



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월15일
(11) 등록번호 10-0862281
(24) 등록일자 2008년10월01일

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7007500
(22) 출원일자 2003년06월04일
심사청구일자 2006년11월24일
번역문제출일자 2003년06월04일
(65) 공개번호 10-2004-0024534
(43) 공개일자 2004년03월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/013725
국제출원일자 2001년11월26일
(87) 국제공개번호 WO 2002/46507
국제공개일자 2002년06월13일
(30) 우선권주장
00811147.8 2000년12월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
01810551.0 2001년06월08일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0945475 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 오현식

(54) 오늄 염, 이를 포함하는 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물 및 감광성 내식막의 제조방법

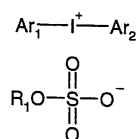
(57) 요약

본 발명은,

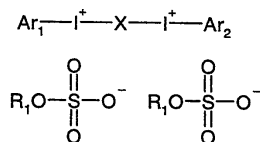
(a) 산의 작용시 경화되는 화합물 또는 산의 작용시 용해도가 증가되는 화합물 및

(b) 감광성 산 공여체로서, 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물에 관한 것이다.

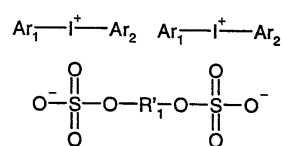
화학식 Ia



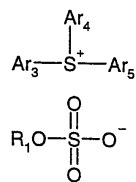
화학식 Ib



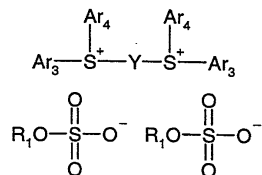
화학식 Ic



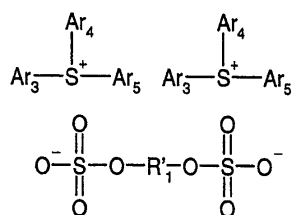
화학식 IIa



화학식 IIb



화학식 IIc



상기 화학식 Ia 내지 Ic 및 IIa 내지 IIc에서,

R₁은, 예를 들면, 각각 치환되지 않거나, 치환된 C₁-C₅알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, C₁-C₅할로알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₄-C₈사이클로알케닐, C₆-C₁₂비사이클로알케닐, 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 라디칼이고, 일부 치환체는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고;

R'₁은, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₁₂알킬렌, C₃-C₃₀사이클로알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌이며;

A 및 B는, 예를 들면, 직접 결합이고;

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴이며;

Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는, 예를 들면, Ar₁ 및 Ar₂에 대해 정의한 것 중의 하나이고;

Y는, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환된 C₃-C₃₀사이클로알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 디페닐렌 또는 옥시디페닐렌이다.

(72) 발명자

마쓰모토 아키라

일본 효고켄 아마가사키시 무코노소히가시
2-13-13-1-102

오와 마사키

일본 효고켄 고베시 나다쿠 고토쿠초 1-1-4

(56) 선행기술조사문헌

EP0967522 A1*

EP 5314747 A

EP 4965379 A

EP 0697632 A

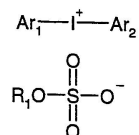
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

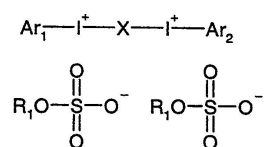
청구항 1

- (a) 산의 작용시 경화되는 화합물 또는 산의 작용시 용해도가 증가되는 화합물, 및
- (b) 감광성 산 공여체로서, 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물.

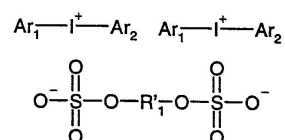
화학식 Ia



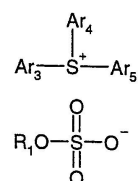
화학식 Ib



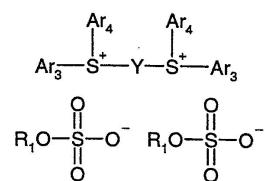
화학식 Ic



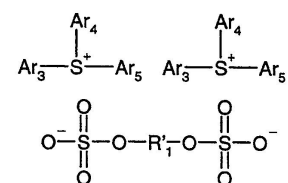
화학식 IIa



화학식 IIb



화학식 IIc



상기 화학식 Ia 내지 Ic 및 IIa 내지 IIc에서,

R₁은 벤질이거나,

R₁은 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -O(CO)R₂, -NR₆(CO)R₂,

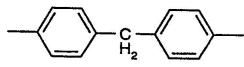
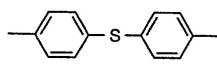
$-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 페닐 (여기서, 치환체 $-(CO)R_2$, $-O(CO)R_2$, $-NR_6(CO)R_2$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이거나,

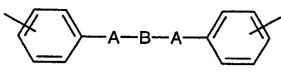
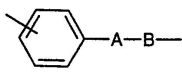
R_1 은 치환되지 않거나 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, 할로젠 및 $-OR_3$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 나프틸이고,

모든 라디칼 R_1 은 산의 작용시 분해되는 $-O-C$ -결합 또는 $-O-Si$ -결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고,

R'_1 은 C_1 - C_{12} 알킬렌; 또는 하나 이상의 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌, $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-(CO)-$, $-O(CO)-$, $-S(CO)-$, $-NR_6(CO)-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 또는 $-OSO_2-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬렌 [상기 라디칼 C_1 - C_{12} 알킬렌 및 C_2 - C_{12} 알킬렌은 C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환될 수 있다]이거나,

R'_1 은 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-(CO)-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단될 수 있는 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌 [상기 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R'_1 은 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는  [이들은 각각 치환되지 않거나 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다] 이거나,

R'_1 은  또는  이고,

A는 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$, $-S(CO)-$, $-NR_6(CO)-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 또는 $-OSO_2-$ 이고,

B는 직접 결합; C_1 - C_{12} 알킬렌; 또는 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$, $-S(CO)-$, $-NR_6(CO)-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 또는 $-OSO_2-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬렌이고, 상기 라디칼 C_1 - C_{12} 알킬렌 및 C_2 - C_{12} 알킬렌은 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되며,

R_2 는 페닐; C_3 - C_{30} 사이클로알킬; C_1 - C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_5 알킬; 또는 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3 - C_{30} 사이클로알킬 [이들은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, C_1 - C_4 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, $-NR_4R_5$, C_1 - C_4 알킬티오, C_2 - C_4 알콕시카보닐, C_2 - C_4 할로알카노일, 할로벤조일, C_1 - C_4 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C_1 - C_4 알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및 C_1 - C_4 알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R₂는 수소이고,

R₃은 페닐; C₃-C₃₀사이클로알킬; C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일; 벤조일; 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐[이들은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, -NR₄R₅, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및 C₁-C₄알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R₃은 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이며,

R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 페닐; C₃-C₃₀사이클로알킬; C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일; 벤조일; 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐[이들은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및 C₁-C₄알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로, 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,

R₄와 R₅는 이들이 결합한 질소원자와 함께, -O- 또는 -NR₆-에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하고,

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴[이들은 각각 치환되지 않거나, C₁-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬; C₃-C₃₀사이클로알킬; 및 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되거나, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되고, 여기서 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다]이거나,

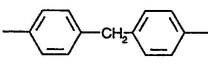
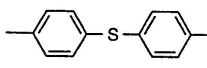
Ar₁ 및 Ar₂는, 경우에 따라, C₁-C₂알킬렌, -O-, -S-, -NR₆- 또는 -(CO)-와 함께 융합 환을 형성하며,

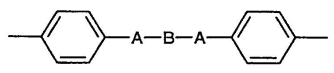
모든 라디칼 Ar₁ 및 Ar₂는 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있으며,

Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅은 Ar₁ 및 Ar₂에 대해 정의한 것 중의 하나이고,

Ar₆은 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴이고, 이들은 각각 치환되지 않거나, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬; C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠; -NO₂; -CN; 페닐; -(CO)R₂; -(CO)OR₃; -(CO)NR₄R₅; -O(CO)R₂; -O(CO)OR₃; -O(CO)NR₄R₅; -NR₆(CO)R₂; -NR₆(CO)OR₃; -OR₃; -NR₄R₅; -SR₆; -SOR₂; -SO₂R₂; 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되며, 여기서 치환체

$-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고,

X는 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는  [이들은 각각 치환되지 않거나, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다] 이거나,

X는  이고,

Y는 X에 대해 정의한 것 중의 하나이거나, C_1 - C_{12} 알킬렌; 또는 하나 이상의 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌, $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-(CO)-$, $-O(CO)-$, $-S(CO)-$, $-NR_6(CO)-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 또는 $-OSO_2-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬렌[상기 C_1 - C_{12} 알킬렌 및 C_2 - C_{12} 알킬렌은 치환되지 않거나, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

Y는 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-(CO)-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단될 수 있는 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌[상기 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌은 각각 치환되지 않거나 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이다.

청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서,

R_1 이 벤질이거나,

R_1 이 치환되지 않거나 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-O(CO)R_2$, $-NR_6(CO)R_2$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 페닐 [여기서, 치환체 $-(CO)R_2$, $-O(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_2$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다]이거나,

R_1 이 치환되지 않거나 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, 할로젠 및 $-OR_3$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 나프틸이고,

모든 라디칼 R_1 이 산의 작용시 분해되는 $-O-C-$ 결합 또는 $-O-Si-$ 결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고,

R'_1 이 C_1 - C_{12} 알킬렌; 또는 하나 이상의 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌, $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬렌이거나,

R'_1 이 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단될 수 있는 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌이거나,

R'₁이 페닐렌 또는 나프틸렌이며,

R₂가 페닐, C₃-C₃₀사이클로알킬 또는 C₁-C₅알킬이고, 이들은 각각 치환되지 않거나 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, C₁-C₄알콕시 및 페녹시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되고,

R₃이 페닐; C₃-C₃₀사이클로알킬; C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일; 벤조일; 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐[이들은 각각 치환되지 않거나 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠 및 C₁-C₄알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R₃이 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 또는 나프틸설포닐이며,

R₄, R₅ 및 R₆이 서로 독립적으로 페닐; C₃-C₃₀사이클로알킬; C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일; 벤조일; 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐[이들은 각각 치환되지 않거나 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠 및 C₁-C₄알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

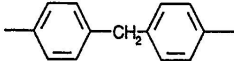
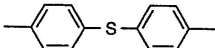
R₄ 및 R₅가 서로 독립적으로 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 또는 나프틸설포닐이거나;

R₄와 R₅가 이들이 결합한 질소원자와 함께 -O- 또는 -NR₆-에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며;

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -OR₃ 및 -SR₆으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 페닐이고,

모든 라디칼 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;

Ar₆이 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -OR₃ 및 -SR₆으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 페닐이며;

X 및 Y가 서로 독립적으로, 페닐렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는 인 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 및 IIc의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 포지티브 내식막인 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 네가티브 내식막인 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제3항 또는 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(a) 및 (b) 이외에, 추가의 첨가제 (c), 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 기타 광개시제(d) 및 증감제(e) 중에서 선택된 한 종 이상을 포함하는, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물.

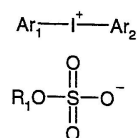
청구항 8

- (1) 제1항에 따르는 조성물을 기판에 도포하는 단계,
- (2) 상기 조성물을 60 내지 160℃의 온도에서 도포 후 베이킹시키는 단계,
- (3) 상기 조성물을 150 내지 1500nm 파장의 광으로 영상 방식으로 조사하는 단계 및
- (4) 상기 조성물을 용매 또는 수성 알칼리성 현상액으로 현상시키는 단계를 포함하는, 감광성 내식막의 제조방법.

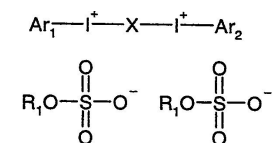
청구항 9

화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물.

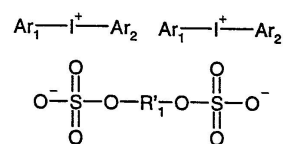
화학식 Ia



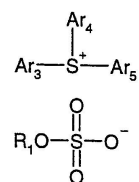
화학식 Ib



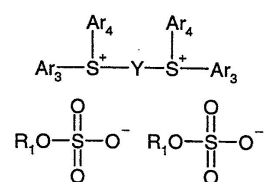
화학식 Ic



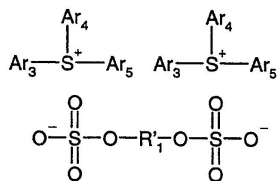
화학식 IIa



화학식 IIb



화학식 IIc



상기 화학식 Ia 내지 Ic 및 IIa 내지 IIc에서,

R₁은 벤질이거나,

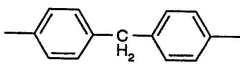
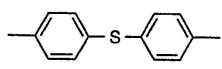
R₁은 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -O(CO)R₂, -NR₆(CO)R₂, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 페닐 (여기서, 치환체 -(CO)R₂, -O(CO)R₂, -NR₆(CO)R₂, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다)이거나,

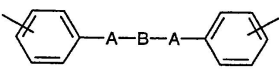
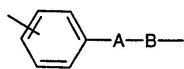
R₁은 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, 할로젠 및 -OR₃으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된 나프틸이고,

모든 라디칼 R₁은 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고,

R'₁은 C₁-C₁₂알킬렌; 또는 하나 이상의 C₃-C₃₀사이클로알킬렌, -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌[상기 라디칼 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환될 수 있다]이거나,

R'₁은 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 C₃-C₃₀사이클로알킬렌[상기 C₃-C₃₀사이클로알킬렌은 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R'₁은 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는  [이들은 각각 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다] 이거나,

R'₁은  또는  이고,

A는 직접 결합, -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-이고,

B는 직접 결합; C₁-C₁₂알킬렌; 또는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌이고, 상기 라디칼 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃,

$-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되며,

R_2 는 페닐; C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_1-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2-C_5 알킬; 또는 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬[이들은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, C_1-C_4 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, $-NR_4R_5$, C_1-C_4 알킬티오, C_2-C_4 알콕시카보닐, C_2-C_4 할로알카노일, 할로벤조일, C_1-C_4 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C_1-C_4 알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및 C_1-C_4 알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R_2 는 수소이고,

R_3 는 페닐; C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_1-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_2-C_{18} 알카노일; 벤조일; 또는 C_1-C_{18} 알킬설포닐[이들은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, C_1-C_4 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, $-NR_4R_5$, C_1-C_4 알킬티오, C_2-C_4 알콕시카보닐, C_2-C_4 할로알카노일, 할로벤조일, C_1-C_4 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C_1-C_4 알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및 C_1-C_4 알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R_3 는 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이며,

R_4 , R_5 및 R_6 는 서로 독립적으로 페닐; C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_1-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$, 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_2-C_{18} 알카노일; 벤조일; 또는 C_1-C_{18} 알킬설포닐[이들은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, C_1-C_4 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, C_1-C_4 알킬티오, C_2-C_4 알콕시카보닐, C_2-C_4 할로알카노일, 할로벤조일, C_1-C_4 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C_1-C_4 알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및 C_1-C_4 알카노일로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

R_4 , R_5 및 R_6 는 서로 독립적으로, 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,

R_4 와 R_5 는 이들이 결합한 질소원자와 함께, $-O-$ 또는 $-NR_6-$ 에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하고,

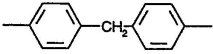
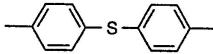
Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴[이들은 각각 치환되지 않거나, C_1-C_{12} 알킬; C_1-C_5 할로알킬; C_3-C_{30} 사이클로알킬; 및 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR_6-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되거나, 할로젠, $-NO_2$, $-CN$, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되고, 여기서 치환체 $-(CO)R_2$, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_4R_5$, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-NR_6(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_3$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SOR_2$, $-SO_2R_2$ 및 $-OSO_2R_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있다]이거나,

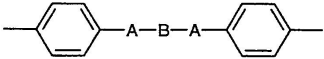
Ar₁ 및 Ar₂는, 경우에 따라, C₁-C₂알킬렌, -O-, -S-, -NR₆- 또는 -(CO)-와 함께 융합 환을 형성하며,

모든 라디칼 Ar₁ 및 Ar₂는 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있으며,

Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅은 Ar₁ 및 Ar₂에 대해 정의한 것 중의 하나이고,

Ar₆은 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴이고, 이들은 각각 치환되지 않거나, C₁-C₅ 알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬; C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠; -NO₂; -CN; 페닐; -(CO)R₂; -(CO)OR₃; -(CO)NR₄R₅; -O(CO)R₂; -O(CO)OR₃; -O(CO)NR₄R₅; -NR₆(CO)R₂; -NR₆(CO)OR₃; -OR₃; -NR₄R₅; -SR₆; -SOR₂; -SO₂R₂; 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환되며, 여기서 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고,

X는 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는  [이들은 각각 치환되지 않거나, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다] 이거나,

X는  이고,

Y는 X에 대해 정의한 것 중의 하나이거나, C₁-C₁₂알킬렌; 또는 하나 이상의 C₃-C₃₀사이클로알킬렌, -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌[상기 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 치환되지 않거나, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이거나,

Y는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 C₃-C₃₀사이클로알킬렌[상기 C₃-C₃₀사이클로알킬렌은 각각 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및 -OSO₂R₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환된다]이다.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서,

R₁이 벤질이거나,

R₁이 치환되지 않거나 C₁-C₅알킬, 할로젠, -(CO)R₂ 또는 -OR₃에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이며,

R'₁이 C₃-C₃₀사이클로알킬렌 또는 페닐렌이고,

R₂가 페닐, C₁-C₅알킬 또는 수소이며,

R_3 이 C_1 - C_5 알킬이고,

Ar_1 및 Ar_2 가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 페닐이며,

Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 가 Ar_1 및 Ar_2 에 대해 정의한 것 중의 하나이고,

Ar_6 이 페닐, 나프틸, 안트라실 또는 헥테로아릴[이들은 각각 치환되지 않거나, NO_2 , C_1 - C_5 알킬, 또는 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬에 의해 치환된다]인 화학식 Ia, Ic 또는 IIa의 화합물.

청구항 11

(a) 산의 작용시 경화되는 화합물 또는 산의 작용시 용해도가 증가되는 화합물 및

(b) 감광성 산 공여체로서, 제9항에 따르는 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

제9항에 따르는 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 및 IIc의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물에 첨가하는 단계 및 파장이 150 내지 1500nm인 광을 영상 방식으로 조사하거나 전체 영역에 걸쳐서 조사하는 단계를 포함하여, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물을 가교결합시키는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제13항에 있어서, 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 컬러 필터, 내식막 또는 영상 기록 물질 또는 홀로그래피 영상 기록용 영상 기록 물질을 제조하기 위한 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

(1) 제1항에 따르는 조성물을 기판에 도포하는 단계,

(2) 상기 조성물을 60 내지 160℃의 온도에서 도포 후 베이킹시키는 단계,

(3) 상기 조성물을 150 내지 1500nm 파장의 광으로 영상 방식으로 조사하는 단계,

(4) 상기 조성물을 60 내지 160℃의 온도에서 노광후 베이킹시키는 단계 및

(5) 상기 조성물을 용매 또는 수성 알칼리성 현상액으로 현상시키는 단계를 포함하는, 감광성 내식막의 제조방법.

명세서

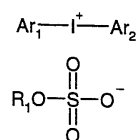
<1> 본 발명은 신규한 오늄 염, 당해 화합물을 포함하는 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물, 및 화학선 전자 기 방사선 및 전자 빔을 조사시킴으로써 활성화될 수 있는 잠재산(latent acid)으로서의 당해 화합물의 용도에 관한 것이다.

<2> BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- 및 SbF_6^- 와 같은 비친핵성 짝음이온을 갖는 디아릴요오도늄 염 및 트리아릴설포늄 염은, 예를 들면, 문헌[참조: J. V. Crivello, Advances in Polymer Science 62, 1-48, (1984)]에 기재되어 있는 바와 같

이 양이온성 중합반응에 적합한 광개시제로서 익히 공지되어 있다. 화학적으로 증폭된 감광성 내식막에 이러한 오늄 염을 사용하는 것은 유럽 공개특허공보 제102450호 및 문헌[참조: Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983)]에 기재되어 있다. 유럽 공개특허공보 제249139호에서, 더웬트(Derwent)사의 제90-071933/10호[일본 공개특허공보 제(평)2-25850호], 더웬트사의 제90-221337/29호[일본 공개특허공보 제(평)2-150848호], 유럽 공개특허공보 제542523호 및 더웬트사의 제93-323224/41호[일본 공개특허공보 제(평)5-232705호]에는, 짝음이온으로서 트리플루오로메탄설포네이트를 갖는 요오도늄 및 설포늄 염이 기재되어 있다. 더웬트사의 제90-071933/10호[일본 공개특허공보 제(평)2-25850호], 더웬트사의 제90-221337/29호[일본 공개특허공보 제(평)2-150848호], 더웬트사의 제94-095255/12호[일본 공개특허공보 제(평)6-43653호] 및 더웬트사의 제96-323579/33호[일본 공개특허공보 제(평)6-123972호]에는, 짝음이온으로서 톨루엔설포네이트를 갖는 요오도늄 및 설포늄 염이 기재되어 있다. 더웬트사의 제94-269405/33호[일본 공개특허공보 제(평)6-199770호] 및 더웬트사의 제96-136256/14호[일본 공개특허공보 제(평)8-27094호]에는, 도데실벤조설포네이트, 도데실설페이트 및 퍼플루오로옥틸설포네이트 음이온을 갖는 요오도늄 및 설포늄 염이 기재되어 있다.

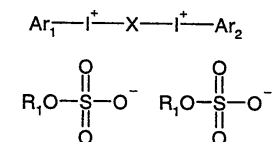
- <3> 당해 분야에는 열적으로 그리고 화학적으로 안정하고, 광선, UV-방사선, X-선 조사 또는 전자 빔에 의해 활성화된 후에 중축합 반응, 산-촉매된 탈중합 반응, 산-촉매된 친전자성 치환 반응 또는 보호 그룹의 산-촉매된 제거와 같은 다양한 산-촉매된 반응을 위한 촉매로서 사용될 수 있는 반응성 잠재산 공여체가 요구되고 있다. 특히, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 분야에서 강산을 생성하고 안정성이 높고 용해도가 우수한 잠재산 촉매가 요구되고 있다.
- <4> 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 하기에서 기술하는 특정 오늄 염이 통상의 내식막 용매에서 매우 가용성이며, 상기한 산 촉매된 반응용 촉매로서 특히 적합하다는 것이 밝혀졌다. 또한, 본 발명의 오늄 염을 포함하는 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물은-가공 동안 심지어 높은 베이킹 온도에서도-열적으로 안정하고 높은 현상 속도(photospeed)를 제공한다.
- <5> 따라서, 본 발명은
- <6> (a) 산의 작용시 경화되는 화합물 또는 산의 작용시 용해도가 증가되는 화합물, 및
- <7> (b) 감광성 산 공여체로서, 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물에 관한 것이다.

화학식 Ia



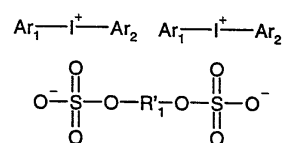
<8>

화학식 Ib



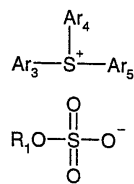
<9>

화학식 Ic



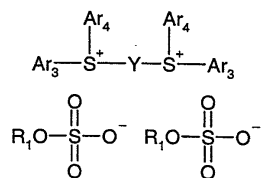
<10>

화학식 IIa



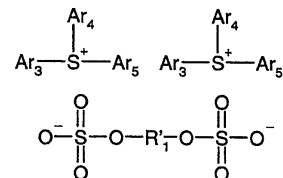
<11>

화학식 IIb



<12>

화학식 IIc



<13>

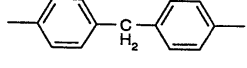
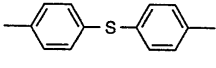
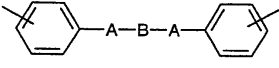
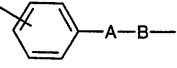
<14> 상기 화학식 Ia 내지 Ic 및 IIa 내지 IIc에서,

<15> R₁은 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O- 또는 -(CO)-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₃-C₃₀사이클로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₁-C₅할로알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₄-C₈-사이클로알케닐, 또는 C₆-C₁₂비사이클로알케닐이거나;

<16> R₁은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 라디칼이고, 여기서, 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고;

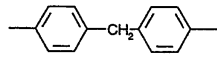
<17> 모든 라디칼 R₁은 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;

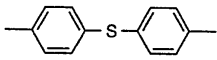
<18> R'₁은 C₁-C₁₂알킬렌; 하나 이상의 C₃-C₃₀사이클로알킬렌, -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌이고, 여기서, 라디칼 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 하나 이상의 C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환될 수 있거나;

- <19> R'₁은 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있고, 치환되지 않거나 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 C₃-C₃₀사이클로알킬렌이거나;
- <20> R'₁은 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는  이거나;
- <21> R'₁은  또는  이고;
- <22> A는 직접 결합, -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-이고;
- <23> B는 직접 결합; C₁-C₁₂알킬렌; 또는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌이고, 여기서, 라디칼 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환될 수 있고;
- <24> R₂는 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, -NR₄R₅, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및/또는 C₁-C₄알카노일에 의해 치환된, 페닐, C₃-C₃₀사이클로알킬, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 또는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬이거나;
- <25> R₂는 수소이고;
- <26> R₃은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, -NR₄R₅, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및/또는 C₁-C₄알카노일에 의해 치환된, 페닐, C₃-C₃₀사이클로알킬, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일, 벤조일, 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐이거나;
- <27> R₃은 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이며;
- <28> R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및/또는 C₁-C₄알카노일에 의해 치환된, 페닐, C₃-C₃₀사이클로알킬, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, 또는

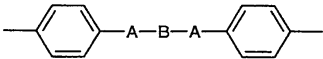
-NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일, 벤조일, 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐이거나;

- <29> R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로, 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나;
- <30> R₄와 R₅는 이들이 결합한 질소원자와 함께, -O- 또는 -NR₆-에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하고;
- <31> Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 이고, 치환체-(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있거나;
- <32> Ar₁ 및 Ar₂는, 경우에 따라, C₁-C₂알킬렌, -O-, -S-, -NR₆- 또는 -(CO)-와 함께 융합 환을 형성할 수 있으며,
- <33> 모든 라디칼 Ar₁ 및 Ar₂는 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있으며;
- <34> Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 Ar₁ 및 Ar₂에 대해 정의한 것 중의 하나이거나;
- <35> Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, C₁-C₁₂알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 C₃-C₃₀사이클로알킬이거나;
- <36> Ar₃ 및 Ar₄는, 경우에 따라, C₁-C₂알킬렌, -O-, -S-, -NR₆- 또는 -(CO)-와 함께 융합 환을 형성하거나;
- <37> Ar₃ 및 Ar₄는, 경우에 따라, C₁-C₂알킬렌, -O-, -S-, -NR₆- 또는 -(CO)-와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며,
- <38> 모든 라디칼 Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;
- <39> Ar₆은 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, 페닐, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴이며, 여기서, 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고;
- <40> X는 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃,

$-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 에 의해 치환된, 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌,

옥시디페닐렌 또는  이거나,

<41>

X는  이고;

<42>

Y는 X에 대해 정의한 것 중의 하나이거나, C_1 - C_{12} 알킬렌; 하나 이상의 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-(\text{CO})-$, $-\text{O}(\text{CO})-$, $-\text{S}(\text{CO})-$, $-\text{NR}_6(\text{CO})-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{OSO}_2-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬렌이고, 여기서, C_1 - C_{12} 알킬렌 및 C_2 - C_{12} 알킬렌은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Ar}_6$, $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 에 의해 치환되거나;

<43>

Y는 하나 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-(\text{CO})-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ 또는 $-\text{NR}_6(\text{CO})-$ 에 의해 차단될 수 있고, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Ar}_6$, $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 에 의해 치환된 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌이다.

<44>

C_1 - C_{12} 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C_1 - C_8 또는 C_1 - C_5 -알킬이다. 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 또는 도데실, 바람직하게는 메틸, 이소프로필 또는 부틸과 같은 C_1 - C_5 알킬이 있다.

<45>

$-\text{O}-$ 에 의해 1회 또는 수회 차단된 C_2 - C_{12} 알킬은, 예를 들면, 비연속적 $-\text{O}-$ 에 의해 1 내지 5회, 예를 들면, 1 내지 3회 또는 1회 또는 2회 차단된다. 따라서, 수득되는 구조 단위는, 예를 들면, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{CH}_3$ (여기서, y는 1 내지 5이다), $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이다.

<46>

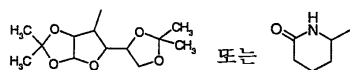
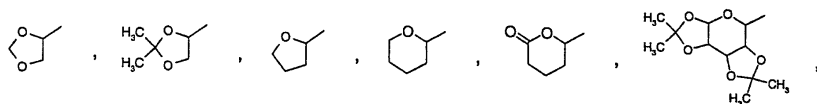
C_3 - C_{30} 사이클로알킬은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 지방족 환, 예를 들면, 모노, 비 또는 트리사이클릭 지방족 환(예: C_3 - C_{20} , C_3 - C_{18} , C_3 - C_{12} , C_3 - C_{10} 사이클로알킬)이다. 모노사이클릭 환의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헵틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이 있다. 폴리사이클릭 환의 예로는 퍼하이드로안트라실, 퍼하이드로펜난트릴, 퍼하이드로나프틸, 퍼하이드로플루오레닐, 퍼하이드로크리세닐, 퍼하이드로피세닐, 아다만틸, 비사이클로[1.1.1]펜틸, 비사이클로[4.2.2]데실, 비사이클로[2.2.2]옥틸, 비사이클로[3.3.2]데실, 비사이클로[4.3.2]운데실, 비사이클로[4.3.3]도데실, 비사이클로[3.3.3]운데실, 비사이클로[4.3.1]데실, 비사이클로[4.2.1]노닐, 비사이클로[3.3.1]노닐, 비사이클로[3.2.1]옥틸 및 등이 있다. 또한, "스피로"-사이클로알킬 화합물은 본 발명의 범주에서 정의 C_3 - C_{30} 사이클로알킬(예: 스피로[5.2]옥틸, 스피로[5.4]데실, 스피로[5.5]운데실)에 포함된다. 본 발명의 화합물에서 각각의 정의의 대상인 폴리사이클릭 사이클로알킬 그룹의 추가의 예는 문헌[참조: 유럽 공개특허공보 제878738호, 페이지 11 및 12]에 기재되어 있으며, 상기 문헌에서 화학식 (1) 내지 (46)에 "일(y1)"을 달성하기 위한 결합이 추가되어 있다. 당해 분야의 숙련가는 이러한 사실을 인지하고 있다.

<47>

일반적으로, 지환족 환은 반복 구조 단위를 형성할 수 있다.

<48>

하나 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-\text{O}(\text{CO})-$, $-\text{SCO}-$, $-\text{NR}_6(\text{CO})-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{OSO}_2-$ 에 의해 차단된 C_3 - C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-\text{O}(\text{CO})-$, $-\text{SCO}-$, $-\text{NR}_6(\text{CO})-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{OSO}_2-$ 에 의해 차단된 모노 또는 폴리사이클릭 환, 예를 들면,

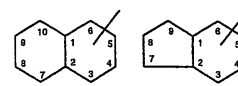


<49> 이다.

<50> C_2 - C_{12} 알케닐 라디칼은 단일 또는 다중불포화된 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 예를 들면, C_2 - C_8 , C_2 - C_6 또는 C_2 - C_4 알케닐이다. 예로는 알릴, 메트알릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이 있다.

<51> C_4 - C_8 사이클로알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 가질 수 있으며, 예를 들면, C_4 - C_6 사이클로알케닐 또는 C_6 - C_8 사이클로알케닐이다. 예로는 사이클로부테닐, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐 또는 사이클로옥테닐, 특히 사이클로펜테닐 또는 사이클로헥세닐, 바람직하게는 사이클로헥세닐이 있다.

<52> C_6 - C_{12} 비사이클로알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 포함할 수 있으며 이중 결합이 동일한 환에 위치하나 환 모두에도 위치할 수도 있는 비사이클릭 알케닐 그룹을 의미한다. 다수의 이중 결합이 비사이클에 존재할 경우, 이중 결합은 공액화되거나 비공액화될 수 있으며, 바람직하게는 이중 결합이 공액화된다. 예로는 비사이클로[4.2.4]도데크-3,7-디엔-5-일, 비사이클로[4.2.4]도데크-3-엔-5-일, 비사이클로[4.2.4]도데크-4-엔-6-일, 비사이클로[4.2.3]-논-3-엔-5-일, 비사이클로[4.2.3]-논-4-엔-6-일, 비사이클로[4.2.3]-논-7-엔-8-일, 비사이클로



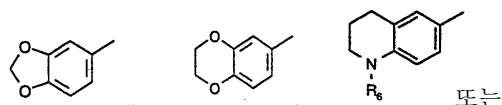
[4.2.3]-논-8-엔-7-일이 있으며, 이들 예는 다음의 번호부여에 따라 언급된다:

<53> C_2 - C_{12} 알킬렌은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C_2 - C_8 , C_2 - C_6 또는 C_2 - C_4 알킬렌이다. 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 및 도데실렌이 있다. C_1 - C_6 알킬렌, 특히 C_1 - C_4 알킬렌이 바람직하며, 바람직하게는 메틸렌 또는 부틸렌과 같은 C_1 - C_4 알킬렌이다.

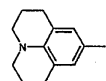
<54> 치환된 페닐은 페닐 환상에 1 내지 5개, 예를 들면, 1 내지 3개, 특히 1개 또는 2개의 치환체를 갖는다. 치환체는, 바람직하게는 페닐 환의 4위치, 3위치와 4위치, 3위치와 5위치 또는 3위치, 4위치 및 5위치에 있다.

<55> 라디칼 나프틸, 페난트릴, 헤테로아릴 및 안트라실이 하나 이상의 라디칼에 의해 치환되는 경우, 이들은, 예를 들면, 일치환 내지 오치환, 예를 들면, 일치환 내지 삼치환, 특히 일치환 또는 이치환된다.

<56> R_1 이 OR_3 , NR_4R_5 및/또는 SR_6 에 의해 치환된 페닐 라디칼이고, 치환체 OR_3 , NR_4R_5 및/또는 SR_6 이 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 페닐 환상의 다른 치환체 또는 페닐 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을



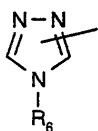
형성하는 경우, 예를 들면, 다음의 구조 단위가 수득된다:



<57> 본 명세서에서, "헤테로아릴"이란 용어는 치환되지 않은 라디칼 및 치환된 라디칼, 예를 들면, 3-티에닐, 2-티

에닐, 또는 [여기서, R_4 및 R_5 는 위에서 정의한 바와 같다], 티안트레닐, 이소벤조푸

라닐, 크산테닐, 페녹산티에닐, 또는 (여기서, Y는 S, O 또는 NR_6 이고, R_6 은 위에서 정의한 바와 같다)이다. 이의 예로는 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이소티아졸릴 또는 이속사졸릴이 있다. 또한, 예를



들면, 푸릴, 피롤릴, 1,2,4-트리아졸릴, 또는 융합된 방향족 그룹을 갖는 5원 환 헤테로사이클, 예를 들면, 벤즈이미다졸릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 벤조사졸릴 및 벤조티아졸릴이 있다.

<58> "헤테로아릴"의 다른 예로는 피리딜, 특히 3-피리딜, (여기서, R₃은 위에서 정의한 바와 같다), 피리미디닐, 피라지닐, 1,3,5-트리아지닐, 2,4-, 2,2- 또는 2,3-디아지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 페녹사지닐 또는 페나지닐이 있다. 본 명세서에서, "헤테로아릴"이라는 용어

는 또한 라디칼 티옥산틸, 크산틸, , (여기서, m은 0 또는 1이고, R₃, R₄

및 R₅는 위에서 정의한 바와 같다), 또는 안트라퀴노닐을 의미한다. 각각의 헤테로아릴은 상기에서 또는 청구범위 제1항에 나타난 치환체를 포함할 수 있다.

<59> C₁-C₄알카노일은, 예를 들면, 포르밀, 아세틸, 프로피오닐 또는 부타노일, 특히 아세틸이다.

<60> C₁-C₄알콕시는, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시이며, 여기서 2개 이상의 탄소원자를 갖는 알콕시 그룹내의 알킬 라디칼은 또한 측쇄일 수 있다.

<61> C₁-C₄알킬티오는, 예를 들면, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오 및 부틸티오이며, 여기서 2개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬티오 그룹내의 알킬 라디칼은 또한 측쇄일 수 있다.

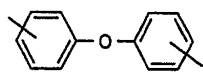
<62> C₂-C₄알콕시카보닐은 (C₁-C₃알킬)-O-C(=O)- (여기서, C₁-C₃알킬은 위에서 정의한 바와 같은 적절한 탄소수를 갖는다)이다. 예로는 메톡시카보닐, 에톡시카보닐 또는 프로폭시카보닐이 있으며, 여기서 2개 이상의 탄소원자를 갖는 알콕시 그룹내의 알킬 라디칼은 또한 측쇄일 수 있다.

<63> C₁-C₄할로알킬은 할로젠에 의해 일치환 또는 다치환된 C₁-C₄알킬이며, 여기서 C₁-C₄알킬은, 예를 들면, 위에서 정의한 바와 같다. 알킬 라디칼에, 예를 들면, 1개 내지 3개, 또는 1개 또는 2개의 할로젠 치환체가 존재한다. 예로는 클로로메틸, 트리클로로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이 있다.

<64> C₂-C₄할로알카노일은 (C₁-C₃할로알킬)-C(=O)- (여기서, C₁-C₃할로알킬은 위에서 정의한 바와 같은 적절한 탄소수를 갖는다)이다. 예로는 클로로아세틸, 트리클로로아세틸, 트리플루오로아세틸, 펜타플루오로프로피오닐 또는 2-브로모프로피오닐, 특히 트리플루오로아세틸 또는 트리클로로아세틸이 있다.

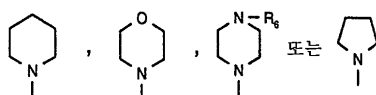
<65> 할로벤조일은 할로젠 및/또는 C₁-C₄할로알킬(여기서, C₁-C₄-할로알킬은 위에서 정의한 바와 같다)에 의해 일치환 또는 다치환된 벤조일이다. 예로는 펜타플루오로벤조일, 트리클로로벤조일, 트리플루오로메틸벤조일, 특히 펜타플루오로벤조일이 있다.

<66> 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 염소 또는 불소, 바람직하게는 불소이다.



<67> 옥시디페닐렌은 이다.

<68> R₄와 R₅가 이들이 결합한 질소원자와 함께, -O- 또는 -NR₆-에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성



하는 경우, 예를 들면, 다음의 구조가 수득된다:

<69> C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐 또는 (4-메틸페닐)설포닐의 정의는 상기에서 상술한 바와 같이 설포닐 그룹(-

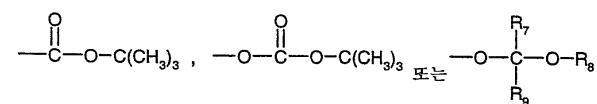
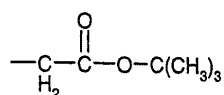
SO₂-)에 연결된 상응하는 라디칼 C₁-C₄알킬, 페닐 및 4-메틸페닐을 의미한다.

<70> C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시의 정의는 상기에서 상술한 바와 같이 설포닐옥시

그룹 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{O}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 에 연결된 상응하는 라디칼 C₁-C₄알킬, 페닐 및 4-메틸페닐(R)을 의미한다.

<71> 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 가지며 라디칼 R₁의 치환체인 그룹은 산과의 반응 후 알칼리성 현상액중에서 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 용해도를 증가시키는 산 분해성 그룹이다. 이러한 효과는, 예를 들면, 미국 특허 제4,883,740호에 기재되어 있다.

<72> 라디칼 R₁상의 치환체로서 적합한 그룹의 예로는, 예를 들면, 공지된 오르토에스테르, 트리틸 및 벤질 그룹, 카복실산의 3급-부틸 에스테르, 페놀의 3급-부틸 카보네이트 또는 페놀의 실릴 에테르, 예를 들면, -OSi(CH₃)₃,



<73> 이 있고, 여기서, R₇ 및 R₈은 독립적으로, 수소, C₁-C₅알킬, C₃-C₈사이클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이거나, R₇과 R₈은 함께 C₂-C₅알킬렌이고, R₉는 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 C₁-C₅알킬, 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 C₃-C₈사이클로알킬, 또는 페닐-C₁-C₃-알킬이거나, R₇과 R₈이 함께 C₂-C₅알킬렌이 아닌 경우, R₉와 R₈은 함께 -O-원자 또는 -S-원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₅알킬렌일 수 있다.

<74> 본원에서 "및/또는" 또는 "또는/및"이라는 용어는 하나의 정의된 대체물(치환체)뿐만 아니라, 다수의 정의된 대체물(치환체)이 함께, 즉 상이한 대체물의 혼합물(치환체)로서 존재할 수 있음을 표현하는 것으로 의미된다.

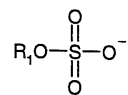
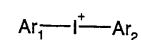
<75> "이상"이라는 용어는 하나 이상, 예를 들면, 1 내지 3개, 바람직하게는 1개 또는 2개를 정의하는 것으로 의미된다.

<76> "임의로"라는 용어는 "...이 가능할 수도 있다"의 의미로 사용된다.

<77> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물의 대부분은 신규하다.

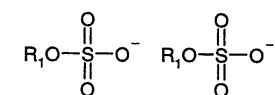
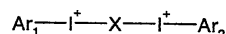
<78> 따라서, 본 발명은 신규한 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물에 관한 것이다.

<79> 화학식 Ia



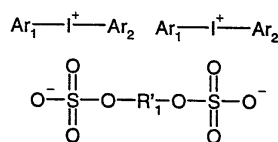
<80>

<81> 화학식 Ib



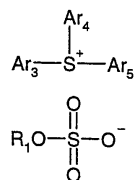
<82>

<83> 화학식 Ic



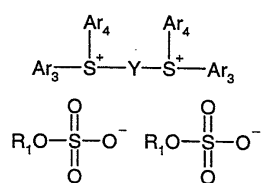
<84>

<85> 화학식 IIa



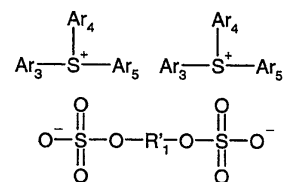
<86>

<87> 화학식 IIb



<88>

<89> 화학식 IIc



<90>

<91> 상기 화학식 Ia 내지 Ic 및 IIa 내지 IIc에서,

<92> R₁은 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O- 또는 -(CO)-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₃-C₃₀사이클로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₁-C₅할로알킬, C₂-C₁₂알케닐, C₄-C₈-사이클로알케닐, 또는 C₆-C₁₂비사이클로알케닐이거나;

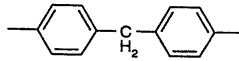
<93> R₁은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬; C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 라디칼이고, 여기서, 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고;

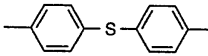
<94> 모든 라디칼 R₁은 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;

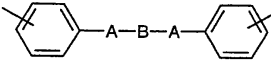
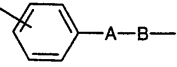
<95> R'₁은 C₁-C₁₂알킬렌; 하나 이상의 C₃-C₃₀사이클로알킬렌, -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-

, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌이고, 여기서, 라디칼 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 하나 이상의 C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환될 수 있거나;

<96> R'₁은 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있고, 치환되지 않거나 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 C₃-C₃₀사이클로알킬렌이거나;

<97> R'₁은 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐

렌, 옥시디페닐렌 또는  이거나;

<98> R'₁은  또는  이고;

<99> A는 직접 결합, -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-이고;

<100> B는 직접 결합; C₁-C₁₂알킬렌; 또는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌이고, 여기서, 라디칼 C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환될 수 있고;

<101> R₂는 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, -NR₄R₅, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및/또는 C₁-C₄알카노일에 의해 치환된, 페닐, C₃-C₃₀사이클로알킬, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 또는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬이고;

<102> R₂는 수소이고;

<103> R₃은 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, C₁-C₄알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, -NR₄R₅, C₁-C₄알킬티오, C₂-C₄알콕시카보닐, C₂-C₄할로알카노일, 할로벤조일, C₁-C₄알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C₁-C₄알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및/또는 C₁-C₄알카노일에 의해 치환된, 페닐, C₃-C₃₀사이클로알킬, C₁-C₅알킬; 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₅알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; C₂-C₁₈알카노일, 벤조일, 또는 C₁-C₁₈알킬설포닐이거나;

<104> R₃은 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이며;

<105> R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알

킬, 할로젠, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬티오, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알콕시카보닐, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 할로알카노일, 할로벤조일, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시 및/또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알카노일에 의해 치환된, 페닐, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬; 하나 이상의 $-\text{O}-$ 에 의해 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 알킬; 하나 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-\text{O}(\text{CO})-$, 또는 $-\text{NR}_6(\text{CO})-$ 에 의해 차단된 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬; $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 알카노일, 벤조일, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬설포닐이거나;

<106> R_4 , R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로, 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나;

<107> R_4 와 R_5 는 이들이 결합한 질소원자와 함께, $-\text{O}-$ 또는 $-\text{NR}_6-$ 에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하고;

<108> Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 할로알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬; 하나 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ 또는 $-\text{NR}_6(\text{CO})-$ 에 의해 차단된 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬; 할로젠, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Ar}_6$, $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 에 의해 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 이고, 치환체 $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있거나;

<109> Ar_1 및 Ar_2 는, 경우에 따라, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 알킬렌, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$ 또는 $-(\text{CO})-$ 와 함께 융합 환을 형성할 수 있으며,

<110> 모든 라디칼 Ar_1 및 Ar_2 는 산의 작용시 분해되는 $-\text{O}-\text{C}-$ 결합 또는 $-\text{O}-\text{Si}-$ 결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있으며;

<111> Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 는 Ar_1 및 Ar_2 에 대해 정의한 것 중의 하나이거나;

<112> Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 는 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 할로알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬, 할로젠, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Ar}_6$, $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 에 의해 치환된, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬; 하나 이상의 $-\text{O}-$ 에 의해 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알킬; $\text{C}_1\text{-C}_5$ 할로알킬; 하나 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ 또는 $-\text{NR}_6(\text{CO})-$ 에 의해 차단될 수 있는 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬이거나,

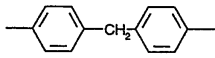
<113> Ar_3 및 Ar_4 는, 경우에 따라, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 알킬렌, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$ 또는 $-(\text{CO})-$ 와 함께 융합 환을 형성하거나;

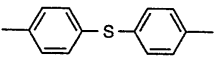
<114> Ar_3 및 Ar_4 는, 경우에 따라, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 알킬렌, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_6-$ 또는 $-(\text{CO})-$ 와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며,

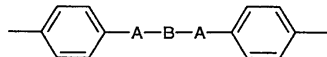
<115> 모든 라디칼 Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 는 산의 작용시 분해되는 $-\text{O}-\text{C}-$ 결합 또는 $-\text{O}-\text{Si}-$ 결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;

<116> Ar_6 은 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬; 하나 이상의 $-\text{O}-$ 에 의해 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알킬; $\text{C}_1\text{-C}_5$ 할로알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 사이클로알킬, 할로젠, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, 페닐, $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 에 의해 치환된, 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴이며, 여기서, 치환체 $-(\text{CO})\text{R}_2$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_2$, $-\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$, $-\text{OR}_3$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{SOR}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ 및/또는 $-\text{OSO}_2\text{R}_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴 환의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는

6원 환을 형성할 수 있고;

<117> X는 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐렌, 나프틸렌, , 디페닐렌,

옥시디페닐렌 또는  이거나;

<118> X는  이고;

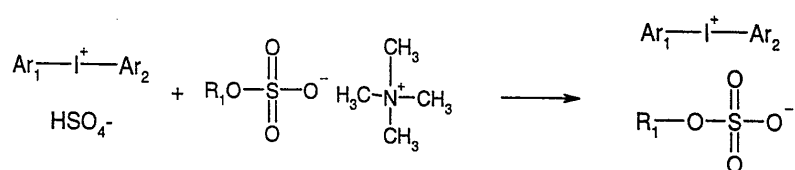
<119> Y는 X에 대해 정의한 것 중의 하나이거나, C₁-C₁₂알킬렌; 하나 이상의 C₃-C₃₀사이클로알킬렌, -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₆(CO)-, -SO-, -SO₂- 또는 -OSO₂-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬렌이고, 여기서, C₁-C₁₂알킬렌 및 C₂-C₁₂알킬렌은 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환되거나;

<120> Y는 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -(CO)-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있고, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₆(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 C₃-C₃₀사이클로알킬렌이며,

<121> 단, (i) 적어도 하나의 Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 메틸인 경우, R₁은 메틸이 아니고,

<122> (ii) 적어도 하나의 Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 에틸인 경우, R₁은 에틸이 아니다.

<123> (화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 및 IIc의) 오늄 설페이트는 일반적으로, 예를 들면, 목적하는 오늄(요오도늄 및 설포늄) 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 황화수소, 테트라플루오로보레이트, 토실레이트 또는 메탄설포네이트와, 양이온으로서의 암모늄, 테트라메틸암모늄, 나트륨, 리튬, 칼륨 또는 은을 갖는 목적하는 설페이트 염 사이의 이온 교환 반응에 의해 제조될 수 있다.



<124>

<125> 상기 반응식에서,

<126> R₁, Ar₁ 및 Ar₂는 위에서 정의한 바와 같다.

<127> 상기 반응은 일반적으로 불활성 용매, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 클로로포름, 클로로벤젠, 3급-부틸 메틸 에테르, 디-이소프로필 에테르, 에틸 아세테이트, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아미드(DMF) 또는 이들 용매의 혼합물에서 수행된다. 예를 들면, 물과 메틸렌 클로라이드와 같은 용매의 혼합은 2상 시스템을 제공한다. 이러한 2상 시스템은 이온 교환 반응에도 적합하다. 이들 반응은 당해 기술분야의 숙련가들에게 익히 공지되어 있으며, 일반적으로 0 내지 120℃, 바람직하게는 20 내지 80℃ 범위의 온도에서 수행된다.

<128> 출발 물질로서 요구되는 오늄 염은, 예를 들면, 문헌[참조: J. V. Crivello, Advances in Polymer Science 62, 1-48, (1984)]에 기재되어 있는 각종 방법을 사용하여 수득할 수 있다. 예를 들면, 바람직한 요오도늄 염은, 두개의 아릴 화합물과 황산 중의 요오드 설페이트와의 커플링, 아세트산/아세트산 무수물/황산 중에서 두개의 아릴 화합물과 요오드테이트와의 커플링, 산의 존재하에 두개의 아릴 화합물과 요오드(III) 아실레이트와의 커플

링 또는 산의 존재하에 아릴 요오도소 디아세테이트 또는 아릴 요오독시 화합물과 또다른 아릴 화합물과의 축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 또다른 예는 일본 공개특허공보 제(평)59-163330호에 기재되어 있는 바와 같은 퍼옥소디설페이트/황산의 존재하에 요오도아릴 화합물과 또다른 아릴 화합물과의 축합반응이다. 목적하는 설포늄 염은, 예를 들면, 염소와 루이스산의 존재하에 아릴 화합물과 일염화황과의 반응, 아릴 그리냐드 시약과 디아릴 설폭사이드와의 반응, 산의 존재하에 디아릴 설폭사이드와 아릴 화합물과의 축합반응 또는 구리(II) 염의 존재하에 디아릴 설포이드와 디아릴요오도늄 염과의 반응에 의해 제조될 수 있다.

<129> 출발 물질로서 요구되는 설페이트 염은 표준 화학 교과서[참조: Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 3, Pergamon, 1979]에 기재되어 있는 각종 방법, 예를 들면, 알칸 및 알콜의 황산화를 사용하여 수득할 수 있다.

황산, 삼산화황 및 이의 아민 및 에테르 부가물, 클로로황산 및 설파산이 통상의 황산화제이다. 가장 편리한 방법중의 하나는, 예를 들면, DMF, THF, 메틸렌 클로라이드, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 클로로포름, 클로로벤젠, 3급-부틸 메틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 에틸 아세테이트, 헥산, 톨루엔 또는 이들 용매의 혼합물과 같은 불활성 용매의 존재하에 알콜과 삼산화황/아민 착물과의 반응이다. 이들 반응은 일반적으로 0 내지 120℃, 바람직하게는 20 내지 80℃ 범위의 온도에서 수행한다.

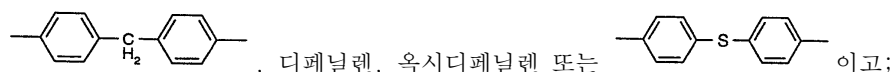
<130> Ar₁ 및 Ar₂가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단된 C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₄(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 페닐이며, 여기서, 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₄(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고;

<131> 모든 라디칼 Ar₁ 및 Ar₂가 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;

<132> Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₅할로알킬; 하나 이상의 -O-, -S-, -NR₆-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 C₃-C₃₀사이클로알킬; 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₄(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 페닐이며, 여기서, 치환체 -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₄(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂는 라디칼 R₂, R₃, R₄, R₅ 및/또는 R₆을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있고;

<133> 모든 라디칼 Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 임의로 산의 작용시 분해되는 -O-C-결합 또는 -O-Si-결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있으며;

<134> X 및 Y가 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, C₃-C₃₀사이클로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃, -(CO)NR₄R₅, -O(CO)R₂, -O(CO)OR₃, -O(CO)NR₄R₅, -NR₄(CO)R₂, -NR₆(CO)OR₃, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SOR₂, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된, 페닐렌,



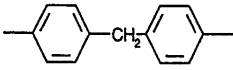
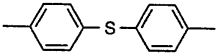
<135> 나머지 라디칼 전부가 위에서 정의한 바와 같은 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물이 중요하다.

<136> R₁이 치환되지 않거나, 하나 이상 치환된 C₁-C₅알킬, 또는 하나 이상의 -O-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있거나 할로젠, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃ 및/또는 -O(CO)R₂에 의해 치환된 C₃-C₈사이클로알킬이거나;

<137> R₁이 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -O(CO)R₂, -NR₆(CO)R₂, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 페닐이고, 여기서, 치환체 -(CO)R₂,

$-O(CO)R_2$, $-NR_6(CO)OR_2$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SO_2R_2$ 및/또는 $-OSO_2R_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있거나;

- <138> R_1 이 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, 할로젠 및/또는 $-OR_3$ 에 의해 치환된 나프틸이고,
- <139> 모든 라디칼 R_1 이 산의 작용시 분해되는 $-O-C$ -결합 또는 $-O-Si$ -결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;
- <140> R'_1 이 C_1 - C_{12} 알킬렌; 또는 하나 이상의 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌, $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_{12} 알킬렌이거나;
- <141> R'_1 이 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단될 수 있는 C_3 - C_{30} 사이클로알킬렌이거나;
- <142> R'_1 이 페닐렌 또는 나프틸렌이며;
- <143> R_2 가 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, C_1 - C_4 알콕시 및/또는 페녹시에 의해 치환된, 페닐, C_3 - C_{30} 사이클로알킬 또는 C_1 - C_5 알킬이고;
- <144> R_3 이 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠 및/또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된, 페닐, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, C_1 - C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3 - C_{30} 사이클로알킬; C_2 - C_{18} 알카노일, 벤조일 또는 C_1 - C_{18} 알킬설포닐이거나;
- <145> R_3 이 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 또는 나프틸설포닐이며;
- <146> R_4 , R_5 및 R_6 이 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠 및/또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된, 페닐, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, C_1 - C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2 - C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3 - C_{30} 사이클로알킬; C_2 - C_{18} 알카노일, 벤조일 또는 C_1 - C_{18} 알킬설포닐이거나;
- <147> R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)-설포닐 또는 나프틸설포닐이거나;
- <148> R_4 와 R_5 가 이들이 결합한 질소원자와 함께 $-O-$ 또는 $-NR_6-$ 에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하며;
- <149> Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-OR_3$ 및/또는 $-SR_6$ 에 의해 치환된 페닐이고,
- <150> 모든 라디칼 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 가 산의 작용시 분해되는 $-O-C$ -결합 또는 $-O-Si$ -결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;
- <151> Ar_6 이 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_5 할로알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-OR_3$ 및/또는 $-SR_6$ 에 의해 치환된 페닐이며;

- <152> X 및 Y가 서로 독립적으로, 페닐렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는 인 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물 뿐만 아니라, 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는 조성물이 또한 중요하다.

- <153> R_1 이 각각 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1 - C_5 알킬, $-Ar_6$, $-(CO)R_2$, 또는 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 임의로 차단될 수 있는 C_3 - C_{30} 사이클로알킬에 의해 치환된, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 할로알킬 또는 C_3 - C_{30} 사이클로알킬이거나;

- <154> R₁이 치환되지 않거나, C₁-C₅알킬, 할로젠, -(CO)R₂ 또는 -OR₃에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이며;
- <155> R'₁이 C₃-C₃₀사이클로알킬렌 또는 페닐렌이고;
- <156> R₂가 페닐, C₁-C₅알킬 또는 수소이며;
- <157> R₃이 C₁-C₅알킬이고;
- <158> Ar₁ 및 Ar₂가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나, C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 페닐이며;
- <159> Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 Ar₁ 및 Ar₂에 대해 정의한 것 중의 하나이고;
- <160> Ar₆이 각각 치환되지 않거나, NO₂, C₁-C₅알킬, 또는 하나 이상의 -O-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬에 의해 치환된, 페닐, 나프틸, 안트라실 또는 헥테로아릴인 화학식 Ia, Ic 또는 IIa의 화합물이 바람직하다.
- <161> R₁이 치환되지 않거나, -Ar₆에 의해 치환된 C₁-C₅알킬, 또는 -(CO)-에 의해 차단된 C₂-C₁₂알킬이거나;
- <162> R₁이 치환되지 않거나, C₁-C₅알킬 또는 할로젠에 의해 치환된 페닐이고;
- <163> R'₁이 C₃-C₃₀사이클로알킬렌 또는 페닐렌이며;
- <164> Ar₁ 및 Ar₂가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 페닐이고;
- <165> Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅가 Ar₁ 및 Ar₂에 대해 정의한 것 중의 하나인 화학식 Ia, Ic 또는 IIa의 화합물도 중요하다.
- <166> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물은 광경화성 조성물에서 감광성 산 공여체로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 (a) 산의 작용시 경화하는 화합물 또는 산의 작용시 용해도가 증가되는 화합물 및 (b) 감광성 산 공여체로서, 상기한 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는 조성물이다.
- <167> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물은 감광성 내식막에서 감광성 산 공여체로서 사용될 수 있다. 내식막 시스템은 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는 시스템을 영상 방식으로 조사한 다음, 현상시키는 단계에 의해 제조할 수 있다.
- <168> 화학적으로 증폭된 감광성 내식막은, 방사선 민감성 성분이 내식막의 하나 이상의 산-민감성 성분의 화학 반응을 이후에 촉매시키는 촉매량의 산을 제공하는 내식막 조성물로서 간주된다. 그 결과, 내식막의 조사된 영역과 비조사된 영역 간의 용해도 차이가 유발된다. 상기 과정의 촉매 성질로 인해, 하나의 산 분자는 임의의 2차 반응에 의해 제거되거나 파괴되지 않는 한, 반응성 중합체 매트릭스를 통해 하나의 반응 부위에서 다음 반응 부위로 확산됨에 따라, 다수의 부위에서 반응을 유발할 수 있다. 따라서, 작은 산 농도라도 내식막 내의 노출된 영역과 비노출된 영역 간의 큰 용해도 차이를 유도하기에 충분하다. 따라서, 단지 저농도의 잠재산 화합물만이 필요하다. 그 결과, 광학 영상화시에 노출 과정에서 콘트라스트가 높고 투명도가 높은 내식막을 제조할 수 있으며, 이는 또한 높은 감광성에서 경사진 수직 상 프로파일을 생성시킨다. 그러나, 이러한 촉매 과정의 결과로서, 잠재산 촉매가 화학적으로 그리고 열적으로 매우 안정해서(조사되지 않는 한) 대부분의 경우 가용성 차이를 유발시키는 촉매반응을 개시하거나 완료하기 위한 노광 후 베이킹 단계를 필요로 하는 산을 내식막 저장 또는 가공 동안 생성시키지 않아야 할 필요가 있다. 또한, 미세전자 제조 방법에서 이들 내식막의 적용을 방해하는 모든 입자 생성을 방지하기 위하여 액체 내식막 배합물 및 고체 내식막 필름에 대한 잠재성 촉매의 용해도가 우수해야 할 필요가 있다.
- <169> 바람직한 감광성 내식막 조성물은 상기한 바와 같이 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 바람직한 화합물을 포함한다.
- <170> R₁이 치환되지 않거나, 하나 이상의 -O-, -O(CO)- 또는 -NR₆(CO)-에 의해 차단될 수 있는 하나 이상의 C₃-C₈사이클로알킬; 할로젠, -Ar₆, -(CO)R₂, -(CO)OR₃ 및/또는 -O(CO)R₂에 의해 치환된 C₁-C₅알킬이거나;
- <171> R₁이 치환되지 않거나, 하나 이상의 C₁-C₅알킬, C₁-C₅할로알킬, 할로젠, -NO₂, -CN, -Ar₆, -(CO)R₂, -O(CO)R₂, -NR₆(CO)R₂, -OR₃, -NR₄R₅, -SR₆, -SO₂R₂ 및/또는 -OSO₂R₂에 의해 치환된 페닐이고, 여기서, 치환체 -(CO)R₂,

$-O(CO)R_2$, $-NR_6(CO)R_2$, $-OR_3$, $-NR_4R_5$, $-SR_6$, $-SO_2R_2$ 및/또는 $-OSO_2R_2$ 는 라디칼 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및/또는 R_6 을 통해 페닐 환상의 추가의 치환체, 또는 페닐 환상의 탄소원자들 중의 하나와 함께 5원 또는 6원 환을 형성할 수 있거나;

<172> R_1 이 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, 할로젠 및/또는 $-OR_3$ 에 의해 치환된 나프틸이고,

<173> 모든 라디칼 R_1 이 산의 작용시 분해되는 $-O-C$ -결합 또는 $-O-Si$ -결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있고;

<174> R'_1 이 C_1-C_{12} 알킬렌; 또는 하나 이상의 C_3-C_{30} 사이클로알킬렌, $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알킬렌이거나;

<175> R'_1 이 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단될 수 있는 C_3-C_{30} 사이클로알킬렌이거나;

<176> R'_1 이 페닐렌 또는 나프틸렌이며;

<177> R_2 가 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, C_1-C_4 알콕시 및/또는 페녹시에 의해 치환된, 페닐, C_3-C_{30} 사이클로알킬 또는 C_1-C_5 알킬이고;

<178> R_3 이 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠 및/또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환된, 페닐, C_3-C_{30} 사이클로알킬, C_1-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_2-C_{18} 알카노일, 벤조일 또는 C_1-C_{18} 알킬설포닐이거나;

<179> R_3 이 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 또는 나프틸설포닐이며;

<180> R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로, 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠 및/또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된, 페닐, C_3-C_{30} 사이클로알킬, C_1-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_2-C_{18} 알카노일, 벤조일 또는 C_1-C_{18} 알킬설포닐이거나;

<181> R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로, 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 또는 나프틸설포닐이거나;

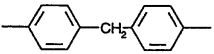
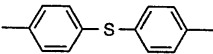
<182> R_4 및 R_5 가 이들이 결합한 질소원자와 함께, $-O-$ 또는 $-NR_6-$ 에 의해 차단될 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하고;

<183> R_6 이 각각 치환되지 않거나, 페닐, OH, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠 및/또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환된, 페닐, C_3-C_{30} 사이클로알킬, C_1-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단된 C_2-C_5 알킬; 하나 이상의 $-O-$, $-O(CO)-$ 또는 $-NR_6(CO)-$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬; C_2-C_{18} 알카노일, 벤조일 또는 C_1-C_{18} 알킬설포닐이거나;

<184> R_6 이 수소, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐 또는 나프틸설포닐이며;

<185> Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 가 서로 독립적으로, 치환되지 않거나, 하나 이상의 하나 이상의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-OR_3$ 및/또는 $-SR_6$ 에 의해 치환되고, 각각 산의 작용시 분해되는 $-O-C$ -결합 또는 $-O-Si$ -결합을 갖는 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 페닐이고;

<186> Ar_6 이 치환되지 않거나, 하나 이상의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_5 할로알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, $-O(CO)R_2$, $-O(CO)OR_3$, $-O(CO)NR_4R_5$, $-OR_3$ 및/또는 $-SR_6$ 에 의해 치환된 페닐이며;

<187> X 및 Y가 서로 독립적으로, 페닐렌, , 디페닐렌, 옥시디페닐렌 또는  인 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 및/또는 IIc 중의 하나 이상의 화합물을 포함하는 감광성 내식막 조성물이 특허

바람직하다.

- <188> 본 발명에 따르는 기타 바람직한 조성물에서, 라디칼 R_1 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및/또는 Ar_5 는 산 작용시에 분해되는 $-O-C$ -결합 또는 $-O-Si$ -결합을 갖는 그룹에 의해 치환된다.
- <189> 내식막의 조사 동안 또는 조사 후에 내식막 물질의 산-촉매된 반응의 결과로서 발생하는 조사된 부분과 비조사된 부분 사이의 내식막 용해도에 있어서의 차이는 추가 성분이 당해 내식막 내에 존재하지에 따라 2가지 종류일 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물이 조사 후 현상액중에서 조성물의 용해도를 증가시키는 성분을 포함하는 경우, 내식막은 포지티브이다. 따라서, 본 발명은 화학적으로 증폭된 포지티브 감광성 내식막에 관한 것이다.
- <190> 한편, 제형의 성분이 조사 후 조성물의 용해도를 감소키는 경우, 내식막은 네가티브이다.
- <191> 따라서, 본 발명은 또한 화학적으로 증폭된 네가티브 감광성 내식막에 관한 것이다.
- <192> 이후에, 비노출된 영역에서 내식막 배합물에 추가로 존재하는 알칼리 가용성 결합제 수지의 용해율을 감소시키고, 내식막 필름이 알칼리성 용액중에서 현상 후에 비노출된 영역으로 남아있을 정도로 비노출된 영역에서 필수적으로 알칼리-불용성이나 산의 존재하에서는 분해되거나, 이의 반응 생성물이 알칼리성 현상액중에서 가용성이 되는 방식으로 재배열될 수 있는 단량체성 또는 중합체성 화합물을 용해 억제제로서 본원에서 지칭된다.
- <193> 본 발명은 구체적인 양태로서, (a1) 산의 존재하에 분해되어 노출된 영역에서 수성 알칼리성 현상액중에서 내식막 필름의 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체 및 (b) 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 포지티브 알칼리성 현상가능한 감광성 내식막 조성물을 포함한다.
- <194> 본 발명의 추가의 양태는,
- <195> (a2) 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 하나 이상의 산 반응성 그룹을 갖는 하나 이상의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제 및 하나 이상의 알칼리 가용성 중합체 및
- <196> (b) 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 포지티브 알칼리성 현상가능한 감광성 내식막 조성물이다.
- <197> 본 발명의 또 다른 구체적 양태는,
- <198> (a1) 산의 존재하에 분해되어 노출된 영역에서 수성 알칼리성 현상액중에서 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체,
- <199> (a2) 산의 존재하에 분해되고 노출된 영역에서 알칼리 용해도를 증가시키는 하나 이상의 산 반응성 그룹을 갖는 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제,
- <200> (a3) 비노출된 영역에서 내식막 필름을 알칼리성 현상액중에서 필수적으로 불용성이도록 유지시키는 농도의 알칼리 가용성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물 및
- <201> (b) 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 포지티브 알칼리성-현상가능한 감광성 내식막 조성물이다.
- <202> 따라서, 본 발명은,
- <203> (a1) 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체,
- <204> (a2) 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹을 갖는 하나 이상의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제 및/또는
- <205> (a3) 하나 이상의 알칼리 가용성 단량체, 올리고머성 또는 중합체성 화합물 및
- <206> (b) 감광성 산 공여체로서, 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는, 화학적으로 증폭된 감광성 내식막 조성물에 관한 것이다.
- <207> 당해 조성물은 성분으로서 기타 감광성 산 공여체(b) 및/또는 기타 성분(c)을 추가로 포함할 수 있다.
- <208> 이러한 화학적으로 증폭된 포지티브 내식막 시스템은, 예를 들면, 문헌[참조: E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; C. G. Willson, "Introduction to

Microolithography, 2nd. Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139]에 기재되어 있다.

- <209> 산의 존재하에 분해되어 방향족 하이드록시 그룹, 카복실 그룹, 케토 그룹 및 알데하이드 그룹을 생성시키고, 수성 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹의 적합한 예로는, 예를 들어, 알콕시알킬 에테르 그룹, 테트라하이드로푸라닐 에테르 그룹, 테트라하이드로피라닐 에테르 그룹, 3급-알킬 에스테르 그룹, 트리틸 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 알킬 카보네이트 그룹(예: 3급-부틸옥시카보닐옥시-), 트리틸 에스테르 그룹, 실릴 에스테르 그룹, 알콕시메틸 에스테르 그룹, 비닐 카바메이트 그룹, 3급-알킬 카바메이트 그룹, 트리틸 아미노 그룹, 쿠밀 에스테르 그룹, 아세탈 그룹, 케탈 그룹, 테트라하이드로피라닐 에스테르 그룹, 테트라푸라닐 에스테르 그룹, 3급 알킬 에테르 그룹, 3급 알킬 에스테르 그룹 등이 있다.
- <210> 본 발명에 따르는 포지티브 내식막 내에 혼입시킬 수 있는, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리성 현상액 중에서 당해 중합체를 포함하는 내식막 필름의 용해도를 증가시킬 수 있는 작용성 그룹을 갖는 중합체는 이의 주쇄 및/또는 측쇄내에, 바람직하게는 이의 측쇄내에 산 반응성 그룹을 가질 수 있다.
- <211> 본 발명에 사용하기에 적합한 산 반응성 그룹을 갖는 중합체는, 알칼리 가용성 그룹을 부분적으로 또는 완전히 각각의 산 반응성 그룹으로 전환시키는 중합체 유사 반응으로 수득할 수 있거나, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제254853호, 유럽 공개특허공보 제878738호, 유럽 공개특허공보 제877293호, 일본 공개특허공보 제(평)2-25850호, 일본 공개특허공보 제(평)3-223860호 및 일본 공개특허공보 제(평)4-251259호에 기재되어 있는 바와 같이 이미 결합된 산 반응성 그룹을 갖는 단량체의 (공)중합에 의해 직접적으로 수득할 수 있다.
- <212> 본 발명에서, 중합체 주쇄에 결합되어 있는 산 반응성 그룹을 갖는 중합체는 바람직하게는, 예를 들면, 비교적 낮은 노광후 베이킹 온도(통상적으로, 실온 내지 110℃)에서 완전히 분해되는 실릴에테르, 아세탈, 케탈 및 알콕시알킬에스테르 그룹(소위, "저활성화 에너지 차단 그룹")을 갖는 중합체 및, 예를 들면, 산의 존재하에 탈차단 반응을 완결시키기 위해 보다 높은 베이킹 온도(통상적으로, 110℃ 초과)를 필요로 하는, 3급-부틸에스테르 그룹, 3급-부틸옥시카보닐(TBOC) 그룹 또는 에스테르 결합의 산소원자 다음에 2급 또는 3급 탄소원자를 함유하는 기타 에스테르 그룹(소위, "고활성화 에너지 차단 그룹")을 갖는 중합체이다. 고활성화 에너지 차단 그룹 뿐만 아니라, 저활성화 에너지화 차단 그룹 둘다가 하나의 중합체내에 존재하는 혼성 시스템을 적용할 수도 있다. 또는, 각각 상이한 차단 그룹 화학을 사용하는 중합체들의 중합체 블렌드를 본 발명에 따르는 감광성 포지티브 내식막 조성물에서 사용할 수 있다.
- <213> 산 반응성 그룹을 갖는 바람직한 중합체는 다음의 개별적 단량체 유형을 포함하는 중합체와 공중합체이다:
- <214> (1) 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹을 함유하는 단량체 및
- <215> (2) 산 반응성 그룹을 함유하지 않으며 알칼리 용해도에 기여하는 그룹을 함유하지 않는 단량체 및/또는
- <216> (3) 중합체의 수성 알칼리 용해도에 기여하는 단량체.
- <217> 유형(1)의 단량체의 예는 다음과 같다:
- <218> 비-사이클릭 또는 사이클릭 2급 및 3급-알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, t-부틸 아크릴레이트를 포함하는 부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트를 포함하는 부틸 메타크릴레이트, 3-옥소사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로피라닐 (메트)아크릴레이트, 2-메틸-아다만틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노르보닐알콜 아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노르보닐알콜 아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트 o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시스티렌, 비사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐스티렌, 예를 들면, p-t-부톡시카보닐스티렌을 포함하는 o-/m-/p-부톡시카보닐스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시카보닐)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카보닐)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카보닐스티렌, 비사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐옥시스티렌, 예를 들면, p-t-부톡시카보닐옥시스티렌을 포함하는 o-/m-/p-부톡시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시카보닐옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카보닐옥시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시

카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카보닐옥시스티렌, 비사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐알콕시스티렌, 예를 들면, o-/m-/p-부톡시카보닐메톡시스티렌, p-t-부톡시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시카보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-노르보르닐옥시카보닐메톡시스티렌, 트리메틸실록시스티렌, 디메틸(부틸)실록시스티렌, 불포화 알킬 아세테이트, 예를 들면, 이소프로페닐 아세테이트 및 이들의 유도체이다.

<219> 저활성화 에너지 산 반응성 그룹을 갖는 유형(1)의 단량체로는, 예를 들면, 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-이소프로폭시-1-메틸에톡시)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-(1-3급-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-사이클로헥실옥시-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)-α-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-α-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌 p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)메틸스티렌이 포함된다. 알콕시알킬에스테르 산 반응성 그룹을 갖는 중합체의 다른 예는 미국 특허 제5,225,316호 및 유럽 공개특허공보 제829766호에 기재되어 있다. 아세탈 차단 그룹을 갖는 중합체의 예는 미국 특허 제5,670,299호, 유럽 공개특허공보 제780732호, 미국 특허 제5,627,006호, 미국 특허 제5,558,976호, 미국 특허 제5,558,971호, 미국 특허 제5,468,589호, 유럽 공개특허공보 제704762호, 유럽 공개특허공보 제762206호, 유럽 공개특허공보 제342498호, 유럽 공개특허공보 제553737호 및 문헌[참조: 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. 591-600]에 기재되어 있다. 본 발명에서 사용되는 중합체는 이에 제한되지 않는다.

<220> 산 반응성 그룹과 같은 아세탈 그룹을 갖는 중합체에 관해서는 문헌[참조: H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz, A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), p. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth, J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol.9, (1996), 573-586]에 기술된 바와 같은 산 반응성 가교결합을 포함할 수 있다. 이러한 가교결합된 시스템은 내식막 패턴의 내열성의 관점에서 바람직하다.

<221> 고활성화 에너지 산 반응성 그룹을 갖는 단량체는, 예를 들면, p-3급-부톡시카보닐옥시스티렌, 3급-부틸-아크릴레이트, 3급-부틸-메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸-메타크릴레이트 또는 이소보르닐메타크릴레이트이다.

<222> 유형(2)에 따르는 공단량체의 예는 다음과 같다:

<223> 방향족 비닐 단량체(예: 스티렌, α-메틸스티렌, 아세톡시스티렌, α-메틸나프틸렌 또는 아세나프틸렌), 비닐지환족 화합물(예: 비닐 노르보르란, 비닐 아다만테인 또는 비닐 사이클로헥산), 알킬 (메트)아크릴레이트(예: 메틸 메타크릴레이트), 아크릴로니트릴, 비닐사이클로헥산, 비닐사이클로헥산을 또는 말레산 무수물.

<224> 유형(3)에 따르는 공단량체의 예는, 비닐 방향족 화합물(예: 하이드록시스티렌), 아크릴산 화합물(예: 메타크릴산), 에틸카보닐옥시스티렌 및 이들의 유도체이다. 이러한 중합체는, 예를 들면, 미국 특허 제5,827,634, 미국 특허 제5,625,020호, 미국 특허 제5,492,793호, 미국 특허 제5,372,912호, 유럽 공개특허공보 제660187호, 미국 특허 제5,679,495호, 유럽 공개특허공보 제813113호 및 유럽 공개특허공보 제831369호에 기재되어 있다. 본

발명에서 사용되는 중합체는 이에 한정되지 않는다.

- <225> 중합체중의 산 반응성 단량체의 함량은 넓은 범위에 걸쳐 가변적일 수 있으며, 다른 공단량체의 양 및 탈보호된 중합체의 알칼리 용해도에 따른다. 통상적으로, 중합체중의 산 반응성 그룹을 갖는 단량체의 함량은 5 내지 60mol%이다. 함량이 너무 낮을 경우, 너무 낮은 현상 및 노출된 영역내의 내식막의 잔류물을 유도한다. 산 반응성 단량체의 함량이 너무 높을 경우, 내식막 패팅은 현상후에 불명확하며(부식됨), 협소한 특징은 더이상 분해되지 않을 수 있고/있거나 내식막이 현상 동안 기관에 대한 접착력을 상실한다. 바람직하게는, 산 반응성 그룹을 갖는 공중합체는 M_n 가 약 3,000 내지 약 200,000, 보다 바람직하게는 약 5,000 내지 약 50,000이며, 분자량 분포가 약 3 이하, 보다 바람직하게는 약 2 이하이다. 비페놀계 중합체, 예를 들면, 알킬 아크릴레이트 (예: 3급-부틸 아크릴레이트 또는 3급-부틸-메타크릴레이트)와 비닐 지환족 화합물(예: 비닐 노르보나닐 또는 비닐 사이클로헥산을 화합물)의 공중합체는 이러한 유리 라디칼 중합 또는 기타 공지된 공정으로 제조할 수도 있으며, 적합하게는 M_n 가 약 8,000 내지 50,000이고 분자량 분포가 약 3 이하이다.
- <226> 기타 공단량체는 적합하게는 중합체의 유리 전이점 등을 조절하기에 적합한 양으로 첨가할 수 있다.
- <227> 본 발명에서는 산 반응성 그룹을 갖는 2개 이상의 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 아세탈 그룹 또는 테트라하이드로피라닐옥시- 그룹과 같이 매우 쉽게 분해되는 산 반응성 그룹을 갖는 중합체와, 예를 들면, 3급 알킬 에스테르 그룹과 같이 덜 쉽게 분해되는 산 반응성 그룹을 갖는 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상이한 크기의 산 분해가능한 그룹은 3급-부틸에스테르 그룹과 2-메틸-아다만틸 그룹, 또는 1-에톡시-에톡시 그룹과 테트라하이드로피라닐옥시 그룹과 같은 상이한 산 분해가능한 그룹을 갖는 2개 이상의 중합체를 블렌딩하여 배합할 수 있다. 비가교결합된 수지와 가교결합된 수지의 혼합물을 사용할 수도 있다. 본 발명에서 이들 중합체의 양은 모든 고체 성분의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 30 내지 99중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 98중량%이다. 알칼리 용해도를 조절하기 위해 산 반응성 그룹을 갖지 않는 알칼리 가용성 수지나 단량체성 또는 올리고머성 화합물을 당해 조성물내로 추가로 혼입시킬 수 있다.
- <228> 상이한 산 반응성 그룹을 갖는 중합체와의 중합체 블렌드의 예는 유럽 공개특허 공보 제780732호, 유럽 공개특허 공보 제679951호 및 미국 특허 제5,817,444호에 기재되어 있다.
- <229> 바람직하게는, 단량체 및 올리고머 용해 억제제(a2)가 본 발명에 사용된다.
- <230> 본 발명에서 사용하기 위한 산 반응성 그룹을 갖는 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제는 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 하나 이상의 산 반응성 그룹을 분자 구조내에 갖는 화합물이다. 예로는 알콕시메틸 에테르 그룹, 테트라하이드로푸라닐 에테르 그룹, 테트라하이드로피라닐 에테르 그룹, 알콕시에틸 에테르 그룹, 트리틸 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 알킬 카보네이트 그룹, 트리틸 에스테르 그룹, 실릴 에스테르 그룹, 알콕시메틸 에스테르 그룹, 비닐 카바메이트 그룹, 3급 알킬 카바메이트 그룹, 트리틸 아미노 그룹, 쿠밀 에스테르 그룹, 아세탈 그룹, 케탈 그룹, 테트라하이드로피라닐 에스테르 그룹, 테트라푸라닐 에스테르 그룹, 3급 알킬 에테르 그룹 및 3급 알킬 에스테르 그룹 등이 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 산-분해가능한 용해 억제 화합물의 분자량은 3,000 이하, 바람직하게는 100 내지 3,000, 보다 바람직하게는 200 내지 2,500이다.
- <231> 산 반응성 그룹을 갖는 단량체성 및 올리고머성 용해 억제제의 예는 화학식(I) 내지 (XVI)로서 유럽 공개특허공보 제0831369호에 기재되어 있다. 산 반응성 그룹을 갖는 기타 적합한 용해 억제제는 미국 특허 제5,356,752호, 미국 특허 제5,037,721호, 미국 특허 제5,015,554호, 일본 공개특허공보 제(평)1-289946, 일본 공개특허공보 제(평)1-289947호, 일본 공개특허공보 제(평)2-2560호, 일본 공개특허공보 제(평)3-128959호, 일본 공개특허공보 제(평)3-158855호, 일본 공개특허공보 제(평)3-179353호, 일본 공개특허공보 제(평)3-191351호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200251호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200252호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200253호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200254호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200255호, 일본 공개특허공보 제(평)3-259149호, 일본 공개특허공보 제(평)3-279958호, 일본 공개특허공보 제(평)3-279959호, 일본 공개특허공보 제(평)4-1650호, 일본 공개특허공보 제(평)4-1651호, 일본 공개특허공보 제(평)11260호, 일본 공개특허공보 제(평)4-12356호, 일본 공개특허공보 제(평)4-123567호, 일본 공개특허공보 제(평)1-289946호, 일본 공개특허공보 제(평)3-128959호, 일본 공개특허공보 제(평)3-158855호, 일본 공개특허공보 제(평)3-179353호, 일본 공개특허공보 제(평)3-191351호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200251호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200252호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200253호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200254호, 일본 공개특허공보 제(평)3-200255호, 일본 공개특허공보 제(평)3-259149호, 일본 공개특허공보 제(평)3-279958호, 일본 공개특허공보 제

(평)3-279959호, 일본 공개특허공보 제(평)4-1650호, 일본 공개특허공보 제(평)4-1651호, 일본 공개특허공보 제(평)11260호, 일본 공개특허공보 제(평)4-12356호, 일본 공개특허공보 제(평)4-12357호, 일본 공개특허공보 제(평)3-33229호, 일본 공개특허공보 제(평)3-230790호, 일본 공개특허공보 제(평)3-320438호, 일본 공개특허공보 제(평)4-254157호, 일본 공개특허공보 제(평)4-52732호, 일본 공개특허공보 제(평)4-103215호, 일본 공개특허공보 제(평)4-104542호, 일본 공개특허공보 제(평)4-107885호, 일본 공개특허공보 제(평)4-107889호, 일본 공개특허공보 제(평)4-152195호, 일본 공개특허공보 제(평)4-254157호, 일본 공개특허공보 제(평)4-103215호, 일본 공개특허공보 제(평)4-104542호, 일본 공개특허공보 제(평)4-107885호, 일본 공개특허공보 제(평)4-107889호 및 일본 공개특허공보 제(평)4-152195호에 기재되어 있다.

<232> 당해 조성물은 또한 알칼리 가용성 중합체와 함께 또는 노광 후 현상액 중에서 내식막 필름의 용해도를 증가시키는 산 반응성 그룹을 함유하는 중합체와 함께, 또는 상기 중합체 유형 둘다의 배합물로 중합체성 용해 억제제, 예를 들면, US 5,354,643에 기재되어 있는 폴리아세탈 또는, 예를 들면, US 5,498,506에 기재되어 있는 폴리-N,O-아세탈을 함유할 수 있다.

<233> 산 반응성 그룹을 갖는 용해 억제제를 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염, 알칼리 가용성 중합체 및/또는 산 반응성 그룹을 갖는 중합체와 배합하여 본 발명에 사용하는 경우에, 용해 억제제의 양은 감광성 조성물의 모든 고체 성분의 총량을 기준으로 하여, 3 내지 55중량%, 바람직하게는 5 내지 45중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 35중량%이다.

<234> 알칼리 수용액(a3)중에서 가용성인 중합체가 본 발명에 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 중합체의 예로는, 노볼락 수지, 수소화 노볼락 수지, 아세톤-피로갈롤 수지, 폴리(o-하이드록시스티렌), 폴리(m-하이드록시스티렌), 폴리(p-하이드록시스티렌), 수소화 폴리(하이드록시스티렌), 할로젠 또는 알킬 치환된 폴리(하이드록시스티렌), 하이드록시스티렌/N-치환된 말레이미드 공중합체, o/p- 및 m/p-하이드록시스티렌 공중합체, 부분적 o-알킬화 폴리(하이드록시스티렌)[예: 하이드록실 그룹의 치환도가 5 내지 30mol%인 o-메틸화, o-(1-메톡시)-에틸화, o-(1-에톡시)에틸화, o-2-테트라하이드로피라닐화 및 o-(t-부톡시카보닐)메틸화 폴리(하이드록시스티렌)], o-아실화 폴리(하이드록시스티렌)[예: 하이드록실 그룹의 치환도가 5 내지 30mol%인 o-아세틸화 및 o-(t-부톡시)카보닐화 폴리(하이드록시스티렌)], 스티렌/말레산 무수물 공중합체, 스티렌/하이드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌/하이드록시스티렌 공중합체, 카복실화 메타크릴계 수지 및 이들의 유도체가 포함된다. 그러나, 본 발명에서 사용하기 위한 알칼리 가용성 중합체가 상기 예로 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

<235> 특히 바람직한 알칼리 가용성 중합체(a3)는 노볼락 수지, 폴리(o-하이드록시스티렌), 폴리(m-하이드록시스티렌), 폴리(p-하이드록시스티렌), 각각의 하이드록시스티렌 단량체, 예를 들면, p-비닐사이클로hexan올, 알킬-치환된 폴리(하이드록시스티렌), 부분적 o 또는 m-알킬화 및 o 또는 m-아실화 폴리(하이드록시스티렌)과의 공중합체, 스티렌/하이드록시스티렌 공중합체 및 α-메틸스티렌/하이드록시스티렌 공중합체이다. 노볼락 수지는 산 촉매의 존재하에 주 성분으로서 하나 이상의 단량체와 하나 이상의 알데하이드를 부가-축합시킴으로써 수득한다.

<236> 알칼리 가용성 수지를 제조하는데 유용한 단량체의 예로는, 페놀, 크레졸, 즉 m-크레졸, p-크레졸 및 o-크레졸, 크실레놀(예: 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 및 2,3-크실레놀), 알콕시페놀(예: 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(예: 2-메틸-4-이소프로필페놀)과 같은 하이드록실화 방향족 화합물, 및 m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-클로로페놀, 디하이드록시비페닐, 비스페놀 A, 페닐페놀, 레소르시놀 및 나프톨을 포함하는 기타 하이드록실화 방향족 화합물이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 노볼락 수지용의 주 단량체가 상기 예로 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

<237> 노볼락을 수득하기 위한 페놀계 화합물과의 중축합용 알데하이드의 예로는 포름알데하이드, p-포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 벤즈알데하이드, 페닐아세트알데하이드, α-페닐프로피온알데하이드, β-페닐프로피온알데하이드, o-하이드록시벤즈알데하이드, m-하이드록시벤즈알데하이드, p-하이드록시벤즈알데하이드, o-클로로벤즈알데하이드, m-클로로벤즈알데하이드, p-클로로벤즈알데하이드, o-니트로벤즈알데하이드, m-니트로벤즈알데하이드, o-메틸벤즈알데하이드, m-메틸벤즈알데하이드, p-메틸벤즈알데하이드, p-에틸벤즈알데하이드, p-n-부틸벤즈알데하이드, 푸르푸랄, 클로로아세트알데하이드 및 이들로부터 유도된 아세탈, 예를 들면, 클로로아세트알데하이드 디에틸 아세탈이 포함된다. 이들중 포름알데하이드가 바람직하다. 이러한 알데하이드

는 단독으로 또는 이들중의 2개 이상을 배합하여 사용할 수 있다. 산 촉매의 예로는 염산, 황산, 포름산, 아세트산 및 옥살산이 포함된다.

<238> 이와 같이 수득한 노볼락 수지의 중량 평균 분자량은 1,000 내지 30,000이 적합하다. 이의 중량 평균 분자량이 1,000 미만인 경우, 현상 동안 비노광된 부분에서 필름 환원율이 커지기 쉽다. 이의 중량 평균 분자량이 50,000을 초과하는 경우, 현상율이 매우 낮아질 수 있다. 노볼락 수지의 분자량의 특히 바람직한 범위는 2,000 내지 20,000이다. 노볼락 수지 이외에, 알칼리 가용성 중합체로서 상기 제시한 폴리(하이드록시스티렌) 및 이의 유도체 및 공중합체는 중량 평균 분자량이 각각 2,000 이상, 바람직하게는 4,000 내지 200,000, 보다 바람직하게는 5,000 내지 50,000이다. 내열성이 향상된 중합체 필름을 수득하고자 하는 관점으로부터, 이의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 5,000 이상이다. 본 발명의 범주에서 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토 그래피를 사용하여 측정하고 폴리스티렌 표준물로 보정한 것을 의미한다.

<239> 본 발명에서, 알칼리 가용성 중합체는 이들중의 2개 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 알칼리 가용성 중합체와, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 그룹을 갖는 중합체와의 혼합물을 사용하는 경우, 알칼리 가용성 중합체의 첨가량은 감광성 조성물의 총량(용매는 제외함)을 기준으로 하여, 바람직하게는 80중량% 이하, 보다 바람직하게는 60중량% 이하, 가장 바람직하게는 40중량% 이하이다. 80중량%를 초과하는 양은, 내식막 패턴에서 두께가 상당히 감소하여 상이 불량하고 해상도가 낮아지기 때문에 바람직하지 않다. 알칼리 가용성 중합체를, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리성 현상액 중에서 용해도를 증가시키는 그룹을 갖는 중합체 없이 용해 억제제와 함께 사용하는 경우, 알칼리 가용성 중합체의 양은 바람직하게는 40 내지 90중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 85중량%, 가장 바람직하게는 60 내지 80중량%이다. 이의 양이 40중량%보다 작은 경우, 감소된 감도와 같은 바람직하지 않은 결과가 유발된다. 한편, 90중량%를 초과하는 경우, 내식막 패턴에서 필름 두께가 상당히 감소되어 해상도 및 상 재현성이 불량하게 된다.

<240> 본 발명에 따르는 포지티브 내식막 중의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염[성분(b)]의 함량은 감광성 내식막 중의 모든 고체 성분의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01% 내지 20중량%이다.

<241> 보호 그룹을 중합체로부터 제거한다는 원리에 따라 작동하는 화학적으로 증폭된 시스템에서 본 발명에 따르는 오늄 염의 사용은 일반적으로 포지티브 내식막을 생성시킨다. 포지티브 내식막은, 특히 이의 보다 높은 해상도 때문에 다수의 적용에서 네가티브 내식막에 비해 바람직하다. 그러나, 포지티브 내식막의 고해상도의 이점과 네가티브의 특성을 결합시키기 위해, 포지티브 내식막 메카니즘을 사용한 네가티브 상의 생성 또한 중요하다. 이는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제361906호에 기재된 바와 같이, 소위 상-반전 단계를 도입하여 성취할 수 있다. 이를 위해, 영상 방식 조사된 내식막 재료를 현상 단계에 앞서, 예를 들면, 가스성 염기로 처리함으로써 생성된 산을 영상 방식으로 중화시킨다. 이어서, 모든 영역에 걸친 제2 조사 및 열적 후처리를 수행한 다음, 네가티브 영상을 통상의 방식으로 현상한다.

<242> 특징적으로 네가티브 내식막을 생성시키는 산 민감성 성분은, 특히 산(예: 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물의 조사 동안에 형성된 산)에 의해 촉매되는 경우, 성분 자체 및/또는 조성물의 하나 이상의 추가 성분과 가교결합 반응할 수 있는 화합물이다. 이러한 유형의 화합물은, 예를 들면, 아크릴산, 폴리에스테르, 알키드, 멜라민, 우레아, 에폭시 및 페놀계 수지 또는 이들의 혼합물과 같은 공지된 산 경화성 수지이다. 아미노 수지, 페놀계 수지 및 에폭시 수지가 매우 적합하다. 상기 유형의 산 경화성 수지는 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: "Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie"(Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry), 4th Edition, Vol. 15 (1978), p. 613 - 628]에 기재되어 있다. 가교결합제 성분은 네가티브 내식막 조성물의 총 고체 함량을 기준으로 하여, 일반적으로 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%로 존재해야 한다.

<243> 따라서, 본 발명은 특정 양태로서,

<244> (a4) 결합체로서 알칼리 가용성 수지,

<245> (a5) 산에 의해 촉매되는 경우, 성분 자체 및/또는 결합체와 가교결합하는 성분 및

<246> (b) 감광성 산 공여체로서, 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염을 포함하는, 화학적으로 증폭된 네가티브 알칼리 현상가능한 감광성 내식막을 포함한다.

<247> 산 경화성 수지(a5)로서, 비에테르화 또는 에테르화 멜라민, 우레아, 구아니딘 또는 뷰렛 수지, 특히 메틸화 멜라민 수지 또는 부틸화 멜라민 수지, 상응하는 글리콜우릴 및 우론과 같은 아미노 수지가 특히 바람직하다. 본 범주에서, "수지"는, 일반적으로 올리고머를 또한 포함하는 통상의 공업 혼합물과, 순수한 고순도 화합물 둘다

를 의미한다. N,N',N"-헥사(메톡시메틸)멜라민, 테트라메톡시메틸 글루코릴 및 N,N'-디메톡시메틸우론이 가방 바람직한 산 경화성 수지이다.

- <248> 네가티브 내식막중에서 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물의 농도는 일반적으로 조성물의 총 고체 함량을 기준으로 하여, 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 20중량% 이하이다. 1 내지 15중량%가 특히 바람직하다.
- <249> 경우에 따라, 네가티브 조성물은 필름 형성 중합체성 결합제(a4)를 포함할 수 있다. 이러한 결합제는, 바람직하게는 알칼리 가용성 페놀계 수지이다. 이러한 목적에는, 예를 들면, 알데하이드, 예를 들어, 아세트알데하이드 또는 푸르푸랄알데하이드로부터, 특히 포름알데하이드, 및 페놀, 예를 들면, 치환되지 않은 페놀, 일 또는 이클로로치환된 페놀, 예를 들어, p-클로로페놀, C₁-C₉알킬에 의해 일치환 또는 이치환된 페놀, 예를 들어, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 각종 크실레놀, p-3급-부틸페놀, p-노닐페놀, p-페닐페놀, 레조르시놀, 비스(4-하이드록시페닐)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판으로부터 유도된 노볼락이 매우 적합하다. 또한, 에틸렌성 불포화 페놀에 기초한 단독중합체 및 공중합체, 예를 들면, p-비닐페놀 또는 p-(1-프로페닐)페놀과 같은 비닐- 및 1-프로페닐 치환된 페놀의 단독중합체, 또는 이들 페놀과 하나 이상의 에틸렌성 불포화 물질, 예를 들어, 스티렌 및 스티렌 유도체의 공중합체가 적합하다. 결합제의 양은 일반적으로 30 내지 95중량%, 바람직하게는 40 내지 80중량%이다.
- <250> 특히 바람직한 네가티브 내식막 조성물은 조성물의 고체 함량에 대한 백분율로서, 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염[성분(b)] 0.5 내지 15중량%, 결합제로서의 페놀계 수지[성분(a4)], 예를 들면, 상기한 것 중의 하나 40 내지 99중량% 및 가교결합제로서의 멜라민 수지[성분(a5)] 0.5중량% 내지 30중량%를 포함한다. 결합제로서 노볼락 또는 특히 폴리비닐 페놀을 사용하여 특히 우수한 특성을 갖는 네가티브 내식막을 수득한다.
- <251> 오늄 염은 또한 네가티브 내식막 시스템에서, 예를 들면, 폴리(글리시딜)메타크릴레이트의 산 촉매된 가교결합을 위한 광화학적으로 활성화될 수 있는 산 발생제로서 사용할 수 있다. 이러한 가교결합 반응은, 예를 들면, 문헌[참조: Chae *et al.*, Pollimo 1993, 17(3), 292]에 기재되어 있다.
- <252> 포지티브 및 네가티브 내식막 조성물은 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 감광성 산 공여체 화합물 이외에 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 추가의 첨가제(c), 기타 광개시제(d) 및/또는 증감제(e)를 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 또한 상기한 바와 같이, 성분(a) 및 (b), 성분(a1), (a2), (a3) 및 (b), 또는 성분(a4), (a5) 및 (b) 이외에, 추가의 첨가제(c), 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 기타 광개시제(d) 및/또는 증감제(e)를 포함하는 화학적으로 증폭된 내식막 조성물이다.
- <253> 포지티브 및 네가티브 내식막에서 본 발명의 오늄 염은 기타 공지된 광감재산(b1), 예를 들면, 오늄 염, 6-니트로벤질설포네이트, 비스-설포닐 디아조메탄 화합물, 시아노 그룹 함유 옥심설포네이트 화합물 등과 함께 사용할 수도 있다. 화학적으로 증폭된 내식막용으로 공지된 광감재산의 예는, 미국 특허 제5,731,364호, 미국 특허 제5,800,964호, 유럽 공개특허공보 제704762호, 미국 특허 제5,468,589호, 미국 특허 제5,558,971호 및 미국 특허 제5,558,976호에, 특히 유럽 공개특허공보 제794457호 및 유럽 공개특허공보 제795786호에 기재되어 있다. 광감재산의 혼합물을 본 발명에 따르는 조성물에서 사용하는 경우, 혼합물중 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염 대 기타 광감재산(b1)의 중량비는 바람직하게는 1:99 내지 99:1이다.
- <254> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물과 혼합하여 사용하기에 적합한 광감재산의 예는 다음과 같다:
- <255> (1) 오늄 염 화합물, 예를 들면, 요오도늄 염, 설포늄 염, 포스포늄 염, 디아조늄 염 또는 피리디늄 염. 디페닐요오도늄 트리플레이트, 디페닐요오도늄 피렌설포네이트, 디페닐요오도늄 도데실벤젠설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 나프탈렌설포네이트 및 (하이드록시페닐)벤질메틸설포늄 톨루엔설포네이트 등이 바람직하다. 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트가 특히 바람직하다.
- <256> (2) 할로젠 함유 화합물, 예를 들면,
- <257> 할로알킬 그룹 함유 헤테로사이클릭 화합물 또는 할로알킬 그룹 함유 탄화수소 화합물 등. (트리클로로메틸)-s-트리아진 유도체, 예를 들면, 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 등이 바람직하다.
- <258> (3) 설펜 화합물, 예를 들면,

- <259> β -케토설폰, β -설폰설폰 및 이들의 α -디아조 유도체 등. 바람직하게는 펜아실페닐설폰, 메시틸펜아실설폰, 비스(페닐설폰)메탄, 비스(페닐설폰)디아조메탄이 바람직하다.
- <260> (4) 설폰네이트 화합물, 예를 들면,
- <261> 알킬설폰산 에스테르, 할로알킬설폰산 에스테르, 아릴설폰산 에스테르, 이미노설폰네이트, 이미도설폰네이트 등. 바람직한 이미도설폰네이트 화합물은, 예를 들면, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)석신이미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5,6-옥시-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)석신이미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)프탈이미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)석신이미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)프탈이미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(4-메틸페닐설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5,6-옥시-2,3-디카복시미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)석신이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5,6-옥시-2,3-디카복시미드 등이다.
- <262> 기타 적합한 설폰네이트 화합물은 바람직하게는, 예를 들면, 벤조인 토실레이트, 피로갈롤 트리스트리플레이트, 피로갈롤로메탄설폰산 트리에스테르, 니트로벤질-9,10-디에톡시안트라센-2-설폰네이트, α -(4-톨루엔-설폰닐옥시)이미노)-벤질 시아나이드, α -(4-톨루엔-설폰닐옥시)이미노)-4-메톡시벤질 시아나이드, α -(4-톨루엔-설폰닐옥시)이미노)-2-티에닐메틸 시아나이드, α -(메탄설폰닐옥시)이미노)-1-사이클로헥세닐아세토니트릴, α -(부틸설폰닐옥시)이미노)-1-사이클로헥세닐아세토니트릴, (4-메틸설폰닐옥시)이미노)-사이클로헥사-2,5-디에닐리텐)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸설폰닐옥시)이미노)-5H-티오펜-2-일리텐)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸설폰닐옥시)이미노)-5H-티오펜-2-일리텐)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-프로필설폰닐옥시)이미노)-5H-티오펜-2-일리텐)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-(4-메틸벤젠설폰닐옥시)이미노)-5H-티오펜-2-일리텐)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설폰닐옥시)이미노)-5H-티오펜-2-일리텐)-(2-클로로페닐)-아세토니트릴, 2,2,2-트리플루오로-1-(4-메톡시페닐)-에탄온 옥심-0-메틸설폰네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-(4-메톡시페닐)-에탄온 옥심-0-프로필설폰네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-(4-메톡시페닐)-에탄온 옥심-0-(10-캄포릴설폰네이트), 1,3-비스{4-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸설폰닐옥시)이미노-에틸)-페녹시}-프로판, 1,3-비스{4-(2,2,2-트리플루오로-1-프로필설폰닐옥시)이미노-에틸)-페녹시}-프로판, 1,3-비스[4-(2,2,2-트리플루오로-1-(10-캄포릴설폰닐옥시)이미노-에틸)-페녹시]-프로판, 1,3-비스{4-(2,2,2-트리플루오로-1-벤질설폰닐옥시)이미노-에틸)-페녹시}-프로판 등이다.
- <263> 본 발명의 방사전 민감성 수지 조성물에서, 특히 바람직한 설폰네이트 화합물로는, 피로갈롤메탄설폰산 트리에스테르, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸설폰닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설폰닐옥시)프탈이미드 등이 포함된다.
- <264> (5) 퀴논디아지드 화합물, 예를 들면,
- <265> 다가 화합물의 1,2-퀴논디아지드설폰산 에스테르 화합물. 1,2-퀴논디아지드설폰닐 그룹, 예를 들면, 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설폰닐 그룹, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰닐 그룹, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰닐 그룹, 1,2-나프토퀴논디아지드-6-설폰닐 그룹 등을 갖는 화합물이 바람직하다. 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰닐 그룹 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰닐 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직하다. 특히, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4-테트라하이드록시벤

조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타하이드록시벤조페논, 2,2',3,2,6'-펜타하이드록시벤조페논, 2,3,3',4,4',5'-헥사하이드록시벤조페논, 2,3',4,4',5',6'-헥사하이드록시벤조페논 등과 같은 (폴리)하이드록시페닐 아릴 케톤의 1,2-퀴논디아지드설폰산 에스테르; 비스(4-하이드록시페닐)에탄, 비스(2,4-디하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2,4-디하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(2,3,4-트리하이드록시페닐)프로판 등과 같은 비스-[(폴리)하이드록시페닐]알칸의 1,2-퀴논디아지드설폰산 에스테르; 4,4'-디하이드록시트리페닐메탄, 4,4',4'-트리하이드록시트리페닐메탄, 4,4',5,5'-테트라메틸-2,2',2''-트리하이드록시트리페닐메탄, 2,2,5,5'-테트라메틸-4,4',4''-트리하이드록시트리페닐메탄, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-(4-[1-(하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐)에탄 등과 같은 (폴리)하이드록시페닐알칸의 1,2-퀴논디아지드설폰산 에스테르; 2,4,4-트리메틸-2'4'7-트리하이드록시-2-페닐플라반, 2,4,4-트리메틸-2'4',5',6,7-펜타하이드록시-2-페닐플라반 등과 같은 (폴리)하이드록시페닐플라반의 1,2-퀴논디아지드설폰산 에스테르가 적합하다.

<266> 본 발명의 포지티브 및 네가티브 감광성 내식막 조성물은 임의로 감광성 내식막에서 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있는 통상의 양으로 감광성 내식막에 통상적으로 사용되는 하나 이상의 첨가제(c), 예를 들면, 염료, 안료, 가스화제, 계면활성제, 유동 개선제, 습윤제, 접착 촉진제, 텍소트로픽제(thixotropic agent), 착색제, 충전제, 용해 촉진제, 산 증식제, 감광제 및 유기 염기성 화합물을 함유할 수 있다.

<267> 본 발명의 내식막 조성물에서 사용할 수 있는 유기 염기성 화합물의 예는, 페놀에 비해 보다 강염기인 화합물, 특히, 질소 함유 염기성 화합물이다. 이러한 화합물은, 예를 들면, 테트라알킬암모늄 염과 같이 이온성일 수 있거나 비이온성일 수 있다. 바람직한 유기 염기성 화합물은 분자 1개당 화학적 환경이 상이한 2개 이상의 질소 원자를 갖는 질소 함유 염기성 화합물이다. 하나 이상이 치환되거나 치환되지 않은 아미노 그룹 및 하나 이상의 질소 함유 환 구조 둘다를 갖는 화합물, 및 하나 이상의 알킬 아미노 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 바람직한 화합물의 예로는, 구아니딘, 아미노피리딘, 아미노 알킬피리딘, 아미노피롤리딘, 인다졸, 이미다졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 푸린, 이미다졸린, 피라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린 및 아미노알킬모르폴린이 포함된다. 이의 치환되지 않은 화합물 또는 치환된 유도체가 둘다 적합하다. 바람직한 치환체로는 아미노, 아미노알킬 그룹, 알킬아미노 그룹, 아미노아릴 그룹, 아릴아미노 그룹, 알킬 그룹, 알콕시 그룹, 아실 그룹, 아실옥시 그룹, 아릴 그룹, 아릴옥시 그룹, 니트로, 하이드록시 및 시아노가 포함된다. 특히 바람직한 유기 염기성 화합물의 특정 예로는, 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-디하이드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노모르폴린 및 N-(2-아미노에틸)모르폴린이 있다.

<268> 적합한 유기 염기성 화합물의 다른 예는 독일 특허 제4408318호, 미국 특허 제5,609,989호, 미국 특허 제5,556,734호, 유럽 공개특허공보 제762207호, 독일 특허 제4306069호, 유럽 공개특허공보 제611998호, 유럽 공개특허공보 제813113호, 유럽 공개특허공보 제611998호 및 미국 특허 제5,498,506호에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명에서 적합한 유기 염기성 화합물은 상기 예로 제한되지 않는다.

<269> 질소 함유 염기성 화합물은 단독으로 또는 이들중의 2개 이상을 배합하여 사용할 수 있다. 질소 함유 염기성 화합물의 첨가량은, 일반적으로 감광성 수지 조성물(용매는 제외) 100중량부당 0.001 내지 10중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5중량부이다. 이의 양이 0.001중량부보다 작은 경우, 본 발명의 효과가 수득되지 않을 수 있다. 한편, 10중량부를 초과하는 경우, 비노광된 부분에서 감도가 감소되고 현상능이 손상되기 쉽다.

<270> 당해 조성물은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제710885호, 미국 특허 제5,663,035호, 미국 특허 제5,595,855호, 미국 특허 제5,525,453호 및 유럽 공개특허공보 제 611998에 기재되어 있는 바와 같은 화학선택에 분해되는 염기성 유기 화합물["자멸 염기(suicide base)"]를 추가로 함유할 수 있다.

<271> 본 발명의 조성물에 적합한 염료(c)의 예로는, 지용성 염료 및 염기성 염료, 예를 들면, 오일 옐로우 #101, 오일 옐로우 #103, 오일 핑크 #312, 오일 그린 BG, 오일 블루 BOS, 오일 블루 #603, 오일 블랙 BY, 오일 블랙 BS, 오일 블랙 T-505[모두 일본 소재 오리엔트 케미칼 인더스트리 리미티드(Orient Chemical Industries Lt

d.)사에서 제조함], 크리스탈 바이올렛(CI42555), 메틸 바이올렛(CI 42535), 로다민 B(CI 45170B), 말라카이트 그린(CI 42000) 및 메틸렌 블루(CI52015)가 있다.

<272> 분광 증감제(e)를 추가로 첨가하여 광 잠재산을 증감(増感)시켜 원자외선 보다 장 파장의 영역에서 흡수를 나타내도록 함으로써, 본 발명의 감광성 조성물이, 예를 들면, i-선 또는 g-선 방사선에 감응하도록 할 수 있다. 적합한 분광 증감제의 예로는, 벤조페논, p,p'-테트라메틸디아미노벤조페논, p,p'-테트라에틸에틸아미노벤조페논, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 4-프로폭시-2-클로로-티옥산톤, 안트론, 안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 피렌, 페틸렌, 페노티아진, 벤질, 아크리딘 오렌지, 벤조플라빈, 세토플라빈 T, 9,10-디페닐안트라센, 9-플루오레논, 아세토페논, 페난트렌, 2-니트로플루로렌, 5-니트로아세나프탈렌, 벤조퀴논, 2-클로로-4-니트로아닐린, N-아세틸-p-니트로아닐린, p-니트로아닐린, N-아세틸-4-니트로-1-나프틸아민, 피크르아미드, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-3급-부틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 3-메틸-1,3-디아자-1,9-벤즈안트론, 디벤잘아세톤, 1,2-나프토크논, 3-아실쿠마린 유도체, 3,3'-카보닐-비스(5,7-디메톡시카보닐쿠마린), 3-(아로일메틸렌) 티아졸린, 예오신, 로다민, 에리트로신 및 코로넨이 포함된다. 그러나, 적합한 분광 증감제는 상기 예로 제한되지 않는다.

<273> 상기 분광 증감제를 광원에 의해 방출되는 원자외선 흡수용 흡광체로서 사용할 수 있다. 상기 경우에, 흡광체는 기관으로부터의 광 반사를 감소시키고 내식막 필름 내에서 다중 반사의 영향을 감소시켜, 정상파의 영향을 감소시킨다.

<274> 추가로 적합한 첨가제(c)는 산 형성을 촉진시키거나 산 농도를 증가시키는 화합물인 "산 증폭제"이다. 이러한 화합물은 또한 본 발명에 따르는 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염과 배합하여 포지티브 또는 네가티브 내식막에서 또는 영상화 시스템에서 뿐만 아니라, 모든 피복 적용시 사용할 수 있다. 이러한 산 증폭제는, 예를 들면, 문헌[참조: 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.

<275> 일반적으로, 본 발명의 감광성 조성물을 기관에 적용하기 위해서, 당해 조성물을 적절한 용매에 용해시킨다. 상기 용매의 바람직한 예로는, 에틸렌 디클로라이드, 사이클로헥산, 사이클로펜타논, 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, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 설폭사이드, N-메틸피롤리돈 및 테트라하이드로푸란이 포함된다. 이들 용매는 단독으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 용매의 바람직한 예로는, 2-메톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트 및 에틸 락테이트와 같은 에스테르가 있다. 이러한 용매의 사용은, 본 발명에 따르는 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 오늄 염이 이러한 용매와 혼화성이 우수하고 이러한 용매중에서 용해도가 보다 우수하기 때문에 유리하다.

<276> 계면활성제를 상기 용매에 첨가할 수 있다. 적합한 계면활성제의 예로는, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르(예: 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 아세틸 에테르 또는 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르), 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르(예: 폴리옥시에틸렌, 옥틸페놀 에테르 또는 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르), 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄/지방산 에스테르(예: 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레레이트, 소르비탄 트리올레레이트)와 같은 비이온성 계면활성제; F-top EF301, EF303 및 EF352[일본 소재의 뉴 아키타 케미칼(New Akita Chemical Company)사에서 제조함], 메가팩(Megafac) F171 및 F17.3[일본 소재의 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스 인코포레이티드(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)사에서 제조함], 플루오라드(Fluorad) FC 430 및 FC431[일본 소재의 스미토모 쓰리엠 리미티드(Sumitomo 3M Ltd.)사에서 제조함], Asahi Guard(아사히 가드) AG710 및 서플론(Surflon) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106[일본 소재의 아사히 그래스 캠파니, 리미티드(Asahi Grass Co, Ltd.)사에서 제조함]과 같은 플루오로케미칼 계면활성제; 유기실록산 중합체 KP341[일본 소재의 신-에쓰 케미칼 캠파니(Shin-Etsu Chemical Co.)사에서 제조함]; 및 아크릴계 및 메타크릴계(공)중합체 폴리-플로우(Poly-flow) No.75 및 NO.95[일본 소재의 교에이사 케미칼 캠파니(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)사에서 제조함]가 포함된다. 계면활성제의 첨가량은 일반적으로 본 발명의 조성물의 고체 성분 100 중량부당 2중량부 이하, 바람직하게는 0.1중량부 이하이다. 계면활성제는 단독으로 또는 이들중의 2개 이상을

배합하여 첨가할 수 있다.

- <277> 용액을 공지된 피복법, 예를 들면, 방적 피복법, 침지법, 나이프 피복법, 커튼 주입 기술, 브러쉬 도포, 분무 및 롤러 피복법을 사용하여 기판에 균일하게 적용한다. 또한, 감광성 층을 일시적 유동성 지지체에 적용한 다음, 피복물 이전(적층)에 의해 최종 기판을 피복시킬 수 있다.
- <278> 적용되는 양(피복물 두께) 및 기판의 성질(피복 기판)은 목적하는 적용 분야에 따른다. 피복물 두께의 범위는 원칙적으로 약 0.01 내지 100 μ m 이상의 값을 포함할 수 있다.
- <279> 피복 작업 후, 일반적으로 용매를 가열에 의해 제거하여 기판에 감광성 내식막 층을 생성시킨다. 건조 온도는 당연히 내식막 층의 특정 성분이 반응하거나 분해될 수 있는 온도보다 낮아야 한다. 일반적으로, 건조 온도는 60 내지 160 $^{\circ}$ C의 범위이다.
- <280> 이어서, 내식막 피복물을 영상 방식으로 조사한다. "영상-방식(imagewise) 조사"라는 표현은 화학선을 사용하여 소정의 패턴에서의 조사, 즉 소정 패턴을 함유하는 마스크, 예를 들면, 투명 마스크, 크롬 마스크 또는 레티클(reticle)을 통한 조사, 및, 예를 들면, 컴퓨터 제어하에 내식막 표면에 직접적으로 기록하여 영상을 생성시키는 레이저 빔 또는 전자 빔을 사용한 조사 둘다를 포함한다. 패턴을 생성시키는 또 다른 방식은, 예를 들면, 홀로그래피 적용시 사용되는 2개의 빔 또는 상의 간섭에 의한 것이다. 예를 들면, 문헌[참조: A. Bertsch; J. Y. Jezequel; J. C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107 pp. 275-281; K. P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, pp. 34-37]에 기재되어 있는 바와 같이 화소 단위로 어드레스 되어 디지털 상을 생성할 수 있는 액정으로 이루어진 마스크를 사용할 수도 있다.
- <281> 조사, 경우에 따라, 열적 처리 후에, 조성물의 조사된 부위(포지티브 내식막의 경우) 또는 비조사된 부위(네가티브 내식막의 경우)를 현상액을 사용하여 공지된 방식 그 자체로 제거한다.
- <282> 촉매 반응을 촉진시키고, 이로 인해 현상액층의 내식막 피복물의 조사된 영역과 비조사된 영역 간의 충분한 용해도 차이를 발생시키기 위해, 피복물을 바람직하게는 현상하기 전에 가열한다. 가열은 조사 동안에 수행하거나 개시할 수도 있다. 60 내지 160 $^{\circ}$ C의 온도를 사용하는 것이 바람직하다. 시간은 가열 방법에 따르며, 경우에 따라, 최적 시간은 당해 분야의 숙련가가 수회의 통상적인 실험을 사용하여 쉽게 측정할 수 있다. 일반적으로, 수초 내지 수분이다. 예를 들면, 열판을 사용하는 경우, 10초 내지 300초의 시간이 매우 적합하며, 대류식 오븐을 사용할 경우에는 1 내지 30분의 시간이 매우 적합하다. 내식막 상의 비조사된 부위에서 본 발명에 따르는 잠재적 공여체가 이러한 가공 조건하에 안정한 것이 중요하다.
- <283> 이어서, 피복물을 현상시키고, 조사한 후에 현상액 중에서 보다 가용성인 피복물의 일부를 제거한다. 경우에 따라, 가공품을 약하게 교반하고, 피복물을 현상액욕 내에서 가볍게 브러싱하거나 현상액을 분무하는 것은 당해 공정 단계를 가속화시킬 수 있다. 예를 들면, 내식막 기술에서 통상적인 수성 알칼리성 현상액을 현상용으로 사용할 수 있다. 이러한 현상액은, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 상응하는 카보네이트, 탄산수소, 실리케이트 또는 메타실리케이트가 포함되나, 바람직하게는 암모니아 또는 아민, 예를 들면, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸 디에틸아민, 알칸올아민(예: 디메틸 에탄올아민, 트리에탄올아민), 4급 수산화암모늄(예: 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드)과 같은 금속을 함유하지 않는 염기를 포함한다. 현상액은 일반적으로 0.5N 이하이나, 일반적으로 사용 전에 적합한 방식으로 희석시킨다. 예를 들면, 약 0.1 내지 0.3N 농도를 갖는 용액이 매우 적합하다. 현상액의 선택은 광경화성 표면 피복물의 성질, 특히 사용되는 결합제나 생성되는 광분해 생성물의 성질에 따른다. 수성 현상액은, 경우에 따라, 비교적 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 포함할 수도 있다. 현상액에 첨가될 수 있는 통상의 유기 용매는, 예를 들면, 사이클로헥산, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤, 이소프로판올 및 이들 용매중의 2개 이상의 혼합물이다. 통상의 수성/유기 현상액 시스템은 부틸셀로솔브(Butylcellosolve)^{RTM}/물을 기초로 한다.
- <284> 본 발명의 목적은, 또한
- <285> (1) 상기한 조성물을 기판에 도포하는 단계,
- <286> (2) 당해 조성물을 60 $^{\circ}$ C 내지 160 $^{\circ}$ C의 온도에서 도포 후 베이킹시키는 단계,
- <287> (3) 파장이 150 내지 1500nm인 광으로 영상 방식으로 조사하는 단계,
- <288> (4) 임의로, 당해 조성물을 60 내지 160 $^{\circ}$ C의 온도에서 노광후 베이킹시키는 단계 및

- <289> (5) 용매 또는 수성 알칼리성 현상액으로 현상시키는 단계를 포함하여, 감광성 내식막을 제조하는 방법이다.
- <290> 영상 방식 조사를 157 내지 450nm의 파장 범위, 특히 190 내지 260nm의 파장 범위의 단색 파장 또는 다색 파장 방사선으로 수행하는 방법이 바람직하다.
- <291> 감광성 내식막 조성물은 모든 기관에서 당해 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있는 모든 노광 기술로 사용할 수 있다. 예를 들면, 규소, 비소화갈륨, 게르마늄 또는 안티몬화인듐과 같은 반도체 기관, 이산화규소, 질화규소, 질화티탄 또는 실록산과 같은 산화물 또는 질소화물 층으로 피복된 추가의 기관 뿐만 아니라, 금속 기관, 및 알루미늄, 구리, 텅스텐 등과 같은 금속을 함유한 금속 피복된 기관을 사용할 수 있다. 기관은 또한 감광성 내식막으로 피복하기 전에 중합체성 물질, 예를 들면, 중합체성 물질로부터의 유기 반사방지 피복물, 절연층 및 유전 피복물로 피복시킬 수 있다.
- <292> 감광성 내식막 층은 직접 기록과 같은 모든 통상의 기술, 즉 축소투영 방식(step and repeat mode) 또는 주사 방식으로 레이저 빔 또는 투영 석판인쇄술을 사용한 기술을 사용하여 노광시킬 수 있거나, 마스크를 통해 프린팅을 밀착시켜 노출시킬 수 있다.
- <293> 투영 석판인쇄술의 경우, 간섭성, 부분 간섭성 또는 비간섭성 조사와 같은 광범위한 광학 조건을 사용할 수 있다. 이는 편축 조명(off-axis illumination) 기술, 예를 들면, 방사선이 렌즈의 중심을 제외한 렌즈의 특정 영역만을 통과하는 환상 조명 및 4중 조명을 포함한다.
- <294> 패턴을 복제하는데 사용되는 마스크는 경질 마스크 또는 가요성 마스크일 수 있다. 마스크로는 투명, 반투명 및 불투명 패턴이 포함될 수 있다. 패턴 크기는 또한 투영 광학기기의 해상도 한계치 이하이고, 마스크를 통과한 후에 공간 영상, 조사의 강도 및 상 조절을 변화시키기 위해 특정 방식으로 마스크 상에 위치하는 패턴을 포함할 수 있다. 이는 상 이동 마스크 및 중간계조(half-ton) 상 이동 마스크를 포함한다.
- <295> 감광성 내식막 조성물의 패턴화 방법을 사용하여 임의의 목적하는 기하학 및 형상, 예를 들면, 밀집 및 분리선, 접촉 구멍, 트렌치(trench), 도트 등의 패턴을 생성시킬 수 있다.
- <296> 본 발명에 따른 감광성 내식막은 우수한 석판인쇄술 특성, 특히 고감도 및 영상화 방사선용 고내식막 투명도를 갖는다.
- <297> 본 발명에 따른 조성물의 사용 가능한 분야는 에칭 내식막, 전기도금 내식막 또는 납땜 내식막, 집적 회로 또는 박층 트랜지스터-내식막(TFT)의 제조와 같은 전자분야용 감광성 내식막으로서의 사용; 오프셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄 스텐실(stencil)과 같은 인쇄판의 제조, 주형의 에칭 또는 입체석판인쇄술 또는 홀로그래피 기술에서의 사용이다. 따라서, 피복 기관 및 가공 조건은 가변적이다.
- <298> 또한, 본 발명에 따르는 조성물은 목재, 식물, 제지, 세라믹, 유리; 특히 필름 형태의 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트와 같은 플라스틱을 포함하는 모든 형태의 기관용 피복 조성물, 특히 Ni, Fe, Zn, Mg, Co 또는, 특히 Cu, Al, Si, 산화규소 또는 질화규소와 같은 금속 피복용 피복 조성물로서 특히 적합하고, 여기서 상은 영상 방식 조사에 의해 적용된다.
- <299> 본 발명은 또한 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 조성물 중의 광잠재산 공여체 및/또는 용해도가 산의 작용하에 증가되는 조성물 중의 용해 촉진제로서의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- <300> 추가로, 본 발명의 목적은 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 및/또는 IIc의 화합물을 상기한 화합물에 첨가하고, 파장이 150 내지 1500nm인 광을 영상 방식 또는 전체 영역에 걸쳐서 조사함을 포함하여, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물을 가교결합시키는 방법이다.
- <301> 본 발명은 또한 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 컬러 필터, 내식막 또는 상 기록 재료 또는 홀로그래피 상 기록용 상 기록 재료의 제조시 감광성 산 공여체로서의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물의 용도, 및 표면 피복물, 인쇄용 잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 컬러 필터, 내식막 재료, 상 기록 재료 또는 홀로그래피 상 기록용 상 기록 재료의 제조방법에 관한 것이다.
- <302> 또한, 본 발명의 목적은 또한 컬러 필터 또는 화학적으로 증폭된 내식막 물질의 제조시 감광성 산 공여체로서의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물의 용도이다.
- <303> 상기한 바와 같이, 광가교성 조성물에서, 오늄 염은 잠재성 경화 촉매로서 작용하고, 광을 사용하여 조사시키는 경우, 이들은 가교결합 반응을 촉매하는 산을 방출한다. 또한, 방사선에 의해 방출된 산은, 예를 들면, 중합체

구조로부터 적합한 산 민감성 보호 그룹의 제거 또는 중합체 주쇄내에 산 민감성 그룹을 함유하는 중합체의 분해를 촉매할 수 있다. 기타 적용은, 예를 들면, 산 민감성 보호 그룹에 의해 보호되는 안료의 pH 또는 용해도의 변화에 기초한 색상 변화 시스템이다.

- <304> 본 발명에 따르는 오늄 염은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제(평)4-328552-A호 또는 미국 특허 제5237059호에 기재되어 있는 바와 같이 화합물을 pH가 변하는 경우, 색상이 변화하는 착색제와 함께 사용하는 경우 소위 "프린트-아웃 상(print-out image)"을 생성시키기 위해 사용할 수도 있다. 이러한 색상 변화 시스템은 또한 유럽 공개특허공보 제199672호에 따라, 열 또는 방사선에 감응성인 제품을 모니터링하는데 사용할 수 있다.
- <305> 색상 변화 이외에, 가용성 안료 분자의 산 촉매된 탈보호(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제648770호, 유럽 공개특허공보 제648817호 및 유럽 공개특허공보 제742255호에 기재되어 있는 바와 같음) 동안 안료 결정을 침전시킬 수 있고; 이는, 잠재성 안료 전구체의 색이 침전된 안료 결정의 색과 상이하는 경우, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제654711호에 기재되어 있는 바와 같이 컬러 필터의 제조, 프린트 아웃 상 및 인디케이터 적용에 사용할 수 있다.
- <306> 오늄 염과 함께 pH 민감성 염료 또는 잠재성 안료를 사용하는 조성물을 감마 방사선, 전자 빔, 자외선 또는 가시광선과 같은 전자기 방사선용 인디케이터, 또는 간단히 사용 후 버릴 수 있는 계량계(dosimeter)로서 사용할 수 있다. 특히, UV 자외선 또는 적외선과 같이 사람의 눈에 보이지 않는 광의 경우, 계량계가 중요하다.
- <307> 최종적으로, 수성 알칼리성 현상액중에서 난용성인 오늄 염은 유리 산으로의 광-유도된 전환에 의해 현상액중에서 가용성이도록 할 수 있고, 그 결과 적합한 필름 형성 수지와 배합하여 용해도 향상제로서 사용할 수 있다.
- <308> 산 촉매작용 및 따라서 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 광잠재산에 의해 가교결합될 수 있는 수지로는, 예를 들면, 다작용성 알콜 또는 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지 및 폴리에스테르 수지, 또는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐아세탈 또는 폴리비닐 알콜과 다작용성 아세탈 유도체와의 혼합물이 있다. 특정 조건하에, 예를 들면, 아세탈-작용화 수지의 산 촉매된 자가촉합도 가능하다.
- <309> 적합한 산 경화성 수지는, 일반적으로 경화가 아미노플라스틱 또는 페놀계 레졸 수지와 같은 산 촉매에 의해 촉진될 수 있는 모든 수지이다. 이들 수지는, 예를 들면, 멜라민, 우레아, 에폭시, 페놀계 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 알키드 수지, 특히 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 또는 알키드 수지와 멜라민 수지와 혼합물이다. 아크릴 개질된 폴리에스테르 및 알키드 수지와 같은 개질된 표면 피복 수지도 포함된다. 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 알키드 수지로 피복된 수지의 개별적 종류의 예는, 문헌[참조: Wagner, Sarx, Lackkunstharze(Munich, 1971), pp. 86-123, pp. 229-238; Ullmann, Encyclopadie der techn. Chemie, 4th Ed., Vol. 15 (1978), pp. 613-628; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, p. 360 ff., Vol. A19, p. 371 ff.]에 기재되어 있다.
- <310> 피복 적용시에, 표면 피복물은, 바람직하게는 아미노 수지를 포함한다. 이의 예로는 에테르화 또는 비에테르화 멜라민, 우레아, 구아니딘 또는 뷰렛 수지가 있다. 산 촉매작용은, 특히 메틸화되거나 부틸화된 멜라민 수지(N-메톡시메틸멜라민 또는 N-부톡시메틸멜라민) 또는 메틸화된/부틸화된 글리코우릴과 같은 에테르화된 아미노 수지를 포함하는 표면 피복물의 경화시 중요하다. 기타 수지 조성물의 예로는 다작용성 알콜 또는 하이드록시 그룹 함유 아크릴 또는 폴리에스테르 수지, 또는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알콜과 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산의 유도체와 같은 다작용성 디하이드로프로판일 유도체의 혼합물이 있다. 폴리실록산을 산 촉매작용을 사용하여 가교결합시킬 수도 있다. 이러한 실록산 그룹 함유 수지는, 예를 들면, 산 촉매된 가수분해에 의해 자가-촉합반응되거나 다작용성 알콜, 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지 또는 폴리에스테르 수지, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세탈 또는 폴리비닐 알콜과 같은 수지의 제2 성분과 함께 가교결합될 수 있다. 이러한 유형의 폴리실록산의 중촉합은, 예를 들면, 문헌[참조: J. J. Lebrun, H. Pöde, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p.593, Pergamon Press Oxford, 1989]에 기재되어 있다. 표면 피복물의 제조에 적합한 기타 양이온적으로 중합가능한 물질로는, 비닐 에테르, 예를 들면, 메틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르; 사이클릭 비닐 에테르, 예를 들면, 3,4-디하이드로-2-포르밀-2H-피란(이랑계 아크롤레인), 또는 2-하이드록시메틸-3,4-디하이드로-2H-피란의 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산 에스테르; 비닐 아세테이트 및 비닐 스테아레이트와 같은 비닐 에스테르, 및 α-메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카바졸과 같은 모노-올레핀 및 디-올레핀과 같은 양이온성 메카니즘에 의해 중합가능한 에틸렌계 불포화 화합물이 있다.
- <311> 특정한 목적을 위해, 중합가능한 불포화 그룹을 함유하는 단량체성 또는 올리고머성 성분을 갖는 수지 혼합물을

사용한다. 이러한 표면 피복물은 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 사용하여 경화시킬 수도 있다. 이러한 방법에서, 라디칼 중합 개시제 또는 광개시제를 추가로 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제는 열 처리 동안 불포화된 그룹의 중합을 개시하고, 광개시제는 UV 조사 동안 불포화된 그룹의 중합을 개시한다.

- <312> 본 발명은 또한 (a) 산의 작용시 경화되는 화합물 또는 산의 작용시 용해도가 증가되는 화합물 및 (b) 감광성 산 공여체로서, 상기한 바와 같은 하나 이상의 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물(b)을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- <313> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물은 각각 일반적으로 0.1 내지 30중량%, 예를 들면, 0.5 내지 10중량%, 특히 1 내지 5중량%의 양으로 조성물에 첨가한다.
- <314> 본 발명에 따라서, 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물은 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 추가의 광개시제(d), 증감제(e) 및/또는 첨가제(c)와 함께 사용할 수 있다. 적합한 감광성 산 공여체 화합물(b1), 증감제(e) 및 첨가제(c)는 상기에 기재되어 있다.
- <315> 추가의 광개시제(d)의 예로는, 벤조페논, 아세토페논 유도체(예: α -하이드록시사이클로알킬페닐 케톤, 디알콕시아세토페논, α -하이드록시-아세토페논, α -아미노-아세토페논, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈), 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드 또는 티타노센 부류와 같은 라디칼 광개시제가 있다. 특히 적합한 추가의 광개시제의 예로는 1-(4-도데실벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-(4-이소프로필벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(아크틸로일옥시에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 디페닐 케톤, 페닐-1-하이드록시-사이클로헥실 케톤, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노-프로판, 1-(3,4-디메톡시페닐)-2-벤질-2-디메틸아미노-부탄-1-온, (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노-에탄, 벤질 디메틸 케탈, 비스(사이클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)티탄, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜틸)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜틸-옥시페닐-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드가 있다. 추가의 적합한 부가 광개시제는 미국 특허 제4,950,581호, 칼럼 20의 제35행 내지 칼럼 21의 제35행에서 밝혀져 있다. 기타 예로는 트리할로메틸트리아진 유도체 또는 헥사아릴비스이미다졸릴 화합물이 있다. 부가 광개시제의 추가의 예는 US 제4,772,530호, EP 제775706호, GB 제2307474호, GB 제2307473호 및 GB 제2304472호에 기재되어 있는 봉산염 화합물이다. 봉산염 화합물은, 예를 들면, 염료 양이온과 같은 전자 수용체 화합물 또는 티옥산톤 유도체와 배합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <316> 부가 광개시제의 추가의 예로는 퍼옥사이드 화합물, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(기타 적합한 퍼옥사이드는 미국 특허 제4,950,581호, 칼럼 19의 제17행 내지 제25행에 기재되어 있음), 양이온성 광개시제(예: 미국 특허 제4,950,581호, 칼럼 18의 제60행 내지 칼럼 19의 제10행에 기재되어 있는 방향족 설포늄 또는 요오도늄 염) 또는 사이클로펜타디에닐-아렌-철(II) 착물 염, 예를 들면, η^6 -이소프로필벤젠(η^5 -사이클로펜타디에닐)-철(II) 헥사플루오로포스페이트이다.
- <317> 표면 피복물은 유기 용매 또는 물 중의 표면 피복 수지의 용액 또는 분산액일 수 있지만, 이들은 용매를 함유하지 않을 수도 있다. 용매 함량이 낮은 표면 피복물, 소위 "고도의 고형 표면 피복물" 및 분말 피복 조성물이 특히 중요하다. 표면 피복물은, 예를 들면, 다층 피복물을 위한 마감용 락커로서 자동차 산업에서 사용되는 투명한 락커일 수 있다. 이들은 무기 또는 유기 화합물일 수 있는 안료 및/또는 충전제 및 금속 효과 마무리용 금속 분말을 포함할 수도 있다.
- <318> 표면 피복물은 표면 피복 기술에서 통상적인 비교적 소량의 특정 첨가제, 예를 들면, 유동 개선제, 텍스트로픽제, 균염제, 소포제, 습윤제, 접착 촉진제, 광안정화제, 산화방지제 또는 증감제를 포함할 수도 있다.
- <319> 하이드록시페닐-벤조트리아졸, 하이드록시페닐-벤조페논, 옥살산 아마이드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형과 같은 UV 흡수제를 광안정화제로서 본 발명에 따르는 조성물에 첨가할 수 있다. 각각의 화합물 또는 이러한 화합물의 혼합물을 입체 장애된 아민(HALS)을 첨가하거나 첨가하지 않고 사용할 수 있다.
- <320> 이러한 UV 흡수제 및 광안정화제의 예는 다음과 같다:
- <321> 1, 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤

조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α , α -디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 및 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸-헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸 및 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페놀]의 혼합물; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시-페닐]-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르교환반응 생성물; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ (여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다).

<322> 2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

<323> 3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2,4-디-3급-부틸페닐 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 헥사데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 옥타데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 에스테르.

<324> 4. 아크릴레이트, 예를 들면, α -시아노- β , β -디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α -카보메톡시-신남산 메틸 에스테르, α -시아노- β -메틸-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α -카보메톡시-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르, N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸-인돌린.

<325> 5. 입체 장애된 아민, 예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 에스테르, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸-피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온.

<326> 6. 옥살산 디아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시-옥사닐라이드, 2,2'-디에톡시-옥사닐라이드, 2,2-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥사닐라이드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥사닐라이드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐라이드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸옥사닐라이드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸-옥사닐라이드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이치환된 옥사닐라이드와 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐라이드의 혼합물.

<327> 7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프

로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실-/트리데실-옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

<328> 8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-이소데실옥시-펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴-소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트.

<329> 이러한 광안정화는, 예를 들면, 광안정화제가 보호될 스토빙 락커(stoving lacquer) 층으로 점진적으로 확산되는 인접한 표면 피복 층에 첨가할 수도 있다. 인접한 표면 피복 층은 스토빙 락커 아래의 하도제 또는 스토빙 락커 위의 마무리 가공 락커일 수 있다.

<330> 예를 들면, 조사 시간을 감소시키거나/시키며 기타 광원을 사용할 수 있도록 분광 감도를 이동시키거나 증가시키는 감광제를 수지에 첨가할 수도 있다. 감광제의 예로는 방향족 케톤 또는 방향족 알데하이드(예를 들면, 미국 특허 제4,017,652호에 기재되어 있음), 3-아실-쿠마린(예를 들면, 미국 특허 제4,366,228호, 유럽 공개특허공보 제738928호, 유럽 공개특허공보 제22188호에 기재되어 있음), 케토-쿠마린(예를 들면, 미국 특허 제5,534,633호, 유럽 공개특허공보 제538997호, 일본 공개특허공보 제8272095-A호에 기재되어 있음), 스티릴-쿠마린(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제624580호에 기재되어 있음), 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 티옥산톤, 페릴렌과 같은 축합된 방향족 화합물, 방향족 아민(예를 들면, 미국 특허 제4,069,954호 또는 국제공개공보 제WO 96/41237호에 기재되어 있음) 또는 양이온 및 염기성 착색제(예를 들면, 미국 특허 제4,026,705호에 기재되어 있음), 예를 들면, 예오신, 로다닌 및 에리트로신 착색제 뿐만 아니라, 예를 들면, 일본 공개특허공보 8320551-A호, 유럽 공개특허공보 제747771호, 일본 공개특허공보 제7036179-A호, 유럽 공개특허공보 제619520호, 일본 공개특허공보 제6161109-A호, 일본 공개특허공보 제6043641호, 일본 공개특허공보 제6035198-A호, 국제공개공보 제W093/15440호, 유럽 공개특허공보 제568993호, 일본 공개특허공보 제5005005-A호, 일본 공개특허공보 제5027432-A호, 일본 공개특허공보 제5301910-A호, 일본 공개특허공보 제4014083-A호, 일본 공개특허공보 제4294148-A호, 유럽 공개특허공보 제359431호, 유럽 공개특허공보 제103294호, 미국 특허 제4,282,309호, 유럽 공개특허공보 제39025호, 유럽 공개특허공보 제5274호, 유럽 공개특허공보 제727713호, 유럽 공개특허공보 제726497호 또는 독일 특허 제2027467호에 기재되어 있는 바와 같은 염료 및 안료가 있다.

<331> 기타 통상의 첨가제로는-의도하는 용도에 따라-광학 증백제, 충전제, 안료, 착색제, 습윤제 또는 유동 개선제 및 접착 촉진제가 있다.

<332> 두꺼운 착색 피복물을 경화시키기 위해서, 미국 특허 제5,013,768호에 기재되어 있는 바와 같은 마이크로 유리 비드 또는 분말형 유리 섬유를 첨가하는 것이 적합하다.

<333> 오늄 염은, 또한, 예를 들면, 혼성 시스템에서 사용할 수 있다. 이들 시스템은 2개의 상이한 반응 메커니즘에 의해 완전히 경화되는 제형에 기초한다. 이의 예는 산 촉매된 가교결합 반응 또는 중합반응될 수 있는 성분을 포함하고, 제2 메커니즘에 의해 가교결합되는 추가의 성분을 또한 포함하는 시스템이다. 제2 메커니즘의 예는 라디칼 완전 경화, 산화 가교결합 또는 습도 개시된 가교결합이다. 제2 경화 메커니즘은 순수하게 열적으로, 경우에 따라, 적합한 촉매를 사용하여 개시될 수 있거나, 제2 광개시제를 사용하여 광에 의해 개시될 수도 있다. 적합한 추가의 광개시제는 상기 기재되어 있다.

<334> 당해 조성물이 라디칼 가교결합성 성분을 포함하는 경우, 특히 (예를 들면, 산화티탄으로) 착색된 조성물의 경화 방법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제245639호에 기재되어 있는 바와 같이, 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조설파이드 또는 펜트아자디엔, 또는, 예를 들면, 과산화수소 또는 퍼옥시카보네이트(예: 3급-부틸 과산화수소)의 퍼옥시 화합물과 같은 열적 조건하에서 라디칼을 형성하는 성분을 첨가함으로써 도움이 될 수도 있다. 코발트 염과 같은 산화환원 개시제를 첨가하여 공기로부터 산소와 산화 가교결합시킴으로써 경화를 도울 수 있다.

- <335> 표면 피복물은 당해 기술분야의 통상적인 방법 중의 하나, 예를 들면, 분무, 페인팅 또는 침지를 사용하여 적용할 수 있다. 적합한 표면 피복물을 사용하는 경우, 음극 전착(anodic electrophoretic deposition)과 같은 전기적 적용도 가능하다. 건조시킨 후, 표면 피복 필름을 조사시킨다. 경우에 따라, 표면 피복 필름을 열 처리 방법으로 완전히 경화시킨다.
- <336> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물은 복합체로부터 제조된 금형을 경화시키는데 사용할 수도 있다. 복합체는 자가-지지 매트릭스 물질, 예를 들면, 광경화 배합물로 함침된 유리 섬유 직물로 구성되어 있다.
- <337> 유럽 공개특허공보 제592139호에는, 오늄 염을 유리, 알루미늄 및 강 표면의 표면 처리 및 세정용으로 적합한 조성물 중에서 광에 의해 활성화될 수 있는 산 발생체로서 사용할 수 있음이 공지되어 있다. 유기실란 시스템에서 이러한 화합물의 사용은 유리 산이 사용되는 경우 수득된 조성물보다 상당히 우수한 저장 안정성을 갖는 조성물을 수득한다. 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물이 이러한 적용에 또한 적합하다.
- <338> 본 발명의 오늄 염은 또한, 산 유도 전이되어 광식판인쇄술 사용에 요구되는 특성을 갖는 상태가 되는 중합체를 성형하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 오늄 염은 문헌[참조: M. L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392]에 기재되어 있는 바와 같이 패턴 공액 방사성 중합체에 사용될 수 있다. 이러한 패턴화 방사성 중합체는 디스플레이 및 데이터 저장 매체를 제조하는데 사용할 수 있는 마이크로스칼라(microsclar) 패턴 발광 다이오드(LED)를 제조하는데 사용할 수 있다. 유사한 방법으로, 폴리이미드용 전구체(예: 현상액중에서 용해도를 변화시키는 산 반응성 보호 그룹을 갖는 폴리이미드 전구체)를 조사시켜 마이크로 칩 및 인쇄 회로 판의 제조시 보호성 피복물, 절연층 및 완충 층으로서 작용할 수 있는 패턴화 폴리이미드 층을 형성할 수 있다.
- <339> 본 발명의 배합물은, 이들을 인쇄 회로판용 연속 구축 시스템, 응력 완충층 및 집적 회로의 제조시 사용되는 바와 같이, 등각 피복물(conformal coating), 광경상화 절연층 및 유전체로서 사용할 수도 있다.
- <340> 예를 들면, 폴리아닐린과 같은 공액 중합체는 양성자 도핑에 의해 반도체 상태에서 도체 상태로 전환될 수 있는 것으로 공지되어 있다. 본 발명의 오늄 염은 절연재(노광된 영역이 없음)에 봉입된 전도성 구조(노광된 영역)를 형성하기 위해 이러한 공액 중합체를 포함하는 조성물을 영상 방식 조사하는데 사용할 수도 있다. 이러한 재료는 전기 및 전자 장치 제조용 배선 부품과 연결 부품으로서 사용할 수 있다.
- <341> 화학식 Ia, Ib, Ic, IIa, IIb 또는 IIc의 화합물을 포함하는 조성물에 적합한 방사선원은 약 150 내지 1500nm, 예를 들면, 180 내지 1,000nm, 바람직하게는 190 내지 700nm의 파장의 방사선을 방출하는 방사선원 뿐만 아니라, e-빔 방사선 및 고에너지 전자기 방사선(예: X-선)이다. 점광원과 평면 투광기(램프 카세트) 둘다가 적합하다. 예로는, 카본 아크 램프, 크세논 아크 램프, 금속 할로겐화물로 임의로 도핑된 중압, 고압 및 저압 수은 램프(금속 할로겐화물 램프), 마이크로웨이브 여기된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 필라멘트 램프, 전자 플래쉬 램프, 사진 조명등; 싱크로트론 또는 레이저 플라즈마에 의해 발생된 전기 빔 및 X-선 빔이 있다. 방사선원과 조사될 본 발명에 따르는 기판 사이의 거리는, 의도하는 용도 및 방사선원의 종류 및/또는 강도에 따라, 예를 들면, 2 내지 150cm로 가변적일 수 있다. 적합한 방사선원은 특히 방사선으로부터 다른 파장에서의 방출 선이, 경우에 따라, 여과될 수 있는 수은 증기 램프, 특히, 중압 및 고압 수은 램프이다. 이는, 특히 비교적 단파장 방사선의 경우이다. 그러나, 적절한 파장 범위에서 방출시킬 수 있는 저에너지 램프(예: 형광 튜브)를 사용할 수도 있다. 이의 예는 필립스(Philips) TL03 램프이다. 사용될 수 있는 또 다른 종류의 방사선원은 작은 밴드 방출원 또는 넓은 밴드(백색 광)원 중의 하나로서 전체 스펙트럼을 통해 상이한 파장에서 방출되는 발광 다이오드(LED)이다. 또한, 레이저 방사선원, 예를 들면, 엑시머 레이저(예: 248nm에서의 조사를 위한 Kr-F 레이저 또는 193nm에서의 조사를 위한 Ar-F 레이저 또는 157nm에서의 조사를 위한 F₂ 레이저)가 있다. 가시 범위와 적외선 범위에서 레이저를 사용할 수도 있다. 365nm, 405nm 및 436nm의 파장에서의 수은 i선, h선 및 g선의 방사선이 특히 바람직하다. 적합한 레이저 빔 공급원은, 예를 들면, 454nm, 458nm, 466nm, 472nm, 478nm, 488nm 및 514nm의 파장에서 방사선을 방출하는 아르곤-이온 레이저이다. 1064nm, 및 이의 제2 및 제3 조파(각각 532nm 및 355nm)에서 광을 방출하는 Nd-YAG-레이저를 사용할 수도 있다. 또한, 예를 들면, 442nm에서 방출하는 헬륨/카드뮴 레이저 또는 UV 범위에서 방출하는 레이저도 적합하다. 방사선의 종류에 따라, 포지티브 또는 네가티브 내식막을 제조하기 위해 광중합성 피복물과 접촉되는 광마스크를 사용하는 것이 필수불가결한 것은 아니고, 조절된 레이저 빔은 피복물 위에 직접 기록할 수 있다. 이를 위하여, 본 발명에 따르는 재료의 고감도가 매우 유리하여, 비교적 저강도에서도 기록 속도를 높게 한다. 조사시, 표면 피복물의 조사된 영역에서 조성물 중의 오늄 염은 분해되어 산을 형성한다.

<342> 고강도 방사선을 사용하는 통상의 UV 경화와는 반대로, 본 발명에 따르는 화합물을 사용한 활성화는 비교적 저강도 방사선의 작용하에 이루어진다. 이러한 방사선으로는, 예를 들면, 일광(태양광) 및 일광과 동등한 방사선원이 포함된다. 태양광은 통상적으로 UV 경화에 사용되는 인조 방사선원과는 스펙트럼 조성 및 강도에 있어서 상이하다. 본 발명에 따른 화합물의 흡수 특성은 경화용 자연 방사선원과 같이 태양광을 이용하는데 매우 적합하다. 본 발명에 따른 화합물을 활성화시키기 위해 사용할 수 있는 일광과 등가인 인공 광원은, 예를 들면, 필립스 TL05 특수 형광 램프 또는 필립스 TL09 특수 형광 램프와 같은 특정 형광 램프와 같이 저강도의 투광기로 간주될 것이다. 일광 함량이 높은 램프 및 일광 그 자체는, 특히 점착 부재(tack-free) 방식으로 표면 피복물 층의 표면을 만족스럽게 경화시킬 수 있다. 이러한 경우, 고가의 경화 장치가 필요없으며, 당해 조성물은, 특히 외장 마감용으로 사용될 수 있다. 일광 또는 일광과 등가의 광원으로 경화시키는 것은 에너지 절감 방법이며, 외부 용품에서 휘발성 유기 성분의 방출을 방지한다. 평면 부품에 적합한 콘베이어 벨트법과 반대로, 일광 경화는 정형의 또는 고정된 제품 및 구조물의 외부 마감용으로 사용될 수도 있다.

<343> 경화시키고자 하는 표면 피복물을 일광 또는 일광과 등가의 광원에 직접 노출시킬 수 있다. 그러나, 또한 경화는 투명한 층(예: 판유리 또는 플라스틱 시트) 뒤에서 발생할 수도 있다.

<344> 하기 기술된 실시예로 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 명세서의 나머지와 청구의 범위에서 부 및 %는 달리 언급하지 않는 한, 중량에 의한 것이다. 탄소수가 3 이상인 알킬 라디칼을 특정 이성체에 대한 어떠한 언급이 없는 한, 각각의 경우에 n-이성체를 의미한다.

<345> 실시예 1: 디페닐요오도늄 페닐설페이트

<346> 1.1: 디페닐요오도늄 하이드로젠설페이트

<347> 벤젠 55.5ml(0.625mol) 및 요오드화칼륨 53.5g(0.25mol)을 아세트산 무수물 50ml에 첨가하고, 반응 혼합물을 빙-염욕(ice-salt bath)을 사용하여 냉각시키면서 교반시킨다. 5℃ 미만의 온도를 3시간에 걸쳐 유지하면서, 현탁액에 진한 황산 35ml와 아세트산 무수물 50ml를 적가한다. 반응 혼합물을 밤새 교반시키고, 반응 동안 온도를 서서히 실온으로 가온시킨다. 반응 혼합물을 빙욕으로 냉각시킨 후에, 디에틸 에테르 300ml를 첨가하고, 0℃에서 1시간 동안 교반시킨 다음, 실온에서 추가의 4시간 동안 교반시킨다. 침전물을 여과제거하고, 디에틸 에테르로 세척한다. 조약한 디페닐요오도늄 하이드로젠설페이트를 연핑크색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용한다.

<348> 1.2: 테트라메틸암모늄 페닐설페이트

<349> 페놀 25g(0.266mol)을 디메틸포름아미드(DMF) 100ml에 용해시키고, 피리딘/삼산화황 착물 46.5g(0.292mol)을 당해 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 26% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액 100ml를 혼합물에 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한 후에, 에탄올 50ml를 잔류물에 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 고체를 여과제거하고, 에탄올로 세척한다. 조약한 테트라메틸암모늄 페닐설페이트를 백색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용한다.

<350> 1.3: 디페닐요오도늄 페닐설페이트

<351> 조약한 디페닐요오도늄 하이드로젠설페이트 3g을 물 50ml에 용해시킨다. 상기 용액에, 물 10ml에 용해되어 있는 조약한 테트라메틸암모늄 페닐설페이트 용액 2.35g을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 7시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄로 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물은 1,2-디클로로-에탄으로부터 재결정화시켜 정제하여, 디페닐요오도늄 페닐설페이트 1.29g을 백색 고체(mp: 129 내지 132℃)로서 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCI₃/DMSO-d₆)으로 확인한다. δ [ppm]: 7.08 (t, 1H), 7.22-7.30 (m, 4H), 7.42 (t, 4H), 7.58 (t, 2H), 7.92 (d, 4H).

<352> 실시예 2: 디(4-3급-부틸페닐)요오도늄 4-3급-부틸페닐설페이트

<353> 2.1: 암모늄 4-3급-부틸페닐설페이트

- <354> DMF 50ml에 용해되어 있는 4-3급-부틸페놀 25g(0.166mol) 및 DMF 100ml에 용해되어 있는 피리딘/산화황 착물 31.7g(0.199mol)을 상기 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 암모니아 용액 13ml를 상기 혼합물에 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거하여, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용되는, 베이지색 고체로서 조악한 암모늄 4-3급-부틸페닐설페이트를 수득한다.
- <355> 2.2: 디(4-3급-부틸페닐)요오도늄 4-3급-부틸페닐설페이트
- <356> 3급-부틸벤젠 10g(74.5mmol) 및 요오드화칼륨 8.6g(40.2mmol)을 아세트산 무수물 10ml에 첨가하고, 빙-염 옥을 사용하여 냉각하에 교반시킨다. 5℃ 미만의 온도를 1시간에 걸쳐 유지하면서, 현탁액에 진한 황산 6ml 및 아세트산 10ml의 차가운 용액을 적가한다. 반응 혼합물을 밤새 교반시키고, 반응 진행 동안 온도를 실온으로 점진적으로 증가시킨다. 반응 혼합물을 빙옥을 사용하여 냉각시킨 후에, 물 30ml를 첨가한다. 상기 용액에, 물 20ml에 용해되어 있는 조악한 암모늄 4-3급-부틸페닐 설페이트 9.2g을 첨가한 다음, 암모니아 용액 40ml를 첨가하여, 혼합물을 중화시킨다. 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반시킨 후에, 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 톨루엔/헥산으로 부터 재결정화시켜 정제하여, 백색 고체(mp: 159 내지 163℃)로서 디(4-3급-부틸페닐)요오도늄 4-3급-부틸페닐 설페이트 5.59g을 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 1.25 (s, 9H), 1.28 (s, 18H), 7.19 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.41 (d, 4H), 7.84 (d, 4H).
- <357> 실시예 3: 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 페닐설페이트
- <358> 3.1: 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트
- <359> 3급-아밀벤젠 111.2g(0.75mol) 및 요오드산칼륨 86.7g(0.405mol)을 아세트산 무수물 86ml에 첨가하고, 반응 혼합물 빙-염옥을 사용하여 냉각하에 교반시킨다. 5℃ 미만의 온도를 4시간 동안 유지하면서, 현탁액에, 진한 황산 60.3ml 및 아세트산 무수물 86ml의 차가운 용액을 적가한다. 반응 혼합물을 밤새 교반시키고, 반응 진행 동안 온도를 실온으로 점진적으로 증가시킨다. 반응 혼합물을 빙옥을 사용하여 냉각시킨 후에, 물 100ml를 첨가한다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시켜, 갈색 고체로서 조악한 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트를 수득한다. 조악한 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트는 추가의 정제없이 다음 단계에 사용된다.
- <360> 3.2: 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 페닐설페이트
- <361> 실시예 1.2에 따라 제조된 조악한 테트라메틸암모늄 페닐설페이트 3.9g을 물 10ml에 용해시킨다. 상기 용액에, 메탄올 5ml에 용해되어 있는 조악한 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트 6.8g을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 2시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 3급-부틸 메틸 에테르 200ml를 잔류물에 첨가하면, 백색 고체가 생성된다. 현탁액을 60℃에서 15분 동안 교반시킨 후에, 침전물을 여과제거하고, 3급-부틸 메틸 에테르로 세척한 다음, 백색 고체(mp: 122 내지 125℃)로서 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 페닐설페이트 4.37g을 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.64 (t, 6H), 1.23 (s, 12H), 1.61 (q, 4H), 7.07 (t, 1H), 7.21-7.29 (m, 4H), 7.34 (d, 4H), 7.82 (d, 4H).
- <362> 실시예 4: 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 프로필설페이트
- <363> 4.1: 테트라메틸암모늄 프로필설페이트
- <364> 1-프로판올 10ml(0.134mol)를 DMF 40ml에 용해시키고, 피리딘/삼산화황 착물 23.4g(0.147mol)을 상기 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 26% TMAH 수용액 51.5g을 반응 혼합물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거하여, 아세톤 50ml를 잔류물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 고체를 여과제거하고, 아세톤으로 세척한다. 조악한 테트라메틸암모늄 프로필설페이트를 백색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이

다음 단계에 사용된다.

<365> 4.2: 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 프로필설페이트

<366> 조약한 테트라메틸암모늄 프로필설페이트 3.4g을 물 10ml에 용해시킨다. 상기 용액에, 메탄올 5ml에 용해되어 있는 실시예 3.1의 방법에 따라 제조된 조약한 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트 6.8g을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 2시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 용리액으로서 메틸렌 클로라이드를 사용한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올(95:5)을 사용하여 실리카 겔상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여, 갈색 고체(mp: 48 내지 53℃)로서 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 프로필설페이트 3.86g을 수득한다. 구조는 1H -NMR 스펙트럼($CDCl_3$)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.65 (t, 6H), 0.88 (t, 3H), 1.24 (s, 12H), 1.56-1.66 (m, 6H), 3.89 (t, 2H), 7.37 (d, 4H), 7.88 (d, 4H).

<367> 실시예 5: 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 4-3급-부틸페닐설페이트

<368> 실시예 2.1의 방법에 따라 제조된 조약한 암모늄 4-3급-부틸페닐설페이트 7.5g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 5ml에 용해되어 있는 조약한 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트(실시예 3.1에 따름) 15.6g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 2시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 사이클로헥산으로부터 재결정화시켜 정제하여, 백색 고체(mp: 129 내지 133℃)로서 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 4-3급-부틸페닐설페이트 6.96g을 수득한다. 구조는 1H -NMR 스펙트럼($CDCl_3$)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.65 (t, 6H), 1.24 (m, 21H), 1.62 (q, 4H), 7.21 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.37 (d, 4H), 7.83 (d, 4H).

<369> 실시예 6: 비스[디(4-3급-아밀페닐)요오도늄] p-페닐렌디설페이트

<370> 6.1: 비스(테트라메틸암모늄) p-페닐렌디설페이트

<371> 파라-하이드로퀴논 15g(136mmol)을 DMF 143ml에 용해시키고, 피리딘/삼산화황 착물 47.7g(300mmol)을 상기 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 26% TMAH 수용액 105g을 혼합물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한 후에, 에탄올 100ml를 잔류물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 고체를 여과제거하고, 에탄올로 세척한다. 조약한 비스(테트라메틸암모늄) p-페닐렌디설페이트를 백색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용된다.

<372> 6.2: 비스[디(4-3급-아밀페닐)요오도늄] p-페닐렌디설페이트

<373> 조약한 비스(테트라메틸암모늄) p-페닐렌디설페이트 1.9g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 2ml에 용해되어 있는 조약한 디(4-3급-아밀페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트(실시예 3.1에 따라 수득함) 3.4g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 3시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시킴으로써 정제하여, 백색 고체(mp: 111 내지 115℃)로서 비스[디(4-3급-아밀페닐)요오도늄] p-페닐렌디설페이트 1.92g을 수득한다. 구조는 1H -NMR 스펙트럼($CDCl_3$)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.63 (t, 12H), 1.23 (s, 24H), 1.60 (q, 8H), 7.18 (s, 4H), 7.36 (d, 8H), 7.82 (d, 8H).

<374> 실시예 7: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 페닐설페이트

<375> 7.1: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트

<376> 4-요오도톨루엔 11.9g(54.8mmol) 및 이소부틸벤젠 9.2g(68.5mmol)을 빙육을 사용하여 냉각하에 진한 황산 35ml

및 물 22ml 용액에 적가한다. 암모늄 퍼옥소디설페이트 25g을 0℃ 미만의 온도를 1시간 동안 유지하면서 빙-염 용을 사용하여 냉각하에 상기 용액에 부분적으로 첨가한다. 반응 혼합물을 밤새 교반시키고, 반응 진행 동안 온도를 실온으로 점진적으로 증가시킨다. 반응 혼합물을, 빙용을 사용하여 냉각시킨 후에, 물 118ml를 첨가한다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시켜, 갈색 고체로서 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로겐설페이트를 수득한다. 조악한 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로겐설페이트는 추가의 정제없이 다음 단계에 사용된다.

<377> 7.2: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 페닐설페이트

<378> 실시예 1.2의 방법에 따라 제조한 조악한 테트라메틸암모늄 페닐설페이트 0.98g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 10ml에 용해되어 있는 조악한 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로겐설페이트 1.48g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 3시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 용리액으로서 메틸렌 클로라이드를 사용한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올(95:5)을 사용하여 실리카 겔상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여, 담황색 수지로서 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 페닐설페이트 1.54g을 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.87 (d, 6H), 1.78-1.87 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.47 (d, 2H), 7.08 (t, 1H), 7.13-7.31 (m, 8H), 7.77 (d, 4H).

<379> 실시예 8: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 4-플루오로페닐설페이트

<380> 8.1: 테트라메틸암모늄 4-플루오로페닐설페이트

<381> 4-플루오로페놀 10g(89mmol)을 DMF 47ml에 용해시키고, 피리딘/삼산화황 착물 15.6g(98mmol)을 상기 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 26% TMAH 수용액 34.4g을 혼합물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한 후에, 에탄올 50ml를 잔류물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 고체를 여과제거하고, 에탄올로 세척한다. 조악한 테트라메틸암모늄 4-플루오로페닐설페이트는 베이지색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용된다.

<382> 8.2: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 4-플루오로페닐설페이트

<383> 조악한 테트라메틸암모늄 4-플루오로페닐설페이트 1.05g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 10ml에 용해되어 있는 조악한 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로겐설페이트(실시예 7.1에 따라 수득함) 1.48g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 3시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 용리액으로서 메틸렌 클로라이드를 사용한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올(95:5)을 사용하여 실리카 겔상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여, 갈색 수지로서 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 4-플루오로페닐설페이트 1.46g을 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.87 (d, 6H), 1.79-1.86 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.47 (d, 2H), 6.87 (t, 2H), 7.13-7.22 (m, 6H), 7.78 (d, 4H).

<384> 실시예 9: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 페닐메틸설페이트

<385> 9.1: 테트라메틸암모늄 페닐메틸설페이트

<386> 벤질알콜 10g(92.5mmol)을 DMF 50ml에 용해시키고, 피리딘/삼산화황 착물 16.2g(102mmol)을 상기 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 26% TMAH 수용액 35.8g을 혼합물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한 후에, 아세톤 200ml를 잔류물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 고체를 여과제거하고, 아세

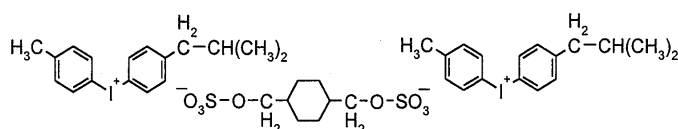
톤으로 세척한다. 조악한 테트라메틸암모늄 4-플루오로페닐설페이트는 백색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용된다.

<387> 9.2: (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 페닐메틸설페이트

<388> 조악한 테트라메틸암모늄 페닐메틸설페이트 1.03g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 10ml에 용해되어 있는 조악한 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트(실시예 7.1에 따라 수득함) 1.48g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 3시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 용리액으로서 메틸렌 클로라이드를 사용한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올(95:5)을 사용하여 실리카 겔상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여, 연갈색 수지로서 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 페닐메틸설페이트 1.31g을 수득한다. 구조는 1H -NMR 스펙트럼($CDCl_3$)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.86 (d, 6H), 1.80-1.85 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.45 (d, 2H), 4.97 (s, 2H), 7.12-7.37 (m, 9H), 7.77-7.81 (m, 4H).

<389> 실시예 10: 비스[(4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄] p-페닐렌디설페이트

<390> 조악한 비스(테트라메틸암모늄) p-페닐렌디설페이트 0.69g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 10ml에 용해되어 있는 조악한 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트(실시예 7.1에 따라 수득함) 1.48g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 3시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 용리액으로서 메틸렌 클로라이드를 사용한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올(95:5)을 사용하여 실리카 겔상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체로서 비스[(4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄] p-페닐렌디설페이트 1.06g을 수득한다. 구조는 1H -NMR 스펙트럼($CDCl_3$)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.85 (d, 12H), 1.74-1.85 (m, 2H), 2.34 (d, 6H), 2.43 (d, 4H), 7.12-7.19 (m, 12H), 7.77-7.82 (m, 8H).



<391> 실시예 11:

<392> 11.1: 디암모늄 사이클로헥산-1,4-디(메틸렌설페이트)

<393> 1,4-사이클로헥산디메탄올 10g(69.3mmol)을 DMF 73ml에 용해시키고, 피리딘/삼산화황 착물 24.3g(152.6mmol)을 상기 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반시키고, 실온에서 추가의 15시간 동안 교반시킨다. 26% TMAH 수용액 53.5g을 혼합물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한 후에, 에탄올 50ml를 잔류물에 첨가한 다음, 실온에서 30분 동안 교반시킨다. 고체를 여과 제거하고, 에탄올로 세척한다. 조악한 생성물을 백색 고체로서 수득하고, 추가의 정제없이 다음 단계에 사용된다.

<394> 11.2: 비스[(4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄] 사이클로헥산-1,4-디(메틸렌설페이트)

<395> 실시예 11.1에 기재되어 있는 바와 같이 수득한 조악한 화합물 0.74g을 물 10ml에 용해시킨다. 메탄올 10ml에 용해되어 있는 조악한 (4-메틸페닐)(4'-이소부틸페닐)요오도늄 하이드로젠설페이트(실시예 7.1에 따라 수득함) 1.48g을 상기 용액에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 메틸렌 클로라이드 10ml를 상기 용액에 첨가하고, 실온에서 추가의 3시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 물로 세척한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 용리액으로서 메틸렌 클로라이드

를 사용한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 에탄올(2:1)을 사용하여 실리카 겔상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여, 연갈색 고체(mp: 81 내지 85℃)로서 생성물을 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCI₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 0.87 (d, 12H), 1.35-1.90 (m, 10H), 2.38 (s, 6H), 2.47 (d, 4H), 3.70/3.82 (d, 4H), 7.16-7.24 (m, 8H), 7.82-7.88 (m, 8H).

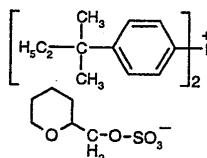
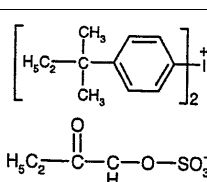
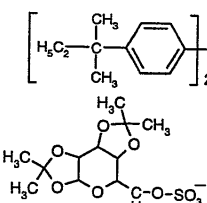
실시예 12: 트리페닐설포늄 4-3급-부틸페닐설페이트

트리페닐설포늄 테트라플루오로보레이트 1.0g을 80℃에서 물 50ml에 용해시킨다. 상기 용액에, 물 10ml 중의 조약한 암모늄 4-3급-부틸페닐설페이트(실시예 2.1에 따라 수득함) 0.85g의 용액을 첨가하고, 80℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 유기 층을 2.5% 암모니아 용액과 물로 세척한 다음, MgSO₄를 사용하여 건조시키고, 농축시킨다. 잔류물을 에틸 아세테이트로부터 재결정화시켜 정제하여, 백색 고체(mp: 129 내지 132℃)로서 트리페닐설포늄 4-3급-부틸페닐설페이트 0.72g을 수득한다. 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCI₃)으로 확인한다. δ [ppm]: 1.24 (s, 9H), 7.21 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.60-7.79 (m, 15H).

실시예 13-53:

실시예 13 내지 53의 화합물은 상응하는 추출물을 사용하여 실시예 1.3에 기재되어 있는 방법에 따라 수득한다. 구조 및 물리적 데이터를 표 1a 내지 표 1k에 기재되어 있다.

표 1a

실시예	구조	정제	상태/mp(℃)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
13		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	담황색 수지, 0.66 (t, 6H), 1.20-1.66 (m, 22H), 3.28-3.37 (m, 1H), 3.57-3.75 (m, 2H), 4.00 (d, 2H), 7.39 (d, 4H), 7.87 (d, 4H)
14		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	황색 수지, 0.67 (t, 6H), 1.23-1.27 (m, 15H), 1.64 (q, 4H), 4.17 (q, 2H), 4.62 (s, 2H), 7.43 (d, 4H), 7.86 (d, 4H)
15		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	담황색 고체, 45-51 °C 0.66 (t, 6H), 1.16 (s, 3H), 1.22-1.30 (m, 15H), 1.42 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.63 (q, 4H), 4.21-4.32 (m, 5H), 4.57 (d, 1H), 5.41 (d, 1H), 7.41 (d, 4H), 7.87 (d, 4H)

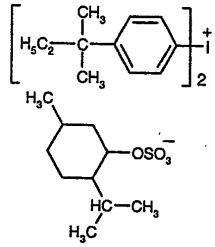
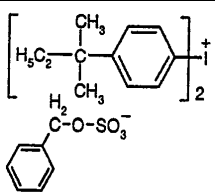
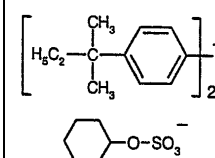
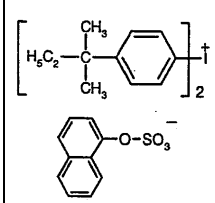
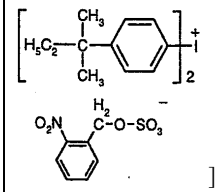
16		t-부틸 메틸 에테르와 헥산과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 162 - 164 °C 0.66 (t, 6H), 0.77 (d, 3H), 0.78-0.87 (m, 7H), 0.92-1.10 (m, 2H), 1.20-1.42 (m, 14H), 1.57- 1.70 (m, 6H), 2.23-2.35 (m, 1H), 2.40-2.47 (m, 1H), 4.10-4.19 (m, 1H), 7.40 (d, 4H), 7.85 (d, 4H)
17		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 151 - 153 °C 0.63 (t, 6H), 1.23 (s, 12H), 1.60 (q, 4H), 4.97 (s, 2H), 7.23-7.39 (m, 9H), 7.84 (d, 4H)

표 1b

<401>

실 시 예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
18		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	담황색 수지, 0.66 (t, 6H), 1.10- 1.42 (m, 18H), 1.55-1.70 (m, 6H), 1.88-1.98 (m, 2H), 4.25-4.29 (m, 1H), 7.38 (d, 4H), 7.89 (d, 4H).
19		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	오렌지색 수지, 0.62 (t, 6H), 1.23 (s, 12H), 1.58 (q, 4H), 7.23-7.27 (m, 4H), 7.35-7.45 (m, 3H), 7.57-7.66 (m, 6H), 7.72-7.78 (m, 1H), 7.37-7.42 (m, 1H).
20		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 155 - 156 °C, 0.65 (t, 6H), 1.25 (s, 12H), 1.62 (q, 4H), 5.44 (s, 2H), 7.40 (d, 5H), 7.63 (t, 1H), 7.85 (d, 4H), 7.95 (d, 1H), 8.04 (d, 1H).

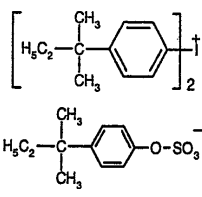
21		t-부틸 메틸 에테르로부터 재결정화	<p>백색 고체, 111 - 119 °C, 0.60-0.67 (m, 9H), 1.19 (s, 6H), 1.23 (s, 12H), 1.53-1.67 (m, 6H), 7.18-7.25 (m, 4H), 7.37 (d, 4H), 7.81 (d, 4H).</p>
----	---	---------------------	---

표 1c

<402>

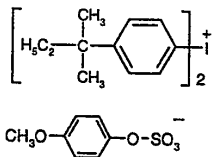
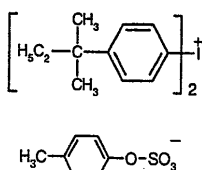
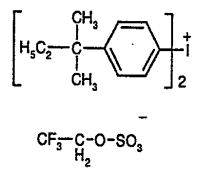
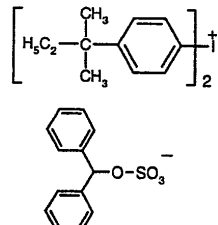
실시예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
22		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	<p>백색 고체, 120 - 121 °C, 0.65 (t, 6H), 1.25 (s, 12H), 1.62 (q, 4H), 6.77 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.36 (d, 4H), 7.80 (d, 4H).</p>
23		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	<p>백색 고체, 135 - 137 °C, 0.65 (t, 6H), 1.25 (s, 12H), 1.62 (q, 4H), 2.25 (s, 3H), 7.03 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.36 (d, 4H), 7.80 (d, 4H).</p>
24		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	<p>담황색 고체, 130 - 134 °C, 0.65 (t, 6H), 1.25 (s, 12H), 1.62 (q, 4H), 4.14 (q, 2H), 7.40 (d, 4H), 7.90 (d, 4H).</p>
25		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	<p>황색 수지, 0.65 (t, 6H), 1.25 (s, 12H), 1.62 (q, 4H), 6.49 (s, 1H), 7.17-7.35 (m, 10H), 7.44 (d, 4H), 7.68 (d, 4H).</p>

표 1d

<403>

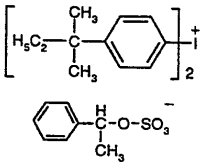
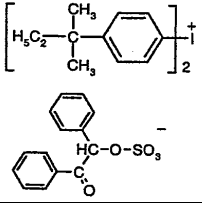
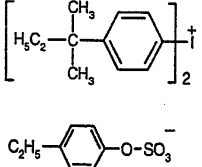
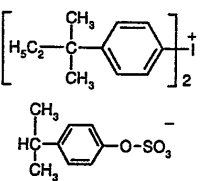
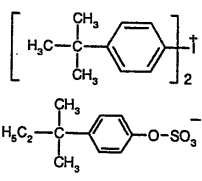
실시예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
26		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	담황색 수지, 0.65 (t, 6H), 1.24 (s, 12H), 1.55 (d, 3H), 1.61 (q, 4H), 5.46 (q, 1H), 7.19 (t, 1H), 7.27 (t, 2H), 7.32 (d, 4H), 7.43 (d, 2H), 7.75 (d, 4H).
27		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	담황색 수지, 0.65 (t, 6H), 1.23 (s, 12H), 1.61 (q, 4H), 6.67 (s, 1H), 7.21-7.38 (m, 12H), 7.82 (d, 4H), 8.00 (d, 2H).
28		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	황색 수지, 0.65 (t, 6H), 1.15 (t, 3H), 1.25 (s, 12H), 1.62 (q, 4H), 2.55 (q, 2H), 7.07 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.37 (d, 4H), 7.80 (d, 4H).
29		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 113 - 116 °C, 0.65 (t, 6H), 1.16 (d, 6H), 1.24 (s, 12H), 1.61 (q, 4H), 2.78-2.87 (m, 1H), 7.09 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.36 (d, 4H), 7.82 (d, 4H).

표 1e

<404>

실시예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
30		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	황색 수지, 0.64 (t, 3H), 1.20 (s, 6H), 1.27 (s, 18H), 1.56 (q, 2H), 7.20 (s, 4H), 7.41 (d, 4H), 7.83 (d, 4H).

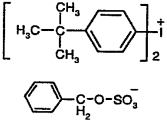
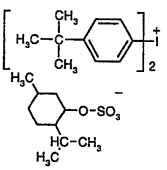
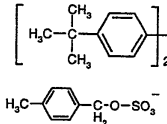
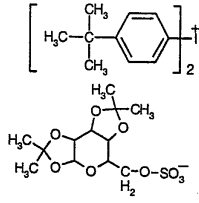
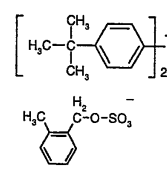
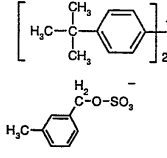
31		t-부틸 메틸 에테르로부터 재결정화	백색 고체, 161 - 164 °C, 1.27 (s, 18H), 5.76 (s, 2H), 7.22-7.43 (m, 9H), 7.83 (d, 4H).
32		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 184 - 185 °C, 0.72-1.02 (m, 12H), 1.12-1.37 (m, 20H), 1.55- 1.62 (m, 2H), 2.20-2.28 (m, 1H), 2.32-2.42 (m, 1H), 4.03-4.10 (m, 1H), 7.44 (d, 4H), 7.88 (d, 4H).
33		t-부틸 메틸 에테르와 CH ₂ Cl ₂ 와의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 167 - 168 °C, 1.28 (s, 18H), 2.30 (s, 3H), 4.97 (s, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.40 (d, 4H), 7.82 (d, 4H).

표 1f

<405>

실 시 예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
34		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	백색 고체, 93 - 105 °C 1.17 (s, 3H), 1.28- 1.32 (m, 21H), 1.42 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 4.16-4.32 (m, 5H), 4.57 (d, 1H), 5.23 (d, 1H), 7.44 (d, 4H), 7.89 (d, 4H).
35		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 176 - 181 °C, 1.27 (s, 18H), 2.30 (s, 3H), 4.99 (s, 2H), 7.09-7.20 (m, 3H), 7.35-7.41 (m, 5H), 7.83 (d, 4H).
36		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 158 - 160 °C, 1.27 (s, 18H), 2.29 (s, 3H), 4.94 (s, 2H), 7.03-7.23 (m, 4H), 7.38 (d, 4H), 7.84 (d, 4H).

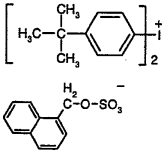
37		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 181 - 183 °C, 1.22 (s, 18H), 5.43 (s, 2H), 7.28 (d, 4H), 7.37-7.57 (m, 4H), 7.70 (d, 4H), 7.79 (t, 2H), 8.26 (d, 1H).
----	---	--------------------------------------	---

표 1g

<406>

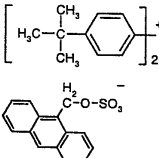
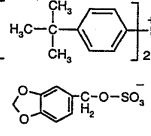
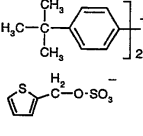
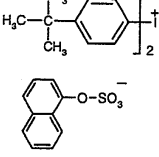
실 시 예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
38		헥산과 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 168 - 169 °C, 1.19 (s, 18H), 6.06 (s, 2H), 7.21 (d, 4H), 7.44 (t, 2H), 7.52 (t, 2H), 7.56 (d, 4H), 7.97 (d, 2H), 8.43 (s, 1H), 8.59 (d, 2H).
39		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 151 - 152 °C, 1.28 (s, 18H), 4.87 (s, 2H), 5.91 (s, 2H), 6.72 (d, 1H), 6.82 (d, 1H), 6.88 (s, 1H), 7.41 (d, 4H), 7.83 (d, 4H).
40		t-부틸 메틸 에테르로부터 재결정화	백색 고체, 139 - 142 °C, 1.28 (s, 18H), 5.11 (s, 2H), 6.91-6.94 (m, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.41 (d, 4H), 7.86 (d, 4H).
41		톨루엔으로부터 재결정화	백색 고체, 158 - 162 °C, 1.24 (s, 18H), 7.30 (d, 4H), 7.35-7.46 (m, 3H), 7.57-7.65 (m, 6H), 7.75-7.79 (m, 1H), 8.34-8.38 (m, 1H).

표 1h

<407>

실시예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
42		톨루엔으로부터 재결정화	백색 고체, 189 - 190 °C, 1.10-1.49 (m, 24H), 1.62-1.70 (m, 2H), 1.87-1.96 (m, 2H), 4.17-4.28 (m, 1H), 7.43 (d, 4H), 7.90 (d, 4H).
43		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 150 - 153 °C, 1.28 (s, 18H), 1.35 (t, 3H), 3.91 (q, 2H), 6.76 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.41 (d, 4H), 7.81 (d, 4H).
44		t-부틸 메틸 에테르로부터 재결정화	백색 고체, 109 - 111 °C, 1.26-1.34 (m, 21H), 4.06 (q, 2H), 6.82-6.91 (m, 2H), 7.01 (t, 1H), 7.40 (d, 4H), 7.57 (d, 1H), 7.84 (m, 4H).
45		t-부틸 메틸 에테르와 톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 199 - 200 °C, 0.85-0.95 (m, 2H), 1.09-1.33 (m, 21H), 1.55-1.76 (m, 6H), 3.72 (d, 2H), 7.43 (d, 4H), 7.89 (d, 4H).

표 1i

<408>

실시예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
46		톨루엔으로부터 재결정화	백색 고체, 141 - 144 °C, 0.88 (d, 6H), 1.24 (s, 9H), 1.80-1.88 (m, 1H), 2.48 (d, 2H), 7.15-7.27 (m, 6H), 7.38 (t, 2H), 7.55 (t, 1H), 7.80 (d, 2H), 7.90 (d, 2H).

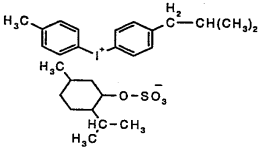
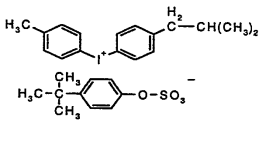
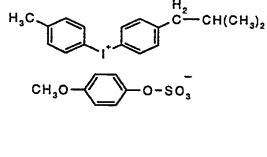
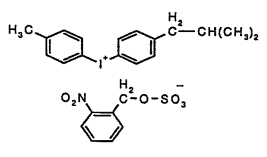
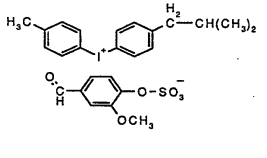
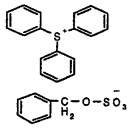
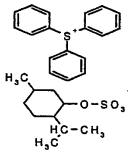
47		톨루엔과의 혼합물로부터 재결정화	백색 고체, 191 - 192 °C, 0.72 (d, 3H), 0.75-1.00 (m, 15H), 1.15-1.23 (m, 1H), 1.27-1.37 (m, 1H), 1.54-1.63 (m, 2H), 1.78-1.90 (m, 1H), 2.12-2.23 (m, 1H), 2.28-2.38 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.48 (d, 2H), 4.01-4.09 (m, 1H), 7.17 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.82-7.88 (m, 4H).
48		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	황색 수지, 0.86 (d, 6H), 1.20 (s, 9H), 1.76-1.86 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.46 (d, 2H), 7.12-7.27 (m, 8H), 7.79 (d, 4H).
49		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	갈색 수지, 0.87 (d, 6H), 1.76-1.86 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.46 (d, 2H), 3.72 (s, 3H), 6.76 (d, 2H), 7.12-7.20 (m, 6H), 7.79 (d, 4H).

표 1j

실시예	구조	정제	상태/mp(°C)/ ¹ H-NMR[δ (ppm)]
50		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	담황색 수지, 0.87 (d, 6H), 1.79-1.86 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.47 (d, 2H), 5.37 (s, 2H), 7.18-7.24 (m, 4H), 7.40 (t, 1H), 7.62 (t, 1H), 7.83 (d, 4H), 7.91 (d, 1H), 8.05 (d, 1H).
51		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ 로 용리시킨 다음, CH ₂ Cl ₂ :에탄올(95:5)로 용리시킴]	황색 수지, 0.86 (d, 6H), 1.73-1.85 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.46 (d, 2H), 3.76 (s, 3H), 7.11-7.40 (m, 5H), 7.76 (d, 2H), 7.84 (d, 4H), 9.86 (s, 1H).

52		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ :아세톤(3:1)]	백색 고체, 102 - 106 °C, 5.10 (s, 2H), 7.17- 7.25 (m, 3H), 7.36 (d, 2H), 7.58-7.75 (m, 15H).
53		크로마토그래피 [CH ₂ Cl ₂ :아세톤(3:1)]	백색 고체, 116 - 124 °C, 0.77-0.87 (m, 10H), 0.95-1.10 (m, 2H), 1.20-1.28 (m, 1H), 1.35-1.50 (m, 1H), 1.56-1.63 (m, 2H), 2.33-2.42 (m, 1H), 2.53-2.60 (m, 1H), 4.18-4.27 (m, 1H), 7.64-7.84 (m, 15H).

실시예 54:

화학적으로 증폭된 포지티브 내식막 배합물은 다음 성분을 혼합하여 제조한다:

수지 결합제[Mw가 9850인, 스티렌 22mol%, p-하이드록시스티렌 69mol% 및 t-부틸 아크릴레이트 9mol%의 공중합체; ^{RTM}Maruzen MARUKA LYN CUR PHS/STY/TBA, 공급원: 일본 소재의 마루젠 오일 캅파니(Maruzen Oil Company)] 100.0부,

균염제(FC-430, 공급원: 3M) 0.5부,

프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)[공급원: 일본 소재의 도쿄 카세이(Tokyo Kasei)] 475.0부 및

시험하고자 하는 광산 발생제 4.0부.

내식막 배합물을 헥사메틸 디메틸실란으로 처리한 실리콘 웨이퍼 위에 약 1,700rpm에서 45초 동안 방적 피복시키고, 열판 위에서 140°C에서 90초 동안 소프트베이킹시켜 800nm의 필름 두께를 수득한다. 이어서, 내식막 필름을 우시오(Ushio) 고압 수은 램프인 UXM-501MD 및 마스크 정렬기(magic aligner)인 캐논 PLA-521을 사용하여 협소한 밴드 간섭 필터와 다밀도 석영 마스크를 통해 254nm 파장의 심UV 방사선에 노출시킨다. 이어서, 필름을 열판 위에서 140°C에서 90초 동안 노광후 베이킹시키고 현상시킨다. 노출 강도를 유니미터(Unimeter) UIT-150(제조원: Ushio)를 사용하여 측정한다. 1.79% 수성 테트라메틸 수산화암모늄 현상액 중에서 60초 침지 현상으로 내식막 필름을 완전히 제거하기에 충분한 조사량인, 클리어 (E₀)까지의 조사량은 문헌[참조: R. Dammel, Diazonaphthoquinone-based Resists, SPIE Tutorial Text Series Vol. TT 11, Optical Engineering Press, p. 10-11(1993)]에 기재되어 있는 바와 같이 측정된 콘트라스트 곡선(특성 곡선)으로부터 결정한다. 요구되는 조사량이 적을수록 내식막 배합물의 감수성이 높다. 결과는 표 2에 기재되어 있으며, 본 발명에 따르는 조성물이 포지티브 감광성 내식막의 제조에 적합함을 입증한다.

표 2

실시예의 화합물	클리어(E0)까지의 조사량[mJ/cm ²]
1	1.05
2	0.68
3	0.91
4	1.43
5	0.62
6	1.06

7	1.24
8	1.23
9	1.18
10	1.55
11	2.14
12	0.69
13	1.05
14	0.98
15	1.05
16	0.81
17	0.58
18	0.82
19	0.82
20	0.89
21	0.73
22	0.74
23	0.74
24	1.02
25	1.57
26	1.09
27	1.08
28	1.06
29	0.72
30	1.14
31	0.86
32	0.94
33	1.12
34	1.85
35	0.98
36	0.82
37	1.20
46	0.89
47	0.99
48	0.94
49	1.37
50	1.59
51	1.62

<418> 실시예 56

<419> 화학적으로 증폭된 포지티브 내식막 배합물은 다음 성분을 혼합하여 제조한다:

<420> 수지 결합제[Mw가 11,900인, UP-8000으로부터 유도된 p-(t-부톡시카보닐옥시) 39mol% 및 p-하이드록시스티렌 61mol%의 공중합체; 공급원: 일본 소재의 니폰 소다 캅파니, 리미티드(Nippon Soda Co., Ltd.)] 100.0부,

<421> 균염제(FC-430, 공급원: 3M) 0.5부,

<422> 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)[공급원: 일본 소재의 도쿄 카세이] 475.0부 및

<423> 시험하고자 하는 광산 발생제 4.0부.

<424> 내식막 배합물을 헥사메틸 디메틸실란으로 처리한 실리콘 웨이퍼 위에 45초 동안 약 1,800rpm에서 45초 동안 방적 피복시키고, 열판 위에서 85℃에서 60초 동안 소프트베이킹시켜 800nm의 필름 두께를 수득한다. 이어서, 내식막 필름을 우시오 고압 수은 램프인 UXM-501MD 및 마스크 정렬기인 캐논 PLA-521을 사용하여 협소한 밴드 간섭 필터와 다밀도 석영 마스크를 통해 254nm 파장의 깊은 UV 방사선에 노출시킨다. 이어서, 샘플을 열판 위

에서 85℃에서 60초 동안 노광후 베이킹시키고 현상시킨다. 노광 강도를 유니미터 UIT-150(제조원: 우시오)를 사용하여 측정한다. 2.38% 수성 테트라메틸 수산화암모늄 현상액 중에서 60초 침지 현상으로 내식막 필름을 완전히 제거하기에 충분한 조사량인, 클리어 (E₀)까지의 조사량은 측정된 콘트라스트 곡선(특성 곡선)으로부터 결정한다. 요구되는 조사량이 적을수록 내식막 배합물의 감수성이 높다. 결과는 표 3에 기재되어 있으며, 당해 조성물이 포지티브 감광성 내식막의 제조에 적합함을 입증한다.

표 3

<425>

실시예의 화합물	클리어(E ₀)까지의 조사량
	[mJ/cm ²]
3	21
4	18