

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)

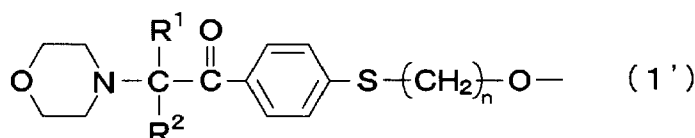


(10) 国際公開番号
WO 2011/024557 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 295/10 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061335
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 2 日(02.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-195992 2009 年 8 月 26 日(26.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 岩沢 晴生
(IWASAWA Haruo) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区
東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内
Tokyo (JP). 一戸 大吾 (ICHINOHE Daigo) [JP/JP];
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号
JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒
6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番
- 18 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許
事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NOVEL COMPOUND, PROCESS FOR PREPARATION THEREOF, RADIATION -SENSITIVE COMPOSITIONS
CONTAINING THE NOVEL COMPOUND, AND CURED FILMS

(54) 発明の名称: 新規化合物、その製造方法、この新規化合物を含有する感放射線性組成物及び硬化膜



(57) Abstract: A compound having multiple groups represented by general formula (1') which are the same or different. In general formula (1'), R¹ and R² are each independently a C₁₋₆ alkyl group, and n is an integer of 1 to 6.

(57) 要約: 同一又は異なる下記式 (1') で示される複数の基を有する化合物 (式 (1') において、R¹ 及び R² はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。n は 1 ~ 6 の整数である)。

WO 2011/024557 A1

明 細 書

発明の名称：

新規化合物、その製造方法、この新規化合物を含有する感放射線性組成物及び硬化膜

技術分野

[0001] 本発明は、光重合開始剤として有用な新規化合物、その製造方法、この新規化合物を含有する感放射線性組成物及び硬化膜に関する。

背景技術

[0002] 感放射線性組成物から形成される硬化膜は、液晶デバイス、半導体デバイス、光硬化性インキ、感光性印刷版等に広く使用されている。この感放射線性組成物は、例えばエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、光重合開始剤等を含有する。上記硬化膜は、この感放射線性組成物をガラス基板等の上に塗布して被膜を形成し、次いで水銀ランプを具備する露光装置で露光することにより形成できる。

[0003] 上記水銀ランプは、紫外～可視波長領域に水銀特有の輝線スペクトルを有し、254nm、365nm、405nm等に強度の大きい輝線を有する。例えば特開2001-233842号公報には、365nm及び405nmの輝線を有効に利用した高放射線感度の光重合開始剤の技術が開示されている。この高放射線感度の光重合開始剤は、可視領域に極大吸収を有する化合物が多く、そのため光重合開始剤自体がやや赤色を帯びている場合が多い。このようにやや赤色を帯びている従来の光重合開始剤から形成される硬化膜は、光重合開始剤同様にやや赤色を呈し透明性が低下することから、液晶デバイス等に適用され可視領域に高い透過性を必要とする硬化膜においては、適用できない場合がある。

[0004] 一方、例えば特開昭58-157805号公報に開示されているようなアセトフェノン系開始剤は、300nm付近に極大吸収を有し、光重合開始剤自体もほぼ白色を呈していることから、このアセトフェノン系開始剤から形

成される硬化膜は可視領域に高い透明性を示す。しかし、このアセトフェノン系開始剤は放射線感度が低く、十分な表面硬度を有する硬化膜を形成するためには高い露光量を必要とする。さらに、このアセトフェノン系開始剤は昇華性が高く（例えば、特開2007-86565号公報参照）、昇華によるベーク炉の汚染や露光時のフォトマスクを汚染する不都合がある。

[0005] このような状況に鑑み、昇華性が低く、かつ光重合開始剤として使用した場合に高い放射線感度を示す化合物、この化合物を含有する感放射線性組成物及び高い透明性及び表面硬度を有する硬化膜の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-233842号公報

特許文献2：特開昭58-157805号公報

特許文献3：特開2007-86565号公報

特許文献4：米国公開2003-225179号公報

発明の開示

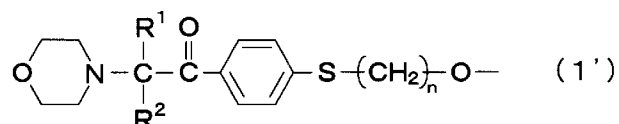
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記のような事情に基づいてなされたものであり、その主な目的は、昇華性が低く、かつ光重合開始剤として使用する場合に高い放射線感度を有する化合物及びその製造方法を提供することである。さらに、本発明の他の目的は、当該化合物を光重合開始剤として使用する場合に、高い透明性及び表面硬度を有する硬化膜が形成可能な感放射線性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、
同一又は異なる下記式（1'）で示される複数の基を有する化合物である。
。

[化1]

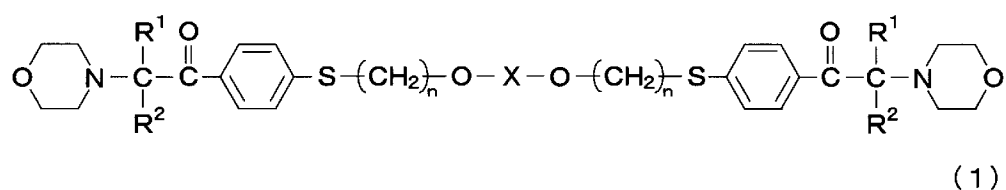


(式(1')中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基である。 n は1～6の整数である。)

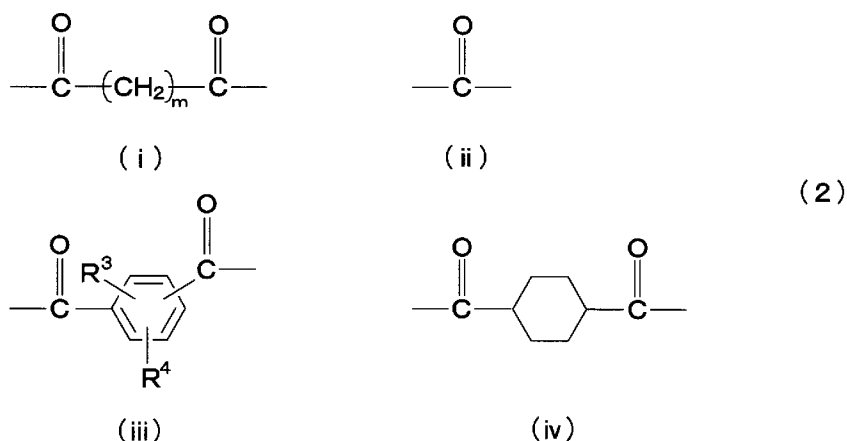
[0009] 本発明の化合物は、上記式(1')で示される基を2個以上有し、ラジカルを発生する部位が2個以上存在するため、光重合開始剤として使用する場合に、高い放射線感度を発現し、結果として小さい露光量によって、正確なパターン及び十分な表面硬度を有する硬化膜を得ることができる。また、当該化合物は、低い昇華性を有するため、昇華による設備やフォトマスクの汚染を効果的に抑制することが可能となる。さらに、当該化合物を光重合開始剤として使用する場合には、高い透明性を有する硬化膜を得ることができる。

[0010] 本発明の化合物としては、下記式(1)で示される化合物が好ましい。

[化2]



[化3]



(式(1)中、 R^1 、 R^2 及び n は上記式(1')と同義である。 X は式(2)(i)～(iv)で示される2価の基のいずれかである。

式(2)(i)中、 m は1～6の整数である。式(2)(iii)中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基である。)

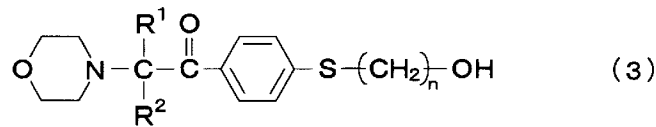
[0011] 当該化合物が、上記式(1)で示される特定構造を有することにより、光重合開始剤として使用する場合に、より高い放射線感度を発現する。また、当該化合物は、より低い昇華性を有する。さらに、当該化合物を光重合開始剤として使用する場合には、より高い透明性を有する硬化膜を得ることができる。

[0012] [A]成分として上記化合物である光重合開始剤を用い、さらに[B]成分としてエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物を含める形で感放射線性組成物を構成することができる。このような感放射線性組成物は、上記化合物を含むことから、高い放射線感度を有し、かつ低い昇華性を示す。また、このような感放射線性組成物からは、高い表面硬度及び透明性を有する硬化膜を得ることができる。

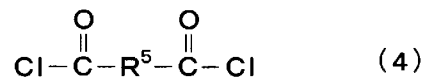
[0013] 当該感放射線性組成物は、[C]成分としてアルカリ可溶性樹脂をさらに含有することが好ましい。このように感放射線性組成物がアルカリ可溶性樹脂を含有することにより、このアルカリ可溶性樹脂が現像工程において用いられるアルカリに対して可溶性を示すことで、高い現像性が発現され、正確なパターンを有する硬化膜を形成することができる。

[0014] また、上記式(1)で示される化合物の製造方法は、塩基存在下、下記式(3)で示される前駆体化合物と、ホスゲン、トリホスゲン及び下記式(4)で示される有機酸ジクロライドからなる群より選ばれる少なくとも1種とを反応させる工程を含む。

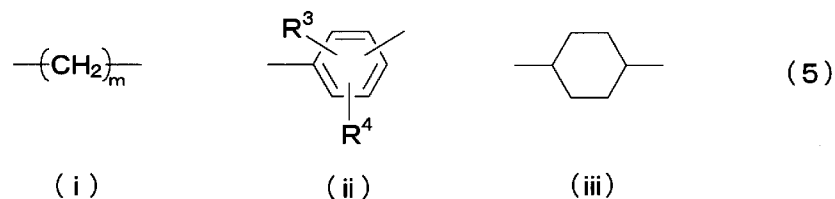
[化4]



[化5]



[化6]



(式(3)中、 R^1 、 R^2 及び n は上記式(1)と同義である。式(4)中、 R^5 は式(5)(i)～(iii)で示される2価の基のいずれかである。式(5)(i)中、 m は1～6の整数である。式(5)(ii)中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～6のアルコキシ基である。)

[0015] これらの方法は、上記式(1)で示される化合物の新規な製造方法である。このような方法によって、上記式(1)で示される化合物を、安価かつ効率的に製造することができる。

発明の効果

[0016] 本発明の新規な化合物は、光重合開始剤として使用する場合に高い放射線感度を示し、さらにこの化合物を含有する感放射線性組成物は、小さい露光量によって、正確なパターン、高い表面硬度及び高い透明性を有する硬化膜を形成できる。また、当該化合物は、低い昇華性を有するため、昇華による設備等の汚染を効果的に抑制することが可能となる。

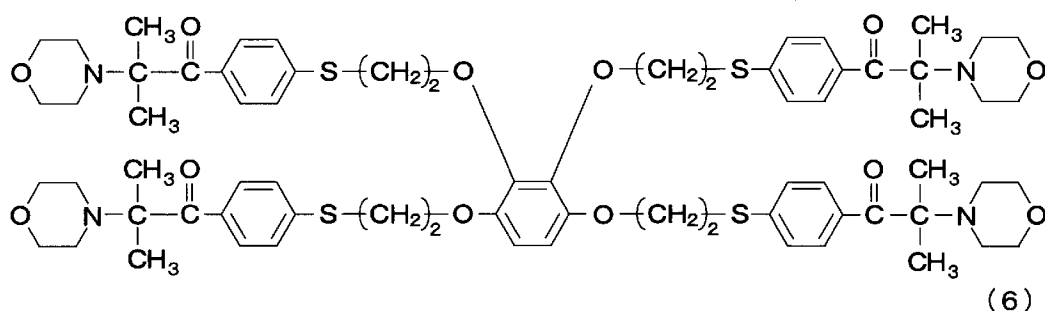
発明を実施するための形態

[0017] <新規化合物>

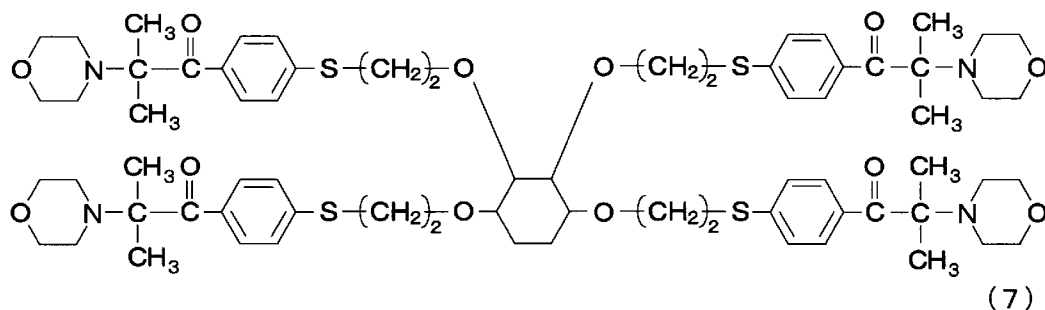
本発明の化合物は、同一又は異なる上記式（１'）で示される複数の基を有する化合物である。上記式（１'）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基である。 n は１～６の整数である。炭素数１～６のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。

[0018] 上記式（１'）で示される化合物としては、例えば下記式（６）～（１２）で示される化合物等が挙げられる。

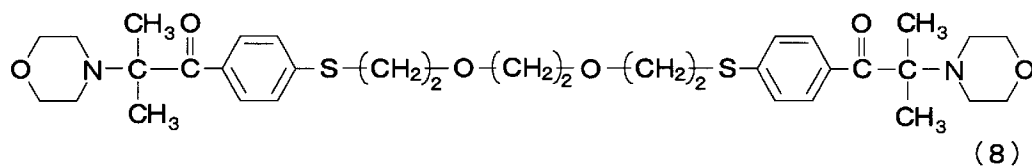
[0019] [化7]



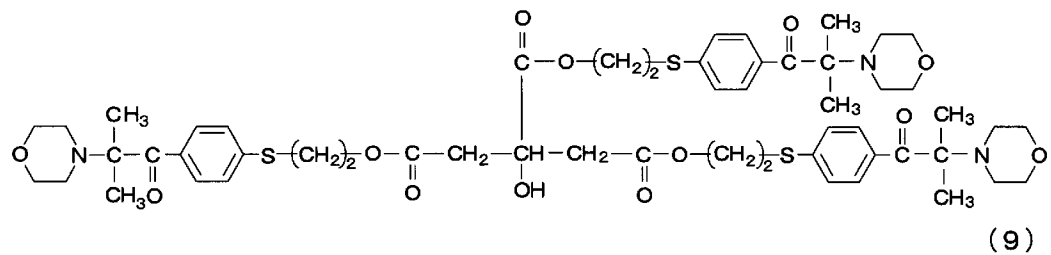
[化8]



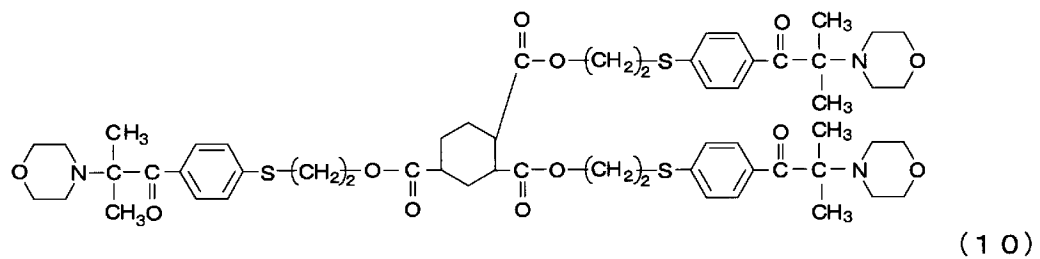
[化9]



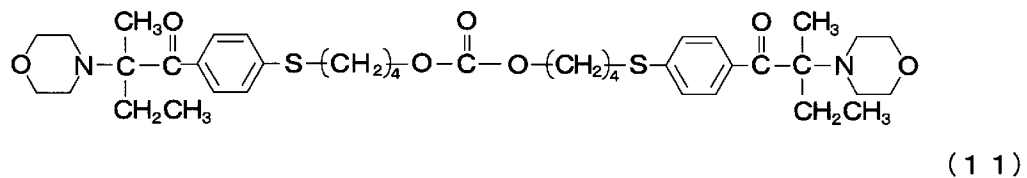
[化10]



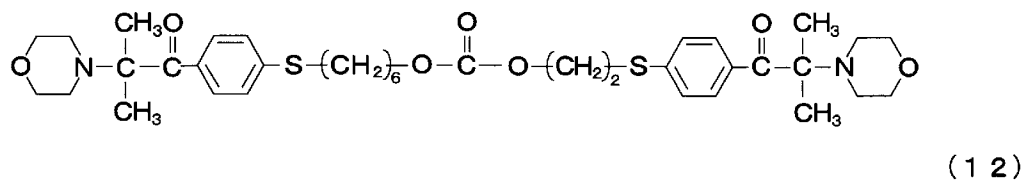
[化11]



[化12]



[化13]



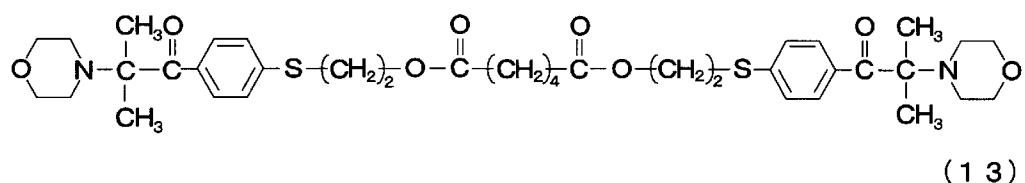
[0020] 本発明の化合物としては、上記式（１）で示される化合物が好ましい。上記式（１）中、 R^1 、 R^2 及び n は上記式（１'）と同義である。 X は式（２）（i）～（iv）で示される２価の基のいずれかである。

[0021] また、上記式（２）中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、又は炭素数１～６のアルコキシ基である。炭素数１～１２のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基

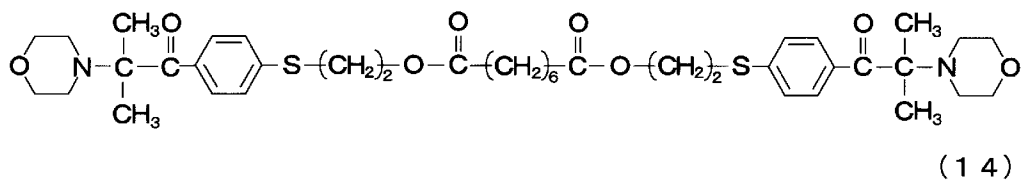
、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。炭素数 1～6 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

[0022] 上記式 (1) で示される化合物としては、例えば下記式 (13) ～ (21) で示される化合物が挙げられる。

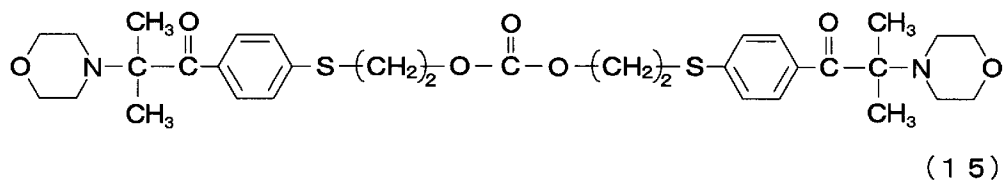
[0023] [化14]



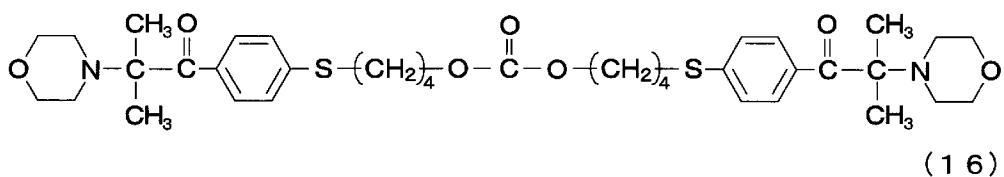
[化15]



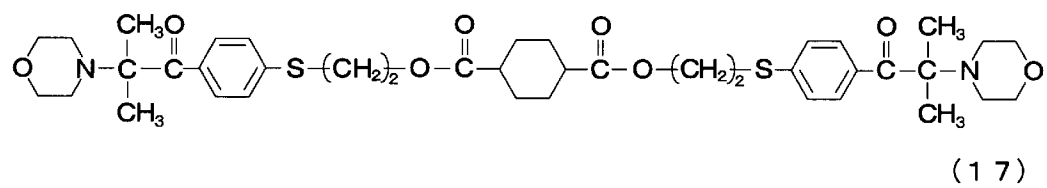
[化16]



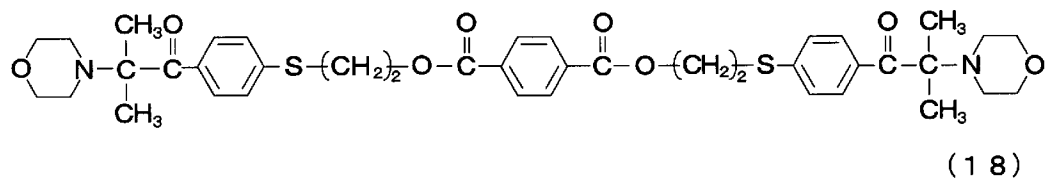
[化17]



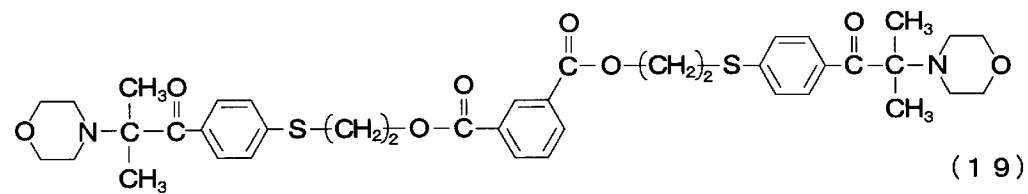
[化18]



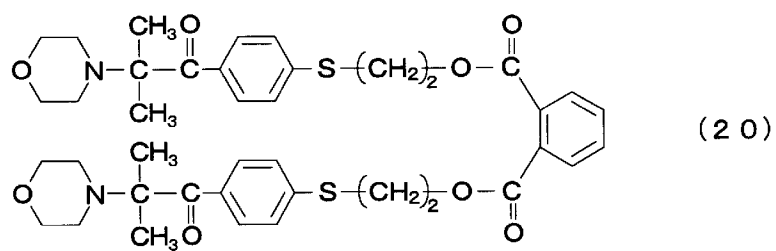
[化19]



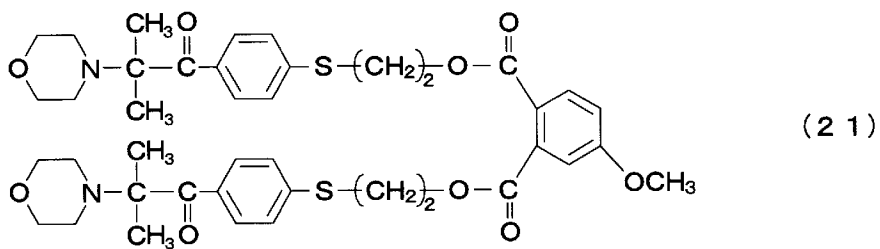
[化20]



[化21]



[化22]



- [0024] 当該化合物は、光重合開始剤として高い放射線感度を示し、大きな露光量を要することなく、高い表面硬度を有する硬化膜を得ることができる。また、当該化合物は、低い昇華性を有するため、ベーク炉やフォトリソマスク等の汚染を効果的に防止することができる。このような低い昇華性は、化合物の分子構造に起因すると考えられる。さらに、当該化合物は、それ自身透明性が優れているため、高い透明性を有する硬化膜を得ることができる。
- [0025] 上記式（１）で示される化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば塩基存在下、上記式（３）で示される前駆体化合物と、ホスゲン、トリホスゲン及び上記式（４）で示される有機酸ジクロライドからなる群より選ばれる少なくとも１種とを反応させる工程を含む。すなわち、まず米国公開２００３－２２５１７９号公報（特許文献４）に記載の方法によって、式（３）で示される前駆体化合物（例えば、 R^1 及び R^2 がメチル基であり、 n が２である前駆体化合物の１－〔４－（２－ヒドロキシエチルチオ）－フェニル〕－２－メチル－２－モルフォリノープロパン－１－オン）を合成する。次いで、塩基存在下で、ここにホスゲン若しくはトリホスゲン又は有機酸ジクロライド（式（４）で示される化合物）を滴下し、所定温度（例えば－５０℃以上１００℃以下、好ましくは－２０℃以上５０℃以下）で、所定時間（例えば３０分以上３００分以下）反応させた後、分離精製し、所望の化合物を得ることができる。この反応に用いられる塩基の好ましい例としては、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、トリ n －プロピルアミン、トリ n －ブチルアミン、 N,N －ジメチルシクロヘキシルアミン、ピコリン、ルチジン、コリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、 N －メチルピペリジン、 N －メチルピロリジン、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデカー７－エン、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノナ－５－エン、 N,N －ジメチルアミノピリジン、 N,N －ジメチル－９－アクリジンアミン、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられ、これらの塩基の中でも、ピリジン及びトリエチル

アミンが、特に好ましい。また、この反応に用いられる溶媒の好ましい例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、γ－ブチロラクトン、N－メチルピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエトキシエタン、ジメトキシエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジクロロメタン（塩化メチレン）、1，2－ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1，4－ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o－ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等が挙げられ、これらの溶媒の中でも、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン、四塩化炭素及びジオキサンが特に好ましい。具体的に挙げた上記式（13）～（21）で示される化合物のうち、ホスゲン又はトリホスゲンを用いることによって式（15）及び（16）の化合物を得ることができ、有機酸ジクロライドを用いることによって式（13）、（14）、及び（17）～（21）の化合物を得ることができる。なお、上記式（1'）で示される化合物についても上記の方法に準じて製造することができる。

[0026] ＜感放射線性組成物＞

本発明の感放射線性組成物は、[A] 光重合開始剤としての上記化合物及び[B] エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物を含有する。また、当該感放射線性組成物は好適な任意成分として[C] アルカリ可溶性樹脂を含有できる。さらに、本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分として[D] その他の光重合開始剤、[E] 多官能エポキシ化合物、[F] 密着助剤、[G] 界面活性剤を含有できる。以下、各成分について詳述する。なお、[A] 光重合開始剤として用いられる化合物は上記のとおりであるから、ここでは説明を省略する。

[0027] ＜[B] エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物＞

当該感放射線性組成物に用いられるエチレン性不飽和二重結合を有する重

合性化合物の好ましい例としては、単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、又は3官能以上の（メタ）アクリレートが挙げられる。当該感放射線性組成物中に、これらの化合物を用いることによって、透明性と表面硬度が高度にバランスされた硬化膜を形成することができる。

[0028] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられる。これらの単官能（メタ）アクリレートの市販品の例としては、アロニックスM-101、同M-111、同M-114（東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、同TC-120S（日本化薬（株）製）、ビスコート158、同2311（大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0029] 2官能（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ（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、1,9-ノナンジオールジ（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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの2官能（メタ）アクリレートの市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200（東亜合成（株）製）、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604（日本化薬（株）製）、ビスコート260、同312、同335HP（大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0030] 3官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）フォスフェート、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、コハク酸モノー〔3-（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2-ビス-（メタ）アクリロイルオキシメチルプロポキシ）-2, 2-ビス-（メタ）アクリロイルオキシメチルプロピル〕エステル、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの3官能以上の（メタ）アクリレートの市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同TO-756（東亜合成（株）製）、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120（日本化薬（株）製）、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400（大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0031] これらのエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物のうち、感放射線性組成物の硬化性の観点から、3官能以上の（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。その中でも、トリメチロールプロパントリ（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ヘキサ（メタ）アクリレート、コハク酸モノー〔3-（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2-ビス-（メタ）アクリロイルオキシメチルプロポキシ）-2, 2-ビス-（メタ）アクリロイルオキシメチルプロピル〕エステル、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが特に好ましい。これらのエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0032] 当該感放射線性組成物における〔B〕エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の添加量は、特に限定されるものではないが、〔A〕光重合開始剤1質量部に対して、好ましくは3～50質量部、より好ましくは5～30質量部である。このような重合性化合物の使用量を3～50質量部とすることによって、放射線感度、及び得られる硬化膜の透明性が高度にバランスされた感放射線性組成物を形成することができる。

[0033] <〔C〕アルカリ可溶性樹脂>

当該感放射線性組成物に含有される〔C〕アルカリ可溶性樹脂としては、当該成分を含む感放射線性組成物の現像処理工程において用いられるアルカリ現像液に対して可溶性を有するものであれば、特に限定されるものではない。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、（a 1）不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物よりなる群から選択される少なくとも１種（以下、「化合物（a 1）」という。）と、（a 2）（a 1）以外の不飽和化合物（以下、「化合物（a 2）」という。）との共重合体（以下、共重合体〔 α 〕という。）が特に好ましい。

[0034] 化合物（a 1）の具体例としては、

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、２－アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のモノカルボン酸；

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等のジカルボン酸；

上記ジカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

[0035] これらの化合物（a 1）のうち、共重合反応性、得られる共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性の点から、アクリル酸、メタクリル酸、２－アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、無水マレイン酸が好ましい。

[0036] 共重合体〔 α 〕において、化合物（a 1）は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。共重合体〔 α 〕において、化合物（a 1）に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは５～６０質量％、さらに好ましくは７～５０質量％、特に好ましくは８～４０質量％である。化合物（a 1）に由来する繰り返し単位の含有率を５～６０質量％とすることによって、放射線感度及び現像性等の諸特性がより高いレベルでバランスされた感放射線性組成物が得られる。

[0037] 化合物（a 2）の具体例としては、

アクリル酸メチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *i*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *sec*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸 *i*-プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *sec*-ブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル；

アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2-メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル、アクリル酸 2-(トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルオキシ) エチル、アクリル酸イソボロニル等のアクリル酸脂環式エステル；

メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル、メタクリル酸 2-(トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルオキシ) エチル、メタクリル酸イソボロニル等のメタクリル酸脂環式エステル；

アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸のアリールエステル又はアラルキルエステル；

[0038] メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸 3-ヒドロキシプロピルエステル等のメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；

メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸のアリールエステル又はアラルキルエステル；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル；

アクリル酸テトラヒドロフラン-2-イル、アクリル酸テトラヒドロピラン-2-イル、アクリル酸 2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル等の含酸素複素 5 員環又は含酸素複素 6 員環を有するアクリル酸エステル；

メタクリル酸テトラヒドロフラン-2-イル、メタクリル酸テトラヒドロピラン-2-イル、メタクリル酸 2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル等の含酸素複素 5 員環又は含酸素複素 6 員環を有するメタクリル酸エステル

;

スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン等のビニル芳香族化合物;

1, 3-ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系化合物;

その他、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等が挙げられる。

[0039] これらの化合物 (a 2) のうち、共重合反応性の点から、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル、スチレン、*p*-メトキシスチレン、メタクリル酸テトラヒドロフラン-2-イル、1, 3-ブタジエン、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルエステル等が好ましい。

[0040] 共重合体 [α] において、化合物 (a 2) は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。共重合体 [α] において、化合物 (a 2) に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは 10~70 質量%、さらに好ましくは 20~50 質量%、特に好ましくは 30~50 質量%である。化合物 (a 2) の繰り返し単位の含有率を 10~70 質量%とすることによって、共重合体の分子量の制御が容易となり、現像性、放射線感度等がより高いレベルでバランスされた感放射線性組成物が得られる。

[0041] 共重合体 [α] は、適当な溶媒中、ラジカル重合開始剤の存在下で構成成分の単量体を重合することにより製造することができる。このような重合に用いられる溶媒としては、ジエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルコキシプロピオン酸アルキル、酢酸エステル等が好ましい。これらの溶媒は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

[0042] また、上記ラジカル重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバ

レリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0043] 共重合体 $[\alpha]$ のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)は、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは5,000~50,000である。共重合体 $[\alpha]$ の M_w を2,000~100,000とすることによって、現像性、放射線感度等がより高いレベルでバランスされた感放射線性組成物、並びに耐熱性が高い硬化膜を得ることができる。

[0044] 当該感放射線性組成物における[C]アルカリ可溶性樹脂の使用量は、[A]光重合開始剤1質量部に対して、好ましくは5~60質量部、より好ましくは8~40質量部である。アルカリ可溶性樹脂の使用量を5~60質量部とすることによって、現像性に優れた感放射線性組成物を形成することができる。

[0045] <[D]その他の光重合開始剤>

当該感放射線性組成物には、[A]成分以外に、[D]成分として、その他の光重合開始剤を加えることができる。感放射線性重合開始剤としては、放射線に感応してエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物の重合を開始しうる活性種を生じる成分である限り、特に限定されるものではない。このようなその他の感放射線性重合開始剤の例としては、O-アシルオキシム化合物、アセトフェノン化合物、ビミダゾール化合物等が挙げられる。

[0046] 上記O-アシルオキシム化合物の具体例としては、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート

、1-〔9-n-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-エタン-1-オンオキシム-〇-ベンゾエート、エタノン-1-〔9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)、エタノン-1-〔9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)、エタノン-1-〔9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)、エタノン-1-〔9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)メトキシベンゾイル}-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)、エタノン-1-〔9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)メトキシベンゾイル}-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)等が挙げられる。

[0047] これらのうちで、好ましい〇-アシルオキシム化合物としては、エタノン-1-〔9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)、エタノン-1-〔9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)、エタノン-1-〔9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサニル)メトキシベンゾイル}-9-H-カルバゾール-3-イル〕-1-(〇-アセチルオキシム)が挙げられる。これらの〇-アシルオキシム化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0048] 上記アセトフェノン化合物としては、例えば α -アミノケトン化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物を挙げることができる(ただし、[A]光重合開始剤を除く)。

[0049] α -アミノケトン化合物の具体例としては、2-ベンジル-2-ジメチル

アミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等が挙げられる。

[0050] α -ヒドロキシケトン化合物の具体例としては、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-*i*-プロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

[0051] これらのアセトフェノン化合物のうち α -アミノケトン化合物が好ましく、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンが特に好ましい。これらのアセトフェノン化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0052] 上記ビイミダゾール化合物の具体例としては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール等が挙げられる。

[0053] これらのビイミダゾール化合物のうち、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-

ビイミダゾールが好ましく、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールが特に好ましい。これらのビイミダゾール化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0054] 本発明の感放射線性組成物において、[D] 感放射線性重合開始剤としてビイミダゾール化合物を使用する場合、これを増感するために、ジアルキルアミノ基を有する脂肪族又は芳香族化合物（以下、「アミノ系増感剤」という。）を添加することができる。

[0055] かかるアミノ系増感剤としては、例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのアミノ系増感剤のうち、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが特に好ましい。上記アミノ系増感剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0056] さらに、当該感放射線性組成物においてビイミダゾール化合物とアミノ系増感剤とを併用する場合、水素ラジカル供与剤としてチオール化合物を添加することができる。ビイミダゾール化合物は、アミノ系増感剤によって増感されて開裂し、イミダゾールラジカルを発生するが、そのままでは高い重合開始能が発現しない場合がある。しかし、ビイミダゾール化合物とアミノ系増感剤とが共存する系に、チオール化合物を添加することにより、イミダゾールラジカルにチオール化合物から水素ラジカルが供与される。その結果、イミダゾールラジカルが中性のイミダゾールに変換されると共に、重合開始能の高い硫黄ラジカルを有する成分が発生し、それにより表面硬度の高い硬化膜を形成することができる。

[0057] かかるチオール化合物の具体例としては、

2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール等の芳香族チオール化合物；

3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸メチル等の脂

肪族モノチオール化合物；

ペンタエリストールテトラ（メルカプトアセテート）、ペンタエリストールテトラ（３－メルカプトプロピオネート）等の２官能以上の脂肪族チオール化合物が挙げられる。これらのチオール化合物の中でも、２－メルカプトベンゾチアゾールが特に好ましい。

[0058] ビイミダゾール化合物とアミノ系増感剤とを併用する場合、アミノ系増感剤の添加量は、ビイミダゾール化合物１００質量部に対して、好ましくは０．１～５０質量部であり、より好ましくは１～２０質量部である。アミノ系増感剤の添加量を０．１～５０質量部とすることによって、感放射線性組成物の露光時の硬化反応性が向上し、得られる硬化膜の表面硬度を高めることができる。

[0059] また、ビイミダゾール化合物、及びアミノ系増感剤並びにチオール化合物を併用する場合、チオール化合物の添加量としては、ビイミダゾール化合物１００質量部に対して、好ましくは０．１～５０質量部であり、より好ましくは１～２０質量部である。チオール化合物の添加量を０．１～５０質量部とすることによって、得られる硬化膜の表面硬度を改善することができる。

[0060] [D] 感放射線性重合開始剤は、Ｏ－アシルオキシム化合物及びアセトフェノン化合物よりなる群から選択される少なくとも１種を含有することが好ましい。また、[D] 感放射線性重合開始剤は、Ｏ－アシルオキシム化合物及びアセトフェノン化合物よりなる群から選択される少なくとも１種、並びにビイミダゾール化合物を含有するものであってもよい。

[0061] 当該感放射線性組成物における[D] 感放射線性重合開始剤の使用量は、[A] 光重合開始剤１質量部に対して、好ましくは０．０５～１０質量部、より好ましくは０．１～５質量部である。[D] その他の光重合開始剤の使用量を０．０５～１０質量部とすることによって、当該感放射線性組成物は、低露光量の場合でも、高い放射線感度を示し、十分な表面硬度を有する硬化膜を形成することができる。

[0062] < [E] 多官能エポキシ化合物 >

〔E〕多官能エポキシ化合物は、重合反応性を高め、感放射線性組成物から形成される硬化膜の表面硬度をより向上させるために、感放射線性組成物に添加することができる。多官能エポキシ化合物としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するカチオン重合性化合物が用いられる。

[0063] このような1分子中に2個以上のエポキシ基を有するカチオン重合性化合物の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエーテル等のビスフェノールのポリグリシジルエーテル類；1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール脂肪族ポリグリシジルエーテル類；1分子中に2個以上の3,4-エポキシシクロヘキシル基を有する化合物；ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ポリフェノール型エポキシ樹脂；環状脂肪族エポキシ樹脂；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等が挙げられる。これらの1分子中に2個以上のエポキシ基を有するカチオン重合性化合物のうち、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びポリフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

[0064] 1分子中に2個以上の3,4-エポキシシクロヘキシル基を有する化合物の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロ

ヘキシルー5, 5-スピロー3, 4-エポキシ) シクロヘキサン-メタージオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルー3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。

[0065] 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物の市販品としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(ジャパンエポキシレジン(株)製); ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、エピコート807(ジャパンエポキシレジン(株)製); フェノールノボラック型エポキシ樹脂(ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等)として、エピコート152、同154、同157S65(ジャパンエポキシレジン(株)製)、EPPN201、同202(日本化薬(株)製); クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027(日本化薬(株)製)、エピコート180S75(ジャパンエポキシレジン(株)製); ポリフェノール型エポキシ樹脂として、エピコート1032H60、同XY-4000(ジャパンエポキシレジン(株)製); 環状脂肪族エポキシ樹脂として、CY-175、同177、同179、アラルダイトCY-182、同192、184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ERL-4234、4299、4221、4206(U. C. C社製)、ショーダイン509(昭和電工(株)製)、エピクロン200、同400(大日本インキ(株)製)、エピコート871、同872(ジャパンエポキシレジン(株)製)、

ED-5661、同5662（セラニーズコーティング社製）；脂肪族ポリグリシジルエーテルとして、エポライト100MF（共栄社化学（株）製）、エピオールTMP（日本油脂（株）製）が挙げられる。

[0066] [E] 多官能エポキシ化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。当該感放射線性組成物における[E] 多官能エポキシ化合物の使用量は、[A] 光重合開始剤1質量部に対して、好ましくは0.05～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。[E] 多官能エポキシ化合物の使用量を0.05～10質量部とすることによって、重合反応性を向上させると共に、形成される硬化膜の表面硬度を高度なレベルに保つことができる。

[0067] < [F] 密着助剤 >

[F] 密着助剤は、得られる硬化膜と基板との密着性をさらに向上させるために使用することができる。このような密着助剤としては、カルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、オキシラニル基等の反応性官能基を有する官能性シランカップリング剤が好ましい。密着助剤の具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの密着助剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0068] 当該感放射線性組成物における[F] 密着助剤の使用量は、[A] 光重合開始剤1質量部に対して、好ましくは0.005～5質量部であり、より好ましくは0.01～3質量部である。密着助剤の使用量を0.005～5質量部とすることによって、基板に対する硬化膜の密着性を改善しつつ、パターン形成能を高いレベルに保つことができる。

[0069] < [G] 界面活性剤 >

[G] 界面活性剤は、感放射線性組成物の被膜形成性をより向上させるために使用することができる。このような界面活性剤としては、例えばフッ素

系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、及びその他の界面活性剤が挙げられる。

[0070] フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル基及び／又はフルオロアルキレン基を有する化合物が好ましい。フッ素系界面活性剤の例としては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-オクチル(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-プロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-オクチル(*n*-ヘキシル)エーテル、ヘキサエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-*n*-ペンチル)エーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-ブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-*n*-ペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-ブチル)エーテル、パーフルオロ-*n*-ドデカンスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-*n*-デカン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 9, 9, 10, 10-デカフルオロ-*n*-ドデカン、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキルリン酸ナトリウム、フルオロアルキルカルボン酸ナトリウム、ジグリセリントetraキス(フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル)、フルオロアルキルアンモニウムヨード、フルオロアルキルベタイン、他のフルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルキルポリオキシエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、カルボン酸フルオロアルキルエステル等が挙げられる。

[0071] フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471、同F476(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-170C、同-171、同-430、同-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同-113、同-131、同-141、同

ー１４５、同ー３８２、サーフロンＳＣー１０１、同ー１０２、同ー１０３、同ー１０４、同ー１０５、同ー１０６（以上、旭硝子（株）製）、エフトップＥＦ３０１、同３０３、同３５２（以上、新秋田化成（株）製）、フタージェントＦＴー１００、同ー１１０、同ー１４０Ａ、同ー１５０、同ー２５０、同ー２５１、同ー３００、同ー３１０、同ー４００Ｓ、フタージェントＦＴＸー２１８、同ー２５１（以上、（株）ネオス製）等が挙げられる。

[0072] シリコーン系界面活性剤の具体例としては、市販されている商品名で、例えばトーレシリコーンＤＣ３ＰＡ、同ＤＣ７ＰＡ、同ＳＨ１１ＰＡ、同ＳＨ２１ＰＡ、同ＳＨ２８ＰＡ、同ＳＨ２９ＰＡ、同ＳＨ３０ＰＡ、同ＳＨー１９０、同ＳＨー１９３、同ＳＺー６０３２、同ＳＦー８４２８、同ＤＣー５７、同ＤＣー１９０（以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）、ＴＳＦー４４４０、ＴＳＦー４３００、ＴＳＦー４４４５、ＴＳＦー４４４６、ＴＳＦー４４６０、ＴＳＦー４４５２（以上、ＧＥ東芝シリコーン（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0073] これらの〔Ｇ〕界面活性剤は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。当該感放射線性組成物における〔Ｇ〕界面活性剤の使用量は、〔Ａ〕光重合開始剤１質量部に対して、好ましくは０．００１～１質量部であり、より好ましくは０．００５～０．５質量部である。界面活性剤の使用量を０．００１～１質量部とすることによって、基板上に被膜を形成する際の塗布ムラを低減することができる。

[0074] ＜感放射線性組成物の調製＞

本発明の感放射線性組成物は、上記の〔Ａ〕光重合開始剤、及び〔Ｂ〕エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、並びに上記のような任意的に添加されるその他の成分を均一に混合することによって調製される。この感放射線性組成物は、好ましくは適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば、〔Ａ〕光重合開始剤、及び〔Ｂ〕エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、並びに任意的に添加されるその他の成分を、溶媒中

において所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性組成物を調製することができる。

[0075] 当該感放射線性組成物の調製に用いられる溶媒としては、〔A〕光重合開始剤、及び〔B〕エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、並びにその他の任意成分の各成分を均一に溶解できると共に、各成分と反応しないものが用いられる。このような溶媒としては、〔C〕アルカリ可溶性樹脂を製造するために使用できる溶媒として上記で例示したものと同様のものが挙げられる。

[0076] このような溶媒のうち、各成分の溶解性、各成分との非反応性、被膜形成の容易性等の観点から、例えばジ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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブ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、ジ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、シクロヘキサノールアセテート、ベンジルアルコール、3-メトキシブタノールを特に好ましく使用することができる。これらの溶媒は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0077] 当該感放射線性組成物を溶液状態として調製する場合、固形分濃度（組成物溶液中に占める溶媒以外の成分、すなわち上記の〔A〕光重合開始剤及び〔B〕エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物並びにその他の任意成分の合計量の割合）は、使用目的や所望の膜厚の値等に応じて任意の濃度（例えば5～50質量%）に設定することができる。このようにして調製された感放射線性組成物の溶液は、孔径0.2～0.5 μm 程度のミリポアフィルタ等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

[0078] <硬化膜の形成方法>

次に、本発明の感放射線性組成物を用いて硬化膜を形成する方法について説明する。当該感放射線性組成物を用いた硬化膜の形成方法は、少なくとも

下記の工程（１）～（４）を下記に記載の順で含むことを特徴とするものである。工程（３）は、パターン形成が必要な場合において行うことができる。

すなわち、硬化膜の形成方法は、

- （１）本発明の感放射線性組成物の被膜を基板上に形成する工程、
- （２）該被膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
- （３）放射線照射後の被膜を現像する工程、及び
- （４）現像後の被膜を加熱する工程を含む。

[0079] 以下、これらの各工程について順次説明する。

[0080] （１）本発明の感放射線性組成物の被膜を基板上に形成する工程

透明基板の片面に透明導電膜を形成し、この透明導電膜の上に感放射線性組成物の被膜を形成することができる。ここで用いられる透明基板としては、例えば、ガラス基板、樹脂基板等が挙げられる。これらの透明基板の具体例としては、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス基板；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド等のプラスチックからなる樹脂基板が挙げられる。

[0081] 透明基板の片面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNESEA膜（米国PPG社の登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（ $\text{In}_2\text{O}_3\text{－SnO}_2$ ）からなるITO膜等が挙げられる。

[0082] 塗布法により被膜を形成する場合、透明導電膜上に感放射線性組成物の溶液を塗布した後、好ましくは塗布面を加熱（プレバーク）することによって被膜を形成することができる。塗布法に用いる組成物溶液の固形分濃度は、好ましくは５～５０質量％であり、より好ましくは１０～４０質量％であり、さらに好ましくは１５～３５質量％である。組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法、インクジェット塗布法等の適宜の方法を採用することができる。これらの塗布方法の中でも、特に

スピンコート法又はスリットダイ塗布法が好ましい。

[0083] 上記プレベークの条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、好ましくは70～120℃で1～15分間程度である。プレベーク後の被膜の膜厚は、好ましくは0.5～10 μm であり、より好ましくは1.0～7.0 μm 程度である。

[0084] (2) 被膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程

次いで、形成された被膜の少なくとも一部に放射線を照射する。このとき、被膜の一部にのみ照射する際には、例えば所定のパターンを有するフォトマスクを介して照射する方法によることができる。

[0085] 照射に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線等が挙げられる。このうち波長が250～550nmの範囲にある放射線が好ましい。

[0086] 放射線照射量（露光量）は、照射される放射線の波長365nmにおける強度を照度計（OAI model 356、Optical Associates Inc. 製）により測定した値として、好ましくは100～5,000J/m²、より好ましくは200～3,000J/m²である。

[0087] (3) 放射線照射後の被膜を現像する工程

次に、放射線照射後の被膜を現像することにより、不要な部分を除去して、所定のパターンを形成する。

[0088] 現像に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等のアルカリ（塩基性化合物）の水溶液を使用することができる。これらのアルカリ水溶液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒及び／又は界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。アルカリ水溶液におけるアルカリの濃度は、適当な現像性を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下とすることができる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法等のいずれでもよく、現像時間は、常温において

は10秒～180秒間程度とすることが好ましい。

[0089] (4) 現像後の被膜を加熱する工程

上記現像処理の後、パターニングされた被膜に対して、好ましくは流水洗浄を30～90秒間行った後、圧縮空気や圧縮窒素で風乾することができる。次いで、得られたパターン状の被膜を、ホットプレート、オーブン等の適当な加熱装置により、所定温度、例えば100～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上では5～30分間、オーブン中では30～180分間、加熱（ポストバーク）することにより、高い表面硬度を有する硬化膜を得ることができる。

[0090] このようにして本発明の感放射線性組成物から形成された硬化膜は、後述の実施例からも明らかなように、高い表面硬度及び優れた透明性を有する。

実施例

[0091] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0092] < [A] 光重合開始剤の合成 >

[実施例1]

1 Lの三口フラスコに、温度計、滴下ロートを装着し、窒素雰囲気下、1-〔4-（2-ヒドロキシエチルチオ）-フェニル〕-2-メチル-2-モルフォリノープロパン-1-オン（特許文献4（米国公開2003-225179号公報）参照）110 g、及びピリジン60 gを塩化メチレン360 gに溶解し、氷浴中で5℃以下に氷冷した。次いで、塩化アジポイル33.2 gを塩化メチレン100 gに溶解した溶液を、滴下ロートを通じて、2時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。反応終了後、500 mLの水を加え、生成した塩を水層に溶解させた後、分液ロートを用いて有機層を抽出した。この有機層を10質量% HCl水200 mLで2回洗浄し、その後200 mLの蒸留水で2回洗浄した。分液した有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて水分を除去し、無水硫酸ナトリウムを分離した後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られた粗結晶に対して、ジ-*i*-プロピルエー

テル400 gを加え、一度昇温溶解した後、10℃まで降温し、再結晶を行なった。析出結晶をろ過、乾燥した後、98.5 gの白色固体を得た。さらに、もう一度、ジイソプロピルエーテル400 gを用いて再結晶し、これをろ過、乾燥することによって85.3 gの白色粉末の化合物(A-1)を得た。

[0093] この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 測定、FT-IR測定及びUV測定を行い、目的の化合物が得られていることを確認した。分析結果は以下の通りであった。

[0094] $^1\text{H-NMR}$ 測定(溶媒: CDCl_3) 化学シフト σ : 8.50 ppm (芳香環水素、4H)、7.32 ppm (芳香環水素、4H)、4.35 ppm (エステル基 $-\text{O}-\text{CH}_2$ 、4H)、3.68 ppm (モルフォリン環水素 $-\text{O}-\text{CH}_2$ 、8H)、3.27 ppm ($-\text{S}-\text{CH}_2$ 、4H)、2.56 ppm (モルフォリン環水素 $-\text{N}-\text{CH}_2$ 、8H)、2.21 ppm (メチレン $-\text{CO}-\text{CH}_2$ 、2H)、1.50 ppm (メチレン $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 4H)、1.31 ppm (ジメチル、12H)

IR測定(KBr) 3005 cm^{-1} 、 2973 cm^{-1} 、 2935 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 2821 cm^{-1} 、 1754 cm^{-1} 、 1666 cm^{-1} 、 1585 cm^{-1}

UV測定(溶媒: 塩化メチレン) 極大吸収波長: 295 nm

[0095] [実施例2]

1 Lの三口フラスコに、温度計、滴下ロートを装着し、窒素雰囲気下、1-[4-(2-ヒドロキシエチルチオ)-フェニル]-2-メチル-2-モルフォリノープロパン-1-オン(特許文献4(米国公開2003-225179号公報)参照) 110 g、及びピリジン60 gを塩化メチレン360 gに溶解し、氷浴中で5℃以下に氷冷した。次いで、トリホスゲン53.8 gを塩化メチレン100 gに溶解した溶液を、滴下ロートを通じて2時間かけて滴下した。滴下終了後2時間攪拌した。反応終了後、500 mLの水を加えて生成した塩を水層に溶解させた後、分液ロートを用いて有機層を抽出した。この有機層を10質量% HCl水200 mLで2回洗浄し、その後2

00 mLの蒸留水で2回洗浄した。分液した有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて水分を除去し、無水硫酸ナトリウムを分離した後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られた粗結晶に対して、ジイソプロピルエーテル400 g加え、一度昇温溶解した後、10℃まで降温し、再結晶を行なった。析出結晶をろ過、乾燥した後、100.4 gの黄色固体を得た。さらに、もう一度、ジイソプロピルエーテル400 gを用いて再結晶し、これをろ過、乾燥することによって90.2 gの黄色粉末の化合物(A-2)を得た。

[0096] この化合物の¹H-NMR測定、FT-IR測定及びUV測定を行い、目的の化合物が得られていることを確認した。分析結果は以下の通りであった。

[0097] ¹H-NMR (溶媒: CDCl₃) 化学シフトσ: 8.50 ppm (芳香環水素、4H)、7.32 ppm (芳香環水素、4H)、4.35 ppm (エステル基-O-CH₂、4H)、3.68 ppm (モルフォリン環水素-O-CH₂、8H)、3.27 ppm (-S-CH₂、4H)、2.56 ppm (モルフォリン環水素-N-CH₂、8H)、1.31 ppm (ジメチル、12H)

IR測定 (KBr) 2973 cm⁻¹、2935 cm⁻¹、2850 cm⁻¹、2821 cm⁻¹、1754 cm⁻¹、1666 cm⁻¹、1585 cm⁻¹

UV測定 (溶媒: 塩化メチレン) 極大吸収波長: 299 nm

[0098] [実施例3]

1 Lの三口フラスコに、温度計、滴下ロートを装着し、窒素雰囲気下、1-[4-(2-ヒドロキシエチルチオ)-フェニル]-2-メチル-2-モルフォリノープロパン-1-オン(特許文献4(米国公開2003-225179号公報)参照) 110 g、及びピリジン60 gを塩化メチレン360 gに溶解し、氷浴中で5℃以下に氷冷した。次いで、4-メトキシフタル酸ジクロリド42.3 gを塩化メチレン100 gに溶解した溶液を、滴下ロートを通じて2時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。反応終了後、500 mLの水を加えて生成した塩を水層に溶解させた後、分液ロートを用いて有機層を抽出した。この有機層を10質量% HCl水200 mLで

2回洗浄し、その後200mLの蒸留水で2回洗浄した。分液した有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて水分を除去し、無水硫酸ナトリウムを分離した後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られた粗結晶に対して、ジイソプロピルエーテル400g加え、一度昇温溶解した後、10℃まで降温し、再結晶を行なった。析出結晶をろ過、乾燥した後、98.4gの黄色固体を得た。さらに、もう一度、ジイソプロピルエーテル400gを用いて再結晶し、これをろ過、乾燥することによって88.2gの黄色粉末の化合物(A-3)を得た。

[0099] この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 測定、FT-IR測定及びUV測定を行い、目的の化合物が得られていることを確認した。分析結果は以下の通りであった。

[0100] $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) 化学シフト σ : 8.50 ppm (芳香環水素、4H)、7.62 ppm (芳香環水素、1H)、7.45 ppm (芳香環水素、1H)、7.37 ppm (芳香環水素、1H)、7.32 ppm (芳香環水素、4H)、4.35 ppm (エステル基 $-\text{O}-\text{CH}_2$ 、4H)、3.74 ppm (芳香環 $-\text{O}-\text{CH}_3$ 、3H)、3.68 ppm (モルフォリン環水素 $-\text{O}-\text{CH}_2$ 、8H)、3.27 ppm ($-\text{S}-\text{CH}_2$ 、4H)、2.56 ppm (モルフォリン環水素 $-\text{N}-\text{CH}_2$ 、8H)、1.31 ppm (ジメチル、12H)

IR測定 (KBr) 2973 cm^{-1} 、 2935 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 2821 cm^{-1} 、 1754 cm^{-1} 、 1666 cm^{-1} 、 1585 cm^{-1}

UV測定 (溶媒: 塩化メチレン) 極大吸収波長: 305 nm

[0101] [実施例4]

1Lの三口フラスコに、温度計、滴下ロートを装着し、窒素雰囲気下、1-[4-(2-ヒドロキシエチルチオ)-フェニル]-2-メチル-2-モルフォリノープロパン-1-オン(特許文献4(米国公開2003-225179号公報)参照)110g、及びピリジン60gを塩化メチレン360gに溶解し、氷浴中で5℃以下に氷冷した。次いで、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジクロライド37.9gを塩化メチレン100gに溶解した

溶液を、滴下ロートを通じて2時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。反応終了後、500 mLの水を加えて生成した塩を水層に溶解させた後、分液ロートを用いて有機層を抽出した。この有機層を10質量% HCl水200 mLで2回洗浄し、その後200 mLの蒸留水で2回洗浄した。分液した有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて水分を除去し、無水硫酸ナトリウムを分離した後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られた粗結晶に対して、ジイソプロピルエーテル400 g加え、一度昇温溶解した後、10℃まで降温し、再結晶を行なった。析出結晶をろ過、乾燥した後、88.3 gの白色固体を得た。さらに、もう一度、ジイソプロピルエーテル400 gを用いて再結晶し、これをろ過、乾燥することによって82.3 gの白色粉末の化合物(A-4)を得た。

[0102] この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 測定、FT-IR測定及びUV測定を行い、目的の化合物が得られていることを確認した。分析結果は以下の通りであった。

[0103] $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) 化学シフト σ : 8.50 ppm (芳香環水素、4H)、7.32 ppm (芳香環水素、4H)、4.35 ppm (エステル基- O-CH_2 、4H)、3.68 ppm (モルフォリン環水素- O-CH_2 、8H)、3.27 ppm ($-\text{S-CH}_2$ 、4H)、2.72 ppm (シクロヘキサン- CH_2 、8H)、2.56 ppm (モルフォリン環水素- N-CH_2 、8H)、1.31 ppm (ジメチル、12H)

IR測定 (KBr) 3005 cm^{-1} 、 2973 cm^{-1} 、 2935 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 2821 cm^{-1} 、 1754 cm^{-1} 、 1666 cm^{-1} 、 1585 cm^{-1}

UV測定 (溶媒: 塩化メチレン) 極大吸収波長: 295 nm

[0104] < [C] アルカリ可溶性樹脂の合成 >

[合成例1]

冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル5質量部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250質量部を仕込み、引き続いてメタクリル酸18質量部、メタクリル酸ト

リシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル 25 質量部、スチレン 5 質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルエステル 30 質量部、及びメタクリル酸ベンジル 22 質量部を仕込んで、窒素置換した。続いて、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を 70℃ に上昇させ、この温度を 5 時間保持して重合することにより、固形分濃度 28. 8 % の共重合体 (C-1) 溶液を得た。得られた共重合体 (C-1) について、以下の装置及び条件を用いて Mw を測定したところ、13, 000 であった。

装置 : GPC-101 (昭和電工 (株) 製)

カラム : GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803 及び GPC-KF-804 を結合

移動相 : テトラヒドロフラン

[0105] <感放射線性組成物の調製>

[実施例 5]

[A] 成分として化合物 (A-1) を含有する溶液を、1 質量部 (固形分) に相当する量、[B] エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物として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) 製の「KAYARAD DPHA」) 15 質量部、[F] 密着助剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0. 01 質量部、及び [G] 界面活性剤としてフッ素系界面活性剤 ((株) ネオス製の「FTX-218」) 0. 01 質量部を混合し、固形分濃度が 30 質量% となるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径 0. 2 μ m のメンブランフィルタで濾過して、感放射線性組成物の溶液を調製した。

[0106] [実施例 6 ~ 14、比較例 1 ~ 6]

[A] ~ [G] 成分として、表 1 に記載のとおりの種類、量を使用した他は、実施例 5 と同様に感放射線性樹脂組成物の溶液を調製した。

[0107] 表 1 中、[B]、[D]、[E]、[F] 及び [G] 成分についての略称は、それぞれ次の化合物を意味する。

B-1 : 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) 製

の「KAYARAD DPHA」)

B-2: コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亜合成 (株) 製の「アロニックスTO-756」)

D-1: エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム) (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製の「イルガキュアOXE02」)

D-2: 2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製の「イルガキュア379」)

D-3: 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (商品名「イルガキュア907」、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)

E-1: フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製の「エピコート152」)

E-2: ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製の「エピコート157S65」)

F-1: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

G-1: フッ素系界面活性剤 ((株) ネオス製の「FTX-218」)

[0108] <感放射線性組成物及び硬化膜の特性評価>

上記のようにして調製した感放射線性組成物及びそれから形成された硬化膜の評価を以下のように実施した。評価結果を表1に示した。

[0109] [(1) 感放射線性組成物の放射線感度の評価]

無アルカリガラス基板上に、感放射線性組成物の溶液をそれぞれスピナーにより塗布した後、80℃のホットプレート上で3分間プレベークすることにより、感放射線性組成物の被膜 (膜厚4.0 μm) を形成した。得られた被膜上に、直径15 μm の丸状残しパターンを複数有するフォトマスクを使用して露光した。このとき、被膜表面とフォトマスクとの間に所定の間隙 (露光ギャップ) を設けた。次いで、高圧水銀ランプを用い、上記フォトマ

スクを介して、露光量を変量しつつ被膜に露光を行った。続いて、濃度を0.05質量%とした水酸化カリウム水溶液を用いて、25℃にて20秒の現像時間でシャワー法により現像した後、純水洗浄を1分間行い、さらにオーブン中230℃にて20分間ポストベークすることにより、丸状パターンを形成した。ポストベーク後のこの丸状パターンの高さを、レーザー顕微鏡（キーエンス製VK-8500）を用いて測定した。この値を下記式へ適用することで残膜率（%）を求めた。

$$\text{残膜率（\%）} = (\text{ポストベーク後のパターン高さ} / \text{初期膜厚 } 4.0 \mu\text{m}) \times 100$$

この残膜率が90%以上になる最小の露光量を、感放射線性組成物の放射線感度として表1に示した。露光量が1,000 J/m²以下の場合、放射線感度が良好であると言える。

[0110] [(2) 硬化膜の透明性の評価]

フォトリソマスクを使用せず、露光量を1,500 J/m²とした以外は、上記「(1) 感放射線性組成物の放射線感度の評価」と同様にして、ガラス基板（「NA35（NHテクノグラス（株）社製）」）上に硬化膜を形成した。分光光度計「150-20型ダブルビーム（（株）日立製作所製）」を用い、この硬化膜を有するガラス基板の光線透過率を、保護膜を有さないガラス基板を参照側として400～800 nmの範囲の波長で測定した。そのときの最低光線透過率の値を、硬化膜の透明性の評価として表1に示した。この値が95%以上のとき、硬化膜の透明性は良好であると言える。

[0111] [(3) 硬化膜の鉛筆硬度（表面硬度）の測定]

上記「(2) 硬化膜の透明性の評価」と同様に形成した硬化膜を有する基板について、JIS K-5400-1990の8.4.1鉛筆引っかかり試験により、硬化膜の鉛筆硬度（表面硬度）を測定し、結果を表1に示した。この値が3H又はそれより大きいとき、硬化膜の表面硬度は良好であると言える。

[0112] [(4) 硬化膜形成時の昇華物揮発量の評価]

シリコン基板上に感放射線性組成物の溶液をそれぞれスピナーにより塗布し、塗布膜厚が $6.0\ \mu\text{m}$ の被膜を形成した。この被膜について、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー／質量分析（ヘッドスペースサンブラ：日本分析工業（株）製、型式名「JHS-100A」；ガスクロマトグラフィー／質量分析装置：日本電子工業（株）製、「JEOL JMS-AX505W型質量分析計」）により分析を行った。パージ条件を $100^\circ\text{C}/10\text{min}$ とし、光重合開始剤由来の揮発成分の発生に関するピーク面積 A を求めた。標準物質として n -オクタン（比重： 0.701 ；注入量： $0.02\ \mu\text{L}$ ）を使用し、そのピーク面積を基準として、下記式から n -オクタン換算による光重合開始剤由来の昇華物揮発量を算出し、結果を表1に示した。

昇華物揮発量（ μg ） $= A \times (n\text{-オクタンの量（}\mu\text{g）}) / (n\text{-オクタンのピーク面積})$

この昇華物揮発量が $1.5\ \mu\text{g}$ 以下のとき、硬化膜からの昇華物が少なく、光重合開始剤の昇華性は十分低いと言える。

[0113]

[表1]

		実施例														比較例					
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6				
[A]成分	A-1 (質量部)	1				1					1	1	1								
	A-2 (質量部)		1				1														
	A-3 (質量部)			1				1													
	A-4 (質量部)				1																
[B]成分	B-1 (質量部)	15		10	5	10	10	10			10	15	15	15	10	10	10				
	B-2 (質量部)		15	5	10					5	5										
[C]成分	C-1 (質量部)					10	10	10	10		10				10	10	10				
[D]成分	D-1 (質量部)			0.1								0.1		0.5		0.3					
	D-2 (質量部)																				
	D-3 (質量部)									0.5				1.5		0.5					
	E-1 (質量部)								0.1			0.2			0.1	0.1	0.1				
[E]成分	E-2 (質量部)																				
[F]成分	F-1 (質量部)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				
[G]成分	G-1 (質量部)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				
放射線感度(J/m ²)		1000	1000	800	900	1000	1000	1000	900	800	900	1000	1500	800	1000	1200	1500				
光線透過率(%)		98	98	96	98	98	98	98	98	95	96	98	95	92	88	93	95				
表面硬度		3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	2H	2H	3H	3H	3H				
昇華物揮発量(μg)		0.6	0.6	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7	0.6	1.1	0.9	0.6	10.5	2.2	3.4	1.8	2.8				

[0114] 表1に示された結果から、本発明による新規な化合物である光重合開始剤

を含む感放射線性組成物を用いた実施例 5 ～ 14 では、放射線感度、得られる硬化膜の透明性及び表面硬度がバランス良く優れていると共に、比較例 1 ～ 6 と比べて、昇華物揮発量が格段に低減されていることが分かった。

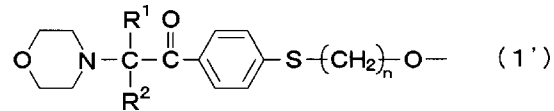
産業上の利用可能性

[0115] 本発明の新規な化合物は、光重合開始剤として使用する場合に高い放射線感度を示すと共に低い昇華性を有し、かつ高い透明性と十分な表面硬度を有する硬化膜を形成することが可能であるため、感放射線性組成物の成分として極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 同一又は異なる下記式（1'）で示される複数の基を有する化合物。

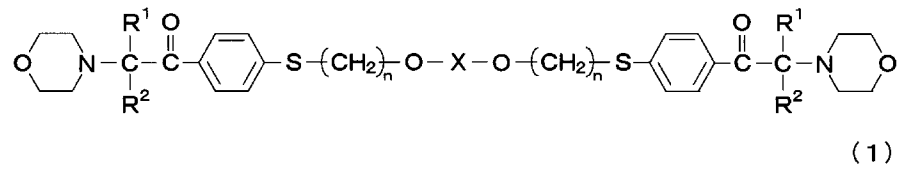
[化1]



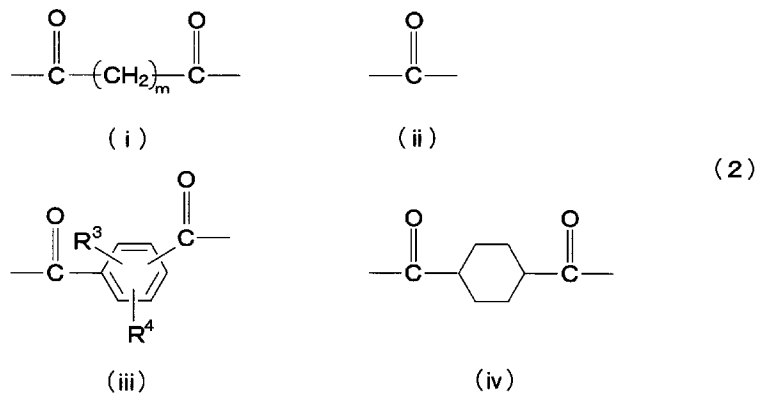
（式（1'）において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基である。 n は1～6の整数である。）

[請求項2] 下記式（1）で示される請求項1に記載の化合物。

[化2]



[化3]



（式（1）において、 R^1 、 R^2 及び n は上記式（1'）と同義である。 X は式（2）（i）～（iv）で示される2価の基のいずれかである。

式（2）（i）において、 m は1～6の整数である。式（2）（iii）において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数

1～12のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基である。)

[請求項3] [A] 光重合開始剤としての請求項1又は請求項2に記載の化合物及び

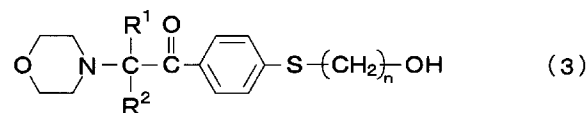
[B] エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物を含有する感放射線性組成物。

[請求項4] [C] アルカリ可溶性樹脂をさらに含有する請求項3に記載の感放射線性組成物。

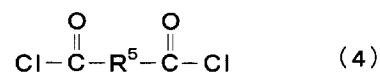
[請求項5] 請求項3又は請求項4に記載の感放射線性組成物から形成される硬化膜。

[請求項6] 塩基存在下、下記式(3)で示される前駆体化合物と、ホスゲン、トリホスゲン及び下記式(4)で示される有機酸ジクロライドからなる群より選ばれる少なくとも1種とを反応させる工程を含む請求項2に記載の化合物の製造方法。

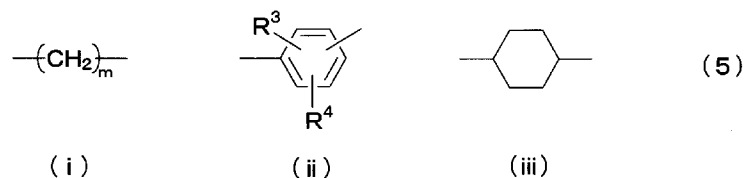
[化4]



[化5]



[化6]



(式(3)中、 R^1 、 R^2 及び n は上記式(1)と同義である。式(4)中、 R^5 は式(5)(i)～(iii)で示される2価の基のいずれかである。式(5)(i)中、 m は1～6の整数である。式(5

) (i i) 中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D295/10(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D295/10, G03F7/031, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 1996/020919 A1 (CIBA-GEIGY AG.), 11 July 1996 (11.07.1996), claims 35, 37, 48; pages 22 to 23; examples A10, A13, A14 & JP 10-512308 A & JP 9-512493 A & JP 10-512000 A & JP 10-512239 A & JP 3560980 B & US 6087412 A & US 6204306 B1 & EP 800511 A & EP 800541 A & EP 800657 A & EP 793541 A & WO 1996/020964 A1 & WO 1996/021167 A1 & DE 59504366 C & DE 59505153 C & DE 59506915 D & DE 69514835 D & DE 69514835 T & NO 973021 A & AU 4387396 A & FI 972698 A & BR 9510177 A & MX 9704918 A & NO 973019 A & NO 973020 A & NO 973018 A	1, 3-5

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 August, 2010 (18.08.10)Date of mailing of the international search report
31 August, 2010 (31.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061335

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& NZ 297369 A & AU 4251596 A & ES 2125676 T & FI 972611 A & FI 972738 A & HU 77423 A & AT 173742 T & AT 184812 T & BR 9510434 A & CA 2208967 A & CA 2208996 A & IL 116488 D & ES 2138246 T & PT 800511 E & TW 434456 B & GR 3032210 T & CN 1171798 A & CN 1173227 A & MX 9704917 A & MX 9704920 A & AU 701751 B	
	& AU 4251496 A & AU 4251696 A & ES 2128110 T & FI 972737 A & BR 9510122 A & ZA 9511002 A & AT 176915 T & AT 189210 T & CA 2208664 A & CA 2208977 A & CZ 9702061 A & PL 321142 A & ES 2142506 T & DK 800511 T & GR 3029377 T & GR 3032930 T & CN 1173148 A & CN 1174547 A & MX 9704919 A & AU 692979 B & AU 700575 B	
A	JP 2007-86565 A (JSR Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), claim 1; example 1; table 2 & CN 1940724 A	1-6
A	JP 2009-122533 A (Fujifilm Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claim 1; paragraphs [0193] to [0194] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D295/10(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D295/10, G03F7/031, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 1996/020919 A1 (CIBA-GEIGY AG) 1996.07.11, 請求項 3 5、3 7、4 8、第 2 2 頁～第 2 3 頁、E x a m p l e A 1 0、A 1 3、A 1 4 & JP 10-512308 A & JP 9-512493 A & JP 10-512000 A & JP 10-512239 A & JP 3560980 B & US 6087412 A & US 6204306 B1 & EP 800511 A & EP 800541 A & EP 800657 A & EP 793541 A & WO 1996/020964 A1 & WO 1996/021167 A1 & DE 59504366 C & DE 59505153 C & DE 59506915 D & DE 69514835 D & DE 69514835 T & NO 973021 A & AU 4387396 A & FI 972698 A & BR 9510177 A & MX 9704918 A & NO 973019 A & NO	1, 3-5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早乙女 智美

4 P

4 7 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	973020 A & NO 973018 A & NZ 297369 A & AU 4251496 A & AU 4251596 A & AU 4251696 A & ES 2125676 T & ES 2128110 T & FI 972611 A & FI 972737 A & FI 972738 A & BR 9510122 A & HU 77423 A & ZA 9511002 A & AT 173742 T & AT 176915 T & AT 184812 T & AT 189210 T & BR 9510434 A & CA 2208664 A & CA 2208967 A & CA 2208977 A & CA 2208996 A & CZ 9702061 A & IL 116488 D & PL 321142 A & ES 2138246 T & ES 2142506 T & PT 800511 E & DK 800511 T & TW 434456 B & GR 3029377 T & GR 3032210 T & GR 3032930 T & CN 1171798 A & CN 1173148 A & CN 1173227 A & CN 1174547 A & MX 9704917 A & MX 9704919 A & MX 9704920 A & AU 692979 B & AU 701751 B & AU 700575 B	
A	JP 2007-86565 A (J S R 株式会社) 2007. 04. 05, 請求項 1、実施例 1、【表 2】 & CN 1940724 A	1-6
A	JP 2009-122533 A (富士フイルム株式会社) 2009. 06. 04, 請求項 1、段落【0 1 9 3】－【0 1 9 4】 (ファミリーなし)	1-6