

Cinnamoyl기 함유 Poly[*N*-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide] 감광성 고분자의 합성과 감광특성

김 태 호[†] · 김 상 민^{*}

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 화학공학과
(1995년 10월 27일 접수)

Synthesis and Properties of Poly[*N*-(*p*-hydroxyphenyl) maleimide] with Photosensitive Cinnamoyl Groups

Tae Ho Kim[†] and Sang-Min Kim^{*}

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

*Dept. of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received October 27, 1995)

요 약: Poly[*N*-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide](PHPMI)를 합성하고 cinnamoyl chloride와 반응시켜 감광성 cinnamoyl 기를 측쇄에 함유한 CPHPMI를 합성하였다. 광증감제인 benzophenone과 1,2-benzoanthraquinone을 농도별로 CPHPMI와 혼합하여 감광액을 제조하였다. 자외선 조사에 의한 잔막실험 결과 광증감제 농도가 1 wt% 또는 5 wt%로 증가함에 따라 잔막수율이 더욱 증가하였고 감광도도 증가하는 경향을 보였다. 또한 CPHPMI의 자외선 조사에 의한 화상형성과 해상력을 조사하였다.

ABSTRACT: Poly[*N*-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide](PHPMI) was reacted with cinnamoyl chloride to give a photosensitive polymer CPHPMI having cinnamoyl groups in the side chains. Photosensitive CPHPMI films were prepared by mixing CPHPMI with benzophenone or 1,2-benzoanthraquinone as a photosensitizer. Photosensitive properties of CPHPMI were investigated by measuring the yields of residual film. The residual film thickness of CPHPMI resist was further increased with increasing photosensitizer content from 1 wt% to 5 wt%. Negative tone images of CPHPMI resist films were obtained by UV exposure and development.

Keywords: polymaleimide, photosensitive polymer, photosensitizer, negative image, cinnamoyl groups.

서 론

폴리이미드 수지는 높은 내열성과 낮은 유전율, 우수한 기계적 특성 및 내약품성, 밀착성 등이 우수한 물질로서 IC 및 회로 기판을 기초로 하는 전자제품의 레지스트 및 코팅재료로서 이용되고 있으며 이에

관련된 고내열성의 감광성수지에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 그러나 한편으로 가용성, 감도, 감광액의 저장안정성, 화상패턴의 정밀도 등의 문제점을 가지고 있으며 감광막의 가열 축합과정에서 화상의 형성이 원활하지 못하며 높은 해상력을 갖기가 어렵다. 따라서 높은 유리전이온도, 낮은 유전율,

*현주소: 신성전문대학교(충남 당진군 343-860) 공업화학과.

및 높은 가교 효율을 가진 감광성 폴리이미드의 개발이 요구되고 있다.¹ Siemens사의 Rubner는 폴리아민산의 카르보닐기에 감광기를 에스테르결합시켜 광조사 후 가열 경화시키는 축합형 감광성 폴리이미드를 개발하여 포토레지스트로 이용하였다.² 이 수지는 축합반응으로 생성되는 물 등의 부산물을 완전히 제거시키는 데 높은 온도의 후경화가 필요하고 이러한 경화 과정에서 화상막의 체적수축이 높고 막을 변형시키는 등의 막의 손상이 많다. 따라서 이러한 결점을 보완하기 위해 우리는 부가형 폴리이미드를 연구하게 되었다.

부가형 감광성 폴리이미드는 주쇄나 측쇄에 감광기를 도입하여 광경화시킨 후 미노광부를 용매로 제거하여 건조하면 화상의 패턴을 얻을 수가 있다. 이 형태의 감광성 폴리이미드 수지는 내열성이 축합형에 비해 다소 감소하지만 노광 현상 후 이미드화를 위한 후경화가 불필요하여서 이로 인한 막의 체적수축이나 막의 변형 등을 막을 수 있다. 이러한 부가형 감광성 폴리이미드 수지로 *N*-치환 말레이미드를 이용할 수가 있다.³ *N*-치환 말레이미드는 라디칼 중합성 및 이온 중합성을 가지고 있으며 단일중합체나 다른 비닐 단량체와의 공중합이 용이하며 이미드변성에 의해 얻어진 고분자는 열변형 온도, 열분해 온도, 유리전이 온도 등의 내열성 및 내약품성이 개량되어 우수한 물성을 나타내고 있다.⁴⁻⁶ 단일중합체의 경우 열변형 온도가 300 °C 이상의 성능을 나타내지만 고중합체를 얻는 데 문제가 있어 *N*-치환 말레이미드의 분자량을 증가시키는 연구가 진행되고 있다. 또한 *N*-치환 말레이미드는 분자 자체내에 광반응성을 가지고 있어 감광성 수지조성으로서의 응용이 검토되고 있다.⁷⁻⁹

이에 본 연구에서는 *N*-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide의 중합체 측쇄에 활성 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 cinnamoyl기를 도입하여 광가교성을 갖는 cinnamoyl 변성 poly[*N*-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide]를 합성한 다음 이에 대한 감광특성을 조사량에 따른 잔막수율법으로 조사하였다. 또한 UV 흡수 스펙트라 및 FT-IR로서 자외선 조사에 따른 감광특성을 조사하여 비교 검토하였으며 또한 광학현미경을 이용하여 화상 형성을 조사하였다.

Table 1. Results of Polymerization of NHPMI^a

PHPMI	AIBN ^b (g)	yields (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	T_g (°C)	polydispersity
PHPMI-1	0.01	53	2.0	2.1	260	1.06
PHPMI-2	0.05	71	4.6	5.1	264	1.12
PHPMI-3	0.1	80	6.2	8.2	272	1.33
PHPMI-4	0.5	82	10.1	15.2	273	1.51

^aPolymerizations were carried out by using 5.00 g of NHPMI in DMF (20 mL) at 70 °C for 24 hr.

^bAIBN : Azobisisobutyronitrile.

실 험

단량체합성 및 중합에 관련된 모든 실험은 산소 및 습기를 제거하기 위해 정제된 순수한 질소가 주입되는 실험장치에서 행하였다.

N-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide (NHPMI)의 합성.^{10,11} 무수 말레인산 0.22 mol을 DMF로 용해시킨 후 20 °C에서 아미노페놀 0.20 mol을 오산화인과 황산을 이용하여 반응시켰다(수율 85-90%).

Poly(*p*-hydroxyphenyl)maleimide (PHPMI)의 합성. Table 1과 같은 합성조건으로 PHPMI는 라디칼 단일중합에 의해 합성하였다. 용매로서 정제된 DMF를 사용하였으며 N₂ 가스기류 하에서 반응시켰다. NHPMI를 DMF 30 mL에 용해시킨 후 이에 DMF에 용해시킨 AIBN을 20분간 적하시킨 후 70 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응종료 후 메탄올-에테르(1:3)와 증류수로 여러 번 세척한 다음 진공건조하여 PHPMI를 얻었다.

Cinnamoyl Group Modified PHPMI (CPHPMI)의 합성.¹¹ PHPMI를 피리딘에 용해시켜 질소가스 기류 하에서 cinnamoyl chloride와 반응시켰다. 과잉의 cinnamoyl chloride를 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 용액을 20분간 적하시킨 다음 50 °C에서 1시간 동안 반응시킨 후 아세톤으로 희석시켰다. 반응물은 다량의 증류수로 침전 석출시킨 후 진공건조하고 메탄올로 정제 여과하여 CPHPMI 감광성 폴리이미드를 얻었다(수율 80%).

감광액 및 감광막의 제조. Table 2와 같이 benzophenone (BP), 1,2-benzoanthraquinone (BAQ) 등의 광중감제를 CPHPMI에 대하여 5 wt% 또는 1 wt% 사용하여 감광액을 제조하고 이 감광액을 Headway

Table 2. Preparation of Photosensitive Solution Using CPHPMI

sample	polymer (g)	sensitizer(wt%)	DMF(mL)
CPHPMI-1	CPHPMI (2)	—	10
CPHPMI-2	CPHPMI (2)	BP (5)	10
CPHPMI-3	CPHPMI (2)	BAQ (1)	10
CPHPMI-4	CPHPMI (2)	BAQ (5)	10

BP, benzophenone; BAQ, 1,2-benzoanthraquinone; DMF, dimethylformamide.

사제인 spinner 코팅기를 이용하여 유리판에 600 rpm에서 5초간 회전시켜 도포하고 100 °C에서 30분간 건조하여 감광막을 제조하였다.

노 광. 제조한 각각의 감광막을 1 kW의 고압 수은등으로 30 cm의 노광거리에서 전파장영역으로 시간별 광조사하였다.

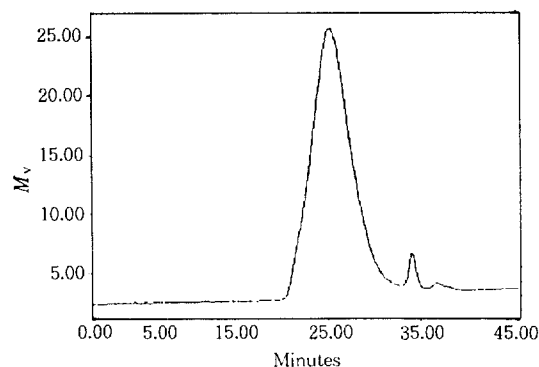
현 상. 감광막을 THF용매로 20 °C에서 모든 시료를 동일한 조건에서 현상하였으며 현상시간은 30초로 고정하였고, 현상 후 남아있는 용매를 제거하기 위해 80 °C에서 30분간 감압건조하여 현상시 사용된 용매를 제거하였다.

잔막수율의 측정.¹² 잔막수율은 노광전 도포한 감광성고분자 도포막의 무게 (W_0)와 두께 (D_0) 또는 노광, 현상 후 건조시킨 도포막의 무게 (W)와 또는 두께 (D)를 측정하여 그 막의 노광 전후의 무게의 비 (W/W_0) 또는 두께의 비 (D/D_0)를 잔막수율로 하고 이 잔막수율을 종축으로 노광시간 또는 노광량에 따른 변화를 도표화하여 특성곡선을 구하였다.

기기분석. 분자의 구조는 Unicam Mattson 5000 Fourier transform infrared을 사용하여 분석하였고 감광기의 변화는 Unicam UV2-100 UV/visible spectrometer V3.33 model을 사용하였다. 분자량 측정은 Waters사의 Waters 510 GPC를, 열분석을 위하여는 DuPont DSC 2910을 사용하였다.

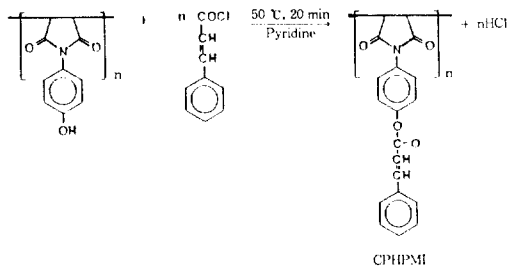
결과 및 고찰

PHPMI의 특성. 일반적으로 무수 말레인산과 같은 1,2-치환된 탄소-탄소 이중결합의 구조를 가진 단량체는 개시반응에 의해 생성된 성장 종들이 β -치환체의 라디칼이 생성되지 못하므로 성장이 저해된다.¹² 본 연구에서는 개시제의 양을 변화시켜 Table 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 성장반응을 도울 수 있

**Figure 1.** GPC curve for PPHPMI-4.

다고 생각되는 염기성 용매로 DMF를 선택하고 개시제인 AIBN의 농도를 증가시켰다. 개시제 사용량이 증가함에 따라 분자량이 증가할 결과를 얻었다. 일반적으로 라디칼중합에서 개시제는 모노머 1 g당 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ wt% 사용되는데 본 실험에서는 그 사용량을 증가시키면서 사용한 결과 10^{-5} wt% 사용시 분자량이 제일 낮았으며 10^{-2} wt%를 사용한 PPHPMI-4의 수평균 분자량이 1.0×10^4 으로 가장 높게 나타났다. 성장이 저해되어 저분자량의 중합체가 얻어지면서 높은 개시제의 농도는 필요한 것을 확인할 수 있었다.¹² 이에 대한 GPC곡선은 Fig. 1과 같다.

CPHPMI의 특성. 합성된 PPHPMI-4의 측쇄에 감광기로서 광이량화 반응이 가능한 cinnamoyl기를 도입하였다. 이를 위하여 PPHPMI-4에 존재하는 페놀구조의 -OH기와 cinnamoyl chloride의 -COCl기를 Schotten-Baumann 반응을 이용하여 에스테르화시켰다. 이 반응에서 수율을 높이기 위하여 cinnamoyl chloride를 PPHPMI의 1 mol에 대하여 1.3 mol의 비율로 과량 사용하였다. 이로써 수율 80% 정도의 CPHPMI-1, 2, 3, 4를 얻을 수 있었다. 또한 반응 중에 생성되는 부반응물인 HCl을 제거함으로 역반응이 발생하는 것을 방지하였으며 이에 대한 합성 경로는 Scheme 1과 같다. 이 반응의 결과를 Fig. 2(A), (B)에서 FT-IR 스펙트라를 이용하여 분석하였다. Fig. 2(B)에서 존재하는 PPHPMI의 -OH기가 cinnamoyl chloride의 -COCl기와 축합반응된 결과 Fig. 2(A)에서 3300 cm^{-1} 에서의 -OH stretching을 나타내는 흡수대가 사라지고 1635 cm^{-1} 에서의 감광기인 탄소-탄소 이중결합의 흡수대가 나타났음을 확



Scheme 1.

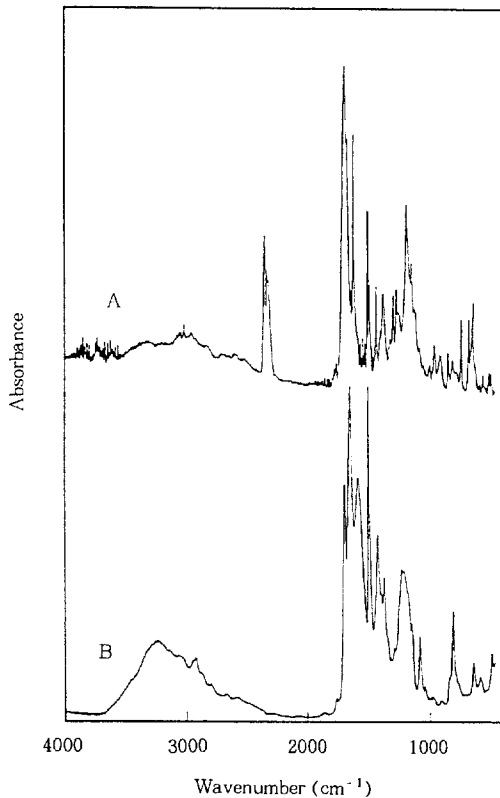


Figure 2. FT-IR spectrum of CPHPMI (A) and PHPMI (B) (KBr pellet).

인하였다.

FT-IR에 의한 감광성 검토. Fig. 3에서는 KBr판 위에 얇게 도포한 CPHPMI-4의 자외선 조사량에 따른 감광기의 적외선 흡수변화를 분석한 결과를 나타내었다. 감광기로서 1635 cm^{-1} 에서 나타난 탄소-탄소 이중결합의 흡수대가 10, 30, 60, 120초 자외선 조사한 시간에 따라 감소되어 가는 것이 관찰되었고

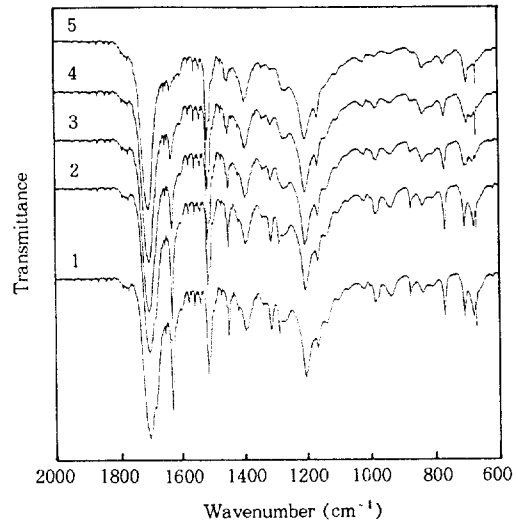


Figure 3. FT-IR spectra of a CPHPMI photoresist exposed for various times in the presence of air. 1: unexposed, 2: 10 sec, 3: 20 sec, 4: 60 sec, 5: 120 sec.

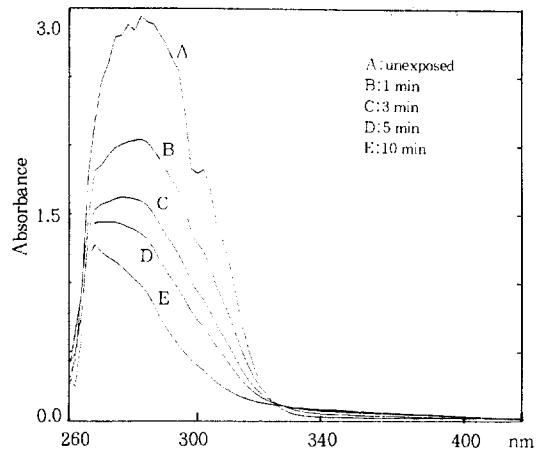


Figure 4. Change in UV absorption upon irradiation of $1\text{ }\mu\text{m}$ film of a CPHPMI. A: unexposed, B: 1 min, C: 3 min, D: 5 min, E: 10 min.

120초간 자외선을 조사하였을 때 흡수대가 완전히 사라짐이 확인되었다. 그리고 $725\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ 에서 cis 형태의 탄소-탄소 이중결합의 흡수대도 역시 자외선 조사시간이 길어짐에 따라 감소됨이 확인되었다.

UV흡수 스펙트라에 의한 감광성 검토. Cinnamoyl기의 자외선 흡수파장 및 자외선 조사에 따른 반응을 검토하기 위해 CPHPMI-4를 비점이 높은

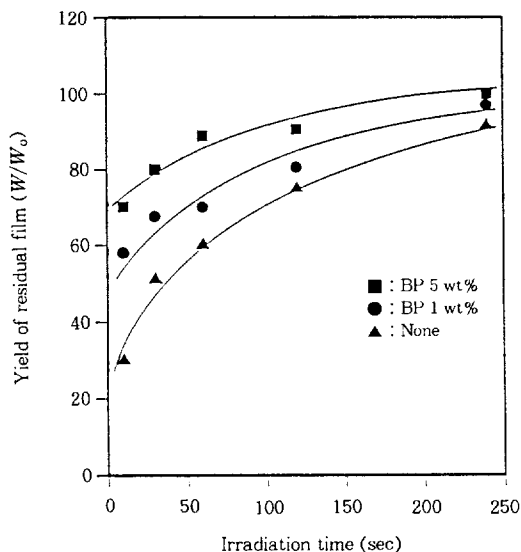


Figure 5. Effect of the benzophenone (BP) sensitizer on normalized residual film remaining in CPHPMI.

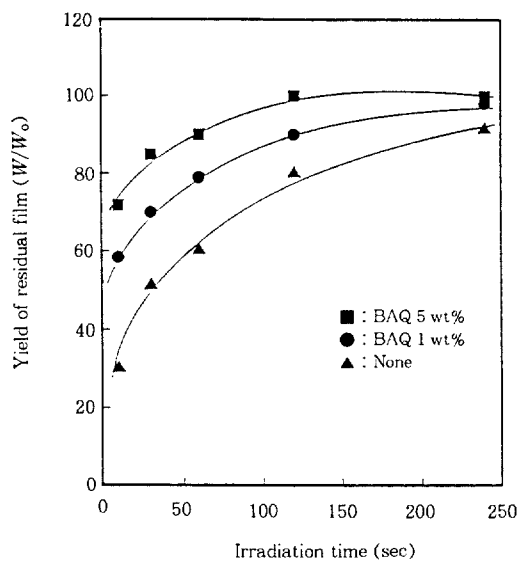


Figure 6. Effect of the 1,2-benzoanthraquinone (BAQ) sensitizer on normalized residual film remaining in CPHPMI.

용제인 DMF에 용해시켜 100 ppm 농도로 시료를 만들고 석영 cell에 넣어 완전히 밀폐시키고 1, 2, 3, 5, 10분간 자외선을 조사하여 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 자외선을 조사하지 않은 시료는

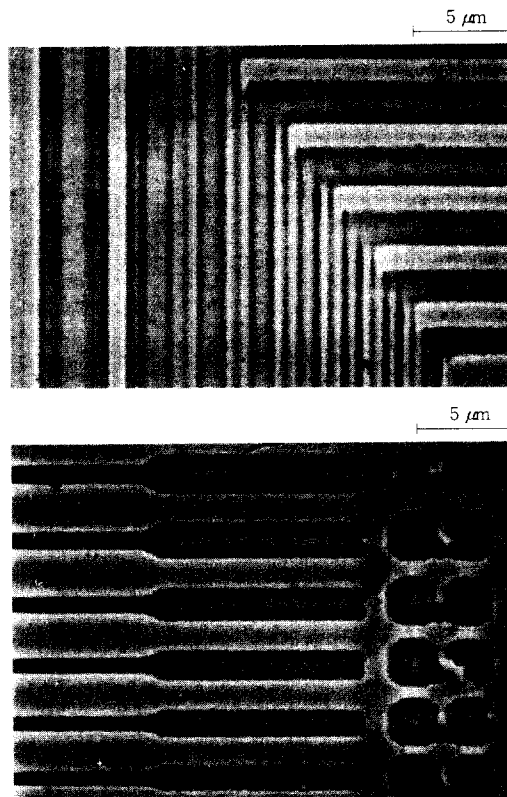


Figure 7. Optical micrograph of CPHPMI-4 negative resist pattern.

284 nm의 강한 흡수대를 보이고 있으며 흡광도의 값이 2.98이고, 1분 노광시 2, 3분 노광시 1.5, 5분 노광시 1.25의 값을 나타내고 있으나 10분간 노광 후에는 흡수대가 보이지 않았다. 이 결과는 자외선 조사시간에 따라 흡광도가 점차 감소하고 자외선조사에 의한 cinnamoyl기의 탄소-탄소 이중결합이 광에너지를 흡수하여 광이량화 반응이 진행됨을 나타낸다.

잔막수율에 의한 감광성 검토. CPHPMI-4의 자외선 경화속도를 증가시키기 위해 광증감제로서 BP와 BAQ를 이용하여 감광액을 제조하였다. CPHPMI-4의 잔막수율은 감광성 폴리머가 도포된 시료와 노광량에 따른 노광 전후 잔막무게의 비로서 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 광증감제 BP을 사용한 것으로서 광증감제를 첨가한 것의 잔막량이 높았고 1 wt%보다는 5 wt%첨가한 시료의 잔막량이 높게 나타났으며 그 이상의 광

증감제 첨가시 잔막량의 변화는 없었다. 따라서 이는 광반응속도가 광증감제에 의해 향상됨을 보이고 있다. 그리고 Fig. 6은 광증감제로 BAQ를 사용한 것으로 역시 광증감제의 농도가 1 wt%에서 5 wt%로 증가함에 따라 잔막수율이 증가함을 알 수가 있다. BP를 사용한 경우보다 BAQ 경우의 잔막수율이 약간 향상되었다.

해상도 검토. Fig. 7은 CPHPMI-4의 해상력을 확인한 것으로 400배로 확대한 사진에서 확인한 결과 2 μ m 선폭의 해상도가 확인되었다.

결 론

PHPMI의 측쇄에 cinnamoyl chloride를 감광기로 도입하여 이에 대한 감광특성을 조사한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 개시제의 양을 변화시켜 NHPMI를 라디칼 중합한 결과 수평균분자량이 6×10^3 에서 1.0×10^4 의 PHPMI중합체를 얻었다.

2. PHPMI-4의 열적성질을 분석한 결과 유리전이 온도가 273.4 $^{\circ}$ C로 측정되었으며 포토테지스트에서 요구되는 충분한 열 안정성을 나타내었다.

3. CPHPMI-4 감광막의 자외선 흡수특성을 조사한 결과 FT-IR에서 조사시간이 증가함에 따라서 1634 cm^{-1} 에서의 감광기 흡수대가 감소하였으며 또한 UV 흡수 스펙트라 분석결과 284 nm의 흡수대 역시 노광시간이 증가함에 따라서 감소하였다.

4. CPHPMI-4의 잔막수율 측정결과 광증감제를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 높은 잔막량

을 보이고 있다. 또한 BP의 광증감제를 사용한 것보다 BAQ의 광증감제를 사용한 경우가 보다 높은 잔막효율을 보이고 있다.

5. CPHPMI-4의 화상형성실험 결과 2 μ m의 선폭을 나타내고 있다.

참 고 문 헌

1. K. Akamatsu, "New Technology for Photosensitive Resins", p. 364, CMC Press, Tokyo, 1987.
2. R. Rubner, H. Ahne, E. Kuhn, and G. Kolodziej, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 303 (1979).
3. J. Hurukawa, "High Performance Aromatic Polymeric Materials", p. 287, Maruzen Co. (Japan), 1990.
4. W. Inoue, *Kobunshi kagaku*, **39**, 104 (1990).
5. Jap. Pat., 59-11322 (1984).
6. Jap. Pat., 59-135210 (1984).
7. M. S. Kellou and G. Jenner, *Eur. Polym. J.*, **12**, 883 (1976).
8. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, **C13**, 235 (1975).
9. H. Zott and H. Heusinger, *Eur. Polym. J.*, **14**, 89 (1978).
10. W. Chiang and J. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1007 (1993).
11. J. S. Shim and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 387 (1965).
12. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd ed., p. 282, Wiley, New York, 1991.