

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-520485  
(P2006-520485A)

(43) 公表日 平成18年9月7日(2006.9.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 501	2H025
<b>G03F 7/00 (2006.01)</b>	G03F 7/004 505	2H096
<b>G03F 7/032 (2006.01)</b>	G03F 7/00 503	
	G03F 7/032	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2006-504077 (P2006-504077)	(71) 出願人 393025183 クレオ インク. カナダ国 プリティッシュ コロンビア州 グイ5ジー 4エム1, バーナビイ, ギ ルモア ウェイ 3700
(86) (22) 出願日 平成16年3月12日 (2004.3.12)	(74) 代理人 100107010 弁理士 橋爪 健
(85) 翻訳文提出日 平成17年11月8日 (2005.11.8)	(72) 発明者 メメティー, リビア, ティー カナダ V3E 1G1 プリティッシュ コロンビア, コクイトラム, ガブリオ ラ ドライブ 1240
(86) 国際出願番号 PCT/CA2004/000381	(72) 発明者 ジャラミッロ, ジュアナ, ジー. カナダ V3B 6M7 プリティッシュ コロンビア, コクイトラム, ジョー ダン ストリート 1298
(87) 国際公開番号 W02004/081662	最終頁に続く
(87) 国際公開日 平成16年9月23日 (2004.9.23)	
(31) 優先権主張番号 PCT/CA03/00373	
(32) 優先日 平成15年3月14日 (2003.3.14)	
(33) 優先権主張国 カナダ (CA)	
(31) 優先権主張番号 10/647, 910	
(32) 優先日 平成15年8月25日 (2003.8.25)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

(54) 【発明の名称】 放射線感受性素子の現像性促進

(57) 【要約】

照射源と共に使用するためのポジ型作動の放射線感受性組成物には、アルカリ性水溶液中に溶解可能な1種または複数のポリビニルアセタールポリマーおよび現像促進化合物が含まれている。その取り扱い特性を犠牲にすることなく、本発明の組成物をベースとした放射線感受性コーティングの感度が上がる。本発明の組成物をベースとした放射線感受性素子は、良好な現像のラティチュードを有する。ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体は、親水性表面の上にコーティングしたその放射線感受性組成物をベースとしている。この前駆体は、アルカリ性水溶液を用いて現像することが可能であり、リソグラフィック用途たとえば、従来からの画像形成システム、コンピューター製版システムまたはその他の直接画像形成用途などにおいて、照射源と共に使用することができる。その前駆体は、露光させるまではその状態で安定であり、優れた取り扱い性を有している。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

放射線感受性組成物であって、

a. ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合 (condensation) させることにより誘導されるアセタール樹脂、

および

b. 現像促進化合物 (developability-enhancing compound)

を含む放射線感受性組成物。

## 【請求項2】

10

放射線-熱転化用化合物 (radiation-to-heat converting compound) をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項3】

前記放射線-熱転化用化合物が赤外光-熱転化用化合物 (infrared light-to-heat converting compound) である、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項4】

溶解抑制剤 (dissolution inhibitor) をさらに含む、請求項3に記載の組成物。

## 【請求項5】

20

前記現像促進化合物 (developability-enhancing compound) が、以下のものの少なくとも1種である、請求項1に記載の組成物。

a. 12~60個の炭素原子を含むアルキルラジカル、4~60個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および7~60個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリーラジカルの内の少なくとも1種を含むアルコール；

b. ポリオール；

c. 1価フェノール；

d. 多価フェノール；

e. チオール官能基を含む化合物；

f. カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の1種である、アニオン性リチウム塩；

30

g. リン含有酸のエステル；

h. リン含有酸のアミド；

i. ポリシロキサン；

j. 遊離のヒドロキシル基を有する4級アンモニウム塩；

k. アゾ化合物；

l. -NH-NH-官能基を含む化合物；

m. 次式の官能基を含む化合物

## 【化1】

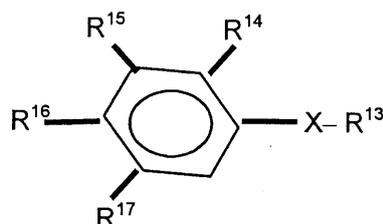
40



；

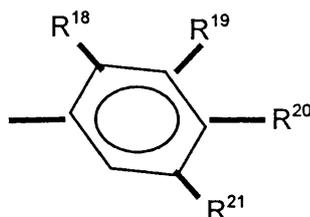
n. 次式の構造を含む化合物

## 【化 2】



(ここで X は - S -、S = O、C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

## 【化 3】



10

20

ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい)

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物。

## 【請求項 6】

前記ポリオールがジメチコーンコポリオールである、請求項 5 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 5 に記載の組成物。

30

## 【請求項 8】

前記多価フェノールが、ピロガロール、フロログルシノール、1, 2, 4 - ベンゼントリオール、およびそれらのアルキルおよびフルオロアルキル誘導体の内の 1 種である、請求項 5 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記アニオン性リチウム塩が、3 - (1 H, 1 H, 2 H, 2 H - フルオロアルキル) プロピオン酸リチウムおよび 3 - [(1 H, 1 H, 2 H, 2 H - フルオロアルキル) チオプロピオン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムならびにペルフルオロオクチルエチルスルホン酸リチウムの内の 1 種である、請求項 5 に記載の組成物。

40

## 【請求項 10】

前記リン含有酸のエステルが、P(OH)(OR)<sub>2</sub>、P(OH)<sub>2</sub>(OR)、P(OH)<sub>2</sub>[O-R-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>]、P(OR)<sub>2</sub>[O-R-NH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>] (ここで R は、アルキル、アリール、アルキルアリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ) の内の 1 種である、請求項 5 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記リン含有酸のエステルが、ノニルフェノールリン酸エステルである、請求項 5 に記

50

載の組成物。

【請求項 1 2】

前記リン含有酸のアミドが、 $P(OH)(ONHR)_2$ 、 $P(OH)_2(ONHR)$ 、 $P(OR)_2[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$ （ここでRは、アルキル、アリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ）の内の1種である、請求項5に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記ポリシロキサンが、 $R[OSi(OCH_3)_2]_n-Si(OCH_3)(OH)_2$ （ここでRは、アルキ（アルキル）、アリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せであり、 $n = 2 \sim 1000$ ）である、請求項5に記載の組成物。

10

【請求項 1 4】

前記置換芳香族酸が、2-ニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸および3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の内の少なくとも1種である、請求項5に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記置換芳香族エステルが、サリチル酸メチル、サリチル酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチルおよび4-ヒドロキシ安息香酸メチルである、請求項5に記載の組成物。

20

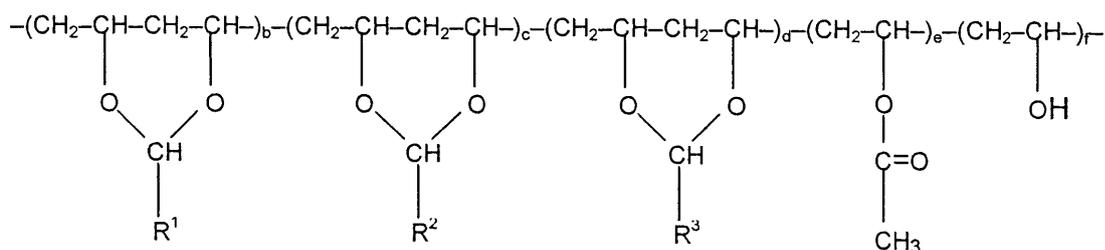
【請求項 1 6】

前記置換芳香族アミドが、3-ニトロベンズアミドおよび(2'-ヒドロキシエチル)-2,4-ジヒドロキシベンズアミドである、請求項5に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記アセタール樹脂が次式の構造を有し

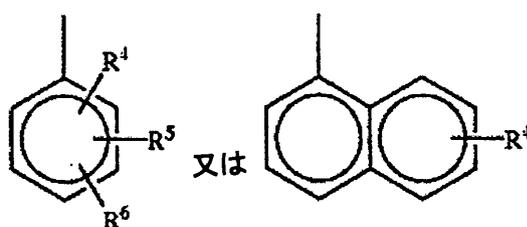
【化 4】



30

ここで、 $R^1$  は  $-C_nH_{2n+1}$ （ここで  $n = 1 \sim 12$ ）であり、 $R^2$  は、

【化 5】



40

ここで、

$R^4 = -OH$  ;

$R^5 = -OH$  または  $-OCH_3$  または  $Br$  - または  $-O-CH_2-C(CH_3)_2$ 、そして

$R^6 = Br$  - または  $NO_2$  ;

50

$R^3 = - (CH_2)_t - COOH$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  
【化6】



ここで  $R^7 = COOH$ 、 $-(CH_2)_t - COOH$ 、 $-O-(CH_2)_t - COOH$ 、  
そして、ここで  $t = 1 \sim 4$  であり、そして  
ここで

$b = 5 \sim 40$  モル%、好ましくは  $15 \sim 35$  モル%

$c = 10 \sim 60$  モル%、好ましくは  $20 \sim 40$  モル%

$d = 0 \sim 20$  モル%、好ましくは  $0 \sim 10$  モル%

$e = 2 \sim 20$  モル%、好ましくは  $1 \sim 10$  モル%、そして

$f = 5 \sim 50$  モル%、好ましくは  $15 \sim 40$  モル%である、  
請求項1に記載の組成物。

【請求項18】

現像促進化合物が、以下のものの少なくとも1種である、請求項17に記載の組成物。 20

a.  $12 \sim 60$  個の炭素原子を含むアルキルラジカル、 $4 \sim 60$  個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および  $7 \sim 60$  個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリーラジカルの内の少なくとも1種を含むアルコール；

b. ポリオール；

c. 1価フェノール；

d. 多価フェノール；

e. チオール官能基を含む化合物；

f. カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の1種である、アニオン性リチウム塩；

g. リン含有酸のエステル；

h. リン含有酸のアミド；

i. ポリシロキサン；

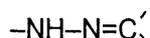
j. 遊離のヒドロキシル基を有する4級アンモニウム塩；

k. アゾ化合物；

l.  $-NH-NH-$  官能基を含む化合物；

m. 次式の官能基を含む化合物

【化7】

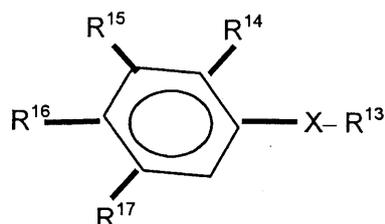


40

；

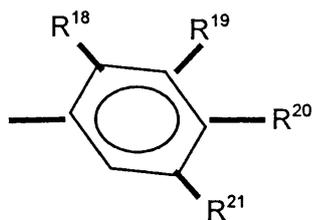
n. 次式の構造を含む化合物

## 【化 8】



(ここで X は - S -、S = O、C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

## 【化 9】



20

ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい) ;

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物、

## 【請求項 19】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 18 に記載の組成物。

## 【請求項 20】

放射線感受性組成物であって :

- a . レソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノールおよび 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種、
  - b . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより形成されるアセタール樹脂、
  - c . 溶解抑制剤、および
  - d . 赤外光 - 熱転化用化合物、
- を含む組成物。

40

## 【請求項 21】

画像形成可能な素子であって、

- a . 基材、および
  - b . 前記基材の表面上に、請求項 2 に記載の前記組成物をコーティングし、乾燥させた層、
- を含む素子。

## 【請求項 22】

画像形成可能な素子であって、

- a . 基材、および
- b . 前記基材の表面上に、請求項 5 に記載の前記組成物をコーティングし、乾燥させた

50

層、  
を含む素子。

【請求項 23】

画像形成可能な素子であって、

a. 基材、および

b. 前記基材の表面上に、請求項 18 に記載の前記組成物をコーティングし、乾燥させた層、

を含む素子。

【請求項 24】

画像形成可能な素子であって、

a. 基材、および

b. 前記基材の表面上に、請求項 20 に記載の前記組成物をコーティングし、乾燥させた層、

を含む素子。

【請求項 25】

ポジ型作動 (positive-working) のリソグラフィ印刷前駆体 (lithographic printing precursor) であって、親水性リソグラフィ印刷表面 (hydrophilic lithographic printing surface) 上に放射線感受性組成物の層を含み、前記組成物が、

a. ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより誘導されるアセタール樹脂、および

b. 現像促進化合物、

を含む前駆体。

【請求項 26】

前記組成物が、赤外光 - 熱転化用化合物をさらに含む、請求項 25 に記載の前駆体。

【請求項 27】

前記組成物が、溶解抑制剤をさらに含む、請求項 26 に記載の前駆体。

【請求項 28】

前記前駆体が、以下のものの少なくとも 1 種である、請求項 25 に記載の前駆体。

a. 12 ~ 60 個の炭素原子を含むアルキルラジカル、4 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および 7 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリアルラジカルの内の少なくとも 1 種を含むアルコール；

b. ポリオール；

c. 1 価フェノール；

d. 多価フェノール；

e. チオール官能基を含む化合物；

f. カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の 1 種である、アニオン性リチウム塩；

g. リン含有酸のエステル；

h. リン含有酸のアミド；

i. ポリシロキサン；

j. 遊離のヒドロキシル基を有する 4 級アンモニウム塩；

k. アゾ化合物；

l. -NH-NH- 官能基を含む化合物；

m. 次式の官能基を含む化合物

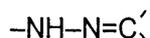
10

20

30

40

【化 1 0】

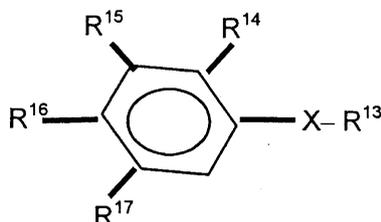


;

n . 次式の構造を含む化合物

【化 1 1】

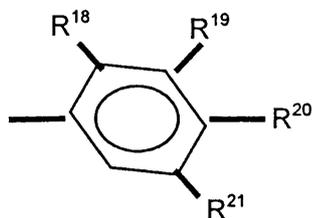
10



(ここで X は - S -、S = O、C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

20

【化 1 2】



30

ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい)

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物。

【請求項 2 9】

前記ポリオールがジメチコーンコポリオールである、請求項 2 8 に記載の前駆体。

【請求項 3 0】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 2 8 に記載の前駆体。

40

【請求項 3 1】

前記多価フェノールが、ピロガロール、フロログルシノール、1, 2, 4 - ベンゼントリオール、およびそれらのアルキルおよびフルオロアルキル誘導体の内の 1 種である、請求項 2 8 に記載の前駆体。

【請求項 3 2】

前記アニオン性リチウム塩が、3 - (1 H, 1 H, 2 H, 2 H - フルオロアルキル) プロピオン酸リチウムおよび 3 - [(1 H, 1 H, 2 H, 2 H - フルオロアルキル) チオプロピオン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムならびにペルフルオロオク

50

チルエチルスルホン酸リチウムの内の1種である、請求項28に記載の前駆体。

【請求項33】

前記リン含有酸のエステルが、 $P(OH)(OR)_2$ 、 $P(OH)_2(OR)$ 、 $P(OH)_2[O-R-N(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)_2[O-R-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$ （ここでRは、アルキル、アリール、アルキルアリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ）の内の1種である、請求項28に記載の前駆体。

【請求項34】

前記リン含有酸のエステルが、ノニルフェノールリン酸エステルである、請求項28に記載の前駆体。

10

【請求項35】

前記リン含有酸のアミドが、 $P(OH)(ONHR)_2$ 、 $P(OH)_2(ONHR)$ 、 $P(OR)_2[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$ （ここでRは、アルキル、アリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ）の内の1種である、請求項28に記載の前駆体。

【請求項36】

前記ポリシロキサンが、 $R[OSi(OCH_3)_2]_n-Si(OCH_3)(OH)_2$ （ここでRは、アルキ（アルキル）、アリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド基またはそれらの組合せであり、 $n=2\sim 1000$ ）である、請求項28に記載の前駆体。

20

【請求項37】

前記置換芳香族酸が、2-ニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸および3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の内の少なくとも1種である、請求項28に記載の組成物。

【請求項38】

前記置換芳香族エステルが、サリチル酸メチル、サリチル酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチルおよび4-ヒドロキシ安息香酸メチルである、請求項28に記載の組成物。

30

【請求項39】

前記置換芳香族アミドが、3-ニトロベンズアミドおよび(2'-ヒドロキシエチル)-2,4-ジヒドロキシベンズアミドである、請求項28に記載の組成物。

【請求項40】

親水性リソグラフ印刷表面(hydrophilic lithographic printing surface)上に、放射線感受性組成物の層を含む、ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体(positive-working lithographic printing precursor)であって、ここで、前記組成物が

a. ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合(condensation)させることにより誘導されるアセタール樹脂、

40

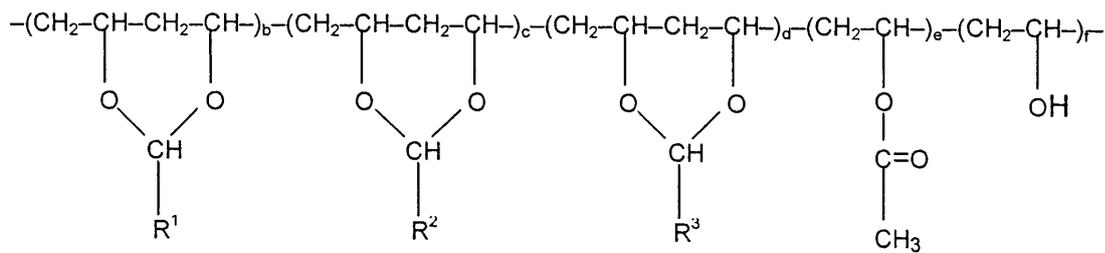
および

b. 現像促進化合物

を含み、

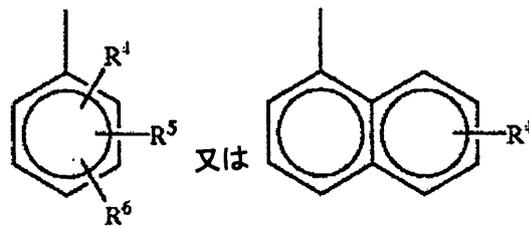
前記アセタール樹脂が次式の構造を有する、前記ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体。

## 【化 1 3】



ここで、 $R^1$  は  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (ここで  $n = 1 \sim 12$ ) であり、 $R^2$  は、

## 【化 1 4】



ここで、

$R^4 = -\text{OH}$  ;

$R^5 = -\text{OH}$  または  $-\text{OCH}_3$  または  $\text{Br}-$  または  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}$ 、そして

$R^6 = \text{Br}-$  または  $\text{NO}_2$  ;

$R^3 = -(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}-\text{CH}$ 、または

## 【化 1 5】



ここで  $R^7 = \text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ 、  
 そして、ここで  $t = 1 \sim 4$  であり、そして

ここで

$b = 5 \sim 40$  モル%、好ましくは  $15 \sim 35$  モル%

$c = 10 \sim 60$  モル%、好ましくは  $20 \sim 40$  モル%

$d = 0 \sim 20$  モル%、好ましくは  $0 \sim 10$  モル%

$e = 2 \sim 20$  モル%、好ましくは  $1 \sim 10$  モル%、そして

$f = 5 \sim 50$  モル%、好ましくは  $15 \sim 40$  モル%である、

## 【請求項 4 1】

前記現像促進化合物 (developability-enhancing compound) が、以下のものの少なくとも 1 種である、請求項 40 に記載の前駆体。

a.  $12 \sim 60$  個の炭素原子を含むアルキルラジカル、 $4 \sim 60$  個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および  $7 \sim 60$  個の炭素原子を含むフルオロアルキルアールラジカルの内の少なくとも 1 種を含むアルコール ;

b. ポリオール ;

c. 1 価フェノール ;

d. 多価フェノール ;

10

20

30

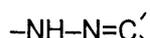
40

50

- e . チオール官能基を含む化合物 ;
- f . カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の 1 種である、アニオン性リチウム塩 ;
- g . リン含有酸のエステル ;
- h . リン含有酸のアミド ;
- i . ポリシロキサン ;
- j . 遊離のヒドロキシル基を有する 4 級アンモニウム塩 ;
- k . アゾ化合物 ;
- l . -NH-NH- 官能基を含む化合物 ;
- m . 次式の官能基を含む化合物

10

【化 1 6】

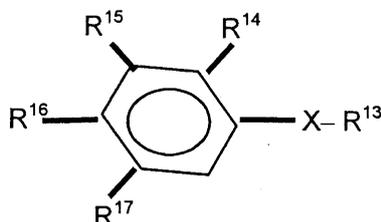


;

- n . 次式の構造を含む化合物

【化 1 7】

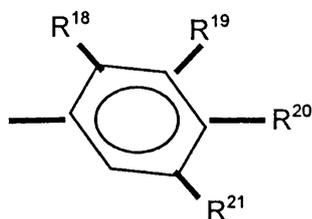
20



(ここで X は -S-, S=O、C=O または CO<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

30

【化 1 8】



40

ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい)

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物。

【請求項 4 2】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 4 1 に記載の前駆体。

50

## 【請求項 4 3】

ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体であって、親水性リソグラフ印刷表面上に放射線感受性組成物の層を含み、前記組成物が

a . レソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノールおよび 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種、

b . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより形成されるアセタール樹脂、

c . 溶解抑制剤、および

d . 赤外光 - 熱転化用化合物、

を含む、ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体。

10

## 【請求項 4 4】

ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体を作製するための方法であって、前記方法が、親水性リソグラフ印刷表面を放射線感受性組成物の層を用いてコーティングする工程、および前記層を乾燥させる工程を含み、

ここで前記組成物が、

a . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより誘導されるアセタール樹脂、および

b . 現像促進化合物、を含む、

方法。

## 【請求項 4 5】

前記組成物が、赤外光 - 熱転化用化合物をさらに含む、請求項 4 4 に記載の方法。

20

## 【請求項 4 6】

前記組成物が溶解抑制剤をさらに含む、請求項 4 5 に記載の方法。

## 【請求項 4 7】

前記現像促進化合物 ( developability - enhancing compound ) が、以下のものの少なくとも 1 種である、請求項 4 5 に記載の方法。

a . 12 ~ 60 個の炭素原子を含むアルキルラジカル、4 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および 7 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリアルラジカルの内の少なくとも 1 種を含むアルコール；

b . ポリオール；

c . 1 価フェノール；

d . 多価フェノール；

e . チオール官能基を含む化合物；

f . カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の 1 種である、アニオン性リチウム塩；

g . リン含有酸のエステル；

h . リン含有酸のアミド；

i . ポリシロキサン；

j . 遊離のヒドロキシル基を有する 4 級アンモニウム塩；

k . アゾ化合物；

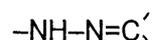
l . - NH - NH - 官能基を含む化合物；

m . 次式の官能基を含む化合物

30

40

## 【化 1 9】

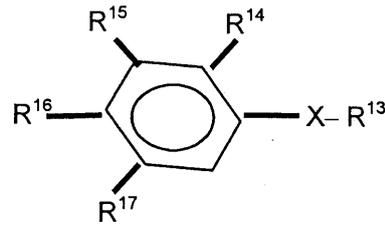


;

50

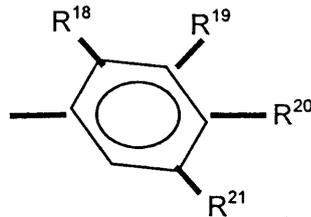
n . 次式の構造を含む化合物

【化 2 0】



(ここで X は - S - 、 S = O 、 C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

【化 2 1】



ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい)

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物。

【請求項 4 8】

前記ポリオールがジメチコンコポリオールである、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記多価フェノールが、ピロガロール、フロログルシノール、1, 2, 4 - ベンゼントリオール、およびそれらのアルキルおよびフルオロアルキル誘導体の内の 1 種である、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記アニオン性リチウム塩が、3 - ( 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - フルオロアルキル ) プロピオン酸リチウムおよび 3 - [ ( 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - フルオロアルキル ) チオプロピオン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムならびにペルフルオロオクチルエチルスルホン酸リチウムの内の 1 種である、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記リン含有酸のエステルが、P ( OH ) ( OR )<sub>2</sub>、P ( OH )<sub>2</sub> ( OR )、P ( OH )<sub>2</sub> [ O - R - N ( CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - OH )<sub>2</sub> ]、P ( OR )<sub>2</sub> [ O - R - NH ( CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - OH )<sub>2</sub> ] (ここで R は、アルキル、アリール、アルキルアリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ) の内の 1 種である、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 3】

10

20

30

40

50

前記リン含有酸のエステルが、ノニルフェノールリン酸エステルである、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記リン含有酸のアミドが、 $P(OH)(ONHR)_2$ 、 $P(OH)_2(ONHR)$ 、 $P(OR)_2[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$ （ここで R は、アルキル、アリアル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ）の内の 1 種である、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記ポリシロキサンが、 $R[OSi(OCH_3)_2]_n-Si(OCH_3)(OH)_2$ （ここで R は、アルキ（アルキル）、アリアル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド基またはそれらの組合せであり、 $n = 2 \sim 1000$ ）である、請求項 4 7 に記載の方法。

10

【請求項 5 6】

前記置換芳香族酸が、2 - ニトロ安息香酸、3 - ニトロ安息香酸、4 - ニトロ安息香酸、2, 4 - ジニトロ安息香酸、2, 4 - ジクロロ安息香酸、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトエ酸および 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸の内の少なくとも 1 種である、請求項 4 7 に記載の組成物。

【請求項 5 7】

前記置換芳香族エステルが、サリチル酸メチル、サリチル酸フェニル、4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4 - ヒドロキシ安息香酸ブチルおよび 4 - ヒドロキシ安息香酸メチルである、請求項 4 7 に記載の組成物。

20

【請求項 5 8】

前記置換芳香族アミドが、3 - ニトロベンズアミドおよび（2' - ヒドロキシエチル） - 2, 4 - ジヒドロキシベンズアミドである、請求項 4 7 に記載の組成物。

【請求項 5 9】

ポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体を作製するための方法であって、前記方法が、親水性リソグラフィ印刷表面を放射線感受性組成物の層を用いてコーティングする工程、および前記層を乾燥させる工程を含み、ここで、前記組成物が

a . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合（condensation）させること

30

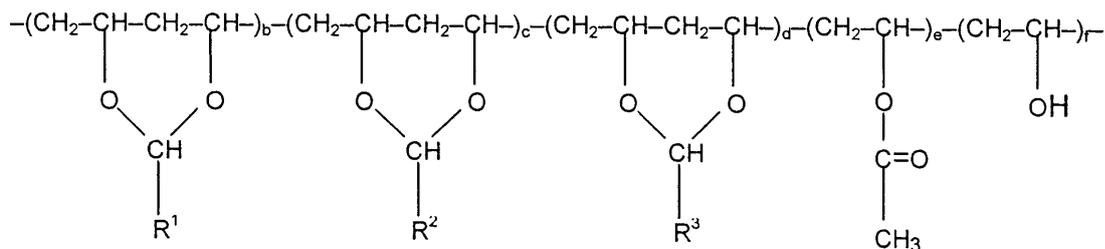
および

b . 現像促進化合物

を含み、

前記アセタール樹脂が次式の構造を有する、前記方法。

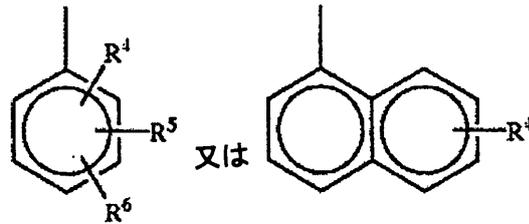
【化 2 2】



40

ここで、 $R^1$  は  $-C_nH_{2n+1}$ （ここで  $n = 1 \sim 12$ ）であり、 $R^2$  は、

## 【化 2 3】



ここで、

$R^4 = -OH$  ;

$R^5 = -OH$  または  $-OCH_3$  または  $Br$  - または  $-O-CH_2-C(CH_3)_2$ 、そして

$R^6 = Br$  - または  $NO_2$  ;

$R^3 = -(CH_2)_t-COOH$ 、 $-C(CH_3)_2$ 、または

## 【化 2 4】



ここで  $R^7 = COOH$ 、 $-(CH_2)_t-COOH$ 、 $-O-(CH_2)_t-COOH$ 、  
そして、ここで  $t = 1 \sim 4$  であり、そして

ここで

$b = 5 \sim 40$  モル%、好ましくは  $15 \sim 35$  モル%

$c = 10 \sim 60$  モル%、好ましくは  $20 \sim 40$  モル%

$d = 0 \sim 20$  モル%、好ましくは  $0 \sim 10$  モル%

$e = 2 \sim 20$  モル%、好ましくは  $1 \sim 10$  モル%、そして

$f = 5 \sim 50$  モル%、好ましくは  $15 \sim 40$  モル%である、

## 【請求項 60】

前記現像促進化合物 (developability-enhancing compound) が、以下のものの少なくとも 1 種である、請求項 59 に記載の方法。

a.  $12 \sim 60$  個の炭素原子を含むアルキルラジカル、 $4 \sim 60$  個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および  $7 \sim 60$  個の炭素原子を含むフルオロアルキルアールラジカルの内の少なくとも 1 種を含むアルコール；

b. ポリオール；

c. 1 価フェノール；

d. 多価フェノール；

e. チオール官能基を含む化合物；

f. カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の 1 種である、アニオン性リチウム塩；

g. リン含有酸のエステル；

h. リン含有酸のアミド；

i. ポリシロキサン；

j. 遊離のヒドロキシル基を有する 4 級アンモニウム塩；

k. アゾ化合物；

l.  $-NH-NH-$  官能基を含む化合物；

m. 次式の官能基を含む化合物

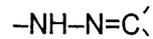
10

20

30

40

【化 2 5】

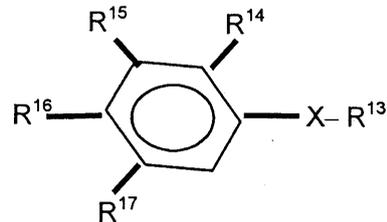


;

n . 次式の構造を含む化合物

【化 2 6】

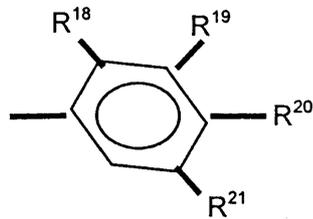
10



(ここで X は - S -、S = O、C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

20

【化 2 7】



30

ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい)

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物。

【請求項 6 1】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 6 0 に記載の方法。

40

【請求項 6 2】

ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体を作製するための方法であって、前記方法が、親水性リソグラフ印刷表面を放射線感受性組成物の層を用いてコーティングする工程、および前記層を乾燥させる工程を含み、ここで、前記組成物が

a . レソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノールおよび 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種、

b . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより形成されるアセタール樹脂、

c . 溶解抑制剤、および

d . 赤外光 - 熱転化用化合物、

50

を含む、前記方法。

【請求項 6 3】

リソグラフ印刷マスターを作製するための方法であって、前記方法は、

a . 親水性リソグラフ印刷表面上に、放射線感受性組成物の層を含む、リソグラフ印刷前駆体を具備する工程であって、前記組成物は、

i . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合 ( c o n d e n s a t i o n ) させることにより誘導されるアセタール樹脂、  
および

i i . 現像促進化合物

を含む組成物である、前記工程と、

b . 画像形成照射を用いて前記の層の領域を像様 ( i m a g e w i s e ) に照射して、前記照射された領域において前記層をアルカリ性水溶液により溶解しやすくする工程と、  
を含む前記方法。

【請求項 6 4】

前記組成物が、赤外光 - 熱転化用化合物をさらに含む、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 5】

前記組成物が溶解抑制剤をさらに含む、請求項 6 4 に記載の方法。

【請求項 6 6】

前記現像促進化合物 ( d e v e l o p a b i l i t y - e n h a n c i n g c o m p o u n d ) が、以下のものの少なくとも 1 種である、請求項 6 4 に記載の方法。

a . 1 2 ~ 6 0 個の炭素原子を含むアルキルラジカル、4 ~ 6 0 個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および 7 ~ 6 0 個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリアルラジカルの内の少なくとも 1 種を含むアルコール；

b . ポリオール；

c . 1 価フェノール；

d . 多価フェノール；

e . チオール官能基を含む化合物；

f . カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の 1 種である、アニオン性リチウム塩；

g . リン含有酸のエステル；

h . リン含有酸のアミド；

i . ポリシロキサン；

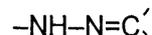
j . 遊離のヒドロキシル基を有する 4 級アンモニウム塩；

k . アゾ化合物；

l . - N H - N H - 官能基を含む化合物；

m . 次式の官能基を含む化合物

【化 2 8】



；

n . 次式の構造を含む化合物

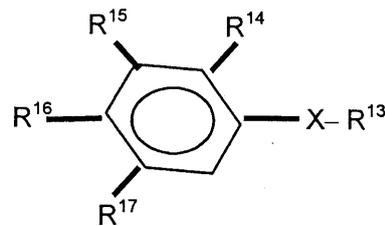
10

20

30

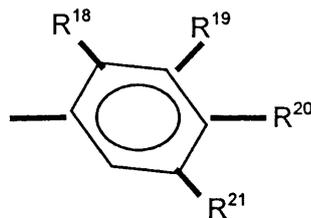
40

## 【化 2 9】



(ここで X は - S -、S = O、C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

## 【化 3 0】



ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい)

- o . 置換芳香族酸 ;
- p . 置換芳香族エステル ;
- q . 置換芳香族アミド ; および
- r . スルホン官能基を含む化合物。

## 【請求項 6 7】

前記多価フェノールが、レソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、および 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種である、請求項 6 6 に記載の前駆体。

## 【請求項 6 8】

リソグラフ印刷マスターを作製するための方法であって、前記方法が、

a . 親水性リソグラフ印刷表面上に放射線感受性組成物の層を含むリソグラフ印刷前駆体を具備する工程であって、前記組成物が、

i . ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより形成されるアセタール樹脂、

ii . レソルシノール、n - ドデシルレソルシノール、4 - ヘキシルレソルシノールおよび 1 - ナフトールの内の少なくとも 1 種、

iii . 溶解抑制剤、および

iv . 赤外光 - 熱転化用化合物、

を含む工程と、

b . 画像形成照射を用いて前記の層の領域を像様に照射して、前記照射された領域において前記層をアルカリ性水溶液により溶解しやすくする工程と、を含む前記方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、放射線感受性組成物 ( radiation - sensitive compositions ) の分野、特に画像形成素子におけるその使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リソグラフィプロセスでは、基材上に実質的に同一の面の上に、画像（印刷）領域と、非画像（非印刷）領域とを構築することを含む。そのようなプロセスを印刷産業で使用する場合、非画像領域と画像領域では、印刷インキに対する親和性が異なるように調節する。たとえば、非画像領域は一般的には親水性または疎油性であってよく、画像領域は親油性であってよい。

## 【0003】

ある種のタイプの電子部品は、リソグラフィック製造技術を使用して製造することができる。その製造に放射線感受性組成物を使用することが可能な電子部品のタイプとしては、たとえばレジスタ、コンデンサおよびインダクタなどの受動素子を含むプリント配線回路基板、厚膜および薄膜回路；マルチチップデバイス；集積回路；および活性半導体デバイスなどが挙げられる。好適には電子部品には、導体、たとえば銅基板；半導体および絶縁体、たとえば、その下にケイ素を有する表面層としてシリカが含まれていてもよく、そのシリカを選択的にエッチング除去してその下にあるケイ素の部分を露出させる。マスクに関連して言えば、マスク前駆体（precursor）、たとえばプラスチック膜の上にコーティングの形で所望のパターンを形成させ、次いでそれを後の加工工程で使用して、たとえば、印刷基材または電子部品基材の上にパターンを形成させることができる。

## 【0004】

これまでも、レーザー直接画像形成法（LDI）が知られていて、これは、コンピューターからのデジタルデータをもとに、オフセットプリント版またはプリント回路基板を直接形成させるものである。LDIでは、より良好な描線品質、ジャストインタイム加工、改良された製造収率、製膜コスト不要、およびその他公知の利点など、各種のメリットが得られる。レーザーの領域では顕著な発展が認められてきた。具体的には、近赤外波長から赤外波長にかけての発光バンドを有し、小型で、高エネルギー出力を有する固体レーザーおよび半導体レーザーが、商品として利用できるようになってきた。それらのレーザーは、LDIが必要とされる場合の露光用光源として、極めて有用である。

## 【0005】

感熱性画像形成素子（thermally sensitive imaging elements）は、好適な量の熱エネルギーに暴露され、そのエネルギーを吸収することに応答して、（1種または複数の）化学的な変換を受ける組成物と分類される。熱により誘起される化学的な変換の本質は、組成物のアブレーション、または特定の現像剤の中へのその組成物の溶解性の変化、または、表面への粘着性の変化、または感熱性層の表面の親水性または疎水性の変化、をもたらすことであると考えられる。そのような次第で、感熱性膜または層の所定の領域を選択的に熱に暴露させること（熱エネルギーを像様（image wise）に分布させること）により、プリント回路基板の製作において、またはリソグラフィ印刷版の製作において、レジストパターンとして使用される、好適に画像形成された膜または層を直接的または間接的に製作することが可能となる。ノボラック-ジアゾキノ樹脂をベースとしたポジ型作動の（positive working）システムは、コンピューターチップ産業における画像形成のための主要技術である（たとえば、R. R. ダンメル（R. R. Dammel）「ジアゾナフトキノ-ベースト・レジスト（Diazonaphthoquinone-based Resists）」、チュートリアル・テキスト（Tutorial text）No. 11、（SPIE・プレス（SPIE Press）、ワシントン州ベリングハム（Bellingham, WA）993）を参照されたい）。

## 【0006】

感光性ノボラック-ジアゾキノ樹脂組成物は、印刷版の製作においても広く使用されている。ノボラック樹脂（フェノール-ホルムアルデヒド縮合ポリマー）に添加した感光性ジアゾナフトキノ誘導体（DNQ）は、樹脂の溶解を遅らせる。ノボラック-DNQ

10

20

30

40

50

画像形成材料の分子メカニズムを改良することが、提案されている (A.ライザー (A. Reiser)、ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Imaging Science and Technology)、第42巻、第1号、1998年1月/2月、p.15~22)。この報告が教示するところでは、ノボラック-ジアゾナフトキノン組成物における画像形成現象の基本的な特色は、樹脂の溶解が阻止されることが観察されることで、これは、溶解抑制剤 (solubility inhibitor) として機能する強い水素受容体が、樹脂のOH基と相互作用を持って、フェノール性連鎖 (phenolic strings) が形成されたためである。露光させると、そのフェノール性連鎖の間の水素結合が、ウォルフ (Wolff) 転位と呼ばれる反応で切断され、それに続いて、抑制剤分子のジアゾキノン残基が光分解される。この転位反応は、極めて早いだけでなく、発熱性も大きい。(H<sup>0</sup> が、少なくとも -66 kcal/mol)。溶解抑制剤の位置に、そのような大きな熱パルスが突然現れることによって、約220以上の大きな温度急上昇が起きる。溶解抑制剤の位置に発生する高温によって、そのフェノール性連鎖が、DNQに対する結合点で切断され、不活性となる(分散される)。これが起きるのは、溶解抑制剤の誘起効果によって保持することができなくなるからである。UV、可視光線および/または赤外線照射に感光性のフェノール樹脂をベースとした、ポジ型作動の、直接レーザーでアドレス可能な印刷形態の前駆体については、すでに記載がある。たとえば、米国特許第4,708,925号明細書、米国特許第5,372,907号明細書および米国特許第5,491,046号を参照されたい。

10

20

**【0007】**

米国特許第4,708,925号明細書においては、アルカリ性溶液中へのフェノール樹脂の溶解性は、DNQに代えて、放射線感受性オニウム塩、たとえばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートを使用することで低下するが、そのオニウム塩を光分解させると、樹脂の元々の溶解性が回復される。そのオニウム塩組成物は、本来的にUV照射に対する感度が高く、さらに、赤外線照射に対する感光性も与えることができる。米国特許第6,037,085号明細書および米国特許第5,962,192号明細書においては、アジド原料をベースとし、必要な感度を得るために染料成分が添加された、熱レーザー感受性組成物が記述されている。

**【0008】**

感熱記録材料として有用な、広い範囲の熱誘起組成物が、英国特許第1,245,924号明細書に開示されているが、そこでは、画像形成可能な層の各所の所定の領域の、所定の溶媒における溶解性は、元々記録材料と接触した位置にある画像のバックグラウンド領域からの、高強度可視光線および/または赤外線照射の短時間の透過または反射に間接的に暴露させることにより層を加熱することによって、上げることができる。多くの異なったメカニズムで作動し、水から塩素化有機溶媒まで、各種の現像用原料を使用するいくつかのシステムが記載されている。開示された水現像可能な組成物の範囲には、ノボラックタイプのフェノール樹脂を含むものが、含まれている。その特許には、加熱をすると溶解性が上昇するそのような樹脂のコーティング膜が記載されている。その組成物には、カーボンブラックまたはミロリブルー (C.I.ピグメントブルー27) のような光吸収性化合物が含まれていてもよく、それらの原料はさらに、記録媒体としてのその使用のための画像を着色する。

30

40

**【0009】**

溶解抑制性の原料を含むその他の組成物も、特許文献の中に記載されている。そのような特許の例を挙げれば、国際公開第97/39894号パンフレット、国際公開第98/42507号パンフレット、国際公開第99/08879号パンフレット、国際公開第99/01795号パンフレット、国際公開第99/21725号パンフレット、米国特許第6,117,623号明細書、米国特許第6,124,425号明細書、欧州特許第940266号明細書、および国際公開第99/11458号パンフレットなどがある。しかしながら、赤外染料などは、照射の吸収剤として主として機能し、露光された領域にお

50

けるバインダー溶解機能は最小限にとどまる。

【0010】

米国特許第5,840,467号明細書(キタタニ(Kitatanii)ら)には、ポジ型作動の画像記録材料が記載されており、それには、バインダー、赤外線または近赤外線を吸収することにより熱を発生することが可能な光-熱転化物質、および熱分解可能な物質で、その物質が未分解状態にあるときはその物質の溶解性を実質的に低下させることができるもの、を含む。熱分解可能な物質の具体例としては、ジアゾニウム塩やキノンジアジドなどが挙げられる。バインダーの具体例としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂およびポリウレタン樹脂が挙げられる。各種の顔料および染料を、具体的にはシアニン染料などの潜在的な光-熱転化物質として挙げるができる。画像記録材料を適切な基材の上にコーティングして、画像形成可能な素子を作り出すこともできる。そのようにして作り上げた素子は、レーザー光を用いて像様に照射し、その照射された領域をアルカリ現像剤を用いて除去することができる。

10

【0011】

ポジ型作動の組成物の感度を向上させることが可能ないくつかの物質が報告されている。増感剤としての環状酸無水物が、米国特許第4,115,128号明細書に記載されており、その例としては、無水フタル酸、無水コハク酸および無水ピロメリット酸が挙げられている。フェノールおよび有機酸もまた、特開昭60-88942号公報および特開平2-96755号公報に記載がある。具体例としては、ビスフェノールA、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、テレフタル酸、ラウリン酸、およびアスコルビン酸などが挙げられている。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0012】

照射源とともに使用するためのポジ型放射線感受性組成物(positive radiation-sensitive composition)には、アルカリ性水溶液に溶解させることが可能な1種または複数のポリマー、および現像促進化合物(developability-enhancing compound)を含む。本発明は、リソグラフィック用途、たとえば従来の画像形成システム、コンピューター製版システム、またはその他直接画像形成素子および用途などにおいて、照射源と共に使用するための、良好な感度を有するポジ型作動の放射線感受性組成物を提供する。その組成物は、露光させるまではその状態で安定であり、優れた取り扱い性を有している。

30

【0013】

本発明の第1の広い態様においては、少なくとも1種の水性アルカリ可溶性ポリマーおよび現像促進化合物を含む、放射線感受性組成物が提供される。その組成物中には、照射源の波長にその組成物の感度範囲をマッチさせた、放射線-熱化合物(radiation-to-heat compound)が含まれているのが好ましい。

【0014】

本発明の第2の広い態様においては、ポジ型作動の画像形成可能な素子が提供され、それは、基材の上に、コーティング(そのコーティングには、前述のような組成物を含む)を含む。その画像形成可能な素子は、照射、好ましくは赤外線照射により画像を形成することが可能であり、そして、アルカリ性現像剤水溶液を用いて現像することが可能である。

40

【0015】

本発明によればさらに、ポジ型作動のリソグラフィック印刷前駆体(positive-working lithographic printing precursor)が提供され、それは、親水性リソグラフィック印刷表面(hydrophilic lithographic printing surface)を有する親水性リソグラフィック基材

50

の上に、コーティング（そのコーティングには、前述のような組成物を含む）を含む。その前駆体は、照射、好ましくは赤外線照射により画像を形成することが可能であり、そして、アルカリ性現像剤水溶液を用いて現像することが可能である。本発明のさらなる態様においては、前述のような前駆体を含むポジ型作動のリソグラフィ印刷マスターが提供され、それが画像形成、および現像される。本発明のさらなる態様としては、その前駆体およびマスターを調製するための方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明者らは、ポジ型作動の放射線感受性組成物について鋭意研究した結果、アルカリ水溶液可溶性ポリマー化合物と、ある種の現像促進化合物との特定の組合せにすると、所望のレベルの現像性を与えるのに、そのような現像促進化合物が存在しない場合に比較してトータルの照射エネルギーがより少なくてもよいような、ポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体を製作することが可能となることを見出した。

10

【0017】

本発明においては、照射源と共に使用するためのポジ型の放射線感受性組成物には、ポリマー成分（A）としての、アルカリ水溶液に溶解させることが可能な1種または複数のポリマー化合物と、成分（B）、すなわち本明細書においては現像促進化合物（B）と呼ぶものを含む。

【0018】

このポリマー成分（A）は、アルカリ性水溶液中で幾分か溶解性を有するが、その溶解度が低いのが好ましい。本発明の組成物から形成される放射線感受性層において、そのポリマーは、それ固有の低溶解性によるか、または、たとえば水素結合などによる、それ自体の分子内の各部の相互作用、もしくは組成物に含まれる他の物質との相互作用のため、いずれかにより、溶解性が低い。

20

【0019】

本発明のポジ型作動の放射線感受性組成物は、基材の上にコーティングし、乾燥させて放射線感受性の画像形成可能な層を形成させ、それによって、画像形成可能な素子を作ることができる。本発明の好ましい実施態様においては、そのポジ型作動の放射線感受性組成物を親水性リソグラフィック基材の上にコーティングし、乾燥させ、それによって、ポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体を形成させる。その画像形成可能な層に光をあてると、それがアルカリ性水溶液により溶解しやすくなる。現像促進化合物（B）を添加することによって（詳細については下記参照）、組成物に所望のレベルの現像性を与える露光に必要なエネルギーが、現像促進化合物（B）を含まないコーティングの場合に比較して、低くなる。照射に暴露されない（したがって、吸収と、照射の熱への転化により加熱されることがない）コーティングの領域は、現像剤への溶解速度における顕著な変化を示さない。実際のところ、現像促進化合物（B）を添加することにより、コーティングおよび乾燥させた組成物のアルカリ性水溶液への溶解性がある程度までは増加するが、それに対して、照射したときのそのコーティングおよび乾燥させた組成物の溶解性の向上の方が、著しく促進される。これにより、照射により形成される画像の現像性が改良される。照射された領域の溶解性は、そのような照射の後いくら時間が経過しても、照射前の値に戻ることはない。

30

40

【0020】

本発明の目的においては、コーティング手段の溶解速度が上昇するということは、画像形成プロセスにおいて有効な量が増えるということの意味していると、理解されたい。それには、画像形成プロセスにおいて有効な量よりも少ないような増加は含まれない。本発明は、リソグラフィック用途、たとえば従来の画像形成システム、コンピューター製版システム、またはその他直接画像形成素子および用途などにおいて、照射源と共に使用するための、ポジ型の放射線感受性組成物を提供する。それは、露光させるまではその状態で安定であり、優れた取り扱い性を有している。

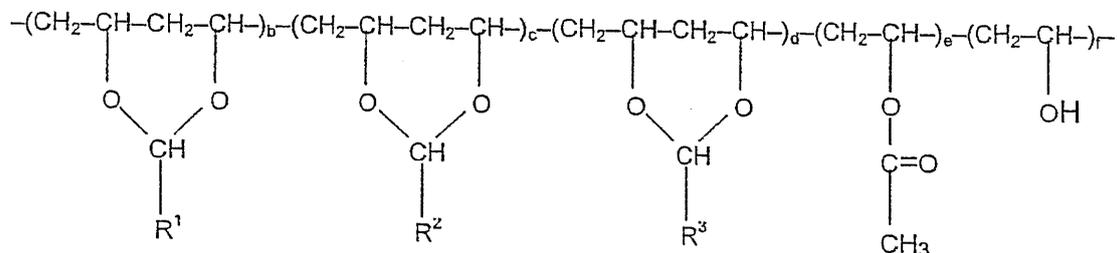
【0021】

50

米国特許第6,255,033号明細書(レバノン(Levanon)ら)には、フェノール基を有するポリビニルアセタールポリマーが記載されており、さらに、ポリビニルアルコールの上にアセタール化反応によってアルデヒドをグラフト(grafting)または縮合(condensation、凝縮、濃縮、凝結、圧縮)させることによる、その合成法も記載されている。本発明においては、このポリビニルアセタールポリマーを、単独で、あるいは、他の樹脂、たとえば本発明のポリマー成分(A)と組み合わせて使用することができる。米国特許第6,255,033号明細書のすべてを、本明細書に取り入れたものとする。そのポリマーの一般的な構造は次式で表される：

【0022】

【化1】



10

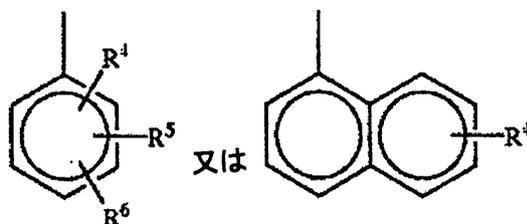
【0023】

ここで、 $\text{R}^1$  は  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (ここで  $n = 1 \sim 12$ ) であり、 $\text{R}^2$  は、

20

【0024】

【化2】



30

【0025】

ここで、

$\text{R}^4 = -\text{OH}$  ;

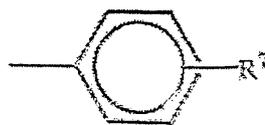
$\text{R}^5 = -\text{OH}$  または  $-\text{OCH}_3$  または  $\text{Br}$  - または  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}$ 、そして

$\text{R}^6 = \text{Br}$  - または  $\text{NO}_2$  ;

$\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}-\text{CH}$ 、または

【0026】

【化3】



40

【0027】

ここで  $\text{R}^7 = \text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ 、

そして、ここで  $t = 1 \sim 4$  で、そしてここで、

$b = 5 \sim 40$  モル%、好ましくは  $15 \sim 35$  モル%

$c = 10 \sim 60$  モル%、好ましくは  $20 \sim 40$  モル%

$d = 0 \sim 20$  モル%、好ましくは  $0 \sim 10$  モル%

$e = 2 \sim 20$  モル%、好ましくは  $1 \sim 10$  モル%、そして

50

f = 5 ~ 50 モル%、好ましくは 15 ~ 40 モル%である。

【0028】

本発明で使用する米国特許第 6,255,033 号明細書のポリビニルアセタールポリマーは、次のように表すことができる：

(i) その中の反復単位が、酢酸ビニル残基およびビニルアルコール残基、ならびに第 1 および第 2 の環状アセタール基を含む、4 官能ポリマー、または

(ii) その中の反復単位が、酢酸ビニル残基 (moiety, 部分) およびビニルアルコール残基 (moiety)、ならびに第 1、第 2 および第 3 の環状アセタール基を含む、5 官能ポリマー。3 つのアセタール基の全部が、6 員環の環状アセタール基である。それらの内の 1 つは、アルキル基で置換されており、他の 1 つは、ヒドロキシル -、またはヒドロキシル - およびアルコキシル -、またはヒドロキシル -、およびニトロ - および臭素 - 基を有する芳香族基で置換されており；そして第 3 のものは、カルボン酸基、カルボン酸置換のアルキル基、またはカルボン酸置換のアリール基で置換されている。

【0029】

本発明において使用されるポリビニルアセタールポリマーの第 1 の環状アセタール基を調製するために使用できる好適なアルデヒドの例を挙げれば：アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n - ブチルアルデヒド、n - バレルアルデヒド、n - カプロアルデヒド、n - ヘプタアルデヒド、イソブチルアルデヒドおよびイソバレルアルデヒド、それらの混合物などがある。

【0030】

本発明において使用されるポリビニルアセタールポリマーの第 2 の環状アセタール基を調製するために使用できる好適なアルデヒドの例を挙げれば、2 - ヒドロキシベンズアルデヒド、3 - ヒドロキシベンズアルデヒド、4 - ヒドロキシベンズアルデヒド、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド、2,4 - ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシベンズアルデヒド (hydroxybenzaldehyde、hydroxybenzaldehyde)、4 - オキシプロピニル - 3 - ヒドロキシベンズアルデヒド、バニリン、イソバニリンおよびシンナムアルデヒド、それらの混合物などである。

【0031】

本発明において使用されるポリビニルアセタールポリマーの第 3 の環状アセタール基を調製するために使用できる好適なアルデヒドの例を挙げれば、グリオキシル酸、2 - ホルミルフェノキシ酢酸、3 - メトキシ - 4 - ホルミルフェノキシ酢酸およびプロパルギルアルデヒド、それらの混合物などである。

【0032】

このポリマーが有利なのは、各種多くの官能基をその中に組み込んで、特定の用途に合わせた性質を与えることができる点にある。長鎖アルキルアルデヒドは、ポリマーの軟化点 (Tg) を下げて、ドライフィルムフォトレジストの積層を容易にするために使用することができる。シンナムアルデヒドのような芳香族アルデヒドは、印刷版に使用する組成物の親油性を上げるために使用することができる。本明細書におけるポリマー成分 (A) として使用するポリマー化合物では、重量平均分子量が 2,000 ~ 300,000 で、その多分散性指数 (重量平均分子量 / 数平均分子量) が 1.1 ~ 1.0 であるのが好ましい。

【0033】

ポリマー成分 (A) として、単一のポリマーをそれだけで使用してもよいし、あるいは、2 種以上のポリマーを組み合わせ使用してもよい。その量は、組成物中の全固形分含量の、30 ~ 95 重量%、好ましくは 40 ~ 95 重量%、特に好ましくは 50 ~ 90 重量%である。ポリマー成分 (A) の添加量が 30 重量%よりも少ないと、その組成物から作られる画像形成可能な層の耐久性が劣ったものとなる。その添加量が 95 重量%を超えると、放射線に対する感度が低下する。

【0034】

10

20

30

40

50

成分 ( B ) として使用する現像促進化合物は、以下のクラス ( c l a s s 、 タイプ ) の化合物のいずれか 1 種または複数であればよい :

1 . ヒドロキシルおよびチオール含有化合物たとえば、アルコール、フェノール、ナフトール、チオールおよびチオフェノール。アルコールには、12 ~ 60 個の炭素原子を含むアルキルラジカル、または4 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキル、または7 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリアルを有していてもよい。好適なポリオールの1例は、ジメチコンコポリオールSF1488である。1価フェノールの1例は、ノニルフェノールである。2価フェノールの例としては、レソルシノールおよびアルキルレソルシノール、たとえば4 - ヘキシルレソルシノールおよびn - ドデシルレソルシノールがある。3価フェノールの例としては、ピロガロール、フロログルシノール、1, 2, 4 - ベンゼントリオール、およびそれらのアルキルまたはフルオロアルキル誘導体が挙げられる。好適なチオール含有化合物の1例は、1 - フェニル - 1H - テトラゾール - 5 - チオールである。ナフトールの1例は、1 - ナフトールである。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

2 . アニオン性リチウム塩で、カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の1つ。有機酸のリチウム塩の例を挙げれば、3 - ( 1H, 1H, 2H, 2H - フルオロアルキル ) プロピオン酸リチウムおよび3 - [ ( 1H, 1H, 2H, 2H - フルオロアルキル ) チオ ] プロピオン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、およびベルフルオロオクチルエチルスルホン酸リチウムが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

3 . 好ましくは遊離のヒドロキシル基を有する、リン含有酸のエステルおよびアミド。リン含有エステルの例は、 $P(OH)(OR)_2$ 、 $P(OH)_2(OR)$ 、 $P(OH)_2[O-R-N(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)_2[O-R-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$  の構造を有するもので、ここでRは、アルキル、アリアル、アルキルアリアル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せであり、またここでRラジカルにはフッ素原子が含まれていてもよい。その他好適な化合物としては、アルキルホスホン酸、 $R-P(O)(OH)_2$ 、さらにはそれらのエステルおよび塩などが挙げられるが、ここでRは上に定義したものである。好適なリン含有アミドの例としては、 $P(OH)(ONHR)_2$ 、 $P(OH)_2(ONHR)$ 、 $P(OR)_2[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$  などが挙げられるが、ここでRは、アルキル、アリアル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよびそれらの組合せであり、またここでRラジカルにはフッ素原子が含まれていてもよい。

【 0 0 3 7 】

4 . 遊離のヒドロキシル基を含むポリシロキサン。その遊離のヒドロキシル基が末端にあるのが好ましい。好適な化合物の例としては、 $R[OSi(OCH_3)_2]_n-Si(OCH_3)(OH)_2$  の構造のものが挙げられるが、ここでRは、アルキル ( a l k y , a l k y l ) 、アリアル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド基、またはそれらの組合せで、nは2 ~ 1000である。

【 0 0 3 8 】

5 . 好ましくは遊離のヒドロキシル基を含む、リン含有酸の4級アンモニウム塩。ヒドロキシル基を含む4級アンモニウム塩の1例は、ベルフルオロアルキル置換ポリエチレンオキシド亜リン酸のジエタノールアミン塩である。

【 0 0 3 9 】

6 . アゾ官能基 - N = N - を含む化合物。

このタイプの化合物の例としては以下のようなものがある :

- ・アゾニトリルたとえば、2 - [ ( 1 - シアノ - 1 - メチル ) アゾ ] ホルムアミド、
- ・アゾアミド化合物たとえば、2, 2' - アゾビス ( 2 - メチル - N - [ 1, 1 - ビス ( ヒドロキシエチル ) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロピオンアミド ) 、

- ・アゾアミジンおよび環状アゾアミジン化合物たとえば、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、
- ・その他のアゾ化合物たとえば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドオキシム)。

【0040】

7. 以下の基を含む直鎖状および環状化合物。

【0041】

【化4】



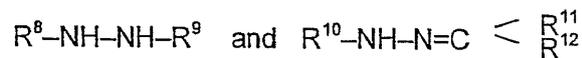
10

【0042】

直鎖状化合物の例としては下記のもの挙げられる：

【0043】

【化5】



20

【0044】

ここで

 $\text{R}^{10} = \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 -$  または  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_2 -$ 、そして

 $\text{R}^{11}, \text{R}^{12} = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (ここで  $n = 1 \sim 20$ )、および
ここで、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  は、以下の組合せの1つとして存在する：
 $\text{R}^8 = \text{H}$  で、 $\text{R}^9$  が次の内の1つ、 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_2 -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 -$ 、 $-\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$ 、および  $-\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{SO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$ 、ならびに

 $\text{R}^8 = -\text{CONH}_2$  で、 $\text{R}^9$  が、 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_2 -$  および  $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 -$  の内の1つ。

30

環状化合物の例としては、ベンゾトリアゾール、5-フェニル-1H-テトラゾール、および1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオールが挙げられる。

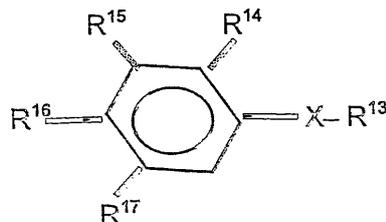
上述の化合物の内のいくつかは発泡剤としても使用される。

【0045】

8. 以下の構造を有する化合物。

【0046】

【化6】



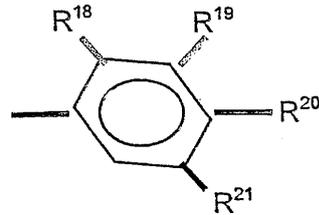
40

【0047】

ここでXは、 $-\text{S}-$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}(\text{NH})$  または  $\text{C}=\text{O}(\text{O})$  の内の1つであり、ここで $\text{R}^{13}$ は、Hであるかまたは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル、ベンジルまたは構造Eで、ここでEは、次式で与えられる。

【0048】

## 【化7】



## 【0049】

そしてここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>は、10  
Br、Cl、F、NO<sub>2</sub>、HまたはOHの内の1つであってよい。

そのような化合物の例としては、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシ-ジフェニルスルフィドおよび2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシ-ジフェニルスルホキシドが挙げられる。

## 【0050】

9. 置換芳香族アミド、酸およびそれらのエステル、たとえば、2, 4-ジクロロベンズアミド、3-ニトロベンズアミド、2-ニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、2, 4-ジニトロ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、サリチル酸メチル、サリチル酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル(メチル-4-ヒドロキシ安息香酸塩)、4-ヒドロキシ安息香酸ブチルなど。20

## 【0051】

10. スルホンたとえば、ジメチルスルホン。

## 【0052】

本発明の組成物においてレーザーエネルギーの光吸収性を与えるためには、入射された放射線、好ましくは赤外線照射を吸収し、それを熱に転化させることが可能な、放射線-熱転化用化合物(C)が、コーティング組成物の中に含まれているのが好ましい。本発明の感熱性組成物に適した放射線-熱転化用化合物は、広い範囲の有機および無機顔料、たとえばカーボンブラック、フタロシアニンまたは金属酸化物などから選択することができる。緑色顔料のヘリオゲン・グリーン(Heliogen Green) D8730、D9360、およびファナル・グリーン(Fanal Green) D8330(BASF製); プレディゾール(Predisol) 64H-CAB678(サン・ケミカルズ(Sun Chemicals)製)、および黒色顔料のプレディゾール(Predisol) CAB2604、プレディゾール(Predisol) N1203、プレディゾール・ブラック(Predisol Black) CB-C9558(サン・ケミカルズ・コーポレーション(Sun Chemicals Corp.)製)などは、有効な熱吸収性顔料の例であるが、近赤外領域に吸収を有するその他のタイプの物質も当業者には公知である。放射線-熱転化用化合物として使用するのに好適な赤外線吸収性物質は、700nmよりも長波長、たとえば約700~1300nmに吸収を有するもので、近赤外(約700~1000nm)吸収性物質が一般に使用される。30

## 【0053】

赤外線レーザー感受性の組成物として使用できる染料は、各種公知の赤外染料である。赤外光または近赤外光を吸収する染料の具体例を挙げれば、たとえば、シアニン染料(特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、および特開昭60-78787号公報に開示); メチン染料(特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、および特開昭58-194595号公報に開示); ナフトキノン染料(特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報および特開昭60-63744号公報に開示); スクアリリウム着色剤(特開昭58-112792号公報に開示); 置換アリールベンゾ(チオ)40

ピリリウム塩（米国特許第3,881,924号明細書に記載）；トリメチンチアピリリウム塩（特開昭57-142645号公報（米国特許第4,327,169号明細書）に記載）；ピリリウム系化合物（特開昭58-181051号公報、特開昭58-220143号公報、特開昭59-41363号公報、特開昭59-84248号公報、特開昭59-84249号公報、特開昭59-146063号公報、および特開昭59-146061号公報に記載）；シアニン着色剤（特開昭59-216146号公報に記載）；ペンタメチンチオピリリウム塩（米国特許第4,283,475号明細書に記載）；およびピリリウム化合物、エポライト（Epolight）III-178、エポライト（Epolight）III-130およびエポライト（Epolight）III-125（特公平5-13514号公報および特公平5-19702号公報に記載）、およびシアニン染料（英国特許第434,875号明細書に記載）などがある。 10

#### 【0054】

顔料または染料は、印刷版のための放射線感受性層やその他の組成物、たとえばエッチングレジストの中に、その印刷版のための原料における全固形分を基準にして、0.01~30重量%、好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは、染料の場合で0.5~10重量%、顔料の場合で3~13重量%の量で添加するのがよい。顔料または染料の含量が0.01重量%よりも少ないと、感度が低下する。その量が30重量%よりも多いと、感光性層の均質性が失われ、画像形成可能な層の耐久性やその他の性質たとえばエッチング抵抗性が低下する。

#### 【0055】

本発明のさらなる実施態様においては、本発明のポジ型放射線感受性媒体は、放射線-熱転化用化合物（C）無しで調製される。その放射線感受性媒体は、転化用化合物（C）を含む層とは別であるが、すぐ近傍にある画像形成可能な層の中のポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体の中に組み入れることができる。放射線による画像形成が可能な媒体を含む画像形成可能な層の上に、転化用化合物（C）を含む層をコーティングすることも可能ではあるが、転化用化合物（C）を含む層を、画像形成可能な層と親水性リソグラフィック基材との間に挟み込むように配置するのが好ましいが、ただし、その画像形成可能な層は、画像形成のために使用する照射に対しては透明なものとする。そのような組合せ層構造に光をあてると、転化用化合物（C）を含む層が、その照射された領域で熱を発生し、次いでその熱が、隣接している、放射線感受性媒体を含む画像形成可能な層に像様（image wise）に転写される。するとその放射線感受性媒体は、その像様に加熱された領域では、アルカリ性水溶液により溶けやすくなる。その結果、成分（B）を含まないコーティングの場合に比較すると、所望のレベルの現像性を得るために、組成物を暴露するのに必要なエネルギーが少なくすむ。本明細書において使用するとき、「親水性リソグラフィック基材」という用語は、その少なくとも1つの表面が親水性で、そのため、水や水性媒体、たとえば湿し水（fountain solution）を保持することが可能となっている、材料の基板またはシートのことを言う。 30

#### 【0056】

ポリマー（A）と赤外線吸収性化合物が別々である代わりに、そのポリマーに赤外線吸収性物質が結合されているようなポリマーを得ることも可能である。それらの物質の例は、米国特許第6,124,425号明細書に記載されている。 40

#### 【0057】

場合によっては、アルカリ性水溶液へのポリマーの溶解性を抑制する化合物（本明細書では「溶解抑制剤」と呼ぶ）を、コーティング組成物中に加えることもできる。そのような化合物としては、染料、特に赤外染料たとえばADS830A染料、（CAS#134127-48-3、カナダ国モントリオール（Montreal, CANADA）のアメリカン・ダイ・ソース（American Dye Source）製）、およびある種の画像着色剤、たとえばビクトリア・ピュア・ブルー・BO（Victoria Pure Blue BO）（ベーシック・ブルー、CAS#2390-60-5）などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。ポリマーの固有の溶解性が比較的高いような 50

場合には、そのような化合物を使用するのが好ましい。

【0058】

より広い加工条件下における加工安定性を達成するためには、場合によっては、本発明の組成物の中に界面活性剤を加えてもよい。好適なノニオン性界面活性剤は、特開昭62-251740号公報および特開平3-208514号公報に、そして両性界面活性剤は、特開昭第59-121044号公報および特開平4-13149号公報に記載がある。ノニオン性または両性界面活性剤の量は、組成物の材料の好ましくは0.05~10重量パーセント、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0059】

塗布性を改良するための界面活性剤、たとえば、ゾニル(Zonyl)(デュポン(DuPont)製)またはFC-430もしくはFC-431(ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー(Minnesota Mining and Manufacturing Co.)製)のような各種フッ素含有界面活性剤、またはそれとは別の、ポリシロキサンたとえば、Byk333(Byk・ヘミー(Byk Chemie)製)などを赤外線感光層に添加してもよい。添加する界面活性剤の量は、組成物の全材料の好ましくは0.01~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0060】

場合によっては、本発明の組成物の中に画像着色剤を加えて、インキングの前に露光させた印刷版の上に目に見える画像が得られるようにすることもできる。画像着色剤としては、上述の塩形成性有機染料以外の染料を使用してもよい。好適な染料の例としては、塩形成性有機染料も含めて、油溶性の染料および塩基性染料である。具体例を挙げれば、オイル・イエロー#101、オイル・イエロー#103、オイル・ピンク#312、オイル・グリーンBG、オイル・ブルーBOS、オイル・ブルー#603、オイル・ブラックBY、オイル・ブラックBS、オイル・ブラックT-505(これらはすべて、オリエンタル・ケミカル・インダストリーズ・カンパニー・リミテッド(Oriental Chemical Industries Co., Ltd.)製)、ビクトリア・ピュア・ブルー・BO(Victoria Pure Blue BO)、ベーシック・ブルーのテトラフルオロホウ酸塩、などがある。具体例としては、ビクトリア・ピュア・ブルー・BO(Victoria Pure Blue BO)7、クリスタル・バイオレット(CI42555)、メチル・バイオレット(CI42535)、エチル・バイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイト・グリーン(CI42000)、メチレン・ブルー(CI52015)などが挙げられる。特開昭62-293247号公報に記載されている染料が特に好ましい。染料は、印刷版のための材料の中に、組成物の材料の全固形分含量の、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.5~8重量%の量で添加するのがよい。

【0061】

本発明の組成物のための材料における必要に応じて、形成される膜に柔軟性を与えるための可塑剤を添加することもできる。可塑剤としては、たとえば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーまたはポリマーなど、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレエート、モノグリセリドステアレート、ポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテルアルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン・塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン(たとえば、第一工業製薬(株)(Dai-ichi Kogyo Co., Ltd.)製の商品名アモゲン(Amogen)などが挙げられる。

【0062】

場合によっては、好適な接着促進剤を本発明の組成物に加えてもよい。好適なものとし

10

20

30

40

50

ては、二酸、トリアゾール、チアゾールおよびアルキン含有原料が挙げられる。接着促進剤の使用量は、0.01～3重量%である。配合のコストを下げるために、その他のポリマーを加えてもよい。その例としては、ウレタン樹脂やケトン樹脂が挙げられる。それらの原料の量は、固形分の0.5%～25%の間、好ましくは2%～20重量%の間で変化させることができる。

#### 【0063】

一般に、ポリマー成分(A)の成分(B)に対する組成比は、好ましくは99/1から60/40までである。現像促進化合物(B)は、コーティングの放射線暴露を受けた領域において、コーティングの現像剤に対する感度を顕著に向上させるのに有効な量で、すなわち、画像形成プロセスにおいて有用な量だけ増やして、存在していなければならない。成分(B)の量がこの下限よりも少ないと、成分(B)はそのコーティングの感度を顕著に改良することができない。成分(B)の量が、上述の上限よりも多いと、画像が形成されていないコーティング部分の現像剤に対する許容度が顕著に低下する。したがって、いずれの場合も好ましくない。成分(B)のより好ましい範囲は、コーティング組成物の全固形分に対する重量%で測定して、1.5%～20%であり、最も好ましい範囲は5%～15%である。

#### 【0064】

本発明のポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体を製造するには、上述の個々の成分を適切な溶媒に溶解させ、必要があれば濾過を行い、液体の状態での親水性リソグラフィック基材の上に公知の方法を用いて塗布するが、そのような塗布方法としては、たとえば、バーコーターコーティング、スピンコーティング、ローテーティングコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティングなどがある。適切な溶媒としては、塩化メチレン、二塩化エチレン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸2-メトキシエチル、酢酸1-メトキシ-2-プロピル、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、およびトルエンなどが挙げられる。単一溶媒を単独で使用してもよいし、あるいは2種以上の溶媒を組み合わせ使用してもよい。溶媒中の、上述の成分(添加剤も含めた固形成分のすべて)の濃度は、1～50重量%とするのが好ましい。塗布および乾燥させた後に得られた親水性リソグラフィック基材上の(固形分の)塗布量は、用途によって異なるが、一般には用途に従って、0.3～12.0グラム/平方メートルとするのが好ましい。親水性リソグラフィック基材に対してより少ない量を塗布して、見かけ上より高い感度とすることも可能ではあるが、その材料の膜特性が低下する。

#### 【0065】

本発明の放射線感受性組成物は、リソグラフィ印刷版のためのプリント回路基板、およびレーザー直接画像形成(LDI)も含めた(これに限定される訳ではない)、その他の直接画像形成に好適な感熱性素子を製造するために有用である。リソグラフィ印刷の場合、本発明のポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体には、親水性リソグラフィック基材を用いるが、それは、一般的には、基材の上に独立した親水性層を有していて、それにより、前駆体を現像する際に、その親水性コーティング層が残り、それが、印刷プロセスにおいて水性媒体たとえば湿し水を保持するために使用されるようにすることができる。そのような場合、その上に親水性層をコーティングする基材の選択の幅が非常に広がる。別な方法として、その親水性リソグラフィック基材は、単一の素材であってもよく、その素材は、典型的にはアルミニウムでよいが、親水性の表面特性を保証するような処理をすることができる。

#### 【0066】

好適な基材を挙げれば、たとえば、紙；その上にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのプラスチックを積層した紙；金属板たとえばアルミニウム、陽極処理アルミニウム、亜鉛または銅板；銅箔、リバース処理(reverse treated)銅箔、ドラムサイド処理(drum side treated)銅箔、およびプラスチッ

10

20

30

40

50

ク積層物の上を被覆した二重処理 (double treated) 銅箔で、そのプラスチックフィルムは、たとえば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、またはポリビニルアセタールからできているもの；上述の金属をその上に蒸着または積層させた紙またはプラスチックフィルム；ガラスまたは金属もしくは金属酸化物を蒸着させたガラス、などがある。

#### 【0067】

印刷版のための本発明の実施態様における基材としては、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム板が好ましく、特にアルミニウム板が好ましいが、その理由は、寸法的に安定であり、コストが比較的安いからである。その上にアルミニウムを積層または蒸着させたプラスチックフィルムも使用することができる。本発明に適用するアルミニウム板の組成には、制限は特にはなく、そのアルミニウム板は、たとえば粗面化、陽極酸化および陽極酸化後の処理など、各種の公知の方法に従って製造されていてよい。本発明の実施態様において使用されるアルミニウム板の厚みは、0.1 ~ 0.6 mm、好ましくは0.15 ~ 0.5 mmである。

10

#### 【0068】

上記のようにして製造されたポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体は通常、画像露光および現像プロセスにかけられる。好ましい実施態様においては、親水性リソグラフィック基材（たとえばアルミニウム板）の上に上述のような放射線感受性組成物をコーティングとして塗布し、リソグラフィ印刷前駆体を形成させる。その前駆体は、（たとえば赤外線照射に対する像露光によって）、画像形成することができ、その画像形成された前駆体を通常のアルカリ性現像剤水溶液を使用することにより現像して、ポジ型作動のリソグラフィ印刷版を形成させる。その前駆体が、画像形成可能な層と転化用物質を含む層とを別々に有している場合には、その現像プロセスでは両方の層を除去し、その下にある親水性表面を露出させる。

20

#### 【0069】

本発明の好ましい実施態様においては、像露光において使用する活性光線ビームのための光源は、近赤外波長領域から赤外波長領域の範囲内に発光波長を有する光を発生する光源であるのが好ましく、固体レーザーまたは半導体レーザーであれば、特に好ましい。本発明の放射線感受性媒体をベースとするポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体は、好ましくは700 nm ~ 1300 nm、より好ましくは700 nm ~ 1000 nmの間の波長の照射に対する感度が高いのが好ましい。

30

#### 【0070】

本発明のポジ型作動のリソグラフィ印刷前駆体のための現像溶液および補充溶液は、通常公知のアルカリ水溶液でよく、たとえば、メタケイ酸ナトリウム、三級リン酸カリウム (potassium tertiary phosphate)、二級リン酸アンモニウム (ammonium secondary phosphate)、炭酸ナトリウム、ホウ酸カリウム (potassium borate)、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；および有機のアルカリ剤、たとえばアルキルアミン、アルキルエタノールアミンもしくはジアミンなどが挙げられる。このアルカリ剤は単独で使用してもよいし、あるいは、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

#### 【0071】

これらの内で特に好ましい現像溶液は、シリケートおよび水酸化物の水溶液である。自動現像機を用いて現像をする場合、その現像溶液の塩基性よりも高い塩基性を有する水溶液（補充溶液）をその現像溶液に添加し、それによって、長時間にわたって、現像タンク内の現像溶液を入れ替えずに、多数の印刷版や印刷片を処理することができるようにすることは、知られている。本発明の実施態様においても、そのような補充方式を使用するのが好ましい。場合によっては、各種の界面活性剤または有機溶媒を現像溶液および補充溶

50

液に添加することで、現像性を加速または調節したり、現像スカムの分散性を改良したり、および/または印刷版の上の画像部分のインキに対する親和性を改良したりすることができる。ポジ型の印刷版の現像剤に一般的に使用されているその他の薬剤は、この現像剤溶液においても使用することができる。

【0072】

この組成物は通常、水を用いて後処理されるが、場合によっては、たとえば界面活性剤が含まれていてもよい。印刷版の場合には、アラビアゴムまたはデンプン誘導体を含む減感溶液を使用する。本発明の実施態様の画像形成可能な媒体を各種の用途で使用する場合、それらの処理の各種組合せを用いて、後加工を実施することができる。

【0073】

本発明で用いるアセタールポリマーの調製

ポリビニルアルコールのアセタール化反応は、公知の標準的な方法に従って起こさせることができるが、それらは、たとえば、米国特許第4,665,124号明細書；米国特許第4,940,646号明細書；米国特許第5,169,898号明細書；米国特許第5,700,619号明細書；米国特許第5,792,823号明細書；特開平9-328519号公報などに記載されている。米国特許第6,255,033号明細書（レバノン（Levanon）ら）には、本発明において使用されるアセタールポリマーの合成例が詳細に記載されている。

【0074】

ポリマー1

本発明の好ましい実施態様においては、ポリマー成分（A）として用いられるポリマーは、以下のプロセスにより3-ヒドロキシベンズアルデヒドとブチルアルデヒドとから誘導され、ブチラルアセタール基とヒドロキシ置換芳香族アセタール基とを有するポリビニルアセタール樹脂（本明細書においてポリマー1と呼ぶ）が得られるが、ここでそのヒドロキシ置換は芳香族環の3位にある：

【0075】

100グラムのエアボル（Airvol）103のポリビニルアルコール（数平均分子量約15,000を有する、98%加水分解したポリ酢酸ビニル）を、150グラムの脱イオン水および25グラムのメタノールを入れた、水冷コンデンサー、滴下ポートおよび温度計を取り付けた密閉反応器の中に加えた。連続的に攪拌しながら、その混合物を90  
30  
で0.5時間加熱して、透明な溶液とした。次いで、温度を60に調節し、50グラムのメタノールに溶解させた3グラムの濃硫酸を添加した。15分の時間をかけて、60グラムの3-ヒドロキシベンズアルデヒドおよび1.4グラムの2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールを450グラムのダウアノールPM（Dowanol PM（商標））の中に溶解させた溶液を、滴下により加えた。その反応混合物を、200グラムのダウアノールPM（Dowanol PM（商標））を追加して希釈してから、23.2  
40  
グラムのn-ブチルアルデヒド200グラムをダウアノールPM（Dowanol PM（商標））に溶解させた溶液を滴下により添加し、そのアルデヒドの添加が完了してからさらに3時間、50で反応を続けた。この段階で、ブチルアルデヒドの転化が完了し、3-ヒドロキシベンズアルデヒドの転化率は約50%となる。真空下でその反応混合物から水-ダウアノールPM（Dowanol PM（商標））共沸物を留出させるが、その蒸留の間、その反応混合物にダウアノールPM（Dowanol PM（商標））を添加する。その反応混合物の水分含量が0.1%未満になったら、蒸留を終える。3-ヒドロキシベンズアルデヒドの転化率は97%よりも高くなる。反応混合物を水中で沈殿させる。得られるポリマーを濾過し、水を用いて洗浄してから60で3日間乾燥させると、水分含量が2%となる。

【0076】

ポリマー2

本発明の好ましい実施態様においては、ポリマー成分（A）として用いられるポリマーは、以下のプロセスにより3-ヒドロキシベンズアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびシ

10

20

30

40

50

ンナムアルデヒドから誘導され、ブチラールアセタール基、シンナムアセタール基、およびヒドロキシ置換芳香族アセタール基とを有するポリビニルアセタール樹脂（本明細書においてポリマー２と呼ぶ）が得られるが、ここでそのヒドロキシ置換は芳香族環の３位にある。ポリマー２の調製法はポリマー１の場合と同様ではあるが、ただし、３-ヒドロキシベンズアルデヒドの添加の後で、１５０ｇのダウアノールPM（Dowanol PM（商標））中の１４．７グラムのシンナムアルデヒド、次いで、２００ｇのダウアノールPM（Dowanol PM（商標））中の１６グラムのブチルアルデヒドを添加する。ポリマー２の組成物中にシンナムアルデヒドが存在することによって、印刷版の画像形成可能な領域のインキ付着性が改良されると考えられる。

#### 【００７７】

##### ポリマー３

本発明の好ましい実施態様においては、ポリマー成分（Ａ）として用いられるポリマーは、２-ヒドロキシベンズアルデヒドとブチルアルデヒドとから誘導され、ブチラールアセタール基とヒドロキシ置換芳香族アセタール基とを有するポリビニルアセタール樹脂（本明細書においてポリマー３と呼ぶ）が得られるが、ここでそのヒドロキシ置換は芳香族環の２位にある。ポリマー３の調製法はポリマー１の場合と同様ではあるが、ただし、エアボル（Airvol）１０３ポリビニルアルコールを、ポバール（Poval）１０３に代え、３-ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりに、２-ヒドロキシベンズアルデヒド（９０グラム、５００グラムのダウアノールPM（Dowanol PM（商標））に溶解）を用い、さらに、２００グラムのダウアノールPM（Dowanol PM（商標））に溶解させた１２グラムのブチルアルデヒドを添加した。

#### 【００７８】

##### ポリマー４

本発明の好ましい実施態様においては、ポリマー成分（Ａ）として用いられるポリマーは、２-ヒドロキシベンズアルデヒドとブチルアルデヒドとから誘導され、ブチラールアセタール基とヒドロキシ置換芳香族アセタール基とを有するポリビニルアセタール樹脂（本明細書においてポリマー４と呼ぶ）が得られるが、ここでそのヒドロキシ置換は芳香族環の２位にある。ポリマー４の調製法はポリマー３の場合と同様ではあるが、ただし、使用した２-ヒドロキシベンズアルデヒドの量が６８グラム、*n*-ブチルアルデヒドの量が２３．２グラムであった。

#### 【実施例】

#### 【００７９】

以下の実施例により本発明の態様を説明する。原料は以下の供給源から得た：  
 エアボル１０３（Airvol １０３（商標））、ポリビニルアルコール製品、独国ヘキスト（Hoechst, Germany）、米国クラリアント（Clariant, US）製。  
 トウイン８０K（Tween ８０K（商標））、英国マンチェスター（Manchester, UK）のアベシア（Avecia）製。  
 ADS 830AおよびADS 830WS（商標）、IR染料、カナダ国ケベック州モンリオール（Montreal, QC, CANADA）のアメリカン・ダイ・ソース（American Dye Source）製。  
 リン酸エステル、ゼレック（Zeltec）８１７２および８１７５（商標）、英国チェシャー（Cheshire, UK）のステパン・UK・リミテッド（Stepan UK Ltd.）製。  
 ゾニル（Zonyl）FSA（商標）、カナダ国オンタリオ州ミッシソーガ（Mississauga, ON, Canada）のデュポン・カナダ・インコーポレーテッド（DuPont Canada Inc.）製。  
 シリコンアクリレートVS-80（商標）、米国ミネソタ州セントポール（St. Paul, MN, USA）のスリーエム（3M）製。  
 ジメチコンコポリオールSF1488（商標）、米国ニューヨーク州ウォーターフォー

10

20

30

40

50

ド ( Waterford , NY , USA ) の GE ・シリコーンズ ( GE Silicones ) 製。

ゴールドスター・プラス ( Goldstar Plus ( 商標 ) ) 、ポジ型印刷版現像剤、カナダ国オンタリオ州ミッシソーガ ( Mississauga , ON , Canada ) のコダック・ポリクローム ( Kodak Polychrome ) 製。

【 0080 】

比較例 1

この比較例では、本発明の組成物に現像促進化合物を添加しない場合の結果を示す。

成分	重量%
ポリマー 3 または 4	75
現像促進化合物	0
レゾール樹脂 LB9900 *	20
IR 染料	2
着色剤 - ビクトリア・ブルー・R	2.5
N, N - ジエチルアニリン	0.5

10

【 0081 】

この組成物の成分を、MEK : ダウアノール PM ( Dowanol PM ( 商標 ) ) の混合物に溶解させ、濾過し、陽極処理アルミニウムの表面上に塗布した。乾燥後、得られた印刷版の乾燥コーティング重量は  $1.5 \text{ g/m}^2$  である。その印刷版に、クレオ・ローテム・400・クオンタム ( Creo Lotem 400 Quantum ) 中 490 rpm、電力密度  $6 \sim 18 \text{ W}$  で、画像形成させた。その印刷版を  $8.4\%$  メタケイ酸カリウム水溶液の中で 30 秒間かけて現像し、水洗いをして乾燥させた。クリアなバックグラウンドを得るのに必要なエネルギー密度は、ポリマー 3 では  $230 \text{ mJ/cm}^2$  ( 乾燥  $2.5 \text{ 分}/100$  )、ポリマー 4 では  $240 \text{ mJ/cm}^2$  ( 乾燥  $3 \text{ 分}/95$  ) である。印刷版の未露光領域からのコーティングの損失重量%は、15 未満であった。

20

【 0082 】

応用例 1 ~ 15

成分	重量%
ポリマー 3 または 4	55
現像促進化合物 ( 表 1 参照 )	20
レゾール樹脂 LB9900 *	20
IR 染料	2
着色剤 - ビクトリア・ブルー・R	2.5
N, N - ジエチルアニリン	0.5

30

【 0083 】

この組成物の成分を、MEK : ダウアノール PM ( Dowanol PM ( 商標 ) ) の混合物に溶解させ、濾過し、陽極処理アルミニウムの表面上に塗布した。乾燥後、得られた印刷版の乾燥コーティング重量は  $1.5 \text{ g/m}^2$  である。その印刷版に、クレオ・ローテム・400・クオンタム ( Creo Lotem 400 Quantum ) 中 490 rpm、電力密度  $6 \sim 18 \text{ W}$  で、画像形成させた。その印刷版を  $8.4\%$  メタケイ酸カリウム水溶液の中で 30 秒間かけて現像し、水洗いをして乾燥させた。クリアなバックグラウンドを得るのに必要なエネルギーは表 1 に示した通りである。

40

【 0084 】

【表 1】

現像促進化合物	ポリマー	乾燥時間 (分/温度(°C))	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
ヒドロキノン	4	2/110	50
レソルシノール	4	2.5/105	50
t e r t -ブチル-ヒドロキノン	4	2.5/110	50
サリチル酸メチル	4	2/105	90
サリチル酸フェニル	4	2/110	80
4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	3	3/110	90
4-ヒドロキシ安息香酸ブチル	3	2/110	50
4-ヒドロキシ安息香酸メチル	3	3/110	50
4-ヒドロキシ安息香酸メチル	4	2/110	50
4-ヘキシルレソルシノール	4	2/115	50
2', 4'-ジヒドロキシアセトフェノン	4	2.5/105	50
5-フェニル-1H-テトラゾール	4	2.5/105	50
ジメチルスルホン	3	2/100	70
レソルシノールモノベンゾエート	3	2/115	50
1-ナフトール	4	2.5/105	50

10

20

30

40

50

表 1 に示した印刷版の未露光領域における重量損失%はすべて、15未満であった。

【0086】

応用例 16 ~ 31

成分	重量%
ポリマー 3 または 4 または 1	65
現像促進化合物 (表 1 参照)	10
レゾール樹脂 LB9900*	20
IR 染料	2
着色剤 - ビクトリア・ブルー・R	2.5
N, N - ジエチルアニリン	0.5

10

【0087】

この組成物の成分を、MEK : ダウアノール PM (Dowanol PM (商標)) の混合物に溶解させ、濾過し、陽極処理アルミニウムの表面上に塗布した。乾燥後、得られた印刷版のコーティング重量は  $1.5 \text{ g/m}^2$  ・乾燥厚みである。その印刷版に、クレオ・ローテム・400・クオンタム (Creo Lotem 400 Quantum) 中 490 rpm、電力密度 6 ~ 18 W で、画像形成させた。その印刷版を 8.4% メタケイ酸ナトリウム水溶液の中で 30 秒間かけて現像し、水洗いをして乾燥させた。クリアなバックグラウンドを得るのに必要なエネルギー密度は表 2 に示した通りである。

【0088】

【表 2】

現像促進化合物	ポリマー	乾燥時間 (分/温度(°C))	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
(2'-ヒドロキシエチル)-2,4-ジ ヒドロキシベンズアミド	4	2.5/100	90
2,2',4,4'-テトラヒドロキシ-ジ フェニルスルフィド	4	2.5/110	80
2,2',4,4'-テトラヒドロキシ-ジ フェニルスルホキンド	4	2.5/100	70
2',3',4'-トリヒドロキシベンゾフ ェノン	4	3/90	90
2,4-ジヒドロキシ安息香酸	4	3/115	50
没食子酸プロピル	4	2/90	80
ヒドロキノン	4	2/110	50
ピロガロール	4	2.5/105	50
2-ニトロ安息香酸	4	2.5/105	50
3-ニトロ安息香酸	4	2.5/105	60
4-ニトロ安息香酸	4	2.5/105	50
2,4-ジニトロ安息香酸	4	2.5/105	60
2,4-ジクロロ安息香酸	4	2.5/105	60
2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸	4	2.5/105	70
3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	4	2.5/105	60
3-ニトロベンズアミド	4	2.5/105	70

10

20

30

40

表 2 に示した印刷版の未露光領域における重量損失%はすべて、15未満であった。

【0090】

応用例 32 ~ 35

成分	重量%
ポリマー 3 または 4	60
現像促進化合物 (表 1 参照)	15
レゾール樹脂 LB9900*	20
IR 染料	2
着色剤 - ビクトリア・ブルー・R	2.5
N, N - ジエチルアニリン	0.5

10

【0091】

この組成物の成分を、MEK : ダウアノール PM (Dowanol PM (商標)) の混合物に溶解させ、濾過し、陽極処理アルミニウムの表面上に塗布した。乾燥後、得られた印刷版のコーティング重量は 1.5 グラム / m<sup>2</sup> ・乾燥厚みである。その印刷版に、クレオ・ローテム・400・クオンタム (Creo Lotem 400 Quantum) 中 490 rpm、電力密度 6 ~ 18 W で、画像形成させた。その印刷版を 8.4% メタケイ酸カリウム水溶液の中で 30 秒間かけて現像し、水洗いをして乾燥させた。クリアなバックグラウンドを得るのに必要なエネルギー密度は表 2 に示した通りである。

【0092】

【表 3】

現像促進化合物	ポリマー	乾燥時間 (分/温度(°C))	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
2, 4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル	3	2/105	70
2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン	4	2/105	90
ベンゾトリアゾール	4	2.5/105	60
2-(カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル	4	2.5/105	50

10

20

30

40

表 3 に示した印刷版の未露光領域における重量損失%はすべて、15未満であった。

【0094】

応用例 36

成分	重量%
ポリマー 4	79.2
ヒドロキシフェノールテトラゾール - チオール	10
IR 染料	2
着色剤 - ビクトリア・ブルー・R	3.5
ベンゾフレックス (Benzoflex) 2160	5
N, N - ジエチルアニリン	0.3

10

【0095】

この組成物の成分を、MEK：ダウアノールPM (Dowanol PM (商標)) の混合物に溶解させ、濾過し、陽極処理アルミニウムの表面上に塗布した。90 3分の乾燥後、得られた印刷版のコーティング重量は1.5グラム/m<sup>2</sup>・乾燥厚みである。その印刷版に、クレオ・ローテム・400・クオンタム (Creo Lotem 400 Quantum) 中490rpm、電力密度6~18Wで、画像形成させた。その印刷版を5.5%メタケイ酸ナトリウム水溶液の中で30秒間かけて現像し、水洗いをして乾燥させた。クリアなバックグラウンドを得るのに必要なエネルギー密度は70mJ/cm<sup>2</sup>であった。印刷版の未露光領域からのコーティングの損失重量%は、15未満であった。

【0096】

比較例 37

この比較例は、現像促進化合物を含まない、参照のための例である。

コーティング溶液は、下記の添加物を用いて作製した(重量%)：

- ・ポリマー1：ポリマー2、45：55、87.5%；
- ・組成式C<sub>47</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sを有するシアニン染料(CAS#134127-48-3)、1%(赤外線吸収剤として)；
- ・画像着色剤ビクトリア・ピュア・ブルー・BO (Victoria Pure Blue BO) (ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)、CAS#2390-60-5)、6.5%；
- ・ポリエチレングリコールソルビタンエステル、トゥイーン (Tween) - 80 (重合度80)、5%。

30

【0097】

そのコーティング溶液を、アセトン：メトキシプロパノール (ダウアノールPM (Dowanol PM)) 75：25の中で作り、固形分パーセントを10%とした。印刷版は、キャストイングロッド#12を用いて、手で、陽極処理アルミニウム基材の上にキャストイングした(コーティング重量1.75~1.8g/m<sup>2</sup>)。その印刷版を、移動炉 (ウイスコンシン (Wisconsin) SPCMINI-34/121型) の中で、130、3分かけて乾燥させた。

【0098】

次いでその印刷版に、クレオ (Creo) クオンタム800 (Quantum 800 (商標)) イメージセッターを使用して、その出力を12W、波長を830nmとし、そのエネルギー密度系列を180~400mJ/cm<sup>2</sup>の間で20mJ/cm<sup>2</sup>ずつの間隔として、方形のベタ画像の形態で画像形成させた。その印刷版を、グルンツ・ジェンセン (Glunz - Jensen) 85HD現像器を用い、7%のメタケイ酸ナトリウムを含み、導電率66mS/cmのアルカリ性現像剤の中で現像した。現像条件は、24、通過時間30秒、乾燥50とした。現像した印刷版には基材のむき出しになった方形が現れるので、光学密度計を用いてその光学密度を測定した。クリアリング・ポイント (clearing point) は、クリアになった基材の領域と、もとのコーティングをしない基材との間の光学密度 (OD) 差が0.01以下となった、エネルギーとして定義した。この実施例で調製された印刷版は、350mJ/cm<sup>2</sup>のクリアリング・ポイントを

40

50

有し、現像剤の中での重量損失%は、50未満であった。現像剤の中での重量損失は、非照射領域についてのものを表す。

【0099】

実施例38

次のコーティング組成物を調製した：

- ・ポリマー1：ポリマー2、45：55、84.5%（いずれも、実施例28と同様に  
して調製したもの）
- ・赤外染料、1%
- ・ベーシック・ブルー・7（Basic Blue 7）、6.5%
- ・トゥイーン（Tween）-80、5%
- ・トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、3%

10

【0100】

固形分10%を含むコーティング溶液を、上記の配合により調製した。印刷版は、実施例28（参照例）における溶液と上述の溶液を用いて、陽極処理アルミニウム基材の上  
手でキャストした。それらの印刷版は125、3分間で乾燥させた。1.8g/  
m<sup>2</sup>のコーティング重量が得られた。その印刷版に、クレオ（Creo）クオンタム80  
0（Quantum 800）イメージセッターを用い、照射12W、波長830nmで  
、画像を形成させた。その画像は、そのエネルギー密度を120～360mJ/cm<sup>2</sup>の  
間で20mJ/cm<sup>2</sup>ずつの間隔の系列とした。その印刷版を、7%のメタケイ酸ナトリ  
ウムを含む現像剤（導電率66mS/cm）の中で23で現像したが、現像器の中での  
滞留時間は30秒とした。トリフルオロメタンスルホン酸リチウム現像促進剤を用いた印  
刷版のクリアリング・ポイントは140mJ/cm<sup>2</sup>、現像剤の中での重量損失%は50  
未満であったが、それに対して、現像促進化合物なしの参考例では、クリアリング・ポ  
イントが320mJ/cm<sup>2</sup>で、非照射でのコーティング重量損失が50未満であった。

20

【0101】

実施例39

コーティングを以下の組成物を用いて作製した：

- ・ポリマー1：ポリマー2、1：1、77.5%
- ・ベーシック・ブルー・7（Basic Blue 7）、6.5%
- ・IR染料、1%
- ・トゥイーン（Tween）-80、5%
- ・ゼレック（Zeltec）8175、10%

30

【0102】

アセトン：ダウアノールPM（Dowanol PM）、75：25の中で、固形分1  
0%のコーティング溶液を作製した。その溶液を用いてキャストして、コーティ  
ング重量1.65～1.75g/m<sup>2</sup>の印刷版を得た。実施例28に記載の参照用溶液を用  
いた参照用印刷版も同時にキャストした。その2枚の印刷版を125、2分間で  
乾燥させた。それらの印刷版に、クレオ（Creo）のクオンタム800（Quantu  
m 800）イメージセッターにおいて、波長830nmでの12W照射、エネルギー密  
度系列が120～360mJ/cm<sup>2</sup>の間で20mJ/cm<sup>2</sup>ずつの間隔の画像を形成さ  
せた。それらの印刷版を、オリジナル濃度の90%に希釈したゴールドスター（Gol  
dstar）ポジ型印刷版現像剤を用いて、23、30秒で現像させた。ゼレック（Z  
eltec）8175現像促進剤を用いた印刷版では、クリアリング・ポイントが110mJ  
/cm<sup>2</sup>、現像剤の中での重量損失%が50未満であったが、それに対して、現像促進化  
合物を用いない参照用印刷版では、クリアリング・ポイントが320mJ/cm<sup>2</sup>で、非  
照射でのコーティング重量損失%が50未満であった。

40

【0103】

実施例40

コーティングを以下の組成物を用いて作製した：

- ・ポリマー1：ポリマー2、1：1、77.5%

50

- ・ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)、6.5%
- ・IR染料、1%
- ・トゥイーン(Tween) - 80、5%
- ・ゼレック(Zelec) 8172、10%

## 【0104】

2枚の印刷版に手でキャストしたが、その1枚では、現像促進剤としてゼレック(Zelec) 8172を含む上記の溶液を用い、もう1枚では、現像促進剤を含まない実施例28の参照用溶液を用いた。それらの印刷版のコーティング重量は $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$ であった。印刷版を125、2分で乾燥させ、12W、 $80 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ の間のエネルギー系列を用いて、画像形成させた。それらの印刷版を、60%のゴールドスター(Goldstar)中、23、30秒で現像させた。そのクリアリング・ポイントと現像剤の中での重量損失%は、ゼレック(Zelec) 8172を含む印刷版では、それぞれ、 $140 \text{ mJ/cm}^2$ と50未満であったが、現像促進化合物を含まない参照用印刷版では、 $300 \text{ mJ/cm}^2$ まではクリアにならなかった。

10

## 【0105】

## 実施例41

下記の添加剤を含むコーティングを作製した：

- ・ポリマー1：ポリマー2、1：1、86%
- ・IR染料、1%
- ・ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)、6.5%
- ・トゥイーン(Tween) - 80、5%
- ・3 - [(1H, 1H, 2H, 2H - フルオロアルキル)チオ]プロピオン酸リチウム(ゾニル(Zonyl) FSA、デュポン(DuPont)製)、1.5%。

20

## 【0106】

上述の配合のコーティングと、同一の成分を含むがただしゾニル(Zonyl) FSAを含まない、例28の参照用コーティングとを調製した。それらのコーティング溶液は、ダウアノールPM(Dowanol PM)中、固形分10%になるように作製した。陽極処理アルミニウム基材の上に手でキャストして印刷版とし、125で2.5分間焼き付けた。そのコーティング重量を測定すると、 $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$ であった。それらの印刷版には同一の条件(出力11W、エネルギー密度系列 $100 \sim 350 \text{ mJ/cm}^2$ )で画像形成をさせた。それらの印刷版を、7.2%のメタケイ酸ナトリウムを含む現像剤(導電率 $66 \text{ mS}$ )の中で、24、現像剤中での滞留時間30秒で、現像した。現像促進化合物を含まない参照用印刷版では、クリアリング・ポイントが $320 \text{ mJ/cm}^2$ で、現像剤の中での重量損失%が50未満であったのに対し、1.5%のFSAを含む印刷版では、クリアリング・ポイントが $130 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であった。

30

## 【0107】

## 実施例42

7%のn - ドデシルレソルシノールを含むコーティングを用いて印刷版を作製し、参照用印刷版と比較した。

40

## 【0108】

この実施例におけるコーティングは次の組成を有していた：

- ・ポリマー1：ポリマー2、1：1、80.5%
- ・ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)、6.5%
- ・IR染料、1%
- ・トゥイーン(Tween) - 80、5%
- ・n - ドデシルレソルシノール、7%

## 【0109】

この実施例におけるコーティング溶液および参照用コーティング(実施例28と同様)を、アセトン：ダウアノールPM(Dowanol PM)、75：25の中で、固形分

50

10%になるように作製した。その溶液をロッドを用いて、陽極処理アルミニウム基材の上にキャストした。得られた印刷版を、130、3分間で焼き付けた。コーティング重量は $1.7 \text{ g/m}^2$ であった。その印刷版を、出力8Wでエネルギー密度系列90~400  $\text{mJ/cm}^2$ の830nmのIRレーザー照射に露光させた。その印刷版を、7%メタケイ酸ナトリウムを含む現像液(導電率71  $\text{mS/cm}$ )を含むデュポン・ホーソン(DuPont-Howson)現像器の中で、23、滞留時間30秒の条件において、現像した。n-ドデシルレソルシノールを用いた印刷版では、クリアリング・ポイントが $160 \text{ mJ/cm}^2$ 、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であったのに対し、参照用印刷版では、クリアリング・ポイントが $350 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であった。

10

## 【0110】

## 実施例43

シリコン化合物を含むコーティングの組成は次の通りである：

- ・ポリマー1：ポリマー2、1：1、82.5%
- ・ベーシック・ブルー・7(Basic Blue 7)、6.5%
- ・IR染料、1%
- ・トウイン(Tween)-80、5%
- ・シリコンアクリレート、VS-80、5%

## 【0111】

比較のために、実施例28におけるような、現像促進化合物を含まない参照用コーティングを用いた。その溶液は、アセトン：ダウアノールPM(Dowanol PM)が75：25の中で、固形分が10%になるように作製した。印刷版を手でキャストし、130/3分の焼き付けを行った。そのコーティング重量は、 $1.8 \sim 1.85 \text{ g/m}^2$ であった。その印刷版に、12W、エネルギー系列90~350  $\text{mJ/cm}^2$ で画像形成させた。その印刷版を、ゴールドスター(Goldstar)(コダック(Kodak)製)ポジ型印刷版現像剤を用い、デュポン・ホーソン(DuPont-Howson)現像器の中で、23、滞留時間30秒の条件において、現像した。シリコンアクリレート現像促進化合物を用いた印刷版では、クリアリング・ポイントが $150 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であったのに対し、参照用のものは、 $300 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であった。

20

30

## 【0112】

## 実施例44

以下の組成を有するコーティング組成物を調製した：

- ・ポリマー1：ポリマー2、1：1、77.5%
- ・ベーシック・ブルー・7(Basic Blue 7)のテトラフルオロホウ酸塩、6.5%
- ・IR染料、1%
- ・トウイン(Tween)-80、5%
- ・レソルシノール、10%

## 【0113】

比較のために、実施例28におけるような、現像促進化合物を含まない参照用コーティングを用いた。そのコーティング溶液は、アセトン：ダウアノールPM(Dowanol PM)が75：25の中で、固形分が10%になるように作製した。この実施例では、トリアリールメタン染料のベーシック・ブルー・7(Basic Blue 7)(CAS番号371231-05-9)をベースにした染料を調製し、使用した。具体的には、ベーシック・ブルー・7(Basic Blue 7)のテトラフルオロホウ酸塩(BF<sub>4</sub>-)を用いた。印刷版をキャストロッドを用いて手でキャストし、130/3分で乾燥させた。そのコーティング重量は、 $1.8 \sim 1.85 \text{ g/m}^2$ であった。その印刷版に、12W、エネルギー系列90~350  $\text{mJ/cm}^2$ で画像形成させた。その印刷版を、7%のメタケイ酸ナトリウムを含む現像剤(導電率66  $\text{mS/cm}$ )を用い

40

50

、デュポン・ホーソン (DuPont - Howson) 現像器の中で、26、通過時間30秒の条件下で現像した。レソルシノール現像促進化合物を用いた印刷版では、クリアリング・ポイントが $150 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であったのに対し、参照用印刷版では、 $350 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であった。

【0114】

#### 実施例45

5%の4-ヘキシルレソルシノールを含み、表4の組成を有するコーティングを用いて、印刷版を作製した。表1の組成で、現像促進化合物を含まない参照用コーティングもまた調製した。そのコーティング溶液は、アセトン：ダウアノールPM (Dowanol PM) が75：25の中で、固形分が10%になるように作製した。その溶液をロッドを用いて、陽極処理アルミニウム基材の上にキャストした。得られた印刷版を、130、3分間で焼き付けた。その印刷版を、出力8Wでエネルギー密度系列90~350  $\text{mJ/cm}^2$  の830nmのIRレーザー照射に露光させた。その印刷版を、7%メタケイ酸ナトリウムを含む現像液 (導電率71  $\text{mS/cm}$ ) を含むデュポン・ホーソン (DuPont - Howson) 現像器の中で、23、滞留時間30秒の条件において、現像した。4-ヘキシルレソルシノールを含む印刷版は、クリアリング・ポイントが $150 \text{ mJ/cm}^2$ で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満を示した。これとは対照的に、現像促進化合物を含まない参照用印刷版では、 $320 \text{ mJ/cm}^2$ でもクリアとなり、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であった。

【0115】

10

20

【表 4】

	参照用	実施例 9
ポリマー 1 : ポリマー 2、54 : 46	87.5	82.5
I R 染料	1	1
ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)	6.5	6.5
トウイーン (Tween) - 80	5	5
4-ヘキシルレソルシノール	-	5
クリアリング・ポイント、 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	320	150
現像剤の中での重量損失、%	17	27

10

20

30

40

## 実施例 4 6

2枚の印刷版を作製したが、その1枚は組成物中に5%のジメチコンコポリオールSF1488を含み、参照用印刷版には現像促進化合物を含まない(表5)。

## 【0117】

その溶液は、アセトン：ダウアノールPM(Dowanol PM)が75：25の中で、固形分が10%になるように作製した。印刷版を手でキャストし、130 / 3分の焼き付けを行った。そのコーティング重量は、1.8~1.85 g/m<sup>2</sup>であった。その印刷版に、12W、エネルギー系列90~350 mJ/cm<sup>2</sup>で画像形成させた。その印刷版を、ゴールドスター(Goldstar)ポジ型印刷版現像剤を用い、デュポン・ホーソン(DuPont-Howson)現像器の中で、23、滞留時間30秒で、現像した。表5から、5%のレベルのSF1488を加えると、クリアリング・ポイントが160 mJ/cm<sup>2</sup>で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満であるのに比較して、参照用のもの場合には、320 mJ/cm<sup>2</sup>で、非照射でのコーティング重量損失%が50未満となることが判る。

## 【0118】

【表 5】

	参照用	実施例 10
ポリマー 1 : ポリマー 2、46 : 54	86	82.5
I R 染料	1	1
ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)	8	6.5
トウイーン (Tween) - 80	5	5
ジメチコンコポリオール SF 1488	-	5
クリアリング・ポイント、mJ/cm <sup>2</sup>	320	160
現像剤の中での重量損失、%	20	25

10

20

30

40

## 実施例 47

2種のコーティング溶液を以下のようにして調製した。

## 溶液 1 :

- ・ポリマー 1 : ポリマー 2、1 : 1、78%
- ヘキシルレソルシノール、10%
- ベーシック・ブルー・7 (Basic Blue 7)、7%
- トウイーン (Tween) - 80、5%

この溶液は、ダウアノール PM (Dowanol PM) 中、固形分 10% になるように作製した。

## 溶液 2 :

1 kg のフェノールホルムアルデヒド樹脂を、酸触媒の硫酸を使用し、フェノール : ホルムアルデヒドのモル比を 0.9 : 1 で自家製造した。その樹脂溶液は pH = 5 で、固形分含量が 10% であった。1 g の IR 染料 ADS 830WS を 100 g のエタノールに溶解させ、攪拌しながらそのフェノール - ホルムアルデヒド樹脂溶液に添加した。

## 【0120】

溶液 1 を陽極処理アルミニウム基材の上に、スプレー法によりコーティングした。コーティング重量は  $1.6 \text{ g/m}^2$  であった。次いで溶液 2 を、溶液 1 からのコーティングの上に、スプレーコーティングし、追加のコーティング重量が  $0.5 \text{ g/cm}^2$  になるようにした。得られた印刷版を、125、2.5 分で焼き付けた。その印刷版に、830 nm で、クレオ (Creo) のクオンタム 800 (Quantum 800) イメージセッターを用い、エネルギー密度系列 90 ~ 300  $\text{mJ/cm}^2$ 、出力 12 W で、画像形成させた。その印刷版を、7% ケイ酸ナトリウム溶液から製造したアルカリ性現像剤 ( $66 \text{ mS/cm}$ ) を含むデュポン (DuPont) 現像器を用いて現像した。その印刷版を、26 で 30 秒かけて現像させた。その印刷版のクリアリング・ポイントは  $150 \text{ mJ/cm}^2$  で、非照射でのコーティング重量損失 % が 50 未満であった。

## 【0121】

以上、本発明をよりよく理解できるように、また、本発明の業界への寄与をよりよく評価できるように、本発明の重要な特色を概観してきた。本発明の基本となる概念が、本発明のいくつかの目的を実施する目的のその他の方法や装置の設計のための基礎として容易に利用することが可能であることは、当業者の認めるところであろう。したがって、最も重要なことは、本明細書の開示には、本発明の精神と範囲から逸脱することなく、そのような等価な方法および装置を包含する、とみなされるべきである。

## 【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 3 月 1 日 (2006.3.1)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射線感受性組成物であって：

(a) ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合 (condensation) させることにより誘導されるアセタール樹脂；および

(b) 以下のものの少なくとも 1 種を含む現像促進化合物 (developability-enhancing compound)：

(i) 12 ~ 60 個の炭素原子を含むアルキルラジカル、4 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルラジカル、および 7 ~ 60 個の炭素原子を含むフルオロアルキルアリアルラジカルの内の少なくとも 1 種を含むアルコール；

(ii) ポリオール；

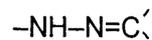
10

20

30

- ( i i i ) 1 価フェノール ;
- ( i v ) 多価フェノール ;
- ( v ) チオール官能基を含む化合物 ;
- ( v i ) カルボン酸塩、チオカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩の 1 種である、アニオン性リチウム塩 ;
- ( v i i ) リン含有酸のエステル ;
- ( v i i i ) リン含有酸のアミド ;
- ( i x ) ポリシロキサン ;
- ( x ) 遊離のヒドロキシル基を有する 4 級アンモニウム塩 ;
- ( x i ) アゾ化合物 ;
- ( x i i ) - N H - N H - 官能基を含む化合物 ;
- ( x i i i ) 次式の官能基を含む化合物

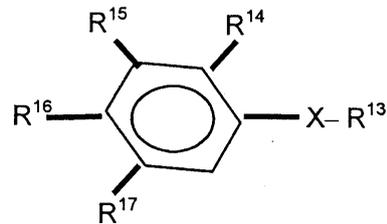
## 【化 1】



;

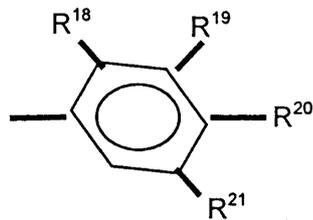
- ( x i v ) 次式の構造を含む化合物

## 【化 2】



(ここで X は - S - 、 S = O 、 C = O または C O<sub>2</sub> の内の 1 つであり、そしてここで R<sup>13</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、ベンジルまたは構造 E であってよいが、ここで E は次式で与えられ、

## 【化 3】



ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> は H および OH の内の 1 つであってよい) ;

- ( x v ) 置換芳香族酸 ;
  - ( x v i ) 置換芳香族エステル ;
  - ( x v i i ) 置換芳香族アミド ; および
  - ( x v i i i ) スルホン官能基を含む化合物、
- を含む放射線感受性組成物。

## 【請求項 2】

前記現像促進化合物 (developability-enhancing compound) がポリオールであり、前記ポリオールがジメチコンコポリオールである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記現像促進化合物が多価フェノールであり、前記多価フェノールが、レソルシノール、4-ヘキシルレソルシノール、n-ドデシルレソルシノール、および1-ナフトールの内の1種であるか、もしくは、ピロガロール、フロログルシノール、1,2,4-ベンゼントリオール、およびそれらのアルキルおよびフルオロアルキル誘導体の内の1種である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記現像促進化合物が、チオール官能基を有する化合物であり、前記チオール官能基を有する化合物が、1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオールである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記現像促進化合物が、アニオン性リチウム塩であり、前記アニオン性リチウム塩が、3-(1H,1H,2H,2H-フルオロアルキル)プロピオン酸リチウムおよび3-[(1H,1H,2H,2H-フルオロアルキル)チオプロピオン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムならびにペルフルオロオクチルエチルスルホン酸リチウムの内の1種である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記現像促進化合物が、リン含有酸のエステルであり、前記リン含有酸のエステルが、 $P(OH)(OR)_2$ 、 $P(OH)_2(OR)$ 、 $P(OH)_2[O-R-N(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)_2[O-R-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$  (ここで R は、アルキル、アリール、アルキルアリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ) の内の1種である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記現像促進化合物が、リン含有酸のエステルであり、前記リン含有酸のエステルが、ノニルフェノールリン酸エステルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記現像促進化合物が、リン含有酸のアミドであり、前記リン含有酸のアミドが、 $P(OH)(ONHR)_2$ 、 $P(OH)_2(ONHR)$ 、 $P(OR)_2[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]$ 、 $P(OR)[O-NH(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$  (ここで R は、アルキル、アリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらの組合せ) の内の1種である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記現像促進化合物が、ポリシロキサンであり、前記ポリシロキサンが、 $R[OSi(OCH_3)_2]_n-Si(OCH_3)(OH)_2$  (ここで R は、アルキ(アルキル)、アリール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド基またはそれらの組合せであり、 $n=2\sim 1000$ ) である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記現像促進化合物が4級アンモニウム塩であり、前記4級アンモニウム塩が、ペルフルオロアルキル置換ポリエチレンオキシド亜リン酸のジエタノールアミン塩である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記現像促進化合物が置換芳香族酸であり、前記置換芳香族酸が、2-ニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸および3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の内の少なくとも1種である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記現像促進化合物が置換芳香族エステルであり、前記置換芳香族エステルが、サリチ

ル酸メチル、サリチル酸フェニル、4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4 - ヒドロキシ安息香酸ブチルおよび4 - ヒドロキシ安息香酸メチルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

前記現像促進化合物が置換芳香族アミドであり、前記置換芳香族アミドが、3 - ニトロベンズアミドおよび(2' - ヒドロキシエチル) - 2, 4 - ジヒドロキシベンズアミドである、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】

前記現像促進化合物がアゾ化合物であり、前記アゾ化合物が、アゾニトリル、およびアゾアミドおよびアゾアミジン化合物の内の1種である、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】

前記アゾニトリルが2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリルである、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】

放射線感受性組成物であって：

(a) 以下のものの1種を含む樹脂：

(i) ポリビニルアルコールをアルデヒドと縮合させることにより誘導されるアセタール樹脂、および

(ii) フェノール基を有するポリマー；ならびに

(b) 以下のものの1種を含む現像促進化合物：

(i) アゾニトリル、および

(ii) 多価フェノール、

を含む組成物。

【請求項17】

前記現像促進化合物がアゾニトリルであり、前記アゾニトリルが2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリルである、請求項16に記載の組成物。

【請求項18】

前記現像促進化合物が多価フェノールであり、前記多価フェノールが、レソルシノールおよびフロログルシノールの内の1種である、請求項16に記載の組成物。

【請求項19】

放射線 - 熱転化用化合物をさらに含む、請求項1 ~ 18のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項20】

前記放射線 - 熱転化用化合物が赤外光 - 熱転化用化合物である、請求項19に記載の組成物。

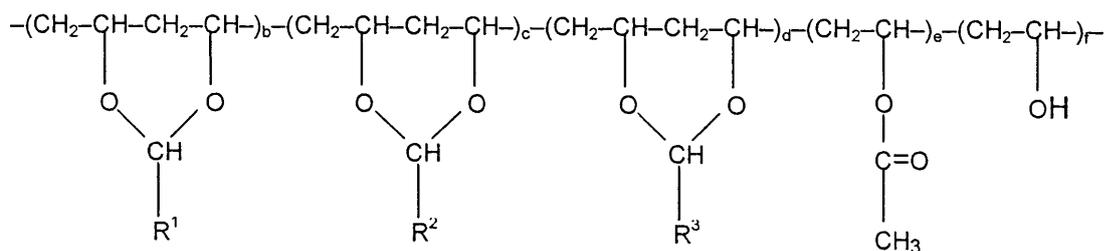
【請求項21】

溶解抑制剤をさらに含む、請求項1 ~ 20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】

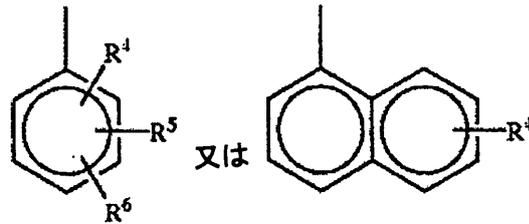
前記アセタール樹脂が次式の構造を有し：

【化4】



ここで、 $R^1$  は  $-C_nH_{2n+1}$  (ここで  $n = 1 \sim 12$ ) であり、 $R^2$  は、

## 【化5】



ここで、

$R^4 = -OH$  ;

$R^5 = -OH$  または  $-OCH_3$  または  $Br$  - または  $-O-CH_2-C(CH_3)_2$ 、そして

$R^6 = Br$  - または  $NO_2$  ;

$R^3 = -(CH_2)_t-COOH$ 、 $-C(CH_3)_2$ 、または

## 【化6】



ここで  $R^7 = COOH$ 、 $-(CH_2)_t-COOH$ 、 $-O-(CH_2)_t-COOH$ 、  
そして、ここで  $t = 1 \sim 4$  であり、そして

ここで

$b = 5 \sim 40$  モル%、好ましくは  $15 \sim 35$  モル%

$c = 10 \sim 60$  モル%、好ましくは  $20 \sim 40$  モル%

$d = 0 \sim 20$  モル%、好ましくは  $0 \sim 10$  モル%

$e = 2 \sim 20$  モル%、好ましくは  $1 \sim 10$  モル%、そして

$f = 5 \sim 50$  モル%、好ましくは  $15 \sim 40$  モル%である、

請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 23】

前記現像促進化合物が、前記組成物の全固形分を基準にして、 $5 \sim 15$  重量%の範囲に入る量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 24】

前記現像促進化合物が、前記組成物の全固形分を基準にして、 $5 \sim 20$  重量%の範囲に入る量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 25】

前記現像促進化合物が、前記組成物の全固形分を基準にして、少なくとも  $5$  重量%である量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 26】

前記現像促進化合物が、前記組成物の全固形分を基準にして、約  $10$  重量%である量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 27】

前記現像促進化合物が、前記組成物の全固形分を基準にして、約  $15$  重量%である量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 28】

前記現像促進化合物が、前記組成物の全固形分を基準にして、約  $20$  重量%である量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 29】

画像形成可能な素子であって：

- ( a ) 基材；および
- ( b ) 前記基材の表面上に、請求項 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の前記組成物をコーティングし、乾燥させた層、を含む素子。

【請求項 3 0】

親水性リソグラフ印刷表面 ( hydrophilic lithographic printing surface ) 上に、請求項 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の放射線感受性組成物の層を含む、ポジ型作動のリソグラフ印刷前駆体 ( positive - working lithographic printing precursor ) 。

【請求項 3 1】

ポジ型作動 ( positive - working ) のリソグラフ印刷前駆体を作製するための方法であって：

- ( a ) 請求項 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の放射線感受性組成物の層を用いて、親水性リソグラフ印刷表面をコーティングする工程；および
- ( b ) 前記層を乾燥させる工程、を含む方法。

【請求項 3 2】

リソグラフ印刷マスターを作製するための方法であって：

- ( a ) 親水性リソグラフ印刷表面上に、請求項 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の放射線感受性組成物の層を含む、リソグラフ印刷前駆体を具備する工程；および
- ( b ) 画像形成照射を用いて前記の層の領域を像様 ( imagewise ) に照射して、前記照射された領域において前記層をアルカリ性水溶液により溶解しやすくする工程、を含む方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/CA2004/000381		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41C1/10 G03F7/004				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41C G03F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 6 255 033 B1 (LEVANON MOSHE ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) cited in the application the whole document	1-68		
P,X	WO 2004/020484 A (MUELLER URSULA ; KODAK POLYCHROME GRAPHICS GMBH (DE); SAVARIAR-HAUCK C) 11 March 2004 (2004-03-11)  page 8, lines 24-26; claims; examples page 9, lines 1-6	1-5, 17, 18, 25-28, 40, 41, 44-47, 59, 60, 63-66		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents : <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top;">           *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            *E* earlier document but published on or after the international filing date            *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="vertical-align: top;">           *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.            *&amp;* document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
13 October 2004		22/10/2004		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Ludi, M		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/CA2004/000381

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6255033	B1	03-07-2001	AU 762482 B2 26-06-2003
			AU 6311500 A 19-02-2001
			CA 2380570 A1 08-02-2001
			DE 1208014 T1 09-01-2003
			DE 60009923 D1 19-05-2004
			EP 1208014 A2 29-05-2002
			WO 0109682 A2 08-02-2001
			JP 2003530581 T 14-10-2003
			TW 573208 B 21-01-2004
			US 6541181 B1 01-04-2003
			WO 2004020484
			WO 2004020484 A1 11-03-2004

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ブラッドフォード, ニコラス  
カナダ V7E 4W1 ブリティッシュ コロンビア, リッチモンド, ワーブラー アベニュー 5511

(72) 発明者 ゴーディン, ジョナサン, ダブリュー.  
アメリカ合衆国 テキサス州 75707 タイラー, 2205 カウンティ ロード 14715

(72) 発明者 ヤン, チェン  
カナダ V3J 2K5 ブリティッシュ コロンビア, コクイトラム, トレント アベニュー 1867

(72) 発明者 レバノン, モシェ  
イスラエル ネス - ジオナ 40451, クファー アハロン, ハタマー ストリート 6

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA11 AA12 AC08 AD03 BG00 CB07 CB41 CB45  
CC11 CC20 DA36 FA10 FA17  
2H096 AA06 BA11 CA03 EA04 EA23 GA08