

감광성 DMNB 기를 함유한 새로운 포지티브 감광성 폴리이미드의 합성 및 물성

최옥자 · 류윤미 · 정민국 · 이명훈*†

전북대학교 유기신물질 공학과, *전북대학교 고분자공학과
(2002년 5월 30일 접수, 2002년 9월 20일 채택)

Synthesis and Characterization of New Positive Photosensitive Polyimide Having Photocleavable 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl (DMNB) Groups

Ok Ja Choi, Min Kook Chung, Yunmi Ryu, and Myong-Hoon Lee*†

Dept. of Advanced Organic Materials, *Dept. of Polymer Science and Technology,
Chonbuk National University, Dukjin, Chonju, Chonbuk 561-756, Korea

†e-mail : mhlee2@moak.chonbuk.ac.kr

(Received May 30, 2002; accepted September 20, 2002)

요약 : 새로운 포지티브형 감광성 폴리이미드 전구체를 합성하기 위하여, 폴리아믹산의 일부 카르복시산 기를 $K_2CO_3/HMPA$ 조건 하에서 광분해성 감광성 기인 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl bromide와 반응시켜 에스테르를 형성하고 나머지 카르복시산 기를 화학적 이미드화시켜 poly [imide-co-(amic ester)]를 합성하였다. 합성된 고분자의 구조는 FT-IR, 1H -NMR 등으로 확인하였고, DSC와 TGA를 이용하여 열적 특성을 확인하였다. 또한 이 고분자에 자외선을 조사하면 감광성 기인 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl 기가 분해되어 카르복시산 기를 형성함에 따라 고분자가 알칼리 현상액에 대해 용해하였으며, 이를 이용하여 포지티브 패턴을 형성할 수 있었다. 여러가지 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl ester 농도를 갖는 poly [imide-co-(amic ester)]의 겔분율 실험을 통하여 감광곡선을 얻었으며, 이를 통해 이 고분자의 감광특성을 조사하였다. 그 결과 감도는 $4000\sim 6000\text{ mJ/cm}^2$ 이었으며, 조도는 3.1~4.9 정도인 것으로 확인되었다.

ABSTRACT : To synthesize a new positive photosensitive polyimide precursor, parts of carboxylic acid groups in poly(amic acid) were esterified with 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl bromide in the presence of $K_2CO_3/HMPA$ followed by the chemical imidization of residual carboxylic acid units. The chemical structure of resulting polymer was characterized by 1H -NMR, UV/vis and FT-IR spectroscopic methods, and its thermal properties were examined by DSC and TGA. Upon UV irradiation, 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl moiety underwent the photodegradation. As a result, the polymer became soluble in alkaline developer due to the formation of carboxylic acid moiety, which was used to make a micron-sized positive pattern. Sensitivity curves were obtained from the gel fraction experiments with respect to the various 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl ester contents. From those curves, the sensitivity was ranged from 4000 to 6000 mJ/cm^2 , and the contrast was measured to be from 3.1 to 4.9.

Keywords : polyimides, photosensitive polymer, positive type, micro-lithography, poly[imide-co-(amic ester)].

서 론

폴리이미드는 400 °C 이상에서도 안정한 내열성 고분자이며, 기계적인 물성도 우수하고, 낮은 유전상수와 높은 절연 파괴 전압을 갖는 등의 특징으로 인하여 우주항공 산업이나 전자 산업에 있어서 매우 중요한 소재로 사용되고 있다.¹ 특히 전자산업에 있어서는 우수한 가공성과 내열성, 절연성 등으로 인해 1970년대 초반부터 트랜지스터, 액정표시장치, 프린터헤드, IC 및 회로기판을 기초로 하는 전자제품의 절연재료 및 코팅재료로서 이용되고 있으며, 근래에는 반도체 제조에서의 층간 절연막, 보호막 등의 용도로 사용되고 있다.²⁻⁷

일반적으로 폴리이미드는 불용성이므로 가공에 어려움이 있어서 용해성 있는 폴리이미드 전구체를 스펀코팅한 후, 열경화 과정을 통해 폴리이미드를 얻을 수 있다. 그러나 반도체용으로 사용되는 폴리이미드는 이러한 일반적인 폴리이미드 제조 공정과는 별도로, 포토레지스트를 이용하여 패터닝하는 미세가공 공정을 포함하게 된다. 이러한 공정은 매우 복잡하며, 폴리이미드의 화학적 안정성 때문에 에칭제에 대한 용해성이 떨어져 미세패턴 형성이 어렵다. 따라서 포토레지스트 특성을 가지는 폴리이미드 전구체나 용해성이 있는 폴리이미드를 사용함으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 즉, 이러한 감광성 폴리이미드를 사용할 경우 기존의 폴리이미드의 가공공정을 단순화시켜 간단한 방법으로 미세패턴의 폴리이미드 박막을 제조할 수 있다.⁸⁻¹⁰

지금까지의 감광성 폴리이미드는 빛을 조사하여 광가교 또는 광중합을 일으켜 용해도가 감소하여 현상 후 제거되지 않고 남아있으며 비노광부분은 용해되어 제거되는 네가티브형 감광성 폴리이미드가 주로 연구 개발되었다. 이와는 반대로 빛에 의해 조사된 부분의 용해성이 증가하여 용매에 녹고 조사되지 않은 부분이 녹지 않는 경우를 이용한 것을 포지티브형 감광성 폴리이미드라고 한다. 포지티브형은 네가티브형에 비해 밀착력이 약하고, 피막이 취약하다는 단점이 있는 반면, 해상력이 좋을 뿐 아니라 막의 두께를 얇게 해도 좋은 상을 얻을 수 있으며 수성 현상액의 사용이 가능하기 때문에 유기용매를 사용하는 네가티브형에 비해 공해 발생을 최소화할 수 있다는 장점이 있다.

또한 현상시에 팽윤에 의한 해상력의 감소를 방지할 수 있는 등 많은 장점이 있어서 최근에는 주로 포지티브형 폴리이미드에 대한 연구가 이루어지고 있다.

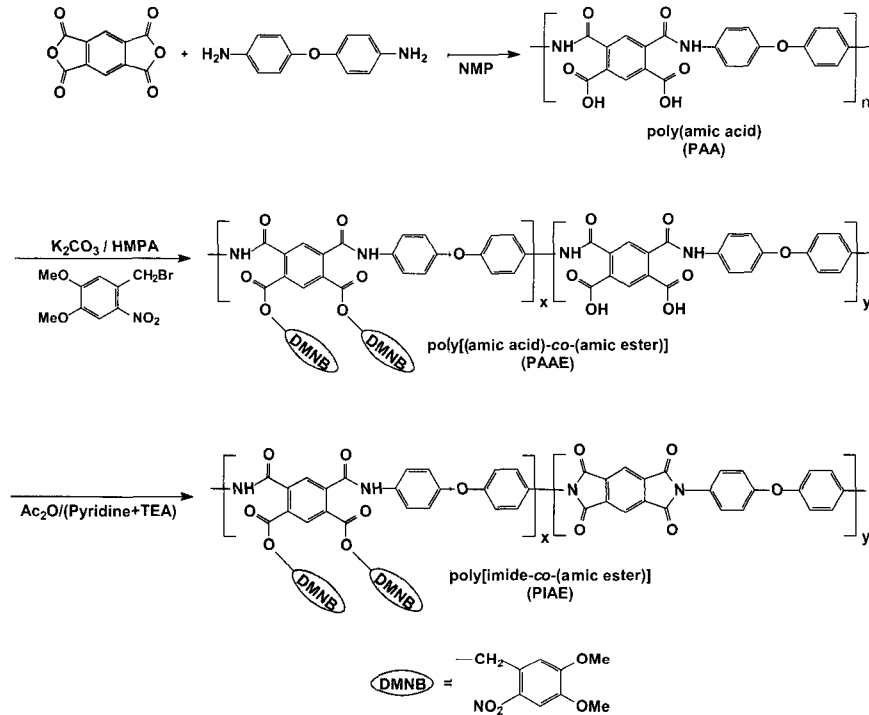
포지티브형 감광성 폴리이미드의 첫번째 연구는 Kubota에 의해 보고되었다.¹¹⁻¹³ 그는 poly(amic acid *o*-nitrobenzyl ester)를 합성하였는데, *o*-nitrobenzyl ester는 광분해성 보호기로서 자외선 조사에 의해 카르복시산과 *o*-nitrosobenzaldehyde로 분해되며,¹⁴ 따라서 전구체 필름의 광조사된 부분은 poly(amic acid) (PAA)로 변화되어 고분자가 알칼리 현상액에 용해될 수 있다. 이 시스템의 단점은 합성의 어려움과 함께 *o*-nitrobenzyl ester의 광흡수 영역이 245~260 nm이므로 deep UV 조사가 필요하고 사용되는 폴리이미드 전구체의 광흡수 영역과 중복되어 대부분의 조사광이 폴리이미드에 의해 흡수되어 감광제의 효과가 부족하다는 것이다.

따라서 본 연구에서는 Scheme 1과 같이 새로운 포지티브형의 감광성 폴리이미드 전구체를 합성하였다. 즉, 빛에 반응하는 그룹으로 광분해성 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl (DMNB) 기를 도입하여 흡수 파장대를 보다 장파장 쪽으로 이동시켜 폴리이미드의 자체 흡수 피크와의 중복을 피하였으며, 합성의 용이성을 향상시키기 위해 일반적으로 사용되는 폴리이미드 전구체인 PAA를 출발물질로 하는 새로운 폴리이미드 전구체 poly[imide-co-(amic ester)] (PIAE)를 합성하였다. 이와 같은 고분자는 카르복시산 기를 함유하지 않으므로 PAA와 같은 폴리이미드 전구체에 비해 상온에서 가수분해에 대해 안정한 특성을 보일 뿐 아니라 이미드기와 에스테르기의 비율을 조절함으로써 점도, 용해도 등의 용액 물성을 조절하는 것이 가능한 특징을 가지고 있다.¹⁵⁻¹⁸ 또한 합성된 고분자의 감광특성을 알아보고 이를 이용한 미세패턴 형성을 시도함으로써 새로운 감광성 폴리이미드로서의 가능성을 조사하였다.

실 험

시 약. 감광성 폴리이미드 전구체의 합성을 위한 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-oxydianiline(ODA)는 각각 Aldrich와 TCI 사로부터 구입하여 감압하에서 승화시켜 사용하였고, 용매로 사용

감광성 DMNB 기를 함유한 새로운 포저형 감광성 폴리이미드의 합성 및 물성



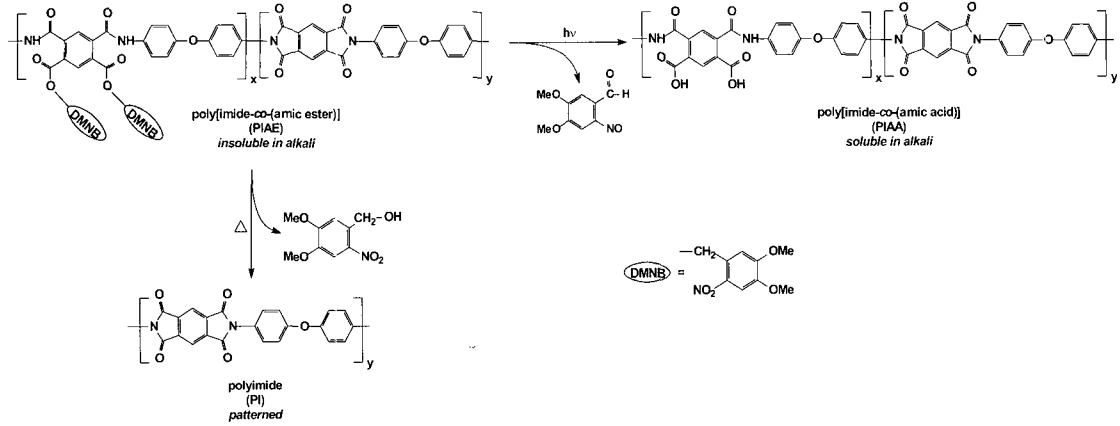
Scheme 1. Synthetic scheme for photosensitive poly[imide-co-(amic ester)] having 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl (DNMB) groups.

된 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)은 CaH₂를 넣은 후 감압 증류하여 사용하였다. 에스테르화를 위하여 사용되는 K₂CO₃는 시약용을 구입하여 그대로 사용하였고 hexamethylphosphoramide (HMPA)는 CaH₂를 넣은 후 감압증류하여 사용하였다. 광반응성 기로 사용된 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl bromide (DMNBBr)는 Aldrich사의 제품을 구입하여 그대로 사용하였다. 피리딘과 무수아세트산은 단순 증류하여 사용하였고, triethylamine (TEA)는 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였다.

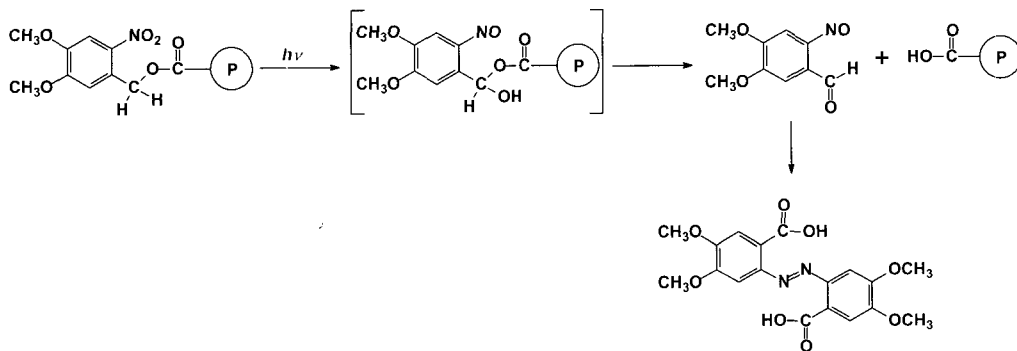
Poly[imide-co-(amic ester)] (PIAE)의 합성. 상온에서 질소를 흘려주면서 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 ODA 0.50 g (2.5 mmol)을 넣고 5 g의 NMP를 가하여 녹인 후, PMDA 0.55 g (2.5 mmol)을 넣고 4 mL의 NMP를 가한 다음 24시간 동안 반응시켜 PAA를 합성하였다. 여기에 HMPA에 녹인 K₂CO₃를 에스테르화의 비율에 따라 넣어주고 교반시킨 후, DMNBBr를 각각 0.9 g (3.3 mmol), 1.2 g (4.3 mmol), 1.5 g

(5.4 mmol) 씩 첨가하여 24시간 동안 상온에서 반응시켰다. 다음에 잔류 amic acid에 대해 1.1 당량의 TEA/피리딘 (3:7 M/M)과 1.1 당량의 무수아세트산을 가하여 40 °C에서 3시간 동안 반응시켜 화학적 이미드화를 진행시켰다. 이 용액을 물과 메탄올의 1:1 혼합 용액에 교반하면서 천천히 떨어뜨려 생성된 침전물을 여과한 후 메탄올로 여러 번 세척하고 감압 건조하여 에스테르화가 각각 60, 80, 96%인 폴리이미드 전구체를 노랑색 고체로 얻을 수 있었으며, 수득률은 95~98% 이었다. 얻어진 고분자는 각각 PIAE-1, PIAE-2, PIAE-3으로 명명하였다.

PIAE의 구조분석. 합성한 감광성 폴리이미드의 구조 분석은 Bruker사의 400 MHz ¹H-NMR과 Shimadzu사의 300SE FT-IR을 사용하였고, 열적 분석은 TGA (TA Instrument, TGA 2050)를 사용하여 질소를 흘려주면서 승온속도 15 °C/min로 열중량 곡선을 얻어 분석하였고, DSC (TA Instrument, DSC 2010)를 사용한 열분석은 고분자를 질소 분위기 하에서 승온속도



Scheme 2. Schematic diagram of photo-patterning mechanism.



Scheme 3. Schematic diagram of photo-degradation and formation of azobenzene-2,2'-dicarboxylic acid.

10 °C/min으로 분석하였다. 감광성 폴리이미드의 ¹H-NMR 분석은 DMSO-d₆를 용매로 사용하였으며 chemical shift의 내부 기준물질로는 테트라메틸실란 (tetramethylsilane, TMS)이 사용되었다. FT-IR 분석은 합성한 고분자(PIAE-2)를 NMP에 녹인 후 유리판에 바코팅하여 40 °C 진공 오븐에서 건조시켜 용매를 제거한 후 떼어낸 두께 약 0.3 μm의 필름을 사용하였다. 또한 감광성 폴리이미드의 광특성은 같은 방법으로 2 μm 정도의 박막을 만들어, UV 램프 (Spectroline, ENF-240C, 365 nm, filtered, 2 mW)로 조사하면서 적외선분광기 (Scinco)를 사용하여 조사 시간에 따른 변화를 측정하였다.

PIAE의 패턴 실험. 기판은 유리기판을 사용하였으며, 기판과 고분자 사이의 접착력을 좋게 하기 위해서 유

리기판을 과산화수소와 황산을 3:1로 섞은 용액에 침지하고 초음파발생기에서 50 °C를 유지하면서 30분간 방치한 다음, 증류수로 세척하여 건조시킨 후 3-aminopropyltriethoxysilane (AMPS)을 1%로 희석시킨 톨루엔 용액에 30분간 침지시킨다. 톨루엔과 메탄올의 1:1 혼합용액으로 이를 세척한 후 다시 메탄올로 세척하고 100 °C 오븐에서 건조시켜 사용하였다. PIAE-1을 NMP에 10 wt% 용해시킨 후 스핀코팅으로 유리기판 위에 도포한다. 용매 제거를 위하여 100 °C에서 2분간 prebake 시킨다. 패턴마스크를 올려 놓고 노광기를 사용하여 (Xe lamp, Oriel, 25 mW/cm²) 조사시간으로 노광량을 변화시키면서 노광하였다. 현상액으로는 2% KOH 수용액 (ADMS Tech.)을 사용하였으며, 현상시 온도는 20 °C로 유지되었고

현상액에 6분 정도 침지한 후 꺼내어 탈이온 증류수로 세척하여 현상액을 제거하였다. 수분과 용매를 완전히 제거하고 폴리이미드 전구체를 폴리이미드로 만들기 위하여 250 °C 이상의 온도에서 30분 이상 post-bake 하였다. 형성된 패턴은 디지털 카메라가 부착된 광학현미경과 두께측정기 (Veeco사, Dektak³)를 사용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

감광성 PIAE의 합성 및 구조분석. 본 연구에서 시도한 새로운 감광성 폴리이미드 전구체인 PIAE의 합성 과정을 간단히 설명하면 Scheme 1과 같다. 우선 PMDA와 ODA로부터 일반적 폴리이미드 전구체인 PAA를 합성한 후, PAA의 일부 카르복시산 기를 4,4'-dimethoxy-2-nitrobenzyl bromide와 염기촉매하에서 *in situ*로 반응하여 에스테르화하고, 나머지의 카르복시산 기는 화학적으로 이미드화시켜서 PIAE를 제조하였다. 합성된 PIAE는 에스테르화 정도에 따라 용해도가 변하였는데, 전체 카르복시 기의 60% 이상 에스테르화될 경우 NMP, DMF, DMAc 등의 비양성자성 극성 유기용매에 용해하였으며, 메탄올, 아세톤 등의 유기용매와 물에는 불용성을 나타내었다. NMP에서의 점도는 대략 0.2~0.4 dL/g 이었다.

합성된 PIAE의 구조분석은 ¹H-NMR과 FT-IR을 사용하여 분석하였고, Figure 1과 2에 나타내었다. Figure 1의 ¹H-NMR에 의하면 PMDA 및 ODA의

벤젠고리의 수소와 DMNB 기의 벤젠 고리에 붙어있는 수소가 6.5~8.5 ppm에 나타나고, 벤질 위치의 메틸렌기의 수소는 5.5 ppm에서, 메톡시 기의 수소는 3.8 ppm 위치에서 나타남을 확인하였다. 아미드의 수소는 10.6 ppm에서 나타났다. 또한 벤젠고리 수소와 메톡시 기 수소의 적분치로부터 각각의 시료에 대한 에스테르화 몰 치환율(%)을 알 수 있었는데 본 실험에서는 반응조건에 따라 각각 60, 80, 96%의 에스테르화가 이루어졌음을 알 수 있었다. 이렇게 합성된 PIAE는 에스테르화 정도에 따라 각각 PIAE-1, PIAE-2, PIAE-3으로 명명하였다. 잔류 카르복시산 기의 이미드화 정도는 ¹H-NMR의 아미드 피크의 모양으로부터 확인할 수 있었다. Amic acid가 존재할 경우는 10.9 ppm 부근에 amic acid의 작은 아미드 피크가 나타나지만, 완전히 이미드화가 일어날 경우 이와 같은 피크가 사라지고 amic ester의 아미드 피크만이 10.6 ppm에서 나타나서 완전한 이미드화가 일어났음을 알 수 있었다. 또한 완전한 이미드화는 DSC와 TGA를 이용한 열분석 결과로부터도 알 수 있었는데, amic acid가 존재할 경우 승온에 따라 150 °C 이하에서 열이미드화가 일어나지만 DSC와 TGA의 경우 이와 같은 열이미드화 반응이 거의 감지되지 않았다. FT-IR 스펙트럼에서 이미드의 C=O 진동흡수는 1780 cm⁻¹과 1730 cm⁻¹에서 나타나며, 아미드의 C=O 진동흡수는 1670 cm⁻¹에서 나타났다. 또한 이미드의 C-N 진동흡수는 1380 cm⁻¹에서 나타나고 아미드 -NH는 3280 cm⁻¹에서 나타났으며, 에스테르 C=O 진동흡수는 1720 cm⁻¹에서 1730 cm⁻¹

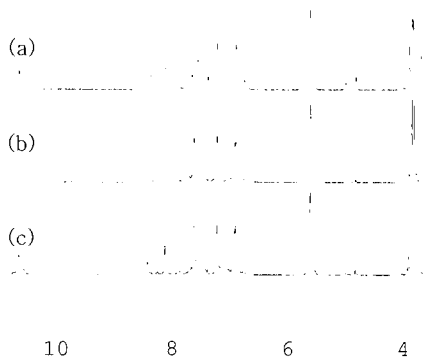


Figure 1. ¹H-NMR spectra of PIAEs : (a) PIAE-1, (b) PIAE-2, and (c) PIAE-3.

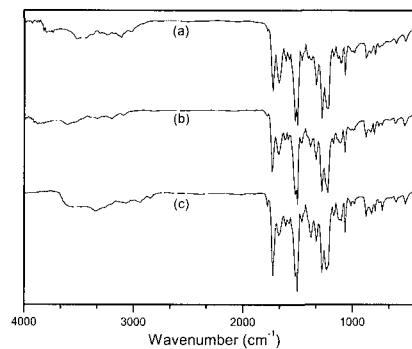


Figure 2. FT-IR spectra of PIAE : (a) PIAE-1, (b) PIAE-2, and (c) PIAE-3.

의 이미드 C=O 진동흡수와 겹쳐서 나타났다.

감광성 폴리이미드(PIAE)의 열적 특성. 합성한 PIAE-2의 열적 안정성을 확인하기 위하여 질소 분위기하에서 승온 속도를 15 °C/min로 하여 열중량분석(TGA)을 하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 PIAE는 170 °C부터 이미드화에 따른 중량 감소가 일어나기 시작하며, 220 °C에서 가장 활발하게 진행됨을 알 수 있었다. 또 이미드화가 일어난 후에는 약 550 °C까지 무게 감소가 거의 없는 것으로 보아 생성된 폴리이미드는 PMDA/ODA로부터 얻어진 폴리이미드와 마찬가지로 열 안정성이 매우 높음을 알 수 있었다. DSC를 이용한 PIAE-2의 열분석은 Figure 4에 나타냈는데, 170 °C까지는 안정하였으며, 이후 유리전이온도로 보이는 흡열 피크와 함께 이미드화에 의한 발열반응이 나타났다. 따라서 PIAE는 상온에서부터 이미드화 반응이 시작되는 PAA계 전구체와는 달리 170 °C까지의 높은 온도에서도 안정한 특성을 가지

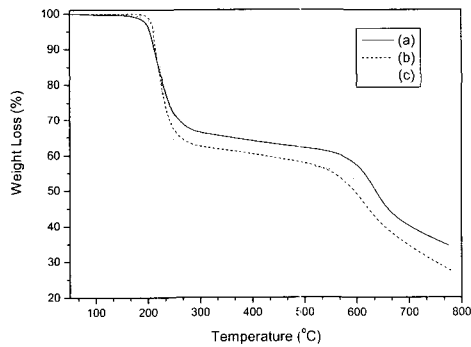


Figure 3. TGA thermogram of PIAEs: (a) PIAE-1, (b) PIAE-2, and (c) PIAE-3.

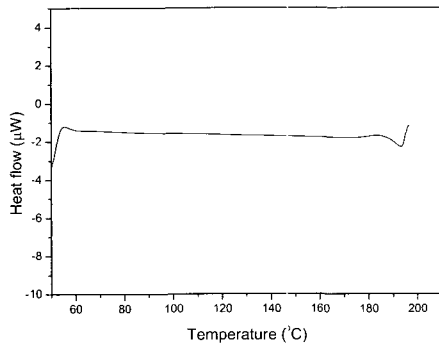


Figure 4. DSC thermogram of PIAE-2.

는 점을 알 수 있었다.

감광성 폴리이미드(PIAE)의 감광 특성. 합성한 PAA와 PIAE-2를 NMP에 녹여 석영관에 코팅하고 50 °C 진공 오븐에서 20분간 건조시킨 후 UV 흡수파장의 변화를 알아보았다. Figure 5에 나타난 바와 같이 PAA의 경우 248 nm에서 나타나던 고유 흡수파장이 PIAE의 경우 235 nm 정도로 이동하였으며, 추가로 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl 기로 인한 흡수파장대가 350 nm 근처에서 나타나고 있다. Figure 6에서는 같은 PIAE 필름에 (두께 약 2 μm) 365 nm의 자외선을 조사하면서, 조사량에 따른 UV 흡수파장의 변화를 알아보았다. 그 결과 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl ester 기에 해당하는 350 nm의 흡광도가 시간에 따라 감소하는 반면 450 nm를 중심으로 새로운 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 350 nm

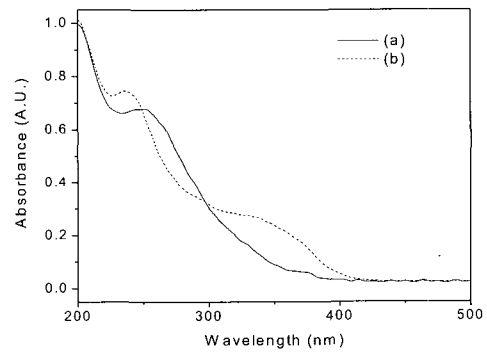


Figure 5. UV absorption spectra of PAA and PIAE films: (a) PAA and (b) PIAE-2.

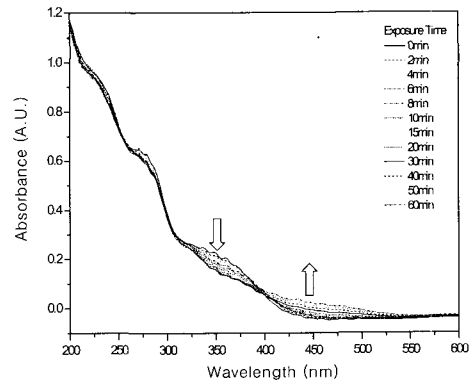


Figure 6. UV spectral change of PIAE-2 film under 365 nm UV exposure.

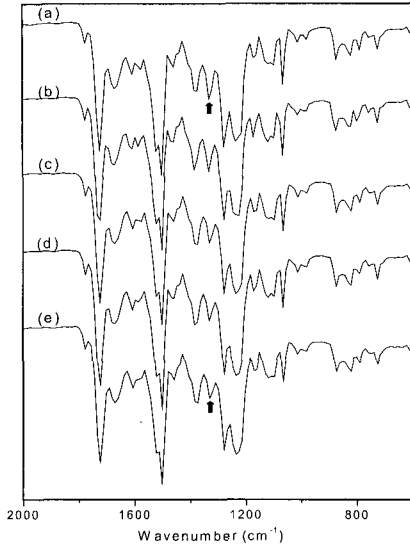


Figure 7. FT-IR spectral change of PIAE-2 film under 365 nm UV exposure: (a) 0 min, (b) 14 min, (c) 60 min, (d) 100 min, and (e) 120 min.

부근의 흡광도 감소는 광반응에 의해 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl ester가 분해되어 카르복시산기로 변하기 때문으로 해석되었다. Figure 7은 PIAE-2 필름의 광조사에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼의 변화를 나타낸 것인데, 시간이 지남에 따라 1340 cm⁻¹의 니트로 기에 해당하는 흡수 피크가 미세하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 기대했던 카르복시산 기에 해당하는 C=O 신축진동 흡수띠는 에스테르 및 이미드의 흡수띠와 중복되어 구별할 수 없었다.

광조사 후 PIAE는 광분해로 생성된 카르복시산이 알칼리와 반응하여 염을 형성하면서 현상액에 용해성을 가지게 되는데, Figure 8에 노광에 따른 용해도 변화를 잔류 박막의 상대 두께로 표시하는 감광특성 곡선(sensitivity curve)을 나타내었다. 노광 및 현상 후 잔류박막의 두께는 PIAE를 NMP에 녹여 유리기판 위에 스핀 도포하고 50 °C 진공 오븐에서 2시간 건조시킨 후 365 nm의 자외선으로 빛을 조사한 다음 상용의 알칼리 현상액 (2% KOH, ADMS Tech.)을 사용하여 현상하고, 건조한 다음 잔막의 두께를 측정하여 비노광부의 두께를 기준으로 보정하여 측정하였다. 그 결과에 따르면 합성된 포지티브형 감광재료의 감도는 60%, 80%, 92% 치환된 시료에 대해 각

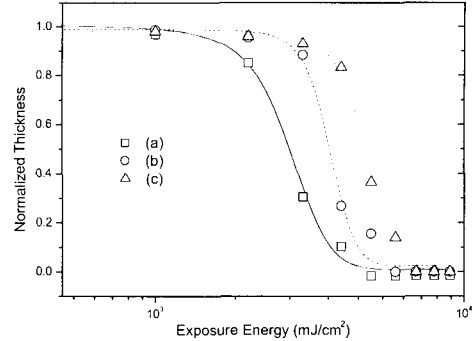


Figure 8. Sensitivity curves of thickness after developing normalized to the initial resist thickness as a function of exposure energy: (a) PIAE-1, (b) PIAE-2, and (c) PIAE-3.

각 4079, 4739, 6276 mJ/cm² 인 것으로 나타났으며, 조도는 3.1, 4.9, 4.4인 것으로 나타났다. 해상도에 영향을 주는 조도는 치환도가 증가할수록, 즉 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl 기가 많을수록 향상되는 결과를 얻었다. 치환도에 의한 조도의 증가는 치환도가 높을수록 광조사에 의해 생성되는 카르복시산의 양이 증가하므로 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하며, 따라서 노광부와 비노광부의 용해도차가 커지기 때문으로 해석된다. 그러나, 감도는 예상과는 달리 치환도가 60%인 경우 가장 우수한 것으로 나타났으며, 치환도가 증가할수록 오히려 감소하는 것으로 보인다. 이는 광분해과정 중에 발생하는 부산물로 예상되는 4,5-dimethoxy-2-nitrosobenzaldehyde가 Scheme 3과 같은 부반응을 거쳐¹⁹ 이량화에 의해 azobenzene-2,2'-dicarboxylic acid를 형성하여 광을 흡수하기 때문에 치환도가 증가할수록 내부 광필터 효과에 의한 감광성 감소가 커지기 때문으로 보인다. 참고로 이와 같은 부반응을 억제하기 위하여 산성촉매 존재하에서 광반응을 실시하면 감도가 향상됨을 확인할 수 있었으며, 이에 대한 자세한 결과는 다른 논문을 통하여 발표하도록 한다.

감광성 폴리이미드(PIAE)의 패턴형성. 합성된 PIAE(PIAE-2)를 사용하여 실제로 미세패턴을 형성할 수 있는가를 알아보기 위하여 여러 가지의 선폭을 가지고 있는 마스크를 이용하여 노광한 후 패턴을 형성시켰다. 이때 사용된 노광량은 1800 mJ/cm²이었으며, 현상은 2% KOH 수용액을 사용하여 20 °C에서

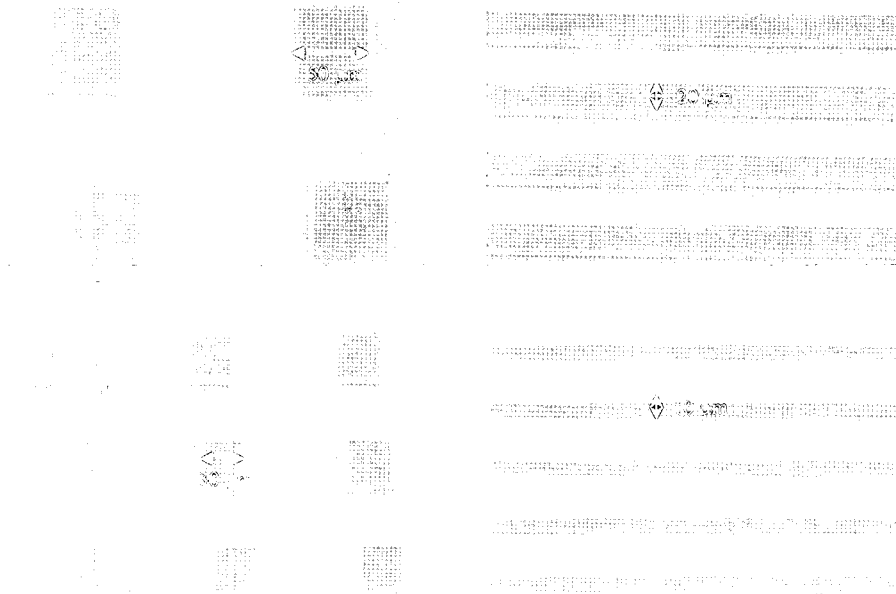


Figure 9. Scanning electron micrographs of developed patterns from PIAE-1.

9분 간 행하였다. 노광 전 잔류 용매 제거를 위한 pre-bake는 100 °C에서 2분 간 행하였으며, 현상 후 이미드화를 위해 질소 분위기 하에서 250 °C, 30분 간 열이미드화하였다. 최적화된 노광 및 현상 조건은 보다 자세한 실험을 필요로 하고 있으나, 현재까지 얻어진 결과로는 Figure 9에 보인 전자현미경 사진과 같이 두께 약 2 μm에서 10 μm 선폭의 미세패턴을 얻을 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 PAA의 일부 카르복시산 기가 광감성 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl 기에 의해 에스테르화되고, 나머지 카르복시산 기는 화학적 이미드화 반응을 통해 이미드화된 새로운 포지티브형의 광감성 폴리이미드 전구체를 합성하였다. 합성된 이 폴리이미드 전구체는 카르복시산 기에 대한 광감기의 물치환율은 각각 60%, 80%, 96%이었다. 이들 고분자의 구조는 FT-IR, ¹H-NMR 등을 통해 확인할 수 있었으며, DSC와 TGA를 통해 열적 특성을 확인하였다. 광조사에 대한 반응성을 알아보기 위하여 자외선 분광법을 이용한 결과 합성된 고분자는 자외선 조사에

의해 광감성 기인 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl 기가 분해하여 카르복시산 기를 고분자 주쇄에 발생시키는 것이 확인되었으며, 이로 인해 알칼리 수용액에 대한 용해도가 증가하였다. 에스테르의 물치환율에 따른 광감성 고분자의 광특성을 특성화 곡선으로부터 얻었으며, 감도는 대략 4000~6000 mJ/cm² 정도이며, 조도는 3.1~4.9 정도로 확인되었다. 치환율에 따른 감도와 조도의 영향을 치환도에 따른 카르복시산 기의 발생정도와 부반응에 의해 생성된 azobenzene-2,2'-dicarboxylic acid에 의한 내부 광필터 효과로 설명하였다. 결과적으로 합성된 새로운 광감성 폴리이미드 전구체를 사용하여 10 μm 선폭의 미세패턴을 형성할 수 있었다.

감사의 글: 본 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2000-SJND0-E00368).

참 고 문 헌

1. D.-H. Lee, *Polymer(Korea)*, **11**, 206 (1987).
2. N. Yoda and H. Hiramoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*,

- A21**, 1641 (1984).
3. R. Rubner, H. Ahne, and E. Kuhn, *Photograph. Sci. Eng.*, **23**, 303 (1997).
 4. J. Pfeifer and O. Rohde, "Proceedings of Second International Conference on Polyimides : Synthesis, Characterization and Application", p.130, Marcel Dekker, New York, 1985.
 5. A. Reiser, "Photoreactive Polymers—The Science and Technology of Resist", Wiley, New York, 1989.
 6. A. Schlitz, *IEEE Trans. Components, Hybrides, and Manufacturing Technology*, **15**, 226 (1992).
 7. K. K. Chakravorty, C. P. Chien, and J. M. Cech, *IEEE Trans. Components, Hybrides and Manufacturing Technology*, **13**, 200 (1990).
 8. R. E. Kerwin and M. R. Goldrick, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 426 (1971).
 9. M.-H. Lee and Y.-S. Chong, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Tech.*, **5**, 34 (1999).
 10. M.-H. Lee and Y. Ryu, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Tech.*, **5**, 27 (1999).
 11. S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1497 (1987).
 12. S. Kubota, Y. Yamawaki, T. Moriwaki, and S. Eto, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 950 (1989).
 13. S. Kubota, Y. Tanaka, T. Moriwaki, and S. Eto, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1080 (1991).
 14. For review; V. N. R. Pillai, *Synthesis*, **1980**, 1 (1980).
 15. J. Park, M. Lee, M.-H. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **27**, 3459 (1994).
 16. S. B. Rhee, J. Park, B. S. Moon, M.-H. Lee, and J. Y. Chang, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 691 (1995).
 17. M.-H. Lee, J. Park, and S. B. Rhee, *Abstract of 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules*, p. 116, Aug. 4-9, 1996, Seoul, Korea (1996).
 18. M.-H. Lee, J. Park, and S. B. Rhee, US Pat. Appl. 08/558,597 (1995), JP Appl. 95-283268 (1995) KP Appl. 94-28242 (1994).
 19. J. A. Baltrop, P. J. Plant, and P. Schofield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 823 (1966).