



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121623
(43) 공개일자 2016년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 251/66 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 251/66 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0050017
(22) 출원일자 2015년04월09일
심사청구일자 2016년08월01일

(71) 출원인
주식회사 삼양사
서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
오천립
서울특별시 도봉구 혜등로 50 (창동, 주공3단지아파트) 332-104
이득락
대전광역시 유성구 구즉로 16 (송강동, 한마을아파트) 103-803
(74) 대리인
특허법인 플러스

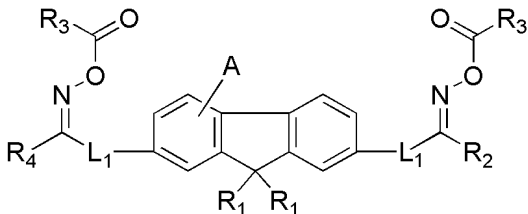
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 이를 포함하는 광증합 개시제 및 포토레지스트 조성물**

(57) 요약

본 발명은 신규한 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 이를 포함하는 광증합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A, L₁, 및 R₁ 내지 R₄ 은 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.

(72) 발명자

이민선

서울특별시 중랑구 용마산로86길 21-54 4층 (면목동)

이원중

대전광역시 서구 둔산로 201 (둔산동, 국화아파트) 102-1001

이재훈

대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포아파트) 502-1401

조용일

대전광역시 서구 둔산로 155 (둔산동, 크로바아파트) 106-209

신승림

대전광역시 유성구 가정로 63 (신성동) 하나아파트 109-601

신종일

대전광역시 유성구 배울2로 61 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트) 1014-203

안경룡

대전광역시 서구 도산로321번길 11 (가장동, 올리브하우스) 가동 302호

전근

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 117-1201

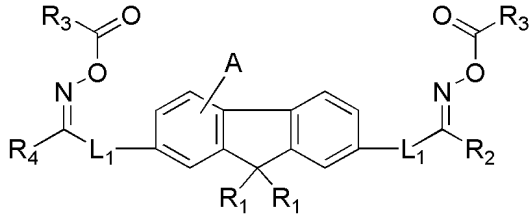
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물:

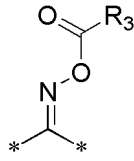
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알콕시(C₁-C₂₀)알킬, (C₃-C₂₀)사이클로알킬 또는 (C₃-C₂₀)사이클로알킬(C₁-C₂₀)알킬이고;

A는 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, 니트로 또는 시아노이고;

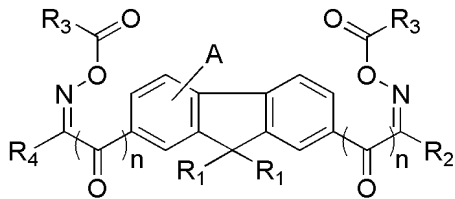


L₁은 단일결합, -CO- 또는 * 이다.]

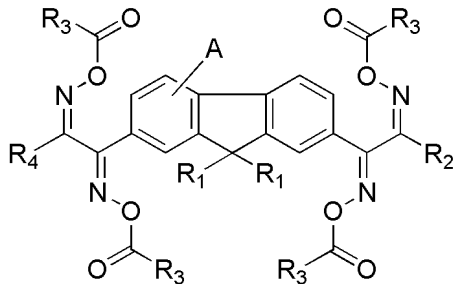
청구항 2

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알콕시(C₁-C₂₀)알킬, (C₃-C₂₀)사이클로알킬 또는 (C₃-C₂₀)사이클로알킬(C₁-C₂₀)알킬이고;

A는 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, 니트로 또는 시아노이고;

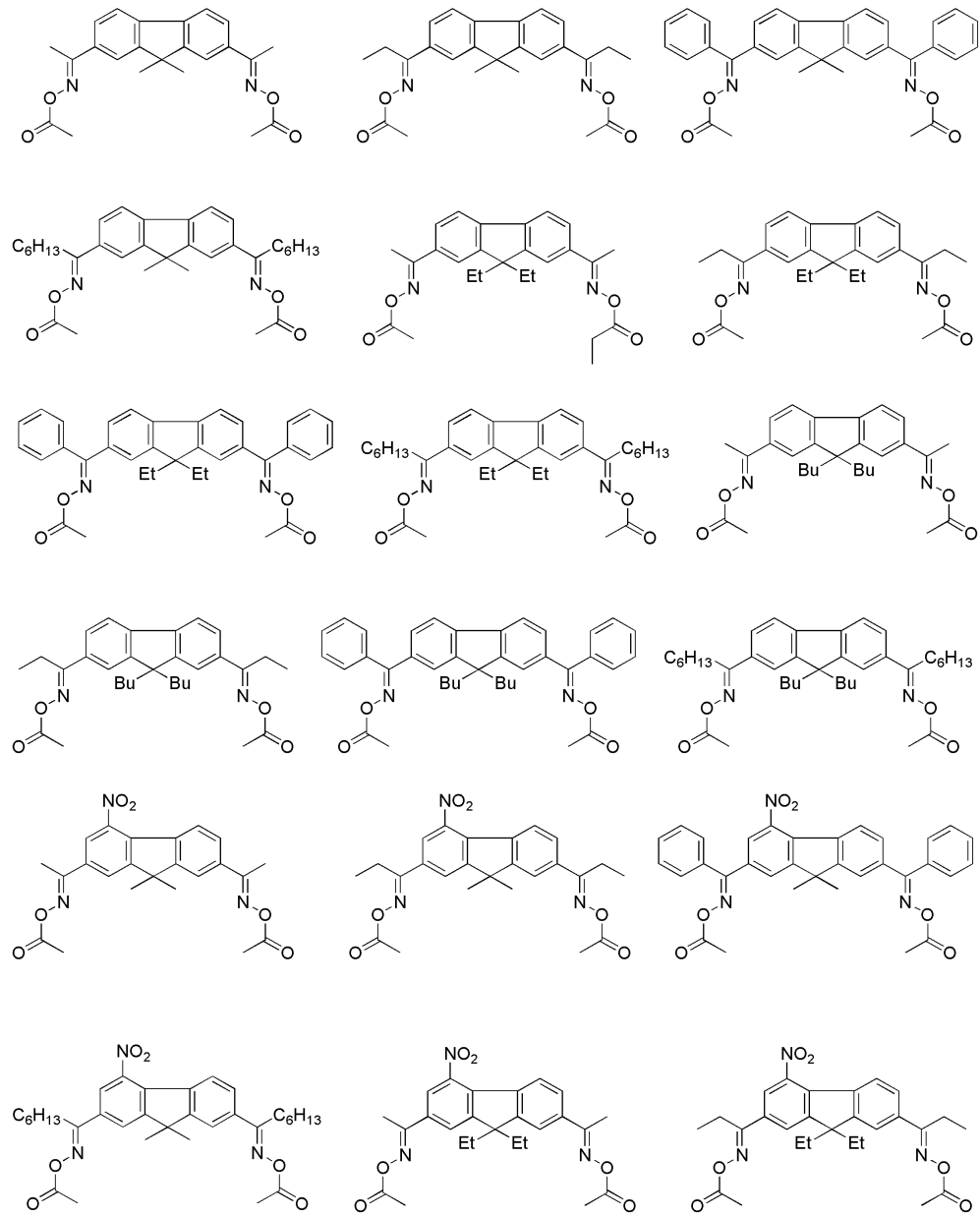
수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, 니트로 또는 시아노

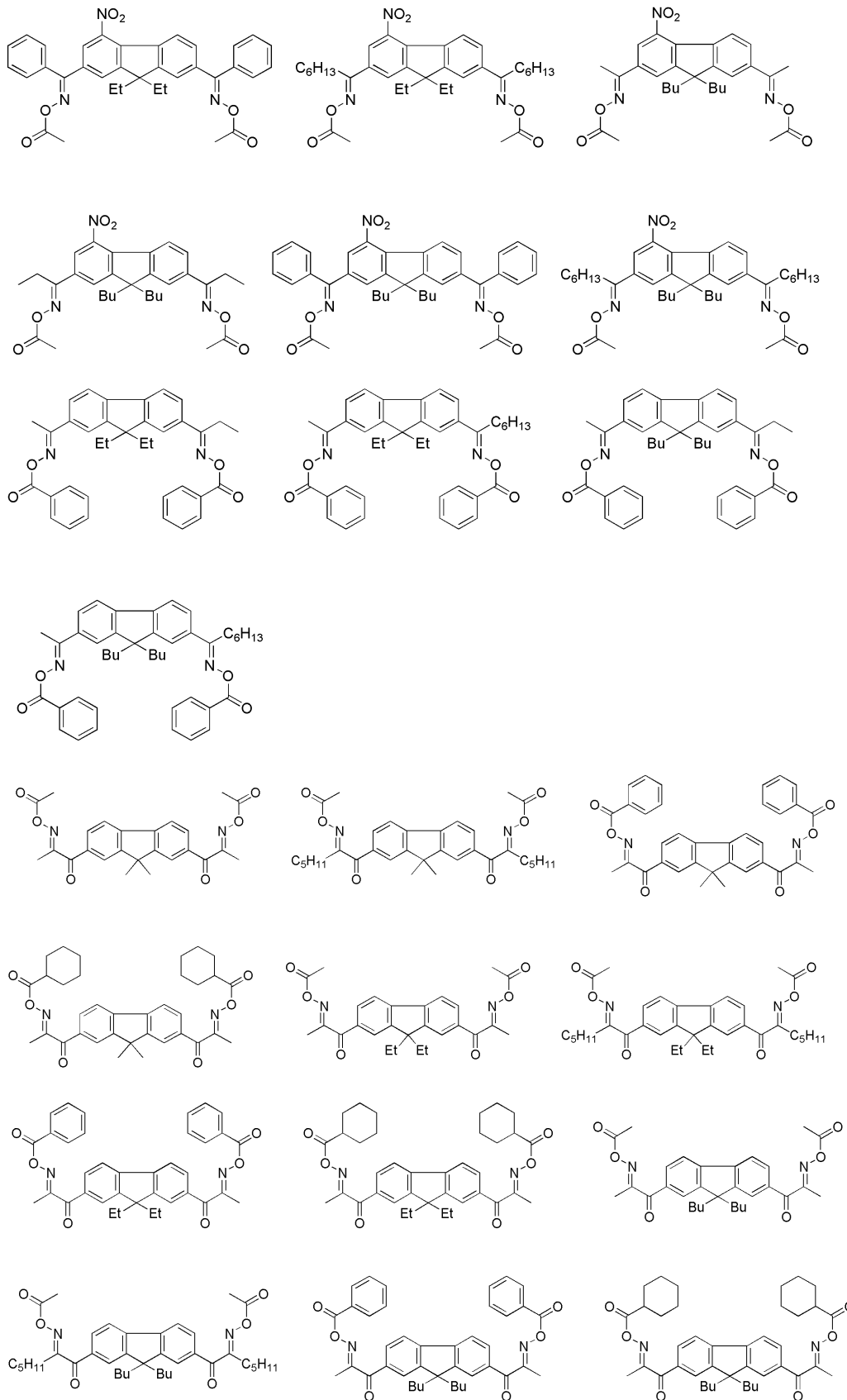
n은 0 또는 1 이다.]

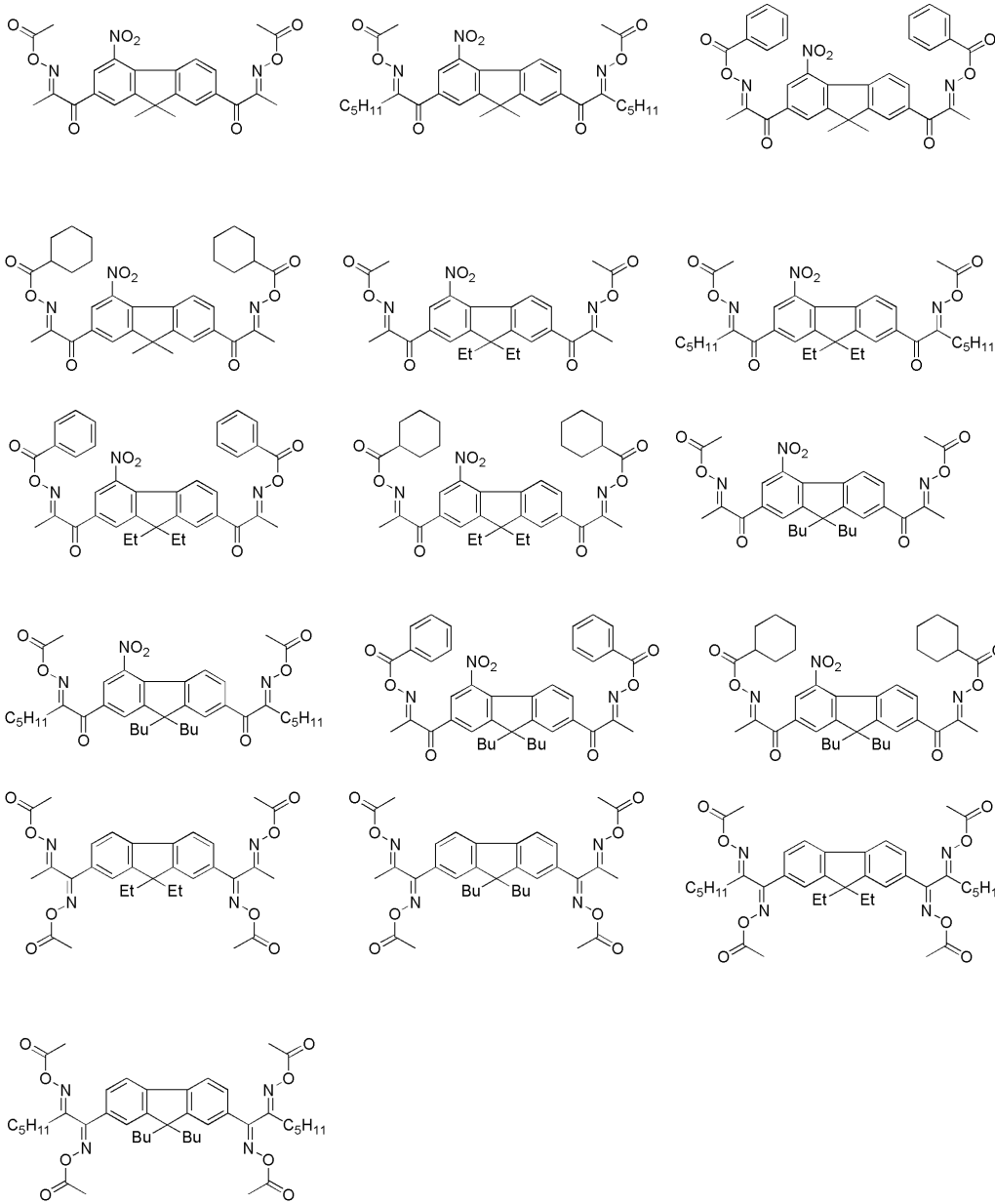
청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물.







청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물을 포함하는 광중합 개시제.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 바인더 수지 및 광반응성 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물은 상기 포토레지스트 조성물 총 100 중량%에 대하여, 0.01 내지 15 중량 %로 포함되는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제 5항의 포토레지스트 조성물은 색재를 더 포함하는 착색 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제7항에 따른 착색 포토레지스트 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 블랙 매트릭스.

청구항 9

제 7항에 따른 착색 포토레지스트 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

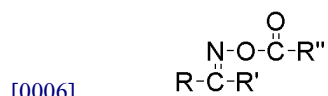
배경 기술

[0002] 포토레지스트 조성물에 사용되는 광중합 개시제의 일반적인 예는 아세토페논 유도체, 벤조페논 유도체, 트리아진 유도체, 비이미다졸 유도체, 아실포스핀 옥사이드 유도체 및 옥심에스테르 유도체 등 여러 종류가 알려져 있으며, 이중 옥심에스테르 유도체는 자외선을 흡수하여 색을 거의 나타내지 않고, 라디칼 발생 효율이 높으며, 포토레지스트 조성물 재료들과의 상용성 및 안정성이 우수한 장점을 갖고 있다. 그러나 초기에 개발된 옥심 유도체 화합물은 광개시 효율이 낮으며, 특히 패턴 노광 공정시 감도가 낮아 노광량을 늘려야 하고 이로 인해 생산량이 줄어드는 문제가 있다.

[0003] 그러므로 광 감도가 우수한 광중합 개시제의 개발은 적은 양으로 충분한 감도를 구현 할 수 있어 원가 절감 효과 및 우수한 감도로 인해 노광량을 낮출 수 있어 생산량을 높일 수 있다.

[0004] 포토레지스트 조성물에 광중합 개시제로 사용 가능한 하기 화학식 A로 표시되는 다양한 옥심에스테르 화합물 유도체는 이미 공지되어 있다.

[0005] [화학식 A]



[0007] 상기 화학식 A로 표시되는 옥심에스테르 화합물의 경우, R, R' 및 R'' 각각에 적절한 치환기를 도입함으로써, 이를 포함하는 광중합 개시제의 광 흡수영역이 조절 가능할 수 있다.

[0008] 옥심에스테르 화합물은 포토레지스트 조성물에 365 내지 435 nm의 빛을 조사함으로써 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물을 중합 및 경화시킬 수 있어서 블랙매트릭스, 컬러필터, 컬럼스페이스, 유연절연막, 오버코트용 포토레지스트 조성물 등에 이용되고 있다.

[0009] 따라서, 광개시제는 365 내지 435 nm 등 장파장 광원에 높은 감도를 가지며, 광중합 반응성이 좋고, 제조가 용이하며, 열안정성 및 저장안정성이 높아 취급이 용이하며 용제(PGMEA; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)에 대한 만족할 만한 용해도 등 산업 현장의 요구를 충족시킬 수 있는 다양한 용도에 적합한 새로운 광개시제가 지속적으로 요구되고 있다.

[0010] 이에, 최근에는 액정표시소자 및 OLED 등 박막 디스플레이 등에 사용되는 포토레지스트 조성물에 있어서, 보다 상세하게는 알칼리 현상액으로 현상되어 TFT-LCD와 같은 액정표시소자의 유기 절연막, 컬럼스페이스, UV 오버코트, R.G.B. 컬러 레지스트 및 Black Matrix 등으로 패턴 형성이 가능한 고감도 광중합 개시제를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0011] 종래 패턴을 형성하기 위해서 이용되는 포토레지스트 조성물로는 바인더 수지, 에틸렌 불포화 결합을 갖는 다관능성 모노머 및 광중합 개시제 등을 함유하는 포토레지스트 조성물이 선호되고 있으나, 이러한 종래 포토레지스트 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 경우 패턴 형성을 위한 노광 공정 시 감도가 낮아 광중합 개시제의 사용량을 늘리거나 노광량을 늘려야 하고, 이로 인해 노광 공정에서 마스크를 오염시키고, 고온 가교 시에 광중합 개시제가 분해한 후 발생하는 부산물로 수율이 저하되는 단점이 있고, 노광량 증가에 따른 노광공정 시간이 늘어나 생산량이 줄어드는 등의 문제점을 가진다.

[0012] 이에, 본 출원인은 상기와 같은 종래 포토레지스트 조성물의 문제점을 개선하기 위해 광에 대한 감도가 우수하

여 반응 전환율이 높으며, 열 안정성 및 광 안정성이 뛰어나 광개시 후 분해되지 않아 높은 패턴 안정성 및 잔막율을 구현할 수 있는 신규한 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물을 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 공개특허공보 JP 2001-302871 (2001.10.31)
- (특허문헌 0002) [특허문헌 2] 국제 공개특허공보 WO 2002-100903 (2002.12.19)
- (특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본 공개특허공보 JP 2006-160634 (2006.06.22)
- (특허문헌 0004) [특허문헌 4] 일본 공개특허공보 JP 2005-025169 (2005.01.27)
- (특허문헌 0005) [특허문헌 5] 일본 공개특허공보 JP 2005-242279 (2005.09.08)
- (특허문헌 0006) [특허문헌 6] 국제 공개특허공보 WO 2007-071497 (2007.06.28)
- (특허문헌 0007) [특허문헌 7] 국제 공개특허공보 WO 2008-138733 (2008.11.20)
- (특허문헌 0008) [특허문헌 8] 국제 공개특허공보 WO 2008-078686 (2008.07.03)
- (특허문헌 0009) [특허문헌 9] 국제 공개특허공보 WO 2009-081483 (2009.07.02)
- (특허문헌 0010) [특허문헌 10] 한국 공개특허공보 KR 2013-0049811 (2013.11.13)
- (특허문헌 0011) [특허문헌 11] 한국 공개특허공보 KR 2013-0115272 (2013.10.21)
- (특허문헌 0012) [특허문헌 12] 유럽 공개특허공보 EP 2128132 (2009.12.02)

발명의 내용

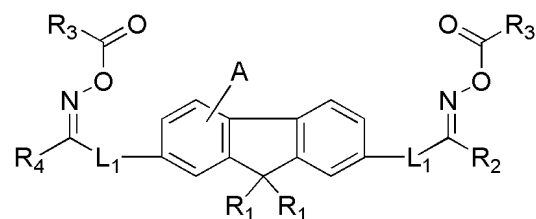
해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 감도, 내열성, 내광성, 내화학성 및 내현상성이 우수한 신규의 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 이를 함유하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0016] [화학식 1]

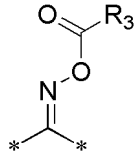


[0017]

[상기 화학식 1에서,

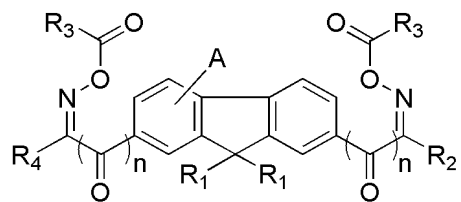
[0019] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알콕시(C₁-C₂₀)알킬, (C₃-C₂₀)사이클로알킬 또는 (C₃-C₂₀)사이클로알킬(C₁-C₂₀)알킬이고;

[0020] A는 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, 니트로 또는 시아노이고;



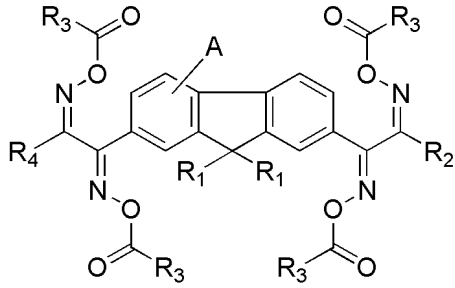
- [0021] L₁은 단일결합, -CO- 또는 이다.]
- [0022] 상기 화학식 1에서, 각각의 R₂와 R₁는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 용어 “할로젠”은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다.
- [0024] 본 발명의 용어 “알킬”은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 구체적인 예로 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *s*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *s*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, *s*-헥실, *n*-헵틸, *n*-옥틸, *n*-노닐, *n*-데실, *i*-데실, *n*-운데실, *n*-도데실, *n*-트리데실, *n*-테트라데실, *n*-펜타데실 및 *n*-헥사데실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0025] 본 발명의 용어 “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0026] 본 발명의 용어 “알콕시”는 -O-알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 구체적인 예로 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, *t*-부톡시 등으로 예시될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 용어 “아릴알킬”은 상기 정의한 아릴이 치환된 알킬기로, 구체적인 예로 벤질 등으로 예시될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 용어 “히드록시알킬”은 히드록시가 치환된 알킬기로, 구체적인 예로 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 히드록시부틸, 히드록시펜틸, 히드록시헥실 등으로 예시될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 용어 “히드록시알콕시알킬”은 히드록시알콕시로 치환된 알킬기로, 구체적인 예로 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시메톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 히드록시에톡시펜틸, 히드록시에톡시헥실 등으로 예시될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 용어 “사이클로알킬”은 탄소 고리원수 3 내지 7의 단환상 알킬기 뿐만 아니라 두 개 이상의 단환상 알킬이 융합된 다환상 알킬기를 의미한다. 구체적인 예로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0031] 본 발명의 용어 “사이클로알킬알킬”은 상기 정의한 사이클로알킬이 치환된 알킬기를 의미하는 것으로, 구체적인 예로 시클로프로필메틸, 시클로부틸메틸, 시클로펜틸메틸, 시클로프로필에틸 등으로 예시될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물은 365 내지 435 nm 파장의 빛에 대한 뛰어난 감도를 가지는 측면에서 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물일 수 있다.

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] [상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[0038] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알킬, 히드록시(C₁-C₂₀)알콕시(C₁-C₂₀)알킬, (C₃-C₂₀)사이클로알킬 또는 (C₃-C₂₀)사이클로알킬(C₁-C₂₀)알킬이고;

[0039] A는 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, 니트로 또는 시아노이고;

[0040] 수소, 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, 니트로 또는 시아노

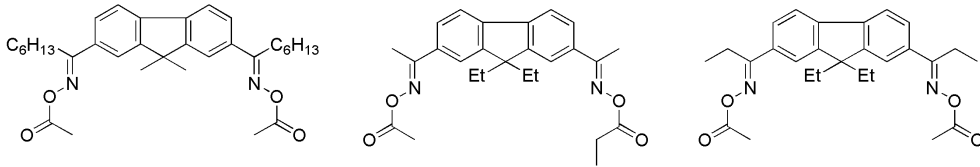
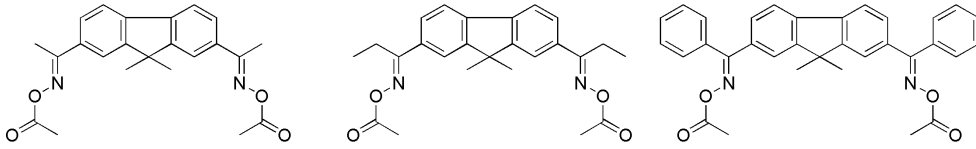
[0041] n은 0 또는 1 이다.]

[0042] 바람직하게, 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C₁-C₁₀)알킬, (C₆-C₁₈)아릴, (C₆-C₁₈)아릴(C₁-C₁₀)알킬, 히드록시(C₁-C₁₀)알킬, 히드록시(C₁-C₁₀)알콕시(C₁-C₁₀)알킬, (C₃-C₁₀)사이클로알킬 또는 (C₃-C₁₀)사이클로알킬(C₁-C₁₀)알킬이고; R₄는 수소, (C₁-C₁₀)알킬, (C₆-C₁₈)아릴(C₁-C₁₀)알킬, 히드록시(C₁-C₁₀)알킬, 히드록시(C₁-C₁₀)알콕시(C₁-C₁₀)알킬, (C₃-C₁₀)사이클로알킬 또는 (C₃-C₁₀)사이클로알킬(C₁-C₁₀)알킬이고; A는 수소, 할로젠, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 니트로 또는 시아노 일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

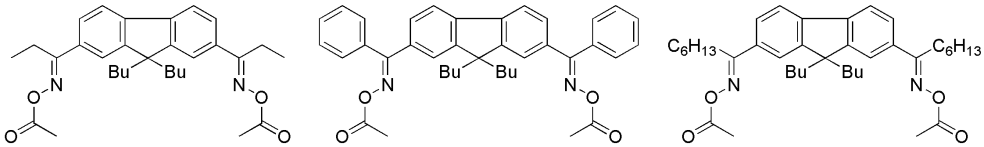
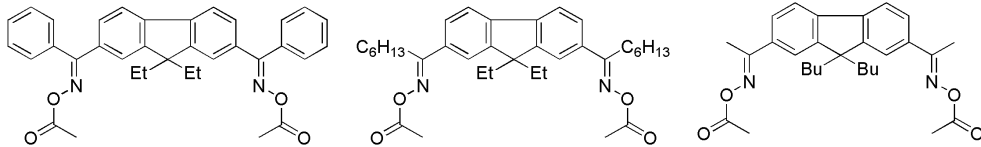
[0043] 보다 바람직하게, 상기 R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 브로모, 클로로, 아이오도, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, *n*-프로필옥시, *i*-프로필옥시, *n*-부톡시, *i*-부톡시, *t*-부톡시, 벤질, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시*n*-프로필, 히드록시*n*-부틸, 히드록시*i*-부틸, 히드록시*n*-펜틸, 히드록시*i*-펜틸, 히드록시*n*-헥실, 히드록시*i*-헥실, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시메톡시펜틸, 히드록시메톡시헥실, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로프로필메틸, 사이클로펜틸메틸 또는 사이클로헥실메틸이고;

[0044] A는 수소, 할로젠, 니트로 또는 시아노일 수 있다.

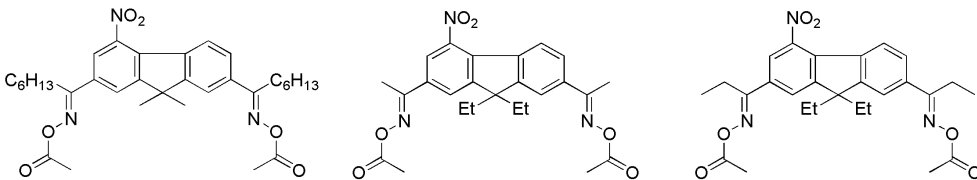
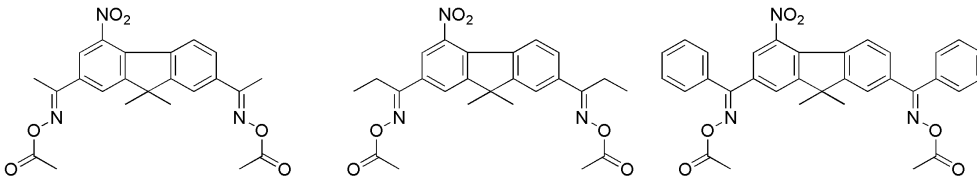
[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니



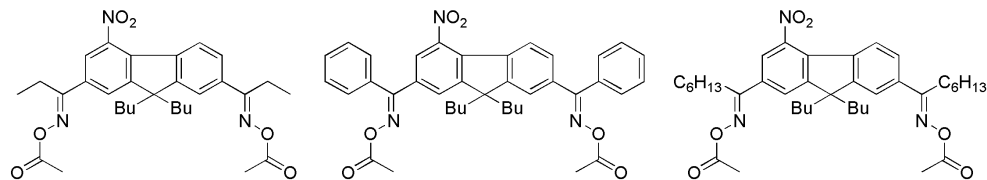
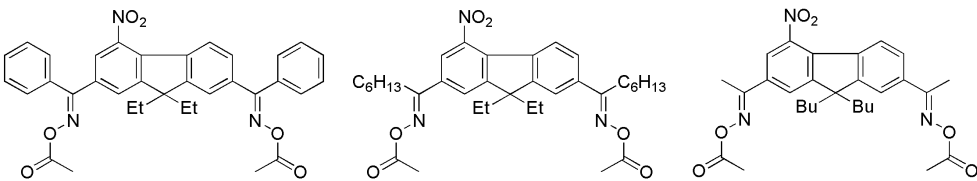
다.



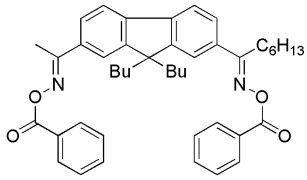
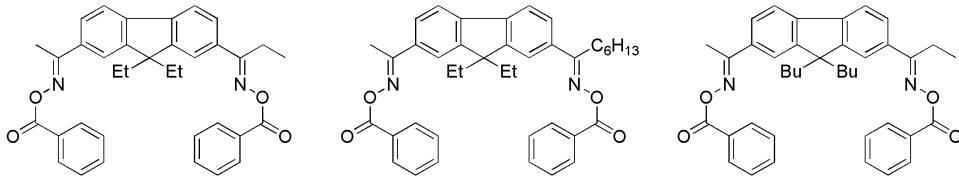
[0046]



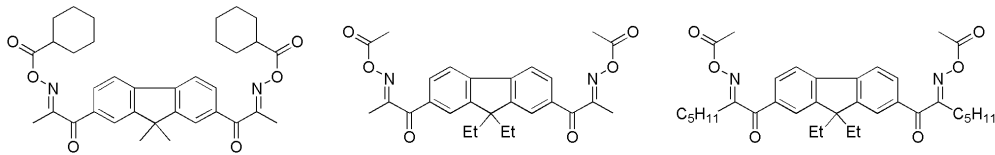
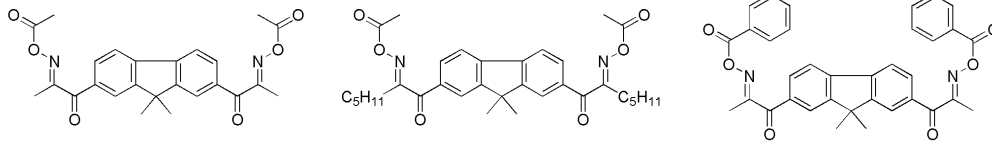
[0047]



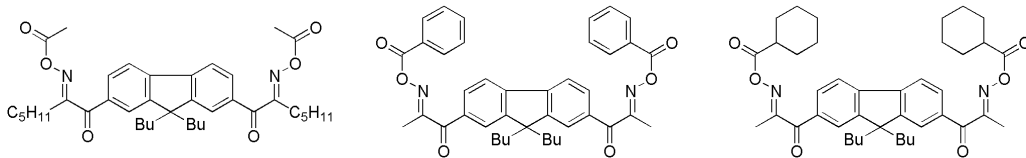
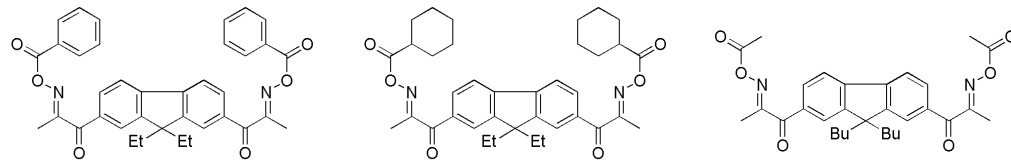
[0048]



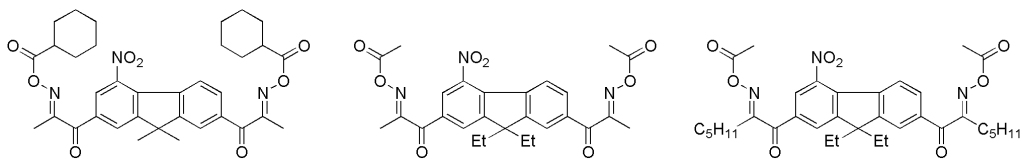
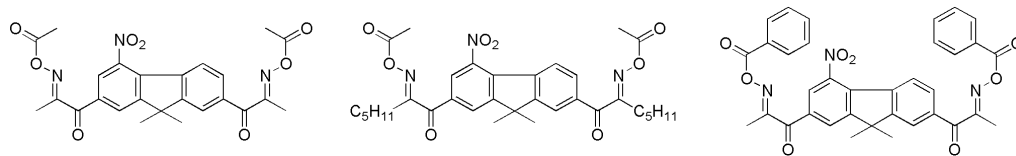
[0049]



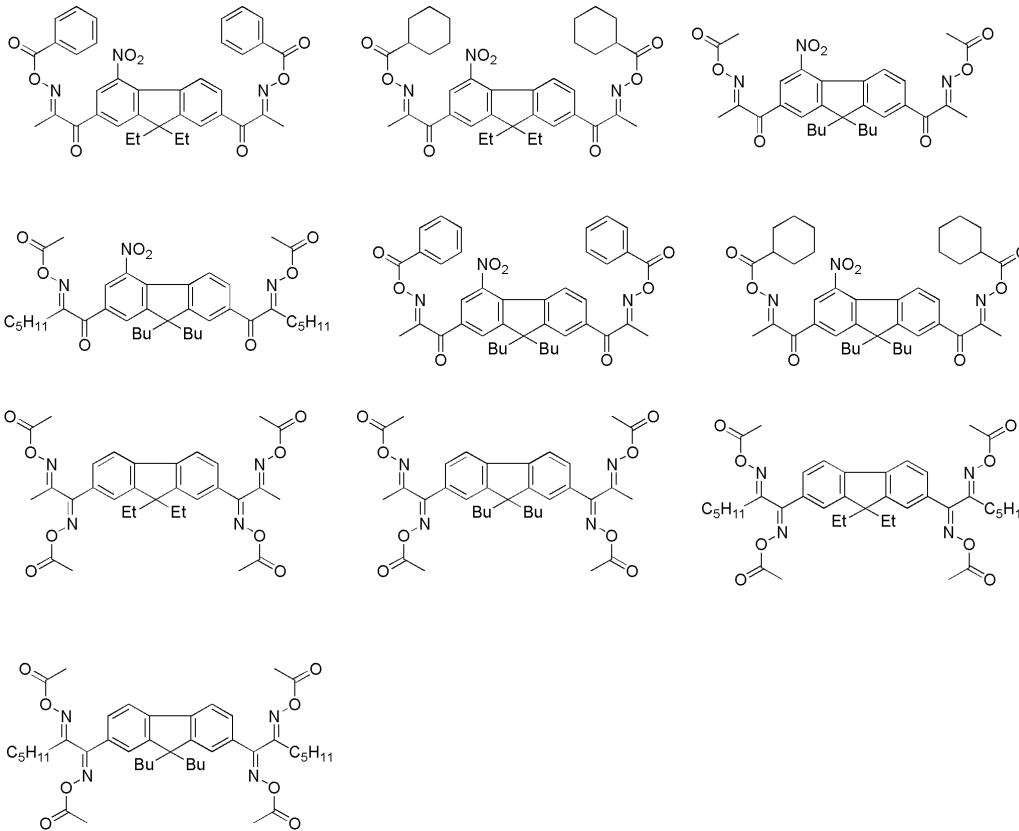
[0050]



[0051]



[0052]



[0053]

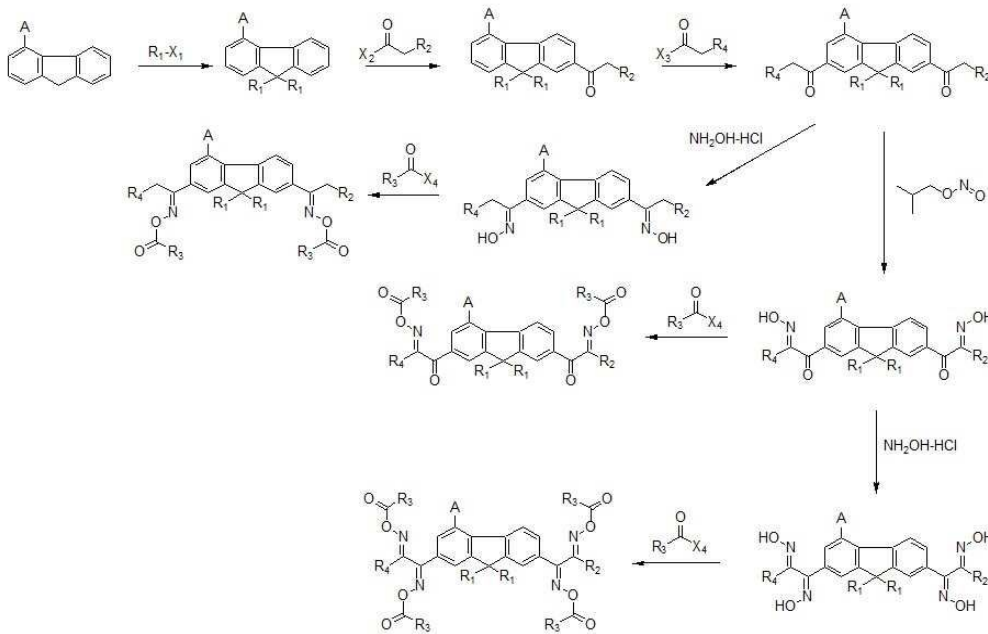
[0054]

[0055]

[0056]

본 발명에 따른 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[반응식 1]



[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[상기 반응식 1에서 A와 R₁ 내지 R₄ 및 n은 화학식 2 및 3에서의 정의와 동일하고, X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로는 할로겐이다.]

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물을 포함하는 광중합 개시제를 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물

을 제공한다. 이때, 상기 포토레지스트 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물 이외 바인더 수지, 광반응성 화합물 및 용매 등을 더 포함할 수 있으며, 이들의 적절한 조합으로 패턴의 특성 조절과 내열성 및 내화학적 등의 우수한 박막 물성을 구현할 수 있다.

[0061] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물은 광중합 개시제로서 포토레지스트 조성물에 포함될 수 있으며, 상기 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물의 첨가량은 투명성을 높이며 노광량을 최소화 하기 위한 함량으로서 전체 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 0.01 내지 15 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%로 포함되는 것이 광 개시 후 분해되는 부산물에 의한 오염을 최소화 할 수 있어 좋다.

[0062] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 포토레지스트 조성물에 있어서, 상기 바인더 수지는 패턴 특성 조절을 위해 점도를 조절하는 효과 또는 알칼리 현상액을 이용한 패턴닝을 가능하게 하는 효과가 있는 것이라면 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 아크릴 중합체, 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체, 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물 등일 수 있다. 이때, 상기 바인더 수지는 상기 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 3 내지 50 중량%를 사용될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 바인더 수지의 구체적인 일예로는 평균 분자량 2,000 내지 300,000, 분산도는 1.0 내지 10.0 인 아크릴 중합체일 수 있으며, 보다 바람직하게는 평균 분자량 4,000 내지 100,000 인 것이 좋다. 상기 아크릴 중합체는 하기 단량체들을 포함하는 단량체들의 공중합체로서, 단량체의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산무수물, 말레익산모노알킬 에스테르, 모노알킬 이타코네이트, 모노알킬 푸말레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, 3-메틸 옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 3-에틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, *N*-메틸말레이미드, *N*-에틸말레이미드, *N*-프로필말레이미드, *N*-부틸말레이미드, *N*-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴 아미드, *N*-메틸(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 일 수 있다.

[0064] 상기 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체는 카르복실 산을 함유한 아크릴 공중합체에 에폭시 수지를 부가반응한 공중합체로서, 단량체의 예로는 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산모노알킬 에스테르 등의 카르복실산을 함유한 아크릴 모노머와 메틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, *N*-메틸말레이미드, *N*-에틸말레이미드, *N*-프로필말레이미드, *N*-부틸말레이미드, *N*-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴 아미드, *N*-메틸(메타)아크릴아미드 등의 모노머 2종 이상을 공중합 하여 얻은 카르복실산을 함유한 아크릴 공중합체에 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 일 수 있다.

[0065] 상기 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체의 또 다른 예로는 에폭시기를 함유한 아크릴 공중합체에 카르복실 산을 부가반응한 공중합체로, 단량체의 예로는 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실 메틸(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기를 함유한 아크릴 모노머와 메틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, *N*-메틸말레이미드, *N*-에틸말레이미드, *N*-프로필말레이미드, *N*-부틸말레이미드, *N*-시클로헥실 말레이미드, (메타)아크릴아미드, *N*-메틸(메타)아크릴아미드 등의 모노머 1종 또는 2종 이상을 공중합 하여 얻은 에폭시기를 함유한 아크릴 공중합체에 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산모노알킬 에스테르 등

의 카르복실산을 함유한 아크릴 모노머와 40 내지 180 °C의 온도에서 부가 반응하여 얻어진 바인더 수지일 수 있다.

- [0066] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 포토레지스트 조성물에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물은 패턴 형성시 광반응에 의하여 가교되어 패턴을 형성하는 역할을 하며 고온 가열시 가교되면서 우수한 내화학성 및 내열성을 부여할 수 있다. 이때, 상기 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물은 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 0.001 내지 40 중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 범위로 사용될 경우 우수한 패턴의 연성을 구현할 수 있어 좋다.
- [0067] 상기 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물은 구체적으로 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산의 알킬에스테르, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리에틸렌 글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리에틸렌 글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드기의 수가 2 내지 14인 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물, β-히드록시 에틸(메타)아크릴레이트의 프탈산디에스테르, β-히드록시에틸(메타)아크릴레이트의 톨루엔 디이소시아네이트 부가물, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트와 같이 다가 알콜과 α, β-불포화 카르복시산을 에스테르화하여 얻어지는 화합물, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르아크릴산 부가물과 같이 다가 글리시딜 화합물의 아크릴산 부가물 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 추가적으로 접착보조제인 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 포토레지스트 조성물에서 실리콘계 화합물은 ITO 전극과 포토레지스트 조성물과의 접착력을 향상시키기 위함이며, 경화 후 내열 특성을 증대시킬 수 있다. 상기 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물의 구체적인 일례로는 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)메틸디에톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)디메틸메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실레인, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실레인 및 아미노프로필트리메톡시 실레인 등이 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물은 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 0.0001 내지 3 중량%로 사용되는 것이 좋다.
- [0070] 또한, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 광증감제, 열중합 금지제, 소포제, 레벨링제 등의 상용성이 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 용매를 가하여 기관 위에 스핀코팅한 후 마스크를 이용하여 자외선을 조사하여 알칼리 현상액으로 현상하는 방법을 통하여 패턴을 형성하게 되는데, 상기 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 15 내지 95 중량%의 용매를 첨가하여 점도를 1 내지 50 cps 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 광반응성 화합물은 당업계에서 상용으로 사용되는 광반응성을 가지는 화합물이라면 한정되는 것은 아니나 구체적인 일례로 디펜타에리스리톨헥사아크릴산, 펜타에리스리톨트리아크릴산, 트리메틸올프로판트리아크릴산, 에틸렌글리콜디아크릴산, 비스페놀-A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르아크릴산 부가물, 펜타에리스리톨트리메타아크릴산, 디펜타에리스리톨헥사아크릴산, 트리메틸올프로판트리메타아크릴산, 펜타에리스리톨테트라아크릴산, 네오펜틸글리콜디메타아크릴산, 트리에틸렌글리콜디아크릴산, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴산, 비스페놀A의 비스(아크릴로이록시(iroxi)에틸)에테르, 3-메틸펜탄디올디아크릴산 및 3-메틸펜탄디올디메타아크릴산 등에서 선택되는 하나 또는 하나 이상일 수 있다. 이때, 상기 광반응성 화합물은 상기 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 1 내지 25 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0073] 상기 용매로는 바인더 수지, 광개시제 및 기타 화합물과의 상용성을 고려하여 에틸아세테이트, 부틸아세테이트,

디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트(PGMEP), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드(DMAc), *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부틸로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸 에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 용매를 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 첨가제에 있어, 상기 레벨링제는 상기 포토레지스트 조성물의 도포시 얼룩이나 반점을 방지하고 레벨링 성능을 개선하기 위한 것으로, 구체적인 일례로 BM Chemie사의 BM-1000, BM-1100 등; 다이 닛폰 잉크 가가꾸 고교(주)사의 메카 팩 F 142D, 동 F 172, 동 F 173, 동 F 183 등; 스미토모 스텝엠(주)사의 프로라드 FC-135, 동 FC-170C, 동 FC-430, 동 FC-431 등; 아사히 그라스(주)사의 사프론 동 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동S-145 등; 도레이 실리콘(주)사의 SH-28PA, 동-190, 동-193, SZ-6032, SF-8428 등; 의 시판물질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 첨가제는 상기 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 0.1 내지 2.0 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

[0075] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물 및 색재를 포함하는 착색 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0076] 컬러 필터나 블랙 매트릭스 형성용 레지스트로 적용하기 위해 포함되는 상기 색재의 구체적인 일례로는 레드, 그린, 블루와 감색 혼합계의 시안, 마젠다, 옐로우, 블랙 안료를 들 수 있으며, 안료의 구체적인 일례로는 C. I. 피그먼트 옐로우 12, 13, 14, 17, 20, 24, 55, 83, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 139, 147, 148, 153, 154, 166, 168, C.I. 피그먼트 오렌지 36, 43, 51, 55, 59, 61, C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, C.I. 피그먼트바이올렛 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:4, 15:6, 22, 60, 64, C.I. 피그먼트 그린 7, 36, C.I. 피그먼트 브라운 23, 25, 26, C.I. 피그먼트 블랙 7, 카본블랙 및 티탄 블랙 등일 수 있다.

[0077] 본 발명은 상기 착색 포토레지스트 조성물로 제조되는 블랙 매트릭스 또는 컬러 필터를 제공한다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 착색 포토레지스트 조성물을 이용한 구현예 중 하나인 컬러 필터는 하기와 같은 제조방법으로 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 유리기판 위에 스핀 도포, 롤러 도포, 스프레이 도포 등의 적당한 방법을 사용하여, 예를 들면, 0.5 내지 10 μ m의 두께로 전술한 착색 포토레지스트 조성물을 도포한 후 상기 기판에 컬러 필터에 필요한 패턴을 형성하도록 광을 조사한다. 조사에 사용되는 광원으로는 UV, 전자선 또는 X선을 사용할 수 있고, 예를 들면, 190 내지 450 nm, 구체적으로는 200 nm 내지 400 nm 영역의 UV를 조사할 수 있다. 또한 상기 조사하는 공정에서 포토레지스트 마스크를 사용하여 실시할 수도 있다. 이와 같이 조사하는 공정을 실시한 후, 상기 광원이 조사되어 패턴화된 착색 포토레지스트 조성물 층을 현상액으로 처리한다. 이때, 상기 착색 포토레지스트 조성물 층에서 비노광 부분은 용해됨으로써 컬러 필터에 필요한 패턴이 형성되는 것일 수 있다. 이러한 공정을 필요한 색의 수에 따라 반복함으로써 원하는 패턴을 갖는 컬러필터를 획득할 수 있다. 또한 상기 공정에서 현상에 의해 수득된 화상 패턴을 다시 가열하거나 활성화 조사 등에 의해 경화시키면 내크랙성, 내용제성 등이 향상된 컬러 필터를 구현할 수 있다.

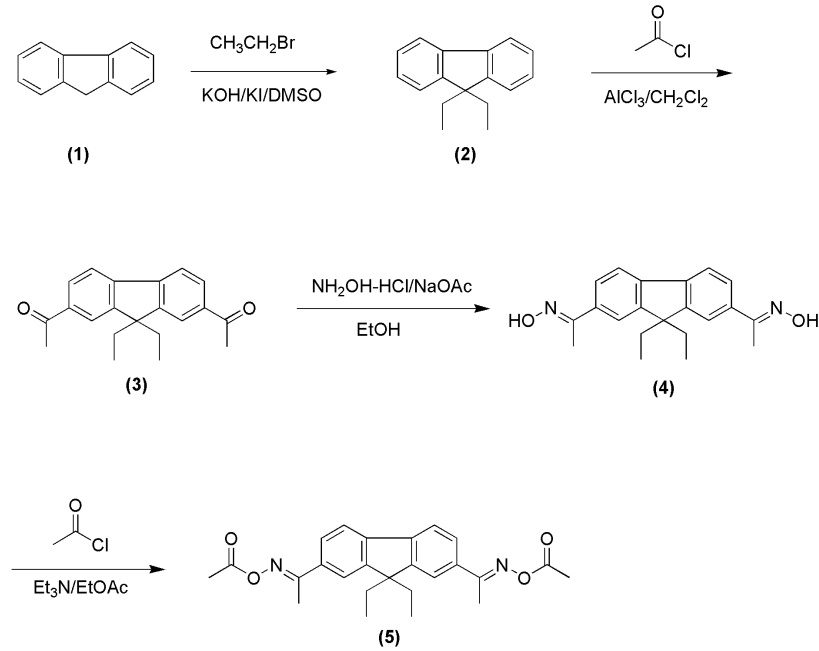
발명의 효과

[0080] 본 발명의 옥심에스테르 화합물은 포토레지스트 조성물의 광중합 개시제로 사용될 때 소량을 사용하여도 감도가 월등히 우수하며, 잔막을, 패턴안정성, 내화학성 및 연성 등의 물성이 뛰어나 TFT-LCD 제조 공정 중의 노광 및 포스트베이킹 공정에서 광중합 개시제로부터 발생하는 아웃개성을 최소화할 수 있어 오염을 줄일 수 있고 이로 인해 발생할 수 있는 불량을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하겠는바, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석 되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0082] (실시예 1) 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-아세틸 옥심)(5)의 제조



[0083]

[0084] 반응 1. 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2)합성

[0085] 플루오렌(1) 200.0 g (1.20 mol), 수산화칼륨 268.8 g (4.80 mol)과 요오드화칼륨 19.9 g (0.12 mol)을 질소 분위기 하에서 무수 디메틸설폭사이드 1 L에 용해시키고 반응물을 15 °C로 유지한 다음, 브로모에탄 283.3 g (2.60 mol)를 2 시간에 걸쳐서 천천히 가해주고 반응물을 15 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 그런 다음 반응물에 증류수 2 L를 가해주고 30분 동안 교반 후, 디클로로메탄으로 생성물을 추출하고, 추출한 유기층을 증류수로 씻어준 다음, 회수한 유기 층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : *n*-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2) 248.6 g (93.3 %)을 얻었다.

[0086] ¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.31(6H, t), 2.0(4H, q), 7.26-7.31(6H, m), 7.68(2H, d)

[0087] MS(*m/e*): 222

[0088] 반응 2. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온(3)의 합성

[0089] 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2) 100.5 g (0.45 mol)을 디클로로메탄 1 L에 용해시키고 반응물을 -5 °C로 냉각한 후, 염화알루미늄 151.8 g (1.14 mol)을 천천히 가해준 다음 반응물의 온도가 승온되지 않도록 주의 하면서 디클로로메탄 100 mL에 희석시킨 염화아세틸 88.8 g (1.14 mol)을 2시간에 걸쳐서 천천히 가해주고 -5 °C에서 1시간 동안 반응물을 교반하였다. 그런 다음 반응물을 얼음물에 천천히 붓고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후, 증류수로 씻어주고 회수한 유기 층을 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : *n*-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온(3) 81.6 g (59.2 %)을 얻었다.

[0090] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.82(6H, t), 1.91(4H, q), 2.53 (6H, s), 7.35-7.36(2H, m), 7.75 (2H, t), 7.97(2H, d)

[0091] MS(m/e):306

[0092] 반응 3. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(4)의 합성

[0093] 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온(3) 10.0 g (0.033 mol)을 에탄올 100 mL에 분산시키고 염산히드록실아민 5.77 g (0.083 mol)과 초산나트륨 6.81 g (0.083 mol)을 가해준 다음, 반응용액을 서서히 승온하여 1 시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 증류수 100 mL와 에틸아세테이트 200 mL를 가해준 다음, 30분 정도 교반한 후 하여 유기층을 분리한 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : *n*-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(4) 7.58 g (68.3 %)을 얻었다.

[0094] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO-}d_6$) : 0.98(6H, t), 1.86 (6H, s) 1.91(4H, m), 2.89 (2H, s), 7.34-7.38(2H, m), 7.80-7.86 (2H, m), 8.01-8.12 (2H, m), 11.05 (2H, s)

[0095] MS(m/e):336

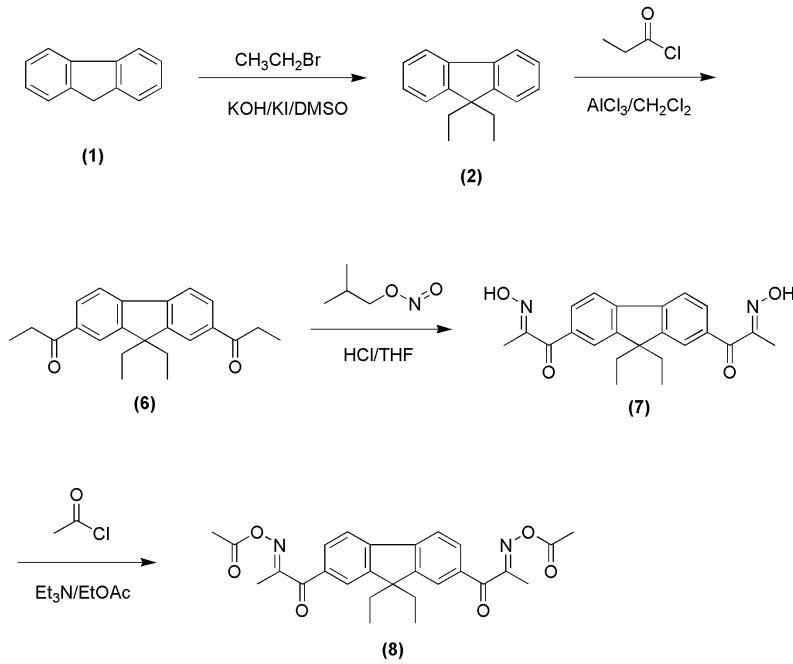
[0096] 반응 4. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-아세틸 옥심)(5)의 합성

[0097] 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(4) 5.0 g (0.015 mol)을 질소 분위기 하에서 에틸아세테이트 50 mL에 용해시키고 반응물을 -5 °C로 유지한 다음, 트리에틸아민 3.84 g (0.038 mol)을 가해주고 반응용액을 30분 동안 교반한 후 염화아세틸 3.01 g (0.038 mol)을 천천히 가해주고, 반응물이 승온되지 않도록 주의하면서 30분 동안 교반하였다. 그런 다음 증류수를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후, 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : *n*-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-아세틸옥심) (5) 4.87 g (77.2 %)을 얻었다.

[0098] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96(6H, t), 1.88 (6H, s) 1.91 (4H, m), 2.08 (6H, s), 2.11(6H, s), 2.89 (2H, s), 7.34-7.38 (2H, m), 7.80-7.86 (2H, m), 8.01-8.12 (2H, m)

[0099] MS(m/e):421

[0100] (실시예 2) 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-아세틸 옥심)(8)의 제조



[0101]

[0102] 반응 1. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(6)의 합성

[0103] 실시예 1의 반응 1 조건으로 제조된 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2)과 염화프로피오닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(6) (58.6 %)을 얻었다.

[0104] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96(6H, t), 1.28 (6H, s) 1.91 (4H, m), 3.06 (4H, q), 7.35-7.36(2H, m), 7.76 (2H, t), 7.98(2H, d)

[0105] $\text{MS}(m/e)$:334

[0106] 반응 2. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(7)의 합성

[0107] 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(6) 15.0 g (0.045 mol)을 테트라히드로푸란(THF) 200 ml에 용해시키고 1,4-디옥산에 용해된 4N HCl 50 ml과 이소부틸아질산 13.9 g (0.135 mol)를 차례로 가해주고 반응물을 25 °C에서 6시간 동안 교반하였다. 그런 다음 반응 용액에 에틸아세테이트를 가해주고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후 증류수로 씻어준 다음, 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻어진 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : n-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(7) 8.67 g (49.1 %)을 얻었다.

[0108] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$) : 0.92(6H, t), 1.26 (6H, s) 1.88 (4H, m), 7.34-7.36(2H, m), 7.75 (2H, t), 7.98(2H, d), 10.91 (2H, s)

[0109] $\text{MS}(m/e)$: 392

[0110] 반응 3. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-아세틸 옥심) (8)의 합성

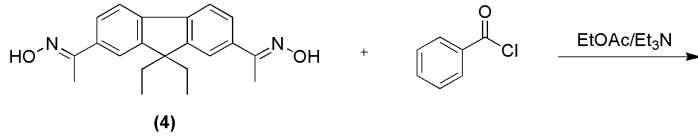
[0111] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(7) 과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-아세틸 옥심) (8) (75.2 %)을 얻었다.

[0112] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.92(6H, t), 1.26 (6H, s) 1.88 (4H, m), 2.05 (6H, s), 7.35 (2H, m), 7.79 (2H,

t), 8.00(2H, d)

[0113] MS(*m/e*):477

[0114] (실시예 3) 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-벤조일 옥심)(9)의 제조



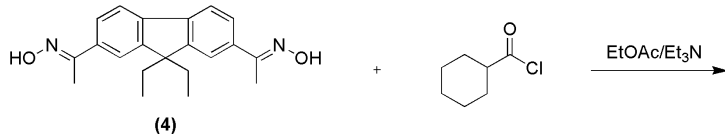
[0115]

[0116] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(4)과 염화벤조일을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-벤조일 옥심)(9) (76.2 %)을 얻었다.

[0117] ¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) :0.92(6H, t), 1.26 (6H, s) 1.88 (4H, m), 2.05 (6H, s), 7.35 (2H, m), 7.45(4H, t), 7.66 (2H, t), 7.79 (2H, t), 8.00(2H, d), 8.11 (4H, d)

[0118] MS(*m/e*):544

[0119] (실시예 4) 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-시클로헥산카보닐 옥심)(10)의 제조



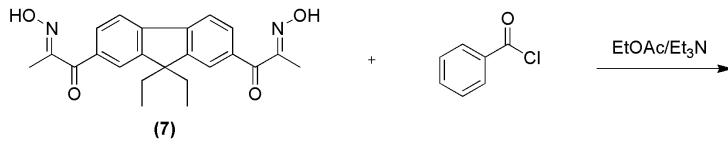
[0120]

[0121] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(4)과 염화시클로헥산카보닐을 사용하여 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-시클로헥산카보닐 옥심)(10) (70.2 %)을 얻었다.

[0122] ¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.96 (6H, t), 1.21 (6H, s) 1.50-1.80 (10H, m), 1.7 (5H, m), 1.89-2.20 (11H, m), 8.01-8.12 (4H, m), 8.20 (2H, s)

[0123] MS(*m/e*):557

[0124] (실시예 5) 1,1'-(9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(*O*-벤조일 옥심)(11)의 제조



[0125]

[0126]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(7)과 염화벤조일을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-벤조일 옥심)(11) (65.2 %)을 얻었다.

[0127]

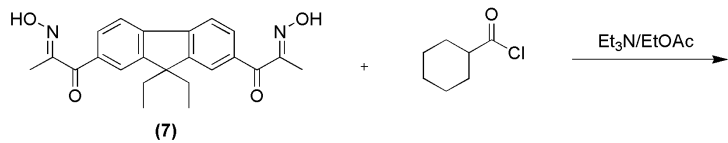
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96(6H, t), 1.88 (6H, s) 1.92 (4H, m), 7.65-7.7 (4H, m), 7.90-7.93 (2H, m), 8.10-8.15 (6H, m)

[0128]

MS(m/e):601

[0129]

(실시예 6) 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-시클로헥산카보닐 옥심)(12)의 제조



[0130]

[0131]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(7)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-시클로헥산카보닐 옥심) (12) (61.3 %)을 얻었다.

[0132]

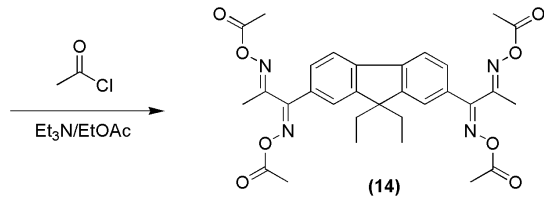
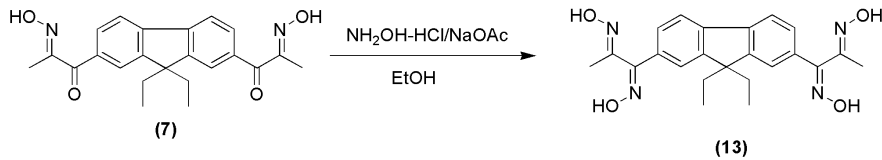
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96(6H, t), 1.2 (6H, s) 1.52-1.82 (10H, m), 1.60-1.93 (5H, m), 1.89-2.31 (11H, m), 7.90-7.94 (2H, m), 8.01-8.04 (2H, m), 8.12 (2H, s)

[0133]

MS(m/e):613

[0134]

(실시예 7) 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-아세틸 옥심)(14)의 제조



[0135]

[0136]

[0137]

반응 1. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(13)의 합성 실시예 1의 반응 3 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(7) 으로부터 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(13) (58.3 %)을 얻었다.

[0138]

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO-}d_6$) : 0.98(6H, t), 1.88-1.92 (10H, m), 8.01-8.10 (4H, m), 8.15-8.19 (2H, m), 11.04(2H, s), 11.08 (2H, s)

[0139]

MS(m/e):422

[0140]

반응 2. 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-아세틸 옥심) (14)의 합성

[0141]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(13)과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-아세틸 옥심) (14) (65.2 %)을 얻었다.

[0142]

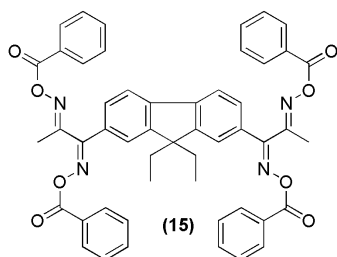
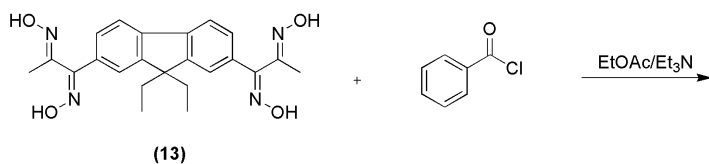
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96(6H, t), 1.88-1.91 (10H, m), 2.08 (12H, s), 8.0-8.10 (4H, m), 8.18-8.21 (2H, m)

[0143]

MS(m/e):591

[0144]

(실시예 8) 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-벤조일 옥심)(15)의 제조



[0145]

[0146]

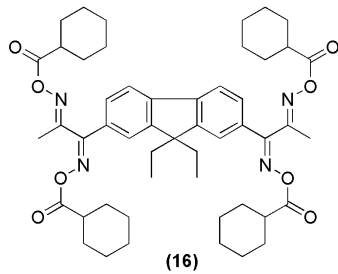
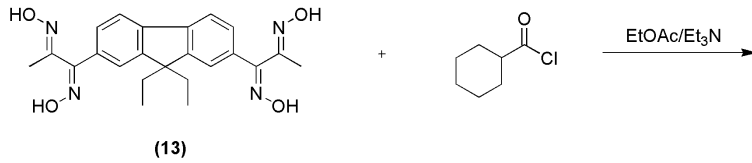
실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키

스(옥심)(13)과 염화벤조일을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-벤조일 옥심) (15) (56.3 %)을 얻었다.

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96(6H, t), 1.89-1.92 (10H, m), 7.62-7.68 (8H, m), 7.75-7.80 (4H, m), 8.01-8.16 (12H, m), 8.19-8.22 (2H, m)

[0148] $\text{MS}(m/e)$:839

[0149] (실시예 9) 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-시클로헥산카보닐 옥심)(16)의 제조



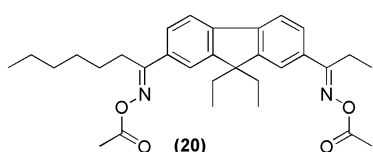
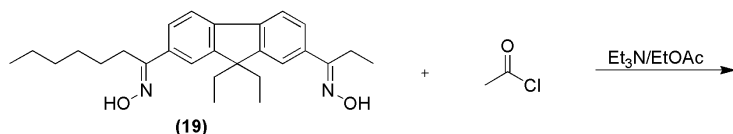
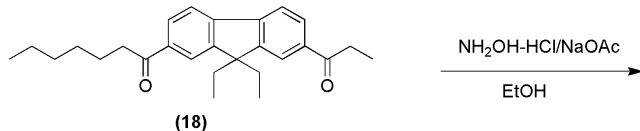
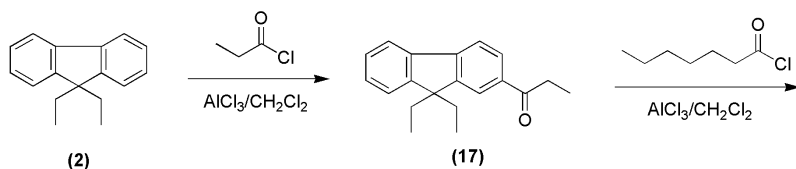
[0150]

[0151] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(13)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-시클로헥산카보닐 옥심) (16) (55.9 %)을 얻었다.

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.98(6H, t), 1.2 (12H, s) 1.38-1.55 (20H, m), 1.60-1.63 (10H, m), 1.88-2.30 (12H, m), 8.02-8.08 (4H, m), 8.18 (2H, s)

[0153] $\text{MS}(m/e)$:863

[0154] (실시예 10) 1-(9,9-디에틸-7-(1-(아세틸옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-아세틸 옥심 (20)의 제조



[0155]

[0156]

반응 1. 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1-프로판온(17)의 합성

[0157]

9,9-디에틸-9H-플루오렌(2) 100.5 g (0.45 mol)을 디클로로메탄 1 L에 용해시키고 반응물을 -5 °C로 냉각한 후, 염화알루미늄 72.3 g (0.54 mol)을 천천히 가해준 다음 반응물의 온도가 승온되지 않도록 주의 하면서 디클로로메탄 50 ml에 희석시킨 염화프로피오닐 50.1 g (0.54 mol)을 2시간에 걸쳐서 천천히 가해주고 -5 °C에서 1시간 동안 반응물을 교반하였다. 그런 다음 반응물을 얼음물 1 L에 천천히 붓고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후, 증류수 500 ml로 씻어주고 회수한 유기층을 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : n-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 연한 노란색의 고체 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1-프로판온(17) 75.8 g (60.6 %)을 얻었다.

[0158]

¹H-NMR (δ ppm; CDCl₃) : 0.96 (6H, t), 1.20 (3H, t), 1.93 (4H, q), 2.54 (2H, q), 7.25-7.35(2H, m), 7.52-7.54 (1H, m), 7.84-7.92 (2H, m), 8.03-8.15 (2H, m)

[0159]

MS(m/e):278

[0160]

반응 2. 1-(9,9-디에틸-7-프로피오닐-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온(18)의 합성

[0161]

1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1-프로판온(17) 10.0 g (0.036 mol)을 디클로로메탄 100 mL에 용해시키고 반응물을 -5 °C로 냉각한 후, 염화알루미늄 5.76 g (0.043 mol)을 천천히 가해준 다음 반응물의 온도가 승온되지 않도록 주의 하면서 디클로로메탄 10 ml에 희석시킨 헵타노일클로라이드 6.39 g (0.043 mol)을 천천히 가해주고 -5 °C에서 1시간 동안 반응물을 교반하였다. 그런 다음 반응물을 얼음물 100 mL에 천천히 붓고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후, 증류수 50 ml로 씻어주고 회수한 유기층을 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개용매 ; 에틸아세테이트 : n-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 1-(9,9-디에틸-7-프로피오닐-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온(18) 7.83 g (55.7 %)을 얻었다.

[0162]

¹H-NMR (δ ppm; CDCl₃) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.08 (3H, t), 1.28-1.35 (6H, m), 1.46-1.48 (2H, m), 1.92 (4H, q), 2.60 (2H, q), 2.96 (2H, t), 7.89-7.92 (2H, m), 8.03-8.13 (4H, m)

[0163]

MS(m/e):390

[0164] 반응 3. 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온 옥심(19)의 합성

[0165] 실시예 1의 반응 3 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온(18)으로부터 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온 옥심(19) (65.3 %)을 얻었다.

[0166] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO-}d_6$) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.09 (3H, t), 1.29-1.33 (6H, m), 1.48-1.50 (2H, m), 1.92 (4H, q), 2.72-2.76 (4H, m), 8.02-8.08 (4H, m), 8.18 (2H, s), 11.01 (1H, s), 11.09 (1H, s)

[0167] $\text{MS}(m/e)$:420

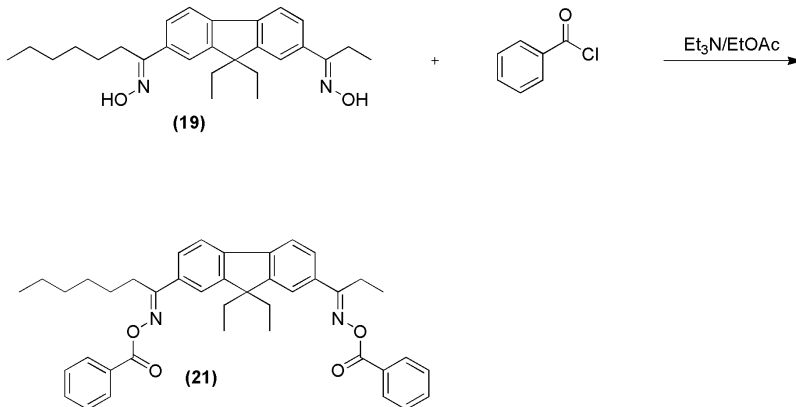
[0168] 반응 4. 1-(9,9-디에틸-7-(1-(아세틸옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-아세틸 옥심 (20)의 합성

[0169] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온 옥심 (19)과 염화아세틸을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(1-(아세틸옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-아세틸 옥심(20) (71.3 %)을 얻었다.

[0170] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.08 (3H, t), 1.29-1.33 (6H, m), 1.51 (2H, m), 1.92 (4H, q), 2.20 (4H, s), 2.72-2.76 (4H, m), 8.02-8.08 (4H, m), 8.18 (2H, s)

[0171] $\text{MS}(m/e)$:504

[0172] (실시예 11) 1-(9,9-디에틸-7-(1-(벤조일옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-벤조일 옥심 (21)의 제조



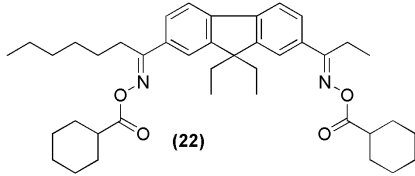
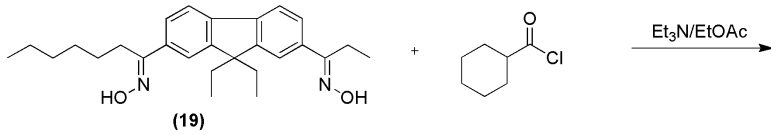
[0173]

[0174] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온 옥심 (19)과 염화벤조일을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(1-(벤조일옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-벤조일 옥심 (21) (60.3 %)을 얻었다.

[0175] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.08 (3H, t), 1.29-1.33 (6H, m), 1.51 (2H, m), 1.92 (4H, q), 2.72-2.76 (4H, m), 7.60-7.65 (4H, m), 7.76-7.79 (2H, m), 8.02-8.08 (4H, m), 8.18-8.22 (6H, m)

[0176] $\text{MS}(m/e)$:628

[0177] (실시예 12) 1-(9,9-디에틸-7-(1-(시클로헥산카보닐옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-시클로헥산카보닐 옥심 (22)의 제조



[0178]

[0179]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온 옥심 (19)과 염화벤조일을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(1-(벤조일옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-벤조일 옥심 (21) (60.3 %)을 얻었다.

[0180]

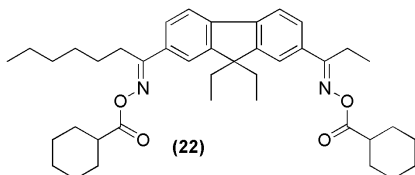
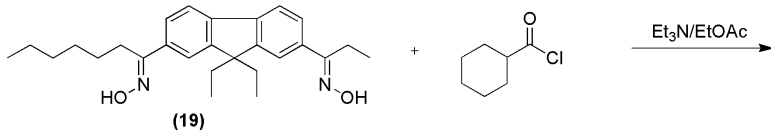
¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.08 (3H, t), 1.29-1.33 (6H, m), 1.51 (2H, m), 1.92 (4H, q), 2.72-2.76 (4H, m), 7.60-7.65 (4H, m), 7.76-7.79 (2H, m), 8.02-8.08 (4H, m), 8.18-8.22 (6H, m)

[0181]

MS(*m/e*):628

[0182]

(실시예 12) 1-(9,9-디에틸-7-(1-(시클로헥산카보닐옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-시클로헥산카보닐 옥심 (22)의 제조



[0183]

[0184]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(1-(히드록시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온 옥심 (19)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(1-(시클로헥산카보닐옥시이미노)프로필)-9H-플루오렌-2일)-1-헵탄온-O-시클로헥산카보닐 옥심 (22) (58.1 %)을 얻었다.

[0185]

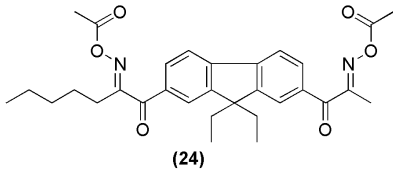
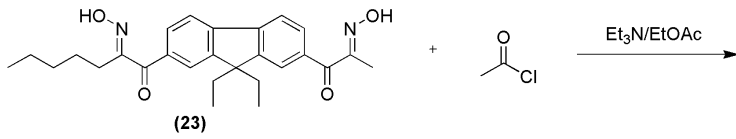
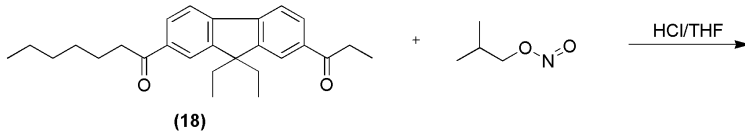
¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.08 (3H, t), 1.12-1.14 (6H, m), 1.29-1.33 (6H, m), 1.38-1.50 (6H, m), 1.52-1.54 (2H, m), 1.59-1.62 (5H, m), 1.76-1.79 (4H, m), 1.92-2.23 (5H, m), 2.72-2.76 (4H, m) 8.02-8.08 (4H, m), 8.18-8.22 (2H, m)

[0186]

MS(*m/e*):641

[0187]

(실시예 13) 1-(9,9-디에틸-7-(2-(아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2일)-1,2-헵탄디온-2-O-아세틸 옥심(24)의 제조



[0188]

[0189]

[0190]

[0191]

[0192]

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

반응 1. 1-(9,9-디에틸-7-(2-(히드록시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-옥심(23)의 합성 실시예 2의 반응 2 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-프로피오닐-9H-플루오렌-2-일)-1-헵탄온(18)으로부터 1-(9,9-디에틸-7-(2-(히드록시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-옥심(23) (48.0 %)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO-}d_6$) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.29-1.33 (6H, m), 1.45-1.50 (2H, m), 1.88-1.92 (7H, m) 7.90-7.93 (2H, m), 8.02-8.08 (4H, m), 11.09 (1H, s), 11.11 (1H, s)

$\text{MS}(m/e)$: 449

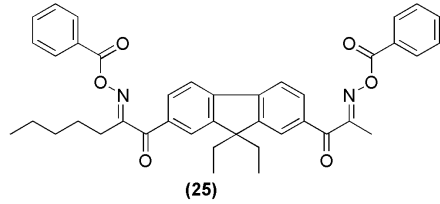
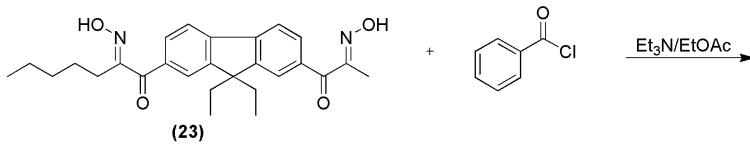
반응 2. 1-(9,9-디에틸-7-(2-(아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-아세틸 옥심(24)의 합성

실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(2-(히드록시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-옥심(23)과 염화아세틸을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(2-(아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-아세틸 옥심(24) (65.1 %)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.29-1.33 (6H, m), 1.45-1.50 (2H, m), 1.88-1.92 (7H, m), 2.09 (6H, s), 7.90-7.93 (2H, m), 8.02-8.10 (4H, m)

$\text{MS}(m/e)$: 532

(실시예 14) 1-(9,9-디에틸-7-(2-(벤조일옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-아세틸 옥심(25)의 제조



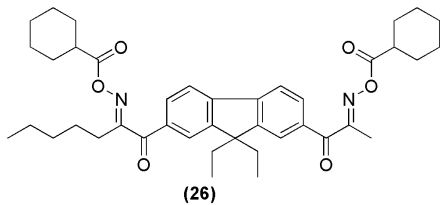
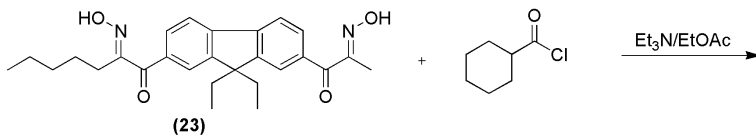
[0198]

[0199] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(2-(히드록시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헥탄디온-2-옥심(23)을 염화벤조일을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(2-(벤조일옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헥탄디온-2-O-벤조일 옥심(25) (55.3 %)을 얻었다.

[0200] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.90 (3H, t), 0.97 (6H, t), 1.29-1.35 (6H, m), 1.47-1.50 (2H, m), 1.88-1.93 (7H, m), 7.63-7.67 (4H, m), 7.75-7.78 (2H, m), 7.93-8.03 (4H, m), 8.10-8.15 (6H, m)

[0201] $\text{MS}(m/e)$:657

[0202] (실시예 15) 1-(9,9-디에틸-7-(2-(시클로헥산카보닐옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헥탄디온-2-O-시클로헥산카보닐 옥심(26)의 제조



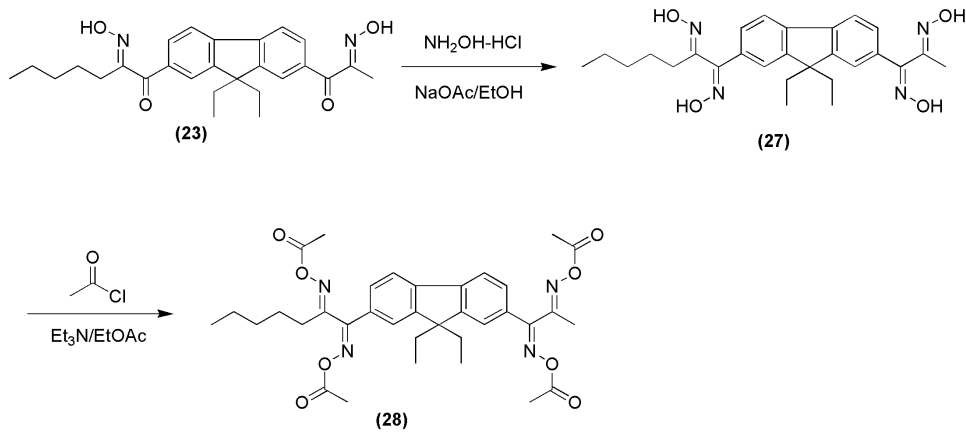
[0203]

[0204] 실시예 1의 반응 4의 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(2-(히드록시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헥탄디온-2-옥심(23)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1-(9,9-디에틸-7-(2-(시클로헥산카보닐옥시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헥탄디온-2-O-시클로헥산카보닐 옥심(26) (55.0 %)을 얻었다.

[0205] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.12-1.14 (6H, m), 1.29-1.33 (6H, m), 1.52-1.54 (2H, m), 1.59-1.62 (5H, m), 1.69-1.81 (10H, m), 1.92-2.23 (8H, m), 7.91-7.93 (2H, m), 8.02-8.10 (4H, m)

[0206] $\text{MS}(m/e)$:669

[0207] (실시예 16) 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헥탄디온-1,2-비스(O-아세틸 옥심) (28)의 제조



[0208]

[0209] 반응 1. 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(옥심)(27)의 합성

[0210] 실시예 1의 반응 3 조건으로 1-(9,9-디에틸-7-(2-(히드록시이미노)프로피오닐)-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-2-옥심(23)으로부터 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(옥심)(27) (51.2 %)을 얻었다.

[0211] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$) : 0.91 (3H, t), 0.98 (6H, t), 1.29-1.35 (6H, m), 1.49-1.51 (2H, m), 1.89-1.92 (7H, m), 8.01-8.10 (4H, m), 8.19 (2H, s), 11.01(1H, s), 11.03(1H,s), 11.06(1H,s), 11.08 (1H, s)

[0212] $\text{MS}(m/e)$:479

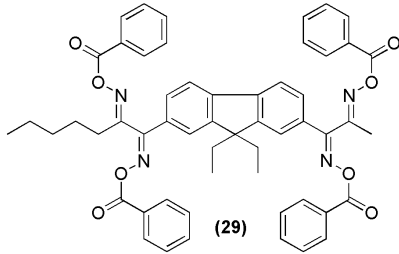
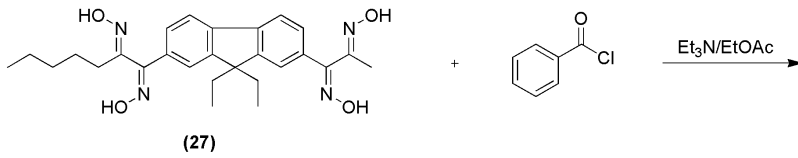
[0213] 반응 2. 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(O-아세틸 옥심)(28)의합성

[0214] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(옥심)(27)과 염화아세틸을 반응하여 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(O-아세틸 옥심)(28) (66.3 %)을 얻었다.

[0215] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.98 (6H, t), 1.29-1.35 (6H, m), 1.49-1.51 (2H, m), 1.89-1.92 (7H, m), 2.10 (12H, s), 8.01-8.10 (4H, m), 8.19 (2H, s)

[0216] $\text{MS}(m/e)$:647

[0217] (실시예 17) 1-(7-(1,2-(비스벤조일옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(O-벤조일 옥심) (29)의 제조



[0218]

[0219]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(옥심)(27)과 염화벤조일을 반응하여 1-(7-(1,2-(비스벤조일옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(O-벤조일 옥심)(29) (52.1 %)을 얻었다.

[0220]

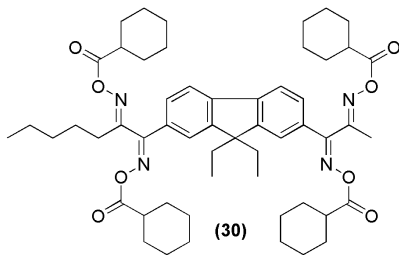
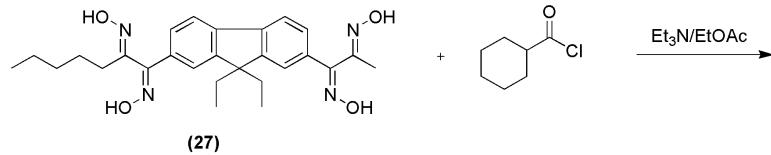
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.97 (6H, t), 1.29-1.35 (6H, m), 1.49-1.51 (2H, m), 1.89-1.92 (7H, m), 7.63-7.66 (8H, m), 7.78-7.80 (4H, m), 8.01-8.10 (4H, m), 8.14-8.20 (10H, m)

[0221]

MS(m/e):895

[0222]

(실시예 18) 1-(7-(1,2-(비스시클로hex산카보닐옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(O-시클로hex산카보닐 옥심)(30)의 제조



[0223]

[0224]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1-(7-(1,2-(비스아세틸옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(옥심)(27)과 염화시클로hex산카보닐을 반응하여 1-(7-(1,2-(비스시클로hex산카보닐옥시이미노)프로피오닐)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2일)-1,2-헵탄디온-1,2-비스(O-시클로hex산카보닐 옥심)(30) (50.3 %)을 얻었다.

[0225]

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.91 (3H, t), 0.96 (6H, t), 1.12-1.14 (12H, m), 1.29-1.33 (6H, m), 1.52-1.54 (2H, m), 1.59-1.62 (10H, m), 1.69-1.81 (20H, m), 1.92-2.23 (9H, m), 7.91-7.93 (2H, m), 8.02-8.10 (4H, m)

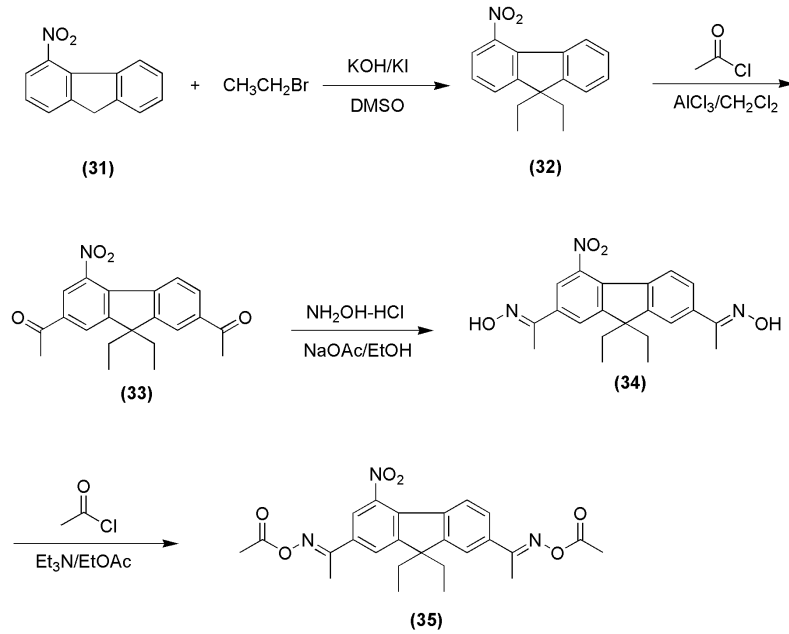
[0226]

MS(m/e):919

[0227]

(실시예 19) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(O-아세틸 옥심)(35)의

제조



[0228]

[0229]

반응 1. 9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌(32)합성

[0230]

실시예 1의 반응 1 조건으로 4-니트로플루오렌(31)과 브로모에탄을 반응하여 9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌 (32) (88.2 %)을 얻었다.

[0231]

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 2.0 (4H, q), 7.26-7.30 (2H, m), 7.54-7.55 (2H, m), 7.84-7.93 (3H, m)

[0232]

$\text{MS}(m/e)$: 267

[0233]

반응 2. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온(33)의 합성

[0234]

실시예 1의 반응 2 조건으로 9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌(2)과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온(33) (59.2 %)을 얻었다.

[0235]

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.90 (4H, q), 2.55 (6H, s), 7.94-7.95 (2H, m), 8.15 (1H, s), 8.54 (1H, s), 8.91 (1H, s)

[0236]

$\text{MS}(m/e)$:351

[0237]

반응 3. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(34)의 합성

[0238]

실시예 1의 반응 3 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온(33)으로부터 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(34) (61.3 %)을 얻었다.

[0239]

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$) : 0.96 (6H, t), 1.89 (6H, s), 1.92 (4H, q), 8.02-8.08 (2H, m), 8.19 (1H, s), 8.58 (1H, s), 8.91 (1H, s), 11.01 (1H, s), 11.03 (2H, s)

[0240]

$\text{MS}(m/e)$:381

[0241]

반응 4. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-아세틸 옥심)(35)의 합성

[0242]

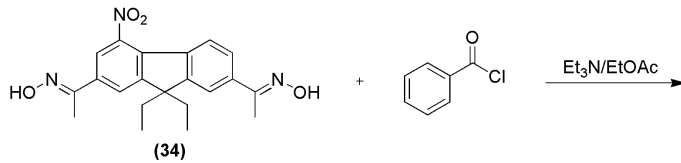
실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥

심)(34)과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-아세틸 옥심)(35) (70.7 %)을 얻었다.

[0243] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.89 (6H, s), 1.92 (4H, q), 2.08 (6H, s), 8.02-8.08 (2H, m), 8.19 (1H, s), 8.58 (1H, s), 8.91 (1H, s)

[0244] $\text{MS}(m/e)$:465

[0245] (실시예 20) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-벤조일 옥심)(36)의 제조



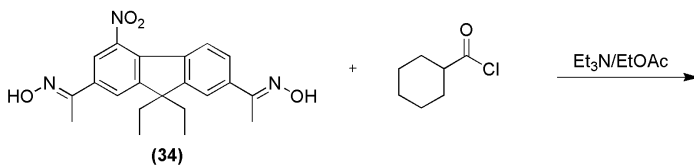
[0246]

[0247] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(34)과 염화벤조일을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-벤조일 옥심)(36) (63.2 %)을 얻었다.

[0248] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.89 (6H, s), 1.92 (4H, q), 7.64-7.66 (4H, m), 7.78-7.80 (2H, m), 8.02-8.05 (2H, m), 8.14-8.19 (5H, s), 8.58 (1H, s), 8.91 (1H, s)

[0249] $\text{MS}(m/e)$:590

[0250] (실시예 21) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-시클로헥산카보닐 옥심)(37)의 제조



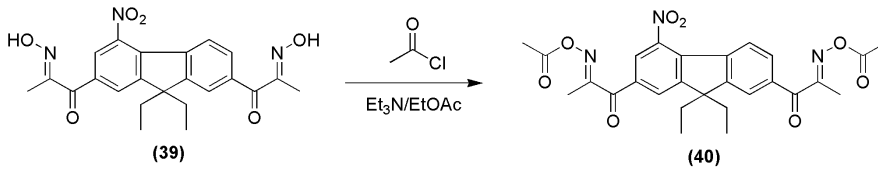
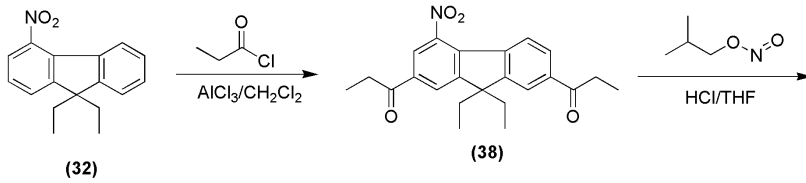
[0251]

[0252] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(옥심)(34)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-에탄온-1,1'-비스(*O*-시클로헥산카보닐 옥심)(37) (61.3 %)을 얻었다.

[0253] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.1-1.2 (6H, m), 1.39-1.54 (5H, m), 1.60-1.62 (5H, m), 1.89-1.91 (7H, m), 2.25-2.27 (1H, m), 8.02-8.05 (2H, m), 8.19 (1H, s), 8.58 (1H, s), 8.91 (1H, s)

[0254] MS(*m/e*):602

[0255] (실시예 22) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(*O*-아세틸 옥심)
(40)의 제조



[0256]

[0257] 반응 1. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판온(38)의 합성

[0258] 실시예 1의 반응 2 조건으로 9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌(32) 과 염화프로피오닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디
에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판온(38) (57.2 %)을 얻었다.

[0259] ¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.96 (6H, t), 1.18 (6H, t), 1.91 (4H, q), 2.54 (4H, q), 7.92 (1H, d), 8.01
(1H, d), 8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s)

[0260] MS(*m/e*):379

[0261] 반응 2. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(39)의 합성

[0262] 실시예 2의 반응 2 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판온(38)으로부터
1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(39) (48.1 %)을 얻었
다.

[0263] ¹H-NMR(δ ppm; DMSO-*d*₆) : 0.96 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 7.92 (1H, d), 8.01 (1H, d),
8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s), 10.95 (1H, s), 11.02 (1H, s)

[0264] MS(*m/e*) : 437

[0265] 반응 3. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(*O*-아세틸 옥심)(4
0)의 합성

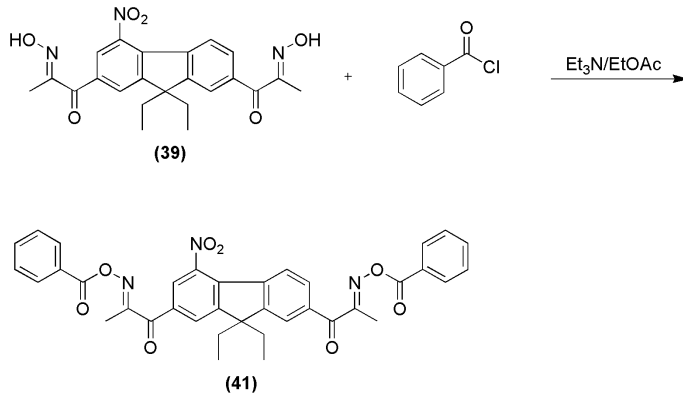
[0266] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스
(옥심)(39)과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-
2,2'-비스(*O*-아세틸 옥심)(40) (67.1 %)을 얻었다.

[0267] ¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.96 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 2.08 (6H, s), 7.92 (1H, d), 8.01
(1H, d), 8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s)

[0268] MS(*m/e*):522

[0269] (실시예 23) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(*O*-벤조일 옥

심)(41)의 제조



[0270]

[0271]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(39)과 염화벤조일을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-벤조일 옥심)(41) (61.2 %)을 얻었다.

[0272]

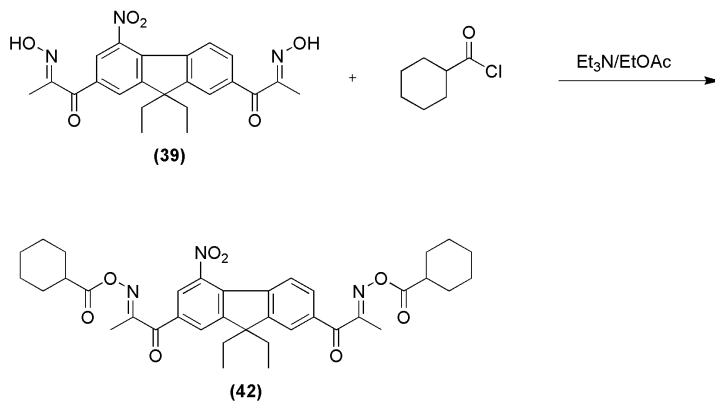
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 7.63-7.65 (4H, m), 7.78-7.80 (2H, m), 7.93-8.03 (2H, m), 8.03-8.14 (5H, m), 8.49 (1H, m), 8.84 (1H, s)

[0273]

MS(m/e):646

[0274]

(실시예 24) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-시클로헥산카보닐 옥심)(42)의 제조



[0275]

[0276]

실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(39)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-시클로헥산카보닐 옥심)(42) (56.2 %)을 얻었다.

[0277]

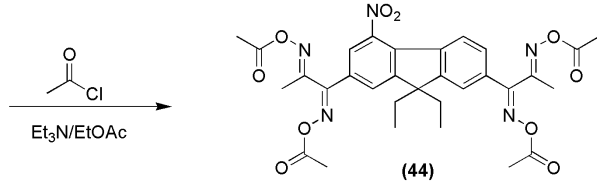
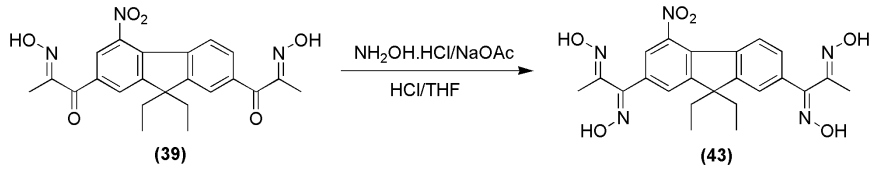
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.11-1.13 (6H, m), 1.39-1.54 (10H, m), 1.59-1.61 (5H, m), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 2.27 (1H, m), 7.93-8.03 (2H, m), 8.14 (1H, m), 8.49 (1H, m), 8.84 (1H, s)

[0278]

MS(m/e):658

[0279]

(실시예 25) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-아세틸 옥심)(44)의 제조



[0280]

[0281] 반응 1. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(43)의 합성

[0282] 실시예 1의 반응 3 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(39)으로부터 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(43) (61.3 %)을 얻었다.

[0283] ¹H-NMR (δ ppm; DMSO-*d*₆) : 0.96 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 8.01-8.08 (2H, m), 8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s), 10.98(1H, s), 11.03 (1H, s), 11.05n (1H, s), 11.08 (1H, s)

[0284] MS(*m/e*):381

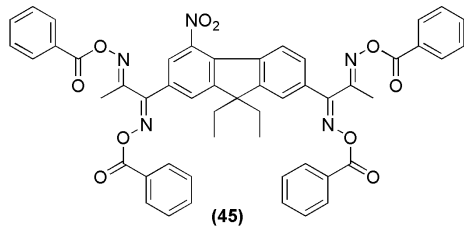
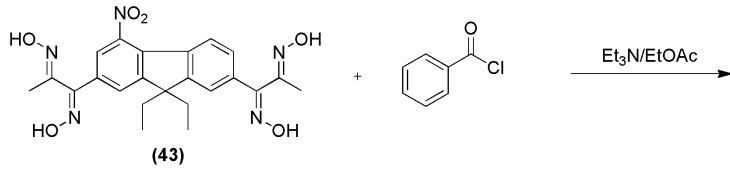
[0285] 반응 2. 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-아세틸 옥심)(44)의 합성

[0286] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(43)과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-아세틸 옥심)(44) (66.2 %)을 얻었다.

[0287] ¹H-NMR (δ ppm; CDCl₃) : 0.96 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 2.08 (12H, s), 8.01-8.08 (2H, m), 8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s)

[0288] MS(*m/e*):636

[0289] (실시예 26) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-벤조일 옥심) (45)의 제조



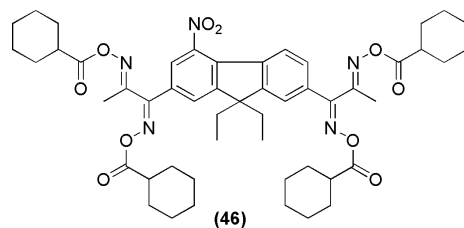
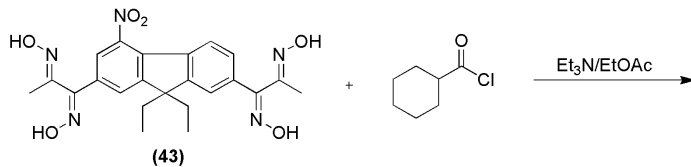
[0290]

[0291] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(43)과 염화벤조일을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-벤조일 옥심) (45) (56.1 %)을 얻었다.

[0292] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.91 (4H, q), 7.63-7.65 (8H, m), 7.77-7.79 (4H, m), 8.01-8.08 (2H, m), 8.14-8.19 (9H, m), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s)

[0293] $\text{MS}(m/e)$:884

[0294] (실시예 27) 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-시클로헥산카보닐 옥심)(46)의 제조



[0295]

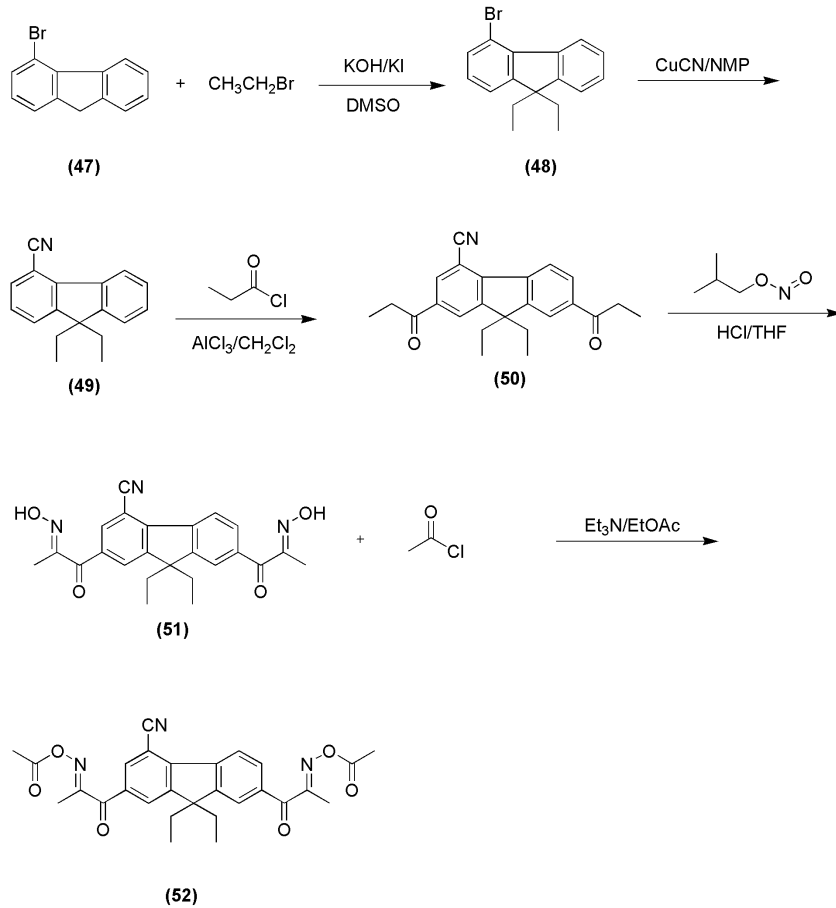
[0296] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(옥심)(43)과 염화시클로헥산카보닐을 반응하여 1,1'-(9,9-디에틸-4-니트로-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-1,1',2,2'-테트라키스(O-시클로헥산카보닐 옥심)(46) (55.1 %)을 얻었다.

[0297] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.96 (6H, t), 1.12-1.14 (12H, m), 1.59-1.62 (10H, m), 1.69-1.81 (20H, m), 1.87-1.89 (6H, s), 1.90-1.92 (4H, q), 2.25-2.28 (2H, m), 8.01-8.08 (2H, m), 8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s)

[0298] $\text{MS}(m/e)$:908

[0299] (실시예 28) 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-아세틸 옥

심)(52)의 제조



[0300]

[0301]

반응 1. 4-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌(48)의 합성

[0302]

실시예 1의 반응 1 조건으로 4-브로모플루오렌(47)과 브로모에탄을 반응하여 4-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌 (48) (78.2 %)을 얻었다.

[0303]

¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.96 (6H, t), 1.92 (4H, q), 7.17-7.28 (2H, m), 7.54-7.55 (2H, m), 7.84-7.93 (3H, m)

[0304]

MS(*m/e*):301

[0305]

반응 2. 4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌(49)의 합성

[0306]

4-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌(48) 30.1 g (0.10 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리디논(NMP) 200 mL에 용해시키고 시안화구리 13.43 g (0.15 mol)을 가해준 다음 반응용액을 서서히 승온하여 3 시간 동안 환류 반응하였다. 반응물에 증류수와 초산 에틸을 가해주고 30분 정도 교반 후, 유기 층을 분리하고, 분리한 유기층을 포화 염화암모늄 수용액과 증류수로 3회의 순서로 씻어준 다음 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류한 후 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; 디클로로메탄 : *n*-헥산 = 1 : 4)로 정제하여 4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌(49) 12.66 g (51.6%)을 얻었다.

[0307]

¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.95 (6H, t), 1.91 (4H, q), 7.17-7.28 (2H, m), 7.64-7.69 (2H, m), 7.84-7.93 (3H, m)

[0308]

MS(*m/e*):247

[0309]

반응 3. 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(50)의 합성

[0310] 실시예 1의 반응 2 조건으로 4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌(49)과 염화프로피오닐을 반응하여 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(50) (51.2 %)을 얻었다.

[0311] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.94 (6H, t), 1.19 (6H, t), 1.91 (4H, q), 2.52 (4H, q), 7.92 (1H, d), 8.01 (1H, d), 8.18 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.94 (1H, s)

[0312] $\text{MS}(m/e)$: 359

[0313] 반응 4. 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(51)의 합성

[0314] 실시예 2의 반응 2 조건으로 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(50)으로부터 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(51) (46.3 %)을 얻었다.

[0315] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$) : 0.95 (6H, t), 1.89 (6H, s), 1.91 (4H, q), 7.93 (1H, d), 8.00 (1H, d), 8.17 (1H, s), 8.55 (1H, s), 8.92 (1H, s), 10.96 (1H, s), 11.00 (1H, s)

[0316] $\text{MS}(m/e)$: 417

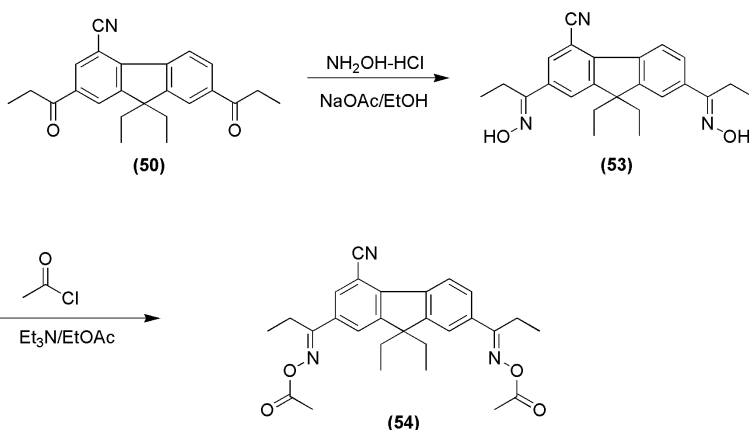
[0317] 반응 5. 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-아세틸 옥심)(52)의 합성

[0318] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(옥심)(51)과 염화아세틸을 반응하여 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1,2-프로판디온-2,2'-비스(O-아세틸 옥심)(52) (60.1 %)을 얻었다.

[0319] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; CDCl_3) : 0.95 (6H, t), 1.88 (6H, s), 1.90 (4H, q), 2.08 (6H, s), 7.92 (1H, d), 8.02 (1H, d), 8.17 (1H, s), 8.55 (1H, s), 8.92 (1H, s)

[0320] $\text{MS}(m/e)$: 501

[0321] (실시예 29) 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-프로판온-1,1'-비스(O-아세틸 옥심)(54)의 제조



[0322]

[0323] 반응 1. 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-프로판온-1,1'-비스(옥심)(53)의 합성의 합성

[0324] 실시예 1의 반응 3 조건으로 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-1-프로판온(50)으로부터 1,1'-(4-시아노-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스-프로판온-1,1'-비스(옥심)(53) (62.3 %)을 얻었다.

[0325] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$) : 0.96 (6H, t), 1.04 (6H, t), 1.92 (4H, q), 2.75 (4H, q), 8.02-8.08 (2H, m),

8.19 (1H, s), 8.58 (1H, s), 8.91 (1H, s), 11.01 (1H, s), 11.03 (2H, s)

[0326] MS(*m/e*):389

[0327] 반응 2. 1,1`-(4-시아노-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-프로판온-1,1`-비스(*O*-아세틸 옥심)(54)의 합성

[0328] 실시예 1의 반응 4 조건으로 1,1`-(4-시아노-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-프로판온-1,1`-비스(옥심)(53)과 염화아세틸을 반응하여 1,1`-(4-시아노-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-2,7-디일)비스-프로판온-1,1`-비스(*O*-아세틸 옥심)(54) (71.7 %)을 얻었다.

[0329] ¹H-NMR(δ ppm; CDCl₃) : 0.95 (6H, t), 1.05 (6H, t), 1.89 (6H, s), 2.08 (6H, s), 2.73 (4H, q), 8.02-8.08 (2H, m), 8.19 (1H, s), 8.58 (1H, s), 8.91 (1H, s)

[0330] MS(*m/e*):473

[0331] (바인더 수지 제조)

[0332] a) 바인더 수지 1의 제조

[0333] 500 mL 중합용기에 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate ; PGMEA) 200 mL과 AIBN(azobisisobutyronitrile) 1.5 g을 첨가한 후, 메타아크릴산, 글리시딜메타아크릴산, 메틸메타아크릴산 및 디시클로펜타닐아크릴산을 각각 20:20:40:20의 몰비로 아크릴 모노머의 고휘분을 40 중량%로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70℃에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 아크릴 중합체인 바인더 수지 1을 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 평균 분자량은 25,000, 분산도는 1.9로 확인되었다.

[0334] b) 바인더 수지 2의 제조

[0335] 500 mL 중합용기에 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 200 mL과 AIBN 1.0 g을 첨가한 후, 메타아크릴산, 스티렌, 메틸메타아크릴산 및 시클로헥실 메타아크릴산을 각각 40:20:20:20의 몰비로 아크릴 모노머의 고휘분을 40 중량%로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70℃에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 공중합체를 합성하였다. 이 반응기에 *N,N*-디메틸아닐린 0.3 g과 전체 단량체의 고휘분 100몰에 대하여 글리시딜메타아크릴산 20 몰비를 첨가한 후 100℃에서 10시간 동안 교반하여 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체인 바인더 수지 2를 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 평균 분자량은 20,000, 분산도는 2.0로 확인되었다.

[0336] c) 바인더 수지 3의 제조

[0337] 500 mL 중합용기에 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 200 mL과 AIBN 1.0 g을 첨가한 후, 글리시딜메타아크릴산, 스티렌, 메틸메타아크릴산 및 시클로헥실메타아크릴산을 각각 40:20:20:20의 몰비로 아크릴 모노머의 고휘분을 40 중량%로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70℃에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 공중합체를 합성하였다. 이 반응기에 *N,N*-디메틸아닐린 0.3 g과 전체 단량체의 고휘분 100몰에 대하여 아크릴산 20 몰비를 첨가한 후 100℃에서 10시간 동안 교반하여 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체인 바인더 수지 3을 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 평균 분자량은 18,000, 분산도는 1.8로 확인되었다.

[0338] (실시예 30 내지 45) 포토레지스트 조성물의 제조

[0339] 자외선 차단막과 교반기가 설치되어 있는 반응 혼합조에 하기 표 1에 기재된 성분과 함량에 따라 바인더 수지 1 내지 3; 광반응성 화합물; 본 발명에 따른 광중합 개시제; 및 첨가제로 FC-430(3M사의 레벨링제)을 순차적으로 첨가하고, 상온(23℃)에서 교반한 다음, 조성물이 총 100 중량%가 되도록 용매로 PGMEA(프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)를 가하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[0340]

(실시예 46) Black Matrix 포토레지스트 조성물의 제조

[0341]

하기 표 1에 기재된 바와 같이, 자외선 차단막과 교반기가 설치되어 있는 반응 혼합조에 바인더 수지 1을 20 중량%, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 10 중량%, 실시예 2를 0.5 중량%, 고흡분 25 중량%로 PGMEA에 분산된 카본블랙 50 중량% 및 FC-430(3M사의 레벨링제, 0.1중량%)을 순차적으로 첨가하고, 상온에서 교반한 다음, 조성물이 총 100 중량%가 되도록 용매로 PGMEA를 가하여 Black Matrix 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[0342]

상기 방법으로 제조된 Black Matrix 포토레지스트 조성물에 대한 평가는 또한 유리 기판 위에서 실시하였으며, 이의 감도, 잔막율, 패턴 안정성, 내화학성 및 연성 등의 성능을 측정하여 그 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0343]

(실시예 47) Red 포토레지스트 조성물의 제조

[0344]

하기 표 1에 기재된 바와 같이, 상기 실시예 46에서 카본블랙 대신에 고흡분 25 중량%의 Pigment Red 177(P.R. 177) 분산액을 50 중량%를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 Red 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

표 1

실시예	바인더 수지 (중량%)	광반응성 화합물 (중량%)	광중합 개시제 (중량%)	첨가제 (중량%)
30	1 (40)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (20)	실시예 1 (0.5)	FC-430 (0.1)
31	1 (40)	펜타에리스리톨트리아크릴산 (20)	실시예 2 (0.5)	FC-430 (0.1)
32	1 (40)	트리메틸올프로판트리아크릴산 (10) 에틸렌글리콜디아크릴산 (10)	실시예 5 (0.5)	FC-430 (0.1)
33	1 (40)	디펜타에리스리톨펜타아크릴산 (20)	실시예 7 (0.5)	FC-430 (0.1)
34	1 (40)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (20)	실시예 10 (0.5)	FC-430 (0.1)
35	1 (40)	펜타에리스리톨트리아크릴산 (20)	실시예 13 (0.5)	FC-430 (0.1)
36	1 (40)	트리메틸올프로판트리아크릴산 (10) 에틸렌글리콜디아크릴산 (10)	실시예 19 (0.5)	FC-430 (0.1)
37	1 (40)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (20)	실시예 22 (0.5)	FC-430 (0.1)
38	1 (40)	펜타에리스리톨트리아크릴산 (20)	실시예 25 (0.5)	FC-430 (0.1)
39	1 (40)	트리메틸올프로판트리아크릴산 (10) 에틸렌글리콜디아크릴산 (10)	실시예 2 (0.5)	FC-430 (0.1)
40	2 (40)	비스페놀-A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물 (20)	실시예 2 (0.5)	FC-430 (0.1)
41	2 (40)	트리메틸올프로판트리아크릴산 부가물 (20)	실시예 13 (0.5)	FC-430 (0.1)
42	3 (40)	펜타에리스리톨트리아크릴산 (20)	실시예 2 (0.5)	FC-430 (0.1)
43	3 (40)	펜타에리스리톨트리페타아크릴산 (20)	실시예 13 (0.5)	FC-430 (0.1)
44	1 (20) 2 (20)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (20)	실시예 19 (0.5)	FC-430 (0.1)
45	1 (20) 3 (20)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (20)	실시예 19 (0.5)	FC-430 (0.1)
46	1 (20)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (10)	실시예 2 (0.5)	FC-430 (0.1) 카본블랙 (50)
47	1 (20)	디펜타에리스리톨헥사아크릴산 (10)	실시예 2 (0.5)	FC-430 (0.1) P.R.177 (50)

[0345]

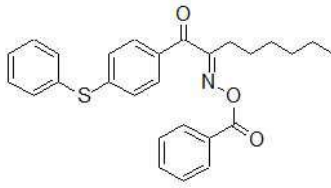
[0346]

[비교예 1] 포토레지스트 조성물의 제조

[0347]

광중합 개시제로 실시예 2 대신에 하기 화학식 B의 광중합 개시제를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 31과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[0348] [화학식 B]



[0349]

[0350] **[비교예 2] 포토레지스트 조성물의 제조**

[0351] 광중합 개시제로 실시예 2를 대신에 “3-(아세톡시이미노)-1-(6-니트로-9H-플루오렌-3-일)프로판-1-온”을 광중합 개시제로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 31과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[0352] <평가>

[0353] 상기 방법으로 제조된 상기 실시예 30 내지 47 및 비교예 1, 2에 따른 포토레지스트 조성물에 대한 평가는 유리 기판 위에서 실시하였으며, 포토레지스트 조성물의 감도, 잔막율, 패턴 안정성, 내화학적 및 연성 등의 성능을 측정하여 그 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0354] 1) 감도

[0355] 유리 기판 위에 각각의 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅하여 100 °C에서 1분 동안 핫플레이트에서 건조한 후 스텝 마스크를 이용하여 노광한 후 0.04 % KOH 수용액에서 현상하였다. 스텝 마스크 패턴이 초기 두께 대비 80 % 두께를 유지하는 노광량을 감도로 평가하였다.

[0356] 2) 잔막율

[0357] 각각의 포토레지스트 조성물을 기판위에 스핀 코터를 이용하여 도포한 후, 100 °C에서 1분간 프리베이크(prebake)하고, 365 nm에서 노광시킨 후, 230 °C에서 20분 동안 포스트베이크(postbake)를 실시하여 레지스트 막의 포스트베이크 전 후의 두께 비율(%)을 측정하였다.

[0358] 3) 패턴 안정성

[0359] 각각의 포토레지스트 조성물을 이용하여 패턴을 형성한 실리콘 웨이퍼를 홀(Hole) 패턴의 수직방향에서부터 절단하고, 패턴의 단면 방향에서 전자현미경으로 관찰하였다. 패턴 사이드 벽(side wall)이 기판에 대하여 55도 이상의 각도로 세워져 있고, 막이 감소되지 않은 것을 '양호'로 하고, 막의 감소가 인정된 것을 '막감(膜減)'으로 판정하였다.

[0360] 4) 내화학적

[0361] 각각의 포토레지스트 조성물을 기판 위에 스핀 코터를 이용하여 도포한 후, 프리베이크(prebake) 및 포스트베이크(postbake) 등의 공정을 거쳐 형성된 레지스트 막을 스트리퍼(Stripper) 용액에 40 °C에서 10분 동안 담근 후 레지스트 막의 투과율 및 두께의 변화가 있는지 살펴보았다. 투과율 및 두께의 변화가 2 % 이하인 경우 '양호'로 하고, 투과율 및 두께의 변화가 2% 이상이면 '불량'으로 판정하였다.

[0362] 5) 연성

[0363] 각각의 포토레지스트 조성물을 기판위에 스핀 코터를 도포한 후, 100 °C에서 1분 동안 프리베이크(prebake)하고, 포토레지스트의 감도로 노광시킨 후, KOH 수용액으로 현상하여 20 um x 20 um의 패턴을 형성하였다. 형성된 패턴을 230 °C에서 20분 동안 포스트베이크(postbake)를 실시하여 가교시키고, 이 패턴을 나노인텐터(Nano indenter)를 이용하여 연성을 측정하였다. 나노인텐터의 측정은 5g.f 로딩으로 총 변이량이 500 nm 이상이면 '양호', 500 nm 이하이면 '불량'으로 판정하였다.

표 2

실시예	감도 (mJ/cm ²)	잔막율 (%)	패턴안정성	내화학적성	연성
30	55	89	양호	양호	양호
31	45	92	양호	양호	양호
32	55	90	양호	양호	양호
33	55	91	양호	양호	양호
34	55	93	양호	양호	양호
35	50	92	양호	양호	양호
36	50	91	양호	양호	양호
37	55	90	양호	양호	양호
38	45	92	양호	양호	양호
39	45	93	양호	양호	양호
40	55	90	양호	양호	양호
41	50	91	양호	양호	양호
42	45	92	양호	양호	양호
43	50	90	양호	양호	양호
44	50	91	양호	양호	양호
45	50	91	양호	양호	양호
46	60	90	양호	양호	양호
47	60	91	양호	양호	양호
비교예 1	200	87	막감	불량	양호
비교예 2	250	80	막감	불량	불량

[0364]

[0365]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 플루오렌일 옥심 에스테르 화합물을 포토레지스트 조성물의 광중합 개시제로 사용할 경우, 소량을 사용하여도 비교예에 비해 감도가 월등히 우수하며, 잔막율, 패턴안정성, 내화학적성 및 연성 등의 물성 또한 뛰어나 TFT-LCD 제조 공정 중의 노광 및 포스트베이킹 공정 등에서 광중합 개시제로부터 발생하는 아웃개싱을 최소화할 수 있어 오염을 줄일 수 있고 이로 인해 발생할 수 있는 불량을 최소화할 수 있어 고품질의 박막을 제공할 수 있다.