

벤질술폰닐 흡광단에 결합된 2-니트로벤질계의 광화학에 관한 연구

김희종·장순기·주동준[†]

경희대학교 화학과
(1998년 8월 14일 접수, 1998년 11월 2일 채택)

Photochemistry of *o*-Nitrobenzyl System Coupled with a Benzylsulfonyl Chromophore

Hee Jong Kim, Sun Ki Chang, and Dong Joon Choo[†]

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea
(Received August 14, 1998; accepted November 2, 1998)

요약: 개별적인 반응성이 알려진 니트로기와 벤질술폰닐기가 벤젠 고리 위에서 서로 인접하여 위치할 때 광반응성에 미치는 상호 작용에 대해서 연구하고자 하였다. 니트로기를 포함하는 술폰닐 에스테르(cyclohexyl 및 phenyl 2-nitro-*o*-toluenesulfonate)와 술폰닐아미드(시클로헥실, 페닐, 벤질, 및 피페리딜 2-nitro-*o*-toluenesulfonamide)의 용액 중 광반응 생성물로부터 벤질술폰닐기와 그 *ortho* 위치에 존재하는 니트로기가 광반응시 서로 상승작용을 하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 용액상의 광반응은 이어 필름 상에서의 광반응으로 확인 및 응용되었다. 즉, 두 가지의 2-nitro-*o*-toluenesulfonamide를 포함한 poly(methacrylonitrile)(PMAN) 박막을 NaCl 판 위에 입히고 여기에 254 nm 자외선을 쬐이면서 관찰된 필름의 IR 스펙트럼의 변화로부터도 용액상의 광반응을 일부 확인하였으며 정량실험도 실시하였다. 또한, 본 용액실험의 결과인 광화학적 아민 발생은 poly(glycidyl methacrylate)를 이용한 상 발생 실험에 응용되어 성공적으로 광화학적 에폭시 가교를 수행할 수 있었다.

Abstract: The photochemistry of the derivatives of *o*-nitrobenzylcarboxyl esters or benzylsulfonyl derivatives has been well studied separately. But little attempt has been made to combine the fruits from these two studies. Being photochemically active, benzylsulfonyl and nitro groups should influence the reactivity of each other's, especially when the excited states are fully mixed due to the proximity of their location. The questions which should be clearly answered are; what kind of effect will be exerted to the other group, and whether these two functional groups are coupled in the course of the reaction. To answer the questions raised above, we have synthesized two sulfonyl esters and four amides from the newly available starting material, 2-nitro-*o*-toluenesulfonyl chloride. The products identified from the exploratory solution photochemistry were cyclohexanol, phenol, cyclohexylamine, and sulfur dioxide. The results are not much different from the products originally anticipated. It has been temporarily concluded that there is little interaction between the benzyl sulfonyl group and *ortho*-nitro chromophore. The fact that a base (an amine) has been photochemically generated in solution photochemistry was further confirmed by and utilized in the solid phase quantitative photochemistry done on the film, so as to carry out the photochemical epoxide cure.

Key words: *o*-Nitrobenzylsulfonyl Photochemistry, SO₂ Photoextrusion, Photochemical Epoxide Cure

1. 서 론

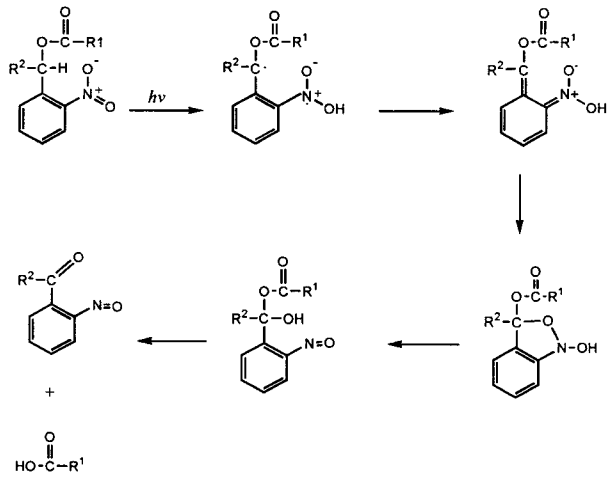
이미 오래 전부터 시작된 *o*-nitrobenzyl 기의 광화학에 대한 연구는 최근에 이르러 이 흡광단의 새로운 응용분야가 알려짐에 따라 또 다시 흥미가 집중되고 있고 따라서 이 분야의 연구에 대한 관심도 늘어나고 있다[1]. 특히 유기합성에서 일반적으로 사용되는 많은 보호기와는 달리 *o*-nitrobenzyl 기는 아주 온화한 조건 즉, 중성 및 실온의 조건에서 자외선을 조사하여 손쉽게 탈보호되는 장점을 가지고 있는 것이다. *o*-Nitrobenzyl 유도체들의 광화학은 실제 산업에도 응용되어 결과기에 *o*-nitrobenzyl 기를 포함하는 고분자 사슬을 포함하는 중합물은 고집적 반도체에 미세 전자회로를 그리는 데 사용되는 positive photoresist의 기본이 되고 있다. 이 경우 *o*-nitrobenzyl 카르복시 에스테르 결사슬은 자외선에 의하여 카르복시기로 변환되므로 수용액을 이용한 현상이 가능해진다[2]. 근래에 연구되기 시작한 *o*-nitrobenzyl 화학의 또다른 분야는

o-nitrobenzyl 기를 포함하는 carbamate로부터 광화학적으로 염기를 생산하여 이를 중합물의 성질 변화 또는 가교에 사용한다는 것이다[3]. 이상과 같은 성질을 가지는 *o*-치환 *o*-nitrobenzyl 카르복시 에스테르는 자외선의 조사를 받으면 아래 Scheme 1에 보여진 바와 같은 전위를 일으킨다고 알려져 있다[4,5].

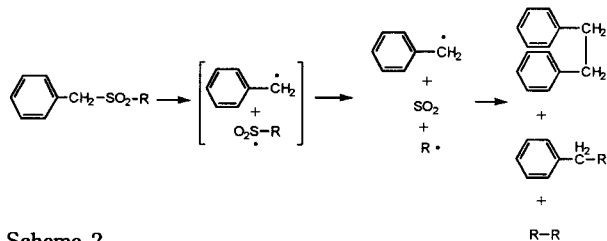
한편 *ortho*-위치에 니트로기를 가지지 않는 벤질술폰닐 화합물에 대한 광화학도 널리 알려져 있다[1,6]. 즉, 벤질술폰닐 화합물은 자외선의 조사를 받으면 대개의 경우 아래 그림에 나타난 바와 같이 라디칼 경로를 통하여 이산화황을 추출하면서 생성된 라디칼의 결합에 의한 생성물을 만들어 낸다 (Scheme 2). 이 화학은 cyclophane 류를 포함한 많은 고리 화합물과 특히 고리 스트레인을 가지는 작은 고리 화합물을 합성하는데 널리 사용되었으며 광추출 반응(photoextrusion reaction) 분야에서도 SO₂ 추출에 대한 연구가 진행되어 왔다[7].

이상 살펴본 사항들을 요약한다면 카르복시 유도체의 경우 *o*-nitrobenzyl 기의 광화학은 히드록시기 또는 아미노기를 광화학적으로 보호-탈보호하는데 매우 유용하게 이용될 수 있는 반면 술폰닐 유도체의 경우에는 *ortho*-위치에 니트로기가 없는 벤질술폰

[†] 주 저자 (e-mail: djchoo@nms.kyunghee.ac.kr)



Scheme 1.



Scheme 2.

닐 유도체가 광화학적으로 매우 활성이 있으며 보호기로 사용되는 사실이다[8]. 그러나 광화학적으로 활성이 큰 니트로기가 *ortho*-위치에 도입된 *o*-nitrobenzyl sulfonil 유도체의 광화학에 대해서는 지금까지 깊이있는 연구가 진행되어있지 아니하였다[9]. 따라서, 본 논문에서는 *ortho*-위치에 니트로기를 가지고 있는 다양한 benzylsulfonil 유도체를 합성하여 수행한 광화학 연구 및 그 반응의 응용성에 대한 결과를 보고하고자 한다.

본 연구의 목적은 두 가지 부분으로 나눌 수 있다. 즉, *o*-nitrobenzylsulfonil기로부터 예상되는 SO₂의 이탈이 다른 일반적인 sulfone에서 일어났던 것처럼 약한 C-S결합의 균등 분리로부터 일어나 라디칼 경로를 통하여 일어날 것인지, 아니면 니트로기의 들뜸이 곧바로 광화학을 일으키게 하는지를 연구하는 것이 첫째, 목적이었다. 둘째로, 본 연구의 결과를 이용하여 광화학적으로 염기를 발생시키는 반응을 개발하고 이를 이용하여 광화학적 예폭시 가교에 응용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험일반

합성된 물질을 분석, 확인에 사용된 기기들은 다음과 같다. IR 스펙트럼을 얻기 위해서는 JASCO IR Report-100을, NMR 스펙트럼은 Bruker AC 100, UV 스펙트럼은 Milton Roy 1201과 Hewlett Packard 8452A Photo-diode Array 분광광도계를 각각 사용하여 얻었다. 반응물의 분석을 위해서 사용한 GC는 TCD 검출기와 FID 검출기를 포함하고 있는 Hewlett Packard 5890 series II이었다. 광반응에 사용한 광반응기는 The Southern New England Ultraviolet Company의 Rayonet 광반응기이었고 각 파장별로 254 nm, 300 nm, 350 nm 각각의 15 W 램프를 16개를 사용하였다. 또한 Ace Glass Company의 Hanovia 광반응기, 450 W 중압 수은램프를 사용하였고, 파장 선택을 위해 파이렉스 자켓 또는 석영 자켓과 석영

immersion well 안에 Vycor 필터를 부착하여 사용하였다. GC 컬럼은 Supelco사의 SE-30 wide bore 30 m 컬럼과 HP사의 HP-1 10 m wide bore 컬럼을 사용하였다. 녹는점 측정에는 Fisher-Johns 사의 녹는점 측정기를 사용하였으며 광분해 후 생성되는 화합물의 분리에는 실험에는 Harrison Research사의 Model 7924T Chromatotron을 사용하였다.

출발 물질로 사용한 2-nitro-*o*-toluenesulfonyl chloride는 Aldrich 사 제품을 정제하지 않고 사용하였으나 반응에 사용한 용매들은 모두 정제하여 사용했다.

2.2. 합성

2.2.1. *o*-Nitrotoluenesulfonate ester의 합성

(1) Cyclohexyl 2-nitro-*o*-toluenesulfonate의 합성

용량이 100 mL인 삼구 둥근 바닥 플라스크에 15 mL의 CHCl₃와 시클로헥산을 0.63 mL(0.63 g, 6 mmole), 피리딘 0.8 mL(0.79 g, 10 mmole)을 넣고 상온에서 CHCl₃ 25 mL에 2-nitro-*o*-toluenesulfonyl chloride 1.2 g(5 mmole)을 녹여서 상온에서 저으면서 천천히 가한후 7~8시간 동안 환류하였다. 반응의 진행을 TLC로 확인하고 반응이 완결되면 포화 NH₄Cl과 과량의 물로 유기층을 세척하여 피리딘과 피리딘염을 제거하였다. 무수 CaCl₂로 유기층에 포함된 수분을 제거하고 거른 용액으로부터 반응 용매인 CHCl₃를 증발시킨 후, 진공 펌프를 이용하여 50 °C 물중탕에서 남아 있는 피리딘을 제거한 다음 얻은 고체 생성물을 *n*-헵탄으로 재결정하여 cyclohexyl 2-nitro-*o*-toluenesulfonate 1.063 g (3.54 mmole, 71%)을 얻었다. mp 77~79 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.2~2.0 (m, 11H), 5.0 (s, 2H), 7~8 (m, 4H); IR (KBr) 3000 (aromatic =CH) 2950 (aliphatic CH), 1600 (aromatic C=C), 1520 (N=O), 1350 (SO₃) cm⁻¹; UV(MeOH) λ_{max}(ε) 254 nm (4700 M⁻¹cm⁻¹).

(2) Phenyl 2-nitro-*o*-toluenesulfonate의 합성

위 Cyclohexyl 2-nitro-*o*-toluenesulfonate의 합성과 유사한 방법을 사용하여 페놀 0.57 ml (0.62 g, 6.5 mmole)과 2-nitro-*o*-toluenesulfonyl chloride 1.118 g (5 mmole)을 출발물질로 하여 생성물을 얻었으며 이를 이소프로필에테르로 재결정하여 phenyl 2-nitro-*o*-toluenesulfonate 1.162 g (3.95 mmole, 79%)을 얻었다. mp 59~61 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 5.1 (s, 2H), 7.0~7.5 (m, 5H), 7.5~8.2 (m, 4H); IR (KBr) 3000 (aromatic C=H), 1580 (aromatic C=C), 1518 (N=O), 1350 (SO₃) cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{max}(ε) 253 nm (4700 M⁻¹cm⁻¹).

2.2.2. *o*-Nitrotoluenesulfonamide의 합성

(1) Cyclohexyl *o*-Nitrotoluenesulfonamide(C-SA)의 합성

용량이 100 mL인 삼구 둥근 바닥 플라스크에 20 mL의 에테르와 시클로헥실아민 0.50 mL (0.45 g, 4.5 mmole)를 넣고 상온에서 저으면서 30 mL 에테르에 2-nitro-*o*-toluenesulfonyl chloride 0.47g (2.0 mmole)을 녹인 용액을 천천히 넣어준다. 약 7 시간 동안 상온에서 반응시킨 후 생성된 시클로헥실아민 염산염을 걸러내고 물로 유기층을 씻어 주고 무수 MgSO₄로 유기층을 건조시킨 다음 용매를 진공 중에서 제거하여 고체 생성물을 얻었다. *n*-헵탄에서 재결정하여 86%의 수율로 cyclohexyl *o*-nitrotoluenesulfonamide 0.51 g (1.7 mmol)을 얻었다. mp 98~99 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.19~2.93 (m, 10H), 3.19 (s, 1H), 4.28~4.35(d, 1H), 4.83(s, 2H), 7.26~8.06(m, 4H); IR (KBr) 3250 (N-H), 3000 (aromatic =CH), 2950 (Aliphatic CH), 1600 (aromatic C=C), 1520 (N=O), 1320, 1120 (SO₃) cm⁻¹; UV(MeOH) λ_{max}(ε) 253 nm (5900 M⁻¹cm⁻¹).

(2) Phenyl *o*-Nitrotoluenesulfonamide (Ph-SA)의 합성

위 cyclohexyl 2-nitro- α -toluenesulfonamide의 합성과 유사한 방법을 사용하여 아닐린 0.41 mL (0.419 g, 4.50 mmole)과 2-nitro- α -toluenesulfonyl chloride 0.500 g (2.12 mmole)을 출발물질로 하여 생성물을 얻었으며 이를 보편적인 후처리후 *n*-헵탄/벤젠에서 재결정하여 phenyl 2-nitro- α -toluenesulfonamide 0.550 g (1.88 mmole, 89%)을 얻었다. mp 128~129 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 4.95 (s, 2H), 6.53 (s, 1H), 7.09~8.08 (m, 9H); IR(KBr) 3220 (N-H), 3000 (aromatic C=H), 1600 (aromatic C=C), 1520, 1350 (N=O), 1340, 1120 (SO_2) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} (ϵ) 266 nm (5100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

(3) Benzyl *o*-Nitro-toluenesulfonamide(B-SA)의 합성

위 cyclohexyl 2-nitro- α -toluenesulfonamide의 합성과 유사한 방법을 사용하여 벤질아민 0.49 mL (0.482 g, 4.50 mmole)과 2-nitro- α -toluenesulfonyl chloride 0.500 g (2.12 mmole)을 출발물질로 하여 생성물을 얻었으며 이를 보편적인 후처리 후 *n*-헵탄/벤젠에서 재결정하여 benzyl 2-nitro- α -toluenesulfonamide 0.590 g (1.92 mmole, 90%)을 얻었다. mp 108~109 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 4.14~4.20 (d, 2H), 4.42~4.60(t, 1H), 4.79 (s, 2H), 7.31~8.08 (m, 9H); IR(KBr) 3400 (N-H), 3000 (aromatic C=H), 1600 (aromatic C=C), 1520, 1350 (N=O), 1340, 1120 (SO_2) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} (ϵ) 260 nm (5520 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

(4) Piperidyl *o*-Nitro-toluenesulfonamide(P-SA)의 합성

위 cyclohexyl 2-nitro- α -toluenesulfonamide의 합성과 유사한 방법을 사용하여 피페리딘 8.07 g (94 mmole)과 2-nitro- α -toluenesulfonyl chloride 2.23 g (9.47 mmole)을 출발물질로 하여 생성물을 얻었으며 이를 보편적인 방법으로 후처리하고 *n*-헵탄에서 재결정하여 piperidyl 2-nitro- α -toluenesulfonamide 1.03 g (3.60 mmole, 38%)을 얻었다. mp 135~137 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.56~1.63 (m, 6H), 3.12~3.14 (bd d, 4H), 4.71 (s, 2H), 7.51~7.67 (m, 3H), 8.02 (d, 2H); IR (KBr) 3000 (aromatic C=H), 1600 (aromatic C=C), 1534 ($-\text{NO}_2$), 1354-1325 (SO_2) cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} (ϵ) 256 nm (4800 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 300 nm (1900 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2.3. 광화학 반응

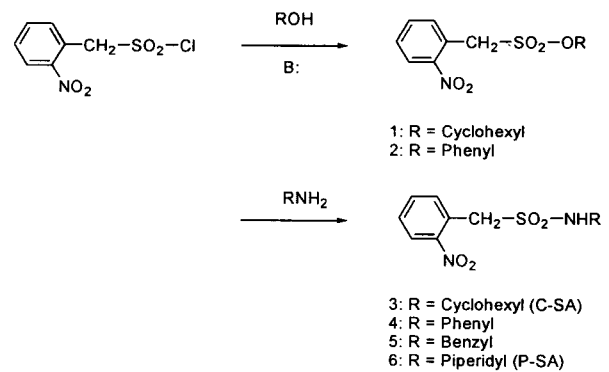
2.3.1. 2-Nitro- α -toluenesulfonate ester의 용액 중 광반응

합성된 cyclohexyl 2-nitro- α -toluenesulfonate 40.0 mg을 25 mL의 디에틸에테르 또는 메탄올에 녹여 5.35×10^{-3} M 용액을 만들고 이를 석영 시험관에 옮긴 다음 질소 하에서 30분간 산소를 제거시켰다. 이 용액을 Rayonet 광반응기에 넣고 16개의 254 nm 램프로 광반응을 시키며 GC를 이용하여 반응의 진행 정도를 분석하였다. Hanovia 램프를 이용한 광반응을 위하여는 500 mg의 화합물을 320 mL의 메탄올에 녹여 5.22×10^{-3} M 용액을 만들어 반응을 수행하였다.

반응 후 생성물의 확인을 위하여는 용매를 진공 중에서 증발시키고 관크로마토그래피와 Chromatotron을 이용한 회전 TLC 후 얻어진 생성물의 혼합물을 GC 및 GC/MS를 사용하여 분석하였다. 또다른 에스테르인 phenyl 2-nitro- α -toluenesulfonate의 광반응도 이와 유사하게 진행하였다.

2.3.2. 2-Nitro- α -toluenesulfonamide의 용액 중 광반응

적절한 농도를 가지는 슬폰아미드의 메탄올과 에테르 용액을 만들어 30분간 질소로 산소제거한 후 각각 정량적인 실험을 위하여는 Rayonet 광반응기 (15 W \times 16), 그리고 정성적 및 생성물 확인



Scheme 3.

실험을 위하여는 Hanovia 광반응기를 사용하여 광분해하였다. 광화학 반응의 진행은 GC로 확인하였으며 이때 decaline을 내부 표준물질로 사용하였다.

2.3.3. 2-Nitro- α -toluenesulfonamide의 필름 상에서의 광반응

니트로메탄을 용매로 하여 6.8 질량%의 poly(methacrylonitrile) (PMAN)를 포함하는 고분자용액을 만들고 여기에 PMAN에 대하여 17 mol %의 C-SA와 P-SA를 녹였다. 이 용액을 IR 측정용 NaCl 판에 스펀코트하여 만들었다. 이어서 필름을 90 °C에서 30분간 건조시킨후 다시 진공 실온에서 10시간 건조시키니 두께가 약 1.0 μ 이 되었다. 이 필름에 254 nm의 자외선을 조사해 가면서 일정량의 조사량 간격으로 IR 스펙트럼을 측정하였다.

2.3.4. 2-nitro- α -toluenesulfonamide의 광반응: 아민을 이용한 에폭시 가교 실험

에폭시 고분자에 대한 농도가 10.0 mole %가 되도록 농도를 조절된 C-SA와 P-SA를 광염기인 아민의 발생체(photo-base generator; PBG)로서, 그리고 poly(glycidyl methacrylate-ethyl acrylate) 공중합체를 에폭시 폴리머로 사용한 계를 만들어 실리콘 판 위에 두께가 1~2 μ 되도록 필름을 스펀코트하고 이 필름을 110 °C에서 2분 동안 사전 가열한 다음 여기에 총 600 mJ/cm^2 까지의 자외선을 조사하였다. 이어서 150 °C에서 3분간 사후 가열하고 적절한 용매를 사용하여 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성

본 연구의 대상으로 선정된 화합물의 합성은 위 Scheme 3의 방법을 통하여 수행하였다.

어느 경우에도 예상치 못했던 문제점이 진행되었으며 piperidyl sulfonamide의 경우를 제외하면 모든 생성물을 정제 후 70% 이상의 수율로 얻었다.

화합물의 구조는 NMR, IR, UV 등 각종 분광학적 방법으로 확인하였다. 얻어진 여섯 개의 화합물 중 두 개의 슬폰아미드에 대하여 열중량분석(TGA)을 실시한 결과 cyclohexyl *o*-nitrotoluene sulfonamide(C-SA)의 경우 235 °C까지는 안정하나 이 온도 이상에서는 53%의 질량을 잃어버리는 열분해가 일어났으며, piperidyl *o*-nitrotoluene sulfonamide(P-SA)의 경우에는 225 °C 이상의 온도에서 질량의 46%를 잃어버리는 열분해를 일으킨다는 사실이 확인되었다. 아래 주어진 Figure 1의 C-SA와 P-SA의 구조식을 살펴보면 SO_2 를 포함한 오른쪽 부분의 분자량이 각각 전체 분자량의 54%와 52%인 것으로 미루어 보아 이 온도 부근에서 SO_2 의 열추

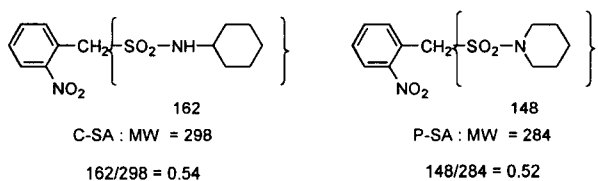


Figure 1. Interpretation of TGA of C-SA and P-SA.

출반용 (thermal extrusion)이 일어났음을 알 수 있었다.

3.2. 용액 중에서의 광반응: Exploratory Photochemistry

3.2.1. 2-Nitro- α -toluenesulfonate ester 의 용액 중 광반응

자외선 흡수 스펙트럼을 살펴보면 합성한 화합물 모두는 λ_{max} 를 254 nm 부근에 가지고 있었으며 ϵ 값은 5×10^3 이었다. 슬폰산에스테르의 광분해 반응시 이를 GC로 분석한 결과 시클로헥실 에스테르는 Rayonet 반응기에서 16시간 반응 후 Pseudo-photostationary state에 이르렀으며 혼합물의 조성은 출발물질인 에스테르 55 mol %, 그리고 시클로헥산을 45 mol %이었다. 이 pseudo-photostationary state는 아마도 광반응 생성물중의 하나인 nitrosobenzaldehyde가 들어오는 자외선을 흡수하여 차단함으로써 일어나는 현상으로 해석할 수 있었다. 광반응 후 얻어낸 반응 혼합물에서 용매를 제거하고 여기에 물을 넣어 추출한 용액의 pH는 1.5로서 대단히 강한 산성을 보여주었다. 또한 여기에 BaCl₂ 용액을 넣어 얻은 흰 침전을 건조한 후, IR 스펙트럼을 측정하여 BaSO₄ 표준 물질의 IR 스펙트럼과 비교한 결과 우리가 연구한 ortho-위치에 니트로기가 위치한 시클로헥실 에스테르로부터도 광반응의 결과 SO₂가 발생된다는 것을 알 수 있었다.

3.2.2. 2-Nitro- α -toluenesulfonamide의 용액 중 광반응

합성한 o-nitrobenzylsulfonyl 유도체를 파장의 변화와 광량에 따른 광 반응의 영향을 살펴보기 위하여 광량이 적고 한정된 파장(254 nm, 300 nm, 350 nm)을 갖고 있는 Rayonet 광반응기(15 W \times 16)와 광량이 크고 전 자외선 영역의 빛을 내는 450 W 중압수은램프에 필터(Vycor, Pyrex)를 갖춘 Hanovia 광반응기를 사용하여 실험 하였다. 광반응의 진행에 따라 분석한 GC/MS 자료에서는 C-SA 및 P-SA로부터 각각 시클로헥실아민과 피페리딘의 분자량을 가지는 흡수봉우리를 확인하였다. 또한 내부 표준물질로 decalin을 첨가하여 자외선 조사시간에 따른 정량도 시행하였다.

3.2.3. 2-Nitro- α -toluenesulfonate ester와 2-nitro- α -toluenesulfonamide의 용액중에서의 반응성 비교

이와 같은 실험의 결과 o-nitrobenzylsulfonamide는 o-nitrobenzylsulfonate ester와 달리 본 실험에서 사용한 세 파장(254, 300, 및 350 nm) 모두에서 광반응이 효율적으로 진행되지 않았으나 350 nm에서는 amine을 발견할 수 있었다. 이 경우 조사 시간이 길어지더라도 생성되는 아민의 양에서는 변화가 없는 반면 새로운 물질의 출현을 볼 수 있었다.

Benzylsulfonyl 계의 광화학 반응에서는 용매의 수소 제공 능력이 클수록 반응이 잘 진행된다고 보고 되었었다[10]. 이와 같은 용매의 효과를 알아보기 위하여 o-nitrobenzylsulfonamide 및 o-nitrobenzylsulfonate ester의 메탄올과 에테르 용액을 254 nm 자외선으로 조사한 결과 극성이 작은 에테르에서의 반응 속도가 메탄올 중에서 그것보다 크게 느려지는 것이 발견되었다. 따라서 2-nitro- α -toluenesulfonate ester와 2-nitro- α -toluenesulfonamide의 용액 중에서의 광반응도 역시 o-nitrobenzyl carboxylic ester나 carbamate

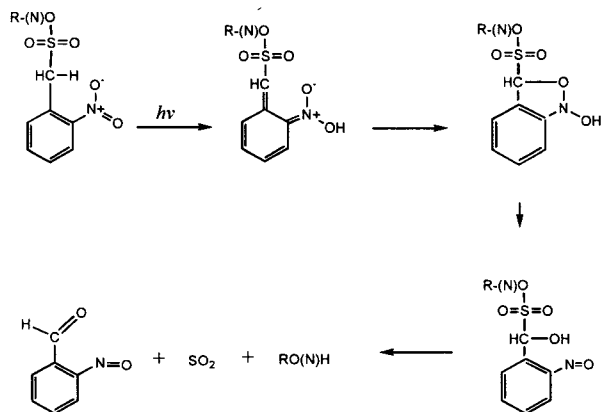


Figure 2. Proposed photolysis mechanism of 2-nitro- α -toluenesulfonate ester and 2-nitro- α -toluenesulfonamide.

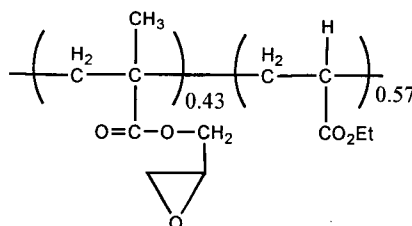
와 유사한 경로를 통하여 진행되는 것으로 추정할 수 있으며 본 연구의 결과로부터 제안할 수 있는 메카니즘을 그림으로 표시하면 Figure 2와 같다.

3.3. 고체 박막 중 아민의 발생

용액중 광반응에서 얻어진 결과, 즉, 2-nitro- α -toluenesulfonamide가 자외선의 조사에 의하여 아민을 생성해 낸다는 사실은 고체 폴리머 박막에서 행한 실험에서 IR 분광학적으로 다시 확인 되었다. 즉, P-SA 또는 C-SA를 포함하는 polymethacrylonitrile (PMAN)을 NaCl 판 위에 스프린코트하여 박막을 만들고 이를 254 nm로 조사하였을 때 각기 피페리딘과 시클로헥실아민이 생성된 사실을 IR 스펙트럼으로 확인하였다. P-SA를 포함하는 PMAN의 NaCl 판 필름 시료에 3000 mJ/cm²의 자외선을 조사한 다음 IR 스펙트럼을 측정하니 3456~3173 (N-H), 1690~1665 (Ar-C=O), 및 1615 (N=O) cm⁻¹에서 흡수띠가 나타났다. C-SA를 사용한 실험에서도 유사한 결과가 나타났다. 또한 NO₂의 비대칭 신축진동에 의해 나타나는 1534 cm⁻¹ 흡수띠가 거의 영으로 감소하였으며 이와 동시에 SO₂의 비대칭 신축진동에 의해 나타난다고 알려진 1354 cm⁻¹ 흡수띠의 세기도 크게 감소함을 알 수 있었다. 동일 자외선 조사 조건 하에서 PMAN은 안정하여 IR 스펙트럼에 아무런 변화가 없었다. 이상의 결과로부터 PMAN 필름 중에서도 P-SA 나 C-SA가 용액 중에서의 마찬가지로 벤즈알데히드와 시클로헥실아민 또는 피페리딘을 광반응 생성물로 만들어 낸다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.4. Polymer film에서 상의 형성

아래에 그 조성이 주어진 poly(glycidyl methacrylate-ethyl acrylate) 공중합물 내에서 254 nm 자외선에 의하여 C-SA 및 P-SA로부터 만들어진 아민을 박막 처리된 에폭시의 가교에 이용하려고 시도한 실험은 성공적이었다. 즉 실리콘 판위의 박막에 표준 패턴의 mask를 씌우고 조사량을 변화시켜 주어 가면서 자외선



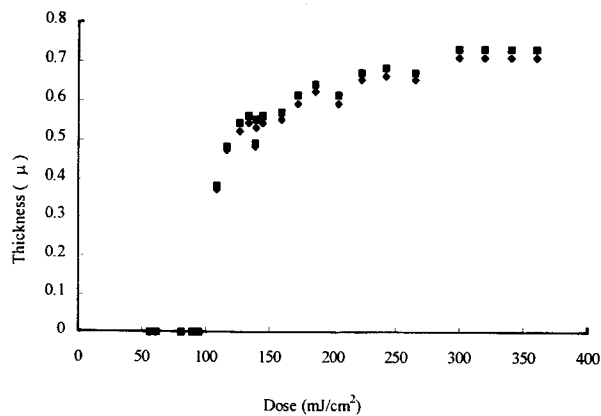


Figure 3. Dose-thickness curve of poly(glycidyl methacrylate-ethyl acrylate) film containing C-SA.

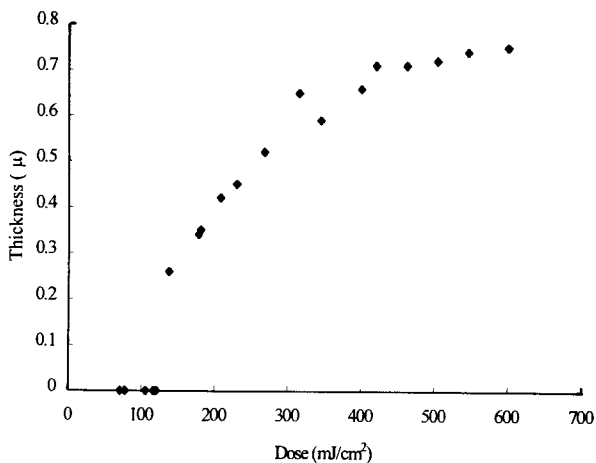


Figure 4. Dose-thickness curve of poly(glycidyl methacrylate-ethyl acrylate) film containing P-SA.

을 조사하고 후 가열 후 용매로 비 노광 부분을 제거하였다. 용매 선정에 위하여 톨루엔, CHCl_3 , 메틸에틸케톤(MEK), 이소프로필알코올(IPA), 아니솔 등과 이를 섞어서 만든 몇 가지 혼합 용매를 시도하였으며 이 중에서 MEK:EtOH = 2:1 혼합 용매가 가장 적절한 것으로 판명되어 이 용매 계를 사용하였다. C-SA와 P-SA 모두 자외선의 조사량이 100 mJ/cm^2 부근에서 에폭시 가교를 일으키기 시작하여 조사된 부분은 용매에 녹지 않기 시작하였다. 또 아래에 제시한 조사량-박막두께(dose-thickness) 곡선(Figure 3 및

Figure 4)으로부터 곡선의 개략적인 변곡점을 찾아 그의 가로축 값을 읽어 이 박막 계의 자외선 노광에 대한 감도는 C-SA의 경우 300 mJ/cm^2 , 그리고 P-SA의 경우에는 350 mJ/cm^2 인 것으로 판정하였다.

4. 결 론

크게 두 가지 부분으로 나눌 수 있는 본 연구에서, 첫째 유기 광화학의 메카니즘 연구의 측면을 살펴본다면 도입된 *ortho*-nitro 흡광단이 인접한 술포닐 기의 존재 여부에 관계없이 광에너지를 흡수하여 벤질 위치 탄소의 내부 산화를 일으키면서 자신은 니트로 소기로 환원되는 것으로 밝혀졌다. 이와 동시에 니트로 흡광단이 흡수한 에너지를 C-S 결합의 균등분리와 니트로-니트로소 환원이라는 두 과정에 나누어 사용하는 것으로 추정된다. 또한 위 결과를 응용하여 광화학적으로 염기를 발생시키는 반응을 개발하여 이를 광화학적 에폭시 화합물 기교에 적용하였다. 본 연구의 결과는 새로운 포지티브 또는 네가티브 포토레지스트 용 고분자 물질의 개발에 응용할 수 있는 가능성을 열어줄 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 1997년도 핵심전문과제(과제번호 : 971-0302-007-1) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Pillai, V. N, *Photochem.*, **9**, 225(1989).
- Volkson, W., Pascal, T., Labadie, J. W., and Sanchez, M. I. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **66**, 235(1992).
- McKean, D. R., Wallraff, G. M., Volkson, W., Hacker, N. P., Sanchez, M. I., and Labadie, J. W., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **66**, 239(1992).
- Schupp, H., Wong, W. K., and Schnabel, W. *J. Photochem.*, **36**, 85(1987).
- Carpenter, B. K., Hess, G. P. *J. Org. Chem.*, **58**, 4599(1993).
- Yamaoka, T., Adachi, H., Matsumoto, K., Watanabe, H., and Shirotsaki, T., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1709(1989).
- Hamada, T., Nishida, A., Yonemitsu, O., *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4241(1989).
- Pincock, J. A., Jurgens, A. *Tetrahedron Lett.*, 1029(1979).
- Aldrichimica Acta*, **24**, 84(1991).
- Epling, G. A., Walker, M. E. *Tetrahedron Lett.*, 3843(1982).