

Azido기를 함유한 수용성 포토레지스트 제조 및 감광 특성

윤근병 · 이준태* · 한정엽** · 이동호†

경북대학교 고분자공학과, *산업기술시험원, **LG실트론
(2007년 1월 19일 접수, 2007년 7월 25일 채택)

Preparation and Properties of Water-Soluble Photosensitive Polymer with Azido Group

Keun-Byoung Yoon, Joon-Tae Lee*, Jeong-Yeop Han**, and Dong-Ho Lee†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Material Testing Team, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-848, Korea

**LG Siltron, Gumi, Gyungpook 730-340, Korea

(Received January 19, 2007; Accepted July 25, 2007)

초록 : Acrylamide(AM), diacetone acrylamide(DAAM) 및 acrylic acid(AAc)를 사용하여 수용성 삼원공중합체를 제조하고, 4-azidoaniline을 반응하여 azido기를 고분자 결사슬에 도입한 일성분계 포토레지스트를 제조하였다. AM을 주성분으로 하고 DAAM을 공단량체로 사용한 공중합체를 합성하고, 광가교제로 4,4'-diazidostilbene-2,2'-disulfuric acid sodium salt(DAS)를 혼합한 이성분계 포토레지스트를 제조하여 두 종류 포토레지스트의 감광특성을 비교하였다. 포토레지스트의 azido기 1 mol에 대한 감광특성은 고분자 결사슬에 azido기를 가진 일성분계의 경우가 bis-azido기를 가진 이성분계보다 약 4배 정도 우수한 감광성을 나타내었다. 직경 110 μm 크기의 원형 패턴을 낮은 광세기에서 일성분계 포토레지스트를 사용하여 얻었으며, 노광부와 비노광부 계면에 잔존물이 없이 원형 패턴이 형성되어 블랙 매트릭스용 negative 포토레지스트로 활용이 기대된다.

Abstract : Water-soluble terpolymer of acrylamide, diacetone acrylamide, and acrylic acid was prepared by redox initiators in aqueous medium. One component photoresist was synthesized by reaction of terpolymer with 4-azidoaniline. By blending the aqueous acrylamide/diacetone acrylamide copolymer solution with bisazide, 4,4'-diazidostilbene-2,2'-disulfuric acid sodium salt, two component photoresist was prepared. The photosensitivity per azido group unit mole of one component photoresist was 4 times higher than that of two component photoresist. The dot-type pattern was successfully achieved with one component photoresist at low exposure energy, which is prospective to be used as black matrix negative photoresist.

Keywords : negative photoresist, azido group, photosensitivity, black matrix.

서 론

감광성 고분자로 대표되는 포토레지스트는 반도체, 디스플레이 등 정보통신 산업에서 가장 중요한 공정에 다양하게 사용되고 있는데, 대부분이 유기 용매에 용해되어 있고, 수용성 포토레지스트는 칼라 TV의 브라운관 내부에 red, green, blue 화소를 형성시키는데 대표적으로 사용되고 있다. 수용성 포토레지스트로는 poly(vinyl alcohol)/ammonium dichromate(PVA-ADC) 계가 많이 사용되고 있으나,¹ ADC에 의한 환경적인 문제와 감광특성이 온도나 습도에 대하여 민감하여 장기 보존이 어려운 문제점이 있다.

1980년대 초 PVA에 styrylpyridinium기를 도입한 poly(vinyl-alcohol)/4-styrylpyridinium salt(PVA-SbQ) 계의 수용성 감광

성 고분자가 개발되었다.²⁻⁴ PVA-SbQ계는 기존의 PVA-ADC계보다 감광특성이 우수하고 온도 변화에 따른 감도가 영향을 받지 않으며, 장기 보존성이 우수한 특성으로 널리 사용되어 왔다.²⁻⁶

Hitachi사는 azido기의 광반응을 이용하여 bisazide 화합물과 poly(acrylamide), poly(vinyl pyrrolidone)의 수용성 고분자를 혼합하여 수용성 포토레지스트를 개발하였는데, 이는 공중합체인 PVA-SbQ 계에 비하여 단순히 혼합함으로써 포토레지스트로 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다.⁷⁻⁹ 상업적으로 많이 이용하는 bisazide 화합물은 4,4'-diazidostilbene, 4,4'-diazido-benzophenone, 4,4'-diazidobenzalacetone, 4,4'-diazido-stilbene-2,2'-disulfuric acid disodium salt(DAS) 등이 있다.¹⁰⁻¹² 이러한 azido기는 빛을 흡수하여 nitrene이 생성되고, 수소 제거 반응에 의해 singlet state의 nitrene은 이차 이민을 형성하지만 안정한 triplet state로 전이된다. 이 triplet state의 nitrene이 고분자와 가교되어 negative 포토레지스트로 이용된다. 이러한 광반응을 이용한 포토레지스트는 poly(acrylamide)

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leedh@knu.ac.kr

와 같은 수용성 고분자와 혼합하는 방법¹⁰⁻¹² 이외에도 azido기를 고분자 결사슬에 도입하는 방법이 있다.¹³

Poly(acrylamide)는 대표적인 수용성 고분자로서 점도 조절이 용이하고, diacetone acrylamide (DAAM)와 공중합하여 포토레지스트로 적용하고 있다.¹⁰⁻¹² 이 공중합체는 광세기가 약한 부분에서 광가교 효율이 급격히 떨어지는 reciprocity law failure 특성을 가지고 있다.¹⁰ 이러한 현상은 azido 화합물을 광가교제로 사용하는 경우에는 대부분 일어난다고 보고되고 있으며, DAAM의 높은 산소투과도는 이러한 현상을 가속화시킨다고 알려져 있다.^{14,15} 따라서 포토마스크의 패턴보다 같거나 작은 패턴을 형성하게 된다. 그래서 상업용으로 TV 브라운관의 화소 형성용 포토레지스트는 DAAM 대신 공단량체로 1-vinyl-2-pyrrolidone (VP)을 사용하고 있다.

본 연구에서는 acrylamide (AM)를 주성분으로 하고 DAAM과 acrylic acid (AAc)를 공단량체로 사용한 삼원공중합체를 합성하고 4-azidoaniline을 결사슬에 도입한 일성분계 포토레지스트를 제조하여 광세기가 약한 영역에서도 광가교 효율을 높이고자 한다.

수용성 포토레지스트로 대표적으로 사용되고 있는 AM을 주성분으로 하고 DAAM과 VP를 공단량체로 한 수용성 공중합체를 합성하고, 광가교제인 4,4'-diazidostilbene-2,2'-disulfuric acid sodium salt (DAS)를 사용하여 이성분계 포토레지스트를 제조하여 일성분계 포토레지스트의 감광특성과 비교하였다.

실 험

물질. 공중합에 사용한 단량체로는 acrylamide (AM; Kokusan Chem. Co., Japan), diacetone acrylamide (DAAM; Fluka Chemika, Switzerland), 1-vinyl-2-pyrrolidone (VP, Tokyo Chem. Ind. Co., Japan) 및 acrylic acid (AAc; Junsei Chem. Co., Japan)을 사용하였으며, 공중합 개시제로 ammonium persulfate (APS; Shinyo Pure Chem. Co., Japan)와 sodium sulfite (SS; Brothers Chem. Co., U.S.)를 사용하여 공중합을 하였다. 광가교제로는 4,4'-diazidostilbene-2,2'-disulfuric acid sodium

salt (DAS; Tokyo Chem. Ind. Co., Japan)를 사용하였으며, 공중합체 결사슬에 azido기를 도입하기 위하여 4-azidoaniline (Aldrich Chem., U.S.)을 사용하였다.

공중합체 제조. 일정 몰비의 AM, DAAM 및 AAc를 증류수에 혼합한 후 (7 wt%) 30 °C에서 개시제인 APS와 SS를 단량체의 무게비가 0.12 및 0.06 wt%가 되도록 주입한 후 24시간 반응하여 공중합체 및 삼원공중합체를 제조하였다.

Azido기 도입. 삼원공중합체 3.5 wt% 수용액 14.3 g에 4-azidoaniline 0.05 g을 주입하고 상온에서 24시간 반응하고 아세톤에 침전 및 여과를 통하여 미반응 4-azidoaniline을 제거하여 삼원공중합체 결사슬에 azido기가 함유된 공중합체를 제조하였다.

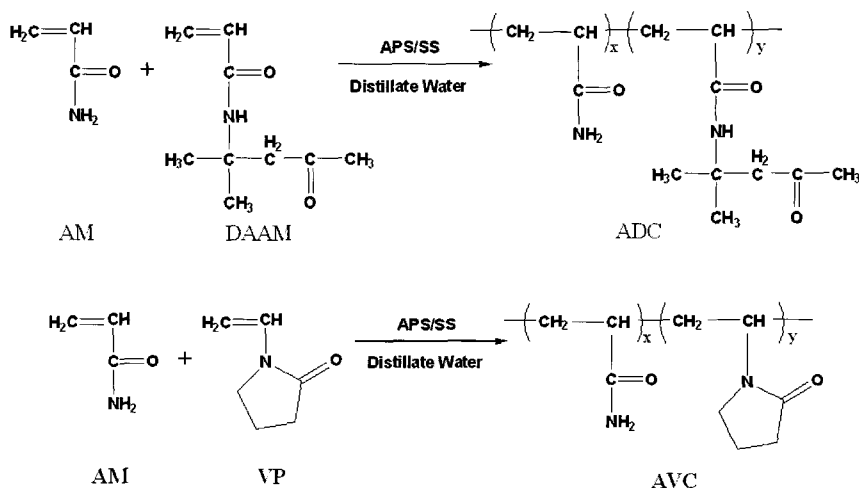
분석. 공중합체의 전환율은 high performance liquid chromatography (HPLC; Beckman System)를 이용하여 단량체 농도에 따른 검량선을 구하여 미반응 단량체의 양을 정량하였다. 공중합체의 구조는 ¹³C-NMR (Varian, Unity +300)로 확인하였으며, 분자량은 ultrahydrogel 250-500 컬럼을 장착한 겔투과 크로마토그래피 (GPC, Waters 510)을 사용하여 측정하였다. 이 때 용매로는 0.1 M NaNO₃/acetonitrile (80/20) 0.7 mL/min의 조건에서 측정하였다.

공중합체 결사슬에 도입된 azido기는 FT-IR (Jusco 620 V)로 확인하였으며, 함량은 UV스펙트럼 (Shimadzu UV-2100)을 사용하여 기지 농도의 검량선을 작성하여 측정하였다.

감광특성. 잔막수율법을 이용하여 감광특성을 조사하였는데, 노광시간에 따른 현상 후 포토레지스트의 무게와 현상전의 무게비로 구하였다. 원형 패턴 형성은 노광기 (Midas M410, 254 nm)와 CRT 블랙 매트릭스용 포토마스크를 사용하여 노광 및 현상 특성을 고찰하였다.

결과 및 토론

공중합체 합성. 수용성 포토레지스트 제조를 위해 AM과 DAAM를 개시제 APS와 SS를 사용하여 Scheme 1과 같이 공중합체를 합성하였다. 또한 AM과 VP의 공중합도 동일한 방법으로 제조하



Scheme 1. Copolymerization of acrylamide, diacetone acrylamide, and 1-vinyl-2-pyrrolidone.

였다.

ADC공중합체의 구조는 ¹³C-NMR로 조사하였는데, AM 단위의 아미드 카보닐기의 탄소 피크가 179.4 ppm, DAAM 단위의 아미드 카보닐기의 탄소 피크가 175.6 ppm과 카보닐기의 탄소 피크가 213.6 ppm에 각각 나타났다. 아미드 카보닐기의 피크 면적비가 2.6 : 1.0으로 주입몰비(2.4 : 1.0)와 거의 일치하였다. 이들 공중합 결과를 Table 1에 나타내었다. DAAM을 50 mol%까지 주입하여도 공중합체는 수용성을 나타냈으며, 농도가 0.2 g/dL에서의 비점도는 DAAM의 함량이 감소할수록 증가하였다. 비점도 값과는 달리 중량평균 분자량은 소량 증가하다가 감소하였다. 비점도가 증가하는 현상은 DAAM의 함량이 감소할수록 분자량 분포가 좁아지기 때문으로 생각된다. 전환율은 미반응 단량체 양을 HPLC로 각각 단량체를 정량하여 검량선을 얻은 후 측정하였다. 반응시간 경과에 따라 8시간까지 급격한 증가가 일어나고, 반응시간이 16시간 이상에서는 99% 이상의 전환율을 나타내었다(Figure 1).

공중합체(AVC)의 구조도 ¹³C-NMR로 조사하였는데, AM 단위의 아미드 카보닐기의 탄소 피크가 179.7 ppm, VP 단위의 카보닐기의 탄소 피크가 178.8과 178.7 ppm에 각각 나타났다. 피크 면적비가 2.35 : 1.0으로 주입몰비(2.4 : 1.0)와 거의 일치하였다. VP 단위의 카보닐기의 탄소 피크가 두 개로 나타나는 것은 공중합체 내의 VP단위의 블록에 의한 것으로 공중합 반응성비가 AM과 VP가 각각 0.66과 0.17이기 때문으로 판단된다. AVC의 분자량(M_w)은 58만이었으며, 분자량 분포는 1.8로 ADC에 비해 좁게 나타났으며, 전환율은 99% 이상이었다. 합성한 공중합체 ADC와 AVC는 광가교제인 DAS와 혼합하여 이성분계 포토레지스트를 제조하였다.

결사슬의 azido기를 도입하기 위하여 AM과 DAAM의 공중합 외에도 Scheme 2와 같이 AAc와의 삼원공중합체(ADAT)를 합성하

였다. 삼원공중합체의 분자량(M_w)은 120만으로 증가하였으며, 분자량 분포는 4.5로 공중합체인 ADC와 비슷하였다. 전환율이 99% 이상인 ADAT-Az 내의 단량체 조성비는 [AM] : [DAAM] : [AAc]

Table 1. Copolymerization of Acrylamide and Diacetone acrylamide at Various Feed Ratio

Sample name	[AM]/[DAAM]	M_w ($\times 10^3$)	M_w/M_n	η_{sp}/c (dL/g)	Conversion
PAM	-	820	3.8	2.3	-
ADC-1.0	1.0	870	4.6	2.1	> 99%
ADC-1.7	1.7	930	4.2	2.1	> 99%
ADC-2.4	2.4	570	3.8	2.6	> 99%
ADC-3.0	3.0	740	3.4	3.0	> 99%

Polymerization condition : 30 °C, 24 hrs. Monomer/APS=100 : 0.12 (wt). Monomer/SS=100 : 0.06 (wt). PAM : poly(acrylamide). Ubbelode Viscometer : 25 °C, $c=0.2$ g/dL.

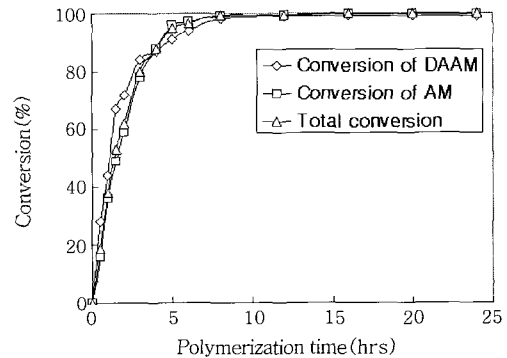
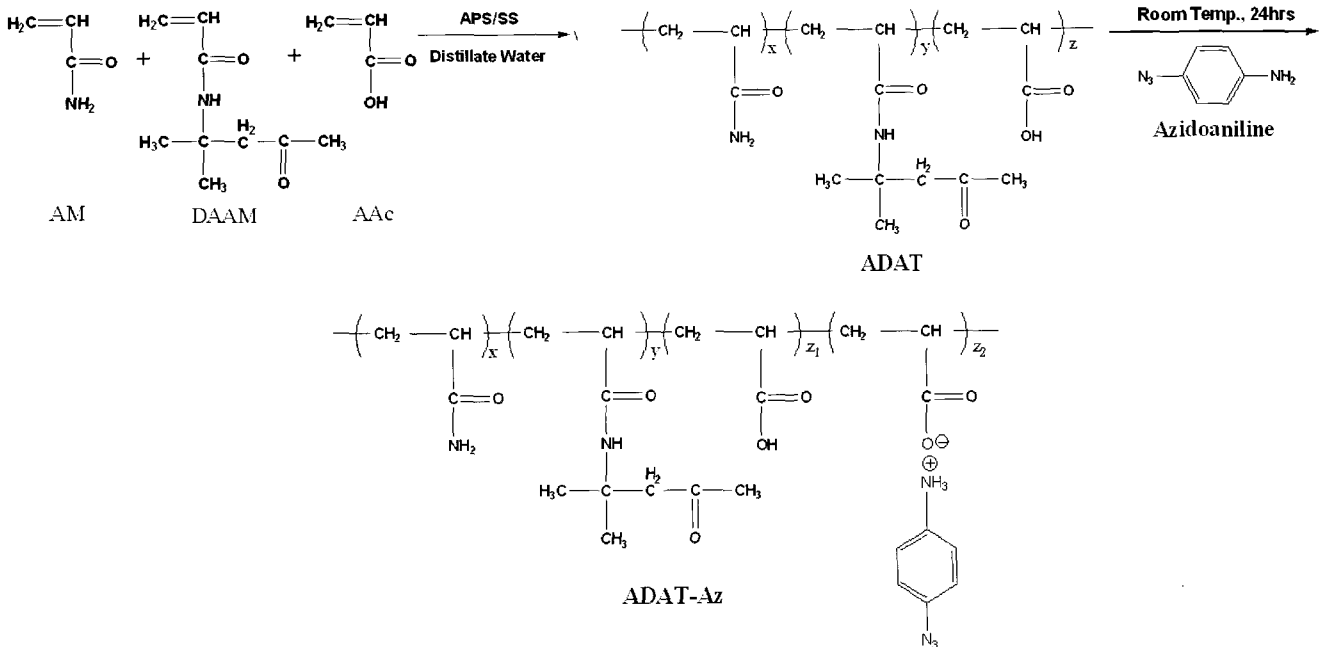


Figure 1. Conversion of acrylamide and diacetone acrylamide (Sample name : ADC-2.4).



Scheme 2. Terpolymerization of acrylamide, diacetone acrylamide, and acrylic acid and reaction of its terpolymer and 4-azidoaniline.

=6.8 : 27.3 : 5.9으로 공중합시 넣어준 단량체의 주입몰비(67 : 27 : 6)와 거의 일치하였다.

이 ADAT와 4-azidoaniline의 반응을 통하여 결사슬에 azido기를 도입하였다(Scheme 2).

ADAT는 아세톤에 침전되고, 4-azidoaniline은 용해되므로 미반응 4-azidoaniline을 제거하여 azido기가 결사슬에 도입된 삼원 공중합체(ADAT-Az)를 얻었다. ADAT-Az의 azido기는 FT-IR로 확인하였는데, 2116 cm^{-1} 에 azido기의 특성 피크가 관찰됨으로 확인하였다.¹⁶ 하지만 아미드 결합 특성 피크는 관찰되지 않았다. 이 결과로 수용액상에서 4-azidoaniline과 AAc의 반응에서 축합반응에 의한 아미드 결합이 형성되지 않고 salt 상태로 존재하는 것으로 판단된다. 결사슬에 도입된 azido기의 함량은 UV 분광분석기를 이용하여 조사하였다. 4-Azidoaniline의 최대 흡광 영역인 254 nm에서의 흡광도를 검량하여 ADAT-Az에 존재하는 azido기의 양을 계산하였다. 그 결과 ADAT-Az 1 g에 존재하는 azido기는 0.14 mmol이었다.

감광특성. 공중합체 ADC와 AVC에 광가교제인 DAS를 첨가하여 혼합한 이성분계 포토레지스트를 제조하였다. 이 이성분계 포토레지스트와 azido기를 도입한 일성분계 포토레지스트인 ADAT-Az의 감광특성을 조사하였다. 광가교제와 ADAT-Az의 azido기는 300~400 nm 영역의 빛을 흡수하여 nitrene이 생성됨으로 negative 포토레지스트로 사용이 가능하다. 합성한 공중합체와 삼원 공중합체는 이 영역에서 흡수가 일어나지 않기 때문에 365 nm 파장의 UV 노광기를 사용하여 노광 후 잔막수율법을 사용하여 감광특성을 고찰하였다. 일반적으로 negative 포토레지스트의 잔막수율이 50%가 되는 광에너지를 광반응성(photosensitivity)으로 나타낸다.¹

ADC/DAS와 AVC/DAS계 포토레지스트는 50%의 잔막수율을 얻는데 1.1 mW/cm^2 의 광세기에서 25초 정도의 노광시간이 필요하였다. 광세기와 노광시간의 곱이 노광에너지가 됨으로 위의 두 계의 광반응성은 약 28 mJ/cm^2 정도였다.

ADAT-Az는 azido기가 254 nm에서 최대 흡수를 나타내므로 254 nm 광원을 사용하여 노광을 하였다. 이성분계 포토레지스트와 일성분계 포토레지스트의 광에너지에 대한 잔막수율을 조사하여 Figure 2에 나타내었다.

아세토아크릴아미드(ADC/DAS)계의 노광특성이 비닐피롤리

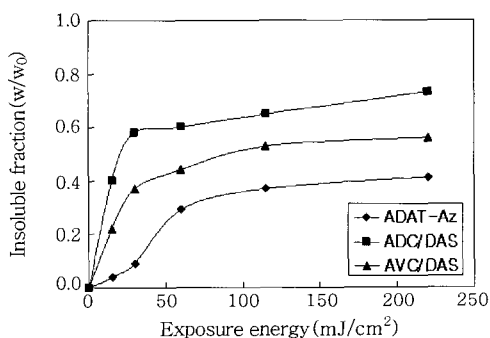


Figure 2. Insoluble fraction of ADAT-Az, ADC/DAS, and AVC/DAS.

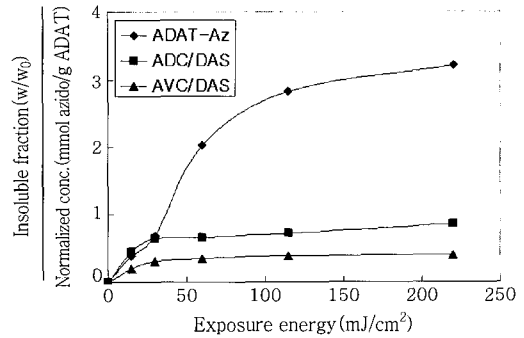


Figure 3. Exposure characteristics of azides in ADAT-Az, ADC/DAS, and AVC/DAS.

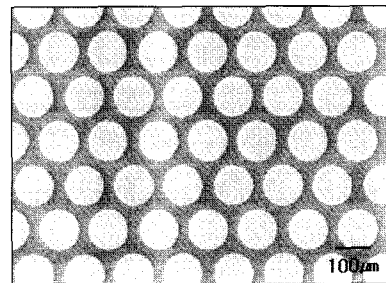


Figure 4. Optical microscopic image of dot-type pattern.

돈(AVC/DAS) 계에 비해 감광특성이 비교적 우수하였으며, 일성분계 포토레지스트인 ADAT-Az의 특성이 가장 낮게 나타났다. 이는 포토레지스트에 존재하는 azido기의 함량이 이성분계(ADC/DAS, AVC/DAS)는 1 g 당 0.88 mmol이 존재하지만, 일성분계에는 0.14 mmol만 존재하기 때문에 낮은 감광특성을 나타내고 있다. Azido기 1 mole이 감광성에 미치는 영향을 조사하여 Figure 3에 나타내었다.

광에너지가 낮은 30 mJ/cm^2 이하에서는 일성분계와 이성분계 포토레지스트가 비슷한 감광성을 나타내지만, 그 이상의 광에너지에서는 일성분계 포토레지스트가 약 4배 정도 우수한 감광특성을 보였다. 이는 DAS의 경우는 양쪽의 azido기가 서로 다른 고분자 사슬과 반응하여야 가교가 일어나지만, ADAT-Az는 고분자 결사슬에 존재하는 azido기가 다른 고분자와 반응하면 가교가 일어나기 때문으로 생각된다.¹⁰

ADAT-Az 포토레지스트로 CRT 블랙 매트릭스용 포토마스크를 이용하여 원형 패턴을 제조하였다. ADAT-Az 5 wt% 수용액을 800 rpm으로 회전도포하여 후막을 형성하고 0.47 mW/cm^2 (254 nm)의 빛세기에서 90초간 노광하고, 중류수에서 30초간 현상 후 열풍건조하여 원형 패턴을 얻었다(Figure 4).

직경 110 μm 크기의 원형 패턴(dimensional accuracy: $\pm 2 \mu\text{m}$)을 얻을 수 있었으며, 노광부와 비노광부의 계면에 잔존물이 없이 뚜렷한 원형을 얻었으며, 일성분계 ADAT-Az가 CRT 블랙 매트릭스용 수용성 negative 포토레지스트로 사용 가능함을 알 수 있었다.

결론

Acrylamide(AM)를 주성분으로 하는 diacetone acrylamide

(DAM)와 1-vinyl-2-pyrrolidone(VP)을 공단량체로 사용한 공중합체를 각각 합성하여 광가교제로 4,4'-diazidostilbene-2,2'-disulfuric acid sodium salt(DAS)을 혼합한 이성분계 negative 포토레지스트를 제조하였다. Azido기를 고분자 결사슬에 도입한 일성분계 포토레지스트는 AM, DAAM 및 acrylic acid 삼원공중합체에 4-azidoaniline을 반응하여 제조하였다. 공중합체 및 삼원공중합체의 수율은 99% 이상이었으며, 결사슬의 azido기 함량은 삼원공중합체 1 g에 대하여 0.14 mmol이었다. 잔막수율로 측정된 감광특성은 이성분계 포토레지스트가 우수하였으나, azido기 1 mol에 대한 감광특성은 고분자 결사슬에 azido기를 가진 일성분계의 경우가 bisazido기를 가진 이성분계보다 약 4배 정도 우수한 감광성을 나타내었다. 일성분계 ADAT-Az를 이용한 CRT 블랙 매트릭스용 원형 패턴을 성공적으로 형성하여, 수용성 negative 포토레지스트로 사용 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. Reiser, *Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resist*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
2. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 613 (1980).
3. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 891 (1980).
4. K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1411 (1982).
5. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1419 (1982).
6. K. Ichimura and N. Oohara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3063 (1987).
7. P. L. Egerton, J. Trigg, E. M. Hyde, and A. Reiser, *Macromolecules*, **14**, 100 (1981).
8. A. Reiser and E. Pitts, *J. Photogr. Sci.*, **29**, 187 (1981).
9. T. Iwayanaki, M. Hashimoto, S. Nonogaki, S. Kobuchi, and D. Makino, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 935 (1983).
10. M. Agaki, S. Nonogaki, T. Kohashi, Y. Oba, M. Oikawa, and Y. Tomita, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 353 (1977).
11. T. Kohashi, M. Agaki, S. Nonogaki, M. Hashimoto, N. Hayashi, and Y. Tomita, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 168 (1979).
12. A. Reiser and P. L. Egerton, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 144 (1979).
13. S. H. Merrill and C. C. Unruh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 273 (1963).
14. D. I. Hoke, D. L. Surbey, and W. R. Oviatt, *Macromol. Syn.*, **6**, 95 (1977).
15. L. E. Coleman, J. F. Bork, D. P. Wyman, and D. I. Hoke, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **3**, 1601 (1965).
16. M. Yan, S. X. Cai, M. N. Wybourne, and John F. W. Keana, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1249 (1996).