



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월31일  
(11) 등록번호 10-2061400  
(24) 등록일자 2019년12월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 313/10 (2006.01) C08F 20/26 (2006.01)  
G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07D 313/10 (2013.01)  
C08F 20/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7021225(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년03월16일  
심사청구일자 2017년07월27일
- (85) 번역문제출일자 2017년07월27일
- (65) 공개번호 10-2017-0091182
- (43) 공개일자 2017년08월08일
- (62) 원출원 특허 10-2012-7025834  
원출원일자(국제) 2011년03월16일  
심사청구일자 2016년03월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/001532
- (87) 국제공개번호 WO 2011/125291  
국제공개일자 2011년10월13일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2010-086352 2010년04월02일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020060124738 A\*  
KR1020020013431 A\*  
JP2009280538 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
오사카 유키가가쿠고교 가부시킴이샤  
일본국 오사카후 오사카시 주오쿠 아즈치마치 1쵸  
메 7만 20고
- (72) 발명자  
다나카 신지  
일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1  
우에노야마 요시타카  
일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김영국

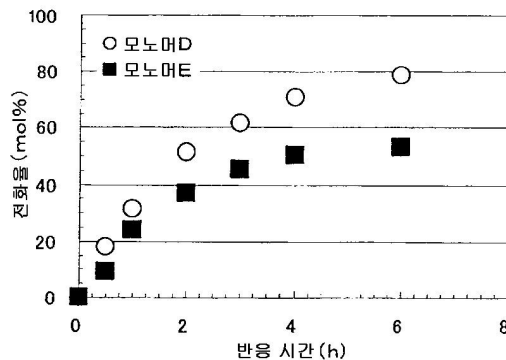
(54) 발명의 명칭 호모아다만탄 유도체, 그 제조 방법 및 포토레지스트용 감광성 재료

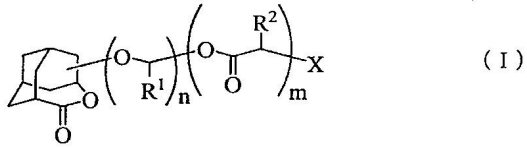
(57) 요약

하기 식 (I) 로 나타내는 호모아다만탄 유도체.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소기를 나타내고, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타내고, n, m 은 각각 0~3 의 정수이다. 단, n 과 m 이 동시에 0 이 되지 않는다.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/0392* (2013.01)

*G03F 7/0397* (2019.05)

*H01L 21/0273* (2013.01)

(72) 발명자

**오노 히데토시**

일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1

**가와노 나오야**

일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1

**이토 가츠키**

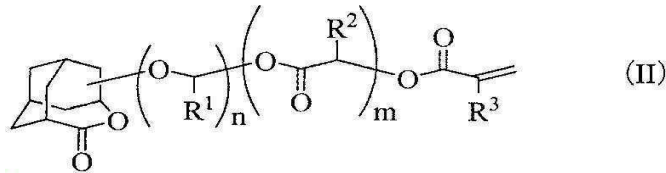
일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 식 (II) 로 나타내는 (메트)아크릴산에스테르 1 종류 이상과 다른 중합성 모노머를 공중합하여 얻어지는 (메트)아크릴계 공중합체.



(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소기를 나타내고,  $R^3$  은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. n 은 0, m 은 1 ~ 3 의 정수이다)

**청구항 2**

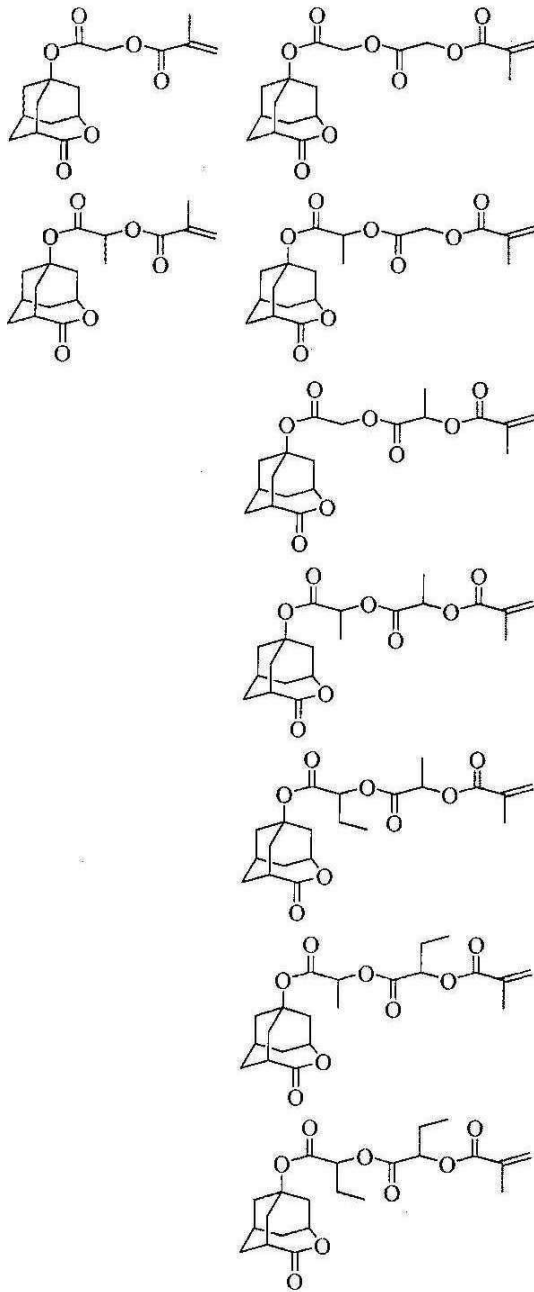
제 1 항에 있어서,

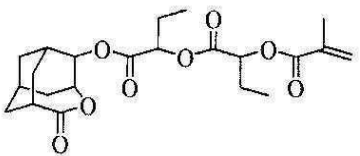
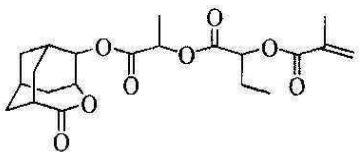
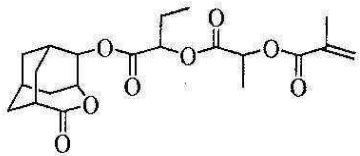
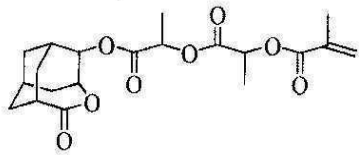
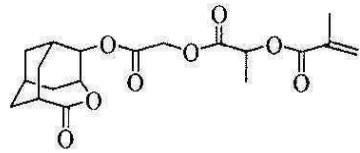
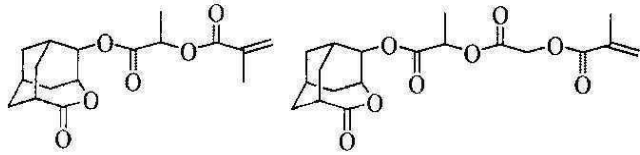
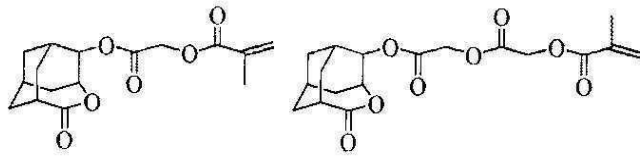
식 (II) 로 나타내는 (메트)아크릴산에스테르에서 유래되는 반복 단위를 10 ~ 90 몰% 함유하는 (메트)아크릴계 공중합체.

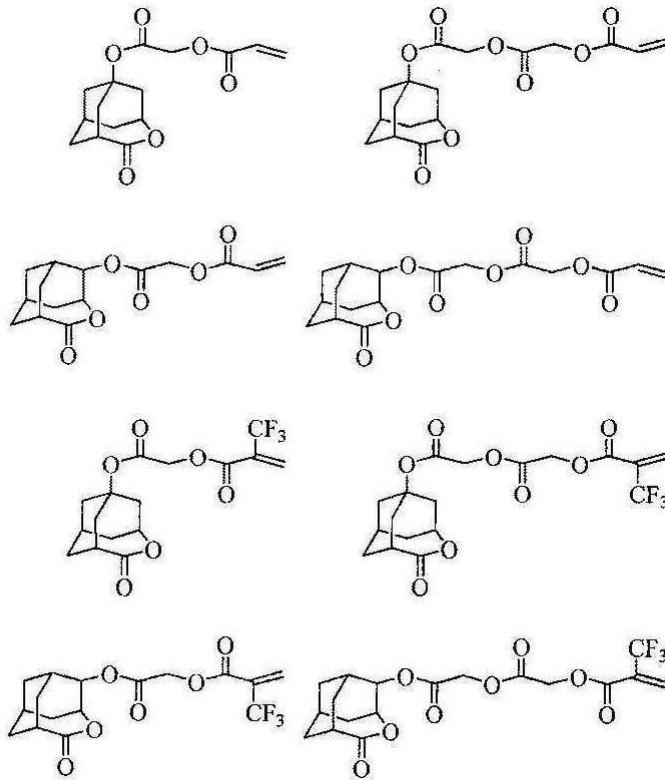
**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

식 (II) 로 나타내는 (메트)아크릴산에스테르가, 하기 식 중 어느 것으로 나타내는 (메트)아크릴산에스테르인 (메트)아크릴계 공중합체.



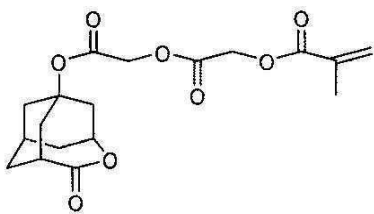
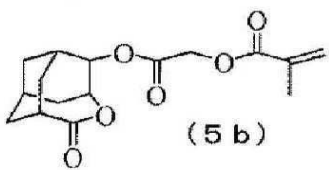
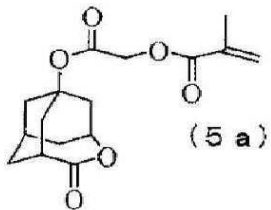




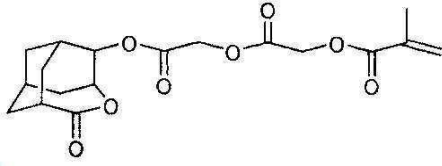
청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

식 (II) 로 나타내는 (메트)아크릴산에스테르가, 하기 식 (5a) ~ (7b) 중 어느 것으로 나타내는 (메트)아크릴산 에스테르인 (메트)아크릴계 공중합체.



(7a)

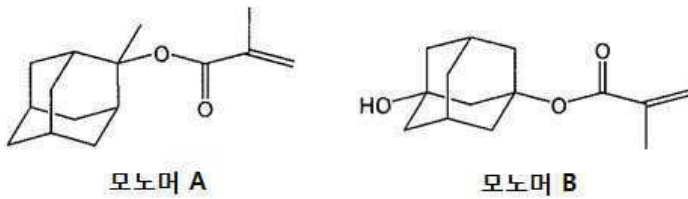


(7b)

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

다른 중합성 모노머가, 하기 식으로 나타내는 모노머 A 및 모노머 B 인 (메트)아크릴계 공중합체.



**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 (메트)아크릴계 공중합체 및 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 기재된 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 지지체 상에 포토레지스트 막을 형성하는 공정과, 그 포토레지스트 막을 선택 노광하는 공정과, 선택 노광된 그 포토레지스트 막을 알칼리 현상 처리하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규 호모아다만탄 유도체, (메트)아크릴산에스테르, 그들의 제조 방법, (메트)아크릴계 중합체, 포지티브형 포토레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 반도체 소자의 미세화가 진행됨에 따라, 그 제조에 있어서의 포토리소그래피 공정에서, 더욱 더 미세화가 요구되고 있다. KrF, ArF 또는 F<sub>2</sub> 엑시머 레이저광 등의 단파장의 조사광에 대응한 포토레지스트 재료를 사용하여, 미세 패턴을 형성시키는 방법이 여러 가지 검토되어, 엑시머 레이저광 등의 단파장의 조사광에 대응할 수 있는 새로운 포토레지스트 재료가 요구되고 있다.

[0003] 포토레지스트 재료로서, 종래에는 페놀 수지를 베이스로 하는 것이 많이 개발되어 왔지만, 이들 재료는 방향족 고리를 포함하기 때문에 광의 흡수가 크고, 미세화에 대응할 수 있을 만큼의 패턴 정밀도를 얻을 수 없다.

[0004] 이 때문에, ArF 엑시머 레이저에 의한 반도체 제조에 있어서의 포토레지스트로는, 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트와 같은 지환식 골격을 갖는 중합성 화합물을 공중합한 폴리머가 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1).

[0005] 미세 가공 기술이 더욱 더 진보됨에 따라, 현시점에서는 32 nm 이하의 선폭을 실현하고자 하고 있지만, 종래의 기술만으로는 기반 밀착성, 노광 감도, 해상도, 패턴 형상, 노광 심도, 표면 조도 등의 여러 가지 요구 성능을 클리어할 수 없었다. 구체적으로는, LER, LWR 로 불리는 패턴 표면의 조도 (러프니스) 나 기복 등의 평활성

문제가 현재화되어 왔다. 또한, 최근의 액침 노광에 의한 방법에서는, 액침 매체에서 기인되는 레지스트 패턴의 디펙트=결함 등의 현상 불량도 보인다. 나아가서는, 13.5 nm 의 극단 자외선 (EUV) 을 사용한 반도체 제조 공정에서는, 스루풋의 향상을 위해서도, 보다 고감도의 포토레지스트 개발이 요구되고 있다.

[0006] 종래부터, ArF 엑시머 레이저에 의한 반도체 제조에 있어서의 포토레지스트에는, 기반 밀착성을 높일 목적에서 각종 고리형 락톤을 갖는 중합성 화합물을 공중합한 폴리머가 사용되어 왔다. 이러한 중, 호모아다만탄 골격을 갖는 락톤으로서, 1-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만틸)메타크릴레이트가 제안되었고, 단과장광에 대한 높은 투명성, 높은 드라이 에칭 내성을 구비하고, 또한 알칼리 현상할 수 있고, 밀착성, 해상성이 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 감광성 조성물 및 패턴 형성 방법이 제공되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 2). 그러나, 이 호모아다만틸메타크릴레이트 화합물을 포함시켜, 종래의 각종 고리형 락톤을 갖는 중합성 화합물에는 산분해성이 없기 때문에, 단독으로는 포지티브형 포토레지스트로서 기능하지 않는다. 따라서, 반드시 tert-부틸메타크릴레이트나 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 등의 산분해성 모노머와의 공중합이 필요시되고 있었다.

[0007] 한편, 포지티브형 포토레지스트에는 감광 작용 (산분해) 을 시키기 위해 광산 발생제 (PAG) 가 필수 성분이다. 최근의 미세화에 따라 현재화되어 온 LER, LWR 로 불리는 패턴 표면의 조도 (러프니스) 를 개선하기 위해, 이 PAG 자체에도 산분해 기능을 부여하는 검토가 이루어지고 있다 (예를 들어, 특허문헌 3~6). 그러나, 러프니스를 더욱 더 개선하기 위해 포토레지스트 수지에 대한 상용성을 높이거나, 레지스트 수지 중에 보다 균일하게 분산시킬 필요가 있다.

[0008] 또한, 최근, 러프니스 저감을 목적으로 한 저분자 (단분자) 의 포지티브형 포토레지스트의 개발에 있어서도, 각종 아다만탄 골격이나 각종 고리형 락톤 구조를 갖는 산분해 유닛이 활발하게 도입되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 7~10). 그러나, 이들 수법으로도 만족스러운 결과는 얻어지지 않았다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평4-39665호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2000-122294호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-149588호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2009-282494호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2008-69146호
- (특허문헌 0006) 일본 공표특허공보 2009-515944호
- (특허문헌 0007) 일본 공표특허공보 2009-527019호
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2009-98448호
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2009-223024호
- (특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 2006-201762호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

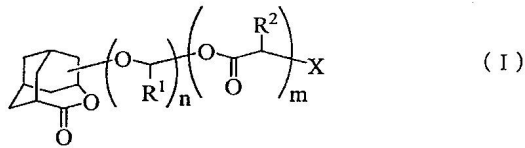
[0010] 본 발명의 목적은, 포지티브형 포토레지스트로서 사용했을 때, 러프니스 저감, 용해성, 상용성, 디펙트 저감, 노광 감도 등이 우수한 중합체, 이것을 제공하는 단량체 (모노머) 및 그 전구체 (중간체, 수식제) 를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 의하면, 이하의 호모아다만탄 유도체 등이 제공된다.

[0012] 1. 하기 식 (I) 로 나타내는 호모아다만탄 유도체.

[0013] [화학식 1]

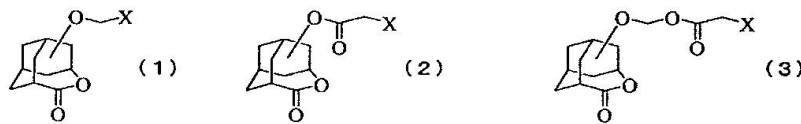


[0014]

[0015] (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소기를 나타내고, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타내고, n, m 은 각각 0~3 의 정수이다. 단, n 과 m 이 동시에 0 이 되지 않는다. n 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup> 은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, m 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>2</sup> 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0016] 2. 하기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타내는 1 에 기재된 호모아다만탄 유도체.

[0017] [화학식 2]

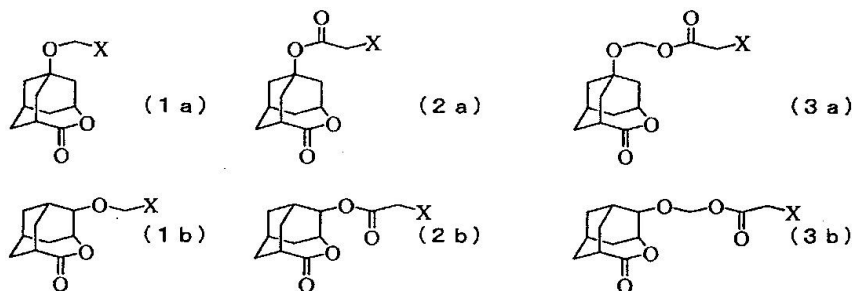


[0018]

[0019] (식 중, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타낸다)

[0020] 3. 하기 식 (1a)~(3b) 중 어느 하나로 나타내는 2 에 기재된 호모아다만탄 유도체.

[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] (식 중, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타낸다)

[0024] 4. 하기 a~g 중 어느 하나의 공정을 포함하는, 1~3 중 어느 하나에 기재된 호모아다만탄 유도체의 제조 방법.

[0025] a. 하기 식으로 나타내는 호모아다만틸알코올과, 알데히드 및 할로젠화수소 가스를 반응시키는 공정

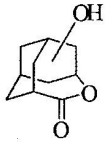
[0026] b. 하기 식으로 나타내는 호모아다만틸알코올과, 알킬술폰사이드 및 산 무수물을 반응시켜 알킬티오알킬에테르체를 얻고, 이 알킬티오알킬에테르체와 할로젠화제를 반응시키는 공정

[0027] c. 하기 식으로 나타내는 호모아다만틸알코올과, 2-하이드록시카르복실산할라이드, 2-할로젠화카르복실산할라이드 또는 2-할로젠화카르복실산을 반응시키는 공정

[0028] d. 상기 a~c 중 어느 하나에서 얻어진 할로젠화호모아다만탄 유도체와, 2-하이드록시카르복실산과 반응시키는 공정

[0029] e. 상기 a~c 중 어느 하나에서 얻어진 할로젠화호모아다만탄 유도체와, 2-할로젠화카르복실산과 반응시키는 공정

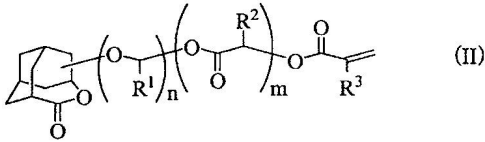
[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] 5. 하기 식 (II) 로 나타내는 (메트)아크릴산에스테르.

[0033] [화학식 5]

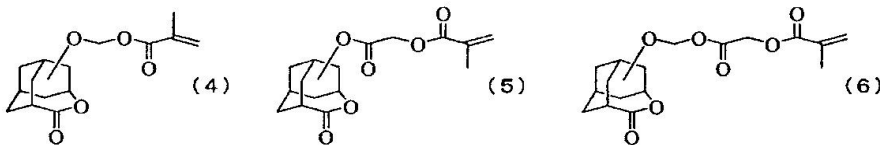


[0034]

[0035] (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소기를 나타내고, R<sup>3</sup> 은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. n, m 은 각각 0~3 의 정수이고, n 과 m 이 동시에 0 이 되지 않는다. n 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup> 은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, m 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>2</sup> 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0036] 6. 하기 식 (4)~(6) 중 어느 하나로 나타내는 5 에 기재된 (메트)아크릴산에스테르.

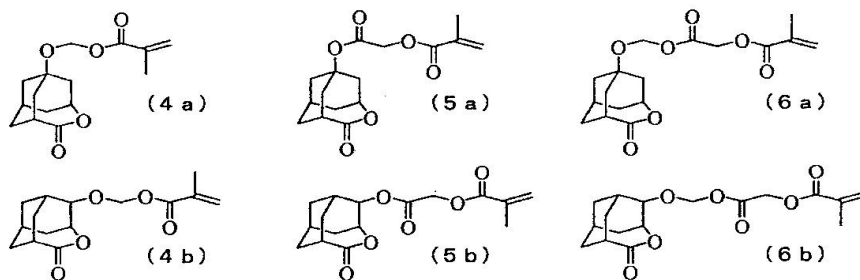
[0037] [화학식 6]



[0038]

[0039] 7. 하기 식 (4a)~(6b) 중 어느 하나로 나타내는 6 에 기재된 (메트)아크릴산에스테르.

[0040] [화학식 7]



[0041]

[0042] 8. 1~3 중 어느 하나에 기재된 호모아다만탄 유도체와, (메트)아크릴산류, (메트)아크릴산류 할라이드, (메트)아크릴산류 무수물, (메트)아크릴산류 2-하이드록시알킬 유도체로부터 선택되는 1 종 이상을 반응시키는 5~7 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르의 제조 방법.

[0043] 9. 5~7 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르를 중합하여 얻어지는 (메트)아크릴계 중합체.

[0044] 10. 9 에 기재된 (메트)아크릴계 중합체 및 광산 발생체를 함유하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

[0045] 11. 10 에 기재된 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 지지체 상에 포토레지스트막을 형성하는 공정과, 그 포토레지스트막을 선택 노광하는 공정과, 선택 노광된 그 포토레지스트막을 알칼리 현상 처리하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

**발명의 효과**

[0046] 본 발명에 의하면, 포지티브형 포토레지스트로서 사용했을 때, 러프니스 저감, 용해성, 상용성, 디펙트 저감,

노광 감도 등이 우수한 중합체, 이것을 제공하는 단량체 (모노머) 및 그 전구체 (중간체, 수식제) 를 제공할 수 있다.

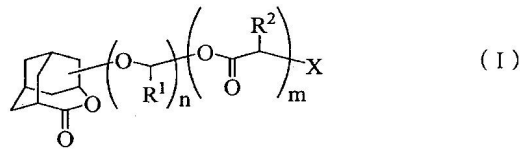
**도면의 간단한 설명**

[0047] 도 1 은 평가예 1 의 각 모노머의 중합 속도를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0048] 본 발명의 호모아다만탄 유도체는 하기 식 (1) 로 나타낸다.

[0049] [화학식 8]



[0050]

[0051] 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소기를 나타내고, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타내고, n, m 은 각각 0~3 의 정수이다. 단, n 과 m 이 동시에 0 이 되지 않는다

[0052] n 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup> 은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, m 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>2</sup> 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0053] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형 알킬기이다. 알킬기의 예로서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 헥실기 등의 직사슬형 또는 분기형 알킬기, 시클로펜틸 고리, 시클로헥실 고리 등의 고리형 구조 등을 들 수 있다. R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 특히 수소 원자, 메틸기가 바람직하고, 특히 수소 원자가 바람직하다.

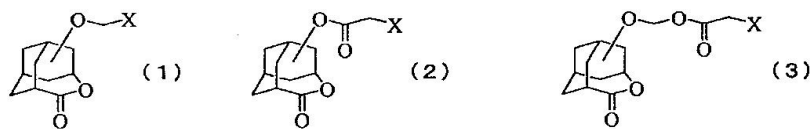
[0054] X 로는 수산기 외에, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있고, 그 중에서도 수산기, 염소 원자, 브롬 원자가 바람직하다.

[0055] 식 (1) 에 있어서의 n, m 의 조합으로는, 각각 독립적으로 0~3 의 정수 중에서 임의의 조합을 취하는데, (n,m) = (0,1), (0,2), (1,0), (1,1), (1,2), (2,0), (2,1), (2,2) 가 바람직하고, 특히 (n,m) = (0,1), (0,2), (1,0), (1,1) 이 보다 바람직하다.

[0056] 식 (1) 에 있어서의 호모아다만탄 골격 상의 치환기 위치는 4, 5 를 제외한 1~11 의 임의의 위치 번호를 취할 수 있는데, 합성 상의 용이성에서 1 또는 2 가 바람직하다.

[0057] 본 발명의 호모아다만탄 유도체는 바람직하게는 하기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타낸다.

[0058] [화학식 9]

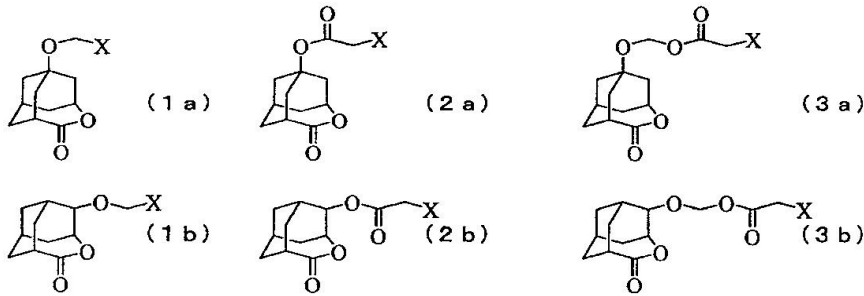


[0059]

[0060] 식 중, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0061] 보다 바람직하게는, 하기 식 (1a)~(3b) 중 어느 하나로 나타낸다.

[0062] [화학식 10]



[0063]

[0064] 식 중, X 는 수산기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0065]

상기 식 (I) 로 나타내는 본 발명의 호모아다만탄 유도체의 구체예로는, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일) 옥시메탄올, 1-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에탄올, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸메톡시-2-옥소-1-메틸에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-에틸에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸메톡시-2-옥소-1-에틸에탄올, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드, 1-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에틸클로라이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸클로라이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소에틸클로라이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸클로라이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸클로라이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소-1-메틸에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-메틸에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-에틸에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸메톡시-2-옥소-1-메틸에틸클로라이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸메톡시-2-옥소-1-에틸에틸클로라이드, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸브로마이드, 1-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸브로마이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸브로마이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에틸브로마이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸브로마이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소에틸브로마이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸브로마이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸브로마이드, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에틸브로마이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸브로마이드, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메



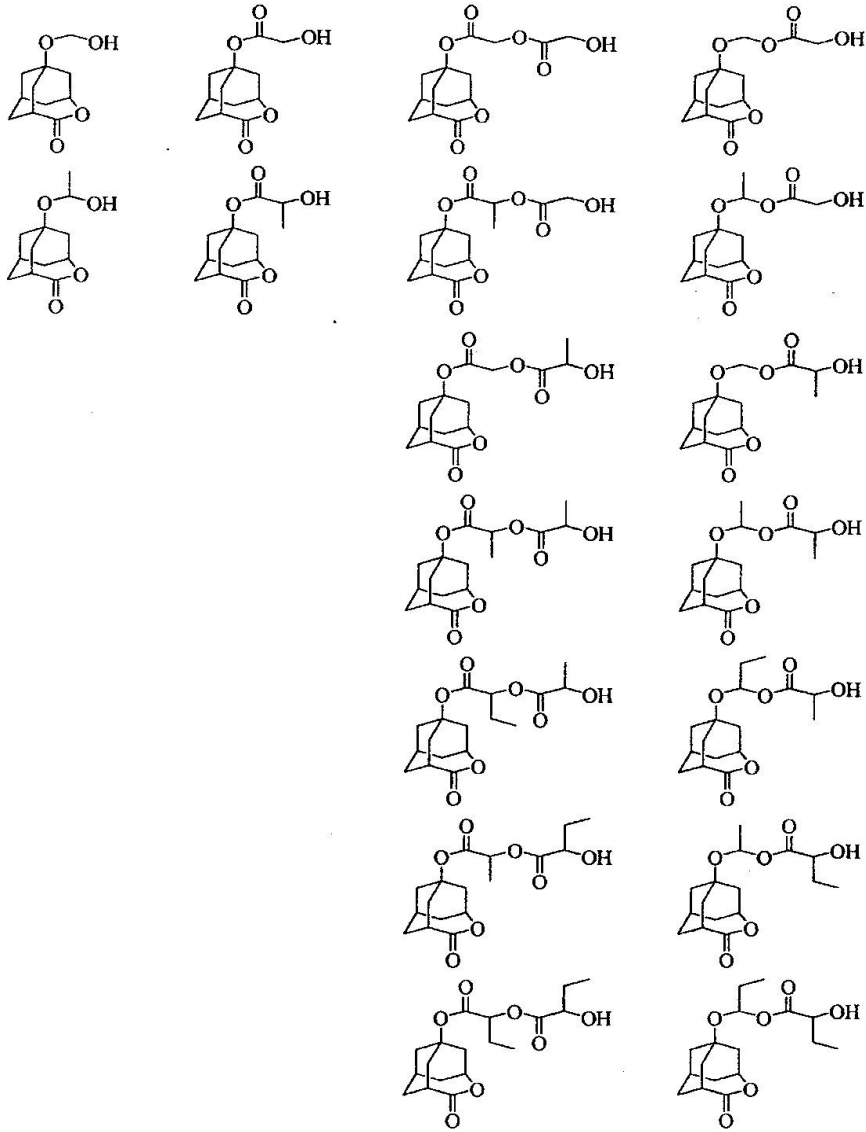
탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드 등이 바람직하다.

[0067]

이하에 본 발명의 호모아다만탄 유도체의 구체예를 나타내는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0068]

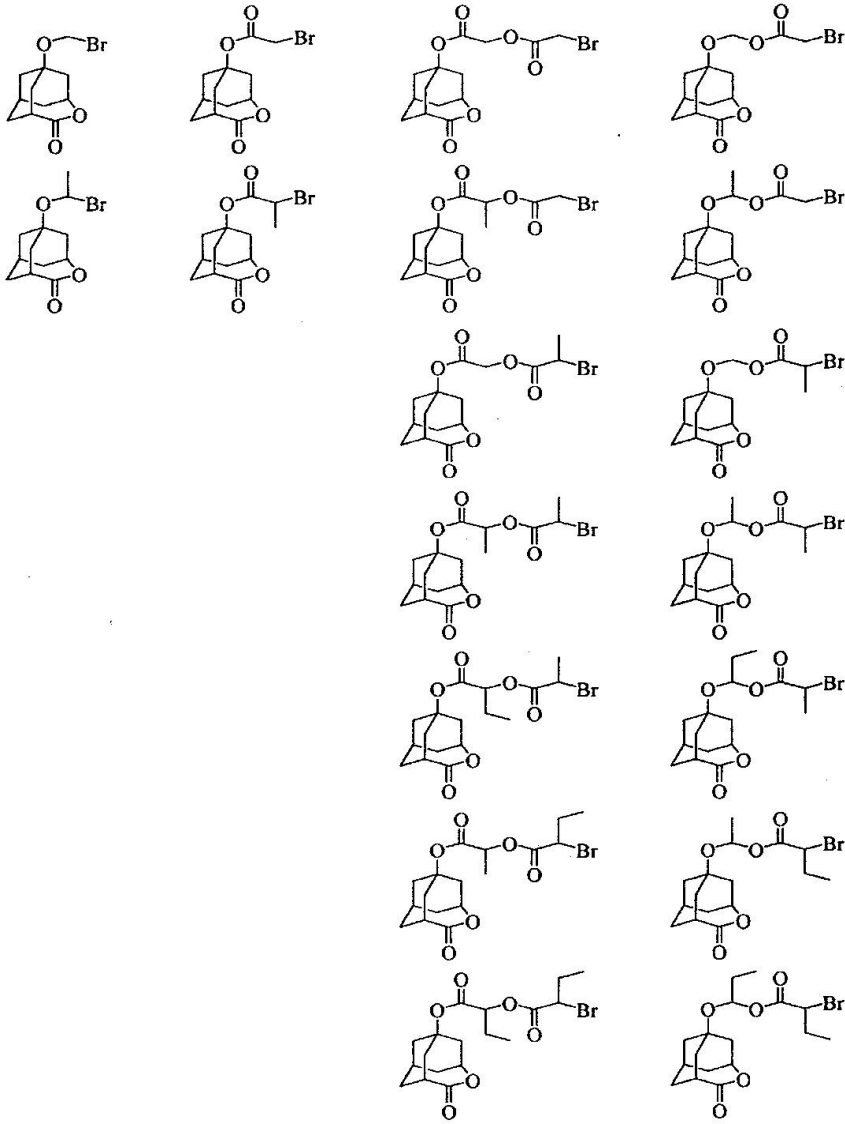
[화학식 11]



[0069]

[0070]

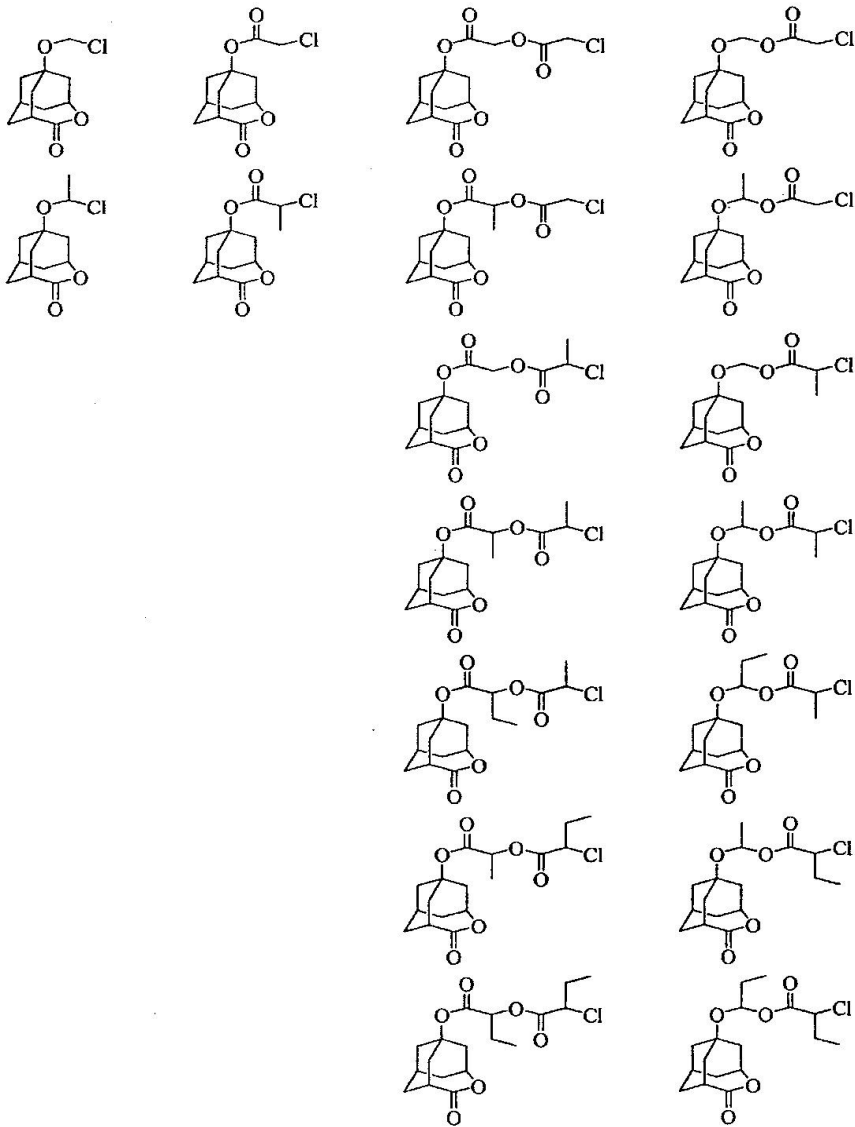
[화학식 12]



[0071]

[0072]

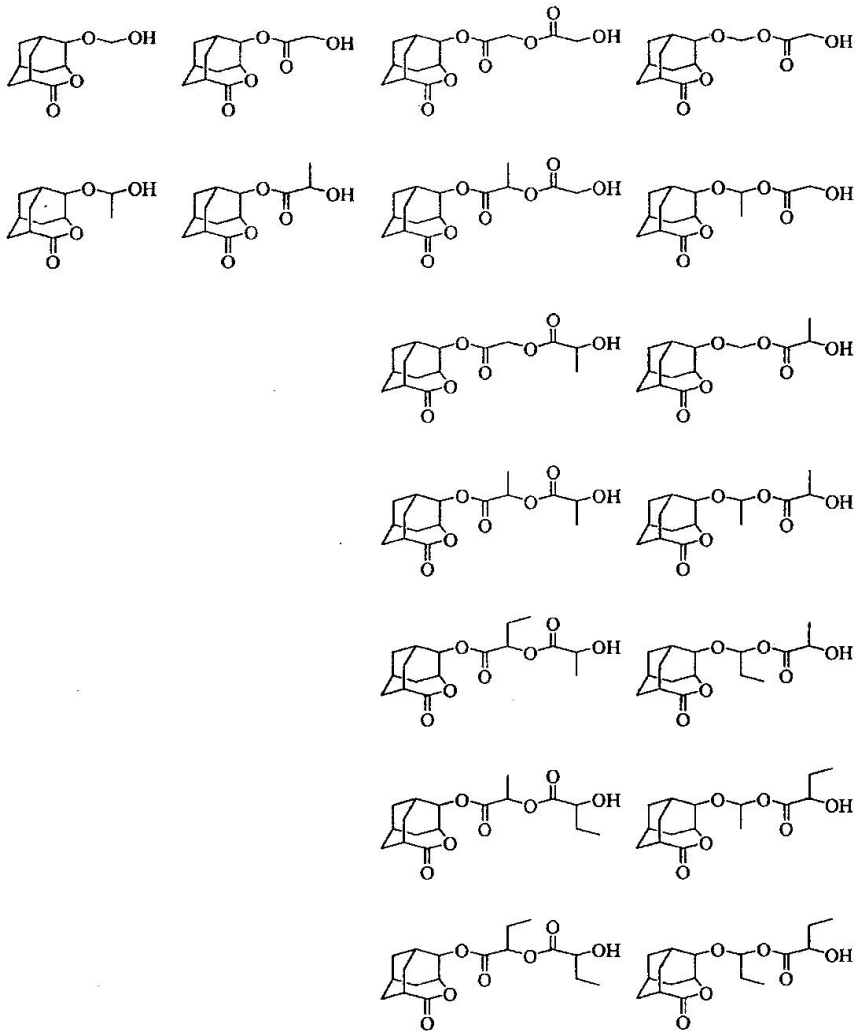
[화학식 13]



[0073]

[0074]

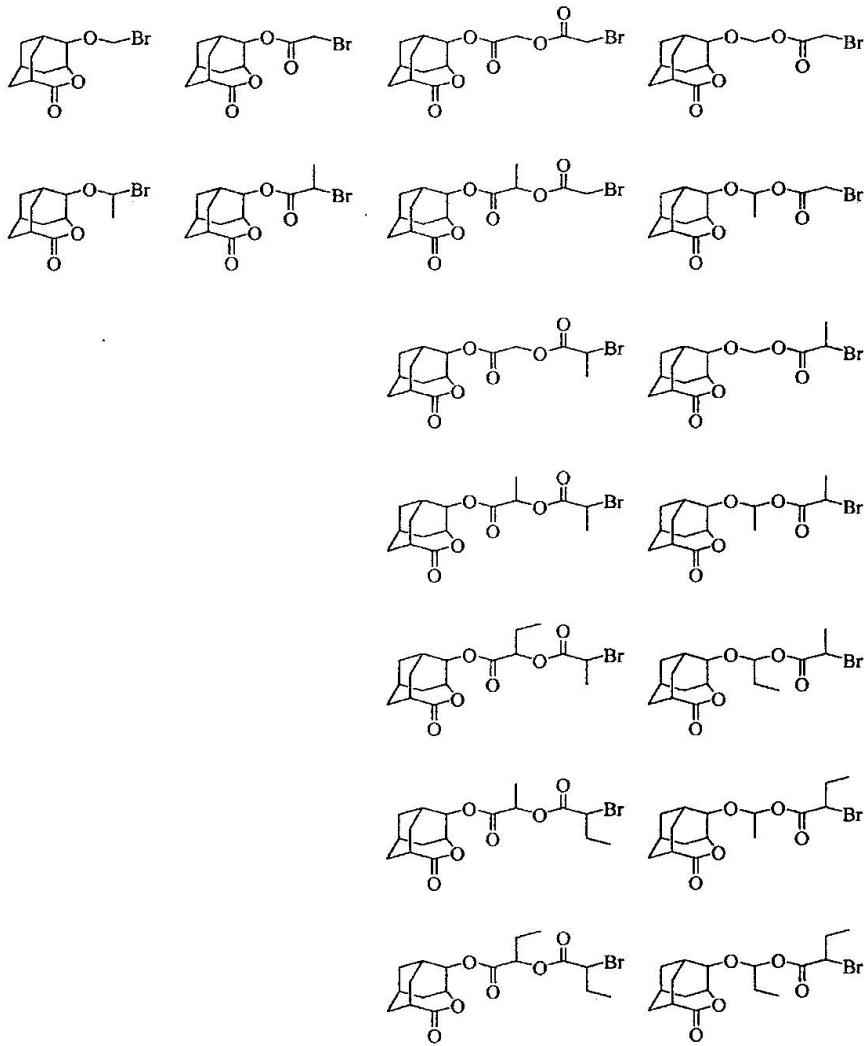
[화학식 14]



[0075]

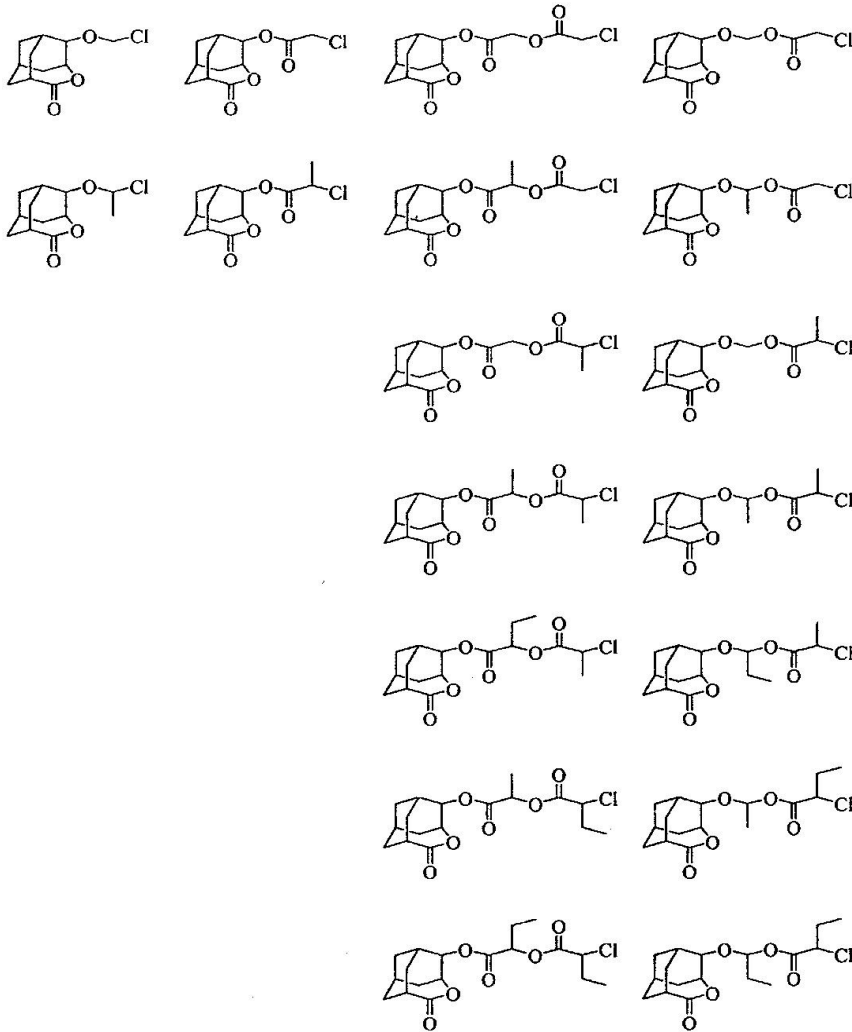
[0076]

[화학식 15]



[0077]

[0078] [화학식 16]



[0079]

[0080] 본 발명의 호모아다만탄 유도체는 여러 가지 방법에 의해 제조 가능하고, 대표적인 예로서 이하의 공정을 포함하는 방법을 드는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0081] a. 하기 식으로 나타내는 호모아다만틸알코올을, 알데히드의 존재하, 할로젠화수소 가스로 반응시키고, 할로젠화 에테르체인 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체를 얻는 공정

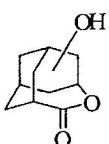
[0082] b. 하기 식으로 나타내는 호모아다만틸알코올을, 알킬술폭사이드 및 산 무수물의 존재하 반응시켜 알킬티오알킬 에테르체를 얻고, 또한 이것과 할로젠화제를 반응시켜 할로젠화 에테르체인 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체를 얻는 공정

[0083] c. 하기 식으로 나타내는 호모아다만틸알코올과, 2-하이드록시카르복실산할라이드, 2-할로젠화카르복실산할라이드 또는 2-할로젠화카르복실산을 반응시켜 에스테르체인 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체를 얻는 공정

[0084] d. 상기 a~c 중 어느 하나에서 얻어진 할로젠화호모아다만탄 유도체와, 2-하이드록시카르복실산과 반응시키는 공정

[0085] e. 상기 a~c 중 어느 하나에서 얻어진 할로젠화호모아다만탄 유도체와, 2-할로젠화카르복실산과 반응시키는 공정

[0086] [화학식 17]

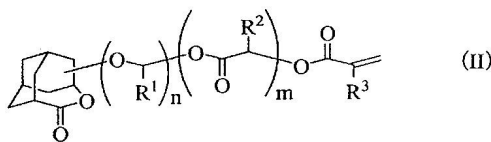


[0087]

- [0088] 공정 a, b 와 동일한 공정을 반복함으로써, n 이 2 이상인 화합물이 얻어지고, 공정 c, d, e 와 동일한 공정을 반복함으로써, m 이 2 이상인 화합물이 얻어진다.
- [0089] 알데히드로는, 예를 들어 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 이소부틸알데히드 등의 직사슬형 또는 분기형의 지방족 알데히드를 들 수 있다.
- [0090] 할로젠화수소 가스로는, 예를 들어 불화수소 가스, 염화수소 가스, 브롬화수소 가스 등의 단체 가스 또는 이들의 혼합 가스를 들 수 있다.
- [0091] 알킬술폰사이드로는, 예를 들어 디메틸술폰사이드, 디에틸술폰사이드, 디-n-프로필술폰사이드, 디이소프로필술폰사이드, 디-n-부틸술폰사이드, 디이소부틸술폰사이드, 디-sec-부틸술폰사이드, 디-tert-부틸술폰사이드, 디이소펜틸술폰사이드, 메틸에틸술폰사이드, 메틸-tert-부틸술폰사이드 등의 대칭 또는 비대칭의 알킬술폰사이드를 들 수 있다.
- [0092] 산 무수물로는, 예를 들어 무수 아세트산, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 이소부티르산 무수물, 발레르산 무수물, 피발산 무수물, 벤조산 무수물, 클로로아세트산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등의 지방족 또는 방향족 카르복실산 무수물을 들 수 있다.
- [0093] 할로젠화제로는, 예를 들어 염화티오닐, 염화술폰, 브롬화티오닐, 브롬화술폰, 염화브롬화티오닐, 염화브롬화술폰 등의 할로젠화합 화합물이나, 3 염화인, 3 브롬화인, 3 요오드화인, 3 염화인산, 3 브롬화인산, 5 염화인, 5 브롬화인 등의 할로젠화인 화합물을 들 수 있다.
- [0094] 2-하이드록시카르복실산으로는, 예를 들어 글리콜산, 락트산(2-하이드록시프로피온산), 2-하이드록시부탄산 등의 지방족-2-하이드록시카르복실산과 그 산 무수물을 들 수 있고, 2-할로젠화카르복실산으로는, 예를 들어 2-클로로아세트산, 2-브로모아세트산, 2-클로로피온산, 2-브로모프로피온산 등의 2-할로젠화 지방족 카르복실산과 그 산 무수물을 들 수 있다.
- [0095] 2-하이드록시카르복실산할라이드, 2-할로젠화카르복실산할라이드로는, 상기 2-하이드록시카르복실산, 2-할로젠화카르복실산의 할로젠화물을 들 수 있다.
- [0096] 공정 a 의 할로젠화에테르체는, 호모아다만틸알코올을 알데히드의 존재하, 할로젠화수소 가스와 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 때, 유기 용매의 존재하 또는 부존재하에서 실시할 수 있다.
- [0097] 유기 용매를 사용하는 경우의 기질 농도는 호모아다만틸알코올의 포화 용해도 이하이면 특별히 한정은 없는데, 기질 농도가 0.1 mol/l ~10 mol/l 정도가 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 기질 농도가 0.1 mol/l 이상이면, 통상의 반응기에서 필요한 양이 얻어지기 때문에 경제적으로 바람직하고, 기질 농도가 10 mol/l 이하이면, 반응액의 온도 제어가 용이해져 바람직하다.
- [0098] 사용할 수 있는 유기 용매로는, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소계 용매, 디에틸에테르, 디부틸에테르, THF (테트라하이드로푸란), 디옥산, DME (디메톡시에탄) 등의 에테르계 용매, 디클로로메탄, 4 염화탄소 등의 할로젠계 용매를 들 수 있고, 이들을 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 바람직하게는, 할로젠화수소 가스의 용존량이 높은 할로젠계 용매이다. 또한, 반응 온도는 임의인데, 지나치게 높으면 할로젠화수소 가스의 용해도가 저하될 우려가 있고, 지나치게 낮으면 반응 자체의 진행이 느려질 우려가 있기 때문에 0 ℃~40 ℃ 가 바람직하다. 압력은 임의인데, 가압 조건에서는 부반응의 제어가 필요해지므로 상압이 바람직하다. 압력이 지나치게 높은 경우에는 특별한 내압 장치가 필요하게 되어 경제적이지 않다.
- [0099] 공정 b 의 알킬티오알킬에테르체는, 호모아다만틸알코올을 알킬술폰사이드 및 산 무수물의 존재하, 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 때, 유기 용매의 존재하 또는 부존재하에서 실시할 수 있는데, 통상은 알킬술폰사이드 및 산 무수물을 반응 시제(試劑) 또한 용매로서 대과잉 사용함으로써 반응은 진행된다.
- [0100] 별도 유기 용매를 사용하는 경우, 사용할 수 있는 유기 용매, 압력은 공정 a 와 동일하고, 기질 농도가 1 mol/l ~10 mol/l 정도가 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 기질 농도가 1 mol/l 이상이면, 통상의 반응기에서 필요한 양이 얻어지기 때문에 경제적으로 바람직하고, 기질 농도가 10 mol/l 이하이면 반응액의 온도 제어가 용이해져 바람직하다.
- [0101] 반응 온도는 임의인데, 지나치게 높으면 부반응에 의한 선택률 저하가 일어날 우려가 있고, 지나치게 낮으면 반응 자체의 진행이 느려질 우려가 있기 때문에 실온~60 ℃ 가 바람직하다.

- [0102] 할로겐화알킬에테르체는 알킬티오알킬에테르체를 할로겐화제와 반응시킴으로써 얻어진다. 이 때, 유기 용매의 존재하 또는 부존재하에서 실시할 수 있는데, 할로겐화제를 반응 시제 또한 용매로서 대과잉 사용해도 된다.
- [0103] 별도 유기 용매를 사용하는 경우, 기질 농도, 사용할 수 있는 유기 용매, 압력은 공정 a 와 동일하다.
- [0104] 반응 온도는 임의인데, 지나치게 높으면 부반응에 의한 선택률 저하가 일어날 우려가 있고, 지나치게 낮으면 반응 자체의 진행이 느려질 우려가 있기 때문에 실온~100 °C 가 바람직하다.
- [0105] 공정 a~c 의 에스테르화 및 에테르화는 호모아다만틸알코올과 반응 시체에 염기를 작용시킴으로써 계 중에서 염을 발생시킬 수도 있는데, 공비 탈수 반응에 의해 발생하는 물을 계 외로 강제적으로 제거함으로써 반응을 촉진할 수 있다.
- [0106] 상기 에스테르화 및 에테르화는 유기 용매의 존재하 또는 부존재하에서 실시할 수 있는데, 유기 용매를 사용하는 경우, 기질 농도는 상기 공정 a 와 동일하다.
- [0107] 사용할 수 있는 유기 용매로는, 상기 공정 a 에서 예시한 용매 외에, DMF (N,N-디메틸포름아미드), DMSO (디메틸설폭사이드), NMP (N-메틸-2-피롤리돈), HMPA (헥사메틸인산트리아미드), HMPT (헥사메틸아인산트리아미드), 2 황화탄소 등의 비프로톤 극성 용매를 들 수 있고, 이들을 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0108] 상기 염기로는 수소화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 산화은, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산 1 수소 2 나트륨, 인산 1 수소 2 칼륨, 인산 2 수소 1 나트륨, 인산 2 수소 1 칼륨, 나트륨메톡사이드, 칼륨t-부톡사이드, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 피리딘, N,N-디메틸아미노피리딘, DBN (1,5-디아자비스클로[4,3,0]노나-5-엔), DBU (1,8-디아자비스클로[5,4,0]운데카-7-엔) 등의 무기 염기 및 유기 아민이 사용된다.
- [0109] 공비 탈수 반응의 경우에는 용매로서, 바람직하게는 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소계 용매가 선택된다. 호모아다만틸알코올에 대한 반응 시약의 주입비는 0.01~100 배 mol 정도, 바람직하게는 1~1.5 배 mol 로 실시한다. 염기의 첨가량은 호모아다만틸알코올에 대하여 0.1~10 배 mol 정도, 바람직하게는 1~1.5 배 mol 로 실시한다. 반응 온도는 -200~200 °C 정도이면 되고, 바람직하게는 -50~100 °C 이다. 또한, 반응 압력은 절대 압력으로 0.01~10 MPa 정도이고, 바람직하게는 상압~1 MPa 이다. 반응 시간이 긴 경우에는 체류 시간이 길어지고, 압력이 지나치게 높은 경우에는 특별한 내압 장치가 필요하게 되어 경제적이지 않다.
- [0110] 상기 어느 반응도, 반응 후, 반응 생성액은 물과 유기층으로 분리하고, 필요에 따라 수층으로부터 생성물을 추출한다. 반응액으로부터 용매를 감압 증류 제거함으로써, 본 발명의 호모아다만탄 유도체가 얻어진다. 필요에 따라 정제해도 되고, 정제하지 않고 반응액을 다음 반응에 제공해도 된다. 정제 방법으로는, 증류, 추출 세정, 정석, 활성탄 흡착, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 등 일반적인 정제 방법 중에서, 제조 스케일, 필요한 순도를 고려하여 선택할 수 있는데, 비교적 저온에서의 취급이 가능하고, 한 번에 다량의 샘플을 처리할 수 있기 때문에, 추출 세정 또는 정석에 의한 방법이 바람직하다.
- [0111] 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르류는 하기 식 (II) 로 나타낸다.

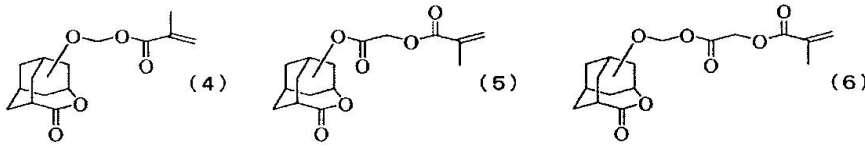
[0112] [화학식 18]



- [0113]
- [0114] 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄화수소기를 나타내고, R<sup>3</sup> 은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. n, m 은 각각 0~3 의 정수이고, n 과 m 이 동시에 0 이 되지는 않는다
- [0115] n 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>1</sup> 은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, m 이 2 이상인 경우, 복수의 R<sup>2</sup> 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0116] 식 (II) 에 있어서의 R<sup>3</sup> 은 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이다.

[0117] 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르는 바람직하게는 하기 식 (4)~(6) 중 어느 하나로 나타낸다.

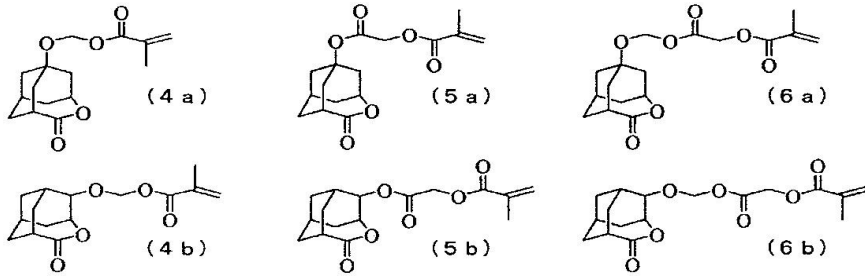
[0118] [화학식 19]



[0119]

[0120] 보다 바람직하게는 하기 식 (4a)~(6b) 중 어느 하나로 나타낸다.

[0121] [화학식 20]



[0122]

[0123] 상기 식 (II) 로 나타내는 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르의 구체예로는, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메타크릴레이트, 1-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-에틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-에틸에틸메타크릴레이트, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메타크릴레이트, 1-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소-1-에틸에톡시)-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소-1-메틸에톡시)-2-옥소-1-에틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-메틸에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메톡시-2-옥소-1-에틸에틸메타크릴레이트, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸아크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸

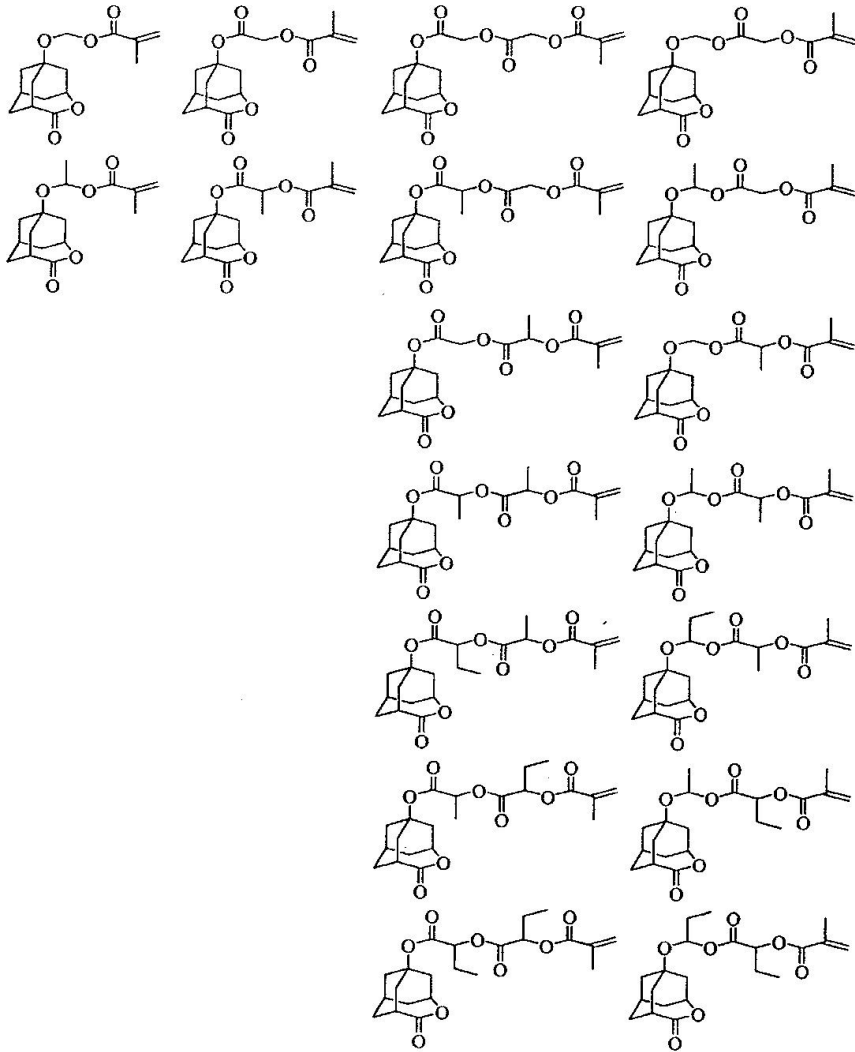
아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸아크릴레이트, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸아크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸아크릴레이트, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸트리플루오로메틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸트리플루오로메틸아크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸트리플루오로메틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸트리플루오로메틸아크릴레이트, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸트리플루오로메틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸트리플루오로메틸아크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸트리플루오로메틸아크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸트리플루오로메틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0124] 이들 (메트)아크릴산에스테르 중에서, 성능 및 제조의 용이성 등의 관점에서, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트 등이 바람직하다.

[0125] 이하에 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르의 구체예를 나타내는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

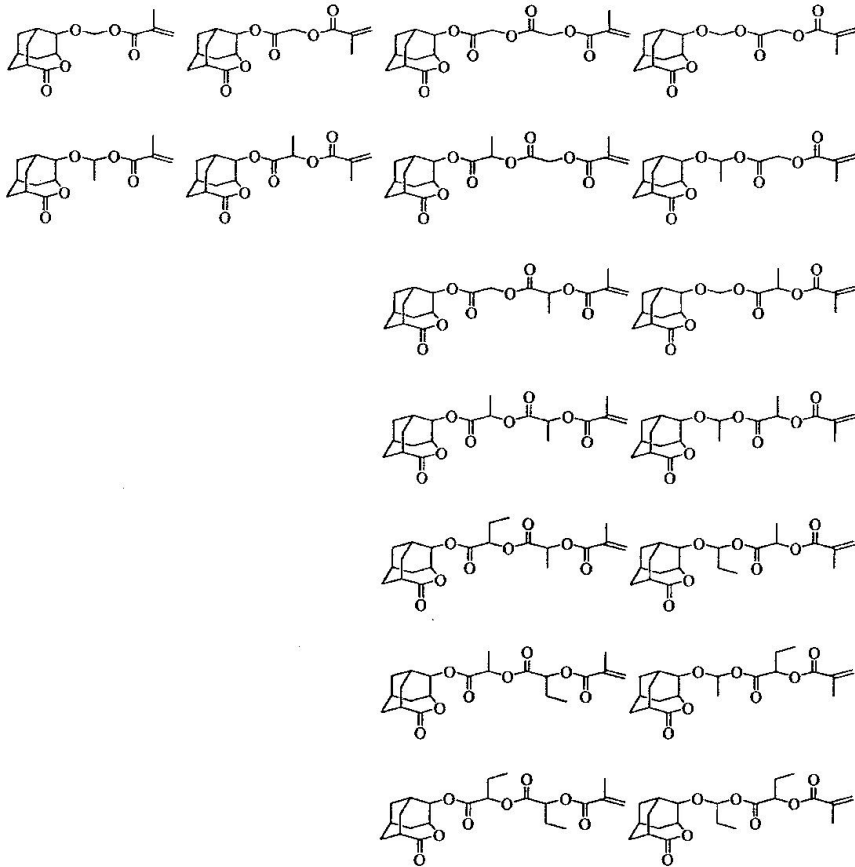
[0126]

[화학식 21]



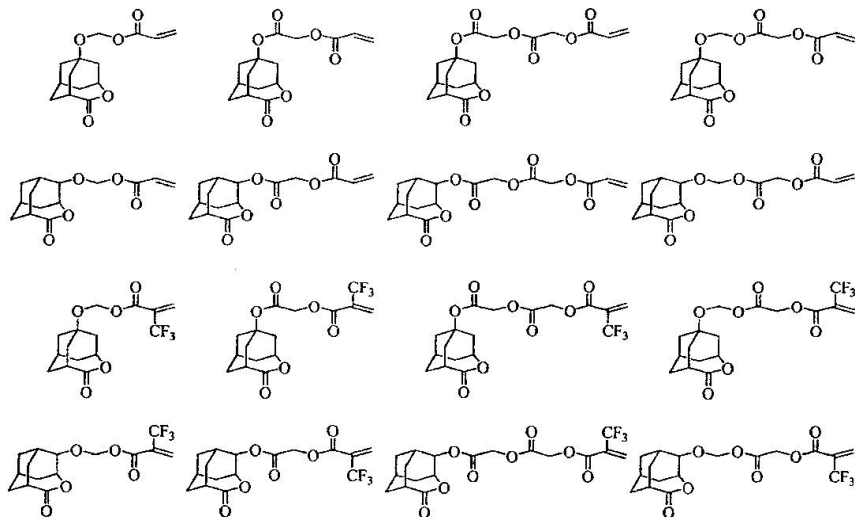
[0127]

[0128] [화학식 22]



[0129]

[0130] [화학식 23]



[0131]

[0132] 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르는 여러 가지 방법에 의해 제조 가능하고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 이하에 나타내는 방법을 들 수 있다.

[0133] 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체와, (메트)아크릴산류, (메트)아크릴산류 할라이드, (메트)아크릴산류 무수물, (메트)아크릴산류 2-하이드록시알킬로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물 (이하, 간단히 (메트)아크릴산 유도체라고도 한다) 을 에스테르화시켜, 식 (II) 의 (메트)아크릴산에스테르류를 얻을 수 있다.

[0134] (메트)아크릴산류로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 2-플루오로아크릴산, 2-트리플루오로메틸아크릴산 등의 할로겐화(메트)아크릴산 등을 들 수 있다.

[0135] (메트)아크릴산류 할라이드로는, 예를 들어 아크릴산플루오라이드, 아크릴산클로라이드, 아크릴산브로마이드,

아크릴산요오드화물, 메타크릴산플루오라이드, 메타크릴산클로라이드, 메타크릴산브로마이드, 메타크릴산요오드화물, 2-플루오로아크릴산플루오라이드, 2-플루오로아크릴산클로라이드, 2-플루오로아크릴산브로마이드, 2-플루오로아크릴산요오드화물, 2-트리플루오로메틸아크릴산플루오라이드, 2-트리플루오로메틸아크릴산클로라이드, 2-트리플루오로메틸아크릴산브로마이드, 2-트리플루오로메틸아크릴산요오드화물 등을 들 수 있다.

- [0136] (메트)아크릴산류 무수물로는, 예를 들어 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 2-플루오로아크릴산 무수물, 2-트리플루오로메틸아크릴산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0137] (메트)아크릴산류 2-하이드록시알킬로는, 예를 들어 아크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-하이드록시프로필, 메타크릴산 2-하이드록시프로필 등을 들 수 있다.
- [0138] 에스테르화는 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체와 (메트)아크릴산 유도체에 염기를 작용시킴으로써 계 중에서 염을 발생시킬 수도 있는데, 공비 탈수 반응에 의해 발생하는 물을 계 외로 강제적으로 제거함으로써 반응을 촉진할 수도 있다.
- [0139] 에스테르화는 유기 용매의 존재하 또는 부존재하에서 실시할 수 있는데, 유기 용매를 사용하는 경우에는, 기질 농도가 0.1 mol/l ~ 10 mol/l 정도가 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 기질 농도가 0.1 mol/l 이상이면, 통상의 반응기에서 필요한 양이 얻어지기 때문에 경제적으로 바람직하고, 기질 농도가 10 mol/l 이하이면 반응액의 온도 제어가 용이해져 바람직하다.
- [0140] 사용할 수 있는 유기 용매로는, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소계 용매, 디에틸에테르, 디부틸에테르, THF, 디옥산, DME 등의 에테르계 용매, 디클로로메탄, 4 염화탄소 등의 할로겐계 용매, DMF, DMSO, NMP, HMPA, HMPT, 2 황화탄소 등의 비프로톤 극성 용매를 들 수 있고, 이들을 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0141] 염기로는 수소화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 산화은, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산 1 수소 2 나트륨, 인산 1 수소 2 칼륨, 인산 2 수소 1 나트륨, 인산 2 수소 1 칼륨, 나트륨메톡사이드, 칼륨t-부톡사이드, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 피리딘, N,N-디메틸아미노피리딘, DBN (1,5-디아자비시클로[4,3,0]노나-5-엔), DBU (1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데카-7-엔) 등의 무기 염기 및 유기 아민이 사용된다.
- [0142] 공비 탈수 반응의 경우, 용매는 바람직하게는 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소계 용매이다. 지환 구조 함유 알코올에 대한 반응 시약의 주입비는 예를 들어 0.01~100 배 mol 정도, 바람직하게는 1~1.5 배 mol 이다. 염기의 첨가량은, 지환 구조 함유 알코올에 대하여, 예를 들어 0.1~10 배 mol 정도, 바람직하게는 1~1.5 배 mol 이다.
- [0143] 반응 온도는 -200~200 °C 정도이면 되고, 바람직하게는 -50~100 °C 이다. 또한, 반응 압력은 예를 들어 절대 압력으로 0.01~10 MPa 정도이고, 바람직하게는 상압~1 MPa 이다. 반응 시간이 긴 경우에는 체류 시간이 길어지고, 압력이 지나치게 높은 경우에는 특별한 내압 장치가 필요하게 되어 경제적이지 않다.
- [0144] 반응 후, 반응 생성액은 물과 유기층으로 분리하고, 필요에 따라 수층으로부터 생성물을 추출한다. 반응액으로부터 용매를 감압 증류 제거함으로써, 본 발명의 호모아다만탄 유도체가 얻어진다. 필요에 따라 정제해도 되고, 정제하지 않고 반응액을 다음 반응에 제공해도 된다. 정제 방법으로는, 증류, 추출 세정, 정석, 활성탄 흡착, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 등 일반적인 정제 방법 중에서, 제조 스케일, 필요한 순도를 고려하여 선택할 수 있는데, 비교적 저온에서의 취급이 가능하고, 한 번에 다량의 샘플을 처리할 수 있기 때문에, 추출 세정 또는 정석에 의한 방법이 바람직하다.
- [0145] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체는 식 (II) 의 (메트)아크릴산에스테르를 중합하여 얻어진다.
- [0146] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체는 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르 1 종류 이상에서 유래되는 반복 단위를 포함하는 중합체이면 되고, (메트)아크릴산에스테르 1 종만을 사용한 단독 중합체이어도 되고, (메트)아크릴산에스테르 2 종류 이상을 사용한 공중합체이어도 되고, (메트)아크릴산에스테르 1 종류 이상과 다른 중합성 모노머를 사용한 공중합체이어도 된다.
- [0147] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체로는, 식 (II) 의 (메트)아크릴산에스테르에서 유래되는 반복 단위를 10~90 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 25~75 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0148] 중합법은 특별히 한정되지 않고, 관용의 중합법으로 실시할 수 있는데, 예를 들어 용액 중합 (비점 중합, 비점

미만 중합), 유화 중합, 현탁 중합, 피상 중합 등의 공지된 중합 방법을 사용할 수 있다. 중합 후의 반응액 중에 잔존하고 있는 고비점의 미반응 모노머량이 적을수록 바람직하고, 중합시 또는 중합 종료 후에 필요에 따라 미반응 모노머를 제거하는 조작을 실시하는 것이 바람직하다.

- [0149] 상기 중합법 중, 용매 중에서 라디칼 중합 개시제를 사용한 중합 반응이 바람직하다. 중합 개시제로는 특별히 한정은 없는데, 퍼옥사이드계 중합 개시제, 아조계 중합 개시제 등이 사용된다.
- [0150] 퍼옥사이드계 중합 개시제로는 퍼옥시카보네이트, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르 (라우로일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드) 등의 유기 과산화물을 들 수 있다. 또한, 아조계 중합 개시제로는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티르산디메틸 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 중합 개시제는 중합 온도 등의 반응 조건에 따라 1 종 또는 2 종 이상의 중합 개시제를 적절히 사용할 수 있다.
- [0152] 중합 종료 후, 사용한 (메트)아크릴산에스테르나 다른 공중합 모노머를, 제조한 중합체로부터 제거하는 방법으로는 여러 가지 방법이 채용될 수 있는데, 조작성이나 경제적인 시점에서, 아크릴계 폴리머에 대한 빈(貧)용매를 사용하여 아크릴계 폴리머를 세정하는 방법이 바람직하다. 아크릴계 폴리머에 대한 빈용매 중에서도, 비점이 낮은 것이 바람직하고, 대표적으로는 메탄올, 에탄올, n-헥산, n-헵탄 등을 들 수 있다.
- [0153] 상기 서술한 바와 같이, 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체로부터 식 (II) 의 (메트)아크릴산에스테르를 얻을 수 있고, 또한, 식 (II) 의 (메트)아크릴산에스테르를 중합시켜 (메트)아크릴계 중합체를 얻을 수 있다.
- [0154] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체는 포지티브형 포토레지스트로서 사용할 수 있다. 즉, 반응성이 높은 식 (I) 의 호모아다만탄 유도체로부터, 호모아다만탄 골격을, PAG, 저분자 포지티브형 포토레지스트 또는 포지티브형 포토레지스트 모노머에 도입할 수 있고, 나아가서는 포지티브형 포토레지스트 중합체에 도입할 수 있다.
- [0155] 식 (II) 의 (메트)아크릴산에스테르에 포함되는 탄소 탄소 2 중 결합은 중합 속도를 높인다.
- [0156] 또한 본 발명의 중합체가 아세탈 결합을 가질 때, 산분해성이 된다. 예를 들어, 호모아다만탄 골격에 아세탈 결합을 개재하여 기가 결합되어 있을 때, 이것을 포토레지스트에 사용하면, 산에 의해 산소 원자의 호모아다만탄측과 반대측의 결합이 끊어지고, 끊긴 기가 알칼리에 흘러, 이것에 의한 러프니스의 저감 등이 기대된다.
- [0157] 또한, 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체는 종래 각각의 모노머로부터 도입하고 있던 아다만탄 골격과 락톤 골격을, 이들을 동시에 갖는 동일한 모노머로부터 도입하기 때문에, (메트)아크릴계 중합체 (포토레지스트 수지) 중에서의 이들 골격의 분산이 보다 균일해지고, 러프니스 저감으로 이어지는 것으로 생각된다.
- [0158] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체를 포함하는 수지 조성물은 여러 가지 용도, 예를 들어 회로 형성 재료 (반도체 제조용 레지스트, 프린트 배선판 등), 화상 형성 재료 (인쇄판재, 릴리프 이미지 등) 등에 이용할 수 있는데, 특히 포토레지스트용 수지 조성물로서 사용하는 것이 바람직하고, 포지티브형 포토레지스트용 수지 조성물로서 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0159] 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체 및 광산 발생제를 함유하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물 100 질량% 에 대하여, 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체를 2~50 질량% 함유하는 것이 바람직하고, 5~15 질량% 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0160] 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은, 상기 (메트)아크릴계 중합체 및 PAG (광산 발생제) 이외에, 유기 아민 등의 쉐더, 알칼리 가용성 수지 (예를 들어, 노볼락 수지, 페놀 수지, 이미드 수지, 카르복실기 함유 수지 등) 등의 알칼리 가용 성분, 착색제 (예를 들어, 염료 등), 유기 용매 (예를 들어, 탄화수소류, 할로겐화탄화수소류, 알코올류, 에스테르류, 케톤류, 에테르류, 셀로솔브류, 카르비톨류, 글리콜에테르에스테르류, 이들의 혼합 용매 등) 등을 첨가할 수 있다.
- [0161] 광산 발생제로는, 노광에 의해 효율적으로 산을 생성하는 관용의 화합물을 들 수 있고, 예를 들어 디아조늄염, 요오드늄염 (예를 들어, 디페닐요오드헥사플루오로포스페이트 등), 술포늄염 (예를 들어, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄메탄술포네이트 등), 술포산에스테르 (예를 들어, 1-페닐-1-(4-메틸페닐)술포닐옥시-1-벤조일메탄, 1,2,3-트리술포닐옥시메틸벤젠, 1,3-디니트로-2-(4-페닐술포닐옥시메틸)벤젠, 1-페닐-1-(4-메틸페닐술포닐옥시메틸)-1-하이드록시-1-벤조일메탄 등), 옥사티

아졸 유도체, s-트리아진 유도체, 디술폰 유도체 (디페닐디술폰 등), 이미드 화합물, 옥심술폴로네이트, 디아조나 프토퀴논, 벤조인트레이트 등을 들 수 있다. 이들 광산 발생제는 단독으로 또는 2 중 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [0162] 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물에 있어서의 광산 발생제의 함유량은 광조사에 의해 생성되는 산의 강도, (메트)아크릴계 중합체의 (메트)아크릴산에스테르류에 기초하는 단량체 단위의 함유량 등에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0163] 광산 발생제의 함유량은 (메트)아크릴계 중합체 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~30 질량부, 보다 바람직하게는 1~25 질량부, 더욱 바람직하게는 2~20 질량부이다.
- [0164] 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 조성물은 (메트)아크릴계 중합체, 광산 발생제 및 필요에 따라 상기 유기 용매 등을 혼합하고, 필요에 따라 협잡물 (夾雜物) 을 필터 등의 관용의 고체 분리 수단에 의해 제거함으로써 조절할 수 있다.
- [0165] 이 포지티브형 포토레지스트 조성물을 기재 또는 기판 상에 도포하고, 건조시킨 후, 소정의 마스크를 개재하여 도포막 (레지스트막) 에 광선을 노광하여 (또는 추가로 노광 후 베이킹을 실시하여) 잠상 패턴을 형성하고, 이어서 현상함으로써 미세한 패턴을 높은 정밀도로 형성할 수 있다.
- [0166] 또한, 본 발명은 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 지지체 상에 레지스트막을 형성하는 공정과, 그 레지스트막을 선택 노광하는 공정과, 선택 노광된 레지스트막을 알칼리 현상 처리하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법도 제공한다.
- [0167] 지지체로는, 실리콘 웨이퍼, 금속, 플라스틱, 유리, 세라믹 등을 들 수 있다. 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정은 스핀 코터, 딥 코터, 롤러 코터 등의 관용의 도포 수단을 사용하여 실시할 수 있다. 레지스트막의 두께는 바람직하게는 50 nm~20 μm, 보다 바람직하게는 100 nm~2 μm 이다.
- [0168] 레지스트막을 선택 노광하는 공정에는, 여러 가지 파장의 광선, 예를 들어 자외선, X 선 등을 이용할 수 있고, 반도체 레지스트용에서는, 통상 g 선, i 선, 엑시머 레이저 (예를 들어, XeCl, KrF, KrCl, ArF, ArCl 등), 연 (軟) X 선 등이 사용된다. 노광 에너지는 예를 들어 0.1~1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 1~100 mJ/cm<sup>2</sup> 정도이다.
- [0169] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 포함되는 (메트)아크릴계 중합체는 바람직하게는 아세탈 구조를 갖고, 산분해성 기능을 갖는다. 이 경우, 상기 선택 노광에 의해 광산 발생제로부터 산이 생성되고, 이 산에 의해 (메트)아크릴계 중합체 중의 (메트)아크릴산에스테르에 기초하는 구조 단위 중 고리형 부분이 빠르게 탈리되어, 가용화에 기여하는 카르복실기나 수산기가 생성된다. 그 때문에, 알칼리 현상액을 사용하여 현상 처리를 실시함으로써, 소정의 패턴을 양호한 정밀도로 형성할 수 있다.
- [0170] 실시예
- [0171] 이하, 본 발명에 관해서 실시예 및 비교예를 나타내어 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 조금도 제한되는 것은 아니다.
- [0172] 또한, 물성의 측정 방법은 이하와 같다.
- [0173] (1) 핵자기 공명 분광법 (NMR) : 용매로서 클로로포름-d 를 사용하고, JNM-ECA500 (닛폰 전자 주식회사 제조) 으로 측정하였다.
- [0174] (2) 가스 크로마토그래프-질량 분석 (GC-MS) : EI (주식회사 시마즈 제작소 제조 GCMS-QP2010) 를 사용하여 측정하였다.
- [0175] (3) 중량 평균 분자량 (Mw), 분산도 (Mw/Mn) : HLC-8220 GPC 시스템 (도소 제조, 칼럼=TSGgel G-4000HXL+G-2000HXL) 을 사용하여 폴리스티렌 환산으로 측정하였다.
- [0176] 또, 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올은 2-아다만타논을 원료로 문헌 (J. Org. Chem., 48, 1099-1101 (1983)) 에 기재된 방법에 의해 4-옥소-1-아다만타놀을 합성하고, 또한 포름산과 과산화수소수로 이루어지는 과포름산에 의한 반응에 의해 합성하였다.
- [0177] 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-올은 2-아다만타논을 원료로 문헌 (J. Am. Chem. Soc., 108, 15, 4484 (1986)) 에 기재된 방법에 의해 endo-비시클로[3.3.1]논-6-엔-3-카르복실산을 합성하고, 또한 포름산과 과산화

수소수로 이루어지는 과포름산에 의한 반응에 의해 합성하였다.

[0178] 실시예 1

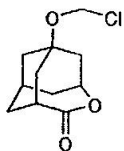
[0179] 호모아다만탄 유도체의 합성 : (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드

[0180] 1 ℓ 플라스크에, 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올 54.7 g (300 mmol) 과 디메틸설폭사이드 (DMSO) 400 ml (5.6 mol), 무수 아세트산 200 ml (2.1 mol) 를 첨가하고, 3 일간 교반한 후, 가스 크로 분석을 실시한 결과, 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올이 완전히 메틸티오메틸에테르체로 전화(轉化) 되어 있는 것을 확인하였다.

[0181] 이 반응 혼합액에 물 150 ml 와 디에틸에테르 300 ml 를 첨가하고, 진탕, 정치(靜置) 후, 수층과 유기층을 나누었다. 수층에 다시 디에틸에테르 150 ml 를 첨가하고, 진탕, 정치 후 수층과 유기층을 나누었다. 이것을 다시 2 회 반복하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 여과, 농축시키고, 얻어진 황색 오일에 클로로포름 100 ml 를 첨가하고, 염화티오닐 21.8 ml (300 mmol) 를 적하하였다. 1 시간 교반한 후, 용매와 경질 가스 성분을 감압하 증류 제거한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드 54.2 g (235 mmol, 단리 수율 78.3 %, GC 순도 98.3 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

GC-MS : 232 (0.04%), 230 (0.4%), 194 (10.2%), 164 (23.3%), 138 (56.7%), 120 (39.6%), 95 (100%), 79 (58.8%), 67 (22.1%), 55 (18.4%), 41 (29.8%)  
<sup>1</sup>H-NMR : 1.84~2.67 (m, 11H), 3.09 (t, J=5.6 Hz, 1H), 4.63 (s, 1H), 5.43 (s, 2H)  
<sup>13</sup>C-NMR : 29.69, 30.11, 34.56, 34.63, 38.14, 39.83, 41.37, 68.29, 73.88, 82.07, 177.92

[0182]  
 [0183] [화학식 24]



[0184]  
 [0185] 실시예 2

[0186] 호모아다만탄 유도체의 합성 : (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸클로라이드

[0187] 염화수소 가스 도입용 노즐을 장착한 1 ℓ 세퍼러블 플라스크에 교반 장치를 장착하고, 여기에 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-올 54.7 g (300 mmol), 파라포름알데히드 13.6 g (450 mmol), 황산마그네슘 36.2 g (300 mmol) 및 건조시킨 디클로로메탄 650 ml 를 첨가하고, 빙욕에서 0 °C 로 냉각, 교반하였다. 여기에 염화나트륨 292 g (5.0 mmol) 과 진한황산 700 ml 를 혼합하여 발생시킨 염화수소 가스를 노즐을 통해서 1 시간 불어 넣었다. 추가로 3 시간 교반 후, 황산마그네슘을 여과한 후, 가스 크로 분석을 실시한 결과, 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-올은 완전히 에테르체로 전화되어 있는 것을 확인하였다.

[0188] 증류에 의해 염화수소 및 디클로로메탄을 제거하고, 목적으로 하는 하기 식의 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸클로라이드 58.1 g (251 mmol, 단리 수율 84.0 %, GC 순도 98.9 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

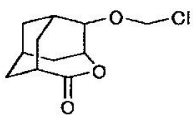
GC-MS : 232 (0.01%), 230 (0.5%), 194 (9.9%), 164 (53.7%), 136 (83.0%), 121 (15.8%), 110 (15.9%), 79 (100%), 67 (22.4%), 55 (19.1%), 41 (24.1%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.57 (s, 1H), 1.84~2.25 (m, 9H), 3.22 (s, 1H), 3.92 (s, 1H), 4.11 (s, 1H), 5.68 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR : 24.78, 27.76, 28.53, 29.72, 30.41, 31.67, 38.49, 69.91, 72.30, 82.15, 177.48

[0189]

[0190] [화학식 25]



[0191]

[0192] 실시예 3

[0193] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드

[0194] 1 l 플라스크에 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올 36.4 g (200 mmol) 을 첨가하고, 테트라하이드로푸란 200 ml 에서 용해시키고, 트리에틸아민 41.8 ml (300 mmol) 를 첨가하였다. 플라스크를 빙욕에서 냉각시킨 상태에서, 클로로아세트산클로라이드 19.1 ml (240 mmol) 를 약 30 분에 걸쳐 천천히 적하하였다.

[0195] 그 후, 3 시간 교반을 계속한 후, 물 100 ml 를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 반응 혼합액은 디에틸 에테르 추출, 수세 후, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과, 농축 후, 재결정에 의해 정제하고, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 39.8 g (154 mmol, 단리 수율 76.9 %, GC 순도 97.9 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

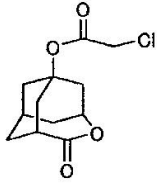
GC-MS : 261 (0.02%), 259 (0.07%), 214 (0.14%), 164 (14.5%), 138 (35.4%), 120 (26.0%), 105 (15.1%), 95 (64.3%), 93 (43.6%), 92 (100%), 79 (38.1%), 67 (14.5%), 55 (11.6%), 41 (19.8%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.80~2.57 (m, 11H), 3.24 (t, J=5.8 Hz, 1H), 3.99 (t, J=0.8 Hz, 2H), 4.68 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 29.68, 30.20, 34.55, 34.70, 38.18, 39.70, 41.07, 41.53, 73.67, 80.43, 165.88, 176.75

[0196]

[0197] [화학식 26]



[0198]

[0199] 실시예 4

[0200] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드

[0201] 실시예 3 에 있어서, 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올 대신에 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-올을 사용한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 37.0 g (143 mmol, 단리 수율 71.5 %, GC 순도 98.0 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

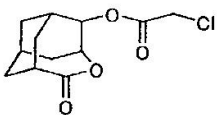
GC-MS : 259 (0.05%), 215 (0.60%), 186 (1.32%), 164 (55.7%), 136 (81.7%), 121 (16.2%), 110 (16.0%), 92 (59.6%), 79 (100%), 67 (22.9%), 55 (18.5%), 41 (24.4%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.57 (d, J=13.1 Hz, 1H), 1.86~2.28 (m, 9H), 3.09 (s, 1H), 4.10 (s, 2H), 4.29 (s, 1H), 5.07 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 24.89, 27.76, 28.61, 29.65, 30.34, 31.62, 40.36, 40.65, 72.08, 73.67, 165.71, 176.66

[0202]

[0203] [화학식 27]



[0204]

[0205] 실시예 5

[0206] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드

[0207] 1 l 플라스크에 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올 36.4 g (200 mmol), 파라톨루엔술폰산 1 수화물 1.9 g (10 mmol), 클로로아세트산 28.3 g (300 mmol) 을 첨가하고, 톨루엔 500 ml 에서 용해시켰다. 톨루엔이 비등할 때까지 승온시키고, 그 후, 8 시간 교반을 계속한 후, 물 100 ml 를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 반응 혼합액은 수세 후, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과, 농축 후, 재결정에 의해 정제하고, 목적으로 하는 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 44.1 g (170 mmol, 단리 수율 85.2 %, GC 순도 98.8 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

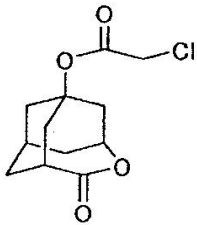
GC-MS : 261 (0.02%), 259 (0.07%), 214 (0.14%), 164 (14.5%), 138 (35.4%), 120 (26.0%), 105 (15.1%), 95 (64.3%), 93 (43.6%), 92 (100%), 79 (38.1%), 67 (14.5%), 55 (11.6%), 41 (19.8%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.80~2.57 (m, 11H), 3.24 (t, J=5.8 Hz, 1H), 3.99 (t, J=0.8 Hz, 2H), 4.68 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 29.68, 30.20, 34.55, 34.70, 38.18, 39.70, 41.07, 41.53, 73.67, 80.43, 165.88, 176.75

[0208]

[0209] [화학식 28]



[0210]

[0211] 실시예 6

[0212] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드

[0213] 실시예 5 에 있어서, 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올 대신에 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-올을 사용한 것 이외에는 실시예 5 와 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 49.1 g (190 mmol, 단리 수율 94.9 %, GC 순도 98.0 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

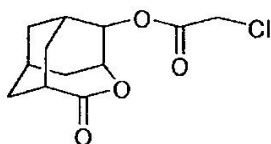
GC-MS : 259 (0.05%), 215 (0.60%), 186 (1.32%), 164 (55.7%), 136 (81.7%), 121 (16.2%), 110 (16.0%), 92 (59.6%), 79 (100%), 67 (22.9%), 55 (18.5%), 41 (24.4%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.57 (d, J=13.1 Hz, 1H), 1.86~2.28 (m, 9H), 3.09 (s, 1H), 4.10 (s, 2H), 4.29 (s, 1H), 5.07 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 24.89, 27.76, 28.61, 29.65, 30.34, 31.62, 40.36, 40.65, 72.08, 73.67, 165.71, 176.66

[0214]

[0215] [화학식 29]



[0216]

[0217] 실시예 7

[0218] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올

[0219] 500 ml 의 3 구 플라스크에, 글리콜산 4.6 g (60 mmol), DMF 50 ml, 탄산칼륨 10.4 g (75 mmol), 요오드화칼륨 3.4 g (20 mmol) 을 넣고, 실온에서 30 분간 교반하였다. 거기에, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 14.9 g (50 mmol) 의 DMF 30 ml 용액을 천천히 첨가하고, 45 °C 로 승온시키고, 4 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 톨루엔 100 ml 를 첨가하여 여과하고, 얻어진 용액을 수세, 10 wt% 티오황산나트륨 수용액에서의 세정 후, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과, 농축 후, 톨루엔-헵탄 혼합 용액으로부터 재결정을 실시하고, 목적으로 하는 하기 식의 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올 10.8 g (36.2 mmol, 단리 수율 72.4 %, GC 순도 98.7 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

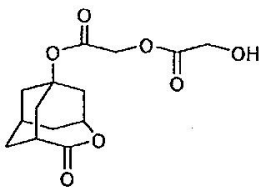
GC-MS : 298 (0.02%), 181 (0.09%), 164 (22.7%), 138 (58.4%), 120 (40.6%), 95 (100%), 79 (63.2%), 67 (23.6%), 55 (17.6%), 41 (30.4%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.79~2.55 (m, 11H), 3.36 (t, J=6.0 Hz, 1H), 4.42 (d, J=5.2 Hz, 2H), 4.55 (s, 2H), 4.79 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 29.61, 30.39, 34.67, 34.72, 38.30, 39.85, 41.31, 60.85, 61.13, 74.36, 80.11, 166.23, 171.99, 177.64

[0220]

[0221] [화학식 30]



[0222]

[0223] 실시예 8

[0224] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올

[0225] 실시예 7 에 있어서, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 대신에 실시예 4 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드를 사용한 것 이외에는 실시예 7 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올 11.3 g (37.9 mmol, 단리 수율 75.8 %, GC 순도 99.0 %) 을 단리하였다.

이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

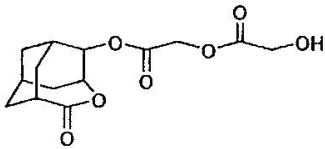
GC-MS : 298 (0.01%), 181 (0.09%), 164 (53.1%), 136 (78.0%), 121 (15.2%), 110 (15.2%), 79 (100%), 67 (22.6%), 55 (18.2%), 41 (23.0%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.56 (d, J=12.5 Hz, 1H), 1.80~2.34 (m, 9H), 3.06 (s, 1H), 4.27 (d, J=5.0 Hz, 2H), 4.34 (s, 1H), 4.94 (s, 1H), 4.99 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR : 24.94, 27.78, 28.72, 29.55, 30.19, 31.67, 40.42, 60.78, 61.11, 72.33, 73.81, 165.34, 173.65, 176.38

[0226]

[0227] [화학식 31]



[0228]

[0229] 실시예 9

[0230] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드

[0231] 100 ml 플라스크에 실시예 1 에서 합성한 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드 11.5 g (50 mmol) 을 넣고, 테트라하이드로푸란 50 ml 를 첨가하여 용해시키고, 트리에틸아민 9.1 ml (65 mmol) 를 첨가하여 교반 개시하였다. 여기에 클로로아세트산 5.2 g (55 mmol) 의 테트라하이드로푸란 10 ml 용액을 약 10 분에 걸쳐 천천히 적하하였다. 계속해서 2 시간 교반 후, 물 50 ml 를 첨가하여 반응을 멈췄다. 반응 혼합액에 디에틸에테르 100 ml 를 첨가하고, 수세 후, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과, 농축하면, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드 13.7 g (47 mmol, 단리 수율 95.0 %, GC 순도 95.2 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

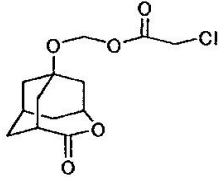
GC-MS : 288 (0.01%), 260 (1.2%), 258 (3.9%), 164 (24.1%), 194 (21.7%), 138 (54.0%), 120 (40.6%), 95 (100%), 79 (58.5%), 67 (22.5%), 55 (18.6%), 41 (31.0%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.88~2.55 (m, 11H), 3.15 (t, J=5.6 Hz, 1H), 3.91 (s, 2H), 4.45 (s, 1H), 5.63 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR : 29.59, 30.29, 34.70, 34.80, 38.06, 39.76, 40.88, 41.10, 74.05, 80.25, 89.25, 167.25, 176.55

[0232]

[0233] [화학식 32]



[0234]

[0235] 실시예 10

[0236] 호모아다만탄 유도체의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드

[0237] 실시예 9 에 있어서, 실시예 1 에서 합성한 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드 대신에 실시예 2 에서 합성한 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸클로라이드를 사용한 것 이외에는 실시예 9 와 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드 12.3 g (43 mmol, 단리 수율 85.0 %, GC 순도 95.8 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

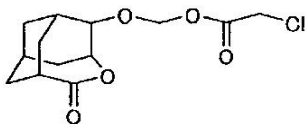
GC-MS : 288 (0.01%), 260 (1.3%), 258 (4.1%), 164 (51.9%), 136 (74.8%), 121 (15.5%), 110 (15.5%), 79 (100%), 67 (20.9%), 55 (18.3%), 41 (22.8%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.62 (d, J=12.8 Hz, 1H), 1.92~2.33 (m, 9H), 2.96 (s, 1H), 4.24 (s, 1H), 4.26 (s, 2H), 4.91 (s, 1H), 5.22 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR : 24.90, 27.64, 28.73, 29.64, 30.38, 31.63, 40.54, 40.99, 72.17, 73.79, 89.48, 166.30, 177.08

[0238]

[0239] [화학식 33]



[0240]

[0241] 실시예 11

[0242] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메타크릴레이트

[0243] 실시예 9 에 있어서, 클로로아세트산 대신에 메타크릴산 4.7 g (55 mmol) 을 사용한 것 이외에는 실시예 9 와 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸메타크릴레이트 13.5 g (48 mmol, 단리 수율 96.3 %, GC 순도 97.8 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

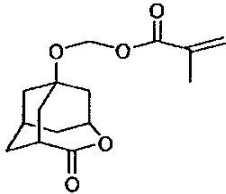
GC-MS : 250 (30.6%), 194 (59.8%), 164 (23.6%), 138 (53.3%), 120 (41.1%), 95 (100%), 79 (60.9%), 69 (49.6%), 67 (21.8%), 55 (17.4%), 41 (77.1%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.73~2.47 (m, 11H), 2.04 (s, 3H), 3.12 (t, J=5.7Hz, 1H), 4.53 (s, 1H), 5.29 (s, 2H), 5.67 (t, J=1.5Hz, 1H), 5.89 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.17, 29.64, 30.13, 34.50, 34.83, 38.36, 39.59, 41.12, 73.80, 80.49, 88.62, 126.52, 136.49, 166.86, 176.74

[0244]

[0245] [화학식 34]



[0246]

[0247] 실시예 12

[0248] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메타크릴레이트

[0249] 실시예 11 에 있어서, 실시예 1 에서 합성한 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드 대신에 실시예 2 에서 합성한 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸클로라이드를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메틸메타크릴레이트 12.9 g (46 mmol, 단리 수율 92.0 %, GC 순도 98.2 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

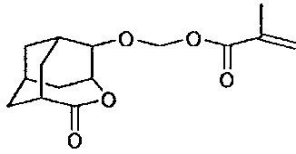
GC-MS : 250 (30.8%), 194 (59.0%), 164 (57.2%), 136 (81.2%), 121 (16.6%), 110 (16.1%), 79 (100%), 69 (50.7%), 67 (23.1%), 55 (19.1%), 41 (24.3%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.54 (d, J=12.7Hz, 1H), 1.92~2.37 (m, 9H), 2.06 (s, 3H), 3.22 (s, 1H), 4.08 (s, 1H), 5.18 (s, 1H), 5.41 (s, 2H), 5.72 (t, J=1.6Hz, 1H), 5.96 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.15, 24.97, 27.85, 28.51, 29.54, 30.46, 31.74, 40.31, 72.09, 73.83, 88.69, 126.13, 136.70, 166.82, 177.50

[0250]

[0251] [화학식 35]



[0252]

[0253] 실시예 13

[0254] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트

[0255] 200 ml 의 3 구 플라스크에, 메타크릴산 3.1 ml (36 mmol), DMF 30 ml, 탄산칼륨 6.2 g (45 mmol), 요오드화칼륨 2.0 g (12 mmol) 을 넣고, 실온에서 30 분간 교반하였다. 거기에, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 7.8 g (30 mmol) 의 DMF 20 ml 용액을 천천히 첨가하고, 45 °C 로 승온시키고, 4 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 톨루엔 60 ml 를 첨가하여 여과하고, 얻어진 용액을 수세, 10 wt% 티오황산나트륨 수용액에서의 세정 후, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과, 농축 후, 실리카겔 칼럼에서의 정제에 의해, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트 8.0 g (25.9 mmol, 단리 수율 86.3 %, GC 순도 97.5 %) 을 단리하였다.

이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

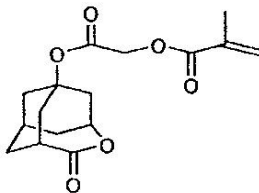
GC-MS : 308 (1.0%), 164 (21.3%), 138 (56.6%), 120 (40.9%), 95 (100%), 79 (60.9%), 69 (21.8%), 67 (22.4%), 55 (17.9%), 41 (49.5%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.72~2.55 (m, 11H), 1.98 (s, 3H), 3.18 (t, J=5.6 Hz, 1H), 4.74 (s, 1H), 4.91 (s, 2H), 5.53 (t, J=1.6 Hz, 1H), 6.38 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.16, 29.67, 30.15, 34.65, 34.70, 38.13, 39.71, 41.26, 60.90, 74.21, 80.27, 126.71, 134.76, 166.11, 166.73, 178.11

[0256]

[0257] [화학식 36]



[0258]

[0259] 실시예 14

[0260] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트

[0261] 실시예 13 에 있어서, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 대신에 실시예 4 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드를 사용한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에틸메타크릴레이트 7.8 g (25.3 mmol, 단리 수율 84.3 %, GC 순도 96.9 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

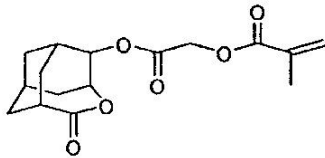
GC-MS : 308 (0.9%), 164 (60.6%), 136 (86.0%), 121 (17.3%), 110 (16.2%), 79 (100%), 69 (20.4%), 67 (23.6%), 55 (19.6%), 41 (45.7%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.58 (d, J=13.4 Hz, 1H), 1.76~2.31 (m, 9H), 2.02 (s, 3H), 3.08 (s, 1H), 4.10 (s, 1H), 4.76 (s, 2H), 5.17 (s, 1H), 5.87 (t, J=1.5 Hz, 1H), 6.35 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.10, 24.85, 27.65, 28.69, 29.57, 30.33, 31.61, 40.50, 61.16, 72.09, 73.63, 126.75, 135.80, 167.25, 167.36, 176.46

[0262]

[0263] [화학식 37]



[0264]

[0265] 실시예 15

[0266] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트

[0267] 실시예 13 에 있어서, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 대신에 실시예 7 에서 합성한 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올을 사용한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트 8.4 g (22.9 mmol, 단리 수율 76.3 %, GC 순도 97.0 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

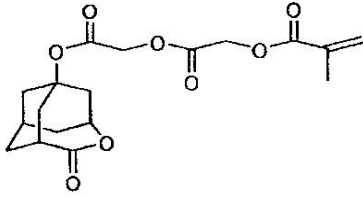
GC-MS : 366 (1.0%), 164 (24.1%), 138 (54.9%), 120 (41.5%), 95 (100%), 79 (58.8%), 69 (32.9%), 67 (22.7%), 55 (18.9%), 41 (57.0%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.75~2.65 (m, 11H), 2.00 (s, 3H), 3.30 (t, J=5.9 Hz, 1H), 4.49 (s, 1H), 4.69 (s, 2H), 4.74 (s, 2H), 5.58 (t, J=1.5 Hz, 1H), 6.11 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.13, 29.62, 30.18, 34.68, 34.74, 38.20, 39.89, 41.09, 60.93, 61.08, 74.27, 80.83, 126.59, 135.40, 166.05, 166.46, 166.74, 177.35

[0268]

[0269] [화학식 38]



[0270]

[0271] 실시예 16

[0272] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트

[0273] 실시예 13 에 있어서, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 대신에 실시예 8 에서 합성한 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올을 사용한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸메타크릴레이트) 8.2 g (22.4 mmol, 단리 수율 74.6 %, GC 순도 97.2 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

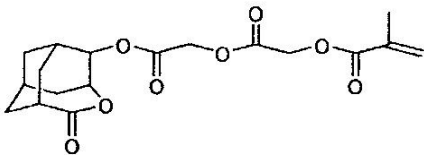
GC-MS : 366 (1.0%), 164 (53.4%), 136 (81.0%), 121 (15.4%), 110 (15.8%), 79 (100%), 69 (33.7%), 67 (21.9%), 55 (19.1%), 41 (52.0%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.49 (d, J=13.5 Hz, 1H), 1.94 (s, 3H), 1.80~2.36 (m, 9H), 3.02 (s, 1H), 4.16 (s, 1H), 4.47 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 4.95 (s, 1H), 5.64 (t, J=1.5 Hz, 1H), 6.04 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.07, 24.82, 27.78, 28.52, 29.73, 30.49, 31.72, 40.19, 60.70, 60.74, 71.96, 73.45, 126.78, 135.42, 165.85, 166.10, 166.79, 176.57

[0274]

[0275] [화학식 39]



[0276]

[0277] 실시예 17

[0278] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트

[0279] 실시예 13 에 있어서, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 대신에 실시예 9 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드를 사용한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트 7.2 g (21.3 mmol, 단리 수율 70.9 %, GC 순도 95.3 %) 을 단리하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

GC-MS : 308 (32.8%), 194 (35.4%), 164 (23.4%), 138 (53.9%), 120 (42.5%), 95 (100%), 79 (60.4%), 69 (50.9%), 67 (21.7%), 55 (17.9%), 41 (70.0%)

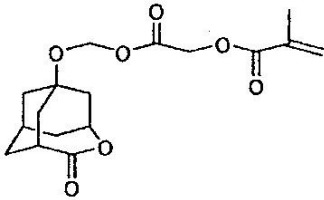
<sup>1</sup>H-NMR : 1.81~2.50 (m, 11H), 1.94 (s, 3H), 3.11 (t, J=5.9Hz, 1H), 4.48 (s, 2H), 4.88 (s, 1H), 5.31 (s, 2H), 5.69 (t, J=1.5Hz, 1H), 6.48 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.09, 29.64, 30.14, 34.65, 34.73, 38.26, 39.69, 41.46, 60.95, 73.72, 80.24, 88.70, 126.68, 134.80, 166.43, 166.66, 177.11

[0280]

[0281]

[화학식 40]



[0282]

[0283]

실시예 18

[0284]

(메트)아크릴산에스테르의 합성 : 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트

[0285]

실시예 13 에 있어서, 실시예 3 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시-2-옥소에틸클로라이드 대신에 실시예 10 에서 합성한 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸클로라이드를 사용한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 2-(5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-2-일)옥시메톡시-2-옥소에틸메타크릴레이트 7.6 g (22.5 mmol, 단리 수율 74.9 %, GC 순도 95.0 %) 을 단리 하였다. 이하에 GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 의 각 데이터를 나타낸다.

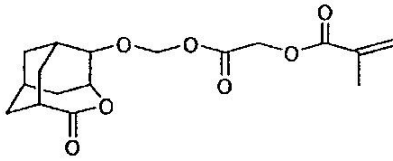
GC-MS : 308 (31.5%), 194 (35.0%), 164 (57.5%), 136 (85.3%), 121 (16.5%), 110 (15.5%), 79 (100%), 69 (51.4%), 67 (22.2%), 55 (18.9%), 41 (24.5%)

<sup>1</sup>H-NMR : 1.63 (d, J=13.3Hz, 1H), 1.87~2.31 (m, 9H), 1.94 (s, 3H), 3.08 (s, 1H), 4.20 (s, 1H), 4.81 (s, 2H), 4.98 (s, 1H), 5.54 (s, 2H), 5.85 (t, J=1.5Hz, 1H), 6.06 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR : 18.19, 24.88, 27.76, 28.66, 29.51, 30.48, 31.76, 40.24, 60.65, 72.29, 73.89, 88.73, 126.84, 135.89, 166.16, 166.28, 175.92

[0286]

[0287] [화학식 41]



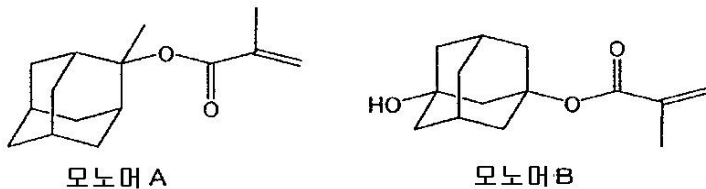
[0288]

[0289] 실시예 19~26

[0290] (메트)아크릴계 공중합체의 합성

[0291] 메틸이소부틸케톤에 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸/모노머 A/모노머 B/모노머 C (실시예 11~18 에서 합성한 화합물) 를 질량비 0.1/2.0/1.0/1.0 으로 주입하고, 가열 환류하, 3 시간 교반하였다. 그 후, 반응액을 대량의 메탄올과 물의 혼합 용매에 부어 침전시키는 동작을 3 회 실시하여 정제한 결과, 각각의 공중합체 P1~P8 을 얻었다. 공중합체 P1~P8 의 공중합 조성, 중량 평균 분자량 (Mw), 분산도 (Mw/Mn) 를 표 1 에 나타낸다.

[0292] [화학식 42]



[0293]

표 1

실시예	모노머 C의 실시예	얻어진 공중합체	공중합 조성 (A:B:C) (mol)	중량 평균 분자량 (Mw)	분산도 (Mw/Mn)
19	11	P1	26:35:39	6560	1.66
20	12	P2	28:31:41	6209	1.58
21	13	P3	25:34:41	6871	1.51
22	14	P4	23:34:43	7004	1.47
23	15	P5	22:31:47	6938	1.75
24	16	P6	24:31:45	7153	1.67
25	17	P7	21:33:46	7249	1.70
26	18	P8	22:29:49	6988	1.63

[0294]

[0295] 실시예 27~34

[0296] 포지티브형 레지스트 조성물의 조제

[0297] 실시예 19~26 에서 얻어진 공중합체 P1~P8 각각 100 질량부에 대하여, 광산 발생제로서 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트를 5 질량부 첨가하고, 얻어진 수지 조성물 10 질량부에 대하여 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 90 질량부를 사용하여 용해하고, 레지스트 조성물 R1~R8 을 조제하였다. 실리콘 웨이퍼 상에, 조제한 레지스트 조성물 R1~R8 을 도포하고, 110 °C 에서, 60 초간 베이킹을 실시하고, 레지스트막을 형성하였다. 이렇게 해서 얻어진 웨이퍼를 파장 248 nm 의 광에 의해 100 mJ/cm<sup>2</sup> 의 노광량으로 오픈 노광하였다. 노광 직후에 110 °C 에서, 60 초간 가열한 후, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액 (2.38 질량%) 으로 60 초간 현상하였다. 이 때의 레지스트막의 감소 유무를 표 2 에 나타냈다. ○ 표시는 레지스트막이 완전히 없어진 것을 나타낸다.

표 2

실시예	사용한 공중합체	얻어진 레지스트	레지스트막의 감소
27	P1	R1	○
28	P2	R2	○
29	P3	R3	○
30	P4	R4	○
31	P5	R5	○
32	P6	R6	○
33	P7	R7	○
34	P8	R8	○

[0298]

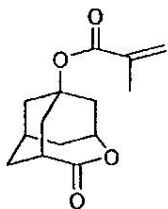
[0299] 이와 같이, 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체를 포함하는 조성물은 모두 포지티브형 포토레지스트 조성물로서 기능하는 것이 분명해졌다.

[0300] 비교예 1

[0301] (메트)아크릴산에스테르의 합성 : 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일메타크릴레이트

[0302] 실시예 9 에 있어서, (5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일)옥시메틸클로라이드 대신에 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-올 9.1 g (50 mmol) 을, 클로로아세트산 대신에 메타크릴산 4.7 g (55 mmol) 을 사용한 것 이외에는 실시예 9 와 동일하게 실시한 결과, 목적으로 하는 하기 식의 5-옥소-4-옥사-5-호모아다만탄-1-일메타크릴레이트 11.9 g (48 mmol, 단리 수율 95.1 %, GC 순도 98.7 %) 을 단리하였다.

[0303] [화학식 43]



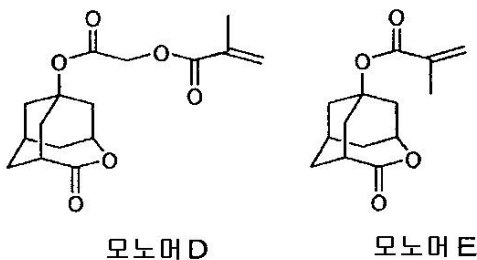
[0304]

[0305] 평가예 1

[0306] (메트)아크릴계 공중합체의 합성

[0307] 메틸이소부틸케톤에 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸/모노머 D (실시예 13 에서 합성한 화합물)/모노머 E (비교예 1 에서 합성한 화합물) 를 질량비 0.1/1.0/1.0 으로 주입하고, 가열 환류하, 3 시간 교반하였다. 그 때, 각각의 모노머의 전화율을 경시적으로 비교한 것을 표 3 과 도 1 에 나타냈다.

[0308] [화학식 44]



[0309]

표 3

반응 시간 (h)	전환율 (mol%)	
	모노머D	모노머E
0.0	0.00	0.00
0.5	18.04	9.26
1.0	31.48	24.25
2.0	51.24	36.84
3.0	61.75	45.26
4.0	70.86	50.57
6.0	78.49	53.38

[0310]

[0311] 이와 같이, 본 발명의 (메트)아크릴산에스테르는 중합 속도도 빠른 것이 분명해졌다.

[0312] 산업상 이용가능성

[0313] 본 발명의 (메트)아크릴계 중합체를 포함하는 수지 조성물은 회로 형성 재료 (반도체 제조용 레지스트, 프린트 배선판 등), 화상 형성 재료 (인쇄판재, 릴리프 이미지 등) 등에 사용할 수 있고, 특히 포지티브형 포토레지스트용 수지 조성물로서 사용할 수 있다.

[0314] 상기에 본 발명의 실시형태 및/또는 실시예를 몇 가지 상세하게 설명했는데, 당업자는 본 발명의 신규 교시 및 효과로부터 실질적으로 벗어나지 않고, 이들 예시인 실시형태 및/또는 실시예에 다수의 변경을 가하는 것이 용이하다. 따라서, 이들 다수의 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

[0315] 이 명세서에 기재된 문헌의 내용을 모두 여기에 원용한다.

도면

도면1

