

원자외선 포토레지스트로서 PMMA의 개질에 관한 연구 : 1. P(MMA-co-BOXM-co-TBMA)의 광분해반응

채규호·황인동·안광덕*·박서호**

전남대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자설계연구실, **전남대학교 공업화학과
(1992년 8월 13일 접수)

Modification of PMMA for a Deep UV Photoresist : 1. Photodegradation of P(MMA-co-BOXM-co-TBMA)

Kyu Ho Chae, In Dong Whang, Kwang-Duk Ahn*, and Suh Ho Park**

Department of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

* Polymer Chemistry Lab., Korea Institute of Science and Technology,

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

** Department of Industrial Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

(Received August 13, 1992)

요약 : 원자외선 포토레지스트로서 polymethyl methacrylate(PMMA)의 감광성을 증가시키기 위하여 고분자의 주쇄에 광분해기를 가진 단량체인 butanedione monoxime methacrylate(BOXM) 및 광증감기를 가진 단량체인 *t*-butylbenzoyloxyethyl methacrylate(TBMA)와 MMA의 삼원공중합체 P(MMA-co-BOXM-co-TBMA), (PMBT)를 합성하고 광분해반응을 비교하였다. PMBT는 P(MMA-co-BOXM) 공중합체에 광증감제로서 *t*-butylbenzoic acid를 첨가하였을 경우보다 광분해가 잘 일어나 PMMA의 감광성을 증가시킬 수 있었으며 PMBT에 광분해기인 BOXM의 함량이 많으면 많을수록 광분해가 잘 일어났다. 광증감기인 TBMA기는 일정한 함량 이상에서는 광분해를 더 이상 증진시키지 못하였으며 가장 광분해가 잘 일어나는 PMBT의 조성비는 MMA : BOXM : TBMA=80 : 7 : 13 (몰비)인 경우였다. 이와같이 삼원공중합체의 광분해가 공중합체에 광개시제를 첨가하였을 경우보다 광분해가 잘 일어나는 이유를 분자내 에너지전달 메카니즘으로 설명하였다.

Abstract : In order to increase photosensitivity of PMMA as a deep UV photoresist, PMMA-based terpolymer, P(MMA-co-BOXM-co-TBMA), containing butanedione monoxime methacrylate(BOXM) as a photodegradable functional group and *t*-butylbenzoyloxyethyl methacrylate(TBMA) as a light absorbing group was synthesized and its photosensitivity was compared with that of a copolymer, P(MMA-co-BOXM) containing *t*-butylbenzoic acid as an external photosensitizer. The relative photosensitivities of both polymers were studied by UV, IR analysis and viscosity measurements. The results of photodegradation study show that the terpolymer was more sensitive than the copolymer containing *t*-butylbenzoic acid and its photosensitivity increased with increasing BOXM content. The

photosensitivity of the terpolymer cannot be increased by the increase of TBMA content and the terpolymer composition with MMA : BOXM : TBMA=80 : 7 : 13 by molar ratio was found to be the most sensitive in photodegradation. The reason that the terpolymer was more sensitive than copolymer containing *t*-butylbenzoic acid was explained by internal energy transfer mechanism.

서 론

Photolithography에서 원자외선 영역(200~300 nm)의 빛을 이용하는 기술은 많은 관심의 대상이 되어왔다. 그 이유는 현재 광미세가공에서 쓰이는 광원의 파장이 350~450nm로서 해상력의 한계가 0.3 μ m정도이나 원자외선을 사용할 경우에는 0.2 μ m 이상의 해상력을 얻을 수 있으며 기존의 광미세가공기술을 그대로 연장하여 보다 미세한 가공을 할 수 있기 때문이다.^{1,2} 또한 원자외선 포토레지스트 재료는 강한 방사선에도 거의 동일하게 작용하므로 미래의 초미세가공을 X-선, 전자선, 이온빔 등에도 사용가능하여 그 효율가치가 매우 높다. 현재 자외선을 제외한 다른 종류의 빛을 이용하려는 가공방법은 기술상의 난점이 많아 연구단계에 있으며 중간자외선 또는 원자외선을 이용하려는 것이 일반적인 추세이다. 이러한 노광기술은 적절한 감광성수지와 조화를 이루어야 효과적인 미세가공을 할 수 있다.

가장 좋은 해상력은 보다 짧은 파장에서 얻어지므로 원자외선에 적합한 새로운 포토레지스트의 개발에 많은 노력을 기울이고 있으며 positive형이 negative형보다 유망한 것으로 알려져 있다. 대표적인 PMMA계 positive형 감광성수지로는 PMMA와 poly(methyl isopropenyl ketone) (PMIPK)가 알려져 있으며, 이 두종류의 고분자는 해상력은 우수하나 감도가 낮아 노광시간의 증가가 요구된다.^{3,4} 특히 원자외선 레지스트 재료로서 PMMA는 고해상력, 우수한 필름형성기능, 취급이 용이한 장점을 가지고 있는 반면 감도가 낮다는 단점을 가지고 있으며, 이를 보완하기 위해 자외선에 민감한 반응기를 도입하여 감광성을 높이면서 동시에 원래의 성질을 유지시키는 연구들이 보고되고 있다.^{5~10}

PMMA의 감도를 증진시키기 위하여 Bell 연구소^{5~8}에서 개발한 3-oximino-2-butanone methacrylate(BOXM)는 MMA와 공중합하였을 때 PMMA에 비하여 감도가 약 50배정도 증가하였고, 그 공중합체 P(MMA-co-BOXM)에 광증감제인 *t*-butylbenzoic acid를 첨가하여 2~3배 정도 더 나은 감도와 해상도를 얻을 수 있었다.⁹ E. Reichmanis 등은 MMA, BOXM, methacrylonitrile의 삼원공중합체를 합성하여 감도를 PMMA와 비교한 결과 약 85배의 감도 증진효과를 관찰하였다.^{5,7~9} 또 indenone과 MMA의 공중합체에 자외선을 조사하면 Norrish Type I의 α -분해반응이 일어나 짧은 파장의 영역에서 좋은 감도를 얻을 수 있었다.^{5,9,10} 한편 본 연구실에서는 dione monoxime ester 유도체들의 광분해반응을 연구한 결과 *p*-*t*-butylbenzoyl기가 치환된 유도체들이 benzoyl, *p*-methoxybenzoyl 등과 같은 다른 종류의 치환기를 가진 유도체에 비하여 광분해반응이 잘 일어남을 관찰하였다.^{11~13} 본 논문은 이러한 결과를 토대로 PMMA의 감도를 증가시키기 위해 광증감기를 고분자 사슬에 도입한 MMA, BOXM, *t*-butylbenzoyloxyethyl methacrylate(TBMA)의 삼원공중합체인 PMBT를 합성하고, 이것의 광분해반응을 PMMA와 비교하였다.

실 험

시 약

Hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2,3-butanedione monoxime, methacryloyl chloride, 그리고 *p*-*t*-butylbenzoyl chloride는 Aldrich 회사제를 사용하였고 MMA는 Shinyo 회사제 특급시약을 10% NaOH 수용액으로 열중합 금지제를 씻어낸 다음 감

압증류하여 사용하였다. 메탄올, 벤젠, 헥산, 아세토니트릴 등의 일반적인 용매는 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다. BOXM은 논문에서 보고된 방법으로 합성하였다.⁵

기 기

자외선 흡수 분광기는 Varian 회사제 Superscan 모델 3를 사용하였고, 핵자기 공명분석기는 Varian 회사제 모델 T-60A와 Bruker AC-80을 사용하였다. 적외선 흡수 분광기는 일본 Shimadzu 회사제 모델 IR-430을 사용하였으며 질량분석기는 일본 Anelva 회사제 Te-60s GC/MS를 사용하였다. 자외선 조사 장치는 미국 New Southern California 회사제 Rayonet 광화학반응기 모델 RPR-100을 사용하였고 반응물에 빛이 균일하게 조사될 수 있도록 merry-go-round 장치를 사용하였다. 점도측정은 Ostwald viscometer (size 25, No 244)를 사용하였다.

TBMA의 합성

HEMA 0.01 몰을 12ml의 피리딘에 용해시킨 후 얼음중탕 안에서 *p-t*-butylbenzoyl chloride 0.01몰을 천천히 떨어뜨리면서 반응시켰다. 반응 혼합물을 50℃~60℃에서 4시간동안 환류시킨 후 침전물을 제거한 다음 피리딘을 감압 하에서 제거하였다. 반응생성물을 헥산용액으로 재결정하여 TBMA를 얻었다. (수율 : 30~40%, 녹는점 : 65℃)

공중합체 및 삼원공중합체의 합성

공중합체 P(MMA-co-BOXM)은 MMA와 BOXM의 몰비를 10 : 1로 하여 벤젠에 용해시킨 다음 AIBN (0.2 wt%)을 개시제로하여 파이렉스앰플 내에서 질소로 치환시킨 후 60℃에서 약 12시간 정도 유지하였다. 반응혼합물은 메탄올에 침전시켜 정제하였다. 이 공중합체의 조성을 NMR로 분석한 결과 MMA와 BOXM의 조성비는 91 : 9였다. 삼원공중합체 PMBT는 MMA, BOXM, TBMA의 몰비를 Table 1과 같이 변화시키면서 AIBN을 개시제로 사용하여 공중합체를 합성할 때와 같은 방법으로 중합시켜 얻었다. 이때의 수율은 70~80 wt%였다.

액체상태에서 광분해반응

자외선 흡수 스펙트럼의 변화 : 공중합체와 삼원공

Table 1. Composition of the Terpolymer PMBT Containing Butanedione Monoxime and *t*-butylbenzoyl Group

Terpolymer (PMBT)	Monomer feed (molar ratio)			Polymer composition* (mole %)		
	MMA	BOXM	TBMA	MMA	BOXM	TBMA
PMBT-T0.5	10	1.0	0.5	89	6	5
PMBT-T1.0	10	1.0	1.0	83	6	11
PMBT-T1.5	10	1.0	1.5	80	7	13
PMBT-T2.0	10	1.0	2.0	77	8	15
PMBT-B0.5	10	0.5	1.5	82	4	14
PMBT-B1.0	10	1.0	1.5	80	7	13
PMBT-B1.5	10	1.5	1.5	76	9	15
PMBT-B2.0	10	2.0	1.5	76	10	14
PMBT-B3.0	10	3.0	1.5	74	14	12

* Determined from NMR spectra.

중합체 PMBT-T1.0를 10ml의 아세토니트릴에 용해시킨 후 공중합체에 광증감제로서 *t*-butylbenzoic acid를 첨가하여 254nm에서의 자외선 흡광도가 삼원공중합체 용액과 동일하게 조절한 후 석영관에 넣고 10분동안 질소를 불어넣었다. 석영관의 입구를 봉하고 254nm의 자외선을 쬐어 조사시간에 따른 자외선 흡수 최대파장에서의 흡광도의 변화를 측정하였다.

점도변화 : 합성한 공중합체와 삼원공중합체를 각각 0.5g/dl의 농도로 10ml의 아세토니트릴에 용해시켜 석영관에 넣고 질소치환을 하여 용존산소를 제거하였다. 입구를 봉하고 254nm의 자외선을 조사하여 조사시간에 따른 고유점도의 변화를 측정하였다.

고체상태에서의 광분해반응

자외선 흡수 스펙트럼의 변화 : 공중합체와 삼원공중합체 PMBT-T1.0를 석영관 위에 필름형태로 도포한 후 254nm의 자외선을 조사한 시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하였다.

점도변화 : 공중합체와 삼원공중합체를 각각 동일한 무게로(0.6g/dl) 벤젠에 녹여 유리판 위에 도포하여 필름형태로 만들었다. 이것을 100℃~120℃로 가열하면서 감압 건조시켜 벤젠을 완전히 제거한 후

254nm의 자외선을 조사하였다. 조사 후 고분자를 유리판 위에서 떼내어 클로로포름에 0.5g/dl의 농도로 녹인 다음 조사시간에 따른 점도변화를 관찰하였다.

적외선 흡수 스펙트럼의 변화: 공중합체와 삼원공중합체를 각각 KBr pellet위에 도포한 후 조사 시간에 따른 적외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 광분해도는 변화하지 않는 흡수띠를 기준으로하여 645cm⁻¹의 상대적인 투과율의 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

TBMA 및 고분자 합성

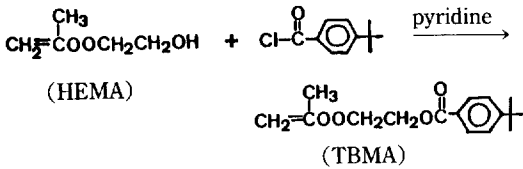
BOXM은 논문에 보고된 방법⁵으로 합성하였다. TBMA는 Scheme I과 같이 HEMA와 *p*-*t*-butylbenzoyl chloride로부터 합성하였다. 녹는점은 63°C ~ 65°C였고 자외선 흡수 최대치는 207, 257nm였다. 적

외선 흡수 스펙트럼의 결과는 3100cm⁻¹부근에서 -OH기에 의한 흡수밴드가 사라졌으며, 1700cm⁻¹에서 C=O기에 의한 흡수밴드가 나타났고 1600cm⁻¹에서 벤젠고리에 의한 흡수밴드가 나타났다. 핵자기공명 스펙트럼은 Fig. 1에 보인 바와 같이 7.3, 7.9 ppm에서 벤젠고리에 의한 흡수피이크가 각각 doublet, doublet으로 나타났고 5.7, 6.1ppm에서 C=CH₂, 4.4ppm에서 -CH₂-가 나타났으며 1.9ppm에서 =C-CH₃, 그리고 1.3ppm에서 *t*-butyl기에 의한 흡수 피이크가 나타났다. 또한 질량 분석 스펙트럼에서 모이온의 질량인 290을 관찰하였다. 따라서 이와같은 결과로부터 TBMA가 합성되었음을 확인하였다.

BOXM, MMA, 그리고 TBMA를 라디칼 중합에서 얻은 삼원공중합체인 PMBT의 구조는 Scheme II와 같고 그 조성은 Table 1과 같다. TBMA의 양은 고분자내에 넣어준 양과 비슷하게 포함되어 있으나 BOXM은 넣어준 양보다 적게 포함되었음을 알 수 있었다.

액체상태에서의 광분해반응

PMMA의 공중합체와 삼원공중합체에 대한 액체상태에서의 상대적인 광분해반응은 자외선 흡수 스



Scheme I. Synthesis of TBMA.

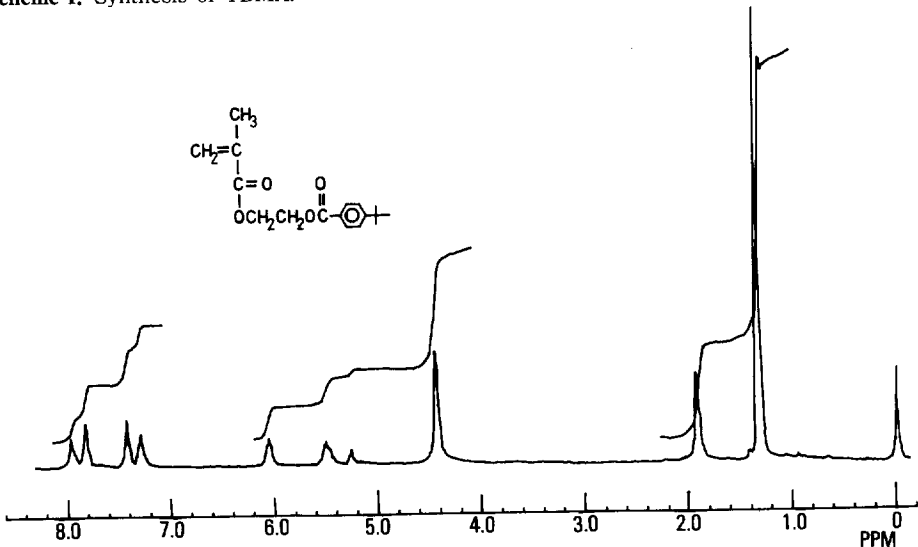
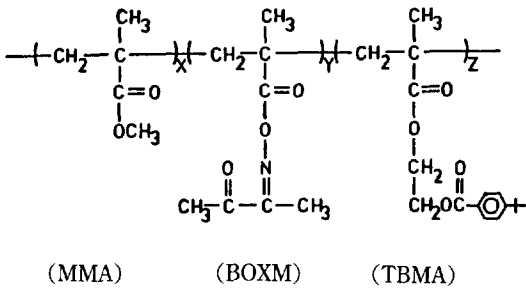


Fig. 1. NMR spectrum of TBMA.



Scheme II. Terpolymer PMBT from MMA, BOXM and TBMA.

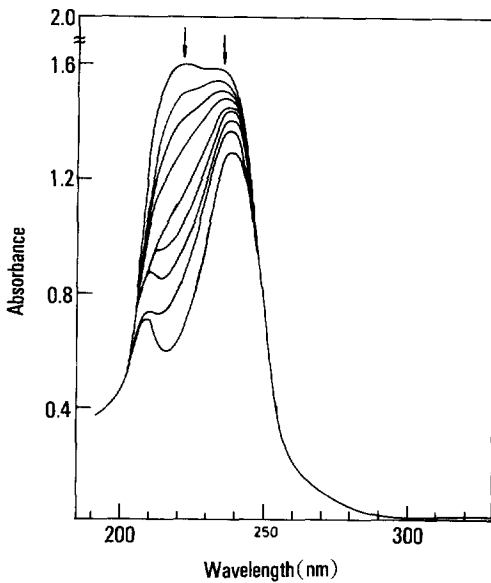


Fig. 2. UV spectral changes of PMBT-T1.0 in acetonitrile with various irradiation time ; 0, 10, 20, 30, 60, 90, 150, 270, 530sec(from top to bottom at arrows).

펙트럼의 변화, 점도변화 등으로 관찰하였다. 광증 감제를 외부에서 단순히 첨가하였을 경우와 고분자 주쇄에 직접 도입하였을 경우의 광분해도의 차이를 알아보기 위하여, 공중합체인 P(MMA-co-BOXM)에 *t*-butylbenzoic acid를 첨가한 경우와 삼원 공중합체 PMBT-T1.0과의 상대적인 광분해도를 아세토니트릴 용액에서 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화로 관찰하였다. Fig. 2와 Fig. 3에서 두 경우 모두 220nm과 240nm에서 흡광도가 감소하는데

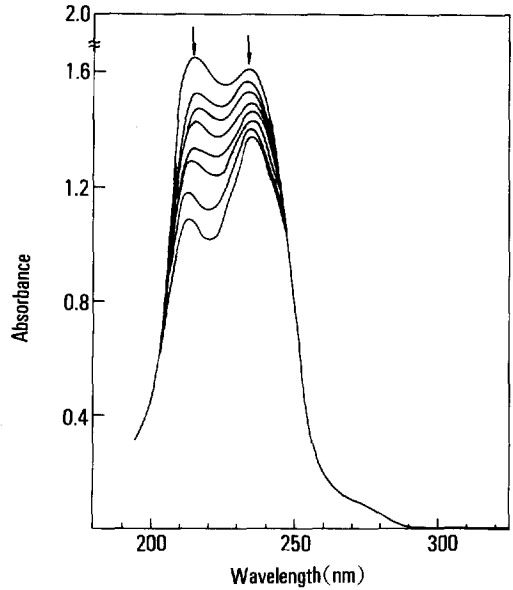


Fig. 3. UV spectral changes of P(MMA-co-BOXM) copolymer by adding of *t*-butylbenzoic acid in acetonitrile with various irradiation time ; 0, 20, 70, 120, 150, 270, 450, 540sec(from top to bottom at arrows).

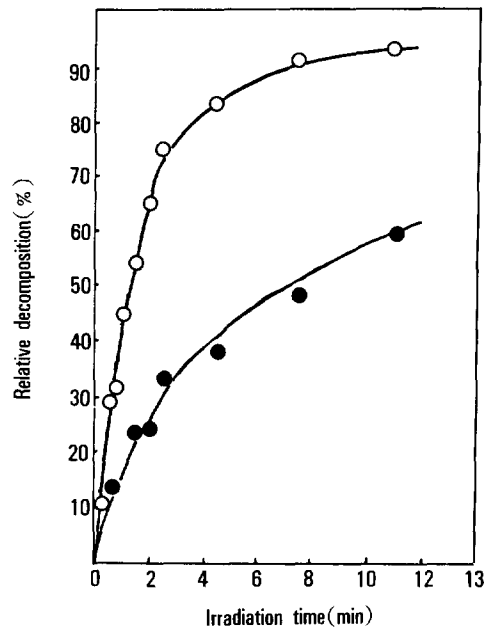


Fig. 4. Relative photodecomposition of terpolymer PMBT-T1.0 (○) and copolymer P(MMA-co-BOXM) with *t*-butylbenzoic acid (●) in acetonitrile.

이것은 oxime기가 광분해하기 때문이다. Fig. 4는 220nm에서 흡광도의 변화로부터 계산한 상대적인 분해율을 조사시간에 따라 plot한 것이다. 이로부터 삼원공중합체가 공중합체에 광증감제를 첨가시킨 경우보다 oxime기의 광분해가 약 2배정도 잘 일어났고 이와같은 결과로부터 광증감기를 고분자사슬에 직접 도입함으로써 광분해가 보다 효과적으로 일어남을 알 수 있었다. 이것은 분자간의 에너지 전달보다는 분자내에서의 에너지 전달이 보다 효과적이기 때문으로 생각된다.

액체상태에서 고분자의 광분해에 의한 고분자 사슬의 분해반응을 관찰하기 위하여 조사시간의 변화에 따른 상대적인 점도변화를 관찰하였다. Fig. 5는 광증감기인 TBMA의 양을 1.5몰비로 고정시키고 광분해기인 BOXM의 양을 0.5~3.0 몰비로 변화시키면서 합성한 삼원공중합체와 공중합체의 조사시간에 따른 고유점도의 역수관계를 나타낸 것이다. 삼원공중합체의 경우 모두 공중합체보다 광분해가 잘 일어났으며 광증감기의 양이 동일할 경우 고분자 주쇄중

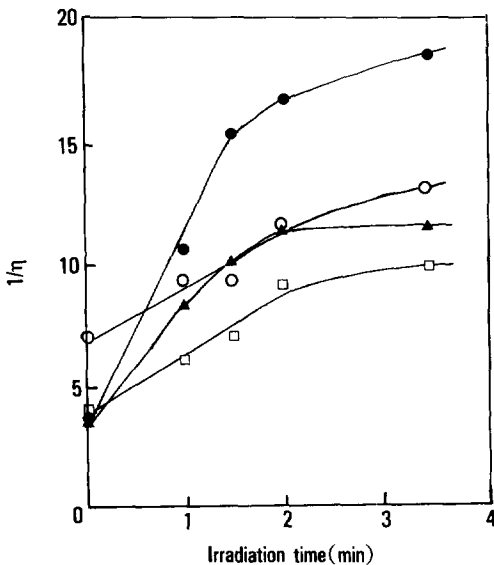


Fig. 5. Plot of $1/\eta$ vs. irradiation time of copolymer and terpolymers in acetonitrile. (○), P(MMA-co-BOXM) + *t*-butylbenzoic acid; (□), PMBT-B1.0; (▲), PMBT-B2.0; (●), PMBT-B3.0.

에 oxime기를 포함하고 있는 BOXM의 구조단위가 많을수록 광분해가 효과적으로 일어남을 알 수 있었다.

이와같은 실험결과로부터 액체상태에서 광분해는 공중합체에 광증감제를 외부에서 넣어준 경우보다 광증감제를 고분자사슬에 직접 도입시킨 삼원공중합체의 경우가 보다 효과적으로 일어났고 광분해기인 BOXM기의 함량이 많을수록 광분해가 잘 일어났다.

고체상태에서의 광분해반응

고분자의 고체상태에서의 광분해반응을 자외선 조사에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화, 점도변화, 적외선 흡수 스펙트럼의 변화로 관찰하였다. Fig. 6은 P(MMA-co-BOXM) 공중합체의 고체상태에서 자외선 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화이다. 190nm에서의 흡광도는 점차 증가하고 있고 220nm에서 흡광도가 점차 감소하고 있다. 이와같이 220nm에서 흡광도가 감소하는 것은 oxime기의 광분해에 의한 것으로 설명할 수 있고 190nm에서 흡광도가 증가하는 것은 고분자사슬의 주쇄절단에 의한 이중결합의 증가 때문으로 생각된다. 한편 Fig. 7

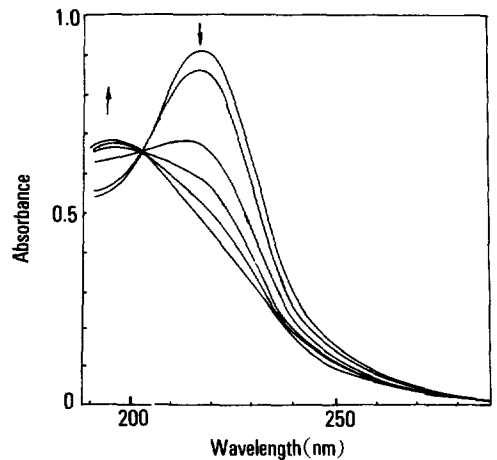


Fig. 6. UV spectral changes of P(MMA-co-BOXM) film by irradiation to 254nm light. Irradiation times : 0, 30, 90, 360, 600, 1200 sec. The arrow at 220nm shows the decrease in absorbance with irradiation time.

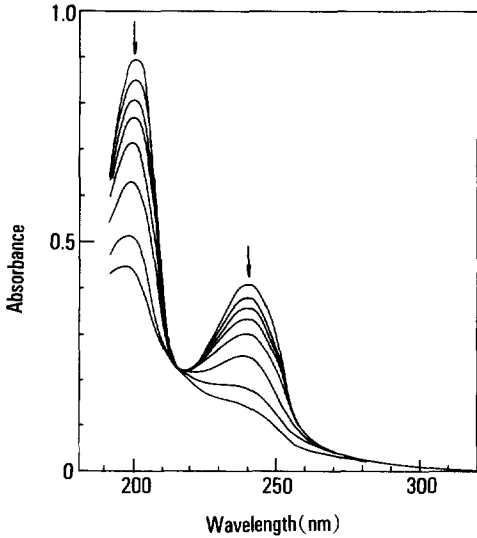


Fig. 7. UV spectral changes of PMBT-T1.0 film by irradiation to 254nm light. Irradiation times : 0, 30, 330, 510, 870, 1470, 2670, 4470 sec. The arrows show the decrease in absorbance with irradiation time.

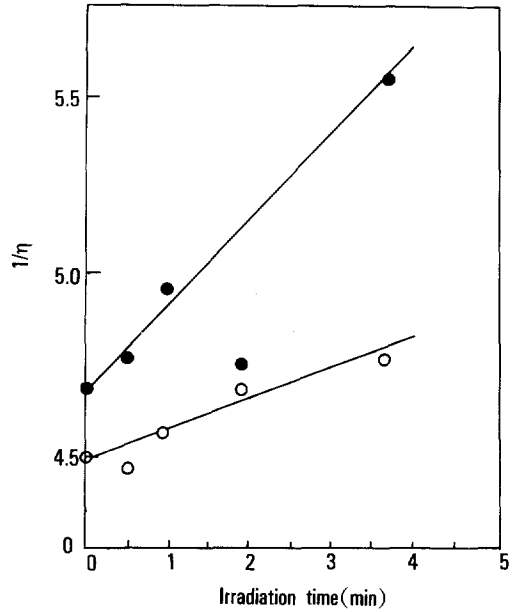


Fig. 8. Plot of $1/\eta$ vs. irradiation time in solid state ; (○), P(MMA-co-BOXM) + *t*-butylbenzoic acid ; (●), terpolymer PMBT-T1.0.

은 고체상태에서 삼원공중합체의 자외선 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화이다. 200nm에서의 흡광도와 240nm에서의 흡광도가 동시에 감소하고 있는데 이것은 광분해기인 oxime기가 광분해하기 때문이다. 이때 용액상태와 고체상태에서의 자외선 흡수 스펙트럼의 변화가 서로 다른 것으로 보아 두 상태에서의 광분해반응이 서로 다를 것으로 예상된다.

삼원공중합체의 고체상태에서 고분자 사슬의 광분해반응을 관찰하기 위하여 점도변화를 측정하였다. Fig. 8은 고체상태에서 공중합체에 *t*-butylbenzoic acid를 첨가한 경우와 삼원공중합체인 PMBT-T1.0의 자외선 조사에 따른 점도변화를 나타낸 것이다. 고체상태에서도 삼원공중합체가 공중합체에 광중감제를 첨가하였을 때보다 점도의 감소율이 크고 따라서 광분해가 더 잘 일어남을 알 수 있었다. 또 Fig. 9는 광중감기의 함량이 고분자의 분해반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 광감기인 oxime ester의 양을 고정시키고 광중감기의 함량을 변화시켜 합성한 삼원공중합체의 자외선 조사에 따른 상대적인 고유

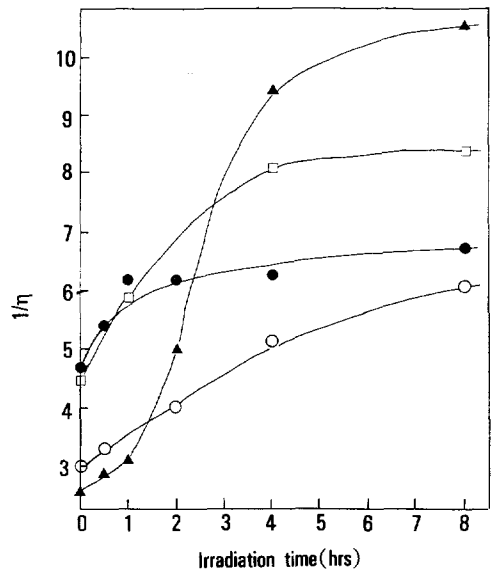


Fig. 9. Plot of $1/\eta$ vs. irradiation time of terpolymers in solid state. (□), PMBT-T0.5 ; (●), PMBT-T1.0 ; (▲), PMBT-T1.5 ; (○), PMBT-T2.0.

점도의 변화를 관찰한 것이다. 광증감기인 TBMA기의 물비가 13% 일때가 가장 좋았으며 더 이상 증가시켜도 광분해 효율은 증가되지 않았다. 이것은 광증감기가 빛을 모두 흡수하게 되면 광증감기의 함량을 증가시켜도 광분해반응에는 영향을 미치지 않기 때문으로 생각된다. 한편 광분해기인 BOXM의 함량이 광분해에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 광증감기의 함량을 일정하게 하고 BOXM의 함량을 변화시켜 합성한 삼원공중합체의 자외선 조사시간에 따른 점도변화의 결과는 Fig. 10과 같다. 이 결과에서 보는 바와같이 자외선을 조사함에 따라 삼원공중합체 중의 BOXM의 물비가 약 7%까지는 증가하면 증가할수록 광분해효율은 증가하였으나 그 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이것은 고분자내에 광분해기의 양이 많아지면 많아질수록 빛을 받았을 때 생성되는 라디칼의 수가 많아지고 고체상태에서는 라디칼끼리의 재결합으로 인한 가교반응이 일어날 확률이 높아지기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 고체상태에서 삼원공중합체에 자외선을 조사할 때 적외선 흡수 스펙트럼의 변화를 보인 것으로 대부분의 흡수띠는 큰 변화가 없었으나 oxime

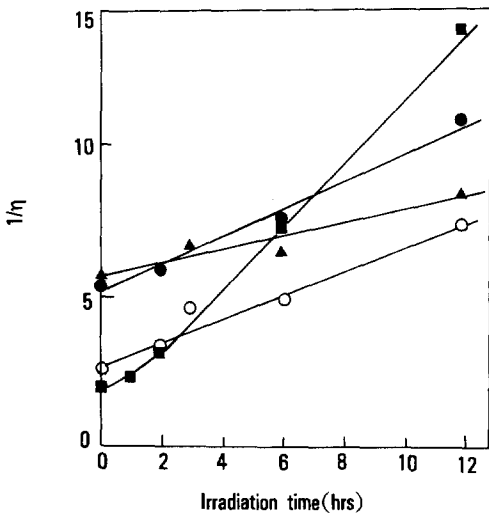


Fig. 10. Plot of $1/\eta$ vs. irradiation time of terpolymers in solid state. (○), PMBT-B0.5; (■), PMBT-B1.0; (●), PMBT-B1.5; (▲), PMBT-B2.0.

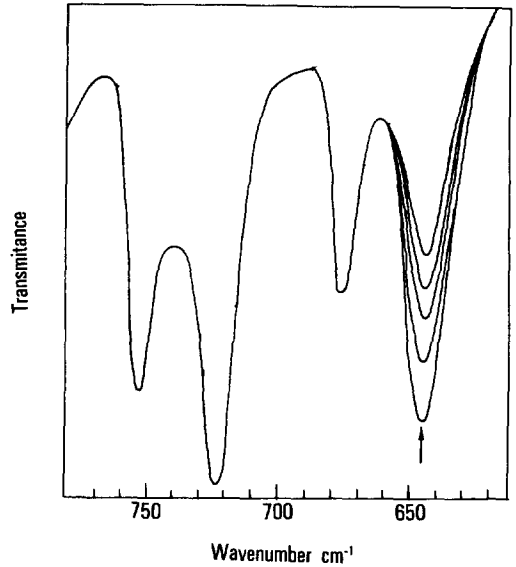


Fig. 11. IR spectral changes of terpolymer with time of irradiation in solid state. The arrow shows the direction of change in transmittance with irradiation.

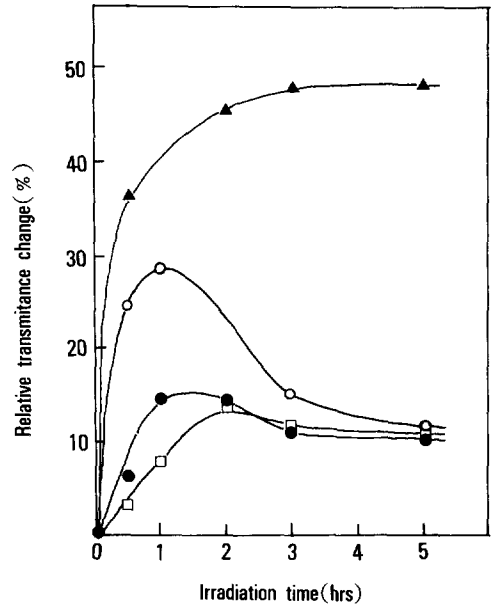


Fig. 12. Relative transmittance changes of terpolymers at 645cm^{-1} with time of irradiation in solid state. (□), PMBT-T0.5; (●), PMBT-T1.0; (▲), PMBT-T1.5; (○), PMBT-T2.0.

ester기의 신축 운동에 의한 흡수띠인 645cm^{-1} 에서의 투과율은 점차 감소하였다. Fig. 12는 광분해기를 고정시키고 광증감기를 변화시킨 삼원공중합체들의 빛 조사시간에 따른 645cm^{-1} 흡수띠에서의 상대적인 투과율의 변화를 관찰한 결과이다. 약 2시간 동안 조사한 후 상대적인 투과율의 변화는 더 이상 증가하지 않았으나 광증감기인 TBMA의 몰비가 약 13%인 삼원공중합체의 경우가 그 변화율이 가장 컸다. 이 결과는 점도변화를 관찰한 실험결과와 동일한 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 13은 광증감기인 TBMA의 몰비를 고정시키고 광반응기인 BOXM의 몰비를 변화시켜 합성한 삼원공중합체들의 자외선 조사시간에 따른 645cm^{-1} 에서의 상대적인 투과율의 변화를 비교한 것인데 광반응기인 BOXM의 농도가 크면 클수록 상대적인 투과율의 변화가 컸다.

이와 같은 실험 결과로부터 광증감기인 TBMA를 고분자에 직접 도입한 삼원공중합체 PMBT가 P(MMA-co-BOXM)의 공중합체에 광증감제로서 t -

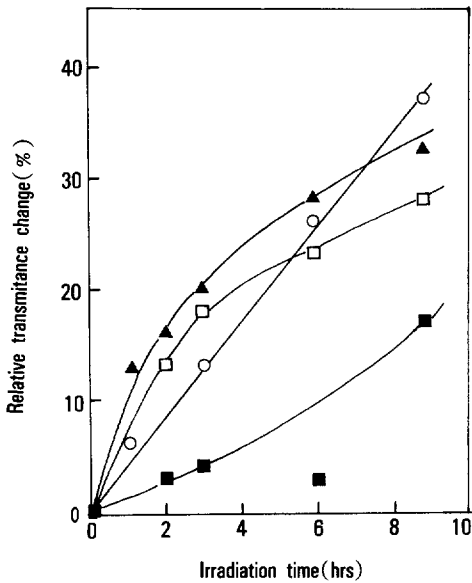
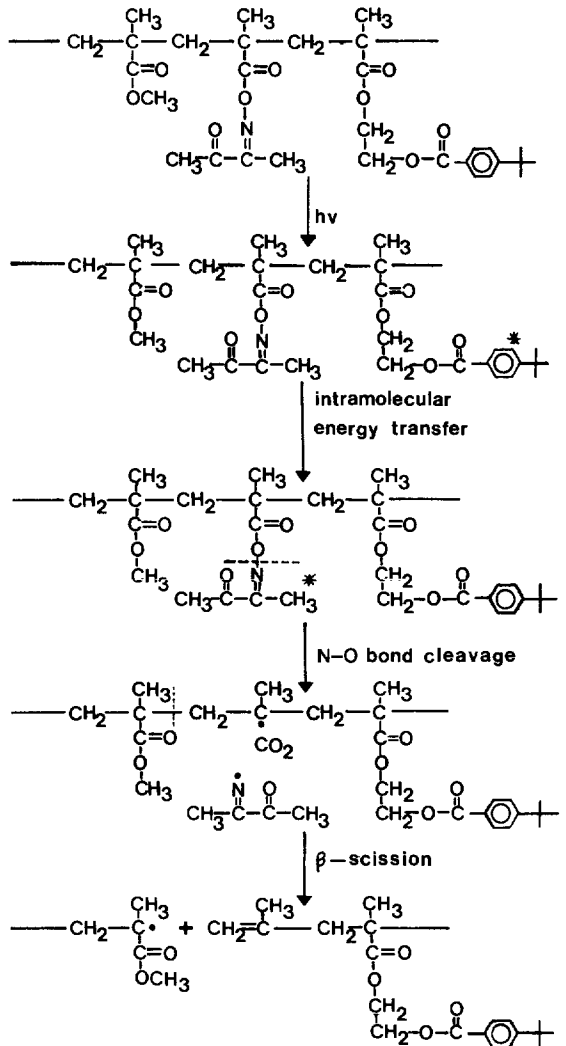


Fig. 13. Relative transmittance changes of terpolymers at 645cm^{-1} with time of irradiation in solid state. (■), PMBT-B0.5 ; (○), PMBT-B1.0 ; (□), PMBT-B1.5 ; (▲), PMBT-B2.0.

butylbenzoic acid를 첨가한 경우 보다도 광분해 효율이 우수함을 알 수 있었다. 본 연구결과에서 광분해가 가장 효과적인 삼원공중합체는 조성비가 MMA : BOXM : TBMA=80 : 7 : 13(몰%)으로 나타났다.

광분해반응 메카니즘

본 실험에서 합성한 삼원공중합체의 자외선 조사에 의한 광분해반응 메카니즘은 Scheme III과 같이,



Scheme III. Photodegradation pathway of the terpolymer PMBT.

원자의선 영역에서 빛의 흡수가 큰 페닐기를 가진 TBMA에서 빛의 흡수가 일어나고 분자내 에너지 전달을 거쳐 결합에너지가 가장 작은 옥시기의 N-O결합(53kcal/mole)이 끊어져 라디칼이 생성된 다음 고분자 주사슬에 생성된 라디칼에 의해 β -절단을 거쳐 고분자의 주쇄가 끊어지는 메카니즘에 의해 광분해 반응이 일어날 것으로 생각된다. 또 P(MMA-co-BOXM)의 공중합체에 광증감제로서 *t*-butylbenzoic acid를 첨가한 경우보다 MMA, POXM, TBMA의 삼원공중합체의 경우가 광분해 효율이 증가되는 이유는 공중합체에 광증감제를 물리적으로 첨가하였을 때 광증감제가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포되기 어렵다는 점과 분자간의 에너지 전달보다는 분자내의 에너지 전달이 보다 효율적으로 이루어지기 때문으로 설명할 수 있다.

결 론

원자의선 포토레지스트로서 사용되는 PMMA의 광분해성을 증가시키기 위하여 고분자의 주쇄에 광민감 반응기인 butanedione monoxime ester기와 광증감 반응기인 *t*-butylbenzoyl기를 가진 삼원공중합체를 합성하고 이것의 광분해반응을 P(MMA-co-BOXM) 이원공중합체와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액체상태에서 고분자측쇄의 광민감기인 butanedione monoxime ester의 광분해 반응은 공중합체인 P(MMA-co-BOXM)에 광증감제로서 *t*-butylbenzoic acid를 첨가한 경우보다 삼원공중합체의 경우가 약 2배정도 분해가 잘 일어났다.

2. 액체상태에서 고분자사슬의 광분해반응은 공중합체에 *t*-butylbenzoic acid를 광증감제로서 첨가한 경우보다 삼원공중합체의 광분해가 더 잘 일어났으며 삼원공중합체 내에 광민감기인 oxime ester기를 포함하고 있는 BOXM 구조단위의 함량이 많을수록 반응이 잘 일어났다.

3. 고체상태에서의 광분해반응도 액체상태의 경우와 같이 광증감기를 고분자에 직접 도입한 삼원공중

합체가 공중합체에 광증감제로서 *t*-butylbenzoic acid를 첨가시킨 경우보다 광분해가 더 잘 일어났고 광증감기를 가진 구조단위인 TBMA의 함량이 증가하여도 일정량 이상에서는 광분해가 더 이상 증가하지 않았다. 삼원공중합체의 조성에 따른 광분해도를 비교한 결과 고분자를 구성하는 단량체의 몰비율이 MMA : BOXM : TBMA = 80 : 7 : 13인 삼원공중합체의 경우가 가장 광분해가 잘 일어났다.

4. 이와같이 광증감기를 고분자에 물리적으로 첨가하였을 때 보다 고분자사슬에 직접 도입한 삼원공중합체의 경우가 광분해가 잘 일어난 이유는 첨가된 광증감제의 고분자 매트릭스내에서의 균일성 뿐만 아니라 분자간의 에너지 전달보다는 분자내의 에너지 전달이 보다 효과적으로 일어나기 때문으로 설명할 수 있다.

이 논문은 1990년도 문교부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Iwayanagi, T. Ueno, S. Nonogaki, H. Ito, and C. G. Wilson, In *Electronic and Photonic Application of Polymers*; M. J. Bowden, S. R. Turner Eds., ; *Advances in Chemistry Series 218*; American Chemical Society; Washington, DC, 1988; p. 109, and references cited therein.
2. E. A. Chandross, E. Reichmanis, C. W. Wilkins, Jr., and R. L. Hartless, *Solid State Tech.*, August, 81 (1981).
3. H. Mimura, T. Ohkubo, T. Takeuchi, and K. Sekikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 541 (1978).
4. M. Tsuda, S. Oikawa, Y. Nakamura, H. Yokota, H. Nakane, T. Tsumori, Y. Mifune, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 290 (1979).
5. E. A. Chandross, E. Reichmanis, C. W. Wilkins Jr., and R. L. Hartless, *Can. J. Chem.*, **61**, 87 (1983).

원자외선 포토레지스트로서 PMMA의 개질에 관한 연구 : 1.

6. C. W. Wilkins, Jr., E. Reichmanis, and E. A. Chandross, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2510 (1980).
7. E. Reichmanis, C. W. Wilkins Jr., and E. A. Chandross, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2514 (1980).
8. E. Reichmanis and C. W. Wilkins Jr., In *Polymer Materials for Electronic Applications* ; E. D. Feit, C. W. Wilkins Jr., Eds., ACS Symposium Series 184, American Chemical Society ; Washington, DC, 1982 ; p. 29.
9. E. A. Chandross, E. Reichmanis, C. W. Wilkins Jr., and R. C. Hartless, *Solid State Technol.*, **28**, 81 (1981).
10. R. L. Hartless and E. A. Chandross, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 1333 (1981).
11. K. H. Chae, K. M. Park, C. S. Kim, and K. D. Ahn, *Polymer(Korea)*, **12**, 263 (1988).
12. K. H. Chae, K. M. Park, W. C. Choi, and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 740 (1988).
13. K. H. Chae, K. M. Park, K. D. Ahn, *Polymer(Korea)*, **13**, 261 (1989).