

## Poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide]고분자의 합성과 자외선에 대한 반응특성

김 상 민  
신성대학 화장품 신소재계열

### Synthesis and Photosensitive Properties of Poly[N-(formyloxy phenyl)maleimide] Containing Photosensitive Groups

Sang Min Kim  
*Div. of Cosmetics & Advanced material, Shinsung College*

#### Abstract

Synthesis of poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide](PFOMI) as photopolymer were investigated with various kinds of photosensitive groups. Generally, photopolyimide have some deficiencies in solubility, sensitivity, reserve stability of the photosensitive solution, and the precision of image pattern. The study has been required on those polymers which have high glass transition temperature and photo efficiency, and low dielectricity. The existing condensation resins require high curing temperature and perfect elimination of subreacted materials that are produced during the process after irradiation and various membrane damages such as the deformation and contraction in image pattern cure.

In this study poly[N-(hydroxyphenyl)maleimide](PHPMI) was synthesized. The PHPMI were analyzed by H-NMR and FT-IR. The measured number average molecular weight of PHPMI was produced was  $1.06 \times 10^4$ .

Poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide](PFOMI) as a type of photo-Fries rearrangement was synthesized by NHPMI and formic acid followed by radical polymerization. PFOMI was analyzed by FT-IR, and photocharacteristics was investigated by UV spectra and FT-IR before and after UV irradiation. Based on the image characteristics of PFOMI measured from optical micrographs, it was formed that the resolution of positive type PFOMI was 0.5  $\mu\text{m}$ .

#### 서 론

광 반응성 고분자는 광(UV, E-beam, X-ray) 작용으로 화학적 변화를 가져옴으로써 용해도, 점도, 투명도, 굴절률, 전도도, 이온 투과성 등의 물성변화를 일으키는 재료이

다.<sup>1)</sup> 특히 광조사 전후의 변화한 용해도의 차이를 이용하는 고해상력의 포토레지스트는 인쇄판, 전자부품의 제조와 가공 및 고집적회로판의 제조, 반도체소자 등에 이용되며 그 관련산업의 급속한 발달에 기인하

여 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2)</sup> 그 연구 분야중에서 중요한 부분을 차지하고 있는 것이 고감도, 고해상력 및 높은 내열성 등을 가진 감광성 고분자의 개발에 있다.

앞으로 전자 정보산업의 급격한 발전에 의해 이러한 고집적화는 계속될 것이다. 포토레지스트에 사용되는 감광성 고분자의 합성은 광화학적 반응형태에 따라서 크게 두 가지로 구별할 수가 있다.

첫째로, 광이나 방사선을 조사하게 되면 도포 막의 용해도, 접착성, 연화점 등의 물리적, 화학적 성질이 변화하여 현상액에 용해하기 쉬운 포지티브형(positive type)이라는 레지스트가 되며 둘째는 반대로 용해하기 어려운 네가티브형(negative type)의 레지스트가 된다.<sup>3,4,5)</sup> 이러한 레지스트들을 이용하는데 있어서 요구되는 물성 및 화학적 성질은 다양하다. 전자장치의 고집적화에 적합한 해상도를 가져야 하며 반도체소자제조에 있어서 건식 옛칭 공정에 견디는 내열성을 가지고 있어야 한다. 또한 가공 공정상에서 요구되는 내약품성, 밀착성, 낮은 유전율, 내 건식 옛칭 내성, 내팽윤성 등 요구되는 물성은 다양하다.<sup>5,6,7)</sup>

이를 위한 가장 적합한 재료는 polyimide이다. Polyimide가 갖고 있는 감광성 고분자의 응용한계는 다음과 같다. 용제 가용성과 내알카리성이 좋지 않으며 큰 분자량으로 감도와 해상력이 좋지 않고 감광액의 저장안정성이나 화상패턴의 정밀도 등의 결점이 있다. 특히 높은 2차 전이점(Tg)으로 인해 자외선 조사후 가열처리과정에서 고분자막 내에 imide화를 위한 축합중합이 원활치 못한 것 등이다.<sup>8,9,10)</sup>

Polyimide는 내열성이 높은 고분자로서 반도체소자 제조공정에 있어서 400~450 °C의 단시간의 열처리 공정에서도 충분히 견디며 이러한 내열성 이외에도 기계적, 전기적 성질이 우수하며 무기재료에 비교하면 유전율이 낮으므로 신호의 고속화에 유리하다.<sup>11,12,13,14)</sup>

본 연구에서 합성하려는 부가형 polyimide에 쓰이는 단량체는 1990년에 공업화가 이루어져 대량생산되어 원가절감이 가능하며 이러한 부가형 polyimide계 고분자물질은 전자산업 등에서 기능성 신소재로서 본 연구에서는 polyimide가 가지고 있는 물리적, 화학적 특성에 화상형성 능력을 부여하여 높은 감도와 높은 해상력을 가지며 또한 용제에 가용될 수 있는 감광성 polyimide에 관하여 검토하였다.

N-(hydroxyphenyl)maleimide에 formyloxy기를 도입하여 포지티브형의 감광성 polyimide을 합성하였다. 이와 같이 합성된 감광성 고분자물질들은 imide기를 가지고 있음으로 높은 내열성을 가지고 있어 미세화상공정에 적합한 물질로 판단되며, 나아가 공정의 단축, 감도 및 해상력의 탁월성 등 반도체 소자로의 부가형의 감광성 polyimide의 연구로 각각의 감광성 고분자의 구조를 확인하고 열적 안정성 및 감광 특성을 조사하여 최소의 해상력을 가지는 최적조건을 수립하는데 그 목적을 두었다.

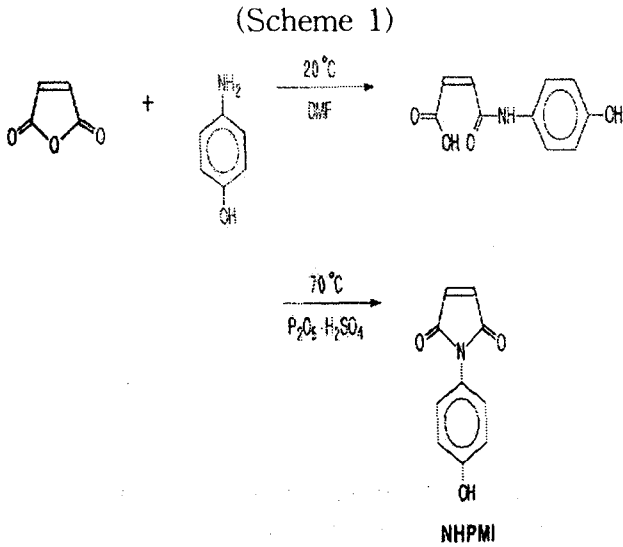
## 실 험

### N-(hydroxyphenyl)maleimide(NHPMI)의 합성

DMF와 p-aminophenol 교반하면서 용해시킨다. 반응물의 온도를 20°C로 냉각하고 이 온도를 유지하면서 DMF에 maleic anhydride를 용해시킨 용액을 서서히 주가한다. 이 혼합물을 20°C에서 2시간 교반 반응시킨다. 반응물에 phosphorus pentoxide와 sulfuric acid를 DMF에 녹인 용액을 약 30분간에 걸쳐서 적하한다.

적하가 끝난 다음 반응물의 온도를 서서히 승온하여 70°C에서 2시간 반응한다. 반응종료 후 생성물을 얼음물로 급냉하면 오렌지색의 침전물이 생성한다. 그것을 증류

수로 3번 세척하고 다시 isopropanol로 재결정시켜서 여과하여 70mmHg의 감압하에서 80°C로 감압건조시키면 오렌지색의 투명한 침상구조의 NHPMI가 얻어진다.<sup>21,22,23)</sup>



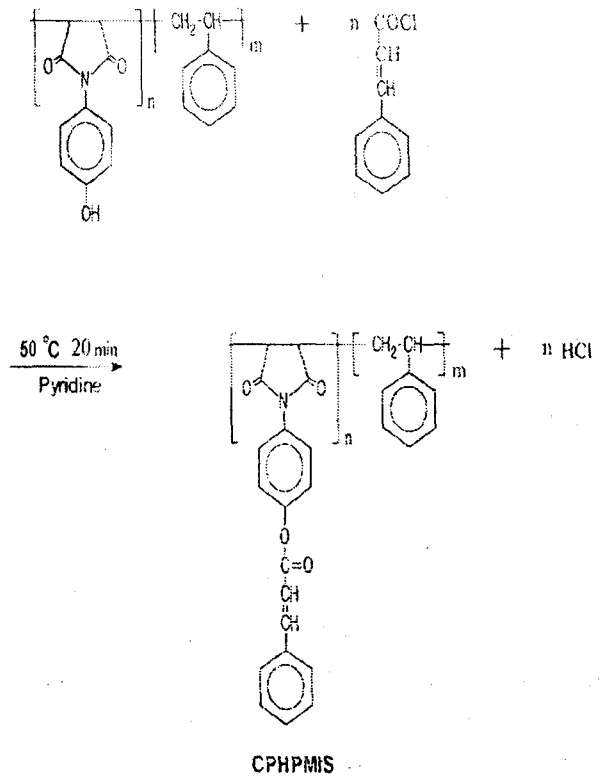
### Photo-Fries 전위형 polyimide(PFOMI)의 합성

NHPMI을과 acetic anhydride를 넣고 교반하면서 용해시킨다. 이 용액에 formic acid을 넣고 반응촉매로 pyridine을 첨가하여 실온에서 3시간 교반하면서 반응시킨다.

반응완료 후 반응물을 ethyl ether에 침전시키고 이 침전물을 80°C에서 70mmHg 감압조건으로 24시간 건조시킨다. 동일한 반응장치에서 생성물을 flask에 넣고 DMF용액으로 완전히 용해시킨후 용해된 0.012g의 AIBN 용액을 septum-capped된 곳을 통하여 주사기로 서서히 주입하여 70°C에서 24시간 교반 반응한다.

반응완료 후 생성물을 300ml의 ethyl ether로 침전하고 80°C에서 70mmHg의 감압조건으로 24시간 건조하면 사용된 시약에 대해 80%의 수율을 가진 PFOMI의 포지티브형 감광성 고분자를 얻었다.<sup>24)</sup>

(Scheme 2)



### 결과 및 고찰

#### NHPMI의 특성

NHPMI는 maleic anhydride와 p-aminophenol을 반응시켜 합성하였다. 이 반응의 수율을 높이기 위해 maleic anhydride를 p-aminophenol의 1 mol에 대해 1.1배 사용하였다. 이 결과 같은 mol비로 반응한 경우보다 수율이 20%이상 증가하였다.

다음 단계로 imide화시키는데 maleamic acid를 거치는 2단계 반응을 거치지 않고 바로 반응중 흡수제인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 중간에 투입한 1단계 방법으로 합성하였다.<sup>25,26)</sup>

N-(hydroxyphenyl)maleamic acid의 imide화에는 thermal cyclization과 chemical cyclization 2가지 방법이 알려져있다.<sup>27,28,29)</sup>

그 중에 chemical cyclization은 imide화를 위해 300°C이상의 고온에서의 반응이 불필요하며 또한 isoimide ring이 생성하는 부반응이 thermal cyclization 보다 적게 발생한다고 알려져 있다.<sup>41)</sup> 따라서 chemical cyclization을 위해 deprotonating 촉매인 염기성 촉매를 사용하였다. 즉 DMF와 pyridine을 사용하였으나 DMF때의 수율이 높았다.

이렇게 합성된 NHPMI monofunctional maleimide를 정제하여 Mattson 5000 FT-IR를 사용하여 시험하였다. 그 결과는 Figure 1과 같다. Figure1(A)는 N-(hydroxyphenyl)maleamic acid로서 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 phenolic -OH기의 stretching이 보이고 있으며 3200  $\text{cm}^{-1}$ 에서 maleamic acid의 -NH-의 흡수 peak가 나타났다. 또한 1695 $\text{cm}^{-1}$ 에서 maleimide ring의 C=O 흡수 peak, 3050 $\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic과 alkene의 C-H, 1626 $\text{cm}^{-1}$ 에서 alkene의 CH=CH, 1582 $\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic의 CH=CH, 1549  $\text{cm}^{-1}$ 에서 amide의 N-H, 1296  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O, 675  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H band의 흡수 peak가 나타난다.

(B)는 N-(hydroxyphenyl)maleamic acid의 chemical cyclization 반응으로 생성한 N-(hydroxyphenyl)maleimide의 결과를 분석한 것이다. (A)에서 보았던 3400  $\text{cm}^{-1}$ 의 phenolic -OH peak가 있으며 또한 imide화에 의해 3200  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 N-H의 amide peak가 없어지고 있으며 1695  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 amide의 C=O가 imide화에 의해 1790  $\text{cm}^{-1}$ 에서 새로이 나타난다.

따라서 N-(hydroxyphenyl)maleamic acid를 chemical cyclization에 의하여 반응시킨 결과 N-(hydroxyphenyl)maleimide로의 imide화가 이루어짐이 확인된다.

### PFOMI polymaleimide의 특성

N-(fomyloxyphenyl) maleimide 모노머는 NHPMI의 hydroxy기를 formic acid와의 축

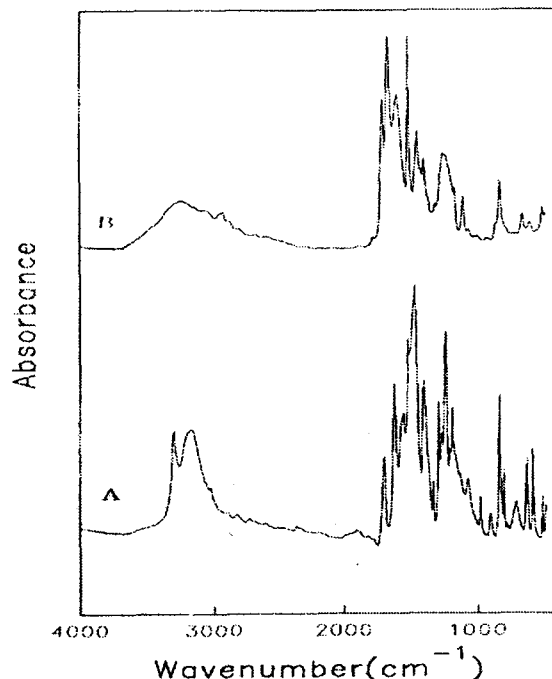


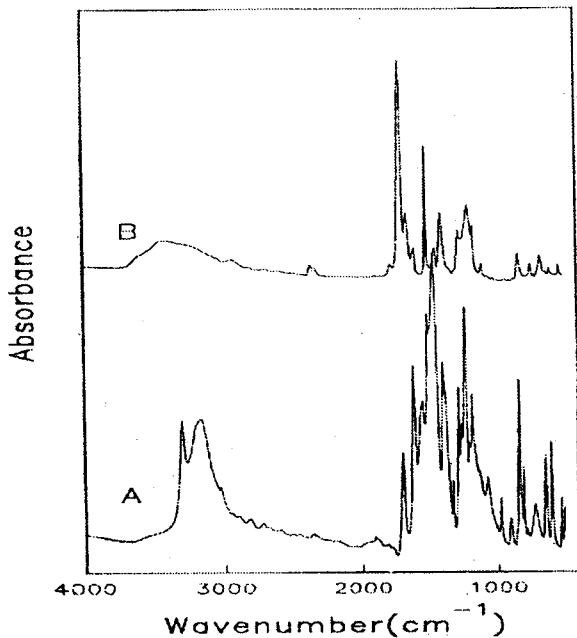
Figure 1. FT-IR spectrum of N-(hydroxyphenyl)maleimide.  
(A) : N-(hydroxyphenyl)maleamic acid  
(B) : N-(hydroxyphenyl)maleimide.

합반응에 의하여 합성되었다. 반응속도 및 수율을 높이기 위하여 염기성 시약인 pyridine을 촉매로 사용하여 반응시켰다. 촉매를 사용하지 않은 경우의 반응은 반응시간이 72시간이고 그 수율 역시 30%로 낮게 나타났다.

그러나 촉매를 사용한 경우 반응시간이 30시간으로 반응시간이 줄었으며 수율 또한 76%로 증가하였다. 이 모노머의 합성은 축합반응이므로 반응중에 생성되는 부반응물인  $\text{H}_2\text{O}$ 는 용제로 사용된 acetic anhydride와 반응되어 제거되므로 역반응을 막을 수가 있었다. 이렇게 합성된 모노머를 비양성자성 용매인 DMF 용액중에서 AIBN 라디칼 중합개시제를 사용하여 중합하였다. 합성된 PHPMI의 반응결과를 Figure 2에서 FT-IR을 이용하여 분석하였다.

그 결과 (A)에서 나타나 있는 4300  $\text{cm}^{-1}$

의 hydroxy기인 -OH가 (B)에서 없어짐으로 poly[N-(formyloxy phenyl)maleimide]가 합성되었음이 확인됨으로 자외선의 광에너지를 흡수되어 photo-Fries 전위가 일어나는 formyloxy 감광기가 prepolymer인 PHPMI의 측쇄에 도입되었음을 알 수가 있다.



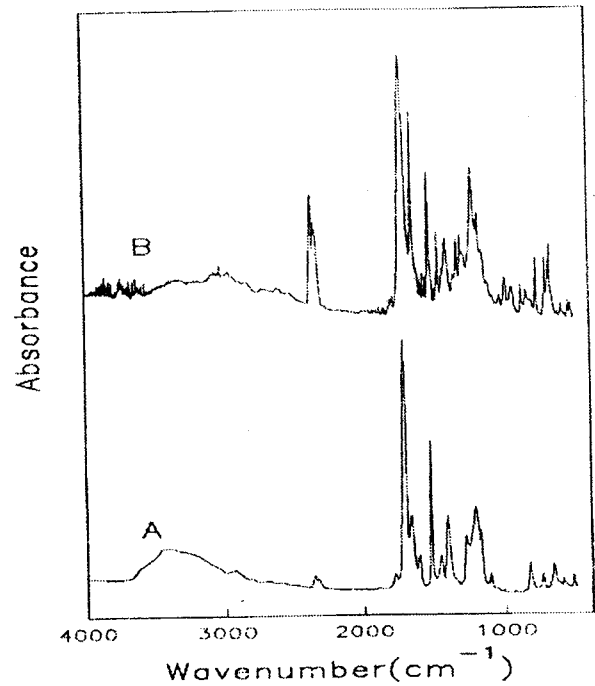
**Figure 2.** FT-IR spectrum of poly [N-(formyloxyphenyl)maleimide].  
(A) : poly[N-(hydroxyphenyl)maleimide],  
(B) : poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide].

### PFOMI의 감광특성

광변성 할 수 있는 phenyl ester기를 PHPMI 고분자의 측쇄에 도입한 PFOMI를 합성하였다. 이 고분자의 감광성을 조사하기 위해 필름상태로 제조한 다음 자외선을 조사하여 그에 대한 감광특성을 조사하였다.

KBr 판위에 DMF에 용해된 PFOMI용액을 도포하고 건조하여 FT-IR spectra로 분석하여 그 결과를 Figure 3에 수록하였다.

Figure 3(A)에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 의 hydroxy peak가 보이지 않으나 10분간 자외선 조사



**Figure 3.** FT-IR spectrum of poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide].  
(A) : unexposed. (B) : 240 sec.

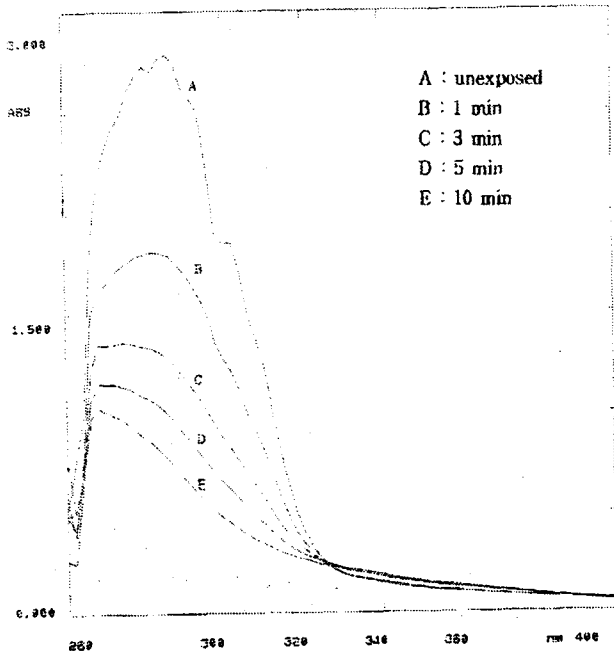
후 측정된 결과 (B)에서 약간 증가함으로서 photo-Fries 전위에 의한 광반응이 확인되었다.

또한 최대흡수파장 및 최대노광시간을 측정하기 위해 DMF를 이용하여 PFOMI를 100 ppm의 농도로 제조하고 수정용기에 넣어 완전히 밀폐시킨 다음 5분, 10분 자외선 조사후 UV spectra를 이용하여 분석하였다.

그 결과 자외선을 조사하지 않은 시료의 흡수파장이 275 nm에서 최대의 흡수 peak가 형성되었으며 5분간 자외선을 조사하였을 때 흡수 peak의 변화가 없었으나 10분노광후 급격히 감소하였다. 또한 phenyl ketone이 이웃한 phenyl기와 반응하여 새로운 ketone기가 형성되어 180 nm에서 새로운 UV흡수 peak가 형성되었다.

이러한 현상은 formyloxy기가 자외선의 광에너지를 흡수하여 분자간의 결합이 절단되어 photo-Fries 전위반응이 발생하여

phenyl기에 새로운 C=O기가 생성됨으로 새로운 UV흡수 peak가 형성됨으로 광화학반응이 발생되었음을 확인할 수가 있다. 이에 대한 결과를 Figure 4에 수록하였다.



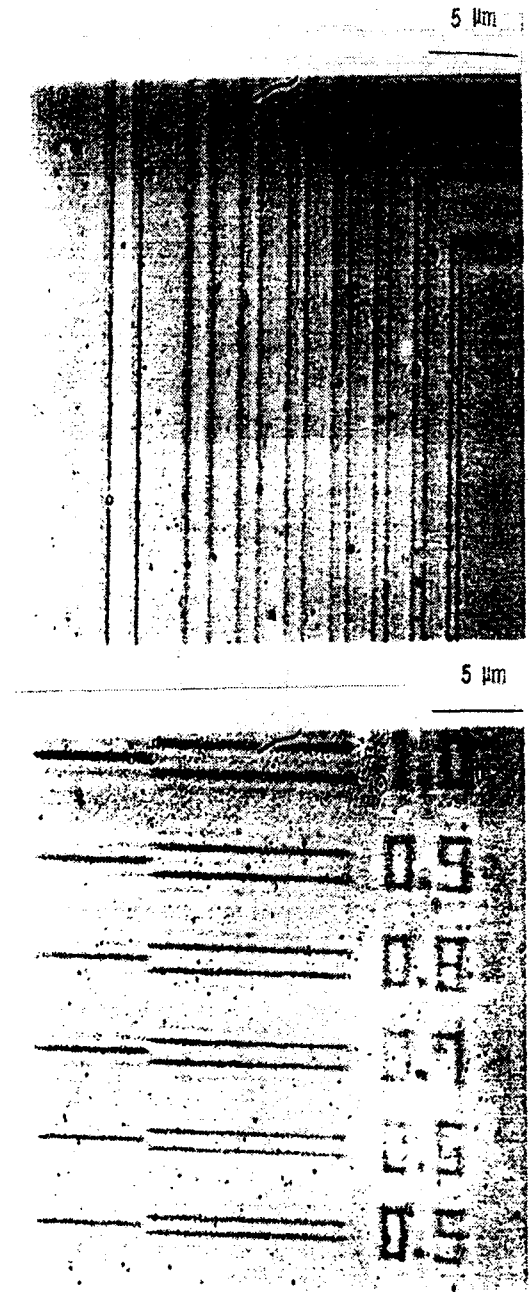
**Figure 4. UV spectra change due to the photoreaction of photosensitive poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide] in film state.**

따라서 이 측정결과 최대흡수 peak가 275-280 nm로 측정되었으며 또한 최대노광시간이 10분으로 측정되었다.

다음의 Figure 5는 DMF에 의해 2%의 용액으로 제조된 PFOMI용액을 유리판 위에 spin coating으로 도포하여 건조한 다음 10분간 자외선을 조사하여 현상한 것을 Nikon Optiphot 2-Pol 광학현미경으로 측정한 결과이다.

해상력을 측정하기 위해 1-0.5  $\mu\text{m}$ 의 해상도를 가진 포토마스크를 이용하여 측정한 결과는 Figure 5와 같다.

그 결과 검은색의 부분이 자외선조사에 의해 photo-Fries전위 반응에 의해 극성변



**Figure 5. Optical micrograph of poly[N-(formyloxyphenyl)maleimide]. (1-0.5 $\mu\text{m}$  photomask )**

화가 일어나 현상액으로 용해되어 제거된 부분이다. 현상되어 제거된 부분으로 상단은 1  $\mu\text{m}$ 에서 3  $\mu\text{m}$ 의 선폭을 보이고 있으며 하단의 그림은 0.5  $\mu\text{m}$ 에서 1  $\mu\text{m}$ 의 선폭을 나타낸 것으로 PFOMI의 해상력은 0.5  $\mu\text{m}$

m로 나타났다.

이 PFOMI는 선폭이 다른 감광성 고분자들보다 선명하며 뚜렷한 모양을 보이고 있다. 고해상력을 가진 감광성 물질로서 16 Mb DRAM의 반도체에 응용이 가능하며 기타의 내열성 미세회로 화상형성이 가능하다.

## 결 론

본 논문에서는 높은 내열성을 가지고 있으면서 높은 감도와 고해상력을 가진 감광성 고분자로서 부가형 imide인 N-(substituted)maleimide를 모노머로 선택하여 prepolymer를 합성하였고 감광성 polyimide를 합성하기 위해 네가티브형과 포지티브형의 감광기를 반응시켜 이에 대한 물리적 화학적 특성과 해상력을 비교 시험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Poly[N-(hydroxyphenyl)maleimide]의 합성은 N-(hydroxyphenyl) maleimide의 1,2-disubstituted ethylene의 입체구조적 특성으로 인해서 고분자중합이 일어나지 않는 것으로 알려져 있으나 염기성용매 DMF를 선택하고 개시제 AIBN을 이론적인 첨가량보다 10% 과량으로 넣고 반응시킨 결과  $1.06 \times 10^4$ 까지의 수평균분자량을 얻었다. 따라서 본 실험에서 사용한 NHPMI 모노머는 용제의 종류와 개시제가 첨가되는 양에 의해 radical 중합이 가능하였다.

또 이 고분자에 광가교반응이 일어나는 cinnamoyl chloride로 변형시켜서 자외선 조사하여 그 감도와 해상력을 측정한 결과 증감제를 첨가한 것이 첨가하지 않은 고분자보다 감광특성이 좋으며 증감제의 첨가량이 0.5 wt%로 첨가한 경우가 가장 좋았다.

또한 분자량이 커질수록 contrast 측정값이 적어지므로 해상력이 좋지 않았으며 현상 후 해상력을 측정한 결과 0.6  $\mu\text{m}$ 에서 0.7

$\mu\text{m}$ 로 해상력을 나타내었다. 따라서 네가티브형의 레지스트로서 해상도가 0.8  $\mu\text{m}$ 의 최소선폭이 요구되는 4 Mb DRAM까지의 반도체에 응용이 가능하다.

2. 모노머인 NHPMI에 감광기를 도입하고 중합하여 Photo-Fries 전위형 polyimide인 포지티브형의 감광성고분자를 합성하였다.

이 반응물을 ethyl acetate 용제로 현상한 결과 노광부가 현상되어 제거된 포지티브형의 화상을 나타내었으며 그 해상력은 0.5  $\mu\text{m}$ 로서 본 실험에서 합성된 다른 감광성 고분자보다 가장 좋은 해상도를 나타냈다. 따라서 PFOMI는 16 Mb DRAM의 반도체에 응용될 수가 있다고 생각한다.

이와 같이 여러형태의 감광기를 poly[N-(substituted)maleimide]에 도입하여 그에 대한 감도와 해상력을 측정한 결과 어떠한 감광기의 응용에도 적합하였다.

또한 해상력이 0.7 - 0.5  $\mu\text{m}$ 로 미세회로 가공이 가능하고 내열성이 250 - 330  $^{\circ}\text{C}$ 로 미세회로 가공공정에서 요구되는 200  $^{\circ}\text{C}$ 의 유리전이온도값보다 높으므로 적용이 가능하고 기존의 축합형의 감광성 polyimide의 회로 가공공정에서 요구되는 고온에서의 후경화공정이 불필요하다.

PFOMI는 모두 1액형의 감광성고분자로 다른 2액형의 감광성 고분자에 비해 감도와 해상력이 모두 양호한 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. 赤松 清, "新 감광성수지의 실제 기술", CMC, 1, 2(1987)
2. 정진철, 김동국, 정보 산업용 고분자, 한국 고분자 학회 강좌, 5(1985)
3. 梅原 明, "Photopolymer handbook", 工業 調査會, 167(1987)

4. William, B. G. and J. Helbert, "Hand book of VLSI microlithography", Noyes Pub., 1(1991)
5. 안광덕, "첨단 기능성 고분자 신소재", 대한화학회 고분자화학 분과회, 23(1995)
6. Lai, J. H., "Polymers for Electronics Applications," CRC, 3, 4(1989)
7. Roffey, C. G. "Photopolymerization of surface coatings", 41, 65(1984)
8. Pouassier, J. P. and J. F. Rabek, "Radiation curing in polymer science and technology," CRC, Vol 4.3(1993)
9. Rabak, J. F., "Mechanism of photo physical process and photochemical reactions in polymer", John Wiley & Sons, 416, 435(1987)
- 10.金子 正夫, "光 機能材料", 高分子學會, 249(1990)
11. Bousquet, J.A. and J.Faure, J. Pierre, J. Polym. sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 17, 168, 5-1700(1975)
12. Yoda, Y. and H. Hiramoto, J. Macro mol. Sci. Chem., A21, 1641(1984)
13. Rubner, R. and A. Hammerschmidt, "Polymer for macroelectronics",Tokyo Pub., 129(1989)
14. Allen, N. S., "New trends in the photochemistry of polymer", Elsevier Applied Science Pub., 187(1986)
15. 井上俊英, "高機能性 芳香族系 高分子材料", 高分子學會, 287(1990)
16. Pfeifer, J. and O. Rohade, Proc., 2nd. Int. Conf. Polyimides, New York, 130(1985)
17. Nakano, T., Proc., 2nd. Int. Conf. Polyimides, New York, 163(1985)
18. Kubota, S. and T. Moriwaki, J. Macro mol. Sci. Chem., A24(10), 1407(1987)
19. Tompson, L. F. and C. G. Willson, "Introduction to macrolithography", American Chem. Sci. Washington D. C., 322(1983)
20. Wilkins, C. W. and E. Reichmanis, E. A handross, R.L. Hartless, Polym. Eng. Sci., Vol. 23, No. 18, 1025(1983)
21. Hoyle, C. E. and E. Anzures, J. Apply. Polym. Sci., Vol.43, 11-18(1991)
22. Carlsson, D. J. and L. H. Gan, D.M. Wiles, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 16, 2353-2363(1987)
23. Bellus, D. and P. Slama, P.Hrdkovic, Z. Manasek, J. Polym. Sci.,Part C, No. 22, 629-643(1969)
24. Khanna, D. N. and W. H. Mueller, Poly. Sci., Vol. 29, No. 14, 954(1989)
25. Meebe, M. C. and A. Murray, H. V. Herlinger, U.S.P. 587,269(1926)
26. Kienle, R. H. and P. A. Van Der Meulen, F. E. Petke, J. Am. Chem. Soc. 61, 2258(1939)
27. 沈貞燮, 菊池, 工化 68, 387(1965)
28. Vollenbroek, F. A. and W. P. Nijssen, C. M. Mutsaers, Polym. Eng. Sci. Vol. 29, No. 14, 928(1989)
29. Oster, G. and N. L. Yang, Chem. Rev., Vol. 68, No. 2, 125(1968)