

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4411226号
(P4411226)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int. Cl.		F 1	
G03F 7/029	(2006.01)	G03F 7/029	
G03F 7/00	(2006.01)	G03F 7/00	503
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	501
G03F 7/038	(2006.01)	G03F 7/038	501

請求項の数 3 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2005-45910 (P2005-45910)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年2月22日(2005.2.22)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2006-234958 (P2006-234958A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成18年9月7日(2006.9.7)	(72) 発明者	坂田 格 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成19年3月5日(2007.3.5)	審査官	古妻 泰一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

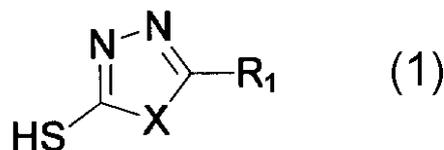
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性支持体上に、下記(i)から(v)を含有する光重合性感光層を有する感光性平版印刷版。

- (i) 360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素
- (ii) ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物
- (iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物
- (iv) バインダーポリマー
- (v) 式(1)で表されるメルカプト化合物

【化1】

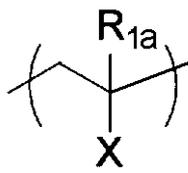


式(1)中、R₁は、水素原子、炭素数1~18の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数6~20の芳香環を有する基を示し、Xは、酸素原子、硫黄原子、または、-N-R₂を示し、R₂は炭素数1~18の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数6~20の芳香環を有する基を示す。

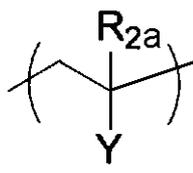
【請求項2】

該バインダーポリマーが、少なくとも下記式(B1)～(B3)で示される3種の構造単位を有することを特徴とした請求項1に記載の感光性平版印刷版。

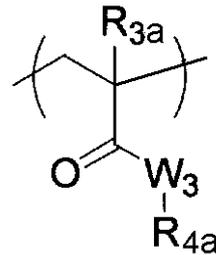
【化2】



(B1)



(B2)



(B3)

式(B1)～(B3)において、 R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

式(B1)において、Xは $-COOH$ 、 $-CO-W_1-L_1-COOH$ 及び $-SO_3H$ から選ばれる官能基を示し、 W_1 は酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ 基を示し、 L_1 は2価の有機基を示す。

式(B2)において、Yは $-CO-O-CH_2-CH=CH_2$ 基又は $-CO-W_2-L_2-O-CO-CR_0=CH_2$ 基を示す。 W_2 は酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ 基を示し、 L_2 は2価の有機基を示し、 R_0 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

式(B3)において、 W_3 は、酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ 基を示し、 R_{4a} は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～20の脂環構造を有するアルキル基又は炭素数6～20の芳香環を有する基を示す。

【請求項3】

前記(iv)バインダーポリマーと(iii)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の混合比が、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物(g)/バインダーポリマー(g) 1.0であることを特徴とした、請求項1または2記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感光性平版印刷版に関し、特にレーザー光による描画に適し、スクリーン線数200線以上の高精細AMスクリーン印刷やFMスクリーン印刷に適した感光性平版印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、平版印刷版としては、親水性表面を有する支持体上に感光性樹脂層を設けた構成を有し、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介して面露光(マスク露光)した後、非画像部を現像液により除去することにより所望の印刷版を得ていた。しかし近年のデジタル化技術により、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報にしたがって版面に走査することで、リスフィルムを介することなく直接版面に露光処理を行うコンピュータトプレート(CTP)技術が開発され、またこれに適応した感光性平版印刷版が開発されている。

このようなレーザー光による露光に適した感光性平版印刷版として、重合性感光層を用いた感光性平版印刷版を挙げることができる。重合性感光層は光重合開始剤または重合開始系(以下、単に開始剤または開始系ともいう)を選択することで、他の従来の感光層に比べ高感度化が容易であるためである。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

しかしながら、上記のような感光性平版印刷版はレーザー光で描画するため、画像の端部がレーザー光のエネルギー分布の形状に依存し、露光量不足にともなう重合不十分な領域が形成されてしまう。そのため、画像端部のシャープネスが損なわれ、解像度の低下を招いていた。また、このような重合不十分な画像端部は、現像処理工程における現像液のアルカリ濃度や現像ブラシの状態により除去不良が生じ、製版された印刷版の網点面積の面内ばらつきが大きくなっていった。

さらに、このような印刷版は支持体として、親水性を確保するために、電解処理やブラシ処理などにより表面に凹凸を形成した支持体を使用するため、レーザ露光時の反射光の散乱によりさらに画像品質、シャープネスが損なわれ、シャドウ部の再現性が大きく低下する。

10

【 0 0 0 4 】

一方で、近年、上記CTP技術に於いて高精細AMスクリーン印刷やFMスクリーン印刷の要求が高まってきており、平版印刷原版の解像度が重要な性能となってきた。

【 0 0 0 5 】

FM (Frequency Modulation) スクリーンとは、20ミクロン程度の微小な網点を、スクリーン角度や線数に関係なく、ランダムに配置し、単位面積あたりの網点密度で濃度諧調を表現するものである。このFMスクリーン印刷物の特徴としては、干渉モアレやロゼッタパターンが発生しない、50%近傍の中間調部でのトーンジャンプが発生しない、網点が小さい為、網点同士の重なりが少なくなり、再現される色が鮮やかに見えるなどがある。

20

【 0 0 0 6 】

FMスクリーンに対して、ある角度をなして規則的に網点を配列し、単位面積辺りの網点の大きさで濃度諧調を表現するものをAM (Amplitude Modulation) スクリーンという。日本におけるAMスクリーンの線数は1インチあたり175線である。これに対して、一般的に200線以上のスクリーン線数を使用するものが高精細といわれている。

【 0 0 0 7 】

高精細印刷物の特徴としては、モアレやロゼッタパターンの減少、画像の質感の向上、実存感および細部の再現性向上等がある。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、先の重合性感光層を用いた平版印刷原版のようなシャドウ部の再現性が低下するような感光性材料は、FMスクリーンや高精細AMスクリーン印刷に適した印刷版を提供する為には、極めて微小な網点の再現が出来ず、使用することが難しかった。

30

【 0 0 0 9 】

特許文献1 (特開2003-43703号公報) には、支持体上に、側鎖にスルホン酸基を持つ構成単位を有する高分子化合物を含有する中間層を設け、その上に重合性感光層を設けた感光性平版印刷版が開示されているが、高精細AMスクリーン印刷やFMスクリーン印刷に適した版材としてはまだ十分なものではなく、特にFMスクリーンでの平網のムラが激しく、FMスクリーンを使用することが困難であった。

【 0 0 1 0 】

【特許文献1】特開2003-43703号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

高精細AMスクリーン印刷やFMスクリーン印刷に適し、特にFMスクリーンでの平網のムラの問題を解消した感光性平版印刷版を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成により前記目的を達成することに成功した。

50

即ち、本発明は以下の通りである。

【0013】

(1) 親水性支持体上に、下記(i)から(v)を含有する光重合性感光層を有する感光性平版印刷版。

(i) 360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素

(ii) ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物

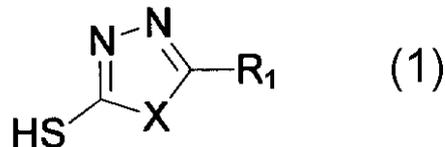
(iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物

(iv) バインダーポリマー

(v) 式(1)で表されるメルカプト化合物

【0014】

【化1】



【0015】

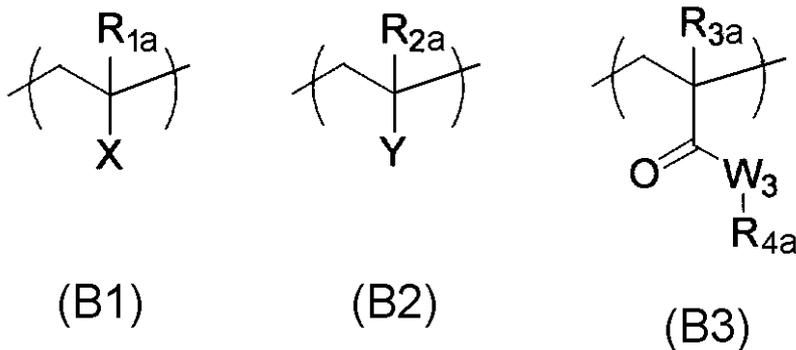
式(1)中、 R_1 は、水素原子、炭素数1~18の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数6~20の芳香環を有する基を示し、 X は、酸素原子、硫黄原子、または、 $-N-R_2$ を示し、 R_2 は炭素数1~18の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数6~20の芳香環を有する基を示す。

【0016】

(2) 該バインダーポリマーが、少なくとも下記式(B1)~(B3)で示される3種の構造単位を有することを特徴とした上記(1)に記載の感光性平版印刷版。

【0017】

【化2】



【0018】

式(B1)~(B3)において、 R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。

式(B1)において、 X は $-COOH$ 、 $-CO-W_1-L_1-COOH$ 及び $-SO_3H$ から選ばれる官能基を示し、 W_1 は酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ 基を示し、 L_1 は2価の有機基を示す。

式(B2)において、 Y は $-CO-O-CH_2-CH=CH_2$ 基又は $-CO-W_2-L_2-O-CO-CR_0=CH_2$ 基を示す。 W_2 は酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ 基を示し、 L_2 は2価の有機基を示し、 R_0 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。

式(B3)において、 W_3 は、酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ 基を示し、 R_{4a} は、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基又は炭素数6~20の芳香環を有する基を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

(3) 前記 (iv) バインダーポリマーと (iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の混合比が、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物 (g) / バインダーポリマー (g) 1 . 0 であることを特徴とした、上記 (1) または (2) に記載の感光性平版印刷版。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、レーザー光による描画に適し、スクリーン線数 2 0 0 線以上の高精細 A M スクリーン印刷や F M スクリーン印刷、特に F M スクリーンを使用した中間調の平網ムラの均一性が良好かつセーフライト安定性がきわめて良好なネガ型感光性平版印刷版が

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

〔 感光性平版印刷版 〕

本発明で使用する、360 nm から 450 nm の波長域に分光感度を有する感光性平版印刷版 (平版印刷版原版) について、その構成を順次説明する。

【 0 0 2 2 】

〔 光重合性感光層 〕

本発明の感光性平版印刷版は、下記 (i) から (v) の成分を含有し、少なくとも 360 nm から 450 nm の波長域に分光感度を有する光重合性感光層 (以降、単に感光層ともいう) を有する。

20

(i) 360 nm から 450 nm の波長域に吸収極大を持つ増感色素

(ii) ヘキサアリアルピスイミダゾール化合物

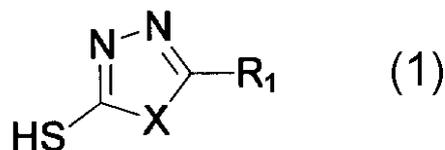
(iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物

(iv) バインダーポリマー

(v) 式 (1) で表されるメルカプト化合物

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】



30

【 0 0 2 4 】

式 (1) 中、 R_1 は、水素原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数 5 ~ 20 の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数 6 ~ 20 の芳香環を有する基を示し、 X は、酸素原子、硫黄原子、または、 $-N-R_2$ を示し、 R_2 は炭素数 1 ~ 18 の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数 5 ~ 20 の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数 6 ~ 20 の芳香環を有する基を示す。

【 0 0 2 5 】

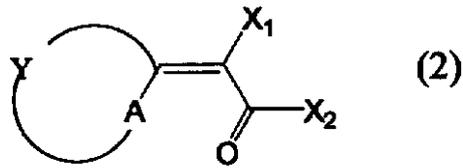
〔 増感色素 〕

本発明で使用される光重合型感光性平版印刷版に用いられる増感色素は 360 nm から 450 nm の波長域に吸収極大を持つ増感色素である。この様な増感色素としては、例えば、下記一般式 (2) に示されるメロシアニン色素類、下記一般式 (3) で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式 (4) で表される芳香族ケトン類、下記一般式 (5) で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 6 】

【化4】



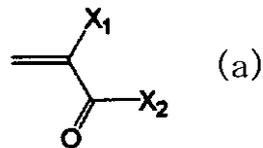
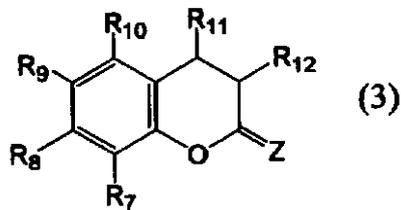
【0027】

10

(式中、Aは、-S-、もしくは、-N(R₆)-を表し、R₆は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X₁、X₂はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

【0028】

【化5】



20

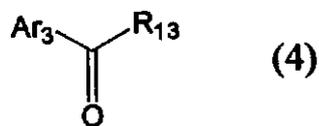
【0029】

(式中、=Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基または上記部分構造式(a)で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式(2)と同義であり、R₇~R₁₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【0030】

【化6】

30



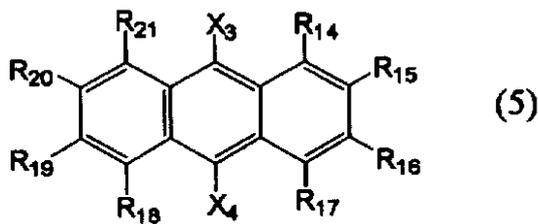
【0031】

40

(式中Ar₃は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、R₁₃は一価の非金属原子団を表す。より好ましいR₁₃は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、Ar₃とR₁₃が互いに結合して環を形成してもよい。)

【0032】

【化7】



【0033】

(式中、 X_3 、 X_4 、 R_{14} ～ R_{21} はそれぞれ独立に、1価の非金属原子団を表し、より好ましい X_3 、 X_4 はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

【0034】

一般式(2)から(5)における、 X_1 から X_4 、 R_6 から R_{21} で表される1価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、*N*-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、*N*-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、*N*-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、*N*-メチルカルバモイルエチル基、*N,N*-ジプロピルカルバモイルメチル基、*N*-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、*N*-メチル-*N*-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、*N*-エチルスルファモイルメチル基、*N,N*-ジプロピルスルファモイルプロピル基、*N*-トリルスルファモイルプロピル基、*N*-メチル-*N*-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、*p*-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、*p*-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、*N*-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等)、ヘテロアリール基(例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、

10

20

30

40

50

フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、
 ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾ
 ール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シ
 ノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミ
 ジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェ
 ノキサジン等)、アルケニル基(例えばビニル基、1-プロベニル基、1-ブテニル基
 、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等)、アルキニル基(例えば、エチニル
 基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等)、ハロゲン原
 子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、
 メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基
 、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ
 基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ
 基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモ
 イルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモ
 イルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ
 基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ
 基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-
 ジアルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N,N-ジアリールウレイド
 基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリー
 ルウレイド基、N-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリー
 ルウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N,N-ジア
 ルキル-N-アリールウレイド基、N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アリー
 ル-N-アリールウレイド基、N,N-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N
 ,N-ジアリール-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N
 -アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、アル
 コキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アル
 コキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N
 -アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカル
 ボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ア
 リーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアル
 キルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル
 基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールス
 ルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)
 およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリー
 ロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-
 ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリール
 スルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル
 基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリー
 ルスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリー
 ルスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基(以下、ホスフ
 オナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフ
 ノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モ
 ノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホ
 スフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役
 塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO₃H₂)
 およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフ
 ノオキシ基(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、
 アルキルアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフ
 ノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフ
 ノオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃H(aryl))およびそ

10

20

30

40

50

の共役塩基基（以後、アリアルフォスホナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、等が挙げられ、以上の置換基のうち、水素原子、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

一般式（ 2 ）に於ける Y が隣接する A および、隣接炭素原子と共同して形成する色素の塩基性核としては、5、6、7員の含窒素複素環、あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

【 0 0 3 6 】

含窒素複素環の例としては例えば、L.G.Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 53 26-5358(1951). および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類（例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール、4,5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール、等)、ベンゾチアゾール類（例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類（例えば、ナフト[1,2]チアゾール、ナフト[2,1]チアゾール、5-メトキシナフト[2,1]チアゾール、5-エトキシナフト[2,1]チアゾール、8-メトキシナフト[1,2]チアゾール、7-メトキシナフト[1,2]チアゾール等)、チアナフテノ-7',6',4,5-チアゾール類（例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7',6',4,5-チアゾール等)、オキサゾール類（例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類（ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5,6-ジメチルベンゾオキサゾール、4,6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類（例えば、ナフト[1,2]オキサゾール、ナフト[2,1]オキサゾール等)、セレナゾール類（例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類（例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類（例えば、ナフト[1,2]セレナゾール、ナフト[2,1]セレナゾール等)、チアゾリン類（例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等)、2-キノリン類（例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、4-キノリン類（例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等)、1-イソキノリン類（例えば、イソキノリン、3,4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類（例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類（例えば、1,3

10

20

30

40

50

- ジエチルベンズイミダゾール、1 - エチル - 3 - フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3 - ジアルキルインドレニン類(例えば、3, 3 - ジメチルインドレニン、3, 3, 5, - トリメチルインドレニン、3, 3, 7, - トリメチルインドレニン等)、2 - ピリジン類(例えば、ピリジン、5 - メチルピリジン等)、4 - ピリジン(例えば、ピリジン等)等を挙げることができる。

【0037】

また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3 - 296759号公報記載の色素類におけるジチオール部分構造をあげることができる。

具体例としては、ベンゾジチオール類(例えば、ベンゾジチオール、5 - t - ブチルベンゾジチオール、5 - メチルベンゾジチオール等)、ナフトジチオール類(例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール等)、ジチオール類(例えば、4, 5 - ジメチルジチオール類、4 - フェニルジチオール類、4 - メトキシカルボニルジチオール類、4, 5 - ジメトキシカルボニルベンゾジチオール類、4, 5 - ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5 - ジシアノジチオール、4 - メトキシカルボニルメチルジチオール、4 - カルボキシメチルジチオール等を挙げることができる。

【0038】

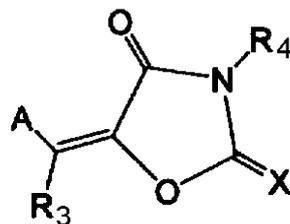
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合は例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-benzothiazolylydene基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0039】

360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(6)で表される色素である。

【0040】

【化8】



(6)

【0041】

(一般式(6)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは、=O、=S、または、=N - R₅をあらわす。R₃、R₄及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、AとR₃およびR₄とR₅はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。)

【0042】

一般式(6)について更に詳しく説明する。R₃、R₄及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

【0043】

R₃、R₄及びR₅の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル

10

20

30

40

50

基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0044】

置換アルキル基の置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキルウレイド基、

【0045】

N-アリールウレイド基、N,N-ジアリールウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリール-N-アリールウレイド基、N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アリール-N-アリールウレイド基、N,N-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリール-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、

【0046】

アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、

【0047】

ジアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO₃H₂)およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO

10

20

30

40

50

$_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリーールホスフォノオキシ基(-OP $O_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリーールホスフォノオキシ基(-OP $O_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OP $O_3\text{H}(\text{alkyl})$)およびその共役塩基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリーールホスフォノオキシ基(-OP $O_3\text{H}(\text{aryl})$)およびその共役塩基(以後、アリーールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリーール基、ヘテロアリーール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0048】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリーール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

【0049】

R₃、R₄及びR₅として好ましいヘテロアリーール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテロアリーール基の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジンや等があげられ、これらは、さらにベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

【0050】

また、R₃、R₄及びR₅として好ましいアルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロピニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基(G₁CO-)におけるG₁としては、水素原子、ならびに上記のアルキル基、アリーール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリーールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリーールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリーールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリーールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリーールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリーールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリーールホスフォノ基、アリーールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリーール基、アルケニル基が挙げられる。

【0051】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることが

10

20

30

40

50

でき、好ましくは炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状ならびに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0052】

該置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R_3 、 R_4 及び R_5 として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2 - クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキソエチル基、2 - オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N, N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、

10

【0053】

スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N, N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α - メチルベンジル基、1 - メチル - 1 - フェニルエチル基、p - メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリル基、2 - メチルプロペニルメチル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、等を挙げることができる。

20

【0054】

R_3 、 R_4 及び R_5 として好ましいアリール基の具体例としては、1 個から 3 個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と 5 員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができる、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

30

【0055】

R_3 、 R_4 及び R_5 として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素原子を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、

40

【0056】

アセチルアミノフェニル基、N - メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェ

50

ニル基、N, N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N, N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1 - プロピニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロピニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

10

【0057】

次に、一般式(6)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(6)中のR₃、R₄及びR₅に記載したものと同様のものが挙げられる。

【0058】

本発明の一般式(6)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の、芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭59-28329号公報を参照して合成することができる。

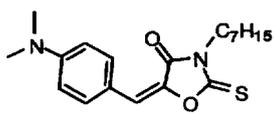
20

【0059】

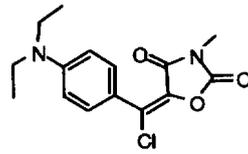
以下に一般式(6)で表される化合物の好ましい具体例(D1)から(D38)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

【0060】

【化9】

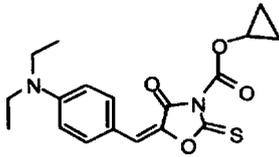


(D1)

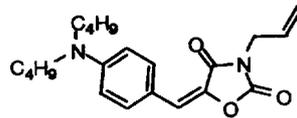


(D2)

10

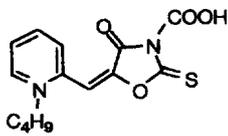


(D3)

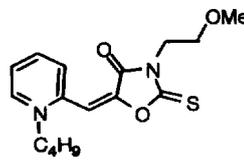


(D4)

20

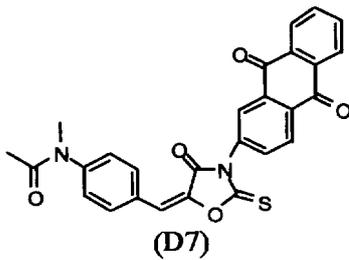


(D5)

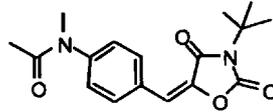


(D6)

30



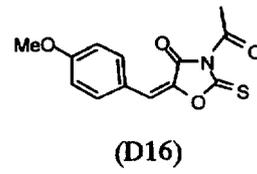
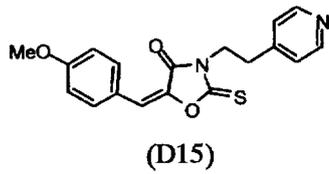
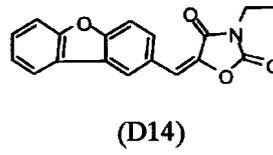
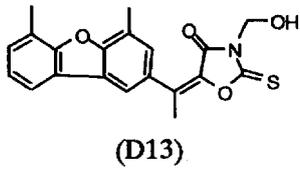
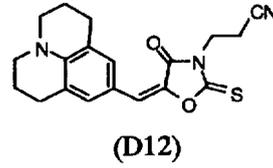
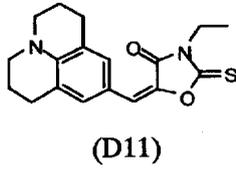
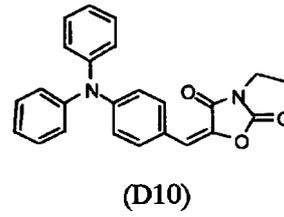
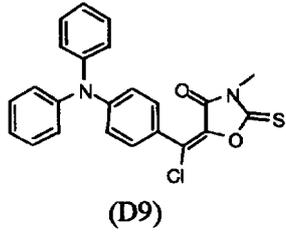
(D7)



(D8)

【0061】

【化 1 0】



【 0 0 6 2】

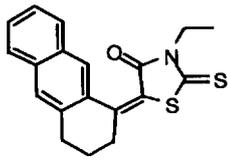
10

20

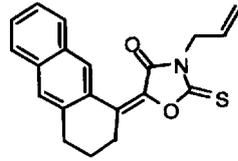
30

【化 1 1】

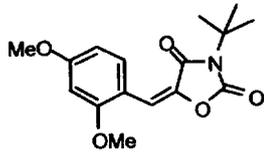
【化 8】



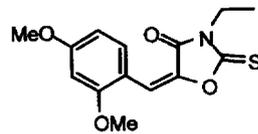
(D17)



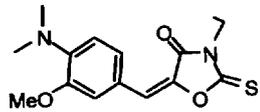
(D18)



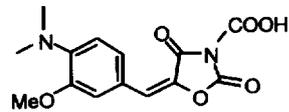
(D19)



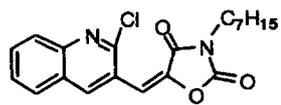
(D20)



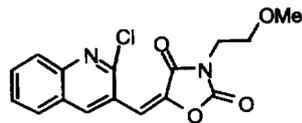
(D21)



(D22)



(D23)



(D24)

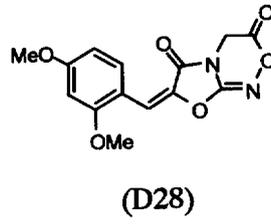
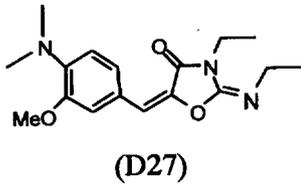
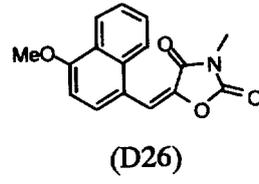
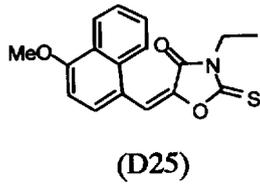
【 0 0 6 3 】

10

20

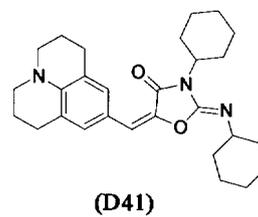
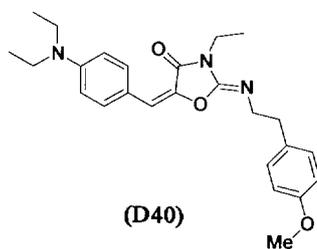
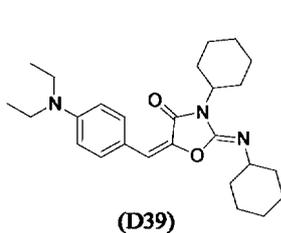
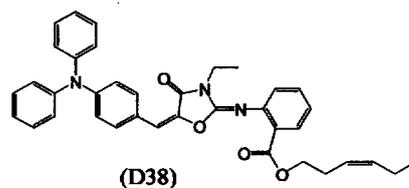
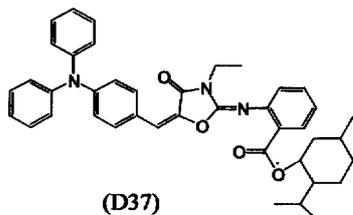
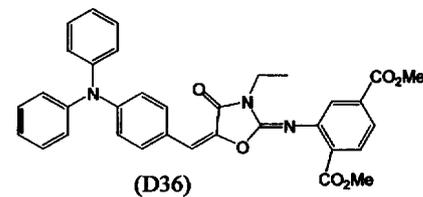
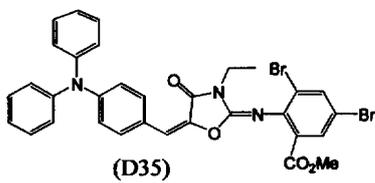
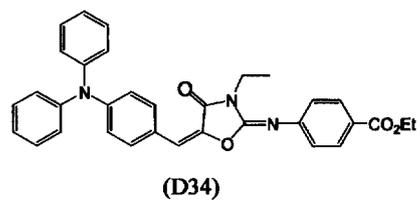
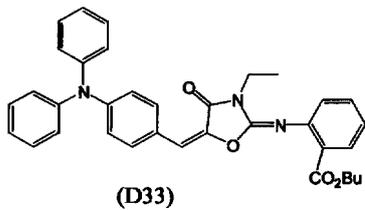
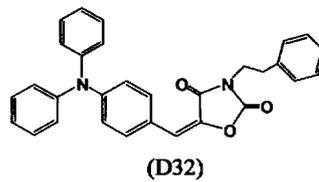
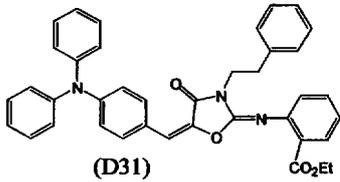
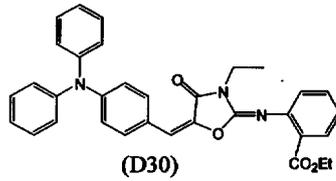
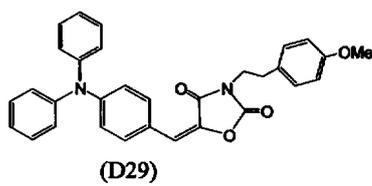
30

【化 1 2】



【 0 0 6 4 】

【化 1 3】



【0065】

なお、これら増感色素は、感光層の全成分の1.0～10.0質量%が好ましく、1.0～5.0質量%がより好ましい。

【0066】

〔ヘキサリールビスイミダゾール化合物（光重合開始剤）〕

感光層中に添加する光重合開始剤として、ヘキサリールビスイミダゾール化合物（HABI、トリアリール-イミダゾールの二量体）を用いる。HABI類の製造工程はDE 1470154に記載されており、光重合可能な組成物中でのそれらの使用はEP 24629、EP 107792、US 4410621、EP 215453およびDE 3211312に記述されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物としては、例えば、2, 4, 5, 2, 4, 5 - ヘキサフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2 - プロモフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラキス(3 - メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラキス(3, 4, 5 - トリメトキシフェニル) - ビスイミダゾール、2, 5, 2, 5 - テトラキス(2 - クロロフェニル) - 4, 4 - ビス(3, 4 - ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2, 6 - ジクロロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2 - ニトロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ジ - o - トリル - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2 - ビス(2 - エトキシフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾールおよび2, 2 - ビス(2, 6 - ジフルオロフェニル) - 4, 5, 4, 5 - テトラフェニルビスイミダゾールなどを挙げることができる。

ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物の添加量は、感光層を構成する全成分に関して、一般的には0.01 ~ 30質量%、好ましくは0.5 ~ 20質量%の範囲である。

【 0 0 6 8 】

〔エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物〕

本発明使用される感光層に含有されるエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、エチレン性不飽和二重結合基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。

例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはこれらの混合物ならびにこれらの共重合体等の化学的形態をもつものである。

モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4 - シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【 0 0 7 0 】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリト

10

20

30

40

50

ールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p - (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス - 〔p - (メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0071】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3 - ブタンジオールジイタコネート、1, 4 - ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

10

【0072】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0073】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

20

更に、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

【0074】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス - アクリルアミド、メチレンビス - メタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - アクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

【0075】

また、特開昭51 - 37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48 - 64183号、特公昭49 - 43191号、特公昭52 - 30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に日本接着協会誌Vol. 20, No. 7, 300 ~ 308頁(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも、使用することができる。

30

【0076】

具体的には、NKオリゴ U - 4HA、U - 4H、U - 6HA、U - 108A、U - 1084A、U - 200AX、U - 122A、U - 340A、U - 324A、UA - 100(以上、新中村化学工業製)、UA - 306H、AI - 600、UA - 101T、UA - 101I、UA - 306T、UA - 306I(以上、共栄社油脂製)、アートレジン UN - 9200A、UN - 3320HA、UN - 3320HB、UN - 3320HC、SH - 380G、SH - 500、SH - 9832(以上、根上工業製)等を挙げることができる。

40

【0077】

なお、これらエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の添加量は、感光層の全成分の5 ~ 90質量%の範囲が好ましく、より好ましくは10 ~ 80質量%の範囲である。

【0078】

〔バインダーポリマー〕

50

本発明では、感光層中にバインダーポリマーを含有させる。

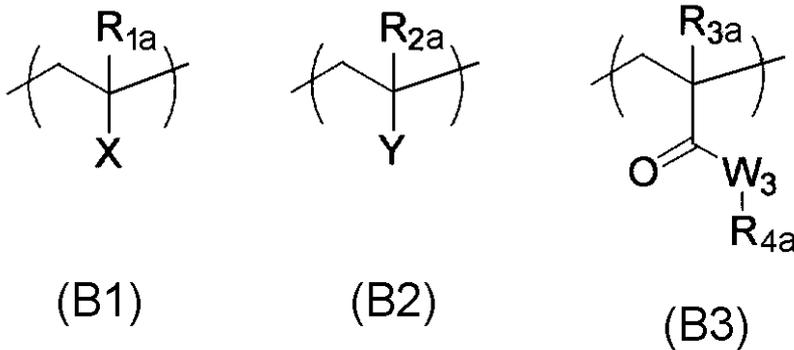
バインダーポリマーとしては、感光層の皮膜形成剤としてだけでなく、アルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体を使用される。すなわち、アルカリ水に可溶性または膨潤性であるポリマーであることにより、アルカリ現像によって、必要によりブラシなどの圧力を加えることで、除去されるものである。

【0079】

本発明において好適なバインダーポリマーとしては、少なくとも下記式(B1)～(B3)で示される3種の構造単位をすべて有することが好ましい。

【0080】

【化14】



10

20

【0081】

式(B1)～(B3)において、 R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

式(B1)において、Xは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}-\text{W}_1-\text{L}_1-\text{COOH}$ 及び $-\text{SO}_3\text{H}$ から選ばれる官能基を示し、 W_1 は酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NH}-$ 基を示し、 L_1 は2価の有機基を示す。

式(B2)において、Yは $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基又は $-\text{CO}-\text{W}_2-\text{L}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}_0=\text{CH}_2$ 基を示す。 W_2 は酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NH}-$ 基を示し、 L_2 は2価の有機基を示し、 R_0 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

式(B3)において、 W_3 は、酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NH}-$ 基を示し、 R_{4a} は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～20の脂環構造を有するアルキル基又は炭素数6～20の芳香環を有する基を示す。

【0082】

以下に、式(B1)～(B3)で表される構造単位的具体例を記述するが、これらに限定されるものではない。

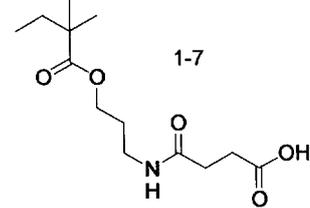
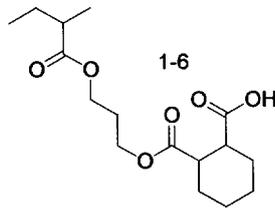
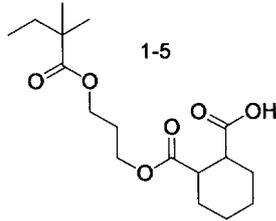
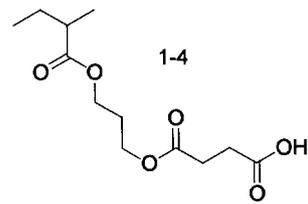
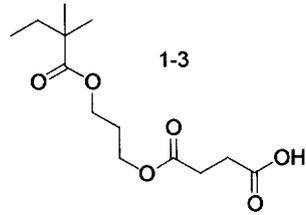
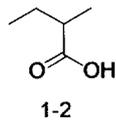
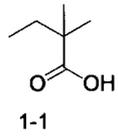
式(B1)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下に示す構造の化合物を挙げることができる。

【0083】

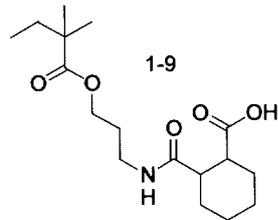
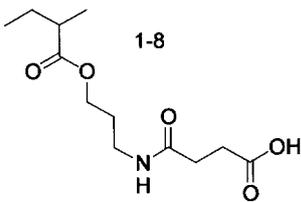
30

40

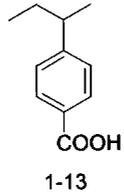
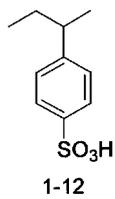
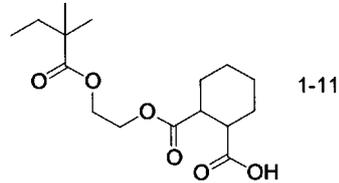
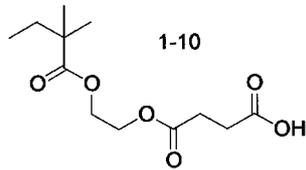
【化15】



10



20



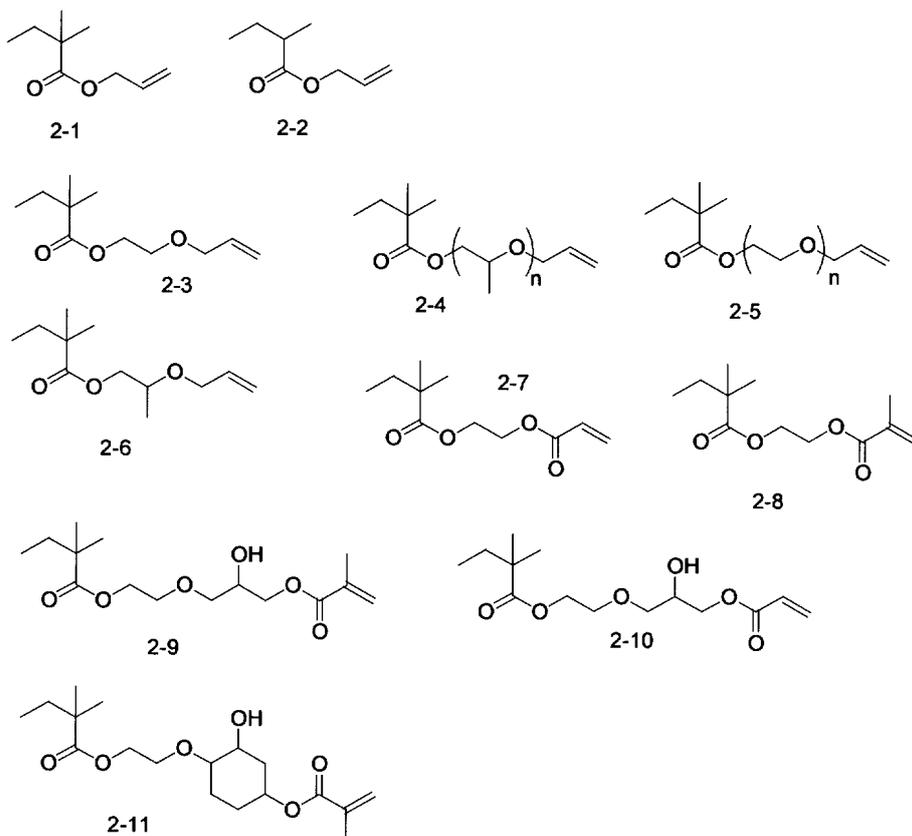
30

【0084】

式(B2)で表される繰り返し単位の具体例としては、下記に示した構造を挙げることができる。

【0085】

【化 1 6】



10

20

【0086】

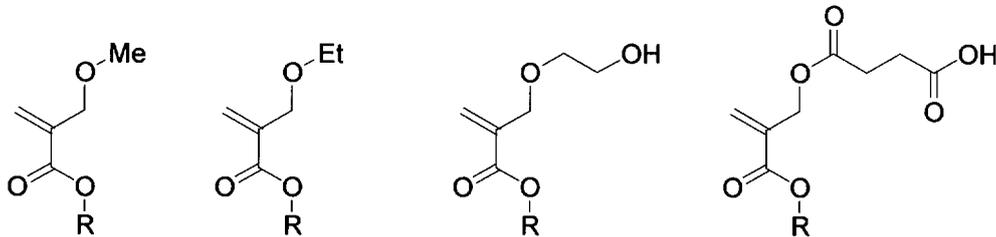
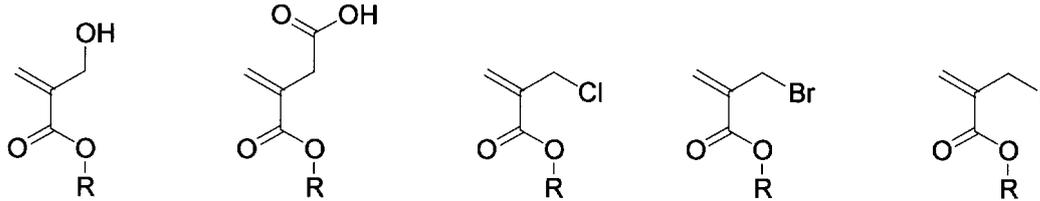
式(B3)で表される繰り返し単位的具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェネチル(メタ)アクリレート、などのアルキルもしくはアリール(メタ)アクリレート類、下記式で示される(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

下記において、Rとして好ましい置換基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フェネチル基、ベンジル基、n-ヘキシル基が挙げることができる。

【0087】

【化17】



10

【0088】

光重合性感光層の現像性を維持するためには、使用されるバインダーポリマーは適当な分子量、酸価を有することが好ましく、質量平均分子量で5000～30万、酸価0.5～200の高分子重合体が特に好ましい。ここで酸価とは、試料1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数をいう。酸価はより好ましくは5.0～180、特に好ましくは10～150である。

20

また、式(B2)で表されるエチレン性不飽和二重結合を有する構造単位に対する、式(B1)で表される構造単位及び式(B3)で表される構造単位の総量の比は、質量比で、0.1～3.0の範囲とするのが好ましく、より好ましくは0.1～2.0であり、最も好ましくは0.1～1.0である。

上記の分子量、酸価、二重結合量を満足する組み合わせであれば、式(B1)、(B2)、(B3)で表される構造単位の混合割合は、どのような組み合わせになっても良い。これらを満足する範囲であれば、式(B1)～(B3)で表される構造単位以外の構造単位をさらに追加してもよい。

30

【0089】

これらのバインダーポリマーは、感光層中に任意な量で含有させることができるが、形成される画像強度等の点で一般的には90質量%以下であり、好ましくは10～90質量%、より好ましくは30～80質量%である。

【0090】

本発明においては、上記のポリマー以外のアルカリ水に可溶性または膨潤性であるポリマーを用いることもできるし、上記のポリマーと他のポリマーを混合して使用することも出来る。

アルカリ水に可溶性または膨潤性であるポリマーである、他の有機高分子重合体としては、種々のものが挙げられるが、水現像を望む場合には、例えば水可溶性有機高分子重合体を用いる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、即ちメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等や、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたもの、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、並びに、硬化皮膜の強度を上げ得るアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等が挙げられる。

40

50

更には、特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平11-352691号の各公報に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途に使用できる。

【0091】

感光層の現像性を維持するためには、使用されるバインダーポリマーは適当な分子量、酸価を有することが好ましく、質量平均分子量で5000~30万、酸価20~200の高分子重合体が特に好ましい。

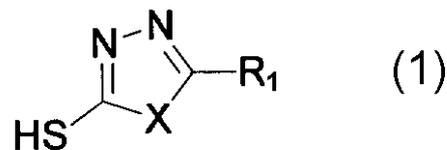
【0092】

〔メルカプト化合物〕

本発明においては、光重合開始剤系としてヘキサアリアルビスイミダゾール化合物とともに、下記式(1)で表されるメルカプト化合物を用いる。

【0093】

【化18】



【0094】

式(1)中、R₁は、水素原子、炭素数1~18の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数6~20の芳香環を有する基を示し、Xは、酸素原子、硫黄原子、または、-N-R₂を示し、R₂は炭素数1~18の直鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基、炭素数5~20の脂環構造を有するアルキル基、または、炭素数6~20の芳香環を有する基を示す。

【0095】

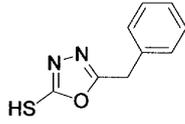
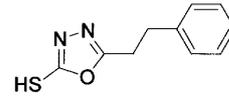
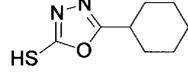
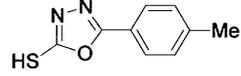
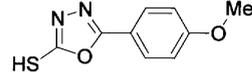
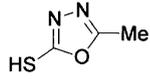
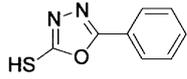
式(1)で表される化合物の好適な例として、以下の化合物が挙げられる。

【0096】

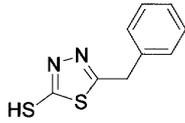
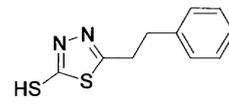
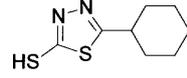
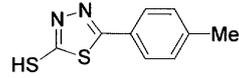
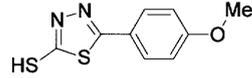
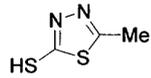
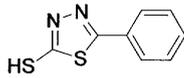
10

20

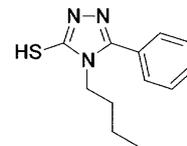
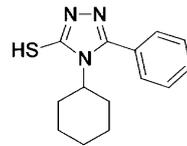
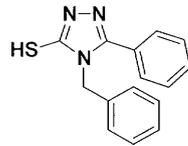
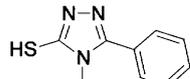
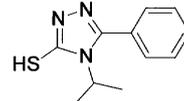
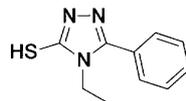
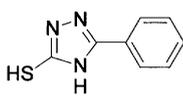
【化 19】



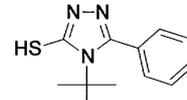
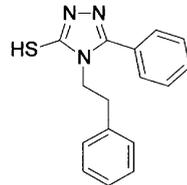
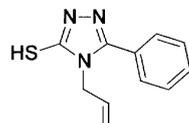
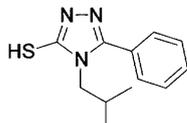
10



20



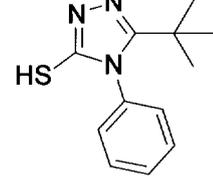
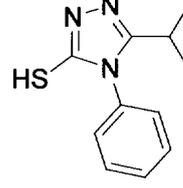
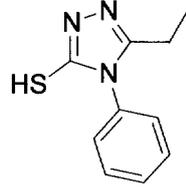
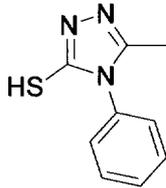
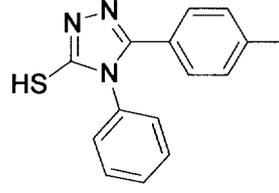
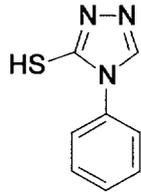
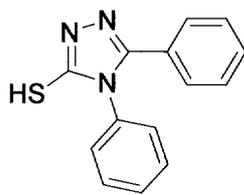
30



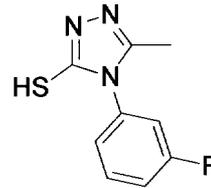
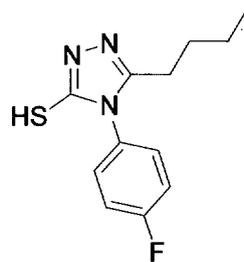
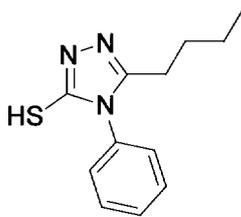
【 0 0 9 7 】

40

【化 20】



10



20

【0098】

式(1)で表されるメルカプト化合物は、特開平5-124991号公報に記載の方法など公知の方法で合成することができる。また、市販のものを用いてもよい。

式(1)で表されるメルカプト化合物の添加量は、感光層を構成する全成分に対して、一般的には0.5~20質量%、好ましくは1~15質量%、更に好ましくは1~10質量%である。

【0099】

30

また、本発明で使用される感光層においては、以上の基本成分の他に、感光層を形成するための組成物(光重合性組成物)の製造中あるいは保存中においてエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、前記組成物の全成分の約0.01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で光重合性感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、光重合性組成物の全成分の約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

40

【0100】

更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C.I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6等)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は、光重合性組成物の全成分の約0.5質量%~約5質量%が好ましい。

50

加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、光重合性組成物の全成分の10質量%以下が好ましい。

また、感光層を形成するための組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。好適な界面活性剤としては、たとえばフッ素系ノニオン界面活性剤を挙げることができる。

【0101】

本発明において、光重合性組成物は、後に詳述する所望により各種表面処理を施された支持体上に、塗工されることになるが、光重合性組成物を支持体上に塗工する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用し得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 ϵ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。尚、塗布溶液中の固形分濃度は、1~50質量%が適当である。

感光層の被覆量は、塗布乾燥後の質量で約0.1g/m²~約10g/m²の範囲が適当であり、より好ましくは0.3~5g/m²であり、更に好ましくは0.5~3g/m²である。

【0102】

〔保護層〕

また、通常、前記感光層の上には、酸素の重合禁止作用を防止するために、酸素遮断性の保護層（オーバーコート層）が設けられる。

また、本発明においてこの保護層の塗布質量は0.7~3.0g/m²の範囲が好ましい。0.7g/m²未満では感度が低下することがあり、3.0g/m²を超えると処理プロセスの負担が増大することがある。

保護層は主として、酸素遮断性の水溶性樹脂から形成される。酸素遮断性の水溶性ビニル重合体として、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71~100%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。具体的には株式会社クラレ製PVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8等が挙げられる。上記の共重合体としては、88~100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としてはポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、これらは単独または併用して用いてもよい。

【0103】

保護層を塗布する際に用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合して

もよい。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1～20質量%が適当である。保護層には、さらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。水溶性の可塑剤としては、たとえばプロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加してもよい。

保護層の被覆量は、乾燥後の質量で、好ましくは約0.1 g/m²～約15 g/m²、より好ましくは1.0 g/m²～約5.0 g/m²である。

【0104】

[親水性支持体]

本発明で使用され得る支持体は、表面が親水性であれば如何なるものでも使用され得るが、寸度的に安定な板状物が好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む。)、亜鉛、銅等のような金属またはその合金(例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルとの合金)の板、更に、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、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、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属または合金がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。通常その厚さは0.05 mm～1 mm程度である。

【0105】

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、後述する砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは隔極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。

【0106】

[砂目立て処理]

砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、およびアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

その中でも本発明において有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目たてする電気化学的方法であり、適する電流密度は100 C/dm²～400 C/dm²の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20～100、時間1秒～30分、電流密度100 C/dm²～400 C/dm²の条件で電解を行うことが好ましい。

【0107】

このように砂目立て処理されたアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。

本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100であり、アルミニウムの溶解量が5～20 g/m³となるような条件が好ましい。

エッチングの後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90の温度の15～65質量%の硫酸と接触させる方法、および、特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。

尚、本発明において好ましいアルミニウム支持体の表面粗さ（Ra）は、0.3～0.7μmである。

【0108】

[陽極酸化処理]

以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理は、当該技術分野において従来より行われている方法で行うことができる。

具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせ、水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80%、液温5～70、電流密度0.5～60アンペア/dm²、電圧1～100V、電解時間10～100秒の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法、および、米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

本発明においては、陽極酸化皮膜は1～10g/m²であることが好ましく、1g/m²未満であると版に傷が入りやすく、10g/m²を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.5～7g/m²であり、更に好ましくは、2～5g/m²である。

【0109】

更に、本発明においては、支持体は、砂目立て処理および陽極酸化後に、封孔処理を施されてもよい。かかる封孔処理は、熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。また本発明で使用される支持体には、アルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理以外の処理、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理が施されてもよい。

【0110】

本発明においては、支持体（アルミニウムの場合には、上記の如く適宜表面処理を施されたアルミニウムが好ましい）上に、例えば光重合性組成物からなる光重合性感光層を塗工し、次いで保護層を塗工することで、光重合型感光性平版印刷版が形成されるが、光重合性感光層を塗工する前に必要に応じて有機または無機の下塗り層を設けてもよいし、特開平7-159983号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理を施してもよい。

【0111】

有機下塗り層を形成する物質としては、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等が挙げられる。

更に具体的には、有機下塗り層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホ

10

20

30

40

50

スフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンや -アラニン等のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

【0112】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液を支持体上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水等
10
によって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等いずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20質量%、好ましくは0.05~5質量%であり、浸漬温度は20~90、好ましくは25~50であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。

これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpHを調節し、pH1~12の範囲で使用することもできる。また、光重合型感光性平版印刷版の調子再現性改良のために、黄色染料を添加
20
することもできる。

有機下塗層の乾燥後の被覆量は、耐刷性の点から2~200mg/m²が好ましく、5~100mg/m²がより好ましい。

【0113】

また、無機下塗り層に用いられる物質としては、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、フッ化チタン酸カリウム等の無機塩等が挙げられ、この無機下塗り層の設け方は、上記した有機下塗り層と同様である。

【0114】

[製版プロセス]

次に本発明の感光性平版印刷版の製版方法について詳細に説明する。上述した感光性平版印刷版の露光方法は、光源としてAlGaInN半導体レーザー(市販InGaN系半
30
導体レーザー5~30mW)が波長特性、コストの面で好適である。

【0115】

また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。また本発明の感光性平版印刷版の感光層成分は高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の感光性平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光・現像といった方式を行うこともできる。画像露光した後、必要に応じ、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は15
40
0以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0116】

(現像液)

上記の平版印刷版の製版方法に使用される現像液は、特に限定されないが、例えば、無機アルカリ塩とノニオン系界面活性剤とを含有し、pHが11.0~12.5であるものが好適に使用される。

無機アルカリ塩としては適宜使用可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、同カリウ
50

ム、同アンモニウム、同リチウム、珪酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、および同アンモニウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0117】

珪酸塩を使用する場合には、珪酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O (M はアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。) との混合比率および濃度の調製により、現像性を容易に調節することが出来る。前記アルカリ水溶液の中でも前記酸化珪素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率 ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$:モル比) が 0.5 ~ 3.0 のものが好ましく、1.0 ~ 2.0 のものが好ましい。アルカリ水溶液の質量に対して 1 ~ 10 質量% が好ましく、3 ~ 8 質量% がより好ましく、4 ~ 7 質量% が最も好ましい。すなわち、現像性、処理能力の点で 1 質量% 以上が好ましく、沈殿や結晶の生成の抑制、廃液時の中和の際にゲル化防止、廃液処理の点で 10 質量% 以下が好ましい。

10

【0118】

また、アルカリ濃度の微少な調整、感光層の溶解性の補助の目的で、補足的に有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

20

【0119】

界面活性剤としては適宜使用可能であるが、例えば、ポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタンジステアレート、ソルピタンモノオレエート、ソルピタンセスキオレエート、ソルピタントリオレエート等のソルピタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤等を挙げることができるが、特に好ましいのはポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤である。

30

40

【0120】

ポリオキシアルキレンエーテル基を有する界面活性剤としては、下記一般式 (I) の構造を有する物が好適に使用される。

【0121】



【0122】

式中、 R^{40} は、置換基を有しても良い炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基、又は置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 15 の複素芳香族環基 (尚、置換基としては炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、Br、Cl、I 等のハロゲン原子、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基、炭

50

素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシ - カルボニル基、炭素数 2 ~ 15 のアシル基が挙げられる。)を示し、 R^{41} は、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 100 のアルキレン基(尚、置換基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基が挙げられる。)を示し、 p は 1 ~ 100 の整数を表す。

【0123】

上記式(I)の定義において、「芳香族炭化水素基」の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アンスリル基、ビフェニル基、フェナンスリル基等が挙げられ、また「複素芳香族環基」の具体例としては、フリル基、チオニル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ピラニル基、ピリジニル基、アクリジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオニル基、ベンゾピラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。

10

【0124】

また式(I)の $-(R^{41}-O)_p$ の部分は、上記範囲であれば、2種または3種の基であってもよい。具体的にはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソプロピルオキシ基、エチレンオキシ基とブチレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソブチレン基等の組み合わせのランダムまたはブロック状に連なったもの等が挙げられる。本発明において、ポリオキシアルキレンエーテル基を有する界面活性剤は単独または複合系で使用され、現像液中、好ましくは1~30質量%、より好ましくは2~20質量%添加する。現像性の点から1質量%以上が好ましく、現像のダメージによる印刷版の耐刷性低下を防止する点で30質量%以下が好ましい。

20

【0125】

また上記式(I)で表されるポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類が挙げられる。

これら界面活性剤は単独、もしくは組み合わせて使用することができる。また、これら界面活性剤の現像液中における含有量は有効成分換算で0.1~20質量%の範囲が好適に使用される。

30

【0126】

本発明の製版方法で使用される現像液のpHは、好ましくは11.0~12.7、より好ましくは11.5~12.5である。pHを11.0~12.7とすることにより、画像形成が良好となり、過現像が防止され、現像時の露光部へのダメージを低減させることができる。

【0127】

本発明で使用される現像液の導電率は、3~30mS/cmであることが好ましい。導電率を3~30mS/cmとすることにより、アルミニウム板支持体表面の感光層の溶出速度を適正に調整することができ、未露光部に残膜が生じて汚れが発生することを防止することができる。特に好ましい導電率は、5~20mS/cmの範囲である。

40

【0128】

本発明における感光性平版印刷版の現像は、常法に従って、0~60℃、好ましくは15~40℃程度の温度で、例えば、露光処理した感光性平版印刷版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行う。

さらに自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明におい

50

て感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

上記のような処理により得られた印刷版は特開2000-89478号公報に記載の方法による後露光処理やバーニングなどの加熱処理により、耐刷性を向上させることができる。

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0129】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[支持体例 1]

(支持体1：陽極酸化アルミニウム支持体)

厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で、水洗後、20% HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをVA=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電気で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45μm(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し、55で2分間デスマットした後、33、20% H₂SO₄水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/dm²において50秒間陽極酸化したところ、厚さが2.6g/m²であった。これを支持体1とした。

【0130】

(支持体2)

上記支持体(1)に下記のポリマー(P1)の溶液を、バーコーターを用いて乾燥塗布量2mg/m²となるよう、塗布し、80で20秒間乾燥した。

【0131】

[下塗り液]

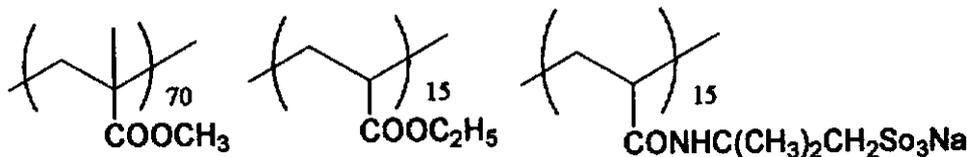
ポリマー(P1)	0.3g
純水	60.0g
メタノール	939.7g

【0132】

ポリマー(P1)の構造式

【0133】

【化21】



【0134】

[光重合性組成物P-1~P-5]

バインダーポリマー及びメルカプト化合物については、表1に示したものの用いて、下記組成の光重合性組成物1~5を調製した。

【0135】

エチレン性不飽和結合含有化合物(A1)	0.46質量部
バインダーポリマー(表1に記載)	0.51質量部
増感色素(先に例示のD39)	0.03質量部
ビスイミダゾール(黒金化成製)	0.12質量部

10

20

30

40

50

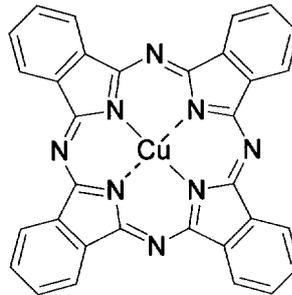
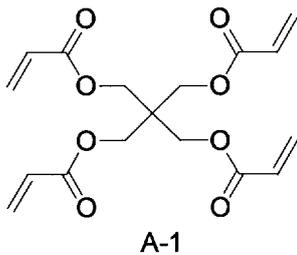
- フタロシアニン (F 1) 分散物	0 . 4 7 質量部
メルカプト化合物 (表 1 に記載)	0 . 0 9 質量部
フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F - 7 8 0 F (大日本インキ化学工業 (株) 製)	0 . 0 0 9 質量部
クロベン (和光純薬工業社製)	0 . 0 0 3 質量部
メチルエチルケトン	7 . 4 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	7 . 4 質量部

【 0 1 3 6 】

なお、エチレン性不飽和結合含有化合物 (A 1) 及び - フタロシアニン (F 1) は、
下記の化合物である。

【 0 1 3 7 】

【 化 2 2 】



【 0 1 3 8 】

各光重合性組成物について、バーコーターを用いて、上記支持体 (2) の上に塗布、100 で1分間乾燥し、感光層を形成した。乾燥後の感光層の質量は1.1 g / m²であった。

【 0 1 3 9 】

この感光層上に、

クラレ社製 P V A 2 0 5 (ポリビニルアルコール ケン化度 8 8 モル % 、 重合度 5 0 0)

E M A L E X 7 1 0 (日本乳化剤 (株) 製ノニオン界面活性剤) 純水

からなる保護層用水溶液を乾燥塗布質量が 2 . 4 g / m²となるようにバーコーターで塗布し、120 で1分間乾燥させ、感光性平版印刷版 1 ~ 1 0 を得た。

【 0 1 4 0 】

(平網ムラの評価)

上述の感光性平版印刷版をFUJIFILM Electronic Imaging Ltd 製 V i o l e t 半導体レーザーセッター V x 9 6 0 0 (I n G a N 系半導体レーザー 4 0 5 n m ± 1 0 n m 発光 / 出力 3 0 m W) に装填し、90 μ J / c m²の露光量で、解像度 2 4 3 8 d p i で、富士写真フィルム製 F M スクリーン、T A F F E T A 2 0 で 3 5 % の平網を描画した。露光後の版は自動的に、接続されている自動現像機 L P 1 2 5 0 P L X に送られ、100 - 10 秒間加熱後、P V A 保護層を水洗除去し、引き続いて 2 8 - 2 0 秒間、現像処理される。現像液は富士写真フィルム (株) 製現像液 D V - 2 を水で 5 倍に希釈したものを仕込んだ。現像後の版はリンス浴で水洗後、ガム引き浴へ送られ、富士写真フィルム (株) 製ガム液 F P - 2 W を水で 2 倍に希釈したものをを用いた。ガム引き後の版は、熱風乾燥後排出され、F M スクリーンの 3 5 % 平網を描画した平版印刷版を得た。得られた、平版印刷版の平網の面積率を C C - d o t を使用し計測し、最大と最小の面積差 (d o t) を計測した。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

50

〔比較例 1〕

実施例 1 のエチレン性不飽和結合含有化合物 (A 1) を 2.0 質量部に、バインダーポリマーとして B - 4 を 1.0 質量部、メルカプト化合物として C - 1 を使用した以外は、実施例 1 におけるのと同様に光重合性組成物 P - 6 を作成し、これを感光性層として設けた感光性平版印刷版を用い、実施例 1 と同様に、 δdot を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0142】

【表 1】

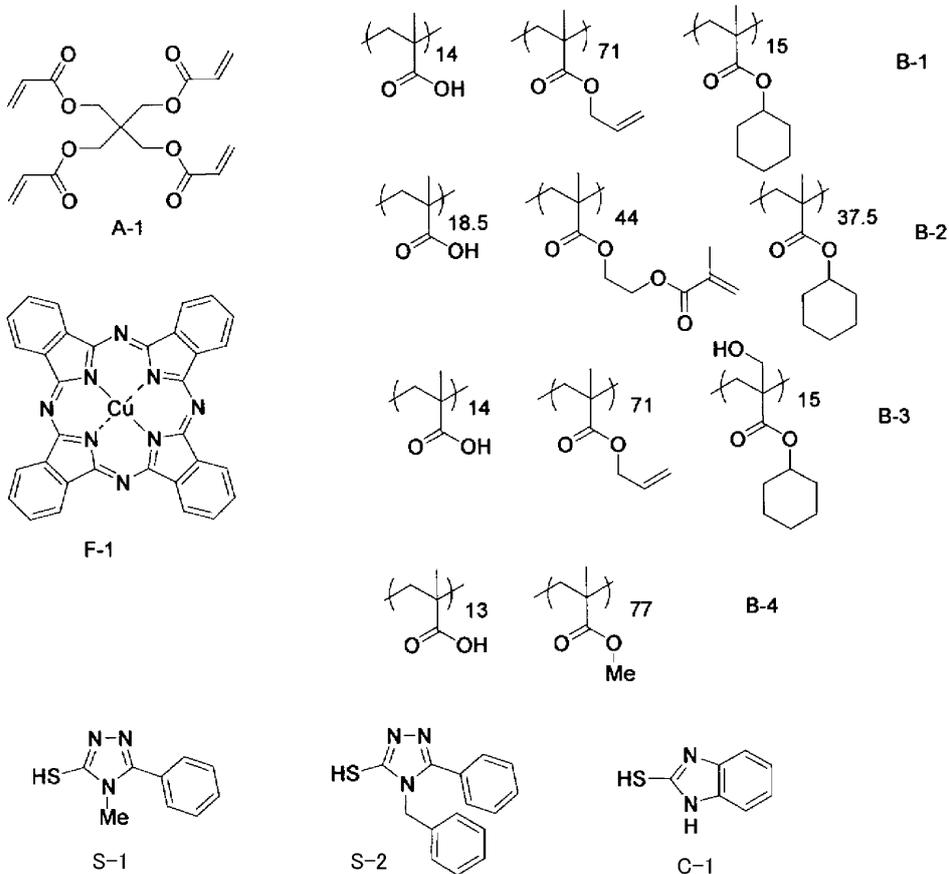
表 1

	感光層		平網ムラ
	バインダーポリマー	メルカプト化合物	δdot (%)
実施例 1	B-3	S-1	1.5
実施例 2	B-3	S-2	1.5
実施例 3	B-1	S-1	1.0
実施例 4	B-1	S-2	0.5
実施例 5	B-2	S-2	2.5
比較例 1	B-4	C-1	8.5

10

【0143】

【化 23】



20

30

40

【0144】

表 1 の結果より、本発明の感光性平版印刷版は、FMスクリーン使用下でのレーザー露

50

光によっても、平網のムラが少なく優れた性能を有することがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-109555(JP,A)
特開2002-296764(JP,A)
特開2003-186208(JP,A)
特開2000-086670(JP,A)
特開2003-021895(JP,A)
特開昭64-013144(JP,A)
特開2005-003953(JP,A)
特開2004-287001(JP,A)
特開2006-064877(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/029
G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/038
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)