



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월29일  
 (11) 등록번호 10-0904926  
 (24) 등록일자 2009년06월19일

(51) Int. Cl.

*G03F 7/004* (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7010070

(22) 출원일자 2004년06월25일

심사청구일자 2007년12월06일

번역문제출일자 2004년06월25일

(65) 공개번호 10-2004-0076267

(43) 공개일자 2004년08월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/039473

국제출원일자 2002년12월09일

(87) 국제공개번호 WO 2003/058346

국제공개일자 2003년07월17일

(30) 우선권주장

10/033,507 2001년12월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO200196952 A1

WO200196452 A1

JP2003029404 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 다광자 감광화 시스템

심사관 : 강원길

**(57) 요 약**

(a) 산- 또는 라디칼-개시 화학 반응을 겪을 수 있는 적어도 하나의 반응 종; (b) 적어도 하나의 다광자 상향-전환 무기 인을 포함한, 광화학적 유효량의 다광자 감광제; 및 (c) 다광자 감광제에 의해 감광될 수 있는, 광화학적 유효량의 1-광자 광개시제 시스템을 포함하는, 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 산- 또는 라디칼-개시 화학 반응을 겪을 수 있는 적어도 하나의 반응 종; (b) 적어도 하나의 다광자 상향-전환 무기 인광물질을 포함한, 광화학적 유효량의 다광자 감광제; 및 (c) 상기 다광자 감광제에 의해 감광될 수 있는, 광화학적 유효량의 1-광자 광개시제 시스템을 포함하는, 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응 종이 경화성 종인 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다광자 상향-전환 무기 인광물질이 적어도 하나의 희토류 활성화제 쌍으로 도핑된 적어도 하나의 호스트 물질을 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다광자 상향-전환 무기 인광물질이 화학식:

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{F}_4$  (식중, x는 0.7 내지 0.9이고, y는 0.09 내지 0.29이고, z는 0.05 내지 0.01임);

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Ho}_z)\text{F}_4$  (식중, x는 0.7 내지 0.9이고, y는 0.0995 내지 0.2995이고, z는 0.0005 내지 0.001임);

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Tm}_z)\text{F}_4$  (식중, x는 0.7 내지 0.9이고, y는 0.0995 내지 0.2995이고, z는 0.0005 내지 0.001임);

$(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{O}_2\text{S}$  (식중, x는 0.7 내지 0.9이고, y는 0.05 내지 0.12이고, z는 0.05 내지 0.12임) 및

$(\text{Y}_{0.86}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.06})_2\text{O}_3$ 으로 표시되는 것으로 구성된 군에서 선택되는 것인 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 1-광자 광개시제 시스템이 광화학적 유효량의 (1) 다광자 감광제의 상향-전환된 전자 방출 띠와 중첩되는 전자 흡수 띠를 가진 적어도 하나의 1-광자 감광제; 및 (2) (i) 1-광자 감광제의 전자 여기 상태로 전자를 공여할 수 있고 1-광자 감광제와는 상이한 적어도 하나의 전자 공여체 화합물; 및 (ii) 1-광자 감광제의 전자 여기 상태로부터 전자를 수용함으로써 감광되어 적어도 하나의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성할 수 있는 적어도 하나의 광개시제 중 하나 또는 양쪽 모두를 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 6

(a) 라디칼-개시 화학 반응을 겪을 수 있는 적어도 하나의 경화성 종; (b) 화학식  $(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{O}_2\text{S}$  (식중, x는 0.7 내지 0.9이고, y는 0.05 내지 0.12이고, z는 0.05 내지 0.12임)로 표시되는 적어도 하나의 다광자 상향-전환 무기 인광물질을 포함하는 광화학적 유효량의 다광자 감광제; 및 (c) 광화학적 유효량의 (1) 로즈 벤갈; (2) 적어도 하나의 알킬아릴보레이트염; 및 (3) 적어도 하나의 요오도늄 염을 포함하는, 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물.

### 청구항 7

(a) (1) 산- 또는 라디칼-개시 화학 반응을 겪을 수 있는 적어도 하나의 반응 종;

(2) 적어도 하나의 다광자 상향-전환 무기 인광물질을 포함하는, 광화학적 유효량의 다광자 감광제; 및

(3) 상기 다광자 감광제에 의해 감광화될 수 있는 광화학적 유효량의 1-광자 광개시제 시스템

을 포함하는 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물을 제조하는 단계; 및

(b) 적어도 2개의 광자의 연속 또는 동시 흡수를 일으키기에 충분한 빛으로 상기 조성물을 조사하고, 이에 의해 상기 조성물이 빛에 노출될 때 적어도 하나의 산- 또는 라디칼-개시 화학 반응을 유도하는 단계를 포함하는, 다광자 감광화 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**명세서****기술분야**

<1> 본 발명은 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물 및 광-유도 화학 반응의 다광자 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 1931년에 고퍼트-메이어(Goppert-Mayer)에 의하여 분자적 2-광자 흡수가 예언되었다. 1960년에 펠스 루비 레이저가 발명될 당시에, 2-광자 흡수의 실험적 관찰이 현실화되었다. 이어서, 생물학 및 광학 데이터 저장 뿐만 아니라 다른 분야에서 2-광자 여기가 적용되는 것으로 밝혀졌다.

<3> 2-광자 유도 광 공정과 1-광자 유도 공정 사이에는 2가지 주요한 차이점이 존재한다. 1-광자 흡수는 입사 병사선의 강도에 따라 선형으로 증감되는 반면, 2-광자 흡수는 2차적으로 증감된다. 입사 강도의 관련 전력이 더욱 높을수록, 고차 흡수가 얻어진다. 그 결과, 3-차원 공간 해상도를 가진 다광자 공정을 수행하는 것이 가능하다. 또한, 다광자 공정은 2이상의 광자의 동시 흡수와 연관되기 때문에, 사용되는 다광자 감광제의 전자 여기 상태의 에너지와 대략 비슷한 총 에너지를 가진 다수의 광자와 함께 흡수 발색단이 여기된다. 여기 광은 경화성 기질 또는 물질 내에서 1-광자 흡수에 의해 경감되지 않기 때문에, 물질 내에서 그 깊이로 집중된 광선을 사용하여 1-광자 여기를 통해 가능한 것에 비해, 더욱 깊은 깊이로 물질 내에서 분자를 선택적으로 여기시키는 것이 가능하다. 이러한 2가지 현상은 예를들어 조직 또는 기타 생물학적 물질 내에서의 자극에 적용된다.

<4> 다광자 흡수를 광경화 및 초미세조립 분야에 적용함으로써 주요 장점들이 달성되었다. 예를들어, 다광자 석판인쇄 또는 입체 석판인쇄에서, 강도를 가진 다광자 흡수의 비선형 증감은, 사용된 빛의 회절 한계보다 작은 크기를 가진 특징을 기록하는 능력 뿐만 아니라 3-차원적 특징을 기록하는 능력을 제공하였다 (이것은 홀로그래피를 위해 중요하다). 그러나, 현재 사용되는 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물의 낮은 감광성으로 인해, 이러한 작업은 느린 기록 속도 및 높은 레이저 전력 만으로 한정되고 있다.

**요약**

<5> 따라서, 본 발명자들은 기록 속도를 더욱 빨리할 수 있고 낮은 강도 광원을 사용할 수 있는 개선된 감광성을 가진 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물이 요구된다는 것을 인식하였다. 본 발명은 이러한 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물을 제공한다. 조성물은 (a) 산- 또는 라디칼-개시 화학 반응을 겪을 수 있는 적어도 하나의 반응 종 (바람직하게는, 경화성 종; 더욱 바람직하게는 단량체, 올리고머 및 반응성 중합체로 구성된 군에서 선택되는 경화성 종); (b) 적어도 하나의 다광자 상향-전환 무기 인광물질을 포함하는 광화학적 유효량의 다광자 감광제 및 (c) 다광자 감광제에 의해 감광화될 수 있는 광화학적 유효량의 1-광자 광개시제 시스템을 포함한다.

<6> 본 발명의 조성물은 상향-전환 무기 인광물질을 다광자 감광제로 사용함으로써 향상된 다광자 감광성을 나타낸다. 인광물질은 가시광 또는 자외선 (UV)의 하나의 광자를 재-방출 ("상향-전환 방출")시키는 여기된 상태를 정착시키기 위해 2개의 장파장 가시광선 또는 근적외선(NIR) 광자를 흡수하며, 이것은 반응-개시 종 (라디칼, 산 등)의 형성을 통해 화학 반응을 유도하기 위해 사용될 수 있다. 다광자 감광제로서 보통 사용되는 유기 염료와는 달리, 인광물질은 선택된 파장에서 여기되어, 동시적이라기보다는 연속적인 다광자 흡수를 겪을 수 있고, (첫번째 광자의 흡수를 통해 정착된 에너지 전달 상태의 긴 수명 시간으로 인하여) 고가의 펨토초 또는 피코초 펄스 레이저 보다는 오히려 조밀한 저가의 레이저 다이오드를 사용하여 활성화될 수 있다. 따라서, 본 발명의 조성물은, 3-차원 구조를 빨리 조립할 수 있고 노출을 위해 낮은 강도 광원을 사용할 수 있는 조성물에 대해 본 출원인이 인식한 요건을 만족시킨다.

<7> 다른 측면에서, 본 발명은 광반응성 조성물을 다광자 감광화하는 방법을 제공한다. 방법은 (a) 상기 기재된 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물을 제조하고, (b) 적어도 2개의 광자의 연속 또는 동시 흡수를 일으키기에 충분한 빛으로 조성물을 조사하여, 조성물이 빛에 노출될 때 적어도 하나의 산- 또는 라디칼-개시 화학반응을

유도하는 것을 포함한다.

### **발명의 상세한 설명**

#### **정의**

- <10> 본 출원에서 사용된 용어의 의미는 다음과 같다:
- <11> "다광자 흡수"는, 동일한 에너지의 단일 광자의 흡수에 의해서는 에너지적으로 도달될 수 없는 반응성 전자 여기 상태에 이르기 위한, 전자기 방사선의 2 이상의 광자의 연속 또는 동시 흡수를 의미한다.
- <12> "동시"는  $10^{-14}$  초 이하의 기간내에 2개의 사건이 발생함을 의미한다.
- <13> "다광자 상향-전환"은 다광자 흡수에 있어서, 흡수된 광자보다 더 높은 에너지 (단 파장)의 단일 광자를 방출할 수 있음을 의미한다.
- <14> "전자 여기 상태"는, 전자 기저 상태보다 에너지가 더 높고, 전자기 방사선의 흡수를 통해 도달될 수 있고,  $10^{-13}$  초 초파의 수명을 가진 분자 또는 이온의 전자 상태를 의미한다.
- <15> "경화"는 중합을 실행하고/하거나 가교를 실행하는 것을 의미한다.
- <16> "광학 시스템"은 빛을 조절하기 위한 시스템으로서, 렌즈와 같은 굴절 광학 요소, 거울과 같은 반사 광학 요소, 및 회절발과 같은 회절 광학 요소로부터 선택된 적어도 하나의 요소를 포함하는 시스템을 의미한다. 광학 요소는 또한 확산기, 도파관 및 광학 기술에 공지된 기타 요소를 포함한다.
- <17> "3-차원 광 패턴"은, 광 에너지 분포가 부피를 가지거나 또는 다수의 면으로 존재하고 단일 면으로 존재하지 않는 광학 영상을 의미한다.
- <18> "노출 시스템"은 광학 시스템과 광원을 의미한다.
- <19> "충분한 빛"은 다광자 흡수를 실행하기 위해 충분한 강도 및 적절한 파장의 빛을 의미한다.
- <20> "감광제"는, 활성화를 위해 광개시제 시스템에 의해 요구되는 것보다 낮은 에너지의 빛을 흡수하고, 광개시제 시스템과 상호작용하여 (이에 의해 "감광화"된다) 그로부터 광개시 종을 생성함으로써, 광개시제 시스템을 활성화시키기 위해 필요한 에너지를 낮추는 종을 의미한다.
- <21> "광화학적 유효량" (예를들어, 광개시제 시스템 성분의)는, 선택된 노출 조건 (예를들어, 밀도, 점도, 색, pH, 굴절율 또는 기타 물리적 또는 화학적 성질의 변화에 의해 증명됨)하에서 반응 종들이 적어도 부분적으로 반응 되기에 충분한 양을 의미한다.

#### **반응 종**

- <23> 광반응성 조성물에서 사용하기 위해 적절한 반응 종은 경화성 및 비-경화성 종을 모두 포함한다. 경화성 종이 일반적으로 바람직하고, 예를들어 부가-중합가능한 단량체 및 올리고머 및 부가-가교가능한 중합체 (예컨대, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 스티렌과 같은 특정한 비닐 화합물을 포함한 자유-라디칼 중합 또는 가교가능한 에틸렌-불포화 종) 뿐만 아니라 양이온-중합가능한 단량체 및 올리고머 및 양이온-가교가능한 중합체 (이러한 종은 가장 일반적으로 산-개시되고, 예를들어 에폭시, 비닐 에테르, 시아네이트 에스테르 등을 포함한다) 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- <24> 적절한 에틸렌성-불포화 종은 예를들어 팔라조토(Palazzotto) 등에 의하여 미국 특허 5,545,676호의 컬럼 1, 65 행 내지 컬럼 2, 26행에 기재되어 있으며, 모노-, 디- 및 폴리-아크릴레이트 및 메타크릴레이트 (예를들어, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄, 트리스히드록시에틸-이소시아누레이트 트리메타크릴레이트, 약 200-500의 분자량의 폴리에틸렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스

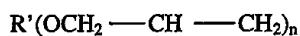
-메타크릴레이트, 미국 특허 4,652,274호의 것과 같은 아크릴화 단량체의 공중합가능한 혼합물 및 미국 특허 4,642,126호에 기재된 것과 같은 아크릴화 올리고머); 불포화 아미드 (예를들어, 메틸렌 비스-아크릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-아크릴아미드, 디에틸렌 트리아민 트리스-아크릴아미드 및 베타-메타크릴아미노에틸 메타크릴레이트); 비닐 화합물 (예를들어, 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 속시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트) 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 반응성 중합체는 매달린 (메트)아크릴레이트 기, 예를들어 중합체 사슬 당 1 내지 약 50개 (메트)아크릴레이트 기를 가진 중합체를 포함한다. 이러한 중합체의 예는 방향족 산 (메트)아크릴레이트 반 에스테르 수지, 예컨대 사르토머로부터 입 수가능한 사르박스(Sarbox)<sup>TM</sup> 수지 (예를들어, 사르박스<sup>TM</sup> 400, 401, 402, 404 및 405)를 포함한다. 자유 라디칼 화학에 의해 경화가능한 다른 유용한 반응성 중합체는, 히드로카르빌 주쇄 및 그에 부착된 자유-라디칼 중합 가능할 작용기와 함께 매달린 웨티드 기를 가진 중합체, 예컨대 미국 특허 5,235,015 (Ali 등)에 기재된 것을 포함한다. 원한다면, 2 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 반응성 중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직 한 에틸렌성-불포화 좋은 아크릴레이트, 방향족 산 (메트)아크릴레이트 반 에스테르 수지, 및 히드로카르빌 주쇄 및 그에 부착된 자유-라디칼 중합 가능할 작용기와 함께 매달린 웨티드 기를 가진 중합체를 포함한다.

<25> 적절한 양이온-반응성 좋은 예를들어 옥스맨(Oxman) 등에 의해 미국 특허 5,998,495호 및 6,025,406호에 기재되어 있고, 에폭시 수지를 포함한다. 널리 에폭시드라 불리우는 이러한 물질은 단량체 에폭시 화합물 및 중합체 유형의 에폭시드를 포함하고, 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로고리일 수 있다. 이러한 물질은 일반적으로 분자당 평균 1개 이상의 중합 가능할 에폭시 기 (바람직하게는, 약 1.5 이상, 더욱 바람직하게는 약 2 이상)를 갖는다. 중합체 에폭시드는 말단 에폭시기를 가진 선형 중합체(예를들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 디글리시딜 에테르), 골격 옥시란 단위를 가진 중합체 (예를들어, 폴리부타디엔 폴리에폭시드) 및 매달린 에폭시기를 가진 중합체 (예를들어, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체)를 포함한다. 에폭시드는 순수한 화합물일 수 있거나, 분자당 1, 2 또는 그 이상의 에폭시 기를 함유한 화합물의 혼합물일 수 있다. 이러한 에폭시-함유 물질은 그의 주쇄 및 치환기의 성질에서 크게 다를 수 있다. 예를들어, 주쇄는 임의의 유형일 수 있고, 그 위의 치환기는 실온에서 양이온성 경화를 실질적으로 방해하지 않는 것이면 어떠한 기일 수 있다. 가능한 치환기의 예는 할로겐, 에스테르기, 에테르, 술포네이트기, 실록산기, 니트로기, 포스페이트기, 등을 포함한다. 에폭시-함유 물질의 분자량은 약 58 내지 약 100,000 이상으로 다양할 수 있다.

<26> 유용한 에폭시-함유 물질은 시클로헥센 옥시드 기를 함유하는 것, 예컨대 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-2-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-2-메틸시클로헥산 카르복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트로 전형화되는 에폭시시클로헥산카르복실레이트를 포함한다. 이러한 성질의 유용한 에폭시드의 더욱 상세한 목록은 미국 특허 3,117,099호에 기재되어 있다.

<27> 유용한 다른 에폭시-함유 물질은 하기 화학식 1의 글리시딜 에테르 단량체를 포함한다.

### 화학식 1



<28>

<29> 상기 식에서, R'는 알킬 또는 아릴이고, n은 1 내지 6의 정수이다.

<30>

그의 예는 다가 폐놀을 과량의 에파클로로히드린과 같은 클로로히드린과 반응시킴으로써 수득되는 다가 폐놀의 글리시딜 에테르이다 (예를들어, 2,2-비스-(2,3-에폭시프로포시페놀)프로판의 디글리시딜 에테르). 이러한 유형의 에폭시드의 추가의 예는 미국 특허 3,018,262호 및 문헌 [Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)]에 기재되어 있다.

<31>

다수의 통상적으로 입수가능한 에폭시 수지가 또한 사용될 수 있다. 특히, 쉽게 입수가능한 에폭시드는 옥타데실렌 옥시드, 에파클로로히드린, 스티렌 옥시드, 비닐 시클로헥센 옥시드, 글리시돌, 글리시딜메타크릴레이트, 비스페닐 A의 디글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠(Resolution Performance Products) (구, 셀 케미칼 컴퍼니)로부터의 상표명 에폰(Epon)<sup>TM</sup> 828, 에폰<sup>TM</sup> 825, 에폰<sup>TM</sup> 1004 및 에폰<sup>TM</sup> 1010 뿐만 아니라 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 DER<sup>TM</sup>-331, DER<sup>TM</sup>-332 및 DER<sup>TM</sup>-334로 입수되는 것), 비닐시클로헥센 디옥시드 (예를 들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4206), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥센 카르

복실레이트 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4221 또는 시라큐어(CyraCure)<sup>TM</sup> UVR 6110 또는 UVR 6105, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥센 카르복실레이트 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4201), 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4289), 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-0400), 폴리프로필렌 글리콜로부터 변형된 지방족 에폭시 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4050 및 ERL-4052), 디펜텐 디옥시드 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4269), 에폭시드화 폴리부타디엔 (예를들어, FMC 코포레이션으로부터의 옥시론(Oxiron)<sup>TM</sup> 2001), 에폭시 작용기, 난연성 에폭시 수지를 함유하는 실리콘 수지 (예를들어, DER<sup>TM</sup>-580, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수 가능한 브롬화 비스페놀 유형 에폭시 수지), 폐놀포름알데히드 노불락의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 (예를들어, 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 DEN<sup>TM</sup>-431 및 DEN<sup>TM</sup>-438), 레조르시놀 디글리시딜 에테르 (예를들어, 코퍼스 컴퍼니 인코포레이티드(Koppers Company, Inc.)로부터의 코폭사이트(Kopoxite)<sup>TM</sup>), 비스(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4299 또는 UVR-6128), 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스페로-3,4-에폭시)시클로헥산-메타-디옥산 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 ERL-4234), 비닐시클로헥센 모노옥시드 1,2-에폭시헥사데칸 (예를들어, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터의 UVR-6216), 알킬 글리시딜 에테르, 예컨대 알킬 C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> 글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시(Heloxy)<sup>TM</sup> 개질제 7), 알킬 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 8), 부틸 글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 61), 크레실 글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 62), p-tert-부틸페닐 글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 65), 다작용성 글리시딜 에테르, 예컨대 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 67), 네오펜틸 글리콜의 디글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 68), 시클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 107), 트리메틸롤 에탄 트리글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 44), 트리메틸롤 프로판 트리글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 48), 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 84), 폴리글리콜 디에폭시드 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 헬옥시<sup>TM</sup> 개질제 32), 비스페놀 F 에폭시드 (예를들어, 시바-가이기 코포레이션으로부터의 에폰<sup>TM</sup>-1138 또는 GY 281) 및 9,9-비스[4-(2,3-에폭시프로포시)-페닐]플루오레논 (예를들어, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터의 에폰<sup>TM</sup> 1079)을 포함한다.

&lt;32&gt;

다른 유용한 에폭시 수지는 글리시돌의 아크릴산 에스테르 (예컨대, 글리시딜아크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트)와 하나 이상의 공중합 가능한 비닐 화합물의 공중합체를 포함한다. 이러한 공중합체의 예는 1:1 스티렌-글리시딜메타크릴레이트, 1:1 메틸메타크릴레이트-글리시딜아크릴레이트 및 62.5:24:13.5 메틸메타크릴레이트-에틸 아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트이다. 다른 유용한 에폭시 수지가 공지되어 있으며, 에피클로로히드린, 알킬렌 옥시드 (예를들어, 프로필렌 옥시드), 스티렌 옥시드, 알케닐 옥시드 (예를들어, 부타디엔 옥시드) 및 글리시딜 에스테르 (예를들어, 에틸 글리시레이트)와 같은 에폭시드를 함유한다.

&lt;33&gt;

유용한 에폭시-작용성 중합체는 미국 특허 4,279,717호 (Eckberg)에 기재된 것과 같은 에폭시-작용성 실리콘이고, 제네랄 일렉트릭 컴퍼니(General Electric Company)로부터 통상적으로 입수 가능하다. 이들은 규소 원자의 1 내지 20몰%가 에폭시알킬기(바람직하게는, 에폭시 시클로헥실에틸, 미국 특허 5,753,346호(Kessel)에 기재됨)로 치환되어진 폴리디메틸실록산이다.

&lt;34&gt;

다양한 에폭시-함유 물질들의 배합물을 이용할 수 있다. 이러한 배합물은 에폭시-함유 화합물 (예컨대, 저 분자량(200 미만), 중간 분자량 (약 200 내지 10,000) 및 고 분자량(약 10,000 이상))의 2개 이상의 중량 평균 분자량 분포를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 에폭시 수지는 상이한 화학 성질 (예컨대 지방족 및 방향족) 또는 작용기 (예컨대 극성 및 비-극성)를 가진 에폭시-함유 물질들의 배합물을 함유할 수 있다. 원한다

면, 다른 양이온-반응성 중합체 (예컨대 비닐 에테르 등)을 추가로 혼입할 수 있다.

<35> 바람직한 에폭시는 방향족 글리시딜 에폭시 (예컨대, 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터 입수가능한 에폰<sup>TM</sup> 수지) 및 지환족 에폭시 (예컨대 유니온 카바이드로부터 입수가능한 ERL-4221 및 ERL-4299)를 포함한다.

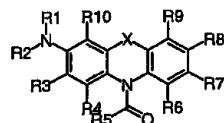
<36> 적절한 양이온-반응 좋은 비닐 에테르 단량체, 올리고머 및 반응성 중합체 (예를들어, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르(래피-큐어(Rapi-Cure)<sup>TM</sup> DVE-3, 미국 뉴저지주 웨인의 인터내셔널 스페셜티 프러덕츠(International Specialty Products)로부터 입수가능함), 트리메틸롤프로판 트리비닐 에테르(TMPTVE, 미국 뉴저지주 마운트 올리브의 BASF 코포레이션으로부터 입수가능함) 및 열라이드 시그널(Allied Signal)로부터의 벡토머(Vectomer)<sup>TM</sup> 디비닐 에테르 수지 (예를들어 벡토머<sup>TM</sup> 2010, 벡토머<sup>TM</sup> 2020, 벡토머<sup>TM</sup> 4010 및 벡토머<sup>TM</sup> 4020 및 다른 제조업자로부터 입수가능한 그의 균등물) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 하나 이상의 비닐 에테르 수지 및/또는 하나 이상의 에폭시 수지의 배합물 (임의 비율)을 또한 사용할 수 있다. 또한, 폴리히드록시-작용성 물질 (예컨대, 미국 특허 5,856,373호 (Kaisaki 등)에 기재된 것)을 에폭시- 및/또는 비닐 에테르-작용성 물질과 조합하여 사용할 수 있다.

<37> 비-경화성 좋은 예를들어, 산- 또는 라디칼-유도 반응시에 증가될 수 있는 용해도를 가진 반응성 중합체를 포함한다. 이러한 반응성 중합체는 예를들어 광발생된 산에 의해 수용성 산 기로 전환될 수 있는 에스테르기를 포함한 수 불용성 중합체(예를들어, 폴리(4-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌))을 포함한다. 비-경화성 좋은 또한 문헌 [R.D.Allen, G.M.Wallraff, W.D.Hinsberg 및 L.L.Simpson "High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications", J.Vac.Sci.Technol. B., 9, 3357 (1991)]에 기재된 화학적-증폭 포토레지스트를 포함한다. 화학적-증폭 포토레지스트 개념은, 특히 서브-0.5 마이크론 (또는 심지어 서브-0.2 마이크론) 특징을 가진 마이크로칩 제조를 위해 현재 널리 사용된다. 이러한 포토레지스트 시스템에서, 촉매 종 (전형적으로 수소 이온)은 연속 단계의 화학 반응을 유도하는 방사선 조사에 의해 생성될 수 있다. 이러한 연속 단계는, 수소 이온이 더 많은 수소 이온 또는 기타 산성 종을 발생시키는 반응을 개시할 때 발생하고, 이에 의해 반응 속도를 증폭시킨다. 전형적인 산-촉매화 화학적-증폭 포토레지스트 시스템의 예는 탈보호 (예를들어, 미국 특허 4,491,628호에 기재된 것과 같은 t-부톡시카르보닐옥시스티렌 레지스트, 테트라히드로파란(THP) 메타크릴레이트-기재 물질, 미국 특허 3,779,778호에 기재된 것과 같은 THP-페놀 물질, t-부틸 메타크릴레이트-기재 물질, 예컨대 문헌 [R.D.Allen 등, Proc.SPIE 2438, 474(1995) 등]에 기재된 물질; 해중합 (예를들어 폴리프탈알데히드-기재 물질); 및 재배열 (예를들어, 피나콜 재배열을 기초로 한 물질)을 포함한다.

<38> 유용한 비-경화성 좋은 또한 류코 염료를 포함하며, 이것은 다광자 광개시제 시스템에 의해 발생된 산에 의하여 산화될 때까지 무색이고, 일단 산화되면 눈에 보이는 색을 나타내는 경향이 있다. (산화된 염료는 전자기 스펙트럼의 가시 부분 (약 400-700nm)에서 빛의 흡광도에 의해 색을 나타낸다). 본 발명에서 유용한 류코 염료는 적당한 산화 조건하에서 반응성이거나 또는 산화가능하지만, 일반적인 환경 조건하에서 산화될 정도로 반응성이 아닌 것이다. 영상처리 화학자에게 공지된 류코 염료의 화학 부류가 다수 존재한다.

<39> 본 발명에서 반응 종으로서 유용한 류코 염료는 아크릴화 류코 아진, 페녹사진 및 페노티아진을 포함하고, 부분적으로 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

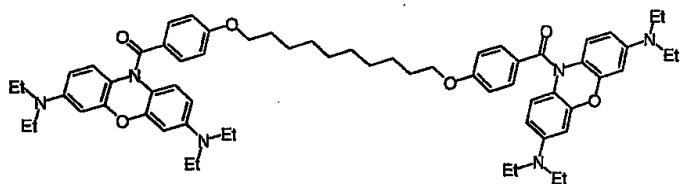
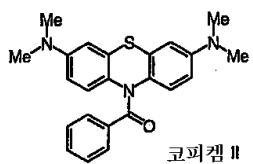
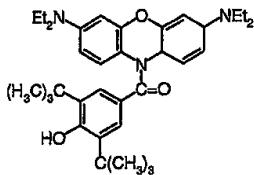
## 화학식 2



<41> 상기 식에서, X는 O,S 및 -N-R<sup>11</sup>로부터 선택되고, S가 바람직하다.

<42> R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 H 및 1 내지 약 4개 탄소 원자의 알킬기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로 H 및 1 내지 약 4개 탄소 원자의 알킬기로부터 선택되며, 바람직하게는 메틸이고; R<sup>5</sup>은 1 내지 약 16개 탄소 원자의 알킬기, 1 내지 약 16개 탄소 원자의 알콕시기, 및 약 16개 이하의 탄소 원자의 아릴기로부터 선택되고;

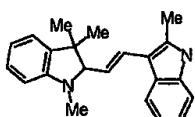
$R^8$ 은  $-N(R^1)(R^2)$ , H, 1 내지 약 4개 탄소 원자의 알킬기 (식중,  $R^1$  및  $R^2$ 은 독립적으로 선택되고 상기 정의된 바와 같다)이고;  $R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 H 및 1 내지 약 4개 탄소 원자의 알킬기로부터 선택되며;  $R^{11}$ 은 1 내지 약 4개 탄소 원자의 알킬기 및 약 11개 이하의 탄소 원자의 아릴기 (바람직하게는 페닐기)로부터 선택된다. 하기 화합물들이 이러한 유형의 류코 염료의 예이다:



&lt;43&gt;

&lt;44&gt;

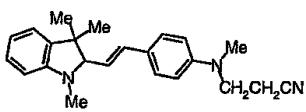
다른 유용한 류코 염료는, 이에 한정되지는 않지만, 류코 크리스탈 바이올렛 ( $4,4',4''$ -메틸리딘트리스-( $N,N$ -디메틸아닐린)), 류코 말라치트 그린 ( $p,p'$ -벤질리덴비스-( $N,N$ -디메틸아닐린)), 하기 화학식을 가진 류코 아타크릴 오렌지-LGM (색지수 베이직 오렌지 21, 화합물 번호 48035 (피쳐의 염기 형 화합물)):



&lt;45&gt;

&lt;46&gt;

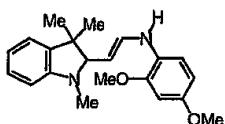
하기 화학식을 가진 류코 아타크릴 브릴리언트 레드-4G (색지수 베이직 레드 14):



&lt;47&gt;

&lt;48&gt;

하기 화학식을 가진 류코 아타크릴 옐로우-R (색지수 베이직 옐로우 11, 화합물 번호 48055):



&lt;49&gt;

&lt;50&gt;

류코 에틸 바이올렛 ( $4,4',4''$ -메틸리딘트리스-( $N,N$ -디에틸아닐린)), 류코 빅토리아 블루-BGO (색지수 베이직 블

루 728a, 화합물 번호 44040; 4,4'-메틸리딘비스-(N,N-디메틸아닐린)-4-(N-에틸-1-나프탈아민)), 및 류코아틀란틱 후치신 크루드(LeucoAtlantic Fuchsine Crude) (4,4',4"-메틸리딘트리스-아닐린)을 포함한다.

<51> 류코 염료(들)은 일반적으로 감광층의 총 중량의 약 0.01중량% 이상 (바람직하게는 약 0.3중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 1중량% 이상, 가장 바람직하게는 적어도 약 2중량% 내지 10중량% 이상)의 수준으로 존재할 수 있다. 결합체, 가소제, 안정화제, 계면활성제, 대전방지제, 코팅 보조제, 윤활제, 충전제 등과 같은 다른 물질들이 감광층에 또한 존재할 수 있다.

<52> 바람직하다면, 상이한 유형의 반응 종들의 혼합물이 광반응성 조성물에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 자유-라디칼-반응 종과 양이온-반응 종의 혼합물, 경화성 종과 비-경화성 종의 혼합물 등이 또한 유용하다.

### 다광자 감광제

<54> 본 발명의 다광자-활성화가능한 광반응성 조성물에서 다광자 감광제로서 사용하기 위해 적절한 다광자 상향-전환 무기 인광물질은, 적어도 하나의 희토류 활성화제 쌍이 도핑된 적어도 하나의 호스트 물질을 포함하는 것을 포함한다. 활성화제 쌍은 한 쌍의 희토류 이온을 포함하고, 그의 하나(흡수제)는 연속 장파장 가시 또는 근적외 (약 500nm 내지 약 1700nm) 다광자를 흡수한 다음, 2 이상의 연속 또는 비방사선 에너지를 전달하여 다른 하나(방출제)를 다중 여기 상태로 여기시키고, 이어서 흡수된 광자보다 더욱 높은 에너지(UV 또는 가시광)의 단일 광자를 방출시킨다 (예를 들어, 요오 미따(Yoh Mita) 등에 의한 문헌 [Phosphor Handbook의 제12장, 1항, Phosphor Research Society, CRC Press, 643-50면, 뉴욕 (1999)]의 언급 내용을 참조한다). 흡수제 또는 방출제는 대안적으로 2 이상의 장 파장 가시 또는 근-적외 광자를 동시에 흡수한 다음, 하나의 더욱 높은 에너지의 광자를 방출할 수 있다. 따라서, 인광물질은 임의로 세라믹 호스트 격자 내에 배위된 조화된 쌍의 희토류 이온을 함유한다.

<55> 적절한 호스트 물질은 금속 옥시슬파이드 (예를 들어, 란탄 옥시슬파이드, 가돌리늄 옥시슬파이드 및 이트륨 옥시슬파이드), 금속 옥시 할라이드 (예를 들어, 이테르븀 옥시플루오라이드), 금속 플루오라이드 (예를 들어, 소듐이트륨 플루오라이드(NaYF<sub>4</sub>), 가돌리늄 플루오라이드(GdF<sub>3</sub>), 바륨 이트륨 플루오라이드(BaYF<sub>5</sub>, BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>), 이트륨 플루오라이드(YF<sub>3</sub>), 및 란탄 플루오라이드(LaF<sub>3</sub>), 금속 갈레이트(예를 들어, 이트륨 갈레이트) 및 금속 실리케이트 (예를 들어, 이트륨 알루미늄 가넷) 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 유기 호스트 물질 (예를 들어, 킬레이트화 소분자 또는 중합체)이 또한 이용될 수 있다.

<56> 적절한 활성화제 쌍은 이테르븀/에르븀, 이테르븀/테르븀, 이테르븀/튤립, 이테르븀/홀뮴 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다광자 상향-전환을 위해 적절한 다른 활성화제 쌍이 또한 사용될 수 있다. 호스트 물질과 활성화제 쌍의 조합에 의하여, 적어도 3개의 상이한 방출 스펙트럼 (적색, 녹색 및 청색 가시광)을 가진 적어도 3개의 인광물질이 수득될 수 있다. 일반적으로, 흡수제는 이테르븀이고, 방출제는 하기 표 I에 나타낸 것과 같이 에르븀, 헬륨, 테르븀 및 튤립으로부터 선택될 수 있다. 그러나, 다른 흡수제 및/또는 방출제가 또한 사용될 수 있다.

### 표 I

<57>

유용한 인광물질 조성물			
호스트 물질	흡수제 이온	방출제 이온	색
옥시설파이드(O <sub>2</sub> S)			
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	이테르븀	에르븀	녹색
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	이테르븀	에르븀	적색
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	이테르븀	홀뮴	녹색
옥시 할라이드(OX <sub>y</sub> )			
YOF	이테르븀	튤립	청색
Y <sub>3</sub> OCl <sub>7</sub>	이테르븀	테르븀	녹색
플루오라이드(F <sub>x</sub> )			
YF <sub>3</sub>	이테르븀	에르븀	적색

GdF <sub>3</sub>	이테르븀	에르븀	녹색
LaF <sub>3</sub>	이테르븀	홀뮴	녹색
NaYF <sub>3</sub>	이테르븀	툴륨	청색
BaYF <sub>5</sub>	이테르븀	툴륨	청색
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	이테르븀	테르븀	녹색
갈레이트(Ga <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )			
YGaO <sub>3</sub>	이테르븀	에르븀	적색
Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	이테르븀	에르븀	녹색
실리케이트(Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )			
YSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	이테르븀	홀뮴	녹색
YSi <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	이테르븀	툴륨	청색

<58> 표 I에 나타낸 인광물질 및 그의 변형 이외에도 추가로, 금속 알루미네이트, 금속 포스페이트, 금속 옥시드 및 금속 바나데이트가 적절한 인광물질 호스트 물질일 수 있다. 일반적으로, 실리케이트가 호스트 물질로서 사용될 때, 전환 효율은 비교적 낮다. 혼성 상향-전환 인광물질이 또한 유용하다 (예를들어, 하나 이상의 호스트 물질 및/또는 하나 이상의 흡수제 이온 및/또는 하나 이상의 방출제 이온의 조합).

<59> 원하는 특징 (예를들어, 화학적 성질, 제조 효율, 흡수 단면적, 여기 및 방출 파장, 양자 효율 또는 다른 고려 사항)을 기초로 하여 다양한 비율이 선택될 수 있긴 하지만, 흡수제:방출제의 몰비는 전형적으로 적어도 약 1:1, 더욱 일반적으로 적어도 약 3:1 내지 5:1, 바람직하게는 적어도 약 8:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 적어도 약 11:1 내지 20:1, 전형적으로 약 250:1 미만, 일반적으로 약 100:1 미만, 더욱 일반적으로 약 50:1 내지 25:1 미만이다. 선택된 비율(들)은 일반적으로 선택된 특정한 활성화제 쌍(들)에 의존되고, 바람직한 특징에 따라서 기준치로부터 계산될 수 있다.

<60> 흡수제(예를들어, 이테르븀) 대 방출제(예를들어, 에르븀, 툴륨 또는 홀뮴)의 적정 비율은, 특정한 활성화제 쌍에 의존하여 변한다. 예를들어, Yb:Er 쌍을 위한 흡수제:방출제 비율은 전형적으로 약 20:1 내지 약 100:1인 반면, Yb:Tm 및 Yb:Ho 쌍을 위한 흡수제:방출제 비율은 전형적으로 약 500:1 내지 약 2000:1의 범위이다. 이러한 상이한 비율은 결정 내의 Yb 수준에 대하여 Er, Tm 또는 Ho의 상이한 조화 에너지 수준에 기인한다고 생각된다. 대부분의 용도를 위하여, 다른 제형이 사용될 수도 있긴 하지만, 상향-조절 인광물질은 편리하게는 약 10 내지 30% Yb 및 약 1 내지 2% Er, 약 0.1 내지 0.05% Ho 또는 약 0.1 내지 0.05% Tm을 포함할 수 있다.

<61> 유용한 무기 인광물질은 장파장 가시 또는 근-적외 방사선의 다광자 흡수가 가능한 것을 포함한다. 이러한 인광물질은 전형적으로 가시 또는 UV 범위에 있는 단일-광자 방출 최대값을 갖는다. 예를들어, 이테르븀-에르븀 쌍은 인광물질 호스트에 의존하여 가시광 스펙트럼의 적색 또는 녹색 부분에서 방출 최대값을 갖고; 이테르븀-홀뮴 쌍은 일반적으로 녹색 부분에서 최대로 방출되고; 이테르븀-툴륨 쌍은 전형적으로 청색 범위에서 방출 최대값을 갖고; 이테르븀-테르븀 쌍은 일반적으로 녹색 범위에서 최대로 방출된다. 예를들어, Y<sub>0.80</sub>Yb<sub>0.19</sub>Er<sub>0.01</sub>F<sub>2</sub>은 스펙트럼의 녹색 부분에서 최대로 방출된다.

<62> 따라서, 다양한 제형의 상향-전환 무기 인광물질이 본 발명의 조성물에서 사용하기 위해 적절하다. 이러한 인광물질은 예를들어 다음을 포함한다:

<63> Na(Y<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>Er<sub>z</sub>)F<sub>4</sub>: x=0.7 내지 0.9, y=0.09 내지 0.29 및 z=0.05 내지 0.01

<64> Na(Y<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>Ho<sub>z</sub>)F<sub>4</sub>: x=0.7 내지 0.9, y=0.0995 내지 0.2995 및 z=0.0005 내지 0.001;

<65> Na(Y<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>Tm<sub>z</sub>)F<sub>4</sub>: x=0.7 내지 0.9, y=0.0995 내지 0.2995 및 z=0.0005 내지 0.001; 및

<66> (Y<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>Er<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>S: x=0.7 내지 0.9, y=0.05 내지 0.12, z=0.05 내지 0.12.

<67> (Y<sub>0.86</sub>Yb<sub>0.08</sub>Er<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비교적 효율적인 상향-전환 인광물질이다.

- <68> 상향-조절 인광물질은 일반적으로 다결정성 입자의 형태로 사용될 수 있다. 유용한 입자는 전형적으로 평균직경이 약 7 마이크론 미만, 바람직하게는 평균 직경이 약 3 마이크론 미만, 더욱 바람직하게는 평균 직경이 약 1 마이크론 미만, 가장 바람직하게는 평균 직경이 약 0.1 내지 약 0.3 마이크론 이하이다. 일반적으로, 충분한 양자 전환 효율을 광화학적으로 유효하게 유지하면서, 입자가 가능한 작은 것이 가장 바람직하다. 그러나, 특별한 용도를 위하여, 입자(들)의 크기는 기술자의 판단에 따라 선택될 수 있다. 일부 용도는 크기가 작은 것이 필요하지 않지만 높은 전환 효율 및/또는 흡수 단면적을 가져야 하는 고 감수성 인광물질을 필요로 할 수 있는 반면, 다른 용도는 반응 종에 쉽게 분산될 수 있지만 높은 전환 효율을 가질 필요가 없는 매우 작은 인광물질 입자를 필요로 할 수 있다.
- <69> 따라서, 인광물질 입자의 최적 크기는 용도 의존성이고, 양자 전환 효율 데이터를 기준으로 하여 기술자에 의해 선택될 수 있다. 이러한 데이터는 쉽게 입수 가능한 공급원(예를 들어, 편람 및 발행된 참고문헌)으로부터 수득될 수 있거나, 또는 입자 크기의 함수로서 양자 전환 효율을 측정함으로써 표준화 곡선을 생성하는 것에 의해 수득될 수 있다. 예를 들어, 300nm의 평균 직경을 가진  $(Y-Yb-Er)O_2S$  입자가  $1 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \text{s}/\text{광자}$ 의 2-광자 인광 단면적을 나타내는 것으로 기록되었다(예를 들어, Zarling에 의하여 국제 특허 출원 WO 94/07142호에 기록된 데이터 참조, 여기에는  $20 \text{ W/cm}^2$ 의 강도에서 975nm에서의 여기를 위하여  $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 의 인광 단면적이 기록되었다). 또한, 입자 직경의 3제곱에 따라서 입자의 인광 강도가 증감되고(예를 들어 WO 94/07142호의 도 16 참조), 이것은 입자에 있는 흡수제 이온의 수에 대한 1차 의존성을 암시한다. 이러한 증감 인자는 특별한 용도를 위해 적절한 입자 크기를 선택하는데 있어서 사용될 수 있다.
- <70> 인광물질에서의 상향-전환은 다광자 공정이기 때문에, 적어도 인광물질이 포화되기 시작할 때까지 상향-전환의 양자 효율은 여기 강도와의 지수 법칙 관계에 따라 변한다. 인광물질에서 2-광자 및 3-광자 공정 사이의 경쟁에 관한 일부 증거가 존재한다. 경험적으로, 고체 상태에서, 방출 강도  $I_{em}$ 은 여기 강도  $I_{ex}$ 의 3차에 따라 증감된다(즉,  $I_{em} \propto I_{ex}^3$ ). 이것은  $0.1 \text{W/cm}^2$ 의 연속 파 여기 만큼 낮은 여기 전력으로 달성될 수 있다. 용액 중에서, 연속 파 여기의  $1 \text{W/cm}^2$  근처에서의 개시와 함께 2차 의존성 ( $I_{em} \propto I_{ex}^2$ )이 관찰될 수 있다.
- <71> 이테르븀(Yb)-에르븀(Er)-첨가 이트륨 옥시실파이드는 950nm에서 여기 후에 녹색에서 발광된다. 이들은 비-선형 인광물질이고, 이테르븀은 2개의 950nm 광자에 대한 "안테나"(흡수제)로서 작용하고 그의 에너지를 에르븀으로 전달하며, 이것이 방출제(활성화제)로서 작용한다. 인광물질의 2-광자 인광 단면적은 입자 크기 및 활성화제 쌍의 이온의 첨가 수준에 의존된다. 예를 들어, Yb 및 Er의 첨가 수준은 일반적으로 약 1 내지 10%, 더욱 일반적으로 약 2 내지 5%의 범위일 수 있다. 전형적인 Yb:Er 인광물질은 약 10 내지 30% Yb 및 약 1 내지 2% Er를 포함한다. 흡수 및 방출 사이의 비선형 관계는, 매우 작은 인광물질 입자(즉, 약  $0.3 \mu\text{m}$  미만의 평균 직경)를 사용할 때 만족스런 방출을 수득하기 위하여 여기 파장(들)에서 강한 조명이 필요할 수 있다는 것을 나타낸다. 추가로, 양자 전환 효율을 최대화하기 위하여, 매우 작은 인광물질 입자를 제조하기 위해 활성화제 쌍의 첨가 수준을 증가시키는 것이 바람직하다.
- <72> 무기 인광물질의 제조 방법은 문헌에 기재되어 있다. 이러한 방법은 이에 한정되지는 않지만 문헌 [Yocom 등, Metallurgical Transactions, 2, 763 (1971); Kano 등, J.Electrochem. Soc., 119, 1561 (1972); Wittke 등, J.Appl.Physics, 43, 595 (1972); Van Uitert 등, Mat.Res.Bull. 4, 381 (1969); Jouart JP 및 Mary G, J.Luminescence 46, 39(1990); McPherson GL 및 Meyerson SL, Chem.Phys.Lett. 179 (April), 325 (1991); Oomen 등, J.Luminescence 46, 353 (1990); NI H 및 Rand SC, Optics Lett. 16 (Sept.), 1424 (1991); McFarlane RA, Optics Lett. 16(Sept.), 1937 (1991); Koch 등, Appl.Phys.Lett. 56, 1083 (1990); Silversmith 등, Appl.Phys.Lett. 51, 1977 (1987); Lenth W 및 McFarlane RM, J.Luminescence 45, 346 (1990); Hirao 등, J.Noncrystalline Solids 135, 90 (1991); 및 McFarlane 등, Appl.Phys.Lett 52, 1300 (1988)]에 기재된 것을 포함한다.
- <73> 얻어지는 인광물질 입자를, 예를 들어 지르코니아 및/또는 알루미나 볼을 가진 통상적인 배럴 안에서 약 48 시간 까지 또는 그 이상의 기간동안 분쇄하는 것을 포함한 통상적인 분쇄 방법에 의하여, 원하는 평균 입자 크기 및 분포로 분쇄할 수 있다. 특정한 입자 크기 범위를 가진 분획은, 적절한 침강 시간 후에 원하는 크기 범위 분획을 제거하여, 일반적으로 긴 기간에 걸친(즉, 하루 이상) 침강법에 의해 제조될 수 있다. 침강 방법을 관찰할 수 있다(예를 들어, 호리바 입자 분석계(Horiba Particle Analyzer)를 사용하여).
- <74> 광반응성 조성물에서의 분산을 수월하게 하기 위하여, 분쇄 공정 동안에 또는 분쇄가 완료된 후에, 인광물질 입

자를 하나 이상의 표면-활성, 상용화제 (예를들어, 메르캅탄)으로 코팅 또는 처리할 수 있다. 예를들어, 술프 히드릴-작용성 유기 화합물로 입자를 코팅할 수 있다. 다른 상용화제가 또한 사용될 수 있다. 예를들어 입자를 유기실란 (예를들어, 알킬 클로로실란, 트리알콕시 아릴실란 또는 트리알콕시 알킬실란) 또는 화학 결합(공유 또는 이온) 또는 강한 물리적 결합에 의해 입자의 표면에 부착될 수 있고, 선택된 반응 종과 화학적으로 상용가능한 다른 화학 화합물 (예를들어, 유기티타네이트)로 처리할 수 있다. 유기실란으로의 처리가 일반적으로 바람직하다. 방향족 고리-함유 예폭시 수지가 반응 종으로서 사용될 때, 적어도 하나의 방향족 고리를 함유하는 표면 처리제가 일반적으로 수지와 상용성이고, 따라서 이것이 바람직하다.

<75> 특히 유용한 인광물질은 화학식 ( $Y_{0.86}Yb_{0.08}Er_{0.06}$ ) $O_2S$ 를 갖는다. 이것 및 유사한 인광물질은, 이테르븀(3+) 및 에르븀(3+) 침가제의 존재하에서 (예를들어 히드록시카르보네이트) 이트륨 히드록시카르보네이트를 침전시킨 다음, 840°C에서  $H_2S/H_2O$  중기 중에서 옥시슬파이드로 전환시킨 다음, 1500°C에서 아르곤 하에 소결시켜 활성 물질을 제조함으로써 일반적으로 제조될 수 있다.  $Yb^{3+}$  흡수체 이온이 980nm에 중심을 둔 좁지만 강한 원자 흡수띠를 나타낸다. Yb-Er 쌍의 에너지는,  $Yb^{3+}$ 의 여기된 상태가  $Er^{3+}$  이온의 첫번째 준안정성 여기 상태에 그의 에너지를 전달할 수 있고, 두번째 광자를 재흡수하고, 또한  $Er^{3+}$ 에 에너지를 전달하여, 549nm 및 555nm에서 주로 녹색 방출 피크를 방출하고(전이  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) 660nm에서 적색 띠를 방출하는(전이  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )  $Er^{3+}$ 의 더욱 높은 에너지 여기 상태를 발생시키는 정도이다. 스펙트럼 강도는 상이한 호스트 물질에서 서로 다르다. 산화물 호스트는 적색 방출을 선호하는 반면, 옥시슬파이드 및 플루오라이드 호스트는 녹색 및 적색 방출의 혼합을 선호한다. 방출 색의 상이한 조합을 제공하기 위하여 상이한 방출제가 동일한 흡수체와 함께 사용될 수 있다. Yb-Ho 쌍은 주로 녹색에서 방출되고, 적색 방출은 거의 없다. Yb-Tm 쌍은 480nm에서 청색 광을 방출한다.

#### 1-광자 광개시제 시스템

<77> 1-광자 광개시제 시스템은 1-성분, 2-성분 또는 3-성분 시스템일 수 있다. 1-성분 시스템은 다광자 감광제의 상향-전환된 전자 방출 띠와 중첩되는 전자 흡수 띠를 가진 적어도 하나의 1-광자 광개시제(즉, 다광자 감광제에 의해 방출된 빛을 흡수하고 반응-개시 종을 발생시킬 수 있는 화합물)의 광화학적 유효량을 포함한다. 이러한 화합물의 예는 자유 라디칼 공급원을 발생시키는 자유 라디칼 광개시제 또는 전자기 스펙트럼의 자외선 또는 가시광 부분의 파장을 가진 방사선에 노출될 때 산 (양성자성 또는 루이스 산 포함)을 발생시키는 양이온성 광개시제를 포함한다.

<78> 유용한 자유-라디칼 광개시제는 아세토페논, 벤조페논, 아릴 글리옥살레이트, 아실포스핀 옥시드, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 티옥산톤, 클로로알킬트리아진, 비스이미다졸, 트리아실이미다졸, 페닐륨 화합물, 술포늄 및 요오도늄 염, 메르캅토 화합물, 퀴논, 아조 화합물, 유기 과산화물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 광개시제의 예는 예를들어 미국 특허 4,735,632호 (컬럼 3, 26-47행) 및 6,054,007호 (컬럼 16, 58행 내지 컬럼 17, 7행)에 기재되어 있다.

<79> 유용한 양이온성 광개시제는 오늄 양이온 및 금속 또는 메탈로이드의 할로겐-함유 착물 음이온을 가진 메탈로센 염을 포함한다. 다른 유용한 양이온성 광개시제는 요오도늄 염 및 술포늄염 뿐만 아니라, 유기금속 착물 양이온 및 금속 또는 메탈로이드의 할로겐-함유 착물 음이온을 가진 메탈로센 염을 포함한다 (예를들어, 미국 특허 4,751,138호 (컬럼 6, 65행 내지 컬럼 9, 45행) 및 5,238,744호 (컬럼 10, 12행 내지 컬럼 11, 3행)에 더욱 기재되어 있다). 광개시제의 혼합물이 또한 유용하다.

<80> 이러한 자유-라디칼 광개시제 및 양이온성 광개시제 및 그의 제조 방법이 당 기술분야에 공지되어 있다. 다수 가 상업적으로 입수될 수 있다.

<81> 대안적으로, 유용한 2-성분 및 3-성분 1-광자 광개시제 시스템은 광화학적 유효량의 (1) 다광자 감광제의 상향-전환된 전자 방출 띠와 중첩되는 전자 흡수 띠를 가진 적어도 하나의 1-광자 감광제; 및 (2) (i) 1-광자 감광제의 전자 여기 상태로 전자를 공여할 수 있고 1-광자 감광제와는 상이한 적어도 하나의 전자 공여체 화합물 (바람직하게는, 0보다 크고 p-디메톡시벤젠의 산화 포텐셜 이하의 산화 포텐셜을 가진 전자 공여체 화합물); 및 (ii) 1-광자 감광제의 전자 여기 상태로부터 전자를 흡수함으로써 감광되어 적어도 하나의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성할 수 있는 적어도 하나의 광개시제 (바람직하게는, 요오도늄 염, 술포늄염, 디아조늄 염, 아지늄 염, 클로로메틸화 트리아진 및 트리아릴이미다졸릴 이량체로 구성된 군에서 선택된 광개시제)중 하나 또는 양쪽 모두를 포함한다.

## &lt;82&gt; (1) 1-광자 감광제

<83> 광반응성 조성물의 1-광자 광개시제 시스템에서 사용하기 위해 적절한 1-광자 감광제는 다광자 감광제의 적어도 하나의 상향-전환된 전자 방출 띠와 중첩되는 적어도 하나의 전자 흡수 띠를 갖는 것이다. 즉, 1-광자 감광제의 선택은 이용되는 특정한 다광자 감광제에 의존된다. 그러나, 바람직한 다광자 감광제는 일반적으로 이러한 파장의 빛을 방출하기 때문에, 1-광자 감광제는 바람직하게는 약 300 nm 내지 약 800 nm (더욱 바람직하게는 약 400 nm 내지 약 700 nm, 가장 바람직하게는 약 400 nm 내지 약 600 nm)의 파장 범위 내의 어느 곳에서 광 흡수가능하다.

<84> 바람직하게는, 1-광자 감광제는, 반응 종의 반응을 실질적으로 방해하고 반응 종에 가용성이거나 (반응 종이 액체인 경우) 또는 반응 종 및 조성물에 포함된 결합체 (이하 설명됨)와 상용성인 작용기를 실질적으로 갖지 않는다. 가장 바람직하게는, 1-광자 감광제는 미국 특허 3,729,313호에 기재된 시험 절차를 사용하여 1-광자 감광제 (단일 광자 흡수 조건)의 1광자 흡수 스펙트럼과 중첩되는 파장 범위에서 연속 방사선 조사 하에 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진을 민감화시킬 수 있다. 통상적으로 입수가능한 물질을 사용하여 시험을 다음과 같이 수행할 수 있다.

<85> 하기 조성을 가진 표준 시험 용액을 제조할 수 있다: 45,000 nm 내지 55,000 nm 분자량의 메탄올 중 5.0부의 5% (중량/부피) 용액, 9.0 nm 내지 13.0%의 히드록실 함량 폴리비닐 부티랄 (부트바르(Butvar)<sup>TM</sup> B76, 몬산토); 0.3부의 트리메틸콜로판 트리메타크릴레이트; 및 0.03부의 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 (문헌 [Bull.Chem.Soc.Japan, 42, 2924-2930 (1969)] 참조). 감광제로서 시험되어지는 화합물 0.01부를 이 용액에 첨가할 수 있다. 얻어지는 용액을 0.05mm의 나이프 오리피스를 사용하여 0.05mm 투명 폴리에스테르 필름 위에 나이프-코팅할 수 있고, 코팅을 약 30분동안 통풍 건조시킬 수 있다. 최소의 공기 포획을 가진 건조하지만 부드럽고 점착성의 코팅 위에 0.05mm 투명 폴리에스테르 커버 필름을 조심스럽게 배치할 수 있다. 이어서, 얻어진 샌드위치 구조를, 가시광선 및 자외선 범위 양쪽 모두에서 빛을 제공하는 텅스텐 광원(FCH<sup>TM</sup> 650 와트 석영-요오드 램프, 제네랄 일렉트릭)으로부터의 161,000Lux의 입사광에 3분 간 노출시킬 수 있다. 구조에서의 노출 및 비노출 부위를 제공하기 위하여 스텐실을 통해 노출을 수행할 수 있다. 노출 후에, 커버 필름을 제거할 수 있고, 제로그래피에서 일반적으로 사용되는 유형의 컬러 토너 분말과 같은 미세 분할 착색 분말로 코팅을 처리할 수 있다. 시험된 화합물이 감광제라면, 트리메틸콜로판 트리메타크릴레이트 단량체가 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진으로부터의 광-발생 자유 라디칼에 의하여 광-노출 부위에서 중합될 것이다. 중합된 부위가 필수적으로 점착성을 갖지 않기 때문에, 착색된 분말을 필수적으로 코팅의 점착성 비노출 부위에만 선택적으로 부착시켜, 스템실에서의 영상에 상응하는 시각적 영상을 제공한다.

<86> 바람직하게는, 부분적으로 저장 안정성 고려사항을 기준으로 하여 1-광자 감광제를 선택할 수 있다. 따라서, 특정한 감광제의 선택은 사용되는 특정한 반응 종 (뿐만 아니라 전자 공여체 화합물 및/또는 광개시제의 선택)에 어느 정도 의존될 수 있다.

<87> 적절한 1-광자 감광제는 하기 부류에 있는 화합물을 포함하는 것으로 생각된다: 케톤, 코우마린 염료 (예를들어, 케토코우마린), 크산텐 염료, 아크리딘 염료, 티아졸 염료, 티아진 염료, 옥사진 염료, 아진 염료, 아미노케톤 염료, 포르피린, 방향족 다고리형 탄화수소, p-치환 아미노스티릴 케톤 화합물, 아미노트리아릴 메탄, 메로시아닌, 스쿠아릴륨 염료 및 퍼리디늄 염료를 포함하는 것으로 생각된다. 크산텐 염료, 케톤 (예를들어, 모노케톤 또는 알파-디케톤), 케토코우마린, 아미노아릴케톤 및 p-치환 아미노스티릴 케톤 화합물이 바람직한 1-광자 감광제이다. 감광제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 고 감수성을 필요로 하는 용도를 위하여, 주로 리디닐 잔기를 함유하는 1-광자 감광제를 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다.

<88> 케톤 감광제의 바람직한 부류는 하기 화학식으로 표시되는 것을 포함한다.

<89> ACO(X)<sub>b</sub>B

<90> 상기 식에서, X는 CO 또는 CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>이고, 여기에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있고 수소, 알킬, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고; b는 0이고; A 및 B는 동일하거나 상이할 수 있으며, 치환되거나 (하나 이상의 비-방해 치환기를 가짐) 또는 비치환된 아릴, 알킬, 알크아릴 또는 아르알킬기일 수 있거나, 또는 A 및 B가 함께 치환되거나 비치환된 지환족, 방향족, 헤테로방향족 또는 융합된 방향족 고리일 수 있는 고리형 구조를 형성할 수 있다.

<91> 상기 화학식의 적절한 케톤은 모노케톤(b=0), 예컨대 2,2-, 4,4- 또는 2,4-디히드록시벤조페논, 디-2-페리딜 케

톤, 디-2-푸라닐 케톤, 디-2-티오페닐 케톤, 벤조인, 플루오레논, 칼콘, 마이클리의 케톤, 2-플루오로-9-플루오레논, 2-클로로티옥산톤, 아세토페논, 벤조페논, 1- 또는 2-아세토나프톤, 9-아세틸안트라센, 2-, 3- 또는 9-아세틸페난트렌, 4-아세틸비페닐, 프로피오페논, n-부티로페논, 발레로페논, 2-, 3- 또는 4-아세틸파리딘, 3-아세틸코우마린 등을 포함한다. 적절한 디케톤은 아르알킬디케톤, 예컨대 안트라퀴논, 페난트렌퀴논, o-, m- 및 p-디아세틸벤젠, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- 및 1,8-디아세틸나프탈렌, 1,5-, 1,8- 및 9,10-디아세틸안트라센 등을 포함한다. 적절한 알파-디케톤 ( $b=1$  및  $x=CO$ )는 2,3-부탄디온, 2,3-펜탄디온, 2,3-헥산디온, 2,3-헵탄디온, 3,4-헵탄디온, 2,3-옥탄디온, 4,5-옥탄디온, 벤질, 2,2'-3,3'- 및 4,4'-디히드록실벤질, 푸릴, 디-3,3'-인돌릴에탄디온, 2,3-보르난디온 (캄포르퀴논), 비아세틸, 1,2-시클로헥산디온, 1,2-나프타퀴논, 아세나프타퀴논 등을 포함한다.

<92> 바람직한 케토코우마린 및 p-치환 아미노스티릴 케톤 화합물은 3-(p-디메틸아미노신나모일)-7-디메틸-아미노코우마린, 3-(p-디메틸아미노신나모일)-7-디메틸-아미노코우마린, 3-(p-디에틸아미노신나모일)-7-디메틸-아미노코우마린, 9'-주롤리딘-4-피페리디노아세토페논, 9'-주롤리딘-4-피페리디노아세토페논, 9-(4-디에틸아미노신나모일)-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 9-(4-디에틸아미노신나모일)-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 9-(4-디시아노에틸아미노신나모일)-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 9-(4-디시아노에틸아미노신나모일)-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 2,3-비스(9'-주롤리딘)시클로펜타논, 2,3-비스(9'-주롤리딘)시클로펜타논, 9-에톡시카르보닐-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H-[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10온, 9-에톡시카르보닐-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H-[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 2-(4'-디에틸아미노벤질리딘)-1-인다논, 2-(4'-디에틸아미노벤질리딘)-1-인다논, 9-아세틸-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H[1]벤조-피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 9-아세틸-1,2,4,5-테트라하이드로-3H,6H,10H[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-10-온, 5,10-디에톡시-12,16,17-트리클로로비오란트렌 및 5,10-디에톡시-12,16,17-트리클로로비오란트렌 등을 포함한다.

<93> 특히 바람직한 1-광자 감광제는 로즈 벤갈(rose bengal) (다시말해서, 4,5,6,7-테트라클로로-2',4',5',7'-테트라요오도 플루오레세인 디소듐 염 (CAS 632-69-9)), 캄포르퀴논, 글리옥살, 비아세틸, 3,3,6,6-테트라메틸시클로헥산디온, 3,3,7,7-테트라메틸-1,2-시클로헵탄디온, 3,3,8,8-테트라메틸-1,2-시클로옥탄디온, 3,3,18,18-테트라메틸-1,2-시클로옥타데칸디온, 디피발로일, 벤질, 푸릴, 히드록시벤질, 2,3-부탄디온, 2,3-펜탄디온, 2,3-헥산디온, 3,4-헥산디온, 2,3-헵탄디온, 3,4-헵탄디온, 2,3-옥탄디온, 4,5-옥탄디온 및 1,2-시클로헥산디온을 포함한다. 이들 중에서, 로즈 벤갈이 가장 바람직하다.

#### (2) 전자 공여체 화합물

<95> 광반응성 조성물의 1-광자 광개시제 시스템에서 유용한 전자 공여체 화합물은, 1-광자 감광제의 전자 여기 상태로 전자를 공여할 수 있는 화합물(1-광자 감광제 자체 이외의 화합물)이다. 이러한 화합물은 임의로 광개시제 시스템의 1-광자 감광성을 증가시키기 위해 사용될 수 있고, 이에 의해 광반응성 조성물의 광반응을 실행하는데 필요한 노출을 감소시킨다. 전자 공여체 화합물은 바람직하게는 0보다 크고 p-디에톡시벤젠의 산화 포텐셜 이하의 산화 포텐셜을 갖는다. 바람직하게는, 산화 포텐셜은 표준 포화 칼로멜 전극("S.C.E.")에 대하여 약 0.3 내지 1볼트이다.

<96> 전자 공여체 화합물은 또한 반응 종에 바람직하게 가용성이고, 부분적으로 저장 안정성 고려사항(상기 기재됨)을 근거로 하여 선택된다. 적절한 공여체는 일반적으로 원하는 파장의 빛에 노출시에 경화 속도 및 광반응성 조성물의 영상 밀도를 증가시킬 수 있다.

<97> 양이온-반응 종과 함께 작업시에, 당업자라면 전자 공여체 화합물이 상당한 염기성이라면 양이온성 반응에 악영향을 미칠 수 있음을 이해할 것이다 (예를들어, 미국 특허 6,025,406호 (Oxman 등) 컬럼 7, 62행 내지 컬럼 8, 49행에 언급된 내용 참조).

<98> 일반적으로, 특정한 1-광자 감광제 및 광개시제와 함께 사용하기 위해 적절한 전자 공여체 화합물을, 3가지 성분들의 산화 및 환원 포텐셜을 비교함으로써 선택될 수 있다 (예를들어, 미국 특허 4,859,572호 (Farid 등)). 이러한 포텐셜은 실험적으로 측정될 수 있거나 (예를들어, 문헌[R.J.Cox, Photographic Sensitivity, 15장, Academic Press (1973)]에 기재된 방법에 의해) 또는 문헌 [N.L.Weinburg, Ed., Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry, Vol.V (1975)] 및 [C.K.Mann and K.K.Bares, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970)]과 같은 참고문헌으로부터 수득될 수 있다. 포텐셜은 상대 에너지

관계를 반영하고, 전자 공여체 화합물 선택을 지도하기 위하여 하기 방식으로 사용될 수 있다:

<99> 1-광자 감광제가 전자 여기 상태에 있을 때, 1-광자 감광제의 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)에 있는 전자가 더욱 높은 에너지 수준(다시말해서, 1-광자 감광제의 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO))으로 올라가고, 빙격자자리가 초기에 점유된 분자 오비탈 뒤에 남게된다. 만약 특정한 비교 에너지 관계가 만족된다면, 광개시제는 더욱 높은 에너지 오비탈로부터의 전자를 받을 수 있고, 전자 공여체 화합물은 전자를 공여하여 원래 점유된 오비탈에 있는 빙격자자리를 채울 수 있다.

<100> 광개시제의 환원 포텐셜이 1-광자 감광제의 환원 포텐셜보다 덜 네가티브 (또는 더 포지티브)라면, 이것이 발열 공정을 나타내기 때문에, 1-광자 감광제의 더욱 높은 에너지 오비탈에 있는 전자가 1-광자 감광제로부터 광개시제의 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)로 쉽게 전달된다. 공정이 약간 흡열성이라고 하더라도 (즉, 1-광자 감광제의 환원 포텐셜이 광개시제의 환원 포텐셜보다 0.1볼트 까지 더욱 네가티브라고 하더라도), 주위 열 활성화가 이러한 작은 장벽을 쉽게 극복할 수 있다.

<101> 유사한 방식으로, 전자 공여체 화합물의 산화 포텐셜이 1-광자 감광제의 산화 포텐셜보다 덜 포지티브 (또는 더 네가티브)라면, 전자 공여체 화합물의 HOMO로부터 1-광자 감광제에 있는 오비탈 빙격자자리로 이동하는 전자는, 더욱 높은 포텐셜로부터 더 낮은 포텐셜로 이동하고, 이것은 다시 발열 공정을 나타낸다. 공정이 약간 흡열성이라 하더라도 (즉, 1-광자 감광제의 산화 포텐셜이 전자 공여체 화합물의 산화 포텐셜보다 0.1 볼트까지 더 포지티브라고 하더라도), 주위 열 활성화가 이러한 작은 장벽을 쉽게 극복할 수 있을 것이다.

<102> 광개시제 또는 전자 공여체 화합물중 어느 것이 여기된 상태에서 1-광자 감광제와 먼저 반응되는지의 여부에 관계없이, 1-광자 감광제의 환원 포텐셜이 광개시제의 환원 포텐셜보다 0.1볼트 까지 더 네가티브이거나, 1-광자 감광제의 산화 포텐셜이 전자 공여체 화합물의 산화 포텐셜보다 0.1볼트까지 더 포지티브인 약간 흡열성의 반응이 모든 경우에서 일어난다. 광개시제 또는 전자 공여체 화합물이 여기된 상태에서 1-광자 감광제와 반응할 때, 반응이 발열성이거나 단지 약간 흡열성인 것이 바람직하다. 광개시제 또는 전자 공여체 화합물이 1-광자 감광제 이온 라디칼과 반응할 때, 발열 반응이 여전히 바람직하지만, 많은 경우에 더욱 흡열성 반응이 일어날 것으로 예상될 수 있다. 즉, 1-광자 감광제의 환원 포텐셜이 두번째 반응 광개시제의 환원 포텐셜보다 0.2볼트 (또는 그 이상)까지 더 네가티브이거나, 1-광자 감광제의 산화 포텐셜이 두번째 반응 전자 공여체 화합물의 산화 포텐셜보다 0.2볼트 (또는 그 이상)까지 더 포지티브일 수 있다.

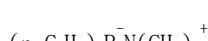
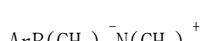
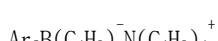
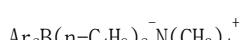
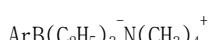
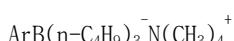
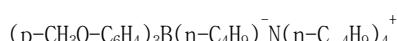
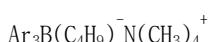
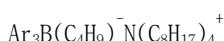
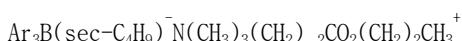
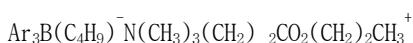
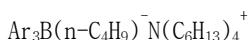
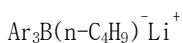
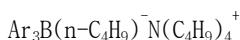
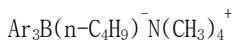
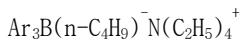
<103> 적절한 전자 공여체 화합물은 예를들어 문헌 [D.F.Eaton, Advances in Photochemistry, B.Voman 등 발행, Vol.13, 427-488면, John Wiley and Sons, New York (1986); Oxman 등, 미국 특허 6,025,406호, 컬럼 7, 42-61행; Palazzotto 등, 미국 특허 5,545,676호, 컬럼 4, 14행 내지 컬럼 5, 18행]에 기재된 것을 포함된다. 이러한 전자 공여체 화합물은 아민 (트리에탄올아민, 히드라진, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 트리페닐아민 (및 그의 트리페닐포스핀 및 트리페닐아르신 유사체), 아미노알데히드 및 아미노실란), 아미드 (포스포르아미드 포함), 에테르 (티오에테르 포함), 우레아 (티오우레아 포함), 술핀산 및 그의 염, 폐로시아나이드의 염, 아스코르브산 및 그의 염, 디티오카르bam 및 그의 염, 크산테이트의 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 염, (알킬)<sub>n</sub>(아릴)<sub>m</sub>보레이트 (n+m=4)의 염 (바람직하게는, 테트라알킬암모늄 염), 각종 유기금속 화합물, 예컨대 SnR<sub>4</sub> 화합물 (각각의 R은 독립적으로 알킬, 아르알킬(특히 벤질), 아릴 및 알크아릴 기로부터 선택됨) (예를들어, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (알릴)Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 및 (벤질)Sn(n-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>와 같은 화합물), 폐로센 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 전자 공여체 화합물은 비치환되거나 하나 이상의 비-방해 치환기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 전자 공여체 화합물은 전자 공여체 원자 (예컨대, 질소, 산소, 인 또는 황 원자) 및 전자 공여체 화합물에 대한 알파 탄소 또는 규소 원자에 결합된 제거가능한 수소 원자를 함유한다.

<104> 바람직한 아민 전자 공여체 화합물은 알킬-, 아릴-, 알크아릴- 및 아르알킬-아민 (예를들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 트리에탄올아민, 아밀아민, 헥실아민, 2,4-디메틸아닐린, 2,3-디메틸아닐린, o-, m- 및 p-톨루이딘, 벤질아민, 아미노페리딘, N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디벤질에틸렌디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-2-부텐-, 4-디아민, N,N'-디메틸-1,6-헥산디아민, 피페라진, 4,4'-트리메틸렌디페리딘, 4,4'-에틸렌디페리딘, p-N,N-디메틸-아미노펜에탄올 및 p-N-디메틸아미노벤조니트릴); 아미노알데히드 (예를들어, p-N,N-디메틸아미노벤즈알데히드, p-N,N-디에틸아미노벤즈알데히드, 9-주를리딘 카르복스알데히드 및 4-모르폴리노벤즈알데히드); 및 아미노실란 (예를들어, 트리메틸실릴모르폴린, 트리메틸실릴페리딘, 비스(디메틸아미노)디페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, N,N-디에틸아미노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(메틸실릴)아민, 트리스(디메틸실릴)아민, 비스(디메틸실릴)아민, N,N-비스(디메틸실릴)아닐린, N-페닐-N-디메틸실릴아닐린 및 N,N-디메틸-N-디메틸실릴아

민) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 3급 방향족 알킬아민, 특히 방향족 고리 위에 적어도 하나의 전자-끄는 기를 갖는 것은 특히 양호한 저장 안정성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 실온에서 고체인 아민을 사용하여 양호한 저장 안정성이 수득되었다. 하나 이상의 주롤리디닐 잔기를 함유하는 아민을 사용하여 양호한 촉영 속도가 수득되었다.

<105> 바람직한 아미드 전자 공여체 화합물은 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-N-페닐아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 헥사에틸포스포르아미드, 헥사프로필포스포르아미드, 트리모르폴리노포스핀옥시드, 트리피페리디노포스핀 옥시드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<106> 바람직한 알킬아릴보레이트염은



<127>  $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 

<128> (상기 식에서, Ar은 폐닐, 나프틸, 치환된(바람직하게는, 플루오로-치환된)폐닐, 치환된 나프틸, 및 융합된 방향족 고리의 다수를 가진 기) 뿐만 아니라 테트라메틸암모늄 n-부틸트리페닐보레이트 및 테트라부틸암모늄 n-헥실-트리스(3-플루오로페닐)보레이트 (시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 CGI437 및 CGI746으로서 입수 가능함) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<129> 적절한 에테르 전자 공여체 화합물은 4,4'-디메톡시비페닐, 1,2,4,5-테트라메톡시벤젠 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 우레아 전자 공여체 화합물은 N,N'-디메틸우레아, N,N-디메틸우레아, N,N'-디페닐우레아, 테트라메틸티오우레아, 테트라-n-부틸티오우레아, N,N-디-n-부틸티오우레아, N,N'-디-n-부틸티오우레아, N,N-디페닐티오우레아, N,N'-디페닐-N,N'-디에틸티오우레아 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<130> 자유 라디칼-유도 반응을 위해 바람직한 전자 공여체 화합물은, 하나 이상의 주롤리디닐 잔기를 함유한 아민, 알킬아릴보레이트염 및 방향족 술핀산의 염을 포함한다. 그러나, 이러한 반응을 위하여, 전자 공여체 화합물이 바람직한 경우 생략될 수 있다 (예를들어, 광반응성 조성물의 저장 안정성을 개선하거나, 해상도, 대조 및 상반성을 변형시키기 위하여). 산-유도 반응을 위해 바람직한 전자 공여체 화합물은 4-디메틸아미노벤조산, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 3-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조인, 4-디메틸아미노벤즈알데히드, 4-디메틸아미노벤조니트릴, 4-디메틸아미노펜에틸 알콜 및 1,2,4-트리메톡시벤젠을 포함한다.

### <131> (3) 2-성분 및 3-성분 광개시제 시스템을 위한 광개시제

<132> 광반응성 조성물의 반응 종을 위해 적절한 광개시제 (즉, 전자 수용체 화합물)은, 1-광자 감광제의 전자 여기 상태로부터 전자를 받아들임으로써 감광되고 그 결과 적어도 하나의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성할 수 있는 것을 포함한다. 이러한 광개시제는 요오도늄 염 (예를들어, 디아릴요오도늄염), 클로로메틸화 트리아진 (예를들어, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 및 2-아릴-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진), 디아조늄 염 (예를들어, 알킬, 알콕시, 할로 또는 니트로와 같은 기로 임의로 치환된 폐닐디아조늄 염), 술포늄염 (예를들어, 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되고, 임의로 인접한 아릴 잔기에 다리걸친 2,2'-옥시 기를 가진 트리아릴술포늄염), 아지늄 염 (예를들어, N-알콕시피리디늄 염) 및 트리아릴이미다졸릴 이량체 (바람직하게는, 임의로 알킬, 알콕시 또는 할로와 같은 기로 치환된 2,4,5-트리페닐 이미다졸릴 이량체, 예컨대 2,2',4,4',5,5'-테트라페닐-1,1'-비이미다졸) 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<133> 광개시제는 바람직하게는 반응 종에 가용성이고, 바람직하게는 저장-안정성이다 (다시말해서, 감광제 및 전자 공여체 화합물의 존재하에서 그 안에 용해될 때 반응 종의 반응을 자발적으로 촉진하지 않는다). 따라서, 특정한 광개시제의 선택은 상기 언급된 바와 같이 특정한 반응 종, 감광제 및 선택된 전자 공여체 화합물에 어느 정도 의존될 수 있다. 반응 종이 산-개시 화학 반응을 겪을 수 있다면, 광개시제가 오늄 염(예를들어, 요오도늄, 술포늄 또는 디아조늄 염)이다.

<134> 적절한 요오도늄염은 팔라조토(Palazzotto) 등에 의해 미국 특허 5,545,676호 (컬럼 2, 28행 내지 46행)에 기재된 것을 포함한다. 적절한 요오도늄염은 또한 미국 특허 3,729,313호, 3,741,769호, 3,808,006호, 4,250,053호 및 4,394,403호에 기재되어 있다. 요오도늄염은 단순 염 (예를들어,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  또는  $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 와 같은 음이온 함유) 또는 금속 착물 염(예를들어,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , 테트라카이스(퍼플루오로페닐)보레이트,  $\text{SbF}_5\text{OH}^-$  또는  $\text{AsF}_6^-$  함유)일 수 있다. 바람직하다면, 요오듐염들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<135> 유용한 방향족 요오도늄 착물 염 광개시제의 예는 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(4-메틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 폐닐-4-메틸페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(4-헵틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(3-나트로페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-클로로페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(나프틸)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(4-트리플루오로메틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-메틸페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디페닐요오도늄 헥사플루오로아르세네이트; 디(4-페녹시페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 폐닐-2-티에닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 3,5-디메틸파라졸릴-4-페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트; 2,2'-디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(2,4-디클로로페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-브로모페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-메톡시페닐)요오도늄 헥사플루오로포

스페이트; 디(3-카르복시페닐)요오도늄 혼합물로포스페이트; 디(3-메톡시카르보닐페닐)요오도늄 혼합물로포스페이트; 디(3-메톡시술포닐페닐)요오도늄 혼합물로포스페이트; 디(4-아세트아미도페닐)요오도늄 혼합물로포스페이트; 디(2-벤조티에닐)요오도늄 혼합물로포스페이트; 및 디페닐요오도늄 혼합물로안티모네이트; 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 방향족 요오도늄 치환물 염은, 문헌 [Beringer 등, J.Am.Chem.Soc. 81, 342 (1959)]의 교시내용에 따라서 상응하는 방향족 요오도늄 단순 염 (예를들어, 디페닐요오도늄 비설페이트)의 복분해에 의해 제조될 수 있다.

<136> 바람직한 요오도늄 염은 디페닐요오도늄 염 (예컨대 디페닐요오도늄 클로라이드, 디페닐요오도늄 혼합물로포스페이트 및 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트), 디아릴요오도늄 혼합물로안티모네이트 (예를들어, 사르토머 컴퍼니로부터 수득되는 SarCat<sup>TM</sup> CD 1012) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<137> 유용한 클로로메틸화 트리아진은, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-메틸-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진을 포함하여 미국 특허 3,779,778호 (Smith 등)의 컬럼 8, 45-50행에 기재된 것을 포함하고, 더욱 바람직한 크로모포르-치환 비닐할로메틸-s-트리아진은 미국 특허 3,987,037호 및 3,954,475호 (Bonham 등)에 개시되어 있다.

<138> 유용한 디아조늄 염은, 외부 디아조늄 기( $-N^+=N-$ )을 가진 감광성 방향족 잔기 (예를들어, 피롤리딘, 모르폴린, 아닐린 및 디페닐 아민) 및 그와 결합된 음이온 (예를들어, 클로라이드, 트리-이소프로필 나프탈렌 술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 및 비스(페플루오로알킬술포닐)메티드)를 포함하여, 미국 특허 4,394,433호(Gatzke)호에 기재된 것을 포함한다. 유용한 디아조늄 양이온의 예는 1-디아조-4-아닐리노벤젠, N-(4-디아조-2,4-디메톡시페닐)피롤리딘, 1-디아조-2,4-디에톡시-4-모르폴리노 벤젠, 1-디아조-4-벤조일 아미노-2,5-디에톡시 벤젠, 4-디아조-2,5-디부톡시 폐닐 모르풀리노, 4-디아조-1-디메틸 아닐린, 1-디아조-N,N-디메틸아닐린, 1-디아조-4-N-메틸-N-히드록시에틸 아닐린 등을 포함한다.

<139> 유용한 술포늄염은 미국 특허 4,250,053호(Smith) 컬럼 1, 66행 내지 컬럼 4, 2행에 기재된 것을 포함하고, 하기 화학식으로 표시될 수 있다.



또는

<141> 상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 약 4 내지 약 20개 탄소 원자를 가진 방향족기 (예를들어, 치환되거나 또는 비치환된 폐닐, 나프틸, 티에닐 및 푸라닐, 여기에서 치환기는 알콕시, 알킬티오, 아릴티오, 할로겐, 아릴술포늄 등과 같은 기일 수 있다) 및 1 내지 약 20개 탄소 원자를 가진 알킬 기로 부터 선택된다. 여기에서 사용된 용어 "알킬"은 치환된 알킬 (예를들어, 할로겐, 히드록시, 알콕시 또는 아릴과 같은 기로 치환됨)을 포함한다. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>의 적어도 하나는 방향족이고, 바람직하게는 각각은 독립적으로 방향족이다. Z은 공유 결합, 산소, 황, -S(=O)-, -C(=O)-, -(O=S)=O- 및 -N(R)-으로 구성된 군에서 선택되며, 식에서 R은 아릴 (약 6 내지 약 20개 탄소 원자, 예컨대 폐닐), 아실 (약 2 내지 약 20개 탄소원자, 예컨대 아세틸, 벤조일 등), 탄소-대-탄소 결합, 또는 -(R<sub>4</sub>-)C(-R<sub>5</sub>)-이고, 식에서 R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>은 독립적으로 수소, 1 내지 약 4개 탄소 원자를 가진 알킬기, 및 약 2 내지 약 4개 탄소 원자를 가진 알케닐기로 구성된 군에서 선택되고, X<sup>-</sup>는 이하 기재된 바와 같이 음이온이다.

<142> 술포늄염 (및 다른 유형의 광개시제)를 위하여 적절한 음이온 X<sup>-</sup>은 각종 음이온 유형, 예를들어 이미드, 메티드, 봉소-중심, 인-중심, 안티몬-중심, 비소-중심 및 알루미늄-중심 음이온을 포함한다.

<143> 적절한 이미드 및 메티드 음이온의 비제한적인 예증을 위한 예는 (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)N<sup>-</sup>, ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>C<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (3,5-비스(CF<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)SO<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>C<sup>-</sup>(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 등을 포함한다. 이러한 유형의 바람직한 음이온은 화학식 (R<sub>f</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>으로 표시되며, 여기에서 R<sub>f</sub>은 1 내지 약 4개 탄소

원자를 가진 폐플루오로알킬 라디칼이다.

<144> 적절한 봉소-중심 음이온의 비-제한적인 예증을 위한 예는  $F_4B^-$ ,  $(3,5\text{-비스}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ ,  $(C_6F_5)_4B^-$ ,  $(p-CF_3C_6H_4)_4B^-$ ,  $(m-CF_3C_6H_4)_4B^-$ ,  $(p-FC_6H_4)_4B^-$ ,  $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$ ,  $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$ ,  $(p-CH_3C_6H_4)_3(C_6F_5)B^-$ ,  $(C_6F_5)_3FB^-$ ,  $(C_6H_5)_3(C_6F_5)B^-$ ,  $(CH_3)_2(p-CF_3C_6H_4)_2B^-$ ,  $(C_6F_5)_3(n-C_{18}H_{37}O)B^-$  등을 포함한다. 바람직한 봉소-중심 음이온은 일반적으로 봉소에 부착된 3개 이상의 할로겐-치환 방향족 탄화수소 라디칼이고, 불소가 가장 바람직한 할로겐이다. 바람직한 음이온의 비-제한적인 예증을 위한 예는  $(3,5\text{-비스}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ ,  $(C_6F_5)_4B^-$ ,  $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$ ,  $(C_6F_5)_3FB^-$  및  $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$ 를 포함한다.

<145> 다른 금속 또는 메탈로이드 중심을 함유하는 적절한 음이온은 예를들어  $(3,5\text{-비스}(CF_3)C_6H_3)_4Al^-$ ,  $(C_6F_5)_4Al^-$ ,  $(C_6F_5)_2F_4P^-$ ,  $(C_6F_5)F_5P^-$ ,  $F_6P^-$ ,  $(C_6F_5)F_5Sb^-$ ,  $F_6Sb^-$ ,  $(HO)F_5Sb^-$  및  $F_6As$ 를 포함한다. 상기 목록들은 완전한 것으로 이해되지 않으며, 다른 유용한 봉소-중심 비친핵성 염 뿐만 아니라 다른 금속 또는 메탈로이드를 함유하는 다른 유용한 음이온이 (상기 화학식으로부터) 당업자에게 명백할 것이다.

<146> 바람직하게는, 음이온  $X^-$ 는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트 및 히드록시펜타플루오로안티모네이트 (예를들어, 에폭시 수지와 같은 양이온-반응 종과의 사용을 위해)로부터 선택된다.

<147> 적절한 술포늄염 광개시제의 예는 다음을 포함한다:

<148> 트리페닐술포늄 테트라플루오로보레이트,

<149> 메틸디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트,

<150> 디메틸페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<151> 트리페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<152> 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<153> 디페닐나프틸술포늄 헥사플루오로아르세네이트,

<154> 트리톨릴술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<155> 아니실디페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<156> 4-부톡시페닐디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트,

<157> 4-클로로페닐디페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<158> 트리(4-페녹시페닐)술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<159> 디(4-에톡시페닐)메틸술포늄 헥사플루오로아르세네이트,

<160> 4-아세토닐페닐디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트,

<161> 4-티오메톡시페닐디페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<162> 디(메톡시술포닐페닐)메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<163> 디(니트로페닐)페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<164> 디(카르보메톡시페닐)메틸술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<165> 4-아세트아미도페닐디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트,

<166> 디메틸나프틸술포늄 헥사플루오로포스페이트,

<167> 트리플루오로메틸디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트,



- <186> 반응 종, 다광자 감광제(무기 인광물질), 1-광자 감광제, 전자 공여체 화합물 및 광개시제가 상기 기재된 방법 또는 당 기술분야에 공지된 다른 방법에 의해 제조될 수 있고, 많은 것이 통상적으로 입수가능하다. 마지막에 (그리고, 다른 성분들의 용해를 촉진하기 위해 임의로 사용되는 가열 단계 후에) 광개시제를 첨가하는 것이 때때로 바람직하긴 하지만 (저장 수명 및 열 안정성의 관점에서), 이러한 성분들은 임의의 조합된 순서 및 방식을 사용하여 "안전 광" 조건하에서 조합될 수 있다 (임의로, 교반 또는 진탕과 함께). 원한다면, 조성물의 성분과 상당히 반응되지 않도록 용매가 선택된다면, 용매가 사용될 수 있다. 예를들어, 적절한 용매는 아세톤, 디클로로메탄 및 아세토니트릴을 포함한다. 반응 종 자체는 때때로 다른 성분을 위한 용매로서 작용할 수 있다.
- <187> 광개시제 시스템의 성분들은 광화학적 유효량(상기 정의된 바와 같다)으로 존재한다. 일반적으로, 조성물은 적어도 약 5중량% (바람직하게는, 적어도 약 10중량%; 더욱 바람직하게는 적어도 약 20중량%) 내지 약 99.79중량% 까지 (바람직하게는 약 95중량%까지, 더욱 바람직하게는 약 80중량%까지)의 하나 이상의 반응 종; 적어도 약 0.01중량% (바람직하게는 적어도 약 0.1중량%; 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.2중량%) 내지 약 10중량% 까지 (바람직하게는 약 5중량%까지; 더욱 바람직하게는 약 2중량%까지)의 다광자 감광제 (하나 이상의 무기 인광물질); 및 적어도 약 0.1중량% (바람직하게는 적어도 약 0.2중량%; 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.3중량%) 내지 약 15중량% (바람직하게는, 약 10중량%; 더욱 바람직하게는 약 5중량%)까지의 1-광자 광개시제 시스템을 함유할 수 있다. 1-광자 광개시제 시스템이 하나 이상의 성분을 포함할 때, 광반응성 조성물은 일반적으로 적어도 약 0.01중량% (바람직하게는, 적어도 약 0.1중량%; 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.2중량%) 내지 약 10중량% 까지 (바람직하게는, 약 5중량%까지; 더욱 바람직하게는 약 2중량%까지)의 하나 이상의 1-광자 감광제; 및 (i) 약 10중량% 까지 (바람직하게는, 약 5중량%까지)의 하나 이상의 전자 공여체 화합물 (바람직하게는, 적어도 약 0.1중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 5중량%) 및 (ii) 약 0.1중량% 내지 약 10중량%의 하나 이상의 전자 수용체 화합물 (바람직하게는, 약 0.1중량% 내지 약 5중량%)의 어느 하나 또는 양쪽 모두를 함유할 수 있다. 이러한 퍼센트는 고체의 총 중량 (즉, 용매 이외의 성분의 총 중량)을 기준으로 한다. 반응 종이 류코 염료일 때, 조성물은 일반적으로 약 0.01중량% 내지 약 10중량%의 하나 이상의 반응 종 (바람직하게는 약 0.3중량% 내지 약 10중량%, 더욱 바람직하게는 약 1중량% 내지 약 10중량%, 가장 바람직하게는 약 2중량% 내지 약 10중량%)를 함유할 수 있다.
- <188> 원하는 최종 용도에 의존하여, 다양한 종류의 보조제가 광반응성 조성물에 포함될 수 있다. 적절한 보조제는 용매, 희석제, 수지, 결합제, 가소제, 안료, 염료, 무기 또는 유기 강화 또는 연장 충전제 (조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 10중량% 내지 90중량%의 바람직한 양), 턱소프로필 제, 지시제, 억제제, 안정화제, 자외선 흡수제, 약제 (예를들어, 삼출가능한 플루오라이드) 등을 포함한다. 이러한 보조제의 양 및 유형과 조성물로의 첨가 방식은 당업자에게 친숙할 것이다.
- <189> 예를들어 점도를 조절하고 필름-형성 성질을 제공하기 위하여, 조성물 내에 비반응성 중합체 결합제를 포함시키는 것이 본 발명의 범위내에 있다. 이러한 중합체 결합제는 일반적으로 반응 종과 상용성이 되도록 선택될 수 있다. 예를들어, 반응 종을 위해 사용되는 동일한 용매에 가용성이고, 반응 종의 반응 과정에 악영향을 미칠 수 있는 작용기를 갖지 않는 중합체 결합제가 사용될 수 있다. 결합제는 바람직한 필름-형성 성질 및 용액 레올로지를 달성하기 위해 적절한 문자량일 수 있다 (예를들어, 약 5,000 내지 1,000,000 달톤, 바람직하게는 약 10,000 내지 500,000달톤, 더욱 바람직하게는 약 15,000 내지 250,000 달톤 범위의 문자량). 적절한 중합체 결합제는 예를들어 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(스티렌)-코-(아크릴로니트릴), 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 등을 포함한다.
- <190> 노출에 앞서서, 얻어진 광반응성 조성물을 원한다면 당업자에게 공지된 다양한 코팅 방법(예를들어, 나이프 코팅 및 스픬 코팅 포함)에 의하여 기판 위에 코팅할 수 있다. 기판은 사용되는 노출 방법 및 특정한 용도에 의존하여 다양한 종류의 필름, 시트 및 기타 표면으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 기판은 일반적으로 균일한 두께를 가진 광반응성 조성물의 층을 제조할 수 있도록 충분하게 편평하다. 코팅이 덜 바람직한 용도를 위하여, 광반응성 조성물은 대안적으로 벌크 형태로 노출될 수 있다.
- <191> 노출 시스템 및 그의 용도
- <192> 유용한 노출 시스템은 적어도 하나의 광원 및 적어도 하나의 광학 요소를 포함한다. 선택된 다광자 감광제를 위해 적절한 파장(예를들어, 감광제의 흡수제의 장파장 가시 또는 적외 흡수 띠와 조화되는 파장)에서 (다광자 흡수를 실행하기에) 충분한 강도를 제공하는 광원이 사용될 수 있다. 이러한 파장은 일반적으로 약 500 내지 약 1700 nm, 바람직하게는 약 600 내지 약 1100nm, 더욱 바람직하게는 약 750 내지 약 1000nm 범위일 수 있다. 조명은 연속 또는 펄스하거나 이의 조합일 수 있다.

- <193> 다광자 감광제로서 상향-전환 무기 인광물질을 사용하는 한가지 장점은, 이것이 고가의 펨토초 또는 피코초 레이저 시스템을 사용하는 대신에, 저밀한 저가의 장 파장 가시 또는 적외 레이저 다이오드 (예를들어, 세미 컨덕터 레이저 인터내셔널(Semiconductor Laser International)로부터 입수가능한 80mW, 980nm 레이저 다이오드)를 사용하여 활성화될 수 있다는 것이다.
- <194> 다른 적절한 광원은 예를들어 아르곤 이온 레이저(예를들어, 코히어런트 이노바(Coherent Innova))에 의해 펨프 질된 펨토초 근적외선 티타늄 사파이어 발진기 (예를들어, 코히어런트 미라 옵티마(Coherent Mira Optima 900-F)를 포함한다. 76MHz에서 작동하는 이 레이저는 200펨토초 미만의 펄스 폭을 갖고, 700 내지 980nm에서 조화 가능하고, 1.4와트 이하의 평균 전력을 갖는다. Q-스위치 Nd:YAG 레이저 (예를들어, 스펙트라-피직스 퀸타-레이(Spectra-Physics Quanta-Ray) PRO), 가시 파장 염료 레이저 (예를들어, 스펙트라-피직스 퀸타 레이 PRO에 의해 펨프질된 스펙트라-피직스 시라) 및 Q-스위치 다이오드 펨프 레이저 (예를들어, 스펙트라-피직스 FC 바<sup>TM</sup>) 을 또한 사용할 수 있다. 피크 강도는 일반적으로 적어도 약  $10^6 \text{ W/cm}^2$  이다. 펨프 플루언스의 상한선은 일반적으로 광반응성 조성물의 제거 역치에 의해 결정된다.
- <195> 바람직한 광원은 근-적외 레이저 다이오드(연속 파 또는 변조), 및 약  $10^{-8}$  초 미만 (더욱 바람직하게는 약  $10^{-9}$  초 미만, 가장 바람직하게는 약  $10^{-11}$  초 미만)의 펄스 길이를 가진 근-적외 펄스 레이저를 포함한다. 상기 기재된 피크 강도 및 펄스 플루언스 기준이 충족된다면, 다른 펄스 길이를 사용할 수 있다. 가장 바람직한 광원은 연속 파 근-적외 레이저 다이오드이다.
- <196> 본 발명의 방법을 수행하는데 유용한 광학요소는 굴절 광학요소 (예를들어, 렌즈 및 프리즘), 반사 광학 요소 (예를들어, 역반사기 또는 촛점 거울), 회절 광학 요소 (예를들어, 회절발, 상 마스크 및 홀로그램), 편광 광학 요소 (예를들어, 선형 편광판 및 과장판), 확산기, 폭켈(Pockels)셀, 도파관, 과장판, 및 복굴절 액정 등을 포함한다. 이러한 광학 요소는 촛점화, 광선 전달, 광선/모드 정형, 펄스 정형 및 펄스 시간을 위해 유용하다. 일반적으로, 광학 요소들의 조합이 사용될 수 있고, 당업자에 의해 다른 적절한 조합이 인식될 것이다. 고-촛점 광을 제공하기 위해 다수의 구멍을 가진 광학체를 사용하는 것이 종종 바람직하다. 그러나, 바람직한 강도 프로파일 (및 그의 공간 배치)를 제공하는 광학 요소들의 조합을 사용할 수 있다. 예를들어, 노출 시스템은 0.75NA 대물렌즈 (제이스 20X 플루아 (Zeiss 20X Flura)가 장착된 주사 공촛점 현미경(바이오래드 MRC 600)을 포함한다.
- <197> 일반적으로, 조성물 내에서 빛 강도의 3-차원 공간 분포를 조절하기 위한 수단으로써, 광학 시스템과 함께 광원 (상기 기재된 것과 같음)을 사용하여 광반응성 조성물의 노출을 수행할 수 있다. 예를들어, 촛점이 조성물의 부피 내에 있도록, 연속파 또는 펄스 레이저로부터의 빛이 촛점 렌즈를 통해 통과할 수 있다. 촛점은 바람직한 형태에 상응하는 3-차원 패턴으로 주사되거나 번역될 수 있고, 이에 의해 원하는 형태의 3-차원 영상이 생성된다. 조성물 자체를 이동시키거나 또는 광원을 이동시킴으로써 (예를들어, 갈보-거울을 사용하여 레이저 비임을 이동시킴으로써) 조성물의 노출되거나 방사선 조사된 부피를 주사할 수 있다.
- <198> 예를들어, 빛이 반응 종과는 상이한 용해도 특징을 가진 물질을 생성하는 반응 종의 반응을 유도한다면, 예를들어 적절한 용매의 사용을 통하여 노출되거나 비노출된 영역을 제거하거나 또는 다른 공지된 기술에 의해, 얻어진 영상을 임의로 현상할 수 있다. 경화된 복잡한 3-차원 사물이 이러한 방식으로 제조될 수 있다.
- <199> 노출 시간은 일반적으로 영상 형성을 일으키는데 사용되는 노출 시스템의 유형 (및 다수의 구멍, 빛 강도 공간 분포의 기하, 예를들어 레이저 펄스 동안의 피크 빛 강도(높은 강도 및 더욱 짧은 펄스 지속 기간은 대략 피크 광 강도에 상응한다) 뿐만 아니라 노출된 조성물의 성질 (감광제(들), 광개시제 및 전자 공여체 화합물의 농도)에 의존된다. 일반적으로, 촛점 영역에서 피크 빛 강도가 더 높으면 노출 시간이 더 짧아지고, 모든 것이 동일하다. 선형 영상화 또는 "기록" 속도는 일반적으로 연속 파 레이저를 사용하거나 또는 약  $10^{-8}$  내지  $10^{-15}$  초 (바람직하게는  $10^{-11}$  내지  $10^{-14}$  초)의 레이저 펄스 지속기간 동안 약  $10^2$  내지  $10^9$  펄스/초 (바람직하게는 약  $10^3$  내지  $10^8$  펄스/초)의 펄스 레이저를 사용할 때 약 5 내지 100,000 마이크론/초일 수 있다.

### 실시예

- <200> 본 발명의 목적 및 장점은 하기 실시예에 의해 더욱 예증되지만, 이 실시예에 인용된 특정한 물질 및 그의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 세목들이 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<201> 실시예 1<202> **다광자-유도 자유 라디칼 중합**

<203> 상향-전환 무기 인광물질 ( $(Y_{0.86}Yb_{0.08}Er_{0.06})O_2S$ , 독일 세이즈의 얼라이드 시그날 인코포레이티드(Allied Signal Inc.)로부터 그린 UC-3으로 입수가능함)을 웨нт에리트리톨 테트라아크릴레이트(미국 웬실바니아주 엑스톤의 사르토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 SR295로서 입수가능함)의 중합을 위한 다광자 감광제로서 사용하여 히드로겔을 형성하였다. 50mW의 평균 전력에서 작동하는 980nm 연속 파 레이저 다이오드(피드백 광다이오드를 가진 9mm 헤더 상의 80mW, 미국 뉴욕주 빙햄턴의 세미컨덕터 레이저 인터내셔널로부터 입수가능)로부터의 빛 출력이 총점 렌즈를 통해 보내졌으며, 중합을 개시하기 위해 사용되었다. 다이오드의 총점 스폿 크기는 직경 50 $\mu m$ 로 측정되었다. 따라서, 인광물질로 중합을 개시하기 위해 사용되는 전력 밀도는 단지  $2 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ 였다. 100g 아세토니트릴 및 25g 물의 혼합물에 20g의 SR295를 용해시킴으로써 테트라아크릴레이트의 원액을 제조하였다. 이어서, 140mg p-톨루엔су폰산 소듐 염, 170mg 디페닐 요오도늄 클로라이드 및 2.3mg 로즈 베갈 (미국 위스콘신주 밀워키의 알드리치로부터 입수가능한 (4,5,6,7-테트라클로로-2',4',5',7'-테트라요오도 플루오레세인 디소듐 염(CAS 632-69-9))를 8g의 테트라아크릴레이트 원액에 첨가함으로써, 광중합가능한 조성물의 원액을 제조하였다. 이어서, 상향-전환 인광물질의 광화학적 유효량을 광중합가능한 조성물의 분취량 내에 분산시켰다. 광중합가능한 조성물 그램당 30mg의 인광물질을 사용하여 최선의 결과가 수득되었다. 바이알 내의 얻어진 혼합물의 질소-페어지된 1g 분취량을 980nm 레이저 다이오드로 조사하면, 레이저의 총점에서 혼합물의 경화가 육안 관찰되었다. 샘플 분취량을 소용돌이혼합기에서 회전시키면서 조사하였다. 10분 내에, 전체 1 그램의 샘플이 젤로 전환되었다.

<204> 비교예 1<205> **1-광자-유도 자유 라디칼 중합**

<206> 실시예 1에서 제조된 혼합물의 분취량 뿐만 아니라 인광물질 함량을 갖지 않은 상응하는 분취량을 영사기 전구로부터의 가시광에 노출시켰다. 모든 분취량이 3초 이하에 경화되었으며, 이것은 인광물질이 중합 과정을 상당히 억제하지 않음을 나타낸다.

<207> 비교예 2<208> **열-유도 자유 라디칼 중합**

<209> 실시예 1에서 제조된 혼합물의 분취량을 밤새 저장하고, 관찰시에 상당한 경화가 발생되지 않았다. 이것은, 인광물질이 열 개시 공정을 상당히 촉매작용하지 않음을 나타낸다.

<210> 실시예 2<211> **다광자-유도 양이온 중합**

<212> 에온™ SU-8 (104.25g, 비스페놀 A 노볼락 에폭시 수지, 미국 텍사스주 휴스턴의 레졸루션 퍼포먼스 프러덕츠로부터 입수가능함)을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) (48.5g, 미국 위스콘신주 밀워키의 알드리치로부터 입수가능함)에 용해시켰다. 5,7-디요오도-3-부톡시-6-플루오론 (H-Nu 470B, 미국 오하이오주 마우미스펙트라 그룹 리미티드(Spectra Group, Ltd.)로부터 입수가능함) (68mg), 69mg의 (4-(2-히드록시테트라데칸옥시)페닐)요오도늄 혼합물(미국 웬실바니아주 엑스톤의 사르토머 컴퍼니로부터 CD1012로 수득됨) 및 5mg 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트 (EDMAB, 미국 위스콘신주 밀워키의 알드리치로부터 입수가능함)을 최소의 테트라히드로푸란(약 1g)에 용해시키고, 10g의 상기 SU-8/PGMEA 용액에 혼합하면서 첨가하였다. 상향-전환 무기 인광물질, ( $Y_{0.8}Yb_{0.2}Tm_{0.00075}$ )F<sub>3</sub> (34mg) (이러한 유형의 상향-전환 인광물질은 독일 세이즈의 얼라이드 시그날 인코포레이티드로부터 입수될 수 있다)를 얻어진 혼합물에 첨가하고, 교반에 의해 혼탁시켰다. 얻어진 혼합물을 미리 2-(2,3-에폭시시클로헥실)에틸 트리메톡시실란으로 하도처리된 실리콘 웨이퍼 상의 회전 코팅에 의해 코팅하고, 60°C 오븐에서 밤새 용매를 증발시킨 다음, 80°C에서 10분간 증발시켰다.

<213> 얻어진 코팅된 실리콘 웨이퍼를, 50mW에서 작동하는 980nm 연속 파 레이저 다이오드(실시예 1에 기재됨) 및 전동, 컴퓨터-제어 XY 번역 단계를 사용하여 노출시켰다. 각각의 코팅된 실리콘 웨이퍼를 번역 단계에 놓아두어, 실리콘 웨이퍼 상의 광중합체 코팅이 레이저 광선의 총점에 있도록 하였다. 1mm×1mm의 일련의 6개 정사각형을 생성하기 위한 패턴으로 단계를 이동시켰으며, 각각의 정사각형은 50마이크론 간격을 가진 1mm 수직선의 2개 세

트로 구성되었다. 6mm/분으로 단계를 이동시킴으로써 첫번째 정사각형이 기록되었다. 8.5, 12, 17, 24 및 34mm/분으로 단계를 이동시킴으로써 이후의 정사각형들이 기록되었다. 노출 후에, 웨이퍼를 열판 위에서 100°C에서 5분간 소성하였다. PGMEA에 약 1분동안 침지시킴으로써 영상을 현상시키고 건조시켰다. 노출 동안에 레이저 스폿의 위치에 상응하는 경화된 에폭시의 선이 명백히 나타난다.

#### <214> 실시예 3

##### <215> **다광자-유도 자유 라디칼 중합에 의한 영상의 기록**

<216> 90g 폴리(메틸 메타크릴레이트) (120,000의 분자량을 가진 PMMA, 미국 위스콘신주 밀워키의 알드리치로부터 입수 가능함)을 368g의 1,2-디클로로에탄과 혼합하고, 밤새 교반하면서 혼합함으로써, 디클로로에탄 중의 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)의 원액을 제조하였다. 얻어진 PMMA 원액(15g)을 3.5g 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트 (미국 펜실바니아주 엑스톤의 사르토머 컴퍼니로부터 SR368로 입수 가능함) 및 3.5g 알콕시화 삼작용성 아크릴레이트 에스테르 (미국 펜실바니아주 엑스톤의 사르토머 컴퍼니로부터 SR9008로 입수 가능함)과 혼합하고, 얻어진 혼합물을 가온하고 교반하여 아크릴레이트 원액을 형성하였다. 13mg 로즈 벤갈, 13.6mg 4-(2-히드록시테트라데칸옥시)페닐페닐 요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 (미국 펜실바니아주 엑스톤의 사르토머 컴퍼니로부터 CD1012로 수득됨) 및 14.3mg 테트라메틸암모늄 n-부틸트리페닐보레이트 (미국 뉴욕주 태리타운의 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 CGI437로 입수 가능함)를 0.3g 테트라하이드로푸란과 혼합하여, 광개시제 시스템 농축액을 형성하였다. 농축액에 3g의 아크릴레이트 원액을 교반하면서 첨가하여 용액을 형성한 다음, 14mg의 상향-전환된 인광물질 ( $(Y_{0.86}Yb_{0.08}Er_{0.06})O_2S$  (그린 UC-3))을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 진탕하여 인광물질을 분산시키고 코팅 용액을 형성하였다.

<217> 현미경 슬라이드 (5.1cm×7.7cm)를 세정하고, 슬라이드를 95% 에탄올 중의 약산성 3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트의 2중량% 용액에 침지시킴으로써 3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (미국 위스콘신주 밀워키의 알드리치로부터 입수 가능함)로 처리하였다. 처리된 슬라이드를 80°C의 오븐에서 약 2시간동안 건조시켰다. 처리된 슬라이드를 1000RPM에서 20초 동안 회전 코팅함으로써 코팅 용액으로 코팅하고, 60°C의 오븐에서 밤새 건조시켰다.

<218> 50mW에서 작동하는 980nm 연속 과 레이저 다이오드(실시예 1에 기재됨) 및 전동, 컴퓨터-제어 XY 번역 단계를 사용하여, 코팅된 슬라이드를 노출시켰다. 각각의 코팅된 슬라이드를 번역 단계에 배치하여, 슬라이드 상의 광중합체 코팅이 레이저 광선의 촛점에 있도록 하였다. 1mm×1mm의 일련의 6개 정사각형을 생성하기 위한 패턴으로 단계를 이동시켰으며, 각각의 정사각형은 50마이크론 간격을 가진 1mm 수직선의 2개 세트로 구성되었다. 6mm/분으로 단계를 이동시킴으로써 첫번째 정사각형이 기록되었다. 8.5, 12, 17, 24 및 34mm/분으로 단계를 이동시킴으로써 이후의 정사각형들이 기록되었다. 노출된 슬라이드를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트에 약 2분간 침지시키고, 슬라이드를 제거하고, 질소의 완만한 기류 하에서 용매를 증발시킴으로써, 얻어진 영상을 현상시켰다. 현상 후에, 모든 6개의 1mm×1mm 정사각형이 육안으로 관찰되었다.

<219> 본 발명의 범위 및 범주에서 벗어나지 않으면서, 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변화가 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 여기에 기재된 예증을 위한 구현양태 및 실시예에서 의해 부당하게 제한되지 않으며, 이러한 실시예 및 구현양태는 단지 일례로서 제시된 것이고, 본 발명의 범위는 이하 기재된 청구범위에 의해서만 한정 된다는 것을 이해해야 한다.