

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102161638 A

(43) 申请公布日 2011.08.24

(21) 申请号 201110030385.2

C07F 7/10 (2006.01)

(22) 申请日 2011.01.19

C07F 9/28 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 2/48 (2006.01)

2010-024575 2010.02.05 JP

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(71) 申请人 JSR 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 岩泽晴生 一户大吾

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

C07D 209/86 (2006.01)

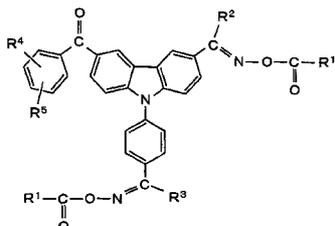
权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

新型化合物以及含有该化合物的放射线敏感性组合物

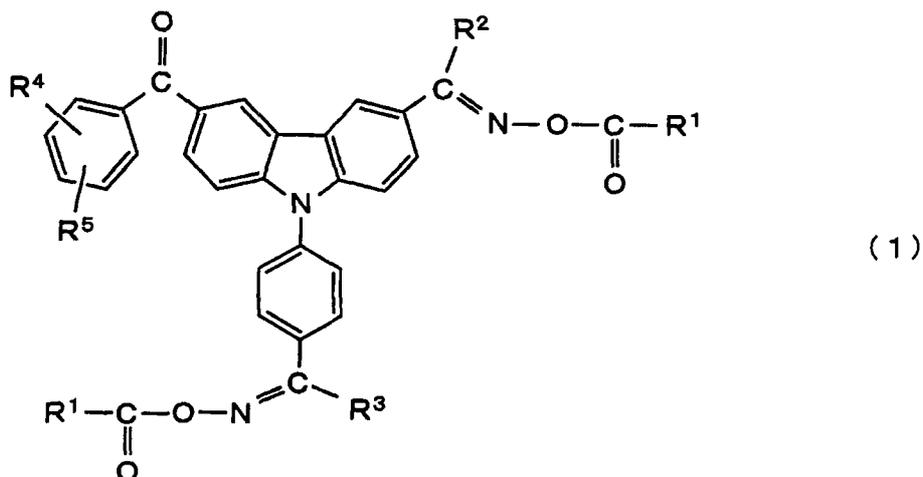
(57) 摘要

本发明涉及一种新型化合物以及含有该化合物的放射线敏感性组合物。本发明的目的在于提供一种新化合物,该化合物的升华性低,作为光聚合引发剂使用时,具有高的放射线灵敏度,而且溶解性优异;以及提供可以形成具有高的表面硬度和透明性的固化膜的放射线敏感性组合物。本发明的第一方案是下述式(1)所示的化合物。本发明的第二方案是一种放射线敏感性组合物,该放射线敏感性组合物包含[A]作为光聚合引发剂的上述化合物,以及[B]具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物。上述放射线敏感性组合物优选进一步含有[C]碱可溶性树脂。



(1)

1. 一种下述式 (1) 所示的化合物,



式 (1) 中,  $R^1$  是碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 4 ~ 20 的环烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷基、2- 呋喃基、2- 糠基、2- 噻吩基、2- 噻吩甲基、苯基或萘基, 该苯基或萘基的氢原子的一部分或全部可以被碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基或卤原子取代;

$R^2$  和  $R^3$  各自独立地是碳原子数为 1 ~ 12 的烷基或者碳原子数为 3 ~ 10 的环烷基;

$R^4$  是氢原子、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基、卤原子、2- 呋喃基、2- 糠基、2- 噻吩基或者 2- 噻吩甲基;

$R^5$  是磺基或者  $\text{SO}_2\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{R}^7)_2$ 、 $\text{PO}(\text{R}^8)_2$  或者  $\text{Si}(\text{R}^9)_3$  所示的基团;

$R^6$  是氢原子、甲基、碳原子数为 2 ~ 12 的烷基、苯基或者萘基, 上述碳原子数为 2 ~ 12 的烷基的氢原子的一部分或者全部可以被由羧基、甲氧羰基、乙氧羰基、碳原子数为 1 ~ 6 的酰氧基、苯甲酰氧基和碳原子数为 1 ~ 20 的酰基构成的群组中选出的至少 1 种基团取代, 上述苯基或者萘基的氢原子的一部分或者全部可以被碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基或者卤原子取代;

$R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  各自独立地是碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、苯基或者萘基, 该苯基或者萘基的氢原子的一部分或者全部可以被碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基或者卤原子取代。

2. 根据权利要求 1 所记载的化合物, 其中上述  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各自独立地是碳原子数为 1 ~ 8 的烷基, 上述  $R^5$  是  $\text{SO}_2\text{R}^6$ 、 $\text{PO}(\text{R}^8)_2$  或者  $\text{Si}(\text{R}^9)_3$  所示的基团, 上述  $R^6$  是氢原子的一部分或全部被乙酰氧基取代的碳原子数为 2 ~ 6 的烷基, 上述  $R^8$  是苯基, 上述  $R^9$  是碳原子数为 1 ~ 6 的烷基。

3. 一种放射线敏感性组合物, 其包括:

[A] 作为光聚合引发剂的权利要求 1 或 2 所记载的化合物, 以及

[B] 具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物。

4. 根据权利要求 3 所记载的放射线敏感性组合物, 其进一步含有 [C] 碱可溶性树脂。

5. 由权利要求 3 或权利要求 4 所记载的放射线敏感性组合物形成的固化膜。

## 新型化合物以及含有该化合物的放射线敏感性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为光聚合引发剂而有用的新型化合物以及含有该新型化合物的放射线敏感性组合物。

### 背景技术

[0002] 放射线敏感性组合物由于可以通过涂布工艺大量且容易地形成固化物,该固化物的微细加工也容易等优点,所以除了作为液晶装置、半导体装置制作用材料等以外,还广泛用于光固化性油墨、感光性印刷版等中。这种放射线敏感性组合物代表性包含具有乙烯基不饱和键的聚合性化合物以及光聚合引发剂。在上述固化物形成工艺中,可以通过将该放射线敏感性组合物涂布到玻璃基板等上形成覆膜,接着通过具有水银灯的曝光装置对该覆膜曝光,可以形成作为固化物的固化膜。

[0003] 水银灯是在紫外~可见光波长区域具有水银特有的亮线光谱的灯,在 254nm、365nm、405nm 等具有强度大的水银灯特有的亮线。其中,开发出了有效利用 365nm、405nm 的亮线的高放射线灵敏度的光聚合引发剂(例如,参照专利文献 1)。

[0004] 上述这种高放射线灵敏度的光聚合引发剂大多是在可见光区域具有极大吸收的化合物,大多情况下略微带有红色。而且,如果使用略微带有红色的光聚合引发剂,固化膜也同样略微呈现红色,透明性降低,所以可能无法适用于适合液晶装置等使用的在可见光区域必须有高的透过性的固化膜。

[0005] 另一方面,目前使用的乙酰苯类引发剂(例如,参照专利文献 2)由于在 300nm 附近具有极大吸收,所以光聚合引发剂自身也大致是白色的,使用乙酰苯类引发剂的固化膜在可见光区域显示高的透明性。但是,这种乙酰苯类引发剂的放射线灵敏度低,为了得到具有足够表面硬度的膜,必须要高的曝光量。此外,由于乙酰苯类引发剂具有升华性,所以近年来发现由于升华导致烘焙炉或曝光时的光掩模的污染等问题(例如,参照专利文献 3)。

[0006] 相对于此,开发出了一种特定的脲酯化合物,该化合物是低挥发性且高放射线灵敏度,可以作为即使含有大量着色颜料也可以形成固化膜的光引发剂,且具有至少两个脲酯基(例如,参照专利文献 4)。然而,该脲酯化合物由于是用于形成着色的抗蚀膜的光引发剂,所以没有考虑使用该光引发剂的固化膜的透明性。另外,认为上述脲酯化合物对放射线敏感性组合物的溶解性还不足,具有改良的余地。

[0007] 根据上述问题,希望开发出一种升华性低,作为光聚合引发剂使用时,显示出高的放射线灵敏度,作为放射线敏感性组合物的光聚合引发剂使用时,可以得到具有高的透明性和表面硬度的固化膜,而且对放射线敏感性组合物的溶解性高的化合物。

[0008] **【现有技术文献】**

[0009] **【专利文献】**

[0010] **【专利文献 1】**日本特开 2001-233842 号公报

[0011] **【专利文献 2】**日本特开昭 58-157805 号公报

[0012] **【专利文献 3】**日本特开 2007-86565 号公报

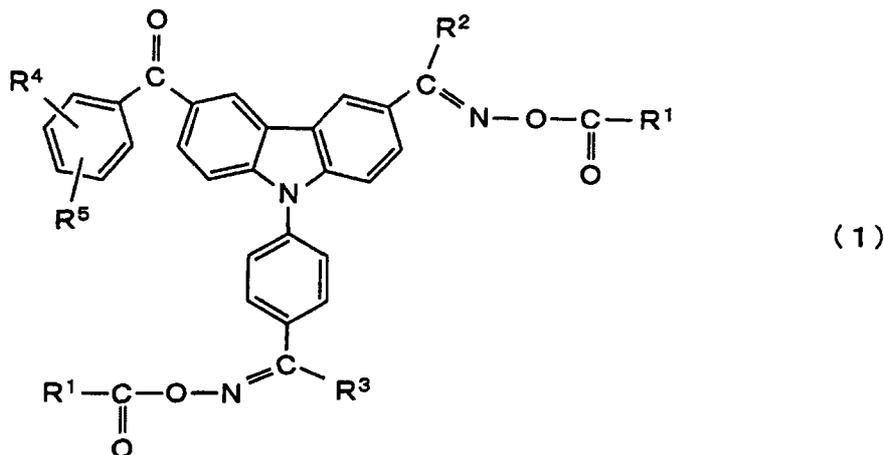
[0013] 【专利文献 4】日本特表 2009-519904 号公报

### 发明内容

[0014] 本发明是基于上述问题提出的发明,其主要目的在于提供一种升华性低,作为光聚合引发剂使用时,具有高的放射线灵敏度,同时对放射线敏感性组合物的溶解性高的化合物。此外,本发明的其它目的是提供可以得到具有高的透明性和表面硬度的固化膜的放射线敏感性组合物。

[0015] 为了解决上述问题而提出的本发明是下述式 (1) 所示的化合物。

[0016]



[0017] 式 (1) 中, R<sup>1</sup> 是碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 4 ~ 20 的环烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷基、2- 呋喃基、2- 糠基、2- 噻吩基、2- 噻吩甲基、苯基或萘基,该苯基或萘基的氢原子的一部分或全部可以被碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基或卤原子取代。

[0018] R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立地是碳原子数为 1 ~ 12 的烷基或者碳原子数为 3 ~ 10 的环烷基。

[0019] R<sup>4</sup> 是氢原子、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基、卤原子、2- 呋喃基、2- 糠基、2- 噻吩基或者 2- 噻吩甲基。

[0020] R<sup>5</sup> 是磺基或者 SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、P(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>、PO(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> 或者 Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> 所示的基团。

[0021] R<sup>6</sup> 是氢原子、甲基、碳原子数为 2 ~ 12 的烷基、苯基或者萘基,上述碳原子数为 2 ~ 12 的烷基的氢原子的一部分或者全部可以被由羧基、甲氧羰基、乙氧羰基、碳原子数为 1 ~ 6 的酰氧基、苯甲酰氧基和碳原子数为 1 ~ 20 的酰基构成的群组中选出的至少 1 种基团取代,上述苯基或者萘基的氢原子的一部分或者全部可以被碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基或者卤原子取代。

[0022] R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 和 R<sup>9</sup> 各自独立地是碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、苯基或者萘基,该苯基或者萘基的氢原子的一部分或者全部可以被碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基或者卤原子取代。

[0023] 该化合物在作为光聚合引发剂使用时,显现出高的放射线敏感度,其结果是,通过小的曝光量,可以得到具有正确的图案和足够的表面硬度的固化膜。另外,该化合物由于具有上述 (1) 所示的结构,所以具有低的升华性,可以有效地抑制升华对设备或光掩模的污

染,同时对放射线敏感性组合物显示出高的溶解性。此外,使用该化合物作为光聚合引发剂时,可以得到具有高的透明性的固化膜。

[0024] 在该化合物中,优选上述  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各自独立地是碳原子数为 1 ~ 8 的烷基,上述  $R^5$  是  $SO_2R^6$ 、 $PO(R^8)_2$  或者  $Si(R^9)_3$  所示的基团,上述  $R^6$  是氢原子的一部分或全部被乙酰氧基取代的碳原子数为 2 ~ 6 的烷基,上述  $R^8$  是苯基,上述  $R^9$  是碳原子数为 1 ~ 6 的烷基。通过在该化合物中导入这种结构,可以容易地制备该化合物,而且可以进一步提高对放射线敏感性组合物的溶解性,而且可以提高放射线敏感性组合物的放射线灵敏度。

[0025] 通过使用上述化合物作为 [A] 成分的光聚合引发剂,进而包含作为 [B] 成分的具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物的方式,可以构成放射线敏感性组合物。这种放射线敏感性组合物由于含有上述化合物,所以具有高的放射线灵敏度,而且显示出低的升华性。另外,从这种放射线敏感性组合物可以得到具有高的表面硬度和透明性的固化膜。

[0026] 该放射线敏感性组合物优选进一步含有作为 [C] 成分的碱可溶性树脂。该放射线敏感性组合物由于含有碱可溶性树脂,该碱可溶性树脂对显影工序中使用的碱显示出可溶性,其结果是显现出高的显影性,可以形成具有正确的图案的固化膜。

[0027] 本发明的新型化合物在作为光聚合引发剂使用时,显示出高的放射线灵敏度,同时可以提供一种放射线敏感性组合物,该放射线敏感性组合物能够通过小的曝光量,形成具有正确的图案和足够的表面硬度的固化膜。另外,该化合物由于具有低的升华性,所以可以有效地抑制升华对设备等的污染。此外,该化合物对放射线敏感性组合物的溶解性良好,所以容易制备放射线敏感性组合物,而且由使用该化合物的放射线敏感性组合物可以得到具有高的透明性的固化膜。

## 具体实施方式

[0028] < 新型化合物 >

[0029] 本发明的化合物是上述式 (1) 所示的化合物。在上述式 (1) 中,作为  $R^1$  的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,可以列举出例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基等直链烷基,异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-乙基己基等支链烷基等。它们之中,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等碳原子数为 1 ~ 6 的烷基。

[0030] 在上述式 (1) 中,作为  $R^1$  的碳原子数为 4 ~ 20 的环烷基,可以列举出例如环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片烷基、金刚烷基等。

[0031] 在上述式 (1) 中,作为  $R^1$  的碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷基是碳原子数为 1 ~ 6 的烷基的氢原子的一部分或全部被卤原子取代的基团,可以列举出例如氯代甲基、氯代乙基、氯代丙基、氯代丁基、氯代己基等。

[0032] 在上述式 (1) 中,作为  $R^1$  的碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基,可以列举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基等。

[0033] 在上述式 (1) 中,作为  $R^2$  和  $R^3$  的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,可以列举出和  $R^1$  同样的基团,作为  $R^2$  和  $R^3$  的碳原子数为 3 ~ 10 的环烷基,可以列举出例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降冰片烷基等。

[0034] 在上述式 (1) 中,作为  $R^4$  的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,可以列举出和  $R^1$  同样的基团,作为  $R^4$  的碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基,可以列举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异

丙氧基、丁氧基、戊氧基、辛氧基、癸氧基等。

[0035] 在上述式 (1) 中, 作为  $R^6$  的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基, 可以列举出和  $R^1$  同样的基团, 作为碳原子数为 1 ~ 6 的酰氧基, 可以列举出例如乙酰氧基、丙酰氧基等。作为碳原子数为 1 ~ 20 的酰基, 可以列举出例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、己酰基等。作为  $R^6$  的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基和碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基, 可以列举出和  $R^1$  同样的基团。

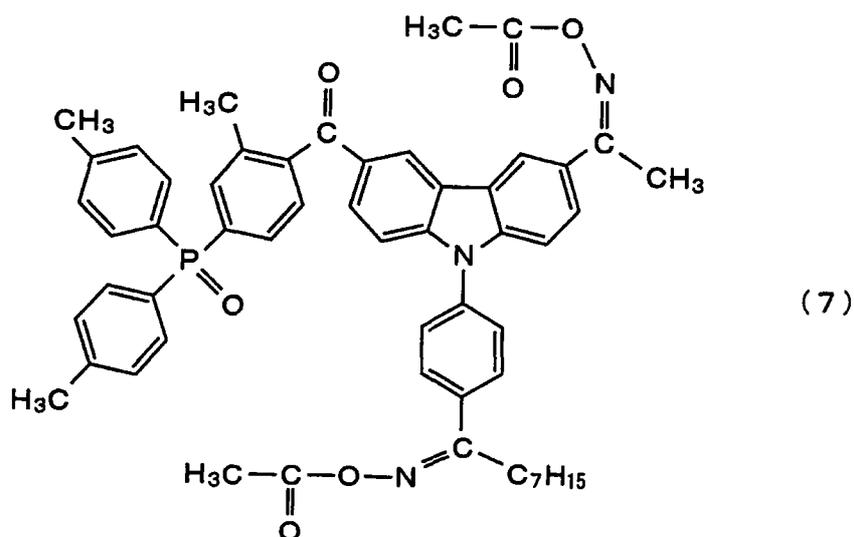
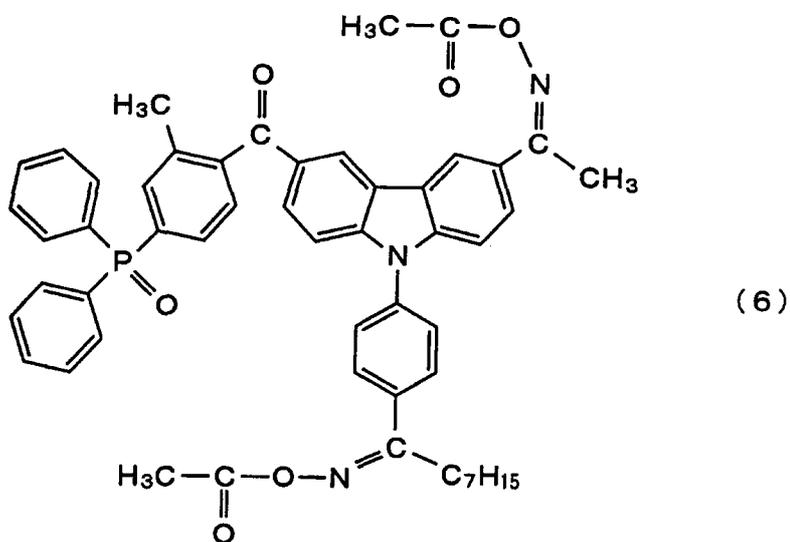
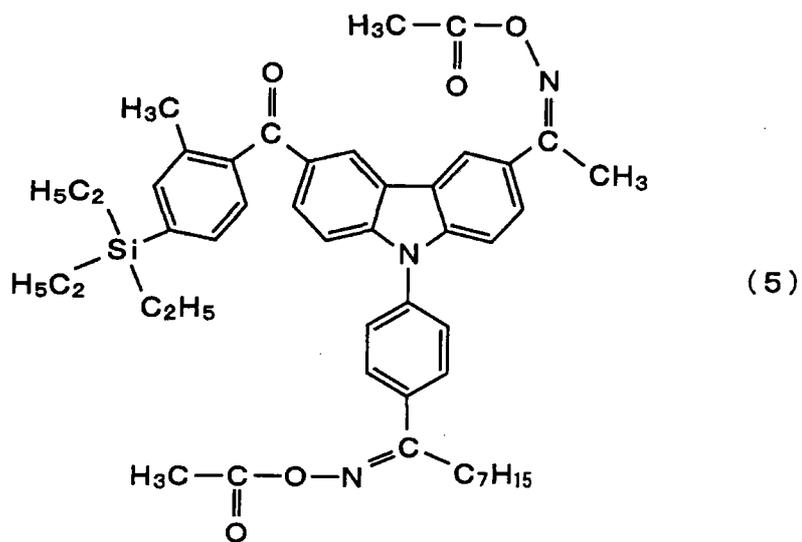
[0036] 作为  $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  中的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基和碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基, 可以列举出和  $R^1$  同样的基团。

[0037] 在该化合物中, 优选上述  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别是碳原子数为 1 ~ 8 的烷基, 上述  $R^5$  是  $SO_2R^6$ 、 $PO(R^8)_2$  或者  $Si(R^9)_3$  所示的基团, 上述  $R^6$  是氢原子的一部分或全部被乙酰氧基取代的碳原子数为 2 ~ 6 的烷基, 上述  $R^8$  是苯基, 上述  $R^9$  是碳原子数为 1 ~ 6 的烷基。通过在该化合物中导入这种结构, 可以容易地制备该化合物, 同时可以进一步提高对放射线敏感性组合物的溶解性。

[0038] 作为上述通式 (1) 所示的化合物的具体例子, 可以列举出下述式 (2) ~ (7) 所示的化合物。

[0039]





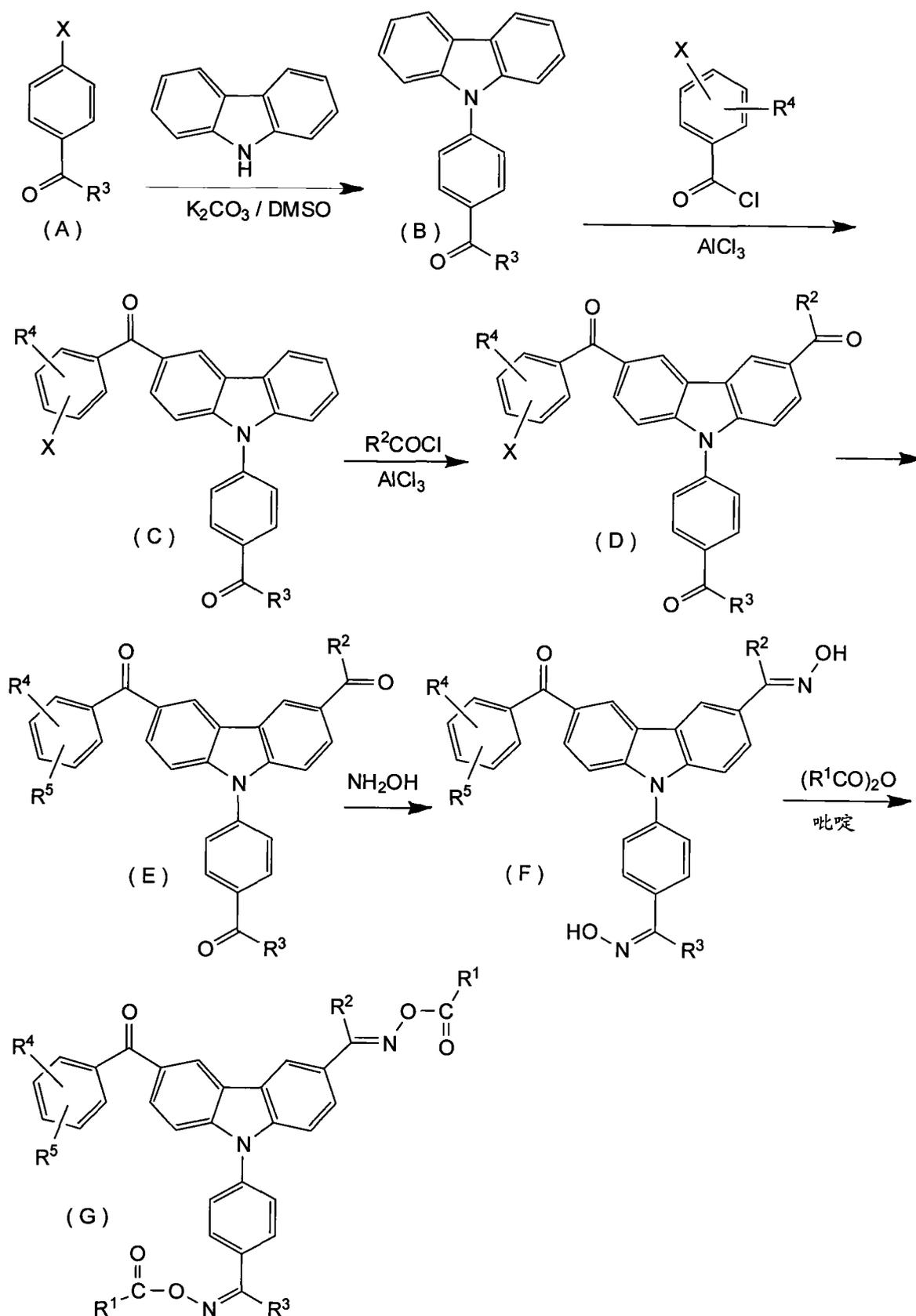
[0041] 该化合物作为光聚合引发剂显示出高的放射线灵敏度,不需要大的曝光量,可以得到具有高的表面硬度的固化膜。另外,该化合物由于具有低的升华性,所以可以有效地防

止烘焙炉或光掩模等的污染。这种低的升华性可以认为是化合物的分子结构引起的。此外，该化合物由于其自身的透明性优异，所以可以得到具有高的透明性的固化膜。此外，该化合物由于对放射线敏感性组合物的溶解性高，所以可以容易地制备放射线敏感性组合物。

[0042] < 新型化合物的合成方法 >

[0043] 作为本发明的新型化合物的合成方法没有特别的限定，可以结合公知的技术进行合成，例如可以根据下述合成路线合成。

[0044]



[0045] 上述式中，R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> 和上述式 (1) 的定义相同。X 是卤原子。

[0046] 对上述合成路线的说明如下所示。首先，在碱的存在下，使卤代苯基烷基酮（化合物 (A)）和咔唑反应，形成叔胺结构（化合物 (B)），将其和卤代-烷基取代的苯甲酰氯反应，形成二酮化物（化合物 (C)）。该二酮化物（化合物 (C)）和酰氯反应，形成三酮化物（化合

物 (D)), 然后通过苯基上的卤原子的取代等, 得到化合物 (E)。接着, 只选择性地将烷基酮部分酰化, 形成化合物 (F), 根据需要使用碱, 通过羧酸酐, 将羟基酰基化, 可以得到目标化合物 (G)。

[0047] 另外,  $R^5$  具有酰基时, 在从化合物 (D) 到化合物 (E) 的反应中, 将苯基上的卤原子取代为作为  $R^5$  的前体的基团等, 在用于得到化合物 (G) 的最终酰化时, 将上述前体酰化, 可以导入  $R^5$ 。另外, 在上述路线中, 也可以使用在苯环上具有取代基  $R^4$  和  $R^5$  的苯甲酰氯代替用于得到化合物 (C) 的上述卤代-烷基取代的苯甲酰氯。此时, 省略从化合物 (D) 到化合物 (E) 的步骤。

[0048] 具体地, 作为上述式 (2) 所示的化合物的合成方法, 代表性可以列举出以下的过程。在碱的存在下, 使吡啶和卤代苯基烷基酮反应, 形成叔胺结构, 将其和卤代-烷基取代的苯甲酰氯反应, 形成二酮化物。使二酮化物和乙酰氯反应, 形成三酮化物, 然后使巯基乙醇反应, 取代苯基上的卤素。接着, 通过次氯酸钠将硫原子氧化, 通过羟胺只将烷基酮部分选择性地酰化, 根据需要使用碱, 通过乙酸酐, 将羟基乙酰化, 可以得到目标化合物。式 (3) ~ (7) 的化合物也可以根据上述过程, 或者改变上述过程的一部分来合成。

[0049] <放射线敏感性组合物>

[0050] 本发明的放射线敏感性组合物含有作为 [A] 光聚合引发剂的上述化合物以及 [B] 具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物, 同时还可以含有其它任选成分 ([C] 碱可溶性树脂、[D] 上述 [A] 成分以外的放射线敏感性聚合引发剂 (以下, 也简称为“其它放射线敏感性聚合引发剂”)、[E] 多官能环氧化合物、[F] 密合助剂、[G] 表面活性剂等)。作为 [A] 成分的光聚合引发剂使用的化合物由于如上所示, 所以在这里省略说明。

[0051] <[B] 具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物>

[0052] 作为该放射线敏感性组合物中使用的具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物的优选的例子, 可以列举出例如单官能 (甲基) 丙烯酸酯、2 官能 (甲基) 丙烯酸酯、或者 3 官能以上的 (甲基) 丙烯酸酯等。在该放射线敏感性组合物中, 通过使用这些化合物, 可以形成透明性和表面硬度高度均衡的固化膜。

[0053] 作为单官能 (甲基) 丙烯酸酯, 可以列举出例如 (甲基) 丙烯酸 2-羟基乙基酯、(甲基) 丙烯酸卡毕醇酯、(甲基) 丙烯酸异佛尔酮酯、(甲基) 丙烯酸 3-甲氧基丁基酯、2-(甲基) 丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯等。作为这些单官能 (甲基) 丙烯酸酯的商品的例子, 可以列举出アロニックス M-101、アロニックス M-111、アロニックス M-114 (东亚合成 (株式会社) 制造), KAYARAD TC-110S、KAYARAD TC-120S (日本化药 (株式会社) 制造), ビスコート 158、ビスコート 2311 (大阪有机化学工业 (株式会社) 制造) 等。

[0054] 作为 2 官能 (甲基) 丙烯酸酯, 可以列举出例如乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,9-壬二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二苯氧基乙醇茱二 (甲基) 丙烯酸酯、二苯氧基乙醇茱二 (甲基) 丙烯酸酯等。作为这些 2 官能 (甲基) 丙烯酸酯的商品, 可以列举出例如アロニックス M-210、アロニックス M-240、アロニックス M-6200 (东亚合成 (株式会社) 制造), KAYARAD HDDA、KAYARADHX-220、KAYARAD R-604 (日本化药 (株式会社) 制造), ビスコート 260、ビスコート 312、ビスコート 335HP (大阪有机化学工业 (株式会社) 制造)

等。

[0055] 作为 3 官能以上的 (甲基) 丙烯酸酯, 可以列举出例如三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、三 ((甲基) 丙烯酰氧基乙基) 磷酸酯、季戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯、琥珀酸单 [3-(3-(甲基) 丙烯酰氧基 -2,2-二 (甲基) 丙烯酰氧基甲基 -丙氧基)-2,2-二 (甲基) 丙烯酰氧基甲基 -丙基] 酯、琥珀酸改性的季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯等。作为这些 3 官能以上的 (甲基) 丙烯酸酯的商品, 可以列举出例如アロニックス M-309、アロニックス M-400、アロニックス M-405、アロニックス M-450、アロニックス M-7100、アロニックス M-8030、アロニックス M-8060、アロニックス TO-756 (东亚合成 (株式会社) 制造), KAYARAD TMPTA、KAYARAD DPHA、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120 (日本化药 (株式会社) 制造), ビスコート 295、ビスコート 300、ビスコート 360、ビスコート GPT、ビスコート 3PA、ビスコート 400 (大阪有機化学工业 (株式会社) 制造) 等。

[0056] 这些具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物中, 从放射线敏感性组合物的固化性的观点出发, 优选使用 3 官能以上的 (甲基) 丙烯酸酯。其中, 特别优选三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯、琥珀酸单 [3-(3-(甲基) 丙烯酰氧基 -2,2-二 (甲基) 丙烯酰氧基甲基 -丙氧基)-2,2-二 (甲基) 丙烯酰氧基甲基 -丙基] 酯、琥珀酸改性的季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯。这些具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物可以单独或混合两种以上使用。

[0057] 该放射线敏感性组合物中的 [B] 成分的具有乙烯基不饱和键的聚合性化合物的用量没有特别的限定, 相对于 1 质量份 [A] 成分的光聚合引发剂, 优选为 10 ~ 200 质量份, 更优选为 20 ~ 150 质量份。通过使这种聚合性化合物的用量为上述范围, 可以得到放射线灵敏度以及得到的固化膜的透明性高度均衡的放射线敏感性组合物。

[0058] <[C] 碱可溶性树脂 >

[0059] 作为可以在该放射线敏感性组合物中含有的 [C] 碱可溶性树脂, 只要是对在含有该成分的放射线敏感性组合物的显影处理工序中使用的碱显影液显示出可溶性, 就没有特别的限定。作为这种碱可溶性树脂, 优选具有羧基的碱可溶性树脂, 特别优选 (a1) 选自由不饱和羧酸和不饱和羧酸酐构成的群组的至少 1 种 (以下, 称作“化合物 (a1)”) 和 (a2) (a1) 以外的不饱和化合物 (以下, 称作“化合物 (a2)”) 的共聚物 (以下, 称作共聚物 [α])。

[0060] 作为化合物 (a1) 的具体例子, 可以列举出: 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等一元羧酸; 马来酸、富马酸、柠康酸等二元羧酸; 上述二元羧酸的酸酐等。

[0061] 这些化合物 (a1) 中, 从共聚反应性以及得到的共聚物对碱性显影液的溶解性的观点出发, 优选丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、马来酸酐等。

[0062] 在共聚物 [α] 中, 化合物 (a1) 可以单独或者混合两种以上使用。在共聚物 [α] 中, 来自化合物 (a1) 的重复单元的含有率优选为 5 ~ 60 质量%, 更优选为 7 ~ 50 质量%, 特别优选为 8 ~ 40 质量%。通过使来自化合物 (a1) 的重复单元的含有率为 5 ~ 60 质量%,

可以得到放射线灵敏度和显影性等各种性能更高水平均衡的放射线敏感性组合物。

[0063] 作为化合物 (a2) 的具体例子,可以列举出:

[0064] 丙烯酸甲酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸仲丁基酯、丙烯酸叔丁基酯等丙烯酸烷基酯;

[0065] 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯等的甲基丙烯酸烷基酯;

[0066] 丙烯酸环己基酯、丙烯酸 2-甲基环己基酯、丙烯酸三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸-8-基酯、丙烯酸 2-(三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸-8-基氧基) 乙基酯、丙烯酸异佛尔酮基酯等丙烯酸脂环式酯;

[0067] 甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸 2-甲基环己基酯、甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸-8-基酯、甲基丙烯酸 2-(三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸-8-基氧基) 乙基酯、甲基丙烯酸异佛尔酮基酯等甲基丙烯酸脂环式酯;

[0068] 丙烯酸苯酯、丙烯酸苄基酯等丙烯酸芳基酯或芳烷基酯;

[0069] 甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙基酯等甲基丙烯酸的羟基烷基酯类;

[0070] 甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄基酯等甲基丙烯酸的芳基酯或芳烷基酯;

[0071] 马来酸二乙酯、富马酸二乙酯等不饱和羧酸二烷基酯;

[0072] 丙烯酸四氢呋喃-2-基酯、丙烯酸四氢吡喃-2-基酯、丙烯酸 2-甲基四氢吡喃-2-基酯等具有含氧 5 元杂环或含氧 6 元杂环的丙烯酸酯;

[0073] 甲基丙烯酸四氢呋喃-2-基酯、甲基丙烯酸四氢吡喃-2-基酯、甲基丙烯酸 2-甲基四氢吡喃-2-基酯等具有含氧 5 元杂环或含氧 6 元杂环的甲基丙烯酸酯;

[0074] 苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯等乙烯基芳香族化合物;

[0075] 1,3-丁二烯、异戊二烯等共轭二烯系化合物;

[0076] 以及丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等。

[0077] 这些化合物 (a2) 中,从共聚反应性的观点出发,优选甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸-8-基酯、苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、甲基丙烯酸四氢呋喃-2-基酯、1,3-丁二烯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯等。

[0078] 在共聚物 [α] 中,化合物 (a2) 可以单独或者混合两种以上使用。在共聚物 [α] 中,来自化合物 (a2) 的重复单元的含有率优选为 10 ~ 70 质量%,更优选为 20 ~ 50 质量%,特别优选为 30 ~ 50 质量%。通过使化合物 (a2) 的重复单元的含有率为 10 ~ 70 质量%,可以容易地控制共聚物的分子量,得到显影性、放射线灵敏度等更高等级地均衡的放射线敏感性组合物。

[0079] 共聚物 [α] 可以通过在适当的溶剂中,在自由基聚合引发剂的存在下,使构成成分的单体聚合制造。作为这种聚合中使用的溶剂,优选二甘醇烷基醚、丙二醇单烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、乙酸酯等。这些溶剂可以单独或混合两种以上使用。

[0080] 另外,作为上述自由基聚合引发剂,没有特别的限定,可以列举出例如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物。这些自由基聚合引发剂可以单独或混合

两种以上使用。

[0081] 共聚物 [α] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 得到的聚苯乙烯换算的重均分子量 (以下, 称作“Mw”) 优选为 2,000 ~ 100,000, 更优选 5,000 ~ 50,000。通过使共聚物 [α] 的 Mw 为 2,000 ~ 100,000, 可以得到显影性、放射线灵敏度等更高水平均衡的放射线敏感性组合物, 以及耐热性高的固化膜。

[0082] 该放射线敏感性组合物中的 [C] 成分的碱可溶性树脂的用量相对于 1 质量份 [A] 成分的光聚合引发剂, 优选为 10 ~ 200 质量份, 更优选为 20 ~ 150 质量份。通过使碱可溶性树脂的用量为上述范围, 可以得到显影性优异的放射线敏感性组合物。

[0083] <[D] 其它放射线敏感性聚合引发剂>

[0084] 在该放射线敏感性组合物中, 除了 [A] 成分以外, 还可以加入作为 [D] 成分的其他放射线敏感性聚合引发剂。作为放射线敏感性聚合引发剂只要是感应放射线, 产生能够引发具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物的聚合的活性种的成分, 就没有特别的限定。作为这种其它放射线敏感性聚合引发剂的例子, 可以列举出 0- 酰基脲化合物、乙酰苯化合物、联咪唑化合物等。

[0085] 作为上述 0- 酰基脲化合物的具体例子, 可以列举出乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、1-[9- 乙基-6- 苯甲酰基-9H- 咪唑-3- 基]-辛-1- 酮脲-0- 乙酸酯、1-[9- 乙基-6-(2- 甲基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-乙-1- 酮脲-0- 苯甲酸酯、1-[9- 正丁基-6-(2- 乙基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-乙-1- 酮脲-0- 苯甲酸酯、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4- 四氢呋喃基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4- 四氢吡喃基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-5- 四氢呋喃基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-{2- 甲基-4-(2, 2- 二甲基-1, 3- 二噁烷基) 甲氧基苯甲酰基}-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4- 四氢呋喃基甲氧基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲) 等 (其中, 除了 [A] 成分以外)。

[0086] 它们之中, 作为优选的 0- 酰基脲化合物, 可以列举出乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4- 四氢呋喃基甲氧基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-{2- 甲基-4-(2, 2- 二甲基-1, 3- 二噁烷基) 甲氧基苯甲酰基}-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)。这些 0- 酰基脲化合物可以单独或混合两种以上使用。

[0087] 作为上述乙酰苯化合物, 可以列举出例如 α- 氨基酮化合物、α- 羟基酮化合物。

[0088] 作为 α- 氨基酮化合物的具体例子, 可以列举出 2- 苄基-2- 二甲基氨基-1-(4- 吗啉代苯基)-丁-1- 酮、2- 二甲基氨基-2-(4- 甲基苄基)-1-(4- 吗啉-4- 基苯基)-丁-1- 酮、2- 甲基-1-(4- 甲基硫代苯基)-2- 吗啉代丙-1- 酮等。

[0089] 作为 α- 羟基酮化合物的具体例子, 可以列举出 1- 苄基-2- 羟基-2- 甲基丙-1- 酮、1-(4- 异丙基苯基)-2- 羟基-2- 甲基丙-1- 酮、4-(2- 羟基乙氧基) 苯基-(2- 羟基-2- 丙基) 酮、1- 羟基环己基苯基酮等。

[0090] 这些乙酰苯化合物中, 优选 α- 氨基酮化合物, 特别优选 2- 二甲基氨基-2-(4- 甲基苄基)-1-(4- 吗啉-4- 基苯基)-丁-1- 酮、2- 甲基-1-(4- 甲基硫代苯基)-2- 吗啉代

丙-1-酮。这些乙酰苯化合物可以单独或混合两种以上使用。

[0091] 作为上述联咪唑化合物的具体例子,可以列举出 2,2'-二(2-氯代苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧基羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-二(2-氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-二(2,4-二氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-二(2,4,6-三氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑等。

[0092] 这些联咪唑化合物中,优选 2,2'-二(2-氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-二(2,4-二氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-二(2,4,6-三氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑,特别优选 2,2'-二(2,4-二氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑。这些联咪唑化合物可以单独或混合两种以上使用。

[0093] 在本发明的放射线敏感性组合物中,在使用联咪唑化合物作为 [D] 成分的放射线敏感性聚合引发剂时,为了增加其灵敏度,可以添加具有二烷基氨基的脂肪族或芳香族化合物(以下,称作“氨基类增敏剂”)。

[0094] 作为该氨基类增敏剂,可以列举出例如 4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮等。这些氨基类增敏剂中,特别优选 4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮。上述氨基类增敏剂可以单独或混合两种以上使用。

[0095] 此外,在该放射线敏感性组合物中,同时使用联咪唑化合物和氨基类增敏剂时,可以添加硫醇化合物作为氢自由基供体。联咪唑化合物由于氨基类增敏剂增敏开裂,产生咪唑自由基,但是在这种状态下可能无法显现出高的聚合引发能。但是,通过在联咪唑化合物和氨基类增敏剂共存的体系中,添加硫醇化合物,从硫醇化合物往咪唑自由基提供氢自由基。结果是,咪唑自由基转变为中性的咪唑,产生具有聚合引发能高的硫自由基的成分,由此,即使是低放射线照射量,也可以形成表面硬度高的固化膜。

[0096] 作为该硫醇化合物的具体例子,可以列举出:

[0097] 2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-甲氧基苯并噻唑等芳香族硫醇化合物;

[0098] 3-巯基丙酸、3-巯基丙酸甲酯等脂肪族一元硫醇化合物;

[0099] 季戊四醇四(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等 2 官能以上的脂肪族硫醇化合物。这些硫醇化合物中,特别优选 2-巯基苯并噻唑。

[0100] 在将联咪唑化合物和氨基类增敏剂一起使用时,作为氨基类增敏剂的用量,相对于 100 质量份联咪唑化合物,优选为 0.1 ~ 50 质量份,更优选为 1 ~ 20 质量份。通过使氨基类增敏剂的用量为 0.1 ~ 50 质量份,可以提高放射线敏感性组合物曝光时的固化反应性,提高得到的固化膜的表面硬度。

[0101] 另外,在将联咪唑化合物、氨基类增敏剂和硫醇化合物一起使用时,作为硫醇化合物的用量,相对于 100 质量份联咪唑化合物,优选为 0.1 ~ 50 质量份,更优选为 1 ~ 20 质量份。通过使硫醇化合物的用量为 0.1 ~ 50 质量份,可以改善得到的固化膜的表面硬度。

[0102] 该放射线敏感性组合物优选含有选自 0- 羧基酯化合物和乙酰苯化合物构成的群组的至少一种作为 [D] 成分的放射线敏感性聚合引发剂。另外,该放射线敏感性组合物可以含有选自 0- 羧基酯化合物和乙酰苯化合物构成的群组的至少一种以及联咪唑化合物作为 [D] 成分的放射线敏感性组合物。

[0103] 该放射线敏感性组合物中的 [D] 成分的放射线敏感性聚合引发剂的用量,相对于 1 质量份 [A] 成分,优选为 0.05 ~ 10 质量份,更优选为 0.1 ~ 5 质量份。通过使 [D] 成分的用量为上述范围,该放射线敏感性组合物即使在低曝光量的情况下,也可以显示出高的放射线灵敏度,形成具有足够的表面硬度的固化膜。

[0104] <[E] 多官能环氧化合物>

[0105] [E] 多官能环氧化合物是为了提高聚合反应性,进一步提高由放射线敏感性组合物形成的固化膜的表面硬度而添加到放射线敏感性组合物中。作为多官能环氧化合物,使用在 1 分子中具有两个以上的环氧基的阳离子聚合性化合物。

[0106] 作为这种在 1 分子中具有两个以上的环氧基的阳离子聚合性化合物的具体例子,可以列举出双酚 A 二缩水甘油基醚、双酚 F 二缩水甘油基醚、双酚 S 二缩水甘油基醚、氢化双酚 A 二缩水甘油基醚、氢化双酚 F 二缩水甘油基醚、氢化双酚 AD 二缩水甘油基醚等双酚的多缩水甘油基醚类;1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚等多元醇的多缩水甘油基醚类;在乙二醇、丙二醇、甘油等脂肪族多元醇中加成 1 种或两种以上的烯化氧得到的聚醚聚醇的脂肪族聚缩水甘油基醚类;在 1 分子中具有两个以上的 3,4-环氧环己基的化合物;双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂等苯酚酚醛清漆型环氧树脂;甲酚酚醛清漆型环氧树脂;聚苯酚型环氧树脂;环状脂肪族环氧树脂;脂肪族长链二元酸的二缩水甘油基酯类;高级脂肪酸的缩水甘油基酯类;环氧化大豆油、环氧化亚麻油等。在这些 1 分子中具有两个以上的环氧基的阳离子聚合性化合物中,优选苯酚酚醛清漆型环氧树脂和聚苯酚型环氧树脂。

[0107] 作为在 1 分子中具有两个以上的 3,4-环氧环己基的化合物的具体例子,可以列举出 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间二氧杂环己烷、二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯、亚甲基二(3,4-环氧环己烷)、二环氧化二环戊二烯、乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚、亚乙基二(3,4-环氧环己烷羧酸酯)、内酯改性的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯等。

[0108] 作为在 1 分子中具有两个以上的环氧基的化合物的商品,可以列举出例如,作为双酚 A 型环氧树脂是エピコート 1001、エピコート 1002、エピコート 1003、エピコート 1004、エピコート 1007、エピコート 1009、エピコート 1010、エピコート 828(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造);作为双酚 F 型环氧树脂是エピコート 807(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造);作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂(双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂等)是エピコート 152、エピコート 154、エピコート 157S65(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造)、EPPN201、EPPN 202(日本化薬(株式会社)制造);作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂是 EOCN 102、EOCN103S、EOCN104S、1020、1025、1027(日本化薬(株式会社)制造)、エピコート 180S75(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造);作为聚苯酚型环氧树脂是エピコート 1032H60、エピコート XY-4000(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造);作为环状脂肪族环氧树脂是 CY-175、CY-177、CY-179、アラルダイト CY-182、アラルダイト CY 192、184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株式会社)制造)、ERL-4234、

4299、4221、4206(U. C. C 公司制造)、シヨードイン 509(昭和電工(株式会社)制造)、エピクロン 200、エピクロン 400(大日本インキ(株式会社)制造)、エピコート 871、エピコート 872(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造)、ED-5661、ED-5662(セラニーズコーティング公司制造);作为脂肪族聚缩水甘油基醚是エポライト 100MF(共栄社化学(株式会社)制造)、エピオール TMP(日本油脂(株式会社)制造)。

[0109] 这些 [E] 成分的多官能环氧化合物可以单独或混合两种以上使用。该放射线敏感性组合物中的 [E] 成分的多官能环氧化合物的用量,相对于 1 质量份 [A] 成分的光聚合引发剂,优选为 0.05 ~ 10 质量份,更优选为 0.1 ~ 5 质量份。通过使 [E] 成分的使用量为 0.05 ~ 10 质量份,可以提高聚合反应性,同时高水平地确保形成的固化膜的表面硬度。

[0110] <[F] 密合助剂>

[0111] [F] 成分的密合助剂是为了提高得到的固化膜和基板的密合性而使用的。作为这种密合助剂,优选具有羧基、甲基丙烯酰基、乙烯基、异氰酸酯基、环氧乙烷基等反应性官能团的官能性硅烷偶联剂。作为密合助剂的具体例子,可以列举出  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。这些密合助剂可以单独或混合两种以上使用。

[0112] 该放射线敏感性组合物中的 [F] 成分的密合助剂的用量,相对于 1 质量份 [A] 成分,是 0.05 ~ 10 质量份,更优选为 0.05 ~ 8 质量份。通过使密合助剂的用量为上述范围,可以边改善固化膜对基板的密合性,边高水平地确保形成图案的能力。

[0113] <[G] 表面活性剂>

[0114] [G] 成分的表面活性剂是为了进一步提高放射线敏感性组合物的涂膜形成性而使用的。作为这种表面活性剂,可以列举出例如含氟表面活性剂、有机硅类表面活性剂以及其它表面活性剂。

[0115] 作为含氟表面活性剂优选在末端、主链和侧链的至少任意部位具有氟代烷基和/或氟代亚烷基的化合物。作为含氟表面活性剂的例子,可以列举出 1,1,2,2-四氟代-正辛基(1,1,2,2-四氟代-正丙基)醚、1,1,2,2-四氟代-正辛基(正己基)醚、六乙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟代-正戊基)醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟代-正丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟代-正戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟代-正丁基)醚、全氟代-正十二烷基磺酸钠、1,1,2,2,3,3-六氟代-正癸烷、1,1,2,2,3,3,9,9,10,10-十氟代-正十二烷、氟代烷基苯磺酸钠、氟代烷基磷酸钠、氟代烷基羧酸钠、二甘油四(氟代烷基聚氧乙烯醚)、碘化氟代烷基铵、氟代烷基甜菜碱、其它氟代烷基聚氧乙烯醚、全氟代烷基聚氧乙醇、全氟代烷基烷氧化物、羧酸氟代烷基酯等。

[0116] 作为含氟表面活性剂的商品,可以列举出例如 BM-1000、BM-1100(以上, BM CHEMIE 公司制造)、メガファック F 142D、メガファック F 172、メガファック F 173、メガファック F 183、メガファック F 178、メガファック F191、メガファック F471、メガファック F476(以上,大日本インキ化学工業(株式会社)制造)、フロラード FC-170C、フロラード FC-171、フロラード FC-430、フロラード FC-431(以上,住友スリーエム(株式会社)制造)、サーフロン S-112、サーフロン S-113、サーフロン S-131、サーフロン S-141、サーフロン S-145、サーフロン S-382、サーフロン SC-101、サーフロン SC-102、サーフロン SC-103、

サーフロン SC-104、サーフロン SC-105、サーフロン SC-106(以上、旭硝子(株式会社)制造)、エフトップ EF301、エフトップ EF303、エフトップ EF352(以上、新秋田化成(株式会社)制造)、フタージェント FT-100、フタージェント FT-110、フタージェント FT-140A、フタージェント FT-150、フタージェント FT-250、フタージェント FT-251、フタージェント FT-300、フタージェント FT-310、フタージェント FT-400S、フタージェント FTX-218、フタージェント FTX-251(以上、(株式会社)ネオス制造)等。

[0117] 作为有机硅类表面活性剂的具体例子,以市售的商品名表示,可以列举出例如トーレシリコーン DC3PA、トーレシリコーン DC7PA、トーレシリコーン SH 11PA、トーレシリコーン SH21PA、トーレシリコーン SH28PA、トーレシリコーン SH29PA、トーレシリコーン SH30PA、トーレシリコーン SH-190、トーレシリコーン SH-193、トーレシリコーン SZ-6032、トーレシリコーン SF-8428、トーレシリコーン DC-57、トーレシリコーン DC-190、SH 8400FLUID(以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株式会社)制造)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452(以上、GE 東芝シリコーン(株式会社)制造)、オルガノシロキサンポリマー KP341(信越化学工業(株式会社)制造)等。

[0118] 这些 [G] 成分的表面活性剂可以单独或混合两种以上使用。该放射线敏感性组合物中的 [G] 成分的表面活性剂的用量,相对于 1 质量份 [A] 成分,是 0.001 ~ 1 质量份,更优选为 0.005 ~ 0.5 质量份。通过使表面活性剂的用量为上述范围,可以降低在基板上形成覆膜时的涂布不匀。

[0119] <放射线敏感性组合物的制备>

[0120] 本发明的放射线敏感性组合物可以通过将上述 [A] 光聚合引发剂和 [B] 具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物以及上述这样任意添加的其它成分均衡地混合制备。该放射线敏感性组合物优选在溶解到的适当的溶剂中,以溶液状态使用。例如,将 [A] 光聚合引发剂和 [B] 具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物以及任意添加的其它成分在溶剂中以规定的比例混合,可以制备溶液状态的放射线敏感性组合物。

[0121] 作为该放射线敏感性组合物的制备中使用的溶剂,可以使用在均匀地溶解 [A] 光聚合引发剂和 [B] 具有乙烯基不饱和双键的聚合性化合物以及其它任选成分的各成分的同时,不和各成分反应的溶剂。作为这种溶剂,可以列举出作为制造 [C] 碱可溶性树脂可以使用的溶剂而在上述例示的溶剂。

[0122] 这种溶剂中,从各成分的溶解性,与和各成分的非反应性、覆膜形成的容易性等观点出发,特别优选使用二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、环己醇乙酸酯、苯甲醇、3-甲氧基丁醇。这些溶剂可以单独只使用一种,也可以将二种以上混合使用。

[0123] 将该放射线敏感性组合物制备为溶液状态时,固体成分浓度(组合物溶液中占据的溶剂以外的成分,也就是上述 [A] 成分和 [B] 成分以及其它任选成分的总量的比例)根据所使用目的以及所希望的膜厚的值等,可以设定为任意的浓度(例如 5 ~ 50 质量%)。这样制备的放射线敏感性组合物的溶液也使用孔径 0.2 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  这样的微孔过滤器等过滤后再使用。

[0124] < 固化膜 >

[0125] 由本发明的放射线敏感性组合物形成的固化膜如后述的实施例所表明, 具有高的表面硬度和优异的透明性。这种固化膜可以适用于要求高的表面硬度和透明性的技术用途, 例如适合作为液晶装置以及半导体装置的保护膜、绝缘膜以及图案形成用材料使用。

[0126] < 固化膜的形成方法 >

[0127] 接着, 对使用本发明的放射线敏感性组合物形成固化膜的方法进行说明。使用该放射线敏感性组合物的固化膜的形成方法的特征是至少包含下述记载的顺序的下述工序(1) ~ (4)。工序(3)可以在必须形成图案的情况下进行。

[0128] 也就是, 固化膜的形成方法包括:

[0129] (1) 在基板上形成本发明的放射线敏感性组合物的覆膜的工序,

[0130] (2) 对该覆膜的至少一部分照射放射线的工序,

[0131] (3) 将照射放射线后的覆膜显影的工序, 以及

[0132] (4) 将显影后的覆膜加热的工序。

[0133] 以下, 对这些各个工序依次进行说明。

[0134] (1) 在基板上形成本发明的放射线敏感性组合物的覆膜的工序

[0135] 作为这里使用的基板没有特别的限定, 可以列举出透明基板以及金属基板等。作为该透明基板, 可以列举出例如玻璃基板、树脂基板等, 作为其具体例子, 可以列举出钠钙玻璃、无碱玻璃等玻璃基板; 由聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚醚砜、聚碳酸酯、聚酰亚胺等塑料形成的树脂基板。可以在这种透明基板的一面上形成透明导电膜, 在该透明导电膜上形成放射线敏感性组合物的涂膜。

[0136] 作为设置在透明基板的一面上的透明导电膜, 可以列举出由氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ) 形成的 NESA 膜 (美国 PPG 公司的注册商标)、氧化铟 - 氧化锡 ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ) 形成的 ITO 膜等。

[0137] 在通过涂布法形成涂膜时, 在透明导电膜上涂布放射线敏感性组合物的溶液后, 优选通过加热 (预烘焙) 涂布面, 形成覆膜。涂布法中使用的组合物溶液的固体成分浓度优选为 5 ~ 50 质量%, 更优选为 10 ~ 40 质量%, 进一步优选为 15 ~ 35 质量%。作为组合物溶液的涂布方法, 没有特别的限定, 可以采用例如喷雾法、辊涂法、旋转涂布法 (旋涂法)、缝模涂布法、棒式涂布法、喷墨涂布法等适当的方法。这些方法中, 特别优选旋涂法或缝模涂布法。

[0138] 上述预烘焙的条件根据各种成分的种类以及混合比例等而异, 优选在 70 ~ 120°C 下进行 1 ~ 15 分钟左右。作为预烘焙后的覆膜的厚度优选为 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 更优选为 1.0 ~ 7.0  $\mu\text{m}$ 。

[0139] (2) 对该覆膜的至少一部分照射放射线的工序

[0140] 接着, 对形成的涂膜的至少一部分照射放射线。此时, 在只照射覆膜的一部分时, 可以通过插入具有规定图案的掩模照射的方法进行。

[0141] 作为照射使用的放射线, 可以列举出可见光线、紫外线、远紫外线等。其中, 优选波长在 250 ~ 550nm 的范围内的放射线。

[0142] 放射线照射量 (曝光量) 是通过照度计 (OAI model 356, Optical Associates Inc. 制造), 测定照射的放射线的波长 365nm 下的强度的值, 优选为 100 ~ 5,000  $\text{J}/\text{m}^2$ , 更优选为 200 ~ 3,000  $\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0143] (3) 将照射放射线后的覆膜显影的工序

[0144] 接着,通过将照射放射线后的覆膜显影,除去不需要的部分,形成规定的图案。

[0145] 作为显影使用的显影液,例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等无机碱;氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵等季铵盐等碱(碱性化合物)的水溶液。在这些碱水溶液中还可以适量添加甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂和/或表面活性剂使用。碱水溶液中的碱的浓度从得到适当的显影性的观点出发,优选为0.1质量%以上、5质量%以下。作为显影方法可以是液体堆积法、浸渍法、淋浴法等任意方法,显影时间优选在常温下进行10~180秒左右。

[0146] (4) 将显影后的涂膜加热的工序

[0147] 上述显影处理后,对形成图案的覆膜优选进行30~90秒钟的流水洗涤后,通过压缩空气或压缩氮气风干。接着,将得到的图案状覆膜通过热板、烘箱等适当的加热装置,在规定温度例如100~250℃下,加热(后烘焙)规定时间,例如在热板上加热5~30分钟,在烘箱中加热30~180分钟,可以得到具有高的表面硬度的固化膜。

[0148] 【实施例】

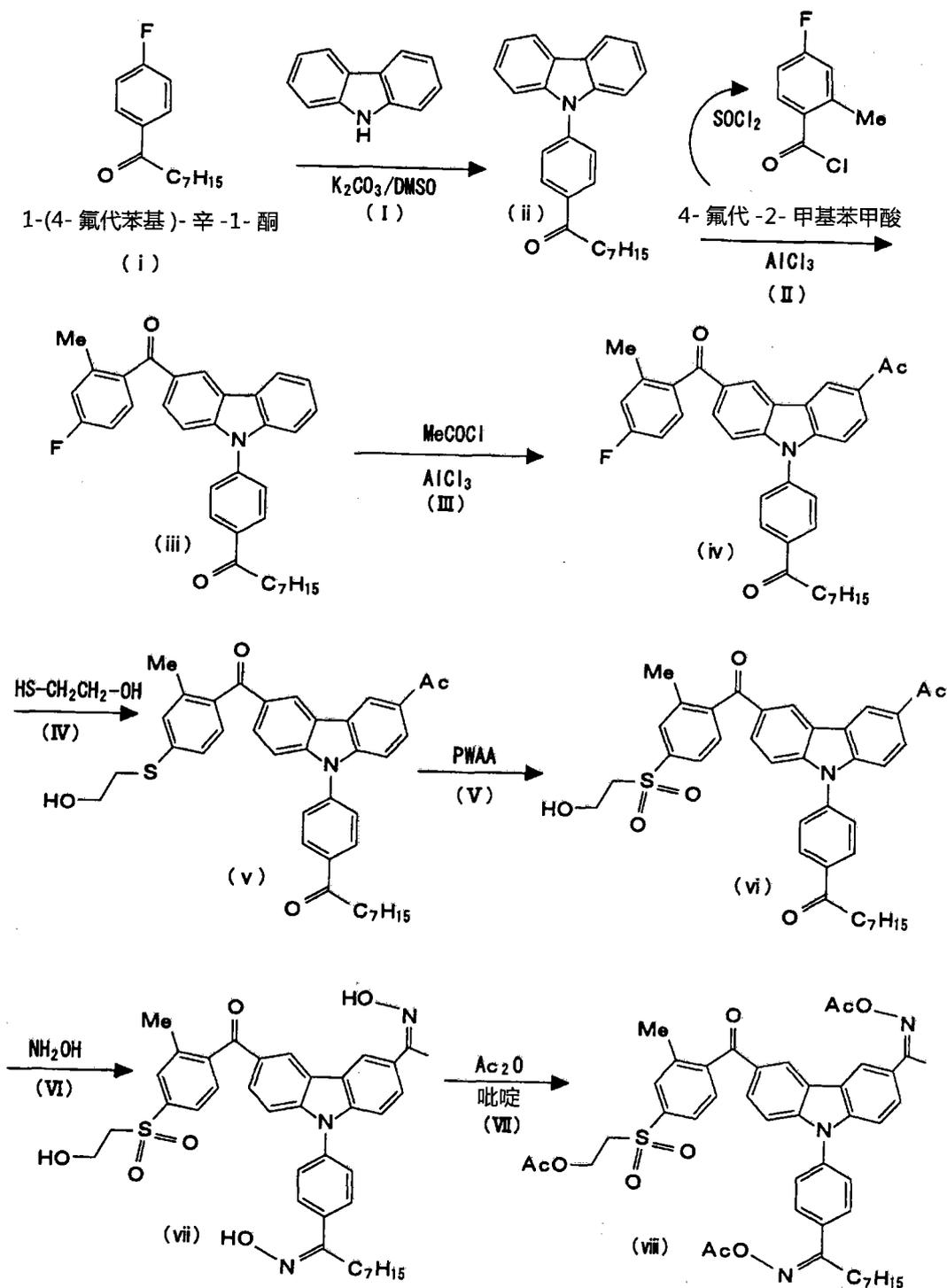
[0149] 以下,通过合成例和实施例对本发明进行更详细地说明,但是本发明并不限于这些实施例。

[0150] <[A]成分的化合物(光聚合引发剂)的合成例>

[0151] [合成例A-1](化合物(A-1)的合成)

[0152] 根据下述合成路线,合成作为最终产物(viii)的化合物(A-1)(上述式(2)所示的化合物)。

[0153]



[0154] 式中、Me 是甲基, Ac 是乙酰基。

[0155] 步骤 (I): 通过 1-(4-氟代苯基)-辛-1-酮 (i) 和咪唑的缩合合成中间体 (ii)

[0156] 在 1L 的三口烧瓶中安装冷却管, 在氮气氛围下, 在 500mL 二甲基亚砜中溶解 50g(299mmol) 咪唑。在其中加入 63g(284mmol) 的 1-(4-氟代苯基)-辛-1-酮和 103g(748mmol) 碳酸钾, 在 135℃ 的反应温度下, 加热搅拌 12 小时。将反应液注入冰中, 吸滤析出的固体, 将固体再用蒸馏水洗涤。对这里得到的粗结晶通过叔丁基甲基醚重结晶, 得到 105g 中间体 (ii)。

[0157] 步骤 (II): 中间体 (iii) 的合成

[0158] 在 300mL 的茄型烧瓶中加入 25g(162mmol)4-氟代-2-甲基苯甲酸和 193g(1620mmol) 亚硫酸氯,在室温 25℃下搅拌,接着,加入 1mL 二甲基甲酰胺,然后搅拌 20 小时。减压馏出反应液,得到 28.0g 的 4-氟代-2-甲基苯甲酰氯。

[0159] 在 2L 的茄子型烧瓶中加入 59.8g(162mmol) 上述实验得到的中间体 (ii),在其中加入 1000mL 二氯甲烷,使中间体 (ii) 溶解,然后添加 75.6g(567mmol) 氯化铝后,冰冷却,使反应液温度降到 10℃。对该反应体系,滴加在 150mL 二氯甲烷中溶解了上述合成的 28.0g(162mmol)4-氟代-2-甲基苯甲酰氯的溶液。滴加过程中,将反应温度保持在 10 ~ 20℃。滴加结束后,将反应液在 20℃下搅拌 20 小时。将反应液在 400g 冰水中骤冷搅拌,然后加入 200mL 水,通过 500mL 氯仿萃取 3 次,收集有机层,用饱和碳酸氢钠洗涤,接着,用蒸馏水洗涤,减压馏出溶剂,得到粗产物。将该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到 59g 中间体 (iii)。

[0160] 步骤 (III): 中间体 (iv) 的合成

[0161] 在 2L 的茄型烧瓶中加入 59.0g(117mmol) 上述实验得到的中间体 (iii),在其中加入 1000mL 二氯甲烷,使中间体 (iii) 溶解,再添加 54.6g(410mmol) 氯化铝后,通过冰冷却,使反应液温度降低到 0℃。针对该反应体系,滴加 27.5g(351mmol) 乙酰氯。在滴加过程中,将反应液温度保持在 10 ~ 20℃。滴加结束后,将反应液在 20℃下搅拌 20 小时。将反应液在 400g 冰水中骤冷搅拌,然后加入 200mL 水,接着,通过 500mL 氯仿萃取 3 次。收集有机层,通过饱和碳酸氢钠洗涤,接着用 300mL 蒸馏水洗涤,减压馏出溶剂后,得到粗产物。该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到 53.2g 中间体 (iv)。

[0162] 测定该中间体 (iv) 的 <sup>1</sup>H-NMR 时,如下所示。另外,在本实施例中,<sup>1</sup>H-NMR 的测定通过ブルカー株式会社公司制造 AVANCE500 型进行。

[0163] <sup>1</sup>H-NMR(溶剂:CDCl<sub>3</sub>) 化学位移  $\sigma$ : 8.76ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.59ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.26ppm(N-苯基上的氢、2H)、8.12ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.01ppm(咪唑环上的氢、1H)、7.69ppm(N-苯基上的氢、2H)、7.46ppm(咪唑环上的氢、2H)、7.40ppm(氟代苯环上的氢、1H)、7.05ppm(氟代苯环上的氢、1H)、7.00ppm(氟代苯环上的氢、1H)、3.06ppm(N-苯基 -CO-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.73ppm(苯环上甲基、3H)、2.39ppm(乙酰基、3H)、1.81ppm(N-苯基 -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.47 ~ 1.25ppm(脂肪族长链亚甲基、8H)、0.91ppm(甲基、3H)。

[0164] 步骤 (IV): 和巯基乙醇的缩合——中间体 (v) 的合成

[0165] 在 1L 的茄型烧瓶中加入 53.2g(97.1mmol) 上述合成的中间体 (iv)、11.4g(146mmol) 巯基乙醇,将它们溶解到 300mL 二甲基乙酰胺中。在氮气氛下,添加 26.7g(194mmol) 碳酸钾,在 50℃下反应 12 小时。将反应液冷却到室温后,注入 300mL 蒸馏水,将其移往分液漏斗,用 300mL 乙酸乙酯萃取 3 次。接着,收集有机层,用 300mL 蒸馏水洗涤 2 次,用无水硫酸镁干燥后,减压馏出溶剂,得到粗产物。该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到 32.9g 中间体 (v)。

[0166] 步骤 (V): 硫原子的氧化——中间体 (vi) 的合成

[0167] 在 100mL 茄型烧瓶中,量取 32.9g(54.3mmol) 上述合成的中间体 (v)。在其中添加 12.4g(109mmol) 的 30 质量%过氧化氢水溶液和相当于 0.027mmol 的量的根据文献 (Tetrahedron 60(2004)4087-4096) 制备的 PWAA(聚 {PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>[N-异丙基丙烯酰胺]) 与

(丙烯酸酰胺和铵盐)的共聚物<sub>3}</sub>),在25℃下搅拌10小时。接着,加入200mL甲苯,过滤,将滤液移往分液漏斗,除去水层。之后,在该有机层中加入50mL饱和硫代硫酸钠水溶液,洗涤,通过50mL蒸馏水进行洗涤。之后。在有机层中加入硫酸镁干燥,减压馏出有机层,得到粗产物。该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到30.8g中间体(vi)。

[0168] 另外,本步骤(V)的硫原子的氧化也可以通过以下的方法进行。将氧化钨溶解到蒸馏水中,制备1质量%的氧化钨水溶液。将中间体(v)溶解到6L甲苯中,在其中加入30质量%过氧化氢,然后加入溴化四丁基铵和1质量%氧化钨水溶液。将反应温度每分钟升温1℃,在70℃下搅拌2小时。将反应溶液冷却到60℃后,移往分液漏斗,通过升温到60℃的蒸馏水洗涤有机层。接着,将加热到60℃的反应溶液用C盐过滤后,减压馏出。在得到的粗产物中加入700g氯仿、乙醇结晶。吸滤结晶、真空干燥,可以得到中间体(vi)。

[0169] 步骤(VI):中间体(vii)的合成

[0170] 在500mL的茄型烧瓶中,量取30.8g(48.3mmol)上述合成的中间体(vi),在其中加入250mL二甲基乙酰胺,溶解中间体(vi),然后加入4.8g(120mmol)氢氧化钠,在65℃下搅拌1小时。在其中加入11.8g(170mmol)氯化羟基铵,升温到90℃,搅拌1小时。接着,将反应液冷却到室温,加入200mL蒸馏水,通过200mL乙酸乙酯萃取3次。收集有机层,通过200mL蒸馏水洗涤,减压馏出有机层,得到26.1g中间体(vii)。

[0171] 在测定该中间体(vii)的<sup>1</sup>H-NMR时,如下所示。

[0172] <sup>1</sup>H-NMR(溶剂:d6-丙酮)化学位移 $\sigma$ :8.72ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.54ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.01ppm(N-苯基上的氢、2H)、7.98ppm(咪唑环上的氢、1H)、7.95~7.89ppm(咪唑环上的氢以及C0-Ph苯环上的氢、3H)、7.70ppm(N-苯基上的氢、2H)、7.65ppm(C0-Ph苯环上的氢、1H)、7.54ppm(咪唑环上的氢、1H)、7.44ppm(咪唑环上的氢、1H)、3.97ppm(HO-CH<sub>2</sub>-、2H)、3.52ppm(SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.94ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.41ppm(苯环上甲基、3H)、2.33ppm(CH<sub>3</sub>-C=N-、3H)、1.67ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.47ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.35~1.25ppm(脂肪族长链亚甲基、6H)、0.89ppm(甲基、3H)。

[0173] 步骤(VII):最终产物(viii)的合成

[0174] 接着,将中间体(vii)的游离体的3个羟基同时乙酰化,合成最终产物(viii)。

[0175] 在500mL的茄型烧瓶中,量取26.1g(39.1mmol)上述合成的中间体(vii),加入100mL乙酸正丁酯,溶解中间体(vii),然后加入15.6g(152mmol)乙酸酐,在90℃下搅拌1小时。将反应液冷却到室温,加入200mL水,萃取有机层,然后用100mL乙酸正丁酯萃取2次。收集有机层,用200mL蒸馏水洗涤,减压馏出有机层,得到粗产物。将该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到23.9g最终产物(viii)。将该得到的产物作为化合物(A-1)。

[0176] 化合物(A-1)的<sup>1</sup>H-NMR、IR、UV、TG-DTA、LC-MS如下测定。进行<sup>1</sup>H-NMR测定(ブルカー株式会社制造AVANCE500型)、IR测定(株式会社堀場制作所制造的FT-720)、UV测定(日本分光株式会社制造的V-570)、TG-DTA的分析(理学电气株式会社制造TG8120)、LC-MS分析(日本ウォーターズ株式会社制造ACQUITYUPLC<sup>®</sup>系统以及SYNAPT HDMS(High Definition Mass Spectrometry)系统),对化合物(A-1)进行分析。分析结果如下所示。

[0177] <sup>1</sup>H-NMR(溶剂:CDCl<sub>3</sub>)化学位移 $\delta$ :8.50ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.48ppm(咪

唑环上的氢、1H)、8.01ppm(唑环上的氢和N-苯基上的氢以及CO-Ph苯环上的氢、4H)、7.95~7.89ppm(唑环上的氢以及CO-Ph苯环上的氢、3H)、7.63ppm(N-苯基上的氢、2H)、7.55ppm(CO-Ph苯环上的氢、1H)、7.45ppm(唑环上的氢、1H)、7.41ppm(唑环上的氢、1H)、450ppm(AcO-CH<sub>2</sub>-、2H)、3.55ppm(SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.94ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.52ppm(CH<sub>3</sub>-C=N-、3H)、2.43ppm(苯环上甲基、3H)、2.30ppm(N-OCOCH<sub>3</sub>-、3H)、2.28ppm(N-OCOCH<sub>3</sub>-、3H)、1.95ppm(SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>3</sub>-、3H)、1.66ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.44ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.35~1.25ppm(脂肪族长链亚甲基、8H)、0.90ppm(甲基、3H)。

[0178] IR(KBr片): 3064cm<sup>-1</sup>、2952cm<sup>-1</sup>、2929cm<sup>-1</sup>、2856cm<sup>-1</sup>、1768cm<sup>-1</sup>、1747cm<sup>-1</sup>、1654cm<sup>-1</sup>、1594cm<sup>-1</sup>、1517cm<sup>-1</sup>、1473cm<sup>-1</sup>、1367cm<sup>-1</sup>、1321cm<sup>-1</sup>、1280cm<sup>-1</sup>、1255cm<sup>-1</sup>、1230cm<sup>-1</sup>、1203cm<sup>-1</sup>、1143cm<sup>-1</sup>、935cm<sup>-1</sup>

[0179] UV(0.02mM乙醇溶液): λ<sub>max</sub>: 251nm、303nm、339nm

[0180] TG-DTA: 222°C(分解点)

[0181] LC-MS: m/z = 816.2988(M<sup>+</sup>+Na: 816.2931(计算值))

[0182] [合成例A-2](化合物(A-2)的合成)

[0183] 改变上述(A-1)的合成路线,合成上述式(4)所示的化合物。在上述(A-1)的合成路线的步骤(II)中,在200mL的茄型烧瓶中加入33.7g(162mmol)的4-三甲基甲硅烷基-2-甲基苯甲酸和193g(1620mmol)亚硫酸氯,在室温25°C下搅拌,接着,加入1mL二甲基甲酰胺,然后搅拌20小时。减压馏出反应液,得到36.7g的4-三甲基甲硅烷基-2-甲基苯甲酰氯。

[0184] 在2L的茄型烧瓶中,加入59.8g(162mmol)上述得到的中间体(ii),然后加入1000mL二氯甲烷,溶解中间体(ii),添加75.6g(567mmol)氯化铝后,通过冰冷却,将反应液温度降温到10°C。对该反应体系,滴加在150mL二氯甲烷中溶解了36.7g(162mmol)上述合成的4-三甲基甲硅烷基-2-甲基苯甲酰氯的溶液。滴加过程中,将反应液温度保持在10~20°C。滴加结束后,将反应液在20°C下搅拌20小时。反应液在400g冰水中骤冷搅拌,然后加入200mL水,用500mL氯仿萃取3次。收集有机层,用饱和碳酸氢钠洗涤,接着用蒸馏水洗涤,减压馏出溶剂,得到粗产物。该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到化合物(iii-1)。

[0185] 在下文中,除了使用中间体(iii-1)代替中间体(iii),省略步骤(IV)和步骤(V)以外,和合成例A-1的情形同样地合成,得到化合物(A-2)。

[0186] 测定该化合物(A-2)的<sup>1</sup>H-NMR和LC-MS时,如下所示。

[0187] <sup>1</sup>H-nmr(溶剂:CDCl<sub>3</sub>)化学位移δ: 8.77ppm(唑环上的氢、1H)、8.54ppm(唑环上的氢、1H)、8.05ppm(唑环上的氢和N-苯基上的氢以及CO-Ph苯环上的氢、4H)、7.88ppm(唑环上的氢以及CO-Ph苯环上的氢、3H)、7.65ppm(N-苯基上的氢、2H)、7.48ppm(唑环上的氢、1H)、7.43ppm(唑环上的氢、1H)、2.98ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.51ppm(苯环上甲基、3H)、2.30ppm(3个乙酰氧基、9H)、1.64ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.41ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.35~1.25ppm(脂肪族长链亚甲基、8H)、0.87ppm(甲基、3H)、0.19ppm(Si的甲基、9H)。

[0188] LC-MS: m/z = 738.3383(M<sup>+</sup>+Na: 738.3339(计算值))

[0189] [合成例A-3](化合物(A-3)的合成)

[0190] 改变上述 (A-1) 的合成路线,合成上述式 (6) 所示的化合物。在上述 (A-1) 的合成路线的步骤 (II) 中,在 200mL 的茄型烧瓶中加入 54.4g(162mmol) 的 4-二苯基磷酰基-2-甲基苯甲酸和 193g(1620mmol) 亚硫酸氯,在室温 25℃下搅拌,接着,加入 1mL 二甲基甲酰胺,然后搅拌 20 小时。减压馏出反应液,得到 60.9g 的 4-二苯基磷酰基-2-甲基苯甲酰氯。

[0191] 在 2L 的茄型烧瓶中,加入 59.8g(162mmol) 上述得到的中间体 (ii),加入 1000mL 二氯甲烷,溶解中间体 (ii),添加 75.6g(567mmol) 氯化铝后,通过冰冷却,将反应液温度降温到 10℃。对该反应体系,滴加在 150mL 二氯甲烷中溶解了 60.9g(162mmol) 上述合成的 4-二苯基磷酰基-2-甲基苯甲酰氯的溶液。滴加过程中,将反应液温度保持在 10~20℃。滴加结束后,将反应液在 20℃下搅拌 20 小时。反应液在 400g 冰水中骤冷搅拌,然后加入 200mL 水,用 500mL 氯仿萃取 3 次。收集有机层,用饱和碳酸氢钠洗涤,接着用蒸馏水洗涤,减压馏出溶剂,得到粗产物。该粗产物通过硅胶柱色谱精制,得到化合物 (iii-2)。

[0192] 在下文中,除了使用中间体 (iii-2) 代替中间体 (iii),省略步骤 (IV) 和步骤 (V) 以外,和合成例 A-1 的情形同样地合成,得到化合物 (A-3)。

[0193] 测定该化合物 (A-3) 的 <sup>1</sup>H-NMR 和 LC-MS 时,如下所示。

[0194] <sup>1</sup>H-nmr (溶剂:CDCl<sub>3</sub>) 化学位移 δ :8.77ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.54ppm(咪唑环上的氢、1H)、8.05ppm(咪唑环上的氢和 N-苯基上的氢以及 CO-Ph 苯环上的氢、4H)、7.88ppm(咪唑环上的氢以及 CO-Ph 苯环上的氢、3H)、7.65ppm(N-苯基上的氢、2H)、7.48ppm(咪唑环上的氢、1H)、7.43ppm(咪唑环上的氢、1H)、7.49~7.87ppm(-PO-Ph 的氢、10H)、2.98ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-、2H)、2.51ppm(苯环上甲基、3H)、2.30ppm(3 个乙酰氧基、9H)、1.64ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.41ppm(N-苯基-(CN)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、2H)、1.35~1.25ppm(脂肪族长链亚甲基、8H)、0.87ppm(甲基、3H)。

[0195] LC-MS :m/z = 866.3388 (M<sup>+</sup>+Na :866.3335 (计算值))

[0196] <[C] 成分的碱可溶性树脂 (共聚物) 的合成例 >

[0197] [合成例 C-1] (共聚物 (C-1) 的合成)

[0198] 在具有冷却管和搅拌器的烧瓶中,加入 5 质量份 2,2'-偶氮二异丁腈和 250 质量份丙二醇单甲基醚乙酸酯,接着,加入 18 质量份甲基丙烯酸、25 质量份甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸-8-基酯、5 质量份苯乙烯、30 质量份甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯和 22 质量份甲基丙烯酸苄基酯,氮气置换。接着,边缓慢搅拌,边将溶液的温度升高到 70℃,保持该温度 5 小时进行聚合,得到固体成分浓度 28.8 质量%的共聚物 (C-1) 溶液。对得到的共聚物 (C-1) 使用以下的装置和条件测定 Mw 时,是 13,000。

[0199] 装置:GPC-101 (昭和电工 (株式会社) 制造)

[0200] 柱:组合 GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803 和 GPC-KF-804

[0201] 移动相:四氢呋喃

[0202] <放射线敏感性组合物的制备 >

[0203] [实施例 1]

[0204] 将相当于 1 质量份 (固体成分) 的量的作为 [A] 成分的合成例 A-1 的含有化合物 (A-1) 的溶液、100 质量份作为 [B] 成分的二季戊四醇五丙烯酸酯和 2 季戊四醇六丙烯酸酯的混合物 (日本化药 (株式会社) 制造的“KAYARAD DPHA”)、5 质量份作为 [F] 成分

的  $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷以及 0.3 质量份作为 [G] 成分的含氟表面活性剂 ((株)ネオス制造的“FTX-218”)混合,溶解到二乙二醇乙基甲基醚中以使固体成分浓度为 30 质量%后,通过口径 0.2  $\mu\text{m}$  的薄膜过滤器过滤,制备放射线敏感性组合物的溶液。

[0205] [实施例 2 ~ 10 和比较例 1 ~ 5]

[0206] 除了作为 [A] ~ [G] 成分使用如表 1 记载的种类和量以外,和实施例 1 同样地制备放射线敏感性组合物的溶液。

[0207] 表 1 中,对 [B]、[D]、[E]、[F] 和 [G] 成分的简称分别是指下述化合物。

[0208] B-1: 二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(日本化薬(株式会社)制造的“KAYARAD DPHA”)

[0209] B-2: 琥珀酸改性的季戊四醇三丙烯酸酯(東亞合成(株式会社)制造的“アロニックス T0-756”)

[0210] D-1: 乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脲)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ公司制造的“イルガキユア OXE02”)

[0211] D-2: 2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-咪啉-4-基苯基)-丁-1-酮(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ公司制造的“イルガキユア 379”)

[0212] D-3: 2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-咪啉代丙-1-酮(商品名“イルガキユア 907”、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ公司制造)

[0213] E-1: 苯酚酚醛清漆型环氧树脂(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造的“エピコート 152”)

[0214] E-2: 双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂(ジヤパンエポキシレジン(株式会社)制造的“エピコート 157S65”)

[0215] F-1:  $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷

[0216] G-1: 含氟系表面活性剂((株)ネオス制造的“FTX-218”)

[0217] <放射线敏感性组合物和固化膜的性质评价>

[0218] 如上制备的放射线敏感性组合物以及由其形成的固化膜的评价如下进行。评价结果在表 1 中表示。

[0219] (1) 放射线敏感性组合物的放射线灵敏度的评价

[0220] 在无碱玻璃基板上分别通过旋涂器涂布放射线敏感性组合物的溶液后,在 80°C 的热板上预烘焙 3 分钟,形成放射线敏感性组合物的覆膜(膜厚 4.0  $\mu\text{m}$ )。在得到的覆膜上使用具有残余多个直径 15  $\mu\text{m}$  的圆形图案的光掩模曝光。此时,覆膜表面和光掩模间设置规定的间隙(曝光间隙)。接着,使用高压水银灯,通过上述光掩模,边改变曝光量边对覆膜曝光。接着,使用浓度为 0.05 质量%的氢氧化钾水溶液,在 25°C,以 20 秒的显影时间,通过淋浴法显影后,纯水洗涤 1 分钟,然后在烘箱中,在 230°C 下后烘焙 20 分钟,形成圆形图案。后烘焙后的该圆形图案的高度使用激光显微镜(キーエンス制造的 VK-8500)测定。将该值用于下式,求得残膜率(%)。

[0221] 残膜率(%) = (后烘焙后的图案高度 / 初期膜厚 4.0  $\mu\text{m}$ )  $\times$  100

[0222] 将该残膜率为 90% 以上的曝光量作为放射线敏感性组合物的放射线灵敏度,在表 1 中表示。曝光量为 600 J/m<sup>2</sup> 以下时,认为放射线灵敏度良好。

[0223] (2) 固化膜的透明性的评价

[0224] 除了不使用光掩模,曝光量为  $600\text{J}/\text{m}^2$  以外,和上述“(1) 放射线敏感性组合物的放射线灵敏度的评价”同样地在玻璃基板(“NA35(NH テクノグラス(株)公司制造)”)上形成固化膜。使用分光光度计(“150-20 型ダブルビーム((株)日立制作所制造”),以没有保护膜的玻璃基板作为参照侧,在  $400 \sim 800\text{nm}$  的范围的波长下,测定该具有固化膜的玻璃基板的光线透过率。将此时的最低光线透过率的值作为固化膜的透明性的评价,在表 1 中表示。该值为 95% 以上时,认为固化膜的透明性良好。

[0225] (3) 固化膜的铅笔硬度(表面硬度)的测定

[0226] 对具有和上述“(2) 固化膜的透明性的评价”同样地形成的固化膜的基板,通过 JIS K-5400-1990 的 8.4.1 铅笔刮擦实验,测定固化膜的铅笔硬度(表面硬度),结果在表 1 中表示。该值为 3H 或者更大时,认为固化膜的表面硬度良好。

[0227] (4) 升华物挥发量的评价

[0228] 在硅基板上分别通过旋涂器涂布放射线敏感性组合物的溶液,形成涂布膜厚  $6.0\ \mu\text{m}$  的覆膜。对该覆膜通过顶空气相色谱法/质量分析(顶空取样器:日本分析工业(株式会社)制造,型号名称“JHS-100A”;气相色谱/质量分析装置:日本电子(株式会社)制造,“JEOL JMS-AX505W 型质量分析计”)进行分析。以  $100^\circ\text{C}/10$  分钟的净化条件,求得与由光聚合引发剂产生的挥发成分相关的峰面积 A。使用正辛烷(比重:0.701;注入量: $0.02\ \mu\text{L}$ )作为标准物质,以该峰面积为基准,从下式求得正辛烷换算的来自光聚合引发剂的升华物挥发量,结果在表 1 中表示。

[0229] 升华物挥发量( $\mu\text{g}$ ) =  $A \times (\text{正辛烷的量}(\mu\text{g})) / (\text{正辛烷的峰面积})$

[0230] 该升华物的挥发量为  $1.5\ \mu\text{g}$  以下时,固化膜形成工艺中的升华物少,认为光聚合引发剂的升华性足够低。

[0231] 【表 1】

[0232]

		实施例										比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
[A]成分	A-1(质量份)	1			1			1	1							
	A-2(质量份)		1			1				1						
	A-3(质量份)			1			1				1					
[B]成分	B-1(质量份)	100	100	100	100	100	100	100	90	90	90	100	100	100	100	100
	B-2(质量份)				10				10	10	10					
[C]成分	C-1(质量份)				100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	
[D]成分	D-1(质量份)				0.5	0.5	0.5					1	1			1
	D-2(质量份)							2		5				5		5
	D-3(质量份)								5		5				10	10
[E]成分	E-1(质量份)						10	10		5	5					0.1
	E-2(质量份)								5							
[F]成分	F-1(质量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
[G]成分	G-1(质量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
放射线灵敏度(J/m <sup>2</sup> )		600	600	500	500	500	500	600	600	600	600	800	800	1500	1500	1000
光线透过率(%)		97	97	96	97	97	97	95	97	96	97	95	95	92	97	92
表面硬度		4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H	4H	3H	4H	3H	2H	2H	2H	3H
升华物挥发量(μg)		0.6	0.6	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7	1.1	0.9	1.1	0.8	0.8	0.8	4.8	5.2

[0233] 从表 1 所示的结果可以知道：使用含有本发明的新型化合物的光聚合引发剂的放射线敏感性组合物的实施例 1 ~ 10 与比较例 1 ~ 5 相比，显示出更高的放射线灵敏度，得到的固化膜的透明性和表面硬度更优异，而且与比较例 1 ~ 5 相比，升华物的挥发量大致降低；实施例的放射线敏感性组合物和固化膜可以更均衡地发挥出各种性质。另外，在制备实施例 1 ~ 10 的放射线敏感性组合物时，[A] 成分的光聚合引发剂的溶解不要经过特别的步骤，可以顺利地溶解。

[0234] 工业实用性

[0235] 本发明的新型化合物在作为光聚合引发剂使用时，显示出高的放射线灵敏度，同时具有低的升华性，而且可以形成具有高的透明性和足够的表面硬度的固化膜，所以作为放射线敏感性组合物的成分极为有用。