The Journal of Natural Science,
Pai Chai University, Korea
Volume 5(1) : 59-66, 1992

아실옥사이미노기를 갖는 광기능성고분자의 광반응과 이용

송 경 헌
배재대학교 국제산업대학 의류학과

Photoreactions of Photofunctional polymer Bearing Acyloxyimino Groups and Its Applications

Kyoung-Hun Song
Dept. of Clothing & Textile, Pai Chai University

아실옥시이미노(AOI)기를 갖는 포리마의 광반응 특성을 검토한 결과, 포리마 주쇄의 구조에 따라 주반응이 다른것을 알았다. 아크릴타입(AAPO)포리마에서는 아미노기의 생성이 주 반응임에 반해 메타크릴타입(MAAPO)포리마에서는 주쇄절단반응과 이중결합 생성반응이 주 반응임을 알았다. 또한 본 연구에서는 광반응의 메카니즘을 정량분석을 통해 철저히 규명함과 아울러 이들 주 반응에서 생성된 아미노기와 주쇄절단반응을 이용한 기능성고분자에의 응용에 대해서도 연구 검토하였다.

In this study, new photosensitive polymers bearing acyloxyimino(AOI) group were prepared and the relationship between photochemical reactions of the polymer and changes of their physical properties was investigated. It was found that main reaction of these copolymers depended on the structure of polymer mainchain. From the view point of amino groups formation, acryl type polymers were superior to methacryl type polymers. On the other hand, in the case of methacryl type polymers, mainchain scissions and formation of double bonds occurred very effectively. Applications of these copolymers to photofunctional polymers were also discussed.

Keywords : Photofunctional Polymer, Atsloxyimino Group, Amino Group, Main-Chain Scission, Photoresist

1. 서 론

고분자는 광에 의해 물리적·화학적변화를 가져오며, 이와같은 변화를 유용하게 활용하는 고분자를 感光性高分子 또는 光機能性高分子라 한다. 이들 고분자에 가시 또는 자외선을 조사하면 점도, 투명도, 용해도, 굴절률, 전도도, 이온투과도등의 물성변화를 일으키는데 이중 용해도변화를 이용한 포토레지스트의 연구개발은 반도체 산업의 발달과 더불어 산업발전의 원동력되었다고 해도 과언이 아니다. 이들 感光性 또는 光機能性高分子의 연구에 있어 가장 중요한 것은 고분자 재료의 高기능화 및 多기능화라 볼 수 있다.

아실옥시이미노『acyloxyimino(AOI)』기를 갖는 광반응에 대한 연구는 1970년 Delzenne[1]이 AOI기를 갖는 고분자의 광반응에 대한 연구에서 뛰어난 감광성을 연구 보고한 이래 수많은 연구자의 연구대상이 되어 왔다.[2-5] Reichmanis와 Smolinsky는 AOI기를 갖는 광반응을 연구 검토한 결과 포지형 포토레지스트로서 널리 알려진 P(MMA)(polymethylmethacrylate)보다 30~40배의 光增感현상을 보였으며 더구나 增感劑로서 t-butyl benzoic acid를 사용할 경우 P(MMA)보다 80배 이상의 高感度를 갖는다고 보고했다.[6] AOI기를 갖는 고분자의 감광성 및 그 이용에 대한 연구는 주로 光崩壞 반응을 이용한것으로 고분자 固相系에서 AOI기를 갖는 고분자의 光反應擧動에 관한 연구[7]는 거의 없다. 더구나 AOI기의 광분해에 의해 고분자쇄에 官能機를 도입하는 연구 보고는 극히 적다. 고분자 薄膜系에서 광화학반응을 이용하여 고분자 側鎖에 강산[8-11] 및 강염기[12,13]를 도입하면 현재 전자 산업계의 관심이 집중되고 있는 포토레지스트에 이용될 수 있다. 또한 광조사부의 可染化를 기대할 수 있으며 Photomodification 및 Photocrosslinking[14]에도 응용할 수 있다.

본 연구에서는 보다 高性能의 새로운 광기능성 고분자를 개발할 목적으로 AOI기를 갖는 고분자를 합성하여 광반응을 행한 후 이들의 거동을 철저히 분석 규명하고, 광반응에 의한 물리 화학적 변화를 이용하여 광기능성고분자로서의 활용가능성에 대해 연구 검토하고자 한다. AOI기를 갖는 고분자로서 Acryl타입과 Methacryl타입의 고분자를 합성하고 상대 monomer로서 Styrene과 Methylmethacrylate를 이용하여 두가지 타입의 고분자의 광반응 거동을 비교분석함과 동시에 이들 고분자의 광반응후의 이용에 대해서도 논하고자 한다.

2. 실 험

2-1. Monomer와 Polymer

Acryloyl Acetophenone Oxime(AAPO)과 Methacryloyl Acetophenone Oxime(MAAPO)는 Acetophenone Oxime과 Acryloyl Chloride, Acetophenone Oxime과 Methacryloyl Chloride를 상압下에서 반응시켜 얻었다(AAPO : mp59~60℃, MAAPO : mp46~47℃). Styrene(St)과 Methyl Methacrylate (MMA)는 상법에 의해 증류시켜 사용하였다. AAPO-St, MAAPO-St Copolymer는 암흑下, 60℃에서 AIBN(Azobisisobutyronitrile)을 開始劑로 하여 질소치환 후 용액 重合하였다. 얻어진 포리마의 분자량은 GPC(JASCO GPC)에 의해 구하였으며, 본 실험에 사용한 主copolymer의 조성과 물리적 성질은 Table I과 같다.

2-2 Film제작 및 광조사

增感劑로서 10Wt%의 BP(Benzophenone)을 첨가한 Polymer의 THF용액을 직경 9cm의 Petri dish에 Casting하여 제작한 Film은 減壓下에서 2시간 이상 건조후 사용하였다. 얻어진 Film의 두께는 약 30~40μm였다. Film에 대한 光照射는 Ushio UM-102 고압 수은 램프를 이용하여 室溫, 空氣 및 N_2下에서 행하되 UV-DIB 및 UV-31 Filter를 써서 366nm와 290nm 이상의 光을 照射하였다. 光源에서 Film까지의 거리는 7cm로 하였다. 광조사 후 AOI기의 分解率은 광조사 前後 IR Spectrum의 1760 cm^{-1}($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$)에서의 吸光度의 변화로부터 구하였다.

2-3. 아미노기와 이중결합의 정량

아미노기의 정량은 元素分析과 電位差 適定法에 의해 구하였다. 光照射 前後 원소분석(원소분석기 : Yanaco MT-3 CHN Corder)을 행하여 원소분석 결과 얻어진 N(Wt%)를 이용하였으며, 전위차적정(전위차계 : TOA pH meter HM-5B)은 용매로서 클로로벤젠-빙초산(1 : 1)을 사용하여 과염소산-빙초산법에 의거 適定하였다.

이중결합의 정량은 AAPO-St의 경우 2-Octene과 PSt의 IR spectrum으로부터 만들어진 檢量線에

Table Ⅰ. Composition and Physical Properties of Copolymers

Polymer	Mole percent of AAPO		Conversion (%)	$\overline{Mn}/10^5$	$\overline{Mw}/10^5$	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
	In feed	In Polymer				
AAPO-St	20	26.3	51.3	1.44	2.03	1.44
MAAPO-St	20	28.3	44.2	1.10	1.78	1.61

Table Ⅱ. Contents of Amino Groups in the Irradiated Copolymers

Copolymer		NH_2(mol%)			%
		a	b	c	
AAPO(26.3)	Air	17.3	17.9	17.0	64-68
-St	N_2	16.9	16.7	16.1	61-64
MAAPO(28.3)	Air	6.4	3.9	4.5	15-24
-St	N_2	5.8	3.8	5.3	14-22

* a : elemental analysis b : quantitive analysis(amide groups)
c : potentiometric titration

의해 St의 peak(1500cm^{-1})를 内部標準으로서 970 cm^{-1}의 吸光度의 변화로 부터 구했으며, MAAPO-St의 경우에는 2-ethyl-1-hexene과 PSt과의 검량선으로 부터 역시 St의 peak를 내부표준으로 하여 1640cm^{-1}의 흡광도의 변화로 부터 구하였다.

2-4. 염색 실험

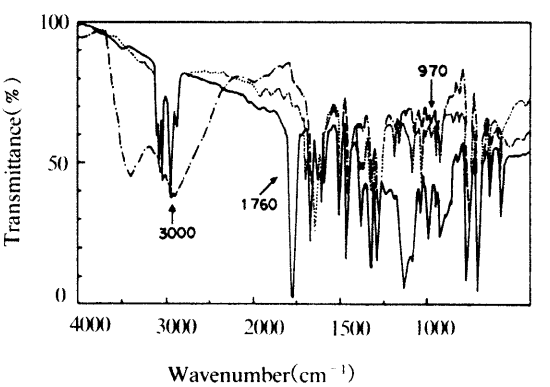
0.5wt%의 산성염료(Congo Red)를 H_2O-MeOH-THF(3 : 2 : 2)의 染浴에 용해 시킨 후 30℃에서 5분간 염색하였다.

3. 결과 및 고찰

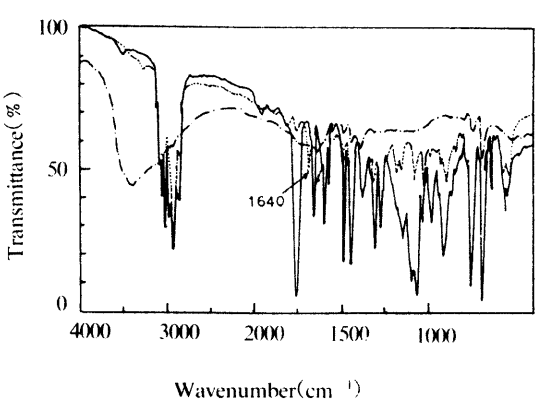
3-1. 아미노기의 생성

AAPO-St 포리마Film을 광 조사후 염산 처리하여 IR spectrum을 측정한 결과 Fig.1에서 보는 것처럼 3000cm^{-1}부근에 broad한 흡수peak가 나타났다. 이것은 광반응에 의해 포리마Film에 도입된 아미노기가 염산처리에 의해 Ammonium기(−NH_3^+ cl$^-$)로 변해 형성된 peak라고 추정된다.

한편 같은 실험을 MAAPO-St 포리마Film에 대해 측정한 결과 Fig.2에서 보는 것처럼 3000cm^{-1}에서의 broad한 peak는 나타나지 않았다. 이것으로 미루어 AAPO-St은 광 반응에 의해 아미노기가 效率的으로 생성되고 있음에 비해 MAAPO-St에서는 아미노기의 생성이 훨씬 적은것으로 보인다. 실제 아미노기의 定量결과, 元素分析法에 의해 얻어진것과



(Fig.1)



(Fig.2)

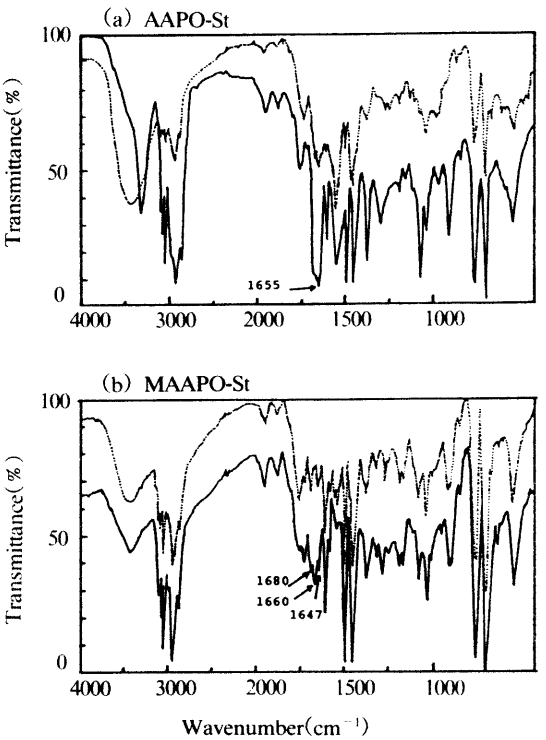
Table III. Contents of Double Bonds(C=C Groups) in the Irradiated Copolymers

Copolymer		C=C mol%		%
		IR	Br_2 Titration	
AAPO(26.3)	Air	7.3	6.6	25-28
-St	N_2	7.3	6.4	24-28
MAAPO(28.3)	Air	8.2	13.7	29-48
-St	N_2	17.0	18.6	65-71

電位差 適定法을 이용하여 얻은 결과가 매우 잘 일치하였는데 Table II에서 보는것처럼 아미노기의 생성율은 AAPO-St에서 훨씬 높게 나타났다. AAPO-St의 경우 Air下, N_2下에서 95%이상의 매우 높은 일치도를 보였으나 MAAPO-St의 경우 Air下에서는 전위차 적정법에 의해 얻은 수치가 원소분석법에 비해 약간 낮게 나타났다. 이것은 MAAPO-St의 경우 Air下에서는 酸化反應이 일어나 主鎖切斷과 같은 보다 복잡한 반응이 일어나고 있음을 암시하고 있다고 본다. 또 생성된 아미노기가 모두 1급 아민인것을 확인하기 위해 광조사 후 再沈한 포리마를 무수초산 처리하여 Acetyl化한후 IR spectrum으로 부터 定量을 행하였다. Acetyl化한 AAPO-St, MAAPO-St의 IR spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. N-Ethyl acetamide와 Ethyl benzene으로부터 檢量線을 만들고 1490cm^{-1}의 St peak를 내부표준으로하여 AAPO-St의 경우 1650~1655cm^{-1}, MAAPO-St의 경우 1680cm^{-1}의 흡광도의 변화로 부터 amide의 정량을 행한 결과 Table II에서 보는 것처럼 다른 2가지의 정량결과와 좋은 일치를 보여 생성된 아미노기가 전부 1급 아민임이 확인되었다. 단 MAAPO-St의 경우 다른 정량 결과에 비해 낮게 나타났는데 이것은 MAAPO-St에서 amide의 흡수peak가 Fig.3에서 보는것처럼 1647, 1660, 1680cm^{-1}로 나뉜 非會合狀態로 나타났기 때문에 실제의 量보다 적게 나타난것으로 추정된다.

3-2. 이중결합의 생성

二重結合의 생성확인은 AAPO-St의 경우 970cm^{-1}에, MAAPO-St의 경우 1640cm^{-1}에 광조사에 의해 새로운 peak가 생성되고 이것을 Br_2용액에 처리하면 消失되는 것으로 부터 이들 peak가 광반응에 의해 형성된 이중결합의 peak라고 추정된다.[2] AAPO-St은 2-Octene과 PSt, MAAPO-St은 2-Ethyl-1-Hexene과 PSt과의 檢量線을 이용하여 970cm^{-1}와 1640cm^{-1}의 吸光度의 변화로부터 이중결합의 정량을 행했다. 또한 IR에 의한 정량결과의 정확성을 기하기 위해 이중결합을 브롬처리하여 직접적정을 행한 결과 Table III에서 보는것처럼 2가지의 정량결과가 잘 일치하였다.



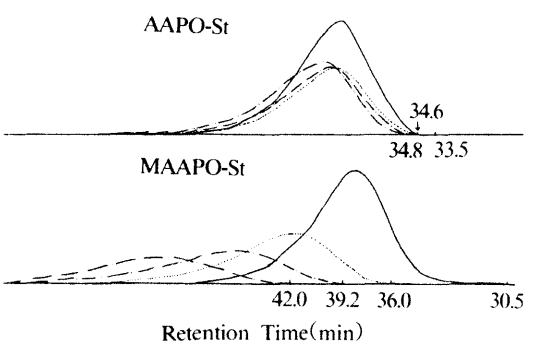
(Fig.3)

단 MAAPO-St의 경우 Air下에서 브롬적정법에 의한 이중결합의 양이 IR에 의한것보다 훨씬 크게 나온것은 다음의 主鎖切斷反應결과에서 보여 주는 식(1)의 반응에 의해 생성된 carbonyl기(>C=O)

도 같이 적정되었기 때문인 것으로 여겨진다. 이중결합의 정량 결과, N_2下에서 MAAPO-St은 AAPO-St에 비해 이중결합의 생성이 훨씬 많았는데, 이것으로 보아 MAAPO-St의 구조는 광반응에 의해 생성된 Imino radical(N·)이 주쇄의 methyl기로 부터 수소를 빼앗아 vinylidene타입의 이중결합을 생성하기 좋은 6員環구조를 취하고 있다고 추정된다. 다만 Air下에서 이중결합의 양이 N_2下의 1/2에 지나지 않는것은 광반응에 의해 형성된 Imino radical이 산소에 의해 차단되어 수소와의 반응을 방해한 때문으로 생각된다.

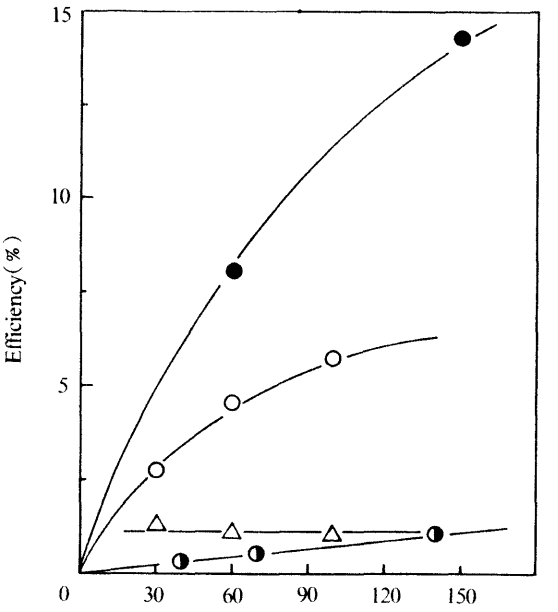
3-3. 주쇄절단반응

AAPO-St과 MAAPO-St의 광조사후 GPC측정에 의한 분자량의 변화를 Fig.4에 나타내었다. MAAPO-St의 경우, 특히 Air下에서 AAPO-St에 비해 상당히 큰 分子量의 減少변화를 보여주고 있다. 실제 MAAPO-St과 AAPO-St 포리마의 主鎖切斷效率을 비교한 결과 Fig.5에서 보는것처럼 主鎖切斷效率은 MAAPO-St에서 현저하게 큰 것으로 나타났으며, 그중에서도 포리마중의 AAPO含有率이 클수록 높게 나타났다.

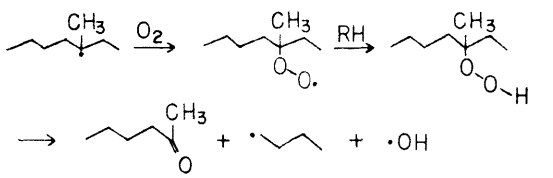


(Fig.4)

또한 MAAPO-St 포리마의 主鎖切斷效率이 N_2下에서의 광반응에서는 2% 내외의 극히 작은 수치를 나타내는것으로 보아 특히 酸素가 주쇄절단반응의 큰 요인으로 작용하고 있는것을 명확히 알 수 있다. 즉 광조사에 의해 생성된 Carbon radical (C·)이 酸素의 영향을 받아 식(1)과 같은 酸化反應이 점차 진행되어 主鎖切斷이 크게 일어나고 있다고 추정된다.



(Fig.5)



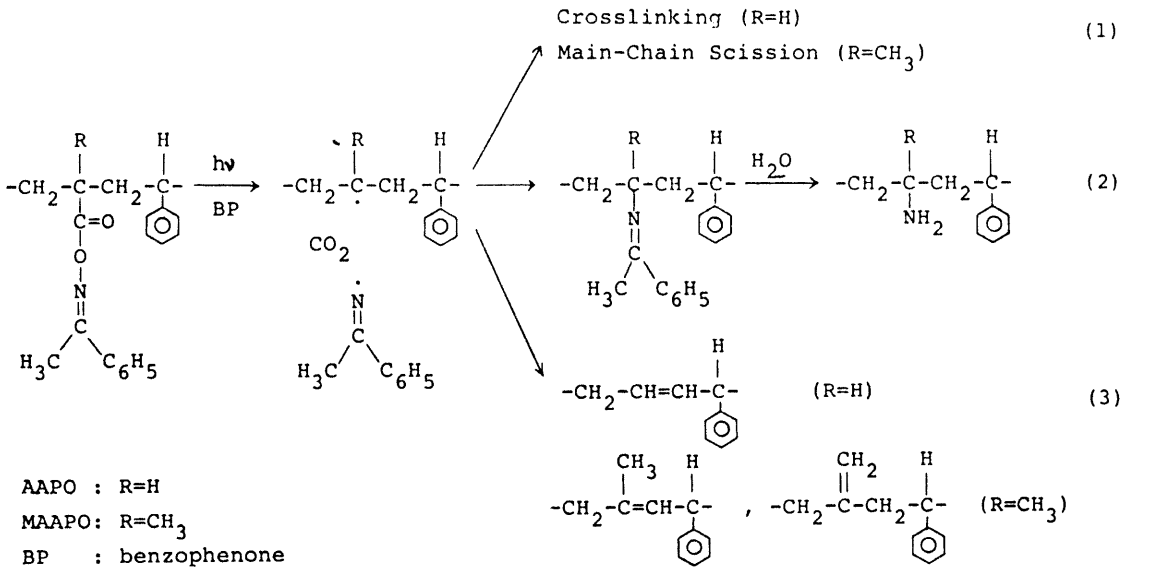
(식 1)

3-4. AOI기를 갖는 포리마의 광반응기구와 그 응용

3-4-1 광반응메카니즘

이상과 같이 AOI기를 갖는 포리마의 광반응 거동을 철저히 연구 분석한 결과 AOI기를 갖는 Acryl타입과 Methacryl타입 포리마의 광반응 메카니즘은 Scheme I과 같이 결론 지을 수 있다.

AOI기를 갖는 포리마의 광반응은 먼저 增感劑로 첨가된 BP에 의해 C−C, O−N 결합이 절단되어 C·과 N·이 形成되고 CO_2가 증발된 후 그 後續반응으로서 (1)~(3)식과 같은 3가지 반응이 경쟁적으로 일어나는데 주쇄의 구조에 따라 그 주된



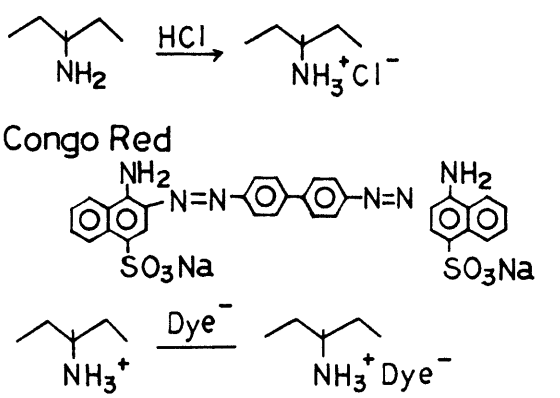
(Scheme I)

Photoreaction mechanism of copolymers bearing AOI groups

반응이 서로 다름이 명백히 드러났다. 즉 AAPO-St 포리마에서는 AOI기가 光分解되어 C·과 N·이 생성된 후 이 두 라디칼이 再結合하는 반응이 일어나며 그후 加水分解 반응이 일어나 아미노기가 생성되는 반응(2)가 主反應이 되고 있음에 반해, MAAPO-St에서는 N·이 主鎖 CH_3로 부터 H를 끌어 당겨 Vinylidene타입의 二重結合이 생성되는 반응(3)이 主反應인 것으로 나타났다. 또한 Methacryl타입의 경우 酸素에 의한 主鎖切斷반응이 Acryl타입에 비해 현저하게 일어나고 있음이 명백히 드러났다.

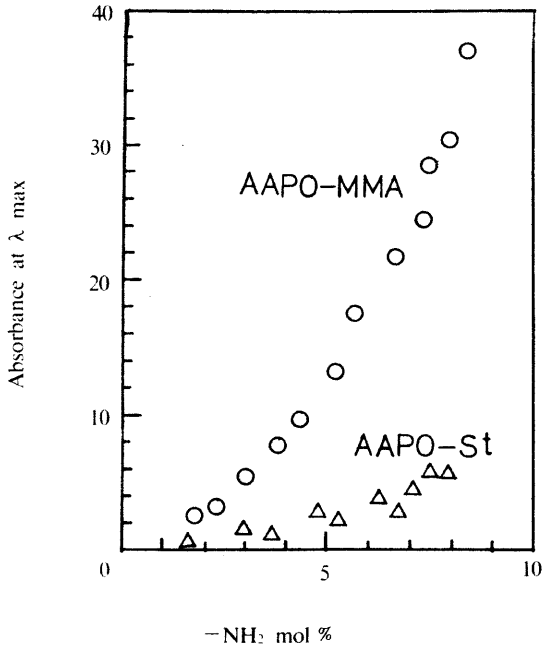
3-4-2 아미노기의 이용

Acryl type 포리마의 경우 光反應에 의해 포리마중에 도입된 아미노기를 이용하여 먼저 photomodification에 활용할 수 있다. 식(2)와 같이 광반응에 의해 도입된 아미노기를 염산처리에 의해 암모니움염($-NH_3^+cl^-$)으로 만들어 산성염료(Congo Red)와 염색실험을 행한 결과 Fig.6에서 보는 것과 같이 광조사 시간이 길어질수록 염색이 점점 진행되고 있음을 알수 있다. 이 경우 상대 monomer의 영향을 받아 AAPO-St의 경우 염색은 이루어지고 있으나 AAPO-MMA에 비해 상당히 염색성이 나쁜것을 알 수 있다. 이것은 상대monomer가 親水性인 MMA의 경우 염색을 도와주는 상승작용을 하고 있는데 반해 St의 경우는 오히려 염색을 방해하는 효과를 가져오기 때문으로 상대 monomer의 친수성의 정도에 크게 영향을 받고 있는 것으로 나타났다.

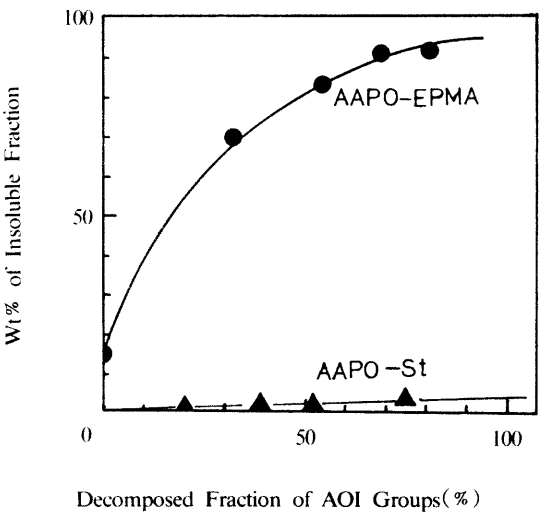


(식 2)

Acryl type 포리마의 광반응에서 생성된 아미노기를 이용하여 epoxy기를 갖는 Epoxypropyl methacrylate(EPMA)와 AAPO와의 포리마(AAPO-EPMA)를 중합하여 광조사를 행한 결과 Fig.7에서

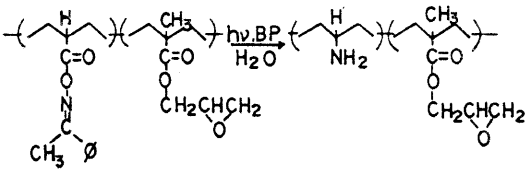


(Fig.6)



(Fig.7)

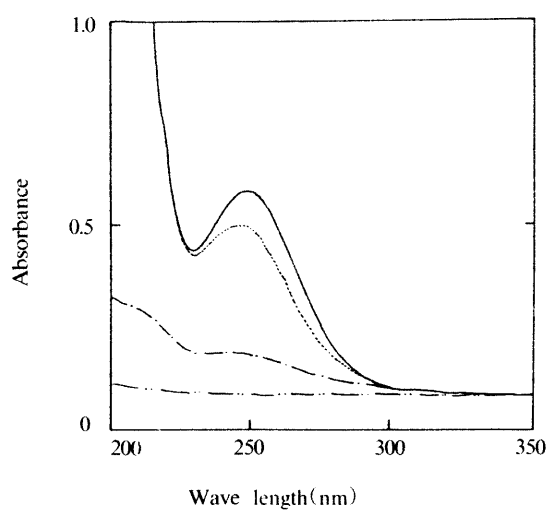
보는것 처럼 광조사 시간이 길어질수록 AAPO-EPMA 포리마의 不溶化가 점점 진행되고 있음을 알 수 있다. 이에 반해 AAPO-St의 경우는 시간을 아무리 증가시켜도 不溶化는 거의 이루어지지 않



(식 3)

았다. 이것은 식(3)에서 보여주는 것과 같이 광조사에 의해 생성된 아미노기와 EPMA의 epoxy기가 開環反應하여 photocrosslinking이 일어나고 있음을 증명하고 있다.[14]

또한 광조사에 의해 도입된 아미노기를 이용하여 溶解性의 변화를 실험해 본 결과 Fig.8에서 보는 것과 같이 광조사 후 염산처리한 포리마를 未조사 포리마의 再沈溶媒인 메탄올에 침지시킨 결과 포리마가 거의 완전하게 溶解하고 있음을 알 수 있다. 메탄올에서의 용해성은 光照射 시간이 길어질수록, 즉 AOI기가 잘 分解될수록, 또 아미노기의 생성율이 높을수록 溶解性이 우수하게 나타났다. 이것은 금후 광조사 전후 포리마의 용해성의 差를 이용한 포지형 포토레지스트에의 이용이 기대된다.



(Fig.8)

3-4-3. 주쇄절단 반응의 이용

Methacryl type 포리마는 Acryl type 포리마에 비해 主鎖切斷이 매우 효과적으로 일어나고 있음을