

## 새로운 감광성고분자의 개발 - 아미노기의 생성과 포토레지스트의 이용 -

송 경 현

배재대학교 의류학과

(1993년 8월 4일 접수)

### Development of Novel Photofunctional Polymers - Formation of Amino Groups and Applications to Photoresists -

Kyoung-Hun Song

Department of Clothing & Textiles, Pai Chai University, Taejon 439-6, Korea

(Received August 4, 1993)

**요 약**: 측쇄에 아실옥시이미노기를 갖는 고분자의 고상 광반응에 있어 아미노기의 생성에 대해 검토하였으며, 광반응에 의해 폴리머 매트릭스에 도입된 아미노기를 이용하여 포토레지스트에의 이용 가능성을 알아보기 위하여 각종 용매에 대한 용해도 변화 실험을 행하였다. 광조사후 HCl 수용액에 처리한 폴리머 박막은 메탄올과 에탄올에 가용화되었다. 광조사시간과 잔막율과의 실험 결과 1분간의 광조사에 의해 잔막율이 0에 도달하였으며 광반응에 의해 폴리머가 메탄올에 완전히 용해되었을 때 요구되는 아미노기의 도입량은 AAPO-St에서는 10 mol%이었으나 AAPO-MMA에서는 3 mol%의 적은 양으로도 가용화되었다.

**Abstract**: Photosensitive copolymers bearing acyloximino groups were prepared and the formation of amino groups by the photoreaction in the solid phase was investigated. The change in solubilities for various solvents was investigated for application of the copolymers to photoresists, and the copolymer films treated with an aqueous solution of HCl after irradiation became soluble in methanol and ethanol. The amounts of critical amino groups for complete dissolution of MMA copolymers were lower than those of styrene copolymers, the former being 3 mol%, and the latter being 10 mol%.

#### 서 론

고분자는 광에 의해 물리적 화학적 변화를 가져오며 이와 같은 변화를 유용하게 활용하는 고분자를 감광성 고분자 또는 광기능성 고분자라 한다.

그 중에서도 고분자와 광화학 반응과의 관계를 적

극적으로 이용하여 공업적으로 성공을 거둔 것이 감광성 고분자라 할 수 있다. 새로운 기능성 소재인 감광성 고분자의 응용범위는 날로 확대되어 반도체 집적회로 제작(IC, LSI, VLSI)을 비롯하여 인쇄회판 재료, UV잉크, UV-접착제, 치과용 재료, 광디스크, 정보기록용 재료 등에 폭넓게 이용되고 있다.

최근 과학기술의 발달과 함께 감광성 고분자의 응용 범위도 더욱 넓어져, 고기능, 고성능의 재료 개발이 시급히 요구되고 있다. 이를 위해서는 현상시에 팽윤을 일으키는 네가형(negative type)보다는 포지형(positive type)이 유리하며, 또한 미세가공 공정중 거처게 되는 드라이에칭에 견디기 위해서는 방향족 화합물을 갖는 폴리머가 바람직하다.

현재 포지형 포토레지스트로서는 naphthoquinone diazide novolac 수지<sup>1</sup>가 일반적으로 사용되고 있다. 최근 포토레지스트에 관한 연구 추세는 광반응에 의해 고감도의 관능기(functional group)를 도입하여, 도입된 관능기에 의한 폴리머의 용해성 변화를 유도시켜 광조사부 만을 용해시키는 연구가 많이 행해지고 있다. 그 예로서 광반응에 의해 폴리머에 카르복실기,<sup>2,3</sup> 페놀기,<sup>4</sup> 설펜산기,<sup>5</sup> 실란올기<sup>6</sup> 등과 같은 산을 도입시켜 알칼리 용액에서 현상가능한 포지형 포토레지스트에 이용하려는 연구가 활발히 전개되고 있다.

아실옥시이미노기[acyloxyimino group(AOI기)]는 Delzenne<sup>7</sup>에 의해 처음 알려지기 시작한 후 그의 뛰어난 감광성을 인정받아 많은 연구자들의 연구대상이 되어 왔다.<sup>8,9</sup> Reichmanis와 Smolinsky는 AOI기를 갖는 폴리머의 감광성을 연구 검토한 결과, 포지형 포토레지스트로서 널리 알려진 PMMA보다 30~40배의 광증감 현상을 보인다고 보고하였으며 특히 t-butyl benzoic acid와 같은 증감제를 사용할 경우 80배 이상의 고감도를 갖는다고 보고했다.<sup>10</sup> AOI기를 갖는 폴리머의 감광성 및 그 이용에 대한 연구<sup>7,11,12</sup>가 활발히 이루어지고 있으나 고분자 고상계에서 광거동에 관한 연구는 극히 적은 편이며 더우기 AOI기의 광분해에 의한 관능기의 도입에 관한 연구보고는 거의 없다. 고분자 박막계에서 광화학 반응을 이용하여 고분자 측쇄에 강산 및 강염기<sup>14</sup>를 도입하면 현재 전자 산업계의 관심이 집중되고 있는 포토레지스트<sup>15</sup>에 이용할 수 있으며 또한 폴리머의 개질 및 에폭시기와 가교반응<sup>16</sup> 등에도 이용할 수 있다.

본 연구에서는 새로운 감광성 고분자를 개발하기

위하여 감광기로서 높은 효율을 갖고 있는 아실옥시이미노기(AOI기)를 폴리머에 도입시켜 AOI기를 갖는 수종의 폴리머를 합성하고 광조사하여 광반응 거동을 분석함과 동시에 광조사에 의한 관능기의 생성과 이의 생성율을 향상시키기 위한 제조조건을 검토하였다. 또한 광반응에 의해 폴리머에 생성된 관능기를 이용하여 각종 용매에 대한 용해도의 변화를 검토하였다.

## 실 험

**시 약.** Acryloyl acetophenone oxime(AAPO)의 합성<sup>14</sup>은 acetophenone과 염산히드록시아민(H<sub>2</sub>NOH·HCl)을 반응시켜 얻은 acetophenone oxime과 acryloyl chloride를 반응시켜 얻었다(mp. 59~60°C). 상대 모노머로서 스티렌(St)과 methyl methacrylate(MMA)를 증류하여 사용하였다. 증감제로 사용한 benzophenone(BP)은 에탄올로 재결정(mp. 47~48°C)하여 사용하였다.

**측정기기.** 적외흡수분광기, 자외흡수분광기, 필름의 두께, 분자량 측정 및 원소 분석은 각각 일본 분광회사제 IR-810형을, 島津회사제 UV-265형을, optiphoto용 반사형 간섭장치(2광속 간섭 set)를, 일본분광회사제 gel permeation chromatography를, 그리고 일본 柳本製作所製 MT-3형 CHN corder를 이용하였다.

**폴리머 합성.** AAPO-St, AAPO-MMA copolymer는 개시제로써 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 사용하여 질소 치환후 암흑하에서 벤젠용액 중에서 중합하여 합성<sup>14</sup>하였다. 재침전은 메탄올을 써서 2회 이상 재침하여 사용하였다. 합성한 폴리머의 조성과 물리적 성질은 Table 1과 같다. 중합체의 조성은 원소분석을 행하여 공중합체의 질소 함유량에 의해 계산하였으며 분자량은 GPC로부터 표준 폴리스티렌을 써서 검량선을 이용하여 얻었다.

**필름제작.** 증감제로서 10 wt%의 BP를 첨가한 폴리머의 THF 또는 벤젠용액을 직경 9cm의 Petri-dish에 casting하여 필름을 제작하였으며 제작한 필

**Table 1.** Composition and Physical Properties of AAPO Copolymers

Copolymer	AAPO(mol%)		conv.(%)	$\bar{M}_n/10^4$	$\bar{M}_w/10^4$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	in feed	in copolymer				
AAPO(14.7)-St	10	14.7	27.3	19.2	32.3	1.7
AAPO(25.8)-St	20	25.8	18.1	20.2	36.5	1.8
AAPO(29.1)-St	20	29.1	26.9	9.0	25.3	2.8
AAPO(32.3)-St	30	32.3	24.8	20.3	42.9	2.1
AAPO(35.6)-St	30	35.6	20.1	11.3	17.1	1.5
AAPO(51.0)-St	50	51.0	44.0	20.0	27.0	1.4
AAPO(100)	100	100	30.2	14.8	29.4	2.0
AAPO( 5.2)-MMA	5	5.2	—	15.8	21.8	1.4
AAPO( 8.2)-MMA	10	8.2	18.5	18.2	25.9	1.4
AAPO(10.1)-MMA	10	10.1	22.2	9.8	16.1	1.6
AAPO(15.7)-MMA	20	15.7	15.5	21.0	31.3	1.5
AAPO(24.4)-MMA	30	24.4	23.9	6.9	15.6	2.3
AAPO(24.5)-MMA	30	24.5	15.1	18.8	42.8	2.3
AAPO(39.6)-MMA	50	39.6	32.6	16.8	29.8	1.8

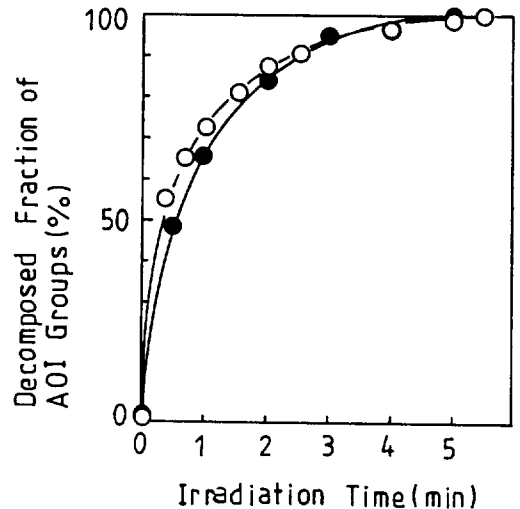
름은 감압하에서 2시간 이상 건조후 사용하였다. 얻어진 필름의 두께는 사용 폴리머의 중량에 따라 달리 얻어졌는데 일반적으로 광반응 특성을 조사하는데에는 30~40 $\mu$ m의 것을 사용하였다. 또한 용해성 실험에 사용한 필름은 폴리머의 THF용액(BP함유)을 석영판(10 $\times$ 40 $\times$ 0.6 mm)상에 도포하여 막두께 약 0.2~0.5 $\mu$ m의 film을 제작, 사용하였다.

**광조사.** 필름에 대한 광조사는 Ushio-UM-102 고압 수은 램프를 이용하여 광원과 시료간의 거리를 7 cm로 하여 실온에서 소정시간 광조사하였다. 광의 강도는 potassium ferrioxalate actinometry법에 의거 측정된 결과  $1.14 \times 10^{-8}$  einsteins  $s^{-1}cm^{-2}$ 로 얻어졌다.<sup>14</sup> 광조사 파장은 366 nm와 254 nm의 광을 조사하였다. 366 nm의 경우 東芝 UV-D1B filter를 써서 300~420 nm(350 nm에서 최대투과)의 광을 조사하였다.

**용해성 실험.** 석영판에 바른 폴리머 박막을 광조사하여 1.2 N 염산액에 3분간 침지한 후, 이어서 메탄올에 5분간 담궈 현상하였다. 모든 조작은 실온에서 행하였다.

**AOI기의 분해율 산출 방법.** 광반응 거동분석에 이용한 폴리머 필름(30~40 $\mu$ m)의 AOI기 분해율은

IR을 이용하여 광조사 전후  $1760\text{ cm}^{-1}(-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-)$ 에서의 흡광도의 변화로부터 산출<sup>14</sup>하였다. 또 용해성 실험에 사용한 석영박막(0.2~0.5 $\mu$ m)의 AOI기의 분해율은 UV 스펙트럼의 변화로부터 (1)식에 의거 구하였다. 이 경우, Fig. 1에서 보는 바와 같이 UV



**Fig. 1.** Decomposed fraction of AOI groups in AAPO (25.8)-St film vs. irradiation time.(○) from changes of absorbance at  $\lambda_{max}$  in UV spectra (●) from changes of absorbance at  $1760\text{ cm}^{-1}$  in IR spectra.

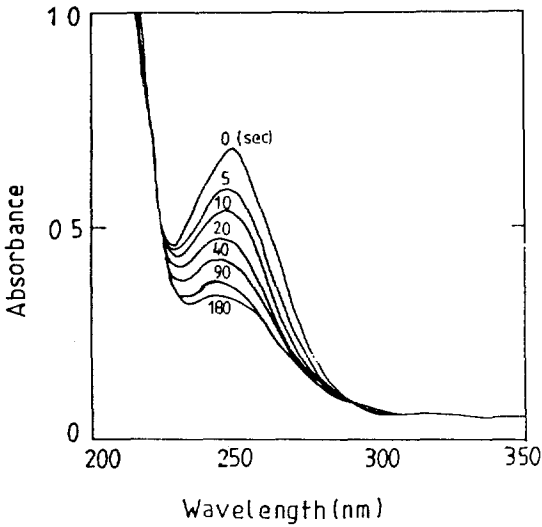


Fig. 2. Changes in the UV spectra of AAPO(25.8)-St (10 wt% BP) before and after irradiation.

스펙트럼으로부터 얻어진 AOI기의 분해율은 IR 스펙트럼으로부터 구한 값과 매우 잘 일치하였다. Fig. 2에 AAPO(25.8)-St의 전과장 조사에 의한 UV 스펙트럼의 변화를 나타냈는데 AOI기, BP, St unit에 의한 흡수대( $\lambda_{max}=249$  nm)가 광조사 시간이 길어 질수록 감소하였으며 최종적으로는 광분해에 의해 생성된 alkylimino기, BP, St에 의한 흡수가  $\lambda_{max}$  246 nm로 약간 이동하면서 남았다. 반응 종점은 IR을 측정하여  $1760\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수가 사라진 것을 확인하였고, 이때 BP의 흡수대인  $1660\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수는 거의 변하지 않는 것을 확인하였다.

$$\text{AOI기의 분해율} = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} \times 100 \quad (1)$$

- $A_0$  : 미조사 시의 249 nm에서의 흡광도
- $A_t$  : t시간 조사후 249 nm에서의 흡광도
- $A_\infty$  : 반응 종점에서의 249 nm에서의 흡광도

**재결합율과 아미노기의 생성율.**<sup>14</sup> AOI기를 갖는 폴리머의 광반응이 Scheme I과 같이 진행된다고 보고 광조사 후 원소분석을 행하여 얻은 N(wt%)는 라디칼의 재결합에 의해 생성된 아미노기와 미분해 AOI기로부터 얻어진다고 보아 IR로부터 구한 이중

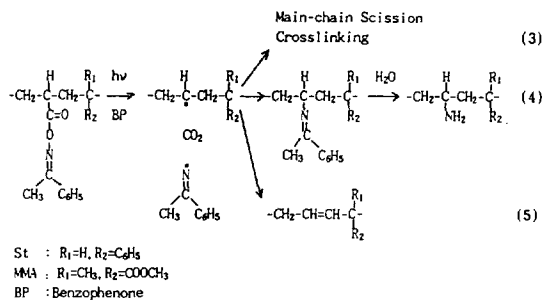
결합율과 미분해 AOI기를 이용하여 재결합율을 구했으며, 여기에 폴리머에 함유된 AOI기의 양을 곱해 아미노기의 생성율을 구하였다. 이렇게 하여 얻어진 아미노기의 생성율은 전위차적정법에 의해 용매로서 클로로벤젠-빙초산(1 : 1)을 사용하여 과염소산-빙초산법에 의해 정량한 결과와 잘 일치하였다.

**잔막율의 산출.** BP를 함유치 않은 미조사 폴리머의  $\lambda_{max}$ 에서의 흡광도를  $A_1$ , 광조사후 염산 처리와 메탄올로 현상한 폴리머의  $\lambda_{max}$ 에서의 흡광도를  $A_2$ , 그리고 석영판의 흡광도를  $A_3$ 로 했을 때 잔막의 상대 흡광도를 다음 (2)식으로부터 구하여 잔막율을 산출하였다.

$$\text{잔막의 상대 흡광도} = \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3} \times 100 \quad (2)$$

결과 및 고찰

**광반응과 아미노기의 생성.** AOI기를 갖는 폴리머의 광반응 기구에 대한 이전 연구결과 그 반응 기구는 Scheme I에서 보여주는 것 같이 먼저 광반응에 의해 AOI기가 분해되어 C·과 N·이 생성되며 그 이후 반응으로는 (3)~(5)과 같은 반응이 일어난다고 추정하였다. 먼저 C·과 C·과의 가교반응 및 C·과 산소와의 반응에 의해 일어나는 주쇄절단반응 (3), C·과 N·과의 재결합에 의한 alkylimino기의 생성 및

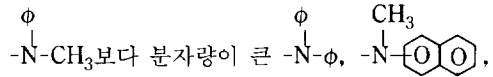


Scheme I. Photoreaction mechanism of copolymers bearing AOI groups.

가수분해에 의한 아미노기의 생성반응 (4) 그리고 주쇄 methylene unit로부터 N·의 수소 추출 반응에 의한 이중 결합의 생성반응 (5)이 서로 경쟁적으로 일어난다.

이 반응 중 (3)의 가교반응은 질소 하에서 120분간 광조사시 불용성분이 거의 확인되지 않았으며, 주쇄 절단반응은 AAPO-St의 주쇄절단 효율이 150분 광반응에 의해서도 1%이하에 그쳐 무시할 수 있을 정도이며, (5)의 이중결합은 AAPO(26.3)~St폴리머의 경우 약 29%의 생성율을, (4)의 라디칼의 재결합에 의한 아미노기의 생성은 AAPO(26.3)~St폴리머에서 약 68%의 생성율을 보여 이 폴리머의 주반응이 C·과 N·의 재결합에 의한 아미노기의 생성임이 밝혀졌다.<sup>14</sup> 폴리머중의 AOI기 함유량에 따른 아미노기의 생성량은 폴리머중의 AOI기의 함량이 증가할수록 라디칼의 재결합율이 점차 감소하여 아미노기의 생성은 처음에는 증가 현상을 보였으나 AOI의 함량 50 mol%를 기점으로 하여 그 이상의 증가는 일어나지 않았다.<sup>14</sup> 이러한 현상은 AAPO-MMA폴리머에서도 같은 결과를 보였다. 이것은 AOI기의 함량이 많아질수록 분해된 N·과 C·의 양이 많아져 이들 라디칼의 커플링 반응이 활발히 일어나 C·과 C·의 커플링에 의한 가교반응과 N·과 N·의 커플링에 의한 acetophenone azine이 생성되어 아미노기의 생성을 방해한 때문이라 생각된다. 실제 AOI기의 함량이 높은 AAPO(51.0)~St폴리머와 P(AAPO)폴리머를 광조사 후 벤젠과 THF(1:1)의 혼합용액에 용해시켰을 때 팽윤된 폴리머 덩어리와 같은 불용해 폴리머가 얻어졌다. 또한 UV 측정 결과 azine으로 예상되는 310 nm에서의 흡수가 폴리머 중의 AOI기 함량이 증가할수록 크게 증가하였다.<sup>14</sup> Azine의 생성량은 HPLC의 측정에 의해서도 확인되었는데 광조사 필름을 벤젠과 메탄올의 혼합용액(2:8)에 3일간 침지시켜 azine을 충분히 용해, 추출시킨 후 HPLC를 측정한 결과 폴리머중의 AOI기의 함량이 많을수록 azine의 생성도 증가함을 확인하였다.<sup>14</sup> 이러한 결과는 상대 모노머에 관계없이 AAPO-MMA 폴리머의 경우에도 같은 양상을 보였

다. 결국 아미노기의 함량을 높이기 위해서는 가교반응과 azine의 생성을 억제시키거나 이를 위한 새로운 고분자 구조의 설계가 필요하다고 생각된다. 즉 저온에서의 광반응을 생각해 볼 수 있으며, 새로운 구조로서는



$-\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}-\text{[Benzene ring]}-R$  (R=CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Br) 등의 도입을 생각해 볼 수 있다.

그러나 저온 광반응은 실제 광반응 장치 제작상 많은 어려움이 따르며, 새로운 고분자의 설계도 합성의 시점에서 많은 시간을 요해 다음의 계속적인 연구 검토가 필요하다고 생각된다.

**아미노기를 이용한 용해성 변화.** 다음으로는 광반응에 의해 생성된 아미노기를 이용하여 폴리머의 각종 용매에 대한 용해도의 변화를 살펴보았다.

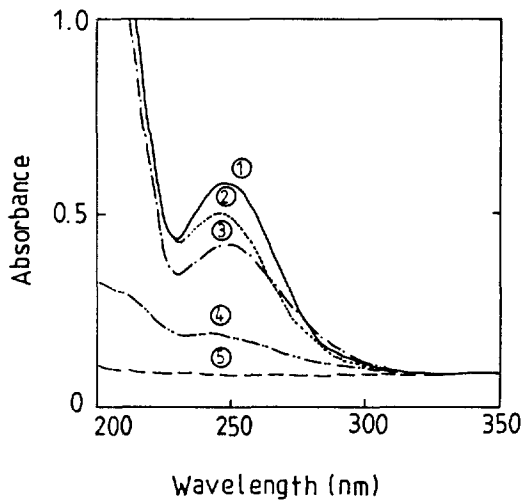
Table 2에 AAPO(29.1)~St과 AAPO(24.4)-MMA 폴리머를 광조사한 후 물처리만 했을 경우(아미노기 생성)와 염산수용액에 처리했을 경우(암모늄염 생성)의 용해도 파라미터(sp)가 다른 각종 용매에 대한 용해도의 변화를 나타내었다. 이 실험에 이용한 폴리머의 AOI기의 분해율은 약 90%였다. AAPO(29.1)-St의 경우 폴리머에 암모늄염이 도입됨으로써 sp치가 큰 메탄올, 에탄올에 가용화하나 sp치가 작은 벤젠, 아세톤에는 용해되지 않았다. 또 광조사 후 물처리만 한 것과 염산 수용액에 처리한 것과는 용해도가 다르게 나타났다. 물처리만 한 것은 미조사 폴리머의 용해도와 별 차이를 보이지 않아 물을 이용한 현상은 상당히 어려운 것으로 나타났다. AAPO(24.4)-MMA의 경우도 폴리머에 암모늄염이 도입됨으로써 비교적 sp치가 큰 메탄올, 에탄올, 75% 메탄올 수용액에 가용화하여 AAPO-St과 유사한 결과를 보였다. 결국 이들 폴리머의 용해도 변화를 이용하여 포토레지스트에 이용하기 위해서는 광조사 후 염산 수용액 처리를 하여 폴리머에 암모늄염이 도입되어야 함을 알 수 있다.

**Table 2.** Solubility Changes of AAPO Copolymers Before and after Irradiation<sup>\*1</sup>

Solvent	S. P. (cal/cc) <sup>1/2</sup>	AAPO(29.1)-St <sup>*2</sup>			AAPO(24.4)-MMA <sup>*2</sup>		
		unirrad.	irrad. H <sub>2</sub> O	irrad. HCl	unirrad.	irrad. H <sub>2</sub> O	irrad. HCl
Cyclohexane	8.3	×	×	×	×	×	×
Benzene	9.2	○	○	×	○	○	×
Acetone	9.8	○	×	×	○	○	×
2-propanol	11.2	×	×	×	×	×	×
Ethanol	12.8	×	×	○	×	×	○
Methanol	14.8	×	×	○	×	○	○
Methanol-water (3 : 1 v/v%)	16.8	×	×	△	×	×	○
Methanol-water (1 : 1 v/v%)	19.1	×	×	×	×	×	△

<sup>\*1</sup> Degree of decomposition of AOI groups was 90%.

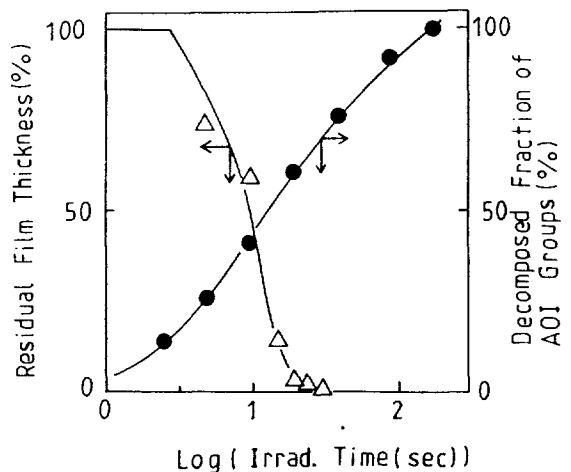
<sup>\*2</sup> (○) dissolved, (△) not dissolved completely, (×) not dissolved.



**Fig. 3.** Changes of UV spectra of AAPO(25.8)-St film. ① before irradiation ② after irradiation for 7 sec ③ after treatment with an aq. HCl solution for 3 min ④ after immersion in methanol for 5 min ⑤ quartz plate.

실제, 석영판 위에 만든 폴리머 박막을 광조사후 염산 수용액에 처리하여 미조사 폴리머의 재침 용액인 메탄올에 침지시킨 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 폴리머가 용해하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에는 AAPO(25.8)-St 폴리머의 ① 미조사 ② 7초 광조사후 ③ 염산처리후 ④ 메탄올 처리후의 UV 스펙트럼의 변화를 나타내고 있는데 여기서 메탄올 현상

후 폴리머가 약간 잔존하고 있으나 이것은 광조사 시간을 길게하여 완전 용해시킨 경우 ⑤의 석영판의 흡수와 완전 일치한다. AAPO(25.8)-St 폴리머의 메탄올에서의 용해도는 광조사 시간이 길어질수록 즉 AOI기가 분해될수록 용해도가 우수하게 나타났다. 이것으로 광반응에 의해 생성된 아미노기를 염산 수용액에 처리하여 미조사 폴리머의 재침용매인 메탄올에 현상하면 광조사부분만을 가용화시킬 수 있음을 알았다. 실제 용해도의 변화를 이용하여 AAPO-



**Fig. 4.** Relationship between decomposed fraction of AOI groups and residual film thickness of irradiation AAPO(25.8)-St.

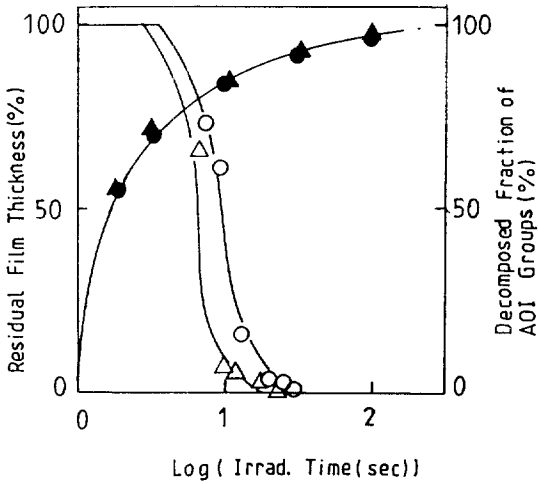


Fig. 5. Effect of film thickness on contrast of AAPO (25.8)-St films. (●, ○) 0.2 μm, (▲, △) 0.05 μm.

MMA의 경우 1 μm의 최소선폭을 갖는 미세 패턴이 얻어졌다.<sup>15</sup> Fig. 4에는 AAPO(25.8)-St 폴리머에 있어 광조사시간의 대수와 AOI기의 분해율, 그리고 UV 상대 흡광도를 이용하여 산출한 잔막율과의 관계를 나타내었다. 광조사 시간이 1분여 지남에 따라 잔막이 거의 0에 가까움에 알 수 있다. 단 잔막의 두께가 거의 없는 위치에서 약간의 꼬리를 남겼는데 이것이 단파장 광조사에 의한 광흡수의 불균일, 즉 광의 흡수가 표면에서 크고 내부에서 적기 때문에 일어나는 현상인가를 확인하기 위해 Fig. 5에서와 같이 막두께를 아주 얇게(0.05 μm)하여 전파장 조사를 행한 결과, 광이 충분히 투과할 것이라고 생각됨에도 불구하고 꼬리의 특성이 나타났다. 이것으로부터 꼬리가 남는 특성은 광의 투과에 관한 문제만은 아닌 것이라고 여겨진다.

**용해에 필요한 아미노기의 함량.** 다음은 광반응에 의해 폴리머가 메탄올에 완전히 용해되기 위해 요구되는 AOI기의 분해율, 즉 임계 분해율(critical conversion)을 조사해 보고 또한 이때의 아미노기의 생성율(암모니움염의 생성율)을 알아보았다. 임계 분해율은 폴리머 박막에 광조사, 염산 수용액 처리, 메탄올로 현상하여 폴리머를 용해시킨 후 Fig. 6에서와 같이 잔막율이 0에 도달했을 시의 AOI기의 분

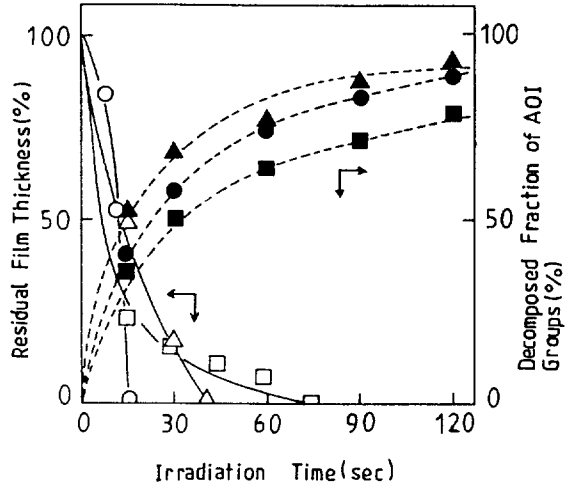


Fig. 6. Decomposed fraction of AOI groups or residual film thickness vs. irradiation time. (○, ●) AAPO(8.2)-MMA, (△, ▲) AAPO(24.4)-MMA, (□, ■) AAPO(25.8)-St.

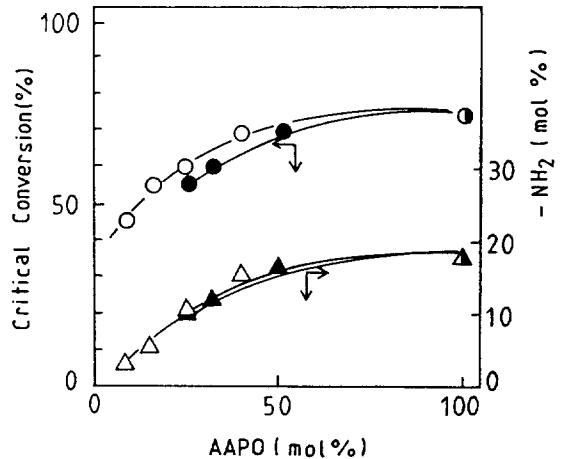


Fig. 7. Relationship between AAPO content and critical conversion. (●, ▲) AAPO-St, (○, △) AAPO-MMA.

해율을 구해 임계분해율로 하였다. Fig. 7에 AAPO-St, AAPO-MMA의 AOI기 함유율에 대한 AOI기의 임계 분해율과 이때 생성된 아미노기의 도입량을 나타내었다. 어느 폴리머에 있어서도 임계분해율은 AOI기 함유량의 증가와 함께 점점 증가하였으며 용해하기 위한 아미노기의 도입양도 점점 증가하였다.

상대 모노머로서는 St보다 MMA의 편이 낮은 분해율과 보다 적은 아미노기의 양으로도 가용화되었다. St공중합체의 경우 가용화하기 위해서는 적어도 50% 이상의 AOI기의 분해, 즉 10 mol% 정도 이상의 아미노기가 도입되어야 가용화되는 현상을 보였으나 MMA공중합체의 경우 특히 AAPO(8.2)-MMA의 경우 폴리머중에 겨우 3 mol%의 아미노기가 도입되는 것으로도 가용화되어 AOI기의 함량이 낮더라도 폴리머의 용해성을 크게 변화시킬 수 있음을 알았다. 또한 생성된 아미노기의 함유율 측면에서 본다면 AAPO-St, AAPO-MMA가 가용화되기 위해서는 어느 정도의 아미노기가 도입되어야 한다는 것을 알 수 있다. 결국 용해성은 광조사에 의해 폴리머에 도입된 아미노기의 함량, 즉 미분해 AOI기의 용해 저지력에 대응할 만한 아미노기의 양에 의해 결정되어진다고 본다.

### 결 론

폴리머 측쇄에 감광기로서 아실옥시 이미노기를 갖는 고분자의 광반응에 있어 폴리머에 도입된 아미노기의 생성에 대해 검토하고, 광반응에 의해 폴리머 매트릭스에 도입된 아미노기를 이용한 용해도 변화에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아미노기의 생성은 폴리머 중의 AOI기의 함량의 증가와 비례하지 않았으며, 이의 생성을 향상을 위해서는 azine 생성의 억제를 위한 저온 광반응 및 새로운 고분자의 설계가 필요하다.

2. 광반응에 의해 도입된 아미노기를 이용한 용해도 변화 실험 결과 광조사후 H<sub>2</sub>O 처리한 것과 염산 수용액에 처리한 것의 용해성이 다르게 일어났다.

3. 광반응에 의해 도입된 아미노기를 암모늄염으로 하여 미조사 폴리머의貧용매인 메탄올에 현상하면 광조사부만을 가용화시킬 수 있다.

4. 폴리머의 용해도는 광조사에 의해 폴리머에 도입된 아미노기의 함량 즉 미분해 AOI기의 용해 저지력에 대응할 만한 아미노기의 함량에 의해 결정된다.

5. 가용화하기 위한 폴리머의 아미노기 도입량은 AAPO-MMA 폴리머가 AAPO-St 폴리머에 비해 적

게 요구되며 AAPO-MMA의 경우 3 mol%의 아미노기의 도입으로도 용해도의 변화를 가져왔다.

본 논문은 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. M. J. Bowden, "Materials for Microlithography : Radiation-Sensitive Polymers", ed. by L. F. Thompson, ACS Symp. Ser., 266, p. 39, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.
2. BASF A. G., Ger. Pat., 2150691 (1971).
3. F. J. Weigert, S. Proskow., *J. Imaging Sci.*, **31**, 11 (1987).
4. J. M. J. Frechet, T. G. Tessier, C. G. Willson, and H. Ito, *Macromolecules*, **18**, 317 (1985).
5. M. Shirai, M. Tsunooka, M. Tanaka, K. Nishijima, and K. Ishikawa, *Chem. Express*, **2**, 707 (1987).
6. S. Hayase, Y. Onishi, and R. Horiguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2275 (1987).
7. G. A. Delzenne, U. Laridon, and H. Peeters, *Eur. Polym. J.*, **6**, 93 (1970).
8. E. Reichmanis and C. W. Wilkins, Jr., and E. A. Chandross, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2514 (1980).
9. E. Reichmanis and C. W. Wilkins, Jr., "Polymer Materials for Electronic Applications" ed. by E. D. Feit, ACS Symp. Ser., 184, p. 29, American Chemical Society, Washington, D. C., 1982.
10. E. Reichmanis and C. W. Wilkins, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1178 (1985).
11. S-I. Hong, T. Kurosaki, and M. Okawara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2553 (1974).
12. M. Tsunooka, K. Kotera and M. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 107 (1977).
13. M. Tsunooka, S. Imono, K. Nakayama, H. Kuwabara, and M. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 317 (1986).
14. K-H. Song, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, **44**, 197 (1988).
15. K-H. Song, S. Tonogai, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, **49**, 269 (1989).
16. K-H. Song, A. Urano, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **25**, 417 (1987).