

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/031

(11) 공개번호 10-2005-0025324
(43) 공개일자 2005년03월14일

(21) 출원번호	10-2005-7000324	(87) 국제공개번호	WO 2004/008251
(22) 출원일자	2005년01월07일	국제공개일자	2004년01월22일
번역문 제출일자	2005년01월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2003/006954		
국제출원출원일자	2003년07월01일		

(30) 우선권주장 02405581.6 2002년07월10일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이백스트라쎄 141

(72) 발명자 오카히데타카
일본 효고켄 다카라즈카시 호쇼엔 24-12

테일러제임스필립
영국 체셔 에스케이11 8제이이 맥클레스필드 옥스포드 로드 61

오와마사키
일본 효고켄 고베시 나다쿠 고토쿠초 1-1-4

(74) 대리인 김영관
홍동오

심사청구 : 없음

(54) 건식 필름 내식막용 열 안정한 광경화성 수지 조성물

명세서

본 발명은 열 안정한 광경화성 수지 조성물 및 건식 필름 내식막용 감광층으로서의 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

소위 "건식 필름 내식막"은 광경화성 수지 조성물 층을 지지체 필름과 보호 필름 사이에 샌드위칭시켜 제조한 3층 필름이다. 광경화성 수지 조성물은 통상적으로 알칼리 현상형이다. 현상시 비노광부는 알칼리 수용액에 의해 제거된다.

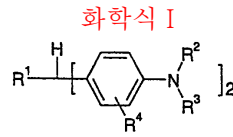
건식 필름 내식막의 감광층은 UV 노광후 발색하여 내식막이 이미 노광된 경우 작업자가 용이하게 인지할 수 있도록 하는 색 형성제(color former)를 포함한다. 전형적으로, 류코 크리스탈 바이올렛(leuco crystal violet) 또는 류코 말라카이트 그린(leuco malachite green)이 건식 필름 내식막용 색 형성제로서 사용되어 왔다. 이의 열 안정성이 충분하지 않기 때문에, 광경화성 수지 조성물을 기판에 열 적층시키는 동안 발색된다. 이러한 적층 공정 동안의 바람직하지 않은 발색은 노광부와 비노광부 사이의 색 대조를 감소시킨다.

따라서, 본 발명의 목적은 열 적층 공정 동안의 바람직하지 않은 발색을 감소시키고 노광부와 비노광부 사이의 분명한 색 대조를 나타내는 것이다.

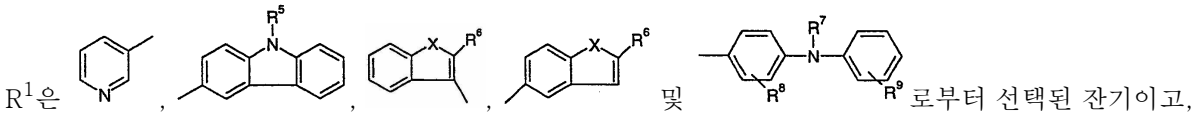
본 발명에 이르러, 후술하는 바와 같은 류코 염료를 사용할 경우 열 적층 공정 동안의 불리한 발색이 최소화되는 것으로 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 지지체 필름 위에 광경화성 수지 조성물을 1 내지 50 μ m의 두께로 형성시키고, 임의로 보호 필름을 광경화성 조성물 층에 적층시켜 건식 필름 내식막을 수득함으로써 건식 필름 내식막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 여기서 광경화성 수지는 알칼리 가용성 결합제 올리고머 또는 중합체(a) 20 내지 90중량%, 성분(a)의 올리고머 및 중합체와 상용성인 하나 이상의 광중합성 단량체(b) 5 내지 60중량%, 하나 이상의 광개시제(c) 0.01 내지

20중량%, 첨가제 및/또는 보조제(d) 0 내지 20중량% 및 화학식 I의 류코 트리페닐메탄 염료(e) 0.1 내지 10중량%를 포함하는 균질 혼합물[여기서, 성분(a) 내지 성분(e)는 100중량%이다]로부터 형성된다.



위의 화학식 I에서,

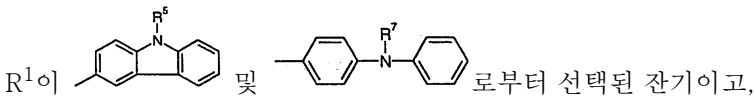


R²는 C₁-C₆ 알킬, 트리플루오로메틸, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알킬티오, 할로젠 및 니트로로 일치환, 일치환 또는 삼치환될 수 있는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 페닐이며,

R³은 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이고,

R⁴ 내지 R⁹는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이며,

X는 O, S, NH 또는 N-C₁-C₁₂ 알킬이다.



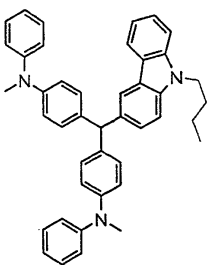
R²가 치환되지 않은 페닐이며,

R³이 C₁-C₄ 알킬이고,

R⁴가 수소이며,

R⁵와 R⁷이 C₁-C₄ 알킬인 화학식 I의 류코 트리페닐메탄 염료가 바람직하다.

색 형성제로서 4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐-아닐린][페르가스크립트 블루 (Pergascript Blue) S-RBP, 제조원; Ciba Specialty Chemicals]이 특히 바람직하다.



보호 필름을 광경화성 조성물 층에 적층시키는 것이 바람직하다.

정의 :

화학식 I의 각 그룹의 정의에서, C₁-C₁₂ 알킬, 및 C₁-C₆ 알콕시 또는 알킬티오의 알킬 잔기는 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실 등을 의미한다.

성분(a)는 알칼리 가용성 결함제 중합체이다.

적합한 결합체는 분자량이 약 2,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 500,000이고 산가가 50 내지 600mg KOH/g, 바람직하게는 100 내지 300mg KOH/g인 중합체이다. 알칼리 현상 가능한 결합체의 예는 펜던트 그룹으로서 카복실산 관능기를 갖는 아크릴 중합체, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 카복실산(예: (메트)아크릴산, 2-카복시에틸 (메트)아크릴산, 2-카복시프로필 (메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 말레산과 푸마르산의 하프-에스테르)를 (메트)아크릴산의 에스테르(예: 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)C₁-C₄ 알킬 아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트), 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로스티렌), amid 유형 불포화 화합물, (메트)아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-부톡시메타크릴아미드 및 폴리올레핀 유형 화합물(예: 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등), 메타크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 케톤, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 피발레이트로부터 선택된 하나 이상의 단량체와 공중합시켜 수득되는 통상적으로 공지된 공중합체이다. 공중합체의 예는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 아크릴산 또는 메타크릴산 및 스티렌 또는 치환된 스티렌, 페놀계 수지, 예를 들면, 노블락, (폴리)하이드록시스티렌과의 공중합체, 하이드록시스티렌과 알킬 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 메타크릴산과의 공중합체이다. 공중합체의 바람직한 예는 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/에틸 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/하이드록시에틸 메타크릴레이트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/부틸 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/하이드록시페닐 메타크릴레이트 공중합체이다. 본 발명에서 폴리이미드 결합체 수지는 폴리이미드 전구체, 예를 들면, 폴리(암산)일 수 있다.

성분(a)의 또 다른 예는 분자 구조내에 두 개 이상의 에틸렌성 불포화 그룹과 하나 이상의 카복실 관능기를 갖는 중합체 또는 올리고머, 예를 들면, 에폭시 화합물과 불포화 모노카복실산의 반응 생성물과 포화 또는 불포화 다염기성 산 무수물과의 반응으로 수득된 수지[예를 들면, EB9696(제조원; UCB Chemicals), KAYARAD TCR1025(제조원; Nippon Kayaku Co. Ltd.), NK OLIGO EA-6340, EA-7440(제조원; Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)] 또는 α,β-불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물과 카복실 그룹 함유 수지로부터 형성된 부가 생성물[예를 들면, ACA200, ACA200M, ACA210P, ACA230AA, ACA250, ACA300, ACA320(제조원; Daicel Chemical Industrials, Ltd.)]이다.

본 발명에 따르는 조성물에 적합한 성분(b)의 예는 광중합성 비닐 유형 단량체이다. 대표적인 예는 하이드록시알킬 아크릴레이트, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 아크릴레이트 등; 글리콜의 모노아크릴레이트 또는 디아크릴레이트, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 메톡시테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등; 아크릴아미드, 예를 들면, N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등; 아미노알킬 아크릴레이트, 예를 들면, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 등; 다가 알콜의 다가 아크릴레이트, 예를 들면, 헥사디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 이의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가물, 트리스-하이드록시에틸 이소시아누레이트 등; 페녹시 아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들 페놀의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가물의 아크릴레이트 등; 글리시딜 에테르의 아크릴레이트, 예를 들면, 글리세린 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 트리글리시딜 이소시아누레이트 등; 및 멜라민 아크릴레이트 및/또는 상기 아크릴레이트에 상응하는 메타크릴레이트 등이다.

일관능성 또는 다관능성 에틸렌성 불포화 화합물 또는 이들 화합물 중의 몇가지의 혼합물이, 조성물의 고체 부분을 기준으로 하여, 60중량% 이하로 상기 조성물에 포함될 수 있다.

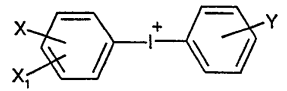
불포화 화합물(b)은 또한 비-광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물로서 사용될 수도 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적으로 건조시킨 중합체 또는 유기 용매, 예를 들면, 니트로셀룰로즈 또는 셀룰로즈 아세토부티레이트 중의 용액일 수 있다. 그러나, 이들은 또한 화학적으로 및/또는 열적으로 경화 가능한 (열경화성) 수지일 수도 있으며, 예로는 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 및 멜라민 수지 뿐만 아니라 폴리이미드 전구체가 있다. 동시에 열경화성 수지의 사용은 하이브리드 시스템으로서 공지된 시스템에 사용하는 데에 중요하며, 이는 제 1 단계에서 광중합되고, 제 2 단계에서 처리후 열에 의해 가교결합된다.

광개시제로서 지금까지 알려진 어떠한 화합물이라도 성분(c)로서 사용할 수 있다. 성분(c)의 예는 캄포르 퀴논, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α-하이드록시사이클로알킬페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 디알콕시아세토페논, α-하이드록시- 또는 α-아미노아세토페논, 예를 들면, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들면, 디메틸 벤질 케탈, 페닐클리옥살산 에스테르 및 이의 유도체, 이량체성 페닐클리옥살산 에스테르, 디아세틸 퍼에스테르, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제 126541호에 기재된 바와 같은 벤조페논 테트라카복실산 퍼에스테르, 모노아실 포스핀 옥사이드, 예를 들면, (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시-벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜톡시페닐포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 옥심 에스테르, 예를 들면, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-벤조일)-옥심, 1-2-프로판디온-2-(o-에톡시카보닐)옥심 또는 영국 공개특허공보 제 2339571A 호와 미국 공개특허공보 제 2001/0012596A1호에 기재된 바와 같은 기타의 옥심 에스테르, 할로메틸트리아진, 예를 들면, 2-[2-(4-메톡시페닐)-비닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)-아미노페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시-나프틸)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(1,3-벤조디옥솔-5-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-[4-(벤틸옥시)페닐]에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(3-메틸-2-푸라닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(5-메틸-2-푸라닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(2,4-디메톡시-페닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-[2-(2-메톡시-페닐)에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-[4-이소프로필옥시-페닐]-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(3-클로로-4-메톡시-페닐)에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-브로모-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-클로로-4-N,N-디(에톡

시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[3-브로모-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[3-클로로-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진 또는, 예를 들면, 문헌(참조; G. Buhr, R. Dammel and C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269 (1989)) 및 유럽 공개특허공보 제0262788호에 기재된 바와 같은 기타의 할로메틸-트리아진; 할로메틸-옥사졸 공개시제, 예를 들면, 미국 특허 제4371606호 및 미국 특허 제4371607호에 기재된 것; 1,2-디설포, 예를 들면, 문헌(참조; E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993))에 기재된 것; 헥사아릴비스이미다졸 및 헥사아릴비스이미다졸/공개시제 시스템, 예를 들면, 2-머캅토벤즈티아졸과 배합된 오르토-클로로헥사페닐-비스이미다졸, 페로세늄 화합물 또는 티타노센, 예를 들면, 비스(사이클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)티탄, 비스아크리딘 유도체, 예를 들면, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄이다. 상기한 공개시제 중의 하나 또는 상기 화합물 중 몇가지의 혼합물은, 조성물의 고체 부분을 기준으로 하여, 20중량% 이하로 상기 조성물에 포함될 수 있다.

추가로 첨가제(d)가 포함될 수 있다. 트리페닐메탄 염료(e)의 색 형성을 촉진시키기 위해, 성분(d)의 예로서 할로젠화 화합물, 트리아진, -비스이미다졸 또는 오늄염 유형 광산 발생제를 첨가할 수 있다. 할로젠화 화합물의 예는 아릴브로마이드, 이소아릴 브로마이드, 이소부틸 브로마이드, 에틸 브로마이드, 디페닐메틸 브로마이드, 벤조일 브로마이드, 메틸렌 브로마이드, 트리브로모메틸페닐설포, 트리브로모페닐설포, 사브롬화탄소, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 펜타브로모에탄, 트리클로로아세트아미드, 아밀 요오다이드, 이소부틸 요오다이드, 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-클로로페닐)에탄 및 헥사클로로에탄이다.

오늄염 유형 광산 발생제의 예는 비스아릴 요오늄 화합물 및 트리아릴 설포늄 화합물이다. 적합한 디아릴요오도늄



염이 미국 특허 제6306555호에 기재되어 있다. 미국 특허 제6306555호에는 화학식의 디아릴요오도늄염[여기서, X는 측쇄 C₃-C₂₀ 알킬 또는 C₃-C₈ 사이클로알킬이고, X₁은 수소, 직쇄 C₁-C₂₀ 알킬, 측쇄 C₃-C₂₀ 알킬 또는 C₃-C₈ 사이클로알킬이며, 단 X와 X₁의 탄소원자의 총합은 4 이상이고, Y는 직쇄 C₁-C₁₀ 알킬, 측쇄 C₃-C₁₀ 알킬 또는 C₃-C₈ 사이클로알킬이며, A⁻는 (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))₄⁻, C₁-C₂₀ 알킬설포네이트, C₂-C₂₀ 할로알킬설포네이트, 치환되지 않은 C₆-C₁₀ 아릴설포네이트, 캄포르설포네이트, C₁-C₂₀ 퍼플루오로알킬설포닐메티드, C₁-C₂₀ 퍼플루오로알킬설포닐이미드, 및 할로젠, NO₂, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 할로-알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 COOR₁(여기서, R₁은 C₁-C₂₀ 알킬, 페닐, 벤질, 또는 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐으로 일치환 또는 다치환된 페닐이다)으로 치환된 C₆-C₁₀ 아릴설포네이트 그룹으로부터 선택된 비-친핵성 음이온이다]이 기재되어 있다.

시판 비스아릴 요오도늄염은 이르가큐어(Irgacure) 250(요오도늄, (4-메틸페닐)[4-(2-메틸프로필)페닐]-, 헥사플루오로포스페이트(1-), 제조원; Ciba Specialty Chemicals), CD 1012(제조원; Sartomer), UV 9380C(제조원; GE Bayer Silicones), 로도르실(Rhodorsil) 2074(제조원; Rhodia) 등이고, 트리아릴 설포늄염은 UVI-6990, UVI-6974(제조원; Union Carbide) 등이다.

스펙트럼 감도를 이동시키거나 넓히는 성분(d)의 예로서 광경화 속도를 가속화시키는 감광제 또는 공개시제를 첨가할 수 있다. 이들은 특히 방향족 화합물, 예를 들면, 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 쿠마린 및 페노티아진 및 이의 유도체, 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 로다닌, 캄포르퀴논 뿐만 아니라 에오신, 로다민, 에리트로신, 크산텐, 티오크산텐, 아크리딘, 예를 들면, 페닐아크리딘, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)헵탄, 시아닌 및 페로시아닌 염료가 있다.

이러한 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다:

1. 티오크산톤

티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시카보닐티오크산톤, 2-에톡시카보닐티오크산톤, 3-(2-메톡시에톡시카보닐)티오크산톤, 4-부톡시카보닐티오크산톤, 3-부톡시카보닐-7-메틸티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-에톡시티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-아미노티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-페닐설포릴티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카보닐]-티오크산톤, 1,3-디메틸-2-하이드록시-9H-티오크산텐-9-온 2-에틸헥실에테르, 1-에톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸-티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티오크산톤, 2-모르폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오크산톤, N-알릴티오크산톤-3,4-디카복스이미드, N-옥틸티오크산톤-3,4-디카복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-티오크산톤-3,4-디카복스이미드, 1-페녹시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메톡시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메틸티오크산톤, 티오크산톤-2-카복실산 폴리에틸렌글리콜 에스테르, 2-하이드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오크산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

2. 벤조페논

벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 4-메톡시 벤조페논, 4,4'-디메톡시 벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)-벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(메틸에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸-벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)-벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)-벤조페논, 4-(4-톨릴티오)-벤조페논, 1-[4-(4-벤조일-페닐설포닐)-페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-설포닐)-프로판-1-온, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프

로판아미늄 클로라이드 모노하이드레이트, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸-벤젠메탄아미늄 클로라이드;

3. 쿠마린

쿠마린 1, 쿠마린 2, 쿠마린 6, 쿠마린 7, 쿠마린 30, 쿠마린 102, 쿠마린 106, 쿠마린 138, 쿠마린 152, 쿠마린 153, 쿠마린 307, 쿠마린 314, 쿠마린 314T, 쿠마린 334, 쿠마린 337, 쿠마린 500, 3-벤조일 쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로-쿠마린, 3,3'-카보닐-비스[5,7-디(프로폭시)쿠마린], 3,3'-카보닐-비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐-비스(7-디에틸아미노-쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 5,7-디에톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디프로폭시쿠마린, 7-디메틸아미노-3-페닐쿠마린, 7-디에틸아미노-3-페닐쿠마린, 일본 공개특허공보 제09-179299-A호 및 제09-325209-A호에 기재된 쿠마린 유도체, 예를 들면, 7-[(4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일}아미노]-3-페닐쿠마린;

4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린

3-메틸-2-벤조일메틸렌-□-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-□-나프토티아졸린;

5. 로다닌

4-디메틸아미노벤잘로다닌, 4-디에틸아미노벤잘로다닌, 3-에틸-5-(3-옥틸-2-벤조티아졸리닐리덴)-로다닌, 일본 공개특허공보 제08-305019A호에 기재된 화학식 1, 2, 7의 로다닌 유도체;

6. 기타 화합물

아세트페논, 3-메톡시아세트페논, 4-페닐아세트페논, 벤질, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈데히드, 단실산 유도체, 9,10-안트라퀴논, 안트라센, 피렌, 아미노피렌, 페릴렌, 페난트렌, 페난트렌퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 커큐민, 크산톤, 티오미홀라 케톤, α-(4-디메틸아미노벤질리덴)케톤, 예를 들면, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜타논, 2-(4-디메틸아미노-벤질리덴)-인단-1-온, 3-(4-디메틸아미노-페닐)-1-인단-5-일-프로페논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, 페노티아진, 메틸페노티아진, 아민, 예를 들면, N-페닐글리신, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부톡시에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노아세트페논, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 폴리(프로필렌글리콜)-4-(디메틸아미노) 벤조에이트.

추가적 첨가제(d)로서 벤조페논과 이의 유도체, 티오크산톤과 이의 유도체, 안트라퀴논과 이의 유도체 또는 쿠마린 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 감광제 화합물을 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

경화 공정은, 특히 (예를 들면, 이산화티탄으로) 착색된 조성물에서 감광제를 첨가함으로써, 또한 열 조건하에서 유리 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물[예: 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 설페이드, 펜트아자디엔] 또는 퍼옥시 화합물[예: 하이드로퍼옥사이드] 또는 퍼옥시카보네이트[예: t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제245639호에 기재된 것]을 첨가함으로써 도움을 줄 수 있다.

성분(d)의 기타의 예는 감광성 내식막 제형의 기타 성분과 대해 불활성이고 광중합 공정을 방해하지 않는 안료 또는 염료와 같은 착색제이다. 이러한 안료 및 염료의 예로는 프탈로시아닌, 브릴리언트 그린 염료, 말라카이트 그린, 폭신, 아우라민, 크리스탈 바이올렛, 빅토리아 블루, 치환된 나프탈이미드 염료, 예를 들면, 칼코플루어 옐로 HEB, 로다닌 및 아조솔이 포함되지만 이에 국한되는 것은 아니다.

또한, 광중합성 혼합물은 각종 첨가제(d)를 포함할 수 있다. 이의 예로는 조기 중합을 방지하기 위한 열 억제제가 있으며, 이의 예는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체장애 페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급 부틸-p-크레졸이다. 어두운 곳에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들면, 구리 화합물(예: 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트), 인 화합물(예: 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리부틸 포스파이트), 4급 암모늄 화합물(예: 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드) 또는 하이드로록실아민 유도체(예: N-디에틸하이드로록실아민)를 사용할 수 있다. 중합 동안 대기 산소를 배제시키기 위해, 중합체에서의 용해도가 부적절하고 중합 개시시 표면으로 이동하며, 공기 유입을 방지하는 투명 표면층을 형성하는 파라핀 또는 유사 왁스형 성분을 첨가할 수 있다. 피막의 상부에 산소 불투과층, 예를 들면, 폴리(비닐알콜-코-비닐아세테이트)를 도포하는 것도 가능하다. 소량으로 첨가할 수 있는 광 안정화제는 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드로록시페닐벤조트리아졸, 하이드로록시페닐-벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드로록시페닐-s-트리아진 유형이다. 이러한 화합물은 입체장애 아민(HALS)의 존재 또는 부재하에 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

이러한 UV 흡수제 및 광 안정화제의 예는 다음과 같다:

1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급 부틸-5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α,α -디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸-헥실-옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시-카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸의 혼합물, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페놀]; 2-[3'-3급 부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시-페닐]-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 반응 생성물; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-[여기서, R은 3'-3급 부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다].

2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시-, 4-메톡시-, 4-옥톡시-, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시-, 4-벤질옥시-, 4,2',4'-트리하이드록시- 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

3. 치환되거나 치환되지 않은 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급 부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급 부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 2,4-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트 및 2-메틸-4,6-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트.

4. 아크릴레이트, 예를 들면, 이소옥틸 또는 에틸 α -시아노- β,β -디페닐 아크릴레이트, 메틸 α -카보메톡시신나메이트, 부틸 또는 메틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카복시메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.

5. 입체장애 아민, 예를 들면, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 숙시네이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) n-부틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사-메틸렌디아민과 4-3급 옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진과의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄 테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸-피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질) 말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스포로-[4.5]데칸-2,4-디온, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 숙시네이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라-메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스-(3-아미노프로필-아미노) 에탄과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스-(3-아미노프로필아미노) 에탄과의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스포로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온 및 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-디온.

6. 옥살아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급 부틸옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급 부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐리드, N,N'-비스-(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급 부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 이와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급 부틸옥사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-와 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드와의 혼합물.

7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시-페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸-페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실/트리데실-옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

8. 포스포이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스포이트, 디페닐 알킬 포스포이트, 페닐 디알킬 포스포이트, 트리스(노닐페닐) 포스포이트, 트리라우릴 포스포이트, 트리옥타데실 포스포이트, 디스테아릴 펜타에리트릴 디포스포이트, 트리스-(2,4-디-3급 부틸페닐) 포스포이트, 디이소데실 펜타에리트릴 디포스포이트, 비스-(2,4-디-3급 부틸페닐) 펜타에리트릴 디포스포이트, 비스-(2,6-디-3급 부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트릴 디포스포이트, 비스-이소데실옥시 펜타에리트릴 디포스포이트, 비스-(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)펜타에리트릴 디포스포이트, 비스-(2,4,6-트리-3급 부틸페닐)펜타에리트릴 디포스포이트, 트리스테아릴 소르비틸 트리포스포이트, 테트라키스-(2,4-디-3급 부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스-(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스포이트 및 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스포이트.

광중합을 촉진시키기 위해, 성분(d)로서 아민, 예를 들면, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 2-에틸헥실-p-디메틸아미노벤조에이트, 옥틸-파라-N,N-디메틸아미노벤조에이트, N-(2-하이드록시에틸)-N-메틸-파라-톨루이딘 또는 미홀러 케톤을 가할 수 있다. 아민의 작용은 벤조페논 유형의 방향족 케톤의 첨가에 의해 강화될 수 있다. 산소 스캐빈저로서 사용될 수 있는 아민의 예는 유럽 공개특허공보 제339841호에 기재된 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 기타의 촉진제, 공개시제 및 자동산화제는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제438123호, 영국 공개특허공보 제2180358호 및 일본 공개특허공보 제(평)6-68309호에 기재된 바와 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드, 포스포늄염, 포스핀 옥사이드 또는 포스핀이다.

또한, 성분(d)로서 본 발명에 따르는 조성물에 대해 기술분야에 통상적인 연쇄 이동제를 가하는 것도 가능하다. 예는 머캡탄, 아민 및 벤조티아졸이다.

또한, 에폭시 그룹을 갖는 화합물을 성분(d)로서 첨가함으로써 당해 조성물에 열경화 특성을 제공할 수 있다. 여기에는 공지된 고체 또는 액체 에폭시 화합물이 사용될 수 있으며, 당해 에폭시 화합물은 필요한 특성에 따라 사용된다. 예를 들면, 도금 내성을 개선시키고자 하는 경우에는 액체 에폭시 수지가 사용되고, 내수성이 요구되는 경우에는 벤젠 환 또는 사이클로알킬 환에 다수의 메틸 그룹을 갖는 에폭시 수지가 사용된다. 바람직한 에폭시 수지는 비스페놀 S 유형 에폭시 수지, 예를 들면, BPS-200(제조원; Nippon Kayaku Co., Ltd.), EPX-30(제조원; ACR Co.), 에피쿨론(Epiculon) EXA-1514(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.) 등; 비스페놀 A 유형 에폭시 수지, 예를 들면, 에피쿨론 N-3050, N-7050, N-9050(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.), XAC-5005, GT-7004, 6484T, 6099(제조원; Ciba Specialty Chemicals Inc.) 등; 비스페놀 F 유형 에폭시 수지, 예를 들면, YDF-2004, YDF2007(제조원; Tohto Kasei Co.) 등; 디글리시딜 프탈레이트 수지, 예를 들면, 블레머(Blemmer) DGT(제조원; Nippon Oil and Fats Co., Ltd.) 등; 헤테로사이클릭 에폭시 수지, 예를 들면, TEPIC(제조원; Nissan Chemical Industries, Ltd.), 아르알다이트(Araldite) PT810(제조원; Ciba Specialty Chemicals Inc.) 등; 비크실렌올 유형 에폭시 수지, 예를 들면, YX-4000(제조원; Yuka Shell Co.) 등; 비스페놀 유형 에폭시 수지, 예를 들면, YL-6056(제조원; Yuka Shell Co.) 등; 테트라글리시딜 크실레노일에탄 수지, 예를 들면, ZX-1063(제조원; Tohto Kasei Co.) 등; 노볼락 유형 에폭시 수지, 예를 들면, EPPN-201, EOCN-103, EOCN-1020, EOCN-1025 및 BRRN(제조원; Nippon Kayaku Co., Ltd.), ECN-278, ECN-292 및 ECN-299(제조원; Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), GY-1180, ECN-1273 및 ECN-1299(제조원; Ciba Specialty Chemicals Inc.), YDCN-220L, YDCN-220HH, YDCN-702, YDCN-704, YDPN-601 및 YDPN-602(제조원; Tohto Kasei Co.), 에피쿨론-673, N-680, N-695, N-770 및 N-775(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.) 등; 비스페놀 A의 노볼락 유형 에폭시 수지, 예를 들면, EPX-8001, EPX-8002, EPPX-8060 및 EPPX-8061(제조원; Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 에피쿨론 N-880(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.) 등; 킬레이트 유형 에폭시 수지, 예를 들면, EPX-49-69 및 EPX-49-30(제조원; Asahi Denka Kogyo K. K.) 등; 글리옥살 유형 에폭시 수지, 예를 들면, YDG-414(제조원; Tohto Kasei Co.) 등; 아미노 그룹 함유 에폭시 수지, 예를 들면, YH-1402 및 ST-110(제조원; Tohto Kasei Co.), YL-931 및 YL-933(제조원; Yuka Shell Co.) 등; 고무 개질된 에폭시 수지, 예를 들면, 에피쿨론 TSR-601(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.), EPX-84-2 및 EPX-4061(제조원; Asahi Denka Kogyo K. K.) 등; 디사이클로펜타디엔 페놀계 유형 에폭시 수지, 예를 들면, DCE-400(제조원; Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.) 등; 실리온 개질된 에폭시 수지, 예를 들면, X-1359(제조원; Asahi Denka Kogyo K. K.) 등; ?-카프로락톤 개질된 에폭시 수지, 예를 들면, 플라크(Plaque) G-402 및 G-710(제조원; Dical Chemical Industries, Ltd.) 등이다. 추가로, 이들 에폭시 화합물의 부분 에스테르화 화합물(예를 들면, (메트)아크릴레이트에 의해 에스테르화됨)을 조합하여 사용할 수 있다.

당해 기술분야에 공지된 추가의 첨가제를 성분(d), 예를 들면, 유동 개선제, 접착 촉진제(예: 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-글리시드옥시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-머캡토프로필트리메톡시실란)로서 가할 수 있다. 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤제, 균전 보조제, 분산제, 응집 방지제, 산화방지제 또는 충전제도 첨가제(d)의 추가의 예이다.

중점성의 착색된 피막을 경화시키기 위해서는, 예를 들면, 미국 특허 제5013768호에 기재된 바와 같이, 유리 미소구체 또는 분말상 유리 섬유를 첨가하는 것이 적합하다.

첨가제(d)는 적용 분야 및 당해 분야에 필요한 특성에 따라 선택한다. 상기한 첨가제는 당해 기술분야에서 일반적인 것이므로, 각각의 용도에 통상적인 양으로 첨가한다.

폴리에스테르 필름 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 기타 유형의 플라스틱 필름이 본 발명의 광중합성 조성물용 지지체로서 일반적으로 사용된다.

지지체 상의 수지 조성물은 가열에 의해 건조시킨다.

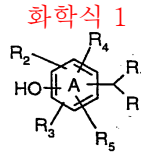
건조된 내식막을, 필요에 따라, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 보호 필름과 적층시킬 수 있다.

또한, 본 발명은 상기한 방법으로 수득될 수 있는 건식 필름 내식막에 관한 것이기도 하다.

추가 양태

현상된 화상의 강도를 증가시키기 위해, PCT 공보 제W002/101462호, 특허출원 제EP02/06105호 또는 PCT 공보 제W002/100914호, 특허출원 제EP02/06109호에 기재된 바와 같은 "잠산" 화합물을 첨가할 수 있다.

상기 PCT 공보에 기재된 잠산은 화학식 1의 화합물이다.



위의 화학식 1에서,

환 A는 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있고/있거나 어닐레이팅된 환(anelated ring)을 함유할 수 있고,

R₁은 수소, 알킬, 바람직하게는 C₁-C₂₀ 알킬, 알케닐, 바람직하게는 C₂-C₂₀ 알케닐, 아릴, 바람직하게는 페닐, 또는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시로 1 내지 3회 치환된 페닐이고,

R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 서로 독립적으로 수소 또는 관능성 치환체이며,

R은 C₁-C₆ 알킬, -Z₁-Q₁ 또는 -Z₂-Q₂[여기서, Z₁은 단일결합, S, NH 또는 O이고, Q₁은 C, S, O 및 N으로부터 선택된 5 내지 9개 환 원소를 갖고 환 시스템내에 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개 이상의 탄소원자를 갖는 헤테로사이클릭 환 시스템이며, 바람직하게는 Q₁은 모르폴린, C₁-C₄ 알킬 또는 하이드록시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 피리딘, 머캅토벤즈옥사졸, 머캅토벤즈티아졸이고, Z₂는 C₁-C₄ 알킬 또는 Q₃으로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬렌(여기서, Q₃은 C₁-C₄ 알킬, 하이드록시, C₅-C₈ 사이클로알킬 및/또는 C, S, O 및 N으로부터 선택된 5 내지 9개 환 원소를 갖고 환 시스템내에 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개 이상의 탄소원자를 갖는 헤테로사이클릭 환 시스템으로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이다)이며, Q₂는 C₁-C₄ 알킬, 하이드록시, C₅-C₈ 사이클로알킬 및/또는 C, S, O 및 N으로부터 선택된 5 내지 9개 환 원소를 갖고 환 시스템내에 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개 이상의 탄소원자를 갖는 헤테로사이클릭 환 시스템으로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이다]이고,

단 R에 대해 α-위치의 탄소원자에 있는 수소원자는 조사에 의해 분할될 수 있다.

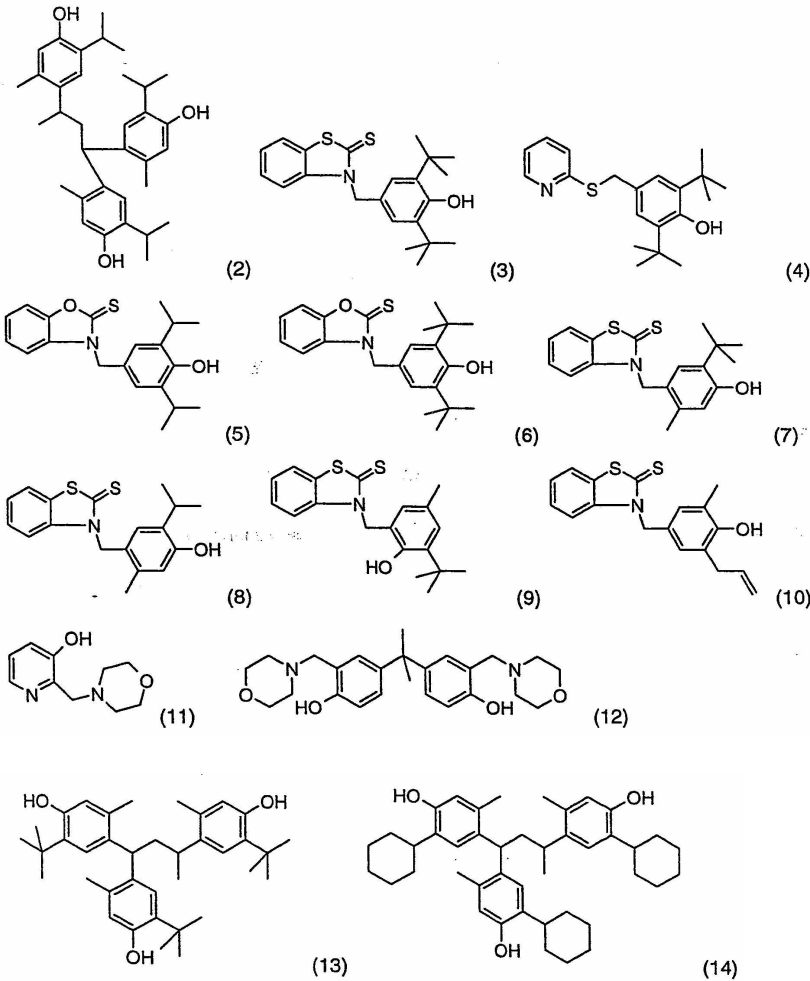
바람직하게는, Z₂는 -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CHMe-, -CH₂-CHQ₃-(여기서, Q₃은 4-하이드록시-3-i-프로필-6-메틸페닐, 4-하이드록시-3-3급 부틸-6-메틸페닐 또는 4-하이드록시-3-사이클로헥실-6-메틸페닐이고, Q₂는 페닐 또는 4-하이드록시-3-i-프로필-6-메틸페닐, 4-하이드록시-3-3급 부틸-6-메틸페닐 또는 4-하이드록시-3-사이클로헥실-6-메틸페닐이다)이다.

적합한 환 A는, 예를 들면, 페닐, 나프틸, 피리딜 및 퀴놀리닐이며, 페닐 및 피리딜이 특히 바람직하다.

R₁은 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

관능성 치환체 R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 예를 들면, C₁-C₂₀ 알킬, 바람직하게는 C₁-C₈ 알킬, 특히 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 특별히 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, C₅-C₈ 사이클로알킬, C₂-C₂₀ 알케닐, 바람직하게는 C₂-C₆ 알케닐, C₁-C₆ 알콕시, 하이드록시, 할로젠, 니트로, 시아노, -SO₂R'[여기서, R'는 수소, 알킬 또는 금속 양이온, 예를 들면, 알칼리 금속(예를 들면, 나트륨 또는 칼륨) 또는 알칼리 토금속 양이온(예를 들면, 칼슘)이거나, 하이드록시 및/또는 Z₂₁-R₇로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, 여기서, Z₂₁은 C₁-C₄ 알킬로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬렌이고, R₇은 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐(여기서, 이들은 하이드록시, C₁-C₄ 알킬 및/또는 Z₂₂-R₈로 1 내지 3회 치환될 수 있다)이며, 여기서, Z₂₂는 C₁-C₄ 알킬로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬렌이고, R₈은 C, S, O 및 N으로부터 선택된 5 내지 9개 환 원소를 갖고 환 시스템내에 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개 이상의 탄소원자를 갖는 헤테로사이클릭 환 시스템이며, 바람직하게는 R₈은 모르폴린이다]이다. 본 발명의 바람직한 양태에서, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 바람직하게는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₂₀ 알케닐 또는 치환된 페닐이며, 여기서 하이드록시 및 Z₂₁-R₇은 치환체이다. 특히 바람직한 화학식 1의 화합물은 R₂와 R₃이 서로 독립적으로 C₁-C₈ 알킬이고 R₄와 R₅가 각각 수소인 화합물이다.

특히 바람직한 잠산은 다음과 같다:



화합물(13)은 알드리히 CAS 번호 [1832-03-4]로부터 시판되는 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-3급 부틸페닐)부탄이다.

그외의 바람직한 잠산은 페놀계 산화방지제, 예를 들면, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)[이르가녹스(Irganox)^R 1010]으로서 시판됨, 제조원; Ciba Specialty Chemicals]이다.

색 형성제는 용융 가공을 통해 플라스틱에서 이러한 잠산과 함께 제형화되어, 특정 과장 및 강도의 UV광에 노출시킴으로써 선택적으로 화상을 나타낼 수 있는 본질적으로 무색인 열안정한 기판을 생성할 수 있다. 잠산은 통상적으로 색 형성제 1부당 0.1 내지 10부의 양으로 사용된다.

화합물(13)과 페르가스크립트 블루(Pergascript Blue) SRB의 1:1 혼합물이 바람직하다.

제조 :

(a) 염료의 제조

본 발명에 따르는 염료(e)는 시판품[예를 들면, 페르가스크립트 블루 S-RBP, 제조원; Ciba Specialty Chemicals]이거나 미국 특허 제4154463호에 기재되어 있는 바와 같은 당해 기술분야에 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다.

(b) 광경화성 수지 조성물의 제조

본 발명의 광경화성 수지 조성물의 제조방법은 특정 방법으로 제한되지 않으며, 통상의 기계적 혼합 공정으로 제조할 수 있다.

조성물은 성분(a) 내지 성분(e)를 적당한 용매에 용해시켜 제조한 용액으로서 사용될 수 있다. 이러한 용매에는 통상적인 내식막 조성물에 사용되는 용매, 예를 들면, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥산, 메틸 이소아밀 케톤, 2-헵타논 및 기타의 케톤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노아세테이트 또는 이들의 모노메틸 에테르, 모노에틸 에테르, 모노프로필 에테르, 모노부틸 에테르 또는 모노페닐 에테르 및 기타의 다가 알콜 및 이의 유도체, 디옥산 및 기타의 사이클릭 에테르, 에틸 락테이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베

이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시프로피오네이트 및 기타의 에스테르가 포함된다. 이들 용매 각각을 단독으로 또는 배합하여 사용할 수 있다.

(c) 내식막 부재의 제조 및 건식 필름 내식막의 사용방법

건식 필름 내식막 부재를 제조하는 방법은

위에서 정의한 바와 같은 성분(a) 내지 성분(e)로 이루어진 광경화성 수지 조성물 층을 1 내지 50 μ m의 두께로 지지체 필름 위에 형성시키고, 광경화성 조성물 층에 보호 필름을 적층시켜 건식 필름 내식막을 수득하는 단계(a),

사용하기 전에 보호 필름을 제거하고, 100 내지 150 $^{\circ}$ C에서 건식 필름 내식막의 적용을 위해 목적하는 기판의 표면에 광경화성 조성물 층을 열 적층시키는 단계(b),

마스크를 통해 또는 직접 레이저 조사에 의해 방사선에 노광시키는 단계(c) 및

지지체 필름을 제거하고 노광되지 않은(경화되지 않은) 영역을 현상에 의해 세척하는 단계(d)를 포함한다.

사용할 수 있는 방사선 공급원은 원칙적으로, UV 및/또는 VIS 영역에서 방사선을 방출하는 모든 램프이다. 포인트 광원과 스프레드 이미터(램프 카페트) 둘 다 적합하다. 예로는 카본 아크 램프, 크세논 아크 램프, 경우에 따라 금속 할라이드로 도핑된 수은 증기 램프(금속 할라이드 램프), 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자 섬광 램프, 사진 투광 램프, 전자 빔 및 X선이 있다. 또한, 레이저 광, 예를 들면, 아르곤 이온 레이저, 크립톤 이온 레이저, 아르곤 이온 UV 레이저(DP-100, 제조원: Orbotech), 고상 UV 레이저(Gemini, 제조원: ManiaBarco, DI-2050, 제조원: PENTAX) 및 바이올렛 레이저(405nm; DI-2080 및 CI-PDP, 제조원: PENTAX)가 공급원으로서 사용될 수 있다. 레이저 광도 제어된 레이저 빔을 내식막층에 직접 기록함으로써 마스크없이도 내식막을 노출시킬 수 있다.

사용

본 발명에 기재된 감광성 조성물을 사용하는 건식 필름 내식막 부재의 응용 범위는 인쇄 회로판의 구리 회로 패턴 형성, 에칭 내식막 및 도금 내식막과 같은 LSI 패키징, 납땀 내식막, 및 각종 평판 디스플레이 패널 분야에서의 전지 또는 전극 패턴 형성, 예를 들면, 샌드 블라스트법에 의해 플라즈마 디스플레이 패널에 사용되는 배리어 릿(barrier lib) 형성을 위한 것이다.

실시에

실시에 1

샘플 제조

ACA200M[고형분 50중량%](제조원: Daicel Chemical Industries, Ltd.) 100중량부, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(제조원: Aldrich) 20중량부, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판(IRGACURE369, 제조원: Ciba Specialty Chemicals) 3.5중량부 및 아세톤 50중량부를 혼합하여, 건식 필름 내식막용 광경화성 내식막 제형을 제조한다. 상기 혼합물에 4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린](페르가스크립트 블루 S-RBP, 제조원: Ciba Specialty Chemicals) 0.6중량부를 가하여 교반한다. 모든 작업은 황색광 하에서 수행한다. 제형을 PET 필름에 도포한다. 대류 오븐 속에서 80 $^{\circ}$ C에서 10분 동안 가열하여 용매를 제거한다. 건조시킨 내식막 층 두께는 33 μ m이다.

평가

내식막의 발색을 분광 광도계 U-3300(제조원: Hitachi)을 사용하여 620nm에서 가시광선 흡수에 의해 모니터링한다. 흡광도를 측정 후, 건식 필름 내식막 공정의 열 적층 단계를 모방하기 위해 내식막 표면을 PET와 적층시켜 130 $^{\circ}$ C에서 15분 동안 가열한다. 이어서, 내식막의 한 면으로부터 PET 필름을 제거한 후 흡광도를 측정한다. 내식막을 금속 할라이드 램프(ORC, model SMX 3000)를 사용하여 300mJ/cm²에서 노광시켜 흡광도를 측정한다.

비교 실시예 1:

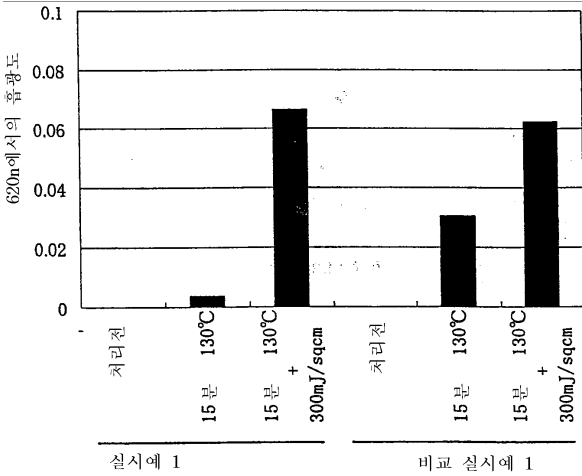
4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린]을 류코 크라스탈 바이올렛(제조원: Aldrich) 0.3중량부로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 샘플 제조 및 평가를 수행한다.

결과는 표 1에 제시되어 있다.

표 1.

실시에	처리	620nm에서의 흡광도
실시에 1	처리 전	0
	130 $^{\circ}$ C에서 15분	0.005
	130 $^{\circ}$ C에서 15분 + 300mJ/sqcm	0.065

비교 실시예 1	처리 전	0
	130℃에서 15분	0.03
	130℃에서 15분 + 300mJ/sqcm	0.062



실시예는, 화학식 I의 류코 염료를 사용하면 열 적층 공정 동안의 바람직하지 않은 발색이 감소하며 UV 노광후에는 충분한 발색을 성취할 수 있음을 명확히 보여준다. 따라서, 노광부와 비노광부 간의 명확한 색 대조가 수득된다.

실시예 2

샘플 제조

에스테르화된 스티렌 말레산 무수물 공중합체(Scripset 540, 제조원; Hercules) 50중량부, 트리메틸올프로판 트리 아크릴레이트(TCI) 50중량부, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜(IRGACURE651, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 5.0중량부, 아세톤 130중량부 및 메탄올 20중량부를 혼합하여, 건식 필름 내식막용 광경화성 내식막 제형을 제조한다. 상기 혼합물에 4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린](페르가 스크립트 블루 S-RBP, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 0.5중량부를 가하여 교반한다. 모든 작업은 황색광 하에서 수행한다. 제형을 PET 필름에 도포한다. 대류 오븐 속에서 60℃에서 10분 동안 가열하여 용매를 제거한다. 건조시킨 내식막 층 두께는 38μm이다.

평가

내식막의 발색을 분광 광도계 U-3300(제조원; Hitachi)을 사용하여 620nm에서 가시광선 흡수에 의해 모니터링한다. 건식 필름 내식막 공정의 열 적층 단계를 모방하기 위해 100℃에서 5분 동안 열처리하기 전후에 흡수를 측정한다. 이어서, 내식막을 금속 할라이드 램프(ORC, model SMX 3000)를 사용하여 50mJ/cm²에서 노광시켜 흡광도를 측정한다.

비교 실시예 2:

4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린]을 류코 크라스탈 바이올렛(제조원; Aldrich) 0.5중량부로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 샘플 제조 및 평가를 수행한다.

결과는 표 2에 제시되어 있다.

표 2.

실시예	처리	620nm에서의 흡광도
실시예 2	처리 전	0.020
	100℃에서 5분	0.042
	100℃에서 5분 + 50mJ/sqcm	0.155
비교 실시예 2	처리 전	0.034
	100℃에서 5분	0.137
	100℃에서 5분 + 50mJ/sqcm	0.176

실시예 3-1

샘플 제조

에스테르화된 스티렌 말레산 무수물 공중합체(Scripset 540, 제조원; Hercules) 70중량부, 트리메틸올프로판 트리 아크릴레이트(TCI) 30중량부, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판(IRGACURE369, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 5.0중량부, 아세톤 130중량부 및 메탄올 20중량부를 혼합하여, 건식 필름 내식막용 광 경화성 내식막 제형을 제조한다. 상기 혼합물에 4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린](페르가스크립트 블루 S-RBP, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 1.0중량부를 가하여 교반한다(s-1). 모든 작업은 황색광 하에서 수행한다. 제형을 PET 필름에 도포한다. 대류 오븐 속에서 60°C에서 10분 동안 가열하여 용 매를 제거한다. 건조시킨 내식막 층 두께는 38 μ m이다.

평가

내식막의 발색을 분광 광도계 U-3300(제조원; Hitachi)을 사용하여 620nm에서 가시광선 흡수에 의해 모니터링한다. 건식 필름 내식막 공정의 열 적층 단계를 모방하기 위해 100°C에서 5분 동안 열처리하기 전후에 흡수를 측정한다. 이어서, 내식막을 금속 할라이드 램프(ORC, model SMX 3000)를 사용하여 400mJ/cm²에서 노광시켜 흡광도를 측정한다.

실시예 3-2

이르가큐어 250(요오도늄, (4-메틸페닐)[4-(2-메틸프로필)페닐]-, 헥사플루오로포스페이트(1-), 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 2.0중량부를 내식막 용액(s-1)에 가하는 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 샘플 제조 및 평가를 수행한다.

비교 실시예 3 :

4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린]을 류코 크라스탈 바이올렛(제조원; Aldrich) 0.5중량부로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 샘플 제조 및 평가를 수행한다.

결과는 표 3에 제시되어 있다.

표 3.

실시예	처리	620nm에서의 흡광도
실시예 3-1	처리 전	0.012
	100°C에서 5분	0.032
	100°C에서 5분 + 400mJ/sqcm	0.077
실시예 3-2	처리전	0.012
	100°C에서 5분	0.029
	100°C에서 5분 + 400mJ/sqcm	0.109
비교 실시예 3	처리 전	0.018
	100°C에서 5분	0.061
	100°C에서 5분 + 400mJ/sqcm	0.106

실시예는, 화학식 I의 류코 염료를 사용하면 열 적층 공정 동안의 바람직하지 않은 발색이 감소하며 UV 노광후에는 충분한 발색을 성취할 수 있음을 명확히 보여준다. 요오도늄 광산 발생제인 이르가큐어 250을 제형에 첨가함으로써, 화학식 I의 류코 염료의 발색은 촉진되고 열 적층 공정 동안 발색을 낮은 수준으로 유지된다. 따라서, 노광부와 비노광부 간의 명확한 색 대조가 수득된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

알칼리 가용성 결합제 올리고머 또는 중합체(a) 20 내지 90중량%,

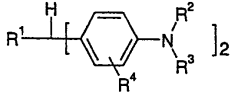
성분(a)의 올리고머 및 중합체와 상용성인 하나 이상의 광중합성 단량체(b) 5 내지 60중량%,

하나 이상의 광개시제(c) 0.01 내지 20중량%,

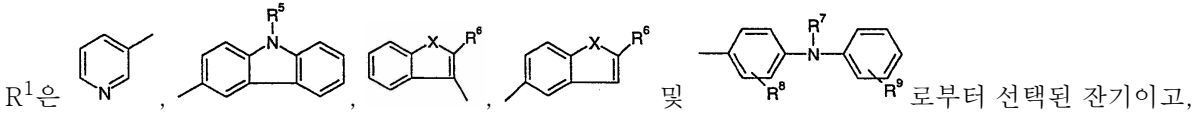
첨가제 및/또는 보조제(d) 0 내지 20중량% 및

화학식 I의 류코 트리페닐메탄 염료(e) 0.1 내지 10중량%를 포함하는 균질 혼합물[여기서, 성분(a) 내지 성분(e)는 100중량%이다]로부터 형성된 광경화성 수지 조성물을 지지체 필름 위에 1 내지 50 μ m의 두께로 형성시키고, 임의로 보호 필름을 광경화성 조성물 층에 적층시켜 건식 필름 내식막을 수득함으로써 건식 필름 내식막을 제조하는 방법.

화학식 I



위의 화학식 I에서,



R²는 C₁-C₆ 알킬, 트리플루오로메틸, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알킬티오, 할로젠 및 니트로로 일치환, 일치환 또는 삼치환될 수 있는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 페닐이며,

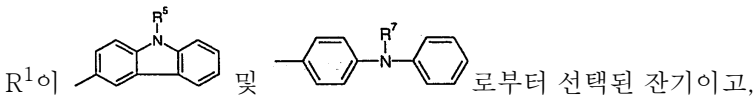
R³은 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이고,

R⁴ 내지 R⁹는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이며,

X는 O, S, NH 또는 N-C₁-C₁₂ 알킬이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,



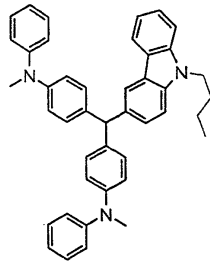
R²가 치환되지 않은 페닐이며,

R³이 C₁-C₄ 알킬이고,

R⁴가 수소이며,

R⁵와 R⁷이 C₁-C₄ 알킬인 방법.

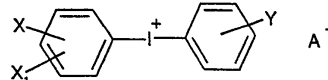
청구항 3.

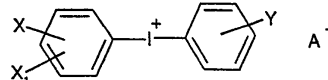


제1항에 있어서, 류코 트리페닐메탄 염료가 화학식 렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린]인 방법.

의 4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸

청구항 4.



제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(d)가 화학식 의 디아릴요오도늄[여기서, X는 측쇄 C₃-C₂₀ 알킬 또는 C₃-C₈ 사이클로알킬이고, X₁은 수소, 직쇄 C₁-C₂₀ 알킬, 측쇄 C₃-C₂₀ 알킬 또는 C₃-C₈ 사이클로알킬이며, 단 X와 X₁의 탄소원자의 총합은 4 이상이고, Y는 직쇄 C₁-C₁₀ 알킬, 측쇄 C₃-C₁₀ 알킬 또는 C₃-C₈ 사이클로알킬이며, A⁻는 (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))₄⁻, C₁-C₂₀ 알킬설포네이트, C₂-C₂₀ 할로알킬설포네이트, 치환되지 않은 C₆-C₁₀ 아릴설포네이트, 캄포르설포네이트, C₁-C₂₀ 퍼플루오로알킬설포닐메티드, C₁-C₂₀ 퍼플루오로알킬설포닐이미드, 및 할로젠, NO₂, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 할로-알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 COOR₁(여기서, R₁은 C₁-C₂₀ 알킬, 페닐, 벤질, 또는 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠으로 일치환 또는 다치환된 페닐이다)으로 치환된 C₆-C₁₀ 아릴설포네이트 그룹으로부터 선택된 비-친핵성 음이온이다]을 포함하는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 방법으로 수득 가능한 건식 필름 내식막.

청구항 6.

제1항에서 정의한 바와 같은 성분(a) 내지 성분(e)로 이루어진 광경화성 수지 조성물 층을 1 내지 50μm의 두께로 지지체 필름 위에 형성시키고, 광경화성 조성물 층에 보호 필름을 적층시켜 건식 필름 내식막을 수득하는 단계(a),

사용하기 전에 보호 필름을 제거하고, 100 내지 150℃에서 건식 필름 내식막의 적용을 위해 목적하는 기관의 표면에 광경화성 조성물 층을 열 적층시키는 단계(b),

마스크를 통해 또는 직접 레이저 조사에 의해 방사선에 노광시키는 단계(c) 및

지지체 필름을 제거하고 노광되지 않은(경화되지 않은) 영역을 현상에 의해 세척하는 단계(d)를 포함하는, 건식 필름 내식막 부재의 제조방법.

청구항 7.

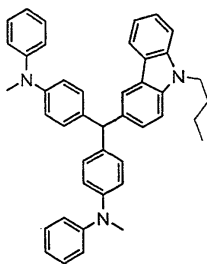
제6항에 따르는 방법으로 수득 가능한 건식 필름 내식막 부재.

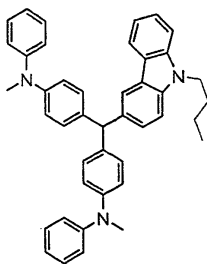
청구항 8.

100 내지 150℃에서 건식 필름 내식막을 적용하기 위해 목적하는 기관의 표면에 광경화성 조성물 층을 열 적층시키는 동안 바람직하지 않은 발색을 피하기 위한, 제1항에 따르는 광경화성 수지 조성물(a) 내지 (e)의 용도.

청구항 9.

100 내지 150℃에서 건식 필름 내식막을 적용하기 위해 목적하는 기관의 표면에 광경화성 조성물 층을 열 적층시키는 동안 바람직하지 않은 발색을 피하기 위한 제1항에서 정의한 바와 같은 광경화성 수지 조성물을 형성하기 위한,



화학식 의 4,4'-[(9-부틸-9H-카바졸-3-일)메틸렌]비스[N-메틸-N-페닐아닐린]의 용도.

청구항 10.

인쇄 회로판의 구리 회로 패턴 형성, 에칭 내식막 및 도금 내식막과 같은 LSI 패키징, 납땀 내식막, 및 각종 평판 디스플레이 패널 분야에서의 전지 또는 전극 패턴을 형성하기 위한, 제7항에 따르는 건식 필름 내식막 부재의 용도.

요약

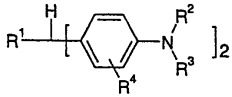
본 발명은

알칼리 가용성 결합제 올리고머 또는 중합체(a) 20 내지 90중량%,

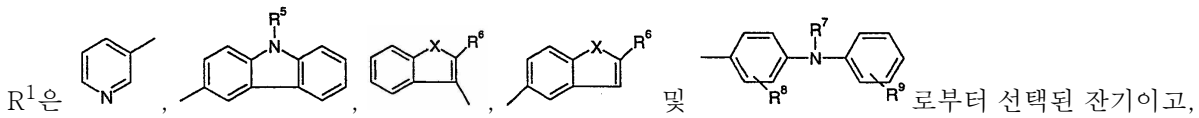
성분(a)의 올리고머 및 중합체와 상용성인 하나 이상의 광중합성 단량체(b) 5 내지 60중량%,
 하나 이상의 광개시제(c) 0.01 내지 20중량%,
 첨가제 및/또는 보조제(d) 0 내지 20중량% 및

화학식 I의 류코 트리페닐메탄 염료(e) 0.1 내지 10중량%를 포함하는 균질 혼합물[여기서, 성분(a) 내지 성분(e)는 100중량%이다]로부터 형성된 광경화성 수지 조성물을 지지체 필름 위에 1 내지 50 μ m의 두께로 형성시키고, 임의로 보호 필름을 광경화성 조성물 층에 적층시켜 건식 필름 내식막을 수득함으로써 건식 필름 내식막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,



R²는 C₁-C₆ 알킬, 트리플루오로메틸, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알킬티오, 할로젠 및 니트로로 일치환, 이치환 또는 삼치환될 수 있는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 페닐이며,

R³은 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이고,

R⁴ 내지 R⁹는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이며,

X는 O, S, NH 또는 N-C₁-C₁₂ 알킬이다.

상기 조성물은 열 적층 동안 바람직하지 않은 발색을 없애는 데 유용하다.

색인어

건식 필름 내식막, 광경화성 수지 조성물, 열 적층, 류코 트리페닐메탄 염료, 발색 방지.