ましく、2 が特に好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基の中では、2-(4-クロロフェニルチオ)エチル基が好ましい。

10

【0055】

また、 R^4 としては、 $-A^3-CO-O-A^4$ で表される基も好ましい。 A^3 は、2 価の有機基であり、2 価の炭化水素基であるのが好ましく、アルキレン基であるのがより好ましい。 A^4 は、1 価の有機基であり、1 価の炭化水素基であるのが好ましい。

【0056】

A^3 がアルキレン基である場合、アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、直鎖状が好ましい。 A^3 がアルキレン基である場合、アルキレン基の炭素原子数は 1～10 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～4 が特に好ましい。

【0057】

20

A^4 の好適な例としては、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 7～20 のアラルキル基、及び炭素原子数 6～20 の芳香族炭化水素基が挙げられる。 A^4 の好適な具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -ナフチルメチル基、及び β -ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0058】

$-A^3-CO-O-A^4$ で表される基の好適な具体例としては、2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2- n -プロピルオキシカルボニルエチル基、2- n -ブチルオキシカルボニルエチル基、2- n -ペンチルオキシカルボニルエチル基、2- n -ヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-フェノキシカルボニルエチル基、3-メトキシカルボニル- n -プロピル基、3-エトキシカルボニル- n -プロピル基、3- n -プロピルオキシカルボニル- n -プロピル基、3- n -ブチルオキシカルボニル- n -プロピル基、3- n -ペンチルオキシカルボニル- n -プロピル基、3- n -ヘキシルオキシカルボニル- n -プロピル基、3-ベンジルオキシカルボニル- n -プロピル基、及び 3-フェノキシカルボニル- n -プロピル基等が挙げられる。

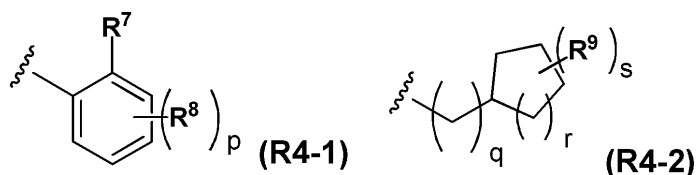
30

【0059】

以上、 R^4 について説明したが、 R^4 としては、下記式 (R4-1) 又は (R4-2) で表される基が好ましい。

40

【化 9】



(式 (R4-1) 及び (R4-2) 中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ有機基であり、 p は 0～4 の整数であり、 R^7 及び R^8 がベンゼン環上の隣接する位置に存在する場合、 R^7 と R^8 とが互いに結合して環を形成してもよく、 q は 1～8 の整数であり、 r は 1～5 の整数

50

であり、 s は $0 \sim (r + 3)$ の整数であり、 R^9 は有機基である。）

【0060】

式 (R4-1) 中の R^7 及び R^8 についての有機基の例は、 R^1 と同様である。 R^7 としては、アルキル基又はフェニル基が好ましい。 R^7 がアルキル基である場合、その炭素原子数は、 $1 \sim 10$ が好ましく、 $1 \sim 5$ がより好ましく、 $1 \sim 3$ が特に好ましく、 1 が最も好ましい。つまり、 R^7 はメチル基であるのが最も好ましい。 R^7 と R^8 とが結合して環を形成する場合、当該環は、芳香族環でもよく、脂肪族環でもよい。式 (R4-1) で表される基であって、 R^7 と R^8 とが環を形成している基の好適な例としては、ナフタレン-1-イル基や、 $1, 2, 3, 4$ -テトラヒドロナフタレン-5-イル基等が挙げられる。上記式 (R4-1) 中、 p は $0 \sim 4$ の整数であり、 0 又は 1 であるのが好ましく、 0 であるのがより好ましい。

10

【0061】

上記式 (R4-2) 中、 R^9 は有機基である。有機基としては、 R^1 について説明した有機基と同様の基が挙げられる。有機基の中では、アルキル基が好ましい。アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。アルキル基の炭素原子数は $1 \sim 10$ が好ましく、 $1 \sim 5$ がより好ましく、 $1 \sim 3$ が特に好ましい。 R^9 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基であることがより好ましい。

【0062】

上記式 (R4-2) 中、 r は $1 \sim 5$ の整数であり、 $1 \sim 3$ の整数が好ましく、 1 又は 2 がより好ましい。上記式 (R4-2) 中、 s は $0 \sim (r + 3)$ であり、 $0 \sim 3$ の整数が好ましく、 $0 \sim 2$ の整数がより好ましく、 0 が特に好ましい。上記式 (R4-2) 中、 q は $1 \sim 8$ の整数であり、 $1 \sim 5$ の整数が好ましく、 $1 \sim 3$ の整数がより好ましく、 1 又は 2 が特に好ましい。

20

【0063】

(R^5 について)

式 (1) 中、 R^5 は、 1 価の有機基、又は水素原子である。 1 価の有機基としては、例えば、置換基を有してもよい炭素原子数 $1 \sim 11$ のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。 R^5 がアルキル基である場合に有してもよい置換基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましく例示される。また、 R^1 がアリール基である場合に有してもよい置換基としては、炭素原子数 $1 \sim 5$ のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が好ましく例示される。

30

【0064】

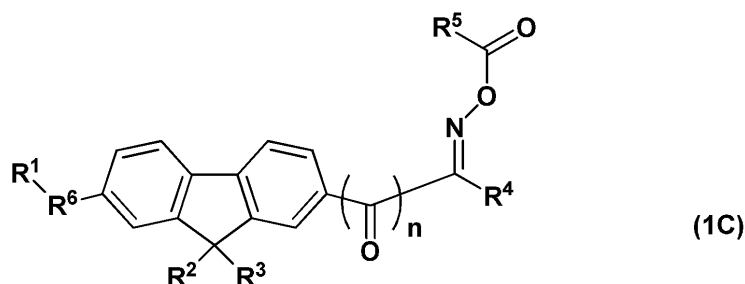
式 (1) 中、 R^5 としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基、ナフチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

【0065】

式 (1) において T が式 (T_c) で表される基である場合、式 (1) で表される化合物としては、下記式 (1C) で表される化合物が好ましい。

【化10】

40



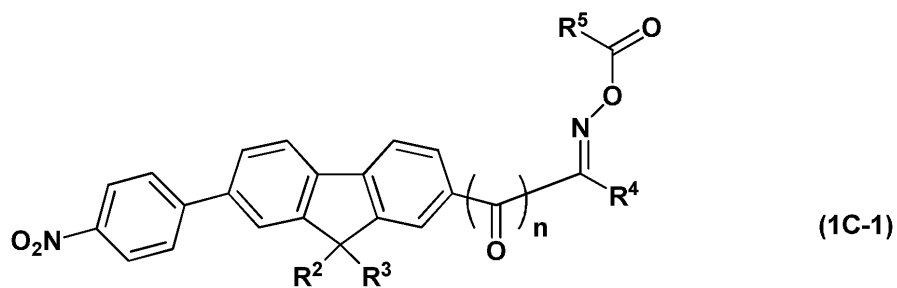
(式 (1C) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び n は前記の通り。)

50

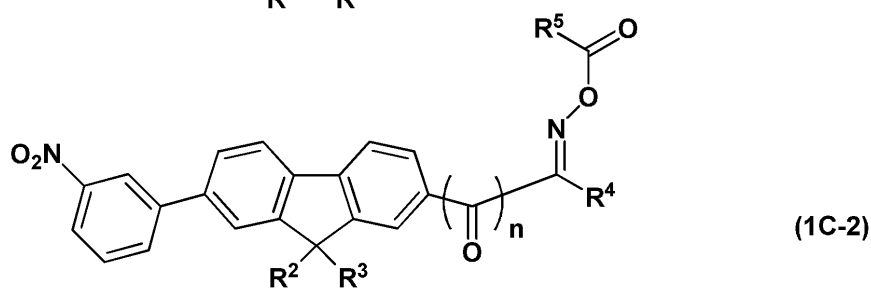
【0066】

また、式(1C)で表される化合物の中では、下記式(1C-1)又は(1C-2)で表される化合物が好ましい。

【化11】



10

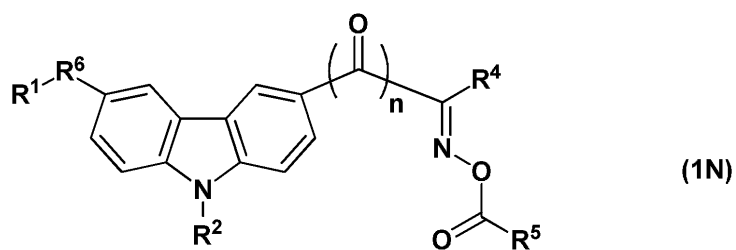


20

【0067】

式(1)においてTが式(T_N)で表される基である場合、式(1)で表される化合物としては、下記式(1N)で表される化合物が好ましい。

【化12】



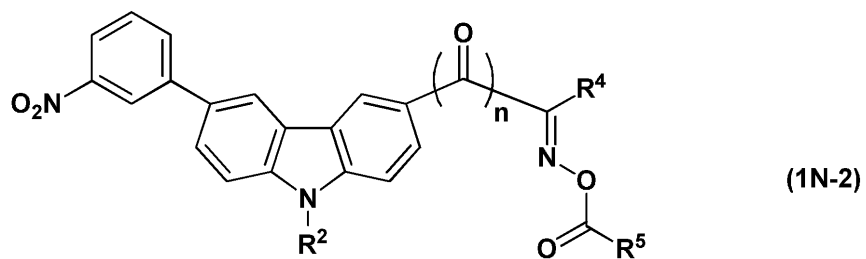
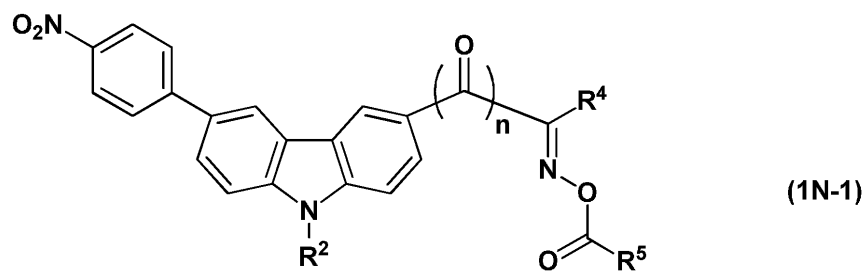
30

(式(1N)中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、及びnは前記の通り。)

【0068】

また、式(1N)で表される化合物の中では、下記式(1N-1)又は(1N-2)で表される化合物が好ましい。

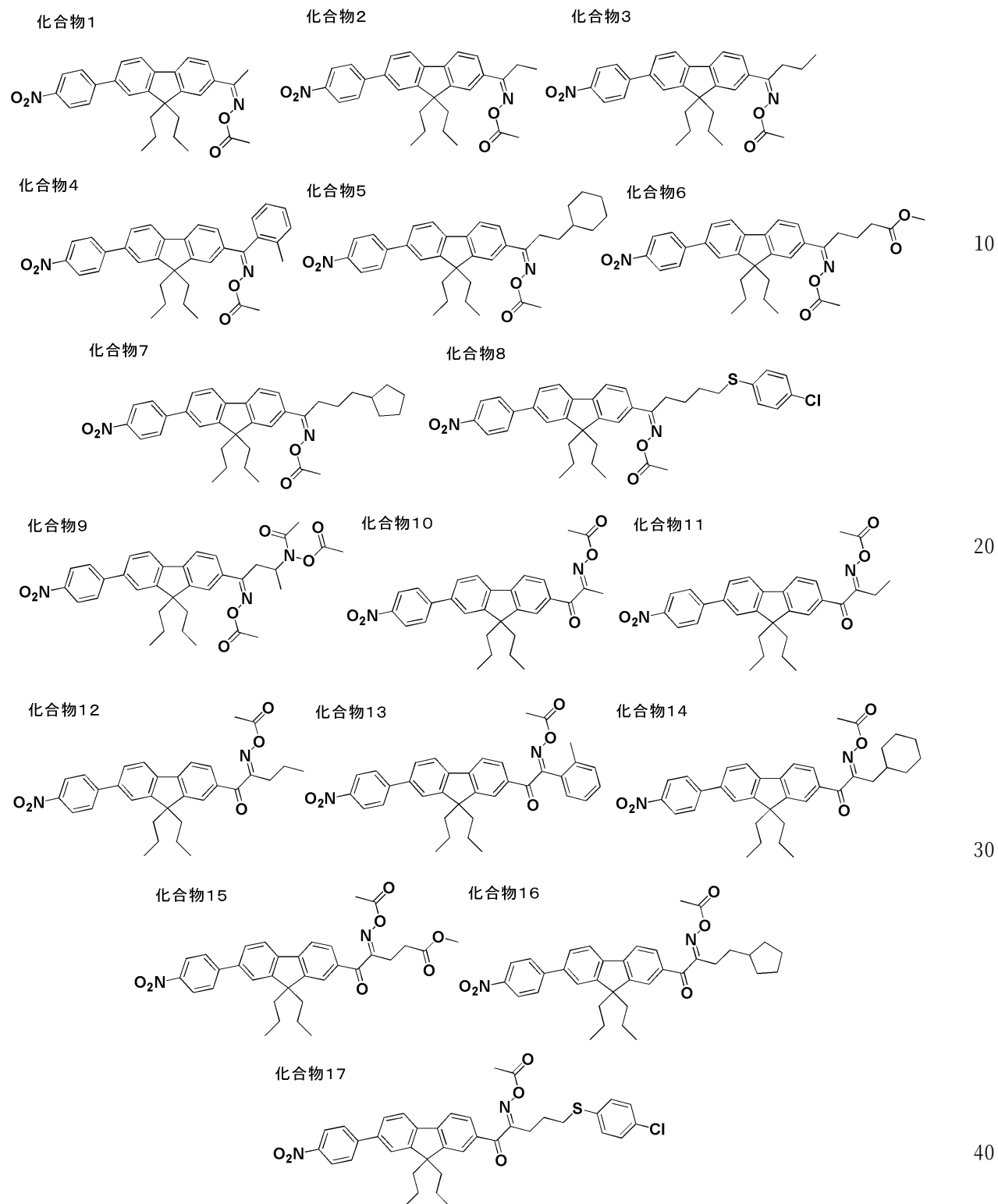
【化 1 3】



【 0 0 6 9 】

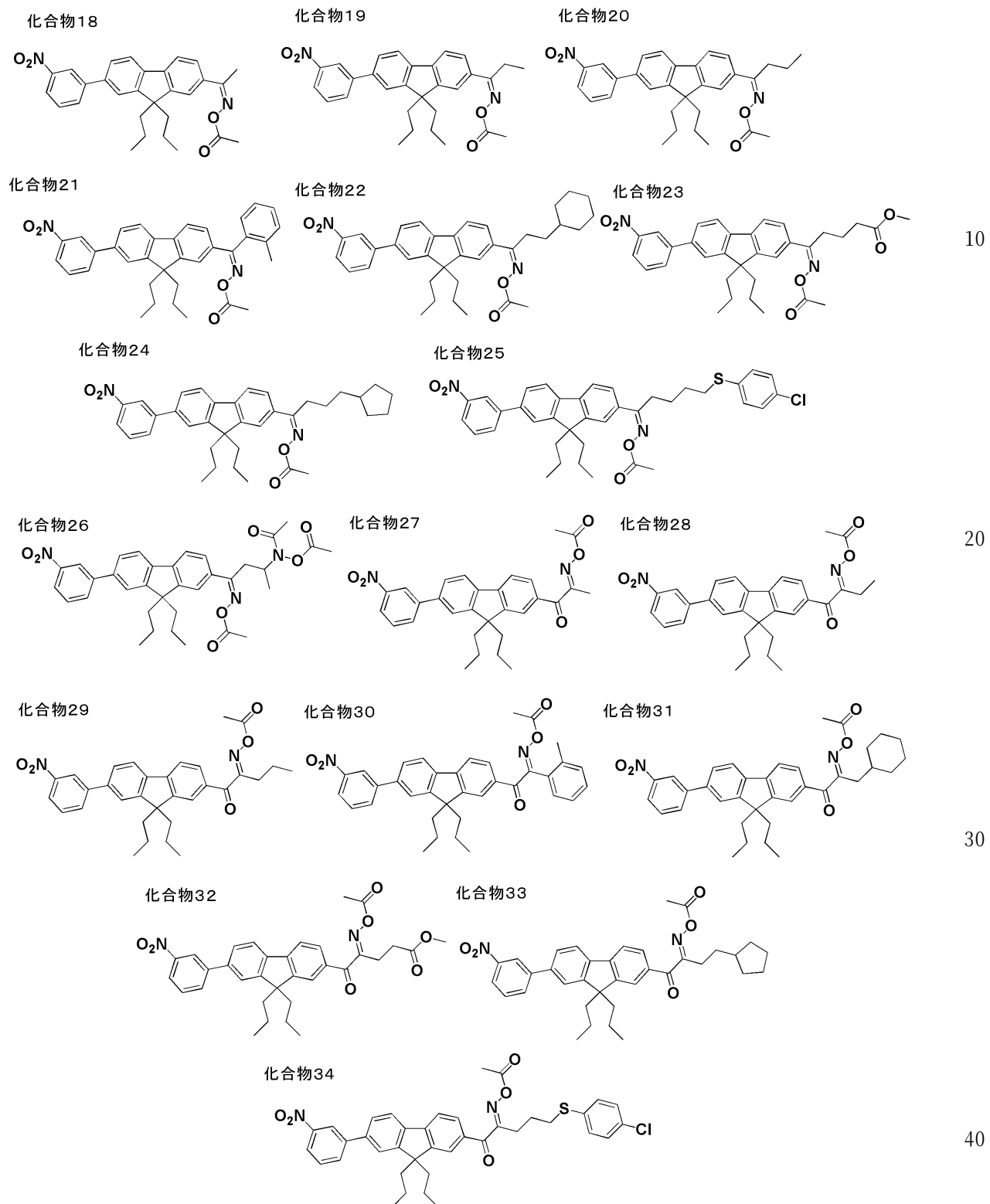
式（１）で表される化合物の好適な具体例としては、以下の化合物 1 ～化合物 1 4 4 が挙げられる。

【化 1 4】



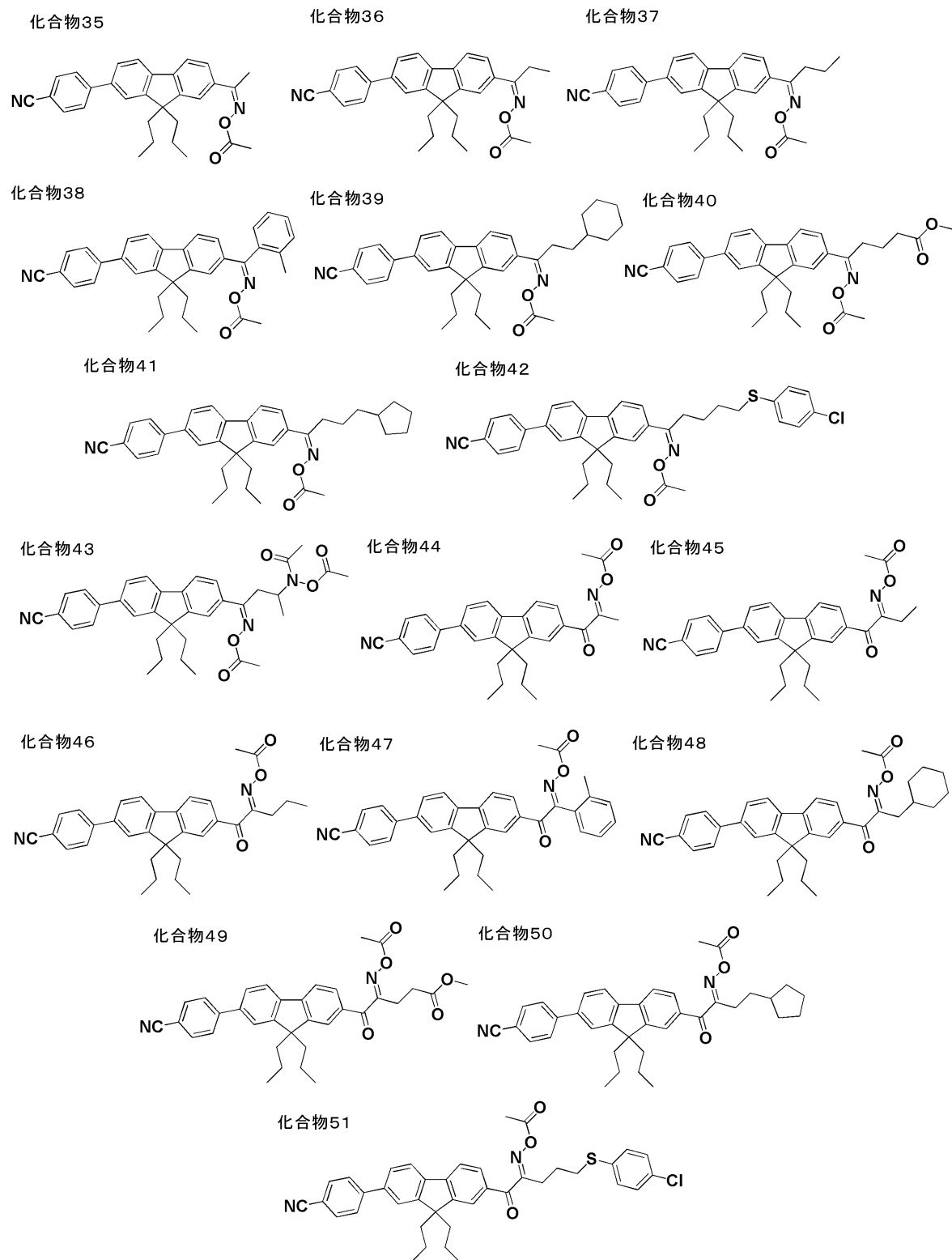
【0070】

【化 1 5】



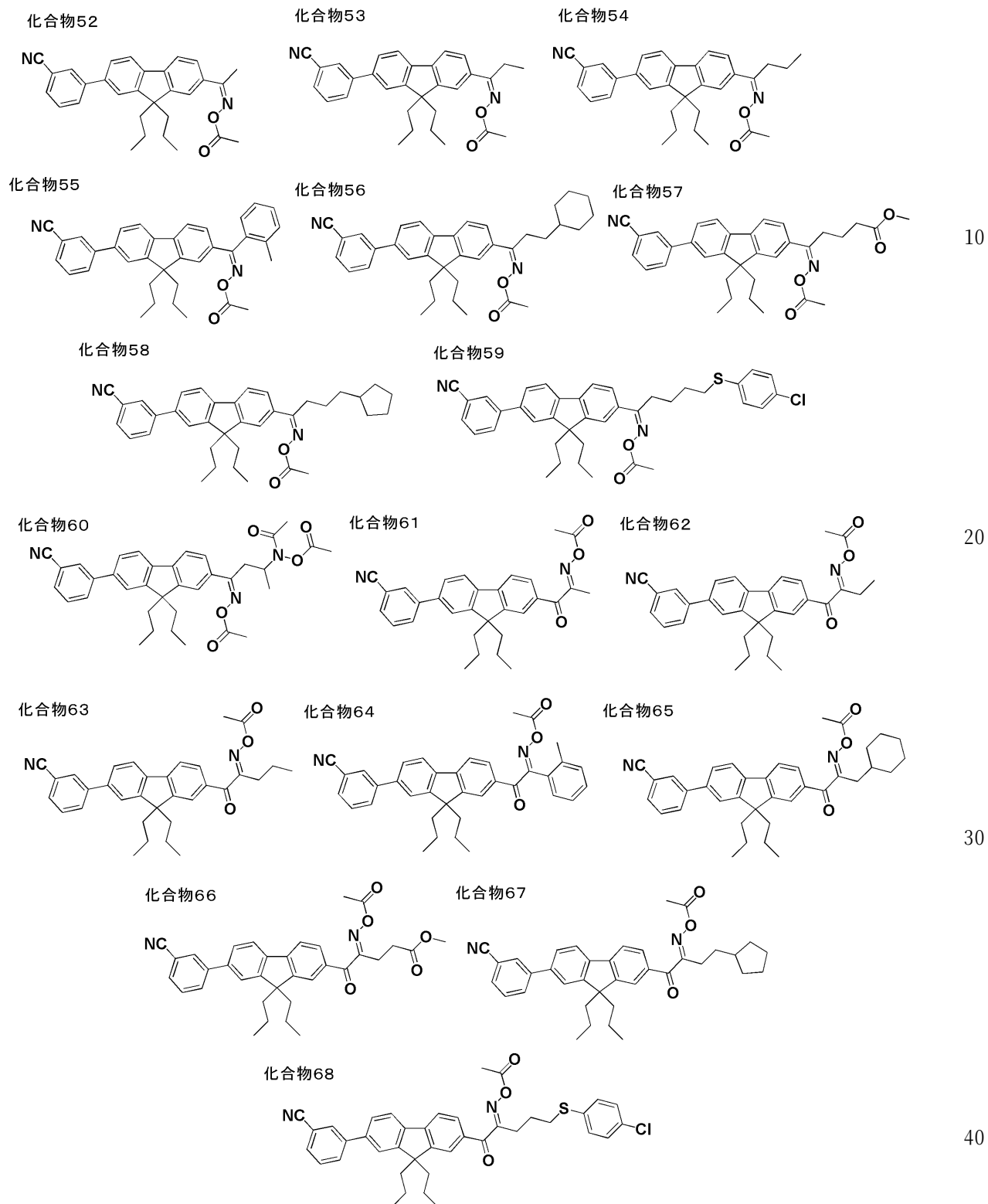
【0 0 7 1】

【化 1 6】



【0072】

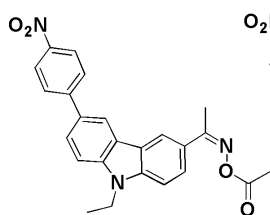
【化 1 7】



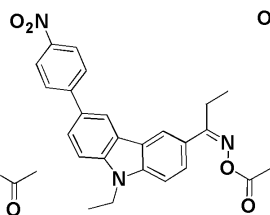
【0 0 7 3】

【化 1 8】

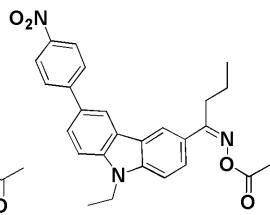
化合物69



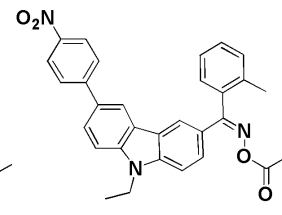
化合物70



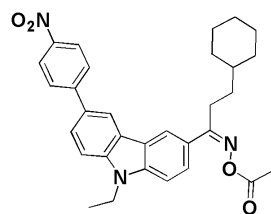
化合物71



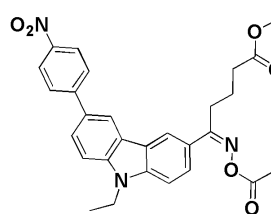
化合物72



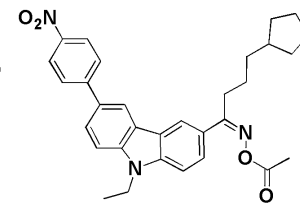
化合物73



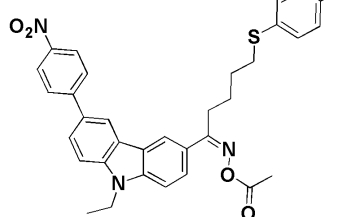
化合物74



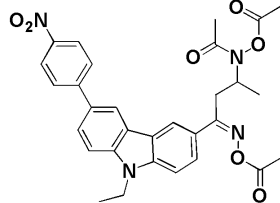
化合物75



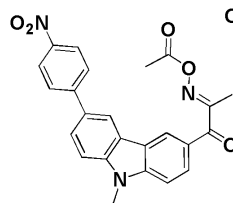
化合物76



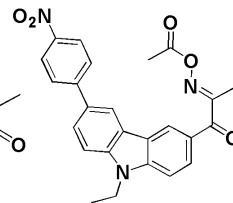
化合物77



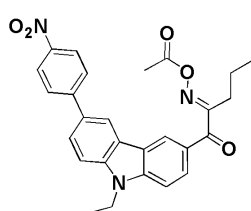
化合物78



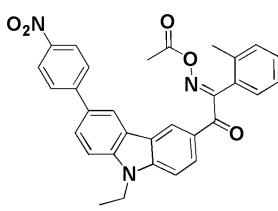
化合物79



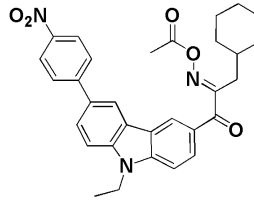
化合物80



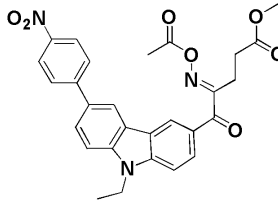
化合物81



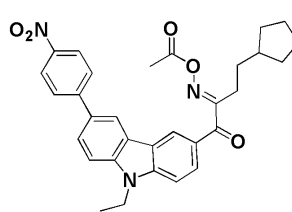
化合物82



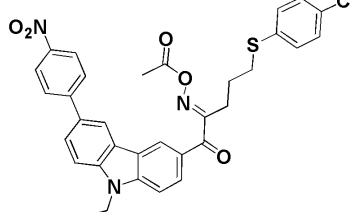
化合物83



化合物84



化合物85



【0 0 7 4】

10

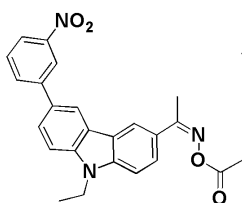
20

30

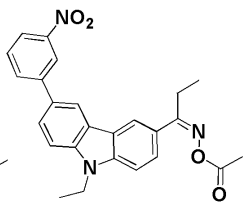
40

【化 1 9】

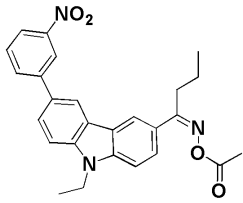
化合物86



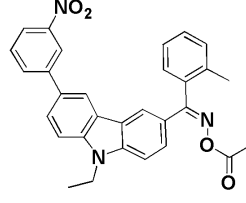
化合物87



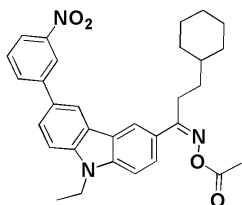
化合物88



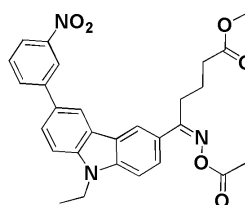
化合物89



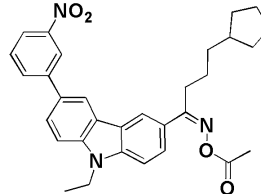
化合物90



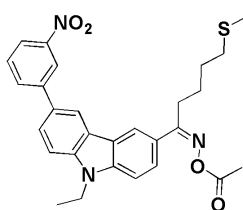
化合物91



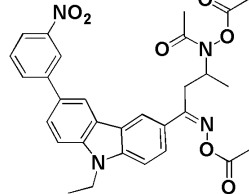
化合物92



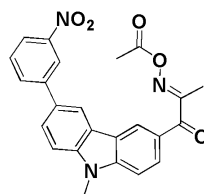
化合物93



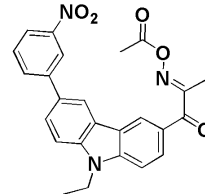
化合物94



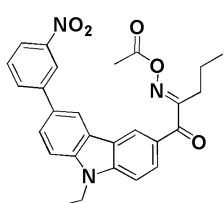
化合物95



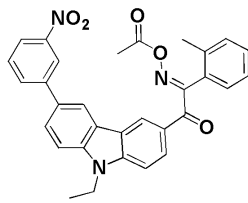
化合物96



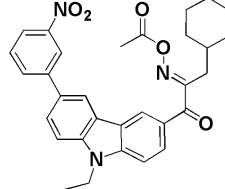
化合物97



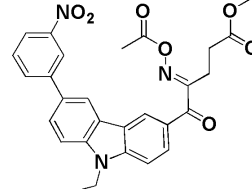
化合物98



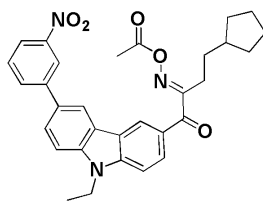
化合物99



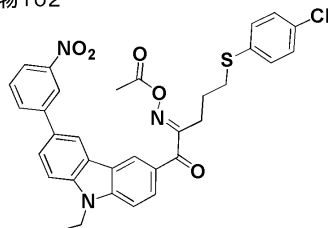
化合物100



化合物101



化合物102



【0 0 7 5】

10

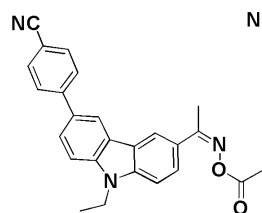
20

30

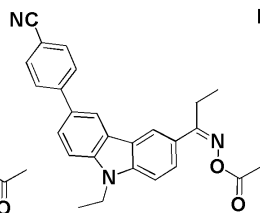
40

【化 2 0】

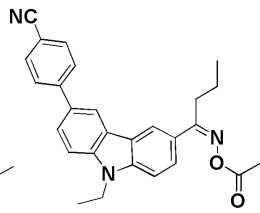
化合物103



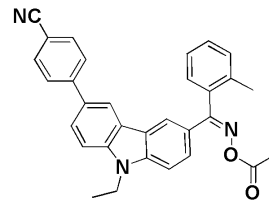
化合物104



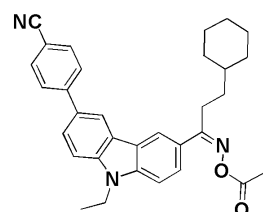
化合物105



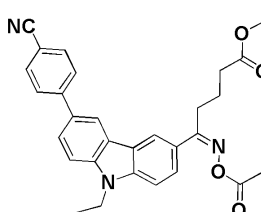
化合物106



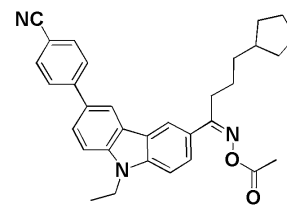
化合物107



化合物108

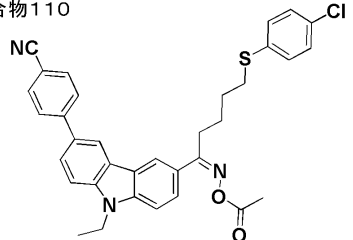


化合物109

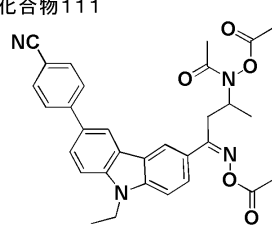


10

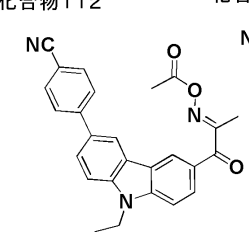
化合物110



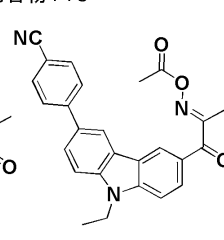
化合物111



化合物112

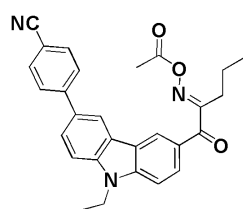


化合物113

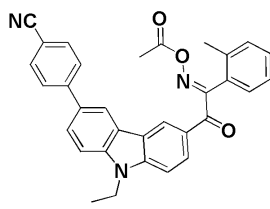


20

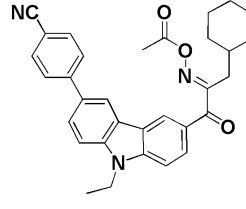
化合物114



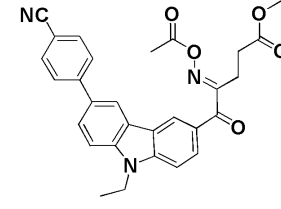
化合物115



化合物116

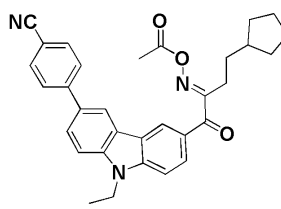


化合物117

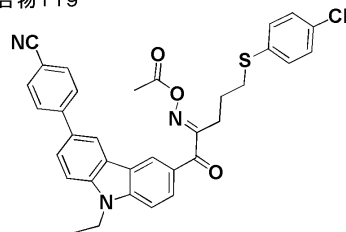


30

化合物118



化合物119

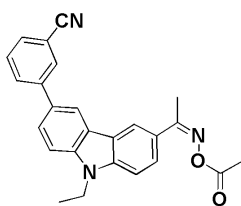


【0 0 7 6】

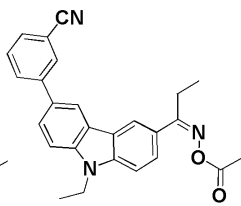
40

【化 2 1】

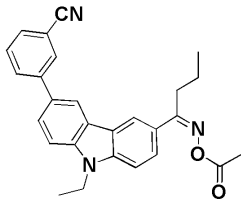
化合物120



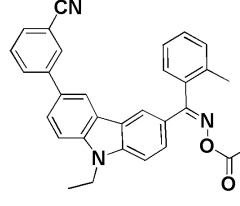
化合物121



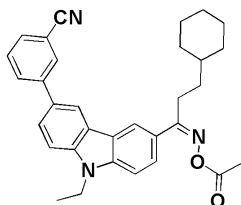
化合物122



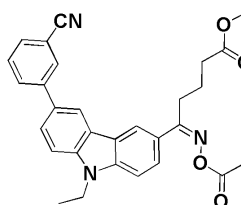
化合物123



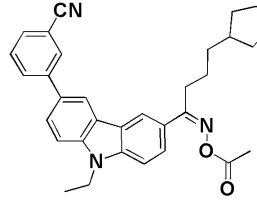
化合物124



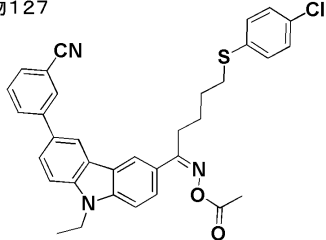
化合物125



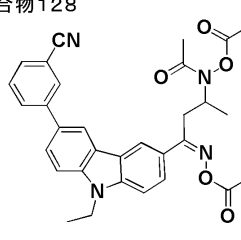
化合物126



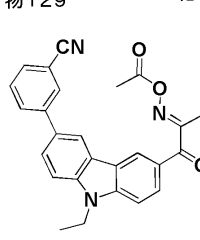
化合物127



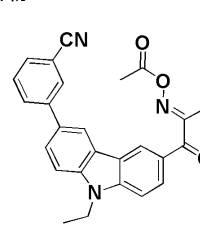
化合物128



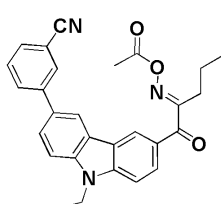
化合物129



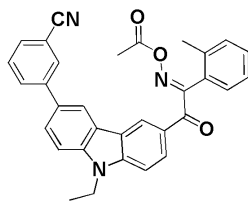
化合物130



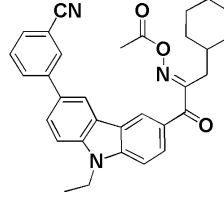
化合物131



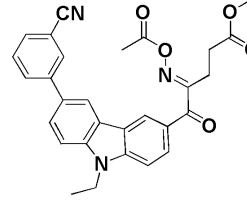
化合物132



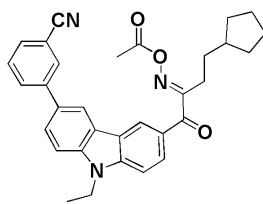
化合物133



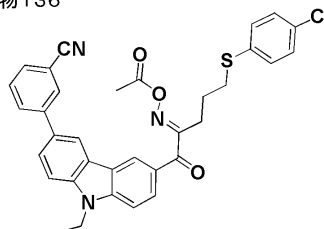
化合物134



化合物135



化合物136



【0 0 7 7】

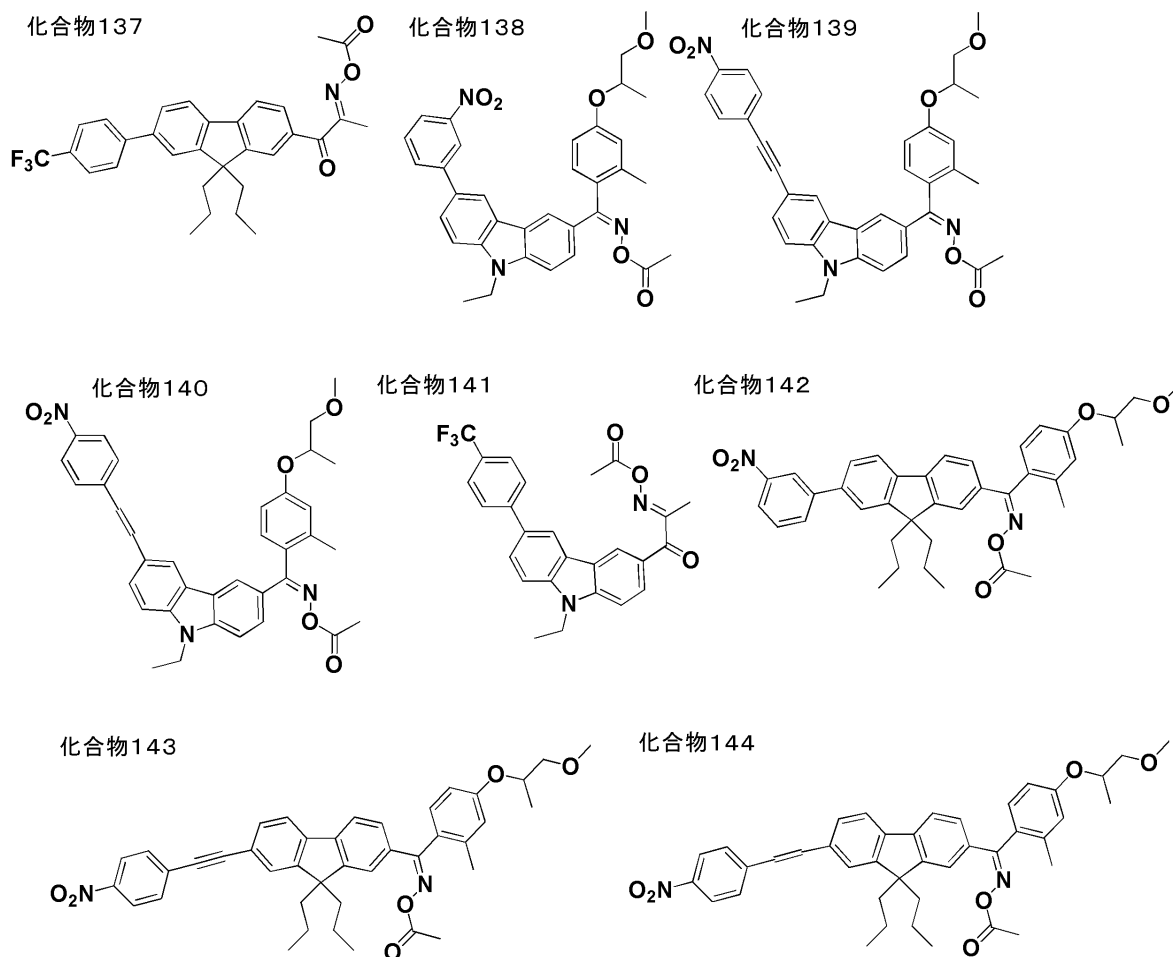
10

20

30

40

【化 2 2】



10

20

【0078】

以上説明した、式(1)で表される化合物は高感度であり、感度に優れる感光性組成物を与える。

30

【0079】

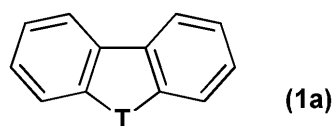
《化合物の製造方法》

前述の式(1)で表される化合物の製造方法は特に限定されない。

式(1)で表される化合物は、 n が0である場合には、例えば、

(I) 下記式(1a)：

【化 2 3】



40

(式(1a)中、 T は前記の通り。)

で表される環骨格に、クロスカップリング反応により $-R^6-R^1$ で表される基を導入することと、

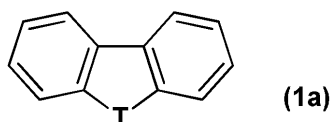
(II) 式(1a)で表される環骨格に、 $-CO-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、 $-CO-R^4$ で表される基を、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換し、さらに、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換することと、を含む、方法により製造される。

【0080】

また、式(1)で表される化合物は、 n が1である場合には、例えば、

50

(I) 下記式 (1a) :
【化 2 4】



(式 (1a) 中、Tは前記の通り。)
で表される環骨格に、クロスカップリング反応により $-R^6-R^1$ で表される基を導入することと、

10

(I I) 式 (1a) で表される環骨格に、 $-CO-CH_2-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、 $-CO-CH_2-R^4$ で表される基を、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換し、さらに、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-CO-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換することと、を含む、方法により製造される。

【0081】

上記の方法において、工程 (I) と、工程 (I I) とのいずれが先に行われてもよい。また、工程 (I I) は多段階の操作を含むが、工程 (I) は、工程 (I I) のいずれのタイミングで実施されてもよい。

【0082】

20

上記の方法において工程 (I I) で、オキシム基 ($=N-OH$) を、 $=N-O-COR^5$ で表されるオキシムエステル基に変換する方法は特に限定されない。典型的には、オキシム基中の水酸基に、 $-COR^5$ で表されるアシル基を与えるアシル化剤を反応させる方法が挙げられる。アシル化剤としては、 $(R^5CO)_2O$ で表される酸無水物や、 R^5COHa1 ($Ha1$ はハロゲン原子) で表される酸ハライドが挙げられる。

【0083】

n が 0 である場合、式 (1) で表される化合物は、一例として、下記スキーム 1 に従って合成することができる。

なお、下記スキーム 1 では、式 (1a) で表される環骨格を有するハロゲン化化合物と、 $-R^6-R^1$ で表される基を含むホウ素化合物とを用いてクロスカップリング反応を行っているが、式 (1a) で表される環骨格を有するホウ素化合物と、 $-R^6-R^1$ で表される基を含むハロゲン化化合物とを用いてクロスカップリング反応を行ってもよい。

30

また、クロスカップリング反応は、

- ・式 (1a) で表される環骨格に、 $-CO-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、
- ・ $-CO-R^4$ で表される基を、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換した後、及び
- ・ $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換した後のいずれのタイミングで実施されてもよい。

【0084】

まず、化合物 1A に、フリーデルクラフツアシル化反応により、 $-CO-R^4$ で表されるアシル基を導入し、化合物 1B が得られる。 $-CO-R^4$ で表されるアシル基を導入するためのアシル化剤は、 $Ha1-CO-R^4$ で表されるハロカルボニル化合物であってもよく、 $(R^4CO)_2O$ 酸無水物であってもよい。アシル化剤としては、 $Ha1-CO-R^4$ で表されるハロカルボニル化合物が好ましい。 $Ha1$ はハロゲン原子である。アシル基が導入される位置は、フリーデルクラフツ反応の条件を適宜変更したり、アシル化される位置の他の位置に保護及び脱保護を施したりする方法で、選択することができる。

40

【0085】

化合物 1A 中の T が式 (T_C) で表される基である場合、例えば、ブロモフルオレン (好ましくは 2-ブロモフルオレン) 等のハロゲン化フルオレンを、カリウム *tert*-ブトキシド等の塩基と、 R^2-Ha1 、及び R^3-Ha1 と反応させて、化合物 1A が得ら

50

れる。 R^2-Hal 、及び R^3-Hal において、 Hal はハロゲン原子であり、臭素原子が好ましい。

なお、 T が式(T_c)で表される基である場合、化合物1Aを合成する際に、フルオレン環上の9位に、2つの R^2 、又は2つの R^3 が結合した化合物が副生する場合がある。この場合、カラムクロマトグラフィー等の公知の方法に従って、目的の生成物のみを分取すればよい。

【0086】

次いで、化合物1Bと、 $R^1-R^6-B(OH)_2$ 等の R^1-R^6 で表される基を含むホウ素化合物とを、所謂、鈴木・宮浦カップリング反応により縮合させて、化合物1Cを得る。

10

なお、クロスカップリング反応としては、鈴木・宮浦カップリング反応には限定されず、周知のクロスカップリング反応から適宜選択して採用できる。

ホウ素化合物の種類は、化合物1Bに、 R^1-R^6 で表される基を導入可能なものであれば特に限定されない。

鈴木・宮浦カップリング反応において用いられる触媒は、従来から当該反応に用いられているものであれば特に限定されない。例えば、好適な触媒としては、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド・ジクロロメタン付加物($Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)($Pd(PPh_3)_4$)、[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノエタン)]パラジウム(II)ジクロリド($PdCl_2(dppe)$)、[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノプロパン)]パラジウム(II)ジクロリド($PdCl_2(dppp)$)、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ニッケル(II)ジクロリド・ジクロロメタン付加物($Ni(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ジクロリド($NiCl_2(PPh_3)_2$)等が挙げられる。また、酢酸パラジウムや塩化パラジウムと適当な配位子を系内で混合して使用することも出来る。

20

この反応において用いる溶媒は、反応の進行を阻害しない限り特に限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、メタノール、エタノール、プロパノール、 n -ブタノール、2-ブタノール、トルエン、酢酸エチル、 N -メチルピロリドン、シクロペンチルメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、及び水等を用いることができる。

30

【0087】

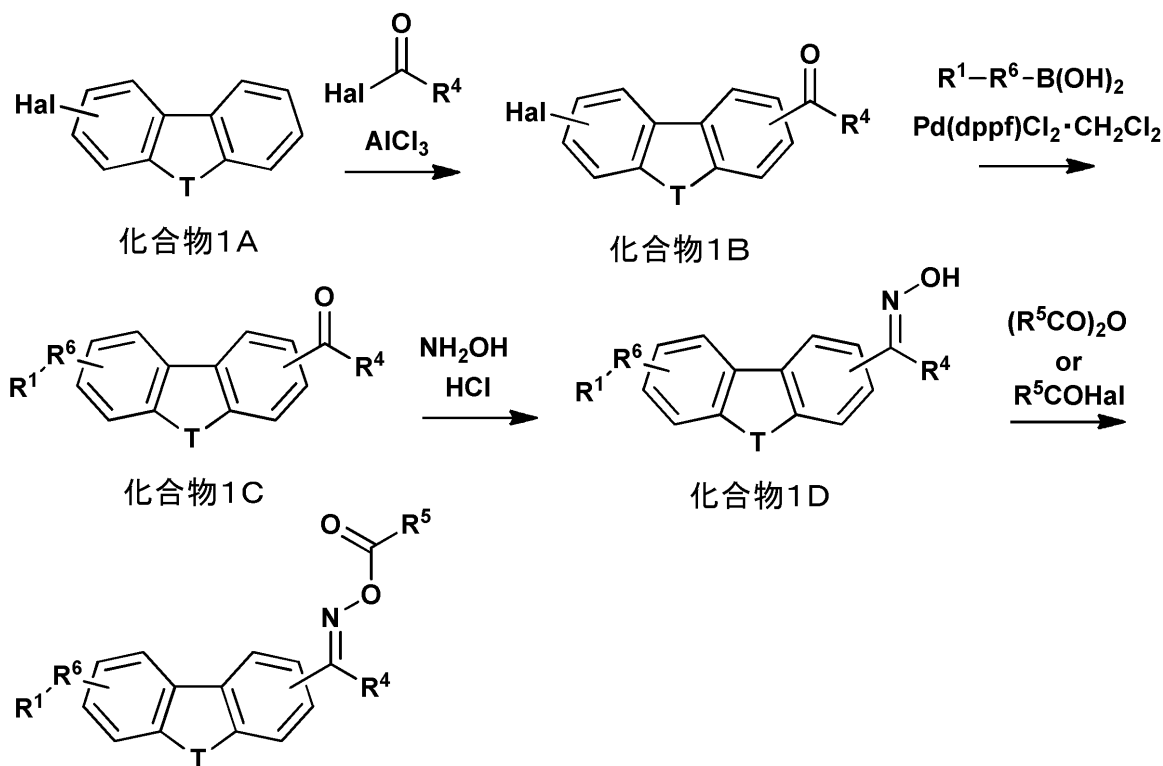
次いで、化合物1C中の $-CO-R^4$ で表される基を、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換し、化合物1Dを得る。 $-CO-R^4$ で表される基を、 $-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換する方法は特に限定されないが、ヒドロキシルアミンによるオキシム化が好ましい。化合物1Dと、酸無水物($(R^5CO)_2O$)、又は酸ハライド(R^5COHal 、 Hal はハロゲン原子。)とを反応させることにより、 n が0である、式(1)で表される化合物を得ることができる。

【0088】

<スキーム1>

40

【化 2 5】



10

20

【0089】

また、 n が1である場合、式(1)で表される化合物は、一例として、下記スキーム2に従って合成することができる。

なお、下記スキーム2では、式(1a)で表される環骨格を有するハロゲン化化合物と、 $-R^6-R^1$ で表される基を含むホウ素化合物とを用いてクロスカップリング反応を行っているが、式(1a)で表される環骨格を有するホウ素化合物と、 $-R^6-R^1$ で表される基を含むハロゲン化化合物とを用いてクロスカップリング反応を行ってもよい。

また、クロスカップリング反応は、

- ・式(1a)で表される環骨格に、 $-CO-CH_2-R^4$ で表されるアシル基を導入した後、

- ・ $-CO-CH_2-R^4$ で表される基を、 $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基に変換した後、及び

- ・ $-CO-C(=N-OH)-R^4$ で表される基をエステル化して $-CO-C(=N-O-CO-R^5)-R^4$ で表される基に変換した後のいずれのタイミングで実施されてもよい。

【0090】

スキーム2では、前述の化合物1Aを原料として用いる。化合物1Aに対して、スキーム1と同様にフリーデルクラフツ反応によって $-CO-CH_2-R^4$ で表されるアシル基を導入して、化合物1Eが得られる。アシル化剤としては、 $Hal-CO-CH_2-R^4$ で表されるカルボン酸ハライドが好ましい。

次いで、化合物1Eと、 $R^1-R^6-B(OH)_2$ で表されるホウ素化合物とを、所謂、鈴木・宮浦カップリング反応により縮合させて、化合物1Fを得る。鈴木・宮浦カップリング反応による縮合方法は、スキーム1と同様である。

得られた化合物1F中の、 R^4 とカルボニル基との間に存在するメチレン基をオキシム化して、化合物1Gを得る。メチレン基をオキシム化する方法は特に限定されないが、塩酸の存在下に亜硝酸エステル($RONO$ 、 R は炭素数1~6のアルキル基。)を反応させる方法が好ましい。次いで、化合物1Gと、酸無水物($(R^5CO)_2O$)、又は酸ハライド(R^5COHal 、 Hal はハロゲン原子。)とを反応させて、 n が1である、式(

30

40

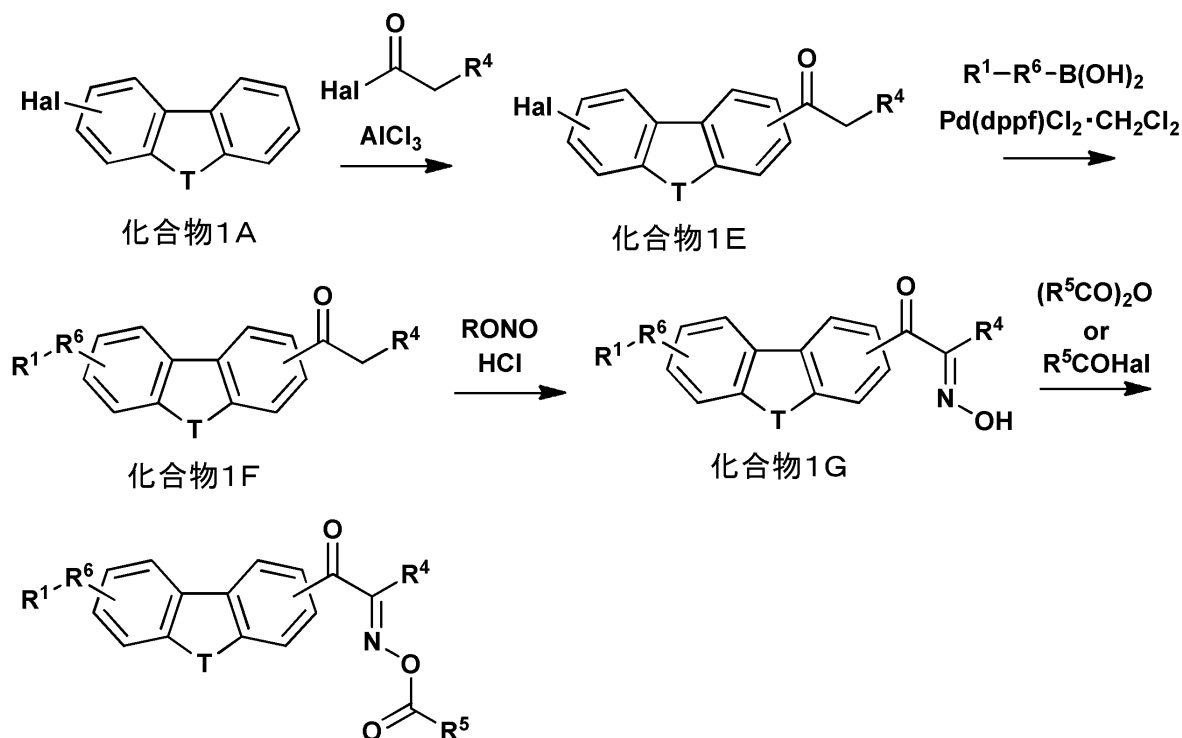
50

1) で表される化合物を得ることができる。

【0091】

<スキーム2>

【化26】



10

20

【0092】

なお、スキーム1において、化合物1B、化合物1C、化合物1D、及び最終生成物に含まれる R^4 は、同一であっても異なってもよい。つまり、化合物1B、化合物1C、化合物1D、及び最終生成物に含まれる R^4 は、スキーム1として示される合成過程において、化学修飾を受けてもよい。化学修飾の例としては、エステル化、エーテル化、アシル化、アミド化、ハロゲン化、アミノ基中の水素原子の有機基による置換等が挙げられる。 R^4 がを受けてもよい化学修飾はこれらに限定されない。

30

スキーム2における、化合物1E、化合物1F、化合物1G、及び最終生成物に含まれる、 R^4 も、同一であっても異なってもよい。化合物1E、化合物1F、化合物1G、及び最終生成物に含まれる R^4 は、スキーム12として示される合成過程において、スキーム1と同様に化学修飾を受けてもよい。

【0093】

以上説明した方法により合成しうる式(1)で表される化合物は、溶剤による洗浄、再結晶、カラム精製等の常法に従って適宜生成された後、光重合開始剤等の感光剤用途に好適に用いられる。

40

なお、式(1)で表される化合物の用途は、光重合開始剤には限定されない。式(1)で表される化合物は、従来からオキシムエステル化合物が使用されている種々の感光剤用途に用いることができる。

【0094】

<式(1)で表される化合物の用途の一例>

式(1)で表される化合物は、光重合性化合物を含む感光性組成物において、光重合開始剤として好適に使用される。かかる感光性組成物は、着色剤や溶剤等を含んでいてもよい。以下、感光性組成物に含まれる成分について、説明する。

【0095】

<光重合性化合物>

50

感光性組成物に含有される光重合性化合物としては、特に限定されず、従来公知の光重合性化合物を用いることができる。その中でも、エチレン性不飽和基を有する樹脂又はモノマーが好ましく、これらを組み合わせることがより好ましい。エチレン性不飽和基を有する樹脂とエチレン性不飽和基を有するモノマーとを組み合わせることにより、感光性組成物の硬化性を向上させ、パターン形成を容易にすることができる。

【0096】

[エチレン性不飽和基を有する樹脂]

エチレン性不飽和基を有する樹脂としては、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブ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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(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、ペンタエリスリトールテトラ(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、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、カルドエポキシジアクリレート等が重合したオリゴマー類；多価アルコール類と一塩基酸又は多塩基酸とを縮合して得られるポリエステルプレポリマーに(メタ)アクリル酸を反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレート；ポリオールと2個のイソシアネート基を持つ化合物とを反応させた後、(メタ)アクリル酸を反応させて得られるポリウレタン(メタ)アクリレート；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエステル、脂肪族又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられる。さらに、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂に多塩基酸無水物を反応させた樹脂を好適に用いることができる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」は、「アクリル又はメタクリル」を意味する。

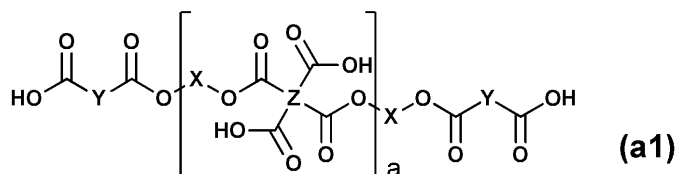
【0097】

また、エチレン性不飽和基を有する樹脂としては、エポキシ化合物と不飽和基含有カルボン酸化合物との反応物を、さらに多塩基酸無水物と反応させることにより得られる樹脂を好適に用いることができる。

【0098】

その中でも、下記式(a1)で表される化合物が好ましい。この式(a1)で表される化合物は、それ自体が、光硬化性が高い点で好ましい。

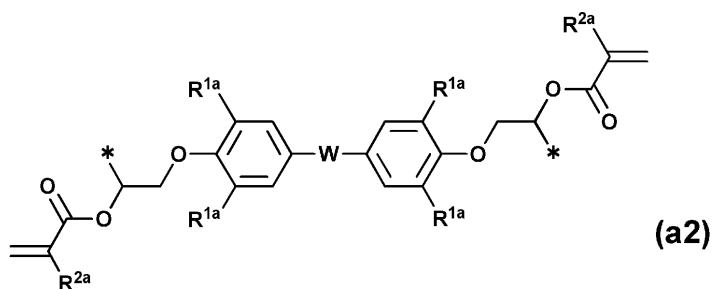
【化27】



【0099】

上記式 (a 1) 中、X は、下記式 (a 2) で表される基を表す。

【化 2 8】

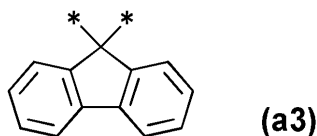


10

【0100】

上記式 (a 2) 中、 R^{1a} は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1～6 の炭化水素基、又はハロゲン原子を表し、 R^{2a} は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基を表し、W は、単結合、又は下記構造式 (a 3) で表される基を表す。なお、式 (a 2)、及び構造式 (a 3) において「*」は、2 価の基の結合手の末端を意味する。

【化 2 9】



20

【0101】

上記式 (a 1) 中、Y はジカルボン酸無水物から酸無水物基 ($-CO-O-CO-$) を除いた残基を表す。ジカルボン酸無水物の例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸等が挙げられる。

【0102】

また、上記式 (a 1) 中、Z は、テトラカルボン酸二無水物から 2 個の酸無水物基を除いた残基を表す。テトラカルボン酸二無水物の例としては、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。さらに、上記式 (a 1) 中、a は、0～20 の整数を表す。

30

【0103】

エチレン性不飽和基を有する樹脂の酸価は、樹脂固形分で、10～150 mg KOH/g であることが好ましく、70～110 mg KOH/g であることがより好ましい。酸価を 10 mg KOH/g 以上とすることにより、現像液に対する十分な溶解性が得られるので好ましい。また、酸価を 150 mg KOH/g 以下とすることにより、十分な硬化性を得ることができ、表面性を良好にすることができるので好ましい。

40

【0104】

また、エチレン性不飽和基を有する樹脂の質量平均分子量は、1000～40000 であることが好ましく、2000～30000 であることがより好ましい。質量平均分子量を 1000 以上とすることにより、良好な耐熱性、膜強度を得ることができるので好ましい。また、質量平均分子量を 40000 以下とすることにより、良好な現像性を得ることができるので好ましい。

【0105】

[エチレン性不飽和基を有するモノマー]

エチレン性不飽和基を有するモノマーには、単官能モノマーと多官能モノマーとがある。以下、単官能モノマー、及び多官能モノマーについて順に説明する。

50

【0106】

単官能モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単官能モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0107】

多官能モノマーとしては、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、テトラ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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、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ジ(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、ペンタエリスリトールテトラ(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、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(すなわち、トリレンジイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール(メタ)アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマーや、トリアクリルホルマール等が挙げられる。これらの多官能モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

30

40

【0108】

光重合性化合物の含有量は、感光性組成物の固形分の合計100質量部に対して10～99.9質量部であることが好ましい。光重合性化合物の含有量を固形分の合計100質量部に対して10質量部以上とすることにより、感光性組成物を用いて、耐熱性、耐薬品性、及び機械的強度に優れる膜を形成しやすい。

【0109】

<光重合開始剤>

50

光重合開始剤としては、前述の式（１）で表される化合物が用いられる。式（１）で表される化合物は、式（１）で表される化合物以外の従来知られる光重合開始剤と組み合わせて用いてもよい。

感光性組成物は、式（１）で表される化合物を光重合開始剤として含むため、非常に感度に優れる。このため、式（１）で表される化合物を光重合開始剤として含む感光性組成物を用いることで、低露光量で所望する形状のパターンを形成することが可能である。また、感度に優れる感光性組成物を用いることで、パターン形成時のパターンはがれを抑制し、ラインパターンを形成する際のパターンのエッジに生じるがたつきの発生を抑制することができる。

【０１１０】

10

特に感光性組成物が着色剤として遮光剤を含む場合、遮光剤の影響によって感光性組成物の塗布膜の底部が硬化しにくいため、形成されるパターンにアンダーカットが生じやすいことが問題である。

【０１１１】

例えば、感光性組成物を使用してライン状のブラックマトリクスのパターンを形成させる場合、図１（ａ）に示すように、当該パターンの幅方向の断面である断面１が、底辺１aの幅よりも頂辺１bの幅がわずかに狭い台形形状となることが一般的に望まれる。このとき、パターンの断面１がカラーフィルタ基板（図示せず）との間でなす角 θ は、 90° に近い鋭角となる

【０１１２】

20

しかし、従来の遮光剤を含む感光性組成物を用いてブラックマトリクスを形成させる場合、図１（ｂ）に示すように、現像時にパターンの底部の一部が溶解することに伴って、当該パターンの幅方向の断面となる断面２における底辺２aの両端にアンダーカット２１を生じる場合がある。このとき、パターンの断面２が基板（図示せず）との間でなす角 θ は、鈍角となる。

【０１１３】

遮光剤を含む感光性組成物を用いて形成されるパターンにアンダーカットが生じると、例えば、このようなパターンをブラックマトリクスとして用いて表示装置を作成する際に、アンダーカット部分に残留する気泡によって表示装置の画質が低下する問題がある。しかし、感光性組成物が、遮光剤とともに、式（１）で表される化合物を含む光重合開始剤を含有する場合、このような感光性組成物を用いて形成されるパターンにおけるアンダーカットの発生を抑制することができる。

30

【０１１４】

光重合開始剤の含有量は、感光性組成物の固形分の合計１００質量部に対して０．００１～３０質量部であることが好ましく、０．１～２０質量部がより好ましく、０．５～１０質量部がさらに好ましい。

また、光重合開始剤の含有量は、光重合性化合物の質量と光重合開始剤の質量との総和に対し、０．１～５０質量％であることが好ましく、０．５～３０質量％であることがより好ましく、１～２０質量％であることがさらに好ましい。

光重合開始剤における式（１）で表される化合物の含有量は、例えば光重合開始剤全体に対して１～１００質量％の範囲であればよく、好ましくは５０質量％以上であり、７０～１００質量％であることがより好ましい。

40

【０１１５】

<着色剤>

感光性組成物は、さらに着色剤を含んでもよい。感光性組成物は、着色剤を含むことにより、例えば、液晶表示ディスプレイ等の表示装置におけるカラーフィルタ形成用途として好ましく使用される。また、感光性組成物は、着色剤として遮光剤を含むことにより、例えば、表示装置のカラーフィルタにおけるブラックマトリクス形成用途として好ましく使用される。

【０１１６】

50

本感光性組成物に配合される着色剤としては、特に限定されないが、例えば、カラーインデックス (C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行) において、ピグメント (Pigment) に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス (C. I.) 番号が付されている化合物を用いるのが好ましい。

【0117】

好適に使用できる黄色顔料の例としては、C. I. ピグメントイエロー1 (以下、「C. I. ピグメントイエロー」は同様であり、番号のみを記載する。)、3、11、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、55、60、61、65、71、73、74、81、83、86、93、95、97、98、99、100、101、104、106、108、109、110、113、114、116、117、119、120、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、166、167、168、175、180、及び185が挙げられる。

10

【0118】

好適に使用できる橙色顔料の例としては、C. I. ピグメントオレンジ1 (以下、「C. I. ピグメントオレンジ」は同様であり、番号のみを記載する。)、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、55、59、61、63、64、71、及び73が挙げられる。

20

【0119】

好適に使用できる紫色顔料の例としては、C. I. ピグメントバイオレット1 (以下、「C. I. ピグメントバイオレット」は同様であり、番号のみを記載する。)、19、23、29、30、32、36、37、38、39、40、及び50が挙げられる。

【0120】

好適に使用できる赤色顔料の例としては、C. I. ピグメントレッド1 (以下、「C. I. ピグメントレッド」は同様であり、番号のみを記載する。)) 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、52:1、53:1、57、57:1、57:2、58:2、58:4、60:1、63:1、63:2、64:1、81:1、83、88、90:1、97、101、102、104、105、106、108、112、113、114、122、123、144、146、149、150、151、155、166、168、170、171、172、174、175、176、177、178、179、180、185、187、188、190、192、193、194、202、206、207、208、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、242、243、245、254、255、264、及び265が挙げられる。

30

【0121】

好適に使用できる青色顔料の例としては、C. I. ピグメントブルー1 (以下、「C. I. ピグメントブルー」は同様であり、番号のみを記載する。)) 2、15、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、及び66が挙げられる。

40

【0122】

好適に使用できる、上記の他の色相の顔料の例としては、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン37等の緑色顔料、C. I. ピグメントブラウン23、C. I. ピグメントブラウン25、C. I. ピグメントブラウン26、C. I. ピグメントブラウン28等の茶色顔料、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7等の黒色顔料が挙げられる。

【0123】

また、着色剤を遮光剤とする場合、遮光剤としては黒色顔料を用いることが好ましい。黒色顔料としては、カーボンブラック、ペリレン系顔料、ラクタム系顔料、チタンブラッ

50

ク、銅、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀等の金属酸化物、複合酸化物、金属硫化物、金属硫酸塩又は金属炭酸塩等、有機物、無機物を問わず各種の顔料を挙げることができる。これらの中でも、高い遮光性を有するカーボンブラックを用いることが好ましい。

【0124】

カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、ランプブラック等の公知のカーボンブラックを用いることができるが、遮光性に優れるチャンネルブラックを用いることが好ましい。また、樹脂被覆カーボンブラックを使用してもよい。

【0125】

樹脂被覆カーボンブラックは、樹脂被覆のないカーボンブラックに比べて導電性が低い。このため、樹脂被覆カーボンブラックを含む感光性組成物を用いてブラックマトリクスを形成する場合、液晶表示ディスプレイのような表示素子における電流のリークが少なく、信頼性の高い低消費電力のディスプレイを製造できる。

【0126】

また、カーボンブラックの色調を調整するために、補助顔料として上記の有機顔料を適宜添加してもよい。

【0127】

上記の着色剤を感光性組成物において均一に分散させるために、さらに分散剤を使用してもよい。このような分散剤としては、ポリエチレンイミン系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系の高分子分散剤を用いることが好ましい。特に、着色剤として、カーボンブラックを用いる場合には、分散剤としてアクリル樹脂系の分散剤を用いることが好ましい。

【0128】

また、無機顔料と有機顔料はそれぞれ単独又は2種以上併用してもよい。併用する場合には、無機顔料と有機顔料との総量100質量部に対して、有機顔料を10～80質量部の範囲で用いることが好ましく、20～40質量部の範囲で用いることがより好ましい。

【0129】

感光性組成物における着色剤の使用量は、感光性組成物の用途に応じて適宜決定すればよい。一例として、感光性組成物の固形分の合計100質量部に対して、5～70質量部が好ましく、25～60質量部がより好ましい。上記の範囲とすることにより、目的とするパターンでブラックマトリクスや各着色層を形成することができ、好ましい。

【0130】

特に、感光性組成物を使用してブラックマトリクスを形成する場合には、ブラックマトリクスの被膜1 μm 当たりのOD値が4以上となるように感光性組成物における遮光剤の量を調整することが好ましい。ブラックマトリクスにおける被膜1 μm 当たりのOD値が4以上あれば、液晶表示ディスプレイ等の表示装置におけるブラックマトリクスに用いた場合に、十分な表示コントラストを得ることができる。

【0131】

着色剤は、分散剤を用いて適当な濃度で分散させた分散液とした後、感光性組成物に添加することが好ましい。

【0132】

<アルカリ可溶性樹脂>

感光性組成物は、光重合性化合物として使用される樹脂以外の他の樹脂として、アルカリ可溶性樹脂を含んでいてもよい。感光性組成物にアルカリ可溶性樹脂を配合することで、感光性組成物にアルカリ現像性を付与することができる。

【0133】

本明細書においてアルカリ可溶性樹脂とは、樹脂濃度20質量%の樹脂溶液（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）により、膜厚1 μm の樹脂膜を基板上に形成し、濃度0.05質量%のKOH水溶液に1分間浸漬した際に、膜厚0.01 μm 以上溶解するものをいう。

10

20

30

40

50

【0134】

アルカリ可溶性樹脂の中では、製膜性に優れる点や、単量体の選択によって樹脂の特性を調整しやすいこと等から、エチレン性不飽和二重結合を有する単量体の重合体が好ましい。エチレン性不飽和二重結合を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸アミド；クロトン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、これらジカルボン酸の無水物；酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル、及びアリルオキシエタノールのようなアリル化合物；ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、及びビニルアントラニルエーテルのようなビニルエーテル；ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフエニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、及びナフトエ酸ビニルのようなビニルエステル；スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、2-プロモ-4-トリフルオロメチルスチレン、及び4-フルオロ-3-トリフルオロメチルスチレンのようなスチレン又はスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、及び1-エイコセンのようなオレフィンが挙げられる。

【0135】

エチレン性不飽和二重結合を有する単量体の重合体であるアルカリ可溶性樹脂は、通常、不飽和カルボン酸に由来する単位を含む。不飽和カルボン酸の例としては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸アミド；クロトン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、これらジカルボン酸の無水物が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として使用されるエチレン性不飽和二重結合を有する単量体の重合体に含まれる、不飽和カルボン酸に由来する単位の量は、樹脂が所望するアルカリ可溶性を有する限り特に限定されない。アルカリ可溶性樹脂として使用される樹脂中の、不飽和カルボン酸に由来する単位の量は、樹脂の質量に対して、5～25質量%が好ましく、8～16質量%がより好ましい。

【0136】

以上例示した単量体から選択される1種以上の単量体の重合体である、エチレン性不飽

10

20

30

40

50

和二重結合を有する単量体の重合体の中では、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体が好ましい。以下、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体について説明する。

【0137】

(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体の調製に用いられる、(メタ)アクリル酸エステルは、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、公知の(メタ)アクリル酸エステルから適宜選択される。

【0138】

(メタ)アクリル酸エステルの好適な例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、*t*-オクチル(メタ)アクリレート等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル(メタ)アクリレート；クロロエチル(メタ)アクリレート、2, 2-ジメチルヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート；エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステル；脂環式骨格を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び脂環式骨格を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルの詳細については後述する。

【0139】

(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体の中では、感光性組成物を用いて形成される透明絶縁膜の基材への密着性や機械的強度が優れる点から、エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位を含む樹脂が好ましい。

【0140】

エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、鎖状脂肪族エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルであっても、後述するような、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルであってもよい。

【0141】

エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、芳香族基を含んでもよい。芳香族基を構成する芳香環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。芳香族基を有し、且つエポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルの例としては、4-グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート、3-グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート、2-グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート、4-グリシジルオキシフェニルメチル(メタ)アクリレート、3-グリシジルオキシフェニルメチル(メタ)アクリレート、及び2-グリシジルオキシフェニルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0142】

感光性組成物を用いて形成される膜が透明性を要求される場合、エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸は、芳香族基を含まないのが好ましい。

【0143】

鎖状脂肪族エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルの例としては、エポキシアルキル(メタ)アクリレート、及びエポキシアルキルオキシアルキル(メタ)アクリレート等のような、エステル基(—O—C(=O)—)中のオキシ基(—O—)に鎖状脂肪族エポキシ基が結合する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。このような(メタ)アクリル酸エステルが有する鎖状脂肪族エポキシ基は、鎖中に1又は複数のオキシ基(—O—)を含んでもよい。鎖状脂肪族エポキシ基の炭素原子数は、特に限定されないが、3～20が好ましく、3～15がより好ましく、3～10が特に好ましい。

【0144】

鎖状脂肪族エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例として

は、グリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、6, 7-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート等のエポキシアルキル（メタ）アクリレート；2-グリシジルオキシエチル（メタ）アクリレート、3-グリシジルオキシ-n-プロピル（メタ）アクリレート、4-グリシジルオキシ-n-ブチル（メタ）アクリレート、5-グリシジルオキシ-n-ヘキシル（メタ）アクリレート、6-グリシジルオキシ-n-ヘキシル（メタ）アクリレート等のエポキシアルキルオキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0145】

エポキシ基を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルに由来する単位を含む、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体における、エポキシ基を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルに由来する単位の含有量は、樹脂の重量に対して、1～95質量%が好ましく、40～80質量%がより好ましい。

10

【0146】

また、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体の中では、感光性組成物を用いて透明性に優れる透明絶縁膜を形成しやすいことから、脂環式骨格を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルに由来する単位を含む樹脂も好ましい。

【0147】

脂環式骨格を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルにおいて、脂環式骨格を有する基は、脂環式炭化水素基を有する基であっても、脂環式エポキシ基を有する基であってもよい。脂環式骨格を構成する脂環式基は、単環であっても多環であってもよい。単環の脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、多環の脂環式基としては、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等が挙げられる。

20

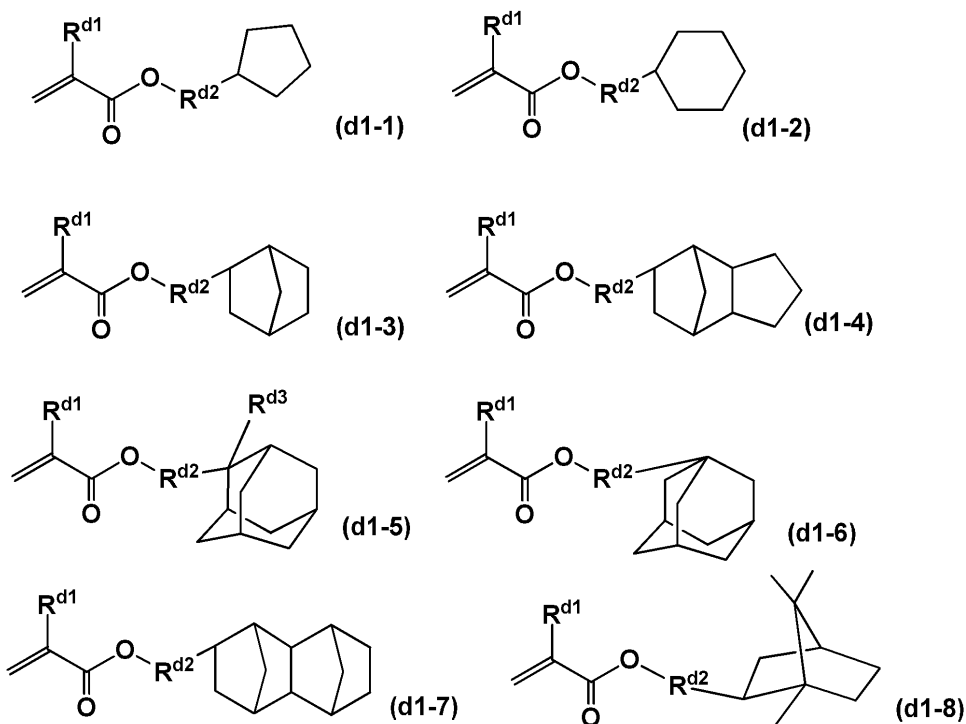
【0148】

脂環式骨格を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルのうち、脂環式炭化水素基を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば下記式（d1-1）～（d1-8）で表される化合物が挙げられる。これらの中では、下記式（d1-3）～（d1-8）で表される化合物が好ましく、下記式（d1-3）又は（d1-4）で表される化合物がより好ましい。

30

【0149】

【化 3 0】



10

20

【0 1 5 0】

上記式中、 R^{d1} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{d2} は単結合又は炭素原子数 1 ～ 6 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を示し、 R^{d3} は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。 R^{d2} としては、単結合、直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が好ましい。 R^{d3} としては、メチル基、エチル基が好ましい。

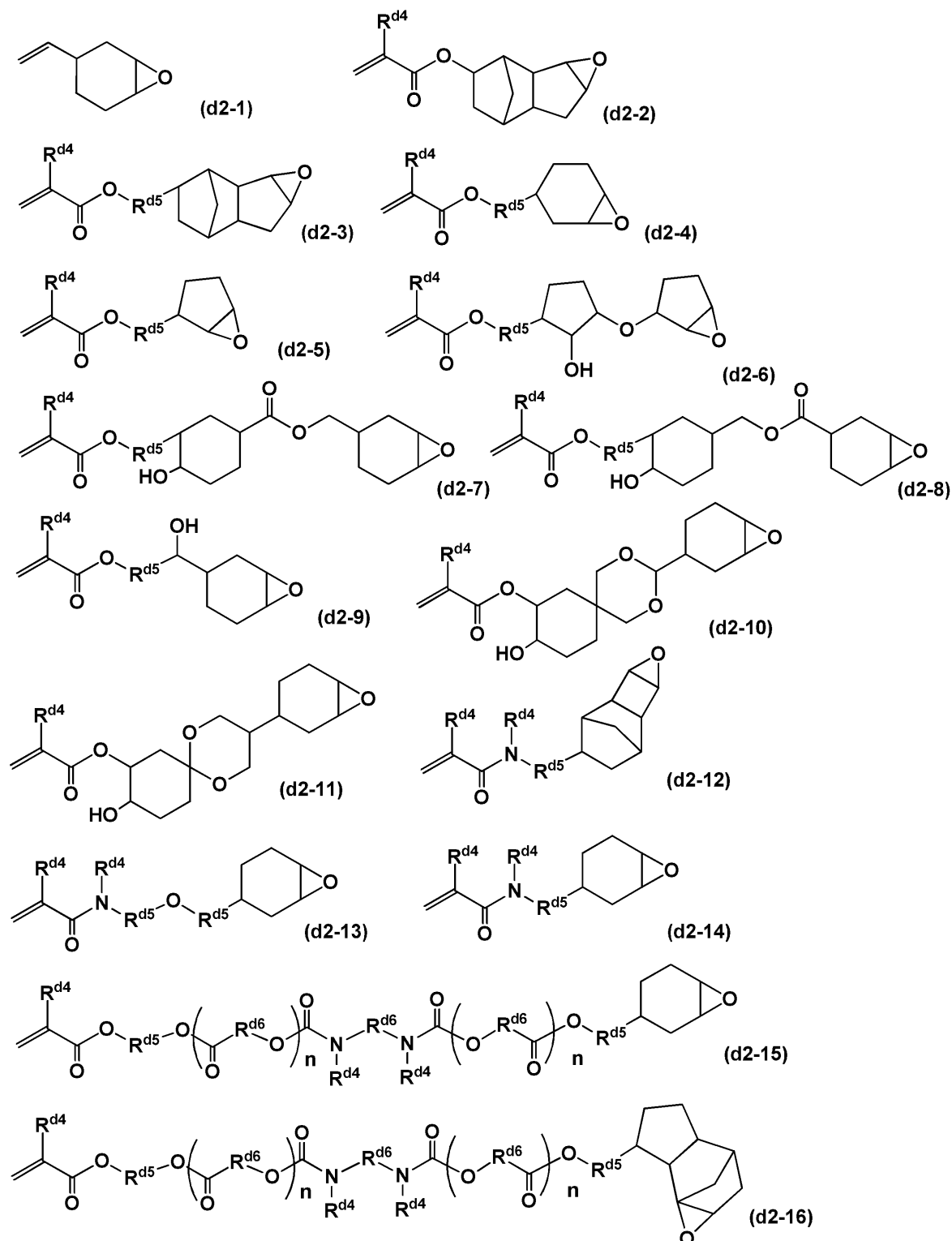
【0 1 5 1】

脂環式骨格を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルのうち、脂環式エポキシ基を有する基を有する（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、例えば下記式（d2-1）～（d2-16）で表される化合物が挙げられる。これらの中でも、感光性組成物の現像性を適度なレベルとするためには、下記式（d2-1）～（d2-6）で表される化合物が好ましく、下記式（d2-1）～（d2-4）で表される化合物がより好ましい。

30

【0 1 5 2】

【化 3 1】



【 0 1 5 3 】

上記式中、 R^{d4} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{d5} は炭素数 1～6 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を示し、 R^{d6} は炭素数 1～10 の 2 価の炭化水素基を示し、 n は 0～10 の整数を示す。 R^{d5} としては、直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が好ましい。 R^{d6} としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、フェニレン基、シクロヘキシレン基、 $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-$ (Ph はフェニル

10

20

30

40

50

ン基を示す)が好ましい。

【0154】

(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体が、脂環式骨格を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位を含む樹脂である場合、樹脂中の脂環式骨格を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位の量は、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、30～70質量%がさらに好ましい。

【0155】

また、脂環式骨格を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位を含む、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体の中では、(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂が好ましい。このようなアルカリ可溶性樹脂を含む感光性組成物を用いて形成される膜は、基材に対する密着性に優れる。また、このような樹脂を用いる場合、樹脂に含まれるカルボキシル基と、脂環式エポキシ基との自己反応を生じさせることが可能である。このため、このような樹脂を含む感光性組成物を用いると、膜を加熱する方法等を用いて、カルボキシル基と、脂環式エポキシ基との自己反応を生じさせることによって、形成される膜の硬度のような機械的物性を向上させることができる。

【0156】

(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂において、樹脂中の、(メタ)アクリル酸に由来する単位の量は、1～95質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂において、樹脂中の、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位の量は、1～95質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。

【0157】

(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の単量体の重合体の中では、(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂が好ましい。

【0158】

(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂において、樹脂中の、(メタ)アクリル酸に由来する単位の量は、1～95質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂において、樹脂中の、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位の量は、1～95質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましい。(メタ)アクリル酸に由来する単位と、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位と、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位とを含む樹脂において、樹脂中の、脂環式エポキシ基を有する基を有する(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位の量は、1～95質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましい。

【0159】

アルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量(Mw:ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)のポリスチレン換算による測定値。本明細書において同じ。)は、2000～

10

20

30

40

50

20000であることが好ましく、2000～18000であることがより好ましい。上記の範囲とすることにより、感光性組成物の膜形成能、露光後の現像性のバランスがとりやすい傾向がある。

【0160】

感光性組成物がアルカリ可溶性樹脂を含む場合、感光性組成物中のアルカリ可溶性樹脂の含有量は、感光性組成物の固形分中、15～95質量%が好ましく、35～85質量%がより好ましく、50～70質量%が特に好ましい。

【0161】

<その他の成分>

感光性組成物には、必要に応じて、各種の添加剤を含んでいてもよい。具体的には、溶剤、増感剤、硬化促進剤、光架橋剤、光増感剤、分散助剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等が例示される。

【0162】

感光性組成物に使用される溶剤としては、例えば、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、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリ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、プロピ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-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、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、酢酸イソブチル、蟻酸*n*-ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸*n*-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0163】

上記溶剤の中でも、プロピ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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエー

10

20

30

40

50

テル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、３－メトキシブチルアセテートは、上述の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に対して優れた溶解性を示すとともに、上述の（Ｃ）成分の分散性を良好にすることができるため好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテートを用いることが特に好ましい。溶剤は、感光性組成物の用途に応じて適宜決定すればよいが、一例として、感光性組成物の固形分の合計１００質量部に対して、５０～９００質量部程度が挙げられる。

【０１６４】

本発明に係る感光性組成物に使用される熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル等を挙げることができる。また、消泡剤としては、シリコーン系、フッ素系等の化合物を、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン等の化合物を、それぞれ例示できる。

10

【０１６５】

[感光性組成物の調製方法]

感光性組成物は、上記の各成分を全て攪拌機で混合することにより調製される。なお、調製された感光性組成物が顔料等の不溶性の成分を含まない場合、感光性組成物が均一となるようフィルタを用いて濾過してもよい。

【０１６６】

≪膜形成方法≫

以上説明した感光性組成物を用いて、絶縁膜やカラーフィルタとして使用される膜を形成する方法を以下に説明する。感光性組成物を用いて形成される膜は、必要に応じてパターン化されていてもよい。

20

【０１６７】

感光性組成物を用いて膜を形成するには、まず、ロールコータ、リバースコータ、バーコータ等の接触転写型塗布装置やスピナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置を用いて、基板上に感光性組成物を塗布する。

【０１６８】

次いで、塗布された感光性組成物を乾燥させて塗布膜を形成させる。乾燥方法は、特に限定されず、例えば、（１）ホットプレートにて８０～１２０℃、好ましくは９０～１００℃の温度にて６０～１２０秒間乾燥させる方法、（２）室温にて数時間～数日間放置する方法、（３）温風ヒータや赤外線ヒータ中に数十分間～数時間入れて溶剤を除去する方法等が挙げられる。

30

【０１６９】

次いで、この塗布膜に、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して露光する。露光は、例えば、ネガ型のマスクを介して露光を行う方法等により、位置選択的に行われてもよい。照射するエネルギー線量は、感光性組成物の組成によっても異なるが、例えば４０～２００ｍＪ／ｃｍ^２程度が好ましい。

【０１７０】

塗布膜が位置選択的に露光された場合、露光後の膜を、現像液により現像することによって所望の形状にパターンニングする。現像方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液は、感光性組成物の組成に応じて適宜選択される。感光性組成物が、アルカリ可溶性樹脂のようなアルカリ可溶性の成分を含む部場合、現像液としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系の現像液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、４級アンモニウム塩等の水溶液を用いることができる。

40

【０１７１】

次いで、現像後のパターンに対して２００～２５０℃程度でポストバークを行うことが好ましい。

【０１７２】

このようにして形成されるパターンは、例えば、液晶表示ディスプレイ等のような表示

50

装置において使用される、絶縁膜や、カラーフィルタを構成する画素及びブラックマトリクス等の用途に好適に用いることができる。

【実施例】

【0173】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されない。

【0174】

[実施例1]

化合物2の合成

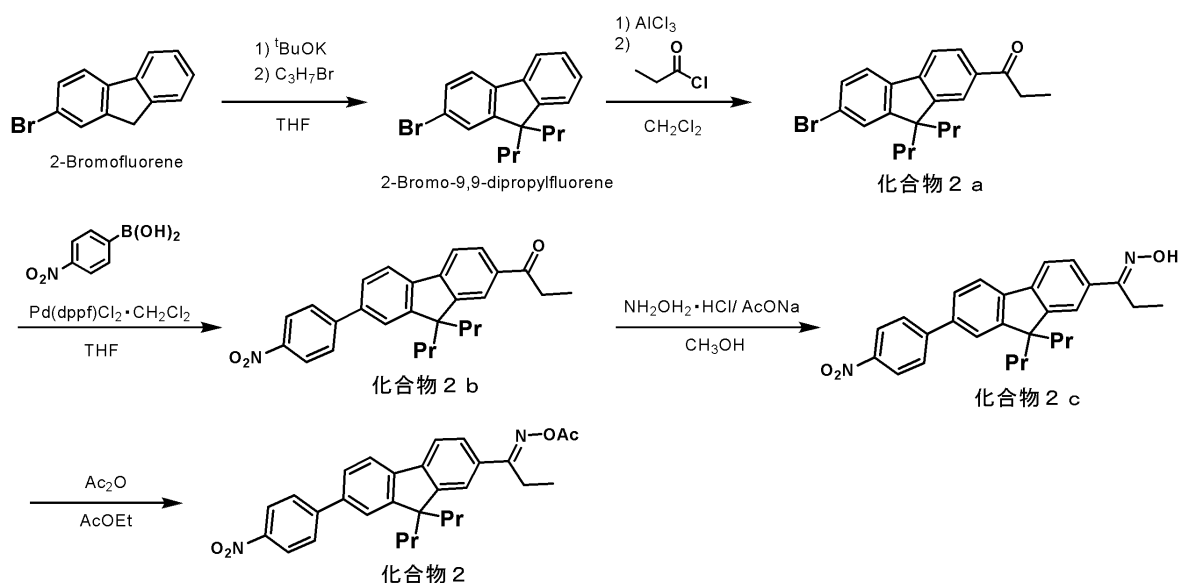
以下の合成方法に従って、前述の化合物2を合成した。なお、下記合成スキームにおける略号の意味は以下の通りである

^tBu: *tert*-ブチル基

Pr: *n*-プロピル基

Ac: アセチル基

【化32】



【0175】

反応容器にテトラヒドロフラン (THF) 500 質量部、及びカリウム *tert*-ブトキシド 68.7 質量部を仕込んだ後、2-ブロモフルオレン 50.0 質量部を添加した。

次いで、反応容器に、1-ブロモプロパン 56.1 質量部を滴下し、40℃で3時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後に酢酸エチル、水を注入して分液、水洗した。油層を濃縮し、2-ブロモ-9,9-ジプロピルフルオレン 67.2 質量部 (収率 100%、HPLC 純度 92%) を得た。

得られた 2-ブロモ-9,9-ジプロピルフルオレン 50.0 質量部、塩化メチレン 500 質量部、及び無水塩化アルミニウム 30.4 質量部を反応容器に仕込み、0℃に冷却した。

プロピオニルクロライド 16.9 質量部を滴下後、10℃で3時間攪拌した。氷水に反応液を注入して、分液し、5%重曹水、及び水にて油層を洗浄した。油層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製して、化合物 2 a 46.8 質量部 (収率 80%、HPLC 純度 95%) を得た。

化合物 2 a 30.0 質量部に THF 150 質量部を加え、次いで 4-ニトロフェニルボロン酸 15.6 質量部、及び炭酸カリウム 21.5 質量部を加えた。次いで、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド ジクロロメタン付加物 0.6 質量部、及び水 3 質量部を添加した後、還流温度で5時間攪拌した。

この反応液を室温まで冷却後、不溶解分をろ過し、ろ液を濃縮乾固した後にシリカゲル

クロマトグラフィーにより単離生成して、化合物 2 b 2 4. 7 質量部（収率 7 5 %、H P L C 純度 9 5 %）を得た。

化合物 2 b 1 5. 0 質量部に、メタノール 7 5. 0 質量部、ヒドロキシルアミン塩酸塩 7. 4 質量部、及び酢酸ナトリウム 6. 9 質量部を添加し、6 0 °C で 5 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却し、水 2 5 質量部を加えてろ過し、メタノール、次いで水で洗浄した。送風乾燥で乾燥して、化合物 2 c 1 5. 5 質量部（収率 1 0 0 %、H P L C 純度 9 0 %）を得た。

化合物 2 c 1 0. 0 質量部に、酢酸エチル 5 0. 0 質量部と無水酢酸 9. 3 質量部を加えて、4 0 °C で 5 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、メタノール 1 0. 0 質量部を加えて 3 0 分攪拌後、析出した固体をろ過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製し、化合物 2 を 5. 5 質量部（収率 5 0 %、H P L C 純度 9 8 %）得た。得られた化合物 2 の構造は、¹ H-N M R スペクトル (C D C l₃) により確認した。¹ H-N M R スペクトルを以下に示す。

δ [p p m] : 8. 3 0-8. 3 5 (m : 2 H)、7. 7 1-7. 8 5 (m : 6 H)、7. 5 8-7. 6 5 (m : 2 H)、2. 9 3 (q : 2 H)、2. 3 0 (s : 3 H)、1. 9 8-2. 1 0 (m : 4 H)、1. 2 4 (t : 3 H)、0. 6 4-0. 7 6 (m : 1 0 H)

【0 1 7 6】

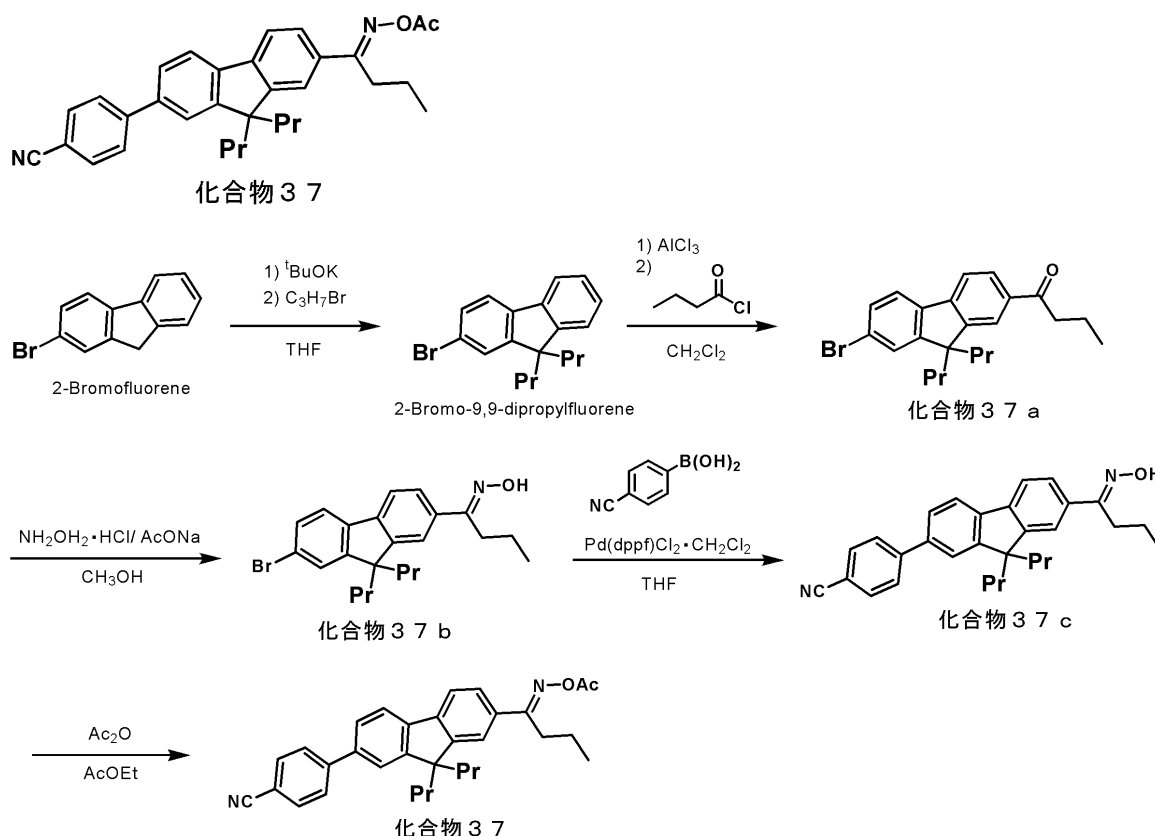
[実施例 2]

化合物 3 7 の合成

プロピオニルクロライドをブチリルクロライドに変更することと、4-ニトロフェニルボロン酸を 4-シアノフェニルボロン酸に変更することとを除いて、実施例 1 と同様にして、下記化合物 3 7 を得た。

以下の合成方法に従って、前述の化合物 3 7 を合成した。なお、下記合成スキームにおける略号の意味は実施例 1 と同様である

【化 3 3】



【0 1 7 7】

プロピオニルクロライドをブチリルクロライドに変更することを除いて、実施例 1 と同様に化合物 37a を得た。

化合物 37a 20 質量部に、THF 80 質量部、メタノール 80 質量部、酢酸ナトリウム 6.2 質量部、ヒドロキシルアミン塩酸塩 5.2 質量部を加えて 60℃で 5 時間撹拌した。この反応液を室温まで冷却し、水 60 質量部を加えてろ過し、メタノールで洗浄した。送風乾燥で乾燥して、化合物 37b 19.8 質量部（収率 95%、HPLC 純度 90%）を得た。

化合物 37b 15.0 質量部に THF 75 質量部を加え、次いで 4-シアノフェニルボロン酸 6.4 質量部、及び炭酸カリウム 7.6 質量部を加えた。次いで、[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）ジクロリド ジクロロメタン

10

付加物 0.3 質量部、及び水 3 質量部を添加した後、還流温度で 5 時間撹拌した。この反応液を室温まで冷却後、不溶解分をろ過し、ろ液を濃縮乾固した後にシリカゲルクロマトグラフィーにより単離生成して、化合物 37c 8.1 質量部（収率 52%、HPLC 純度 95%）を得た。

化合物 37c 5.0 質量部に、酢酸エチル 25.0 質量部と無水酢酸 2.4 質量部を加えて、40℃で 5 時間撹拌した。反応液を室温まで冷却後、メタノール 10.0 質量部を加えて 30 分撹拌後、析出した固体をろ過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製し、化合物 37 を 2.7 質量部（収率 50%、HPLC 純度 98%）得た。

得られた化合物 37 の構造は、¹H-NMR スペクトル（CDCl₃）により確認した。

20

¹H-NMR スペクトルを以下に示す。
 δ [ppm] : 7.67–7.82 (m : 8H)、7.55–7.60 (m : 2H)、2.90 (t : 2H)、2.30 (s : 3H)、1.93–2.07 (m : 4H)、1.65 (sep : 2H)、1.12 (t : 3H)、0.65–0.70 (m : 10H)

【0178】

[実施例 3]

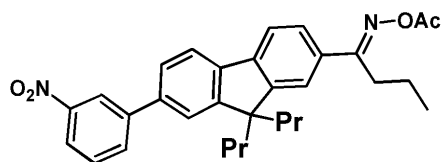
化合物 20 の合成

プロピオニルクロライドをブチリルクロライドに変更することと、4-ニトロフェニルボロン酸を 3-ニトロフェニルボロン酸に変更することとを除いて、実施例 1 と同様に

30

して、下記化合物 20 を得た。

【化 34】



化合物 20

【0179】

得られた化合物 20 の構造は、¹H-NMR スペクトル（CDCl₃）により確認した。

40

¹H-NMR スペクトルを以下に示す。
 δ [ppm] : 8.52 (t : 1H)、8.19–8.25 (m : 1H)、7.96–8.02 (m : 1H)、7.58–7.86 (m : 7H)、2.91 (q : 2H)、2.29 (s : 3H)、1.96–2.12 (m : 4H)、1.58–1.70 (m : 2H)、1.02 (t : 3H)、0.58–0.75 (m : 10H)

【0180】

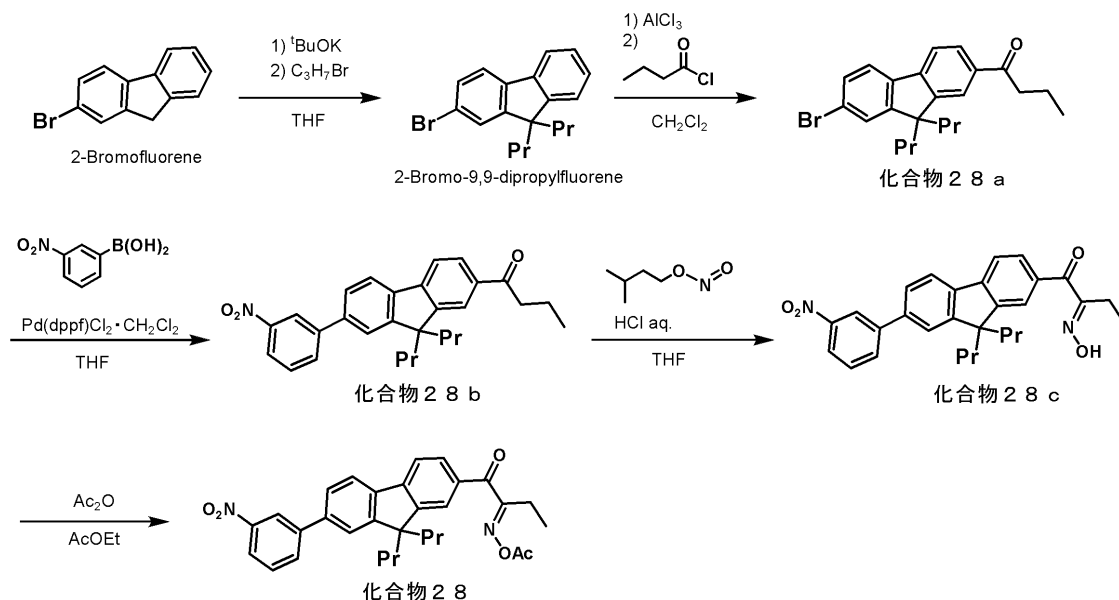
[実施例 4]

化合物 28 の合成

以下の合成方法に従って、前述の化合物 28 を合成した。なお、下記合成スキームにおける略号の意味は実施例 1 と同様である

50

【化 3 5】



10

プロピオニルクロライドをブチリルクロライドに変更することと、4-ニトロフェニル
 ボロン酸を3-ニトロフェニルボロン酸に変更することとを除いて、実施例1と同様にし
 て化合物28bを得た。

20

化合物28b20質量部に、THF150質量部、35%塩酸12.0質量部を加えた。
 亜硝酸イソペンチル8.1質量部を室温でゆっくり加え、7時間攪拌を継続した。得ら
 れた反応液を濃縮乾固し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製して、化
 合物28c11.9質量部(収率55%、HPLC純度95%)を得た。

得られた化合物28c10.0質量部に酢酸エチル100質量部、無水酢酸2.6質量
 部を加え、40℃で5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、濃縮乾固し、シリカゲル
 カラムクロマトグラフィーにより単離精製して、化合物28を8.2質量部(収率75%
 、HPLC純度97%)得た。

得られた化合物28の構造は、¹H-NMRスペクトル(CDC1₃)により確認した
 。¹H-NMRスペクトルを以下に示す。

30

δ [ppm] : 8.53 (t : 1H)、8.20-8.26 (m : 1H)、8.07-
 8.16 (m : 2H)、7.96-8.02 (m : 1H)、7.83 (q : 2H)、7.
 58-7.68 (m : 3H)、2.85 (q : 2H)、2.30 (s : 3H)、1.96
 -2.15 (m : 4H)、1.22 (t : 3H)、0.58-0.80 (m : 10H)

【0181】

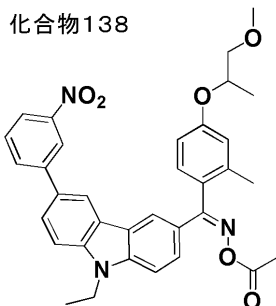
[実施例5]

化合物138の合成

2-ブロモ-9,9-ジプロピルフルオレンをN-エチル-3-ブロモカルバゾールに
 変更することと、4-ニトロフェニルボロン酸を3-ニトロフェニルボロン酸に変更する
 ことと、プロピオニルクロライドを4-((1-メトキシプロパン-2-イル)オキシ)-
 2-メチル安息香酸クロライドに変更することとを除いて、実施例1と同様に下記
 化合物138を得た。

40

【化 3 6】



10

【0182】

得られた化合物138の構造は、 ^1H -NMRスペクトル (CDCl_3) により確認した。 ^1H -NMRスペクトルを以下に示す。

δ [ppm] : 8.54 (brs : 1H)、8.30 (brs : 2H)、8.00–8.20 (m : 2H)、7.86 (dd : 1H)、7.75 (dd : 1H)、7.63 (t : 1H)、7.42 (d : 1H)、7.40 (d : 1H)、7.08 (d : 1H)、6.85–6.95 (m : 2H)、4.60–4.70 (m : 1H)、4.42 (q : 2H)、3.50–3.70 (m : 2H)、3.46 (s : 3H)、2.18 (s : 3H)、2.12 (s : 3H)、1.50 (t : 3H)、1.60 (d : 3H)

20

【0183】

[実施例6～18、比較例1、及び比較例2]

実施例及び比較例において、光重合性化合物として、樹脂Aと、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製）とを用いた。樹脂Aは、以下の処方に従って合成したものをを用いた。

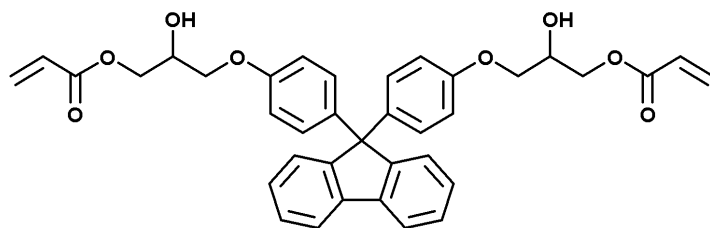
【0184】

まず、500ml 四つ口フラスコ中に、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235）235g、テトラメチルアンモニウムクロライド110mg、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール100mg、及びアクリル酸72.0gを仕込み、これに25ml/分の速度で空気を吹き込みながら90～100℃で加熱溶解した。次に、溶液が白濁した状態のまま徐々に昇温し、120℃に加熱して完全溶解させた。この際、溶液は次第に透明粘稠になったが、そのまま攪拌を継続した。この間、酸価を測定し、1.0mg KOH/g未満になるまで加熱攪拌を続けた。酸価が目標値に達するまで12時間を要した。そして室温まで冷却し、無色透明で固体状の下記構造式(a4)で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレートを得た。

30

【0185】

【化 3 7】



(a4)

40

【0186】

次いで、このようにして得られた上記のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレート307.0gに3-メトキシブチルアセテート600gを加えて溶解した後、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物80.5g及び臭化テトラエチルアンモニウム1gを混合し、徐々に昇温して110～115℃で4時間反応させた。酸無水物基の消失を確認した後、1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸38.0gを混合し、90℃で6時

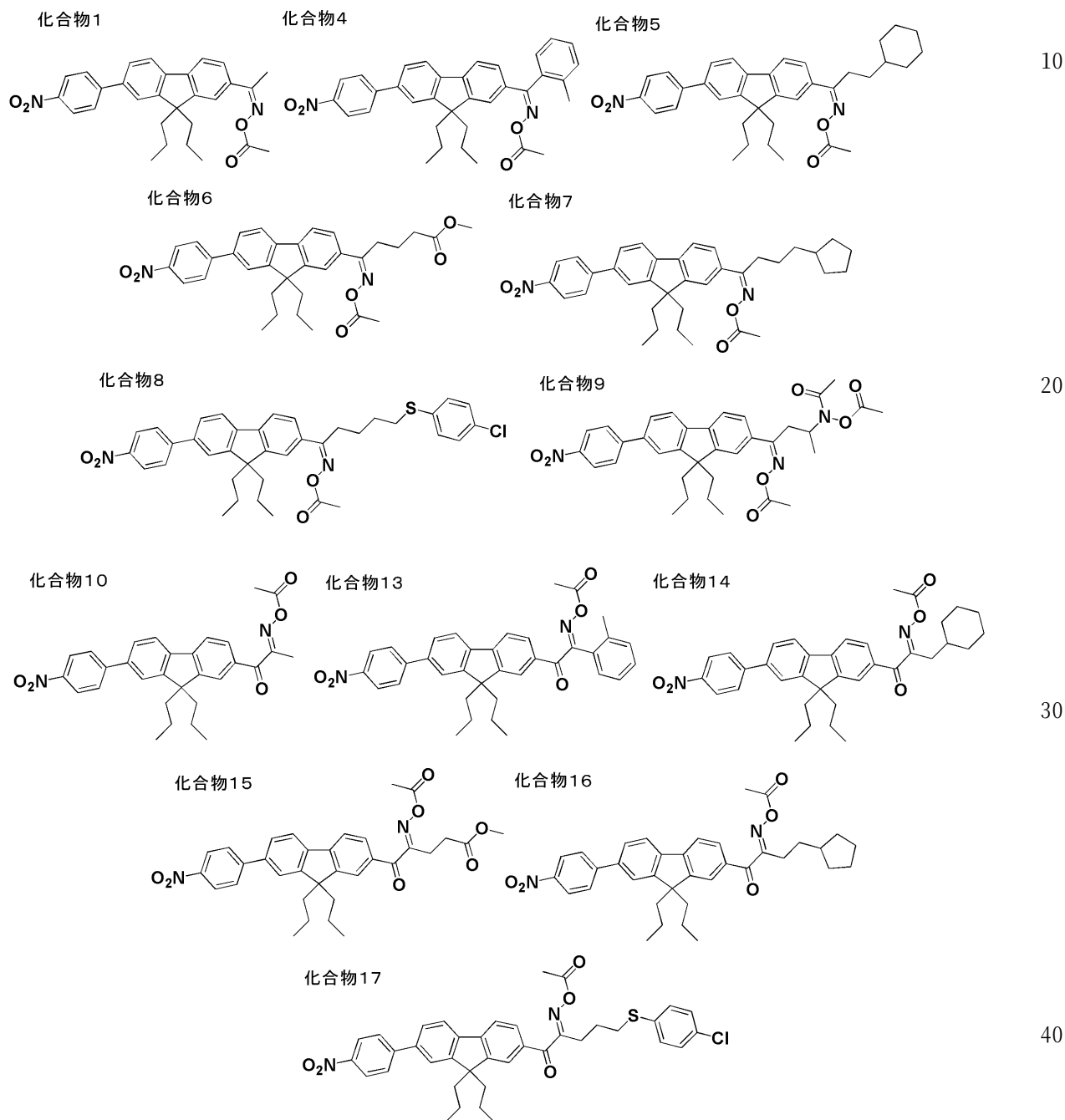
50

間反応させ、樹脂Aを得た。酸無水物基の消失はIRスペクトルにより確認した。この樹脂Aは、前述の式(a1)で表される化合物に相当する。

【0187】

実施例では、光重合開始剤として、下記の化合物1、化合物4～10、及び化合物13～17を用いた。下記の化合物1、化合物4～10、及び化合物13～17は、実施例1～5と同様の方法により合成した。

【化38】

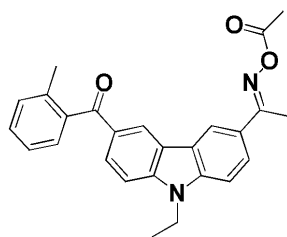


【0188】

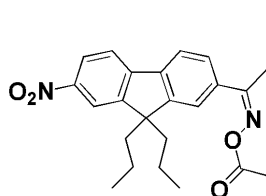
比較例では、光重合開始剤として、下記の比較化合物1、及び比較化合物2を用いた。

【化 3 9】

比較化合物1



比較化合物2



【0189】

樹脂 A 2 5 質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製）10 質量部と、表 1 に記載の種類の光重合開始剤 5 質量部と、カーボン分散液（CF ブラック、御国色素株式会社製）60 質量部とを、3-メトキシブチルアセテート、シクロヘキサノン、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートからなる混合溶媒で、固形分濃度が 1 5 質量%となるように希釈した後、これらの成分を均一に混合して、実施例 6～1 8、比較例 1、及び比較例 2 の感光性組成物を得た。混合溶媒中の各溶媒の質量比は、3-メトキシブチルアセテート／シクロヘキサノン／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとして 6 0／2 0／2 0 であった。

【0190】

〔感度評価〕

感度の評価は、以下の手順で実施した。まず、各実施例及び比較例の感光性組成物をガラス基板（1 0 c m×1 0 c m）上にスピンコーターを用いて塗布し、9 0℃で 1 2 0 秒間プリベークを行い、ガラス基板の表面に膜厚 1. 0 μm の塗布膜を形成した。その後、ミラープロジェクションアライナー（製品名：TME-1 5 0 R T O、株式会社トプコン製）を使用し、露光ギャップを 5 0 μm として、幅 1 0 μm のパターンの形成されたネガ型マスクを介して、塗布膜に紫外線を照射した。露光量は、3 0、6 0、1 2 0 0 m J／c m² の 3 段階とした。露光後の塗布膜を、2 6℃の 0. 0 4 質量% K O H 水溶液で 3 0 秒間現像後、2 3 0℃にて 3 0 分間ポストベークを行うことにより、各露光量のパターンを得た。各露光量でのパターンの線幅を光学顕微鏡で測定し、各露光量での線幅と露光量とから最小二乗法による近似計算により 1 0 μm の線幅が得られる露光量を算出した。算出された、現像時間 3 0 秒における感度（m J／c m²）のデータを表 1 に示す。表 1 に示した感度のデータは、所定の線幅のパターン（1 0 μm）を形成させるのに必要な露光量を示すものであり、この数値が小さいほど感光性組成物の感度が高いことを意味する。

【0191】

〔OD 値の評価〕

6 インチのガラス基板（ダウ・コーニング製、1 7 3 7 ガラス）上に、各実施例及び比較例の感光性組成物を塗布した後、9 0℃で 6 0 秒間乾燥して塗布膜を形成した。次いで、この塗布膜に 6 0 m J／c m² の露光量で g h i 線を照射した。そして、2 3 0℃で 2 0 分間、ホットプレート上でポストベークを行って遮光膜を形成した。形成された遮光膜の膜厚は 0. 8 μm、1. 0 μm、1. 2 μm の 3 水準であった。この遮光膜について、D 2 0 0-I I（M a c b e t h 製）を用いて各膜厚における OD 値を測定し、近似曲線にて 1 μm あたりの OD 値を算出した。各実施例及び比較例の感光性組成物を用いて形成された遮光膜の算出された OD 値は、いずれも 4. 8／μm であった。

【0192】

〔ラインパターン評価〕

各実施例、及び比較例の感光性組成物を、ガラス基板（1 0 0 m m×1 0 0 m m）上にスピンコーターを用いて塗布し、7 0℃で 1 2 0 秒間プリベークを行い、塗布膜を形成した。次いで、ミラープロジェクションアライナー（製品名：TME-1 5 0 R T O、株式会社トプコン製）を使用し、露光ギャップを 5 0 μm として、幅 1 0 μm のラインパター

10

20

30

40

50

ンの形成されたネガ型マスクを介して、塗布膜に紫外線を照射した。露光量は、20、40、60、120 mJ/cm²の4段階とした。露光後の塗布膜を、26℃の0.04質量% KOH水溶液で50秒間現像後、230℃にて30分間ポストバークを行うことにより、膜厚3.5 μmのラインパターンを形成した。

【0193】

(パターンはがれ評価)

形成されたラインパターンを光学顕微鏡により観察し、パターンはがれの有無を確認した。パターンはがれの有無の確認結果を、表1に記す。

【0194】

(テーパー角)

露光量40 mJ/cm²で形成されたラインパターンについて、テーパー角を評価した。測定されたテーパー角に基づいて、ラインパターンの断面形状を以下の基準に従って判定した。

◎：テーパー角が70°以上85°以下である。

○：テーパー角が85°超90°以下である。

△：テーパー角が90°超100°以下である。

×：テーパー角が100°超である。

【0195】

テーパー角については、走査電子顕微鏡にてパターンと基板との間の接合角度として測定した。このテーパー角は、図1(a)及び(b)における角θに対応する。測定されたテーパー角を表1に示す。テーパー角が90°に近いほど、パターン断面の形状が所望する矩形形状に近いことを意味する。テーパー角が鋭角であって、90°よりも相当量小さな角である場合、パターンにアンダーカットは生じていないが、パターン断面の形状が所望する矩形形状でない。テーパー角が鈍角である場合、パターンにアンダーカットが生じている。

【0196】

【表1】

	光重合 開始剤 種類	感度 (m J / c m ²)	パターンはがれ				テーパー 角 (°)	断面形状 判定
			露光量 (m J / c m ²)					
			2 0	4 0	6 0	1 2 0		
実施例 6	化合物 1	3 9	無	無	無	無	9 0	○
実施例 7	化合物 4	3 0	無	無	無	無	8 5	○
実施例 8	化合物 5	3 0	無	無	無	無	8 5	○
実施例 9	化合物 6	3 8	無	無	無	無	8 9	○
実施例 1 0	化合物 7	3 6	無	無	無	無	8 7	○
実施例 1 1	化合物 8	3 6	無	無	無	無	8 7	○
実施例 1 2	化合物 9	3 9	無	無	無	無	9 0	○
実施例 1 3	化合物 1 0	2 8	無	無	無	無	8 0	◎
実施例 1 4	化合物 1 3	2 1	無	無	無	無	7 5	◎
実施例 1 5	化合物 1 4	2 2	無	無	無	無	7 7	◎
実施例 1 6	化合物 1 5	2 9	無	無	無	無	7 9	◎
実施例 1 7	化合物 1 6	2 6	無	無	無	無	7 9	◎
実施例 1 8	化合物 1 7	2 5	無	無	無	無	7 6	◎
比較例 1	比較 化合物 1	8 3	有	有	有	無	1 1 2	×
比較例 2	比較 化合物 2	6 1	有	有	無	無	9 8	△

【0197】

表1によれば、光重合性化合物と、光重合開始剤として式(1)で表される構造の化合物とを含む実施例の感光性組成物は、感度に優れることが分かる。

実施例13～18によれば、式(1)におけるnが1である化合物を用いる場合、特に

感度に優れる感光性組成物を得やすいことが分かる。

また、表 1 から、実施例の感光性組成物を用いることで、基板からはがれにくく、断面形状が所望する矩形形状であるラインパターンを形成できることが分かる。

【0198】

他方、式（1）に含まれない構造の光重合開始剤を含む比較例の感光性組成物は、感度に劣ることが分かる。また、比較例の感光性組成物を用いてラインパターンを形成する場合、露光量によっては、パターンはがれが生じ、また、テーパー角が鈍角であって、ラインパターンにアンダーカットが生じている。

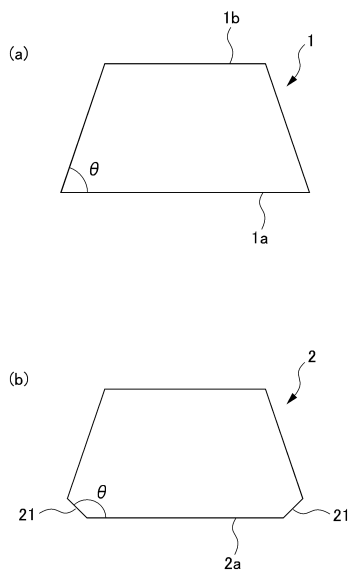
【符号の説明】

【0199】

- 1 アンダーカットが存在しないパターンにおける幅方向の断面
- 2 アンダーカットが存在するパターンにおける幅方向の断面

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/031 (2006.01) G 0 3 F 7/031

(72)発明者 針原 誠
大阪府大阪市鶴見区茨田大宮三丁目1番7号 ダイソーケミックス株式会社内
(72)発明者 市岡 孝基
大阪府大阪市鶴見区茨田大宮三丁目1番7号 ダイソーケミックス株式会社内
(72)発明者 島巻 利治
大阪府大阪市鶴見区茨田大宮三丁目1番7号 ダイソーケミックス株式会社内

審査官 伊藤 佑一

(56)参考文献 国際公開第2014/050738 (WO, A1)
特開2009-042751 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C
C 0 7 D
CAplus/REGISTRY (STN)