(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/152153 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 209/14 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059928

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)

(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 2014-078080 2014 年 4 月 4 日(04.04.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小宮山　陽子 (KOMIYAMA, Yoko); 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 大石　武雄 (OISHI, Takeo); 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 有吉　智幸 (ARIYOSHI, Tomoyuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 田町　知也 (TAMACHI, Tomoya); 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 伊香賀　貴之 (IKAGA, Takayuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 佐藤　直美 (SATO, Naomi); 〒1168554 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

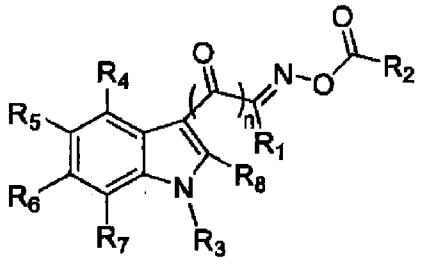
(74) 代理人: 羽鳥　修，外 (HATORI, Osamu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目５番７号ＮＩＫＫＥＮ赤坂ビル７階 Tokyo (JP).

(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, LS, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: OXIME ESTER COMPOUND AND PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR CONTAINING SAID COMPOUND

(54) 発明の名称 : オキシムエステル化合物及び該化合物を含有する光重合開始剤



(I)

(57) **Abstract**: The present invention provides oxime ester compounds represented by general formula (I), a photopolymerization initiator using said compound, and a photosensitive composition, alkali-developable photosensitive resin composition, and colored alkali-developable photosensitive resin composition containing same, and cured products thereof. The compounds of the present invention have excellent stability and low sublimability, and are useful as highly sensitive photopolymerization initiators that are activated by efficiently absorbing near ultraviolet light of 365 nm, etc. (I) (See the Specification for the definitions of R^1-R^8 in the formula. n represents 0 or 1.)

(57) 要約: 本発明は、下記一般式（Ｉ）で表されるオキシムエステル化合物、及び該化合物を用いた光重合開始剤、それを含有する感光性組成物、アルカリ現像性感光性樹脂組成物、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物並びにそれらの硬化物を提供する。本発明の化合物は、安定性に優れ、低昇華性であり、３６５ｎｍ等の近紫外光を効率よく吸収し活性化される高感度の光重合開始剤として有用である。（式中、R^1～R^8の定義は明細書を参照。ｎは、０又は１を表す。）

WO 2015/152153 A1

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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 ：

オキシムエステル化合物及び該化合物を含有する光重合開始剤

技術分野

[0001] 本発明は、感光性組成物に用いられる光重合開始剤として有用な新規なオキシムエステル化合物、該化合物を含有する光重合開始剤、並びに該光重合開始剤にエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有させてなる感光性組成物に関する。

背景技術

[0002] 感光性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に光重合開始剤を加えたものであり、エネルギー線（光）を照射することによって重合硬化させることができるため、光硬化性インキ、感光性印刷版、各種フォトレジスト等に用いられている。

[0003] 上記感光性組成物に用いられる光重合開始剤として、下記特許文献１～３には、オキシムエステル化合物を用いることが提案されている。しかし、下記特許文献に記載のオキシムエステル化合物は、満足できる感度を有するものではなかった。

[0004] また、カラーフィルタ等の色材を含有する着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、高感度であることが求められ、レジスト中における光重合開始剤を高濃度にする必要が有る。しかし、高濃度の光重合開始剤は、現像性の悪化による残渣の発生や、昇華物によるフォトマスクや加熱炉の汚染等の原因となっていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：ＵＳ６５９６４４５Ｂ１

特許文献2：ＵＳ２００６２４１２５９Ａ１

特許文献3：国際公開２０１３／００８６５２

発明の概要

発明が解決しようとする課題

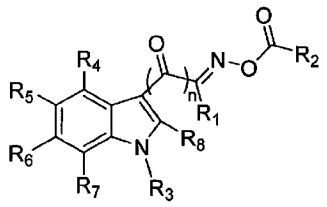
[0006] 解決しようとする問題点は、満足できる感度を有する光重合開始剤がこれまでなかったということである。

[0007] 従って、本発明の目的は、安定性に優れ、低昇華性であり、３６５ｎｍ等の近紫外光を効率よく吸収し活性化される高感度の光重合開始剤として有用な新規な化合物及び該化合物を用いた光重合開始剤並びに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

[0008] 本発明は、下記一般式（Ｉ）で表される新規なオキシムエステル化合物、及び該化合物を含有する光重合開始剤を提供することにより、上記目的を達成したものである。

[0009] [化1]



(I)

（式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に、R^{11}、OR^{11}、COR^{11}、SR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$又はＣＮを表し、

R^{11}、R^{12}及びR^{13}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

R^{11}、R^{12}及びR^{13}で表わされる基の水素原子は、更にR^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、$-NR^{22}-OR^{23}$、$-NCOR^{22}-OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、水酸基、ニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、又は$COOR^{21}$で置換されていてもよく、

R^{21}、R^{22}及びR^{23}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

R^{21}、R^{22}及びR^{23}で表される基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル基で置換されていてもよく、

R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}及びR^{23}で表される基のアルキレン部分は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＲ^{24}－、－ＮＲ^{24}ＣＯ－、－ＮＲ^{24}ＣＯＯ－、－ＯＣＯＮＲ^{24}－、－ＳＣＯ－、－ＣＯＳ－、－ＯＣＳ－又は－ＣＳＯ－により酸素原子が隣り合わない条件で１～５回中断されていてもよく、

R^{24}は、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}で表される基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R^{3}は、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、R^{3}で表される基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、また、R^{3}とR^{7}、R^{3}とR^{8}、R^{4}とR^{5}、R^{5}とR^{6}及びR^{6}とR^{7}はそれぞれ一緒になって環を形成していてもよく、

R^{3}で表わされる基の水素原子は、更にR^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、－NR^{22}－OR^{23}、－$NCOR^{22}$－$OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、水酸基、ニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、又は$COOR^{21}$で置換されていてもよく、

R^{4}、R^{5}、R^{6}及びR^{7}は、それぞれ独立に、R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{14}、$CONR^{15}R^{16}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{14}$、$SCOR^{11}$、ＯＣ

ＳＲ[11]、ＣＯＳＲ[14]、ＣＳＯＲ[11]、水酸基、ＣＮ又はハロゲン原子を表し、Ｒ[4]とＲ[5]、Ｒ[5]とＲ[6]及びＲ[6]とＲ[7]はそれぞれ一緒になって環を形成していてもよく、

Ｒ[14]、Ｒ[15]及びＲ[16]は、水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表し、

Ｒ[14]、Ｒ[15]及びＲ[16]で表される基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

Ｒ[8]は、Ｒ[11]、ＯＲ[11]、ＳＲ[11]、ＣＯＲ[11]、ＣＯＮＲ[12]Ｒ[13]、ＮＲ[12]ＣＯＲ[11]、ＯＣＯＲ[11]、ＣＯＯＲ[11]、ＳＣＯＲ[11]、ＯＣＳＲ[11]、ＣＯＳＲ[11]、ＣＳＯＲ[11]、水酸基、ＣＮ又はハロゲン原子を表し、

ｎは、０又は１を表す。）

[0010] また、本発明は、上記光重合開始剤に、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有させてなる感光性組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記感光性組成物に、エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物を含有させてなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記アルカリ現像性感光性樹脂組成物に、更に色材を含有させてなる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供するものである。

[0011] また、本発明は、上記感光性組成物、アルカリ現像性感光性樹脂組成物、又は着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物にエネルギー線を照射してなる硬化物を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明のオキシムエステル化合物は、可視光領域の安定性に優れ、低昇華性であり、３６５ｎｍ（ｉ線）等の輝線に対して効率よくラジカルを発生させ、感光性組成物に用いられる光重合開始剤として有用なものである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のオキシムエステル化合物及び該化合物を含有する光重合開始剤について好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0014] 本発明のオキシムエステル化合物は、上記一般式（Ｉ）で表わされる新規な化合物である。該オキシムエステル化合物には、オキシムの二重結合による幾何異性体が存在するが、これらを区別するものではない。

即ち、本明細書において、上記一般式（Ｉ）で表わされる化合物、並びに後述する該化合物の好ましい形態である下記一般式（II）で表わされる化合物及びその例示化合物は、両方の混合物又はどちらか一方を表すものであり、異性体を示した構造に限定するものではない。

[0015] 上記一般式（Ｉ）中の、R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}で表される炭素原子数１～２０のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、アミル、イソアミル、ｔ－アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、２－エチルヘキシル、ｔ－オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル等が挙げられる。

[0016] 上記一般式（Ｉ）中の、R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}で表される炭素原子数６～３０のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナンスレニル、上記アルキル基で１つ以上置換されたフェニル、ビフェニリル、ナフチル、アンスリル等が挙げられる。

[0017] 上記一般式（Ｉ）中の、R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}で表される炭素原子数７～３０のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、α－メチルベンジル、α、α－ジメチルベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。

[0018] 上記一般式（Ｉ）中の、R^3、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、及びR^{24}で表される炭素原子数２～２０の複素環基としては、例えば、ピリジル、ピリミジル、フリル、チエニル、テトラヒドロフリル、ジオキソラニル、ベンゾ

オキサゾール－２－イル、テトラヒドロピラニル、ピロリジル、イミダゾリジル、ピラゾリジル、チアゾリジル、イソチアゾリジル、オキサゾリジル、イソオキサゾリジル、ピペリジル、ピペラジル、モルホリニル等の５～７員複素環が挙げられる。

[0019] 上記一般式（Ｉ）中の、Ｒ^{4}とＲ^{5}、Ｒ^{5}とＲ^{6}及びＲ^{6}とＲ^{7}並びにＲ^{3}とＲ^{7}及びＲ^{3}とＲ^{8}が一緒になって形成し得る環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、ピペリジン環、モルホリン環、ラクトン環、ラクタム環等の５～７員環が好ましく挙げられる。

[0020] また、上記一般式（Ｉ）中の、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}で表されるハロゲン原子、並びに上記一般式（Ｉ）中の、Ｒ^{3}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}及びＲ^{23}を置換してもよいハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

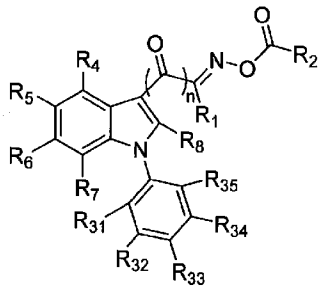
[0021] 上記一般式（Ｉ）中の、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}及びＲ^{23}で表される基のアルキレン部分は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＲ^{24}－、－ＮＲ^{24}ＣＯ－、－ＮＲ^{24}ＣＯＯ－、－ＯＣＯＮＲ^{24}－、－ＳＣＯ－、－ＣＯＳ－、－ＯＣＳ－又は－ＣＳＯ－により酸素原子が隣合わない条件で１～５回中断されていてもよく、この時中断する結合基は１種又は２種以上の基でもよく、連続して中断し得る基の場合は２つ以上連続して中断してもよい。

また、上記一般式（Ｉ）中の、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}及びＲ^{24}で表される基のアルキル（アルキレン）部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよい。

[0022] 本発明のオキシムエステル化合物の中でも、Ｒ^{3}が縮合していてもよい芳香族環であるもの、あるいは下記一般式（II）で表される化合物は、感度が高く、製造が容易であるため好ましい。

[0023]

[化2A]



(II)

（式中、R^1、R^2、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8及びｎは、上記一般式（Ｉ）と同じであり、R^{31}、R^{32}、R^{33}、R^{34}及びR^{35}は、それぞれ独立に、R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{11}、$CONR^{15}R^{16}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{14}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{14}$、$CSOR^{11}$、水酸基、ニトロ基、ＣＮ又はハロゲン原子を表し、R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}及びR^{34}とR^{35}はそれぞれ一緒になって環を形成していてもよい。）

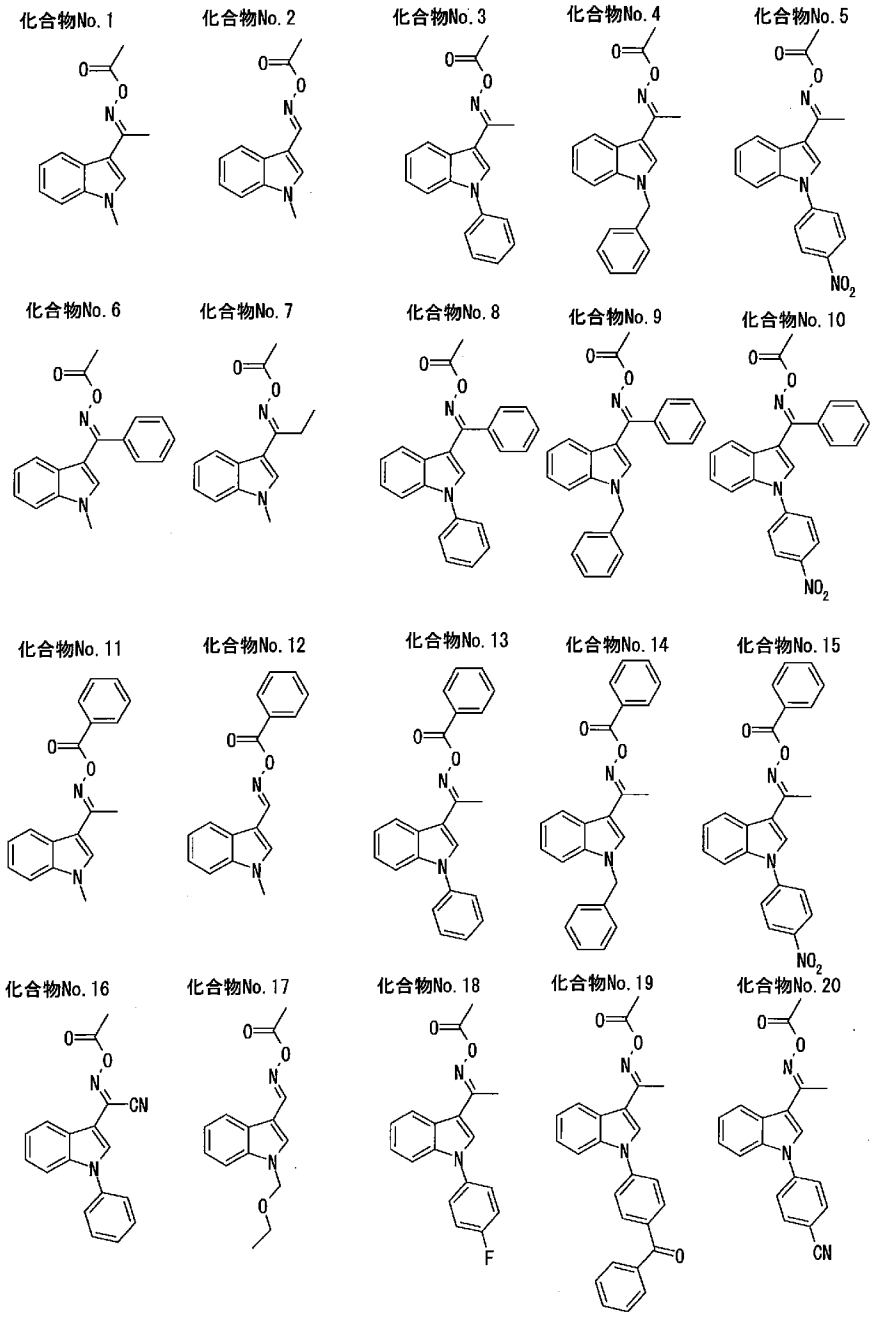
[0024] R^{31}とR^{32}、R^{32}とR^{33}、R^{33}とR^{34}及びR^{34}とR^{35}が一緒になって形成する環の例としては、R^4とR^5、R^5とR^6及びR^6とR^7並びにR^3とR^7及びR^3とR^8が一緒になって形成し得る環の例として上記で挙げたものと同様の環が挙げられる。

[0025] 上記一般式（Ｉ）及び（II）において、R^1として炭素原子数１～１２のアルキル基又は炭素原子数７～１５のアリールアルキル基、R^{11}が炭素原子数６～１２のアリール基、炭素原子数１～８のアルキル基であるものが溶媒溶解性が高いので好ましく、R^2としてメチル基、エチル基又はフェニル基であるものが反応性が高いので好ましく、R^4～R^7として水素原子又はシアノ基、特に水素原子であるものが合成が容易なので好ましく、R^8として水素原子であるものが合成が容易なので好ましく、ｎは１であるのが、感度が高いので好ましく、上記一般式（II）において、R^{31}～R^{35}のうち少なくとも１つがニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、COR^{11}であり、R^{11}が炭素原子数６～１２のアリール基、炭素原子数１～８のアルキル基であるものが感度が高いので好ましく、R^{31}～R^{35}のうち少なくとも１つがニトロ基、ＣＮ又はハロゲ

ン原子であるものがより好ましく、R^{33}がニトロ基、ＣＮ又はハロゲン原子であるものが特に好ましい。

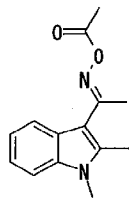
[0026] 従って、上記一般式（Ｉ）で表される本発明のオキシムエステル化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．２１２が挙げられる。但し、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

[0027] [化3]

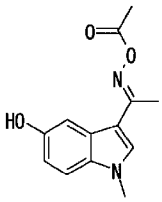


[0028] [化4]

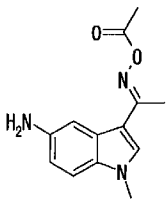
化合物No. 21



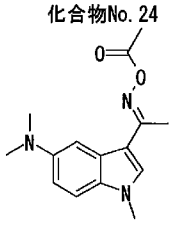
化合物No. 22



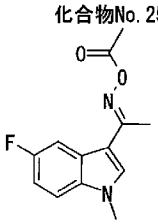
化合物No. 23



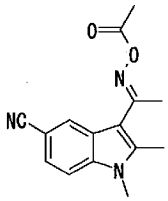
化合物No. 24



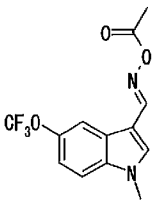
化合物No. 25



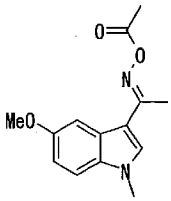
化合物No. 26



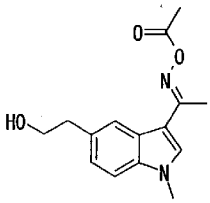
化合物No. 27



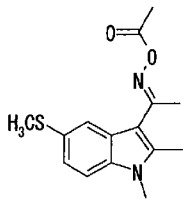
化合物No. 28



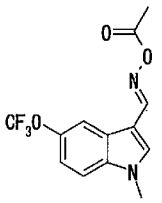
化合物No. 29



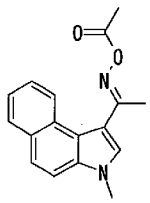
化合物No. 30



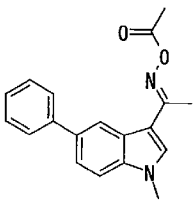
化合物No. 31



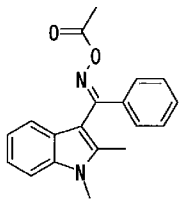
化合物No. 32



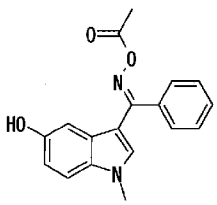
化合物No. 33



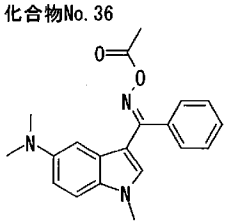
化合物No. 34



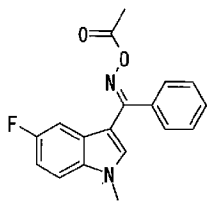
化合物No. 35



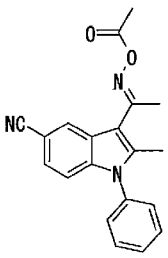
化合物No. 36



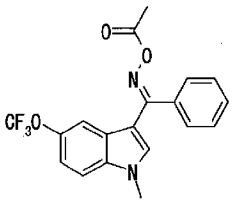
化合物No. 37



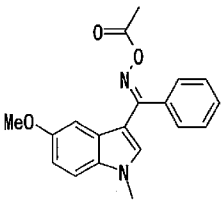
化合物No. 38



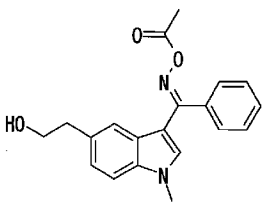
化合物No. 39



化合物No. 40



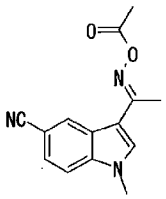
化合物No. 41



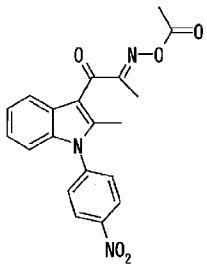
[0029]

[化5]

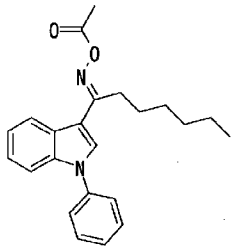
化合物No. 42



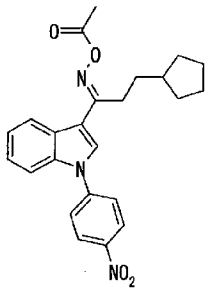
化合物No. 43



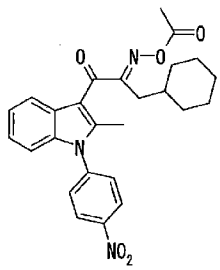
化合物No. 44



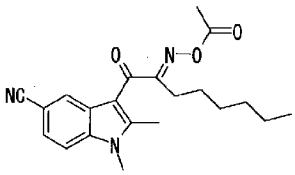
化合物No. 45



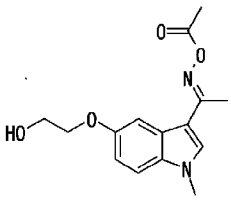
化合物No. 46



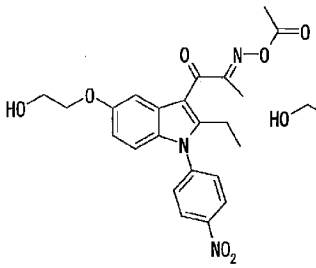
化合物No. 47



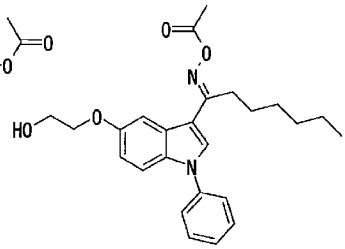
化合物No. 48



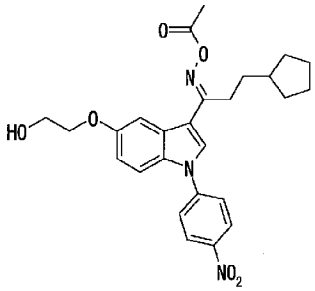
化合物No. 49



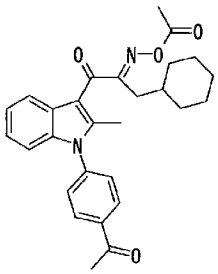
化合物No. 50



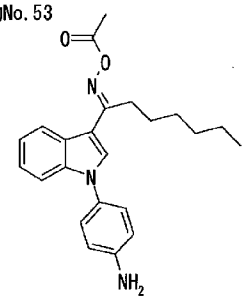
化合物No. 51



化合物No. 52



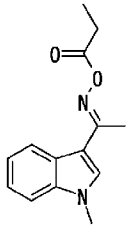
化合物No. 53



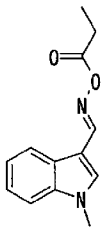
[0030]

[化5A]

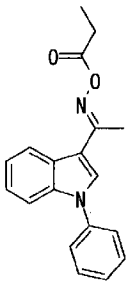
化合物No. 54



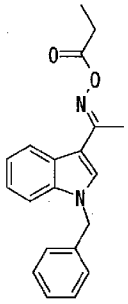
化合物No. 55



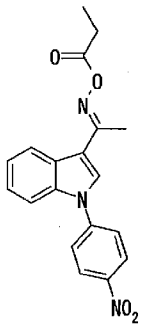
化合物No. 56



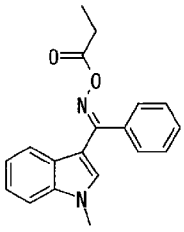
化合物No. 57



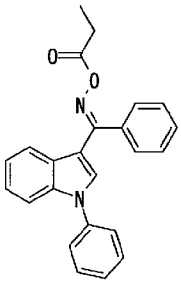
化合物No. 58



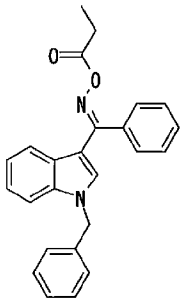
化合物No. 59



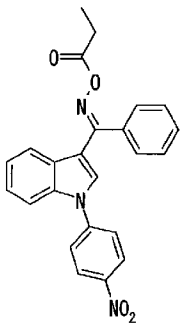
化合物No. 60



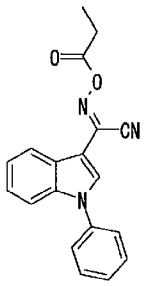
化合物No. 61



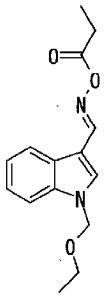
化合物No. 62



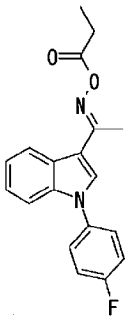
化合物No. 63



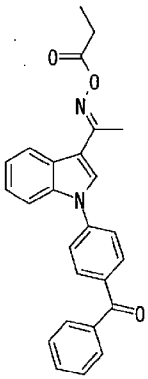
化合物No. 64



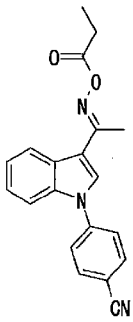
化合物No. 65



化合物No. 66



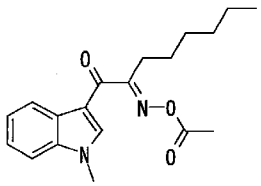
化合物No. 67



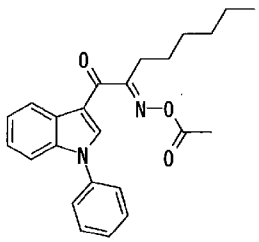
[0031]

[化5B]

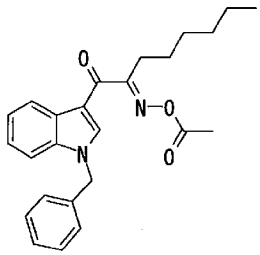
化合物No. 68



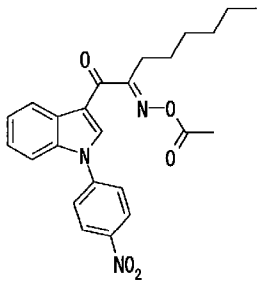
化合物No. 69



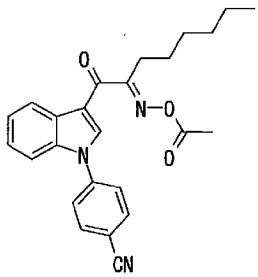
化合物No. 70



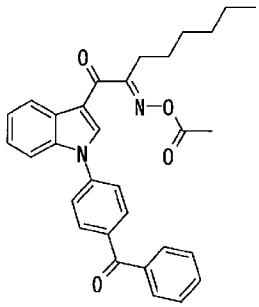
化合物No. 71



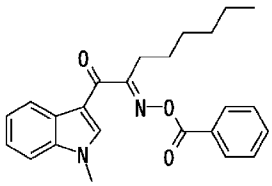
化合物No. 72



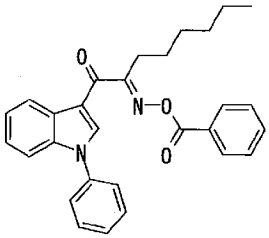
化合物No. 73



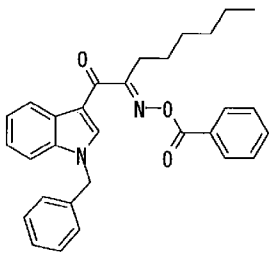
化合物No. 74



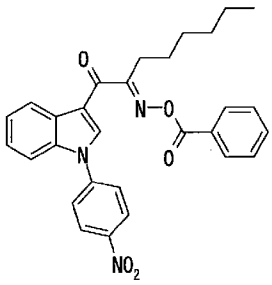
化合物No. 75



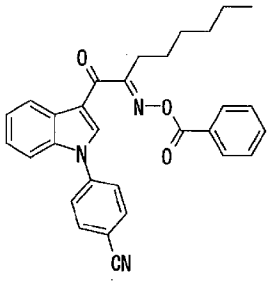
化合物No. 76



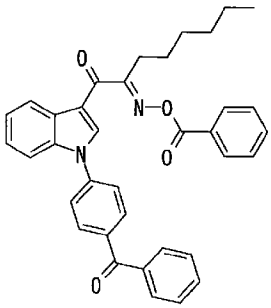
化合物No. 77



化合物No. 78



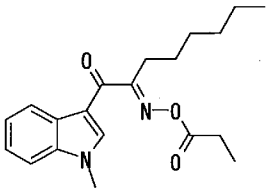
化合物No. 79



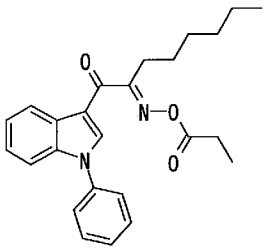
[0032]

[化5C]

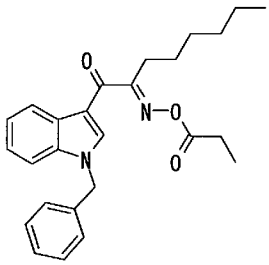
化合物No. 80



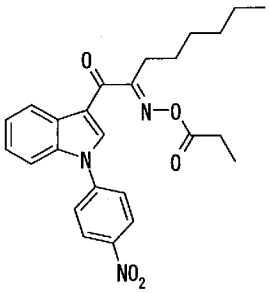
化合物No. 81



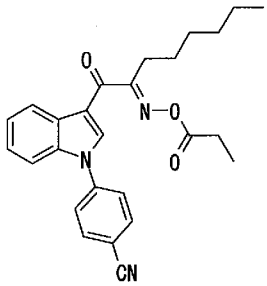
化合物No. 82



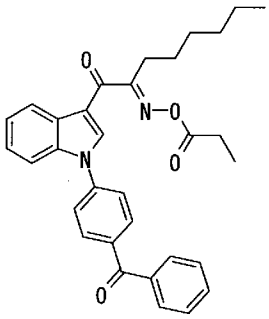
化合物No. 83



化合物No. 84



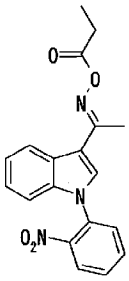
化合物No. 85



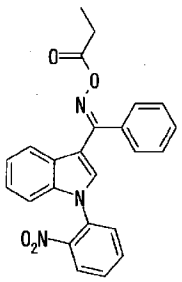
[0033]

[化5D]

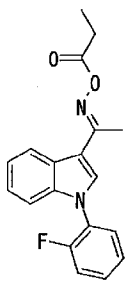
化合物No. 86



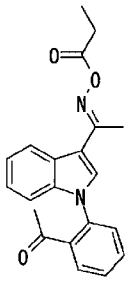
化合物No. 87



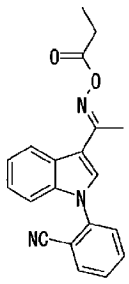
化合物No. 88



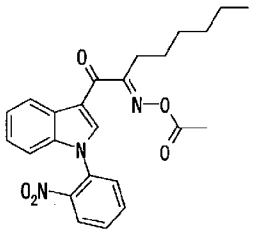
化合物No. 89



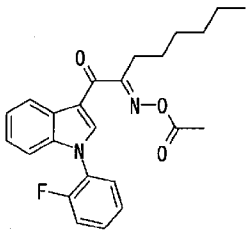
化合物No. 90



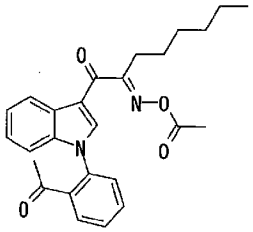
化合物No. 91



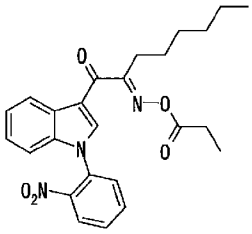
化合物No. 92



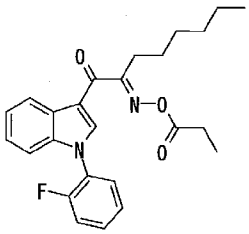
化合物No. 93



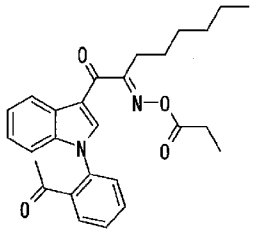
化合物No. 94



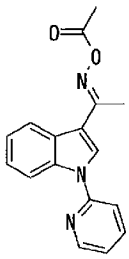
化合物No. 95



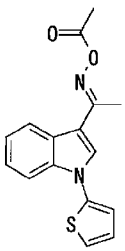
化合物No. 96



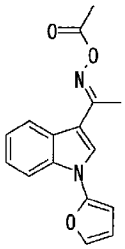
化合物No. 97



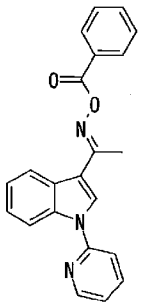
化合物No. 98



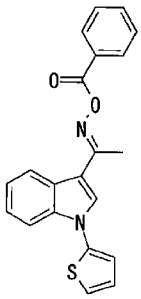
化合物No. 99



化合物No. 100



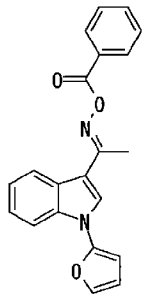
化合物No. 101



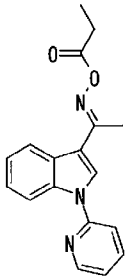
[0034]

[化5E]

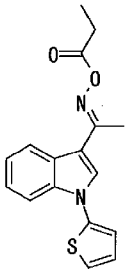
化合物No. 102



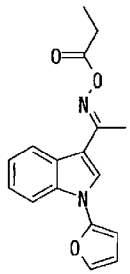
化合物No. 103



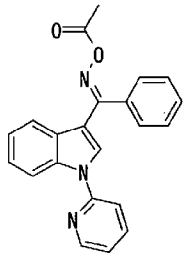
化合物No. 104



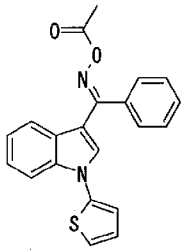
化合物No. 105



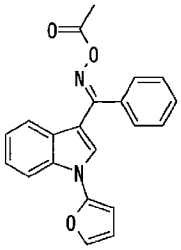
化合物No. 106



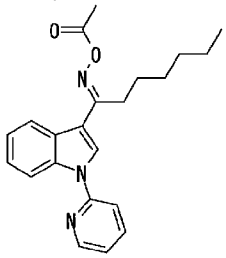
化合物No. 107



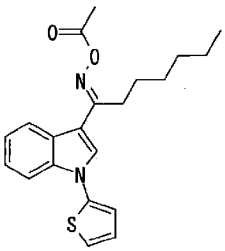
化合物No. 108



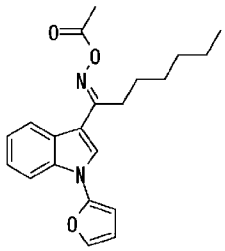
化合物No. 109



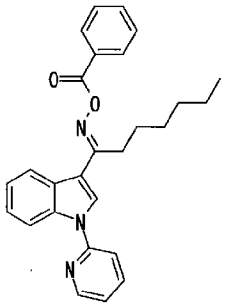
化合物No. 110



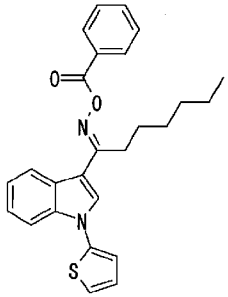
化合物No. 111



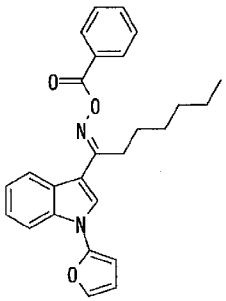
化合物No. 112



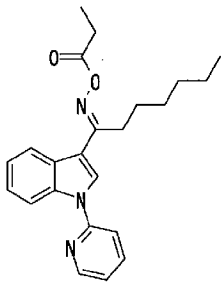
化合物No. 113



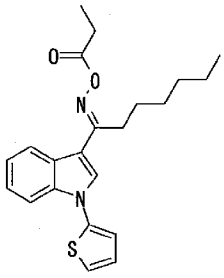
化合物No. 114



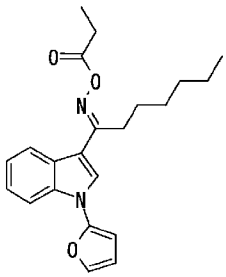
化合物No. 115



化合物No. 116



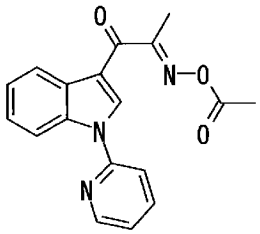
化合物No. 117



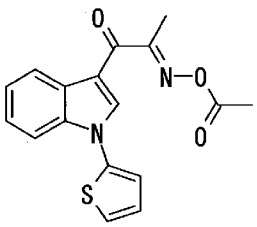
[0035]

[化5F]

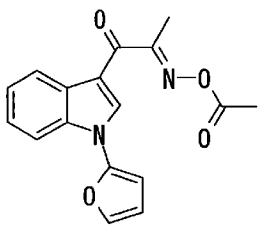
化合物No. 118



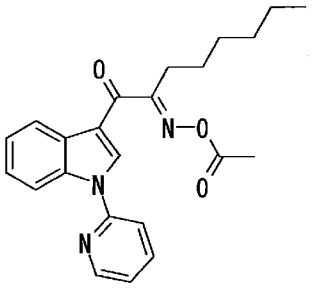
化合物No. 119



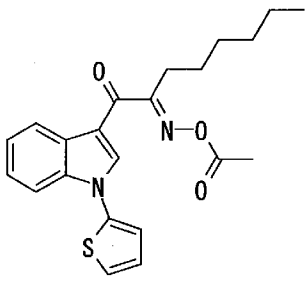
化合物No. 120



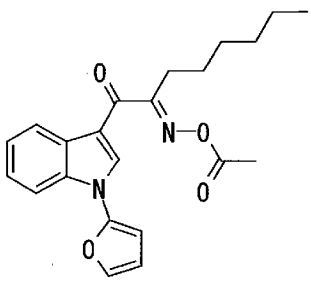
化合物No. 121



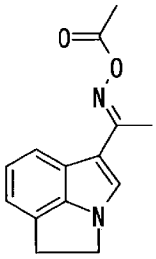
化合物No. 122



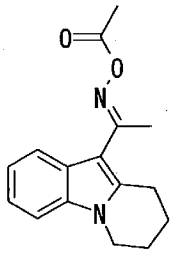
化合物No. 123



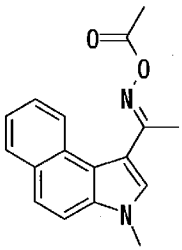
化合物No. 124



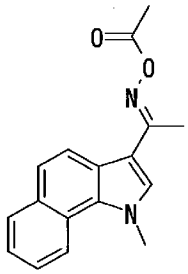
化合物No. 125



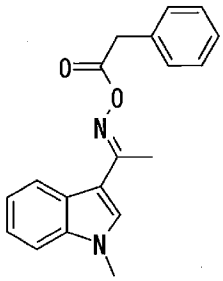
化合物No. 126



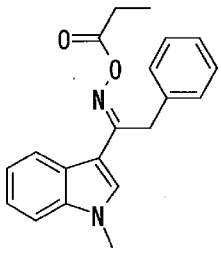
化合物No. 127



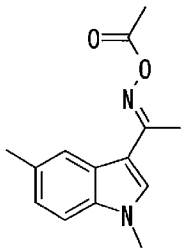
化合物No. 128



化合物No. 129



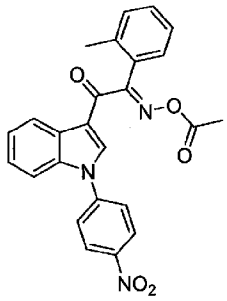
化合物No. 130



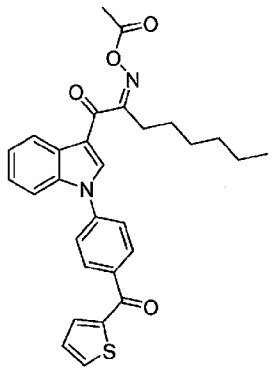
[0036]

[化5G]

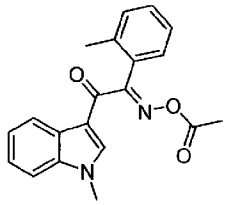
化合物No.131



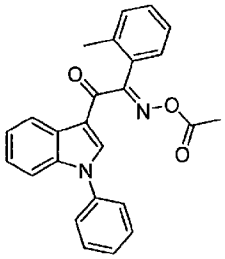
化合物No.132



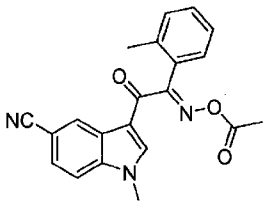
化合物No.133



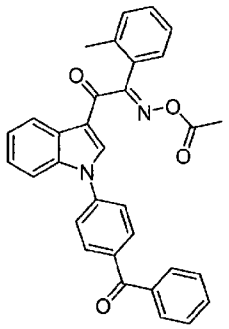
化合物No.134



化合物No.135



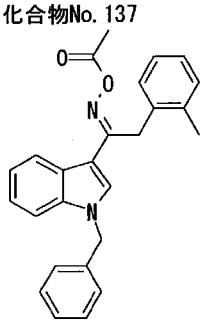
化合物No.136



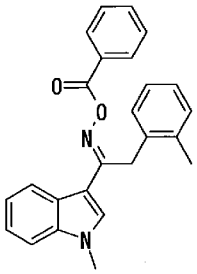
[0037]

[化5H]

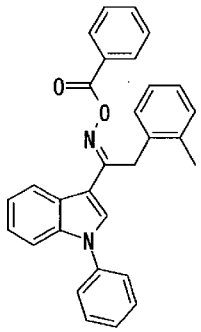
化合物No. 137



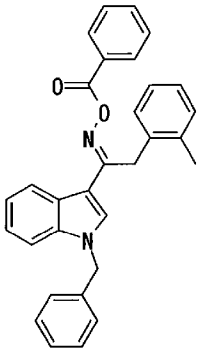
化合物No. 138



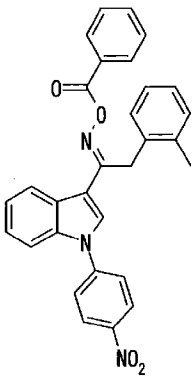
化合物No. 139



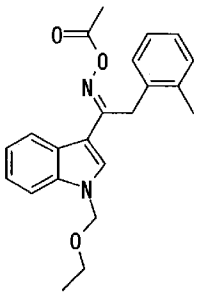
化合物No. 140



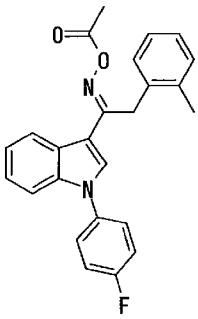
化合物No. 141



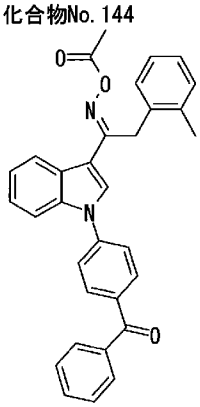
化合物No. 142



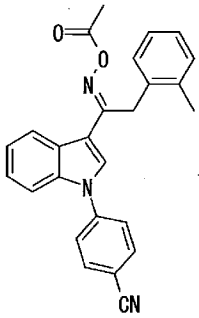
化合物No. 143



化合物No. 144



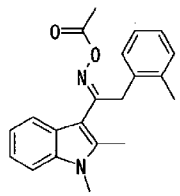
化合物No. 145



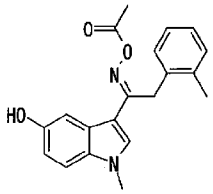
[0038]

[化5I]

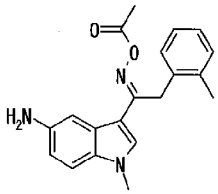
化合物No. 146



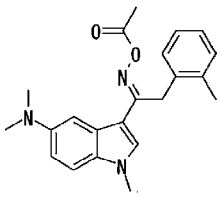
化合物No. 147



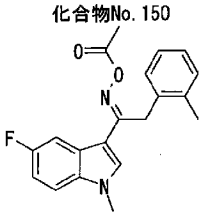
化合物No. 148



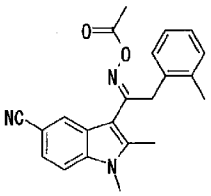
化合物No. 149



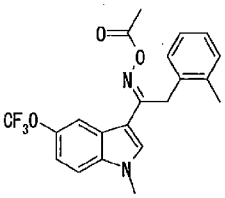
化合物No. 150



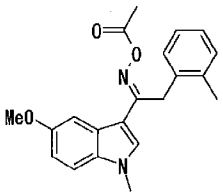
化合物No. 151



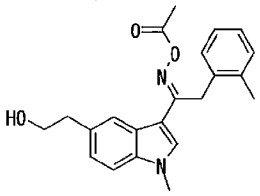
化合物No. 152



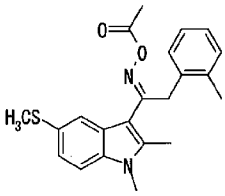
化合物No. 153



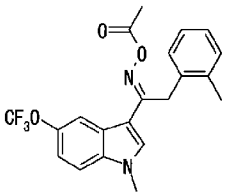
化合物No. 154



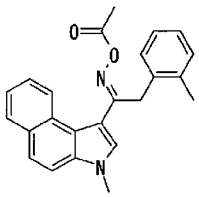
化合物No. 155



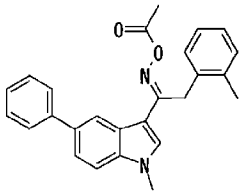
化合物No. 156



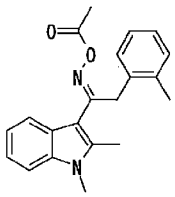
化合物No. 157



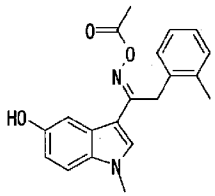
化合物No. 158



化合物No. 159



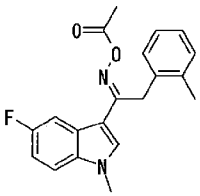
化合物No. 160



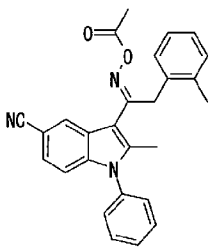
化合物No. 161



化合物No. 162



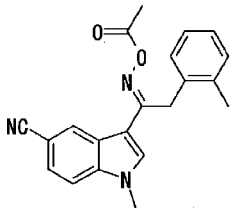
化合物No. 163



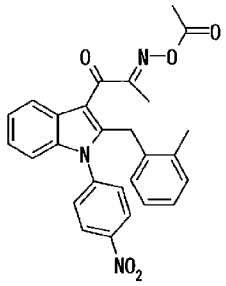
[0039]

[化5J]

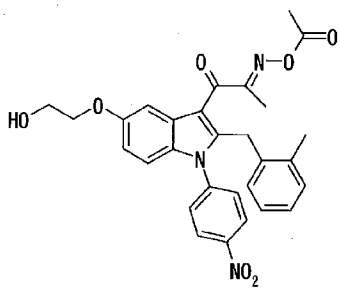
化合物No. 164



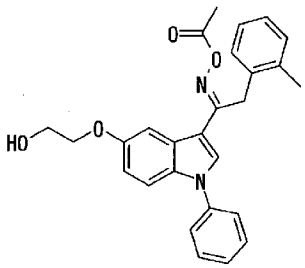
化合物No. 165



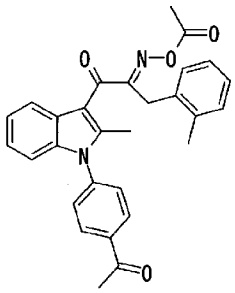
化合物No. 166



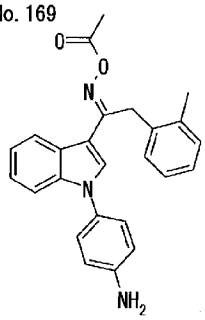
化合物No. 167



化合物No. 168



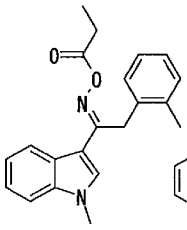
化合物No. 169



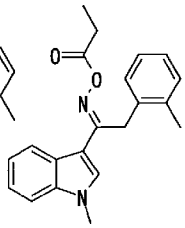
[0040]

[化5K]

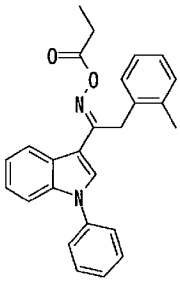
化合物No. 170



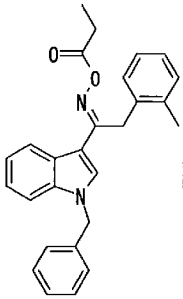
化合物No. 171



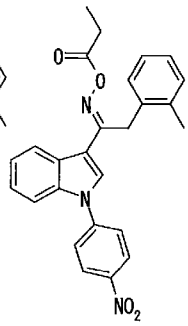
化合物No. 172



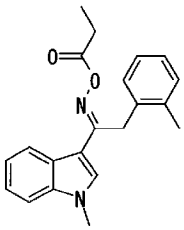
化合物No. 173



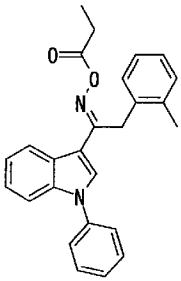
化合物No. 174



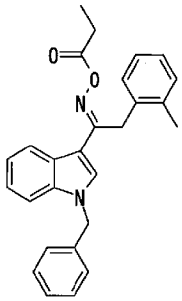
化合物No. 175



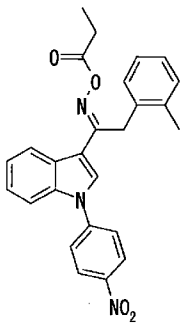
化合物No. 176



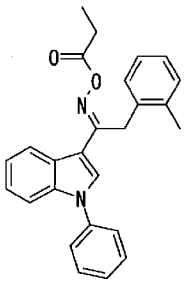
化合物No. 177



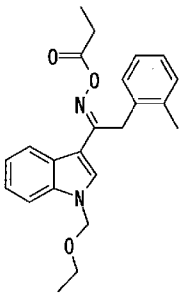
化合物No. 178



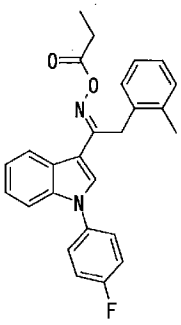
化合物No. 179



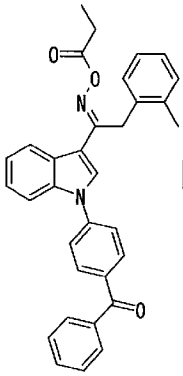
化合物No. 180



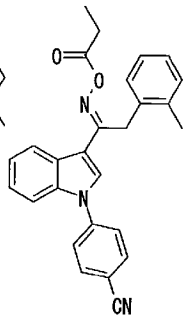
化合物No. 181



化合物No. 182



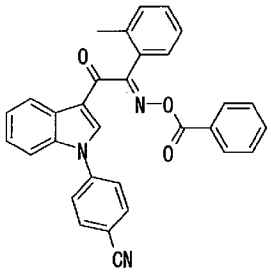
化合物No. 183



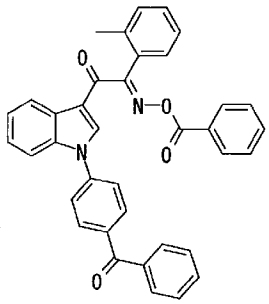
[0041]

[化5L]

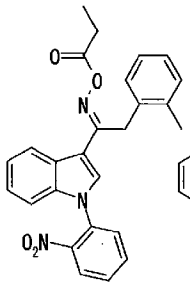
化合物No. 184



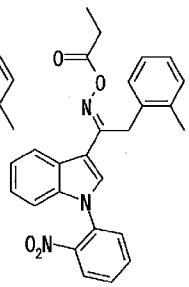
化合物No. 185



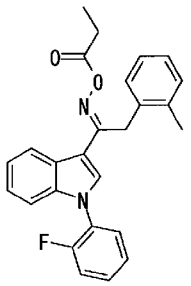
化合物No. 186



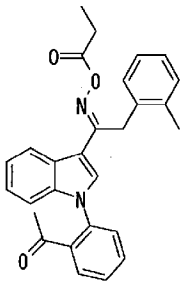
化合物No. 187



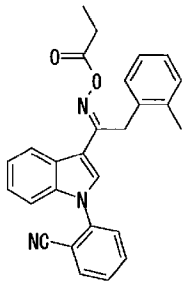
化合物No. 188



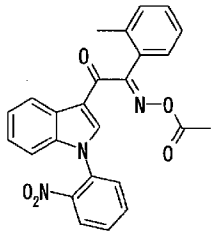
化合物No. 189



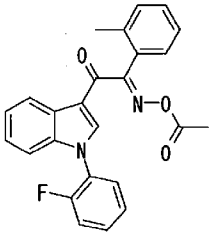
化合物No. 190



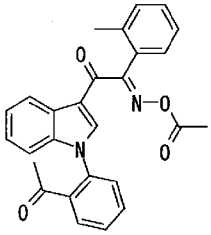
化合物No. 191



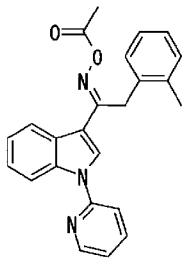
化合物No. 192



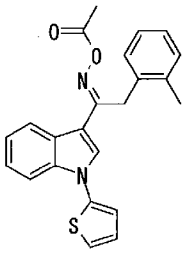
化合物No. 193



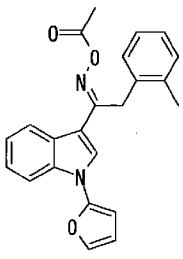
化合物No. 194



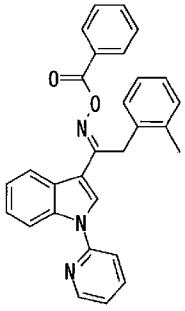
化合物No. 195



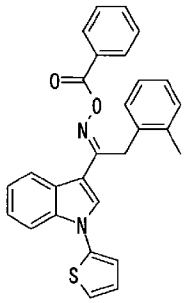
化合物No. 196



化合物No. 197



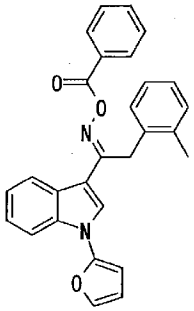
化合物No. 198



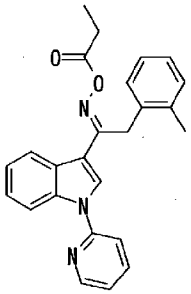
[0042]

[化5M]

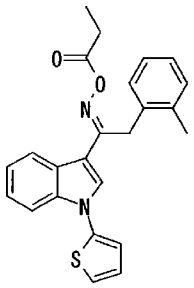
化合物No. 203



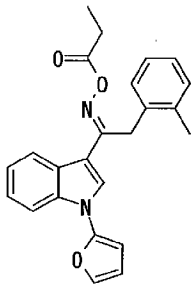
化合物No. 204



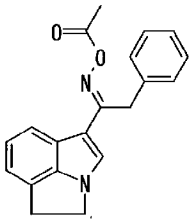
化合物No. 205



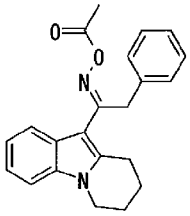
化合物No. 206



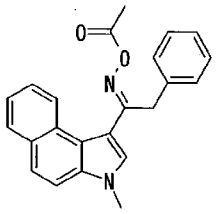
化合物No. 207



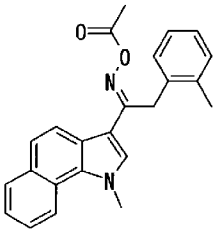
化合物No. 208



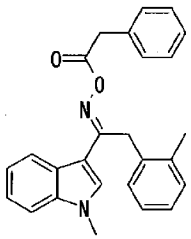
化合物No. 209



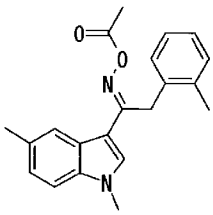
化合物No. 210



化合物No. 211



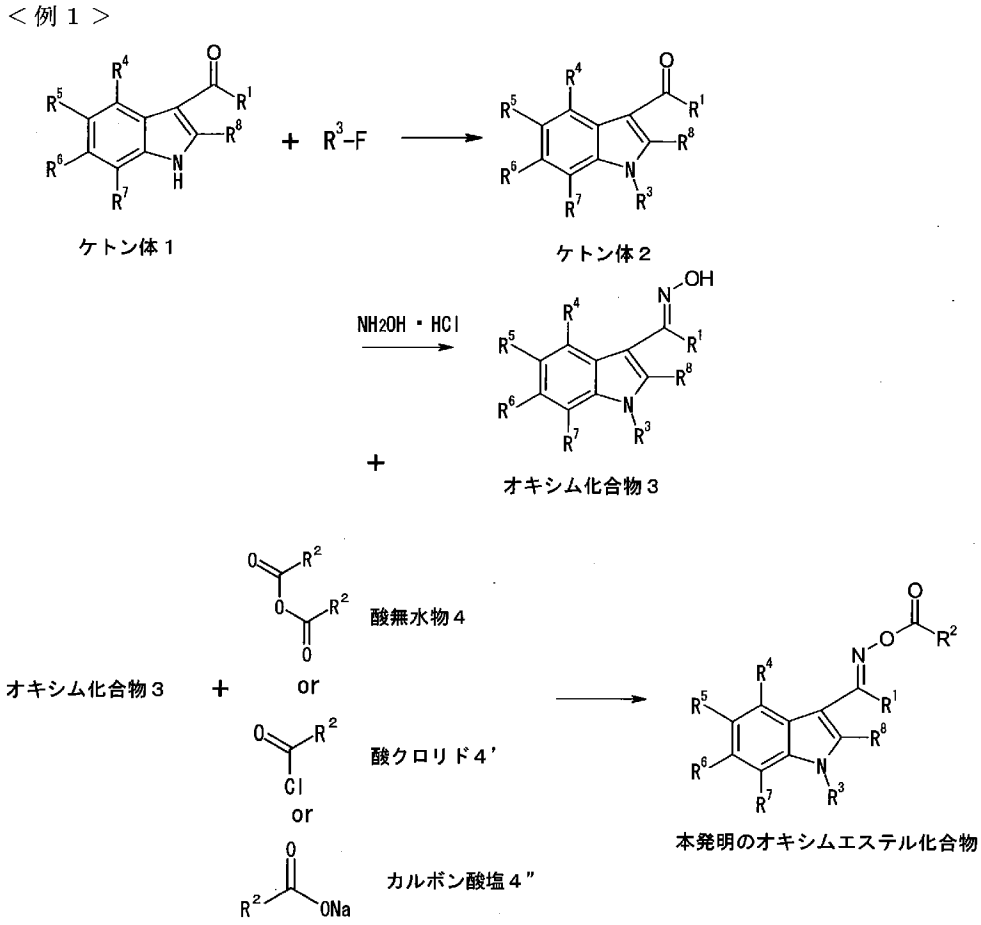
化合物No. 212



[0043] 上記一般式（Ｉ）で表される本発明のオキシムエステル化合物は、特に限定されないが、例えば、特開２０００－８００６８号公報に記載の方法で製造できる。方法の一つとしては、ｎ＝０の場合、下記＜例１＞に示す反応式に従って、以下の方法により製造する方法が挙げられる。

即ち、ケトン体１とハロゲン化物を反応させることによりケトン体２を得、ケトン体２と塩酸ヒドロキシルアミンを反応させることにより、オキシム化合物３を得る。続いて、該オキシム化合物３に、酸無水物４、酸クロリド４’又はカルボン酸塩４”を反応させることにより、上記一般式（Ｉ）で表される本発明のオキシムエステル化合物を得る。ｎ＝１の場合も、常法に従い、ｎ＝０の場合に準じ、例えば＜例２＞に示す反応式に従って、製造することができる。

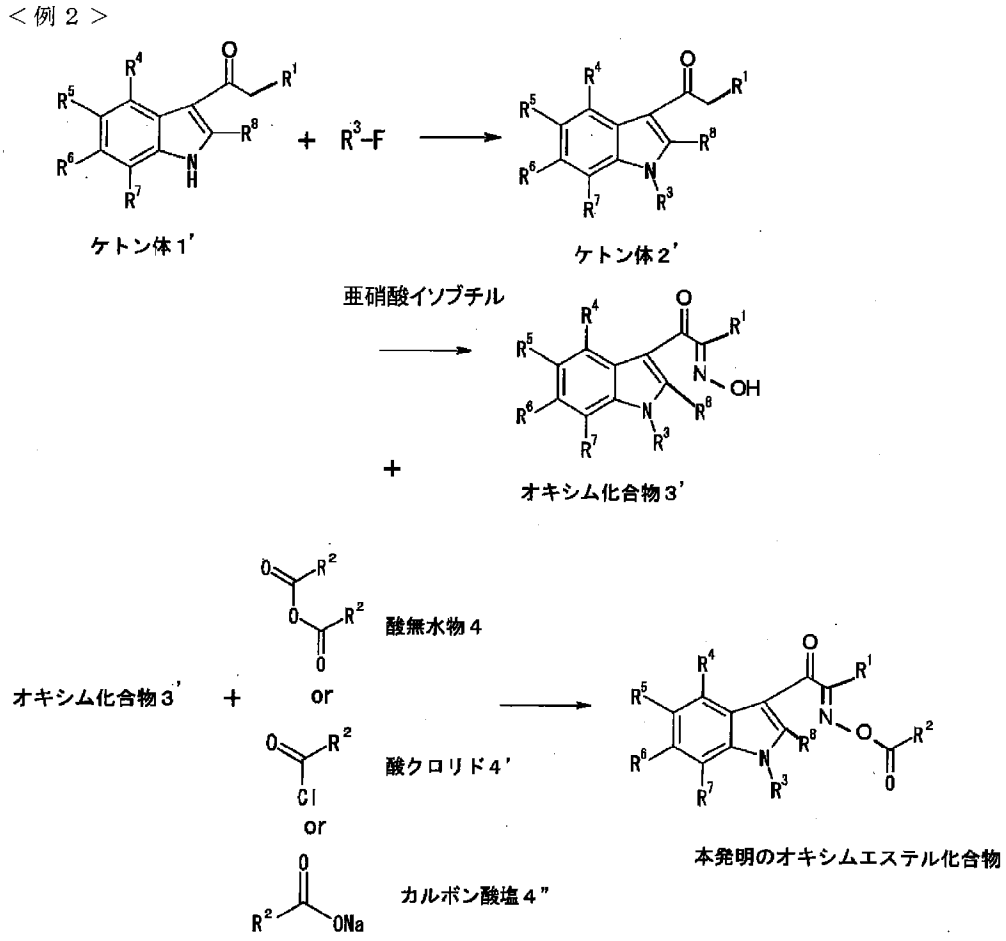
[0044] [化6]



（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8は上記一般式（Ｉ）と同じである。）

[0045]

[化6A]



（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8は上記一般式（Ｉ）と同じである。）

[0046] 以上説明した本発明の新規なオキシムエステル化合物は、ラジカル重合開始剤、特に光重合開始剤又は熱重合開始剤として有用である。また、本発明の新規なオキシムエステル化合物は、増感剤としても好適に用いることができる。

[0047] 本発明の光重合開始剤は、本発明のオキシムエステル化合物を少なくとも一種含有するものであり、特にエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の光重合開始剤として有用なものである。また本発明の光重合開始剤中における本発明のオキシムエステル化合物の含有量は、好ましくは３０～１００

質量%、より好ましくは５０～１００質量%である。

[0048] 本発明の感光性組成物は、必須成分として、本発明の光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有し、任意成分として、エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物、無機化合物、色材、溶媒等の成分を組み合わせて含有するものである。

[0049] 上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物としては、特に限定されず、従来、感光性組成物に用いられているものを用いることができるが、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の不飽和脂肪族炭化水素；(メタ)アクリル酸、α－クロルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、コハク酸モノ［２－（メタ）アクリロイロキシエチル］、フタル酸モノ［２－（メタ）アクリロイロキシエチル］、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート或いは1個のカルボキシル基と２個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する多官能（メタ）アクリレート等の不飽和多塩基酸；(メタ)アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸グリシジル、下記化合物Ｎｏ．Ａ１～Ｎｏ．Ａ４、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸－ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ｎ－オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジメ

チルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリ（エトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ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、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、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トリ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、トリ［（メタ）アクリロイルエチル］イソシアヌレート、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステル；（メタ）アクリル酸亜鉛、（メタ）アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩；マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸－無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物；（メタ）アクリルアミド、メチレンビス－（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、α－クロロアクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和一塩基酸及び多価アミンのアミド；アクロレイン等の不飽和ア

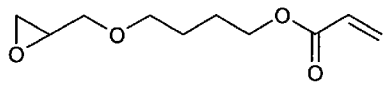
ルデヒド；（メタ）アクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、シアン化アリル等の不飽和ニトリル；スチレン、４－メチルスチレン、４－エチルスチレン、４－メトキシスチレン、４－ヒドロキシスチレン、４－クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、４－ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル等の不飽和芳香族化合物；メチルビニルケトン等の不飽和ケトン；ビニルアミン、アリルアミン、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピペリジン等の不飽和アミン化合物；アリルアルコール、クロチルアルコール等のビニルアルコール；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のビニルエーテル；マレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；インデン、１－メチルインデン等のインデン類；１，３－ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ－ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマー及びポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマー及びポリエポキシ化合物のビニルエポキシ化合物が挙げられる。

これらの中でも、両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート、１個のカルボキシ基と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する多官能（メタ）アクリレート、不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステルに、本発明のオキシムエステル化合物を含有する光重合開始剤は好適である。

これらの重合性化合物は、単独で又は２種以上を混合して使用することができ、また２種以上を混合して使用する場合には、それらを予め共重合して共重合体として使用してもよい。

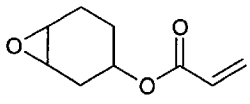
[0050] [化7]

化合物Ｎｏ．Ａ１



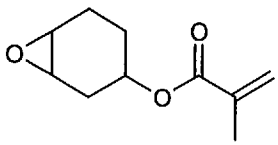
[0051] [化8]

化合物Ｎｏ．Ａ２



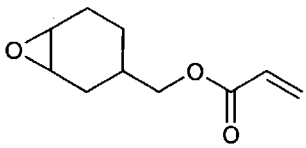
[0052] [化9]

化合物Ｎｏ．Ａ３



[0053] [化10]

化合物Ｎｏ．Ａ４



[0054] 上記エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物としては、アルカリ水溶液に可溶であれば特に限定されないが、例えば、特開２００４－２６４４１４号公報に記載の樹脂等が挙げられる。

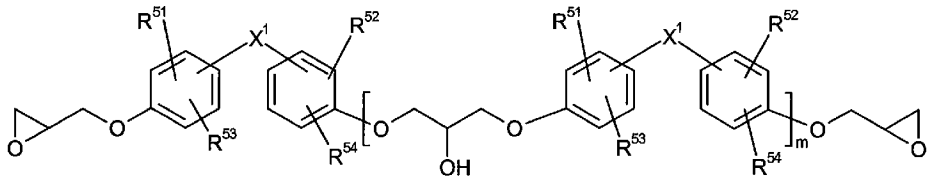
[0055] また、上記エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物としては、アクリル酸エステルの共重合体や、フェノール及び／又はクレゾールノボラックエポキシ樹脂、多官能エポキシ基を有するポリフェニルメタン型エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、下記一般式（III）

で表されるエポキシ化合物等のエポキシ化合物のエポキシ基に、不飽和一塩基酸を作用させ、更に多塩基酸無水物を作用させて得られた樹脂を用いることができる。ここでいうエポキシアクリレート樹脂とは、上記エポキシ化合物に（メタ）アクリル酸を作用させたものであり、その例としては、Ｒｉｐｏｘｙ　ＳＰＣ－２０００、ＤＩＣ社製のディックライトＵＥ－７７７、日本ユピカ社製ユピカ４０１５等を挙げることができる。

これらの中でも、エポキシアクリレート樹脂、及び、下記一般式（III）で表されるエポキシ化合物のエポキシ基に、不飽和一塩基酸を作用させ、更に多塩基酸無水物を作用させて得られた樹脂が好ましい。

また、上記エチレン性不飽和結合を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物は、不飽和基を０．２～１．０当量含有していることが好ましい。

[0056] [化11]

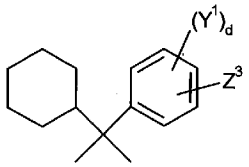


(III)

（式中、X^1は直接結合、メチレン基、炭素原子数１～４のアルキリデン基、炭素原子数３～２０の脂環式炭化水素基、Ｏ、Ｓ、SO_2、ＳＳ、ＳＯ、ＣＯ、ＯＣＯ又は下記部分構造式（イ）、（ロ）若しくは（ハ）で表される基を表し、上記アルキリデン基はハロゲン原子で置換されていてもよく、R^{51}、R^{52}、R^{53}及びR^{54}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数１～８のアルコキシ基、炭素原子数２～５のアルケニル基又はハロゲン原子を表し、上記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、ｍは０～１０の整数であり、ｍが０で無いときに存在する光学異性体は、どの異性体でもよい。）

[0057]

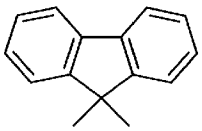
[化12]



（イ）

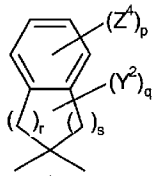
（式中、Z^3は水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基若しくは炭素原子数１～１０のアルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、又は炭素原子数１～１０のアルキル基若しくは炭素原子数１～１０のアルコキシ基により置換されていてもよい炭素原子数３～１０のシクロアルキル基を示し、Y^1は炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数１～１０のアルコキシ基、炭素原子数２～１０のアルケニル基又はハロゲン原子を示し、上記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、ｄは０～５の整数である。）

[0058] [化13]



（ロ）

[0059] [化14]



（ハ）

（式中、Y^2及びZ^4は、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数６～２０のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数６～２０のアリールオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数６～２０のアリールチオ基、ハロゲン原子で置換されていて

もよい炭素原子数６～２０のアリールアルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数７～２０のアリールアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数２～２０の複素環基、又はハロゲン原子を表し、上記アルキル基及びアリールアルキル基中のアルキレン部分は、不飽和結合、－Ｏ－又は－Ｓ－で中断されていてもよく、Z^4は、隣接するZ^4同士で環を形成していてもよく、ｐは０～４の整数を表し、ｑは０～８の整数を表し、ｒは０～４の整数を表し、ｓは０～４の整数を表し、ｒとｓの数の合計は２～４の整数である。）

[0060] 上記エポキシ化合物に作用させる上記不飽和一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート・マレート、ヒドロキシエチルアクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルアクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート等が挙げられる。

[0061] また、上記不飽和一塩基酸を作用させた後に作用させる上記多塩基酸無水物としては、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、ビフタル酸無水物、無水マレイン酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、２，２’－３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸－無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等が挙げられる。

[0062] 上記エポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物の反応モル比は、以下の通りとすることが好ましい。

即ち、上記エポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸の

カルボキシル基が０．１～１．０個で付加させた構造を有するエポキシ付加物において、該エポキシ付加物の水酸基1個に対し、上記多塩基酸無水物の酸無水物構造が０．１～１．０個となる比率となるようにするのが好ましい。

上記エポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物の反応は、常法に従って行なうことができる。

[0063] 本発明の感光性組成物の実施態様の一つである、本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、必須成分として、本発明の光重合開始剤と、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物と、エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物とを含有し、任意成分として、無機化合物、色材、溶媒等の成分を組み合わせて含有するものである。尚、本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物のうち、色材を含有するものを、特に、本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物ともいう。

上記のエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物と、上記のエチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物とは同一の化合物であってもよく、異なっていても良く、また、単独であっても２種以上を併用してもよい。

[0064] 酸価調整して本発明の（着色）アルカリ現像性感光性樹脂組成物の現像性を改良するため、上記エチレン性不飽和結合を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物と共に、更に単官能又は多官能エポキシ化合物を用いることができる。上記エチレン性不飽和結合を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物は、固形分の酸価が５～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが好ましく、単官能又は多官能エポキシ化合物の使用量は、上記酸価を満たすように選択するのが好ましい。

[0065] 上記単官能エポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、ｔ－ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテ

ル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシ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、プロパルギルグリシジルエーテル、p－メトキシエチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－メトキシグリシジルエーテル、ｐ－ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、２－メチルクレジルグリシジルエーテル、４－ノニルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ｐ－クミルフェニルグリシジルエーテル、トリチルグリシジルエーテル、２，３－エポキシプロピルメタクリレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、グリシジルブチレート、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、１，２－エポキシ－４－ビニルシクロヘキサン、スチレンオキシド、ピネンオキシド、メチルスチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、上記化合物Ｎｏ．Ａ２、Ｎｏ．Ａ３等が挙げられる。

[0066] 上記多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノール型エポキシ化合物及びグリシジルエーテル類からなる群から選択される一種以上の化合物を用いると、特性の一層良好な（着色）アルカリ現像性感光性樹脂組成物を得ることができるので好ましい。

上記ビスフェノール型エポキシ化合物としては、上記一般式（III）で表されるエポキシ化合物を用いることができる他、例えば、水添ビスフェノール型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物も用いることができる。

また上記グリシジルエーテル類としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、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、１，８－オクタンジオールジグリシジルエーテル、１，１０－デカ

ンジオールジグリシジルエーテル、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、１，１，１－トリ（グリシジルオキシメチル）プロパン、１，１，１－トリ（グリシジルオキシメチル）エタン、１，１，１－トリ（グリシジルオキシメチル）メタン、１，１，１，１－テトラ（グリシジルオキシメチル）メタン等を用いることができる。

その他、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物；３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル－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、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、１－エポキシエチル－３，４－エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ化合物；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルＰ－アミノフェノール、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン類；１，３－ジグリシジル－５，５－ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ化合物；ジシクロペンタジエンジオキシド等のジオキシド化合物；ナフタレン型エポキシ化合物；トリフェニルメタン型エポキシ化合物；ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物等を用いることもできる。

[0067] 本発明の感光性組成物において、本発明の光重合開始剤の含有量は特に限定されるものではないが、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物１００質量部に対して、好ましくは１～７０質量部、より好ましくは１～５

０質量部、最も好ましくは５～３０質量部である。

[0068] 特に、本発明の感光性組成物を（着色）アルカリ現像性感光性樹脂組成物とする場合、上記エチレン性不飽和結合を有してもよいアルカリ現像性を有する化合物の含有量は、本発明の（着色）アルカリ現像型感光性樹脂組成物中、１～２０質量％、特に３～１２質量％が好ましい。

[0069] 本発明の感光性組成物には、更に溶媒を加えることができる。該溶媒としては、通常、必要に応じて上記の各成分（本発明の光重合開始剤及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物等）を溶解又は分散しえる溶媒、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン等のケトン類；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、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、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル、テキサノール等のエステル系溶媒；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等のセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、イソ－又はｎ－プロパノール、イソ－又はｎ－ブタノール、アミルアルコール等のアルコール系溶媒；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、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルエーテルアセテート、エトキシエチルエーテルプロピオネート等のエーテルエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のＢＴＸ系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テレピン油、Ｄ－リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール＃３１０（コスモ松山石油社）、ソルベッソ＃１００（エクソン化学社）等のパラフィン系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン、

１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒；カルビトール系溶媒；アニリン；トリエチルアミン；ピリジン；酢酸；アセトニトリル；二硫化炭素；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド；Ｎ－メチルピロリドン；ジメチルスルホキシド；水等が挙げられ、これらの溶媒は１種又は２種以上の混合溶媒として使用することができる。

これらの中でも、ケトン類、エーテルエステル系溶媒等、特にプロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート、シクロヘキサノン等が、感光性組成物において、レジストと光重合開始剤の相溶性がよいので好ましい。

[0070] また、本発明の感光性組成物（特にアルカリ現像性感光性樹脂組成物）には、更に色材を含有させて着色（アルカリ現像性）感光性組成物としてもよい。該色材としては、顔料、染料、天然色素等が挙げられる。これらの色材は、単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0071] 上記顔料としては、例えば、ニトロソ化合物；ニトロ化合物；アゾ化合物；ジアゾ化合物；キサンテン化合物；キノリン化合物；アントラキノン化合物；クマリン化合物；フタロシアニン化合物；イソインドリノン化合物；イソインドリン化合物；キナクリドン化合物；アンタンスロン化合物；ペリノン化合物；ペリレン化合物；ジケトピロロピロール化合物；チオインジゴ化合物；ジオキサジン化合物；トリフェニルメタン化合物；キノフタロン化合物；ナフタレンテトラカルボン酸；アゾ染料、シアニン染料の金属錯体化合物；レーキ顔料；ファーネス法、チャンネル法又はサーマル法によって得られるカーボンブラック、或いはアセチレンブラック、ケッチェンブラック又はランプブラック等のカーボンブラック；上記カーボンブラックをエポキシ樹脂で調整又は被覆したもの、上記カーボンブラックを予め溶媒中で樹脂で分散処理し、２０～２００ｍｇ／ｇの樹脂を吸着させたもの、上記カーボンブラックを酸性又はアルカリ性表面処理したもの、平均粒径が８ｎｍ以上でＤＢＰ吸油量が９０ｍｌ／１００ｇ以下のもの、９５０℃における揮発分中

のＣＯ及びＣO_2から算出した全酸素量が、カーボンブラックの表面積１００m^2当たり９ｍｇ以上であるもの；黒鉛、黒鉛化カーボンブラック、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、カーボンナノホーン、カーボンエアロゲル、フラーレン；アニリンブラック、ピグメントブラック７、チタンブラック；酸化クロム緑、ミロリブルー、コバルト緑、コバルト青、マンガン系、フェロシアン化物、リン酸塩群青、紺青、ウルトラマリン、セルリアンブルー、ピリジアン、エメラルドグリーン、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、合成鉄黒、アンバー等の有機又は

無機顔料を用いることができる。これらの顔料は単独で、或いは複数を混合して用いることができる。

[0072] 上記顔料としては、市販の顔料を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド１、２、３、９、１０、１４、１７、２２、２３、３１、３８、４１、４８、４９、８８、９０、９７、１１２、１１９、１２２、１２３、１４４、１４９、１６６、１６８、１６９、１７０、１７１、１７７、１７９、１８０、１８４、１８５、１９２、２００、２０２、２０９、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２４０、２５４；ピグメントオレンジ１３、３１、３４、３６、３８、４３、４６、４８、４９、５１、５２、５５、５９、６０、６１、６２、６４、６５、７１；ピグメントイエロー１、３、１２、１３、１４、１６、１７、２０、２４、５５、６０、７３、８１、８３、８６、９３、９５、９７、９８、１００、１０９、１１０、１１３、１１４、１１７、１２０、１２５、１２６、１２７、１２９、１３７、１３８、１３９、１４７、１４８、１５０、１５１、１５２、１５３、１５４、１６６、１６８、１７５、１８０、１８５；ピグメントグリーン７、１０、３６；ピグメントブルー１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：５、１５：６、２２、２４、５６、６０、６１、６２、６４；ピグメントバイオレット１、１９、２３、２７、２９、３０、３２、３７、４０、５０等が挙げられる。

[0073] 上記染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料スチルベン染料、チアゾール染料、ナフトール染料、キノリン染料、ニトロ染料、インダミン染料、オキサジン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等の染料等が挙げられ、これらは複数を混合して用いてもよい。

[0074] 本発明の感光性組成物において、上記色材の含有量は、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物１００質量部に対して、好ましくは５０～３５０質量部、より好ましくは１００～２５０質量部である。

[0075] 本発明の感光性組成物には、更に無機化合物を含有させることができる。該無機化合物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化イリジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム、シリカ、アルミナ等の金属酸化物；層状粘土鉱物、ミロリブルー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、コバルト系、マンガン系、ガラス粉末（特にガラスフリット）、マイカ、タルク、カオリン、フェロシアン化物、各種金属硫酸塩、硫化物、セレン化物、アルミニウムシリケート、カルシウムシリケート、水酸化アルミニウム、白金、金、銀、銅等が挙げられる。

これらの中でも、ガラスフリット、酸化チタン、シリカ、層状粘土鉱物、銀等が好ましい。本発明の感光性組成物において、上記無機化合物の含有量は、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０００質量部、より好ましくは１０～８００質量部である。尚、これらの無機化合物は１種又は２種以上を使用することができる。

[0076] これら無機化合物は、例えば、充填剤、反射防止剤、導電剤、安定剤、難燃剤、機械的強度向上剤、特殊波長吸収剤、撥インク剤等として用いられる。

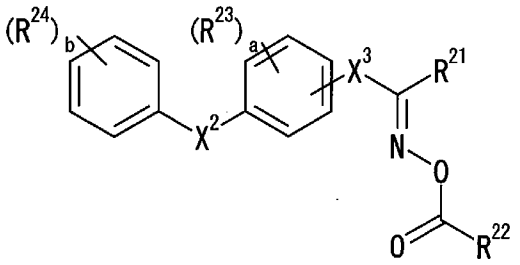
[0077] 本発明の感光性組成物には、色材及び／又は無機化合物を分散させる分散剤を加えることができる。該分散剤としては、色材又は無機化合物を分散、安定化できるものであれば制限されず、市販の分散剤、例えば、ビックケミ

一社製のＢＹＫシリーズ等を用いることができる。特に、塩基性官能基を有するポリエステル、ポリエーテル、又はポリウレタンからなる高分子分散剤、塩基性官能基として窒素原子を有し、窒素原子を有する官能基がアミン、及び／又はその四級塩であり、アミン価が1～１００ｍｇＫＯＨ／ｇのものが好適に用いられる。

[0078] 本発明の感光性組成物では、本発明のオキシムエステル化合物と共に他の光重合開始剤を併用することができる。併用できる他の光重合開始剤としては、従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、１－ヒドロキシ－１－ベンゾイルシクロヘキサン、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、１－ベンジル－１－ジメチルアミノ－１－（４’－モルホリノベンゾイル）プロパン、２－モルホリル－２－（４’－メチルメルカプト）ベンゾイルプロパン、チオキサントン、１－クロル－４－プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、２－ヒドロキシ－２－ベンゾイルプロパン、２－ヒドロキシ－２－（４’－イソプロピル）ベンゾイルプロパン、４－ブチルベンゾイルトリクロロメタン、４－フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、１，７－ビス（９’－アクリジニル）ヘプタン、９－ｎ－ブチル－３，６－ビス（２’－モルホリノイソブチロイル）カルバゾール、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ナフチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，２－ビス（２－クロロフェニル）－４，５，４’，５’－テトラフェニル－１－２’－ビイミダゾール、４、４－アゾビスイソブチロニトリル、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、Ｎ－１４１４、Ｎ－１７１７、Ｎ－１９１９、ＮＣＩ－８３１、ＮＣＩ－９３０（ＡＤＥＫＡ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ３６９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２（ＢＡＳＦ社製）、

過酸化ベンゾイル、下記一般式（IV）で表される化合物等が挙げられ、これらの他の光重合開始剤を使用する場合、その使用量は、好ましくは本発明のオキシムエステル化合物の使用量の１質量倍以下とする。尚、これらの光重合開始剤は、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0079] [化17]



(IV)

（式中、R^{21}及びR^{22}は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

R^{23}及びR^{24}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、R^{25}、OR^{26}、SR^{27}、$NR^{28}R^{29}$、COR^{30}、SOR^{31}、SO_2R^{32}又は$CONR^{33}R^{34}$を表し、R^{23}及びR^{24}は、互いに結合して環を形成していてもよく、

R^{25}、R^{26}、R^{27}、R^{28}、R^{29}、R^{30}、R^{31}、R^{32}、R^{33}及びR^{34}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

X^2は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、$CR^{35}R^{36}$、CO、NR^{37}又はPR^{38}を表し、

X^3は、単結合又はCOを表し、

R^{21}、R^{22}、R^{25}、R^{26}、R^{27}、R^{28}、R^{29}、R^{30}、R^{35}、R^{36}、R^{37}及びR^{38}中の炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基又は炭素原子数７～３０のアリールアルキル基を表し、該アルキル基又はアリールアルキル基中のメチレン基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シア

ノ基、水酸基、カルボキシル基又は複素環基で置換されていてもよく、－Ｏ－で中断されていてもよく、

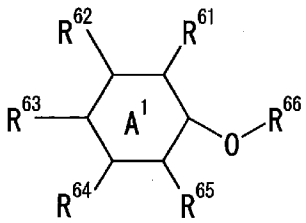
Ｒ^{39}、Ｒ^{40}、Ｒ^{41}及びＲ^{42}は、それぞれ独立に、隣接するどちらかのベンゼン環と一緒になって環を形成していてもよく、

ａは、０～４の整数を表し、

ｂは、０～５の整数を表す。）

[0080] 本発明の感光性組成物には、下記一般式（Ａ）～（Ｃ）で表される潜在性添加剤を加えることができる。

[0081] [化17A]

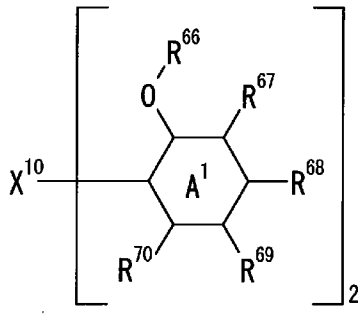


(A)

（式中、環Ａ^{1}は、六員環の脂環、芳香環又は複素環であり、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}、Ｒ^{63}、Ｒ^{64}及びＲ^{65}は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよい炭素原子数１～４０のアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基、炭素原子数７～２０のアリールアルキル基、炭素原子数２～２０の複素環含有基又は－Ｏ－Ｒ^{66}を表し、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}、Ｒ^{63}、Ｒ^{64}及びＲ^{65}のうち少なくとも１つは水素原子でなく、Ｒ^{66}は、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数６～２０のアリール基、炭素原子数７～２０のアリールアルキル基、炭素原子数２～２０の複素環含有基又はトリアルキルシリル基を表す。）

[0082]

[化17B]



(B)

（式中、X^{10}は、下記一般式（１）で表される基であり、R^{67}、R^{68}、R^{69}及びR^{70}は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよい炭素原子数１～４０のアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基、炭素原子数７～２０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環含有基を表し、R^{67}、R^{68}、R^{69}及びR^{70}のうち少なくとも１つは水素原子でなく、環A^1及びR^{66}は、上記一般式（Ａ）と同じである。）

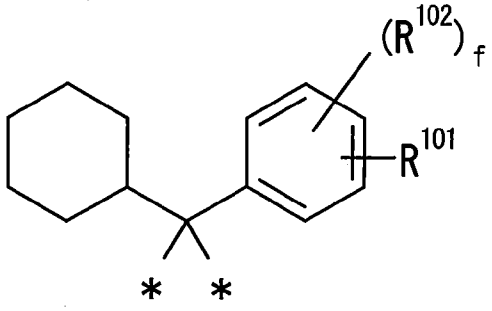
[0083] [化17C]

$$*—Z^{11}—X^{11}—Z^{12}—* \quad (1)$$

（上記一般式（１）中、X^{11}は、－ＣＲ^{71}Ｒ^{72}－、－ＮＲ^{73}－、二価の炭素原子数１～３５の脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基若しくは炭素原子数２～３５の複素環基、又は、下記部分構造式（ｉ）～（ｉｉｉ）で表されるいずれかの置換基を表し、該脂肪族炭化水素基は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－又は－ＮＨ－、あるいは酸素原子が隣り合うことなしにこれらを組み合わせた結合基で中断されていてもよく、R^{30}及びR^{31}は、水素原子、炭素原子数１～８のアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基又は炭素原子数７～２０のアリールアルキル基を表し、Z^{11}及びZ^{12}は、それぞれ独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、＞ＣＯ、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、－SO_2－、－ＳＳ－、－ＳＯ－又は＞ＮＲ^{74}を表し、R^{73}及びR^{74}は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数

１～３５の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素原子数２～３５の複素環基を表す。）

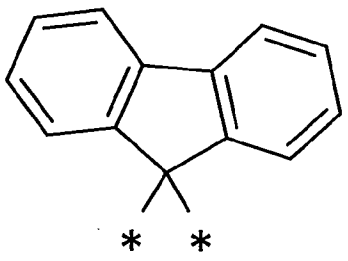
[0084] [化17D]



(i)

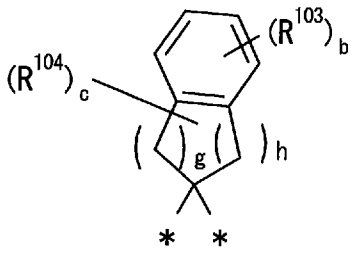
（上記式中、R^{101}は水素原子、置換基を有していてもよいフェニル基、又は炭素原子数３～１０のシクロアルキル基を表し、R^{102}は炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数１～１０のアルコキシ基、炭素原子数２～１０のアルケニル基又はハロゲン原子を表し、上記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基は置換基を有していてもよく、ｆは０～５の整数である。）

[0085] [化17E]



(ii)

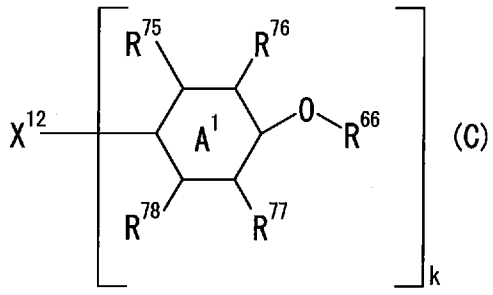
[0086] [化17F]



(iii)

（上記式中、R^{103}及びR^{104}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～２０のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～２０のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～２０のアリールチオ基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～２０のアリールアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数７～２０のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～２０の複素環基又はハロゲン原子を表し、該アルキル基及びアリールアルキル基中のメチレン基は不飽和結合、－Ｏ－又は－Ｓ－で中断されていてもよく、R^{103}は、隣接するR^{103}同士で環を形成していてもよく、ｂは０～４の数を表し、ｃは０～８の数を表し、ｇは０～４の数を表し、ｈは０～４の数を表し、ｇとｈの数の合計は２～４である。）

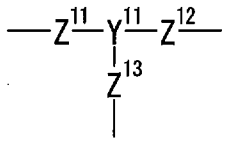
[0087] [化17G]



（式中、ｍ＝２～６であり、X^{12}は、ｍ＝２のとき上記一般式（２）で表される基であり、ｍ＝３のとき下記一般式（３）で表される基であり、ｍ＝４のとき下記一般式（４）で表される基であり、ｍ＝５のとき下記一般式（５）であり、ｍ＝６のとき下記一般式（６）であり、R^{75}、R^{76}、R^{77}及びR^{78}は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよい炭素原子数１～４０のアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基、炭素原子数７～２０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環含有基を表し、R^{75}、R^{76}、R^{77}及びR^{78}のうち少なくとも１つは水素原子でなく、環A^1及びR^{66}は、上記一般式（Ａ）と

同じである。）

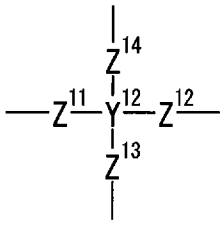
[0088] [化17H]



(2)

（上記一般式（２）中、Y^{11}は、三価の炭素原子数３～３５の脂肪族炭化水素基、炭素原子数３～３５の脂環族炭化水素基、炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基若しくは炭素原子数２～３５の複素環基を表し、Z^{11}、Z^{12}及びZ^{13}は、それぞれ独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、＞ＣＯ、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、－SO_2－、－ＳＳ－、－ＳＯ－、＞NR^{79}、＞PR^{79}又は置換基を有していてもよい炭素原子数１～３５の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素原子数２～３５の複素環基を表し、R^{79}は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数１～３５の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素原子数２～３５の複素環基を表し、該脂肪族炭化水素基は、炭素一炭素二重結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－又は－SO_2－で中断されていてもよい。）

[0089] [化17I]

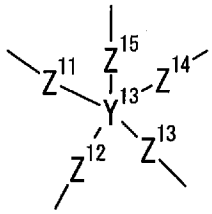


(3)

（上記一般式（３）中、Y^{12}は、炭素原子、又は、四価の炭素原子数１～３５の脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基若しくは炭素原子数２～３５の複素環基を表し、該脂肪族炭化水素基は、－ＣＯＯ－、－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＮＨ－又は－ＣＯＮＨ－で中断され

ていてもよく、Z^{11}～Z^{14}は、それぞれ独立に、上記一般式（１）におけるZ^{11}～Z^{13}で表される基と同じ範囲の基である。）

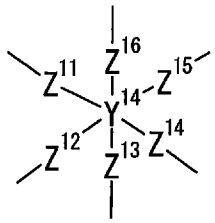
[0090] [化17J]



(4)

（上記一般式（４）中、Y^{13}は、五価の炭素原子数２～３５の脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～３０の芳香族炭化水素基又は炭素原子数２～３０の複素環基を表し、該脂肪族炭化水素基は、－ＣＯＯ－、－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＮＨ－又は－ＣＯＮＨ－で中断されていてもよく、Z^{11}～Z^{15}は、それぞれ独立に、上記一般式（１）におけるZ^{11}～Z^{13}で表される基と同じ範囲の基である。）

[0091] [化17K]



(5)

（上記一般式（５）中、Y^{14}は、六価の炭素原子数２～３５の脂肪族炭化水素基、炭素原子数６～３５の芳香族炭化水素基又は炭素原子数２～３５の複素環基を表し、該脂肪族炭化水素基は、－ＣＯＯ－、－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＮＨ－又は－ＣＯＮＨ－で中断されていてもよく、Z^{11}～Z^{16}は、それぞれ独立に、上記一般式（１）におけるZ^{11}～Z^{13}で表される基と同じ範囲の基である。

[0092] また、本発明の感光性組成物には、必要に応じて、ｐ－アニソール、ハイドロキノン、ピロカテコール、ｔ－ブチルカテコール、フェノチアジン等の熱重合抑制剤；可塑剤；接着促進剤；充填剤；消泡剤；レベリング剤；表面

調整剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；分散助剤；凝集防止剤；触媒；効果促進剤；架橋剤；増粘剤等の慣用の添加物を加えることができる。

[0093] 本発明の感光性組成物において、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物及び本発明のオキシムエステル化合物以外の任意成分（但し、上記の他の光重合開始剤、エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物、無機化合物（充填剤）、色材及び溶媒は除く）の使用量は、その使用目的に応じて適宜選択され特に制限されないが、好ましくは、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物１００質量部に対して合計で５０質量部以下とする。

[0094] また、本発明の感光性組成物には、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物と共に、他の有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。該有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート－エチルアクリレート共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸－メチルメタクリレート共重合体、エチレン－塩化ビニル共重合体、エチレン－ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ＡＢＳ樹脂、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２、ウレタン樹脂、ポリカーボネートポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミック酸樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの中でも、ポリスチレン、（メタ）アクリル酸－メチルメタクリレート共重合体、エポキシ樹脂が好ましい。

他の有機重合体を使用する場合、その使用量は、上記エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物１００質量部に対して、好ましくは１０～５００質量部である。

[0095] 本発明の感光性組成物には、更に、連鎖移動剤、増感剤、界面活性剤、シランカプリング剤、メラミン等を併用することができる。

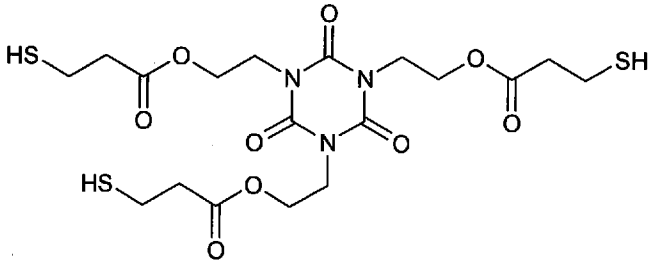
[0096] 上記連鎖移動剤又は増感剤としては、一般的に硫黄原子含有化合物が用い

られる。例えばチオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、２－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプトプロピオン酸、３－メルカプト酪酸、Ｎ－（２－メルカプトプロピオニル）グリシン、２－メルカプトニコチン酸、３－［Ｎ－（２－メルカプトエチル）カルバモイル］プロピオン酸、３－［Ｎ－（２－メルカプトエチル）アミノ］プロピオン酸、Ｎ－（３－メルカプトプロピオニル）アラニン、２－メルカプトエタンスルホン酸、３－メルカプトプロパンスルホン酸、４－メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル（４－メチルチオ）フェニルエーテル、２－メルカプトエタノール、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール、１－メルカプト－２－プロパノール、３－メルカプト－２－ブタノール、メルカプトフェノール、２－メルカプトエチルアミン、２－メルカプトイミダゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプト－３－ピリジノール、２－メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）等のメルカプト化合物、該メルカプト化合物を酸化して得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、２－ヨードエタノール、２－ヨードエタンスルホン酸、３－ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトイソブチレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトイソブチレート）、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、１，４－ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、ジエチルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、下記化合物Ｎｏ．Ｃ１、トリメルカプトプロピオ

ン酸トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の脂肪族多官能チオール化合物、昭和電工社製カレンズＭＴ　ＢＤ１、ＰＥ１、ＮＲ１等が挙げられる。

[0097] [化18]

化合物No. C1



[0098] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤；高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤；高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤；ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤；両性界面活性剤；シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いてもよい。

[0099] 上記シランカップリング剤としては、例えば信越化学社製シランカップリング剤を用いることができ、その中でも、ＫＢＥ－９００７、ＫＢＭ－５０２、ＫＢＥ－４０３等の、イソシアネート基、メタクリロイル基又はエポキシ基を有するシランカップリング剤が好適に用いられる。

[0100] 上記メラミン化合物としては、（ポリ）メチロールメラミン、（ポリ）メチロールグリコールウリル、（ポリ）メチロールベンゾグアナミン、（ポリ）メチロールウレア等の窒素化合物中の活性メチロール基（CH_2OH基）の全部又は一部（少なくとも２つ）がアルキルエーテル化された化合物等を挙げることができる。

ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、メチル基、エ

チル基又はブチル基が挙げられ、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、アルキルエーテル化されていないメチロール基は、一分子内で自己縮合していてもよく、二分子間で縮合して、その結果オリゴマー成分が形成されていてもよい。

具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等を用いることができる。

これらの中でも、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のアルキルエーテル化されたメラミンが好ましい。

[0101] 本発明の感光性組成物は、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、ソーダガラス、石英ガラス、半導体基板、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用することができる。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。

[0102] また、本発明の感光性組成物を硬化させる際に用いられるエネルギー線の光源としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、キセノンアーク灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマーランプ、殺菌灯、発光ダイオード、ＣＲＴ光源等から得られる２０００オングストロームから７０００オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、Ｘ線、放射線等の高エネルギー線を利用することができるが、好ましくは、波長３００～４５０ｎｍの光を発光する超高圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、カーボンアーク灯、キセノンアーク灯等が挙げられる。

[0103] 更に、露光光源にレーザー光を用いることにより、マスクを用いずに、コンピューター等のデジタル情報から直接画像を形成するレーザー直接描画法が、生産性のみならず、解像性や位置精度等の向上も図れることから有用であり、そのレーザー光としては、３４０～４３０ｎｍの波長の光が好適に使

用されるが、エキシマーレーザー、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、各種半導体レーザー及びＹＡＧレーザー等の可視から赤外領域の光を発するものも用いられる。これらのレーザーを使用する場合には、可視から赤外の当該領域を吸収する増感色素が加えられる。

[0104] 本発明の感光性組成物は、光硬化性塗料又はワニス；光硬化性接着剤；プリント基板；カラーテレビ、ＰＣモニタ、携帯情報端末、デジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示素子におけるカラーフィルター；ＣＣＤイメージセンサのカラーフィルター；プラズマ表示パネル用の電極材料；粉末コーティング；印刷インク；印刷版；接着剤；歯科用組成物；ゲルコート；電子工学用のフォトレジスト；電気メッキレジスト；エッチングレジスト；ドライフィルム；はんだレジスト；種々の表示用途用のカラーフィルターを製造するための或いはプラズマ表示パネル、電気発光表示装置、及びＬＣＤの製造工程において構造を形成するためのレジスト；電気及び電子部品を封入するための組成物；ソルダーレジスト；磁気記録材料；微小機械部品；導波路；光スイッチ；めっき用マスク；エッチングマスク；カラー試験系；ガラス繊維ケーブルコーティング；スクリーン印刷用ステンシル；ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料；ホログラフィ記録用材料；画像記録材料；微細電子回路；脱色材料；画像記録材料のための脱色材料；マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料；印刷配線板用フォトレジスト材料；ＵＶ及び可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料；プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料又は保護膜等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

[0105] 本発明の感光性組成物は、液晶表示パネル用のスペーサーを形成する目的及び垂直配向型液晶表示素子用突起を形成する目的で使用することもできる。特に垂直配向型液晶表示素子用の突起とスペーサーを同時に形成するための感光性組成物として有用である。

[0106] 上記の液晶表示パネル用スペーサーは、（１）本発明の感光性組成物の塗膜を基板上に形成する工程、（２）該塗膜に所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する工程、（３）露光後のベーク工程、（４）露光後の該被膜を現像する工程、（５）現像後の該被膜を加熱する工程により好ましく形成される。

[0107] 撥インク剤を添加した本発明の（着色）感光性組成物は、インクジェット方式用隔壁形成樹脂組成物として有用であり、該組成物はカラーフィルター用として用いられ、特にプロファイル角が５０°以上であるインクジェット方式カラーフィルター用隔壁に好ましく用いられる。該撥インク剤としては、フッ素系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤からなる組成物が好適に用いられる。

[0108] 本発明の感光性組成物から形成された隔壁が被転写体上を区画し、区画された被転写体上の凹部にインクジェット法により液滴を付与して画像領域を形成する方法により光学素子が製造される。この際、上記液滴が着色剤を含有し、上記画像領域が着色されているのが好ましく、基板上に複数の着色領域からなる画素群と上記画素群の各着色領域を離隔する隔壁を少なくとも有し、上記の光学素子の製造方法により作製された光学素子が好ましく用いられる。

[0109] 本発明の感光性組成物は、保護膜又は絶縁膜用組成物としても用いられ、紫外線吸収剤、アルキル化変性メラミン及び／又はアクリル変性メラミン、分子中にアルコール性水酸基を含有する１又は２官能の（メタ）アクリレートモノマー及び／又はシリカゾルを含有することができる。

[0110] 上記保護膜、絶縁膜用の感光性組成物としては、

（Ａ）ジオール化合物と多価カルボン酸類とを反応させて得られ、重量平均分子量が２，０００～４０，０００、酸価が５０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるカルボキシル基含有樹脂、

（Ｂ）光重合可能なエチレン性不飽和結合を一分子中に少なくとも１つ以上含む不飽和化合物、

（Ｃ）エポキシ化合物、及び

（Ｄ）光重合開始剤、

を主成分とする樹脂組成物であって、

（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計１００重量部に対して、（Ｃ）成分が１０～４０重量部、（Ｄ）成分が０．０１～２．０重量部含有され、且つ、（Ｄ）成分の光重合開始剤として上記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有するものが好ましい。

[0111] 上記絶縁膜は、剥離可能な支持基材上に絶縁樹脂層が設けられた積層体における該絶縁樹脂層に用いられ、該積層体は、アルカリ水溶液による現像が可能なものであり、絶縁樹脂層の膜厚が１０～１００μｍであることが好ましい。

[0112] 本発明の感光性組成物は、無機材料（無機化合物）を含有させることで、感光性ペースト組成物として用いることができる。該感光性ペースト組成物は、プラズマディスプレイパネルの隔壁パターン、誘電体パターン、電極パターン及びブラックマトリックスパターン等の焼成物パターンを形成するために用いられる。

実施例

[0113] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0114] 〔実施例１－１～１－８〕化合物Ｎｏ．１、３、５、４２、７１、７３、７７及び１３１の製造

[0115] ＜ステップ１＞

ケトン体１（又はケトン体１’）の１．０ｅｑ．、ハロゲン化アルキル又はハロゲン化アリール１．２ｅｑ．、炭酸カリウム３．０ｅｑ．及びジメチルスルホキシドを理論収量の５倍量入れ、窒素雰囲気下１３０℃で３時間加熱撹拌した。室温まで冷却後、イオン交換水を加えて析出した固体をろ取した。十分に洗浄及び乾燥し、ケトン体２（又はケトン体２’）をそれぞれ得た。

[0116] ＜ステップ２＞

（化合物Ｎｏ．１、３、５、４２）

ステップ１で得られたケトン体２の１．０ｅｑ．、塩酸ヒドロキシルアミン１．５ｅｑ．及びジメチルホルムアミドを理論収量の２倍量入れ、窒素雰囲気下８０℃で１時間加熱撹拌した。室温まで冷却後、イオン交換水にあけ油水分離した。脱溶媒してオキシム化合物３をそれぞれ得た。

（化合物Ｎｏ．７１、７３、７７、１３１）

ステップ１で得られたケトン体2’の１．０ｅｑ．、ジメチルホルムアミドを理論収量の３倍量入れ、窒素雰囲気下５℃で撹拌しながら、３５％塩酸１．０ｅｑ．及び亜硝酸イソブチル１．５ｅｑ．を滴下し、室温で３０時間撹拌した。酢酸エチルと水を加え、油水分離し、有機層を水で洗浄した。有機層を脱溶媒し、オキシム化合物３’をそれぞれ得た。

[0117] ＜ステップ３＞

ステップ２で得られたオキシム化合物３（又はオキシム化合物３’）の１．０ｅｑ．及びジメチルホルムアミドを理論収量の５倍量入れ、窒素雰囲気下室温で撹拌しながら、無水酢酸１．２ｅｑ．を滴下し室温で３時間撹拌した。析出物をろ取し、十分に洗浄及び乾燥し、オキシムエステル化合物をそれぞれ得た。分析結果を〔表１〕～〔表３〕に示す。

[0118] [表1]

	オキシムエステル化合物	融点(℃)	分解点(℃)
実施例 1-1	化合物 No.1	163	191
実施例 1-2	化合物 No.3	97	219
実施例 1-3	化合物 No.5	218	254
実施例 1-4	化合物 No.42	217	235
実施例 1-5	化合物 No.71	107	174
実施例 1-6	化合物 No.73	84	174
実施例 1-7	化合物 No.77	146	159
実施例 1-8	化合物 No.131	なし	205

[0119]

[表2]

	ケミカルシフト/ppm（多重度，プロトン数）
化合物No.1 ($DMSO-d_6$)	8.20(d,1H)、8.02(s,1H)、7.49(s,1H)、7.25(t,1H)、7.17(t,1H)、3.85(s,3H)、2.34(s,3H)、2.23(s,3H)
化合物No.3 ($CDCl_3$)	8.44(d,1H)、7.64(s,1H)、7.53-7.47(m,5H)、7.42(t,1H)、7.31(t,2H)、2.44(s,3H)、2.34(s,3H)
化合物No.5 ($DMSO-d_6$)	8.54(s,1H)、8.49(d,2H)、8.41(d,1H)、8.03(d,2H)、7.77(d,1H)、7.41-7.35(m,2H)、2.49(s,3H)、2.30(s,3H)
化合物No.42 ($DMSO-d_6$)	8.55(s,1H)、8.23(s,1H)、7.71(d,1H)、7.62(d,1H)、3.87(s,3H)、2.35(s,3H)、2.23(s,3H)
化合物No.71 ($DMSO-d_6$)	8.77(s,1H)、8.47(d,2H)、8.36(dd,1H)、7.98(d,2H)、7.68(dd,1H)、7.43(t,1H)、7.41(t,1H)、2.73(t,2H)、2.26(s,3H)、1.55(m,2H)、1.27(m,6H)、0.83(t,3H)
化合物No.73 ($DMSO-d_6$)	8.75(s,1H)、8.37(dd,1H)、7.98(d,2H)、7.86(d,2H)、7.81(d,2H)、7.70(dd,2H)、7.60(t,2H)、7.42(t,1H)、7.40(t,1H)、2.49(t,2H)、2.25(s,3H)、1.55(m,2H)、1.25(m,6H)、0.82(t,3H)
化合物No.77 ($DMSO-d_6$)	8.87(s,1H)、8.49(d,2H)、8.40(dd,1H)、8.07(d,2H)、8.01(d,2H)、7.73(m,2H)、7.61(t,2H)、7.45(t,1H)、7.43(t,1H)、2.89(t,2H)、1.64(t,2H)、1.39(t,2H)、1.25(m,4H)、0.79(t,3H)
化合物No.131 ($DMSO-d_6$)	9.00(s,1H)、8.50(d,2H)、8.31(dd,1H)、8.05(d,2H)、7.73(dd,1H)、7.38(m,6H)、2.25(s,3H)、2.15(s,3H)

[0120] [表3]

	IR吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙ/cm^{-1}
化合物No.1	1756、1588、1539、1473、1427、1366、1337、1281、1208、1178、1130、1107、1064、1000、957、935、883、862、767
化合物No.3	1752、1593、1548、1499、1478、1454、1360、1277、1212、1189、1142、1016、997、975、939、916、882、816、774
化合物No.5	1769、1590、1552、1500、1454、1342、1322、1288、1268、1217、1195、1148、1105、976、935、916、864、846、810、748、735
化合物No.42	2218、1756、1594、1568、1543、1482、1428、1371、1238、1219、1197、1150、1129、1111、1008、1047、963、942、922、907、899、865、848、801、777
化合物No.71	3116、2927、2858、1767、1631、1595、1519、1502、1481、1453、1345、1217、1176、1101、1065、991、922、888、850、817、781、739、691
化合物No.73	3104、3053、2952、2921、2852、1769、1652、1628、1596、1578、1516、1479、1453、1446、1421、1391、1362、1319、1308、1278、1218、1178、1153、1099、1055、993、950、925、901、855、827、786、769、748、695
化合物No.77	3122、3078、3051、2951、2919、2855、1749、1637、1592、1500、1479、1451、1390、1342、1327、1313、1226、1217、1176、1145、1110、1074、1039、1019、951、925、881、863、850、777、769、744、696
化合物No.131	3120、3073、2926、1766、1634、1596、1524、1501、1482、1454、1425、1345、1314、1283、1223、1173、1109、1043、996、945、887、847、823、788、733、690、668

[0121] 〔実施例２－１～２－４〕アルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ

．４の製造

＜ステップ１＞アルカリ現像性樹脂の調製

反応容器に、上記一般式（III）で表されるエポキシ化合物である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２３１）１００ｇ、アクリル酸３１ｇ、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．２６ｇ、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムブロミド０．１１ｇ及びプロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート３３ｇを仕込み、１２０℃で１６時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート４２ｇ、ビフタル酸無水物３３ｇ及びテトラ－ｎ－ブチルアンモニウムブロミド０．２４ｇを加えて、１２０℃で４時間攪拌した。更に、テトラヒドロ無水フタル酸１０ｇを加え、１２０℃で４時間、１００℃で３時間、８０℃で４時間、６０℃で６時間、４０℃で１１時間攪拌した後、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート１３８ｇを加えて、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート溶液として目的物のアルカリ現像性樹脂を得た（Ｍｗ＝５０００、Ｍｎ＝２１００、酸価（固形分）９２．７ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分３５質量％）。

＜ステップ２＞アルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．４の調製

＜ステップ１＞で得られたアルカリ現像性樹脂２２．０ｇ、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート（アロニックスＭ－４０２；東亜合成（株）製）４．３ｇ、界面活性剤ＦＺ－２１２２（日本ユニカー（株）製）のシクロヘキサノン１％溶液１．８ｇ、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート５．０ｇ、並びにシクロヘキサノン１６ｇを混合し、実施例１－３で得られた化合物Ｎｏ．５、実施例１－５で得られた化合物Ｎｏ．７１、実施例１－６で得られた化合物Ｎｏ．７３及び実施例１－８で得られた化合物Ｎｏ．１３１のそれぞれ０．１ｇを添加してよく攪拌し、本発明の感光性組成物であるアルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．４を得た。

[0122] 〔比較例１〕比較アルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１の製造

実施例１－３で得られた化合物Ｎｏ．５をＯＸＥ－０２（光重合開始剤；ＢＡＳＦ社製）に替えた以外は実施例２－１と同様の手法で、比較アルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１を得た。

[0123] 〔評価例１－１～１－４及び比較評価例１－１〕線幅感度評価

得られたアルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．４及び比較アルカリ現像性感光性樹脂組成物Ｎｏ．１の感度評価を以下のようにして行った。

即ち、ガラス基板上にアルカリ現像性感光性樹脂組成物をスピンコート（９００ｒｐｍ、１０秒間）し、ホットプレートを用いて、７０℃で、２０分間プリベークを行い、光源として高圧水銀ランプを用いて露光した。現像液として２．５質量％炭酸ナトリウム水溶液を用い、スピン現像機で４０秒間現像後、よく水洗し、オーブンを用いて、２３０℃で、６０分ポストベークを行いパターンを定着させた。マスク開口２０μｍにおいて線幅が２０μｍになる露光量を線幅感度とした。試験結果を〔表４〕に示す。

[0124] [表4]

評価例	使用したオキシムエステル化合物	アルカリ現像性感光性樹脂組成物	露光量（mJ/cm²）
１－１	No．５	No．１（実施例２－１）	20
１－２	No．７１	No．２（実施例２－２）	10
１－３	No．７３	No．３（実施例２－３）	20
１－４	No．１３１	No．４（実施例２－４）	10
比較１－１	OXE－02	比較No．１（比較例２）	40

[0125] 上記〔表４〕より、本発明のオキシムエステル化合物は、比較例１で用いた化合物と比較して、露光量が小さい、すなわち線幅感度に優れることは明らかである。

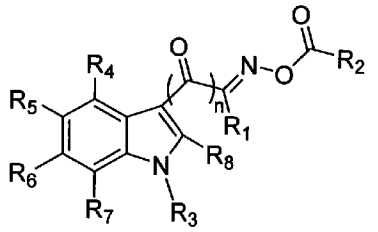
[0126] よって、本発明のオキシムエステル化合物は、フォトリソグラフィー性に

優れているため、光重合開始剤として有用なものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）で表されるオキシムエステル化合物。

[化1]



(I)

（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、Ｒ[11]、ＯＲ[11]、ＣＯＲ[11]、ＳＲ[11]、ＣＯＮＲ[12]Ｒ[13]又はＣＮを表し、

Ｒ[11]、Ｒ[12]及びＲ[13]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

Ｒ[11]、Ｒ[12]及びＲ[13]で表わされる基の水素原子は、更にＲ[21]、ＯＲ[21]、ＣＯＲ[21]、ＳＲ[21]、ＮＲ[22]Ｒ[23]、ＣＯＮＲ[22]Ｒ[23]、－ＮＲ[22]－ＯＲ[23]、－ＮＣＯＲ[22]－ＯＣＯＲ[23]、ＮＲ[22]ＣＯＲ[21]、ＯＣＯＲ[21]、ＣＯＯＲ[21]、ＳＣＯＲ[21]、ＯＣＳＲ[21]、ＣＯＳＲ[21]、ＣＳＯＲ[21]、水酸基、ニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、又はＣＯＯＲ[21]で置換されていてもよく、

Ｒ[21]、Ｒ[22]及びＲ[23]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

Ｒ[21]、Ｒ[22]及びＲ[23]で表される基の水素原子は、更に水酸基、ニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、水酸基又はカルボキシル基で置換されていてもよく、

Ｒ[11]、Ｒ[12]、Ｒ[13]、Ｒ[21]、Ｒ[22]及びＲ[23]で表される基のアルキレン部分は、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＲ[24]－、－ＮＲ[24]ＣＯ－、－ＮＲ[24]ＣＯＯ－、－ＯＣＯＮＲ[24]－、－ＳＣＯ－、－ＣＯ

Ｓ－、－ＯＣＳ－又は－ＣＳＯ－により酸素原子が隣り合わない条件で１～５回中断されていてもよく、

R^{24}は、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、

R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}で表される基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、

R^{3}は、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数７～３０のアリールアルキル基又は炭素原子数２～２０の複素環基を表し、R^{3}で表される基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、また、R^{3}とR^{7}、R^{3}とR^{8}、R^{4}とR^{5}、R^{5}とR^{6}及びR^{6}とR^{7}はそれぞれ一緒になって環を形成していてもよく、

R^{3}で表わされる基の水素原子は、更にR^{21}、OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、$-NR^{22}-OR^{23}$、$-NCOR^{22}-OCOR^{23}$、$NR^{22}COR^{21}$、$OCOR^{21}$、$COOR^{21}$、$SCOR^{21}$、$OCSR^{21}$、$COSR^{21}$、$CSOR^{21}$、水酸基、ニトロ基、ＣＮ、ハロゲン原子、又は$COOR^{21}$で置換されていてもよく、

R^{4}、R^{5}、R^{6}及びR^{7}は、それぞれ独立に、R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{14}、$CONR^{15}R^{16}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{14}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{14}$、$CSOR^{11}$、水酸基、ＣＮ又はハロゲン原子を表し、R^{4}とR^{5}、R^{5}とR^{6}及びR^{6}とR^{7}はそれぞれ一緒になって環を形成していてもよく、

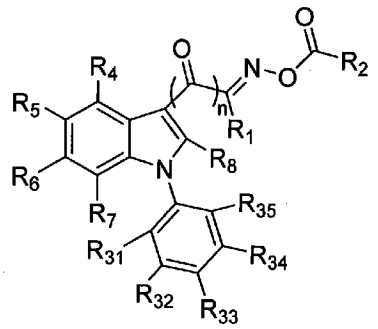
R^{14}、R^{15}及びR^{16}は、水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表し、R^{14}、R^{15}及びR^{16}で表される基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、環状アルキルであってもよく、R^{8}は、R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{11}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{11}$、$CSOR^{11}$、水酸

基、ＣＮ又はハロゲン原子を表し、

ｎは、０又は１を表す。）

[請求項2] 下記一般式（ＩＩ）で表される請求項１に記載のオキシムエステル化合物。

[化2]



(II)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]及びｎは、上記一般式（Ｉ）と同じであり、Ｒ[31]、Ｒ[32]、Ｒ[33]、Ｒ[34]及びＲ[35]は、それぞれ独立に、Ｒ[11]、ＯＲ[11]、ＳＲ[11]、ＣＯＲ[11]、ＣＯＮＲ[15]Ｒ[16]、ＮＲ[12]ＣＯＲ[11]、ＯＣＯＲ[11]、ＣＯＯＲ[14]、ＳＣＯＲ[11]、ＯＣＳＲ[11]、ＣＯＳＲ[14]、ＣＳＯＲ[11]、水酸基、ニトロ基、ＣＮ又はハロゲン原子を表し、Ｒ[31]とＲ[32]、Ｒ[32]とＲ[33]、Ｒ[33]とＲ[34]及びＲ[34]とＲ[35]はそれぞれ一緒になって環を形成していてもよい。）

[請求項3] 請求項１又は２の何れか１項に記載のオキシムエステル化合物を含有する光重合開始剤。

[請求項4] 請求項３に記載の光重合開始剤に、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有させてなる感光性組成物。

[請求項5] 請求項４に記載の感光性組成物に、エチレン性不飽和基を有していてもよいアルカリ現像性を有する化合物を含有させてなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項５に記載のアルカリ現像性感光性樹脂組成物に、更に色材を含有させてなる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項４に記載の感光性組成物、請求項５に記載のアルカリ現像性

感光性樹脂組成物、又は請求項６に記載の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物にエネルギー線を照射してなる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D209/14(2006.01)i, *C08F2/50*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/027*(2006.01)i, *G03F7/031*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D209/14, C08F2/50, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/031

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/008652 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraphs [0014] to [0018]; claims & TW 201315716 A	1-7
X A	JP 2007-219362 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), compound (34); claim 1 (Family: none)	1,3-7 2

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 June 2015 (05.06.15)	23 June 2015 (23.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059928

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	JP 2006-516246 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 29 June 2006 (29.06.2006), examples 11, 12, 15, 17, 18; claims & US 2006/0241259 A1 & WO 2004/050653 A2 & EP 1567518 A2 & DE 60325890 D & CA 2505893 A & KR 10-2005-0084149 A & CN 1720245 A & AT 420877 T & AU 2003294034 A & MX PA05005817 A & KR 10-1032582 B1 & TW 200422296 A	1,3-7 2
X	FR 2244499 A1 (DELALANDE S.A.), 18 April 1975 (18.04.1975), table 1 (Family: none)	1-2
X	US 2008/0146745 A1 (Luo Steven), 19 June 2008 (19.06.2008), claim 16, 'N-methyl-indole-3-carboxaldehyde O-acetyloxime' (Family: none)	1
X	CN 101747254 A (Shenyang Research Institute of Chemical Industry), 23 June 2010 (23.06.2010), paragraph [0142] (Family: none)	1
X	ALONSO R et al, Tetrahedron, 2010, 66(46), 8828-8831, Scheme3	1
X	ENDERS D et al, Organic & Biomolecular Chemistry, 2013, 11(1), 138-141, Table2 Entry12	1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５９９２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D209/14(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(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.　C07D209/14, C08F2/50, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/031

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2013/008652 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2013.01.17, [００１４]～[００１８]、請求の範囲 & TW 201315716 A	1-7
X A	JP 2007-219362 A (東洋インキ製造株式会社) 2007.08.30, 化合物（３４）、請求項１ (ファミリーなし)	1,3-7 2

☑　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	国際調査報告の発送日
０５．０６．２０１５	２３．０６．２０１５

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）　４Ｐ　４８６６
春日　淳一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９２

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	JP 2006-516246 A (チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド) 2006.06.29, 実施例１１、１２、１５、１７、１８、特許請求の範囲 & US 2006/0241259 A1 & WO 2004/050653 A2 & EP 1567518 A2 & DE 60325890 D & CA 2505893 A & KR 10-2005-0084149 A & CN 1720245 A & AT 420877 T & AU 2003294034 A & MX PA05005817 A & KR 10-1032582 B1 & TW 200422296 A	1,3-7 2
X	FR 2244499 A1 (DELALANDE S.A.) 1975.04.18, 表１ (ファミリーなし)	1-2
X	US 2008/0146745 A1 (Luo Steven) 2008.06.19, 請求項１６の「N-methyl-indole-3-carboxaldehyde O-acetyloxime」 (ファミリーなし)	1
X	CN 101747254 A (中国中化集団公司) 2010.06.23, ［０１４２］ (ファミリーなし)	1
X	ALONSO R et al, Tetrahedron, 2010, 66(46), 8828-8831, Scheme3	1
X	ENDERS D et al, Organic & Biomolecular Chemistry, 2013, 11(1), 138-141, Table2 Entry12	1