



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104144912 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201380011666. 0

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2013. 03. 05

代理人 吴倩 张楠

(30) 优先权数据

2012-065659 2012. 03. 22 JP

2012-194007 2012. 09. 04 JP

(51) Int. Cl.

C07D 209/86 (2006. 01)

C07D 209/88 (2006. 01)

C07D 401/12 (2006. 01)

C07D 403/12 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/055968 2013. 03. 05

G03F 7/004 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/141014 JA 2013. 09. 26

(71) 申请人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

(72) 发明人 大石武雄 君岛孝一 富永信秀

科野裕克 泽本大介

权利要求书2页 说明书24页

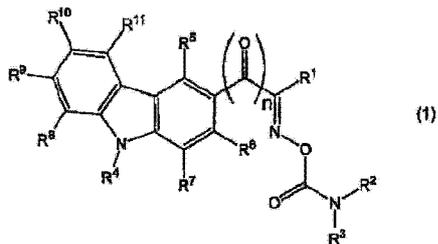
(54) 发明名称

新型化合物以及感光性树脂组合物

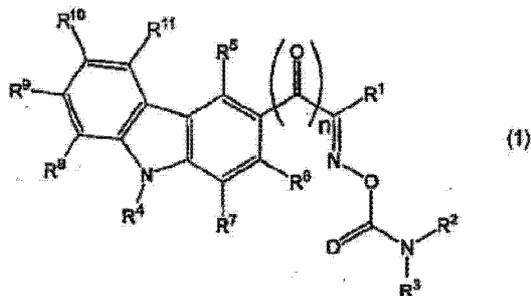
(57) 摘要

本发明提供具有能够令人满意的感度(碱产生能力)的新型化合物、含有该化合物作为光引发剂的感光性树脂组合物及其固化物。具体而言,提供由下述通式(1)表示的化合物、含有包含至少一种该化合物的光引发剂(A)以及感光性树脂(B)的感光性树脂组合物。作为由下述通式(1)表示的化合物,优选R¹为无取代或具有取代基的碳原子数为6~20的芳香族烃基的化合物、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹中至少一个为硝基的化合物、n为0的化合物。另外,关于上述通式(1)的具体内容,如本说明书中所述。

CN 104144912 A



1. 一种由下述通式 (1) 表示的化合物,



式中, R¹ 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基,

R² 和 R³ 分别独立地为氢原子、无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基或苯基, 或者 R² 和 R³ 为彼此连接形成的由氮原子和碳原子构成的环,

R⁴ 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 分别独立地表示氢原子、氰基、硝基、-OR¹²、-COOR¹²、-CO-R¹²、-SR¹²、卤原子、无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, R¹² 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,

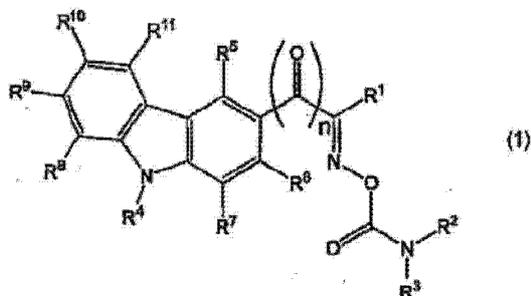
n 表示 0 或 1。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中, 所述通式 (1) 中的 R¹ 为无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其中, 在所述通式 (1) 中的 R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 中, 至少一个为硝基。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的化合物, 其中, 所述通式 (1) 中的 n 为 0。

5. 一种感光性树脂组合物, 其含有 (A) 包含至少一种由下述通式 (1) 表示的化合物的光引发剂、以及 (B) 感光性树脂,



式中, R¹ 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基,

R² 和 R³ 分别独立地为氢原子、无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃

基或苯基,或者 R^2 和 R^3 为彼此连接形成的由氮原子和碳原子构成的环,

R^4 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地表示氢原子、氰基、硝基、 $-OR^{12}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-CO-R^{12}$ 、 $-SR^{12}$ 、卤原子、无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, R^{12} 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,

n 表示 0 或 1。

6. 一种固化物,其通过对权利要求 5 所述的感光性树脂组合物照射能量射线而形成。

新型化合物以及感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为用于感光性树脂组合物的光产碱剂有用的新型化合物、在感光性树脂中含有该化合物而成的感光性树脂组合物、以及该感光性树脂组合物的固化物。

背景技术

[0002] 通常,感光性树脂组合物是在感光性树脂中加入有光引发剂的组合物,能够通过能量射线(光)照射而聚合固化或显影,因此,用于光固化性油墨、感光性印刷版、各种光致抗蚀剂、光固化性粘接剂等。

[0003] 光引发剂根据通过能量射线(光)照射产生的活性种的不同,分为光自由基产生剂、光产酸剂、光产碱剂。光自由基产生剂的固化速度快,具有在固化后没有残存活性种等优点,另一方面,由于引起氧产生的固化阻碍,因此,具有必须设置在薄膜的固化中阻隔氧的层等缺点。光产酸剂具有不受到氧产生的阻碍的优点,另一方面,通过残存活性种的酸,具有腐蚀金属基板、或使固化后的树脂改性等缺点。由于光产碱剂不容易发生上述氧产生的固化阻碍以及残存活性种产生的腐蚀的问题,因此备受瞩目,但与光产酸剂大致比较时,存在低感度(低固化性)的问题。光产碱剂由例如专利文献1~3等所公开。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:欧洲专利1032576号说明书

[0007] 专利文献2:美国专利申请公开2011/233048号说明书

[0008] 专利文献3:国际公开W02010/064632号

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

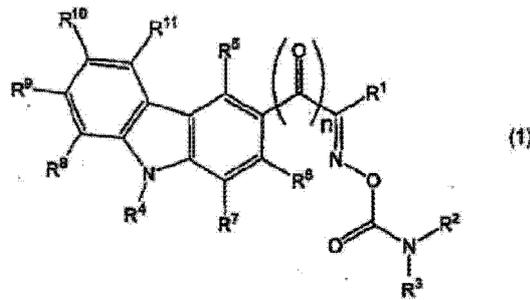
[0010] 因此,本发明的目的在于,提供具有能够令人满意的感度(碱产生能力)的新型的化合物、含有该化合物作为光引发剂的感光性树脂组合物及其固化物。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明人进行了深入的研究,发现具有特定结构的化合物作为光引发剂具有高感度(碱产生能力)。

[0013] 即,本发明是基于上述见解而完成的,提供由下述通式(1)表示的新型化合物。

[0014]



[0015] (式中, R^1 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基,

[0016] R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基或苯基, 或者 R^2 和 R^3 为彼此连接形成的由氮原子和碳原子构成的环,

[0017] R^4 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,

[0018] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地表示氢原子、氰基、硝基、 $-OR^{12}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-CO-R^{12}$ 、 $-SR^{12}$ 、卤原子、无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, R^{12} 表示无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, n 表示 0 或 1)。

[0019] 另外, 本发明提供一种感光性树脂组合物, 其含有 (A) 含有至少一种由上述通式 (1) 表示的化合物的光引发剂以及 (B) 感光性树脂。

[0020] 另外, 本发明提供一种固化物, 其通过对上述感光性树脂组合物照射能量射线而形成。

[0021] 发明效果

[0022] 本发明的新型化合物在作为光引发剂使用的情况下, 与以往的光产碱剂相比能够更有效地产生碱, 因此, 即使在低曝光量中也能够使感光性树脂固化。

具体实施方式

[0023] 以下, 关于本发明, 对其优选的实施方式详细地进行说明。

[0024] 本发明的新型化合物由上述通式 (1) 表示。该脲酯化合物存在由脲的双键产生的几何异构体, 但没有将它们进行区别。

[0025] 即, 本说明书中, 由上述通式 (1) 表示的化合物、以及作为后述该化合物的优选方式的化合物以及例示化合物表示两者的混合物或任意一者, 不限于示出异构体的结构。

[0026] 此外, 由通式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{12}$ 表示的基团被包含碳原子的基团中断或取代的情况下, 包含这些碳原子数目的数为规定的碳原子数。

[0027] 作为由上述通式 (1) 中的 R^1 表示的无取代的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基, 例如, 可以列举出: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷

基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、环戊基、环己基、环己基甲基等,这些脂肪族烃基可以用 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-COO-$ 、 $-OCO-NR-$ 或 $-SiRR'$ 中断。其中,这些中断的 2 价基团设为不相邻的基团。

[0028] R 和 R' 为无取代的脂肪族烃基,作为无取代的脂肪族烃基,可以列举出:与作为由上述 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基例示出的基团同样的基团。

[0029] 作为由上述通式 (1) 中的 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基,可以列举出:苯基、萘基、菲基、蒽基及联苯基、以及被脂肪族烃基取代得到的苯基、萘基、菲基、蒽基以及联苯基等,这些芳香族烃基中的亚烷基部分或者 R¹ 与 R¹ 的键合部可以用 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-COO-$ 、 $-OCO-NR-$ 或 $-SiRR'$ 中断。其中,这些中断的 2 价基团设为不相邻的基团。

[0030] 作为上述脂肪族烃基,可以列举出与作为由上述 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基例示出的基团同样的基团。

[0031] R 和 R' 为无取代的脂肪族烃基,作为无取代的脂肪族烃基,可以列举出与作为由上述 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基例示出的基团同样的基团。

[0032] 作为由 R¹ 表示的具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基,可以列举出:上述说明过的无取代物的氢原子用氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羟基、巯基、 $-COOH$ 或 $-SO_2H$ 取代的脂肪族烃基或芳香族烃基。

[0033] 作为由 R² 和 R³ 表示的无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基,可以列举出与上述 R¹ 的说明中例示出的基团同样的基团。另外,作为 R² 和 R³ 连接而形成的由氮原子和碳原子构成的环,作为包含键合的氮原子的基团,可以列举出吡咯基、吡咯烷基、咪唑基、咪唑烷基、咪唑啉基、吡唑基、吡唑烷基、哌啶基、哌啶基等,这些环的氢原子可以被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羟基、巯基、 $-COOH$ 、 $-SO_2H$ 或脂肪族烃基取代。

[0034] 作为上述脂肪族烃基,可以列举出与作为由上述 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基例示出的基团同样的基团。

[0035] 作为上述通式 (1) 中的、由 R⁴ 表示的无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基,可以列举出与上述 R¹ 的说明中例示出的基团同样的基团(其中,不含中断 R⁴ 与键合的氮原子的键合部的基团),

[0036] 作为由 R⁴ 表示的无取代的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,可以列举出四氢呋喃基、二氧杂环戊基、四氢吡喃基、吗啉基呋喃基、噻吩基、甲基噻吩基、己基噻吩基、苯并噻吩基、吡咯基、吡咯烷基、咪唑基、咪唑烷基、咪唑啉基、吡唑基、吡唑烷基、哌啶基以及哌啶基、以及用脂肪族烃基取代的四氢呋喃基、二氧杂环戊基、四氢吡喃基、吗啉基呋喃基、噻吩基、甲基噻吩基、己基噻吩基、苯并噻吩基、吡咯基、吡咯烷基、咪唑基、咪唑烷基、吡唑基、吡唑烷基、哌啶基以及哌啶基等,这些杂环基中的亚烷基部分以及杂环与烷基的键合部可以用 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-COO-$ 、 $-OCO-NR-$ 或 $-SiRR'$ 中断。其中,这些中断的 2 价基团设为不相邻的基团。

[0037] 作为上述脂肪族烃基,可以列举出作为由上述 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 1 ~

20 的脂肪族烃基例示出的基团。

[0038] R 和 R' 为无取代的脂肪族烃基,作为无取代的脂肪族烃基,可以列举出与作为由上述 R¹ 表示的无取代的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基例示出的基团同样的基团。

[0039] 作为由 R⁴ 表示的具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,可以列举出:上述说明过的无取代的杂环基的氢原子用氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羟基、巯基、-COOH 或 -SO₂H 取代后的杂环基。另外,在中断的基团中包括碳原子的情况下,以及具有取代基的情况下,包含这些碳原子数的数目为规定的碳原子数。

[0040] 作为由 R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 和 R¹² 表示的无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基、无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基、或者无取代或具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基,可以列举出与上述 R⁴ 的说明中例示出的基团同样的基团。

[0041] 作为由上述通式 (1) 表示的新型化合物,从 UV 感度、用于固化性组合物时的固化性优良的观点出发,优选为 R² 或 R³ 为苯基的化合物;R² 和 R³ 均不是氢原子的化合物;R² 和 R³ 彼此连接形成环的化合物;R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 中的至少一个为硝基的化合物;n 为 0 的化合物,进一步优选为 R² 和 R³ 彼此连接形成咪唑环或咪唑啉环的化合物;R² 和 R³ 彼此连接形成哌啶环的化合物;R¹⁰ 为硝基的化合物。

[0042] 另外,从 UV 感度优良、吸收波长的长波长化以及在树脂中的溶解性优良的观点出发,优选 R¹ 为无取代或具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族烃基的化合物,进一步优选 R¹ 为苯基、萘基、或用硝基、-COOH 或碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基(包括用 -O-、-COO-、-OCO-、-CO- 中断的基团)取代的苯基或萘基的化合物。

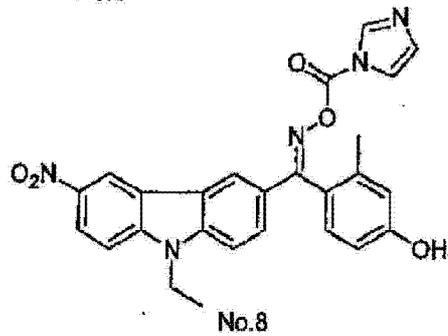
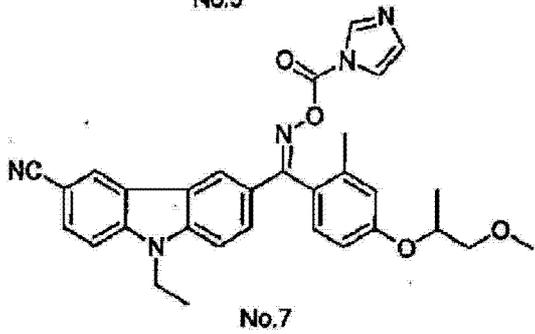
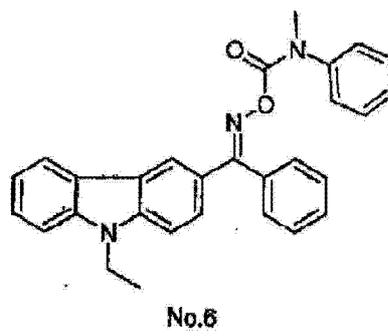
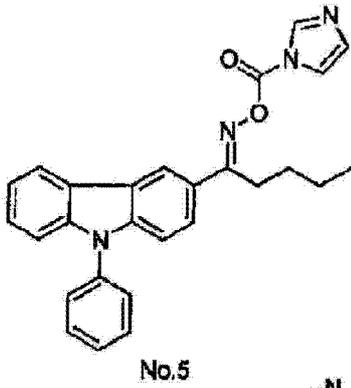
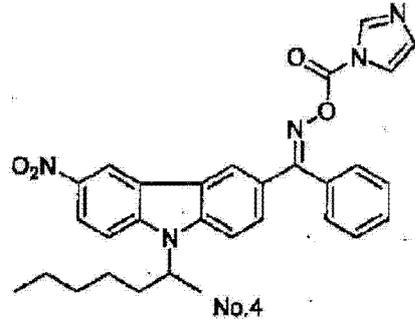
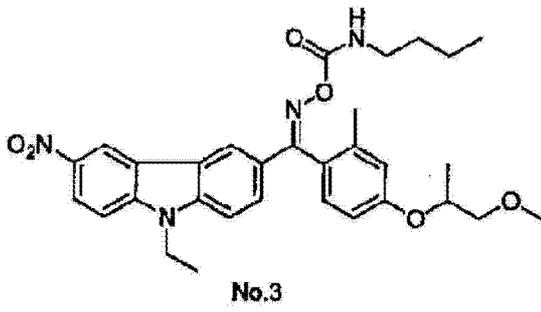
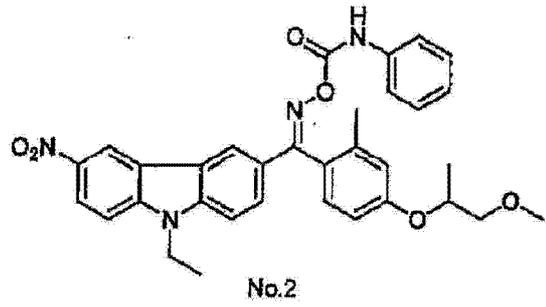
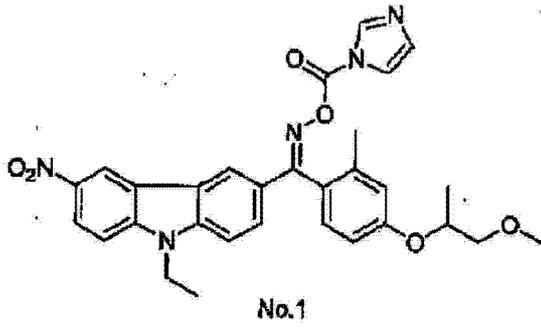
[0043] 另外,从 UV 感度优良、吸收波长的长波长化以及在树脂中的溶解性优良的观点出发,优选 R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 中的至少一个为氰基、羟基、羧基或巯基的化合物,更优选至少一个为硝基的化合物,特别优选 R¹⁰ 为硝基的化合物。

[0044] 另外,从 UV 感度优良、在树脂中的溶解性优良的观点出发,优选 R⁴ 为无取代或具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的脂肪族烃基(包括用 -O-、-COO-、-OCO-、-CO- 中断的基团)、苯基或萘基的化合物,更优选为碳原子数为 1 ~ 10 的无取代脂肪族烃基的化合物。

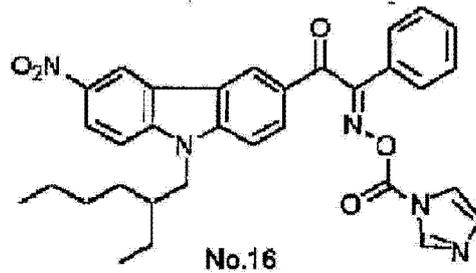
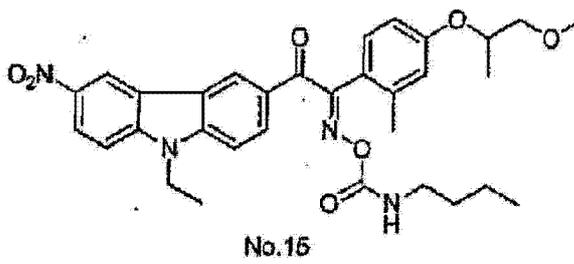
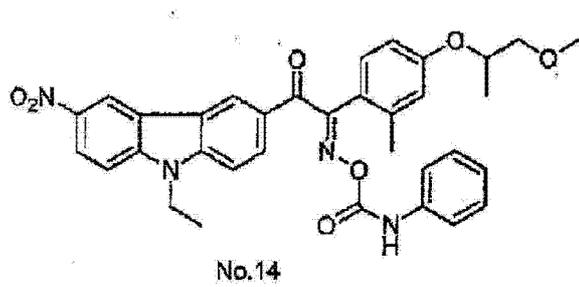
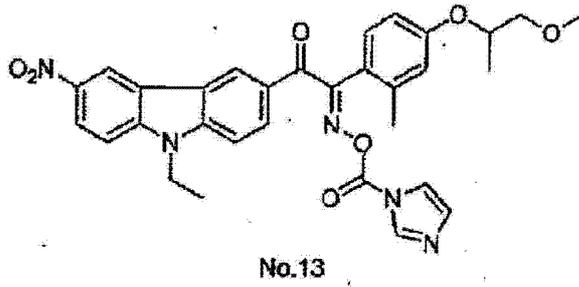
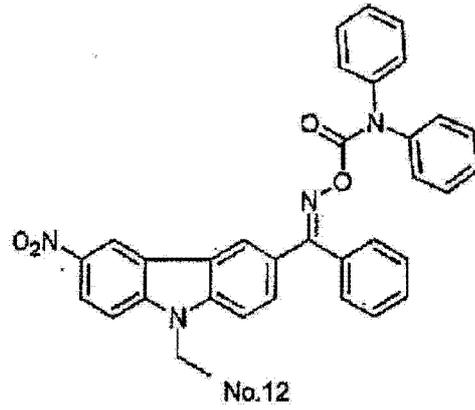
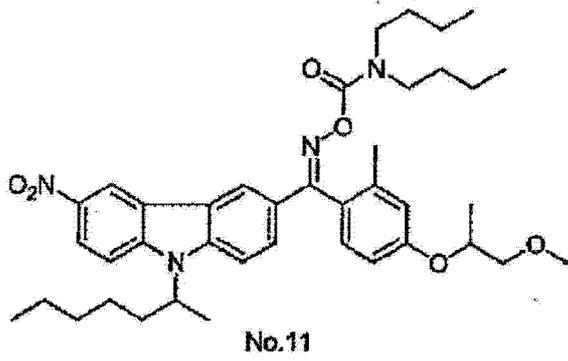
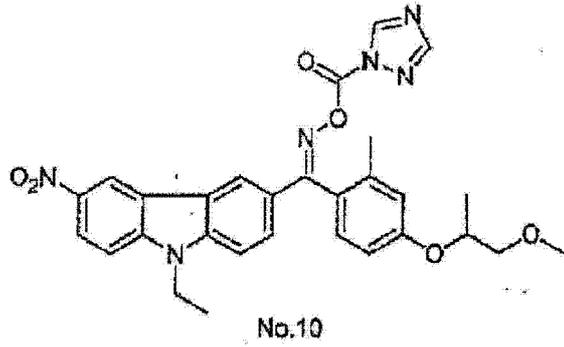
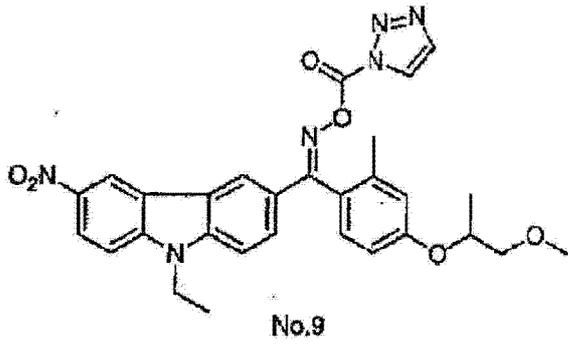
[0045] 另外,从 UV 感度优良、吸收波长的长波长化以及在树脂中的溶解性优良的观点出发,优选 R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 的至少一个为由 -CO-R¹² 表示的化合物,更优选 R¹⁰ 为 -CO-R¹² 的化合物,其中,特别优选 R¹² 为被卤原子取代的苯基。

[0046] 作为由上述通式 (1) 表示的新型化合物的具体例,可以列举出以下的化合物 No. 1 ~ No. 43。但是,本发明不受以下化合物的任何限制。

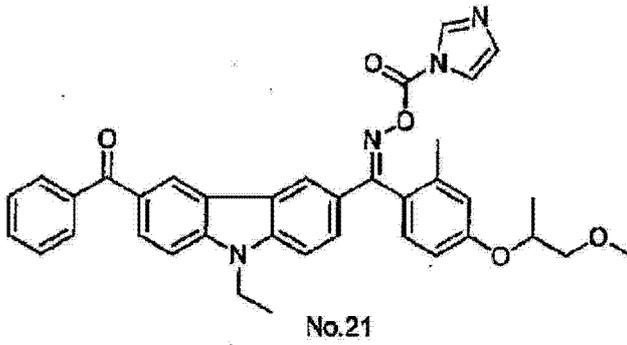
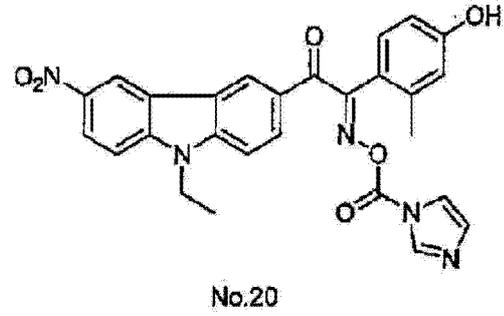
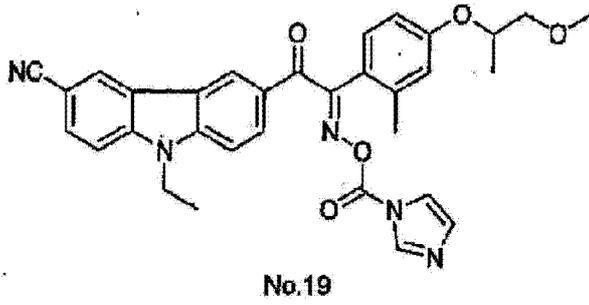
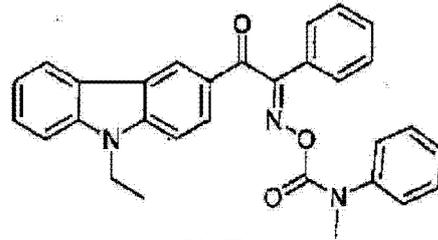
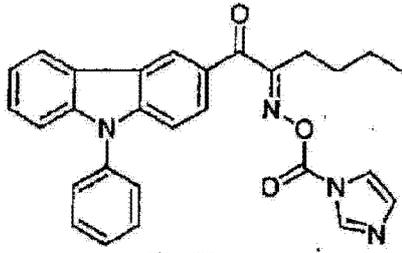
[0047]



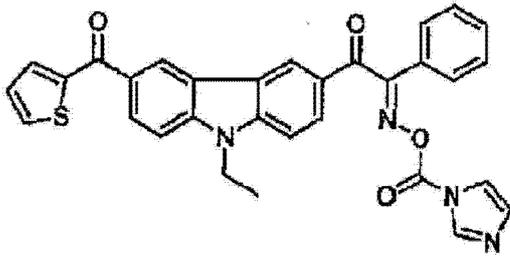
[0048]



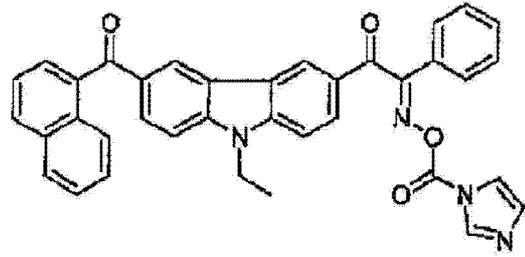
[0049]



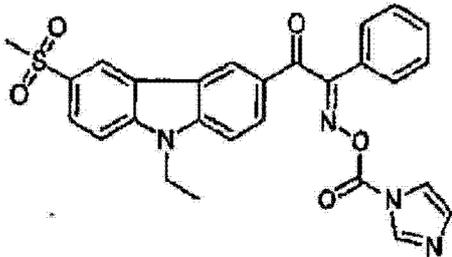
[0050]



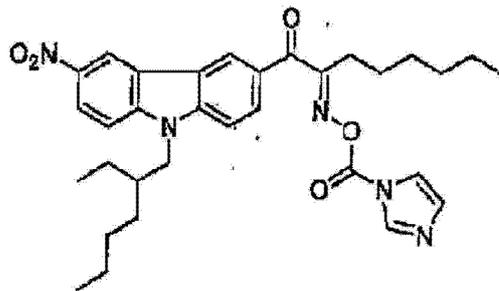
No.22



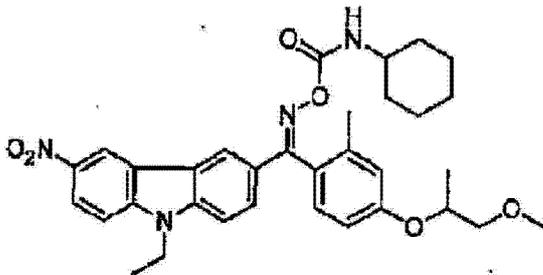
No.23



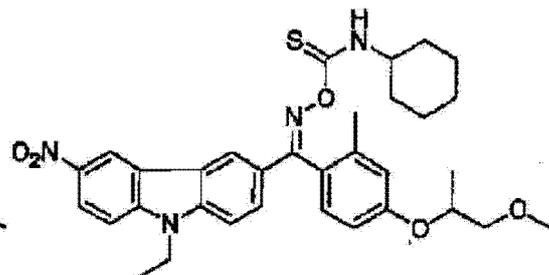
No.24



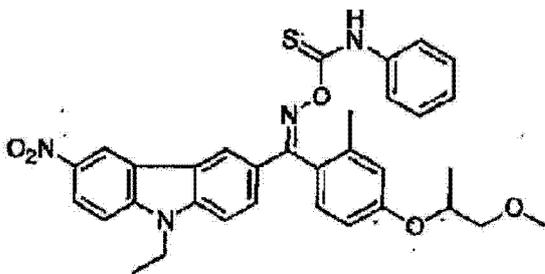
No.25



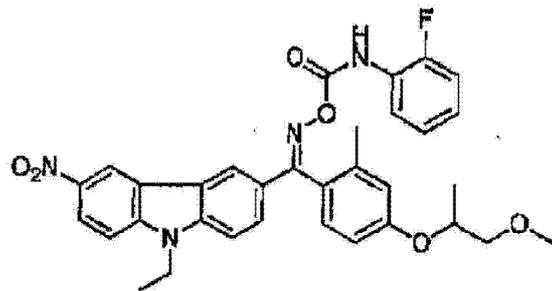
No.26



No.27

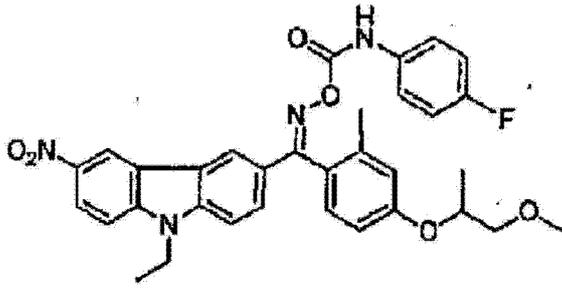


No.28

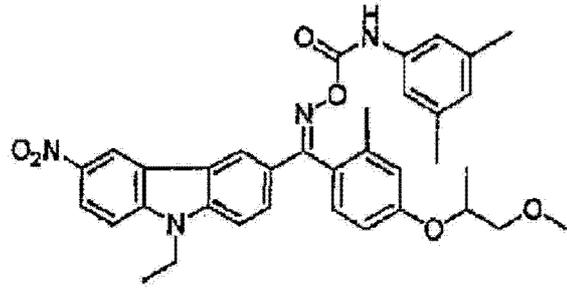


No.29

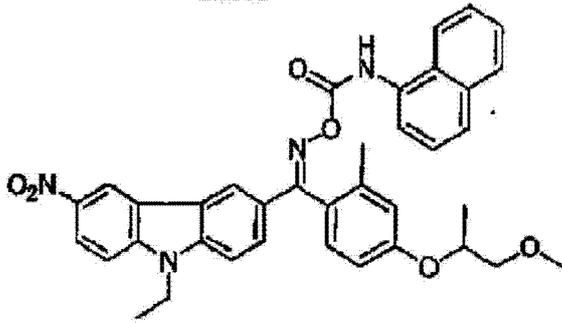
[0051]



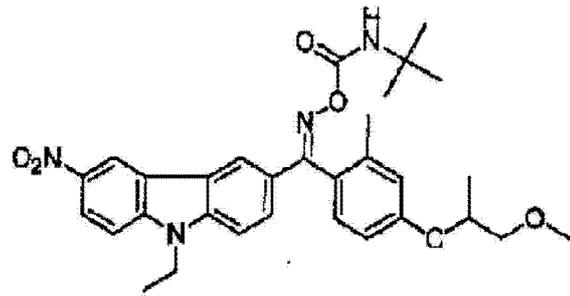
No.30



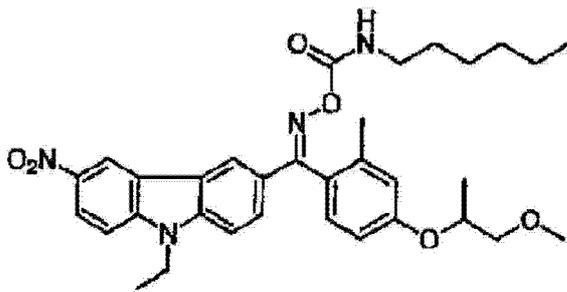
No.31



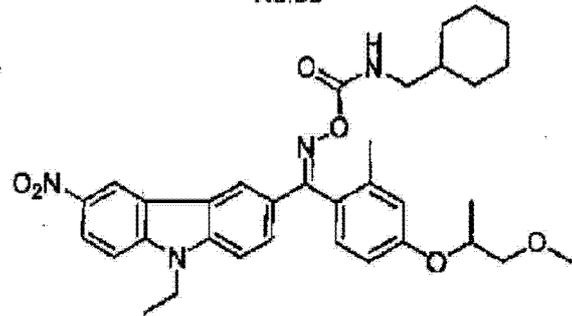
No.32



No.33

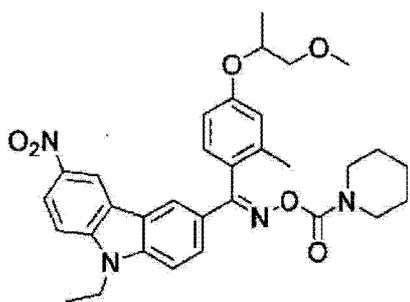


No.34

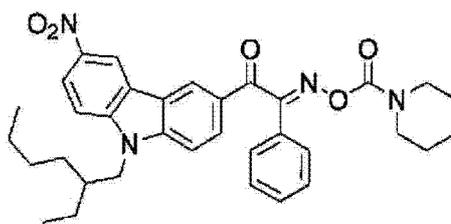


No.35

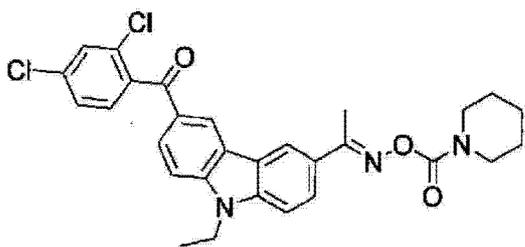
[0052]



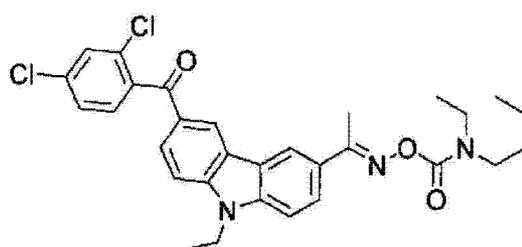
No.36



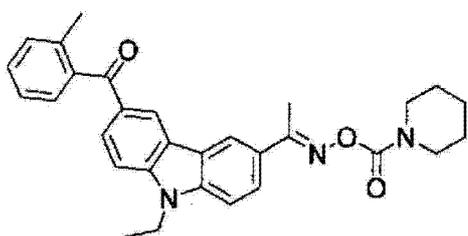
No.37



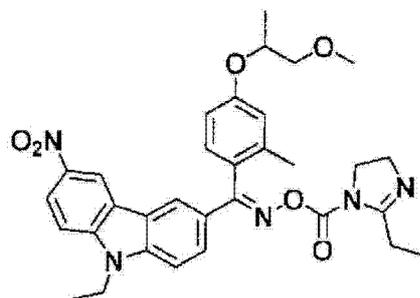
No.38



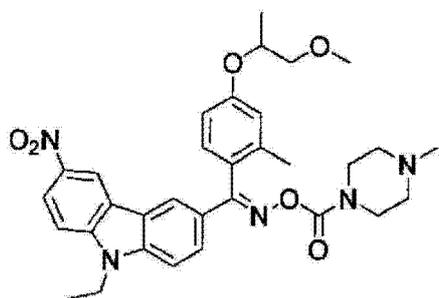
No.39



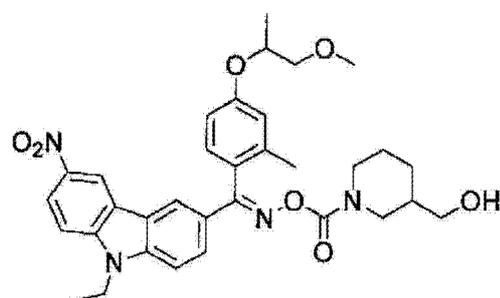
No.40



No.41



No.42



No.43

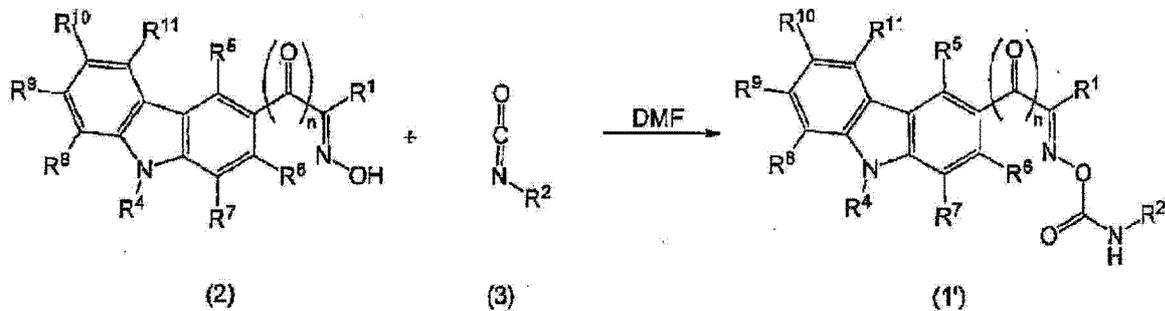
[0053] 由上述通式 (1) 表示的新型化合物没有特别限定, 可以通过例如下述 [化 7] 的方法来制造。

[0054] 即, 通过在二甲基甲酰胺 (DMF) 中使用催化剂使脒体 (2) 与异氰酸酯体 (3) 反应,

得到通式 (1) 的 R^3 为氢原子的新型化合物 (1')。为了向 R^3 中引入氢原子以外的基团,之后可以根据常规方法引入烷基链等。另外,在上述通式 (1) 中的 R^2 和 R^3 彼此连接与氮原子形成的环为咪唑环的化合物的合成中,能够以羧基二咪唑作为原料代替异氰酸酯体 3 来合成。

[0055] [化 7]

[0056]



[0057] (式中, R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 n 与上述通式 (1) 相同)。

[0058] 本发明的新型化合物从感光性树脂的固化性优良的方面、对能量射线的感度高的方面出发,可以作为以下说明的光产碱剂即光引发剂优选使用,此外,可以用于化学放大型抗蚀剂等。

[0059] 接着,对本发明的感光性树脂组合物进行说明。另外,关于没有特别说明的方面,适当应用本发明的新型化合物中的说明。

[0060] <(A) 光引发剂>

[0061] 本发明的感光性树脂组合物中,(A) 光引发剂包含至少一种由上述通式 (1) 表示的化合物。光引发剂中的由上述通式 (1) 表示的化合物的含量优选为 1 ~ 100 质量%,更优选为 50 ~ 100 质量%。

[0062] 本发明的感光性树脂组合物中,(A) 光引发剂的含量相对于 (B) 感光性树脂组合物 100 质量份,优选为 1 ~ 20 质量份,更优选为 1 ~ 10 质量份。(A) 光引发剂的含量低于 1 质量份时,有可能引起感度不足造成的固化不良等,超过 20 质量份时,有可能光照射时或加热时的挥发物增多。

[0063] <(B) 感光性树脂>

[0064] 本发明中使用的 (B) 感光性树脂表示以阴离子聚合性官能团或碱作为催化剂、固化温度发生低温化的树脂,是通过照射紫外线等能量射线发生聚合、固化的感光性树脂或固化温度发生低温化的固化树脂。上述阴离子聚合性官能团是指通过紫外线等活性能量射线利用由光产碱剂产生的碱能够聚合的官能团,例如,可以列举出:环氧基、环硫基、环状单体 (σ -戊内酯、 ϵ -己内酰胺)、异氰酸酯与醇产生的氨基甲酸酯键合形成的催化剂、(甲基)丙烯酰基的迈克尔加成催化剂等。作为 (B) 感光性树脂,例如,可以列举出:环氧树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、尼龙树脂、聚酯树脂等。这些树脂可以单独使用,也可以并用 2 种以上。其中,从快速进行反应和粘接性良好的观点出发,优选为环氧树脂。

[0065] 作为上述环氧树脂,例如,可以列举出:对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、间苯三酚 (phloroglucinol) 等单核多酚化合物的聚缩水甘油基醚化合物;二羟基萘、联苯酚、亚

甲基双酚（双酚 F）、亚甲基双（邻甲酚）、亚乙基双酚、异亚丙基双酚（双酚 A）、4,4'-二羟基二苯甲酮、异亚丙基双（邻甲酚）、四溴双酚 A、1,3-双（4-羟基枯基苯）、1,4-双（4-羟基枯基苯）、1,1,3-三（4-羟基苯基）丁烷、1,1,2,2-四（4-羟基苯基）乙烷、硫代双酚、磺基双酚、氧代双酚、酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基酚醛清漆、丁基酚醛清漆、辛基酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、萘烯酚等多核多酚化合物的聚缩水甘油基醚化合物；乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫代二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚 A-环氧乙烷加成物等多元醇类的聚缩水甘油基醚；马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油基酯类、以及甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物；N,N'-二缩水甘油基苯胺、双（4-(N-甲基-N'-缩水甘油基氨基)苯基)甲烷、二缩水甘油基邻甲苯胺等具有缩水甘油基氨基的环氧化物；乙烯基环己烯二环氧化物、二环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双（3,4-环氧-6-甲基环己基甲基）己二酸酯等环状烯烃化合物的环氧化物；环氧化聚丁二烯、环氧化丙烯腈-丁二烯共聚物、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等环氧化共轭二烯聚合物、三缩水甘油基异氰尿酸酯等杂环化合物。另外，这些环氧树脂可以通过末端异氰酸酯的预聚物发生内部交联而成的树脂或者通过多元的活性氢化合物（多酚、多胺、含羰基化合物、聚磷酸酯等）进行高分子量化后的树脂。

[0066] 上述环氧树脂中，从固化性优良的观点出发，优选为具有缩水甘油基的环氧树脂，更优选为 2 官能以上的具有缩水甘油基的环氧树脂。

[0067] 作为上述聚酰胺树脂，可以列举出：以作为二酸酐的亚乙基四羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、1,2,3,4-环己烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2,3,3-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐，以作为二胺的（邻、间或对）苯二胺、（3,3'-或 4,4'-）二氨基二苯基醚、二氨基二苯甲酮、（3,3'-或 4,4'-）二氨基二苯基甲烷等作为原料的树脂。

[0068] 作为上述聚氨酯树脂，可以列举出：以作为二异氰酸酯的甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等多官能异氰酸酯和聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等多元醇（多官能醇）作为原料的树脂等。

[0069] 另外，作为上述尼龙树脂，可以列举出：以 ϵ -己内酰胺、十二碳内酰胺等环状单体作为原料的树脂等。

[0070] 另外，作为上述聚酯树脂，可以列举出：以 δ -戊内酯、 β -丙内酯等环状单体作为原料的树脂等。

[0071] <(C) 添加剂>

[0072] 本发明的感光性树脂组合物中，作为任意成分，可以使用无机化合物、色料、潜在性环氧固化剂、链转移剂、增感剂、溶剂等添加剂。

[0073] 作为上述无机化合物，例如，可以列举出：氧化镍、氧化铁、氧化铍、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化钾、二氧化硅、氧化铝等金属氧化物；层状粘土矿物、米洛丽蓝、碳酸钙、碳酸镁、钴系、锰系、玻璃粉末（特别是玻璃粉）、云母、滑石、高岭土、亚铁氰化物、各

种金属硫酸盐、硫化物、硒化物、硅酸铝、硅酸钙、氢氧化铝、铂、金、银、铜等。这些无机化合物作为例如填充剂、防反射剂、导电材料、稳定剂、阻燃剂、机械强度提高剂、特殊波长吸收剂、疏油墨剂等使用。

[0074] 作为上述色料,可以列举出颜料、染料、天然色素等。这些色料可以单独使用或者混合 2 种以上使用。

[0075] 作为上述颜料,例如,可以使用亚硝基化合物;硝基化合物;偶氮化合物;重氮化合物;咕吨化合物;喹啉化合物;蒽醌化合物;香豆素化合物;酞菁化合物;异吲哚啉酮化合物;异吲哚啉化合物;喹吡啉酮化合物;蒽嵌蒽醌化合物;紫环酮化合物;茈化合物;二酮吡咯并吡咯化合物;硫靛化合物;二噁嗪化合物;三苯基甲烷化合物;喹啉酮化合物;萘四羧酸;偶氮染料、菁染料的金属络合物化合物;色淀颜料;通过炉法、槽法或加热法得到的炭黑、或者乙炔黑、科琴黑或灯黑等炭黑;用环氧树脂调节或被覆上述炭黑而成的材料,将上述炭黑预先在溶剂中通过树脂进行分散处理、吸附 20 ~ 200mg/g 的树脂而成的材料,将上述炭黑进行酸性或碱性表面处理而成的材料,平均粒径为 8nm 以上、DBP 吸油量为 90ml/100g 以下的炭黑,由 950℃ 下的挥发分中的 CO 以及 CO₂ 计算出的总氧量相对于表面积每 100m² 为 9mg 以上的炭黑;石墨、石墨化炭黑、活性碳、碳纤维、碳纳米管、微米螺旋碳、碳纳米角、碳气凝胶、富勒烯;苯胺黑、颜料黑 7、钛黑;氧化铬绿、米洛丽蓝、钴绿、钴蓝、锰系、亚铁氰化物、磷酸盐群青、普鲁士蓝、群青、钴蓝、翠铬绿、翡翠绿、硫酸铅、黄色铅、锌黄、铁丹(红色氧化铁(III))、镉红、合成铁黑、琥珀等有机或无机颜料。这些颜料可以单独使用,或者混合多种使用。

[0076] 作为上述颜料,也可以使用市售的颜料,例如,可以列举出:颜料红 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;颜料橙 13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71;颜料黄 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;颜料绿 7、10、36;颜料蓝 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、22、24、56、60、61、62、64;颜料紫 1、19、23、27、29、30、32、37、40、50 等。

[0077] 作为上述染料,可以列举出偶氮染料、蒽醌染料、靛染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料、茜素染料、吡啶染料、芪染料、噻唑染料、萘酚染料、喹啉染料、硝基染料、吲达胺染料、噁嗪染料、酞菁染料、菁染料等染料等,这些可以混合使用多种。

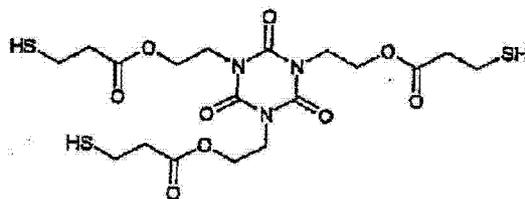
[0078] 作为上述潜在性环氧固化剂,例如,可以列举出:双氰胺、改性多胺、酰肼类、4,4'-二氨基二苯基砵、三氟化硼胺络盐、咪唑类、三聚氰二胺类、咪唑类、脲类以及鸟粪胺等。

[0079] 作为上述链转移剂或增感剂,通常使用含硫原子化合物。例如可以列举出:硫代乙醇酸、硫代苹果酸、硫代水杨酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、3-巯基丁酸、N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸、2-巯基烟酸、3-[N-(2-巯基乙基)氨基甲酰基]丙酸、3-[N-(2-巯基乙基)氨基]丙酸、N-(3-巯基丙酰基)丙氨酸、2-巯基乙磺酸、3-巯基丙磺酸、4-巯基丁磺酸、十二烷基(4-甲基硫代)苯基醚、2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、1-巯基-2-丙醇、3-巯基-2-丁醇、巯基苯酚、2-巯基乙基胺、2-巯基咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-3-吡啶酚、

2- 巯基苯并噻唑、巯基乙酸、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯) 等巯基化合物、将该巯基化合物氧化而得到的二硫化物、碘代乙酸、碘代丙酸、2- 碘代乙醇、2- 碘代乙磺酸、3- 碘代丙磺酸等碘代烷基化合物、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基异丁酸酯)、丁二醇双 (3- 巯基异丁酸酯)、己烷二硫醇、癸烷二硫醇、1, 4- 二甲基巯基苯、丁二醇双硫代丙酸酯、丁二醇双硫代乙醇酸酯、乙二醇双硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、丁二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、三羟乙基三硫代丙酸酯、二乙基噻吨酮、二异丙基噻吨酮、下述化合物 No. C1、三硫代丙酸三 (2- 羟乙基) 异氰脲酸酯等脂肪族多官能硫醇化合物、昭和电工公司制 KARENZ MT BD1、PE1、NR1 等。

[0080]

化合物No. C1



[0081] 作为上述溶剂,通常,可以使用能够溶解或分散上述各成分 (A) 光引发剂以及 (B) 感光性树脂等) 的溶剂,例如甲基乙基酮、甲基戊基酮、二乙基酮、丙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、2- 庚酮等酮类;乙醚、二噁烷、四氢呋喃、1, 2- 二甲氧基乙烷、1, 2- 二乙氧基乙烷、二丙二醇二甲基醚等醚系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸环己酯、乳酸乙酯、琥珀酸二甲酯、Texanol (酯醇) 等酯系溶剂;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等溶纤剂系溶剂;甲醇、乙醇、异或正丙醇、异或正丁醇、戊醇等醇系溶剂;乙二醇单甲基乙酸酯、乙二醇单乙基乙酸酯、丙二醇 -1- 单甲基醚 -2- 乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、3- 甲氧基丁基乙酸酯、乙氧基乙基丙酸酯等醚酯系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等 BTX 系溶剂;己烷、庚烷、辛烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;松节油、D- 柠檬烯、蒎烯等萜烯系烃油;矿油精、Swazol#310 (Cosmo 松山石油株式会社)、Solvesso#100 (Exxon 化学株式会社) 等石蜡系溶剂;四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷、1, 2- 二氯乙烷等卤代脂肪族烃系溶剂;氯苯等卤代芳香族烃系溶剂;卡必醇系溶剂;苯胺;三乙胺;吡啶;乙酸;乙腈;二硫化碳;N, N- 二甲基甲酰胺;N, N- 二甲基乙酰胺;N- 甲基吡咯烷酮;二甲基亚砷;水等,这些溶剂可以使用 1 种或者作为 2 种以上的混合溶剂使用。

[0082] 这些中,从碱显影性、图案形成性、制膜性、溶解性的观点出发,优选使用酮类或醚酯系溶剂、特别是丙二醇 -1- 单甲基醚 -2- 乙酸酯或环己酮。

[0083] 本发明的感光性树脂组合物中,溶剂的含量没有特别限定,只要是各成分均匀地分散或溶解、另外本发明的感光性树脂组合物呈现适合各用途的液状或糊状的量即可,通常,优选在本发明的感光性树脂组合物中的固体成分 (溶剂以外的全部成分) 的量达到 10 ~ 90 质量% 的范围内含有溶剂。

[0084] 另外,本发明的感光性树脂组合物通过使用有机聚合物,也可以改善固化物的特性。作为该有机聚合物,例如,可以列举出:聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸乙酯共聚物、聚 (甲基) 丙烯酸、苯乙烯 - (甲基) 丙烯酸共聚物、(甲基) 丙烯

酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙烷基共聚物、聚氯乙烯树脂、ABS树脂、尼龙6、尼龙66、尼龙12、聚氨酯树脂、聚碳酸酯聚乙烯醇缩丁醛、纤维素酯、聚丙烯酰胺、饱和聚酯、酚醛树脂、苯氧基树脂等。

[0085] 使用上述有机聚合物的情况下,其使用量相对于(B)感光性树脂100质量份优选为10~500质量份。

[0086] 在本发明的感光性树脂组合物中还可以并用表面活性剂、硅烷偶联剂、三聚氰胺化合物等。

[0087] 作为上述表面活性剂,可以使用全氟烷基磷酸酯、全氟烷基羧酸盐等氟表面活性剂;高级脂肪酸碱盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐等阴离子系表面活性剂;高级胺卤酸盐、季铵盐等阳离子系表面活性剂;聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯等非离子表面活性剂;两性表面活性剂;有机硅系表面活性剂等表面活性剂,它们也可以组合使用。

[0088] 作为上述硅烷偶联剂,例如可以使用信越化学公司制硅烷偶联剂,其中,优选使用KBE-9007、KBM-502、KBE-403等具有异氰酸酯基、甲基丙烯酰基或环氧基的硅烷偶联剂。

[0089] 作为上述三聚氰胺化合物,可以列举出(聚)羟甲基三聚氰胺、(聚)羟甲基甘脲、(聚)羟甲基苯并鸟粪胺、(聚)羟甲基脲等氮化合物中的活性羟甲基(CH_2OH 基)的全部或一部分(至少2个)经烷基醚化的化合物等。

[0090] 其中,作为构成烷基醚的烷基,可以列举出甲基、乙基或丁基,可以彼此相同,也可以不同。另外,未经烷基醚化的羟甲基可以在一分子内发生自缩合,也可以在二分子间缩合,其结果形成低聚物成分。

[0091] 具体而言,可以使用六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基甘脲、四丁氧基甲基甘脲等。

[0092] 这些中,从溶剂中的溶解性、从感光性树脂组合物中难以结晶析出的观点出发,优选为六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺等经烷基醚化的三聚氰胺。

[0093] 在本发明的感光性树脂组合物中,对于(A)光聚合引发剂以及(B)感光性树脂以外的任意成分(其中,无机化合物、色料、以及溶剂除外)的使用量,根据其使用目的适当选择,没有特别制限,但优选相对于(B)感光性树脂100质量份合计为50质量份以下。

[0094] 本发明的感光性树脂组合物可以照射能量射线形成固化物。该固化物根据用途以适当的形状形成。例如形成膜状的固化物的情况下,本发明的感光性树脂组合物可以通过旋涂机、辊涂机、棒涂机、模涂机、帘式涂布机、各种印刷、浸渍等的公知手段应用于钠玻璃、石英玻璃、半导体基板、金属、纸、塑料等支撑基体上。另外,也可以暂时在膜等支撑基体上实施后,转印到其它支撑基体上,其应用方法并无限定。

[0095] 作为使本发明的感光性树脂组合物固化时使用的能量射线的光源,可以利用由超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞灯、汞蒸气电弧灯、氙弧灯、碳弧灯、金属卤化物灯、荧光灯、钨灯、准分子灯、杀菌灯、发光二极管、CRT光源等得到的具有2000埃~7000埃的波长的电磁波能量或电子射线、X射线、放射线等高能量射线,优选使用发出波长300~450nm的光的超高压汞灯、汞蒸气电弧灯、碳弧灯、氙弧灯等。

[0096] 另外,通过在曝光光源中使用激光、在不使用掩模的情况下由计算机等的数字信息直接形成图像的激光直接描绘法由于不仅可谋求生产率的提高、而且还可谋求分辨率或

位置精度等的提高,因此是有用的,作为该激光,优选使用 340 ~ 430nm 波长的光,也可以使用准分子激光、氮激光、氩离子激光、氦镭激光、氦氖激光、氩离子激光、各种半导体激光和 YAG 激光等发出可见至红外区域的光的激光。在使用这些激光的情况下,优选加入吸收可见至红外的该区域的增感色素。

[0097] 另外,本发明的感光性树脂组合物的固化中,在上述能量射线的照射后通常需要进行加热,在固化率的方面优选 40 ~ 150°C 左右的加热。

[0098] 本发明的感光性树脂组合物可以用于如下各种用途:光固化性涂料或清漆;光固化性粘接剂;印刷电路板;彩电、PC 监视器、便携信息终端、数码相机等彩色显示的液晶显示元件中的滤色器;CCD 图像传感器的滤色器;等离子体显示面板用的电极材料;粉末涂布;印刷油墨;印刷版;粘接剂;齿科用组合物;凝胶涂层;电子工程用的光致抗蚀剂;电镀抗蚀剂;蚀刻抗蚀剂;干燥膜;焊锡抗蚀剂;用于制造各种显示用途用的滤色器的等离子体显示面板、电发光显示装置、以及 LCD 的制造工序中用于形成这些结构的抗蚀剂;用于封入电气以及电子部件的组合物;阻焊剂;磁记录材料;微小机械部件;波导;光开关;镀覆用掩模;蚀刻掩模;彩色试验系;玻璃纤维电缆涂料;丝网印刷用模版;通过立体光刻用于制造三维物体的材料;全息记录用材料;图像记录材料;微电子电路;脱色材料;用于图像记录材料的脱色材料;使用微囊的图像记录材料用的脱色材料;印刷电路板用光致抗蚀剂材料;UV 以及可见激光直接图像系用的光致抗蚀剂材料;印刷电路基板的逐个层叠中的电介质层形成中所使用的光致抗蚀剂材料或保护膜等,对其用途没有特别限制。

[0099] 本发明的感光性树脂组合物也可以用于形成液晶显示面板用间隔物以及用于形成垂直取向型液晶显示元件用突起。特别是作为用于同时形成垂直取向型液晶显示元件用的突起和间隔物的感光性树脂组合物是有用的。

[0100] 上述液晶显示面板用间隔物优选通过如下工序形成:(1) 在基板上形成本发明的感光性树脂组合物的涂膜的工序;(2) 在该涂膜上隔着具有规定的图案形状的掩模照射能量射线(光)的工序;(3) 曝光后的烘烤工序;(4) 使曝光后的覆膜显影的工序;和(5) 将显影后的该覆膜加热的工序。

[0101] 添加了色料的本发明的感光性树脂组合物优选作为构成滤色器中的 RGB 等各像素的抗蚀剂、形成各像素的隔壁的黑矩阵用抗蚀剂使用。另外,在添加疏油墨剂的黑矩阵用抗蚀剂的情况下,优选用于齿形角为 50° 以上的喷墨方式滤色器用隔壁。作为该疏油墨剂,优选使用含有氟系表面活性剂以及氟系表面活性剂的组合物。

[0102] 在用于上述喷墨方式滤色器用隔壁的情况下,通过由本发明的感光性树脂组合物形成的隔壁划分被转印体、在划分了的被转印体上的凹部上通过喷墨法赋予液滴而形成图像区域的方法来制造光学元件。此时,优选上述液滴含有着色剂,上述图像区域发生着色,在该情况下,通过上述制造方法制作的光学元件至少具有在基板上由多个着色区域构成的像素组和隔离该像素组的各着色区域的隔壁。

[0103] 本发明的感光性树脂组合物也可以作为保护膜或绝缘膜用组合物使用。此时,可以含有紫外线吸收剂、烷基化改性三聚氰胺和/或丙烯酸改性三聚氰胺、在分子中含有醇性羟基的 1 官能或 2 官能的(甲基)丙烯酸酯单体和/或二氧化硅溶胶。

[0104] 上述绝缘膜用于在可剥离的支撑基材上设置有绝缘树脂层的层叠体中的该绝缘树脂层,该层叠体利用碱水溶液能够显影,绝缘树脂层的膜厚优选为 10 ~ 100 μm。

[0105] 本发明的感光性树脂组合物通过含有无机化合物,可以作为感光性糊剂组合物使用。该感光性糊剂组合物可以用于形成等离子体显示面板的隔壁图案、电介质图案、电极图案以及黑矩阵图案等烧成物图案。

[0106] 实施例

[0107] 以下,列举实施例和比较例,对本发明进行更加详细地说明,但本发明不受这些实施例等的限定。

[0108] 实施例 1 ~ 12 示出本发明的新型化合物(光引发剂)的合成例,实施例 13 ~ 16 以及比较例 1 示出本发明的新型化合物以及比较化合物的光分解能力的评价,实施例 17 ~ 20 以及比较例 2 以及 3 示出本发明的新型化合物以及比较化合物的胺产生能力的评价,实施例 21 以及比较例 4 示出感光性树脂组合物的制备例以及评价。

[0109] [实施例 1] 化合物 No. 1 的合成

[0110] 在(E)-(9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟 50.0g(108mmol)和脱水 DMF242g 中加入羰基二咪唑(CDI)21.1g(130mmol),在 24℃下搅拌 3 小时。加入水和乙酸乙酯,进行油水分离,将有机层用水清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥、过滤后,进行脱溶剂。将所得到的粗产物 42.7g 从氯仿 220g 和二丁基醚 128g 中晶析,得到黄色固体 6.6g(收率 11.0%)。分析所得到的个体的 UV 光谱(λ_{\max} 、 ϵ)、TG-DTA(熔点/℃、外推点(分解点)/℃)、IR 光谱、¹H-NMR,确认为化合物 No. 1。将结果示于[表 1]~[表 3]。

[0111] [实施例 2] 化合物 No. 2 的合成

[0112] 在(E)-(9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟 6.00g(13mmol)、Adekastab BT11(ADEKA 株式会社制、月桂酸二丁基锡)0.2g 以及脱水 DMF38g 的溶液中加入异氰酸苯酯 5.1g(43mmol),在 25℃下搅拌 6 小时。加入水和乙酸乙酯,进行油水分离,将有机层用水清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥、过滤后,进行脱溶剂。将所得到的粗产物 9.6g 通过硅胶柱色谱进行纯化,得到淡黄色固体 2.3g(收率 34.8%)。分析所得到的个体的 UV 光谱(λ_{\max} 、 ϵ)、TG-DTA(熔点/℃、外推点(分解点)/℃)、IR 光谱、¹H-NMR,确认为化合物 No. 2。将结果示于[表 1]~[表 3]。

[0113] [实施例 3] 化合物 No. 3 的合成

[0114] 在(E)-(9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟 30.0g(65mmol)、Adekastab BT11(ADEKA 株式会社制、月桂酸二丁基锡)2.9g 以及脱水 DMF182g 的溶液中加入异氰酸丁酯 15.4g(156mmol),在 25℃下搅拌 8 小时。加入水和乙酸乙酯,进行油水分离,将有机层用水清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥、过滤后,进行脱溶剂。将所得到的粗产物 58.5g 通过硅胶柱色谱进行纯化,得到黄色固体 20.5g(收率 56.3%)。分析所得到的个体的 UV 光谱(λ_{\max} 、 ϵ)、TG-DTA(熔点/℃、外推点(分解点)/℃)、IR 光谱、¹H-NMR,确认为化合物 No. 3。将结果示于[表 1]~[表 3]。

[0115] [实施例 4] 化合物 No. 16 的合成

[0116] 将(Z)-1-(9-(2-乙基己基)-6-硝基-9H-咪唑-3-基)-2-(肟基)-2-苯乙酮 4.00g(8.48mmol)以及脱水 DMF14.40g 的溶液冷却至 5℃,加入二(1H-咪唑-1-基)甲酮 1.65g(10.18mmol),在 5℃下搅拌 2 小时。加入水和乙酸乙酯,进行油水分离,将有机层用水清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥、过滤后,进行脱溶剂。将所得到的粗产物 3.50g 通

过柱色谱法进行纯化,得到淡黄色固体 2.5g(收率 52.1%)。分析所得到的个体的 UV 光谱 (λ_{\max} 、 ϵ)、TG-DTA(熔点/°C、外推点(分解点)/°C)、IR 光谱、 $^1\text{H-NMR}$,确认为化合物 No. 16。将结果示于 [表 1] ~ [表 3]。

[0117] [实施例 5] 化合物 No. 36 的合成

[0118] 将 (9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟 9.23g 与三乙胺 4.05g 与二氯甲烷 75g 混合,冷却至 5°C。在搅拌的同时将氯碳酸对硝基苯酯 4.43g 溶解于二氯甲烷 15g 中,将得到的溶液用 30 分钟滴加。升温至室温,搅拌 1 小时。再次冷却至 5°C,滴加哌啶 1.87g。升温至室温,搅拌 1 小时。减压蒸馏除去溶剂,用乙酸乙酯提取,用 5% 氢氧化钠水溶液清洗 2 次。进一步用水清洗 4 次,用无水硫酸钠干燥。减压蒸馏除去溶剂,用乙酸乙酯进行晶析纯化,减压干燥,得到黄色结晶 6.84g(ODS 纯度 99%、收率 60%)。分析所得到的结晶的 UV 光谱 (λ_{\max} 、 ϵ)、TG-DTA(熔点/°C、外推点(分解点)/°C)、IR 光谱、 $^1\text{H-NMR}$,确认为化合物 No. 36。将结果示于 [表 1] ~ [表 3]。

[0119] [实施例 6] 化合物 No. 37 的合成

[0120] 将实施例 5 中的 (9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟变更为 1-(9-(2-乙基己基)-6-硝基-9H-咪唑-3-基)-2-(肟基)-2-苯乙酮 1.18g,以同样的当量进行反应、处理后,通过硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯 = 4/1 \rightarrow 3/1)纯化,得到淡黄色泡状物 0.65g(ODS 纯度 99%、收率 45%)。

[0121] [实施例 7] 化合物 No. 38 的合成

[0122] 将实施例 5 中的 (9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟变更为 (2,4-二氯苯基)(9-乙基-6-(1-(肟基)乙基)-9H-咪唑-3-基)甲酮 1.23g,以同样的当量进行反应、处理后,用环戊基甲基醚进行晶析纯化,进一步用乙酸乙酯进行热清洗,得到淡黄色结晶 0.51g(ODS 纯度 94%、收率 34%)。

[0123] [实施例 8] 化合物 No. 39 的合成

[0124] 将实施例 5 中的 (9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟变更为 (2,4-二氯苯基)(9-乙基-6-(1-(肟基)乙基)-9H-咪唑-3-基)甲酮的 1.23g,再将哌啶变更为乙基丁基胺,以同样的当量进行反应、处理后,通过硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯 = 3/2)纯化,得到淡褐色泡状物 1.06g(ODS 纯度 99%、收率 64%)。

[0125] [实施例 9] 化合物 No. 40 的合成

[0126] 将实施例 5 中的 (9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基)(4-((1-甲氧基丙烷-2-基)氧)-2-甲基)甲酮肟变更为 (9-乙基-6-(1-(肟基)乙基)-9H-咪唑-3-基)(邻甲基)甲酮 1.23g,以同样的当量进行反应、处理后,通过硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯 = 3/2)纯化,得到淡褐色泡状物 0.79g(ODS 纯度 99%、收率 49%)。

[0127] [实施例 10] 化合物 No. 41 的合成

[0128] 将实施例 5 中的哌啶变更为 2-丙基-2-咪唑啉,以同样的当量进行反应、处理后,通过硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯 = 5/1)纯化,得到黄色结晶 1.13g(ODS 纯度 86%,收率 63%)。

[0129] [实施例 11] 化合物 No. 42 的合成

[0130] 将实施例 5 中的哌啶变更为 N-甲基哌啶,以同样的当量进行反应、处理后,通过

硅胶柱色谱法（己烷 / 乙酸乙酯 = 5/1）纯化，得到黄色结晶 4.66g (ODS 纯度 98%、收率 79%)。

[0131] [实施例 12] 化合物 No. 43 的合成

[0132] 将实施例 5 中的哌啶变更为 3-哌啶甲醇，以同样的当量进行反应、处理后，通过硅胶柱色谱法（乙酸乙酯 / 甲醇 = 10/1）纯化，得到橙黄色结晶 4.55g (ODS 纯度 99%、收率 75%)。

[0133] 表 1

[0134]

实施例	化合物	λ_{\max}^{*1} (nm)	ϵ	熔点 /°C	外推点 (分解点) /°C
1	No.1	369	7.7E+03	-	147
2	No.2	370	6.4E+03	-	81
3	No.3	370	6.5E+03	-	173
4	No.16	366	2.4E+04	167	183
5	No.36	368	1.3E+04	153	270
6	No.37	363	2.0E+04	-	243
7	No.38	344	1.9E+04	206	242
8	No.39	344	2.0E+04	-	260
9	No.40	340	1.9E+04	-	262
10	No.41	372	1.3E+04	-	200
11	No.42	372	1.3E+04	-	257
12	No.43	374	1.3E+04	-	241

[0135] * 实施例 1 ~ 4 的测定溶剂使用氯仿，实施例 5 ~ 12 的测定溶剂使用甲醇。

[0136] 表 2

[0137]

实施例	化合物	IR吸收光谱 (cm^{-1})
1	No.1	3119, 2974, 2927, 1793, 1611, 1572, 1514, 1486, 1449, 1381, 1323, 1293, 1275, 1235, 1176, 1144, 1112, 1096, 1013, 977, 912, 888, 865, 827, 812, 793, 751, 730, 650
2	No.2	3356, 3268, 3064, 2980, 2931, 1745, 1712, 1602, 1545, 1516, 1485, 1444, 1361, 1329, 1275, 1236, 1200, 1155, 1130, 1097, 1019, 977, 753
3	No.3	3399, 2958, 2932, 2873, 1736, 1630, 1602, 1513, 1499, 1485, 1379, 1329, 1275, 1236, 1174, 1154, 1129, 1097, 973, 936, 752
4	No.16	2959, 2931, 2873, 1800, 1665, 1625, 1592, 1583, 1513, 1485, 1466, 1456, 1379, 1327, 1313, 1276, 1233, 1201, 1142, 1093, 998, 956, 930, 917, 891, 873, 851, 828, 801, 760, 745, 683, 651, 630, 544
5	No.36	2933, 1730, 1602, 1512, 1499, 1450, 1425, 1322, 1225, 1139, 1128, 1096, 1051, 1019, 998, 973, 922, 885, 872, 848, 812, 748, 728, 655, 634.
6	No.37	2927, 2855, 1728, 1666, 1626, 1593, 1514, 1481, 1420, 1330, 1306, 1219, 1197, 1129, 1091, 1014, 950, 911, 797, 744, 689, 651, 627.
7	No.38	2980, 2933, 2863, 1718, 1663, 1623, 1587, 1426, 1372, 1351, 1320, 1307, 1285, 1276, 1256, 1227, 1141, 1162, 1130, 1098, 1047, 1021, 999, 962, 932, 903, 868, 819, 779, 759, 747, 714, 636, 530, 495, 428.
8	No.39	2929, 2871, 1720, 1657, 1626, 1587, 1484, 1468, 1413, 1371, 1289, 1272, 1239, 1141, 1126, 1100, 1038, 986, 957, 934, 916, 813, 796, 756, 716, 631, 575, 497.
9	No.40	2932, 2853, 1716, 1650, 1626, 1590, 1417, 1295, 1269, 1249, 1222, 1127, 1107, 1046, 1018, 987, 918, 807, 749, 733, 632.
10	No.41	2964, 2930, 2874, 1732, 1642, 1599, 1522, 1482, 1452, 1358, 1305, 1232, 1093, 985, 959, 890, 864, 813, 794, 749, 728
11	No.42	2937, 2792, 1730, 1604, 1512, 1487, 1449, 1415, 1310, 1275, 1224, 1114, 1064, 1003, 987, 977, 943, 867, 814, 791, 741, 728
12	No.43	3431, 2975, 2920, 2856, 1709, 1599, 1512, 1498, 1482, 1466, 1422, 1324, 1230, 1173, 1110, 1046, 989, 889, 812, 750, 728

[0138] 表 3

[0139]

实施例	化合物	溶剂	¹ H-NMR(ppm(多重度, 质子数))
1	No.1	DMSO	1.29(d, 3H), 1.37(t, 3H), 2.14(s, 3H), 3.32(s 3H), 3.52(m, 2H), 4.58(m, 2H), 4.76(m, 1H), 7.00(d, 1H), 7.07(s, 2H), 7.21(s, 1H), 7.22(d, 1H), 7.83(s, 1H), 7.87(m, 3H), 8.38(d, 1H), 8.61(s, 1H), 9.33(s, 1H)
2	No.2	CDCl ₃	1.41(d, 3H), 1.50(t, 3H), 2.18(s, 3H), 3.46(s, 3H), 3.53(q, 1H), 3.66(q, 1H), 4.44(m, 2H), 4.64(m, 1H), 6.87(d, 1H), 6.92(s, 1H), 7.07(d, 1H), 7.14(m, 2H), 7.24-7.36(m, 3H), 7.46(d, 2H), 7.52(brs, 1H), 7.96(d, 1H), 8.16(s, 1H), 8.40(d, 1H), 8.96(s, 1H)
3	No.3	CDCl ₃	0.96(t, 3H), 1.38-1.44(m, 5H), 1.48(t, 3H), 1.57-1.63(m, 2H), 2.14(s, 3H), 3.33-3.38(m, 2H), 3.45(s, 3H), 3.52(q, 1H), 3.64(q, 1H), 4.43(m, 2H), 4.62(m, 1H), 6.31(m, 1H), 6.84(d, 1H), 6.89(s, 1H), 7.02(d, 1H), 7.44(d, 2H), 7.84(d, 1H), 8.17(s, 1H), 8.40(d, 1H), 8.95(s, 1H)
4	No.16	CDCl ₃	0.83(t, 3H), 0.92(t, 3H), 1.21-1.43(m, 8H), 2.03(t, 1H), 4.25(m, 2H), 6.88(s, 1H), 7.10(s, 1H), 7.47(t, 3H), 7.56(d, 2H), 7.67(s, 1H), 7.85(d, 2H), 8.22(d, 1H), 8.24(d, 1H), 8.73(s, 1H), 9.02(d, 1H)
5	No.36	CDCl ₃	8.94 (d, 1H), 8.39 (dd, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.15 (dd, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.90 (dd, 1H), 4.67 (ddt, 1H), 4.44 (q, 2H), 3.68 (dd, 1H), 3.57 (dd, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.48 (br, 2H), 3.01 (br, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.56 (br, 4H), 1.50 (t, 3H), 1.41 (d, 3H), 1.39 (br, 2H).
6	No.37	CDCl ₃	9.07 (d, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.45 (dd, 1H), 8.19 (d, 1H), 7.84 (d, 2H), 7.54-7.41 (m, 5H), 4.27 (d, 2H), 3.37 (br, 2H), 2.91 (br, 2H), 2.10-2.00 (m, 1H), 1.50-0.99 (m, 14H), 0.94 (t, 3H), 0.86 (t, 3H).
7	No.38	CDCl ₃	8.49 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.49-7.41 (m, 4H), 4.42 (q, 2H), 3.57 (br, 4H), 2.49 (s, 3H), 1.65 (br, 6H), 1.49 (t, 3H).
8	No.39	CDCl ₃	8.50 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.13 (dd, 1H), 7.97 (dd, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.49-7.39 (m, 4H), 4.42 (q, 2H), 3.42 (q, 2H), 3.36 (t, 2H), 2.49 (s, 3H), 1.65 (s, 2H), 1.49 (t, 3H), 1.40 (q, 2H), 1.30-1.20 (m, 3H), 0.98 (t, 3H).
9	No.40	CDCl ₃	8.49 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.13 (dd, 1H), 7.99 (dd, 1H), 7.48-7.29 (m, 6H), 4.42 (q, 2H), 3.57 (br, 4H), 2.48 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 1.65 (br, 6H), 1.49 (t, 3H).
10	No.41	CDCl ₃	8.94 (d, 1H), 8.38 (dd, 1H), 8.19 (d, 1H), 8.08 (dd, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.91 (d, 1H), 4.66 (tq, 1H), 4.44 (q, 1H), 3.73 (t, 2H), 3.68-3.64 (m, 1H), 3.57-3.54 (m, 1H), 3.46 (s, 1H), 3.51-3.40 (m, 1H), 2.61-2.49 (m, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.65 (tq, 2H), 1.50 (t, 3H), 1.40 (d, 3H), 0.95 (t, 3H).
11	No.42	CDCl ₃	8.93 (s, 1H), 8.38 (d, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.89 (d, 1H), 4.66 (sex, 1H), 4.43 (q, 2H), 3.66 (dd, 1H), 3.55 (dd, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.09 (br, 2H), 2.34 (br, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.20 (br, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.66 (br, 2H), 1.49 (t, 3H), 1.39 (d, 3H)
12	No.43	CDCl ₃	8.93 (s, 1H), 8.38 (d, 1H), 8.18 (br, 2H), 7.47 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.90 (d, 1H), 4.65 (sex, 1H), 4.43 (q, 2H), 4.05 (br, 1H), 3.85 (br, 1H), 3.66 (dd, 1H), 3.55 (dd, 1H), 3.46 (s, 3H), 3.42 (br, 1H), 3.19 (br, 1H), 2.84 (br, 1H), 2.45 (br, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.90 (br, 1H), 1.77 (br, 1H), 1.68 (br, 1H), 1.49 (t, 3H), 1.48 (br, 1H), 1.39 (d, 3H), 1.28 (br, 1H)

[0140] [实施例 13 ~ 16 以及比较例 1] 光分解能力的评价

[0141] 将下述 [表 4] 所述的化合物在乙腈 / 水 = 90/10 (v) 溶液中稀释, 制备浓度为 100ppm 的溶液, 得到样品。将以超高压汞灯作为光源的光在 100mJ/cm²、1000mJ/cm²、

10000mJ/cm²(i 射线中的累积量)的条件下对制备的样品进行照射,考察下述[表4]所述的化合物的分解性。

[0142] 在分解性的评价中,使用 HPLC 以未照射时的峰作为 0,用%表示分解了的量。

[0143] HPLC:日立 High Technologies 公司制、UV 检测器 L-2400

[0144] 展开溶剂:乙腈/水/三乙胺/乙酸=90/10/0.2/0.2

[0145] 流速:1ml/分钟

[0146] 色谱柱:Inertsil ODS-2

[0147] 柱温:40℃

[0148] 检测:254nm

[0149] 表 4

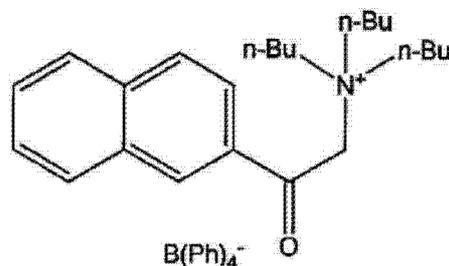
[0150]

	化合物	照射量 /mJ/cm ²		
		100	1000	10000
实施例13	No. 1	32	90	>95
实施例14	No. 2	19	90	>95
实施例15	No. 3	22	80	>95
实施例16	No. 16	40	>95	>95
比较例1	比较例1*2	0	5	45

[0151] *2:

[0152] 比较 1

[0153]



[0154] 由上述[表4]的结果可知,本发明的新型化合物对于UV光具有高分解性,由此,通过分解产生的碱量多,在固化性组合物中显示高感度的固化性。

[0155] [实施例17~20以及比较例2以及3]胺产生率的测定

[0156] 将[表5]所述的化合物0.04mmol在甲醇/四氢呋喃=1/1(重量比)溶液28g中稀释,制备化合物溶液。对制备的溶液3.5g照射以超高压汞灯作为光源的光10000mJ/cm²(i射线中的累积量)。取照射后的溶液2.8g,用甲醇稀释,使用平沼自动滴定装置COM-1600进行滴定(滴定液:0.01mol/L盐酸)。另外,以二甲基苄基胺0.04mmol的甲醇溶液作为标准滴定,由各滴定值求出胺产生率。将结果示于[表5]。

[0157] 表 5

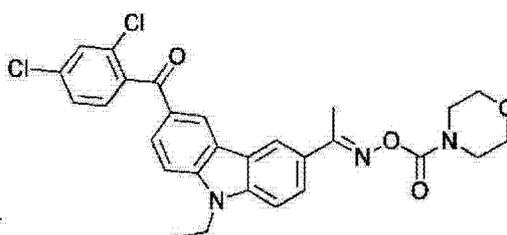
[0158]

化合物	MeOH/THF = 1/1(wt/wt) 溶液

实施例 17	No. 36	80
实施例 18	No. 31	56
实施例 19	No. 39	68
实施例 20	No. 40	68
比较例 2	比较 2 ^{*3}	46
比较例 3	比较 3 ^{*4}	48

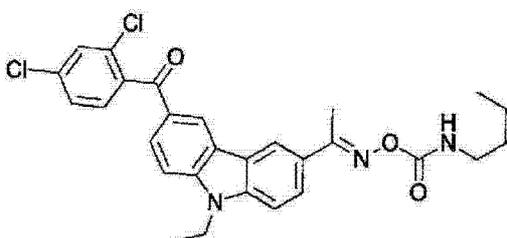
[0159] *3 : 比较 2

[0160]



[0161] *4 : 比较 3

[0162]



[0163] [实施例 21 以及比较例 4] 感光性树脂组合物的制备例以及评价

[0164] 将作为 (A) 光引发剂成分的下述 [表 6] 所述的化合物 5 质量份、作为 (B) 感光性树脂成分的 EP-4901 (ADEKA 株式会社制、双酚 F 型缩水甘油基醚) 52 质量份、以及作为 (C) 添加剂成分的 Karenz MT BD1 (昭和电工公司制、环氧固化剂) 43 质量份混合, 用三辊磨机进行混炼, 分别得到实施例 21 以及比较例 4 的感光组成树脂组合物。关于所得到的感光性树脂组合物, 没有进行利用超高压汞灯的 UV 光的照射, 以及在 200mJ/cm² 的 UV 光照射后 60℃ 下加热 60 分钟, 测定固化率。固化率是以在 5000mJ/cm² 的 UV 光照射后在 120℃ 下固化 60 分钟时的 FI-IR 中的 (3450cm⁻¹ 的峰强度) / (1510cm⁻¹ 的峰强度) 的值作为固化率 100%, 作为相对值求出。将结果示于下述 [表 6]。

[0165] 表 6

[0166]

	化合物	固化率 /%	
		0mJ/cm ²	200mJ/cm ²
实施例21	No.1	0	>95
比较例4	比较1	0	34

[0167] 由上述表 6 的结果可知,没有照射 UV 光的情况下,均不发生固化,但在照射后加热的情况下,本发明的感光性树脂组合物显示高固化率。由此可知,本发明的新型化合物作为光引发剂优良。