



일본효고켄다카라즈카시오바야시5-3-15-205

(74) 대리인                    이병호  
                                       홍동오  
                                       김영관

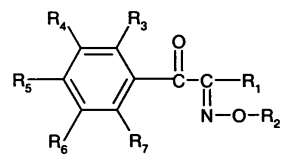
심사관 : 이재형

(54) 광중합 가능한 감광성 열경화성 액체 조성물

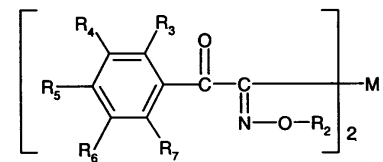
요약

본 발명은 분자 내에 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고머 또는 중합체(A), 하나 이상의 화학식 I, II, III, IV, V 또는 VI의 화합물(B), 광중합 가능한 반응성 또는 비반응성 희석제(C) 및, 열경화 성분으로서의, 하나의 분자 내에 2개 이상의 에폭시 그룹을 함유하는 에폭시 화합물(D)을 포함하는, 알칼리 현상성 내식막으로서 적합한 조성물에 관한 것이다.

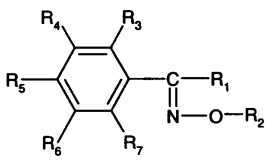
화학식 I



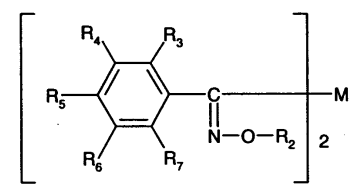
화학식 II



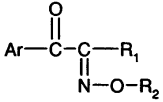
화학식 III



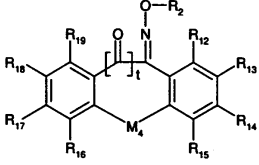
화학식 IV



화학식 V



화학식 VI

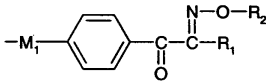


위의 화학식 I 내지 VI에서,

R<sub>1</sub>은 특히 페닐 또는 알킬이고,

R<sub>2</sub>는 예를 들면, 치환되지 않거나 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일, 또는 벤질이며,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로, 예를 들면, 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 사이클로헥실, 또는 치환되지 않거나 치환된 페닐이거나, 벤질, 벤조일, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일 또는 페녹시카보닐이며,

R<sub>8</sub>은 예를 들면, 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는  그룹이고,

M은 예를 들면, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌, 사이클로헥실렌 또는 페닐렌이며,

M<sub>1</sub>은 특히 직접 결합이거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌옥시이며,

Ar은 5원 또는 6원 방향족 헤테로사이클릭 환이다.

### 색인어

광중합 가능한 열경화 수지 조성물, O-아실옥심 광개시제, 알칼리 현상성 내식막, 카복실산 그룹을 함유하는 올리고머 중합체, 열경화 성분

### 명세서

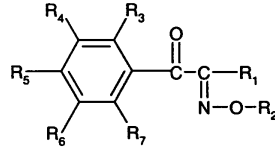
본 발명은 O-아실옥심 광개시제를 포함하는 조성물과, 특히 화상 기술에서의 당해 조성물의 용도에 관한 것이다.

미국 특허 제3558309호, 제4202697호, 제4255513호 및 제4590145호로부터, 옥심 에스테르 유도체가 광개시제임이 공지되어 있다. 일본 공개특허공보 제(평)8-272095호에는, 광개시제로서 특히 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-벤조일 옥심과 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-에톡시카보닐 옥심을 포함하는 납땜 내식막 잉크 조성물이 기재되어 있다. 일본 공개특허공보 제(평)8-339081호에서는, 유사한 조성물에 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-에톡시카보닐 옥심을 사용한다.

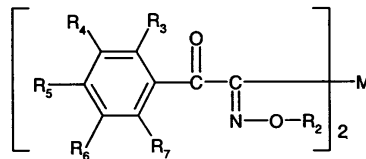
광중합 기술분야에서는, 반응성이고 알칼리 현상가능하며 취급이 용이하고 해상도가 우수하며 예를 들면 열안정성 및 저장안정성과 같은 특성들과 관련한 산업 요건을 충분히 만족시킬 수 있는 화상 제형으로서 특히 적합한 조성물들이 여전히 요구되고 있다.

놀랍게도, 분자 내에 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고머 또는 중합체(A), 하나 이상의 화학식 I, II, III, IV, V 또는 VI의 화합물(B), 광중합 가능한 반응성 또는 비반응성 희석제(C) 및, 열경화 성분으로서의, 하나의 분자 내에 2개 이상의 에폭시 그룹들을 함유하는 에폭시 화합물(D)을 포함하는 감광성 열경화성 액체 조성물이 예상치 못한 정도의 우수한 성능을 나타낸다는 사실이 밝혀졌다.

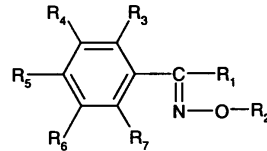
화학식 I



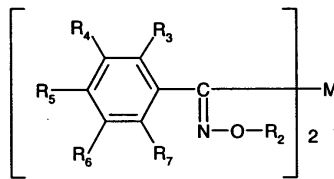
화학식 II



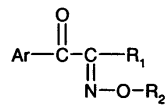
화학식 III



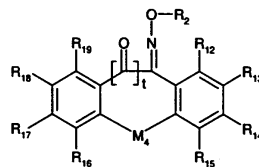
화학식 IV



화학식 V



화학식 VI



위의 화학식 I 내지 VI에서,

R<sub>1</sub>은 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로젠, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알키닐, 또는 하나 이상의 -O-가 임의로 삽입되고/되거나 하나 이상의 하이드록실 그룹들로 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬; 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알카노일 또는 벤조일; 하나 이상의 -O-가 임의로 삽입되고/되거나 하나 이상의 하이드록실 그룹으로 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알

콕시카보닐; 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 할로젠, 페닐, OR<sub>8</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페녹시카보닐; 또는 -CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 할로알킬, S(O)<sub>m</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬로 치환된 S(O)<sub>m</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴, SO<sub>2</sub>O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, SO<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴 또는 디페닐-포스포노일이거나,

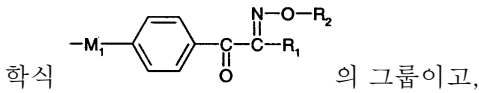
R<sub>1</sub>은 R<sub>3</sub>과 함께 또는 R<sub>1</sub>은 R<sub>7</sub>과 함께 하나 이상의 CO- 및/또는 옥심 그룹들을 갖는 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고,

m은 1 또는 2이며,

R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 하나 이상의 할로젠 또는 CN으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일; C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 알케노일, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로젠, CN, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 벤조일; 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 또는 할로젠으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐 또는 페녹시카보닐이고,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐; 벤질, 벤조일, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일, 하나 이상의 -O-가 임의로 삽입되고/되거나 하나 이상의 하이드록실 그룹으로 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐; 페녹시카보닐, 또는 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, SOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 그룹(여기서, 치환체 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 및 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>은 페닐 환에 존재하는 추가의 치환체와 함께 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 라디칼 R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> 및/또는 R<sub>11</sub>을 통해 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이며,

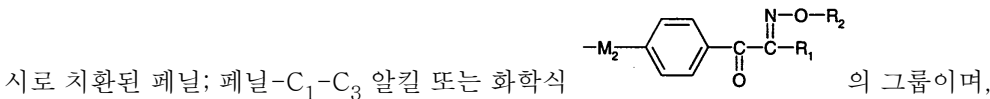
R<sub>8</sub>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 또는 -OH, -SH, -CN, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케녹시, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬), -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, -OCO-페닐, COOH 또는 COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬; 하나 이상의 -O-가 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬; -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알카노일, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케노일, 사이클로헥실 또는, 치환되지 않거나 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시로 치환된 페닐; 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 또는 Si(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬)<sub>r</sub>(페닐)<sub>3-r</sub>; 또는 화



n은 1 내지 20이며,

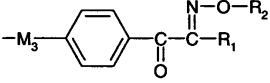
r은 1, 2 또는 3이고,

R<sub>9</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, 사이클로헥실, 또는 -OH, -SH, -CN, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케녹시, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬), -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, -OCO-페닐, COOH 또는 COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬; 하나 이상의 -O- 또는 -S-가 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬; 치환되지 않거나 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕



R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로, 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 하이드록시알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알콕시알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 알케닐, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬; 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시로 치환된 페닐; 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 알카노일, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케노일 또는 벤조일이거나,

R<sub>10</sub>과 R<sub>11</sub>이 함께 -O- 또는 -NR<sub>8</sub>-가 임의로 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌을 형성하거나, 하이드록실, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 치환될 수 있는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌을 형성하거나,

R<sub>10</sub>이 수소인 경우, R<sub>11</sub>은 화학식  의 그룹일 수 있고,

R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> 및 R<sub>19</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐; 벤질, 벤조일, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일, 하나 이상의 -O-가 임의로 삽입되고/되거나 하나 이상의 하이드록실 그룹으로 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐; 페녹시카보닐 또는 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, SOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 그룹(여기서, 치환체 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 및 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>은 페닐 환에 존재하는 추가의 치환체와 함께 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 라디칼 R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> 및/또는 R<sub>11</sub>을 통해 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이거나,

R<sub>15</sub>와 R<sub>16</sub>은, M<sub>4</sub>가 직접 결합인 경우, 함께 에틸렌 또는 에티닐렌을 형성하며,


t는 0 또는 1이고,

M은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌, 사이클로헥실렌, 페닐렌, -COO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌)-OOC-, -COO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-OC- 또는 -CO-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-알킬렌)-CO-이며,

M<sub>1</sub>은 직접 결합이거나, 1 내지 5개의 -O-, -S- 및/또는 -NR<sub>10</sub>-이 임의로 삽입된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌옥시이고,

M<sub>2</sub>는 직접 결합이거나, 1 내지 5개의 -O-, -S- 및/또는 -NR<sub>10</sub>-이 임의로 삽입된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌-S-이며,

M<sub>3</sub>은 직접 결합이거나, 피페라지노 그룹, 또는 1 내지 5개의 -O-, -S- 및/또는 -NR<sub>10</sub>-가 임의로 삽입된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 -NR<sub>10</sub>-이고,

M<sub>4</sub>는 직접 결합이거나, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -NR<sub>10</sub>- 또는 화학식  의 그룹이며,

Ar은 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로겐, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, CN, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알카노일 또는 벤조일로 치환된 5원 또는 6원 방향족 헤테로사이클릭 환이고,

단 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-벤조일 옥심과 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-에톡시카보닐 옥심은 제외된다.

치환된 페닐 라디칼은 1 내지 4회, 예를 들면, 1회, 2회 또는 3회, 특히 2회 또는 3회 치환된다. 페닐 환에 존재하는 치환체들은 바람직하게는 페닐 환의 4-위치 또는 3,4-위치, 3,4,5-위치, 2,6-위치, 2,4-위치 또는 2,4,6-위치에 존재하며, 특히 4-위치 또는 3,4-위치에 존재한다.

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이거나, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이고, 특히 R<sub>1</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 알킬이다. 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 이코실이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬은 상응하는 C원자수까지 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬에 대해 앞서 제시한 바와 동일한 의미를 갖는다.

하나 이상의 -O-가 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬은 -O-가 1 내지 9회, 1 내지 5회, 1 내지 3회, 또는 1회 또는 2회 삽입된다. 2개의 O원자들은 2개 이상의 메틸렌 그룹, 즉 에틸렌에 의해 분리된다. 알킬 그룹은 직쇄 또는 측쇄이다. 예를 들면, -CH<sub>2</sub>-

$\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{-CH}_3$ (여기서,  $y$ 는 1 내지 9이다),  $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$  또는  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ 의 구조 단위가 생성된다. 1개 또는 2개의  $-\text{O-}$ 가 삽입된  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알킬의 예로는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$  또는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ 가 있다.  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  알킬 및  $-\text{O-}$ 가 삽입된  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알킬은 상응하는 C원자수 및 O원자수까지  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  알킬에 대해 앞서 제시한 바와 동일한 의미를 나타낸다.

$\text{C}_2\text{-C}_4$  하이드록시알킬은 1개 또는 2개의 하이드록시 그룹으로 치환된  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알킬을 의미한다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이다. 예로는 2-하이드록시에틸, 1-하이드록시에틸, 1-하이드록시프로필, 2-하이드록시프로필, 3-하이드록시프로필, 1-하이드록시부틸, 4-하이드록시부틸, 2-하이드록시부틸, 3-하이드록시부틸, 2,3-디하이드록시프로필 또는 2,4-디하이드록시부틸이 있다.

$\text{C}_5\text{-C}_{12}$  사이클로알킬은 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로도데실, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실, 바람직하게는 사이클로헥실이다.

$\text{C}_1\text{-C}_4$  알콕시는 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급-부틸옥시, 이소부틸옥시 또는 3급-부틸옥시이다.

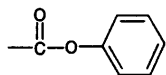
$\text{C}_2\text{-C}_{10}$  알콕시알킬은 1개의 O원자가 삽입된  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  알킬이다.  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  알킬은 상응하는 C원자수까지  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  알킬에 대해 앞서 제시한 바와 동일한 의미를 나타낸다. 예로는 메톡시메틸, 메톡시에틸, 메톡시프로필, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 프로폭시메틸, 프로폭시에틸 또는 프로폭시프로필이 있다.

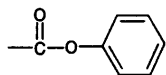
$\text{C}_2\text{-C}_{12}$  알카노일은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면,  $\text{C}_2\text{-C}_8$  알카노일,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알카노일 또는  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알카노일이거나  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  알카노일 또는  $\text{C}_4\text{-C}_8$  알카노일이다. 예로는 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일 또는 도데카노일, 바람직하게는 아세틸이 있다.  $\text{C}_2\text{-C}_8$  알카노일,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알카노일 및  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알카노일은 상응하는 C원자수까지  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  알카노일에 대해 앞서 제시한 바와 동일한 의미를 나타낸다.

$\text{C}_2\text{-C}_4$  알카노일옥시는 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부타노일옥시, 이소부타노일옥시, 바람직하게는 아세틸옥시이다.

$\text{C}_2\text{-C}_{12}$  알콕시카보닐은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, n-부틸옥시카보닐, 이소부틸옥시카보닐, 1,1-디메틸프로폭시카보닐, 펜틸옥시카보닐, 헥실옥시카보닐, 헵틸옥시카보닐, 옥틸옥시카보닐, 노닐옥시카보닐, 데실옥시카보닐 또는 도데실옥시카보닐, 특히 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, n-부틸옥시카보닐 또는 이소부틸옥시카보닐, 바람직하게는 메톡시카보닐이다.  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알콕시카보닐 및  $\text{C}_2\text{-C}_4$  알콕시카보닐은 상응하는 C원자수까지  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  알콕시카보닐에 대해 앞서 제시한 바와 동일한 의미를 나타낸다.

하나 이상의  $-\text{O-}$ 가 삽입된  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  알콕시카보닐은 직쇄 또는 측쇄이다. 원자수는 1 내지 5개, 예를 들면, 1 내지 4개, 1 내지 3개, 또는 1개 또는 2개이다. 2개의 O원자가 2개 이상의 메틸렌 그룹, 즉 에틸렌에 의해 분리된다.



페녹시카보닐은 화학식 의 그룹이다. 치환된 페녹시카보닐 라디칼은 1 내지 4회, 예를 들면, 1회, 2회 또는 3회, 특히 2회 또는 3회 치환된다. 페닐 환에 존재하는 치환체들도 바람직하게는 페닐 환의 4-위치, 또는 3,4-위치, 3,4,5-위치, 2,6-위치, 2,4-위치 또는 2,4,6-위치에 존재하며, 특히 4-위치 또는 3,4-위치에 존재한다.

페닐- $\text{C}_1\text{-C}_3$  알킬은 예를 들면, 벤질, 페닐에틸,  $\alpha$ -메틸벤질 또는  $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질, 특히 벤질이다.

$\text{C}_2\text{-C}_{20}$  알케닐 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화될 수 있으며, 예를 들면,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  알케닐,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알케닐, 예를 들면, 알릴, 메트알릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐, 7-옥테닐 또는 도데세닐, 테트라데세닐, 펜타데세닐, 헥사데세닐, 옥타데세닐 또는 이코세닐, 특히 알릴이다.

C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬닐 라디칼은 예를 들면, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬닐 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬닐이며, 단일불포화 또는 다중불포화될 수 있고, 예를 들면, 에틸닐, 프로파르길, 1-부티닐, 3-부티닐, 2-부티닐, 5-헥시닐, 7-옥티닐 또는 도데시닐, 테트라데시닐, 펜타데시닐, 헥사데시닐, 옥타데시닐 또는 이코시닐이다.

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케녹시 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화될 수 있으며, 예를 들면, 알릴옥시, 메트알릴옥시, 부테닐옥시, 펜테녹시, 1,3-펜타디에닐옥시 또는 5-헥세닐옥시이다.

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케노일 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화될 수 있고, 예를 들면, 프로페노일, 2-메틸-프로페노일, 부테노일, 펜테노일, 1,3-펜타디에노일 또는 5-헥세노일이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌옥시는 직쇄 또는 측쇄이며, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬렌옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌옥시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌옥시, 예를 들면, 메틸렌옥시, 에틸렌옥시, 프로필렌옥시, 이소프로필렌옥시, n-부틸렌옥시, 2급-부틸렌옥시, 이소부틸렌옥시, 3급-부틸렌옥시, 펜틸렌옥시, 헥실렌옥시, 헵틸렌옥시, 2,4,4-트리메틸펜틸렌옥시, 2-에틸헥실렌옥시, 옥틸렌옥시, 노닐렌옥시, 데실렌옥시 또는 도데실렌옥시이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌-S-는 O원자가 황원자로 대체된 것을 제외하고는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌옥시에 대해 제시한 바와 동일한 의미를 나타낸다.

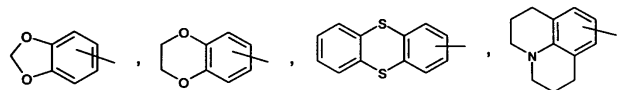
C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌-NR<sub>10</sub>-은 O원자가 -NR<sub>10</sub>-으로 대체된 것을 제외하고는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌옥시에 대해 제시한 바와 동일한 의미를 나타낸다.

할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 불소, 염소 또는 브롬, 바람직하게는 불소 또는 염소이다.

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴은 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 바람직하게는 페닐이다.

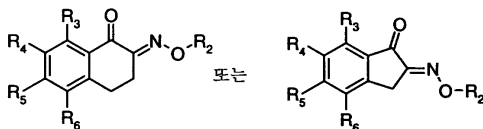
라디칼 R<sub>10</sub>과 R<sub>11</sub>이 함께 -O- 또는 -NR<sub>8</sub>-가 임의로 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌을 형성하는 경우, 이들은 이들이 결합한 N원자와 함께 환을 형성한다. 이러한 환들의 예로는 모르폴리노, 피페리디노, 특히 모르폴리노가 있다.

페닐 환에 존재하는 치환체 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 및 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>이 페닐 환에 존재하는 추가의 치환체와 함께 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 라디칼 R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> 및/또는 R<sub>11</sub>을 통해 5원 또는 6원 환을 형성하는 경우, 2개 또는 4개의 환(페닐 환 포함)들을 포함하는 구조가 수득된다. 예로는 화학식



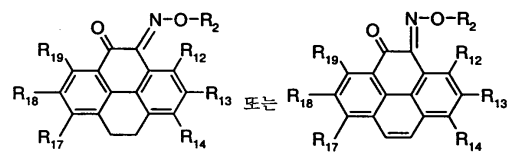
가 있다.

R<sub>1</sub>이 R<sub>3</sub>과 함께 또는 R<sub>1</sub>이 R<sub>7</sub>과 함께 하나 이상의 CO- 및/또는 옥심 그룹을 포함하는 5원 또는 6원 환을 형성하는 경우,



예를 들면, 화학식

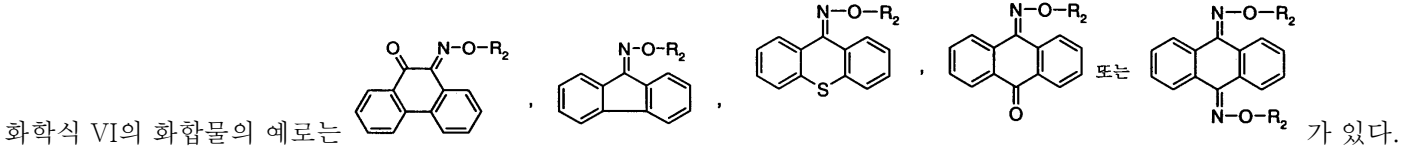
의 구조가 생성된다.



R<sub>15</sub>와 R<sub>16</sub>이 함께 에틸렌 또는 에틸렌을 형성하는 경우, 화학식

의 구조가

5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환으로서의 Ar은 헤테로원자로서 O, S 또는 N원자를 포함하며, 예를 들면, 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 옥시닐, 디옥시닐 또는 피리디닐이다. 헤테로사이클릭 환은 하나 이상, 예를 들면, 1개 또는 2개의 측쇄 또는 직쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬로 치환될 수 있다. 예로는 디메틸피리디닐, 디메틸피롤릴 또는 메틸푸릴이 있다.



화학식 I 및 화학식 III의 화합물에서, R<sub>1</sub>이 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로젠, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐이거나, R<sub>1</sub>이 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, 또는 하나 이상의 -O-가 임의로 삽입되고/되거나 하나 이상의 하이드록실 그룹들로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬인 조성물이 바람직하다.

R<sub>1</sub>은 바람직하게는 치환되지 않거나, 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로젠, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐이거나, R<sub>1</sub>은 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 알킬이다.

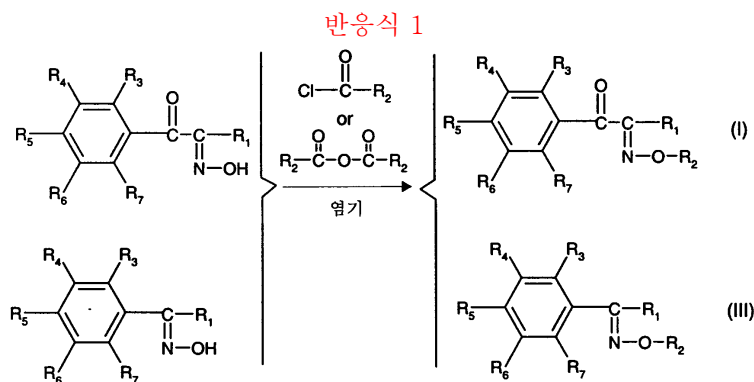
화학식 I 및 화학식 III의 화합물, 특히 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물이 바람직하다.

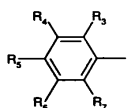
또한, R<sub>3</sub>과 R<sub>7</sub>이 수소인 추가의 화합물이 바람직하다.

R<sub>1</sub>은 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 특히 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 알킬이다.

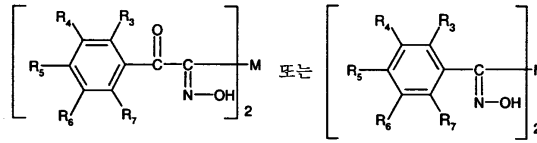
R<sub>2</sub>는 바람직하게는 톨릴, 벤조일 또는 아세틸이다.

화학식 I, II, III, IV 및 V의 옥심 에스테르는 문헌에 기재된 방법, 예를 들면, 상응하는 옥심(R<sub>2</sub>=H)을 염기, 예를 들면, 3급 아민(예; 트리에틸아민)의 존재하에 테트라하이드로푸란 또는 디메틸포름아미드와 같은 불활성 용매 또는 피리딘과 같은 염기성 용매 속에서 아실 클로라이드 또는 무수물과 반응시킴으로써 제조된다.



위의 반응식에서, 화학식 V의 화합물의 경우, 화학식  의 그룹이 헤테로사이클릭 라디칼로 대체된다.

이러한 반응은 당해 기술분야의 숙련가들에게 잘 공지되어 있으며, 일반적으로 -15 내지 +50°C, 바람직하게는 0 내지 20°C의 온도에서 수행된다.



화학식 II 및 IV의 화합물은 출발 물질로서 화학식 I에서, R<sub>7</sub> 및 M은 위에서 정의한 바와 같다)을 사용하여 유사하게 수득할 수 있다.

출발 물질로서 필요한 옥심은 표준 화학 교재(참조; J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992) 또는 전문 모노그래프(참조; S.R. Sandler & W. Karo, *Organic functional group preparations*, Vol. 3, Academic Press)에 기재된 다양한 방법으로 수득할 수 있다.

가장 통상적인 방법들 중의 하나가, 예를 들면, 케톤을 에탄올 또는 수성 에탄올과 같은 극성 용매에서 하이드록실아민 또는 이의 염과 반응시키는 방법이다. 이 경우, 반응 혼합물을 pH를 조절하기 위해 나트륨 아세테이트와 같은 염기를 가한다. 반응 속도는 pH-의존적이며 염기는 반응 초기에 또는 반응 동안 계속적으로 가할 수 있음은 익히 공지되어 있다. 염기 및/또는 용매 또는 보조용매로서 피리딘과 같은 염기성 용매를 사용할 수도 있다. 반응 온도는 일반적으로 혼합물의 환류 온도, 통상적으로 60 내지 120°C이다. 또다른 통상의 옥심 합성법은 "활성" 메틸렌 그룹을 아질산 또는 알킬 니트라이트로 니트로화하는 것이다. 문헌[참조; *Organic Synthesis coll. Vol. VI*(J. Wiley & Sons, New York, 1988) pp 199 및 840]에 기재된 바와 같은 2가지 알칼리 조건과 문헌[참조; *Organic Synthesis coll. vol V*, pp 32 및 373, coll. vol. III, pp 191 및 513, coll. vol. II, pp. 202, 204 및 363]에 기재된 바와 같은 산성 조건이 본 발명에서 출발 물질로서 사용되는 옥심을 제조하는데 적합하다. 아질산은 통상적으로 나트륨 니트라이트로부터 제조된다. 알킬 니트라이트는 예를 들면, 메틸 니트라이트, 에틸 니트라이트, 이소프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트 또는 이소아밀 니트라이트일 수 있다. 모든 옥심 에스테르 그룹은 (Z) 또는 (E)의 2가지 배위로 존재할 수 있다. 이성체들을 통상의 방법으로 분리할 수 있지만, 광개시 화학종으로서 이성체 혼합물을 사용할 수도 있다.

화학식 I, II, III, IV 및 V의 화합물을 에틸렌성 불포화 화합물 또는 이러한 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합용 광개시제로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물 중의 성분(A)는 분자 내에 하나 이상의 유리 카복실산 그룹을 함유하는 올리고머 또는 중합체이다.

올리고머 또는 중합체(A)가 2개 이상의 중합 가능한 에틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 조성물이 특히 바람직하다.

성분(A)은 중간(올리고머성) 또는 높은(중합체성) 분자량을 나타낼 수 있다. 이러한 성분의 예로는 포화 또는 불포화 다가 산 무수물을 에폭시 화합물과 불포화 모노카복실산과의 반응 생성물과 반응시켜 수득되는 올리고머 또는 중합체가 있다. 가장 흥미로운 조성물을 제조하는데 사용되는 에폭시 화합물은 노볼락 유형 에폭시이다.

활성화 에너지 광선에 의해 경화될 수 있는 상기한 수지는 노볼락 유형 에폭시 화합물(이후 기재함)과 불포화 모노카복실산과의 반응 생성물을 프탈산 무수물 또는 방향족 폴리카복실산 무수물(예; 트리멜리트산 무수물 또는 피로멜리트산 무수물)과 같은 2가 산 무수물과 반응시킴으로써 수득된다. 이러한 경우, 이의 제조시, 반응에 사용한 상기한 산 무수물의 양이 노볼락 유형 에폭시 화합물과 불포화 카복실산과의 반응 생성물에 포함되어 있는 각각의 하이드록실 그룹 당 0.15mol을 초과하는 수지가 특히 적합한 것으로 입증된다.

이렇게 하여 수득한 수지의 산가는 45 내지 160mg KOH/g, 바람직하게는 50 내지 140mg KOH/g의 범위 내에 드는 것이 적합하다.

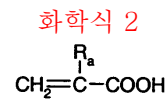
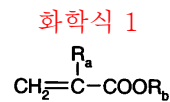
활성화 에너지 광선에 의해 경화가 가능한 수지의 분자 단위 내에 존재하는 에틸렌성 불포화 결합의 수가 작을 경우에는, 광경화가 느리게 진행되므로 원료 물질로서 노볼락 유형 에폭시 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 잉크의 점도를 낮추기 위해서는, 대신에 비스페놀 A 유형 에폭시 화합물을 사용할 수 있다.

노볼락 유형 에폭시 화합물은 페놀 노볼락 유형 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락 유형 에폭시 수지를 나타낸다. 에피클로로 하이드린을 통상의 방법으로 적당한 노볼락 수지와 반응시켜 제조되는 화합물을 사용할 수 있다. 상기한 산 무수물의 전형적인 예로는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸네오메틸렌테트라하이드

드로프탈산 무수물, 클로렌드산 무수물 및 메틸테트라하이드로프탈산 무수물과 같은 2가 산 무수물; 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물 및 벤조페논-테트라카복실산 이무수물과 같은 방향족 폴리카복실산 무수물; 및 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸릴)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카복실산 무수물과 같은 폴리카복실산 무수물 유도체를 들 수 있다.

성분(A)의 추가의 예로는, 에폭시 그룹 함유 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르 화합물을 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 아크릴산 또는 메타크릴산과의 반응으로 생성된 공중합체의 카복실 그룹의 일부에 가하여 취득되는 반응 생성물이 있다.

아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르와 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 공중합체는, 용액 중합과 같은 통상의 방법에 따라 화학식 1 및 화학식 2의 1개 또는 2개 또는 그 이상의 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산을 화학식 2의 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 공중합시켜 취득된다.



위의 화학식 1 및 2에서,

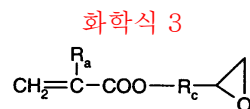
R<sub>a</sub>는 수소원자 또는 메틸 그룹이고,

R<sub>b</sub>는 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 그룹이다.

바람직하게는, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르와 아크릴산 및/또는 메타크릴산 간의 몰 비는 30:70 내지 70:30이다.

각각의 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르의 에스테르 그룹은 탄소수 1 내지 6의 각종 지방족 그룹들로부터 적절하게 선택할 수 있다.

반응 생성물은 이렇게 하여 취득한 공중합체에 화학식 3의 말단 에폭시 그룹을 갖는 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 가하여 취득된다.



위의 화학식 3에서,

R<sub>a</sub>는 위에서 정의한 바와 같고,

R<sub>c</sub>는 탄소수 1 내지 12의 지방족 탄화수소 그룹 또는 방향족 탄화수소 그룹이다.

본 발명에 적합한 반응 생성물을 취득하기 위해, 화학식 3의 화합물을 상기한 화학식 1 및 화학식 2의 단량체에 10 내지 40mol%의 비율로 가하여 자외선 경화능을 갖는 공중합체를 취득한다.

이렇게 하여 취득한 반응 생성물은, 바람직하게는 평균 분자량이 20,000 내지 70,000의 범위이고, 연화점이 적절하게는 35 내지 130℃의 범위이고, 산가가 50 내지 150이다.

성분(A)의 추가의 예는 측쇄에  $\alpha, \beta$ -불포화 이중결합을 갖고 산가가 50 내지 200인 수지이다. 예를 들면, 광중합 가능한 수지는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 산 성분 및 이의 공중합 가능한 성분 70 내지 95중량%로 구성된다. 이는 산가(여기서, 산가는 수지 1g을 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 mg수로 나타낸다)가 500 이상, 바람직하게는 600 이상, 특히 620 이상이고 수 평균 분자량이 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 3,000 내지 70,000인 카복실 그룹 함유 수지와,  $\alpha, \beta$ -불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물 간에 형성된 부가 생성물이다. 광중합 가능한 수지의 카복실 그룹 함유 수지 중의 에틸렌성 불포화 산 성분의 함량은,  $\alpha, \beta$ -불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물을 가한 후에도 광중합 가능한 수지인 성분(A)가 물 또는 희석된 알칼리성 수용액에 불용성으로 되지 않고 이의 용해도를 유지하기 때문에, 70 내지 95중량%이다. 이러한 수지의 예가 일본 공개특허공보 제(평)8-339081호에 기재되어 있다.

카복실 그룹 함유 수지인 성분(A)는, 예를 들면, 70 내지 95중량%, 바람직하게는 78 내지 88중량%, 특히 80 내지 85중량%의 에틸렌성 불포화 산 단량체와 5 내지 30중량%, 바람직하게는 22 내지 12중량%, 특히 15 내지 20중량%의 공중합 가능한 단량체를 적절한 비반응 용매에 용해시키고, 이들 용액을 열중합 개시제의 존재하에 45 내지 120°C에서 열중합시킴으로써 제조된다. 따라서, 산가가 500 이상이고 수 평균 분자량이 1,000 내지 100,000인 카복실 그룹 함유 수지가 높은 안전성과 높은 안정성을 가지면서 제조될 수 있다.

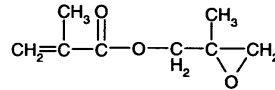
카복실 그룹 함유 수지인 성분(A)를 제조하는데 적합한 에틸렌성 불포화 단량체의 구체적인 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 안겔산, 티글산, 2-에틸아크릴산, 3-프로필아크릴산, 3-이소프로필아크릴산, 숙신산 모노하이드록시에틸아크릴레이트, 프탈산 모노하이드록시에틸아크릴레이트, 디하이드로프탈산 모노하이드록시에틸아크릴레이트, 테트라하이드로프탈산 모노하이드록시에틸아크릴레이트, 헥사하이드로프탈산 모노하이드록시에틸아크릴레이트, 아크릴산 이량체, 아크릴산 삼량체,  $\omega$ -카복시-폴리카프로락톤 모노아크릴레이트 및  $\omega$ -카복시-폴리카프로락톤 모노메타크릴레이트가 포함된다. 이들 단량체 중에서, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 안겔산, 티글산, 2-에틸아크릴산, 3-프로필아크릴산, 3-이소프로필아크릴산,  $\omega$ -카복시-폴리카프로락톤 모노아크릴레이트,  $\omega$ -카복시-폴리카프로락톤 모노메타크릴레이트 등이 바람직하며, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 안겔산, 티글산, 2-에틸아크릴산, 3-프로필아크릴산, 3-이소프로필아크릴산,  $\omega$ -카복시-폴리카프로락톤 모노아크릴레이트 및  $\omega$ -카복시-폴리카프로락톤 모노메타크릴레이트가 특히 바람직하다. 이들 단량체들은 단독으로 사용되거나 2개 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

적합한 공중합성 단량체는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 비닐 단량체, 스티렌 유형 단량체 및 사이클릭 에스테르 단량체이다. 이의 구체적인 예로는 2-하이드록시메틸 아크릴레이트, 2-하이드록시메틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아크릴레이트, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아크릴레이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 메타크릴레이트, 글리세롤 아크릴레이트, 글리세롤 메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 아크릴산 아미드, 메타크릴산 아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 아크릴산 카비톨, 메타크릴산 카비톨,  $\epsilon$ -카프로락톤-개질된 테트라푸르푸릴 아크릴레이트,  $\epsilon$ -카프로락톤-개질된 테트라푸르푸릴 메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 에톡실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트 등이 포함된다. 이들 단량체는 단독으로 사용되거나 2개 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

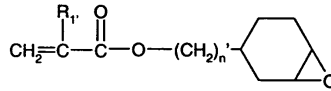
적합한 열중합 개시제는, 예를 들면, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴)(사용가능 온도 45 내지 70°C), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(사용가능 온도 60 내지 90°C), 2,2'-아조비스(2-메틸이소부티로니트릴)(사용가능 온도 60 내지 95°C), 3급-부틸 퍼옥토에이트(사용가능 온도 75 내지 100°C), 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카보니트릴)(사용가능 온도 80 내지 110°C) 또는 1-[(1-디아조-1-메틸에틸)아조]-포름아미드(사용가능 온도 95 내지 120°C)이다. 상기한 화합물들 중의 하나 이상이 사용된다.

그후, 상기한 방법에 따라 제조한 카복실 그룹 함유 수지를,  $\alpha, \beta$ -불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물을 사용하는 에스테르화를 통해 카복실 그룹이 에스테르화되고 측쇄에  $\alpha, \beta$ -불포화 이중결합을 갖는 광중합 가능한 수지로 개질시킨다.  $\alpha, \beta$ -불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 적합한 화합물의 예가 아래에 제시되어 있다. 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 아래에 정의된 바와 같은 화학식 4, 5 및 6의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 성분이 사용된다.

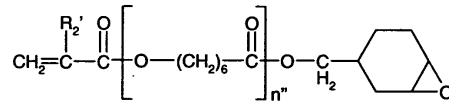
화학식 4



화학식 5



화학식 6



위의 화학식 4 내지 6에서,

R<sub>1</sub>'는 수소 또는 메틸이고,

n'는 1 내지 10의 정수이며,

R<sub>2</sub>'는 수소 또는 메틸이고,

n''는 1 내지 3의 정수이다.

이들 화합물 중에서, 지환족 에폭시 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 그 이유는 이들 화합물은 카복실 그룹 함유 수지와 반응성이 높아 반응 시간을 단축시킬 수 있기 때문이다. 또한, 이들 화합물은 반응 공정 동안 겔화를 야기시키지 않으며 반응을 안정하게 수행할 수 있도록 한다. 한편, 글리시딜 아크릴레이트와 글리시딜 메타크릴레이트는 분자량이 작고 높은 에스테르 전환율을 나타낼 수 있기 때문에 감광성 및 내열성 측면에서 유리하다.

상기한 방법으로 수득한 광중합 가능한 수지는 측쇄 상에 α,β-불포화 이중결합을 갖는다. 이의 산가는 50 내지 200, 바람직하게는 70 내지 150, 특히 85 내지 120이다. 이의 수 평균 분자량은 7,000 내지 10,000이고, 이의 유리 전이온도(이하, Tg라고 함)은 30 내지 120℃이다. 광중합 가능한 수지가 납땜 내식막으로서 사용될 경우, 다른 첨가 성분이 조성물에 추가로 가해질 수 있기 때문에 이의 산가는 70 이상인 것이 바람직하다.

에스테르화를 수행하고 감광성 수지 조성물을 제조할 때에는 불활성 유기 용매가 사용된다.

앞서 기재한 바와 같은 시판되는 불포화 화합물인 성분(A)의 예로는 EB3800, EB9692, EB9694, EB9695, EB9696(제조원; UCB Chemicals), KAYARAD TCR1025(제조원; Nippon Kayaku Co., LTD), NEOPOL8319(제조원; U-Pica), EA-6340(제조원; Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.), ACA200M, ACA250(제조원; Daicel Industries, Ltd.)가 있다.

올리고머 또는 중합체(A)가 포화 또는 불포화 다가 산 무수물을 에폭시 화합물과 불포화 모노카복실산과의 반응 생성물과 반응시켜 수득한 수지이거나, α,β-불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물과 카복실 그룹 함유 수지 간에 형성된 부가 생성물인 조성물이 바람직하다.

본 발명에 따르는 조성물에 적합한 반응성 또는 비반응성 희석제(C)의 예는 광중합 가능한 비닐 유형 단량체 및/또는 유기 용매이다. 광중합 가능한 비닐 유형 단량체의 대표적인 예는, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 아크릴레이트 등과 같은 하이드록시알킬 아크릴레이트; 에틸렌 글리콜, 메톡시에트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등과 같은 글리콜의 모노 또는 디아크릴레이트; N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸롤아크릴아미드 등과 같은 아크릴아미드; N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트와 같은 아미노알킬 아크릴레이트; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-하이드록시에틸 이소시아누레이트 등과 같은 다가 알코올의 다가 아크릴레이트 또는 이의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가물; 폐녹시 아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들

페놀의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가물의 아크릴레이트; 글리세린 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 트리글리시딜 이소시아누레이트 등과 같은 글리시딜 에테르의 아크릴레이트; 및 멜라민 아크릴레이트 및/또는 상기한 아크릴레이트에 상응하는 메타크릴레이트 등이다.

한편, 적합한 유기 용매의 예는, 에틸 메틸 케톤, 사이클로헥산 등과 같은 케톤; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등과 같은 방향족 탄화수소; 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 벤질 셀로솔브, 페닐 셀로솔브, 메틸카비톨, 부틸카비톨, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 등과 같은 글리콜 에테르; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 상기한 글리콜 에테르의 에스테르화된 생성물(예; 셀로솔브 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 카비톨 아세테이트, 부틸 카비톨 아세테이트)과 같은 에스테르; 에탄올, 프로판올, n-부탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등과 같은 알콜; 옥탄, 데칸 등과 같은 지방족 탄화수소; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소화 석유 나프타, 용매 나프타 등과 같은 석유 유형 용매 등이다. 유기 용매는 수지가 용이하게 피복될 수 있도록 희석시키는데 사용된다.

상기한 바와 같은 희석제(C)는 단독으로 사용되거나 2개 이상을 혼합하여 사용된다. 적합한 양은 성분(A) 100중량부를 기준으로 하여, 5 내지 300중량부, 바람직하게는 10 내지 150중량부이다.

상기한 희석제는 혼합물의 성분들이 용이하게 피복될 수 있도록 이들을 희석시키는데 사용된다. 또다른 목적은, 광중합 가능한 비닐 유형 단량체가 사용되는 경우, 광중합성을 강화시키는 것이다. 또한, 유기 용매가 희석제로서 사용되는 경우, 희석제는 감광성 예비중합체를 용해 및 희석시키는데 도움을 주어 예비중합체가 액체 상태로 피복되고 건조되어 필름을 형성할 수 있다. 따라서, 사용되는 희석제에 따라, 포토마스크가 피복 필름과 접촉되는 접촉 시스템 또는 비접촉 시스템(예를 들면, 레이저 빔 기록) 중의 어느 하나의 노광 시스템을 사용할 수 있다.

바람직하게는, 성분(C)는 2개 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 갖는 단량체이다.

열경화 성분(D)으로서, 에폭시 그룹을 갖는 화합물이 사용된다. 공지된 액체 또는 고체 에폭시 화합물이 사용될 수 있으며, 이들 에폭시 화합물은 요구되는 특성에 따라 사용된다. 예를 들면, 내도금성을 향상시키고자 하는 경우에는 액체 에폭시 수지가 사용되고, 내수성이 요구되는 경우에는 벤젠 환 또는 사이클로알킬 환에 다수의 메틸 그룹을 갖는 에폭시 수지가 사용된다. 바람직한 에폭시 수지는 BPS-200(제조원; Nippon Kayaku Co., Ltd.), EPX-30(제조원; ACR Co.), 에피쿨론(Epiculon) EXA-1514(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.) 등과 같은 비스페놀 S 유형 에폭시 수지; 에피쿨론 N-3050, N-7050, N-9050(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.), XAC-5005, GT-7004, 6484T, 6099(제조원; Ciba Specialty Chemicals Inc.) 등과 같은 비스페놀 A 유형 에폭시 수지; YDF-2004, YDF 2007(제조원; Tohto Kasei Co.) 등과 같은 비스페놀 F 유형 에폭시 수지; 블렘머(Blemmer) DGT(제조원; Nippon Oil and Fats Co., Ltd.) 등과 같은 디글리시딜 프탈레이트 수지; TEPIC(제조원; Nissan Chemical Industries, Ltd.), 아르알다이트(Araldite) PT810(제조원; Ciba Specialty Chemicals Inc.) 등과 같은 헥테로사이클릭 에폭시 수지; YX-4000(제조원; Yuka Shell Co.) 등과 같은 비크실레놀 유형 에폭시 수지; YL-6056(제조원; Yuka Shell Co.) 등과 같은 비페놀 유형 에폭시 수지; ZX-1063(제조원; Tohto Kasei Co.) 등과 같은 테트라글리시딜 크실레노일에탄 수지; EPPN-201, EOCN-103, EOCN-1020, EOCN-1025 및 BRN(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.) 등과 같은 노볼락 유형 에폭시 수지; EPX-8001, EPX-8002, EPPX-8060 및 EPPX-8061(제조원; Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 에피쿨론 N-880(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.) 등과 같은 비스페놀 A의 노볼락 유형 에폭시 수지; EPX-49-69 및 EPX-49-30(제조원; Asahi Denka Kogyo K.K.) 등과 같은 킬레이트 유형 에폭시 수지; YDG-414(제조원; Tohto Kasei Co.) 등과 같은 클리옥살 유형 에폭시 수지; YH-1402 및 ST-110(제조원; Tohto Kasei Co.), YL-931 및 YL-933(제조원; Yuka Shell Co.) 등과 같은 아미노 그룹 함유 에폭시 수지; 에피쿨론 TSR-601(제조원; Dainippon Ink & Chemicals Inc.), EPX-84-2 및 EPX-4061(제조원; Asahi Denka Kogyo K.K.) 등과 같은 고무 개질된 에폭시 수지; DCE-400(제조원; Sanyo-Kukusaku Pulp Co., Ltd.) 등과 같은 디사이클로펜타디엔 페놀 유형 에폭시 수지; X-1359(제조원; Asahi Denka Kogyo K.K.) 등과 같은 실리콘 개질된 에폭시 수지; 플라크 G-402 및 G-710(제조원; Dical Chemical Industries, Ltd.) 등과 같은 ε-카프로락톤 개질된 에폭시 수지 등이다. 또한, 이들 에폭시 화합물의 부분 에스테르화된(예를 들면, (메트)아크릴레이트로 에스테르화된) 화합물을 배합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 성분(D)의 적당량은 성분(A) 100중량부를 기준으로 하여, 10 내지 150중량부, 바람직하게는 20 내지 80중량부이다.

바람직하게는, 성분(D)는 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F 또는 노볼락 유형 에폭시 화합물이다.

몇몇 경우, 감광제 화합물을 화학식 I, II, III, IV, V 및 VI의 화합물과 함께 사용하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 본 발명의 또다른 목적은 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 성분(D)에 더하여 하나 이상의 감광제 화합물(E) 및/또는 부가적인 첨가제(F)를 추가로 포함하는 조성물에 있다.

또한, 광중합은 스펙트럼 감도를 이동시키거나 확장시키는 감광제 화합물(E)을 추가로 가함으로써 촉진될 수 있다. 이러한 화합물에는 특히 방향족 카보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 및 쿠마린 유도체(예; 3-아실쿠마린), 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 캄포르 퀴논일 뿐만 아니라 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료가 포함되며, 또한 상기한 바와 같은 보조 개시제로서 사용될 수 있는 모든 화합물이 포함된다.

이러한 감광제의 추가의 적합한 예는 다음과 같다:

### 1. 티오크산톤

티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 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-페닐선풀티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카보닐]티오크산톤, 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'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 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 6, 쿠마린 7, 쿠마린 337, 쿠마린 500, 3-벤조일 쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(프로폭시)쿠마린, 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-디부톡시-쿠마린, 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-디메톡시-3-(1-나프토일)쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린;

### 4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린

3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린, 3-메틸-2-프로피오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

### 5. 그외 카보닐 화합물

아세트페논, 3-메톡시아세트페논, 4-페닐아세트페논, 벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈데히드, 9,10-안트라퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 크산톤, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜타논, α-(파라-디메틸아미노벤질리덴)케톤, 예를 들면, 2-(4-디메틸아미노벤질리덴)-인단-1-온 또는 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.

성분(E)는, 성분(A) 100중량부를 기준으로 하여, 적절하게는 0.015 내지 60중량부, 바람직하게는 0.03 내지 30중량부의 양으로 사용된다.

광중합 가능한 혼합물은 광개시제 및/또는 감광제 화합물 뿐만 아니라 다양한 첨가제(F)를 포함할 수 있다.

이들의 예로는 조기 중합을 방지하기 위한 열 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애된 페놀(예; 2,6-디-3급-부틸-p-크레졸)이 있다. 어두운 곳에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해서는, 예를 들면, 구리 나프탈레이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트와 같은 구리 화합물, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트와 같은 인 화합물, 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드와 같은 4급 암모늄 화합물 또는 N-디에틸하이드록실아민과 같은 하이드록실아민 유도체를 사용할 수 있다. 중합 반응 동안 대기 산소를 배제시키기 위해서는, 중합체에서의 부적절한 용해성으로 인해 중합 반응 초기에 표면으로 이동하여 공기의 유입을 방지하는 투명한 표면층을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스형 성분을 가할 수 있다. 산소-불투과층을 사용할 수도 있다. 소량으로 첨가할 수 있는 광안정화제로는 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형의 UV 흡수제가 있다. 이들 화합물은 입체 장애된 아민(HALS)의 존재 또는 부재하에 단독으로 사용되거나 혼합하여 사용될 수 있다

이러한 UV 흡수제와 광안정화제의 예는 다음과 같다:

1. 2-(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'-메틸-페닐)-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-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥시옥시)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'-메틸렌비스[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-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-(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, 디벤조일레조르신올, 비스(4-3급-부틸벤조일)레조르신올, 벤조일레조르신올, 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. 입체 장애된 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-트리아진의 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-테트라메틸피페라지논), 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-트리아자스피로 [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-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 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)에탄의 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)에탄의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로 [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-펜타-메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온;

6. 옥살아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐라이드, 2,2'-디에톡시옥사닐라이드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐라이드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐라이드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐라이드, N,N'-비스-(3-디메틸아미노프로필)옥사닐아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸옥사닐라이드 및 이와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸옥사닐라이드의 혼합물, o-메톡시와 p-메톡시- 및 o-에톡시와 p-에톡시-이치환된 옥사닐라이드의 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-디메틸페닐)-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. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트릴 디포스파이트, 트리스-(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트릴 디포스파이트, 비스-(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 비스-(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 비스-이소데실옥시 펜타에리트릴 디포스파이트, 비스-(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 비스-(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비틸 트리포스파이트, 테트라키스-(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디-벤조[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 포스파이트 및 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트.

당해 기술분야에 공지되어 있는 추가의 첨가제를 성분(F)로서, 예를 들면, 점착방지제, 유동성 개선제, 점착 촉진제, 증점제, 소포제, 유동 조절제 및 균전제로서 첨가할 수 있다.

본 발명의 감광성 열경화성 액체 조성물에서, 점착성, 경도 등과 같은 특성들을 개선시키기 위해, 필요에 따라, 황산바륨, 티탄산바륨, 산화규소 분말, 산화규소 미립자, 무정형 실리카, 활석, 점토, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 운모 분말 등과 같은 무기 충전제를 사용할 수 있다. 조성물 중의 충전제의 비율은 감광성 열경화 수지 조성물의 0 내지 60중량%, 바람직하게는 5 내지 40중량%이다.

또한, 필요에 따라, 공지되어 있는 착색제, 예를 들면, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 디아조 옐로, 크리스탈 바이오텍, 산화티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등과 같은 공지된 첨가제를 사용할 수 있다.

조성물은 임의로 성분(F)로서, 예를 들면, 아민 화합물, 이미다졸 화합물, 카복실산, 페놀, 4급 암모늄염 또는 메틸올 그룹 함유 화합물과 같은 에폭시 경화 촉진제를 추가로 포함한다. 당해 경화제의 사용량은 감광성 열경화 수지 조성물의 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%이다.

따라서, 본 발명의 목적은 무기 충전제, 착색제, 에폭시 경화제, 열중합 억제제, 증점제, 소포제 및 균전제, 특히 무기 충전제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 추가의 첨가제(F)를 포함하는 조성물에 있다.

광중합을 촉진시키기 위해, 아민, 예를 들면, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, p-디메틸아미노벤조에이트 또는 미홀러 케톤을 가할 수 있다. 아민의 작용은, 벤조페논 유형의 방향족 케톤을 첨가함으로써 강화시킬 수 있다. 산소 제거제(oxygen scavenger)로서 사용할 수 있는 아민의 예로는 EP 제339841호에 기재된 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이 있다. 다른 촉진제, 보조개시제 및 자동산화제로는 예를 들면, EP 제438123호, GB 제2180358호 및 JP 공개특허공보 제(평)6-68309호에 기재된 바와 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드, 포스포늄염, 포스핀 산화물 또는 포스핀이 있다.

당해 기술분야에 통상적인 연쇄 이동제를 본 발명에 따르는 조성물에 추가로 가할 수 있다. 예로는 머캡탄, 아민 및 벤조티아졸이 있다.

경화 공정은, 특히 (예를 들면, 이산화티탄으로) 착색된 조성물에 의해 또는 가열 조건하에서 유리 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 설파이드, 펜타아자디엔과 같은 아조 화합물 또는 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트(예를 들면, EP 제245639호에 기재되어 있는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드)와 같은 퍼옥시 화합물을 가함으로써 촉진될 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 추가의 첨가제(F)로서 광환원성 염료, 예를 들면, 크산텐-, 벤조크산텐-, 벤조티오크산텐-, 티아진-, 피로닌-, 포르피린- 또는 아크리딘 염료 및/또는 조사에 의해 분해될 수 있는 트리할로겐메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 조성물이 예를 들면, EP 제445624호에 기재되어 있다.

의도하는 용도에 따라, 추가의 통상적인 첨가제(F)로는 광학 증백제, 습윤제 또는 균전 보조제가 있다.

증점성의 착색된 피막을 경화시키기 위해서는, 예를 들면, 미국 특허 제5013768호에 기재된 바와 같은 유리 미소구 또는 분쇄 유리 섬유를 가하는 것이 적당하다.

첨가제(들)(F)는 응용 분야 및 이러한 분야에 필요한 특성에 따라 선택한다. 상기한 첨가제들은 당해 기술분야에 통상적인 것이며, 따라서 각각의 용도에 유용한 양으로 가한다.

특정의 경우, 2개 이상의 o-아실옥심 광개시제들의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 물론, 공지된 광개시제(B1)와의 혼합물, 예를 들면, 캄포르 퀴논, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α-하이드록시사이클로알킬 페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 디알콕시아세토페논, α-하이드록시- 또는 α-아미노-아세토페논, 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, 페닐글리옥살산 에스테르 및 이의 유도체, 이량체성 페닐글리옥살산 에스테르, 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-디벤톡시페닐포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 페로센 화합물 또는 티타노센, 예를 들면, 비스(사이클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴페닐)티탄과의 혼합물을 사용할 수도 있다.

o-아실옥심 광개시제가 하이브리드계에 사용되는 경우, 유리 라디칼 경화제 이외에 양이온성 광개시제, 예를 들면, 퍼옥사이드 화합물, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(그외의 적합한 퍼옥사이드가 미국 특허 제4950581호, 19열, 17행 내지 25행에 기재되어 있다), 미국 특허 제4950581호, 18열 60행 내지 19열 10행에 기재된 바와 같은 방향족 설포늄, 포스포늄 또는 요도늄 염, 또는 사이클로펜타디에닐-아렌-철(II) 착물 염[예를 들면, (η<sup>6</sup>-이소-프로필벤젠)(η<sup>5</sup>-사이클로펜타디에닐)철(II) 헥사플루오로포스페이트] 뿐만 아니라 예를 들면, EP 제780729호에 기재된 바와 같은 옥심 설포산 에스테르를 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 하나 이상의 광개시제(B1)를 추가로 포함하는 조성물에 있다.

광개시제(B)는, 성분(A) 100중량부를 기준으로 하여, 통상적으로 0.015 내지 60중량부, 바람직하게는 0.03 내지 30중량부의 양으로 가한다.

양은, 개시제의 혼합물이 사용되는 경우에는 첨가된 모든 광개시제의 총합을 나타낸다. 따라서, 양은 광개시제(B) 또는 광개시제(B)+(B1)를 나타낸다.

또한, 본 발명은 성분(A) 100중량부, 성분(B) 0.015 내지 60중량부, 성분(C) 5 내지 300중량부, 성분(D) 10 내지 150중량부 및 성분(E) 0.015 내지 60중량부를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

감광성이 매우 높고 수성 알칼리 매질 속에서 팽윤됨이 없이 현상될 수 있는 신규한 방사선 감응성 조성물이 네가티브형 내식막으로서 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 이들은 전자 공학 분야의 감광성 내식막(무전해 도금 내식막, 전기도금 내식막, 에칭 내식막, 납땀 내식막)으로서 적합하다.

조성물은 방사 피복, 침지 피복, 나이프 피복, 커튼 피복, 스크린 피복, 브러싱, 분무, 특히 정전 분무 및 리버스롤 피복에 의해 또는 전기영동 도장에 의해 기관에 균일하게 도포한다. 또한, 감광성을 일시적인 가요성 지지체에 도포한 다음 적층에 의해 층을 전사시켜 최종 기관, 예를 들면, 구리-피복된 회로판에 피복한다.

도포되는 양(피막 두께) 및 기관(층 지지체)의 특성은 목적하는 용도 분야에 따라 좌우된다. 피막 두께 범위는 일반적으로 약 0.1 내지 100 $\mu\text{m}$  이상, 예를 들면, 0.1 $\mu\text{m}$  내지 1cm, 바람직하게는 1 내지 1000 $\mu\text{m}$ 이다.

기관을 피복시킨 후, 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거시켜 기관 상에 감광성 내식막의 피막을 잔류시킨다.

본 발명의 취지는 상기한 바와 같은 조성물을 포함하는 납땀 내식막이기도 하다.

"화상" 노광이라는 용어는 소정 패턴을 포함하는 포토마스크, 예를 들면, 슬라이드를 통한 노광 뿐만 아니라 예를 들면, 컴퓨터 제어하에서 피복된 기관 위로 이동하면서 이러한 과정에서 화상을 생성시키는 레이저 또는 광선 빔 및 컴퓨터-제어된 전자 빔을 사용한 조사에 의한 노출을 둘 다 포함한다. 문헌(참조; A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J.C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: CHEMISTRY 1997, 107, p. 275-281 및 K. P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37)에 기재된 바와 같이 픽셀을 서로 어드레싱할 수 있는 액정으로 이루어진 마스크를 사용하여 디지털 화상을 만들 수도 있다.

앞서 언급한 바와 같이, 조성물은 수성 알칼리로 현상할 수 있다. 특히 적합한 수성 알칼리 현상액은 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 또는 알킬 금속 실리케이트, 포스페이트, 하이드록사이드 및 카보네이트의 수용액이다. 경우에 따라, 이들 용액에 미량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 가할 수도 있다. 현상액에 소량으로 가할 수 있는 통상의 유기 용매의 예로는 사이클로헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이들 용매의 혼합물이 있다.

신규한 조성물의 감광도는 일반적으로 약 200nm에서 600nm(UV-가시광선 영역)까지 확장될 수 있다. 적절한 방사선은 예를 들면, 태양 광선 또는 인공 광원으로부터의 광선에 존재한다. 따라서, 매우 상이한 유형의 다수의 광원의 사용된다. 포인트 공급원과 어레이("램프 카세트")가 적합하다. 이의 예로는 금속 할라이드 도프를 포함할 수 있는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 중압, 고압 및 저압 수은 램프(금속-할로겐 램프), 극초단파-자극된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자 섬광등, 사진용 투광 램프, 발광 다이오드(LED), 전자 빔 및 X선이 있다. 본 발명에 따라 노출되는 기관과 램프 간의 거리는 의도하는 용도 및 램프의 종류와 출력에 따라 가변적일 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면, 248nm에서 노출시키기 위한 크립톤 F 레이저와 같은 엑시머 레이저도 적합할 수 있다. 가시광선 영역의 레이저를 사용할 수도 있다. 이러한 방법에 의해, 전자 산업 분야의 인쇄 회로, 석판인쇄용 오프셋 인쇄판 또는 릴리프(relief) 인쇄판 및 사진 화상 기록재를 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명은 상기한 화합물에 상기한 바와 같은 하나 이상의 화학식 I, II, III, IV, V 또는 VI의 광개시제를 가하여 생성된 조성물을 전자기 방사선, 특히 190 내지 600nm 파장의 광선으로 조사함을 포함하여 하나 이상의 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 화합물을 광중합하는 방법, 소위 상기한 바와 같은 조성물을 190 내지 600nm 범위의 전자기 방사선, 전자빔 또는 X선으로 조사함을 포함하여 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 화합물을 광중합하는 방법을 제공하는 것이기도 하다.

또한, 본 발명은 적어도 하나의 표면을 상기한 조성물로 피복시킨 피복 기판 뿐만 아니라 피복 기판을 화상 노광시키고 노광되지 않은 부분을 용매로 제거하여 릴리프 화상을 사진술로 제조하는 방법을 포함한다.

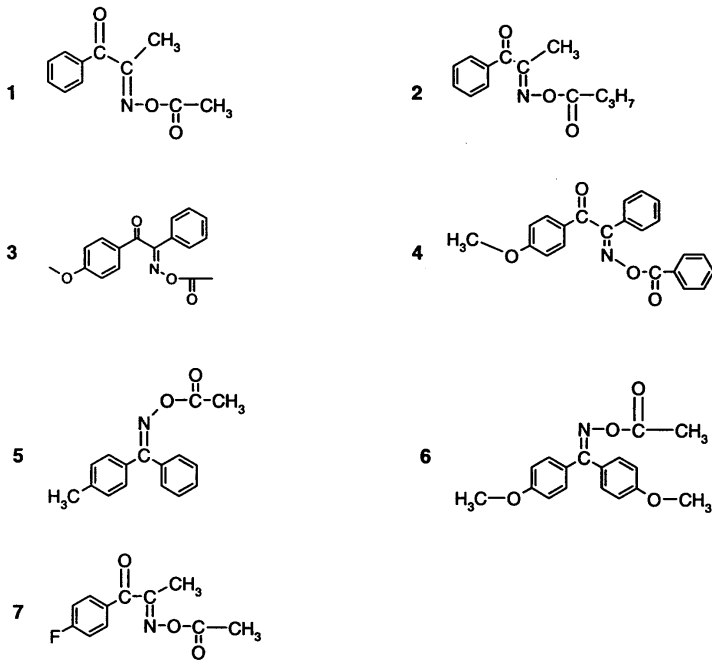
(1) 상기한 본 발명의 감광성 열경화성 액체 조성물의 성분들을 혼합하고, (2) 생성된 본 발명의 감광성 열경화성 액체 조성물을 기판에 도포하고(기판의 피복), (3) 존재하는 경우, 용매를 예를 들면, 80 내지 90°C의 온도에서 증발시키고, (4) 피복된 기판을 네가티브 마스크를 통해 방사선에 노출시키고(이를 통해, 아크릴레이트의 반응이 개시됨), (5) 방사선 조사된 기판을 알칼리 수용액으로 세척하여 비경화 영역을 제거시킴으로써 현상하고, (6) 현상된 기판을 예를 들면, 약 150°C의 온도에서 열경화시켜 카복실산 성분과 에폭시 성분 간의 가교결합을 개시함을 포함하여, 화상을 형성하는 방법, 예를 들면, 납땀 마스크(solder mask)를 제조하는 방법에 있어서의 본 발명에 따르는 조성물의 사용이 특히 바람직하다.

이러한 방법이 본 발명의 또다른 목적이다.

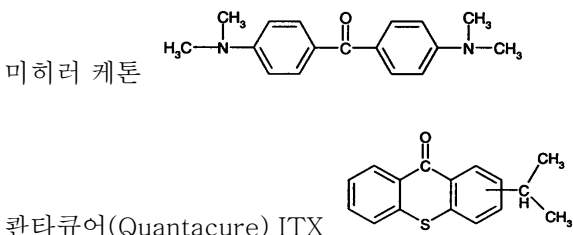
본 발명의 조성물은 광개시제의 농도가 매우 낮거나 감광제가 존재 또는 부재하는 경우에도 감도 및 해상도가 높고, 특히 수성 현상가능한 감광성 내식막 용도에 적합하다. 이들은 열안정성이 우수하며 휘발성이 낮다.'

하기의 실시예에서 본 발명을 보다 상세하게 예시한다. 명세서 및 청구의 범위에서 부 및 %는, 달리 언급하지 않는 한 중량 부 및 중량%를 나타낸다. 3개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼에 특정한 이성체에 대한 언급이 없는 경우, 이는 각각의 경우 n-이성체를 의미한다.

다음의 옥심 에스테르 광개시제가 실시예에 사용된다.



다음의 감광제가 실시예에 사용된다 :



실시예 1

감광도 시험을 위한 2개의 광경화성 제형은 다음 성분을 혼합하여 제조한다.

A. 아크릴화 아크릴공중합체(ACA200M, 제조원; Daicel Industries, Ltd.) 200.0중량부, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)(제조원; UCB Chemicals) 15.0중량부, 페놀노블락 에폭시(GY1180, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 45.0중량부 및 광개시제 3.2중량부;

B. 산 무수물로 개질된 트리스-페놀메탄 에폭시아크릴레이트(TCR1025, 제조원; Nippon Kayaku Co., Ltd.) 153.0중량부, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)(제조원; UCB Chemicals) 15.0중량부, 페놀노블락 에폭시(GY1180, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 45.0중량부 및 광개시제 3.2중량부;

C. 산 무수물로 개질된 노블락 에폭시아크릴레이트(NEOPOL8319, 제조원; U-Pica) 142.9중량부, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)(제조원; UCB Chemicals) 15.0중량부, 페놀노블락 에폭시(GY1180, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 45.0중량부 및 광개시제 3.2중량부.

모든 조작은 황색 광선하에서 수행한다. 제형을 알루미늄 판에 도포한다. 대류 오븐 속에 80℃에서 15분 동안 가열하여 용매를 제거한다. 건조 필름의 두께는 25 $\mu$ m이다. 이러한 피막에 아세테이트 필름을 도포하고, 그 위에 상이한 광학 밀도를 갖는 21개의 스텝을 갖는 표준화된 시험 네가티브를 위치시킨다(스토퍼 스텝 웨지; Stouffer step wedge). 샘플을 제2 UV-투과 필름으로 덮어서, 진공에 의해 금속판에 압축시킨다. 60cm의 거리에서 3kW 금속 할라이드 램프(ORC, 모델 SMX 3000)를 사용하여 제1 시험에서는 40초, 제2 시험에서는 80초, 제3 시험은 160초 동안 노광시킨다. 노광 후, 커버 필름과 마스크를 제거하고, 노광된 필름을 분무식 현상기(Walter Lemmen, 모델 T21)를 사용하여 1% 탄산나트륨 수용액으로 30℃에서 180초 동안 현상시킨다. 사용되는 개시제 시스템의 감광도는, 현상 후에 남는(즉, 중합된) 최고 수치의 스텝 갯수로 확인된다. 스텝의 갯수가 많을수록 시험 시스템의 감광도도 크다.

상기한 제형에 2-이소프로필티오크산톤과 4-이소프로필티오크산톤의 혼합물(제품명; Quantacure ITX, 제조원; International Biosynthetics) 0.32중량부를 가하거나 미홀러 케톤 0.07중량부를 가하여, 몇가지 아실 옥심 광개시제를 사용하여, 추가의 시험을 수행한다. 결과는 표 1과 2에 정리되어 있다.

**[표 1]**  
조성 A의 감광도 결과

광개시제	감광제	노광시간 경과 후에 재현된 스텝의 갯수		
		40초	80초	160초
1		6	8	11
1	퀀타큐어 ITX	8	11	14
1	미홀러 케톤	7	10	13
3	퀀타큐어 ITX	9	11	14
3	미홀러 케톤	7	9	12
6	퀀타큐어 ITX	8	10	13
7	-	6	8	11
7	퀀타큐어 ITX	8	11	14
7	미홀러 케톤	7	10	13

**[표 2]**  
조성 B의 감광도 결과

광개시제	감광제	노광시간 경과 후에 재현된 스텝의 갯수		
		40초	80초	160초
1		6	8	10
1	퀀타큐어 ITX	9	11	13

3	관타큐어 ITX	10	12	14
5	관타큐어 ITX	9	11	13

**[표 3]**  
조성 C의 감광도 결과

광개시제	감광제	노광시간 경과 후에 재현된 스텝의 갯수		
		40초	80초	160초
1	관타큐어 ITX	7	10	12
3	관타큐어 ITX	10	12	14
3	미히러 케톤	7	9	12
5	관타큐어 ITX	9	11	13
6	관타큐어 ITX	9	11	13
6	미힐러 케톤	6	9	11
7	관타큐어 ITX	8	10	12

실시에 2

현상능 시험을 위한 광경화성 제형을, 산 무수물로 개질된 트리스-페놀메탄 에폭시아크릴레이트(TCR1025, 제조원; Nippon Kayaku Co., Ltd.) 153.0중량부, 디펜타에리트릴톨 헥사아크릴레이트(DPHA)(제조원; UCB Chemicals) 15.0중량부, 페놀노볼락 에폭시(GY1180, 제조원; Ciba Specialty Chemicals) 45.0중량부 및 광개시제 화합물(화합물 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) 15.0중량부를 혼합하여 제조한다.

모든 조작은 황색 광선하에서 수행한다. 제형을 알루미늄 판에 도포한다. 건조 필름의 두께는 25 $\mu$ m이다. 피막을 100 $^{\circ}$ C에서 40분, 50분 또는 60분 동안 가열한다. 열처리 후, 필름을 분무식 현상기(Walter Lemmen, 모델 T21)를 사용하여 1% 탄산나트륨 수용액으로 30 $^{\circ}$ C에서 180초 동안 현상시킨다.

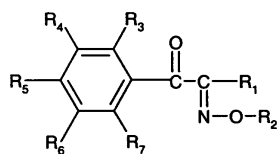
모든 시험된 옥심 광개시제 화합물, 즉 화학식 1 내지 7의 화합물을 사용할 경우, 조성물은 전부 현상가능하며 현상되지 않은 잔류물이 잔존하지 않는다.

(57) 청구의 범위

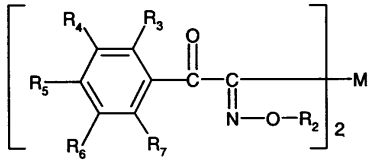
청구항 1.

분자 내에 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고머 또는 중합체(A), 하나 이상의 화학식 I, II, III, IV, V 또는 VI의 화합물(B), 광중합 가능한 반응성 또는 비반응성 희석제(C) 및, 열경화 성분으로서의, 하나의 분자 내에 2개 이상의 에폭시 그룹들을 함유하는 에폭시 화합물(D)을 포함하는, 감광성 열경화성 액체 조성물.

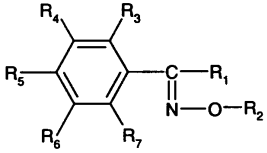
화학식 I



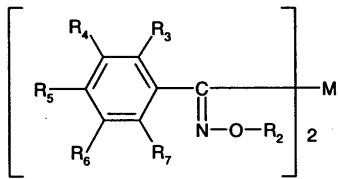
화학식 II



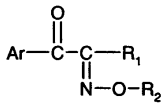
화학식 III



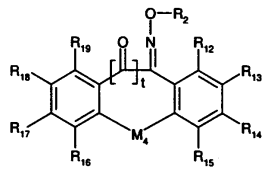
화학식 IV



화학식 V



화학식 VI



위의 화학식 I 내지 VI에서,

R<sub>1</sub>은 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로젠, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알키닐, 또는 -O-가 삽입되지 않거나 하나 이상 삽입되고/되거나 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록실 그룹들로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬; 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알카노일 또는 벤조일; -O-가 삽입되지 않거나 하나 이상 삽입되고/되거나 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록실 그룹으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐; 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 할로젠, 페닐, OR<sub>8</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페녹시카보닐; 또는 -CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 할로알킬, S(O)<sub>m</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬로 치환된 S(O)<sub>m</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴, SO<sub>2</sub>O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, SO<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴 또는 디페닐-포스피노일이거나,

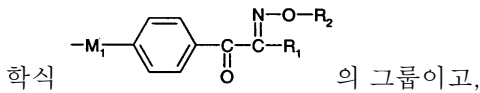
R<sub>1</sub>은 R<sub>3</sub>과 함께 또는 R<sub>1</sub>은 R<sub>7</sub>과 함께 하나 이상의 CO- 및/또는 옥심 그룹들을 갖는 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고,

m은 1 또는 2이며,

R<sub>2</sub>는 치환되지 않거나 하나 이상의 할로젠 또는 CN으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일; C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 알케노일, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 페닐, 할로젠, CN, OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 벤조일; 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 또는 할로젠으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐 또는 페녹시카보닐이고,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐; 벤질, 벤조일, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일, -O-가 삽입되지 않거나 하나 이상 삽입되고/되거나 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록실 그룹으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐; 페녹시카보닐, 또는 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, SOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 그룹(여기서, 치환체 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 및 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>은 페닐 환에 존재하는 추가의 치환체와 함께 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 라디칼 R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> 및/또는 R<sub>11</sub>을 통해 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이며,

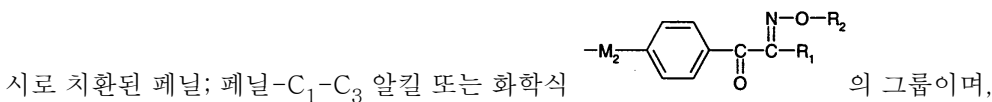
R<sub>8</sub>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 또는 -OH, -SH, -CN, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케녹시, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬), -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, -OCO-페닐, COOH 또는 COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬; 하나 이상의 -O-가 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬; -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알카노일, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케노일, 사이클로헥실, 또는 치환되지 않거나 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시로 치환된 페닐; 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 또는 Si(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬)<sub>r</sub>(페닐)<sub>3-r</sub>; 또는 화



n은 1 내지 20이며,

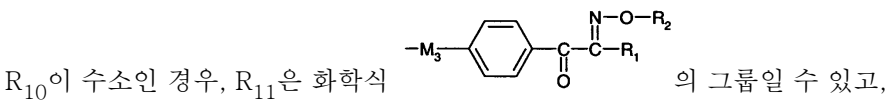
r은 1, 2 또는 3이고,

R<sub>9</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, 사이클로헥실, 또는 -OH, -SH, -CN, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케녹시, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬), -OCO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, -OCO-페닐, COOH 또는 COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬; 하나 이상의 -O- 또는 -S-가 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬; 치환되지 않거나 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕



R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 하이드록시알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알콕시알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 알케닐, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬; 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬, 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시로 치환된 페닐; 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 알카노일, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알케노일 또는 벤조일이거나,

R<sub>10</sub>과 R<sub>11</sub>이 함께, -O- 또는 -NR<sub>8</sub>-이 삽입되지 않거나 삽입된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌을 형성하거나, 하이드록실, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 치환될 수 있는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌을 형성하거나,



R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> 및 R<sub>19</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub> 또는 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>로 치환된 페닐; 벤질, 벤조일, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일, -O-가 삽입되지 않거나 하나 이상 삽입되고/되거나 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록실 그룹으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시카보닐;

페녹시카보닐 또는  $OR_8$ ,  $SR_9$ ,  $SOR_9$ ,  $SO_2R_9$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $CONR_{10}R_{11}$  또는  $NR_{10}R_{11}$  그룹(여기서, 치환체  $OR_8$ ,  $SR_9$  및  $NR_{10}R_{11}$ 은 페닐 환에 존재하는 추가의 치환체와 함께 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 라디칼  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  및/또는  $R_{11}$ 을 통해 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이거나,

$R_{15}$ 와  $R_{16}$ 은,  $M_4$ 가 직접 결합인 경우, 함께 에틸렌 또는 에티닐렌을 형성하며,


$t$ 는 0 또는 1이고,

$M$ 은  $C_1$ - $C_{12}$  알킬렌, 사이클로헥실렌, 페닐렌,  $-COO-(C_2-C_{12}$  알킬렌)- $OOC-$ ,  $-COO-(CH_2CH_2O)_n-OC-$  또는  $-CO-(C_2-C_{12}$ -알킬렌)- $CO-$ 이며,

$M_1$ 은 직접 결합이거나,  $-O-$ ,  $-S-$  및/또는  $-NR_{10}-$ 이 삽입되지 않거나 1 내지 5개 삽입된  $C_1$ - $C_{12}$  알킬렌옥시이고,

$M_2$ 는 직접 결합이거나,  $-O-$ ,  $-S-$  및/또는  $-NR_{10}-$ 이 삽입되지 않거나 1 내지 5개 삽입된  $C_1$ - $C_{12}$  알킬렌- $S-$ 이며,

$M_3$ 은 직접 결합이거나, 피페라지노 그룹, 또는  $-O-$ ,  $-S-$  및/또는  $-NR_{10}-$ 이 삽입되지 않거나 1 내지 5개 삽입된  $C_1$ - $C_{12}$  알킬렌- $NR_{10}-$ 이고,

$M_4$ 는 직접 결합이거나,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-NR_{10}-$  또는 화학식 의 그룹이며,

$Ar$ 은 치환되지 않거나 하나 이상의  $C_1$ - $C_6$  알킬, 페닐, 할로젠,  $OR_8$ ,  $SR_9$ ,  $NR_{10}R_{11}$ ,  $CN$ ,  $C_2$ - $C_6$  알카노일 또는 벤조일로 치환된 5원 또는 6원 방향족 헤테로사이클릭 환이고,

단 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-벤조일 옥심과 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-에톡시카보닐 옥심은 제외된다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 I과 화학식 III의 화합물에서,  $R_1$ 이 치환되지 않거나 하나 이상의  $C_1$ - $C_6$  알킬, 페닐, 할로젠,  $OR_8$ ,  $SR_9$  또는  $NR_{10}R_{11}$ 로 치환된 페닐이거나,  $R_1$ 이  $C_6$ - $C_{20}$  알킬, 또는  $-O-$ 가 삽입되지 않거나 하나 이상 삽입되고/되거나 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록실 그룹들로 치환된  $C_2$ - $C_{20}$  알킬인, 감광성 열경화성 액체 조성물.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 올리고머 또는 중합체(A)가 2개 이상의 중합 가능한 에틸렌성 불포화 그룹을 함유하는, 감광성 열경화성 액체 조성물.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 올리고머 또는 중합체(A)가 포화 또는 불포화 다가 산 무수물을 에폭시 화합물과 불포화 모노카복실산과의 반응 생성물과 반응시켜 수득한 수지이거나, 카복실 그룹 함유 수지와  $\alpha,\beta$ -불포화 이중결합과 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물간에 형성된 부가 생성물인, 감광성 열경화성 액체 조성물.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 성분(D) 이외에 하나 이상의 감광제 화합물(E)을 포함하는, 감광성 열경화성 액체 조성물.

#### 청구항 6.

제3항에 있어서, 성분(A) 100중량부, 성분(B) 0.015 내지 60중량부, 성분(C) 5 내지 300중량부, 성분(D) 10 내지 150중량부 및 성분(E) 0.015 내지 60중량부를 포함하는, 감광성 열경화성 액체 조성물.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 무기 충전제, 착색제, 에폭시 경화제, 열중합 억제제, 증점제, 소포제 및 균전제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제(F)를 추가로 포함하는, 감광성 열경화성 액체 조성물.

#### 청구항 8.

제1항에 따르는 감광성 열경화성 액체 조성물을 포함하는 납땜 내식막(solder resist).

#### 청구항 9.

제1항에 따르는 감광성 열경화성 액체 조성물을 200 내지 600nm 범위의 광선으로 조사함을 포함하여, 당해 조성물 속의 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 화합물을 광중합시키는 방법.

#### 청구항 10.

하나 이상의 표면이 제1항에 따르는 감광성 열경화성 액체 조성물로 피복되어 있는, 피복된 기판.

#### 청구항 11.

제10항에 따르는 피복된 기판을 화상 노광시키고, 노광되지 않은 부분을 용매로 제거하여 릴리프(relief) 화상을 사진술로 제조하는 방법.

#### 청구항 12.

(1) 제1항에 따르는 감광성 열경화성 액체 조성물의 성분들을 혼합하고, (2) 생성된 감광성 열경화성 액체 조성물을 기판에 도포하고, (3) 존재하는 용매를 증발시키고, (4) 피복된 기판을 네가티브 마스크를 통해 방사선에 노출시키고, (5) 방사선 조사된 피복된 기판을 알칼리 수용액으로 세척하여 현상시키고, (6) 현상된 기판을 열경화시킴을 포함하여, 납땜 마스크(solder mask)를 제조하는 방법.