

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4565824号  
(P4565824)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C O 7 D 209/86</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 209/86	C S P
<b>C O 8 F 2/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 2/50	

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-330877 (P2003-330877)	(73) 特許権者	000000387 株式会社 A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22) 出願日	平成15年9月24日(2003.9.24)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(65) 公開番号	特開2005-97141 (P2005-97141A)	(72) 発明者	阿久津 光男 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭 電化工業株式会社内
(43) 公開日	平成17年4月14日(2005.4.14)	(72) 発明者	澤本 大介 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭 電化工業株式会社内
審査請求日	平成18年5月22日(2006.5.22)	(72) 発明者	富田 敦郎 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭 電化工業株式会社内

最終頁に続く

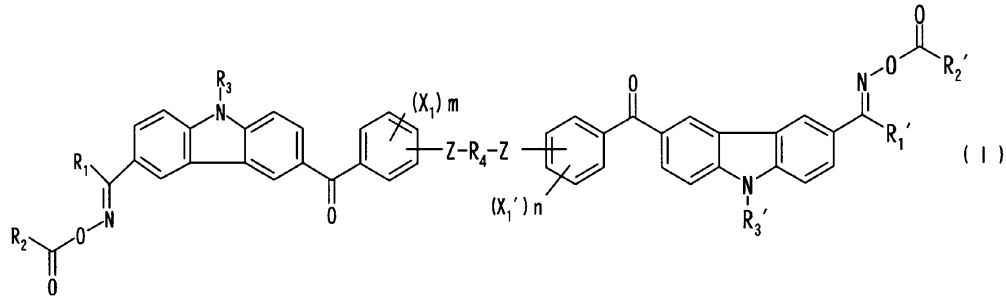
(54) 【発明の名称】 二量体オキシムエステル化合物及び該化合物を有効成分とする光重合開始剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式( I )で表される二量体オキシムエステル化合物。

## 【化 1】



10

(式中、 $X_1$  及び  $X_1'$  はそれぞれハロゲン原子又はアルキル基を表し、 $Z$  は酸素原子又は硫黄原子を表し、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ  $1 \sim 4$  の数を表し、 $R_1$  及び  $R_1'$ 、 $R_2$  及び  $R_2'$  並びに  $R_3$  及び  $R_3'$  はそれぞれアルキル基を表し、 $R_4$  は脂肪族ジオール化合物、脂肪族ジチオール化合物又は  $p$ -キシレン- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジチオールから導入し得るジオール残基又はジチオール残基を表し、これらは、ハロゲン原子及び/又は複素環基で置換されていてもよく、これらのうちアルキル基のアルキレン部分は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合及びエステル結合から選択される 1 種以上により中断されていてもよい。)

20

## 【請求項 2】

$X_1$  及び/又は  $X_1'$  が塩素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載の二量体オキシムエステル化合物。

## 【請求項 3】

$m$  及び/又は  $n$  が 1 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二量体オキシムエステル化合物。

## 【請求項 4】

$R_4$  がアルキレン基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の二量体オキシムエステル化合物。

## 【請求項 5】

$R_4$  が  $p$ -キシリレンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の二量体オキシムエステル化合物。

30

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の二量体オキシムエステル化合物を有効成分とする光重合開始剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、感光性組成物に用いられる光重合開始剤として有用な新規な二量体オキシムエステル化合物、該化合物を有効成分とする光重合開始剤、及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に該光重合開始剤を含有させてなる感光性組成物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

感光性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に光重合開始剤を加えたものであり、この感光性組成物に  $405 \text{ nm}$  や  $365 \text{ nm}$  の光を照射することによって重合硬化させることができるので、光硬化性インキ、感光性印刷版、各種フォトレジスト等に用いられている。短波長の光源に感度を持つ感光性組成物は微細な印刷が可能であるため、特に  $365 \text{ nm}$  の光源に優れた感度を有する光重合開始剤が望まれている。

## 【0003】

この感光性組成物に用いられる光重合開始剤として、下記特許文献 1 には、オキシムエ

50

ステル誘導体を用いることが提案されている。また、下記特許文献 2 ~ 4 にもオキシムエステル化合物が記載されている。しかし、これらの公知のオキシムエステル化合物は、光重合開始剤として用いた場合に、露光時の光により発生する分解物がマスクに付着し、その結果、焼付け時のパターン形状不良を引き起こし、収率の低下を招いていた。そのため、得られる重合物を着色したり、光重合開始剤の分解物が揮散して重合物や装置等を汚染したりしない光重合開始剤が望まれていた。

【 0 0 0 4 】

また、下記特許文献 5 ~ 7 には、より高い反応性を有する O - アシルオキシム光開始剤が提案されている。しかし、これらの O - アシルオキシム光開始剤も、感度の観点で未だ満足のいくものではなく、より感度に優れるものが望まれている。

10

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】米国特許第 3 5 5 8 3 0 9 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4 2 5 5 5 1 3 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4 5 9 0 1 4 5 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 2 0 2 6 9 7 号明細書

【特許文献 5】特開 2 0 0 0 - 8 0 0 6 8 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 1 - 2 3 3 8 4 2 号公報

【特許文献 7】国際公開第 0 2 / 1 0 0 9 0 3 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 0 6 】

解決しようとする問題点は、上述したように、得られる重合物を着色したり重合物や装置等を汚染したりすることがなく且つ感度に優れた光重合開始剤がこれまでなかったということである。

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、高感度であり、重合物を着色したり重合物及び装置等を汚染したりするおそれのない、光重合開始剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

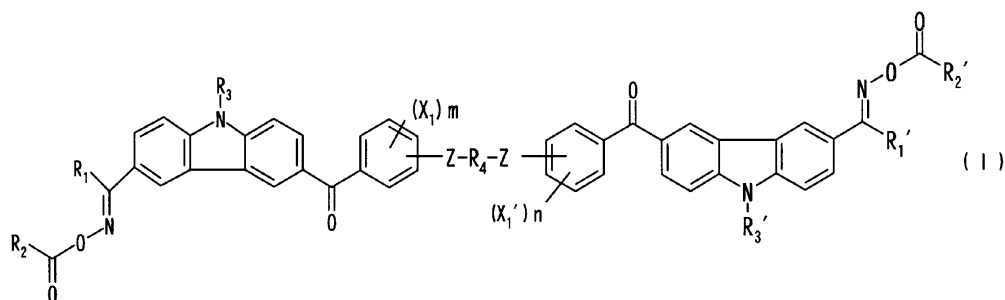
【 0 0 0 8 】

本発明は、下記一般式 ( I ) で表される二量体オキシムエステル化合物及び該化合物を有効成分とする光重合開始剤を提供することにより、上記目的を達成したものである。

30

【 0 0 0 9 】

## 【化 1】



(式中、 $X_1$ 及び $X_1'$ はそれぞれハロゲン原子又はアルキル基を表し、 $Z$ は酸素原子又は硫黄原子を表し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ1~4の数を表し、 $R_1$ 及び $R_1'$ 、 $R_2$ 及び $R_2'$ 並びに $R_3$ 及び $R_3'$ はそれぞれアルキル基を表し、 $R_4$ は脂肪族ジオール化合物、脂肪族ジチオール化合物又は $p$ -キシレン- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジチオールから導入し得るジオール残基又はジチオール残基を表し、これらは、ハロゲン原子及び/又は複素環基で置換されていてもよく、これらのうちアルキル基のアルキレン部分は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合及びエステル結合から選択される1種以上により中断されていてもよい。)

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の二量体オキシムエステル化合物は、感光性に優れ、経時による感光層表面への析出がないため、経時安定性に優れており、さらに分解物によるマスク付着物がなく焼付け時のパターン形状不良を起こさないため、光重合開始剤として有用なものである。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

以下、本発明の二量体オキシムエステル化合物及び該化合物を有効成分とする光重合開始剤について詳細に説明する。

## 【0012】

上記一般式(Ⅰ)中、 $X_1$ 及び $X_1'$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、 $X_1$ 及び $X_1'$ で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ピニル、アリル、ブテニル、エチニル、プロピニル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロピロキシエチル、メトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、プロピロキシエトキシエチル、メトキシプロピル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エチニル等が挙げられる。

## 【0013】

$R_1 \sim R_3$ 及び $R_1' \sim R_3'$ で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ピニル、アリル、ブテニル、エチニル、プロピニル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロピロキシエチル、メトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、プロピロキシエトキシエチル、メトキシプロピル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エチニル等が

挙げられる。

【0014】

また、 $R_4$ で表されるジオール残基又はジチオール残基は、ジオール化合物又はジチオール化合物から導入し得る基であるが、該ジオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパングリコール、1,3-プロパングリコール、2-メチル-1,3-プロパングリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,7-ヘプタンジオール、3,5-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、チオジエチレングリコール等の脂肪族ジオール化合物が挙げられ、該ジチオール化合物としては、エチレンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2-メチル-1,3-プロパンジチオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、3-メチル-2,4-ペンタンジチオール、2,4-ペンタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、3-メチル-1,5-ペンタンジチオール、2-メチル-2,4-ペンタンジチオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,7-ヘプタンジチオール、3,5-ヘプタンジチオール、1,8-オクタンジチオール、2-メチル-1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,10-デカンジチオール等の脂肪族ジチオール、p-キシレン-

10

20

【0015】

本発明の二量体オキシムエステル化合物の中でも、上記一般式(I)において、 $X_1$ 及び/ $X_1'$ 又は $X_1$ 及び $X_1'$ が塩素原子であるもの； $m$ 及び/ $n$ 又は $n$ 、特に $m$ 及び $n$ が1であるもの； $R_1$ 及び/ $R_1'$ 又は $R_1$ 及び $R_1'$ がアルキル基、特にメチル基であるもの； $R_2$ 及び/ $R_2'$ 又は $R_2$ 及び $R_2'$ がアルキル基、特にメチル基であるもの； $R_3$ 及び/ $R_3'$ 又は $R_3$ 及び $R_3'$ がアルキル基、特にエチル基であるもの； $R_4$ がアルキレン基、特にブチレン基又はペンチレン基であるものが好ましい。

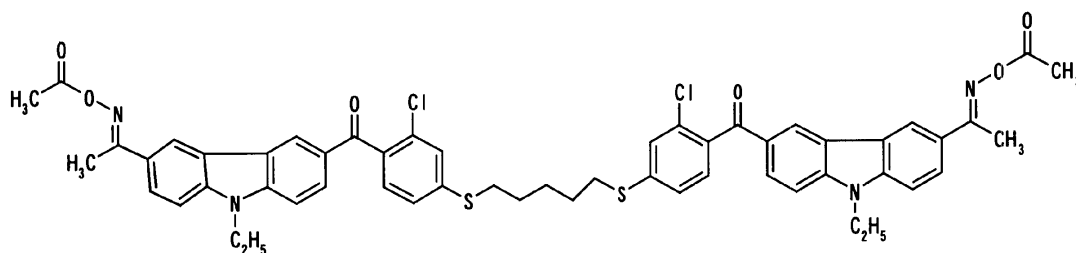
【0016】

従って、上記一般式(I)で表される本発明の二量体オキシムエステル化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物No. 1~No. 4の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

【0017】

【化2】

化合物No. 1

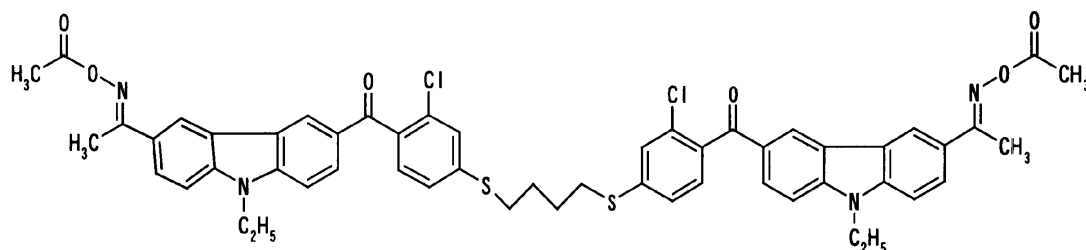


40

【0018】

## 【化3】

化合物No. 2

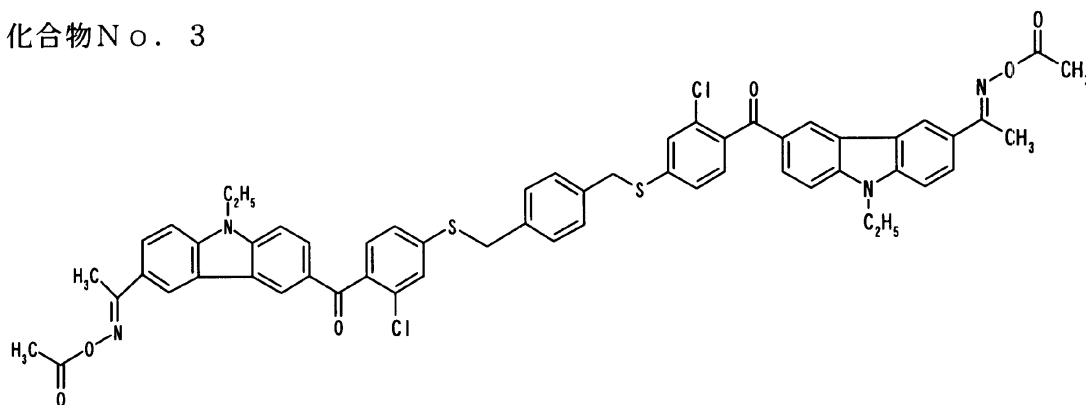


10

## 【0019】

## 【化4】

化合物No. 3

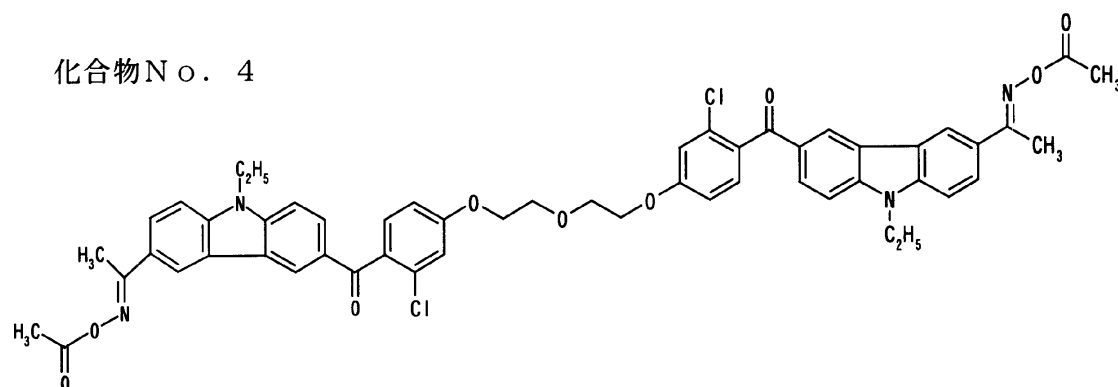


20

## 【0020】

## 【化5】

化合物No. 4



30

## 【0021】

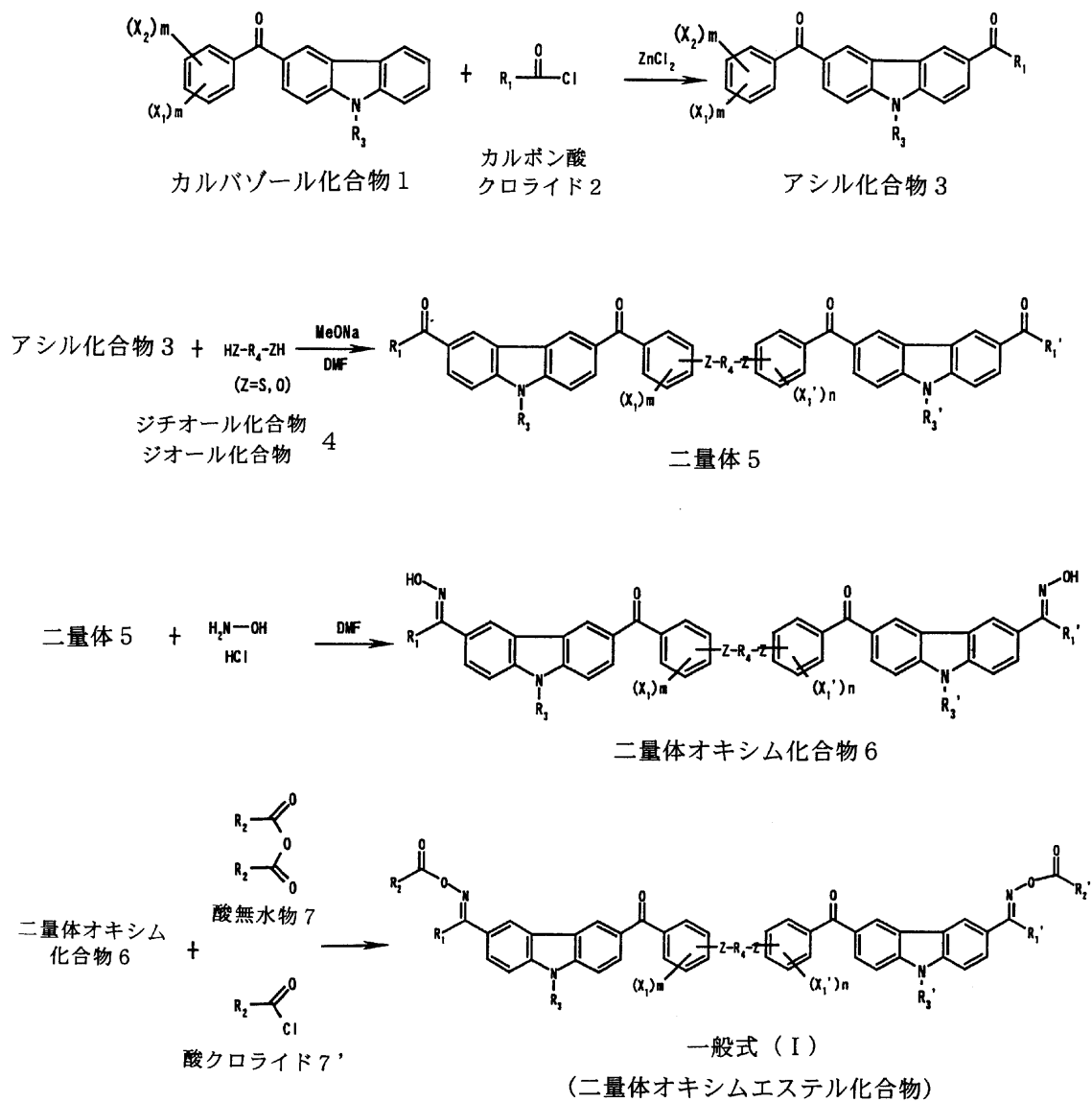
上記一般式(I)で表される本発明の二量体オキシムエステル化合物は、例えば、下記〔化6〕の反応式で示される方法によって製造することができる。まず、 $X_2$ がハロゲン原子であるカルバゾール化合物1とカルボン酸クロライド2とを塩化亜鉛の存在下に反応させてアシル化合物3を得る。次いで、アシル化合物3とジチオール化合物あるいはジオール化合物4とをナトリウムメトキド及びジメチルホルムアミド(DMF)の存在下に反応させて二量体5を得る。次いで、二量体5と塩酸ヒドロキシルアミンとをDMFの存在下に反応させて二量体オキシム化合物6を得る。次いで、二量体オキシム化合物6と酸無水物7あるいは酸クロライド7'とを反応させて上記一般式(I)で表される本発明の二量体オキシムエステル化合物を得る。

40

## 【0022】

50

## 【化6】



10

20

30

## 【0023】

本発明の二量体オキシムエステル化合物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の光重合開始剤として有用である。

## 【0024】

次に、本発明の感光性組成物について説明する。

本発明の感光性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物に、本発明の二量体オキシムエステル化合物を有効成分とする光重合開始剤を含有させてなるものである。

40

## 【0025】

エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物としては、従来、感光性組成物に用いられているものを用いることができる。即ち、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、第二ブチル(メタ)アクリレート、第三ブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル

50

(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリ(エトキシ)エチル(メタ)アクリレート、プロピルオキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリ(プロピルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌラート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多価アルコールを、不飽和カルボン酸でエステル化して得られる化合物；アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、イソブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラート等が挙げられる。これらの中でも、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートに対し、本発明の二量体オキシムエステル化合物を有効成分とする光重合開始剤は好適である。

#### 【0026】

また、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物とともに、熱可塑性有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。該熱可塑性有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、ポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル等が挙げられ、これらの中でも、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体が好ましい。

#### 【0027】

また、本発明の感光性組成物には、光重合開始剤として、本発明の二量体オキシムエステル化合物の他に、必要に応じて、その他の光重合開始剤を併用することも可能であり、その他の光重合開始剤を併用することによって著しい相乗効果を奏する場合もある。

#### 【0028】

本発明の二量体オキシムエステル化合物と併用できる光重合開始剤としては、従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、ベンゾフェノン、フェニルピフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジルジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロル-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピル)ベンゾイルプロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1,7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

#### 【0029】

10

20

30

40

50



また、本発明の感光性組成物には、必要に応じて、p - アニソール、ヒドロキノン、ピロカテコール、第三ブチルカテコール、フェノチアジン等の熱重合抑制剤；可塑剤；接着促進剤；充填剤等の慣用の添加剤を加えることができる。

【0030】

本発明の感光性組成物は、通常、必要に応じて前記の各成分（本発明のオキシムエステル化合物及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物）を溶解又は分散し得る溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、クロロホルム、塩化メチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロパノールを加えた溶液状組成物として用いられる。

10

【0031】

本発明の感光性組成物は、ロールコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用される。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。

【0032】

本発明の感光性組成物は、光硬化性塗料、光硬化性インキ、光硬化性接着剤、印刷版、印刷配線板用フォトレジスト等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

【0033】

また、本発明の二量体オキシムエステル化合物を含有する感光性組成物を硬化させる際に用いられる活性光の光源としては、波長300～450nmの光を発光するものを用いることができ、例えば、超高圧水銀、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等を用いることができる。

20

【0034】

尚、本発明の感光性組成物において、光重合開始剤の添加量は特に限定されるものではないが、本発明の二量体オキシムエステル化合物は、エチレン性不飽和結合を有する上記重合性化合物100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは5～30質量部である。

【実施例】

30

【0035】

以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】

〔実施例1〕化合物No. 1の製造

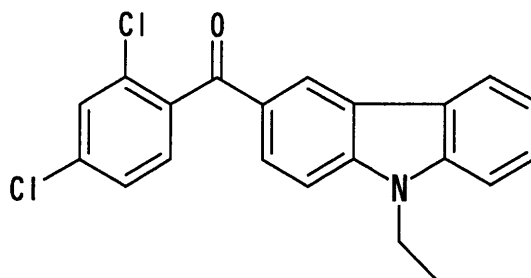
<ステップ1>ベンゾイル体の製造

下記ベンゾイル体を、以下のようにして製造した。

【0037】

【化7】

ベンゾイル体



40

【0038】

2,4 - ジクロロベンゾイルクロライド 20.9 g (0.1モル)、N - エチルカルバ

50

ゾール 30 g (0.15 モル)、塩化アルミニウム 13.3 g (0.1 モル) 及びクロロホルム 150 g を仕込み、-40 にて 1 時間攪拌した。その後、酢酸エチル 200 g 及び水 200 g を加えて油層を抽出し、水洗を行なった。さらに、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、アモルファス状物 (収量 8.7 g、収率 24%、純度 90%) を得た。

【0039】

得られたアモルファス状物の<sup>1</sup>H-NMRのケミカルシフトは次の通りであり、該アモルファス状物は目的物であるベンゾイル体であることを確認した。

8.52 (s : 1H)、8.10 (d : 1H)、8.00 (d : 1H)、7.53 (s : 1H)、7.51 (t : 1H)、7.45 (d : 2H)、7.41 (d : 2H)、7.28 (t : 1H)、4.41 (c : 3H)、1.47 (t : 3H)

10

【0040】

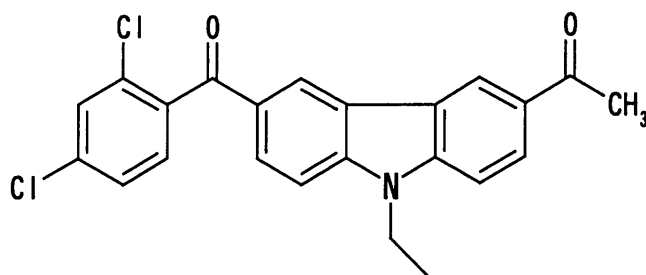
<ステップ2> アシル体の製造

下記アシル体を、以下のようにして製造した。

【0041】

【化8】

アシル体



20

【0042】

ステップ1で得られたベンゾイル体 36.5 g (0.10 モル)、塩化亜鉛 27.2 g (0.2 モル) 及びクロロホルム 100 g を仕込み、80 まで昇温した後、無水酢酸 20.4 g (0.2 モル) を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌した。その後、酢酸エチル 200 g と塩酸水を加えて塩化亜鉛を分解し、水洗を行なった。さらに溶媒を留去して酢酸エチル 500 g から再結晶を行い、白色結晶 (収量 9.0 g、収率 22%、純度 91%) を得た。

30

【0043】

得られた白色結晶は、融点 172 で、<sup>1</sup>H-NMRのケミカルシフトが次の通りであり、目的物であるアシル体であることを確認した。

8.71 (s : 1H)、8.50 (s : 1H)、8.17 (d : 1H)、8.09 (d : 1H)、7.56 (s : 1H)、7.51 (d : 1H)、7.49 (d : 1H)、7.41 (d : 2H)、4.43 (c : 3H)、2.73 (s : 3H)、(1.50 t : 3H)

【0044】

<ステップ3> 二量体1の製造

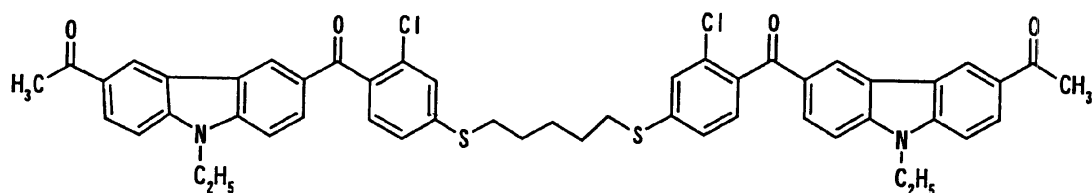
下記二量体1を、以下のようにして製造した。

【0045】

40

## 【化9】

## 二量体1



## 【0046】

10

ステップ2で得られたアシル体9.03g(0.022モル)及びジメチルホルムアミド(DMF)20gを仕込み、さらに1,5-ペンタンジチオール1.39g(0.01モル)を仕込み、50℃まで昇温した。ナトリウムメトキシド4.24g(0.022モル)を徐々に滴下し、60℃で1時間保持し、続いて60℃で1時間攪拌した。その後、酢酸エチル20gを加え、油層を水20gにて2回洗浄すると結晶が析出したため、これをろ別し、淡黄色結晶を得た。ろ液を水、続いて飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去してさらに淡黄色結晶を得た。得られた淡黄色結晶(二量体1)は、あわせて収量5.47g、収率63%、純度85%であった。

## 【0047】

<ステップ4>二量体オキシム1の製造

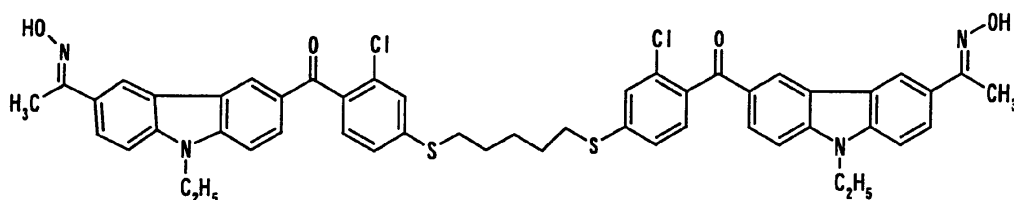
20

下記二量体オキシム1を、以下のようにして製造した。

## 【0048】

## 【化10】

## 二量体オキシム1



30

## 【0049】

ステップ3で得られた二量体1の4.42g(0.005モル)、ヒドロキシルアミン塩酸塩1.04g(0.015モル)及びDMF9gを仕込み、60℃で2時間攪拌した。反応液をメタノール：水=5：1(体積比)50mlに滴下した。固体をろ別し、メタノール、水で洗浄後、乾燥して淡黄色結晶として二量体オキシム1(収量4.00g、収率81%、純度81%)を得た。

## 【0050】

<ステップ5>化合物No.1の製造

40

ステップ4で得られた二量体オキシム1の3.66g(0.004モル)及びクロロホルム15gを仕込み、60℃まで昇温した。無水酢酸1.23g(0.012モル)を滴下し、65℃で30分攪拌した。クロロホルム50mlを加え、反応液をメタノール100mlに滴下すると結晶が析出した。結晶をろ別して、淡黄色結晶(収量0.63g、収率18%、純度92%)を得た。該淡黄色結晶について分析を行なったところ、該淡黄色結晶は目的物である化合物No.1であることが確認された。分析結果を以下に示す。

## 【0051】

(分析結果)

(1) 融点：160.6

(2)  $^1\text{H-NMR}$ 測定：

8.51(d:2H)、8.44(d:2H)、8.08(dd:2H)、7.97(d

50

d : 2 H)、7.46 (d : 2 H)、7.44 (d : 2 H)、7.41 (d : 2 H)、7.38 (d : 2 H)、7.31 (dd : 2 H)、4.41 (q : 4 H)、3.49 (br : 2 H)、3.07 (t : 4 H)、2.51 (s : 6 H)、2.29 (s : 6 H)、1.84 1.78 (m : 4 H)、1.47 (t : 6 H)

(3) IR測定: (cm<sup>-1</sup>)

2932、1766、1651、1627、1592、1489、1337、1297、1274、1247、1128、934、896、815、759、720

(4) UVスペクトル測定 (アセトニトリル : 水 = 9 : 1)

max = 261、300、341 nm

【0052】

〔実施例2〕化合物No. 2の製造

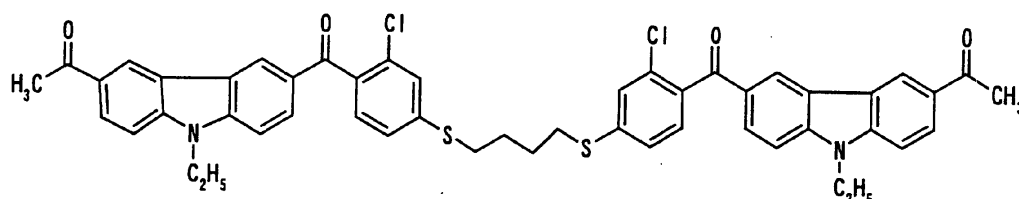
<ステップ1>二量体2の製造

下記二量体2を、以下のようにして製造した。

【0053】

【化11】

二量体2



【0054】

実施例1のステップ2で製造したアシル体2.26g (0.006モル)及びDMF 5gを仕込み、1,4-ブタンジチオール0.32g (0.003モル)を加え、50℃まで昇温した。ナトリウムメトキシド0.30g (0.006モル)を加え、50℃で4時間攪拌すると結晶が徐々に析出した。結晶をろ別し、DMF、メタノールで洗浄し、薄赤色結晶として二量体2 (収量1.85g、収率80%、純度94%)を得た。

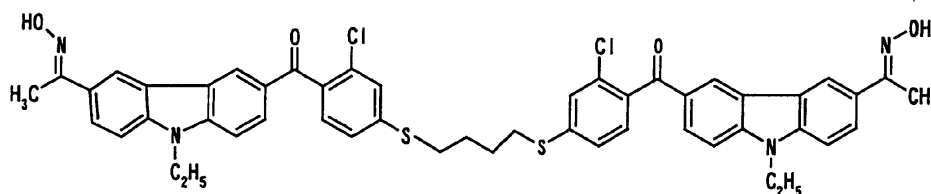
【0055】

<ステップ2>二量体オキシム2の製造

下記二量体オキシム2を、以下のようにして製造した。

【化12】

二量体オキシム2



【0056】

ステップ1で得られた二量体2の3.48g (0.004モル)、塩酸ヒドロキシルアミン0.83g (0.012モル)及びDMF 8gを仕込み、60℃で3時間攪拌した。メタノール8ml及び水4mlを加えて結晶をろ別し、淡黄色結晶として二量体オキシム2 (収量2.54g、収率58%、純度74%)を得た。

【0057】

<ステップ3>化合物No. 2の製造

ステップ2で得られた二量体オキシム2の2.25g (0.003モル)及びクロロホルム10gを仕込み、60℃まで昇温した。さらに無水酢酸0.61g (0.003モル

10

20

30

40

50

)を滴下し、65℃で30分攪拌した。メタノール100mlに反応液を加えると結晶が析出したので、これをろ別し、淡黄色粗結晶(収量1.91g、粗収率100%、純度85%)を得た。得られた粗結晶をクロロホルム10mlに溶解し、60℃まで加熱してメタノール15mlを滴下した。固体をろ別し、白色結晶(収量1.13g、収率59%、純度95%)を得た。得られた白色結晶について分析を行なったところ、該白色結晶は目的物である化合物No.2であると確認された。分析結果を以下に示す。

## 【0058】

(分析結果)

(1)融点:149.7

(2)<sup>1</sup>H-NMR測定:

8.51(d:2H)、8.46(d:2H)、8.09(dd:2H)、7.97(dd:2H)、7.47(d:2H)、7.44(d:2H)、7.42(d:2H)、7.38(d:2H)、7.31(dd:2H)、4.41(q:4H)、3.12 3.08(m:4H)、2.51(s:6H)、2.28(s:6H)、1.97 1.94(m:4H)、1.47(t:6H)

(3)IR測定:(cm<sup>-1</sup>)

2931、1760、1656、1622、1585、1484、1432、1368、1349、1334、1308、1275、1248、1131、1105、936、896、824、813

(4)UVスペクトル測定(アセトニトリル:水=9:1)

max=261、299、341nm

## 【0059】

【実施例3】化合物No.3の製造

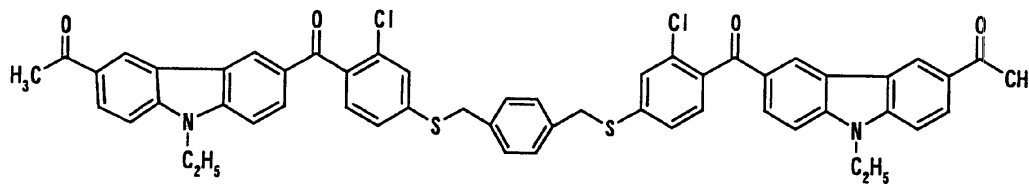
&lt;ステップ1&gt;二量体3の製造

下記二量体3を、以下のようにして製造した。

## 【0060】

【化13】

二量体3



## 【0061】

実施例1のステップ2で製造したアシル体10.2g(0.025mol)、p-キシレン、p-ジチオール2.03g(0.011mol)及びDMF20gを仕込み、50℃まで昇温した後、ナトリウムメトキシド1.34g(0.025mol)を1時間かけて少量ずつ加えた。塩化メチレン20g及び水20gを加えて抽出を行い、油層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去してテトラヒドロフラン(THF)/ジエチルエーテル混合溶媒から再結晶を行い、肌色結晶として二量体3(収量11.79g、収率52%、純度95%)を得た。

## 【0062】

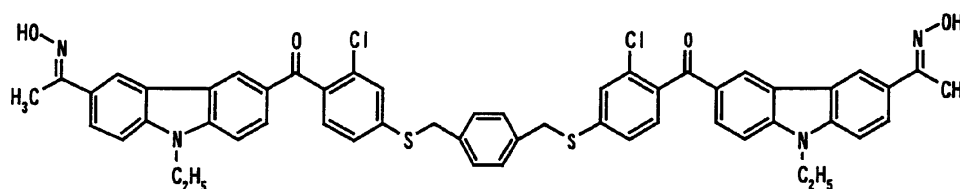
&lt;ステップ2&gt;二量体オキシム3の製造

下記二量体オキシム3を、以下のようにして製造した。

## 【0063】

## 【化14】

## 二量体オキシム3



## 【0064】

10

ステップ1で得られた二量体3の4.59g(0.005モル)及びDMF10gを仕込み、65℃まで昇温した。さらに塩酸ヒドロキシルアミン1.04g(0.015モル)を滴下し、65℃で3時間攪拌した。室温まで冷却し、酢酸エチル20g及び水20gを加えて抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して淡黄色固体として二量体オキシム3(収量5.00g、収率70%、純度58%)を得た。

## 【0065】

<ステップ3>化合物No.3の製造

ステップ2で得られた二量体オキシム3の1.59g(0.002モル)及びクロロホルム5gを仕込み、55℃まで昇温した。無水酢酸0.41g(0.004モル)を滴下し55℃で30分攪拌した。その後、反応液をメタノール100mlに滴下した。固体をろ別し、黄色結晶(収量1.36g、収率78%、純度64%)を得た。得られた黄色結晶について分析を行なったところ、該黄色結晶は目的物である化合物No.3であることが確認された。分析結果を以下に示す。

20

## 【0066】

(分析結果)

(1) 融点: 150.0

(2)  $^1\text{H-NMR}$ 測定:

8.49(d:2H)、8.45(d:2H)、8.06(dd:2H)、7.97(dd:2H)、7.46(d:2H)、7.44(d:2H)、7.41-7.39(m:4H)、7.34(d:4H)、7.28(dd:2H)、4.41(q:4H)、4.24(s:4H)、2.52(s:6H)、2.29(s:6H)、1.47(t:6H)

30

(3) IR測定:( $\text{cm}^{-1}$ )

2975、1761、1649、1589、1488、1428、1372、1237、1296、1204、1128、1047、983、934、901、859、818、760、718、669、628

(4) UVスペクトル測定(アセトニトリル:水=9:1)

max=261、300、344nm

## 【0067】

40

〔実施例4〕二量体オキシムエステル化合物の混合物の製造

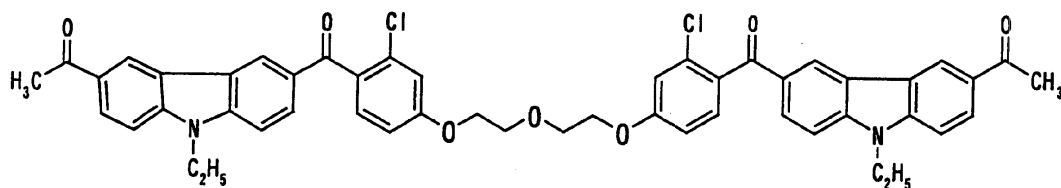
<ステップ1>二量体4の製造

下記二量体4を、以下のようにして製造した。

## 【0068】

## 【化15】

## 二量体4



## 【0069】

10

水素化ナトリウム0.30g(0.006モル)に1,3 ジメチル 2 イミダゾリジノン(DMI)1gを混合し、これにジエチレングリコール0.29g(0.003モル)を徐々に滴下して、水素ガスの発生がおさまるまで攪拌した。続いて、実施例1のステップ2で製造したアシル体3.08g(0.008モル)及びDMI 4gを仕込み、これに、先に調製した水素化ナトリウム、DMI及びジエチレングリコールを混合したものを1時間かけて徐々に滴下した。100 で3時間反応を行い、ジクロロメタン20g及び水20gを加えて抽出を行った。油層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、クロロホルム/メタノール混合溶媒を用いて再沈殿を行い、淡黄色結晶として二量体4(収量1.73g、収率28%、純度34%)を得た。

## 【0070】

20

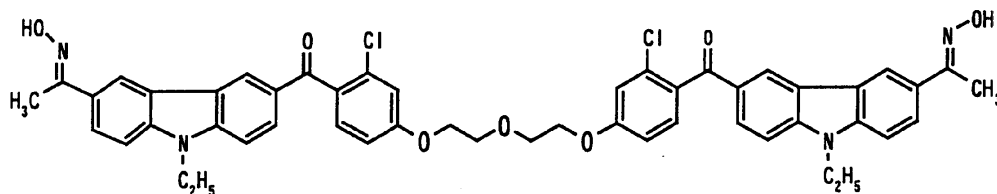
<ステップ2> 二量体オキシム4の製造

下記二量体オキシム4を、以下のようにして製造した。

## 【0071】

## 【化16】

## 二量体オキシム4



30

## 【0072】

ステップ1で得られた二量体4の1.71g(0.002モル)、塩酸ヒドロキシルアミン0.42g(0.006モル)及びDMF4gを仕込み、60 で3時間攪拌した。反応液をメタノール:水=4:1(体積比)50mlに滴下した。固体をろ別し、淡黄色結晶として二量体オキシム4(収量2.50g、収率29%、純度38%)を得た。

## 【0073】

<ステップ3> 二量体オキシムエステル化合物の混合物の製造

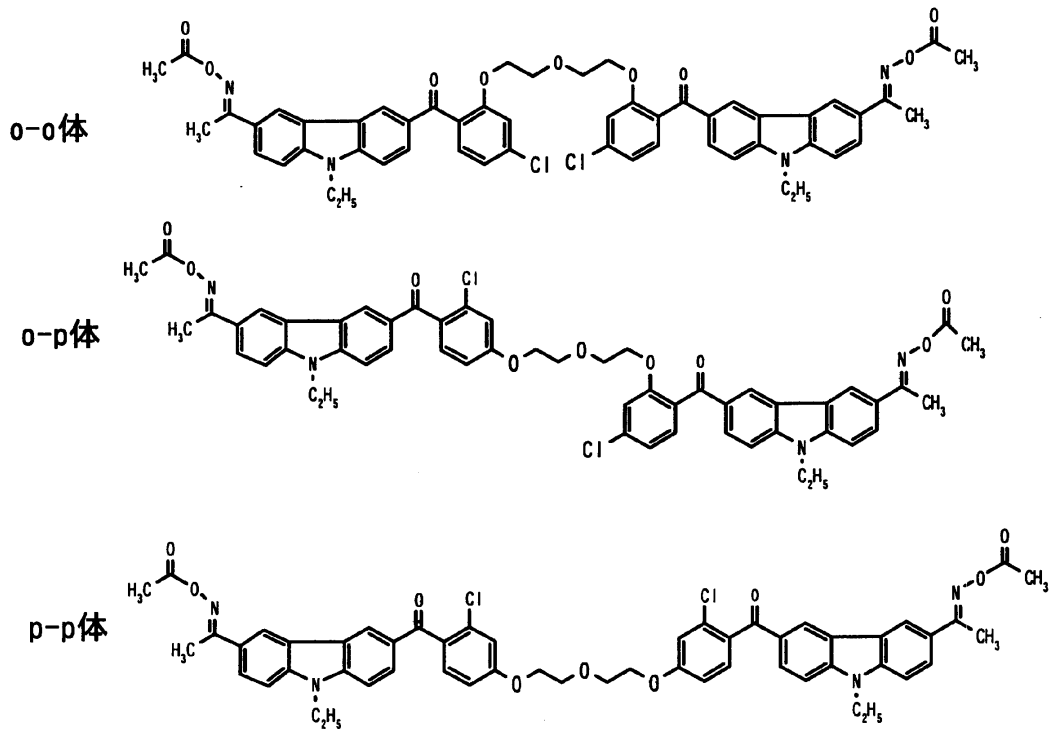
下記二量体オキシムエステル化合物の混合物を、以下のようにして製造した。

40

## 【0074】

## 【化17】

## 二量体オキシムエステル化合物



10

20

## 【0075】

ステップ2で得られた二量体オキシム4の0.15g(0.0002モル)及びクロロホルム1gを仕込み、55℃まで昇温した。続いて無水酢酸0.042g(0.0004モル)を滴下し、55℃で1時間攪拌した。反応液をメタノール10mlに滴下した。固体をろ別し、黄色結晶(収量0.065g、収率36%、純度88%)を得た。得られた黄色結晶について分析を行なったところ、該黄色結晶は目的物である二量体オキシムエステル化合物の混合物であることが確認され、得られた二量体オキシムエステル化合物の混合物のうち、o-o体は16%、o-p体は48%、p-p体は36%であった。分析結果を以下に示す。なお、融点、<sup>1</sup>H-NMR測定、IR測定については混合物についての分析結果であり、UVスペクトル測定については、三次元HPLC分析において検出器をUVとし、o-o体、o-p体、p-p体それぞれの保持時間において検出した分析結果である。

30

## 【0076】

(分析結果)

(1) 融点: 160.7

(2) <sup>1</sup>H-NMR測定:

8.53-8.42(m:4H)、8.12-7.89(m:4H)、7.47-6.60(m:10H)、4.44-4.31(m:4H)、4.16-3.04(2H, 2H, t, t)[4.16(t:2H)、3.68(t:2H)、3.65(t:2H)、3.55(t:2H)、3.45(t:2H)、3.04(t:2H)]、2.50-2.48(m:6H)、2.29-2.26(m:6H)、1.50-1.37(m:6H)

40

(3) IR測定:(cm<sup>-1</sup>)

2932、1762、1654、1627、1591、1486、1366、1336、1298、1273、1246、1129、1092、1042、934、812、769、762、727

(4) UVスペクトル測定(アセトニトリル:水=9:1)

o-o体: max = 271、299、341nm

50



o p 体 : max = 265、297、341 nm

p p 体 : max = 263、296、339 nm

【0077】

〔実施例5〕感光性組成物の製造

アクリル系共重合体100gに対し、トリメチロールプロパンアクリレート0.4g、実施例1で得られた化合物No.1の0.02g及び2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1-2'-ビミダゾール0.02gを加えて良く攪拌し、感光性組成物を得た。

尚、上記アクリル系共重合体は、メタクリル酸20質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート15質量部、メチルメタクリレート10質量部及びブチルメタクリレート55質量部をエチルセロソルブ300質量部に溶解し、窒素雰囲気下でアゾビスイソブチルニトリル0.75質量部を加えて70℃で5時間反応させることにより得られたものである。

【0078】

次いで、基板上にr-グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピンコートして良くスピン乾燥させた後、上記感光性組成物をスピンコート(1000rpm、40秒間)し乾燥させた。70℃で20分間プリベークを行った後、画素サイズ30μm×100μmのマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光した。次に、2.5質量%炭酸ナトリウム溶液で現像後、良く水洗し、さらに水洗乾燥後、230℃で1時間ベークしてパターンを定着させた。尚、露光量は80mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0079】

光重合開始剤として本発明の二量体オキシムエステル化合物を含有する上記感光性組成物は、感度に優れ、重合物の着色や重合物及び装置の汚染がなく、得られたパターンは鮮明であった。また、上記感光性組成物をスピンコートした後10日以上放置しても、光重合開始剤の析出はなかった。

【0080】

〔実施例6〕感光性組成物の製造

スチレン-アクリル系感光性共重合体100gに対し、トリメチロールプロパンアクリレート0.4g及び実施例1で得られた化合物No.1の0.02gを加えて良く攪拌し、感光性組成物を得た。

尚、上記スチレン-アクリル系感光性共重合体は、スチレン26.3質量部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8質量部、メタクリル酸35質量部及びメタクリル酸エチル70質量部をエチルセロソルブ175質量部に溶解し、窒素雰囲気下でアゾビスイソブチルニトリル0.75質量部を加え90℃で5時間反応させ、次いで、イソシアネートエチルメタクリレート23.5質量部及びオクチル酸錫0.11質量部をエチルセロソルブ20質量部で溶解したものを約10分かけて滴下し、滴下後2時間反応させることにより得られたものである。

【0081】

次いで、基板上にr-グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピンコートして良くスピン乾燥させた後、上記感光性組成物をスピンコート(1000rpm、40秒間)し乾燥させた。70℃で20分間プリベークを行った後、画素サイズ30μm×100μmのマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光した。次に、2.5質量%炭酸ナトリウム溶液で現像後、良く水洗し、さらに水洗乾燥後、230℃で1時間ベークしてパターンを定着させた。尚、露光量は80mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0082】

光重合開始剤として本発明の二量体オキシムエステル化合物を含有する上記感光性組成物は、感度に優れ、重合物の着色や重合物及び装置の汚染がなく、得られたパターンは鮮明であった。また、上記感光性組成物をスピンコートした後10日以上放置しても、光重合開始剤の析出はなかった。

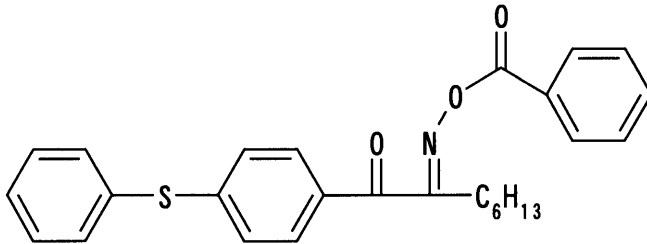
【0083】

〔比較例1〕感光性組成物の製造

実施例 5 で用いたアクリル系共重合体 100 g に対して、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート 0.4 g 及び比較化合物 1 (下記〔化 18〕) 10.02 g を加えて良く攪拌し、感光性組成物を得た。

【0084】

【化 18】



10

【0085】

次いで、基板上に r - グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピコートして良くスピンド乾燥させた後、上記感光性組成物をスピコート (1300 r.p.m、50 秒間) し乾燥させた。70 で 20 分間プリバークを行った後、ポリビニルアルコール 5 質量% 溶液をコートして酸素遮断膜とした。70 20 分間の乾燥後、所定のマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光後、2.5 質量% 炭酸ナトリウム溶液で現像して良く水洗した。水洗乾燥後、230 で 1 時間バークしてパターンを定着させた。尚、露光量は、80 mJ / cm<sup>2</sup>であった。得られたパターンは、実施例 5 で得られたパターンに較べて不鮮明であった。

20

【0086】

〔比較例 2〕感光性組成物の製造

アクリル系共重合体の代わりに実施例 6 で用いたスチレン - アクリル系感光性共重合体を用いた以外は、比較例 1 と同一の条件で、感光性組成物を得、該感光性組成物を用いてパターンを作成した。

【0087】

上記感光性組成物は、比較例 1 の感光性組成物と同様の特性を有しており、実施例 6 の感光性組成物に較べて感度が劣っていた。また、この感光性組成物をスピコートした後に 5 日以上放置すると、光重合開始剤の析出が起こった。

30

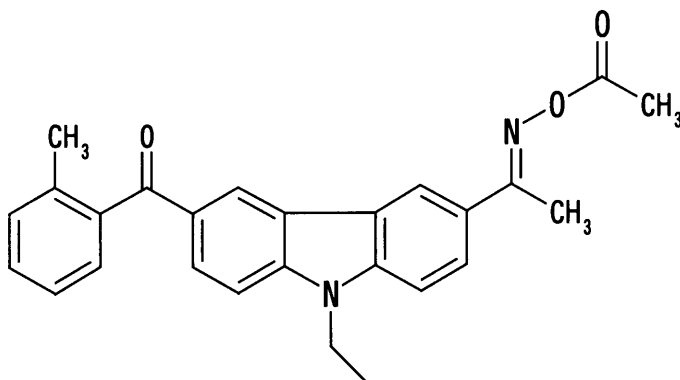
【0088】

〔比較例 3〕感光性組成物の製造

実施例 5 で用いたアクリル系共重合体 100 g に対して、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート 0.4 g 及び比較化合物 2 (下記〔化 19〕) 10.02 g を加えて良く攪拌し、感光性組成物を得た。

【0089】

【化 19】



40

50

## 【0090】

次いで、基板上にr-グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピコートして良くスピ乾燥させた後、上記感光性組成物をスピコート(1300r.p.m、50秒間)し乾燥させた。70℃で20分間プリベークを行った後、ポリビニルアルコール5質量%溶液をコートして酸素遮断膜とした。70℃20分間の乾燥後、所定のマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光後、2.5質量%炭酸ナトリウム溶液で現像して良く水洗した。水洗乾燥後、230℃で1時間ベークしてパターンを定着させた。尚、露光量は、80mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られたパターンは、実施例5で得られたパターンに較べて不鮮明であった。

## 【0091】

〔比較例4〕感光性組成物の製造

アクリル系共重合体の代わりに、実施例6で用いたスチレン-アクリル系感光性共重合体を用いた以外は、比較例3と同一の条件で、感光性組成物を得、該感光性組成物を用いてパターンを作成した。

## 【0092】

上記感光性組成物は比較例3の感光性組成物と同様の特性を有しており、実施例6の感光性組成物に較べて感度が劣っていた。また、上記感光性組成物をスピコートした後に5日以上放置すると、光重合開始剤の析出が起こった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 富永 信秀

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

審査官 鳥居 福代

(56)参考文献 特許第4342886(JP, B2)

特開2002-258473(JP, A)

特開2001-092128(JP, A)

特開2003-177532(JP, A)

国際公開第02/100903(WO, A1)

特開2005-099258(JP, A)

特開2005-099280(JP, A)

ALLEN, N.S. et al., Photochemistry and photopolymerization activities of novel alkylthiobenzophenone photoinitiators, European Polymer Journal, 1998年, Vol.34, No.3-4, p.303-308

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 209/86

C08F 2/50

CAPLUS/REGISTRY(STN)