

감광성 고분자 : 반응과 응용

Photosensitive Polymers: Reactions & Applications

정 진 철*

서 론

감광성 고분자는 빛을 받아 용해도, 표면물성, 전도도 등의 성질이 변하는 고분자이다. 빛에는 여러가지 종류가 있으나 감광성 고분자에 흔히 쓰이는 광원은 자외선, 원자외선, X선 및 전자선이다. 자외선등으로 쓰이는 것에는 carbon arc lamp, xenon lamp, metal halide lamp 및 고, 중, 저압 수은등이 있다.

감광성 수지의 효시는 1818년 불란서의 Niepce가 동판부식에 사용한 asphalt였다. 1832년에는 Suckow가 diazo화합물을 사용한 최초의 순수유기 감광제를 만들었으며 1934년에는 Kodak의 Murray가 cinnamate계를 개발하였다. 광중합성 감광제는 1968년 Du Pont이 최초로 개발한 것이다.

감광성 고분자는 광반응형태에 따라 광중합형, 광분해형, 광착화형, 광이량화형 등으로 나눌수 있겠고, 또 광반응을 일으키는 관능기가 고분자 사슬에 붙어 있는지 또는 blend 형태인지에 따라 주쇄반응형과 첨가형으로 나눌수도 있다.

감광성수지는 현재 인쇄제판용, 인쇄회로기판 가공용, 반도체 lithography용, 접착제, 도료 및 잉크, 정보기록재료 등으로 쓰이고 있다. 또한 광전도성 고분자, 광응답성 고분자 및 광변색성 고분자도 넓은 의미의 감광성 고분자에 포함될 것이다.

1970년대부터 본격적으로 발달하기 시작한 반

도체산업에 힘입어 감광성수지는 반도체 회로가공에 직접 사용될 뿐만 아니라 후방산업인 인쇄회로기판가공, 인쇄공정의 전산화, 정보기록재료 등으로 용도가 계속 확장되어 1985년 말에는 세계 시장이 약 3.7억불에 이르렀고 1990년에는 6.2억불에 달할 전망도 있다¹.

감광성 고분자는 중요한 기능성 고분자의 한가지이므로 그동안 단행본도^{2~6} 많이 발간되었고 또 총설도^{7~11} 많다. 그러므로 여기서는 그동안 저자가 연구해온 인쇄제판용 및 반도체 가공용 감광성수지를 중심으로 감광성 고분자의 광반응과 응용에 관하여 간단히 토의하고, 최근 초고밀도 정보기록 재료로서 중요성이 크게 부각된 광응답성 고분자에 대해 간단히 언급코저 한다.

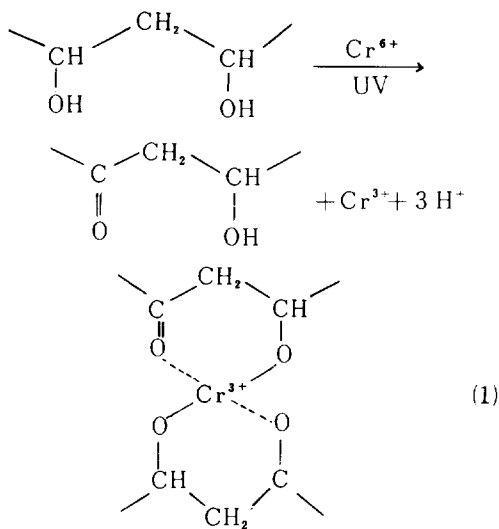
감광성 고분자의 광반응과 용도

광착화반응 이 반응은 dichromate 감광제에서 관찰된다. 6가의 중크롬산염은 먼저 3가로 환원되고 이어 배합돼 있는 binder resin의 관능성 ligand와 착화(complexing)반응을 일으킨다.

이때 binder resin으로 사용되는것은 $-NH_2$,

$-OH$, $-C=O$, $-NH$, $-C(=O)-NH-$ 등의 ligand group을 가지는 고분자로서 난백, gelatine, gum arabic, shellac, glue, PVA, casein, starch, cellulose 등이다. Cr^{3+} 이 착화를 일으키면 결국

* 한국화학연구소 고분자제2연구실 (Jin Chul Jung, Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeogdanji, Korea)

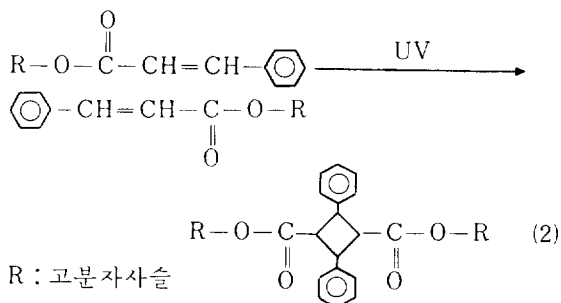


(1)

착화반응에 의한 가교가 일어나고 노광부와 비노광부에 용해도 차이가 생기므로 현상이 가능하여 negative resist가 된다. 이 중크롬산염은 지금도 wipe-on-plate 평판인쇄판으로 많이 쓰이고 있으며 인쇄시 친유성 잉크는 가교감광성수지 부분에 묻게 되고 물은 친수성이 큰 비노광부 금속판표면에 묻게 되므로 화상이 생기게 되는 것이다.

이 중크롬산염은 아직도 값이 싸서 아연판 부식 name plate, 동판 부식, gravure 인쇄판 부식 등으로 소량 사용되며 가장 중요한 용도는 wipe-on-plate 평판인쇄와 TV의 구리 shadow mask 제작이다.

광이량화반응 Cinnamoyl group은 빛을 받으면 두개의 C=C가 이량화하여 cyclobutane 유도체인 truxallic acid 유도체로 되는데 이 truxallic acid 유도체에는 α 형과 β 형의 두가지 이성체가 있다.



(2)

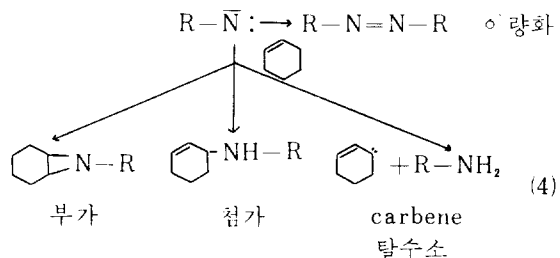
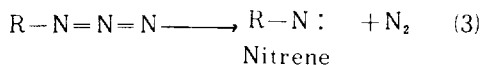
이 광이량화 고분자는 모두 주쇄반응형에 속하며 이량화 반응이 일어나면 결국 가교가 일어나므로 용해도에 차이가 생겨 화상을 얻을 수 있다. Kodak사는 cinnamate를 써서 최초의 photore-sist KPR을 상품화하였고 이는 지금도 반도체 회로가공, 금속판 부식, 인쇄회로기판가공 등에 쓰이고 있으며 특히 benzophenone 유도체로 증감시키면 감도가 크게 향상되므로 laser기록 인쇄판에 사용된다.

Laser판을 제판하려면 CTS(computerized type setting) 공정을 거쳐 광섬유로 정보를 타지역으로 송신하고 scanning 방식으로 노광해야 된다. 따라서 laser 노광공정의 생산성이 높아 지려면 감광판의 감도가 매우 높아야 된다.

광이량화 반응 cinnamoyl group 뿐만 아니라 cinnamylidene group도 일으키며 반응(2)에서 benzene 고리 대신에 furyl, epoxy, acryl, amide, sulfonamide 등 여러가지 치환기도 사용된다.

이 감광제에 사용되는 증감제는 picramide, phenanthrene, 5-nitroacenaphthen, 4-nitrodiphenyl, Michler's ketone, 1,2-benzo-anthraquinone, 3-methyl-1,3-diaza-1,9-benzoanthrone등이다.

광분해반응 Diazo계, azide계 및 quinone-azide계 감광성 수지가 여기에 속하고 또 DUV(deep UV) resist, X선 resist, EB resist 중 positive type은 모두 여기에 속한다. azide는 빛을 받으면 분해되어 질소가 발생되고 nitrene이 생긴다.

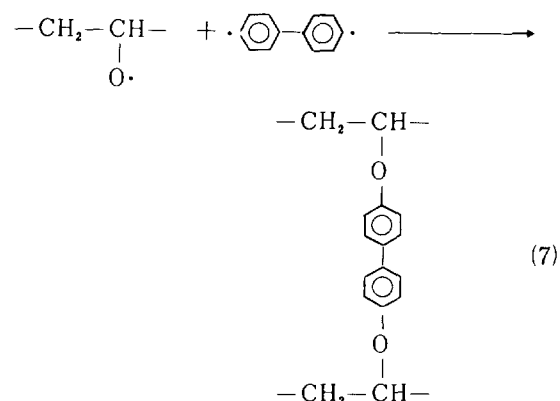
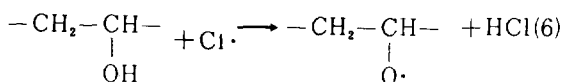
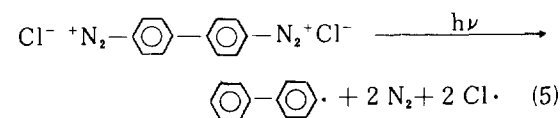


(4)

이 nitrene은 singlet 상태와 triplet 상태로 있고 이 두 spin state는 반응 형식이 다르다. singlet nitrene은 이량화, C=C에의 부가, 첨가 및 탈수소반응을 일으키지만 triplet nitrene은 탈수소반응만을 일으킨다.

Azide계 감광성 수지는 대부분 첨가형이므로 저분자 diazide화합물을 binder resin에 배합하여 사용한다. 주로 사용되는 것은 환화고무인데 이는 고무를 cyclization 시킨것으로 cyclohexene 구조를 가지고 있다.

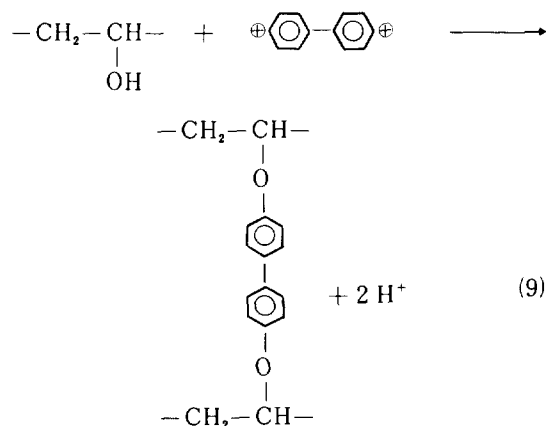
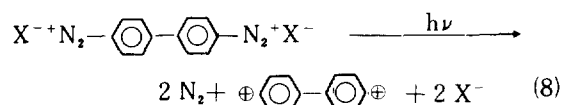
Azide계 감광성 수지는 빛을 받은 부분에서 광반응이 일어나 가교를 일으키므로 negative 형광가교형 고분자이다. 이는 주로 photoresist로 많이 쓰이며 반도체가공시 negative resist로 가장 많이 쓰인다. diazide 화합물로 쓰이는 것에 실로 많은 종류가 있는데 azide의 안정화가 이루어지도록 설계된 분자들이다.



Diazo계 감광성 고분자는 azide처럼 노광되면 분해되어 질소를 발생하므로 광분해형이 된다. 질소발생후 계속해서 일어나는 반응기구는 radical mechanism과 cation mechanism이 있으나 아직도 어느것인지는 분명치 않다.

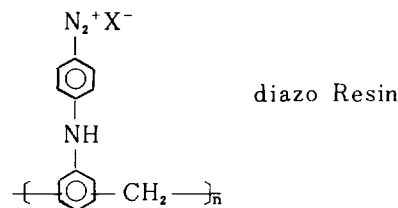
반응 (5)-(7)은 radical 반응기구를 나타낸다. 여기서는 diradical이 생기고 이는 가교반응(반응 (7))에 기여하고 halogen radical은 탈수소 반응 (반응 (6))에 기여한다.

여기에 반하여 cation mechanism은 radical과 cation이 동시에 생기고 가교가 일어나는 것이다.



여기서는 ion반응이므로 counter-ion의 영향이 생긴다.

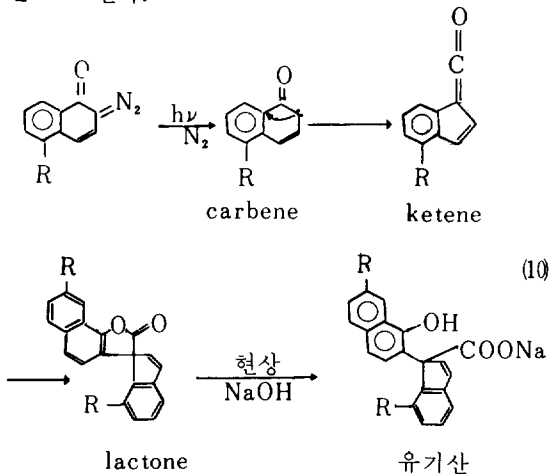
Diazo계 고분자에서 가장 중요한 것은 diazo resin으로서 이는 4-diazodiphenylamine과 formalin을 축합시켜 얻는 oligomer이다. 그러나 아직도 이 구조는 명확히 밝혀져 있지 않다.



Diazo resin은 gravure판 부식, name plate, screen인쇄 제판, 인쇄회로기판가공 등에 쓰이며 노광부가 가교되어 현상시 남게되므로 negative type이 된다.

Quinoneazide는 매우 중요한 positive type으로서 노광부가 분해되어 질소를 발생함과 동시에 carbene이 생기고, 이어 전위가 일어나 유기

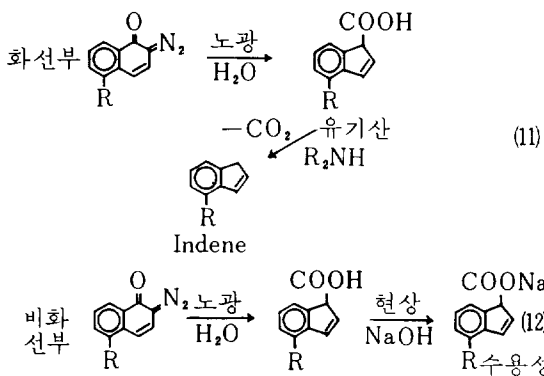
산으로 된다.



여기에도 ketene이 dimer로 되는지 또는 되지 않는지에 대해서는 분명하지 않으며 또 ketene이 quinonazide와 반응하여 lactone을 형성한다는 주장도 있다.

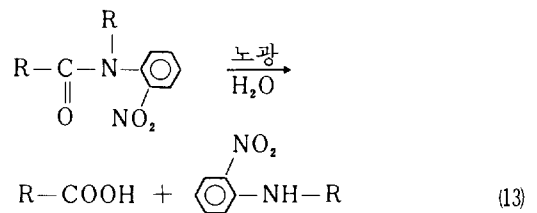
이 quinoneazide계 감광성 수지는 주쇄반응형도 있고 첨가형도 있으나 전자는 주로 인쇄판용으로 많이 쓰이고 후자는 주로 photoresist로 많이 쓰인다. 어느 경우이건 반응식(10)에서 R은 대체로 $-SO_2-$ 기를 많이 쓰고 있으며 노광부는 광분해하여 유기산으로 되므로 알칼리 현상시에 씻겨나가게 되므로 positive type이 된다.

Quinoneazide계 photoresist에서 positive type을 만들지 않고 negative type을 만들수가 있는데 이를 image reversal이라고 부른다. 이때는 다음과 같은 반응들이 일어나며 동시에 해상력이 높아진다¹².



상기 반응 (11)-(12)에서 보듯이 image reversal을 달성하려면 노광을 두번해야되고 비화선부는 모두 현상시 씻겨 나가게 되고 화선부는 남게되므로 negative type으로 바뀐다.

N-alkylnitroamide 역시 광분해형 고분자로서 알칼리 현상에 의해 노광부가 씻겨나가는 positive type resist이다¹³. 이는 노광에 의하여 amide bond가 끊어져 유기산이 생긴다.



이 2-nitroanilide는 nitro group과 amide group과의 독특한 상호작용에 의해 광분해반응이 일어나며 반도체 가공용 photoresist로 쓰이고 있다.

DUV, X선 및 전자선은 energy가 커서 C-C 결합을 끊을 수가 있다. 이 성질을 이용하여 모든 resist는 고분자 사슬이 끊어져 단위체로 되어 용해되므로 positive type이 되고 고집적 반도체 회로가공에 중요한 lithography 재료가 된다. 고분자는 PMMA 유도체 또는 공중합체, sulfone계 고분자, polystyrene계 공중합체, acryl계 공중합체, polyamide¹⁴ 등이다.

광중합형 고분자 Acryl계 단위체 조성물은 증감제를 혼합하고 노광하면 매우 빠른 속도로 중합을 일으킨다. 이때 조성물에 다관능 단위체를 배합하면 가교가 일어나므로 현상시 용해도 차이를 보이게 된다. 또 oligomer를 배합하면 상온에서 고체상태인 film을 만들 수가 있고 이 film을 노광시키면 노광부가 경화를 일으키므로 용해도뿐만 아니라 접착력에도 차이를 나타내게 된다.

다관능 또는 단관능 acryl단위체에는 실로 여러가지 종류가 있고 최근 약 100여가지가 상업화되었다. 이들의 조성물 전체를 노광하여 쓰는 용도로써 자외선 경화형 잉크, 접착제, 도료, 코팅제 등이 있고 화상을 형성시키기 위하여 부분노

광시키는 용도로는 불록판 인쇄제판과 인쇄회로 기판용 DER(dry film resist)가 있다.

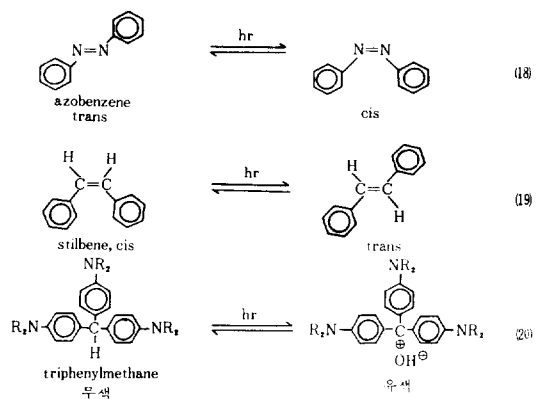
불록판 인쇄제판은 노광전후의 알칼리 수용액에 대한 용해도 차이를 활용한 것이고 DER은 접착력 차이를 활용한 것이다. 감광성고분자로 만든 불록 인쇄판은 인쇄업계에서는 nylon판이라고 부르는데 정확한 용어는 아니며 불록인쇄용 납을 대체한 것이다. 당초 이 nylon판을 써서 CTS인쇄를 시도하였으나 해상력이 모자라고 또 film이 두꺼워 노광시간과 현상시간이 길어서 지금은 평판 CTS system으로 바뀌었다.

자외선 경화형 도료, 잉크, 접착제는 모두 액상인데 반하여 불록인쇄제판용이나 DER은 모두 고상 film으로 되어 있으므로 oligomer가 배합된다. 이 oligomer에는 불포화 및 포화 polyester, acrylic oligomer, polyurethane, silicone, polyamide 등 여러가지가 쓰이는데 모두 수용성 내지 수팽윤성이다.

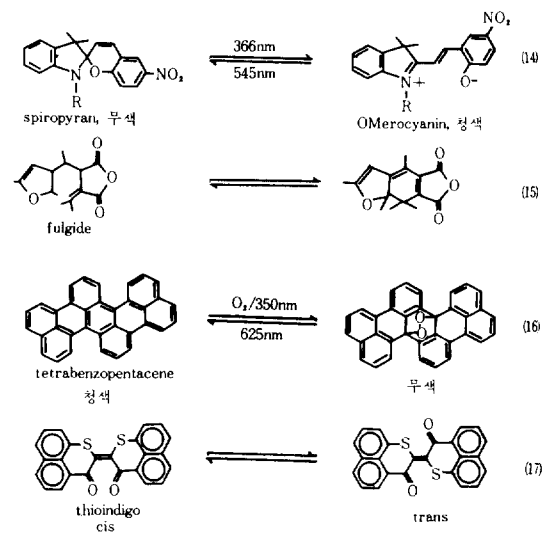
광응답성 고분자

이것은 노광하면 변색하거나 구조가 바뀌고 소광(消光)하거나 또는 다른 파장의 빛을 노광하면 원상태로 되돌아 가는 성질을 가진 고분자이다. 따라서 광반응은 가역반응이므로 지금까지 소개한 보통의 감광성 고분자와는 달리 정보를 기록, 소거, 재기록할 수가 있다는 장점이 있으며 정보가 분자마다 축적될 수가 있으므로 집적도는 무한대에 가까울 만큼 커질수가 있어서 최첨단 재료로서 각광을 받고 있다. 현재는 극히 초보단계의 기초연구에 머무르고 있는 상태이나 앞으로는 녹음기같은 compact disk가 나올 것으로 전망되고 있으며 집적도가 높으므로 극소형 제품으로 될 전망이다.

광변색성 고분자에 광활성분으로 쓰이는 것은 spiropyran, fulgide, tetrabenzopentacene, thioindigo, azobenzene, stilbene, triphenylmethane 등의 종류가 있으며 각 종류에는 수많은 화합물들이 알려져 있다. 이들의 광반응을 간단히 표시한다¹⁵.



이들을 고분자화 하는데에는 축중합법이나 부가중합법 같은 일반적인 방법이 쓰인다. 이들 중에 가장 많은 관심을 끄는 것은 spiropyran인데 그 이유는 반복해서 정보를 기록, 소거할 경우에는 노광전후의 상태가 모두 매우 안정해야 되고 또 신속한 가역성이 요구되는데 spiropyran이 여기에 근사하기 때문이다. 그러나 아직은 이 두가지가 완전히 해결되지 못한상태이다.



결 언

감광성 고분자는 전형적인 기능성고분자의 하나로서 이미 인쇄제판, 인쇄회로기판가공, 반도체회로가공, 잉크, 도료, 접착제등의 용도분야에 쓰이고 있고 세계시장도 1985년에 3.7억불에 이

르렀다. 또한 최첨단 분자레벨 정보기록재료로서 소위 molecular chip의 가능성 때문에 광응답성 고분자에 관한 연구가 활발하다. 앞으로 이들의 역할은 더욱 정보산업에 미치는 영향은 매우 커질 것이고 정보산업이 일반산업에 미치는 영향도 따라서 더 커질 것이다.

특히 광응답성 고분자의 역할은 짐작하기 어려운 파급효과를 가져올 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Chem. Week, 1986, 5. 7., P. 84.
2. 永松元太良, 乾英夫, 感光性高分子, 講談社.
3. 草川永昭外, 記録用 材料 / 感光性樹脂, 日本學術振學會 學會出版 center.
4. 角田降弘 感光性 樹脂, 印刷學會 出版部, 1975.
5. J. Kosar, Light Sensitive Systems, Wiley, 1965.
6. W. S. DeForest, Photoresist, McGraw-Hill,

1975.

7. G. A. Delzenne, *Eur. Polym. J., Suppl.*, 55 (Synthesis and Photocrosslinking of Light-Sensitive Polymers), 1969.
8. J. L. R. Williams, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **13**, 227 (1969).
9. G.A. Delzenne, *J. Macromol. Sci., Rev. Polym. Technol.*, **D1**, 185 (1975).
10. 정진철, 제 5 회 고분자 하계대학, 1983, pp. 229.
11. 정진철, 김동국, 김종수, 화학과 공업의 진보, **23**, 568 (1983).
12. L. F. Thomson, Introduction to Microlithography, ACS, 1983. PP 171.
13. M. J. Comstock, Polymer Materials for Electronic Applications, ACS, 1982, PP. 17.
14. 日經 New Material, 1986. 7. 21. pp. 17.
15. 日經 New Material, 1986. 6. 30. p. 48.