

(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
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/143560 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059266
- (22) 国際出願日: 2010年6月1日(01.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-137001 2009年6月8日(08.06.2009) JP
特願 2009-148446 2009年6月23日(23.06.2009) JP
特願 2009-250743 2009年10月30日(30.10.2009) JP
特願 2009-262551 2009年11月18日(18.11.2009) JP
特願 2009-268340 2009年11月26日(26.11.2009) JP
特願 2010-024481 2010年2月5日(05.02.2010) JP
特願 2010-033085 2010年2月18日(18.02.2010) JP
特願 2010-068952 2010年3月24日(24.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 元藤梓平(MOTOFUJI Shihei) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 樋口晋太郎(HIGUCHI Shintaro) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 白石篤志(SHIRAIISHI Atsushi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式
- 社内 Kyoto (JP). 向井孝夫(MUKAI Takao) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地 サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP). 榊原徳(SAKAKIBARA Megumu) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地 サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性組成物

(57) Abstract: Provided is a photosensitive composition which can be cured with low energy consumption, even when a substance (such as a colorant) that attenuates or shades an illumination light is contained in a high concentration or even when the photosensitive composition is in the form of a thick film. Specifically provided is a photosensitive composition which comprises the following four components: (1) a radical initiator (A); (2) an acid generator (B) or a base generator (C); (3) a polymerizable substance (D); and (4) a colorant (E), a metal oxide powder (F), or a metal powder (G). Further, the photosensitive composition is characterized in that the radical initiator (A), the acid generator (B), and/or the base generator (C) generates an active species (H) through irradiation with an active ray of light; the active species (H) reacts the radical initiator (A), the acid generator (B), or the base generator (C) to form another species (I); and thus the polymerization of the polymerizable substance (D) by means of the active species (I) proceeds, said active species (H) or (I) being an acid or a base.

(57) 要約: 本発明は、照射した光を減衰又は遮蔽する着色剤等の物質が高濃度で存在する場合や厚い膜厚の場合でも少エネルギー量で硬化可能な感光性組成物を提供することを目的とするものであり、本発明の感光性組成物は、下記(1)~(4)を含有する感光性組成物であって、ラジカル開始剤(A)、酸発生剤(B)及び塩基発生剤(C)の内の少なくとも1つが活性光線の照射により活性種(H)を発生し、該活性種(H)がラジカル開始剤(A)、酸発生剤(B)又は塩基発生剤(C)と反応して新たな活性種(I)を生成して該新たな活性種(I)による重合性物質(D)の重合反応が進行し、該活性種(H)又は(I)が酸又は塩基であることを特徴とする; (1)ラジカル開始剤(A) (2)酸発生剤(B)又は塩基発生剤(C) (3)重合性物質(D) (4)着色剤(E)、金属酸化物粉末(F)又は金属粉末(G)。



WO 2010/143560 A1

明 細 書

発明の名称：感光性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光照射により硬化する組成物に関する。

背景技術

[0002] 光照射により硬化させ表面をコーティングするいわゆるUVコーティングは、その作業性（速硬化性）や低VOC化の観点から、コーティング剤や塗料、印刷インキ等適用範囲が広がりつつある。

一般に光硬化性コーティング剤は、光重合開始剤、ラジカル重合性モノマー、オリゴマー又はポリマー、用途に応じ着色剤及び添加剤からなる。着色剤は大別して顔料及び染料からなり、塗膜を着色させるために配合される。着色剤は、その色に応じた光吸収特性を持ち、照射する光の一部を吸収して光を減衰させたり、照射する光を遮蔽してしまうため、塗布された塗膜の深部にまで光が届かないことがある。この問題を解決するために、特定の光重合開始剤を使用することが提案されている（例えば特許文献1参照）。

[0003] しかしながら、特許文献1に記載の発明は特定の構造の光重合開始剤及び増感剤を併用するものであり、従来使用されてきた光重合開始剤系よりも少ないエネルギー照射量で硬化できる点においては改良されているが、インキ組成物中の着色剤濃度を上げたり、膜厚を厚くしたりすると硬化性が不足するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-19142号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、照射した光を減衰又は遮蔽する着色剤等の物質が高濃度で存在する場合や厚い

膜厚の場合でも少エネルギー量で硬化可能な感光性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記（１）～（４）を含有する感光性組成物であって、ラジカル開始剤（Ａ）、酸発生剤（Ｂ）及び塩基発生剤（Ｃ）の内の少なくとも１つが活性光線の照射により活性種（Ｈ）を発生し、該活性種（Ｈ）がラジカル開始剤（Ａ）、酸発生剤（Ｂ）又は塩基発生剤（Ｃ）と反応して新たな活性種（Ｉ）を生成して該新たな活性種（Ｉ）による重合性物質（Ｄ）の重合反応が進行し、該活性種（Ｈ）又は（Ｉ）が酸又は塩基であることを特徴とする感光性組成物；

（１）ラジカル開始剤（Ａ）

（２）酸発生剤（Ｂ）又は塩基発生剤（Ｃ）

（３）重合性物質（Ｄ）

（４）着色剤（Ｅ）、金属酸化物粉末（Ｆ）又は金属粉末（Ｇ）

である。

なお、本明細書において、活性光線とは360nm～830nmの波長を有する光線である。

発明の効果

[0007] 本発明の感光性組成物を使用することにより、照射した光を減衰又は遮蔽する着色剤等の物質が高濃度で存在しても少エネルギー量で厚膜硬化可能となる。

また、照射した光を減衰又は遮蔽する物質として金属酸化物粉末又は金属粉末を使用することにより、セラミック電子部品のグリーンシート形成及び電極層形成を光照射により、短時間で行うことが可能となる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の感光性組成物は、下記（１）～（４）を含有する；

（１）ラジカル開始剤（Ａ）

- (2) 酸発生剤 (B) 又は塩基発生剤 (C)
- (3) 重合性物質 (D)
- (4) 着色剤 (E)、金属酸化物粉末 (F) 又は金属粉末 (G)。

[0009] 本発明の感光性組成物においては、ラジカル開始剤 (A)、酸発生剤 (B) 及び塩基発生剤 (C) の内の少なくとも1つが活性光線の照射により活性種 (H) を発生し、該活性種 (H) がラジカル開始剤 (A)、酸発生剤 (B) 又は塩基発生剤 (C) と反応して新たな活性種 (I) を生成して該新たな活性種 (I) による重合性物質 (D) の重合反応が進行する。ここで、活性種 (H) 及び (I) としては、ラジカル、酸及び塩基等が挙げられるが、上記反応において、活性種 (H) 又は (I) のいずれかは酸又は塩基であることが必要である。活性種 (H) が拡散することにより、一般的な光重合開始剤では光硬化が困難な、活性光線が減衰している部分や光が届かない部分の硬化が可能となる。活性種 (H) が拡散するためには、重合性物質 (D) として、活性種 (H) と反応しないものを使用することが好ましい。

尚、活性種 (H) が酸の場合は活性種 (I) は塩基ではなく、活性種 (H) が塩基の場合は活性種 (I) は酸ではないことが必要である。

[0010] 一般的な酸発生剤単独によるカチオン重合、または塩基発生剤単独によるアニオン重合では、その発生剤が吸収を持たない波長の利用が困難であったが、本発明においては光酸発生剤または光塩基発生剤が吸収を持っていない波長に関しても、その波長に吸収のあるラジカル発生剤と組み合わせる事で利用することが可能となる。

[0011] 本発明においてラジカル開始剤 (A) とは、活性光線、酸又は塩基によりラジカルを発生する化合物を意味し、活性光線によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A1)、酸によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A2) 及び塩基によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A3) 等の公知の化合物を用いることができる。

例えば、アシルホスフィンオキサイド誘導体系重合開始剤 (A1231)、 α -アミノアセトフェノン誘導体系重合開始剤 (A1232)、ベンジル

ケタール誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 3）、 α -ヒドロキシアセトフェノン誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 4）、ベンゾイン誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 5）、オキシムエステル誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 6）及びチタノセン誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 7）等は活性光線、酸又は塩基いずれによってもラジカルを発生させることが可能で（A 1）、（A 2）又は（A 3）のいずれとしても適用できる。

また、有機過酸化物系重合開始剤（A 2 3 1）、アゾ化合物系重合開始剤（A 2 3 2）、その他のラジカル開始剤（A 2 3 3）等は酸又は塩基によってラジカルを発生させることが可能で（A 2）又は（A 3）として適用できる。

（A）は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、（A 1 2 3 1）は、（A 1）（A 2）（A 3）のいずれとしても適用できる化合物の1番目の例であることを示す。同様に、（A 2 3 1）は、（A 2）（A 3）のいずれとしても適用できる化合物の1番目の例であることを示す。

[0012] アシルホスフィンオキサイド誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 1）としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド [チバジャパン社製（DAROCUR TPO）] 及びビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド [チバジャパン社製（IRGACUR 819）] 等が挙げられる。

[0013] α -アミノアセトフェノン誘導体系重合開始剤（A 1 2 3 2）としては、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 [チバジャパン社製（IRGACUR 907）]、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）ブタノン [チバジャパン社製（IRGACUR 369）] 及び1, 2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル〕-1-〔4-（4-モルホリニル）フェニル〕-1-ブタノン [チバジャパン社製（IRGACUR 379）] 等が挙げられる。

- [0014] ベンジルケタール誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 3) としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン [チバジャパン社製 (IRGACUR 651)] 等が挙げられる。
- [0015] α -ヒドロキシアセトフェノン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 4) としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン [チバジャパン社製 (IRGACUR 184)]、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン [チバジャパン社製 (DAROCUR 1173)]、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 [チバジャパン社製 (IRGACUR 2959)] 及び2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン [チバジャパン社製 (IRGACUR 127)] 等が挙げられる。
- [0016] ベンゾイン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 5) としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等が挙げられる。
- [0017] オキシムエステル誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 6) としては、1, 2-オクタジオン-1-(4-[フェニルチオ]-2-(*O*-ベンゾイルオキシム)) [チバジャパン社製 (IRGACURE OXE 01)] 及びエタノン-1-(9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9*H*-カルバゾール-3-イル)-1-(*O*-アセチルオキシム) [チバジャパン社製 (IRGACURE OXE 02)] 等が挙げられる。
- [0018] チタノセン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 7) としては、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1*H*-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム [チバジャパン社製 (IRGACUR 784)] 等が挙げられる。
- [0019] 有機過酸化物系重合開始剤 (A 2 3 1) としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ジ- (*t*-ブチルパーオ

キシ) ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル4, 4-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、ジ- (2-*t*-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、2, 5, -ジメチル-2, 5, -ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド及び *t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド等が挙げられる。

[0020] アゾ化合物系重合開始剤 (A 2 3 2) としては、1- [(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド、2, 2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド) 及び2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン) 等が挙げられる。

[0021] その他の重合性開始剤 (A 2 3 3) としては、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等が挙げられる。

[0022] 酸によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A 2) 又は塩基によりラジカルを発生するラジカル発生剤 (A 3) としては、有機過酸化物系重合開始剤 (A 2 3 1) 及び/又はアゾ化合物系重合開始剤 (A 2 3 2) が好ましい。

[0023] ラジカル重合開始剤 (A) の添加量は、光硬化性の観点から、重合性物質 (D) の重量に対して、好ましくは0. 05~30重量%、更に好ましくは0. 1~20重量%である。

[0024] 本発明において酸発生剤 (B) とは、活性光線、ラジカル又は酸により酸を発生する化合物を意味し、活性光線により酸を発生する酸発生剤 (B 1)、ラジカルにより酸を発生する酸発生剤 (B 2) 及び酸により酸を発生する酸発生剤 (B 3) 等の公知の化合物が挙げられる。

例えば、スルホニウム塩誘導体 (B 1 2 1) 及びヨードニウム塩誘導体 (

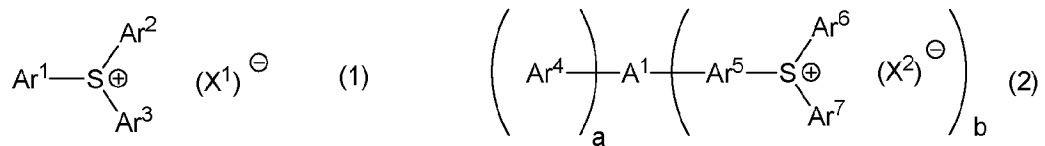
B 1 2 2) 等は活性光線又はラジカルによって酸を発生させることが可能で、(B 1) 又は (B 2) として適用できる。

また、スルホン酸エステル誘導体 (B 3 1)、酢酸エステル誘導体 (B 3 2) 及びホスホン酸エステル (B 3 3) 等は酸によって酸を発生させることが可能で、(B 3) として適用できる。

(B) は単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0025] 本発明におけるスルホニウム塩誘導体 (B 1 2 1) としては、下記一般式 (1) 又は下記一般式 (2) で示される化合物等が挙げられる。

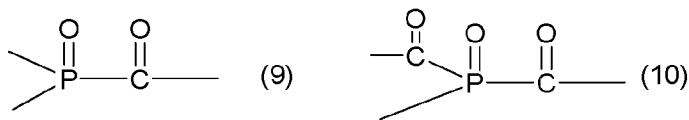
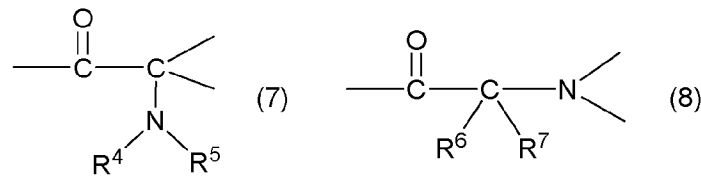
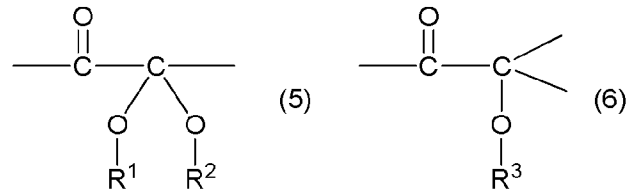
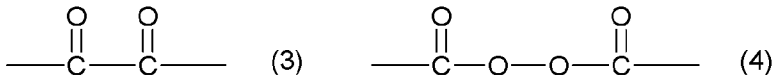
[化1]



[0026] 一般式 (1) 又は (2) において、A¹は一般式 (3) ~ (10) で表される 2 価又は 3 価の基であり、Ar¹ ~ Ar⁷はそれぞれ独立にベンゼン環骨格を少なくとも 1 個有し、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基及びフェニルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子又は置換基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基であって Ar¹ ~ Ar⁴、Ar⁶ 及び Ar⁷は 1 価の基、Ar⁵は 2 価の基であり、(X¹)⁻及び (X²)⁻は陰イオンを表し、a は 0 ~ 2 の整数、b は 1 ~ 3 の整数で、かつ a + b は 2 又は 3 で A¹の価数と同じ整数である。

[0027]

[化2]



[0028] 一般式 (5) ~ (8) における $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基及びフェニルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子又は置換基で置換されていてもよいフェニル基を表し、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、及び R^6 と R^7 は互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[0029] 一般式 (2) における A^1 として、酸発生効率の観点から好ましいのは、一般式 (7) ~ (10) で表される基であり、一般式 (5) 及び (8) ~ (10) で表される基が更に好ましい。

[0030] 一般式 (1) 及び一般式 (2) における $A_{r^1} \sim A_{r^7}$ は、紫外 ~ 可視光領域に吸収をもつ基である。

$A_{r^1} \sim A_{r^7}$ におけるベンゼン環骨格の数は、好ましくは 1 ~ 5、更に好ましくは 1 ~ 4 である。

ベンゼン環骨格を 1 個有する場合の例としては、例えばベンゼン、又はベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、クマリン等の複素

環化合物から水素原子を1個又は2個除いた残基が挙げられる。

ベンゼン環骨格を2個有する場合の例としては、例えばナフタレン、ビフェニル、フルオレン、又はジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、キサントン、キサテン、チオキサントン、アクリジン、フェノチアジン及びチアントレン等の複素環化合物から水素原子を1個又は2個除いた残基が挙げられる。

ベンゼン環骨格を3個有する場合の例としては、例えば、アントラセン、フェナントレン、ターフェニル、p-(チオキサントチルメルカプト)ベンゼン及びナフトベンゾチオフェン等の複素環化合物から水素原子を1個又は2個除いた残基が挙げられる。

ベンゼン環骨格を4個有する場合の例としては、例えばナフタセン、ピレン、ベンゾアントラセン及びトリフェニレン等から水素原子を1個又は2個除いた残基が挙げられる。

- [0031] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられ、フッ素及び塩素が好ましい。
- [0032] 炭素数1～20のアシル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基、バレリル基及びシクロヘキシルカルボニル基等が挙げられる。
- [0033] 炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-又はiso-プロピル基、n-、sec-又はtert-ブチル基、n-、iso-又はneo-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基等が挙げられる。
- [0034] 炭素数1～20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-又はiso-プロポキシ基、n-、sec-又はtert-ブトキシ基、n-、iso-、又はneo-ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基及びオクチルオキシ基等が挙げられる。
- [0035] 炭素数1～20のアルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-又はiso-プロピルチオ基、n-、sec-又はtert-

ブチルチオ基、*n*-、*i*s*o*-又は*n*e*o*-ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基及びオクチルチオ基等が挙げられる。

[0036] 炭素数1~20のアルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基及びトリイソプロピルシリル基等のトリアルキルシリル基等が挙げられる。ここでアルキルは直鎖構造でも分岐構造でも構わない。

[0037] Ar¹~Ar⁷に置換する原子又は置換基として、酸発生効率の観点から好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基及び炭素数1~20のアシル基であり、更に好ましいのは、シアノ基、フェニル基、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~15のアルコキシ基、炭素数1~15のアルキルチオ基及び炭素数1~15のアシル基、特に好ましいのは、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルキルチオ基及び炭素数1~10のアシル基である。尚、上記のアルキル部分は直鎖でも分岐でも環状でも良い。

[0038] Ar¹~Ar⁴、Ar⁶及びAr⁷として、酸発生効率の観点から好ましいのは、フェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-*t*e*r*t-ブチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、*p*-（チオキサントニルメルカプト）フェニル基及び*m*-クロロフェニル基である。

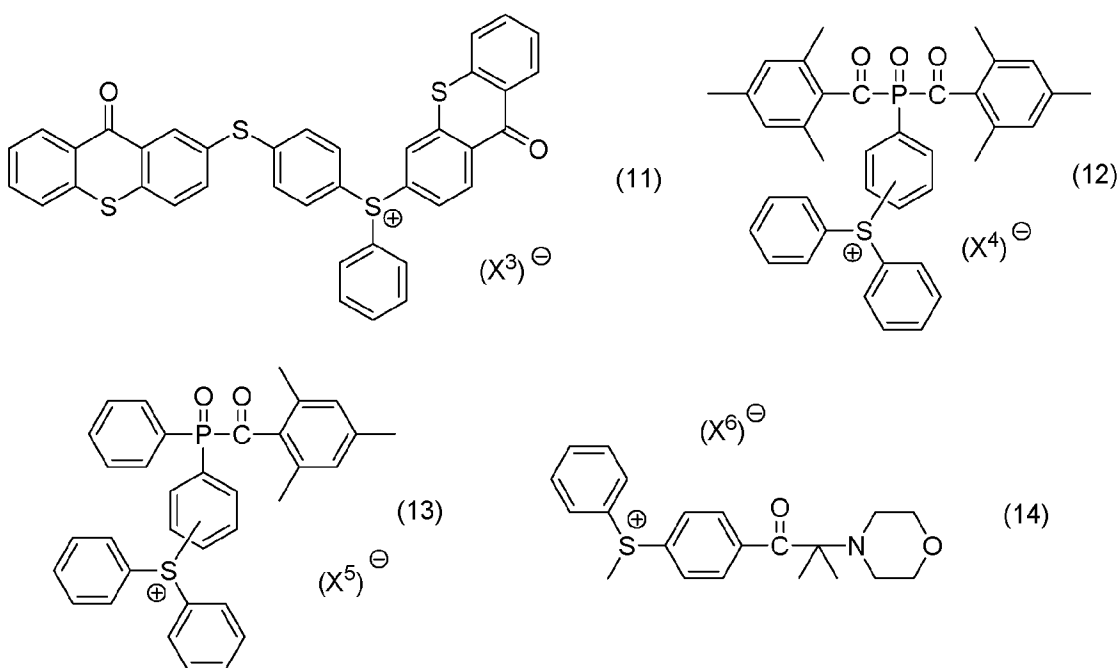
[0039] Ar⁵として、酸発生効率の観点から好ましいのは、フェニレン基、2-又は3-メチルフェニレン基、2-又は3-メトキシフェニレン基、2-又は3-ブチルフェニレン基及び2-又は3-クロロフェニレン基である。

[0040] 一般式(1)又は(2)において(X¹)⁻又は(X²)⁻で表される陰イオンとしては、ハロゲン化物アニオン、水酸化物アニオン、チオシアネートアニオン、炭素数1~4のジアルキルジチオカルバメートアニオン、炭酸アニオン、炭酸水素アニオン、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族又は芳香族カルボキシアニオン（安息香酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、パーフルオロアルキル酢酸アニオン、及びフェニルグリオキシル酸アニオン等

）、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族又は芳香族スルホキシアニオン（トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等）、6フッ化アンチモネートアニオン（ SbF_6^- ）、ホスフィンアニオン〔6フッ化ホスフィンアニオン（ PF_6^- ）及び3フッ化トリス（パーフルオロエチル）ホスフィンアニオン（ $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ ）等〕及びボレートアニオン（テトラフェニルボレート及びブチルトリフェニルボレートアニオン等）等が挙げられ、酸発生効率の観点から、ホスフィンアニオン、ハロゲンで置換された脂肪族スルホキシアニオン及びボレートアニオンが好ましい。

[0041] スルホニウム塩誘導体（B121）として、酸発生効率の観点から好ましいのは、トリフェニルスルホニウムカチオン、トリ-p-トリルスルホニウムカチオン又は〔p-（フェニルメルカプト）フェニル〕ジフェニルスルホニウムカチオンをカチオン骨格として有する化合物及び下記一般式（11）～（14）で示される化合物であり、更に好ましいのは下記一般式（11）～（14）で示される化合物である。

[0042] [化3]

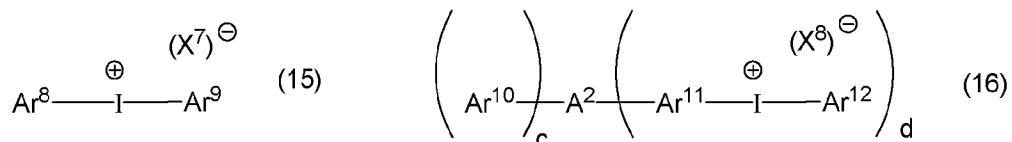


[0043] 一般式（11）～（14）における（ X^3 ）⁻～（ X^6 ）⁻は陰イオンを表し、具体的には一般式（1）又は（2）における（ X^1 ）⁻又は（ X^2 ）⁻として

例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

[0044] 本発明におけるヨードニウム塩誘導体 (B 1 2 2) は下記一般式 (15) 又は下記一般式 (16) で示される。

[0045] [化4]



[0046] 式中、 A^2 は前記一般式 (3) ~ (10) で表される2価又は3価の基であり、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{12}$ はそれぞれ独立にベンゼン環骨格を少なくとも1個有し、ハロゲン原子、炭素数1~20のアシル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基及びフェニルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基であって、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{10}$ 及び Ar^{12} は1価の基、 Ar^{11} は2価の基であり、 $(\text{X}^7)^-$ 及び $(\text{X}^8)^-$ は陰イオンを表し、 c は0~2の整数、 d は1~3の整数で、かつ $c+d$ は2又は3で A^2 の価数と同じ整数である。

[0047] ハロゲン原子、炭素数1~20のアシル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基及び炭素数1~20のアルキルシリル基としては、一般式 (1) 及び一般式 (2) の説明で記載したものと同様のものが例示される。

[0048] 一般式 (16) における A^2 として、酸を発生する効率の観点から好ましいのは、前記一般式 (7) ~ (10) で表される基であり、一般式 (5) 及び (8) ~ (10) で表される基が更に好ましい。

[0049] 一般式 (15) 又は一般式 (16) における $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{12}$ は、紫外~可視光領域に吸収をもつ基である。

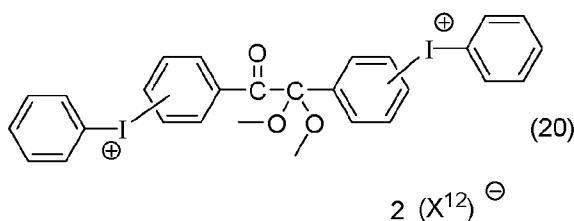
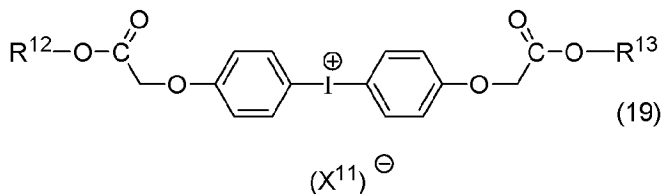
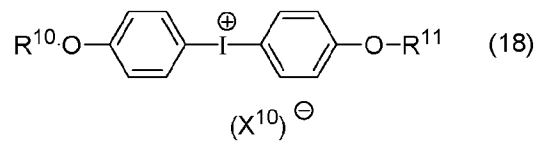
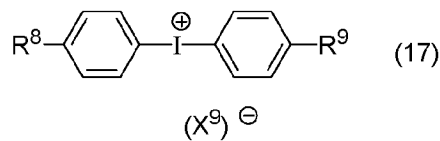
$\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{12}$ におけるベンゼン環骨格の数は、好ましくは1~5、更に好

ましくは1~4であり、 $A r^8 \sim A r^{12}$ の具体例としては、一般式(1)又は一般式(2)の $A r^1 \sim A r^7$ として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

[0050] $(X^7)^-$ 及び $(X^8)^-$ としては、一般式(1)又は(2)における $(X^1)^-$ 又は $(X^2)^-$ として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

[0051] ヨードニウム塩誘導体(B122)として、酸発生効率の観点から好ましいのは、(4-メチルフェニル) [4-(2-メチルプロピル)フェニル] ヨードニウムカチオン、[ビス(4-*t*-ブチルフェニル)] ヨードニウムカチオン、[ビス(4-*t*-ブチルフェニル)] トリフルオロ[トリス(パーフルオロエチル)] ヨードニウムカチオン、[ビス(4-メトキシフェニル)] ヨードニウムカチオン及び[ビス(4-メトキシフェニル)] ヨードニウムカチオンをカチオン骨格として有する化合物及び下記一般式(17)~(20)で示される化合物であり、更に好ましいのは下記一般式(17)~(20)で示される化合物である。

[0052] [化5]



[0053] 一般式(17)~(20)において、 $R^8 \sim R^{13}$ は水素原子、ハロゲン原子

、炭素数 1～20 のアシル基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～20 のアルキルチオ基、炭素数 1～20 のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基からなる群から選ばれる原子又は置換基であり、 $(X^9)^- \sim (X^{12})^-$ は陰イオンを表す。

[0054] ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアシル基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～20 のアルキルチオ基及び炭素数 1～20 のアルキルシリル基としては、一般式 (1) 及び一般式 (2) の説明で記載したものと同様のものが例示される。

[0055] $R^8 \sim R^{13}$ として好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、炭素数 1～20 のアルキル基及び炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、更に好ましいのは、シアノ基、フェニル基、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 1～15 のアルコキシ基及び炭素数 1～15 のアシル基、特に好ましいのは、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基及び炭素数 1～10 のアシル基である。尚、上記のアルキル部分は直鎖でも分岐でも環状でも良い。

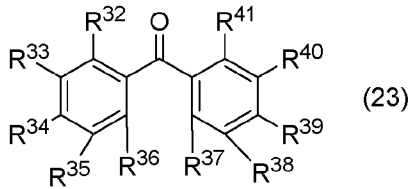
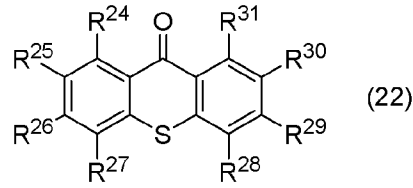
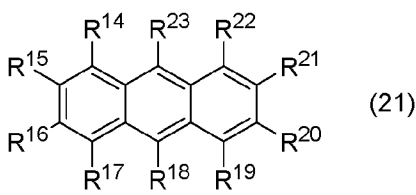
[0056] 一般式 (17)～(20) における $(X^9)^- \sim (X^{12})^-$ としては一般式 (1) 又は (2) における $(X^1)^-$ 又は $(X^2)^-$ として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

[0057] 一般に可視光領域 (360 nm～830 nm; JIS-Z8120 参照) での硬化に使用可能な光重合開始剤は、可視光を吸収するため開始剤自体が着色しており、硬化膜の色相に悪影響を与えるが、一般式 (2) 又は一般式 (16) で示される化合物を使用することにより硬化膜の色相への悪影響を抑止することができる。

[0058] スルホン酸エステル誘導体 (B31) としては、メタンスルホン酸シクロヘキシルエステル、エタンスルホン酸イソプロピルエステル、ベンゼンスルホン酸-*t*-ブチルエステル、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステル及びナフタレンスルホン酸シクロヘキシルエステル等が挙げられる。

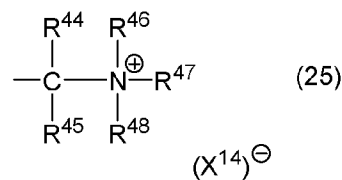
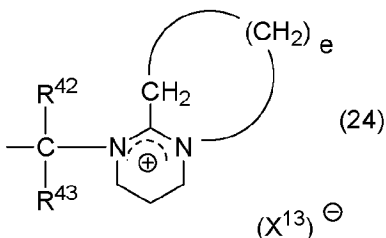
- [0059] 酢酸エステル誘導体（B 3 2）としては、ジクロロ酢酸シクロヘキシルエステル及びトリクロロ酢酸イソプロピルエステル等が挙げられる。
- [0060] ホスホン酸エステル（B 3 3）としては、トリフェニルホスホン酸シクロヘキシルエステル等が挙げられる。
- [0061] 酸発生剤（B）の添加量は、光硬化性の観点から、重合性物質（D）の重量に対して、好ましくは0.05～30重量%、更に好ましくは0.1～20重量%である。
- [0062] 本発明において塩基発生剤（C）とは、活性光線、ラジカル又は塩基により塩基を発生する化合物を意味し、活性光線により塩基を発生する塩基発生剤（C 1）、ラジカルにより塩基を発生する塩基発生剤（C 2）又は塩基により塩基を発生する塩基発生剤（C 3）等の公知の化合物を用いることができる。
- 例えば、オキシム誘導体（C 1 2 1）、4級アンモニウム塩誘導体（C 1 2 2）及び4級アミジン塩誘導体（C 1 2 3）等は活性光線又はラジカルによって塩基を発生させることが可能で、（C 1）又は（C 2）として適用できる。
- また、カルバメート誘導体（C 3 1）は塩基によって塩基を発生させることが可能で、（C 3）として適用できる。
- （C）は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0063] オキシム誘導体（C 1 2 1）としては、例えば α -アシロキシム等が挙げられる。
- [0064] カルバメート誘導体（C 3 1）としては、例えば1-Fmoc-4-ピペリドン、 α -ニトロベンゾイルカルバメート等が挙げられる。
- [0065] 4級アンモニウム塩誘導体（C 1 2 2）及び4級アミジン塩誘導体（C 1 2 3）としては、例えば下記一般式（2 1）～（2 3）で示される化合物が挙げられる。
- [0066]

[化6]



[0067] 一般式(21)～(23)における $R^{14} \sim R^{41}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアシル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、一般式(24)で表される置換基及び一般式(25)で表される置換基からなる群から選ばれる原子又は置換基であって、 $R^{14} \sim R^{23}$ のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基であり、 $R^{24} \sim R^{31}$ のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基であり、 $R^{32} \sim R^{41}$ のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基である。

[0068] [化7]



[0069] 一般式(24)及び(25)における $R^{42} \sim R^{45}$ は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であり、 $R^{46} \sim R^{48}$ は水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基であり、 $(X^{13})^-$ 及び $(X^{14})^-$ は、陰イオンを表し、 e は2～4の整数である。

- [0070] 一般式(21)～(23)におけるハロゲン原子、炭素数1～20のアシル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基及び炭素数1～20のアルキルシリル基としては、一般式(1)及び一般式(2)の説明に記載したものと同様のものが例示される。
- [0071] 一般式(21)で示される化合物はアントラセン骨格、一般式(22)で示される化合物はチオキサントン骨格、一般式(23)で示される化合物はベンゾフェノン骨格を有する化合物であり、それぞれi線(365nm)付近に最大吸収波長を有する化合物の一例である。R¹⁴～R²³は吸収波長の調整、感度の調整、熱安定性、反応性、分解性等を考慮して変性させるものであり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、炭素数1～20のアルキルシリル基、炭素数1～20のアシル基、アミノ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、フェニル基、ナフチル基からなる群から選ばれる原子又は置換基で目的に応じて変性される。但し、R¹⁴～R²³のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基である。
- [0072] R¹⁴～R²³として好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数1～20のアルコキシ基であり、更に好ましいのは、シアノ基、フェニル基、炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～15のアルコキシ基及び炭素数1～15のアシル基、特に好ましいのは、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基及び炭素数1～10のアシル基である。尚、上記のアルキル部分は直鎖でも分岐でも環状でも良い。
- [0073] 上記のR¹⁴～R²³の具体例としては一般式(17)～(19)のR⁸～R¹³の説明に記載した化合物が例示される。
- [0074] 一般式(24)で示される置換基はカチオン化したアミジン骨格を有する置換基であり、eは2～4の整数である。この置換基としては、eが4である1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンがカチオン化し

た構造を有する置換基及びeが2である1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネンがカチオン化した構造を有する置換基が好ましい。R⁴²とR⁴³は水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表し、好ましいのは水素原子及び炭素数1~10のアルキル基、更に好ましいのは水素原子及び炭素数1~5のアルキル基である。

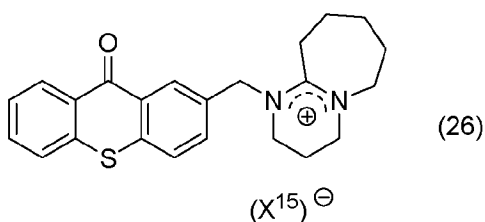
[0075] 一般式(25)は4級アンモニウム構造を有しており、R⁴⁴とR⁴⁵は水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表し、好ましくは水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、更に好ましくは水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である。また、R⁴⁶~R⁴⁸は水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基を表し、直鎖でも分岐でも環状でも良い。R⁴⁶~R⁴⁸は好ましくは炭素数1~10のアルキル基、特に好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。

[0076] 一般式(24)及び(25)における(X¹³)⁻及び(X¹⁴)⁻は陰イオンを表し、具体的には一般式(1)又は(2)における(X¹)⁻又は(X²)⁻として例示したものと同様のものが挙げられる。これらの内、光分解性の観点から、脂肪族又は芳香族カルボキシイオン及びボレートアニオンが好ましい。

[0077] 一般式(24)で示される化合物は活性光線の照射により、R⁴²とR⁴³が結合した炭素と窒素の間の結合が解裂してアミジン骨格を有する塩基性化合物を生成し、一般式(25)で示される化合物は活性光線の照射により、R⁴⁴とR⁴⁵が結合した炭素と窒素の間の結合が解裂して3級アミンが生成する。

[0078] これらの光塩基発生剤(C1)の内、光分解性の観点から、下記一般式(26)で示される化合物が好ましい。

[0079] [化8]



- [0080] 一般式(26)における $(X^{15})^-$ は、陰イオンを表し、具体的には一般式(1)又は(2)における $(X^1)^-$ 又は $(X^2)^-$ として例示したものと同様のものが挙げられる。これらの内、光分解性の観点から、脂肪族又は芳香族カルボキシイオン及びボレートアニオンが好ましい。
- [0081] カルバメート誘導体(C31)としては、例えば1-*Z*-4-ピペリドン等が挙げられる。
- [0082] 塩基発生剤(C)の添加量は、光硬化性の観点から、重合性物質(D)の重量に対して、好ましくは0.05~30重量%、更に好ましくは0.1~20重量%である。
- [0083] 本発明においては、(A1)~(A3)、(B1)~(B3)又は(C1)~(C3)を以下の(1)~(10)のいずれかの組み合わせで含有することが好ましい。
- (1) (A1)及び(B2)を含有する。
 - (2) (A1)、(B2)及び(B3)を含有する。
 - (3) (B1)及び(A2)を含有する。
 - (4) (B1)、(A2)及び(B3)を含有する。
 - (5) (C1)及び(A3)を含有する。
 - (6) (C1)、(A3)及び(C3)を含有する。
 - (7) (A1)及び(C2)を含有する。
 - (8) (A1)、(C2)及び(C3)を含有する。
 - (9) 上記(1)~(4)の2種以上の組み合わせ。
 - (10) 上記(5)~(8)の2種以上の組み合わせ。
- [0084] 上記(1)においては、活性光線の照射により活性種(H)としてラジカルが発生し、活性種(I)として酸が発生する。活性光線が減衰又は遮蔽された部分に活性種(H)が拡散することにより、これらの部分での硬化が促進される。
- [0085] 上記(2)においては、上記(1)と同様に活性種(I)として酸が発生し、この酸が(B3)と反応することにより酸が増殖され、活性光線が減衰

又は遮蔽された部分の硬化が更に促進される。

[0086] 上記（３）においては、活性光線の照射により活性種（H）として酸が発生し、活性種（I）としてラジカルが発生する。活性光線が減衰又は遮蔽された部分に活性種（H）が拡散することにより、これらの部分での硬化が促進される。

[0087] 上記（４）においては、上記（３）と同様に活性種（H）として酸が発生し、この酸が（B3）と反応することにより酸が増殖され、活性光線が減衰又は遮蔽された部分の硬化が更に促進される。

[0088] 上記（５）においては、活性光線の照射により活性種（H）として塩基が発生し、活性種（I）としてラジカルが発生する。活性光線が減衰又は遮蔽された部分に活性種（H）が拡散することにより、これらの部分での硬化が促進される。

[0089] 上記（６）においては、上記（５）と同様に活性種（H）として塩基が発生し、この塩基が（C3）と反応することにより塩基が増殖され、活性光線が減衰又は遮蔽された部分の硬化が更に促進される。

[0090] 上記（７）においては、活性光線の照射により活性種（H）としてラジカルが発生し、活性種（I）として塩基が発生する。活性光線が減衰又は遮蔽された部分に活性種（H）が拡散することにより、これらの部分での硬化が促進される。

[0091] 上記（８）においては、上記（７）と同様に活性種（I）として塩基が発生し、この塩基が（C3）と反応することにより塩基が増殖され、活性光線が減衰又は遮蔽された部分の硬化が更に促進される。

[0092] 本発明における重合性物質（D）としては、ラジカル重合性化合物（D1）及びイオン重合性化合物（D2）等の公知の化合物を用いることができる。（D）は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。また、必要により、ヒドロキノン、メチルエーテルヒドロキノン類等の重合禁止剤を併用してもよい。

[0093] ラジカル重合性化合物（D1）として例えば、炭素数３～３５のアクリル

アミド化合物 (D 1 1)、炭素数 4 ~ 3 5 の (メタ) アクリレート化合物 (D 1 2)、炭素数 6 ~ 3 5 の芳香族ビニル化合物 (D 1 3)、炭素数 3 ~ 2 0 のビニルエーテル化合物 (D 1 4) 及びその他のラジカル重合性化合物 (D 1 5) が挙げられる。

尚、上記及び以下において、「アクリレート」、「メタクリレート」の双方又はいずれかを指す場合「(メタ) アクリレート」と、「アクリル」、「メタクリル」の双方又はいずれかを指す場合「(メタ) アクリル」と、それぞれ記載することがある。

[0094] 炭素数 3 ~ 3 5 の (メタ) アクリルアミド化合物 (D 1 1) としては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-プロピル (メタ) アクリルアミド、N-n-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-t-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (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, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド及び (メタ) アクリロイルモルフォリンが挙げられる。

[0095] 炭素数 4 ~ 3 5 の (メタ) アクリレート化合物 (D 1 2) としては、例えば以下の単官能~六官能の (メタ) アクリレートが挙げられる。

単官能 (メタ) アクリレートとしては、エチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、t e r t-オクチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-クロロエチル (メタ) アクリレート、4-ブロモブチル (メタ) アクリレート、

シアノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピレンモノアクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、アルコキシメチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、アルコキシエチル（メタ）アクリレート、2-（2-メトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-ブトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル（メタ）アクリレート、4-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2, 4, 5-テトラメチルフェニル（メタ）アクリレート、4-クロロフェニル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノビニルエーテルモノアクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（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、3-ヒドロキシプロピル（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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサ

ドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、オリゴプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、パーフロオクチルエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、EO変性フェノール（メタ）アクリレート、EO変性クレゾール（メタ）アクリレート、EO変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、PO変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート及びEO変性-2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0096] 二官能（メタ）アクリレートとしては、1, 4-ブタンジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジアクリレート、ポリプロピレンジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ブチルエチルプロパンジオール（メタ）アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、オリゴエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-エチル-2-ブチル-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ（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、オリゴプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、2-エチル-2-ブチル-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジ（メタ）アクリレー

ト、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート及びトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0097] 三官能の（メタ）アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びエトキシ化グリセリントリアクリレート等が挙げられる。

[0098] 四官能の（メタ）アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びエトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0099] 五官能の（メタ）アクリレートとしては、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0100] 六官能の（メタ）アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ（メタ）アクリレート及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0101] 炭素数6～35の芳香族ビニル化合物（D13）としては、ビニルチオフ

エン、ビニルフラン、ビニルピリジン、スチレン、メチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、3-ブチルスチレン、4-ブチルスチレン、3-ヘキシルスチレン、4-ヘキシルスチレン、3-オクチルスチレン、4-オクチルスチレン、3-(2-エチルヘキシル)スチレン、4-(2-エチルヘキシル)スチレン、アリルスチレン、イソプロペニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、4-t-ブトキシカルボニルスチレン、4-メトキシスチレン及び4-t-ブトキシスチレン等が挙げられる。

[0102] 炭素数3～35のビニルエーテル化合物(D14)としては、例えば以下の単官能又は多官能ビニルエーテルが挙げられる。

単官能ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル

、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル及びフェノキシポリエチレングリコールビニルエーテルが挙げられる。

[0103] 多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサングリコールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテル等のジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル及びプロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルが挙げられる。

[0104] その他のラジカル重合性化合物（D 15）としては、アクリロニトリル、ビニルエステル化合物（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びバーサチック酸ビニル等）、アリルエステル化合物（酢酸アリル等）、ハロゲン含有単量体（塩化ビニリデン及び塩化ビニル等）及びオレフィン化合物（エチレン及びプロピレン等）等が挙げられる。

[0105] これらの内、硬化速度の観点から好ましいのは、炭素数3～35のアクリ

ルアミド化合物（D 1 1）、炭素数 4～35の（メタ）アクリレート化合物（D 1 2）、炭素数 6～35の芳香族ビニル化合物（D 1 3）及び炭素数 3～20のビニルエーテル化合物（D 1 4）であり、更に好ましいのは炭素数 3～35のアクリルアミド化合物（D 1 1）及び炭素数 4～35の（メタ）アクリレート化合物（D 1 2）である。

[0106] イオン重合性化合物（D 2）としては、炭素数 3～20のエポキシ化合物（D 2 1）及び炭素数 4～20のオキセタン化合物等（D 2 2）が挙げられる。

[0107] 炭素数 3～20のエポキシ化合物（D 2 1）としては、例えば以下の単官能又は多官能エポキシ化合物が挙げられる。

単官能エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 3-ブタジエンモノオキサイド、1, 2-エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1, 2-エポキシドデカン、ステレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド及び3-ビニルシクロヘキセンオキサイドが挙げられる。

[0108] 多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペー

ト、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1,1,3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1,2,7,8-ジエポキシオクタン及び1,2,5,6-ジエポキシシクロオクタンが挙げられる。

- [0109] これらのエポキシ化合物の中でも、硬化速度の観点から、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、脂環式エポキシドが特に好ましい。
- [0110] 炭素数4~20のオキセタン化合物(D22)としては、オキセタン環を1個~6個有する化合物等が挙げられる。
- [0111] オキセタン環を1個有する化合物としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニル

メチル) エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル及びボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテルが挙げられる。

- [0112] オキセタン環を2~6個有する化合物としては、例えば、3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-((1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレ

ン（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、1,4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ブタン、1,6-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ポリエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、EO変性ビスフェノールAビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、PO変性ビスフェノールAビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル及びEO変性ビスフェノールF（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテルが挙げられる。

[0113] これらの内、硬化速度の観点から、オキセタン環を1~2個有する化合物が好ましい。

[0114] 本発明における着色剤（E）としては、従来、塗料及びインキ等に使用されている無機顔料及び有機顔料等の顔料並びに染料が使用できる。

[0115] 無機顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、アルミナ、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト及びチタンブラック等が挙げられる。

- [0116] 有機顔料としては、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系等の溶性アゾ顔料、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系等の不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、イソシンドリノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ペリノン系及びペリレン系等の多環式又は複素環式化合物が挙げられる。
- [0117] 染料の具体例として、イエロー染料としては、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類若しくは開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール又はヘテリルアゾ染料、カップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物を有するアゾメチン染料、ベンジリデン染料及びモノメチンオキシノール染料等のメチン染料、ナフトキノン染料及びアントラキノン染料等のキノン系染料等、キノフタロン染料、ニトロ、ニトロソ染料、アクリジン染料並びにアクリジノン染料等が挙げられる。
- [0118] マゼンタ染料としては、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、ピラゾロトリアゾール類、閉環型活性メチレン化合物類若しくはヘテロ環（ピロール、イミダゾール、チオフェン及びチアゾール誘導体等）を有するアリール又はヘテリルアゾ染料、カップリング成分としてピラゾロン類又はピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料、アリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料及びオキシノール染料等のメチン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料及びキサントレン染料等のカルボニウム染料、ナフトキノン、アントラキノン及びアントラピリドン等のキノン系染料並びにジオキサジン染料等の縮合多環系染料等が挙げられる。
- [0119] シアン染料としては、インドアニリン染料及びインドフェノール染料等の

アゾメチン染料、シアニン染料、オキソノール染料及びメロシアニン染料等のポリメチン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料及びキサンテン染料等のカルボニウム染料、フタロシアニン染料、アントラキノン染料、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピロロピリミジノン若しくはピロロトリアジノン誘導体を有するアリール又はヘテリルアゾ染料（C. I. ダイレクトブルー14等）並びにインジゴ・チオインジゴ染料が挙げられる。

[0120] 着色剤（E）の粒子径は、塗膜の鮮映性の観点から、平均粒子径として0.01 μ m~2.0 μ mが好ましく、0.01 μ m~1.0 μ mが更に好ましい。

[0121] 着色剤（E）の添加量は特に限定されないが、感光性組成物中に1~60重量%の範囲で添加されることが好ましい。

[0122] 本発明の感光性組成物は、顔料を用いる場合その分散性及び感光性組成物の保存安定性を向上させるために顔料分散剤を添加することが好ましい。

顔料分散剤としてはビックケミー社製顔料分散剤（Anti-Terra-U、Disperbyk-101、103、106、110、161、162、164、166、167、168、170、174、182、184又は2020等）、味の素ファインテクノ社製顔料分散剤（アジスパーPB711、PB821、PB814、PN411及びPA111等）、ルーブリゾール社製顔料分散剤（ソルスパーズ5000、12000、32000、33000及び39000等）が挙げられる。これらの顔料分散剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。顔料分散剤の添加量は特に限定されるものではないが、感光性組成物中に0.1~10重量%の範囲で用いることが好ましい。

[0123] 本発明の感光性組成物は、金属酸化物粉末（F）又は金属粉末（G）を含有することにより、セラミック電子部品のグリーンシート形成及び電極層形成に使用することができる。

[0124] 金属酸化物粉末（F）は、誘電体層を形成する際に使用される。（F）と

しては、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、酸化ニオブ及びチタン酸ジルコン酸鉛等が挙げられ、好ましいのはチタン酸バリウムである。

[0125] (F) の粒子径は、誘電率の観点から、平均粒子径として $0.01 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

[0126] 金属粉末 (G) は導電体層を形成する際に使用される貴金属及び卑金属であり、具体的には、パラジウム、ニッケル、銅、銀及び金等が挙げられ、好ましいのはパラジウム、ニッケル及び銅である。

(G) の平均粒子径は、 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0127] 本発明の感光性組成物は、必要により溶剤、増感剤及び密着性付与剤（シランカップリング剤等）等を含有することができる。

[0128] 溶剤としては、グリコールエーテル類（エチレングリコールモノアルキルエーテル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等）、エステル類（エチルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート及びプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、メシチレン及びリモネン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ゲラニオール、リナロール及びシトロネロール等）及びエーテル類（テトラヒドロフラン及び1,8-シネオール等）が挙げられる。これらは、単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

感光性組成物における溶剤の含有量は、0～99重量%であることが好ましく、更に好ましくは3～95重量%、特に好ましくは5～90重量%である。

[0129] 増感剤としては、ケトクマリン、フルオレン、チオキサントン、アントラキノン、ナフチアゾリン、ピアセチル、ベンジル及びこれらの誘導体、ペリ

レン並びに置換アントラセン等が挙げられる。増感剤の含有量は、感光性組成物に対して0～20重量%が好ましく、更に好ましくは1～15重量%、特に好ましくは5～10重量%である。

[0130] 密着性付与剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム及びアセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。密着性付与剤の含有量は、感光性組成物に対して0～20重量%が好ましく、更に好ましくは1～15重量%、特に好ましくは5～10重量%である。

[0131] 本発明の感光性組成物は、更に、使用目的に合わせて、無機微粒子、分散剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤、スリップ剤、難燃剤、帯電防止剤、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等を含有することができる。

[0132] 本発明の感光性組成物は、ラジカル開始剤（A）と、重合性物質（D）と、酸発生剤（B）又は塩基発生剤（C）と、着色剤（E）、金属酸化物粉末（F）又は金属粉末（G）と必要により溶剤その他の成分等とをボールミル又は3本ロールミル等で混練することで得られる。混練温度は通常10℃～40℃、好ましくは20℃～30℃である。

[0133] 本発明の感光性組成物は、360nm～830nmの活性光線の照射で光硬化できるため、一般的に使用されている高圧水銀灯の他、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ及びハイパワーメタルハライドランプ等（UV・EB硬化技術の最新動向、ラドテック研究会編、シーエムシー出版、138頁、2006）が使用できる。また、LED光源を使用した照射装置も好適に使用できる。活性光線の照射時及び／又は照射後に光塩基発生剤から発生した塩基を拡散させる目的で、加熱を行ってもよい。加熱温度は、通常、30℃～200℃であり、好ましくは35℃～150℃、更に好ましくは40℃～120℃である。

[0134] 本発明の感光性組成物の基材への塗布方法としては、スピンコート、ロールコート及びスプレーコート等の公知のコーティング法並びに平版印刷、カルトン印刷、金属印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷及びグラビア印刷といった公知の印刷法を適用できる。また、微細液滴を連続して吐出するインクジェット方式の塗布にも適用できる。

実施例

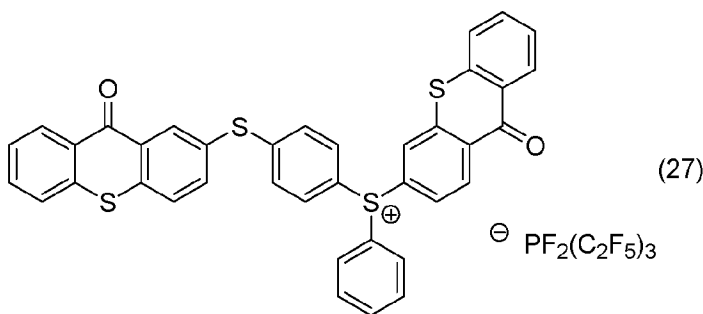
[0135] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に規定しない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

[0136] [酸発生剤 (B) の製造]

製造例 1

[酸発生剤 (B 1 2 1 - 1) {一般式 (27) で表される化合物} の合成]

[化9]



[0137] (1) 2-(フェニルチオ)チオキサントン [中間体 (B 1 2 1 - 1 - 1)] の合成 :

2-クロロチオキサントン 11.0部、チオフェノール 4.9部、水酸化カリウム 2.5部及びN,N-ジメチルホルムアミド 16.2部を均一混合し、130°Cで9時間反応させた後、反応溶液を室温(約25°C)まで冷却し、蒸留水 200部中に投入し、生成物を析出させた。これをろ過し、残渣を水で濾液のpHが中性になるまで洗浄した後、残渣を減圧乾燥させ、黄色粉末状の生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/ヘキサン=1/1:容量比)で精製し、中間体(B 1 2 1 - 1 - 1)(黄色固体) 3.1部を得た。

[0138] (2) 2-[(フェニル)スルフィニル]チオキサントン[中間体(B121-1-2)]の合成:

中間体(B121-1-1) 11.2部、アセトニトリル215部及び硫酸0.02部を40℃で攪拌しながら、これに30%過酸化水素水溶液4.0部を徐々に滴下し、40~45℃で14時間反応させた後、反応溶液を室温(約25℃)まで冷却し、蒸留水200部中に投入し、生成物を析出させた。これをろ過し、残渣を水で濾液のpHが中性になるまで洗浄した後、残渣を減圧乾燥させ、黄色粉末状の生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(溶離液:酢酸エチル/トルエン=1/3:容量比)にて生成物を精製して、中間体(B121-1-2)(黄色固体)13.2部を得た。

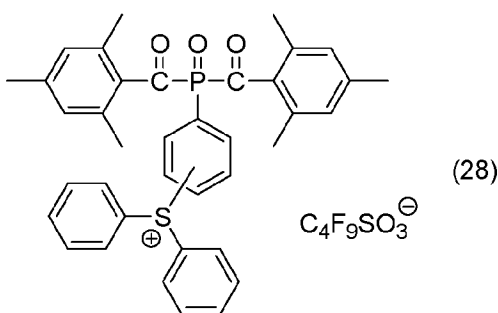
[0139] (3) 酸発生剤(B121-1)の合成:

中間体(B121-1-2) 4.3部、無水酢酸4.1部及びアセトニトリル110部を40℃で攪拌しながら、これにトリフルオロメタンスルホン酸2.4部を徐々に滴下し、40~45℃で1時間反応させた後、反応溶液を室温(約25℃)まで冷却し、蒸留水150部中に投入し、クロロホルムで抽出し、水相のpHが中性になるまで水で洗浄した。クロロホルム相をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去した後、トルエン50部を加えて超音波洗浄器でトルエン中に分散し約15分間静置してから上澄みを除く操作を3回繰り返して、生成した固体を洗浄した後、残渣を減圧乾燥した。この残渣をジクロロメタン212部に溶かし、10%トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カリウム水溶液65部中に投入してから、室温(約25℃)で2時間攪拌し、ジクロロメタン層を分液操作にて水で3回洗浄した後、有機溶媒を減圧留去することにより、酸発生剤(B121-1)(黄色固体)5.5部を得た。

[0140] 製造例2

[酸発生剤(B121-2) {一般式(28)で表される化合物}の合成]

[化10]

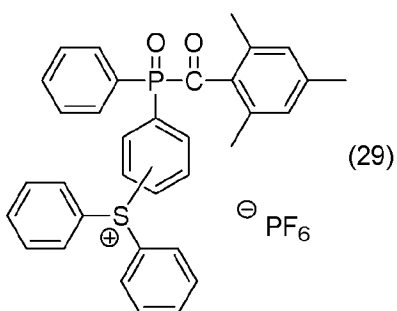


[0141] 反応容器にIRGACUR 819 [チバジャパン社製] 4. 2部、p-トリルスルホキシド [東京化成(株)製] 2. 8部、ノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸カリウム [東京化成(株)製] 4. 1部、硫酸 [和光純薬工業(株)製] 1. 2部及びアセトニトリル100部を仕込んで溶解させ、60°Cで6時間攪拌した。ジクロロメタン200部を加え、イオン交換水200部で3回有機層を洗浄し、有機層から溶剤を減圧留去することで酸発生剤(B121-2) (黄色固体) 6. 7部を得た。

[0142] 製造例3

[酸発生剤(B121-3) {一般式(29)で表される化合物} の合成]

[化11]

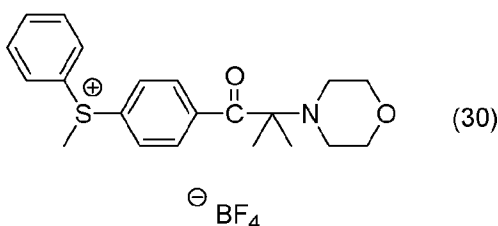


[0143] 反応容器にDAROCUR TPO [チバジャパン社製] 3. 5部、ジフェニルスルホキシド [東京化成(株)製] 2. 4部、ヘキサフルオロリン酸カリウム [東京化成(株)製] 2. 2部、硫酸 [和光純薬工業(株)製] 1. 2部及びアセトニトリル100部を仕込んで溶解させ、60°Cで6時間攪拌した。ジクロロメタン200部を加え、イオン交換水200部で3回有機層を洗浄し、有機層から溶剤を減圧留去することで酸発生剤(B121-3) (黄色固体) 5. 4部を得た。

[0144] 製造例 4

[酸発生剤 (B 1 2 1 - 4) {一般式 (30) で表される化合物} の合成]

[化12]

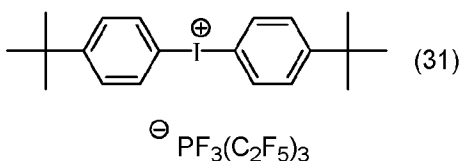


[0145] 反応容器に IRGACUR 907 [チバジャパン社製] 2.8部、ブロモベンゼン [東京化成(株)製] 1.7部、テトラフルオロホウ酸銀 [東京化成(株)製] 2.3部及びテトラヒドロフラン100部を仕込んで溶解させ、60℃で6時間攪拌した。ジクロロメタン200部を加え、イオン交換水200部で3回有機層を洗浄し、有機層から溶剤を減圧留去することで酸発生剤 (B 1 2 1 - 4) (淡黄色固体) 3.3部を得た。

[0146] 製造例 5

[酸発生剤 (B 1 2 2 - 1) {一般式 (31) で表される化合物} の合成]

[化13]



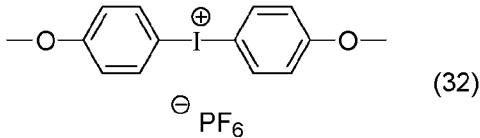
[0147] t-ブチルベンゼン [東京化成(株)製] 8.1部、ヨウ化カリウム [東京化成(株)製] 5.35部及び無水酢酸20部を酢酸70部に溶解させ、10℃まで冷却し、温度を10±2℃に保ちながら、濃硫酸12部と酢酸15部の混合溶液を1時間かけて滴下した。25℃まで昇温し、24時間攪拌した。その後、反応溶液にジエチルエーテル50部を加え、水で3回洗浄し、ジエチルエーテルを減圧留去した。残渣にカリウム{トリフルオロ[トリス(パーフルオロエチル)]ホスフェート}118部を水100部に溶解させた水溶液を加え、25℃で20時間攪拌した。その後、反応溶液に酢酸エチル500部を加え、水で3回洗浄し、有機溶剤を減圧留去することで目的とす

る酸発生剤（B 1 2 2 - 1）（淡黄色液体） 1 4 . 0 部を得た。

[0148] 製造例 6

[酸発生剤（B 1 2 2 - 2） {一般式（3 2）で表される化合物} の合成]

[化14]

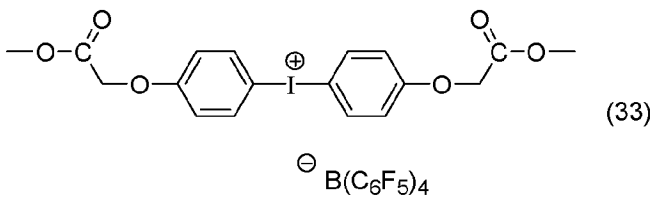


[0149] 「*t*-ブチルベンゼン 8 . 1 部」を「*p*-メトキシベンゼン [東京化成（株）製] 7 . 5 部」に、「カリウム {トリフルオロ [トリス（パーフルオロエチル）] ホスフェート} 1 1 8 部」を「カリウムヘキサフルオロホスフェート [東京化成（株）製] 8 0 部」に変更した以外、製造例 5 と同様にして酸発生剤（B 1 2 2 - 2）（淡黄色液体） 1 2 . 1 部を得た。

[0150] 製造例 7

[酸発生剤（B 1 2 2 - 3） {一般式（3 3）で表される化合物} の合成]

[化15]

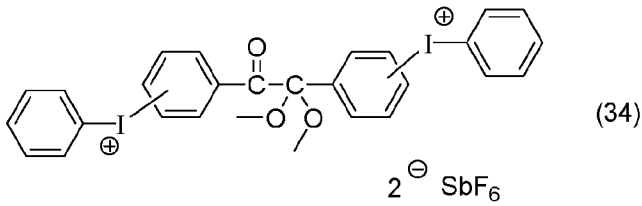


[0151] 「*t*-ブチルベンゼン 8 . 1 部」を「フェノキシ酢酸メチル [東京化成（株）製] 9 . 2 部」、「カリウム {トリフルオロ [トリス（パーフルオロエチル）] ホスフェート} 1 1 8 部」を「カリウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート [東京化成（株）製] 1 4 0 部」に変更した以外、製造例 5 と同様にして酸発生剤（B 1 2 2 - 3）（淡黄色液体） 1 3 . 3 部を得た。

[0152] 製造例 8

[酸発生剤（B 1 2 2 - 4） {一般式（3 4）で表される化合物} の合成]

[化16]



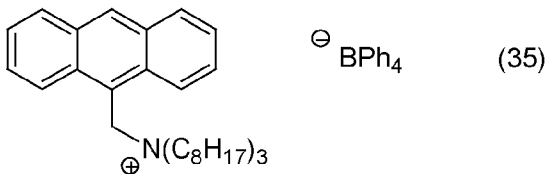
[0153] 反応容器に IRGACUR 651 [チバジャパン社製] 2.4部、ヨウ化カリウム [東京化成 (株) 製] 4.0部、ヘキサフルオロアンチモン酸銀 [東京化成 (株) 製] 8.2部、硫酸 [和光純薬工業 (株) 製] 2.4部、ベンゼン 5.0部及びアセトニトリル 100部を仕込んで溶解させ、60℃で6時間攪拌した。ジクロロメタン 200部を加え、イオン交換水 200部で3回有機層を洗浄し、有機溶剤を減圧留去することで酸発生剤 (B122-4) 10.7部 (淡黄色固体) を得た。

[0154] [塩基発生剤 (C) の製造]

製造例 9

[塩基発生剤 (C122-1) {一般式 (35) でされる化合物} の合成]

[化17]

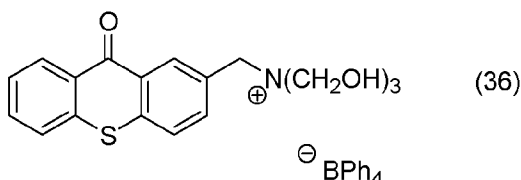


[0155] 9-クロロメチルアントラセン (アルドリッチ社製) 2.0部をクロロホルムに溶解させ、そこへ、トリオクチルアミン [和光純薬工業 (株) 製] 3.1部を少量ずつ加え (添加後若干の発熱が見られた。)、このまま室温 (約 25℃) で1時間攪拌して反応液を得た。ナトリウムテトラフェニルボレート塩 4.0部及び水 40部からなる水溶液に、反応液を少しずつ滴下し、更に1時間室温 (約 25℃) で攪拌した後、水層を分液操作により除き、有機層を水で3回洗浄した。有機溶剤を減圧留去することで、白色固体 7.1部を得た。この白色固体をアセトニトリルで再結晶させて、塩基発生剤 (C122-1) (白色固体) 6.2部を得た。

[0156] 製造例 10

[塩基発生剤 (C122-2) {一般式 (36) で表される化合物} の合成]

[化18]



[0157] (1) メチルチオキサントン [中間体 (C122-2-1)] の合成:

ジチオサリチル酸 [和光純薬工業 (株) 製] 10部を硫酸139部に溶解させ、1時間室温 (約25℃) で攪拌した後、氷浴にて冷却して冷却溶液を得た。ついで、この冷却溶液の液温を20℃以下に保ちながら、トルエン25部を少しずつ滴下した後、室温 (約25℃) にもどし、更に2時間攪拌して反応液を得た。水815部に反応液を少しずつ加えた後、析出した黄色固体を濾別した。この黄色固体をジクロロメタン260部に溶解させ、水150部を加え、更に24% KOH水溶液6.7部を加えて水層をアルカリ性とし、1時間攪拌した後、分液操作にて水層を除去し、有機層を130部の水で3回洗浄した。ついで有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、有機溶剤を減圧留去して、中間体 (C122-2-1) (黄色固体) 8.7部を得た。尚、中間体 (C122-2-1) は、2-メチルチオキサントンと3-メチルチオキサントンの混合物である。

[0158] (2) 2-ブロモメチルチオキサントン [中間体 (C122-2-2)] の合成:

中間体 (C122-2-1) 2.1部をシクロヘキサン120部に溶解させ、これにN-ブロモスクシンイミド [和光純薬工業 (株) 製] 8.3部及び過酸化ベンゾイル [和光純薬工業 (株) 製] 0.1部を加え、還流下で4時間反応させた後 (3-メチルチオキサントンは反応しない)、溶剤 (シクロヘキサン) を留去し、そこへクロロホルム50部を加えて残渣を再溶解させてクロロホルム溶液を得た。クロロホルム溶液を30部の水で3回洗浄し

、分液操作により水層を除去した後、有機溶剤を減圧留去して、褐色固体 1.7 部を得た。これを酢酸エチルで再結晶させて（3-メチルチオキサントンはここで除かれる）、中間体（C 1 2 2-2-2）（黄色固体）1.5 部を得た。

[0159] (3) N-(9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチル-N,N,N-トリス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムブロマイド [中間体 (C 1 2 2-2-3)] の合成:

中間体 (C 1 2 2-2-2) (2-ブロモメチルチオキサントン) 1.0 部をジクロロメタン 85 g に溶解し、これにトリエタノールアミン [和光純薬工業 (株) 製] 0.5 部を滴下した後 (滴下後発熱した)、室温 (約 25 °C) 下、1 時間攪拌し、有機溶剤を減圧留去して、白色固体 2.2 部を得た。この白色固体をテトラヒドロフラン/ジクロロメタン混合溶液で再結晶させて、中間体 (C 1 2 2-2-3) (褐色固体) 1.0 部を得た。

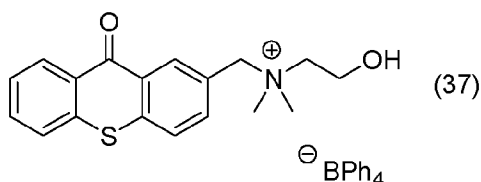
[0160] (4) 塩基発生剤 (C 1 2 2-2) の合成:

ナトリウムテトラフェニルボレート塩 [ナカライテスク (株) 製] 0.8 部を水 17 部で溶解させた水溶液に、あらかじめクロロホルム 50 部に中間体 (C 1 2 2-2-3) 1.0 部を溶解させた溶液を少しずつ滴下した後、1 時間室温 (約 25 °C) で攪拌し、水層を分液操作により除き、有機層を 30 部の水で 3 回洗浄した。有機溶剤を減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をアセトニトリル/エーテル混合溶液で再結晶させて、塩基発生剤 (C 1 2 2-2) (微黄色粉末) 1.3 部を得た。

[0161] 製造例 11

[塩基発生剤 (C 1 2 2-3) {一般式 (37) で表される化合物} の合成]

[化19]



[0162] (1) N-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチル-N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムブロマイド [中間体 (C122-3-3)] の合成:

「トリエタノールアミン [和光純薬工業 (株) 製] 0.5部」を「ジメチルエタノールアミン [和光純薬工業 (株) 製] 0.3部」に変更した以外、製造例10の(1)~(3)と同様にして中間体 (C122-3-3) (褐色固体) 0.8部を得た。

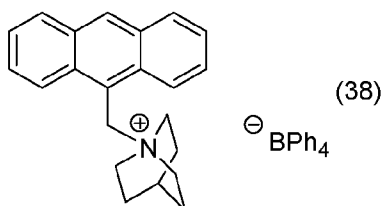
[0163] (2) 塩基発生剤 (C122-3) の合成:

「中間体 (C122-2-3) 1.0部」を「中間体 (C122-3-3) 0.8部」に変更した以外、製造例10の(4)と同様にして塩基発生剤 (C122-3) (白色粉末) 1.0部を得た。

[0164] 製造例12

[塩基発生剤 (C122-4) {一般式 (38) で表される化合物} の合成]

[化20]

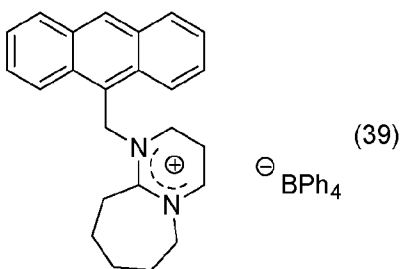


[0165] 「トリオクチルアミン [和光純薬工業 (株) 製] 3.1部」を「1-アザビシクロ [2.2.2] オクタン 1.0部」に変更したこと以外、製造例9と同様にして、塩基発生剤 (C122-4) (白色固体) 4.4部を得た。

[0166] 製造例13

[塩基発生剤 (C123-1) {一般式 (39) で表される化合物} の合成]

[化21]

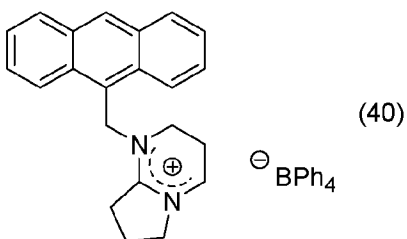


[0167] 「トリオクチルアミン [和光純薬工業 (株) 製] 3. 1部」を「1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン [サンアプロ (株) 製「DBU」] 1. 3部」に変更したこと以外、製造例9と同様にして、塩基発生剤 (C123-1) (白色固体) 4. 7部を得た。

[0168] 製造例14

[塩基発生剤 (C123-2) {一般式 (40) で表される化合物} の合成]

[化22]

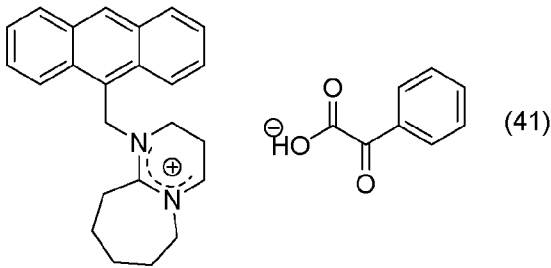


[0169] 「トリオクチルアミン [和光純薬工業 (株) 製] 3. 1部」を「1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン [サンアプロ (株) 製「DBN」] 1. 1部」に変更したこと以外、製造例9と同様にして、塩基発生剤 (C123-2) (白色固体) 4. 6部を得た。

[0170] 製造例15

[塩基発生剤 (C123-3) {一般式 (41) で表される化合物} の合成]

[化23]



[0171] (1) フェニルグリオキシル酸銀の調製：

フェニルグリオキシル酸（アルドリッチ社製）3.9部をメタノール20部に溶解させ、そこへ水酸化ナトリウム〔和光純薬工業（株）製〕0.9部を少しずつ加え（中和による発熱がみられた）、1時間攪拌し、そこへ1mol/L硝酸銀水溶液〔和光純薬工業（株）製〕10.4部を加えた後、析出した灰色固体を濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥して、フェニルグリオキシル酸銀（灰色固体）4.4部を得た。

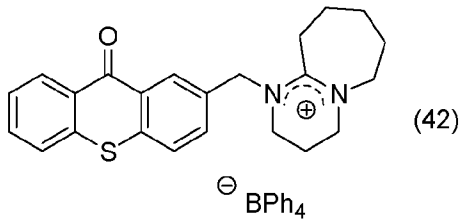
[0172] (2) 光塩基発生剤（C123-3）の合成：

9-クロロメチルアントラセン（アルドリッチ社製）2.0部をメタノール40gに溶解させ、そこへ1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン〔サンアプロ（株）製「DBU」〕1.3部を少量ずつ加え（添加後若干の発熱が見られた。）、このまま室温（約25℃）で1時間攪拌して反応液を得た。フェニルグリオキシル酸銀3.0部及びメタノール20部からなる分散液に、反応液を少しずつ滴下し、更に1時間室温（約25℃）で攪拌した後、生じた灰色固体を濾過により除いた濾液を減圧留去して、褐色固体4.5部を得た。この褐色固体をエーテル／ヘキサン混合溶液で再結晶させて、光塩基発生剤（C123-3）（黄色固体）2.6部を得た。

[0173] 製造例16

[塩基発生剤（C123-4）〔一般式（42）で表される化合物〕の合成]

[化24]



[0174] (1) 8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド [中間体(C123-4-3)]の合成:

「トリエタノールアミン [和光純薬工業(株)製]」を「1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン [サンアプロ(株)製「DBU」]」に変更した以外、製造例10の(1)~(3)と同様にして中間体(C123-4-3) (白色固体) 2.2部を得た。

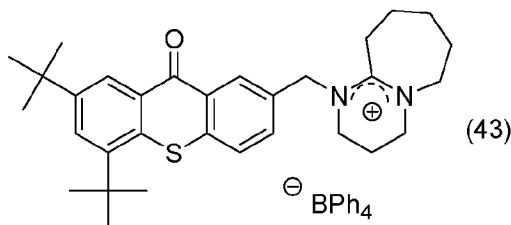
[0175] (2) 塩基発生剤(C123-4)の合成:

「中間体(C122-2-3)」を「中間体(C123-4-3)」に変更した以外、製造例10(4)と同様にして塩基発生剤(C123-4) (淡黄白色粉末) 1.3部を得た。

[0176] 製造例17

[塩基発生剤(C123-5) {一般式(43)で表される化合物}の合成]

[化25]



[0177] (1) 2,4-ジ-tert-ブチルー7-メチルチオキサンテン [中間体(C123-5-1)]の合成:

中間体(C122-2-1) 2.1部をジクロロメタン85部に溶解させ、これに塩化アルミニウム(III) [和光純薬工業(株)製] 0.5部と2

ークロロ-2-メチルプロパン [和光純薬工業 (株) 製] 1.9部を加え、23時間室温 (約25°C) で攪拌した。水層を分液操作により除き、有機層を30部の水で3回洗浄した。有機溶剤を減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体を酢酸エチル/ヘキサン混合溶液にて再結晶させて、中間体 (C123-5-1) (黄色粉末) 0.5部を得た。

[0178] (2) 2,4-ジ-tert-ブチル-7-ブロモメチルチオキサントン [中間体 (C123-5-2)] の合成:

「中間体 (C122-2-1) 2.1部」を「中間体 (C123-5-1) 1.0部」に変更した以外、製造例10の(2)と同様にして中間体 (C123-5-2) (黄色粉末) 1.2部を得た。

[0179] (3) 8-(2,4-ジ-tert-ブチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-7-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ [5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド [中間体 (C123-5-3)] の合成:

「中間体 (C122-2-2)」を「中間体 (C123-5-2)」に変更した以外、製造例10の(3)と同様にして中間体 (C123-5-3) (微黄色粉末) 1.3部を得た。

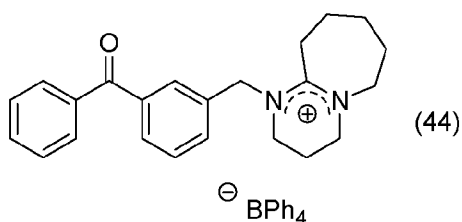
[0180] (4) 塩基発生剤 (C123-5) の合成:

「中間体 (C122-2-2) 1.0部」を「中間体 (C123-5-3) 0.8部」に変更した以外、製造例10の(4)と同様にして塩基発生剤 (C123-5) (微黄色粉末) 1.0部を得た。

[0181] 製造例18

[塩基発生剤 (C123-6) {一般式 (44) で表される化合物} の合成]

[化26]



[0182] (1) 4-ブロモメチルベンゾフェノン [中間体 (C 1 2 3-6-1)] の合成 :

4-メチルベンゾフェノン (アルドリッチ社製) 25.1部、N-ブロモスクシンイミド [和光純薬工業 (株) 製] 22.8部、過酸化ベンゾイル [20%含水 : 和光純薬工業 (株) 製] 0.54部及びアセトニトリル80部を加え、80℃まで加熱し、還流下2時間反応させ、冷却した後、有機溶剤を減圧留去して、メタノール160部で再結晶させて、中間体 (C 1 2 3-6-1) (白色結晶) 26部を得た。

[0183] (2) 8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセニウムブロマイド [中間体 (C 1 2 3-6-2)] の合成 :

中間体 (C 1 2 3-6-1) 25.8部をアセトニトリル100部に溶解させ、これに1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン [サンプロ (株) 製「DBU」] 14.6部を滴下した後 (滴下後発熱した。)、室温 (約25℃) 下、18時間攪拌し、有機溶剤を減圧留去して、褐色固体を得た。この褐色固体をアセトニトリルで再結晶を行い、中間体 (C 1 2 3-6-2) (白色固体) 28.2部を得た。

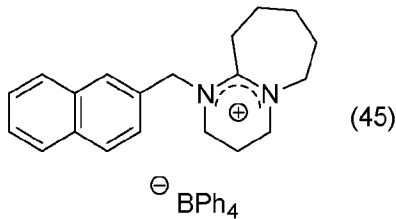
[0184] (3) 塩基発生剤 (C 1 2 3-6) の合成 :

ナトリウムテトラフェニルボレート塩 [ナカライテスク (株) 製] 0.8部を水17部に溶解させ、あらかじめクロロホルム50部に中間体 (C 1 2 3-6-2) 6.8部を溶解させた溶液を少しずつ滴下した後、2時間室温 (約25℃) で攪拌して反応液を得た。反応液を濾過し、濾液を減圧留去して得た黄色液体をアセトニトリルに溶解して再結晶して、塩基発生剤 (C 1 2 3-6) (白色固体) 7.6部を得た。

[0185] 製造例 19

[塩基発生剤 (C 1 2 3-7) {一般式 (45) で表される化合物} の合成]

[化27]



[0186] (1) 8-(9-ナフタリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド[(C123-7-1)]の合成：
 「中間体(C123-6-1)25.8部」を「2-ブロモメチルナフタレン[東京化成工業(株)製]1.1部」に変更した以外、製造例18(2)と同様にして中間体(C123-7-1)(白色粉末)1.3部を得た。

[0187] (2) 塩基発生剤(C123-7)の合成：
 「中間体(C123-6-2)6.8部」を「中間体(C123-7-1)0.8部」に変更した以外、製造例18の(3)と同様にして光塩基発生剤(C123-7)(微黄色粉末)1.3部を得た。

[0188] 実施例1~21(顔料を用いたラジカル重合の例)

[感光性組成物の調製]

<高濃度分散液の調製>

顔料としての酸化チタン(石原産業社製「タイペークR-930」)43部、顔料分散剤(ルーブリゾール社製「ソルスパーズ32000」)4部及びラジカル重合性化合物としてのテトラヒドロフルリルアクリレート[共栄社化学(株)製「ライトアクリレートTHF-A」]53部からなる混合物を、ボールミルを用いて3時間混練することにより顔料濃度43%の顔料分散剤液を調製した。

[0189] <感光性組成物の調製>

前記高濃度顔料分散剤液47部、ラジカル重合性化合物としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレート[三洋化成工業(株)製「ネオマーDA-600」]46部、増感剤としてのジエチルチオキサントン[日本化薬(株)製「カヤキュアDET-X-S」]2部及び表1に示すラジカル発生剤(

A) と、酸発生剤 (B) 又は塩基発生剤 (C) とを用いて「ラジカル発生剤 (A) 3 部、酸発生剤 (B) 又は塩基発生剤 (C) 2 部」をボールミルを用いて 25 °C で 3 時間混練して本発明の感光性組成物 (Q-1) ~ (Q-21) を製造した。

但し、実施例 9 における (B) 2 部の内訳は、(B1) 1.5 部及び (B3) 0.5 部であり、実施例 21 における (C) 2 部の内訳は、(C1) 1.5 部及び (C3) 0.5 部である。

[0190]

[表1]

実施例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
1	-	DAROCUR TPO	-	B122-1	-	-	-	-	-
2	-	DAROCUR TPO	-	B122-2	-	-	-	-	-
3	-	DAROCUR TPO	-	B122-3	-	-	-	-	-
4	-	DAROCUR TPO	-	B122-4	-	-	-	-	-
5	-	BPO	-	B121-1	-	-	-	-	-
6	-	BPO	-	B121-2	-	-	-	-	-
7	-	BPO	-	B121-3	-	-	-	-	-
8	-	BPO	-	B121-4	-	-	-	-	-
9	-	DAROCUR TPO	-	B122-1	-	p-トルエンホルホン酸 シクロヘキシルエステル	-	-	-
10	-	-	BPO	-	-	-	C122-1	-	-
11	-	-	BPO	-	-	-	C122-2	-	-
12	-	-	BPO	-	-	-	C122-3	-	-
13	-	-	BPO	-	-	-	C122-4	-	-
14	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-1	-	-
15	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-2	-	-
16	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-3	-	-
17	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-4	-	-
18	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-5	-	-
19	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-6	-	-
20	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-7	-	-
21	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-4	-	1-Fmoc-4-ピペリジン

[0191] 実施例 22～27（顔料を用いたカチオン重合の例）

[感光性組成物の調製]

<高濃度分散液の調製>

顔料としての酸化チタン（石原産業社製「タイペークR-930」）43部、顔料分散剤（ルーブリゾール社製「ソルスパーズ32000」）4部及びイオン重合性化合物としてのシクロヘキセンオキサイド53部からなる混合物を、ボールミルを用いて3時間混練することにより顔料濃度43%の顔料分散剤液を調製した。

[0192] <感光性組成物の調製>

前記高濃度顔料分散剤液47部、イオン重合性化合物としてのシクロヘキセンオキサイド46部、増感剤としてのジエチルチオキサントン〔日本化薬（株）製「カヤキュアDET-X-S」〕2部及び表2に示すラジカル発生剤（A）及び酸発生剤（B）を用いて「ラジカル発生剤（A）3部、酸発生剤（B）2部」をボールミルを用いて25℃で3時間混練して本発明の感光性組成物（Q-22）～（Q-27）を製造した。

但し、実施例26における（B）2部の内訳は、（B2）1.5部及び（B3）0.5部であり、実施例27における（B）2部の内訳は、（B1）1部、（B2）0.5部及び（B3）0.5部である。

実施例27における（A）3部の内訳は、（A1）2部、及び（A2）1部である。

[0193]

[表2]

実施例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
22	DAROCUR TPO	—	—	—	B122-1	—	—	—	—
23	DAROCUR TPO	—	—	—	B122-2	—	—	—	—
24	DAROCUR TPO	—	—	—	B122-3	—	—	—	—
25	DAROCUR TPO	—	—	—	B122-4	—	—	—	—
26	DAROCUR TPO	—	—	—	B122-1	p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルエステル	—	—	—
27	DAROCUR TPO	BPO	—	B121-1	B122-1	p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルエステル	—	—	—

[0194] 実施例 28～34（顔料を用いたアニオン重合の例）

〔感光性組成物の調製〕

<高濃度分散液の調製>

顔料としての酸化チタン（石原産業社製「タイペークR-930」）43部、顔料分散剤（ルーブリゾール社製「ソルスパーズ32000」）4部及びイオン重合性化合物としてのシクロヘキセンオキサイド53部からなる混合物を、ボールミルを用いて3時間混練することにより顔料濃度43%の顔料分散剤液を調製した。

[0195] <感光性組成物の調製>

前記高濃度顔料分散剤液47部、イオン重合性化合物としてのシクロヘキセンオキサイド46部、増感剤としてのジエチルチオキサントン〔日本化薬（株）製「カヤキュアDET X-S」〕2部及び表3に示すラジカル発生剤（A）及び塩基発生剤（C）を用いて「ラジカル発生剤（A）3部、塩基発生剤（C）2部」をボールミルを用いて25℃で3時間混練して本発明の感光性組成物（Q-28）～（Q-34）を製造した。

実施例33における（C）2部の内訳は、（C2）1部、及び（C3）1部である。

実施例34における（A）3部の内訳は、（A1）2部、及び（A2）1部であり、（C）2部の内訳は、（C1）1部、（C2）0.5部及び（C3）0.5部である。

[0196]

[表3]

実施例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
28	DAROCUR TPO	—	—	—	—	—	—	C122-2	—
29	DAROCUR TPO	—	—	—	—	—	—	C122-3	—
30	DAROCUR TPO	—	—	—	—	—	—	C123-4	—
31	DAROCUR TPO	—	—	—	—	—	—	C123-5	—
32	DAROCUR TPO	—	—	—	—	—	—	C123-6	—
33	DAROCUR TPO	—	—	—	—	—	—	C123-4	1-Fmoc-4-ピペリジン
34	DAROCUR TPO	BPO	—	—	—	—	C123-1	C123-4	1-Fmoc-4-ピペリジン

[0197] 実施例 35～68（染料を用いた例）

「酸化チタン」を「C. I. ダイレクトブルー 14」〔東京化成（株）製〕に代える以外は実施例 1～34と同様にして本発明の感光性組成物（Q-35）～（Q-68）を製造した。

[0198] 比較例 1～2（顔料を用いたラジカル重合の例）

酸発生剤（B）を使用せず、ラジカル発生剤（A）として表 4 に示すラジカル発生剤（A）を 5 部使用する以外は実施例 1 と同様にして、比較用の感光性組成物（Q'-1）及び（Q'-2）を製造した。

[0199]

[0200] 比較例 3～8（顔料を用いたカチオン重合の例）

ラジカル発生剤（A）を使用せず、酸発生剤（B）として表 5 に示す酸発生剤（B）を 5 部使用する以外は実施例 22～27 と同様にして、比較用の感光性組成物（Q' - 3）～（Q' - 8）を製造した。

但し、比較例 7 における（B）5 部の内訳は、（B 2）3.75 部及び（B 3）1.25 部であり、比較例 8 における（B）5 部の内訳は、（B 1）2.5 部、（B 2）1.25 部及び（B 3）1.25 部である。

[0201]

[表5]

比較例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
3	-	-	-	B122-1	-	-	-	-	-
4	-	-	-	B122-2	-	-	-	-	-
5	-	-	-	B122-3	-	-	-	-	-
6	-	-	-	B122-4	-	-	-	-	-
7	-	-	-	B122-1	-	p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルエステル	-	-	-
8	-	-	-	B121-1	B122-1	p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルエステル	-	-	-

[0202] 比較例 9 ~ 15 (顔料を用いたアニオン重合の例)

ラジカル発生剤 (A) を使用せず、塩基発生剤 (C) として表 6 に示す塩基発生剤 (C) を 5 部使用する以外は実施例 28 ~ 34 と同様にして、比較用の感光性組成物 (Q' - 9) ~ (Q' - 15) を製造した。

但し、比較例 14 における (C) 5 部の内訳は、(C1) 3.75 部及び (C3) 1.25 部であり、比較例 15 における (C) 5 部の内訳は、(C1) 2.5 部、(C2) 1.25 部及び (C3) 1.25 部である。

[0203]

[表6]

比較例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
9	-	-	-	-	-	-	C122-2	-	-
10	-	-	-	-	-	-	C122-3	-	-
11	-	-	-	-	-	-	C123-4	-	-
12	-	-	-	-	-	-	C123-5	-	-
13	-	-	-	-	-	-	C123-6	-	-
14	-	-	-	-	-	-	C123-4	-	1-Fmoc-4- ^o ピペリドン
15	-	-	-	-	-	-	C123-1	C123-4	1-Fmoc-4- ^o ピペリドン

[0204] 比較例 16～30（染料を用いた例）

「酸化チタン」を「C. I. ダイレクトブルー 14」〔東京化成（株）製〕に代える以外は比較例 1～15と同様にして、比較用の感光性組成物（Q' - 16）～（Q' - 30）を製造した。

[0205] 比較例 31（顔料を用いた系において、互いに反応しないラジカル開始剤と酸発生剤の組み合わせによるカチオン重合の例）

表 1 に示す酸発生剤（B）を表 7 に示す酸発生剤（B）に代える以外は実施例 22と同様にして、比較用の感光性組成物（Q' - 31）を製造した。

[0206]

[表7]

比較例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
31	DAROCUR TPO	—	—	—	—	p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルエステル	—	—	—

[0207] 表1～7に記載の化合物に関して、(A1231)としてのDAROCUR TPO(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サイド)はチバジャパン製、(C31)としての1-Fmoc-4-ピペリドンはALDRICH製、(A231)としてのBPO(ベンゾイルパーオキサイド)は日油製「ナイパーBW」、(B31)としてのp-トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステルは東京化成(株)製の商品を用いた。

[0208] [塗膜硬化性評価]

実施例1～68及び比較例1～31で得た各感光性組成物を、表面処理を施した厚さ100 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム[東洋紡(株)製コスモシャインA4300]に、アプリケーションを用いて膜厚20 μ m又は80 μ mとなるように塗布した。露光については下記2種の照射装置を用いて実施した。

(1) ベルトコンベア式UV照射装置(アイグラフィックス株式会社「ECS-151U」)を使用して露光を行った。露光量は365nmとして150mJ/cm²であった。

(2) スポット式LED照射装置(フォセオン・テクノロジー社製「RX FireFlex」)を使用して露光を行った。露光量は150mJ/cm²であった。

硬化後塗膜の光照射直後の硬化性を、指触及び爪で強く引っ掻くことにより、以下の評価基準で評価した結果を表8に示す。

◎: 表面にタックがなく爪で傷つかない。

○: 表面にタックはないが、爪で傷つく。

△: 表面にタックがあり、爪で傷つく。

×: 未硬化。

[0209]

[表8]

実施例	硬化性評価	
	照射装置: ECS-151U	照射装置: RX FireFlex
1	◎	◎
2	◎	◎
3	◎	◎
4	◎	○
5	◎	○
6	◎	○
7	◎	○
8	○	○
9	◎	◎
10	○	○
11	○	○
12	○	○
13	◎	○
14	◎	○
15	◎	○
16	◎	○
17	◎	◎
18	◎	◎
19	◎	◎
20	◎	○
21	◎	◎
22	◎	◎
23	◎	◎
24	◎	◎
25	◎	○
26	◎	◎
27	◎	◎
28	○	○
29	○	○
30	◎	◎
31	◎	◎
32	◎	○
33	◎	◎
34	◎	◎
35	◎	◎
36	◎	◎
37	◎	◎
38	◎	○
39	◎	○
40	◎	○
41	◎	○
42	○	○
43	◎	◎
44	○	○
45	○	○
46	○	○
47	◎	○
48	◎	○
49	◎	○
50	◎	○
51	◎	◎
52	◎	◎
53	◎	◎
54	◎	○
55	◎	◎
56	◎	◎
57	◎	◎
58	◎	◎
59	◎	○
60	◎	◎
61	◎	◎
62	○	○
63	○	○
64	◎	◎
65	◎	◎
66	◎	○
67	◎	◎
68	◎	◎

比較例	硬化性評価	
	照射装置: ECS-151U	照射装置: RX FireFlex
1	△	×
2	△	×
3	△	×
4	△	×
5	△	×
6	△	×
7	△	×
8	△	×
9	×	×
10	×	×
11	△	×
12	△	×
13	△	×
14	△	×
15	△	×
16	△	×
17	△	×
18	△	×
19	△	×
20	△	×
21	△	×
22	△	×
23	△	×
24	×	×
25	×	×
26	△	×
27	△	×
28	△	×
29	△	×
30	△	×
31	×	×

[0210] [セラミックグリーンシートの作製]

実施例 69～89 [金属酸化物粉末 (F) を用いた例]

<感光性組成物の調製>

チタン酸バリウム粉末 [堺化学工業 (株) 製「BT-03」] 80部、ラジカル重合性化合物としてのポリエチレングリコールジアクリレート [新中村化学 (株) 製「NKエステルA-600」] 13部、増感剤としてのジエチルチオキサントン [日本化薬 (株) 製「カヤキュアDET X-S」] 1部、分散剤としてのイオネットDO-1000 [三洋化成工業 (株) 製] 1部及び表9に示すラジカル発生剤 (A)、酸発生剤 (B) 又は塩基発生剤 (C) を用いて「ラジカル発生剤 (A) 3部、酸発生剤 (B) 又は塩基発生剤 (C) 2部」をボールミルを用いて25℃で3時間混練して本発明の感光性組成物 (Q-69)～(Q-89) を製造した。

但し、実施例77における (B) 2部の内訳は、(B1) 1.5部及び (B3) 0.5部であり、実施例89における (C) 2部の内訳は、(C1) 1.5部及び (C3) 0.5部である。

[0211]

[表9]

実施例	ラジカル発生剤(A)			酸発生剤(B)			塩基発生剤(C)		
	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)	(C1)	(C2)	(C3)
69	-	DAROCUR TPO	-	B122-1	-	-	-	-	-
70	-	DAROCUR TPO	-	B122-2	-	-	-	-	-
71	-	DAROCUR TPO	-	B122-3	-	-	-	-	-
72	-	DAROCUR TPO	-	B122-4	-	-	-	-	-
73	-	BPO	-	B121-1	-	-	-	-	-
74	-	BPO	-	B121-2	-	-	-	-	-
75	-	BPO	-	B121-3	-	-	-	-	-
76	-	BPO	-	B121-4	-	-	-	-	-
77	-	DAROCUR TPO	-	B122-1	-	p-トリエンステルホン酸 シクロヘキシルエステル	-	-	-
78	-	-	BPO	-	-	-	C122-1	-	-
79	-	-	BPO	-	-	-	C122-2	-	-
80	-	-	BPO	-	-	-	C122-3	-	-
81	-	-	BPO	-	-	-	C122-4	-	-
82	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-1	-	-
83	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-2	-	-
84	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-3	-	-
85	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-4	-	-
86	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-5	-	-
87	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-6	-	-
88	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-7	-	-
89	-	-	DAROCUR TPO	-	-	-	C123-4	-	1-Fmoc-4-ヒペリジン

[0212] 比較例 3 2 ~ 3 3 [金属酸化物粉末 (F) を用いた例]

酸発生剤 (B) を使用せずラジカル発生剤 (A) として表 1 0 に示すラジカル発生剤 (A) を 5 部使用する以外は実施例 6 9 と同様にして、比較用の感光性組成物 (Q' - 3 2) 及び (Q' - 3 3) を製造した。

[0213]

[0214] [塗膜硬化性評価（セラミックグリーンシート）]

実施例69～89及び比較例32～33で得た各感光性組成物を、表面処理を施した厚さ100 μ mのPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム〔東洋紡（株）製コスモシャインA4300〕に、アプリケーションャーを用いて膜厚20 μ m又は80 μ mとなるように塗布した。露光については下記2種の照射装置を用いて実施した。

（1）ベルトコンベア式UV照射装置（アイグラフィックス株式会社製「ECS-151U」）を使用して露光を行った。露光量は365nmとして150mJ/cm²であった。

（2）スポット式LED照射装置（フォセオン・テクノロジー社製「RX FireFlex」）を使用して露光を行った。露光量は150mJ/cm²であった。

硬化後塗膜の光照射直後の硬化性を、指触及び爪で強く引っ掻くことにより、以下の評価基準で評価した結果を表11に示す。

◎：表面にタックがなく爪で傷つかない。

○：表面にタックはないが、爪で傷つく。

△：表面にタックがあり、爪で傷つく。

×：未硬化。

[0215]

[表11]

実施例	硬化性評価	
	照射装置: ECS-151U	照射装置: RX FireFlex
69	◎	◎
70	◎	◎
71	◎	◎
72	◎	○
73	◎	○
74	◎	○
75	◎	○
76	○	○
77	◎	◎
78	○	○
79	○	○
80	○	○
81	◎	○
82	◎	○
83	◎	○
84	◎	○
85	◎	◎
86	◎	◎
87	◎	◎
88	◎	○
89	◎	◎

比較例	硬化性評価	
	照射装置: ECS-151U	照射装置: RX FireFlex
32	△	×
33	△	×

[0216] [電極層の作成]

実施例 90～110 [金属粉末 (G) を使用した例]

「チタン酸バリウム粉末」を「パラジウム粉末 [住友金属鉱山 (株) 製「SFP-030」]」に代える以外は実施例 69～89 と同様にして、感光性組成物 (Q-90)～(Q-110) を製造した。

[0217] 比較例 34～35 [金属粉末 (G) を使用した例]

「チタン酸バリウム粉末」を「パラジウム粉末 [住友金属鉱山 (株) 製「SFP-030」]」に代える以外は比較例 32～33 と同様にして、比較用の感光性組成物 (Q'-34) 又は (Q'-35) を製造した。

[0218] [硬化性評価 (電極層)]

実施例 90～110 及び比較例 34～35 で得た各感光性組成物を、表面処理を施した厚さ 100 μm の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム [東洋紡 (株) 製コスモシャイン A4300] に、アプリケーションを用いて膜厚 20 μm 又は 80 μm となるように塗布した。露光については下記 2 種の照射装置を用いて実施した。

(1) ベルトコンベア式UV照射装置（アイグラフィックス株式会社製「ECS-151U」）を使用して露光を行った。露光量は365nmとして150mJ/cm²であった。

(2) スポット式LED照射装置（フォセオン・テクノロジー社製「RX FireFlex」）を使用して露光を行った。露光量は150mJ/cm²であった。

硬化後塗膜の光照射直後の硬化性を、指触及び爪で強く引っ掻くことにより、以下の評価基準で評価した結果を表12に示す。

- ◎：表面にタックがなく爪で傷つかない。
- ：表面にタックはないが、爪で傷つく。
- △：表面にタックがあり、爪で傷つく。
- ×：未硬化。

[0219] [表12]

実施例	硬化性評価	
	照射装置： ECS-151U	照射装置： RX FireFlex
90	◎	◎
91	◎	◎
92	◎	◎
93	◎	○
94	◎	○
95	◎	○
96	◎	○
97	○	○
98	◎	◎
99	○	○
100	○	○
101	○	○
102	◎	○
103	◎	○
104	◎	○
105	◎	○
106	◎	◎
107	◎	◎
108	◎	◎
109	◎	○
110	◎	◎

比較例	硬化性評価	
	照射装置： ECS-151U	照射装置： RX FireFlex
34	△	×
35	△	×

[0220] [積層セラミックコンデンサの評価]

実施例69記載の感光性組成物を使用してドクターブレード法により塗布、露光して硬化し、グリーンシートを作製した。次に実施例90記載の感光

性組成物をスクリーン印刷法により印刷し、露光、硬化させた。これを30層重ね合わせ、49MPaの圧力で加圧圧着を行った。その後積層体を所定の大きさに裁断しチップとした。これを350°C4時間で脱脂後更に1320°C2時間で焼結させ、更にこの焼結体に外部電極を形成することで積層セラミックコンデンサを得た。得られたコンデンサについて静電容量をJISC 5101-1-1998に基づき測定し問題ないことを確認した。また、外観及び内部を光学顕微鏡にて欠陥をチェックした結果、異常は見られなかった。

産業上の利用可能性

- [0221] 本発明の感光性組成物は、少エネルギー量でも高着色剤濃度で厚膜硬化可能であるため、コーティング剤、インキ（UV印刷インキ及びUVインクジェット印刷インキ等）塗料、接着剤又はセラミック電子部品製造用の材料として極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記(1)～(4)を含有する感光性組成物であって、ラジカル開始剤(A)、酸発生剤(B)及び塩基発生剤(C)の内の少なくとも1つが活性光線の照射により活性種(H)を発生し、該活性種(H)がラジカル開始剤(A)、酸発生剤(B)又は塩基発生剤(C)と反応して新たな活性種(I)を生成して該新たな活性種(I)による重合性物質(D)の重合反応が進行し、該活性種(H)又は(I)が酸又は塩基であることを特徴とする感光性組成物；

- (1) ラジカル開始剤(A)
- (2) 酸発生剤(B)又は塩基発生剤(C)
- (3) 重合性物質(D)
- (4) 着色剤(E)、金属酸化物粉末(F)又は金属粉末(G)。

[請求項2] 前記ラジカル開始剤(A)が活性光線によりラジカルを発生するラジカル開始剤(A1)、酸によりラジカルを発生するラジカル開始剤(A2)又は塩基によりラジカルを発生するラジカル開始剤(A3)であり、前記酸発生剤(B)が活性光線により酸を発生する酸発生剤(B1)、ラジカルにより酸を発生する酸発生剤(B2)又は酸により酸を発生する酸発生剤(B3)であり、前記塩基発生剤(C)が活性光線により塩基を発生する塩基発生剤(C1)、ラジカルにより塩基を発生する塩基発生剤(C2)又は塩基により塩基を発生する塩基発生剤(C3)であって、(A1)～(A3)、(B1)～(B3)又は(C1)～(C3)を以下の(1)～(10)のいずれかの組み合わせで含有する請求項1記載の感光性組成物。

- (1) (A1)及び(B2)を含有する。
- (2) (A1)、(B2)及び(B3)を含有する。
- (3) (B1)及び(A2)を含有する。
- (4) (B1)、(A2)及び(B3)を含有する。
- (5) (C1)及び(A3)を含有する。

- (6) (C 1)、(A 3) 及び (C 3) を含有する。
- (7) (A 1) 及び (C 2) を含有する。
- (8) (A 1)、(C 2) 及び (C 3) を含有する。
- (9) 上記 (1) ~ (4) の 2 種以上の組み合わせ。
- (10) 上記 (5) ~ (8) の 2 種以上の組み合わせ。

[請求項3]

前記活性光線によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A 1)、前記酸によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A 2) 又は前記塩基によりラジカルを発生するラジカル発生剤 (A 3) が、アシルホスフィンオキサイド誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 1)、 α -アミノアセトフェノン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 2)、ベンジルケタール誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 3)、 α -ヒドロキシアセトフェノン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 4)、ベンゾイン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 5)、オキシムエステル誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 6) 及びチタノセン誘導体系重合開始剤 (A 1 2 3 7) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤である請求項 2 記載の感光性組成物。

[請求項4]

前記酸によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (A 2) 又は前記塩基によりラジカルを発生するラジカル発生剤 (A 3) が、有機過酸化物系重合開始剤 (A 2 3 1) 及び/又はアゾ化合物系重合開始剤 (A 2 3 2) である請求項 2 又は 3 記載の感光性組成物。

[請求項5]

前記活性光線により酸を発生する酸発生剤 (B 1) 又はラジカルにより酸を発生する酸発生剤 (B 2) が、スルホニウム塩誘導体 (B 1 2 1) 及び/又はヨードニウム塩誘導体 (B 1 2 2) である請求項 2 ~ 4 のいずれか記載の感光性組成物。

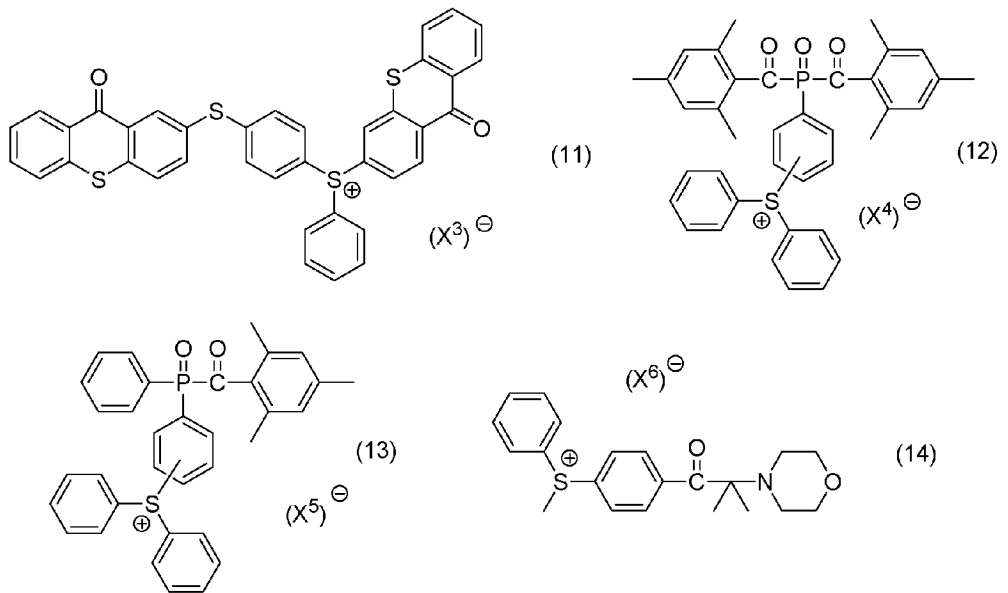
[請求項6]

前記スルホニウム塩誘導体 (B 1 2 1) が一般式 (1) 又は一般式 (2) で示される化合物である請求項 5 記載の感光性組成物。

アルキル基、又は、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアシル基、炭素数 1～20 のアルキル基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基及びフェニルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子又は置換基で置換されていてもよいフェニル基を表し、R¹とR²、R⁴とR⁵、及びR⁶とR⁷は互いに結合して環構造を形成していてもよい。]

[請求項7] 前記スルホニウム塩誘導体 (B 1 2 1) が一般式 (1 1) ~ (1 4) で示される化合物である請求項 5 記載の感光性組成物。

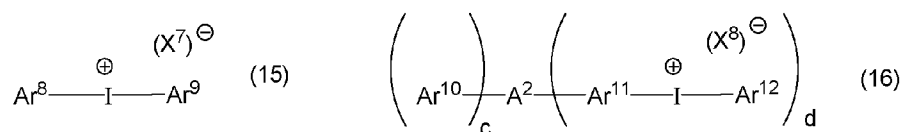
[化3]



[式中、(X³)⁻ ~ (X⁶)⁻は、それぞれ陰イオンを表す。]

[請求項8] 前記ヨードニウム塩誘導体 (B 1 2 2) が一般式 (1 5) 又は一般式 (1 6) で示される化合物である請求項 5 ~ 7 のいずれか記載の感光性組成物。

[化4]

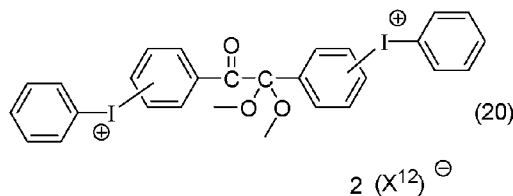
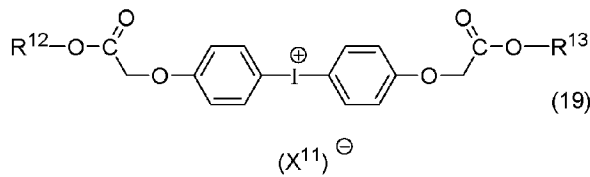
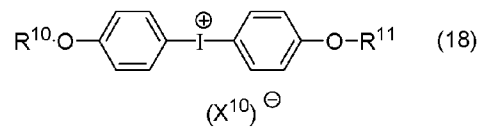
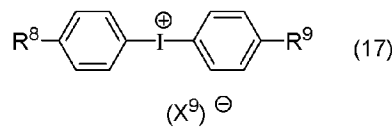


[式中、A²は一般式 (3) ~ (10) で表される 2 価又は 3 価の基であり；Ar⁸ ~ Ar¹²はそれぞれ独立にベンゼン環骨格を少なくとも

も1個有し、ハロゲン原子、炭素数1~20のアシル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基及びフェニルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子又は置換基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基であって、 $A r^8 \sim A r^{10}$ 及び $A r^{12}$ は1価の基、 $A r^{11}$ は2価の基であり； $(X^7)^-$ 及び $(X^8)^-$ は、それぞれ陰イオンを表し； c は0~2の整数、 d は1~3の整数で、かつ $c + d$ は2又は3で A^2 の価数と同じ整数である。]

[請求項9] 前記ヨードニウム塩誘導体(B122)が一般式(17)~(20)で示される化合物である請求項5~7のいずれか記載の感光性組成物。

[化5]



[式中、 $R^8 \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアシル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基

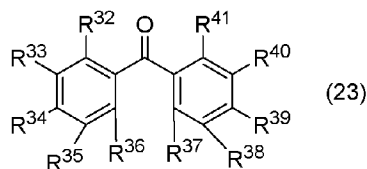
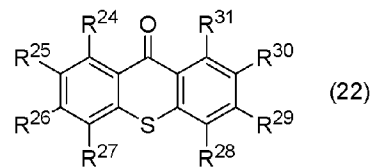
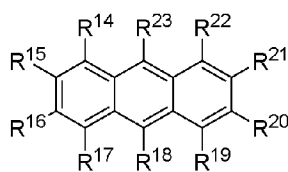
、アミノ基、シアノ基、フェニル基及びナフチル基からなる群から選ばれる原子又は置換基であり； $(X^9)^- \sim (X^{12})^-$ は、それぞれ陰イオンを表す。]

[請求項10] 前記酸により酸を発生する酸発生剤（B3）が、スルホン酸エステル誘導体（B31）、酢酸エステル誘導体（B32）及びホスホン酸エステル（B33）からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸発生剤である請求項2～9のいずれか記載の感光性組成物。

[請求項11] 前記活性光線により塩基を発生する塩基発生剤（C1）又はラジカルにより塩基を発生する塩基発生剤（C2）が、オキシム誘導体（C121）、4級アンモニウム塩誘導体（C122）及び4級アミジン塩誘導体（C123）からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基発生剤である請求項2～4のいずれか記載の感光性組成物。

[請求項12] 前記活性光線により塩基を発生する塩基発生剤（C1）又はラジカルにより塩基を発生する塩基発生剤（C2）が、一般式（21）～（23）で示される化合物である請求項2～4のいずれか記載の感光性組成物。

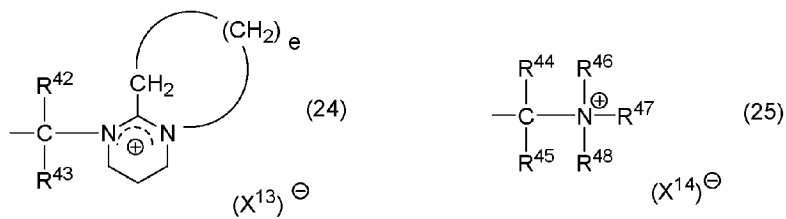
[化6]



[式中、 $R^{14} \sim R^{41}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアシル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト

基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、一般式(24)で表される置換基及び一般式(25)で表される置換基からなる群から選ばれる原子又は置換基であって、 $R^{14} \sim R^{23}$ のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基であり； $R^{24} \sim R^{31}$ のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基であり； $R^{32} \sim R^{41}$ のいずれか1つは一般式(24)又は一般式(25)で表される置換基である。]

[化7]

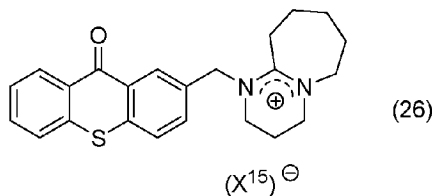


[式中、 $R^{42} \sim R^{45}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であり； $R^{46} \sim R^{48}$ はそれぞれ水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基であり； $(X^{13})^-$ 及び $(X^{14})^-$ は、それぞれ陰イオンを表し； e は2～4の整数である。]

[請求項13]

前記活性光線により塩基を発生する塩基発生剤(C1)又はラジカルにより塩基を発生する塩基発生剤(C2)が一般式(26)で示される化合物である請求項2～4のいずれか記載の感光性組成物。

[化8]



[式中、 $(X^{15})^-$ は、陰イオンを表す。]

[請求項14]

塩基により塩基を発生する塩基発生剤(C3)がカルバメート誘導体(C31)である請求項2～4又は請求項11～13のいずれか記載の感光性組成物。

[請求項15]

前記重合性物質(D)がラジカル重合性化合物(D1)及び/又は

イオン重合性化合物（D 2）である請求項 1～14 のいずれか記載の感光性組成物。

[請求項16] 前記ラジカル重合性物質（D 1）が、炭素数 3～35 のアクリルアミド化合物（D 1 1）、炭素数 4～35 の（メタ）アクリレート化合物（D 1 2）、炭素数 6～35 の芳香族ビニル化合物（D 1 3）及び炭素数 3～20 のビニルエーテル化合物（D 1 4）からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合性物質である請求項 15 記載の感光性組成物。

[請求項17] 前記イオン重合性物質（D 2）が、炭素数 3～20 のエポキシ化合物（D 2 1）及び／又は炭素数 4～20 のオキセタン化合物（D 2 2）である請求項 15 又は 16 記載の感光性組成物。

[請求項18] コーティング剤用、インキ用、塗料用、接着剤用又はセラミック電子部品製造用である請求項 1～17 のいずれか記載の感光性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059266

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F2/44(2006.01) i, C08G59/68(2006.01) i, H01G4/12(2006.01) i, H01G4/30(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08F2/00-2/60</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2010</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2010</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2010</i></td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2010</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2010</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2010</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2010</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2010</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2010</i>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td><i>WO 2007/112921 A1 (DSM IP ASSETS B.V.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims 1 to 20; page 23, line 21 to page 24, line 2 & JP 2009-531485 A & US 2007/0228614 A1</i></td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>JP 11-258790 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 September 1999 (24.09.1999), claims 1 to 7 (Family: none)</i></td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>JP 2007-17458 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 4 & CN 1892425 A</i></td> <td align="center">1-18</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	<i>WO 2007/112921 A1 (DSM IP ASSETS B.V.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims 1 to 20; page 23, line 21 to page 24, line 2 & JP 2009-531485 A & US 2007/0228614 A1</i>	1-18	A	<i>JP 11-258790 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 September 1999 (24.09.1999), claims 1 to 7 (Family: none)</i>	1-18	A	<i>JP 2007-17458 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 4 & CN 1892425 A</i>	1-18
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	<i>WO 2007/112921 A1 (DSM IP ASSETS B.V.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims 1 to 20; page 23, line 21 to page 24, line 2 & JP 2009-531485 A & US 2007/0228614 A1</i>	1-18												
A	<i>JP 11-258790 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 September 1999 (24.09.1999), claims 1 to 7 (Family: none)</i>	1-18												
A	<i>JP 2007-17458 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 4 & CN 1892425 A</i>	1-18												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 24 August, 2010 (24.08.10)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 07 September, 2010 (07.09.10)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(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. C08F2/00-2/60

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/112921 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 2007.10.11, 請求項1-20, 第23頁第21行-第24頁第2行 & JP 2009-531485 A & US 2007/0228614 A1	1-18
A	JP 11-258790 A (住友化学工業株式会社) 1999.09.24, 請求項1-7 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2007-17458 A (太陽インキ製造株式会社) 2007.01.25, 請求項1-4 & CN 1892425 A	1-18

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、一般的な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

24.08.2010

国際調査報告の発送日

07.09.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457