

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

专利号 ZL 03108358.7

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280672C

[22] 申请日 2003.3.28 [21] 申请号 03108358.7

[30] 优先权

[32] 2002.3.29 [33] JP [31] 097971/2002

[71] 专利权人 东洋合成工业株式会社

地址 日本千叶县

[72] 发明人 涩谷彻 栗原正宪 竹田美音子

山田一雄

审查员 李明霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

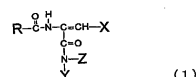
权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

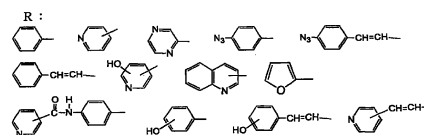
感光化合物，感光树脂，和感光组合物

[57] 摘要

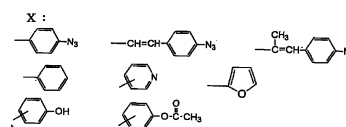
本发明提供含有叠氮基团适于在短波长光下曝光的感光化合物；包含感光化合物的感光树脂；和包含感光化合物或感光树脂的感光组合物。该感光化合物包含由通式(1)表示的感光单元：其中 R 选自如下基团，右中式 X 选自如下基团，右下式和每个 Y 和 Z 表示氢原子、烷基、含缩醛基团的烷基、芳基、芳烷基、或包含碱形成氮原子的取代基，其中 R 和 X 的至少一个包含叠氮基。



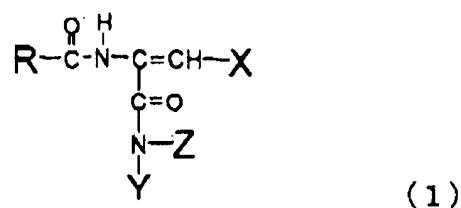
其中 R 选自如下基团，



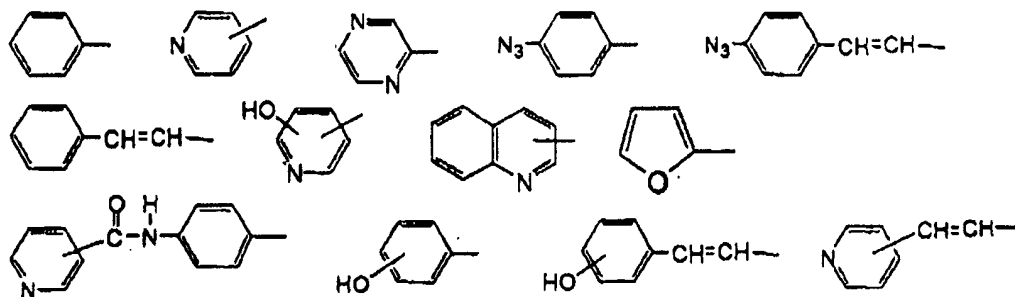
X 选自如下基团，



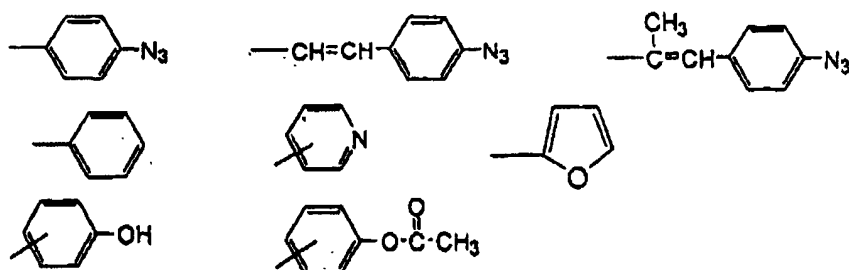
1. 一种感光化合物, 其特征在于, 所述感光化合物包括由通式(1)表示的感光单元且在 R 和 X 中具有至少一个叠氮基:



其中 R 选自如下基团,

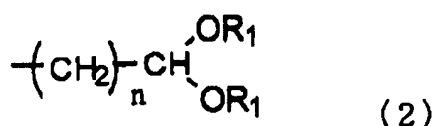


X 选自如下基团,



和每个 Y 和 Z 表示氢原子、烷基、含缩醛基团的烷基、芳基、芳烷基、或包含碱形成氮原子的取代基。

2. 根据权利要求 1 的感光化合物, 其中, Y 选自氢原子、甲基、苄基, Z 由如下通式(2)表示:

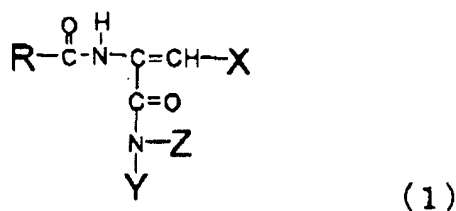


其中 R_1 是 C1~C6 烷基, 和 n 是 1、2 或 3。

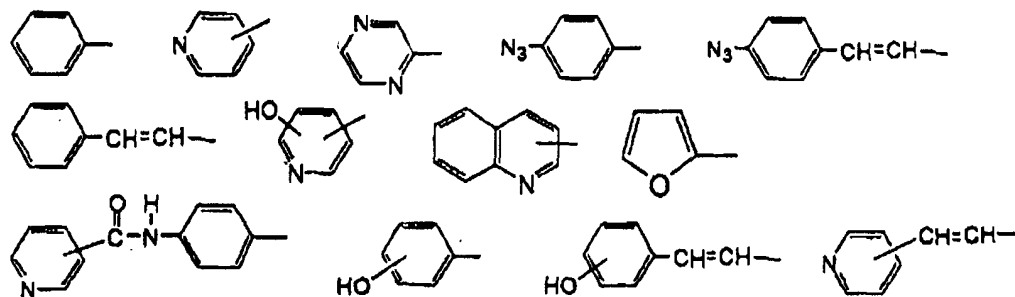
3. 根据权利要求1的感光化合物, 其中, Z表示烷基、含缩醛基团的烷基、芳基、芳烷基、或包含碱形成氮原子的取代基, 由所述Z的媒介键合至少两个的所述感光单元。

4. 根据权利要求1的感光化合物, 其中, 所述感光单元在250nm~400nm的范围内存在吸收最大波长。

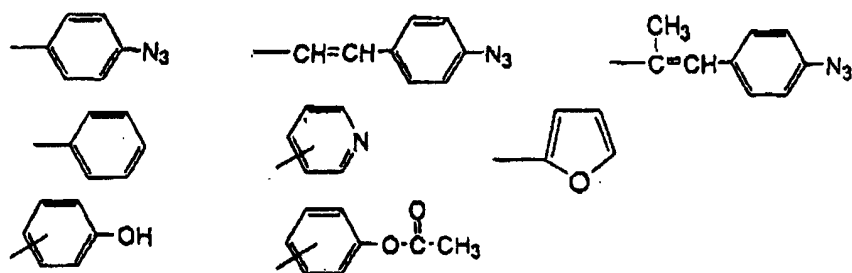
5. 一种感光化合物, 其特征在于, 所述感光化合物由通式(1)表示的感光单元构成且在R和X中具有至少一个叠氮基:



其中R选自如下基团,

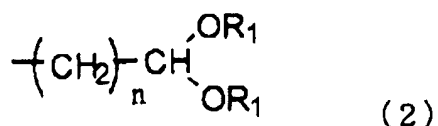


X选自如下基团,



和每个Y和Z表示氢原子、烷基、含缩醛基团的烷基、芳基、芳烷基、或包含碱形成氮原子的取代基。

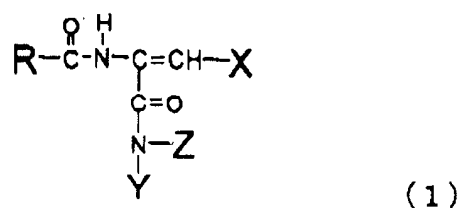
6. 根据权利要求5的感光化合物, 其中, Y选自氢原子、甲基、苄基, Z由如下通式(2)表示:



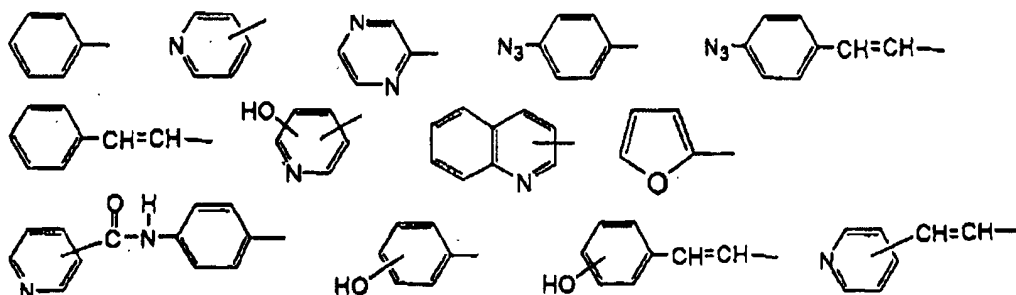
其中 R_1 是 C1 ~ C6 烷基, 和 n 是 1、2 或 3。

7. 根据权利要求 5 的感光化合物, 其中, 所述感光单元在 250nm ~ 400nm 的范围内存在吸收最大波长。

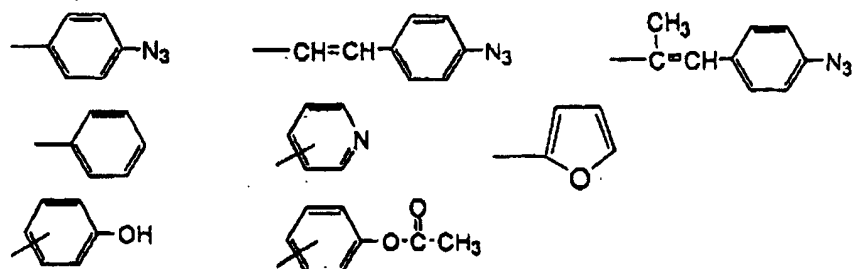
8. 一种感光树脂, 其特征在于, 所述感光树脂是通过由通式 (1) 表示的感光单元构成且在 R 和 X 中具有至少一个叠氮基的感光化合物与聚(醋酸乙烯酯)皂化物的缩醛化得到的:



其中 R 选自如下基团,

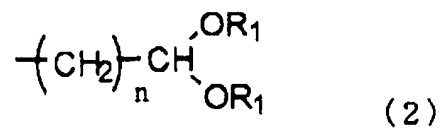


X 选自如下基团,



Y 选自氢原子、烷基、苄基,

Z 由如下通式 (2) 表示:



其中 R_1 是 C1 ~ C6 烷基, 和 n 是 1、2 或 3。

9. 根据权利要求 8 的感光树脂, 其中, 相对于所述聚(醋酸乙烯酯)皂化物, 所述感光化合物的 0.2 ~ 10mol % 缩醛化。

10. 根据权利要求 8 的感光树脂, 其中, 所述感光单元在 250nm ~ 400nm 的范围内存在吸收最大波长。

11. 一种感光组合物, 包括权利要求 1 ~ 4 任意一项的感光化合物。

12. 一种感光组合物, 包括权利要求 8 ~ 10 任意一项的感光树脂。

感光化合物,感光树脂,和感光组合物

发明领域

本发明涉及新颖感光化合物, 感光树脂, 和包含感光化合物或树脂的感光组合物, 且更特别地涉及具有宽范围应用的新颖感光化合物, 感光树脂, 和包含感光化合物或树脂的感光组合物, 所述应用包括, 例如, 阴极射线管和其它显示管、丝网印刷、固定化酶、PS(预增感)平版、蚀刻抗蚀剂、彩色印样、和喷砂抗蚀剂。

相关技术的描述

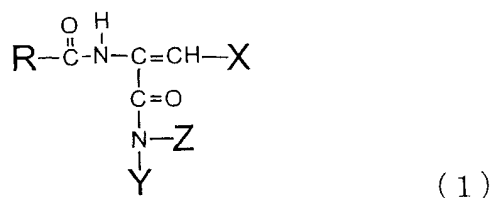
通常, 已经开发出许多种感光组合物。其中, 日本专利申请未审公开(kokai)No.61-166542公开了用于在436nm长波长下曝光且包含碱溶性聚合物和含有叠氮基团的二氢唑酮的光形成图案抗蚀剂。

然而, 以上二氢唑酮化合物不能满足在最近微照相平版印刷技术中采用的曝光光源更短波长的增加需要。

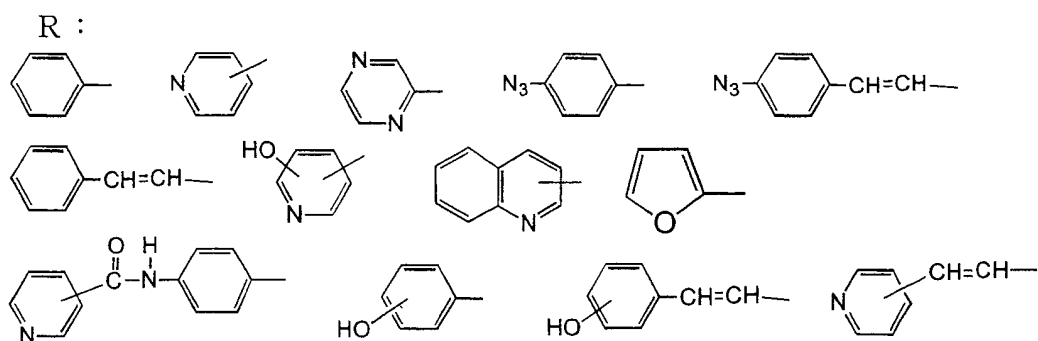
发明概述

考虑到以上情况, 本发明的目的是提供含有叠氮基团适于在短波长光下曝光的新颖感光化合物。本发明的另一个目的是提供包含该感光化合物的感光树脂。本发明的仍然另一个目的是提供包含感光化合物或感光树脂的感光组合物。

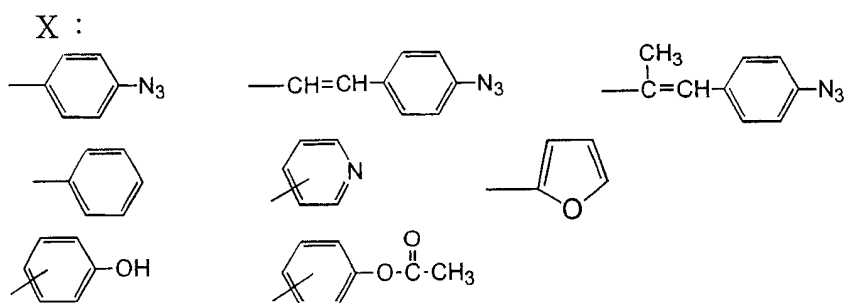
因此, 在本发明的第一方面, 提供一种包括由通式(1)表示的感光单元的感光化合物:



其中 R 选自如下基团,

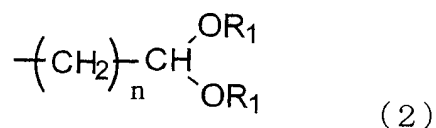


X 选自如下基团,



和每个 Y 和 Z 表示氢原子、烷基、含缩醛基团的烷基、芳基、芳烷基、或包含碱形成氮原子的取代基,其中 R 和 X 的至少一个包含叠氮基团。

在第一方面的感光化合物中, Y 可以选自氢原子、甲基、苄基,和 Z 由如下通式(2)表示:

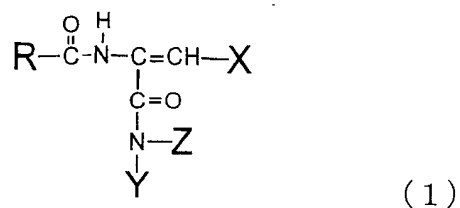


其中 R_1 是 C1-C6 烷基, 和 n 是 1, 2 或 3。

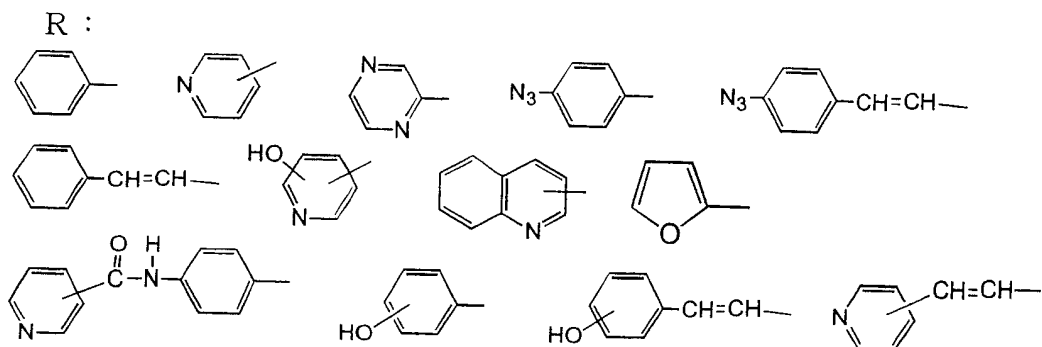
感光化合物可包含至少两个由通式(1)表示的感光单元, 该单元由 Z 的媒介(mediation)彼此键合。

在任意一种上述感光化合物中, 感光单元可显示 250nm-400nm 的其吸收最大波长。

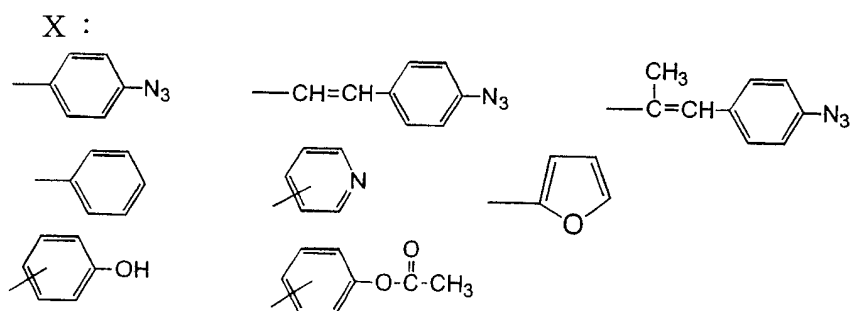
在本发明的第二方面，提供一种通过皂化聚(醋酸乙烯酯)与包括由通式(1)表示的感光单元的感光化合物的缩醛化生产的感光树脂：



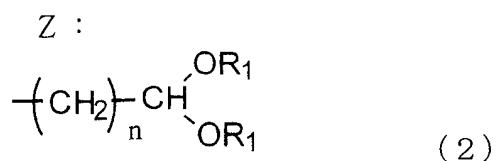
其中 R 选自如下基团，



X 选自如下基团，



Y 选自氢原子、甲基、苄基，和 Z 由如下通式(2)表示：



其中 R_1 表示 C1-C6 烷基, 和 n 是 1, 2 或 3, 其中 R 和 X 的至少一个包含叠氮基团。

在第二方面的感光树脂中, 将皂化聚(醋酸乙烯酯)缩醛化到 0.2-10mol% 的缩醛化百分比。

在第二方面的任意一种感光树脂中, 感光单元可显示 250nm-400nm 的其吸收最大波长。

在本发明的第三方面, 提供包括任意一种上述感光化合物的感光组合物。

在本发明的第四方面, 提供包括任意一种上述感光树脂的感光组合物。

根据本发明, 可以提供新颖的含叠氮基团感光化合物, 它适于在短波长光下曝光且其可以被改性以适应于种种用途; 包含感光化合物的感光树脂; 和包含感光化合物或树脂的感光组合物。

发明详述

以下更详细地描述本发明。

本发明的感光化合物自身可以由上述通式(1)表示的新颖感光单元组成, 或感光化合物可以是包含感光单元的化合物。在后者情况下, 感光单元应当解释为包括通式(1)的感光单元和衍生自该单元的部分。换言之, 感光化合物可以是由通式(1)表示的感光单元; 包含感光单元作为其一部分的感光化合物; 或向其键合至少两个由通式(1)表示的感光单元的感光化合物。

包含在由通式(1)表示的感光单元中的 R 和 X 的至少一个包含叠氮基团。即, 其中 R 包含叠氮基团和 X 不包含叠氮基团的感光单元; 其中 R 不包含叠氮基团和 X 包含叠氮基团的感光单元; 和其中 R 和 X 两个包含叠氮基团的感光单元都属于由通式(1)表示的感光单元的范围。

如上所述, 每个取代基 Y 和 Z 表示氢原子、烷基、含缩醛基团的烷基、芳基、芳烷基、或包含碱形成氮原子的取代基。

尽管以后会详细描述, 当本发明感光化合物的 Y 或 Z 包含缩醛基

团时,特别是当 Z 是由通式(2)表示的含缩醛基团的烷基时,皂化聚(醋酸乙烯酯)可以容易地缩醛化,因此得到合适的感光树脂。在其中 Z 是由通式(2)表示的基团的情况下, Y 优选是氢原子、甲基、或苄基。

当 Y 或 Z 是包含碱形成氮原子的取代基时,可以通过照相平版印刷术将包含与本发明感光化合物结合的聚羟基苯乙烯的组合物形成图案。这样的组合物可以用作碱显影的感光组合物。

本发明的感光化合物可具有各种化学结构。如下表 1 和 2 显示的含有它们的取代基 R、X、Y 和 Z 的化合物 A-1 到 A-16, 作为感光化合物的例子, 其中 Z 是包含缩醛基团的烷基。如表 1 和 2 所示, 化合物 A-1 到 A-5 中的 X 含有叠氮基团, 和化合物 A-6 中的 R 和 X 含有叠氮基团。

[表 1]

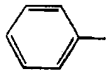
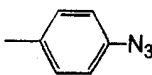
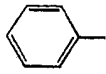
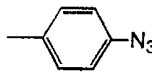
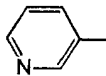
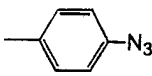
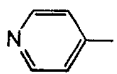
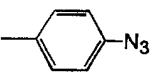
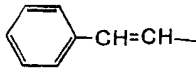
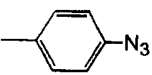
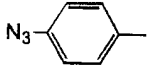
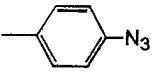
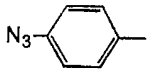
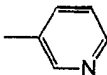
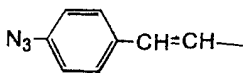
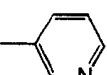
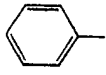
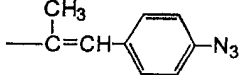
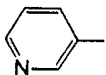
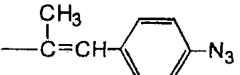
	R	X	Y	Z
A-1			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-2			H	$-CH_2-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-3			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-4			H	$-CH_2-CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$
A-5			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-6			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-7			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-8			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-9			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$
A-10			H	$-(CH_2)_3-CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$

表 2

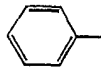
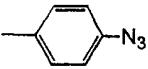
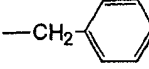
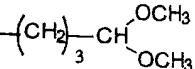
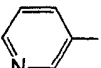
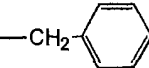
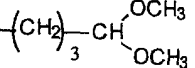
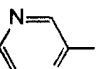
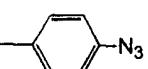
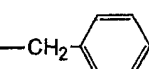
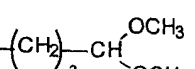
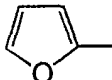
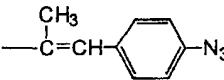
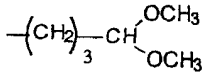
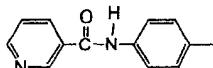
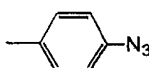
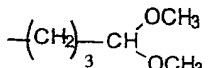
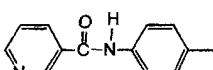
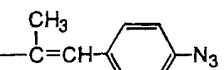
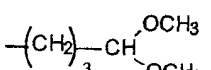
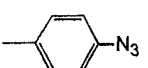
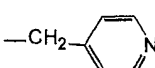
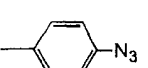
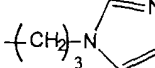
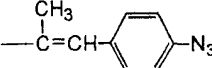
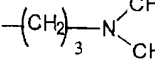
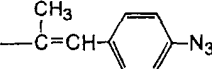
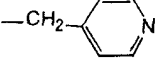
	R	X	Y	Z
A-11				
A-12				
A-13				
A-14			H	
A-15			H	
A-16			H	

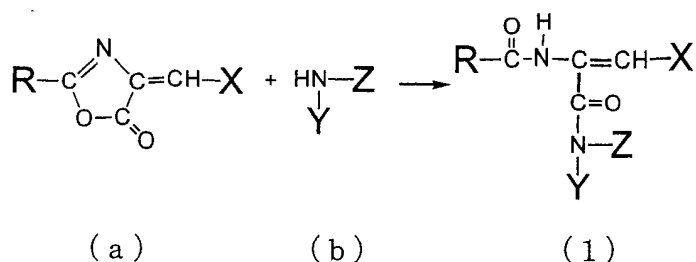
表 3 显示含有作为 Z 的含碱形成氮原子的取代基的感光化合物(化合物 B-1 到 B-4)。

[表 3]

	R	X	Y	Z
B-1			H	
B-2			H	
B-3			H	
B-4			H	

如上所述, 本发明的感光化合物可包含至少两个选自各种由上述通式(1)表示单元的感光单元, 该单元由 Z 的媒介彼此键合。在这样的化合物中, Y 是氢或取代烷基。

可以根据如下反应方案合成形成本发明感光化合物的由通式(1)表示的感光单元。



具体地, 在取代基 R 或 X 中包含至少一个叠氮基团的二氢唑酮化合物(a)与取代的伯或仲胺化合物(b)反应, 以因此通过打开二氢唑酮环形成由通式(1)表示的感光单元。

以上反应不要求特定的催化剂, 且在适当的溶剂如 THF、乙腈、IPA、或 DMF 中将含叠氮基团的二氢唑酮化合物与等摩尔或略微过量的胺化合物反应约 1-约 24 小时, 以因此得到感光单元。

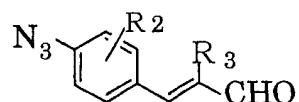
当通过反应打开含叠氮基团的二氢唑酮化合物(a)的二氢唑酮环时, 开环的化合物在 400nm 或更短波长下显示它的吸收: 即, 本发明这样形成的感光单元(1)显示 250nm-400nm 的其吸收最大波长。

不对含叠氮基团的二氢唑酮化合物(a)的种类施加特定的限制, 且例子包括在日本专利申请未审公开(koaki)No.61-166542 中公开的这样的二氢唑酮化合物。

例如, 可以在乙酸酐和乙酸钠存在下, 通过包含叠氮基团的醛化合物或芳族醛与马尿酸(即, N-苯甲酰基甘氨酸)、叠氮苯甲酰基甘氨酸、叠氮肉桂酰基甘氨酸、烟酰甘氨酸等的缩合, 合成包含叠氮基团的二氢唑酮化合物(a)。在本发明中, 用于反应的醛和马尿酸或相似化合物的至少一种包含叠氮基团。

用于形成包含叠氮基团的二氢唑酮化合物(a)的含叠氮基团的醛

的例子包括叠氮苯甲醛和叠氮肉桂醛。例如，可以通过例如叠氮苯甲醛化合物和低级烷基醛的缩合，生产由如下结构式表示的叠氮肉桂醛化合物：



其中 R_2 表示氢或磺酸盐基团和 R_3 表示低级烷基。在此，磺酸盐基团由 $-SO_3M$ 表示，且 M 的例子包括锂、钠、钾、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵、或四烷基铵。和低级烷基的例子包括 C1-C4 烷基，优选线性链基团，更优选甲基或乙基。

如上所述，要与以上含叠氮基团的二氢唑酮化合物反应的胺化合物(b)是取代的伯胺或仲胺。在这样的胺中，含有胺部分和缩醛骨架的胺化合物特别用于本发明感光化合物的合成。具体例子包括氨丁基醛二甲基乙缩醛、N-苄基氨丁基醛二甲基乙缩醛、N-甲基氨丁基醛二甲基乙缩醛、氨基乙醛二甲基乙缩醛、氨基乙醛二乙基乙缩醛、和 3-氨基丙醛二乙基乙缩醛。

不是上述的胺，也可使用胺如以其取代基形式包含碱形成氮原子的胺、二官能胺、多官能胺、和含氨基的聚合物。

含氨基的聚合物包括氨基改性的 PVA，它例如通过醋酸乙烯酯和乙烯基乙酰胺或甲基乙烯基乙酰胺的共聚物的皂化获得。可以从代替醋酸乙烯酯的其它乙烯基单体生产乙烯基乙酰胺或甲基乙烯基乙酰胺的共聚物。也可以使用烯丙胺-醋酸乙烯酯共聚物或其部分皂化产物。

要与含叠氮基团的二氢唑酮化合物反应的其它胺化合物的具体例子包括乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,9-二氨基壬烷、1,12-二氨基十二烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺(胺-113)、N,N-二乙基乙二胺(胺-222)、N,N-二甲基乙二胺(胺-112)、3-(二正丁基氨基)丙胺(胺-443)、3-皮考胺、4-皮考胺、2-皮考胺、氨丙基吗啉、氨乙基吗啉、氨甲基哌嗪、

氨基三唑、氨基四唑、氨基咪唑、2-甲基-1,5-五亚甲基二胺、三甲基己烷-1,6-二胺、2,2,4-(或 2,4,4-)三甲基六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基-5-乙基环己基)甲烷、1,2-双(4-氨基环己基)乙烷、2,2'-双(4-氨基环己基)丙烷、2,2'-双(3-甲基-4-氨基环己基)丙烷、甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、异丙胺、二异丙胺、丁胺、二丁胺、异丁胺、二异丁胺、己胺、环己胺、2-(环己烷氨基)磺酸、辛胺、癸胺、十二胺、十六胺、十八胺、炔丙胺、烯丙胺、二甘醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、1-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙烷二胺、4-(氨基甲基)吡啶、1,2-二氨基丙烷、3,3'-二氨基二丙胺、1,6-己烷二胺、1,8-二氨基辛烷、1,10-二氨基癸烷、1,2-二氨基环己烷、JEFFAMINE C-346(商品名,Huntsman Corporation 的产品)、JEFFAMINE D-230、JEFFAMINE D-400、JEFFAMINE D-2000、JEFFAMINE D-4000、JEFFAMINE DU-700、JEFFAMINE ED-600、JEFFAMINE ED-900、JEFFAMINE ED-2001、JEFFAMINE ED-4000、JEFFAMINE ED-6000、JEFFAMINE EDR-148、JEFFAMINE T-403、JEFFAMINE T-3000、JEFFAMINE T-5000、六亚甲基-双-三丙酮二胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)异丙醇、N-氨基乙基异丙醇胺、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、1-氨基-4-(2-羟乙基)哌嗪、6-氨基-1-己醇、氨基甲烷三甲醇、5-氨基-1-戊醇、2-氨基-1-戊醇、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基[2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基氨基)乙基氨基]-3-丙酸酯、N-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、4-氨基丁基二甲基甲氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷、(氨基乙基氨基甲基)苯基乙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(6-氨基己基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基二异丙基乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、双(2-羟乙基)-3-

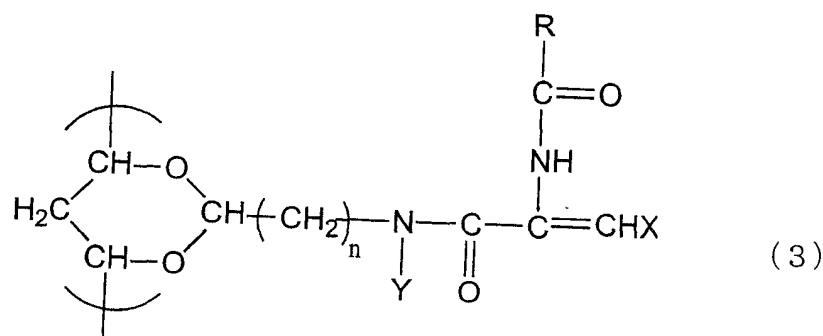
氨基丙基三乙氧基硅烷、1,4-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺、三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺、通过以上烷氧基氨基硅烷水解和缩合衍生的多氨基硅烷类似物、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、双(6-氨基己基)胺、N,N-双(3-氨基丙基)甲胺、三(2-氨基乙基)胺、氨基酸化合物如 L-谷氨酰胺、N'-甲基-2,2'-二氨基二乙胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧代螺[5,5]十一烷多烯丙胺、聚乙烯基胺、聚脒、聚乙烯亚胺、二氨基硅氧烷(胺改性的硅氧烷)如 BY 16-853 和 BY 16-853B(商品名,Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd. 的产品)、聚氨基葡萄糖、和双氨基丙基聚四氢呋喃化合物如 BAP-PTHF750、BAP-PTHF 1100、和 BAP-PTHF 2100(商品名,BASF 的产品)。

通过在任何上述胺化合物和任何含叠氮基团的二氢唑酮化合物之间的反应,可以生产本发明包括感光单元的感光化合物。如上所述,由于存在各种胺化合物和含叠氮基团的二氢唑酮化合物,可以容易地通过反应生产适用于各种用途的含叠氮基团的感光化合物。

例如,当将两个或多个官能度的胺化合物与含叠氮基团的二氢唑酮化合物反应时,可以容易地制备多官能、含叠氮基团的化合物。属于本发明范围的多官能、含叠氮基团的化合物可以光交联成常规聚合物如聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基苯酚、或线性酚醛清漆树脂。

本发明的感光化合物缩醛化皂化的聚(醋酸乙烯酯),以因此产生感光树脂。

更具体地,从含有特定取代基,尤其,作为 Z 的缩醛基团的胺化合物和含叠氮基团的二氢唑酮化合物生产的本发明感光化合物,可以在酸性条件下缩醛化皂化的聚(醋酸乙烯酯),达到相对于缩醛产物的高收率。这样获得的感光树脂含有,例如,由如下结构式(3)表示的结构单元。



本发明的感光树脂具有优异的可光固化性，甚至当树脂包含数量仅为一些 mol% 的感光单元时。特别地，以 0.2-10mol% 的缩醛化百分比通过皂化的聚(醋酸乙烯酯)与感光化合物的缩醛化获得的感光树脂显示出优异的性能。

用于本发明的术语“皂化的聚(醋酸乙烯酯)”表示聚(乙烯醇)或乙烯醇和另一种乙烯基化合物的水溶性共聚物。“皂化的聚(醋酸乙烯酯)”也可包括由亲水性基团、疏水性基团、阴离子、阳离子、酰氨基、或反应性基团如乙酰乙酰基改性的皂化聚(醋酸乙烯酯)。

优选，例如，用于本发明的聚(乙烯醇)的平均聚合度为 200-5,000 和皂化程度为 60-100%。当平均聚合度小于 200 时，难以获得足够的灵敏度，而当它超过 5,000 时，感光树脂溶液的粘度增加，通常不利地导致差的涂料特性。此外，当降低浓度以降低粘度时，难以获得所需的涂料膜。当皂化程度小于 60% 时，难以获得足够的水溶解度和水显影性。

例如，可以使用的乙烯醇和另一种乙烯基化合物的水溶性共聚物的平均聚合度为 200-5,000。要与乙烯醇共聚的乙烯基单体的例子包括 N-乙烯基吡咯烷酮和丙烯酰胺。

当在酸催化剂存在下，这样的皂化聚(醋酸乙烯酯)与由上述通式(1)表示的感光化合物反应以因此获得感光树脂时，可以同时反应醛或酮。醛的例子包括脂族醛或它们的缩醛如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛或巴豆醛；芳族醛或它们的缩醛如苯甲醛磺酸酯、苯甲醛二磺酸酯、4-叠氮基-2-磺基苯甲醛钠、羧基苯甲醛、羟基苯甲醛、和甲酰基苯乙烯基吡啶鎓盐。酮的例子包括丙酮和甲乙酮。

可以在溶剂存在下进行缩醛化。可以采用水或水和可以与水结合

使用的有机溶剂的混合物。有机溶剂的例子包括甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙二醇单甲醚、和 γ -丁内酯。

通过向感光组合物中引入根据本发明的感光化合物或感光树脂，可以提供优选的感光组合物。

本发明的感光化合物或感光树脂包含显示 250nm-400nm 的其吸收最大波长的感光单元。因此，当将本发明的感光化合物或感光树脂引入感光组合物时，可以向感光组合物赋予适于在短波长光下曝光的感光单元。

具体地，将感光化合物与可光交联聚合物如聚乙烯基吡咯烷酮或聚(乙烯基苯酚)混合，因此提供感光组合物。在此情况下，可以将另一种水溶性聚合物、添加剂、和另一种水溶性叠氮化物化合物进一步加入到组合物中。

一般情况下，例如，将由通式(3)表示的本发明感光树脂溶于水或水和有机溶剂的混合物，以因此得到溶液，如需要随后加入添加剂或相似物质，以因此得到感光组合物。在此情况下，也可以将可光交联聚合物，另一种水溶性聚合物、添加剂、和另一种水溶性叠氮化物化合物加入到组合物中。

本发明的感光组合物可包含水溶性聚合物。聚合物的例子包括皂化的聚(醋酸乙烯酯)；天然产物如明胶的聚合物、纤维素衍生物、或酪蛋白；和包括水溶性乙烯基单体的聚合物或共聚物。水溶性乙烯基单体的例子包括 N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、乙烯基吡啶、甲基丙烯酰胺、和烯丙基硫脲。

如上所述，感光树脂可用于与水溶性叠氮化物化合物结合。水溶性叠氮化物化合物的例子包括 4,4'-二叠氮芪-2,2'-二磺酸、4,4'-二叠氮亚苄基乙酰苯-2-磺酸、4,4'-二叠氮芪- α -羧酸、及其盐如碱金属盐、铵盐、和有机胺盐。此外，优选使用描述于如下文献的水溶性叠氮化物化合物：日本专利公开(kokoku)No.50-27404 和日本专利申请未审开(Kokai)Nos.50-141403、2-204750、4-26849、5-11442、5-113661、和

6-239930.

可以将添加剂如乙二醇、山梨醇、和表面活性剂非必要地加入到用于本发明的感光组合物中以改进其涂敷性和水分保留性能。

可以将用作粘合促进剂的硅烷偶合剂加入到用于本发明的感光树脂组合物中以改进其对基材的粘合。可以使用的粘合促进剂的例子包括水溶性硅烷化合物如 N- β (氨基乙基)-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 N- β (氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

可以将添加剂如防腐剂、消泡剂、和 pH 调节剂非必要地加入到用于本发明的感光树脂组合物中。可以将疏水性聚合物乳液非必要地加入到用于本发明的感光树脂组合物中以改进膜强度、耐水性、和对各种基材的粘合。疏水性乳液的例子包括聚(醋酸乙烯酯)乳液、聚(丙烯酸)乳液、和聚氨酯乳液。例如，将使用包含疏水性聚合物乳液的组合物的图案形成方法合适地用于丝网印刷板。

此外，可以将着色剂如颜料或染料加入到用于本发明的感光树脂组合物中以防止由曝光诱导的晕影或以获得有色图象。

特别地，通过在用于本发明的感光树脂组合物中分散颜料获得的有色图象可以用于液晶显示器、用于彩色阴极射线管、和用于等离子体显示器的滤色器；用于印刷的彩色印样；用于印刷的次级原象等。

实施例

以下通过实施例详细描述本发明，该实施例并不因此被解释为限制本发明。

合成实施例 1: 化合物 A-1 的合成

将马尿酸(17.9g)，叠氮苯甲醛(15g)，乙酸酐(20g)，乙酸钠(1.0g)，甲苯(25g)，和乙腈(20g)混合在一起，并将混合物在 70℃ 下加热 6 小时，且随后使其冷却。在冷却开始之后 16 小时，在室温下过滤混合物。将保留在过滤器上的固体采用冷甲醇(40g)洗涤和在减压下干燥，以因此得到 17g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物；即，4-((4-叠氮苯基)亚甲基)-2-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮。发现二氢唑酮化合物显示 390nm 的其吸收最大波长。

将这样获得的二氢唑酮化合物在 THF(150g)中分散,和在 5-10℃下将氨基丁醛二甲基乙缩醛(8.6g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时,反应混合物显示 310nm 的新吸收,而在 390nm 的吸收消失。随后,将水(500g)加入到反应混合物中,随后搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集,以因此得到 18g 的 3-(4-叠氮苯基)-N-(4,4-二甲氧基丁基)-2-(苯基羰基氨基)-丙-2-烯酰胺(化合物 A-1)。根据表 4 所示的 $^1\text{H-NMR}$ 测量值识别获得的化合物。

[表 4]

ppm	类型	H	J 值
8.67	s	1H	
7.86	d	2H	7.6
7.52	t	1H	7.2
7.41	t	2H	8
7.34	d	2H	8.4
7.05	s 状	1H	
6.89	dt	2H	8.4
6.75	s	1H	2.8
4.33	t	1H	5.2
3.29	s	6H	
3.21	AB-q	2H	6.8, 12.6
1.61-1.52	m	4H	

实施例 1: 从化合物 A-1 的感光 PVA 合成

将聚(乙烯醇)(EG-30,Nippon Synthetic Chemical Ind. Co., Ltd.的产品)(100g)溶于水(700g)-甲醇(200g)。将在合成实施例 1 中合成的化合物 A-1(10g)和磷酸(3g)加入到溶液中,且使获得的混合物在 60℃下反应 24 小时。发现缩醛化百分比为 97%。随后,通过离子交换除去磷酸,因此得到包含 PVA 的感光液体,其中已经引入了 0.8mol%的感光基团(基于 PVA)。将感光液体采用水/甲醇(70/30(wt.))稀释到 5.5wt%的浓度,和将这样稀释的感光液体涂敷到玻璃板上以形成感光膜(厚

度: $1.0\mu\text{m}$)。将膜在 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的辐照度下采用 UV 射线照射 10 秒(光源:超高压汞灯, 使用辐照计(UV-35,ORC 的产品))。在曝光之后, 将感光膜采用水显影, 确认清楚地显影 $50\mu\text{m}$ 宽的线而没有显影故障。

合成实施例 2: 化合物 A-2 的合成

重复合成实施例 1 的程序, 区别在于使用氨基乙醛二甲基乙缩醛(8.6g)代替氨基丁醛二甲基乙缩醛, 以因此得到 17g 的 3-(4-叠氮苯基)-N-(2,2-二甲氧基乙基)-2-(苯基羰基氨基)-丙-2-烯酰胺(化合物 A-2)。发现二氢唑酮化合物显示 310nm 的其吸收最大波长。

合成实施例 3: 化合物 A-3 的合成

将烟酰甘氨酸(18.0g), 叠氮苯甲醛(15g), 乙酸酐(30g), 乙酸钠(1.0g), 和环己烷(30g)混合在一起, 并将混合物在 70°C 下加热 6 小时, 且随后使其冷却。在冷却开始之后 16 小时, 将 IPA(30g)加入到混合物中, 和在室温下过滤获得的混合物。将保留在过滤器上的固体采用冷甲醇(30g)洗涤和在减压下干燥, 以因此得到 10g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物; 即, 4-((4-叠氮苯基)亚甲基)-2-(3-吡啶基)-1,3-噁唑啉-5-酮。发现二氢唑酮化合物显示 390nm 的其吸收最大波长。

将这样获得的二氢唑酮化合物在 IPA(55g)中分散, 和在 $5-10^\circ\text{C}$ 下将氨基丁醛二甲基乙缩醛(4.6g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时, 反应混合物显示 310nm 的新吸收, 而在 390nm 的吸收消失。随后, 将水(500g)加入到反应混合物中, 通过加入氨水将混合物的 pH 调节到 8.0, 随后在 5°C 下搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集, 以因此得到 6g 的 3-(4-叠氮苯基)-N-(4,4-二甲氧基丁基)-2-((3-吡啶基)羰基氨基)-丙-2-烯酰胺(化合物 A-3)。

实施例 2: 从化合物 A-3 的感光 PVA 合成

将聚(乙烯醇)(EG-30,Nippon Synthetic Chemical Ind. Co., Ltd.的产品)(100g)溶于水(900g)。将在合成实施例 3 中合成的化合物 A-3(10g)和磷酸(3g)加入到溶液中, 且使获得的混合物在 60°C 下反应 24 小时。发现缩醛化百分比为 97%。随后, 通过离子交换除去磷酸, 因此得到包含 PVA 的感光液体, 其中已经引入了 0.8mol% 的感光基团(基于

PVA)。将感光液体采用水稀释到 5.5% 的浓度，并将这样稀释的感光液体涂敷到玻璃板上以形成感光膜(厚度: 1.0 μ m)。将膜在 5mW/cm² 的辐照度下采用 UV 射线照射 10 秒(光源:超高压汞灯, 使用辐照计(UV-35,ORC 的产品))。在曝光之后, 将感光膜采用水显影, 确认清楚地显影 50 μ m 宽的线而没有显影故障。

合成实施例 4: 化合物 A-7 的合成

将叠氮苯甲酰甘氨酸(10.0g), 3-吡啶醛(5g), 乙酸酐(12g), 乙酸钠(1.0g), 和环己烷(12g)混合在一起, 并将混合物在 70℃ 下加热 6 小时, 且随后使其冷却。将 IPA(20g)加入到混合物中。在 16 小时之后, 于室温下过滤获得的混合物。将保留在过滤器上的固体采用冷甲醇(40g)洗涤和在减压下干燥, 以因此得到 10g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物; 即, 2-(4-叠氮苯基)-4-(3-吡啶基亚甲基)-1,3-噁唑啉-5-酮。发现二氢唑酮化合物显示 372.4nm 的其吸收最大波长。

将这样获得的二氢唑酮化合物在甲醇(100g)中分散, 和在 5-10℃ 下将氨基丁醛二甲基乙缩醛(6.0g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时, 反应混合物显示 271.6nm 的新吸收, 而在 372.4nm 的吸收消失。随后, 将水(150g)和氨水(2cc)加入到反应混合物中, 随后搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集, 以因此得到 6g 的 2-((4-叠氮苯基)羰基氨基)-N-(4,4-二甲氧基丁基)-3-(3-吡啶基)-丙-2-烯酰胺(化合物 A-7)。

合成实施例 5: 化合物 A-8 的合成

将叠氮肉桂酰甘氨酸(9g), 3-吡啶醛(4g), 乙酸酐(12g), 乙酸钠(0.6g), 和环己烷(35g)混合在一起, 并将混合物在 70℃ 下加热 6 小时, 且随后使其冷却。将 IPA(30g)加入到混合物中。在 16 小时之后, 于室温下过滤获得的混合物。将保留在过滤器上的固体采用冷甲醇(30g)洗涤和在减压下干燥, 以因此得到 7g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物; 即, 2-(2-(4-叠氮苯基)乙烯基)-4-(3-吡啶基亚甲基)-1,3-噁唑啉-5-酮。发现二氢唑酮化合物显示 390nm 的其吸收最大波长。

将这样获得的二氢唑酮化合物在 THF(70g)中分散, 和在 5-10℃ 下

将氨基丁醛二甲基乙缩醛(3.0g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时, 反应混合物显示 316nm 的新吸收, 而在 390nm 的吸收消失。随后, 将水(200g)和氨水(2cc)加入到反应混合物中, 随后搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集, 以因此得到 3.5g 的 2-(3-(4-叠氮苯基)丙-2-烯酰基氨基)-N-(4,4-二甲氧基丁基)-3-(3-吡啶基)-丙-2-烯酰胺(化合物 A-8)。根据表 5 所示的 ^1H -NMR 测量值识别获得的化合物。

[表 5]

ppm	类型	H	J 数值
8.97	s	1H	
8.55	s	1H	
8.42	d	1H	4
7.73	d	1H	8
7.51	d	1H	15.6
7.39	d	2H	8.8
7.24	dd	1H	4.8, 8.0
7.08	t	1H	5.2
6.96	d	2H	8.4
6.60	s	1H	
6.51	d	1H	15.6
4.36	t	1H	4.8
3.31	s	6H	
3.31-3.28	m	2H	
1.66-1.59	m	4H	

实施例 3: 从化合物 A-8 的感光 PVA 合成

将聚(乙烯醇)(EG-30,Nippon Synthetic Chemical Ind. Co., Ltd.的产品)(50g)溶于水(450g)。将在合成实施例 5 中合成的化合物 A-8(3.5g)和磷酸(1.5g)加入到溶液中, 且使获得的混合物在 60℃下反应 24 小时。发现缩醛化百分比为 97%。随后, 通过离子交换除去磷酸, 因此得到

包含 PVA 的感光液体，其中已经引入了 0.8mol% 的感光基团(基于 PVA)。将感光液体采用水稀释到 5.5% 的浓度，和将这样稀释的感光液体涂敷到玻璃板上以形成感光膜(厚度: 1.0 μ m)。将膜在 5mW/cm² 的辐照度下采用 UV 射线照射 3 秒(光源:超高压汞灯，使用辐照计(UV-35,ORC 的产品))。在曝光之后，将感光膜采用水显影，确认清楚地显影 50 μ m 宽的线而没有显影故障。

合成实施例 6: 化合物 A-9 的合成

将 4-叠氮苯甲醛(29.42g,0.2mol)和丙醛(12.22g,0.2mol)溶于异丙醇(100g)-水(50g)。将溶于纯水(20g)的氢氧化钠(2g)加入到溶液中，且将混合物搅拌两小时，同时将反应混合物在冰浴中冷却。将丙醛(12.22g,0.2mol)再次加入到混合物中，和将获得的混合物进一步搅拌 3 小时。将形成的沉淀物通过过滤收集和干燥，以因此得到 23.14g 为黄色晶体的对-叠氮基-2-甲基肉桂醛(α -甲基叠氮肉桂醛)(收率: 62%)。

将马尿酸(17.9g)，以上生产的 α -甲基叠氮肉桂醛(18.7g)，乙酸酐(30g)，乙酸钠(1.0g)，甲苯(25g)，和乙腈(20g)混合在一起，和将混合物在 60℃ 下加热 24 小时，且随后使其冷却。在冷却开始之后 16 小时，在室温下过滤混合物。将保留在过滤器上的固体采用冷甲醇(40g)洗涤和在减压下干燥，以因此得到 23g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物；即，4-(4-叠氮基- β -甲基-亚肉桂基)-2-苯基-2-噁唑啉-5-酮。发现二氢唑酮化合物显示 398nm 的其吸收最大波长。将这样获得的二氢唑酮化合物在 THF(230g)中分散，和在 5-10℃ 下将氨基丁醛二甲基乙缩醛(10g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时，反应混合物显示 328nm 的新吸收，而在 398nm 的吸收消失。随后，将水(345g)加入到反应混合物中，随后搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集，以因此得到 29g 的 5-(4-叠氮苯基)-N-(4,4-二甲氧基丁基)-4-甲基-2-苯基羰基氨基-戊-2,4-二烯酰胺(化合物 A-9)。根据表 4 所示的 ¹H-NMR 测量值识别获得的化合物。

[表 6]

ppm	类型	H	J 数值
8.50	s	1H	
7.92	d	2H	7.2
7.52	t	1H	7.2
7.42	t	2H	8
7.21	d	2H	8.8
6.94	d	2H	8.4
6.79	t	1H	5.6
6.74	s	1H	
6.61	s	1H	
4.33	t	1H	5.2
3.31	t	2H	6.4
3.28	s	6H	
2.07	s	3H	
1.64-1.58	m	4H	

实施例 4: 从化合物 A-9 的感光 PVA 合成

将聚(乙烯醇)(EG-05,Nippon Synthetic Chemical Ind. Co., Ltd.的产品)(100g)溶于水(630g)-甲醇(270g)。将在合成实施例 6 中合成的化合物 A-9(7g)和磷酸(3g)加入到溶液中,且使获得的混合物在 60℃下反应 24 小时。发现缩醛化百分比为 98%。随后,通过离子交换除去磷酸,因此得到包含 PVA 的感光液体,其中已经引入了 0.8mol%的感光基团(基于 PVA)。将感光液体采用水/甲醇(7:30)稀释,且将这样制备的 8%感光液体涂敷到玻璃板上以形成感光膜(厚度: 1.0μm)。将膜在 5mW/cm²的辐照度下采用 UV 射线照射 10 秒(光源:超高压汞灯,使用辐照度计(UV-35,ORC 的产品))。在曝光之后,将感光膜采用水显影,确认清楚地显影 50μm 宽的线而没有显影故障。

合成实施例 7: 化合物 A-10 的合成

将烟酰甘氨酸(18g), α-甲基叠氮肉桂醛(18.7g, 在合成实施例 6

中生产), 乙酸酐(30g), 乙酸钠(1.0g), 环己烷(30g), 和乙腈(10g)混合在一起, 并将混合物在 60℃下加热 24 小时, 且随后使其冷却。将 IPA(30g)加入到混合物中。在 16 小时之后, 在室温下过滤混合物。将保留在过滤器上的固体采用冷甲醇(40g)洗涤和在减压下干燥, 以因此得到 18g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物; 即, 4-(4-叠氮基-β-甲基-亚肉桂基)-2-(3-吡啶基)-2-噁唑啉-5-酮。发现二氢唑酮化合物显示 401nm 的其吸收最大波长。

将这样获得的二氢唑酮化合物在 THF(230g)中分散, 和在 5-10℃下将氨基丁醛二甲基乙缩醛(10g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时, 反应混合物显示 323nm 的新吸收, 而在 401nm 的吸收消失。随后, 将水(49.5g)加入到反应混合物中, 随后搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集, 以因此得到 27g 的 5-(4-叠氮苯基)-N-(4,4-二甲氧基丁基)-4-甲基-2-((3-吡啶基)羰基氨基)-戊-2,4-二烯酰胺(化合物 A-10)。

实施例 5: 从化合物 A-10 的感光 PVA 合成

将聚(乙烯醇)(EG-30,Nippon Synthetic Chemical Ind. Co., Ltd.的产品)(100g)溶于水(900g)。将在合成实施例 7 中合成的化合物 A-10(7g)和磷酸(3g)加入到溶液中, 且使获得的混合物在 60℃下反应 24 小时。发现缩醛化百分比为 98%。随后, 通过离子交换除去磷酸, 因此得到包含 PVA 的感光液体, 其中已经引入了 0.8mol%的感光基团(基于 PVA)。将感光液体采用水稀释, 并将这样制备的 4.8%感光液体涂敷到玻璃板上以形成感光膜(厚度: 1.0μm)。将膜在 5mW/cm² 的辐照度下采用 UV 射线照射 2 秒(光源:超高压汞灯, 使用辐照计(UV-35,ORC 的产品))。在曝光之后, 将感光膜采用水显影, 确认清楚地显影 50μm 宽的线而没有显影故障。

合成实施例 8: 化合物 B-2 的合成

重复合成实施例 1 的程序以因此得到 17g 含有叠氮基团的二氢唑酮化合物, 即, 4-((4-叠氮基)亚甲基)-2-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮。

将这样获得的二氢唑酮化合物在 THF(150g)中分散, 和在 5-10℃

下将 1-(3-氨基丙基)咪唑(8.1g)逐渐加入到分散体中。在加入之后两小时，反应混合物显示 310nm 的新吸收，而在 390nm 的吸收消失。随后，将水(500g)加入到反应混合物中，随后搅拌两小时。将这样形成的沉淀物通过过滤收集，以因此得到 16g 的 3-(4-叠氮苯基)-N-(3-咪唑基丙基)-2-(苯基羰基氨基)-丙-2-烯酰胺(化合物 B-2)。

实施例 6: 包含化合物 B-2 的感光 PHS 的感光性评价

将聚羟基苯乙烯(PHS)(VP 15000,Nippon Soda Co., Ltd.的产品)(1g)溶于 γ -丁内酯(4g)，和将在合成实施例 8 中制备的化合物 B-2(0.25g)溶于溶液，以因此制备感光液体。将液体涂敷到硅晶片上以形成感光膜(厚度: 1.0 μ m)，随后在 80℃下干燥 5 分钟。将膜在 200mJ/cm² 剂量下使用超高压汞灯采用 UV 射线照射(辐照度: 5mW/cm²，使用辐照计(UV-35,ORC 的产品))。在曝光之后，将感光膜在 80℃下干燥 5 分钟和采用碱显影剂(2.38%的 TMAH 水溶液)显影，因此得到图案而没有显影故障。

如上所述，根据本发明，可以提供新颖的含叠氮基团感光化合物，它适于在短波长光下曝光；包含感光化合物的感光树脂；和包含感光化合物或树脂的感光组合物。由于用于生产感光化合物的起始材料可以选自各种化合物，可以容易地生产适于各种用途的含叠氮基团感光化合物。从其可以生产感光树脂和感光组合物的感光化合物发现了各种用途。