

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0136698 (43) 공개일자 2017년12월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 9/28 (2006.01) C07F 9/09 (2006.01) C07F 9/655 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/105 (2006.01)		(71) 출원인 (주)캠이 대전광역시 유성구 테크노2로 199, 307호(용산동, 미건테크노월드1차)
(52) CPC특허분류 C07F 9/28 (2013.01) C07F 9/09 (2013.01)		(72) 발명자 김성현 대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호 김상하 대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호 (뒷면에 계속)
(21) 출원번호 10-2016-0068508		(74) 대리인 특허법인 플러스
(22) 출원일자 2016년06월02일 심사청구일자 2016년06월02일		
전체 청구항 수 : 총 10 항		
(54) 발명의 명칭 광활성 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물		

(57) 요약

본 발명은 신규한 광활성 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 광활성 화합물은 종래 광중합 개시제에 비하여 자외선을 효과적을 흡수할 수 있을 뿐 아니라 고 감도, 내열성 및 내화학적성을 구현할 수 있으며, 이를 포함하여 우수한 잔막율, 현상성 및 강도(Strength)의 구현이 가능한 광중합 개시제 조성물 및 포토레지스트 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C07F 9/6552 (2013.01)

G02B 5/223 (2013.01)

G03F 7/0007 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

(72) 발명자

허윤희

대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호

김다운

대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10063268

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 수요자 연계형 기술개발사업

연구과제명 소형성 기술개발 90% 이상 발광효율, 110% 이상 색재현율을 가지는 Cd free 양자점 컬러변환층 소재 및 화

기 여 율 40/100

주관기관 한국세라믹기술원

연구기간 2016.03.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A2015DD125

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구개발특구진흥재단

연구사업명 투자연계형 기술이전 사업화 사업

연구과제명 고품질 OLED/LCD Display 감광재용 고효율 광개시제 기술/제품 개발

기 여 율 60/100

주관기관 (주) 챔이

연구기간 2015.11.06 ~ 2016.11.05

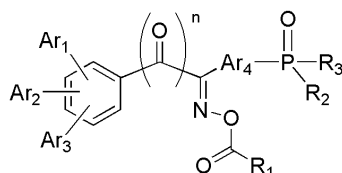
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 광활성 화합물;

[화학식 1]



[화학식 1에 있어서,

Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 수소, -SR₁₁, -NR₁₂R₁₃, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar₁ 내지 Ar₃에서 선택되는 둘은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

Ar₄는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이며;

R₁은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

R₂는 (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, R₃는 (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, 상기 R₁₄은 (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, L₁은 (C1-C30)알킬렌이며;

n은 0 또는 1의 정수이며;

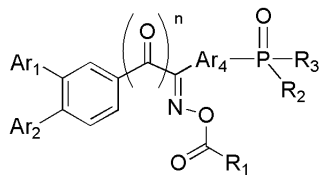
상기 Ar₁ 내지 Ar₃의 아릴, 헤테로아릴 및 고리, R₁의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, R₂ 및 R₃의 알케닐, 알키닐 또는 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 시아노, 니트로, -CR₂₄, -OR₂₁, -SR₂₂, -NR₂₁R₂₂, -C(=O)R₂₃, -C(=O)OR₂₃, -C(=O)NR₂₁R₂₂ 및 -L₂-P(=O)(OR₂₁)(OR₂₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소 (deuterium), (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 R₂₄는 할로젠이며, 상기 L₂는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이며, 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

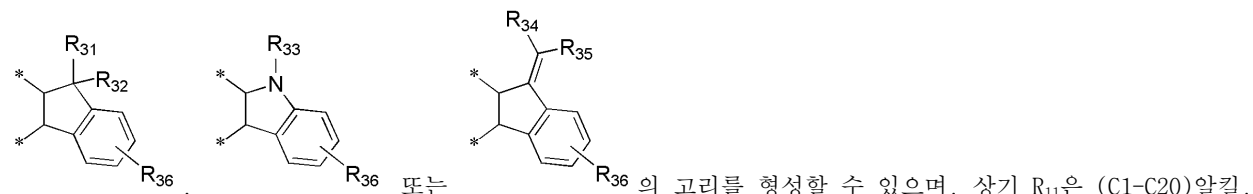
하기 화학식 2로 표시되는 광활성 화합물;

[화학식 2]



[화학식 2에 있어서,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 수소, -SR₁₁, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되거나 서로 연결되어



(C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고, 상기 R₃₁ 내지 R₃₆는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, 시아노, 니트로 또는 -L₂-P(=O)(OR₂₁)(OR₂₂)이며, 상기 L₂는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이고, 상기 R₂₁ 및 R₂₂은 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐 또는 (C2-C30)알키닐이며;

Ar₄는 단일결합 또는 (C1-C20)알킬렌이며;

n은 0 또는 1의 정수이며;

R₁은 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

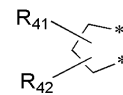
R₂는 (C2-C20)알케닐옥시 또는 (C2-C20)알키닐옥시이고, R₃는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, 상기 R₁₄은 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, L₁은 (C1-C20)알킬렌이며, 상기 고리는 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C3-C20)시클로알킬 및 (C3-C20)헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

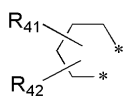
청구항 3

제1항에 있어서,

R₂는 (C2-C7)알케닐옥시, (C2-C7)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고 이고, R₃는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알키닐, (C2-C7)알케닐옥시, (C2-C7)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고,

L₁은 (C1-C7)알킬렌이고, 상기 R₁₄는 (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃는 연결되어



또는 의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립적으로 수소, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알키닐, (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬인 광활성 화합물.

청구항 4

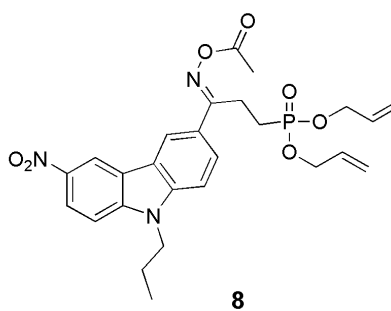
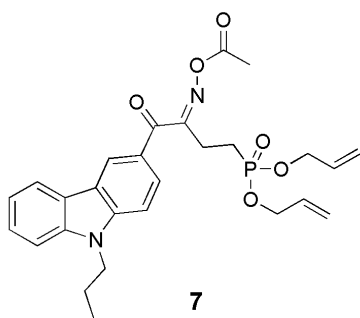
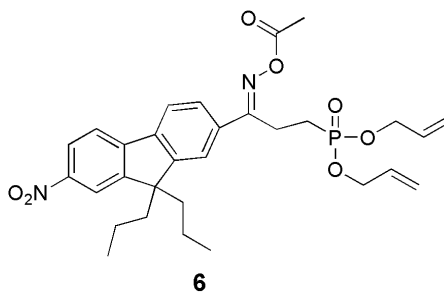
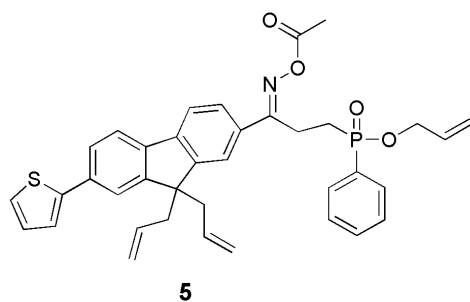
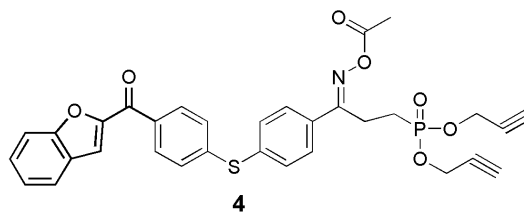
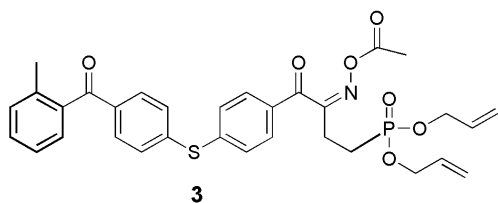
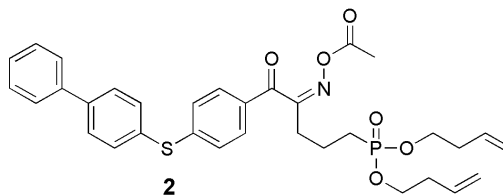
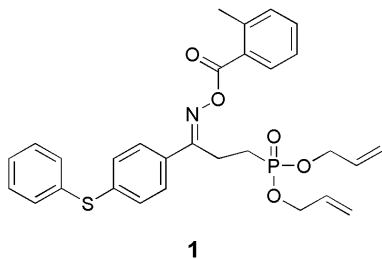
제1항에 있어서,

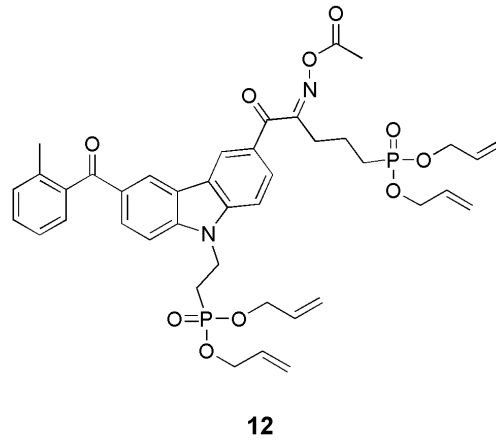
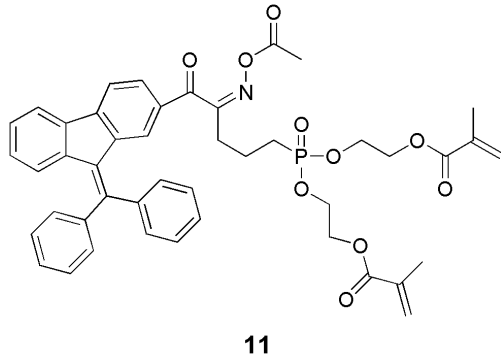
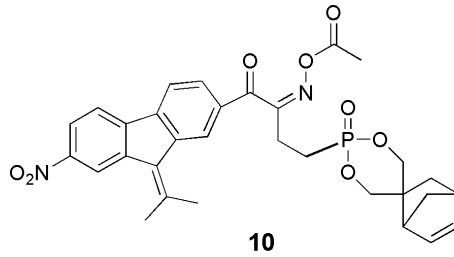
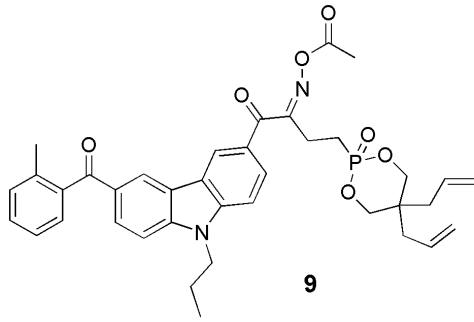
Ar₄는 (C1-C7)알킬렌인 광활성 화합물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 것인 광활성 화합물;





청구항 6

제1항에 따른 광활성 화합물을 포함하는 광중합 개시제 조성물.

청구항 7

제1항에 따른 광활성 화합물 및 색재를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 티올기 또는 실릴기를 포함하는 광중합제를 더 포함하는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 9

제7항에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는 컬러필터.

청구항 10

제7항에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는 블랙 매트릭스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광활성 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게 옥심 에스테르기와 포스포네이트기를 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 신규한 광활성 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광중합은 단량체, 올리고머 또는 중합체의 매트릭스를 광 유도하에 중합(경화)시키는 공정을 나타내며, 이 기술은 광경화 잉크, 액정 패널의 포장재, 감광성 인쇄판, 컬러필터, 포토레지스트 등에서 광범위하게 사용되고 있

다. 광중합 기술의 요점은 특정 파장을 가지는 광원의 조사하에 활성화된 광개시제를 이용하여 중합 가능한 단량체의 불포화 그룹의 중합 반응이 일어져 물질의 중합을 초래하는 것이다. 이때, 광개시제는 광중합 개시제 조성물, 포토레지스트 조성물(감광성 조성물) 등에 영향을 미치는 매우 중요한 인자이다.

[0003] 종래 광개시제에 관한 다수의 연구들과 보고들이 존재한다. 그러나 이들 광개시제는 일반적으로 낮은 광감지 활성을 가지며, 적용 가능한 광원의 타입 측면에서 심각한 한계를 가지고 있다. 또한, 이들 중 대부분은 단지 자외선 여기에 대해서만 적합하다. 예를 들면, 특허문헌 1에 개시하고 있는 아세토페논 유도체는 색특성, 용해성이 좋고 가격이 비교적 저렴하지만 충분한 감도를 내기 위해서는 고형분 중 3% 이상, 심지어 10% 이상을 사용해야 하므로 잔막물이 낮아지고, 액정 오염의 원인이 될 수 있으며, 고안료 농도의 조성물, 특히 흑색 감광성 조성물에서는 감도가 미약하여 단독으로 사용할 경우 패턴의 탈락이 심각하게 일어난다는 문제점을 가진다. 특허문헌 2에 개시하고 있는 옥심 에스테르 유도체는 색깔을 거의 띄지 않고 투과도가 높으며, 조성물 내에서 안정성과 상용성이 우수하지만 UV 광원 흡수에 효율적이지 못해 공정시간이 길어지는 문제점을 가지며, 안료의 농도가 높거나 코팅 막의 두께가 2.5 μm 이상이 되는 후막의 경화도를 충분히 만족하지 못하여 여전히 미세 패턴의 형성에 난점이 있고, 형성된 패턴이 제품에서 요구되는 CD (critical dimension)나 기계적 강도를 만족시킬 수 없었다. 특허문헌 3에 개시하고 있는 트리아진 유도체에 있어 광조사에 의해 분해되어 할로겐 라디칼을 발생시키는 할로메틸 트리아진 유도체는 상술한 광중합 개시제에 비해 UV 광원에 대한 감도가 양호한 것으로 알려져 있으나 결정성이 커서 도포 후 표면위로 석출되거나 필름 내에서 빠르게 결정화되는 경향이 있다는 단점을 가진다. 또한, 특허문헌 4에 개시하고 있는 카바졸릴 옥심 에스테르 타입 광개시제는 노광 광원으로(고압, 중간압 및 저압 수은 램프를 포함하는) 수은 램프를 사용하는 용도에 대한 요건만을 충족한다는 단점을 가진다.

[0004] 최근 환경 및 안전에 대한 인식 및 요구의 증가뿐 아니라 광중합 기술의 개발과 함께, LED(Light Emitting Diode), LDI(LCD Driver Interface) 등과 같은 저 에너지 및 장파장-출력 노광 광원에 매치시킬 수 있는 광개시제를 연구하고 개발하는 것은 실용적이면서 경제적인 중요한 의미를 갖는다.

[0005] 이를 고려하여, 본 출원인은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하고, 보다 높은 감도와 우수한 열 안정성 및 저장 안정성 등과 같은 특성을 가져 원가 절감 효과 및 산업 현장의 요구를 충족시킬 수 있는 새로운 광활성 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물을 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1)미국등록특허제4590145호
(특허문헌 0002) 2)미국등록특허제4255513호
(특허문헌 0003) 3)일본공개특허제2013-531086호
(특허문헌 0004) 4)중국공개특허제101508744호

발명의 내용

해결하려는 과제

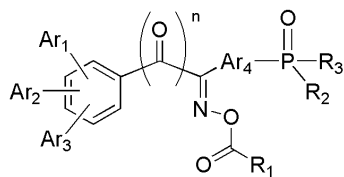
[0007] 본 발명의 목적은 종래 광중합 개시제에 비하여 보다 넓은 범위의 자외선을 효과적으로 흡수하여 현저하게 향상된 감도, 내열성 및 내화확성을 가지는 신규의 광활성 화합물을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 보다 적은 양의 사용으로도 잔막율, 현상성 및 강도(Strength) 등의 우수한 물성의 구현이 가능한 광중합 개시제 조성물 및 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1 로 표시되는 신규한 광활성 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [화학식 1에 있어서,

[0013] Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 수소, -SR₁₁, -NR₁₂R₁₃, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar₁ 내지 Ar₃에서 선택되는 둘은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R₁₁ 내지 R₁₃ 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[0014] Ar₄는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이며;

[0015] R₁ 은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

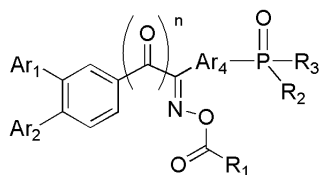
[0016] R₂ 는 (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, R₃ 는 (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, 상기 R₁₄은 (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, L₁은 (C1-C30)알킬렌이며;

[0017] n은 0 또는 1의 정수이며;

[0018] 상기 Ar₁ 내지 Ar₃의 아릴, 헤테로아릴 및 고리, R₁ 의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, R₂ 및 R₃의 알케닐, 알키닐 또는 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 시아노, 니트로, -CR₂₄, -OR₂₁, -SR₂₂, -NR₂₁R₂₂, -C(=O)R₂₃, -C(=O)OR₂₃, -C(=O)NR₂₁R₂₂ 및 -L₂-P(=O)(OR₂₁)(OR₂₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소 (deuterium), (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C3-C30)시클로알킬(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 R₂₄는 할로젠이며, 상기 L₂는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이며, 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 광활성 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

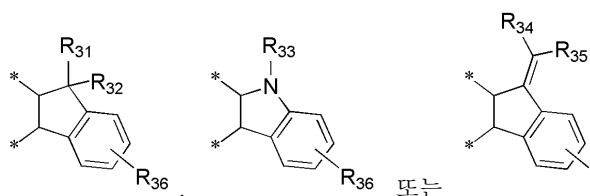
[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] [화학식 2에 있어서,

[0023] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 수소, -SR₁₁, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되거나 서로 연결되어



, 또는 의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R_{11} 은 (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고, 상기 R_{31} 내지 R_{36} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, 시아노, 니트로 또는 $-L_2-P(=O)(OR_{21})(OR_{22})$ 이며, 상기 L_2 는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이고, 상기 R_{21} 및 R_{22} 은 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐 또는 (C2-C30)알킬닐이며;

[0024] Ar_4 는 단일결합 또는 (C1-C20)알킬렌이며;

[0025] n 은 0 또는 1의 정수이며;

[0026] R_1 은 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

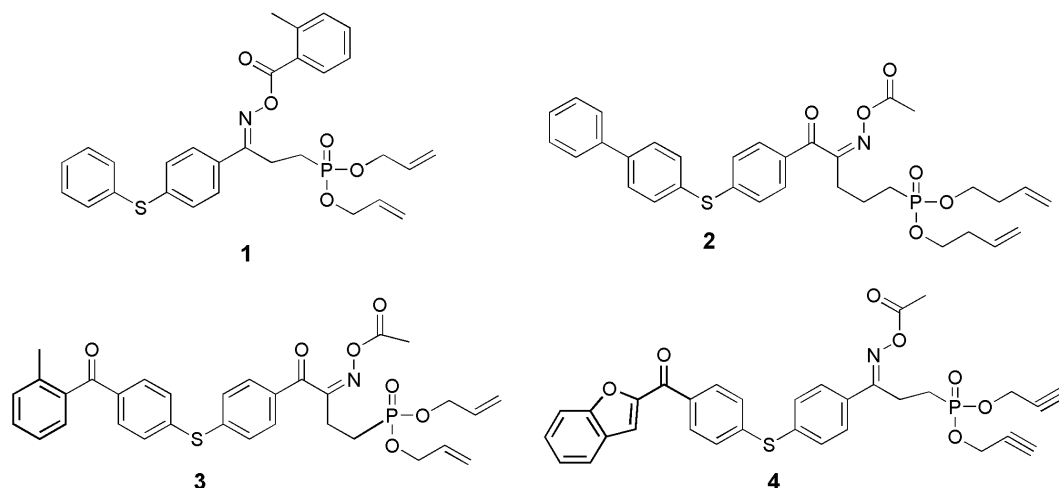
[0027] R_2 는 (C2-C20)알케닐옥시 또는 (C2-C20)알킬닐옥시이고, R_3 는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알킬닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알킬닐옥시 또는 $-O-L_1-OC(=O)-R_{14}$ 이고, 상기 R_{14} 은 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알킬닐이며, 상기 R_2 및 R_3 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, L_1 은 (C1-C20)알킬렌이며, 상기 고리는 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알킬닐, (C3-C20)시클로알킬 및 (C3-C20)헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물의 상기 R_2 는 (C2-C7)알케닐옥시, (C2-C7)알킬닐옥시 또는 $-O-L_1-OC(=O)-R_{14}$ 이고, R_3 는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알킬닐, (C2-C7)알케닐옥시, (C2-C7)알킬닐옥시 또는 $-O-L_1-OC(=O)-R_{14}$ 이고, L_1 은 (C1-C7)알킬렌이고, 상기 R_{14} 는 (C2-C7)알케닐, (C2-

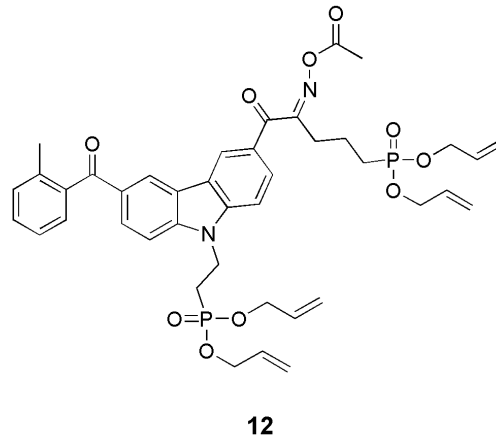
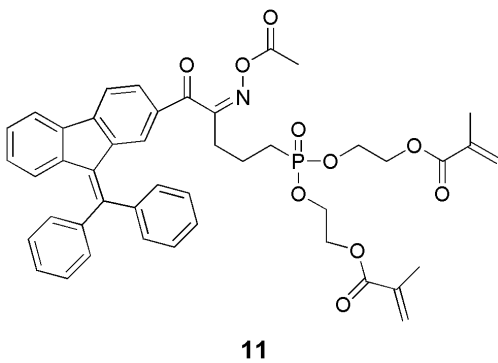
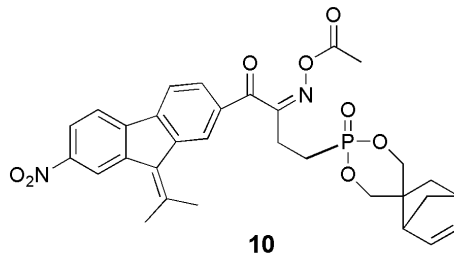
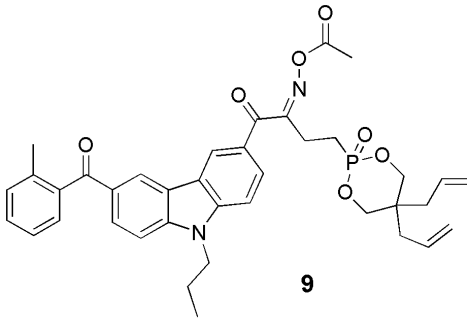
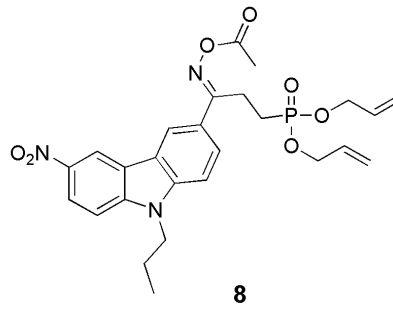
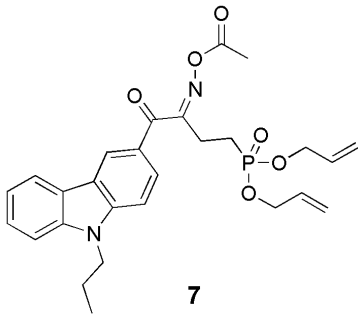
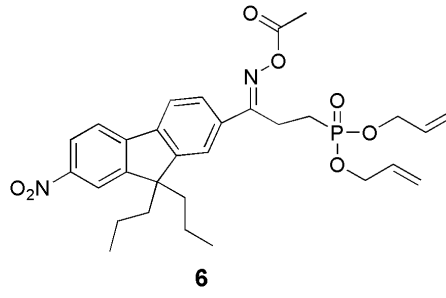
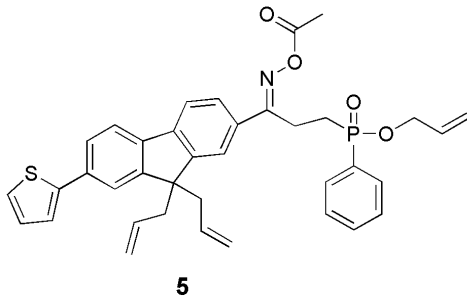
C7)알킬닐이며, 상기 R_2 및 R_3 는 연결되어 의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 수소, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알킬닐, (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물의 Ar_4 는 (C1-C7)알킬렌일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물은 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0031]



본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 광활성 화합물을 포함하는 광중합 개시제 조성물 및 포토레지스트 조성물을 제공한다. 특히, 저 에너지 및 장파장 출력을 갖는 LED, LDI 등과 같은 노광 광원에 대한 매우 높은 감도를 가져 상업적으로 그 활용이 기대된다.

또한, 본 발명은 상술한 광활성 화합물을 사용하여 자외선을 효율적으로 흡수하고 높은 감도로 우수한 잔막물, 기계적 강도, 내열성, 내화학성 및 내현상성 등을 컬러필터 또는 블랙 매트릭스를 제공할 수 있다. 특히 광학적 밀도를 맞추기 위해 고함량의 색제를 사용하는 블랙 매트릭스의 경우에도 소량의 사용으로도 동일 노광량 대비 높은 감도를 보여, 보다 향상된 물리적 특성을 구현할 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 광활성 화합물은 넓은 범위의 자외선 광원에 대하여 높은 감도를 가지며, 특히 LED, LDI 등과 같은 노광 광원에 대한 매우 높은 감도를 나타낼 수 있으며, 높은 용해성과 색제, 다기능 모노머(multi functional monomer) 또는 바인더 수지 등과의 향상된 상용성을 가질 수 있으며, 높은 열 안정성으로 인해 노광 및 포스트베이킹 공정 등에서 발생하는 아웃개싱을 효과적으로 억제하여 불량률을 최소화 할 수 있다는 장점을 가진다.

[0037] 본 발명에 따른 높은 감도를 가지는 광활성 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물은 빛을 조사함으로써 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물의 중합 및 경화 반응의 속도를 현저하게 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 치환체의 종류에 따라 중합 및 경화 반응 속도를 적절하게 조절하여, 목적하는 물성을 구현 할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 낮은 노광량으로도 우수한 반응성을 구현할 수 있으므로, 고함량의 색제를 사용해야 하는 블랙 매트릭스의 경우에도 현저하게 향상된 잔막율, 기계적 강도, 내열성, 내화학적 및 내현상성 등의 물성을 나타낼 수 있으며, 티올기, 실릴기 등의 반응성기를 포함하는 광증감제와의 추가 반응을 일으켜 보다 향상된 잔막율, 기계적 강도, 내열성, 내화학적 및 내현상성 등의 나타낼 수 있다.

[0039] 따라서, 본 발명에 따른 광활성 화합물은 액정표시소자의 컬럼 스페이서, 오버코트, 패시베이션 재료 등의 경화에 유리할 뿐 아니라 고온 공정 특성에도 유리하다는 장점을 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

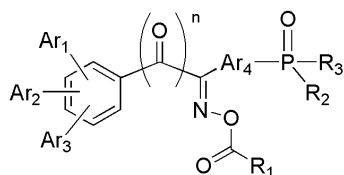
[0040] 본 발명에 따른 신규한 광활성 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0041] 본 발명에 따른 광활성 화합물은 불포화기를 포함하는 포스포네이트기를 가짐으로써, 우수한 감도를 가지며, 높은 열 안정성으로 인해 노광 및 포스트베이킹 공정 등에서 발생하는 아웃개싱을 효과적으로 억제하여 오염된 폐기물의 생성을 최소화 할 수 있어 높은 순도의 감광재를 제공할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 따른 광활성 화합물은 광개시제 조성물, 포토레지스트(감광재) 조성물 등에 추가되는 첨가제와의 상용성 및 용매에 대한 용해도가 우수하다.

[0043] 본 발명에 따른 광활성 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0044] [화학식 1]



[0045]

[0046] [화학식 1에 있어서,

[0047] Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 수소, -SR₁₁, -NR₁₂R₁₃, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar₁ 내지 Ar₃에서 선택되는 둘은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R₁₁ 내지 R₁₃ 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[0048] Ar₄는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이며;

[0049] R₁ 은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0050] R₂ 는 (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, R₃ 는 (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, 상기 R₁₄은 (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃ 는 서로 연결되어 고리를

형성할 수 있으며, L_1 은 (C1-C30)알킬렌이며;

[0051] n 은 0 또는 1의 정수이며;

[0052] 상기 Ar_1 내지 Ar_3 의 아릴, 헤테로아릴 및 고리, R_1 의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, R_2 및 R_3 의 알케닐, 알키닐 또는 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 시아노, 니트로, $-CR_{24}$, $-OR_{21}$, $-SR_{22}$, $-NR_{21}R_{22}$, $-C(=O)R_{23}$, $-C(=O)OR_{23}$, $-C(=O)NR_{21}R_{22}$ 및 $-L_2-P(=O)(OR_{21})(OR_{22})$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소 (deuterium), (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 R_{24} 는 할로젠이며, 상기 L_2 는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이며, 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0053] 본 발명에 따른 광활성 화합물은 넓은 범위의 자외선을 효과적으로 흡수하여 라디칼을 생성하는 효율이 우수하고, 각종 불포화기를 가지는 중합성 화합물의 중합 및 경화 반응에 효율적인 개시제로 작용하여 반응 속도 및 감도 등을 적절하게 조절할 수 있을 뿐 아니라 이로부터 제조되는 광감재의 잔막율, 기계적 강도, 내열성, 내화학적 및 내현상성 등의 물성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0054] 이때, 상기 광감재는 TFT LCD 컬러필터 제조용 안료분산형 감광재, TFT LCD 및 유기발광다이오드 등의 블랙 매트릭스 형성용 감광재, 오버코트층 형성용 감광재, 컬러 스페이서 감광재, 컬러필터 감광재, 유기절연막용 감광재 및 인쇄배선반용 감광재 등 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명의 용어 "단일결합"은 직접결합을 의미하며, 본 발명의 용어 "알킬", "알콕시" 및 그 외 "알킬"부분을 포함하는 모든 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하는 탄화수소 라디칼을 의미하는 것일 수 있다. 이때, 상기 알킬은 바람직하게는 (C1-C20)알킬 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, n -프로필, i -프로필, n -부틸, i -부틸, s -부틸, t -부틸, n -펜틸, i -펜틸, s -펜틸, n -헥실, i -헥실, s -헥실, n -헵틸 등에서 선택되는 저급 탄화수소 라디칼 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 또한, 용어 "알케닐"은 이중결합을 하나 이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄 형태의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 구체적인 예로 에테닐, 프로프-1-엔-1-일, 프로프-1-엔-2-일, 프로프-2-엔-1-일, 프로프-2-엔-2-일, 부트-1-엔-1-일, 부트-1-엔-2-일, 2-메틸-프로프-1-엔-1-일, 부트-2-엔-1-일, 부트-2-엔-2-일, 부타-1,3-디엔-1-일, 부타-1,3-디엔-2-일 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 용어 "알키닐"은 삼중결합을 하나 이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄 형태의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 구체적인 예로 에티닐, 프로프-1-인-1-일, 프로프-2-인-1-일, 부트-1-인-1-일, 부트-1-인-3-일 또는 부트-3-인-1-일 등에서 선택되는 단쇄의 탄화수소 라디칼 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명의 용어 "시클로알킬"은 3 내지 9개의 탄소 원자의 완전히 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리를 의미하는 것일 수 있으며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함하는 것일 수 있다. 또한 용어 "헤테로시클로알킬"은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 비방향족 라디칼일 수 있다.

[0058] 또한 본 발명의 용어 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 테페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 본 발명의 용어 "헤테로아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티

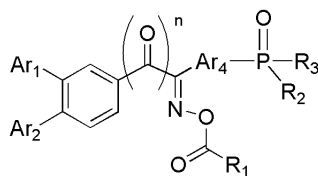
아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 또한, 본 발명의 용어 "알킬렌" 또는 "알케닐렌"은 (C1-C20)알킬 또는 (C2-C20)알케닐로부터 각각 1개의 수소원자를 제거한 후 남아있는 2가의 잔기를 의미하는 것으로, 바람직하게는 C2 내지 C7의 탄소수를 가지는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 본 발명의 용어 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도를 의미한다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물은 저온 저장 안정성이 우수하고, 감광재 제조시 흠(fume) 발생 등의 오염된 폐기물을 생성하지 않기 위한 측면에서, 하기 화학식 2로 표시되는 광활성 화합물 일 수 있다.

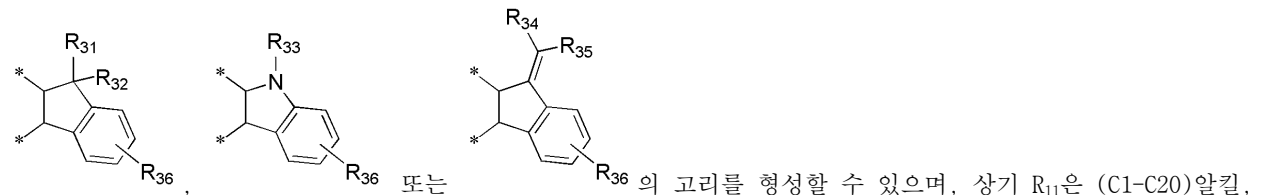
[0063] [화학식 2]



[0064]

[0065] [화학식 2에 있어서,

[0066] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 수소, -SR₁₁, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되거나 서로 연결되어



(C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고, 상기 R₃₁ 내지 R₃₆는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, 시아노, 니트로 또는 -L₂-P(=O)(OR₂₁)(OR₂₂)이며, 상기 L₂는 단일결합 또는 (C1-C30)알킬렌이고, 상기 R₂₁ 및 R₂₂은 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐 또는 (C2-C30)알키닐이며;

[0067] Ar₄는 단일결합 또는 (C1-C20)알킬렌이며;

[0068] n은 0 또는 1의 정수이며;

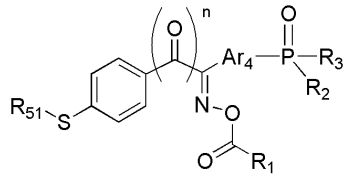
[0069] R₁은 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

[0070] R₂는 (C2-C20)알케닐옥시 또는 (C2-C20)알키닐옥시이고, R₃는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, 상기 R₁₄은 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, L₁은 (C1-C20)알킬렌이며, 상기 고리는 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C3-C20)시클로알킬 및 (C3-C20)헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0071] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물은 옥심 에스테르기와 특정의 불포화기를 포함하는 포스포네이트기를 가짐으로써, 저 에너지, 장파장-출력 노광 광원하에서도 높은 감도를 구현할 수 있으며, 티올기, 실릴기 등의 반응성 치환기를 가지는 광증감제와 반응하여 현저하게 향상된 감도로 기판에 대한 높은 밀착성 및 높은 강도를 가지는 미세 패턴의 형성이 가능하다.

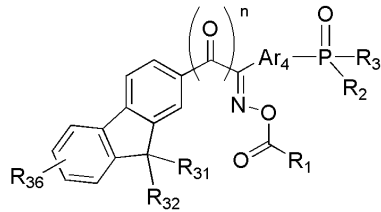
[0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물은 구체적으로 하기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] [화학식 3]



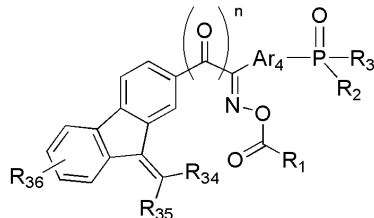
[0074]

[0075] [화학식 4]



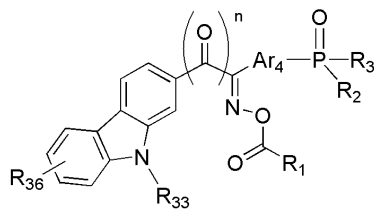
[0076]

[0077] [화학식 5]



[0078]

[0079] [화학식 6]



[0080]

[0081] [화학식 3 내지 6에 있어서,

[0082] Ar₄는 단일결합 또는 (C1-C7)알킬렌이며;

[0083] R₁ 은 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

[0084] R₂ 는 (C2-C20)알케닐옥시 또는 (C2-C20)알키닐옥시이고, R₃ 는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, 상기 R₁₄은 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐이며, 상기 R₂ 및 R₃ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, L₁은 (C1-C20)알킬렌이며, 상기 고리는 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C3-C20)시클로알킬 및 (C3-C20)헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

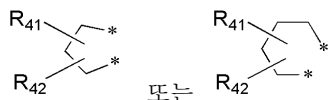
[0085] n은 0 또는 1의 정수이며;

[0086] R₃₁ 내지 R₃₆는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, 시아노, 니트로 또는 -L₂-P(=O)(OR₂₁)(OR₂₂)이며, 상기 L₂는 단일결합 또는 (C1-

C30)알킬렌이고, 상기 R₂₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐 또는 (C2-C30)알키닐이고;

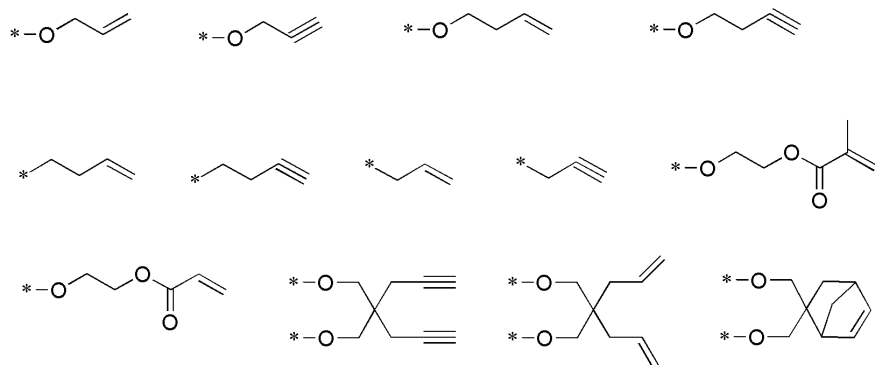
R₅₁은 (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이다.]

본 발명의 일 실시예에 따른 광활성 화합물의 R₂는 (C2-C7)알케닐옥시, (C2-C7)알킬닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고 이고, R₃는 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알킬닐, (C2-C7)알케닐옥시, (C2-C7)알킬닐옥시 또는 -O-L₁-OC(=O)-R₁₄이고, L₁은 (C1-C7)알킬렌이고, 상기 R₁₄는 (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알



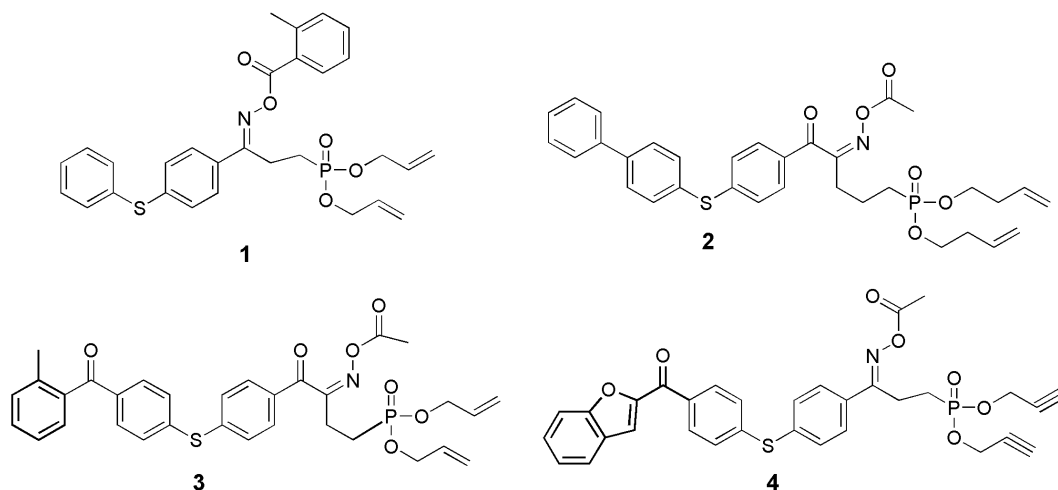
키랄이며, 상기 R₂ 및 R₃ 는 연결되어  또는  의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 R₄₁ 및 R₄₂ 는 각각 독립적으로 수소, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알킬닐, (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬일 수 있으며, 상기 R₄₁ 및 R₄₂ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 이때, 상기 고리는 (C3-C30)시클로알킬 및 (C3-C30)헤테로시클로알킬에서 선택되는 하나일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

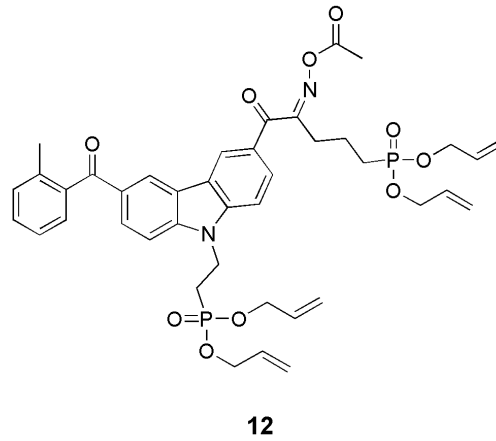
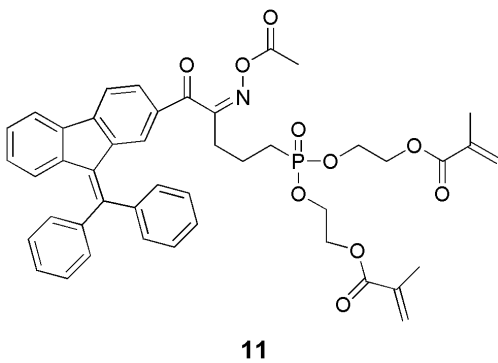
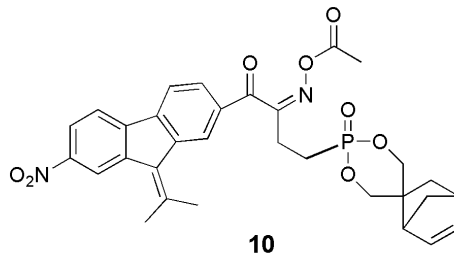
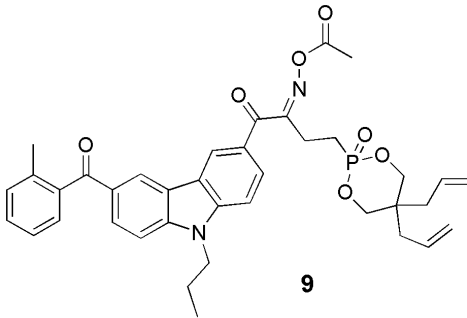
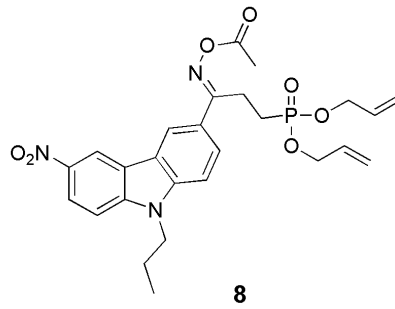
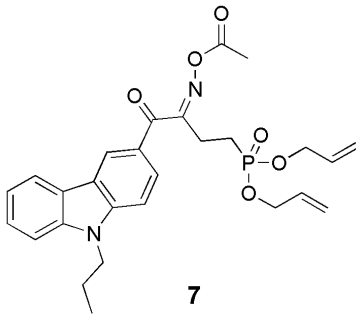
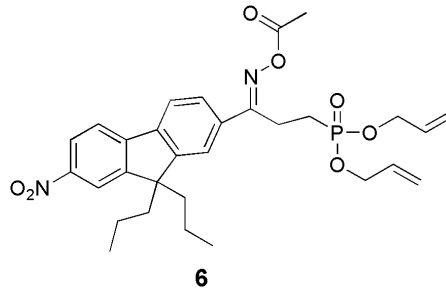
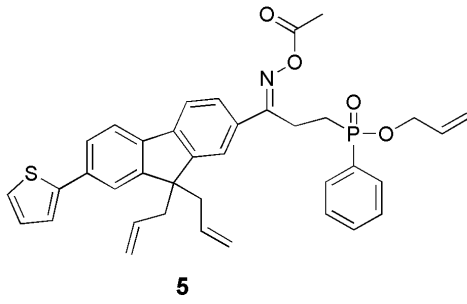
또한, 상기 R₃의 위치에 치환 가능한 치환체는 제한되지는 않으나 티올기, 실릴기 등을 포함하는 광증감제와 함께 사용함으로써, 우수한 감도로 고순도의 광감재 및 미세 패턴의 형성이 가능한 측면에서 바람직하게 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 하기 구조에서 선택될 수 있다.



또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 광활성 화합물은 적은 양으로도 광중합 개시제로써 충분한 감도를 구현할 수 있어 액정의 오염원을 최소화하여 패턴의 잔막을 향상시킬 뿐 아니라 조성물 제조 시 다른 원재료의 가용 폭을 높일 수 있다는 장점을 가지는 측면에서, Ar₄가 (C1-C7)알킬렌인 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 광활성 화합물은 보다 바람직하게, 소량의 사용으로도 저 에너지 및 장파장 출력을 갖는 광원하에서도 매우 높은 감도를 가지기 위한 측면에서, 하기 구조에서 선택되는 것 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.





본 발명에 따른 광활성 화합물은 UV광원 흡수율을 현저하게 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 치환기 변화에 따라 포토레지스트의 조성물의 패턴 특성 조절과 내열성 및 내화학적 등의 박막 물성 조절이 용이하다. 즉, 본 발명에 따른 포토레지스트의 조성물은 블랙 매트릭스, 컬러필터, 컬럼스페이스, 유기절연막, 오버코트용 포토레지스트 조성물 등에 적용 가능하며, 특히 고함량의 색제를 필요로 하는 블랙 매트릭스에 효과적으로 적용될 수 있다.

본 발명은 상기 광활성 화합물을 포함하는 광중합 개시제 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 광활성 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

본 발명에 따른 포토레지스트(감광재) 조성물은 바인더 수지, 색재 및 본 발명에 따른 광활성 화합물을 포함하며, 상기 광활성 화합물을 전체 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 0.01 내지 15 중량%로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%로 포함되는 것이 광 개시 후 분해

되는 부산물에 의한 오염을 최소화 할 수 있어 좋다.

[0100]

상기 바인더 수지는 당해 기술분야에서 공지된 것이라면 한정되지는 않으나 본 발명에 따른 상기 광활성 화합물과의 높은 혼화도를 가지는 측면에서 평균 분자량 2,000 내지 300,000 g/mol, 분산도는 1.0 내지 10.0 범위의 아크릴 중합체, 노볼락 수지 등을 사용할 수 있다. 이때, 상기 아크릴 중합체는 하기 단량체들을 포함하는 단량체들의 공중합체 일 수 있으며, 단량체는 이에 한정되는 것은 아니나, 이의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산무수물, 말레익산모노알킬 에스터, 모노알킬 이타코네이트, 모노알킬 푸말레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, 3-메틸 옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 3-에틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, ?-메틸스티렌, 아세톡시스티렌, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-부틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴 아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 일 수 있으며, 상기 노볼락 수지는 페놀계 화합물과 알데히드계 화합물을 부가축합 반응시켜 얻어지는 것일 수 있으며, 상기 페놀계 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 구체적인 예로는 페놀, o-, m-, 및 p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 2-t-부틸페놀, 3-t-부틸페놀, 4-t-부틸페놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 4-에틸페놀, 3-메틸-6-t-부틸페놀, 4-메틸-2-t-부틸페놀, 2-나프톨, 1,3-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합된 것 일 수 있으며, 상기 알데히드계 화합물 또한 특별히 제한되지 않으며, 구체적인 예로는 포름알데히드, p-포름알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 페닐알데히드, α- 및 β-페닐프로필알데히드, 벤즈알데히드, o-, m- 및 p-히드록시벤즈알데히드, o- 및 p-메틸벤즈알데히드, 글루타르알데히드, 글리옥살 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합된 것 일 수 있으며, 바람직하게는 벤질(메타)아크릴레이트 및 메타아크릴산의 공중합체인 것이 좋다.

[0101]

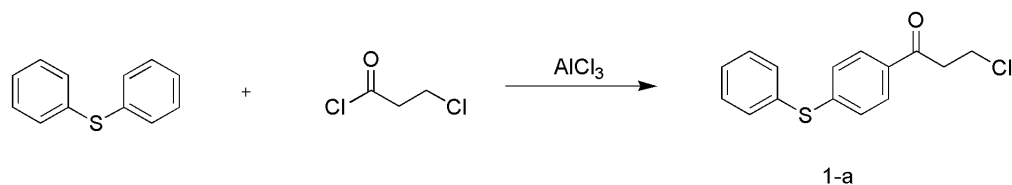
상기 색재는 당해 기술분야에서 공지된 것이라면 한정되지는 않으나, 이의 구체적인 예로는 수용성 아조 안료, 불용성 아조 안료, 프타로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌리논 안료, 이소인돌린 안료, 페리렌 안료, 페리논 안료, 디옥사진 안료, 안트라퀴논 안료, 디안트라퀴논 안료, 안트라피리미딘 안료, 안탄트론(anthanthrone) 안료, 인단트론(indanthrone) 안료, 프라반트론 안료, 피란트론(pyranthrone) 안료, 디케토피로로피롤 안료 등을 들 수 있다. 상기 무기 안료는 금속 산화물이나 금속 착염 등의 금속 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는 철, 코발트, 알루미늄, 카드뮴, 납, 구리, 티탄, 마그네슘, 크롬, 아연, 안티몬 등의 금속의 산화물 또는 복합 금속 산화물, 카본블랙 등을 들 수 있다. 특히, 상기 유기 안료 및 무기 안료는 색지수(The Society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트로 분류되어 있는 화합물을 사용할 수 있고, 보다 구체적인 예로는 C.I. 피그먼트 옐로우 13, 20, 24, 31, 53, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 180 및 185; C.I. 피그먼트 오렌지 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65 및 71; C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 176, 177, 180, 192, 208, 215, 216, 224, 242, 254, 255 및 264; C.I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37 및 38; C.I. 피그먼트 블루 15(15:3, 15:4, 15:6등), 21, 28, 60, 64 및 76; C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 15, 25, 36, 47 및 58; C.I. 피그먼트 브라운 28; C.I. 피그먼트 블랙 1 및 7, Lactam Black, 등 색지수(C.I.) 번호의 안료를 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 색재는 분산액의 형태로 사용될 수 있으며, 이때 색재 분산액을 형성하는 용매로는 에틸렌글리콜 아세테이트, 에틸셀로솔브, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 에틸락테이트, 폴리에틸렌글리콜, 사이클로헥산, 프로필렌글리콜 메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트 등을 사용할 수 있으며, 상기 색재 분산액은 전체 중량 100중량%를 기준으로 고형분 색재 함량이 0.1 내지 30 중량%로 혼합된 것이 좋다.

[0102]

본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 포함하는 광증감제를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 광 증감제는 티올기, 실릴기 등의 반응성 치환체를 가지는 것이 바람직하며, 이들을 포함하는 광증감제는 본 발명에 따른 광활성 화합물과 급격하게 반응하여 현저하게 향상된 광에 대한 감도를 구현할 수 있을 뿐 아니라 이를 이용하여 제조된 컬러필터, 블랙 매트릭스 등의 잔막을 및 현상성을 월등하게 향상시킬 수 있어 좋다.

- [0103] 본 발명에 따른 광활성 화합물과 높은 반응성을 가지는 상기 광증감제는 티올기, 실릴기 등을 포함하는 것이라면 한정되지 않으며, 이의 비 한정적인 일례로 펜타에리스리톨 테트라키스 티오글리콜레이트(pentaerythritol tetrakis thioglycolate), 펜타에리스리톨 테트라키스 티오프로피오네이트(pentaerythritol tetrakis thiopropionate) 및 펜타에리스리톨 테트라키스 3-메르캅토부틸레이트[Pentaerythritol tetrakis (3-mercapto butylate) 등의 티올기를 포함하는 광증감제; 에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광활성 화합물은 티올기 또는 실릴기 등의 반응성 치환체와 하이드로실릴레이션(Hydrosilylation) 반응, 티올-올레핀 첨가(Tiol-olefin addition)반응, 티올-아세틸렌 첨가(Tiol-acetylene addition)반응 등을 일으킬 수 있다.
- [0104] 또한, 이는 포토레지스트 조성물 100 중량%를 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 혼합될 시, 본 발명에 따른 광활성 화합물과의 반응으로 인해 최적의 감도를 구현할 수 있어 좋다.
- [0105] 또한, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 색재, 광활성 화합물, 바인더 수지 및 반응성기(티올기, 실릴기 등)를 포함하는 광증감제 이외 용매, 접착보조제, 열중합 금지제, 레벨링제, 소포제 등에서 선택되는 하나 이상의 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 용매로는 바인더 수지, 본 발명에 따른 광중합 개시제 및 추가 첨가제와의 상용성을 고려하여 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트(PGMEP), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸 에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 용매를 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 상기 접착보조제는 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적인 예로는 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)메틸디에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)디메틸메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-메타크릴 옥시프로필 트리메톡시실란 및 아미노프로필트리메톡시 실란 등이 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0108] 또한 당업계에서 상용으로 사용되는 추가 첨가제로 하이드로퀴논, 알킬에테르 등의 치환기를 갖는 하이드로퀴논류, 부틸카테콜 등의 알킬에테르 등의 치환기를 갖는 카테콜류, 피로갈롤류, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘옥시라디칼 등의 라디칼 보충제, 티오페놀류, β -나프틸아민류 및 β -나프톨류 등에서 선택되는 하나 이상의 열중합 금지제; BM Chemie사의 BM-1000, BM-1100 등. 다이 닛폰 잉키 가가꾸 고교(주)사의 메카 팩 F 142D, 동 F 172, 동 F 173, 동 F 183 등, 스미토모 스리엠(주)사의 프로라드 FC-135, 동 FC-170C, 동 FC-430, 동 FC-431 등, 아사히 그라스(주)사의 사프론 동 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동S-145 등, 도레이 실리콘(주)사의 SH-28PA, 동-190, 동-193, SZ-6032, SF-8428 등, 의 시판품의 레벨링제 등을 더 혼합하여 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0110] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다. 하기 모든 화합물 실시예는 글로브 박스 또는 슐랭크 관(schlenk line)을 이용하여 비활성 아르곤 또는 질소 분위기 하에서 수행 하였으며, 생성물은 양성자 핵자기 공명 분광법(^1H Nuclear Magnetic Resonance, NMR)를 이용하여 분석하였다.
- [0111] (실시예 1) 화합물1의 제조

[0112] 단계1. 화합물 1-a 의 제조

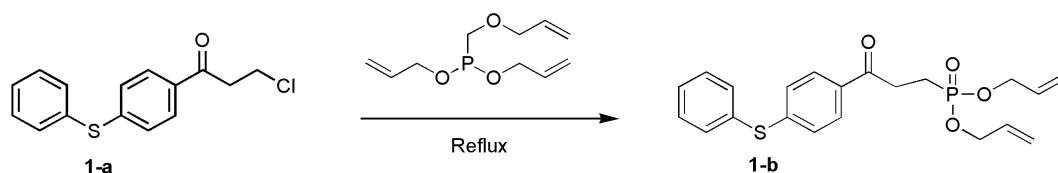


[0113]

[0114] 디페닐설파 20.0g(107.37mmol), 3-클로로프로판일클로라이드 16.36g(128.84mmol)을 디클로로메탄 200ml에 녹인 후 염화알루미늄 14.46g(128.84mmol)을 0℃에서 천천히 나누어 첨가하였다. 0℃에서 2시간 동안 교반시킨 후 상온에서 2시간 더 교반하였다. 상기 반응물을 얼음 증류수 400ml에 천천히 부어주며 반응을 종료 후 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:10)로 정제하여 화합물 1-a 22.0g(수율 74%)를 얻었다

[0115] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 2.32(2H,t), 3.41(2H,t), 7.15-7.24(3H,m), 7.40-7.45(2H,d), 7.51-7.55(2H,d), 7.72-7.78(2H,d)

[0117] 단계 2. 화합물 1-b의 제조

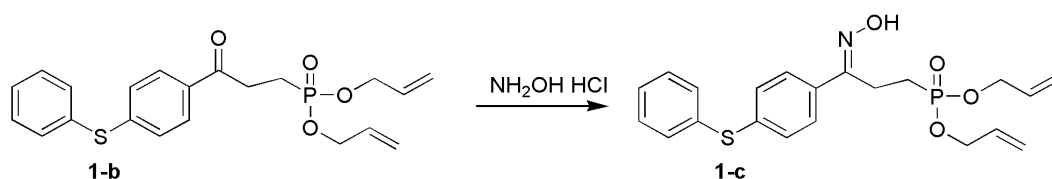


[0118]

[0119] 알릴알콜 11.96g(205.94mmol)과 트리에틸아민 20.84g(205.94mmol)을 질소분위기 하에서 디클로로메탄 150ml에 용해시키고 0℃로 유지한 다음, 삼염화인 8.93g(65.03mmol)를 디클로로메탄 50ml에 희석하여 천천히 적가한 다음 1시간 상온에서 교반하였다. 반응물을 여과지를 사용하여 침전물과 여과액으로 분리한다. 여과액을 에틸아세테이트로 희석하여 증류수로 수세를 하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 디메틸아세트아마이드 20ml로 용해시키고 상기 단계 1에서 제조된 1-a 15.0g(54.19mmol)을 투입하였다. 반응물을 110℃로 승온하여 12시간 동안 환류교반하였다. 증류수 100ml에 천천히 부어주며 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 200ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:4)로 정제하여 화합물 1-b 16.55g(수율 54%)를 얻었다.

[0120] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 2.28-2.35(4H,m), 4.16-4.25(4H,m), 5.10-5.15(2H,d), 5.23-5.31(2H,d), 5.87-5.99(2H,m), 7.13-7.23(3H,m), 7.37-7.45(2H,d), 7.50-7.57(2H,d), 7.70-7.75(2H,d)

[0122] 단계 3. 화합물 1-c의 제조



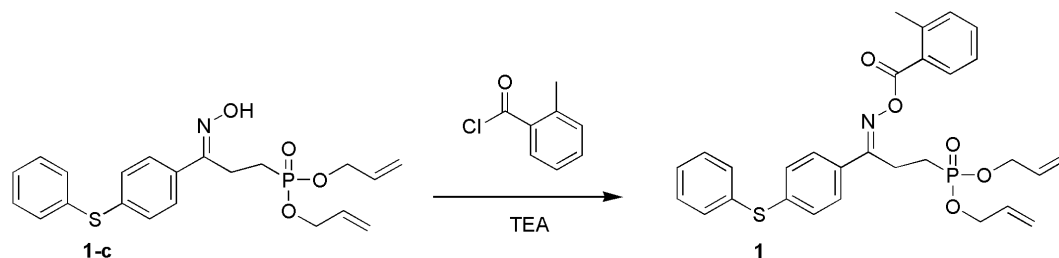
[0123]

[0124] 상기 단계 2에서 제조된 1-b 10.0g(24.84mmol)을 질소분위기 하에서 디메틸아세트아마이드 100ml로 용해시키고 히드록시아민 히드로클로라이드 2.59g(37.27mmol)를 적가하였다. 반응물을 승온하여 70℃에서 2시간 동안 교반 후 상온으로 냉각하였다. 반응물을 증류수 200ml에 천천히 부어주며 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 200ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후

무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 화합물 1-c 7.46g(72%)을 얻었다.

[0125] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 2.22-2.32(4H,m), 4.17-4.27(4H,m), 5.11-5.15(2H,d), 5.25-5.33(2H,d), 5.85-5.98(2H,m), 7.11-7.22(3H,m), 7.37-7.43(2H,d), 7.52-7.57(2H,d), 7.74-7.79(2H,d), 11.02-11.15(1H,s)

[0127] 단계 4. 화합물 1의 제조



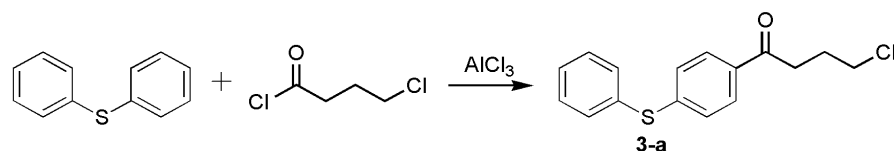
[0128]

[0129] 상기 단계3에서 제조된 1-c, 트리에틸아민 1.82g(17.96mmol)을 디클로로메탄 50ml에 녹인 후 혼합물을 0℃로 냉각하였다. 2-메틸벤조일클로라이드 2.77g(17.96mmol)을 디클로로메탄 10ml에 희석하여 천천히 적가하였다. 0℃에서 1시간 동안 교반시킨 후 상온에서 2시간 더 교반하였다. 상기 반응물을 얼음 증류수 100ml에 천천히 부어주며 반응을 종료 후 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:4)로 정제하여 화합물 1 4.36g(수율68%)를 얻었다.

[0130] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 2.20-2.35(7H,m), 4.18-4.26(4H,m), 5.15-5.21(2H,d), 5.28-5.37(2H,d), 5.91-6.05(2H,m), 7.15-7.28(4H,m), 7.35-7.46(3H,m), 7.55-7.62(3H,m), 7.78-7.85(2H,d), 8.15-8.22(1H,d)

[0132] (실시예 2) 화합물 3의 제조

[0133] 단계1. 화합물 3-a의 제조

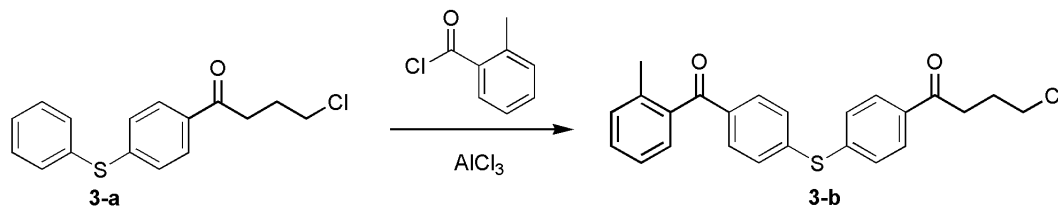


[0134]

[0135] 디페닐설파인20.0g(107.37mmol), 3-클로로부탄일클로라이드 18.17g(128.84mmol)을 디클로로메탄 200ml에 녹인 후 염화알루미늄 14.46g(128.84mmol)을 0℃에서 천천히 나누어 첨가하였다. 0℃에서 2시간 동안 교반시킨 후 상온에서 2시간 더 교반하였다. 상기 반응물을 얼음 증류수 200ml에 천천히 부어주며 반응을 종료 후 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:10)로 정제하여 화합물 3-a 23.10g(수율 74%)를 얻었다.

[0136] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.52(2H,m), 2.24(2H,t), 3.50(2H,t), 7.13-7.24(3H,m), 7.40-7.47(2H,d), 7.50-7.56(2H,d), 7.72-7.79(2H,d)

[0138] 단계 2. 화합물 3-b의 제조

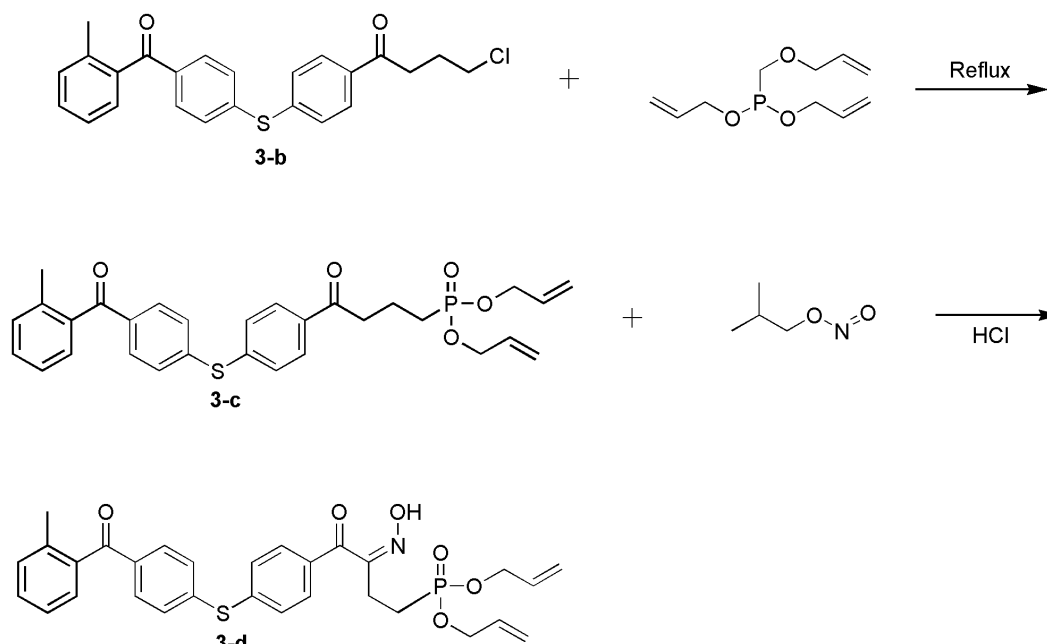


[0139]

[0140] 상기 단계1에서 제조된 3-a 20.0g(68.77mmol), 2-메틸벤조일클로라이드 12.76g(82.53mmol)을 디클로로메탄 200ml에 녹인 후 염화알루미늄 9.26g(82.53mmol)을 0℃에서 천천히 나누어 첨가하였다. 0℃에서 2시간 동안 교반시킨 후 상온에서 6시간 더 교반하였다. 상기 반응물을 얼음 증류수 200ml에 천천히 부어주며 반응을 종료 후 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산: 노말헥산=1:8)로 정제하여 화합물 3-a 21.93g(수율 78%)를 얻었다

[0141] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.57(2H,m), 2.27(2H,t), 2.42(3H,s), 3.58(2H,t), 7.32-7.39(1H,t), 7.40-7.46(1H,d), 7.50-7.65(3H,m), 7.68-7.84(4H,m), 8.07-8.15(3H,m)

[0143] 단계 3. 화합물 3-d의 제조

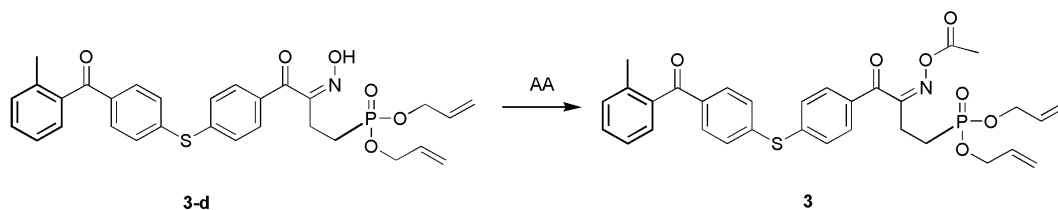


[0144]

[0145] 상기 실시예 1의 단계2에서 1-a를 대신하여 3-b를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조한3-c 10.0g(18.70mmol)을 질소분위기 하에서 테트라하이드로퓨란 80ml로 용해시킨 후 4N 염화수소(1,4-디옥산) 20ml와 이소펜틸아질산 2.63g(22.45mmol)을 투입하여 실온에서 4시간 교반하였다. 반응물을 증류수 100ml에 천천히 부어주며 반응을 종료하였다. 에틸아세테이트로 추출하여 포화탄산수소나트륨과 증류수로 순서대로 세척하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압 농축한 화합물 3-d 7.27g(수율 69%)을 얻었다..

[0146] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 2.24-2.35(7H,m), 4.16-4.25(4H,m), 5.15-5.21(2H,d), 5.27-5.35(2H,d), 5.90-5.99(2H,m), 7.33-7.41(1H,t), 7.41-7.48(1H,d), 7.54-7.68(3H,m), 7.72-7.90(4H,m), 8.10-8.24(3H,m), 11.11(1H,s)

[0148] 단계 4. 화합물 3의 제조



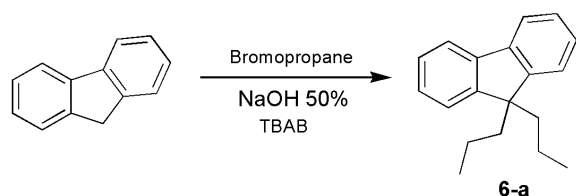
[0149]

[0150] 상기 단계 3에서 제조된 3-d 5.0g(8.87mmol)을 에틸아세트산 40ml로 용해시키고 무수 초산 1.356g(13.30mmol) 투입하였다. 반응물을 승온하여 80℃에서 2시간 동안 교반한 후 실온으로 냉각하였다. 상기 반응물을 헥산 100ml에 천천히 적가하였다. 생성되는 고체 침전물을 여과하여 후 건조하여 화합물 3 4.03g(75%)을 얻었다

[0151] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 2.20-2.44(10H,m), 4.15-4.23(4H,m), 5.12-5.20(2H,d), 5.25-5.35(2H,d), 5.86-5.95(2H,m), 7.31-7.40(1H,t), 7.40-7.48(1H,d), 7.53-7.65(3H,m), 7.70-7.88(4H,m), 8.05-8.22(3H,m)

[0153] (실시예 3) 화합물 3의 제조

[0154] 단계1. 화합물 6-a의 제조

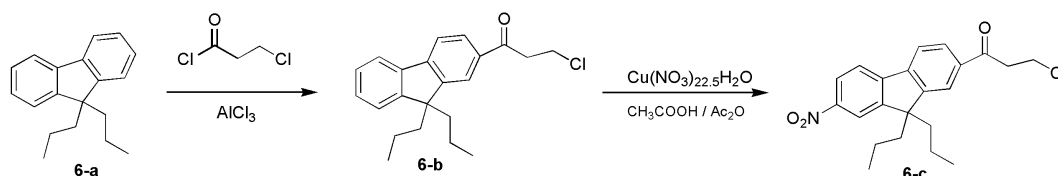


[0155]

[0156] 플루오렌 20.0g(120.32mmol), 테트라부틸암모늄브로마이드 7.76g(24.06mmol)을 톨루엔 200ml에 녹인 용액에 50% 수산화나트륨 수용액 200ml를 천천히 가하였다. 상기 혼합물을 40℃로 승온한 후 1-브로모-3-클로로프로판 70.61g(448.54mmol)을 톨루엔 80ml에 희석하여 혼합물에 천천히 적가하였다. 상기 혼합물을 40℃에서 5시간 동안 교반시켰다. 얼음 증류수 300ml 천천히 부어주며 반응을 종료한 후 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:10)로 정제하여 화합물6-a 27.41g(수율 91%)를 얻었다

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 0.35(6H,t), 1.05(4H,m), 2.05(4H,t), 7.28-7.39(6H,m), 7.68(2H,d)

[0159] 단계 2. 화합물6-c의 제조

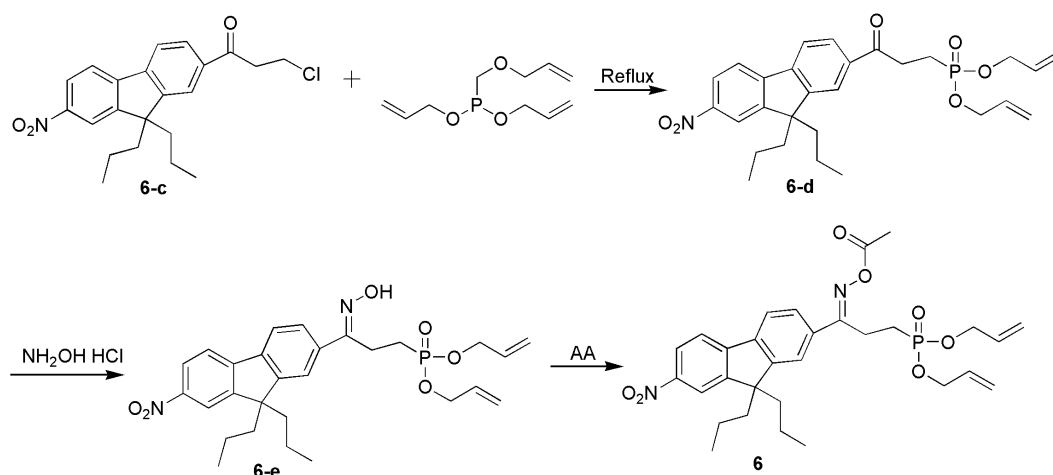


[0160]

[0161] 상기 실시예 1의 단계1에서 디페닐설파를 대신하여 6-a를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물6-b를 제조하였다. 아세트산 40ml과 무수아세트산 80ml 혼합하여 질산구리수화물 10.74g(46.20mmol)을 투입한 후 상온에서 10분간 교반하였다. 6-b 15.0g(44.00mmol)을 아세트산 20ml에 용해한 후 천천히 적가하였다. 상온에서 2시간 동안 교반한 후에 얼음 증류수 200ml에 천천히 부어준 다음 침전된 고체를 여과하여 건조하여 화합물 6-c 14.94g(88%)을 얻었다.

[0162] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 0.40(6H,t), 1.08(4H,m), 2.10(4H,t), 2.25(2H,t), 3.48(2H,t), 7.72-7.80(1H,d), 7.88-8.05(3H,m), 8.32-8.43(2H,m)

[0164] 단계 3. 화합물 6의 제조

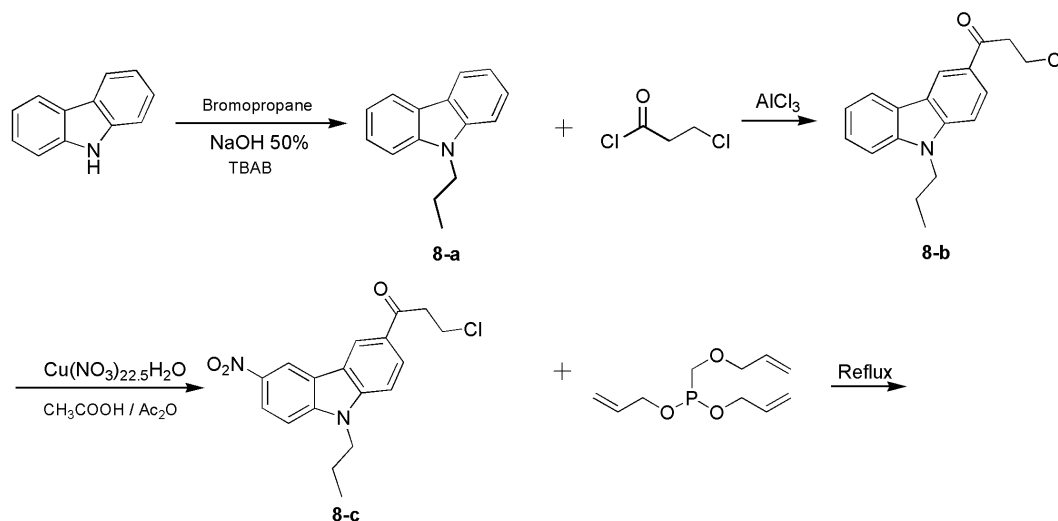


[0165]

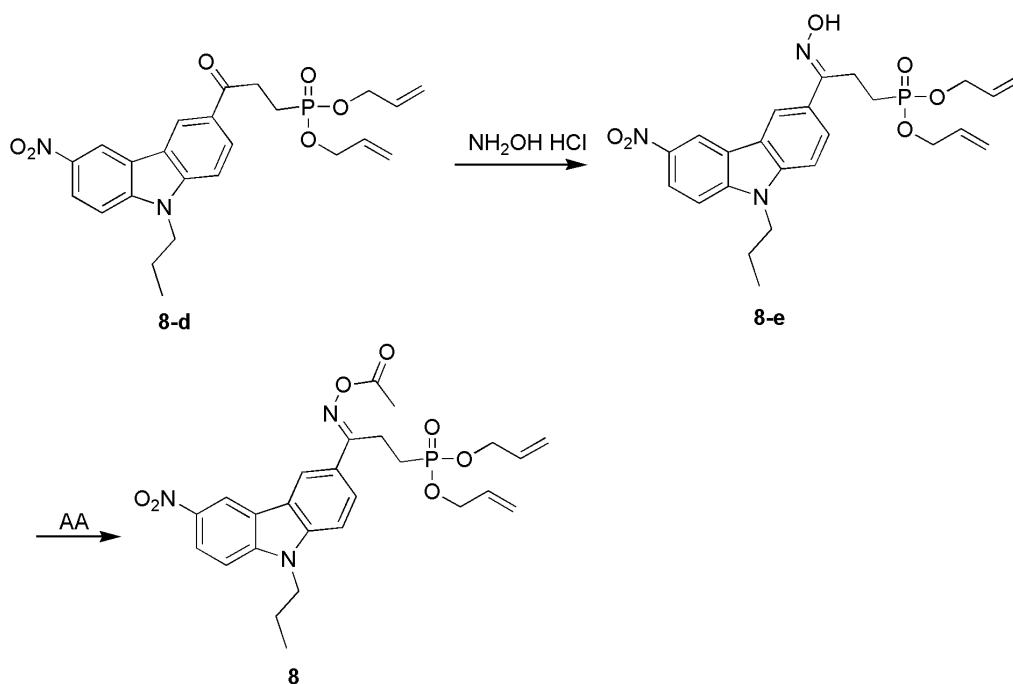
[0166] 상기 실시예 1의 단계2에서 1-b를 대신하여 6-c를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물6-d를 제조한 후 상기 실시예 1의 단계3에서 1-c를 대신하여 6-d를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물 6-e를 제조하였다. 상기 실시예 2의 단계 4에서 3-d를 대신하여 6-e를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물 6 3.89g(수율71%)을 얻었다.

[0167] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 0.42(6H,t), 1.07(4H,m), 2.12(4H,t), 2.28-2.42(7H,m), 4.14-4.25(4H,m), 5.11-5.18(2H,d), 5.25-5.32(2H,d), 5.91-5.99(2H,m), 7.76-7.85(1H,d), 7.90-8.08(3H,m), 8.35-8.45(2H,m)

[0169] (실시예 4) 화합물 8의 제조



[0170]



[0171]

[0172]

상기 실시예 3의 단계1에서 플루오렌을 대신하여 카바졸을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물8-a를 제조한 후 상기 실시예 3의 단계2 내지 단계3과 동일한 방법으로 화합물 8 4.55g(수율 66%)을 얻었다.

[0173]

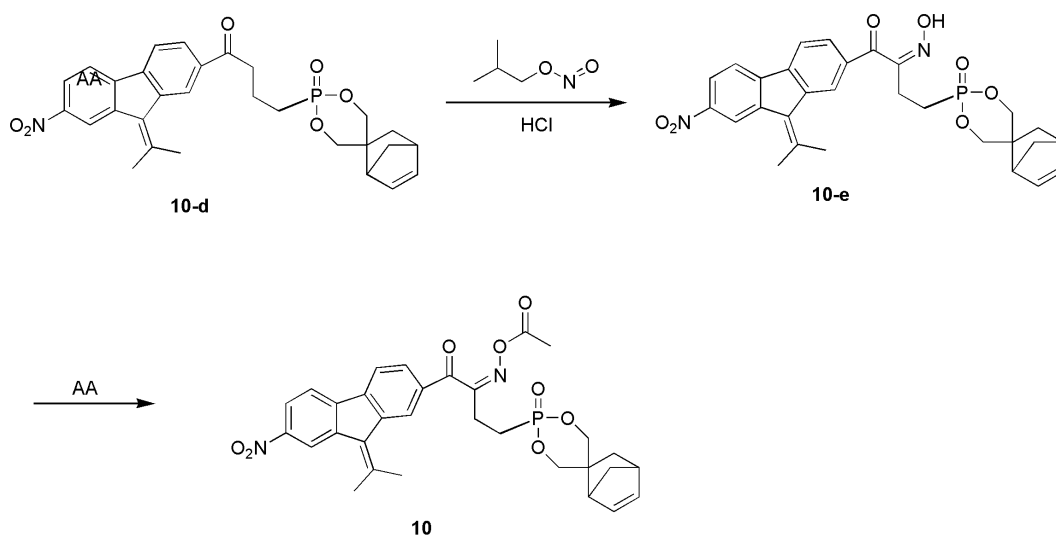
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 0.51(3H,t), 2.04(2H,m), 2.25-2.39(7H,m), 4.11-4.20(4H,m), 4.44(2H,t), 5.07-5.15(2H,d), 5.20-5.29(2H,d), 5.85-5.95(2H,m), 7.45-7.56(2H,d), 8.22-8.33(2H,m), 8.65-8.72(1H,s), 8.91-8.97(1H,s)

[0175]

(실시예 5) 화합물 10의 제조

[0176]

단계 1. 화합물 10의 제조



[0177]

[0178]

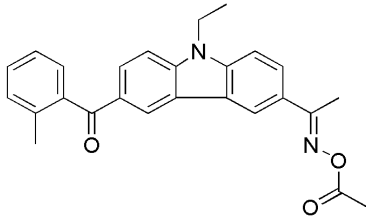
상기 실시예 2의 단계3에서 10-d를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물10-e를 제조한 후 상기 실시예 2의 단계4에서 10-e를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 화합물10 4.69g(수율 81%)을 얻었다

[0179]

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.45-1.62(2H,m), 1.70-1.91(8H,m), 2.23-2.39(9H,m), 4.13-4.20(4H,s), 6.00-6.18(2H,m), 7.78-7.83(1H,d), 7.91-8.02(2H,d), 8.02-8.10(1H,s), 8.23-8.35(2H,m)

- [0181] (실시예 6) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0182] 벤질메타크릴레이트/메타아크릴산 (몰비 70/30, 분자량 15,000 g/mol, 산가 100 KOH mg/g) 공중합체인 알칼리 가용성 바인더 수지 9.8 g, 그린 안료 분산액(C.I. 피그먼트 그린 7, 20wt% in PGMEA) 30g, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 10g, 상기 실시예1에서 제조된 광활성 화합물 0.5g, 펜타에리스리톨 테트라키스 3-메르캅토부틸레이트 0.1g, 2-메타크릴 옥시 프로필 트리메톡시실란 0.1g, 용매인 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 49.5g을 순차적으로 혼합하여, 상온에서 3시간 동안 교반하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.
- [0183] 상기 방법으로 제조된 포토레지스트 조성물에 대한 평가는 유리 기판 위에서 실시하였으며, 포토레지스트 조성물의 감도, 잔막율, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0184] 1. 감도
- [0185] 유리 기판 위에 상기 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅하여 100 에서 90초 동안 전열처리하고, 스텝 마스크를 이용하여 노광한 후 0.04 % KOH 수용액에서 현상하였다. 스텝 마스크 패턴이 초기 두께 대비 80 % 두께를 유지하는 노광량을 감도로 평가하였다.
- [0186] 2. 잔막율
- [0187] 상기 포토레지스트 조성물을 기판 위에 스핀 코팅하여 100 에서 90초 동안 전열처리하고, 365 nm에서 노광시킨 후, 220 에서 30분 동안 후열처리(포스트베이킹)를 실시하여 레지스트 막의 포스트베이킹 전 후의 두께 비율 (%)을 측정하였다.
- [0188] 3. 내화학성
- [0189] 상기 포토레지스트 조성물을 기판 위에 스핀 코팅한 후, 전열처리 및 노광, 후열처리 등의 공정을 거쳐 형성된 레지스트 막을 NMP용액에 60 에서 10분 동안 담근 후 레지스트 막의 외관 변화를 관찰하였다.
- [0190] 이때, 외관 변화가 없는 것을 양호(○), 약간의 상태 변화가 감지되는 것을 보통(△), 외관이 박리되거나 용제 색깔이 변질된 것을 불량(X)으로 표기하였다.
- [0191] 4. 현상성
- [0192] 현상성은 노광된 기판을 60초간 0.04% KOH 수용액으로 현상시켰을 때의 현상과정을 관찰하여 표기한 것으로, 현상이 깨끗하게 되고 현상 후의 패턴이 양호하게 형성된 경우를 ○, 현상이 잘 되지 않거나 현상시간이 오래 걸리고 패턴의 직진성이 좋지 못한 경우를 △, 현상성이 떨어져 패턴이 깨끗하게 형성되지 못하고 직진성도 떨어지는 경우를 X 로 표시하였다.
- [0193] (실시예 7-10) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0194] 상기 실시예1에서 제조된 광활성 화합물 대신에 상기 실시예 2내지 5에서 제조된 각각의 광활성 화합물 0.5g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기 실시예 6의 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 이의 감도, 잔막율, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0195] (비교예 1) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0196] 상기 실시예 1에서 제조된 광활성 화합물 대신에 OXE-02 (BASF제품, 하기 구조 참조) 0.5g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기 실시예 6의 방법으로 포토레지스트 조성물의 감도, 잔막율, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0197] (OXE-02 구조)



[0198]

표 1

[0199]

실시예	감도 (mJ/cm ²)	잔막율 (%)	내화학적성	현상성
실시예6	40	91	○	○
실시예7	40	91	○	○
실시예8	35	92	○	○
실시예9	30	94	○	○
실시예10	35	92	○	○
비교예1	50	87	△	X

[0200]

상기 표 1에서와 같이, 본 발명에 따른 광활성 화합물을 함유한 포토레지스트 조성물은 비교예의 포토레지스트 조성물에 비해 감도가 매우 우수하며, 잔막율, 내화학적성 및 현상성 등의 물성 또한 우수함을 알 수 있다.