



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월12일
(11) 등록번호 10-0813320
(24) 등록일자 2008년03월06일

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7017095

(22) 출원일자 2002년12월14일

심사청구일자 2006년06월12일

번역문제출일자 2002년12월14일

(65) 공개번호 10-2003-0011354

(43) 공개일자 2003년02월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/019164

국제출원일자 2001년06월14일

(87) 국제공개번호 WO 2001/96409

국제공개일자 2001년12월20일

(30) 우선권주장

60/211,703 2000년06월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W09821521A

전체 청구항 수 : 총 8 항

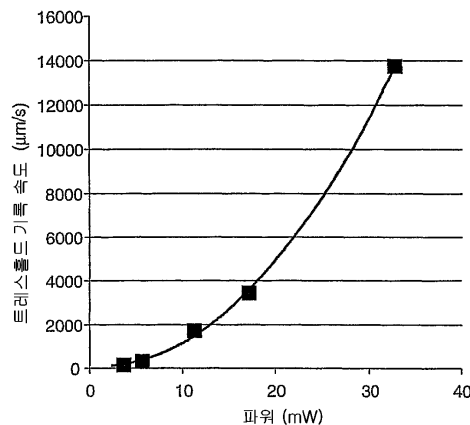
심사관 : 강형석

(54) 다광자 감광 시스템

(57) 요약

광반응성 조성물을 다광자 감광시키는 방법은 광반응성 조성물이 2 이상의 광자의 동시 흡수를 유발하기에 충분한 광으로 조사하여 조성물을 광에 노출시키는 1 이상의 산 또는 라디칼 개시된 화학 반응을 유발하는 단계를 포함한다. 상기 조성물은 (a) 상기 반응을 수행할 수 있는 2 이상의 반응성 화학종; 및 (b) 1 이상의 다성분, 다광자 광개시제 시스템을 포함한다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 에쿠아도르, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 콜롬비아

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

(a) (1) 산 또는 라디칼 개시 화학 반응을 수행할 수 있는 1 이상의 반응성 화학종으로서, 첨가 중합성 단량체 및 올리고머, 첨가 가교성 중합체, 양이온계 중합성 단량체 및 올리고머, 양이온계 가교성 중합체, 비경화성 반응성 중합체, 류코 염료 및 이의 혼합물로부터 선택되는 반응성 화학종, 및

(2) (i) 동시에 2 이상의 광자를 흡수할 수 있고, 플루오레세인보다 큰 2광자 흡수 단면적을 가지는 1 이상의 다광자 감광제로서, 로다민 B, 2개의 공여체가 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자, 2개의 공여체가 1 이상의 전자 수용기로 치환된 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자, 2개의 수용체가 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자 및 2개의 수용체가 1 이상의 전자 공여기로 치환된 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자로부터 선택되는 다광자 감광제;

(ii) 선택적으로, 상기 다광자 감광제와 상이하고, 전자를 상기 감광제의 전자 여기 상태에 공여할 수 있는 1 이상의 전자 공여체 화합물로서, 아민, 아마이드, 에테르, 우레아, 설펜산 및 이의 염, 페로시안화물의 염, 아스코르브산 및 이의 염, 디티오카르바산 및 이의 염, 크산틴산의 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 염, (알킬)_n(아릴)_m보레이트($n+m=4$)의 염, SnR_4 화합물(여기서 각 R은 알킬, 아릴, 아릴 및 알카릴 기 중에서 독립적으로 선택됨), 페로센 및 이의 혼합물로부터 선택되는 전자 공여체 화합물, 및

(iii) 상기 감광제의 전자 여기 상태로부터 전자를 수용함으로써 감광되어, 1 이상의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성하는 1 이상의 광개시제를 광화학적 유효량으로 포함하는 1 이상의 다광자 광개시제 시스템

을 포함하는 광반응성 조성물을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 조성물을 2 이상의 광자의 동시 흡수를 유발하기에 충분한 광으로 조사하여, 상기 조성물이 광에 노출되는 1 이상의 산 또는 라디칼 개시 화학 반응을 유도하는 단계

를 포함하는 다광자 감광법으로서, 단, 상기 광반응성 조성물이 산 개시 화학 반응을 수행할 수 있고, 경화성 화학종 또는 비경화성 반응성 중합체인 1 이상의 상기 반응성 화학종을 포함하는 경우, 다광자 광개시제 시스템이 1 이상의 전자 공여체 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다광자 감광제는 약 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4$ 초/광자 이상의 2광자 흡수 단면적을 가지는 것인 방법.

청구항 3

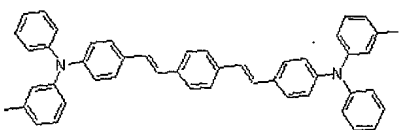
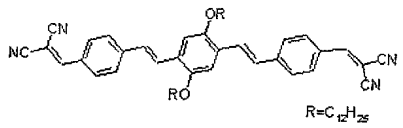
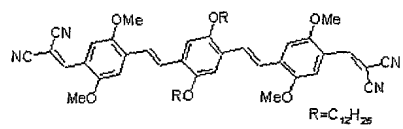
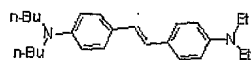
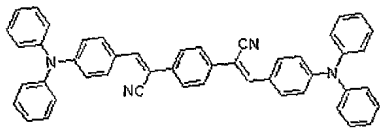
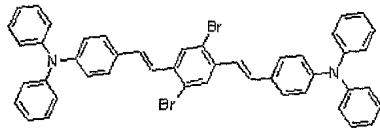
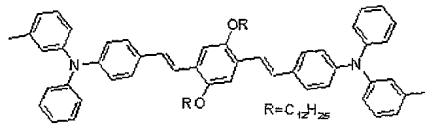
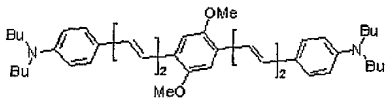
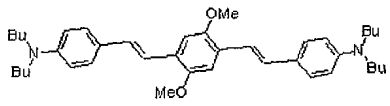
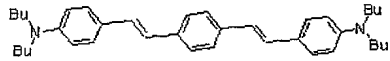
제1항에 있어서, 상기 다광자 감광제는 플루오레세인의 약 1.5배 이상의 2광자 흡수 단면적을 가지는 것인 방법.

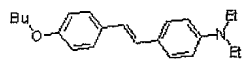
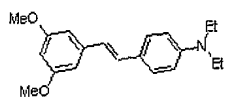
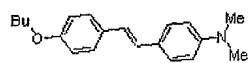
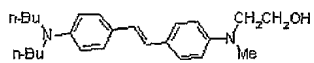
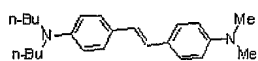
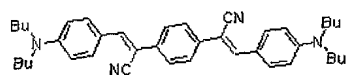
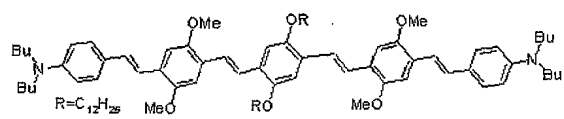
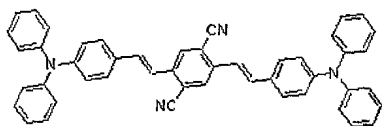
청구항 4

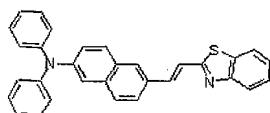
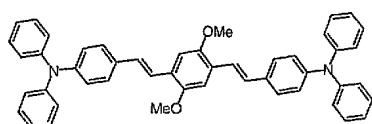
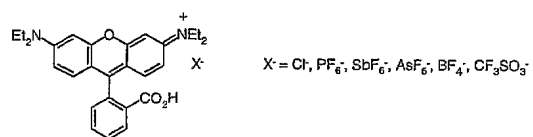
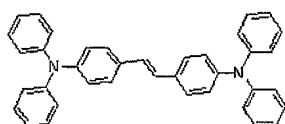
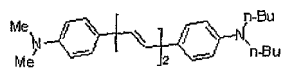
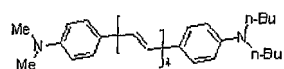
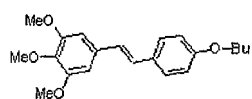
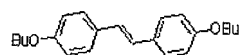
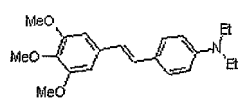
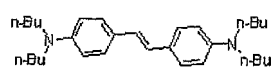
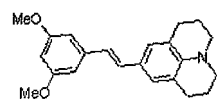
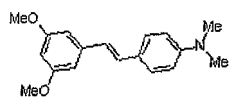
제1항에 있어서, 상기 다광자 감광제는 로다민 B인 것인 방법.

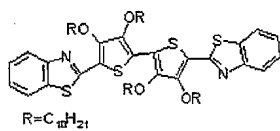
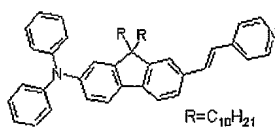
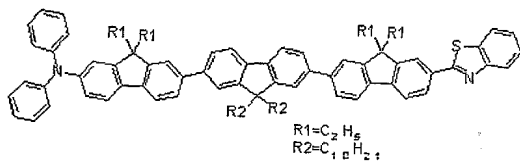
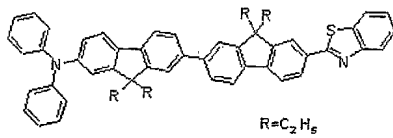
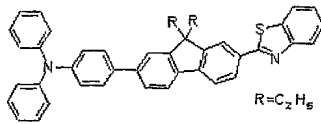
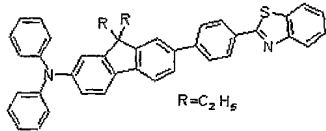
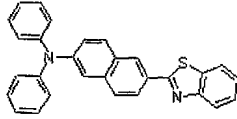
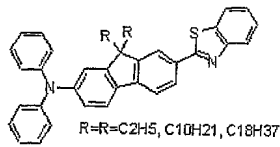
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다광자 감광제는 하기 화합물 중에서 선택되는 것인 방법:









청구항 6

제1항에 있어서, 상기 방법이 약 10^{-8} 내지 10^{-15} 초의 레이저 펄스 지속 및 초당 약 10^2 내지 10^9 의 펄스를 이용하여, 약 5 내지 약 100,000 미크론/초의 선형 이미지화 속도를 제공하는 것인 방법.

청구항 7

- (a) (1) 라디칼 개시 화학 반응을 수행할 수 있는 1 이상의 경화성 화학종; 및
- (2) (i) 로다민 B;

(ii) 선택적으로, 1 이상의 알킬아릴보레이트 염; 및

(iii) 1 이상의 요오도늄염을 광화학적 유효량으로 포함하는 1 이상의 다광자 광개시제 시스템

을 포함하는 광반응성 조성물을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 조성물을 2 이상의 광자의 동시 흡수를 유발하기에 충분한 광으로 조사하여, 상기 조성물이 광에 노출되는 1 이상의 라디칼 개시 화학 반응을 유도하는 단계

를 포함하는 다광자 감광법.

청구항 8

(a) 경화 반응을 제외한 산 또는 라디칼 개시 화학 반응을 수행할 수 있는 1 이상의 반응성 화학종으로서, 비경화성 반응성 중합체, 류코 염료 및 이의 혼합물로부터 선택되는 반응성 화학종; 및

(b) (1) 2 이상의 광자를 동시에 흡수할 수 있는 1 이상의 다광자 감광제로서, 로다민 B, 2개의 공여체가 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자, 2개의 공여체가 1 이상의 전자 수용기로 치환된 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자, 2개의 수용체가 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자 및 2개의 수용체가 1 이상의 전자 공여기로 치환된 공액된 $\pi(\text{pi})$ -전자다리에 연결된 분자로부터 선택되는 다광자 감광제,

(2) 상기 다광자 감광제와 상이하고, 상기 반응성 화학종과도 상이하며, 상기 감광제의 전자 여기 상태에 전자를 공여할 수 있는 1 이상의 전자 공여체 화합물로서, 아민, 아미드, 에테르, 우레아, 설펜산 및 이의 염, 페로시안화물의 염, 아스코르브산 및 이의 염, 디티오키르바산 및 이의 염, 크산틴산의 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 염, $(\text{알킬})_n(\text{아릴})_m\text{보레이트}(n+m=4)$ 의 염, SnR_4 화합물(여기서 각 R은 알킬, 아릴, 아릴 및 알카릴기 중에서 독립적으로 선택됨), 페로센 및 이의 혼합물로부터 선택되는 전자 공여체 화합물; 및

(3) 상기 감광제의 전자 여기 상태에서부터 전자를 수용함으로써 감광되어, 1 이상의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성할 수 있는 1 이상의 광개시제를 광화학적 유효량으로 포함하는 1 이상의 다광자 광개시제 시스템

을 포함하는 다광자 활성화 광반응성 조성물로서, 단, 상기 조성물은 경화성 화학종을 포함하지 않는 것인 조성물.

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

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 광-유도 화학 반응의 다광자법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 분자의 2광자 흡수는 Goppert-Mayer에 의해 1931년에 예견되었다. 1960년의 펄스화된 루비 레이저 발명에 따라, 2광자 흡수의 실험 관찰이 실현되었다. 이어서, 2광자 여기는 생물학적 및 광학적 데이터 저장 뿐 아니라 다른 분야에서도 응용되어왔다.
- <3> 2광자 유도 광프로세스(photoprocess)와 단일 광자 유도 프로세스 사이에는 2개의 중요한 차이점이 있다. 단일 광자 흡수는 입사 방사선의 강도에 선형적으로 변화하는 반면에, 2광자 흡수는 이차함수로 변화한다. 큰 흡광은 입사 강도의 관련된 큰 힘에 따라 변화한다. 결과적으로, 3-디멘전 공간 분해법으로 다광자 프로세스를 수행할 수 있다. 또한, 다광자 프로세스가 2 이상 광자의 동시 흡수를 포함하므로, 각각의 광자는 개별적으로 발색단을 여기시키기에 불충분한 에너지를 갖고 있지만, 이용되는 다광자 감광제의 전자 여기 상태 에너지와 총에너지가 동일한 다수의 광자들로 흡수 발색단을 여기시킨다. 여기광(exciting light)은 경화성 매트릭스 또는 물질내에서 단일 광자 흡수에 의해 약해지지 않으므로, 물질내에 그 깊이에 집중된 빔을 사용함으로써 단일 광자 여기를 통해 가능한 것 보다 물질내에 더 깊은 곳에서 선택적으로 분자를 여기시킬 수 있다. 또한 이들 두 현상은 예컨대, 조직 또는 다른 생물학적 물질내에서의 여기에 적용된다.
- <4> 광경화 및 미세조립(microfabrication) 분야에 다광자 흡수를 적용함으로써 중요한 잇점을 얻었다. 예를 들어, 다광자 리소그래피 또는 스테레오리소그래피에서, 다광자 흡수의 강도에 대한 비선형 상관관계가 이용된 광의 분산 한계 보다 작은 크기를 갖는 특성을 기록하는 능력 뿐 아니라, 3-디멘전으로 특성을 기록하는 능력(이것 또한 홀로그래피에 관심이 됨)을 제공하였다. 그러나, 이러한 작업은 현재 다광자 활성화 광반응성 조성물의 낮은 감광성에 기인한 느린 기록 시간 및 높은 레이저 파워에 의해 제한되어왔다. 따라서, 상기 조성물의 감광성을 증진시키는 방법에 대한 필요성이 있다는 것이 인식되어져 왔다.

발명의 상세한 설명

- <5> 발명의 개요

- <6> 본 발명은 광반응성 조성물의 다광자 감광법을 제공한다. 본 방법은 2 이상의 광자의 동시 흡수를 야기시키기에

충분한 광으로 조성물을 조사하여(바람직하게는, 펄스 조사), 조성물이 광에 노출되는 1 이상의 산 또는 라디칼로 개시된 화학 반응을 유도하는 단계를 포함한다. 광반응성 조성물은 (a) 산 또는 라디칼로 개시된 화학 반응을 수행할 수 있는 1 이상의 반응성 화학종(바람직하게는 경화성 화학종, 보다 바람직하게는 단량체, 올리고머 및 반응성 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 경화성 화학종) 및 (b) 1 이상의 다광자 광개시제 시스템을 포함한다.

<7> 다광자 광개시제 시스템은 광화학적 유효량의 (1) 2 이상의 광자를 동시에 흡수할 수 있고 플루오레세인의 단면적(통상, $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4$ 초/광자, C.Xu 및 W.W.Webb이 J.Opt.Soc.Am.B, 13, 481(1996)에서 기재한 방법에 따라 측정) 보다 큰 2 광자 흡수 단면적을 가진 1 이상의 다광자 감광제, (2) 선택적으로, 다광자 감광제와는 상이한 1 이상의 전자 공여체 화합물로서, 감광제의 전자 여기 상태에 전자를 공여할 수 있는 전자 공여체(바람직하게는, 산화전위가 0 보다 크고 p-디메톡시벤젠의 산화전위 이하인 전자 공여체 화합물), 및 (3) 감광제의 전자 여기 상태에서부터 전자를 수용하여, 1 이상의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성함으로써 감광시킬 수 있는 1 이상의 광개시제(바람직하게는 요오도늄염, 술포늄염, 디아조늄염, 아지늄염, 클로로메틸레이트화 트리아진 및 트리이틸이미다졸릴 다이머로 이루어진 군 중에서 선택된 감광제)를 포함하며, 다만, 광반응성 조성물이 산으로 개시된 화학 반응을 수행할 수 있으며 경화성 화학종이거나 또는 비경화성의 반응성 중합체인 1 이상의 반응성 화학종을 포함하는 경우, 다광자 광개시제 시스템은 1 이상의 전자 공여체 화합물을 포함한다.

<8> 본 발명의 방법은 반응 개시 화학종(라디칼, 산 등)을 효과적으로 형성하기 위하여 상대적으로 큰 2 광자 흡수 단면적(다수의 통상 사용되는 안료의 흡수 단면적과 비교하여)을 가진 다광자 감광제를 전자 공여체에 의해 추가적으로 개선된 광개시제와 배합(광화학적 유효량으로)함으로써 개선된 다광자 감광성을 제공한다. 본 방법의 증가된 감성은 예를 들어, 3-디멘전 구조의 신속한 조립을 가능하게 하고 노출에 낮은 피크 강도의 레이저(예를 들어, 나노초 및 피코초의 강한 산업 레이저 Nd: YAG 레이저) 사용을 허용함으로써 그 효용성을 제공한다.

<9> 본 발명의 다른 태양은 (a) 경화 반응을 제외한 산 또는 라디칼로 개시된 화학 반응을 수행할 수 있는 1 이상의 반응성 화학종 및 (b) 광화학적 유효량의 (1) 2 이상의 광자를 동시에 흡수할 수 있는 1 이상의 다광자 감광제, (2) 다광자 감광제와 상이하고, 반응성 화학종과 상이하며 감광제의 전자 여기 상태에 전자를 공여할 수 있는 1 이상의 전자 공여체 화합물 및 (3) 감광제의 전자 여기 상태에서부터 전자를 수용하여 1 이상의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성시킴으로써 감광시킬 수 있는 1 이상의 광개시제를 포함하는 1 이상의 다광자 광개시제 시스템을 포함하는 신규한 다광자 활성화 광반응성 조성물을 제공하며, 이때, 상기 조성물은 경화성 화학종을 포함하지 않는다.

<10> 용어 정의

<11> 본 명세서에서, "다광자 흡수"는 동일한 에너지의 단일 광자의 흡수에 의해 활동적으로 접근불가능한 반응성 전자 여기 상태에 도달하기 위한 2 이상 광자의 동시 흡수를 의미한다.

<12> "동시"는 10^{-14} 초 이하의 기간동안 발생하는 2 이상의 이벤트를 의미한다.

<13> "전자 여기 상태"는 분자의 전자 바닥 상태 보다 에너지가 높은 분자의 전자 상태로서, 즉 전자기파의 흡수를 통해 접근가능하며 10^{-13} 초 이상의 라이프타임을 가지는 상태를 의미한다.

<14> "경화"는 중합을 실시하고/거나 가교를 실시하는 것을 의미한다.

<15> "광학 시스템"은 광을 조절하는 시스템을 의미하며, 이때 상기 시스템은 렌즈와 같은 굴절 광학 부재, 거울과 같은 반사 광학 부재, 그레이팅과 같은 회절 광학 부재 중에서 선택된 1 이상의 부재를 포함한다. 광학 부재는 확산기, 도파관, 및 기타 광학 기술 분야에서 알려진 부재를 포함할 수도 있을 것이다.

<16> "3-디멘전 광 패턴"은 광에너지 분포가 단일 평면이 아닌 다중 평면 또는 체적으로서 존재하는 광학적 영상을 의미한다.

<17> "노출 시스템"은 광학 시스템 플러스 광 공급원을 의미한다.

<18> "충분한 광"은 다광자 흡수를 가능하게 하는 충분한 강도 및 적절한 파장의 광을 의미한다.

<19> "감광제"는 광개시 화학종을 생성하기 위한 광개시제의 활성화 및 상호작용을 위해 광개시제가 필요로 하는 것 보다 낮은 에너지의 광을 흡수함으로써 광개시제를 활성화시키는 데 필요한 에너지를 낮추는 분자를 의미한다.

<20> "광화학적 유효량"(광개시제 시스템 성분의)은 반응성 화학종이 선택된 노출 조건(증명된 바와 같이, 예를

들어, 밀도, 점도, 색, pH, 굴절을 또는 기타의 물리적 또는 화학적 성질의 변경에 의해) 하에서 적어도 부분적인 반응을 수행할 수 있도록 하기에 충분한 양을 의미한다.

<21> **반응성 화학종**

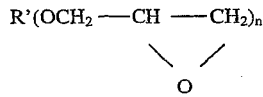
<22> 광반응성 조성물에 사용하기 적절한 반응성 화학종은 경화성 및 비경화성 화학종을 포함한다. 경화성 화학종은 통상 예를 들어, 첨가 중합성 단량체 및 올리고머 및 첨가 가교성 중합체(자유 라디칼 중합성 또는 가교성 에틸렌계 불포화 화학종, 예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 스티렌과 같은 임의의 비닐 화합물) 뿐 아니라, 양이온계 중합성 단량체 및 올리고머 및 양이온계 가교성 중합체(이들 화학종은 가장 흔하게 산으로 개시되며, 예를 들어 에폭시드, 비닐에테르, 시아네이트 에스테르 등을 포함) 등과 이들의 혼합물을 포함하며 이들이 바람직하다.

<23> 적절한 에틸렌계 불포화 화학종은 예를 들어, Palazzotto 등, 미국 특허 제5,545,676호 컬럼 1, 65행 내지 컬럼 2, 26행에 기재되어 있으며 모노-, 디-, 폴리-아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 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 헥사크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄, 트리히드록시에틸-이소시아누레이트 트리메타크릴레이트, 분자량이 약 200 내지 500 인 폴리에틸렌글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트, 미국 특허 제4,652,274호에 개시한 것들과 같은 아크릴레이트화 단량체의 공중합성 혼합물, 미국 특허 제4,642,126호에 개시된 것들과 같은 아크릴레이트 올리고머); 불포화 아미드(예를 들어, 메틸렌 비스-아크릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-아크릴아미드, 디에틸렌 트리아민 트리스-아크릴아미드 및 베타-메타크릴아미노에틸 메타크릴레이트); 비닐 화합물(예를 들어, 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 숙시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트) 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적당한 반응성 중합체는 펜단트(메트)아크릴레이트기, 예를 들어, 중합체 쇄 당 1 내지 약 50 개의 (메트)아크릴레이트기를 가진 중합체를 포함한다. 상기 중합체의 예로는 Sartomer에서 시판하는 SarboxTM 수지(예를 들어, SarboxTM 400, 401, 402, 404 및 405)와 같은 방향족 산 (메트)아크릴레이트 하프 에스테르 수지를 포함한다. 자유 라디칼 화학에 의해 경화성인 다른 유용한 반응성 중합체로는 히드록카르빌 주쇄를 가지며, 이에 부착된 자유 라디칼 중합성 작용성을 가진 펜단트 펩티드기를 갖는 중합체를 포함하며, 이는 예컨대 미국 특허 제5,235,015호(Alf 등)에 기재되어 있다. 2 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 반응성 중합체의 혼합물은 필요에 따라 사용될 수 있다. 바람직한 에틸렌계 불포화 화학종은 아크릴레이트, 방향족 산(메트)아크릴레이트 하프 에스테르 수지 및 히드록카르빌 주쇄 및 이에 부착된 자유 라디칼 중합성 작용성을 가진 펜단트 펩티드기를 가진 중합체를 포함한다.

<24> 적절한 양이온계 반응성 화학종은 예컨대, Oxman 등, 미국 특허 제5,998,495호 및 제6,025,406호에 기재되어 있으며, 에폭시 수지를 포함한다. 상기 물질은 광범위하게 에폭시드라고 불리우는데, 단량체 에폭시 화합물 및 중합체 형태의 에폭시드를 포함하며, 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로시클릭일 수 있다. 이들 물질은 통상 분자 당 평균 1 이상의 중합성 에폭시기(바람직하게는 약 1.5 이상, 보다 바람직하게는 약 2 이상)를 가진다. 중합성 에폭시드는 말단 에폭시기를 가진 선형 중합체(예를 들어, 폴리옥시알킬렌글리콜의 디글리시딜에테르), 옥시란 단위체 골격을 갖는 중합체(예를 들어, 폴리부타디엔 폴리에폭시드) 및 펜단트 에폭시기를 갖는 중합체(예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체)를 포함한다. 에폭시드는 순수한 화합물일 수도 있고 또는 분자 당 1, 2 이상의 에폭시기를 포함하는 화합물의 혼합물일 수도 있다. 이들 에폭시 함유 물질은 그들의 주쇄 및 치환기의 성질에 따라 크게 달라질 수 있다. 예를 들어, 주쇄는 임의의 형태일 수 있고, 그 위의 치환기들은 실온에서 양이온성 경화를 실질적으로 방해하지 않는 임의의 기일 수 있다. 허용성 치환기의 예로는 할로젠, 에스테르기, 에테르, 술포네이트기, 실록산기, 니트로기, 포스페이트기 등을 포함한다. 에폭시 함유 물질의 분자량은 약 58 내지 약 100,000 이상으로 변화할 수 있다.

<25> 유용한 에폭시 함유 물질은 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시-2-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-2-메틸시클로헥산카르복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트로 예시되는 에폭시시클로헥산카르복실레이트와 같은 시클로헥센 옥시드기를 포함하는 것들을 들 수 있다. 이들 성질의 유용한 에폭시드의 보다 자세한 리스트는 미국 특허 제3,117,099호에 기재되어 있다.

<26> 유용한 기타 에폭시 함유 물질은 하기 화학식의 글리시딜 에테르 단량체를 포함한다.



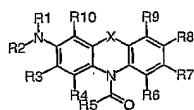
<27>

<28> 이때, R'은 알킬 또는 아릴이고, n은 1 내지 6의 정수이다. 예로는 폴리히드릭 페놀을 과량의 에피클로로히드린 (예를 들어, 2,2-비스-(2,3-에폭시프로폭시페놀)-프로판의 디글리시딜 에테르)과 같은 클로로히드린과 반응시킴으로써 수득되는 폴리히드릭 페놀의 글리시딜 에테르를 들 수 있다. 이러한 형태의 에폭시드의 추가적인 예는 미국 특허 제3,018,262호 및 에폭시 수지 핸드북, Lee and Nerville, McGraw-Hill Book Co., New York(1967)에 기재되어 있다.

<29>

다양한 시판중인 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 구체적으로, 용이하게 구득가능한 에폭시드는 옥타데실렌 옥시드, 에피클로로히드린, 스티렌 옥시드, 비닐 시클로헥센 옥시드, 글리시돌, 글리시딜메타크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(예를 들어, 이전에 Shell Chemical Co.,이었던 Resolution Performance Products의 EponTM 828, EponTM 825, EponTM 1004, EponTM 1010 뿐 아니라, Dow Chemical Co.,의 DERTM-331, DERTM-332, DERTM-334의 상표명으로 시판), 비닐시클로헥센 디옥시드(예를 들어, Union Carbide Corp.의 ERL-4206), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥센 카르복실레이트(예를 들어, Union Carbide Corp.의 ERL-4221 또는 CyacureTM UVR 6110 또는 UVR 6105), 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸-시클로헥센카르복실레이트(예를 들어, Union Carbide Corp.의 ERL-4201), 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트(예를 들어, Union Carbide Corp.의 ERL-4289), 비스(2,3-에폭시시클로헥센)에테르(예를 들어, Union Carbide Corp.의 ERL-0400), 프로필렌글리콜에서 개질된 지방족 에폭시(예를 들면, Union Carbide Corp.의 ERL-4050 및 ERL-4052), 디펜텐 디옥시드(예를 들어, Union Carbide Corp.의 ERL-4269), 에폭시화 폴리부타디엔(예를 들어, FMC Corp.의 OxironTM 2001), 에폭시 작용성을 함유하는 실리콘 수지, 내염성 에폭시 수지(예를 들어, Dow Chemical Co.,에서 시판하는 브롬화 비스페놀형 에폭시 수지, DERTM-580), 페놀포름알데히드 노볼락의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르(예를 들어, Dow Chemical Co.,에서 시판하는 DENTM-431 및 DENTM-438), 레조르시놀 디글리시딜 에테르(예를 들어, Koppers Company, Inc.,의 KopoxiteTM), 비스(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트(예를 들어, Union Carbide Corp.,의 ERL-4299 또는 UVR-6128), 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-메타-디옥산((예를 들어, Union Carbide Corp.,의 ERL-4234), 비닐시클로헥센 모노시드 1,2-에폭시헥사데칸(예를 들어, Union Carbide Corp.,의 UVR-6216), 알킬 C₈-C₁₀ 글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 7), 알킬 C₁₂-C₁₄ 글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 8), 부틸 글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 61), 크레실 글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 62), p-tert-부틸페닐 글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 65)와 같은 알킬 글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 67)와 같은 다작용성 글리시딜 에테르, 네오펜틸글리콜의 디글리시딜에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 68), 시클로헥산디메탄올의 디글리시딜에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 107), 트리메틸올에탄 트리글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 44), 트리메틸올 프로판 트리글리시딜 에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 48), 지방족 폴리올의 폴리글리시딜에테르(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 84), 폴리글리콜 디에폭시드(예를 들어, Resolution Performance Products의 HeloxyTM Modifier 32)비스페놀 F 에폭시드(예를 들어, Ciba-Geigy Corp.의 GY-281 또는 EponTM-1138) 및 9,9-비스[4-(2,3-에폭시프로폭시)-페닐]플로렌온(예를 들어, Resolution Performance Products의 EponTM 1079)이 있다.

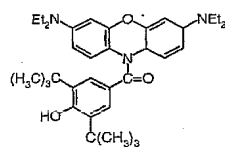
- <30> 기타 유용한 에폭시 수지는 글리시들의 아크릴산 에스테르(예를 들어, 글리시딜아크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트)와 1 이상의 공중합성 비닐 화합물의 공중합체를 포함한다. 상기 공중합체의 예로는 1:1 스티렌-글리시딜메타크릴레이트, 1:1 메틸메타크릴레이트-글리시딜아크릴레이트 및 62.5:24:13.5 메틸메타크릴레이트-에틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트가 있다. 기타 유용한 에폭시 수지가 알려져 있으며, 에피클로로히드린과 같은 에폭시드, 알킬렌 옥시드(예를 들어, 프로필렌 옥시드), 스티렌 옥시드, 알케닐 옥시드(예를 들어, 부타디엔 옥시드) 및 글리시딜 에스테르(예를 들어, 에틸 글리시데이트)를 포함한다.
- <31> 유용한 에폭시 작용성 중합체는 미국 특허 제4,279,717호(Eckberg)에 기재된 것들과 같은 에폭시 작용성 실리콘을 포함하며, 이는 General Electric Company로부터 취득할 수 있다. 이들은 1-20 몰%의 규소 원자가 에폭시알킬기(바람직하게는 미국 특허 제5,753,346호(Kessel)에 기재된 에폭시 시클로헥실에틸)로 치환된 폴리디메틸실록산이다.
- <32> 다양한 에폭시 함유 물질의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 이러한 혼합물은 에폭시 함유 화합물의 2 이상의 중량 평균 분자 중량 분포[(저분자량(200 이하), 중간 분자량(약 200 내지 10,000) 및 고분자량(약 10,000 이상)]를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 에폭시 수지는 상이한 화학적 성질(예컨대, 지방족 및 방향족), 작용성(예컨대, 극성 및 비극성)을 가진 에폭시 함유 물질의 혼합물을 포함할 수 있다. 기타의 양이온계 반응성 중합체(예컨대, 비닐에테르 등)는 필요하다면 추가적으로 혼합될 수 있다.
- <33> 바람직한 에폭시드는 방향족 글리시딜 에폭시(예컨대, Resolution Performance Products의 EponTM 수지) 및 시클로지방족 에폭시(예컨대, Union Carbide Corp.,의 ERL-4221 및 ERL-4299)를 포함한다.
- <34> 적절한 양이온계 반응성 화학종은 또한 비닐 에테르 단량체, 올리고머 및 반응성 중합체[(예를 들어, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르(Rapi-CureTM DVE-3, International Specialty Products, Wayne, NJ에서 시판), 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르(TMPTVE, BASF Corp., Mount Olive, NJ에서 시판), Allied Signal의 VectomerTM 디비닐 에테르 수지(예를 들어, VectomerTM 2010, VectomerTM 2020, VectomerTM 4010 및 VectomerTM 4020 및 다른 제조업체에서 시판하는 이들의 등가물)] 및 이들의 혼합물을 포함한다. 1 이상의 비닐 에테르 수지 및/또는 1 이상의 에폭시 수지의 혼합물(임의의 비율)을 또한 사용할 수 있다. 폴리히드록시 작용성 물질(예컨대 미국 특허 제5,856,373호(Kaisaki 등)에 기재된 것)을 또한 에폭시- 및/또는 비닐 에테르-작용성 물질과 배합하여 사용할 수 있다.
- <35> 비경화성 화학종은 예컨대 용해도가 산- 또는 라디칼-유도된 반응에 따라 증가될 수 있는 반응성 중합체를 포함한다. 이러한 반응성 중합체는 예컨대, 광제조된 산에 의해서 수용성 산기(예를 들어, 폴리(4-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌))로 전환될 수 있는 에스테르기 함유 수불용성 중합체를 포함한다. 비경화성 화학종은 또한 화학적으로 증폭된 포토레지스트(R.D.Allen, G.M.Wallraff, W.D.Hinsberg 및 L.L.Simpson, "High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Application" J.Vac.Sci.Technol.B.9, 3357(1991)에 기재)를 포함한다. 화학적으로 증폭된 포토레지스트 개념은 지금 마이크로칩 제조, 특히 0.5 미크론 이하(또는 0.2 미크론 이하) 특성에 광범위하게 사용된다. 이러한 포토레지스트 시스템에서, 촉매 화학종(통상 수소 이온)은 화학적 반응의 캐스케이드를 유발하는 방사선에 의해 제조될 수 있다. 이 캐스케이드는 수소 이온이 보다 많은 수소 이온 또는 다른 산성 화학종을 제조하는 반응을 개시할 때 발생하여 반응 속도를 증폭시킨다. 통상적인 산 촉매된 화학적으로 증폭된 포토레지스트 시스템의 예로는 탈보호(예를 들어, 미국 특허 제4,491,628호에 기재된 t-부톡시카르보닐옥시스티렌 레지스트, 미국 특허 제3,779,778호에 기재된 것들과 같은 THP-페놀성 물질, 테트라히드로피란(THP) 메타크릴레이트 기재 물질, R.D.Allen 등이 Proc.SPIE 2438, 474(1995)에 기재한 것들과 같은 t-부틸 메타크릴레이트 기재 물질 등); 탈중합(예를 들어, 폴리프탈알데히드 기체의 물질); 및 재배열(예를 들어, 피나콜 재배열을 기초로 한 물질)을 포함한다.
- <36> 유용한 비경화성 화학종은 또한 류코 염료를 포함하는데, 이는 다광자 광개시제 시스템에 의해 제조된 산에 의해 산화될때까지 무색을 띠는 경향이 있고, 일단 산화되면 가시적인 색을 나타낸다. (산화된 안료는 전자기적 스펙트럼의 가시적인 부분(약 400-700 nm)에서 광의 흡수로 인하여 색을 나타낸다.) 본 발명에 유용한 류코 염료는 중간 산화 조건하에서 산화될 수 있거나 반응성이며, 통상의 환경 조건하에서는 그다지 반응성이기 않아서 산화되지 않는다. 류코 염료의 화학적 군과 같은 것은 통상의 화학자에게 많이 알려져 있다.
- <37> 본 발명의 반응성 화학종으로서 유용한 류코 염료는 아크릴레이트화 류코 아진, 폐녹사진 및 폐노티아진을 포함하며, 이는 부분적으로 다음의 화학식으로 나타내어질 수 있다.



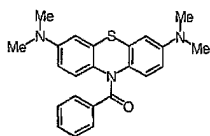
<38>

<39> 이때, X는 O, S 및 -N-R¹¹ 에서 선택되고, S가 바람직하며,

<40> R¹ 및 R²는 H 및 탄소원자 1 내지 약 4개의 알킬기에서 독립적으로 선택되며, R³, R⁴, R⁶ 및 R⁷은 H 및 탄소원자 1 내지 약 4개의 알킬기에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 메틸이며, R⁵는 탄소원자 1 내지 약 16개의 알킬기, 탄소원자 1 내지 약 16개의 알콕시기 및 약 16개 이하의 탄소 원자의 아릴기에서 선택되며, R⁸은 -N(R¹)(R²), H, 탄소원자 1 내지 약 4개의 알킬기에서 선택되고, 이때, R¹ 및 R²는 전술한 바와 같이 독립적으로 선택되며, R⁹ 및 R¹⁰은 H 및 탄소원자 1 내지 약 4개의 알킬기에서 독립적으로 선택되고, R¹¹은 탄소원자 1 내지 약 4개의 알킬기 및 탄소 원자 약 11개 이하의 아릴기(바람직하게는, 페닐기)에서 선택된다. 하기 화합물은 이러한 화합종의 류코 염료의 예이다.



<41>



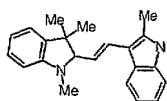
<42>

<43> 코피캠 II



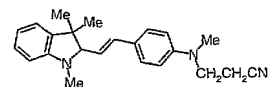
<44>

<45> 기타의 유용한 류코 염료는 Leuco Crystal Violet(4,4',4''-메틸리딘트리스-(N,N-디메틸알라닌)), Leuco Malachite Green (p,p'-벤질리덴비스-(N,N-디메틸아닐린)), Leuco Atacryl Orange-LGM(Color Index Basic Orange 21, Comp.No.48035(피셔 염기형 화합물)),



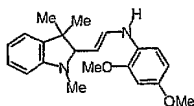
<46>

<47> Leuco Atacryl Brilliant Red-4G(Color Index Basic Red 14),



<48>

<49> Leuco Atacryl Yellow-R(Color Index Basic Yellow 11, Comp. No. 48055)



<50>

<51> Leuco Ethyl Violet(4,4',4''-메틸리딘트리스-(N,N-디에틸아닐린), Leuco Victoria Blu-BGO(Color Index Basic

Blue 728a, Comp. No. 44040; 4,4'-메틸리딘비스-(N,N-디메틸아닐린)-4-(N-에틸-1-나프탈아민)), 및 LeucoAtlantic Fuchsine Crude(4,4',4''-메틸리딘트리스-아닐린)을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<52> 류코 염료(들)는 통상 감광층 전체 중량의 약 0.01 중량% 이상(바람직하게는 약 0.3 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 2 내지 10 이상의 중량%)의 수준으로 존재할 수 있다. 결합제, 가소제, 안정화제, 계면활성제, 정전기방지제, 피복보호제, 윤활제, 충전제 등의 기타의 물질이 또한 감광층에 존재할 수 있다.

<53> 필요하다면, 상이한 형태의 반응성 화학종의 혼합물이 광반응성 조성물에 사용될 수 있다. 예를 들어, 자유 라디칼 반응성 화학종과 양이온계 반응성 화학종의 혼합물, 경화성 화학종과 비경화성 화학종의 혼합물 등이 또한 유용하다.

<54> 광개시제 시스템

<55> (1) 다광자 감광제

<56> 광반응성 조성물의 다광자 광개시제 시스템에 사용하기 적합한 다광자 감광제는 충분한 광에 노출되었을 때 2 이상의 광자를 동시에 흡수할 수 있고 플루오레세인(즉, 3',6'-디히드록시스피로[이소벤조푸란-1(3H), 9'-[9H]크산텐]3-온 보다 큰) 보다 큰 2광자 흡수 단면적을 가지는 것이다. 통상, 단면적은 C.Xu 및 W.W.Webb에 의해 J.Opt.Soc.Am.B, 13, 481(1996)(Marder 및 Perry 등, 국제 공개 WO 98/21521, 85면 18-22행 참조)에서 기재한 방법에 의해 측정된 바와 같이, 약 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 초/광자}$ 이상일 수 있다.

<57> 본 방법은 감광제의 2광자 형광 강도를 참고 화합물과 비교(동등한 여기 강도 및 감광제 농도 조건하에서)하는 것을 포함한다. 참고 화합물은 감광제 흡수 및 형광에 의해 포괄되는 스펙트럼 범위를 가능한 한 근접하게 맞추기 위하여 선택되어질 수 있다. 한가지 가능한 실험적인 세팅으로, 여기 빔을 2개의 아암으로 나누어 여기 강도의 50 %는 감광제로, 그리고 50%는 참고 화합물로 나눌 수 있다. 이후 참고 화합물에 대한 감광제의 상대적인 형광 강도는 2개의 광전자 배증관 튜브 또는 기타의 보정된 검출기를 이용하여 측정할 수 있다. 마지막으로, 양 화합물의 형광 양자 효율은 1광자 여기하에서 측정될 수 있다.

<58> 형광 및 인광 양자 수율을 측정하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 통상, 관심 화합물의 형광(또는 인광) 스펙트럼하의 영역은 공지된 형광(또는 인광) 양자 수율을 갖는 표준 발광 화합물의 형광(또는 인광) 스펙트럼하의 영역과 비교되어지며, 적절한 보정이 이루어진다(예컨대, 여기 파장에서의 조성물의 광학 강도, 형광 검출 장치의 구조, 방출 파장에서의 차이 및 상이한 파장에 대한 검출기의 반응을 고려함). 표준 방법은 예컨대, I.B.Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 2판, 24-27면, Academic Press, New York(1971); J.N.Demas 및 G.A.Crosby, J.Phys.Chem.75, 991-1024(1971); J.V.Morris, M.A.Mahoney 및 J.R.Huber, J.Phys.Chem.80, 969-974(1976)에 기재되어 있다.

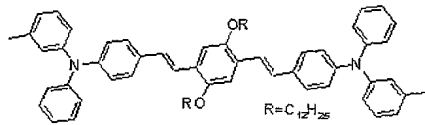
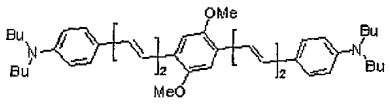
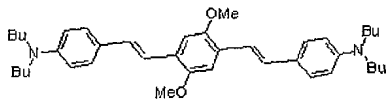
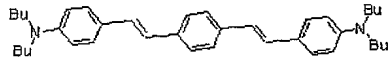
<59> 방출 상태가 1광자 및 2광자 여기하에서 동일하다고 가정하면(통상의 가정), 감광제의 2광자 흡수 단면적, (δ_{sam})은 $\delta_{\text{ref}} K(I_{\text{sam}}/I_{\text{ref}})(\phi_{\text{sam}}/\phi_{\text{ref}})$ 와 동일하며, 이때, δ_{ref} 는 참고 화합물의 2광자 흡수 단면적이고, I_{sam} 은 감광제의 형광 강도이며, I_{ref} 는 참고 화합물의 형광 강도이고, ϕ_{sam} 은 감광제의 형광 양자 효율이며, ϕ_{ref} 은 참고 화합물의 형광 양자 효율이고, K는 2개의 검출기 반응 및 광로의 근소한 차이를 설명하는 보정 인자이다. K는 샘플 및 참고 아암 양쪽에서 동일한 감광제에 따른 반응을 측정함으로써 결정될 수 있다. 유효한 측정을 확실하기 위하여, 여기 파워에 대한 2광자 형광 강도의 명백한 2차함수 의존성을 확인할 수 있으며, 감광제 및 참고 화합물 양쪽의 상대적으로 낮은 농도가 이용될 수 있다(형광 재흡수 및 감광제 응집 효과를 피하기 위하여).

<60> 감광제가 형광성이 아닌 경우, 전자 여기 상태의 수율을 측정하고 기지의 표준과 비교할 수 있다. 전술한 형광 수율 측정 방법 이외에, 여기된 상태 수율을 측정하는 다양한 방법이 알려져있다(예컨대, 일시흡수, 인광 수율, 광생성물 형성 또는 감광제의 소멸(광반응으로부터) 등).

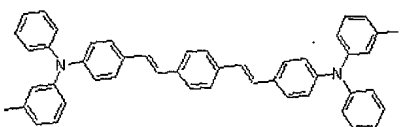
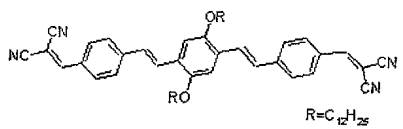
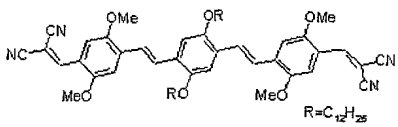
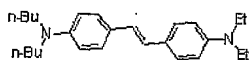
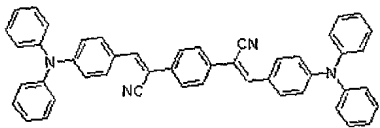
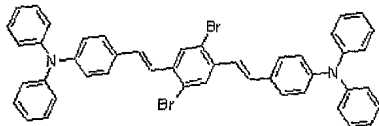
<61> 바람직하게는 감광제의 2광자 흡수 단면적이 플루오레세인의 약 1.5배 이상이며(또는, 대안적으로, 약 $75 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 초/광자}$ 이상, 전술한 방법으로 측정), 보다 바람직하게는 플루오레세인의 약 2배 이상이고(또는 대안적으로, 약 $100 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 초/광자}$ 이상), 가장 바람직하게는 플루오레세인의 약 3배 이상, (또는 대안적으로, 약 $150 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 초/광자}$ 이상)이며, 선택적으로 플루오레세인의 약 4배 이상(또는 대안적으로, 약 $200 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 초/광자}$ 이상)이다.

- <62> 바람직하게는 감광제는 반응성 화학종에서 가용성이거나(반응성 화학종이 액체라면), 또는 반응성 화학종 및 본 조성물에 포함되는 기타 결합체(후술)과 상용성을 갖는다. 가장 바람직하게는 감광제가 미국 특허 제3,729,313 호에 기재된 시험 방법을 이용하여, 감광제의 단일 광자 흡수 스펙트럼에 겹쳐지는 파장 범위에서 연속적인 조사하에(단일 광자 흡수 조건), 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진을 감광시킬 수도 있다. 현재 구득 가능한 물질을 이용하여, 상기 시험은 다음과 같이 시행될 수 있다.
- <63> 표준 시험 용액은 다음의 조성을 갖도록 제조할 수 있다: 45,000 - 55,000 분자량, 9.0-13.0 %의 히드록실 함량 폴리비닐 부티랄(ButvarTM B76, Monsanto)의 메탄올 중에 5%(w/v) 용액 5.0부; 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 0.3 부 및 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 0.03부(Bull.Chem.Soc.Japan, 42, 2924 - 2930 (1969)참조). 이 용액에 감광제로서 시험되어질 화합물 0.01부를 첨가할 수 있다. 이후 생성된 용액을 0.05 mm 투명한 폴리에스테르 필름상에 0.05 mm 의 나이프 오리피스를 이용하여 나이프 피복시키고 피복부는 약 30분 동안 공기 건조시킬 수 있다. 0.05 mm 의 투명한 폴리에스테르 커버 필름은 건조되었지만 부드럽고 점착성인 피복 부상에 공기 함유량이 최소가 되도록 조심스럽게 놓을 수 있다. 이후 생성된 샌드위치 구조는 가시광 및 자외선 범위의 광(FCHTM 650 와트 콰르츠-요오드 램프, General Electric)을 제공하는 텅스텐 광원으로부터 161,000 룩스의 입사광에 3분 동안 노출시킬 수 있다. 노출은 스텐실을 통하여 이루어져서 구조내에 노출 영역 및 비노출 영역을 제공하게 할 수 있다. 노출 후에 커버 필름을 제거할 수 있으며 피복부는 미세하게 분할된 채색된 분말(예컨대, 건식인쇄술에서 통상 사용되는 형태의 색채 토너 분말)로 처리될 수 있다. 시험된 화합물이 감광제라면, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 단량체는 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진으로부터 광으로 생성된 자유 라디칼에 의해 광에 노출된 영역에서 중합될 것이다. 중합된 영역이 실질적으로 점성이 없을 것이기 때문에, 채색된 분말은 피복부의 점성의 비노출된 영역에만 거의 선택적으로 부착되며 스텐실에서 이에 상응하는 가시적인 영상을 제공한다.
- <64> 바람직하게는 감광제는 일부 저장안정성을 고려하여 선택될 수도 있다. 따라서, 특정 감광제의 선택은 사용하는 특정 반응성 화학종에 따라(뿐만 아니라, 전자 공여체 화합물 및/또는 광개시제의 선택에 따라) 어느 정도 달라질 수 있다.
- <65> 특히 바람직한 다광자 감광제는 큰 다광자 흡수 단면을 나타내는 것, 예를 들어, Rhodamine B(즉, N-[9-(2-카복실페닐)-6-(디에틸아미노)-3H-크산텐-3-일리덴]-N-에틸에탄아미늄클로라이드또는 헥사플루오로안티모네이트) 및 예컨대, Marder 및 Perry 등, 국제 공개 WO 98/21521 및 WO 99/53242에 기재된 4개 군의 감광제를 포함한다. 4개 군은 다음과 같이 기재될 수 있다: (a) 2개 공여체가 공액된 $\pi(\pi)$ -전자다리에 연결된 분자, (b) 2개 공여체가 1 이상의 전자 수용기로 치환된 공액된 $\pi(\pi)$ -전자다리에 연결된 분자, (c) 2개의 수용체가 공액된 $\pi(\pi)$ -전자다리에 연결된 분자 및 (d) 2개의 수용체가 1 이상의 전자 공여기로 치환된 공액된 $\pi(\pi)$ -전자다리에 연결된 분자(이때, "다리"는 2 이상의 화학기를 연결하는 분자 단편을 의미하고, "공여체"는 공액된 $\pi(\pi)$ -전자다리에 결합될 수 있는 낮은 이온 포텐셜을 가진 원자 또는 원자단을 의미하며, "수용체"는 공액된 $\pi(\pi)$ -전자다리에 결합될 수 있는 높은 전자 친화도를 가진 원자 또는 원자단을 의미한다.).

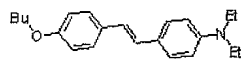
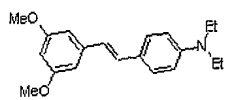
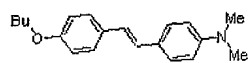
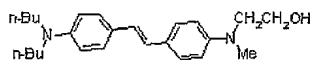
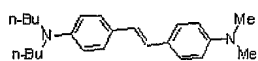
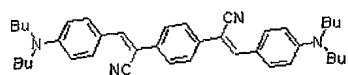
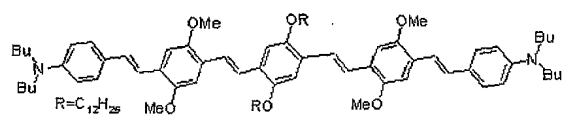
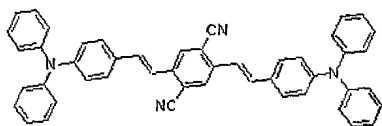
<66> 상기 바람직한 감광제의 대표적인 예로는 다음의 것을 포함한다:

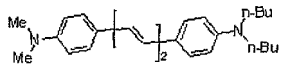
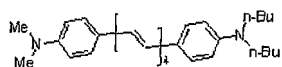
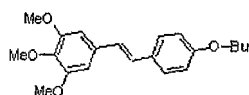
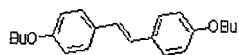
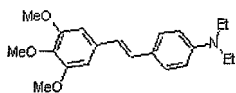
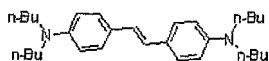
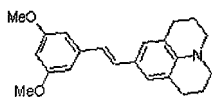
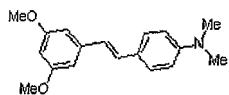


<67>

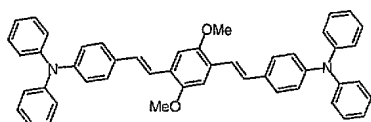
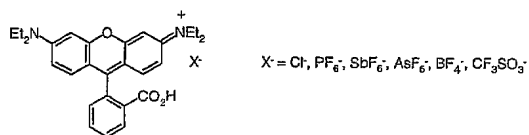
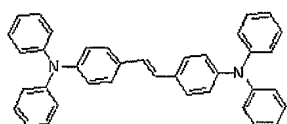


<68>





<70>



<71>

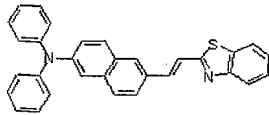
<72>

전술한 4개 군의 감광제는 표준 Wittig 조건하에서 또는 McMurray 반응을 이용하여 알데히드와 일리드를 반응시킴으로써 제조할 수 있다(국제 특허 공보 WO 98/21521 참조).

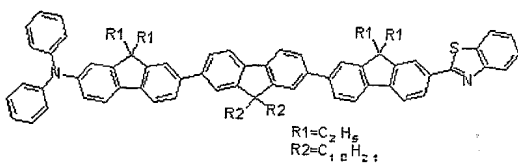
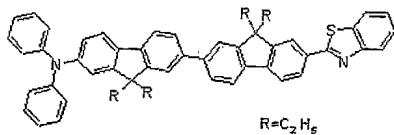
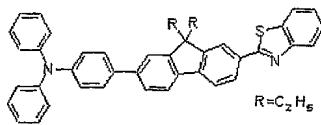
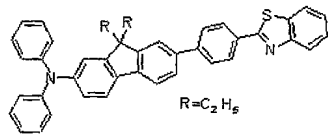
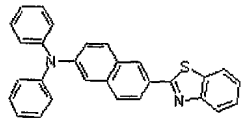
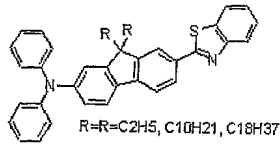
<73>

다른 화합물은 Reinhardt 등(예를 들어, 미국 특허 제6,100,405호, 제5,859,251호 및 5,770,737호)에 의해 큰 다광자 흡수 단면적을 갖는 것으로 기재되어 있으나, 이들 단면적은 전술한 것과는 다른 방법에 의해 측정되었

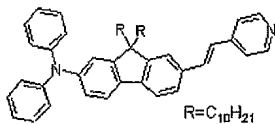
다. 이러한 화합물의 대표적인 예로는 다음의 것을 포함한다:



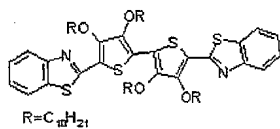
<74>



<75>



<76>



<77>

(2) 전자 공여체 화합물

<78>

광반응성 조성물의 다광자 광개시제 시스템에 사용될 수 있는 전자 공여체 화합물은 전자를 감광제의 전자 여기 상태에 공여할 수 있는 화합물(감광제 그 자체는 제외)이다. 이러한 화합물들은 경우에 따라 광개시제 시스템의 다광자 감광성을 증가시켜서 광반응성 조성물의 광반응이 일어나게 하는 데 필요한 노출을 감소시키는 데 사용

될 수 있다. 전자 공여체 화합물은 산화 전위가 0 이상이고, p-디메톡시벤젠의 산화 전위 이하인 것이 바람직하다. 산화 전위가 표준 포화 감홍 전극("S.C.E")에 대하여 약 0.3~1 볼트인 것이 바람직하다.

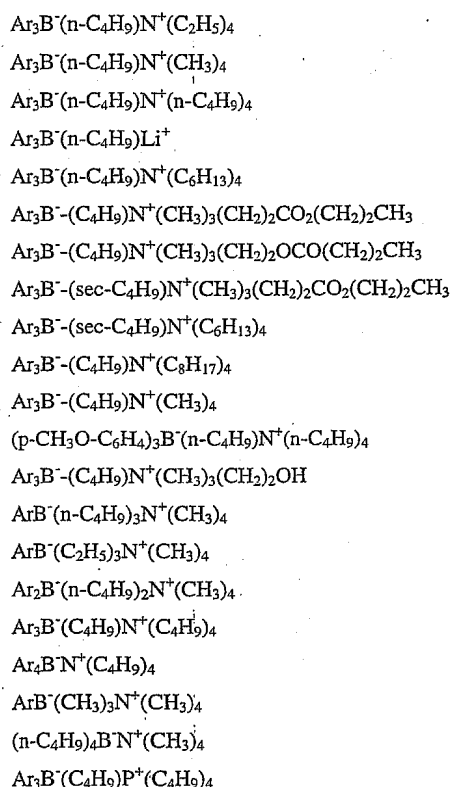
- <79> 전자 공여체 화합물은 또한 반응성 화학종에 가용성인 것이 바람직하며 부분적으로는 (전술한 바와 같이) 저장 안정성을 고려하여 선택된다. 적절한 공여체는 일반적으로 목적 파장의 빛에 노출시 광반응성 조성물의 상 밀도 또는 경화 속도를 증가시킬 수 있다.
- <80> 당업자는 양이온계 반응성 화학종을 사용할 경우 전자 공여체 화합물(현저한 염기성일 경우)이 양이온 반응에 불리한 영향을 줄 수 있음을 알 것이다[예컨대 미국 특허 제6,025,406호(Oxman 등)의 컬럼7 62행에서 컬럼8 49행의 논의 참조].
- <81> 일반적으로, 특정 감광제 및 광개시제와 함께 사용하기에 적절한 전자 공여체 화합물은 3가지 성분의 산화 및 환원 전위를 비교하여 선택할 수 있다[예컨대 미국 특허 제4,859,572호(Farid 등) 참조]. 이러한 전위는 실험적으로 측정할 수 있거나[예컨대, R.J. Cox, Photographic Sensitivity, 15장, Academic Press(1973)에 기재된 방법에 의해], 또는 N.L Weinburg의 문헌[Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry, Vol. V(1975)] 및 C.K. Mann 및 K.K. Barnes의 문헌[Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems(1970)] 등의 참고문헌으로부터 입수할 수 있다. 전위는 상대적인 에너지 관계를 나타내며, 전자 공여체 화합물 선택을 돕기 위해 하기 방식으로 사용될 수 있다.
- <82> 감광제가 전자 여기 상태로 존재할 경우, 감광제의 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)내의 전자는 더 높은 에너지 레벨(즉, 감광제의 최저 비점유 분자 오비탈(LUBO))로 상승되고, 빈자리는 최초에 점유한 분자 오비탈에 남겨진다. 광개시제는 더 높은 에너지 오비탈로부터 전자를 수용할 수 있고 전자 공여체 화합물은 일정한 상대적 에너지 관계가 만족된다면 처음에 점유된 오비탈의 빈자리를 채우도록 전자를 공여할 수 있다.
- <83> 광개시제의 환원 전위가 감광제의 환원 전위보다 적은 음의 값(또는 큰 양의 값)이라면 감광제의 더 높은 에너지 오비탈내의 전자는 감광제로부터 광개시제의 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)로 쉽게 전달되는데, 이것이 발열 과정을 나타내기 때문이다. 이 과정이 오히려 다소 흡열 반응일지라도(즉, 감광제의 환원 전위가 광개시제의 환원 전위보다 0.1 볼트까지 더 큰 음의 값일지라도) 주위 열 활성화는 이러한 작은 장벽을 쉽게 극복할 수 있다.
- <84> 유사한 방식으로, 전자 공여체 화합물의 산화 전위가 감광제의 산화 전위보다 더 작은 양의 값(또는 더 큰 음의 값)일 경우 전자 공여체 화합물의 HOMO로부터 감광제의 오비탈 빈자리로 이동하는 전자는 더 높은 전위에서 낮은 전위로 이동하며, 이 또한 발열 과정을 나타낸다. 이 과정이 약한 흡열 반응일지라도(즉, 감광제의 산화 전위가 전자 공여체 화합물의 산화 전위보다 0.1 볼트까지 더 큰 양의 값일지라도) 주위 열 활성화는 이러한 작은 장벽을 쉽게 극복할 수 있다.
- <85> 감광제의 환원 전위가 광개시제의 환원 전위보다 0.1 볼트까지 더 큰 음의 값이거나, 또는 감광제의 산화 전위가 전자 공여체 화합물의 산화 전위보다 0.1 볼트까지 더 큰 양의 값인 약한 흡열 반응은 광개시제 또는 전자 공여체 화합물이 여기 상태의 감광제와 먼저 반응하는지 여부와 관계없이 모든 경우에 일어난다. 광개시제 또는 전자 공여체 화합물이 여기 상태의 감광제와 반응할 경우, 반응은 발열 반응 또는 단지 약한 흡열 반응인 것이 바람직하다. 광개시제 또는 전자 공여체 화합물이 감광제 이온 라디칼과 반응하는 경우, 발열 반응이 여전히 바람직하지만, 많은 경우 더 많은 흡열 반응이 일어날 것으로 예상할 수 있다. 따라서, 감광제의 환원 전위는 세컨드-투-리액트(second-to-react) 광개시제의 환원 전위보다 0.2 볼트(또는 그 이상)까지 더 큰 음의 값일 수 있거나, 감광제의 산화 전위는 세컨드-투-리액트 전자 공여체 화합물의 산화 전위보다 0.2 볼트(또는 그 이상)까지 더 큰 양의 값일 수 있다.
- <86> 적절한 전자 공여체 화합물의 예로는 D.F. Eaton의 문헌[Advances in Photochemistry, B.Voman 등 편저, Volume 13, pp. 427-488, John Wiley and Sons, New York(1986)]; Oxman 등의 미국 특허 제6,025,406호(컬럼7 42-61행); 및 Palazzotto 등의 미국 특허 제5,545,676호(컬럼4 14행에서 컬럼5 18행)에 기술된 것들을 들 수 있다. 이러한 전자 공여체 화합물은 아민(예, 트리에탄올아민, 히드라진, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 트리페닐아민[및 이의 트리페닐포스핀 및 트리페닐아르신 유사체], 아미노알데히드 및 아미노실란), 아미드(예, 포스포아미드), 에테르(예, 티오에테르), 우레아(예, 티오우레아), 설펜산 및 이의 염, 페로시안화물의 염, 아스코르브산 및 이의 염, 디티오카르바산 및 이의 염, 크산틴산의 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 염, (알킬)_n(아릴)_m보레이트(n+m=4)(테트라알킬암모늄염이 바람직함), 각종 유기금속 화합물, 예컨대 SnR₄ 화합물(여기서 각 R은 알킬, 아랄킬(특히, 벤질), 아릴 및 알카릴 기 중에서 독립적으로 선택됨)(예, n-C₃H₇Sn(CH₃)₃,

(알킬)Sn(CH₃)₃ 및 (벤질)Sn(n-C₃H₇)₃와 같은 화합물), 페로센 등과 이들의 혼합물을 포함한다. 전자 공여체 화합물은 비치환되거나 또는 1개 이상의 비간섭 치환기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 전자 공여체 화합물은 전자 공여체 원자(예, 질소, 산소, 인 또는 황 원자) 및 전자 공여체 원자의 알파 위치에 있는 탄소 또는 규소 원자에 결합된 제거가능한 수소 원자를 포함한다.

<87> 바람직한 아민 전자 공여체 화합물에는 알킬-, 아릴-, 알카릴- 및 아랄킬-아민(예, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 트리에탄올아민, 아밀아민, 헥실아민, 2,4-디메틸아닐린, 2,3-디메틸아닐린, o-, m- 및 p-톨루이딘, 벤질아민, 아미노피리딘, N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디벤질에틸렌디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-2-부텐-1,4-디아민, N,N'-디메틸-1,6-헥산디아민, 피페라진, 4,4'-트리메틸렌디피페리딘, 4,4'-에틸렌디피페리딘, p-N,N-디메틸-아미노펜에탄올 및 p-N-디메틸아미노벤조니트릴); 아미노알데히드(예, p-N,N-디메틸아미노벤즈알데히드, p-N,N-디에틸아미노벤즈알데히드, 9-줄로리딘 카르복살데히드 및 4-모르폴리노벤즈알데히드); 및 아미노실란(예, 트리메틸실릴모르폴린, 트리메틸실릴피페리딘, 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-디메틸실릴아민); 및 이의 혼합물을 들 수 있다. 3차 방향족 알킬아민, 특히 방향족 고리 상에 1개 이상의 전자 끄는기를 갖는 화합물은 특히 우수한 저장 안정성을 제공하는 것으로 확인되었다. 또한 우수한 저장 안정성은 실온에서 고체인 아민을 사용하여 얻을 수 있었다. 하나 이상의 줄로리딘 부분들을 포함하는 아민을 사용하면 우수한 사진촬영 속도가 얻어졌다.

<88> 바람직한 아미드 전자 공여체 화합물로는 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-N-페닐아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 헥사에틸포스포르아미드, 헥사프로필포스포르아미드, 트리모르폴리노포스핀 옥사이드, 트리피페리디노포스핀 옥사이드 및 이의 혼합물을 들 수 있다.

<89> 바람직한 알킬아릴붕산염은



<90>

<91> (상기 식에서 Ar은 페닐, 나프틸, 치환된(바람직하게는 플루오르 치환된) 페닐, 치환된 나프틸, 및 더 많은 수의 융합된 방향족 고리를 갖는 기이다) 뿐만 아니라, 테트라메틸암모늄 n-부틸트리페닐보레이트 및 테트라부틸암모늄 n-헥실-트리스(3-플루오로페닐)보레이트(시바스페셜티 케미칼스 코포레이션에서 CGI 437 및 CGI 746으로 시판됨) 및 이의 혼합물을 포함한다.

<92> 적절한 에테르 전자 공여체 화합물로는 4,4'-디메톡시비페닐, 1,2,4-트리메톡시벤젠, 1,2,4,5-테트라메톡시벤젠 등과 이의 혼합물을 들 수 있다. 적절한 우레아 전자 공여체 화합물로는 N,N'-디메틸우레아, N,N-디메틸우레아,

N,N'-디페닐우레아, 테트라메틸티오우레아, 테트라에틸티오우레아, 테트라-n-부틸티오우레아, N,N-디-n-부틸티오우레아, N,N'-디-n-부틸티오우레아, N,N-디페닐티오우레아, N,N'-디페닐-N,N'-디에틸티오우레아 등과 이의 혼합물을 들 수 있다.

<93> 자유 라디칼 유도 반응을 위한 바람직한 전자 공여체 화합물은 1 이상의 줄로리디닐 부분을 포함하는 아민, 알킬아릴보레이트염 및 방향족 설펜산의 염을 포함한다. 그러나, 상기 반응을 위해서는 전자 공여체 화합물이 필요에 따라(예컨대 광반응성 조성물의 저장 안정성을 개선시키거나, 또는 분해능, 콘트라스트 및 상호관계를 변화시키기 위해서) 제외될 수도 있다. 산 유도 반응을 위한 바람직한 전자 공여체 화합물은 4-디메틸아미노벤조산, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 3-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조인, 4-디메틸아미노벤즈알데히드, 4-디메틸아미노벤조니트릴, 4-디메틸아미노벤에틸 알코올 및 1,2,4-트리메톡시벤젠을 포함한다.

<94> (3) 광개시제

<95> 광반응성 조성물의 반응성 화학종의 적절한 광개시제(즉, 전자 수용체 화합물)는 다광자 감광제의 전자 여기 상태에서부터 전자를 수용하여 감광되어 1종 이상의 자유 라디칼 및/또는 산을 형성할 수 있는 것들이다. 이러한 광개시제에는 요오도늄염(예, 디아릴요오도늄염), 염화메틸화된 트리아진(예, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진 및 2-아릴-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진), 디아조늄염(예, 알킬, 알콕시, 할로 또는 니트로 등의 기로 임의로 치환된 페닐디아조늄염), 설포늄염(예, 알킬기 또는 알콕시기로 임의로 치환되고 임의로 아릴 부분 근처에 2,2' 옥시기 가교를 갖는 트리아릴설포늄염), 아지늄염(예, N-알콕시피리디늄염) 및 트리아릴이미다졸릴 다이머(바람직하게는 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 다이머, 예컨대 2,2',4,4',5,5'-테트라페닐-1,1'-비이미다졸, 경우에 따라 알킬, 알콕시 또는 할로 등의 기로 치환될 수 있음) 등과 이의 혼합물이 포함된다.

<96> 광개시제는 반응성 화학종에 가용성인 것이 바람직하고 저장 안정성이 있는 것(즉, 감광제와 전자 공여체 화합물의 존재하에 용해될 경우 반응성 화학종의 반응을 자발적으로 촉진하지 않는 것)이 바람직하다. 따라서, 특정 광개시제의 선택은 전술한 바와 같이 선택된 특정 반응성 화학종, 감광제 및 전자 공여체 화합물에 따라 어느 정도 달라질 수 있다. 반응성 화학종이 산 개시 화학 반응을 수행할 수 있다면 광개시제는 요오늄염(예, 요오도늄, 설포늄 또는 디아조늄 염)이다.

<97> 적절한 요오도늄염은 Palazzotto 등의 미국 특허 제5,545,676호의 컬럼 2 28-46행에 기재된 것들을 포함한다. 적절한 요오도늄염은 또한 미국 특허 제3,729,313호, 제3,741,769호, 제3,808,006호, 제4,250,053호 및 제4,394,403호에 개시되어 있다. 요오도늄염은 단순한 염(예, Cl^- , Br^- , I^- 또는 $C_4H_5SO_3^-$ 와 같은 음이온을 함유한 염) 또는 금속 착염(예, SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , 테트라키스(페플루오로페닐)보레이트, SbF_5OH^- 또는 AsF_6^- 를 함유한 염)일 수 있다. 필요에 따라 요오도늄염의 혼합물을 사용할 수 있다.

<98> 유용한 방향족 요오도늄 착염 광개시제의 예로는 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(4-메틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 페닐-4-메틸페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(4-헵틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(3-니트로페닐)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; 페닐-2-티에닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 3,5-디메틸피라졸릴-4-페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트; 2,2'-디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트; 디(2,4-디클로로페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-브로모페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-메톡시페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(3-카르복시페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(3-메톡시카르보닐페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(3-메톡시설포닐페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(4-아세트아미도페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 디(2-벤조티에닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트; 및 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 등과 이의 혼합물을 들 수 있다. 방향족 요오도늄 착염은 Beringer 등의 문헌[J. Am. Chem. Soc. 81, 342(1959)]의 교시에 따라 상응하는 방향족 요오도늄 단순염(예, 디페닐요오도늄 비설페이트 등)의 복분해에 의해 제조할 수 있다.

<99> 바람직한 요오도늄염으로는 디페닐요오도늄염(예, 염화디페닐요오도늄, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 및 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트), 디아릴요오도늄 헥사플루오로안티모네이트(예, Sartomer Company

에서 시판하는 SarCatTM SR 1012)와 이의 혼합물을 들 수 있다.

<100> 유용한 염화메틸화된 트리아진은 미국 특허 제3,779,778호(Smith 등)의 컬럼8, 45-50행에 기재된 것들을 들 수 있으며, 여기에는 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-메틸-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진이 포함되며, 보다 바람직한 것은 미국 특허 제3,987,037호 및 제3,954,475호(Bonham 등)에 개시된 발색단 치환된 비닐할로메틸-s-트리아진이다.

<101> 유용한 디아조늄염으로는 미국 특허 제4,394,433호(Gatzke)에 개시된 것들을 들 수 있으며, 이는 외부 디아조늄 기($-N^+=N$) 및 이와 결합된 음이온(예, 클로라이드, 트리-이소프로필 나프탈렌 설포네이트, 테트라플루오로보레이트 및 비스(퍼플루오로알킬설포닐)메타이드)를 갖는 감광성 방향족 부분(예, 피롤리딘, 모르폴린, 아닐린 및 디페닐 아민)을 포함한다. 유용한 디아조늄 양이온의 예로는 1-디아조-4-아닐리노벤젠, N-(4-디아조-2,4-디메톡시페닐)피롤리딘, 1-디아조-2,4-디메톡시-4-모르폴리노 벤젠, 1-디아조-4-벤조일 아미노-2,5-디메톡시 벤젠, 4-디아조-2,5-디부톡시 페닐 모르폴리노, 4-디아조-1-디메틸 아닐린, 1-디아조-N,N-디메틸아닐린, 1-디아조-4-N-메틸-N-히드록시에틸 아닐린 등이 있다.

<102> 유용한 설포늄염에는 미국 특허 제4,250,053호(Smith)의 컬럼1 66행에서 컬럼4 2행에 기재된 하기 화학식으로 표시될 수 있는 것이 포함된다.



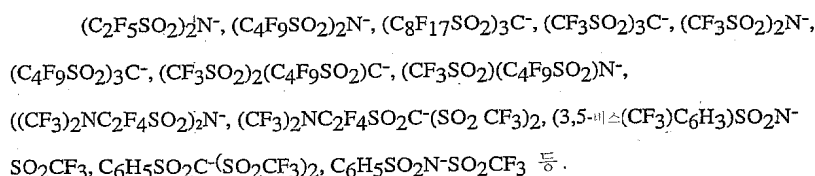
또는

<103>

<104> 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 탄소 원자수가 약 4 내지 약 20인 방향족 기(예, 치환된 또는 비치환된 페닐, 나프틸, 티에닐 및 푸라닐, 이때 치환은 알콕시, 알킬티오, 아릴티오, 할로젠 등과 같은 기로 이루어질 수 있음) 및 탄소 원자수가 1 내지 약 20인 알킬기 중에서 각각 독립적으로 선택된다. 본 명세서에서 사용된 "알킬"이란 치환된 알킬(예, 할로젠, 히드록시, 알콕시 또는 아릴 등의 기로 치환된 것)을 포함한다. R₁, R₂ 및 R₃ 중 하나 이상은 방향족이며, 바람직하게는 각각 독립적으로 방향족이다. Z는 공유 결합, 산소, 황, $-S(=O)-$, $-C(=O)-$, $-(O=S(=O))-$ 및 $-N(R)-$ [R은 아릴(탄소 원자수가 약 6 내지 약 20인 것, 예컨대 페닐), 아실(탄소 원자수가 약 2 내지 약 20인 것, 예컨대 아세틸, 벤조일 등)임], 탄소-탄소 결합, 또는 $-(R_4)-C(=O)-[R_4]$ 및 R₅는 수소, 탄소 원자수가 1 내지 약 4인 알킬기, 탄소 원자수가 약 2 내지 약 4인 알케닐기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택됨]로 이루어진 군에서 선택된다. X⁻는 하기하는 것과 같은 음이온이다.

<105> 설포늄염(및 임의의 다른 유형의 광개시제)에 적절한 음이온 X⁻는 각종 음이온 유형, 예컨대 이미드, 메타이드, 보론 중심, 인 중심, 안티몬 중심, 비소 중심 및 알루미늄 중심 음이온을 포함한다.

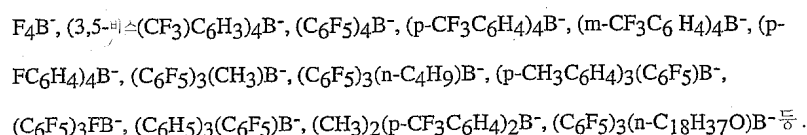
<106> 적절한 이미드 및 메타이드 음이온의 비제한적인 예로는



<107>

<108> 이 있다. 이러한 유형의 바람직한 음이온은 화학식 $(R_1SO_2)_3C^-$ [R₁는 탄소 원자수 1 내지 약 4의 퍼플루오로알킬 라디칼임]로 표시되는 화합물을 포함한다.

<109> 적절한 보론 중심 음이온의 비제한적인 예로는



<110>

<111> 이 있다. 바람직한 보론 중심 음이온은 일반적으로 보론에 결합된 3개 이상의 할로젠으로 치환된 방향족 탄화수

소 라디칼을 포함하며, 플루오르가 가장 바람직한 할로젠이다. 바람직한 음이온의 비제한적인 예로는 (3,5-비스(CF₃)C₆H₃)₄B⁻, (C₆F₅)₄B⁻, (C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻, (C₆F₅)₃FB⁻ 및 (C₆F₅)₃(CH₃)B⁻ 등이 있다.

<112> 기타의 금속 또는 반금속 중심을 포함하는 적절한 음이온의 예로는 (3,5-비스(CF₃)C₆H₃)₄Al⁻, (C₆F₅)₄Al⁻, (C₆F₅)₂F₄P⁻, (C₆F₅)F₅P⁻, F₆P⁻, (C₆F₅)F₅Sb⁻, F₆Sb⁻, (HO)F₅Sb⁻ 및 F₆As⁻가 있다. 상기한 예들은 일부만을 제시한 것으로서, 다른 유용한 보론 중심 비친핵성 염과 다른 금속 또는 반금속을 함유하는 기타 유용한 음이온들도 상기 화학식으로부터 당업자는 쉽게 알 수 있을 것이다.

<113> 음이온 X⁻는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트 및 히드록시펜타플루오로안티모네이트(예컨대, 에폭시 수지와 같은 양이온계 반응성 화학종과 함께 사용하는 경우) 중에서 선택하는 것이 바람직하다.

<114> 적절한 설포늄염 광개시제의 예로는

<115> 트리페닐설포늄 테트라플루오로보레이트,

<116> 메틸디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트,

<117> 디메틸페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<118> 트리페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<119> 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<120> 디페닐나프틸설포늄 헥사플루오로아르세네이트,

<121> 트리톨릴설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<122> 아니실디페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<123> 4-부톡시페닐디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트,

<124> 4-클로로페닐디페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<125> 트리(4-페녹시페닐)설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<126> 디(4-에톡시페닐)메틸설포늄 헥사플루오로아르세네이트,

<127> 4-아세트닐페닐디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트,

<128> 4-티오메톡시페닐디페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<129> 디(메톡시설포닐페닐)메틸설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<130> 디(니트로페닐)페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<131> 디(카르보메톡시페닐)메틸설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<132> 4-아세트아미도페닐디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트,

<133> 디메틸나프틸설포늄 헥사플루오로포스페이트,

<134> 트리플루오로메틸디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트,

<135> p-(페닐티오페닐)디페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트,

<136> 10-메틸페노크산티이늄 헥사플루오로포스페이트,

<137> 5-메틸티안트레늄 헥사플루오로포스페이트,

<138> 10-페닐-9,9-디메틸티오크산테늄 헥사플루오로포스페이트,

<139> 10-페닐-9-옥소티오크산테늄 테트라플루오로보레이트,

<140> 5-메틸-10-옥소티안트레늄 테트라플루오로보레이트,

- <141> 5-메틸-10,10-디옥소티안트레늄 헥사플루오로포스페이트를 들 수 있다.
- <142> 바람직한 설포늄염으로는 트리아릴 치환된 염, 예컨대 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트(예, Sartomer Company에서 시판하는 SarCatTM SR1010), 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트(예, Sartomer Company에서 시판하는 SarCatTM SR1011), 및 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트(예, Sartomer Company에서 시판하는 SarCatTM KI85)이 있다.
- <143> 유용한 아지늄염으로는 미국 특허 제4,859,572호(Farid 등)의 컬럼8 51행에서 컬럼9 46행에 기재된 것들을 들 수 있으며, 여기에는 아지늄 부분, 예컨대 피리디늄, 디아지늄, 또는 트리아지늄 부분이 포함된다. 아지늄 부분은 아지늄 고리와 융합된 1개 이상의 방향족 고리, 통상적으로 탄소환 방향족 고리(예, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 벤조디아지늄 및 나프토디아조늄 부분)를 포함할 수 있다. 아지늄 고리내의 질소 원자의 4차화 치환기는 감광제의 전자 여기 상태로부터 아지늄 광개시제로 전자가 전달되면 자유 라디칼로서 해리될 수 있다. 바람직한 일 형태에서 4차화 치환기는 옥시 치환기이다. 아지늄 부분의 고리 질소 원자를 4차화시키는 옥시 치환기 -O-T는 합성이 용이한 각종 옥시 치환기 중에서 선택할 수 있다. T 부분은, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸 등과 같은 알킬 라디칼일 수 있다. 알킬 라디칼은 치환될 수 있다. 예컨대 아랄킬(예, 벤질 및 펜에틸) 및 설포알킬(예, 설포메틸) 라디칼이 유용할 수 있다. 또 다른 형태에서 T는 아실 라디칼, 예컨대 -OC(O)-T¹ 라디칼[T¹은 전술한 각종 알킬 및 아랄킬 라디칼 중 임의의 것일 수 있음]일 수 있다. 또한, T¹은 아릴 라디칼, 예컨대 페닐 또는 나프틸일 수 있다. 아릴 라디칼 역시 치환될 수 있다. 예컨대 T¹은 톨릴 또는 크실릴 라디칼일 수 있다. T는 일반적으로 1 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유하며, 전술한 각 경우 알킬 부분은 저급 알킬 부분인 것이 바람직하고, 각 경우 아릴 부분은 약 6 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 옥시 치환기 -O-T가 1 또는 2개의 탄소 원자를 함유하는 경우 가장 높은 활성도가 실현되었다. 아지늄 핵은 4차화 치환기 외의 다른 치환기를 포함할 필요가 없다. 그러나, 다른 치환기의 존재가 이들 전자 수용체 화합물의 활성에 불리한 영향을 주지는 않는다.
- <144> 유용한 트리아릴이미다졸릴 다이머로는 미국 특허 제4,963,471호(Trout 등)의 컬럼8, 18-28행에 기재된 것들을 들 수 있다. 이러한 다이머의 예로는 2-(o-클로로페닐)-4,5-비스(m-메톡시페닐)-1,1'-바이이미다졸; 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,1'-바이이미다졸; 및 2,5-비스(o-클로로페닐)-4-[3,4-디메톡시페닐]-1,1'-바이이미다졸 등이 있다.
- <145> 바람직한 광개시제는 요오도늄염(보다 바람직하게는 아릴요오도늄염), 염화메틸화된 트리아진, 트리아릴이미다졸릴 다이머(보다 바람직하게는 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 다이머), 설포늄염 및 디아조늄염을 포함한다. 보다 바람직한 것은 아릴요오도늄염, 염화메틸화된 트리아진 및 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 다이머(아릴요오도늄염 및 트리아진이 가장 바람직함)이다.
- <146> **광반응성 조성물의 제조**
- <147> 반응성 화학종, 다광자 감광제, 전자 공여체 화합물 및 광개시제는 전술한 방법 또는 당업계에 공지된 기타 방법에 의해 제조할 수 있으며, 다수는 시판된다. 이들 4개 성분들은 임의의 조합 순서 및 방식을 이용하여 "안전한 광" 조건하에(경우에 따라 교반 또는 진탕시키면서) 배합하지만, 종종 (저장 수명 및 열 안정성 관점에서) 광개시제를 마지막에 첨가하는 것이 바람직하다(그리고 이후에 다른 성분들의 용해를 촉진하기 위해 경우에 따라 임의의 가열 단계를 이용한다). 필요에 따라 용매를 사용할 수 있으며, 단 용매는 조성물의 성분들과 현저하게 반응하지 않도록 선택되어야 한다. 적절한 용매의 예로는 아세톤, 디클로로메탄 및 아세토니트릴 등이 있다. 반응성 화학종 그 자체는 종종 다른 성분들에 대한 용매로서 작용할 수도 있다.
- <148> 광개시제 시스템의 3가지 성분들은 (상기한 바와 같은) 광화학적 유효량으로 존재한다. 일반적으로, 조성물은 총 고체 중량(즉, 용매 외의 다른 성분들의 총 중량)을 기준으로 하여 1종 이상의 반응성 화학종을 약 5 중량% 이상(바람직하게는 약 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이상) 약 99.79 중량% 이하(바람직하게는 약 95 중량% 이하, 약 80 중량% 이하; 1종 이상의 감광제를 0.01 중량% 이상(바람직하게는 약 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.2 중량% 이상) 10 중량% 이하(바람직하게는 약 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 2 중량% 이하); 경우에 따라 1종 이상의 전자 공여체 화합물을 약 10 중량% 이하(바람직하게는 약 5 중량% 이하) (바람직하게는 약 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%) 및 1종 이상의 전자 수용체 화합물을 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 이하(바람직하게는, 약 0.1 중량% 내지 약 5중량% 이하) 포함할 수 있다. 반응성 화학종이 류코 염료일 때, 조성물은 통상 1 이상의 반응성 화학종 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량

% (바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 10 중량%)를 포함할 수 있다.

<149> 원하는 특성에 따라서 광반응성 조성물에 각종 보조제를 포함시킬 수 있다. 적절한 보조제로는 용매, 희석제, 수지, 결합제, 가소제, 안료, 염료, 무기 또는 유기 보강 또는 증량 충전제(바람직한 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10~90 중량%), 요변성제, 반응지시약, 억제제, 안정화제, 자외선 흡수제, 약제(예, 다공성 불화물) 등이 있다. 이러한 보조제의 양과 화학종 및 조성물에 첨가하는 방식은 당업자에게 주지된 사항이다.

<150> 예컨대 점도를 조절하고 막 형성 특성을 제공하기 위해 조성물에 비반응성 중합체 결합제를 포함시키는 것은 본 발명의 범위에 속하는 것이다. 이러한 중합체 결합제는 일반적으로 반응성 화학종과 상용성이 되도록 선택할 수 있다. 예컨대, 반응성 화학종에 대해 사용되는 것과 동일한 용매에 가용성이고 반응성 화학종의 반응 과정에 불리한 영향을 줄 수 있는 작용기가 없는 중합체 결합제를 사용할 수 있다. 결합제는 목적하는 막 형성 특성과 용액 유동성을 얻기에 적절한 분자량을 지닐 수 있다(예컨대, 분자량이 약 5,000~1,000,000 달톤, 바람직하게는 약 10,000~500,000 달톤, 보다 바람직하게는 약 15,000~250,000 달톤). 적절한 중합체 결합제의 예로는 폴리스티렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(스티렌)-코-(아크릴로니트릴), 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 등이 있다.

<151> 노출 전에, 형성된 광반응성 조성물을 필요하다면 당업자에게 알려진 임의의 다양한 코팅 방법(예컨대, 나이프 코팅 및 스핀 코팅)으로 기판 위에 피복시킬 수 있다. 기판은 광범위한 필름, 시트 및 기타 표면으로부터 특정 용도 및 이용되는 노출법에 따라 선택할 수 있다. 기판은 통상 균일한 두께를 지닌 광반응성 조성물 층을 제조할 수 있기에 충분히 평평한 것이 바람직하다. 코팅의 필요성이 적은 용도의 경우, 광반응성 조성물은 벌크 형태로 교번적으로 노출될 수 있다.

<152> 노출 시스템 및 이의 사용

<153> 유용한 노출 시스템은 하나 이상의 광원(통상 펄스 레이저) 및 하나 이상의 광학 부재를 포함한다. 적절한 광원의 예로는 아르곤 이온 레이저(예, 코히어런트 인노바)에 의해 펌핑되는 10^{-15} 초 적외선 부근의 티탄 사파이어 진동자(예, Coherent Mira Optima 900-F)가 있다. 이 레이저는 76 MHz에서 작동하며 펄스 폭이 200×10^{-15} 초 미만이며, 700~980 nm에서 조율이 가능하고 평균 동력이 1.4 와트 이하이다. 그러나, 실제로 (다광자 흡수를 일어나게 하기 위해) (광반응성 조성물에 사용되는) 감광재에 대해 적절한 파장에서 충분한 강도를 제공하는 모든 광원을 이용할 수 있다. (이러한 파장은 일반적으로 약 300~약 1500 nm, 바람직하게는 약 600~약 1100 nm, 보다 바람직하게는 약 750~약 850 nm 범위에 속할 수 있다. 피크 강도는 일반적으로 약 10^6 W/cm^2 이상일 수 있다. 펄스 영향력의 상한선은 일반적으로 광반응성 조성물의 용제 트레스홀드(threshold)에 의해 결정된다). 예를 들어, Q-스위치 Nd:YAG 레이저(예, Spectra-Physics Quanta-Ray PRO), 가시광선 파장 색소 레이저(예, Spectra-Physics Quanta-Ray PRO에 의해 펌핑된 Spectra-Physics Sirah), 및 Q-스위치 다이오드 펌핑 레이저(예, Spectra-Physics FCbarTM) 역시 이용될 수 있다. 바람직한 광원은 펄스 길이가 약 10^{-8} 초 미만(보다 바람직하게는 약 10^{-9} 초 미만, 가장 바람직하게는 약 10^{-11} 초 미만)인 근적외선 펄스 레이저이다. 상기한 세부적인 피크 강도 및 펄스 영향력 기준이 충족된다면 다른 펄스 길이를 이용할 수도 있다.

<154> 본 발명의 방법을 수행하는 데 유용한 광학 부재는 반사성 광학 부재(예, 렌즈 및 프리즘), 반사성 광학 부재(예, 재귀반사경 또는 초점 거울), 회절 광학 부재(예, 회절격자, 상 마스크 및 홀로그램), 편광 광학 부재(예, 선형 편광자 및 파장판), 확산기, 포컬 셀, 웨이브가이드, 파장판, 복굴절 액정 등이 있다. 이러한 광학 부재는 초점 조절, 빔 전달, 빔/모드 형상화, 펄스 형상화 및 펄스 타이밍에 유용하다. 일반적으로, 광학 부재의 조합을 이용할 수 있으며, 다른 적절한 조합도 당업자가 알 수 있을 것이다. 고초점의 빛을 제공하기 위해 다수의 유효 구경이 있는 광학 부재를 사용하는 것이 종종 바람직할 수 있다. 그러나, 원하는 강도 프로파일(및 이의 공간적 배치)을 제공하는 어떠한 광학 부재 조합도 이용할 수 있다. 예를 들어, 노출 시스템은 0.75 NA 대물렌즈(Zeiss 20X Fluor)가 장착된 주사 공초점 현미경(BioRad MRC600)을 포함할 수 있다.

<155> 일반적으로, 광반응성 조성물의 노출은 조성물내에 광 강도의 3-디멘전 공간적 분포를 제어하기 위한 수단으로서의 광학 시스템과 함께 (진술한 바와 같은) 광원을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어 펄스된 레이저로부터 나온 빛은 초점이 조성물의 부피내에 존재하도록 초점 렌즈를 통과할 수 있다. 초점을 원하는 형상에 해당하는 3-디멘전 패턴으로 주사하거나 변형하여 원하는 형상의 3-디멘전 상을 형성할 수 있다. 조성물의 노출 또는 조명된 부피는 조성물 그 자체를 이동시키거나 광원을 이동시켜서(예컨대 갈보경을 사용하여 레이저 빔을 이동시

켜서) 주사할 수 있다.

- <156> 빛이 예컨대 반응성 화학종과 상이한 용해도 특성을 갖는 물질을 생산하는 반응성 화학종의 반응을 유도한다면, 생성된 상은 적절한 용매의 사용을 통하여, 예컨대 기타 업계에 알려진 수단을 통하여 노출된 부분 또는 비노출된 부분을 제거함으로써 선택적으로 현상될 수 있다. 경화된 복잡한 3-디멘전 대상은 이러한 방식으로 제조될 수 있다.
- <157> 노출 시간은 일반적으로 상 형성을 유도하는 데 사용되는 노출 시스템의 유형(및 부수적인 변수, 예컨대 유효 구경의 수, 광 강도 공간 분포의 형태, 레이저 펄스 지속 중의 피크 광 강도[더 큰 강도 및 더 짧은 펄스 지속은 피크 광 강도와 대체로 일치한다]) 뿐 아니라 노출된 조성물의 성질(및 감광제의 농도, 광개시제 농도 및 전자 공여체 화합물의 농도)에 따라 달라진다. 일반적으로, 초점 영역에서의 더 높은 피크 광 강도는 노출 시간을 더 짧게 하며 그외의 모든 것들은 동일하다. 선형의 상 형성 또는 "기록(writing)" 속도는 레이저 펄스 지속 시간 약 $10^{-8} \sim 10^{-15}$ 초(바람직하게는 약 $10^{-11} \sim 10^{-14}$ 초) 및 약 $10^2 \sim 10^9$ 펄스/초(바람직하게는 약 $10^3 \sim 10^8$ 펄스/초)를 이용하면 대체로 약 5~100,000 미크론/초가 될 수 있다.
- <158> 본 발명의 특징, 태양 및 장점은 상세한 설명, 특허청구범위 및 도면을 참고로 잘 이해될 수 있다.

실시예

- <160> 본 발명의 목적 및 장점은 다음의 실시예에 의해 상세히 설명되지만, 실시예에서 언급한 구체적인 물질 및 이의 양 뿐 아니라 기타 조건 및 상세한 부분이 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.
- <161> **글로서리**
- <162> PSAN - 약 165,000의 중량 평균 분자량 및 25 중량%의 아크릴로니트릴을 가진 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴), Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <163> SR-9008 - 알록실레이트화 3작용성 아크릴레이트 에스테르, Sartomer Co., Exton, PA에서 시판.
- <164> SR-368 - 트리(2-히드록시에틸)이소시아네이트 트리아크릴레이트, Sartomer Co., Exton, PA에서 시판.
- <165> DPI PF₆ - 은 헥사플루오로포스페이트를 이용하여, 실질적으로 미국 특허 제4,394,403(스미스 등)의 컬럼4에 기재된 바와 같이 제조될 수 있음.
- <166> EDMAB - 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <167> TMSPPMA - 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <168> DIDMA - N-(2,6-디이소프로필)-N,N-디메틸아닐린, Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <169> CGI 7460 - 테트라부틸 암모늄 n-헥실-트리스(3-플루오로페닐)보레이트, CIBA Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY 시판.
- <170> H-Nu 470 - 5,7-디요오도-3-부톡시-6-플루오론, Spectra Group, Ltd., Maunee, OH 시판.
- <171> Rhodamine B - N-[9-(2-카르복시페닐)-6-(디에틸아미노)-3H-크산텐-3-일리덴]-N-에틸에탄아미늄 클로라이드, Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <172> EponTM SU-8 - 비스페놀 A 노블락 에폭시 수지, EpicoteTM 157로 공지, Resolution Performance Products, Houston, TX 시판.
- <173> CD-1012 - 4-(2-히드록시테트라데칸옥시)페닐페닐 요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, Sartomer Co., Exton, PA에서 시판.
- <174> TMB - 1,2,4-트리메톡시벤젠, Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <175> DPI SbF₆ - 은 헥사플루오로안티모네이트를 이용하여, 실질적으로 미국 특허 제4,394,403(스미스)의 컬럼4에 기재된 바와 같이 제조될 수 있음.
- <176> PMMA - 120,000 분자량의 폴리(메틸메타크릴레이트), Aldrich, Milwaukee, WI에서 시판.
- <177> 히드록시 시안 류코 염료 - 3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시벤조일-3,7-디(N,N-디에틸아미노)옥사진, 미국 특허

제4,775,754호 (보절 등)의 실시예 1에 기재된 대로 제조될 수 있음.

<178> CAB-551-1 - 셀룰로즈 아세톤 부티레이트, Eastman Chemicals, Kingsport, TN 시판.

<179> **다광자 감광제 I의 제조(MPS I)**

<180> **1,4-비스(브로모메틸)-2,5-디메톡시벤젠과 트리에틸 포스파이트의 반응:**

<181> 1,4-비스(브로모메틸)-2,5-디메톡시벤젠을 실질적으로 문헌에 기재된 공정(Syper 등, Tetrahedron, 39, 781-792, 1983)에 따라 제조하였다. 1,4-비스(브로모메틸)-2,5-디메톡시벤젠(253 g, 0.78 mol)을 1000 mL 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 트리에틸 포스파이트(300 g, 2.10 mol)를 첨가하고, 반응을 질소 대기하에서 48시간 동안 교반하면서 격렬한 환류에 이르기까지 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고 과량의 트리에틸 포스파이트를 Kugelrohr 장치를 이용하여 진공하에서 제거하였다. 0.1 mmHg에서 100 °C까지 가열하여, 투명한 오일이 생성되었다. 냉각하여 소정의 생성물을 고형화했으며, 이는 다음 단계에서 직접 사용하기에 적합했다. 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼은 소정의 생성물과 일치하였다. 톨루엔으로부터 재결정하여 무색 침상물(針狀物)을 수득하였다.

<182> **1,4-비스-[4-(디페닐아미노)스티릴]-2,5-(디메톡시)벤젠의 합성(MPS I):**

<183> 1000 mL 둥근바닥 플라스크를 보정된 적가 깔대기 및 마그네틱 교반기로 피팅하였다. 플라스크를 상기 반응에서 제조한 생성물(19.8 g, 45.2 mmol) 및 N,N-디페닐아미노-p-벤즈알데히드(25 g, 91.5mmol, Fluka Chemical Corp., Milwaukee, WI 시판)으로 충전하였다. 플라스크를 질소로 플러싱하고 셉타(septa)로 밀봉하였다. 무수 테트라히드로푸란(750 mL)을 플라스크내로 캐눌레이팅하고 모든 고체를 용해시켰다. 적가 깔대기를 칼륨 t-부톡시드(THF 중에 1.0 M, 125 mL)로 충전하였다. 플라스크 중의 용액을 교반하고 칼륨 t-부톡시드 용액을 30분 동안 플라스크의 내용물 안으로 첨가하였다. 이후 용액을 상온에서 밤새 교반하게 놓아두었다. 이후 물(500 mL)을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 교반을 계속하여 약 30분이 경과된 후 고형광의 황색 고체가 플라스크에 형성되었다. 고체를 여과에 의해 분리하고 공기 건조시킨 후 톨루엔(450 mL)으로 재결정하였다. 소정의 생성물(MPS I)을 형광 침상물(24.7, 81% 수율)로 수득하였다. 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼이 예상 구조와 일치하였다.

<184> **실시예 1-2**

<185> 120 g 의 디옥산에 30 g 의 PSAN을 첨가함으로써 저장 용액을 제조하고, 물리에서 밤새 혼합하였다. 35 g 의 SR-9008에 MPS I 1 g 을 첨가함으로써 제2 용액을 제조하고 가열하고 교반하여 감광제를 부분적으로 용해하였다. 제2 용액을 저장 용액에 첨가하고 물리상에서 밤새 혼합하도록 하였다. 이 용액에 SR-368 35 g을 첨가하고 용액을 물리상에서 밤새 혼합하도록 하여 마스터배치 A를 제공하였다. 2개의 별도 바이알에, 마스터배치 A 11g을 준비하였다. DPI PF6 0.1 g을 아세토니트릴 1 ml에 용해시키고 마스터배치 A 11g을 함유하는 제1 바이알에 첨가한 후 생성된 용액을 진탕하여 혼합한 후 실시예 1에서 사용하였다. DPI PF6 0.1g 및 EDMAB 0.1g을 아세토니트릴 1 ml에서 용해시키고 마스터배치 A 11g을 함유하는 제2 바이알에 첨가한 후 생성된 용액을 실시예 2에서 사용하였다.

<186> 상기 제조된 각각의 2개 용액의 2 ml를 0.45 μm 시린지 여과기를 통하여 여과하고 실리콘 웨이퍼(사전에 TMSPMA로 처리하였음)상으로 스핀 피복기로 3000 RPM에서 40 초 동안 피복하고, 80 °C에서 40분 동안 소성시켜 용매를 제거하였다.

<187> 생성된 피복 필름을 10X, 0.25NA(개구수: Numeric Aperture) 현미경 대물렌즈를 이용하여, Sptecra-Physics Ti-sapphire 레이저(100 fs 펄스, 80 MHz, 800 nm)(Sptecra-Physics, Mountain View, CA에서 시판하는 레이저, "Hurricane" 시스템의 일부)의 출력을 필름에 초점을 맞추고, 컴퓨터 조절되고 모터가 부착된 X-Y 스테이지 (NEAT LM-600 스테이지, New England Affiliated Technologies, Lawrence, MA 시판) 상에 장착된 필름을 이동시킴으로써 형상화하였다. 가우스 광학식을 기초로, 초점이 된 점의 직경은 약 8 μm 였다. 평균 레이저 동력은 Ophire 보정된 포토다이오드(Ophire Optronics Inc., Danvers, MA에서 시판)를 이용하여 측정하였다. 상이한 제제의 감광성을 측정하기 위하여, 각각의 라인에 대하여 스테이지의 속도를 77 내지 27520 $\mu\text{m}/\text{초}$ 의 범위를 포괄하도록 $\sqrt{2}$ 의 인자에 의해 증가되는 라인 패턴을 생성하였다. 이미지화 후 패턴을 1분 동안 디메틸포름아미드에 침지시킴으로써 현상하고 이소프로필알콜로 세척한 후 공기 건조하였다.

<188> 표1은 실시예 1 및 2에 대한 트레스홀드(threshold) 기록 속도를 요약한 것이다. 트레스홀드 기록 속도는 광학 현미경을 사용하여 검사하였을 때 패턴내에 가시적인 마지막 라인에 대응한다.

표 1

아크릴레이트 수지에서 2성분 및 3성분 광개시제 시스템의 트레스홀드 기록 속도

실시예	광중합제 제제	광개시제 시스템 (고체수지의 중량%)	트레스홀드 기록속도 (17 mW)	트레스홀드 기록속도 (33 mW)
1	PSAN, SR-9008, SR-368	MPS I (1%), DPIPF6 (2%)	1742 $\mu\text{m}/\text{sec}$	3440 $\mu\text{m}/\text{sec}$
2	PSAN, SR9008, SR368	MPS I (1%), DPIPF6 (2%), EDMAB (2%)	1742 $\mu\text{m}/\text{sec}$	4960 $\mu\text{m}/\text{sec}$

표 1의 결과는 고속의 기록 속도를 나타내며, 전자 공여체 화합물, EDMAB가 감광제 및 광개시제와 사용되었을 때 높은 레이저 강도에서 특히 고속의 기록 속도를 나타낸다.

실시예 3-6 및 비교예 C1

120 g 의 디옥산에 30 g 의 PMMA를 첨가함으로써 저장 용액을 제조하고, 물러에서 밤새 혼합하였다. 35 g 의 SartomerTM SR9008에 MPS I 1 g 을 첨가함으로써 제2 용액을 제조하고 가열하고 교반하여 감광제를 부분적으로 용해하였다. 제2 용액을 저장 용액에 첨가하고 물러상에서 밤새 혼합하도록 하였다. 이 용액에 Sartomer SR368 35 g을 첨가하고 용액을 물러상에서 밤새 혼합하도록 하여 마스터배치 B를 제공하였다. 5개의 별도 바이알에, 마스터배치 B 11g을 준비하였다. 아세토니트릴 1 ml을 마스터배치 B 11g을 함유하는 제1 바이알에 첨가한 후 용액을 진탕하여 혼합하였다(비교예 C1). DPI PF6 0.1 g을 아세토니트릴 1ml에 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제2 바이알에 첨가한 후 용액을 진탕하여 혼합하였다(실시예 3). DPI PF6 0.1g 및 EDMAB 0.1g을 아세토니트릴에서 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제3 바이알에 첨가한 후 생성된 용액을 진탕하여 혼합하였다(실시예 4). DPI PF6 0.1g 및 DIDMA 0.1g을 아세토니트릴에 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제3 바이알에 첨가한 후 생성된 용액을 진탕하여 혼합하였다(실시예 5). DPI PF6 0.1g 및 CGI7460(알킬트리아릴보레이트염) 0.1 g을 아세토니트릴 1 ml에서 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제4 바이알에 첨가한 후 생성된 용액을 진탕하여 혼합하였다(실시예 6).

상기 제조된 각각의 5개 용액의 2 ml를 0.45 μm 시린지 여과기를 통하여 여과하고 실리콘 웨이퍼(사전에 TMSPMA로 처리하였음)상으로 스핀 피복기로 3000 RPM에서 40 초 동안 피복하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40분 동안 소성시켜 용매를 제거하였다.

피복 필름을 10X, 0.25NA 현미경 대물렌즈를 이용하여, Sptecra-Physics Ti-sapphire 레이저(100 fs 펄스, 80 MHz, 800 nm)의 출력을 필름에 초점을 맞추고, NEAT LM-600 컴퓨터 조절되고 모터가 부착된 X-Y 스테이지상에 장착된 필름을 이동시킴으로써 형상화하였다. 가우스 광학식을 기초로, 초점이 된 점의 직경은 약 8 μm 였다. 평균 레이저 동력은 Ophire 보정된 포토다이오드를 이용하여 빔이 대상을 여기시킬 때 측정하였다. 상이한 제제의 감광성을 측정하기 위하여, 각각의 라인에 대하여 스테이지의 속도를 77 내지 27520 $\mu\text{m}/\text{초}$ 의 범위를 포괄하도록 $\sqrt{2}$ 의 인자에 의해 증가되는 라인 패턴을 생성하였다. 이미지화 후 패턴화된 필름을 1분 동안 디메틸포름아미드에 침지시킴으로써 현상하고 이소프로필알콜로 세척한 후 공기 건조하였다. 트레스홀드 기록 속도는 광학 현미경을 사용하여 검사하였을 때 패턴내에 가시적인 마지막 라인에 대응한다.

표2는 상이한 2개의 레이저 강도로 실시예 3-6 및 비교예 C1에 대한 트레스홀드 기록 속도를 요약한 것이다. 감광제가 단독으로 사용되었을 때 트레스홀드 기록 속도는 75mW 평균 레이저 동력일때 430 $\mu\text{m}/\text{초}$ 였다.

표 2

<196> 아크릴레이트 수지에서 1성분, 2성분 및 3성분 시스템의 트레스홀드 기록 속도

실시예	광중합제제	광개시제 시스템 (고체수지의 중량%)	트레스홀드 기록속도 (17 mW)	트레스홀드 기록속도 (33 mW)
C1	PMMA, SR9008, SR368	MPS I (1%)	<< 77 $\mu\text{m/s}$	55 $\mu\text{m/s}$
3	PMMA, SR9008, SR368	MPS I (1%), DPI PF6 (2%)	1480 $\mu\text{m/s}$	4960 $\mu\text{m/s}$
4	PMMA, SR9008, SR368	MPS I (1%), DPI PF6 (2%), EDMAB (2%)	1720 $\mu\text{m/s}$	4960 $\mu\text{m/s}$
5	PMMA, SR9008, SR368	MPS I (1%), DPI PF6 (2%), DIDMA (2%)	1720 $\mu\text{m/s}$	3440 $\mu\text{m/s}$
6	PMMA, SR9008, SR368	MPS I (1%), DPI PF6 (2%), CGI 7460 (2%)	3440 $\mu\text{m/s}$	13760 $\mu\text{m/s}$

<197> 표 2의 결과는 2성분 및 3성분 감광제 시스템이 사용되었을 때 고속의 기록 속도를 달성한다는 것을 나타내며, 전자 공여체 화합물, EDMAB가 감광제 및 광개시제와 사용되었을 때 높은 레이저 강도에서 특히 고속의 기록 속도를 달성한다는 것을 나타낸다.

<198> 실시예 7

<199> 피복된 필름을 4, 6, 11, 17 및 30 mW 평균 레이저 속도에서 실질적으로 실시예 6에 따라 제조하고 형상화하였으며, 트레스홀드 기록 속도는 실질적으로 실시예 3-6에서와 같이 측정하였다. 트레스홀드 기록 속도는 평균 동력에서 2차함수로 변화하며(도1에서 도시), 2광자 유발 광중합과 일치한다.

<200> 비교예 C9-C12(플루오론 감광제의 사용)

<201> 120 g 의 디옥산에 30 g 의 PMMA를 첨가함으로써 저장 용액을 제조하고, 물리에서 밤새 혼합하였다. 35 g 의 SartomerTM SR9008에 H-Nu 470(감광제) 1g을 첨가함으로써 제2 용액을 제조하고 가열하고 교반하여 감광제를 부분적으로 용해하였다. 제2 용액을 저장 용액에 첨가하고 물리상에서 밤새 혼합하도록 하였다. 이 용액에 Sartomer SR368 35g을 첨가하고 용액을 물리상에서 밤새 혼합하도록 하여 마스터배치 B를 제공하였다. 마스터배치 B(1g)을 상기 저장 용액 10g과 혼합한 후 DPI PF6 0.025g 및 DIDMA 0.025g을 첨가하고 진탕하여 혼합하였다(비교예 C2). 3개의 별도 바이알에 마스터배치 B 11g을 넣었다. DIDMA 0.1g을 아세토니트릴 1 ml에서 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제1 바이알에 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(비교예 C3). DPI PF6 0.1g을 아세토니트릴 1ml에 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제2 바이알에 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(비교예 C4). DPI PF6 0.1g 및 DIDMA 0.1g을 아세토니트릴 1ml에 용해시키고 마스터배치 B 11g을 함유하는 제3 바이알에 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(비교예 C5).

<202> 상기 제조된 각각의 4개 용액의 2 ml를 0.45 μm 시린지 여과기를 통하여 여과하고 실리콘 웨이퍼(사전에 TMSpMA로 처리하였음)상으로 스핀 피복기로 3000 RPM에서 40 초 동안 피복하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40분 동안 소성시켜 용매를 제거하였다.

<203> 피복 필름을 10X, 0.25NA 현미경 대물렌즈를 이용하여, Sptecra-Physics Ti-sapphire 레이저(100 fs 펄스, 80 MHz, 800 nm)의 출력을 필름에 초점을 맞추고, NEAT LM-600 컴퓨터 조절되고 모터가 부착된 X-Y 스테이지상에 장착된 필름을 이동시킴으로써 형상화하였다. 가우스 광학식을 기초로, 초점이 된 점의 직경은 약 8 μm 였다. 평균 레이저 동력은 Ophir 보정된 포토다이오드를 이용하여 빔이 대상을 여기시킬 때 측정하였다. 상이한 제제의 감광성을 측정하기 위하여, 각각의 라인에 대하여 스테이지의 속도를 77 내지 27520 $\mu\text{m/초}$ 의 범위를 포괄하도록

$\sqrt{2}$ 의 인자에 의해 증가되는 라인 패턴을 생성하였다. 이미지화 후 패턴화된 필름을 1분 동안 디메틸포름아미드에 침지시킴으로써 현상하고 이소프로필알콜로 세척한 후 공기 건조하였다. 트레스홀드 기록 속도는 광학 현미경을 사용하여 검사하였을 때 패턴내에 가시적인 마지막 라인에 대응한다.

<204> 표3은 상이한 2개의 레이저 강도로 비교예 C2-C5에 대한 트레스홀드 기록 속도를 요약한 것이다.

표 3

<205> 플루오론 감광제를 포함하는 조성물의 트레스홀드 기록 속도

비교예	광중합제 제제	광개시제 시스템 (고체수지의 중량%)	트레스홀드 기록속도 (250 mW)	트레스홀드 기록속도 (331 mW)
C2	PMMA, SR9008, SR368	H-Nu 470 (0.18%), DIDMA (1%), DPI PF6 (1%)	0 $\mu\text{m/s}$	0 $\mu\text{m/s}$
C3	PMMA, SR9008, SR368	H-Nu 470 (1%), DIDMA (2%)	0 $\mu\text{m/s}$	215 $\mu\text{m/s}$
C4	PMMA, SR9008, SR368	H-Nu 470 (1%), DPI PF6 (2%)	0 $\mu\text{m/s}$	77 $\mu\text{m/s}$
C5	PMMA, SR9008, SR368	H-Nu 470 (1%), DIDMA (2%), DPI PF6 (2%)	1240 $\mu\text{m/s}$	3440 $\mu\text{m/s}$

<206> 표 3의 결과는 H-Hu470이 전자 공여체 화합물 및/또는 광개시제와 함께 사용되었을 때 2광자 흡수 단면적이 큰 감광제를 사용하는 조성물에 필요한 것 보다 레이저 동력이 크다는 것을 나타낸다.

<207> 실시예 8-11(에폭시의 양이온성 중합)

<208> 로다민 B(4.2g)를 220ml 물에 용해시키고 적층토(infusorial earth)를 통해 여과하였다. 여과물에 나트륨 헥사플루오로안티모네이트 10.0g을 교반하면서 첨가하고 혼합물을 약 5분 동안 교반하게 하였다. 침전물이 있는 생성된 혼합물을 프릿을 통해 여과하고 고체를 물로 세척한 후 80 °C 오븐에서 밤새 건조하여 4.22 g의 로다민 B 헥사플루오로안티모네이트염(Rh B SBF6)을 수득하였다. 구조를 광자 및 플루오르 NMR에 의해 확인하였다.

<209> EponTM SU-8(60g)을 메틸이소부틸케톤 60g과 혼합하고 50-75 °C로 가온한 후 용해될 때까지 마그네틱 교반으로 진탕하여 저장 용액을 생성하였다. 저장 용액 25g에 0.2 ml 아세트니트릴에 사전용해된 Rh B SBF6 0.0625g을 진탕하여 혼합하면서 첨가하여 마스터배치 D를 생성하였다. 4개 바이알 각각에 마스터배치 D 5g을 첨가하였다. 제 1 바이알에 SR-1012 0.025g을 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(실시예 8). 제2 바이알에 SR-1012 0.025g 및 TMB 0.0275g을 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(실시예 9). 제3 바이알에 DPI SBF6 0.025g을 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(실시예 10). 제4 바이알에 DPI SBF6 0.025g 및 EDMAB 0.0125g을 진탕하여 혼합하면서 첨가하였다(실시예 11).

<210> 상기 제조된 각각의 4개 생성된 용액 2 ml를 0.45 μm 시린지 여과기를 통하여 여과하고 실리콘 웨이퍼(사전에 TMSPMA로 처리하였음)상으로 스핀 피복기로 3000 RPM에서 40 초 동안 피복하고, 80 °C에서 40분 동안 소성시켜 용매를 제거하였다.

<211> 피복 필름을 10X, 0.25NA 현미경 대물렌즈를 이용하여, Sptecra-Physics Ti-sapphire 레이저(100 fs 펄스, 80

MHz, 800 nm)의 출력을 필름에 초점을 맞추고, NEAT LM-600 컴퓨터 조절되고 모터가 부착된 X-Y 스테이지상에 장착된 필름을 이동시킴으로써 형상화하였다. 가우스 광학식을 기초로, 초점이 된 점의 직경은 약 8 μm 였다. 평균 레이저 동력은 Ophire 보정된 포토다이오드를 이용하여 빔이 대상을 여기시킬 때 측정하였다. 상이한 제제의 감강성을 측정하기 위하여, 각각의 라인에 대하여 스테이지의 속도를 77 내지 27520 $\mu\text{m}/\text{s}$ 의 범위를 포괄하도록 $\sqrt{2}$ 의 인자에 의해 증가되는 라인 패턴을 생성하였다. 패턴 후, 각 샘플을 핫플레이트 상에서 5분간 130 $^{\circ}\text{C}$ 에 서 노출 후 소성시키고 패턴화된 필름을 1분 동안 디메틸포름아미드에 침지시킴으로써 패턴을 현상하고 이소프로필알콜로 세척한 후 공기 건조하였다. 트레스홀드 기록 속도는 광학 현미경을 사용하여 검사하였을 때 패턴내에 가시적인 마지막 라인에 대응한다.

표4는 상이한 3개의 레이저 강도로 실시예 8-11에 대한 트레스홀드 기록 속도를 요약한 것이다.

표 4

광광제, 전자 공여체 화합물 및/또는 광개시제를 포함하는 에폭시 수지의 양이온성 중합에 대한 트레스홀드 기록 속도

실시예	광중합제 제제	광개시제 시스템 (고체수지의 중량%)	트레스홀드 기록속도 (144 mW)	트레스홀드 기록속도 (337 mW)
8	SU-8	RhB SbF6 (0.5%), SR-1012 (1%)	155 $\mu\text{m}/\text{s}$	NR
9	SU-8	RhB SbF6 (0.5%), SR-1012 (1%), TMB (1.1%)	155 $\mu\text{m}/\text{s}$	NR
10	SU-8	RhB SbF6 (0.5%), DPI SbF6 (1%)	NR	6880 $\mu\text{m}/\text{s}$
11	SU-8	RhB SbF6 (0.5%), DPI SbF6 (1%), EDMAB (0.5%)	NR	1720 $\mu\text{m}/\text{s}$

NR=불실행(not run)

표4의 결과는 전자 공여체 화합물의 존재시에 발생하는 양이온성 중합을 나타낸다.

실시예 12

4개 용액을 용액으로부터 임의의 주위광을 배제시키고 "안전광"하에서 다음의 양 및 화합물로 제조하였다.

용액 A:

히드록시 시안 류코 염료, 3mg

SR-1012, 3mg

디클로로메탄, 3g

용액 B:

히드록시 시안 류코 염료, 5.5mg

MPS I, 5.5mg

디클로로메탄, 5.5g

용액 C:

- <227> SR-1012, 5mg
- <228> MPS I, 5mg
- <229> 디클로로메탄, 5g
- <230> 용액 D:
- <231> 히드록시 시안 류코 염료, 5mg
- <232> SR-1012, 5mg
- <233> MPS I, 5mg
- <234> 디클로로메탄, 5g
- <235> 각 용액 A-D를 경질 여과지 조각위에 점으로 찍었다. 용매를 증발시켰다. 이후 여과지상의 각 점을 10X, 0.25NA 현미경 대물렌즈를 이용하여, Sptecra-Physics Ti-sapphire 레이저(100 fs 펄스, 80 MHz, 800 nm)의 출력을 여과지상의 점에 맞추고, NEAT LM-600 컴퓨터 조절되고 모터가 부착된 X-Y 스테이지상에 장착된 여과지를 이동시킴으로써 각 점의 중앙부에서 1mm x 1mm 사각형을 노출시키는 것과 같은 방식으로 조사하였다. 레이저 동력은 75 mW가 사용되었다. 용액 D의 점만을 현상시켜 레이저에 노출된 1mm x 1mm 영역에서 연황색으로부터 청색으로 색이 변화하였다. 따라서 류코 염료는 감광제 및 광개시제로 이루어진 광개시제 시스템을 이용하여 다광자 흡수를 통해 현상되었다.
- <236> **실시예 13**
- <237> 작은 바이알을 히드록시 시안 류코 염료(25 mg), SR-1012(25 mg), MPS I(25 mg) 및 디클로로메탄(4 g)로 충전하였다. 이 바이알에 CAB-551-1(디클로로프로판 중의 20 % 고체) 4g을 광을 배제시키면서 혼합하며 첨가하였다. 이후 생성된 용액을 유리 슬라이드상에 스핀 피복시켰다. 디클로로프로판의 증발 후, 약 2mm 사각형의 생성된 피복 부위를 실질적으로 실시예 12에서와 같이 노출시켰다. 이 부위 및 이 부위만을 황색에서 청녹으로의 색변화시킴으로써 현상하였다.
- <238> **실시예 14**
- <239> 피복 용액을 적절한 용매(예컨대, MEK)에서 아크릴계 단량체 및 올리고머(트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, SR454TM, Sartomer Co., Inc., Exton, PA에서 시판) 및 결합제(예컨대, 폴리(메틸메타크릴레이트), Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI에서 시판)를 60:27.5:12.5의 비율로 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액에 다광자 흡수에 대한 큰 단면적이 있는 다광자 감광제(예를 들어, 비스(디페닐아미노)스틸벤, Aldrich Chemical Co., 시판), 오늄염(예컨대, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 미국 특허 제5,545,676호, 실시예 1) 및 에틸 디메틸아미노벤조에이트와 같은 전자 공여체(Aldrich Chemical Co., 시판)를 포함하는 광개시제 시스템을 첨가하였다. 고체의 백분율로서 각 성분의 농도가 다광자 감광제 약 0.5 %, 오늄염 1%, 및 전자 공여체 1 %인 것으로 광개시제 시스템 화합물들의 양을 선택하였다. 용액을 기재(예컨대 실리콘 웨이퍼)상에 피복(예컨대, 나이프 피복)하고 용매를 증발시켜 건조 두께 약 0.125 mm로 피복부를 생성하였다. 패턴상에서 약 700 nm(예컨대, Ti-Sapphire 레이저)의 초점을 맞춘 펄스화된 레이저를 사용하여 노출시키면 용매(예컨대 MEK)로 피복부를 세척함으로써 드러나는 피복부를 중합 및 불용화시키며 노출되지 않은 피복부를 제거한다.
- <240> **실시예 15**
- <241> 코팅 용액을 적절한 용매에서(예를 들어, MEK) 에폭시-작용성 단량체(예컨대, ERL 4221TM, 시클로지방족 에폭시 화합물, Union Carbide Co., Danbury, CT 시판) 및 결합제(예를 들어, 폴리(메틸메타크릴레이트))를 60:27.5:12.5의 비율로 용해시킴으로써 제조한다. 이 용액에 다광자 흡수에 대해 단면적이 큰 다광자 감광제(예를 들어, 비스(디페닐아미노)스틸벤), 오늄염(예컨대, 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 및 에틸 디메틸아미노벤조에이트와 같은 전자 공여체를 포함하는 광개시제 시스템을 첨가하였다. 고체의 백분율로서 각 성분의 농도가 다광자 감광제 약 0.5 %, 오늄염 1%, 및 전자 공여체 1 %인 것으로 광개시제 시스템 화합물들의 양을 선택하였다. 용액을 기재(예컨대 실리콘 웨이퍼)상에 피복(예컨대, 나이프 피복)하고 용매를 증발시켜 건조 두께 약 0.125 mm로 피복부를 생성하였다. 패턴상에서 약 700 nm(예컨대, Ti-Sapphire 레이저)의 초점을 맞춘 펄스화된 레이저를 사용하여 노출시키면 용매(예컨대 MEK) 피복부를 세척함으로써 드러나는 피복부를 중합 및 불용화시키며 노출되지 않은 피복부를 제거한다.

실시예 16

MPS I(16.7mg) 및 CPI PF₆(60 mg)을 1ml 디옥산에 용해시켰다. 이후 생성된 용액을 테트라히드로피라닐 메타크릴레이트(THP-MA) 용액(1-메톡시-2-프로판올 중의 14 % 고체) 24.0g에 첨가하여 2성분 용액을 형성하였다. 2성분 용액 필름(~ 100 μm 두께)을 유리 슬라이드상에 주조하고 핫플레이트상에서 15분동안 90 °C로 소성시켰다. 생성된 샘플을 가동성 스테이지상에 수평으로 놓았다. Ti:Sapphire 레이저(Spectra-Physics, Inc.; 800 nm, 100fs 펄스, 80 MHz에 의해 제조된 HurricaneTM 시스템의 일부)를 필름의 노출에 사용하였다. 사용된 동력은 17mW이었으며 사용된 대물 렌즈는 10x(N.A.0.25)이었다. 레이저빔은 필름-유리 슬라이드 계면을 향해 초점을 맞추었다. 스테이지는 필름이 노출되는 속도 범위(28μm/초로 출발하고 5120μm/초로 종결)에 걸쳐 이동하였다. 핫플레이트상에서 5분 동안 90 °C로 노출후의 소성(PEB)를 행한 후, 필름을 2% Na₂CO₃ 용액으로 5분간 현상하였다. 기록 속도가 28, 40, 56 및 80 μm/초인 라인들이 관찰되었다.

실시예 17

트리메톡시벤젠 5.0 mg을 실시예 16의 2성분 용액 10g에 첨가하여 3성분 용액을 제공한다. 3성분 용액의 필름을 실시예 16과 동일한 방식으로 주조, 소성 및 노출시켰다. 2 % Na₂CO₃ 용액에서 5분 동안 현상시킨 후, 기록 속도가 28, 40, 56 및 80 μm/초인 라인들이 관찰되었다.

본원에서 인용한 특허, 특허 서류 및 간행물의 개시내용 전체가 개별적으로 인용된 것과 같이 참고로 인용된다. 본 발명의 다양한 변경 및 개변은 본 발명의 본래 의미 및 범위에서 벗어나지 않고 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 본원에 기재한 구체적인 태양 및 실시예에 의해 불합리하게 제한되어져서는 안되며 이러한 실시예 및 태양들은 후술할 특허청구범위에 의해서만 제한되어지는 본 발명의 범위내에서 예로서 존재하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

도1은 실시예 7의 피복된 필름에 대한 트레스홀드(threshold) 기록 속도의 플롯(초 당 마이크로미터)이다(하기 참조).

도면

도면1

