



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월28일  
(11) 등록번호 10-0799043  
(24) 등록일자 2008년01월22일

(51) Int. Cl.  
C07D 409/12 (2006.01) C07D 405/12 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-7023916  
(22) 출원일자 2005년12월12일  
심사청구일자 2007년05월28일  
번역문제출일자 2005년12월12일  
(65) 공개번호 10-2007-0044753  
(43) 공개일자 2007년04월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/014190  
국제출원일자 2005년08월03일  
(87) 국제공개번호 WO 2006/018973  
국제공개일자 2006년02월23일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00241370 2004년08월20일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
WO 2002/100903 A1  
WO 2004/050653 A1

(73) 특허권자  
가부시킴가이샤 아테카  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고  
(72) 발명자  
아쿠츠 미츠오  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 아사히덴카 고교 가부시킴가이샤 내  
사와모토 다이스케  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 아사히덴카 고교 가부시킴가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
윤동열

전체 청구항 수 : 총 9 항

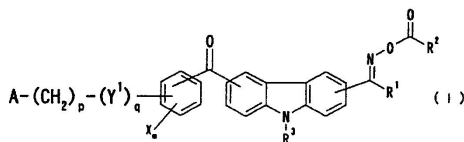
심사관 : 김경미

(54) 옥심 에스테르 화합물 및 이 화합물을 함유하는 광중합개시제

(57) 요약

본 발명의 옥심 에스테르 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며, 광중합 개시제로서 유용한 것이다. 본 발명의 옥심 에스테르 화합물을 유효 성분으로 하는 광중합 개시제는 고감도이며, 중합물을 착색하거나 중합물 및 장치 등을 오염할 우려가 없다.

[화학식 1]



(식 중, X는 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 R, OR, COR, SR, CONRR' 또는 CN을 나타내고, R 및 R'는 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 복소환기를 나타내고, 이들은 할로젠 원자 및/또는 복소환기로 치환되어 있어도 좋고, 이들 중, 알킬기 및 아랄킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋고, 또한 R 및 R'는 함께 고리를 형성하고 있어도 좋다. Y<sup>1</sup>는 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타내고, A는 복소환기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타내고, p는 0~5의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다.)

(72) 발명자

**코자키 야스노리**

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반  
35고 아사히텐카 교교 가부시키가이샤 내

**무라이 토시히코**

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반  
35고 아사히텐카 교교 가부시키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00148007 2005년05월20일 일본(JP)

JP-P-2005-00201128 2005년07월11일 일본(JP)

**특허청구의 범위**

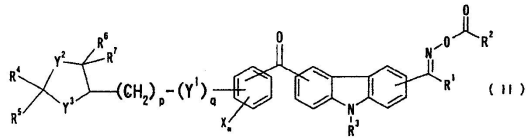
**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

하기 화학식 2로 표시되는 옥심 에스테르 화합물:

[화학식 2]



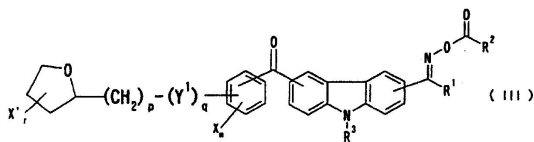
(식 중, X는 할로젠 원자 또는 탄소원자수 1~8의 알킬기를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 R, OR, COR, SR, CONRR' 또는 CN을 나타내며, R 및 R'는 탄소원자수 1~8의 알킬기, 탄소원자수 6~12의 아릴기, 탄소원자수 7~13의 아랄킬기 또는 5~7원 복소환기를 나타내고, 이들은 할로젠 원자 및/또는 5~7원 복소환기로 치환되어 있어도 좋으며, 이들 중, 알킬기 및 아랄킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋고, 또한 R 및 R'는 함께 고리를 형성하고 있어도 좋으며,

Y<sup>1</sup>은 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타내며, p는 0~5의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타내며, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소원자수 1~8의 알킬기를 나타내고, Y<sup>2</sup> 및 Y<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타낸다.)

**청구항 3**

하기 화학식 3으로 표시되는 옥심 에스테르 화합물:

[화학식 3]



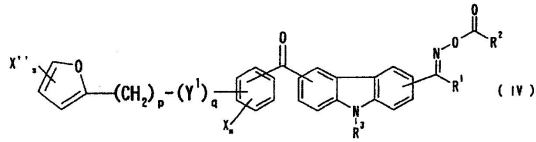
(식 중, X는 할로젠 원자 또는 탄소원자수 1~8의 알킬기를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 R, OR, COR, SR, CONRR' 또는 CN을 나타내며, R 및 R'는 탄소원자수 1~8의 알킬기, 탄소원자수 6~12의 아릴기, 탄소원자수 7~13의 아랄킬기 또는 5~7원 복소환기를 나타내고, 이들은 할로젠 원자 및/또는 5~7원 복소환기로 치환되어 있어도 좋으며, 이들 중, 알킬기 및 아랄킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋고, 또한 R 및 R'는 함께 고리를 형성하고 있어도 좋으며,

Y<sup>1</sup>은 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타내며, p는 0~5의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타내며, X'는 할로젠 원자 또는 탄소원자수 1~8의 알킬기를 나타내고, r는 0~4의 정수를 나타낸다.)

**청구항 4**

하기 화학식 4로 표시되는 옥심 에스테르 화합물:

[화학식 4]



(식 중, X는 할로젠 원자 또는 탄소원자수 1~8의 알킬기를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 R, OR, COR, SR, CONRR' 또는 CN을 나타내며, R 및 R'는 탄소원자수 1~8의 알킬기, 탄소원자수 6~12의 아릴기, 탄소원자수 7~13의 아랄킬기 또는 5~7원 복소환기를 나타내고, 이들은 할로젠 원자 및/또는 5~7원 복소환기로 치환되어 있어도 좋으며, 이들 중, 알킬기 및 아랄킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋고, 또한 R 및 R'는 함께 고리를 형성하고 있어도 좋으며,

Y<sup>1</sup>은 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타내며, p는 0~5의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타내며, X'는 할로젠 원자 또는 탄소원자수 1~8의 알킬기를 나타내고, s는 0~4의 정수를 나타낸다.)

**청구항 5**

제2항에 있어서, 상기 화학식 2 중의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>가 각각 탄소원자수 1~8의 알킬기이고, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 각각 수소원자이며, X가 탄소원자수 1~8의 알킬기이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> 및 Y<sup>3</sup>이 각각 산소원자이며, p가 1 또는 2이고, q가 1인 것을 특징으로 하는 옥심 에스테르 화합물.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 상기 화학식 3 중의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 X가 각각 탄소원자수 1~8의 알킬기이고, Y<sup>1</sup>이 산소원자이며, p가 1 또는 2이고, q가 1인 것을 특징으로 하는 옥심 에스테르 화합물.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 상기 화학식 4 중의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 X가 각각 탄소원자수 1~8의 알킬기이고, Y<sup>1</sup>이 산소원자이며, p가 1 또는 2이며, q가 1인 것을 특징으로 하는 옥심 에스테르 화합물.

**청구항 8**

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재의 옥심 에스테르 화합물을 유효 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 광중합 개시제.

**청구항 9**

에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물에, 제8항에 기재의 광중합 개시제를 함유시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

**청구항 10**

제9항에 기재의 감광성 조성물에, 또 색재를 포함해 이루어지는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 조성물.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 감광성 조성물에 사용되는 광중합 개시제로서 유용한 신규의 옥심 에스테르 화합물, 상기 화합물을 유효 성분으로 하는 광중합 개시제, 및 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물에 상기 광중합 개시제를 함유시켜 이루어지는 감광성 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 감광성 조성물은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물에 광중합 개시제를 추가한 것이며, 이 감광성

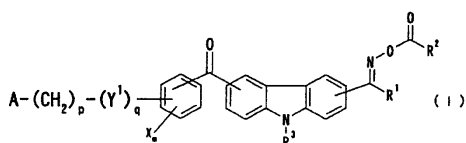
조성물에 405nm이나 365nm의 빛을 조사함으로써 중합 경화시킬 수 있기 때문에 광경화성 잉크, 감광성 인쇄판, 각종 포토레지스트 등에 사용되고 있다. 단과장의 광원에 감도를 가지는 감광성 조성물은 미세한 인쇄가 가능하기 때문에, 특히 365nm의 광원에 뛰어난 감도를 가지는 광중합 개시제가 요망되고 있다.

- <3> 이 감광성 조성물에 사용되는 광중합 개시제로서 하기 특허문헌 1에는 옥심 에스테르 유도체를 사용하는 것이 제안되고 있다. 또한 하기 특허문헌 2~4에도 옥심 에스테르 화합물이 기재되어 있다. 그러나 이들의 공지의 옥심 에스테르 화합물은 광중합 개시제로서 사용했을 경우, 노광 시의 빛에 의해 발생하는 분해물이 마스크에 부착하고, 그 결과, 인쇄(preinting) 시의 패턴형상 불량을 일으키고, 수율의 저하를 초래하고 있었다. 또한 이들의 옥심 에스테르 화합물은 분해 온도가 240℃ 이하이기 때문에 형상 처리 후의 통상 130~240℃에서 행해지는 열경화 공정에 있어서 광중합 개시제가 분해하는 것에 의해 수지의 물성을 저하시킬 염려가 있고, 경화 온도를 내려서 열경화 처리를 시간 행할 필요가 있었다. 열경화 처리는 고온에서 처리하는 쪽이 처리 시간을 단축할 수 있는데, 수지 물성에 의해 저하하므로 내열성이 높은 광중합 개시제가 필요하다. 그 때문에 얻어진 중합물을 착색하거나 개시제의 분해물이 휘산하여 중합물이나 장치 등을 오염하거나 하지 않는 분해 온도가 240℃ 이상의 광중합 개시제가 요망되고 있었다.
- <4> 또한 하기 특허문헌 5~8에는 보다 높은 반응성을 가지는 0-아실옥심 광중합 개시제가 제안되고 있다. 그러나 이들의 0-아실옥심 광중합 개시제도 감도의 관점에서 아직 만족할 만한 것은 아니며, 보다 감도에 뛰어난 것이 요망되고 있다. 또한 하기 특허문헌 7에는 카르바졸릴(carbazoly) 구조를 가지는 0-아실옥심 화합물이 기재되어 있지만, 감도, 해상도, 내알칼리성의 점에서 만족할 수 있는 것은 아니었다.
- <5> 특허문헌 1: 미국특허 3558309호 명세서
- <6> 특허문헌 2: 미국특허 4255513호 명세서
- <7> 특허문헌 3: 미국특허 4590145호 명세서
- <8> 특허문헌 4: 미국특허 4202697호 명세서
- <9> 특허문헌 5: 일본국 공개특허 2000-80068호 명세서
- <10> 특허문헌 6: 일본국 공개특허 2001-233842호 명세서
- <11> 특허문헌 7: 국제공개 제02/100903호 팜플렛
- <12> 특허문헌 8: 국제공개 제2004/050653호 팜플렛

**발명의 상세한 설명**

- <13> <발명이 해결하고자 하는 과제>
- <14> 해결하고자 하는 문제점은 상술한 바와 같이 얻어지는 중합물을 착색하거나 중합물이나 장치 등을 오염하거나 하는 것이 없으면서 또한 감도에 뛰어난 광중합 개시제가 지금까지 없었다 라는 것이다.
- <15> 따라서 본 발명의 목적은 고감도이며, 중합물을 착색하거나 중합물 및 장치 등을 오염하거나 하는 우려가 없는 광중합 개시제를 제공하는 것에 있다.
- <16> <과제를 해결하기 위한 수단>
- <17> 본 발명은 하기 화학식 1에서 나타내는 옥심 에스테르 화합물, 상세하게는 후술하는 화학식 2~4의 어느 하나로 표시되는 옥심 에스테르 화합물, 및 상기 화합물을 유효 성분으로 하는 광중합 개시제를 제공함으로써 상기 목적을 달성한 것이다.

**화학식 1**



- <18>
- <19> (식 중, X는 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 R, OR, COR, SR, CONRR' 또

는 CN을 나타내고, R 및 R'는 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 복소환기를 나타내고, 이들은 할로젠 원자 및/또는 복소환기로 치환되어 있어도 좋고, 이들 중, 알킬기 및 아랄킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋고, 또한 R 및 R'는 함께 고리를 형성하고 있어도 좋다. Y<sup>1</sup>는 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타내고, A는 복소환기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타내고, p는 0~5의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다.)

<20> 또한 본 발명은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물에, 상기 광중합 개시제를 함유시켜서 이루어지는 감광성 조성물, 및 상기 감광성 조성물에 또 색재를 함유시켜서 이루어지는 착색 감광성 조성물을 제공하는 것이다.

<21> 이하, 본 발명의 옥심 에스테르 화합물 및 상기 화합물을 유효 성분으로 하는 광중합 개시제에 대해서 설명한다.

<22> 상기 화학식 1 중, R 및 R'로 나타내는 알킬기로서는 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제2부틸, 제3부틸, 아밀, 이소아밀, 제3아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, 제3옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 비닐, 아릴, 부테닐, 에티닐, 프로피닐, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 프로피록시에틸, 메톡시프로필, 모노플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 2-(벤조옥사졸-2'-일)에테닐 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄소원자수 1~8의 알킬기가 바람직하다. R 및 R'로 나타내는 아릴기로서는 예를 페닐, 트릴, 크실릴, 에틸페닐, 클로로페닐, 나프틸, 안트릴(anthryl), 페난트레닐(phenanthrenyl) 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄소원자수 6~12의 아릴기가 바람직하다. R 및 R'로 표시되는 아랄킬기로서는 예를 벤질, 클로로벤질, α-메틸벤질, α, α-디메틸벤질, 페닐에틸, 페닐에테닐 등의 탄소원자수 7~13의 아랄킬기를 바람직하게 들 수 있다. R 및 R'로 나타내는 복소환기로서는 예를 들면, 피리딜, 피리미딜, 푸릴(furyl), 티오페닐 등의 5-7원 복소환기를 바람직하게 들 수 있다. 또한 R 및 R'가 함께 되어 형성할 수 있는 고리(環)로서는 예를 들면 피페리딘 고리, 모르폴린 고리 등의 5-7원 고리를 바람직하게 들 수 있다.

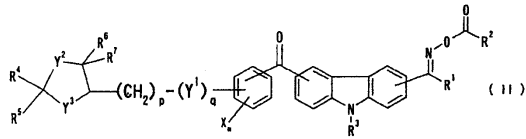
<23> 또한 R 및 R'을 치한해도 좋은 할로젠 원자로서는 상기의 알킬기의 예시에서도 명백한 바와 같이 불소를 들 수 있는 외에, 염소, 브롬, 요오드도 들 수 있다. 또한 R 및 R'를 치한해도 좋은 복소환기로서는 예를 들면, 피리딜, 피리미딜, 푸릴, 벤조옥사졸-2-일, 테트라히드로피라닐, 피롤리딜(pyrrolidyl), 이미다졸리딜, 피라졸리딜(pyrazolidyl), 티아졸리딜(thiazolidyl), 이소티아졸리딜(isothiazolidyl), 옥사졸리딜(oxazolidyl), 이소옥사졸리딜(isooxazolidyl), 피페리딜(piperidyl), 피페라딜(piperadyl), 모르폴리닐 등의 5-7원 복소환기를 들 수 있다.

<24> X로 나타내는 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 또한 X로 나타내는 알킬기도, R 및 R'과 마찬가지로, 할로젠 원자 및/또는 복소환기로 치환되어 있어도 좋고, 알킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋다. X로 나타내는 알킬기로서는 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제2부틸, 제3부틸, 아밀, 이소아밀, 제3아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, 제3옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 비닐, 아릴, 부테닐, 에티닐, 프로피닐, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 프로피록시에틸, 메톡시에톡시에틸, 에톡시에톡시에틸, 프로피록시에톡시에틸, 메톡시프로필, 모노플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 2-(벤조옥사졸-2'-일)에테닐 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄소원자수 1~8의 알킬기가 바람직하다.

<25> A로 나타내는 복소환기로서 예를 들면 1,3-디옥솔란(dioxolan)기, 2-테트라히드로푸릴(tetrahydrofuryl)기, 2-푸릴기 등을 들 수 있고, 이들의 복소환기는 할로젠원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 좋고, 할로젠원자 또는 알킬기로 치환된 복소환기로서는 예를 들면, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란기, 2-클로로-2-메틸-1,3-디옥솔란기를 들 수 있다. A로 나타내는 복소환기는 이들 중에서도 할로젠원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 1,3-디옥솔란기, 2-테트라히드로푸릴기 또는 2-푸릴기인 것이 바람직하고, 특히 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란기 또는 치환되어 있지 않은 2-테트라히드로푸릴기 혹은 2-푸릴기인 것이 비용 및 과장의 점에서 뛰어나 있기 때문에 바람직하다.

<26> 본 발명의 옥심 에스테르 화합물로서는 하기 화학식 2~4 중 어느 하나로 표시되는 것을 들 수 있다. 상기 화학식 1에 있어서 A로 나타내는 복소환기가 하기 화학식 2에서는 할로젠원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 1,3-디옥솔란기, 또는 상기 1,3-디옥솔란기의 디옥솔란 골격에 포함되는 산소원자의 1개 또는 2개가 유황원자 또는 셀렌원자로 치환된 것이며, 하기 화학식 3에서는 할로젠원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 2-테트라히드로푸릴기이며, 하기 화학식 4에서는 할로젠원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 2-푸릴기이다.

화학식 2

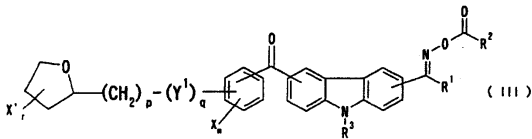


<27>

<28>

(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X$ ,  $Y^1$ ,  $m$ ,  $p$  및  $q$ 는 상기 화학식(1)과 동일하며,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠원자 또는 알킬기를 나타내고,  $Y^2$  및  $Y^3$ 는 각각 독립적으로 산소원자, 유황원자 또는 셀렌원자를 나타낸다.)

화학식 3

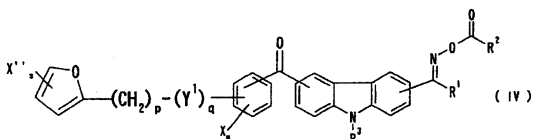


<29>

<30>

(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X$ ,  $Y^1$ ,  $m$ ,  $p$  및  $q$ 는 상기 화학식 1과 동일하며,  $X'$ 는 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고,  $r$ 는 0~4의 정수를 나타낸다.)

화학식 4



<31>

<32>

(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X$ ,  $Y^1$ ,  $m$ ,  $p$  및  $q$ 는 상기 화학식 1과 동일하며,  $X''$ 는 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고,  $s$ 는 0~4의 정수를 나타낸다.)

<33>

상기 화학식 2~4에 있어서  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $X'$  및  $X''$ 로 나타내는 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 또한 상기 화학식 2~4에 있어서,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $X'$  및  $X''$ 로 나타내는 알킬기는 R 및 R'과 마찬가지로, 할로젠 원자 및/또는 복소환기로 치환되어 있어도 좋고, 알킬기의 알킬렌 부분은 불포화 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합에 의해 중단되어 있어도 좋고, 구체에 및 바람직한 예로서는 R 및 R'로 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

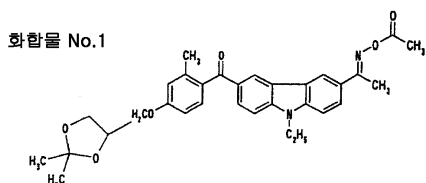
<34>

또한 상기 화학식 1~4에 있어서,  $R^1$ 은 알킬기, 특히 메틸기가 바람직하고;  $R^2$ 는 알킬기, 특히 메틸기가 바람직하고;  $R^3$ 는 알킬기, 특히 에틸기가 바람직하고,  $X$ 는 알킬기, 특히 메틸기가 바람직하고;  $Y^1$ 는 산소원자가 바람직하고;  $p$ 는 1 또는 2가 바람직하고;  $q$ 는 1이 바람직하고;  $m$ 는 1이 바람직하다.

<35>

따라서 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 핵심 에스테르 화합물의 바람직한 구체예로서는 이하의 화합물 No. 1~No.20의 화합물을 들 수 있다. 단 본 발명은 이하의 화합물에 의해 하등 제한을 받는 것은 아니다.

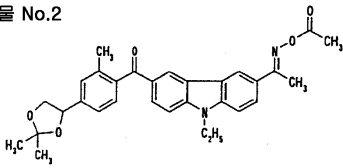
화학식 5



<36>

화학식 6

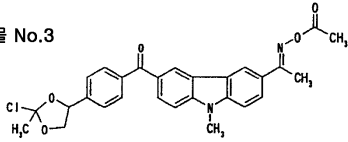
화합물 No.2



<37>

화학식 7

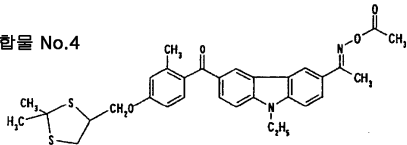
화합물 No.3



<38>

화학식 8

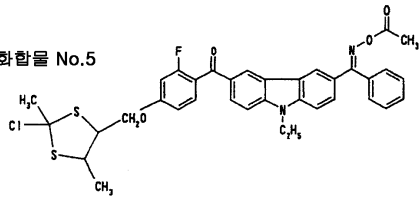
화합물 No.4



<39>

화학식 9

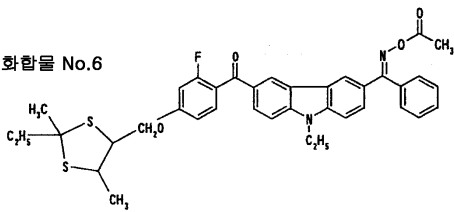
화합물 No.5



<40>

화학식 10

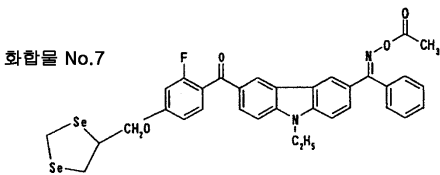
화합물 No.6



<41>

화학식 11

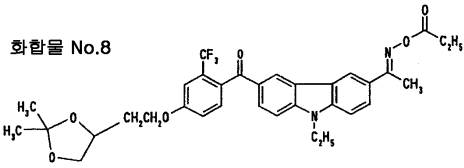
화합물 No.7



<42>

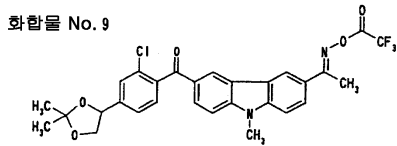


화학식 12



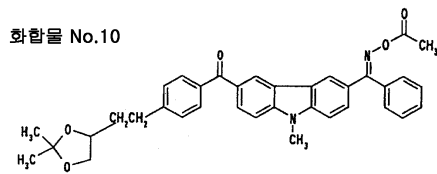
<43>

화학식 13



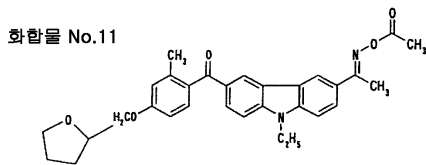
<44>

화학식 14



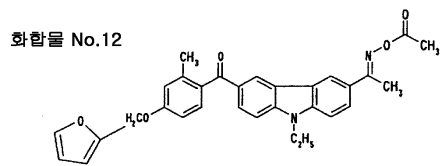
<45>

화학식 15



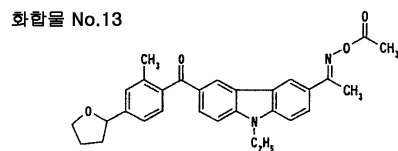
<46>

화학식 16



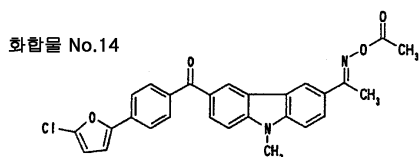
<47>

화학식 17



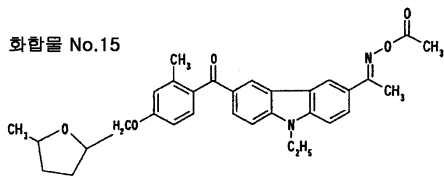
<48>

화학식 18



<49>

화학식 19

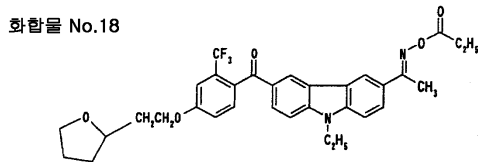


<50>

<51> 삭제

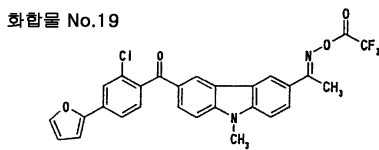
<52> 삭제

화학식 22



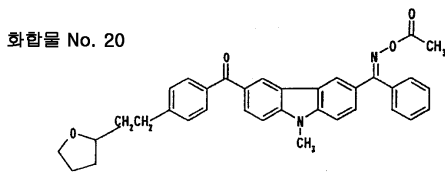
<53>

화학식 23



<54>

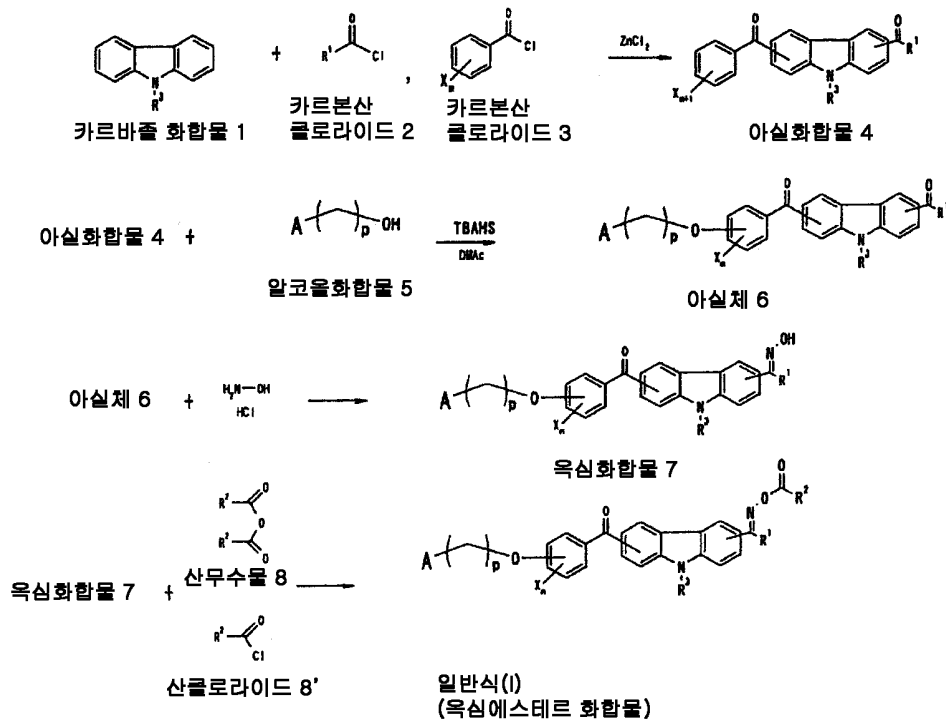
화학식 24



<55>

<56> 상기 화학식 1에서 나타내는 본 발명의 옥심 에스테르 화합물의 합성 방법은 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, Y<sup>1</sup>이 산소원자이며 q가 1인 것은 하기 [화학식 25]의 반응식에 따라서 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 우선 카르바졸 화합물 1과 카르본산 클로라이드 2 및 X의 1개가 할로겐 원자인 카르본산 클로라이드 3을 동시 또는 순차적으로 염화아연의 존재하에 반응시켜서 아실 화합물 4를 얻는다. 다음으로 아실 화합물 4와 알코올 화합물 5를 테트라부틸암모늄하이드로젠설페이트의 존재하에 반응시켜서 아실체 6를 얻는다. 알코올 화합물 5는 아실화 반응을 행하기 전에 카르본산 클로라이드 3에 부가시켜도 좋다. 다음으로 아실체 6과 염산 히드록실아민 과를 반응시켜서 옥심 화합물 7을 얻는다. 다음으로 옥심 화합물 7과 산무수물 8 혹은 산클로라이드 8'를 반응시켜서 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 옥심 에스테르 화합물을 얻는다. 또한 Y<sup>1</sup>이 유황원자 또는 셀렌원자인 것, 및 q가 0인 것도 상기의 방법에 준해서 제조할 수 있다.

화학식 25



<57>

<58> 본 발명이 옥심 에스테르 화합물은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물의 광중합 개시제로서 유용하다.

<59> 다음으로 본 발명의 감광성 조성물에 대해서 설명하다.

<60> 본 발명의 감광성 조성물은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물에 상술의 본 발명의 옥심 에스테르 화합물을 유효 성분으로 하는 광중합 개시제를 함유시켜서 이루어지는 것이다.

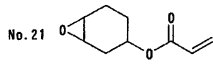
<61> 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물로서 종래 감광성 조성물에 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 즉 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물로서는 예를 들면 (메타)아크릴산, 크로톤산 (crotonic acid),  $\alpha$ -크롤아크릴산, 계피산, 소르빈산 등의 불포화 모노카르본산류; 말레인산, 무수말레인산, 푸말산, 이타콘산, 무수이타콘산, 시트라콘산, 무수시트라콘산, 메사콘산 등의 불포화 디카르본산 또는 그 무수물류, 트리멜리트산(trimellitic acid), 피로멜리트산(pyromellitic acid), 2,2'-3,3'-벤조페논테트라카르본산, 3,3'-4,4'-벤조페논테트라카르본산 등의 3가 이상의 불포화 다가 카르본산 또는 그 무수물류; 숙신산모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸(acryloyloxyethyl)], 프탈산모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등의 2가 이상의 다가카르본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르류;  $\omega$ -카르복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트(carboxypolycaprolactone mono(metha)acrylate) 등의 양단말에 카르복시기와 수산기를 가지는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트류 등의 불포화-염기산; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 클로로스티렌, 메톡시스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔, 비닐벤질메틸에테르, 비닐벤질글루시딜에테르 등의 방향족 비닐 화합물; 인텐, 1-메틸인텐 등의 인텐류; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 제2부틸(메타)아크릴레이트, 제3부틸(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸릴(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 폴리(에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 프로필옥시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 폴리(프로필옥시)프로필(메타)아크릴레이트, 비닐(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 트리스(2-아크릴로일)에틸이소시아누레이트

(isocyanurate), 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트(pentaerythritolpenta(meta)acrylate), 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등의(다가)알코올을  $\alpha, \beta$ -불포화카르본산으로 에스테르화하여 이루어지는 화합물; 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르본산 아미노알킬에스테르류; 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르본산 글리시딜에스테르류; 초산비닐, 프로피온산비닐, 낙산비닐(butyric acid vinyl), 안식향산비닐 등의 카르본산 비닐에스테르류; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 아릴글리시딜에테르, 이소부틸비닐에테르 등의 불포화 에테르류; (메타)아크릴로니트릴,  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴 등의 시안화 비닐 화합물; (메타)아크릴아미드,  $\alpha$ -클로로아크릴아미드, N-2-히드록시에틸(메타)아크릴아미드 등의 불포화 아미드류; 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 불포화 이미드류; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 지방족 공역(共役) 디엔류; 폴리스티렌, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메타)아크릴레이트, 폴리실록산 등의 중합체 분자쇄의 말단에 모노(메타)아크릴로일기를 가지는 마크로모노머류; N-비닐피롤리돈, 비닐클로라이드(vinyl chloride), 비닐리덴클로라이드, 디비닐숙시네이트(divinyl succinate), 디아릴프탈레이트, 트리아릴포스페이트, 트리아릴이소시아누레이드 등을 들 수 있다. 이들의 중합성 화합물은 단독 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있고, 또한 사전에 (공)중합해서 (공)중합체로서 사용해도 좋다.

- <62> 이들 중에서도 스티렌, 메틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트에, 본 발명의 옥심 에스테르 화합물을 유효 성분으로 하는 광중합 개시제는 효과적이다.
- <63> 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, 광중합 개시제의 첨가량은 특히 한정되지 않지만, 본 발명의 옥심 에스테르 화합물의 첨가량은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물 100질량부에 대하여 바람직하게는 1~50질량부, 보다 바람직하게는 5~30질량부이다.
- <64> 본 발명의 감광성 조성물은 또한 색재(色材)를 함유시켜서 착색 감광성 조성물로 해도 좋다. 상기 색재로서는 염료, 안료, 천연색소 등을 들 수 있다. 이들의 색재는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 얻을 수 있다.
- <65> 상기 안료로서는 피그먼트 레드 1, 2, 3, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48, 49, 88, 90, 97, 112, 119, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 169, 170, 171, 177, 179, 180, 184, 185, 192, 200, 202, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 254; 피그먼트 오렌지 13, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 71; 피그먼트 옐로우 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 20, 24, 55, 60, 73, 81, 83, 86, 93, 95, 97, 98, 100, 109, 110, 113, 114, 117, 120, 125, 126, 127, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 166, 168, 175, 180, 185; 피그먼트 그린 7, 10, 36; 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 22, 24, 56, 60, 61, 62, 64; 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23, 27, 29, 30, 32, 37, 40, 50; 카본블랙, 피그먼트 블랙 7, 티탄블랙; 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 아연화, 황산연, 황색연, 아연황, 철단(colcothar; 적색산화철(III)), 미로리 블루, 카드뮴적(赤), 군청, 감청, 산화크롬녹(綠), 코발트녹, 코발트청, 합성철흑, 엄버, 실리카, 알루미늄, 탈크 등의 무기안료를 들 수 있다.
- <66> 착색 감광성 조성물로 할 경우의 상기 색재의 첨가량은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.1~50질량부, 보다 바람직하게는 0.5~20질량부이다.
- <67> 본 발명에 있어서는 산가를 조정해 본 발명의 감광성 조성물의 현상성을 개량하기 위해 단관능 또는 다관능 에폭시 화합물을 사용할 수 있다. 본 발명의 감광성 조성물은 고형분의 산가가 60~120mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하고, 단관능 또는 다관능 에폭시 화합물의 사용량은 상기 산가를 채우게끔 선택하는 것이 바람직하다.
- <68> 상기 단관능 에폭시 화합물로서는 글리시딜메타크릴레이트, 메틸글리시딜에테르, 에틸글리시딜에테르, 프로필글리시딜에테르, 이소프로필글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 이소부틸글리시딜에테르, t-부틸글리시딜에테르, 펜틸글리시딜에테르, 헥실글리시딜에테르, 헵틸글리시딜에테르, 옥틸글리시딜에테르, 노닐글리시딜에테르, 데실글리시딜에테르, 운데실글리시딜에테르, 도데실글리시딜에테르, 트리데실글리시딜에테르, 테트라데실글리시딜에테르, 펜타데실글리시딜에테르, 헥사데실글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 아릴글리시딜에테르, 프로파길(propargyl)글리시딜에테르, p-메톡시에틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, p-메톡시글리시딜에테르, p-부틸페닐글리시딜에테르, 크레질(cresyl)글리시딜에테르, 2-메틸크레질글리시딜에테르, 4-노닐페닐글리시딜에테르, 벤질글리시딜에테르, p-쿠밀페닐글리시딜에테르, 트리틸글리시딜에테르, 2,3-에폭시프로필메타크릴레이트, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유(flaxseed oil), 글리시딜

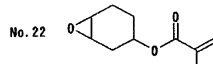
부틸레이트, 비닐시클로헥산모노옥시드, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 스티렌옥시드, 피넨옥시드(pinene oxide), 메틸스티렌옥시드, 시클로헥센옥시드, 프로필렌옥시드, 하기 화합물 No.21, NO.22 등을 들 수 있다.

**화학식 26**



<69>

**화학식 27**



<70>

<71>

상기 다관능 에폭시 화합물로서는 비스페놀형 에폭시 화합물 및 글리시딜에테르류로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하면, 특성이 한층 양호한 알칼리 현상형 수지 조성물 또는 착색 알칼리 현상형 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 상기 비스페놀형 에폭시 화합물로서는 예를 들면, 비스페놀 A 글리시딜에테르, 비스페놀 F 글리시딜에테르, 비스페놀 Z 글리시딜에테르 등의 알킬리덴 비스페놀 폴리글리시딜에테르형 에폭시 수지, 수첨(水添) 비스페놀형 에폭시 화합물 등의 비스페놀형 에폭시 화합물을 사용할 수 있다. 상기 글리시딜에테르류로서는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜에테르, 1,8-옥탄디올 디글리시딜에테르, 1,10-데칸디올 디글리시딜에테르, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 테트라에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 헥사에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 1,4-시클로헥산디메타놀 디글리시딜에테르, 1,1,1-트리(글리시딜옥시메틸)프로판, 1,1,1-트리(글리시딜옥시메틸)에탄, 1,1,1-트리(글리시딜옥시메틸)메탄, 1,1,1,1-테트라(글리시딜옥시메틸)메탄을 들 수 있다.

<72>

그 외, 페놀 노볼락형 에폭시 화합물, 비페놀 노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸 노볼락형 에폭시 화합물, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 화합물 등의 노볼락형 에폭시 화합물; 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복시레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복시레이트, 1-에폭시에틸-3,4-에폭시시클로헥산 등의 지환식 에폭시 화합물; 프탈산 디글리시딜에스테르, 테트라히드로프탈산 디글리시딜에스테르, 다이머산(dimer acid) 글리시딜에스테르 등의 글리시딜에스테르류; 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜 P-아미노페놀, N,N-디글리시딜아니린 등의 글리시딜아민류; 1,3-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(dimethyl hydantoin), 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환식 에폭시 화합물; 디시클로펜타디엔디옥시드 등의 디옥시드 화합물; 나프탈렌형 에폭시 화합물, 트리페닐메탄형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물 등도 사용할 수 있다.

<73>

또한 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물과 함께 다른 유기중합체를 사용함으로써 경화물의 특성을 개선하는 것도 가능하다. 상기 유기중합체로서는 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체, 폴리(메타)아크릴산, 스티렌-(메타)아크릴산 공중합체, (메타)아크릴산-메틸메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-염화비닐공중합체, 에틸렌-비닐공중합체, 폴리염화비닐 수지, ABS 수지, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 12, 우레탄 수지, 폴리카보네이트폴리비닐부티랄, 셀룰로오스에스테르, 폴리아크릴아미드, 포화폴리에스테르, 페놀 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리아믹산 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 폴리스티렌, (메타)아크릴산-메틸메타크릴레이트 공중합체, 에폭시 수지가 바람직하다. 다른 유기중합체를 사용할 경우, 그 사용량은 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물 100질량부에 대해서 바람직하게는 10~500질량부이다.

<74>

본 발명의 감광성 조성물에는 나아가 불포화 결합을 가지는 모노머, 연쇄이동제, 계면활성제 등을 병용할 수 있다.

<75>

상기 불포화 결합을 가지는 모노머로서는 아크릴산-2-히드록시에틸, 아크릴산-2-히드록시프로필, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 N-옥틸, 아크릴산 이소옥틸, 아크릴산이소노닐, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 메톡시에틸, 아크릴산 디메틸아미노에틸, 아크릴산 아연, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 메타크릴산-2-히드록시에틸, 메타크릴산-2-히드록시프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산터셔리부틸, 메타크릴산시클로헥실, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르(메

타)아크릴레이트, 비스페놀 F 디글리시딜에테르(메타)아크릴레이트, 비스페놀 Z 디글리시딜에테르(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

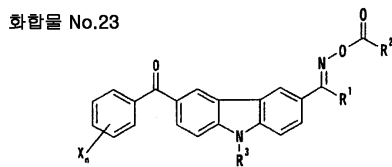
<76> 상기 연쇄 이동제로서는 티오글리콜산, 티오사과산, 티오살리실산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토낙산, N-(2-메르캅토프로피오닐)글리신, 2-메르캅토니코틴산, 3-[N-(2-메르캅토에틸)카르바모일]프로피온산, 3-[N-(2-메르캅토에틸)아미노]프로피온산, N-(3-메르캅토프로피오닐)알라닌, 2-메르캅토에탄설펜산, 3-메르캅토프로판설펜산, 4-메르캅토후탄설펜산, 도데실(4-메틸티오)페닐에테르, 2-메르캅토에타놀, 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 1-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토-2-부탄올, 메르캅토펜올, 2-메르캅토에틸아민, 2-메르캅토아미다졸, 2-메르캅토-3-피리디놀, 2-메르캅토벤조티아졸, 메르캅토초산, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) 등의 메르캅토 화합물, 상기 메르캅토 화합물을 산화하여 얻어지는 디설피드 화합물, 요오드초산, 요오드프로피온산, 2-요오드에타놀, 2-요오드에탄설펜산, 3-요오드프로판설펜산 등의 요오드화 알킬 화합물을 들 수 있다.

<77> 상기 계면활성제로서는 퍼플루오로알킬인산에스테르, 퍼플루오로알킬카르본산염 등의 불소 계면활성제, 고급 지방산 알칼리염, 알킬설펜산염, 알킬황산염 등의 아ни온계 계면활성제, 고급 아민할로겐산염, 제4급 암모늄염 등의 카티온계 계면활성제, 폴리에틸렌글리콜알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜지방산에스테르, 소르비탄지방산에스테르, 지방산모노글리세리드 등의 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 계면활성제를 이용할 수 있고, 이들은 조합시켜서 사용해도 좋다.

<78> 또한 본 발명의 광중합 조성물에는 광중합 개시제로서 본 발명의 옥심 에스테르 화합물의 외에, 필요에 따라서 다른 광중합 개시제를 병용하는 것도 가능하며, 그 외의 광중합 개시제를 병용함으로써 현저한 상승 효과를 가지는 경우도 있다.

<79> 본 발명의 옥심 에스테르 화합물과 병용할 수 있는 광중합 개시제로서는 종래 이미 알려진 화합물을 사용하는 것이 가능하며, 예를 들면, 벤조페논, 페닐비페닐케톤, 1-히드록시-1-벤조일시클로헥산, 벤조인, 벤질디메틸케탈, 1-벤질-1-디메틸아미노-1-(4'-모르폴린리노벤조일)프로판, 2-모르폴린-2-(4'-메틸메르캅토)벤조일프로판, 티오크산톤, 1-크롤-4-프로폭시티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 디에틸티옥산톤, 에틸안트라퀴논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설피드, 벤조인부틸에테르, 2-히드록시-2-벤조일프로판, 2-히드록시-2-(4'-이소프로필)벤조일프로판, 4-부틸벤조일트리클로로메탄, 4-페녹시벤조일디클로로메탄, 벤조일개미산메틸, 1,7-비스(9'-아크리디닐(acridinyl))헵탄, 9-n-부틸-3,6-비스(2'-모르폴리노이소부틸로일)카르바졸, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4, 6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-나프틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,5,4'5'-테트라페닐-1-2'-비이미다졸, 4,4'-아조비스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile), 트리페닐포스핀, 캄파퀴논(camphorquinone), N-1717(아사이덴카고쿄(주)사 제품), 과산화벤조인, 하기 화합물 No.23, No.24 등을 들 수 있고, 이들의 광중합 개시제는 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 이들의 다른 광중합 개시제를 사용할 경우, 그 사용량은 바람직하게는 본 발명의 옥심 에스테르 화합물의 사용량과 동량 이하로 한다.

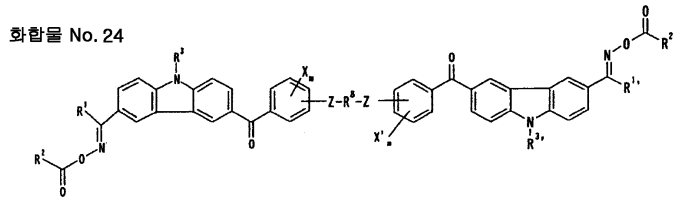
**화학식 28**



<80>

<81> (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 X는 상기 화학식 1과 동일하며, n은 0~5이다.)

화학식 29



<82>

<83> (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X 및 m은 상기 화학식 1과 동일하며, R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3'</sup> 및 X'는 각각 상기 화학식 1에 있어서의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 X와 동일한 것을 나타내고, R<sup>8</sup>는 디올잔기 또는 디티올잔기를 나타내고, Z는 산소원자 또는 유황 원자를 나타낸다.)

<84> 또한 본 발명의 감광성 조성물은 필요에 따라서 p-아니솔, 하이드로퀴논, 필로카테콜, 제3부틸카테콜, 페노티아진(phenothiazine) 등의 열중합 억제제; 가소제; 접착 촉진제; 충전제; 소포제; 레베링제; 표면조정제; 산화방지제; 자외선흡수제; 분산조제; 응집방지제; 촉매; 효과 촉진제; 증감제; 가교제 등의 관용의 첨가물을 첨가할 수 있다.

<85> 본 발명의 감광성 조성물에 있어서 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물 및 본 발명의 옥심 에스테르 화합물 이외의 임의 성분(단, 상기의 다른 광중합 개시제 및 색재 및 후술의 용매는 제외함)의 사용량은 그 사용 목적에 따라서 적절하게 선택되며 특히 제한되지 않지만, 바람직하게는 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 상기 중합성 화합물 100질량부에 대해서 합계로 50질량부 이하로 한다.

<86> 본 발명의 감광성 조성물에는 통상 필요에 따라서 상기 각 성분(본 발명의 옥심 에스테르 화합물 및 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 중합성 화합물 등)을 용해 또는 분산할 수 있는 용매, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤, 디에틸케톤, 아세톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용매; 초산메틸, 초산에틸, 초산-n-프로필, 초산이소프로필, 초산 n-부틸 등의 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜모노메틸에테르(메틸셀로솔브), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(에틸셀로솔브), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 셀로솔브계 용매; 메타놀, 에타놀, 이소 또는 n-프로판올, 이소 또는 n-부탄올, 아밀알코올 등의 알코올계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 BTX계 용매; 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 지방족탄화수소계 용매; 테레빈유(turpentine oil), D-리모넨, 피넨 등의 테르펜계 탄화수소유; 미네랄 스피릿, 스와졸(swazol) #310(코스모마스야마세키유(주)), 솔베소(SOLVESSO) #100(엑센케미칼(주)) 등의 팔라핀계 용매; 4염화 탄소, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 염화메틸렌 등의 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매; 클로로벤젠 등의 할로젠화 방향족 탄화수소계 용매; 카르비톨(carbitol)계 용매, 아닐린, 트리에틸아민, 피리딘, 초산, 아세토니트릴, 이황화탄소, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있고, 그 중에서도 케톤류 혹은 셀로솔브계 용매가 바람직하다. 이들의 용매는 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매로서 사용할 수가 있다.

<87> 본 발명의 감광성 조성물을 스핀코터, 롤코터, 바코터, 다이코터, 커트코터, 각종의 인쇄, 침지 등의 공지의 수단으로 소다유리, 석영유리, 반도체기판, 금속, 종이, 플라스틱 등의 지지(支持) 기체상에 적용할 수 있다. 또한 일단 필름 등의 지지 기체상에 처리한 후, 다른 지지 기체상에 전사할 수 있고, 그 적용 방법에 제한은 없다.

<88> 본 발명의 감광성 조성물은 광경화성 도료, 광경화성 잉크, 광경화성 접착제, 인쇄판, 인쇄배선판용 포토레지스트, 프린트기판, 혹은 컬러 텔레비전, PC모니터, 휴대정보단말, 디지털카메라 등의 컬러 표시의 액정표시 소자 등의 각종의 용도로 사용할 수 있고, 그 용도에 특히 제한은 없다.

<89> 또한 본 발명의 옥심 에스테르 화합물을 함유하는 감광성 조성물을 경화시킬 때에 사용되는 활성광의 광원으로서는 파장 300~450nm의 빛을 발광하는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 초고압수은, 수은증기아크, 카본아크, 퀴세논아크 등을 사용할 수 있다.

<90> 실시예

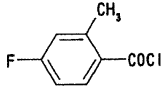
<91> 이하, 실시예 등을 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되지 않는다.

<92> [실시예 1] 화합물 NO.1의 제조

<93> <스텝 1> 4-플루오로-2-메틸안식향산 클로라이드의 제조

<94> 하기 [화학식 30]에 나타내는 구조를 가지는 4-플루오로-2-메틸안식향산 클로라이드를 이하와 같이 해서 제조하였다.

**화학식 30**



<95>

<96> 질소 분위기 하에서 4-플루오로-2-메틸안식향산 20.0g(0.13몰), N,N-디메틸포름아미드 0.10g(1.3밀리몰) 및 톨루엔 134g을 집어넣고, 실온에서 염화티오닐 23.2g(0.20몰)을 적하하고, 60~65℃로 승온하여 1시간 교반하였다. 용매를 제거하고, 감압하에서 50℃로 건조해서 갈색액체 19.7g(수율 88%, GC 순도 99%)을 얻었다.

<97> 얻어진 갈색액체의 IR 측정의 결과는 다음과 같으며, 상기 갈색 액체는 목적물인 것을 확인하였다.

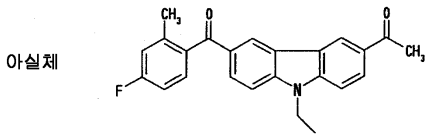
<98> IR측정:(cm<sup>-1</sup>)

<99> 2985, 2931, 1766, 1606, 1579, 1486, 1450, 1384, 1240, 1189, 1105, 964, 869, 823

<100> <스텝 2> 아실체의 제조

<101> 하기 [화학식 31]에 나타내는 아실체를 이하와 같이해서 제조하였다.

**화학식 31**



<102>

<103> 모노클로로벤젠 33.1g, N-에틸카르바졸 21.5g(0.11몰) 및 염화아연 1.40g(10밀리몰)을 혼합해서 80℃까지 승온하고, 스텝 1에서 얻어진 4-플루오로-2-메틸안식향산 클로라이드 17.3g(0.10몰)을 적하하였다. 80~85℃에서 1시간 교반 후, 실온까지 냉각하였다. n-헵탄 33.1g 및 물 16.5g을 첨가해서 유층을 분리하고, 1% 수산화나트륨 수용액 8.30g을 첨가해서 중화하고, 나아가 물 40.0g을 2회로 나눠서 첨가하여 유층을 세정하였다. 유층을 분리해서 n-헵탄을 제거하고, 모노클로로벤젠 용액 50.0g을 얻었다. 얻어진 모노클로로벤젠 용액에 모노클로로벤젠 90.0g을 적하하고, 염화알루미늄 40.0g을 첨가하여 10~15℃로 냉각하였다. 염화 아세틸 9.90g(0.13몰)을 10~20℃로 적하하고, 실온까지 1시간 교반하였다. 반응액을 이염화에탄 224g 및 얼음물 134g을 혼합한 것에 25~30℃로 적하하였다. 유층을 분리하고, 5% HCl 수용액 40g, 물 40g, 2% NaOH 수용액 40g의 순으로 세정하였다. 이염화 에탄을 제거하고, 초산 n-프로필 74.6g에서 재결정을 행하였다. 여과, 초산 n-프로필/n-헵탄 혼합용매에 의한 세정을 거치고, 연한 황색고체 22.4g(수율 60%, HPLC 순도 98%)을 얻었다.

<104> 얻어진 연한 황색 결정은 융점 175℃로 <sup>1</sup>H-NMR의 케미칼시프트 및 IR의 측정결과는 다음과 같으며, 목적물인 아실체인 것임을 확인하였다.

<105> <sup>1</sup>H-NMR측정:(ppm)

<106> 8.70(s:1H), 8.52(s:1H), 8.17(d:1H), 8.09(d:1H), 7.50(s:1H), 7.48(d:1H), 7.39(d:1H), 7.05(d:1H), 7.00(d:1H), 4.45(d:2H), 2.73(s:3H), 2.37(s:3H), 1.49(t:3H)

<107> IR측정:(cm<sup>-1</sup>)

<108> 3448, 3054, 2064, 1662, 1625, 1589, 1567, 1484, 1386, 1305, 1245, 1153, 1124, 1022, 809

<109> <스텝 3> 화합물 No.1의 제조

<110> 질소 기류하에, 스텝 2에서 얻어진 실체의 541g(1.45몰), 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란(dioxolan)-4-메타놀



383g(2.90몰), 테트라부틸암모늄하이드로젠설페이트 98.5g(0.290몰) 및 디메틸아세트아미드 2.11kg을 집어넣고, 25~30℃에서 수산화나트륨 145g(3.63몰)을 첨가하고, 60℃에서 3시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 염산히드록실아민 161g(2.32몰)을 첨가해 80℃에서 2시간 교반하고, 50℃까지 냉각하였다. 초산부틸 1.45kg 및 물 1.45kg을 첨가해서 유층을 분리하고, 계속해서 5% 식염수 1.45g을 첨가해 유층을 세정하였다. 유층을 분리하고, 80~90℃에서 4시간 걸쳐서 환류 탈수 후, 초산부틸 787g 및 무수초산 178g(1.74몰)를 첨가하고, 83~85℃에서 2시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 5% 수산화나트륨 수용액 1.39kg을 첨가해 유층 분리를 행하고, 계속해서 물 1.57kg을 2회에 걸쳐서 첨가해 유층을 세정하였다. 유층을 여과해 용매를 제거하고 초산부틸 1.42kg-부틸에테르 779g 혼합용매에서 정석을 행하였다. 여과, 건조를 거쳐 무색결정 562g(수율 71.4%, HPLC 순도 99.4%)을 얻었다. 상기 무색결정에 대해서 각종 분석을 행한 결과, 상기 무색결정은 목적물인 화합물 No.1인 것이 확인되었다. 분석 결과를 이하에 나타낸다.

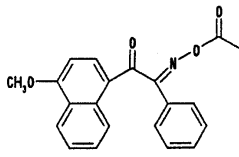
- <111> (분석결과)
- <112> (1)용점: 123℃
- <113> (2)<sup>1</sup>H-NMR측정:(ppm)  
8.5-6.8(arom:9H), 4.6(m:1H), 4.4(q:2H), 4.2(m:1H), 4.1(m:1H), 4.0(m:1H), 2.5(s:3H), 2.4(s:3H), 2.3(s:3H), 1.5(s:3H), 1.4(s:6H)
- <114> (3) IR측정:(cm<sup>-1</sup>)
- <115> 2981, 2932, 1751, 1650, 1627, 1591, 1570, 1488, 1459, 1375, 1276, 1239, 1215, 1152, 1129, 1050, 894, 849, 810, 773
- <116> (4)UV 스펙트럼 측정(아세토니트릴:물=7:3)
- <117> λ max=268, 292, 332nm
- <118> (5)분해 온도 측정(질소가스 분위기 하, 승온속도 10℃/분, 5%중량 감소 온도) 298℃
- <119> [실시에 2] 화합물 NO.11의 제조
- <120> 질소 기류하에, 테트라히드로푸르푸릴알코올 102.1g(1.0몰) 및 1,3-디메틸-2-이미다졸디논(imidazolidinone)(DM1) 91.0g을 집어넣고, 30~40℃에서 칼륨-t-부톡시 33.7g(0.30몰)을 첨가해 75℃까지 승온하였다. 계속해서 실시에 1의 스텝 2에서 얻어진 아실체의 74.7g(0.20몰) 및 DMI 182g을 5분 걸쳐서 첨가하면 80℃까지 발열하였다. 80℃에서 1시간 교반 후, 염산히드록실아민 25.0g(0.36몰)을 첨가해 80℃에서 40분간 교반하고, 실온까지 냉각하였다. 초산 n-프로필 190g 및 4% 수산화칼륨 수용액 95g을 첨가하고, 나아가 물 95g을 첨가해서 유층을 분리하고, 물 190g을 2회에 나눠서 첨가하고, 계속해서 2% 수산화 칼륨 수용액 95g, 또한 물 95g을 첨가하여 유층을 세정하였다. 유층을 분리하고, 80~90℃에서 2시간 걸쳐서 환류 탈수 후, 초산프로필 102g 및 무수초산 24.5g(0.24몰)을 첨가하고, 80℃에서 20분간 교반하였다. 실온까지 냉각해 용매를 제거하고, 초산 프로필 120g-헵탄 50g 혼합 용매에서 정석을 행하였다. 여과, 건조를 거치고, 무색결정 19.9g(수율 19%, HPLC 순도 99.6%)을 얻었다. 상기 무색결정에 대해서 각종 분석을 행한 결과, 상기 무색결정은 목적물인 화합물 No.11인 것이 확인되었다. 분석결과를 이하에 나타낸다.
- <121> (분석결과)
- <122> (1)용점:119.3℃
- <123> (2)<sup>1</sup>H-NMR 측정:(ppm)
- <124> 8.48(d:1H), 8.43(d:1H), 8.08(dd:1H), 7.99(dd:1H), 7.46(d:1H), 7.44(d:1H), 7.37(d:1H), 6.90(d:1H), 6.82(dd:1H), 4.45-4.40(q:2H), 4.36-4.30(m:1H), 4.06(dd:2H), 4.00-3.95(m:1H), 3.90-3.84(m:1H), 2.52(s:3H), 2.39(s:3H), 2.30(s:3H), 2.18-1.94(m:3H), 1.86-1.77(m:1H), 1.48(t:3H)
- <125> (3)IR측정:(cm<sup>-1</sup>)
- <126> 2972, 2872, 1752, 1644, 1626, 1590, 1487, 1453, 1375, 1309, 1276, 1239, 1176, 1145, 1129, 1082, 1036, 1009, 982, 931, 895, 823, 810, 773, 722

- <127> (4)UV 스펙트럼 측정(아세트니트릴:물=9:1)
- <128>  $\lambda_{max}$ =273, 299, 341nm
- <129> (5)분해 온도 측정(질소가스 분위기하, 승온속도 10℃/분, 5% 중량감소온도)
- <130> 306.5℃
- <131> [실시예 3] 화합물 No.12의 제조
- <132> 질소 기류하에, 푸르푸릴알코올 15.7g(0.16몰), 칼륨-t-부톡시드 4.5g(0.040몰) 및 디메틸아세트아미드(DMAc) 4.7g을 집어넣고, 75~80℃까지 승온하였다. 계속해서 실시예 1의 스텝 2에서 얻어진 아실체의 8.0g(0.020몰) 및 DMAc 18.7g을 30분 걸쳐서 첨가하였다. 75~80℃로 1시간 교반 후, 30℃로 냉각해 칼륨-t-부톡시드 1.1g(0.010몰) 및 염산히드록실아민 1.9g(0.028몰)을 첨가해서 95~100℃에서 1시간 교반하고, 실온까지 냉각하였다. 초산 n-부틸 10g 및 물 20g을 3회 첨가해 유층을 분리하고, 황산마그네슘으로 탈수 후, 무수초산 2.5g(0.024몰)을 첨가하고, 80~85℃에서 1시간 교반하였다. 디부틸에테르 40g을 첨가하여 재결정을 행하고, 여과, 디부틸에테르 5g에 의한 세정, 건조를 거치고, 무색결정 7.4g(수율 72%, HPLC 순도 98.9%)을 얻었다.
- <133> 얻어진 무색결정에 대해서 각종 분석을 행한 결과, 상기 무색결정은 목적물인 화합물 No.12인 것임이 확인되었다. 분석결과를 이하에 나타낸다.
- <134> (분석결과)
- <135> (1)융점: 163.8℃
- <136> (2)<sup>1</sup>H-NMR 측정:(ppm)
- <137> 8.50(d:1H), 8.44(dd:1H), 8.08(dd:1H), 7.99(dd:1H), 7.48(dd:1H), 7.46(d:1H), 7.44(d:1H), 7.38(d:1H), 6.96(d:1H), 6.89(dd:1H), 6.49(d:1H), 6.42(dd:1H), 5.09(s:1H), 4.42(q:2H), 2.51(s:3H), 2.40(s:3H), 2.29(s:3H), 1.48(t:3H)
- <138> (3)IR측정:(cm<sup>-1</sup>)
- <139> 2979, 2933, 1769, 1650, 1627, 1595, 1570, 1488, 1451, 1374, 1317, 1273, 1238, 1206, 1177, 1150, 1129, 1102, 1078, 1019, 995, 933, 883, 812, 790, 772, 758, 716, 703
- <140> (4)UV스펙트럼측정(아세토니트릴:물=9:1)
- <141>  $\lambda_{max}$ =273, 297, 341nm
- <142> (5)분해 온도 측정(질소가스 분위기하, 승온속도 10℃/분, 5%중량 감소 온도) 318.5℃
- <143> [실시예 4] 감광성 조성물 No.1의 제조
- <144> 아크릴계 공중합체 14g에 대해, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 5.9g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.7g 및 에틸셀로솔브 79g을 첨가하여 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.1을 얻었다.
- <145> 또한 상기 아크릴계 공중합체는 메타크릴산 20질량부, 히드록시에틸메타크릴레이트 15질량부, 메틸메타크릴레이트 10질량부 및 부틸메타크릴레이트 55질량부를 에틸셀로솔브 300질량부에 용해하고, 질소 분위기하에서 아조비스이소부틸니트릴 0.75질량부를 첨가해 70℃에서 5시간 반응시킴으로써 얻어지는 것이다.
- <146> [실시예 5] 감광성 조성물 No.2의 제조
- <147> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 7.2g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 4.3g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.0g 및 에틸셀로솔브 87g을 첨가해서 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.2를 얻었다.
- <148> [실시예 6] 감광성 조성물 No.3의 제조
- <149> 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 14g에, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 6.0g, 실시예 1에서 얻은 화합물 No.1의 1.3g, 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-1-2'-비이미다졸 1.3g 및 에틸셀로솔브 83g을 첨가해 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.3을 얻었다.
- <150> 또한 상기 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체는 스티렌 26.3질량부, 2-히드록시메타크릴레이트 43.8질량부, 메타

크릴산 35질량부 및 메타크릴산 에틸 70질량부를 에틸셀로솔브 175질량부에 용해하고, 질소 분위기 하에서 아조비스이소부틸니트릴 0.75질량부를 첨가해 90℃에서 5시간 반응시키고, 다음으로 이소시아네이트에틸메타크릴레이트 23.5질량부, 옥틸산주석 0.11질량부를 에틸셀로솔브 20질량부로 용해한 것을 약 10분 걸쳐서 적하하고, 적하 후 2시간 반응시킴으로써 얻어진 것이다.

- <151> [실시예 7] 감광성 조성물 No.4의 제조
- <152> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 12g에, 디펜타에리스톨펜타 및 헥사아크릴레이트 8.1g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.5g, 에틸셀로솔브 47g 및 시클로헥사논 30g을 첨가해서 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.4를 얻었다.
- <153> [실시예 8] 감광성 조성물 No.5의 제조
- <154> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 20g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 8.7g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.2g, 비스페놀 A형 에폭시 수지 4.6g 및 에틸셀로솔브 65g을 첨가해 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.5를 얻었다.
- <155> [실시예 9] 감광성 조성물 No.6의 제조
- <156> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 14g에 대해, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 5.9g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 2.7g 및 에틸셀로솔브 79g을 첨가해 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.6을 얻었다.
- <157> [실시예 10] 감광성 조성물 No.7의 제조
- <158> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 7.2g에 대해, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 4.3g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 2.0g 및 에틸셀로솔브 87g을 첨가해 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.7을 얻었다.
- <159> [실시예 11] 감광성 조성물 No.8의 제조
- <160> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 14g에 대해, 디펜타에리스톨헥사아크릴레이트 6.0g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 1.3g, 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-1-2'-비이미다졸 1.3g 및 에틸셀로솔브 83g을 첨가해 잘 교반하고, 감광성 조성물 No.8을 얻었다.
- <161> [실시예 12] 감광성 조성물 No.9의 제조
- <162> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 12g에 대해, 디펜타에리스톨헥사아크릴레이트 8.1g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 2.5g, 에틸셀로솔브 47g 및 시클로헥사논 30g을 첨가해 잘 교반해서 감광성 조성물 No.9을 얻었다.
- <163> [실시예 13] 감광성 조성물 No.10의 제조
- <164> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 20g에 대해, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 8.7g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 2.2g, 비스페놀 A형 에폭시 수지 4.6g 및 에틸셀로솔브 65g을 첨가해 잘 교반하여 감광성 조성물 No.10을 얻었다.
- <165> [실시예 14] 감광성 조성물 No.11의 제조
- <166> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 14g에 대해, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 5.9g, 실시예 3에서 얻어진 화합물 No.12의 2.7g 및 에틸셀로솔브 79g을 첨가하고 잘 교반하여 감광성 조성물 No.11을 얻었다.
- <167> [비교예 1] 감광성 조성물 No.12의 제조
- <168> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 14g에, 디펜타에리스리톨펜타 및 헥사아크릴레이트 5.9g, 하기 [화합식 32]에 나타내는 비교 화합물 1[분해 온도 측정(질소가스 분위기하에 승온속도 10℃/분, 5%중량 감소 온도):242.1℃] 2.1g 및 에틸셀로솔브 78g을 첨가해 잘 교반해 감광성 조성물 No.12를 얻었다.

화학식 32



<169>

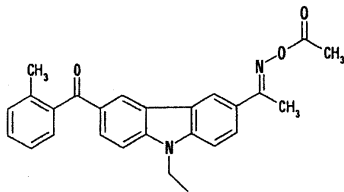
<170> [비교예 2] 감광성 조성물 No.13의 제조

<171> 아크릴계 공중합체 대신에 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체를 사용한 것 이외는 비교예 1과 동일한 조건에서 감광성 조성물 No.13을 얻었다.

<172> [비교예 3] 감광성 조성물 No.14의 제조

<173> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 7.2g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 4.3g, 하기 [화학식 33]에 나타내는 비교 화합물 2[분해 온도 측정(질소가스 분위기 하에 승온속도 10℃/분, 5%중량 감소 온도):232.2℃] 1.5g 및 에틸셀로솔브 87g을 첨가해서 잘 교반하고, 감광성 조성물 No. 14를 얻었다.

화학식 33



<174>

<175> [비교예 4] 감광성 조성물 No.15의 제조

<176> 아크릴계 공중합체 대신에 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체를 사용한 것 이외는 비교예 3과 동일한 조건에서 감광성 조성물 No.15를 얻었다.

<177> [실시예 15] 착색 감광성 조성물 No.1의 제조

<178> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 12g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 8g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.7g, 피그먼트 블루 15의 1.0g 및 에틸셀로솔브 79g을 첨가해서 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.1을 얻었다.

<179> [실시예 16] 착색 감광성 조성물 No.2의 제조

<180> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 6.9g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 4.3g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.0g, 피그먼트 레드 254의 1.0g 및 에틸셀로솔브 87g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.2를 얻었다.

<181> [실시예 17] 착색 감광성 조성물 No.3의 제조

<182> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 12g에, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 4.0g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 1.3g, 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,5,4'5'-테트라페닐-1-2'-비이미다졸 1.3g, 피그먼트 레드 254의 0.7g, 피그먼트 옐로우 138의 0.3g 및 에틸셀로솔브 83g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.3을 얻었다.

<183> [실시예 18] 착색 감광성 조성물 No.4의 제조

<184> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 12g에, 디펜타에리스리톨펜타 및 헥사아크릴레이트 6.1g, 실시예 1에서 얻어진 화합물 No.1의 2.5g, 카본블랙 3.2g, 에틸셀로솔브 47g 및 시클로헥산 30g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.4를 얻었다.

<185> [실시예 19] 착색 감광성 조성물 No.5의 제조

<186> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 12g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 8g, 실시예 2에

서 얻어진 화합물 No.11의 2.7g, 피그먼트 블루 15의 1.0g 및 에틸셀로솔브 79g을 첨가해서 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.5를 얻었다.

- <187> [실시예 20] 착색 감광성 조성물 No.6의 제조
- <188> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 6.9g에, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 4.3g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 2.0g, 피그먼트 레드 254의 1.0g 및 에틸셀로솔브 87g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.6을 얻었다.
- <189> [실시예 21] 착색 감광성 조성물 No.7의 제조
- <190> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 12g에, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 4.0g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 1.3g, 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,5,4'5'-테트라페닐-1-2'-비이미다졸 1.3g, 피그먼트 레드 254의 0.7g, 피그먼트 옐로우 138의 0.3g 및 에틸셀로솔브 83g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.7을 얻었다.
- <191> [실시예 22] 착색 감광성 조성물 No.8의 제조
- <192> 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체 12g에, 디펜타에리스리톨펜타 및 헥사아크릴레이트 6.1g, 실시예 2에서 얻어진 화합물 No.11의 2.5g, 카본블랙 3.2g, 에틸렌셀로솔브 47g 및 시클로헥사논 30g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.8을 얻었다.
- <193> [비교예 5] 착색 감광성 조성물 No.9의 제조
- <194> 실시예 4에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 공중합체 12g에, 디펜타에리스리톨펜타 및 헥사아크릴레이트 5.9g, 비교 화합물 1의 2.1g, 피그먼트 블루 15의 1.0g 및 에틸셀로솔브 78g을 첨가해 잘 교반하고, 착색 감광성 조성물 No.9를 얻었다.
- <195> [비교예 6] 착색 감광성 조성물 No.10의 제조
- <196> 아크릴계 공중합체 대신에 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 스티렌-아크릴계 감광성 공중합체를, 피그먼트 블루 15의 1.0g 대신에 카본블랙 3.2g을 사용한 것 이외는 비교예 5와 동일한 조건에서 착색 감광성 조성물 No.10을 얻었다.
- <197> 얻어진 감광성 조성물 No.1~15 및 착색 감광성 조성물 No.1~10의 평가를 이하와 같이 해서 행하였다.
- <198> 즉 기관상에  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸에톡시실란을 스핀코터해 스핀 건조를 잘 시킨 후, 감광성 조성물 No.1~15 및 착색 감광성 조성물 No.1~10 중 어느 하나를 스핀코트(1300r.p.m, 50초간)하여 건조시켰다. 70℃에서 20분간 프리베이킹(prebake)을 행한 후, 폴리비닐알코올 5질량% 용액을 코트하여 산소 차단막으로 하였다. 70℃에서 20분간 건조 후, 소정의 마스크를 사용해서 광원으로서는 초고압수는 램프를 사용해 노광 후, 2.5질량% 탄산나트륨 용액에 25℃에서 30초간 침지하여 현상하고, 물로 잘 씻어냈다. 세정 건조 후, 230℃에서 1시간 베이킹하여 패턴을 정착시켰다. 얻어진 패턴에 대해서 이하의 평가를 행하였다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- <199> <감도>
- <200> 노광시에 노광량이  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 충분한 것을 a,  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서는 불충분하며,  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 노광한 것을 b로 하였다.
- <201> <해상도>
- <202> 노광 현상시에, 선폭  $10\mu\text{m}$  미만에서도 양호하게 패턴 형성 가능했던 것을 A, 선폭  $10\sim 30\mu\text{m}$ 이라면 양호하게 패턴 형성할 수 있었던 것을 B, 선폭  $30\mu\text{m}$  초과가 아니면 양호한 패턴 형성이 불가능하였던 것을 C로 평가하였다.
- <203> <밀착성>
- <204> JIS D 0202의 시험방법에 따라 노광 현상한 후 200℃에서 30분간 가열한 도막에 기반목(基盤目) 형상으로 크로스컷을 넣고, 그런 다음 셀로판테이프에 의해서 필링테스트를 행하고, 기반목의 박리의 상태를 목시에 의해 평가하였다. 전혀 박리가 인정되지 않았던 것을 ○, 박리가 인정된 것을 ×로 하였다.
- <205> <내알칼리성>
- <206> 노광현상한 후, 200℃에서 30분간 가열 처리를 행하였다. 가열 처리 후의 도막 a)5질량% NaOH 수용액 중에서 24

시간, b)4질량% KOH 수용액 중에서 50℃에서 10분간, c)1질량% NaOH 수용액 중에서 80℃에서 5분간의 조건에서 침지하고, 침지 후의 외관을 목시에 의해서 평가하였다. 어느 조건에 있어서도 외관 변화도 없고 레지스트의 박리도 전혀 없었던 것을 ○, 이 중 어느 하나의 조건에 있어서 레지스트의 부풀음이 보이거나 레지스트의 박리가 인정된 것을 ×로 하였다.

**표 1**

<207>

감광성 조성물	감도	해상도	밀착성	내알칼리성
No.1(실시예 4)	a	A	○	○
No.2(실시예 5)	a	A	○	○
No.3(실시예 6)	a	A	○	○
No.4(실시예 7)	a	A	○	○
No.5(실시예 8)	a	A	○	○
No.6(실시예 9)	a	A	○	○
No.7(실시예 10)	a	A	○	○
No.8(실시예 11)	a	A	○	○
No.9(실시예 12)	a	A	○	○
No.10(실시예 13)	a	A	○	○
No.11(실시예 14)	a	A	○	○
No.12(비교예 1)	b	B	○	×
No.13(비교예 2)	b	B	○	×
No.14(비교예 3)	b	C	○	×
No.15(비교예 4)	b	C	○	×

**표 2**

<208>

착색 감광성 조성물	감도	해상도	밀착성	내알칼리성
No.1(실시예 15)	a	A	○	○
No.2(실시예 16)	a	A	○	○
No.3(실시예 17)	a	A	○	○
No.4(실시예 18)	a	A	○	○
No.5(실시예 19)	a	A	○	○
No.6(실시예 20)	a	A	○	○
No.7(실시예 21)	a	A	○	○
No.8(실시예 22)	a	A	○	○
No.9(비교예 5)	b	B	○	×
No.10(비교예 6)	b	B	○	×

<209> 실시예 4~14의 감광성 조성물 No.1~No.11 및 실시예 15~22의 착색 감광성 조성물 No.1~No.8은 모두 고감도이면서 해상도에 뛰어난 것이었다. 또한 얻어진 도막은 기관과의 밀착성 및 내알칼리성에 뛰어난 것이었다.

<210> 그것에 대하여, 비교예 1~4의 감광성 조성물 No.12~No.15 및 비교예 5~6의 착색 감광성 조성물 No.9~No.10은 감도가 낮기 때문에 노광량을 많게 할 수밖에 없어 해상도가 저하하고, 또한 얻어진 도막의 기관과의 내알칼리성도 바람직하지 않았다.

<211> 나아가 본 발명의 옥심 에스테르 화합물은 분해 온도가 300℃ 부근이며, 공지의 옥심 에스테르 화합물보다 40~100℃ 높고, 내열성에 뛰어나고, 열 효과 처리온도에 있어서도 충분히 안정하며, 얻어지는 중합물을 착색하거나 중합물 및 장치를 오염하는 일도 없었다.

**산업상 이용 가능성**

<212> 본 발명의 옥심 에스테르 화합물은 감광성에 뛰어나며 경시에 의한 감광층 표면으로의 석출이 없기 때문에 경시 안정성에 뛰어나며, 나아가 분해물에 의한 마스크 부착물이 없고 인쇄(printing)시의 패턴 형상 불량을 일으키지 않기 때문에 광중합 개시제로서 유용한 것이다.