



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월05일

(11) 등록번호 10-1526618

(24) 등록일자 2015년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07D 409/06* (2006.01) *C07D 209/80* (2006.01)  
*C07D 209/88* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7025798

(22) 출원일자(국제) 2008년04월24일

심사청구일자 2013년04월22일

(85) 번역문제출일자 2009년12월10일

(65) 공개번호 10-2010-0017753

(43) 공개일자 2010년02월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/054968

(87) 국제공개번호 WO 2008/138724

국제공개일자 2008년11월20일

(30) 우선권주장

07108025.3 2007년05월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

07110623.1 2007년06월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004359639 A\*

JP2005264141 A

KR1020070018850 A

US20050175930 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스아이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

마쓰모토, 아끼라

일본 661-0032 효고Ken 아마가사끼시 무코노소히가시 2-20-24-401

다나베, 주니찌

일본 661-0044 효고Ken 아마가사끼시 무코쓰 1-40-8-401

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 16 항

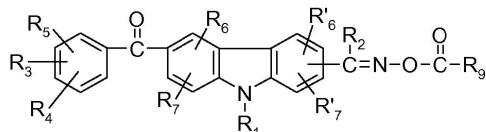
심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 옥심 에스테르 광개시제

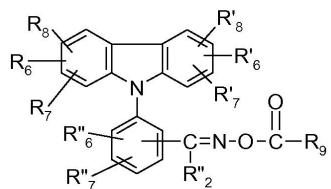
## (57) 요 약

하기 화학식 I, II 및 III의 화합물은 광중합 반응 성능이 매우 양호하다.

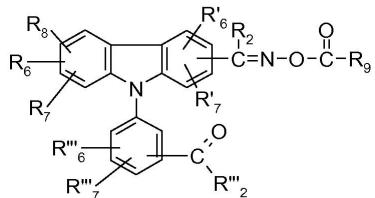
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식들 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub> 및 R''<sub>2</sub>는 예를 들면 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이되, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub> 및 R''<sub>2</sub> 중 적어도 하나에는 특정한 치환기가 있고; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 예를 들면 서로 독립적으로 수소 또는 정의된 치환기이되, 단 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이 아니고; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>7</sub>, RV, R'<sub>8</sub>, R''<sub>6</sub>, R''<sub>7</sub>, R''<sub>6</sub>' 및 R''<sub>7</sub>'은 예를 들면 서로 독립적으로 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>에 나타낸 의미들 중 하나이고; R<sub>9</sub>는 예를 들면 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이다.

(72) 발명자

꾸라, 히사또시

일본 665-0013 효고Ken 다카라주까시 호바이 1-15-3

오와, 마사끼

일본 657-0025 효고Ken 고베시 나다구 고또꾸초

1-1-4

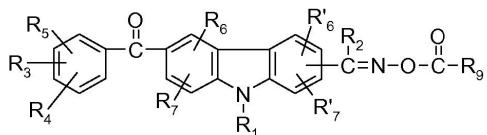
## 명세서

### 청구범위

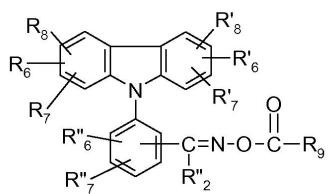
#### 청구항 1

하기 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

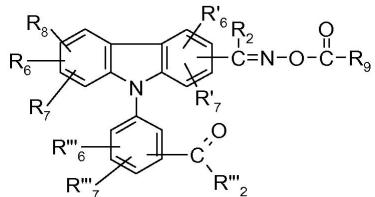
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식들 중,

$R_1$ 은  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;

$R_2$  및  $R'_2$ 가 서로 독립적으로 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하는  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나;

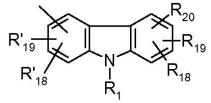
$R_2$  및  $R'_2$ 가 하나 이상의  $COOR_{11}$ ,  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴-S 또는  $R_{22}-N-XR_{21}$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나;

$R_2$  및  $R'_2$ 가 비치환된 페닐 또는  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴; 또는 하나 이상의  $C_1-C_{12}$ 알킬 또는  $SR_{10}$ 으로 치환된 페닐이거나;

$R_2$  및  $R'_2$ 가  $-X_2-\left[ \begin{array}{c} N \\ || \\ C-O-C-R_{23} \end{array} \right]_m R_{24}$  이거나;

$R_2$  및  $R'_2$ 가  $\text{---C(=N-O-C(=O)-R}_9\text{---}$  또는  $(CO)R'_2$ 기가 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하며, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되고;

$R''_2$ 가  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;



$R''_2$ 가  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나, 이고;

$R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 가 서로 독립적으로 수소이거나,

$R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 가  $(CO)R'_2$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 이고;

단

(i)  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 적어도 하나는 수소가 아니며;

(iv) 페닐 고리의 파라 위치의  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $NR_{12}R_{13}$ 이고  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 상기 고리는 모르폴리노 고리가 아니고;

$R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R'_8$ ,  $R''_6$ ,  $R''_7$ ,  $R''_8$  및  $R''_7$ 은 서로 독립적으로  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나;

$R_9$ 가  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;

$R_{10}$ 이  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴이고;

$R_{11}$ 이  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;

$R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 헵테로방향족 고리계를 형성하고;

$R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$ ,  $R'_{18}$ ,  $R'_{19}$  및  $R'_{20}$ 이 수소이거나,

$R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$ ,  $R'_{18}$ ,  $R'_{19}$  및  $R'_{20}$ 이 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 알킬로 치환된 페닐이고;

$R_{21}$ 이  $(CO)R_9$ 이고;

$R_{22}$ 가  $(CO)R_9$ 이고;

X가 0이고;

$X_2$ 가 직접 결합이고;

m이 정수 1이고;

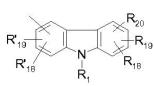
$R_{23}$ 이  $R_9$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;

$R_{24}$ 가  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;

단

(a) 화학식 I 또는 III의  $R_2$ ,

화학식 I의  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_6$  또는  $R'_7$ 의 정의; 화학식 II의  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R'_8$ ,  $R''_6$  또는  $R''_7$ 의 정의; 화학식 III의  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R''_6$  또는  $R''_7$ 의 정의; 또는 라디칼  $R_2$  또는  $R'_2$ 를 통한 화학식 III의  $R''_2$  또는 화학식 I, II 또는 III의  $R_{24}$ 에 대한



기의  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$ ,  $R'_{18}$ ,  $R'_{19}$ ,  $R'_{20}$ 의 정의에서의

$(CO)R'_2$  기의  $R'_2$ ,

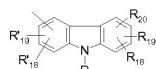
화학식 II; 화학식 I의  $R_1$ 의  $(CO)R''_2$  기; 또는 라디칼  $R_1$  또는  $R_{14}$ 를 통한 화학식 I 또는 라디칼  $R_{12}$  또는  $R_{13}$ 을

통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\underset{\text{I}}{\text{N}}}\text{---O---C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{II}}{\text{O}}}\text{---C---R}_9$  기의 R''<sub>2</sub>, 및 화학식 III의 R''<sub>2</sub>

중 적어도 하나가 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub> 또는  $\text{---X}_2\left[\begin{array}{c} \text{N---O---C---R}_{23} \\ \parallel \\ \text{C---R}_{24} \end{array}\right]_m$  이거나;

(b) 화학식 I 또는 III의 R<sub>2</sub>,

화학식 I의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>6</sub> 또는 R'<sub>7</sub>의 정의; 화학식 II의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 또는 화학식 III의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 라디칼 R<sub>2</sub> 또는 R'<sub>2</sub>를 통한 화학식 III의



R''<sub>2</sub> 또는 화학식 I, II 또는 III의 R<sub>24</sub>에 대한 기의 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub>, R'<sub>20</sub>의 정의에서의 (CO)R'<sub>2</sub> 기의 R'<sub>2</sub>,

화학식 II; 화학식 I의 R<sub>1</sub>의 (CO)R''<sub>2</sub> 기; 또는 라디칼 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>14</sub>를 통한 화학식 I 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을

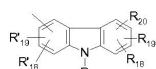
통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\underset{\text{I}}{\text{N}}}\text{---O---C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{II}}{\text{O}}}\text{---C---R}_9$  기의 R''<sub>2</sub>, 및

화학식 III의 R''<sub>2</sub>

중 적어도 하나가 상응하는 기  $\text{---C}=\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{I}}{\text{N}}}\text{---O---C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{II}}{\text{O}}}\text{---C---R}_9$ ,  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\underset{\text{I}}{\text{N}}}\text{---O---C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{II}}{\text{O}}}\text{---C---R}_9$ , (CO)R'<sub>2</sub> 또는 (CO)R''<sub>2</sub>가 부착된 폐닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하거나;

(c) 화학식 I 또는 III의 R<sub>2</sub>,

화학식 I의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>6</sub> 또는 R'<sub>7</sub>의 정의; 화학식 II의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 화학식 III의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 또는 라디칼 R<sub>2</sub> 또는 R'<sub>2</sub>를 통한 화학식 III의



R''<sub>2</sub> 또는 화학식 I, II 또는 III의 R<sub>24</sub>에 대한 기의 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub>, R'<sub>20</sub>의 정의에서의 (CO)R'<sub>2</sub> 기의 R'<sub>2</sub>,

화학식 II; 화학식 I의 R<sub>1</sub>의 (CO)R''<sub>2</sub> 기; 또는 라디칼 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>14</sub>를 통한 화학식 I 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을

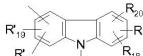
통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\underset{\text{I}}{\text{N}}}\text{---O---C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{II}}{\text{O}}}\text{---C---R}_9$  기의 R''<sub>2</sub>, 및

화학식 III의 R''<sub>2</sub>

중 적어도 하나가 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나;

(d) 화학식 I 또는 III의 R<sub>2</sub>,

화학식 I의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>6</sub> 또는 R'<sub>7</sub>의 정의; 화학식 II의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 화학식 III의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 또는 라디칼 R<sub>2</sub> 또는 R'<sub>2</sub>를 통한 화학식 III의

  
 R<sup>"'2</sup> 또는 화학식 I, II 또는 III의 R<sub>24</sub>에 대한 기의 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub>, R'<sub>20</sub>의 정의에서의 (CO)R'<sub>2</sub> 기의 R'<sub>2</sub>,

화학식 II; 화학식 I의 R<sub>1</sub>의 (CO)R<sup>"2</sup> 기; 또는 라디칼 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>14</sub>를 통한 화학식 I 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을

통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_9$  기의 R<sup>"2</sup>,

화학식 III의 R<sup>"'2</sup>, 및

임의의 화학식 I, II 또는 III의 치환기로서의 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 COOR<sub>11</sub> 기에 존재하는 R<sub>10</sub> 또는 R<sub>11</sub>

중 적어도 하나가 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴-S 또는  $\begin{matrix} \text{---N---X} \\ | \\ \text{R}_{21} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{matrix}$ 로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;

(e) 화학식 III의 R<sup>"'2</sup>, 및

임의의 화학식 I, II 또는 III의 치환기로서의 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 COOR<sub>11</sub> 기에 존재하는 R<sub>10</sub> 또는 R<sub>11</sub>

중 적어도 하나가 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴이다.

## 청구항 2

삭제

## 청구항 3

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물, 및

(b) 광개시제로서, 1종 이상의 제1항에 정의된 화학식 I, II 또는 III의 화합물

을 포함하는 광중합성 조성물.

## 청구항 4

제3항에 있어서, 광개시제 (b) 이외에, 1종 이상의 추가의 광개시제 (c) 또는 다른 첨가제 (d)를 포함하거나, 또는 광개시제 (b) 이외에, 1종 이상의 추가의 광개시제 (c) 및 다른 첨가제 (d)를 포함하며,

상기 첨가제 (d)는 감광제 화합물, 광활원성 염료, 유동 개선제, 접착 촉진제, 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤제, 평활제, 분산제, 응집 방지제, 산화방지제 및 충전제에서 선택되는 것인 광중합성 조성물.

## 청구항 5

제4항에 있어서, 추가의 첨가제 (d)로서, 감광제를 포함하는 광중합성 조성물.

## 청구항 6

제3항에 있어서, 성분 (a)가 포화 또는 불포화 다가산 무수물과 에폭시 수지 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지인 광중합성 조성물.

## 청구항 7

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제 중합체 (e)를 추가로 포함하는 광중합성 조성물.

## 청구항 8

제4항에 있어서, 추가의 첨가제 (d)로서, 안료 또는 안료들의 혼합물을 포함하는 광중합성 조성물.

## 청구항 9

제4항에 있어서, 추가의 첨가제 (d)로서, 분산제 또는 분산제들의 혼합물을 포함하는 광중합성 조성물.

### 청구항 10

제4항에 있어서, 광개시제 (b), 또는 광개시제 (b) 및 (c)를 조성물을 기준으로 0.005 중량% 내지 25 중량%로 포함하는 광중합성 조성물.

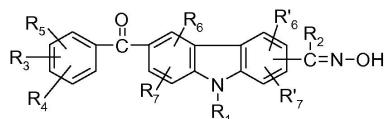
### 청구항 11

제3항에 따른 조성물에 150 nm 내지 600 nm 범위의 전자기 복사선, 또는 전자 빔 또는 X-선을 조사하는 것을 포함하는, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물을 광중합하는 방법.

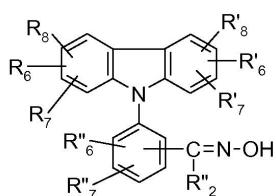
### 청구항 12

염기 또는 염기들의 혼합물의 존재하에 하기 화학식 Ia, IIa 또는 IIIa의 옥심 화합물을 하기 화학식 V 또는 VI의 아실 할라이드 또는 무수물과 반응시킴으로써 제1항에 정의된 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 제조하는 방법.

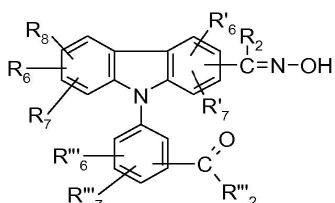
<화학식 Ia>



<화학식 IIa>

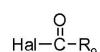


<화학식 IIIa>

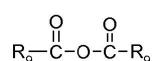


상기 식들 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>, R''<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R'<sub>6</sub>, R''<sub>6</sub>, R<sup>'''</sup><sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>7</sub>, R''<sub>7</sub>, R<sup>'''</sup><sub>7</sub>, R<sub>8</sub> 및 R'<sub>8</sub>은 제1항에 정의된 바와 같다.

<화학식 V>



<화학식 VII>



상기 식들 중, Hal은 할로겐 원자를 나타내고, R<sub>9</sub>는 제1항에 정의된 바와 같다.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제11항에 있어서, 안료 처리된 및 안료 처리되지 않은 도료 및 바니시, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 인쇄 판, 접착제, 감압성 접착제, 치과용 조성물, 젤 코팅, 전자공학용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 애칭 레지스트, 액체 및 건조 필름, 솔더 레지스트, 다양한 디스플레이 적용을 위한 컬러 필터를 제조하기 위한 레지스트, 플라즈마 디스플레이 패널, 전계발광 디스플레이 및 LCD의 제조 공정의 구조체를 제조하기 위한 레지스트, LCD를 위한 스페이서를 제조하기 위한, 홀로그래피 데이터 저장 (HDS)을 위한, 전기 및 전자 부품을 캡슐화하기 위한 조성물로서의, 자기 기록 재료, 미세기계 부품, 도파관, 광학 스위치, 도금 마스크, 애칭 마스크, 컬러 프루핑 시스템, 유리 섬유 케이블 코팅, 스크린 인쇄 스텐실을 제조하기 위한, 스테레오리소그래피에 의해 3차원 물체를 제조하기 위한, 화상 기록 재료로서의, 홀로그래피 기록, 미세전자 회로, 탈색 재료, 화상 기록 재료를 위한 탈색 재료를 위한, 미세캡슐을 사용한 화상 기록 재료를 위한, UV 및 가시광 레이저 유도 화상형성 시스템을 위한 포토레지스트 재료로서의, 인쇄 회로 기판의 순차적 형성 층에서 유전체 층을 형성하기 위해 사용되는 포토레지스트 재료로서의 용도의, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물을 광중합하는 방법.

**청구항 15**

하나 이상의 표면이 제3항에 따른 조성물로 코팅된 코팅 기재.

**청구항 16**

제15항에 따른 코팅 기재를 화상형성방식으로 노출시키고, 이어서 현상제를 사용하여 비노출 부분을 제거하는, 릴리프 화상의 사진 생성 방법.

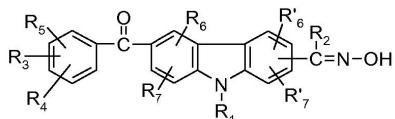
**청구항 17**

투명한 기재 상에 감광성 수지와 안료를 포함하는 적색, 녹색 및 청색 사진 부재, 및 흑색 매트릭스를 제공하고 기재의 표면 또는 컬러 필터 층의 표면 상에 투명한 전극을 제공함으로써 제조되며, 상기 감광성 수지는 다관능성 아크릴레이트 단량체, 유기 중합체 결합제, 및 제3항에 정의된 화학식 I, II 또는 III의 광중합 개시제를 포함하는 것인 컬러 필터.

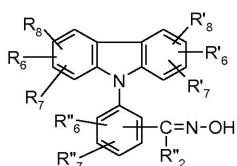
**청구항 18**

하기 화학식 화학식 Ia, IIa 또는 IIIa의 화합물.

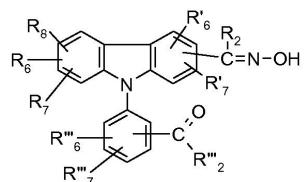
&lt;화학식 Ia&gt;



&lt;화학식 IIa&gt;



## &lt;화학식 IIIa&gt;



상기 식들 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R''_2$ ,  $R'''_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_6$ ,  $R''_6$ ,  $R'''_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_7$ ,  $R''_7$ ,  $R'''_7$ ,  $R_8$  및  $R'_8$ 은 제1항에 정의된 바와 같다.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 특정 카르바졸 유도체를 기재로 하는 신규한 옥심 에스테르 화합물, 및 이의 광중합성 조성물에서의 광개시제로서의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

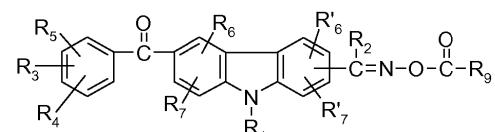
[0002] 미국 특허 제3558309호에는 특정 옥심 에스테르 유도체가 광개시제임이 공지되어 있다. 미국 특허 제4255513호에는 옥심 에스테르 화합물이 개시되어 있다. 미국 특허 제6596445호에는 전자 공여기가 있는 일부 옥심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 미국 특허 제4202697호에는 아크릴아미노 치환된 옥심 에스테르가 개시되어 있다. 일본 특허 제7-140658 A호 (즉, 더웬트 번호(Derwent no.) 95-234519/31), 문헌 [Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4; 한국섬유공학회지 1990, 27(9), 672-85 (즉, 화학 초록 115:115174); Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7; 및 European Polymer Journal, 1970, 933-943]에는 일부 알독심 에스테르 화합물이 기재되어 있다.

[0003] 미국 특허 제4590145호 및 일본 특허 제61-024558-A호 (즉, 더웬트 번호 86-073545/11)에는 다수의 벤조페논 옥심 에스테르 화합물이 개시되어 있다. 문헌 [Glas. Hem. Drus. Beograd, 1981, 46(6), 215-30; J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964); J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41 (5) 573-8, (1994)], 일본 특허 제62-273259-A호 (즉, 화학 초록 109:83463w), 일본 특허 제62-286961-A호 (즉, 더웬트 번호 88-025703/04), 일본 특허 제62-201859-A호 (즉, 더웬트 번호 87-288481/41), 일본 특허 제62-184056-A호 (즉, 더웬트 번호 87-266739/38), 미국 특허 제5019482호 및 문헌 [J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997)]에는 일부 p-알콕시페닐 옥심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 또한, 옥심 에스테르 화합물은 국제 특허 제WO 02/100903호, 국제 특허 제WO 04/050653호, 국제 특허 제WO 06/018405호, 국제 특허 출원 제EP2006/068202호 및 국제 특허 출원 제EP2006/068254호에 개시되어 있다.

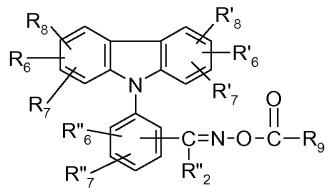
[0004] 광중합 기술에서는, 고반응성이고 제조하기에 용이하고 취급하기에 용이한 광개시제가 여전히 요구되고 있다. 예를 들면, 컬러 필터 레지스트 적용에서는, 높은 컬러 품질 특성을 위해 고도로 안료 처리된 레지스트가 요구되고 있다. 안료 함량이 증가함에 따라, 컬러 레지스트의 경화가 보다 어려워진다. 따라서, 현행의 개시제보다 감응성이 높은 광개시제가 요구되고 있다. 또한, 이러한 신규한 광개시제는, 예를 들면 높은 용해도, 열 안정성 및 저장 안정성과 같은 특성에 대한 높은 산업 필요조건을 충족시켜야 한다.

**발명의 상세한 설명**

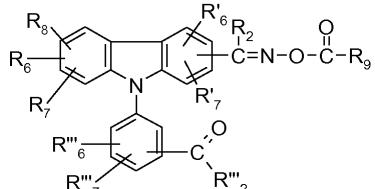
[0005] 놀랍게도, 본 발명자들은 하기 화학식 I, II 및 III의 화합물을 발견하였다.

**화학식 I**

[0006]

**화학식 II**

[0007]

**화학식 III**

[0008]

상기 식들 중,

R<sub>1</sub>은 수소, 임의로는 하나 이상의 할로겐, COOR<sub>11</sub> 또는 CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, (CO)R''<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시카르보닐, 폐닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬이거나;

R<sub>1</sub>은 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>알케닐, 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>시클로알케닐 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>알키닐이거나;

R<sub>1</sub>은 벤조일, 나프토일, 폐닐옥시카르보닐 또는 나프틸옥시카르보닐; 또는 각각 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, 할로겐, 폐닐, COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 벤조일, 나프토일, 폐닐옥시카르보닐 또는 나프틸옥시카르보닐이거나;

R<sub>1</sub>은 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알케닐카르보닐, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬옥시카르보닐이거나;

R<sub>1</sub>은 비치환된 폐닐 또는 나프틸; 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, 할로겐, 폐닐, COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 폐닐 또는 나프틸이고;

R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬이며, 이러한 개재되지 않거나 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬은 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나;

R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>는 하나 이상의 할로겐, OR<sub>11</sub>, COOR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-(CO)O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로

—N-XR<sub>21</sub>  
R<sub>22</sub>

아릴-S, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, 폐닐, 또는 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 폐닐로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이며, 이러한 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬은 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나;

R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>는 하나 이상의 O가 개재되고/되거나 임의로는 하나 이상의 할로겐, OR<sub>11</sub>, COOR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로

—N-XR<sub>21</sub>  
R<sub>22</sub>

아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-(CO)O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-S, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, 폐닐, 또는 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 폐닐로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬이며, 이러한 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬은 임의로는 C-C 다중 결합을 함유하거나;

[0018]  $R_2$  및  $R'_2$ 는 비치환된 페닐, 나프틸 또는  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴; 또는 하나 이상의  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_2-C_{12}$ 알케닐,  $C_2-C_{12}$ 알키닐, 페닐, 할로겐, CN,  $NO_2$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ , 또는 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬로 치환된 페닐, 나프틸 또는  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴이거나;

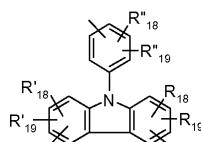
[0019]  $R_2$  및  $R'_2$ 는 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_6$ 알킬, 페닐,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 벤조일 또는  $C_2-C_{20}$ 알카노일이거나;

[0020]  $R_2$  및  $R'_2$ 는 임의로는 하나 이상의 O가 개재되고/되거나 임의로는 하나 이상의 OH로 치환된  $C_2-C_{12}$ 알콕시카르보닐이거나;

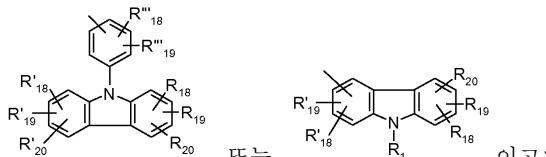
[0021]  $R_2$  및  $R'_2$ 는 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_6$ 알킬, 할로겐, 페닐,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 페녹시카르보닐이거나;

[0022]  $R_2$  및  $R'_2$ 는  $NR_{12}R_{13}$  또는  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -X_2-\left[ \begin{array}{c} N-O-C-R_{23} \\ || \\ C \end{array} \right]_m R_{24} \end{array}$  이거나;

[0023]  $R_2$  및  $R'_2$ 는  $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ C=N-O-C-R_9 \\ || \\ O \end{array}$  또는  $(CO)R'_2$  기가 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하며, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되고;



[0024]  $R''_2$ 는  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나,



[0025]  $R'''_2$ 는  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나,

[0026]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐,  $C_1-C_{20}$ 알킬; O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{20}$ 알킬; 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{12}$ 알케닐;  $C_4-C_8$ 시클로알케닐,  $C_2-C_{12}$ 알키닐, 페닐- $C_1-C_4$ 알킬, CN,  $NO_2$ ; 또는 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이거나;

[0027]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 알킬, 할로겐, CN,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 페닐이거나;

[0028]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는  $(CO)R'_2$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$ ,  $SOR_{10}$ ,  $SO_2R_{10}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 이며, 여기서 치환기  $(CO)R'_2$ ,  $OR_{11}$ ,  $SR_{10}$  및  $NR_{12}R_{13}$ 은 임의로는 라디칼  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및/또는  $R'_2$ 를 통해 페닐 고리 상의 추가의 치환기 또는 페닐 고리의 탄소 원자들 중 하나와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하되;

[0029] 단

[0030] (i)  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 적어도 하나는 수소 또는  $C_1-C_{20}$ 알킬이 아니며;

[0031] (ii) 페닐 고리의 파라 위치의  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $SR_{10}$ 인 경우,  $R_{10}$ 은 비치환된 페닐이 아니며;

[0032] (iii) 페닐 고리의 파라 위치의  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $NR_{12}R_{13}$ 인 경우,  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 은 둘 다  $C_1-C_{20}$ 알킬이 아니며;

- [0033] (iv) 페닐 고리의 파라 위치의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 하나가 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이고 R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>이 이들이 부착된 N 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 상기 고리는 모르폴리노 고리가 아니며;
- [0034] (v) R<sub>3</sub>이 수소이고 R<sub>4</sub>가 수소 또는 페닐 고리의 오르토 위치의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고 R<sub>5</sub>가 페닐 고리의 파라 위치의 OR<sub>11</sub>인 경우, R<sub>11</sub>은 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬 또는 O가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬이 아니고;
- [0035] R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R"<sub>6</sub>, R"<sub>7</sub>, R'"<sub>6</sub> 및 R'"<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나;
- [0036] 화학식 II의 R'"<sub>6</sub> 및 R'"<sub>7</sub>은 함께 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알케닐렌이어서, 이들이 부착된 페닐과 함께 이환형 고리를 형성하며, 여기서 상기 이환형 고리는 임의로는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬로 치환되거나, 상기 이환형 고리는 임의로는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, 할로겐, 페닐, COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환되되; 단  $\text{---C}=\text{N---O---C---R}_9^{\text{R''}_2}$  기가 어느 한 고리에 부착되거나;
- [0037] 화학식 III의 R'"<sub>6</sub> 및 R'"<sub>7</sub>은 함께 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>알케닐렌이어서, 이들이 부착된 페닐과 함께 이환형 고리를 형성하며, 여기서 상기 이환형 고리는 임의로는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬로 치환되거나, 상기 이환형 고리는 임의로는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, 할로겐, 페닐, COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환되되;
- [0038] 단 하나 이상의 (CO)R'"<sub>2</sub> 기가 어느 한 고리에 부착되고;
- [0039] R<sub>9</sub>는 수소, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시, 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 하나 이상의 할로겐, 페닐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬페닐 및/또는 CN으로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;
- [0040] R<sub>9</sub>는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 할로겐, CN, OR<sub>11</sub>, SR<sub>10</sub> 및/또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나;
- [0041] R<sub>9</sub>는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬 및/또는 할로겐으로 치환된 벤질옥시 또는 페녹시이고;
- [0042] R<sub>10</sub>은 수소, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>알케닐이거나, R<sub>10</sub>은 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 또는 OH, SH, CN, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>알케녹시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-(CO)O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-S,  $\text{---N---X---R}_{21}\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$   
 $\text{R}_{22}$ , -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬), C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>알카노일, 벤조일, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>알케닐 또는 -(CO)O(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;
- [0043] R<sub>10</sub>은 하나 이상의 O 또는 S가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;
- [0044] R<sub>10</sub>은 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬), C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>알카노일, 벤조일, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>알케닐 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>알케노일이거나;
- [0045] R<sub>10</sub>은 각각 비치환되거나 하나 이상의 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬옥시, 페녹시, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬술파닐, 페닐술파닐, -N(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬)<sub>2</sub>, 디페닐아미노, -(CO)O(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬) 또는 (CO)N(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬)<sub>2</sub>로 치환된 페닐, 나프틸 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴이거나;
- [0046] R<sub>10</sub>은 SR<sub>10</sub>이 직접 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, O, S, NR<sub>14</sub> 또는 CO를 통해 부착된 페닐 고리와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하는 페닐, 나프틸 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴이며, 여기서 상기 페닐 또는 나프틸은 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬, 할로

젠, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬카르보닐 또는 페닐카르보닐로 치환되고;

[0047] n은 1 내지 12의 정수이고;

[0048] R<sub>11</sub>은 수소, 임의로는 하나 이상의 할로겐으로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나, R<sub>11</sub>은 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬), C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알카노일, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>알케닐, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>알케노일, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, 하나 이상의 O가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬이거나;

[0049] R<sub>11</sub>은 OH, SH, CN, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>알케녹시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-(CO)O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-S, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN,

$$\begin{array}{c} \text{---N---X---R}_{21} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array}$$
, -O(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬), -O(CO)-페닐, -(CO)OH 또는 -(CO)O(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;

[0050] R<sub>11</sub>은 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 할로겐, OH 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시로 치환된 벤조일이거나;

[0051] R<sub>11</sub>은 각각 비치환되거나 하나 이상의 할로겐, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시로 치환된 페닐, 나프틸 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴이고;

[0052] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>히드록시알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, (CO)R<sub>15</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알콕시알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>알케닐이거나;

[0053] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 각각 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시, (CO)R<sub>15</sub>, 페닐, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나;

[0054] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 서로 독립적으로 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌이며, 여기서 상기 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌은 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재되거나;

[0055] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합을 통해 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이 위치하는 페닐 고리에 부착된 페닐이거나;

[0056] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 O, N 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화 고리를 형성하며, 이러한 고리는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시, =O, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, (CO)R<sub>15</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, 페닐, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환되거나;

[0057] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 이들이 부착된 N 원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하며, 이러한 헤테로방향족 고리계는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시, =O, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, (CO)R<sub>15</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, 페닐, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환되고;

[0058] R<sub>14</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>시클로알킬, 페닐 또는 (CO)R<sub>15</sub>이고;

[0059] R<sub>15</sub>는 수소, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이거나;

[0060] R<sub>15</sub>는 비치환되거나 하나 이상의 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,  $\text{---C}=\text{N---O---C---R}_9$ , CN, NO<sub>2</sub>, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 페닐, 나프틸 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴이고;

[0061] R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬 또는 페닐이거나;

- [0062]  $R_{16}$  및  $R_{17}$ 은 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 O, S 또는  $NR_{14}$ 가 개재된 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화 고리를 형성하거나;
- [0063]  $R_{16}$  및  $R_{17}$ 은 서로 독립적으로  $NR_{16}R_{17}$ 이 부착된 폐닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된  $C_2-C_5$ 알킬렌 또는  $C_2-C_5$ 알케닐렌이며, 여기서 상기  $C_2-C_5$ 알킬렌 또는  $C_2-C_5$ 알케닐렌은 임의로는 O, CO 또는  $NR_{15}$ 가 개재되고, 이러한  $C_2-C_5$ 알킬렌 또는  $C_2-C_5$ 알케닐렌에는 임의로는 벤젠 고리가 축합되고;
- [0064]  $R_{18}, R_{19}, R_{20}, R'_{18}, R'_{19}$  및  $R'_{20}$ 은 서로 독립적으로 수소, 할로겐,  $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{22} \end{array}$ ,  $C_1-C_{20}$ 알킬, O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{20}$ 알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{12}$ 알케닐,  $C_4-C_8$ 시클로알케닐,  $C_2-C_{12}$ 알키닐, 폐닐- $C_1-C_4$ 알킬, CN,  $NO_2$ , 또는 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이거나;
- [0065]  $R_{18}, R_{19}, R_{20}, R'_{18}, R'_{19}$  및  $R'_{20}$ 은 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 알킬, 할로겐, CN,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 폐닐이거나;
- [0066]  $R_{18}, R_{19}, R_{20}, R'_{18}, R'_{19}$  및  $R'_{20}$ 은  $(CO)R'_2$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$ ,  $SOR_{10}$ ,  $SO_2R_{10}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 이거나, 여기서 치환기  $(CO)R'_2$ ,  $OR_{11}$ ,  $SR_{10}$  및  $NR_{12}R_{13}$ 은 임의로는 라디칼  $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$  및/또는  $R'_2$ 를 통해 폐닐 고리 상의 추가의 치환기 또는 폐닐 고리의 탄소 원자들 중 하나와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하고;
- [0067]  $R''_{18}$  및  $R''_{19}$ 는 서로 독립적으로  $R''_6$  및  $R''_7$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0068]  $R'''_{18}$  및  $R'''_{19}$ 는 서로 독립적으로  $R'''_6$  및  $R'''_7$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0069]  $R_{21}$ 은  $COOR_{11}$ ,  $CONR_{12}R_{13}$  또는  $(CO)R_9$ 이거나,  $R_{21}$ 은  $R_{15}$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0070]  $R_{22}$ 는  $COOR_{11}$ ,  $CONR_{12}R_{13}$  또는  $(CO)R_9$ 이거나,  $R_{22}$ 는  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0071] X는 O, S, SO 또는  $SO_2$ 이고;
- [0072] X<sub>2</sub>는 직접 결합, 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_1-C_{20}$ 알킬렌이며, 여기서 개재되지 않거나 개재된  $C_1-C_{20}$ 알킬렌은 비치환되거나 하나 이상의 할로겐,  $OR_{11}$ ,  $COOR_{11}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ ,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-(CO)O,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-S,  $CONR_{12}R_{13}$ ,  $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{array}$ , 폐닐, 또는 할로겐,  $C_1-C_{20}$ 알킬,  $C_1-C_4$ 할로알킬,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 폐닐로 치환되며, 이러한 비치환되거나 치환되고 개재되거나 개재되지 않은  $C_1-C_{20}$ 알킬렌은 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하고;
- [0073] m은 1 또는 2의 정수이고;
- [0074]  $R_{23}$ 은  $R_9$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0075]  $R_{24}$ 는 수소,  $C_1-C_{20}$ 알킬,  $C_2-C_{20}$ 알케닐, 또는 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이거나,  $R_{24}$ 는  $C_3-C_{10}$ 시클로알케닐, 또는 하나 이상의 할로겐,  $OR_{11}$ ,  $COOR_{11}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ ,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-(CO)O,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-S,  $CONR_{12}R_{13}$ ,  $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{array}$  또는 폐닐로 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나;
- [0076] R<sub>24</sub>는 하나 이상의 O가 개재되고/되거나 임의로는 하나 이상의 할로겐,  $OR_{11}$ ,  $COOR_{11}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ ,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-(CO)O,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-S,  $CONR_{12}R_{13}$ ,  $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{array}$  또는 폐닐로 치환된  $C_2-C_{20}$ 알킬이거나;
- [0077] R<sub>24</sub>는 임의로는 하나 이상의  $C_1-C_{12}$ 알킬, 폐닐, 할로겐,  $C_1-C_4$ 할로알킬, CN,  $NO_2$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$ ,  $NR_{12}R_{13}$ , 또는 임의로

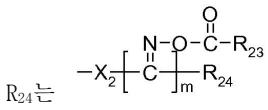
는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 페닐, 나프틸 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴이거나;

R<sub>24</sub>는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 할로겐, 폐닐, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 벤조일 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알카노일이거나;

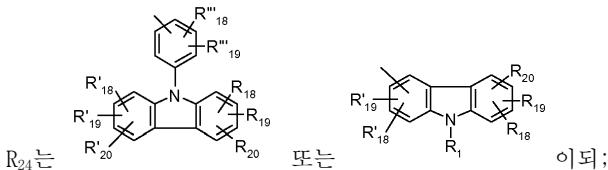
R<sub>24</sub>는 임의로는 하나 이상의 0가 개재되고/되거나 임의로는 하나 이상의 0으로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>알콕시카르보닐이거나;

$R_{24}$ 는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, 할로겐, 페닐, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 페녹시카르보닐이거나;

$R_{24}$ 는  $NR_{12}R_{13}$ 이거나;



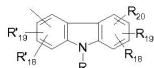
$R_{24}$ 는  $\overset{\wedge}{N}^2 \left[ \overset{\wedge}{C} \right]_m \overset{\wedge}{N}^{24}$  기가 부착된 폐닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 고리를 형성하며, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되거나;



단

(a) 화학식 I 또는 III의  $R_2$ ,

화학식 I의  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_6$  또는  $R'_7$ 의 정의; 화학식 II의  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R'_8$ ,  $R''_6$  또는  $R''_7$ 의 정의; 화학식 III의  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R''_6$  또는  $R''_7$ 의 정의; 또는 라디칼  $R_2$  또는  $R'_2$ 를 통한 화학식 III의

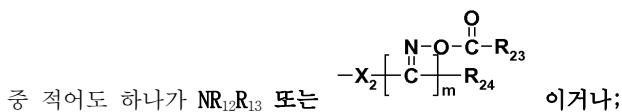


$R''_2$  또는 화학식 I, II 또는 III의  $R_{24}$ 에 대한  $R'_{18}$ ,  $R'_1$ ,  $R'_{19}$  기의  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$ ,  $R'_{18}$ ,  $R'_{19}$ ,  $R'_{20}$ 의 정의에서의  $(CO)R'_2$ , 기의  $R'_2$ .

화학식 III: 화학식 I의  $R_1$ 의  $(CO)R''_2$  기; 또는 라디칼  $R_1$  또는  $R_{14}$ 를 통한 화학식 I 또는 라디칼  $R_{12}$  또는  $R_{13}$ 을

통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\text{N---O---C---R}_9$  기의 R<sub>12</sub>, 및

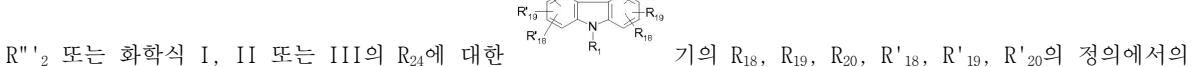
### 화학식 III의 $R'''_2$

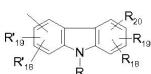


© 2012-13 \_\_\_\_\_

(3)  $\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_3 + \alpha_4$ ,

정의; 또는 화학식 III의  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R''_6$  또는  $R''_7$ 의 정의; 라디칼  $R_2$  또는  $R'_2$ 를 통한 화학식 III의

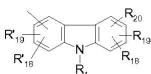


(CO)R'<sub>2</sub> 기의 R'<sub>2</sub>,화학식 II; 화학식 I의 R<sub>1</sub>의 (CO)R''<sub>2</sub> 기; 또는 라디칼 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>14</sub>를 통한 화학식 I 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\text{N}}\text{---O---C---R}_9$  기의 R''<sub>2</sub>, 및화학식 III의 R'''<sub>2</sub>중 적어도 하나가 상응하는 기  $\text{---C}=\overset{\text{R}_2}{\text{N}}\text{---O---C---R}_9$ ,  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\text{N}}\text{---O---C---R}_9$ , (CO)R'<sub>2</sub> 또는 (CO)R'''<sub>2</sub>가 부착된 폐널 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하거나;(c) 화학식 I 또는 III의 R<sub>2</sub>,화학식 I의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>6</sub> 또는 R'<sub>7</sub>의 정의; 화학식 II의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 화학식 III의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'''<sub>6</sub> 또는 R'''<sub>7</sub>의 정의; 또는 라디칼 R<sub>2</sub> 또는 R'<sub>2</sub>를 통한 화학식 III의


기의 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub>, R'<sub>20</sub>의 정의에서의 (CO)R'<sub>2</sub> 기의 R'<sub>2</sub>,

화학식 II; 화학식 I의 R<sub>1</sub>의 (CO)R''<sub>2</sub> 기; 또는 라디칼 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>14</sub>를 통한 화학식 I 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\text{N}}\text{---O---C---R}_9$  기의 R''<sub>2</sub>, 및화학식 III의 R'''<sub>2</sub>

중 적어도 하나가 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나;

(d) 화학식 I 또는 III의 R<sub>2</sub>,화학식 I의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>6</sub> 또는 R'<sub>7</sub>의 정의; 화학식 II의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R''<sub>6</sub> 또는 R''<sub>7</sub>의 정의; 화학식 III의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'''<sub>6</sub> 또는 R'''<sub>7</sub>의 정의; 또는 라디칼 R<sub>2</sub> 또는 R'<sub>2</sub>를 통한 화학식 III의


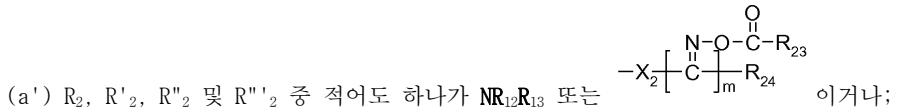
기의 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub>, R'<sub>20</sub>의 정의에서의 (CO)R'<sub>2</sub> 기의 R'<sub>2</sub>,

화학식 II; 화학식 I의 R<sub>1</sub>의 (CO)R''<sub>2</sub> 기; 또는 라디칼 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>14</sub>를 통한 화학식 I 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을통한 화학식 II 또는 라디칼 R<sub>12</sub> 또는 R<sub>13</sub>을 통한 화학식 III의 R<sub>15</sub>의  $\text{---C}=\overset{\text{R''}_2}{\text{N}}\text{---O---C---R}_9$  기의 R''<sub>2</sub>,화학식 III의 R'''<sub>2</sub>, 및임의의 화학식 I, II 또는 III의 치환기로서의 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 COOR<sub>11</sub> 기에 존재하는 R<sub>10</sub> 또는 R<sub>11</sub>중 적어도 하나가 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로아릴-(CO)O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로아릴-S 또는 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬이거나;(e) 화학식 III의 R'''<sub>2</sub>, 및 $-\overset{\text{R}_{22}}{\text{N}}\text{---X---R}_{21}$ 로

[0107] 임의의 화학식 I, II 또는 III의 치환기로서의  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $COOR_{11}$  기에 존재하는  $R_{10}$  또는  $R_{11}$

[0108] 중 적어도 하나가 비치환된 또는 치환된  $C_1-C_{20}$  헤테로아릴이다.

[0109] 상기에 나타낸 화학식 I, II 및 III의 화합물의 정의는, 상기에 나타낸 조건 (a) 내지 (e), 즉 하기 조건 (a') 내지 (e')로 제한된다.



[0111] (b')  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R''_2$  및  $R'''_2$  중 적어도 하나가 상응하는 기  $\text{---C}(=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_9)$ ,  $\text{---C}(=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'_2)$ ,  $(\text{CO})\text{R}'_2$  또는  $(\text{CO})\text{R'''}_2$ 가 부착된 폐닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하거나;

[0112] (c')  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R''_2$  및  $R'''_2$  중 적어도 하나가 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나;

[0113] (d')  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R''_2$ ,  $R'''_2$ ,  $R_{10}$  및  $R_{11}$  중 적어도 하나가 하나 이상의  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴,  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴-(CO)O,  $\text{---N}(\text{XR}_{21})\text{R}_{22}$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬이거나;

[0114] (e')  $R'''_2$ ,  $R_{10}$  및  $R_{11}$  중 적어도 하나가 비치환된 또는 치환된  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴이다.

[0115] 화학식 I, II 및 III의 화합물은 상기에 정의된 하나 이상의 특정 치환기 [(a) 내지 (d)]가 분자 내에 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0116] 본 발명에 따라, 화학식 I, II 및 III의 화합물은 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이러한 화합물을 포함하는 혼합물의 광중합을 위한 광개시제로서 사용될 수 있다.

[0117]  $C_1-C_{20}$  알킬은 선형 또는 분지형이며, 예를 들면  $C_1-C_{18}-$ ,  $C_1-C_{14}-$ ,  $C_1-C_{12}-$ ,  $C_1-C_8-$ ,  $C_1-C_6-$  또는  $C_1-C_4$  알킬이다. 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실 및 아이코실이다.  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{14}$  알킬,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_8$  알킬,  $C_1-C_6$  알킬 및  $C_1-C_4$  알킬은 상응하는 C 원자의 개수까지의  $C_1-C_{20}$  알킬에 대해 상기에 나타낸 의미와 동일한 의미이다.

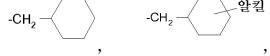
[0118] O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{20}$  알킬은, 예를 들면 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 각각 1회 이상, 예를 들면 1회 내지 9회, 1회 내지 7회, 또는 1회 또는 2회 개재된다. 기에 하나를 초과하는 O가 개재된 경우, 상기 O 원자는 하나 이상의 메틸렌 기에 의해 서로 분리된다. 즉, O 원자는 비연속적이다. 예는 구조 단위체  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$  (식 중, y는 1 내지 9임),  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이다.

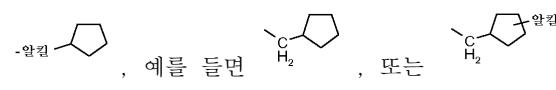
[0119]  $C_1-C_4$  할로알킬은 할로겐으로 단일치환되거나 다중치환된  $C_1-C_4$ -알킬이며,  $C_1-C_4$ -알킬은, 예를 들면 상기에 정의된 바와 같다. 알킬 라디칼은, 예를 들면 단일할로겐화되거나 모든 H 원자가 할로겐로 교체될 때까지 다중할로겐화된다. 예는 클로로메틸, 트리클로로메틸, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이다.

[0120] C-C 다중 결합을 함유하는  $C_1-C_{20}$  알킬, 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬 및 개재된  $C_2-C_{20}$  알킬은 하나 이상, 예를 들면 1개, 2개 또는 3개, 특히 1개의 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 포함함을 의미한다. C-C 다중 결합을 함유하는  $C_1-C_{20}$  알킬은, 예를 들면 하기한  $C_1-C_6$  알케닐이다.

[0121]  $C_3-C_{12}$  시클로알킬은, 예를 들면 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸 또는 시클로도데실, 특히 시클로펜틸 및 시클로헥실, 바람직하게는 시클로헥실이다.

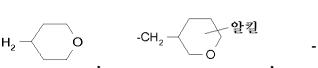
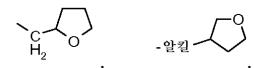
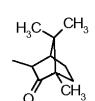
[0122]

본원의 문맥에서  $C_3-C_{12}$ 시클로알킬은 적어도 하나의 고리를 포함하는 알킬로서 해석된다. 예를 들면, 시클로프로필, 메틸시클로펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실 및 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 및 시클로헥실, 바람직하게는 시클로헥실을 또한 의미한다. 추가의 예는 

 예를 들면  또는  과 같은 구조체이며, 또한 가교된 또는 융합된 고리계, 예를 들면  또는  등이 또한 상기 용어에 의해 포함되는 의미이다.

[0123]

0, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{12}$ 시클로알킬은 하나 이상의 알킬의  $CH_2$  기가 0, CO 또는  $NR_{14}$ 로 교체된, 상기에 나

타낸 의미이다. 예는   예를 들면   또는  등과 같은 구조체이다.

[0124]

C-C 다중 결합을 함유하는  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬은 하나 이상, 예를 들면 1개, 2개 또는 3개, 특히 1개의 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 포함하려는 의미이다. C-C 다중 결합을 함유하는  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬은, 예를 들면 하기한  $C_3-C_8$ 시클로알케닐이다.

[0125]

페닐- $C_1-C_4$ 알킬은, 예를 들면 벤질, 페닐에틸,  $\alpha$ -메틸벤질, 페닐부틸, 페닐프로필 또는  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질, 특히 벤질이다. 치환된 페닐- $C_1-C_4$ 알킬은 바람직하게는 페닐 고리 상에서 1회 내지 4회, 예를 들면 1회, 2회 또는 3회, 특히 2회 또는 3회 치환된다.

[0126]

$C_2-C_{12}$ 알케닐 라디칼은 단일불포화된 또는 다중불포화된 선형 또는 분지형이며, 예를 들면  $C_2-C_8-$ ,  $C_2-C_6-$ ,  $C_2-C_5-$  또는  $C_2-C_4$ 알케닐이다. 예는 알릴, 메틸릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이다.

[0127]

$C_4-C_8$ 시클로알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 포함하며, 예를 들면  $C_4-C_6$ 시클로알케닐 또는  $C_6-C_8$ 시클로알케닐이다. 예는 시클로부테닐, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐 또는 시클로옥테닐, 특히 시클로펜테닐 및 시클로헥세닐, 바람직하게는 시클로헥세닐이다.

[0128]

$C_2-C_{12}$ 알카닐 또는  $C_2-C_{12}$ 알카닐 라디칼은 단일불포화된 또는 다중불포화된 선형 또는 분지형이며, 예를 들면  $C_2-C_8-$ ,  $C_2-C_6-$  또는  $C_2-C_4$ 알카닐이다. 예는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 1-부티닐, 3-부티닐, 2-부티닐, 펜ти닐, 헥시닐, 2-헥사닐, 5-헥사닐 또는 옥티닐 등이다.

[0129]

$C_1-C_{20}$ 알킬페닐은 페닐 고리에서 알킬로 1회 이상 치환된 페닐에 상응하며, 예를 들면  $C_1-C_{12}$ 알킬페닐,  $C_1-C_8$ 알킬페닐 또는  $C_1-C_4$ 알킬페닐이며, 여기서 알킬의 개수는 페닐 고리의 모든 알킬 치환기의 모든 C 원자의 전체 개수에 상응한다. 예는 톨릴, 크릴릴, 메시틸, 에틸페닐 및 디에틸페닐, 특히 톨릴 및 메시틸이다.

[0130]

$C_1-C_{20}$ 알콕시는 선형 또는 분지형이며, 예를 들면  $C_1-C_{18}-$ ,  $C_1-C_{16}-$ ,  $C_1-C_{12}-$ ,  $C_1-C_8-$ ,  $C_1-C_6-$  또는  $C_1-C_4$ -알콕시이다. 예는 메톡시, 에톡시, 프로포록시, 이소프로포록시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소부틸옥시, tert-부틸옥시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헬틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 테실옥시, 도데실옥시, 헥사데실옥시, 옥타데실옥시 또는 아이코실옥시, 특히 메톡시, 에톡시, 프로포록시, 이소프로포록시, n-부틸옥시, sec-부틸옥시, 이소부틸옥시 또는 tert-부틸옥시, 특히 메톡시이다.

[0131]

$C_1-C_{12}$ 알킬술파닐은 "일" 잔기에 하나의 S 원자가 있는  $C_1-C_{12}$ 알킬이다.  $C_1-C_{12}$ 알킬은 상응하는 C 원자의 개수까지의  $C_1-C_{20}$ 알킬에 대해 상기에 나타낸 의미와 동일한 의미이다.  $C_1-C_{12}$ 알킬술파닐은 선형 또는 분지형이며, 예를 들면 메틸술파닐, 에틸술파닐, 프로필술파닐, 이소프로필술파닐, n-부틸술파닐, sec-부틸술파닐, 이소부틸술

파닐 또는 tert-부틸슬파닐이다.

[0132]  $C_3-C_6$ 알케녹시 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화되며, 예를 들면 알릴옥시, 메탈릴옥시, 부테닐옥시, 펜텐옥시, 1,3-펜타디에닐옥시 또는 5-헥세닐옥시이다.

[0133]  $C_1-C_{20}$ 알킬카르보닐은  $C_1-C_{20}$ 알카노일에 상응하며, 선형 또는 분지형이며, 예를 들면  $C_1-C_{18}-$ ,  $C_1-C_{14}-$ ,  $C_1-C_{12}-$ ,  $C_1-C_8-$ ,  $C_2-C_8-$ ,  $C_1-C_6-$  또는  $C_1-C_4$ 알카노일 또는  $C_4-C_{12}-$  또는  $C_4-C_8$ 알카노일이다. 예는 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 이소부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 햅타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 도데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 옥타데카노일, 아이코사노일, 바람직하게는 아세틸이다.  $C_2-C_8$ 알카노일,  $C_2-C_6$ 알카노일 및  $C_2-C_4$ 알카노일은 상응하는 C 원자의 개수까지의  $C_2-C_{20}$ 알카노일에 대해 상기에 나타낸 의미와 동일한 의미이다.

[0134]  $C_3-C_6$ 알케노일 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화되며, 예를 들면 프로페노일, 2-메틸프로페노일, 부테노일, 펜테노일, 1,3-펜타디에노일 또는 5-헥세노일이다.

[0135]  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬카르보닐은 CO 잔기에 "일"이 부착된, 상기에 정의된 시클로알킬에 상응한다. 예는 시클로헥실

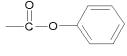
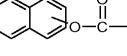
카르보닐, 시클로펜틸카르보닐,  또는 이며, 또한 가교된 또는 융합된 고리계, 예를 들면  등을 또한 포함하려는 의미이다.

[0136] O 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬카르보닐은 알킬의 하나 이상의  $CH_2$  기가 O 또는  $NR_{14}$ 로 교체된, 상기에 정

의된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬카르보닐에 상응한다. 예는 ,  또는  등이다.

[0137]  $C_2-C_{12}$ 알콕시카르보닐은 선형 또는 분지형이며, 예를 들면 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, n-부틸옥시카르보닐, 이소부틸옥시카르보닐, 1,1-디메틸프로폭시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐, 헥실옥시카르보닐, 헵틸옥시카르보닐, 옥틸옥시카르보닐, 노닐옥시카르보닐, 테실옥시카르보닐 또는 도데실옥시카르보닐, 특히 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, n-부틸옥시카르보닐 또는 이소부틸옥시카르보닐, 바람직하게는 메톡시카르보닐이다.  $C_2-C_6$ 알콕시카르보닐 및  $C_2-C_4$ 알콕시카르보닐은 상응하는 C 원자의 개수까지의  $C_2-C_{12}$ 알콕시카르보닐에 대해 상기에 나타낸 의미와 동일한 의미이다.

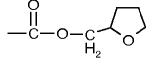
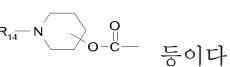
[0138] 하나 이상의 -O-가 개재된  $C_2-C_{12}$ 알콕시카르보닐은 선형 또는 분지형이다. 원자의 개수는 1개 내지 5개, 예를 들면 1개 내지 4개, 1개 내지 3개, 1개 또는 2개이다. 2개의 O 원자는 2개 이상의 메틸렌 기, 즉 에틸렌에 의해 분리된다.

[0139] 페닐옥시카르보닐은 이며, 나프틸옥시카르보닐은 에 상응한다. 치환된 페녹시카르보닐 및 나프틸옥시카르보닐 라디칼은 1회 내지 4회, 예를 들면 1회, 2회 또는 3회, 특히 2회 또는 3회 치환된다. 페닐 고리 상의 치환기는 바람직하게는 페닐 고리 상에서 4 위치에 있거나, 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- 또는 2,4,6-형태, 특히 4- 또는 3,4-형태로 존재한다.

[0140]  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬옥시카르보닐은 -O(CO)- 잔기에 "일"이 부착된, 상기에 정의된 시클로알킬에 상응한다. 예는

시클로헥실옥시카르보닐, 시클로펜틸옥시카르보닐,  또는 이며, 또한 가교된 또는 융합된 고리계, 예를 들면  등을 또한 포함하려는 의미이다.

[0141] O 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬옥시카르보닐은 알킬의 하나 이상의  $CH_2$  기가 O 또는  $NR_{14}$ 로 교체된, 상기

에 정의된 라디칼에 상응한다. 예는  또는  등이다.

[0142]  $C_1-C_6$ 알킬렌은 선형 또는 분지형 알킬렌이며, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 1-메틸에틸렌, 1,1-디메틸에틸렌, 부틸렌, 1-메틸프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌 또는 헥실렌이다.

[0143]  $C_2-C_6$ 알케닐렌은 단일불포화 또는 다중불포화되며, 예를 들면 에테닐렌, 1-프로페닐렌, 1-부테닐렌, 3-부테닐렌, 2-부테닐렌, 1,3-펜타디에닐렌 또는 5-헥세닐렌이다.

[0144] 할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히 불소, 염소 및 브롬, 바람직하게는 불소 및 염소이다.

[0145] 헤테로아릴은, 예를 들면  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴이며, 본 발명의 문맥에서 하나의 고리 또는 다수의 고리계, 예를 들면 융합된 고리계를 포함하려는 의미이며, 여기서 고리들 중 하나 이상은 임의로는 특히 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 알킬 및/또는  $C_1-C_{20}$ 알콕시로 치환된다. 예는 티에닐, 벤조[b]티에닐, 나프토[2,3-b]티에닐, 티안트레닐, 디벤조푸릴, 크로메닐, 크산테닐, 티옥산틸, 폐녹사티이닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐, 시놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴,  $\beta$ -카르볼리닐, 폐난트리디닐, 아크리디닐, 폐리미디닐, 폐난트롤리닐, 폐나지닐, 이소티아졸릴, 폐노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐, 폐녹사지닐, 7-폐난트릴, 안트라퀴논-2-일 (즉, 9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-2-일), 3-벤조[b]티에닐, 5-벤조[b]티에닐, 2-벤조[b]티에닐, 4-디벤조푸릴, 4,7-디벤조푸릴, 4-메틸-7-디벤조푸릴, 2-크산테닐, 8-메틸-2-크산테닐, 3-크산테닐, 2-폐녹시아티이닐, 2,7-폐녹사티이닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 5-메틸-3-피롤릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 5-이미다졸릴, 2-메틸-4-이미다졸릴, 2-에틸-4-이미다졸릴, 2-에틸-5-이미다졸릴, 3-피라졸릴, 1-메틸-3-피라졸릴, 1-프로필-4-피라졸릴, 2-피라지닐, 5,6-디메틸-2-피라지닐, 2-인돌리지닐, 2-메틸-3-이소인돌릴, 2-메틸-1-이소인돌릴, 1-메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인돌릴, 1,5-디메틸-2-인돌릴, 1-메틸-3-인다졸릴, 2,7-디메틸-8-푸리닐, 2-메톡시-7-메틸-8-푸리닐, 2-퀴놀리지닐, 3-이소퀴놀릴, 6-이소퀴놀릴, 7-이소퀴놀릴, 3-메톡시-6-이소퀴놀릴, 2-퀴놀릴, 6-퀴놀릴, 7-퀴놀릴, 2-메톡시-3-퀴놀릴, 2-메톡시-6-퀴놀릴, 6-프탈라지닐, 7-프탈라지닐, 1-메톡시-6-프탈라지닐, 1,4-디메톡시-6-프탈라지닐, 1,8-나프티리딘-2-일, 2-퀴녹살리닐, 6-퀴녹살리닐, 2,3-디메틸-6-퀴녹살리닐, 2,3-디메톡시-6-퀴녹살리닐, 2-퀴나졸리닐, 7-퀴나졸리닐, 2-디메틸아미노-6-퀴나졸리닐, 3-시놀리닐, 6-시놀리닐, 7-시놀리닐, 3-메톡시-7-시놀리닐, 2-프테리디닐, 6-프테리디닐, 7-프테리디닐, 6,7-디메톡시-2-프테리디닐, 2-카르바졸릴, 3-카르바졸릴, 9-메틸-2-카르바졸릴, 9-메틸-3-카르바졸릴,  $\beta$ -카르볼린-3-일, 1-메틸- $\beta$ -카르볼린-3-일, 1-메틸- $\beta$ -카르볼린-6-일, 3-폐난트리디닐, 2-아크리디닐, 3-아크리디닐, 2-폐리미디닐, 1-메틸-5-폐리미디닐, 5-폐난트롤리닐, 6-폐난트롤리닐, 1-페나지닐, 2-페나지닐, 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 2-폐노티아지닐, 3-폐노티아지닐, 10-메틸-3-폐노티아지닐, 3-이속사졸릴, 4-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 4-메틸-3-푸라자닐, 2-폐녹사지닐 또는 10-메틸-2-폐녹사지닐이다.

[0146]  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴-(CO)O는 추가로 결합기로서 COO가 있는, 상기에 정의된 라디칼을 나타낸다.

[0147]  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴-S는 추가로 결합기로서 S가 있는, 상기에 정의된 라디칼을 나타낸다.

[0148] 본 발명의 문맥에서 용어 "및/또는" 또는 "또는/및"은 정의된 별법들 (치환기들) 중 하나가 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 또한 다수의 정의된 별법들 (치환기들)이 함께, 즉 상이한 별법들 (치환기들)이 혼합되어 존재할 수 있음을 나타내려는 의미이다.

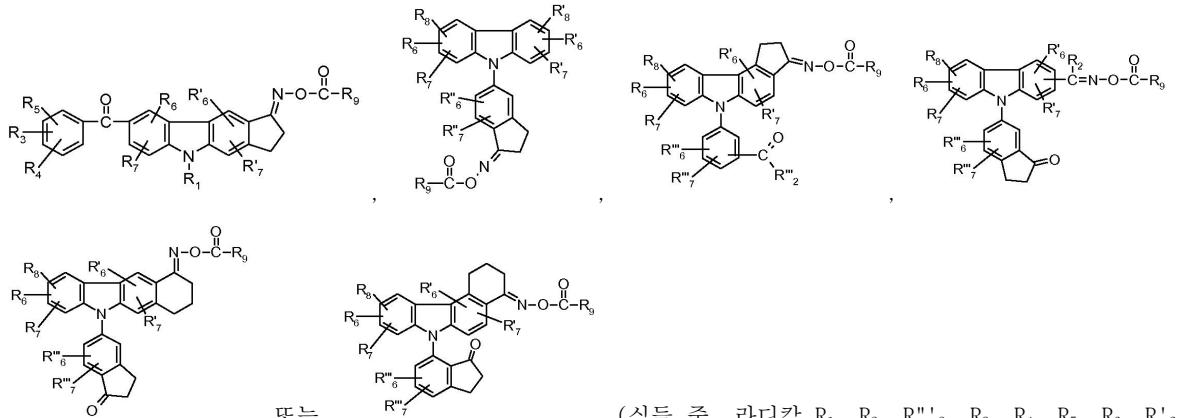
[0149] 용어 "적어도"는 하나 또는 하나 초과, 예를 들면 하나 또는 둘 또는 셋, 바람직하게는 하나 또는 둘을 정의하려는 의미이다.

[0150] 용어 "임의로는 치환된"은 언급된 라디칼이 비치환되거나 치환됨을 의미한다.

[0151] 문맥에서 달리 요구되지 않은 한, 명세서 및 청구의 범위 전반에 걸쳐, 용어 "포함한다", 또는 "포함하는"과 같은 변형은 나타낸 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 군을 포함하며 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 군이 배제되지 않음을 의미하는 것으로 해석될 것이다.

[0152]

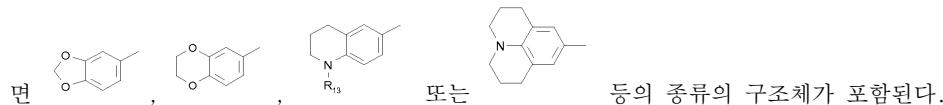
$R_2$ ,  $R'^2$ ,  $R''^2$  또는  $R'''^2$ 가 상응하는 기 — $C=N-O-C-R_9$ , — $C=N-O-C-R_9$ ,  $(CO)R'^2$  또는  $(CO)R'''^2$ 가 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하는 경우, 예를 들면 구조체



(식들 중, 라디칼  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R''^2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_6$ ,  $R_7$ ,  $R''^7$ ,  $R'''^7$ ,  $R_8$ ,  $R'_8$  및  $R_9$ 는 상기에 정의된 바와 같음)가 형성된다. 형성된 고리는 비치환되거나 치환된다. 치환기는, 예를 들면 상기  $R_9$ 에 대해 정의된 라디칼이다. 특히, 예를 들면  $C_3-C_8$ 시클로알킬,  $C_2-C_5$ 알케닐,  $C_1-C_{20}$ 알콕시,  $C_1-C_{20}$ 알킬, 페닐, 나프틸, 벤질옥시 또는 페녹시이다.

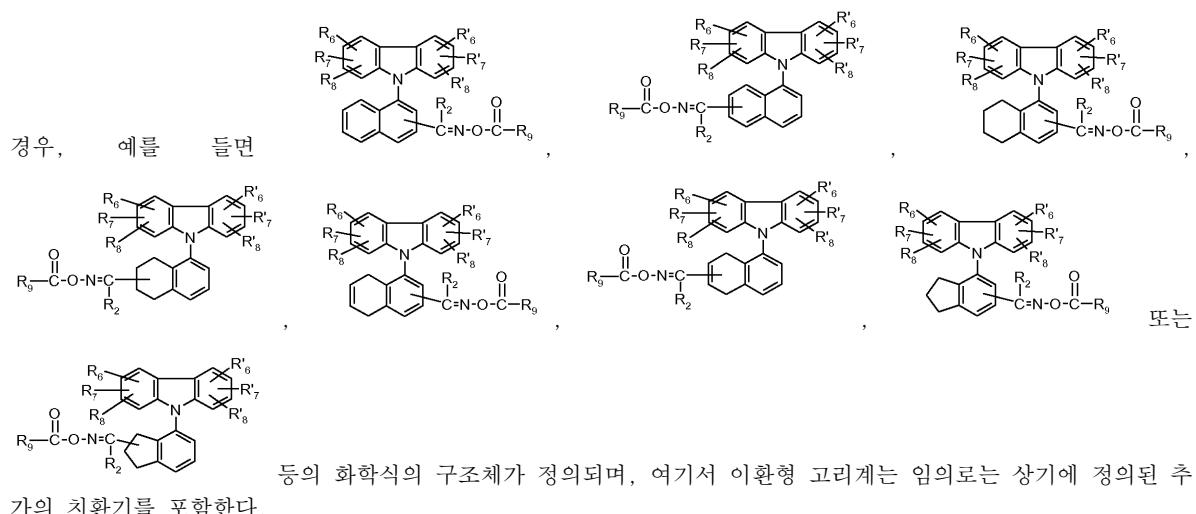
[0153]

$(CO)R'^2$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$ ,  $SOR_{10}$ ,  $SO_2R_{10}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로서의  $R_3$ ,  $R_4$  또는  $R_5$ 가 라디칼  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  또는  $R'^2$ 를 통해 페닐 고리의 추가의 치환기 또는 페닐 고리의 C 원자와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하는 경우, 예를 들



[0154]

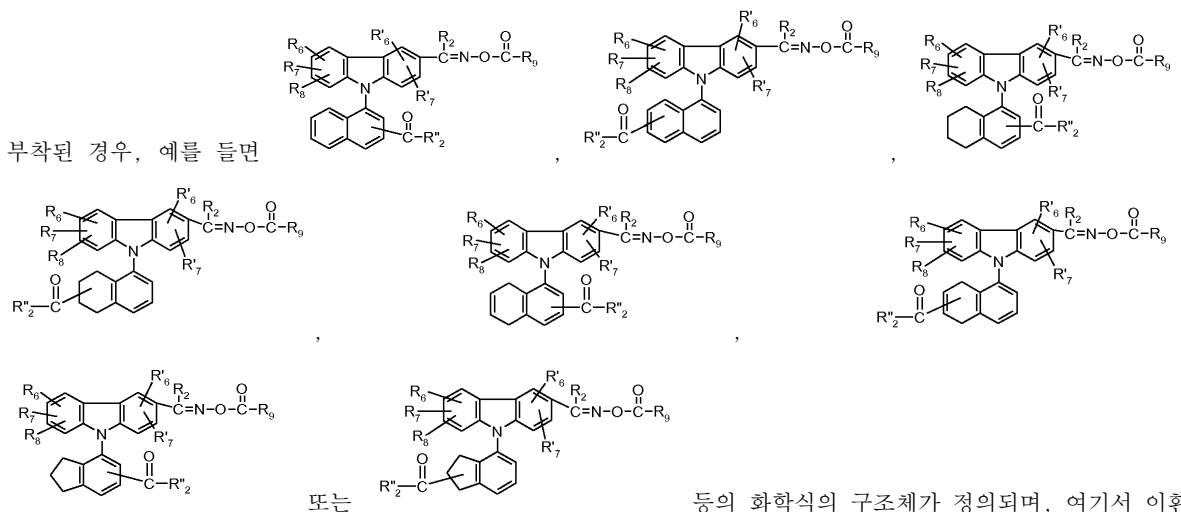
화학식 II의  $R''_6$  및  $R''_7$ 은 함께  $C_1-C_6$ 알킬렌 또는  $C_2-C_6$ 알케닐렌이어서, 이들이 부착된 페닐과 함께 이환형 고리를 형성하며, 여기서 상기 이환형 고리는 임의로는 치환되되, 단 — $C=N-O-C-R_9$  기가 어느 한 고리에 부착된



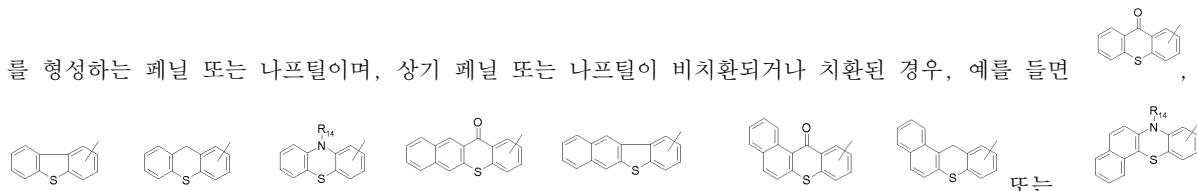
등의 화학식의 구조체가 정의되며, 여기서 이환형 고리계는 임의로는 상기에 정의된 추가의 치환기를 포함한다.

[0155]

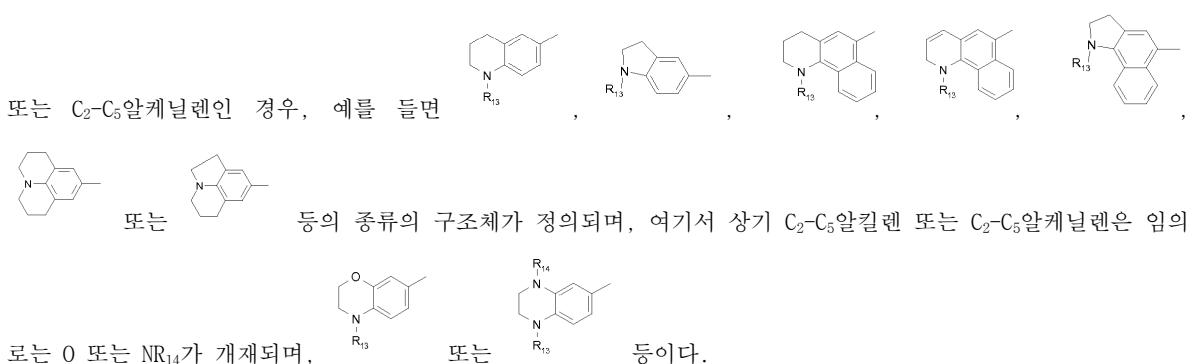
화학식 III의  $R''^6$  및  $R''^7$ 은 함께  $C_2-C_6$ 알킬렌 또는  $C_2-C_6$ 알케닐렌이어서, 이들이 부착된 페닐과 함께 이환형 고리를 형성하며, 여기서 상기 이환형 고리는 임의로는 치환되되, 단 하나 이상의  $(CO)R''^2$  기가 어느 한 고리에



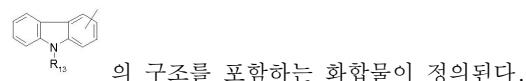
[0156]  $R_{10}$ 이 직접 결합,  $C_1\text{-}C_4$ 알킬렌, O, S,  $NR_{14}$  또는 CO를 통해  $SR_{10}$ 이 부착된 페닐 고리와 함께 5원 또는 6원의 고리



[0157]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 서로 독립적으로  $NR_{12}R_{13}$ 이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된  $C_2\text{-}C_5$ 알킬렌



[0158]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 서로 독립적으로 직접 결합을 통해  $NR_{12}R_{13}$ 이 부착된 페닐 고리에 부착된 페닐인 경우, 예를 들면



[0159]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 O, N 또는  $NR_{14}$ 가 개재된 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 경우, 예를 들면 아지리딘, 피롤, 피롤리딘, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 피리딘, 1,3-디아진, 1,2-디아진, 피페리딘 또는 모르폴린인 포화 또는 불포화 고리가 형성된다.

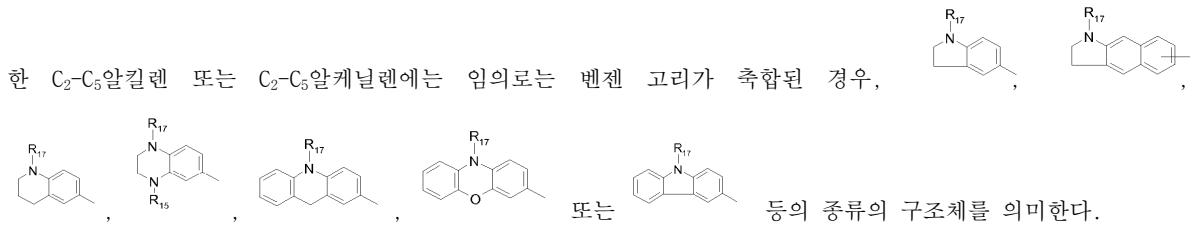
[0160]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하는 경우, 상기 고리계는 하나를 초과하는 고리, 예를 들면 2개 또는 3개의 고리, 및 또한 하나 또는 동일한 종류 또는 상이한 종류인 하나 초과의 헤테로원자를 포함하려는 의미이다. 적합한 헤테로원자는, 예를 들면 N, S, O 또는 P, 특히 N, S 또는 O이다. 예는 카르바졸, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 이소퀴놀린, 퀴놀린, 카르볼린 또는 페노티아진 등이다.

[0161]  $R_{16}$  및  $R_{17}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 O, S 또는  $NR_{14}$ 가 개재된 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화

고리를 형성하는 경우, 예를 들면 아지리딘, 피롤, 티아졸, 피롤리딘, 옥사졸, 피리딘, 1,3-디아진, 1,2-디아진, 피페리딘 또는 모르폴린인 포화 또는 불포화 고리가 형성된다.

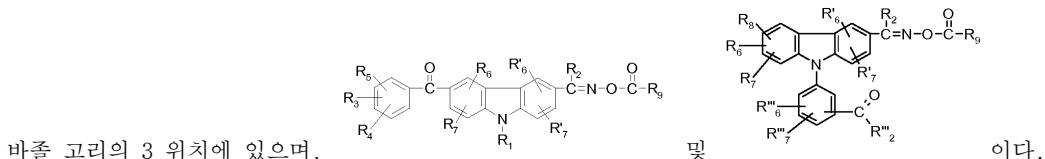
[0162]

$R_{16}$  및  $R_{17}$ 이 서로 독립적으로  $NR_{16}R_{17}\circlearrowright$  부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된  $C_2-C_5$ 알킬렌 또는  $C_2-C_5$ 알케닐렌이며, 여기서 상기  $C_2-C_5$ 알킬렌 또는  $C_2-C_5$ 알케닐렌은 임의로는 O 또는  $NR_{15}$ 가 개재되어, 이러한 구조체를 의미한다.



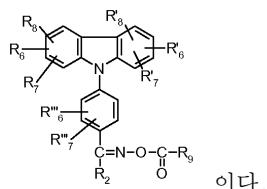
[0163]

화학식 I 및 III의 화합물에서, 옥심 기는 바람직하게는 N 원자에 대해 파라 위치, 즉 인 카르



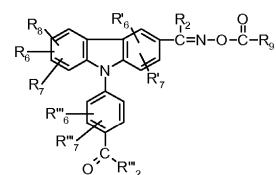
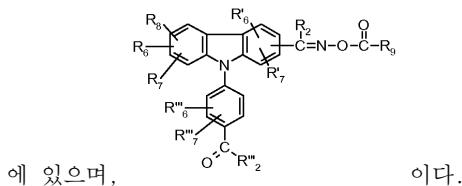
[0164]

화학식 II의 화합물에서, 옥심 기는 바람직하게는 N 원자에 대해 파라 위치, 즉 페닐 고리의 4 위치에 있으며,



[0165]

화학식 III의 화합물에서, 아실 기 ( $(CO)R''_2$ )는 바람직하게는 N 원자에 대해 파라 위치, 즉 페닐 고리의 4 위치



[0166]

인 옥심 기 및 아실 기 ( $(CO)R''_2$ )가 바람직하게는 N 원자에 대해 파라 위치에 있는 화학식 III의 화합물이 중요하다.

[0167]

$R_1$ 은, 예를 들면 페닐, 페닐- $C_1-C_4$ 알킬,  $C_1-C_{20}$ 알킬, 특히  $C_1-C_8$ 알킬, 또는 O 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{20}$ 알킬이거나;  $R_1$ 은 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이다. 바람직하게는,  $R_1$ 은  $C_1-C_{20}$ 알킬, 또는 임의로는 O가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이다.

[0168]

$R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R''_2$  및  $R'''_2$ 는, 예를 들면 서로 독립적으로 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하는  $C_1-C_{20}$ 알킬; 임의로는 O, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬 (이러한 개재되지 않거나 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬은 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유함); 또는 할로겐, OR<sub>11</sub>, 페닐, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴,  $C_1-C_{20}$

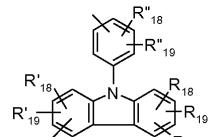
$\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{22} \end{array}$

$C_{20}$  헤테로아릴-(CO)O,  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴-S 또는  $R_{22}$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬이거나;  $R_2$  및  $R'_{22}$ 는 비치환된 페닐 또는 나프틸, 특히 페닐이거나, 하나 이상의  $C_1-C_{12}$  알킬, 페닐, 할로겐,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 페닐 또는 나프틸, 특히 페닐이며; 여기서 상기에 나타낸 조건이 또한 적용된다.

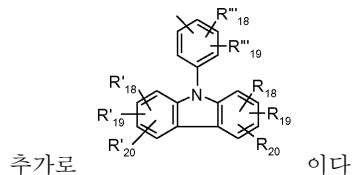
[0169] 바람직하게는,  $R_2$ ,  $R'_{22}$ ,  $R''_{22}$  및  $R'''_{22}$ 는 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하는  $C_1-C_{20}$  알킬; 할로겐,

$OR_{11}$ , 페닐,  $NR_{12}R_{13}$ ,  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴,  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴-(CO)O,  $C_1-C_{20}$  헤�테로아릴-S 또는  $R_{22}$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬; 또는 비치환된 페닐, 또는 하나 이상의  $C_1-C_{12}$  알킬,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 페닐이며; 여기

서 상기에 나타낸 조건이 또한 적용된다. 모든 경우  $R''_{22}$ 는 추가로



이고, 모든 경우  $R'''_{22}$ 는



이다.

[0170]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는, 예를 들면 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{20}$  알킬, 0 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_2-C_{20}$  알킬, 페닐- $C_1-C_4$  알킬, 또는 임의로는 0, CO 또는  $NR_{14}$ 가 개재된  $C_3-C_{10}$  시클로알킬; 또는 비치환되거나 하나 이상의  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 페닐이거나;  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 (CO) $R'_{22}$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$ ,  $SOR_{10}$ ,  $SO_2R_{10}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 이거나; 바람직하게는,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는, 예를 들면 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{20}$  알킬, (CO) $R'_{22}$ ,  $SR_{10}$ ,  $OR_{11}$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 이다.

[0171]  $R_6$ ,  $R'_{6}$ ,  $R_7$  및  $R'_{7}$ 은, 예를 들면 수소 또는  $C_1-C_{20}$  알킬, 특히 수소이고,  $R_8$ 은, 예를 들면 수소,  $C_1-C_{20}$  알킬 또는 (CO) $R'_{22}$ , 특히 수소 또는 (CO) $R'_{22}$ 이다.

[0172]  $R'_{8}$ 이 수소,  $C_1-C_{20}$  알킬 또는 (CO) $R'_{22}$ 이거나, 특히 N 원자에 대해 파라 위치의 (CO) $R'_{22}$ 이고,  $R''_{6}$  및  $R''_{7}$ 이, 예를 들면 수소 또는  $C_1-C_{20}$  알킬, 특히 수소이거나; 화학식 II의  $R''_{6}$  및  $R''_{7}$ 이 함께  $C_1-C_6$  알킬렌 또는  $C_2-C_6$  알케닐렌이어서, 이들이 부착된 페닐과 함께 이환형 고리를 형성하되; 단

$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -C=N-O-C=O-R_9 \end{array}$

기가 어느 한 고리에 부착된, 화학

식 II의 화합물, 즉

이 중요하다.

[0173]  $R''_{6}$  및  $R''_{7}$ 은, 예를 들면 수소 또는  $C_1-C_{20}$  알킬, 특히 수소이거나; 화학식 III의  $R''_{6}$  및  $R''_{7}$ 은 함께  $C_2-C_6$  알킬렌 또는  $C_2-C_6$  알케닐렌이어서, 이들이 부착된 페닐과 함께 이환형 고리를 형성하되, 단 하나 이상의 (CO) $R''_{22}$ 기가 어느 한 고리에 부착된다.

[0174]  $R_9$ 는, 예를 들면 수소,  $C_3-C_8$  시클로알킬, 비치환된  $C_1-C_{20}$  알킬, 또는 페닐 또는  $C_1-C_{20}$  알킬페닐로 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬; 또는 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬, 할로겐, CN,  $OR_{11}$ ,  $SR_{10}$  및/또는  $NR_{12}R_{13}$ 으로 치환된 페닐 또는 나프틸이며; 특히  $R_9$ 는  $C_3-C_8$  시클로알킬,  $C_1-C_{20}$  알킬 또는 페닐, 바람직하게는  $C_1-C_{20}$  알킬이다.

- [0175] R<sub>10</sub>은 바람직하게는 페닐, 또는 직접 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌, O, S, NR<sub>14</sub> 또는 CO, 특히 CO를 통해 SR<sub>10</sub>이 부착된 페닐 고리와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하는 페닐이며, 여기서 상기 페닐은 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬로 치환된다.
- [0176] R<sub>10</sub>이 CO를 통해 SR<sub>10</sub>이 부착된 페닐 고리와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하는 페닐인 경우, 티옥산틸 기가 형성된다.
- [0177] R<sub>11</sub>은, 예를 들면 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬; 하나 이상의 O가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬; 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬; 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬 또는 임의로는 O가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬이다.
- [0178] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은, 예를 들면 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬이거나;
- [0179] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 비치환되거나 하나 이상의 (CO)R<sub>15</sub>, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸, 특히 페닐이거나;
- [0180] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 서로 독립적으로 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌이며, 여기서 상기 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌은 임의로는 O 또는 NR<sub>14</sub>가 개재되거나;
- [0181] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합을 통해 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이 위치하는 페닐 고리에 부착된 페닐이거나;
- [0182] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 O, N 또는 NR<sub>14</sub>, 특히 O가 개재된, 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화 고리를 형성하며, 이러한 고리는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub> 또는 (CO)R<sub>15</sub>로 치환되거나;
- [0183] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>은 이들이 부착된 N 원자와 함께 혜테로방향족 고리계를 형성하며, 이러한 혜테로방향족 고리계는 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub> 또는 (CO)R<sub>15</sub>로 치환된다.
- [0184] 비치환된 또는 치환된 혜테로방향족 고리계는, 바람직하게는 비치환된 또는 치환된 카르바졸, 또는 비치환된 또는 치환된 인돌이다.
- [0185] R<sub>14</sub>는, 예를 들면 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이다.
- [0186] R<sub>15</sub>는, 예를 들면 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬 또는 페닐; 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이다.
- [0187] R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 서로 독립적으로, 예를 들면 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬 또는 페닐이거나;
- [0188] R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 O, S 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화 고리를 형성하거나;
- [0189] R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 서로 독립적으로 NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나가 부착된 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌이며, 여기서 상기 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌은 임의로는 O 또는 NR<sub>15</sub>가 개재되며, 이러한 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌에는 임의로는 벤젠 고리가 축합되며; 바람직하게는 R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌이며, 이러한 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌에는 임의로는 벤젠 고리가 축합된다.
- [0190] R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub> 및 R'<sub>20</sub>은 서로 독립적으로 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub> 및 R'<sub>8</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고; R"<sub>18</sub> 및 R"<sub>19</sub>는 서로 독립적으로 R"<sub>6</sub> 및 R"<sub>7</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고; R"<sub>18</sub> 및 R"<sub>19</sub>는 서로 독립적으로 R"<sub>6</sub> 및 R"<sub>7</sub>에 나타낸 의미들 중 하나이다.
- [0191] R<sub>21</sub>은 COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, (CO)R<sub>9</sub>, 또는 R<sub>15</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이며, 이는 R<sub>21</sub>이 COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,

(CO)R<sub>9</sub>, 수소, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이거나,

[0192] 각각 비치환되거나 하나 이상의 SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,  $\begin{array}{c} \text{R''}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{R}_9 \end{array}$ , CN, NO<sub>2</sub>, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸임을 의미한다.

[0193] 특히, R<sub>21</sub>은 (CO)R<sub>9</sub>이다. 바람직하게는, 상기 라디칼의 R<sub>9</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬을 나타낸다.

[0194] R<sub>22</sub>는 COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, (CO)R<sub>9</sub>, 또는 R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이며, 이는 R<sub>22</sub>가 COOR<sub>11</sub>, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, (CO)R<sub>9</sub>, 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>히드록시알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시, 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, (CO)R<sub>15</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알콕시알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>알케닐, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬이거나,

[0195] 각각 비치환되거나 하나 이상의 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시, (CO)R<sub>15</sub>, 페닐, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>,  $\begin{array}{c} \text{R''}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{R}_9 \end{array}$ , C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나,

[0196] NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌이며, 여기서 상기 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알킬렌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알케닐렌은 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재됨을 의미하며;

[0197] 특히 R<sub>22</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬 또는 (CO)R<sub>9</sub>이다. 바람직하게는, 상기 라디칼의 R<sub>9</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬을 나타낸다.

[0198] X는 O, S, SO 또는 SO<sub>2</sub>, 예를 들면 O 또는 S, 특히 O이다.

[0199] R<sub>24</sub>는, 예를 들면 수소; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬; C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐; 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬; 하나 이상의 할로겐, OR<sub>11</sub>, COOR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-(CO)O, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>헵테로아릴-S, CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,

$\begin{array}{c} \text{—N—X}\text{R}_{21} \\ | \\ \text{R}_{20} \end{array}$  또는 페닐로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;

[0200] R<sub>24</sub>는 각각 임의로는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, 페닐, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>할로알킬, CN, NO<sub>2</sub>, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub>, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub> 또는 임의로는 O, CO 또는 NR<sub>14</sub>가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬로 치환된 페닐, 나프틸, 코우마리닐 또는 헵테로아릴이거나;

[0201] R<sub>24</sub>는  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{N—O—C—R}_{23} \\ | \\ \text{—X}_2\text{—}\left[ \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m\text{—R}_{22} \end{array}$  기가 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하며, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환된다.

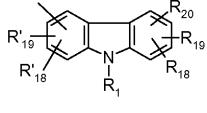
[0202] R<sub>23</sub>에 대해서는 R<sub>9</sub>에 대해 나타낸 바에 따르는 것이 바람직하다.

[0203] 화학식 I의 화합물에서, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이 아니다.

[0204] 화학식 I의 화합물에서, 페닐 고리의 파라 위치의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 하나가 SR<sub>10</sub>인 경우, R<sub>10</sub>은 비치환된 페닐이 아니다.

[0205] R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 하나가 SR<sub>10</sub>인 경우, R<sub>10</sub>이 비치환된 페닐이 아닌, 화학식 I의 화합물이 중요하다.

[0206] 페닐 고리의 파라 위치의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 하나가 SR<sub>10</sub>인 경우, R<sub>10</sub>이 페닐이 아닌, 화학식 I의 화합물이 또한 중요하다.

- [0207]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $SR_{10}$ 인 경우,  $R_{10}$ 이 페닐이 아닌, 화학식 I의 화합물이 다른 중요한 화합물이다.
- [0208] 화학식 I의 화합물에서, 페닐 고리의 파라 위치의  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $NR_{12}R_{13}$ 인 경우,  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 은 둘 다  $C_1-C_{20}$ 알킬이 아니다.
- [0209]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $NR_{12}R_{13}$ 인 경우,  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 둘 다  $C_1-C_{20}$ 알킬이 아닌, 화학식 I의 화합물이 또한 중요하다.
- [0210] 화학식 I의 화합물에서, 페닐 고리의 파라 위치의  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $NR_{12}R_{13}$ 이고  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 상기 고리는 모르폴리노 고리가 아니다.
- [0211]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$  중 하나가  $NR_{12}R_{13}$ 이고  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 상기 고리가 모르풀리노 고리가 아닌, 화학식 I의 화합물이 다른 중요한 화합물이다.
- [0212] 화학식 I의 화합물에서,  $R_3$ 이 수소이고  $R_4$ 가 페닐 고리의 오르토 위치의  $C_1-C_{20}$ 알킬이고  $R_5$ 가 페닐 고리의 파라 위치의  $OR_{11}$ 인 경우,  $R_{11}$ 은 O가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이 아니다.
- [0213]  $R_3$ 이 수소이고  $R_4$ 가 페닐 고리의 오르토 위치의  $C_1-C_{20}$ 알킬이고  $R_5$ 가 페닐 고리의 파라 위치의  $OR_{11}$ 인 경우,  $R_{11}$ 이 O가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬이 아닌, 하기한 화학식 Ia의 화합물이 또한 중요하다.
- [0214]  $R_1$ 이  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;
- [0215]  $R_2$  및  $R'_2$ 가 서로 독립적으로 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하는  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나;
- [0216]  $R_2$  및  $R'_2$ 가 하나 이상의  $COOR_{11}$ ,  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴-S 또는  $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{22} \end{array}$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나;
- [0217]  $R_2$  및  $R'_2$ 가 비치환된 페닐 또는  $C_1-C_{20}$ 헵테로아릴; 또는 하나 이상의  $C_1-C_{12}$ 알킬 또는  $SR_{10}$ 으로 치환된 페닐이거나;
- [0218]  $R_2$  및  $R'_2$ 가  $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ C=N-O-C=O \\ | \\ R_9 \end{array}$  또는  $(CO)R'_2$  기가 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하며, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되고;
- [0219]  $R''_2$ 가  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0220]  $R''_2$ 가  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나,
- [0221]  $R''_2$ 가  $R_2$  및  $R'_2$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나,  이고;
- [0222]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 가 서로 독립적으로 수소이거나,
- [0223]  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 가  $(CO)R'_2$  또는  $NR_{12}R_{13}$ 이거나;
- [0224]  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_6$ ,  $R'_7$ ,  $R'_8$ ,  $R''_6$ ,  $R''_7$ ,  $R''_8$  및  $R'''_7$ 이 서로 독립적으로  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나;
- [0225]  $R_9$ 가  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;

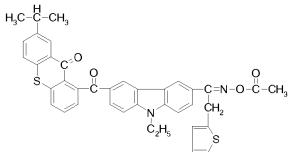
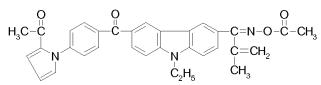
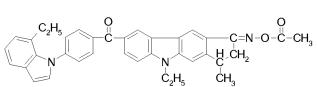
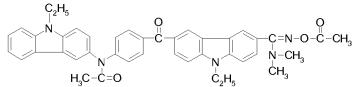
- [0226]  $R_{10}^{\circ}$  C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>해테로아릴이고;
- [0227]  $R_{11}^{\circ}$  C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고;
- [0228] R<sub>12</sub> 및 R<sub>13</sub>이 이들이 부착된 N 원자와 함께 해테로방향족 고리계를 형성하고;
- [0229] R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub> 및 R'<sub>20</sub>이 수소이거나,
- [0230] R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub> 및 R'<sub>20</sub>이 비치환되거나 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬로 치환된 페닐이고;
- [0231] R<sub>21</sub> (CO)R<sub>9</sub>이고;
- [0232] R<sub>22</sub>가 (CO)R<sub>9</sub>이고;
- [0233] X가 O이고;
- [0234] X<sub>2</sub>가 직접 결합이고;
- [0235] m이 정수 1이고;
- [0236] R<sub>23</sub> R<sub>9</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0237] R<sub>24</sub>가 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이며; 상기에 정의된 조건 (a) 내지 (e)를 포함하는,
- [0238] 화학식 I, II 및 III의 화합물이 중요하다.
- [0239] R<sub>1</sub>이 임의로는 O가 개재된 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>시클로알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이고;
- [0240] R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>가 서로 독립적으로 임의로는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하며 임의로는 하나 이상의 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,
- $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{22} \end{array}$ 로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나;
- [0241] R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>가 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub> 또는  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -X_2-C-N-O-C-R_{23} \\ | \\ C \\ | \\ R_{24} \end{array}$ 이거나;
- [0242] R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>가  $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ C=N-O-C-R_9 \\ | \\ O \end{array}$  또는 (CO)R'<sub>2</sub> 기가 부착된 페닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하며, 여기서 상기 형성된 고리는 비치환되거나 치환되거나;
- [0243] R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>가 비치환된 페닐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>해테로아릴, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, OR<sub>11</sub> 및/또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>으로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>해테로아릴 또는 페닐이고;
- [0244] R''<sub>2</sub>가 R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0245] R''<sub>2</sub>가 R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>에 대해 나타낸 의미들 중 하나이거나,
- [0246] R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>가 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬이거나,
- [0247] R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>가 (CO)R'<sub>2</sub>, SR<sub>10</sub>, OR<sub>11</sub> 또는 NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>이고;

- [0248]  $R_6, R_7, R_8, R'_6, R'_7, R'_8, R''_6, R''_7, R'''_6$  및  $R'''_7$ 이 서로 독립적으로  $R_3, R_4$  및  $R_5$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0249]  $R_9$ 가  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;
- [0250]  $R_{10}$ 이 CO를 통해  $SR_{10}$ 이 부착된 폐닐 고리와 함께 5원 또는 6원의 고리를 형성하는 폐닐이며, 여기서 상기 폐닐은 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 알킬로 치환되고;
- [0251]  $R_{11}$ 이 임의로는 0가 개재된  $C_3-C_{10}$ 시클로알킬 또는  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;
- [0252]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 서로 독립적으로  $C_1-C_{20}$ 알킬,  $(CO)R_{15}$ , 또는 비치환되거나  $NR_{16}R_{17}$ 로 치환된 폐닐이거나;
- [0253]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 서로 독립적으로 또는 둘 다,  $NR_{12}R_{13}$ 이 부착된 폐닐 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된  $C_2-C_5$ 알킬렌이거나;
- [0254]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 서로 독립적으로  $NR_{12}R_{13}$ 이 위치하는 폐닐 고리에 직접 결합을 통해 부착된 폐닐이거나;
- [0255]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 임의로는 0 또는 N이 개재된 5원 또는 6원의 포화 또는 불포화 고리를 형성하거나;
- [0256]  $R_{12}$  및  $R_{13}$ 이 이들이 부착된 N 원자와 함께 비치환되거나 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 알킬 또는  $OR_{11}$ 로 치환된 헤테로방향 족 고리계를 형성하고;
- [0257]  $R_{15}$ 가  $C_1-C_{20}$ 알킬이고;
- [0258]  $R_{16}$  및  $R_{17}$ 이 서로 독립적으로  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나;
- [0259]  $R_{16}$  및  $R_{17}$ 이 서로 독립적으로  $NR_{16}R_{17}$ 이 부착된 폐닐 고리의 C 원자들 중 하나에 부착된  $C_2-C_5$ 알킬렌이며, 이러한  $C_2-C_5$ 알킬렌 또는  $C_2-C_5$ 알케닐렌에는 임의로는 벤젠 고리가 축합되고;
- [0260]  $R_{18}, R_{19}, R_{20}, R'_{18}, R'_{19}$  및  $R'_{20}$ 이 서로 독립적으로  $R_6, R_7, R_8, R'_6, R'_7$  및  $R'_8$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0261]  $R''_{18}$  및  $R''_{19}$ 가 서로 독립적으로  $R''_6$  및  $R''_7$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0262]  $R'''_{18}$  및  $R'''_{19}$ 가 서로 독립적으로  $R'''_6$  및  $R'''_7$ 에 대해 나타낸 의미들 중 하나이고;
- [0263]  $m, R_{21}, R_{22}, R_{23}$  및  $R_{24}$ 가 청구항 제1항에 정의된 바와 같되,
- [0264] 단
- [0265] (a')  $R_2, R'_2, R''_2$  및  $R'''_2$  중 적어도 하나는  $NR_{12}R_{13}$  또는  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -X_2-\left[ \begin{array}{c} N-O-C-R_{23} \\ || \\ C \end{array} \right]_m R_{24} \end{array}$  이거나,
- [0266] (b')  $R_2, R'_2, R''_2$  및  $R'''_2$  중 적어도 하나는 상응하는 기  $\begin{array}{c} R_2 \quad O \\ || \quad || \\ -C=N-O-C-R_9 \end{array}, \begin{array}{c} R''_2 \quad O \\ || \quad || \\ -C=N-O-C-R_9 \end{array}, (CO)R'_2$  또는  $(CO)R'''_2$ 가 부착된 폐닐 또는 나프틸 고리의 C 원자들 중 하나와 함께 고리를 형성하거나,
- [0267] (c')  $R_2, R'_2, R''_2$  및  $R'''_2$  중 적어도 하나는 하나 이상의 C-C 다중 결합을 함유하거나,
- [0268] (d')  $R_2, R'_2, R''_2$  및  $R'''_2$  중 적어도 하나는 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴,  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴-(CO)O,  $C_1-C_{20}$ 헤테로아릴-S 또는  $\begin{array}{c} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{22} \end{array}$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬이거나,

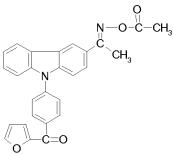
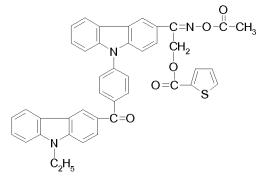
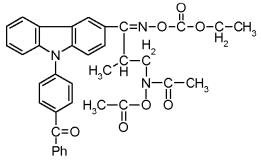
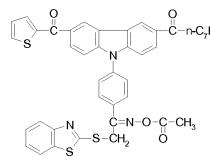
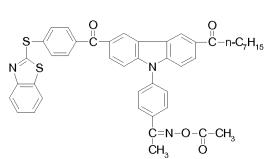
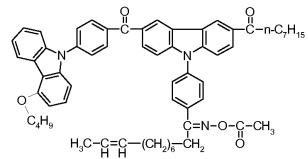
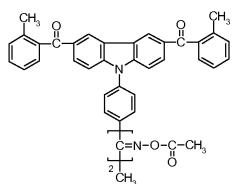
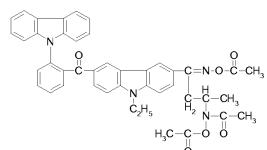
[0269] (e') R<sup>11</sup><sub>2</sub>는 비치환된 또는 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴인,

[0270] 화학식 I, II 및 III의 화합물이 바람직하다.

[0271] 바람직한 구조체의 구체적인 예를 하기 표에서 치환기의 조합으로 나타내었다.



[0272]



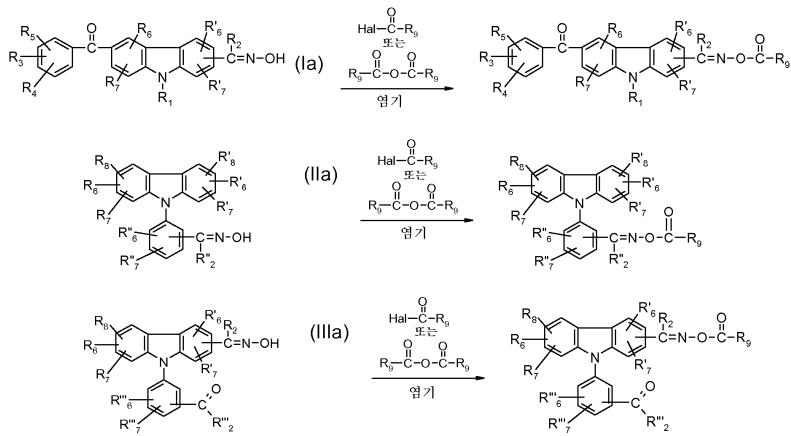
[0273]

[0274]

바람직하게는, 하기 및 모든 본원의 문맥에 나타낸 화학식 I, II 및 III의 화합물에 대한 언급은 그러한 화합물 및 또한 청구항의 모든 카테고리를 언급하려는 것이다. 즉, 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 조성물, 상기 화합물을 포함하는 광개시제 혼합물, 및 또한 상기 화합물이 이용되는 용도 또는 방법 청구항을 언급하려는 것이다.

[0275]

화학식 I, II 및 III의 옥심 에스테르는 문현에 기재되어 있는 방법으로, 예를 들면 염기, 예를 들면 트리에틸아민 또는 피리딘의 존재하에 예를 들어 t-부틸 메틸 에스테르, 테트라하이드로푸란 (THF) 또는 디메틸포름아미드와 같은 불활성 용매 중에서, 또는 피리딘과 같은 염기서 용매 중에서 상응하는 옥심을 아실 할라이드, 특히 클로라이드, 또는 무수물과 반응시킴으로써 제조된다. 예를 들면, 다음과 같다.



[0276]

상기 식들 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R''_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_6$ ,  $R''_6$ ,  $R''''_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_7$ ,  $R''_7$ ,  $R'''_7$ ,  $R_8$ ,  $R'_8$  및  $R_9$ 는 상기에 정의된 바와 같고, Hal은 할로겐 원자, 특히 Cl을 의미한다.

[0277]

$R_9$ 는 바람직하게는 메틸이다.

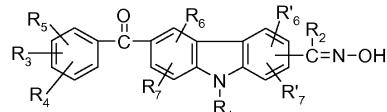
[0278]

이러한 반응은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 일반적으로  $-15^{\circ}\text{C}$  내지  $+50^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $0^{\circ}\text{C}$  내지  $25^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행된다.

[0279]

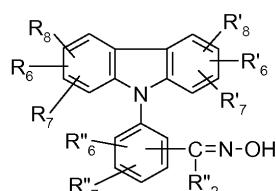
이에 따라, 본 발명의 대상은 염기 또는 염기들의 혼합물의 존재하에 하기 화학식 Ia, IIa 또는 IIIa의 옥심 화합물을 하기 화학식 V 또는 VI의 아실 할라이드 또는 무수물과 반응시킴으로써 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 제조하는 방법이다.

### 화학식 Ia



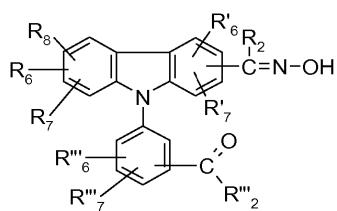
[0280]

### 화학식 IIa



[0281]

### 화학식 IIIa



[0282]

상기 식들 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R''_2$ ,  $R'''_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_6$ ,  $R''_6$ ,  $R'''_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_7$ ,  $R''_7$ ,  $R'''_7$ ,  $R_8$  및  $R'_8$ 은 상기에 정의된 바와 같으며, 주어진 조건 (a) 내지 (e)를 포함한다.

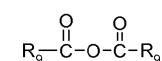
[0283]

## 화학식 V



[0285]

## 화학식 VI



[0286]

[0287] 상기 식들 중, Hal은 할로겐 원자를 나타내고, R<sub>9</sub>는 상기에 정의된 바와 같다.

[0288] 출발 물질로서 요구되는 옥심은 표준 화학 교본 (예를 들면, 문헌 [J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992]), 또는 특수 모노그래프, 예를 들면 문헌 [S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group Preparations, Vol. 3, Academic Press]에 기재되어 있는 다양한 방법으로 수득될 수 있다.

[0289] 가장 편리한 방법들 중 하나는, 예를 들면 디메틸아세트아미드 (DMA), 수성 DMA, 에탄올 또는 수성 에탄올과 같은 극성 용매 중 알데히드 또는 케톤과 히드록실아민 또는 이의 염과의 반응이다. 상기 경우, 반응 혼합물의 pH를 제어하기 위해, 나트륨 아세테이트 또는 피리딘과 같은 염기를 첨가한다. 반응 속도가 pH 의존성임은 잘 알려져 있으며, 염기는 처음에 첨가되거나 반응 동안 연속적으로 첨가될 수 있다. 피리딘과 같은 염기성 용매가 염기 및/또는 용매 또는 공용매로서 또한 사용될 수 있다. 반응 온도는 일반적으로 실온 내지 혼합물의 환류 온도, 통상적으로 약 20°C 내지 120°C이다.

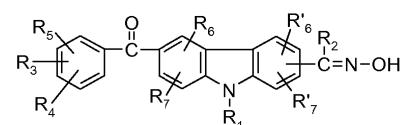
[0290] 상응하는 케톤 중간체는, 예를 들면 문헌, 예를 들면 국제 특허 제W02005-080337A1호 또는 일본 특허 제2005-54012-A호에 기재되어 있는 방법으로 제조된다. 이러한 반응은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0291] 옥심의 또 다른 편리한 합성법은 아질산 또는 알킬 니트라이트를 사용한 "활성" 메틸렌 기의 니트로소화 (nitrosation)이다. 예를 들어 문헌 [Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp 199 및 840]에 기재되어 있는 알칼리성 조건, 및 예를 들어 문헌 [Organic Synthesis coll. vol V, pp 32 및 373, coll. vol. III, pp 191 및 513, coll. vol.II, pp. 202, 204 및 363]에 기재되어 있는 산성 조건은 둘 다 본 발명의 출발 물질로서 사용되는 옥심을 제조하기 위해 적합하다. 아질산은 통상적으로 아질산나트륨으로부터 생성된다. 알킬 니트라이트는, 예를 들면 메틸 니트라이트, 에틸 니트라이트, 이소프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트 또는 이소아밀 니트라이트일 수 있다.

[0292] 모든 옥심 에스테르 기는 (Z) 또는 (E)인 두 형태로 존재할 수 있다. 이성질체들을 통상적인 방법으로 분리하는 것이 가능하지만, 그러한 이성질체 혼합물을 광개시 종으로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 따라서, 본 발명은 화학식 I, II 및 III의 화합물의 형태 이성질체들의 혼합물에 관한 것이다.

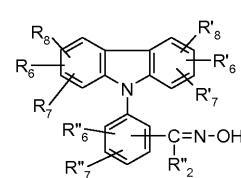
[0293] 본 발명의 또 다른 대상은 하기 화학식 Ia, IIa 및 IIIa의 화합물이다.

[0294] <화학식 Ia>



[0295]

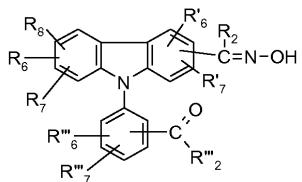
<화학식 IIa>



[0297]

[0298]

&lt;화학식 IIIa&gt;



[0299]

[0300]

상기 식들 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>, R"<sub>2</sub>, R'"<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R'<sub>6</sub>, R"<sub>6</sub>, R'"<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R'<sub>7</sub>, R"<sub>7</sub>, R'"<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> 및 R'<sub>8</sub>은 상기에 정의된 바와 같고, 주어진 조건 (a) 내지 (e)를 포함한다.

[0301]

이에 따라, 본 발명의 또다른 대상은

[0302]

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물, 및

[0303]

(b) 광개시제로서, 1종 이상의 상기에 정의된 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물이다.

[0304]

조성물은 광개시제 (b)에 추가로, 1종 이상의 추가의 광개시제 (c) 및/또는 다른 첨가제 (d)를 포함할 수 있다.

[0305]

불포화 화합물 (a)는 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함할 수 있다. 상기는 저분자량 (단량체) 또는 고분자량 (올리고머)일 수 있다. 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 알킬, 헤드록시알킬, 시클로알킬 (임의로는 0가 개재됨) 또는 아미노 아크릴레이트, 또는 알킬, 헤드록시알킬, 시클로알킬 (임의로는 0가 개재됨) 또는 아미노 메타크릴레이트, 예를 들면 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-헤드록시에틸 아크릴레이트, 테트라하드로푸르푸릴 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트이다. 실리콘 아크릴레이트가 또한 유리하다. 다른 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르, 이소부틸 비닐 에테르와 같은 비닐 에테르, 스티렌, 알킬 및 할로스티렌, N-비닐파롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드이다.

[0306]

2개 이상의 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 및 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 속시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트이다.

[0307]

분자량이 비교적 높은 다중불포화 화합물 (올리고머)의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴레이트, 비닐 에테르 또는 에폭시 기를 함유하는 폴리에스테르, 및 또한 폴리우레тан 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는 통상적으로 말레산, 프탈산 및 1종 이상의 디올로부터 제조되어 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭시 주쇄가 있는 말레이이트 종결의 올리고머를 이용하는 것도 가능하다. 국제 특허 제WO 90/01512호에 기재되어 있는 비닐 에테르 기가 있는 올리고머 및 중합체의 조합물이 특히 적합하다. 그러나, 비닐 에테르 및 말레산 관능화된 단량체의 공중합체가 또한 적합하다. 이러한 종류의 불포화 올리고머는 또한 예비중합체라 칭할 수 있다.

[0308]

특히 적합한 예는 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르, 및 사슬 또는 측기 에 에틸렌계 불포화 기가 있는 중합체, 예를 들면 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 측쇄의 (메트)아크릴 기를 함유하는 중합체 및 공중합체, 및 또한 1종 이상의 이러한 중합체의 혼합물이다.

[0309]

불포화 카르복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 및 리놀렌산 또는 올레산과 같은 불포화 지방산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0310]

적합한 폴리올은 방향족, 및 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 헤드로퀴논, 4,4'-디헤드록시디페닐, 2,2-디(4-헤드록시페닐)프로판, 및 또한 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 상기 언급된 폴리올, 특히 방향족 폴리올, 및 에피클로로히드린을 기재로 하는 것이다. 다른 적합한 폴리올은 중합체 사슬 또는 측기의 헤드록실 기를 함유하는 중합체 및 공중합체이며, 예를 들면 폴리비닐 알코올 및 이의

공중합체, 또는 폴리히드록시알킬 메타크릴레이트 또는 이의 공중합체이다. 추가의 적합한 폴리올은 히드록실 말단기가 있는 올리고에스테르이다.

[0311] 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 C 원자수가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스(β-히드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

[0312] 폴리올은 하나의 카르복실산 또는 상이한 불포화 카르복실산들로 부분 또는 완전 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서는 유리 히드록실 기가 개질될 수 있으며, 예를 들면 다른 카르복실산으로 에스테르화되거나 에테르화될 수 있다.

[0313] 에스테르의 예는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 햄사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 햄사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 햄사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 햄사아크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 햄사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 1,4-시클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물이다.

[0314] 성분 (a)로서, 동일하거나 상이한 불포화 카르복실산과 바람직하게는 2개 내지 6개, 특히 2개 내지 4개의 아미노 기가 있는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드가 또한 적합하다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β-아미노에톡시)에탄 또는 디(β-아미노프로포시)에탄이다. 다른 적합한 폴리아민은 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노 기가 있는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단기가 있는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로포시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[β-히드록시에톡시]에틸]아크릴아미드이다.

[0315] 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 일부 말레산은 다른 디카르복실산으로 대체될 수 있다. 이는 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들면 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카르복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민, 특히 예를 들면 C 원자수가 6 내지 20인 비교적 장쇄인 것으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 각각 포화 또는 불포화 디이소시아네이트와 불포화 디올로 이루어진 것, 또는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트와 포화 디올로 이루어진 것이다.

[0316] 측쇄에 (메트)아크릴레이트 기가 있는 중합체는 마찬가지로 공지되어 있다. 이는, 예를 들면 노볼락 기재의 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물일 수 있거나, (메트)아크릴산으로 에스테르화된 비닐 알코올 또는 이의 히드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있거나, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다.

[0317] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기가 있는 다른 적합한 중합체는, 예를 들면 용매 가용성 또는 알칼리 가용성 폴리아미드 전구체, 예를 들면 광중합성 측기가 분자 내의 콜격 또는 에스테르 기에 부착되어 있는, 즉 유럽 특허 제624826호에 따른 폴리(아믹산 에스테르) 화합물이다. 고감응성 폴리아미드 전구체 레지스트를 제조하기 위해, 이러한 올리고머 또는 중합체는 신규한 광개시제 및 임의로는 반응성 희석제, 예를 들면 다관능성 (메트)아크릴레이트와 함께 재형화될 수 있다.

- [0318] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다. 폴리올(메트)아크릴레이트들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0319] 또한, 성분(a)의 예는 분자 구조 내에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기 및 하나 이상의 카르복실 관능기가 있는 중합체 또는 올리고머, 예를 들면 포화 또는 불포화 다가산 무수물과 에폭시 화합물 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지, 예를 들면 일본 특허 제6-1638호 및 동 제10301276호에 기재되어 있는 감광성 화합물, 및 유씨비 케미칼스(UCB Chemicals) 제조의 EB9696, 니폰 가야꾸 컴퍼니 리미티드(Nippon Kayaku Co., LTD.) 제조의 가야래드(KAYARAD) TCR1025와 같은 시판 제품, 또는 카르복실 기 함유 수지와  $\alpha, \beta$ -불포화 이중 결합 및 에폭시 기가 있는 불포화 화합물 사이에서 형성되는 부가 생성물(예를 들면, 다이셀 인더스트리즈 리미티드(Daicel Industries, Ltd.) 제조의 ACA200M)이다.
- [0320] 상기 조성물 중에는 회석제로서 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 화합물, 또는 여러 상기 화합물들의 혼합물이 조성물의 고형분을 기준으로 70 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0321] 또한, 본 발명의 대상은 성분(a)가 포화 또는 불포화 다가산 무수물과 에폭시 수지 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지인, 상기한 광중합성 조성물이다.
- [0322] 이러한 성분은, 예를 들면 개시내용이 본원에 참조로 도입되는 일본 특허 제06-1938호, 동 제08-278629호, 동 제08-278630호, 동 제10-301276호, 동 제2001-40022호, 동 제10-221843호, 동 제11-231523호, 동 제2002-206014-A호 또는 동 제2006-53569-A호에 기재되어 있다.
- [0323] 불포화 화합물(a)는 또한 비광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물로 사용될 수 있다. 상기는, 예를 들면 물리적 건조 중합체 또는 이의 유기 용매, 예를 들면 니트로셀룰로오스 또는 셀룰로오스 아세토부티레이트 중 용액일 수 있다. 그러나, 상기는 또한 화학 경화성 및/또는 열 경화성(가열 경화성) 수지일 수 있으며, 예를 들면 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 및 멜라민 수지, 및 또한 폴리이미드 전구체일 수 있다. 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 열 후처리에 의해 가교되는 혼성계로서 공지된 계에서 사용하기 위해, 동시에 가열 경화성 수지를 사용하는 것이 중요하다.
- [0324] 또한, 본 발명은 성분(a)로서 물에 유화되거나 용해된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 광중합성 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 이러한 복사선 경화성 수성 예비중합체 분산액의 많은 변형이 상업적으로 이용가능하다. 예비중합체 분산액은 물 및 이에 분산된 1종 이상의 예비중합체로 이루어진 분산액인 것으로 해석된다. 이러한 계에서 물의 농도는, 예를 들면 5 중량% 내지 80 중량%, 특히 30 중량% 내지 60 중량%이다. 복사선 경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물의 농도는, 예를 들면 95 중량% 내지 20 중량%, 특히 70 중량% 내지 40 중량%이다. 이러한 조성물에서, 물 및 예비중합체에 대해 주어진 백분율의 합계는 각각의 경우 100이며, 보조물질 및 첨가제가 의도하는 용도에 따라 다양한 양으로 첨가된다.
- [0325] 물에 분산되고 또한 종종 용해되는 복사선 경화성 필름 형성 예비중합체는 자체로서 공지되어 있으며 자유 라디칼에 의해 개시될 수 있으며 예를 들면 예비중합체 100 g당 중합성 이중 결합의 함량이 0.01 mol 내지 1.0 mol이며 평균 분자량이 예를 들면 400 이상, 특히 500 내지 10000인, 일관능성 또는 다관능성 에틸렌계 불포화 예비중합체의 수성 예비중합체 분산액이다. 그러나, 의도하는 적용에 따라 분자량이 더 높은 예비중합체를 또한 고려할 수 있다. 예를 들면, 중합성 C-C 이중 결합을 함유하며 산가가 10 이하인 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중 결합을 함유하는 폴리에테르, 분자당 2개 이상의 에폭사이드 기를 함유하는 폴리에폭사이드와 1종 이상의  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 카르복실산과의 히드록실 함유 반응 생성물, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트, 및 유럽 특허 제12339호에 기재되어 있는  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체가 사용된다. 마찬가지로, 이들 예비중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 평균 분자량이 600이며 카르복실기 함량이 0.2% 내지 15%이며 예비중합체 100 g당 C-C 이중 결합의 함량이 0.01 mol 내지 0.8 mol인 중합성 예비중합체의 티오에테르 부가물인, 유럽 특허 제33896호에 기재되어 있는 중합성 예비중합체가 또한 적합하다. 특정 알킬(메트)아크릴레이트 중합체를 기재로 하는 다른 적합한 수성 분산액은 유럽 특허 제41125호에 기재되어 있으며, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수분산성 복사선 경화성 예비중합체는 독일 특허 제2936039호에서 볼 수 있다.
- [0326] 이러한 복사선 경화성 수성 예비중합체 분산액에 포함될 수 있는 추가의 첨가제는 분산 보조물질, 유화제, 산화방지제, 예를 들면 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 또는 2,6-디-t-부틸페놀, 광 안정화제, 염료, 안료, 충전제, 예컨대 유리 또는 알루미나, 예를 들면 활석, 석고, 규산, 루틸, 카본 블랙, 아연 산화물, 철 산화물, 반응 촉진제, 평활제(levelling agent), 윤활제, 습윤제, 증점제, 소광제(flatting agent), 소포제 및 도료 기술

에서 통상적인 다른 보조물질이다. 적합한 분산 보조물질은 분자량이 높으며 극성 기를 함유하는 수용성 유기 화합물이며, 예를 들면 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 또는 셀룰로오스 에테르이다. 사용될 수 있는 유화제는 비이온성 유화제, 및 목적하는 경우에는 또한 이온성 유화제이다.

[0327]

특정한 경우, 2종 이상의 신규한 광개시제들의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 물론, 공지된 광개시제 (c)와의 혼합물, 예를 들면 캄포르 퀴논; 벤조페논, 벤조페논 유도체, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메톡시카르보닐벤조페논 4,4'-비스(클로로메틸)벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, [4-(4-메틸페닐티오)페닐]페닐메타논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 3-메틸-4'-페닐벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논; 캐탈 화합물, 예를 들면 벤질디메틸캐탈 (이르가큐어(IRGACURE, 등록 상표) 651); 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면  $\alpha$ -히드록시시클로알킬 페닐 캐톤, 예를 들면 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로파논 (다로큐어(DAROCUR, 등록상표) 1173), 1-히드록시시클로헥실페닐캐톤 (이르가큐어(등록상표) 184); 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (이르가큐어(등록상표) 2959); 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로파오닐)벤질]페닐}-2-메틸프로판-1-온 (이르가큐어(등록상표) 127); 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로파오닐)페녹시]페닐}-2-메틸프로판-1-온; 디알콕시아세토페논,  $\alpha$ -히드록시아세토페논 또는  $\alpha$ -아미노아세토페논, 예를 들면 (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄 (이르가큐어(등록상표) 907), (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노프로판 (이르가큐어(등록상표) 369), (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노프로판 (이르가큐어(등록상표) 379), (4-(2-히드록시에틸)아미노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(3,4-디메톡시페닐) 부타논-1; 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 캐탈, 페닐글리옥살산 에스테르 및 이의 유도체, 예를 들면 옥소페닐아세트산 2-(2-히드록시에톡시)에틸 에스테르, 이량체 페닐글리옥살산 에스테르, 예를 들면 옥소페닐아세트산 1-메틸-2-[2-(2-옥소페닐아세톡시)프로포시]에틸 에스테르 (이르가큐어(등록상표) 754); 추가의 옥심에스테르, 예를 들면 1,2-옥탄디온 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(0-벤조일옥심) (이르가큐어(등록상표) OXE01), 에타논 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) (이르가큐어(등록상표) OXE02), 9H-티오크산텐-2-카르복스알데히드 9-옥소-2-(0-아세틸옥심), 퍼에스테르, 예를 들면 유럽 특허 제126541호에 기재되어 있는 벤조페논 테트라카르복실산 퍼에스테르, 모노아실 포스핀 옥사이드, 예를 들면 (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀 옥사이드 (다로큐어(등록상표) TPO), 비스아실포스핀 옥사이드, 예를 들면 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 (이르가큐어(등록상표) 819), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디펜토시페닐포스핀 옥사이드, 트리스아실포스핀 옥사이드, 할로메틸트리아진, 예를 들면 2-[2-(4-메톡시페닐)비닐]-4,6-비스트리를로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스트리를로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스트리를로로메틸[1,3,5]트리아진, 2-메틸-4,6-비스트리를로로메틸[1,3,5]트리아진, 핵사아릴비스이미다졸/공개시제 계, 예를 들면 2-마captovenztia졸 및 4,4'-비스-(디에틸아미노)벤조페논 폐로세늄 화합물과 조합된 오르토클로로헥사페닐비스이미다졸, 또는 티타노센, 예를 들면 비스(시클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-페닐페닐)티탄 (이르가큐어(등록상표) 784)과의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 또한, 보레이트 화합물이 공개시제로서 사용될 수 있다.

[0328]

신규한 광개시제 계가 혼성계로 이용되는 경우, 신규한 자유 라디칼 경화제 이외에, 양이온성 광개시제, 벤조일 퍼옥사이드 (다른 적합한 퍼옥사이드는 미국 특허 제4950581호 컬럼 19, 17열 내지 25열에 기재되어 있음)와 같은 퍼옥사이드 화합물, 예를 들어 미국 특허 제4950581호, 컬럼 18, 60열 내지 컬럼 19, 10열에 기재되어 있는 방향족 술포늄, 포스포늄 또는 요오도늄 염, 또는 시클로펜타디에닐아렌-칠(II) 칙물 염, 예를 들면 ( $n^6$ -이소프로필벤젠)( $n^5$ -시클로펜타디에닐)칠(II) 핵사플루오로포스페이트, 및 또한 예를 들어 유럽 특허 제780729호에 기재되어 있는 옥심 술폰산 에스테르가 사용된다. 또한, 예를 들면 유럽 특허 제497531호 및 동 제441232호에 기재되어 있는 피리디늄 및 (이소)퀴놀리늄 염이 신규한 광개시제와의 조합물로 사용될 수 있다.

[0329]

또한, 단독이거나 다른 공지된 광개시제 및 감응제(sensitizer)와 혼합된 신규한 광개시제는 물 중 분산액 또는 유화액 또는 수용액의 형태로 사용될 수 있다.

[0330]

화학식 I, II 및 III의 화합물 이외에, 1종 이상의  $\alpha$ -아미노케톤, 특히 (4-메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄 또는 (4-모르폴리노벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸아미노프로판을 포함하는 조성물이 중요하다.

[0331]

광중합성 조성물은 고체 조성물을 기준으로 일반적으로 0.005 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 20 중량%, 특히 0.01 중량% 내지 15 중량%로 광개시제를 포함한다. 상기 양은 개시제들의 혼합물이 이용되는 경우 첨가된 모든 광개시제의 합계를 지칭한다. 따라서, 상기 양은 광개시제 (b) 또는 광개시제 (b)

+ (c)를 지칭한다.

[0332] 광개시제 이외에, 광중합성 혼합물은 다양한 첨가제 (d)를 포함할 수 있다. 상기의 예는 조기 중합을 방지하려는 열적 금지제이며, 예를 들면 히드로퀴논, 히드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨, 또는 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸과 같은 입체 장애형 폐놀이다. 암(dark) 저장시의 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들면 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥토에이트와 같은 구리 화합물, 인 화합물, 예를 들면 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4차 암모늄 화합물, 예를 들면 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 히드록실아민 유도체, 예를 들면 N-디에틸히드록실아민을 사용하는 것이 가능하다. 중합 동안 대기중 산소를 배제시키기 위해, 중합체 중의 용해도가 불충분해서 중합 시작시에 표면으로 이동하여 공기의 침입을 방지하는 투명한 표면 층을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스성 물질을 첨가하는 것이 가능하다. 또한, 코팅의 상부에 산소 불투과성 층, 예를 들면 폴리(비닐알코올-co-비닐아세테이트)를 적용하는 것이 가능하다. 소량으로 첨가될 수 있는 광 안정화제는 UV 흡수제, 예를 들면 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 또는 히드록시페닐-S-트리아진 유형의 것이다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 입체 장애형 아민 (HALS)을 포함하거나 포함하지 않는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0333] 이러한 UV 흡수제 및 광 안정화제의 예는 다음과 같다.

[0334] 1. 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-tert-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-sec-부틸-5'-tert-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-아밀-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 혼합된 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 및 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-tert-부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐]벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 트랜스에스테르화 생성물; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (식 중, R은 3'-tert-부틸-4'-히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐임).

2. 2-히드록시벤조페논, 예를 들면 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥톡시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

3. 치환된 또는 비치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들면 4-tert-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조시놀, 비스(4-tert-부틸벤조일)레조시놀, 벤조일레조시놀, 2,4-디-tert-부틸페닐 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트, 및 2-메틸-4,6-디-tert-부틸페닐 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트.

4. 아크릴레이트, 예를 들면 이소옥틸 또는 에틸 α-시아노-β, β-디페닐 아크릴레이트, 메틸 α-카르보메톡시신나메이트, 부틸 또는 메틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α-카르복시메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β-카르보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

5. 입체 장애형 아민, 예를 들면 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) n-부틸-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질말로네이트, 1-히드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-tert-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-부탄 테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 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-히드록시-3,5-ди-tert-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-테트라메틸페리딜) 세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸페리딜) 숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸페리딜)-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-펜타메틸페리딜)-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-페리딜)파롤리딘-2,5-디온 및 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리딜)파롤리딘-2,5-디온.

[0339] 6. 옥살아미드, 예를 들면 4,4'-디옥틸옥시옥사닐라이드, 2,2'-디에톡시옥사닐라이드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-di-tert-부틸옥사닐라이드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-di-tert-부틸옥사닐라이드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐라이드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-tert-부틸-2'-에틸옥사닐라이드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-di-tert-부틸옥사닐라이드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시로 이중치환된 옥사닐라이드와 o- 및 p-에톡시로 이중치환된 옥사닐라이드의 혼합물

[0340] 7. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실/트리데실-옥시-(2-히드록시프로필)옥시-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

[0341] 8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 웬타에리트리틸 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 웬타에리트리틸 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐) 웬타에리트리틸 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐) 웬타에리트리틸 디포스파이트, 비스이소소데실옥시 웬타에리트리틸 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 웬타에리트리틸 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-tert-부틸페닐) 웬타에리트리틸 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비틸 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트 및 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 애틸 포스파이트.

[0342] 광중합을 촉진하기 위해, 성분 (d)로서 아민, 예를 들면 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 애틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)애틸 벤조에이트, 2-애틸헥실-p-디메틸아미노벤조에이트, 옥틸-파라-N,N-디메틸아미노벤조에이트, N-(2-히드록시애틸)-N-메틸-파라-톨루이딘 또는 마이클러(Michler) 케톤을 첨가하는 것이 가능하다. 아민의 작용은 벤조페논 유형의 방향족 케톤을 첨가함으로써 강화될 수 있다. 산소 스캐빈저로서 사용될 수 있는 아민의 예는 유럽 특허 제339841호에 기재되어 있는 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 다른 촉진제, 공개시제 및 자동산화제(autoxidizer)는 예를 들어 유럽 특허 제438123호, 영국 특허 제2180358호 및 일본 특허 공개 제(평)6-68309호에 기재되어 있는 티올, 티오에테르, 디솔파이드, 포스포늄 염, 포스핀 옥사이드 또는 포스핀이다.

[0343] 본 발명에 따른 조성물에 성분 (d)로서 당업계에서 통상적인 사슬 이동제를 첨가하는 것이 또한 가능하다. 예는 머캅탄, 아민 및 벤조티아졸이다.

[0344] 광중합은 스펙트럼 감도를 이동 또는 확장하는 추가의 감광제 또는 공개시제를 (성분 (d)로서) 첨가함으로써 촉진될 수 있다. 상기는, 특히 방향족 화합물, 예를 들면 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 코우마린 및 페노티아진 및 이의 유도체, 및 또한 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 로다닌, 캄포르퀴논, 및 또한 에오신, 로다민, 에리트로신, 크산텐, 티오크산텐, 아크리딘, 예를 들면 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵坦, 1,5-비스(9-아크리디닐)펜坦, 시아닌 및 메로시아닌 염료이다.

[0345] 이러한 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다.

1. 티오크산톤

[0346] 티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로포시티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시카르보닐티오크산톤, 2-에톡시카르보닐티오크산톤, 3-(2-메톡시에톡시카르보닐)티오크산톤, 4-부톡시카르보닐티오크산톤, 3-부톡시카르보닐-7-메틸티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-에톡시티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-아미노티오크산톤, 1-에톡시카르보닐-3-페닐술푸릴티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카르보닐]티오크산톤, 1,3-디메틸-2-히드록시-9H-티오크산텐-9-온 2-에틸헥실에테르, 1-에톡시카르보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)티오크산톤, 2-모르폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오크산톤, N-알릴티오크산톤-3,4-디카르복스아미드, N-옥틸티오크산톤-3,4-디카르복스아미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)티오크산톤-3,4-디카르복스아미드, 1-페녹시티오크산톤, 6-에톡시카르보닐-2-메톡시티오크산톤, 6-에톡시카르보닐-2-메틸티오크산톤, 티오크산톤-2-카르복실산 폴리에틸렌글리콜 에스테르, 2-히드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오크산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

2. 벤조페논

[0349] 벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 4-메톡시 벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(메틸에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-(4-메틸티오페닐)벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-히드록시에틸티오)벤조페논, 4-(4-톨릴티오)벤조페논, 1-[4-(4-벤조일페닐술파닐)페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-술포닐)프로판-1-온, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-히드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 1수화물, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸벤젠메탄아미늄 클로라이드;

3. 코우마린

[0350] 코우마린 1, 코우마린 2, 코우마린 6, 코우마린 7, 코우마린 30, 코우마린 102, 코우마린 106, 코우마린 138, 코우마린 152, 코우마린 153, 코우마린 307, 코우마린 314, 코우마린 314T, 코우마린 334, 코우마린 337, 코우마린 500, 3-벤조일 코우마린, 3-벤조일-7-메톡시코우마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시코우마린, 3-벤조일-5,7-디프로포시코우마린, 3-벤조일-6,8-디클로로코우마린, 3-벤조일-6-클로로코우마린, 3,3'-카르보닐비스[5,7-디(프로포시)코우마린], 3,3'-카르보닐비스(7-메톡시코우마린), 3,3'-카르보닐비스(7-디에틸아미노코우마린), 3-이소부티로일코우마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시코우마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시코우마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시코우마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)코우마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)코우마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노코우마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노코우마린, 3-이소부티로일-7-7-디메틸아미노코우마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)코우마린, 5,7-디에톡시-3-(1-나프토일)코우마린, 3-벤조일벤조[f]코우마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일코우마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시코우마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디프로포시코우마린, 7-디메틸아미노-3-페닐코우마린, 7-디에틸아미노-3-페닐코우마린, 일본 특허 제09-179299-A호 및 동 제09-325209-A호에 개시되어 있는 코우마린 유도체, 예를 들면 7-[4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일]아미노]-3-페닐코우마린;

4. 3-(아로일메틸렌)티아졸린

[0353] 3-메틸-2-벤조일메틸렌-β-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-β-나프토티아졸린;

5. 로다닌

[0355] 4-디메틸아미노벤즈알로다닌, 4-디에틸아미노벤즈알로다닌, 3-에틸-5-(3-옥틸-2-벤조티아졸리닐리텐)로다닌, 일본 특허 제08-305019A호에 개시되어 있는 화학식 [1], [2], [7]의 로다닌 유도체;

6. 기타 화합물

[0357] 아세토페논, 3-메톡시아세토페논, 4-페닐아세토페논, 벤질, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프트알데히드, 단실산 유도체, 9,10-안트라퀴논, 안트라센, 퍼렌, 아미노페렌, 페닐렌, 페난트렌, 페난트퀴논, 9-플루오레논, 디벤조수베론, 쿠르쿠민, 크산톤, 티오마이클리 케톤, α-(4-디메틸아미노벤질리텐) 케톤,

예를 들면 2,5-비스(4-디메틸아미노벤질리텐)시클로펜타논, 2-(4-디메틸아미노벤질리텐)인단-1-온, 3-(4-디메틸아미노페닐)-1-인단-5-일프로페논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드, 페노티아진, 메틸페노티아진, 아민, 예를 들면 N-페닐글리신, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부록시에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노아세토페논, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 폴리(프로필렌글리콜)-4-(디메틸아미노) 벤조에이트.

[0358] 추가의 첨가제 (d)로서 벤조페논 및 이의 유도체, 티오크산톤 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 및 코우마린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 감광제 화합물을 포함하는 광증합성 조성물이 바람직하다.

[0359] 경화 공정은, 특히 (예를 들면, 이산화티탄을 사용하여) 안료 처리된 조성물에 감광제를 첨가함으로써, 및 또한 열적 조건 하에 자유 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 술파이드, 펜트아자디엔과 같은 아조 화합물, 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들면 히드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카르보네이트, 예를 들면 유럽 특허 제245639호에 기재되어 있는 t-부틸 히드로퍼옥사이드를 첨가함으로써 보조될 수 있다.

[0360] 본 발명에 따른 조성물은 추가의 첨가제 (d)로서 광환원성 염료, 예를 들면 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료, 및/또는 트리할로겐메틸 화합물 (조사에 의해 분해될 수 있음)을 포함할 수 있다. 유사한 조성물은, 예를 들면 유럽 특허 제445624호에 기재되어 있다.

[0361] 성분 (d)로서, 예를 들면 유동 개선제, 접착 촉진제로서 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-머캅토프로필트리메톡시실란과 같은 당업계에 공지된 추가의 첨가제가 첨가될 수 있다. 계면활성제, 광학 증백제, 안료, 염료, 습윤제, 평활제, 분산제, 응집 방지제, 산화방지제 또는 충전제가 첨가제 (d)의 추가의 예이다.

[0362] 두껍고 안료 처리된 코팅을 경화시키기 위해, 예를 들어 미국 특허 제5013768호에 기재되어 있는 유리 미세구체 또는 분쇄된 유리 섬유를 첨가하는 것이 적절하다.

[0363] 상기에 이미 언급된 추가의 적합한 성분 (d)는, 특히 제형물에서의 안료 또는 착색제의 적용을 지지하기 위한 계면활성제 및 분산제 및 다른 성분이다.

[0364] 안료가 용이하게 분산되고 생성된 안료 분산액이 안정화되도록 안료를 표면 처리하는 것이 바람직하다. 표면 처리 시약은, 예를 들면 계면활성제, 중합체 분산제, 일반 텍스처 개선제, 안료 유도체 및 이들의 혼합물이다. 본 발명에 따른 조성물이 1종 이상의 중합체 분산제 및/또는 적어도 안료 유도체를 포함하는 경우가 특히 바람직하다.

[0365] 적합한 계면활성제는 알킬벤젠술포네이트, 알킬나프탈렌술포네이트, 알킬술포숙시네이트 또는 나프탈렌 포름알데히드 술포네이트와 같은 음이온성 계면활성제; 예를 들면 벤질 트리부틸 암모늄 클로라이드와 같은 4차 염을 비롯한 양이온성 계면활성제; 또는 각각 폴리옥시에틸렌 계면활성제 및 알킬프로필 또는 아미도프로필 베타인과 같은 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제를 포함한다.

[0366] 계면활성제의 예시적인 예는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르; 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르; 폴리에틸렌 글리콜 디라우레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트와 같은 폴리에틸렌 글리콜 디에스테르; 소르비탄 지방산 에스테르; 지방산 개질된 폴리에스테르; 3차 아민 개질된 폴리우레탄; 폴리에틸렌이민; 및 상표명 KP (신에쓰 케미칼 컴퍼니 리미티드 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd)의 제품), 폴리플로우(Polyflow) (교에이샤 케미칼 컴퍼니 리미티드 (KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltd)의 제품), 에프-탑(F-Top) (토켐 프로덕츠 컴퍼니 리미티드 (Tochem Products Co., Ltd)의 제품), 메가팩(MEGAFAC) (다이니폰 잉크 앤 케미칼스 인코포레이티드 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)의 제품), 플루오래드(Fluorad) (스미모또 쓰리엠 리미티드 (Sumitomo 3M Ltd)의 제품), 아사히 가드(Asahi Guard) 및 수르플론(Surflon) (아사히 글래스 컴퍼니 리미티드 (Asahi Glass Co., Ltd)의 제품) 하에 입수가능한 것 등을 포함한다.

[0367] 이러한 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

- [0368] 계면활성제는 착색제 조성을 100 중량부를 기준으로 일반적으로 50 중량부 이하, 바람직하게는 0 중량부 내지 30 중량부의 양으로 사용된다.
- [0369] 중합체 분산제는 안료 친화성 기가 있는 고분자량 중합체를 포함한다. 예를 들어 스티렌 유도체, (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드로부터 구성된 통계적 공중합체, 및 후 개질(post modification)에 의해 개질된 통계적 공중합체; 예를 들어 스티렌 유도체, (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드로부터 구성된 블록 공중합체 및/또는 빗살형 중합체(comb polymer), 및 후 개질에 의해 개질된 블록 공중합체 및/또는 빗살형 중합체; 예를 들어 폴리에스테르로 크라프팅(craft)된 폴리에틸렌아민; 예를 들어 폴리에스테르로 크라프팅된 폴리아민; 및 많은 종류의 (개질된) 폴리우레탄이다.
- [0370] 중합체 분산제가 또한 이용될 수 있다. 적합한 중합체 분산제는, 예를 들면 빅(BYK) 제조의 디스퍼빅(DISPERBYK, 등록상표) 101, 115, 130, 140, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 168, 169, 170, 171, 180, 182, 2000, 2001, 2020, 2050, 2090, 2091, 2095, 2096, 2150, 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemical) 제조의 시바(Ciba, 등록상표) EFKA(등록상표) 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4050, 4055, 4060, 4080, 4300, 4330, 4340, 4400, 4401, 4402, 4403, 4406, 4500, 4510, 4520, 4530, 4540, 4550, 4560, 아지노모또파인 테크노(Ajinomoto Fine Techno) 제조의 PB(등록상표) 711, 821, 822, 823, 824, 827, 루브리졸(Lubrizol) 제조의 콜스퍼스(SOLSPERSE, 등록상표) 1320, 13940, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 31845, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000, 41090, 44000, 53095, 및 이들의 조합물이다.
- [0371] 분산제로서 시바(등록상표) EFKA(등록상표) 4046, 4047, 4060, 4300, 4330, 4340, 디스퍼빅(등록상표) 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 169, 170, 2000, 2001, 2020, 2050, 2090, 2091, 2095, 2096, 2105, 2150, PB(등록상표) 711, 821, 822, 823, 824, 827, 콜스퍼스(등록상표) 24000, 31845, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000, 41090, 44000, 53095, 및 이들의 조합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0372] 적합한 텍스처 개선제는, 예를 들면 스테아르산 또는 베헨산과 같은 지방산, 및 라우릴아민 및 스테아릴아민과 같은 지방 아민이다. 또한, 상기 목적을 위해 지방족 1,2-디올 또는 에폭시화 대두유와 같은 지방 알코올 또는 에톡시화 지방 알코올 폴리올, 왁스, 수지 산 및 수지 산 염이 사용될 수 있다.
- [0373] 적합한 안료 유도체는, 예를 들면 시바 스페셜티 케미칼스 제조의 시바(등록상표) EFKA(등록상표) 6745, 루브리졸 제조의 콜스퍼스(등록상표) 5000, 12000, 빅 제조의 시너지스트(Synergist) 2100과 같은 구리 프탈로시아닌 유도체, 및 시바(등록상표) EFKA(등록상표) 6750, 콜스퍼스(등록상표) 22000 및 시너지스트 2105와 같은 아조유도체이다.
- [0374] 안료를 위한 상기 언급된 분산제 및 계면활성제는, 예를 들면 특히 컬러 필터 제형물에서 레지스트 제형물로서 사용되는 본 발명의 조성을 사용된다.
- [0375] 첨가제(들) (d)는 적용 분야 및 그 분야에 요구되는 특성에 따라 선택된다. 상기한 첨가제는 당업계에서 통상적이어서, 각각의 적용에서 통상적인 양으로 첨가된다.
- [0376] 결합제 (e)가 또한 신규한 조성을 첨가될 수 있다. 이는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우 특히 적절하다. 결합제의 양은, 예를 들면 전체 고체 함량에 대해 2 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 95 중량%, 특히 20 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 결합제는 적용 분야, 및 그 분야에 요구되는 특성, 예를 들면 수성 및 유기 용매계에서의 현상 능력, 기재에 대한 접착성 및 산소에 대한 감응성에 따라 선택된다.
- [0377] 적합한 결합제의 예는 분자량이 약 2000 내지 2000000, 바람직하게는 3000 내지 1000000인 중합체이다. 알칼리 현상성 결합제의 예는 펜던트 기로서 카르복실산 판능기가 있는 아크릴 중합체, 예를 들면 (메트)아크릴산, 2-카르복시에틸 (메트)아크릴산, 2-카르복시프로필 (메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 및 ω-카르복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트와 같은 에틸렌계 불포화 카르복실산을, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산의 에스테르; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로스티렌, 비닐벤질글리시딜 에테르와 같은 비닐 방향족 화합물; 아미드형 불포화 화합물, (메트)아크릴아미드 디아세톤 아크릴아

미드, N-메틸올아크릴아미드, N-부톡시메타크릴아미드; 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌 등과 같은 폴리올레핀형 화합물; 메타크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 캐톤, 모노-2-[메트)아크릴로일옥시]에틸 숙시네이트, N-페닐말레이이미드, 말레산 무수물, 비닐 아세테이트, 비닐 프로파오네이트, 비닐 피발레이트, 폴리스티렌 거대단량체, 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체와 공중합함으로써 수득되는 통상적으로 공지된 공중합체이다. 공중합체의 예는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 스티렌 또는 치환된 스티렌, 폐놀계 수지, 예를 들면 노볼락, (폴리)히드록시스터렌과의 공중합체; 및 히드록시스터렌과 알킬 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 메타크릴산과의 공중합체이다. 공중합체의 바람직한 예는 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌 공중합체, 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/히드록시에틸 메타크릴레이트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/부틸 메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산/히드록시페닐 메타크릴레이트 공중합체이다. 용매 현상성 결합제 중합체의 예는 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(벤질메타크릴레이트-co-히드록시에틸메타크릴레이트-co-메타크릴산), 폴리(벤질메타크릴레이트-co-메타크릴산); 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에스테르 및 셀룰로오스 에테르; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 환식 고무, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 폴리테트라하드로푸란과 같은 폴리에테르; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)와 같은 중합체, 및 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트)와 같은 폴리에스테르, 및 폴리이미드 결합제 수지이다.

[0378] 본 발명에서 폴리이미드 결합제 수지는 용매 가용성 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체, 예를 들면 폴리(아믹산)일 수 있다.

[0379] 결합제 중합체 (e)로서 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체를 포함하는 광중합성 조성물이 바람직하다.

[0380] 특히 컬러 필터에서 사용하기 위해, 예를 들어 일본 특허 제10-171119-A호에 기재되어 있는 중합체 결합제 성분이 또한 중요하다.

[0381] 광중합성 조성물은 다양한 목적을 위해, 예를 들면 인쇄 잉크, 예를 들면 스크린 인쇄 잉크, 오프셋 또는 플렉소 인쇄를 위한 잉크로서, 투명 피니시로서, 예를 들어 목재 또는 금속을 위한 백색 또는 착색 피니시로서, 분말 코팅으로서, 그중에서도 종이, 목재, 금속 또는 플라스틱을 위한 코팅 재료로서, 빌딩의 마킹 및 로드마킹을 위한 일광 경화성 코팅으로서, 사진 재현 기술을 위해, 홀로그래피 기록 재료를 위해, 화상 기록 기술을 위해 또는 유기 용매 또는 수성 알칼리로 현상될 수 있는 인쇄 판을 제조하기 위해, 스크린 인쇄용 마스크를 제조하기 위해, 치과용 충전 조성물로서, 접착제로서, 감압성 접착제로서, 라미네이팅 수지로서, 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, 전기도금 레지스트 또는 영구 레지스트, 액체 및 건조 필름으로서, 광구조화가능한 유전체 (photostructurable dielectric)로서, 인쇄 회로 기판 및 전자 회로를 위해, 다양한 디스플레이 적용을 위한 컬러 필터를 제조하거나 플라즈마 디스플레이 패널 및 전계발광 디스플레이의 제조 공정에서 구조체를 제조하기 위한 레지스트로서 (예를 들면, 미국 특허 제5853446호, 유럽 특허 제863534호, 일본 특허 제09-244230-A호, 일본 특허 제10-62980-A호, 일본 특허 제08-171863-A호, 미국 특허 제5840465호, 유럽 특허 제855731호, 일본 특허 제05-271576-A호 및 일본 특허 제05-67405-A호에 기재되어 있음), 홀로그래피 데이터 저장 (HDS) 재료를 제조하기 위해, 광학 스위치, 광학 격자 (간접 격자), 광 회로를 제조하기 위해, 매스 경화(mass curing) (투명한 금형에서의 UV 경화) 또는 예를 들어 미국 특허 제4575330호에 기재되어 있는 스태레오리소그래피 기술에 의해 3차원 물품을 제조하기 위해, 복합 재료 (예를 들면, 목적하는 경우 유리 섬유 및/또는 다른 섬유 및 다른 보조물질을 함유할 수 있는 스티렌계 폴리에스테르) 및 다른 후막 적층 조성물을 제조하기 위해, 전자 부품 및 접착회로를 코팅 또는 밀봉하기 위해, 광섬유를 위한 코팅으로서, 또는 광학 렌즈, 예를 들면 콘택트 렌즈 또는 프레넬 렌즈(Fresnel lense)를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 의료용 장비, 보조물질 또는 이식물의 제조에 또한 적합한다. 또한, 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어 독일 특허 제19700064호 및 유럽 특허 제678534호에 기재되어 있는 열방성(thermotropic property)을 갖는 겔의 제조에 적합하다.

[0382] 추가로, 신규한 광개시제는 유화 중합, 진주 중합 또는 혼탁 중합을 위한 개시제로서, 액정 단량체 및 올리고머의 정렬 상태를 고정하기 위한 중합 개시제로서, 또는 유기 재료 상에 염료를 고정하기 위한 개시제로서 이용될

수 있다.

[0383] 코팅 재료에서는, 추가로 단일불포화 단량체를 또한 포함할 수 있는 다중불포화 단량체와의 혼합물이 종종 사용된다. 여기서, 코팅 필름의 특성을 주로 나타내는 것은 예비중합체이며, 이를 변화시킴으로써 숙련된 작업자가 경화된 필름의 특성에 영향을 줄 수 있다. 다중불포화 단량체는 필름을 불용성으로 만드는 가교제로서 기능한다. 단일불포화 단량체는 용매를 이용할 필요 없이 점도를 감소시키는데 사용되는 반응성 희석제로서 기능한다.

[0384] 불포화 폴리에스테르 수지는 통상적으로 단일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2 성분계로 사용된다. 독일 특허 제2308830호에 기재되어 있는 바와 같이, 포토레지스트에 대해서는 특정 1 성분계, 예를 들면 폴리말레이미드, 폴리칼콘 또는 폴리아이미드가 종종 사용된다.

[0385] 또한, 신규한 광개시제 및 이의 혼합물은 복사선 경화성 분말 코팅의 중합을 위해 사용될 수 있다. 분말 코팅은 고체 수지, 및 반응성 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들면 말레이이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이들의 혼합물을 기재로 할 수 있다. 자유 라디칼 UV-경화성 분말 코팅은 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴아미드 (예를 들면, 메틸 메틸아크릴아미도글리콜레이트) 및 신규한 자유 라디칼 광개시제와 함께 혼합함으로써 제형화될 수 있으며, 이러한 제형물은, 예를 들면 문헌 ["Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, M. Wittig and Th. Gohmann]에 기재되어 있다. 예를 들면 독일 특허 제4228514호 및 유럽 특허 제636669호에 기재되어 있는 바와 같이, 분말 코팅은 결합제를 또한 함유할 수 있다. 또한, 자유 라디칼 UV-경화성 분말 코팅은 불포화 폴리에스테르 수지를 고체 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르 및 신규한 광개시제 (또는 광개시제 혼합물)와 혼합함으로써 제형화될 수 있다. 예를 들면 독일 특허 제4228514호 및 유럽 특허 제636669호에 기재되어 있는 바와 같이, 분말 코팅은 결합제를 또한 포함할 수 있다. UV-경화성 분말 코팅은 백색 또는 착색 안료를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 은폐력이 양호한 경화된 분말 코팅을 생성하기 위해, 바람직하게는 루틸 이산화티탄이 50 중량 % 이하의 농도로 이용될 수 있다. 절차는 일반적으로 분말을 기재, 예를 들면 금속 또는 목재 상에 정전기 또는 마찰정전기(tribostatic) 분무하고, 분말을 가열하여 용융시키고, 평탄한 필름이 형성된 후, 예를 들면 중압 수은 램프, 금속 할라이드 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 자외광 및/또는 가시광으로 코팅을 복사선 경화시키는 것을 포함한다. 가열 경화성 대응 분말 코팅에 대한 복사선 경화성 분말 코팅의 특정 이점은, 분말 입자를 용융시킨 후의 유동 시간이 확실하게 평탄한 고광택 코팅이 형성되도록 지속될 수 있다는 점이다. 가열 경화성 계와는 대조적으로, 복사선 경화성 분말 코팅은 그의 수명이 단축되는 원하지 않는 영향 없이 저온에서 제형화될 수 있다. 이로 인해, 상기는 감열성 기재, 예를 들면 목재 또는 플라스틱을 위한 코팅으로서 또한 적합하다. 신규한 광개시제 계 이외에, 분말 코팅 제형물은 UV 흡수제를 또한 포함할 수 있다. 적절한 예는 상기 1.-8부에 열거되어 있다.

[0386] 신규한 광경화성 조성물은, 예를 들면 모든 종류의 기재, 예를 들면 목재, 텍스타일, 종이, 세라믹, 유리, 특히 필름 형태인 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로오스 아세테이트와 같은 플라스틱, 및 또한 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co와 같은 금속, 및 보호 층이 적용되도록 의도되거나 화상형성방식(imagewise) 노출에 의해 화상이 생성되도록 의도된 GaAs, Si 또는 SiO<sub>2</sub>를 위한 코팅 재료로서 적합하다.

[0387] 신규한 복사선 감응성 조성물이 또한 감광성이 매우 높고 수성 알칼리 매질에서 팽윤 없이 현상될 수 있는 네거티브 레지스트로서 적용됨을 발견하였다. 이는 릴리프 인쇄(relief printing), 평판 인쇄(planographic printing), 광그라비아(photogravure)를 위한 인쇄 형태 또는 스크린 인쇄 형태의 제조를 위해, 예를 들어 점자책의 제조를 위한 릴리프 원고의 제조를 위해, 스탬프의 제조를 위해, 화학적 분쇄에서의 사용을 위해, 또는 집적 회로의 제조에서의 마이크로레지스트로서 적합하다. 또한, 조성물은 컴퓨터 칩, 인쇄된 기판 및 다른 전기 또는 전자 부품의 제조에서 광패턴화 가능한 유전체 층 또는 코팅, 캡슐화 재료 및 단리 코팅으로서 사용될 수 있다. 코팅 기재의 가능한 층 지지체 및 가공 조건은 다양하다.

[0388] 또한, 신규한 조성물은 감광성 열경화성 수지 조성물, 및 이를 사용하여 솔더 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이며, 더욱 특히 인쇄 회로 기판의 제조, 금속성 물품의 정밀 제조, 유리 및 석재 물품의 애칭, 플라스틱 물품의 릴리프(relief), 및 인쇄 판의 제조를 위한 재료로서 유용하며, 인쇄 회로 기판을 위한 솔더 레지스트로서 특히 유용한, 신규한 감광성 열경화성 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물의 층을 패턴이 있는 포토마스크를 통해 선택적으로 화학선에 노출시키고 층의 노출되지 않은 부분을 현상하는 단계를 포함하는 솔더 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

[0389] 솔더 레지스트는 인쇄 회로 기판에 대해 소정의 부분을 솔더 처리하는 동안 용융된 솔더가 비관련 부분에 부착

되는 것을 방지하고 회로를 보호하기 위해 사용되는 물질이다. 이에 따라, 높은 접착성, 절연 저항, 출더 처리 온도에 대한 내성, 내용매성, 내알칼리성, 내산성, 및 내도금성과 같은 특성을 갖는 것이 요구된다.

[0390] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 열적 안정성이 양호하고 산소에 의한 억제(inhibition)에 대해 충분히 내성이기 때문에, 이는 예를 들어 유럽 특허 제320264호에 기재되어 있는 바와 같은 컬러 필터 또는 컬러 모자이크 시스템을 제조하기 위해 특히 적합하다. 컬러 필터는 통상적으로 LCD, PDP (플라즈마 패널 디스플레이), EL (전계발광) 디스플레이 및 투사 시스템과 같은 평판 디스플레이, 화상 센서, CCD (전하 커플링 장치), 및 스캐너, 디지털 카메라 및 비디오 카메라를 위한 CMOS (상보성 금속 산화물 반도체) 센서의 제조에서 이용된다.

[0391] 컬러 필터는 통상적으로 유리 기재 상에 적색, 녹색 및 청색 픽셀 및 흑색 매트릭스를 형성함으로써 제조된다. 이러한 공정에서, 본 발명에 따른 광경화성 조성물이 이용될 수 있다. 특히 바람직한 사용 방법은 본 발명의 감광성 수지 조성물에 적색, 녹색 및 청색의 착색 물질, 염료 및 안료를 첨가하고, 조성물로 기재를 코팅하고, 단시간 열 처리로 코팅을 건조시키고, 코팅을 화학 방사선에 패턴형성방식으로 노출(patternwise exposure)시킨 후, 패턴을 수성 알칼리 현상제 용액에서 현상하고, 임의로는 가열 처리하는 것을 포함한다. 이에 따라, 상기 공정을 사용하여 각각의 상부에 적색, 녹색 및 청색 안료 처리된 코팅을 임의의 목적하는 순서로 순차적으로 적용함으로써, 적색, 녹색 및 청색 컬러 픽셀이 있는 컬러 필터 층이 제조될 수 있다.

[0392] 현상은 중합되지 않은 영역을 적합한 알칼리 현상 용액으로 세척함으로써 수행된다. 이러한 공정이 반복되어, 복수의 컬러가 있는 화상이 형성된다.

[0393] 본 발명의 감광성 수지 조성물에서, 투명한 기재 상에 적어도 하나 이상의 사진 부재를 형성하고, 이어서 상기 사진 부재가 형성되지 않은 투명한 기재 층을 노출시키는 공정을 사용하여, 상기 사진 부재를 차광 마스크로서 이용할 수 있다. 이러한 경우, 예를 들면 전체가 노출되는 경우, 마스크의 위치 조정이 불필요해지며, 이의 위치 편차(position slippage)와 관련된 문제가 제거된다. 또한, 상기 사진 부재가 형성되지 않은 모든 부분을 경화시키는 것이 가능하다. 또한, 이러한 경우, 차광 마스크를 부분적으로 사용함으로써 상기 사진 부재가 형성되지 않은 부분의 일부를 현상 및 제거하는 것이 또한 가능하다.

[0394] 이들 두 경우 모두에서 이전에 형성된 사진 부재와 나중에 형성된 사진 부재 사이에 간극이 형성되지 않기 때문에, 본 발명의 조성물은, 예를 들면 컬러 필터를 위한 형성 재료에 적합하다. 구체적으로는, 적색, 녹색 및 청색의 착색 물질, 염료 및 안료를 본 발명의 감광성 수지 조성물에 첨가하고, 화상 형성 공정을 반복하여 적색, 녹색 및 청색의 사진 부재를 형성한다. 이어서, 예를 들면 흑색 착색 물질, 염료 및 안료가 첨가된 감광성 수지 조성물을 전체 면에 제공한다. 그 위에 전체를 노출시켜 (또는 차광 마스크를 통해 부분 노출시켜), 적색, 녹색 및 청색의 사진 부재 사이의 모든 공간 (또는 차광 마스크의 부분 영역을 제외한 모든 공간)에 걸쳐 흑색인 사진 부재가 형성할 수 있다.

[0395] 감광성 수지 조성물을 기재 상에 코팅하고 건조시키는 공정 이외에, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 층 전달 재료를 위해 또한 사용할 수 있다. 즉, 감광성 수지 조성물은 임시 지지체, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 산소 차폐층과 박리성 층 또는 박리성 층과 산소 차폐층이 제공된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 직접 층형성방식으로(layer-wise) 제공된다. 통상적으로, 그 위에는 취급시 보호를 위해 합성 수지로 제조된 제거가능한 커버 시트가 적층된다. 또한, 임시 지지체 상에 알칼리 가용성 열가소성 수지 층 및 중간체 층이 제공되고 그 위에 추가의 감광성 수지 조성물 층이 제공된 층 구조체로서 또한 적용될 수 있다 (일본 특허 제5-173320-A호).

[0396] 상기 커버 시트는 사용시에 제거하고, 감광성 수지 조성물 층은 영구 지지체 상에 적층한다. 그 후, 산소 차폐 층과 박리성 층이 제공된 경우에는 상기 층과 임시 지지체 사이, 박리성 층과 산소 차폐층이 제공된 경우에는 박리성 층과 산소 차폐층 사이, 그리고 박리성 층 또는 산소 차폐층이 제공되지 않은 경우에는 임시 지지체와 감광성 수지 조성물 층 사이를 박리시켜, 임시 지지체를 제거한다.

[0397] 금속 지지체, 유리, 세라믹 및 합성 수지 필름이 컬러 필터를 위한 지지체로서 사용될 수 있다. 투명하고 치수 안정성이 우수한 유리 및 합성 수지 필름이 특히 바람직하다.

[0398] 감광성 수지 조성물 층의 두께는 통상적으로 0.1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터, 특히 0.5 마이크로미터 내지 5 마이크로미터이다.

[0399] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 알칼리 가용성 수지 또는 알칼리 가용성 단량체 또는 올리고머를 함유하는 경우 본 발명의 감광성 수지 조성물을 위한 현상 용액으로서 알칼리 물질의 희석된 수용액이 사용될 수 있으며,

추가로 이에 소량의 수온화성 유기 용매를 첨가함으로써 제조된 현상제 용액이 또한 포함된다.

[0400] 적합한 알칼리 물질의 예는 알칼리 금속 수산화물 (예를 들면, 수산화나트륨 및 수산화칼륨), 알칼리 금속 탄산 염 (예를 들면, 탄산나트륨 및 탄산칼륨), 알칼리 금속 중탄산염 (예를 들면, 중탄산나트륨 및 중탄산칼륨), 알칼리 금속 실리케이트 (예를 들면, 나트륨 실리케이트 및 칼륨 실리케이트), 알칼리 금속 메타실리케이트 (예를 들면, 나트륨 메타실리케이트 및 칼륨 메타실리케이트), 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 모르 폴린, 테트라알킬암모늄 히드록사이드 (예를 들면, 테트라메틸암모늄 히드록사이드), 또는 인산삼나트륨을 포함한다. 알칼리 물질의 농도는 0.01 중량% 내지 30 중량%이며, pH는 바람직하게는 8 내지 14이다.

[0401] 물과 혼화성인 적합한 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로 피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 입실론-카프로락تون, 감마-부티로락تون, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 입실론-카프로락탐, 및 N-메틸피롤리디논을 포함한다. 물과 혼화성인 유기 용매의 농도는 0.1 중량% 내지 30 중량%이다.

[0402] 또한, 공공연하게 공지된 표면 활성제가 첨가될 수 있다. 표면 활성제의 농도는 바람직하게는 0.001 중량% 내지 10 중량%이다.

[0403] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 알칼리 화합물을 함유하지 않는 2종 이상의 용매들의 블렌드를 비롯한 유기 용매로 현상될 수 있다. 적합한 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 입실론-카프로락تون, 감마-부티로락تون, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 입실론-카프로락탐, 및 N-메틸피롤리디논을 포함한다. 임의로는, 이러한 용매에는 여전히 투명한 용액이 수득되고 감광성 조성물의 비노출 영역의 충분한 용해도가 유지되는 수준까지 물을 첨가할 수 있다.

[0404] 현상제 용액은 당업자에게 공지된 모든 형태로, 예를 들면 조 용액, 퍼들(puddle) 또는 분무 용액의 형태로 사용될 수 있다. 감광성 수지 조성물 층의 경화되지 않은 부분을 제거하기 위해, 회전 브러시로 문지르는 것 및 습윤 스판지로 문지르는 것과 같은 방법이 조합될 수 있다. 통상적으로, 현상 용액의 온도는 바람직하게는 대략 실온 내지 40°C이다. 현상 시간은 감광성 수지 조성물의 특정한 종류, 현상 용액의 알칼리도 및 온도, 및 유기 용매가 첨가된 경우에는 유기 용매의 종류 및 농도에 따라 변화될 수 있다. 통상적으로, 상기는 10 초 내지 2분이다. 현상 가공 후 세정 단계를 배치하는 것이 가능하다.

[0405] 최종 가열 처리는 바람직하게는 현상 가공 후 수행된다. 이에 따라, 노출에 의해 광중합된 층 (이하에서 광경화된 층이라 칭함)이 있는 지지체를 전기로 및 건조기에서 가열시키나, 광경화된 층을 적외선 램프로 조사하거나 핫 플레이트 상에서 가열시킨다. 가열 온도 및 시간은 사용되는 조성물 및 형성된 층의 두께에 따라 좌우된다. 일반적으로, 가열은 바람직하게는 약 120°C 내지 약 250°C에서 약 5분 내지 약 60분 동안 적용된다.

[0406] 안료 처리된 컬러 필터 레지스트 조성물을 비롯한 본 발명에 따른 조성물에 포함될 수 있는 안료는, 바람직하게는 가공 안료, 예를 들면 안료를 아크릴 수지, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 말레산 수지 및 에틸 셀룰로오스 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지에 미세하게 분산시킴으로써 제조된 분말형 또는 페이스트형 생성물이다.

[0407] 적색 안료는, 예를 들면, 안트라퀴논형 안료 단독, 디케토피롤로피롤형 안료 단독, 이들의 혼합물, 또는 이들 및 디아조형 황색 안료 또는 이소인돌린형 황색 안료 중 하나 이상으로 이루어진 혼합물, 특히 C. I. 피그먼트 레드(Pigment Red) 177 단독, C. I. 피그먼트 레드 254 단독, C. I. 피그먼트 레드 177 및 C. I. 피그먼트 레드 254의 혼합물, 또는 C. I. 피그먼트 레드 177 및 C. I. 피그먼트 레드 254 중 하나 이상의 구성원과 C. I. 피그먼트 엘로우(Pigment Yellow) 83 또는 C. I. 피그먼트 엘로우 139로 이루어진 혼합물 ("C.I."는 당업자에게 공지되고 공공연하게 입수 가능한 컬러 지수를 지칭함)를 포함한다.

[0408] 안료의 추가의 적합한 예는 C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 222, 242, 244, 255, 264, 272 및 C.I. 피그먼트 엘로우 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31,

53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 및 C.I. 피그먼트 오렌지(Pigment Orange) 43이다.

[0409] 적색 염료의 예는 C. I. 솔벤트 레드(Solvent Red) 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230, C. I. 다이렉트 레드(Direct Red) 20, 37, 39, 44, C. I. 애시드 레드(Acid Red) 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198, C. I. 베이식 레드(Basic Red) 12, 13, 및 C. I. 디스퍼스 레드(Disperse Red) 5, 7, 13, 17 및 58이다. 적색 염료는 황색 및/또는 오렌지색 염료와의 조합물로 사용될 수 있다.

[0410] 녹색 안료는, 예를 들면 할로겐화된 프탈로시아닌형 안료 단독, 또는 이의 디아조형 황색 안료, 퀴노프탈론형 황색 안료 또는 금속 착물과의 혼합물, 특히 C. I. 피그먼트 그린(Pigment Green) 7 단독, C. I. 피그먼트 그린 36 단독, 또는 C. I. 피그먼트 그린 7 및 C. I. 피그먼트 그린 36 중 하나 이상의 구성원과 C. I. 피그먼트 옐로우 83, C. I. 피그먼트 옐로우 138 또는 C. I. 피그먼트 옐로우 150으로 이루어진 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 녹색 안료는 C.I. 피그먼트 그린 15, 25 및 37이다.

[0411] 적합한 녹색 염료의 예는 C. I. 애시드 그린(Acid Green) 3, 9, 16, C. I. 베이식 그린(Basic Green) 1 및 4이다.

[0412] 적합한 청색 안료의 예는 단독으로 또는 디옥사진형 자색 안료와의 조합물로 사용되는 프탈로시아닌형 안료, 예를 들면 C. I. 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:6 단독, C. I. 피그먼트 블루 15:6과 C. I. 피그먼트 바이올렛(Pigment Violet) 23의 조합물이다. 청색 안료의 추가의 예는 C. I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 16, 22, 28 및 60의 청색 안료이다. 다른 적합한 안료는 C. I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 및 C. I. 오렌지 73이다.

[0413] 적합한 청색 염료의 예는 C. I. 솔벤트 블루(Solvent Blue) 25, 49, 68, 78, 94, C. I. 다이렉트 블루(Direct Blue) 25, 86, 90, 108, C. I. 애시드 블루(Acid Blue) 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158, 161, C. I. 베이식 블루(Basic Blue) 1, 3, 9, 25, 및 C. I. 디스퍼스 블루(Disperse Blue) 198이다.

[0414] 흑색 매트릭스를 위한 광중합체 조성물의 안료는 바람직하게는 카본 블랙, 티탄 블랙 및 철 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원을 포함한다. 그러나, 전체로서 흑색 외관을 제공하는 다른 안료들이 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 또한 C. I. 피그먼트 블랙(Pigment Black) 1, 7 및 31이 단독으로 또는 조합물로 사용될 수 있다.

[0415] 컬러 필터를 위해 사용되는 염료의 다른 예는 C. I. 솔벤트 옐로우(Solvent Yellow) 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C. I. 디스퍼스 옐로우(Disperse Yellow) 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201, C. I. 다이렉트 옐로우(Direct Yellow) 1, 11, 12, 28, C. I. 애시드 옐로우(Acid Yellow) 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C. I. 베이식 옐로우(Basic Yellow) 1, C. I. 솔벤트 바이올렛(Solvent Violet) 13, 33, 45, 46, C. I. 디스퍼스 바이올렛(Disperse Violet) 22, 24, 26, 28, C. I. 애시드 바이올렛(Acid Violet) 49, C. I. 베이식 바이올렛(Basic Violet) 2, 7, 10, C. I. 솔벤트 오렌지(Solvent Orange) 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99, C. I. 애시드 오렌지(Acid Orange) 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74, C. I. 다이렉트 오렌지(Direct Orange) 1, C. I. 디스퍼스 오렌지(Disperse Orange) 5, C. I. 다이렉트 브라운(Direct Brown) 6, 58, 95, 101, 173, C. I. 애시드 브라운(Acid Brown) 14, C. I. 솔벤트 블랙(Solvent Black) 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 및 46이다.

[0416] 컬러 필터를 제조하는 일부 특수한 경우, 황색, 마젠타, 시안, 및 임의로는 녹색인 보색이 적색, 녹색 및 청색 대신에 사용된다. 이러한 유형의 컬러 필터를 위한 황색으로서, 상기 언급된 황색 안료 및 염료가 이용될 수 있다. 마젠타 컬러에 적합한 착색제의 예는 C. I. 피그먼트 레드 122, 144, 146, 169, 177, C. I. 피그먼트 바이올렛 19 및 23이다. 시안 컬러의 예는 알루미늄 프탈로시아닌 안료, 티탄 프탈로시아닌 안료, 코발트 프탈로시아닌 안료, 및 주석 프탈로시아닌 안료이다.

[0417] 임의의 컬러에 대해, 2종을 초과하는 안료들의 조합물이 또한 사용될 수 있다. 컬러 필터 적용에서, 상기 언급된 안료를 수지에 미세하게 분산시킴으로써 제조된 분말형으로 가공된 안료가 특히 적합하다.

[0418] 전체 고체 성분 (다양한 컬러의 안료 및 수지) 중 안료의 농도는, 예를 들면 5 중량% 내지 80 중량%, 특히 20 중량% 내지 45 중량%의 범위이다.

[0419] 컬러 필터 레지스트 조성물 중 안료는 바람직하게는 평균 입자 직경이 가시광의 파장 (400 nm 내지 700 nm)보다

작다. 평균 안료 직경이 100 nm 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0420] 필요에 따라, 안료를 분산제로 예비 처리하여 액체 제형물 중 안료의 분산액 안정성을 개선시킴으로써 감광성 조성물 중 안료를 안정화시킬 수 있다. 적합한 첨가제는 상기한 바와 같다.

[0421] 바람직하게는, 본 발명에 따른 컬러 필터 레지스트 조성물은 성분 (a)로서 1종 이상의 부가 중합성 단량체 화합물을 추가로 함유한다.

[0422] 에틸렌계 불포화 화합물 (a)는 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 포함한다. 상기는 저분자량 (단량체) 또는 고분자량 (올리고머)일 수 있다. 이중 결합을 함유하는 화합물의 예는 (메트)아크릴산, 알킬, 히드록시알킬 또는 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-프로필, 이소프로필, n-헥실, 시클로헥실, 2-에틸헥실, 이소보닐, 벤질, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 글리세롤, 폐녹시에틸, 메톡시디에틸렌 글리콜, 에톡시디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리시딜, N,N-디메틸아미노에틸 및 N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트이다. 다른 예는 (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드 및 N-(메트)아크릴로일모르폴린과 같은 N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르, 이소부틸 비닐 에테르와 같은 비닐 에테르, 스티렌, 알킬스티렌, 히드록시스티렌, 할로스티렌, N-비닐 피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세토아미드, N-비닐포름아미드, 비닐 클로라이드, 및 비닐리텐 클로라이드이다.

[0423] 비교적 고분자량인 다중불포화 화합물 (올리고머)의 예는 에틸렌계 불포화 카르복실레이트를 함유하는 폴리에스테르, 폴리우레тан, 폴리에테르 및 폴리아미드이다.

[0424] 특히 적합한 예는 에틸렌계 불포화 카르복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르이다.

[0425] 불포화 카르복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 및 리놀렌산 또는 올레산과 같은 불포화 지방산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0426] 적합한 폴리올은 방향족, 및 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 노볼락 및 레졸이다. 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 C 원자수가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리에탄올아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 웬타에리트리톨, 웬타에리트리톨 모노옥살레이트, 디웬타에리트리톨, 웬타에리트리톨과 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과의 에테르, 디웬타에리트리톨과 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과의 에테르, 소르비톨, 2,2-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]프로판, 및 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌이다. 다른 적합한 폴리올은 중합체 사슬 또는 초기의 히드록실 기를 함유하는 중합체 및 공중합체이며, 예를 들면 비닐 알코올을 포함하거나 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체이다. 추가의 적합한 폴리올은 히드록실 말단기가 있는 에스테르 및 우레тан이다.

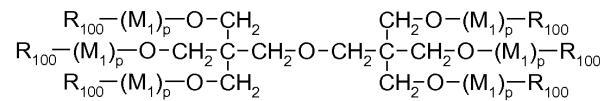
[0427] 폴리올은 하나의 불포화 카르복실산 또는 상이한 불포화 카르복실산들로 부분 또는 완전 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서는 유리 히드록실 기가 개질될 수 있으며, 예를 들면 다른 카르복실산으로 에스테르화되거나 에테르화될 수 있다.

[0428] 폴리올을 기재로 하는 에스테르의 예는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 모노옥살레이트, 디웬타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 웬타(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 웬타(메트)아크릴레이트 모노(2-히드록시에틸) 에테르, 트리웬타에리트리톨 옥타(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄

디올 디이타코네이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 소르비톨 트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 올리고에스테르 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트 및 트리(메트)아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디이타코네이트, 프로필렌 글리콜 디이타코네이트, 1,3-부탄디올 디이타코네이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디이타코네이트, 소르비톨 테트라아이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디크로토네이트, 테트라메틸렌 글리콜 디크로토네이트, 펜타에리트리톨 디크로토네이트, 에틸렌 글리콜 디말레이트, 트리에틸렌 글리콜 디말레이트, 펜타에리트리톨 디말레이트, 소르비톨 테트라말레이트, 또는 이들의 혼합물이다.

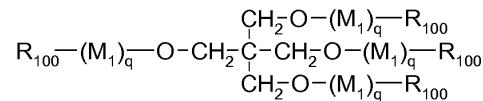
[0429] 다른 예는 하기 화학식 XII 및 XIII에 나타낸 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨 유도체이다.

### 화학식 XII



[0430]

### 화학식 XIII



[0431]

[0432] 상기 식들 중,  $\text{M}_1$ 은  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$  또는  $-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]-$ 이고,  $\text{R}_{100}$ 은  $-\text{COCH}=\text{CH}_2$  또는  $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\circ$ 이고,  $p$ 는 0 내지 6이고 ( $p$ 의 합계는 3 내지 24임),  $q$ 는 0 내지 6이다 ( $q$ 의 합계는 2 내지 16임).

[0433] 폴리에폭사이드의 예는 상기 언급된 폴리올 및 에피클로로히드린을 기재로 하는 것이다. 전형적인 예는 비스(4-글리시딜옥시페닐)메탄, 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)헥사플루오로프로판, 9,9-비스(4-글리시딜옥시페닐)플루오렌, 비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(2-글리시딜옥시에톡시)페닐]플루오렌, 비스[4-(2-글리시딜옥시프로포시)페닐]메탄, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시프로포시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-글리시딜옥시프로포시)페닐]헥사플루오로프로판, 9,9-비스[4-(2-글리시딜옥시프로포시)페닐]플루오렌, 및 페놀 및 크레졸 노불락의 글리시딜 에테르이다.

[0434] 폴리에폭사이드를 기재로 하는 성분 (a)의 전형적인 예는 2,2-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로포시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로포시에톡시)페닐]프로판, 9,9-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로포시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-((2-히드록시-3-아크릴옥시)프로포시에톡시)페닐]플루오린, 및 노불락을 기재로 하는 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물이다.

[0435] 성분 (a)로서, 상기 언급된 폴리올 또는 폴리에폭사이드와 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 비닐 알코올과 같은 히드록시기가 있는 불포화 화합물과의 반응으로부터 수득되는 폴리에테르가 또한 사용될 수 있다.

[0436] 성분 (a)로서, 동일하거나 상이한 불포화 카르복실산과 바람직하게는 2개 내지 6개, 특히 2개 내지 4개의 아미노기가 있는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드가 또한 적합하다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- $\beta$ -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디( $\beta$ -아미노에톡시)에탄 또는 디( $\beta$ -아미노프로포시)에탄이다. 다른 적합한 폴리아민은 바람직하게는 측쇄에 추가의 아미노기가 있는 중합체 및 공중합체, 및 아미노 말단기가 있는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로포시)에탄,  $\beta$ -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트, 및 N-[( $\beta$ -히드록시에톡시)에틸]아크릴아미드이다.

[0437] 다른 예는 폴리이소시아네이트 및 히드록시 기가 있는 불포화 화합물로부터, 또는 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 히드록시 기가 있는 불포화 화합물로부터 유도되는 불포화 우레탄이다.

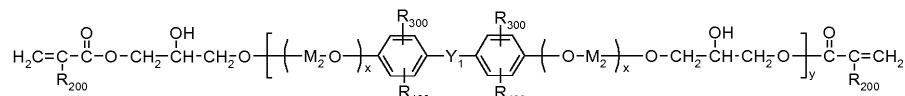
[0438] 다른 예는 사슬에 에틸렌계 불포화 기가 있는 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리우레탄이다. 또한, 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면 말레산과 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 일부 말레산은 다른 디카르복실산으로 대체될 수 있다. 또한, 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 디카르복실산과 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민 (특히 예를 들면 C 원자수가 6 내지 20인 비교적 장쇄인 것)으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 각각 포화 또는 불포화 디이소시아네이트와 불포화 디올로 이루어진 것, 또는 포화 또는 불포화 디이소시아네이트와 포화 디올로 이루어진 것이다.

[0439] 측쇄에 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기가 있는 다른 적합한 중합체는, 예를 들면 용매 가용성 또는 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체, 예를 들면 광중합성 측기가 분자 내의 골격 또는 에스테르 기에 부착되어 있는, 즉 유럽 특허 제624826호에 따른 폴리(아믹산 에스테르) 화합물이다. 고감응성 폴리이미드 전구체 레지스트를 제조하기 위해, 이러한 올리고머 또는 중합체는 임의로는 반응성 회석제, 예를 들면 다관능성 (메트)아크릴레이트와 함께 제형화될 수 있다.

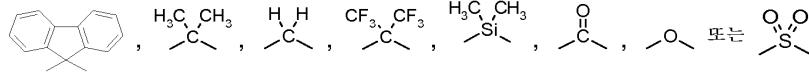
[0440] 또한, 성분 (a)의 추가의 예는 분자 구조 내에 하나 이상의 카르복실 관능기 및 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기가 있는 중합체 또는 올리고머, 예를 들면 포화 또는 불포화 다가산 무수물과 폐놀 또는 크레졸 노불락 에폭시 수지 및 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지, 예를 들면 유씨비 케미칼스 제조의 EB9696, 니폰 가야꾸 컴파니 리미티드 제조의 가야래드 TCR1025와 같은 시판 제품이다. 다가산 무수물의 예는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 글루타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 디글리콜산 무수물, 이미노디아세트산 무수물, 1,1-시클로펜탄디아세트산 무수물, 3,3-디메틸글루타르산 무수물, 3-에틸-3-메틸글루타르산 무수물, 2-페닐글루타르산 무수물, 호모프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 클로렌드산 무수물, 피로멜리트산 2무수물, 벤조페논 테트라카르복실산 2무수물, 비페닐 테트라카르복실산 2무수물, 및 비페닐에테르 테트라카르복실산 2무수물이다.

[0441] 다른 예는 하기 화학식 XIV의 화합물과 1종 이상의 상기 언급된 다가산 무수물과의 중축합 반응 및/또는 부가 반응으로부터의 생성물이다.

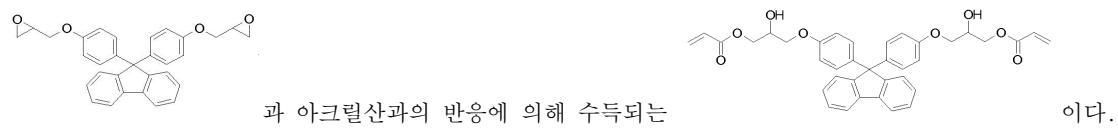
#### 화학식 XIV



[0442]



[0443] 상기 식 중,  $\text{Y}_1$ 은 수소 또는 메틸이고,  $\text{R}_{300}$  및  $\text{R}_{400}$ 은 서로 독립적으로 수소, 메틸, Cl 또는 Br이고,  $\text{M}_2$ 는 탄소 원자수가 1 내지 10인 치환된 또는 비치환된 알킬렌이고,  $x$ 는 0 내지 5이고,  $y$ 는 1 내지 10이다. 성분 (a)로서의 이러한 화합물의 예는 일본 특허 제2002-206014A호, 동 제2004-69754A호, 동 제2004-302245A호, 동 제2005-77451A호, 동 제2005-316449A호, 동 제2005-338328A호 및 동 제3754065B2호에 기재되어 있다. 화학식 XIV의 화합물의 예는



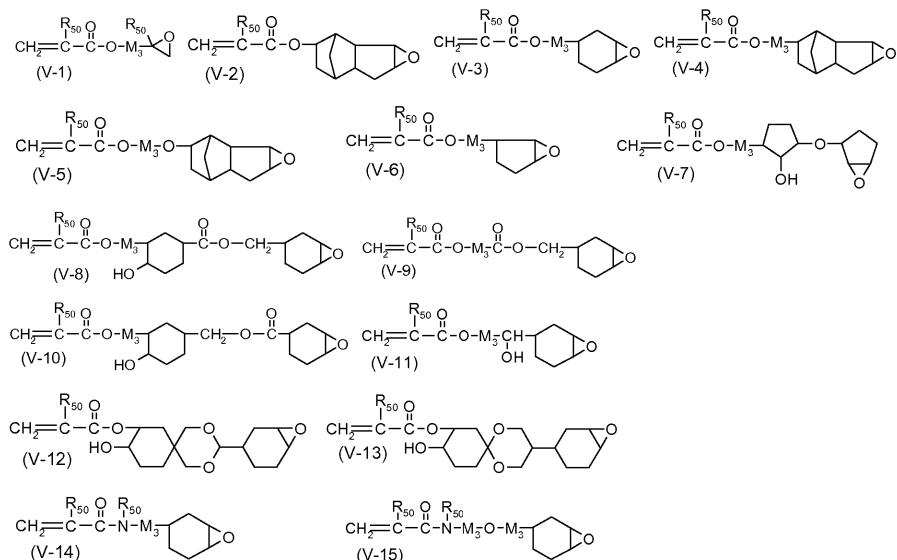
[0444] 상기 언급된 중합체 또는 올리고머는, 예를 들면 분자량이 약 1000 내지 1000000, 바람직하게는 2000 내지 200000이며, 산가가 약 10 mg KOH/g 내지 200 mg KOH/g, 바람직하게는 20 mg KOH/g 내지 180 mg KOH/g이다.

[0445] 바람직한 광중합성 조성물은 성분 (a)로서 분자 내에 2개 이상의 에틸렌계 불포화 결합 및 하나 이상의 카르복실산 기가 있는 화합물, 특히 카르복실산 기 함유 중합체의 카르복실 기의 일부에 에폭시 기 함유 불포화 화합물을 부가함으로써 수득되는 반응 생성물, 또는 하기에 나타낸 화합물과 1종 이상의 다가산 무수물과의 반응 생성물을 포함한다. 추가의 바람직한 성분 (a)는 화학식 XIV의 화합물과 1종 이상의 다가산 무수물과의 반응으로

부터 수득되는 화합물을 포함한다.

[0446] 추가의 예는 카르복실산 기 함유 중합체의 카르복실 기의 일부에 에폭시 기 함유 불포화 화합물을 부가함으로써 수득되는 반응 생성물이다. 카르복실산 함유 중합체로는, 불포화 카르복실산 화합물과 1종 이상의 중합성 화합물과의 반응으로부터 생성된 상기 언급된 결합제 중합체, 예를 들면 (메트)아크릴산, 벤질 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산, 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌의 공중합체, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, (메트)아크릴산 및 벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 및 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체 등이 있다.

[0447] 에폭시 기가 있는 불포화 화합물의 예를 하기 화학식 V-1 내지 V-15에 나타내었다.



[0448]

[0449] 상기 식들 중,  $R_{50}$ 은 수소 또는 메틸 기이고,  $M_3$ 은 탄소 원자수가 1 내지 10인 치환된 또는 비치환된 알킬렌이다.

[0450] 이들 화합물 중에서, 치환족 에폭시 기가 있는 화합물이 특히 바람직한데, 이는 이러한 화합물이 카르복실 기 함유 수지와의 반응성이 높아서, 반응 시간이 단축될 수 있기 때문이다. 이러한 화합물은 또한 반응 과정 동안 겔화를 초래하지 않아서, 반응이 안정하게 수행될 수 있게 한다. 한편, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트는 분자량이 낮기 때문에 감응성 및 내열성의 관점에서 유리하며, 높은 에스테르화 전환율을 제공할 수 있다.

[0451] 상기 언급된 화합물의 구체적인 예는, 예를 들면 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 및 아크릴산의 공중합체 또는 메틸 메타크릴레이트 및 아크릴산의 공중합체와 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트와의 반응 생성물이다.

[0452] 카르복실산 기 함유 중합체를 위한 반응물로서 상기 언급된 에폭시 기 함유 불포화 화합물 대신에, 히드록시 기가 있는 불포화 화합물, 예를 들면 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트가 사용될 수 있다.

[0453] 다른 예는 무수물 함유 중합체의 하프 에스테르, 예를 들면 말레산 무수물 및 1종 이상의 다른 중합성 화합물의 공중합체와, 알코올 히드록시 기가 있는 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 에폭시 기가 있는 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 화학식 V-1 내지 V-15에 기재된 화합물과의 반응 생성물이다.

[0454] 성분 (a)로서, 알코올 히드록시 기가 있는 중합체, 예를 들면 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 벤질 메타크릴레이트 및 스티렌의 공중합체와 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴 클로라이드와의 반응 생성물이 또한 사용될 수 있다.

[0455] 다른 예는 2가산 무수물 및 2개 이상의 에폭시 기가 있는 화합물의 반응에 이어서 불포화 화합물과의 추가의 반

응으로부터 수득되는 불포화 말단기가 있는 폴리에스테르와 다가산 무수물과의 반응 생성물이다.

[0456] 추가의 예는 포화 또는 불포화 다가산 무수물과, 상기 언급된 카르복실산 함유 중합체의 모든 카르복실 기에 에폭시 기 함유 (메트)아크릴 화합물을 부가시킴으로써 수득되는 반응 생성물과의 반응에 의해 수득되는 수지이다.

[0457] 광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0458] 컬러 필터 레지스트 조성물에 있어서, 광중합성 조성물에 함유된 단량체의 전체 양은 조성물의 전체 고체 함량, 즉 용매(들) 이외의 모든 성분의 양을 기준으로 바람직하게는 5 중량% 내지 80 중량%, 특히 10 중량% 내지 70 중량%이다.

[0459] 알칼리 수용액에 가용성이 있고 물에 불용성인 컬러 필터 레지스트 조성물에서 사용되는 결합제로는, 예를 들면 분자 내에 하나 이상의 산 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 단독중합체, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체, 및 이러한 화합물과 공중합성인 하나 이상의 불포화 결합이 있으며 산 기를 함유하지 않는 1종 이상의 중합성 화합물의 공중합체가 사용될 수 있다. 이러한 화합물은 분자 내에 하나 이상의 산 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 1종 이상의 저분자량 화합물을, 이러한 화합물과 공중합성인 하나 이상의 불포화 결합이 있으며 산 기를 함유하지 않는 1종 이상의 중합성 화합물과 공중합함으로써 수득될 수 있다. 산 기의 예는 -COOH 기, -SO<sub>3</sub>H 기, -SO<sub>2</sub>NHCO- 기, 페놀 히드록시 기, -SO<sub>2</sub>NH- 기, 및 -CO-NH-CO- 기이다. 이들 중에서, -COOH 기가 있는 고분자량 화합물이 특히 바람직하다.

[0460] 바람직하게는, 컬러 필터 레지스트 조성물 중 유기 중합체 결합제는 부가 중합성 단량체 단위로서 아크릴산 및 메타크릴산 등과 같은 적어도 불포화 유기산 화합물을 포함하는 알칼리 가용성 공중합체를 포함한다. 알칼리 용해도, 접착 강도 및 내화학성 등과 같은 특성들이 균형을 이루도록 중합체 결합제를 위한 추가의 공단량체로서 불포화 유기산 에스테르 화합물, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 스티렌 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0461] 예를 들면 미국 특허 제5368976호에 기재되어 있는 바와 같이, 유기 중합체 결합제는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[0462] 분자 내에 하나 이상의 산 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 예는 다음 화합물을 포함한다.

[0463] 분자 내에 하나 이상의 -COOH 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 예는 (메트)아크릴산, 2-카르복시에틸 (메트)아크릴산, 2-카르복시프로필 (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 숙시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 말레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 숙시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시프로필] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 숙시네이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 아디페이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 말레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 헥사히드로프탈레이트, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시부틸] 말레이트, 3-(알킬카르바모일)아크릴산, α-클로로아크릴산, 말레산, 모노에스테르화된 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 말레산 무수물, 및 ω-카르복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트이다.

[0464] 비닐벤젠술폰산 및 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산은, 하나 이상의 -SO<sub>3</sub>H 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 예이다.

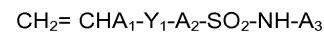
[0465] N-메틸술포닐 (메트)아크릴아미드, N-에틸술포닐 (메트)아크릴아미드, N-페닐술포닐 (메트)아크릴아미드, 및 N-(p-메틸페닐술포닐) (메트)아크릴아미드는, 하나 이상의 -SO<sub>2</sub>NHCO- 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 예이다.

[0466] 분자 내에 하나 이상의 페놀 히드록시 기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 예는 히드록시페닐 (메트)아크릴아미드, 디히드록시페닐 (메트)아크릴아미드, 히드록시페닐카르보닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시페닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시페닐티오에틸 (메트)아크릴레이트, 디히드록시페닐카르보닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 디히드록시페닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 디히드록시페닐티

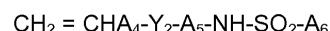
오에틸 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0467] 분자 내에 하나 이상의  $-SO_2NH-$  기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물의 예는 하기 화학식 a 또는 b로 나타낸 화합물을 포함한다.

### 화학식 a



### 화학식 b



[0469]

[0470] 상기 식들 중,  $Y_1$  및  $Y_2$ 는 각각  $-COO-$ ,  $-CONA_7-$  또는 단일 결합을 나타내고,  $A_1$  및  $A_4$ 는 각각 H 또는  $CH_3$ 을 나타내고,  $A_2$  및  $A_5$ 는 각각 임의로는 치환기가 있는  $C_1-C_{12}$ 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 아랄킬렌, 또는 에테르기 및 티오에테르기가 삽입된  $C_2-C_{12}$ 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 아랄킬렌이고,  $A_3$  및  $A_6$ 은 각각 H, 임의로는 치환기가 있는  $C_1-C_{12}$ 알킬, 시클로알킬 기, 아릴 기 또는 아랄킬 기이고,  $A_7$ 은 H, 임의로는 치환기가 있는  $C_1-C_{12}$ 알킬, 시클로알킬 기, 아릴 기 또는 아랄킬 기이다.

[0471] 하나 이상의  $-CO-NH-CO-$  기 및 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있는 중합성 화합물은, 말레이미드 및 N-아크릴로일아크릴아미드를 포함한다. 이러한 중합성 화합물은, 중합에 의해 1차 사슬과 함께 고리를 형성하는  $-CO-NH-CO-$  기를 포함하는 고분자량 화합물이 된다. 또한, 각각  $-CO-NH-CO-$  기가 있는 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체도 사용될 수 있다. 이러한 메타크릴산 유도체 및 아크릴산 유도체는, 예를 들면 N-아세틸메타크릴아미드, N-프로피오닐메타크릴아미드, N-부타노일메타크릴아미드, N-펜타노일메타크릴아미드, N-데카노일메타크릴아미드, N-도데카노일메타크릴아미드, N-벤조일메타크릴아미드, N-(p-메틸벤조일)메타크릴아미드, N-(p-클로로벤조일)메타크릴아미드, N-(나프틸카르보닐)메타크릴아미드, N-(페닐아세틸)메타크릴아미드 및 4-메타크릴로일아미노프탈이미드와 같은 메타크릴아미드 유도체, 및 이들과 동일한 치환기가 있는 아크릴아미드 유도체를 포함한다. 이러한 중합성 화합물은 중합되어, 측쇄에  $-CO-NH-CO-$  기가 있는 화합물이 된다.

[0472] 하나 이상의 중합성 불포화 결합이 있으며 산 기를 함유하지 않는 중합성 화합물의 예는, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 디히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시페닐 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 메트(아크릴레이트), 디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 6,7-에폭시헵틸 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산의 에스테르; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-클로로로스티렌, 폴리클로로스티렌, 폴리오로스티렌, 브로모스티렌, 에톡시메틸스티렌, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌, 비닐벤질 메틸 에테르, 비닐벤질 글리시딜 에테르, 인덴, 1-메틸인덴과 같은 비닐 방향족 화합물; 비닐 아세테이트, 비닐 프로파이네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 트리메틸아세테이트, 비닐 디에틸아세테이트, 비닐 바레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 클로로아세테이트, 비닐 디클로로아세테이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 부톡시아세테이트, 비닐 폐닐아세테이트, 비닐 아세테이트, 비닐 아세토아세테이트, 비닐 락테이트, 비닐 폐닐부틸레이트, 비닐 시클로헥실카르복실레이트, 비닐 살리실레이트, 비닐 클로로벤조에이트, 비닐 테트라클로로벤조에이트, 비닐 나프토에이트, 알릴 아세테이트, 알릴 프로파이네이트, 알릴 부틸레이트, 알릴 피발레이트, 알릴 벤조에이트, 알릴 카프로에이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 락테이트와 같은 비닐 또는 알릴 에스테르; 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 헥실 에테르, 비닐 옥틸 에테르, 비닐 에틸헥실 에테르, 비닐 메톡시에틸 에테르, 비닐 에톡시에틸 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐

닐 히드록시에틸 에테르, 비닐 에틸부틸 에테르, 비닐 히드록시에톡시에틸 에테르, 비닐 디메틸아미노에틸 에테르, 비닐 디에틸아미노에틸 에테르, 비닐 부틸아미노에틸 에테르, 비닐 벤질 에테르, 비닐 테트라히드로프루푸릴 에테르, 비닐 폐닐 에테르, 비닐 툴릴 에테르, 비닐 클로로페닐 에테르, 비닐 클로로에틸 에테르, 비닐 디클로로페닐 에테르, 비닐 나프틸 에테르, 비닐 안트릴 에테르, 알릴 글리시딜 에테르와 같은 비닐 또는 알릴 에테르; (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디부틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디시클로헥실 (메트)아크릴아미드, N,N-디페닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-프로필 (메트)아크릴아미드, N-부틸 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, N-헵틸 (메트)아크릴아미드, N-옥틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸헥실 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-페닐 (메트)아크릴아미드, N-톨릴 (메트)아크릴아미드, N-히드록시페닐 (메트)아크릴아미드, N-나프틸 (메트)아크릴아미드, N-페닐술포닐 (메트)아크릴아미드, N-메틸페닐술포닐 (메트)아크릴아미드, N-(메트)아크릴로일모르폴린, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-부톡시아크릴아미드와 같은 아미드형 불포화 화합물; 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌 등과 같은 폴리올레핀형 화합물; (메트)아크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 케톤, 말레이이미드, N-페닐말레이이미드, N-메틸페닐말레이이미드, N-메톡시페닐말레이이미드, N-알킬말레이이미드, 말레산 무수물, 폴리스티렌 거대단량체, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체, 폴리부틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체; 부틸 크로토네이트, 헥실 크로토네이트, 글리세린 모노크로토네이트와 같은 크로토네이트; 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트와 같은 이타코네이트; 및 디메틸 말레이이트, 디부틸 푸마레이이트와 같은 말레이이트 또는 푸마레이이트로부터 선택되는 중합성 불포화 결합이 있는 화합물을 포함한다.

[0473] 공중합체의 바람직한 예는 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 히드록시페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 테트라히드로프루푸릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 숙시네이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질 (메트)아크릴레이트, ω-카르복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 및 벤질 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-시클로헥실말레이이미드 및 스티렌의 공중합체이다.

[0474] 본원의 문맥에서 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 또한 상응하는 메타크릴레이트를 지칭하려는 의미이다.

[0475] 히드록시스티렌 단독중합체 또는 공중합체 또는 노볼락형 폐놀 수지, 예를 들면 폴리(히드록시스티렌) 및 폴리(히드록시스티렌-co-비닐시클로헥산올), 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 및 할로겐화된 폐놀 노볼락 수지가 또한 사용될 수 있다. 더욱 특히, 상기는, 예를 들면 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 무수물 공중합체 (예를 들면, 공단량체로서 스티렌을 포함함), 및 각각 예를 들어 일본 특히 제59-44615-B4호 (본원에서 사용되는 용어 "일본 특히 B4"는 심사된 일본 특히 공고를 지칭함),

동 제54-34327-B4호, 동 제58-12577-B4호, 동 제54-25957-B4호, 동 제59-53836-A호, 동 제59-71048-A호, 동 제60-159743-A호, 동 제60-258539-A호, 동 제1-152449-A호, 동 제2-199403-A호 및 동 제2-199404-A호에 기재되어 있는 말레산 공중합체 및 부분 에스테르화된 말레산 공중합체를 포함하며, 이러한 공중합체는 미국 특허 제5650263호에 개시되어 있는 바와 같이 아민과 추가로 반응할 수 있고; 또한, 측쇄에 카르복실기가 있는 셀룰로오스 유도체가 사용될 수 있으며, 예를 들면 미국 특허 제4139391호, 일본 특허 제59-44615-B4호, 일본 특허 제60-159743-A호 및 일본 특허 제60-258539-A호에 기재되어 있는 벤질(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체 및 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 다른 단량체의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0476] 상기 유기 결합제 중합체 중에 카르복실산 기가 있는 것에 대해서는, 카르복실산 기의 일부 또는 전부를 글리시딜(메트)아크릴레이트 또는 에폭시(메트)아크릴레이트와 반응시켜, 감광성, 코팅 필름 강도, 코팅 용매 및 화학 물질 내성, 내화학성 및 기재에 대한 접착성을 개선하기 위한 광중합성 유기 결합제 중합체를 수득하는 것이 가능하다. 예는 일본 특허 제50-34443-B4호, 일본 특허 제50-34444-B4호, 미국 특허 제5153095호, 문헌 [T. Kudo et al., J. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), p. 3594-3603], 미국 특허 제5677385호 및 미국 특허 제5650233호에 개시되어 있다.

[0477] 결합제의 중량평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 1000000, 예를 들면 3000 내지 1000000, 더 바람직하게는 5000 내지 400000이다.

[0478] 이러한 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 감광성 수지 조성물 중 결합제의 함량은 전체 고체 물질을 기준으로 바람직하게는 10 중량% 내지 95 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 90 중량%이다.

[0479] 또한, 컬러 필터에 있어서, 각각의 컬러의 전체 고체 성분은 이온성 불순물 스캐빈저, 예를 들면 에폭시 기가 있는 유기 화합물을 함유할 수 있다. 전체 고체 성분 중 이온성 불순물 스캐빈저의 농도는 일반적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%의 범위이다.

[0480] 특히 안료 및 이온성 불순물 스캐빈저의 상기한 조합물을 포함하는 컬러 필터의 예는 유럽 특허 제320264호에 나타나 있다. 유럽 특허 제320264호에 기재되어 있는 컬러 필터 제형물에 있어서, 본 발명에 따른 광개시제, 즉 화학식 I, II 및 III의 화합물은 트리아진 개시제 화합물을 대체할 수 있는 것으로 해석된다.

[0481] 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어 일본 특허 제10 221843-A호에 기재되어 있는 산에 의해 활성화되는 가교제, 및 열적으로 또는 화학 방사선에 의해 산을 생성하여 가교 반응을 활성화시키는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0482] 본 발명에 따른 조성물은 잠재 안료 함유 감광성 패턴 또는 코팅을 가열 처리하는 동안 미세하게 분산된 안료로 전환되는 잠재 안료를 또한 포함할 수 있다. 가열 처리는 잠재 안료 함유 광화상성 층을 노출시킨 후에 또는 이를 현상한 후에 수행될 수 있다. 이러한 잠재 안료는, 예를 들면 미국 특허 제5879855호에 기재되어 있는 바와 같이, 화학물질, 열, 광분해 또는 조사 유도 방법에 의해 불용성 안료로 전환될 수 있는 가용성 안료 전구체이다. 이러한 잠재 안료의 전환은 조성물에 화학선 노출시에 산을 생성하는 화합물 또는 산성 화합물을 첨가함으로써 증대될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 조성물 중에 잠재 안료를 포함하는 컬러 필터 레지스트가 또한 제조될 수 있다.

[0483] 컬러 필터 레지스트, 이러한 레지스트의 조성물 및 가공 조건의 예는 문헌 [T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol 9 (1996) 109; K. Kobayashi, 고체 상태 Technol. Nov. 1992, p. S15-S18], 미국 특허 제5368976호, 미국 특허 제5800952호, 미국 특허 제5882843호, 미국 특허 제5879855호, 미국 특허 제5866298호, 미국 특허 제5863678호, 일본 특허 제06-230212-A호, 유럽 특허 제320264호, 일본 특허 제09-269410-A호, 일본 특허 제10-221843-A호, 일본 특허 제01-090516-A호, 일본 특허 제10-171119-A호, 미국 특허 제5821016호, 미국 특허 제5847015호, 미국 특허 제5882843호, 미국 특허 제5719008호, 유럽 특허 제881541호 또는 유럽 특허 제902327호에 나타나 있다. 본 발명의 광개시제는, 예를 들면 상기 예로서 나타낸 것과 같은 컬러 필터 레지스트에서 사용될 수 있거나, 이러한 레지스트 중 공지된 광개시제를 일부 또는 전부 대체할 수 있다. 당업자는 본 발명의 신규한 광개시제의 용도가 하기에 나타낸 컬러 필터 레지스트 예의 특정 결합제 수지, 가교제 및 제형물로 제한되지 않으며 임의의 감광성 컬러 필터 잉크 또는 컬러 필터 레지스트를 형성하기 위해 염료 또는 컬러 안료 또는 잠재 안료와 조합된 임의의 라디칼 중합성 성분과 함께 사용될 수 있음을 이해한다.

[0484] 따라서, 본 발명의 대상은 또한 투명한 기재 상의 감광성 수지와 안료를 포함하는 적색, 녹색 및 청색 (RGB) 컬

러 부재, 및 임의로는 흑색 매트릭스를 제공하고 기재의 표면 또는 컬러 필터 층의 표면 상에 투명한 전극을 제공함으로써 제조되며, 상기 감광성 수지는 다관능성 아크릴레이트 단량체, 유기 중합체 결합제, 및 상기한 화학식 I, II 또는 III의 광중합 개시제를 포함하는 것인, 컬러 필터이다. 단량체 및 결합제 성분, 및 또한 적합한 안료는 상기한 바와 같다. 컬러 필터의 제조시에, 투명한 전극 층은 투명한 기재의 표면 상에 적용될 수 있거나, 적색, 녹색 및 청색 사진 부재 및 흑색 매트릭스의 표면 상에 제공될 수 있다. 투명한 기재는, 예를 들면 유리 기재이며, 표면 상에 전극 층을 추가로 포함할 수 있다.

[0485] 컬러 필터의 대비(contrast)를 개선하기 위해, 상이한 색의 컬러 영역 사이에 흑색 매트릭스를 적용하는 것이 바람직하다.

[0486] 상기에 이미 나타낸 바와 같이, 본 발명의 감광성 조성물은 컬러 필터의 흑색 매트릭스를 제조하기 위해 또한 적합하다. 상기 흑색 매트릭스 조성물은, 예를 들면

- 본 발명의 화학식 I 또는 II의 광개시제 화합물, 또는 상기한 본 발명에 따른 화학식 I 또는 II의 화합물 및 화학식 I' 또는 II'의 화합물의 광개시제 혼합물,

- 유기 결합제, 특히 카르복실 기가 있는 에폭시 아크릴레이트 수지인 유기 결합제,

- 흑색 착색 물질,

- 중합체 분산제, 특히 염기성 관능기를 함유하는 중합체 분산제를 포함한다.

[0491] 당업자는 이러한 제형물에 친숙하다. 상기한 적합한 흑색 매트릭스 조성물 및 성분 (광개시제가 아닌 성분)의 예는 개시내용이 본원에 참조로 도입되는 일본 특허 제375065호에 나타나 있다.

[0492] 또한, 본 발명의 대상은 추가의 첨가제 (d)로서 안료 또는 안료들의 혼합물을 포함하는, 상기한 광중합성 조성물이다.

[0493] 본 발명의 또 다른 대상은 추가의 첨가제 (d)로서 임의로는 안료 또는 안료들의 혼합물 이외에, 추가의 첨가제 (d)로서 분산제 또는 분산제들의 혼합물을 포함하는, 상기한 광중합성 조성물이다.

[0494] 투명한 기재 상에서 적색, 녹색 및 청색 착색 영역을 분리하는 흑색 패턴을 형성하기 위해, 감광성 조성물을 사용하여 흑색 매트릭스를 형성하고 흑색 감광성 조성물을 패턴형성방식 노출에 의해 (즉, 적합한 마스크를 통해) 포토리소그래피방식으로 패턴화하는 것 대신에, 별법으로 흑색의 무기 매트릭스를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 흑색의 무기 매트릭스는, 투명한 기재 상에 침착된 (즉, 스퍼터링된) 금속 (즉, 크롬) 필름으로부터 적합한 화상형성 공정에 의해, 예를 들면 에칭 레지스트에 의해 포토리소그래피방식으로 패턴화하고, 에칭 레지스트에 의해 보호되지 않는 영역의 무기 층을 에칭하고, 이어서 남아 있는 에칭 레지스트를 제거하는 것을 이용하여 형성될 수 있다.

[0495] 컬러 필터 제조 공정의 어느 단계에서 어떠한 방식으로 흑색 매트릭스를 적용할 수 있는지에 대해 상이한 방법이 공지되어 있다. 흑색 매트릭스는 상기에 이미 언급된 바와 같이 적색, 녹색 및 청색 (RGB) 컬러 필터를 형성하기 전에 투명한 기재 바로 위에 적용될 수 있거나, 기재 상에 RGB 컬러 필터를 형성한 후에 적용될 수 있다.

[0496] 미국 특허 제626796호에 따른 액정 디스플레이를 위한 컬러 필터의 상이한 실시양태에서, 흑색 매트릭스는 또한 RGB 컬러 필터 부재 보유 기재에 대향하는 기재 상에 적용될 수 있으며, RGB 컬러 필터 부재 보유 기재는 액정 층에 의해 대향 기재와 분리되어 있다.

[0497] 투명한 전극 층을 RGB 컬러 필터 부재, 및 (임의로는) 흑색 매트릭스를 적용한 후에 침착시키는 경우에는, 예를 들면 미국 특허 제5650263호에 기재되어 있는 바와 같이, 전극 층을 침착시키기 전에 컬러 필터 층 상에 추가의 오버코팅 필름을 보호 층으로서 적용할 수 있다.

[0498] 컬러 필터의 오버코팅 층을 형성하기 위해, 감광성 수지 또는 열경화성 수지 조성물이 이용된다. 본 발명의 감광성 조성물은 또한 이러한 오버코팅 층을 형성하는데 사용될 수 있는데, 이는 조성물의 경화된 필름이 평탄성 (flatness), 경도, 내화학성 및 내열성, 특히 가시광 영역에서의 투명성, 기재에 대한 접착성, 및 그 위에 투명한 전도성 필름, 예를 들면 ITO 필름을 제조하기 위한 적합성이 우수하기 때문이다. 보호 층의 제조에서는, 일본 특허 제57-42009-A호, 동 제1-130103-A호 및 동 제1-134306-A호에 기재되어 있는 바와 같이, 예를 들면 기재를 절단하기 위한 균열선 및 고체 화상 센서의 결합 패드 상에서 보호 층의 불필요한 부분을 기재로부터 제거하는 것이 요구된다. 이와 관련하여, 상기 언급된 열경화성 수지를 사용하여 정밀성이 양호한 보호 층을 선택

적으로 형성하는 것은 어렵다. 그러나, 감광성 조성물의 조성물은 포토리소그래피에 의해 보호 충의 불필요한 부분이 용이하게 제거되게 한다.

[0499] 본 발명의 감광성 조성물이 가공에서의 상기한 차이, 적용될 수 있는 추가의 충 및 컬러 필터의 디자인 차이와 관계 없이, 컬러 필터의 제조를 위해 적색, 녹색 및 청색 컬러 핵셀 및 흑색 매트릭스를 형성하는데 사용될 수 있음은 당업자에게 자명하다. 착색 부재를 형성하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도는 이러한 컬러 필터의 상이한 디자인 및 제조 공정으로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다.

[0500] 본 발명의 감광성 조성물은 컬러 필터 및 흑색 매트릭스를 형성하기 위해 적합하게 사용될 수 있으나, 이러한 적용으로 제한되지 않을 것이다. 상기는 디스플레이 적용 및 디스플레이 부재에서의 기록 재료, 레지스트 재료, 보호 충, 유전체 충, 도료, 및 인쇄 잉크를 위해 또한 유용하다.

[0501] 또한, 본 발명에 따른 감광성 조성물은 액정 디스플레이, 더욱 특히 스위칭 장치로서의 박막 트랜지스터 (TFT)를 포함하는 능동 매트릭스형 디스플레이, 및 스위칭 장치가 없는 수동 매트릭스형 디스플레이를 비롯한 반사형 액정 디스플레이에서의 충간(interlayer) 절연 충 또는 유전체 충을 제조하기 위해 적합하다. 최근, 액정 디스플레이에는, 예를 들면 얇은 두께 및 가벼운 중량으로 인해 포켓형 TV 세트 및 통신용 단말기 장치를 위해 광범위하게 사용되고 있다. 흑색 광을 사용할 필요가 없는 반사형 액정 디스플레이가 초박형이고 경량이기 때문에 특히 요구되며, 이는 전력 소비를 현저하게 감소시킬 수 있다. 그러나, 흑색 광이 현재 입수 가능한 투과형 컬러 액정 디스플레이로부터 제거되더라도 광반사판이 디스플레이의 하부 표면에 부가된 경우에는, 광 이용 효율이 낮은 문제가 초래될 것이며, 실질적인 휘도를 갖는 것이 불가능하다.

[0502] 이러한 문제에 대한 해결법으로서, 광 이용 효율을 향상시키기 위한 다양한 반사형 액정 디스플레이가 제안되고 있다. 예를 들면, 특정 반사형 액정 디스플레이가 반사 기능이 있는 핵셀 전극을 포함하도록 고안된다. 반사형 액정 디스플레이에는 절연성 기재, 및 절연성 기재와 이격된 대향 기재를 포함한다. 기재들 사이의 공간은 액정으로 충전된다. 게이트 전극은 절연성 기재 상에 형성되고, 게이트 전극과 절연성 기재는 둘 다 게이트 절연 필름으로 피도된다. 이어서, 반도체 충은 게이트 전극 위의 게이트 절연 필름 상에 형성된다. 또한, 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체 충과 접촉하는 게이트 절연 필름 상에 형성된다. 이로써, 상호 공조하는 소스 전극, 드레인 전극, 반도체 충 및 게이트 전극은 스위칭 장치로서의 저부 게이트형 TFT를 구성한다.

[0503] 충간 절연 필름은 소스 전극, 드레인 전극, 반도체 충, 및 게이트 절연 필름이 이로 피도되도록 형성된다. 접촉 정공은 드레인 전극 상의 충간 절연 필름 전반에 걸쳐 형성된다. 알루미늄으로 제조된 핵셀 전극은 충간 절연 필름 및 접촉 정공의 내부 측벽 모두에 형성된다. 그 결과, TFT의 드레인 전극은 충간 절연 필름을 통해 핵셀 전극과 접촉하게 된다. 충간 절연 충은 일반적으로 조질화된 표면을 가져서, 핵셀 전극이 보다 넓은 시야각 (가시각)이 수득되도록 광을 확산시키는 반사판으로서 기능하도록 고안된다.

[0504] 반사형 액정 디스플레이에는 핵셀 전극이 광반사판으로 기능함으로 인해 광 이용 효율을 현저하게 향상시킨다.

[0505] 상기 언급된 반사형 액정 디스플레이에서, 충간 절연 필름은 포토리소그래피에 의해 돌출부 및 오목부를 갖도록 고안된다. 표면 조도가 마이크로미터 단위인 미세한 형태의 돌출부 및 오목부를 형성 및 제어하고, 접촉 정공을 형성하기 위해, 포지티브 및 네거티브 포토레지스트를 사용하는 포토리소그래피 방법이 사용된다. 이러한 레지스트를 위해, 본 발명에 따른 조성물이 특히 적합하다.

[0506] 또한, 본 발명에 따른 감광성 조성물은 액정 디스플레이 패널에서 액정 부분의 셀 간극을 제어하는 스페이서를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 액정 디스플레이에서 액정 충을 통해 투과 또는 반사되는 광의 특성은 셀 간극에 의존하기 때문에, 핵셀 어레이에 걸친 두께 정확성 및 균일성이 액정 디스플레이 유닛의 성능의 중요한 파라미터이다. 액정 셀에서, 셀 내의 기재들 사이의 공간은 기재들 사이에 스페이서로서 직경이 대략 수 마이크로미터인 유리 또는 중합체 구체를 성기계(sparsely) 분포시킴으로써 일정하게 유지된다. 이에 따라, 스페이서가 기재들 사이에 보유되어, 기재들 사이의 간격이 일정한 값으로 유지된다. 간격은 스페이서의 직경에 의해 결정된다. 스페이서는 기재들 사이의 최소 공간을 보장한다. 즉, 스페이서는 기재들 사이의 간격이 감소하는 것을 방지한다. 그러나, 스페이서는 기재가 서로 떨어져 분리되는 것, 즉 기재들 사이의 간격이 증가하는 것을 방지 할 수는 없다. 추가로, 스페이서 비드를 사용하는 이러한 방법은 스페이서 비드의 직경의 균일성 및 패널 상에서의 스페이서 비드의 균일한 분산의 곤란성, 및 또한 불균일한 배향 및 핵셀 어레이 영역 상에서의 스페이서의 배치에 따른 휘도 및/또는 광학적 개구부(optical aperture)의 감소의 문제가 있다. 대형 화상 디스플레이 영역을 갖는 액정 디스플레이가 최근 많은 관심을 끌고 있다. 그러나, 액정 셀의 면적의 증가는 일반적으로 셀을 구성하는 기재를 왜곡(distortion)시킨다. 액정의 충 구조는 기재의 변형으로 인해 파괴되기 쉽다. 이에

따라, 기재들 사이의 공간을 일정하게 유지하기 위해 스페이서를 사용하는 경우에도, 대형 화상 디스플레이 영역을 갖는 액정 디스플레이에는 장애를 겪기 때문에 실시될 수 없다. 상기 스페이서 구체 분산 방법 대신에, 스페이서로서 셀 간극 내에 컬럼을 형성하는 방법이 제안되어 있다. 이러한 방법에서는, 수지의 컬럼이 픽셀 어레이 영역과 반대 전극 사이의 영역에 스페이서로서 형성되어, 소정의 셀 간극이 형성된다. 예를 들면 컬러 필터의 제조 공정에서, 포토리소그래피를 사용한 접착성을 갖는 감광성 물질이 통상적으로 사용된다. 이러한 방법은, 스페이서 비드를 사용하는 통상적인 방법에 비해 스페이서의 배치, 개수 및 높이가 자유로이 제어될 수 있다는 점에서 유리하다. 컬러 액정 디스플레이 패널에서, 이러한 스페이서는 컬러 필터 부재의 흑색 매트릭스 하의 비화상 영역에 형성된다. 이에 따라, 감광성 조성물을 사용하여 형성된 스페이서는 휘도 및 광학적 개구부를 감소시키지 않는다.

[0507] 컬러 필터를 위한 스페이서가 있는 보호 층을 제조하기 위한 감광성 조성물은 일본 특허 제2000-81701-A호에 개시되어 있으며, 또한 스페이서 재료를 위한 건조 필름형 포토레지스트는 일본 특허 제11-174459-A호 및 동 제11-174464-A호에 개시되어 있다. 상기 문헌에 기재되어 있는 바와 같이, 감광성 조성물, 액체 및 건조 필름 포토레지스트는 적어도 알칼리 또는 산 가용성 결합제 중합체, 라디칼 중합성 단량체, 및 라디칼 개시제를 포함하고 있다. 일부 경우, 에폭사이드 및 카르복실산과 같은 열 가교성 성분이 추가로 포함될 수 있다.

[0508] 감광성 조성물을 사용하여 스페이서를 형성하는 단계는 다음과 같다.

[0509] 감광성 조성물을 기재, 예를 들면 컬러 필터 패널에 적용하고, 기재를 예비 소부한 후, 이를 마스크를 통해 광에 노출시킨다. 이어서, 기재를 현상제로 현상하고, 패턴화시켜, 목적하는 스페이서를 형성한다. 조성물이 일부 열경화성 성분을 함유하는 경우에는, 통상적으로 후소부(postbaking)를 수행하여, 조성물을 열 경화시킨다.

[0510] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 그의 높은 감응성으로 인해 액정 디스플레이를 위한 스페이서 (상기하였음)의 제조에 적합하다.

[0511] 본 발명에 따른 감광성 조성물은 액정 디스플레이 패널 및 화상 센서 등에서 사용되는 마이크로렌즈 어레이의 제조에 또한 적합하다.

[0512] 마이크로렌즈는 광학적 입력 또는 출력 품질을 개선하기 위해 검출기, 디스플레이 및 발광 장치 (발광 다이오드, 가로 및 수직 공진 레이저)와 같은 능동 광전자 장치에 설비되는 수동 광학 현미경 부품이다. 적용 영역은 광범위하며, 전자통신, 정보화 기술, 시청각 서비스, 태양 전지, 검출기, 고체 상태 광원 및 광학적 상호연결과 같은 영역을 포함한다.

[0513] 현재의 광학 시스템은 마이크로렌즈 및 미세광학 장치 사이의 효율적인 커플링을 수득하기 위해 다양한 기술을 사용한다.

[0514] 마이크로렌즈 어레이는 액정 디스플레이 장치와 같은 비발광 디스플레이 장치의 사진 부재 영역 상에서 조명광을 집광하여 디스플레이의 휘도를 증가시키기 위해, 입사광을 집광하거나 예를 들어 팩시밀리 등에서 사용되는 선 화상 센서의 광전기 전환 영역 상에 화상을 형성하기 위한 수단으로서 이러한 장치의 감도를 개선하기 위해, 그리고 액정 프린터 또는 발광 다이오드 (LED) 프린터에서 사용되는 감광성 수단 상에 인쇄하고자 하는 화상을 형성하기 위해 사용된다.

[0515] 가장 통상적인 적용은 마이크로렌즈 어레이를 전하 커플링 장치 (CCD)와 같은 고체 상태 화상 센서 장치의 광검출기 어레이의 효율을 개선하기 위해 사용하는 것이다. 검출기 어레이에서는, 각각의 검출기 부재 또는 픽셀에서 가능한 많은 광을 수집하는 것을 원한다. 마이크로렌즈가 각각의 픽셀의 상부에 놓인 경우, 렌즈는 입사광을 수집하여, 이를 렌즈 크기보다 작은 능동 영역 상에 포커싱한다.

[0516] 종래 기술에 따르면, 마이크로렌즈 어레이는 다음 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0517] (1) 통상적인 포토리소그래피 기술 등에 의해 열가소성 수지 상에 평면형 형상의 렌즈 패턴을 형성하고, 이어서 가소성 수지를 유동성을 갖도록 수지의 연화점보다 높은 온도로 가열하여, 패턴 연부를 침하(sag) (소위 "재유동(reflow)")시키는, 볼록 렌즈를 수득하는 방법 (예를 들면, 일본 특허 제60-38989-A호, 동 제60-165623-A호, 동 제61-67003-A호 및 동 제2000-39503-A호를 참조하기 바람). 이러한 방법에서, 사용되는 열가소성 수지가 감광성인 경우, 렌즈의 패턴은 이러한 수지를 광에 노출시킴으로써 수득될 수 있다.

[0518] (2) 금형 또는 스템퍼를 사용하여 플라스틱 또는 유리 물질을 형성하는 방법. 이러한 방법에서는, 렌즈 재료로서 광경화성 수지 및 열경화성 수지가 사용될 수 있다 (예를 들면, 국제 특허 제W099/38035호를 참조하기 바-

람).

[0519] (3) 정렬기(aligner)를 사용하여 목적하는 패턴으로 감광성 수지를 광에 노출시키는 경우, 반응하지 않은 단량체가 비노출 영역에서 노출 영역으로 이동하여, 노출 영역이 팽윤되는 현상을 기초로 하는, 볼록 렌즈를 형성하는 방법 (예를 들면, 문헌 [Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol. 5, No. 2, pp. 118-123 (1987); 및 Vol. 6, No. 2, pp. 87-92 (1988)]을 참조하기 바람).

[0520] 지지 기재의 상부 표면 상에 감광성 수지 층을 형성한다. 그 후, 별도의 쉐이딩 마스크를 사용하여, 수은 램프 등으로부터 감광성 수지 층의 상부 표면에 광을 조사하여, 감광성 수지 층을 광에 노출시킨다. 그 결과, 감광성 수지 층의 노출 부분이 볼록 렌즈의 형태로 팽윤되어, 복수의 마이크로렌즈가 있는 집광 층이 형성된다.

[0521] (4) 포토마스크가 수지와 접촉하지 않는 근접 노출 기술에 의해 감광성 수지를 광에 노출시켜서, 패턴 연부를 흐려지게 하여, 광화학적 반응 생성물의 양을 패턴 연부의 흐림(blurring)의 정도에 따라 분포시키는, 볼록 렌즈를 수득하는 방법 (예를 들면, 일본 특허 제61-153602-A호를 참조하기 바람).

[0522] (5) 감광성 수지를 특정 강도 분포를 갖는 광에 노출시켜, 광 강도에 따라 굴절률의 분포 패턴을 형성하는, 렌즈 효과를 생성하는 방법 (예를 들면, 일본 특허 제60-72927-A호 및 동 제60-166946-A호를 참조하기 바람).

[0523] 본 발명에 따른 감광성 조성물은, 광경화성 수지 조성물을 사용하여 마이크로렌즈 어레이를 형성하기 위한 상기 언급된 방법들 중 임의의 하나의 방법에서 사용될 수 있다.

[0524] 특정 부류의 기술은 포토레지스트와 같은 열가소성 수지에서 마이크로렌즈를 형성하는데 집중되어 있다. 예는 포포비(Popovic) 등의 문헌 [SPIE 898, pp. 23-25 (1988)]에 공개되어 있다. 재유동 기술이라 칭하는 상기 기술은, 예를 들어 포토레지스트와 같은 감광성 수지에서 포토리소그래피에 의해 열가소성 수지에 렌즈의 풋프린트(footprint)를 규정한 후, 이러한 재료를 이의 재유동 온도보다 높은 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 표면 장력은 포토레지스트의 섬을 재유동 전 최초의 섬(island)의 부피와 동일한 부피를 갖는 구형 캡 내로 들어가게 한다. 이러한 캡은 단면 볼록 마이크로렌즈(plano-convex microlens)이다. 상기 기술의 이점은 무엇보다도 발광 또는 광검출 광전자 장치의 상부에서의 직접 통합의 가능성, 단순성 및 재현성이다.

[0525] 일부 경우, 재유동 단계에서의 구형 캡 내로의 재유동 없이 중앙에서 수지의 섬이 침하되는 것이 희미되도록 재유동 전에 직사각형 형태의 패턴화된 렌즈 유닛 상에 오버코팅 층을 형성한다. 오버코팅은 영구 보호 층으로서 기능한다. 코팅 층은 또한 감광성 조성물로 제조된다.

[0526] 또한, 마이크로렌즈 어레이는, 예를 들면 유럽 특허 제0932256호에 개시되어 있는 바와 같이, 금형 또는 스템퍼를 사용하여 제조될 수 있다. 평면형 마이크로렌즈 어레이의 제조 공정은 다음과 같다. 볼록 부분이 치밀하게 배열된 스템퍼의 성형 표면 상에 이형제를 코팅하고, 굴절률이 높은 광경화성 합성 수지 물질을 스템퍼의 성형 표면 상에 고정한다. 그 다음, 합성 수지 물질 상에 기재 유리판을 밀어, 합성 수지 물질을 전개시키고, 자외 광 방사선을 조사하거나 가열하여 합성 수지 물질을 경화시키고, 성형하여, 볼록 마이크로렌즈를 형성한다. 그 후, 스템퍼를 박리시킨다. 이어서, 상기 볼록 마이크로렌즈 상에 접착제 층으로서 굴절률이 낮은 광경화성 합성 수지 물질을 추가로 코팅하고, 합성 수지 물질 상에 커버 유리판으로 제조되는 유리 기재를 밀어, 합성 수지 물질을 전개시킨다. 이어서, 합성 수지 물질을 경화시켜, 최종적으로 평면형 마이크로렌즈 어레이를 형성한다.

[0527] 미국 특허 제5969867호에 개시되어 있는 바와 같이, 금형을 사용하는 유사한 방법이, 휘도가 향상되도록 컬러 액정 디스플레이 패널을 위한 백라이트 유닛의 일부로서 사용되는 프리즘 시트를 제조하기 위해 적용된다. 한 면에 프리즘 열(row)이 형성된 프리즘 시트는 백라이트의 발광 표면에 탑재된다. 프리즘 시트를 제조하기 위해, 활성 에너지 광선 경화성 조성물(active energy ray-curable composition)을 캐스팅하고, 금속, 유리 또는 수지로 제조된 렌즈 금형에 전개시켜, 프리즘 열 등의 렌즈 형태를 형성한 후, 그 위에 투명한 기재 시트를 배치하고, 경화시키기 위해 활성 에너지 광선 방출 광원으로부터의 활성 에너지 광선을 시트를 통해 조사한다. 이어서, 제조된 렌즈 시트를 렌즈 금형으로부터 이형시켜, 렌즈 시트를 수득한다.

[0528] 렌즈 구획을 형성하는데 사용되는 활성 에너지 광선 경화성 조성물은 투명한 기재에 대한 접착성 및 적합한 광학적 특성을 비롯한 다양한 특성을 가져야 한다.

[0529] 적어도 종래 기술의 일부 포토레지스트를 포함하는 렌즈는, 광학 스펙트럼의 청색 말단에서의 광 투과율이 열악하기 때문에 일부 적용에 대해 바람직하지 않다.

[0530] 본 발명에 따른 광경화성 조성물은 열적으로 그리고 광화학적으로 모두 황변성(yellowing property)이 낮기 때

문에, 이는 상기한 마이크로렌즈 어레이의 제조에 적합하다.

[0531] 신규한 복사선 감응성 조성물은 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP)의 제조 공정에서 사용되는 포토리소그래피 단계를 위해, 특히 격벽(barrier rib), 형광층 및 전극의 화상 형성 공정을 위해 또한 적합하다.

[0532] PDP는 가스 방전에 의한 광 방출에 의해 화상 및 정보를 디스플레이하기 위한 평면형 디스플레이이다. 패널의 구성 및 작동 방법에 따라, 두 유형, 즉 DC (직류)형 및 AC (교류)형이 공지되어 있다.

[0533] 예로서, DC형 컬러 PDP의 원리를 개략적으로 설명할 것이다. DC형 컬러 PDP에서, 두 투명한 기재 (일반적으로 유리판) 사이에 개재된 공간은 투명한 기재들 사이에 삽입된 격자형 격벽에 의해 다수의 미세한 셀로 분할되어 있다. 개별 셀에서, He 또는 Xe와 같은 방전 가스가 밀봉된다. 각각의 셀의 배면 벽에는, 방전 가스의 방전에 의해 생성되는 자외광에 의해 여기되는 경우 3 원색의 가시광을 방출하는 형광층이 있다. 두 기재의 내부 면에는, 전극들이 해당 셀에 걸쳐 서로 대향하도록 배치된다. 일반적으로, 캐소드는 NESA 유리와 같은 투명한 전기 전도성 물질의 필름으로 형성된다. 전면 벽 및 배면 벽 상에 형성된 이들 전극 사이에 높은 전압이 인가되는 경우, 셀 내에 밀봉된 방전 가스는 플라즈마 방전을 유도하며, 그 결과 방사된 자외광에 의해 적색, 청색 및 녹색의 형광성 부재를 광이 방출되도록 자극하여, 화상을 디스플레이한다. 풀컬러 디스플레이 시스템에서, 개별적으로 상기에 언급된 적색, 청색 및 녹색의 3 원색으로 이루어진 3종의 형광성 부재는 공동으로 하나의 사진 부재를 형성한다.

[0534] DC형 PDP의 셀은 격자로 이루어진 부품 격벽에 의해 분할되어 있는 반면에, AC형 PDP의 셀은 기재의 면에 서로 평행하게 배열된 격벽에 의해 분할되어 있다. 모든 경우, 셀은 격벽에 의해 분할되어 있다. 이러한 격벽은 허위 방전(false discharge) 또는 인접 방전 셀들 간의 혼선을 방지하여 이상적인 디스플레이를 확보하기 위해 고정된 영역 내로 형광 방전을 한정하려는 것이다.

[0535] 또한, 본 발명에 따른 조성물이 단색 또는 다색일 수 있는 화상 기록 또는 화상 재현 (복제, 복사)을 위한 단층형 또는 다층형 물질을 제조하는데 적용됨을 발견하였다. 또한, 상기 물질은 컬러 프루핑 시스템(color proofing system)을 위해 적합하다. 이러한 기술에서는, 미세캡슐을 함유하는 제형물이 적용될 수 있으며, 화상 형성을 위해 복사선 경화 후 열 처리될 수 있다. 이러한 시스템 및 기술 및 그의 적용은, 예를 들면 미국 특허 제5376459호에 개시되어 있다.

[0536] 화학식 I, II 및 III의 화합물은 홀로그래피 데이터 저장 적용에서 광개시제로서 또한 적합하다. 상기 광개시제는 청색 레이저 방사선이 조사되는 경우 라디칼을 생성하여 단량체의 중합을 개시하며, 홀로그래피 데이터 저장을 위해 적합하다. 청색 레이저의 파장 범위는 390 nm 내지 420 nm, 바람직하게는 400 nm 내지 410 nm, 특히 405 nm이다. 홀로그래피 저장 시스템 (홀로그래피 기록 매체)는, 예를 들면 다량의 데이터를 빠른 접속 시간 동안 기록하고 검색하는데 사용된다. 본 발명의 광개시제는, 예를 들면 국제 특허 제WO 03/021358호에 기재되어 있는 시스템을 위해 특히 적합하다.

[0537] 홀로그래피 데이터 저장 시스템은 바람직하게는 굴절률이 낮은 매트릭스 전구체 및 굴절률이 높은 광중합성 단량체의 매트릭스 망상구조로 구성된다.

[0538] 매트릭스 전구체 및 광활성 단량체는 (a) 매트릭스 전구체가 경화 동안 중합되는 반응이 광활성 단량체가 패턴, 예를 들면 데이터를 쓰는 동안 중합되는 반응과 무관하도록, 그리고 (b) 매트릭스 중합체 및 광활성 단량체의 중합으로부터 생성된 중합체 (광중합체)가 서로 상용성이도록 선택될 수 있다. 매트릭스는, 광기록 재료, 즉 매트릭스 물질과, 광활성 단량체, 광개시제 및/또는 첨가제의 탄성 모듈러스가 약  $10^5$  Pa 이상, 일반적으로 약  $10^5$  Pa 내지 약  $10^9$  Pa일 때 형성된 것으로 간주된다.

[0539] 매체 매트릭스는 원위치(in-situ) 중합에 의해 형성되어, "용해되어 있고" 반응하지 않은 채 남아 있는 광중합성 단량체의 존재하에 가교된 망상구조로서 생성된다. 또한, 반응하지 않은 광중합성 단량체를 함유하는 매트릭스는 다른 방식으로, 예를 들면 광반응성 액체 단량체가 균질하게 분포된 고체 수지 매트릭스 물질을 사용함으로써 형성될 수 있다. 이어서, 단색 노출은 홀로그래피 패턴을 생성하며, 광 강도 분포에 따라 예비 형성된 고체 매트릭스에서 광반응성 단량체가 중합된다. 반응하지 않은 단량체 (광 강도가 최소인 경우)는 매트릭스를 통해 확산되어, 단량체의 굴절률과 매트릭스의 굴절률 사이의 차이, 및 단량체의 상대적인 부피 분율에 의해 결정되는 굴절률이 변화된다. 기록 층의 두께는 수 마이크로미터 내지 1 밀리미터 두께 이하의 범위이다. 이러한 두꺼운 홀로그래피 데이터 저장 층으로 인해, 광중합의 정도가 기록 층 내로의 노출 깊이에 가능한 적게 의존하는 것이 보장되도록 층을 레이저 파장에서 투명하게 만들기 위해, 광개시제의 높은 광반응성을 낮은 흡광도

와 조합하는 것이 요구된다.

[0540] 본 발명자들은 본 발명의 광개시제가 높은 반응성과 405 nm에서의 낮은 흡광도를 겸비하며, 상기 적용을 위해 적합함을 발견하였다. 또한, 염료 및 감응제가 제형물에 첨가될 수 있다. 청색 레이저 방사선을 위해 적합한 염료 및 감응제는, 예를 들면 코우마린, 크산톤, 티오크산톤이며, 상기 목록을 참조하기 바란다.

[0541] 상기에 나타낸 목록에서 항목 1., 2. 및 3. 하에 언급된 티오크산톤, 코우마린 및 벤조페논이 특히 적절하다.

[0542] 본 발명자들은 홀로그래피 데이터 저장을 위해 요구되는 바와 같이, 광개시제가 단량체를 두꺼운 층에서 높은 감응성으로 광중합되게 하며 청색 레이저 방사선에 대해 감응성이 기록 층을 생성함을 발견하였다. 광개시제는, 두께가 20 마이크로미터인 감광성 층 내에 2 중량% 내지 8 중량%의 농도로 적용된 경우 광개시제를 포함하는 층의 레이저 파장에서의 흡광도가 0.4 미만, 바람직하게는 0.2 미만이다.

[0543] 광개시제는, 예를 들어 상기한 중합체 및 유기 광개시제를 포함하고, 340 nm 내지 450 nm 범위의 UV 파장에서 최대 흡광도를 가지며, 여기서 비굴절률차 보정 감도(refractive index contrast adjusted sensitivity)가  $3 \times 10^{-6} \Delta n/(mJ/cm^2)$ 인, 광학 물품 (예를 들면, 광파 가이드(optical waveguide)) 또는 홀로그래피 기록 매체의 제조를 위해 특히 적합하다. 예를 들면, 중합체는 NCO 종결의 예비중합체를 포함하는 성분 1, 및 폴리올을 포함하는 성분 2를 포함하는 물질을 중합함으로써 형성된다. 성분 1은, 예를 들면 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 유도체, 메틸렌비스시클로헥실이소시아네이트, 메틸렌비스시클로헥실이소시아네이트의 유도체이다. 성분 2는, 예를 들면 프로필렌 옥사이드의 폴리올이다. 바람직하게는, 광활성 단량체는 아크릴레이트 단량체이다. 이러한 매체에서, 쓰기(writing)에 의해 유도되는 수축은 통상적으로 0.25% 미만이다.

[0544] 잉크의 건조 시간은 그래픽 제품의 생산 속도의 중요한 인자이며 수 초의 분수(fraction) 단위이어야 하기 때문에, 광경화는 인쇄를 위해 또한 매우 중요하다. UV 경화성 잉크는 스크린 인쇄 및 오프셋 잉크를 위해 특히 중요하다.

[0545] 상기에 이미 언급된 바와 같이, 신규한 혼합물은 인쇄 판을 제조하기 위해 또한 매우 적합하다. 이러한 적용은, 예를 들면 가용성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 및/또는 스티렌/이소프렌 고무, 카르복실 기를 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올 또는 우레탄 아크릴레이트와, 광중합성 단량체, 예를 들면 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드, 또는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트, 및 광개시제의 혼합물을 사용한다. 이러한 시스템을 위한 필름 및 판 (습윤 또는 건조)을 인쇄 원고의 네거티브 (또는 포지티브) 상으로 노출시킨 후, 적절한 용매 또는 수용액을 사용하여 경화되지 않은 부분을 세척한다.

[0546] 광경화가 이용되는 또 다른 분야는 금속의 코팅 (이러한 경우 예를 들면 금속 판 및 판, 캔 또는 병 뚜껑의 코팅), 및 중합체 코팅, 예를 들면 PVC를 기재로 하는 마루 및 벽 피복재의 광경화이다.

[0547] 종이 코팅의 광경화의 예는 라벨, 레코드 슬리브(record sleeve) 및 책 커버의 무색 바니쉬이다.

[0548] 신규한 광개시제의 복합 조성물로부터 제조된 경화 성형된 물품을 위한 용도가 또한 중요하다. 복합 화합물은 광경화 제형물이 함침되어 있는 자가 지지 매트릭스 물질, 예를 들면 유리 섬유 직물, 또는 별법으로는 예를 들면 석물성 섬유 (문헌 [K.-P. Mieck, T. Reusmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370]을 참조하기 바람)로 이루어진다. 복합 화합물을 포함하는 성형된 부분은, 신규한 화합물을 사용하여 제조되는 경우 높은 수준의 기계적 안정성 및 내성이 달성된다. 또한, 신규한 화합물은, 예를 들면 유럽 특허 제7086호에 기재되어 있는 바와 같이, 성형, 함침 및 코팅 조성물에서 광경화제로서 이용될 수 있다. 이러한 조성물의 예는 경화성 및 내황변성과 관련하여 엄격한 필요조건이 요구되는 겔 코팅된 수지, 및 섬유 강화 성형물, 예를 들면 평면형이거나 세로 또는 가로로 주름진 광 확산 패널이다. 수직층(hand lay-up), 분무 적층, 원심분리 캐스팅 또는 필라멘트 권취와 같은 이러한 성형물의 제조 기술은, 예를 들면 문헌 [P.H. Selden, "Glasfaserverstaerkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]에 기재되어 있다. 이러한 기술에 의해 제조될 수 있는 물품의 예는, 유리 섬유 강화 플라스틱이 양면 코팅된 선박, 섬유판 또는 칩보드 패널, 배관 및 용기 등이다. 성형, 함침 및 코팅 조성물의 추가의 예는 주름진 시트 및 종이 적층물과 같은 유리 섬유 (GRP)를 함유하는 성형물을 위한 UP 수지 겔 코팅이다. 종이 적층물은 우레아 수지 또는 멜라민 수지를 기재로 할 수 있다. 겔 코팅은, 적층물을 제조하기 전에 지지체 (예를 들면, 필름) 상에 제조된다. 또한, 신규한 광경화성 조성물은 매립형 물품, 예를 들면 전자 부품 등을 위한 캐스팅 수지를 위해 사용될 수 있다.

- [0549] 본 발명에 따른 조성물 및 화합물은 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이의 굴절률 차이의 발생이 이용되는 홀로그래피, 도파관, 광학 스위치를 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0550] 화상형성 기술 및 정보 캐리어의 광학적 제조를 위한 광경화성 조성물의 용도가 또한 중요하다. 이러한 적용에 서는, 이미 상기한 바와 같이, 지지체에 적용된 층(습윤 또는 건조)에 UV 또는 가시광을 화상형성방식으로, 예를 들면 포토마스크를 통해 조사하고, 층의 비노출 영역을 현상제로 처리하여 제거한다. 또한, 광경화성 층의 금속으로의 적용은 전기침착에 의해 수행될 수 있다. 노출 영역은 가교를 통해 중합되어, 불용성이 되어서, 지지체 상에 남게 된다. 적절한 착색은 가시 화상을 생성한다. 지지체가 금속 처리된 층인 경우, 금속은 노출 및 현상 후에 비노출 영역에서 애칭 제거되거나 전기도금에 의해 강화될 수 있다. 이러한 방식으로, 전자 회로 및 포토레지스트를 제조하는 것이 가능하다. 화상 형성 물질에서 사용되는 경우, 신규한 광개시제는 소위 출력 화상의 생성에 있어서 우수한 성능을 제공하여, 조사로 인한 색상 변화를 유도한다. 이러한 출력 화상 시스템의 예는, 예를 들면 국제 특허 제W096/41240호, 유럽 특허 제706091호, 유럽 특허 제511403호, 미국 특허 제3579339호 및 미국 특허 제4622286호에서 볼 수 있다.
- [0551] 또한, 신규한 광개시제는 순차적 형성 공정에 의해 제조된 다층 회로 기판의 유전체 층을 형성하기 위한 광패턴화 가능한 조성물을 위해 적합하다.
- [0552] 상기한 바와 같이, 본 발명은 안료 처리된 및 안료 처리되지 않은 도료 및 바니시, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 인쇄판, 접착제, 감압성 접착제, 치과용 조성물, 젤 코팅, 전자공학용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 애칭 레지스트, 액체 및 건조 필름, 솔더 레지스트를 제조하기 위한, 다양한 디스플레이 적용을 위한 컬러 필터를 제조하기 위한 레지스트로서의, 플라즈마 디스플레이 패널(예를 들면, 격벽, 형광층, 전극), 전계발광 디스플레이 및 LCD(예를 들면, 층간 절연 층, 스페이서, 마이크로렌즈 어레이)의 제조 공정에서 구조체를 제조하기 위한, 홀로그래피 데이터 저장(HDS)을 위한, 전기 및 전자 부품의 캡슐화를 위한 조성물로서의, 자기 기록 재료, 미세 기계 부품, 도파관, 광학 스위치, 도금 마스크, 애칭 마스크, 컬러 프루핑 시스템, 유리 섬유 케이블 코팅, 스크린 인쇄 스텐실을 제조하기 위한, 스테레오리소그래피에 의해 3차원 물체를 제조하기 위한, 화상 기록 재료로서의, 홀로그래피 기록, 미세전자 회로, 탈색 재료, 화상 기록 재료를 위한 탈색 재료를 위한, 미세캡슐을 사용한 화상 기록 재료를 위한, 인쇄 회로 기판의 순차적 형성 층에서 유전체 층을 형성하기 위해 사용되는 포토레지스트 재료로서의 조성물을 제공한다.
- [0553] 사진 정보 기록을 위해 사용되는 기재는, 예를 들면 폴리에스테르, 셀룰로오스 아세테이트 또는 중합체 코팅된 종이의 필름을 포함하며, 오프셋 인쇄 형태를 위한 기재는 특수 처리된 알루미늄이며, 인쇄 회로를 제조하기 위한 기재는 구리 피복된 적층물이며, 접착 회로를 제조하기 위한 기재는, 예를 들면 실리콘 웨이퍼이다. 사진 재료 및 오프셋 인쇄 형태를 위한 감광성 층의 층 두께는 일반적으로 약 0.5  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 이며, 인쇄 회로를 위한 감광성 층의 층 두께는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ 이다. 기재를 코팅한 후, 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거하여, 기재 상에 포토레지스트의 코팅이 남게 된다.
- [0554] 기재의 코팅은 기재에 액체 조성물, 용액 또는 혼탁액을 도포함으로써 수행될 수 있다. 용매 및 농도는 원칙적으로는 조성물 및 코팅 기술의 종류에 따라 선택된다. 용매는 불활성이어야 한다. 즉, 용매는 성분과 화학 반응하지 않아야 하며, 코팅 후 건조시키는 동안에 다시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, N-메틸페롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로파오네이트, 2-메톡시프로필아세테이트, 메틸-3-메톡시프로파오네이트, 2-헵타논, 2-펜타논 및 에틸 락테이트이다.
- [0555] 용액은 공지된 코팅 기술에 의해, 예를 들면 스펀 코팅, 딥 코팅, 나이프 코팅, 커튼 코팅, 브러싱, 분무, 특히 정전기 분무, 및 리버스 룰 코팅, 및 또한 전기영동 침착에 의해 기재에 균일하게 도포된다. 감광성 층을 임시적인 가요성 지지체에 도포하고, 이어서 적층을 통해 층을 이동시켜 최종 기재, 예를 들면 구리 피복된 회로 기판 또는 유리 기재를 코팅하는 것이 또한 가능하다.
- [0556] 도포되는 양(코팅 두께) 및 기재(층 지지체)의 특성은 목적하는 적용 분야에 따라 좌우된다. 코팅 두께의 범위는 일반적으로 약 0.1  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$  초과, 예를 들면 0.1  $\mu\text{m}$  내지 1 cm, 바람직하게는 0.5  $\mu\text{m}$  내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 값을 포함한다.
- [0557] 기재를 코팅한 후, 일반적으로 건조에 의해 용매를 제거하여, 기재 상에 본질적으로 건조된 포토레지스트의 레

지스트 필름이 남게 된다.

[0558] 신규한 조성물의 감광성은 일반적으로 약 150 nm 내지 600 nm, 예를 들면 190 nm 내지 600 nm (UV-가시광 영역)로 확장될 수 있다. 적합한 방사선은, 예를 들면 태양광 또는 인공 광원으로부터의 광 중에 존재한다. 따라서, 다수의 매우 상이한 유형의 광원이 이용된다. 점 광원 및 어레이 ("램프 카페트")가 모두 적합하다. 예는 탄소 아크 램프, 크세논 아크 램프, 저압, 중압, 고압 및 초고압 수은 램프, 가능하게는 금속 할라이드가 도핑된 램프 (금속-할로겐 램프), 마이크로파 자극 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선 형광관, 형광 램프, 아르곤 백열 램프, 전자 손전등, 사진 투광 램프, 발광 다이오드 (LED), 전자 빔 및 X-선이다. 본 발명에 따라 노출시키고자 하는 기재와 램프 사이의 거리는 의도하는 적용 및 램프의 종류 및 출력에 따라 다양할 수 있으며, 예를 들면 2 cm 내지 150 cm일 수 있다. 레이저 광원, 예를 들면 157 nm 노출의 F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, 248 nm 노출을 위한 KrF 엑시머 레이저 및 193 nm 노출을 위한 ArF 엑시머 레이저와 같은 엑시머 레이저가 또한 적합하다. 가시광 영역의 레이저가 또한 이용될 수 있다.

[0559] 용어 "화상형성방식(imagewise)" 노출은, 소정의 패턴을 포함하는 포토마스크, 예를 들면 슬라이드, 크롬 마스크, 스텐실 마스크 또는 레티클(reticle)을 통한 노출, 및 또한 예를 들면 코팅된 기재의 표면 상에서 컴퓨터 제어 하에 이동되어, 이러한 방식으로 화상을 형성하는 레이저 또는 광 빔에 의한 노출 모두를 포함한다. 상기 목적을 위한 적합한 UV 레이저 노출 시스템은, 예를 들면 에텍(Etec) 및 오르보테크(Orbotech) (DP-100™ 다이렉트 이미징 시스템(DIRECT IMAGING SYSTEM))에 의해 제공된다. 레이저 광원의 다른 예는, 예를 들면 157 nm 노출의 F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, 248 nm 노출을 위한 KrF 엑시머 레이저 및 193 nm 노출을 위한 ArF 엑시머 레이저와 같은 엑시머 레이저이다. 고체 상태 UV 레이저 (예를 들면, 마니아바르코(ManiaBarco) 제조의 제미니(Gemini), 펜탁스(PENTAX) 제조의 DI-2050) 및 405 nm 출력의 자색 레이저 다이오드 (펜탁스 제조의 DI-2080, DI-PDP)가 또한 적합하다. 가시광 영역의 레이저가 또한 이용될 수 있다. 또한, 컴퓨터 제어 조사는 전자 빔에 의해 달성을 수 있다. 예를 들면 문헌 [A. Bertasch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281; 및 K.-P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, p. 34-37]에 기재되어 있는 바와 같이, 픽셀마다 디지털 화상이 생성되도록 처리될 수 있는 액정으로 제조된 마스크를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0560] 물질의 화상형성방식 노출 후 및 현상 전에 단시간 동안 열 처리하는 것이 유리할 수 있다. 조성물이 경화되고 모든 미량의 용매가 제거되도록, 현상 후에 열적 후소부(thermal post bake)가 수행될 수 있다. 이용되는 온도는 일반적으로 50°C 내지 250°C, 바람직하게는 80°C 내지 220°C이며, 열 처리의 지속시간은 일반적으로 0.25분 내지 60분이다.

[0561] 광경화성 조성물은, 예를 들면 독일 특허 제4013358호에 기재되어 있는 바와 같이, 인쇄 판 또는 포토레지스트의 제조 공정에서 추가로 사용될 수 있다. 이러한 공정에서는, 화상형성방식 조사 전에, 그 동안 동시에 또는 그 후에, 마스크 없이 조성물을 과장이 400 nm 이상인 가시광에 단시간 동안 노출시킨다.

[0562] 노출 및 함침된 경우에는 열 처리 후에, 자체로서 공지된 방식으로 현상제를 사용하여 감광성 코팅의 비노출 영역을 제거한다.

[0563] 이미 언급된 바와 같이, 신규한 조성물은 수성 알칼리 또는 유기 용매에 의해 현상될 수 있다. 특히 적합한 수성 알칼리 현상제 용액은 테트라알킬암모늄 히드록사이드 또는 알칼리 금속 실리케이트, 포스페이트, 히드록사이드 및 카르보네이트의 수용액이다. 목적하는 경우, 이러한 용액에 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 또한 첨가할 수 있다. 현상제 액체에 소량으로 첨가될 수 있는 전형적인 유기 용매의 예는 시클로헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이러한 용매들의 혼합물이다. 기재에 따라, 현상제로서 또한 용매, 예를 들면 유기 용매, 또는 상기 언급된 수성 알칼리와 이러한 용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 용매 현상에 특히 유용한 용매는, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, 벤질 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, 2-펜타논, 입실론-카프로락تون, 감마-부티로락تون, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 에틸 락테이트, 메틸 락테이트, 입실론-카프로락탐, 및 N-메틸파롤리디논을 포함한다. 임의로는, 이러한 용매에는 여전히 투명한 용액이 수득되고 감광성 조성물의 비노출 영역의 충분한 용해도가 유지되는 수준까지 물을 첨가할 수 있다.

[0564] 이에 따라, 본 발명은 상기한 조성물에 150 nm 내지 600 nm 범위의 전자기 복사선, 또는 전자 빔 또는 X-선을

조사하는 것을 포함하는, 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물, 즉 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 단량체, 울리고며 또는 중합체 화합물을 광중합하는 방법을 또한 제공한다.

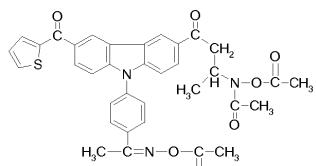
즉, 상기 화합물에 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물 및 1종 이상의 상기한 화학식 I, II 또는 III의 광개시제를 첨가하고, 생성된 조성물에 특히 광 파장이 150 nm 내지 600 nm, 특히 190 nm 내지 600 nm인 전자기 복사선, 또는 전자 빔 또는 X-선을 조사하는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 하나 이상의 표면이 상기한 조성물로 코팅된 코팅 기재, 및 코팅 기재를 화상형성방식으로 노출시키고, 이어서 현상제를 사용하여 비노출 부분을 제거하는 텔리프 화상의 사진 생성 방법을 기재한다. 상기한 바와 같이, 화상형성방식 노출은 마스크를 통해 또는 레이저 또는 전자빔에 의해 조사함으로써 수행될 수 있다. 여기서, 상기에 이미 언급된 레이저 빔 노출이 특히 유리하다.

본 발명의 화합물은 열 안정성이 양호하고, 휘발성이 낮으며, 공기 (산소)의 존재하의 광중합을 위해 또한 적합하다. 또한, 이는 광중합 후 조성물이 단지 적은 정도로 황변되게 한다.

하기 실시예는 본 발명을 더 상세하게 예시한다. 달리 나타내지 않은 한, 명세서의 나머지 부분 및 청구의 범위에서처럼 마찬가지로 부 및 백분율은 중량 기준이다. 하기 실시예에서 특정 이성질체의 임의의 언급 없이 탄소 원자수가 3 초파인 알킬 라디칼이 언급되는 경우, 각각의 경우 n-이성질체를 의미한다.

실시 예



## 실시예 1: 의 합성

### 1.a. 1-(4-카르바졸-9-일페닐)에타논

디메틸су포사이드 (DMSO) (50 mL) 중 카르바졸 (5.02 g)에 4-플루오로아세토페논 (3.45 g) 및  $K_2CO_3$  (10.4 g)을 첨가하고, 혼합물을 135°C에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 물에 따라서 침전시키고, 이를 여과로 단리하고, 물로 세척하였다. 이로써 수득된 조 생성물을 tert-부틸 메틸 에테르 (TBME)에서의 재결정화로 추가로 정제하여, 베이지색 고체로서의 생성물을 수득하였다.

구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 2.71 (s, 3H), 7.32 (ddd, 2H),  
7.41-7.50 (m, 4H), 7.72 (d, 2H), 8.15 (d, 2H), 8.21 (d, 2H).

1. b. (F)-1-[9-(4-아세틸페닐)-6-(E)-9-페-2-카르보닐)카르바졸-3-일]부트-2-에-1-오

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1200 mL) 중 1-(4-카르바졸-9-일페닐)에타논 (30.0 g)에 티오펜카르보닐 클로라이드 (15.4 g) 및  $\text{AlCl}_3$  (28.4 g)을 0°C에서 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 크로토닐 클로라이드 (11.3 g) 및  $\text{AlCl}_3$  (15.5 g)을 0°C에서 추가로 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 냉수에 따르고, 조생성물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 2회 추출하였다. 합한 유기 층을  $\text{H}_2\text{O}$  및 염수로 세척하고,  $\text{MgSO}_4$  상으로 건조시키고, 농축시켜, 잔여물을 수득하고, 이를 고온의 에틸 아세테이트로 세척하여 정제하였다.

백색 고체로서 수득된 생성물의 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

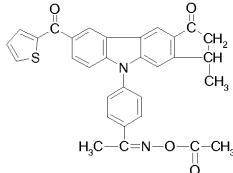
$\delta$  [ppm]: 2.06 (d, 3H), 2.73 (s, 3H), 7.13-7.17 (m, 2H), 7.24 (t, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.71-7.78 (m, 4H), 8.07 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.27 (d, 2H), 8.79 (s, 1H), 8.82 (s, 1H).

1.c. N-아세틸옥시-N-{3-[9-{4-(1-아세톡시이미노에틸)페닐}-6-(2-티오펜카르보닐)카르바졸-3-일]-1-메틸-3-옥수스프로필}아세トイ미드

[0579] 상기 화합물을, 실시예 1.b.에 따라 수득된 화합물 및 상응하는 시약을 사용하여 국제 특허 제WO2005-080337A1호에 개시되어 있는 절차와 유사한 절차로 합성하였다. 연한 황색의 고체로서 수득된 생성물의 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 1.36 (bd, 3H), 1.90-2.20 (bs, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.24 (bs, 1H), 3.59 (dd, 1H), 5.11 (bs, 1H), 7.24 (dd, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.75-7.79 (m, 2H), 8.02-8.10 (m, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.84 (s, 1H).

[0580]

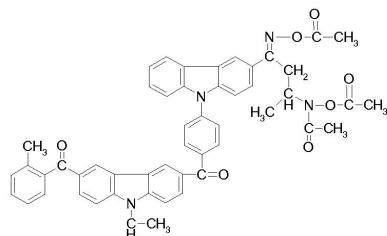


[0581] 실시예 2:

의 합성

[0582]

[0583] 상기 화합물을, 1-(4-카르바졸-9-일페닐)에타논 및 상응하는 시약을 사용하여 실시예 1 및 국제 특허 제WO2005-080337A1호에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.



[0584] 실시예 3:

의 합성

[0585] 3.a. [9-에틸-6-(2-메틸벤조일)카르바졸-3-일]-[4-플루오로페닐]메타논

[0586]  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) 중 N-에틸카르바졸 (8.0 g)에 4-플루오로벤조일 클로라이드 (6.5 g) 및  $\text{AlCl}_3$  (5.6 g)을  $0^\circ\text{C}$ 에서 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 2-톨루오일 클로라이드 (6.5 g) 및  $\text{AlCl}_3$  (6.0 g)을  $0^\circ\text{C}$ 에서 추가로 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 냉수에 따르고, 조 생성물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 2회 추출하였다. 합한 유기 층을  $\text{H}_2\text{O}$  및 염수로 세척하고,  $\text{MgSO}_4$  상으로 건조시키고, 농축시켜, 잔여물을 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계를 위해 사용하였다. 베이지색 고체로서 수득된 생성물의 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

[0587]  $\delta$  [ppm]: 1.52 (t, 3H), 2.35 (s, 3H), 4.46 (q, 2H), 7.20 (t, 2H), 7.27-7.46 (m, 4H), 7.50 (t, 2H), 7.86 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.07 (d, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.55 (s, 1H).

[0588] 3.b. (4-카르바졸-9-일페닐)-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)카르바졸-3-일]메타논

[0589] NMP (100 mL) 중 카르바졸 (13.7 g)에 실시예 3.a.에서 수득된 화합물 (17.8 g) 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (17.0 g)을 첨가하고, 혼합물을  $150^\circ\text{C}$ 에서 2일 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 냉수에 따르고, 이어서 이를 중성 pH가 되도록  $\text{HCl}$ 로 중화시켰다. 혼합물로부터 조 생성물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 2회 추출하였다. 합한 유기 층을  $\text{H}_2\text{O}$  및 염수로 세척하고,  $\text{MgSO}_4$  상으로 건조시키고, 농축시켜, 잔여물을 수득하고, 이를 에틸 아세테이트에서의 재결정화로 정제하였다.

[0590] 백색 고체로서 수득된 생성물의 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 1.53 (t, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.48 (q, 2H), 7.28-7.51 (m, 9H), 7.54-7.59 (m, 3H), 7.76 (d, 2H), 8.06-8.18 (m, 6H), 8.63 (s, 1H), 8.69 (s, 1H).

[0592] 3.c. (E)-1-(9-{4-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)카르바졸-3-카르보닐]페닐}카르바졸-3-일)부트-2-엔-1-온

[0593]  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) 중 실시예 3.b.에서 수득된 화합물 (13.9 g)에 크로토닐 클로라이드 (2.5 g) 및  $\text{AlCl}_3$  (9.6 g)을 0°C에서 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 빙수에 따르고, 조 생성물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 2회 추출하였다. 합한 유기 층을  $\text{H}_2\text{O}$  및 염수로 세척하고,  $\text{MgSO}_4$  상으로 건조시키고, 농축시켜, 잔여 물을 수득하고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0594] 베이지색 고체로서 수득된 생성물의 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 1.54 (t, 3H), 2.07 (d, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.48 (q, 2H), 7.15-7.18 (m, 2H), 7.28-7.59 (m, 10H), 7.75 (d, 2H), 8.06 (d, 1H), 8.10-8.18 (m, 4H), 8.24 (d, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.82 (s, 1H).

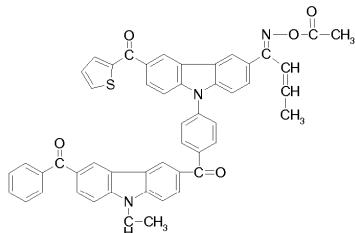
[0595]

[0596] 실시예 3의 화합물을, 실시예 3.c.의 화합물 및 상응하는 시약을 사용하여 국제 특허 제WO2005-080337A1호에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.

[0597] 연한 황색의 고체로서 수득된 생성물의 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 1.24 (d, 3H), 1.53 (t, 3H), 1.91 (bs, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.38 (m, 2H), 4.48 (q, 2H), 4.97 (bs, 1H), 7.26-7.60 (m, 10H), 7.75 (d, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.03-8.17 (m, 4H), 8.24 (d, 1H), 8.64 (s, 2H), 8.69 (s, 1H).

[0598]

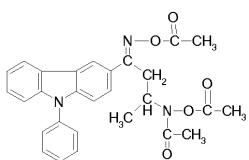


[0599]

#### 의 합성

[0600]

상기 화합물을, 상응하는 시약을 사용하여 실시예 3 및 국제 특허 제WO2005-080337A1호에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.

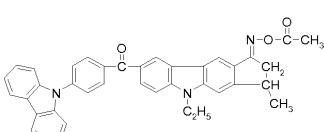


[0601]

#### 의 합성

[0602]

상기 화합물을, 상응하는 시약을 사용하여 실시예 3에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.

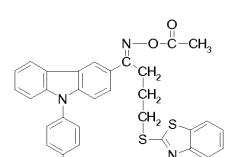


[0603]

#### 의 합성

[0604]

상기 화합물을, 상응하는 시약을 사용하여 국제 특허 제WO2005-080337A1호 및 동 제WO2006-018405A1호에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.



[0605]

#### 의 합성

[0606]

7.a. (4-카르바졸-9-일페닐)페닐메타논

[0607]

화합물 7.a.를, 4-플루오로아세토페논 대신에 4-플루오로벤조페논을 사용하여 실시예 1.a.에 기재된 바와 같이 합성하였다. 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 7.32 (t, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.51-7.57 (m, 4H), 7.64 (t, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 8.07 (d, 2H), 8.15 (d, 2H).

[0608]

[0609]

7.b. 1-[9-(4-벤조일페닐)-9H-카르바졸-3-일]-4-클로로부탄-1-온

[0610]

화합물 7.b.를, 염화알루미늄의 존재하에 7.a. 및 4-클로로부티릴 클로라이드를 사용하여 실시예 1.b.에 기재된 바와 같이 합성하였다. 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 2.32 (quint, 2H), 3.35 (t, 2H), 3.75 (t, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.50-7.59 (m, 5H), 7.66 (t, 1H), 7.73 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 8.09-8.14 (m, 3H), 8.23 (d, 1H), 8.83 (s, 1H).

[0611]

[0612]

7.c. 1-[9-(4-벤조일페닐)-9H-카르바졸-3-일]-4-(벤조티아졸-2-일술파닐)부탄-1-온

[0613]

화합물 7.c.를, 탄산칼륨의 존재하에 7.b. 및 2-머캅토벤조티아졸을 사용하여 실시예 1.a.에 기재된 바와 같이 합성하였다. 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 2.40 (quint, 2H), 3.37 (t, 2H), 3.55 (t, 2H), 7.34-7.42 (m, 2H), 7.46-7.59 (m, 6H), 7.64-7.75 (m, 4H), 7.81 (d, 1H), 7.92 (d, 2H), 8.08-8.13 (m, 3H), 8.18 (d, 1H), 8.79 (s, 1H).

[0614]

[0615]

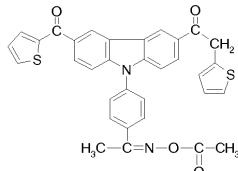
7.d. 1-[9-(4-벤조일페닐)-9H-카르바졸-3-일]-4-(벤조티아졸-2-일술파닐)부탄-1-온 옥сим 0-아세테이트

[0616]

실시예 1.c.의 절차에 따라, 캐톤 7.c.를 상응하는 옥сим 아세테이트 7.d.로 전환시켰다. 구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ )으로 확인하였다.

$\delta$  [ppm]: 2.24 (quint, 2H), 2.28 (s, 3H), 3.22 (t, 2H), 3.47 (t, 2H), 7.32-7.39 (m, 2H), 7.45-7.59 (m, 6H), 7.64-7.73 (m, 4H), 7.80 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.92 (d, 2H), 8.08 (d, 2H), 8.15 (d, 1H), 8.55 (s, 1H).

[0617]

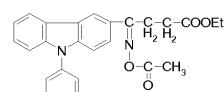


[0618]

실시예 8: 의 합성

[0619]

상기 화합물을, 상응하는 시약을 사용하여 실시예 7 및 국제 특허 제W02005-080337A1호에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.

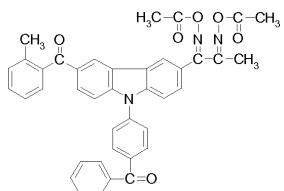


[0620]

실시예 9: 의 합성

[0621]

상기 화합물을, 상응하는 시약을 사용하여 실시예 6 및 실시예 7에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.



[0622] **실시예 10:** **의 합성**

[0623] 상기 화합물을, 상응하는 시약을 사용하여 실시예 4 및 일본 특허 제2005-54012A호에 개시되어 있는 절차에 따라 합성하였다.

[0624] **실시예 11: 폴리(벤질메타크릴레이트-co-메타크릴산)의 제조**

[0625] 벤질메타크릴레이트 24 g, 메타크릴산 6 g 및 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 0.525 g을 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트 (PGMEA) 90 mL에 용해시켰다. 생성된 반응 혼합물을 80°C의 예열된 오일 조에 넣었다. 질소 하에서 80°C에서 5시간 동안 교반한 후, 생성된 점성 용액을 실온으로 냉각시키고, 추가 경제 없이 사용하였다. 고체 함량은 약 25%였다.

[0626] **실시예 12: 감응성 시험**

[0627] 감응성 시험을 위해, 다음 성분들을 혼합하여 광경화성 조성물을 제조하였다.

200.0 중량부	벤질메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체 (벤질메타크릴레이트:메타크릴산 = 80:20 (중량 기준)) 상기 실시예에서 제조된 25% 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트 (PGMEA) 용액
50.0 중량부	유씨비 캐미칼스에 의해 제공된 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (DPHA)
0.1 중량부	광개시제
150.0 중량부	PGMEA

[0629] 모든 작업은 황색광 하에서 수행하였다. 권선 바를 구비한 전기 도포기를 사용하여, 조성물을 알루미늄 판에 도포하였다. 용매를 대류 오븐에서 100°C에서 2분 동안 가열 제거하였다. 건조 필름의 두께는 대략 2 μm였다. 광학 밀도가 상이한 21 단계 (스토우퍼 단계 웨지(Stouffer step wedge))의 표준화된 시험 네거티브 필름을 필름과 레지스트 사이에 약 100 μm의 공기 간극으로 배치하였다. 노출은 15 cm 거리에서 250W 초고압 수은 램프 (유시오(USHIO), USH-250BY)를 사용하여 수행하였다. 시험 네거티브 필름에 대해 광파워미터 (UV-35 검출기를 구비한 ORC UV 라이트 메저 모델(Light Measure Model) UV-M02)로 측정한 전체 노출량은 250 mJ/cm<sup>2</sup>였다. 노출 시킨 후, 분무형 현상기 (다끼자와 산교(Takizawa Sangyo) 제조의 AD-1200)를 사용하여 노출된 필름을 알칼리 용액 (요코하마 유시(Yokohama Yushi) 제조의 DL-A4의 5% 수용액)으로 28°C에서 100초 동안 현상하였다. 사용된 개시제 계의 감응성은 현상한 후 남아 있는 (즉, 중합체된) 단계의 가장 높은 번호를 표시함으로써 특성화하였다. 단계의 번호가 높을수록, 시험된 계의 감응성이 높은 것이다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

광개시제	단계의 가장 높은 번호
실시예 1	7

[0631] **실시예 13: 흑색 매트릭스 레지스트의 감응성 시험**

20.0 중량부	리갈(REGAL) 400R (캐보트(CABOT)에 의해 제공된 카본 블랙)
20.0 중량부	EFKA 4046 (시바에 의해 제공된 분산제)
93.3 중량부	PGMEA

[0633]

상기 성분들을 혼합하고, 이를 페인트(Paint) 컨디셔너 (스칸덱스(SKANDEX))를 사용하여 1.5시간 동안 분산시킴으로써 흑색 컬러 분산액을 제조하였다. 상기 실시예에 기재된 결합체 중합체 용액 (48.0 중량부)을 페인트 컨디셔너에 의해 분산액과 혼합하고, 추가의 DPHA (7.0 중량부, 유씨비 캐미칼스에 의해 제공된 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트) 및 PGMEA (46.7 중량부)를 첨가하였다. 시험하고자 하는 광개시제를 상기 레지스트 조성물에 첨가하였다. 이로써 제조된 흑색 매트릭스 레지스트를 스판 코터에 의해 유리 기재 상에 도포하였다. 코팅된 기재를 80°C에서 10분 동안 건조시켰다. 건조 필름의 두께는 대략 1.1  $\mu\text{m}$ 였다. 광학 밀도가 상이한 9 단계 (에이아 그레이 스케일(EIA GRAY SCALE), 에드먼드 사이언티픽(EDMUND SCIENTIFIC))의 표준화된 시험 네거티브 마스크를 레지스트 상에 놓았다. 노출은 15 cm 거리에서 250W 초고압 수은 램프 (유시오, USH-250BY)를 사용하여 수행하였다. 시험 네거티브 마스크에 대해 광파워미터 (UV-35를 구비한 ORC UV 라이트 메저 모델 UV-M02)로 측정된 전체 노출량은 300  $\text{mJ/cm}^2$ 였다. 노출시킨 후, 분무형 현상기 (다끼자와 산교 제조의 AD-1200)를 사용하여 노출된 필름을 알칼리 용액 (요꼬하마 유시 제조의 DL-A4의 5% 수용액)로 28°C에서 현상하였다. 광개시제의 감응성은 현상한 후 남아 있는 (즉, 중합체된) 단계의 가장 높은 번호를 표시함으로써 특성화하였다. 단계의 번호가 높을수록, 시험된 광개시제의 감응성이 높은 것이다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0634]

광개시제	단계의 가장 높은 번호
실시예 3	7
실시예 7	8