



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월06일
(11) 등록번호 10-1032582
(24) 등록일자 2011년04월26일

(51) Int. Cl.
C07D 409/06 (2006.01) C07D 401/06 (2006.01)
C07D 405/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7010115
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월24일
심사청구일자 2008년11월24일
(85) 번역문제출일자 2005년06월03일
(65) 공개번호 10-2005-0084149
(43) 공개일자 2005년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/050880
(87) 국제공개번호 WO 2004/050653
국제공개일자 2004년06월17일
(30) 우선권주장
02406054.3 2002년12월03일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20010012596 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
다나베 주니치
일본 효고켄 다카라즈카시 이즈미초 28-32
구라 히사토시
일본 효고켄 다카라즈카시 호바이 1-15-3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

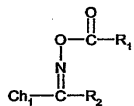
심사관 : 이예리

(54) 헤테로방향족 그룹을 갖는 옥심 에스테르 광개시제

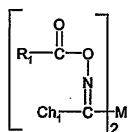
(57) 요약

화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 화합물은 광중합 반응에서 예상치 못한 우수한 작용을 나타낸다.

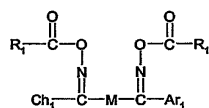
화학식 I



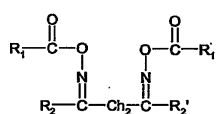
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



위의 화학식 I 내지 화학식 IV에서,

Ch₁은, 예를 들면, $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}_2$ 또는 $\text{Ar}_1'-\text{C}(=\text{O})-\text{Het}_2$ 이고;

Ch₂는 $\text{O}=\text{C}(\text{Het}_2)-\text{Het}_2'$ 또는 $\text{O}=\text{C}(\text{Het}_2)-\text{Ar}_2$ 이고;

Het₁은, 예를 들면, 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리딜, 벤조티에닐, 퀴놀릴 또는 비티에닐이고;

Het₂ 및 Het₂'는, 예를 들면, 각각 임의로 치환된 푸릴렌, 티에닐렌, 피롤릴렌, 벤조티에닐렌, 퀴놀릴렌, 푸릴렌 카보닐, 티에닐렌카보닐, 벤조티에닐렌카보닐 또는 비티에닐렌카보닐이고;

Ar₁ 및 Ar₁'는 각각 임의로 치환된 페닐, 나프틸, 벤조일 또는 나프토일이고;

Ar₂는, 예를 들면, 임의로 치환된 페닐렌이고;

M은 C₁-C₂₀알킬렌이고;

R₁은, 예를 들면, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고;

R₂ 및 R₂'는, 예를 들면, 수소 또는 C₁-C₂₀알킬이다.

(72) 발명자

오카 히데타카

일본 효고켄 다카라즈카시 호쇼엔 24-12

오와 마사키

일본 효고켄 고베시 나다쿠 고토쿠초 1-1-4

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

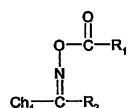
청구항 2

삭제

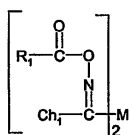
청구항 3

화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물.

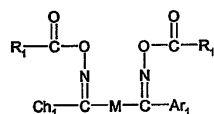
화학식 I



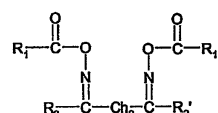
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



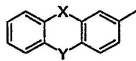
위의 화학식 I 내지 화학식 IV에서,

CH₁은 $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}_2$, $\text{Ar}_1'-\text{C}(=\text{O})-\text{Het}_2$ 또는 $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Het}_2$ 이고,

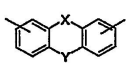
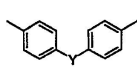
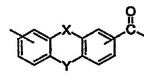
CH₂는 $\begin{array}{c} \text{Het}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Het}_2' \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{Het}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ar}_2 \end{array}$ 이고;

Het₁은 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리딜, 2- 또는 3-벤조티에닐, 또는 2- 또는 3-인돌릴인데, 이들 각각은 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬로 치환되고;

Het₂ 및 Het₂'는 서로 독립적으로 티에닐렌, 피롤릴렌, 벤조티에닐렌, 인돌릴렌 또는 인돌릴렌카보닐인데, 이들 각각은 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬로 치환되고;

Ar₁ 및 Ar₁'는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸 또는 그룹  (B)인데, 이들 각각은 치환되지 않거나

C₁-C₁₂알킬, OR₃, SR₄ 또는 모르폴리노로 치환되고;

Ar₂는 그룹  (C), 그룹  (D) 또는 그룹  (E)인데, 이들 각각은 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬로 치환되고;

M은 C₁-C₂₀알킬렌이고;

X는 직접 결합이고;

Y는 -O-, -S- 또는 -NR₅-이고;

R₁은 C₁-C₁₂알킬, 페닐 또는 C₁₋₈알콕시이고;

R₂ 및 R₂'는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬 또는 페닐이고;

R₃은 C₁-C₂₀알킬이고;

R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 C₁-C₂₀알킬 또는 페닐이다.

청구항 4

삭제

청구항 5

하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(a) 및

광개시제로서의 제3항에 기재된 하나 이상의 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물(b)을 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분(a)로서 분자내에 두 개 이상의 에틸렌성 불포화 결합 및 하나 이상의 카복실산 그룹을 갖는 화합물을 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 광개시제(b) 이외에, 하나 이상의 추가의 광개시제(c), 기타 첨가제(d), 또는 이들 둘 다를 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 8

제5항 또는 제7항에 있어서, 조성물을 기준으로 하여, 광개시제(b) 또는 광개시제(b) 및 (c)를 0.05 내지 25중량% 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 첨가제(d)로서 감광제를 포함하는, 광중합성 조성물.

청구항 10

제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 결합제 중합체(e)를 추가로 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 11

제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 기재된 조성물에 150 내지 600nm의 전자기 방사선을 조사하거나 전자빔 또는 X선을 조사함을 포함하는, 에틸렌성 불포화 이중결합을 포함하는 화합물의 광중합 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 방법이, 착색되거나 착색되지 않은 페인트 및 와니스, 분말 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 접착제, 치과용 조성물, 퍼티 재료, 겔 피복물, 전기도금 레지스트를 포함하는 전자공학용 포토레지스트, 에칭 레지스트, 습식 및 건식 필름 또는 솔더 레지스트를 제조하고; 다양한 디스플레이 제품에 필요한 컬러 필터 및 스페이서를 제조하기 위한 레지스트, 또는 플라즈마 디스플레이 패널, 전기발광 디스플레이 및 LCD의 제조 공정에서 구조물을 형성하기 위한 레지스트를 제조하고; 복합 조성물을 제조하고; 포토레지스트를 포함하는 레지스트를 제조하고; 컬러 필터 물질을 제조하고; 전기 및 전자 부품의 캡슐화를 위한 조성물을 제조하고; 자기 기록 물질, 마이크로기계 부품, 도파관, 광 스위치, 도금 마스크, 에칭 마스크, 색상 교정 시스템, 유리 섬유 케이블 피복물 또는 스크린 인쇄용 스텐실을 제조하고; 마이크로리소그래피, 도금 또는 스테레오리소그래피 방식에 의해 3차원 물체를 제조하고; 영상 기록 물질, 마이크로전자회로, 또는 마이크로캡슐을 이용하는 영상 기록 물질용 탈색물질을 제조하고; 인쇄 회로판의 연속 빌드-업 층에 유전층을 형성하기 위한 것인, 광중합 방법.

청구항 14

제5항에 기재된 광중합성 조성물로 적어도 한쪽 표면이 피복되어 있는, 피복된 기관.

청구항 15

제14항에 기재된 피복된 기관을 화상에 따라 노광시킨 후, 비노광 영역을 현상제로 제거함을 포함하여, 릴리프 화상을 사진술로 제조하는 방법.

청구항 16

다관능성 아크릴레이트 단량체, 유기 중합체 결합제, 및 제3항에 기재된 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 또는 화학식 IV의 광중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 및 안료를 포함하는 적색, 녹색, 청색 화소, 및 흑색 매트릭스가 투명 기관 위에 제공되고, 투명 기관의 표면 또는 컬러 필터층의 표면 위에 투명 전극이 제공됨으로써 제조된 컬러 필터.

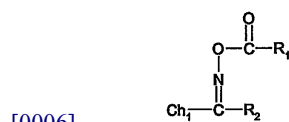
명세서

- [0001] 본 발명은 특이한 헤테로방향족 치환체를 갖는 신규한 옥심 에스테르 화합물 및 광중합성 조성물에서의 광개시제로서의 이의 용도에 대한 것이다.
- [0002] 미국 특허 제3,558,309호에는, 특정 옥심 에스테르 유도체가 광개시제라는 것이 공지되어 있다. 미국 특허 제4,255,513호에는, 옥심 에스테르 화합물들이 기재되어 있다. 유럽 특허공보 제810,595호에는, 전자 공여 그룹을 갖는 몇 가지 옥심 에스테르 화합물들이 기재되어 있다. 미국 공개특허공보 제2001/012596호에는, 알독심 또는 케톡심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 영국 공개특허공보 제2339571호 및 미국 특허 제6,485,885호에는, OR-, SR- 또는 NR₂-치환체를 갖는 옥심 에스테르 화합물과 상응하는 광중합성 조성물이 공지되어 있다. 미국 특허 제4,202,697호에는, 아크릴아미노-치환된 옥심 에스테르가 기재되어 있다. 문헌[참조: 일본 공개특허공보 제(평)7-140658호; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4; Han'guk Somyn Konghakhoechi 1990, 27(9), 672-85; Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7; European Polymer Journal, 1970, 933-943]에는, 몇 가지 알독심 에스테르 화합물들이 기재되어 있다.
- [0003] 미국 특허 제4,590,145호 및 일본 공개특허공보 제(소)61-24558호에는, 여러가지 벤조페논 옥심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 문헌[참조: Chemical Abstract No. 96:52526c; J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4(1964); J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41 (5) 573-8, (1994); 일본 공개특허공보 제(소)62-273259호(= Chemical Abstract 109:83463w), 일본 공개특허공보 제(소)62-286961호(= Derwent No. 88-025703/04), 일본 공개특허공보 제(소)62-201859호(= Derwent No. 87-288481/41), 일본 공개특허공보 제(소)62-184056호(= Derwent No. 87-266739/38), 미국 특허 제5,019,482호; J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269(1997)]에는, 몇 가지 p-알킬-페닐 옥심 에스테르가 기재되어 있다.

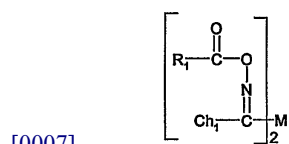
[0004] 광중합 기술에 있어서, 반응성이 높고, 제조하기 용이하며 취급하기 용이한 광개시제에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 예를 들면, 매우 많이 착색된 제형은 컬러 필터 레지스트 분야에서 높은 색 품질 특성이 요구된다. 안료 함량의 증가에 따라, 컬러 레지스트의 경화가 보다 어려워진다. 따라서, 현재 개시 시스템보다 민감성이 높은 광개시제가 요구되고 있다. 또한, 이러한 새로운 광개시제는, 예를 들면, 열 안정성 및 저장 안정성과 같은 특성에 대한 산업 현장의 높은 요구를 충족시켜야 한다.

[0005] 놀랍게도 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 화합물이 발견되었는데, 이들 물질은, 광개시제 각각의 구조 또는 당해 구조들의 혼합물에 비하여, 광중합 반응에서 예상치 못한 우수한 작용을 나타낸다.

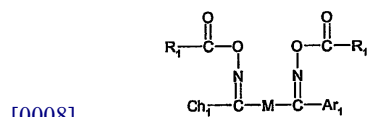
화학식 I



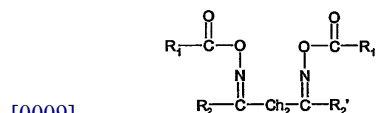
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



[0010] 위의 화학식 I 내지 화학식 IV에서,

[0011] CH_1 은 $Het_1-C(=O)-Ar_2$, $Ar_1-C(=O)-Het_2$ 또는 $Het_1-C(=O)-Het_2$ 이고,

[0012] CH_2 는 $O=C(Het_2)-Het_1$ 또는 $O=C(Het_2)-Ar_2$ 이고,

[0013] Het_1 은 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 피리딜, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아지닐, 2- 또는 3-벤조푸릴, 2- 또는 3-벤조티에닐, 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 2- 또는 3-인돌릴, 인다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 프탈라지닐, 퀴놀살리닐, 프테리디닐 또는 비티에닐인데,

[0014] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, 벤질 및/또는 페녹시카보닐로 1 내지 7회 치환되거나;

[0015] 이들 각각은 페닐, 또는 하나 이상의 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 임의로 치환된 페닐로 치환되거나;

[0016] 이들 각각은 C_2-C_{12} 알콕시카보닐에 의해 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 임의로 차단되고 하나 이상의 하이드록시 그룹으로 임의로 치환되고; 또는

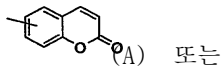
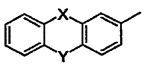
[0017] 이들 각각은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는 NR_5R_6 (여기서, 치환체 OR_3 , SR_4 또는 NR_5R_6 은 상기 헤테로방향족 환의 추가의 치환체와 함께 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 5원 또는 6원 환을 임의로 형성한다)으로 치환되거나;

[0018] 이들 각각은 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환 또는 비치환된 벤조일 또는 C_1 - C_8 알카노일로 치환되고;

[0019] Het_2 및 Het_2' 는 서로 독립적으로 푸릴렌, 티에닐렌, 피롤릴렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 이속사졸릴렌, 피리딜렌, 피라지닐렌, 피리다지닐렌, 트리아지닐렌, 벤조푸릴렌, 벤조티에닐렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 프탈라지닐렌, 퀴녹살리닐렌, 프테리디닐렌, 비티에닐렌, 푸릴렌카보닐, 티에닐렌카보닐, 피롤릴렌카보닐, 이미다졸릴렌카보닐, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌카보닐, 옥사졸릴렌카보닐, 피리딜렌카보닐, 피라지닐렌카보닐, 피리다지닐렌카보닐, 트리아지닐렌카보닐, 벤조푸릴렌카보닐, 벤조티에닐렌카보닐, 벤조티아졸릴렌카보닐, 벤조티아디아졸릴렌카보닐, 인돌릴렌카보닐, 인다졸릴렌카보닐, 퀴놀릴렌카보닐, 이소퀴놀릴렌카보닐, 프탈라지닐렌카보닐, 퀴녹살리닐렌카보닐, 프테리디닐렌카보닐 또는 비티에닐렌카보닐인데,

[0020] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는 NR_5R_6 으로 1 내지 7회 치환되거나;

[0021] 이들 각각은 페닐 또는 나프틸로 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 임의로 치환되고;

[0022] Ar_1 및 Ar_1' 는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 벤조일, 나프토일, 또는 그룹  또는  (B)인데,

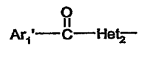
[0023] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질 및/또는 페녹시카보닐로 1 내지 7회 치환되거나;

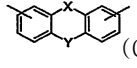
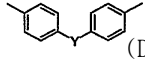
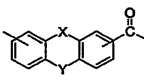
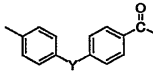
[0024] 이들 각각은 페닐, 또는 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환된 페닐로 치환되거나;

[0025] 이들 각각은 C_2 - C_{12} 알콕시카보닐로 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 임의로 차단되고/거나 하나 이상의 하이드록시 그룹으로 임의로 치환되고; 또는

[0026] 이들 각각은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환되거나;








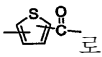
[0027] 이들 각각은 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노(여기서, 치환체 OR_3 , SR_4 또는 NR_5R_6 은 상기 페닐 환의 추가의 치환체와 함께 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 5 또는 6원 환을 임의로 형성한다)로 임의로 치환된 C_1 - C_8 알카노일 또는 벤조일로 치환되고;

[0028] 단, (i) 화학식 I에서, CH_1 이  이고, Ar_1' 가 페닐이고, Het_2 가 5-페닐-4,3-이속사졸릴렌이고, R_2 가 페닐인 경우, R_1 은 페닐이 아니고;

[0029] Ar_2 는 페닐렌, 나프틸렌, 페닐렌카보닐, 나프틸렌카보닐, 또는 그룹  (C),  (D),  (E) 또는  (F)인데, 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클

로알킬, 벤질, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는 NR_5R_6 으로 1 내지 6회 치환되고;

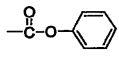
- [0030] M은 C_1 - C_{20} 알킬렌 또는 C_2 - C_{20} 알킬렌인데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단되고 하나 이상의 할로젠, OR_3 , 페닐, 또는 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐로 임의로 치환되고; 또는
- [0031] M은 페닐렌 또는 나프틸렌인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 페닐, 할로젠, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환되고;
- [0032] X는 직접 결합, -O-, -S-, $-NR_5$ - 또는 -CO-이고;
- [0033] Y는 -O-, -S-, $-NR_5$ -, -CO- 또는 $-CH_2$ -이고;
- [0034] R_1 은 수소 또는 C_3 - C_8 사이클로알킬이거나; 하나 이상의 할로젠, 페닐 및/또는 CN으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{12} 알킬이거나;
- [0035] R_1 은 C_2 - C_5 알케닐; 또는 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 할로젠, CN, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환 또는 비치환된 페닐이거나;
- [0036] R_1 은 C_1 - C_8 알콕시, 벤질옥시; 또는 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬 및/또는 할로젠으로 임의로 치환된 페녹시이거나;
- [0037] R_2 및 R_2' 는 서로 독립적으로 수소; 치환되지 않은 C_1 - C_{20} 알킬; 또는 하나 이상의 할로젠, OR_3 , 페닐, 및/또는 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬이거나;
- [0038] R_2 및 R_2' 는 C_3 - C_8 사이클로알킬이거나; 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단되고/거나 하나 이상의 할로젠, OR_3 , 페닐, 및/또는 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐로 임의로 치환된 C_2 - C_{20} 알킬이거나;
- [0039] R_2 및 R_2' 는 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 페닐, 할로젠, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐이거나;
- [0040] R_2 및 R_2' 는 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 페닐, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환 또는 비치환된 벤조일 또는 C_2 - C_{20} 알카노일이거나;
- [0041] R_2 및 R_2' 는 C_2 - C_{12} 알콕시카보닐인데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 임의로 차단되고/거나 하나 이상의 하이드록시 그룹으로 임의로 치환되고; 또는
- [0042] R_2 및 R_2' 는 치환되지 않거나 C_1 - C_6 알킬, 할로젠, 페닐, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페녹시카보닐이거나;
- [0043] R_2 및 R_2' 는 CN, $-CONR_5R_6$, NO_2 , C_1 - C_4 할로알킬, $S(O)_m$ - C_1 - C_6 알킬, 또는 C_1 - C_{12} 알킬 또는 SO_2 - C_1 - C_6 알킬로 임의로 치환된 $S(O)_m$ -페닐이거나;
- [0044] R_2 및 R_2' 는 C_1 - C_{12} 알킬로 임의로 치환된 SO_2O -페닐이거나;
- [0045] R_2 및 R_2' 는 푸릴, 티에닐, 피롤릴 또는 피리딜이고;
- [0046] m은 1 또는 2이고;
- [0047] R_3 은 수소, C_1 - C_{20} 알킬 또는 페닐- C_1 - C_3 알킬이거나;
- [0048] R_3 은 -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 알케녹시, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4알킬)$, $-O(CO)-(C_1-C_4알킬)$, $-O(CO)$ -페닐, $-(CO)OH$ 및/또는 $-(CO)O(C_1-C_4알킬)$ 로 치환된 C_1 - C_8 알킬이거나;
- [0049] R_3 은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단된 C_2 - C_{12} 알킬이거나;
- [0050] R_3 은 $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8알킬)$, C_1 - C_8 알카노일, C_2 - C_{12} 알케닐, C_3 - C_6 알케노일 또는 C_3 - C_8 사이클로알킬이거나;

- [0051] R_3 은 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 할로젠, OH 및/또는 C_1 - C_4 알콕시로 치환 또는 비치환된 벤조일이거나;
- [0052] R_3 은 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 할로젠, OH, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 페녹시, C_1 - C_{12} 알킬설펜, 페닐설펜, $-N(C_1-C_{12}알킬)_2$ 및/또는 디페닐아미노로 치환되고;
- [0053] n 은 1 내지 20이고;
- [0054] R_4 는 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_3 - C_8 사이클로알킬 또는 페닐- C_1 - C_3 알킬이거나;
- [0055] R_4 는 -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 알케녹시, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4알킬)$, $-O(CO)-(C_1-C_4알킬)$, $-O(CO)$ -페닐, $-(CO)OH$ 또는 $-(CO)O(C_1-C_4알킬)$ 로 치환된 C_1 - C_8 알킬이거나;
- [0056] R_4 는 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단된 C_2 - C_{12} 알킬이거나;
- [0057] R_4 는 $-(CH_2CH_2O)_nH$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8알킬)$, C_1 - C_8 알카노일, C_2 - C_{12} 알케닐 또는 C_3 - C_6 알케노일이거나;
- [0058] R_4 는 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 할로젠, OH, C_1 - C_4 알콕시 또는 C_1 - C_4 알킬설펜으로 치환 또는 비치환된 벤조일이거나;
- [0059] R_4 는 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 페닐- C_1 - C_3 알킬옥시, 페녹시, C_1 - C_{12} 알킬설펜, 페닐설펜, $-N(C_1-C_{12}알킬)_2$, 디페닐아미노, $-(CO)O(C_1-C_8알킬)$, $-(CO)-C_1-C_8알킬$ 또는 $(CO)N(C_1-C_8알킬)_2$ 로 치환되고;
- [0060] R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_4 하이드록시알킬, C_2 - C_{10} 알콕시알킬, C_2 - C_5 알케닐, C_3 - C_8 사이클로알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_1 - C_8 알카노일, C_3 - C_{12} -알케노일 또는 벤조일이거나;
- [0061] R_5 및 R_6 은 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, C_1 - C_{12} 알킬, 벤조일 또는 C_1 - C_{12} 알콕시로 치환되고; 또는
- [0062] R_5 와 R_6 은 함께 C_2 - C_8 알킬렌인데, 당해 그룹은 -O-, -S- 또는 $-NR_3$ -으로 임의로 차단되고/거나 하이드록시, C_1 - C_4 알콕시, C_2 - C_4 알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 임의로 치환된다.
- [0063] 치환된 아릴 또는 아릴렌 라디칼 Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Het_1 , Het_2 , Het_2' 또는 M은 각각 1 내지 7회, 1 내지 6회, 또는 1 내지 4회 치환된다. 정의된 아릴 라디칼은 아릴환에서의 비어 있는 위치의 수보다 더 많은 치환체를 가질 수 없다는 것이 명백하다. 당해 라디칼은 1 내지 7회, 예를 들면 1 내지 6회, 또는 1 내지 4회, 특히 1, 2 또는 3회 치환된다.
- [0064] 치환된 라디칼 페닐은, 예를 들면, 1 내지 4회, 예를 들면, 1회, 2회 또는 3회, 특히 2회 치환된다. 페닐 환의 치환체는 바람직하게 페닐 환의 4위치 또는 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- 또는 2,4,6-위치에 존재한다.
- [0065] 나프틸은 1-나프틸 또는 2-나프틸이다.
- [0066] 나프토일은 1-나프토일 또는 2-나프토일이다.
- [0067] Het_1 , Het_2 및 Het_2' 에 대해 정의한 바와 같은 헤테로아릴 그룹은 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 특정 위치가 본원 명세서의 청구의 범위에서 정의되지 않은 경우, 환에서 헤테로원자 위치 뿐만 아니라 라디칼 "일" (즉, 분자의 나머지에 결합)에 대해 모든 위치가 가능하다.
- [0068] 푸릴은  이고, 푸릴렌은  을 의미하며, 푸릴렌카보닐은  로 구성된다. 티에닐은  , 예를 들면, 2-티에닐  또는 3-티에닐  이고, 티에닐렌은  를 의미하며, 티에닐렌카보닐은  로 구성된다.
- [0069] 결합의 위치 및 정의에 관한 유사한 사항들은 기타 명명된 헤테로아릴 그룹에 사용된다.

- [0070] C_1-C_{20} 알킬은 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, C_1-C_{18} -, C_1-C_{14} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - 또는 C_1-C_4 알킬이거나 C_4-C_{12} - 또는 C_4-C_8 알킬이다. 예를 들면, 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 아이코실이다. C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알킬, C_1-C_{11} 알킬, C_1-C_8 알킬 및 C_1-C_6 알킬은, C-원자의 상응하는 수까지 C_1-C_{20} 알킬에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.
- [0071] 하나 이상의 -O- 또는 -S-에 의해 차단된 C_2-C_{20} 알킬은, 예를 들면, -O- 또는 -S-에 의해 1 내지 9회, 1 내지 5회, 1 내지 3회 차단되거나 1회 또는 2회 차단된다. -O- 원자는 연속되지 않는다. 예를 들면, 두 개의 O 원자는 두 개 이상의 메틸렌 그룹, 즉 에틸렌에 의해 분리된다. 알킬 그룹은 직쇄 또는 측쇄이다. 예를 들면, 다음과 같은 구조 단위로 존재할 것이다: $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 9이다), $-(CH_2-CH_2O)_7-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)_3-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_3$, $-[CH_2CH_2S]_y-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 9이다), $-(CH_2-CH_2S)_7-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-S-CH_2-CH_2-CH_3$ 또는 $-CH_2-CH(CH_3)-S-CH_2-CH_3$.
- [0072] C_1-C_{20} 알킬렌은 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면 C_1-C_{16} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_{10} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - 또는 C_1-C_4 알킬렌이거나 C_4-C_{12} - 또는 C_4-C_8 알킬렌이다. 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 메틸에틸렌, 부틸렌, 메틸프로필렌, 에틸에틸렌, 1,1-메틸에틸렌, 1,2-메틸에틸렌, 페닐렌, 헥실렌, 헵틸렌, 2-에틸헥실렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 펜타데실렌, 헥사데실렌, 옥타데실렌 및 아이코실렌이다. C_1-C_{10} 알킬렌은 C-원자의 상응하는 수까지 C_1-C_{20} 알킬렌에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.
- [0073] C_2-C_4 하이드록시알킬은 하나 또는 두 개의 O 원자에 의해 치환된 C_2-C_4 알킬을 의미한다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이다. 예를 들면, 2-하이드록시에틸, 1-하이드록시에틸, 1-하이드록시프로필, 2-하이드록시프로필, 3-하이드록시프로필, 1-하이드록시부틸, 4-하이드록시부틸, 2-하이드록시부틸, 3-하이드록시부틸, 2,3-디하이드록시프로필 또는 2,4-디하이드록시부틸이다.
- [0074] C_3-C_8 사이클로알킬은, 예를 들면, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이다.
- [0075] C_1-C_{12} 알콕시는 하나의 O 원자에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알킬이다. C_2-C_{12} 알킬은 C 원자의 상응하는 수까지 C_1-C_{20} 알킬에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다. C_1-C_4 알콕시는 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급 부틸옥시, 이소부틸옥시 및 3급 부틸옥시이다.
- [0076] C_1-C_{12} 알킬설파닐은 하나의 S 원자에 의해 치환된 C_1-C_{12} 알킬이다. C_1-C_{12} 알킬은 C 원자의 상응하는 수까지 C_1-C_{20} 알킬에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다. C_1-C_4 알킬설파닐은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 메틸설파닐, 에틸설파닐, 프로필설파닐, 이소프로필설파닐, n-부틸설파닐, 2급 부틸설파닐, 이소부틸설파닐 또는 3급 부틸설파닐이다.
- [0077] C_2-C_{10} 알콕시알킬은 하나의 O 원자에 의해 차단된 C_2-C_{10} 알킬이다. C_2-C_{10} 알킬은 C 원자의 상응하는 수까지, C_1-C_{20} 알킬에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다. 예를 들면, 메톡시메틸, 메톡시에틸, 메톡시프로필, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 프록시메틸, 프록시에틸 또는 프록시프로필이다.
- [0078] C_2-C_{20} 알카노일은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C_2-C_{18} -, C_2-C_{14} -, C_2-C_{12} -, C_2-C_8 -, C_2-C_6 - 또는 C_2-C_4 알카노일이거나 C_4-C_{12} - 또는 C_4-C_8 알카노일이다. 예를 들면, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 도데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일 또는 아이코사노일이고, 바람직하게는 아세틸이다. C_1-C_8 알카노일은 C 원자의 상응하는 수까지 C_1-C_{20} 알킬에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.
- [0079] C_2-C_4 알카노일옥시는 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부타노일옥시 또는 이소부타노일옥시이고, 바람직하게는 아세틸옥시이다.

[0080] C_2 - 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 이소-부틸옥시카보닐이고, 바람직하게는 메톡시카보닐이다.

[0081] 하나 이상의 -O- 또는 -S-에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알콕시카보닐은 직쇄 또는 측쇄이다. 두 개의 O 원자는 두 개의 이상의 메틸렌 그룹, 즉 에틸렌에 의해 분리된다.

[0082] 페녹시카보닐은  이다. 치환된 페녹시카보닐 라디칼은 1 내지 4회, 예를 들면, 1, 2 또는 3회, 특히 2 또는 3회 치환된다. 페닐 환의 치환체는 바람직하게는 4위치에 존재하거나, 페닐 환의 3,4-위치, 3,4,5-위치, 2,6-위치, 2,4-위치 또는 2,4,6-위치, 특히 4-위치 또는 3,4-위치에 존재한다.

[0083] 페닐- C_1 - C_3 알킬은, 예를 들면, 벤질, 페닐에틸, α -메틸벤질 또는 α, α -디메틸벤질, 특히 벤질이다.

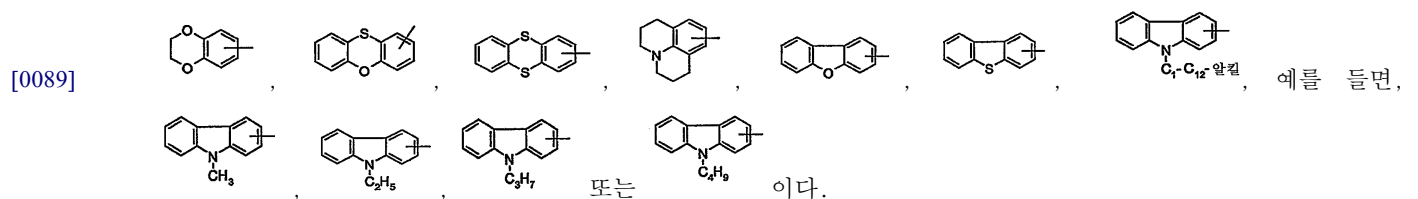
[0084] C_2 - C_{12} 알케닐 라디칼은 일불포화 또는 다중불포화될 수 있으며, 예를 들면, 비닐, 알릴, 메트알릴, 1,1-디메트알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐, 7-옥테닐 또는 도데세닐, 특히 알릴이다. C_2 - C_5 알케닐 라디칼은 C 원자의 상응하는 수까지 C_2 - C_{12} 알케닐 라디칼에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0085] C_3 - C_6 알케녹시 라디칼은 일불포화 또는 다불포화될 수 있으며, 예를 들면, 알릴옥시, 메트알릴옥시, 부테닐옥시, 펜테녹시, 1,3-펜타디에닐옥시 또는 5-헥세닐옥시이다.

[0086] C_3 - C_{12} 알케노일 라디칼은 일불포화 또는 다불포화될 수 있으며, 예를 들면, 프로페노일, 2-메틸-프로페노일, 부테노일, 펜테노일, 1-3-펜타디에노일, 5-헥세노일 라디칼이다. C_3 - C_6 알케노일 라디칼은 C 원자의 상응하는 수까지 C_3 - C_{12} 알케노일 라디칼에 대해 위에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.

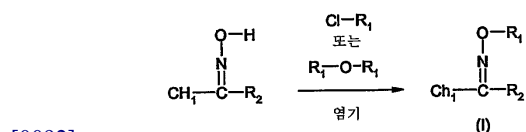
[0087] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히 불소, 염소 및 브롬, 바람직하게는 불소 및 염소이다.

[0088] 헤테로아릴(예: Het₁), 아릴(예: Ar₁ 또는 Ar₁') 환의 치환체 OR₃, SR₄ 및 NR₅R₆가, 상응하는 환의 추가의 치환체와 함께 라디칼 R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 5원 또는 6원 환을 형성하는 경우, 두 개 또는 세 개의 환(상응하는 환을 포함함)을 포함한 구조가 얻어진다. 예를 들면,



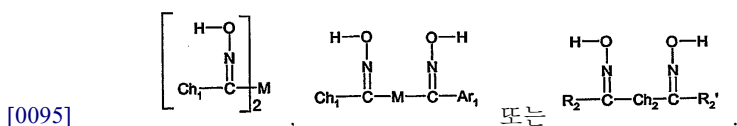
[0090] 본 발명의 정의 및 당해 실시예와 관련하여, 이러한 그룹은 추가의 치환체를 가질 수 있음이 분명하다.

[0091] 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 옥심 에스테르는 문헌에 기재된 방법, 예를 들면, 상응하는 옥심을, 예를 들면, 3급 부틸 메틸 에테르, 테트라하이드로푸란(THF) 또는 디메틸포름아미드와 같은 불활성 용매 속에서 염기, 예를 들면, 트리에틸아민 또는 피리딘의 존재하에, 또는 피리딘과 같은 염기성 용매 속에서, 아실 클로라이드 또는 무수물과 반응시켜 제조한다.



[0093] 이러한 반응은 당해 분야의 숙련가에 익히 공지되어 있으며, 일반적으로 -15 내지 + 50°C, 바람직하게는 0 내지 25°C에서 수행한다.

[0094] 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 화합물은 출발 물질로서 적절한 옥심을 사용함으로써 유사하게 수득할 수 있다:



[0096] 상기 화학식에서 CH_1 , CH_2 , Ar_1 , M , R_2 및 R_2' 는 위에서 정의한 의미를 갖는다.

[0097] 출발 물질로서 필요한 옥심은 표준 화학 서적[참조: J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992] 또는 전공 논문[참조: S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol.3, Academic Press]에 기재된 여러 가지 방법으로 수득할 수 있다.

[0098] 가장 통상적인 방법 중의 하나는, 예를 들면, 알데히드 또는 케톤을 에탄올 또는 수성 에탄올과 같은 극성 용매 속에서 하이드록실아민 또는 이의 염과 반응시키는 것이다. 이 경우, 나트륨 아세테이트 또는 피리딘과 같은 염기를 가하여 반응 혼합물의 pH를 조절한다. 반응 속도는 pH-의존적이라는 것은 잘 알려져 있으며, 염기는 반응을 개시할 때 또는 반응이 진행되는 동안 연속적으로 첨가할 수 있다. 피리딘과 같은 염기성 용매 또한 염기 및/또는 용매 또는 보조 용매로서 사용할 수 있다. 반응 온도는 일반적으로 혼합물의 환류 온도이며, 대개 약 60 내지 120°C이다.

[0099] 옥심의 또 다른 용이한 합성법은 "활성" 메틸렌 그룹을 아질산 또는 알킬 아질산염으로 니트로화하는 것이다. 예를 들면, 문헌[참조: Organic Synthesis coll. vol. VI(J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp. 199 and 840]에 기재된 알칼리성 조건, 및 예를 들면, 문헌[참조: Organic Synthesis coll. vol. V, pp. 32 and 373, coll. vol. III, pp. 191 and 513, coll. vol. II, pp. 202, 204 and 363]에 기재된 산성 조건은 모두 본 발명에서 출발 물질로서 사용된 옥심을 제조하는 데 적합하다. 대개 아질산은 아질산나트륨으로부터 발생한다. 알킬 아질산염은, 예를 들면, 메틸 아질산염, 에틸 아질산염, 이소프로필 아질산염, 부틸 아질산염 또는 이소아밀 아질산염일 수 있다.

[0100] 모든 옥심 에스테르 그룹은 두 배위, (Z) 또는 (E)로 존재할 수 있다. 이성체를 통상적인 방법으로 분리하는 것이 가능하나, 이성체 혼합물을 광개시 종과 같은 것으로 사용하는 것 또한 가능하다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 화합물의 배위 이성체의 혼합물에 관한 것이다.

[0101] 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 바람직한 화합물은

[0102] Het_1 이 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리딜, 피라지닐, 피리다지닐, 2- 또는 3-벤조푸릴, 2- 또는 3-벤조티에닐, 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 2- 또는 3-인돌릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴 또는 퀴녹살리닐인데,

[0103] 이들 각각이 치환되지 않거나, 할로겐 또는 C_1 - C_{12} 알킬로 1 내지 7회 치환되거나;

[0104] 이들 각각이 페닐, 또는 하나 이상의 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 임의로 치환된 페닐로 치환되거나;

[0105] 이들 각각이 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는 NR_5R_6 (여기서, 치환체 OR_3 , SR_4 또는 NR_5R_6 은 헤테로방향족 환에서 추가의 치환체로 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 5원 또는 6원 환을 임의로 형성한다)으로 치환되거나;

[0106] 이들 각각이 치환되지 않거나 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환된 C_1 - C_8 알카노일 또는 벤조일로 치환되고;

[0107] Het_2 및 Het_2' 가 서로 독립적으로 푸릴렌, 티에닐렌, 피롤릴렌, 벤조푸릴렌, 벤조티에닐렌, 인돌릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 퀴녹살리닐렌, 푸릴렌카보닐, 티에닐렌카보닐, 피롤릴렌카보닐, 벤조푸릴렌카보닐, 벤조티에닐렌카보닐, 인돌릴렌카보닐, 퀴놀릴렌카보닐, 이소퀴놀릴렌카보닐 또는 퀴녹살리닐렌카보닐인데,

[0108] 이들 각각이 치환되지 않거나 할로겐, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , 및/또는 NR_5R_6 으로 1 내지 7회 치환되거나;

- [0109] 이들 각각이 페닐 또는 나프틸로 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 임의로 치환되고;
- [0110] Ar_1 및 Ar_1' 가 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 또는 그룹(B)인데, 이들 각각이 치환되지 않거나, 할로젠, C_1-C_6 알킬, OR_3 , SR_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 1 내지 7회 치환되거나, 이들 각각이 벤조일, 페닐, 또는 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 임의로 치환된 페닐로 치환되거나;
- [0111] Ar_2 가 페닐렌, 나프틸렌, 페닐렌카보닐, 나프틸렌카보닐, 또는 그룹(C), 그룹(D), 그룹(E) 또는 그룹(F)인데,
- [0112] 삭제
- [0113] 이들 각각이 치환되지 않거나 할로젠, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, 벤질, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는 NR_5R_6 으로 1 내지 6회 치환되고;
- [0114] M이 C_1-C_{20} 알킬렌 또는 C_2-C_{20} 알킬렌인데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단되고 하나 이상의 할로젠, OR_3 , 페닐, 또는 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐로 임의로 치환되고; 또는
- [0115] M이 페닐렌 또는 나프틸렌인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1-C_6 알킬, 페닐, 할로젠, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환되고;
- [0116] X가 직접 결합 또는 -CO-이고;
- [0117] Y가 -O-, -S- 또는 - NR_5 -이고;
- [0118] R_1 이 치환되지 않거나 하나 이상의 수소 또는 페닐로 치환된 C_1-C_6 알킬이거나; R_1 은 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1-6 알킬, 할로젠, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐이거나;
- [0119] R_1 이 C_1-C_6 알콕시 또는 벤질옥시이고;
- [0120] R_2 및 R_2' 가 서로 독립적으로 수소; 치환되지 않은 C_1-C_{20} 알킬, 또는 하나 이상의 할로젠, OR_3 , 페닐, 및/또는 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐로 치환된 C_1-C_{20} 알킬이거나;
- [0121] R_2 및 R_2' 가 C_3-C_8 사이클로알킬이거나; 하나 이상의 -O-로 차단되고/거나 하나 이상의 할로젠, OR_3 , 페닐, 및/또는 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐로 임의로 치환된 C_2-C_{20} 알킬이거나;
- [0122] R_2 및 R_2' 가 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1-C_6 알킬, 페닐, 할로젠, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 페닐이거나;
- [0123] R_2 및 R_2' 가 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1-C_6 알킬, 페닐, OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 치환된 C_2-C_{20} 알카노일 또는 벤조일이거나;
- [0124] R_2 및 R_2' 가 푸릴, 티에닐, 피롤릴 또는 피리딜이고;
- [0125] R_3 이 수소, C_1-C_{20} 알킬 또는 페닐- C_1-C_3 알킬이거나;
- [0126] R_3 이 C_3-C_6 알케녹시, -O(CO)-(C₁-C₄알킬) 또는 -O(CO)-페닐로 치환된 C_1-C_8 알킬이거나;
- [0127] -O(CO)-페닐이거나;
- [0128] R_3 이 하나 이상의 -O-로 차단된 C_2-C_{12} 알킬이거나;
- [0129] R_3 이 C_1-C_8 알카노일이거나, 하나 이상의 C_1-C_6 알킬, 할로젠 및/또는 C_1-C_4 알콕시로 치환 또는 비치환된 벤조일이거나;

[0130] R₃이 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₄알콕시, C₁-C₁₂알킬설페닐, 페닐설페닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂ 및/또는 디페닐아미노로 치환되고;

[0131] R₄가 수소, C₁-C₂₀알킬, 또는 -O(CO)-(C₁-C₄알킬) 또는 -O(CO)-페닐로 치환된 C₁-C₈알킬이거나;

[0132] R₄가 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단된 C₂-C₁₂알킬이거나;

[0133] R₄가 C₁-C₈알카노일이거나; 하나 이상의 C₁-C₆알킬, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬설페닐로 치환 또는 비치환된 벤조 일이거나;

[0134] R₄가 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐-C₁-C₃알킬옥시, 페녹시, C₁-C₁₂알킬설페닐, 페닐설페닐, -N(C₁-C₁₂알킬)₂ 또는 디페닐아미노로 치환되고;

[0135] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₂-C₄하이드록시알킬, C₂-C₁₀알콕시알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, C₁-C₈알카 노일, C₃-C₁₂-알케노일 또는 벤조일이거나;

[0136] R₅ 및 R₆이 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, C₁-C₁₂알킬, 벤조일 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환되 고; 또는

[0137] R₅와 R₆이 함께 C₂-C₈알킬렌인데, 당해 그룹은 -O- 또는 -NR₃-으로 임의로 차단되고 C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알카노일옥 시 또는 벤조일옥시로 임의로 치환된 화합물이다.

[0138] 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 추가의 화합물은

[0139] CH_2 가 $\begin{array}{c} \text{Het}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Het}_2' \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{Het}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ar}_2 \end{array}$ 이고;

[0140] Het₁이 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리딜, 2- 또는 3-벤조티에닐, 또는 2- 또는 3-인돌릴인데,

[0141] 이들 각각이 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬로 치환되고;

[0142] Het₂ 및 Het₂'가 서로 독립적으로 티에닐렌, 피롤릴렌, 벤조티에닐렌, 인돌릴렌 또는 인돌릴렌카보닐인데,

[0143] 이들 각각이 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬로 치환되고;

[0144] Ar₁ 및 Ar₁'가 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 또는 그룹(B)인데, 이들 각각이 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, OR₃, SR₄ 또는 모르폴리노로 치환되고;

[0145] Ar₂가 그룹(C), 그룹(D) 또는 그룹(E)인데, 이들 각각이 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬로 치환되고;

[0146] M이 C₁-C₂₀알킬렌이고;

[0147] X가 직접 결합이고;

[0148] Y가 -O-, -S- 또는 -NR₅-이고;

[0149] R₁이 C₁-C₁₂알킬, 페닐 또는 C₁-8알콕시이고;

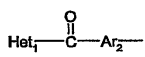
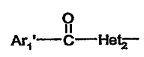
[0150] R₂ 및 R₂'가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬 또는 페닐이고;

[0151] R₃이 C₁-C₂₀알킬이고;

[0152] R₄, R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 C₁-C₂₀알킬 또는 페닐인 화합물이다.

[0153] CH_2 이 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Het}_1-\text{C}-\text{Ar}_2 \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}_1'-\text{C}-\text{Het}_2 \end{array}$ 이고;

- [0154] Het₁이 2-티에닐, 2-푸릴, N-(C₁-C₄알킬)-2-피롤릴, N-(페닐)-2-피롤릴, 4-피리디닐, N-(C₁-C₄알킬)-3-인돌릴 또는 N-(페닐)-3-인돌릴이고,
- [0155] Het₂가 2,5-티에닐렌, 2,5-푸릴렌, N-(C₁-C₄알킬)-2,5-피롤릴렌, N-(페닐)-2,5-피롤릴렌, 5-티에닐렌-2-카보닐, N-(C₁-C₄알킬)-인돌릴렌, N-(C₁-C₄알킬)-인돌릴렌카보닐, 5-푸릴렌-2-카보닐 또는 N-(C₁-C₄알킬)-5-피롤릴렌-2-카보닐 또는 N-(페닐)-5-피롤릴렌-2-카보닐이고;
- [0156] Ar₁ 및 Ar₁'가 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 또는 그룹(B)인데, 이들 각각이 치환되지 않거나 C₁-C₆알킬, 벤조일, OR₃, SR₄, NR₅R₆, 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 1 내지 7회 치환되고;
- [0157] Ar₂가 페닐렌, 페닐렌카보닐, 또는 그룹 (C), (D), (E) 또는 (F)인데, 이들 각각이 치환되지 않거나, C₁-C₆알킬, OR₃, SR₄ 또는 NR₅R₆으로 1 내지 7회 치환되고;
- [0158] X가 직접 결합 또는 -CO-이고;
- [0159] Y가 -S- 또는 -NR₅-이고;
- [0160] R₁이 C₁-C₁₂알킬, 페닐 또는 C₂-C₄알콕시이고;
- [0161] R₂가 수소, C₁-C₈알킬 또는 페닐이고;
- [0162] R₃이 C₁-C₁₂알킬이고;
- [0163] R₄가 C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고;
- [0164] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 C₁-C₁₂알킬 또는 페닐인 화학식 I의 화합물이 추가로 바람직하다.

[0165] Ch₁이  또는  이고;

[0166] Het₁이 티에닐, 특히 2-티에닐이고,

[0167] Het₂가 C₁-C₄알킬로 각각 치환된 피롤릴렌 또는 인돌릴렌이고;

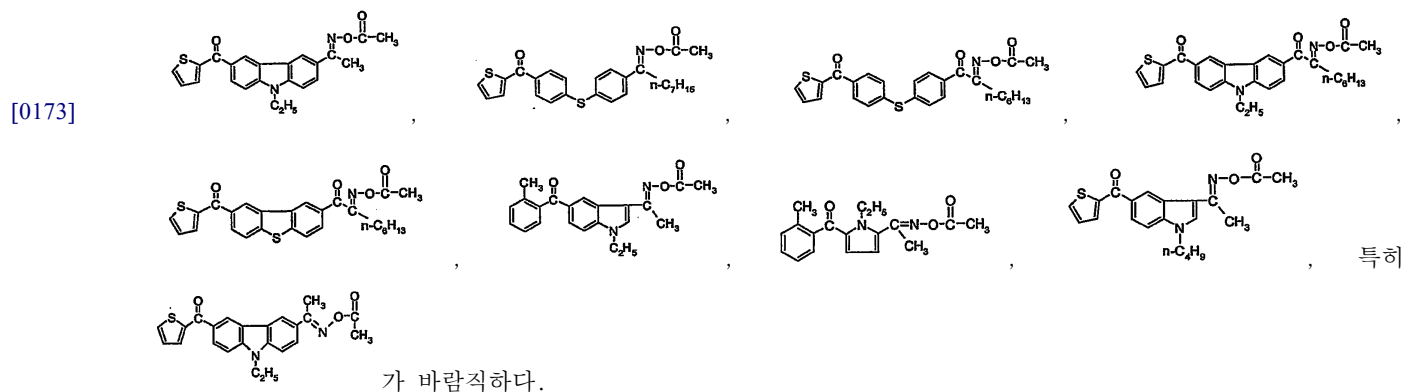
[0168] Ar₁'가 C₁-C₄알킬로 치환된 페닐이고;

[0169] Ar₂가 그룹(C), 그룹(D) 또는 그룹(E), 특히 그룹(C)이고,

[0170] X가 직접 결합이고;

[0171] Y가 -S- 또는 -NR₅-, 특히 -NR₅-이고;

[0172] R₁, R₂ 및 R₅가 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬인 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.

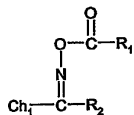


[0174] 본 발명에 따라, 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 화합물은 에틸렌성 불포화 화합물 또는 당해

화합물을 포함하는 혼합물의 광증합용 광개시제로서 사용될 수 있다.

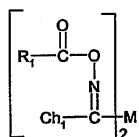
[0175] 따라서, 본 발명의 또 다른 주제는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 광증합성 화합물(a) 및 광개시제로서 하나 이상의 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및/또는 화학식 IV의 화합물(b)을 포함하는 광증합성 조성물에 관한 것이다.

[0176] 화학식 I



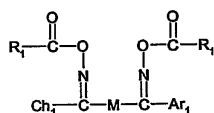
[0177]

[0178] 화학식 II



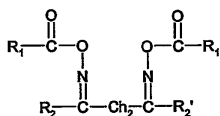
[0179]

[0180] 화학식 III



[0181]

[0182] 화학식 IV



[0183]

[0184] 위의 화학식 I 내지 화학식 IV에서,

[0185] CH_1 은 $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-$, $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}_2$, $\text{Ar}_1'-\text{C}(=\text{O})-\text{Het}_2-$ 또는 $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Het}_2-$ 이고;

[0186] CH_2 는 $\text{O}=\text{C}(\text{Het}_2-)(\text{Het}_2'-)$ 또는 $\text{O}=\text{C}(\text{Het}_2-)(\text{Ar}_2-)$ 이고;

[0187] Het_1 은 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 피리딜, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아지닐, 2- 또는 3-벤조푸릴, 2- 또는 3-벤조티에닐, 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 2- 또는 3-인돌릴, 인다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 프탈라지닐, 퀴녹살리닐, 프테리디닐 또는 비티에닐인데,

[0188] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질 및/또는 페녹시카보닐로 1 내지 7회 치환되거나;

[0189] 이들 각각은 페닐, 또는 하나 이상의 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 임의로 치환된 페닐로 치환되거나;

[0190] 이들 각각은 C_2 - C_{12} 알콕시카보닐에 의해 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 임의로 차단되고 하나 이상의 하이드록시 그룹으로 임의로 치환되고; 또는

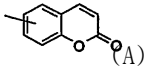
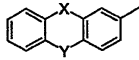
[0191] 이들 각각은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는 NR_5R_6 (여기서, 치환체 OR_3 , SR_4 또는 NR_5R_6 은 상기 헤테로방향족 환의 추가의 치환체와 함께 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 5원 또는 6원 환을 임의로 형성한다)으로 치환되거나;

[0192] 이들 각각은 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환 또는 비치환된 벤조일 또는 C_1 - C_8 알카노일로 치환되고;

[0193] Het_2 및 Het_2' 는 서로 독립적으로 푸릴렌, 티에닐렌, 피롤릴렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 이속사졸릴렌, 피리딜렌, 피라지닐렌, 피리다지닐렌, 트리아지닐렌, 벤조푸릴렌, 벤조티에닐렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 프탈라지닐렌, 퀴녹살리닐렌, 프테리디닐렌, 비티에닐렌, 푸릴렌카보닐, 티에닐렌카보닐, 피롤릴렌카보닐, 이미다졸릴렌카보닐, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌카보닐, 옥사졸릴렌카보닐, 피리딜렌카보닐, 피라지닐렌카보닐, 피리다지닐렌카보닐, 트리아지닐렌카보닐, 벤조푸릴렌카보닐, 벤조티에닐렌카보닐, 벤조티아졸릴렌카보닐, 벤조티아디아졸릴렌카보닐, 인돌릴렌카보닐, 인다졸릴렌카보닐, 퀴놀릴렌카보닐, 이소퀴놀릴렌카보닐, 프탈라지닐렌카보닐, 퀴녹살리닐렌카보닐, 프테리디닐렌카보닐 또는 비티에닐렌카보닐인데,

[0194] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , 및/또는 NR_5R_6 으로 1 내지 7회 치환되거나;

[0195] 이들 각각은 페닐 또는 나프틸로 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 및/또는 NR_5R_6 으로 임의로 치환되고;

[0196] Ar_1 및 Ar_1' 는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 벤조일, 나프토일, 또는 그룹  (A) 또는  (B)인데,

[0197] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질 및/또는 페녹시카보닐로 1 내지 7회 치환되거나;

[0198] 이들 각각은 페닐, 또는 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환된 페닐로 치환되거나;

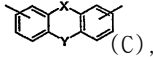
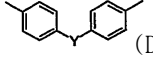
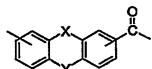
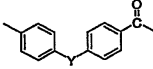
[0199] 이들 각각은 C_2 - C_{12} 알콕시카보닐로 치환되는데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 임의로 차단되고/거나 하나 이상의 하이드록시 그룹으로 임의로 치환되고; 또는

[0200] 이들 각각은 하나 이상의 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노로 치환되거나;

[0201] 이들 각각은 OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , NR_5R_6 , 모르폴리노 및/또는 디메틸모르폴리노(여기서, 치환체 OR_3 , SR_4 또는 NR_5R_6 은 상기 페닐 환의 추가의 치환체와 함께 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 5 또는 6원 환을 임의로 형성한다)로 임의로 치환된 C_1 - C_8 알카노일 또는 벤조일로 치환되거나;

[0202] 단, (i) 화학식 I에서, CH_1 이 $Ar_1'-C(=O)-Het_2$ 이고, Ar_1' 가 페닐이고, Het_2 가 5-페닐-4,3-이속사졸릴렌이고, R_2 가 페닐인 경우, R_1 은 페닐이 아니고;

[0203] (ii) 화학식 I에서, CH_1 이 $Het_1-C(=O)-$ 이고, Het_1 이 2-티에닐이고, R_2 가 페닐인 경우, R_1 은 페닐이 아니고;

[0204] Ar_2 는 페닐렌, 나프틸렌, 페닐렌카보닐, 나프틸렌카보닐, 또는 그룹 , ,  (E) 또는  (F)인데,

[0205] 이들 각각은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, 벤질, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 및/또는

NR₅R₆으로 1 내지 6회 치환되고;

- [0206] M은 C₁-C₂₀알킬렌 또는 C₂-C₂₀알킬렌인데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단되고 하나 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환된 페닐로 임의로 치환되고; 또는
- [0207] M은 페닐렌 또는 나프틸렌인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환되고;
- [0208] X는 직접 결합, -O-, -S-, -NR₅- 또는 -CO-이고;
- [0209] Y는 -O-, -S-, -NR₅-, -CO- 또는 -CH₂-이고;
- [0210] R₁은 수소 또는 C₃-C₈사이클로알킬이거나; 하나 이상의 할로젠, 페닐 및/또는 CN으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬이거나;
- [0211] R₁은 C₂-C₅알케닐; 또는 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 할로젠, CN, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환 또는 비치환된 페닐이거나;
- [0212] R₁은 C₁-C₈알콕시, 벤질옥시; 또는 하나 이상의 C₁-C₆알킬 및/또는 할로젠으로 임의로 치환된 페녹시이거나;
- [0213] R₂ 및 R₂'는 서로 독립적으로 수소; 치환되지 않은 C₁-C₂₀알킬; 또는 하나 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 및/또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환된 페닐로 치환된 C₁-C₂₀알킬이거나;
- [0214] R₂ 및 R₂'는 C₃-C₈사이클로알킬이거나; 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단되고/거나 하나 이상의 할로젠, OR₃, 페닐, 및/또는 OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환된 페닐로 임의로 치환된 C₂-C₂₀알킬이거나;
- [0215] R₂ 및 R₂'는 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, 할로젠, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환 또는 비치환된 페닐이거나;
- [0216] R₂ 및 R₂'는 하나 이상의 C₁-C₆알킬, 페닐, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환환 또는 비치환된 벤조일 또는 C₂-C₂₀알카노일이거나;
- [0217] R₂ 및 R₂'는 C₂-C₁₂알콕시카보닐인데, 당해 그룹은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 임의로 차단되고/거나 하나 이상의 하이드록시 그룹으로 임의로 치환되고; 또는
- [0218] R₂ 및 R₂'는 치환되지 않거나 C₁-C₆알킬, 할로젠, 페닐, OR₃, SR₄ 및/또는 NR₅R₆으로 치환된 페녹시카보닐이거나;
- [0219] R₂ 및 R₂'는 CN, -CONR₅R₆, NO₂, C₁-C₄할로알킬, S(O)_m-C₁-C₆알킬, 또는 C₁-C₁₂알킬 또는 SO₂-C₁-C₆알킬로 임의로 치환된 S(O)_m-페닐이거나;
- [0220] R₂ 및 R₂'는 C₁-C₁₂알킬로 임의로 치환된 SO₂O-페닐이거나;
- [0221] R₂ 및 R₂'는 푸릴, 티에닐, 피롤릴 또는 피리딜이고;
- [0222] m은 1 또는 2이고;
- [0223] R₃은 수소, C₁-C₂₀알킬 또는 페닐-C₁-C₃알킬이거나;
- [0224] R₃은 -OH, -SH, -CN, C₃-C₆알케녹시, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄알킬), -O(CO)-(C₁-C₄알킬), -O(CO)-페닐, -(CO)OH 및/또는 -(CO)O(C₁-C₄알킬)로 치환된 C₁-C₈알킬이거나;
- [0225] R₃은 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단된 C₂-C₁₂알킬이거나;
- [0226] R₃은 -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈알킬), C₁-C₈알카노일, C₂-C₁₂알케닐, C₃-C₆알케노일 또는 C₃-C₈사이클로알킬이거나;

- [0227] R_3 은 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 할로젠, OH 및/또는 C_1 - C_4 알콕시로 치환 또는 비치환된 벤조일이거나;
- [0228] R_3 은 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 할로젠, OH, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 페녹시, C_1 - C_{12} 알킬설펜, 페닐설펜, $-N(C_1-C_{12}알킬)_2$ 및/또는 디페닐아미노로 치환되고;
- [0229] n 은 1 내지 20이고;
- [0230] R_4 는 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_3 - C_8 사이클로알킬 또는 페닐- C_1 - C_3 알킬이거나;
- [0231] R_4 는 -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 알케녹시, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4알킬)$, $-O(CO)-(C_1-C_4알킬)$, $-O(CO)$ -페닐, $-(CO)OH$ 또는 $-(CO)O(C_1-C_4알킬)$ 로 치환된 C_1 - C_8 알킬이거나;
- [0232] R_4 는 하나 이상의 -O- 또는 -S-로 차단된 C_2 - C_{12} 알킬이거나;
- [0233] R_4 는 $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8알킬)$, C_1 - C_8 알카노일, C_2 - C_{12} 알케닐 또는 C_3 - C_6 알케노일이거나;
- [0234] R_4 는 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬, 할로젠, OH, C_1 - C_4 알콕시 또는 C_1 - C_4 알킬설펜으로 치환 또는 비치환된 벤조일이거나;
- [0235] R_4 는 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, 할로젠, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 페닐- C_1 - C_3 알킬옥시, 페녹시, C_1 - C_{12} 알킬설펜, 페닐설펜, $-N(C_1-C_{12}알킬)_2$, 디페닐아미노, $-(CO)O(C_1-C_8알킬)$, $-(CO)-C_1-C_8알킬$ 또는 $(CO)N(C_1-C_8알킬)_2$ 로 치환되고;
- [0236] R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_4 하이드록시알킬, C_2 - C_{10} 알콕시알킬, C_2 - C_5 알케닐, C_3 - C_8 사이클로알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_1 - C_8 알카노일, C_3 - C_{12} -알케노일 또는 벤조일이거나;
- [0237] R_5 및 R_6 은 페닐 또는 나프틸인데, 당해 그룹은 치환되지 않거나, C_1 - C_{12} 알킬, 벤조일 또는 C_1 - C_{12} 알콕시로 치환되고; 또는
- [0238] R_5 와 R_6 은 함께 C_2 - C_8 알킬렌인데, 당해 그룹은 -O-, -S- 또는 $-NR_3$ -으로 임의로 차단되고/거나 하이드록시, C_1 - C_4 알콕시, C_2 - C_4 알카노일옥시 또는 벤조일옥시로 임의로 치환된다.
- [0239] 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV의 바람직한 화합물은 위에서 정의한 바와 같다.
- [0240] 상기 조성물은 광개시제(b)에 추가로 하나 이상의 추가의 광개시제(c) 및/또는 기타 첨가제(d)를 포함할 수 있다.
- [0241] 불포화 화합물(a)은 하나 이상의 올레핀계 이중결합을 포함할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중결합을 함유한 단량체의 예로는 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노 아크릴레이트가 있거나 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노 메타크릴레이트가 있으며, 예를 들면, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트가 있다. 실리콘 아크릴레이트가 유리하다. 기타 다른 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트), 비닐 에테르(예: 이소부틸 비닐 에테르), 스티렌, 알킬스티렌, 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드가 있다.
- [0242] 두 개 이상의 이중결합을 함유한 단량체의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트가 있다.
- [0243] 비교적 고분자량(올리고머)의 다불포화 화합물의 예는 아크릴레이트화 에폭시 수지, 아크릴레이트-, 비닐 에스테르- 또는 에폭시-그룹을 함유한 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르가 있다. 불포화 올리고머의 또 다른 예는 대개 말레인산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지가 있다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머를 사용하거나, 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄,

폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄를 갖는 말레에이트-말단 올리고머를 사용할 수 있다. 특히 적합한 것은 비닐 에테르 그룹을 갖는 올리고머와 국제특허공보 W0제90/01512호에 기재된 중합체의 배합물이다. 그러나, 비닐 에테르와 말레산-관능화 단량체의 공중합체 또한 적합하다. 이러한 종류의 불포화 올리고머 또한 예비중합체로 언급될 수 있다.

[0244] 특히 적합한 예는 에틸렌성 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르, 및 직쇄 또는 측쇄 그룹에 에틸렌성 불포화 그룹을 갖는 중합체이며, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 함유한 중합체 및 공중합체, 및 이러한 중합체 하나 이상의 혼합물이 있다.

[0245] 불포화 카복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및 불포화 지방산(예: 리놀렌산 또는 올레산)이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0246] 적합한 폴리올은 방향족이며, 특히 적합한 것은 지방족 및 지환족 폴리올이다. 지방족 폴리올의 예는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 노볼락 및 레졸이 있다. 폴리에폭사이드의 예로는 상기 언급된 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기재로 한 것이다. 기타 적합한 폴리올은 중합체 직쇄 또는 측쇄 그룹에 하이드록실 그룹을 함유한 중합체 및 공중합체이고, 이의 예는 폴리비닐 알코올 및 이의 공중합체, 또는 폴리하이드록시알킬 메타크릴레이트 또는 이의 공중합체가 있다. 추가의 적합한 폴리올은 하이드록실 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르이다.

[0247] 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨과 같이 바람직하게는 탄소원자를 2 내지 12개 갖는 알킬렌디올이 있다.

[0248] 폴리올은 하나의 카복실산 또는 다른 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 전체적으로 에스테르화될 수 있으며, 일부 에스테르에서 자유 하이드록실 그룹이 변성될 수 있는데, 예를 들면, 다른 카복실산과 함께 에테르화되거나 에스테르화될 수 있다.

[0249] 에스테르의 예는 다음과 같다:

[0250] 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스-이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물.

[0251] 성분(a)로서 또한 적합한 것은 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아마이드이다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소프로네디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)- 또는 디(β -아미노프로폭시)에탄이 있다. 다른 적합한 폴리아민은 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아마이드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드,

비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N[(β -하이드록시-에톡시)에틸]아크릴아미드가 있다.

- [0252] 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산으로부터 유도되거나 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산의 일부는 다른 디카복실산으로 대체될 수 있다. 이들은 에틸렌성 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 또한, 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카복실산으로부터 유도되거나 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민, 특히 비교적 장쇄, 예를 들면, 탄소원자 6 내지 20개를 갖는 것으로부터 유도된다. 폴리우레탄의 예는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트로 이루어진 것 및 불포화 디올 또는 포화 디올로 이루어진 것이 있다.
- [0253] 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 갖는 중합체가 마찬가지로 공지되어 있다. 이들은, 예를 들면, 노볼락을 기재로 한 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물이거나 비닐 알코올, 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체이거나, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [0254] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 갖는 다른 적합한 중합체는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제 624826호에 따라, 주쇄, 또는 분자의 에스테르 그룹에 연결된 광중합성 측쇄 그룹을 갖는 용매 용해성 또는 알칼리 용해성 폴리이미드 전구체(예: 폴리(아미드산 에스테르) 화합물)가 있다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 다관능성 (메트)아크릴레이트와 같은 임의의 반응성 화석제, 및 신규 광개시제와 제형화되어, 감광성이 높은 폴리이미드 전구체 레지스트를 제조할 수 있다.
- [0255] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 어떠한 원하는 혼합물로도 사용될 수 있다. 폴리올(메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0256] 성분(a)의 예는 또한 에폭시 화합물과 불포화 모노카복실산의 반응 생성물과 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻은 수지(예: 일본 특허공보 제6-1638호에 기재된 감광성 화합물 및 UCB 케미칼스의 EB9696, 니폰 카야쿠 캅파니 리미티드의 KAYARAD TCR1025와 같은 시판품), 또는 카복실 그룹 함유 수지와 α , β -불포화 이중결합 및 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물 사이에 형성된 부가 반응 생성물[예: 다이셀 인더스트리즈, 리미티드(Daicel Industries, Ltd.)가 제조한 ACA200M]과 같이 분자 구조 속에 두 개 이상의 에틸렌성 불포화 그룹 및 한 개 이상의 카복실 관능기를 갖는 중합체 또는 올리고머가 있다.
- [0257] 분자내에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 카복실산 그룹을 갖는 화합물을 성분(a)로서 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.
- [0258] 화석제로서, 일관능성 또는 다관능성 에틸렌성 불포화 화합물 또는 이의 혼합물이 상기 조성물의 고체 부분을 기준으로 70중량%까지 상기 조성물에 포함될 수 있다.
- [0259] 불포화 화합물(a)은 또한 비-광중합성, 필름-형성 성분과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적으로 건조된 중합체이거나 이의 유기 용매, 예를 들면, 니트로셀룰로즈 또는 셀룰로즈 아세토부티레이트 속의 용액일 수 있다. 그러나 이들은 또한 화학적으로 및/또는 열적으로 경화성인 수지(예: 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 및 멜라민 수지)일 뿐만 아니라 폴리이미드 전구체일 수 있다. 동시에 열경화성 수지를 사용하는 것은 제1단계에서 광중합시키고 제2단계에서 열 후처리에 의해 가교시키는 하이브리드 시스템으로 알려진 시스템에 사용하는 데 중요하다.
- [0260] 본 발명은 또한 성분(a)로서 물 속에 유화 또는 용해된 하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물을 함유한 조성물을 제공한다. 이러한 방사선 경화성 수성 예비 중합체 분산액의 많은 변형물은 구입이 가능하다. 예비 중합체 분산액은 물과 여기에 분산된 하나 이상의 예비 중합체의 분산액인 것으로 이해된다. 여기서 물의 농도는, 예를 들면, 5 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 방사선 경화성 예비 중합체 또는 예비 중합체 혼합물의 농도는, 예를 들면, 95 내지 20중량%, 특히 70 내지 40중량%이다. 이들 조성물에서 물과 예비 중합체의 함은 각각의 경우에 100이고 보조제 및 첨가제가 용도에 따라 다양한 양으로 첨가된다.
- [0261] 물 속에 분산되고 또한 흔히 용해된 방사선 경화성 필름-형성 예비 중합체는 공지되어 있고 자유 라디칼에 의해 개시될 수 있으며, 예를 들면, 예비 중합체 100g당 중합성 이중결합 함량이 0.01 내지 1.0mol이고, 예를 들면, 400 이상 특히 500 내지 10000의 평균 분자량을 갖는 일관능성 또는 다관능성 에틸렌성 불포화 예비 중합체의 수성 예비 중합체 분산액이다. 그러나 좀 더 고분자량을 갖는 예비 중합체가 또한 용도에 따라 고려될 수 있다. 예를 들면, 유럽 특허공보 제12339호에 기재된 바와 같은, 중합성 C-C 이중결합 및 10 이하의 산가(acid number)를 갖는 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중결합을 함유한 폴리에테르, 분자당 두 개 이상의 에폭사이드 그

를 함유한 폴리에폭사이드와 한 개 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카복실산의 하이드록실-함유 반응 생성물, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 및 α, β -에틸렌성 불포화 아크릴 라디칼을 함유한 아크릴 공중합체가 이용된다. 마찬가지로 이들 예비 중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한 적합한 것은 600 이상의 평균 분자량, 0.2 내지 15%의 카복실 그룹 함량 및 예비 중합체 100g당 중합성 C-C 이중결합 0.01 내지 0.8mol의 함량을 갖는 중합성 예비 중합체의 티오에테르 부가물로서 유럽 특허공보 제33896호에 기재된 중합성 예비 중합체이다. 특정 알킬(메트)아크릴레이트 중합체를 기초로 한 다른 적합한 수성 분산액이 유럽 특허공보 제41125호에 기재되어 있으며 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수분산성 방사선 경화성 예비 중합체가 독일 특허공보 제2936039호에서 찾아 볼 수 있다.

[0262]

이들 방사선 경화성 수성 예비 중합체 분산액에 함유될 수 있는 추가의 첨가제는 분산 조제, 유화제, 산화 방지제(예: 2,2-티오비스(4-메틸-6-3급 부틸페놀) 또는 2,6-디-3급 부틸페놀), 광안정제, 염료, 안료, 충전제, 예를 들면, 유리 또는 알루미늄, 예를 들면, 탈크, 석고, 규산, 금홍석, 카본 블랙, 산화아연, 산화철, 반응촉진제, 균전제, 윤활제, 습윤제, 증점제, 무광제, 소포제 및 기타 안료 분야에서의 통상적인 조제를 포함한다. 적합한 분산 조제는 고분자량이고 극성 그룹을 함유한 수용성 유기 화합물이며, 예를 들면, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈 또는 셀룰로즈 에테르가 있다. 사용될 수 있는 유화제는 비이온성 유화제이며, 필요한 경우 이온성 유화제도 사용될 수 있다.

[0263]

특수한 경우, 두 개 이상의 신규 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 물론, 공지된 광개시제(c)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 -아미노아세토페논, 예를 들면, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모폴리노에탄, (4-모폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈(예: 디메틸 벤질 케탈), 페닐글라이옥살산 에스테르 및 이의 유도체, 이량체성 페닐글라이옥살산 에스테르, 디아세틸, 퍼에스테르(예: 유럽 특허공보 제126541호에 기재된 벤조페논 테트라카복실산 퍼에스테르), 모노아실 포스핀 옥사이드(예: 2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드), 비스아실포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시-벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜틸)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디벤톡시페닐포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 할로메틸트리아진(예: 2-[2-(4-메톡시-페닐)-비닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시-페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시-나프틸)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-(1,3-벤조디옥솔-5-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(4-(펜틸옥시)페닐)에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(3-메틸-2-푸라닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(5-메틸-2-푸라닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(2,4-디메톡시-페닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 2-[2-(2-메톡시-페닐)에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]-트리아진, 2-[2-(4-이소프로필옥시-페닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]-트리아진, 2-[2-(3-클로로-4-메톡시-페닐)-에테닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]-트리아진, 2-[2-브로모-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]-트리아진, 2-[2-클로로-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]-트리아진, 2-[3-브로모-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]-트리아진, 2-[3-클로로-4-N,N-디(에톡시카보닐메틸)아미노-페닐]-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진, 또는 예를 들면, 문헌[참조: G. Buhr, R. Dammel and C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269(1989)] 및 유럽 특허공보 제0262788호에 기재된 할로메틸-트리아진, 미국 특허공보 제4371606호 및 제4371607호에 기재된 것과 같은 할로메틸-옥사졸 광개시제, 문헌[참조: E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490(1993)]에 기재된 것과 같은 1,2-디설펜, 헥사아릴비스이미다졸 및 헥사아릴비스이미다졸/보조 개시제 시스템(예: 2-머캅토벤즈티아졸과 배합된 오르토-클로로헥사페닐-비스이미다졸), 비스아크리딘 유도체, 예를 들면, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 페로세늄 화합물, 또는 티타노센(예: 비스(사이클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)티타늄]과의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0264]

신규 광개시제 시스템이 혼성 시스템으로 사용되는 경우 신규 자유 라디칼 경화제 이외에, 양이온성 광개시제, 퍼옥사이드 화합물(예: 벤조일 퍼옥사이드 및 미국 특허 제4,950,581호, 컬럼 19, 17-25행에 기재된 퍼옥사이드), 미국 특허 제4950581호, 컬럼 18, 60행부터 컬럼 19, 10행에 기재된 방향족 설포늄-, 포스포늄- 또는 요오도늄 염, 사이클로펜타디에닐-아렌-철(II) 착염(예: (η^6 -이소-프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)-

철(II) 헥사플루오로포스페이트) 또는 유럽 특허공보 제780729호에 기재된 것과 같은 옥심 설펜산 에스테르가 사용된다. 또한, 유럽 특허공보 제497531호 및 제441232호에 기재된 것과 같은 피리디늄 및 (이소)퀴놀리늄 염이 신규 광개시제와 혼합하여 사용될 수 있다.

[0265] 또한, 신규 광개시제는 단독으로 또는 다른 공지된 광개시제 및 감광제와 혼합하여 물 속의 분산액 또는 유액 또는 수용액의 형태로 사용될 수 있다.

[0266] 본 발명은 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물 이외에 하나 이상의 α-아미노케톤, 특히 (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모폴리노에탄을 함유한 조성물에 관한 것이다.

[0267] 당해 광중합성 조성물은 일반적으로 고체 조성물을 기준으로 광개시제를 0.05 내지 25중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10중량%, 특히 0.01 내지 5중량% 함유한다. 광개시제의 혼합물이 사용되는 경우, 총량은 첨가된 모든 광개시제의 합을 의미한다. 따라서 당해 총량은 광개시제(b)의 양 또는 광개시제(b)와 광개시제(c)를 합한 양을 의미한다.

[0268] 광개시제 이외에 광중합성 혼합물은 여러 가지 첨가제(d)를 포함할 수 있다. 당해 첨가제의 예는 조기 중합반응을 방지해 주는 열억제제가 있으며, 당해 억제제의 예는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체적으로 장애된 페놀(예: 2,6-디-3급 부틸-p-크레졸)이 있다. 음지(dark)에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들면, 구리 화합물(예: 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트), 인 화합물(예: 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 프리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트), 4급 암모늄 화합물(예: 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드) 또는 하이드록실아민 유도체(예: N-디에틸하이드록실아민)를 사용할 수 있다. 중합반응 동안 대기 산소를 차단하기 위해, 중합체에 용해되지 않는 파라핀 또는 왁스와 유사한 형태의 물질을 중합반응을 시작할 때 가하여 투명 표면층을 형성하여 공기의 내입을 방지할 수 있다. 또한 피복물 상부에 산소-불침투성 층(예: 폴리(비닐알코올-코-비닐 아세테이트)을 도포할 수 있다. 소량으로 첨가될 수 있는 광안정제는 UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐-벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 형이다. 당해 화합물은 입체적으로 장애된 아민(HALS)을 사용하거나 사용하지 않으면서 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

[0269] 이러한 UV 흡수제 및 광안정제의 예는 다음과 같다:

[0270] 1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급 부틸-5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아미-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α, α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-(2-(2-에틸-헥실-옥시)카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸의 트랜스에스테르화 생성물; 및 [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂ (여기서, R은 3'-3급 부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다).

[0271] 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.

[0272] 3. 치환되거나 치환되지 않은 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급 부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레소시놀, 비스(4-3급 부틸벤조일)레소시놀, 벤조일레소시놀, 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.

[0273] 4. 아크릴레이트, 예를 들면, 이소옥틸 또는 에틸 α-시아노-β,β-디페닐 아크릴레이트, 메틸 α-카보메톡시신

나메이트, 부틸 또는 메틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카복시메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.

[0274] 5. 입체 장애 아민, 예를 들면, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 석시네이트, 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-하이드록시피페리딘 및 석신산의 축합 생성물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사-메틸렌디아민 및 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 니트로트리아세테이트, 테트라키스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄 테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸-피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질) 말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 석시네이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-모폴리노-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-트리아진 및 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-트리아진 및 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.

[0275] 6. 옥살아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급 부틸옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급 부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐리드, N,N'-비스-(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급 부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급 부틸옥사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물.

[0276] 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.

[0277] 8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스-(2,4-디-3급 부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,4-디-3급 부틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,6-디-3급 부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-이소데실옥시 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스-(2,4,6-트리-3급 부틸페닐) 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비틸 트리포스파이트, 테트라키스-(2,4-디-3급 부틸페닐)-4,4'-바이페닐렌 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.

[0278] 광중합을 촉진하기 위해 성분(d)로서 아민(예: 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 2-에틸헥실-p-디메틸아미노벤조에이트, 옥틸-파라-N,N-디메틸아미노벤조에이트, N-(2-하이드록시에틸)-N-메틸-파라-톨루이딘 또는 마이클러(Michler) 케톤을 첨가할 수 있다. 아민의 작용은 벤조페논 형의 방향족 케톤을 첨가함으로써 강화될 수 있다. 산소 스캐빈저로 사용될 수 있는 아민의 예는 유럽 특허공보 제339841호에 기재된 것과 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이 있다. 기타 촉진제, 보조개시제 및 자동산화제는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제48123호, 영국 특허공보 제2180358호 및 일본 공개특허공보 제(평)6-68309호에 기재된 것과 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드, 포스포늄 염, 포스포늄 옥사이드 또는 포

스핀이 있다.

[0279] 또한, 성분(d)로서, 본 발명에 따르는 조성물에 당해 분야에 통상적인 연쇄이동제를 첨가할 수 있다. 연쇄이동제의 예는 머캅탄, 아민 및 벤조티아졸이 있다.

[0280] 또한 스펙트럼 감광성을 이동 또는 확장해 주는 감광제 또는 보조 개시제를 성분(d)로서 추가로 첨가하여, 광중합을 촉진시킬 수 있다. 이들은 특히 방향족 화합물, 예를 들면, 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 쿠마린 및 페노티아진 및 이의 유도체 및 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 로다닌, 캄포르퀴논, 에오신, 로다민, 에리트로신, 크산텐, 티오크산톤, 아크리딘(예: 9-페닐아크리딘), 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)헵탄, 시아닌 및 메로시아닌 염료가 있다.

[0281] 이러한 화합물의 구체적인 예는:

[0282] 1. 티오크산톤

[0283] 티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시-카보닐티오크산톤, 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-페닐설푸릴티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카보닐]-티오크산톤, 1,3-디메틸-2-하이드록시-9H-티오크산톤-9-온 2-에틸헥실에테르, 1-에톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모폴리노에틸)-티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸-티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티오크산톤, 2-모폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모폴리노메틸티오크산톤, 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;

[0284] 2. 벤조페논

[0285] 벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 4-메톡시 벤조페논, 4,4'-디메톡시 벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)-벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(메틸에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오펜)-벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)-벤조페논, 4-(4-톨릴티오)-벤조페논, 1-[4-(4-벤조일-페닐설풀)-페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-설포닐)-프로판-1-온, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 일수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논 및 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸-벤젠메탄아미늄 클로라이드;

[0286] 3. 쿠마린

[0287] 쿠마린 1, 쿠마린 2, 쿠마린 6, 쿠마린 7, 쿠마린 30, 쿠마린 102, 쿠마린 106, 쿠마린 138, 쿠마린 152, 쿠마린 153, 쿠마린 307, 쿠마린 314, 쿠마린 314T, 쿠마린 334, 쿠마린 337, 쿠마린 500, 3-벤조일 쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로-쿠마린, 3,3'-카보닐-비스[5,7-디(프로폭시)-쿠마린], 3,3'-카보닐-비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐-비스(7-디에틸아미노-쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 5,7-디에톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디프로폭시쿠마린, 7-디메틸아미노-3-페닐쿠마린, 7-디에틸아미노-3-페닐쿠마린, 및 일본 공개특허공보 제 09-179299-A호 및 제 09-325209-A호에 기재된 쿠마린 유도체(예: 7-[(4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일)아미노]-3-페닐쿠마린);

[0288] 4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린

[0289] 3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린 및 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌

-β-나프토티아졸린;

[0290] 5. 로다닌

[0291] 4-디메틸아미노벤잘로다닌, 4-디에틸아미노벤잘로다닌, 3-에틸-5-(3-옥틸-2-벤조티아졸리닐리덴)-로다닌, 일본 공개특허공보 제08-305019-A호에 기재된 화학식 [1], [2] 및 [7]의 로다닌 유도체;

[0292] 6. 기타 화합물

[0293] 아세트페논, 3-메톡시아세트페논, 4-페닐아세트페논, 벤질, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈알데히드, 단실 산 유도체, 9,10-안트라퀴논, 안트라센, 피렌, 아미노피렌, 페릴렌, 페난트렌, 페난트렌퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 쿠르쿠민, 크산톤, 티오마이클러 케톤, α-(4-디메틸아미노벤질리덴) 케톤(예: 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜타논), 2-(4-디메틸아미노-벤질리덴)-인단-1-온, 3-(4-디메틸아미노-페닐)-1-인단-5-일-프로페논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, 페노티아진, 메틸페노티아진, 아민(예: N-페닐글라이신), 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부톡시에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노아세트페논, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(디메틸아미노)에틸벤조에이트 및 폴리(프로필렌글리콜)-4-(디메틸아미노)벤조에이트.

[0294] 추가의 첨가제(d)로서 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 또는 쿠마린 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 감광제 화합물을 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

[0295] 특히, 착색된(예를 들면, 이산화티탄으로 착색된) 조성물에 감광제를 첨가함으로써, 또한 열적 조건 아래에서 자유 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)와 같은 아조 화합물, 트리아젠, 디아조 설파이드, 펜타자디엔 또는 퍼옥시 화합물[예: 예를 들면, 유럽 특허공보 제245639호에 기재된 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트(예: 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드)]을 첨가함으로써 경화공정을 보조할 수 있다.

[0296] 본 발명에 따르는 조성물은 추가의 첨가제(d)로서 광환원성 염료(예: 크산텐-, 벤조크산텐-, 벤조티오크산텐-, 티아진-, 피로닌-, 포르피린- 또는 아크리딘 염료) 및/또는 광 조사에 의해 개열될 수 있는 트리할로젠메틸 화합물을 함유할 수 있다. 유사한 조성물이, 예를 들면, 유럽 특허공보 제445624호에 기재되어 있다.

[0297] 유동 향상제 및 접착 촉진제와 같은 당해 분야에 알려진 또 다른 첨가제가 성분(d)로서 첨가될 수 있는데, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-머캅토프로필트리메톡시실란이 있다. 첨가제(d)에 대한 추가의 예는 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤제, 균전제, 분산제, 응집방지제, 산화방지제 또는 충전제가 있다.

[0298] 두껍고 착색된 피복물을 경화시키기 위해, 예를 들면, 미국 특허 제5,013,768호에 기재된 것과 같은 유리 미세구체 또는 분말상 유리 섬유를 첨가하는 것이 적절하다.

[0299] 첨가제(첨가제들)의 선택은 피복 분야 및 당해 분야에 요구되는 특성에 따라 결정된다. 상기 첨가제는 당해 분야에서 통상적이며, 이에 따라 각 용도에서의 일반적인 양으로 첨가된다.

[0300] 결합제(e) 역시 신규 조성물에 첨가될 수 있다. 이는 광중합성 화합물이 액상 또는 점성 물질인 경우 특히 유용하다. 당해 결합제의 함량은, 예를 들면, 고형분 함량 전체를 기준으로 2 내지 98중량%, 바람직하게는 5 내지 95중량%, 특히 20 내지 90중량%일 수 있다. 당해 결합제의 선택은 피복 분야, 및 수성 용매계 및 유기 용매계에서의 현상(development) 능력, 기관에 대한 접착력 및 산소에 대한 민감성과 같은 당해 분야에 요구되는 특성에 따라 결정된다.

[0301] 적합한 결합제의 예는 분자량이 약 2,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 5,000 내지 1,000,000인 중합체가 있다. 알칼리 현상 결합제의 예는 에틸렌성 불포화 카복실산[예: (메트)아크릴산, 2-카복시에틸(메트)아크릴산, 2-카복시프로필(메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산 및 푸마르산 및 ω-카복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트]을 (메트)아크릴산의 에스테르[예: 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메

트)아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-메틸 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트]; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로스티렌, 비닐벤질 글리시딜 에스테르, 4-비닐피리딘과 같은 비닐 방향족 화합물; (메트)아크릴아미드 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-부톡시메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드와 같은 아미드 형 불포화 화합물; 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등과 같은 폴리올레핀 형 화합물; 메타크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 케톤, 모노-2-[(메트)아크릴로일옥시]에틸 석시네이트, N-페닐말레이미드, 말산 무수물, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 피발레이트, N,N-디메틸아미노에틸 비닐 에테르, 디알릴아민, 폴리스티렌 거대단량체, 또는 폴리메틸(메트)아크릴레이트 거대단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체와 공중합하여 얻은, 통상적으로 공지된 공중합체와 같은, 부가 그룹으로서 카복실산을 갖는 아크릴성 중합체가 있다. 공중합체의 예는 아크릴산 또는 메타크릴산과, 또는 스티렌 또는 치환된 스티렌, 페놀계 수지(예: 노볼락), (폴리)하이드록시스티렌과 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 공중합체, 및 알킬 아크릴레이트 및 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 하이드록시스티렌의 공중합체가 있다. 공중합체의 바람직한 예는 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌의 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/하이드록시에틸 메타크릴레이트의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/부틸 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/하이드록시페닐 메타크릴레이트의 공중합체가 있다. 용매 현상 결합제 중합체의 예는 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(벤질메타크릴레이트-코-하이드록시에틸메타크릴레이트-코-메타크릴산), 폴리(벤질메타크릴레이트-코-메타크릴산); 셀룰로즈 에스테르 및 셀룰로즈 에테르(예: 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 아세토부티레이트, 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈); 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포름알, 재생 고무, 폴리에테르(예: 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란); 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 공중합체, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와 비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디파미드)와 같은 중합체, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)와 같은 폴리에스테르 및 폴리이미드 결합제 수지가 있다. 본 발명에서 폴리이미드 결합제 수지는 용매 용해성 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체(예: 폴리(암산))일 수 있다.

[0302] 결합제 중합체(e)로서 메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체를 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다. 또한 관심을 끄는 것은 특히 컬러 필터에 사용하기 위한, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제10-171119-A호에 기재된, 중합체성 결합제 성분이다.

[0303] 광중합성 조성물은 여러 목적으로 사용될 수 있는데, 예를 들면, 인쇄용 잉크(예: 스크린 인쇄용 잉크, 오프셋 잉크 또는 플렉서용 인쇄용 잉크), 투명 마감제, 목재 또는 금속에 백색 또는 착색된 마감제, 분말 피복재, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱용 피복재, 빌딩표지 및 거리표지용 일광-경화성 피복재로서; 광학 재생 기술, 홀로그래픽 기록재, 화상 기록 기술용으로; 또는 유기 용매 또는 수성 알칼리로 현상될 수 있는 인쇄 기판의 제조를 위해; 스크린 인쇄용 마스크의 제조용으로; 치아 충전 조성물, 접착제, 감압 접착제, 적층 수지로서; 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, 전기도금 레지스트, 또는 영구 레지스트, 습식 및 건식 필름으로서; 광구조화 유전체로서; 인쇄 회로판 및 전기회로용으로; 다양한 디스플레이 제품에 필요한 컬러 필터 및 스페이서를 제조하거나 플라즈마 디스플레이 패널 및 전기 발광 디스플레이의 제조 공정에서 구조물 형성하기 위한 레지스트로서(예: 미국 특허 제5,853,446호, 유럽 특허공보 제863534호, 일본 공개특허공보 제09-244230-A호, 일본 공개특허공보 제10-62980-A호, 일본 공개특허공보 제08-171863-A호, 미국 특허 제5,840,465호, 유럽 특허공보 제855731호, 일본 공개특허공보 제05-271576-A호, 일본 공개특허공보 제05-67405-A호에 기재됨); 광학 스위치, 광학격자(간섭격자), 광회로의 제조용으로; 집중 경화(투과 모듈에서의 UV 경화) 또는, 예를 들면, 미국 특허 제4,575,330호에 기재된 것과 같은 3차원 리소그래피 기술에 의한 3차원 용품의 제조용으로; 복합재(예를 들면, 필요한 경우, 유리 섬유 및/또는 기타 섬유 및 다른 조제를 함유할 수 있는 스티렌성 폴리에스테르) 및 기타 층이 두꺼운 조성물의 제조를 위해; 전자소자 및 집적회로의 피복 또는 봉지용으로; 또는 광섬유의 피복물로서; 또는 광학렌즈(예: 콘택트 렌즈 또는 프레즈넬 렌즈)의 제조용으로 사용될 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물은 또한 의료 장비, 보조기구 또는 이식체의 제조에 적합하다. 또한, 본 발명에 따르는 조성물은, 예를 들면, 독일 특허공보 제19700064호 및 유럽 특허공보 제678534호에 기재된 것과 같은, 열방향성(thermotropic) 특성을 갖는 겔을 제

조하는 데 적합하다.

- [0304] 본 발명의 공개시제는 또한 홀로그래피 데이터 저장 시스템의 구성물에 적합하다. 홀로그래피 데이터 저장 시스템은 바람직하게는 저굴절률 매트릭스 전구체 및 고굴절률 광중합성 단량체의 매트릭스 네트워크로 구성된다. 미디어 매트릭스는 "용해된" 및 미반응된채로 남아 있는 광중합성 단량체의 존재하에 가교결합된 네트워크로서 수득되는 동일 반응계내 중합에 의해 형성된다. 미반응 광중합성 단량체를 함유하는 매트릭스는 또한 기타 수단에 의해, 예를 들면, 광반응성 액체 단량체가 균질하게 분포되는 고형 수지 매트릭스 물질을 사용함으로써 형성될 수 있다. 이어서, 단색성 노출은 홀로그래피 패턴을 발생시키며, 이는 빛 강도 분포에 딸, 고형 예비형성 매트릭스에서 광반응성 단량체를 중합시킨다. 미반응 단량체(여기서, 광 강도는 최소이다)가 매트릭스를 통해 확산되고, 굴절률 모듈은 단량체의 굴절률과 매트릭스 사이의 차이와 단량체의 상대 용적 분획에 의해 측정한다. 기록층의 두께는 1mm의 두께까지의 수 μm 의 범위내이다. 이러한 두께운 홀로그래피 데이터 저장층 때문에, 기록층으로의 노출 깊이에 따라 광중합도가 가능한 한 작음을 보증하도록 레이저 과장에서 층 투명성을 유지하기 위해, 공개시제가 높은 광반응성과 저흡수도를 함할 것이 요구된다.
- [0305] 신규 광개시제는 추가로 유화 중합, 필 중합 또는 현탁 중합용 개시제, 액정 단량체 및 올리고머의 규칙 상태를 고정하기 위한 중합 개시제 또는 유기 재료 위에 염료를 고정하기 위한 개시제로서 사용될 수 있다.
- [0306] 피복 물질에서, 일불포화 단량체를 추가로 포함할 수 있는 다불포화 단량체와 전단량체의 혼합물 역시 흔히 사용된다. 예비 중합체는 피복 필름의 특성을 그대로 제공하며, 숙련가는 예비 중합체를 변형시켜 경화된 필름의 특성을 바꿀 수 있다. 다불포화 단량체는 필름을 불용성으로 만드는 가교제로서 작용한다. 일불포화 단량체는 용매를 사용할 필요가 없는, 점성을 감소시키는 데 사용되는 반응성 희석제로서 작용한다.
- [0307] 불포화 폴리에스테르 수지는 일반적으로 일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 이성분 계로 사용된다. 포토레지스트의 경우에는, 특정 이성분 계가 흔히 사용되며, 예를 들면, 독일 특허공보 제2308830호에 기재된 것과 같은 폴리말레이미드, 폴리찰콘 또는 폴리이미드가 있다.
- [0308] 신규 광개시제 및 이들의 혼합물은 또한 방사-경화성 분말 피복재의 중합에 사용할 수 있다. 분말 피복재는 고체 수지 및 반응성 이중결합을 함유한 단량체(예: 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이들의 혼합물)를 기초로 한다. 자유 라디칼 UV 경화성 분말 피복재는, 예를 들면, 문헌[참조: "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, M. Wittig and Th. Gohmann]에 기재된 조성물과 같이, 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴아미드(예를 들면, 메틸 메틸아크릴아미도글리콜레이트) 및 신규 자유 라디칼 광개시제와 혼합하여 조성될 수 있다. 분말 피복재는 또한, 예를 들면, 독일 특허공보 제4228514호 및 유럽 특허공보 제636669호에 기재된 것과 같은 결합제를 포함할 수 있다. 자유 라디칼 UV 경화성 분말 피복재는 또한 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에스테르 및 신규 광개시제(또는 광개시제 혼합물)와 혼합하여 조성될 수 있다. 또한, 분말 피복재는, 예를 들면, 독일 특허공보 제4228514호 및 유럽 특허공보 제636669호에 기재된 것과 같은 결합제를 함유할 수 있다. UV 경화성 분말 피복재는 추가로 백색 또는 착색된 안료를 함유할 수 있다. 예를 들면, 경화된 분말 피복재에 우수한 은폐력을 제공하기 위해 바람직하게는 루타일티타늄 디옥사이드를 50중량% 이하의 농도로 사용할 수 있다. 이 과정은 보통 분말을 기관(예를 들면, 금속 또는 목재) 위에 정전기 또는 정마찰 분무하고, 가열하여 분말을 용융시켜서 매끄러운 필름을 형성한 후, 예를 들면, 중압 수은 램프, 할로겐화 금속 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 자외선 및/또는 가시광선으로 피복물을 방사-경화시키는 것을 포함한다. 방사-경화성 분말 피복재가 이와 대비되는 열경화성 피복재에 비해 특히 유리한 점은, 분말 입자를 용융시킨 후의 유동 시간을 지연시켜서 매끄러운 고품택 피복물의 형성을 보장할 수 있다는 것이다. 열경화성 계와는 대조적으로, 방사-경화성 분말 피복재는 이들의 수명이 단축되는 부작용이 없이 보다 낮은 온도에서 용융되도록 조성될 수 있다. 이러한 이유 때문에 이들은 또한 목재 또는 플라스틱과 같은 감열성 기관을 위한 피복재로서 적합하다. 신규 광개시제 시스템에 추가하여, 분말 피복 조성물은 또한 UV 흡수제를 포함할 수 있다. 적절한 UV 흡수제의 예는 위에서 언급한 항목 1 내지 8번에 기재되어 있는 것이다. 신규한 광개시제를 포함하는 조성물은, 예를 들면, 보수 재료 및 퍼티 재료로서 사용될 수 있다.
- [0309] 신규 광경화성 조성물은 예를 들면, 모든 종류의 기관, 예를 들면, 목재, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 특히 필름 형태의 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로즈 아세테이트와 같은 플라스틱, 및 보호층을 도포하거나 화상 노광(imagewise exposure) 방식에 의해 화상을 형성하고자 하는 목적으로 사용되는 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂ 와 같은 금속에 대한 피복 물질로 적합하다.
- [0310] 신규 방사선 민감성 조성물은 또한 상당히 높은 감광성을 가지며, 팽창없이 수성 알칼리성 매질에서 현상될 수

있는 네가티브형(negative) 레지스트로 피복될 수 있다. 이들은 블록판 인쇄, 평판 인쇄, 그라비아용 인쇄용지 또는 스크린 인쇄용지의 제조, 블록판 원고의 제조(예를 들면, 점자책의 제조), 우표의 제조, 화학적 밀링에서의 사용 또는 집적회로의 제조에서의 미세 레지스트에 적합하다. 당해 조성물은 컴퓨터 칩, 인쇄 기관 및 기타 전기 또는 전자 소자의 제조에서 광패턴성 유전체 층 또는 유전체 피복물, 캡슐화 물질 및 격리 피복물로서도 사용될 수 있다. 가능한 층 지지체 및 피복 기관의 공정 조건은 매우 다양하다.

[0311] 신규 조성물은 또한 감광성 열경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 솔더 레지스트를 형성하는 방법에 관한 것이며, 더욱 특히 인쇄 회로판의 제조, 금속 제품의 정밀 제작, 유리 및 석제품의 에칭, 플라스틱 제품의 양각 및 인쇄 기관의 제조용 물질로서 유용한, 특히 인쇄 회로판용 솔더 레지스트로서 유용한 신규 감광성 열경화성 수지 조성물 및 패턴을 갖춘 광마스크를 통해 수지 조성물 층을 화학선에 선택적으로 노광시키고, 층의 비노광 부분을 현상하는 단계에 의해 솔더 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

[0312] 솔더 레지스트는 용융된 납납이 패턴 형성과 무관한 부분에 접촉되는 것을 방지하고 회로 기관을 보호하기 위한 목적으로 인쇄 회로판의 일정 부분을 납땜할 때 사용되는 물질이다. 따라서 고접착성, 내열연성, 납땜 온도에 대한 내성, 내용매성, 내알칼리성, 내산성 및 도금내성과 같은 특성을 보유하는 것이 요구된다.

[0313] 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 우수한 열안정성을 가지며 산소에 의한 억제(inhibit)에 대해 충분한 내성이 있기 때문에, 예를 들면, 유럽 특허공보 제320264호에 기재된 것과 같은, 컬러 필터 또는 컬러 모자이크 시스템을 제조하는 데 특히 적합하다. 컬러 필터는 일반적으로 LCD, 영사 시스템 및 이미지 센서를 제조하는 데 사용된다. 컬러 필터는, 예를 들면, 텔레비전 수신기, 비디오 모니터 또는 컴퓨터의 디스플레이 및 이미지 스캐너, 평판 패널 디스플레이 기술 등에서 사용될 수 있다.

[0314] 컬러 필터는 일반적으로 유리 기관 위에 적색, 녹색, 청색 화소 및 흑색 매트릭스를 형성함으로써 제조된다. 당해 공정에서 본 발명에 따르는 광경화성 조성물이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 사용 방법은, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 적색, 녹색, 청색의 염료 및 안료를 첨가하고, 당해 조성물로 기관을 피복하며, 피막을 단기간 열처리하여 건조시키고, 피막을 화학선에 노광시켜서 패턴을 형성한 다음, 이 패턴을 알칼리성 현상 수용액에서 현상시키고, 임의로 열처리하는 것을 포함한다. 따라서 당해 공정으로, 순서에 상관없이 원하는 대로 적색, 녹색, 청색으로 착색된 피복물을 각 피막의 상부에 연속적으로 적층함으로써, 적색, 녹색 및 청색 화소를 갖는 컬러 필터 층을 제조할 수 있다.

[0315] 현상은 중합되지 않은 영역을 적합한 알칼리성 현상용액으로 세척함으로써 실시된다. 이 공정을 반복하여, 여러가지 색을 갖는 화상을 형성한다.

[0316] 적어도 하나 이상의 화소를 투명 기관 위에 형성하고, 상기 화소가 형성되지 않는 투명 기관의 면을 노광시키는 공정에 따른 본 발명의 감광성 수지 조성물에서, 상기 화소는 광-차폐 마스크로 응용될 수 있다. 이 경우, 예를 들면, 전체 노광이 이루어진 경우, 마스크의 위치 조정이 불필요하며 위치 편차에 대한 우려가 제거된다. 그리고 상기 화소가 형성되지 않은 부분 전체를 경화시키는 것이 가능하다. 이 경우, 광-차폐 마스크를 부분적으로 사용함으로써 상기 화소가 형성되지 않은 부분의 일부를 현상하고 제거하는 것 또한 가능하다.

[0317] 어떠한 경우에서도 이전에 형성된 화소와 후에 형성된 화소 사이에 어떠한 겹도 형성되지 않기 때문에, 본 발명의 조성물은, 예를 들면, 컬러 필터용 형성 물질로 적합하다. 구체적으로 설명하면, 적색, 녹색, 청색의 색소, 염료 및 안료가 본 발명의 감광성 수지 조성물에 첨가되고, 화상을 형성하는 공정을 반복하여 적색, 녹색 및 청색 화소를 형성한다. 그 후, 예를 들면, 흑색 색소, 염료 및 안료가 첨가된 감광성 수지 조성물이 전체 표면 위에 제공된다. 이 위에 전체 노광(또는 광-차폐 마스크를 통한 부분 노광)을 제공하여 적색, 녹색 및 청색 화소 사이의 전체 공간(또는 광-차폐 마스크의 일부 영역을 제외한 모든 공간)에 걸쳐 흑색 화소를 형성할 수 있다.

[0318] 감광성 수지 조성물을 기관 위에 피복하고 건조시키는 공정에 추가하여, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 또한 층 전이 물질로도 사용될 수 있다. 즉 감광성 수지 조성물은 임시지지체, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 산소-차폐층/박리층 또는 박리층/산소-차폐층이 제공된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에, 직접 층별로 제공된다. 일반적으로 제조시 보호를 위해, 합성 수지로 만든 제거 가능한 커버 시트가 그 위에 적층된다. 또한 알칼리 용해성 열가소성 수지 층 및 중간 층이 임시 지지체 위에 제공되고, 그 위에 추가로 감광성 수지 조성물 층이 제공되는 층 구조가 도포될 수 있다(일본 공개특허공보 제5-173320-A호).

[0319] 상기 커버 시트는 사용 과정에서 제거되고 감광성 수지 조성물 층이 영구 지지체 위에 적층된다. 그 후 산소-차폐층/박리층이 제공될 때 당해 층과 임시 지지체 사이에 박리를 실시하고, 박리층/산소-차폐층이 제공될 때

박리층과 산소-차폐층 사이에 박리를 실시하며, 박리층 또는 산소-차폐층 중 어느 것이 제공되지 않을 때 임시 지지체와 감광성 수지 조성물 사이에 박리를 실시한 후 임시 지지체를 제거한다.

- [0320] 금속 지지체, 유리, 세라믹 및 합성 수지 필름이 컬러 필터용 지지체로 사용될 수 있다. 투명하고 우수한 치수 안정성을 갖는 유리 및 합성 수지 필름이 특히 바람직하다.
- [0321] 감광성 수지 조성물 층의 두께는 보통 0.1 내지 50 μm , 특히 0.5 내지 5 μm 이다.
- [0322] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 알칼리 용해성 수지 또는 알칼리 용해성 단량체 또는 올리고머를 함유하고 또한 여기에 소량의 수산화성 유기 용매를 첨가하여 제조된 현상 용액을 포함하는 경우, 알칼리성 물질의 묽은 수 용액은 본 발명의 감광성 수지 조성물을 위한 현상 용액으로 사용될 수 있다.
- [0323] 적합한 알칼리성 물질의 예는 알칼리 금속 하이드록사이드(예: 수산화나트륨 및 수산화칼륨), 알칼리 금속 카보네이트(예: 탄산나트륨 및 탄산칼륨), 알칼리 금속 비카보네이트(예: 중탄산나트륨 및 중탄산칼륨), 알칼리 금속 실리케이트(예: 규산나트륨 및 규산칼륨), 알칼리 금속 메타실리케이트(예: 메타규산나트륨 및 메타규산칼륨), 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 모르폴린, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드(예: 테트라메틸암모늄 하이드록사이드) 또는 인산삼나트륨을 포함한다. 알칼리성 물질의 농도는 0.01 내지 30 중량%이고 pH는 바람직하게는 8 내지 14이다.
- [0324] 물과 혼화되는 적합한 유기용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, ϵ -카프로락톤, γ -부틸로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, ϵ -카프로락탐 및 N-메틸-피롤리디논을 포함한다. 물과 혼화되는 상기 유기 용매의 농도는 0.1 내지 30중량%이다.
- [0325] 또한 널리 공지된 계면활성제가 첨가될 수 있다. 당해 계면활성제의 농도는 바람직하게는 0.001 내지 10중량%이다.
- [0326] 본 발명의 감광성 조성물은 또한 알칼리성 화합물을 함유하지 않고 둘 이상의 용매 혼합물을 포함한 유기 용매로 현상될 수 있다. 적합한 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, ϵ -카프로락톤, γ -부틸로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, ϵ -카프로락탐 및 N-메틸-피롤리디논을 포함한다. 투명한 용액이 생성되고 감광성 조성물의 노광되지 않은 영역의 충분한 용해성이 유지되는 수준까지, 이들 용매에 물을 임의로 첨가할 수 있다.
- [0327] 현상 용액은 당해 분야의 숙련가에게 공지된 모든 형태, 예를 들면, 베쓰(bath) 용액, 퍼들(puddle) 용액 또는 분무 용액의 형태로 사용될 수 있다. 감광성 수지 조성물 층의 미경화된 부분을 제거하기 위해 회전 브러시로 문지르거나 젖은 스폰지로 문지르는 것과 같은 방법을 병용할 수 있다. 일반적으로 현상용액의 온도는 바람직하게는 실온 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다. 현상 시간은 감광성 수지 조성물의 종류, 현상 용액의 알칼리도 및 온도, 유기 용매가 첨가되는 경우 당해 유기 용매의 종류 및 농도에 따라 가변적이다. 일반적으로 10초 내지 2분이다. 현상 공정 후 세정 단계를 추가하는 것이 가능하다.
- [0328] 현상 공정 후 바람직하게는 최종 열처리가 실시된다. 따라서 노광에 의해 광중합되는 층(이하, 광경화층이라 한다)을 갖는 지지체를 전기로 또는 건조기에서 가열하거나, 광경화층을 적외선 램프로 조사하거나 가열판에서 가열한다. 가열 온도 및 시간은 사용된 조성물 및 형성된 층의 두께에 따라 다르다. 일반적으로 가열은 바람직하게는 약 120 내지 약 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 약 5 내지 약 60분 동안 실시된다.
- [0329] 착색된 컬러 필터 레지스트 조성물을 포함하는, 본 발명에 따르는 조성물에 포함될 수 있는 안료는 바람직하게 가공된 안료, 예를 들면, 아크릴 수지, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 말레산 및 에틸 셀룰로즈 수지로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 수지에 안료를 미세하게 분산시켜서 제조된, 분말상 또는 페이스트상 제품이다.

- [0330] 적색 안료는, 예를 들면, 안트라퀴논형 안료 단독, 디케토피롤로피롤형 안료 단독, 이의 혼합물 또는 이들 중의 적어도 하나 및 디스아조형 황색 안료 또는 이소인돌린형 황색 안료로 이루어진 혼합물, 특히 C.I. 피그먼트 레드 177 단독, C.I. 피그먼트 레드 254 단독, 또는 적어도 하나의 C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 254 및 C.I. 피그먼트 옐로우 83 또는 C.I. 피그먼트 옐로우 139로 이루어진 혼합물을 포함한다(C.I.는 당해 분야의 숙련가에 공지된 있고 널리 이용되고 있는 색지수를 의미한다). 추가의 안료의 적합한 예는 C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 222, 242, 244, 255, 264, 272 및 C.I. 피그먼트 옐로우 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 및 C.I. 피그먼트 오렌지 43이 있다.
- [0331] 적색 염료의 예는 C. I. 솔벤트 레드 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230, C. I. 디렉트 레드 20, 37, 39, 44, 및 C. I. 애시드 레드 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198, C. I. 베이직 레드 12, 13, C. I. 디스퍼스 레드 5, 7, 13, 17 및 58이다. 적색 염료는 황색 및/또는 오렌지색 염료를 함하여 사용할 수 있다.
- [0332] 녹색 안료는, 예를 들면, 할로겐화 프탈로시아닌형 안료 단독 또는 당해 안료와 디스아조형 황색 안료, 퀴논 프탈론형 황색 안료 또는 금속 착체와의 혼합물로서, 특히 C.I. 피그먼트 그린 7 단독, C.I. 피그먼트 그린 36 단독, 또는 적어도 하나의 C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36 및 C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 138 또는 C.I. 피그먼트 옐로우 150으로 이루어진 혼합물을 포함한다. 기타 적합한 녹색 안료는 C.I. 피그먼트 그린 15, 25 및 37이다. 적합한 녹색 안료의 예는 C.I. 애시드 그린 3, 9, 16, C. I. 베이직 그린 1 및 4이다.
- [0333] 적합한 청색 안료의 예는 프탈로시아닌형 안료 단독 또는 이것과 디옥사진형 보라색 안료와의 배합물로서, 예를 들면, C.I. 피그먼트 블루 15:6 단독, C.I. 피그먼트 블루 15:6과 C.I. 피그먼트 바이올렛 23의 배합물이 포함된다. 청색 안료의 또 다른 예는 C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 16, 22, 28 및 60이다. 기타 적합한 안료는 C. I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 및 C. I. 오렌지 73이다. 적합한 블루 염료의 예는 C. I. 솔벤트 블루 25, 49, 68, 78, 94, C. I. 디렉트 블루 25, 86, 90, 108, C. I. 애시드 블루 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158, 161, C.I. 베이직 블루 1, 3, 9, 25, 및 C.I. 디스퍼스 블루 198이다.
- [0334] 흑색 매트릭스 광중합체 조성물의 안료는 바람직하게는 카본 블랙, 티타늄 블랙 및 산화철로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 적어도 하나 포함한다. 그러나 전체적으로 흑색을 나타내는 기타 안료의 혼합물 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, C.I. 피그먼트 블랙 1, 7 및 31이 단독으로 또는 배합되어 사용될 수 있다.
- [0335] 컬러 필터에 사용되는 염료의 기타 예로는 C. I. 솔벤트 옐로우 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C. I. 디스퍼스 옐로우 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201, C. I. 디렉트 옐로우 1, 11, 12, 28, C. I. 애시드 옐로우 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C. I. 베이직 옐로우 1, C. I. 솔벤트 바이올렛 13, 33, 45, 46, C. I. 디스퍼스 바이올렛 22, 24, 26, 28, C. I. 애시드 바이올렛 49, C. I. 베이직 바이올렛 2, 7, 10, C. I. 솔벤트 오렌지 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99, C. I. 애시드 오렌지 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74, C. I. 디렉트 오렌지 1, C. I. 디스퍼스 오렌지 5, C. I. 디렉트 브라운 6, 58, 95, 101, 173, C. I. 애시드 브라운 14, C. I. 솔벤트 블랙 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 및 46이다.
- [0336] 컬러 필터의 제조의 어느 특정한 경우에서, 보색 칼라, 옐로우, 자홍색, 청록색 및 임의로 그린은 레드, 그린 및 블루 대신에 사용된다. 이러한 유형의 컬러 필터용 옐로우로서, 위에서 언급한 옐로우 안료 및 염료가 사용될 수 있다. 자홍색에 적합한 착색제의 예는 C. I. 피그먼트 레드 122, 144, 146, 169, 177, C. I. 피그먼트 바이올렛 19 및 23이다. 청록색의 예로는 알루미늄 프탈로시아닌 안료, 티타늄 프탈로시아닌 안료, 코발트 프탈로시아닌 안료 및 주석 프탈로시아닌 안료이다.
- [0337] 어느 색의 경우에서도, 두 개 이상의 안료의 배합물 또한 사용될 수 있다. 컬러 필터 제품에서 특히 적합한 것은, 상기 언급된 안료를 수지에 미세하게 분산시켜서 제조된 분말상 가공된 안료이다.
- [0338] 총 고형 성분(여러 색의 안료 및 수지)에서의 안료의 농도는, 예를 들면, 5 내지 80중량%, 특히 20 내지 45중량%이다.
- [0339] 컬러 필터 레지스트 조성물의 안료는 바람직하게는 평균 입자 직경이 가시광선 파장(400 내지 700nm)보다 작다. 특히 바람직하게는 평균 안료 직경이 100nm 미만이다.

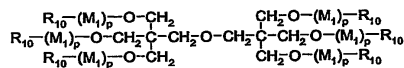
- [0340] 필요한 경우, 감광성 조성물에서 안료를 분산제로 전처리하여 액상 조성물에서의 안료의 분산 안정성을 개선시킴으로써, 안료를 안정시킬 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따르는 컬러 필터 레지스트 조성물은, 성분(a)와 같은, 적어도 하나의 중합성 단량체성 화합물을 추가로 함유한다.
- [0341] 에틸렌성 불포화 화합물(a)은 하나 이상의 올레핀성 이중결합을 포함한다. 이는 저(단량체성) 또는 고(올리고머성) 분자 피상으로 구성될 수 있다. 이중결합을 포함하는 화합물의 예로는 (메트)아크릴산, 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노알킬(메트)아크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, 3급 부틸, n-프로필, 이소프로필, n-헥실, 사이클로헥실, 2-에틸헥실, 이소보닐, 벤질, 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시프로필, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 글리세롤, 페녹시에틸, 메톡시디에틸렌 글리콜, 에톡시디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리시딜, N,N-디메틸아미노에틸, 및 N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트이다. 기타 예로는 (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 예를 들면, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드, 및 N-(메트)아크릴로일모르폴린, 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트), 비닐 에테르(예: 이소부틸 비닐 에테르), 스티렌, 알킬-, 하이드록시- 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다.
- [0342] 상대적으로 고분자 피상(올리고머)의 다불포화 화합물의 예로는 에틸렌성 불포화 카복시레이트를 포함하는 폴리 에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르 및 폴리아미드이다.
- [0343] 특히 적합한 예로는 에틸렌성 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르이다.
- [0344] 불포화 카르복시산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및 불포화 지방산(예: 리놀렌산 또는 올레산)이 포함된다. 바람직한 것은 아크릴산 및 메타크릴산이다.
- [0345] 적합한 폴리올은 방향족이며, 특히 적합한 것은 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예로는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 노볼락 및 레졸을 들 수 있다. 지방족 및 지환족 폴리올의 예로는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜; 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜; 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리에탄올아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨 모노옥살레이트, 디펜타에리트리톨; 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 펜타에리트리톨의 에테르; 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 디펜타에리트리톨의 에테르; 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판 및 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌이다. 다른 적합한 폴리올은 중합체 쇄 또는 측쇄 그룹에 하이드록시 그룹을 함유한 중합체 및 공중합체이고, 이의 예로는 비닐 알콜 또는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 또 다른 폴리올은 하이드록시 말단 그룹을 가진 에스테르 및 우레탄이다.
- [0346] 폴리올은 하나의 카복실산 또는 다른 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 전체적으로 에스테르화될 수 있으며, 일부 에스테르에서 자유 하이드록실 그룹이 개질될 수 있는데, 예를 들면, 다른 카복실산과 함께 에테르화되거나 에스테르화될 수 있다.
- [0347] 폴리올을 기본으로 한 에스테르의 예는 다음과 같다:
- [0348] 트리메틸올프로판 트리 (메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리 (아크릴로일옥시프로필) 에테르, 트리메틸올에탄 트리 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리 (메트)아크릴레이트 모노옥살레이트, 디펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타 (메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 모노(2-하이드록시에틸) 에테르, 트리펜타에리트리톨 옥타(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올

다이타코네이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 올리고에스테르 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 다이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스다이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타다이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사다이타코네이트, 에틸렌 글리콜 다이타코네이트, 프로필렌 글리콜 다이타코네이트, 1,3-부탄디올 다이타코네이트, 1,4-부탄디올 다이타코네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디타코네이트, 소르비톨 테트라다이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디크로토네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디크로토네이트, 펜타에리트리톨 디크로토네이트, 에틸렌 글리콜 디말레에이트 티에틸렌 글리콜 디말레에이트, 펜타에리트리톨 디말레에이트, 소르비톨 테트라말레에이트, 또는 이들의 혼합물이다.

[0349] 기타 예로는 화학식 XII 및 화학식 XIII의 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨 유도체이다.

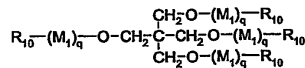
화학식 XII

[0350]



화학식 XIII

[0351]



[0352] 위의 화학식 XII 및 화학식 XIII에서,

[0353] M_1 은 $-(CH_2CH_2O)-$ 또는 $-(CH_2CH(CH_3)O)-$ 이고,

[0354] R_{10} 은 $-COCH=CH_2$ 또는 $-COC(CH_3)=CH_2$ 이고,

[0355] p 는 0 내지 6(전체 p : 3 내지 24)이고,

[0356] q 는 0 내지 6이다(전체 q : 2 내지 16).

[0357] 폴리에폭사이드의 예로는 위에서 언급한 폴리올 및 에피클로로히드린을 기본으로 한 화합물이다. 전형적인 예로는 비스(4-글리시딜옥시페닐) 메탄, 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-글리시딜옥시페닐)-플루오렌, 비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐] 메탄, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(2-글리시딜-옥시에톡시) 페닐] 플루오렌, 비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(2-글리시딜옥시프로폭시)페닐]플루오렌, 페놀과 크로졸 노볼락의 글리시딜 에테르이다.

[0358] 폴리에폭사이드를 기본으로 한 성분(a)의 전형적인 예로는 2,2-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시)페닐]프로판, 9,9-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시) 프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-((2-하이드록시-3-아크릴옥시)프로폭시에톡시)페닐]플루오렌, 및 노볼락과 (메트)아크릴산을 기본으로 하는 에폭시 수지의 반응 생성물이 있다.

[0359] 위에서 언급한 폴리올 또는 폴리에폭사이드를 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 비닐 알콜과 같은 하이드록시 그룹을 갖는 불포화 화합물과 반응시켜 수득한 폴리에테르는 성분(a)로서 사용될 수 있다.

[0360] 성분(a)로서 또한 적합한 것은 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아마이드이다. 이러한 폴리아민의 예로는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)- 또는 디(β -아미노프로폭시)에탄이 있다. 기타 적합한 폴리아민은, 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체와 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고머이다. 이러한 불포화 아마이드의 예로는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄,

β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N[(β -하이드록시-에톡시)에틸]아크릴아미드가 있다.

[0361] 기타 예로는 하이드록시 그룹을 갖는 불포화 화합물 및 폴리이소시아네이트로부터 유도되거나 폴리이소시아네이트, 폴리올, 및 하이드록시 그룹을 갖는 불포화 화합물로부터 유도된 불포화 우레탄이다.

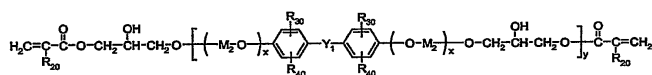
[0362] 기타 예로는 폴리에스테르, 폴리아미드, 또는 측쇄에 에틸렌성 불포화 그룹을 갖는 폴리우레탄이다. 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산으로부터 유도되거나 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산의 일부는 다른 디카복실산으로 대체될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산으로부터 유도되거나 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민, 특히 비교적 장쇄 화합물, 예를 들면, 탄소원자를 6 내지 20개 갖는 것으로부터 유도된다. 폴리우레탄의 예는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트로 이루어진 것과 불포화 디올 또는 각각 포화 디올로 이루어진 것이 있다.

[0363] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 갖는 다른 적합한 중합체는, 예를 들면, 유럽 특허공보 제 624826호에 따라, 주쇄 또는 분자의 에스테르 그룹에 연결된 광중합성 측쇄 그룹을 갖는 용매 용해성 또는 알칼리 용해성 폴리이미드 전구체(예: 폴리(암산 에스테르) 화합물)가 있다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 다관능성 (메트)아크릴레이트와 같은 임의의 반응성 희석제 및 신규 광개시제와 조성되어, 감광성이 높은 폴리이미드 전구체 레지스트를 제조할 수 있다.

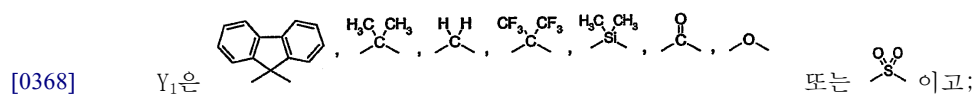
[0364] 성분(a)의 추가의 예로는 또한 페놀 또는 크레졸 노볼락 에폭시 수지와 불포화 모노카복실산, 예를 들면, 시판 제품[예: EB9696, UCB 케미칼스; KAYARAD TCR1025, 니폰 가야쿠 캄파니 리미티드]와 반응시켜 수득한 수지와 같이 분자 구조내에 하나 이상의 카복시 작용기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화 그룹을 갖는 중합체 또는 올리고머이다. 폴리염기산 무수물의 예로는 말레산 무수물, 석신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 글루타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 디글리콜산 무수물, 이미노디아세트산 무수물, 1,1-사이클로펜탄디아세트산 무수물, 3,3-디메틸글루타르산 무수물, 3-에틸-3-메틸글루타르산 무수물, 2-페닐글루타르산 무수물, 호모프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 클로렌드산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논 테트라카복실산 이무수물, 비페닐 테트라카복실산 이무수물, 및 비페닐에테르 테트라카복실산 이무수물이 포함된다.

[0365] 기타 예로는 화학식 XIV의 화합물 및 하나 이상의 위에서 언급한 폴리염기산 무수물의 축중합 반응 및/또는 첨가 반응으로부터의 생성물이다.

[0366] [화학식 XIV]



[0367] 위의 화학식 XIV에서,



[0369] R_{20} 은 수소 또는 메틸이고,

[0370] R_{30} 및 R_{40} 은 서로 독립적으로 수소, 메틸, Cl 또는 Br이고,

[0371] M_2 는 치환되거나 치환되지 않는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

[0372] x 는 0 내지 5이고,

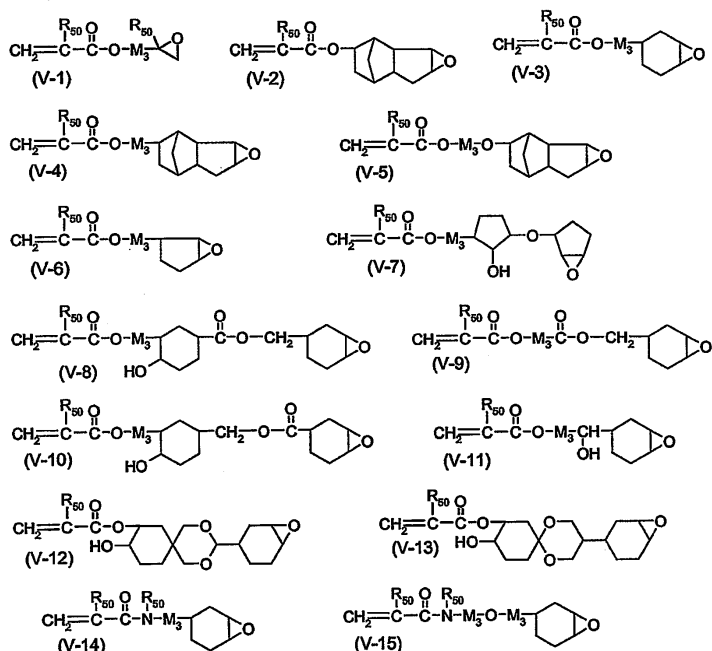
[0373] y 는 1 내지 10이다.

[0374] 바람직한 광중합성 조성물은 성분(a)로서 분자내에 두 개 이상의 에틸렌성 불포화 결합과 하나 이상의 카복실산을 갖는 화합물, 특히 에폭시 그룹 함유 불포화 화합물을 카복실산 그룹 함유 중합체의 카복시 그룹 일부에 가하여 수득한 반응 생성물 또는 하나 이상의 폴리염기산 무수물로 아래에 나타난 화합물의 반응 생성물을 포함한다. 추가의 바람직한 성분(a)은 화학식 XIV의 화합물을 포함한다.

[0375] 추가의 예로는 에폭시 그룹 함유 불포화 화합물을 카복실산 그룹 함유 중합체의 카복시 그룹 일부에 가하여 수득한 반응 생성물이다. 카복실산 함유 중합체로서, 위에서 언급한 결합제 중합체는 불포화 카복실산 화합물을

하나 이상의 중합성 화합물, 예를 들면, (메트)아크릴산, 벤질 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체; (메트)아크릴산, 스티렌 및 α -메티스티렌의 공중합체; (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체; (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체; (메트)아크릴산 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체; 테트라프탈산푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체 등과 반응시켜 생성된다.

[0376] 에폭시 그룹을 갖는 불포화 화합물의 예로는 화학식 V-1 내지 화학식 V-15에 나타낸다:



[0377]

위의 화학식 V-1 내지 화학식 V-15에서,

[0378]

R_{30} 은 수소 또는 메틸 그룹이고,

[0379]

M_3 은 치환되지 않거나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이다.

[0380]

이들 화합물 중에서, 치환족 에폭시 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 이는 이들 화합물이 카복시 그룹 함유 수지와 반응성이 높아서 반응 시간이 단축될 수 있기 때문이다. 이들 화합물은 반응 공정에서 겔화를 추가로 야기하지 않으며 반응을 안정하게 수행할 수 있다. 다른 한편, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트는 이들이 저분자량을 가지며 에스테르화의 고전환율을 가질 수 있기 때문에 민감성 및 내열성 면에서 유리하다.

[0382]

위에서 언급한 화합물의 구체적인 예로는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸 스티렌 및 아크릴산의 공중합체 또는 메틸 메타크릴레이트 및 아크릴산과 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체의 반응 생성물이다.

[0383]

2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트와 같은 하이드록시 그룹을 갖는 불포화 화합물은 위에서 언급한 에폭시 그룹 함유 불포화 화합물 대신에 카복실산 그룹 함유 중합체용 반응물로서 사용할 수 있다.

[0384]

기타 예로는 무수물 함유 중합체의 반에스테르, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트와 같은 알콜성 하이드록시 그룹을 갖거나, 예를 들면, 화학식 V-1 내지 화학식 V-15에서 언급한 화합물과 같은 에폭시 그룹을 갖는 (메트)아크릴레이트를 갖는 하나 이상의 기타 중합성 화합물과 말레인 무수물의 공중합체의 반응 생성물이다.

[0385]

(메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 클로라이드와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 벤질 메타크릴레이트 및 스티렌의 공중합체와 같은 알콜성 하이드록시 그룹을 갖는 중합체의 반응 생성물이 또한 성분(a)로서 사용될 수 있다.

[0386]

기타 예로는 말단 불포화 그룹과 폴리에스테르의 반응 생성물이며, 이는 두개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 화합

물과 이염기산 무수물을 반응시키고, 다염기산 무수물과 불포화 화합물을 추가로 반응시켜 수득한다.

- [0387] 추가의 예로는 에폭시 그룹 함유 (메트)아크릴산 화합물을 위에서 언급한 바와 같은 카복실산 함유 중합체의 카복시 그룹 전체에 가하여 수득한 반응 생성물과 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 수득한 수지이다.
- [0388] 광중합성 화합물은 단독으로 사용하거나 임의의 목적하는 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0389] 컬러 필터 레지스트 조성물에서, 광중합성 조성물에 함유되는 단량체의 총 함량은, 조성물의 총 고형분 함량, 즉 용매를 제외한 모든 성분의 양을 기준으로 하여, 바람직하게는 5 내지 80중량%, 특히 10 내지 70중량%이다.
- [0390] 알칼리성 수용액에 용해성이고 물에는 비수용성인 컬러 필터 레지스트 조성물에 사용되는 결합제로는, 예를 들면, 분자 중에 하나 이상의 산 그룹과 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 단독중합체, 또는 이들의 두개 이상의 공중합체, 및 당해 화합물과 공중합할 수 있고 산 그룹은 포함하지 않는 불포화 결합을 하나 이상 갖는 하나 이상의 중합성 화합물의 공중합체를 사용할 수 있다. 이러한 화합물은, 분자 중에 하나 이상의 산 그룹과 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 하나 이상의 저분자 화합물, 및 당해 화합물과 공중합할 수 있는 불포화 결합을 하나 이상 가지나 산 그룹은 포함하지 않는 하나 이상의 중합성 화합물을 공중합하여 얻을 수 있다. 산 그룹의 예는 -COOH 그룹, -SO₃H 그룹, -SO₂NHCO- 그룹, 페놀계 하이드록시 그룹, -SO₂NH- 그룹 및 -CO-NH-CO- 그룹이 있다. 이 중에서, -COOH 그룹을 갖는 고분자 화합물이 특히 바람직하다.
- [0391] 컬러 필터 레지스트 조성물의 유기 중합체 결합제는, 부가 중합성 단량체 단위로서, 적어도 아크릴산, 메타크릴산 등과 같은 불포화 유기 산 화합물을 포함하는 알칼리 용해성 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 중합체 결합제용 추가의 공단량체로서, 알칼리 용해성, 접착성, 경도, 내약품성 등의 특성을 조정하기 위해 메틸 아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 스티렌 등과 같은 불포화 유기 산 에스테르 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0392] 유기 중합체 결합제는, 예를 들면, 미국 특허 제5,368,976호에 기재된 것과 같은, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.
- [0393] 한 분자에 하나 이상의 산 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는 하기 화합물을 포함한다:
- [0394] 한 분자에 하나 이상의 -COOH 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는 (메트)아크릴산, 2-카복시에틸 (메트)아크릴산, 2-카복시프로필 (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]석시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]아디페이트, 모노[2-(메트)-아크릴로일옥시에틸]프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]헥사프탈산프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]말레에이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필]석시네이트, 모노 [2-(메트)-아크릴로일옥시프로필]아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필]프탈레이트, 모노[2-(메트)-아크릴로일옥시프로필]헥사프탈산프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필]말레에이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸]석시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸]아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸]프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸]헥사프탈산프탈레이트, 모노 [2-(메트)아크릴로일옥시부틸]말레에이트, 3-(알킬카바모일)아크릴산, α-클로로아크릴산, 말레산, 모노에스테르화 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 말레산 무수물, 및 ω-카복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0395] 하나 이상의 -SO₃N- 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예로는 비닐벤젠설포산 및 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판설포산이다.
- [0396] 하나 이상의 -SO₂NHCO- 그룹 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예로는 N-메틸설포닐 (메트)아크릴아미드, N-에틸설포닐(메트)아크릴아미드, N-페닐설포닐 (메트)아크릴아미드, 및 N-(p-메틸페닐설포닐)(메트)아크릴아미드이다.
- [0397] 분자내에 하나 이상의 페놀성 하이드록시 그룹과 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예로는 하이드록시페닐 (메트)아크릴아미드, 디하이드록시페닐 (메트)아크릴아미드, 하이드록시페닐-카보닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시페닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시페닐티오에틸 (메트)아크릴레이트, 디하이드록시페닐카보닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 디하이드록시페닐티오에틸 (메트)아크릴레이트, 및 디하이드록시-페닐티오에틸 (메트)아크릴레이트이다.

[0398] 분자내에 하나 이상의 $-SO_2NH-$ 그룹 또는 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는 화학식 a 또는 화학식 b의 화합물을 포함한다:

화학식 a

[0399] $CH_2 = CHA_1-Y_1-A_2-SO_2-NH-A_3$

화학식 b

[0400] $CH_2 = CHA_4-Y_2-A_5-NH-SO_2-A_6$

[0401] 위의 화학식 a 및 화학식 b에서,

[0402] Y_1 및 Y_2 는 각각 $-COO-$, $-CONA_7-$, 또는 단일결합이고;

[0403] A_1 및 A_4 는 각각 H 또는 CH_3 이고,

[0404] A_2 및 A_5 는 각각 사이클로알킬렌, 아릴렌 또는 아르알킬렌을 포함하는 치환체를 임의로 갖는 C_1-C_{12} 알킬렌, 또는 에테르 그룹과 티오에테르 그룹이 삽입된 C_2-C_{12} 알킬렌-, 사이클로알킬렌, 아릴렌 또는 아르알킬렌이고;

[0405] A_3 및 A_6 는 각각 H, 또는 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹을 포함하는 치환체를 임의로 갖는 C_1-C_2 알킬이고;

[0406] A_7 은 H, 또는 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹을 포함하는 치환체를 임의로 갖는 C_1-C_{12} 알킬이다.

[0407] $-CO-NH-CO-$ 그룹 하나 이상과 중합성 불포화 결합 하나 이상을 갖는 중합성 화합물은 말레이미드 및 N-아크릴로일-아크릴아미드를 포함한다. 이러한 중합성 화합물은, 중합에 의해 주쇄와 함께 환을 형성하고 $-CO-NH-CO-$ 그룹을 포함하는 고분자 화합물이 된다. 또한 $-CO-NH-CO-$ 그룹을 각각 보유하는 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체 역시 사용될 수 있다. 이러한 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체는, 예를 들면, 메타크릴아미드 유도체 [예: N-아세틸메타크릴아미드, N-프로피오닐메타크릴아미드, N-부타노일메타크릴아미드, N-펜타노일메타크릴아미드, N-데카노일메타크릴아미드, N-도데카노일메타크릴아미드, N-벤조일메타크릴아미드, N-(p-메틸벤조일)메타크릴-아미드, N-(p-클로로벤조일)메타크릴아미드, N-(나프틸-카보닐)메타크릴아미드, N-(페닐아세틸)메타크릴-아미드 및 4-메타크릴로일아미노프탈리미드] 및 이와 동일한 치환체를 갖는 아크릴아미드 유도체를 포함한다. 이러한 중합성 화합물은 중합하여 측쇄에 $-CO-NH-CO-$ 그룹을 갖는 화합물이 된다.

[0408] 산 그룹이 없고 하나 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 예는, (메트)아크릴산의 에스테르, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라프탈산푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 디하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 이소보밀 메트(아크릴레이트), 디사이클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]-데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸 (메트)아크릴레이트; 비닐 방향족 화합물, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐 톨루엔, p-클로로스티렌, 폴리클로로스티렌, 플루오로스티렌, 브로모스티렌, 에톡시메틸 스티렌, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메티스티렌, 디메톡시스티렌, 비닐벤질 메틸 에테르, 비닐벤질 글리시딜 에테르, 인텐, 1-메틸인텐; 비닐 또는 알릴 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 트리메틸아세테이트, 비닐 디에틸아세테이트, 비닐 보레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 부톡시아세테이트, 비닐 페닐

아세테이트, 비닐 아세테이트, 비닐 아세토아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐 페닐부틸레이트, 비닐 사이클로헥실카복실레이트, 비닐 살리실레이트, 비닐 클로로벤조에이트, 비닐 테트라클로로벤조에이트, 비닐 나트토에이트, 알릴 아세테이트, 알릴 프로피오네이트, 알릴 부틸레이트, 알릴 피발레이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 카프로에이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 락테이트; 비닐 또는 알릴 에테르, 예를 들면, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 헥실 에테르, 비닐 옥틸 에테르, 비닐 에틸헥실 에테르, 비닐 메톡시에틸 에테르, 비닐 에톡시에틸 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 하이드록시에틸 에테르, 비닐 에틸 부틸 에테르, 비닐 하이드록시에톡시에틸 에테르, 비닐 디메틸아미노에틸 에테르, 비닐 디에틸아미노에틸 에테르, 비닐 부틸아미노에틸 에테르, 비닐 벤질 에테르, 비닐 테트라프탈산푸르푸릴 에테르, 비닐 페닐 에테르, 비닐 톨릴 에테르, 비닐 클로로페닐 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 디클로로페닐 에테르, 비닐 나프틸 에테르, 비닐 안트릴 에테르, 알릴 글리시딜 에테르; 아미드형 불포화 화합물, 예를 들면, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디사이클로헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디페닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸-N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-프로필 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드, N-헵틸 (메트)아크릴아미드, N-옥틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸헥실 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드사이클로헥실, N-벤질 (메트)아크릴아미드, N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-톨릴 (메트)아크릴아미드, N-하이드록시페닐 (메트)아크릴아미드, N-나프틸 (메트)아크릴아미드, N-페닐설폰 (메트)아크릴아미드, N-메틸페닐설폰 (메트)아크릴아미드 및 N-(메트)아크릴로일모르폴린, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-부톡시아크릴아미드; 폴리올레핀계 화합물, 예를 들면, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등; (메트)아크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 케톤, 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-메틸페닐말레이미드, N-메톡시페닐말레이미드, N-사이클로헥실-말레이미드, N-알킬말레이미드, 말레산 무수물, 폴리스티렌 거대단량체, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체, 폴리부틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체; 크로토네이트, 예를 들면, 부틸 크로토네이트, 헥실 크로토네이트, 글리세린 모노크로토네이트; 및 이타코네이트, 예를 들면, 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트; 및 말레에이트 또는 푸마레이트, 예를 들면, 디메틸 말레에이트, 디부틸 푸마레이트가 포함된다.

[0409]

바람직한 공중합체의 예로는 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 하이드록시페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 테트라프탈산푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, N-페닐말레이미드, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트 및 스티렌의 공중합체, 알릴 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-사이클로헥실말레이미드 및 스티렌의 공중합체가 포함된다.

[0410]

예를 들면, 공단량체로서 스티렌을 갖는 말레산 무수물 공중합체, 말레산 공중합체, 및 부분적으로 에스테르화된 말레산 공중합체, 예를 들면, 일본 특허공보 제59-44615-B4호(본원에 사용된 "일본 특허공보-B4"라는 용어는

심사된 일본 특허 공보를 의미한다), 일본 특허공보 제54-34327-B4호, 일본 특허공보 제58-12577-B4호 및 일본 특허공보 제54-25957-B4호, 일본 공개특허공보 제59-53836-A호, 일본 공개특허공보 제59-71048-A호, 일본 공개특허공보 제60-159743-A호, 일본 공개특허공보 제60-258539-A호, 일본 공개특허공보 제1-152449-A호, 일본 공개특허공보 제2-199403-A호 및 일본 공개특허공보 제2-199404-A호에 기재되어 있는 것들을 포함하고, 당해 공중합체들은 미국 특허 제5,650,263호에 기술된 것과 같은 아민과도 반응할 수 있고, 측쇄에 카복실 그룹을 갖는 셀룰로즈 유도체도 사용할 수 있으며, 특히 벤질 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산의 공중합체, 및 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 및 기타 단량체의 공중합체, 예를 들면, 미국 특허 제4,139,391호, 일본 특허공보 제59-44615-B4호, 일본 특허공보 제60-159743-A호 및 일본 공개특허공보 제60-258539-A호에 기재되어 있는 것들이 바람직하다.

[0411] 상기 유기 결합제 중합체 중에서 카복실산 그룹을 갖는 중합체의 경우, 일부 또는 모든 카복실산 그룹이 글리시딜(메트)아크릴레이트 또는 에폭시(메트)아크릴레이트와 반응하여 광중합성 유기 결합제 중합체를 형성함으로써, 감광성, 피복 필름 강도, 피복 용매 내성 및 내약품성 및 기관에 대한 접착성을 개선시키는 것이 가능하다. 당해 예는 일본 특허공보 제50-34443-B4호 및 일본 특허공보 50-34444-B4, 미국 특허 제5,153,095호, 문헌[참조: T. Kudo et al., J. Appl. Phys., Vol.37 (1998), p. 3594-3603], 미국 특허 제5,677,385호 및 미국 특허 제5,650,233호에 기재되어 있다.

[0412] 결합제의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 1,000,000, 예를 들면, 3,000 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 5,000 내지 400,000이다.

[0413] 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 감광성 수지 조성물에서의 결합제의 함량은, 고형분의 총 함량을 기준으로, 바람직하게는 10 내지 95중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 90중량%이다.

[0414] 또한, 컬러 필터에서 각각의 색의 총 고체 성분은 이온 불순물 스캐빈저, 예를 들면, 에폭시 그룹을 갖는 유기 화합물을 포함할 수 있다. 총 고체 성분에서의 이온 불순물 스캐빈저의 농도는 0.1 내지 10중량% 범위이다.

[0415] 컬러 필터의 예, 특히 위에서 언급한 안료 및 이온 불순물 스캐빈저의 배합물에 관한 예는 유럽 특허공보 제320264호에 제시되어 있다. 본 발명에 따르는 광개시제, 즉 유럽 특허공보 제320264호에 기재된, 컬러 필터 조성물의 화학식 1, 2 및 3의 화합물은 트리아진 개시제 화합물을 대체할 수 있다는 것이 이해된다.

[0416] 본 발명에 따르는 조성물은, 일본 공개특허공보 제10-221843호에 기재된 것과 같이 산에 의해 활성화되는 가교제, 및 가열 또는 화학적 조사에 의해 산을 생성하고 가교 반응을 활성화시키는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0417] 본 발명에 따르는 조성물은 또한 잠재성 안료 함유 감광성 패턴 또는 피복물의 열처리 동안, 미세하게 분산된 안료로 전환되는 잠재성(latent) 안료를 더 포함할 수 있다. 열처리하는 노광 후, 또는 잠재성 안료 함유 광 화학화 가능한 층의 현상 후에 실시할 수 있다. 이러한 잠재성 안료는, 미국 특허 제5,879,855호에 기재된 것과 같은 화학적 유도법, 열 유도법, 광분해 유도법 또는 조사 유도법에 의해 불용성 안료로 전환될 수 있는 용해성 안료 전구체이다. 이러한 잠재성 안료의 전환은 화학선 노광시 산을 생성하는 화합물을 첨가하거나 또는 조성물에 산성 화합물을 첨가함으로써 향상될 수 있다. 따라서 본 발명에 따르는 조성물에 잠재성 안료를 포함하는 컬러 필터 레지스트를 제조할 수 있다.

[0418] 컬러 필터 레지스트를 위한 당해 레지스트의 조성물 및 가공 조건의 예는 문헌[참조: T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol. 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, p. S15-S18; 미국 특허 제5,368,976호; 미국 특허 제5,800,952호; 미국 특허 제5,882,843호; 미국 특허 제5,879,855호; 미국 특허 제5,866,298호; 미국 특허 제5,863,678호; 일본 공개특허공보 제06-230212호; 유럽 특허공보 제320264호; 일본 공개특허공보 제09-269410호; 일본 공개특허공보 제10-221843호; 일본 공개특허공보 제01-090516호; 일본 공개특허공보 제10-171119호; 미국 특허 제5,821,016호; 미국 특허 제5,847,015호; 미국 특허 제5,882,843호; 미국 특허 제5,719,008호; 유럽 특허공보 제881541호 또는 유럽 특허공보 제902327호]에 제시되어 있다.

[0419] 본 발명의 광개시제는 상기 예시된 것과 같이 컬러 필터 레지스트에 사용될 수 있거나, 이러한 레지스트 속의 공지된 광개시제를 부분적으로 또는 완전히 대체시킬 수 있다. 당해 분야의 숙련가들은, 본 발명의 신규 광개시제의 용도가 특정 결합제 수지, 가교제 및 상기 예시된 컬러 필터 레지스트의 조성물로 제한되지 않고, 임의의 라디칼 중합성 성분에 대해 염료 또는 색 안료 또는 잠재성 안료와 배합하여 감광성 컬러 필터 잉크 또는 컬러 필터 레지스트를 형성하는 데 사용될 수 있음을 이해할 것이다.

- [0420] 따라서 본 발명은 또한 투명 기판 위에 감광성 수지 및 안료를 포함하는 적녹청(RGB) 색 소자 및 임의의 흑색 매트릭스를 제공하고, 기판의 표면 또는 컬러 필터 층의 표면 위에 투명 전극을 제공함으로써 제조된 컬러 필터에 관한 것이다(여기서, 감광성 수지는 다관능성 아크릴레이트 단량체, 유기 중합체 결합제 및 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 광중합성 개시제를 포함한다). 단량체 및 결합제 성분, 뿐만 아니라 적합한 안료는 상기된 것과 같다. 컬러 필터의 제조에서 투명 전극층은 투명 기판 표면 위에 또는 적녹청 화소 및 흑색 매트릭스 표면 위에 제공할 수 있다. 투명 기판은, 예를 들면, 당해 표면에 전극층을 추가로 가질 수 있는 유리 기판이다. 컬러 필터의 콘트라스트를 개선하기 위해서는 상이한 색들의 색 영역 사이에 흑색 매트릭스를 피복하는 것이 바람직하다.
- [0421] 감광성 조성물을 사용하여 흑색 매트릭스를 형성하고, 패턴별 노광에 의해 (즉, 적합한 마스크를 통해) 흑색 감광성 조성물을 포토리소그래피로 패턴화하여 투명 기판 위에 적녹청 착색된 영역을 분리하는 흑색 패턴을 형성하는 대신, 대안으로서 무기(inorganic) 흑색 매트릭스를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 무기 흑색 매트릭스는 적합한 이미지 공정을 통해, 예를 들면, 에칭 레지스트에 의해 포토리소그래피 패턴을 형성하고, 에칭 레지스트에 의해 보호되지 않은 영역의 무기층을 에칭한 다음, 잔여 에칭 레지스트를 제거함으로써 투명 기판 위에 증착된(즉, 스퍼터링된) 금속(즉, 크롬) 필름으로부터 형성될 수 있다.
- [0422] 컬러 필터 제조 공정에서 흑색 매트릭스를 어떻게, 어느 단계에서 피복할 수 있는 지에 대해 공지된 각기 다른 방법이 있다. 흑색 매트릭스는 상기 언급된 것과 같이 적녹청(RGB) 컬러 필터가 형성되기 전에 투명 기판 위에 직접 피복하거나, RGB 컬러 필터가 기판 위에 형성된 후 피복할 수 있다.
- [0423] 액정 디스플레이용 컬러 필터의 다른 양태로서, 미국 특허 제5,626,796호에 따라 흑색 매트릭스 또한, 액정층에 의해 분리되어 있는, RGB 컬러 필터 소자를 포함하는 기판의 반대편 기판 위에 피복할 수 있다.
- [0424] RGB 컬러 필터 소자 및 (임의로) 흑색 매트릭스를 피복한 후 투명 전극층을 증착하는 경우, 예를 들면, 미국 특허 제5,650,263호에 기재된 것과 같이, 전극층을 증착하기 전에 보호층 역할을 하는 추가의 오버코팅(overcoating) 필름을 컬러 필터층 위에 도포할 수 있다.
- [0425] 컬러 필터의 오버코트 층을 형성하기 위해 감광성 수지 조성물 또는 열경화성 수지 조성물을 사용한다. 본 발명의 감광성 조성물 또한 당해 오버코팅층을 형성하기 위해 사용될 수 있는데, 그 이유는, 조성물의 경화된 필름이 평탄성, 경도, 화학적 내성 및 내열성, 특히 가시광선 영역에서의 투명성, 기판에 대한 접착성 및 투명 전도성 필름(예: ITO 필름)을 기판 위에 형성하기 위한 적합성이 뛰어나기 때문이다. 보호층의 제조에 있어서, 보호층의 불필요한 부분, 예를 들면, 기판 절단을 위한 스크라이빙 라인(scribing line) 및 고체 화상 센서의 결합 패드(bonding pad) 위의 불필요한 부분을 기판으로부터 제거해야 한다는 요구가 제기되어 왔다[예: 일본 공개특허공보 제57-42009-A호, 제1-130103-A호 및 제1-134306-A호]. 이러한 관점에서 상기 언급된 열경화성 수지를 사용하여 우수한 정밀성을 갖는 보호층을 선택적으로 형성하는 것은 어렵다. 그러나, 당해 감광성 조성물에서는 포토리소그래피에 의해 보호층의 불필요한 부분을 쉽게 제거하는 것이 가능하다.
- [0426] 상기 기술된 공정의 차이, 피복될 수 있는 추가의 층 및 컬러 필터의 디자인 차이와 무관하게, 컬러 필터의 제조를 위한 적녹청 색 화소 및 흑색 매트릭스를 생성하기 위해, 본 발명의 감광성 조성물을 사용할 수 있음은 당해 분야의 숙련가에게 명백하다. 화소를 형성하기 위해 본 발명에 따르는 조성물을 사용하는 것이, 당해 컬러 필터의 상이한 디자인 및 제조 공정에 의해 제한되는 것과 연관되어서는 안된다.
- [0427] 본 발명의 감광성 조성물은 컬러 필터 및 스페이서를 형성하는 데 적합하게 사용될 수 있지만, 본 발명이 당해 용도에 제한되는 것은 아니다. 당해 조성물은 기록 물질, 레지스트 물질, 보호층 및 유전층으로서, 디스플레이 분야에서, 디스플레이 부품, 페인트 및 인쇄용 잉크에 유용하다.
- [0428] 또한 본 발명에 따르는 감광성 조성물은, 액정 디스플레이, 특히 스위칭(switching) 소자로서 박막 트랜지스터(TFT)를 갖는 능동 매트릭스형 및 스위칭 소자가 없는 수동 매트릭스형 디스플레이를 포함하는 반사형 액정 디스플레이의 중간층 절연층 또는 유전층을 제조하는 데 적합하다.
- [0429] 최근 몇 년 동안 액정 디스플레이는 얇은 두께와 경량으로 인하여 포켓형 TV 세트 및 통신용 단말 장치로 널리 사용되고 있다. 백라이트(back light)를 사용할 필요가 없는 반사형 액정 디스플레이가 특히 요구되고 있는데, 그 이유는, 조박막의 경량이며, 소비 전력을 현저히 감소시킬 수 있기 때문이다. 그러나 만약 현재 시판되는 투과형 컬러 액정 디스플레이로부터 백라이트를 제거하고 디스플레이의 하부면에 광반사판을 첨가하더라도, 광이용 효율이 낮고 따라서 실질적인 휘도를 얻기가 어렵다는 문제가 발생할 것이다.

- [0430] 이러한 문제점의 해결 방안으로 광 이용 효율을 향상시키기 위한 다양한 반사형 액정 디스플레이가 제안되었다. 예를 들면, 반사 기능이 있는 화소 전극을 포함하는 특정 반사형 액정 디스플레이가 설계되었다. 이 반사형 액정 디스플레이는 절연 기판과, 당해 절연 기판으로부터 이격되어 있는 마주보는 기판을 포함한다. 당해 기판들 사이에는 액정이 충전되어 있다. 절연 기판 위에는 게이트 전극이 형성되어 있고, 게이트 전극 및 절연 기판은 모두 게이트 절연 필름으로 도포되어 있다. 그 후 게이트 전극 위의 게이트 절연 필름 위에 반도체 층이 형성되어 있다. 당해 반도체 층과 접하고 있는 게이트 절연 필름 위에는 소스 전극(source electrode) 및 드레인 전극(drain electrode)이 형성되어 있다. 소스 전극, 드레인 전극, 반도체 층 및 게이트 전극은 서로 협동하여 스위칭 소자로서 바닥 게이트형 TFT를 구성한다.
- [0431] 소스 전극, 드레인 전극, 반도체 층 및 게이트 절연 필름에는 중간층 절연 필름이 도포되어 있다. 드레인 전극 위의 중간층 절연 필름을 통해서 접촉 구멍(contact hole)이 형성되어 있다. 알루미늄으로 제조된 화소 전극은 중간층 절연 필름 및 접촉 구멍의 내부 측벽 모두에 형성되어 있다. TFT의 드레인 전극은 사실상 중간층 절연 필름을 통해서 화소 전극과 접촉하고 있다. 중간층 절연 층은 일반적으로 거친 표면을 가지도록 설계되어 있기 때문에, 화소 전극은 보다 넓은 시야각(또는 가시 각)을 얻기 위해 광을 확산시키는 반사판으로서 작용한다. 반사형 액정 디스플레이는 당해 화소 전극이 광반사판으로서 작용하기 때문에 광 이용 효율을 현저하게 향상시킨다. 상기 언급한 반사형 액정 디스플레이에는 중간층 절연 필름이 포토리소그래피에 의해 돌출부(projection) 및 오목부(recess)를 갖도록 설계되었다. 표면 조도(roughness)를 위해 당해 돌출부 및 오목부의 미세한 형태를 마이크로미터 수준으로 형성하고 조절하기 위해, 그리고 접촉 구멍을 만들기 위해, 포지티브형(positive) 및 네가티브형 포토레지스트가 사용되는 포토리소그래피 방법을 사용한다. 본 발명에 따르는 조성물이 당해 레지스트 용으로 특히 적합하다.
- [0432] 본 발명에 따르는 감광성 조성물은 또한, 액정 디스플레이 패널의 액정 부분의 셀 갭을 조절하는 스페이서(spacer)의 제조에도 사용될 수 있다. 액정 디스플레이에서 액정 층을 통해 투과 또는 반사되는 광의 성질은 셀 갭에 좌우되기 때문에, 화소 어레이에서의 두께 정확성 및 균일성은 액정 디스플레이 소자의 성능에서 중요한 파라미터이다. 액정 셀에서, 직경이 수 마이크로미터인 유리 또는 중합체 구체가 기판 사이에서 산재하여 분포하여 스페이서로서 작용하기 때문에, 셀의 기판 사이의 간격이 일정하게 유지된다. 따라서 스페이서는 기판 사이에 존재하여, 기판 사이의 거리를 일정하게 유지시킨다. 당해 거리는 스페이서의 직경에 의해 결정된다. 스페이서는 기판 사이의 최소한의 간격을 보장, 즉 기판 사이의 거리가 감소되는 것을 방지한다. 그러나 기판이 서로 분리되는 것, 즉 기판 사이의 거리가 증가되는 것은 방지할 수 없다. 또한, 스페이서 비드를 사용하는 당해 방법에는, 스페이서 비드의 직경이 균일해야 하는 문제점, 스페이서 비드를 패널 위에 분산시키는 데에 따르는 어려움, 화소 어레이 영역 위에서의 스페이서 위치에 따른 불균일한 배향 및 휘도 및/또는 광학 구경(aperture)의 감소의 문제점이 있다. 최근에는 대형 화상 디스플레이를 갖는 액정 디스플레이가 주목을 받고 있다. 그러나 액정 셀의 영역의 증가는 일반적으로 셀을 구성하는 기판의 비틀림을 야기시킨다. 액정의 층 구조는 기판의 변형으로 인해 파괴되는 경향이 있다. 따라서 기판 사이의 간격을 일정하게 유지시키기 위하여 스페이서가 사용될지라도, 디스플레이의 외관 변형 때문에, 대형 화상 디스플레이를 갖는 액정 디스플레이를 얻는 것은 불가능하다. 상기 스페이서 구체 분산 방법을 대신하여, 셀 갭에서 스페이서로서 컬럼을 형성시키는 방법이 제안되었다. 당해 방법에서는 화소 어레이 영역 및 대향 전극 사이의 영역에 스페이서로서 수지의 컬럼을 형성하여, 지정된 셀 갭을 형성시킨다. 포토리소그래피에 의해 접촉 특성을 갖는 감광성 물질은, 예를 들면, 컬러 필터의 제조 공정에 널리 사용된다. 당해 방법은 스페이서의 위치, 수 및 높이가 자유롭게 조절될 수 있다는 점에서 스페이서 비드를 사용하는 통상적인 방법에 비해 유리하다. 컬러 액정 디스플레이 패널에서 이러한 스페이서는 컬러 필터 소자의 흑색 매트릭스 아래, 비화상 영역에 형성된다. 따라서 감광성 조성물을 사용한 스페이서는 휘도 및 광학 구경을 감소시키지 않는다.
- [0433] 컬러 필터용 스페이서로 보호층을 제조하기 위한 감광성 조성물은 일본 특허공보 제2000-81701-A호에 기재되어 있고, 스페이서 물질용 건식 필름형 포토레지스트는 일본 특허공보 제11-174459-A호 및 일본 특허공보 제11-174464-A호에 기재되어 있다. 당해 명세서에 기재된 것과 같이, 감광성 조성물, 습식 및 건식 필름 포토레지스트는 적어도 하나의 알칼리 또는 산 용해성 결합제 중합체, 라디칼 중합성 단량체 및 라디칼 개시제를 포함한다. 몇 가지 경우에서 에폭사이드 및 카복실산과 같은 열가교성 성분이 추가로 포함될 수도 있다.
- [0434] 감광성 조성물을 사용하여 스페이서를 형성하는 단계는 다음과 같다: 감광성 조성물을 컬러 필터 패널과 같은 기판에 도포하고, 이 기판을 예비소성한 후, 마스크를 통해 노광시킨다. 그 후, 기판을 현상제로 현상하고 패턴닝하여 요구되는 스페이서를 형성한다. 조성물이 몇 가지 열경화 성분을 포함하는 경우에는 일반적으로 후소성을 실시하여 조성물을 열경화시킨다. 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 이들의 고감도성으로 인하여 (위

에서 언급한 것과 같이) 액정 디스플레이용의 스페이서를 제조하는 데 적합하다.

- [0435] 또한, 본 발명에 따르는 감광성 조성물은 액정 디스플레이 패널, 화상 센서 등에 사용되는 마이크로렌즈 어레이를 제조하는 데 적합하다. 마이크로렌즈는 검출기, 디스플레이 및 발광 소자(발광 다이오드, 수평 및 수직 공동(cavity) 레이저)와 같은 능동 광전 소자에 장착되는 초소형 수동 광학 부재이며 이들의 광학적 입력 및 출력 성능을 개선시킨다. 당해 피복 분야는 광범위하며, 전기통신, 정보 기술, 시청각 서비스, 태양 전지, 검출기, 고체상 광원 및 광학적 인터코넥트(interconnect)와 같은 분야를 포함한다.
- [0436] 현재의 광학 시스템은 마이크로렌즈와 마이크로광학소자 사이의 효율적인 결합을 얻기 위해 다양한 기술을 사용한다. 마이크로렌즈 어레이는 액정 디스플레이 소자와 같은 비발광 디스플레이 소자의 화소 영역에 조명 광을 집중시켜서 디스플레이의 휘도를 증가시키고, 입사광을 집중시키거나, 또는 팩시밀리 등에 사용되어 해당 소자의 감도를 증가시키는 선 화상 센서의 광전자 변환 영역 위에 화상을 형성시키기 위한 수단으로서, 액정 프린터 또는 발광 다이오드(LED) 프린터에 사용되는 감광 대상 위에 인쇄될 화상을 형성시키기 위해 사용된다.
- [0437] 가장 일반적인 용도는 전하결합소자(CCD)와 같은 고체상 화상 센서 소자의 광검출기 어레이의 효율을 향상시키기 위한 이들의 용도이다. 검출기 어레이에서는, 각각의 검출기 소자(element) 또는 화소에서 가능한 한 많은 광을 수집하는 것이 요구된다. 각각의 화소의 상부에 마이크로렌즈가 장착되면 렌즈는 입사광을 수집하여, 렌즈의 크기보다 작은 능동 영역 위에 집중시킨다.
- [0438] 선행 기술에 따르면 마이크로렌즈 어레이를 하기와 같은 다양한 방법으로 제조할 수 있다;
- [0439] (1) 통상적인 포토리소그래피 기술 등에 의해 평면 배열 렌즈의 패턴을 열가소성 수지 위에 그린 다음, 당해 열가소성 수지를 수지의 연화점 이상의 온도로 가열하여 유동성을 갖게 하고, 그 때문에 패턴 둘레에서의 침하(sag)(소위 "재유동")를 유발하는, 볼록 렌즈를 제조하는 방법[참조: 일본 공개특허공보 제60-38989호, 일본 공개특허공보 제60-165623호, 일본 공개특허공보 제61-67003호 및 일본 공개특허공보 제2000-39503호]. 이 방법에서, 사용된 열가소성 수지가 감광성인 경우 렌즈의 패턴은 이 수지를 노광시켜서 수득할 수 있다.
- [0440] (2) 금형 또는 스탬퍼를 사용하여 플라스틱 또는 유리 재료를 제조하는 방법. 이 방법에서는 렌즈 재료로 광경화성 수지와 열경화성 수지가 사용될 수 있다[참조: 국제공개특허공보 제W099/38035호].
- [0441] (3) 감광 수지가 정렬기를 사용하여 요구되는 패턴으로 노광되는 경우, 미반응 단량체가 비노광 영역에서 노광된 영역으로 이동하여 노광된 영역을 팽윤시키는 현상에 기초하여 볼록 렌즈를 제조하는 방법[참조: Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol.5, No.2, pp.118-123 (1987) and Vol.6, No.2, pp.87-92 (1988)].
- [0442] 지지 기판의 상부 표면 위에 감광성 수지층이 형성된다. 그 다음 별도의 차폐 마스크를 사용하여 감광성 수지층의 상부 표면에 수은 램프 등으로 광을 조사하면, 감광성 수지층이 노광된다. 그 결과 감광성 수지층의 노광부는 볼록 렌즈 형태로 팽윤하여 다수의 마이크로렌즈를 갖는 광 집중층을 형성한다.
- [0443] (4) 광마스크를 수지에 밀착시키지 않음으로써 패턴 둘레에 얼룩(blur)을 유발하여, 패턴 둘레의 얼룩의 정도에 따라 광화학 반응 생성물의 양을 분포시키는 근접 노광 기술로 감광성 수지를 노광시키는 볼록 렌즈의 제조 방법[참조: 일본 공개특허공보 제61-153602호].
- [0444] (5) 감광성 수지를 특정 강도(intensity) 분포의 광에 노광시킴으로써 광의 강도에 따라 굴절율의 분포 패턴을 형성시키는, 렌즈 효과를 발생시키는 방법[예: 일본 공개특허공보 제60-72927호 및 일본 공개특허공보 제60-166946호].
- [0445] 본 발명에 따르는 감광성 조성물은 상기 언급한 방법의 임의의 방법에서 사용되어, 광경화성 수지 조성물을 사용한 마이크로렌즈 어레이를 형성할 수 있다.
- [0446] 특정 부류의 기술이, 포토레지스트와 같은 열가소성 수지에 마이크로렌즈를 형성하는 데에 집중되어 있다. 당해 예는 문헌[참조: SPIE 898, pp. 23-25(1988)]에서 포포빅(Popovic) 등에 의해 공개되었다. 재유동 기술이라 불리는 이 기술은, 예를 들면, 포토레지스트와 같은 감광 수지에 포토리소그래피를 적용하여 열가소성 수지에 렌즈의 자국을 형성시키는 단계 및 그 다음 이 물질을 재유동 온도 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 표면 장력은, 재유동 전의 원래의 섬과 동일한 용적을 갖는 구형 캡 속으로 포토레지스트의 섬을 끌어당긴다. 이 캡이 평면 볼록 마이크로렌즈이다. 이 기술의 이점은 무엇보다도 발광 또는 광전 소자의 상부 위에 직접적으로 집적될 수 있는 단순성, 재현성 및 가능성이다.

- [0447] 일부 경우에 있어서 재유동 단계에서 구형 캡 속으로 재유동하지 않고 중앙부의 수지의 섬이 침하되는 것을 방지하기 위해, 재유동 전에 직사각형 형태의 패턴화된 렌즈 장치 위에 오버코트 층을 형성한다. 오버코트는 영구적인 보호층으로 작용한다. 당해 피복층 역시 감광성 조성물로 제조된다.
- [0448] 또한, 마이크로렌즈 어레이는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제0932256A2호에 기재된 금형 또는 스탬퍼를 사용하여 제조할 수 있다. 평면 마이크로렌즈 어레이의 제조 공정은 다음과 같다: 볼록부가 치밀하게 배열되어 있는 스탬퍼의 성형 표면 위에 이형제(release agent)를 피복하고, 이 스탬퍼의 성형 표면 위에 굴절율이 높은 광경화성 합성 수지 물질을 경화시킨다. 그 다음 기체 유리판을 합성 수지 물질 위로 밀어내어 합성 수지 물질을 분산시키고, 당해 합성 수지 물질을 자외선 조사 또는 가열에 의해 경화시키고, 성형하여 볼록 마이크로렌즈를 형성시킨다. 그 후 스탬퍼를 제거한다. 이어서 접착제 층으로서 굴절율이 낮은 광경화성 합성 수지 물질을 볼록 마이크로렌즈 위에 추가로 피복하고, 커버 유리판으로 만들어진 유리 기판을 합성 수지 물질 위로 밀어내어 상기한 것과 같이 분산시킨다. 그 후 합성 수지 물질을 경화시켜서 최종적으로 평면 마이크로렌즈 어레이를 형성시킨다.
- [0449] 미국 특허 제5,969,867호에 기재된 것과 같이, 금형을 사용하는 유사한 방법을 프리즘 시트 제조에 적용할 수 있는데, 당해 시트는 휘도를 향상시키기 위한 컬러 액정 디스플레이 패널의 백라이트 장치의 부품으로 사용된다. 한쪽 면 위에 프리즘 열이 형성된 프리즘 시트를 백라이트의 발광면 위에 장착한다. 프리즘 시트를 제조하기 위해서는, 활성 에너지 방사선 경화성 조성물을 주조하고, 금속, 유리 또는 수지로 제조된 렌즈 금형에 분산시킨 다음, 프리즘 열 등의 렌즈 형태를 형성시키고, 그 후 그 위에 투명 기판 시트를 배치하고, 활성 에너지 발광원으로부터의 활성 에너지 방사선을, 경화될 시트를 통해서 조사한다. 그 후 제조된 렌즈 시트를 렌즈 금형으로부터 박리시켜서, 렌즈 시트를 수득한다.
- [0450] 렌즈 절편의 제조에 사용되는 활성 에너지 방사선 경화성 조성물은 투명 기판에 대한 접착성 및 적합한 광학 특성을 포함하는 다양한 특성을 가져야 한다. 광 스펙트럼의 청색 말단에서의 광 투과율이 불량하기 때문에, 일부 용도에 대해서는 선행 기술의 포토레지스트를 적어도 몇가지 포함하는 렌즈가 바람직하지 않다. 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 열적 및 광화학적으로 황변 특성이 적기 때문에, 위에서 언급한 것과 같은 마이크로렌즈 어레이의 제조에 적합하다.
- [0451] 신규 방사선 민감성 조성물은 또한 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 제조 공정에서 사용되는 포토리소그래피 단계, 특히 격벽(barrier rib), 인광층 및 전극들의 화상화 형성 공정에 적합하다. PDP는 기체 방전에 의한 발광으로 화상 및 정보를 나타내는 평판 디스플레이 이다. 패널의 제작 및 조작 방법에 따라 두 가지 형태, 즉 DC(직류)형 및 AC(교류)형이 공지되어 있다. 예를 들어서 DC형 컬러 PDP의 원리를 간략히 설명한다. DC형 컬러 PDP에는 두개의 투명 기판(일반적으로 유리 기판) 사이에 개재하는 공간이, 투명 기판들 사이에 개재된 격자형 격벽에 의해 다수의 미세 셀로 나누어져 있다. 각각의 셀에는 He 또는 Xe와 같은 방전 기체가 밀봉되어 있다. 각각의 셀의 뒷벽에는 인광층이 존재하며, 당해 층은 방전 기체의 방전 현상에 의해 발생하는 자외선에 의해 여기되어, 세가지 주요 색을 갖는 가시광선을 발광한다. 두 기판의 내부 면 위에는, 관련있는 셀들을 가로질러 서로 대치된 형태로 전극이 배열된다. 일반적으로 음극은 NESA 유리와 같은 투명 전도성 물질의 필름으로 형성한다. 앞벽과 뒷벽 위에 형성된 이들 전극 사이에 고전압이 인가되면, 셀 속에 밀봉된 방전 기체는 플라즈마 방전을 유도하고, 그 결과 조사되는 자외선에 의해 적색, 청색 및 녹색의 형광 소자가 여기되어, 발광하여 화상을 디스플레이하게 된다. 완전 컬러(full-color) 디스플레이 시스템에서 상기 언급된 이들 세가지 주요 색, 즉, 적색, 청색 및 녹색으로 이루어진 세가지 형광 소자가 함께 하나의 화소를 형성한다.
- [0452] DC형 PDP의 셀은 격자형의 부재 격벽에 의해 분할되는 반면, AC형 PDP의 셀은 기판 표면 위에 서로 평행하게 배열되는 격벽에 의해 분할된다. 어떤 경우에서라도 셀은 격벽에 의해 분할된다. 이러한 격벽은 발광성 방전을 일정 영역으로 한정하기 위한 것으로, 인접한 방전 셀 사이의 의사방전(flase discharge) 또는 신호간섭(cross talk)을 배제하고 이상적인 디스플레이를 제공한다.
- [0453] 본 발명에 따르는 조성물은 단색 또는 다색이 가능한 화상 기록 또는 화상 재생(복사(copy) 및 복제(reprography))용 단층형 또는 다층형 재료의 제조에 적용될 수 있다. 또한 당해 재료는 색 보정용 시스템에 적합하다. 이 기술에서는 마이크로캡슐을 함유하는 조성물이 적용될 수 있으며, 방사선 경화 다음에 열처리되어, 화상을 생성할 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 이들의 용도가 미국 특허 제5,376,459호에 기재되어 있다.
- [0454] 잉크의 건조 시간은 그래픽 제품의 생산 속도에서의 중요한 인자이며, 당해 시간은 수초분의 1 정도여야 하기 때문에, 광경화는 인쇄술에 있어서 매우 중요하다. UV 경화성 잉크는 스크린 인쇄 및 오프셋 잉크용으로 특히 중

요하다.

- [0455] 상기 언급한 것과 같이, 당해 신규 혼합물은 인쇄판의 제조에도 매우 적합하다. 이러한 용도에서는, 예를 들면, 광중합성 단량체[예: 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드 또는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트] 및 광개시제를 갖는, 용해성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 및/또는 스티렌/이소프렌 고무, 카복실 그룹을 포함하는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올 또는 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 혼합물을 사용한다. 이러한 시스템의 필름 및 평판(습식 또는 건식)을 인쇄 대상에 대해 음각(또는 양각)으로 노광시키고, 그 후 적절한 용매 또는 수성 용액을 사용하여 비경화 부분을 세척한다.
- [0456] 광경화가 사용되는 다른 분야의 예는 금속판 및 튜브, 캔 또는 병뚜껑의 피복의 경우에서의 금속의 피복, PVC계 바닥재 또는 벽재와 같은 중합체 피복물의 광경화가 있다. 종이 피복물을 광경화하는 예는 라벨, 레코드 커버 및 책표지의 무색 광택 처리가 있다.
- [0457] 또한, 복합체 조성물로 제조된 성형물을 경화시키기 위해 신규 광개시제가 사용된다. 복합 배합물은 자립성 매트릭스 물질, 예를 들면, 광경화성 조성물이 포함된 유리 섬유 또는 식물 섬유[참조: K.P.Mieck, T.Reussmann, Kunststoffe 85 (1995), 366-370]로 구성된다. 신규 화합물을 사용하여 제조되는 경우, 복합 배합물을 포함하는 성형 부품은 고도의 기계적 안정성 및 저항성을 나타낸다. 당해 신규 배합물은 또한, 예를 들면, 유럽 특허 공보 제7086호에 기재된 것과 같이, 성형, 함침 및 피복 조성물에서 광경화제로서 사용될 수 있다. 이러한 조성물의 예는 경화 활성 및 내황변성과 관련하여 철저한 조건으로 처리되는 겔 코트 수지, 및 섬유 보강 성형물[예: 평탄하거나 종방향 또는 횡방향 주름을 갖는 광확산 패널]이 있다. 수동 적층(lay-up), 분무 적층, 원심 분리식 캐스팅 또는 필라멘트 와인딩(winding)과 같은, 이러한 성형물을 제조하는 방법은 예를 들면, 문헌[참조: P.H.Selden, "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 이러한 기술에 의해 생성될 수 있는 제품의 예는 보트, 유리 섬유 보강된 플라스틱의 피복물을 양쪽 면에 갖는 섬유 보드 또는 칩보드 패널, 파이프, 용기 등이 있다. 성형, 함침 및 피복 조성물의 또 다른 예는, 파동형 시트 및 종이 적층물과 같은, 유리 섬유(GRP)를 함유하는 성형용 UP 수지 겔 코트이다. 종이 적층물은 우레아 수지 또는 멜라민 수지가 기본 성분일 수 있다. 적층물의 제조에 앞서서, 겔 코트를 지지체(예를 들면, 필름) 위에 제조한다. 수지 캐스팅용으로 또는 전자 부재 등의 함침된 제품용으로도, 당해 신규 광경화성 조성물을 사용할 수 있다.
- [0458] 본 발명에 따르는 조성물 및 배합물은 또한 조사 영역과 비조사 영역 사이의 굴절율의 차이를 발생시키기 용이한 홀로그래피, 도파관(waveguide), 광 스위치의 제조에 사용될 수 있다.
- [0459] 화상화 기술 및 정보 운반자(carrier)의 광학적 제조용으로 광경화성 조성물을 사용하는 것 또한 중요하다. 상기 언급한 것과 같이, 이러한 용도에서는 지지체에 피복된 층(습식 또는 건식 층)이 UV 또는 가시광선에 의해 화상(예: 광마스크를 통해) 조사되고, 당해 층의 비노광 영역을 현상제로 처리하여 제거한다. 금속에 대한 광경화성 층의 피복 역시 전착(electrodeposition)에 의해 실시될 수 있다. 노광 영역은 가교결합을 통해 중합되어 불용성이 되기 때문에 지지체에 남게 된다. 적절한 착색으로 가시 화상을 실현한다. 지지체가 금속화된 층인 경우, 노광 및 현상 후, 금속은 비노광 영역에서 에칭되거나 전기도금에 의해 보강될 수 있다. 이러한 방식으로 전기회로 및 포토레지스트를 제조하는 것이 가능하다. 이미지 형성 물질에 사용되는 경우, 당해 신규 광개시제는 소위 출력 화상을 생성하는 데에 있어서 우수한 성능을 제공하여, 여기서 광개시제는 조사에 의해 색 변화가 발생된다. 이러한 출력 화상을 형성하기 위해 여러 염료 및/또는 이들의 류코(leuco)형이 사용되며, 이러한 출력 화상 시스템의 예는, 예를 들면, 국제특허공보 제W096/41240호, 유럽 특허공보 제706091호, 유럽 특허공보 제511403호, 미국 특허 제3,579,339호 및 미국 특허 제4,622,286호에서 확인할 수 있다.
- [0460] 신규 광개시제는 또한, 연속 빌드업(build-up) 공정에 의해 제조된 다층 회로판의 유전층을 형성하기 위한 광패턴성 조성물에 적합하다.
- [0461] 본 발명은, 위에서 언급한 것과 같이, 착색되거나 착색되지 않은 페인트 및 와니스, 분말 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 접착제, 치과용 조성물, 퍼티 재료, 전기도금 레지스트와 같은 전자공학용 포토레지스트, 에칭 레지스트, 습식 및 건식 필름 및 솔더 레지스트 제조용; 다양한 디스플레이 제품에 필요한 컬러 필터 및 스페이서를 제조하거나 플라즈마 디스플레이 패널(예: 격벽, 인광층, 전극), 전기발광 디스플레이 및 LCD(예: 중간층 절연층, 스페이서, 마이크로렌즈 어레이)의 제조용 공정에서 구조물을 형성하기 위한 레지스트용; 전기 및 전자 부품의 캡슐화용; 자기 기록 물질, 마이크로기계 부품, 도파관, 광 스위치, 도금 마스크, 에칭 마스크, 색상 교정 시스템, 유리 섬유 케이블 피복물, 스크린 인쇄용 스텐실 제조용; 스테레오리소그래피 방식에 의한 3차원 물체 제조용; 영상 기록 물질용, 특히 홀로그래피 기록용 영상 기록 물질용; 마이크로전자회로, 탈색 물질, 마이크로

캡슐을 이용하는 영상 기록 물질용 탈색 물질용 조성물을 제공한다.

- [0462] 사진 정보 기록에 사용되는 기관은, 예를 들면, 폴리에스테르, 셀룰로오스 아세테이트 또는 중합체 피복지 필름을 포함하며, 읍셋 인쇄용 형틀(forms)에 사용되는 기관은 알루미늄으로 특수 처리되고, 인쇄회로 제조용 기관은 구리 도금된 적층체이고, 집적회로 제조용 기관은 예를 들면, 실리콘 웨이퍼이다. 사진 재료 및 읍셋 인쇄용 형틀에 사용되는 감광성 층의 층 두께는 일반적으로 약 0.5 내지 10 μm 인데 반해, 인쇄회로에서는 0.1 내지 약 100 μm 이다. 기관을 피복한 후 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거하면, 기관 위에 포토레지스트의 피복물이 남는다.
- [0463] 기관의 피복은 기관에 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 도포하여 실시할 수 있다. 용매 및 농도의 선택은 주로 조성물의 종류 및 피복 기술에 좌우된다. 용매는 불활성이여야 하며, 즉 성분들과 화학적 반응을 일으키지 않아야 하며, 피복 후 건조 과정에서 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르가 있으며, 이들의 예에는 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, N-메틸 피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 2-메톡시프로필아세테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 2-헵타논, 2-펜타논 및 에틸 락테이트가 있다.
- [0464] 당해 용액은 공지된 피복 기술 방식[예: 스핀 피복, 침지 피복, 나이프 피복, 커튼 피복, 브러싱, 분무, 특히 정전 분무 및 역방향 물 피복] 및 전기영동성 증착 방식에 의해 기관에 균일하게 도포된다. 임시 가요성 지지체에 감광성 층을 도포한 다음, 적층을 통해 당해 층을 전사시켜서, 최종 기관[예: 구리 도금된 회로판 또는 유리 기관]에 피복하는 것 또한 가능하다.
- [0465] 도포되는 피복물의 양(피복 두께) 및 기관(층 지지체)의 성질은 원하는 이용 분야마다 달라진다. 피복 두께의 범위는 일반적으로 약 0.1 내지 100 μm 이상, 예를 들면, 0.1 μm 내지 1cm, 바람직하게는 0.5 내지 1000 μm 이다.
- [0466] 기관을 피복한 후 용매는 일반적으로 건조에 의해 제거되며, 기관 위에는 사실상 포토레지스트의 무수 레지스트 필름이 남게 된다.
- [0467] 신규 조성물의 감광도는 일반적으로 약 150 내지 600nm, 예를 들면, 190 내지 600nm(UV-가시광선 영역)에서 나타난다. 적합한 방사선은, 예를 들면, 일광 또는 인공광원에서 비롯된 광이다. 결과적으로 다수의 다양한 종류의 광원을 사용할 수 있다. 점 광원 및 어레이("램프 카펫")가 적합하다. 당해 예는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 저압, 중간압, 고압 및 초고압 수은 램프(경우에 따라 할로겐화 금속이 도핑된 할로겐화 금속 램프와 같음), 마이크로파에 의해 활성화된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광튜브, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자등, 사진용 플루드 램프, 발광 다이오드(LED), 전자빔 및 X선이 있다. 램프 및 본 발명에 따라 노광되는 기관 사이의 거리는 목적하는 용도 및 램프의 형태와 출력에 따라 가변적이며, 예를 들면, 2 내지 150cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면, 엑시머 레이저[예: 157nm에서 노광할 때는 F₂ 엑시머 레이저, 248nm에서 노광할 때는 KrF 엑시머 레이저, 및 193nm에서 노광할 때는 ArF 엑시머 레이저] 역시 적합하다. 가시광선 영역의 레이저도 사용될 수 있다.
- [0468] 화상 노광이라는 말은, 소정의 패턴을 포함하는 포토마스크, 예를 들면, 슬라이드, 크롬 마스크, 스텐실 마스크 또는 레티클(reticle)을 통한 노광 뿐만 아니라, 예를 들면, 피복된 기관의 표면 위로 컴퓨터 제어하에 이동하며 이러한 방식으로 화상을 생성하는 레이저 또는 광빔에 의한 노광을 포함한다. 당해 목적에 부합하는 적합한 UV 레이저 노광 시스템은, 예를 들면, 펜탁스(PENTAX)가 제조한 DI-FPD, DI-2080 뿐만 아니라 이테크 앤 오보테크(Etec and Orbotech)에서 제작한 DP-100TM 다이렉트 이미징 시스템(DP-100TM DIRECT IMAGING SYSTEM)이 있다. 그리고 전자빔에 의한, 컴퓨터로 제어되는 조사 방식 또한 포함된다. 또한, 문헌[참조: A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 and K. -P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, p. 34-37]에 기재된 것과 같이 화소에 의해 화소를 어드레싱할 수 있는, 액정으로 만들어진 마스크를 사용하여 디지털 화상을 생성하는 것이 가능하다.
- [0469] 물질의 화상 노광 후 현상하기 전에 단시간 열처리를 실시하는 것이 유리할 수도 있다. 현상 후에 후소성을 실시하여, 조성물을 경화시키고 모든 용매 잔류물을 제거할 수 있다. 사용되는 온도는 일반적으로 50 내지 250 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80 내지 220 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 열처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 60분이다.
- [0470] 광경화성 조성물은, 예를 들면, 독일 특허공보 제4013358호에 기재된 것과 같이, 인쇄용 평판 또는 포토레지스트를 제조하는 공정에서 추가로 사용될 수 있다. 당해 공정에서, 화상 조사 이전에, 화상 조사와 동시에 또는

화상 조사 후에, 조성물은 마스크 없이 파장이 적어도 400nm인 가시광선에 단시간 노광된다.

[0471] 노광 및 (실시되는 경우) 열처리 후, 감광성 피복물의 비노광 영역은 공지된 방식과 같이 현상제를 사용하여 제거된다.

[0472] 이미 언급한 것과 같이, 신규 조성물은 수성 알칼리 또는 유기 용매에 의해 현상될 수 있다. 특히 적합한 수성 알칼리 현상액은 수산화테트라알킬암모늄 또는 알칼리 금속 규산염, 인산염, 수산화물 및 탄산염의 수용액이다. 필요한 경우 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 상기 용액에 더 첨가할 수 있다. 현상액에 소량으로 첨가할 수 있는 일반적인 유기 용매의 예는 사이클로헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 당해 용매들의 혼합물이 있다. 기관에 따라서 용매(예: 유기 용매) 또는 언급한 것과 같이 수성 알칼리 용매 및 위의 용매의 혼합물 또한 현상제로 사용할 수 있다. 용매 현상 공정에서 특히 유용한 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, ε-카프로락톤, γ-부틸로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, ε-카프로락탐 및 N-메틸-피롤리디논을 포함한다. 이들 용매에서 계속 투명 용액이 생성되고, 감광성 조성물의 비노광 영역의 충분한 용해도가 유지되는 농도 이하로 이들 용매에 물을 임의로 첨가할 수 있다.

[0473] 따라서, 본 발명은 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 화합물, 즉 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 이중결합을 포함하는 단량체, 올리고머 또는 중합체 화합물의 광중합 공정을 제공하며, 당해 공정은 화학식 1, 2 또는 3의, 적어도 하나의 광개시제를 당해 화합물에 첨가하는 단계, 및 수득되는 조성물을 전자기 방사선, 특히 파장 150 내지 600nm인 광, 특히 190 내지 600nm인 광, 전자빔 또는 X선으로 조사하는 단계를 포함한다.

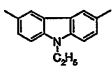
[0474] 본 발명은 또한 위에서 언급한 것과 같은 조성물이 적어도 한쪽의 표면에 피복된 기판을 제공하며, 피복된 기판이 화상 노광 처리된 후 비노광 부분이 현상제로 제거되는, 릴리프(relief) 화상을 사진술로 제조하는 공정을 기술하고 있다. 화상 노광은 마스크를 통해 또는 레이저 또는 전자빔 방식에 의해 조사하여 실시될 수 있다. 특히 본 발명에서는 레이저빔 노광이 유리하다.

[0475] 본 발명의 화합물은 열안정성이 양호하고 휘발성이 낮고, 또한 공기(산소)의 존재하에서 광중합 반응에 적합하다. 또한 광중합 후 조성물의 황변을 저하시키기도 한다.

[0476] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구의 범위에서, 부 및 퍼센트는 별도의 언급이 없는 한 중량에 기초한 것이다. 탄소원자가 세개 이상인 알킬 라디칼이 특정 이성체에 대한 어떠한 언급 없이 기재되는 경우, 당해 알킬 라디칼은 각각 n-이성체를 의미한다.

[0477] 실시예 1:

[0478] 1-[9-에틸-6-(티오펜-2-카보닐)-9.H.-카바졸-3-일]-에타논 옥심 0-아세테이트의 합성

[0479] 여기서, CH_1 은 $\text{Het}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}_2$ 이고, Het_1 은 티에닐이고, Ar_2 는  이고, R_1 은 CH_3 이고, R_2 는 CH_3 이다.

[0480] 1a. 1-[9-에틸-6-(티오펜-2-카보닐)-9.H.-카바졸-3-일]-에타논

[0481] CH_2Cl_2 (40ml) 중의 N-에틸카바졸(5.0g; 25.6mmol)에 2-테노일 클로라이드(티오펜-2-카보닐클로라이드)(3.75g; 25.6mmol) 및 AlCl_3 (3.40g; 25.6mmol)을 가한다. 실온에서 4시간 동안 교반한 후, 아세틸 클로라이드(2.0g; 25.6mmol)와 AlCl_3 (3.4g; 25.6mmol)를 가한다. 이 반응 혼합물은 실온에서 밤새 교반한다. 이어서, 이 반응 혼합물을 빙수에 부어 넣는다. 생성물을 CH_2Cl_2 로 추출한다. 당해 CH_2Cl_2 층을 H_2O , NaHCO_3 포화 수용액 및 염수로 세척하고, 무수 MgSO_4 로 건조시킨다. 감압하에 농축시켜 회색 고체(9.26g, 조생성물)를 수득한다.

[0482] 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3)으로 확인한다. δ [ppm]: 1.50 (t, 3H), 2.73 (s, 3H), 4.45 (q, 2H), 7.22

(td, 1H), 7.50 (dd, 2H), 7.75 (m, 2H), 8.15 (dd, 2H), 8.80 (dd, 2H).

[0483] 이러한 고체는 추가의 정제 없이 다음 반응에 사용한다.

[0484] 1b. 1-[9-에틸-6-(티오펜-2-카보닐)-9.H.-카바졸-3-일]-에타논 옥심

[0485] H₂O(7.5ml)에 용해시킨 하이드록실암모늄 클로라이드(0.72g; 10.4mmol) 및 나트륨 아세테이트(0.85g; 10.4mmol)에 N,N-디메틸아세트아미드(DMA)(15ml) 중의 1-[9-에틸-6-(티오펜-2-카보닐)-9.H.-카바졸-3-일]-에타논(3.0g; 8.6mmol)을 가한다. 4시간 동안 가열한 후, H₂O를 상기 반응 혼합물에 가하고, 생성된 황색 고체를 여과하여 제거한 다음, H₂O로 세척하고, CH₂Cl₂에 용해시킨다. 이러한 CH₂Cl₂ 용액을 무수 MgSO₄로 건조시킨 후, 감압하에 농축시켜 갈색 계열의 황색 고체를 3.02g 수득한다. 이어서, 재침전시키고, 칼럼 크로마토그래피하여 황색 고체(1.5g; 48%)를 수득한다.

[0486] 이 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDC₃)으로 확인한다, δ [ppm]: 1.49 (t, 3H), 2.41 (s, 3H), 4.43 (q, 2H), 7.21 (td, 1H), 7.48 (q, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.87 (dd, 2H), 8.13 (dd, 1H), 8.39 (d, 1H), 8.71 (d, 1H). 이러한 고체는 추가의 정제 없이 다음 반응에 사용한다.

[0487] 1c. 1-[9-에틸-6-(티오펜-2-카보닐-9.H.-카바졸-3-일]-에타논 옥심 O-아세테이트

[0488] 1-[9-에틸-6-(티오펜-2-카보닐)-9.H.-카바졸-3-일]-에타논 옥심(1.5g; 4.14mmol)을 테트라하이드로푸란(THF) 25ml에 용해시킨다. 이 용액에 트리에틸아민(0.5g, 5.0mmol)을 가하고, 아세틸 클로라이드(0.4g, 5.0mmol)를 10℃에서 적가한다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 상기 반응 혼합물을 H₂O 속으로 부어 넣고, 생성물을 에틸 아세테이트로 추출한다. 당해 유기층을 NaHCO₃ 포화 수용액으로 세척하고, 염수로 세척한 다음, 무수 MgSO₄로 건조시킨다. 축합시킨 후, 용리액으로서 CH₂Cl₂-3급 부틸메틸에테르(TBME)(1:50)를 사용하여 재결정화하여 정제함으로써 연한 오렌지색 고형물(1.28g; 76.6%)을 수득한다.

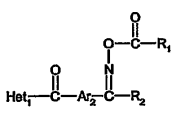
[0489] ¹H-NMR (CDC₃). δ [ppm]: 1.44 (t, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 4.39 (q, 2H), 7.18 (td, 1H), 7.44 (q, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.95 (dd, 1H), 8.08 (dd, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).


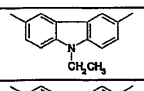

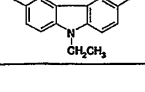
[0490] 실시예 2 내지 실시예 29:

[0491] 실시예 2 내지 실시예 29의 화합물을 상응하는 알데히드 또는 케톤으로부터 실시예 1에 기재한 방법에 따라 제조한다. 생성된 화합물 및 ¹H-NMR-데이터는 표 1 내지 표 11에 기재한다.

표 1a


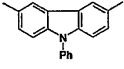


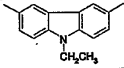

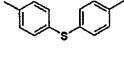

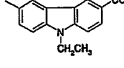

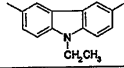

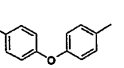

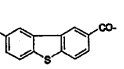
[화합식 I, $\text{Ch}_1 = \text{Het}_1-(\text{CO})-\text{Ar}_2-$]



실시예	Het ₁	Ar ₂	R ₁	R ₂	상태 /mp [°C] ¹ H-NMR δ [ppm]
2			CH ₃	CH ₃	-
3			페닐	n-C ₇ H ₁₅	-

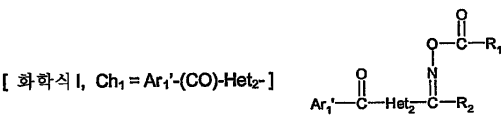
[0492]

표 1b

실시예	Het ₁	Ar ₂	R ₁	R ₂	상태 /mp [°C] 1H-NMR δ [ppm]
4			OCH ₃		-
5			CH ₃	H	-
6			CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	액체 0.87 (t,3H) 1.23-1.60 (m,10H) 2.27 (s,3H) 2.84 (t,2H) 7.10-7.84 (m,10H)
7			CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	62-65 0.80-0.89 (m,6H) 1.23-1.60 (m,8H) 2.26 (s,3H) 2.82 (t,2H) 4.43 (q,2H) 7.21-8.88 (m,9H)
8			CH ₃	CH ₃	-
9			CH ₃	CH ₃	-
10			CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	액체 0.80 (t,3H) 1.23-1.60 (m,8H) 2.26 (s,3H) 2.79 (t,2H) 7.17 (td,1H) 7.39 (dd,2H) 7.53 (dd,2H) 7.66 (dt,1H) 7.75 (dt,1H) 7.86 (dd,2H) 7.20 (dd,2H)

[0493]

표 2




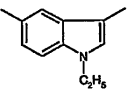

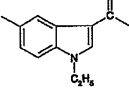

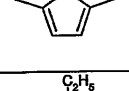

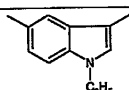

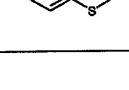

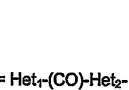
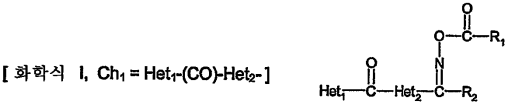
실시예	Ar ₁ '	Het ₂	R ₁	R ₂	상태/mp [°C] ¹ H-NMR δ [ppm]
11			CH ₃	CH ₃	141-143 0.88 (t,3H) 2.27 (s,3H) 2.83 (t,2H) 7.34 (d,2H) 7.48 (m,4H) 7.59 (m,1H) 7.72 (m,4H) 7.78 (dd,2H)
12			CH ₃	n-C ₈ H ₁₃	-
13			CH ₃	CH ₃	액체 1.43 (t,3H) 2.27-2.40 (m,9H) 4.48 (q,2H) 6.72-7.63 (m,6H)
14			CH ₃	CH ₃	-
15			CH ₃	페닐	-
16			페닐	CH ₃	-

표 3




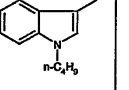

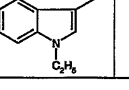
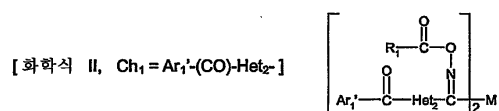


실시예	Het ₁	Het ₂	R ₁	R ₂	상태 /mp [°C] ¹ H-NMR δ [ppm]
17			CH ₃	CH ₃	139-140 0.94 (t,3H) 1.34 (dt,2H) 1.83 (tt,2H) 2.23 (s,3H) 2.38 (s,3H) 4.15 (t,2H) 7.18 (d,1H) 7.42 (d,1H) 7.48 (s,1H) 7.67 (d,1H) 7.82 (d,1H) 7.90 (d,1H) 9.00 (d,1H)
18			CH ₃	CH ₃	-

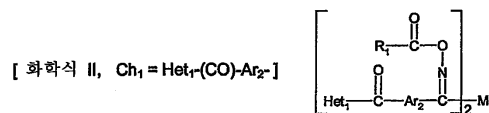
표 4


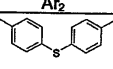

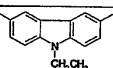


실시예	Ar_1'	Het_2	R_1	M
19			CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_8$

[0496]

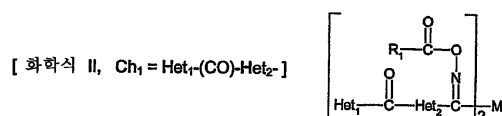
표 5





실시예	Het_1	Ar_2	R_1	M
20			CH_3	$n\text{-C}_7\text{H}_{14}$
21			CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_8$

[0497]

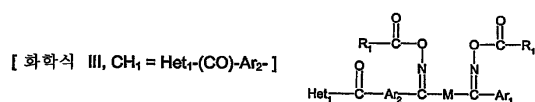
표 6


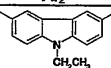
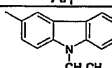


실시예	Het_1	Het_2	R_1	M
22			페닐	$n\text{-C}_3\text{H}_8$

[0498]

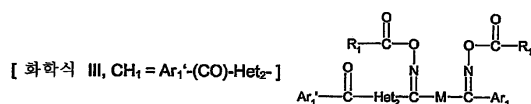
표 7

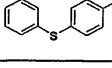

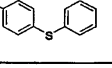


실시예	Het_1	Ar_2	Ar_1	R_1	M
23				CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_8$

[0499]

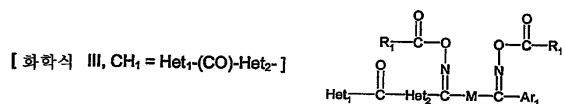
표 8



실시예	Ar_1'	Het_2	Ar_1	R_1	M
24				CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_8$

[0500]

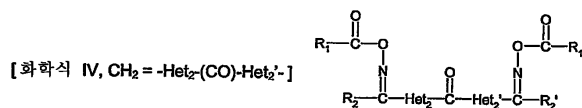
표 9



실시예	Het ₁	Het ₂	Ar ₁	R ₁	M
25				CH ₃	n-C ₈ H ₁₆

[0501]

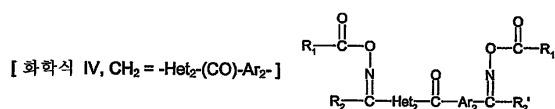
표 10



실시예	Het ₂	Het ₂ '	R ₁	R ₂	R ₂ '
26			CH ₃	CH ₃	CH ₃
27			CH ₃	CH ₃	CH ₃

[0502]

표 11



실시예	Het ₂	Ar ₂	R ₁	R ₂	R ₂ '
28			CH ₃	CH ₃	n-C ₈ H ₁₃
29			CH ₃	CH ₃	CH ₃

[0503]

[0504] 실시예 30

[0505] 30.1: 폴리(벤질메타크릴레이트-코-메타크릴산)의 제조

[0506] 벤질메타크릴레이트 24g, 메타크릴산 6g 및 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.525g을 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세이트(PGMEA) 90ml에 용해시킨다. 생성된 반응 혼합물을 80℃에서 미리 가열한 오일욕에 넣는다. 질소하에 80℃에서 5시간 동안 교반한 후, 생성된 점성 용액을 실온으로 냉각시키고, 추가의 정제 없이 사용한다. 고형물 함량은 약 25%이다.

[0507] 30.2: 감광도 시험

감광도 시험용 광경화성 조성물은 다음 성분들을 혼합하여 제조한다:

[0508] 25% 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세이트(PGMEA) 용액(위에서 언급한 바와 같이 제조함)중 벤질메타크릴레이트와 메타크릴산[벤질메타크릴레이트 : 메타크릴산 = 80:20(중량 기준)]의 공중합체 200.0중량부,

[0509] 삭제

- [0510] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트[(DPHA), 유씨비 케미칼즈(UCB Chemicals) 제조] 50.0중량부,
- [0511] 광개시제 2.0중량부 및
- [0512] PGMEA 150.0중량부.
- [0513] 모든 과정은 황색광하에서 실시한다. 와이어가 감긴 바(bar)를 갖는 전기 도포기를 사용하여 당해 조성물을 알루미늄 판에 도포한다. 100℃에서 대류 오븐에서 2분 동안 가열하여 용매를 제거한다. 건조 필름의 두께는 대략 2 μ m이다. 상기 필름과 레지스트 사이에 약 100 μ m의 공기 간격을 확보하여, 21개의 상이한 광학 밀도 스텝[스토우퍼 스텝 웨지(Stouffer step wedge)]를 갖는 표준 시험 네가티브 필름을 배치한다. 15cm 떨어진 거리에 위치한 250W 초고압 수은 램프[유시오(USHIO)가 제조한 USH-250BY]를 사용하여 노광을 수행한다. 시험하고자 하는 네가티브 필름에 대해 광학능 측정기(ORC UV 광 측정기: UV-35 검출기가 장착된 UV-M02 모델)로 측정한 총 노광량은 1000mJ/cm²이다. 노광 후, 노광 필름을 분무형 현상기[월터 레멘(Walter Lemmen)이 제조한 T21 모델]를 사용하여 30℃에서 1% 탄산나트륨 수용액으로 100초 동안 현상한다. 사용한 개시제 시스템의 감광도는 현상 후 남아 있는(즉, 중합된) 스텝의 최대 갯수에 의해 특징지워진다. 스텝의 갯수가 많을수록 시험한 시스템의 감광도가 높다. 시험 결과는 표 12에 기재한다.

표 12

하 기 실 시 예 의 화 합 물	1000 mJ/cm ² 의 노광 후 재현된 스텝의 수
1	20
6	15
7	16
10	17
11	16
17	18

- [0514]
- [0515] 실시예 31
- [0516] 감광도 시험용 광경화성 조성물은 다음 성분들을 혼합하여 제조한다:
- [0517] 아크릴레이트 아크릴공중합체[ACA200M, 다이셀 인더스트리스, 리미티드(Daicel Industries, Ltd.) 제조, 고형물 함량은 50중량%임] 200.0중량부,
- [0518] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트[(DPHA), 유씨비 케미칼즈 제조] 15.0중량부 및
- [0519] 아세톤 100.0중량부.
- [0520] 이 혼합물에 시험하고자 하는 이소프로필티오크산톤 0.5%(고형물 함량을 기준으로 함)(^{RTM}QUANTACURE ITX, 인터내셔널 바이오신테틱스(International Biosynthetics) 제조] 및 개시제 2%(고형물 함량을 기준으로 함)를 가하여 시험한다. 모든 과정은 황색광하에서 실시한다. 당해 조성물을 알루미늄 판에 도포한다. 80℃에서 대류 오븐에서 15분 동안 가열하여 용매를 제거한다. 건조 필름의 두께는 대략 25 μ m이다. 이 피막에 아세테이트 필름을 도포하고, 그 위에 21개의 상이한 광학 밀도 스텝(스토우퍼 스텝 웨지)을 갖는 표준 시험 네가티브 필름을 배치한다. 당해 샘플을 제2 UV-투명 필름으로 피복시키고, 진공에 의해 금속판에 압착시킨다. 노광은, 60cm 떨어진 거리에서 금속 할라이드 등(ORC, 모델 SMX 3000)을 사용하여, 제1 시험 시리즈로 40초 동안 수행하고, 제2 시험 시리즈로 80초 동안 수행하고, 제3 시험 시리즈로 160초 동안 수행한다. 노광 후, 피복 필름과 마스크를 제거하고, 노광 필름을 분무형 현상기(월터 레멘, 모델 T21)를 사용하여 30℃에서 1% 탄산나트륨 수용액에서 180초 동안 현상한다. 사용한 개시제 시스템의 감광도는 현상 후 남아 있는(즉, 중합된) 스텝의 최대 갯수에 의해 특징지워진다. 스텝의 갯수가 많을수록 시험한 시스템의 감광도가 높다. 시험 결과는 표 13에 기재한다.

표 13

하기 실시예의 공개시제	감광제	하기의 노광 시간 후 재현된 스텝의 수		
		40 초	80 초	160 초
1	-	16	17	18
1	QUANTACURE ITX	16	17	18
7	-	12	14	16
7	QUANTACURE ITX	12	14	15
10	-	13	16	17
10	QUANTACURE ITX	13	15	16
17	-	12	15	16
17	QUANTACURE ITX	13	15	16

[0521]