



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월25일

(11) 등록번호 10-1571911

(24) 등록일자 2015년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 381/12 (2006.01) C09D 5/03 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7010099

(22) 출원일자(국제) 2008년09월29일

심사청구일자 2013년09월27일

(85) 번역문제출일자 2010년05월07일

(65) 공개번호 10-2010-0074261

(43) 공개일자 2010년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/062988

(87) 국제공개번호 WO 2009/047151

국제공개일자 2009년04월16일

(30) 우선권주장

07118195.2 2007년10월10일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000186071 A*

KR1020080112377 A*

US05466845 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 테-67056 루트비크샤펜

(72) 발명자

하요츠, 파스칼

스위스 체하-4114 호프스테텐 에팅게르스트라세 55

야마토, 히토시

일본 665-0886 효고켄 다카라주카시 야마테다이니 시 2-29-11

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 10 항

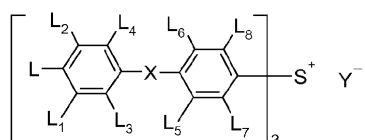
심사관 : 강원길

(54) 발명의 명칭 **술포늄 염 개시제**

(57) 요약

하기 화학식 (I)의 화합물은 광감재성 촉매로서 적합하다.

[화학식 I]



상기 식에서, X는 단일 결합, CR₃R₆, O, S, NR_c, NCR_c, CO, SO 또는 SO₂이고; L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈은, 예를 들어, 수소, R₁ 또는 COT이고; T는 T₁ 또는 O-T₂를 나타내고; T₁ 및 T₂는, 예를 들어, 수소, C₁-C₂₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, C₂-C₂₀알케닐, C₅-C₁₂시클로알케닐, C₆-C₁₄아릴, C₃-C₁₂헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E 또는 Q가 개재된 C₂-C₂₀알킬이고; R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b 및 R_c는 T₁이고; D는, 예를 들어, R₅, OR₅, SR₅ 또는 Q₁이고; E는, 예를 들어, O, S, COO 또는 Q₂이고; R₅ 및 R₆은, 예를 들어, 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고; Q는, 예를 들어, C₆-C₁₂비시클로알킬, C₆-C₁₂비시클로알케닐 또는 C₆-C₁₂트리시클로알킬이고; Q₁은, 예를 들어, C₆-C₁₄아릴 또는 C₃-C₁₂헤테로아릴이고; Q₂는, 예를 들어, C₆-C₁₄아릴렌 또는 C₃-C₁₂헤테로아릴렌이고; Y는 음이온이고; M은 양이온이되; 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈ 중 적어도 하나는 수소가 아니고; (i) T₁ 또는 T₂ 중 적어도 하나가 Q기이거나; (ii) 적어도 하나의 D가 Q₁기이거나; (iii) 적어도 하나의 E가 Q₂기이다.

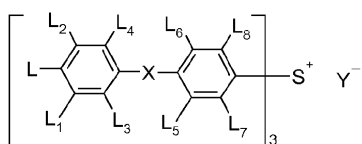
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.

[화학식 I]



상기 식에서,

X는 S이고;

L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈은 수소를 나타내고;

L은 COT이고;

T는 T₁을 나타내고;

T₁은 C₃-C₁₂시클로알킬, 헤테로아릴, 또는 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬이고;

D는 Q₁기이고;

Q₁은 R₁₂ 또는 할로겐으로 치환된 C₆-C₁₂아릴이고;

R₁₂는 C₁-C₁₂알킬이고;

Y는 할로겐 또는 C₁-C₂₀ 퍼플루오로알킬 술포닐 메티드, C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻ 및 (B(C₆Z₅)₄)⁻에서 선택되는 비-친핵성 음이온이고;

상기 식에서 f는 1 내지 8의 정수이고, Z는 할로젠이다.

청구항 2

삭제

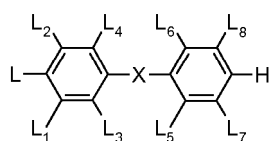
청구항 3

삭제

청구항 4

화학식 II의 화합물과 티오닐클로라이드를 프리델-크래프트 촉매의 존재 하에 반응시키고, 이후 음이온 Y의 교환을 수행하거나 음이온 Y의 교환을 수행하지 않음으로써 제1항에 따른 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법.

[화학식 II]



상기 식에서, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇, L₈ 및 X는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 5

(a1) 양이온 또는 산-촉매 중합성 또는 가교결합성 화합물, 또는

(a2) 산의 작용 하에 현상제 중에서 용해성이 증가되는 화합물, 또는

(ax) 라디칼 중합성 또는 가교결합성 화합물, 또는

(a1) 양이온 또는 산-촉매 중합성 또는 가교결합성 화합물 및 (ax) 라디칼 중합성 또는 가교결합성 화합물, 또는

(a2) 산의 작용 하에 현상제 중에서 용해성이 증가되는 화합물 및 (ax) 라디칼 중합성 또는 가교결합성 화합물; 및

(b) 적어도 하나의, 제1항에 따른 화학식 I의 화합물

을 포함하는 방사선-민감성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분(a1), 또는 (a2), 또는 (ax), 또는 (a1) 및 (ax), 또는 (a2) 및 (ax), 및 (b) 이외에, 추가적 첨가제(c), 증감제 화합물(d), 또는 추가적 첨가제(c) 및 증감제 화합물(d)를 포함하고, 상기 추가적 첨가제(c)는 열 억제제, 광 안정화제, 광학 증백제, 충전제, 안료, 염료, 대전방지제, 접착 촉진제, 습윤제, 유동 보조제, 윤활제, 왁스, 접착방지제, 분산제, 유화제, 산화방지제, 반응 가속화제, 증점제, 소광제, 및 소포제로부터 선택되는 방사선-민감성 조성물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물인 방사선-민감성 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

적어도 하나의 표면이 제5항에 따른 조성물로 코팅된 코팅 기판.

청구항 11

제1항에 따른 화학식 I의 화합물을 광잠재성 산 공여체로서 사용하는, 양이온 또는 산-촉매 중합성 또는 가교결합성 화합물을 전자기 방사선 또는 전자빔의 작용 하에 광중합 또는 가교결합시키는 방법.

청구항 12

제1항에 따른 화학식 I의 화합물을 광잠재성 촉매로서 사용하는, 라디칼 중합성 또는 가교결합성 화합물을 전자기 방사선 또는 전자빔의 작용 하에 광중합 또는 가교결합시키는 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 착색 및 비-착색 표면 코팅, 접착제, 적층 접착제, 구조 접착제, 감압 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 릴리프 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무처리 인쇄판, 스크린 인쇄 형판, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 전계발광 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광학 스위치, 색상 교정 시스템, 레지스트, 전자제품용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건조 필름의 둘 다를 위한 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 재료, 인쇄 회로 기판의 순차적 축적층 내 유전층 형성용 포토레지스트 재료, 컬러 필터, 화학 증폭형 레지스트 재료, 화상-기록 재료, 홀로그래피 화상 기록용 화상-기록 재료, 광학 정보 저장장치 또는 홀로그래피 데이터 저장장치, 탈색 재료, 화상 기

록 재료용 탈색 재료, 마이크로캡슐을 사용하는 화상 기록 재료, 자기 기록 재료, 초소형기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 코팅, 초소형 전자 회로의 제조를 위한 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

각각이 제1항에 따른 화학식 I의 화합물을 감광성 산 공여체로서 포함하는 감광성 수지 및 안료, 염료, 또는 안료 및 염료를 포함하는 적색, 녹색 및 청색 화소와 블랙 매트릭스를 투명 기판 상에 제공하고 투명 전극을 기판 표면 또는 컬러 필터층 표면 상에 제공함으로써 제조되는 컬러 필터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 술포늄 염 광개시제 및 광경화성 조성물에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 술포늄 염은 당업계에서 광개시제로서 공지되어 있다. GB 2061280에는 페닐티오 잔기를 포함하는 트리아릴술포늄 염이 개시되어 있다. 이러한 유형의 다른 화합물, 특히 페녹시기를 갖는 화합물이 US 4451409 및 US 4694029에 공지되어 있으며, 예를 들어, 트리스(4-페녹시페닐)술포늄 헥사플루오로포스페이트이다. WO 03/072567 및 WO 03/008404에는 술포늄 이온이 축합 고리계에, 예를 들어, 티옥산틸 잔기에 위치한 술포늄 염이 개시되어 있다.

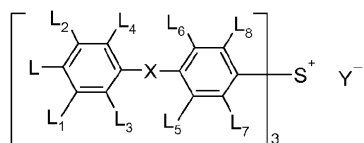
[0003] WO 07/003507에는 페닐-COOR-잔기를 갖는 술포늄 염이 개시되어 있으며, WO 07/118794 및 WO 08/040648에는 특정 치환기를 갖는 술포늄 염이 개시되어 있다.

[0004] 시중에서 입수가능한 술포늄 염 광개시제의 한 가지 주요 문제점은 디페닐 술포이드 또는 벤젠과 같이 독성 및/또는 악취성 변성산물(break down product)이 형성된다는 점이다. 기술적으로, 비독성 공개시제로서의 증감제(sensitizer)의 존재 하에 또는 부재 하에 특히, 투명 및 착색 코팅, 얇은 층 및 두꺼운 층(예를 들어, 코팅 및 전자 응용분야)에서 반응성이고, 비독성 및 무취성 변성산물을 생성하며, 또한 황변성이 낮은 효과적인 양이온성 광개시제가 요구되고 있다.

발명의 내용

[0005] 이제, 하기 화학식 I의 화합물이 효과적인 광개시제임이 밝혀졌다.

[0006] [화학식 I]



[0007]

[0008] 상기 식에서,

[0009] X는 단일 결합, CR_aR_b, O, S, NR_c 또는 NCOR_c이고;

[0010] L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈은 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, NR₁R₂, 할로젠, NO₂, CN, NR₁COR₂, COOR₁, OCOR₁, CONR₁R₂, OCOOR₁, OCONR₁R₂, NR₁COOR₂, SO₃H, SO₃M, SOR₁, SO₂R₁ 또는 COT이고/이거나;

[0011] L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합, CR_aR_b, CO, O, S, NR_c 또는 NCOR_c를 나타내고/내거나 (단, X가 단일 결합을 나타내는 경우, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합은 아님);

[0012] L₁ 및 L₃, L₁ 및 L, L₅ 및 L₇의 쌍 중 하나 이상이 함께 C₃-C₄알킬렌, CR₁=CR₂-CR₃=CR₄, CR₁=CR₂-O, CR₁=CR₂-S,

$CR_1=CR_2-NR_1$, $CO-O-CO$, $CONR_1CO$, $CO-(o\text{-페닐렌})-S$, 하나 이상의 D로 치환된 $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 이거나, O, S, NR_1 또는 $NCOR_1$ 이 개재된 C_1-C_3 알킬렌이고;

[0013] T는 T_1 또는 O- T_2 를 나타내고;

[0014] T_1 및 T_2 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{12} 시클로알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_5-C_{12} 시클로알케닐, C_2-C_{20} 알키닐, C_6-C_{14} 아릴, C_3-C_{20} 헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C_2-C_{20} 알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C_2-C_{20} 알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C_3-C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_2-C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_2-C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C_2-C_{20} 알케닐, 하나 이상의 E가 개재된 C_3-C_{20} 알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C_3-C_{20} 알케닐, 하나 이상의 D로 치환된 C_2-C_{20} 알키닐, 하나 이상의 E가 개재된 C_4-C_{20} 알키닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C_4-C_{20} 알키닐, 하나 이상의 D로 치환된 C_5-C_{12} 시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_3-C_{12} 시클로알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_3-C_{12} 시클로알케닐; 하나 이상의 D로 치환된 C_6-C_{14} 아릴이거나;

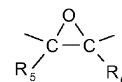
[0015] T_1 및 T_2 는 서로 독립적으로 Q기이고;

[0016] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b 및 R_c 는 서로 독립적으로 T_1 의 의미를 갖고;

[0017] D는 수소, R_5 , OR_5 , SR_5 , NR_5R_6 , 할로젠, NO_2 , CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR_5 , NR_5COR_6 , $COOR_5$, $OCOR_5$, $CONR_5R_6$, $OCOOR_5$, $OCONR_5R_6$, NR_5COOR_6 , SO_3H 또는 SO_3M 이거나,

[0018] D는 Q_1 기이고;

[0019] E는 O, S, COO, OCO, CO, NR_5 , $NCOR_5$, NR_5CO , $CONR_5$, OCOO, OCONR₅, NR_5COO , SO_2 , SO, $CR_5=CR_6$ 또는 이거나;



[0020] E는 Q_2 기이고;

[0021] R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 수소, 고리를 형성하는 또다른 치환기로의 공유 결합, 또다른 치환기와 함께 고리를 형성하는 C_1-C_6 알킬렌, C_1-C_{12} 알킬, 페닐, 또는 C_1-C_4 알킬 및/또는 C_1-C_4 알콕시로 치환된 페닐이고;

[0022] Q는 C_7-C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C_7-C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_5-C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_5-C_{12} 비시클로알킬이거나;

[0023] Q는 C_7-C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 D로 치환된 C_7-C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_5-C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_5-C_{12} 비시클로알케닐이거나;

[0024] Q는 $C_{10}-C_{20}$ 트리시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 $C_{10}-C_{20}$ 트리시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_7-C_{15} 트리시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_7-C_{15} 트리시클로알킬이거나;

[0025] Q는 C_8-C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C_8-C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는 NR_5 가 개재된 C_7-C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, $CONR_5$, S 또는

는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴이거나;

[0026] Q는 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴이거나;

[0027] Q는 C₃-C₁₂헤테로아릴 또는 하나 이상의 D로 치환된 C₃-C₁₂헤테로아릴이고;

[0028] Q₁은 =O, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 R₁₂, OR₁₂, 할로젠, SR₁₂, NO₂, CN, COR₁₂, NR₁₂COR₁₃, COOR₁₂, OCOR₁₂, CONR₁₂R₁₃, OCOOR₁₂, OCONR₁₂R₁₃, NR₁₂COOR₁₃ 또는 SO₃H로 치환된 C₆-C₁₄아릴, C₃-C₁₂헤테로아릴, 하나 이상의 R₁₂, OR₁₂, 할로젠, SR₁₂, NO₂, CN, COR₁₂, NR₁₂COR₁₃, COOR₁₂, OCOR₁₂, CONR₁₂R₁₃, OCOOR₁₂, OCONR₁₂R₁₃, NR₁₂COOR₁₃ 또는 SO₃H로 치환된 C₃-C₁₂헤테로아릴이거나;

[0029] Q₁은 C₃-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬이거나;

[0030] Q₁은 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐이거나;

[0031] Q₁은 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬이거나;

[0032] Q₁은 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐이거나;

[0033] Q₁은 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬이거나;

[0034] Q₁은 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴이거나;

[0035] Q₁은 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴이고;

[0036] Q₂는 C₆-C₁₄아릴렌, C₃-C₁₂헤테로아릴렌, C₁-C₂₀알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌이거나;

[0037] Q₂는 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는

NR₅가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌이거나;

[0038] Q₂는 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌이거나;

[0039] Q₂는 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌이거나;

[0040] Q₂는 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬렌이거나;

[0041] Q₂는 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴렌이거나;

[0042] Q₂는 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴렌, 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO, CONR₅, S 또는 NR₅가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴렌이고;

[0043] R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐, 페녹시, 치환된 페닐 또는 치환된 페녹시이고;

[0044] R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂시클로알킬 또는 페닐이고;

[0045] R₁₄는 수소, C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₅-C₁₂시클로알콕시, 페닐 또는 할로젠이고;

[0046] n은 1 내지 100의 정수이고;

[0047] Y는 무기 또는 유기 음이온이고;

[0048] M은 무기 또는 유기 양이온이되;

[0049] 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈ 중 적어도 하나는 수소가 아니고;

[0050] (i) T₁ 또는 T₂ 중 적어도 하나가 Q₁이거나;

[0051] (ii) 적어도 하나의 D가 Q₁이거나;

[0052] (iii) 적어도 하나의 E가 Q₂이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 본 발명에 따른 화합물은 페닐 고리 중 적어도 하나가 수소 이외의 치환기를 가지며, 앞서 제공된 단서 (i), (ii) 또는 (iii) 중 적어도 하나가 적용되는 것을 특징으로 한다.

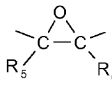
[0054] 상기 화합물은 광경화성 제형 내에서 반응성이 우수할 뿐 아니라, 황변성이 적고, 취기(odor)가 적으며 용해성이 우수하다는 면에서 탁월하다. 화학식 I의 광잠재성(photolabile) 산 술포늄 염 화합물은 매우 만족스러운 반응성과 함께 우수한 용해성 및 낮은 황변성을 나타낸다. 환경적 관점에서 매우 중요한 이점은 본 발명에 따른 화합물이 벤젠을 방출하지 않는다는 사실이다.

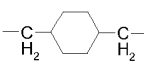
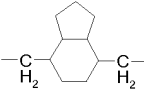
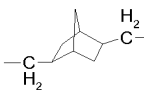
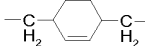
[0055] C₁-C₂₀알킬은 선형 또는 분지형이며, 예를 들어, C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 또는 C₁-C₄알킬이다. 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트

리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 아이코실이다.

[0056] C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{14} 알킬, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_6 알킬 및 C_1 - C_4 알킬은 해당하는 C-원자 수까지 C_1 - C_{20} 알킬에 대하여 앞서 제공된 바와 동일한 의미를 갖는다.

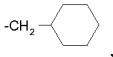
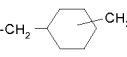
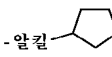
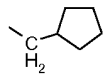
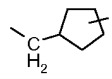
[0057] 하나 이상의 E가 개재되는 C_2 - C_{20} 알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR_5 , $NCOR_5$, NR_5CO , $CONR_5$, OCOO, $OCONR_5$,

NR_5COO , SO_2 , SO, $CR_5=CR_6$,  또는 Q₂로서 정의됨)에는 E가, 예를 들어, 1-9회, 1-7회 또는 1회 또는 2회 개재된다. 상기 기에 하나 초과 E가 개재된 경우, 상기 E들은 바람직하게는 적어도 하나의 탄소 원자에 의해 서로 분리되어 있어서, 즉 E는 바람직하게는 연속적이지 않으며, 특히, E가 O인 경우 그러하다. 예로서 다음의 구조 단위 $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ (이때, $y=1-9$), $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2CH_3$, $-CH_2-S-CH_3$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_3$, $-CH_2-(CO)O-CH_3$, $-CH_2-(CO)-CH_3$, $-CH_2-NR_5-$

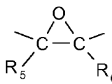
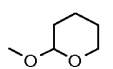
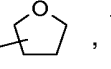
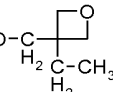
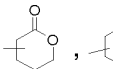
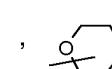
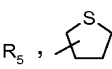
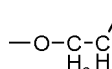
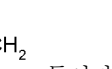
CH_3 , $-CH_2CH_2-NR_5-CH_2CH_3$, $-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_3$, , , ,  등이 있다.

[0058] C_2 - C_{10} 알케닐은 단일 또는 다중불포화 선형 또는 분지형이며, 예를 들어, C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - 또는 C_2 - C_4 알케닐이다. 예로서 알릴, 메틸알릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이 있다.

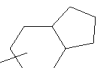
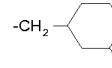
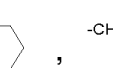
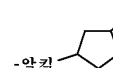
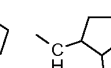

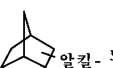
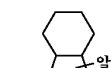
[0059] C_5 - C_{12} 시클로알킬은, 예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸, 시클로-도데실, 특히 시클로펜틸 및 시클로헥실, 바람직하게는 시클로헥실이다. 본 출원의 맥락에서 C_3 - C_{12} 시클로알킬은 적어도 하나의 고리를 포함하는 알킬로서 이해되어야 한다. 예를 들어, 메틸-시클로펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸- 또는 디메틸시클로헥실, 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 및 시클로헥실, 바람직하게는 시클로헥실을 또한 의미한다. 추가적 예로서

$-CH_2$ , $-CH_2$ , $-알킬$ , 예를 들어,  또는  알킬 와 같은 구조가 있다.

[0060] 하나 이상의 E가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR_5 , $NCOR_5$, NR_5CO , $CONR_5$, OCOO,

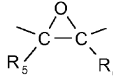
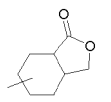
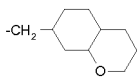
$OCONR_5$, NR_5COO , SO_2 , SO, $CR_5=CR_6$,  또는 Q₂로서 정의됨)은, 예를 들어, , , , , , , ,  등이다.

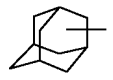
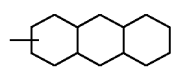
[0061] 본 출원의 맥락에서 C_7 - C_{12} 비시클로알킬은 적어도 두 개의 아넬레이트화(annelated) 고리를 포함하는 알킬로서

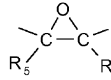
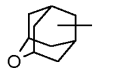
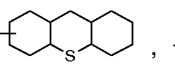
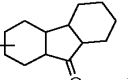
이해되어야 한다. 예를 들어, , $-CH_2$ , $-CH_2$ , $-알킬$ , , ,  알킬- 또는  알킬 등이 있다.

[0062] 하나 이상의 E가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR_5 , $NCOR_5$, NR_5CO , $CONR_5$, OCOO,

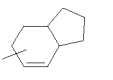
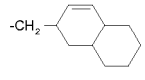
[0063] 하나 이상의 E가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR_5 , $NCOR_5$, NR_5CO , $CONR_5$, OCOO,

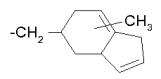
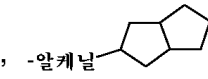


OCONR_5 , NR_5COO , SO_2 , SO , $\text{CR}_5=\text{CR}_6$,  또는 Q_2 로서 정의됨)은, 예를 들어, , , 등 이다.

[0064] 본 출원의 맥락에서 $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ 트리시클로알킬은 적어도 세 개의 아넬레이트화 고리를 갖는 알킬로서 이해되어야 한다. 예를 들어, ,  등이 있다.

[0065] 하나 이상의 E가 개재된 $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ 트리시클로알킬(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR_5 , NCOR_5 , NR_5CO , CONR_5 , OCOO, OCONR_5 , NR_5COO , SO_2 , SO , $\text{CR}_5=\text{CR}_6$,  또는 Q_2 로서 정의됨)은, 예를 들어, , ,  등 이다.

[0066] $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 시클로알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 가지며, 예를 들어, $\text{C}_4\text{-C}_6$ -시클로알케닐 또는 $\text{C}_6\text{-C}_8$ -시클로알케닐 이다. 예로서 시클로펜테닐, 시클로헥세닐 또는 시클로옥테닐, 특히 시클로펜테닐 및 시클로헥세닐, 바람직하게는 시클로헥세닐이 있다. 본 출원의 맥락에서 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 시클로알케닐은 적어도 하나의 고리를 포함하는 알케닐로서 이해되어야 한다. 예를 들어, 메틸-시클로펜테닐, 디메틸시클로헥세닐 등을 또한 의미한다.

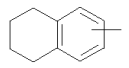
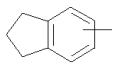
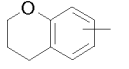
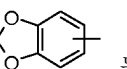
[0067] 본 출원의 맥락에서 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 비시클로알케닐은 적어도 두 개의 아넬레이트화 고리를 포함하는 알케닐로서 이해되어야 한다. 예를 들어, , ,

[0068] , ,  또는  알케닐- 등이 있다.

[0069] $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 아릴은, 예를 들어, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트릴 또는 페난트릴, 특히 페닐이다.

[0070] 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 아릴은, 예를 들어, 1 내지 4회, 예를 들어, 1회, 2회 또는 3회, 특히 1회 또는 2회 치환된다. 페닐 고리 상의 치환기는 페닐 고리 상의 2-, 3- 또는 4-위치에, 또는 2,4-, 2,6-, 2,3-, 3,4-, 3,5-, 2,4,6-위치에, 특히 2- 또는 4-위치에 있다.

[0071] 치환된 나프틸, 안트릴 또는 페난트릴은, 예를 들어, 1 내지 4회, 예를 들어, 1회, 2회 또는 3회, 바람직하게는 1회 치환된다.

[0072] $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 시클로알킬렌아릴은 아넬레이트화 시클로알킬을 갖는, 앞서 정의된 바와 같은 아릴, 예를 들어, ,  등을 나타내고, 개재된 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 시클로알킬렌아릴은, 예를 들어, ,  등이다.

[0073] 본 발명의 맥락에서 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴, 특히 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 헤테로아릴은 하나의 고리 또는 다중 고리게, 예를 들어, 융합 고리계를 포함하는 것을 의미한다. $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴은 헤테로원자로서 하나 이상의, 예를 들어, 1 내지 3개 또는 1개 또는, 특히 1개의 헤테로원자(들)를, 특히 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택하여 포함한다. 예로서 티에닐, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티안트레닐, 디벤조푸릴, 크로메닐, 잔테닐, 티옥산틸, 페녹사티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐,

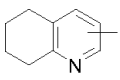
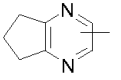
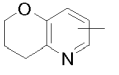
신놀리닐, 프테리디닐, 카르바줄릴, β -카르볼리닐, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아줄릴, 페노티아지닐, 이속사줄릴, 푸라자닐, 페녹사지닐, 7-페난트릴, 안트라퀴논-2-일 (=9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-2-일), 3-벤조[b]티에닐, 5-벤조[b]티에닐, 2-벤조[b]티에닐, 4-디벤조푸릴, 4,7-디벤조푸릴, 4-메틸-7-디벤조푸릴, 2-잔테닐, 8-메틸-2-잔테닐, 3-잔테닐, 2-페녹시아티이닐, 2,7-페녹사티이닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 5-메틸-3-피롤릴, 2-이미다줄릴, 4-이미다줄릴, 5-이미다줄릴, 2-메틸-4-이미다줄릴, 2-에틸-4-이미다줄릴, 2-에틸-5-이미다줄릴, 3-피라줄릴, 1-메틸-3-피라줄릴, 1-프로필-4-피라줄릴, 2-피라지닐, 5,6-디메틸-2-피라지닐, 2-인돌리지닐, 2-메틸-3-이소인돌릴, 2-메틸-1-이소인돌릴, 1-메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인돌릴, 1,5-디메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인다줄릴, 2,7-디메틸-8-푸리닐, 2-메톡시-7-메틸-8-푸리닐, 2-퀴놀리지닐, 3-이소퀴놀릴, 6-이소퀴놀릴, 7-이소퀴놀릴, 3-메톡시-6-이소퀴놀릴, 2-퀴놀릴, 6-퀴놀릴, 7-퀴놀릴, 2-메톡시-3-퀴놀릴, 2-메톡시-6-퀴놀릴, 6-프탈라지닐, 7-프탈라지닐, 1-메톡시-6-프탈라지닐, 1,4-디메톡시-6-프탈라지닐, 1,8-나프티리딘-2-일, 2-퀴녹살리닐, 6-퀴녹살리닐, 2,3-디메틸-6-퀴녹살리닐, 2,3-디메톡시-6-퀴녹살리닐, 2-퀴나줄리닐, 7-퀴나줄리닐, 2-디메틸아미노-6-퀴나줄리닐, 3-신놀리닐, 6-신놀리닐, 7-신놀리닐, 3-메톡시-7-신놀리닐, 2-프테리디닐, 6-프테리디닐, 7-프테리디닐, 6,7-디메톡시-2-프테리디닐, 2-카르바줄릴, 3-카르바줄릴, 9-메틸-2-카르바줄릴, 9-메틸-3-카르바줄릴, β -카르볼린-3-일, 1-메틸- β -카르볼린-3-일, 1-메틸- β -카르볼린-6-일, 3-페난트리디닐, 2-아크리디닐, 3-아크리디닐, 2-페리미디닐, 1-메틸-5-페리미디닐, 5-페난트롤리닐, 6-페난트롤리닐, 1-페나지닐, 2-페나지닐, 3-이소티아줄릴, 4-이소티아줄릴, 5-이소티아줄릴, 2-페노티아지닐, 3-페노티아지닐, 10-메틸-3-페노티아지닐, 3-이속사줄릴, 4-이속사줄릴, 5-이속사줄릴, 4-메틸-3-푸라자닐, 2-페녹사지닐 또는 10-메틸-2-페녹사지닐이 있다.

[0074]

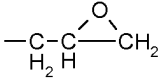
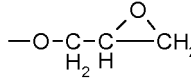
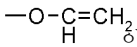
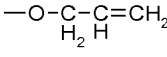
N-원자를 포함하지 않는 헤테로사이클, 즉 특히 O 및/또는 S, 특히 S를 헤테로원자로서 포함하는 헤테로사이클; 예를 들어, 티에닐, 푸릴, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티안트레닐, 벤조푸릴, 디벤조푸릴, 크로메닐, 잔테닐, 티옥산틸, 페녹사티이닐, 7-페난트릴, 안트라퀴논-2-일 (=9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-2-일), 3-벤조[b]티에닐, 5-벤조[b]티에닐, 2-벤조[b]티에닐, 4-디벤조푸릴, 4,7-디벤조푸릴, 4-메틸-7-디벤조푸릴, 2-잔테닐, 8-메틸-2-잔테닐, 3-잔테닐, 2-페녹시아티이닐, 2,7-페녹사티이닐이 바람직하다.

[0075]

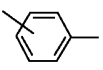

C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴은 아벨레이트와 시클로알킬을 갖는, 앞서 기재된 바와 같은 헤테로아릴(해당 C-원

자 수까지), 예를 들어, ,  등을 나타내며, 개재된 C₅-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴은, 예를 들어,  를 들어, 등이다.

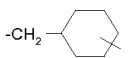
[0076]

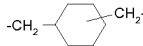
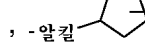
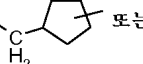
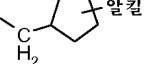
글리시딜은  이고, O-글리시딜은  를 나타내고, O-비닐은  이고, O-알릴은  을 의미하고, 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 염소 또는 불소, 바람직하게는 불소이다.

[0077]

페닐렌은  이고, o-페닐렌은 오르토-페닐렌  을 의미한다.

[0078]

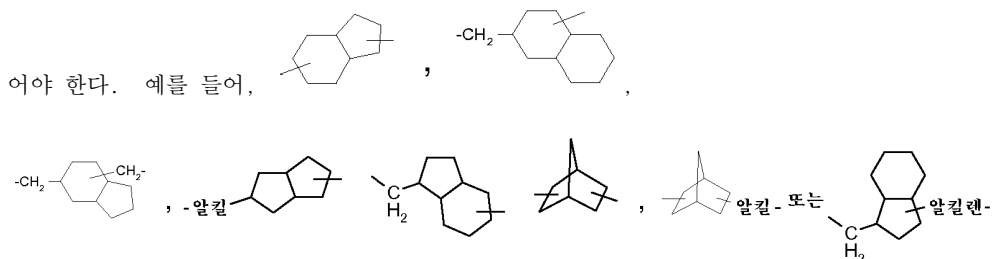
C₃-C₁₂시클로알킬렌은, 예를 들어, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로옥틸렌, 시클로도데실렌, 특히 시클로펜틸렌 및 시클로헥실렌, 바람직하게는 시클로헥실렌이다. 본 출원의 맥락에서 C₃-C₁₂시클로알킬렌은 적어도 하나의 고리를 갖는 알킬렌인 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 메틸-시클로펜틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 메틸- 또는 디메틸시클로헥실렌, 시클로옥틸렌, 특히 시클로펜틸렌 및 시클로헥실렌, 바람직하게는 시클로헥실렌이다. 추가적 예로서 

, , , 예를 들어  또는  알킬렌-

[0079]

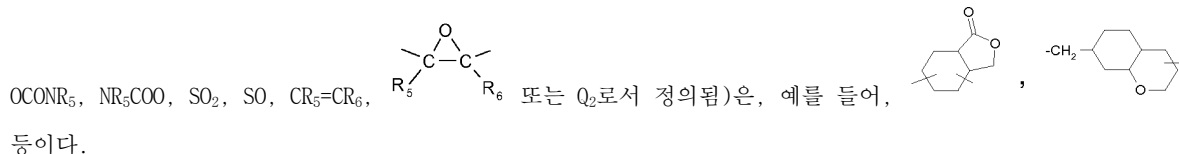
와 같은 구조가 있다.

[0080] 본 출원의 맥락에서 C₇-C₁₂비시클로알킬렌은 적어도 두 개의 아넬레이트화 고리를 포함하는 알킬렌으로서 이해되

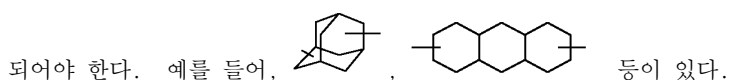


[0081] H_2 등이 있다.

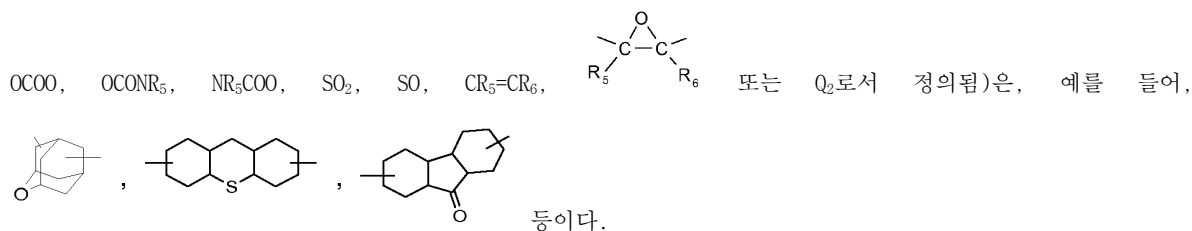
[0082] 하나 이상의 E가 개재된 C₇-C₁₂비시클로알킬렌(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR₅, NCO₅, NR₅CO, CONR₅, OCOO,



[0083] 본 출원의 맥락에서 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬렌은 적어도 세 개의 아넬레이트화 고리를 포함하는 알킬렌으로서 이해

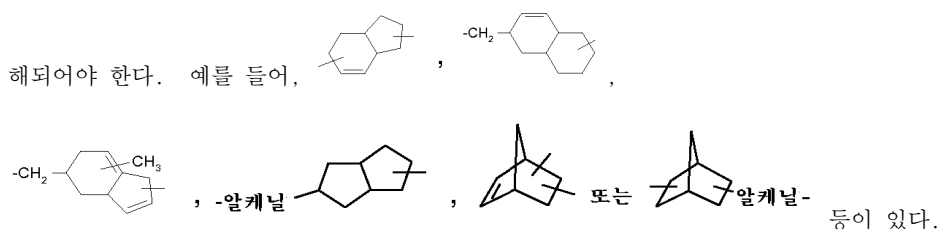


[0084] 하나 이상의 E가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬렌(이때, E는 O, S, COO, OCO, CO, NR₅, NCOR₅, NR₅CO, CONR₅,



[0085] C₅-C₁₂시클로알케닐렌은 하나 이상의 이중 결합을 가지며, 예를 들어, C₄-C₆-시클로알케닐렌 또는 C₆-C₈-시클로알케닐렌이다. 예로서 시클로펜테닐렌, 시클로헥세닐렌 또는 시클로옥테닐렌, 특히 시클로펜테닐렌 및 시클로헥세닐렌, 바람직하게는 시클로헥세닐렌이 있다. 본 출원의 맥락에서 C₅-C₁₂시클로알케닐렌은 적어도 하나의 고리를 포함하는 알케닐렌으로서 이해되어야 한다. 예를 들어, 메틸-시클로펜테닐렌, 디메틸시클로헥세닐렌 등을 또한 의미한다.

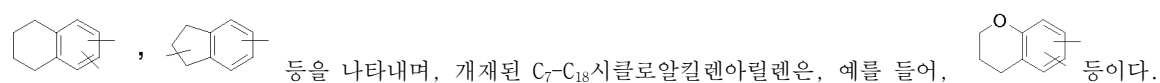
[0086] 본 출원의 맥락에서 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌은 적어도 두 개의 아넬레이트화 고리를 포함하는 알케닐렌으로서 이



[0087] 등이 있다.

[0088] C₆-C₁₄아릴렌은, 예를 들어, 페닐렌, 1-나프틸렌, 2-나프틸렌, 안트레네일렌 또는 페난트릴렌, 특히 페닐렌이다.

[0089] C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴렌은 아벨레이트화 시클로알킬을 갖는, 앞서 정의된 바와 같은 아릴렌, 예를 들어,



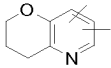


[0090] 본 발명의 맥락에서 C₃-C₂₀헤테로아릴렌, 특히 C₃-C₁₂헤테로아릴렌은, 상응하는 C₃-C₂₀헤테로아릴(여기서, C₃-C₂₀헤테로아릴은 추가적 결합을 포함함)에 대하여 앞서 기재된 바와 같이, 하나의 고리 또는 다중 고리계, 예를

들어, 융합 고리계를 포함하는 것을 의미한다. 예로서 티에닐렌, 벤조[b]티에닐렌 등이 있다.

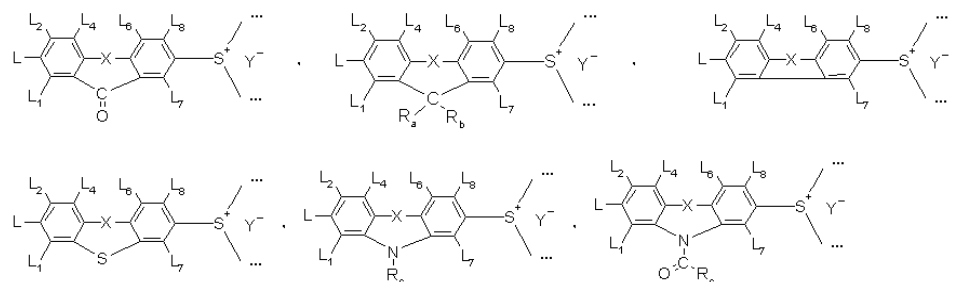
[0091]

C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴렌은 아넬레이트와 시클로알킬을 갖는, 앞서 기재된 바와 같은 헤테로아릴렌(해당

C-원자 수까지), 예를 들어, ,  등을 나타내고, 개재된 C₅-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴렌은, 예를 들어,  등이다.

[0092]

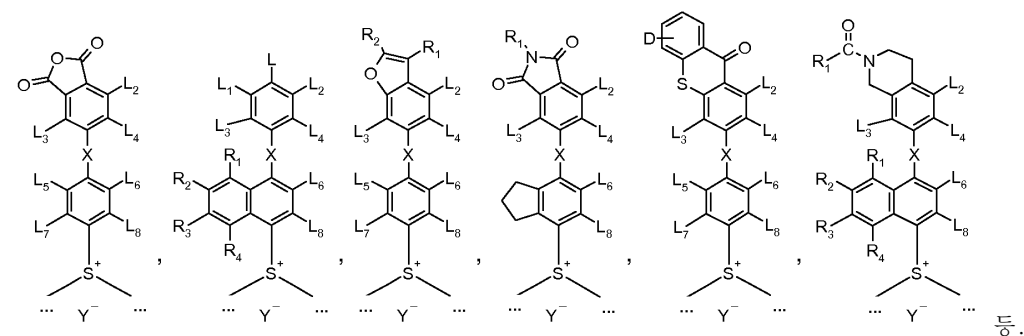
L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합 또는 유기 연결기를 나타내는 경우, 유기 연결기는, 예를 들어, CR_aR_b, CO, O, S, NR_c 또는 NCOR_c이고, 예를 들어, 하기한 구조 단위들이 형성되되, 단 각 X가 단일 결합인 경우, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합은 아니다:



[0093]

[0094]

L₁ 및 L₃, L₁ 및 L₅ 및 L₇이 함께 유기 연결기를 나타내는 경우; 상기 유기 연결기는, 예를 들어, C₃-C₄알킬렌, CR₁=CR₂-CR₃=CR₄, CR₁=CR₂-O, CR₁=CR₂-S, CR₁=CR₂-NR₁, CO-O-CO, CONR₁CO, CO-(o-페닐렌)-S, 하나 이상의 D로 치환된 CO-(o-페닐렌)-S로 나타내어지거나, O, S, NR₁ 또는 NCOR₁이 개재된 C₁-C₃알킬렌이고; 예를 들어, 하기 구조 단위가 형성된다:



[0095]

[0096]

유기 또는 무기 음이온으로서의 Y에 대한 예는 할로게나이드, ClO₄, CN, 히드로게노술포이트, 트리플루오로아세테이트; 또는, 예를 들어, (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻, (B(C₆Z_pH_q)₄)⁻(이때, Z는 할로젠, 특히 F 또는 Cl, 바람직하게는 F를 나타내고, p 및 q는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단, p+q의 합은 5임, 예를 들어, (B(C₆Z₅)₄)⁻)의 군으로부터 선택되는 비(non)-친핵성 음이온; C₁-C₂₀알킬술포네이트, C₁-C₂₀할로알킬술포네이트, C₁-C₂₀퍼플루오로알킬술포네이트, 치환되지 않은 C₆-C₁₀아릴술포네이트, 캄포술포네이트, C₁-C₂₀퍼플루오로알킬술포닐메이트, C₁-C₂₀퍼플루오로알킬술포닐이미드, 및 할로젠, NO₂, SO₃M, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂할로알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐술포닐옥시, C₁-C₄알킬페닐술포닐옥시 또는 COOR₁₀₀(여기서, R₁₀₀은 C₁-C₂₀알킬, 페닐, 벤질이거나 또는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로젠으로 단일- 또는 다중-치환된 페닐이고; M은 앞서 정의된 바와 같음)으로 치환되거나 치환되지 않은 C₆-C₁₀아릴술포네이트이거나; Y는, 예를 들어, 문헌[C.A. Reed in Accounts of Chemical Research (1998), 31(3), 133-139] 또는 US 5278119에 의해 개시된 바와 같은 카르보란이다.

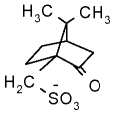
[0097] C_1 - C_{20} 알킬술포네이트는 $R_xSO_3^-$ 중, R_x 가 앞서 기재된 바와 같은 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬인 것이다. 이의 예로서 메틸술포네이트, 에틸술포네이트, 프로필술포네이트, 펜틸술포네이트 및 헥실술포네이트가 포함된다.

[0098] C_2 - C_{20} 할로알킬술포네이트는 $R_xSO_3^-$ 중, R_x 가 할로-치환된 C_2 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{10} , C_2 - C_8 또는 C_4 - C_8 -알킬인 것이다. 이의 예로서 $C_2F_5SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$ 및 $C_8F_{17}SO_3^-$ 가 포함된다.

[0099] C_6 - C_{10} 아릴술포네이트는 $R_xSO_3^-$ 중, R_x 가 C_6 - C_{10} 아릴, 예를 들어, 페닐 또는 나프틸인 것이다.

[0100] 알킬-치환된 아릴술포네이트는, 예를 들어, 톨루엔술포네이트, 2,4,6-트리메틸벤젠-술포네이트, 2,4,6-트리스(이소프로필)벤젠술포네이트, 4-tert-부틸벤젠술포네이트 및 4-도데실벤젠술포네이트이다.

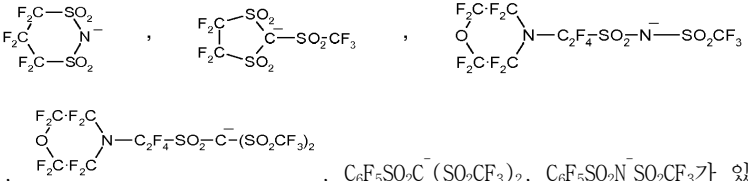
[0101] 할로-치환된 아릴술포네이트는, 예를 들어, 4-클로로벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 2,4,6-트리플루오로벤젠술포네이트 및 펜타플루오로벤젠술포네이트이다.

[0102] 캄포술포네이트는  이다.

[0103] C_1 - C_{20} -퍼플루오로알킬술포닐메이트는 $R_d-SO_2-\overset{\cdot\cdot}{C}-SO_2R_e$ 이고, SO_2R_f 이고, C_1 - C_{20} -퍼플루오로알킬술포닐이미드는 $R_d-SO_2-\overset{\cdot\cdot}{N}-SO_2R_e$ 이고, 여기서, R_d , R_e 및 R_f 는 서로 독립적으로, $N(R_g)(R_h)$ 로 치환되거나 치환되지 않은 C_1 - C_{20} 퍼플루오로알킬이거나, R_d , R_e 및 R_f 는 치환되지 않거나 바람직하게는 CF_3 로 치환된 페닐이거나; R_d 및 R_e 는 함께 -O-가 임의로 개재된 C_1 - C_6 -퍼플루오로알킬렌이고; R_g 및 R_h 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬이거나 R_g 및 R_h 는 함께 O 또는 $N(C_1$ - C_{12} -알킬)이 임의로 개재된 C_1 - C_6 퍼플루오로알킬렌이다.

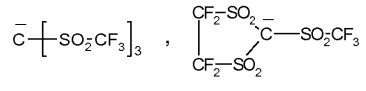
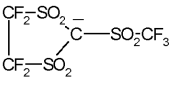
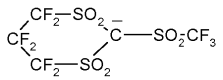
[0104] 퍼플루오로알킬은 플루오로로 완전히 치환된 알킬이다. 즉, 알킬 라디칼의 수소 원자가 플루오로에 의해 대체된다. 퍼플루오로알킬렌에 대하여도 동일하게 적용된다.

[0105] 상기 음이온의 예로서 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $[(3,5-비스(CF_3)-(C_6H_3)SO_2)_2N]^-$,

[0106]  , $C_6F_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, $C_6F_5SO_2N^-(SO_2CF_3)_2$ 가 있다. 상기 음이온은 당업자에게 공지되어 있다. 음이온 및 또한 이의 제법이, 예를 들어, US 5554664에 기재되어 있다.

[0107] 본 발명의 맥락에서 Y로서 적합한 기타 음이온은, 예를 들어, US 2005/0100819, 12쪽 [0122] 내지 20쪽 [0146]에 기재된 것들이며, 그 내용이 본원에 참조로서 포함된다.

[0108] 유기 또는 무기 음이온로서의 Y는, 예를 들어, 할로젠이거나, C_1 - C_4 알킬술포네이트, 또는 화학식 $R_d-SO_2-\overset{\cdot\cdot}{C}-SO_2R_e$ 의 퍼플루오로알킬 술포닐 메이트(여기서, R_d , R_e 및 R_f 는 서로 독립적으로 C_1 - C_8 퍼플루오로알킬

이며, 이는 임의로 고리를 형성할 수 있음), 예를 들어,  ,  ,  , $C_fF_{2f+1}SO_3^-$, $(BZ_4)^-$, $(SbZ_6)^-$, $(AsZ_6)^-$, $(PZ_6)^-$ 및 $(B(C_6Z_5)_4)^-$ (여기서, Z는 할로젠이고; f는

1 내지 8의 정수임)의 군으로부터 선택되는 비-친핵성 음이온이다.

[0109] 적합한 메티드 음이온의 예는 US5554664, JP2005-309408-A 및 JP2004-085657-A에 제공되어 있다. 상기 문헌 내 음이온 정의에 관한 내용이 본원에 참조로서 포함된다.

[0110]
$$\text{R}_d-\text{SO}_2\overset{\text{SO}_2\text{R}_f}{\underset{\text{SO}_2\text{R}_f}{\text{C}}}-\text{SO}_2\text{R}_e$$
 Y는 특히 할로젠이거나, C₁-C₂알킬설페이트, C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻ 및 (B(C₆Z₅)₄)⁻(여기서, Z는 할로젠, 특히 플루오로이고; f는 1 내지 8의 정수임)의 군으로부터 선택되는 비-친핵성 음이온이다.

[0111] 예를 들어, Y는 할로젠이거나, C₁-C₂₀퍼플루오로알킬설퍼포닐메티드, C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻ 및 (B(C₆Z₅)₄)⁻(여기서, f는 1 내지 8의 정수임)의 군으로부터 선택되는 비-친핵성 음이온이다.

[0112] Y는 특히 할로젠이거나, C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (AsF₆)⁻, (PF₆)⁻ 및 (B(C₆F₅)₄)⁻(여기서, f는 1 내지 8의 정수임)의 군으로부터 선택되는 비-친핵성 음이온이다.

[0113] 유기 또는 무기 양이온으로서의 M은, 예를 들어, Li, Na, K, Cs, N(R_m)₄, N(R_m)₃R_n, N(R_m)₂R_nR₀, P(R_m)₄, P(R_m)₃R_n, P(R_m)₂R_nR₀, S(R_m)₃, S(R_m)₂R_n 또는 SR_mR_nR₀이다.

[0114] M은 바람직하게는 Li, Na, K, N(R_m)₄, N(R_m)₃R_n, N(R_m)₂R_nR₀, S(R_m)₃, S(R_m)₂R_n, SR_mR_nR₀; 특히 Na, K, N(R_m)₄, N(R_m)₃R_n, S(R_m)₃ 또는 S(R_m)₂R_n이다.

[0115] R_m, R_n 및 R₀는 서로 독립적으로 C₁-C₂₀알킬, 페닐, 또는 하나 이상의 C₁-C₄알킬로 치환된 페닐이다.

[0116] 본 명세서에서 "및/또는" 또는 "또는/및"이란 용어는 규정된 대체물(치환기)들 중의 하나만이 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 규정된 대체물(치환기)들 중의 다수가 함께, 즉 상이한 대체물(치환기)의 혼합물이 존재할 수 있음을 표현하는 것을 의미한다.

[0117] "적어도"라는 용어는 하나 또는 하나 초과, 예를 들어, 하나 또는 둘 또는 셋, 바람직하게는 하나 또는 둘을 정의함을 의미한다.

[0118] "임의로 치환된"이란 용어는 언급되는 라디칼이 치환되지 않거나 치환됨을 의미한다.

[0119] 본 명세서 및 후속되는 청구의 범위 전체에 걸쳐, 내용이 달리 언급되지 않는 한, "포함하다"라는 단어 또는 변형, 예컨대 "포함한다" 또는 "포함하는"은 언급된 정수 또는 단계, 또는 정수들 또는 단계들의 군을 포함하지만, 임의의 다른 정수 또는 단계, 또는 정수들 또는 단계들의 군을 배제하지 않음을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0120] 윗글 및 전체 문서의 내용에 제공되는 바 화학식 I의 화합물에 관한 선택사항은 단지 화합물 그 자체에 관한 것일 뿐 아니라 청구항의 전체 범주에 관한 것임이 의도된다. 즉, 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물뿐 아니라 상기 화합물이 활용되는 용도 또는 방법 청구항에 대한 것이다.

[0121] 하기와 같은 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0122] X가 단일 결합, CR_aR_b, O 또는 S이고;

[0123] L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈이 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠, NO₂, CN, COOR₁, OCOR₁, OCOOR₁ 또는 COT이고/이거나;

[0124] L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합, CR_aR_b, CO, O 또는 S를 나타내고/내거나 (단, X가 단일 결합을 나타내는 경우, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합은 아님);

[0125] L₁ 및 L₃, L₁ 및 L, L₅ 및 L₇의 쌍 중 하나 이상이 함께 C₃-C₄알킬렌, CR₁=CR₂-CR₃=CR₄, CR₁=CR₂-O, CR₁=CR₂-S, CO-

O-CO, CO-(o-페닐렌)-S, 하나 이상의 D로 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이거나, O 또는 S가 개재된 C₁-C₃알킬렌이고;

[0126] T가 T₁ 또는 O-T₂를 나타내고;

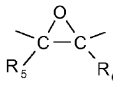
[0127] T₁ 및 T₂가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, C₂-C₂₀알케닐, C₅-C₁₂시클로알케닐, C₂-C₂₀알키닐, C₆-C₁₄아릴, C₃-C₂₀헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 O, CO 또는 COO가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO 또는 COO가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₂-C₂₀알케닐, 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알키닐, 하나 이상의 D로 치환된 C₂-C₂₀알키닐, 하나 이상의 E가 개재된 C₄-C₂₀알키닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₄-C₂₀알키닐, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO 또는 COO가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO 또는 COO가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐; 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나;

[0128] T₁ 및 T₂가 서로 독립적으로 Q기이고;

[0129] R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b 및 R_c가 서로 독립적으로 T₁의 의미를 갖고;

[0130] D가 수소, R₅, OR₅, 할로젠, NO₂, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, , COOR₅, OCOOR₅, OCOOR₅, SO₃H 또는 SO₃M이거나,

[0131] D가 Q₁기이고;

[0132] E가 O, S, COO, OCO, CO, OCOO, SO₂, SO, CR₅=CR₆ 또는  이거나;

[0133] E가 Q₂기이고;

[0134] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, 고리를 형성하는 또다른 치환기로의 공유 결합, 또다른 치환기와 함께 고리를 형성하는 C₁-C₆ 알킬렌, C₁-C₁₂알킬, 페닐, 또는 C₁-C₄알킬 및/또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 페닐이고;

[0135] Q가 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬이거나;

[0136] Q가 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 D로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐이거나;

[0137] Q가 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬이거나;

[0138] Q가 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴이거나;

[0139] Q가 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S

가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴이거나;

- [0140] Q가 C₃-C₁₂헥테로아릴 또는 하나 이상의 D로 치환된 C₃-C₁₂헥테로아릴이고;
- [0141] Q₁이 =O, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 R₁₂, OR₁₂, 할로젠, SR₁₂, NO₂, CN, COR₁₂, COOR₁₂ 또는 OCOR₁₂로 치환된 C₆-C₁₄아릴, C₃-C₁₂헥테로아릴, 하나 이상의 R₁₂, OR₁₂, 할로젠, SR₁₂, NO₂, CN, COR₁₂, COOR₁₂ 또는 OCOR₁₂로 치환된 C₃-C₁₂헥테로아릴이거나;
- [0142] Q₁이 C₃-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬이거나;
- [0143] Q₁이 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐이거나;
- [0144] Q₁이 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬이거나;
- [0145] Q₁이 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐이거나;
- [0146] Q₁이 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₁₀-C₂₀트리시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₅트리시클로알킬이거나;
- [0147] Q₁이 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴이거나;
- [0148] Q₁이 C₇-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴이고;
- [0149] Q₂가 C₆-C₁₄아릴렌, C₃-C₁₂헥테로아릴렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌이거나;
- [0150] Q₂가 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌이거나;
- [0151] Q₂가 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌이거나;
- [0152] Q₂가 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌이거나;

- [0153] Q_2 가 C_{10} - C_{20} 트리시클로알킬렌, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_{10} - C_{20} 트리시클로알킬렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C_7 - C_{15} 트리시클로알킬렌, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C_7 - C_{15} 트리시클로알킬렌이거나;
- [0154] Q_2 가 C_8 - C_{18} 시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_8 - C_{18} 시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌아릴렌이거나;
- [0155] Q_2 가 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴렌, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴렌, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴렌, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴렌이고;
- [0156] R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 및 R_{11} 이 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, 페닐, 페녹시, 치환된 페닐 또는 치환된 페녹시이고;
- [0157] R_{12} 및 R_{13} 이 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 페닐이고;
- [0158] R_{14} 가 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, C_5 - C_{12} 시클로알콕시, 페닐 또는 할로젠이고;
- [0159] n 이 1 내지 100의 정수이고;
- [0160] Y 가 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0161] M 이 무기 또는 유기 양이온이되;
- [0162] 단, L , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고;
- [0163] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0164] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0165] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0166] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, L , L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 중 적어도 하나가 수소가 아닌 화합물이 특히 중요하다.
- [0167] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, L_6 , L_7 및 L_8 이 수소인 화합물이 강조된다.
- [0168] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, L_3 및 L_5 가 함께 단일 결합, CR_aR_b , CO, O, S, NR_c 또는 $NCOR_c$ 를 나타내지 않는 화합물; 및 이러한 화합물 중, L_1 및 L_3 , L_1 및 L , L_5 및 L_7 의 쌍 중 어느 것도 C_3 - C_4 알킬렌, $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$, $CR_1=CR_2-O$, $CR_1=CR_2-S$, $CR_1=CR_2-NR_1$, $CO-O-CO$, $CONR_1CO$, $CO-(o\text{-페닐렌})-S$, 하나 이상의 D로 치환된 $CO-(o\text{-페닐렌})-S$, 또는 O, S, NR_1 또는 $NCOR_1$ 이 개재된 C_1 - C_3 알킬렌이 아닌 화합물이 바람직하다.
- [0169] 본 발명의 추가적 실시양태는 하기와 같은 화학식 I의 화합물이다.
- [0170] X 가 S이고;
- [0171] L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 수소를 나타내고;
- [0172] L 이 COT이고;
- [0173] T 가 T_1 이고;
- [0174] T_1 이 C_3 - C_{12} 시클로알킬, 특히 아다만틸, 헤테로아릴, 특히 푸릴, 또는 D로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬이고;
- [0175] D 가 Q_1 이고;

[0176] Q₁이 할로젠 또는 R₁₂로 치환된 C₆-C₁₄아릴을 나타내고;

[0177] R₁₂가 C₁-C₁₂알킬이고;

[0178] Y가 할로젠, (B(C₆Z_pH_q)₄)⁻ 또는
$$\begin{array}{c} R_d - SO_2 - \overset{\cdot\cdot}{C} - SO_2 R_e \\ | \\ SO_2 R_f \end{array}$$
로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고;

[0179] p가 5이고, q가 0이고;

[0180] Z가 F이고;

[0181] R_e, R_d 및 R_f가 C₁-C₂₀퍼플루오로알킬인 화합물.

[0182] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, 하기와 같은 화합물이 중요하다.

[0183] L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄가 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠, NO₂, CN, COOR₁, OCOR₁, OCOOR₁ 또는 COT이고;

[0184] L₅, L₆, L₇ 및 L₈이 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠이고/이거나;

[0185] L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합, CR_aR_b, CO, O, S, NR_c 또는 NCOR_c이고/이거나 (단, X가 단일 결합을 나타내는 경우, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합은 아님);

[0186] L₁ 및 L₃, L₁ 및 L 또는 L₅ 및 L₇의 쌍 중 하나 이상이 함께 C₃-C₄알킬렌, CR₁=CR₂-CR₃=CR₄, CR₁=CR₂-O, CR₁=CR₂-S, CR₁=CR₂-NR₁, CO-O-CO, CONR₁CO, CO-(o-페닐렌)-S, 하나 이상의 D로 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이거나, O, S, NR₁ 또는 NCOR₁이 개재된 C₁-C₃알킬렌이고;

[0187] T₁ 및 T₂가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₂-C₂₀알케닐, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₂-C₂₀알케닐, 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐 또는 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나;

[0188] T₁ 및 T₂가 서로 독립적으로 Q기이고;

[0189] X가 O 또는 S이고;

[0190] R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b 및 R_c가 서로 독립적으로 T₁의 의미를 갖고;

[0191] T가 T₁ 또는 O-T₂이고;

[0192] D가 수소, R₅, OR₅, SR₅, 할로젠, NO₂, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, NR₅COR₆, COOR₅, OCOR₅, CONR₅R₆, OCOOR₅, OCONR₅R₆, NR₅COOR₆, SO₃H 또는 SO₃M이거나, D가 Q₁기이고;

[0193] E가 O, S, COO, OCO, CO, NCOR₅, NR₅CO, CONR₅, OCOO, OCONR₅, NR₅COO, SO₂ 또는 SO, CR₅=CR₆이거나; E는 Q₂기이고;

[0194] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, 페닐이고;

[0195] Q, Q₁ 및 Q₂가 앞서 정의된 바와 같고;

[0196] Y가 무기 또는 유기 음이온이고;

[0197] M이 무기 또는 유기 양이온이되;

- [0198] 단, L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고;
- [0199] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0200] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0201] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0202] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, 하기와 같은 화합물이 중요하다.
- [0203] L , L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 가 서로 독립적으로 수소, R_1 , OR_1 , SR_1 , 할로젠, NO_2 , CN , $COOR_1$, SO_3H , SO_3M , SOR_1 , SO_2R_1 또는 COT 이고;
- [0204] L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 서로 독립적으로 수소, R_1 , OR_1 , 할로젠이고/이거나;
- [0205] L_3 및 L_5 가 함께 단일 결합, CR_aR_b , CO , O 또는 S 이고/이거나 (단, X 가 단일 결합을 나타내는 경우, L_3 및 L_5 가 함께 단일 결합이 아님);
- [0206] L_1 및 L_3 , L_1 및 L , L_5 및 L_7 의 쌍 중 하나 이상이 함께 C_3 - C_4 알킬렌, $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$, $CR_1=CR_2-O$, $CR_1=CR_2-S$, $CR_1=CR_2-NR_1$, $CO-O-CO$, $CONR_1CO$, $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 또는 하나 이상의 D 로 치환된 $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 이고;
- [0207] T_1 및 T_2 가 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{14} 아릴, 하나 이상의 D 로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 D 로 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D 로 치환된 C_2 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 E 가 개재된 C_3 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_3 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 D 로 치환된 C_6 - C_{14} 아릴이거나; T_1 및 T_2 가 Q기이고;
- [0208] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b 및 R_c 가 서로 독립적으로 T_1 의 의미를 갖고;
- [0209] T 가 T_1 또는 $O-T_2$ 이고;
- [0210] X 가 O 또는 S 이고;
- [0211] D 가 수소, R_5 , OR_5 , SR_5 , 할로젠, NO_2 , CN , O -글리시딜, O -비닐, O -알릴, COR_5 , $COOR_5$, $OCOR_5$, SO_3H 또는 SO_3M 이거나, D 가 Q_1 기이고;
- [0212] E 가 O , S , COO , OCO , CO , SO_2 , SO 또는 $CR_5=CR_6$ 이거나; E 가 Q_2 기이고;
- [0213] R_5 및 R_6 이 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고;
- [0214] Q , Q_1 및 Q_2 가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0215] Y 가 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0216] M 이 무기 또는 유기 양이온이되;
- [0217] 단, L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고;
- [0218] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0219] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0220] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0221] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, 하기와 같은 화합물이 중요하다.

- [0222] L , L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 가 서로 독립적으로 수소, R_1 , OR_1 , 할로젠, NO_2 , CN , $COOR_1$ 또는 COT 이고;
- [0223] L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 서로 독립적으로 수소, R_1 또는 OR_1 이고/이거나;
- [0224] L_3 및 L_5 가 함께 단일 결합, CR_aR_b , CO , O 또는 S 이고/이거나 (단, X 가 단일 결합을 나타내는 경우, L_3 및 L_5 가 함께 단일 결합은 아님);
- [0225] L_1 및 L_3 , L_1 및 L , L_5 및 L_7 의 쌍 중 하나 이상이 함께 C_3 - C_4 알킬렌, $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$, $CR_1=CR_2-O$, $CR_1=CR_2-S$, $CR_1=CR_2-NR_1$, $CO-O-CO$, $CONR_1CO$, $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 또는 하나 이상의 D 로 치환된 $CO-(o\text{-페닐렌})-S$ 이고;
- [0226] T_1 및 T_2 가 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{14} 아릴, 하나 이상의 D 로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 D 로 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D 로 치환된 C_2 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 E 가 개재된 C_3 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_3 - C_{20} 알케닐 또는 하나 이상의 D 로 치환된 C_6 - C_{14} 아릴이거나; T_1 및 T_2 가 Q 기이고;
- [0227] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b 및 R_c 가 서로 독립적으로 T_1 의 의미를 갖고;
- [0228] T 가 T_1 또는 $O-T_2$ 이고;
- [0229] X 가 O 또는 S 이고;
- [0230] D 가 수소, R_5 , OR_5 , SR_5 , 할로젠, NO_2 , CN , O -글리시딜, O -비닐, O -알릴, COR_5 , $COOR_5$ 또는 $OCOR_5$ 이거나, D 가 Q_1 기이고;
- [0231] E 가 O , S , COO , OCO , CO 또는 $CR_5=CR_6$ 이거나; E 가 Q_2 기이고;
- [0232] R_5 및 R_6 이 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고;
- [0233] Q , Q_1 및 Q_2 가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0234] Y 가 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0235] M 이 무기 또는 유기 양이온이되;
- [0236] 단, L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고;
- [0237] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q 기이거나;
- [0238] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0239] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0240] 또한 하기와 같은 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0241] L , L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 가 서로 독립적으로 수소, R_1 , OR_1 , NO_2 또는 COT 이고;
- [0242] L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 서로 독립적으로 수소, R_1 또는 OR_1 이고;
- [0243] T_1 및 T_2 가 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{14} 아릴, 하나 이상의 D 로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{20} 알킬, 하나 이상의 D 로 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 D 로 치환된 C_2 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 E 가 개재된 C_3 - C_{20} 알케닐, 하나 이상의 D 로 치환되고 하나 이상의 E 가 개재된 C_3 - C_{20} 알케닐 또는 하나 이상의 D 로 치환된 C_6 -

C₁₄아릴이거나; T₁ 및 T₂가 Q기이고;

[0244] R₁, R_a, R_b, R_c가 서로 독립적으로 T₁의 의미를 갖고;

[0245] T가 T₁ 또는 O-T₂이고;

[0246] X가 O 또는 S이고;

[0247] D가 수소, R₅, OR₅, SR₅, 할로젠, NO₂, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, COOR₅ 또는 OCOR₅이거나, D가 Q₁기이고;

[0248] E가 O, S, COO, OCO, CO 또는 CR₅=CR₆이거나; E가 Q₂기이고;

[0249] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, 페닐이고;

[0250] Q, Q₁ 및 Q₂가 앞서 정의된 바와 같고;

[0251] Y가 무기 또는 유기 음이온이되;

[0252] 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나는 NO₂, SR₁ 또는 COT이고;

[0253] (i) T₁ 또는 T₂ 중 적어도 하나가 Q기이거나;

[0254] (ii) 적어도 하나의 D가 Q₁기이거나;

[0255] (iii) 적어도 하나의 E가 Q₂기인 화합물.

[0256] 본 발명의 또다른 실시양태는 하기와 같은 화학식 I의 화합물이다.

[0257] L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄가 서로 독립적으로 수소, NO₂, R₁, OR₁ 또는 COT이고;

[0258] L₅, L₆, L₇ 및 L₈이 서로 독립적으로 수소, R₁ 또는 OR₁이되;

[0259] 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나는 NO₂ 또는 COT이고;

[0260] T₁이 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₁이 Q기이고;

[0261] T가 T₁ 또는 O-T₂이고;

[0262] T₂가 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬 또는 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₂가 Q기이고;

[0263] X가 O 또는 S이고;

[0264] D가 수소, R₅, OR₅, 할로젠, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, COOR₅ 또는 OCOR₅이거나, D가 Q₁기이고;

[0265] E가 O, COO, OCO 또는 CO이거나; E가 Q₂기이고;

[0266] Q, Q₁ 및 Q₂가 앞서 정의된 바와 같고;

[0267] R₁, R₂, R₃ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고;

[0268] Y가 무기 또는 유기 음이온이되;

[0269] 단,

- [0270] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0271] (ii) 적어도 하나의 D가 Q기이거나;
- [0272] (iii) 적어도 하나의 E가 Q₂기인 화합물.
- [0273] 하기와 같은 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0274] L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄가 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁ 또는 COT이고;
- [0275] L₅, L₆, L₇ 및 L₈이 수소이되; 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나는 COT이고;
- [0276] T₁이 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₁이 Q기이고;
- [0277] T가 T₁ 또는 O-T₂이고;
- [0278] T₂가 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, R₅, OR₅, COOR₅로 치환되고/되거나 하나 이상의 O가 임의로 개재된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬이거나, 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₂가 Q기이고;
- [0279] X가 O 또는 S이고;
- [0280] Q가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0281] R₁ 및 R₅가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고;
- [0282] Y가 무기 또는 유기 음이온이되;
- [0283] 단,
- [0284] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0285] (ii) 적어도 하나의 D가 Q₁기이거나;
- [0286] (iii) 적어도 하나의 E가 Q₂기인 화합물.
- [0287] 하기와 같은 화학식 I의 화합물이 또한 바람직하다.
- [0288] L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄가 서로 독립적으로 수소 또는 COT이고;
- [0289] L₅, L₆, L₇ 및 L₈이 수소이되; 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나는 COT이고;
- [0290] T₁이 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴이거나, 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₁이 Q기이고;
- [0291] T가 T₁ 또는 O-T₂이고;
- [0292] T₂가 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, R₅, OR₅, COOR₅로 치환되고/되거나 하나 이상의 O가 임의로 개재된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬이거나, 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₂가 Q기이고;
- [0293] X가 O 또는 S이고;
- [0294] R₅가 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고;

- [0295] Q가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0296] Y가 무기 또는 유기 음이온이되;
- [0297] 단,
- [0298] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0299] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0300] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0301] 다른 중요한 본 발명에 따른 화합물은 하기와 같은 화학식 I의 화합물이다.
- [0302] L , L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 가 서로 독립적으로 수소 또는 COT이고;
- [0303] L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 수소이고;
- [0304] T_1 이 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{14} 아릴이거나, 하나 이상의 C_1 - C_4 알킬, 할로젠 또는 C_1 - C_4 알콕시로 치환된 C_6 - C_{14} 아릴이거나; T_1 이 Q기이고;
- [0305] T가 T_1 또는 O- T_2 이고;
- [0306] T_2 가 수소, C_1 - C_{20} 알킬이거나, 하나 이상의 R_5 , OR_5 또는 $COOR_5$ 로 치환되고/되거나 하나 이상의 O가 임의로 개재된 C_1 - C_{20} 알킬이거나; T_2 가 Q기이고;
- [0307] X가 O 또는 S이고;
- [0308] R_5 가 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고;
- [0309] Q가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0310] Y가 할로젠이거나, C_1 - C_{20} 퍼플루오로알킬술폰네이트, $C_fF_{2f+1}SO_3^-$, $(BZ_4)^-$, $(SbZ_6)^-$, $(AsZ_6)^-$, $(PZ_6)^-$ 및 $(B(C_6Z_5)_4)^-$ 의 군으로부터 선택되는 비-친핵성 음이온이고;
- [0311] Z가 할로젠이고;
- [0312] f가 1 내지 8의 정수이되;
- [0313] 단,
- [0314] L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 중 적어도 하나는 COT이고;
- [0315] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0316] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0317] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0318] 화학식 I의 화합물 중, L_4 , L_5 , L_6 및 L_8 이 수소인 화합물뿐 아니라 하기와 같은 화학식 I의 화합물이 또한 중요하다.
- [0319] L , L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 가 서로 독립적으로 수소, R_1 , OR_1 , 할로젠, CN, NO_2 또는 COT이고;
- [0320] L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 서로 독립적으로 수소, R_1 또는 OR_1 이되;
- [0321] 단, L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 중 적어도 하나는 CN, NO_2 또는 COT이고;
- [0322] T_1 및 T_2 가 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{14} 아릴, C_3 - C_{12} 헤테로아릴, 하

나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₂-C₂₀알케닐, 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₃-C₁₂헤테로아릴이거나; T₁ 및 T₂가 Q기이고;

- [0323] R₁, R_a 및 R_b가 서로 독립적으로 T₁의 의미를 갖고;
- [0324] T가 T₁ 또는 O-T₂이고;
- [0325] X가 O 또는 S이고;
- [0326] D가 수소, R₅, OR₅, SR₅, 할로젠, NO₂, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, COOR₅, OCOR₅이거나, D가 Q₁기이고;
- [0327] E가 O, S, COO, OCO, CO 또는 CR₅=CR₆이거나, Q₂기이고;
- [0328] R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 수소, 고리를 형성하는 또다른 치환기로서의 공유 결합, 또다른 치환기와 함께 고리를 형성하는 C₁-C₆ 알킬렌, C₁-C₁₂알킬, 페닐, 또는 C₁-C₄알킬 및/또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 페닐이고;
- [0329] R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁이 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 페닐, 페녹시, 치환된 페닐 또는 치환된 페녹시이고;
- [0330] Q, Q₁ 및 Q₂가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0331] n이 1 내지 100의 정수이고;
- [0332] Y가 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0333] M이 무기 또는 유기 양이온이되,
- [0334] 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈ 중 적어도 하나는 수소가 아니고;
- [0335] (i) T₁ 또는 T₂ 중 적어도 하나가 Q기이거나;
- [0336] (ii) 적어도 하나의 D가 Q₁기이거나;
- [0337] (iii) 적어도 하나의 E가 Q₂기인 화합물.
- [0338] 다른 중요한 화학식 I의 화합물은 하기와 같은 화합물이다.
- [0339] L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄가 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, 할로젠, CN, NO₂ 또는 COT이고;
- [0340] L₅, L₆, L₇ 및 L₈이 서로 독립적으로 수소, R₁ 또는 OR₁이되;
- [0341] 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나는 CN, NO₂ 또는 COT이고;
- [0342] T₁ 및 T₂가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, C₂-C₂₀알케닐, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 O, CO, COO 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₂-C₂₀알케닐, 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; Q이고;

- [0343] R_1 , R_a 및 R_b 가 서로 독립적으로 T_1 의 의미를 갖고;
- [0344] T 가 T_1 또는 $0-T_2$ 이고;
- [0345] X 가 0 또는 S이고;
- [0346] D 가 수소, R_5 , OR_5 , SR_5 , 할로젠, NO_2 , CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR_5 , $COOR_5$, $OCOR_5$ 이거나, Q_1 기이고;
- [0347] E 가 0, S, COO, OCO, CO, $CR_5=CR_6$ 이거나, Q_2 기이고;
- [0348] R_5 및 R_6 이 서로 독립적으로 수소, 고리를 형성하는 또다른 치환기로의 공유 결합, 또다른 치환기와 함께 고리를 형성하는 C_1-C_6 알킬렌, C_1-C_{12} 알킬, 페닐, 또는 C_1-C_4 알킬 및/또는 C_1-C_4 알콕시로 치환된 페닐이고;
- [0349] R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 및 R_{11} 이 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, 페닐, 페녹시, 치환된 페닐 또는 치환된 페녹시이고;
- [0350] Q , Q_1 및 Q_2 가 앞서 정의된 바와 같고;
- [0351] n 이 1 내지 100의 정수이고;
- [0352] Y 가 무기 또는 유기 음이온이고;
- [0353] M 이 무기 또는 유기 양이온이되;
- [0354] 단, L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고;
- [0355] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q 기이거나;
- [0356] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0357] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0358] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중, 하기와 같은 화합물이 강조된다.
- [0359] L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 및 L_8 이 수소이고;
- [0360] L 이 COT, $COOR_1$ 또는 CN이고;
- [0361] T 가 T_1 이고;
- [0362] X 가 0 또는 S 또는 CO이고;
- [0363] Y 가 할로젠, 또는 $CfF_{2f+1}SO_3^-$, C_1-C_{20} -퍼플루오로알킬술포닐메티드, $(BF_4)^-$, $(SbF_6)^-$, $(AsF_6)^-$, $(PF_6)^-$ 및 $(B(C_6F_5)_4)^-$ 의 군으로부터 선택되는 비-친핵성 음이온이고;
- [0364] f 가 1 내지 8의 정수이되;
- [0365] 단,
- [0366] (i) T_1 중 적어도 하나가 Q 기이거나;
- [0367] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;
- [0368] (iii) 적어도 하나의 E 가 Q_2 기인 화합물.
- [0369] 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중,
- [0370] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q 기이거나;
- [0371] (ii) 적어도 하나의 D 가 Q_1 기이거나;

- [0372] (iii) 적어도 하나의 **E**가 Q_2 기인
- [0373] 화합물이 바람직하고, 특히, 이러한 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 중,
- [0374] (i) T_1 또는 T_2 중 적어도 하나가 Q 기이거나;
- [0375] (ii) 적어도 하나의 **D**가 Q_1 기인
- [0376] 화합물이 바람직하다.
- [0377] Q 는 바람직하게는 C_7 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **D**로 치환된 C_7 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **D**로 치환되고 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬이거나;
- [0378] Q 는 C_7 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **D**로 치환된 C_7 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **D**로 치환되고 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알케닐이거나;
- [0379] Q 는 C_8 - C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 **D**로 치환된 C_8 - C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 **D**로 치환되고 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌아릴이거나;
- [0380] Q 는 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 **D**로 치환된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴, 하나 이상의 **D**로 치환되고 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌헤테로아릴이다.
- [0381] Q 는, 예를 들어, C_7 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **D**로 치환된 C_7 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **D**로 치환되고 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬이거나;
- [0382] Q 는 C_7 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **D**로 치환된 C_7 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **D**로 치환되고 하나 이상의 **O**, **CO**, **COO** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알케닐이다.
- [0383] Q_1 은 바람직하게는 $=O$, C_6 - C_{14} 아릴, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_6 - C_{14} 아릴, C_3 - C_{12} 헤테로아릴, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_3 - C_{12} 헤테로아릴이거나;
- [0384] Q_1 은 C_3 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_3 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_2 - C_{12} 시클로알킬이거나;
- [0385] Q_1 은 C_5 - C_{12} 시클로알케닐, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알케닐, 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_3 - C_{12} 시클로알케닐, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_3 - C_{12} 시클로알케닐이거나;
- [0386] Q_1 은 C_7 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_7 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 **O** 또는 **S**로 치환된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알킬이거나;
- [0387] Q_1 은 C_7 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_7 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알케닐, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_5 - C_{12} 비시클로알케닐이거나;
- [0388] Q_1 은 C_8 - C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 R_{14} 로 치환된 C_8 - C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌아릴, 하나 이상의 R_{14} 로 치환되고 하나 이상의 **O** 또는 **S**가 개재된 C_7 - C_{18} 시클로알킬렌아릴이거나;

- [0389] Q₁은 C₇-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴이다.
- [0390] Q₁은, 예를 들어, =O, 페닐, 하나 이상의 C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 페닐이거나;
- [0391] Q₁은 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂시클로알킬이거나;
- [0392] Q₁은 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐이거나;
- [0393] Q₁은 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬이거나;
- [0394] Q₁은 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐이다.
- [0395] Q₂는 바람직하게는 C₆-C₁₄아릴렌, C₃-C₁₂헥테로아릴렌, C₁-C₂₀알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌이거나;
- [0396] Q₂는 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌이거나;
- [0397] Q₂는 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌이거나;
- [0398] Q₂는 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌이거나; 또는
- [0399] Q₂는 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₈-C₁₈시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₇-C₁₈시클로알킬렌아릴렌이거나;
- [0400] Q₂는 C₇-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₆-C₁₈시클로알킬렌헥테로아릴렌이다.
- [0401] Q₂는, 예를 들어, C₆-C₁₄아릴렌, C₃-C₁₂헥테로아릴렌, C₁-C₂₀알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₁-C₂₀알킬렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₃-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬렌이거나;
- [0402] Q₂는 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₅-C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₃-

C₁₂시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₃-C₁₂시클로알케닐렌이거나;

[0403] Q₂는 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알킬렌이거나;

[0404] Q₂는 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환된 C₇-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌, 하나 이상의 R₁₄로 치환되고 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C₅-C₁₂비시클로알케닐렌이다.

[0405] L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄는 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠, NO₂, CN, COR₁, COOR₁, OCOR₁, OCOOR₁ 또는 COT이거나; 예를 들어, 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠, NO₂, CN, COR₁, COOR₁ 또는 COT이거나; 예를 들어, 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, 할로젠, NO₂, CN, COR₁, COOR₁ 또는 COT이거나; 특히 L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄는 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, 할로젠, CN, NO₂ 또는 COT이거나; 예를 들어, L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄는 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, NO₂ 또는 COT이거나; 바람직하게는 L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄는 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁ 또는 COT이거나; 특히 L, L₁, L₂, L₃ 및 L₄는 서로 독립적으로 수소 또는 COT이다.

[0406] L₅, L₆, L₇ 및 L₈은 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠, NO₂, CN, COR₁, COOR₁, OCOR₁, OCOOR₁ 또는 COT이거나; 예를 들어, 서로 독립적으로 수소, R₁, OR₁, SR₁, 할로젠, O-글리시딜, O-비닐 또는 O-알릴이고/이거나; L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합, CR_aR_b, CO, O, S, NR_c 또는 NCOR_c이고/이거나 (단, X가 단일 결합을 나타내는 경우, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합은 아님); L₁ 및 L₃, L₁ 및 L₅ 및 L₇의 쌍 중 하나 이상이 함께 C₃-C₄알킬렌, CR₁=CR₂-CR₃=CR₄, CR₁=CR₂-O, CR₁=CR₂-S, CR₁=CR₂-NR₁, CO-O-CO, CONR₁CO, CO-(o-페닐렌)-S 또는 하나 이상의 D로 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이거나, O, S, NR₁ 또는 NCOR₁이 개재된 C₁-C₃알킬렌이거나; 예를 들어, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합, CR_aR_b, CO, O 또는 S이다.

[0407] 특히 L₅, L₆, L₇ 및 L₈은 서로 독립적으로 수소, R₁ 또는 OR₁이고/이거나; L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합, CR_aR_b, CO, O 또는 S이고/이거나 (단, X가 단일 결합을 나타내는 경우, L₃ 및 L₅가 함께 단일 결합은 아님); L₁ 및 L₃, L₁ 및 L₅ 및 L₇의 쌍 중 하나 이상이 함께 C₃-C₄알킬렌, CR₁=CR₂-CR₃=CR₄, CR₁=CR₂-O, CR₁=CR₂-S, CR₁=CR₂-NR₁, CO-O-CO, CONR₁CO, CO-(o-페닐렌)-S 또는 하나 이상의 D로 치환된 CO-(o-페닐렌)-S이되;

[0408] 단, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈ 중 적어도 하나는 수소가 아니거나; 예를 들어, L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나가 CN, NO₂ 또는 COT, 특히 NO₂ 또는 COT이다.

[0409] 바람직하게는 L₅, L₆, L₇ 및 L₈은 서로 독립적으로 수소, R₁ 또는 OR₁, 특히 수소이되, 단 L, L₁, L₂, L₃, L₄ 중 적어도 하나는 NO₂ 또는 COT, 특히 COT이다.

[0410] 특히 바람직한 L은 COT이고; L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ 및 L₈은 수소이다.

[0411] D는, 예를 들어, 수소, R₅, OR₅, SR₅, 할로젠, NO₂, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, NR₅COR₆, COOR₅, OCOR₅, CONR₅R₆, OCOOR₅, OCONR₅R₆, NR₅COOR₆, SO₃H, SO₃M 또는 Q₁이고; 특히 D는 수소, R₅, OR₅, SR₅, 할로젠, NO₂, CN, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, COOR₅, OCOR₅; 또는 Q₁이고; 바람직하게는 D는 수소, R₅, OR₅, 할로젠, O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, COR₅, COOR₅, OCOR₅ 또는 Q₁이다.

[0412] E는, 예를 들어, O, S, COO, OCO, CO, NCOR₅, NR₅CO, CONR₅, OCOO, OCONR₅, NR₅COO, SO₂, SO, CR₅=CR₆ 또는 Q₂이거나; E는 O, S, COO, OCO, CO, SO₂, SO 또는 CR₅=CR₆ 또는 Q₂이고; 특히 E는 O, S, COO, OCO, CO 또는 CR₅=CR₆ 또는 Q₁이고; 특히 E는 O, COO, OCO, CO 또는 Q₂이다.

[0413] T₁ 및 T₂는, 예를 들어, 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₂-C₂₀알케닐, C₆-C₁₄아릴, 하나 이

상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₂-C₂₀알케닐, 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₃-C₂₀알케닐 또는 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나 Q이다.

[0414] T₁은 특히 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴 또는 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나 T₁은 Q이다.

[0415] T₂는, 예를 들어, 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 D로 치환된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₂₀알킬, 하나 이상의 D로 치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 하나 이상의 D로 치환되고 하나 이상의 E가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬 또는 하나 이상의 D로 치환된 C₆-C₁₄아릴이고; 바람직하게는 T₂는 수소, C₁-C₂₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₁₄아릴, 하나 이상의 O-글리시딜, O-비닐, O-알릴, R₅, OR₅, COOR₅로 치환되고/되거나 하나 이상의 O가 임의로 개재된 C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 O가 개재된 C₂-C₁₂시클로알킬, 또는 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 할로젠 또는 C₁-C₄알콕시로 치환된 C₆-C₁₄아릴이거나; T₂는 Q이다. 특히 T₂는 수소, C₁-C₂₀알킬이거나, 하나 이상의 R₅, OR₅, COOR₅로 치환되고/되거나 하나 이상의 O가 임의로 개재된 C₁-C₂₀알킬이거나, Q이고; 특히 바람직하게는 T₂는 수소, C₁-C₂₀알킬이거나, 하나 이상의 OR₅, COOR₅로 치환되고/되거나 하나 이상의 O가 임의로 개재된 C₁-C₂₀알킬이거나; 또는 T₂는 Q이다.

[0416] X는, 예를 들어, 단일 결합, CR_aR_b, O, S, NR_c 또는 NCOR_c이고; 특히 O, S, NR_c 또는 NCOR_c; 바람직하게는, 예를 들어, O, S 또는 NCOR_c 또는 O 또는 S, 특히 S이다.

[0417] R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b 및 R_c는, 예를 들어, 서로 독립적으로 해당하는 선택사항을 포함하여 상기 T₁에 대하여 제공된 의미를 가지거나, 예를 들어, 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이다.

[0418] R₁₄는, 예를 들어, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시이다.

[0419] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은, 예를 들어, 화학식 II의 화합물과 티오닐할로게나이드, 특히 티오닐클로라이드를 프리델-크래프트 촉매의 존재 하에 반응시켜 제조할 수 있다.



[0420] [0421] 상기 식에서, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇, L₈ 및 X는 앞서 정의된 바와 같다.

[0422] 반응은 적합하게는 프리델-크래프트 촉매의 존재 하에 수행한다. 프리델-크래프트 촉매는 루이스산 및/또는 강한 브뢴스테드 산일 수 있다. 이러한 촉매는 당업자에게 공지되어 있으며, 화학 교재에 공개되어 있다. 프리델-크래프트 반응에 사용되는 촉매는, 예를 들어, 문헌[George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 201 and 284-90 (1963)]에 기재되어 있다. 알루미늄 트리할라이드, 예컨대, AlBr₃ 및 AlCl₃이 특히 적합하며, 특히 AlCl₃이 적합하다.

[0423] 다른 예로서 SnCl₄, ZnCl₂, FeCl₃, HPF₆; 희토류 금속 트리플루오로메탄술포네이트(문헌[Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2000, 73(10), 2325]에 공개됨); 구리 트리플루오로메탄술포네이트(문헌[Tetrahedron, 2001, 57, 241]에 공지됨); 우라닐 염(문헌[Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 164(1-2), 195]에 개시됨)이 있다. HF의 사용이 문헌[Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(20), 5955]에 기재되어 있으며, 한편 문헌[Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(26), 9546]에서는 알루미늄/트

리플루오로아세트산 무수물을 마이크로파 조건 하에 사용한다. $ZnCl_2$ 가 촉매로서 문헌[Indian Journal of Heterocyclic Chemistry, 2002, 11, 229]에 공지되어 있다.

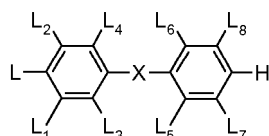
- [0424] 프리델 크래프트 반응에서의 제올라이트 촉매가, 예를 들어, 문헌[J. Molecular Catalysis: Chemical 1998, 134, 121, Applied Catalysis A: General, 2000, 201, 159]에 개시되어 있는 한편, 점토 또는 교환 점토의 사용이 US 4304941에 공지되어 있다.
- [0425] 헤테로폴리산 또는 헤테로폴리산-함유 고체 지지체의 적용이, 예를 들어, 문헌[Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2004, 209(1-2), 189]에 기재되어 있다.
- [0426] 프리델-크래프트 촉매의 혼합물을 사용할 수 있으며, 프리델-크래프트 촉매와 MY 또는 보다 상세하게는 MPF_6 또는 더욱 중요하게는 $NaPF_6$ 또는 KPF_6 과 같은 염과의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0427] 적합하게는 상기 반응에서 화학식 II의 화합물 대 프리델-크래프트 촉매의 몰 비는, 예를 들어, 100:1 내지 1:5; 100:1 내지 1:1; 10:1 내지 1:1이거나; 10:1, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5이거나, 바람직하게는 10:1 내지 1:1이다.
- [0428] 술폰화 반응은, 예를 들어, 문헌[S. Smiles and R. Le Rossignol in JCS 89 (1906), 696-708 and JCS 93 (1908), 745-762]에 개시되어 있다.
- [0429] 제조방법은 편리하게는 용매 중에서 수행한다. 그러나 또한, 예를 들어, 화학식 II의 방향족 탄화수소가 액체인 경우, 그 자체를 용매로서 사용하는 것이 가능하며, 이러한 경우, 이를 과량으로 사용한다. 상기 방법은 또한 불활성 용매 중에서 수행할 수 있음이 용이하게 이해될 것이다. 적합한 용매는, 예를 들어, 문헌[George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 298-302 (1963)]에 기재된 용매이다. 각각의 용매의 선택은 유리체(educt) 및 촉매의 용해성에 따라 좌우된다. 본 제조방법에 사용될 수 있는 용매의 대표적 예는 할로젠화 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 사염화탄소, 디클로로메탄, 테트라클로로에틸렌, 브로모벤젠, 방향족 탄화수소 유도체, 예컨대 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 벤젠 및 톨루엔, 포화 지방족 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄 및 이들의 이성질체의 혼합물, 석유 에테르 또는 시클로헥산, 또는 추가의 용매, 대표적으로 이황화탄소, 니트로알칸, 예컨대 니트로메탄, 디에틸 에테르, 디메틸 술폰사이드 또는 테트라메틸렌 술폰이다. 디클로로메탄, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠이 바람직한 용매이다.
- [0430] 방법은 일반적으로 화학식 II의 유리체 화합물을 티오닐클로라이드와 혼합하고, 상기 유리체를 가열 수단이 임의로 제공되는 적합한 용기에서 반응시켜 수행한다. 반응은 임의로는 불활성 조건 하에서 수행한다. 즉 용기에는, 예를 들어, 질소 대기하에서의 작업에 의해 상기 대기를 형성시키기 위한 적합한 수단이 장착되어야 한다. 다른 불활성 가스, 예를 들어, Ar 또는 He도 사용할 수 있다. 당업자는 이러한 사실에 친숙하다.
- [0431] 화학식 II의 화합물과 티오닐클로라이드의 반응은 여러 방식으로 수행할 수 있다. 대표적이지만, 배타적이지 않은 예가 아래에 주어진다.
- [0432] a) 화학식 II의 화합물을 촉매 및 티오닐클로라이드와 함께 반응 용기에 도입하고, 최종 반응 온도로 즉시 가열하거나,
- [0433] b) 화학식 II의 화합물을 촉매 및 티오닐클로라이드와 함께 반응 용기에 도입하고, 반응 동안에 최종 온도로 서서히 가열하거나,
- [0434] c) 티오닐클로라이드를 반응 동안에, 미리 반응 온도로 가열된 촉매 및 화학식 II의 화합물에 첨가하고,
- [0435] d) 촉매를 최소량의 상기 출발 물질 둘 중 하나 또는 둘 모두에 현탁시킨 후, 후속적으로 반응물들을 임의의 순서로 첨가하거나 함께 첨가한다.
- [0436] 반응 용기는 또한, 예를 들어, 촉매 및 티오닐클로라이드로 충전된 컬럼으로 이루어질 수 있으며, 화학식 II의 화합물은 컬럼을 통해 촉매 위로 (예를 들어, 계속적으로) 펌핑된다.
- [0437] 추가로 가능한 방법은 반응물들을 함께 반응성 증류를 거치도록 하는 것인데, 이는 촉매성 화학 반응 및 증류가 동시에 단일 장치에서 일어나는 방법이다.
- [0438] 상기 반응에서 화학식 II의 화합물 대 티오닐할로게나이드의 몰 비는, 예를 들어, 10:1 내지 1:1, 10:1 내지 1:2이거나; 10:1, 5:1, 4:1, 3.5:1, 3:2, 3:1, 1:1 또는 1:2이고, 바람직하게는 3:1이다.

[0439] 반응 온도는 원칙적으로 반응에 사용되는 유리체 및 용매의 비점에 따라 좌우된다. 상기 온도는 편리하게는 -20℃ 내지 약 200℃, 예를 들어, 0℃ 내지 140℃ 또는 0℃ 내지 100℃, 특히 0℃ 내지 80℃, 바람직하게는 20℃ 내지 80℃, 가장 바람직하게는 20℃ 내지 60℃이다.

[0440] Y가, 예를 들어, Cl이 아닌 화학식 I의 화합물을 제조하기 위해서는, 클로라이드 화합물을 당업자에게 공지된 통상적인 이온 교환 반응에 의해 원하는 음이온을 갖는 화합물로 반응시킨다. 음이온 Y는 프리텔-크래프트 반응 동안에 이미 존재할 수 있다.

[0441] 본 발명의 주제는 또한 화학식 II의 화합물과 티오닐클로라이드를 프리텔-크래프트 촉매의 존재 하에 반응시키고, 임의로는 이후 음이온 Y의 교환을 수행함으로써 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법이다.

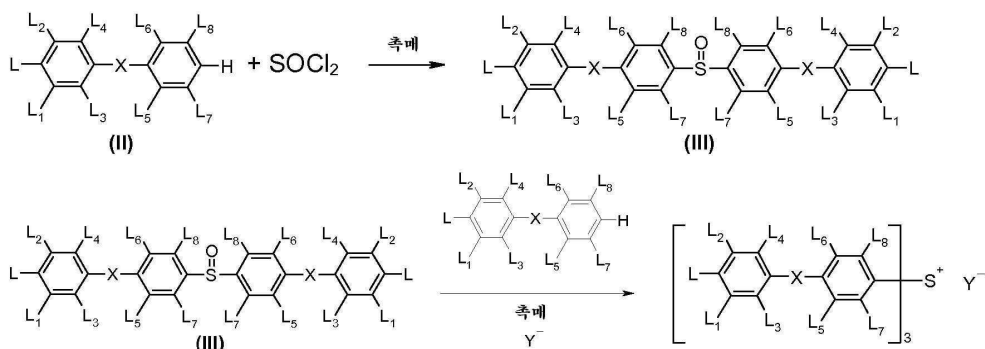
[0442] [화학식 II]



[0443]

[0444] 상기 식에서, L, L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇, L₈ 및 X는 앞서 정의된 바와 같다.

[0445] 물론 화학식 I의 화합물을 디아릴-술포사이드 중간체를 통한 단계별 합성을 통해 합성할 수도 있으며(아렌 및 티오닐클로라이드로부터의 디아릴술포사이드의 합성: Oae and Zalut, J. Am. Chem. Soc. 82, 5359(1960), 디아릴설파이드로부터 산화를 통한 디아릴술포사이드의 합성: Drabowicz and Mikolajczyk, Org. Prep. Proced. Int. 14, 45-89(1982)), 이를 이후에 하기 조건 하에 화학식 (II')의 제3 화합물과 추가로 반응시켜 화학식(I)의 화합물을 수득할 수 있다. 또한, 음이온을 이후에 임의로 음이온 Y로 교환시킬 수 있다.

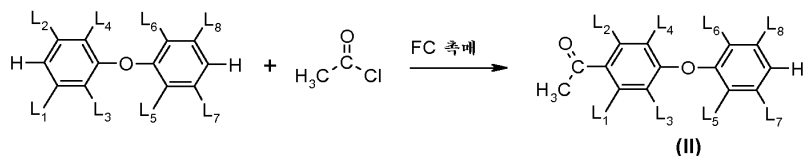


[0446]

[0447] 앞서 도시된 반응식에서 화학식 (II)의 제3 화합물의 도입은 강산성 매질 중에서 수행한 후, 소기의 음이온의 염으로 재배열시킬 수 있다. 다수의 강산, 예를 들어, 황산, 폴리인산, 메탄술포산 또는 기체 염화수소가 용매로서 이용가능하다(US 3488378). 메탄술포산 및 오산화인의 혼합물(J. Org. Chem. 1990, 55, 4222), 또는 아세트산 무수물 및 황산 또는 메탄술포산 무수물의 혼합물도 공지되어 있다. 이들 방법에 대한 대표적 조건은 -50 내지 +100℃의 온도이다. 고온은, 예를 들어, 하나의 방향족 고리의 술포화와 같은 2차 반응 때문에 일반적으로 유용하지 않다. 테트라클로로에틸렌 중의 염화알루미늄과 같은 루이스 산(WO 03/008404)도 사용할 수 있다. 일반적으로, 상기 방법에 의해 수득된 술포늄 염은 산 중 하나로부터 유도된 음이온, 예를 들어, 히드로게노설페이트, 메탄술포네이트 또는 트리플루오로메탄술포네이트를 반대-음이온으로서 갖는다.

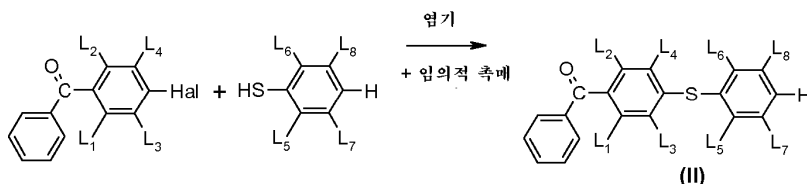
[0448] 재배열 반응이 부재하는 조건, 예를 들어, 칼륨 헥사플루오로포스페이트 또는 수성 75% HPF₆의 존재 하에 아세트산/아세트산 무수물/황산 속에서의 아릴화가, 예를 들어, US 2004/0030158-A에 기재되어 있다.

[0449] 화학식 (II)의 출발 화합물은, 예를 들어, 프리델-크래프트(FC) 반응에 의해 합성하거나:



[0450]

[0451] 또는 예를 들어, 치환 반응(여기서, Hal은 이탈기, 예를 들어, F, Cl, Br, I 또는 트리플레이트이며, 바람직하게는 Cl 또는 Br임)에 의해 합성한다:



[0452]

[0453] 다른 합성 경로는 문헌에 기술된 [6317-73-3], [6317-78-8], [10169-55-8], [5031-78-7]의 제조방법과 유사하게 사용할 수 있다.

[0454] 화학식 I의 화합물은 광감재성 산, 즉 조사(irradiation)시 산을 방출하는 화합물로서 사용한다.

[0455] 따라서, 본 발명의 목적은

[0456] (a1) 양이온 또는 산-촉매 중합성 또는 가교결합성 화합물 또는

[0457] (a2) 산의 작용 하에 현상제 중에서 용해성이 증가되는 화합물; 및/또는

[0458] (ax) 라디칼 중합성 또는 가교결합성 화합물; 및

[0459] (b) 적어도 하나의, 앞서 기재된 바와 같은 화학식 I의 화합물

[0460] 을 포함하는 방사선-민감성 조성물이다.

[0461] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어, 알킬- 또는 아릴-함유 양이온에 의해 또는 양성자에 의해 양이온 중합될 수 있는 수지 및 화합물을 성분(a1)으로서 포함한다. 이의 예로서 환형 에테르, 특히 에폭사이드 및 옥세탄, 및 또한 비닐 에테르 및 히드록시-함유 화합물이 포함된다. 락톤 화합물 및 환형 티오에테르뿐 아니라 비닐 티오에테르도 사용할 수 있다. 추가 예로서 아미노플라스틱 또는 페놀성 레졸 수지가 포함된다. 이들은 특히 멜라민, 우레아, 에폭시, 페놀성, 아크릴성, 폴리에스테르 및 알키드 수지이지만, 특히 아크릴성, 폴리에스테르 또는 알키드 수지와 멜라민 수지의 혼합물이다. 이에는 또한, 예를 들어, 아크릴-개질된 폴리에스테르 및 알키드 수지와 같은 개질된 표면-코팅 수지가 포함된다. 아크릴성, 폴리에스테르 및 알키드 수지라는 용어에 포함되는 개별 수지 종류의 예는, 예를 들어, 문헌[Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), pages 86 to 123 and 229 to 238] 또는 [Ullmann/Encyclopaedie der techn. Chemie, 4th edition, volume 15 (1978), pages 613 to 628] 또는 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff.]에 기재되어 있다. 상기 표면-코팅 수지는 바람직하게는 아미노 수지를 포함한다. 이의 예로서 에테르화 및 비-에테르화 멜라민, 우레아, 구아니딘 및 뷰렛 수지가 포함된다. 예를 들어, 메틸화 또는 부틸화 멜라민 수지(N-메톡시메틸- 또는 N-부톡시메틸-멜라민) 또는 메틸화/부틸화 글리콜루틸과 같은 에테르화 아미노 수지를 포함하는 표면-코팅 수지의 경화에 있어서 산 촉매작용이 특히 중요하다.

[0462] 예를 들어, 모든 통상적 에폭사이드, 에컨대 방향족, 지방족 또는 지환족 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 이들은 분자 내에 적어도 하나, 바람직하게는 적어도 둘의 에폭시기(들)를 갖는 화합물이다. 이의 예로서 지방족 및 지환족 디올 또는 폴리올의 글리시딜 에테르 및 β-메틸 글리시딜 에테르, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 1,4-디메틸올시클로헥산의 글리시딜 에테르 및 β-메틸 글리시딜 에테르 또는 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 및 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린의 글리시딜 에테르 및 β-메틸 글리시딜 에테르; 디- 및 폴리-페놀, 예를 들어, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시페닐-2,2-프로판, 노볼락 또는 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄의 글리시딜 에테르가 있다. 이의 예로서 페닐 글리시딜 에테르, p-

tert-부틸 글리시딜 에테르, o-이크레실 글리시딜 에테르, 폴리테트라히드로푸란 글리시딜 에테르, n-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, C_{12/15} 알킬 글리시딜 에테르 및 시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르가 포함된다. 추가 예로서 N-글리시딜 화합물, 예를 들어, 에틸렌우레아, 1,3-프로필렌우레아 또는 5-디메틸-히단토인의 글리시딜 화합물 또는 4,4'-메틸렌-5,5'-테트라메틸디히단토인의 글리시딜 화합물, 또는 트리글리시딜 이소시아누레이트와 같은 화합물이 포함된다.

[0463] 본 발명에 따른 제형에 사용되는 글리시딜 에테르 성분(a1)의 추가 예는, 예를 들어, 다가 페놀과 과량의 클로로히드린, 예컨대 에피클로로히드린의 반응에 의해 수득된 다가 페놀의 글리시딜 에테르, 예컨대 2,2-비스(2,3-에폭시프로폭시페놀)프로판의 글리시딜 에테르이다. 본 발명과 관련하여 사용할 수 있는 글리시딜 에테르 에폭사이드의 추가 예는, 예를 들어, US 3 018 262 및 문헌["Handbook of Epoxy Resins" by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)]에 기재되어 있다.

[0464] 또한, 예를 들어, 다음과 같이 성분(a1)으로서 적합한 다수의 시판 글리시딜 에테르 에폭사이드가 있다: 글리시딜 메타크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 예를 들어, 상표명 에폰(EPON) 828, 에폰 825, 에폰 1004 및 에폰 1010 (셸(Shell)); 데르(DER)-331, 데르-332 및 데르-334 (다우 케미칼(Dow Chemical))로 입수가 가능한 것; 페놀포름알데히드 노볼락의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 예를 들어, 덴(DEN)-431, 덴-438 (다우 케미칼); 및 레조르시놀 디글리시딜 에테르; 알킬 글리시딜 에테르, 예를 들어, C₈-C₁₀글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어(HELOXY Modifier) 7, C₁₂-C₁₄글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 8, 부틸 글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 61, 크레실 글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 62, p-tert-부틸페닐 글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 65, 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르와 같은 다관능성 글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 67, 네오펜틸 글리콜의 디글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 68, 시클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 107, 트리메틸올에탄 트리글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 44, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 48, 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들어, 헬록시 모디파이어 84 (모든 헬록시 글리시딜 에테르는 셀로부터 입수가 가능함).

[0465] 또한, 아크릴 에스테르의 공중합체를 포함하는 글리시딜 에테르, 예를 들어, 스티렌-글리시딜 메타크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트-글리시딜 에테르가 적합하다. 이의 예로서 1:1 스티렌/글리시딜 메타크릴레이트, 1:1 메틸 메타크릴레이트/글리시딜 아크릴레이트, 62.5:24:13.5 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트가 포함된다.

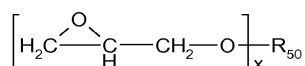
[0466] 글리시딜 에테르 화합물의 중합체는 또한, 예를 들어, 다른 관능기를 포함할 수 있으며, 단 이들은 양이온성 경화에 악영향을 미치지 않아야 한다.

[0467] 시판되는 성분(a1)으로서 적합한 다른 글리시딜 에테르 화합물은 다관능성 액체 및 고체 노볼락 글리시딜 에테르 수치, 예를 들어, PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 및 ECN 9699이다.

[0468] 상이한 글리시딜 에테르 화합물의 혼합물도 성분(a1)으로서 사용할 수 있음이 이해될 것이다.

[0469] 글리시딜 에테르(a1)은, 예를 들어, 하기 화학식 XX의 화합물이다.

[0470] [화학식 XX]



[0471] [0472] 상기 식에서,

[0473] x는 1 내지 6의 수이고;

[0474] R₅₀은 1가 내지 6가 알킬 또는 아릴 라디칼이다.

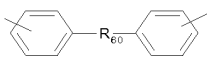
[0475] 예를 들어, 하기와 같은 화학식 XX의 글리시딜 에테르 화합물이 바람직하다.

[0476] x가 1, 2 또는 3의 수이고;

[0477] x=1인 경우, R₅₀이 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬-치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 비페닐릴, C₁-C₂₀알킬, 또는 하나

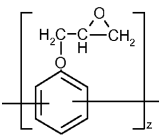
이상의 산소 원자가 개재된 C₂-C₂₀알킬이거나,

[0478] x=2인 경우, R₅₀이 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, C₆-C₁₀시클로알킬렌, 치환되지 않거나 또는 할로-치환된

C₁-C₄₀알킬렌, 하나 이상의 산소 원자가 개재된 C₂-C₄₀알킬렌 또는  기이거나,

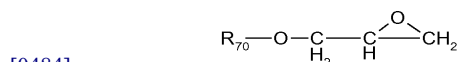
[0479] x = 3인 경우, R₅₀이  또는  라디칼이고;

[0480] z가 1 내지 10의 수이고;

[0481] R₆₀인 C₁-C₂₀알킬렌, 산소 또는  인 화합물.

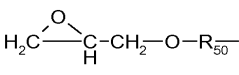
[0482] 글리시딜 에테르(a1)은, 예를 들어, 하기 화학식 XXa의 화합물이다.

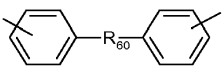
[0483] [화학식 XXa]



[0485] 상기 식에서,

[0486] R₇₀은 치환되지 않거나 또는 C₁-C₁₂알킬-치환된 페닐; 나프틸; 안트라실; 비페닐릴; C₁-C₂₀알킬, 하나 이상의 산소

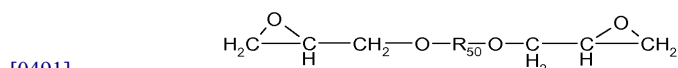
원자가 개재된 C₂-C₂₀알킬; 또는 화학식  의 기이고;

[0487] R₅₀은 페닐렌, C₁-C₂₀알킬렌, 하나 이상의 산소 원자가 개재된 C₂-C₂₀알킬렌 또는  기이고;

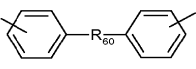
[0488] R₆₀은 C₁-C₂₀알킬렌 또는 산소이다.

[0489] 하기 화학식 XXb의 글리시딜 에테르 화합물이 바람직하다.

[0490] [화학식 XXb]



[0492] 상기 식에서,

[0493] R₅₀은 페닐렌, C₁-C₂₀알킬렌, 하나 이상의 산소 원자가 개재된 C₂-C₂₀알킬렌 또는  기이고;

[0494] R₆₀은 C₁-C₂₀알킬렌 또는 산소이다.

[0495] 성분(a1)에 대한 추가 예는 분자당 적어도 둘의 유리 알코올성 및/또는 페놀성 히드록시기를 함유하는 화합물을 알칼리성 조건 하에 적합한 에피클로로히드린과 반응시키거나 별법으로 산 촉매의 존재 하에 적합한 에피클로로히드린과 반응시킨 후, 후속적으로 알칼리 처리하여 수득할 수 있는 폴리글리시딜 에테르 및 폴리(β-메틸글리시딜) 에테르이다. 여러 폴리올들의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0496] 이러한 에테르는 폴리(에피클로로히드린)을 사용하여 아크릴성 알코올, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리

콜 및 고차 폴리(옥시에틸렌) 글리콜, 프로판-1,2-디올 및 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올-프로판, 펜타에리트리톨 및 소르비톨로부터, 지환족 알코올, 예컨대, 레조르시톨, 퀴니톨, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 및 1,1-비스-(히드록시메틸)시클로헥스-3-엔으로부터, 및 방향족 핵을 갖는 알코올, 예를 들어, N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 및 p,p'-비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄으로부터 제조할 수 있다. 이들은 또한, 단핵 페놀, 예컨대 레조르시놀 및 히드로퀴논, 및 다핵 페놀, 예컨대 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀 A) 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판으로부터 제조할 수 있다.

[0497] 폴리글리시딜 에테르 및 폴리(β -메틸글리시딜) 에테르의 제조에 적합한 추가 히드록시 화합물은 알데히드, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로랄 및 푸르푸랄과 페놀, 예컨대 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3,5-디메틸페놀, 4-클로로페놀 및 4-tert-부틸페놀의 축합에 의해 수득가능한 노볼락이다.

[0498] 폴리(N-글리시딜) 화합물은, 예를 들어, 에피클로로히드린과 적어도 둘의 아미노수소 원자를 함유하는 아민, 예컨대, 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)프로판, 비스-(4-메틸아미노페닐)메탄 및 비스(4-아미노페닐) 에테르, 술폰 및 술폰사이드의 반응 생성물의 탈염화수소화에 의해 수득할 수 있다. 추가의 적합한 폴리(N-글리시딜) 화합물에는 트리글리시딜 이소시아누레이트, 및 환형 알킬렌우레아, 예를 들어, 에틸렌우레아 및 1,3-프로필렌우레아, 및 히단토인, 예를 들어, 5,5-디메틸히단토인의 N,N'-디글리시딜 유도체가 포함된다.

[0499] 폴리(S-글리시딜) 화합물이 또한 적합하다. 이의 예로는 디티올, 예컨대, 에탄-1,2-디티올 및 비스(4-메르캅토메틸페닐) 에테르의 디-S-글리시딜 유도체가 포함된다.

[0500] 또한, 성분(a1)로서 글리시딜기 또는 β -메틸 글리시딜기가 상이한 종류의 헤테로원자에 결합된 에폭시 수지, 예를 들어, 4-아미노페놀의 N,N,O-트리글리시딜 유도체, 살리실산 또는 p-히드록시벤조산의 글리시딜 에테르/글리시딜 에스테르, N-글리시딜-N'-(2-글리시딜옥시프로필)-5,5-디메틸히단토인 및 2-글리시딜옥시-1,3-비스(5,5-디메틸-1-글리시딜히단토인-3-일)프로판이 고려된다.

[0501] 비스페놀의 디글리시딜 에테르가 바람직하다. 이의 예로는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 예를 들어, 아랄디트(ARALDIT) GY 250, 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르 및 비스페놀 S의 디글리시딜 에테르가 포함된다. 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르가 특히 바람직하다.

[0502] 기술적으로 중요한 추가의 글리시딜 화합물은 카르복실산, 특히 디- 및 폴리-카르복실산의 글리시딜 에스테르이다. 이의 예로서 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라- 및 헥사-히드로프탈산, 이소프탈산 또는 트리멜리트산 또는 이량체화 지방산의 글리시딜 에스테르가 있다.

[0503] 글리시딜 화합물이 아닌 폴리에폭사이드의 예는 비닐시클로헥산 및 디시클로펜타디엔의 에폭사이드, 3-(3',4'-에폭시시클로헥실)-8,9-에폭시-2,4-디옥사스피로[5.5]운데칸, 3,4-에폭시시클로헥산카르복실산의 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 에스테르, (3,4-에폭시시클로헥실-메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트), 부타디엔 디에폭사이드 또는 이소프렌 디에폭사이드, 에폭사이드화 리놀레산 유도체 또는 에폭시화 폴리부타디엔이다.

[0504] 추가의 적합한 에폭시 화합물은, 예를 들어, 리모넨 모노옥사이드, 에폭시화 대두유, 비스페놀-A 및 비스페놀-F 에폭시 수지, 예를 들어, 아랄디트(등록상표)GY 250 (A), 아랄디트(등록상표)GY 282 (F), 아랄디트(등록상표)GY 285 (F), 및 에폭시기를 함유하는 광경화성 실록산이다.

[0505] 추가의 적합한 양이온 중합성 또는 가교결합성 성분(a1)은, 예를 들어, 또한 US 3117099, US 4299938 및 US 4339567에서 찾을 수 있다.

[0506] 지방족 에폭사이드 군으로부터, 적합한, 특히, 10, 12, 14 또는 16개의 탄소 원자로 이루어진 비분지쇄를 갖는 일관능성 기호 α -올레핀 에폭사이드가 있다.

[0507] 오늘날 다수의 상이한 에폭시 화합물이 시판되므로, 결합체의 특성은 광범위하게 다양할 수 있다. 예를 들어, 조성물의 의도되는 용도에 따른 한 가지 가능한 변형에는 여러 에폭시 화합물들의 혼합물을 사용하고 유연제 및 반응성 희석제를 첨가하는 것이다.

[0508] 에폭시 수지는, 예를 들어, 분무에 의해 적용을 수행하는 경우, 용매로 희석시켜 적용을 용이하게 할 수 있지만, 에폭시 화합물은 바람직하게는 용매 없는 상태로 사용한다. 실온에서 점성 내지 고체인 수지는 고온

적용할 수 있다.

- [0509] 또한, 성분(a1)으로서 모든 통상의 비닐 에테르, 예컨대 방향족, 지방족 또는 지환족 비닐 에테르 및 또한 규소-함유 비닐 에테르가 적합하다. 이들은 분자에 적어도 하나, 바람직하게는 적어도 둘의 비닐 에테르기를 갖는 화합물이다. 본 발명에 따른 조성물에 사용하기에 적합한 비닐 에테르의 예로서 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 4-히드록시부틸 비닐 에테르, 프로필렌 카르보네이트의 프로페닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, tert-부틸 비닐 에테르, tert-아밀 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 부탄디올 모노비닐 에테르, 헥산디올 모노비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올 모노비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸비닐 에테르, 부탄-1,4-디올 디비닐 에테르, 헥산디올 디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 폴루리올-E-200 디비닐 에테르, 폴리테트라히드로푸란 디비닐 에테르-290, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 옥타데실 비닐 에테르, (4-시클로헥실메틸렌옥시에탄)-글루타르산 메틸 에스테르 및 (4-부톡시에탄)-이소-프탈산 에스테르가 포함된다.
- [0510] 히드록시-함유 화합물의 예로는 폴리에스테르 폴리올, 예컨대, 폴리카프로락톤 또는 폴리에스테르 아디페이트 폴리올, 글리콜 및 폴리에테르 폴리올, 피마자유, 히드록시-관능성 비닐 및 아크릴 수지, 셀룰로스 에스테르, 예컨대 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 및 페녹시 수지가 포함된다.
- [0511] 추가의 양이온 경화성 제형은, 예를 들어, EP 119425에서 찾을 수 있다.
- [0512] 성분(a1)으로서, 지환족 에폭사이드 또는 비스페놀 A 기재 에폭사이드가 바람직하다.
- [0513] 따라서, 본 발명은 또한 방사선-민감성 조성물 중 성분(a1)가 지환족 에폭시 화합물, 글리시딜 에테르, 옥세탄 화합물, 비닐 에테르, 산-가교결합성 멜라민 수지, 산-가교결합성 히드록시메틸렌 화합물 및 산-가교결합성 알콕시메틸렌 화합물 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물인 방사선-민감성 조성물에 대한 것이다.
- [0514] 바람직한 경우, 본 발명에 따른 조성물은 또한 자유-라디칼 중합성 성분, 예컨대 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머 또는 중합체를 함유할 수 있다. 이들 라디칼 중합성 성분은 성분(a1) 또는 성분(a2)에 첨가될 수 있다. 그러나 상기 라디칼 경화성 성분은 하기 라디칼 가교결합 및 양이온 가교결합 기를 둘다 포함하는 (a1) 또는 (a2)((A1), (A2) 및 (A3)의 설명 참조) 성분의 일부일 수 있다. 적합한 물질은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하며, 부가 중합을 거칠 수 있다. 이러한 화합물은 또한 성분(ax)의 대상이며, 따라서, 하기의 설명은 또한 성분(ax)에 관한 것이다.
- [0515] 에틸렌계 이중 결합을 함유하는 적합한 단량체의 예로서 알킬 및 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트가 포함된다. 적합한 추가의 예로서 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예컨대 이소부틸비닐 에테르, 스티렌, 알킬- 및 할로-치환된 스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드가 포함된다.
- [0516] 적어도 두 개의 이중 결합을 함유하는 적합한 단량체의 예로서 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀-A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐디메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-히드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄 및 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트 트리메타크릴레이트; 분자량이 200 내지 500인 폴리(에틸렌 글리콜)의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 숙시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 트리스(2-아크릴로일-에틸) 이소시아누레이트가 포함된다.
- [0517] 고분자량 (올리고머성) 폴리-불포화 화합물의 예로서 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 또는 비닐 에테르- 또는 에폭시-기-함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르가 포함된다. 불포화 올리고머의 추가 예는 불포화 폴리에스테르 수지이고, 이는 통상 말레인산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되며, 분자량이 약 500 내지

3000이다. 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄를 갖는 말레이트-말단화 올리고머도 사용할 수 있다. 또한, WO 90/01512에 기재된 바와 같이, 말레산으로 관능화된 비닐 에테르 및 단량체의 공중합체도 매우 적합하다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레산으로 관능화된 단량체의 공중합체도 적합하다. 이러한 불포화 올리고머는 또한, 예비-중합체라고 지칭될 수 있다. 관능화된 아크릴레이트도 또한 적합하다. 관능화 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체의 베이스 중합체(주쇄)를 형성하는데 통상적으로 사용되는 적합한 단량체의 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등이다. 또한, 적당량의 관능성 단량체를 중합 동안에 공중합시켜 관능성 중합체를 수득한다. 산-관능화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 산-관능성 단량체, 예컨대 아크릴산 및 메타크릴산을 사용하여 수득한다. 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 히드록시-관능성 단량체, 예컨대 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 3,4-디히드록시부틸 메타크릴레이트로부터 수득한다. 에폭시-관능화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 에폭시-관능성 단량체, 예컨대 글리시딜 메타크릴레이트, 2,3-에폭시부틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 메타크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실 메타크릴레이트, 10,11-에폭시운데실 메타크릴레이트 등을 사용하여 수득한다. 또한, 이소시아누레이트-관능화된 단량체, 예컨대 메타-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질 이소시아네이트로부터 이소시아네이트-관능성 중합체를 수득할 수 있다.

[0518] 예를 들어, 에틸렌계 불포화 일관능성 또는 다관능성 카르복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르, 및 에틸렌계 불포화기를 쇠 또는 측기(side group)에 갖는 중합체, 예컨대, 불포화 에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, (메트)아크릴기를 측쇄에 갖는 중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 이러한 중합체의 혼합물이 특히 적합하다.

[0519] 적합한 일- 또는 다관능성 불포화 카르복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 말레산 및 푸마르산 및 불포화 지방산, 예컨대 리놀렌산 또는 올레산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0520] 그러나 포화 디- 또는 폴리카르복실산과 불포화 카르복실산의 혼합물도 사용할 수 있다. 적합한 포화 디- 또는 폴리카르복실산의 예로서, 예를 들어, 테트라클로로프탈산, 테트라브로모프탈산, 프탈산 무수물, 아디프산, 테트라히드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 헵탄디카르복실산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 헥사히드로프탈산 등이 포함된다.

[0521] 적합한 폴리올은 방향족 및 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-디(4-히드록시페닐)-프로판, 및 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 언급된 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린을 기재로 하는 것이다. 또한, 폴리올로서 히드록실기를 중합체 쇠 또는 측기에 함유하는 중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리비닐 알코올 및 이의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 히드록시알킬 에스테르 또는 이의 공중합체가 적합하다. 추가로 적합한 폴리올은 히드록시 말단기를 갖는 올리고에스테르이다.

[0522] 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디올, 예컨대, 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-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -히드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

[0523] 폴리올은 하나의 또는 상이한 불포화 카르복실산(들)에 의해 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르 중의 유리 히드록실기가 다른 카르복실산에 의해 개질, 예를 들어, 에테르화 또는 에스테르화되었을 가능성이 있다.

[0524] 에스테르의 예는 다음과 같다.

[0525] 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 트리스이타코네이트, 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 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리-아크릴레이트, 1,4-시클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 및 이의 혼합물.

[0526] 적합한 불포화, 자유 라디칼 중합성 화합물은 또한, 동일하거나 상이한 불포화 카르복실산 및 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 아미드이다. 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-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 및 디(β-아미노에톡시)- 또는 디(β-아미노프로폭시)-에탄이다. 추가의 적합한 폴리아민은 추가적 아미노기를 측쇄에 가질 수 있는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단기를 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌 비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스아크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[(β-히드록시에톡시)에틸]-아크릴아미드이다.

[0527] 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들어, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 다른 디카르복실산에 의해 부분적으로 치환될 수 있다. 이들은 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들어, 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한, 디카르복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민으로부터, 특히 예를 들어, 6 내지 20개의 탄소 원자의 장쇄를 갖는 것으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트 및 포화 또는 불포화 디올로 이루어진 것들이다.

[0528] 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이의 공중합체가 공지되어 있다. 적합한 공단량체에는, 예를 들어, 올레핀, 에컨대 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 비닐 클로라이드가 포함된다. (메트)아크릴레이트기를 측쇄에 갖는 중합체도 공지되어 있다. 이들은, 예를 들어, 노블락-기재 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물; 비닐 알코올 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이의 히드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체; 또는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체일 수 있다.

[0529] 또한, 자유 라디칼 및 양이온 둘다로 동일하게 가교결합될 수 있는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 비닐기 및 지환족 에폭시기를 둘다 함유한다. 이의 예는 JP 2-289611-A 및 US 6048953에 기재되어 있다.

[0530] 둘 이상의 이러한 자유 라디칼 중합성 물질의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0531] 결합체가 또한, 본 발명에 따른 조성물에 첨가될 수 있으며, 이는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우, 특히 유리하다. 결합체의 양은, 전체 고체를 기준으로, 예를 들어, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량% 및 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합체는 사용 분야 및 이에 필요한 특성, 예컨대 수성 및 유기 용매 시스템 중에서의 현상성, 기관에 대한 접착성 및 산소에 대한 민감성에 따라 선택될 것이다.

[0532] 적합한 결합체는, 예를 들어, 분자량이 대략 2000 내지 2,000,000, 바람직하게는 5000 내지 1,000,000인 중합체이다. 이의 예는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(메타크릴산 알킬 에스테르), 폴리(아크릴산 알킬 에스테르); 페놀 수지, 셀룰로스 유도체, 예컨대 셀룰로스 에스테르 및 에테르, 예를 들어, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스; 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐포르말, 폴리올레핀, 폐환 고무, 폴리에테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라히드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 중합체, 예컨대 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸

렌아디프아미드), 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트); 및 폴리아미드이다.

- [0533] 하기 (C1)에서 언급된 수지는 또한, 자유 라디칼 경화성 성분으로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 반응성 관능기를 갖는 불포화 아크릴레이트가 특히 중요하다. 반응성 관능기는, 예를 들어, 히드록실, 티올, 이소시아네이트, 에폭시, 무수물, 카르복실, 아미노 또는 차단된(blocked) 아미노기로부터 선택될 수 있다. OH기-함유 불포화 아크릴레이트의 예는 히드록시에틸 및 히드록시부틸 아크릴레이트 및 또한 글리시딜 아크릴레이트이다.
- [0534] 불포화 화합물은 또한, 비-광중합성 필름-형성 성분과 혼합하여 사용할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 물리적으로 건조될 수 있는 중합체 또는 유기 용매, 예컨대 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트 중의 용액일 수 있다. 이들은 대안적으로 화학- 또는 열경화성 수지, 예컨대 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수 있다. 건성유, 예컨대 아마인유, 아마인유-개질된 알키드 수지, 동유 및 대두유도 존재할 수 있다. 열경화성 수지의 동시 사용은 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교결합되는 소위 혼성 시스템에 사용하기 위해 중요하다.
- [0535] 따라서, 본 발명의 방사선-경화성 조성물은 또한
- [0536] (A1) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 가지며, 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성인 적어도 하나의 추가의 관능기를 추가로 함유하는 화합물(예는 위에 제공되어 있음),
- [0537] (A2) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 가지며, 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성이면서 성분(A1)의 추가의 관능기에 대해 상보적 내지 또는 반응성인 적어도 하나의 추가의 관능기를 추가로 함유하는 화합물,
- [0538] (A3) 자유 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는, 성분(A1) 또는 (A2)의 관능기에 대한 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성인 적어도 하나의 관능기를 갖는 적어도 하나의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 화합물
- [0539] 을 포함할 수 있다.
- [0540] 각 경우에 성분(A2)는 성분(A1)에 대해 상보적 내지 또는 반응성인 기를 함유한다. 상이한 종류의 관능기도 성분에 존재할 수 있다.
- [0541] 성분(A3)은 부가 및/또는 축합 반응에서 반응성이며, 자유 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는 (A1) 또는 (A2)의 관능기와 반응할 수 있는 추가의 관능기를 함유하는 성분을 제공한다. 성분(A3)은 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하지 않는다.
- [0542] 이러한 배합물(A1), (A2), (A3)의 예는 WO 99/55785에서 찾을 수 있다.
- [0543] 적합한 관능기의 예는 히드록실, 이소시아네이트, 에폭시, 무수물, 카르복실 및 차단된 아미노 기이다. 예는 위에 기재되어 있다.
- [0544] 열경화성 성분(C)의 구성 성분은, 예를 들어, 당업계에 통상적인 열경화성 락커 또는 코팅 시스템 구성 성분이다. 따라서, 성분(C)는 다수의 구성 성분으로 이루어질 수 있다.
- [0545] 성분(C)의 예로는 α, β -불포화 산 및 이의 유도체로부터 유도된 올리고머 및/또는 중합체, 예를 들어, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트로 내충격성이 개질된 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴이 포함된다. 성분(C)의 추가 예는, 한편으로는 유리 히드록실기를 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리아크릴레이트로부터 유도되고, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 및 이의 유리체로부터 유도된 폴리우레탄, 우레탄이다. 따라서, 성분(C)는 또한, 예를 들어, 치환된 아크릴산 에스테르로부터 유도된 가교결합성 아크릴 수지, 예를 들어, 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 및 폴리에스테르 아크릴레이트를 포함한다. 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지, 및 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이드, 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아누레이드 및 에폭시 수지와 가교결합된 이의 개질물도 성분(C)의 구성 성분일 수 있다.
- [0546] 성분(C)는, 예를 들어, 일반적으로 열가소성 또는 열경화성 수지, 특히 열경화성 수지 기재의 필름-형성 결합체이다. 이의 예는 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀, 멜라민, 에폭시 및 폴리우레탄 수지 및 이의 혼합물이다. 이의 예는, 예를 들어, 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991]에서 찾을 수 있다.

- [0547] 성분(C)는 또한, 상온 경화성(cold-curable) 또는 고온 경화성 결합제일 수 있으며, 이 경우에 경화 촉매의 첨가가 유리할 수 있다. 결합제의 완전 경화를 촉진시키는 적합한 촉매는, 예를 들어, 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, page 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991]에서 찾을 수 있다.
- [0548] 성분(C)로서 적합한 결합제의 특정한 예는 다음과 같다.
- [0549] 1. 상온 가교결합성 또는 고온 가교결합성 알키드, 아크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시 또는 멜라민 수지 또는 이러한 수지의 혼합물을 기재로 하고, 경화 촉매가 임의로 첨가되는 표면-코팅;
- [0550] 2. 히드록실-기-함유 아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 수지 및 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 이소시아누레이트 또는 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 2-성분 폴리우레탄 표면-코팅;
- [0551] 3. 차단된 이소시아네이트, 이소시아누레이트 또는 폴리이소시아네이트(이는 가열되는 동안 탈-차단됨)를 기재로 하고; 적합한 경우, 멜라민 수지가 첨가될 수 있는 1-성분 폴리우레탄 표면-코팅;
- [0552] 4. 지방족 또는 방향족 우레탄 또는 폴리우레탄 및 히드록실-기-함유 아크릴레이트, 폴리에스테르 또는 폴리에테르 수지를 기재로 하는 1-성분 폴리우레탄 표면-코팅;
- [0553] 5. 우레탄 구조에 유리 아민기를 갖는 지방족 또는 방향족 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리우레탄 아크릴레이트 및 멜라민 수지 또는 폴리에테르 수지를 기재로 하고, 경화 촉매가 임의로 첨가되는 1-성분 폴리우레탄 표면-코팅;
- [0554] 6. (폴리)케트이민 및 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 이소시아누레이트 또는 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0555] 7. (폴리)케트이민 및 불포화 아크릴레이트 수지 또는 폴리아세토아세테이트 또는 메타크릴아미도글리콜레이트 메틸 에스테르를 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0556] 8. 카르복실- 또는 아미노-기-함유 폴리아크릴레이트 및 폴리에폭사이드를 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0557] 9. 무수물-기-함유 아크릴레이트 수지 및 폴리히드록시 또는 폴리아미노 성분을 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0558] 10. 아크릴레이트-함유 무수물 및 폴리에폭사이드를 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0559] 11. (폴리)옥사졸린 및 무수물-기-함유 아크릴레이트 수지 또는 불포화 아크릴레이트 수지 또는 지방족 또는 방향족 이소시아네이트, 이소시아누레이트 또는 폴리이소시아네이트를 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0560] 12. 불포화 폴리아크릴레이트 및 폴리말로네이트를 기재로 하는 2-성분 표면-코팅;
- [0561] 13. 에테르화 멜라민 수지와 배합된 열가소성 아크릴레이트 수지 또는 외부 가교결합 아크릴레이트 수지를 기재로 하는 열가소성 폴리아크릴레이트 표면-코팅;
- [0562] 14. (메트)아크릴로일기 및 유리 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 (메트)아크릴레이트 및 이소시아네이트와 반응하는 하나 이상의 화합물, 예를 들어, 유리 또는 에스테르화 폴리올을 기재로 하는 표면-코팅 시스템. 이러한 시스템은, 예를 들어, EP 928800에 공개되어 있다.
- [0563] 성분(C)로서 사용될 수도 있는 차단된 이소시아네이트는, 예를 들어, 문헌[Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen, pages 159-160, Vincentz Verlag, Hanover (1993)]에 기재되어 있다. 이들은 고 반응성 NCO 기가 특정 라디칼, 예를 들어, 1차 알코올, 페놀, 아세트산 에틸 에스테르, ϵ -카프로락탐, 프탈이미드, 이미다졸, 옥심 또는 아민과의 반응에 의해 "차단된" 화합물이다. 차단된 이소시아네이트는 액체 시스템에서 및 또한 히드록시기의 존재 하에서 안정하다. 가열시, 차단기(보호기)는 다시 제거되고, NCO기가 유리된다.
- [0564] 1-성분(1C) 및 2-성분(2C) 시스템이 성분(C)로서 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 예는 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, pages 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)]에 기재되어 있다. 특정한 적합화에 의해, 예를 들어, 결합제/가교결합제 비를 변화시킴으로써 조성물을 최적화할 수 있다. 이러한 측정은 당업자에게 공지되어 있으며, 코팅 기술에서 통상적이다.
- [0565] 본 발명에 따른 경화 방법에서, 성분(C)는 바람직하게는 아크릴레이트/멜라민(및 멜라민 유도체), 2-성분 폴리

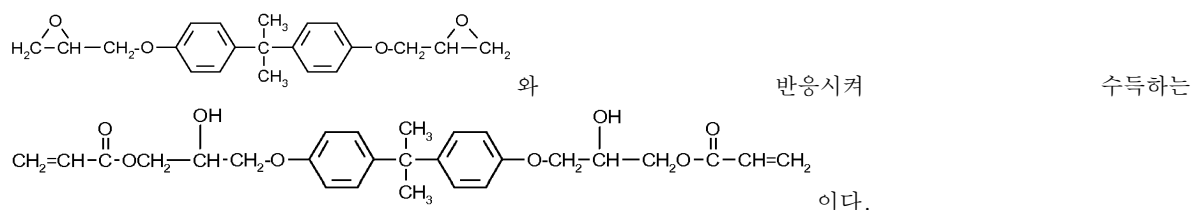
우레탄, 1-성분 폴리우레탄, 2-성분 에폭시/카르복시 또는 1-성분 에폭시/카르복시 기재 혼합물이다. 이러한 시스템의 혼합물도 가능하며, 예를 들어, 1-성분 폴리우레탄에 멜라민(또는 이의 유도체)이 첨가된다.

[0566] 성분(C)는 바람직하게는 폴리아크릴레이트와 멜라민 또는 멜라민 유도체 기재의 결합제이거나 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리에스테르 폴리올과 차단되지 않은 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아나우레이트 기재의 시스템이다.

[0567] 성분(C)는 또한, 성분(C)의 결합제 및/또는 가교결합제 구성 성분과 반응할 수 있는 적어도 하나 이상의 OH, NH₂, COOH, 에폭시 또는 NCO기(들)(=C1)을 추가로 함유하는 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 단량체성 및/또는 올리고머성 화합물(예비중합체)을 포함할 수 있다. 도포 및 열 경화 후, 에틸렌계 불포화 결합은 UV광 조사에 의해 가교결합된 고분자량 형태로 전환된다. 이러한 성분(C)의 예는, 예를 들어, 상기 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pages 451-453] 또는 [S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva and R. Mizuguchi in Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486] 또는 [H. Terashima and O. Isozaki in JOCCA 1992 (6), 222]에 기재되어 있다.

[0568] (C1)은, 예를 들어, OH-기-함유 불포화 아크릴레이트, 예를 들어, 히드록시에틸 또는 히드록시부틸 아크릴레이트 또는 글리시딜 아크릴레이트일 수도 있다. 성분(C1)은 임의의 원하는 구조를 가질 수 있지만(예를 들어, 이는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르 등의 단위를 함유할 수 있음), 단 이는 에틸렌계 불포화 이중 결합 및 추가로 유리 OH, COOH, NH₂, 에폭시 또는 NCO기를 함유해야 한다.

[0569] (C1)은 또한, 예를 들어, 에폭시-관능성 올리고머를 아크릴산 또는 메타크릴산과 반응시켜 수득할 수 있다. 비닐 이중 결합을 갖는 OH-관능성 올리고머의 대표적 예는 CH₂=CHCOOH를



[0570] 성분(C1)을 수득하는 또다른 가능한 방법은, 예를 들어, 에폭시기를 하나만 함유하고 유리 OH기를 분자 내 다른 위치에 갖는 올리고머의 반응이다.

[0571] UV- 및 열-가교결합성 제형에서 자유 라디칼에 의한 방사선-경화성-중합성 성분 대 열 중합성 성분(C)의 양 비는 중요하지 않다. "이중-경화" 시스템은 당업자에게 공지되어 있으며, 따라서 이들은 의도된 용도에 따르는 자유 라디칼 가교결합성 성분과 열 가교결합성 성분의 최적 혼합 비에 친숙하다. 예를 들어, 비는 5:95 내지 95:5, 20:80 내지 80:20 또는 30:70 내지 70:30, 예를 들어, 40:60 내지 60:40의 범위일 수 있다.

[0572] "이중-경화"시스템, 즉 방사선-경화성 및 열경화성 성분을 둘다 포함하는 시스템의 예는 특히 US 5922473, 컬럼 6 내지 10에서 찾을 수 있다.

[0573] 본 발명에 따른 제형은 성분(a1)으로서 산의 존재 하에 중합 또는 중축합 반응할 수 있는 적어도 하나, 바람직하게는 둘 이상의 관능기(들)을 함유하는 산화성 건조 알키드 수지 기재의 비-수성 코팅 조성물을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 수지의 예는, 예를 들어, WO 99/47617에 제안된 바와 같이, 비닐-에테르-관능화된 알키드 수지, 아세탈-관능화된 알키드 수지 및/또는 알콕시실란-관능화된 알키드 수지이다. 이들 개질된 알키드 수지는 단독으로 또는 다른 알키드 수지와 함께 사용될 수 있다. 비-수성 코팅 중의 알키드 수지 조성물의 적어도 일부는 다수의 불포화 지방족 화합물의 혼입의 결과로서 산화성 건조되며, 이의 적어도 일부는 다중불포화이다.

[0574] 이들 개질된 알키드 수지를 성분(a1)으로서 함유하는 제형은 광개시제(b) 이외에, 산화성 건조제를 임의로 함유할 수 있다. 적합한 산화성 건조제는, 예를 들어, 금속 건조제이다. 적합한 건조제로서, 예를 들어, (시클로)지방족 산, 예컨대 옥탄산 및 나프텐산의 금속 염을 언급할 수 있으며, 사용되는 금속은, 예를 들어, 코발트, 망간, 납, 지르코늄, 칼슘, 아연 및 희토류 금속이다. 건조제의 혼합물을 사용할 수 있다. 코발트, 지르코늄 및 칼슘의 금속 염 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. (금속으로 계산된) 건조제는 일반적으로 0.001 내지 3중량%의 양으로 사용한다.

[0575] 특정 조건 하에서, 개질된 알키드 수지를 성분(a1)으로서 사용하는 경우, 화학식 (I)의 술포늄 염 이외에, 하나 이상의 모노- 또는 비스-아크릴포스핀 옥사이드 광개시제를 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 적합한 모노아실

- 또는 비스아실-포스핀 옥사이드 광개시제에는, 예를 들어, 모노아실포스핀 옥사이드, 예컨대, (2,4,6-트리메틸벤조일)-디페닐포스핀 옥사이드(다로커(DAROCUR, 등록상표)TPO) 또는 (2,4,6-트리메틸벤조일페닐)-에폭시-포스핀 옥사이드, 또는 비스아실포스핀 옥사이드 광개시제, 예컨대, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디페닐옥시페닐)-포스핀 옥사이드 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드(이르가큐어(IRGACURE, 등록상표)819)가 포함된다. 이들 모노아실- 또는 비스아실포스핀 옥사이드는 유리하게는 0.5 내지 5%의 양으로 사용한다.

[0576] 성분(a1)이 개질된 알키드 수지를 함유하는 경우, 광개시제(b) 이외에, 산화성 건조제 및 적합한 모노아실- 또는 비스아실-포스핀 옥사이드 광개시제를 사용할 수도 있다.

[0577] 성분(a1)으로서 사용되는 알키드 수지는 다수의 불포화, 지방족 화합물을 함유하며, 이의 적어도 일부는 다중불포화이다. 이들 알키드 수지의 제조에 바람직하게 사용되는 불포화 지방족 화합물은 불포화 지방족 모노카르복실산, 특히 다중불포화 지방족 모노카르복실산이다.

[0578] 일-불포화 지방산의 예는 미리스톨레산, 팔미트산, 올레산, 가돌레산, 에루크산 및 리시놀레산이다. 바람직하게는 공액 이중 결합을 함유하는 지방산, 예컨대, 탈수소화 피마자유 지방산 및/또는 동유 지방산을 사용한다. 다른 적합한 모노카르복실산에는 테트라히드로벤조산 및 수소화 또는 비-수소화 아비에트산 또는 이의 이성질체가 포함된다. 바람직한 경우, 문제의 모노카르복실산은 트리글리세라이드 형태로, 예를 들어, 식물성 오일로서, 알키드 수지의 제조에 전부 또는 일부 사용할 수 있다. 바람직한 경우, 둘 이상의 상기 모노카르복실산 또는 트리글리세라이드의 혼합물을, 임의로는 하나 이상의 포화 (시클로)지방족 또는 방향족 모노카르복실산, 예를 들어, 피발산, 2-에틸헥산산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 4-tert-부틸벤조산, 시클로펜탄카르복실산, 나프텐산, 시클로헥산카르복실산, 2,4-디메틸벤조산, 2-메틸벤조산 및 벤조산의 존재 하에 사용할 수 있다.

[0579] 바람직한 경우, 폴리카르복실산, 예컨대, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 5-tert-부틸이소프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 숙신산, 아디프산, 2,2,4-트리메틸아디프산, 아젤라산, 세박산, 이량체화 지방산, 시클로펜탄-1,2-디카르복실산, 시클로헥산-1,2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산, 테트라히드로프탈산, 엔도메틸렌-시클로헥산-1,2-디카르복실산, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산, 엔도이소프로필렌-시클로헥산-1,2-디카르복실산, 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르복실산 및 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산을 또한 알키드 수지에 혼입시킬 수 있다. 바람직한 경우, 문제의 카르복실산을 무수물로서 또는 에스테르, 예를 들어, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알코올의 에스테르 형태로 사용할 수 있다.

[0580] 또한, 알키드 수지는 2가 또는 다가 히드록실 화합물로 이루어질 수 있다. 적합한 2가 히드록실 화합물의 예는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,12-도데칸디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-프로판디올이다. 적합한 트리올의 예는 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판이다. 3개 초과인 히드록실기를 갖는 적합한 폴리올은 펜타에리트리톨, 소르비톨 및 문제의 화합물의 에테르화 생성물, 예컨대, 디트리메틸올프로판 및 디-, 트리- 및 테트라펜타에리트리톨이다. 바람직하게는, 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 화합물, 예를 들어, 글리세롤, 펜타에리트리톨 및/또는 디펜타에리트리톨을 사용한다.

[0581] 알키드 수지는 구성 성분의 직접 에스테르화에 의해 획득할 수 있는데, 임의로는 이들 성분의 일부가 이미 에스테르 디올 또는 폴리에스테르 디올로 전환되었을 수 있다. 불포화 지방산은 또한, 건성유, 예컨대, 아마인유, 참치 어유, 탈수소화 피마자유, 코코넛 오일 및 탈수소화 코코넛 오일 형태로 사용할 수 있다. 이후, 다른 산 및 디올을 첨가하고 에스테르 교환 반응에 의해 최종 알키드 수지를 획득한다. 에스테르 교환 반응은 유리하게는 115 내지 250℃의 온도에서, 임의로는 용매, 예컨대 톨루엔 및/또는 자일렌의 존재 하에, 수행한다. 반응은 유리하게는 촉매량의 에스테르 교환 반응 촉매의 존재 하에 수행한다. 적합한 에스테르 교환 반응 촉매의 예는 산, 예컨대 p-톨루엔술포산, 염기성 화합물, 예컨대 아민 또는 산화칼슘, 산화아연, 테트라이소프로필 오르토티타네이트, 디부틸틴 옥사이드 및 트리페닐벤질포스포늄 클로라이드와 같은 화합물이 포함된다.

[0582] 성분(a1)의 일부로서 사용되는 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물은 바람직하게는 적어도 둘의 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란기를 함유하며, 분자량이 150 이상이다. 이들 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물은, 예를 들어, 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란기 및 추가로 최대 하나의 관능성 아미노, 에폭시, 티올, 이소시아네이트, 아크릴, 히드라이드 또는 히드록실기를 함유하는 시판 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물과, 아미노, 에폭시, 티올, 이소시아네이트, 아크릴, 히드라이드 또는 히드록실기와 반응할 수 있는 기가 적어도 둘인 화합물의 반응에 의해 획득할 수 있다. 이의 예로서 적어도 둘의 에

폭시, 이소시아네이트, 히드록실 및/또는 에스테르기를 갖는 화합물 또는 적어도 둘의 에틸렌계 또는 에틸렌계 불포화기를 갖는 화합물을 언급할 수 있다. 성분(a1)으로서, 비닐 에테르, 아세탈 및/또는 알콕시실란 화합물이 반응성 기, 예컨대 아미노, 히드록시, 티올, 히드라이드, 에폭시 및/또는 이소시아네이트기를 통한 부가에 의해 알키드 수지에 공유 결합된 조성물이 바람직하다. 이러한 목적을 위해서, 화합물은 알키드 수지에 존재하는 반응성 기와 함께 부가물을 형성할 수 있는 기를 적어도 하나 가져야 한다.

[0583] 비닐 에테르기를 알키드 수지에 혼입시키기 위해서, 비닐옥시알킬 화합물을 사용하며, 이의 알킬기를, 알키드 수지에 존재하는 하나 이상의 반응성 기와 부가물을 형성할 수 있는 반응성 기, 예컨대 히드록실, 아미노, 에폭시 또는 이소시아네이트기로 치환시킨다.

[0584] 성분(a1)으로서, 알키드 수지에 존재하는 산화성 건조 기의 수 대 산의 존재 하에 반응성인 기의 수의 비가 1/10 내지 15/1, 특히 1/3 내지 5/1의 범위인 조성물이 바람직하다. 하나의 개질된 알키드 수지 대신에, (어느 하나의 알키드 수지는 고도로 개질되고, 다른 것은 덜 개질되거나 전혀 개질되지 않은) 다수의 알키드 수지를 사용할 수도 있다.

[0585] 알키드 수지에 공유 결합될 수 있는 비닐 에테르 화합물의 예는 에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 부탄디올 모노비닐 에테르, 헥산디올 모노비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 시클로헥산디메탄올 모노비닐 에테르, 2-에틸헥산디올 모노비닐 에테르, 폴리테트라히드로푸란 모노비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 트리메틸올프로판 디비닐 에테르 및 아미노프로필 비닐 에테르이다.

[0586] 부가물은, 예를 들어, 히드록실기 또는 아미노기를 함유하는 비닐에테르 화합물을 과량의 디이소시아네이트와 반응시킨 후, 유리-이소시아네이트-기-함유 부가물을 알키드 수지의 유리 히드록실기와 반응시켜 형성할 수 있다. 바람직하게는, 먼저 알키드 수지의 유리 히드록실기를 과량의 폴리이소시아네이트와 반응시킨 후, 유리 이소시아네이트기를 아미노기- 또는 히드록실-기-함유 비닐 에테르 화합물과 반응시키는 방법을 사용한다. 디이소시아네이트 대신에, 디에스테르를 사용할 수도 있다. 과량의 디에스테르와 알키드 수지에 존재하는 히드록실기의 에스테르 교환 반응, 이후 히드록시-관능성 비닐 에테르 화합물 또는 아미노-관능성 비닐 에테르 화합물과 잔존 에스테르기의 에스테르 교환 반응 또는 아미드 교환 반응은 각각, 비닐-에테르-관능성 알키드 수지를 생성시킨다. 또한, 히드록시-관능성 (메트)아크릴레이트 에스테르, 예컨대 히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)의 존재 하에 알키드 수지의 제조를 수행한 다음에, 이렇게 관능화된 알키드 수지를 마이클 반응에 의해 비닐-에테르기-함유 화합물 및 1차-아미노기-함유 화합물과 반응시킨 후, 예를 들어, 이소시아네이트 화합물과 반응시켜 비-염기성 질소 원자를 수득함으로써, 알키드 수지의 제조 동안에 알키드 수지에 (메트)아크릴레이트기를 혼입시킬 수 있다.

[0587] 이러한 반응의 예는, 예를 들어, WO 99/47617에 기재되어 있다. 디펜타에리트리톨과 리시닌 지방산의 에스테르화 반응, 이후 적합한 비의, 디에틸 말로네이트 및 4-히드록시부틸 비닐 에테르와 유리 히드록실기의 에스테르 교환 반응은 성분(a1)으로 사용하기에 적합한 비닐 에테르-관능성 알키드 수지를 생성시킨다.

[0588] 아세탈-관능성 알키드 수지를 제조하기 위해서, 일반적으로 아미노기로 관능화된 디알킬 아세탈을 사용한다. 적합한 아세탈 화합물의 예에는 4-아미노부티르알데히드 디메틸 아세탈 및 4-아미노부티르알데히드 디에틸아세탈이 포함된다. 이소시아네이트기, 저-비점 알코올의 에스테르기 또는 (메트)아크릴레이트기로 관능화된 알키드 수지에 아미노아세탈 단량체를 첨가함으로써 알키드 수지를 개질시킨다. 수득된 디알킬-아세탈-개질된 알키드 수지를 고형분이 높고 점도가 낮은 코팅 조성물에 혼입시킬 수 있다. 아세탈-관능성 알키드의 수지의 제조는 또한, 히드록시아세탈을 알키드 수지의 카르복실기와 반응시키거나 디이소시아네이트 또는 디에스테르 화합물을 알키드 수지의 히드록실기와 반응시켜 수행할 수 있다.

[0589] 이러한 제조 방법의 예는 WO 99/47617에, 예를 들어, 디에틸 말로네이트와 히드록시-관능성 알키드 수지의 에스테르화 반응, 및 이후 적합한 비의, 4-아미노부티르알데히드 디메틸 아세탈과 유리 에스테르기의 아미드 교환 반응으로서 기재되어 있다. 수득된 아세탈-개질된 알키드 수지는 성분(a1)으로서 적합하다.

[0590] 알콕시실란기를 알키드 수지에 혼입시키기 위해서, 알키드 수지를 구성하는 하나 이상의 구성성분과 후속적으로 반응하는 하나 이상의 반응성 기(들)를 갖는 실록산 화합물을 사용한다. 이들은, 예를 들어, 하기와 같은 화학식 (E)_a-Si(R₁₀)_b(R₂₀)_c의 알콕시-실란이다.

[0591] 상기 식에서,

[0592] R₁₀은 알콕시 또는 옥시알킬알콕시이거나, E가 수소인 경우, R₁₀은 할로젠이고,

- [0593] R_{20} 은 지방족, 지환족 또는 방향족기이고, E는 수소이거나, 아미노, 이소시아네이트, 메르캅토 또는 에폭시기로 치환된 알킬기이고, a는 1 내지 3이고, b는 1 내지 3이고, c는 0 내지 2이고, $a + b + c = 4$ 이다.
- [0594] R_{10} 은 바람직하게는 알콕시기 내에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기이고, R_{20} 은 바람직하게는 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 기이다.
- [0595] 적합한 실록산 화합물의 예로는 3-아미노프로필-트리에톡시실란, 폴리글리콜-에테르-개질된 아미노실란, 3-아미노프로필-트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리스-메톡시-에톡시에톡시실란, 3-아미노프로필-메틸-디에톡시실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필-트리메톡시-실란, N-2-아미노에틸-3-아미노프로필-메틸디메톡시-실란, N-메틸-3-아미노프로필-트리메톡시실란, 3-우레이도프로필-트리에톡시실란, 3,4,5-디히드로이미다졸-1-일-프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필-트리메톡시실란 및 3-메르캅토프로필-메틸-디메톡시실란, 트리에톡시실란, 디에톡시메틸실란, 디메톡시메틸실란, 트리메톡시실란, 트리클로로실란, 트리오도실란, 트리브로모실란, 디클로로메틸실란 및 디브로모메틸실란이 있다.
- [0596] 알키드 수지는, 예를 들어, 아미노-기-개질된 알콕시실란을 저-비점 알코올의 폴리이소시아네이트 또는 폴리에스테르로 개질된 알키드 수지에 삽입하여 개질시킬 수 있다. 실릴히드라이드기를 함유하는 화합물을 알키드 수지의 에틸렌계 불포화 기에 첨가함으로써, 히드라이드-관능성 알콕시실란을 알키드에 직접적으로, 즉 디이소시아네이트 또는 디에스테르와 같은 결합 분자를 이용한 개질 없이, 결합시킬 수 있다. 이 첨가에서 전이 금속이 촉매작용을 한다. 이 방법에서, 바람직하게는 할로젠화 실릴히드라이드를 사용하고, 부가 반응을 종결시키기 위해 저-비점 알코올을 사용하여 알콕시실란 화합물로 전환시킨다. 부가 반응은 유리하게는 입체 장애 기의 부재 하에 수행하며, 에틸렌계 불포화 기가 말단기인 경우, 예를 들어, 10-운데센카르복실산의 에스테르를 사용하는 경우와 같이, 최적 방식으로 진행된다.
- [0597] 알콕시실란-개질된 알키드 수지 제조의 예는 WO 99/47617에 기재되어 있다. 디에틸 말로네이트와 히드록시-관능성 알키드 수지의 에스테르화 반응, 이후 적합한 비의, 3-아미노프로필트리에톡시실란과 유리 에스테르기의 아미드 교환 반응은 알콕시실란-개질된 알키드 수지를 생성시킨다. 히드록시-개질된 알키드 수지를 또한, 과량의 이소포론 디이소시아네이트와 반응시킨 후, 유리 이소시아네이트기를 3-아미노프로필트리에톡시실란과 반응시킬 수 있다. 기재된 방법에 의해 수득된 알콕시실란-개질된 알키드 수지는 둘 다 성분(a1)에 사용하기에 적합하다.
- [0598] 자유 라디칼 중합성 성분을, 예를 들어, 성분(ax)로서, 본 발명에 따른 제형에 첨가하는 경우, 또한 적합한 자유 라디칼 광개시제 또는 이러한 광개시제의 혼합물, 예를 들어, 벤조페논 및 그의 유도체, 예사큐어(ESACURE) T2T(등록상표)(람베르티(Lamberti)로부터 입수가능), 2,4,6-트리메틸벤조페논 및 4-메틸벤조페논의 혼합물, 다로커(등록상표)BP, 벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 3-메틸-4'-페닐-벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐-벤조페논 등, 아세토페논 및 그의 유도체, 예를 들어, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어(등록상표)184) 또는 이르가큐어(등록상표)500(이르가큐어(등록상표)184와 벤조페논의 혼합물); 또는 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판(다로커(등록상표)1173), 2-히드록시-1-[3-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-페닐]-1,1,3-트리메틸-인단-5-일]-2-메틸-프로판-1-온, 4-아로일-1,3-디옥솔란, α -히드록시- 또는 α -아미노-아세토페논, 예를 들어, 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(이르가큐어(등록상표)907), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1 (이르가큐어(등록상표)369), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(이르가큐어(등록상표)379), 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(이르가큐어(등록상표)2959), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(이르가큐어(등록상표)651), 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐]-2-메틸-프로판-1-온(이르가큐어(등록상표)127), 2-벤질-1-(3,4-디메톡시-페닐)-2-디메틸아미노-부탄-1-온, 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-페녹시]-페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 예사큐어(등록상표)KIP(에프. 람베르티로부터 제공됨), 2-히드록시-1-[1-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-페닐]-1,3,3-트리메틸-인단-5-일]-2-메틸-프로판-1-온; 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 예를 들어, 벤질 디메틸 케탈, 페닐 글리옥살레이트 및 그의 유도체, 예를 들어, 옥소-페닐-아세트산 2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-에톡시-에틸 에스테르(이르가큐어(등록상표)754), 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드, 예를 들어, (2,4,6-트리메틸-벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드(다로커(등록상표)TP0), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드(이르가큐어(등록상표)819) 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-디페닐옥시페닐)포스핀 옥사이드를 첨가하는 것이 유리할 수도 있다.

- [0599] 다로커 및 이르가큐어 화합물은 시바 스페셜티 케미컬스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가 가능하다.
- [0600] 다른 추가 성분은, 예를 들어, 히드록시-관능성 성분, 예컨대, 알코올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 히드록시-기-함유 폴리우레탄, 피마자유 등일 수 있다. 이의 예에는 지방족 및 지환족 폴리올, 예컨대, 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 디올, 예를 들어, 에틸렌 디올, 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-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디-히드록시-메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -히드록시-에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리-메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이 포함된다. 폴리올은 하나의 또는 여러 불포화 카르복실산에 의해 일부 또는 전부 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서 유리 히드록실기가 다른 카르복실산에 의해 개질, 예를 들어, 에테르화 또는 에스테르화되었을 가능성이 있다. 에스테르의 예로서 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 트리스이타코네이트, 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 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리-아크릴레이트, 1,4-시클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이의 혼합물이 포함된다.
- [0601] 화학식 I의 술포늄 염은 또한, 예를 들어, 실록산-기-함유 수지에 대해 광활성화성 경화제로서 사용할 수 있다. 이들 수지는, 예를 들어, 산-촉매화 가수분해에 의해 자체-촉합을 거치거나 제2 수지 성분, 예를 들어, 다관능성 알코올, 히드록시-기-함유 아크릴 또는 폴리에스테르 수지, 부분 가수분해된 폴리비닐아세탈 또는 폴리비닐알코올과 가교결합될 수 있다. 그러한 종류의 폴리실록산의 중촉합은, 예를 들어, 문헌[J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science Vol. 5, page 593, Pergamon Press, Oxford, 1989]에 기재되어 있다.
- [0602] 현상제 중에서의 용해성이 산의 작용 하에 증가하는 화합물, 즉 성분(a2)의 예에는 예를 들어, 하기 단량체를 공중합체시켜 수득할 수 있는 올리고머, 중합체 및 공중합체가 포함된다: 비-환형 또는 환형 2차 및 3차 알킬(메트)아크릴레이트, 예컨대, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 3-옥소시클로헥실(메트)아크릴레이트, 테트라히드로피라닐(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 노르보르닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 5-노르보르닐-2-tert-부틸 에스테르, 8-에틸-8-트리시클로데카닐(메트)아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시노르보르닐알코올 아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시메틸트리시클로데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸(메트)아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시노르보르닐알코올 아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시메틸트리시클로데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸(메트)아크릴레이트, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라히드로피라닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시스티렌, 비-환형 또는 환형 알콕시카르보닐스티렌, 예컨대, o-/m-/p-tert-부톡시카르보닐스티렌, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시카르보닐)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카르보닐)스티렌, o-/m-/p-테트라히드로피라닐옥시카르보닐스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카르보닐스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시카르보닐스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카르보닐스티렌, 비-환형 또는 환형 알콕시카르보닐알콕시스티렌, 예컨대, o-/m-/p-부톡시카르보닐메톡시스티렌, p-tert-부톡시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시카르보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카르보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라히드

로피라닐옥시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카르보닐메톡시스티렌, 트리메틸실록시스티렌, 디메틸(부틸)실록시스티렌, 불포화 알킬 아세테이트, 에컨대, 이소프로페닐 아세테이트 및 이의 유도체, 5-노르보르닐-2-tert-부틸 에스테르; 또한 낮은 활성화 에너지를 갖는 산-불안정성 기를 함유하는 단량체, 예를 들어, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)메틸스티렌, p-(1-에톡시페닐에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸-프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-tert-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-펜틸옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소아밀옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-시클로헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실록시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실록시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실록시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실록시-1-메틸에톡시)메틸스티렌. 알콕시알킬 에스테르 산-불안정성 기를 갖는 중합체의 추가 예는 US 5225316 및 EP 829766에서 찾을 수 있다. 아세탈 보호기를 갖는 중합체의 예는, 예를 들어, US 5 670 299, EP 780 732, US 5 627 006, US 5558976, US 5558971, US 5468589, EP 704762, EP 762206, EP 342498, EP 553737 및 문헌[ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55 (1995), J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997), pp. 571-578, J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 12, no. 4 (1999) pp. 591-599] 및 ["Proceedings of SPIE", Advances in Resist Technology and Processing XVII, Vol. 3999, Part One, pp. 579-590, 28. Feb.-1. March 2000]에 기재되어 있다. 그러나 본 발명에 따른 조성물에 적합한 중합체는 이에 제한되지 않는다.

[0603] 산-불안정성 기를 갖는 단량체는 또한, 적합한 경우, 산-불안정성 기를 함유하지 않는 다른 자유 라디칼 중합성 단량체, 예를 들어, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 4-히드록시스티렌, 4-아세톡시스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-비닐시클로헥산올, 노르보르넨, 에틸노르보르넨 및 말레산 무수물로 공중합시켜 특별한 용해 특성 및 접착 특성을 확립시킬 수 있다. 별법으로, 산-불안정성 기를 후속적으로만 중합체-유사 반응에 도입할 수 있다. 또한 예비중합체는 상기 중합체-유사 반응 전에 표적화된 방식으로, 예를 들어, 부분 수소화, 부분 알킬화, 부분 아세틸화에 의해 개질시킬 수 있음이 당업자에게 공지되어 있다. 즉, 산-불안정성 기를 갖는 중합체를 모든 경우에 공중합에 의해 단량체로부터 합성해야 하는 것은 아니다.

[0604] 또한, 산-불안정성 가교결합을, 예를 들어, 문헌[H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz and A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), pp. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth and J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol.9, (1996), 573-586]에 기재된 바와 같이 도입할 수 있다. 이러한 산-가교결합된 시스템은 레지스트 적용에서 열 안정성 측면에서 바람직하다. 이러한 산-불안정성 가교결합은 또한, 페놀기-함유 중합체, 예를 들어, 4-히드록시스티렌 공중합체를 이관능성 및 다관능성 비닐 에테르와 반응시켜 수득할 수 있다.

[0605] 알칼리성 현상제 중에서 산과 반응시에 용해성이 증가되는 성분(a2)의 다른 예는 단량체 화합물, 예를 들어, 카르복실산 및 페놀-기-함유 화합물이며, 여기에서 카르복실산기 또는 페놀성 OH기는 산-불안정성 보호기에 의해 차단되었다. 이러한 산-불안정성 차단은, 예를 들어, 카르복시기를 tert-부틸 에스테르기, 2-메틸-2-아다만틸 에스테르기, 8-에틸-8-트리시클로데카닐 에스테르기, 테트라히드로피라닐 에스테르기 또는 일부 다른 산-분해성 에스테르기로 전환시켜 수행할 수 있다. 페놀성 OH기는 공지된 방법에 따라, 예를 들어, 산-개열성 tert-부틸 카르보네이트기, 실릴 에테르, 아세탈기 및 케탈기로 전환시켜 차단할 수 있다.

[0606] 본 발명은 또한 방사선-민감성 조성물에 관한 것으로서, 여기에서 성분(a2)는 지환족 공중합체, 4-히드록시-페

닐기-함유 공중합체, 말레산 무수물-함유 공중합체 및 아크릴산-, 아크릴산 에스테르- 및 메타크릴산 에스테르-함유 공중합체 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물이되, 단, 이들 공중합체는 산과의 반응 후에 알칼리 현상제 중에서 중합체의 용해성을 증가시키는 관능기를 함유한다.

[0607] 본 발명에 따른 조성물에서, 광개시제(b)는, 조성물을 기준으로, 유리하게는 0.05% 내지 15%, 예를 들어, 0.5% 내지 10%, 바람직하게는 1% 내지 5%의 양으로 사용한다.

[0608] 본 발명에 따른 조성물은 다수의 적용물, 예를 들어, 양이온 방사선-경화성 인쇄 잉크, 착색되거나 착색되지 않을 수 있는 양이온 방사선-경화성 코팅 조성물, 양이온 방사선-경화성 접착제, 유리 섬유 보강된 및 탄소 섬유-보강된 복합재료를 포함하는 성형물 및 코팅, 및 인쇄 회로판의 내부 및 외부 층에 사용할 수 있다.

[0609] 본 발명에 따른 조성물은 또한, 예를 들어, 디지털 다기능 디스크(DVD)의 제조에서 접착성 결합(DVD 결합)에 사용되는 바와 같은 접착제 및, 예를 들어, WO 99/66506, WO 99/63017, JP 11241055 A2 평성(平成, Heisei), JP 11181391 A2 평성, WO 98/31765에 기재된 바와 같은 접착제, 및 또한 가요성 포장을 위한 방사선-경화성 적층 접착제(예를 들어, US 5328940 참고), 광학 접착제(예를 들어, 독일 특허 출원 DD 225985) 및 감압 접착제(예를 들어, US 4988741 및 EP 115870)와 같은 접착제를 포함한다.

[0610] 본 발명에 따른 조성물은 또한 uv-경화 접착제에 사용하기에 적합하며, 예를 들어, 감압 접착제, 적층 접착제, 고온-용융 접착제, 수분-경화 접착제, 실란 반응성 접착제 또는 실란 반응성 실런트 등 및 관련 적용물의 제조에 적합하다.

[0611] 상기 접착제는 고온 용융 접착제뿐 아니라 수성(waterborne) 또는 용제형(solvent borne) 접착제, 액체 무용매 접착제 또는 2-액형 반응성 접착제일 수 있다. 특히 적합하게는 감압 접착제(PSA), 예를 들어, uv-경화성 고온 용융 감압 접착제이다. 상기 접착제는, 예를 들어, 적어도 하나의 고무 성분, 접착부여제로서의 적어도 하나의 수지 성분, 및 적어도 하나의 오일 성분을, 예를 들어, 30:50:20의 중량비로 포함한다. 적합한 점착부여제는 천연 또는 합성 수지이다. 당업자는 부합되는 적합한 화합물뿐 아니라 적합한 오일 성분 또는 고무를 알고 있다.

[0612] 이소시아네이트를, 예를 들어, 차단된 형태로, 함유하는 예비-중합 접착제는, 예를 들어, 고온에서 가공하여 고온용융 공정 후 기관에 코팅할 수 있고, 이후, 차단된 이소시아네이트를 수반하는 추가적 경화 단계에 의해 완전 경화를 달성한다(이는 광잠재성 촉매의 광활성화에 의해 실현됨).

[0613] 고온용융 접착제는 감압 접착제로서 중요하며, 환경적 관점에서 바람직하지 못한 용매 기재 조성물의 대체용으로 적합하다. 높은 유동 점도를 달성하기 위한 고온용융 압출 공정은 높은 적용 온도를 필요로 한다. 이소시아네이트를 포함하는 본 발명의 조성물은 고온용융 코팅의 제조시에 가교제로서 적합하며, 여기서, 가교제는 PSA의 관능성 공단량체 (메트)아크릴레이트와의 화학 반응을 시작한다. 코팅 작업 후, PSA는 먼저 열적으로 가교되거나, 이중 가교결합 기제가 실행되고, 이후, PSA는 UV 광으로 가교된다. UV 가교결합 조사는 200 내지 400nm 파장의 단파장 자외선 방사선을 통해 수행하며, UV 방사선 설비의 공급자 및 또한 광잠재성 금속 촉매에 따라, 예를 들어, 650nm 이하의 가시광 범위로 확대될 수도 있다. 이러한 시스템 및 공정은, 예를 들어, US 2006/0052472에 기재되어 있으며, 그 내용이 본원에 참조로서 포함된다.

[0614] 본 발명에 따른 조성물은 종이, 유리, 금속, 규소, 폴리카르보네이트, 아크릴레이트 중합체 및 다른 중합체 기관에 대해 양호한 접착성을 갖고, 경화 동안에 약간의 수축만 나타내는 경질 코팅, 접착성 본드 또는 광중합된 치수 안정성 3차원 성형물(예를 들어, 고속 조형용)이 요구되는 곳에서 유리하게 사용된다.

[0615] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물의 적용분야의 유형에 따라, 적절한 추가의 첨가제, 증감제 및/또는 광개시제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 첨가제, 증감제 및 광개시제는 당업계에 통상적이며, 당업자에게 공지되어 있다.

[0616] 따라서, 성분(a1) 또는 (a2) 및/또는 (ax) 및 (b) 이외에, 추가적 첨가제(c) 및/또는 증감제 화합물(d) 및 임의적인 추가의 광개시제(e)를 포함하는 앞서 기재된 바와 같은 조성물이 또한 바람직하다.

[0617] 광중합성 혼합물은 광개시제 이외에 다양한 첨가제(c)를 포함할 수 있다. 이의 예에는 열 억제제, 광안정화제, 광학 증백제, 충전제 및 안료뿐만 아니라 백색 및 유색 안료, 염료, 대전방지제, 접착 촉진제, 습윤제, 유동 보조제, 윤활제, 왁스, 접착방지제, 분산제, 유화제, 산화방지제; 충전제, 예를 들어, 활석, 석고, 규산, 루틸, 카본 블랙, 산화아연, 산화철; 반응 가속화제, 증점제, 소광제, 소포제 및, 예를 들어, 락커 및 코팅 기술에 통상적인 다른 보조제가 포함된다.

- [0618] 제형은 또한, 추가적 첨가제(c)로서 염료 및/또는 백색 또는 유색 안료를 포함할 수 있다. 의도하는 용도에 따라, 무기 및 유기 안료를 둘 다 사용할 수 있다. 이러한 첨가제는 당업자에게 공지되어 있으며; 이의 일부 예는 이산화티탄 안료, 예를 들어, 루틸 또는 아나타제 유형의 것, 카본 블랙, 산화아연, 예컨대 아연 화이트, 산화철, 예컨대 산화철 옐로우, 산화철 레드, 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무트 바나데이트, 카드뮴 옐로우 및 카드뮴 레드이다. 유기 안료의 예는 모노- 또는 비스-아조 안료 및 이의 금속 착체, 프탈로시아닌 안료, 다환형 안료, 예를 들어, 페릴렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리돈 및 트리페닐메탄 안료 및 디케토-피롤로-피롤, 이소인돌리논, 예를 들어, 테트라클로로-이소인돌리논, 이소인돌리논, 디옥사진, 벤즈이미다졸론 및 퀴노프탈론 안료이다.
- [0619] 안료는 제형에 개별적으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 의도되는 용도에 따라, 안료를 당업계에 통상적인 양으로, 예를 들어, 총량을 기준으로, 1 내지 60중량% 또는 10 내지 30중량%의 양으로 제형에 첨가한다.
- [0620] 제형은 또한, 예를 들어, 광범위한 종류의 유기 염료를 포함할 수 있다. 이의 예에는 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 및 금속 착체 염료가 포함된다. 통상적인 농도는, 예를 들어, 총량을 기준으로, 0.1 내지 20%, 특히 1 내지 5%이다.
- [0621] 첨가할, 안료, 잠재성 안료 또는 염료 또는 이러한 안료 및 염료의 여러 색상의 전구체는, 조사가 가해진 결과로 요오도늄 염으로부터 생성된 산의 존재 하에 색상 변화를 거치는 것으로 선택할 수 있다. 이후, 이러한 조성물은, 색상 변화에 의해, 이들에게 조사가 가해졌음을 나타내며, 예를 들어, UV 방사선, 전자빔, X-선 등에 대한, 예를 들어, 조사 용량 지시제로서 사용될 수 있음을 나타낸다.
- [0622] 첨가제의 선택은 문제의 사용 분야 및 이 분야에 바람직한 특성에 따라 좌우될 것이다. 상기 첨가제(c)는 당업계에 통상적이며, 따라서 당업계에 통상적인 양으로 사용한다.
- [0623] 성분(c)로서 본 발명에 따른 조성물은 또한, 예를 들어, WO 05/070989에 요오도늄 염에 대한 안정화제로서 기재된 바와 같이, 예를 들어, 장애된 니트록실 또는 포스파이트형으로부터, 화학식 I의 화합물에 대한 안정화제를 포함할 수 있다.
- [0624] 상기 안정화제 화합물의 예는, 예를 들어, US 6444733에 기재된 바와 같이, 유기 인 안정화제이며, 그 내용이 본원에 참조로서 포함된다. 유기 인 안정화제는 공지되어 있고, 많은 것이 시판된다. 상기 안정화제 화합물에 대한 다른 예는, 당업계에 익히 공지되고 예를 들어, US 6337426 및 US 5254760에 기재된 바와 같이, 장애된 니트록실 안정화제 또는 장애된 니트록사이드이며, 그 관련 내용이 본원에 참조로서 포함된다.
- [0625] 화학식 I의 술포늄 염에 대해 다른 적합한 안정화제(c)는, 예를 들어, WO 99/35188에 기재되어 있다. 예는 3차 및 입체 장애된 아민, 예컨대, 티누빈(TINUVIN, 등록상표) 제품(시바 스페셜티 케미컬스로부터 제공됨), 특히 티누빈(등록상표)144 및 티누빈(등록상표) 292이다. 양이온성 제형의 안정화에 대한 다른 가능성은, 예를 들어, WO08/049743에 개시되어 있으며, 그 내용이 본원에 참조로서 포함된다.
- [0626] 광증합의 가속화는 또한, 추가 첨가제(d)로서 분광 감도를 이동 또는 확장시키는 광증감제를 첨가하여 수행할 수 있다. 이들은 특히 방향족 카르보닐 화합물, 예를 들어, 벤조페논, 티옥산톤 및 특히 또한 이소프로필티옥산톤, 페노티아진 유도체, 안트라퀴논 및 3-아실-쿠마린 유도체, 테르페닐, 스티릴 케톤 및 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 캄포퀴논 및 또한 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료 및 안트라센 유도체, 예를 들어, 9-메틸안트라센, 9,10-디메틸안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디부틸옥시안트라센, 9-메톡시안트라센, 9-안트라센메탄올, 특히 9,10-디메톡시-2-에틸-안트라센, 9,10-디부틸옥시안트라센 및 9,10-디에톡시안트라센이다. 추가의 적합한 광증감제는, 예를 들어, WO 98/47046에 언급되어 있다.
- [0627] 본 발명의 주제는 또한, 성분(a1) 또는 (a2) 및 (b)에 추가하여 적어도 하나의 증감제 화합물(d), 특히 벤조페논, 티옥산톤, 안트라센 또는 이의 유도체를 포함하는 앞서 기재된 바와 같은 방사선-민감성 조성물이다.
- [0628] 적합한 광증감제(d)의 추가 예는 WO 06/008251, 36쪽, 30행 내지 38쪽 8행에 기재되어 있으며, 그 내용이 본원에 참조로서 포함된다.
- [0629] 또한, 전자 공여체 화합물, 예를 들어, 알킬- 및 아릴-아민 공여체 화합물을 조성물에 사용할 수 있다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 4-디메틸아미노벤조산, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 3-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조인, 4-디메틸아미노벤즈알데히드, 4-디메틸아미노벤조니트릴 및 1,2,4-트리메톡시벤젠이다. 이러한 공여체 화합물은 바람직하게는, 제형을 기준으로, 0.01 내지 5%의 농도로, 특히 0.05 내지 0.50%의 농도로 사용한다.

- [0630] 앞서 기재된 증감제(d)는 당업계에 통상적이며, 따라서 당업계에 통상적인 양으로, 바람직하게는 조성물을 기준으로, 0.05 내지 5%의 농도로, 특히 0.1 내지 2%의 농도로 사용한다.
- [0631] 본 발명에 따른 조성물은 추가의 광개시제(e), 예를 들어, 양이온성 광개시제, 광 산-형성제 및 자유 라디칼 광개시제를 0.01 내지 15%, 바람직하게는 0.1 내지 5%의 양으로 공동-개시제로서 추가로 포함할 수 있다.
- [0632] 양이온성 광개시제 및 산-형성제의 예는 포스포늄 염, 디아조늄 염, 피리디늄 염, 요오도늄 염, 예를 들어, 톨릴 쿨미요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-[(2-히드록시-테트라데실옥시)페닐]페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 또는 헥사플루오로포스페이트(사르캐트(SarCat, 등록상표)CD 1012; 사르토머(Sartomer)), 톨릴쿨미요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 4-이소부틸페닐-4'-메틸페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트(이르가큐어(등록상표)250, 시바 스페셜티 케미칼스), 4-옥틸옥시페닐-페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 또는 헥사플루오로안티모네이트, 비스(도데실페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 또는 헥사플루오로포스페이트, 비스(4-메틸페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 비스(4-메톡시페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4'-에톡시페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4'-도데실페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4'-페녹시페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트이다. 언급된 모든 요오도늄 염 중에서, 다른 음이온을 갖는 화합물도 물론 적합하다: 예를 들어, 상표명 시라큐어(CYRACURE, 등록상표) UVI-6990, 시라큐어(등록상표) UVI-6974 (유니온 카바이드(Union Carbide)), 데가큐어(DEGACURE, 등록상표) KI 85 (데구사(Degussa)), SP-55, SP-150, SP-170 (아사히 덴카(Asahi Denka)), GE UVE 1014 (제네랄 일렉트릭(General Electric)), 사르캐트(등록상표) KI-85 (= 트리아릴술포늄 헥사플루오로포스페이트; 사르토머), 사르캐트(등록상표)CD 1010 (= 혼합된 트리아릴술포늄 헥사플루오로안티모네이트; 사르토머), 사르캐트(등록상표)CD 1011 (= 혼합된 트리아릴술포늄 헥사플루오로포스페이트; 사르토머) 하에 입수가능한 추가의 술포늄 염; 페로세늄 염, 예를 들어, (η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -시클로펜타디에닐)-철-II 헥사플루오로포스페이트, 니트로벤질술포네이트, 알킬- 및 아릴-N-술포닐옥시이미드 및 추가의 공지된 알킬술포산 에스테르, 할로알킬술포산 에스테르, 1,2-디술포, 옥심 술포네이트, 벤조인 토실레이트, 톨릴술포닐옥시-2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판 및 추가의 공지된 베타-케토술포, 베타-술포닐술포, 비스(알킬술포닐)디아조메탄, 비스(4-tert-부틸페닐-술포닐)디아조메탄, 벤조일-토실-디아조메탄, 이미노술포네이트 및 이미노술포네이트 및 트리클로로메틸-s-트리아진 및 다른 할로알킬기-함유 화합물. 추가의 적합한 추가적 광감재성 산(b1)의 예에는 WO 04/074242, 38쪽, 10행 내지 41쪽, 14행에 제공된 바와 같은 양이온성 광개시제 및 산-형성제의 예뿐만 아니라 WO 04/074242의 실시예에 개시된 화합물이 포함되며, 그 관련 내용이 본원에 참조로서 포함된다.
- [0633] 공동-개시제로서의 자유-라디칼 광개시제의 예는 앞서 기재된 바와 같은 화합물이다.
- [0634] 본 발명에 따른 조성물은 다양한 목적을 위해, 예를 들어, 인쇄 잉크, 예컨대 스크린 인쇄 잉크, 플렉소 인쇄 잉크 또는 오프셋 인쇄 잉크로서, 투명 락커로서, 유색 표면-코팅 조성물로서, 예를 들어, 목재 또는 금속용 백색 표면-코팅 조성물로서, 분말 코팅 조성물로서, 특히 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱용 페인트로서, 구조물 및 도로표지용, 사진 재생 공정용, 홀로그래피 기록 재료용, 화상-기록 공정용 또는 유기 용매로 또는 수성 알칼리 매질을 사용하여 현상시켜야 하는 인쇄판 제조용 일광-경화성 페인트로서, 스크린 인쇄용 마스크의 제조에서, 치과 충전 화합물로서, 방사선-경화성 접착제로서, 감압 접착제로서, 접착방지 코팅으로서, 적층 수지로서, 포토레지스트, 예를 들어, 갈바노 레지스트, 에칭 레지스트 또는 영구 레지스트로서, 액체 필름 및 건식 필름으로서, 광구조성 유전체로서 및 전기 회로용 솔더 마스크로서, 임의 유형의 스크린에 대한 컬러 필터의 제조에서 또는 플라즈마 디스플레이 및 전계발광 디스플레이의 제조에서, 광학 스위치, 광학 그래프팅(간접 그래프팅)의 제조에서 구조물을 제조하기 위한 레지스트로서, 전자 부품의 코팅 또는 밀봉에서, 예를 들어, 전기절연 화합물로서, 또는 광섬유용, 코일 코팅용 코팅물로서, UV 방사선, X-선 및 전자빔에 대한 지시제 시스템으로서, 및 예를 들어, 입체리소그래피용 및 복합재료용, 예를 들어, 유리 또는 탄소 또는 흑연 섬유로 보강된 복합재료용 3-차원 물품의 제조에서 사용할 수 있다. 조성물은 또한, 광학 렌즈, 예를 들어, 콘택트 렌즈 또는 프레스넬(Fresnel) 렌즈의 제조에서 및 또한 의학 장치, 보조품 또는 이식물의 제조에서 적합하다.
- [0635] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은, 예를 들어, 모든 종류의 기관, 예를 들어, 목재, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 대리석, 플라스틱, 예컨대, 특히 필름 형태의, 폴리에스테르, 폴리메틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트, 및 금속, 예컨대 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂에 대한 코팅 물질로서 적합하며, 여기에 코팅을 적용하거나 화상별(image-wise)로 노광시켜 화상을 적용하거나 또는 여기에 구조화된 레지스트 층을 적용할 것이다.
- [0636] 기관의 코팅은 액상 조성물, 용액 또는 현탁액을 기관에 적용하여 수행할 수 있다. 용액 중의 용매 및 농도의

선택은 주로 조성물의 특성 및 코팅 방법에 따라 좌우된다. 용매는 불활성이어야 하며, 즉 성분들과 화학 반응을 일으키지 않아야 하고, 코팅 작업 후 건조시에 다시 제거할 수 있어야 한다.

[0637] 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예컨대, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, 메틸 아밀 케톤, N-메틸피롤리돈, 감마-부티로락톤, 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 아세트산 에틸 에스테르, 아세트산 n-부틸 에스테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 락트산 에틸 에스테르, 프로필렌 카르보네이트 및 3-에톡시-프로피온산 에틸에스테르이다.

[0638] 기관의 코팅 후에, 용매는 일반적으로 건조시켜 제거한다.

[0639] 제형은 공지된 코팅 방법에 의해, 예를 들어, 회전 코팅, 침지, 나이프 코팅, 커튼식 붓기, 브러시 적용 또는 분무에 의해, 특히 정전기 분무 및 리버스-롤 코팅에 의해서 및 전기영동 침착에 의해 기관에 균일하게 적용한다. 또한, 감광성 층을 일시적 가요성 지지체에 적용한 후, 층을 적층에 의해 전사시킴으로써 최종 기관, 예를 들어, 구리-적층된 인쇄회로판을 코팅할 수 있다.

[0640] 적용량(층 두께) 및 기관(층 지지체)의 유형은 소기의 적용 분야에 따라 좌우된다. 층 두께 범위는 일반적으로 약 0.1 μ m 내지 100 μ m 초과, 바람직하게는 0.5 μ m 내지 50 μ m의 값을 포함한다. 3차원-물품의 제조에서, 예를 들어, 입체리소그래피에 의해 수득될 수 있는 물품의 치수는 노광 장치의 크기에 의해서만 제한된다.

[0641] 화학식 I의 화합물은 포토레지스트에서 감광성 산 공여체로서 사용할 수 있다. 레지스트 시스템은 현상 단계 후에, 화학식 I의 화합물을 포함하는 시스템에 화상별로 조사하여 제조할 수 있다.

[0642] 따라서, 본 발명은 화학 증폭형 포토레지스트 조성물인, 앞서 기재된 바와 같은 방사선-민감성 조성물에 관한 것이다.

[0643] 특히 화학 증폭형 포토레지스트 조성물은

[0644] (a1) 산의 작용 하에 경화되는 화합물; 또는

[0645] (a2) 산의 작용 하에 용해성이 증가되는 화합물; 및

[0646] (b) 감광성 산 공여체로서의, 적어도 하나의 화학식 I의 화합물

[0647] 을 포함한다.

[0648] 화학 증폭형 포토레지스트는, 방사선 민감성 성분이 촉매적 양의 산을 제공하여 이것이 이후 레지스트의 적어도 하나의 산-민감성 성분의 화학 반응에 촉매작용하는, 레지스트 조성물인 것으로 이해된다. 결과적으로 레지스트에서 조사가 가해진 영역과 조사가 가해지지 않은 영역 사이에 용해성 차이가 유도된다. 상기 공정의 촉매적 특성으로 인해, 하나의 산 분자는, 임의의 2차 반응에 의해 간히거나 파괴되지 않는 한, 하나의 반응 부위에서 다음으로 반응성 중합체 매트릭스를 통과하여 확산됨으로써 여러 부위에서 반응을 야기할 수 있다. 따라서, 낮은 산 농도로도 레지스트 안에서 노광된 부분과 노광되지 않은 부분 사이에 용해성의 큰 차이를 유도하기에 충분하다. 따라서, 단지 저농도의 잠재성 산 화합물이 필요하다. 그 결과, 광학적 화상화시에 노광 파장에서 고 콘트라스트 및 고 투명도를 갖는 레지스트를 제형화할 수 있고, 따라서 고 광감도로 가파른 수직 화상 윤곽(profile)을 생성한다. 그러나, 이러한 촉매적 공정의 결과를 고려해, 레지스트 저장 또는 가공 동안 산이 발생되지 않도록 하기 위하여, 잠재성 산 촉매는 (조사가 가해지지 않는 한) 화학적 및 열적으로 매우 안정할 것이 요구되며, 이는, 대부분의 경우, 용해성 차이를 야기하는 촉매 반응을 시작 또는 완성하기 위하여 노광 후 베이킹 단계를 요구한다. 또한, 초소형전자장치 생산 공정 중에 이러한 레지스트의 적용을 방해할 모든 입자 생성을 피하기 위하여 액체 레지스트 제형 및 고체 레지스트 필름 중에서 잠재성 촉매가 우수한 용해성을 가질 것이 요구된다.

[0649] 반면, 화학 증폭 기저에 기초한 것이 아닌 포지티브 레지스트 재료는 고 농도의 잠재성 산을 함유해야 하는데, 이는 노광시에 상기 잠재성 산으로부터 생성되는 산 농도만이 알칼리성 현상제 중에서의 노광 영역의 용해성 증가에 기여하기 때문이다. 낮은 산 농도는 상기 레지스트의 용해 속도 변화에 단지 약간의 효과를 가지며, 여기서 통상적으로 반응은 노광 후 베이킹 없이 진행되기 때문에, 잠재성 산의 화학적 및 열적 안정성에 관한 요건이 화학 증폭형 포지티브 레지스트보다 더 쉽게 만족된다. 상기 레지스트는 또한 노광 영역이 알칼리성 현상제 중에서 충분한 용해성을 갖도록 하기 위한 충분한 산을 생성시키기 위해 더 많은 노광 용량을 요구하고 또한 (고농도의 잠재성 산이 필요함으로 인해) 비교적 낮은 광학 투명도를 가지며, 이에 따라 또한 낮은 해상도 및

비탈진 화상을 갖는다. 그러므로, 비-화학 증폭형 기술에 기초한 레지스트 조성물은 화학 증폭형 레지스트에 비해 광감도, 해상도 및 화상 품질이 떨어진다.

- [0650] 화학 증폭형 레지스트에서 잠재성 촉매의 화학 및 열적 안정성이 극히 중요하다는 것과, 비-화학 증폭형 레지스트에서 작용할 수 있는 잠재성 산은 화학 증폭형 레지스트에 반드시 적합할 필요는 없다는 것(상이한 산 확산 요건, 산 세기 요건과 열 및 화학적 안정성 요건에 기인함)을 상기한 바로부터 명백히 알 수 있다.
- [0651] 레지스트에 조사가 가해지는 동안 또는 조사가 가해진 후 레지스트 재료의 산-촉매 반응의 결과로서 나타나는, 조사가 가해진 구역과 조사가 가해지지 않은 구역 사이의 레지스트 용해성의 차이는 추가적 구성원이 레지스트에 존재하는지의 여부에 따라 두 가지 유형일 수 있다. 본 발명에 따른 조성물이, 조사 후, 현상제 중에서의 조성물의 용해성을 증가시키는 성분을 포함하는 경우, 레지스트는 포지티브형이다.
- [0652] 따라서, 본 발명은 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트에 관한 것이다.
- [0653] 반면, 제형의 성분이, 조사 후, 조성물의 용해성을 감소시키는 경우, 레지스트는 네거티브형이다.
- [0654] 따라서, 본 발명은 또한 화학 증폭형 네거티브 포토레지스트에 관한 것이다.
- [0655] 레지스트 제형 내에 추가적으로 존재하는 알칼리 가용성 결합제 수지의 용해 속도를 -비노광 영역에서- 감소시키고, 알칼리성 용액 중에서의 현상 후에도 비노광 영역에서는 레지스트 필름이 잔존하도록 비노광 영역에서 본질적으로 알칼리-비가용성이되, 그 반응 생성물은 알칼리성 현상제에 가용성이되도록 하는 양상으로, 산의 존재 하에 개열되거나, 자리옮김될 수 있는 단량체성 또는 중합체성 화합물을 이하 용해 억제제라 칭한다.
- [0656] 본 발명은 특별 실시양태로서
- [0657] (a11) 산의 존재 하에 분해되며 노광 영역에서 알칼리성 현상제 수용액 중에서의 레지스트 필름의 용해성을 증가시키는 산-불안정성 기를 갖는 적어도 하나의 중합체, 및
- [0658] (b) 적어도 하나의 화학식 I의 화합물
- [0659] 을 포함하는 화학 증폭형 포지티브 알칼리-현상성 포토레지스트 조성물을 포함한다.
- [0660] 본 발명의 추가적 실시양태는
- [0661] (a21) 산의 존재 하에 분해되고 알칼리성 현상제 수용액 중에서의 용해성을 증가시키는 적어도 하나의 산-불안정성 기 및 적어도 하나의 알칼리-가용성 중합체를 갖는 적어도 하나의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제, 및
- [0662] (b) 적어도 하나의 화학식 I의 화합물
- [0663] 을 포함하는 화학 증폭형 포지티브 알칼리-현상성 포토레지스트 조성물이다.
- [0664] 본 발명의 또다른 특정 실시양태는
- [0665] (a11) 산의 존재 하에 분해되며 노광 영역에서 알칼리성 현상제 중에서의 용해성을 증가시키는 산 불안정성 기를 갖는 적어도 하나의 중합체;
- [0666] (a21) 산의 존재 하에 분해되고 노광 영역에서 알칼리 용해성을 증가시키는 적어도 하나의 산-불안정성 기를 갖는 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제;
- [0667] (a31) 비노광 영역에서의 레지스트 필름이 알칼리성 현상제 중에서 여전히 본질적으로 비가용성으로 유지되도록 하는 농도의 알칼리-가용성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물, 및
- [0668] (b) 적어도 하나의 화학식 I의 화합물
- [0669] 을 포함하는 화학 증폭형 포지티브 알칼리-현상성 포토레지스트 조성물이다.
- [0670] 그러므로, 본 발명은
- [0671] (a11) 산의 존재 하에 분해되며 알칼리성 현상제 수용액 중에서의 용해성을 증가시키는 산-불안정성 기를 갖는 적어도 하나의 중합체, 및/또는
- [0672] (a21) 산의 존재 하에 분해되며 알칼리성 현상제 수용액 중에서의 용해성을 증가시키는 산-불안정성 기를 갖는 적어도 하나의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제, 및/또는

- [0673] (a31) 적어도 하나의 알칼리-가용성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물; 및
- [0674] (b) 감광성 산 공여체로서의, 적어도 하나의 화학식 I의 화합물
- [0675] 을 포함하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- [0676] 조성물은 성분(b) 이외에 다른 감광성 산 공여체(b1) 및/또는 기타 첨가제(c)를 포함할 수 있다.
- [0677] 이러한 화학 증폭형 포지티브 레지스트 시스템은, 예를 들어, 문헌[E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; 또는 C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2nd. Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139]에 기재되어 있다.
- [0678] 산의 존재 하에 분해되어, 방향족 히드록시기, 카르복실기, 케토기 및 알데히드 기를 형성하며, 알칼리성 현상제 수용액에서 용해성을 증가시키는 산-불안정성 기(중합체(a11) 중)의 적합한 예로서, 예를 들어, 알콕시알킬 에테르기, 테트라히드로푸라닐 에테르기, 테트라히드로피라닐 에테르기, tert-알킬 에스테르기, 트리틸 에테르기, 실릴 에테르기, 알킬 카르보네이트기, 예를 들어, tert-부틸옥시카르보닐옥시-, 트리틸 에스테르기, 실릴 에스테르기, 알콕시메틸 에스테르기, 쿠밀 에스테르기, 아세탈기, 케탈기, 테트라히드로피라닐 에스테르기, 테트라푸라닐 에스테르기, 3차 알킬 에테르기, 3차 알킬 에스테르기 등이 있다. 상기 기의 예로서 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 에스테르 및 tert-부틸 에스테르, 아세탈 유형 에스테르, 예컨대 메톡시메틸 에스테르, 에톡시메틸 에스테르, 1-에톡시에틸 에스테르, 1-이소부톡시에틸 에스테르, 1-이소프로폭시에틸 에스테르, 1-에톡시프로필 에스테르, 1-(2-메톡시에톡시)에틸 에스테르, 1-(2-아세톡시에톡시)에틸 에스테르, 1-[2-(1-아다만틸옥시)에톡시]에틸 에스테르, 1-[2-(1-아다만틸카르보닐옥시)에톡시]에틸 에스테르, 테트라히드로-2-푸릴 에스테르 및 테트라히드로-2-피라닐 에스테르, 및 지환식 에스테르, 예컨대 이소보르닐 에스테르가 포함된다.
- [0679] 본 발명에 따른 포지티브 레지스트에 포함될 수 있는 중합체로서, 산의 작용 하에 분해되어 알칼리성 현상액에서 상기 중합체를 포함하는 레지스트 필름의 용해성을 증가시키는 관능기를 갖는 중합체는 중합체 주쇄 및/또는 측쇄에, 바람직하게는 중합체의 측쇄에 산-불안정성 기를 포함할 수 있다.
- [0680] 본 발명에 사용하기에 적합한 산-불안정성 기를 갖는 적합한 중합체는, 예를 들어, EP 254853, EP 878738, EP 877293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 및 JP-A-4-251259에 개시되어 있는 바와 같이, 이미 산-불안정성 기가 부착되어 있는 단량체의 (공)중합에 의해 직접 수득하거나 알칼리-가용성 기의 일부 또는 전부가 각각의 산-불안정성 기로 전환되는 중합체 유사 반응에 의해 수득할 수 있다.
- [0681] 본 발명에서 중합체 주쇄에 산 불안정성 기 펜던트를 갖는 중합체는 바람직하게는, 예를 들어, 비교적 낮은 노광 후 베이킹 온도(post exposure bake temperature)(일반적으로 실온 내지 110℃)에서도 완전히 개열되는 실릴에테르, 아세탈, 케탈 및 알콕시알킬 에스테르기(소위, "저-활성화 에너지 차단 기")를 갖는 중합체, 및 산의 존재 하에 탈차단 반응을 완결시키기 위해 더 높은 베이킹 온도(일반적으로 110℃ 초과)를 필요로 하는, 예를 들어, tert-부틸에스테르기 또는 tert-부틸옥시카르보닐(TBOC)기, 또는 에스테르 결합의 산소 원자 이외에 제2의 또는 제3의 탄소원자를 함유하는 기타 에스테르기(소위 "고-활성화 에너지 차단기")를 갖는 중합체이다. 고-활성화 에너지 차단기와 저-활성화 에너지 차단기 둘 다 하나의 중합체에 존재하는 하이브리드 시스템도 적용할 수 있다. 별법으로, 각각 상이한 차단기 화학을 활용하는 중합체들의 중합체 블렌드를 본 발명에 따른 감광성 포지티브 레지스트 조성물에 사용할 수 있다.
- [0682] 산 불안정성 보호기를 갖는 바람직한 중합체는 하기 상이한 단량체 유형을 포함하는 중합체 및 공중합체이다:
- [0683] 1) 산의 존재 하에 분해되어 알칼리성 현상제 수용액에서의 용해성을 증가시키는 산-불안정성 기를 함유하는 단량체 및
- [0684] 2) 산-불안정성 기를 함유하지 않고, 알칼리성 용해성에 기여하는 기를 함유하지 않는 단량체 및/또는
- [0685] 3) 중합체의 수성 알칼리 용해성에 기여하는 단량체.
- [0686] 유형 1)의 단량체의 예는 하기이다:
- [0687] 비-환형 또는 환형 2차 및 3차-알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 부틸 아크릴레이트, 예를 들어, t-부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 예를 들어, t-부틸 메타크릴레이트, 3-옥소시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로피라닐 (메트)아크릴레이트, 2-메틸-아다만틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시노르보르닐알코올 아크릴레이트, (2-테트라히드로피라

닐)옥시메틸트리시클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시노르보닐알코올 아크릴레이트, (2-테트라히드로피라닐)옥시메틸트리시클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라히드로피라닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시스티렌, 비-환형 또는 환형 알콕시카르보닐스티렌, 예컨대 o-/m-/p-부톡시카르보닐스티렌, 예를 들어, p-t-부톡시카르보닐스티렌, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시카르보닐)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카르보닐)스티렌, o-/m-/p-테트라히드로피라닐옥시카르보닐스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카르보닐스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시카르보닐스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카르보닐스티렌, 비-환형 또는 환형 알콕시카르보닐옥시스티렌, 예컨대 o-/m-/p-부톡시카르보닐옥시스티렌, 예를 들어, p-t-부톡시카르보닐옥시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시카르보닐옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카르보닐옥시)스티렌, o-/m-/p-테트라히드로피라닐옥시카르보닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카르보닐옥시스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시카르보닐옥시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카르보닐옥시스티렌, 비-환형 또는 환형 알콕시카르보닐알콕시스티렌, 예컨대 o-/m-/p-부톡시카르보닐메톡시스티렌, p-t-부톡시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소시클로헥실옥시카르보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카르보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-시클로헥실옥시카르보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카르보닐메톡시스티렌, 트리메틸실록시스티렌, 디메틸(부틸)실록시스티렌, 불포화 알킬 아세테이트, 예컨대 이소프로페닐 아세테이트 및 이의 유도체.

[0688] 저 활성화 에너지의 산 불안정성 기를 갖는 유형 1)의 단량체에는, 예를 들어, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)-스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)메틸스티렌, p-(1-에톡시페닐-에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸프로폭시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시프로폭시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-tert-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-펜톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소아밀옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-시클로헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌이 포함된다.

[0689] 알콕시알킬에스테르 산 불안정성 기를 갖는 중합체의 다른 예는 US 5225316 및 EP 829766에 제공되어 있다. 아세탈 차단기를 갖는 중합체의 예는 US 5670299, EP 780732, US 5627006, US 5558976, US 5558971, US 5468589, EP 704762, EP 762206, EP 342498, EP 553737에 제공되어 있으며, 문헌[ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55 (1995)] 및 [J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997), pp. 571-578]에 기재되어 있다. 본 발명에 사용되는 중합체는 이에 제한되지 않는다.

[0690] 산-불안정성 기로서 아세탈기를 갖는 중합체에 있어서, 예를 들어, 문헌[H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz and A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymer), pp. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth and J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol.9, (1996), 573-586]에 기재되어 있는 바와 같이, 산 불안정성 가교결합을 도입할 수도 있다. 이러한 가교결합된 시스템은 레지스트 패턴의 내열성의 관점에서 바람직하다.

[0691] 고 활성화 에너지의 산 불안정성 기를 갖는 단량체는, 예를 들어, p-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌, tert-부틸-아크릴레이트, tert-부틸-메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸-메타크릴레이트, 이소보르닐-메타크릴레이트이다.

- [0692] ArF 레지스트 기술에 적합한 유형 1)의 단량체에는 특히, 예를 들어, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-n-부틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-n-부틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 및 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트가 포함된다. 산-불안정성 아다만틸 잔기를 포함하는 다른 단량체는 JP-A-2002-1265530, JP-A-2002-338627, JP-A-2002-169290, JP-A-2002-241442, JP-A-2002-145954, JP-A-2002-275215, JP-A-2002-156750, JP-A-2002-268222, JP-A-2002-169292, JP-A-2002-162745, JP-A-2002-301161, W002/06901A2, JP-A-2002-311590, JP-A-2002-182393, JP-A-2002-371114, JP-A-2002-162745에 개시되어 있다.
- [0693] 산 불안정성-기를 갖는 특정 올레핀이 또한, 예를 들어, JP-A-2002-308938, JP-A-2002-308869, JP-A-2002-206009, JP-A-2002-179624, JP-A-2002-161116에서 보여지는 바와 같이 ArF 레지스트 기술에서 적합하다.
- [0694] 유형 2)에 따른 공단량체의 예는 하기이다:
- [0695] 방향족 비닐 단량체, 예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, α -메틸나프틸렌, 아세나프틸렌, 비닐 지환식 화합물, 예컨대 비닐 노르보르난, 비닐 아다만탄. 비닐 시클로헥산, 알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 비닐시클로헥산, 비닐시클로헥산을, 이타콘산 무수물, 및 또한 말레산 무수물.
- [0696] ArF 레지스트 기술에 적합한 유형 2)에 따른 공단량체에는 특히, 예를 들어, 알파-아크릴로일옥시-감마-부티로락톤, 알파-메타크릴로일옥시-감마-부티로락톤, 알파-아크릴로일옥시-베타, 베타-디메틸-감마-부티로-락톤, 알파-메트아크릴로일옥시-베타, 베타-디메틸-감마-부티로락톤, 알파-아크릴로일옥시-알파-메틸-감마-부티로락톤, 알파-메타크릴로일옥시-알파-메틸-감마-부티로락톤, 베타-아크릴로일옥시-감마, 베타-메타크릴로일옥시-알파-메틸-감마-부티로락톤, 5-아크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르보락톤, 5-메타크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르보락톤, 2-노르보르난, 메틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, tert-부틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 1-시클로헥실-1-메틸에틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 1-(4-메틸시클로헥실)-1-메틸에틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 1-메틸-1-(4-옥소시클로헥실)에틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 1-(1-아다만틸)-1-메틸에틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 1-메틸시클로헥실 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 2-메틸-2-아다만틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 2-에틸-2-아다만틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 무수 5-노르보르난-2,3-디카르복실산, 2(5H)-푸라논, 3-비닐-감마-부티로락톤이 포함된다.
- [0697] 유형 3)에 따른 공단량체의 예는 하기이다:
- [0698] 비닐 방향족 화합물, 예컨대 히드록시스티렌, 아크릴산 화합물, 예컨대 메타크릴산, 에틸카르보닐옥시스티렌 및 이의 유도체. 이러한 중합체는, 예를 들어, US 5827634, US 5625020, US 5492793, US 5372912, EP 660187, US 5679495, EP 813113 및 EP 831369에 기재되어 있다. 추가적 예로서 크로톤산, 이소크로톤산, 3-부텐산, 아크릴산, 4-펜텐산, 프로피올산, 2-부텐산, 말레산, 푸마르산, 및 아세틸렌카르복실산이 있다. 본 발명에 사용되는 중합체는 이에 제한되지 않는다.
- [0699] ArF 레지스트 기술에 적합한 유형 3)에 따른 공단량체에는 특히, 예를 들어, 3-히드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 3,5-디히드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 3,5-디히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 2-히드록시-5-노르보르난, 5-노르보르난-2-카르복실산, 1-(4-히드록시시클로헥실)-1-메틸에틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 2-히드록시-1-에틸 5-노르보르난-2-카르복실레이트, 5-노르보르난-2-메탄올이 포함된다.
- [0700] ArF 기술에 적합한 락톤 잔기를 포함하는 다른 단량체는, 예를 들어, JP-A-2002-6502, JP-A-2002-145955, EP1127870A1, JP-A-2002-357905, JP-A-2002-296783에 기재되어 있다. ArF 기술에 적합한 기타 올레핀은, 예를 들어, JP-A-2002-351078, JP-A-2002-234918, JP-A-2002-251009, EP1127870A1, JP-A-2002-328475, JP-A-2002-278069, JP-A-2003-43689, JP-A-2002-202604, W001/86353, JP-A-2002-23371, JP-A-2002-72484, JP-A-2002-202604, JP-A-2001-330959, JP-A-2002-3537, JP-A-2002-30114, JP-A-2002-278071, JP-A-2002-251011, JP-A-2003-122010, JP-A-2002-139837, JP-A-2003-195504, JP-A-2001-264984, JP-A-2002-278069, JP-A-2002-328475, US6379861, US6599677, US2002/119391, US6277538, US2003/78354에 공개되어 있다.
- [0701] 중합체 중 산 불안정성 단량체의 함량은 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있고, 다른 공단량체의 양 및 탈보호된 중합체의 알칼리 용해성에 따라 좌우된다. 통상적으로, 중합체 중 산 불안정성 기를 갖는 단량체의 함량은 5 내지 60몰%이다. 함량이 지나치게 적은 경우, 현상 속도가 지나치게 느려지며, 노광된 영역에 레지스트의 잔류물이 남는다. 산 불안정성 단량체의 함량이 지나치게 높은 경우, 현상 후 레지스트 패턴의 경계가 불량하게 나타

나며(침식됨), 미세 배선이 해상(resolve)될 수 없고/없거나 현상하는 동안 기판에 대한 레지스트의 접착력이 떨어진다.

[0702] 산 불안정성 기를 갖는 공중합체는 바람직하게는 M_w 가 약 3,000 내지 약 200,000, 더욱 바람직하게는 약 5,000 내지 약 50,000이고, 분자량 분포는 약 3 이하, 더욱 바람직하게는 분자량 분포가 약 2 이하이다. 비페놀성 중합체, 예를 들어, 알킬 아크릴레이트, 예컨대 t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸-메타크릴레이트 및 지환식 비닐 화합물, 예컨대 비닐 노르보나닐 또는 비닐 시클로hex산을 화합물의 공중합체는, 자유 라디칼 중합 또는 기타 공지된 절차에 의해 제조할 수도 있으며, 적절하게는 M_w 가 약 8,000 내지 약 50,000이고, 분자량 분포가 약 3 이하일 것이다.

[0703] 중합체의 유리 전이온도 등을 조절하기 위해 기타 공단량체를 적합한 양으로 적절하게 첨가할 수 있다.

[0704] 본 발명에서는, 산-불안정성 기를 갖는 둘 이상의 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 매우 쉽게 개열되는 산-불안정성 기, 예컨대 아세탈기 또는 테트라히드로피라닐옥시기를 갖는 중합체와 덜 쉽게 개열되는 산-불안정성 기, 예컨대 3차 알킬 에스테르 기를 갖는 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, tert-부틸 에스테르기 및 2-메틸-아다만틸기 또는 1-에톡시-에톡시기 및 테트라히드로피라닐옥시기와 같은 상이한 산 개열성 기를 갖는 중합체 둘 이상을 블렌딩함으로써 크기가 상이한 산 개열성 기를 조합할 수도 있다. 가교결합되지 않은 수지와 가교결합된 수지의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0705] 본 발명에서 이들 중합체의 양은 전체 고체 성분의 총량을 기준으로, 바람직하게는 약 30 내지 99중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 98중량%이다. 산-불안정성 기를 갖지 않는 단량체성 또는 올리고머성 화합물 또는 알칼리-가용성 수지를 상기 조성물에 추가로 혼입시켜, 알칼리 용해성을 조절할 수 있다.

[0706] 상이한 산-불안정성 기를 갖는 중합체를 이용한 중합체 블랜드의 예는 EP 780732, EP 679951 및 US 5817444에 제공되어 있다.

[0707] 바람직하게는 단량체성 및 올리고머성 용해 억제제(a21)를 본 발명에서 사용한다.

[0708] 본 발명에 사용하기 위한, 산-불안정성 기를 갖는 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제는 산의 존재 하에 분해되어 알칼리성 현상제 수용액 중에서 용해성을 증가시키는 산-불안정성 기를 분자 내에 적어도 하나 갖는 화합물이다. 예로서 알콕시메틸 에테르기, 테트라히드로푸라닐 에테르기, 테트라히드로피라닐 에테르기, 알콕시 에틸 에테르기, 트리틸 에테르기, 실릴 에테르기, 알킬 카르보네이트기, 트리틸 에스테르기, 실릴 에스테르기, 알콕시메틸 에스테르기, 비닐 카르바메이트기, 3차 알킬 카르바메이트기, 트리틸 아미노기, 쿠밀 에스테르기, 아세탈기, 케탈기, 테트라히드로피라닐 에스테르기, 테트라푸라닐 에스테르기, 3차 알킬 에테르기, 3차 알킬 에스테르기 등이 있다. 본 발명에 사용하기 위한 산-분해성 용해 억제 화합물의 분자량은 3,000 이하, 바람직하게는 100 내지 3,000, 더욱 바람직하게는 200 내지 2,500이다.

[0709] 산-불안정성 기를 갖는 단량체성 및 올리고머성 용해 억제제의 예는 EP 0831369의 화학식 (I) 내지 (XVI)로서 기재되어 있다. 산-불안정성 기를 갖는 기타 적합한 용해 억제제가 US 5356752, US 5037721, US 5015554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-123567, JP-A-1-289946, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-12357 및 일본 특허 출원 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889 및 4-152195에 제시되어 있다.

[0710] 조성물은 또한 중합체성 용해 억제제, 예를 들어, US 5354643에 기재되어 있는, 예를 들어, 폴리아세탈, 또는, 예를 들어, US 5498506에 기재되어 있는 폴리-N,O-아세탈을, 알칼리 가용성 중합체와 함께, 또는 노광 후 현상제 내에서 레지스트 필름의 용해성을 증가시키는 산 불안정성 기를 함유하는 중합체와 함께, 또는 상기 두 유형의 중합체의 조합과 함께 함유할 수 있다.

[0711] 산-불안정성 기를 갖는 용해 억제제가 화학식 I의 술포늄 염, 알칼리-가용성 중합체 및/또는 산-불안정성 기를 갖는 중합체와 함께 본 발명에 사용되는 경우, 용해 억제제의 양은, 감광성 조성물의 전체 고체 성분의 총량을 기준으로 약 3 내지 55중량%, 바람직하게는 약 5 내지 45중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 35중량%이다.

[0712] 알칼리 수용액에 가용성인 중합체(a31)는 본 발명에서 바람직하게 사용된다. 이러한 중합체의 예로서 노볼락 수지, 수소화 노볼락 수지, 아세톤피로갈롤 수지, 폴리(o-히드록시스티렌), 폴리(m-히드록시스티렌), 폴리(p-히드록시스티렌), 수소화 폴리(히드록시스티렌), 할로겐- 또는 알킬-치환된 폴리(히드록시스티렌), 히드록시스티렌/N-치환된 말레이미드 공중합체, o-/p- 및 m/p-히드록시스티렌 공중합체, 부분적으로 o-알킬화된 폴리(히드록시스티렌)[예, 히드록실기의 치환도가 약 5 내지 30몰%인 o-메틸화, o-(1-메톡시)에틸화, o-(1-에톡시)에틸화, o-2-테트라히드로피라닐화 및 o-(t-부톡시카르보닐)메틸화 폴리(히드록시스티렌)], o-아실화 폴리(히드록시스티렌)[예, 히드록실기의 치환도가 약 5 내지 30몰%인 o-아세틸화 및 o-(t-부톡시)카르보닐화 폴리(히드록시스티렌)], 스티렌/말레산 무수물 공중합체, 스티렌/히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌/히드록시스티렌 공중합체, 카르복실화 메타크릴산 수지 및 이의 유도체가 포함된다. 또한, 폴리(메트)아크릴산[예, 폴리(아크릴산)], (메트)아크릴산/(메트)아크릴레이트 공중합체[예, 아크릴산/메틸 아크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/메틸 메타크릴레이트 공중합체 또는 메타크릴산/메틸 메타크릴레이트/t-부틸 메타크릴레이트 공중합체], (메트)아크릴산/알켄 공중합체[예, 아크릴산/에틸렌 공중합체], (메트)아크릴산/(메트)아크릴아미드 공중합체[예, 아크릴산/아크릴아미드 공중합체], (메트)아크릴산/비닐 클로라이드 공중합체[예, 아크릴산/비닐 클로라이드 공중합체], (메트)아크릴산/비닐 아세테이트 공중합체[예, 아크릴산/비닐 아세테이트 공중합체], 말레산/비닐 에테르 공중합체[예, 말레산/메틸 비닐 에테르 공중합체], 말레산 모노 에스테르/메틸 비닐 에스테르 공중합체[예, 말레산 모노메틸 에스테르/메틸 비닐 에테르 공중합체], 말레산/(메트)아크릴산 공중합체[예, 말레산/아크릴산 공중합체 또는 말레산/메타크릴산 공중합체], 말레산/(메트)아크릴레이트 공중합체[예, 말레산/메틸 아크릴레이트 공중합체], 말레산/비닐 클로라이드 공중합체, 말레산/비닐 아세테이트 공중합체 및 말레산/알켄 공중합체[예, 말레산/에틸렌 공중합체 및 말레산/1-클로로프로펜 공중합체]가 적합하다. 그러나, 본 발명에 사용되는 알칼리-가용성 중합체는 이들 예에 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0713] 특히 바람직한 알칼리-가용성 중합체(a31)로는 노볼락 수지, 폴리(o-히드록시스티렌), 폴리(m-히드록시스티렌), 폴리(p-히드록시스티렌), 각 히드록시스티렌 단량체와, 예를 들어, p-비닐시클로헥산올의 공중합체, 알킬-치환된 폴리(히드록시스티렌), 부분 o- 또는 m-알킬화 및 o- 또는 m-아실화 폴리(히드록시스티렌), 스티렌/히드록시스티렌 공중합체 및 α-메틸스티렌/히드록시스티렌 공중합체가 있다. 노볼락 수지는, 주성분으로서 제공된 하나 이상의 단량체를 산 촉매의 존재 하에 하나 이상의 알데히드와 부가 축합시켜 수득한다.

[0714] 알칼리 가용성 수지의 제조에 유용한 단량체의 예로는 히드록실화 방향족 화합물, 예컨대 페놀, 크레졸, 즉, m-크레졸, p-크레졸 및 o-크레졸, 자일레놀, 예를 들어, 2,5-자일레놀, 3,5-자일레놀, 3,4-자일레놀 및 2,3-자일레놀, 알콕시페놀, 예를 들어, p-메톡시페놀, m-메톡시페놀, 3,5-디메톡시페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, m-에톡시페놀, p-에톡시페놀, m-프로폭시페놀, p-프로폭시페놀, m-부톡시페놀, 및 p-부톡시페놀, 디알킬페놀, 예를 들어, 2-메틸-4-이소프로필페놀, 및 다른 히드록실화 방향족, 예를 들어, m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-클로로페놀, 디히드록시비페닐, 비스페놀 A, 페닐페놀, 레조르시놀 및 나프톨이 포함된다. 이러한 화합물은 단독으로 사용되거나 둘 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 노볼락 수지용의 주요 단량체가 상기 예에 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0715] 노볼락 제조를 위해 페놀성 화합물과 중축합시키는 알데히드의 예로는 포름알데히드, p-포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 페닐아세트알데히드, α-페닐프로피온알데히드, β-페닐프로피온알데히드, o-히드록시벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-클로로벤즈알데히드, o-니트로벤즈알데히드, m-니트로벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, p-에틸벤즈알데히드, p-n-부틸벤즈알데히드, 푸르푸랄, 클로로아세트알데히드, 및 이로부터 유도된 아세탈, 예컨대 클로로아세트알데히드 디에틸 아세탈이 포함된다. 이중 바람직하게는 포름알데히드이다.

[0716] 상기 알데히드는 단독으로 또는 둘 이상이 함께 사용될 수 있다. 산 촉매의 예에는 염산, 황산, 포름산, 아세트산 및 옥살산이 포함된다.

[0717] 이리하여 수득된 노볼락 수지의 중량 평균 분자량은 적절하게는 1,000 내지 30,000이다. 이의 중량-평균 분자량이 1,000 미만인 경우, 현상 중에 비노광 부분의 필름 감소분이 커지기 쉽다. 이의 중량-평균 분자량이 50,000을 초과하는 경우, 현상 속도가 지나치게 낮을 수 있다. 노볼락 수지 분자량의 특히 바람직한 범위는 2,000 내지 20,000이다.

[0718] 노볼락 수지 이외에 알칼리-가용성 중합체로서 앞서 제시된 폴리(히드록시스티렌) 및 이의 유도체 및 공중합체는 각각 중량-평균 분자량이 2,000 이상, 바람직하게는 4,000 내지 200,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지

50,000이다. 내열성이 개선된 중합체 필름을 수득하고자 할 때, 이의 중량-평균 분자량은 바람직하게는 적어도 5,000 이상이다.

[0719] 본 발명의 맥락에서 중량-평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되어 폴리스티렌 기준으로 보정된 것을 의미한다.

[0720] 본 발명에서 알칼리-가용성 중합체는 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 산의 작용 하에 분해되어 알칼리성 현상액 중의 용해성을 증가시키는 기를 갖는 중합체 및 알칼리-가용성 중합체의 혼합물이 사용되는 경우, 알칼리-가용성 중합체의 첨가량은, 감광성 조성물(용매 제외)의 총량을 기준으로, 바람직하게는 80중량% 이하, 더욱 바람직하게는 60중량% 이하, 가장 바람직하게는 40중량% 이하이다. 80중량%를 초과하는 양은 바람직하지 않은데, 이는 레지스트 패턴의 두께가 상당히 감소되어 화상이 불량해지고, 해상도가 낮아지기 때문이다.

[0721] 알칼리성 현상액 중에서의 용해성을 증가시키기 위해 알칼리-가용성 중합체가, 산의 작용 하에 분해되는 기를 갖는 중합체의 부재 하에, 용해 억제제와 함께 사용되는 경우, 알칼리-가용성 중합체의 양은 바람직하게는 40% 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85중량%, 가장 바람직하게는 60 내지 80중량%이다. 이의 양이 40중량% 미만인 경우, 감도 감소와 같은 바람직하지 못한 결과가 야기된다. 한편, 이의 양이 90중량%를 초과하는 경우, 레지스트 패턴의 필름 두께가 상당히 감소되어 해상도 및 화상 재현이 불량해진다.

[0722] 본 발명에 따른 포지티브 레지스트에서 화학식 I의 술포늄 염(성분(b))의 함량은 포토레지스트 중 전체 고체 성분의 총량을 기준으로, 바람직하게는 0.01% 내지 20중량%이다.

[0723] 중합체로부터의 보호기 제거 원리에 기초하여 작동되는 본 발명에 따른 술포늄염을 화학 증폭형 시스템에 사용하면 일반적으로 포지티브 레지스트가 제조된다. 포지티브 레지스트는, 특히 보다 높은 해상도로 인해 다수의 용도에서 네거티브 레지스트보다 바람직하다. 그러나, 네거티브 레지스트의 특성과 포지티브 레지스트의 고해상도의 이점을 조합하기 위해, 포지티브 레지스트 기저를 이용하여 네거티브 화상을 생성하는 것도 중요하다. 이는, 예를 들어, EP 361906에 기재되어 있는 바와 같이, 소위 화상-반전 단계를 도입하여 달성할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 화상별로 조사한 레지스트 재료를 현상 단계 이전에, 예를 들어, 기체 염기로 처리하여, 형성된 산을 화상별로 중화시킨다. 이후, 전체 영역에 걸쳐 제2 조사 및 열적 후처리를 수행한 다음, 네거티브 화상을 통상의 방식으로 현상한다.

[0724] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 ArF 레지스트 기술, 즉, 화상화 단계에서 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 사용하는 기술에서 광잠재성 산으로서 특히 적합하다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 문헌 및 특허에 공개되어 있다: Proceeding of SPIE 2438, 474 (1995); Proceeding of SPIE 3049, 44 (1997); Proceeding of SPIE 3333, 144 (1998); J. Photopolym. Sci. Technol. 14, 631 (2001); Proceeding of SPIE 3333, 546 (1998); J. Photopolym. Sci. Technol. 13, 601 (2000); JP2001-242627A; JP2001-290274A; JP2001-235863A; JP2001-228612A; Proceeding of SPIE 3333, 144 (1998); JP2001-5184A, 미쓰비시 레이온(Mitsubishi Rayon)으로부터 시판되는 리토막스 알파(Lithomax alpha)-7K; JP2001-272783A; US 특허 출원 09/413763 (1999년 10월 7일 출원); EP 1091249; JP2000-292917A; JP2003-241385A; J. Photopolym. Sci. Technol. 14, 631 (2001); Proceeding of SPIE 3333, 11 (1998); ACS 1998 (텍사스 대학(University of Texas)); JP2001-290274A; JP2001-235863A; JP2001-228612A; Proceeding of SPIE 3999, 13 (2000); JP2001-296663A; US 특허 출원 09/567814 (2000년 5월 9일 출원); EP 1128213; Proceeding of SPIE 3049, 104 (1997); J. Photopolym. Sci. Technol. 10, 521 (1997); JP2001-290274A; JP2001-235863A; JP2001-228612A; Proceeding of SPIE 4345, 680 (2001); J. Vac. Sci. Technol. B 16(6), p. 3716, 1998; Proceeding of SPIE 2724, 356 (1996); Proceeding of SPIE 4345, 67 (2001); Proceeding of SPIE 3333, 546 (1998); Proceeding of SPIE 4345, 87 (2001); Proceeding of SPIE 4345, 159 (2001); Proceeding of SPIE 3049, 92 (1997); Proceeding of SPIE 3049, 92 (1997); Proceeding of SPIE 3049, 92 (1997); Proceeding of SPIE 3999, 2 (2000); Proceeding of SPIE 3999, 23 (2000); Proceeding of SPIE 3999, 54 (2000); Proceeding of SPIE 4345, 119 (2001).

[0725] 앞서 언급된 공개물에 개시된 제형은 본원에 참조로서 포함된다. 본 발명의 화합물은 상기 인용된 공개물에 기재된 모든 중합체/공중합체 및 조성물에서 광잠재성 산으로서 사용하기에 특히 적합하다는 것이 이해된다.

[0726] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 이중층 레지스트에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 문헌 및 특허에 공개되어 있다: Proc. SPIE 4345, 361-370 (2001), Proc. SPIE 4345, 406-416 (2001), JP-A-2002-

278073, JP-A-2002-30116, JP-A-2002-30118, JP-A-2002-72477, JP-A-2002-348332, JP-A-2003-207896, JP-A-2002-82437, US2003/65101, US2003/64321.

[0727] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 다중층 레지스트에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 특허에 공개되어 있다: JP-A-2003-177540, JP-A-2003-280207, JP-A-2003-149822, JP-A-2003-177544.

[0728] 핀홀 패턴의 제조를 위해, 열적 흐름 공정 또는 화학적 수축 기술, 소위 RELACS(화학적 수축에 의해 보조받는 해상도 증강 리소그래피) 공정이 화학 증폭형 레지스트에 적용된다. 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 열적 흐름 공정 또는 RELACS 공정에서의 레지스트에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 문헌 및 특허에 공개되어 있다: JP-A-2003-167357, JP-A-2001-337457, JP-A-2003-66626, US2001/53496, JP-A-2003-202679, Proceeding of SPIE 5039, 789 (2003), IEDM98, Dig., 333 (1998), Proceeding Silicon Technology 11, 12 (1999).

[0729] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 F_2 레지스트 기술, 즉, 화상화 단계에서 F_2 엑시머 레이저(157nm)를 사용하는 기술에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 157nm에서 높은 투명도를 갖는 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 이러한 적용에 적합한 중합체의 예는, 예를 들어, 하기 문헌 및 특허에 기재된 플루오로중합체이다: Proc. SPIE 3999, 330-334 (2000), Proc. SPIE 3999, 357-364 (2000), Proc. SPIE 4345, 273-284 (2001), Proc. SPIE 4345, 285-295 (2001), Proc. SPIE 4345, 296-307 (2001), Proc. SPIE 4345, 327-334 (2001), Proc. SPIE 4345, 350-360 (2001), Proc. SPIE 4345, 379-384 (2001), Proc. SPIE 4345, 385-395 (2001), Proc. SPIE 4345, 417-427 (2001), Proc. SPIE 4345, 428-438 (2001), Proc. SPIE 4345, 439-447 (2001), Proc. SPIE 4345, 1048-1055 (2001), Proc. SPIE 4345, 1066-1072 (2001), Proc. SPIE 4690, 191-199 (2002), Proc. SPIE 4690, 200-211 (2002), Proc. SPIE 4690, 486-496 (2002), Proc. SPIE 4690, 497-503 (2002), Proc. SPIE 4690, 504-511 (2002), Proc. SPIE 4690, 522-532 (2002), US 20020031718, US 20020051938, US 20020055060, US 20020058199, US 20020102490, US 20020146639, US 20030003379, US 20030017404, WO 2002021212, WO 2002073316, WO 2003006413, JP-A-2001-296662, JP-A-2001-350263, JP-A-2001-350264, JP-A-2001-350265, JP-A-2001-356480, JP-A-2002-60475, JP-A-2002-90996, JP-A-2002-90997, JP-A-2002-155112, JP-A-2002-155118, JP-A-2002-155119, JP-A-2002-303982, JP-A-2002-327013, JP-A-2002-363222, JP-A-2003-2925, JP-A-2003-15301, JP-A-2003-2925, JP-A-2003-177539, JP-A-2003-192735, JP-A-2002-155115, JP-A-2003-241386, JP-A-2003-255544, US2003/36016, US2002/81499. F_2 레지스트용으로 적합한 다른 중합체는, 예를 들어, 하기 문헌 및 특허에 기재된 규소-함유 중합체이다: Proc. SPIE 3999, 365-374 (2000), Proc. SPIE 3999, 423-430 (2000), Proc. SPIE 4345, 319-326 (2001), US 20020025495, JP-A-2001-296664, JP-A-2002-179795, JP-A-2003-20335, JP-A-2002-278073, JP-A-2002-55456, JP-A-2002-348332. 예를 들어, JP-A-2002-196495에 기재된 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위체 함유 중합체도 F_2 레지스트용으로 적합하다.

[0730] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 EUV 레지스트, 즉, 화상화 단계에서 극자외선(13nm)의 광원을 사용하는 기술에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 특허에 공개되어 있다: JP-A-2002-55452, JP-A-2003-177537, JP-A-2003-280199, JP-A-2002-323758, US2002/51932.

[0731] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 EB(전자빔) 또는 X-선 레지스트, 즉, 화상화 단계를 위해 EB 또는 X-선을 사용하는 기술에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 특허에 공개되어 있다: JP-A-2002-99088, JP-A-2002-99089, JP-A-2002-99090, JP-A-2002-244297, JP-A-2003-5355, JP-A-2003-5356, JP-A-2003-162051, JP-A-2002-278068, JP-A-2002-333713, JP-A-2002-31892.

[0732] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 침지 리소그래피용 화학 증폭형 레지스트에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 문헌[Proceeding of SPIE 5040, 667 (2003), Proceeding of SPIE 5040, 679 (2003), Proceeding of SPIE 5040, 690 (2003), Proceeding of SPIE 5040, 724 (2003)]에 기재된 바와 같이, 광원 및 레지스트 사이에서 액체 매질을 사용하여 레지스트 패턴의 최소 배선평을 감소시킨다.

[0733] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 포지티브 및 네거티브 감광성 폴리이미드에서 광-잠재성 산으로서 적합하

다. 이러한 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 요구한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 특허에 공개되어 있다: JP-A-9-127697, JP-A-10-307393, JP-A-10-228110, JP-A-10-186664, JP-A-11-338154, JP-A-11-315141, JP-A-11-202489, JP-A-11-153866, JP-A-11-84653, JP-A-2000-241974, JP-A-2000-221681, JP-A-2000-34348, JP-A-2000-34347, JP-A-2000-34346, JP-A-2000-26603, JP-A-2001-290270, JP-A-2001-281440, JP-A-2001-264980, JP-A-2001-255657, JP-A-2001-214056, JP-A-2001-214055, JP-A-2001-166484, JP-A-2001-147533, JP-A-2001-125267, JP-A-2001-83704, JP-A-2001-66781, JP-A-2001-56559, JP-A-2001-33963, JP-A-2002-356555, JP-A-2002-356554, JP-A-2002-303977, JP-A-2002-284875, JP-A-2002-268221, JP-A-2002-162743, JP-A-2002-122993, JP-A-2002-99084, JP-A-2002-40658, JP-A-2002-37885, JP-A-2003-26919.

[0734] 앞서 언급된 공개물에 개시된 제형은 본원에 참조로서 포함된다. 본 발명의 화합물은 상기 인용된 공개물에 기재된 모든 중합체/공중합체 및 조성물에서 광감제성 산으로서 사용하기에 특히 적합하다는 것이 이해된다.

[0735] 네거티브 레지스트를 형성하는 산-민감성 성분은 특징상 특히, 산(예를 들어, 화학식 I의 화합물에 조사가 가해지는 동안 형성된 산)에 의해 촉매작용을 받는 경우, 상기 성분 자체 및/또는 조성물 중의 하나 이상의 추가 성분이 가교결합 반응하거나 중합될 수 있는 화합물이다. 이러한 종류의 화합물은, 예를 들어, 공지된 산-경화성 수지, 예를 들어, 아크릴, 폴리에스테르, 알키드, 멜라민, 우레아, 에폭시, 비닐 에테르 및 페놀 수지 또는 이의 혼합물이다. 아미노 수지, 페놀 수지 및 에폭시 수지가 매우 적합하다. 이러한 종류의 산-경화성 수지는 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들어, 문헌["Ullmann's Encyclopaedie der technischen Chemie" [Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry], 4th Edition, Vol. 15 (1978), p. 613 - 628]에 기재되어 있다. 가교제 성분은 일반적으로 네거티브 레지스트 조성물의 전체 고체 함량을 기준으로 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%의 농도로 존재해야 한다.

[0736] 따라서, 본 발명은 특정 실시양태로서

[0737] (a41) 결합제로서의 알칼리-가용성 수지

[0738] (a51) 산의 촉매 작용 하에 성분 자체 및/또는 결합제가 가교결합 반응할 수 있는 성분, 및

[0739] (b) 감광성 산 공여체로서의 화학식 I의 술포네이트 유도체

[0740] 를 포함하는 화학 증폭형 네거티브 알칼리-현상성 포토레지스트를 포함한다.

[0741] 조성물은 성분(b) 이외에 다른 감광성 산 공여체(b1), 다른 광개시제(d) 및/또는 기타 첨가제(c)를 포함할 수 있다.

[0742] 산-경화성 수지(a5)로서 특히 바람직한 것은 아미노 수지, 에컨대 비-에테르화 또는 에테르화 멜라민, 우레아, 구아니딘 또는 뷰렛 수지, 특히 메틸화 멜라민 수지 또는 부틸화 멜라민 수지(글리콜루틸 및 우론에 해당)이다. 상기 맥락에서 "수지"란, 일반적으로 올리고머도 포함하는 통상의 기술적 혼합물, 및 순수한 고순도의 화합물 둘 다를 의미한다. N-헥사(메톡시메틸)멜라민 및 테트라메톡시메틸 글루코릴 및 N,N'-디메톡시메틸우론이 가장 바람직한 산-경화성 수지이다.

[0743] 네거티브 레지스트에서 화학식 I의 화합물의 농도는 일반적으로, 조성물의 총 고체 함량을 기준으로, 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 20중량% 이하이다. 1 내지 15중량%가 특히 바람직하다.

[0744] 적절한 경우, 네거티브 조성물은 필름-형성 중합체성 결합제(a4)를 포함할 수 있다. 이 결합제는 바람직하게는 알칼리-가용성 페놀 수지이다. 또한, 이러한 목적을 위해, 예를 들어, 알데히드, 예를 들어, 아세트알데히드 또는 푸르푸랄알데히드, 특히 포름알데히드, 및 페놀, 예를 들어, 치환되지 않은 페놀, 모노- 또는 디-클로로치환된 페놀, 예를 들어, p-클로로페놀, C₁-C₆알킬로 일치환되거나 이치환된 페놀, 예를 들어, o-, m- 또는 p-크레졸, 다양한 자일레놀, p-tert-부틸페놀, p-노닐페놀, p-페닐페놀, 레조르시놀, 비스(4-히드록시페닐)메탄 또는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판으로부터 유도된 노볼락이 매우 적합하다. 또한, 에틸렌계 불포화 페놀 기재의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어, 비닐- 및 1-프로페닐-치환된 페놀의 단독중합체, 예를 들어, p-비닐페놀 또는 p-(1-프로페닐)페놀 또는 이들 페놀과 하나 이상의 에틸렌계 불포화 물질, 예를 들어, 스티렌의 공중합체가 적합하다. 결합제의 양은 일반적으로 약 30 내지 95중량%이거나, 특히 40 내지 80중량%이어야 한다.

[0745] 특히 바람직한 네거티브 레지스트 조성물은 화학식 I의 술포네이트 유도체(성분(b)) 0.5 내지 15중량%, 결합제(성분(a41))로서의 페놀 수지(예를 들어, 앞서 언급된 것들 중 하나) 40 내지 99중량%, 및 가교제로서의 멜라민

수지(성분(a51)) 0.5 내지 30중량%를 포함하고, 여기서 백분율은 제형의 고체 함량을 기준으로 한다. 결합체로서 노블락 또는 특히 폴리비닐 페놀을 사용할 때, 특히 우수한 특성의 네거티브 레지스트가 수득된다.

[0746] 술포늄 염은 또한, 예를 들어, 네거티브 레지스트 시스템에서 폴리(글리시딜)메타크릴레이트의 산-촉매화 가교결합을 위해 광화학적으로 활성화될 수 있는 산 발생기로서 사용될 수 있다. 이러한 가교결합 반응은, 예를 들어, 문헌[Chae et al. in Polimo 1993, 17(3), 292]에 기재되어 있다.

[0747] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물을 이용하는 네거티브 레지스트용으로 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제법이, 예를 들어, 하기 특허에 공개되어 있다: JP-A-2003-43688, JP-A-2003-114531, JP-A-2002-287359, JP-A-2001-255656, JP-A-2001-305727, JP-A-2003-233185, JP-A-2003-186195, US6576394.

[0748] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 화학 증폭형 용매-현상성 네거티브 포토레지스트에서 광-잠재성 산으로서 적합하다. 이러한 기술은 특정 성분(산에 의해 촉매작용을 받는 경우, 성분 자체 및/또는 제형 중의 다른 성분이 가교결합 반응하거나 중합될 수 있는 성분)의 사용을 요구한다. 적합한 제형은, 예를 들어, 하기 특허에 공개되어 있다: US4882245, US5026624, US6391523.

[0749] 포지티브 및 네거티브 레지스트 조성물은 화학식 I의 감광성 산 공여체 화합물 이외에 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 추가적 첨가제(c), 다른 광개시제(d) 및/또는 증감제(e)를 포함할 수 있다.

[0750] 그러므로, 본 발명의 주제는 또한 성분(a) 및 (b), 또는 성분(a11), (a21), (a31) 및 (b), 또는 성분(a41), (a51) 및 (b) 이외에 추가적 첨가제(c), 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 다른 광개시제(d), 및/또는 증감제(e)를 포함하는, 앞서 기재된 바와 같은 화학 증폭형 레지스트 조성물이다.

[0751] 포지티브 및 네거티브 레지스트에서 본 발명의 술포늄 염은 또한 공지된 기타 광잠재성 산(b1), 예를 들어, 오늄 염, 6-니트로벤질술포네이트, 비스-술포닐 디아조메탄 화합물, 시아노기-함유 옥심술포네이트 화합물 등과 함께 사용될 수 있다. 화학 증폭형 레지스트용으로 공지된 광잠재성 산의 예는 하기 특허에 기재되어 있다: US 5731364, US 5800964, EP 704762, US 5468589, US 5558971, US 5558976, US 6004724, GB 2348644 및 특히 EP 794457 및 EP 795786.

[0752] 광잠재성 산의 혼합물이 본 발명에 따른 레지스트 조성물에 사용되는 경우, 혼합물 내에서 화학식 I의 술포늄 염 대 다른 광잠재성 산(b1)의 중량비는 바람직하게는 1:99 내지 99:1이다.

[0753] 화학식 I의 화합물과의 혼합물에서, 예를 들어, 성분(b1)으로서 사용하기에 적합한 광잠재성 산의 예는 하기와 같다:

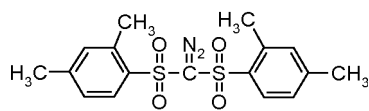
[0754] (1) 오늄 염 화합물, 예를 들어, 요오도늄 염, 술포늄 염, 포스포늄 염, 디아조늄 염, 피리디늄 염. 바람직하게는 디페닐요오도늄 트리플레이트, 디페닐요오도늄 피렌술포네이트, 디페닐요오도늄 도데실벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플레이트, 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄 나프탈렌술포네이트, (히드록시페닐)벤질메틸술포늄 톨루엔술포네이트 등이고; 요오도늄 양이온은 또한 4-메틸페닐-4'-이소부틸페닐요오도늄 또는 4-메틸페닐-4'-이소프로필페닐요오도늄일 수 있다. 특히 바람직하게는 트리페닐술포늄 트리플레이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다. 다른 예가 JP-A-2002-229192, JP-A-2003-140332, JP-A-2002-128755, JP-A-2003-35948, JP-A-2003-149800, JP-A-2002-6480, JP-A-2002-116546, JP-A-2002-156750, US6458506, US2003/27061, US5554664에 기재되어 있다.

[0755] (2) 할로젠-함유 화합물

[0756] 할로알킬기-함유 복소환형 화합물, 할로알킬기-함유 탄화수소 화합물 등. 바람직하게는 (트리클로로메틸)-s-트리아진 유도체, 예컨대 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 메톡시페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 나프틸-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등; 1,1-비스(4-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄; 등이다.

[0757] (3) 술포 화합물, 예를 들어, 화학식
$$\text{R}_a-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}(\text{N}_2)=\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}_b$$
의 화합물(식 중, R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이고, 그 각각은 적어도 하나의 치환기, 예를 들어,





를 가질 수 있음). 이러한 화합물은, 예를 들어, US 2002/0172886-A, JP-A-2003-192665, US2002/9663에 기재되어 있다. 추가적 예로서 β -케토술폰, β -술폰술폰 및 이의 α -디아조 유도체 등이 있다. 바람직하게는 페나실페닐술폰, 메틸페나실술폰, 비스(페닐술폰)메탄, 비스(페닐술폰)디아조메탄이다.

[0758]

(4) 술폰네이트 화합물, 예를 들어, 알킬술폰산 에스테르, 할로알킬술폰산 에스테르, 아릴술폰산 에스테르, 이미노술폰네이트, 이미노술폰네이트 등. 바람직한 이미노술폰네이트 화합물은, 예를 들어, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)-7-옥사비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)-7-옥사비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복스이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)숙신이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)프탈이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복스이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)숙신이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)프탈이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복스이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)숙신이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복스이미드 등이다.

[0759]

다른 적합한 술폰네이트 화합물은 바람직하게는, 예를 들어, 벤조인 토실레이트, 피로갈롤 트리스트리플레이트, 피로갈롤메탄술폰산 트리에스테르, 니트로벤질-9,10-디에틸옥시안트라센-2-술폰네이트, α -(4-톨루엔-술폰닐옥시이미노)-벤질 시아나이드, α -(4-톨루엔-술폰닐옥시이미노)-4-메톡시벤질 시아나이드, α -(4-톨루엔-술폰닐옥시이미노)-2-티에닐메틸 시아나이드, α -(메탄술폰닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, α -(부틸술폰닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴, (4-메틸술폰닐옥시이미노-시클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸술폰닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸술폰닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-프로필술폰닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-(p-톨루엔술폰닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-(10-감포술폰닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-메틸술폰닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-클로로페닐)-아세토니트릴, 2,2,2-트리플루오로-1-{4-(3-[4-{2,2,2-트리플루오로-1-(1-프로판술폰닐옥시이미노)-에틸}-페녹시]-프로폭시)-페닐}-에타논 옥심 1-프로판술폰네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-{4-(3-[4-{2,2,2-트리플루오로-1-(1-p-톨루엔술폰닐옥시이미노)-에틸}-페녹시]-프로폭시)-페닐}-에타논 옥심 1-p-톨루엔술폰네이트 등이다.

[0760]

본 발명의 방사선 민감성 수지 조성물에서, 특히 바람직한 술폰네이트 화합물에는 피로갈롤메탄술폰산 트리에스테르, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)-비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(삼파닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)프탈이미드 등이 포함된다.

[0761]

(5) 퀴논디아지드 화합물, 예를 들어, 폴리히드록시 화합물의 1,2-퀴논디아지드술폰산 에스테르 화합물. 바람직하게는 1,2-퀴논디아지드술폰닐기, 예를 들어, 1,2-벤조퀴논디아지드-4-술폰닐기, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰닐기, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐기, 1,2-나프토퀴논디아지드-6-술폰닐기 등을 갖는 화합물이다. 특히 바람직하게는 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰닐기 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐기를 갖는 화합물이다. 특히 적합하게는 (폴리)히드록시페닐 아릴 케톤, 예컨대 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,4,6-트리히드록시

벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',3,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타히드록시벤조페논, 2,2'3,2,6'-펜타히드록시벤조페논, 2,3,3',4,4'5'-헥사히드록시벤조페논, 2,3',4,4',5'6'-헥사히드록시벤조페논 등의 1,2-퀴논디아지드술폰산 에스테르; 비스-[(폴리)히드록시페닐]알칸, 예컨대 비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스(2,4-디히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2,4-디히드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판 등의 1,2-퀴논디아지드술폰산 에스테르; (폴리)히드록시페닐알칸, 예컨대 4,4'-디히드록시트리페닐메탄, 4,4'4"-트리히드록시트리페닐메탄, 4,4'5,5'-테트라메틸-2,2'2"-트리히드록시트리페닐메탄, 2,2,5,5'-테트라메틸-4,4',4"-트리히드록시트리페닐메탄, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-(4-[1-(히드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐)에탄 등의 1,2-퀴논디아지드술폰산 에스테르; (폴리)히드록시페닐플라반, 예컨대 2,4,4-트리메틸-2',4',7-트리히드록시-2-페닐플라반, 2,4,4-트리메틸-2',4',5',6,7-펜타히드록시-2-페닐플라반 등의 1,2-퀴논디아지드술폰산 에스테르이다.

[0762] 본 발명에 따른 화합물과의 혼합물에 사용하기에 적합한 광잠재성 산의 다른 예는 JP-A-2003-43678, JP-A-2003-5372, JP-A-2003-43677, JP-A-2002-357904, JP-A-2002-229192에 기재되어 있다.

[0763] 본 발명의 포지티브 및 네거티브 포토레지스트 조성물은 임의로는 포토레지스트에 통상 사용되는 하나 이상의 첨가제(c), 예를 들어, 염료, 안료, 가소제, 계면활성제, 흐름 개선제, 습윤제, 점착 촉진제, 요변성제, 착색제, 충전제, 용해 가속화제, 산-중폭제, 감광제 및 유기 염기성 화합물을 당업자에게 공지된 통상적 양으로 함유할 수 있다.

[0764] 본 발명의 레지스트 조성물에 사용될 수 있는 유기 염기성 화합물의 추가적 예는 페놀보다 강한 염기 화합물, 특히, 질소-함유 염기성 화합물이다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 테트라알킬암모늄 염과 같이 이온성이거나 비-이온성일 수 있다. 바람직한 유기 염기성 화합물은, 분자 당, 상이한 화학적 환경을 갖는 두 개 이상의 질소 원자를 갖는 질소-함유 염기성 화합물이다. 특히 바람직하게는 적어도 일치환되거나 치환되지 않은 아미노기 및 적어도 하나의 질소-함유 고리 구조를 둘 다 함유하는 화합물, 및 적어도 하나의 알킬아미노기를 갖는 화합물이다. 이러한 바람직한 화합물의 예로서 구아니딘, 아미노피리딘, 아미노 알킬피리딘, 아미노피롤리딘, 인다졸, 이미다졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 퓨린, 이미다졸린, 피라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린 및 아미노 알킬모르폴린이 포함된다. 치환되지 않은 화합물 또는 이의 치환 유도체가 적합하다. 바람직한 치환기에는 아미노, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기 알콕시기, 아실기 아실옥시기 아릴기, 아릴옥시기, 니트로, 히드록시 및 시아노가 포함된다. 특히 바람직한 유기 염기성 화합물의 특정 예로서 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노모르폴린, 및 N-(2-아미노에틸)모르폴린이 포함된다.

[0765] 적합한 유기 염기성 화합물의 다른 예는 DE 4408318, US 5609989, US 5556734, EP 762207, DE 4306069, EP 611998, EP 813113, EP 611998, 및 US 5498506, JP-A-2003-43677, JP-A-2003-43678, JP-A-2002-226470, JP-A-2002-363146, JP-A-2002-363148, JP-A-2002-363152, JP-A-2003-98672, JP-A-2003-122013, JP-A-2002-341522에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명에 적합한 유기 염기성 화합물은 이들 예에 제한되지 않는다.

[0766] 질소-함유 염기성 화합물은 단독으로 또는 둘 이상이 함께 사용될 수 있다. 질소-함유 염기성 화합물의 첨가량은, 감광성 수지 조성물(용매 제외) 100중량부 당, 통상 0.001 내지 10중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5중량부이다. 이의 양이 0.001중량부 미만인 경우, 본 발명의 효과가 얻어질 수 없다. 한편, 양이 10중량부를 초과하는 경우, 감도 감소 및 비노광 부분에서의 현상성 약화가 야기되기 쉽다.

[0767] 조성물은, 예를 들어, EP 710885, US 5663035, US 5595855, US 5525453, 및 EP 611998에 기재되어 있는 바와 같이, 광선(actinic) 하에 분해되는 염기성 유기 화합물("자살 염기(suicide base)")를 추가로 함유할 수 있다.

[0768] 본 발명의 조성물에 적합한 염료(c)의 예는 유용성(oil-soluble) 염료 및 염기성 염료, 예를 들어, 오일 옐로우(Oil Yellow) #101, 오일 옐로우 #103, 오일 핑크(Oil Pink) #312, 오일 그린(Oil Green) BG, 오일 블루(Oil Blue) BOS, 오일 블루 #603, 오일 블랙(Oil Black) BY, 오일 블랙 BS, 오일 블랙 T-505(모두 오리엔트 케미칼

인더스트리즈사(Orient Chemical Industries Ltd., 일본 소재)에서 제조됨], 크리스탈 바이올렛(crystal violet)(CI42555), 메틸 바이올렛(methyl violet)(CI 42535), 로다민(rhodamine) B(CI 45170B), 공작석 그린(malachite green)(CI 42000) 및 메틸렌 블루(methylene blue)(CI52015)이다.

[0769] 분광 증감제(e)가 추가로 첨가되어 광 잠재성 산을 민감화시켜, 극자외선보다 더 장파장 영역에서의 흡수를 나타내도록 할 수 있으며, 이로써 본 발명의 감광성 조성물에, 예를 들어, i-선 또는 g-선 방사선에 대한 민감성이 부여될 수 있다. 적합한 분광 증감제의 예로서 9,10-디알콕시안트라센, 벤조페논, p,p'-테트라메틸디아미노벤조페논, p,p'-테트라에틸에틸아미노벤조페논, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 안트론, 피렌, 페틸렌, 페노티아진, 벤질, 아크리딘 오렌지, 벤조플라빈, 세토플라빈 T, 9,10-디페닐안트라센, 9-플루오레논, 아세토펜, 페난트렌, 2-니트로플루오렌, 5-니트로아세나프텐, 벤조퀴논, 2-클로로-4-니트로아닐린, N-아세틸-p-니트로아닐린, p-니트로아닐린, N-아세틸-4-니트로-1-나프틸아민, 피크라미드, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 3-메틸-1,3-디아자-1,9-벤즈안트론, 디벤잘아세톤, 1,2-나프토크논, 3-아실쿠마린 유도체, 3,3'-카르보닐-비스(5,7-디메톡시카르보닐쿠마린), 3-(아로일메틸렌) 티아졸린, 에오신, 로다민, 에리트로신 및 코로넬이 포함된다. 그러나, 적합한 분광 증감제가 이들 예에 제한되는 것은 아니다. 이러한 분광 증감제는 광원에 의해 방출된 극자외선에 대한 광 흡수체로서도 사용될 수 있다. 이 경우, 광 흡수체는 기관으로부터의 광 반사를 감소시키고, 레지스트 필름 내 다중 반사 효과를 줄임으로써, 정상파의 효과를 감소시킨다.

[0770] 이러한 화합물의 특정 예가 WO 06/008251, 36쪽, 30행 내지 38쪽, 8행에 기재되어 있으며, 그 내용이 본원에 참조로서 포함된다.

[0771] 추가의 적합한 첨가제(c)는 산 형성을 가속화하거나 산 농도를 증가시키는 화합물인 "산-증폭제"이다. 이러한 화합물도 포지티브 또는 네거티브 레지스트에서 또는 화상화 시스템에서뿐만 아니라 모든 코팅 응용분야에서 본 발명에 따른 화학식 I의 슬포늄 염과 함께 사용될 수 있다. 상기 산 증폭제는, 예를 들어, 문헌[Arimitsu, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K. et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura, K. et al., Chem: Letters 1995, pp 551]에 기재되어 있다.

[0772] 해상도, 패턴 윤곽, 공정 허용범위(latitude), 선경계 조도, 안정성과 같은 레지스트 성능을 개선시키는 기타 첨가제(c)가 JP-A-2002-122992, JP-A-2002-303986, JP-A-2002-278071, JP-A-2003-57827, JP-A-2003-140348, JP-A-2002-6495, JP-A-2002-23374, JP-A-2002-90987, JP-A-2002-91004, JP-A-2002-131913, JP-A-2002-131916, JP-A-2002-214768, JP-A-2001-318464, JP-A-2001-330947, JP-A-2003-57815, JP-A-2003-280200, JP-A-2002-287362, JP-A-2001-343750에 기재되어 있다. 이러한 화합물도 포지티브 또는 네거티브 레지스트에서 본 발명에 따른 화학식 I의 슬포늄 염과 함께 사용될 수 있다.

[0773] 본 발명의 감광성 조성물을 기관에 적용하기 위해, 통상적으로 조성물을 적합한 용매 중에 용해시킨다. 이러한 용매의 바람직한 예로서 에틸렌 디클로라이드, 시클로헥산, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에탄올, 디에틸 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술폰사이드, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란이 포함된다. 이러한 용매는 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 용매의 바람직한 예는 에스테르, 예컨대 2-메톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트 및 에틸 락테이트이다. 본 발명에 따른 화학식 I에 의해 나타내어지는 슬포늄 염은 상기 용매와 우수한 상용성을 가지며 그 내부에서 더 나은 용해성을 가지므로, 상기 용매를 사용하는 것이 유리하다.

[0774] 계면활성제가 용매에 첨가될 수 있다. 적합한 계면활성제의 예로서 비이온성 계면활성제, 예컨대 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 아세틸 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르; 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌, 옥틸페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르; 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄/지방산 에스테르, 예를 들어, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레레이트, 소르비탄 트리올레레이트; 불소화합물 계면활성제, 예컨대 F-top EF301, EF303 및 EF352 (뉴 아키타 케미칼사(New Akita Chemical Company, 일본 소재) 제조), 메가팍(Megafac) F171

및 F17.3 (다이니폰 잉크 앤드 케미칼스사(Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 일본 소재) 제조), 플루오라드(Fluorad) FC 430 및 FC431 (스미토모 쓰리엡사(Sumitomo 3M Ltd., 일본 소재) 제조), 아사히 가드(Asahi Guard) AG710 및 서플론(Surflon) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106 (아사히 그라스 콜사(Asahi Grass Col, Ltd., 일본 소재) 제조); 유기실록산 중합체 KP341 (신-에쓰 케미칼사(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 일본 소재) 제조); 및 아크릴성 또는 메타크릴성 (공)중합체 폴리-플로우(Poly-flow) Now.75 및 NO.95 (교에이샤 케미칼사(Kyoeisha Chemical Co., Ltd., 일본 소재) 제조)가 포함된다. 다른 예가 JP-A-2001-318459, JP-A-2002-6483에 기재되어 있다. 계면활성제의 첨가량은 본 발명의 조성물의 고체 성분 100중량부 당 통상 2중량부 이하, 바람직하게는 0.5중량부 이하이다. 계면활성제는 단독으로 또는 둘 이상이 함께 사용될 수 있다.

- [0775] 용액은 공지된 코팅법, 예를 들어, 스핀-코팅, 침지, 나이프 코팅, 커튼식 붓기 기술, 브러시 적용, 분무 및 롤러 코팅을 통해 기판에 균일하게 적용할 수 있다. 일시적 가요성 지지체에 감광성 층을 적용한 후, 코팅 전사(적층화)에 의해 최종 기판을 코팅하는 것도 가능하다.
- [0776] 적용량(코팅 두께) 및 기판(코팅 기판)의 유형은 소기의 적용 분야에 따라 좌우된다. 코팅 두께의 범위는 원칙적으로 대략 0.01 μ m 내지 100 μ m 초과의 값을 포함할 수 있다.
- [0777] 코팅 작업 후, 일반적으로 가열해 용매를 제거하여, 기판 상에 포토레지스트층을 얻는다. 건조 온도는 물론 레지스트의 특정 성분이 반응하거나 분해되는 온도보다 낮아야 한다. 일반적으로, 건조 온도는 60 내지 160℃이다.
- [0778] 이후, 레지스트 코팅에 화상별로 조사할 수 있다. "화상별 조사(image-wise irradiation)"라는 표현에는 광선 방사선을 이용해 소정의 패턴으로 조사를 가하는 것이 포함된다. 즉, 소정의 패턴을 갖는 마스크, 예를 들어, 투명마스크, 크롬 마스크 또는 레티클을 통한 조사, 및 레이저빔 또는 전자빔을 이용해, 예를 들어, 컴퓨터의 조절 하에 레지스트 표면에 직접 기록하여 화상을 생성하는 조사가 모두 포함된다. 또다른 방식으로, 예를 들어, 홀로그래피 응용에서 이용되는 바와 같이, 두 개의 빔 또는 화상 사이의 간섭에 의해 패턴을 생성할 수 있다. 예를 들어, 문헌[A. Bertsch; J.Y. Jezequel; J.C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, pp. 275-281] 및 [K. P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, pp. 34-37]에 기재되어 있는 바와 같이, 디지털 화상을 생성하기 위해 픽셀 대 픽셀로 활성화될 수 있는 액정 마스크를 사용할 수도 있다.
- [0779] 조사 후 및, 바람직한 경우, 열 처리 후, 조성물에서 조사가 가해진 부위(포지티브 레지스트의 경우) 또는 조성물에서 조사가 가해지지 않은 부위(네거티브 레지스트의 경우)를 공지된 방식 그대로 현상제를 사용하여 제거한다.
- [0780] 촉매 반응을 가속화시켜서, 현상제 중에서 레지스트 코팅의 조사 영역 및 비조사 영역 사이의 충분한 용해성차를 심화시키기 위하여, 바람직하게는 현상 전에 코팅을 가열한다. 가열은 또한 조사 동안 수행하거나 시작할 수 있다. 60 내지 160℃의 온도가 바람직하게 이용된다. 가열 시간은 가열 방법에 좌우되며, 바람직한 경우, 당업자는 몇가지 간단한 실험을 통해 최적 기간을 쉽게 결정할 수 있다. 이는 일반적으로 수 초 내지 수 분이다. 예를 들어, 가열판을 사용하는 경우, 10 내지 30초가 매우 적합하고, 대류 오븐을 사용하는 경우, 1 내지 30분이 적합하다. 레지스트 상 비조사 부위에서의 본 발명에 따른 잠재성 산 공여체는 상기 공정 조건 하에서도 안정해야 하는 것이 중요하다.
- [0781] 이후, 코팅을 현상하여, 조사 후, 현상제에 더욱 가용성이된 코팅 부분을 제거한다. 바람직한 경우, 현상제 중에서 작업편을 약간 휘저어주고, 조심스럽게 브러싱하거나 분무식 현상에 의해 공정 단계를 가속시킬 수 있다. 레지스트 기술에 통상적인 수성-알칼리성 현상제를, 예를 들어, 현상을 위해 사용할 수 있다. 상기 현상제에는, 예를 들어, 나트륨 또는 칼륨 히드록사이드, 상응하는 카르보네이트, 수소 카르보네이트, 실리케이트 또는 메타실리케이트, 바람직하게는 금속-비함유 염기, 예컨대 암모니아 또는 아민, 예를 들어, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸 디에틸아민, 알칸올아민, 예를 들어, 디메틸 에탄올아민, 트리에탄올아민, 4차 암모늄 히드록사이드, 예를 들어, 테트라메틸암모늄 히드록사이드 또는 테트라에틸암모늄 히드록사이드가 포함된다. 현상제 용액은 일반적으로 0.5N 이하이지만, 통상적으로 사용 전에 적합한 방식으로 희석된다. 예를 들어, 노르말 농도가 대략 0.1-0.3인 용액이 매우 적합하다. 현상제의 선택은 광경화성 표면 코팅의 유형, 특히 사용된 결합제 또는 생성된 광분해 생성물의 유형에 따라 좌우된다. 현상제 수용액은, 바람직한 경우, 비교적 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 포함할 수도 있다. 현상제에 첨가될 수 있는 전형적 유기 용매로는, 예를 들어, 시클로헥산, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤, 이소프로판올 및 또한

상기 용매 중 둘 이상의 혼합물이 있다. 전형적 수성/유기 현상제 시스템은 부틸셀로솔브(Butylcellosolve)TM/ 물을 기재로 한다.

- [0782] 본 발명의 주제는 또한
- [0783] (1) 앞서 기재된 바와 같은 조성물을 기판에 적용하고;
- [0784] (2) 적용 후, 조성물을 60 내지 160℃의 온도에서 베이킹하고;
- [0785] (3) 10nm 내지 1500nm 파장의 광으로 화상별로 조사하고;
- [0786] (4) 임의로는, 노광 후의 조성물을 60 내지 160℃의 온도에서 베이킹하고;
- [0787] (5) 용매 또는 수성 알칼리성 현상제로 현상함
- [0788] 으으로써 포토레지스트를 제조하는 방법이다.
- [0789] 150 내지 450nm, 특히 190 내지 260nm 파장의 단색 또는 다색 방사선을 사용하여 화상별로 조사하는 공정이 바람직하다.
- [0790] 포토레지스트 조성물은 모든 기판에 대하여, 그리고 당업자에게 공지된 모든 노광 기술로 사용할 수 있다. 예를 들어, 반도체 기판, 예컨대 규소, 갈륨 아르세나이드, 게르마늄, 인듐 안티모나이드의 반도체 기판; 또한 산화물 또는 질화물 층, 예컨대 규소 디옥사이드, 규소 나이트라이드, 티탄 나이트라이드, 실록산으로 피복된 기판, 및 또한 금속 기판 및 금속, 예컨대 알루미늄, 구리, 텅스텐 등의 금속 코팅 기판이 사용될 수 있다. 기판은 또한 포토레지스트 코팅 전에 중합체성 물질, 예를 들어, 중합체성 물질로 제조된 유기 반사방지 코팅, 절연 층 및 유전 코팅으로 코팅될 수 있다.
- [0791] 포토레지스트 층은 모든 통상적인 기술로, 예를 들어, 직접 쓰기, 즉 단계- 및 반복 방식 또는 스캔 방식의 레이저 빔 또는 투사 리소그래피로, 또는 마스크를 통한 접촉 인쇄에 의하여 노광시킬 수 있다.
- [0792] 투사 리소그래피의 경우, 대다수의 광학 조건, 예를 들어, 간섭성, 부분 간섭성 또는 비간섭성 조사가 사용될 수 있다. 이는 비축상 조명 기술, 예를 들어, 환상 조명 및 방사선이 렌즈의 중심을 제외한, 렌즈의 특정 영역만을 통하여 통과하도록 하는 사중극성 조명이 포함된다.
- [0793] 패턴을 복제하는 데 사용되는 마스크는 경질 마스크 또는 가요성 마스크일 수 있다. 마스크는 투명, 반투명 및 불투명 패턴을 포함할 수 있다. 패턴 크기에는 투사 광학계의 해상도 한계 이하이며 마스크 통과 후, 조사의 공기 이미지, 세기 및 상 변조의 개질을 위해 특정한 방식으로 마스크 위에 배치되는 패턴이 포함될 수도 있다. 이는 상-이동 마스크 및 중간조 상-이동 마스크가 포함된다.
- [0794] 포토레지스트 조성물의 패턴링 공정은 어떠한 목적하는 기하 및 형상의 패턴, 예를 들어, 조밀하며 분리된 선, 접촉 홀, 절개(trench), 점 등을 생성하는 데 사용할 수 있다.
- [0795] 본 발명에 따른 포토레지스트는 우수한 리소그래피 특성, 특히 고 감도, 및 화상화 방사선을 위한 고 레지스트 투명도를 갖는다.
- [0796] 본 발명에 따른 조성물의 가능한 사용 영역은 하기와 같다: 전자제품용 포토레지스트, 예컨대 에칭 레지스트, 이온-주입 레지스트, 전기도금 레지스트 또는 솔더 레지스트로서의 용도, 집적 회로 또는 박막 트랜지스터-레지스트(TFT)의 제조; 인쇄판, 예컨대 오프셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄 형판의 제조, 몰딩의 에칭 또는 입체리소그래피 또는 홀로그래피 기술에서의 용도; 이는 다양한 응용분야, 예를 들어, 문헌[J. Photochem. Photobiol.A, 158, 163 (2003), Chem. Mater. 14, 3656 (2002)]에 기재된 3D 광학 정보 저장장치를 위해 활용된다.
- [0797] 본 발명에 따른 조성물은 또한 반도체 장치의 금속간 유전층, 완충층, 보호 코팅의 제조에 적합하며, 광전자에 대한 도파관 제조에 적합하다. MEMS(초소형 전자 기계 시스템) 응용분야에 있어서, 본 발명에 따른 조성물은 에칭 레지스트, 재료 침착용 몰드, 및 장치 그 자체의 3차원 물체로서 사용될 수 있다. 따라서 코팅 기판 및 가공 조건이 다양하다. 이러한 예가 US 6391523에 기재되어 있다.
- [0798] 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은, 앞서 기재된 증감제 화합물과 함께, 예를 들어, WO 03/021358에 기재된 바와 같이, 홀로그래피 데이터 저장(HDS) 시스템에 사용될 수도 있다.
- [0799] 본 발명에 따른 조성물은 또한 목재, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱, 예컨대 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트를 비롯한 모든 유형의 기판을 위한 코팅 조성물로서,

특히 필름 형태로, 매우 적합하고, 특히 Ni, Fe, Zn, Mg, Co 또는 특히 Cu 및 Al, 및 또한 Si, 규소 옥사이드 또는 나이트라이드와 같은 금속 코팅으로서 적합하고, 여기에 화상별 조사를 통해 화상이 적용된다.

[0800] 본 발명은 또한 산의 작용 하에 가교될 수 있는 조성물 내 광잠재성 산 공여체로서의 및/또는 산의 작용 하에 용해성이 증가되는 조성물 내 용해 증강제로서의 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0801] 본 발명의 주제는 또한, 화학식 I의 화합물을 산의 작용 하에 가교될 수 있는 화합물에 첨가하고 10-1500nm 파장의 광을 화상별로 또는 전체 영역에 조사하는 것을 포함하는, 산의 작용 하에 가교될 수 있는 화합물을 가교 결합시키는 방법이다.

[0802] 본 발명의 주제는 또한, 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물을 광잠재성 산 공여체로서 사용하는, 양이온 또는 산-촉매 중합성 또는 가교결합성 화합물을 전자기 방사선 또는 전자빔의 작용 하에 광중합 또는 가교결합시키는 방법, 및 또한 양이온 또는 산-촉매 중합성 또는 가교결합성 화합물의 중합 또는 가교결합에서, 또는 산의 작용 하에 현상제 중에서 용해성이 증가되는 화합물의 용해성을 증가시키는 것에서, 광잠재성 산 공여체로서의 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0803] 본 발명의 또다른 실시양태는 앞서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물을 광잠재성 촉매로서 사용하는, 라디칼 중합성 또는 가교결합성 화합물을 전자기 방사선 또는 전자빔의 작용 하에 광중합 또는 가교결합시키는 방법이다.

[0804] 본 발명은 또한 착색 및 비-착색 표면 코팅, 접착제, 적층 접착제, 구조 접착제, 감압 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 릴리프 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무처리 인쇄판, 스크린 인쇄 형판, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 전계발광 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광학 스위치, 색상 교정 시스템, 레지스트, 전자제품용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건조 필름의 둘 다를 위한 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 재료, 인쇄 회로 기판의 순차적 축적층 내 유전층 형성용 포토레지스트 재료, 컬러 필터, 화학 증폭형 레지스트 재료, 화상-기록 재료, 홀로그래피 화상 기록용 화상-기록 재료, 광학 정보 저장장치 또는 홀로그래피 데이터 저장장치, 탈색 재료, 화상 기록 재료용 탈색 재료, 마이크로캡슐을 사용하는 화상 기록 재료, 자기 기록 재료, 초소형기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 코팅, 초소형 전자 회로의 제조시 감광성 산 공여체로서의 화학식 I의 화합물의 용도; 및 또한 착색 및 비-착색 표면 코팅, 접착제, 적층 접착제, 구조 접착제, 감압 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 릴리프 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무처리 인쇄판, 스크린 인쇄 형판, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 유기전계 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광학 스위치, 색상 교정 시스템, 레지스트, 전자제품용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건조 필름의 둘 다를 위한 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 재료, 인쇄 회로 기판의 순차적 축적층 내 유전층 형성용 포토레지스트 재료, 컬러 필터, 화학 증폭형 레지스트 재료, 화상-기록 재료, 홀로그래피 화상 기록용 화상-기록 재료, 광학 정보 저장장치 또는 홀로그래피 데이터 저장장치, 탈색 재료, 화상 기록 재료용 탈색 재료, 마이크로캡슐을 사용하는 화상 기록 재료, 자기 기록 재료, 초소형기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 코팅, 초소형 전자 회로의 제조를 위한 제조 방법에 관한 것이다.

[0805] 본 발명은 또한 적어도 하나의 표면이 앞서 정의된 바와 같은 조성물로 코팅된 코팅 기판에 관한 것이다. 상기 조성물은 앞서 기재된 바와 같은 방법을 통해, 즉, 10-1500nm 파장의 광의 화상별 또는 전영역에 걸친 조사에 의해 중합되거나 가교된다.

[0806] 본 발명의 주제는 또한 컬러 필터 또는 화학 증폭형 레지스트 재료의 제조에서 감광성 산 공여체로서의 화학식 I의 화합물의 용도; 및 또한 컬러 필터 또는 화학 증폭형 레지스트 재료의 제조 방법이다.

[0807] 본 발명은 또한 적색, 녹색 및 청색 화소와 블랙 매트릭스(이들 모두는 화학식 I의 화합물을 감광성 산 공여체로서 포함하는 감광성 수지 및 안료 및/또는 염료를 투명 기판 상에서 포함함)를 제공하고 기판 표면 또는 컬러 필터층 표면 상에 투명 전극을 제공하여 제조된 컬러 필터에 관한 것이다.

[0808] 당업자는, 예를 들어, JP-A-9-203806, JP-A-10-282650, JP-A-10-333334, JP-A-11-194494, JP-A-10-203037, JP-A-2003-5371에 나타내어진 바와 같은, 색상 요소를 제공하는 적합한 안료 또는 염료뿐 아니라 블랙 매트릭스 및 해당하는 적합한 수지를 알고 있다.

[0809] 이미 앞서 언급된 바와 같이, 광가교결합성 조성물에서, 술포늄 염은 잠재성 경화 촉매로서 작용한다: 광이 조사될 때, 이들은 가교결합 반응에서 촉매작용하는 산을 방출시킨다. 또한, 방사선에 의해 방출된 산은, 예를 들어, 중합체 구조로부터의 적합한 산-민감성 보호기의 제거 또는 중합체 주쇄 내 산-민감성기 함유 중합체의

개열에 대해 촉매작용할 수 있다. 다른 적용분야는, 예를 들어, 산-민감성 보호기에 의해 보호되는 안료의, 예를 들어, pH 또는 용해성 변화에 기초하는 색상-변화 시스템이다.

- [0810] 본 발명에 따른 슬포늄 염은 또한, 예를 들어, JP 평(平, Hei) 4 328552-A 또는 US 5237059에 기재된 바와 같이, pH 변화시 색상을 변화시키는 착색제와 함께 사용될 때 소위 "인쇄-출력" 화상의 생성에 사용될 수 있다. 이러한 색상-변화 시스템은 또한 열 또는 방사선에 민감한 상품의 모니터링을 위해 EP 199672에 따라 사용될 수 있다.
- [0811] 색상 변화에 이외에, (예를 들어, EP 648770, EP 648817 및 EP 742255에 기재된 바와 같이) 가용성 안료 분자의 산-촉매화 탈보호 동안 안료 결정을 침전시키는 것이 가능하다; 침전된 안료 결정의 색상이 잠재성 안료 전구체의 색상과 상이한 경우, 이를 인쇄 출력 화상 및 지시제 분야 또는, 예를 들어, EP 654711에 기재된 바와 같이, 컬러 필터의 제조에 사용할 수 있다.
- [0812] 슬포늄 염과 함께 pH 민감성 염료 또는 잠재성 안료를 사용하는 조성물은 전자기 방사선, 예컨대 감마 방사선, 전자빔, UV- 또는 가시광용 지시제, 또는 단순 일회용 선량계로서 사용될 수 있다. 특히 UV- 또는 IR-광과 같이 인간의 눈에 보이지 않는 광에 있어서, 상기 선량계가 중요하다.
- [0813] 마지막으로, 수성-알칼리성 현상제에 거의 용해되지 않는 슬포늄 염은 유리 산으로의 광-유도 변환을 통해 현상제에 가용성이 될 수 있으며, 그 결과, 적합한 필름-형성 수지와 함께 용해성 증강제로서 사용될 수 있다.
- [0814] 본 발명의 슬포늄 염은, 요구되는 특성을 갖는 상태로 산 유도 전이를 겪는 중합체를 포토리소그래피를 이용해 형상화하는데 사용될 수도 있다. 예를 들어, 슬포늄 염은, 예를 들어, 문헌[M.L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392]에 기재된 바와 같이 공액 방사성 중합체의 패터닝에 사용될 수 있다. 상기 패터닝된 방사성 중합체는 디스플레이 및 데이터 저장 매체에 사용될 수 있는, 마이크로규모로 패터닝된 발광 다이오드(LED)의 제조에 사용될 수 있다. 유사한 방식으로, 폴리이미드용 전구체(예를 들어, 현상제 중에서 용해성을 변화시키는 산 불안정성 보호기를 갖는 폴리이미드 전구체)에 조사를 가하여, 마이크로칩 및 인쇄 회로 기판의 제조시 보호 코팅, 절연층 및 완충층으로서 기능할 수 있는 패터닝된 폴리이미드층을 형성할 수 있다.
- [0815] 본 발명의 제형은 또한 인쇄 회로 기판용 순차적 축적층 시스템에 사용되는 바와 같이 등각(conformal) 코팅, 광화상성 절연층 및 유전체로서 사용되거나 집적 회로 제조시 응력 완충층으로서 사용될 수 있다.
- [0816] 예를 들어, 폴리아닐린과 같이 공액 중합체는 양성자 도핑을 통해 반전도성 상태에서 전도성 상태로 전환될 수 있음이 공지되어 있다. 본 발명의 슬포늄 염은 또한, 절연 물질(비노광 영역)에 개재되어 있는 도전성 구조(노광 영역)의 형성을 위해, 상기 공액 중합체를 포함하는 조성물에 화상별로 조사하는데 사용될 수 있다. 상기 물질은 전기 및 전자 장치의 제조를 위한 배선 및 연결부로서 사용될 수 있다.
- [0817] 화학식 I의 양이온성 광개시제를 포함하는, 본 발명에 따른 조성물은 또한 WO 02/064268에 기재된 바와 같이 진공 증착 공정에서 활용될 수 있다. 즉, 광개시제는 플레시-증발되어 진공-증착되기에 적합하다. 따라서,
- [0818] (i) 양이온-경화성 단량체와 실온에서 화학적으로 불활성이며 열적으로 안정한 양이온성 광개시제의 혼합물을 제조하는 단계;
- [0819] (ii) 진공에서 상기 혼합물을 플레시-증발시켜 증기를 생성하는 단계;
- [0820] (iii) 증기를 응축시켜 필름을 생성하는 단계; 및
- [0821] (iv) 상기 필름을 방사선 공급원에 노광시켜, 중합체성 고체 필름을 생성하는 단계
- [0822] 를 포함하는, 플레시-증발되어 진공-증착되는 양이온 경화성 단량체성 물질로부터 고체 중합체 구조를 형성하는 방법에서, 상기 광개시제는 앞서 기재된 바와 같은 화학식 I의 광개시제이다.
- [0823] 상기 절차용으로 적합한 장비 및 또한 단량체에 대한 상세한 설명이 WO 02/064268에 기재되어 있으며, 그 교시가 참조로서 포함된다.
- [0824] 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물을 위한 적합한 방사선 공급원은 파장이 대략 150 내지 1500nm, 예를 들어, 180 내지 1000nm, 또는 바람직하게는 190 내지 700nm인 방사선뿐 아니라 e-빔 방사선 및 고-에너지 전자기 방사선, 예컨대 X-선을 방출하는 방사선 공급원이다. 점 광원 및 편평형(planiform) 투사기(램프 카세트)의 둘 다 적합하다. 예로서 카본 아크 램프, 제논 아크 램프, 증압, 고압 및 저압 수은 램프, 임의로는 금속 할로

겐화물로 도핑된 것(금속 할로겐화물 램프), 마이크로파-여기 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 극광선(superactinic) 형광등, 형광 램프, 아르곤 필라멘트 램프, 전기 플레시 램프, 사진 투광조명, 싱크로트론에 의해 발생하는 전자빔 및 X-선 빔 또는 레이저 플라즈마가 있다. 조사가 가해질 본 발명에 따른 기판과 방사선 공급원 사이의 거리는 의도되는 용도 및 방사선 공급원의 유형 및/또는 세기에 따라, 예를 들어, 2cm 내지 150cm로 다양할 수 있다. 적합한 방사선 공급원은 특히 수은 증기 램프, 특히 중압 및 고압 수은 램프이며, 바람직한 경우, 상기 공급원의 방사선으로부터 다른 파장의 방출선을 여과 제거할 수 있다. 이는 특히 비교적 단 파장 방사선에 대하여 그러하다. 그러나, 적합한 파장 범위로 방출할 수 있는 저에너지 램프(예를 들어, 형광등)를 사용하는 것도 가능하다. 이의 예는 필립스(Philips) TL03 램프이다. 사용될 수 있는 방사선 공급원의 또다른 유형은 전체 스펙트럼에 걸쳐 협역 밴드(small band) 방출 공급원으로서 또는 광역 밴드(broad band)(백색광) 공급원으로서 상이한 파장으로 방출하는 발광 다이오드(LED)이다. 레이저 방사선 공급원, 예를 들어, 엑시머 레이저, 예컨대 248nm에서의 조사를 위한 Kr-F 레이저, 193nm에서의 조사를 위한 Ar-F 레이저, 또는 157nm에서의 조사를 위한 F₂ 레이저가 또한 적합하다. 가시광 범위 및 적외선 범위의 레이저도 사용될 수 있다. 365, 405 및 436nm 파장에서의 수은 i, h 및 g 선의 방사선이 특히 적합하다. 광원으로서 상기 이상의 13nm에서의 EUV(극자외선)가 또한 적합하다. 적합한 레이저-빔 공급원은, 예를 들어, 454, 458, 466, 472, 478, 488 및 514nm 파장의 방사선을 방출하는 아르곤-이온 레이저이다. 1064nm에서의 Nd-YAG-레이저 방출 광 및 이의 제 2 및 제3 고조파(harmonic)(각각 532nm 및 355nm)가 또한 사용될 수 있다. 또한, 예를 들어, 442nm에서 방출하는 헬륨/카드뮴 레이저 또는 UV 범위에서 방출하는 레이저가 적합하다. 상기 유형의 조사를 이용할 경우, 포지티브 또는 네거티브 레지스트의 제조를 위해, 광중합체성 코팅과 접촉되는 광마스크를 사용하는 것이 반드시 필수적이지는 않다; 레이저 빔을 제어하여 코팅 상에 직접 쓰는 것이 가능하다. 이러한 목적에 있어서, 본 발명에 따른 물질의 고 감도는 비교적 저 강도에서 고속 쓰기 속도를 가능케 하며 매우 유리하다. 조사 시, 조사가 가해진 표면 코팅 구역에 있는 조성물 중의 슬포늄 염이 분해되어 산을 형성한다.

[0825]

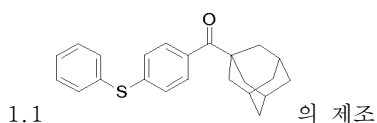
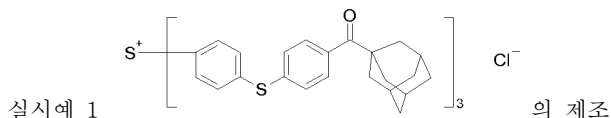
고-강도의 방사선을 이용하는 통상적 UV 경화 및 대조적으로, 본 발명에 따른 화합물을 사용할 경우, 비교적 저 강도의 방사선의 작용 하에 활성화가 이루어진다. 이러한 방사선에는, 예를 들어, 일광(태양광), 및 일광에 상당하는 방사선 공급원이 포함된다. 태양광은, 광의 분광 조성 및 강도 면에서, UV 경화에 통상 사용되는 인공 방사선 공급원과 다르다. 본 발명에 따른 화합물의 흡수 특징 또한 태양광을 경화용 방사선의 천연 공급원으로서 활용하기에 적합하다. 본 발명에 따른 화합물의 활성화에 사용될 수 있는 일광-등가(daylight-equivalent) 인공 광원은 저 강도의 투사기, 예컨대 특정 형광 램프, 예를 들어, 필립스 TL05 특별 형광 램프 또는 필립스 TL09 특별 형광 램프로써 이해된다. 특히 일광량이 높은 램프 및 일광 그 자체가, 표면-코팅층의 표면을 지속 건조(tack-free) 방식으로 만족스럽게 경화시킬 수 있다. 이러한 경우, 더이상 고비용의 경화 장비가 필요치 않으며, 조성물을 특히 외부 마감재용으로 사용할 수 있다. 일광 또는 일광-등가 광원을 이용한 경화는 에너지-절감 방법이며, 외장재 적용분야에서 휘발성 유기 성분의 방출을 방지한다. 평평한 부품에 적합한 컨베이어 벨트법과 대조적으로, 일광 경화는 정지형 또는 고정형 물품 및 구조 상의 외부 마감재용으로 사용할 수 있다.

[0826]

경화시킬 표면 코팅을 태양광 또는 일광-등가 광원에 직접 노광시킬 수 있다. 그러나, 투명층(예를 들어, 판유리 또는 플라스틱 시트) 후방에서 경화를 수행할 수도 있다.

[0827]

하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 예시한다. 부 및 백분율은 설명의 나머지 및 청구의 범위에서와 같이, 달리 언급되지 않는 한, 중량 기준이다. 탄소 원자를 3개 초과로 갖는 알킬 라디칼이, 특정 이성질체에 대한 어떠한 언급도 없이 인용되는 경우, 이는 각 경우에 n-이성질체를 의미한다.

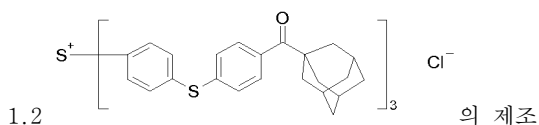


[0830]

4.69g의 디페닐술폰아이드를 50ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 3.69g의 알루미늄클로라이드를 첨가했다. 5.0g의 1-아다만탄카르보닐 클로라이드를 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온에서 5시간 동안, 이후 50℃에서 밤새 교반했다. 반응 혼합물을 얼음에 붓고, 유기상을 물로 세정하고, 건조시키고, 증발시켰다. 디클로로메탄/헥산

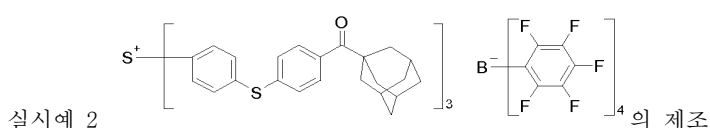
(1:1)을 용리액으로서 사용한 실리카 겔 상의 크로마토그래피 후 실시예 1의 화합물을 수득했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.53 2H d, 7.45-7.13 7H m, 2.13-1.65 15H m.

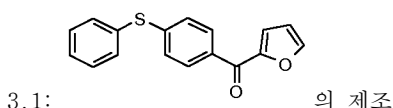
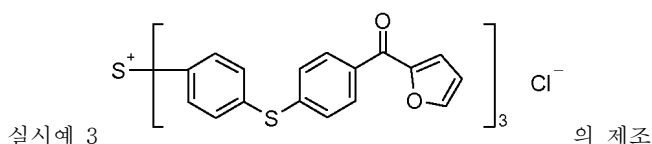


실시예 1.1에 따라 수득한 화합물 1.0g을 25ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 0.67g의 알루미늄클로라이드를 첨가한 후, 0.06ml의 티오닐클로라이드를 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반했다. 반응 혼합물을 얼음에 붓고, 유기상을 물로 세정하고, 건조시키고, 증발시켰다. 디클로로메탄/메탄올(9:1)을 용리액으로서 사용한 실리카 겔 상의 크로마토그래피 및 tert-부틸메틸에테르를 이용한 세정 후 실시예 2의 화합물을 수득했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.00-7.20 24H m, 2.40-1.60 45H m.

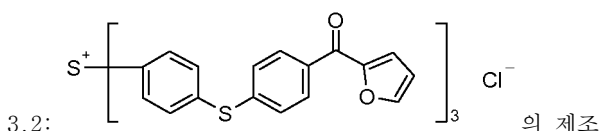


실시예 1.2에 따라 수득한 화합물 95mg을 15ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 60mg의 나트륨-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 15ml의 물에 용해시켰다. 두 용액을 함께 혼합하고, 실온에서 밤새 교반했다. 유기상을 물로 세정하고, 건조시키고, 증발시켰다. 디클로로메탄 및 이후 디클로로메탄/메탄올(98:2)을 용리액으로서 사용한 실리카 겔 상의 크로마토그래피로 생성물을 정제했다.



21.47g의 알루미늄 클로라이드를 3-목 반응기에 적재한 후, 100ml의 디클로로메탄을 첨가했다. 30.00g의 디페닐술파이드를 40ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 이 용액을 서서히 0℃에서 알루미늄 클로라이드 슬러리에 교반 하 및 질소 하에 적가했다. 이후, 19.97g의 푸로일클로라이드를 40ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 이 용액을 서서히 반응 혼합물에 0℃에서 적가했다. 온도를 10분 동안 0℃로 유지한 후, 50분 동안 15℃로 상승시켰다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 얼음에 붓고, 상들을 분리시켰다. 유기상을 물로 두 번 세정한 후, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 진공 하에 제거했다. 비정제 생성물을 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 최종적으로 에탄올로부터 재결정시켰다. 26.5g(62% 수율)의 소기의 화합물 1을 수득했다.

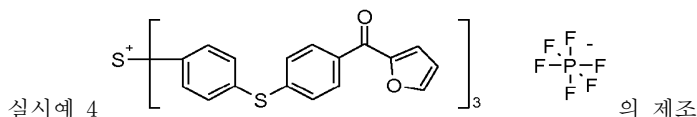
¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.88 2H d, 7.67 1H d, 7.53-7.49 2H m, 7.43-7.36 3H m, 7.27-7.22 3H m, 6.57 1H d.



11.76g의 알루미늄 클로라이드를 150ml 3-목 반응기에 첨가한 후, 20ml의 오르토-디클로로벤젠을 첨가했다. 실시예 3.1에서 수득한 화합물의 13.60g을 50ml의 오르토-디클로로벤젠에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 반응기 내 알루미늄 슬러리로 0℃에서 질소 하 및 교반 하에 적가했다. 색상이 갈색을 띠는 진한 오렌지색으로 변했다. 1.75g의 티에닐 클로라이드를 5ml의 오르토-디클로로벤젠에 용해시키고, 이 용액을 서서히 반응 혼합

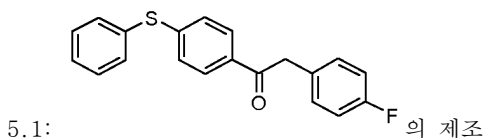
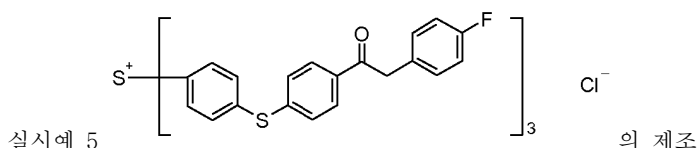
물에 첨가했다. 색상이 진한 갈색으로 변했다. 반응 온도를 15℃로 상승시키고, 혼합물을 또다른 75분 동안 교반했다. 이후, 온도를 20℃로 상승시키고, 혼합물을 또다른 2시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 얼음에 붓고, 이후, 100ml의 디클로로메탄을 첨가하고, 상들을 분리시켰다. 유기상을 물로 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 디클로로메탄을 증발시켰다. 이후, 100ml의 시클로헥산을 첨가했고, 여기서 생성물이 침전되었다. 생성물을 여과하고, 여과 케이크를 시클로헥산으로 세정하고, 건조시켜, 8.5g(64% 수율)의 소기의 화합물 2를 수득했다. 생성물은 다음 반응에 사용하기에 충분히 순수했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.01 6H d, 7.77 6H d, 7.74 3H d, 7.57 6H d, 7.44 6H d, 7.33 3H d, 6.63 3H dxd.



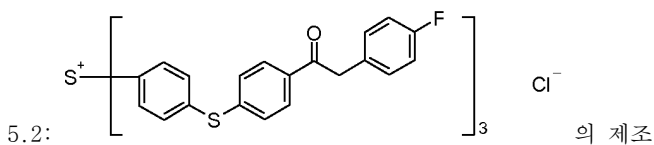
100ml 플라스크에서, 실시예 3.2에서 수득한 화합물 4.20g을 20ml의 디클로로메탄에 용해시켰다. 1.28g의 칼륨 헥사플루오로포스페이트를 20ml의 물에 용해시키고, 두 용액을 함께 혼합하고, 40분 동안 실온에서 교반했다. 상들을 분리시키고, 유기상을 물로 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 제거했다. 생성물을 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 4.4g(93% 수율)의 소기의 화합물 3을 수득했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.88 6H d, 7.7



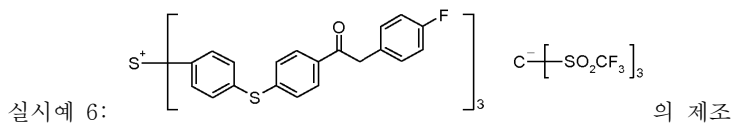
4-플루오로-페닐아세틸클로라이드 및 디페닐술파이드로부터 출발하여 실시예 3.1에 기재된 바와 같은 방법에 따라 화합물을 합성했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.86 2H d, 7.53-7.48 2H m, 7.42-7.38 3H m, 7.22-7.17 4H m, 7.02 2H dxd, 4.18 2H s.



실시예 5.1에서 수득한 화합물 및 티오닐클로라이드로부터 출발하여 실시예 3.2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 표제 화합물을 합성했다.

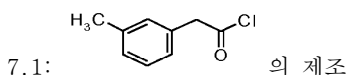
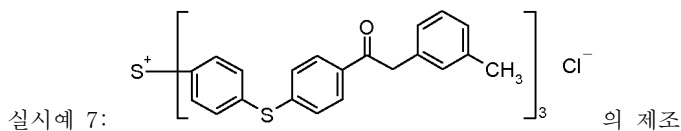
¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.00 6H d, 7.85-7.73 6H m, 7.55 6H d, 7.39 6H d, 7.18 6H d, 7.02 6H dxd, 4.25 6H s.



실시예 5.2에서 수득한 화합물 및 리튬[트리스(트리플루오로메틸술폰닐)메티드]로부터 출발하여 실시예 4에 기

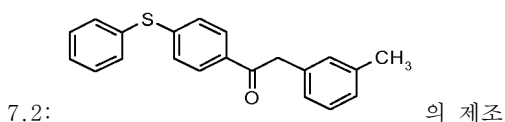
재된 바와 같은 방법에 따라 표제 화합물을 합성했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.01 6H d, 7.55 6H d, 7.42 6H d, 7.36 6H d, 7.23-7.17 6H m, 6.97 6H dxd, 4.25 6H s.



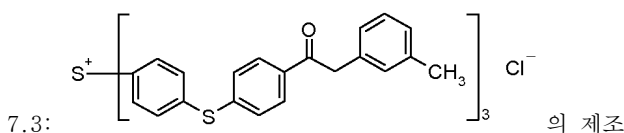
25.33g의 m-톨릴아세트산을 50ml의 톨루엔에 용해시키고, 교반 하에 50℃로 가열했다. 이후, 30g의 티오닐클로라이드를 적가했고, 여기서 HCl(기체)가 발생했다. 생성물을 감압 하에 증류시켜(1mbar에서의 70℃), 단리시켰다. 26.37g(94% 수율)의 소기의 화합물 7을 수득했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.21 1H dxd, 7.12 1H d, 7.04 1H d, 4.04 2H s, 2.33 3H s.

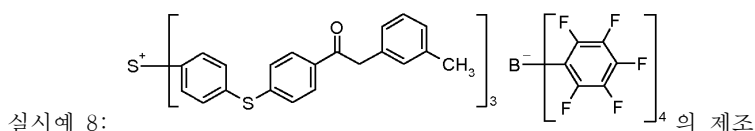


7.1에서 수득한 화합물 및 디페닐술파이드로부터 출발하여 실시예 3.1에 기재된 바와 같은 방법에 따라 실시예 7.2의 화합물을 합성했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.85 2H d, 7.50-7.45 2H m, 7.40-7.36 3H m, 7.23-7.16 3H m, 7.05-7.02 3H m, 4.16 2H s, 2.29 3H s;

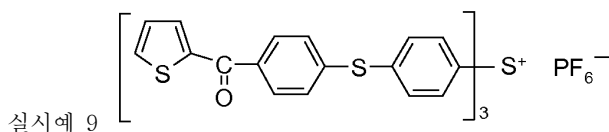


7.2에서 수득한 화합물 및 티오닐클로라이드로부터 출발하여 실시예 3.2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 표제 화합물을 합성했다. 이를 단리시킨 후, 컬럼 크로마토그래피를 수행하지 않고서, 다음 실시예 8의 화합물의 합성에 바로 사용했다.



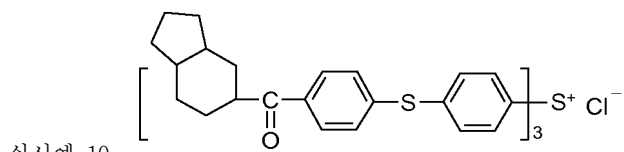
7.3에 따라 수득한 화합물 및 리튬-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트로부터 출발하여 실시예 4에 기술된 방법에 따라 표제 화합물을 합성했다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.05 6H d, 7.55 6H d, 7.31-7.19 15H m, 7.10-7.01 9H m, 4.23 6H s, 2.32 9H s.

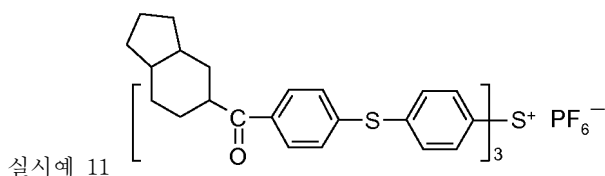


적합한 중간체를 사용하여 실시예 1.2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 화합물을 제조하고, 상응하는 중간체를

이용하여 실시예 2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 음이온 교환을 수행했다.



적합한 중간체를 사용하여 실시예 1.2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 화합물을 제조했다.



실시예 10의 화합물로부터 음이온 교환 반응(상응하는 중간체를 이용하여 실시예 2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 수행함)에 의해 화합물을 제조했다.

적용예

실시예 A1:

하기한 성분을 혼합하여 화학 증폭형 네거티브 레지스트 제형을 제조했다.

에폭시 수지 (마이크로캠(MicroChem., 미국 소재)로부터 제공된 SU-8 R 2002)
100.00부

시클로펜타논 (이비템(ibidem)) 245.00부

실시예 2의 광산 발생기 (PAG) 5.00부

상부를 미리 헥사메틸디실라잔으로 화학 처리한 실리콘 웨이퍼 상에 레지스트 제형을 스핀 코팅하고, 가열판 상 95℃에서 60초 동안 연화-베이킹(soft-bake)하여 2μm의 필름 두께를 얻었다. 이후, 우시오(Ushio)의 고압 수은 램프, HB-25106AP 및 마스크 정렬기 캐논(Canon) PLA-501F를 사용하여 V-42 및 UV-D35 필터(아사히 테크노글라스(Asahi Technoglass, 일본 소재)로부터 제공됨) 및 다중밀도(multidensity) 석영 마스크를 통해 레지스트 필름을 UV 방사선에 노광시켰다. 이후, 가열판 상 95℃에서 120초 동안 시료를 노광-후-베이킹하고, 현상시켰다. 에틸 락테이트 중에서의 60초 침지 현상 이후에 노광 이전의 두께와 동일한 레지스트 두께를 제공하기에 거의 충분한 용량(E_{1:1})을 대비 곡선 측정값으로부터 결정했다. 레지스트 제형의 감도가 높을수록 필요한 용량이 적다. 결과를 표 1에 요약했다.

표 1

PAG	E _{1:1} (mJ/cm ²)
실시예 2	213