

# Poly(vinyl butyral)에 azide기가 도입된 감광성 고분자의 합성 및 감광특성

박 이 순<sup>†</sup> · 한 윤 수 · 오 현 식 · 임 대 환

경북대학교 고분자공학과  
(1998년 7월 20일 접수, 1998년 8월 24일 채택)

## Synthesis and Photochemical Properties of Photosensitive Poly(vinyl butyral) with Azide Group

Lee Soon Park<sup>†</sup>, Yoon Soo Han, Hyun Shik Oh, and Dae Hwan Im

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received July 20, 1998; accepted August 24, 1998)

**요 약:** Poly(vinyl alcohol)(PVA)와 n-butylaldehyde를 산촉매하에서 반응시켜 butyral unit의 함량이 서로 다른 poly(vinyl butyral)(PVB)를 합성하였으며, PVB내 butyral unit의 함량은 원소분석으로 부터 결정하였다. 합성된 PVB와 p-azidobenzaldehyde를 산촉매하에서 반응시켜 azidobenzene기가 도입된 감광성수지(PVB-AZ)를 합성하였으며, PVB-AZ내 azidobenzene기의 함량은 UV 분광분석법으로 결정하였다. 합성된 PVB-AZ의 감광특성, 열적성질 및 용해특성을 조사하였으며, 상대감도 변화를 gray scale(GS)법으로 조사하였다. PVB-AZ내 butyral unit의 함량, azidobenzene기의 함량 및 현상용매에 따라 GS법에 의한 상대감도가 서로 다르게 나타났으며, 공유결합으로 감광기가 도입된 감광성수지(PVB-AZ)의 감도는 PVB에 감광제인 2,6-bis(p-azidobenzylidene) cyclohexanone(BAC)가 혼합된 감광성수지(PVB-BAC)보다 우수하였다.

**Abstract:** Poly(vinyl butyral)s (PVB) with different butyral content were synthesized from poly(vinyl alcohol)(PVA) and n-butylaldehyde with acid catalyst. Bound butyral unit in PVB was determined by elemental analysis. Synthesized PVBs were reacted with p-azidobenzaldehyde to give photosensitive polymer with azidobenzene group(PVB-AZ). Bound photosensitive azidobenzene group in PVB-AZ was determined by UV spectrophotometry. The photosensitivity of PVB-AZ was compared with that of PVB/2,6-bis(p-azidobenzylidene)cyclohexanone(BAC) photosensitizer mixture system by gray scale method. Photosensitivity of PVB-AZ was higher than that of PVB/BAC mixture system. The photosensitivity of PVB-AZ was dependent on the developer used due to the solubility of PVB-AZ in a developer solvent.

**Key words:** Poly(vinyl butyral), p-azidobenzaldehyde, Photosensitive Polymer, Photosensitivity, Gray Scale Method

### 1. 서 론

포토레지스트는 감광성 수지의 하나로서 자외선, X선, 전자선 등이 조사될 때 조사된 부분이 현상액에 대하여 용해도의 변화를 일으키는 성질을 이용하고 있다. 이러한 감광성수지는 반도체 직접회로의 고밀도화에 사용되며 디스플레이 제조 및 인쇄 분야에서도 사용되고 있다[1-4]. 예를 들면 cyclized rubber[5,6]에 감광제인 2,6-bis(4-azidobenzylidene)cyclohexane(BAC)[7]을 혼합한 네가형의 포토레지스트(OMR 83) 및 novolac resin에 naphthoquinone-diazide를 도입한 포지형의 포토레지스트(AZ 1350)[8] 등 포토레지스트가 반도체 산업을 위해 개발되었으며 현재에도 적용분야에 적합한 물성 및 감도를 갖는 포토레지스트에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

위의 OMR 83에 사용되는 BAC는 여러 종류의 고분자들에 적용할 수 있는 photosensitizer로서 UV 광에 의해 azide기가 분해되고 N<sub>2</sub>를 발생시킴과 동시에 양말단에 반응성이 큰 nitrene 중간체가 형성되며 이것이 H-abstraction 반응으로 고분자와 결합하여 3차원 network를 형성한다. 감광제인 BAC에 의한 가교반응을 좀더

상세히 보면 nitrene-nitrene coupling 반응에 의한 azo 화합물의 생성, C-H 결합과의 hydrogen abstraction 반응에 의한 2차아민의 생성 및 imino radical과 탄소라디칼의 생성 등을 수반하고 있다. 그러나 nitrene-nitrene coupling 반응에 의해서는 BAC의 dimer, trimer등이 생성되어 가교반응의 효율을 감소시키므로 해상도 감소 혹은 pattern의 변형을 초래하게 된다. 또한 고상의 BAC는 유기용매에 대한 solubility가 낮으며 고분자와 BAC를 동시에 녹일 수 있는 용매도 한정적이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 azidobenzene group을 직접 고분자에 도입한 감광성수지가 발표되었다[9-11].

본 연구에서는 BAC 제조에 이용되는 p-azidobenzaldehyde를 직접 poly(vinyl butyral)(PVB)에 도입한 후 PVB/BAC 혼합계와 감광특성 및 감도를 비교, 조사하였다. 합성방법으로는 유리, 금속, 섬유 및 기타 플라스틱 등 다양한 재료에의 접착력이 우수하다고 알려진[12] PVB를 poly(vinyl alcohol) (PVA)과 n-butylaldehyde를 이용하여 합성[13,14]한 후 p-azidobenzaldehyde와 다시 반응시켜 감광성수지(PVB-AZ)를 제조하였다. 합성된 PVB-AZ는 구조 분석을 하였으며 구조에 따른 감광특성 및 열적성질을 조사하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: lspark@bh.kyungpook.ac.kr)

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Poly(vinyl alcohol) (PVA) (MW = 77,000 - 79,000, DS = 88% 및 MW = 77,000-79,000, DS = 98%), n-butylaldehyde, poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) (MW = 77,000-100,000, 80 wt % butyral unit)(pPVB) 및 phosphoric acid(85 wt %)는 Aldrich Chemical 사의 시약급을 p-azidobenzaldehyde (ABA) 및 2,6-bis(p-azidobenzylidene)cyclohexanone(BAC)는 TCI사의 시약급을 더이상 정제없이 그대로 사용하였으며 acetone, benzene, methyl alcohol, ethyl alcohol, tetrahydrofurane(THF), dioxane 등 용매도 일급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. Butyral unit의 함량이 다른 PVB의 합성

2.2.1. 3 mol %의 butyral unit를 갖는 PVB(s<sub>1</sub>PVB)의 합성

평균 분자량이 77,000-79,000이고 검화도가 88%인 PVA 10 g을 물에 50 °C에서 용해시킨 후 85 wt %의 인산수용액 0.94 g과 n-butylaldehyde 5.43 g을 가하고 상온에서 교반시켰다[13]. 약 1시간 경과후 반응생성물이 침전되었다. 침전물을 천으로 여과한 후 50 °C의 증류수에 넣어 장시간 씻어준 후 다시 50 °C의 acetone에 5시간 교반시켜 미반응물인 n-butylaldehyde를 제거하고 여과, 건조하여 s<sub>1</sub>PVB를 얻었다.

2.2.2. 15 mol %의 butyral unit를 갖는 PVB(s<sub>2</sub>PVB)의 합성

검화도가 98%인 PVA(MW = 77,000-79,000, DS = 98%) 20 g을 285 g의 물에 가한 후 온도를 80 °C로 승온하여 8시간 교반시켜 용해하였다[15]. 이 용액에 18.27 g의 n-butylaldehyde를 가한 후 3.82 wt %의 인산 수용액 20.94 g을 40분에 걸쳐 적하하였다. 산 촉매의 적하 완료 후 10분이 경과 되었을 때 반응생성물이 침전되었다. 침전된 생성물을 약 20분간 더 교반시킨 후 여액을 decantation하여 버리고 acetone 250g을 가하였다. Acetone에 의해 팽윤된 반응 생성물을 잘게 부수고 물로 씻어준 후 여과, 건조하여 s<sub>2</sub>PVB를 얻었다(Scheme 1).

2.3. Azide 함량을 달리한 감광성수지(PVB-AZ)의 합성

2.3.1. 상용품 PVB(pPVB)에의 azide group의 도입

Vinyl butyral unit가 80 wt %이고 평균분자량이 70,000-100,000인 상용품 PVB(pPVB) 20 g을 dioxane 265 g에 녹였다. 이 용액에 p-azidobenzaldehyde(ABA) 6.70 g과 85 wt % 인산 0.94 g을 가하여 암실에서 20시간 교반시켰다. 반응액을 과량의 물에 쏟아부어 침전을 형성시킨 다음 acetone에 용해하였다. 다시 과량의 물을 이용하여 침전을 형성시키고 benzene으로 3시간 씻어준 후 여과 건조하여 pPVB-AZ1을 합성[9]하였다.

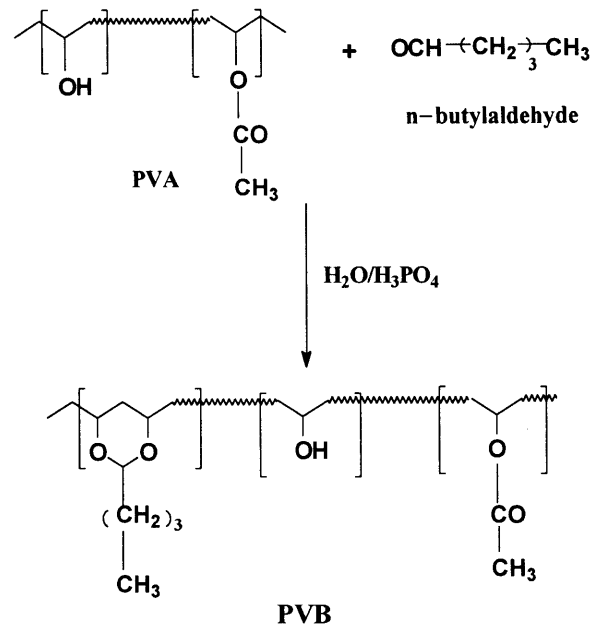
이상과 같은 방법으로 ABA의 함량을 2배, 3배로 증가하여 azide group의 도입량이 다른 pPVB-AZ2, pPVB-AZ3를 합성하였다.

2.3.2. s<sub>1</sub>PVB에의 azide group의 도입

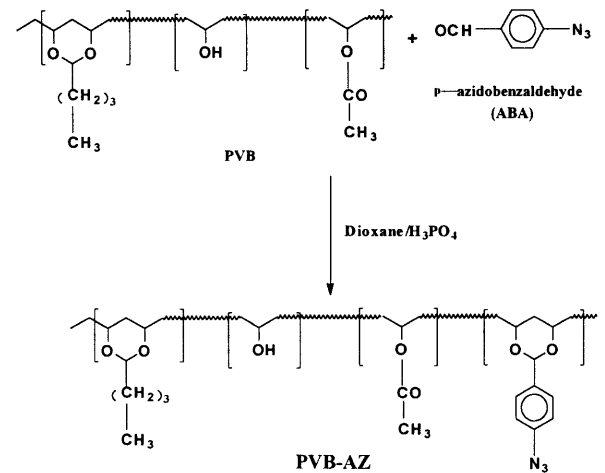
s<sub>1</sub>PVB 4.0 g을 96.0 g의 ethyl alcohol에 녹이고 3.50 g의 ABA와 85 wt % 인산 1.03 g을 가한 후 30 °C의 암실에서 교반시켰다. 반응진행 20시간 경과 후 반응물을 과량의 물에 침전시켰다. 침전물을 과량의 acetone에 씻어 미반응물을 제거시키고 여과, 건조하여 s<sub>1</sub>PVB-AZ를 얻었다[9].

2.3.3. s<sub>2</sub>PVB에의 azide group의 도입

s<sub>2</sub>PVB 6.0 g을 dioxane 194 g에 가한 후 80 °C에서 용해하였다. 3.4 g의 ABA와 85 wt % 인산 수용액 1.06 g을 가한 후 50 °C로



Scheme 1. Synthesis of PVB.



Scheme 2. Synthesis of PVB-AZ.

유지한 채 암실에서 교반 시켰다. 반응진행 20시간 경과 후 반응물을 과량의 물에 침전시키고 침전물을 acetone으로 씻은 후 여과, 건조하여 s<sub>2</sub>PVB-AZ를 얻었다[9]. 이상의 PVB-AZ 합성 경로를 Scheme 2에 나타내었다.

2.4. 분석 및 기기

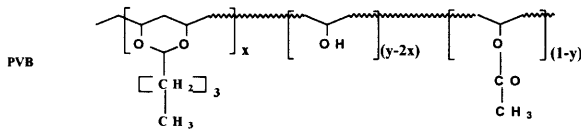
합성된 s<sub>1</sub>PVB 및 s<sub>2</sub>PVB내 butyral unit의 mol%를 계산하기 위하여 Carlo Elba model 1106 원소 분석기를 사용하여 시료중의 C, H, N의 함량%를 구하였다. PVB-AZ계 감광성 수지내 azide group의 도입 여부를 확인하기 위하여 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR(Bruker AM 300)을 사용하였다. 용매는 DMSO-d<sub>6</sub>, 내부 표준시료는 TMS를 사용하였다. PVB-AZ계 감광성 수지의 IR 스펙트럼은 필름으로 제조한 후 Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여 2 cm<sup>-1</sup> resolution으로 얻었다. ABA 및 PVB-AZ계 수지의 최대 흡수 피이크(λ<sub>max</sub>), 감광성수지내 azide group의 도입량 결정 및 UV 노광량에 따른 흡수 피이크의 변화를 조사하기 위하여 Shimadzu

UV-2100을 이용하였다. PVB-AZ의 상대감도는 312 nm의 파장에 해당되는 에너지가 4.2 mW/cm<sup>2</sup>인 ORC Polymer Printer를 이용하여 gray scale법으로 구하였으며 UV 노광기의 광원으로는 고압 수은 lamp를 사용하였고 광원에서 60 cm 떨어진 위치에서 노광시켰다. s<sub>1</sub>PVB, s<sub>2</sub>PVB 및 합성된 PVB-AZ계 감광성 수지의 열적성질은 DSC(Dupont TA 2000)을 사용하여 조사하였으며, 시료 3.5 mg을 20 °C/min 속도로 승온하여 T<sub>g</sub>를 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. s<sub>1</sub>PVB 및 s<sub>2</sub>PVB내 butyral unit 도입량의 결정

p-Azidobenzene 감광성기를 가지는 PVB계 감광성 고분자를 합성하기 위해 먼저 PVA에 적정량의 butylacetal기를 가지는 PVB를 합성하였다. 합성된 s<sub>1</sub>PVB 및 s<sub>2</sub>PVB의 원소분석 결과 s<sub>1</sub>PVB의 경우는 C = 60.037%, H = 9.440%로 나타났으며, s<sub>2</sub>PVB는 C = 63.605%, H = 10.076%로 나타났다.



PVB에 있어서 butyral unit 반복단위내 수소함량은 16.13, 탄소함량은 108.10이고, vinyl alcohol 반복단위내 수소함량은 4.03, 탄소함량은 48.04이며, vinyl acetate 반복단위내 수소함량은 6.05, 탄소함량은 48.04이다. 따라서 원소분석 결과 및 반복단위내 수소와 탄소의 함량으로부터 아래 (1)식을 유도할 수 있다.

$$\frac{W_H}{W_C} = \frac{16.13x + 4.03(y-2x) + 6.05(1-y)}{108.10x + 24.02(y-2x) + 48.04(1-y)} \quad (1)$$

여기에서 W<sub>H</sub> = PVB내 hydrogen의 total weight  
W<sub>C</sub> = PVB내 carbon의 total weight  
x = PVB내 butyral unit의 mole fraction  
y = PVB 합성시 사용된 PVA의 검화도

Table 1에 원소분석 결과 및 위 식 (1)에 따라 계산된 s<sub>1</sub>PVB 및 s<sub>2</sub>PVB 시료의 vinyl butyral, vinyl alcohol(VA) 및 vinyl acetate (VAc) unit의 mol %를 나타내었다. 일반적으로 butyral unit의 함량이 높은 PVB를 합성하기 위해서는 반응물로 사용되는 PVA의 검화도가 높아야 하며, 실제 PVB 합성 문헌에 나타나는 PVA의 검화도는 99.2%[13]를 이용하고 있다. s<sub>1</sub>PVB 및 s<sub>2</sub>PVB의 경우 상용품인 pPVB보다 vinyl alcohol 반복단위 함량을 높게 합성조건을 정하였으며 Table 1에서 이것이 적합하였음을 알 수 있다.

#### 3.2. PVB-AZ의 감광특성 및 azide 도입량 결정

앞질의 PVB형 고분자에 p-azidobenzaldehyde(ABA)를 반응시켜 azidobenzene 감광성기가 도입된 PVB계 감광성 고분자(PVB-AZ)를 합성하였다. PVB내에 도입된 azide기의 함량은 먼저 UV 분광 분석을 이용하여 검정선을 확립한 다음 PVB-AZ계 감광성 수지를 ethyl alcohol에 용해시켜 흡광도를 조사함으로써 결정할 수 있었다. 정량화 과정에 필요한 다음의 양을 정의 했을 때 azide의 함량을 구하는 식은 (2)와 같게 된다.

- 1) 분석대상 PVB-AZ 용액의 농도 : A
- 2) A 농도에서의 흡광도 : B
- 3) 검정선에 의한 azide농도와 흡광도와의 관계식 :

Table 1. Copolymer Composition of PVB Type Polymers(mol %)

| PVB                | VB    | VA    | VAc   |
|--------------------|-------|-------|-------|
| s <sub>1</sub> PVB | 3.18  | 84.44 | 12.38 |
| s <sub>2</sub> PVB | 15.07 | 82.62 | 2.31  |
| pPVB               | 52.98 | 47.02 | ~0    |

Table 2. Copolymer Composition of PVB-AZ(mol %)

| PVB-AZ                | VB    | VA    | VAc   | VAz  |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|
| s <sub>1</sub> PVB-AZ | 3.18  | 84.28 | 12.41 | 0.13 |
| s <sub>2</sub> PVB-AZ | 15.05 | 82.43 | 2.32  | 0.20 |
| pPVB-AZ1              | 53.44 | 45.70 | ~0    | 0.86 |
| pPVB-AZ2              | 53.57 | 45.44 | ~0    | 0.99 |
| pPVB-AZ3              | 53.77 | 44.62 | ~0    | 1.61 |

$$[\text{Conc}] = 4.7461 \times 10^{-5} \times [\text{Abs}] = C[\text{Abs}] \quad (C = 4.7461 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$$

- 4) A 농도의 PVB-AZ 용액에서 azide만의 농도 : B×C
- 5) 1 mol/l의 PVB-AZ에 결합된 azide의 농도 : L = B×C/A
- 6) 1 mol/l의 PVB에 결합된 vinyl alcohol unit의 농도 : M
- 7) 1 mol/l의 PVB-AZ에 결합된 vinyl alcohol unit의 농도 : M' = M-2L
- 8) 1 mol/l의 PVB-AZ에 결합된 vinyl butyral unit의 농도 : N
- 9) 1 mol/l의 PVB-AZ에 결합된 vinyl acetate unit의 농도 : O

$$\begin{aligned} \text{Azide content}(\%) &= 100L/(L + M' + N + O) \\ &= 100B \times C / (A \times M + A \times N + A \times O - B \times C) \end{aligned} \quad (2)$$

먼저 ABA(p-azidobenzaldehyde)를 이용하여 azide group의 농도에 따른 흡광도의 측정으로부터 검정선을 얻었으며 이로부터 위의 과정 3)의 C = 4.7461×10<sup>-5</sup>을 얻었다. 분석대상 PVB-AZ 용액의 농도 A와 이 농도에서의 흡광도 B로부터 1mol/l의 PVB-AZ에 결합된 azide의 농도 L을 구할 수 있었다. 또한 반응물로 사용된 PVB내 butyral unit의 농도 N과 vinyl acetate unit의 농도 O 및 반응전후의 vinyl alcohol unit의 농도 M과 M'이 계산 가능하므로 위 (2)식에 대입하여 azide group의 도입량을 구할 수 있었다.

이상과 같은 과정에 의해 얻어진 PVB 내의 azide 도입량을 Table 2에 다른 반복단위의 mol %와 함께 나타내었다. Table 2에서 pPVB를 사용한 경우 p-azidobenzaldehyde(VAz)의 도입은 ABA의 사용량이 높아짐에 따라 증가하였다. s<sub>1</sub>PVB-AZ 및 s<sub>2</sub>PVB-AZ의 합성조건은 반응용매로서 각각 ethyl alcohol과 dioxane을 사용하였으며, hydroxy group과 aldehyde group의 몰비를 1:0.3으로 동일하게 하였다. 그러나 s<sub>1</sub>PVB-AZ 및 s<sub>2</sub>PVB-AZ내에 도입된 azidobenzal group의 함량은 s<sub>2</sub>PVB-AZ가 더 높게 나타났다. 이는 반응용매에 의한 차이뿐 아니라 vicinal hydroxy group의 함량차이에 의한 결과라 생각되었다. 즉 s<sub>1</sub>PVB의 합성에 사용된 PVA는 검화도가 88%로서 acetate group이 12%이며, s<sub>2</sub>PVB의 합성에 사용된 PVA는 검화도가 98%로서 acetate group이 2% 함유하고 있다. 따라서 반응물로 사용된 s<sub>1</sub>PVB 및 s<sub>2</sub>PVB내에 결합된 hydroxy group을 동일하게 설정하여 반응시키더라도 vicinal hydroxy group을 가질 확률은 s<sub>2</sub>PVB가 보다 높기 때문에, s<sub>2</sub>PVB-AZ내 azidobenzal group의 함량이 s<sub>1</sub>PVB-AZ보다 높게 나타난 것으로 해석하였다.

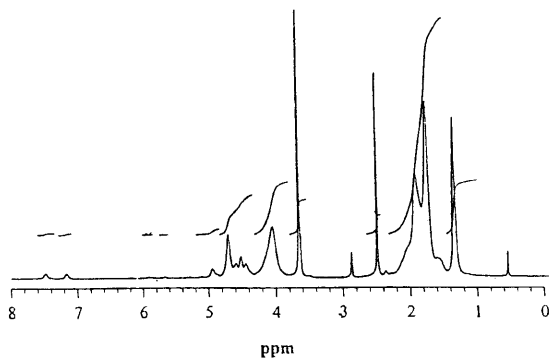


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of pPVB-AZ1.

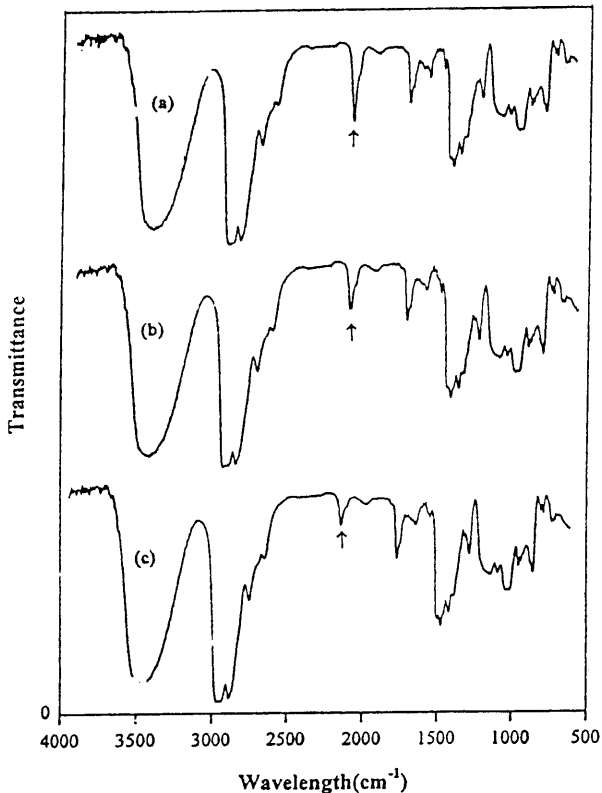


Figure 2. IR spectra of PVB-AZ; before UV exposure(a), after UV exposure 2 min.(b) and 8 min.(c).

합성된 PVB-AZ의 확인을 위하여 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 하였다. Figure 1은 pPVB-AZ1을 DMSO-d<sub>6</sub>에 용해시켜 <sup>1</sup>H-NMR을 분석한 결과로서 7.103 ppm과 7.427 ppm에서 azidobenzene기의 벤젠환에 결합된 수소 피이크가 나타나 있는 것으로부터 PVB내에 ABA의 도입여부를 확인할 수 있었다. 또 합성된 PVB-AZ의 확인 및 UV 노광후의 변화를 보기 위해 IR 분석(Figure 2)을 하였다. Figure 2의 (a)는 pPVB-AZ1 시료를 필름상으로 만든 다음 IR 분석을 한 것으로 2118 cm<sup>-1</sup>에서 azide group에 의한 흡수 피이크가 나타나 있으며 (b)와 (c)는 동일 film을 각각 2분, 8분 노광한 후의 흡수 피이크로서 azide group이 UV에 의해 광반응이 진행되어 azide기에 의한 흡수 피이크가 감소하고 있음을 보여주고 있다. p-Azidobenzaldehyde 감광제 및 이것이 도입된 감광성 고분자 PVB-AZ의 감광특성을 UV 분광분석기로 조사하였다. Figure 3의 (a)는 ABA를 ethyl alcohol에 용해시켜 UV-visible spectrometer

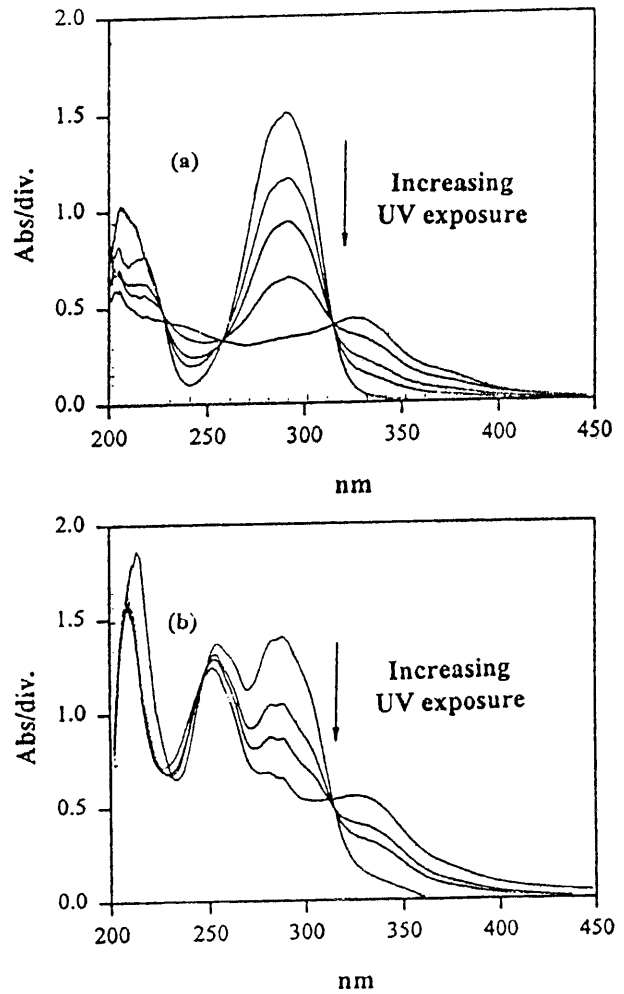


Figure 3. UV-visible spectral change of (a) ABA and (b) PVB-AZ in ethanolic solution.

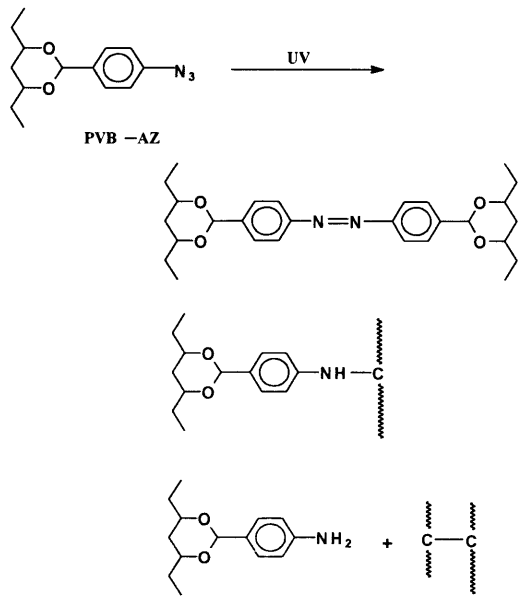
를 이용하여 노광시간에 따른 흡수 피이크 변화를 나타낸 것으로서  $\lambda_{max} = 290 \text{ nm}$ 로 나타났으며 UV에 노출됨에 따라 290 nm에서의 흡수 피이크는 감소하고 323 nm에서 azo group에 의한 새로운 피이크가 나타남을 보여주고 있다. 이는 azide group이 UV에 의해 nitrene을 형성한 후 azo coupling 반응에 의해서 azo group (-N=N-)이 되기 때문이다. Figure 3의 (b)는 ethyl alcohol에 용해된 pPVB-AZ1이 UV에 노출되었을 때 노출시간에 따른 azide group에 의한 흡수 피이크 변화를 나타낸 것으로서 (a)와 마찬가지로 azo coupling 반응이 진행됨을 알 수 있으며, Scheme 3에 이러한 광가교반응을 나타내었다.

### 3.3. PVB-AZ의 열적 성질 및 용해특성

합성된 s<sub>1</sub>PVB, s<sub>2</sub>PVB 및 PVB-AZ계 감광성 수지의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 측정하기 위해 DSC 열분석기를 사용하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

PVB 및 PVB-AZ의 경우 T<sub>m</sub>은 나타나지 않았으며, Table 3에서 azide group의 도입양이 적은 경우에는 T<sub>g</sub>의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 이상과 같이 합성된 PVB-AZ들은 무결정성으로 인해 film 형성능이 양호하고 상온 보다 높은 T<sub>g</sub>를 가지므로 인쇄 분야[4]에 적용시 내구성이 좋으리라 예상되었다.

감광성 수지의 응용은 일차적으로 감광성수지를 적당한 농도로



Scheme 3. UV-induced crosslinking reaction of PVB-AZ.

Table 3. Glass Transition Temperatures of PVB and PVB-AZ

| PVB & PVB-AZ          | T <sub>g</sub> (°C) |
|-----------------------|---------------------|
| s <sub>1</sub> PVB    | 68.08               |
| s <sub>2</sub> PVB    | 71.89               |
| pPVB                  | 74.45               |
| s <sub>1</sub> PVB-AZ | 72.67               |
| s <sub>2</sub> PVB-AZ | 74.30               |
| pPVB-AZ1              | 75.39               |
| pPVB-AZ2              | 75.92               |
| pPVB-AZ3              | 75.74               |

용해시킬 수 있어야 한다. 사용가능한 용매의 범위가 넓을수록 감광성 수지의 용용범위도 넓어진다. 따라서 합성된 PVB-AZ계 감광성 수지의 용매에 대한 용해도를 조사하였으며 이를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 주쇄내에 acetal linkage가 증가할 수록 즉 butyral unit가 증가할 수록 그 감광성 수지의 적용가능한 용매는 보다 다양해짐을 알 수 있었다. 실제로 butyral unit의 함량이 80 mol % 이상이 되면 toluene, benzene등에도 쉽게 용해된다[14].

### 3.4 PVB-AZ계 감광성수지의 감도변화

감광성 수지의 상대감도를 측정하는 방법은 gray scale(GS)법, 잔막수율법, 전기저항법, 양자강도법등이 있지만 이중에서도 GS법이 자주 이용되고 있다[2]. 어떤 특정 기판위에 감광성수지를 도포, 건조시킨 후 광투과율이 일정간격으로 서로 다르게 매겨진 step tablet를 밀착시키고 광(UV)에 노출시킨 후 현상하면 어느 특정 단수까지는 광반응이 진행되어 감광성수지가 남아 있는 형태(negative 형인 경우) 혹은 감광성수지가 현상용매에 의해 제거되는 형태(positive 형인 경우)로 나타난다. 이러한 광반응에 의해 나타나는 단수변화를 측정함으로써 감광성수지들 간의 상대적인 감도를 비교할 수 있다. 기준시료와 대조시료의 단수차이로부터 상대감도[2]는 아래 (3)식으로부터 구할 수 있으며 step tablet의 각 step간 농도차가 0.102라면 (4)식과 같이 나타낼 수 있다.

Table 4. Solvent Test of PVB and PVB-AZ

| PVB & PVB-AZ          | MeOH | EtOH | DMSO | Dioxane | THF | Dichloro ethane | Toluene |
|-----------------------|------|------|------|---------|-----|-----------------|---------|
| s <sub>1</sub> PVB    | ⊙    | ⊙    | ⊙    | △       | △   | ×               | ×       |
| s <sub>1</sub> PVB-AZ | ⊙    | ⊙    | ⊙    | △       | ○   | ×               | ×       |
| s <sub>2</sub> PVB    | ⊙    | ⊙    | ⊙    | ○       | ○   | ×               | ×       |
| s <sub>2</sub> PVB-AZ | ⊙    | ⊙    | ⊙    | ⊙       | ⊙   | ×               | ×       |
| pPVB                  | ⊙    | ⊙    | ⊙    | ⊙       | ⊙   | ×               | ×       |
| pPVB-AZ1              | ⊙    | ⊙    | ⊙    | ⊙       | ⊙   | ×               | ×       |
| pPVB-AZ2              | ⊙    | ⊙    | ⊙    | ⊙       | ⊙   | ×               | ×       |
| pPVB-AZ3              | ⊙    | ⊙    | ⊙    | ⊙       | ⊙   | ×               | ×       |

⊙ : soluble at room temperature. ○ : soluble at 60°C.  
△ : swelling. × : insoluble.

$$S_1/S_0 = 10^{(D_k - D_j)} = 10^{0.102(k-j)} \quad (3)$$

여기서 S<sub>0</sub> = 기준시료의 감도

S<sub>1</sub> = 대조시료의 감도

D<sub>k</sub> = 기준시료가 나타내는 k 단수에서의 농도

D<sub>j</sub> = 대조시료가 나타내는 j 단수에서의 농도

PVB-AZ계 감광성 수지의 상대감도는 butyral unit의 함량, 현상용매 및 azide 함량에 따라 앞의 gray scale법으로 조사하였다.

PVB-AZ계 감광성 수지의 상대감도를 측정하기 위하여 사용된 step tablet의 종류, 단수, 농도 및 기타조건을 아래에 나타내었다.

- Test Chart : 30 step(FUJICOLOR service)
- 농도범위/농도차 : 0.04-3.00/0.102
- 기준 시료 : pPVB+BAC
- 필름 두께 : 1 μm
- 광원/강도 : Hg lamp/(4.2 mW/cm<sup>2</sup>)
- UV 노출시간 : 120초
- 현상시간 : 30초

PVB-AZ계 감광성 수지의 코팅은 에칭처리된 알루미늄 기판을 이용하였으며, 기준시료로서는 80 wt % butyral unit를 갖는 pPVB 1.0 g과 0.027 g의 BAC를 33.3 g의 THF에 녹여 사용하였으며, BAC의 함량은 PVB-AZ계 감광성수지 중에서 azide group의 도입량이 가장 많은 pPVB-AZ3(1.63 mol %)와 동일하게 하였다.

이상과 같은 조건에서 각 시료의 단수변화를 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타난 것처럼 PVB-AZ계 감광성 수지가 현상용매에 대한 용해도 특성 및 알루미늄 기판과의 부착력 때문에 위 (4)식을 이용하여 상대감도를 정량적으로 평가하기는 부적합하였으나 다음과 같은 경향성을 알 수 있었다. 동일 시료일지라도 현상용매에 따라 그 단수가 크게 변화하며 이는 감광성수지의 용매에 대한 용해도 차이에 기인한 것이라 생각된다. 예로서 s<sub>1</sub>PVB-AZ의 경우 상온에서 dioxane, THF, ethyl alcohol에 대한 용해도가 낮아 가교밀도가 낮더라도 현상용매에 잘 용해되지 않으므로 패턴이 형성됨을 알 수 있었다. 그러나 pPVB-AZ2, pPVB-AZ3의 경우는 s<sub>1</sub>PVB-AZ보다 azide의 도입량이 훨씬 높음에도 불구하고 각 현상용매에 대한 용해도가 커서 단수가 낮게 나타났다.

감광성수지 사슬 한개당 평균 7개의 azide가 도입된 pPVB-AZ1의 경우에 있어서는 모두 현상용매에 의해 씻겨 나가버려 어떤 패턴을 관찰할 수 없었으며, 노광시간을 4분으로 증가시켰을 때 단수가 1로 나타났다. 따라서 현상용매에 대한 용해도가 크고 azide의 도입량이 낮은 경우에는 보다 많은 광에너지가 필요함을 알 수 있

**Table 5.** Effect of developer on relative sensitivity of PVB-AZ by gray scale method

| PVB-AZ                | AZ cont.<br>(mol %) | Developer |      |     |         |
|-----------------------|---------------------|-----------|------|-----|---------|
|                       |                     | MeOH      | EtOH | THF | Dioxane |
| s <sub>1</sub> PVB-AZ | 0.13                | 8         | 18   | 21  | PS      |
| s <sub>2</sub> PVB-AZ | 0.20                | PS        | PS   | 8   | PS      |
| pPVB-AZ1              | 0.86                | ST        | ST   | ST  | ST      |
| pPVB-AZ2              | 0.99                | 1         | 2    | 1   | 1       |
| pPVB-AZ3              | 1.61                | 5         | 3    | 2   | 2       |
| pPVB-BAC              | (1.61)              | ST        | ST   | 1   | 1       |

PS : poorly soluble in the developer.

ST : stripped by the developer.

pPVB-BAC : reference for the GS relative sensitivity test.

었다.

또한 BAC와 pPVB의 혼합제인 기준시료의 경우 azide의 함량이 기준시료와 동일한 pPVB-AZ3보다 UV에 대한 감도가 낮게 나타났다. 이로부터 azide group이 공유결합으로 고분자 사슬내에 도입되었을 때가 pPVB-BAC 혼합제보다 우수한 감도를 보여줄 수 있었다. 이것은 pPVB-BAC 혼합제의 경우 BAC의 azide가 dimer, trimer 등을 형성하여 가교밀도를 감소시키는 반면 PVB-AZ계 수지에 있어서는 이러한 현상이 나타나지 않았기 때문으로 생각되었다.

#### 4. 결 론

현재 OMR 83과 같은 네가형 포토레지스트에 응용되고 있는 감광성 화합물인 2,6-bis(4-azidobenzylidene)cyclohexane(BAC)를 공유결합으로 고분자사슬 내에 도입하기 위한 방안으로 BAC의 제조 원료인 p-azidobenzaldehyde를 poly(vinyl butyral)(PVB)의 hydroxy group과 반응시켜 azide group이 acetal linkage로 결합된 감광성 수지를 제조하고 그 감광특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Poly(vinyl alcohol)과 n-butylaldehyde를 이용하여 butyral unit의 함유량이 서로 다른 PVB를 합성하였고, 합성된 PVB와 p-azidobenzaldehyde를 다시 반응시켜 azide group을 함유한 PVB-AZ 감광성 수지(PVB-AZ)의 합성법을 확립하였다.

2) 합성된 PVB-AZ 감광성수지의 용매에 대한 용해도는 butyral unit의 함량에 따라 현저히 변화하였으며, 이러한 이유로 gray scale법에 의한 상대감도의 변화도 용매에 따라 다르게 나타났다.

3) 감광기가 공유결합으로 결합된 감광성수지(PVB-AZ)와 감광

기가 분산되어 있는 감광성수지(pPVB-BAC)의 상대감도를 비교하기 위해 azide의 함량을 동일하게 고정시키고 gray scale법으로 감도를 비교해 본 결과 광에 의해 azide의 손실이 없는 PVB-AZ계 감광성 수지가 pPVB-BAC 혼합형 감광성수지 보다 우수한 감도를 보여주었다.

#### 감 사

이 연구는 산업자원부 공업기반기술개발사업(1996~1998)의 지원으로 이루어 졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. G. Roffey, "Photopolymerization of Surface Coatings", John Wiley & Sons Ltd, New York(1982).
2. 永松元太郎, 乾 英夫, "感光性高分子", 講談社サイエンティフィック(1977).
3. 米澤 輝彦, "PS版概論", 山本隆太郎, 株式會社印刷學會出版部, 東京(1993).
4. W. S. DeForest, "Photoresist: materials and process", Jeremy Robinson and Magaret Lamb, Kingsport Press, U.S.A.(1975).
5. J. D. Ianni, F. J. Naples, J. W. Marsh, J. L. Zarney, *Ind Eng. Chem.*, **38**, 1171(1946).
6. R. K. Agnihotori, D. L. Falcon, F. P. Hood, L. G. Lesoine, C. D. Needham, J. A. Offenbach, *Phot. Sci. Eng.*, **16**, 443(1972).
7. Kodak Co, U. S. Pat., 2, 940, 853(1960).
8. Arnost Reiser, "Photoreactive polymers: The science and technology of resists", p. 189, John Wiley & Sons, New York(1989).
9. Kodak Co., U.S. Patent. 3, 096, 311(1963).
10. S. H. Merrill, C. C. Unruh, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 273(1963)
11. Gavaert-Agfa N. V., 特公昭 44-31837.
12. Irving Skeist et al., "Handbook of Adhesives", Third Edition, Ed. by Irving Skeist, p. 423-436, Van Nostrand Reinhold, New York(1990).
13. 前田裕子, 高分子論文集, **50**, 49(1993).
14. Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part B, Ed. by Hans R. Kricheldorf, p.1506-1508, Marcel Dekker, Inc., New York(1991).
15. S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", Second Edition, Technical Volumes Committee, p. 41, John Wiley & Sons Inc., New York(1993).