

(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
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157676 A1

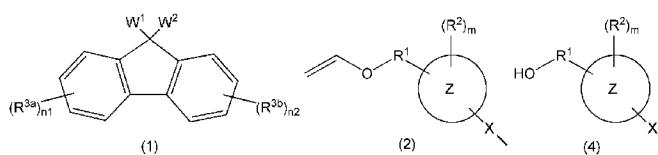
- (51) 国際特許分類:
C07C 43/215 (2006.01) C08F 16/12 (2006.01)
C07C 43/23 (2006.01) C08F 16/32 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C07C 309/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059311
- (22) 国際出願日: 2014年3月28日(28.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-075395 2013年3月29日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP). 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 塩田 大(SHIOTA, Dai); 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 野田 国宏(NODA, Kunihiro); 〒2110012 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

- Kanagawa (JP). 千坂 博樹(CHISAKA, Hiroki); 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 赤井泰之(AKAI, Yasuyuki); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 高瀬 一郎(TAKASE, Ichiro); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 榎▲崎▼ 美也(NARASAKI, Yoshiya); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 谷田 大輔(TANIDA, Daisuke); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 北尾 久平(KITAO, Kyuhei); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サビアタワー Tokyo (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: VINYL-GROUP-CONTAINING FLUORENE COMPOUND

(54) 発明の名称: ビニル基含有フルオレン系化合物



(57) Abstract: Provided is a novel vinyl-group-containing fluorene compound and a method for producing the same, a polymerizable monomer and cross-linking agent comprising this compound, a leaving-group-containing fluorene compound, a monovinyl-group-containing fluorene compound, methods for producing the same, a fluorene compound containing a monovinyl group and a mono(meth)acryloyloxy group, a fluorene compound containing a (meth)acryloyloxy group, and methods for producing the same. This vinyl-group-containing fluorene compound is represented by formula (1) (In the formula, W¹ and W² represent a group represented by formula (2), a group represented by formula (4), a hydroxyl group, or a (meth)acryloyloxy group, R^{3a} and R^{3b} represent a cyano group, a halogen atom, or a monovalent hydrocarbon, and n1 and n2 are integers of 0-4. In formulas (2) and (4), a ring (Z) is an aromatic hydrocarbon ring, X is a single bond or a group represented by -S-, R¹ is a single bond or a C1-4 alkylene group, R² is a specific substituent group such as a monovalent hydrocarbon, and m is an integer of 0 or greater.)

(57) 要約: 新規なビニル基含有フルオレン系化合物及びその製造方法、上記化合物からなる重合性モノマー及び架橋剤、脱離基含有フルオレン系化合物、モノビニル基含有フルオレン系化合物及びその製造方法、モノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物、並びに(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物及びその製造方法を提供する。本発明に係るビニル基含有フルオレン系化合物は式(1)で表される(式中、W¹及びW²は式(2)で表される基、式(4)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基、R^{3a}及びR^{3b}はシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基、n1及びn2は0~4の整数。式(2)及び(4)中、環Zは芳香族炭化水素環、Xは単結合又は-S-で示される基、R¹は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基、R²は1価炭化水素基等の特定の置換基、mは0以上の整数)。

WO 2014/157676 A1



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ビニル基含有フルオレン系化合物

技術分野

[0001] 本発明は、ビニル基含有フルオレン系化合物、上記ビニル基含有フルオレン系化合物からなる重合性モノマー、上記ビニル基含有フルオレン系化合物からなる架橋剤、上記ビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法、脱離基含有フルオレン系化合物、モノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法、モノビニル基含有フルオレン系化合物、モノビニル基及びモノ（メタ）アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物、並びに（メタ）アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フルオレン骨格（9，9－ビスフェニルフルオレン骨格等）を有する化合物は、光透過率、屈折率等の光学的特性、耐熱性等の熱的特性において優れた機能を有することが知られている。そのため、フルオレン骨格を有する化合物は、レンズ、プリズム、フィルター、画像表示材料、光ディスク用基板、光ファイバー、光導波路、ケーシング材料、フィルム、コーティング材料等の光学部材の原料として用いられている。このようなフルオレン骨格を有する化合物としては、例えば、特許文献1に開示されているものが挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-201791号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、新規なビニル基含有フルオレン系化合物、上記ビニル基含有フルオレン系化合物からなる重合性モノマー、上記フルオレン系化合物からなる架橋剤、上記ビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法、脱離基含有フ

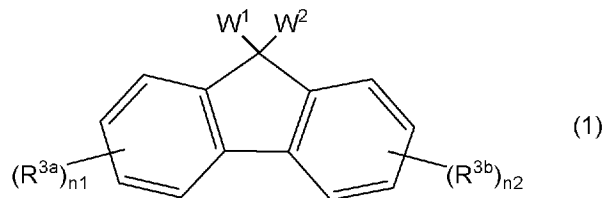
ルオレン系化合物、モノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法、モノビニル基含有フルオレン系化合物、モノビニル基及びモノ（メタ）アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物、並びに（メタ）アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、新規なビニル基含有フルオレン系化合物を見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

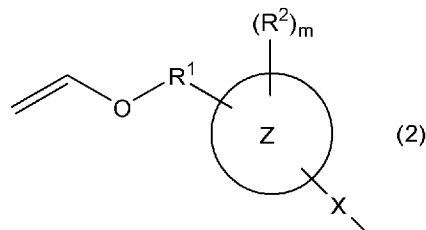
[0006] 本発明の第一の態様は、下記一般式（1）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物である。

[0007] [化1]



（式中、 W^1 及び W^2 は独立に下記一般式（2）で表される基、下記一般式（4）で表される基、水酸基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^1 及び W^2 は同時に水酸基でも下記一般式（4）で表される基でもなく、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 n_1 及び n_2 は独立に0～4の整数を示す。）

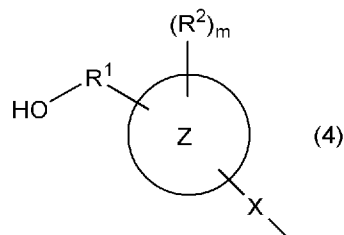
[0008] [化2]



（式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価

炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示す。)

[0009] [化3]



(式中、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及び m は上記の通りである。)

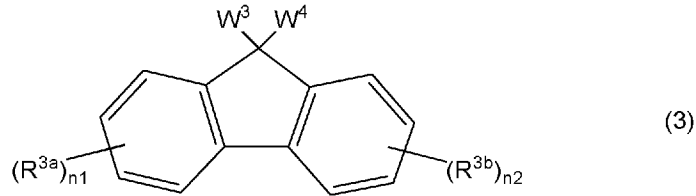
[0010] 本発明の第二の態様は、上記ビニル基含有フルオレン系化合物からなる重合性モノマーである。

[0011] 本発明の第三の態様は、 W^1 及び W^2 は独立に上記一般式(2)で表される基又は(メタ)アクリロイルオキシ基である上記ビニル基含有フルオレン系化合物からなる架橋剤である。

[0012] 本発明の第四の態様は、下記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物から、下記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物を経由して、下記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化

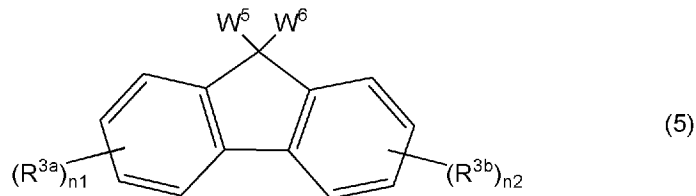
合物を得ることを特徴とするビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法である。

[0013] [化4]



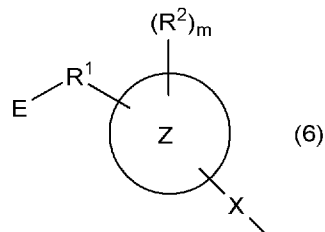
(式中、 W^3 及び W^4 は独立に上記一般式(4)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^3 及び W^4 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0014] [化5]



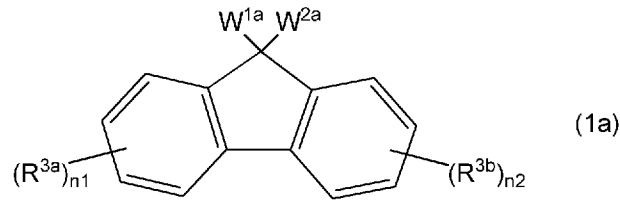
(式中、 W^5 及び W^6 は独立に下記一般式(6)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^5 及び W^6 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0015] [化6]



(式中、Eは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンシルホニルオキシ基、トリフルオロメタンシルホニルオキシ基、パラトルエンシルホニルオキシ基、又はベンゼンシルホニルオキシ基で置換された炭素数1~4のアルキルオキシ基を示し、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及びmは上記の通りである。)

[0016] [化7]

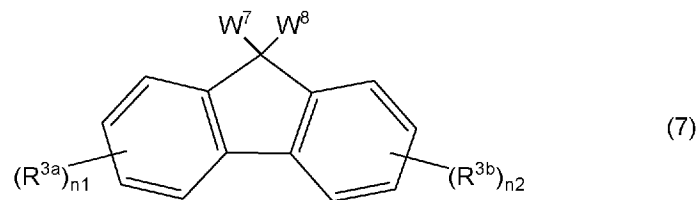


(式中、 W^{1a} 及び W^{2a} は独立に上記一般式(2)で表される基、上記一般式(4)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^{1a} 及び W^{2a} は同時に水酸基でも上記一般式(4)で表される基でも(メタ)アクリロイルオキシ基でもなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0017] 本発明の第五の態様は、上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物である。

[0018] 本発明の第六の態様は、下記一般式(7)で表されるヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物から、上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物を経由して、上記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とするビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法である。

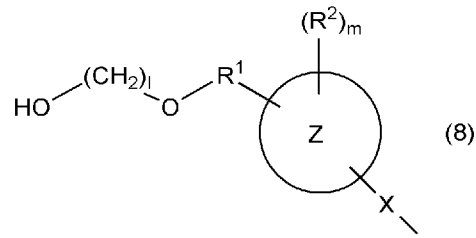
[0019] [化8]



(式中、 W^7 及び W^8 は独立に下記一般式(8)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^7 及び W^8 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0020]

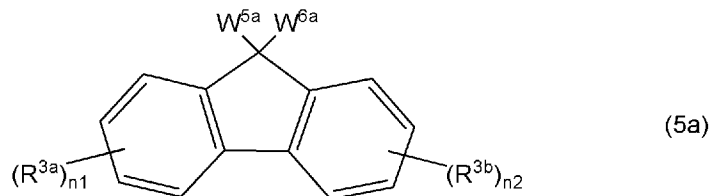
[化9]



(式中、 l は 1 ~ 4 の整数を示し、環 Z、X、 R^1 、 R^2 、及び m は上記の通りである。)

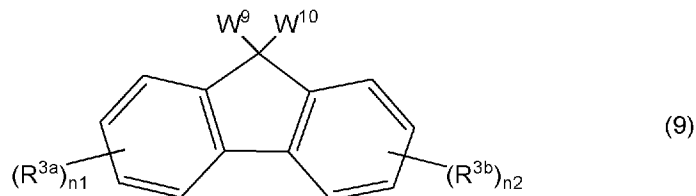
[0021] 本発明の第七の態様は、下記一般式 (5 a) で表される脱離基含有フルオレン系化合物から下記一般式 (9) で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とするモノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法である。

[0022] [化10]



(式中、 W^{5a} 及び W^{6a} は上記一般式 (6) で表される基を示し、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 n_1 、及び n_2 は上記の通りである。)

[0023] [化11]



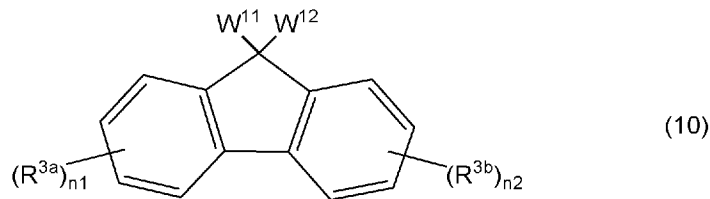
(式中、 W^9 及び W^{10} のいずれか一方は上記一般式 (2) で表される基を示し、他方は上記一般式 (6) で表される基を示し、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 n_1 、及び n_2 は上記の通りである。)

[0024] 本発明の第八の態様は、上記一般式 (9) で表されるモノビニル基含有フ

ルオレン系化合物である。

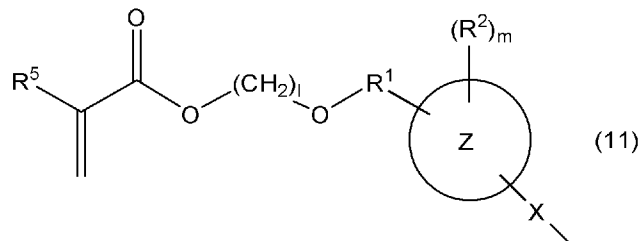
[0025] 本発明の第九の態様は、下記一般式(10)で表されるモノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物である。

[0026] [化12]



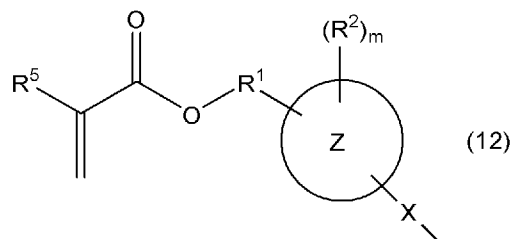
(式中、 W^{11} 及び W^{12} のいずれか一方は上記一般式(2)で表される基を示し、他方は下記一般式(11)又は(12)で表される基を示し、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 n_1 及び n_2 は独立に0~4の整数を示す。)

[0027] [化13]



(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、環Z、X、 R^1 、 R^2 、 m 、及び l は上記の通りである。)

[0028] [化14]

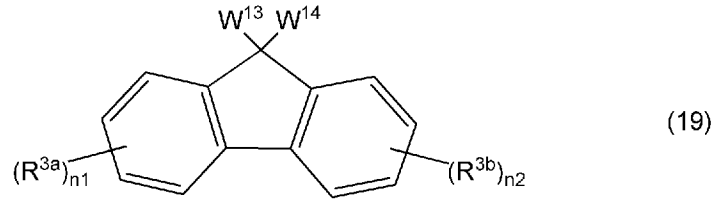


(式中、環Z、X、 R^1 、 R^2 、 R^5 、及び m は上記の通りである。)

[0029] 本発明の第十の態様は、下記一般式(19)で表される(メタ)アクリロ

イルオキシ基含有フルオレン系化合物である。

[0030] [化15]



(式中、 W^{13} 及び W^{14} は独立に上記一般式(12)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^{13} 及び W^{14} の少なくとも一方は上記一般式(12)で表される基であり、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0031] 本発明の第十一の態様は、上記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物から上記一般式(19)で表される(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とする(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物の製造方法である。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、新規なビニル基含有フルオレン系化合物、上記ビニル基含有フルオレン系化合物からなる重合性モノマー、上記フルオレン系化合物からなる架橋剤、上記ビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法、脱離基含有フルオレン系化合物、モノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法、モノビニル基含有フルオレン系化合物、モノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物、並びに(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物及びその製造方法を提供することができる。

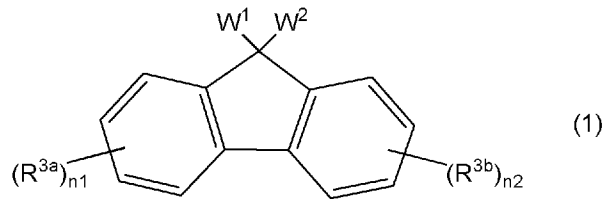
発明を実施するための形態

[0033] ≪一般式(1)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物≫

本発明に係るビニル基含有フルオレン系化合物は、下記一般式(1)で表されるものである。

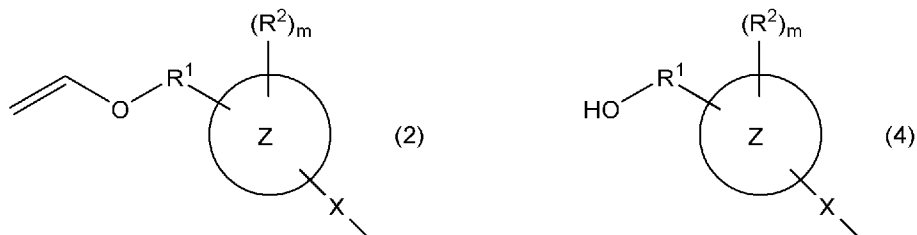
[0034]

[化16]



[0035] 上記一般式（１）において、 W^1 及び W^2 は、独立に下記一般式（２）で表される基、下記一般式（４）で表される基、水酸基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^1 及び W^2 は同時に水酸基でも下記一般式（４）で表される基でもない。 W^1 及び W^2 の少なくとも一方は、下記一般式（２）で表される基であることが好ましく、 W^1 及び W^2 のいずれもが下記一般式（２）で表される基であることがより好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリロイル」という用語は、アクリロイルとメタクリロイルの両方を意味する。

[0036] [化17]



[0037] 上記一般式（２）及び（４）において、環 Z としては、例えば、ベンゼン環、縮合多環式芳香族炭化水素環〔例えば、縮合二環式炭化水素環（例えば、ナフタレン環等の C_{8-20} 縮合二環式炭化水素環、好ましくは C_{10-16} 縮合二環式炭化水素環）、縮合三環式芳香族炭化水素環（例えば、アントラセン環、フェナントレン環等）等の縮合２乃至４環式芳香族炭化水素環〕等が挙げられる。環 Z は、ベンゼン環又はナフタレン環であるのが好ましく、ナフタレン環であるのがより好ましい。なお、 W^1 及び W^2 がいずれも上記一般式（２）で表される基である場合、又は、 W^1 及び W^2 の一方が上記一般式（２）で表される基であり、他方が上記一般式（４）で表される基である場合、

W¹に含まれる環ZとW²に含まれる環Zとは、同一でも異なってもよく、例えば、一方の環がベンゼン環、他方の環がナフタレン環等であってもよいが、いずれの環もナフタレン環であることが特に好ましい。また、フルオレンの9位にXを介して結合する環Zの置換位置は、特に限定されない。例えば、環Zがナフタレン環の場合、フルオレンの9位に結合する環Zに対応する基は、1-ナフチル基、2-ナフチル基等であってもよい。

[0038] 上記一般式(2)及び(4)において、Xは、独立に単結合又は-S-で示される基を示し、典型的には単結合である。

[0039] 上記一般式(2)及び(4)において、R¹としては、例えば、単結合；メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブタン-1, 2-ジイル基等の炭素数1~4のアルキレン基が挙げられ、単結合；C₂₋₄アルキレン基（特に、エチレン基、プロピレン基等のC₂₋₃アルキレン基）が好ましく、単結合がより好ましい。なお、W¹及びW²がいずれも上記一般式(2)で表される基である場合、又は、W¹及びW²の一方が上記一般式(2)で表される基であり、他方が上記一般式(4)で表される基である場合、W¹に含まれるR¹とW²に含まれるR¹とは、同一であってもよく、異なってもよい。

[0040] 上記一般式(2)及び(4)において、R²としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のC₁₋₁₂アルキル基、好ましくはC₁₋₈アルキル基、より好ましくはC₁₋₆アルキル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基等のC₅₋₁₀シクロアルキル基、好ましくはC₅₋₈シクロアルキル基、より好ましくはC₅₋₆シクロアルキル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のC₆₋₁₄アリール基、好ましくはC₆₋₁₀アリール基、より好ましくはC₆₋₈アリール基等）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基等のC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキル基等）等の1価炭化水素基；水酸基；アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC₁₋₁₂アルコキシ基、好ましくはC₁₋₈アルコキシ基、より好ましくはC₁₋₆アルコ

キシ基等)、シクロアルコキシ基(シクロヘキシルオキシ基等の C_{5-10} シクロアルコキシ基等)、アリーールオキシ基(フェノキシ基等の C_{6-10} アリーールオキシ基)、アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基等の C_{6-10} アリーール- C_{1-4} アルキルオキシ基)等の $-OR^{4a}$ で示される基[式中、 R^{4a} は1価炭化水素基(上記例示の1価炭化水素基等)を示す。];アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等の C_{1-12} アルキルチオ基、好ましくは C_{1-8} アルキルチオ基、より好ましくは C_{1-6} アルキルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(シクロヘキシルチオ基等の C_{5-10} シクロアルキルチオ基等)、アリーールチオ基(フェニルチオ基等の C_{6-10} アリーールチオ基)、アラルキルチオ基(例えば、ベンジルチオ基等の C_{6-10} アリーール- C_{1-4} アルキルチオ基)等の $-SR^{4b}$ で示される基[式中、 R^{4b} は1価炭化水素基(上記例示の1価炭化水素基等)を示す。];アシル基(アセチル基等の C_{1-6} アシル基等);アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基等の C_{1-4} アルコキシカルボニル基等);ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等);ニトロ基;シアノ基;メルカプト基;カルボキシル基;アミノ基;カルバモイル基;アルキルアミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基等の C_{1-12} アルキルアミノ基、好ましくは C_{1-8} アルキルアミノ基、より好ましくは C_{1-6} アルキルアミノ基等)、シクロアルキルアミノ基(シクロヘキシルアミノ基等の C_{5-10} シクロアルキルアミノ基等)、アリーールアミノ基(フェニルアミノ基等の C_{6-10} アリーールアミノ基)、アラルキルアミノ基(例えば、ベンジルアミノ基等の C_{6-10} アリーール- C_{1-4} アルキルアミノ基)等の $-NHR^{4c}$ で示される基[式中、 R^{4c} は1価炭化水素基(上記例示の1価炭化水素基等)を示す。];ジアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基等のジ(C_{1-12} アルキル)アミノ基、好ましくはジ(C_{1-8} アルキル)アミノ基、より好ましくはジ(C_{1-6} アルキル)アミノ基等)、ジシクロアルキルアミノ基(ジシクロヘキシルアミノ基等のジ(C_{5-10} シクロアルキル)アミノ基等)、ジアリーールアミノ基

(ジフェニルアミノ基等のジ(C₆₋₁₀アリール)アミノ基)、ジアラルキルアミノ基(例えば、ジベンジルアミノ基等のジ(C₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキル)アミノ基)等の-N(R^{4d})₂で示される基[式中、R^{4d}は独立に1価炭化水素基(上記例示の1価炭化水素基等)を示す。];(メタ)アクリロイルオキシ基;スルホ基;上記の1価炭化水素基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、-NHR^{4c}で示される基、もしくは-N(R^{4d})₂で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が上記の1価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基[例えば、アルコキシアリール基(例えば、メトキシフェニル基等のC₁₋₄アルコキシC₆₋₁₀アリール基)、アルコキシカルボニルアリール基(例えば、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等のC₁₋₄アルコキシカルボニルC₆₋₁₀アリール基等)]等が挙げられる。

[0041] これらのうち、代表的には、R²は、1価炭化水素基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基等であってもよい。

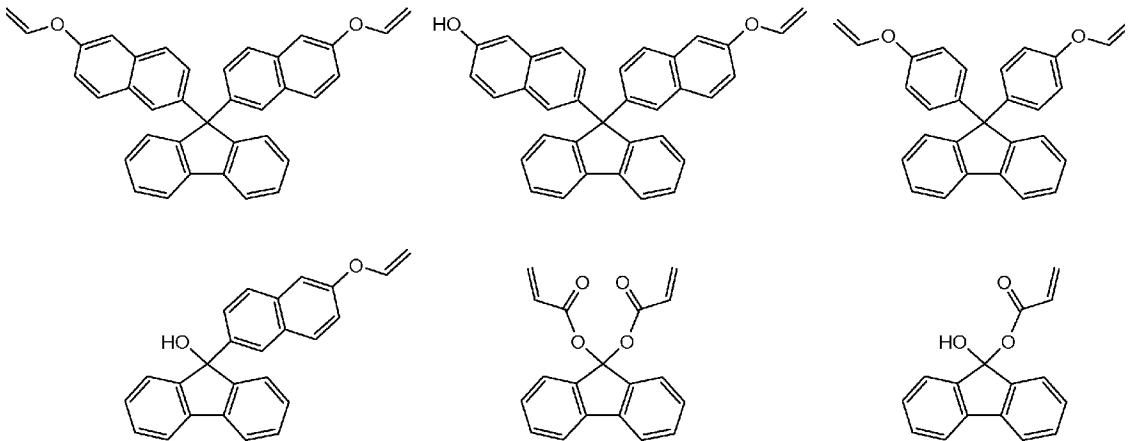
[0042] 好ましいR²としては、1価炭化水素基[例えば、アルキル基(例えば、C₁₋₆アルキル基)、シクロアルキル基(例えば、C₅₋₈シクロアルキル基)、アリール基(例えば、C₆₋₁₀アリール基)、アラルキル基(例えば、C₆₋₈アリール-C₁₋₂アルキル基)等]、アルコキシ基(C₁₋₄アルコキシ基等)等が挙げられる。特に、R^{2a}及びR^{2b}は、アルキル基[C₁₋₄アルキル基(特にメチル基)等]、アリール基[例えば、C₆₋₁₀アリール基(特にフェニル基)等]等の1価炭化水素基(特に、アルキル基)であるのが好ましい。

- [0043] なお、 m が2以上の整数である場合、 R^2 は互いに異なっていてもよく、同一であってもよい。また、 W^1 及び W^2 がいずれも上記一般式(2)で表される基である場合、又は、 W^1 及び W^2 の一方が上記一般式(2)で表される基であり、他方が上記一般式(4)で表される基である場合、 W^1 に含まれる R^2 と W^2 に含まれる R^2 とは、同一であってもよく、異なっていてもよい。
- [0044] 上記一般式(2)及び(4)において、 R^2 の数 m は、環 Z の種類に応じて選択でき、例えば、0~4、好ましくは0~3、より好ましくは0~2であってもよい。なお、 W^1 及び W^2 がいずれも上記一般式(2)で表される基である場合、又は、 W^1 及び W^2 の一方が上記一般式(2)で表される基であり、他方が上記一般式(4)で表される基である場合、 W^1 における m と W^2 における m とは、同一でも異なっていてもよい。
- [0045] 上記一般式(1)において、 R^{3a} 及び R^{3b} としては、通常、非反応性置換基、例えば、シアノ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、1価炭化水素基[例えば、アルキル基、アリール基(フェニル基等の C_6-10 アリール基)等]等が挙げられ、シアノ基又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基等の C_{1-6} アルキル基(例えば、 C_{1-4} アルキル基、特にメチル基)等が例示できる。なお、 n_1 が2以上の整数である場合、 R^{3a} は互いに異なっていてもよく、同一であってもよい。また、 n_2 が2以上の整数である場合、 R^{3b} は互いに異なっていてもよく、同一であってもよい。更に、 R^{3a} と R^{3b} とが同一であってもよく、異なっていてもよい。また、フルオレンを構成するベンゼン環に対する R^{3a} 及び R^{3b} の結合位置(置換位置)は、特に限定されない。好ましい置換数 n_1 及び n_2 は、0又は1、特に0である。なお、 n_1 及び n_2 は、互いに同一でも異なっていてもよい。
- [0046] 上記一般式(1)で表される化合物は、フルオレン骨格を有する化合物としての優れた光学的特性及び熱的特性を保持しつつ、ビニロキシ基及び/又は(メタ)アクリロイルオキシ基を有するため、高い反応性を有する。この

ような上記一般式（１）で表される化合物は、重合することができるため、重合性モノマーとして機能する。特に、 W^1 及び W^2 がいずれも上記一般式（２）で表される基である場合、上記一般式（１）で表される化合物は、カチオン重合することができるため、カチオン重合性モノマーとして機能する。一方、 W^1 及び W^2 がいずれも（メタ）アクリロイルオキシ基である場合、上記一般式（１）で表される化合物は、ラジカル重合することができるため、ラジカル重合性モノマーとして機能する。また、上記一般式（１）で表される化合物は、 W^1 及び W^2 が独立に上記一般式（２）で表される基又は（メタ）アクリロイルオキシ基である場合、ビニロキシ基及び／又は（メタ）アクリロイルオキシ基の形で含まれる２個のビニル基が別々の分子と反応することができるため、架橋剤として好適に用いることができる。更に、上記一般式（１）で表される化合物は、高い硬度を有する硬化物を与え、組成物中の基材成分として好ましい。加えて、上記一般式（１）で表される化合物をネガ型感光性樹脂組成物に含有させた際には、良好な微小パターンニング特性を得ることが可能である。

[0047] 上記一般式（１）で表される化合物のうち、特に好ましい具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

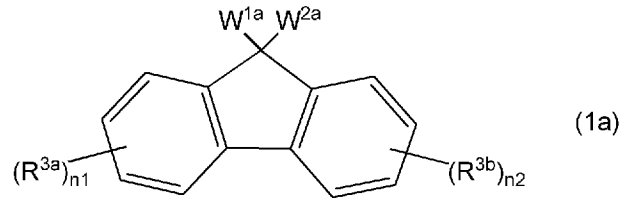
[0048] [化18]



[0049] 《一般式（１ a）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法》
 上記一般式（１）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物の中でも、

下記一般式（1 a）で表されるものは、例えば、下記の製造方法 1～3 により製造することができる。

[0050] [化19]



（式中、 W^{1a} 及び W^{2a} は独立に上記一般式（2）で表される基、上記一般式（4）で表される基、水酸基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^{1a} 及び W^{2a} は同時に水酸基でも上記一般式（4）で表される基でも（メタ）アクリロイルオキシ基でもなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。）

[0051] <製造方法 1>

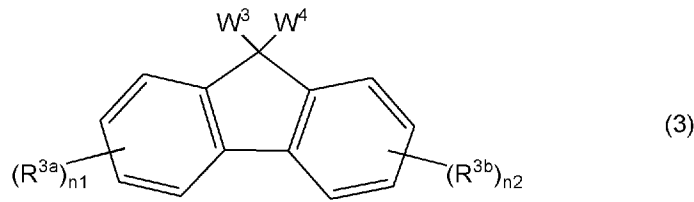
上記一般式（1 a）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物は、例えば、特開 2008-266169 号公報に記載の製造方法に従い、遷移元素化合物触媒及び無機塩基の存在下、下記一般式（13）で表されるビニルエステル化合物と、下記一般式（3）で表される水酸基含有フルオレン系化合物とを反応させることにより、合成することが可能である。上記無機塩基は、粒子径 $150\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を 10 重量%以上含有する固体の無機塩基であることが好ましい。具体的には、上記一般式（1 a）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物は、後述する合成例 1～3 のようにして合成することが可能である。

[0052] $R^6 - CO - O - CH = CH_2$ (13)

（式中、 R^6 は、水素原子又は有機基を示す。）

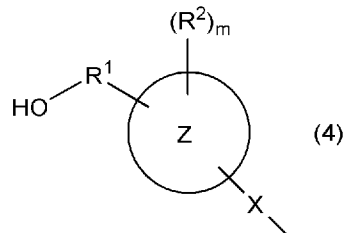
[0053]

[化20]



(式中、 W^3 及び W^4 は独立に下記一般式(4)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^3 及び W^4 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0054] [化21]

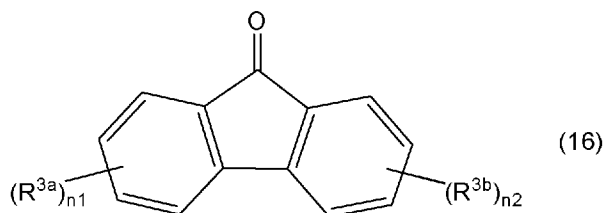
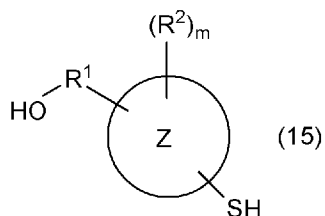
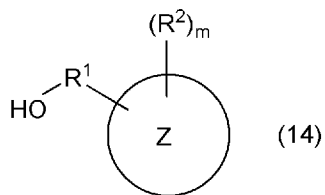


(式中、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及びmは上記の通りである。)

[0055] なお、上記一般式(3)で表される化合物は、例えば、酸触媒の存在下、下記一般式(14)で表される化合物及び／又は下記一般式(15)で表される化合物と、下記一般式(16)で表される化合物とを反応させることにより、合成することができる。適宜、下記一般式(14)で表される化合物及び下記一般式(15)で表される化合物の組み合わせ方や添加量等を調整することにより、上記一般式(3)で表される所望の水酸基含有フルオレン系化合物を得ることができる。また、反応後に、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等の公知の分離方法により、目的とする水酸基含有フルオレン系化合物を分離してもよい。

[0056]

[化22]



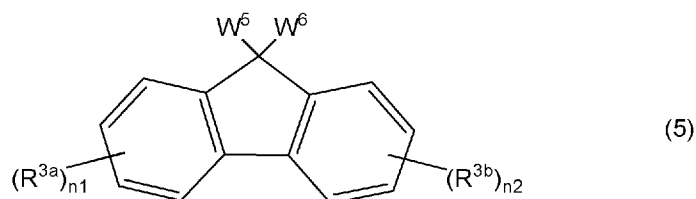
(上記一般式 (14)、(15)、及び (16) 中、環 Z、 R^1 、 R^2 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m 、 n_1 、及び n_2 は上記の通りである。)

[0057] 上記一般式 (3) で表される化合物の合成に用いられる酸触媒、反応条件等としては、例えば、特許文献 1 又は特開 2002-255929 号公報において、特許請求の範囲に記載されたフルオレン系化合物の製造方法に用いることができると記載されているものが挙げられる。

[0058] <製造方法 2>

上記一般式 (1a) で表される化合物は、例えば、上記一般式 (3) で表される水酸基含有フルオレン系化合物から、下記一般式 (5) で表される脱離基含有フルオレン系化合物を経由して、上記一般式 (1a) で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを含む製造方法により、合成することも可能である。

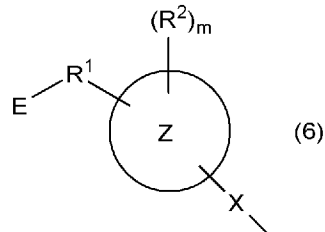
[0059] [化23]



(式中、 W^5 及び W^6 は独立に下記一般式 (6) で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^5 及び W^6 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 n_1 、及び

n 2 は上記の通りである。)

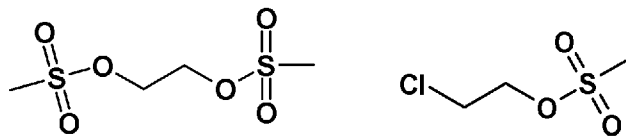
[0060] [化24]



(式中、Eは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基、又はベンゼンスルホニルオキシ基で置換された炭素数1～4のアルキルオキシ基を示し、環Z、X、R¹、R²、及びmは上記の通りである。)

[0061] 上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物は、例えば、上記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物と脱離基含有化合物とを反応させることにより、合成することができる。脱離基含有化合物としては、例えば、塩化チオニル、下記式で表される化合物等が挙げられる。また、反応温度としては、例えば、-20～150℃、好ましくは-10～140℃、より好ましくは30～130℃が挙げられる。

[0062] [化25]



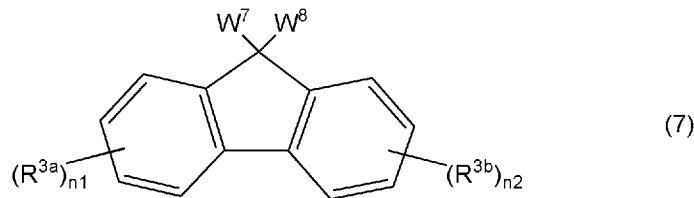
[0063] 上記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物は、例えば、上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物とビニル化剤とを反応させることにより、合成することができる。ビニル化剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロウンデセン、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムエト

キシド、カリウム-*t*-ブトキシド等が挙げられ、好ましくはジアザビスクロウンデセン、ナトリウムエトキシド、カリウム-*t*-ブトキシド等が挙げられ、より好ましくはカリウム-*t*-ブトキシドが挙げられる。また、反応温度としては、例えば、 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ が挙げられる。

[0064] <製造方法3>

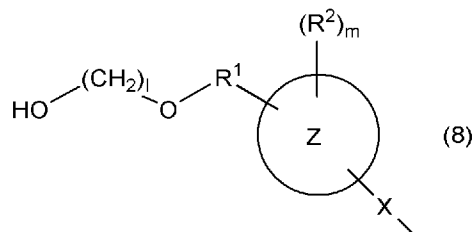
上記一般式(1a)で表される化合物は、例えば、下記一般式(7)で表されるヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物から、上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物を経由して、上記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを含む製造方法により、合成することも可能であり、具体的には、後述する合成例4及び5並びに合成例12及び13のようにして合成することが可能である。

[0065] [化26]



(式中、 W^7 及び W^8 は独立に下記一般式(8)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^7 及び W^8 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

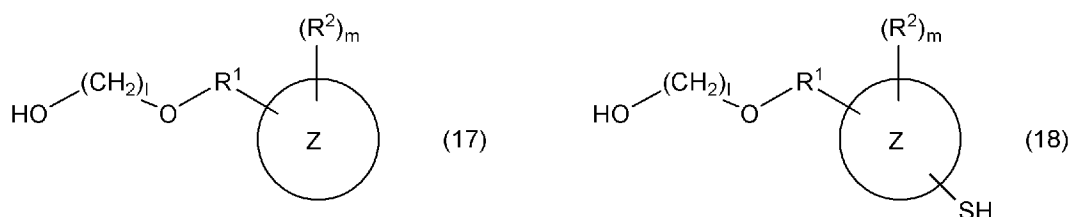
[0066] [化27]



(式中、 l は1~4の整数を示し、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及び m は上記の通りである。)

[0067] 上記一般式(7)で表されるヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物は、例えば、酸触媒の存在下、下記一般式(17)で表される化合物及び／又は下記一般式(18)で表される化合物と、上記一般式(16)で表される化合物とを反応させることにより、合成することができる。適宜、下記一般式(17)で表される化合物及び下記一般式(18)で表される化合物の組み合わせ方や添加量等を調整することにより、上記一般式(7)で表される所望のヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物を得ることができる。また、反応後に、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等の公知の分離方法により、目的とするヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物を分離してもよい。上記一般式(7)で表される化合物の合成に用いられる酸触媒、反応条件等としては、例えば、上記一般式(3)で表される化合物の合成方法の説明中で例示したものが挙げられる。

[0068] [化28]



(上記一般式(17)及び(18)中、環Z、R¹、R²、及びmは上記の通りである。)

[0069] 上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物は、例えば、上記一般式(7)で表されるヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物と脱離基含有化合物とを反応させることにより、合成することができる。脱離基含有化合物及び反応温度としては、例えば、上記製造方法2について例示したものが挙げられる。

[0070] 上記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物は、例えば、上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物とビニル化剤とを反応させることにより、合成することができる。ビニル化剤及び反応温度としては、例えば、上記製造方法2について例示したものが挙げられる。

。

[0071] 製造方法3により、上記一般式(7)で表されるヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物から、高収率で、上記一般式(1a)で表される化合物を得ることができる。例えば、合成例4及び5において、9, 9'-ビス(6-ビニルオキシ-2-ナフチル)フルオレンの収率は77%であり、合成例12及び13において、9, 9'-ビス(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの収率は79%であった。製造方法3によれば、上記一般式(1a)で表される化合物の精製工程における負荷を低くすることができる。また、製造方法3では、常圧で反応を行うことができるため、耐熱容器等の特別の反応設備が不要であり、より簡便な装置を用いることができる。更に、製造方法3では、アセチレンガス等の可燃性ガスが用いられておらず、より安全に上記一般式(1a)で表される化合物を製造することができる。

[0072] 《一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物》

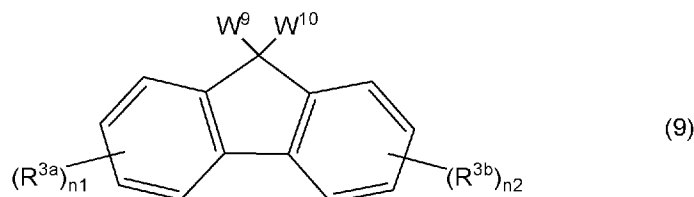
本発明に係る脱離基含有フルオレン系化合物は、上記一般式(5)で表されるものである。この脱離基含有フルオレン系化合物は、上記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を製造するための中間体として有用である。上記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物は、例えば、上記製造方法2又は3中で説明した方法により合成することができる。

[0073] 《一般式(9)で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物及びその製造方法》

本発明に係るモノビニル基含有フルオレン系化合物は、下記一般式(9)で表されるものである。このモノビニル基含有フルオレン系化合物は、上記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を製造するための中間体として有用である。

[0074]

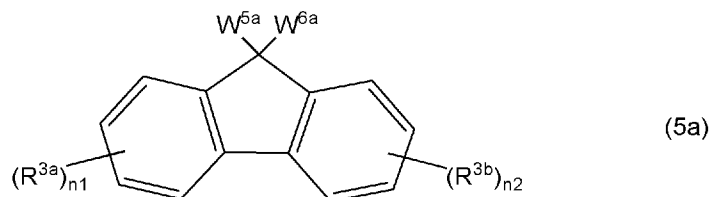
[化29]



(式中、 W^9 及び W^{10} のいずれか一方は上記一般式(2)で表される基を示し、他方は上記一般式(6)で表される基を示し、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0075] 上記一般式(9)で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物は、下記一般式(5a)で表される脱離基含有フルオレン系化合物から上記一般式(9)で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを含む製造方法により、合成することが可能であり、具体的には、後述する合成例8及び11のようにして合成することが可能である。即ち、上記一般式(9)で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物は、例えば、下記一般式(5a)で表される脱離基含有フルオレン系化合物とビニル化剤とを反応させることにより、合成することができる。ビニル化剤及び反応温度としては、例えば、上記製造方法2について例示したものが挙げられる。ビニル化剤の使用量は、下記一般式(5a)で表される脱離基含有フルオレン系化合物中の脱離基1モルに対し、好ましくは0.1~10モル、より好ましくは0.5~5モル、更により好ましくは0.8~2モルである。

[0076] [化30]



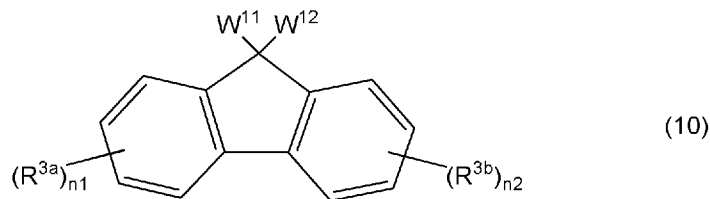
(式中、 W^{5a} 及び W^{6a} は上記一般式(6)で表される基を示し、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。)

[0077] ≪一般式(10)で表されるモノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオ

キシ基含有フルオレン系化合物》

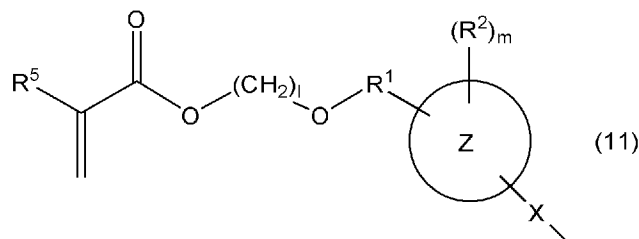
本発明に係るモノビニル基及びモノ（メタ）アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物は、下記一般式（10）で表されるものである。この化合物は、フルオレン骨格を有する化合物としての優れた光学的特性及び熱的特性を保持しつつ、ビニロキシ基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を有するため、高い反応性を有する。下記一般式（10）で表される化合物は、上記一般式（1）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物と同様に、重合することができるため、重合性モノマーとして機能し、また、架橋剤として好適に用いることができる。更に、下記一般式（10）で表される化合物は、高い硬度を有する硬化物を与え、組成物中の基材成分として好ましい。加えて、下記一般式（10）で表される化合物をネガ型感光性樹脂組成物に含有させた際には、良好な微小パターンニング特性を得ることが可能である。

[0078] [化31]



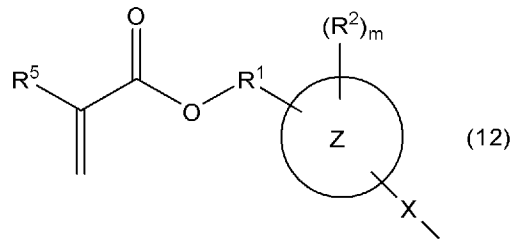
（式中、W¹¹及びW¹²のいずれか一方は上記一般式（2）で表される基を示し、他方は下記一般式（11）又は（12）で表される基を示し、R^{3a}、R^{3b}、n₁、及びn₂は上記の通りである。）

[0079] [化32]



（式中、R⁵は水素原子又はメチル基を示し、環Z、X、R¹、R²、m、及びlは上記の通りである。）

[0080] [化33]

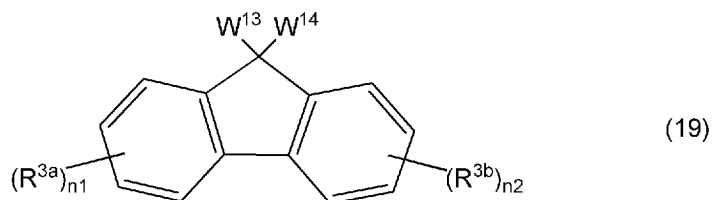


(式中、環Z、X、R¹、R²、R⁵、及びmは上記の通りである。)

[0081] ≪一般式(19)で表される(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物≫

本発明に係る(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物は、下記一般式(19)で表されるものである。この化合物は、フルオレン骨格を有する化合物としての優れた光学的特性及び熱的特性を保持しつつ、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するため、高い反応性を有する。下記一般式(19)で表される化合物は、上記一般式(1)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物と同様に、重合することができるため、重合性モノマーとして機能し、また、架橋剤として好適に用いることができる。更に、下記一般式(19)で表される化合物は、高い硬度を有する硬化物を与え、組成物中の基材成分として好ましい。加えて、下記一般式(19)で表される化合物をネガ型感光性樹脂組成物に含有させた際には、良好な微小パターンング特性を得ることが可能である。

[0082] [化34]

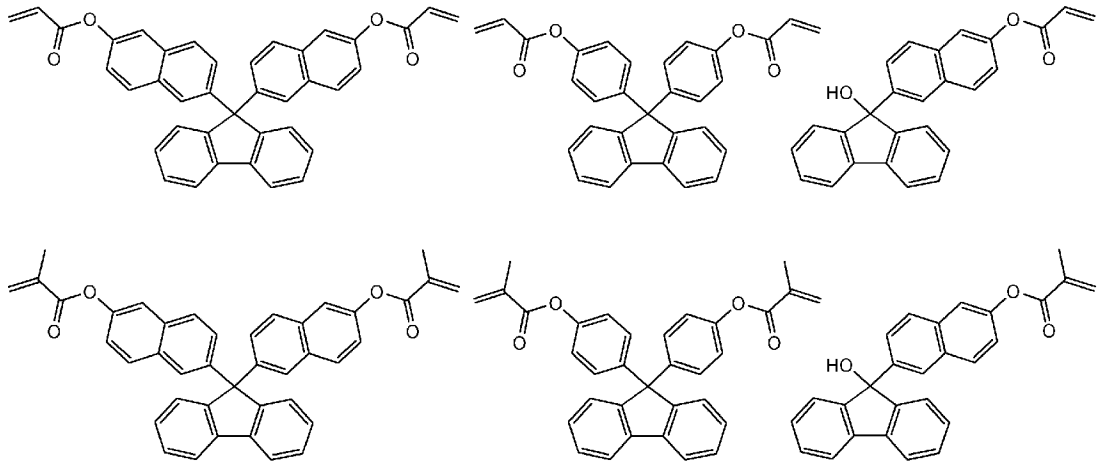


(式中、W¹³及びW¹⁴は独立に上記一般式(12)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、W¹³及びW¹⁴の少なくとも一方は上記一般式(12)で表される基であり、R^{3a}、R^{3b}、n1、及

びn 2は上記の通りである。)

[0083] 上記一般式(19)で表される化合物のうち、特に好ましい具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0084] [化35]



[0085] ≪一般式(19)で表される(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物の製造方法≫

上記一般式(19)で表される化合物は、例えば、上記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物から上記一般式(19)で表される(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物を得ることを含む製造方法により、合成することが可能であり、具体的には、後述する合成例14及び15のようにして合成することが可能である。

[0086] 上記一般式(19)で表される化合物は、例えば、上記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物と(メタ)アクリル化剤とを反応させることにより、合成することができる。(メタ)アクリル化剤としては、例えば、(メタ)アクリロイルクロリド等の(メタ)アクリロイルハライド；(メタ)アクリル酸無水物等が挙げられ、(メタ)アクリロイルハライドが好ましく、(メタ)アクリロイルクロリドがより好ましい。また、反応温度としては、例えば、-20~150℃、好ましくは-10~100℃、より好ましくは0~60℃が挙げられる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル化剤」は、アクリル化剤とメタクリル化剤の両方を意味し、「(メ

タ) アクリル酸無水物」は、アクリル酸無水物とメタクリル酸無水物の両方を意味する。

[0087] <<ネガ型感光性樹脂組成物>>

上述の通り、上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(10)で表される化合物、及び上記一般式(19)で表される化合物は、ネガ型感光性樹脂組成物の成分として有用である。ネガ型感光性樹脂組成物としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と、光重合性モノマーと、光重合開始剤と、上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(10)で表される化合物、及び/又は上記一般式(19)で表される化合物と、有機溶剤とを含有するものが挙げられる。以下、このネガ型感光性樹脂組成物について詳細に説明する。

[0088] ネガ型感光性樹脂組成物に含有されるアルカリ可溶性樹脂としては、特に限定されず、従来公知のアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。このアルカリ可溶性樹脂は、エチレン性不飽和基を有するものであってもよく、エチレン性不飽和基を有さないものであってもよい。

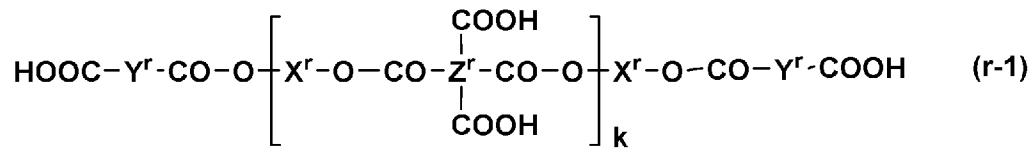
なお、本明細書においてアルカリ可溶性樹脂とは、樹脂濃度20質量%の樹脂溶液(溶媒:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)により、膜厚1 μ mの樹脂膜を基板上に形成し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に1分間浸漬した際に、膜厚0.01 μ m以上溶解するものをいう。

[0089] エチレン性不飽和基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と不飽和カルボン酸との反応物を、更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用いることができる。

[0090] その中でも、下記一般式(r-1)で表される樹脂が好ましい。この式(r-1)で表される樹脂は、それ自体が、光硬化性が高い点で好ましい。

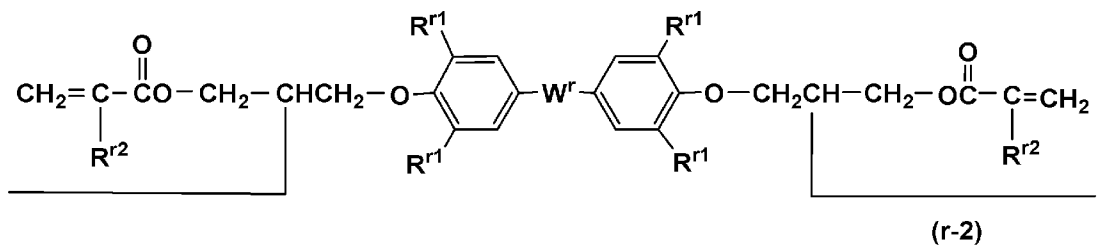
[0091]

[化36]



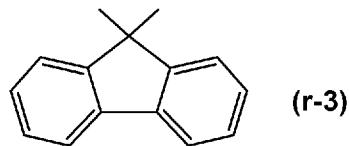
[0092] 上記一般式 (r-1) 中、X^rは、下記一般式 (r-2) で表される基を示す。

[0093] [化37]



[0094] 上記一般式 (r-2) 中、R^{r1}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、R^{r2}は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、W^rは、単結合又は下記式 (r-3) で表される基を示す。

[0095] [化38]



[0096] また、上記一般式 (r-1) 中、Y^rは、ジカルボン酸無水物から酸無水物基 (-CO-O-CO-) を除いた残基を示す。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。

[0097] また、上記一般式 (r-1) 中、Z^r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示す。テトラカルボン酸二無水物の例として

は、ピロメリット酸二無水物、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。

また、上記一般式 (r-1) 中、k は、0~20 の整数を示す。

[0098] また、エチレン性不飽和基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、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を用いることもできる。

なお、本明細書において、「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸との両方を意味する。同様に、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの両方を意味する。更に、「(メタ) アクリルアミド」は、アクリルアミドとメタクリルアミドとの両方を意味する。

[0099] 一方、エチレン性不飽和基を有さないアルカリ可溶性樹脂としては、不飽和カルボン酸と脂環式基を有さないエポキシ基含有不飽和化合物と脂環式基含有不飽和化合物とを少なくとも共重合させて得られる樹脂を用いることができる。

[0100] 不飽和カルボン酸としては、(メタ) アクリル酸、クロトン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、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸; これらジカルボン酸の無水物; 等が挙げられる。これら

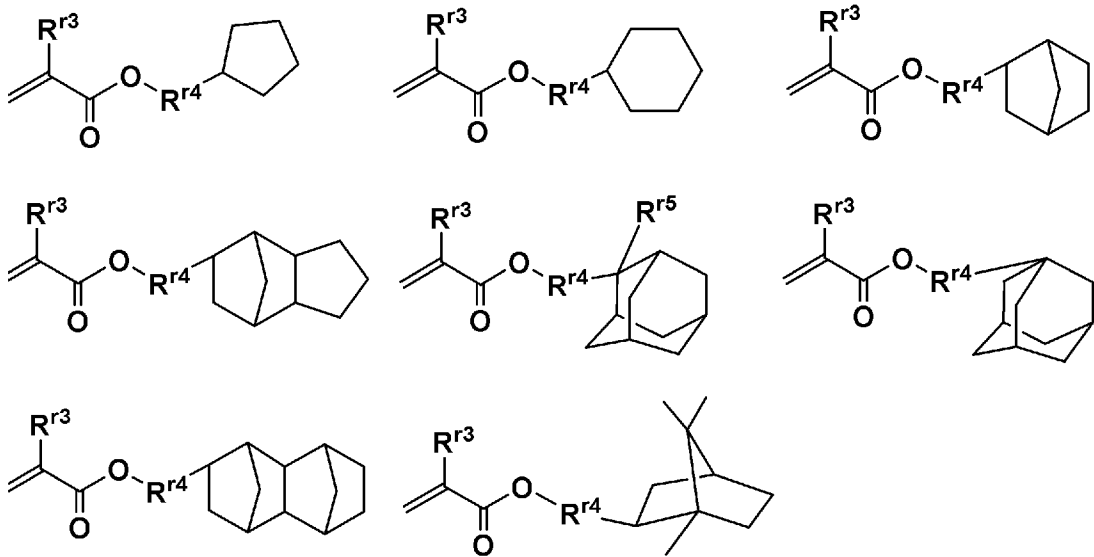
の中でも、共重合反応性、得られる樹脂のアルカリ溶解性、入手の容易性等の点から、(メタ)アクリル酸及び無水マレイン酸が好ましい。これらの不飽和カルボン酸は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0101] 脂環式基を有さないエポキシ基含有不飽和化合物としては、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、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エポキシアルキルエステル類； α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸6,7-エポキシヘプチル等の α -アルキルアクリル酸エポキシアルキルエステル類；o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類；等が挙げられる。これらの中でも、共重合反応性、硬化後の樹脂の強度等の点から、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、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、及びp-ビニルベンジルグリシジルエーテルが好ましい。これらのエポキシ基含有不飽和化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0102] 脂環式基含有不飽和化合物としては、脂環式基を有する不飽和化合物であれば特に限定されない。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、アダマンチル基、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。具体的に、脂環式基含有不飽和化合物としては、例えば下記一般式で表される化合物が挙げられる。

[0103]

[化39]



[0104] 上記一般式中、 R^{r3} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{r4} は単結合又は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示し、 R^{r5} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R^{r4} 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^{r5} としては、例えばメチル基、エチル基が好ましい。

[0105] このアルカリ可溶性樹脂中における上記不飽和カルボン酸に由来する構成単位の割合は、3～25質量%であることが好ましく、5～25質量%であることがより好ましい。また、上記エポキシ基含有不飽和化合物に由来する構成単位の割合は、71～95質量%であることが好ましく、75～90質量%であることがより好ましい。また、上記脂環式基含有不飽和化合物に由来する構成単位の割合は、1～25質量%であることが好ましく、3～20質量%であることがより好ましく、5～15質量%であることが更に好ましい。上記の範囲とすることにより、得られる樹脂のアルカリ溶解性を適度なものとしながら、ネガ型感光性樹脂組成物の基板への密着性、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化後の強度を高めることができる。

[0106] アルカリ可溶性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。上記の範囲とすることにより、良好な現像性を得ながら、十分な耐熱性、膜強度を得ることができる。

[0107] アルカリ可溶性樹脂の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分に対して5～80質量%であることが好ましく、15～50質量%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、現像性のバランスがとりやすい傾向がある。

[0108] ネガ型感光性樹脂組成物に含有される光重合性モノマーとしては、単官能モノマーと多官能モノマーとがある。

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(メタ)アクリレート、グリジジル(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、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0109] 一方、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(即ち、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、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

- [0110] 光重合性モノマーの含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分に対して 1～30質量%であることが好ましく、5～20質量%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、感度、現像性、解像性のバランスがとりやすい傾向がある。
- [0111] ネガ型感光性樹脂組成物に含有される光重合開始剤としては、特に限定されず、従来公知の光重合開始剤を用いることができる。
- [0112] 光重合開始剤として具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、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、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、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾル-3-イル]、1-(*o*-アセチルオキシム)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メ

チルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン(即ち、ミヒラーズケトン)、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン(即ち、エチルミヒラーズケトン)、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、*p*-ジメチルアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、*p*-*tert*-ブチルアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-*tert*-ブチルトリクロロアセトフェノン、*p*-*tert*-ブチルジクロロアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、*p*-メトキシトリアジン、2, 4, 6-トリス(トリ

クロロメチル) -s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン等が挙げられる。これらの中でも、オキシム系の光重合開始剤を用いることが、感度の面で特に好ましい。これらの光重合開始剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0113] 光重合開始剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分100質量部に対して0.5~20質量部であることが好ましい。上記の範囲とすることにより、十分な耐熱性、耐薬品性を得ることができ、また塗膜形成能を向上させ、硬化不良を抑制することができる。

[0114] ネガ型感光性樹脂組成物は、上記の通り、上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(10)で表される化合物、及び/又は上記一般式(19)で表される化合物を含有する。この化合物をネガ型感光性樹脂組成物に含有させた際には、良好な微小パターンニング特性を得ることが可能である。

[0115] 上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(10)で表される化合

物、及び／又は上記一般式（19）で表される化合物の含有量は、上記光重合開始剤100質量部に対して0.5～95質量部であることが好ましく、1～50質量部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、良好な現像性を得ながら、良好な微小パターンニング特性を得ることができる。

[0116] ネガ型感光性樹脂組成物は、更に、着色剤を含有していてもよい。着色剤を含有することにより、例えば、液晶表示ディスプレイの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、ネガ型感光性樹脂組成物は、着色剤として遮光剤を含むことにより、例えば、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。

[0117] 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ものを用いることが好ましい。

[0118] 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、185；

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、73；

C. 1. ピグメントバイオレット1 (以下、「C. 1. 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、50 ;

C. 1. ピグメントレッド1 (以下、「C. 1. 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、265 ;

C. 1. ピグメントブルー1 (以下、「C. 1. 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、66 ;

C. 1. ピグメントグリーン7、C. 1. ピグメントグリーン36、C. 1. ピグメントグリーン37 ;

C. 1. ピグメントブラウン23、C. 1. ピグメントブラウン25、C. 1. ピグメントブラウン26、C. 1. ピグメントブラウン28 ;

C. 1. ピグメントブラック1、C. 1. ピグメントブラック7。

[0119] 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、有機物、無機物を問わず、カーボンブラック、チタンブラック、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、金属炭酸塩等の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。

[0120] 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。

[0121] 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とから、液晶表示ディスプレイのブラックマトリクスとして使用した場合に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。

[0122] 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。

[0123] また、着色剤をネガ型感光性樹脂組成物において均一に分散させるために、更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。

[0124] また、無機顔料及び有機顔料は、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよいが、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。

[0125] 着色剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂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、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分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。

特に、ネガ型感光性樹脂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膜厚1 μ m当たりのOD値が4以上となるように、ネガ型感光性樹脂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膜厚 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の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。

[0126] なお、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、ネガ型感光性樹脂組成物に添加することが好ましい。

[0127] ネガ型感光性樹脂組成物における有機溶剤としては、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。これらの有機溶剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0128] 上記有機溶剤の中でも、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、上記アルカリ可溶性樹脂、上記光重合性モノマー、上記光重合開始剤、上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(10)で表される化合物、及び上記一般式(19)で表される化合物に対して優れた溶解性を示すとともに、上記着色剤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。

[0129] 有機溶剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分濃度が1~50質量%となる量が好ましく、5~30質量%となる量がより好ましい。

[0130] ネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、各種の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、増感剤、硬化促進剤、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、界面活性剤等が挙げられる。

[0131] このようなネガ型感光性樹脂組成物は、上記の各成分を攪拌機で混合することにより調製される。なお、調製されたネガ型感光性樹脂組成物が均一なものとなるよう、メンブランフィルタ等を用いて濾過してもよい。

[0132] 以上の通り、本発明について説明した。本発明に係る新規なフルオレン系化合物は、優れた光学的特性及び熱的特性を保持しつつ、従来のフルオレン化合物に対して、高い反応性を有する。即ち、従来、樹脂や樹脂原料において、耐熱性等の熱的特性、高屈折率等の光学的特性等の特性を付与又は改善するため、単量体成分を選択したり、樹脂を改質することができる化合物を添加したりする等の方法がとられている。このような背景の下、フルオレン骨格（9，9-ビスフェニルフルオレン骨格等）を有する化合物が用いられてきた。しかし、従来のフルオレン化合物、例えば、フルオレン系アクリレートは、反応性が低い。本発明によれば、優れた光学的特性及び熱的特性を保持しつつ、高い反応性を有する新規なフルオレン系化合物、上記フルオレン系化合物からなる重合性モノマー、及び上記フルオレン系化合物からなる架橋剤を提供することができる。

実施例

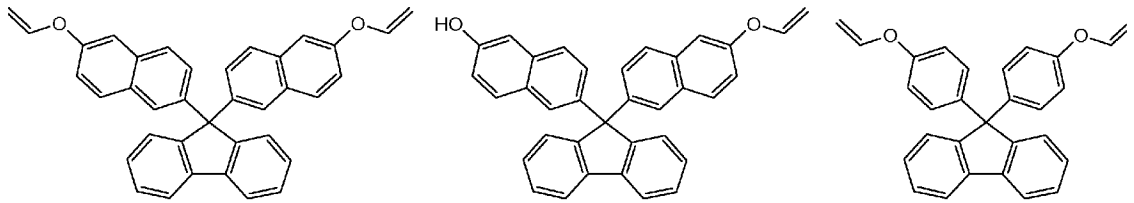
[0133] 以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0134] <上記一般式（1）で表される化合物及び比較化合物>

上記一般式（1）で表される化合物としては、下記式で表される化合物1～3を準備した。また、比較のため、下記式で表される比較化合物1～6を準備した。

[0135]

[化40]

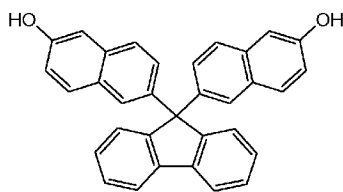


化合物 1

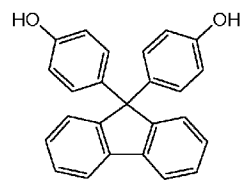
化合物 2

化合物 3

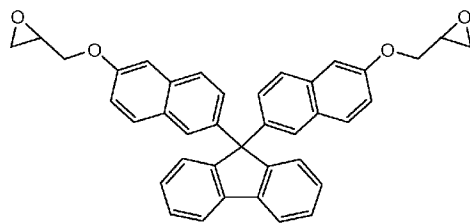
[0136] [化41]



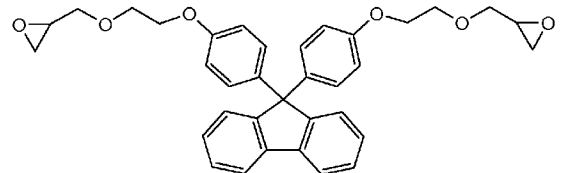
比較化合物 1



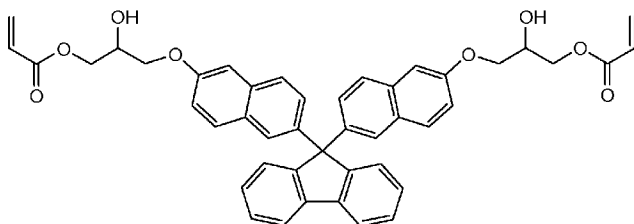
比較化合物 2



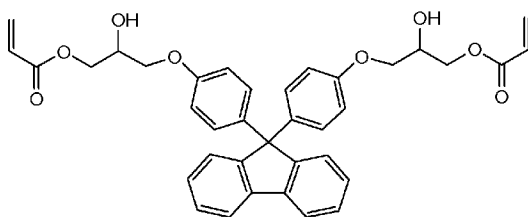
比較化合物 3



比較化合物 4



比較化合物 5



比較化合物 6

[0137] 化合物 1 ~ 3 の合成法を下記に示す (合成例 1 ~ 3)。合成例で用いた材

料は下記の通りである。

[0138] [無機塩基]

(1) 軽灰炭酸ナトリウム

粒子径分布：250 μm 以上；3重量%

150 μm 以上250 μm 未満；15重量%

75 μm 以上150 μm 未満；50重量%

75 μm 未満；32重量%

なお、上記の粒子径分布は、60メッシュ（250 μm ）、100メッシュ（150 μm ）、200メッシュ（75 μm ）のふるいを用いて仕分けた後、最終的に得られた篩上成分及び篩下成分各々の重量を測定することにより算出した。

[0139] [遷移元素化合物触媒]

(1) ジー μ -クロロビス（1，5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I）： $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

[0140] [ヒドロキシ化合物]

(1) 9，9'-ビス（6-ヒドロキシ-2-ナフチル）フルオレン

(2) 9，9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン

[0141] [ビニルエステル化合物]

(1) プロピオン酸ビニル

[0142] [合成例1] 化合物1の合成

冷却管、及び、凝縮液を分液させて有機層を反応容器に戻し水層を系外に排出するためのデカンターを取り付けた1000ml反応容器に、ジー μ -クロロビス（1，5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I） $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ （839mg、1.25mmol）、軽灰炭酸ナトリウム（12.7g、0.12mol）、9，9'-ビス（6-ヒドロキシ-2-ナフチル）フルオレン（225g、0.5mol）、プロピオン酸ビニル（125g、1.25mol）、及びトルエン（300ml）を仕込んだ後、表面積が10cm²の攪拌羽根を用い回転数を250rpmに設定し、攪拌しながら

ら徐々に温度を上げて還流させた。還流下、副生する水をデカンターで除去しながら、5時間反応させた。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、9, 9'-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレンの転化率は100%であり、9, 9'-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレンを基準として9, 9'-ビス(6-ビニロキシ-2-ナフチル)フルオレン(化合物1)が81%、ビス6-ナフトールフルオレンモノビニルエーテルが4%の収率で生成していた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.47 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 5.0 Hz)、4.81 (dd, 2H, $J=3.5\text{ Hz}$, 12.0 Hz)、6.71 (dd, 2H, $J=6.0\text{ Hz}$)、7.12–7.82 (m, 20H)

[0143] [合成例2] 化合物2の合成(単離)

合成例1で得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供して分離精製を実施し、ビス6-ナフトールフルオレンモノビニルエーテル(化合物2)を単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.55 (dd, 1H, $J=6.0\text{ Hz}$)、4.88 (dd, 1H, $J=3.5\text{ Hz}$)、6.79 (dd, 1H, $J=6.0\text{ Hz}$, 14.0 Hz)、7.20–7.89 (m, 20H)

[0144] [合成例3] 化合物3の合成

冷却管、及び、凝縮液を分液させて有機層を反応容器に戻し水層を系外に排出するためのデカンターを取り付けた1000ml反応容器に、ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] $_2$ (839mg, 1.25mmol)、軽灰炭酸ナトリウム(12.7g, 0.12mol)、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(186g, 0.5mol)、プロピオン酸ビニル(125g, 1.25mol)、及びトルエン(300ml)を仕込んだ後、表面積が10cm 2 の攪拌羽根を用い回転数を250rpmに設定し、攪拌しながら徐々に温度を上げて還流させた。還流下、副生する水をデカンターで除去しながら、5時間反応させた。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したと

ころ、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの転化率は100%であり、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを基準として、9, 9'-ビス(4-ビニロキシフェニル)フルオレン(化合物3)が72%、ビス4-フェノールフルオレンモノビニルエーテルが9%の収率で生成していた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.47 (dd, 2H)、4.81 (dd, 2H)、6.71 (dd, 2H)、7.12–7.82 (m, 16H)

[0145] [評価]

化合物1、3、比較化合物1～6を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溶解して20質量%の溶液を調製した。この溶液をガラス基板にスピンコーターを用いて塗布し、100℃で120秒間プリベークを行い、乾燥塗膜(膜厚2.0 μm)を形成した。この乾燥塗膜を230℃で20分間ポストベークを行い、硬化膜(膜厚1.7 μm)を得た。

化合物1、3、比較化合物1～6の反応性を評価するため、上記硬化膜について、JIS K 5400に従い鉛筆硬度を測定した。鉛筆硬度が高いほど、化合物の反応性が高いといえる。

また、上記硬化膜について(硬化膜が得られなかった場合は、上記乾燥塗膜について)、光学パラメータとして、波長633 nmでの光透過率及び屈折率を測定した。

更に、上記硬化膜の耐熱性を評価するため、この硬化膜を室温(約20℃)から1分間に10℃ずつの割合で昇温加熱して大気中で熱重量分析を行い、分析開始時の質量を基準として、質量が5%減少する温度 $T_{d5\%}$ を測定した。

これらの測定結果を表1に示す。

[0146]

[表1]

	鉛筆硬度	光透過率	屈折率	T _{d,5%} (°C)
化合物1	7H	98%	1.74	357
化合物3	6H	98%	1.65	335
比較化合物1	未硬化	90%	1.72	—
比較化合物2	未硬化	94%	1.63	—
比較化合物3	5H	97%	1.69	400
比較化合物4	4H	97%	1.59	376
比較化合物5	2H	88%	1.67	396
比較化合物6	3H	92%	1.57	389

[0147] 表1から分かるように、化合物1及び3から得られる硬化膜は、鉛筆硬度が高く、これらの化合物は高い反応性を有していた。また、化合物1及び3から得られる硬化膜は、光透過率が、近年の機能膜に要求される98%以上という値を満たしており、屈折率及び耐熱性が良好であった。

[0148] これに対し、比較化合物1～6から得られる硬化膜は、化合物1及び3から得られる硬化膜より鉛筆硬度が低く、比較化合物1～6は反応性に劣っていた。また、比較化合物1～6から得られる硬化膜は、化合物1及び3から得られる硬化膜と比較して、光透過率に劣っていた。

[0149] <脱離基含有フルオレン系化合物を経由する合成例>

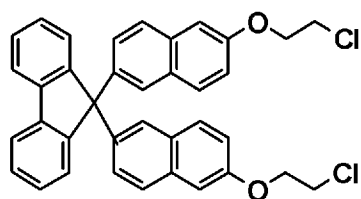
[合成例4]

5L反応器に6, 6' - (9-フルオレニリデン) - ビス (2-ナフチルオキシエタノール) (598g, 1.11mol)、ピリジン (87.8g, 1.11mol)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (1670mL) を加え、窒素置換した後に、60°Cまで昇温した。塩化チオニル (395.9g, 3.33mol) を3時間かけて滴下し、2時間熟成した。30°Cまで冷却後、水を加えて反応を停止し、15~20°Cの範囲でメタノールを滴下することによって、収率96%で、目的とする水酸基が塩素に置換された化合物 (下記式で表される化合物。以下、化合物4ともいう。) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) : 3.85 (t, 4H, J=6.0Hz)、4.

3.1 (t, 4H, J = 6.0 Hz)、7.08–7.82 (m, 20H)

[0150] [化42]



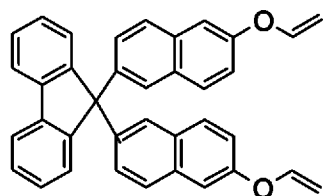
化合物 4

[0151] [合成例 5]

化合物 4 (560 g、0.97 mol)、テトラヒドロフラン (1260 mL) を仕込んだ 5 L 反応器に、カリウム-*t*-ブトキシド (327.5 g、2.92 mol) のテトラヒドロフラン (1260 mL) 溶液を 20°C ~ 40°C の範囲で滴下した。60°C で 2 時間熟成後、水を加えて反応を停止した。有機層を分液後、化合物 4 の仕込み量の 2 重量倍になるようにエバポレーターで濃縮後、メタノールに滴下することで、収率 77% で、9, 9'-ビス(6-ビニルオキシ-2-ナフチル)フルオレン (下記式で表される化合物、即ち、化合物 1) を白色又は灰白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.48 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, 6.5 Hz)、4.81 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, 13.5 Hz)、6.73 (dd, 2H, J = 6.5 Hz, 13.5 Hz)、7.13–7.83 (m, 20H)

[0152] [化43]



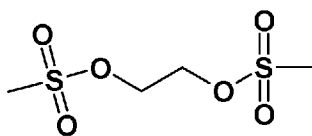
化合物 1

[0153] [合成例 6]

25 mL 反応器にエチレングリコール (1.00 g、0.0161 mol)

）、トリエチルアミン（3.42 g 0.0338 mol）、テトラヒドロフラン（3.38 mL）を加え、窒素置換した後に、0℃まで冷却した。メタンスルホニルクロライド（3.88 g, 0.0338 mol）を2時間かけて滴下し、1時間熟成後、水を加えて反応を停止した。ここに酢酸エチルを添加し、有機層を分離し、エバポレーターで溶媒を留去することによって、収率80%で、エチレングリコールにメタンスルホニル基が付加した化合物（下記式で表される化合物。以下、「EG-DMs」ともいう。）を得た。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.10 (s, 6H)、4.47 (s, 4H)

[0154] [化44]



EG-DMs

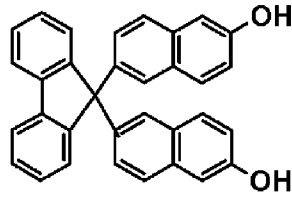
[0155] [合成例7]

25 mL 反応器に6,6-(9-フルオレニリデン)-2,2-ジナフトール（下記左側の式で表される化合物。1.00 g、0.0022 mol。以下、化合物5ともいう。）、炭酸カリウム（0.64 g, 0.0047 mol）、テトラヒドロフラン（3.38 mL）を加え、窒素置換した。ここに、合成例6で合成したEG-DMs（1.02 g, 0.0047 mol）のテトラヒドロフラン（1.12 mL）溶液を室温で添加後、60℃まで昇温し、15時間熟成した。反応液をHPLCで分析した結果、化合物5の転化率99%、選択率65%で化合物6（下記右側の式で表される化合物）が合成されたことを確認した。

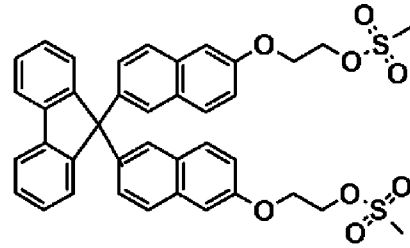
（化合物6） $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.08 (s, 6H)、4.32 (t, 4H, $J=4.4\text{ Hz}$)、4.60 (t, 4H, $J=4.4\text{ Hz}$)、7.05–7.83 (m, 20H)

[0156]

[化45]



化合物 5



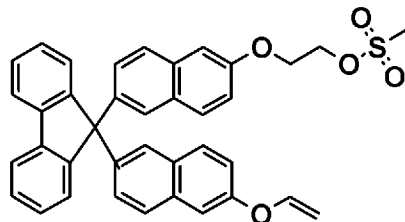
化合物 6

[0157] [合成例 8]

化合物 6 (2.00 g、0.00288 mol)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (2.25 mL) を仕込んだ 25 mL 反応器に、カリウム-*t*-ブトキシド (1.45 g、0.0130 mol) のテトラヒドロフラン (2.25 mL) 溶液を 20°C~40°C の範囲で滴下し、100°C で 2 時間熟成した。反応液を HPLC で分析した結果、化合物 6 の転化率 99% にて、選択率 58% で化合物 1 が合成され、選択率 32% でモノビニルモノメシル体 (下記式で表される化合物。以下、化合物 7 ともいう。) が合成されたことを確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.10 (s、3H)、4.34 (t、2H、 $J=3.6\text{ Hz}$)、4.49 (dd、1H、 $J=1.2\text{ Hz}$ 、 5.2 Hz)、4.62 (t、2H、 $J=3.6\text{ Hz}$)、4.81 (dd、1H、 $J=1.2\text{ Hz}$ 、 11.2 Hz)、6.73 (dd、1H、 $J=5.2\text{ Hz}$ 、 11.2 Hz)、7.06–7.83 (m、20H)

[0158] [化46]



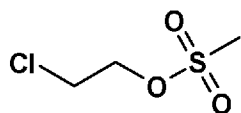
化合物 7

[0159] [合成例 9]

50 mL 反応器に2-クロロエタノール (3.00 g, 0.048 mol)、トリエチルアミン (5.87 g, 0.058 mol)、テトラヒドロフラン (10.12 mL) を加え、窒素置換した後に、0°C まで冷却した。メタンスルホニルクロライド (6.09 g, 0.053 mol) を2時間かけて滴下し、1時間熟成後、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルを添加し、有機層を分離し、エバポレーターで溶媒を留去することによって、収率80%で、2-クロロエタノールにメタンスルホニル基が付加した化合物 (下記式で表される化合物。以下、「CIEMs」ともいう。) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.09 (s, 3H)、3.77 (t, 2H, $J=5.5\text{ Hz}$)、4.45 (t, 2H, $J=5.5\text{ Hz}$)

[0160] [化47]



CIEMs

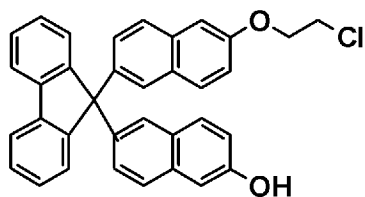
[0161] [合成例10]

25 mL 反応器に化合物5 (1.00 g 0.0022 mol)、炭酸カリウム (0.64 g, 0.0047 mol)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (2.23 mL) を加え、窒素置換した。CIEMs (1.06 g, 0.0067 mol) のジプロピレングリコールジメチルエーテル (1.12 mL) 溶液を室温で添加後、60°C まで昇温し、15時間熟成した。反応液をHPLCで分析した結果、化合物5の転化率17%にて、選択率4%で化合物4が合成され、選択率12%で化合物8 (下記式で表される化合物) が合成されたことを確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.86 (t, 2H, $J=6.0\text{ Hz}$)、4.32 (t, 2H, $J=6.0\text{ Hz}$)、7.09–7.82 (m, 20H)

[0162]

[化48]



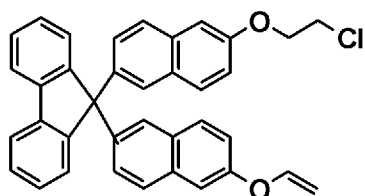
化合物 8

[0163] [合成例 1 1]

化合物 4 (3.0 g、0.0052 mol)、テトラヒドロフラン (6.8 mL) を仕込んだ 25 mL 反応器にカリウム-*t*-ブトキシド (0.58 g、0.0052 mol) のテトラヒドロフラン (6.8 mL) 溶液を 20 °C ~ 40 °C の範囲で滴下した。60 °C で 2 時間熟成後、水を加えて反応を停止した。有機層を HPLC で分析した結果、化合物 4 の転化率 57 % にて、選択率 25 % で化合物 1 が合成され、選択率 75 % でモノビニルモノクロロ体 (下記式で表される化合物。以下、化合物 9 ともいう。) が合成されたことを確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.84 (t、2H、 $J=6.0\text{ Hz}$)、4.30 (t、2H、 $J=6.0\text{ Hz}$)、4.48 (dd、1H、 $J=1.6\text{ Hz}$ 、 6.0 Hz)、4.81 (dd、1H、 $J=1.6\text{ Hz}$ 、 13.6 Hz)、6.72 (dd、1H、 $J=6.0\text{ Hz}$ 、 13.6 Hz)、7.08–7.82 (m、20H)

[0164] [化49]



化合物 9

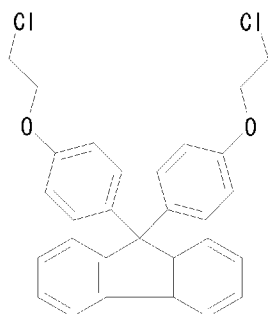
[0165] [合成例 1 2]

200 mL 反応器に 9, 9' -ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フ

エニル)フルオレン(6.26g, 0.0143mol)、ピリジン(2.82g, 0.0357mol)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(33.4mL)、テトラヒドロフラン(33.7mL)を加え、窒素置換した後に、60℃まで昇温した。塩化チオニル(6.79g, 0.0571mol)を2時間かけて滴下し、2時間熟成した。30℃まで冷却後、水を加えて反応を停止し、15~20℃の範囲でメタノールを滴下することによって、収率95%で、目的とする水酸基が塩素に置換された化合物(下記式で表される化合物。以下、化合物10ともいう。)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.75 (t, 4H, $J=6.0\text{Hz}$)、4.14 (t, 4H, $J=6.0\text{Hz}$)、6.73–7.75 (m, 16H)

[0166] [化50]



化合物10

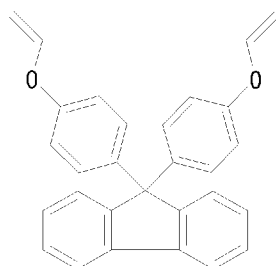
[0167] [合成例13]

化合物10(5.0g, 0.0105mol)、テトラヒドロフラン(11.5mL)を仕込んだ100mL反応器に、カリウム-*t*-ブトキシド(3.53g, 0.0315mol)のテトラヒドロフラン(13.6mL)溶液を20℃~40℃の範囲で滴下した。60℃で2時間熟成後、水を加えて反応を停止した。有機層を分液後、化合物10の仕込み量の2重量倍になるようにエバポレーターで濃縮後、メタノールに滴下することで、収率79%で、9,9'-ビス(4-ビニロキシフェニル)フルオレン(下記式で表される化合物、即ち、化合物3)を白色又は灰白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.47 (dd, 2H)、4.81 (dd, 2

H)、6.71 (dd、2H)、7.12–7.82 (m、16H)

[0168] [化51]



化合物 3

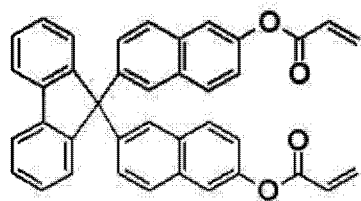
[0169] <上記一般式 (19) で表される化合物>

[合成例 14]

50 mL 反応器に化合物 5 (3.00 g, 0.00666 mol)、トリエチルアミン (1.48 g, 0.0146 mol)、フェノチアジン (9.00 mg, 0.0000452 mol)、テトラヒドロフラン (16.9 mL) を加え、窒素置換した後に、0°C まで冷却した。アクリロイルクロリド (1.51 g, 0.0166 mol) を 1 時間かけて滴下し、2 時間熟成した。水を加えて反応を停止し、有機層を分液した。エバポレーターで溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することによって、収率 63% で、目的とするジアクリル体 (下記式で表される化合物。以下、化合物 11 ともいう。) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.03 (dd、2H、 $J=1.5\text{ Hz}$ 、 10.0 Hz)、6.36 (dd、2H、 $J=10.0\text{ Hz}$ 、 17.5 Hz)、6.63 (dd、2H、 $J=1.5\text{ Hz}$ 、 17.5 Hz)、7.19–7.84 (m、20H)

[0170] [化52]



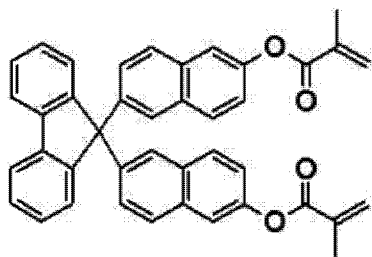
化合物 11

[0171] [合成例 15]

50 mL 反応器に化合物 5 (3.00 g, 0.00666 mol)、トリエチルアミン (1.48 g, 0.0146 mol)、フェノチアジン (9.00 mg, 0.0000452 mol)、テトラヒドロフラン (16.9 mL) を加え、窒素置換した後に、0°C まで冷却した。メタクリロイルクロリド (1.74 g, 0.0166 mol) を 1 時間かけて滴下した後、徐々に 40°C まで昇温し、2 時間熟成した。水を加えて反応を停止し、有機層を分液した。エバポレーターで溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することによって、収率 73% で、目的とするジメタクリル体 (下記式で表される化合物。以下、化合物 12 ともいう。) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 2.08 (s, 6H)、5.77 (s, 2H)、6.38 (s, 2H)、7.18–7.84 (m, 20H)

[0172] [化53]



化合物 12

[0173] <ネガ型感光性樹脂組成物の調製>

[実施例 1]

以下の各成分を 3-メトキシブチルアセテート (MA) / テトラメチルウレア (TMU) / プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PM) = 55 / 10 / 35 (質量比) の混合溶剤に添加し、攪拌機で 1 時間混合した後、5 μm のメンブランフィルターで濾過して、濾液として固形分濃度 15 質量% のネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

・アルカリ可溶性樹脂

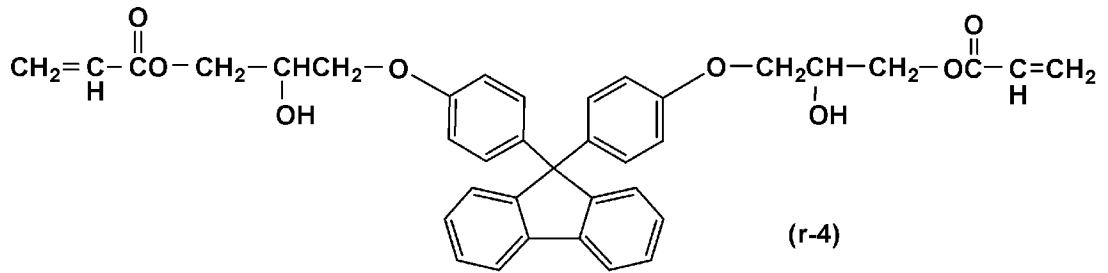
- 樹脂 (R-1) (固形分 55%、溶剤：3-メトキシブチルアセテート)
・・・ 60 質量部
- ・ 光重合性モノマー
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA、日本化薬社製)
・・・ 20 質量部
- ・ 光重合開始剤
「OXE-02」 (商品名：BASF社製) ・・・ 10 質量部
- ・ 上記一般式 (1) で表される化合物
上記化合物 1 ・・・ 10 質量部
- ・ 着色剤
カーボン分散液「CFブラック」 (商品名：御国色素株式会社製 固形分
25% 溶剤：3-メトキシブチルアセテート) ・・・ 400 質量部

[0174] 上記樹脂 (R-1) の合成法は下記の通りである。

まず、500 ml 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) 235 g、テトラメチルアンモニウムクロライド 110 mg、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 100 mg、及びアクリル酸 72.0 g を仕込み、これに 25 ml/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、そのまま攪拌を続けた。この間、酸価を測定し、1.0 mg 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式 (r-4) 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。

[0175]

[化54]



[0176] 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時間反応させ、樹脂(R-1)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。

なお、この樹脂(R-1)は、上記一般式(r-1)で表される化合物に相当する。

[0177] [実施例2、比較例1~6]

実施例2及び比較例2~6では、化合物1の代わりにそれぞれ上記化合物3及び比較化合物1~5を用いたほかは、実施例1と同様にしてネガ型感光性樹脂組成物を調製した。また、比較例1では、化合物1を用いなかったほかは、実施例1と同様にしてネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0178] [評価]

実施例1、2、比較例1~6のネガ型感光性樹脂組成物を、ガラス基板(100mm×100mm)上にスピコーターを用いて塗布し、90℃で120秒間プリベークを行い、膜厚1.0μmの塗膜を形成した。次いで、ミラープロジェクションアライナー(製品名:TME-150RTO、株式会社トプコン製)を使用し、露光ギャップを50μmとして、5、10、15、20μmのラインパターンの形成されたネガマスクを介して、塗膜に紫外

線を照射した。露光量は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とした。露光後の塗膜を、 26°C の 0.04 質量% KOH 水溶液で 40 秒間現像後、 230°C にて 30 分間ポストバークを行うことにより、ラインパターンを形成した。

[0179] 形成されたラインパターンを光学顕微鏡により観察し、パターン密着性を評価した。パターン密着性は、基板から剥がれずラインパターンが形成されたものを「良好」、基板から剥がれてラインパターンが形成されなかったものを「なし」として評価した。

結果を下記表3に示す。

[0180] [表2]

	式(1)の化合物 又は比較化合物	パターン密着性			
		$5\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$	$15\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$
実施例1	化合物1	良好	良好	良好	良好
実施例2	化合物3	良好	良好	良好	良好
比較例1	なし	なし	なし	良好	なし
比較例2	比較化合物1	なし	なし	良好	なし
比較例3	比較化合物2	なし	良好	なし	なし
比較例4	比較化合物3	なし	良好	なし	なし
比較例5	比較化合物4	なし	なし	良好	なし
比較例6	比較化合物5	なし	なし	良好	なし

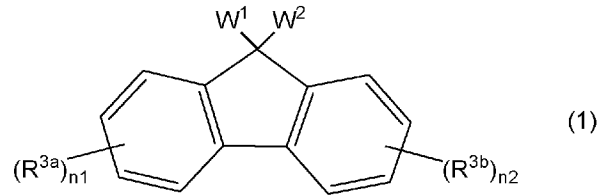
[0181] 表3から分かるように、上記一般式(1)で表される化合物1及び3をそれぞれ含有する実施例1及び2のネガ型感光性樹脂組成物を用いた場合には、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ という低露光量であっても、 $5\ \mu\text{m}$ のラインパターンが基板に密着した。

[0182] これに対して、上記一般式(1)で表される化合物を含有しない比較例1のネガ型感光性樹脂組成物、及び、上記一般式(1)で表される化合物を含有せず、比較化合物1～5をそれぞれ含有する比較例2～6のネガ型感光性樹脂組成物を用いた場合には、表3から分かるように、パターン密着性が実施例1及び2より劣っており、良好な微小パターンニング特性が得られなかった。

請求の範囲

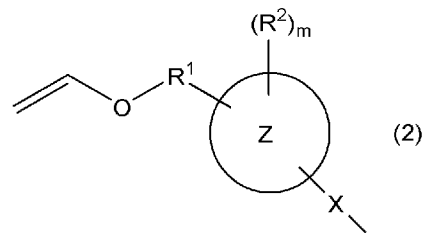
[請求項1] 下記一般式（1）で表されるビニル基含有フルオレン系化合物。

[化1]



（式中、 W^1 及び W^2 は独立に下記一般式（2）で表される基、下記一般式（4）で表される基、水酸基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^1 及び W^2 は同時に水酸基でも下記一般式（4）で表される基でもなく、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 n_1 及び n_2 は独立に0～4の整数を示す。）

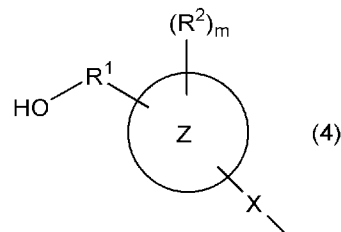
[化2]



（式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、（メタ）アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは-N

(R^{4d})₂で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示す。)

[化3]

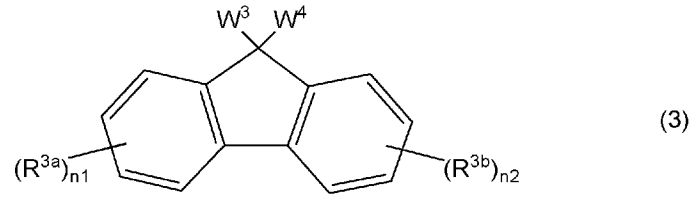


(式中、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及び m は前記の通りである。)

- [請求項2] 環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項1記載のビニル基含有フルオレン系化合物。
- [請求項3] R^1 が単結合である請求項1又は2記載のビニル基含有フルオレン系化合物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項記載のビニル基含有フルオレン系化合物からなる重合性モノマー。
- [請求項5] W^1 及び W^2 は独立に前記一般式(2)で表される基又は(メタ)アクリロイルオキシ基である請求項1～3のいずれか1項記載のビニル基含有フルオレン系化合物からなる架橋剤。
- [請求項6] 下記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物から、下記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物を経由して、下記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とするビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法

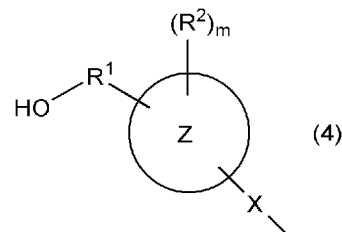
。

[化4]



(式中、 W^3 及び W^4 は独立に下記一般式(4)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^3 及び W^4 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 n_1 及び n_2 は独立に0~4の整数を示す。)

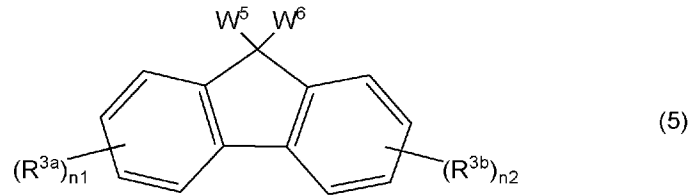
[化5]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、ア

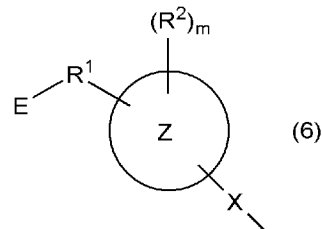
ミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示す。)

[化6]



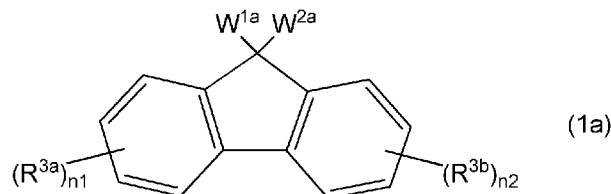
(式中、 W^5 及び W^6 は独立に下記一般式(6)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^5 及び W^6 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 n_1 、及び n_2 は前記の通りである。)

[化7]



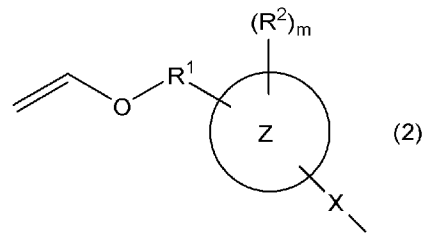
(式中、 E は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基、又はベンゼンスルホニルオキシ基で置換された炭素数1~4のアルキルオキシ基を示し、環 Z 、 X 、 R^1 、 R^2 、及び m は前記の通りである。)

[化8]



(式中、 W^{1a} 及び W^{2a} は独立に下記一般式(2)で表される基、前記一般式(4)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^{1a} 及び W^{2a} は同時に水酸基でも前記一般式(4)で表される基でも(メタ)アクリロイルオキシ基でもなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は前記の通りである。)

[化9]



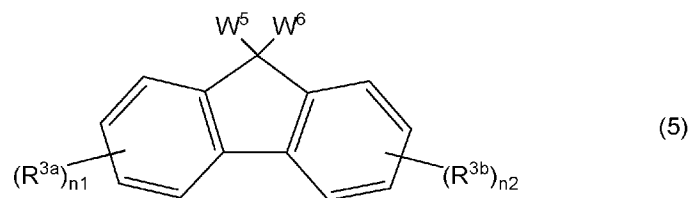
(式中、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及びmは前記の通りである。)

[請求項7] 環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項6記載のビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[請求項8] R^1 が単結合である請求項6又は7記載のビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

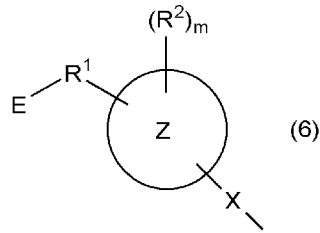
[請求項9] 下記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物。

[化10]



(式中、 W^5 及び W^6 は独立に下記一般式(6)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^5 及び W^6 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0~4の整数を示す。)

[化11]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、R¹は単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示し、R²は1価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、-NHR^{4c}で示される基、もしくは-N(R^{4d})₂で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、R^{4a}～R^{4d}は独立に1価炭化水素基を示し、mは0以上の整数を示し、Eは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基、又はベンゼンスルホニルオキシ基で置換された炭素数1～4のアルキルオキシ基を示す。)

[請求項10]

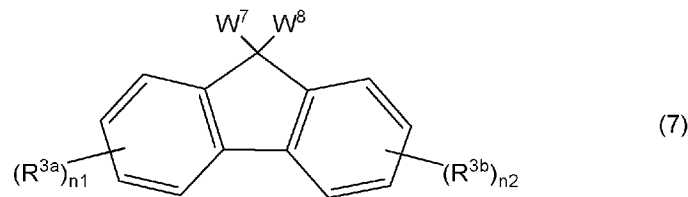
環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項9記載の脱離基含

有フルオレン系化合物。

[請求項11] R^1 が単結合である請求項9又は10記載の脱離基含有フルオレン系化合物。

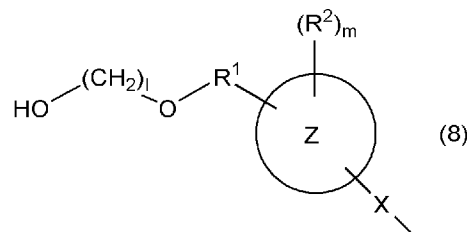
[請求項12] 下記一般式(7)で表されるヒドロキシアルキルオキシ基含有フルオレン系化合物から、下記一般式(5)で表される脱離基含有フルオレン系化合物を経由して、下記一般式(1a)で表されるビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とするビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[化12]



(式中、 W^7 及び W^8 は独立に下記一般式(8)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^7 及び W^8 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0~4の整数を示す。)

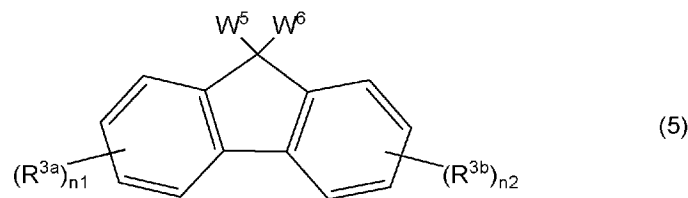
[化13]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基

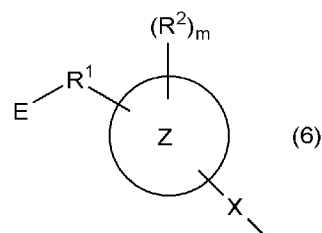
、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示し、 l は1~4の整数を示す。))

[化14]



(式中、 W^5 及び W^6 は独立に下記一般式(6)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^5 及び W^6 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は前記の通りである。)

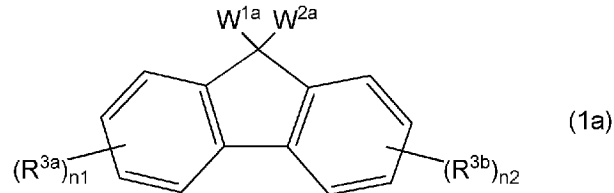
[化15]



(式中、 E は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パラトルエンスル

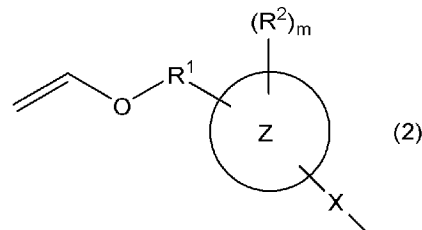
ホニルオキシ基、又はベンゼンスルホニルオキシ基で置換された炭素数1～4のアルキルオキシ基を示し、環Z、X、R¹、R²、及びmは前記の通りである。)

[化16]



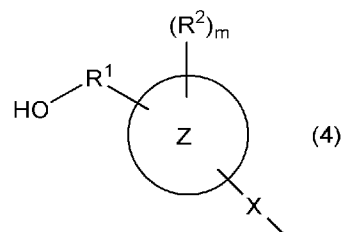
(式中、W^{1a}及びW^{2a}は独立に下記一般式(2)で表される基、下記一般式(4)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、W^{1a}及びW^{2a}は同時に水酸基でも下記一般式(4)で表される基でも(メタ)アクリロイルオキシ基でもなく、R^{3a}、R^{3b}、n₁、及びn₂は前記の通りである。)

[化17]



(式中、環Z、X、R¹、R²、及びmは前記の通りである。)

[化18]



(式中、環Z、X、R¹、R²、及びmは前記の通りである。)

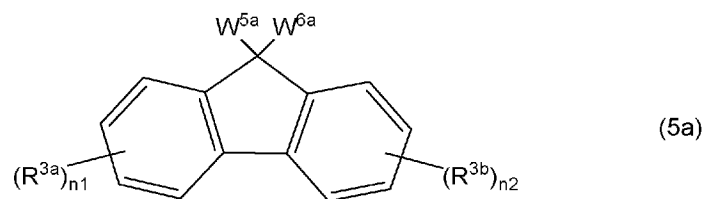
[請求項13]

環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項12記載のビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[請求項14] R^1 が単結合である請求項12又は13記載のビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

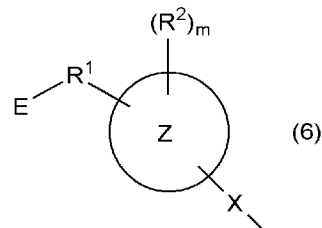
[請求項15] 下記一般式(5a)で表される脱離基含有フルオレン系化合物から下記一般式(9)で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とするモノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[化19]



(式中、 W^{5a} 及び W^{6a} は下記一般式(6)で表される基を示し、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 n_1 及び n_2 は独立に0~4の整数を示す。)

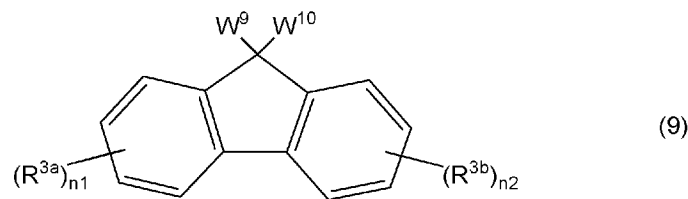
[化20]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、

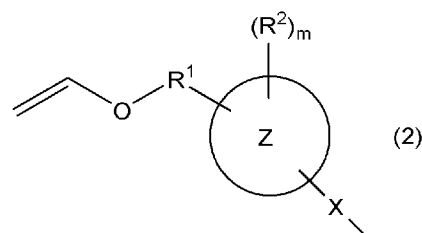
アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示し、 E は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基、又はベンゼンスルホニルオキシ基で置換された炭素数1~4のアルキルオキシ基を示す。)

[化21]



(式中、 W^9 及び W^{10} のいずれか一方は下記一般式(2)で表される基を示し、他方は前記一般式(6)で表される基を示し、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $n1$ 、及び $n2$ は前記の通りである。)

[化22]



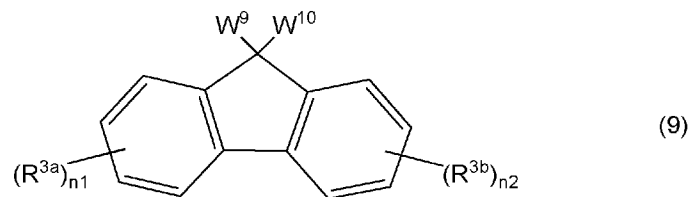
(式中、環 Z 、 X 、 R^1 、 R^2 、及び m は前記の通りである。)

[請求項16] 環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項15記載のモノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[請求項17] R¹が単結合である請求項15又は16記載のモノビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

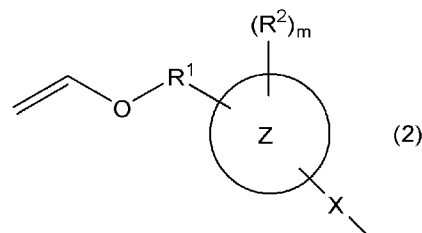
[請求項18] 下記一般式(9)で表されるモノビニル基含有フルオレン系化合物。

[化23]



(式中、W⁹及びW¹⁰のいずれか一方は下記一般式(2)で表される基を示し、他方は下記一般式(6)で表される基を示し、R^{3a}及びR^{3b}は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、n₁及びn₂は独立に0~4の整数を示す。)

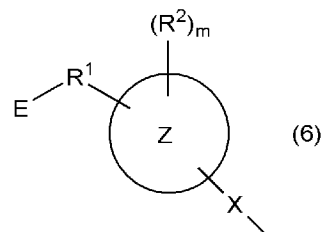
[化24]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、R¹は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、R²は1価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水

素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示す。)

[化25]



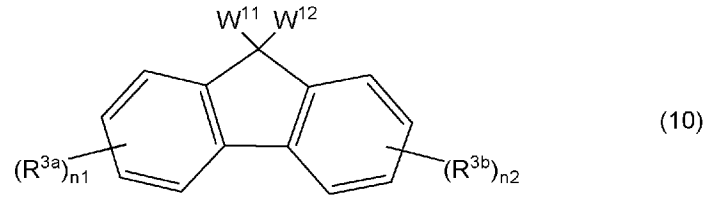
(式中、 E は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基、又はベンゼンスルホニルオキシ基で置換された炭素数1~4のアルキルオキシ基を示し、環 Z 、 X 、 R^1 、 R^2 、及び m は前記の通りである。)

[請求項19] 環 Z がベンゼン環又はナフタレン環である請求項18記載のモノビニル基含有フルオレン系化合物。

[請求項20] R^1 が単結合である請求項18又は19記載のモノビニル基含有フルオレン系化合物。

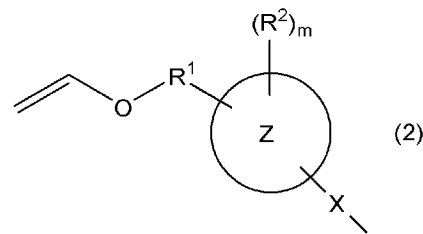
[請求項21] 下記一般式(10)で表されるモノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物。

[化26]



(式中、 W^{11} 及び W^{12} のいずれか一方は下記一般式(2)で表される基を示し、他方は下記一般式(11)又は(12)で表される基を示し、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0~4の整数を示す。)

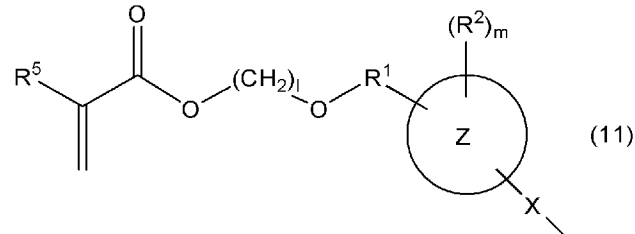
[化27]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、ア

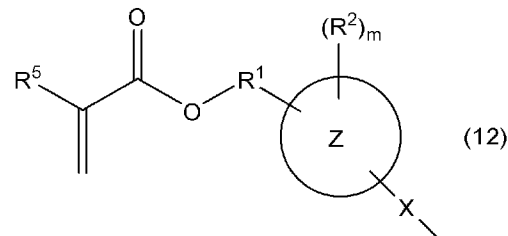
ミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 m は0以上の整数を示す。)

[化28]



(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、 l は1~4の整数を示し、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及び m は前記の通りである。)

[化29]



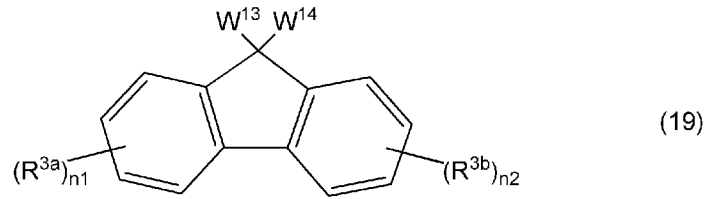
(式中、環Z、X、 R^1 、 R^2 、 R^5 、及び m は前記の通りである。)

[請求項22] 環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項21記載のモノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物。

[請求項23] R^1 が単結合である請求項21又は22記載のモノビニル基及びモノ(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物。

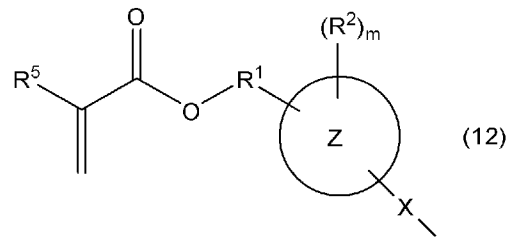
[請求項24] 下記一般式(19)で表される(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物。

[化30]



(式中、 W^{13} 及び W^{14} は独立に下記一般式(12)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、 W^{13} 及び W^{14} の少なくとも一方は下記一般式(12)で表される基であり、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0~4の整数を示す。)

[化31]



(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、 R^1 は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 R^2 は1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロ

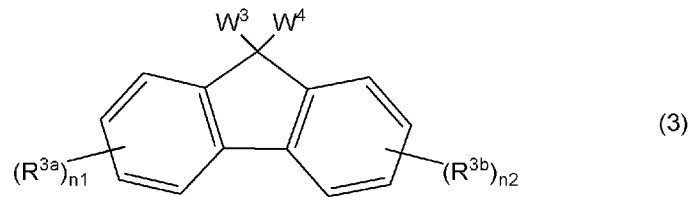
ゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、 m は0以上の整数を示す。)

[請求項25] 環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項24記載の(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物。

[請求項26] R^1 が単結合である請求項24又は25記載の(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物。

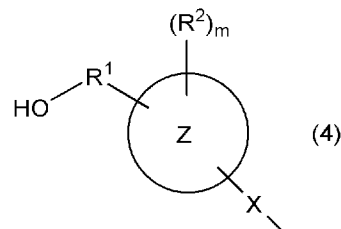
[請求項27] 下記一般式(3)で表される水酸基含有フルオレン系化合物から下記一般式(19)で表される(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物を得ることを特徴とする(メタ)アクリロイルオキシ基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[化32]



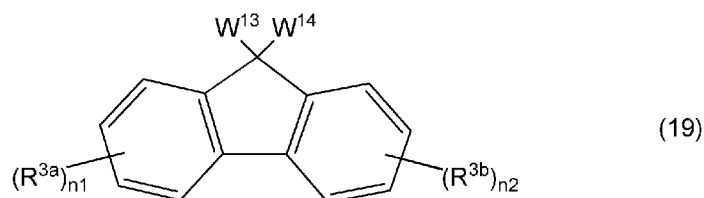
(式中、 W^3 及び W^4 は独立に下記一般式(4)で表される基又は水酸基を示し、ただし、 W^3 及び W^4 は同時に水酸基ではなく、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 n_1 及び n_2 は独立に0~4の整数を示す。)

[化33]



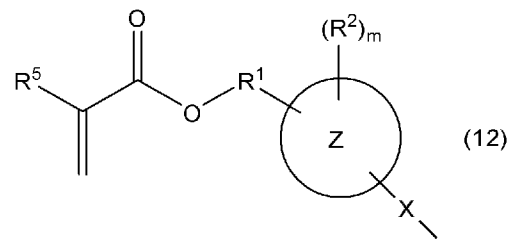
(式中、環Zは芳香族炭化水素環を示し、Xは単結合又は-S-で示される基を示し、R¹は単結合又は炭素数1~4のアルキレン基を示し、R²は1価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、-NHR^{4c}で示される基、もしくは-N(R^{4d})₂で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a}で示される基、-SR^{4b}で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c}で示される基、-N(R^{4d})₂で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、R^{4a}~R^{4d}は独立に1価炭化水素基を示し、mは0以上の整数を示す。)

[化34]



(式中、W¹³及びW¹⁴は独立に下記一般式(12)で表される基、水酸基、又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、ただし、W¹³及びW¹⁴の少なくとも一方は下記一般式(12)で表される基であり、R^{3a}、R^{3b}、n₁、及びn₂は前記の通りである。)

[化35]



(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、環Z、X、 R^1 、 R^2 、及びmは前記の通りである。)

[請求項28] 環Zがベンゼン環又はナフタレン環である請求項27記載のビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

[請求項29] R^1 が単結合である請求項27又は28記載のビニル基含有フルオレン系化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C43/215(2006.01)i, C07C43/23(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07C309/66(2006.01)i, C08F16/12(2006.01)i, C08F16/32(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i</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) <i>C07C43/215, C07C43/23, C07C69/54, C07C309/66, C08F16/12, C08F16/32, G03F7/027</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014									
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 A	Konrad H. Bleicher, et al., New phenylfluorenyl based linkers for solid phase synthesis, Tetrahedron Letters, 2000, 41(47), pp. 9037-9042, Scheme 1. Compound(4)	1-3 4-29										
X A	Marilia O. F. Goulart, et al., Electroorganic Reactions. 31. Quinonemethide Radical-Anions and Dianions: Their Cathodic Generation and Reactivity, Journal of Organic Chemistry, 1988, 53(11), pp. 2520-5, p. 2521 Compound (23)	1-3 4-29										
X A	Bohumir Koutek, et al., PERTURBATION OF THE FUCHSONE CHROMOPHORE BY 3,5-METHYL SUBSTITUTION. STERICALLY CROWDED EXOCYCLIC DOUBLE BOND, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1981, 46(10), pp. 2540-56, p.2547 Scheme 3	1-3 4-29										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 11 June, 2014 (11.06.14)		Date of mailing of the international search report 24 June, 2014 (24.06.14)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Hans-Dieter Becker, et al., Preparation and Reactions of 2,6-Di-tert-butyl-4-(9-fluorenylidene)-1,4-benzoquinone, Journal of Organic Chemistry, 1976, 41(2), pp. 214-21, Table II Compound 11a	1-3 4-29
X A	Martin Stiles, et al., Tribenzotropone from a 1,3-Rearrangement, Journal of Organic Chemistry, 1957, 22, pp.1243-6, p.1245 9-o-hydroxyphenyl-9-fluorenol	1-3 4-29
X Y A	WO 2013/018302 A1 (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraph [0064], compound examples (2-27), (2-28); example 5 & JP 2013-28574 A	1-5 1-5, 21-23 6-20
X Y A	JP 2011-90774 A (Toshiba Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; paragraphs [0015] to [0027], [0110] to [0114] (Family: none)	1-5, 24-29 1-5, 21-23 6-20
X Y A	JP 2010-97194 A (Canon Inc.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0027] to [0029], [0060] & US 2010/0076138 A1	24-29 21-23 1-20
X Y A	JP 2006-152115 A (Omron Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; examples 4, 5 (Family: none)	24-29 21-23 1-20
X Y A	WO 2006/132139 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 December 2006 (14.12.2006), claims; synthesis example 1 & JP 2012-68652 A & JP 2012-93784 A & JP 2012-118551 A	24-29 21-23 1-20
X Y A	WO 02/079131 A1 (Kansai Research Institute, Inc.), 10 October 2002 (10.10.2002), claims; examples & JP 2002-363123 A & US 2003/0211421 A1 & EP 1375463 A1	9-11 1-5 6-8, 12-29
Y A	JP 2009-13096 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims; examples (Family: none)	1-5 6-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-137262 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims; examples (Family: none)	9-11 1-5 6-8, 12-29
Y A	JP 2011-201791 A (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; examples (Family: none)	1-5 6-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059311

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059311

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to the compound of the invention of claim 1, the compound of the invention of claims 21-23 and the compound of the invention of claims 24-29 is "a fluorene ring wherein R3a and R3b may be substituted".

However, the above-said technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the prior-art document (WO 2013/018302 A1 (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraph [0064], compound examples (2-27), (2-28); example 5).

Consequently, it is not considered that said technical feature is a special technical feature.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, claims are classified into three inventions each of which has a special technical feature indicated below.

Meanwhile, claims 1-5, which have no special technical feature in the light of the disclosure in the above-said document 1, are classified into Invention 1.

(Invention 1) claims 1-20

[STF1]

A compound represented by general formula (1).

(Invention 2) claims 21-23

[STF 2]

A compound represented by general formula (10).

Claims 21-23 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 21-23 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 21-23 together with Invention 1, and consequently, it is impossible to classify claims 21-23 into Invention 1.

(Invention 3) claims 24-29

[STF3]

A compound represented by general formula (19).

Claims 24-29 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 or 21 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1 or 2, claims 24-29 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 24-29 together with Invention 1 or 2, and consequently, it is impossible to classify claims 24-29 into Invention 1 or 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C43/215(2006.01)i, C07C43/23(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07C309/66(2006.01)i, C08F16/12(2006.01)i, C08F16/32(2006.01)i, G03F7/027(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 (IPC))

Int.Cl. C07C43/215, C07C43/23, C07C69/54, C07C309/66, C08F16/12, C08F16/32, G03F7/027

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 A	Konrad H. Bleicher, et al., New phenylfluorenyl based linkers for solid phase synthesis, Tetrahedron Letters, 2000, 41(47), pp. 9037-9042, Scheme 1. Compound(4)	1-3 4-29
X A	Marilia O. F. Goulart, et al., Electroorganic Reactions. 31. Quinonemethide Radical-Anions and Dianions: Their Cathodic Generation and Reactivity, Journal of Organic Chemistry, 1988, 53(11), pp. 2520-5, p. 2521 Compound (23)	1-3 4-29

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

11.06.2014

国際調査報告の発送日

24.06.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	Bohumir Koutek, et al., PERTURBATION OF THE FUCHSONE CHROMOPHORE BY 3,5-METHYL SUBSTITUTION. STERICALLY CROWDED EXOCYCLIC DOUBLE BOND, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1981, 46(10), pp. 2540-56, p.2547 Scheme 3	1-3 4-29
X A	Hans-Dieter Becker, et al., Preparation and Reactions of 2,6-Di-tert-butyl-4-(9-fluorenylidene)-1,4-benzoquinone, Journal of Organic Chemistry, 1976, 41(2), pp. 214-21, Table II Compound 11a	1-3 4-29
X A	Martin Stiles, et al., Tribenzotropone from a 1,3-Rearrangement, Journal of Organic Chemistry, 1957, 22, pp.1243-6, p.1245 9-o-hydroxyphenyl-9-fluoreno1	1-3 4-29
X Y A	WO 2013/018302 A1 (丸善石油化学株式会社) 2013.02.07, 特許請求の範囲、【0064】の化合物例(2-27)、(2-28)、実施例5 & JP 2013-28574 A	1-5 1-5, 21-23 6-20
X Y A	JP 2011-90774 A (株式会社東芝) 2011.05.06, 特許請求の範囲、【0015】～【0027】、【0110】～【0114】 (ファミリーなし)	1-5, 24-29 1-5, 21-23 6-20
X Y A	JP 2010-97194 A (キャノン株式会社) 2010.04.30, 特許請求の範囲、【0027】～【0029】、【0060】 & US 2010/0076138 A1	24-29 21-23 1-20
X Y A	JP 2006-152115 A (オムロン株式会社) 2006.06.15, 特許請求の範囲、実施例4、5 (ファミリーなし)	24-29 21-23 1-20
X Y A	WO 2006/132139 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2006.12.14, 特許請求の範囲、合成例1 & JP 2012-68652 A & JP 2012-93784 A & JP 2012-118551 A	24-29 21-23 1-20
X Y A	WO 02/079131 A1 (株式会社関西新技術研究所) 2002.10.10, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2002-363123 A & US 2003/0211421 A1 & EP 1375463 A1	9-11 1-5 6-8, 12-29
Y A	JP 2009-13096 A (大阪瓦斯株式会社) 2009.01.22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5 6-29

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
X Y A	JP 2004-137262 A (大阪瓦斯株式会社) 2004.05.13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	9-11 1-5 6-8, 12-29
Y A	JP 2011-201791 A (大阪ガスケミカル株式会社) 2011.10.13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5 6-29

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
(特別ページ参照)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1と、請求項21～23、24～29に係る発明における化合物は、「R3a、R3bが置換していても良いフルオレン環」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、先行技術文献（WO 2013/018302 A1（丸善石油化学株式会社）2013.02.07、特許請求の範囲、【0064】の化合物例（2-27）、（2-28）、実施例5）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではない。

したがって、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する3の発明に区分される。

なお、上記文献1の記載により、特別な技術的特徴を有しない請求項1～5は、発明1に区分する。

（発明1）請求項1～20

[STF1]。

一般式（1）で表される化合物

（発明2）請求項21～23

[STF2]。

一般式（10）で表される化合物

請求項21～23は、請求項1の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

そして、請求項21～23は、発明1に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、発明1とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項21～23を発明1に区分することはできない。

（発明3）請求項24～29

[STF3]。

一般式（19）で表される化合物

請求項24～29は、請求項1又は21の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

そして、請求項24～29は、発明1又は2に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、発明1又は発明2とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項24～29を発明1又は2に区分することはできない。