

고분자 주쇄에 광분해성 구조를 갖는 폴리이미드의 합성 및 포토레지스트 특성

오세용[†] · 이지영 · 조성열* · 정찬문*

서강대학교 공과대학 화학공학과, *연세대학교 문리대학 화학과
(1999년 2월 2일 접수)

Synthesis and Photoresist Characteristics of a Polyimide with Photodegradable Structure in Polymer 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 2, 1999)

요약: 고분자 주쇄에 광분해성 구조로 cyclobutane 고리와 sulfonyloxyimide 구조를 갖는 폴리이미드 PNSI를 축합중합으로 합성하였다. PNSI의 수율 및 분자량은 중합용매의 종류 및 중합시간에 크게 의존하였다. PNSI 고분자의 열적 성질은 TGA 및 DSC에 의해, 광분해 특성은 UV-Visible과 FT-IR 분광기를 사용하여 조사하였다. FT-IR 분광분석 및 GC-MS 분석을 통하여 원자의 선 조사에 의한 PNSI의 광분해는 고분자 골격에서 cyclobutane 고리와 N-O 결합의 절단반응에 기인하는 것으로 나타났다. PNSI 레지스트에 원자외선을 조사한 후 THF로 현상하여 포지티브형 미세화상을 얻었다. 따라서 PNSI 고분자는 원자외선 영역에서 포지티브형 포토레지스트로의 응용 가능성을 가진다.

ABSTRACT: A novel photodegradable polyimide, PNSI, having cyclobutane and sulfonyloxyimide moieties in the polymer main chain was synthesized by condensation polymerization of *N,N'*-dihydroxycyclobutanetetracarboxylic diimide and 2,6-naphthalenedisulfonyl chloride. The yield and molecular weight of PNSI are significantly influenced by polymerization solvents and time. Thermal properties and the photodegradation behavior of the polymer were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry, UV-Visible and FT-IR spectroscopy. It has been found that the photodegradation of PNSI by irradiation with deep UV (DUV) results from both scission of cyclobutane rings and N-O bonds in the polymer backbone by FT-IR and GC-MS analysis. The PNSI rendered positive-tone images by exposure to 254 nm DUV and developing with THF. Thus, PNSI has the capability of positive-working photoresist materials in the DUV region.

Keywords: polyimide, condensation polymerization, photodegradable characteristics, positive-tone image, resist material.

서 론

방향족 폴리이미드는 고분자 재료 중에서도 내열성, 전기적 특성, 기계적 특성이 우수하여 전자 디바이스

를 중심으로 폭넓게 사용되고 있다. 구체적인 사용 예로는 반도체 소자의 보호막이나 다층배선의 층간 절연막 등을 들 수 있다.¹⁻³ 폴리이미드 막의 가공에 있어서 지금까지는 폴리이미드 막 위에 포토레지

실 험

스트를 도포하여 노광·현상·에칭하는 방법이 일반적으로 사용되어 왔으나 최근에는 폴리이미드에 포토레지스트의 기능을 부여한 감광성 폴리이미드가 개발되어 비감광성 폴리이미드를 대체해 가고 있다. 감광성 폴리이미드는 비감광성 폴리이미드에 비하여 미세가공 공정을 대폭 단축할 수 있고 해상도가 높은 것으로 알려져 있다.¹⁻³

감광성 폴리이미드의 미세화상 형성 방법은 빛이 조사된 부분이 현상액에 불용화되어 반도체 소자에 절연막 등으로 남게 되는 네거티브형이 대부분이다. 그러나 네거티브형 폴리이미드는 낮은 저장 안정성, 경화반응 과정에서의 수축, 현상시 팽윤 등의 문제점을 가지고 있다.^{4,5} 이러한 네거티브형 폴리이미드의 단점을 개선하기 위해 노광된 부분이 현상액에 용해되어 제거되는 포지티브형 감광성 폴리이미드를 사용하는 방법이 보고되고 있다. 그 대표적인 예를 들면 polyamic acid 형태를 이용한 것으로 polyamic acid의 *o*-nitrobenzyl ester,⁶ 1,4-dihydropyridine 유도체와 polyamic acid의 조합,⁷ 4-naphthoquinone 유도체와 polyamic acid의 조합⁸ 등이 있다. 폴리이미드 형태로 이용하는 예로는 고분자 주쇄에 cyclobutane 고리 구조를 가지는 폴리이미드^{3,5,9,10} 등이 있다. 하지만 이와 같이 폴리이미드 자체를 이용하는 예는 많이 알려져 있지 않다. 이는 폴리이미드가 일반적으로 용해도, 필름형성 특성, 광분해 효율 등에서 극복해야 할 문제점을 가지고 있기 때문으로 사료된다.

본 연구에서 개발하고자 하는 감광성 폴리이미드는 광분해성 구조로 주쇄에 cyclobutane 고리와 sulfonyloxyimide 구조를 도입한 것으로 광분해 효율이 향상되리라 예상된다. Sulfonyloxyimide 구조를 가진 폴리이미드는 N-O 결합이 자외선에 의해 분해되어 술폰산과 이미드 구조를 생성하는 것으로 알려져 있으며, 자외선 조사에 의해 술폰산을 발생하기 때문에 광산발생형 포토레지스트로의 응용이 검토되고 있다.^{11,12} 본 논문에서는 단량체로 *N,N'*-dihydroxycyclobutanetetracarboxylic diimide와 2,6-naphthalenedisulfonyl chloride를 합성하고 이를 단량체의 축합중합에 의해 얻어진 광분해성 폴리이미드의 물리적 성질, 광분해 특성, 미세화상 형성특성 등에 관하여 검토하였다.

시 약. 단량체 합성에 사용한 2,6-naphthalenedisulfonic acid disodium salts, 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride, hydroxylamine과 thionyl chloride는 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 그대로 사용하였다. 합성 용매로 사용한 DMF, DMSO, 1,4-dioxane, THF, 피리딘은 시판되는 1급 시약을 증류하여 사용하였다.

N,N'-Dihydroxycyclobutanetetracarboxylic diimide의 합성. 단량체로 사용되는 *N,N'*-dihydroxycyclobutanetetracarboxylic diimide (HCTI)의 합성은 Scheme 1에 나타낸 반응으로 행하였고, 자세한 합성 순서는 다음과 같다. 메탄올 100 mL가 들어 있는 3구 둥근 플라스크에 hydroxylamine, 6.8 g (0.2 mole)을 넣고 0 °C 하에서 수신편 동안 교반시킨 후 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride, 19.6 g (0.1 mole)을 천천히 첨가하였다. 이 용액을 완전히 녹인 후 반응온도를 상온으로 올려 7시간 동안 반응시켰다. 합성 용액을 여과하여 amic acid 형태의 중간체를 얻었다.

Calcd. for C₈H₈N₂O₈: C, 36.92%; H, 3.10%; N, 10.77%.

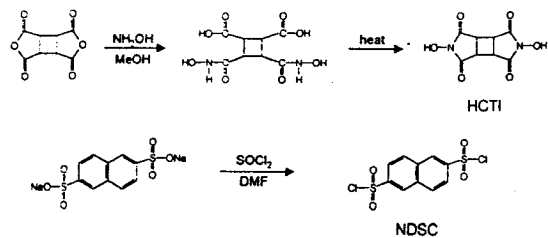
Found: C, 36.95%; H, 3.36%; N, 10.52%.

위에서 제조한 amic acid 중간체에 물과 에탄올의 9:1 혼합용액을 넣고 3시간 동안 환류시킨 후 냉각시켰다. 생성된 HCTI 단량체를 여과하고 vacuum oven에서 24시간 동안 진공건조시켰다 (수율: 57%).

Calcd. for C₈H₆N₂O₆: C, 42.49%; H, 2.67%; N, 12.39%

Found: C, 42.36%; H, 2.67%; N, 12.45%

2,6-Naphthalenedisulfonyl chloride의 합성. 2,6-



Scheme 1

naphthalenedisulfonyl chloride (NDSC)의 합성 (Scheme 1)은 다음과 같은 방법으로 행하였다. *N,N'*-Dimethylformamide (DMF) 용매 200 mL가 들어있는 3구 둥근 플라스크에 thionyl chloride, 125 mL를 넣고 0 °C 하에서 30분간 교반시켰다. 이 용액에 2,6-naphthalenedisulfonicacid disodium salts, 32.5 g (0.1 mole)을 넣고 상온으로 온도를 올려 2시간 동안 반응시킨 후 얼음물에 침전시켰다. 석출된 목적물을 여과하고 물로 세척한 다음 아세톤으로 재결정하여 2,6-naphthalenedisulfonyl chloride를 얻었다 (수율 : 89%).

Calcd. for $C_{10}H_6Cl_2O_4S_2$: C, 36.94% ; H, 1.86% ; S, 19.72%

Found : C, 36.99% ; H, 1.66% ; S, 19.69%

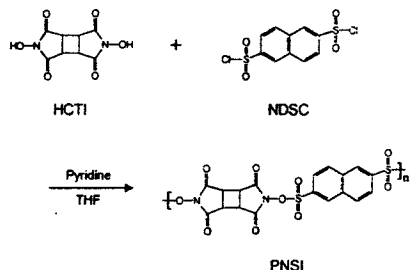
이와 같이 합성한 중간체와 단량체의 정량 · 정성 분석은 HPLC, FT-IR, UV-Visible, ¹H-NMR과 원소분석 등으로 행하였다.

고분자 합성. 광분해성 폴리이미드 PNSI의 합성은 축합중합으로 행하였다 (Scheme 2). Tetrahydrofuran (THF) 10 mL와 피리딘 3 mL가 함유된 중합용 플라스크에 단량체 HCTI 0.45 g (2 mmole)을 넣고 교반시켰다. 이 용액에 제 2단량체 NDSC 0.65 g (2 mmole)의 THF 용액 5 mL를 서서히 첨가하였다. 반응온도를 80 °C로 올리고 1시간 동안 중합시킨 후 냉각시켰다. 석출된 고분자를 메탄올과 물의 혼합용액으로 세척한 후 여과시키고, vacuum oven에서 24시간 동안 진공건조시켜 노란색 분말의 고분자 PNSI를 얻었다 (수율 : 56%).

광분해 특성 및 미세화상 평가. 고분자 용액은 PNSI를 DMF에 10 wt%의 농도로 녹인 후 0.25 μm의 필터로 여과하여 제조하였다. 이 고분자 용액을

석영 기판 위에 2000 rpm의 속도로 30초 동안 회전 도포하여 두께 0.6 μm의 박막을 제조하고 100 °C 부근에서 가열하여 용매를 제거한 후, UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 고분자의 광흡수 파장 범위 및 광조사량에 따른 광흡수율의 변화를 조사하였다. 또한 압연 기판에도 석영 기판과 같은 방법으로 고분자 용액을 회전 도포하여 박막을 제조하고 FT-IR을 사용하여 광조사에 의한 고분자 화학구조의 변화를 조사하였다. PNSI 고분자의 광분해 생성물을 조사하기 위하여 실리콘 기판 위에 고분자 용액을 회전 도포하여 박막을 제조하고 254 nm의 원자외선을 2시간 동안 조사한 후 분해 생성물을 THF로 추출하여 얻은 용액을 GC-MS로 분석하였다. 또한 고분자 용액에서의 광분해 생성물을 조사하기 위하여 PNSI가 미량 용해된 THF 용액을 제조하여 석영 셀에 넣고 254 nm의 자외선을 2시간 동안 조사한 후 이 용액을 GC-MS로 분석하였다. 미세화상은 고분자 용액을 회전 도포한 실리콘 기판 위에 포토마스크를 놓고 254 nm의 원자외선을 조사한 후 THF 현상액에 2분 동안 침지 현상한 후 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다.

기기 분석. ¹H-NMR 측정은 0.03 v/v% TMS가 들어있는 DMSO-*d*₆와 1 v/v% TMS가 들어있는 CDCl₃ 및 D₂O를 용매로 사용하여 Varian Gemini 300 MHz FT-NMR 분광기로 행하였고, FT-IR은 MIDAC Prospect IR을 사용하여 NaCl window 및 KBr pellet을 만들어 측정하였다. UV-Visible 측정은 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 분광기를 사용하였고, ISCO ODS 칼럼과 V4 UV 검출기를 갖춘 HPLC 장치로 단량체의 정량 및 정성 분석을 행하였다. 광분해 생성물은 Hewlett Packard Co.의 HP 5890II GC-MS를 사용하여 조사하였다. 이동상은 질소, 칼럼은 capillary 칼럼을 사용하여 초기온도 60 °C에서 최종 온도 250 °C까지 6 °C/min의 속도로 온도를 올려가면서 측정하였다. 고분자 박막은 Headway Co.의 R790 spin coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 회전 도포하여 제조하였다. 광조사 장치는 Spectral Energy Co.의 500 W 수은 램프를 장착한 광조사기를 사용하였다. 제조된 박막의 두께는 Gaentner Scientific Co.의 L116C ellipsometry를 사용하여 측정하였으며 미세화상은



Scheme 2

Table 1. Synthesis of PNSI Polymers with Various Solvents

run no.	solvent	polymerization time (hours)	temp. (°C)	yield (%)	viscosity (dL/g)
1	pyridine	1	80	18.8	0.21
2	pyridine: THF(1:5)	1	80	31.4	0.44
3	pyridine: benzene(1:5)	1	80	5.1	0.16
4	pyridine: chloroform(1:5)	1	80	17.8	0.20
5	pyridine: 1,4-dioxane(1:5)	1	80	33.0	0.28
6	pyridine: DMSO(1:5)	1	80	trace	-

Nikon Co.의 OPTIPHOT2-POL 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. 고분자의 열적 성질은 Dupont 9900 TGA와 Perkin Elmer DSC7을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min으로 조사하였다.

결과 및 고찰

고분자 합성 및 구조. Table 1에 중합용매의 종류에 따른 중합결과를 나타내었다. 중합 조촉매인 피리딘을 용매로 사용한 경우에는 중합이 진행되면서 석출되는 고분자들이 뭉쳐지는 현상으로 균일한 반응을 유지하기 곤란하였고, 따라서 생성된 고분자의 수율이 19%의 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 중합형태를 개선하기 위해 여러 종류의 용매와 피리딘을 공용매로 사용하여 중합을 행하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 benzene, DMSO 등의 용매 하에서는 피리딘만을 사용한 경우보다 오히려 반응의 활성이 떨어져 고분자의 수율이 매우 낮은 값을 나타내는 반면에, THF와 1,4-dioxane과 같은 산소 원자단을 함유하는 고리형 분자를 공용매로 사용하는 경우 석출되는 고분자의 뭉치는 현상을 억제해주면서 고분자의 성장 반응이 순조롭게 진행되어 30% 이상의 높은 수율을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 중합 반응의 최적용매로 피리딘-THF를 선정하여 중합시간에 따른 영향을 조사하였다. Table 2에 그 결과를 요약하였다. 중합시간의 증가에 따라 생성된 고분자의 수율과 점도는 증가하여 최고 56%의 비교적 높은 수율을 나타내었다. 하지만 중합시간이 6시간을 넘게 되면 오히려 수율 및 점도가 급속히 감소하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 중합이 진행되면서 생성되는 산에 의해 고분자의 분해 및 부반응이 진행되기

Table 2. Synthesis of PNSI Polymers by Varying Polymerization Time

run no.	solvent	polymerization time (hours)	temp. (°C)	yield (%)	viscosity (dL/g)
1	pyridine: THF(1:5)	1	80	31.4	0.44
2	pyridine: THF(1:5)	3	80	41.2	0.51
3	pyridine: THF(1:5)	6	80	55.9	0.58
4	pyridine: THF(1:5)	12	80	21.3	0.38
5	pyridine: THF(1:5)	18	80	7.2	0.26

때문이라고 사료된다. 고분자의 분자량 측정을 위하여 30 °C에서 DMF 용매에 고분자를 0.2 g/dL로 녹인 용액으로 inherent viscosity 측정을 행하였다. 중합용매로 피리딘만을 사용하여 중합한 경우 고분자의 점도는 0.21 dL/g으로 비교적 작은 값을 나타냈으며, 공용매로 THF를 사용한 경우 0.44 dL/g의 높은 점도를 나타낸 것으로 보아 THF-피리딘 공용매 하에서는 중합이 균일하게 진행되어 고분자의 수율 뿐만 아니라 분자량도 증가하는 것을 입증할 수 있었다.

Fig. 1은 두 단량체 및 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 단량체 NDSC의 스펙트럼에서는 sulfonyl chloride기의 SO₂Cl 신축진동에 해당되는 흡수띠가 1381 cm⁻¹에서 나타나는 반면에 고분자의 스펙트럼에서는 그 흡수띠가 사라지고 SO₃ 신축진동에 해당하는 흡수띠가 1240 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 고분자의 중합을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 단량체 HCTI의 스펙트럼은 0.03 v/v%의 TMS가 들어있는 DMSO-d₆에 용해시켜 얻은 것으로 2.5 ppm에서 나타난 피크는 용매의 수소 피크에 해당되고, cyclobutane의 수소 피크가 3.4 ppm에서 hydroxyl 수소 피크가 11 ppm에서 각각 나타났다. 또 다른 단량체 NDSC는 1 v/v%의 TMS가 들어있는 CDCl₃에 용해시켜 측정된 것으로 naphthalene의 수소 피크가 8~9 ppm에서 나타났다. 고분자의 스펙트럼에서는 단량체 HCTI의 hydroxyl 수소 피크가 거의 사라진 것을 알 수 있었으며 또 다른 단량체 NDSC의 naphthalene 수소 피크 중에서 1, 3번 위치에 있는 수소의 피크가 2번 위치에 있는 수소 피크를 기준으로 하여 약간 이동한 것으로 보아 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 두 단량체 및 고분자의 원소분석 결과 실험치 값과 이론치 값이 거의 일치하는 결

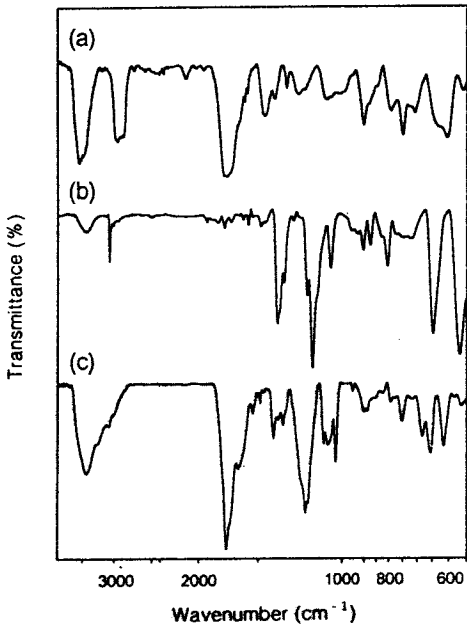


Figure 1. FT-IR spectra of (a) HCTI, (b) NDSC, and (c) PNSI.

과로부터도 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다.

열적 특성. 제조한 고분자의 열적 안정성을 조사하기 위해 TGA 및 DSC를 측정하였다. Fig. 3에 단량체와 고분자의 TGA 결과를 나타내었다. 단량체 NDSC와 HCTI는 각각 250 °C와 400 °C 부근에서 급격하게 무게가 감소하여 70% 이상의 중량손실을 나타낸 반면 고분자 PNSI는 250 °C 근처에서 서서히 중량감소가 시작되며 500 °C 부근에서 30% 이하의 중량감소를 나타내었다. PNSI의 DSC 분석에서는 245 °C 부근에서 열분해 반응으로 기인하는 것으로 판단되는 발열 피크가 관찰되었으며 이 피크 이하의 온도에서 유리전이는 관찰되지 않았다.

광분해 특성. PNSI 박막의 광조사량에 따른 UV-Visible 흡수 스펙트럼의 변화를 조사하였다. 고분자의 UV-Visible 스펙트럼은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 234 nm에서 나프탈렌의 최대 흡수 피크가 나타나고, 이 피크의 흡광도는 광조사량 증가에 따라 감소하다가 광조사량이 60 mJ/cm²를 넘으면 거의 변하지 않았다. 이와 같은 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다. 고분자 PNSI는 광조사에 의해 주쇄가 분해되어 maleimide와 naphthalenedisulfonic acid 등이

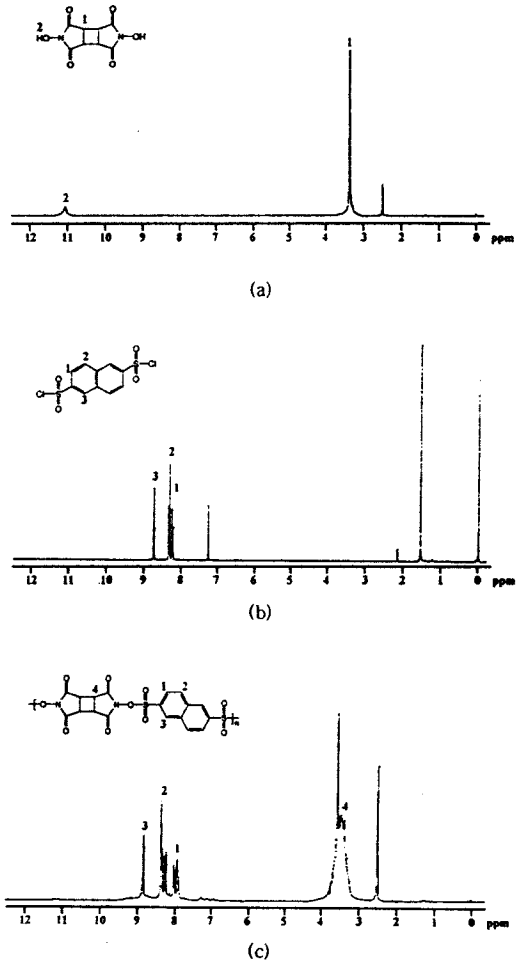


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) HCTI, (b) NDSC, and (c) PNSI in DMSO-*d*₆.

생성되고 이들 저분자 물질의 흡광계수가 고분자에 비해 작기 때문에 흡광도의 크기가 감소하다가 분해가 더 이상 일어나지 않으면 그 크기는 변하지 않는다고 판단된다. Maleimide와 naphthalenedisulfonic acid의 흡광계수가 PNSI에 비하여 작은 것은 실험적으로 확인하였다. 광분해 생성물의 화학구조에 대한 추정은 아래에 서술된 FT-IR 및 GC-MS 분석 결과에 근거한다.

Fig. 5에는 광조사 전과 후의 PNSI의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 광조사 후 PNSI 고분자의 스펙트럼에서는 N-O 결합의 신축진동에 해당되는 1650 cm⁻¹의 흡수띠가 사라지고 669 cm⁻¹에서 새로

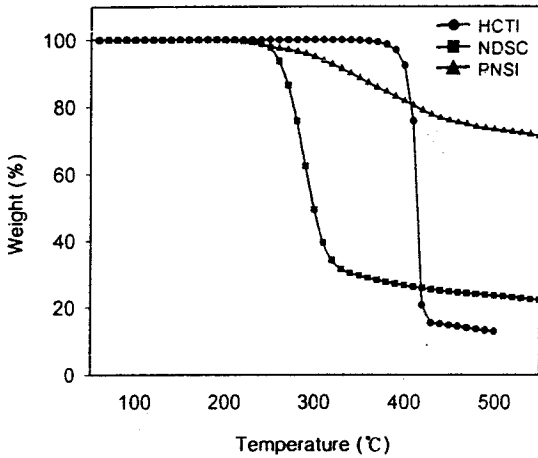


Figure 3. TGA curves of HCTI, NDSC, and PNSI in a nitrogen stream at a heating rate of 10 °C/min.

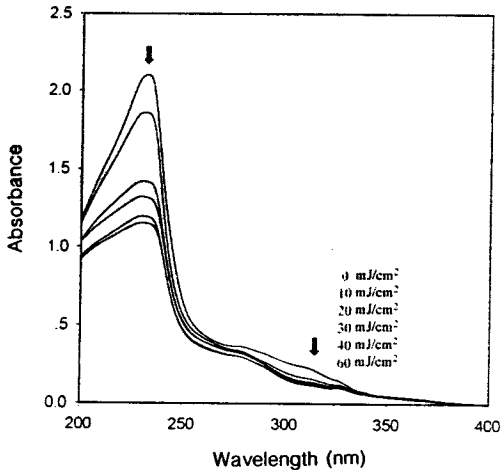


Figure 4. UV-Visible absorption spectral changes of PNSI film upon irradiation with 254 nm light.

운 흡수띠가 나타났다. 이 흡수띠 (669 cm^{-1})는 cyclobutane 고리가 개열되어 생성되는 말레이미드 유도체의 탄소-탄소 이중결합에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 PNSI의 광분해 거동은 감광성 폴리이미드에 있어서 sulfonyloxymide 구조의 N-O 결합이 개열되어 술폰산과와 이미드 구조로 전환된다는 사실과^{11,12} cyclobutane 고리 구조가 분해되어 말레이미드 유도체로 전환된다는 것을 보고한 기존의 논문과 일치한다.^{5,9,10}

용해도 특성. PNSI 고분자는 DMF, DMSO,

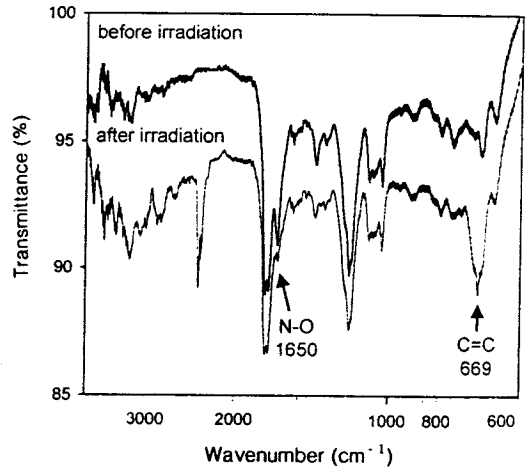
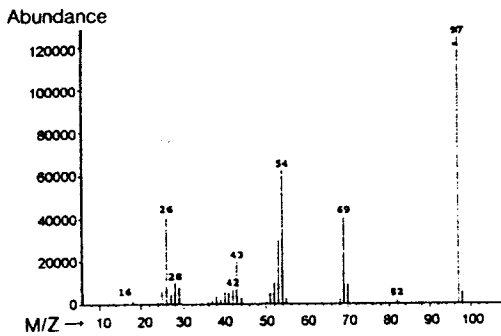


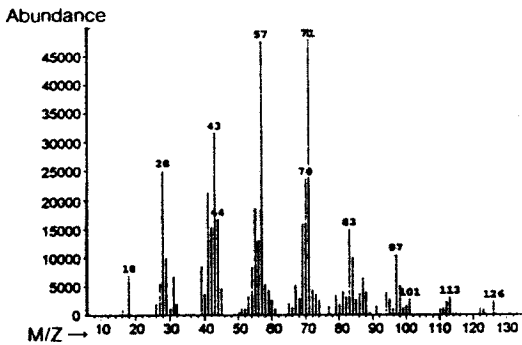
Figure 5. FT-IR spectra of PNSI film before and after irradiation with 254 nm light for 3 hrs.

DMAc, NMP 등의 용매에는 용해되지만 아세톤, THF, 클로로포름, 메탄올, 1,4-dioxane, 톨루엔 등에는 용해성이 낮았다. 광조사 전에 낮은 용해성을 나타내는 이들 용매중에서, 광조사에 의해 고분자 주쇄가 분해된 PNSI에 대해서 용해성이 크게 증가하는 용매를 조사한 결과 THF가 가장 적합하다는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구에서 PNSI의 포토레지스트 특성 평가용 현상액으로 THF를 사용하였다.

광분해 생성물. 광분해 생성물의 화학구조를 조사하기 위해 GC-MS를 사용하였다. 시판되는 말레이미드(순도 99%)를 GC-MS로 분석한 후, PNSI 고분자 용액에 광조사하여 얻어진 분해 생성물의 시료를 GC-MS로 측정하여 두 시료간의 비교분석을 행하였다(Fig. 6). 고분자 용액 상태에서의 광분해 생성물에 대한 GC 스펙트럼에서는 다수의 피크가 관찰되어 광분해 생성물의 화학구조는 매우 복잡하고 다양하다는 것을 알 수 있었다. 이 피크들 중에서 시판 말레이미드와 같은 보존 시간을 가지는 피크의 MS 분석 결과(Fig. 6(b)) 말레이미드의 분자 이온에 해당되는 피크(M/Z 97)가 존재하는 것을 확인하였다. 한편 고분자 박막에 광조사하여 얻어진 분해 생성물의 GC-MS 분석에서도 위와 유사한 결과를 나타내었다. 이 같은 결과들로부터 PNSI 고분자는 광조사에 의해 cyclobutane 고리 및 N-O 구조가 개열되어 말레이미드와 같은 분해물질이 생성되는 것이



(a)



(b)

Figure 6. GC-MS spectra of (a) authentic maleimide and (b) PNSI after exposure to 254 nm light in solution.

확인되었다. 이러한 결과는 광조사에 따른 PNSI 고분자의 FT-IR 스펙트럼 변화 (Fig. 5)의 분석결과와도 일치한다.

감도 특성. 용매 DMF에 10 wt%의 PNSI 고분자를 용해시키고 압연 기판에 회전 도포하여 두께 0.6 μm 의 박막을 제조하였다. 이 박막에 254 nm의 원자외선을 일정시간 조사하고 THF를 사용하여 현상하였다. PNSI 박막의 FT-IR 분석에서 장시간의 노광에도 면적이 변하지 않는 1151~1211 cm^{-1} 의 흡수띠 면적을 기준으로 하여, 노광 및 현상후 동 흡수띠의 면적 감소를 측정하여 노광량에 따른 박막의 두께 감소를 추정하였다. 이 결과로부터 얻어진 PNSI의 감도 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 80 mJ/cm^2 의 광조사에 의해 본래 두께의 약 40%로 감소하였다.

미세화상 형성 특성. DMF에 10 wt%의 PNSI 고분자를 용해시키고 실리콘 기판 위에 회전 도포하여

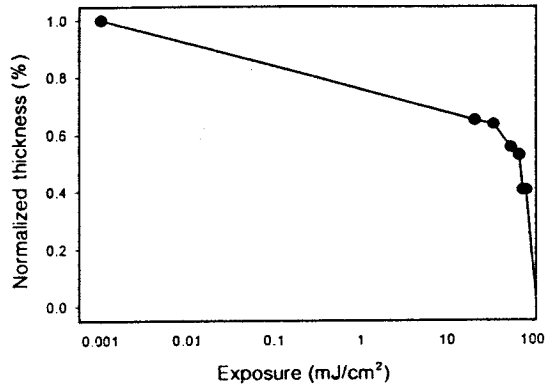


Figure 7. Plot of the normalized thickness versus exposure dose.

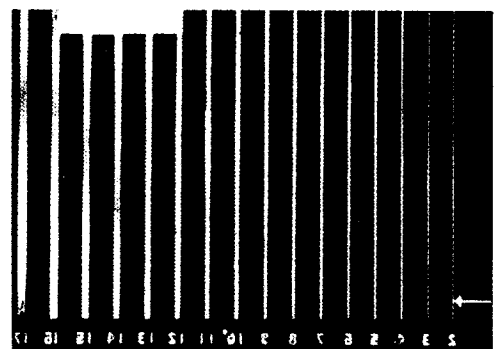


Figure 8. A microscopic photograph of positive-tone image from PNSI film.

두께 0.6 μm 의 박막을 제조하였다. 이 박막에 포토 마스크를 통하여 173 mJ/cm^2 의 254 nm 원자외선을 조사하였다. THF 및 톨루엔을 각각 사용한 현상 및 린스에 의해 노광된 부분이 현상액에 용해되어 제거된 포지티브형 미세화상을 얻을 수 있었다. Fig. 8에 본 연구에서 제조한 미세화상의 광학 현미경 사진을 나타내었다. 이 사진에서 숫자는 μm 단위를 나타낸다. 이 결과로부터 PNSI 고분자는 광조사에 의한 효율적인 분해반응에 의해 현상액에 대한 용해도 변화를 일으키고 따라서 비교적 높은 감도로 미세화상이 형성되는 것이 확인되었다.

결론

고분자 주쇄에 두 종류의 광분해 구조를 갖는 신규

폴리이미드를 합성하여 열적 성질, 광분해 거동, 포토레지스트 재료로의 응용 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 단량체 HCTI와 NDSC의 축합중합에서 중합시간과 용매를 각각 6시간, 피리딘-THF로 하여 60% 전후의 수율로 PNSI 고분자를 얻을 수 있었다.
2. PNSI 고분자의 TGA 및 DSC 분석 결과 약 250 °C까지 열적으로 안정함이 확인되었다.
3. PNSI 고분자는 원자외선 조사에 의해 자외선 흡수 스펙트럼에서의 흡광도가 감소하는 것으로부터 고분자 주쇄가 광분해되는 것이 확인되었다.
4. FT-IR 및 GC-MS 분석에 의하여 원자외선 조사에 의한 PNSI의 광분해는 고분자 골격에서 cyclobutane 고리와 N-O 결합의 절단 반응에 기인하는 것을 알 수 있었다.
5. 173 mJ/cm²의 254 nm 원자외선 조사 및 THF를 사용한 현상에 의해 포지티브형 미세화상을 얻을 수 있었다.
6. PNSI는 우수한 용해도, 박막 형성 특성, 열적 특성 및 높은 감도를 나타내는 포지티브형 감광성 폴리이미드임이 확인되었다.

감사의 글: 본 연구는 한국학술진흥재단 지방대 육성과제 (과제번호: 1997-002-E00337) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Yamaoka and H. Morita, "Kangkosei Jushi", ed. by Kobunshi Gakkai, p. 58, Kyouritu Publisher, Tokyo, 1989.
2. H. Fujii and T. Omote, *Kobunshi*, **44**, 240 (1995).
3. H. Ohkita, A. Tsuchida, M. Yamamoto, J. A. Moore, and D. R. Gamble, *Marcromol. Chem. Phys.*, **197**, 2493 (1996).
4. M. Oba and Y. Kawamonzen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1535 (1995).
5. K.-H. Chae, J.-S. Park, E.-S. Kim, and M.-J. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 243 (1997).
6. S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1763 (1987).
7. T. Omote and T. Yamaoka, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1634 (1992).
8. K. Takano, Y. Mikogami, Y. Nakano, R. Hayase, and S. Hayase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1137 (1992).
9. J. A. Moore and A. N. Dasheff, *Chem. Mater.*, **1**, 163 (1989).
10. J. A. Moore and D. R. Gamble, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1642 (1992).
11. K.-D. Ahn, C.-M. Chung, and D.-I. Koo, *Chem. Mater.*, **6**, 1452 (1994).
12. K.-D. Ahn, J.-S. Koo, and C.-M. Chung, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **34**, 183 (1996).