

주쇄에 광분해성 방향족 술폰닐옥시이미드기를 함유한 감광성 폴리이미드

오세용[†] · 이지영 · 조성열* · 정찬문*

서강대학교 공과대학 화학공학과, *연세대학교 문리대학 화학과
(2000년 2월 22일 접수)

Photosensitive Polyimides Having Aromatic Sulfonyloxyimide Groups in the Main Chain

Se Young Oh[†], Ji-Young Lee, Sung-Youl Cho*, and Chan-Moon Chung*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju, Kangwon-do 220-710, Korea

[†]e-mail : syoh@ccs.sogang.ac.kr

(Received February 22, 2000)

요약: 고분자 주쇄에 cyclobutane 또는 페닐과 방향족 술폰닐옥시이미드 구조를 갖는 감광성 폴리이미드를 합성하여 광분해 특성에 있어서 고분자의 구조가 미치는 영향을 조사하였다. 폴리이미드는 N-히드록시와 염화 술폰닐의 축중합에 의해 제조하였다. 합성된 폴리이미드는 250 °C까지 열분해가 일어나지 않고 안정하였다. 254 nm의 광조사에 따른 폴리이미드의 광분해는 분광학적 측정에 의해 N-O 결합의 절단 또는 이미드 moiety의 계열에 기인되는 것을 알 수 있었다. 본 연구의 폴리이미드는 포지티브형의 광분해성 고분자로의 활용이 가능한 것이 확인되었으며, 특히 pyromellitic diimide moiety를 함유하는 폴리이미드의 포지티브 화상은 높은 감도와 해상도를 나타내었다.

ABSTRACT: Photosensitive polyimides having cyclobutane or phenyl and aromatic sulfonyloxyimide units in the main chain have been synthesized and the photodegradation behavior was investigated in relation with the polymer structure. The polyimides were prepared by condensation polymerization of N-hydroxyl and sulfonyl chloride. The prepared polyimides were stable up to 250 °C without thermal degradation. It has been found that the photodegradation of polyimides upon irradiation of 254 nm UV light results from scission of N-O bonds or ring opening of imides moiety by spectroscopic measurements. The polyimides were useful as positive working photodegradable polymers. Especially, the positive tone image of polyimide containing a pyromellitic diimide moiety exhibited high sensitivity and resolution.

Keywords: photosensitive polyimide, photodegradation of aromatic sulfonyloxyimide, positive-tone image.

서 론

21세기 고도 정보화 사회의 실현은 전자산업의 비약적인 발달로 이미 그 기초를 다져가고 있으며 이러

한 전자산업의 중심기술은 실리콘 기판 위에 트랜지스터, 저항, 캐퍼시터를 고밀도로 배열시켜 이를 상호 배선하는 반도체 집적회로의 제작 기술이다. 이와 같이 실리콘 기판 위에 원하는 회로를 미세하게 가공

하여 고집적도를 달성할 수 있는 미세가공 기술에 관한 연구는 선진국을 중심으로 매우 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³ 미세가공 기술에서 광조사에 의해 화학반응이 일어나 용해도 특성이 변화되는 성질을 이용하는 포토레지스트 재료는 일반적으로 감광성 고분자가 활용되고 있다.⁴ 감광성 고분자 중에서도 폴리이미드는 전기적, 기계적, 화학적 특성 뿐만 아니라 열적 안정성이 뛰어나므로 전자 소자를 중심으로 폭넓게 사용되고 있다. 구체적인 사용 예로 반도체 소자의 보호막이나 다층배선의 층간 절연막 등을 들 수 있다.⁴⁻⁷ 폴리이미드 막의 가공에 있어서 지금까지는 고분자 막 위에 포토레지스트를 도포하여 노광·현상에칭하는 방법이 일반적으로 사용되어 왔으나, 최근 폴리이미드에 포토레지스트의 기능이 부여된 감광성 폴리이미드가 개발되어 비감광성 폴리이미드를 대체해 가고 있다. 감광성 폴리이미드는 비감광성 폴리이미드에 비해 미세가공 공정을 대폭 단축할 수 있을 뿐만 아니라 해상도가 높은 것으로 보고되고 있다.⁸⁻¹¹

감광성 폴리이미드의 미세화상 형성 방법은 주로 빛을 받은 부분에서 가교반응이 일어나 현상액에 불용화되어 반도체 소자에 절연막으로 남게 되는 네가티브형 (negative type)이 사용되고 있다.¹²⁻¹⁴ 하지만 네가티브형 포토레지스트는 낮은 저장 안정성, 경화 반응 과정에서의 수축, 현상시의 팽윤 등의 문제점을 가지고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 이러한 네가티브형의 단점을 개선하는 방법으로 네가티브형과 반대로 빛을 받은 부분이 현상액에 용해되어 제거되는 포지티브형 (positive type) 감광성 폴리이미드의 활용이 대표적으로 거론되고 있다. 또한 네가티브형 포토레지스트는 감광제와 전구체 고분자로 구성되는 이성분계이며 노광후 가열 (post-expose bake, PEB) 공정이 필요한 반면, 포지티브형은 광분해성 고분자만을 사용한 단일 성분계이므로 가열 공정이 필요하지 않고 무공해한 유기, 알칼리 수용액에 현상이 가능하므로 현상액의 폐액처리가 용이하다는 등의 장점이 있다.¹⁸ 하지만 자외선 조사에 의해 효율적으로 분해되어 현상액에 용해될 수 있는 포지티브형 감광성 폴리이미드는 아직 알려져 있지 않다. 이는 일반적으로 폴리이미드가 용해도, 박막 형성, 광분해 효율 등에서 극복해야 할 난제를 가지고 있기 때문이라고 사료된다.

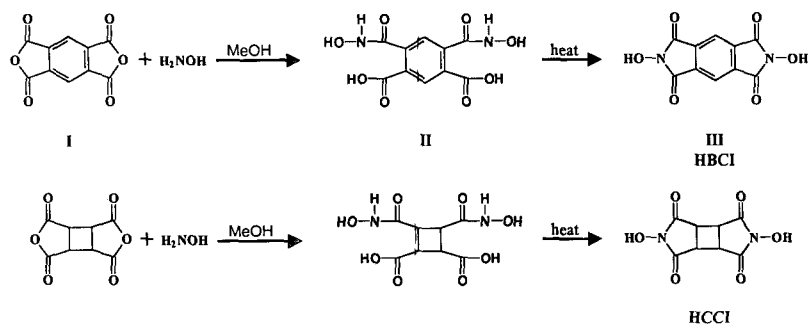
본 연구에서는 이와 같은 난점을 개선할 수 있으리

라 생각되는 고분자 주쇄분해형 감광성 폴리이미드를 분자설계에 의해 합성하였다.^{19,20} 즉 cyclobutane 또는 벤젠 고리의 diimide 유도체 단량체와 벤젠 또는 나프탈렌 고리의 염화술폰닐 구조를 갖는 단량체를 피리딘과 THF 용액 하에서 축중합시켜 술폰닐옥시이미드 구조를 갖는 감광성 폴리이미드를 합성하였다. 주쇄 분해형 폴리이미드의 고분자 골격 구조의 변화에 따른 물리 화학적 특성 및 광분해 거동 현상을 조사하였다. 특히 광분해 감도 및 미세화상을 조사하여 포지티브형 포토레지스트로의 활용 가능성을 평가하였다.

실 험

시 약. 단량체 합성에 사용한 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride, 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride, 1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt, 2,6-naphthalenedisulfonic acid disodium salt, hydroxylamine, 피리딘, sulfolane은 Aldrich Chemical Co.의 특급 시약을 정제 과정 없이 사용하였다. Phosphoryl chloride, thionyl chloride는 Fluka Co.의 특급 시약을 그대로 사용하였다. 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 시판되는 1급 시약을 molecular sieve로 건조시킨 후 증류하여 사용하였다.

기기 분석. ¹H-NMR 측정은 0.03 v/v% TMS가 들어있는 DMSO-d₆와 1 v/v% TMS가 들어있는 CDCl₃ 및 D₂O를 용매로 사용하여 Varian Gemini 500 MHz FT-NMR 분광기로 행하였고, FT-IR은 Midac Peospect IR을 사용하여 얇은 필름 및 KBr pellet 형태로 측정하였다. UV-Visible 측정은 Jasco V-507 UV/VIS/NIR 분광기를 사용하였다. ISCO ODS 칼럼과 V4 UV 검출기를 갖춘 Jasco HPLC 장치로 단량체의 정량·정성 분석을 행하였다. 고분자의 열적 성질은 Dupont 9900 TGA와 Perkin Elmer DSC7을 사용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 조사하였다. 광분해 생성물은 Hewlett Packard Co.의 HP 5890II GC-MS를 사용하여 조사하였다. 이동상은 질소 가스, 칼럼은 capillary 칼럼을 사용하여 초기온도 60 °C에서 최종 온도 250 °C까지 6 °C/min의 속도로 온도를 올려가



Scheme 1

면서 측정하였다.

***N,N'*-Dihydroxybenzenetetracarboxylic Diimide (HBCI) 합성.** 단량체 HBCI의 합성은 Scheme 1에 나타낸 방법으로 행하였고, 자세한 내용은 다음과 같다. 아르곤 가스로 치환한 Schlenk 플라스크에 메탄올 100 mL를 넣고 0~5 °C로 온도를 유지시킨다. 이 용액에 hydroxylamine, 6.8 g (0.2 mol)을 넣고 30분 동안 교반시킨 후 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (1,2,4,5-pyromellitic dianhydride, I) 21.8 g (0.1 mol)을 천천히 첨가한다. 이 용액을 완전히 용해시킨 후 온도를 상온으로 올려 7시간 동안 반응시킨다. 이 반응용액을 여과시켜 amic acid(II) 형태의 중간체를 얻었다. 합성한 중간체에 에탄올 50 mL를 넣고 3시간 동안 환류시키면서 탈수반응을 행하였다. 생성된 단량체를 여과하고 진공 오븐에서 24시간 동안 진공건조하여 옅은 노란색의 목적물 HBCI(III)를 얻었다(수율 57.8%, 16.5 g).

Calcd. for $C_{10}H_4N_2O_6$: C, 48.41%; H, 1.62%; N, 11.29%

Found: C, 48.42%; H, 1.52%; N, 11.24%

또 다른 단량체로 사용한 *N,N'*-dihydroxycyclobutanetetracarboxylic diimide (HCCI)는 HBCI 단량체의 합성과 유사한 방법으로 제조하였다.²¹

1,3-Benzenedisulfonyl Chloride (BDSC) 합성. 질소 가스로 치환한 4 입구 둥근 플라스크에 acetonitrile 20 mL, sulfolane 20 mL와 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 1 mL를 넣고 교반시킨다. 이 용액에 1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt(IV) 16.7 g (0.06 mol)을 천천히 넣은 후 온도를 70 °C로

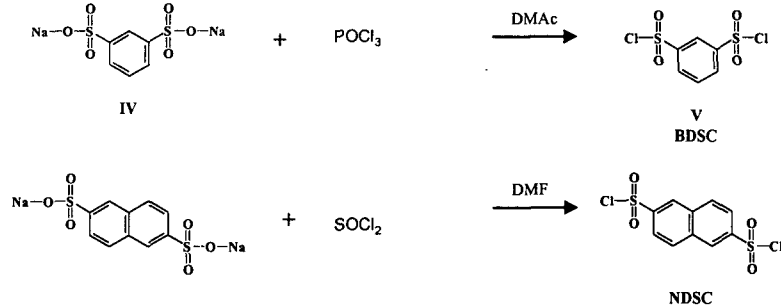
올리고 phosphoryl chloride 30.7 g (0.2 mol)을 1시간 동안 적하시킨 다음 3시간 동안 반응시킨다 (Scheme 2). 반응용액을 얼음물 120 mL에 서서히 첨가한 후 200 mL의 메틸에테르를 넣으면 흰색의 염이 생성된다. 분별깔때기에 의해 물층과 에테르층을 분리하고 에테르층의 용매를 증발시킨 다음 cold water에 침전시키면 옅은 녹색의 고체를 얻을 수 있다. 이것을 에틸에테르로 재결정하여 고순도의 1,3-benzenedisulfonyl chloride (BDSC)를 얻었다(수율 83.9%, 14.0 g).

Calcd. for $C_6H_4Cl_2O_4S_2$: C, 26.19%; H, 1.47%; S, 23.31%

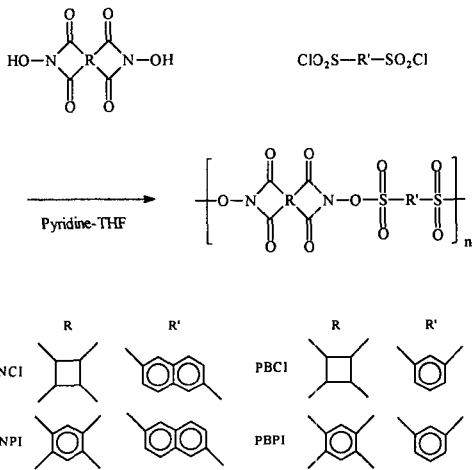
Found: C, 26.28%; H, 1.45%; S, 23.35%

2,6-Naphthalenedisulfonyl chloride (NDSC)도 BDSC 단량체의 합성과 동일한 방법으로 제조하였다. 이와 같이 합성한 중간체와 단량체의 정량·정성 분석은 HPLC, FT-IR, UV-Visible, ¹H-NMR과 원소분석 등으로 행하였다.

고분자 합성. PNCl의 합성은 Scheme 3에 나타낸 바와 같이 용액 축중합으로 행하였고 자세한 합성방법은 다음과 같다. 공용매 THF 10 mL와 피리딘 3 mL가 포함된 중합용 Schlenk 플라스크에 단량체 HCCI 0.45 g (2 mmol)을 넣고 교반시킨다. 이 용액에 단량체 NDSC 0.65 g (2 mmol)이 함유된 THF 용액 5 mL를 서서히 첨가한다. 반응온도를 80 °C로 올리고 6시간 동안 중합시킨 후 메탄올과 물을 사용하여 세척한다. 석출된 고분자를 여과시키고 아세톤으로 세척한 후 진공 오븐에서 24시간 동안 진공건조시켜 노란색 분말의 고분자 PNCl을 얻었다(수율 56%, 0.536 g).



Scheme 2



Scheme 3

이와 동일한 방법으로 고분자 골격 구조가 다른 다음과 같은 3가지 종류의 고분자를 합성하였다. PBCI는 단량체 HCCI와 BDS의 축합중합에 의해 제조하였고, PNPI와 PBPI는 단량체 HBCI와 NDSC 또는 BDS 단량체와의 축합중합으로 제조하였다.

Calcd. for PNPI: C, 48.00%; H, 1.60%; N, 5.60%; S, 12.82%

Found: C, 47.64%; H, 1.76%; N, 5.75%; S, 12.70%

폴리이미드 박막 제조. 스피ن 코팅에 사용되는 고분자 용액은 합성한 폴리이미드를 DMF 용매에 10 wt%로 녹인 후 0.25 μm 의 기공 크기를 가진 필터로 여과하여 사용하였다. 이 고분자 용액을 실리콘 웨이퍼 기판에 Headway Co.의 R790 spin coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 30초 동안 회전 도포한 다음

100 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 용매를 완전히 제거하여 0.6 μm 두께의 폴리이미드 박막을 제조하였다. 제조한 고분자 박막의 두께는 Gaentner Scientific Co.의 L116C ellipsometry를 사용하여 측정하였다. 이와 같이 제조한 폴리이미드 박막에 광조사를 시킨 후 미세화상을 평가하였다. 광분해 특성을 조사하는 분광법 종류에 따라 기판의 종류를 달리하였는데, UV-Visible 분광 측정시 석영 기판을 사용하였고 FT-IR 스펙트럼을 얻기 위해서 암염 기판을 사용하였다.

광분해 특성 및 미세화상 평가. 고분자 용액을 석영 기판 위에 회전 도포하여 박막을 제조한 후 UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 광조사량에 따른 고분자의 광흡수 파장 범위 및 광조사 파장 (254 nm)에서의 광흡수율을 조사하였다. 또한 암염 기판 위에 동일한 방법으로 고분자 용액을 회전 도포하여 박막을 제조하고 FT-IR 분광학 장치를 사용하여 광조사량에 따른 고분자 구조의 변화를 조사하였다. 광조사 장치는 Rayonet Photochemical Chamber Reactor RPR-100 및 Spectral Energy Co.의 500 W 수은 램프를 장착한 장비를 사용하였다. 폴리이미드 고분자의 광분해 생성물을 분석하기 위하여 고분자 10 wt%의 THF 용액을 제조하여 석영 셀에 넣고 254 nm의 자외선을 조사한 후, GC-MS로 분석하였다. 광분해 반응에 사용된 용매 THF는 고순도 질소가스로 2시간 동안 bubbling시켜 용존 산소 및 수분을 제거한 후 사용하였다. 분해 생성물의 확인을 위하여 시판되는 maleimide와 합성한 단량체 *N,N'*-dihydroxycyclobutanetetracarboxylic diimide (HCCI), *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid와 2,6-naphthalenedisulfonyl chloride (NDSC)를 같은 조

Table 1. Synthesis of Polyimides by Condensation Polymerization

run No.	polymer	time (h)	temp. (°C)	yield (%)	viscosity (dL/g)
1	PNCI	6	80	56	0.58
2	PNPI	6	80	71	0.63
3	PBCI	6	80	21	0.38
4	PBPI	6	80	27	0.46

건에서 GC-MS로 분석하였다. 미세화상을 제조하기 위하여 고분자 용액을 실리콘 기판 위에 회전 도포하고, 이 박막 위에 포토마스크를 놓고 254 nm의 원자외선을 조사한 후 THF 용매를 사용하여 20초 동안 침지 현상하였다. 생성된 미세화상은 Nikon Co.의 Optiphot2-Pol 광학 현미경과 Hitachi Co.의 S-2500C SEM을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

고분자 합성. 고분자 PNCI 합성의 최적조건을²¹ 토대로 고분자 골격 구조가 다른 4가지 종류의 폴리이미드를 중합하였고 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 고분자의 분자량은 DMF 용매에 고분자를 0.2 g/dL로 녹인 용액으로 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30 °C에서 대수점도를 측정하여 조사하였다. Naphthalenedisulfonyl chloride 구조를 갖는 단량체를 사용하여 중합한 PNCI 또는 PNPI 고분자의 수율은 56~71%의 비교적 높은 값을 나타낸 반면 benzenedisulfonyl chloride계 단량체를 사용한 경우 25% 전후의 낮은 수율을 보였다. 이러한 결과는 단량체 구조에 따른 중합활성의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

Figure 1은 고분자 PNPI의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 단량체 NDSC의 스펙트럼에서는 sulfonyl chloride 작용기의 SO₂Cl 신축진동에 해당되는 흡수띠가 1380 cm⁻¹에서 나타나는 반면 고분자에서는 그 흡수띠가 사라지고 SO₃ 신축진동에 해당되는 새로운 흡수띠가 1240 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 고분자의 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다. Figure 2에 DMSO-d₆ 용매하에서 PNPI의 ¹H-NMR를 측정된 결과를 나타내었다. 고분자 PNPI 스펙트럼에서는 11 ppm에서 나타나는 단량체

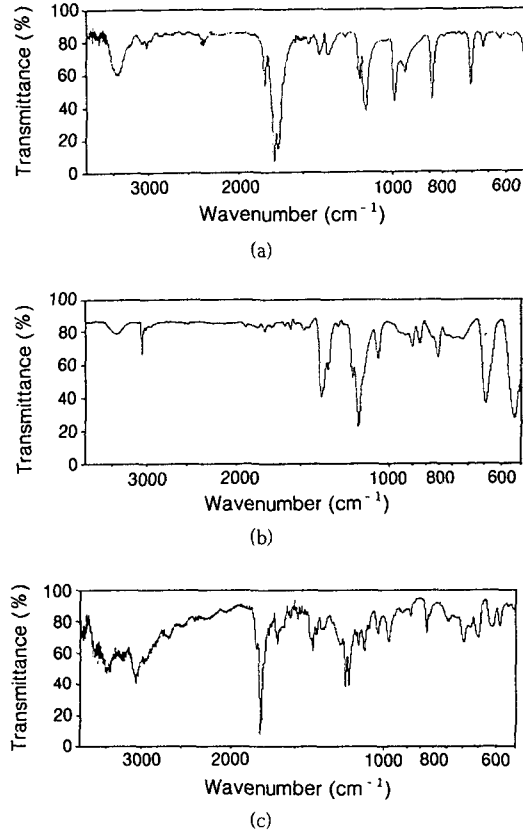


Figure 1. FT-IR spectra of (a) HBCI, (b) NDSC, and (c) PNPI.

HBCI의 hydroxyl 수소 피이크가 사라졌고 또한 단량체 NDSC의 나프탈렌 1,3번 위치의 수소 피이크가 2번 위치의 수소 피이크를 기준으로 약간 이동된 것으로 보아 중합이 진행된 것을 알 수 있었다. 다른 3가지 종류의 고분자에서도 FT-IR 또는 ¹H-NMR 측정을 통하여 중합이 진행된 것을 확인하였다. 또한 고분자의 원소분석 결과 실험치 값과 이론치 값이 거의 일치하는 결과에서도 고분자의 중합을 확인할 수 있었다.

열적 성질. 제조한 고분자의 열적 성질을 TGA와 DSC 측정에 의해 검토하였다. Figure 3은 합성한 4가지 고분자의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 제조한 폴리이미드는 250 °C 근처에서 서서히 무게감량이 시작되며 500 °C 부근에서 35% 전후의 중량감소를 나타냈다. 특히 단량체의 경우와 마찬가지로 고분자

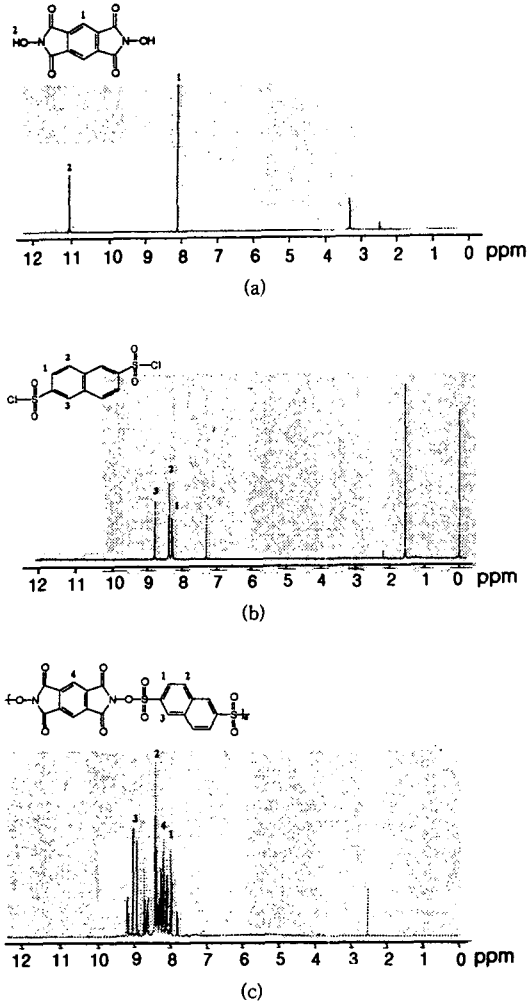


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) HBCl, (b) NDSC, and (c) PNPI.

골격에 벤젠 고리를 포함하는 고분자보다 나프탈렌 고리를 갖는 고분자의 열적 안정성이 뛰어났다. 고분자의 DSC를 측정하여 분해 반응이 일어나는 온도를 조사한 결과 고분자 골격 구조에 따른 열적 안정성은 TGA와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

광분해 거동. UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 광조사량에 따른 고분자의 광흡수 파장 범위 및 광조사 파장 (254 nm)에서의 광흡수율을 조사하여 고분자 골격 구조에 따른 광분해 특성을 검토하였다. 고분자 주쇄에 cyclobutanetetracarboxylic diimide unit를 갖는 PNCl 고분자의 UV-Visible 스펙트럼을 Figure 4에 나타냈다. 고분자 PNCl의 최대 흡수 피이크는 나프탈렌 고리의 π→π* 전이에 해당되는 234 nm에서 나타났고, 이 피이크의 흡광도는 광조사량 증가에 따라 감소하다가 광조사량이 60 mJ/cm² 넘으면 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 광조사에 의해 고분자 주쇄가 분해되어 maleimide와 naphthalendisulfonic acid 등이 생성되고 결과적으로

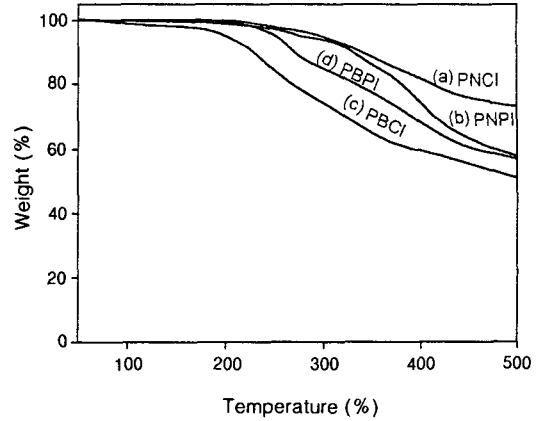


Figure 3. TGA curves of (a) PNCl, (b) PNPI, (c) PBCl, and (d) PBPI.

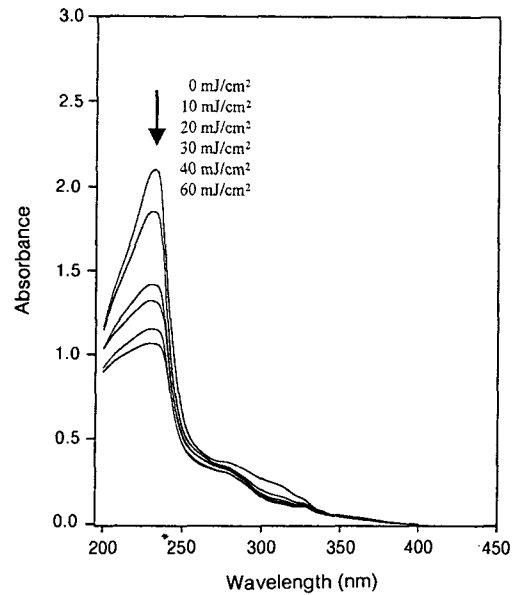


Figure 4. UV-Visible absorption spectral changes of PNCl film upon irradiation with 254 nm light.

펙트럼을 Figure 4에 나타냈다. 고분자 PNCl의 최대 흡수 피이크는 나프탈렌 고리의 π→π* 전이에 해당되는 234 nm에서 나타났고, 이 피이크의 흡광도는 광조사량 증가에 따라 감소하다가 광조사량이 60 mJ/cm² 넘으면 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 광조사에 의해 고분자 주쇄가 분해되어 maleimide와 naphthalendisulfonic acid 등이 생성되고 결과적으로

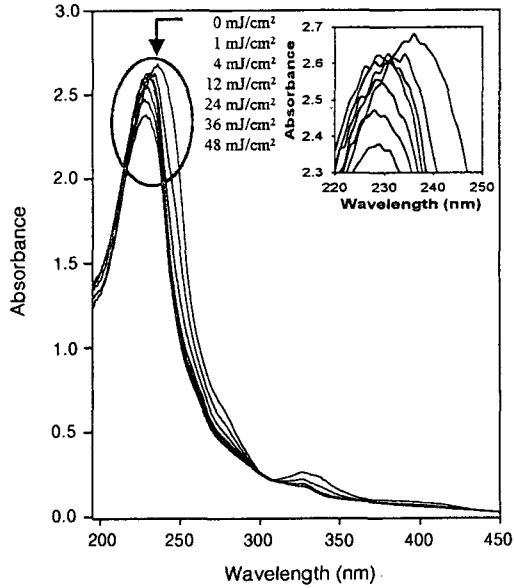
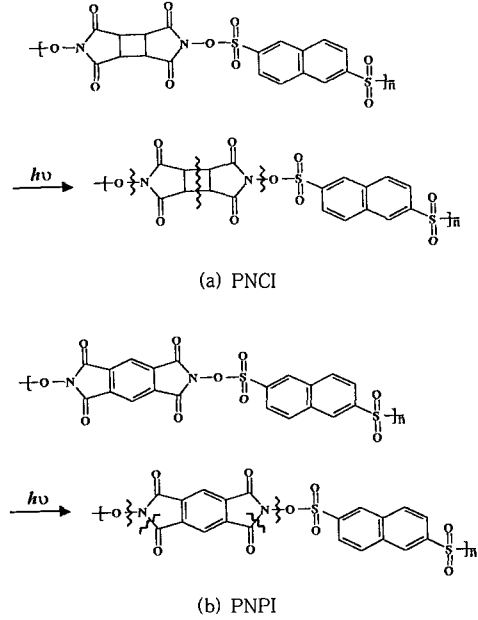


Figure 5. UV-Visible absorption spectral changes of PNPI film upon irradiation with 254 nm light.

로 흡광 계수가 고분자에 비해 작은 저분자 분해물의 양이 증가되면서 흡광도가 감소하다가 그 양이 일정해지면 흡광도의 크기도 거의 포화되기 때문이라고 사료된다.²¹ 한편 pyromellitic diimide 구조를 갖는 PNPI 고분자의 경우 Figure 5에 나타낸 바와 같이 236 nm 나타나는 최대 흡수 피이크가 광조사에 의해 약간 blue shift 되면서 흡광도가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과를 검토하기 위해 단량체 HBCI와 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid (II)의 UV-Visible 스펙트럼을 측정하였다. 단량체 HBCI는 236 nm에서 최대 흡수 피이크가 나타나는 반면 imide 고리가 열린 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid (II)는 234 nm에서 최대 흡수 피이크가 나타났다. 이와 같은 결과로부터 pyromellitic diimide 구조를 갖는 PNPI 고분자는 Scheme 4에 나타낸 바와 같이 PNCI 고분자와 달리 광조사에 의해 imide 고리가 먼저 열리면서 pyromellitic diamic acid 구조로 분해된 후 술포닐옥시이미드 골격이 분해되어 최대 흡수 피이크가 단파장으로 이동되면서 흡광도가 감소되는 것을 알 수 있었다.

암염 기판 위에 고분자 용액을 회전 도포하여 박막을 제조한 후 FT-IR 분광학 장치를 사용하여 광분



Scheme 4

해에 따른 고분자의 구조 변화를 조사하였다. Cyclobutanetetracarboxylic diimide 구조를 갖는 PNCI 고분자의 광조사 전후의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 6에 나타냈다. 광조사 후 PNCI 고분자는 N-O bond의 신축진동에 해당되는 1650 cm⁻¹의 피이크가 사라지고, 670 cm⁻¹ 부근에서 새로운 피이크가 나타났다. 이 결과는 광조사에 의해 PNCI 고분자 주쇄의 N-O 결합의 분해와 동시에 cyclobutane환이 분해되면서 maleimide 구조가 생성되기 때문이라고 사료된다.²¹ 이와 같은 결과는 Scheme 4에서 제시한 고분자의 분해과정을 간접적으로 입증할 수 있다고 생각된다. Pyromellitic diimide 구조를 갖는 PNPI 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 측정한 결과를 Figure 7에 나타냈다. 광조사 전에 1720 cm⁻¹ 부근의 C=O bond의 신축진동에 해당되는 피이크가 광조사량이 증가함에 따라 감소하고, 감소한 면적만큼 1710 cm⁻¹ 부근에서 새로운 피이크가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 고분자 PNPI가 광조사에 의해서 polyamic acid 형태로 분해된다는 Scheme 4의 광분해 거동을 설명할 수 있다고 생각된다.

용해도. 여러 종류의 용매에 대한 4가지 고분자의 광조사 전후의 용해도 변화를 조사한 결과를 Table 2

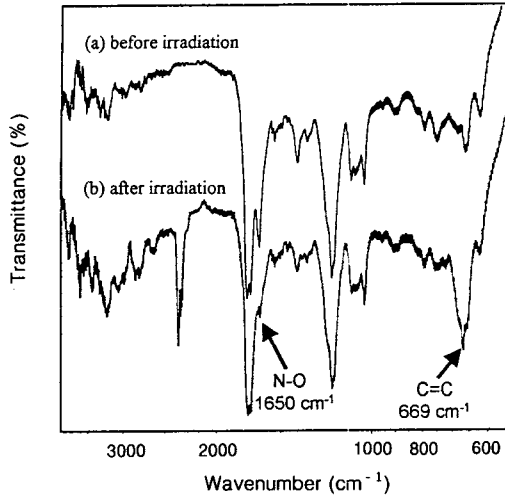


Figure 6. FT-IR spectra of PNCl film before and after irradiation with 254 nm light for 3 hrs.

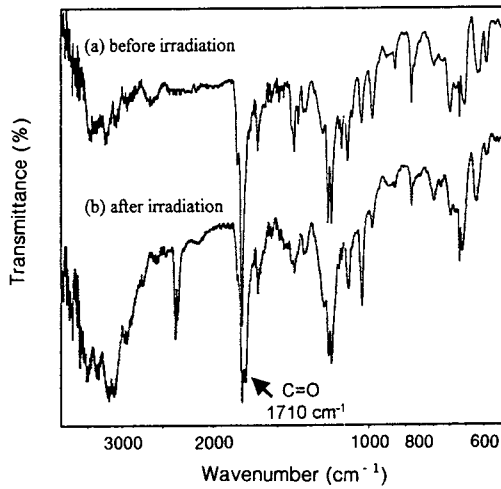


Figure 7. FT-IR spectra of PNPI film before and after irradiation with 254 nm light for 3 hrs.

에 요약하였다. 폴리이미드는 고분자 골격 구조의 변화에 상관없이 DMF, DMSO, DMAc, NMP 등과 같은 극성 용매에 잘 녹지만 아세톤, THF, 클로로포름, 메탄올, 톨루엔, 1,4-dioxane 등에는 용해되지 않았다. 광조사 전에 고분자에 대하여 낮은 용해성을 나타내는 용매 중에서 광조사 후 고분자 주쇄가 분해된 후 용해성이 크게 증가하는 용매를 조사한 결과 THF가 가장 적합한 현상액으로 활용이 가능한 것을

Table 2. Solubility of Polyimides

solvents	before irradiation				after irradiation			
	PBCI	PNCI	PBPI	PNPI	PBCI	PNCI	PBPI	PNPI
DMF	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
DMSO	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
DMAc	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
NMP	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
1,4-dioxane	×	×	×	×	×	×	×	×
<i>m</i> -cresol	×	×	×	×	×	×	×	×
THF	×	×	×	×	△	○	○	○
acetone	×	×	×	×	×	×	○	○
chloroform	×	×	×	×	×	×	△	△
toluene	×	×	×	×	×	×	×	×
methanol	×	×	×	×	×	△	○	○

⊙: More than 5 vol%, ○: 1 vol%~5 vol%, △: Less than 1 vol%, ×: Insoluble.

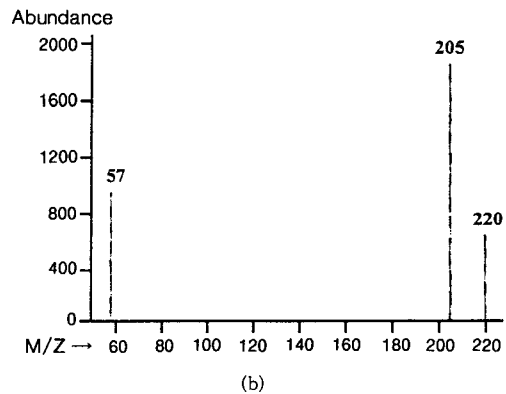
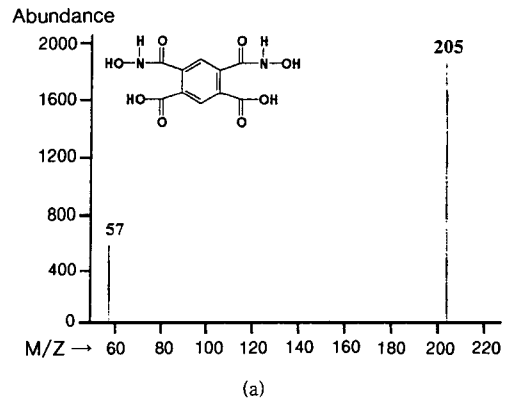


Figure 8. GC-MS spectra of (a) *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid and (b) PNPI after exposure to 254 nm light in solution.

알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 합성한 4가지 종류의 폴리이미드에 대한 미세화상을 제조하기 위해 현상액으로 THF를 사용하였다.

광분해 생성물. 제조한 폴리이미드의 광조사에 따른 광분해 생성물의 화학구조를 조사하기 위해 GC-MS를 측정하였다. 즉 GC-MS로 분해 생성물로 예측되는 저분자 모델 화합물의 retention time을 측정 한 다음 그 시간에서 나타나는 피이크의 질량 분석을 행한 후 고분자의 광조사 후 생성되는 분해 물질의 GC-MS 스펙트럼과 비교·분석하였다. Pyromellitic diimide 구조를 갖는 고분자 PNPI는 Scheme 4와 같이 광분해되어 pyromellitic diamic acid와 2,6-naphthalenedisulfonic acid를 부산물로 생성할 것으로 예측된다. 따라서 단량체 HBCI와 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid (II)를 THF 용매에 녹인 후 GC-MS를 측정한 결과 단량체 HBCI의 피이크는 GC 상에서 관찰되지 않았고, *N,N'*-

dihydroxypyromellitic diamic acid는 18.5분에 피이크를 나타내어 이에 대한 질량 분석 결과를 Figure 8(a)에 나타내었다. PNPI 고분자의 광조사 후 GC 스펙트럼에서는 다수의 피이크가 관찰되어 광분해 생성물이 매우 다양함을 알 수 있었다. 이들 피이크 중 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid와 같은 retention time을 가지는 피이크에 대하여 질량 분석을 행한 결과 Figure 8(b)에 보인 바와 같이 *N,N'*-dihydroxypyromellitic diamic acid와 매우 유사한 스펙트럼을 나타냈다. 결과적으로 pyromellitic diimide 구조를 갖는 고분자 PNPI의 경우에는 광조사에 의해 imide 고리가 열리면서 pyromellitic diamic acid 형태로 분해되는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 UV-Visible, FT-IR 스펙트럼 결과와 거의 일치하였다. 고분자 PNPI는 광조사에 의해 maleimide와 2,6-naphthalenedisulfonic acid로 분해되는 것을 GC-MS 결과로부터 확인하였다.²¹

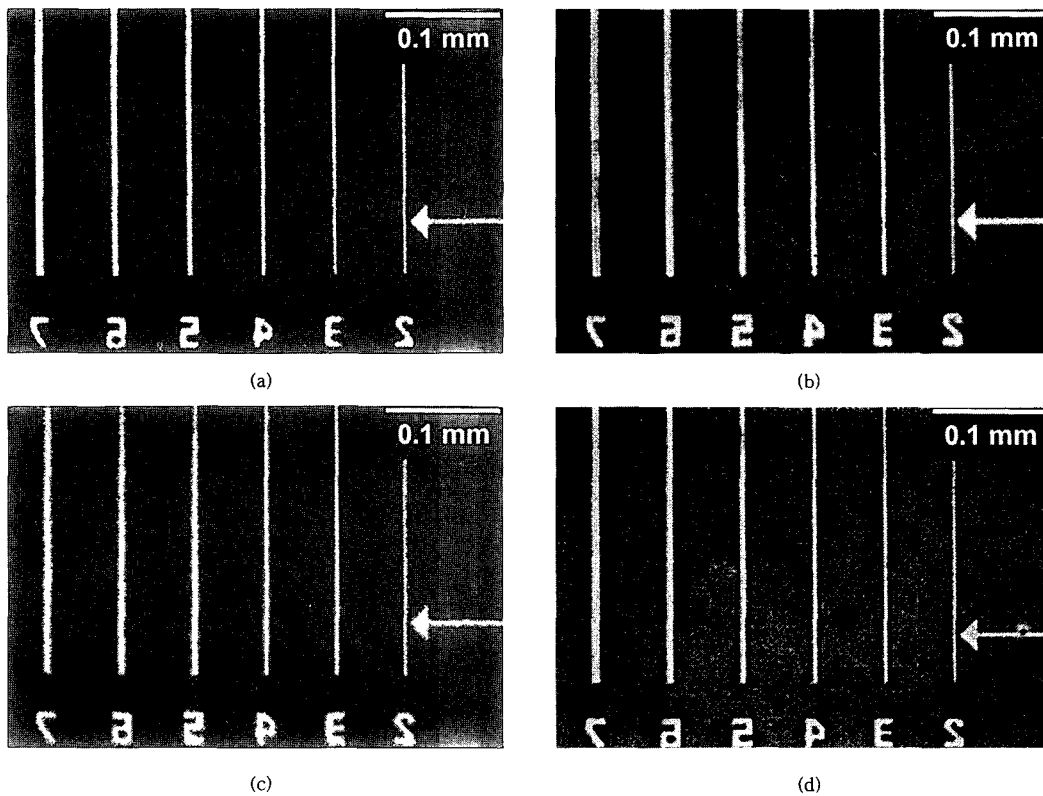


Figure 9. Microscopic photographs of positive-tone image (a) PBCI, (b) PNPI, (c) PBPI, and (d) PNPI films.

미세화상 형성 평가. 실리콘 기판 위에 고분자 용액을 회전 도포하여 박막을 제조하고, 이 박막에 포토마스크를 씌운 다음 254 nm의 원자외선을 조사하였다. THF를 사용하여 현상시킨 후 톨루엔 또는 *n*-hexane을 사용하여 세척하여 포지티브형 미세화상을 얻을 수 있었다. Figure 9는 4가지 종류의 감광성 폴리이미드를 사용하여 제작한 미세화상의 광학 현미경 사진을 나타낸 것이다. 이 사진에서 숫자는 μm 단위를 나타낸다. 본 연구에서 제조한 폴리이미드 고분자는 모두 광조사에 의해 효율적인 분해 반응이 일어나 현상액에 대한 용해도 변화를 일으키며 비교적 높은 감도의 미세화상이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 고분자 주쇄에 cyclobutanetetracarboxylic diimide 구조를 갖는 고분자는 미세화상을 얻기 위해 200~300 mJ/cm^2 의 광조사량을 필요로 하는 반면에 pyromellitic diimide 구조를 갖는 고분자는 100 mJ/cm^2 이하의 광조사량에 의해서도 쉽게 미세화상을 얻을 수 있었다. 또한 고분자 주쇄에 benzenedisulfonyloxy기를 갖는 고분자보다 naphthalenedisulfonyloxy기를 갖는 고분자의 감도 특성이 좋은 결과를 보였다. 특히 고분자 PNPI 감도 특성이 매우 뛰어나 17.3 mJ/cm^2 의 작은 광조사량에 의해서도 정밀한 미세화상을 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과는 폴리이미드 고분자의 골격 구조에 따른 광분해 메카니즘의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 pyromellitic diimide 구조를 갖는 고분자 PNPI는 cyclobutanetetracarboxylic diimide 구조의 PNCI 고분자와 달리 광조사에 의해 aromatic imide 고리가 열리면서 고분자 골격이 분해된다. 따라서 aromatic imide 고리가 보다 적은 광조사량으로 분해되어 감도가 증가된다.

결 론

고분자 주쇄에 방향족 술폰닐옥시이미드 광분해 작용기를 갖는 다양한 구조의 감광성 폴리이미드를 합성하여 구조 분석, 물리적 특성, 열적 성질, 광분해 거동 현상과 레지스트 재료로의 응용 가능성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 고분자 주쇄에 naphthalenedisulfonyloxy기 구조를 갖는 PNCI와 PNPI 고분자 합성은 65% 전후

의 수율을 나타냈다.

2. 제조한 폴리이미드 고분자는 모두 250 °C의 열적 안정성이 있고, PNPI 고분자는 가장 높은 270 °C까지 열적으로 안정하였다.

3. 폴리이미드 고분자는 광조사에 의해 고분자 주쇄가 광분해되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 고분자 주쇄에 pyromellitic diimide를 함유하는 PNPI는 PNCI와 달리 광조사에 의해 imide 고리가 열린 다음 고분자 주쇄가 분해되는 것을 알 수 있었다.

4. 폴리이미드 고분자는 모두 원자외선 조사 및 THF를 사용한 현상에 의해 포지티브형 미세화상이 얻어졌다.

5. 감광성 폴리이미드의 광분해 감도는 고분자 골격 구조에 크게 의존하며, 특히 PNPI 고분자는 17.3 mJ/cm^2 의 작은 광조사량에서도 imide 고리의 분해가 진행되어 매우 정밀한 미세화상을 얻을 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 두뇌한국21사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, and T. X. Neenan, *Chem. Mater.*, **3**, 394 (1991).
2. S. A. MacDonald, C. G. Willson, and J. M. J. Frechet, *Acc. Chem. Res.*, **27**, 151 (1994).
3. M. A. McCord and R. F. W. Pease, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, 86 (1991).
4. A. Takimoto and H. Ogawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 397 (1992).
5. T. Inoue, K. Seino, K. Tamura, S. Hasegawa, and K. Kimbara, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 385 (1992).
6. M. T. Pottiger, *Solid State Technology*, S1-S4, December (1989).
7. Y. Tabata, I. Mita, S. Nonogaki, K. Horie, and S. Tagawa, in "Polymers for Microelectronics", p. 601-844, Kodansha Publisher, Tokyo, 1990.
8. G. Arjavalingam, G. Hougham, and J. P. Lafemina, *Polymer*, **31**, 840 (1990).
9. T. Yamaoka and H. Morita, "Kangkosei Jushi", ed. by Kobunshi Gakkai, p. 58, Kyouritu Publisher, Tokyo, 1989.
10. H. Fujii and T. Omote, *Kobunshi*, **44**, 240 (1995).

11. H. Ohkita, A. Tsuchida, M. Yamamoto, J. A. Moore, and D. R. Gamble, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2493 (1996).
12. K. L. Mittal, in "Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications", p. 905-918, Plenum Press, New York, 1984.
13. W. E. Feely, J. C. Imhof, and C. M. Stein, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1101 (1986).
14. A. Burns, H. Luethje, F. A. Vollenbroek, and E. J. Spiertz, *Microelectronic Eng.*, **6**, 467 (1987).
15. O. Rohde, M. Riediker, and A. Schaffner, *Proc. SPIE*, **539**, 175 (1985).
16. K.-H. Chae, J.-S. Park, E.-S. Kim, and M.-J. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 243 (1997).
17. M. Oba and Y. Kawamonzon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1535 (1995).
18. D. N. Khanna, and W. H. Mueller, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 954 (1989).
19. J. I. G. Cadogan and Alan G. Rowley, *Macromol. Symp.*, **142**, 145 (1999)
20. F. Ortica, J. C. Scaiano, G. Pohlers, J. F. Cameron, and A. Zampini, *Chem. Mater.*, **12**, 414 (2000).
21. S. Y. Oh, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and C.-M. Chung, *Polymer(Korea)*, **23**(4), 604 (1999).
22. S. Y. Oh, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and C.-M. Chung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.(Korea)*, in press.
23. S. Y. Oh, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and C.-M. Chung, "Evaluation of Resist and Photodegradable Characteristics of Photosensitive Polyimide", The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Kyungwon University, 1999.