

반응성 감광성 고분자의 합성과 미세화상 형성에 관한 응용 연구



안광덕

1972. 2	서강대학교 화학과 (이학사)
1975. 8	한국과학원 화학과 (이학석사)
1979. 2	한국과학원 화학과 이학박사 (고분자화학)
1972. 3~1973. 2	서강대학교 화학과 조교
1979. 3~1988. 2	한국과학기술연구소 (KIST) 선임연구원
1979. 7~1980. 6	미국 Univ. of Arizona, Research Associate (Prof. H. K. Hall)
1980. 7~1981. 7	미국 Univ. of Michigan (Ann Arbor), Post-doctoral Scholar (Prof. C. G. Overberger)
1985. 6~1986. 5	미국 IBM Almaden Research Center (San Jose), Visiting Scientist (Dr. C. G. Willson)
1988. 3~현재	한국과학기술연구원 고분자연구부, 생체과학연구부 책임연구원

고도로 발달된 첨단 기술에 중요하게 이용되는 기능성 고분자 재료인 감광성 고분자의 합성과 응용에 관하여 지난 20년 여간 연구에 종사하였고, 또한 다양한 기능성 고분자의 합성에 관하여 연구하였다. 초고집적 반도체 집적도의 급격한 증가에 대응한 초미세회로 가공용 화학증폭 (chemical amplification: CA) 작용성 포토레지스트로서 알려진 산분해성 고분자 (acid-labile polymer) 및 단파장 원자외선 (deep UV)에 조사되어 강한 산이 발생하는 고분자형 광산 발생제 (photoacid generator: PAG)에 대해 중점적으로 연구하였다. 기능화에 유리한 기능성 말레이미드 고분자 (functional polymaleimides)를 기본으로 하여 산분해성 고분자로서 *N-t*-BOC-maleimide [*t*-BOCMI]의 합성과 공중합, 광산 발생하는 고분자 (photoacid generating polymer)로서 *N*-tosyloxymaleimide [TsOMI]의 합성과 공중합에 관하여 연구논문을 발표하였다.^{1,2} 전자 받게 단량체인 *N*-치환된 sulfonyloxymaleimide [RsOMI]는 전자 주계성의 스타이렌 단량체와 electron-donor-acceptor (EDA) 라디칼 교대공중합이 용이하게 진행된다. 산분해성 보호기 *t*-BOC기를 갖는 *p*-(*t*-BOC-oxy)styrene [*t*-BOCSt]과 TsOMI의 공중합체 P(TsOMI-*alt*-*t*-BOCSt)는 고분자 사슬 자체 내에 두 기능이 결합되어 있으므로 저분자량 PGA를 별도로 첨가하는 통상의 화학 증폭성 포토레지스트와 달리 단일 성분 포토레지스트로서 최초로 알려졌다.² 특히 이런 연구 결과를 확장하여 포토레지스트 요구특성에 유리하도록 분자 구조가 큰 지방족 유기 술폰산인 10-캄페술폰산 [CsOH]을 발생하는 새로운 RsOMI로서 10-camphorsulfonyloxymaleimide [CsOMI]를 합성하였으며, *t*-BOCSt과 공중합시킨 poly (CsOMI-*alt*-*t*-BOCSt)를 이용하여 단일 성분계 포토레지스트의 화학에 대해 노광에 의한 산 발생과 이에 따른 산분해 반응을 상세히 검토하였다.³ 또한 *t*-BOC기 함유 이중 탄소 고리 놀보넨 고분자를 합성하여 플라즈마 식각 내성이 개선된 단파장 193 nm (ArF laser)에서 적용되는 화학증폭성 레지스트로서 연구 결과를 발표하였다.⁴

산분해 반응성 고분자 필름을 이용한 새로운 미세화상 형성기술로서 광유발 기능화상 형성 (photoinduced functional imaging)에 관하여 다수의 연구 논문을 발표하였다.⁵⁻⁷ Quinizarin [Qz] 염료 화합물은 분자 내 수소결합에 의해 준방향족 (quasi-aromatic) 특성 구조를 가지기 때문에 수소결합의 유무에 따라 UV 흡수 및 형광 발광 스펙트럼에 현저한 변화를 가져온다 (그림 1). 분자 내 수소결합을 갖는 Qz 화합물은 최대

흡수파장이 약 480 nm로 붉은 색을 나타내고 또한 약 580 nm 파장에서 강한 형광을 나타낸다. 산분해성 *t*-BOC 보호기를 도입하여 수소결합을 제거하면 생성된 *t*-BOC-퀴니자린 (tBQz) 유도체의 최대흡수가 보다 단파장 (350 nm) 쪽으로 변화되고 형광은 완전히 없어지게 된다. tBQz 염료 전구체가 결합된 고분자를 다양하게 합성하고, 광미세화상 형성기술 (photolithography)을 이용하여 PAG를 함유한 tBQz-고분자 필름에 건식방법으로 형광 및 칼러 미세 패턴 형성에 관하여 많은 연구 결과를 발표하였다. 포토마스크를 통하여 필름을 자외선에 노광시키면 광조사된 부분의 PAG에서 산이 발생되고, 이어서 가열하면 tBQz의 *t*-BOC기가 산 촉매반응에 의한 분해반응으로 탈보호가 일어나게 되어 형광을 보이는 원래의 Qz 발색단이 필름의 노광된 부분에서 다시 생성된다. 이런 광유발 기능기 변환으로 습식 현상 과정이 필요 없는 건식 방법으로 고분자의 형광 미세화상 형성이 성공적으로 이루어졌다 (그림 2).

유사한 건식 공정을 거쳐 4-pyridylbenzoxazole 형광 발색단 함유 메타크릴레이트 고분자를 합성하고 PAG와 혼합하여 만든 필름을 자외선 노광으로 발생된 산에 의한 형광 소실을 이용한 형광 화상 형성에 관하여도 발표하였다.⁸ 산반응 작용과 다른 가역적 광이성질 (photoisomerization) 변환 현상을 보이는 phenoxynone 함유 광변색 고분자 (photochromic polymer)를 합성하고 독특한 가역적 광변색 거동 특성에 관하여 연구하였다.⁹ 감광기나 반응기 등 다양한 기능기가 고분자 결사슬에 결합된 여러 가지 반응성 감광성 고분자 연구의 연장으로 광개시제 (photoinitiator) 성분을 광중합성 단량체에 결합시켜 여러 장점이 기대되는 가시광 중합성 치과용 고분자 재료에 관한 응용 연구도 최근에 발표하였다.¹⁰

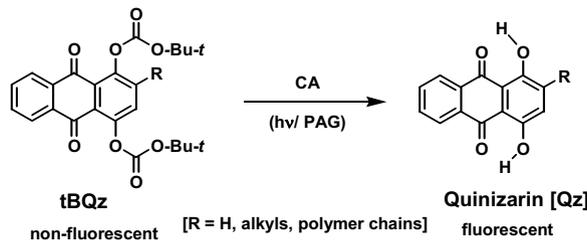


그림 1. Photoinduced functional transformation of *t*-BOC protected Quinizarin (tBQz) dye precursors based on the chemical amplification [CA] concept.

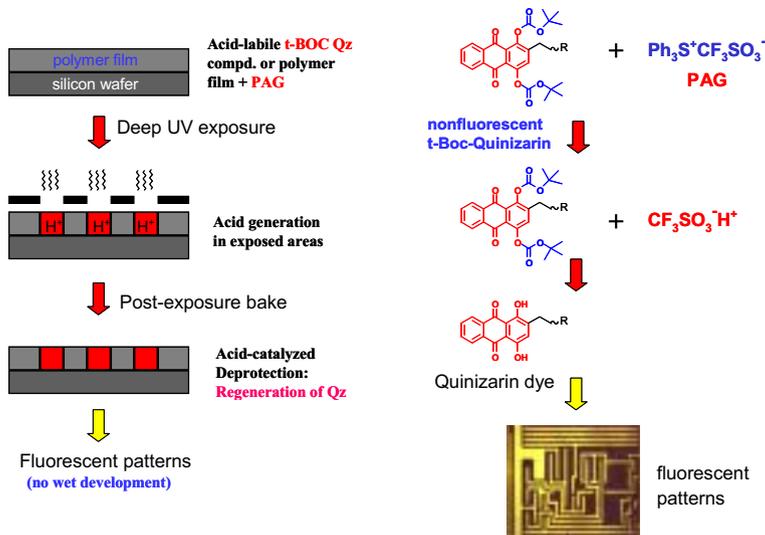


그림 2. Fluorescent patterning of polymer films containing *t*-BOC protected Quinizarin dye precursors by a dry process based on chemical amplification lithography.

참고문헌

1. K. -D. Ahn, Y. -H. Lee, and D. -I. Koo, *Polymer*, **33**(22), 4851 (1992).
2. K. -D. Ahn, C.-M. Chung, and D. -I. Koo, *Chem. Mater.*, **6**(8), 1452 (1994).
3. C. -M. Chung and K.-D. Ahn, *React. Funct. Polym.*, **40**(1), 1 (1999).
4. J. -H. Lee, K. -D. Ahn, and I. Cho, *Polymer*, **42**(4), 1757 (2001).
5. J. -M. Kim, J. -H. Kang, C. -W. Lee, D. K. Han, and K. -D. Ahn, *Chem. Mater.*, **10**(9), 2332 (1998).
6. J. -M. Kim, T. -E. Chang, J. -H. Kang, D. K. Han, and K. -D. Ahn, *Adv. Mater.*, **11**, 1499 (1999).
7. (a) J. -M. Kim, J. -Y. Kim, T. -H. Kim, D. K. Han, and K. -D. Ahn, *Chem. Lett.*, 360 (2000). (b) J. -H. Lee, I. Cho, K. -D. Ahn, and J. -M. Kim, *Chem. Lett.*, 716 (2001).
8. J. -M. Kim, T. -E. Chang, J. -H. Kang, K. H. Park, D. K. Han, and K. -D. Ahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(10), 1780 (2000).
9. J. -M. Kim, H. -Y. Shin, T. -H. Kim, K. H. Park, S. -Y. Ju, D. K. Han, and K. -D. Ahn, *Macromolecules*, **34**(13), 4291 (2001).
10. K. -D. Ahn, D. K. Han, S. -H. Lee, and C. -W. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**(13), 1628 (2003).