(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0141492
(43) 공개일자 2013년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/023 (2006.01) *C07C 39/17* (2006.01)
C07C 309/71 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7010474
(22) 출원일자(국제) 2011년09월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/053793
(87) 국제공개번호 WO 2012/044719
국제공개일자 2012년04월05일
(30) 우선권주장
61/387,096 2010년09월28일 미국(US)

(71) 출원인
프로메러스, 엘엘씨
미국 오하이오 브렉스빌 브렉스빌 로드 9921 (우:44141-3289)
스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드
일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8
(72) 발명자
벨, 엔드류
미국 오하이오 44107 레이크우드 루이스 드라이브 1511
세토, 케이타로
미국 오하이오 44141 브렉스빌 웨스트뷰 드라이브 6816
미카베, 히로아키
일본 도쿄 140-0002 시나가와-쿠 2-쵸메 히가시-시나가와 5-8
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **노르보르난-베이스 PAC 밸러스트 및 상기 PAC를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물**

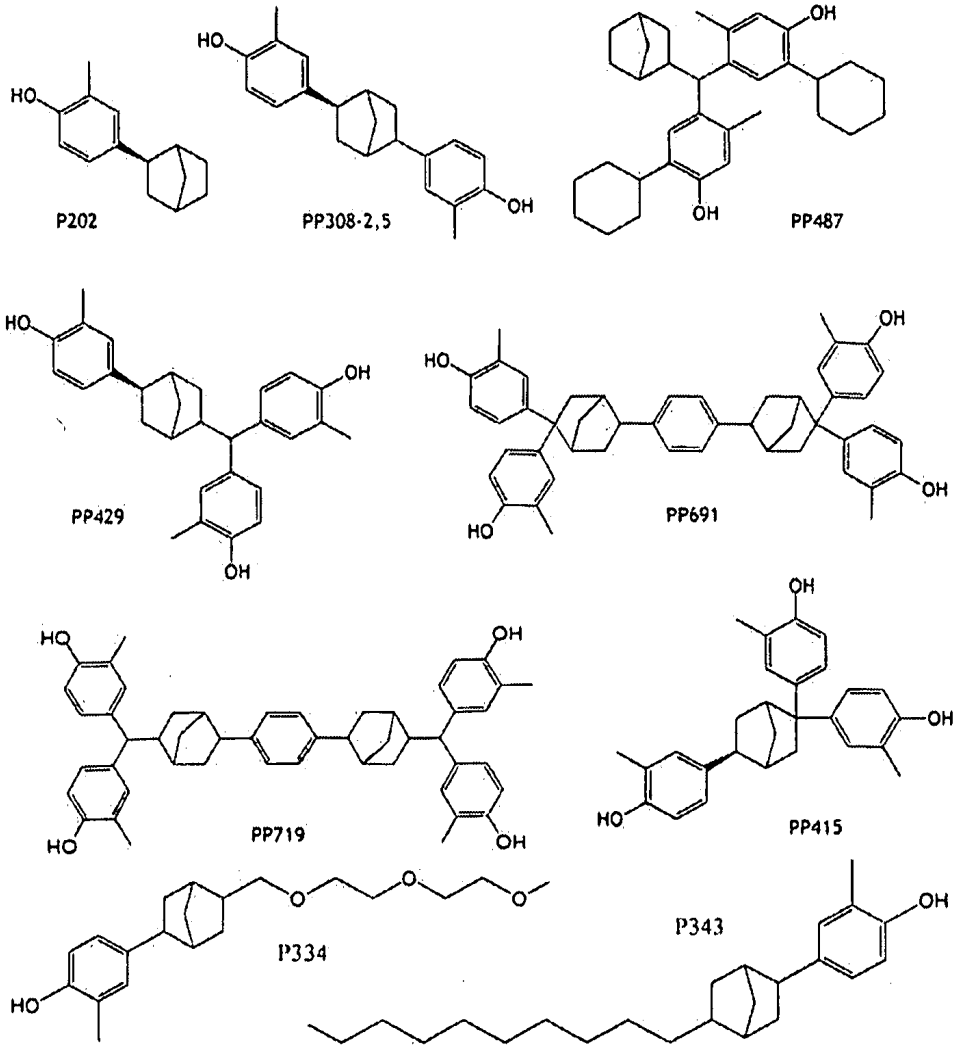
(57) 요 약

본 발명의 실시형태는 노르보르난-타입 밸러스트 물질, 이러한 밸러스트 물질로부터 유래된 노르보르난-타입 광활성 화합물 및 이러한 노르보르난-타입 광활성 화합물 및 PBO 혹은 PNB 수지 중 하나를 포함하는 알칼리-용해성 포지티브형 중합체 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

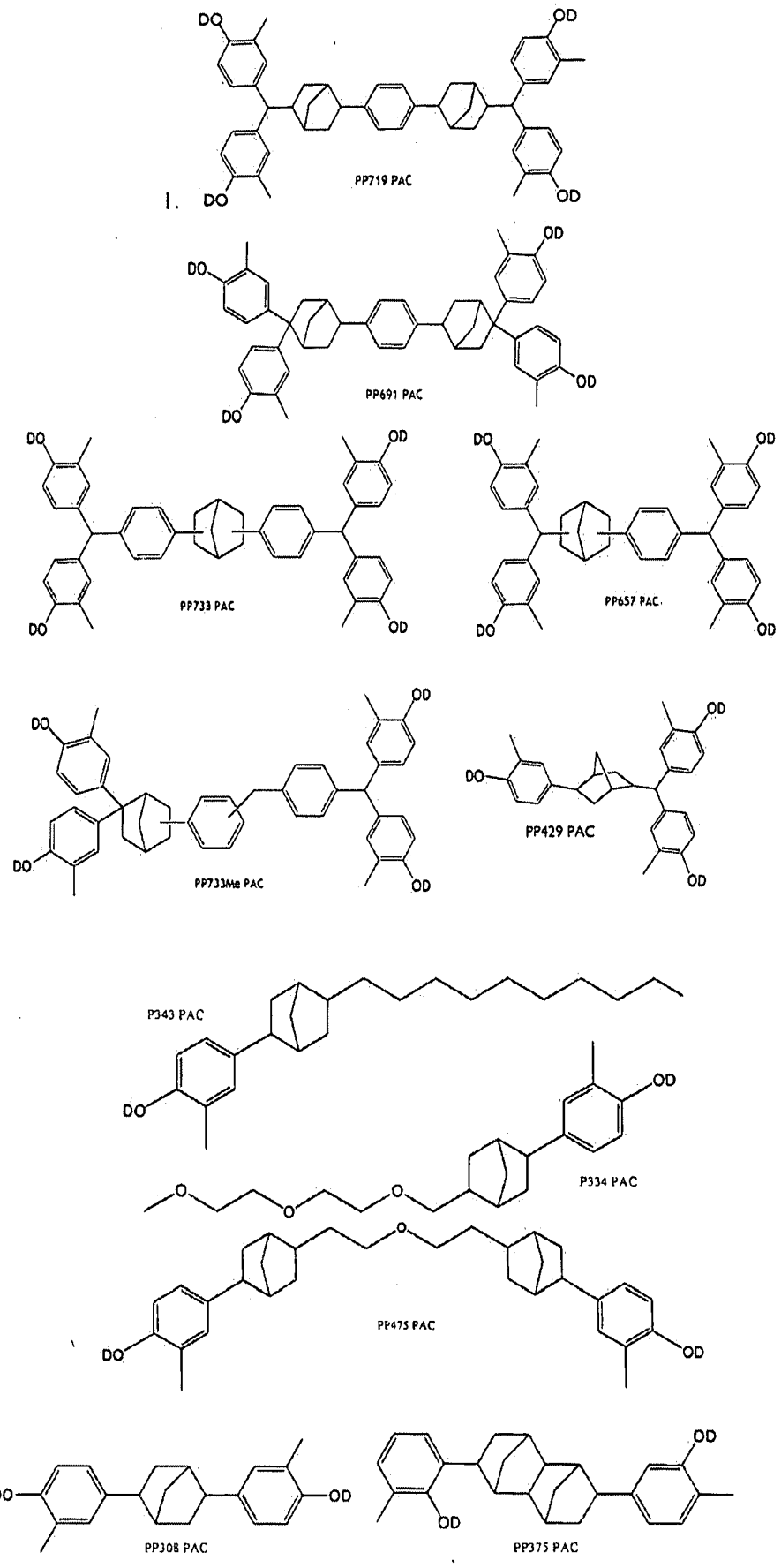
하기에 나타낸 아릴올 화합물 중 하나를 포함하는 노르보르난-타입 밸러스트 화합물.



청구항 2

하기에 나타낸 화합물 중 하나를 포함하는 노르보르난-타입 광활성 화합물.

1.



(식에서, OD는 히드록시 그룹 혹은 술폰산 에스테르이다.)

청구항 3

PBO 알칼리-가용성 수지 (A) 혹은 PNB 알칼리-가용성 수지 (A*) 중 하나;

아릴 히드록사이드의 하나 내지 모두의 수소는 다음의 술폰산 혹은 이들 각각의 산 클로라이드 중 하나로 대체되어 이의 에스테르를 형성하는, 하나 이상의 아릴 히드록사이드 그룹을 포함하는, NBane-타입 밸러스트 화합물을 포함하는 광활성 화합물 (B):

1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술폰산, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술폰산 또는 2-디아조-4-하이드로술포닐시클로헥스-3-에논; 및

캐스팅 용매를 포함하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 광활성 화합물 (B)는 제 2항의 상기 노르보르난-타입 광활성 화합물로부터 선택되는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 알칼리-가용성 수지는 PBO 알칼리 가용성 수지인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 광활성 화합물(photoactive compound, PAC) 및 이로부터 혹은 이를 사용하여 형성된 구조를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 노르보르난-베이스 밸러스트(NBand-타입 밸러스트)로 제조된 PACs를 포함하는 이러한 수지 조성물, 이러한 밸러스트 물질의 제조방법 및 PAC 물질 및 이로부터 혹은 이를 이용하여 형성된 구조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리이미드 (PI), 폴리벤조옥사졸 (polybenzoxazole) (PBO) 및 폴리노르보르넨 (PNB) 수지는 반도체 디바이스의 제조에서 표면 보호층 혹은 층간 절연막(interlayer dielectric) 형성에 사용되는 공지의 물질이다. 이러한 수지를 일반적인 반도체 공정에 효과적으로 통합시키기 위해서, 이러한 수지를 포지티브형, 수성 베이스 현상가능한, 감광성 수지 조성물 형태로 제공하는 것이 이로움을 발견하였다.

[0003] 예컨대 PI, PBO 및 PNB 감광성 수지 조성물의 다양한 타입이 알려져 있지만, 최근의 반도체 디바이스의 소형화 및 고집적화로 인하여 수지 조성물 공급업자는 수지 경화 온도가 낮고 향상된 이미지 형성성(imageability) 모두를 갖는 물질을 요구하고 있다.

[0004] 상기 수지의 감광성 수지 조성물은 여기에, 광-활성 화합물(PAC)을 포함시켜서 제조될 수 있다. 예를 들어, Hiroaki Makabe의 미국 특허 제 7,781,131호 "포지티브 감광성 수지 조성물, 경화층, 보호층, 절연층 및 반도체 디바이스 및 이를 포함하는 디스플레이"에서, 디아조퀴논-베이스 PAC의 사용은 알칼리 수용액을 사용하여 현상될 수 있는 포지티브형 감광성 PBO 수지 조성물을 제공한다. 상기한 '131 특허의 디아조퀴논 화합물 베이스 PACs는 하나 이상의 페놀 부분을 포함하는 밸러스트 물질로부터 유래되며, 여기서, 이러한 부분은 1,2-나프토퀴

논-2-디아지도-5-술폰산, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술폰산 등과 반응된다. 이러한 PACs가 예를 들어, 폴리벤조옥사졸(polybenzoxazole) 수지 전구체, 적합한 캐스팅 용매 및 알코올 히드록시 그룹을 갖는 고리형 화합물과 혼합되는 경우에, 필름을 형성하도록 기판상에 캐스트(cast) 가능한 감광성 수지 조성물이 제공된다. 이러한 필름이 일단 형성되면, 이미지는 캐스트 수지 필름을 적합한 파장의 화학방사선으로 이미지-와이즈(image-wise) 노출하고 이러한 노출에 의해 가용성이 된 필름의 영역을 제거하여 현상될 수 있다. 이 이미지 형성 공정은 잘 알려져 있으며 '131 특허에 언급되어 있다.

[0005]

[0006] 일단 이러한 이미지가 형성되면, 상기 '131 특허는 어떻게 PBO 수지 전구체가 이러한 고리-폐쇄를 야기하기에 적합한 상승된 온도를 사용하여 경화 공정 도중에 고리-폐쇄에 의해 탈수되어 고온 저항성을 갖는 폴리벤조옥사졸 수지를 형성하는지 기술하고 있다. 그러나, 최근에 반도체 칩의 현저한 소형화 및 고집적화로 인하여 내열성이 감소되고, 특히, 저장 칩(storage chip)의 내열성이 감소되고, 높은 이미지 해상도 및 콘트라스트를 제공하는 PACs에 대한 필요가 증대되었다. 내열성에 관하여, 상기 '131 특허는 적합한 낮은 온도에서 경화될 수 있고 이러한 경화 후에, 우수한 열 안정성을 제공할 수 있는 PBO 수지 전구체를 포함하는 실시형태를 제공한다.

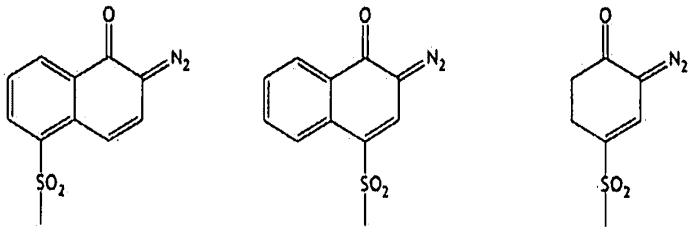
발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 특허출원은 PBO 수지 조성물뿐만 아니라 적합한 PNB 수지 조성물에서 요구되는 증가된 이미지 해상도 및 콘트라스트를 제공하는 PACs로 형성될 수 있는 노르보르난-베이스 밸러스트(ballasts)의 실시형태를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

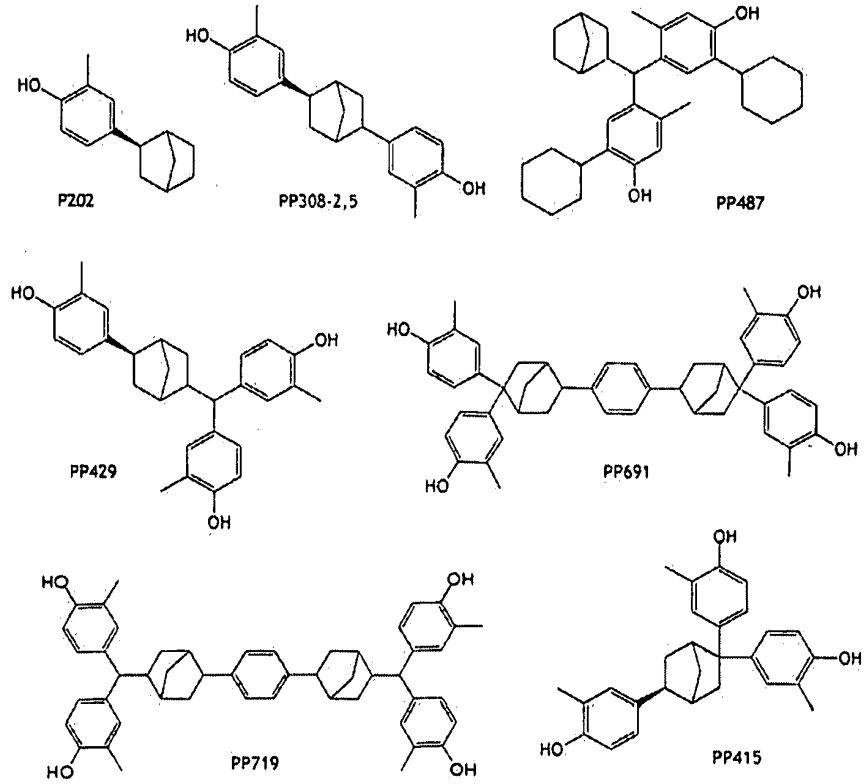
[0008] 보다 구체적으로, 본 발명의 의한 실시형태는 노르보르난-아릴올 결합(norbornane-arylol linkage)을 형성하고 노르보르난 혹은 유사한 유니트를 서로 연결하도록 하이드로아릴레이션 화학반응(hydroarylation chemistry)을 사용한다. 이러한 실시형태의 상기 페놀 노르보르난/폴리시클릭 구조는 다음의 술폰산 혹은 이들 각각의 산 클로라이드(acid chlorides): 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술폰산, 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술폰산 혹은 2-디아조-4-하이드로술포닐시클로헥스-3-에논(2-diazido-4-hydrosulfonylcyclohex-3-enone) 중 하나와의 반응으로 이의 에스테르를 형성하여, 유용한 PACs로 용이하게 전환되며, 상기 구조를 각각 다음에 나타낸다:



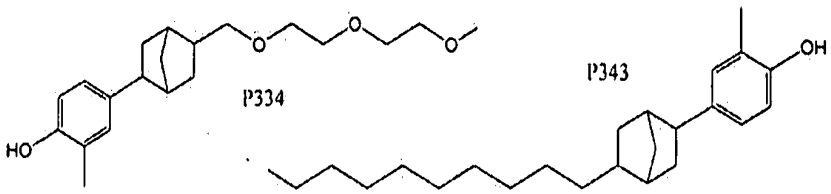
[0009]

[0010] 본 발명에 의한 NBane-타입 밸러스트 및 NBane-타입 PAC 실시형태에 의하면, 노르보르난-타입 부분을 포함하는 일부 예시적인 페놀 구조 (또한, NBane-타입 폴리올(polylos), NBane-타입 아릴올(arylols), 또는 NBane-타입 밸러스트 부분)가 제공된다. 또한, 이러한 구조를 제조하는 몇몇 예시적인 방법 및 상기한 NBane-타입 PACs를 형성하기 위한, 예컨대 NBane-타입 폴리올을 반응시키는 예시적인 방법이 또한 제공된다. 이러한 NBane-타입 밸러스트 부분은 이로써 제한하는 것은 아니지만, 예를 들어, 다음의 구조를 포함한다:

[0011]

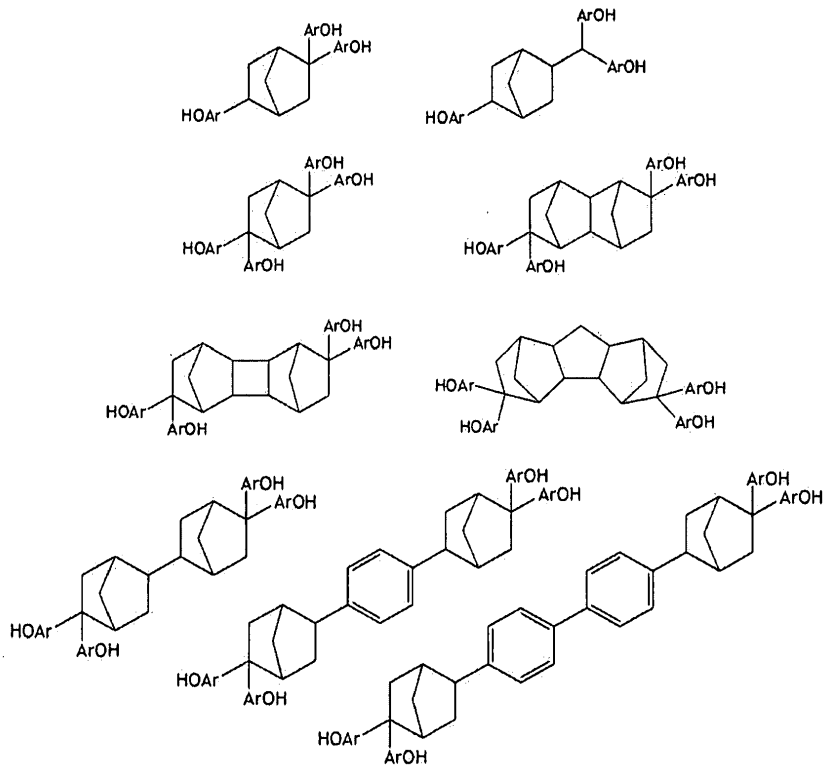


[0012]

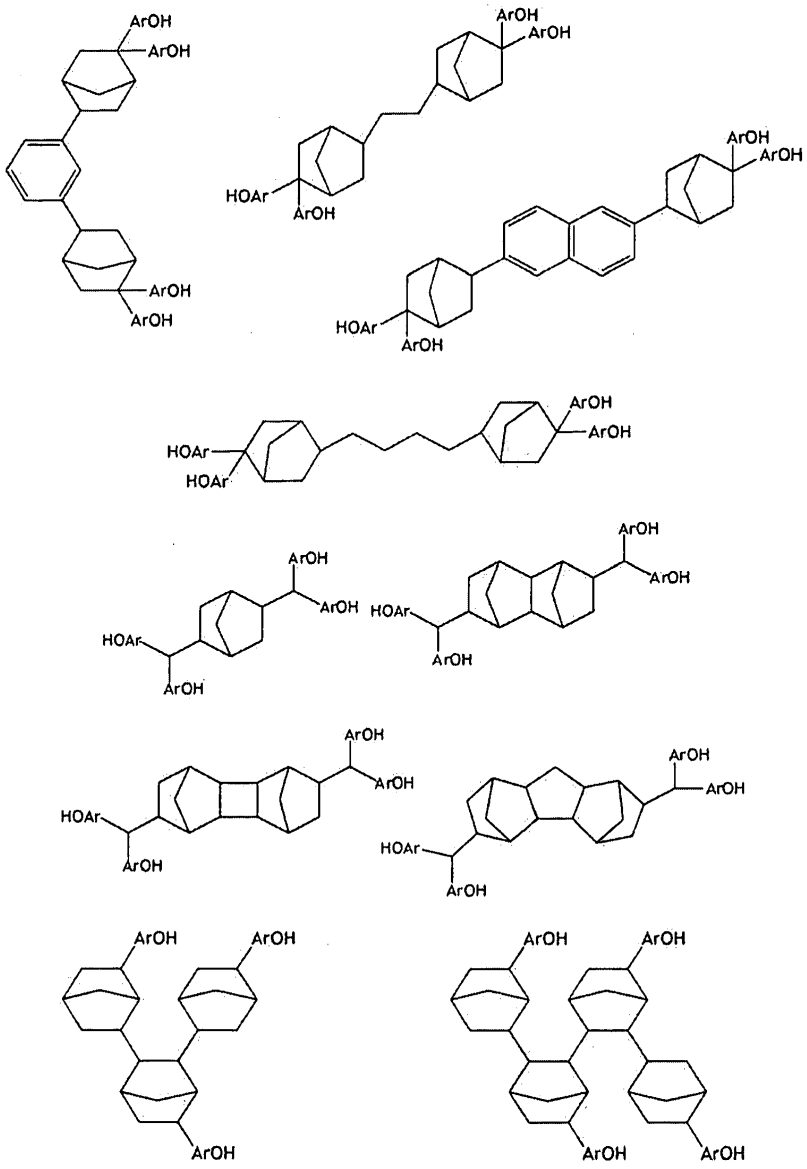


[0013]

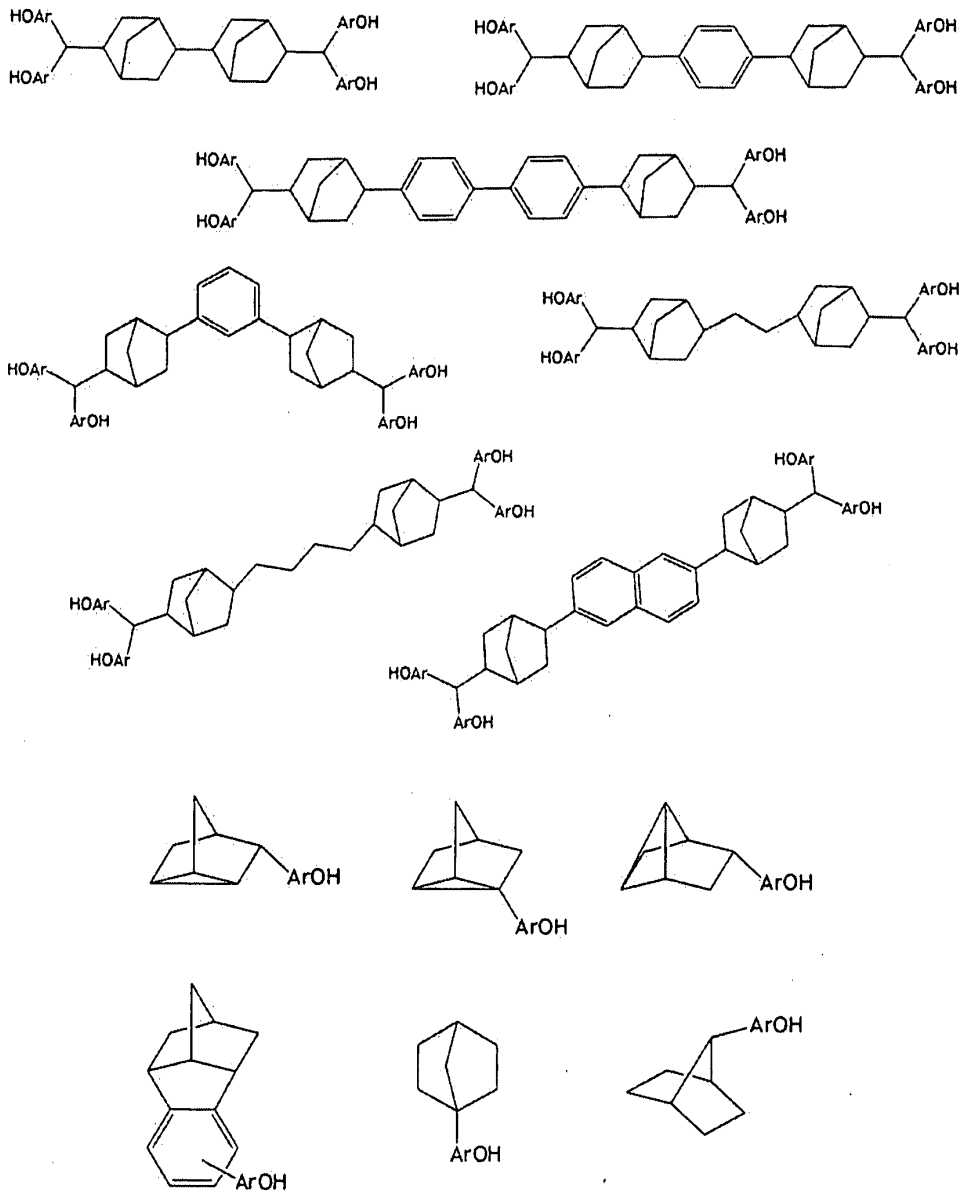
[0014] 다른, NBane-타입 밸러스트 부분은 이로써 제한하는 것은 아니지만, 다음을 포함한다:


ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH

[0015]


ArOH
ArOH
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
ArOH
HOAr
HOAr
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
ArOH
HOAr
ArOH
ArOH
ArOH
ArOH
ArOH
ArOH
ArOH

[0016]



[0017]

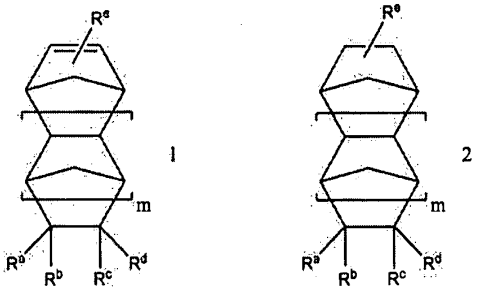
[0018] 식에서, ArOH는 치환된 또는 비치환된 아릴 히드록사이드 부분 (또한 아릴올(arylol)로 칭하여짐)을 나타내는 것으로 이해되며, 하나 보다 많은 ArOH를 갖는 각각의 구조에서, 이러한 과량의 ArOHs는 임의적인 것으로 이해될 수 있다.

[0019] 상기한 몇몇의 NBane-타입 아릴올을 제조하는 특정한 실시예가 아래에 제공되지만, 일반적으로 대부분의 합성 루트는 아릴올(arylol)과 노르보르네논(norbornenone), 노르보르넨 카르복스알데히드(norbornene carboxaldehyde), 페닐렌(노르보르나논) (phenylene(norbornanone)), 노르보르넨-알킬렌-노르보르넨 (여기서 알킬렌은 2 이상의 탄소의 알킬 사슬을 나타냄), 노르보르넨-아릴(시클로알킬)-노르보르넨 (여기서 아릴(시클로알킬)은 아릴 그룹 또는 고리형 알킬 그룹을 나타냄) 또는 노르보르넨 이합체중 하나 모두를 형성함으로써 시작된다. 이러한, NBane-타입 시작 물질이 알데히드 혹은 케톤인 경우에, 아릴올에 의한 카르보닐 결합에 의한 첨가가 달성되어 각각의 카르보닐에 디-아릴올이 제공될 수 있으며, 따라서, NBane-타입 아릴올이 형성된다. 이러한 노르보르넨-타입 출발 물질에 카르보닐 그룹이 없는 경우에, 하나 이상의 이러한 카르보닐 그룹이 첨가될 수 있고 NBane-타입 아릴올이 상기한 바와 같이 형성된다. 다르게는, 예를 들어, 하이드로아릴레이션 반응에 의해, 존재하는 어떠한 C=C 결합에 의해 아릴올(arylol)이 첨가될 수 있다. 이 방식에서, NBane-타입 아릴올은 필수적으로 어떠한 수의 아릴올 치환체를 갖는 것으로 이롭게 형성될 수 있으며, 따라서, 하나의 탄소 원자가 2

개의 페놀 부분에 공유 결합되는, 디페놀 부분을 형성하는 것만을 교시하고 있는 미국 특허 3,517,071('071 특허)의 교시사항과 구별된다. 다중고리형(polycyclic) 구조 내가 아니라, 다중고리형 구조 또는 메틸렌 그룹 내의 탄소 원자 중 하나인 이러한 단일한 탄소 원자가 다중고리형 고리 탄소에 공유 결합된다. '071 특허는 개선된 온도 특성 및 휘발성 용매에서의 개선된 용해도를 갖는 중합체 제조에 유용한 같은 자리(geminal) 디페놀 부분의 제조에 관한 것이다.

[0020] '071 특허의 개시사항에 비추어 보다 차별화되는 본 발명에 의한 실시형태에서, 구조가 상기에 제시된, NBane-타입 폴리올 예를 들어, PP429 및 PP691은 전자는 단일의 아릴올 치환 및 디페놀 치환된 메틸렌 모두를 그리고 후자는 각각 방향족 연결 그룹에 의해 다른 것에 연결된 같은 자리 디페놀 치환체를 갖는 2개의 노르보르난 구조를 제공함을 알 수 있다. PP429에 대하여, '071 특허는 같은 자리 디아릴올 치환이 아닌, 어떠한 아릴올 치환을 제공하는 방법을 교시하거나 혹은 심지어 제시하고 있지 않으며, 따라서, PP429는 이러한 특허의 교시사항 및 개시사항과 차별화된다. PP691에서, 이러한 구조는 상기한 바와 같이, 단지 노르보르난의 같은 자리 디아릴올 치환을 포함하며, 이러한 구조는 또한, 제 2의 디페놀 치환된 노르보르난에 대한 방향족 연결 그룹(linking group)을 포함하며, 따라서, 또한, '071 특허의 교시사항 및 개시사항과 차별화된다.

[0021] 노르보르넨-타입 부분에 대하여, 본 명세서에서, 상기한 바와 같이 그리고 후술하는 바와 같이, 출발 물질 혹은 구조는 아래에 나타낸 구조 1의 다중고리형 구조를 칭하는 것으로 이해될 수 있으며, 하기 구조 1에서, m은 0 내지 3의 정수이며, R^a, R^b, R^c 혹은 R^d 중 적어도 하나는 수소가 아니고, R^e는 W 혹은 W^*로 아래에 정의된 바와 같다. 나아가 노르보르난 폴리올에 대하여, 본 명세서에서, 상기한 바와 같이 그리고 후술하는 바와 같이, 밸러스트 혹은 PACs는 예를 들어, 아래에 나타낸 구조 2의 적어도 하나의 다중고리형 구조를 포함하는 물질을 칭하는 것으로 이해될 수 있으며, 하기 구조 2에서, m은 상기 구조 1에서 정의된 바와 같고, R^a, R^b, R^c 혹은 R^d 중 적어도 하나는 치환 혹은 비치환 아릴올이며, R^e는 W 혹은 W^*로 아래에 정의된 바와 같다.



[0022]

[0023] 나아가, NBane-타입 아릴올로부터 PAC를 형성하는 특정한 예가 제공되지만, 일반적으로, 상기 반응은 먼저 적합한 양의 상기한 술폰산 혹은 이들의 유사한 산 클로라이드(acid chlorides) 중 하나와 특정한 NBane-타입 아릴올의 용액을 형성하는 단계 및 그 후에, 과량의 유기 아민, 예를 들어, 트리에틸 아민을 이러한 용액에 첨가하는 단계로 행하여진다. 적합한 양의 술폰산 또는 산 클로라이드는 원하는 양의 에스테르 형성 기능으로 이해될 것이다. 일반적으로 이러한 반응은 실온에서 혹은 실온 근처의 온도에서 행하여지며, 술폰산 에스테르로 전환되는 페놀의 수로 특징지어지는 생성물의 혼합물이 얻어진다.

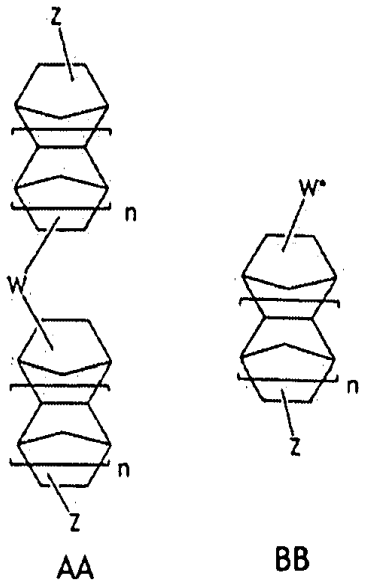
[0024] 아릴올에 의한 노르보닐 유니트의 치환은, 얻어지는 상기 분자가 반응 자리에 기초하여 혹은 스테레오 이성질체에 의해 대칭 혹은 비대칭인 것일 수 있다. 형성된 PACs가 다양한 수지 조성물에 개선된 용해도를 부여하므로, 이러한 NBane-타입 폴리올이 다수의 이성질체를 포함하는 것이 이로운 것으로 여겨진다. 마찬가지로, 노르보르넨 플레그먼트(fragments)의 *엔도/엑소*-치환은 부분입체이성질체(diastereomers)의 혼합물을 초래할 수 있으며, 이는 또한, 본 발명에 의한 감광성 수지 조성물에서 결과물인 PACs의 향상된 용해도를 부여하는 것으로 여겨진다.

[0025] 따라서, 본 발명에 의한 NBane-타입 밸러스트 실시형태는 하나의 노르보르난-타입 구조 혹은 하나 보다 많은 노르보르난-타입 구조를 갖는 NBane-타입 부분을 포함한다. 하나 보다 많은 노르보르난(norborane)-타입 구조가

있는 경우에, 이러한 구조는 하나 이상의 공유 결합 혹은 하기에서 규정되는 하나 이상의 연결 그룹(linking group)으로 연결된다. 나아가, 하나 보다 많은 노르보르난-타입 구조가 있는 경우에, 적어도 하나의 이러한 구조는 하나 이상의 아릴올 치환체를 포함한다.

[0026] 일부 이러한 실시형태에서, 각각의 아릴올 치환체는 또한 할로겐, C_1 내지 C_6 알킬, C_3 내지 C_{12} 시클로알킬 및 치환 혹은 비치환 페닐 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 다른 치환체를 포함할 수 있다.

[0027] 나아가, 본 발명의 일부 상기 노르보르난-타입 밸러스트 실시형태는 다음 중 하나의 노르보르난-타입 구조로 나타내어질 수 있다:



[0028]

[0029] 각각의 상기 식에서, 각각의 n은 독립적으로 0 내지 3으로부터 선택되는 정수이며; Z는 1 내지 4개의 치환된 또는 비치환된 ArOH 치환체(아릴올)를 나타내며; 화학식 AA에서 W는 공유 결합 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬, 에테르 또는 폴리에테르, C_3 내지 C_{12} 시클로알킬, 아릴 또는 알카릴(alkaryl) 그룹으로부터 선택된 이가(divalent) 연결 그룹, 또는 하나 이상의 노르보르난-타입 부분이며, 화학식 BB에서 W^*는 임의적이며 그리고, 만약 존재하면, 일가(monovalent)이고 일반적으로 C_1 내지 C_{12} 알킬, 에테르 또는 폴리에테르, C_3 내지 C_{12} 시클로알킬, 아릴 또는 알카릴 그룹, 또는 하나 이상의 노르보르난-타입 부분으로 기술될 수 있으며; 그리고 보다 특히, W^*는 $-(CH_2)_{n*}CH_3$, $-(CH_2)_nPh$, $-(CH_2)_sO(CH_2CH_2O)_tH$, $-(CH_2)_sOCH_2C(H)(O)CH_2$, $-(CH_2)_sC(H)(O)CH_2$, $-(CH_2)_3O(CH_2CH_2O)_tC(O)CH_3$, $-(CH_2)_s(O)CH_3$, $-(CH_2)_sO(CH_2CH_2O)_{t*}CH_3$, $-(CH_2)_sOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$, $-(CH_2)_3C(CF_3)_2OH$, $-(CH_2)_sOCH_2C(CF_3)_2OH$, $-(CH_2)_sCO_2Et$, $-(CH_2)_sCO_2H$, $-(CH_2)_sC_6H_4OH$, $-(CH_2)_sC(O)C_6H_4OH$, $-(CH_2)_sC(O)NHC_6H_4OH$, 및 $-(CH_2)_SN(H)S(O)_2CF_3$일 수 있으며; n 및 n^*는 각각 0 내지 6 또는 0 내지 11의 정수이며; s는 1 내지 6의 정수이고; t는 0 또는 3이고 t^*는 2 또는 3이다.

[0030] 본 발명에 의한 밸러스트 실시형태에 포함되는 예시적인 NBane-타입 밸러스트로는 이로써 한정되는 것은 아니지만;

[0031] 4-(5-헥실비시클로(hexylbicyclo)[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 4-(5-헥실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필페놀, 2-시클로헥실-4-(5-헥실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 4-(5-데실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 4-(5-데실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필페놀, 2-시클로헥실-4-(5-데실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 4-(5-2,5,8,11-테트라옥사도데실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 4-(5-

2,5,8,11-테트라옥사도데실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필페놀, 4-(5-2,5,8,11-테트라옥사도데실비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-시클로헥실-5-메틸페놀, 2-메틸-4-(5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-이소프로필-4-(5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-4-(5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 에틸 3-(5-(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로파노에이트, 에틸 3-(5-(4-히드록시-3-이소프로필페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로파노에이트, 에틸 3-(5-(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로파노에이트, 4-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 4-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필페놀, 4-(5-((2-메톡시에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 2-이소프로필-4-(5-((2-메톡시에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-4-(5-((2-메톡시에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 4-(5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 2-이소프로필-4-(5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-4-(5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 2-메틸-4-(5-(3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-이소프로필-4-(5-(3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-4-(5-(3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀,
4-(5-벤질비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 4-(5-벤질비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필페놀, 4-(5-(2-메틸 비시클로[2.2.1]헵탄)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-시클로헥실페놀, 4-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-시클로헥실페놀, 4-(5-벤질비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 4-(5-(2-메틸비시클로[2.2.1]헵탄)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필페놀, 4-(5-(2-메틸비시클로[2.2.1]헵탄)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-시클로헥실페놀, 4-(데카하이드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2-일)-2-메틸페놀, 4-(데카하이드로- 1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2-일)-2-이소프로필페놀, 4-(데카하이드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2-일))-2-시클로헥실페놀, 4-(5-(4-히드록시벤질)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀,
4-(5-(4-히드록시벤질)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2,5-디메틸페놀, 2-시클로헥실-4-(5-(메톡시메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 4-(5-(메톡시메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 2-메틸-4-(5-((옥시란-2-일메톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-5-메틸-4-(5-((옥시란-2-일메톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-메틸-4-(5-(6-(옥시란-2-일)헥실)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-5-메틸-4-(5-(6-(옥시란-2-일)헥실)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 2-시클로헥실-4-(5-(메톡시메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 4-(5-(히드록시메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀, 5-(5-시클로헥실-4-히드록시-2-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸 아세테이트, 및 (5-(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸 아세테이트를 포함한다.

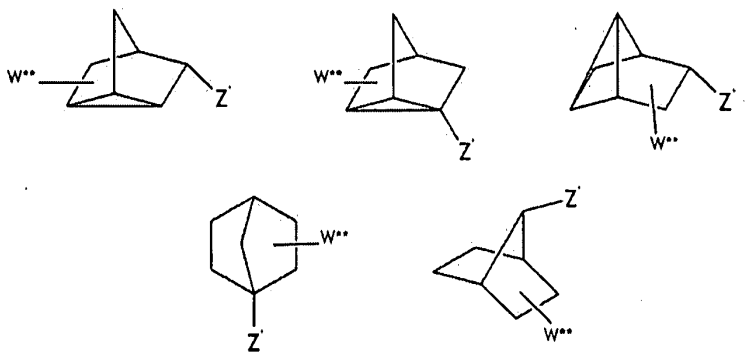
[0032] 또한, 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일메틸렌)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(((5S)-5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-메틸페놀), 4,4'-((5S)-5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-메틸페놀), 4,4'-((5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-이소프로필-5-메틸페놀), 4-(2-(4-히드록시-3-이소프로필-5-메틸페닐)-5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-이소프로필-5-메틸페놀, 4,4'-((5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀), 2-시클로헥실-4-(2-(3-시클로헥실-4-히드록시-5-메틸페닐)-5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-5-메틸페놀, 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일)비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(테트라시클로[6.2.1.13,6.0.2,7]도데칸-2,7-디일)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(테트라시클로[6.2.1.13,6.0.2,7]도데칸-2,7-디일)비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀), 4,4'-(테트라시클로[6.2.1.13,6.0.2,7]도데칸-2,7-디일)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀), 4,4'-(5,5'-(2,2'-옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-시클로헥실페놀), 4,4'-(5,5'-(2,2'-옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(5,5'-(2,2'-옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-메틸페놀), 4,4'-(5,5'-(부탄-1,4-디일)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-메틸페놀), 4,4'-(5,5'-(부탄-1,4-디일)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-이소프로필페놀), 2-시클로헥실-4-(5-(4-(5-(3-시클로헥실-4-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)부틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페놀, 4,4'-(테트라시클로[6.2.1.13,6.0.2,7]도데칸-2-일메틸렌)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(테트라시클로[6.2.1.13,6.0.2,7]도데칸-2-일메틸렌)비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(테트라시클로[6.2.1.13,6.0.2,7]도데칸-2-일메틸렌)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀), 4,4'-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-메틸페놀), 4,4'-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-시클로헥실페놀),

4,4,-(5,5',-(비페닐-4,4'-디일)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-메틸페놀), 4,4',-(5,5'-(비페닐-4,4'-디일)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(5,5'-(비페닐-4,4'-디일)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-시클로헥실페놀), 4,4'-(펜타시클로[8.2.1.14,7.02,9.08,3]테트라데칸-2,8-일)비스(2-메틸페놀),
4,4'-(펜타시클로[8.2.1.14,7.02,9.08,3]테트라데칸-2,8-일)비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-(펜타시클로[8.2.1.14,7.02,9.08,3]테트라데칸-2,8-일)비스(2-시클로헥실-5메틸페놀), 4,4'-(도데카하이드로-1,4:5,8-디메타노비페닐렌-2,6-디일)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(도데카하이드로-1,4:5,8-디메타노비페닐렌-2,6-디일)비스(2-이소프로필페놀), 및 4,4'-(도데카하이드로-1,4:5,8-디메타노비페닐렌-2,6-디일)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀).

[0033] 나아가, 4,4'-((5-(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-메틸페놀), 4,4'-((5-(4-히드록시-3-이소프로필페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-이소프로필페놀), 4,4'-((5-(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-메틸페놀), 4,4'-((5-(4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-메틸페놀), 4,4',4"-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,2,5-트리일)트리스(2-메틸페놀),
4,4',4"-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,2,5-트리일)트리스(2-이소프로필페놀),
4,4'-(5-(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-메틸페놀), 4,4'-(5-(4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-메틸페놀), 5'-(5-(4-히드록시벤질)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-3,3"-디메틸-[1,1':3',1"-테르페닐(terphenyl)]-4,4"-디올, 및 5'-(5-(4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-3,3"-디메틸-[1,1':3',1"-테르페닐]-4,4"-디올.

[0034] 나아가, 4,4',4",4"'-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(메탄트리일)테트라키스(2-메틸페놀), 4,4',4",4'"-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(메탄트리일)테트라키스(2-시클로헥실-5-메틸페놀), 4,4',4",4"'-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(메탄크리일)테트라키스(2-이소프로필페놀), 4,4',4",4'"-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(메탄트리일)테트라키스(2,5-디메틸페놀), 4,4',4",4"'-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2,2-트리일))테트라키스(2-메틸페놀), 4,4'-(5-(4-(5-(5-시클로헥실-4-히드록시-2-메틸페닐)-5-(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀),
4,4',4",4'"-(5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2,2-트리일))테트라키스(2,5-디메틸페놀), 및 5'-(5-(비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-3,3"-디메틸-[1,1':3',1"-테르페닐]-4,4"-디올.

[0035] 본 발명의 일부 NBane-타입 밸러스트 실시형태에서, 상기 노르보르난-타입 화합물은 아래에 나타낸 노르보르난-타입 구조 CC 중 하나를 나타낸다:



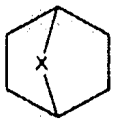
CC

[0036]

[0037] 상기 식에서, Z'는 아릴을 또는 나타낸 바와 같이, 공유 결합된 다른 방향족 치환체를 나타내며, W^{**}는 W^{*}의 정의를 포함하며, 추가적으로, 만약 존재하면, 다른 노르보르난 고리 탄소에 공유결합되거나 혹은 다른 노르보르

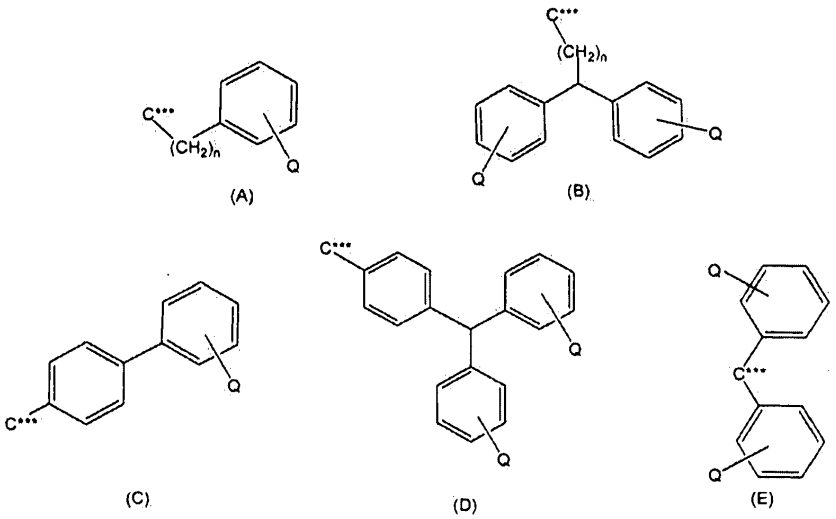
난(norbonane) 고리 탄소에 공유 결합된 알킬 치환체에 공유 결합되는, 하나 이상의 부가적인 방향족 치환체일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일부 노르보르난-타입 아릴올 실시형태에서, 각각의 노르보르난-타입 부분은 아래의 구조식으로 나타내어진다:

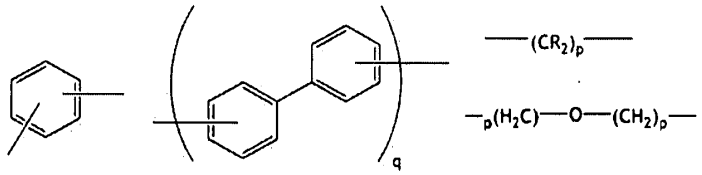
[0039] 

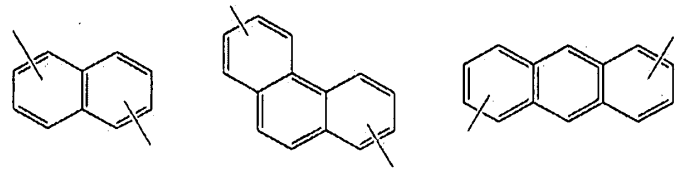
[0040] 상기 식에서 X는 CH_2-CH_2 또는 O 중 하나이다.

[0041] 본 발명에 의한 일부 노르보르난-타입 화합물 실시형태에서, 상기 노르보르난 화합물은 구조 AA, BB 또는 어떠한 구조 CC 중 하나로 나타내어지며, Z 및 Z'로 나타내어지는 그룹은 독립적으로, 하기 구조 A, B, C, D 또는 E 중 하나 이상으로 나타내어지는 바와 같이, 공유 결합되며, 여기서 C^{***}는 노르보르난 고리의 탄소 원자를 나타내고, Q는 독립적으로 -OH, 할로겐, C_1 내지 C_6 알킬 그룹, C_3 내지 C_{12} 시클로알킬 그룹, 아릴 및 알카릴(alkaryl) 그룹으로부터 선택된 하나 내지 다섯개의 치환체를 나타내며, n은 0 내지 4이고, 이러한 치환기 중 적어도 하나는 -OH이고, 이러한 아릴올 치환체의 총수는 홀수이다:

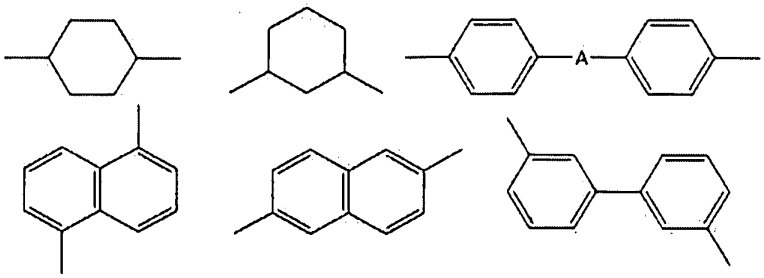
[0042] 

[0043] 본 발명에 의한 일부 노르보르난-타입 화합물 실시형태에서, 상기 노르보르난 화합물은 구조 AA로 나타내어지며, W는 공유 결합이 아니면, 다음의 구조중 하나로부터 선택된다:





[0044]

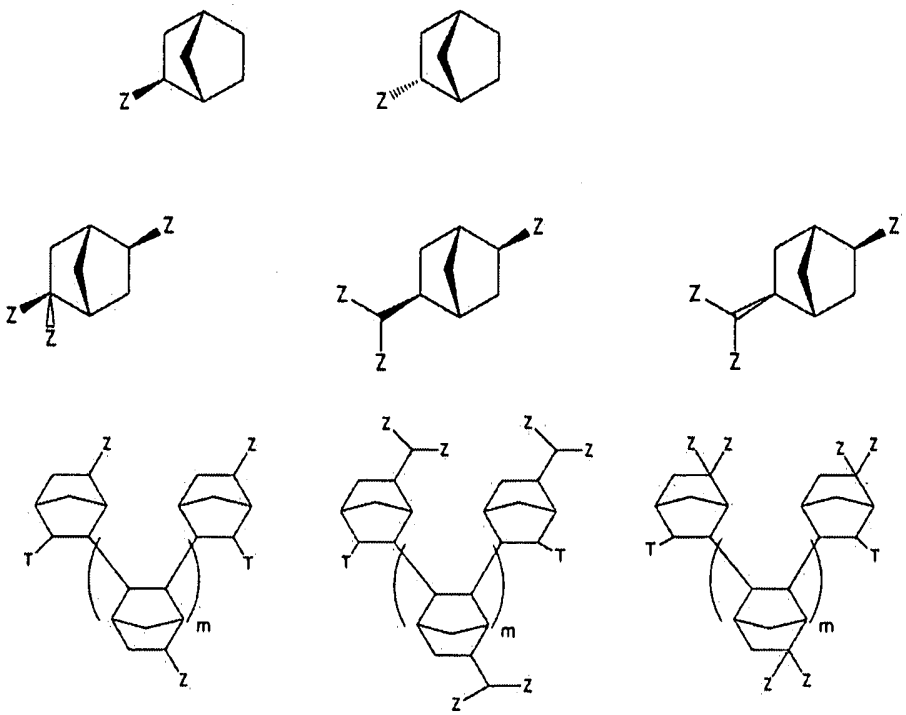


[0045]

[0046] 상기 식에서, p는 1 내지 10의 정수이고, q는 1 내지 3의 정수이며, y는 1 또는 2이고, R은 수소 또는 C_1 내지 C_4 알킬 그리고 A는 O, C(O), CH_2, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 SO_2로부터 선택된다.

[0047]

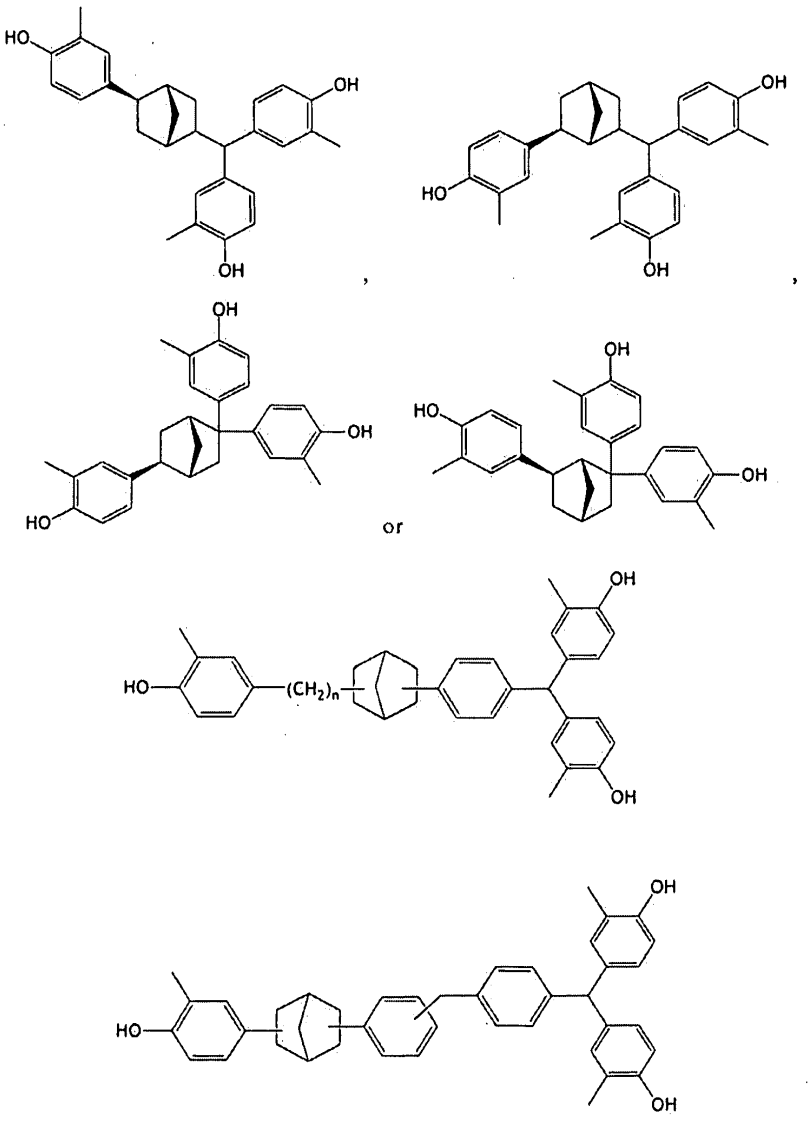
[0048] 본 발명에 의한 일부 노르보르난-타입 화합물 실시형태에서, 상기 노르보르난 화합물은 다음의 부분으로부터 선택된다:



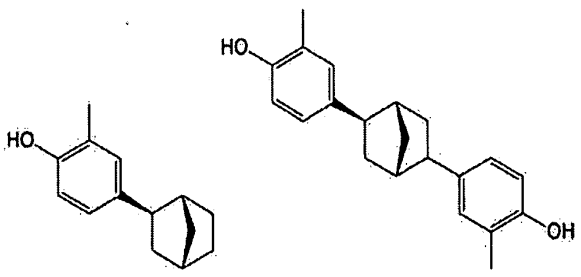
[0049]

[0050] 상기 식에서, Z는 상기한 바와 같이 정의되며, 하나 또는 세개의 치환 또는 비치환 아릴올 치환체를 나타내며, m은 1 내지 30 그리고 T는 수소이거나 혹은 사슬 전달제로 부터의 잔부이다.

[0051] 본 발명의 다른 NBane-타입 밸러스트 실시형태에서, 이러한 노르보르난-타입 화합물은 다음 중 하나로부터 선택된다:



[0052]



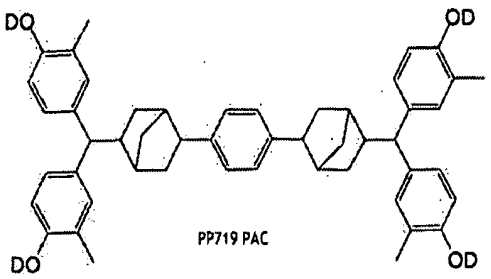
[0053]

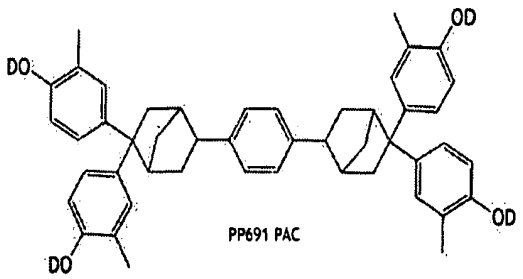
[0054] 본 발명의 NBane-타입 밸러스트 실시형태에 의한 NBane-타입 부분은 상기한 바와 같이, 상기한 '131 특허의 교시사항에 따라 PACs로 전환되며, 이러한 PACs는 본 발명에 의한 감광성 수지 조성물 실시형태에 사용되며, 이러한 조성물의 상기 수지 성분은 폴리벤조옥사졸 수지 혹은 폴리노르보르넨-타입 수지 중 하나이며, 이는 후술된다. 나아가, 본 발명에 의한 실시형태는 이러한 감광성 수지 조성물로 형성된 필름 및 구조를 포함하는 것으로

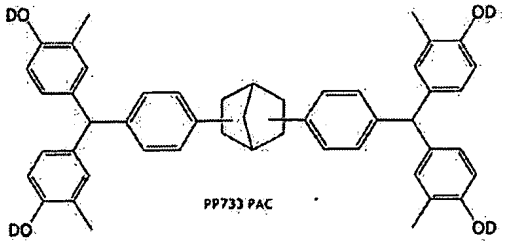
이해되며, 이러한 조성물은 본 명세서에서 기술된 바와 같이, NBane-타입 아릴올 (혹은 NBane-타입 밸러스트)로부터 형성된 PAC를 포함한다.

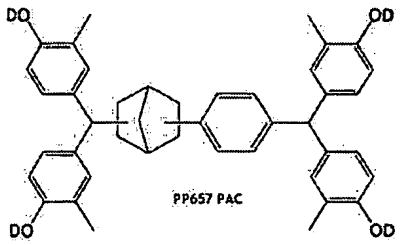
[0055] 본 발명에 의한 예시적인 PAC 실시형태는 보다 상세하게 후술되지만, 이러한 실시형태는 이로써 제한하는 것은 아니지만, 다음의 구조를 포함하며, 여기서, OD는 히드록시 그룹 혹은 술폰산 에스테르이다:

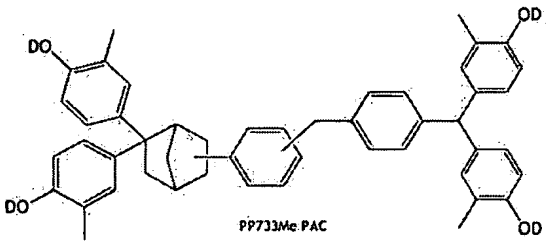
[0056]

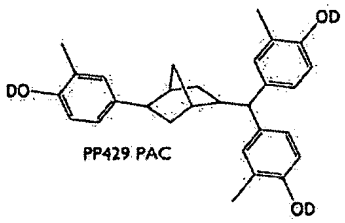

DO
OD
DO
OD
PP719 PAC

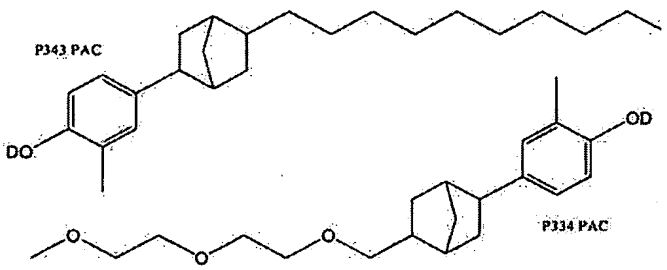

DO
OD
DO
OD
PP691 PAC

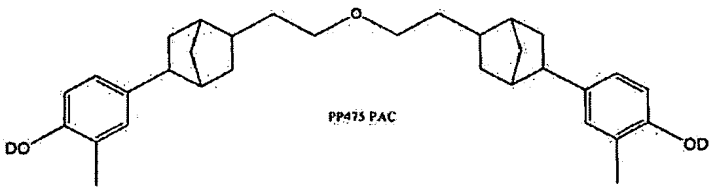

DO
OD
DO
OD
PP733 PAC

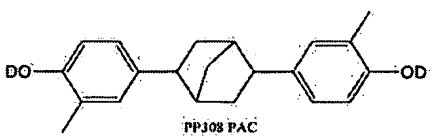

DO
OD
DO
OD
PP657 PAC

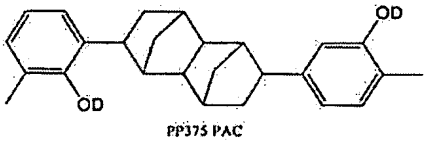

DO
OD
DO
OD
PP733Me PAC


OD
DO
PP429 PAC
OD

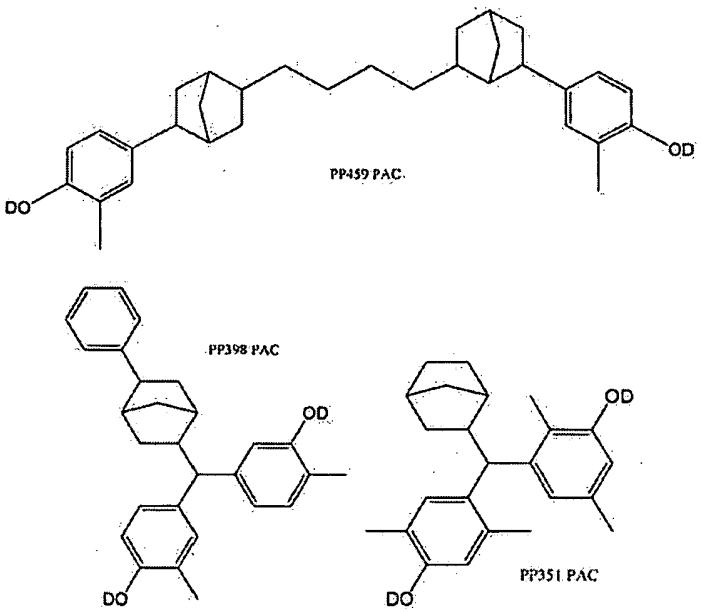

P343 PAC
DO
OD
O
O
O
P334 PAC


O
DO
PP475 PAC
OD


DO
OD
PP308 PAC


OD
OD
PP375 PAC

[0057]



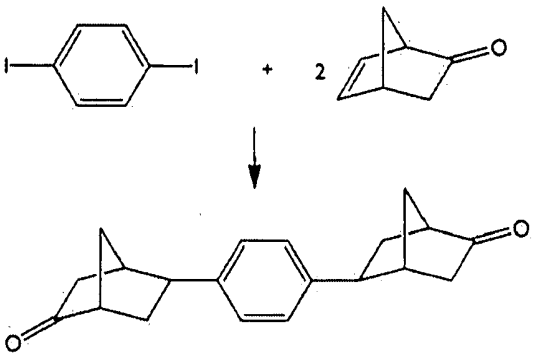
[0058]

[0059] NBane-타입 밸러스트 전구체

[0060] 실시예 A 및 B는 NBane-타입 밸러스트 전구체 부분의 제조에 유용한 방법을 설명하기 위해 제공된다. 이러한 예는 비제한적으로, 단지 본 발명에 의한 일부 실시형태의 이해를 돕는 것이다.

[0061] **실시예 A:**

[0062] 5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-2-온)

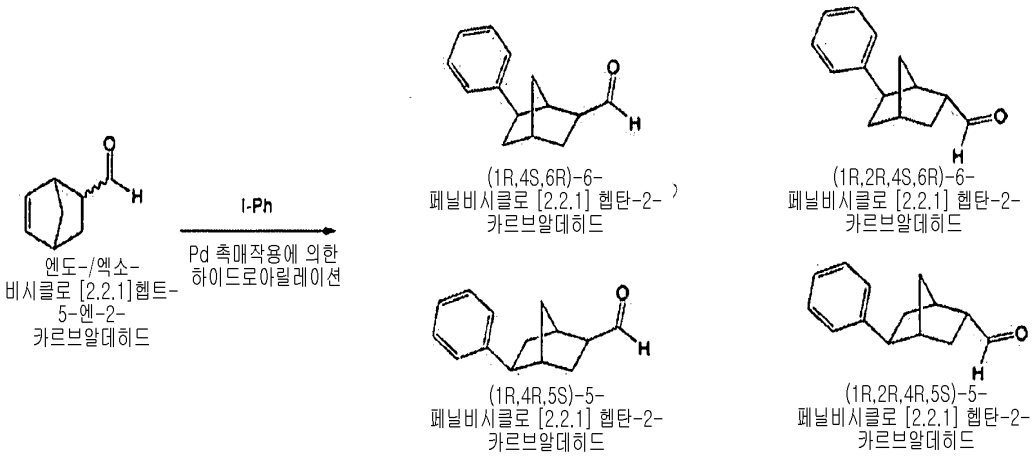


[0063]

[0064] 1,4-디요오도벤젠 (60.0g, 0.182mol)), (트리스-o-톨릴포스핀)$_2$PdCl$_2$ (1.44g; 1.83 mmol), 및 비시클로[2.2.1]헵타-2-엔-5-온 (59.3g, 0.55mol)이 질소하에서 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. DMF (600mL)는 상기 혼합물에 첨가되었다. 트리에틸아민 (152mL, 1.09mol) (온도는 16℃로 떨어짐) 및 포름산 (98%) (34mL, 0.90mol) (온도는 34℃로 상승됨)이 연속적으로 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 오일 배스에서 70℃로 가열되었다. 반응이 시작되었으며, 혼합물의 온도는 102℃로 상승되었다. 거의 즉시, 상기 혼합물은 황색에서 오렌지색으로 변하였으며, 가스 발생이 관찰되었다. 반응 혼합물은 70℃에서 밤새 교반되었다. 이 반응 시간 종료시, 반응 혼합물은 황색이었으며, 팔라듐 금속의 존재가 관찰되었다. 뜨거운 반응 혼합물이 실리카 겔 플러그를 통해 여과되었으며, 여과물(filtrate)이 냉각됨에 따라, 백색 고형분이 형성되었다. 상기 고형분은 여과하여 수집되었다 (10.6g). 그 후, 이 여과물으로부터 약 15%의 용매가 증발되었으며, 이로 인하여 실온에서 부가적인 양의 생성물이 침전되었다 (4.5g). 상기 샘플 모두 GC에 의하면 99% 순도였다 (15.1g, 28% 수율).

[0065] **실시예 B:**

[0066] 6-페닐노르보르난-2-카르복스알데히드 및 5-페닐노르보르난-2-카르복스알데히드



[0067]

[0068] 비스(트리-o-톨릴포스핀)팔라듐 디클로라이드 (3.9g, 5.0 mmol)가 질소하에서 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. 요오도벤젠 (117.5g, 0.576mol), *엔도-, 엑소*-노르보르넨-2-카르복스알데히드 (56.3g, 0.46mol), 530mL의 디메틸포름아미드 (DMF), 및 트리에틸아민 (139.1g, 1.38mol)가 첨가되었다. 상기 혼합물은 포름산 (53.0g, 1.15mol)이 11 분 동안 적가됨에 따라, 교반되었다. 반응 온도가 18℃에서 42℃로 상승되었다. 가열을 시작하였다. 51℃에서, 발열 반응이 시작되었다. 반응은 환류시키면서, 상기 온도는 14 분 이내에 빨리 104℃에 도달하였다. 반응 혼합물의 색은 밝은 황색에서 오렌지 색으로 그리고 검은색으로 변하였다. 20분의 반응 시간 후에 GC 분석은 모든 노르보르넨카르복스알데히드가 소비됨을 나타내었다. 상기 반응 혼합물을 2500mL의 증류수에 부었다. 상기 수성 혼합물은 3 x 500mL의 MTBE로 추출되었다. 상기 추출물은 Celite 패드를 통해 여과하여 팔라듐 입자를 제거하였다. 상기 MTBE 추출물을 8 x 500mL의 5% 수성 LiCl로 세척하여 DMF를 제거하였다. 상기 MTBE 용액은 소디움 술페이트 상에서 건조되고, 여과되고, 그리고 회전 증발되어 92.3g의 갈색 액체를 얻었으며, GC 분석에 의한 순도는 88.2%였다. NMR 분석은 4개의 CHO 시그널을 나타내었다.

[0069]

[0070] 상기 오일은 디클로로메탄에 용해시키고 건조되도록 상기 혼합물을 회전 증발시켜서 120g의 실리카 상에 흡착시켰다. 이는 1280g의 실리카상에 건조(dry) 적재되었으며 100% 헵탄에서 시작하여 1% EtOAc/헵탄의 구배로 2-2.5 L의 용매로 용출되었다. 분획(fractions) 17-25 (1% EtOAc/헵탄으로)은 순도가 96.5% (GC)인 66g의 오일을 생성하였다. NMR 분석은 단지 3개의 CHO 시그널을 나타내었다. 상기 오일은 10-인치 유리 헬릭스-충진 컬럼을 통해 진공 증류되었다. 순도가 98.6%인 선행 가동물(forerun) 8.27g이 117.0-123.8℃ (1.20-1.30 Torr)에서 수집되었다. 3개의 분획(fractions), 총 50.91g (55% 수율)이 112.3-118.7℃ (1.05-1.30 Torr)에서 수집되었다. 순도는 GC로 99.4-99.7% 였다.

[0071] 상기한 상세한 실험 및 결과로부터, 할로아릴 (예를 들어, 요오도벤젠) 혹은 할로아릴올 (예를 들어, BrPhOH)에 의한, 단일 치환된 2-노르보르넨, 예를 들어, 상기한 *엔도-/엑소*-2-NBCHO의 팔라듐 촉매작용에 의한 하이드로아릴레이션(hydroarylation)은 상기 반응 스킴에 도시한 4개의 레지오이성질체(regioisomers)를 형성하는 것이 이해될 것이다. 본 명세서에서 예시된 페닐 그룹의 첨가는 상기 엑소(exo) 또는 엔도(endo) 작용기에 대하여 신(syn)-으로 혹은 상기 엑소(exo) 또는 엔도(endo) 작용기에 대하여 안티(anti)-로 일어날 수 있지만, 나타낸 특정한 레지오이성질체를 얻기 위해서는, 항상 상기 이중 결합의 엑소-면에 일어난다. 따라서, 하이드로아릴레이션은 본 발명에 의한 실시형태에 따라, 페놀, 폴리페놀 혹은 PAC에서 유래된 노르보르난의 물리적 특성 (즉, 융점, 혹은 공정 용매 및 배합물에 대한 용해도)을 조절하기 위해서 엑소-아릴 (혹은 아릴올) 관능성을 갖는 레지오이성질체의 혼합물을 생성하는 방법으로 유용한다.

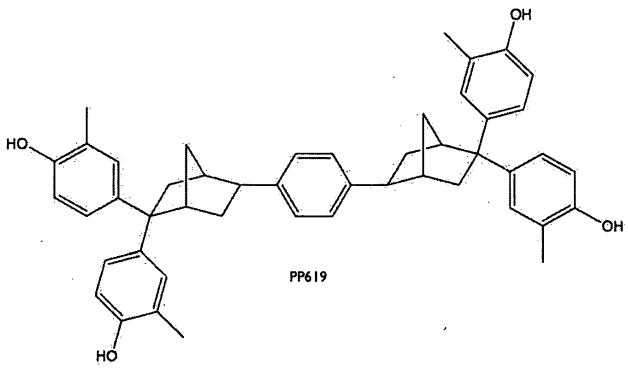
[0072] **노르보르난 밸러스트 합성**

[0073] 하기한 실시예 1-14 각각에서, 상기 언급한 NBane-타입 밸러스트 부분의 합성 루트가 제공된다. 이러한 실시예는 비-제한적이며, 본 발명에 의한 일부 실시형태의 이해를 돕기 위해 그리고 NBane-타입 밸러스트 부분의 제조에 이용가능한 몇 가지 합성 루트를 설명하기 위해 제공된다.

[0074]

[0075] **실시예 1:**

[0076] 4,4'-(5-(4-(5,5-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-메틸페놀) (PP691)

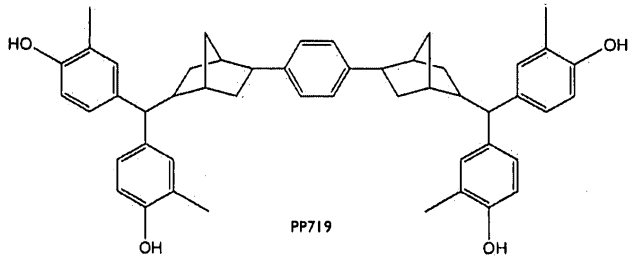
[0077] 

PP619

[0078] o-크레졸 (200mL, 1.93mol), 5,5'-(1,4-페닐렌)비스(비시클로[2.2.1]헵탄-2-온) (15.1g; 51.2 mmol) 및 도데칸-1-티올 (촉매) (0.365g; 1.80 mmol)가 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. 상기 혼합물을 오일 배스에서 40℃로 가열하고 염화수소(HCl) 가스가 상기 반응 혼합물을 통해 버블링되었다. 상기 반응은 HCl 가스 존재하에서 밤새 (16 시간) 40℃에서 계속되었다. 이 시간 후에, 분홍색 침전물이 상기 용기에 형성되었으며, 상기 반응은 HCl 가스의 흐름을 중단시켜서 종결되었다. 약 1 리터의 헥산이 상기 반응 혼합물에 첨가되었으며, 상기 반응 혼합물을 여과하여 분홍색 분말 (~110 그램)을 얻었다. 상기 분홍색 분말을 톨루엔 (500mL)으로 추출하여 o-크레졸이 제거되었으며 그 후, 상기 분홍색 분말은 디에틸 에테르에 용해되었으며 상기 용액은 실리카 겔의 플러그를 통해 통과되었다. 디에틸 에테르의 증발 후에, 적색 점성 오일이 얻어졌다. 이 물질은 헥산을 사용하여 분말화(triturate)하여 분홍색 침전물을 얻었으며, 그 후, 분홍색 침전물은 메탄올에 용해되고 헥산과 헵탄의 혼합물로 3회 추출되었다. 메탄올의 증발로 37g의 고형 생성물 (연분홍색)을 얻었으며, 이는 100mL의 톨루엔을 사용하여 분말화되었으며, 여과하여 수집되고 그 후, 진공하에서 건조되었다. PP691로 나타낸 상기 생성물을 ESI-MS 및 양성자 NMR로 확인하였다. 순도가 95%인 PP691 생성물의 수율은 36.7g였다.

[0079] **실시예 2:**

[0080] 4,4'-((5-(4-(5-(비스(4-히드록시-3-메틸페닐)메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-메틸페놀)(PP719)

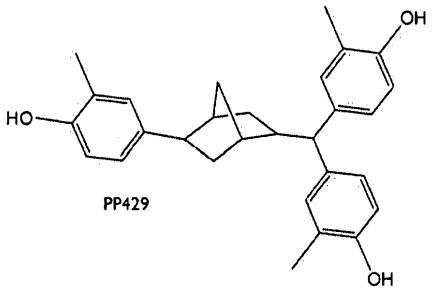
[0081] 

PP719

[0082] 1,4-디요오도벤젠 (7.51g; 22.8 mmol), (트리스-o-톨릴포스핀)$_2$PdCl$_2$ (0.713g, 0.907 mmol), 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸렌)비스(2-메틸페놀) (21.8g; 68.0 mmol) 및 DMF (100mL)가 칭량되어 교반기 및 환류 콘덴서가 장착된 적합한 크기의 반응 용기에 장입되었으며, 질소 분위기하에 놓였다. 그 후, 트리에틸아민 (19.0mL, 136 mmol) 및 포름산(4.40mL, 117 mmol)을 교반하면서 상기 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물은 오일 배스를 사용하여 75℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 가열하는 동안, 황색에서 오렌지색으로 변하였으며, 투명하게 되었다. 반응 혼합물의 온도는 상기 반응의 발열로 인하여 119℃로 높아졌으며 용액은 가스 발생과 함께 더 짙어졌다. 상기 반응 혼합물을 상기 오일 배스에서 75℃로 밤새 (16 시간) 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물은 흑색 팔라듐 입자가 존재하는 투명한 황색 용액이었다. 반응 혼합물은 에틸 아세테이트 (100mL)로 희석하고 실리카 겔 플러그를 통해 여과되었다. 상기 여과물(filtrate)을 물로 세척하고 얻어진 유기층은 무수 $MgSO_4$상에서 건조되었다. 조질의 혼합물은 매체 가압 컬럼 크로마토그래피(medium pressure column chromatography)로 정제되었으며 용리 용액(eluting solution)은 100% 헥산에서 100% 에틸 아세테이트로 서서히 변화시켰다. 이 분리로 9.5g의 PP719 (60% 수율; 95% 순도)이 분리되었다. 생성물은 LC-MS (ESI) 및 양성자 NMR로 PP719임이 확인되었다.

[0083] **실시예 3:**

[0084] 4,4'-((5-(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)비스(2-메틸페놀) (PP429)

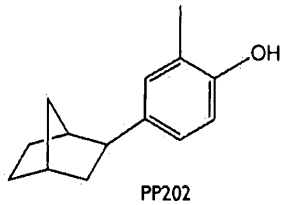
[0085] 

PP429

[0086] 질소 분위기하에서, 4-브로모-2-메틸페놀 (4.69g, 25.1 mmol), (트리스-o-톨릴포스핀)$_2$ PdCl$_2$ (0.377g; 0.480 mmol), 및 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸렌)비스(2-메틸페놀) (5.14g; 16.0 mmol)이 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. DMF (80mL)가 이 반응 혼합물에 첨가되어 서스펜션이 되었다. 트리에틸아민 (11.0mL, 78.9 mmol) 및 포름산(2.30mL, 60.9 mmol)이 상기 서스펜션에 첨가되었으며 그 후에, 오일 배스에서 75℃로 가열되었다. 상기 반응 혼합물이 이의 본래의 오렌지색 서스펜션으로부터 연황색으로 변하였고 투명하게 되었다. 상기 반응 과정 도중에, 상기 반응 혼합물의 온도는 82℃로 상승되었으며, 더 짙어지고 가스가 매우 서서히 발생되었다. 초기 발열반응이 멈춘 후에, 반응 혼합물은 75℃에서 밤새 교반되었다. 이 시간 후에, 상기 반응 혼합물은 흑색 입자를 갖는 투명한, 연황색 용액이었다. 냉각된 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 (80mL)로 희석하고 물 (160mL)로 세척하여 DMF를 제거하였다. 유기층은 무수 $MgSO_4$ 상에서 건조되었다. 조질의 혼합물은 현상액으로 헥산/에틸 아세테이트 혼합물 (50:50)을 사용한 분취 TLC(preparative TLC)로 정제되어 3.7g의 4,4'-((5-(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸렌)-비스(2-메틸페놀) (54% 수율)을 얻었다. 상기 생성물은 LC-MS (ESI) 및 양성자 NMR로 PP429임이 확인되었다.

[0087] **실시예 4:**

[0088] 4-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀 (PP202)의 합성

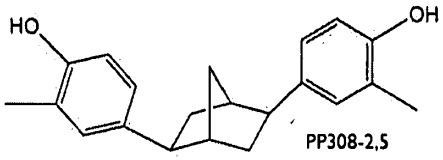
[0089] 

PP202

[0090] 4-브로모-2-메틸페놀 (3.54grams, 19.0 mmol), (트리스-o-톨릴포스핀)$_2$PdCl$_2$ (0.291gram, 0.370 mmol), 및 노르보르닐렌 (1.62grams, 17.2 mmol)이 질소하에서 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. DMF (70mL)가 이 반응 혼합물에 첨가되어 서스펜션을 형성하였으며, 그 후에 트리에틸아민 (5.66grams, 56.0 mmol) 및 포름산 (2.20grams, 47.7 mmol)이 첨가되었다. 상기 포름산을 첨가한 후에, 황색 서스펜션 반응 혼합물이 관찰된 온도는 약 32℃로 상승되었다. 상기 혼합물이 오일 배스에서 75℃로 가열됨에 따라, 상기 서스펜션은 약 72℃에서 짙어졌다. 그 후, 반응 용기를 75℃ 오일 배스에 침지시키고, 상기 반응 혼합물은 밤새 교반하였다. 냉각 후, 반응 혼합물은 흑색 입자를 갖는 황색의 투명한 용액이었다. 상기 혼합물은 에틸 아세테이트로 희석되었으며 실리카 겔 플러그를 통해 여과되었으며 물로 세척되었다. 상기 유기층은 분리되고 무수 $MgSO_4$ 상에서 건조되었다. 상기 생성물 용액은 회전 증발로 추려내어(strip down), 오일을 얻었다. PP202, (4-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀)은 조질 생성물의 GC-MS 분석으로 확인되었다 (46% 수율).

[0091] **실시예 5:**

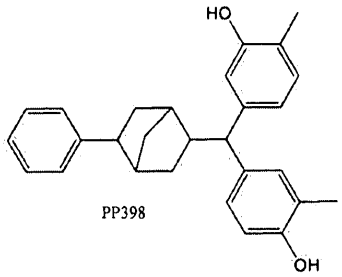
[0092] 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일)비스(2-메틸페놀) (PP308)

[0093] 

[0094] 4-브로모-2-메틸페놀 (2.03grams, 10.8 mmol), (트리스-o-톨릴포스핀)$_2$PdCl$_2$ (0.0422gram, 0.0537 mmol), 및 노르보르나디엔 (0.257gram, 2.79 mmol)이 질소하에서 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. DMF (36mL), 트리에틸아민 및 포름산이 황색 서스펜션이 관찰되는 것에 첨가되었다. 그 후, 상기 혼합물은 오일 배스에서 75℃로 가열되었다. 가열시에, 상기 반응 혼합물은 황색 용액이 되었으며, 흑색 입자가 보였고 매우 느린 가스 발생이 관찰되었다. 상기 반응 혼합물을 이 온도에서 밤새 교반하였다. 냉각 후에, 상기 반응 혼합물은 에틸 아세테이트로 희석되었으며 물로 세척되었다. 상기 유기층이 분리되고 무수 $MgSO_4$상에서 건조되었다. PP308-2.5,(4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일)비스(2-메틸페놀))은 조질 생성물의 GC-MS로 확인되었다 (43% 수율).

[0095] **실시예 6:**

[0096] 4-((3-히드록시-4-메틸페닐)(5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸)-2-메틸페놀 (PP398).

[0097] 

[0098] 엔도-, 엑소-6-페닐노르보르난-2-카르복스알데히드 및 엔도-, 엑소-5-페닐노르보르난-2-카르복스알데히드 (39.87g, 0.20mol)의 혼합물이 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. o-크레졸 (275g, 2.54mol)이 첨가되고 상기 반응 용기는 오일 배스에서 75℃로 가열되었다. 반응 혼합물이 25℃이 도달하였을 때, 1-도데칸티올 (4.8mL)이 상기 반응 혼합물에 시린지로 첨가되었으며 상기 혼합물의 온도가 50℃에 도달한 경우에, HCl

가스가 상기 반응 혼합물에 서서히 버블링되었다. 상기 혼합물은 즉시 분홍-색이 되었으며, 그 후에 10분 이내에 약 75℃로 가온되었으며, 이때, 분취량(aliquot)을 제거하여 HPLC 분석되었다. 상기 분석은 알데히드가 모두 소비됨을 나타내었다. 상기 HCl 첨가 및 가열이 중단되었다. 총 1.8g의 HCl이 첨가되었다.

[0099] 그 후, 상기 반응 혼합물을 1000mL의 증류수에 붓고 결과물인 상(phases)이 분리되었다. 수성상은 500mL의 디클로로메탄으로 추출되었으며 유기 부분은 합하여지고 500mL의 브라인(brine)으로 pH 7로 세척되었다. 소디움 술페이트 상에서 건조한 후에, 유기 용액이 여과되고 회전 증발로 용매를 제거하여 307.2g의 오일을 얻었다. HPLC 분석은 82.4% o-크레졸 및 15.1% PP398을 나타내었다. 상기 오일은 0.87-1.05 Torr 및 65-75℃에서 회전 증발되어 197g의 o-크레졸이 제거되고 100.3g의 연보라색 시럽이 남았다. HPLC 분석으로 32.2% o-크레졸, 64.1% PP398 이성질체 및 3.3% 장기 체류 시간(retention time) 부산물임을 알았다. 나아가, 고 진공하에서 회전 증발로 약 3g의 잔류 o-크레졸이 제거되었다.

[0100] 상기 시럽은 디클로로메탄에 용해되었으며, 여기에 253g의 실리카가 첨가되었다. 그 후, 결과물인 슬러리가 회전 증발로 건조되었다. 그 후, 건조된 실리카가 1240g의 실리카 상에 건조 적재(dry load)되었으며 100% 헵탄으로 시작하여 100% 디클로로메탄이 되는 구배(gradient)의 용매로 용리(elute)되었다. 50:50 디클로로메탄/헵탄으로, o-크레졸이 제거되었다. 100% 디클로로메탄에서, 다음의 합하여진 분획이 얻어졌다:

[0101]

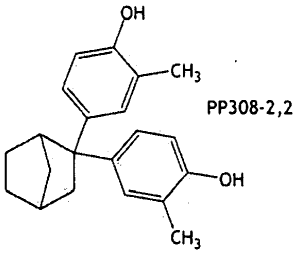
1	18.44g	백색 결정	95.6%	3 이성질체	
2	57.70g	백색 결정	99.3%	3 이성질체	73% 수율
3	0.65g	백색 결정	97.2%	3 이성질체	

[0102] 분획(fraction) 2는 순수한 생성물로 취하여졌다. 분획 1 및 3은 초기 작동으로부터의 18g의 95.9-97.5%의 순수한 물질과 합하여져 있었으며, 800g의 실리카를 통해서 헵탄/디클로로메탄 구배로 용리되었다. 이로 부가적으로 5.74g의 99.1% PP398 이성질체를 얻었다.

[0103]

[0104] **실시예 7:**

[0105] 4,4'-(비시클로[2.2.1]헵탄-2,2-디일)비스(2-메틸페놀)

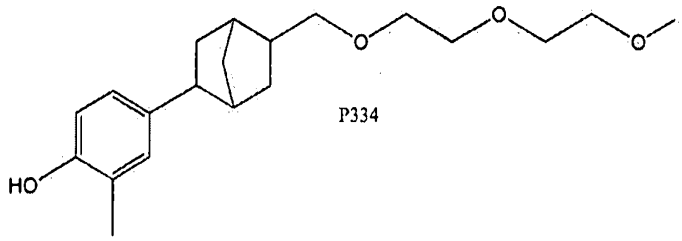
[0106] 

[0107] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 10mL MeOH 중의 o-크레졸 (44g, 0.406mol) 및 1-도데칸티올 (1 .09mL, 0.0045mol)이 장입되었다. 상기 혼합물이 40℃로 가열되었으며 부가 깔대기로 5mL MeOH 중의 2-노르보르나논 (5g, 0.045mol) 및 5mL MeOH 중의 o-크레졸 (5g, 0.046mol)이 장입되었다. 교반하에, HCl 가스를 도입하면서, 상기 o-크레졸 용액은 40℃에서 45 min분 동안 적가되었다. 첨가 후, 상기 HCl 가스는 또 다른 45분 동안 버블링되었으며, 백색 침전물이 관찰되었고 색이 연분홍에서 진한 오렌지로 바뀌었다. 반응 혼합물을 다시 17시간 동안 40℃에서 교반하였으며, GC 분석은 출발 물질인 2-노르보르나논을 나타내지 않았다. 상기 혼합물은 실온으로 냉각되고 회전 증발을 사용하여 MeOH가 제거되고 50mL의 CH_2Cl_2로 희석되었다. 백색 침전물을 여과하고 (3 x 50mL)의 CH_2Cl_2로 세척하고 진공하에서 6시간 동안 건조시켜서 10.5g (75% 수율)의 생성물을 백색 고형분으로

얻었으며, HPLC에 의한 순도는 >99.9%였다. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR 및 MS는 상기 구조와 일치하였다.

[0108] **실시예 8:**

[0109] 2-메틸-4-{6-{[2-(2 메톡시에톡시)-에톡시]메틸}비시클로[2.2.1]헵탄-2-일} 페놀 (P334)

[0110] 

P334

[0111] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 9.13g의 4-요오도-2-메틸페놀 (IMePhOH, 0.039mol), 8.83g의 5-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]메틸}비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (TONNB) (0.039mol), 0.27g의 $Pd(Ph_3P)_2Cl_2$ (3.9 mmol, 1mol%), 11.82g의 트리에틸아민 (0.117mol), 및 60mL의 디메틸포름아미드 (DMF)가 장입되었다. 상기 혼합물은 자석으로 교반되어 오렌지-갈색 슬러리가 얻어졌다. 포름산 (4.49g, 0.0975mol)이 피펫으로 빨리 첨가되었다. 온도를 19℃에서 34℃로 올렸으며, 반응 혼합물은 연 오렌지색 용액이 되었다. 외부로부터의 가열이 시작되었다. 70℃에서 15분 후에, GC 분석은 35.1% IMePhOH, 63.1% TONNB, 및 총 1.5%의 P334의 총 4가지 이성질체 (TONNB-크레졸)를 나타내었다. 70℃에서, 발열은 CO_2 전개와 함께 반응 온도가 82℃로 상승되도록 하며, 용액은 밝은 황색으로 되었다. 약 2시간 후에, 반응 혼합물은 올리브로 되었으며, 흑색 Pd 입자가 침전되었다. GC 분석은 IMePhOH를 나타내지 않고, 1.5% TONNB, 및 94.2% P334 (4 이성질체)를 나타내었다. 그 후, 상기 반응 혼합물은 34℃로 냉각되었으나, 그 후에 모든 IMePhOH의 소비가 확실시되도록 82℃로 24 분 동안 다시 가열되었다. 상기 반응은 70℃로 냉각되었으며 Pd 입자를 제거하도록 Celite® 여과 애드(filtering aid)를 통해 여과되었으며, ~ 50mL의 MTBE로 헹궈졌다. 여과물을 100mL의 증류수로 처리하고 그 후에 10mL의 3.5N HCl로 산성화하여 pH가 5가 되도록 하였다. 상이 분리되고 수성상은 3 x 50mL의 MTBE로 추출되었다. MTBE 세척제 및 유기 부분을 합하고 3 x 40mL의 5% 수성 LiBr로 세척하였다. pH가 3 내지 2가 되도록 상기 LiBr을 세척하였다. 상기 유기상을 pH 3이 될 때까지 50mL의 브라인(brine)으로 세척하였으며, 그 후에, 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하여 회전 증발로 용매를 제거하여 12.4g의 연갈색 오일을 얻었다. GC 분석으로 1.2% TONNB 및 96.1% P334 (34:12:44:10의 이성질체 비를 가짐)임을 알았다.

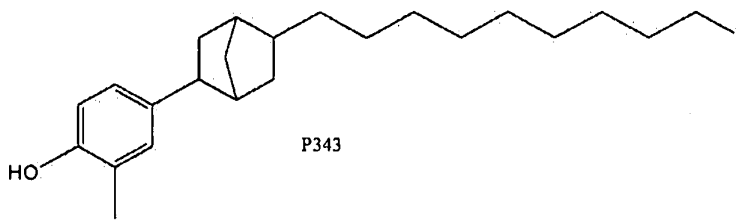
[0112] 상기 P334를 헵탄 및 디클로로메탄에 용해시키고, 38g의 실리카와 혼합하고 건조 분말이 얻어질 때까지 회전 증발로 용매가 제거되었다. 상기 분말이 320g의 실리카 상에 적재(load)되었으며 100% 헵탄을 사용하여 용리가 시작되었다. TONNB 및 다른 현저한 불순물이 100% 헵탄 내지 20% EtOAc/헵탄의 용매 구배(solvent gradient)로 용리되었다. TONNB-크레졸이 30% EtOAc/헵탄으로 용리되어 10.2g (78% 수율)의 무색 오일을 얻었다. GC 분석은 100% 순도를 나타내었다. 이성질체 비율은 35:12:43:10였다. 데이타: DB5 컬럼에서 행한 GC 분석: 30 m, 0.32 mm ID, 0.25㎛ 필름. 구배(gradient): 75℃에서 200℃까지 @ 15℃ /min., 그 후 가열 @ 40℃ /min로 300℃까지. 인젝터(injector): 250℃.

[0113]

[0114] 검출기: 350℃ (FID), 체류 시간(Retention time): 8.244 min (IMePhOH), 9.199 min (TONNB), 14.036 min, 14.209 min, 14.555 min, 14.465 min. (TONNB-크레졸 이성질체). 50% EtOAc/헵탄을 이용한 실리카 겔 상에서의 TLC 분석.

[0115] **실시예 9:**

[0116] 2-메틸-4-{6-노닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일}페놀 (P343)



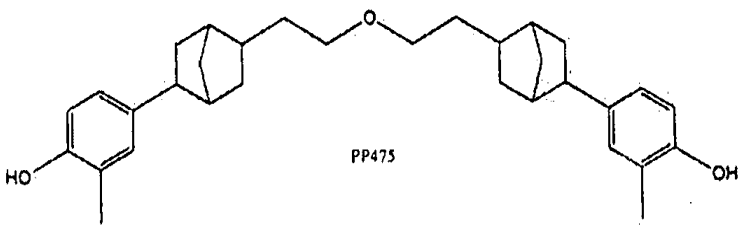
[0117]

[0118] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 11.70g의 4-요오도-2-메틸페놀 (IMePhOH, 0.05mol), 11.70g의 2-데실노르보르넨 (DecNB, 0.05mol), 0.35g의 $Pd(Ph_3P)_2Cl_2$ (5 mmol, 1mol%), 15.15g의 트리에틸아민 (0.15mol) 및 58mL의 디메틸포름아미드가 장입되었다. 상기 혼합물은 자석으로 교반되어 황갈색 슬러리가 얻어졌으며, 포름산 (5.75g, 0.125mol)이 피펫으로 빨리 첨가되었다. 온도를 21℃에서 37℃로 올렸으며, 반응 혼합물은 오렌지색 용액이 되었다. 외부로부터의 가열이 적용되었다. 56℃에서 발열이 개시되었으며, 이는 CO_2 전개와 함께 온도가 67℃로 상승되도록 하며, 용액은 황색으로 되었다. 70℃에서 약 7시간 후에, 샘플 켄치(quench) (1mL의 물로의 약 0.5mL의 반응 혼합물)가 분석되어 ~ 0% IMePhOH, 3.9% DecNB, 및 92.5% P343 (4 이성질체)를 나타내었다. 상기 반응 혼합물은 47℃로 냉각되고, Celite® 여과 애드를 통해 여과하여 Pd 입자가 제거되고 ~ 50mL의 MTBE로 헹궈졌다. 여과물을 100mL의 증류수로 처리하고 그 후에 10mL의 3.5N HCl로 산성화하여 pH가 4가 되도록 하였다. 상이 분리되고 수성상은 4 x 30mL의 MTBE로 추출되었다. MTBE 및 유기 부분을 합하고 3 x 40mL의 5% 수성 LiBr로 세척하였다. pH = 10이 되도록 상기 LiBr을 세척하였다. 그 후에, 유기 상을 소디움 술페이트 상에서 밤새 건조하고, 여과하여 회전 증발로 용매를 제거하여 16.32g의 오일을 얻었다. GC 분석으로 4.2% DecNB 및 89.2% P343 (28:12:48:12의 이성질체 비를 가짐)임을 알았다.

[0119] 그 후, 상기 P343을 헵탄에 용해시키고, 35g의 실리카와 혼합하고 슬러리가 회전 증발되어 건조 분말을 얻었다. 상기 분말이 381g의 실리카 상에 적재되었으며 상기 P343은 먼저 100% 헵탄을 사용하여 용리되고 그 후에 EtOAc/헵탄의 혼합물로 용리되었다. 몇몇 분획은 헵탄과 합하여져 있으며, 그 후, 용매를 회전 증발로 제거하여 9.83g (57%)의 99.7% P343 (이성질체 비율은 33:13:44:10임)을 얻었다.

[0120] **실시예 10:**

[0121] 4,4'-((옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(비시클로[2.2.1]헵탄-5,2-디일))비스(2-메틸페놀) (PP 475)



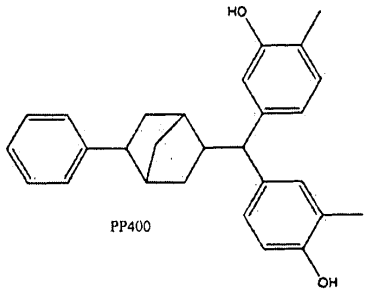
[0122]

[0123] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 380mL DMF 중의 4-요오도-2-메틸페놀 (75.7g, 323 mmol)이 장입되었다. 여기에 실온에서 $Pd(PPh_3)_4$ (3.56g, 3.08 mmol)을 첨가하여 연황색 용액을 얻었다. 그 후, 5,5'-(옥시비스(에탄-2,1-디일))비스(비시클로[2.2.1]헵트-2-엔) (39.8g, 154 mmol), 100mL의 디메틸포름아미드 (DMF), 및 트리에틸아민 (65mL, 462 mmol)이 첨가되고 5분 이내에 포름산 (17.7g, 14.5mL, 385 mmol)을 적가하면서, 상기 혼합물이 교반되었다. 외부의 가열이 적용되기 시작한 후에, 반응 온도가 20℃에서 25℃로 상승되었다. 70℃에서 발열 반응이 시작되었으며, 연황색에서 오렌지색으로 그리고 흑색으로의 색 변화와 함께, 상기 온도는 10분 이내에 빨리 82℃에 도달하였다. 반응을 GC로 모니터링하였으며, 75℃에서 96시간 동안 교반한 후에, 분취량

(aliquot)의 GC는 반응이 완료됨을 나타내었다. 반응 혼합물은 실온으로 냉각되었으며 2000mL의 증류수에 부었다. 상기 수성 혼합물을 (3 x 1500mL) MTBE로 추출하고, 추출물은 Celite® 여과 애드 패드(aid pad)를 통해 여과하여 팔라듐 입자를 제거하고 그 후에 (2 x 1 L) 물, (2 x 1 L) 브라인 및 (2 x 1 L) 5% 수성 LiCl로 세척하여 잔류 DMF를 제거하였다. 결과물인 MTBE 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고 회전 증발로 용매를 제거하여 94g의 갈색 액체를 얻었다. 94g의 조질의 PP475가 120g의 실리카 상에 흡착되었으며, 헵탄-EtOAc 혼합물을 사용한 용리로 부가적인 1 kg의 실리카 상에서 크로마트그래피되었다. 농축된, 순수한 분획으로부터 투명한 점성 오일인 43g (59% 수율)의 PP475이 얻어졌으며, NMR로 순도 >98.0% 였다. NMR 및 MS은 상기 구조와 일치하였다.

[0124] **실시예 11 :**

[0125] 4-((3-히드록시-4-메틸페닐)(5-페닐비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)메틸)-2-메틸페놀 (PP400)

[0126] 

[0127] PhNBaneCHO: 비스(트리-o-톨릴포스핀)팔라듐 클로라이드 (3.9g, 5.0 mmol)가 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. 요오도벤젠 (117.5g, 0.576mol), 엔도-/엑소-노르보르넨-2-카르복스알데히드 (56.3g, 0.46mol), 530mL의 디메틸포름아미드 (DMF), 및 트리에틸아민 (139.1g, 1.38mol)이 첨가되었고, 포름산 (53.0g, 1.15mol)이 11분 동안 적가하면서, 반응 혼합물이 교반되었다. 외부의 가열이 적용된 후에, 반응 온도는 18℃에서 42℃로 상승되었다. 51℃에서 발열 반응이 시작되었으며, 반응을 환류시키면서, 온도는 14분 이내에 104℃도 상승되었다. 환류 도중에 반응 혼합물의 색이 밝은 황색에서 오렌지색으로 그리고 흑색으로 변하였으며, 20분의 반응시간 후에 취한 분취량의 GC 분석은 노르보르넨카르복스알데히드가 모두 소비됨을 나타내었다. 상기 반응 혼합물을 2500mL의 증류수에 붓고, 수성 혼합물은 (3 x 500mL) 메틸-tert-부틸 에테르 (MTBE)로 추출되었다. 상기 추출물은 Celite® 여과 애드 패드를 통해 여과되고, 팔라듐 입자가 제거되고 상기 추출물은 (8 x 500mL) 5% 수성 LiCl로 세척되어 잔류 DMF가 제거되었다. MTBE 상이 분리되고 그 후에 소디움 술페이트 상에서 건조되었으며, 여과되고, 회전 증발되어 92.3g의 갈색 액체를 얻었으며, GC 분석에 의한 순도는 88.2% 였다. NMR 분석은 CHO 시그널을 나타내었다.

[0128] 상기 오일은 디클로로메탄에 용해되었으며, 상기 혼합물을 회전 증발시켜서 건조하여 120g의 실리카 상에 흡착되었다. 이는 1280g의 실리카에 대한 건조 적재였으며, 100% 헵탄으로 시작하여 1% EtOAc/헵탄으로 되는 구배로 2-2.5 L의 용매로 용리되었다. 분획 17-25 (1% EtOAc/헵탄)으로부터 순도가 96.5% (GC)인 66g의 오일이 얻어졌다. NMR 분석은 단지 3개의 CHO 시그널을 나타내었다. 상기 오일은 10-인치 글라스 헬릭스-충진 컬럼(glass helix-packed column)을 통해 진공 증류되었다. 98.6% 순도의 선행 가동물(forerun) 8.27g이 117-124℃ (1.20-1.30 Torr)에서 수집되었다. 3개의 분획(fractions), 총 50.91g (55% 수율)이 1129-119℃ (1.05-1.30 Torr)에서 수집되었다. 순도는 GC로 99.4-99.7% 였다. 데이타: EC5 컬럼에서 행한 GC 분석: 30 m, 0.32 mm ID, 0.25㎛ 필름. 구배(gradient): 75℃에서 200℃까지 @ 15℃ /min., 그 후 가열 @ 40℃ /min로 300℃까지. 인젝터(injector): 250℃. 검출기: 350℃ (FID), 체류 시간(Retention time): 10.450 및 10.646 분.

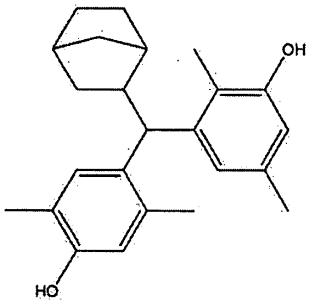
[0129] PhNBaneCH(C_6H_2-2,5-Me_2-OH)$_2$: 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 45mL MeOH 중의 2,5-디메틸페놀 (22.6g, 185 mmol) 및 1-도데칸티올 (1.3mL, 5.5 mmol)이 장입되었다. 다소의 발열이 관찰되었다 (18℃ 내지 5℃). 부가

깔대기로 10mL MeOH 중의 Ph-NBaneCHO (11g, 54.9 mmol) 및 10mL MeOH 중의 2,5-디메틸페놀 (11g, 90 mmol)이 장입되고, 교반하에서 HCl가스를 도입하면서, 상기 용액은 30분의 기간 동안 적가되었다. 첨가 도중에, 반응온도가 50℃로 상승되었다. 첨가 후에, HCl 가스가 1시간 동안 버블링되었으며, 상기 반응 혼합물은 투명에서 연청색으로 바뀌었다. 반응 혼합물을 다시 3시간 동안 50℃에서 교반하였으며, GC 분석은 출발 물질 Ph-NBaneCHO가 없음을 나타내었다. 상기 혼합물은 실온으로 냉각되었으며, MeOH가 로타뱁(rotavap)하에서 제거되어 청색 오일을 얻었다. 상기 조질의 청색 오일을 200mL의 EtOAc에 용해시키고 물 및 브라인으로 세척하였다. 유기상은 소디움 술페이트 상에서 건조하고 여과하고 농축하여 48g의 조질의 생성물을 청색 오일로 얻었다. 상기 48g의 조질의 생성물은 Kugelrohr 증류 (100-120℃ 오븐 온도, 0.1-0.4 Torr 고진공)으로 추가적으로 정제되어 연청색 고형물로 31.3g의 생성물을 얻었다. 상기 31.3g의 물질은 100mL의 DCM를 사용하여 분쇄(triturate)되었으며 여과되어 7.5g (32% 수율)의 생성물을 얻었으며, 이는 HPLC에 의하면 99.7% 순도였다. 여과물이 농축되어 추가적으로 26.1g의 조질의 생성물을 얻었으며, 이는 또한, Kugelrohr 증류 (110-150℃ 오븐 온도, 0.6-0.8 Torr 고진공)되어 황백색(off-white) 고형분으로 19.3g의 생성물을 얻었다. 상기 19.3g의 조질의 생성물은 20g의 실리카 상에 흡착되었으며, 헵탄/EtOAc 혼합물로 용리하여, 부가적인 120g의 실리카에서 크로마토그래피되었다. 농축된, 정제된 분획로부터 황백색의 분말로 12.2g (52% 수율)의 생성물을 얻었으며, 이는 HPLC로 >99.9% 순도였다. 이 반응의 합하여진 수율은 84%였다. NMR 및 MS는 상기 구조와 일치하였다.

[0130]

[0131] **실시예 12:**

[0132] 3-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)메틸)-2,3-디메틸페놀(PP350)



PP350

[0133]

[0134] NBCH(C_6H_2-2,5-Me_2-OH)$_2$ 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 50mL MeOH 중의 KOH (4.6g, 81.8 mmol)가 장입되었다. 상기 혼합물은 65-66℃로 가열되었으며, 20mL MeOH에 용해된 2,5-디메틸페놀 (20g, 163.7 mmol)이 66℃에서 첨가되었다. 그 후, 부가 깔대기에 10mL MeOH 중의 엑소-/엔도-NBCHO (10g, 81.8 mmol)이 장입되었다. NBCHO 용액의 느린 참가 후에, 상기 반응 혼합물은 환류되었으며, TLC 및 HPLC로 모니터되었다. 알데히드 용액의 첨가 도중에 현저한 발열은 관찰되지 않았으며, 반응 혼합물의 색은 연황색에서 짙은 갈색으로 변하였다. 상기 반응은 분취량을 취하고 1 N HCl 용액으로 켄칭하고 EtOAc로 추출하고 TLC/HPLC로 확인하여 주기적으로 모니터되었다. 환류 7일 후, 모든 알데히드가 소비되었으며, 미반응 페놀이 TLC/HPLC로 관찰되었으며, 조질의 LCMS는 ~ 10% 미반응 페놀을 갖는 >89% 생성물임을 나타내었다. 반응 혼합물이 실온으로 냉각되고 4N HCl로 산성화되고 200mL의 CH_2Cl_2로 희석되었다. KCl 침전물을 여과하고 여과물(filtrate)을 농축하여 갈색 페이스트로 33.5g의 조질의 생성물을 얻었다. 상기 33.5g의 조질의 생성물을 500mL EtOAc에 용해시키고 물, 브라인으로 세척하고 Na_2SO_4 상에서 건조하고, 여과하고, 농축하여 32.7g의 조질의 생성물을 얻었다.

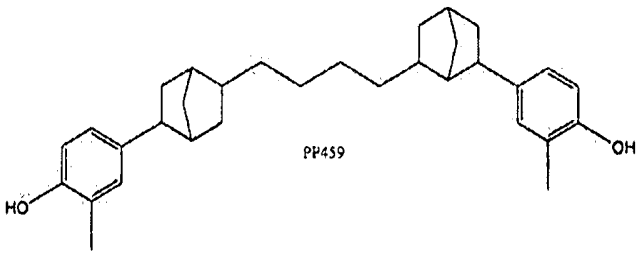
[0135]

[0136] 상기 32.7g의 조질의 생성물을 33g의 실리카 상에 흡착시키고 헵탄 (1L), 헵탄 중의 5% EtOAc (8L), 헵탄 중의 7% EtOAc (10L), 헵탄 중의 10% EtOAc (6L), 헵탄 중의 12% EtOAc (4L), 헵탄 중의 15% EtOAc (2L) 및 헵탄 중의 20% EtOAc (2L)로 용리하여, 부가적인 330g의 실리카 상에서 크로마트그래피하였다. 농축되고, 정제된 분획으로부터 13.2g의 생성물을 연황색 고형분으로 얻었으며, 이는 뜨거운 톨루엔으로 재결정화하여 추가적으로 정제되어 10.7g (37.5% 수율)의 생성물을 얻었으며, 이는 HPLC로 98.7% 순도였다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0137] NBaneCH(C_6H_2-2,5-Me_2-OH)$_2$ 250mL 글라스 Parr 압력 용기에 60mL EtOAc 중의 10.7g (30.7 mmol)의 NBCH(C_6H_2-2,5-Me_2-OH)$_2$가 장입되었다. 그 후, 654 mg (0.307 mmol)의 10% Pd/C (50% 습윤)가 N_2 블랭킷하에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 N_2로 2회 플러쉬되었으며, 35 psi에서 H_2가 장입되었으며, 3시간 동안 실온에서 Parr 쉐이커에서 교반되었다. 상기 반응 혼합물은 N_2로 플러쉬되었으며 셀라이트(celite) 패드 및 $MgSO_4$를 통해 여과되었다. 여과물을 농축하고 고진공하에서 건조하여 10.65g (98.9% 수율)의 생성물을 백색 분말로 얻었으며, 이는 HPLC로 99.4% 순도였다. MS 및 NMR은 원하는 구조와 일치하였다. 상기 생성물의 융점은 192-194℃였다.

[0138] **실시예 13:**

[0139] 4-(5-(4-(6-(4-히드록시-3-메틸페닐)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)부틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)-2-메틸페놀:

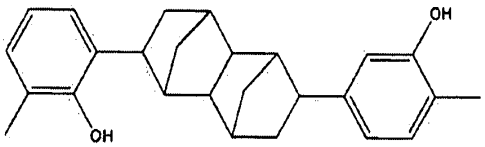
[0140] 

[0141] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 질소 하에서 40mL DMF 중의 4-요오도-2-메틸페놀 (10.14g, 43.3 mmol)을 장입하고 그 후에 Pd(PPh_3)$_4$ (477mg, 0.412 mmol)를 실온에서 첨가하여 연황색 용액을 얻었다. 그 후, NB(CH_2)$_4$NB (5g, 20.6 mmol), 25mL 디메틸포름아미드 (DMF), 및 트리에틸아민 (10mL, 72.2 mmol)이 첨가되었다. 5분 동안 포름산 (2.37g, 1.94mL, 51.6 mmol)이 적가됨에 따라, 상기 혼합물이 교반되었다. 외부 가열이 적용된 후에, 상기 반응 온도는 20℃에서 25℃로 상승되었다. 70℃에서 발열 반응이 시작되었으며, 온도는 10분 이내에 85℃로 상승되었다. 반응 혼합물은 색상이 연황색에서 오렌지색으로 그리고 흑색으로 바뀌었다. 상기 반응은 GC로 모니터되었으며, 75℃에서 72시간 동안 교반된 후에, 분취량의 GC 분석에 의하면 반응이 완료됨을 나타내었다.

[0142] 상기 반응 혼합물은 실온으로 냉각되었으며, 100mL 증류수에 부었다. 상기 수성 혼합물을 (3 x 300mL) MTBE로 추출하고, 합하여진 추출물은 Celite 패드를 통해 여과되어 팔라듐 입자가 제거되었다. 상기 추출물은 물, 브라인 및 5% 수성 LiCl로 세척하여 잔류 DMF가 제거되었다. 상기 MTBE 용액은 그 후, 소디움 술페이트 상에서 건조되고, 여과되고, 회전 증발되어 13.1g의 갈색 액체를 얻었다. 상기 13.1g의 조질의 생성물은 13g의 실리카 상에 흡착되고 헵탄/EtOAc 혼합물로 용리하여 부가적인 130g의 실리카에서 크로마토그래피되었다. 농축되고, 정제된 분획으로부터 4.6g (49% 수율)의 생성물이 투명한 점성 오일로 얻어졌으며, NMR로 >98.0% 순도였다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0143] **실시예 14:**

[0144] 5-(6-(2-히드록시-3-메틸페닐)데카하이드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2-일)-2-메틸페놀 (PP375)



PP375

[0145]

[0146] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 13mL DMF 중의 4-브로모-2-메틸페놀 (2.5g, 13.2 mmol)을 장입하고, 그 후에, $Pd(P(o\text{-톨릴})_3)_2Cl_2$ (110.3 mg, 0.12 mmol)를 실온에서 첨가하여 연황색 용액을 얻었다. 그 후에, TDD (1g, 6.3 mmol), 6ml 디메틸포름아미드 (DMF), 및 트리에틸아민 (2.65mL, 18.95 mmol)이 첨가되었다. 5분 동안 포름산(727mg, 0.6mL, 15.8 mmol)이 적가됨에 따라, 상기 혼합물이 교반되었다. 외부에서의 가열이 적용된 후에, 반응 온도가 20℃에서 25℃로 상승되었다. 70℃에서, 발열 반응이 시작되었다. 상기 온도는 10분 이내에 80℃로 상승되었으며, 반응 혼합물은 색이 연황색에서 오렌지색으로 그리고 갈색으로 변하였다. 상기 반응은 GC로 모니터되었으며, 75℃에서 96시간 동안 교반된 후에, 분취량의 GC 분석에 의하면 반응이 완료됨을 나타내었다.

[0147] 상기 반응 혼합물은 실온으로 냉각되었으며, 50mL 증류수에 부었다. 상기 수성 혼합물을 MTBE로 추출하고, 합하여진 추출물은 Celite 패드를 통해 여과하여팔라듐 입자가 제거되었다. 그 후, 상기 MTBE 추출물은 물, 브라인 및 5% 수성 LiCl로 세척하여 잔류 DMF가 제거되었다. 상기 MTBE 용액은 그 후, 소디움 술페이트 상에서 건조되고, 여과되고, 회전 증발되어 2g의 갈색 액체를 얻었다. 상기 2g의 조질의 생성물은 2g의 실리카 상에 흡착되고 펜탄/EtOAc 혼합물로 용리하여 부가적인 20g의 실리카에서 크로마토그래피되었다. 농축되고, 정제된 분획으로부터 600 mg (25% 수율)의 생성물이 투명한 점성 오일로 얻어졌으며, NMR로 >98% 순도였다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

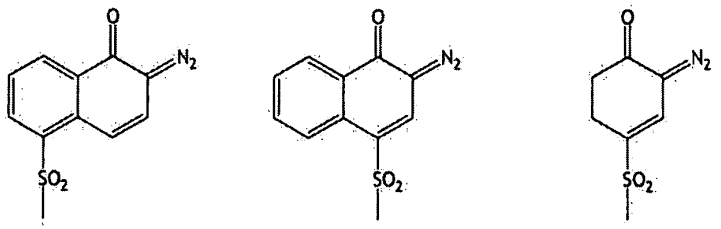
[0148] **PAC 합성**

[0149] 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 NBane-타입 PAC 물질 실시형태는 유사한 NBane-타입 아릴올 부분을, 이의 에스테르를 형성하도록 상기 알릴올과 다음의 술폰산 또는 이들 각각의 산 클로라이드 중 하나의 반응으로 PAC 형태로 전환시켜서 제조된다:

[0150] 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술폰산,

[0151] 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술폰산 또는

[0152] 2-디아조-4-하이드로술포닐시클로헥스-3-에논, 이들의 구조는 각각 아래에 나타낸 바와 같다:



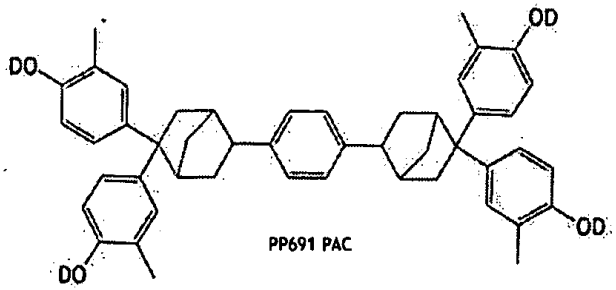
[0153]

[0154] 이러한 전환에서 일반적으로 특정한 수준의 DNQ 치환이 목적이지만, 반응물 및 반응 조건의 선택은 하기 PAC 형성 실시예에 나타낸 바와 같다.

[0155] **실시예 PAC-1 (Q-1)**

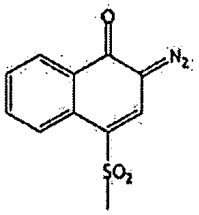
[0156] PP691 PAC 88% 목표 치환

[0157] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 4.75g (0.0069mol)의 PP691 및 6.50g (0.024mol)의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 63.75g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액을 제조하였으며, 연속적으로 교반하여 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (2.69g, 0.027mol의 트리에틸아민)의 혼합물을 상기 용액에 서서히 첨가하였다. 트리에틸아민의 첨가 후에, 추가적으로 3시간 동안 반응 혼합물을 교반하였으며, 그 후에, 0.36g (0.006mol)의 아세트산을 첨가하여 상기 반응을 켄칭하였다. 부가적으로 30분 동안 상기 혼합물을 교반한 다음에, 상기 혼합물을 여과하고 상기 여과물을 아세톤/물(4g/358g)의 혼합물에 첨가하고 이 혼합물을 추가적으로 1시간 동안 교반되도록 하였다. 결과물인 침전물을 여과하여 수집하고, 물로 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 다음 식으로 나타낸 8.11g의 PAC가 81.3% 수율로 얻어졌다 (PAC-1). HPLC 분석으로, 상기 PAC는 13% 디에스테르, 30% 트리에스테르 및 42% 테트라에스테르임을 알았다. 고성능 액체 크로마토그래피 분석에 의하면, 결과물인 감광제(photosensitizer)는 15%의 모노에스테르, 43%의 디에스테르 및 36%의 트리에스테르로 구성되었다. 1H-NMR 분석은 예상되는 구조를 나타내었다.



[0158]

[0159] 식에서, D는 수소 원자 또는 다음의 화학식으로 나타낸 그룹을 나타내며, 이 경우에, 하기 화학식의 그룹은 D의 중량 퍼센트의 72%이고, 잔부는 수소 원자이다.

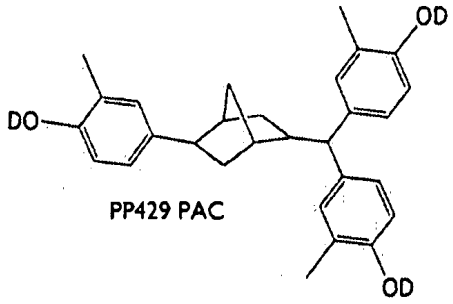


[0160]

[0161] **실시예 PAC-2 (Q-2)**

[0162] PP429 PAC 88% 목표 치환

[0163] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 2.82g (0.0066mol)의 PP429, 4.68g (0.0174mol)의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 42.50g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액으로 교반한 다음에, 워터 배스(water bath)로 상기 반응 용액을 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (1.94g (0.0191mol)/1.37g)의 혼합물을 서서히 적가하였다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 0.26g (0.0044mol)의 아세트산을 반응 혼합물에 첨가하여 중화시켰다. 30분 동안 추가로 교반한 후에, 상기 반응 혼합물을 여과하고 순수한 물/아세트산 (241g/2g)의 혼합물에 부었다. 1시간 동안 교반한 후에, 결과물인 침전물을 수집하고, 순수한 물로 충분히 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 다음 식으로 나타낸 5.61g의 감광제 (PAC)가 얻어졌다 (수율: 85.1%, PAC-2). HPLC 분석으로, 상기 결과물인 감광제는 47% 디에스테르 및 31% 트리에스테르로 구성되어 있음을 알았다. 1H-NMR 분석은 예상되는 구조를 나타내었다.



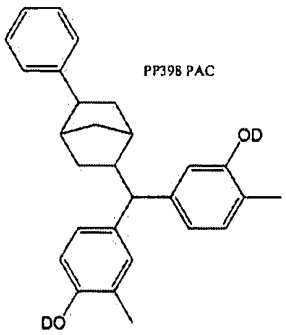
[0164]

[0165] 식에서, D는 수소 원자 또는 실시예 PAC1에서 나타낸 그룹을 나타내며, 여기서, 상기 그룹은 D의 중량 퍼센트의 68%이고, 잔부는 수소 원자이다.

[0166] **실시예 PAC-3 (Q-3)**

[0167] PP398 88% 치환 목표

[0168] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 4.50g (0.0113mol)의 PP398, 5.35g (0.0199mol) 의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 55.79g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액으로 교반한 다음에, 워터 배스(water bath)로 상기 반응 용액을 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (2.22g (0.0219mol)/2.17g)의 혼합물을 서서히 적가하였다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 0.30g (0.0050mol)의 아세트산을 반응 혼합물에 첨가하여 중화시켰다. 30분 동안 추가로 교반한 다음에, 상기 반응 혼합물을 여과하고 순수한 물/아세트산 (313g/3g)의 혼합물에 부었다. 1시간 동안 교반한 후에, 결과물인 침전물을 수집하고, 순수한 물로 충분히 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 다음 식으로 나타낸 5.24g의 감광제 (PAC)가 얻어졌다 (수율: 64.7%, PAC-3). HPLC 분석으로, 상기 결과물인 감광제는 22% 디에스테르 및 75% 트리에스테르로 구성되어 있음을 알았다. ^{1}H-NMR 분석은 예상되는 구조를 나타내었다.



[0169]

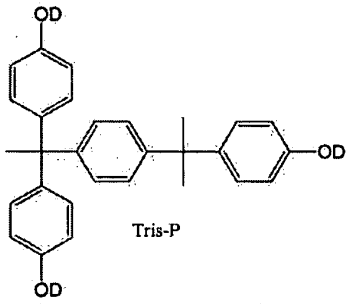
[0170] 식에서, D는 수소 원자 또는 실시예 PAC1에서 나타낸 그룹을 나타내며, 여기서, 상기 그룹은 D의 중량 퍼센트의 86%이고, 잔부는 수소 원자이다.

[0171] **실시예 PAC4**

[0172] TrisP-PA 88% 치환 목표

[0173] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 4.19g (0.010mol)의 TrisP-PA (Honshu Chemical Industry co.), 7.01g (0.026mol)의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 63.46g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액으로 한 다음에, 워터 배스(water bath)로 상기 반응 용액을 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (2.90g (0.029mol)/2.04g)의 혼합물을 서서히 적가하였다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 0.39g (0.007mol)의 아세트산을 반응 혼합물에 첨가하여 중화시켰다. 30분 동안 추가로 교반한 후에, 상기 반응 혼합물을 여과하고 순수한 물/아세트산 (360g/4g)의 혼합물에 부었다. 1시간 동안 교반한 후에, 결과물인 침전물을 수집하고, 순수한 물로 충분히 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 다음 식 (PAC-4)로 나타낸 8.95g의 디아조퀴논 화합물이 얻어졌다 (수율: 91.0%). 고성능 액체

크로마토그래피 분석으로, 상기 결과물인 감광제는 15% 모노에스테르, 43% 디에스테르 및 36% 트리에스테르로 구성되어 있음을 알았다. ^{1}H-NMR 분석은 예상되는 구조를 나타내었다.



[0174]

[0175] 식에서, D는 수소 원자 또는 실시예 PAC1에서 나타낸 그룹을 나타내며, 여기서, 상기 그룹은 D의 중량 퍼센트의 69%이고, 잔부는 수소 원자이다.

[0176] **실시예 PAC5:**

[0177] PP415 PAC 88% 목표 치환

[0178] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 4.06g (0.0098mol)의 PP415, 6.94g (0.0258mol)의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 172.33g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액으로 한 다음에, 워터 배스로 상기 반응 용액을 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (2.88g (0.0284mol)/13.40g)의 혼합물을 서서히 적가하였다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 0.39g (0.0065mol)의 아세트산을 반응 혼합물에 첨가하여 중화시켰다. 30분 동안 추가로 교반한 후에, 상기 반응 혼합물을 여과하고 순수한 물/아세트산 (891g/9g)의 혼합물에 부었다. 1시간 동안 교반한 후에, 결과물인 침전물을 수집하고, 순수한 물로 충분히 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 5.16g의 감광제 PAC-4가 얻어졌다 (수율: 65.4%). HPLC 분석으로, 상기 결과물인 감광제는 40% 디에스테르 및 35% 트리에스테르로 구성되어 있음을 알았다.

[0179] **실시예 PAC6:**

[0180] PP415 PAC 67% 목표 치환

[0181] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 PP415 (17.0g; 41 mmol) 및 아세톤 (860mL)이 장입되었다. 결과물인 슬러리를 질소 블랭킷 하에서 고형분이 용해될 때까지 교반하였다. 6-디아조-5,6-디하이드로-5-옥소-1-나프탈렌 술포닐 클로라이드 (22.03g; 82 mmol)을 상기 반응 용기에 첨가하고 용액이 균일해질 때까지, 상기 용액을 교반하였다. 트리에틸 아민 (TEA, 9.11g, 90 mmol)이 적하 깔대기에 장입되어 12 분간의 기간 동안 적가 방식으로 상기 반응 용기에 첨가되었다. 반응 용기의 온도는 상기 TEA 첨가 도중에 조절되지 않았다.

[0182] 3시간 후에, 반응 혼합물을 Buchner 깔대기로 여과하여 침전된 염을 제거하고 수집된 고형물은 아세톤 (100mL)으로 세척하였다. 상기 아세톤을 상기 여과물에 첨가하였다. 합하여진 유기상을 마그네틱 교반기로 교반하였으며, 탈이온수가 첨가되었다 (8.5mL). 1시간 후에, 빙초산 (5mL)이 첨가되었다. 추가로 35 분 동안 교반한 후에, 상기 용액은 1 시간 동안 물 (2550g)과 메탄올 (850g)의 격렬하게 교반되는 혼합물에 첨가되었다. 수용액은 추가로 10분 동안 교반되었으며, 상기 고형 생성물은 진공하에서 여과하여 회수되었으며, 탈이온 수 (2L)로 세척되었다. 상기 생성물은 24시간 동안 진공하에서 40℃의 오븐에서 건조되었다. 34g (94% 수율)의 황색 분말이 얻어졌다. 결과물인 광활성 화합물은 10.88% 모노에스테르, 40.74% 디에스테르 및 47.98% 트리에스테르를 함유하였다.

[0183]

[0184] **실시예 PAC7:**

[0185] PP719 PAC 88% 목표 치환

[0186] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 3.24g (0.0045mol)의 PP719, 4.26g (0.016mol)의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 43.5g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액으로 한 다음에, 연속적인 교반으로 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (1.77g, 0.017mol의 트리에틸아민)의 혼합물이 상기 용액에 서서히 첨가되었다. 트리에틸아민의 첨가 후에, 추가적으로 3시간 동안 반응 혼합물을 교반하였으며, 그 후에, 0.24g (0.004mol)의 아세트산을 첨가하여 상기 반응을 켄칭하였다. 부가적으로 30분 동안 상기 혼합물을 교반한 다음에, 상기 혼합물을 여과하고 상기 여과물을 아세톤/물(2g/239g)의 혼합물에 첨가하고 이 혼합물을 추가적으로 1시간 동안 교반되도록 하였다. 결과물인 침전물을 여과하여 수집하고, 물로 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 5.60g의 PAC가 얻어졌으며, 이는 84% 수율이다.

[0187] 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 분석에 의하면, PAC는 15% 디에스테르, 36% 트리에스테르 및 42% 테트라에스테르임을 알았다. ^{1}H-NMR 분석은 예상되는 구조를 나타내었다.

[0188] **실시예 PAC8:**

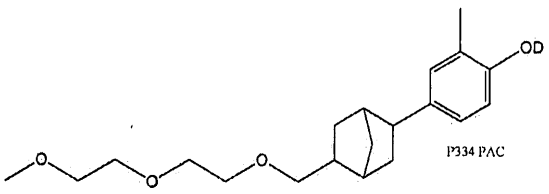
[0189] PP691 PAC 88% 목표 치환

[0190] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 4.75g (0.0069mol)의 PP691, 6.50g (0.024mol)의 1,2-나프토퀴논-디아지드-4-술포닐 클로라이드 및 63.75g의 아세톤이 장입되었다. 상기 혼합물을 교반하여 균일한 용액을 제조하고 연속적인 교반으로 실온으로 냉각하였다. 그 후, 온도를 35℃미만으로 유지하면서, 트리에틸아민/아세톤 (2.69g 0.027mol의 트리에틸아민)의 혼합물이 상기 용액에 서서히 첨가되었다. 트리에틸아민의 첨가 후에, 추가적으로 3시간 동안 반응 혼합물을 교반하였으며, 그 후에, 0.36g (0.006mol)의 아세트산을 첨가하여 상기 반응을 켄칭하였다. 부가적으로 30분 동안 상기 혼합물을 교반한 다음에, 상기 혼합물을 여과하고 상기 여과물을 아세톤/물 (4g/358g)의 혼합물에 첨가하고, 이 혼합물을 추가적으로 1시간 동안 교반되도록 하였다. 결과물인 침전물을 여과하여 수집하고, 물로 세척한 다음에 진공하에서 건조하였다. 8.11g의 PAC가 얻어졌으며, 이는 81.3% 수율이다.

[0191] HPLC 분석에 의하면, PAC는 13% 디에스테르, 30% 트리에스테르 및 42% 테트라에스테르임을 알았다. ^{1}H-NMR 분석은 예상되는 구조를 나타내었다.

[0192] **실시예 PAC9:**

[0193] P334 PAC 100% 목표 치환

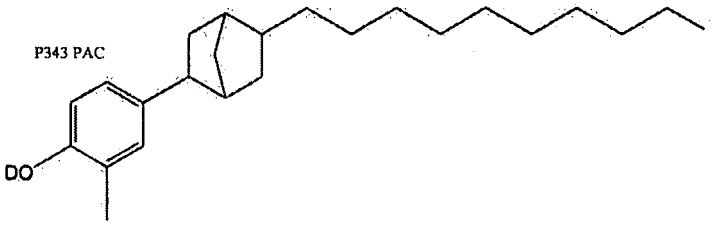
[0194] 

[0195] 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (8.11g, 0.035mol)이 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 장입되었다. 60mL 아세톤이 첨가되고 혼합물은 자석으로 교반되었다. P334 (NBTON-크레졸) (10.10g, 0.03mol)이 50mL 아세톤에 용해되었으며 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 20℃에서 모든 나머지 고형분이 용해되어 적색 용액을 얻었다. 상기 혼합물을 드라이 아이스 배스로 약 -5℃로 냉각하여 침전되도록 하였다. 트리에틸아민 (3.33g, 0.033mol)이 적가되었다. 2 분 후에, 모든 트리에틸아민이 첨가되었으며 반응 온도는 -0.9℃로 상승되었다. 상기 드라이 아이스 배스가 제거되었으며 상기 혼합물은 주위 온도로 가온되었다. 상기 혼합물을 가온하는 동안 추가적으로 2.75 시간 동안 교반되도록 하고, 그 후에, 여과하여 어떠한 고형분을 제거하였다. 아세톤 여과물을 회전 증발하여 17.93g의 오일을 얻었다.

[0196] 상기 오일을 100mL MTBE에 용해시키고 45 분 동안 130mL 10% NH_4OH로 처리하고, 분리하고, 상기 MTBE 상을 pH 8이 되도록 브라인 및 물로 세척하였다. 합하여진 유기상을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켜서 9.45g의 황-갈색 오일을 얻었다. 상기 오일 생성물을 200g의 실리카에 적재하고 처음 두번의 500mL 분획에서의 소량의 생성물로 용리된 TONNB-크레졸 및 100% MTBE로 플러쉬되었다. PAC 567이 후속의 12 x 500mL 분획에 수집되었으며, 회전 증발 후에, 14.49g의 적색 오일을 얻었다. HPLC 분석은 2개의 신호를 나타내었으며, 이는 총 96.6% 순도였다. 그 후, 상기 물질은 150mL EtOAc에 다시 용해되었으며 200g 실리카를 통해 EtOAc로 플러쉬되었다. 모든 물질이 처음의 3 x 500mL 분획에 수집되었으며, 이는 회전 증발되어 17.4g의 오일을 얻었으며, 이는 CH_2Cl_2로 처리되고 0.56 Torr로 회전 증발되어 14.44g의 적색-오렌지색 오일 (85% 수율)을 얻었다. NMR 분석은 나머지 0.6 wt% CH_2Cl_2 및 0.9 wt% EtOAc를 나타내었다. HPLC 분석은 53.7% 및 45.9%에서 두 개의 레지오이성질체 성분을 나타내었으며, 이는 총 99.6% P334 PAC였다.

[0197] **실시예 PAC10:**

[0198] P343 PAC 100% 목표 치환

[0199] 

[0200] 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (NAC-5) (8.48g, 0.0315mol)를 질소 유입구, 부가 깔대기 및 써모웰(thermowell)이 장착된 4-구-250mL 플라스크에 놓았다. 50mL 아세톤이 첨가되고 상기 혼합물은 자석으로 교반되었다. DecNB-크레졸 (9.83g, 0.0287mol)을 60mL 아세톤에 용해시켜서 NAC-5/아세톤 혼합물에 첨가하였다. 21℃에서 모든 나머지 NAC-5 고형분을 용해시켜서 적색 용액을 얻었다. 상기 혼합물을 0℃로 냉각하였다. 트리에틸아민 (3.50g, 0.0347mol)을 적가하여 즉시 침전되도록 하였다. 3분 후에, 모든 트리에틸아민이 첨가되었으며, 반응 온도는 3℃로 상승되었다. 아이스 배스를 제거하고 혼합물이 주위 온도로 가온되도록 하였다. 18.8℃에서 15분 후에, TLC 분석 (실리카상에서 50% EtOAc/헵탄)은 출발 물질과 생성물 모두를 나타냈다. 28℃에서 1.3시간 후에, 상기 반응 혼합물을 여과하여 3.03g의 침전된 트리에틸암모늄 클로라이드 ($[Et_3NH]Cl$)를 제거하였다. 최종 용액의 부피가 200mL이 되도록 염 및 반응 플라스크를 아세톤으로 헹궜다. 100mL의 증류수가 첨가됨에 따라, 여과물을 교반하였으며, 이에 따라, 생성물에서 오일이 얻어졌다. 2.1mL 아세트산이 첨가되었으며, 그 후에, 2회의 부가적인 100mL의 물이 첨가되었으나, 상기 오일은 여전히 남아있었다. 수성상의 pH는 3이었다. 수성상을 상기 오일에서 기울여서 따르고, 수성상을 50mL 그리고 그 후에, 4 x 25mL 디클로로메탄으로 추출하였다. 디클로로메탄 추출물을 상기 오일에 첨가하고 그 후, 결과물인 용액을 pH 3이 되도록, 2 x 100mL 브라인으로 세척하였다. 상기 추출물을 소디움 술페이트상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켜서 16.77g의 오일을 얻었다. 상기 오일을 0.51-0.9 Torr에서 2.5 시간 동안 추가적으로 회전 증발하여 16.19g (98% 수율)의 오일을 얻었다. HPLC 분석은 92.6% DecNBArOQ 및 5.7% NAC-5를 나타내었다.

[0201] 상기 오일을 150mL 디클로로메탄에 용해시키고 100mL 10% NH_4OH로 세척하여 NAC-5를 제거하였다. 다수의 브라인 및 물 세척으로 pH 8이 된 다음에, 상기 디클로로메탄 용액을 소디움 술페이트상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켜서 16.80g의 오일을 얻었다. NMR 분석은 상기 물질이 6.8 wt%의 CH_2Cl_2 및 소량의 NAC-5를 함유함을 나타내었다.

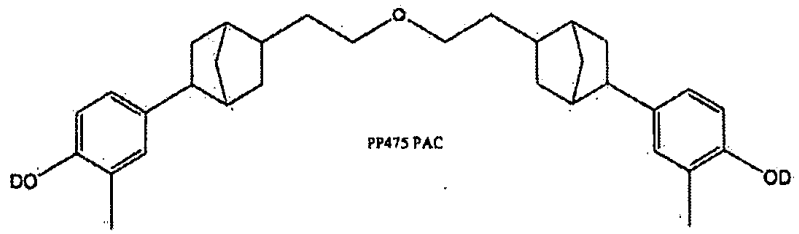
[0202] 상기 16.8g의 오일이 소량의 헵탄을 함유하는 150mL 디클로로메탄에 용해되었으며, 상기 용액은 150mL 10%

NH_4OH와 함께 ~1 시간 동안 교반되었다. 물 및 브라인 세척으로 워크 업(work up)한 후에, 상기 유기 부분을 소디움 술페이트상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켜서 15.24g의 오일을 얻었다. NMR 분석은 NAC-5이 없고 5-6 wt%의 CH_2Cl_2을 나타내었다. 상기 오일을 헵탄과 함께 초음파 처리(sonicate)하여 황색 서스펜션을 얻었으며, 이를 여과하여 11.06g의 황색 고형분을 얻었다. 상기 고형분을 펜탄에 부유(suspend)시키고, 초음파 처리하고 다시 여과하여 11.0g (67% 수율)의 미세한 황색 고형분 (mp 87-88℃, 오일, 기포가 관찰되지 않음)을 얻었다. HPLC 분석은 99.4% 순도를 나타내었다. 데이타: HPLC 분석을 Restek Pinnacle C18, 150 x 4.6mm에서 행하였다; 이동상: H_20 중의 메탄올 + 0.1% HCO_2H 구배: 20분 동안 25% 내지 100% 그리고 100%에서 10 분간 유지; 흐름(flow): 1.5mL/min, 검출(Detected) @ 254nm (VWD). 체류 시간(Retention time): 24.113 분.

[0203]

[0204] **실시예 PAC11:**

[0205] P475 PAC 100% 목표 치환

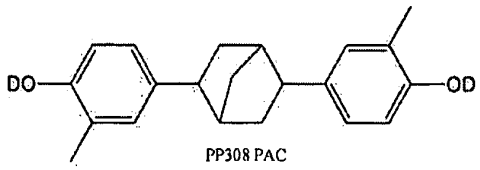
[0206] 

[0207] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 24mL 아세톤에 용해된 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (6.5g, 24.1 mmol) 및 24mL 아세톤에 용해된 P343 (C_6H_3-2-Me-OH) (5.7g, 12.1 mmol)이 장입되었다. 15 분 동안 교반한 후에, 짙은 오렌지색 용액이 관찰되었다. 상기 혼합물을 8℃로 냉각하고 부가 깔대기에 트리에틸아민 (3.5mL, 25.3 mmol)이 장입되었다. 상기 트리에틸 아민이 적가되었으며, 반응 혼합물은 실온으로 가온되었다. 상기 슬러리를 1 시간 동안 실온에서 교반하고, 여과하고, Et_3NHCl 염을 아세톤으로 세척하였다. 상기 여과물을 농축하고 잔류물을 100mL EtOH +5mL 아세톤에 용해시키고 재결정화되도록 밤새 냉장고에 유지하였다.

[0208] 결정이 관찰되지 않게 됨에 따라, 상기 용액은 농축되고 잔류물은 40mL 아세톤으로 용해되고 0.7g (12.1 mmol)의 빙초산 및 상기 용액은 1 시간 동안 실온에서 교반되었다. 짙은 갈색 용액을 360mL 물에 붓고 30 분 동안 교반하였다. 결과물인 연황색 침전물을 여과하고 물로 세척하였다. 조질의 생성물을 하우스 진공(house vacuum)하에서 건조하여 12g의 조질의 생성물 (93.5% LC 순도) 및 불순물로서 6.5% 미반응 NAC-5를 얻었다. 상기 조질의 생성물을 수성 $NaHCO_3$로 처리하였으나, 미반응 NAC-5에 대한 변화는 관찰되지 않았다. 10% aq. K_2CO_3 처리를 이용한 처리로 순도 97.2%인 조질물과 2.7% 미반응 NAC-5를 얻었다. 마지막으로 미반응 NAC-5를 30분 동안 10% NH_4OH와 함께 교반하고 CH_2Cl_2로 추출하여 제거하였다. CH_2Cl_2 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켰다. 상기 오렌지색의 솜털같은 고형분은 고진공하에서 추가적으로 건조되어 10.5g (92.9% 수율)의 생성물을 오렌지색의 매우 솜털 같은 고형물로 그리고 HPLC 순도 98.5%로 얻었다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다. 데이타: HPLC: 컬럼: Restek Pinnacle C18, 150 x 4.6mm; 이동상: H_20 중의 MeOH + 0.1% FA. 구배: 20 분 동안 H_20 (0.1% FA) 중의 5% 내지 100% MeOH 그리고 100% MeOH에서 10 분간 유지; 흐름: 1.5mL/min, 가동 시간(runtime): 30 분, 검출 @ 254nm (VWD); 체류 시간: 21.82 분.

[0209] **실시예 PAC12:**

[0210] P308 PAC 100% 목표 치환

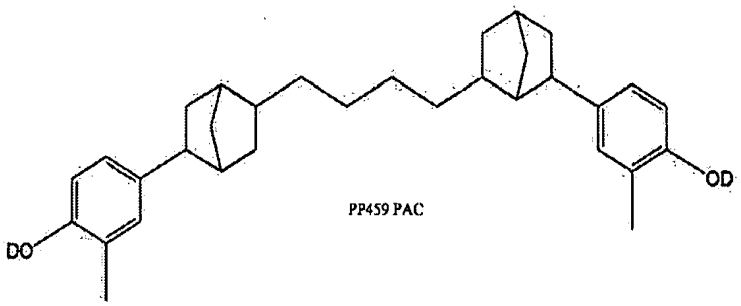
[0211] 

PP308 PAC

[0212] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 25mL 아세톤에 용해된 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (7.3g, 27.2 mmol) 및 25mL 아세톤에 용해된 PP308 (C_6H_3-3-Me-OH)$_2$ (4.2g, 13.6 mmol)이 장입되었다. 15 분간 교반한 후에, 짙은 오렌지색 용액이 관찰되었다. 혼합물을 10℃로 냉각하고 부가적인 깔대기에 트리에틸 아민 (4.0mL, 28.6 mmol)이 장입되었다. 트리에틸 아민이 적가되었으며 상기 반응 혼합물은 실온으로 가온되었다. 상기 슬러리는 1 시간 동안 실온에서 교반되었으며, Et_3NHCl 염이 여과되고, 아세톤으로 세척되었다. 여과물은 1.6g (27.2 mmol)의 빙초산으로 30분 동안 실온에서 교반되었다. 상기 짙은 갈색 용액을 800mL 물에 부었고 황색 침전물이 관찰되었으며 1시간 동안 교반되었다. 연황색 침전물이 여과되고 물로 세척되었다. 조질의 생성물이 하우스 진공하에서 건조되어 27.8g의 젖은 조질의 생성물이 얻어졌으며, 이를 이전의 조질의 생성물과 합하여 200mL CH_2Cl_2에 용해시키고 aq. $NaHCO_3$ 및 브라인으로 세척하였다. 상기 CH_2Cl_2 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켰다. 오렌지색의 솜털 같은 고형물이 고진공하에서 밤새 추가로 건조되어 12.4g (95.4% 수율)의 생성물을 오렌지색의 솜털 같은 고형분으로 HPLC 순도 98.1%로 얻었다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0213] **실시예 PAC13:**

[0214] P459 PAC 100% 목표 치환

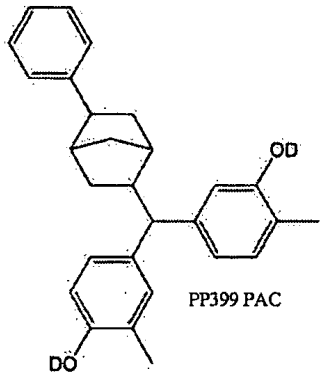
[0215] 

PP459 PAC

[0216] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 20mL 아세톤에 용해된 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (5.4g, 20.0 mmol) 및 20mL 아세톤에 용해된 PP459 (4.6g, 10.0 mmol)이 장입되었다. 15 분간 교반한 후에, 짙은 오렌지색 용액이 관찰되었다. 혼합물을 10℃로 냉각하고 부가적인 깔대기에 트리에틸 아민 (2.9mL, 21.0 mmol)이 장입되었다. 트리에틸 아민이 적가되었으며 상기 반응 혼합물은 실온으로 가온되었다. 상기 슬러리는 1 시간 동안 실온에서 교반되었으며, Et_3NHCl 염이 여과되고, 아세톤으로 세척되었다. 여과물은 1.2g (20.0 mmol)의 빙초산으로 30분 동안 실온에서 교반되었다. 상기 짙은 갈색 용액을 700mL 물에 부었고 황색의 탁한 용액이 관찰되었으며 1시간 동안 교반되었다. 연황색의 탁한 용액이 (3 x 200mL) CH_2Cl_2로 추출되고, aq. $NaHCO_3$ 및 브라인으로 세척되었다. 상기 CH_2Cl_2 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켰다. 오렌지색의 솜털 같은 고형물이 고진공하에서 밤새 추가로 건조되어 7.9g (85.0% 수율)의 생성물을 오렌지색의 솜털 같은 고형분으로 HPLC 순도 97.6%로 얻었다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0217] **실시예 PAC14:**

[0218] P343 PAC 100% 목표 치환

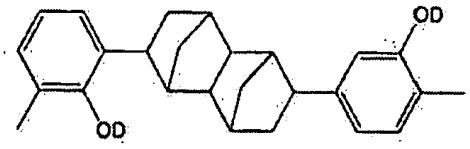
[0219] 

PP399 PAC

[0220] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 20mL 아세톤에 용해된 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (5.04g, 18.8 mmol) 및 20mL 아세톤에 용해된 PP399 (C_6H_2-2,5-Me_2-OH)$_2$ (4.0g, 9.4 mmol)가 장입되었다. 15 분간 교반한 후에, 짙은 오렌지색 용액이 관찰되었다. 혼합물을 10℃로 냉각하고 부가 깔대기에 트리에틸 아민 (2.74mL, 18.8 mmol)이 장입되었다. 트리에틸 아민이 적가되었으며 상기 반응 혼합물은 실온으로 가온되었다. 상기 슬러리는 1 시간 동안 실온에서 교반되었으며, Et_3NHCl 염이 여과되고, 아세톤으로 세척되었다. 여과물은 1.1g (18.8 mmol)의 빙초산으로 30분 동안 실온에서 교반되었다. 상기 짙은 갈색 용액을 600mL 물에 부었고 황색 침전물이 관찰되었으며 1시간 동안 교반되었다. 연황색 침전물이 여과되고 물로 세척되었다. 조질의 생성물이 하우스 진공하에서 건조되어 28.8g의 젖은 조질의 생성물이 얻어졌으며, 이를 이전의 조질의 생성물과 합하여 250mL CH_2Cl_2에 용해시키고 aq. $NaHCO_3$ 및 브라인으로 세척하였다. 상기 CH_2Cl_2 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켰다. 오렌지색의 솜털 같은 고형물이 고진공하에서 밤새 추가로 건조되어 10.2g (98.2% 수율)의 생성물을 오렌지색의 솜털 같은 고형분으로 HPLC 순도 99.35%로 얻었다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0221] **실시예 PAC14:**

[0222] PP375 PAC 100% 목표 치환

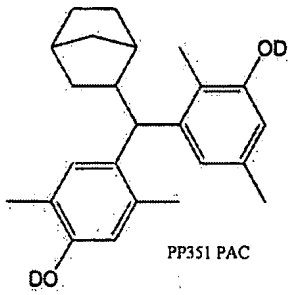
[0223] 

PP375 PAC

[0224] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 3.5mL 아세톤에 용해된 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (0.86g, 3.2 mmol) 및 3.5mL 아세톤에 용해된 PP375 (0.6g, 1.6 mmol)가 장입되었다. 15 분간 교반한 후에, 짙은 오렌지색 용액이 관찰되었다. 혼합물을 10℃로 냉각하고 부가 깔대기에 트리에틸 아민 (0.5mL, 3.4 mmol)이 장입되었다. 상기 트리에틸 아민이 적가되었으며 상기 반응 혼합물은 실온으로 가온되었다. 상기 슬러리는 1 시간 동안 실온에서 교반되었으며, Et_3NHCl 염이 여과되고, 아세톤으로 세척되었다. 여과물은 0.2g (3.2 mmol)의 빙초산으로 30분 동안 실온에서 교반되었다. 상기 짙은 갈색 용액을 100mL 물에 부었고 황색 침전물이 관찰되었으며 1 시간 동안 교반되었다. 연황색 침전물이 여과되고 물로 세척되었다. 조질의 생성물이 하우스 진공하에서 건조되어 28.8g의 젖은 조질의 생성물이 얻어졌으며, 이를 이전의 조질의 생성물과 합하여 100mL CH_2Cl_2에 용해시키고 aq. $NaHCO_3$ 및 브라인으로 세척하였다. 상기 CH_2Cl_2 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켰다. 오렌지색의 솜털 같은 고형물이 고진공하에서 밤새 추가로 건조되어 1.2g (89.5% 수율)의 생성물을 오렌지색의 솜털 같은 고형분으로 LP 순도 98.4%로 얻었다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0225] **실시예 PAC15:**

[0226] PP351 PAC 100% 목표 치환



[0227]

[0228] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에 30mL 아세톤에 용해된 2-디아조-1-나프톨-5-술포닐 클로라이드 (7.7g, 28.5 mmol) 및 30mL 아세톤에 용해된 PP351 (C_6H_2-2,5-Me_2-OH)$_2$ (5g, 14.2 mmol)가 장입되었다. 15 분간 교반한 후에, 짙은 오렌지색 용액이 관찰되었다. 혼합물을 10℃로 냉각하고 부가 깔대기에 트리에틸아민 (4.18mL, 29.9 mmol)이 장입되었다. 트리에틸아민이 적가되었으며 상기 반응 혼합물은 실온으로 가온되었다. 상기 슬러리는 1 시간 동안 실온에서 교반되었으며, 여과되고 Et_3NHCl 염이 아세톤으로 세척되었다. 여과물은 1.7g (28.5 mmol)의 빙초산과 30분 동안 실온에서 교반되었다. 상기 짙은 갈색 용액을 900mL 물에 부었고 황색 침전물이 관찰되었으며 1시간 동안 교반되었다. 연황색 침전물이 여과되고 물로 세척되었다. 조질의 생성물이 하우스 진공하에서 건조되어 12g의 젖은 조질의 생성물이 얻어졌으며, 이를 200mL CH_2Cl_2에 용해시키고 aq. $NaHCO_3$ 및 브라인으로 세척하였다. 상기 CH_2Cl_2 용액을 소디움 술페이트 상에서 건조하고, 여과하고, 회전 증발시켰다. 오렌지색의 솜털 같은 고형물이 고진공하에서 밤새 추가로 건조되어 11.5g (99.1% 수율)의 생성물을 오렌지색의 매우 솜털 같은 고형분으로 HPLC 순도 99.9%로 얻었다. NMR 및 MS는 원하는 구조와 일치하였다.

[0229] <u>포지티브형(Positive-tone) 수지 조성물</u>

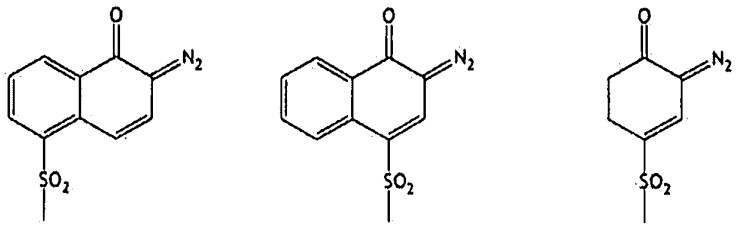
[0230] 본 발명에 의한 포지티브형 감광성 수지 조성물 실시형태는 PBO 알칼리-가용성 수지 (A) 또는 PNB 알칼리-가용성 수지 (A*) 중 하나; NBane-타입 밸러스트 화합물을 포함하는 광활성 화합물 (B) 및 적합한 캐스팅 용매 (casting solvent)를 포함하며, 상기 NBane-타입 밸러스트 화합물을 포함하는 광활성 화합물 (B)에서, 일부 혹은 모든 아릴 히드록사이드 그룹은 이의 에스테르를 형성하도록 다음의 술폰산 또는 이들 각각의 산 클로라이드 중 하나로 각각 대체(치환)되며:

[0231] 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-술폰산(1,2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonic acid),

[0232] 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-4-술폰산(1,2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfonic acid) 또는

[0233] 2-디아조-4-하이드로술포닐시클로헥스-3-에논(2-diazo-4-hydrosulfonylcyclohex-3-enone),

[0234] 이의 구조는 각각 하기에 나타낸다:

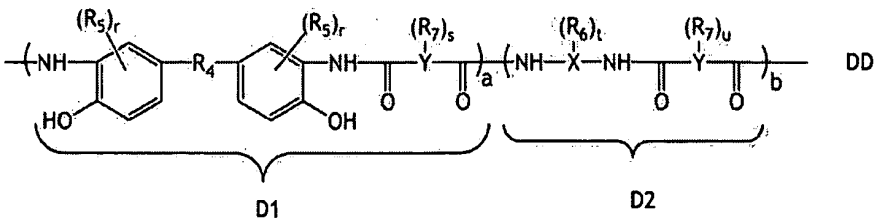
[0235] 

[0236] 이롭게도, 이러한 감광성 수지 조성물 실시형태로 제조된 필름으로 형성된 패턴의 치수변화는 이로 형성된 필름의 두께가 10 ㎛ 이상인 경우에도, 높은 감광성(photosensitivity) 및 높은 패턴 해상도(pattern resolution)를 제공함을 발견하였다.

[0237] 상기 감광제 (B)의 함량은 특히 제한되는 것은 아니지만, 알칼리-가용성 수지 (A) 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 특히 바람직하게는 10 내지 40 중량부이다. 이러한 감광제의 함량을 상기 범위로 설정함으로써, 거품(scum)이 없고 우수한 감도 및 해상도를 나타낼 뿐만 아니라 경화 전 및 후의 패턴의 치수 변화가 작은 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0238] **수지 A**

[0239] 본 명세서에 기술되어 있는 본 발명에 의한 일부의 포지티브형, 수성 베이스 현상가능한, 감광성 수지 조성물 실시형태에 사용되는 알칼리-가용성 수지 (A)는 주 사슬에 벤조옥사졸 전구체 구조를 갖는 수지를 포함한다. 코팅 층 패턴을 형성하는 경우에, 우수한 감도(sensitivity) 및 해상도를 확실히 하고 경화된 층의 우수한 내열성 및 기계적 강도를 확실시하기 위한 관점에서, 주 사슬에 벤조옥사졸 전구체 구조 및 이미드 구조를 가지며, 추가로 주 사슬(main chain) 혹은 곁 사슬(side chain)에 히드록시 그룹, 카르복시 그룹, 에테르 그룹, 또는 에스테르 그룹을 갖는 수지; 주 사슬에 벤조옥사졸 전구체 구조 및 이미드 전구체 구조를 갖는 수지; 및 주 사슬에 벤조옥사졸 전구체 구조 및 아미드 에스테르 구조를 갖는 수지가 상기 알칼리-가용성 수지 (A)로 유용하다. 이러한 수지 (A)는 하기 화학식 DD의 일반적인 형태로 나타내어지며, 여기서 이러한 수지는 D1로 나타낸 제 1 반복 단위 및 D2로 나타낸 제 2 반복 단위를 포함한다:

[0240] 

[0241] 이러한 제 1 및 제 2 반복 단위는 나타낸 바와 같이, 일반적으로, 아미드 결합에 의한 결합으로 수지 (A)의 전반에 무작위(random)하게 분산된다.

[0242] 화학식 DD에서, X 및 Y는 유기 그룹이다. R_4는 알킬렌 그룹, 치환된 알킬렌 그룹, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -NHCO-, 및 $-C(CF_3)_2-$로부터 선택되는 그룹이다. R_5는 알킬 그룹, 알콕시 그룹, 아실옥시 그룹 또는 시클로알킬 그룹이며, R_5가 2이상이면, 각각의 R_5는 같거나 또는 다를 수 있다. R_6은 $-O-R_8-$그룹을 나타내며, R_6이 2이상이면, 각각의 R_6은 같거나 또는 다를 수 있다. R_7은 히드록시 그룹, 카르복시 그룹, $-O-R_8-$, 또는 $-COO-R_8-$이며, R_7이 2이상이면, R_7은 같거나 또는 다를 수 있다. R_8은 1 내지 15의 탄소 원자를 갖는 유기 그룹을 나타낸다. 각각의 r은 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, 각각의 t는 독립적으로 0 내지 2의 정수이며, 각각의 s는 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 각각의 u는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. 제 1 및 제 2 반복 단위에 나타낸 변수 a 및 b는 각각 알칼리-가용성 수지 (A)에서 이러한 반복 단위의 몰비를 퍼센트로 나타내며, a와 b의 합은 100%이다. 일반적으로, a는 30 내지 100%이고 b는 0 내지 70%이다. 화학식 DD에서, a 및 b는 알칼리-가용성 수지 (A)에서, 화학식 D1로 나타낸 구조 단위 및 화학식 D2로 나타낸 구조 단위 각각의 몰 퍼센트를 나타내지만, 이는 구조 단위가 연속됨을 나타내는 것은 아니다. 화학식 DD로 나타낸 알칼리-가용성 수지 (A)는 화학식 DD에 나타낸, 벤조옥사졸(benzoxazole) 전구체 구조의 고리-닫기(ring-closing)에 의해 유래된 구조, 아미드 산 에스테르 구조, 또는 이미드 전구체 구조를 포함한다.

[0243] 화학식 D1의 반복 단위에 R_4로 나타낸 예시적인 알킬렌 및 치환된 알킬렌 그룹은 이로서 제한하는 것은

아니지만, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$, $-CH(CH(CH_3)_2)-$, $-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-$,$-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$,$-CH(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$를 포함한다. 이러한 그룹은 알칼리성 수용액 및 적합한 용매 모두에서 충분한 용해도를 나타내는 알칼리-가용성 수지 (A)를 생성할 수 있는 것으로 이해된다.

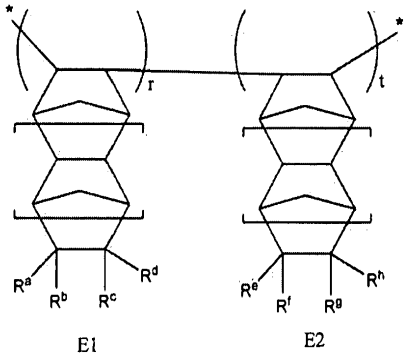
[0244] 수지 (A)에서, X의 치환체로서 $-O-R_8$, 및 Y의 치환체로서 $-O-R_8$, 및 $-COO-R_8$은, 히드록시 그룹 혹은 카르복시 그룹이 1 내지 15개의 탄소-원자를 갖는 유기 보호기인 R_8로 보호된 그룹이며, 여기서, R_8에 대하여 선택된 탄소의 수는 일반적으로 알칼리성 수용액에서 히드록시 그룹 혹은 카르복시 그룹의 용해도 조절에 유용하다. 예시적인 보호기로는 다른 것들 중에서, 포밀 그룹, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필, tert-부틸 그룹, tert-부톡시카르보닐 그룹, 페닐 그룹, 벤질 그룹, 테트라하이드로퓨라닐 그룹, 테트라하이드로피라닐 그룹을 포함할 수 있다.

[0245] 수지 (A)는 예를 들어, 비스(아미노페놀) (이는 화학식 D1로 나타낸 구조 단위에서 디아민으로부터 유래하는 구조가 유래되는 중합 원료 물질임), 임의의 디아민 (이는 화학식 D2로 나타낸 구조 단위에서 X를 포함하는 디아민으로 부터 유래하는 구조가 유래하는 중합 원료 물질임) 및 테트라카르복시 디안하이드라이드, 트리멜리트 안하이드라이드, 디카르복시산, 디카르복시산 디클로라이드, 디카르복시산 유도체, 히드록시 디카르복시산, 히드록시 디카르복시산 유도체 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 화합물 (이는 화학식 D1로 나타낸 구조 단위 및 화학식 D2로 나타낸 단위 구조에서 Y를 포함하는 산에서 기인하는 구조에서 유래하는 중합 원료 물질임)을 반응시켜서 얻어질 수 있다. 디카르복시산의 경우에, 1-히드록시-1, -2, 3-벤조트리아졸 등과 미리 반응된 활성 에스테르-타입 디카르복시산 유도체가 상기 반응 수율을 증대시키기 위해 사용될 수 있다.

[0246] 이러한 PBO 수지의 다른 구조 및 상세한 사항은, 예를 들어, 앞서 언급된 미국 특허 제7,781,131호에 알려져 있으며, 여기에서 찾아볼 수 있고, 상기 문헌은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0247] **수지 A^***

[0248] 본 명세서에 기술되어 있는 본 발명에 의한, 일부 다른 포지티브-형, 수성 베이스 현상가능한, 감광성 수지 조성물에 사용되는 알칼리-가용성 수지(A^*)는 주 사슬에 폴리노르보르넨-타입 구조를 갖는 수지를 포함하며, 이는 본 명세서에서 PNB 혹은 PNB 수지 (A^*)로 칭하여질 수 있다. 코팅층 패턴을 형성하는 경우에, 우수한 감도 및 해상도를 확실시하기 위해 그리고 최종 층의 우수한 내열성 및 기계적 강도를 확실시하기 위한 관점에서, 이러한 구조가 ROMP 공정보다는 비닐 첨가 공정으로 형성되는 경우에, 중합체 백본에 폴리노르보르넨-타입 구조를 갖는 수지가 알칼리-가용성 수지(A^*)로서 유용하다. 이러한 수지 (A^*)는 다음 화학식 EE의 일반적인 형태로 나타내었으며, 여기에서 이러한 수지는 E1로 나타낸 제 1 반복 단위 및 E2로 나타낸 제 2 반복 단위를 포함한다:



EE

[0249]

[0250] 이러한 제 1 및 제 2 반복 단위는 나타낸 바와 같이, 일반적으로 아미드 결합에 의해 결합된 수지(A^*) 전반에 무작위(random)로 분산된다. 제 1 및 제 2 반복 단위에 나타낸 변수 'a' 및 'b'는 각각 알칼리-가용성 수지(A^*)에서 이러한 반복 단위의 몰비를 퍼센트로 나타내며, a와 b의 합은 100%이다. 그러나, 이러한 수지 (A^*) 모두가 제 1 및 제 2 반복 단위를 갖지는 않는 것으로 이해되어야 한다. 그보다는 일부 수지 (A^*)가 단일중합체이며 따라서, 단지 한가지 타입의 반복 단위만을 가지며, 다른 수지 (A^*)는 2가지 타입보다 많은 반복 단위를 갖는다. 따라서, 예를 들어, 3가지 타입의 반복 단위가 있는 경우에, 변수 'c'가 제 3 타입 반복 단위의 몰 퍼센트를 나타내는데 사용되며, a, b 및 c의 합은 100%일 것이다.

[0251] 상기한 바와 같이, 화학식 EE에 의한 PNB 수지는 비닐 첨가 중합 반응으로 형성된다. 이러한 반응 결과 금속 촉매 첨가 반응에 의해 노르보르넨-타입 단량체가 2,3-연쇄결합(enchainment)한다. 적합한 금속 촉매는 일반적으로 Pd 혹은 Ni를 함유하는 것이며, 상기 중합 반응에서, 이들은 각각 미국 특허 제6,455,650 및 미국 특허 제6,232,417호에 기술되어 있는 것이 일어나도록 하며, 이들 문헌 중 관련된 부분은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0252] 다시 화학식 EE를 참고하여, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g 및 R^h는 하이드로카르빌 그룹일 수 있으며, 여기서 이러한 그룹은 C_1 내지 C_{30} 알킬, 아릴, 아랄킬(aralkyl), 알카릴(alkaryl), 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알킬리데닐 또는 알킬실릴 그룹일 수 있다. 대표적인 알킬 그룹으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, iso부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함한다. 대표적인 알케닐 그룹으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 비닐, 알릴, 부테닐 및 시클로헥세닐을 포함한다. 대표적인 알키닐 그룹으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐 및 2-부티닐을 포함한다. 대표적인 시클로알킬 그룹으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로옥틸 치환체를 포함한다. 대표적인 아릴 그룹으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 페닐, 나프틸 및 안트라세닐을 포함한다. 대표적인 아랄킬 그룹으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 벤질 및 페네틸(phenethyl)을 포함한다. 대표적인 알킬리데닐 그룹은 메틸리데닐 및 에틸리데닐 그룹을 포함한다. 또한, 상기한 하이드로카르빌 그룹은 치환될 수 있다. 즉, 수소 원자 중 하나가 C_1-C_{10} 알킬, 할로알킬 및 퍼할로알킬 그룹, 아릴 그룹 및 시클로알킬 그룹으로 대체(치환)된다.

[0253] R^a 내지 R^h 중 어떠한 것은 또한, 할로하이드로카르빌 그룹이며, 여기서 이러한 그룹은 상기한 어떠한 하이드로카르빌을 포함하며, 여기서, 상기 하이드로카르빌의 수소 원자의 적어도 하나 그러나, 모두 보다는 적게, 할로겐 (불소, 염소, 브롬 또는 요오드)으로 대체(치환)된다. 부가적으로, R^a 내지 R^h 중 어떠한 것은 퍼할로카르빌일 수 있으며, 여기서 이러한 그룹은 상기한 어떠한 하이드로카르빌을 포함하며, 여기서, 상기 하이드로카르빌의 수소 원자 모두가 할로겐으로 대체(치환)된다. 유용한 퍼플루오르화(perfluorinated) 치환체로는 퍼플루오로페닐, 퍼플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로부틸 및 퍼플루오로헥실을 포함한다.

[0254] 나아가, R^a 내지 R^h 중 어떠한 것은 또한, 헤테로하이드로카르빌 그룹일 수 있으며, 이는 탄소 사슬의 적어도 하나의 탄소가 N, O, S, Si 또는 P로 대체된 상기한, 하이드로카르빌, 할로하이드로카르빌 및 퍼할로하이드로카르빌 중 어떠한 것을 말하는 것으로 이해될 수 있다. 비-제한적인 예로는 헤테로고리 방향족 그룹, 예를 들어, 피롤릴, 퓨라닐 등 뿐만 아니라 비-방향족 그룹, 예를 들어, 에테르, 티오에테르, 및 실릴 에테르, 알코올, 카르복시산 및 에스테르, 케톤 및 알데히드를 포함한다. PNB 수지 (A^*)의 제조에 특히 유용한 단량체를 하기 표에 기재하며, 각각의 두문자어에 대한 대표적인 화학 명칭을 나타낸다:

HFANB	2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올
TFSNB	N-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2일메틸)-1,1,1-트리플루오로메탄술폰아미드
FPCNB	5-노르보르넨-2-카르복시산의 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필에스테르
NBMeOAc	2-히드록시메틸-5-노르보르넨 아세테이트
NBPhOAc	4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페닐 아세테이트
t-BuEsNB	5-노르보르넨-2-카르복시산의 t-부틸에스테르
MCPNB	5-(1-메틸시클로펜틸)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔
NB	노르보르넨
TFENB	비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시산 테트라하이드로-2-옥소-3-푸라닐 에스테르
TESNB	(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)트리에톡시실란
MGENB	2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)옥시란
Acid NB	비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시산
DecNB	5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔
PENP	5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔
BuNB	5-부틸비시클로[2.2.1]헵트-5-엔
NBM(PhMeOH)$_2$	4,4'-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸렌)비스(2-메틸페놀)
NBMMPA	4-노르보르네닐메틸-2-메톡시페놀 아세테이트
NBMMPhOH	4-(비시클로[2.2.1]헵트-4-엔-2-일메틸)-2-메톡시페놀
NBMMHFP	2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일옥시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올
EPENB	에틸 3-(비시클로[2.2.1]헵트-2-엔-2-일)프로파노에이트
EPANB	3-(비시클로[2.2.1]헵트-2-엔-2-일)프로피온산
NBPhOH	4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페놀
NBE4ECBz	2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)에틸 4-((에톡시카르보닐)옥시)벤조에이트
NBE2AcOBz	2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)에틸 2-아세톡시벤조에이트
NBE2OHBz	2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)에틸 2-히드록시벤조에이트
NBMGlyHFP	2-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일옥시)에톡시)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올

[0255]

[0256] 본 발명에 의한 포지티브형 감광성 수지 조성물 실시형태는 먼저 적합한 방식으로 적합한 지지체 (기판(substrate))에 적용되는 경우에, 필름을 제조하도록 사용된다. 이러한 적합한 기판으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 실리콘 웨이퍼, 세라믹 기판 혹은 알루미늄을 포함한다. 이러한 기판에 적용되는 경우에, 이러한 조성물 실시형태의 적합한 양을 사용하여 원하는 최종 두께 (예를 들어, 0.1 내지 30 ㎛)의 필름을 제조한다. 상기 조성물을 기판에 적용하는 방법의 예로는 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 침지 코팅, 프린팅 혹은 롤 코팅을 포함한다.

[0257] 포지티브형 감광성 수지 조성물 실시형태가 기판에 적용되어 코팅 필름을 형성한 후에, 이러한 필름은 어떠한 잔류 캐스팅 용매를 제거하여 건조 필름을 형성하도록 건조된다. 이러한 프리베이크(prebake) 단계의 시간 및 온도는 다른 것 중, 일반적으로, 적용되는 필름의 두께, 사용되는 캐스팅 용매 및 코팅 방법의 함수이지만, 일반적으로 60 내지 150℃로 20 내지 120 초 동안이 적합하다. 물론 상기에 제시한 특정한 온도 및 시간은 예시적이며, 다른 시간 및/또는 온도가 또한 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0258] 일단 건조 필름이 얻어지면, 이러한 필름은 전형적으로 적합한 양의 화학방사선(actinic radiation)에 노출된다. 일반적으로, 이러한 노출은 상기 필름의 일부는 방사선에 노출되고, 반면에 다른 부분은 노출되지 않은 상태를 유지하는, 마스킹 요소를 통해 행하여진다. 화학방사선은 일반적으로, UV 파장 범위의 방사선을

말하지만, 여기서, 이러한 용어는 또한, X선, 전자 빔 및 이러한 방사선의 파장이 가시광선 범위의 파장인 방사선을 칭하는 것으로 이해될 것이다. 사용된 방사선의 세기 및 이의 지속 시간이 함께 고려되어 용어 "조사선량(exposure dose)"이 규정되며, 적합한 양은, 다른 것 중, 필름제조에 사용된 수지 및 PAC 뿐만 아니라 필름 두께 및 필름에서 PAC의 농도의 함수일 것이다.

[0259] 본 발명에 의한 일부 실시형태에서, 이미지 현상은 노광(exposure) 단계 다음에 행하여지지만, 노광 후 베이크(post exposure bake, PEB)가 행하여질 수 있으며, PEB 조건은 상기한 노광 전 베이크 (pre-exposure bake, PEB)와 종종 유사하다. 이미지 현상이 행하여지는 경우에, 수성 알칼리 현상제가 사용될 수 있다. 예시적인 현상제로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 알칼리 화합물, 예컨대 무기 알칼리 화합물, 예를 들어, 소디움 히드록사이드, 포타슘 히드록사이드, 소디움 카보네이트, 소디움 실리케이트, 소디움 메타실리케이트 및 암모니아수뿐만 아니라 일부 수성 가용성 유기 아민 및 아민염의 수용액을 포함한다. 현상 방법으로는, 스프레이, 퍼들링(puddling), 침지(immersion), 및 초음파 적용이 사용될 수 있다. 본 발명에 의한 필름 형성 조성물 실시형태는 DNQ 치환된 PAC를 사용하며, 이러한 물질은 노광 영역에 비하여 노광되지 않는 필름 영역에서, 수지의 용해 속도(dissolution rate)를 억제하는 작용을 하는 것으로 이해될 수 있다. 이 방식에서, 마스킹 요소의 포지티브 이미지가 형성된다.

[0260] 다음에, 현상 공정으로 형성된 릴리프 패턴(relief pattern)은 어떠한 잔류 현상제 물질이 제거되도록 헹궈지며, 여기서, PBO 수지 (A)가 사용되며, 결과물인 패턴화된 필름은 상기 수지가 "경화(cure)"되도록 가열된다. 즉, 옥사졸 고리, 이미드 고리, 혹은 이미드 고리와 옥사졸 고리 모두를 형성하고, 이에 따라, 우수한 내열성을 갖는 최종 패턴이 얻어질 수 있다. PNB 수지 (A^*)가 사용되는 경우에, PNB 수지는 이것이 필름 형성 조성물을 형성하도록 사용되는 경우에, 일반적으로 완전히 경화됨으로, 일반적으로 경화 단계를 필요로 하지 않는다. 그러나, 일부 PNB 수지 (A^*) 실시형태에서, 이러한 수지의 하나 이상의 반복 단위는 펜던트 그룹을 가질 수 있으며, 펜던트 그룹은 이러한 잔부 영역에서 가교 반응이 일어나도록 한다.

[0261] PBO 수지 (A)를 경화시키기 위해서 가열단계가 필요한 경우에, 이러한 가열은 일반적으로, 350℃이하 그리고 종종 300℃미만의 온도이다. PNB 수지 (A^*)의 가교를 유도하기 위해 가열단계가 필요한 경우에, 이러한 가열은 일반적으로, 300℃이하 그리고 종종 250℃미만의 온도이다. 수지를 경화 혹은 가교하기 위한 이러한 가열 방법으로, 일반적으로 오븐, 핫 플레이트(hot plate), 전기로(electric furnace), 적외선 또는 마이크로웨이브가 이러한 가열에 적합한 수단이다.

[0262] 본 발명의 수지 조성물 실시형태로 제조된 최종적으로 제조된 필름은 마이크로 전자 장치(microelectronic devices), 예를 들어, 반도체 구성요소 등 및 또한, 광전자 장치(optoelectronic devices), 예를 들어, TFT 액정 및 유기 EL 디스플레이용 보호 필름 혹은 절연 필름, 다층 회로의 층간 절연 필름(interlayer insulating film), 플렉서블 구리-클래드판(flexible copper-clad board)의 커버 코트, 솔더 레지스트 필름 및 액정 배향막(liquid crystal alignment film)으로 유용하다.

[0263] 더욱이, 본 발명의 마이크로 전자 장치, 및 광전자 장치 실시형태는 상기한 필름을 포함함을 특징으로 하며, 이러한 필름은 상기한 바와 같이 패턴화되거나 혹은 연속적인 최종 필름이 되도록 화학 방사선에 대한 노광을 단지 블랭킷할 수 있다.

[0264] 반도체 장치에 대한 적용 예로는 반도체 구성요소 위에 상기한 포지티브 감광성 수지 조성물의 경화 필름을 형성하여 얻어지는 패시베이션 필름; 상기 패시베이션 필름 위에 상기한 포지티브 감광성 수지 조성물의 경화 필름을 형성하여 얻어지는 버퍼 코팅 필름과 같은 보호 필름; 상기 반도체 구성요소 위에 형성된 회로 위에 상기한 포지티브 감광성 수지 조성물의 경화 필름을 형성하여 얻어지는 층간 절연 필름; α-선 차폐 필름; 평탄화

필름; 프로젝션(projection)(수지 포스트(resin post)); 파티션(partition) 등을 포함한다.

[0265] 디스플레이 장치에 대한 본 발명의 실시형태의 적용 예로는 디스플레이 구성요소 위에 상기한 감광성 수지 조성물의 경화 필름 혹은 최종 필름을 형성하여 얻어지는 보호 필름; TFT 구성요소 혹은 컬러 필터용 절연 필름 혹은 평탄화 필름; MVA-타입 액정 디스플레이 장치용 등의 프로젝션; 유기 EL 구성요소 캐소드용 파티션 등을 들 수 있다. 반도체 장치에 상기 조성물을 사용하는 방법은 디스플레이 장치에 대한 사용 방법에 적용된다. 즉, 그 위에 디스플레이 구성요소 혹은 컬러 필터가 형성될 수 있는 기판상에 상기 감광성 수지 조성물의 패턴화된 층을 형성하는 방법이 사용될 수 있다. 디스플레이 장치의 절연 필름 혹은 평탄화 필름에는 특히 높은 투명도가 요구된다. 투명도가 뛰어난 수지층은 또한, 상기 감광성 수지 조성물의 층을 경화하기 전에 포스트 노광 공정(post exposure process)을 도입함으로써 또한 얻어질 수 있다. 더욱이, 이러한 포스트 노광 공정의 도입은 실시하기에 바람직하다.

[0266] **수지 (A) 및 이의 사진(photo) 평가**

[0267] **실시예 수지 A1 (1 및 2열)**

[0268] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에, 0.845mol의 디페닐 에테르-4,4'-디카르복시산과 1.690mol의 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸의 반응으로 얻어진 416.13g (0.845mol)의 디카르복시산 유도체 (활성 에스테르) 및 329.63g (0.900mol)의 헥사플루오로-2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판 및 23.03g (0.100mol)의 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)메탄이 질소 블랭킷하에서 장입되었다. 그 후, 3050g의 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 상기 디카르복시 유도체를 용해시키고, 상기 반응 혼합물은 75℃로 16 시간 동안 가열되었다. 그 후, 50.89g (0.310mol)의 5-노르보르넨-2,3-디카르복시 안하이드라이드 및 200g의 N-메틸-2-피롤리돈이 첨가되었으며 상기 혼합물은 실온에서 추가로 3 시간 동안 교반되어 상기 반응이 완료되었다.

[0269] 상기 반응 혼합물을 여과하고 물과 이소프로판올의 3:1 (체적비) 혼합물에 부었다. 여과하여 수집된 결과 침전물을 물로 충분히 세척하고 진공하에 건조하여 수평균 분자량 (Mn)이 9,200인 폴리벤조옥사졸 전구체 수지 (A-1)를 얻었다.

[0270] **실시예 수지 A2 (3열)**

[0271] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에, 0.498mol의 디페닐 에테르-4,4'-디카르복시산 및 0.998mol의 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸 및 0.332mol의 이소프탈산 및 0.664mol의 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸의 반응으로 얻어진 378.06g (0.830mol)의 디카르복시산 유도체 (활성 에스테르), 및 146.50g (0.400mol)의 헥사플루오로-2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 85.91g (0.300mol)의 4,4'-메틸렌비스(2-아미노-3,6-디메틸 페놀) 및 69.08g (0.300mol)의 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)메탄이 질소 블랭킷하에서 장입되었다. 2050g의 N-메틸-2-피롤리돈이 첨가하여 상기 혼합물을 용해시키고, 상기 혼합물은 75℃로 16 시간 동안가열되었다. 그 후, 55.81g (0.340mol)의 5-노르보르넨-2,3-디카르복시 안하이드라이드 및 170g의 N-메틸-2-피롤리돈이 첨가되었으며, 상기 혼합물을 추가적으로 3시간 동안 교반하여 상기 반응이 완료되었다.

[0272] 상기 반응 혼합물을 여과하고 물과 이소프로판올의 3:1 (체적비) 혼합물에 부었다. 여과하여 수집된 결과 침전물을 물로 충분히 세척하고 진공하에 건조하여 수평균 분자량 (Mn)이 9,300인 폴리벤조옥사졸 전구체 수지 (A-2)를 얻었다.

[0273] **실시예 수지 A3 (4열)**

[0274] 적합한 크기의 장착된 반응 용기에, 3,3'-디아미노디페닐메탄 29.74g (0.15mol) 및 N-메틸-2-피롤리돈 300g을 질소하에서 장입하여 이의 용액을 형성하였다. 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드 39.09g (0.126mol)을 첨가한 후에, 상기 반응을 실온에서 1시간 동안 교반하였으며, 그 후에, 오일 배스에서 65℃로 2 시간 동안 교반하였

다. 그 후, 헥사플루오로-2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판 311.32g (0.85mol) 및 디페닐 에테르-4,4'-디카르복시산 (0.714mol)을 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸 (1.428mol)과 반응시켜서 얻어진 디카르복시산 유도체 (활성 에스테르) 351.62g (0.714mol)을 N-메틸-2-피롤리돈 2600g과 함께 첨가하고 결과물인 혼합물을 75℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 이어서, 150g의 N-메틸-2- 피롤리돈에 용해된 52.53g (0.320mol)의 5-노르보르넨-2,3-디카르복시 안하이드라이드를 첨가한 후에, 상기 혼합물을 추가로 3 시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다. 상기 반응 혼합물을 여과하고 물과 이소프로판올의 3:1 (체적비) 혼합물에 부었다. 결과 침전물을 여과하여 수집하고 물로 충분히 세척하고 진공하에 건조하여 수평균 분자량이 8100인, 상기 폴리이미드 전구체 및 상기 폴리벤조옥사졸 전구체로 구성된 공중합체 수지를 알칼리-가용성 수지 (A-3)로 얻었다.

[0275] **조성물 실시예 PBO A-1 PAC-1**

[0276] 10g의 상기 합성된 폴리벤조옥사졸 전구체 수지 (A-1) 및 화학식 (PAC-1)의 구조를 갖는 1.4g의 디아조퀴논 화합물을 13g의 γ-부티로락톤 용매에 용해시켰다. 상기 용액은 Teflon® (공극 크기가 0.2㎛인 필터)을 통해 여과되어 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0277] **조성물 실시예 PBO A-1 PAC-1의 사진이미지**

[0278] 상기 감광성 수지 조성물을 스핀 코터를 사용하여 실리콘 웨이퍼에 적용하고 핫 플레이트 상에서 120℃로 200초 동안 프리베이크하여 두께가 약 13.0㎛인 코팅 필름을 얻었다. 상기 웨이퍼상의 코팅 필름은 조사선량을 변화시키면서, 마스크(Toppan Printing Co., ltd.에서 제조된 것으로 각각 0.88 내지 50 ㎛의 폭을 갖는 잔여 패턴(remnant pattern) 및 발췌 패턴(extract pattern)을 갖는 테스트 챠트 No. 1)를 통해 i-라인 스텝퍼 (NSR-4425i, Nikon Co.)를 사용하여 조사되었다. 그 후, 상기 코팅된 웨이퍼는 2.38% 테트라메틸아모늄 히드록사이드의 수용액을 사용하여 패들법으로 각각 25초로 2회 현상하여 노광 부분을 제거하고 정제수로 10초 동안 세척하였다.

[0279] 그 결과, 410 mJ/㎠의 조사선량에 조사된 부분에서 출발하여 패턴에 형성됨을 확인하였으며, 이는 높은 감도(sensitivity) (감도는 410 mJ/㎠였다)를 나타내었다. 해상도는 4㎛였으며, 거품(scum)은 확인되지 않았다. 현상 후, 필름 두께는 11.0㎛였다.

[0280] 레이져 현미경 OPTELICS (등록상표) H1200 (Lasertec Corp.에서 제조)으로 상기 제조된 패턴을 갖는 웨이퍼상에서 460 mJ/㎠의 조사선량에 노광된 부분에서 10㎛ 사각형 패턴 개구부(opening)의 치수를 측정한 결과, 10.1㎛의 결과가 얻어졌다. 그 후, 패턴을 갖는 웨이퍼의 열처리를 320℃로 설정된 핫 플레이트를 사용하여 180초 동안 행하였다. 이러한 열처리 후에, 동일한 개구부의 치수를 측정하였으며, 9.8㎛의 우수한 결과를 나타내었다.

[0281] **조성물 실시예 PBO A-1 Q-2의 사진이미지 2**

[0282] 감광제 (Q-1) 대신에 감광제 (Q-2)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 감광성 수지 조성물을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 경화 전과 후의 치수 변화에 대한 평가를 조사선량 490 mJ/㎠으로 노광된 부분의 10㎛ 사각형 패턴 개구부(opening)를 사용하여 행하였다.

[0283] **조성물 실시예 PBO A-2 Q-3의 사진이미지 3**

[0284] 알칼리-가용성 수지 (A-1) 대신에 알칼리-가용성 수지 (A-2)를 그리고 감광제 (Q-1) 1.4g 대신에 감광제 (Q-3) 1.5g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 감광성 수지 조성물을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 경화 전과 후의 치수 변화에 대한 평가를 조사선량 480 mJ/㎠으로 노광된 부분의 10㎛ 사각형 패턴 개구부를 사용하여 행하였다.

[0285] **조성물 실시예 PBO A-3 Q-1의 사진이미지 4**

[0286] 알칼리-가용성 수지 (A-1) 대신에 알칼리-가용성 수지 (A-3)를 사용하고 감광제 (Q-1)의 혼합양을 1.7g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 감광성 수지 조성물을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 경화 전과 후의 치수 변화에 대한 평가를 조사선량 570 mJ/㎠으로 노광된 부분의 10㎛ 사각형 패턴 개구부를 사용하여 행하였다.

[0287] **조성물 비교예 1**

[0288] 감광제 (Q-1) 대신에 감광제 (Q-4)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 감광성 수지 조성물을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 경화 전과 후의 치수 변화에 대한 평가를 조사선량 600 mJ/㎠로 노광된 부분의 10㎛ 사각형 패턴 개구부를 사용하여 행하였다.

[0289] **조성물 비교예 2**

[0290] 감광제 (Q-3) 대신에 감광제 (Q-4)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방식으로 감광성 수지 조성물을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 경화 전과 후의 치수 변화에 대한 평가를 조사선량 620 mJ/㎠로 노광된 부분의 10㎛ 사각형 패턴 개구부를 사용하여 행하였다.

[0291] **조성물 비교예 3**

[0292] 감광제 (Q-1) 대신에 감광제 (Q-4)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방식으로 감광성 수지 조성물을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 경화 전과 후의 치수 변화에 대한 평가를 조사선량 690 mJ/㎠로 노광된 부분의 10㎛ 사각형 패턴 개구부를 사용하여 행하였으나, 경화 후에, 상기 패턴을 관찰하여, 이러한 개구부가 채워져 있고 개방되어 있지 않음을 확인하였다.

표 1

[0293]

배합예 #	†PAC 실시예 # 함량 (pphr)	수지 실시예 #	리소그래피 데이타		†† 치수
			감도 (mJ/㎠)	해상도 (㎛)	피쳐(feature) 크기 변화(㎛)
비교예 1	PAC-4 14	A-1	550	5	9.1
비교예 2	PAC-4 15	A-2	570	5	9.0
비교예 3	PAC-4 17	A-3	640	10	채워짐
1	PAC-1 14	A-1	410	4	0.3
2	PAC-2 14	A-1	440	4	0.2
3	PAC-3 15	A-2	430	4	0.3
4	PAC-1 17	A-3	520	6	0.3

[0294] † 모든 PAC는 88% 목표 DNQ 함량임

[0295] †† 수지 (A) 경화 사이클 전과 후에 측정된 변화

[0296] 표 1의 데이타에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시형태에 의한 NBane-타입 PACs를 포함하는 실시예 1-4 수지 조성물은 종래 공지의 상업적인 PAC를 포함하는 것 이외에는 동일한 수지를 사용한 각각의 비교예에 비하여, 증가된 사진 감도(photo sensitivity), 해상도 및 증가된 피쳐(feature) 크기 안정성을 나타내었다.

[0297] **폴리노르보르넨 시스템**

[0298] 아래에 나타낸 광활성 배합예는 예시적인 PNB 수지 (A^*)와 배합된 본 발명에 의한 NBane-타입 PAC 실시형태의 효과를 보여준다. 실시예는 특정한 NBane-타입 PAC의 사용으로 확인되며, 각각의 실시예는 배합 방법 및 이미지 데이타 모두를 포함한다.

[0299] **광활성 배합물 P475 PAC; 실시예 PAC11**

[0300] 엔도, 엑소-2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) (75mol%) 및 엔도, 엑소-3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로피온산 (EPENB) (25mol%)으로 구성되는 8.40g의 첨가 중합된 폴리노르보르넨 중합체를 PGMEA (14.1g)에 용해시켜서 고형분이 37.8 wt%인 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액은 0.5 ㎛ Teflon® 필터를 통해 여과되어 겔 및 먼지 오염물을 제거하고 황색, 저 입자 125mL 병에 넣었다. 다음에, PP475 PAC (2.10g) 및 PGMEA (5.42g)를 상기 여과된 중합체 용액에 장입하였다. PNB 광활성 배합물 1의 균일한 용액이 얻어질 때까지, PGMEA 중합체 용액 중의 고형분 PP475 PAC의 서스펜션을 주위 온도에서 18시간 동안 롤러 상에서 혼합하였다. 상기 광활성 용액을 5.0 ㎛ Teflon 필터를 통해 여과하여 어떠한 잔류 미용해 고형 물질을 제거하였다.

[0301] 광활성 배합물 1을 제 1 속도 500 rpm으로 10 초 동안 그리고 그 후에 제 2 속도 2500 rpm으로 추가로 30 초 동안 스핀 코팅하여, 100㎜ Si 웨이퍼에 적용하여 9.96 ㎛ 두께의 연속 중합체 필름을 얻었다. 상기 웨이퍼는 핫 플레이트로 옮기고 5 분간 100℃로 베이크하였다. 상기 중합체 필름은 유리 기판 상의 크롬 금속 테스트 패턴을 포함하는 테스트 패턴 마스크를 통해 1000 mJ/㎠의 365nm UV 방사선에 이미지-와이즈 노광시켜서 패턴화되었다. 노광된 샘플을 주위 온도에서 10분 동안 방치시켰다. 그 후, 잠재 패턴(latent pattern)이 다단계 퍼들 및 스프레이 린스 현상 처방 2.38% 테트라메틸 암모늄 히드록사이드 (TMAH) 현상제 (Shipley CD-26)를 사용하여 현상되었다. 25mL 분취량의 CD-26이 상기 웨이퍼 상에 이십 (20) 초 동안 퍼들(puddle)되고 그 후, 상기 웨이퍼는 200 rpm으로 10 초 동안 스핀(spin)되고 상기 웨이퍼는 탈이온수로 세척되었다. 상기 퍼들 및 스프레이 현상 공정은 총 2회 반복되었다. 피치가 70㎛인 7㎛ 라인의 최소 패턴 해상도가 얻어졌다.

[0302] 첨가제로서 PP308 PAC, PP459 PAC 및 P343 PAC가 포함된 배합예 2 내지 6이 배합 1에 기술된 방법으로 평가되었다. 배합예 1 내지 6 각각에 대한 평가 결과는 하기 표 2에 나타낸다.

[0303] 비교예 1은 상기한 실시예 PAC4의 TrisP-PA PAC를 사용하여 제조되었으나, DNQ 함량이 67%였다. 이 PAC는 Toyo Gosei Inc.(일본)에서 구입하였다. 비교예 2에는, PROM1060/PAC 889 (100% DNQ 관능성(functionality)) 이 사용되었다. 두 비교예는 실시예 1 내지 6에서 사용된 것과 동일한 PNB 수지 (A^*)를 사용하여 배합되었으며, 배합 1에 기술한 방법을 사용하여 평가되었다.

표 2

[0304]

배합	DNQ PAC	DNQ PAC 함량	중합체 중량 (g)	DNQ PAC 중량 (g)	PGMEA 중량 (g)	리소그래피 데이타		DR 데이타
						감도 (mJ/㎠)	해상도 (㎛)	노광 (1J/㎠) (nm/sec)
비교예 1	† TrisP-3M6C-2-201	25 phr	8.39	2.10	19.4	404	7	330.9
비교예 2	PROM1060/ PAC889	25 phr	8.40	2.10	19.6	976	5	332.1
1	PP475 PAC	25 phr	8.40	2.10	19.5	976	7	282.6
2	PP308 PAC	20 phr	8.75	1.75	19.6	976	10	961.0
3	PP459 PAC	25 phr	11.0	2.80	26.2	604	20	205.4
4	P343 PAC	25 phr	11.2	2.80	26.4	404	7	395.8
5	P343 PAC	20 phr	9.13	1.37	19.5	194	10	515.3

[0305] † 이 PAC에 대한 DNQ 함량은 67%가 목표이고, 모든 나머지는 100%가 목표임.

[0306] 표 2에서 알 수 있듯이, P343 PAC로 제조된 배합물은 감도가 비교예와 같거나 이보다 우수하였다.

[0307] 이제 PBO 수지 (A) 배합물은, 본 발명에 의한 NBane-타입 PAC 실시형태가 사용되는 경우에 현저하게 우수한 이미지 안정성 및 치수 안정성을 나타내는 것으로 실현되었다. PNB 수지 (A^*) 배합물에 관하여, P343 PAC는 비교예 1과 같거나 혹은 그 보다 우수한 감도 성능을 나타내었으며, 비교예 2에 비하여 훨씬 우수한 감도 성능을 나타내었다.