

Ester Linkage를 함유한 Bismaleimide의 합성과 감광특성

김 상 민* · 김 태 호

성균관대학교 고분자공학과, *신성전문대학 공업화학과
(1995년 10월 31일 접수, 1997년 3월 10일 채택)

Synthesis and Photocharacteristics of Bismaleimide Containing Ester Linkage

Sang-Min Kim* and Tae-Ho Kim

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

*Dept. of Chemical Technology, Sin Sung Junior College, Dangjin-gun 343-860, Korea

(Received October 31, 1995, Accepted March 10, 1997)

요 약 : N-(p-carboxyphenyl)maleimide의 염소화물을 N-(p-hydroxyphenyl)maleimide와 반응시켜 중심에 에스테르 결합을 가지고 있는 bismaleimide(BISMI)를 합성하였다. 합성된 BISMI의 감광특성을 확인한 결과 사용된 benzil dimethyl ketal 광개시제의 농도와 자외선 조사량을 증가시키기에 따라 BISMI의 점도가 증가하는 경향을 보였다. 또한 BISMI의 잔막수율의 변화와 화상형성능력 및 최소선폭을 검토하였다.

Abstract : Bismaleimides(BISMI) containing ester linkages were prepared by the chlorinated N-(p-carboxyphenyl)maleimide and N-(p-hydroxyphenyl)maleimide. The photosensitive properties of BISMI were investigated via changes of the irradiation time. Benzil dimethyl ketal was used as a photoinitiator. The effect of photoinitiator onto BISMI increase in average as increasing photoinitiator concentration and irradiation time. The yield of residual film and image pattern and resolution also measured and discussed.

1. 서 론

광변성기능을 가지고 있는 포토레지스트는 전자부품이나 기타의 공업분야에서 많이 응용이 되고 있다. 그 중에 내열성 포토레지스트는 공정상 가열경화가 불가능한 제품, 또는 반도체소자의 미세가공이나 PCB회로기판의 레지스트로 응용되는 물질이다. 특히 회로 가공공정 중에 에칭 공정(플라즈마 에칭)에서 요구되는 내열성에 적합한 감광성고분자소재로 폴리이미드의 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 그러나 기존에 발표된 감광성 폴리이미드는 축합형으로 내열성은 높지만 감도 및 해상력 등에 문제가 있는 것으로 드러나고 있다. 기존에 상용화된 제품들은 거의가 축합형의 폴리이미드이다[2-6]. 축합형은 폴리이미드 전구체인 폴리아민산의 관

능기에 포지형 또는 네가형의 감광기를 도입하고 실리콘판 위에 도포하고 건조시킨 후 자외선을 조사하고 현상하면 화상이 형성된다. 형성된 폴리아민산 화상막을 폴리이미드 구조로 만들기 위하여는 고온으로 가열해야 한다. 이러한 고온에서의 경화는 폴리아민산에 붙어있는 감광기를 이미드의 구조로 변화시키는 공정이지만 이는 고온에 의한 막의 수축 등 화상막의 손상과 감광기의 완전한 변환 등의 어려운 문제점이 있으며 또한 높은 해상력이 불가능하다[7].

따라서 본 논문에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해 고온의 후경화 공정이 불필요한 부가형의 bismaleimide(BISMI)를 합성하고 광개시제를 첨가한 광중합형의 감광성 고분자를 제조하여 이에 대한 열적 성질과 광특성 및 화상형성능력을 조사하였다.

2. 실험

2.1. N-(p-hydroxyphenyl)maleimide(NHPMI)의 합성(8)

20°C의 DMF 50ml에 21.6g의 무수말레인산을 용해시켜 p-aminophenol 21.8g을 서서히 가하고 2시간 방치 후 이 반응물에 오산화인 11.4g과 황산 5g을 DMF 70ml에 용해시킨 액을 약 30분간 적하시켰다. 적하완료 후 서서히 승온하여 70°C에서 2시간 반응시킨 다음 반응 혼합물을 급랭시켜 오렌지색의 침전물을 얻어 증류수로 여러 번 세척, 이소프로판올로 재결정하여 여과 후 진공 건조시켜 오렌지색의 투명한 침상구조의 NHPMI를 얻었다(수율 85%). NHPMI의 융점은 182~184°C이었다.

2.2. N-(p-carboxyphenyl)maleimide(NCPMI)의 합성(8)

800ml의 아세톤에 4-aminobenzoic acid 82.2g을 용해시키고 10°C를 유지하면서 여기에 100ml의 아세톤에 58.8g의 무수말레인산을 용해시킨 액을 약 30분간 부가시켰다. 이 반응물을 10°C에서 1시간 유지시킨 후 반응된 침전물을 여과, 건조 후 DMF/에탄올(1/1 무계비)로 재결정하고 진공 건조시켰다. 건조된 아민산 11.8g을 무수초산 20.4g에 용해시킨 후 아세트산 나트륨 2g을 넣고 85°C까지 서서히 승온시켜 1시간 반응시켰다. 이 반응물을 차가운 물에 급랭시켜 노란색의 침전물을 얻었다. 침전물을 아세트산 에틸/헥산(1/1 무계비)혼합용제로 재결정하여 NCPMI를 얻었다(수율 90%).

2.3. Bismaleimide의 합성(9)

NCPMI 5g과 m-cresol 30ml을 0°C, 질소기류하에서 교반하면서 NCPMI 몰수의 1.1배에 해당하는 SOCl_2 를 서서히 적하시켰다. 적하완료후 상온에서 24시간 교반하였다. 이어서 반응물을 에틸 에테르에 침전시켜 여과 건조하였다. 염소화된 반응물 3g을 피리딘 30ml에 용해시킨 후 질소기류하에서 교반하면서 septum-capped된 곳으로 주사기를 이용하여 같은 몰수의 NHPMI를 피리딘 20ml에 용해시켜 주입시킨 후 50°C에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응물을 증류수에 침전시킨 후 이 침전물을 THF로 재결정시키고 진공건조하여 에스테르 결합을 함유한 감광성 BSMI를 얻었다(수율 85%).

2.4. BSMI 용액의 감광특성 측정(10)

점도의 측정을 위하여 DMF에 BSMI를 0.02wt%되게

녹이고 여기에 benzil dimethyl ketal을 BSMI에 대하여 5wt%되게 가하여 시료를 만들었다. 유벨로드 점도계를 사용하여 25°C에서 우선 사용한 용제 DMF의 점도측정으로 하여 t_0 를 결정하고 시료를 석용 용기에 넣고 밀폐시킨 후 30, 60, 90, 120초로 자외선을 조사시켜 각각 5회씩 점도를 측정된 다음 오차 범위가 적은 3개를 택하여 평균값을 취하였다. 또 한편으로 합성된 BSMI에 개시제를 5wt% 첨가하고 이를 DMF에 100ppm의 농도가 되게 용해시킨 후 밀폐된 수정 cell에서 시간별로 자외선을 조사하였다.

2.5. 감광성 고분자막의 제조 및 현상

BSMI 1g을 기준으로 하여 benzil dimethyl ketal 광개시제를 1wt%, 5wt%, 10wt%의 비율로 DMF에 녹여 BSMI 1wt%인 감광액을 조제하고 이를 5×5cm slide glass판에 상온에서 600rpm에서 5초간 회전시켜 도포하고 100°C에서 30분간 건조시켜 1~2 μm 의 막두께를 가진 감광막을 만들고 시간별로 자외선을 조사하여 그에 대한 감광특성을 조사하였다. 이어서 같은 용매로 20°C에서 30초간 현상하였으며 현상 후 남아있는 용매는 감압건조하여 제거하였다.

2.6. 잔막수율의 측정(11)

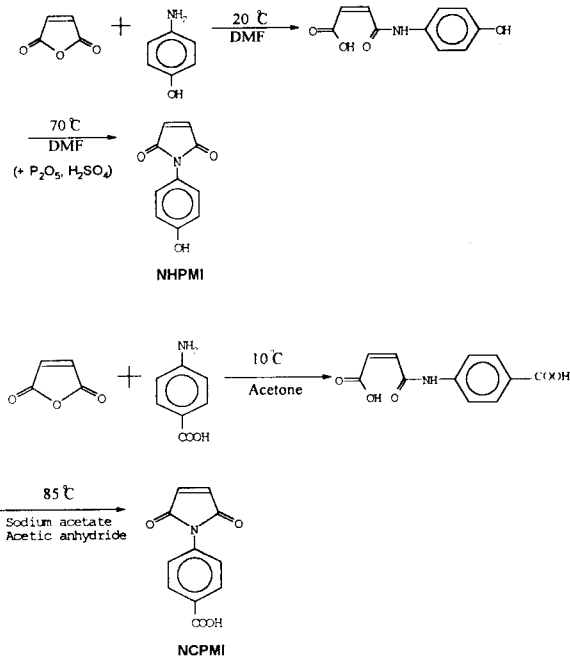
노광전 도포한 고분자 도포막의 양(W_0), 또는 두께(D_0)와 노광 후 현상 건조시킨 도포막의 양(W), 또는 두께(D)를 측정하여 그 잔막의 양(W/W_0)과 두께의 비(D/D_0)를 잔막수율로 하고 노광시간 또는 노광량에 따른 변화를 도표화하여 특성곡선을 구하였다.

2.7. 기기분석

분자의 구조는 Unicam Mattson 5000 Fourier Transform Infrared 및 Varian Unity 300MHz H-NMR을 사용하여 분석하였으며 감광기의 변화는 Unicam UV2-100 UV/Visible Spectrometer V3.33을 사용하여 검토하였다. 또한 스펠코팅은 Headway Research사제 Photoresist Spinner를, 도포된 막의 두께측정은 Dektak 3030을 이용하였다. 용점측정 및 열적특성을 알아보기 위하여 시차주사 열량계를 사용하였고 기종은 TA사의 DSC 2910이었다.

2.8. 노광

제조한 각각의 감광막을 30cm의 노광거리에서 1 KW의 고압수은등으로 전파장영역에서 시간별 조사하였다.



Scheme 1. Preparation of N-(hydroxyphenyl)maleimide and N-(carboxyphenyl)maleimide.

3. 결과 및 고찰

3.1. NHPMI 및 NCPMI의 특성

본인 등이 사용한 NHPMI의 제조는 우선 N-(p-hydroxyphenyl)maleamic acid를 합성하고 바로 흡수제인 오산화인과 황산을 투입하는 방법을 택하였다. NCPMI를 합성하기 위하여는 중간체인 N-(p-carboxyphenyl)maleamic acid를 거쳐 이미드화 반응을 행하였다. 이들에 대한 합성경로는 Scheme 1과 같다. 이렇게 합성된 NHPMI와 NCPMI의 FT-IR 스펙트라를 Fig. 1에 수록하였다. Fig. 1(A)는 N-(p-hydroxyphenyl) maleamic acid로서 3400cm⁻¹에서 phenolic -OH기의 stretching에 의한 흡수대가 보이고 있으며 3200cm⁻¹에서 말레아민산의 -NH-기의 흡수대가 나타났다. 또한 1695cm⁻¹에서 아미드의 C=O 흡수대, 3050cm⁻¹에서 방향족과 알켄의 C-H, 1626cm⁻¹에서 알켄의 CH=CH, 1582 cm⁻¹에서 방향족의 CH=CH, 1549cm⁻¹에서 아미드의 N-H, 1296cm⁻¹에서 C-O, 675cm⁻¹에서 C-H band의 흡수대가 나타났다. Fig. 1(B)는 NHPMI의 스펙트럼이다. Fig. 1(A)에서 나타난 3400cm⁻¹의 phenolic -OH 흡수대가 그대로 나타났고 또한 이미드화에 의해 3200cm⁻¹에서 보인 N-H의 아미드 흡수대가 없어졌으며 1695cm⁻¹에서 보이던 아미드의 C=O기가 이미드화에 의해 1790cm⁻¹에서 새로이 나타났다. 이로서 N-(p-hydroxyphenyl)maleamic acid를

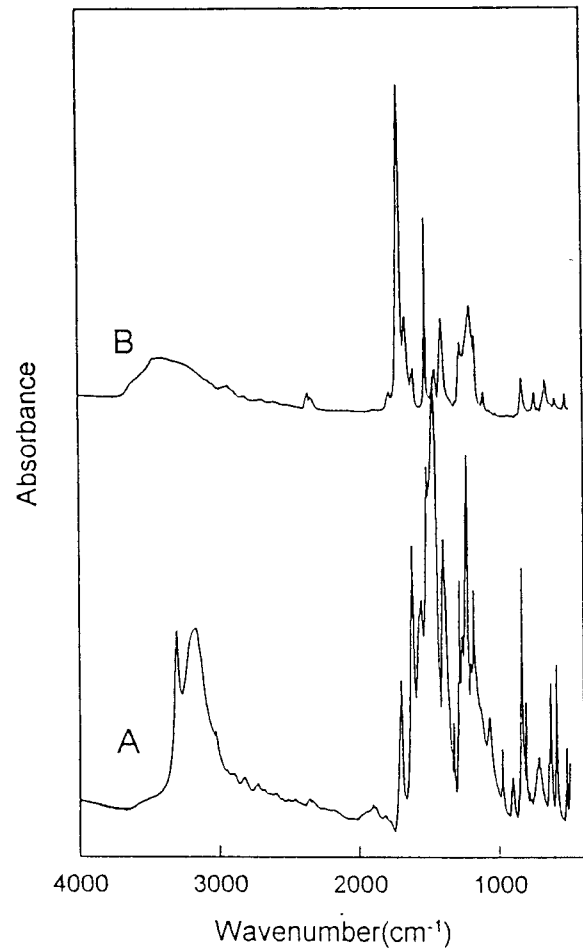


Fig. 1. FT-IR spectra of N-(hydroxyphenyl)maleamic acid(A) and NHPMI(B).

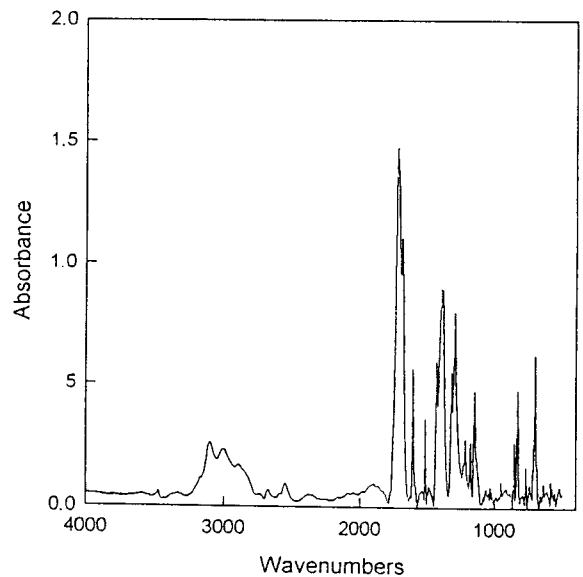
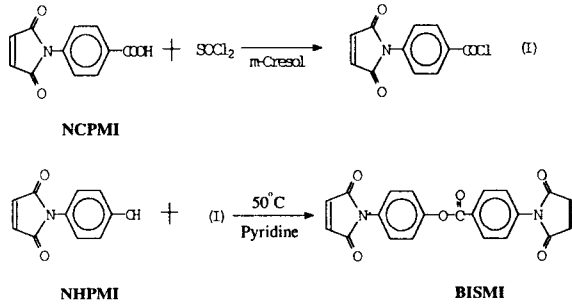


Fig. 2. FT-IR spectrum of NCPMI.



Scheme 2. Preparation of bismaleimide.

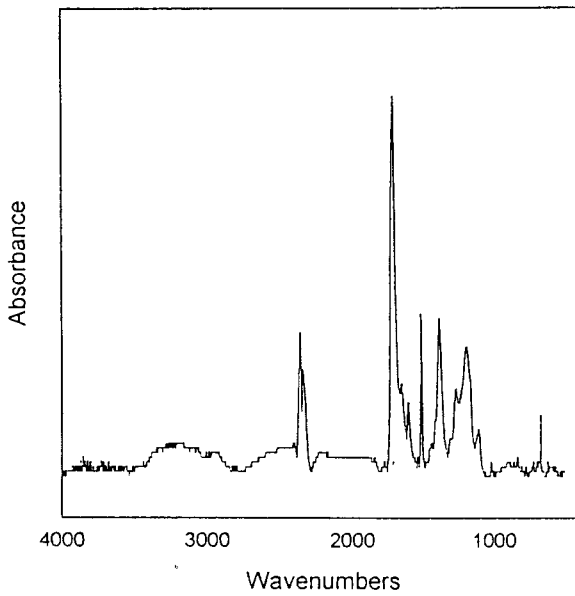


Fig. 3. FT-IR spectrum of BISMI.

고리화반응시킨 결과 NHPMI로의 이미드화가 이루어졌음을 확인할 수가 있다. Fig. 2는 NCPMI를 합성한 결과의 FT-IR 스펙트럼이다. 3200cm⁻¹부근에서 카르복실산의 에스테르기가 나타났으며 1776cm⁻¹에서 이미드화에 의한 오각형 환의 C=O stretching에 의한 흡수대가 보이고, 1709cm⁻¹에서 카르복실산의 stretching에 의한 중첩된 흡수대가 나타났다.

3.2. BISMI의 확인

BISMI의 합성경로는 Scheme 2와 같다. NHPMI와 NCPMI의 축합반응으로 얻은 BISMI의 구조는 Fig. 3에서 FT-IR 스펙트라에 의해 분석하였다. 그 결과 3400~3200cm⁻¹에서 발생하는 -OH stretching 흡수대가 없어졌으며 1660cm⁻¹의 CH=CH가 존재한 것으로 BISMI가 합성되었음을 알 수가 있다. 또한 1790, 1710, 1150cm⁻¹에서 이미드기의 흡수대가 나타났다. Fig. 4는 BISMI의 H-NMR 스펙트럼으로서 δ=6.9ppm에서 이미드환의 CH=

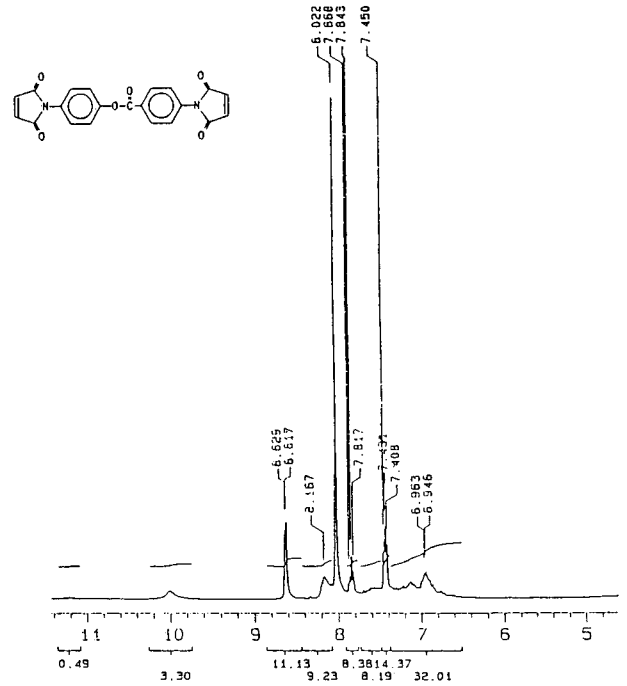


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of BISMI.

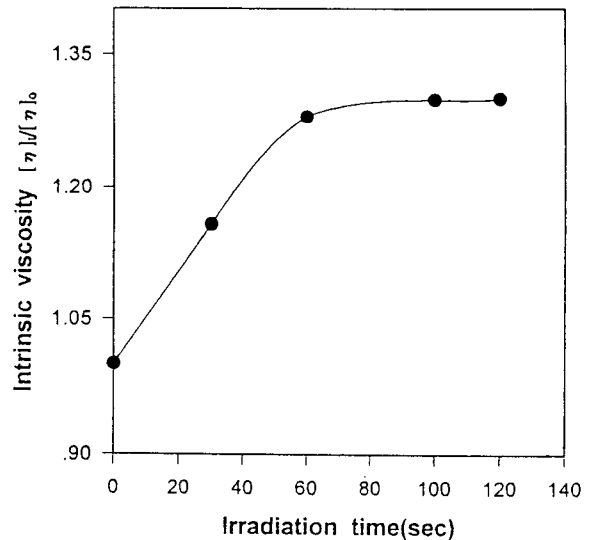


Fig. 5. Viscosity dependence of irradiation time (photoinitiator 5wt%).

CH기가 존재하며 7.4ppm에서 방향족 흡수대가 보였다. 또한 -OH기의 흡수대가 없어졌으므로 BISMI가 합성되었음을 알 수 있었다.

3.3. BISMI의 감광특성

3.3.1. 점도 측정에 의한 분석

광조사 시간에 따른 점도의 증가량은 Fig. 5에 표시하

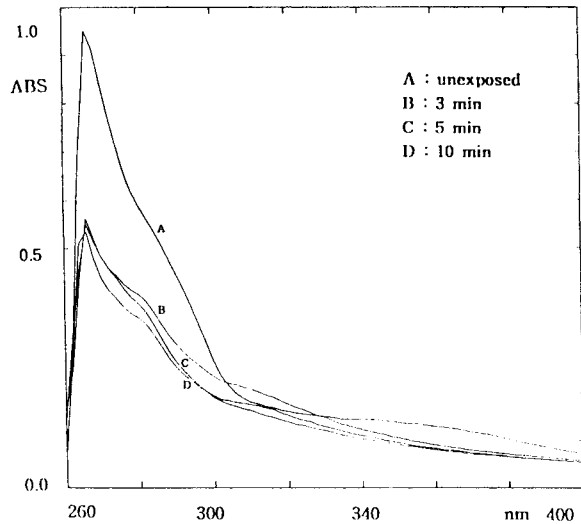


Fig. 6. Changes in UV absorption upon irradiation of 1 μm film of BISM I.

였다. 점도 측정 결과 조사전 용액의 흐름시간이 197초이었으나 광조사후 측정된 시료의 점도계에서의 흐름시간이 30초 광조사한 시료가 228초, 60초 광조사한 시료의 점도가 252초, 120초 광조사한 시료가 253초로 증가하였다.

3.3.2. UV 흡수 스펙트라에 의한 감광특성

BISM I에 개시제를 첨가하고 DMF에 용해시킨 후 시간별로 자외선을 조사한 후에 각각의 시료에 대한 UV 흡수 스펙트라를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이에 의하면 270nm에서 최대흡수 파장을 나타내었으며 자외선의 조사량에 따라서 흡수율이 감소됨이 확인되었다. 자외선 조사 전에 측정된 270nm의 최대흡수대에서 1.03의 흡광도가 측정되었으며 3분 노광시 0.6 이하로 급격히 감소하였고 그 이상의 자외선 노광시 변화는 거의 없었다. 이는 광개시제로 사용된 benzil dimethyl ketal이 자외선의 광에너지를 흡수하여 개시반응이 일어나 BISM I의 광활성기인 탄소-탄소 이중결합에서 π 결합이 자외선에 의해 절단되면서 라디칼이 형성되어 분자간의 결합이 이루어져 고분자쇄가 형성되었음을 알 수가 있다. 광화학반응이 3분 이후에는 거의 발생되지 않음을 확인하였다.

3.3.3. 잔막수율법에 의한 BISM I의 감광특성 및 해상 확인

자외선 조사에 의한 분자량 증가 등의 광화학반응을 기초로 하여 BISM I의 감도측정을 잔막수율법을 이용하여 검토하였다. 이 감광성 BISM I의 감도는 노광시간 또

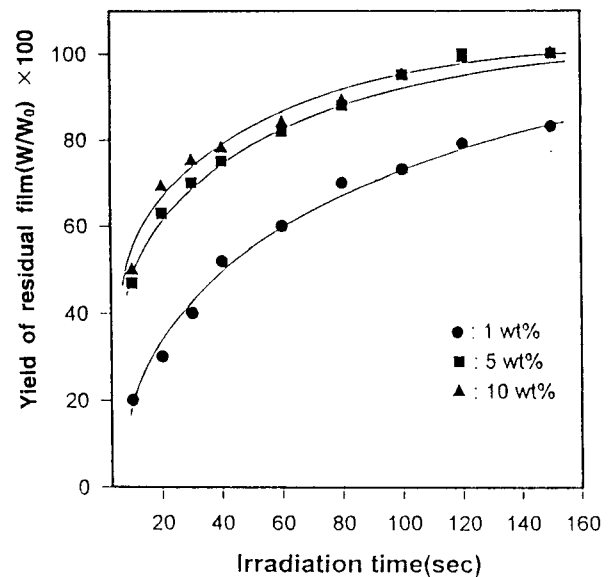


Fig. 7. Effect of the benzil dimethyl ketal photo-initiator on normalized residual film remaining in BISM I.

는 노광량과 광조사에 이은 현상후 레지스트에 잔류되어 있는 고분자의 양에 대한 특성곡선으로 나타낼 수가 있다. Fig. 7은 감광성 BISM I의 잔막수율을 측정된 것으로 조사시간이 증가함에 따라 잔막량이 증가하였으나 어느 시간이 경과한 후에는 잔막량이 수렴하는 것을 알 수 있었다. 즉, 1wt%의 광개시제를 사용한 경우 160초간 노광시 80%, 5wt%를 첨가한 경우 120초간 노광하였을 때 95%, 10wt%를 첨가한 경우 120초 노광시에도 95%의 잔막수율을 보였다. 이는 BISM I의 감광도가 광개시제의 농도에 영향을 받는 것을 의미하며 5wt%까지 잔막수율이 증가하지만 그 이상의 광개시제 농도를 증가시킬 필요가 없음을 보여준다. 화상이 형성된 형태의 대표적인 것을 Fig. 8에 보였다. 이것은 5wt%의 광개시제를 사용한 경우이며 120초간 노광한 후 아세트산 에틸 현상액으로 현상하여 건조한 것의 현미경 사진이다. 유리판 위에 감광성 고분자를 spin coating하여 자외선을 120초간 노광한 후 현상액으로 40초간 dipping 현상한 후 건조한 결과 나타난 화상형태이다. Fig. 8(A)는 100배의 화상형태로 검은색의 점과 선은 BISM I의 광중합된 부분으로서 현상액에 녹지 않고 남아 있는 네가티브형의 고분자막으로 선과 선의 사이가 굴곡이 없이 명확하게 구분이 되어 있다. 그 선폭이나 점의 크기는 10 μm 을 나타내고 있다. (B)는 400배로 확대하여 측정된 화상형태로 역시 검은색의 점이 10 μm 의 크기를 나타내는 고분자막으로 다소의 굴곡 현상이 나타나고 있다. 이

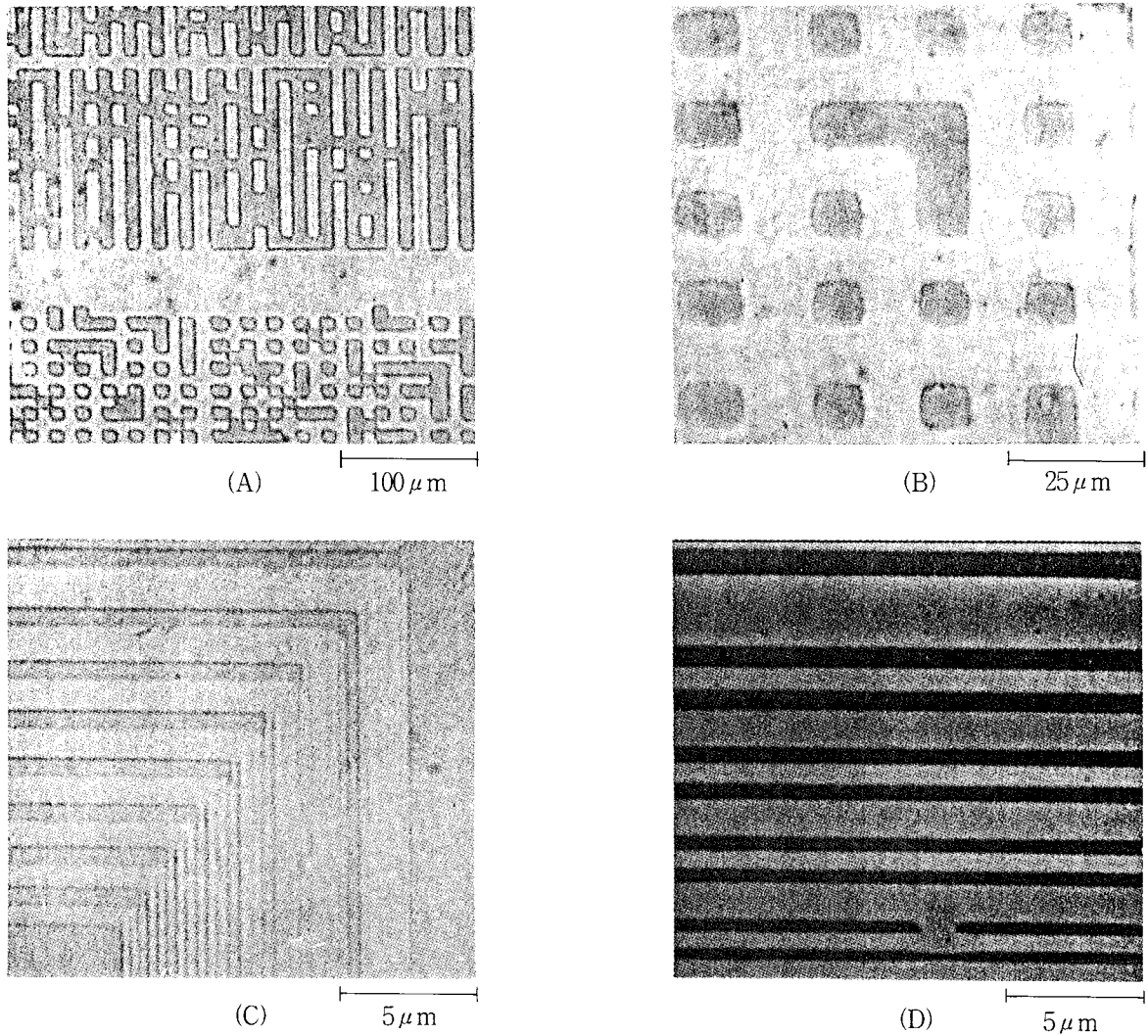


Fig. 8. Optical micrographs of BISM I negative pattern.

는 현상 과정에서 발생된 것으로 현상액에 의해 과도한 식각작용으로 막의 윗부분이나 모서리 부분이 둥근 형태로 나타난 현상이다. 보다 정밀한 화상 패턴을 얻기 위해 2~0.5 μm 의 포토마스크를 이용하여 측정된 결과를 (C), (D)에 보였다. (C)의 상단의 좌측의 하얀색의 선은 0.5 μm 에서 1 μm 의 선폭을 나타내고 있으며 BISM I의 해상력이 0.5 μm 까지 보이고 있다. (D)는 400배로 확대한 것으로 좌측의 검은선의 선의 형태가 광중합된 고분자막으로 역시 0.5 μm 에서 1.1 μm 의 선폭을 나타낸 것으로 BISM I의 해상력은 0.5 μm 의 선폭을 형성하고 있다.

4. 결 론

BISM I의 감광특성을 조사하기 위하여 자외선 조사시

간에 따른 점도의 변화와 감광특성곡선을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 동일한 실험 조건하에서 점도측정실험 결과 자외선 조사시간이 증가함에 따라서 점도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 자외선에 의한 광개시제의 분해에 의해 말레이미드기에 있는 광활성의 탄소-탄소 이중결합의 중합반응으로 분자량이 증가함을 알 수가 있다.

2) 자외선의 조사량에 따른 UV 흡수스펙트럼 분석 결과 270nm에서 BISM I의 최대흡수대가 확인되었으며 자외선 조사량이 증가함에 따라 감소됨이 확인되었다.

3) 광개시제의 농도에 따른 잔막수율을 측정된 결과 잔막수율이 증가하여 5wt%를 첨가했을 때 잔막수율이 급격하게 증가하였다. 5wt% 이상에서는 잔막수율의 차이가 별로 없었다.

4) BISM I의 화상형성능력은 양호하였다.

참 고 문 헌

1. M. J. M. Abadie, B. Sillion, "Polyimides and other High Temperature Polymers", Netherlands, 461 (1991).
2. R. E. Kerwin, M. R. Goldrick, *Polym. Eng. Sci.*, **2**, 426(1971).
3. R. Rubber, H. Ahne, E. Kuhn, G. Kolodziej, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 303(1979).
4. J. Pfeifer, O. Rohade, Pro., 2nd Int. Conf. Polyimides, **130**(1985).
5. Jap. Pat., 59-108031(1984).
6. S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, A. Fukumi, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1407(1987).
7. J. Hurokawa, "High Performance Aromatic Polymeric Materials", 287, Maruzen Co, Japan(1990).
8. Jung O. Park and Sung H. Jang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 723-729(1992).
9. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4th. Ed., John Wiley and Sons, Inc., 437(1992).
10. F. W. Billmeyer, "Experiments in Polymer Science", John Wiley and Sons, Inc., 148(1973).
11. J. S. Shim, S. I. KiKuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 387-392(1965).