

인쇄 제판용 Photoresist의 잔막수율법에 의한 용해도 비교

윤철훈 · 황성규 · 오세영 · 최성용 · 이기창

명지대학교 화학공학과

Solubility Comparison by Yield Method of Residual of Photoresist for Printing Plate

Cheol-Hun, Yoon · Sung-Kwy, Hwang · Se-young, Oh

Sung-yong, Chio · Ki-Chang, Lee

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

(Received Feb., 20, 1998)

ABSTRACT

Photoresist is defined as substance that makes chemical changes in its solubility, colouring and hardening by light energy. In this study, photosensitive photoresists of the positive type for a printing plate were studied. PF, *o*-, *m*-, *p*-CF resins as a matrix resin were synthesized at an identical condition. Photoresists were prepared by mixing NDS derivatives with a matrix resin at various mixing ratios. Characteristics of photoresists were studied by yield method of residual using solubility and Optical microscope was also analyzed. Prepared photoresist using NDS derivatives shows excellent photosensitivity and solubility compared with commercial product. The mixing ratio of 1:4(by mass) of NDS derivative[Ⅲ] and *m*-CF resin shows the highest dissolution rate among others. In addition, photoresist was obtained at this condition resulted in the superior sensitivity and contrast.

1. 서 론

Photoresist는 광에 대한 작용성, 관능기를 갖는 감광성 모노머나 올리고머, 광활성 고분자계와 광중감제, 광개시제 등을 주성분으로 하고 여기에 다른 첨가제를 가하여 이루어진다^{1,2)}. Photoresist는 광조사에 의해 감광막이 용매에 용해되는 posi형과 불용해되는 nega형으로 구분한다. Nega형으로 cinnamate계가, posi형으로는 quinone diazide계가 대표적이다. Posi형은 nega형에 비해 밀착성이 덜하고

피막이 취약하며 현상액이 알칼리이므로 노출시간에 민감하다는 단점이 있으나 도포막이 안정성이 있고, 노광시 산소에 대해 민감하지 않고 해상력이 뛰어난 장점이 있다³⁾. Posi형으로 현재 널리 사용되는 photoresist는 *o*-quinone diazide계 감광성 고분자이고, 이것은 감광기능을 가지는 *o*-quinone diazide 화합물을 수지에 도입하여 감광성 고분자 수지로 제조한 것이다⁴⁾. 광분해 반응하는 물질은 diazo계, azide계 및 quinone-azide계 등이 있는데, 이 중에서 대표적인 물질인 naphthoquinone diazide는 페놀성 수산기를 2개 이상 갖는 화합물과의 반응물을 감

광제로 써서 ethoxyethyl acetate, ethylcellulose acetate나 propyleneglycol monoethyl acetate에 용해한 것이다. Naphthoquinone diazide는 치환체 R과 첨가수지의 변형에 의하여 posi형으로서 아주 중요하게 사용되고 있다⁵⁾.

이때 첨가수지는 알칼리 가용성이 우수한 Novolak이 많이 사용된다. Novolak은 기계적 강도가 크고, 칫수 안정성과 내열성이 좋으며 novolak 성형품은 전자부품, 선박과 차량의 부품 및 가정용품 등에 사용되고 있으며 화학약품에 대하여 안정한 반면에 알칼리에 약하다는 점을 이용하여 photoresist 첨가수지로 사용한다. 물성향상을 위하여 novolak 대신에 cresol resin이 이용되기도 하고, 치환체를 변형시키기도 한다⁶⁾.

Photoresist가 존재하지 않는 matrix resin은 현상액에 대한 용해속도가 약 15nm/sec이나 photoresist가 존재할 때, 비노광부에서 photoresist가 용해억제제로 작용하여 용해속도가 0.1~0.2nm/sec가 되고 노광부에서는 photoresist가 광변환 반응을 일으켜 100~200nm/sec로 빠른 용해속도를 보이므로 용해도 차이에 의해 posi형의 화상을 형성한다⁷⁾. Photoresist는 광반응성이 있고, 여러 공정으로부터 기질을 보호하여 화상형성을 우수하게 하여야 하므로 용해성, 밀착성, 안정성, 감도 그리고 해상력 등이 전제되어야 한다⁸⁾.

본 연구에서는 Photoresist의 물성에 영향을 주는 matrix resin인 novolak[Phenol formaldehyde, PF]과 cresol novolak류[Cresol formaldehyde, *o*-, *m*-, *p*-CF]를 동일조건에서 합성하고 전보⁹⁾에서 합성한 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl[NDS] 유도체를 이용하여 이들과의 무게 혼합 비율을 달리하여 잔막 수율법에 의한 용해도를 비교하여 광학현미경에 의한 변화를 관찰하였으며 sen-

sitizer의 물리, 화학적 방법에 의한 photoresist의 잔막수율 변화도 비교하여 보았다.

II. 실험

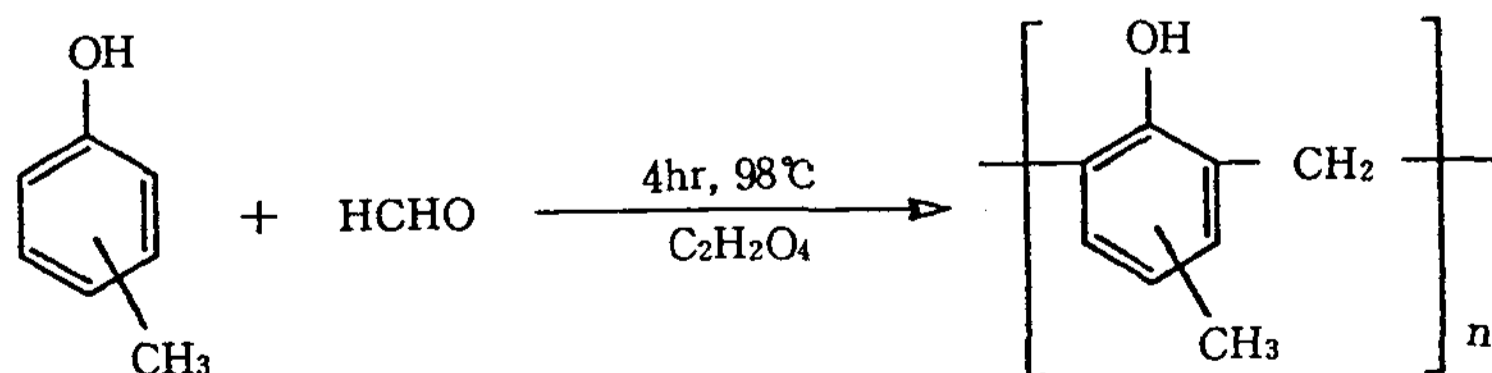
1. 시약 및 분석 기기

Matrix resin을 합성하기 위하여 포름알데히드(35%), 옥살산은 Aldrich사제 시약을 사용하였으며 크레졸류(*o*-, *m*-, *p*-cresol), 페놀, ethyl cellosolve, 부틸 아세테이트 등은 TCI사제 시약을 사용하였다. 그 밖의 반응 용매, 재결정 용매 및 현상액에 이용되는 시약은 국산 시약을 재증류 또는 그대로 사용하였으며 전보에서 합성한 NDS 유도체를 그대로 사용하였다.

합성물질의 확인을 위하여 Vis사의 Tech. Laser RI GPC, Perkin Elmer IR을 사용하였으며, 도포 시에는 석영판을 이용하여 전보에서 사용하였던 방법으로 광원, 노광량, 노광시간을 조절하여 이용하였다. 또한 Olympus사의 U-PMTVC Optical Microscope을 이용하여 잔막수율법에 의한 photoresist의 용해도 변화를 관찰하였다.

2. Matrix resin의 합성

Conley¹⁰⁾와 Turkington¹¹⁾ 등의 방법을 참조하여 합성하였다. 교반기, 환류냉각기 등을 부착한 500 mL 4구 플라스크에 페놀과 포름알데히드의 몰비를 1.0:0.8로 반응시켰다. 즉, 페놀 94.0g(1.0mol), 35% 포름알데히드 17.0g(0.57mol), 촉매로서 옥살산 1.44g(0.01mol)을 10mL의 물에 녹인 수용액을 플라스크에 취하고 교반하면서 천천히 가열하였다. 내부온도가 98℃로 되었을 때 추가로 51.0g(1.70mol)의 포름알데히드를 2시간에 걸쳐 적가하고 온도를 98±2℃로 유지하면서 4시간 반응시켜 PF수지를 얻



scheme 1

었다. 같은방법으로 *o*-, *m*-, *p*-의 3가지 중합물을 얻었다. 세척, 탈수 및 미반응물인 페놀, 크레졸의 제거는 PF수지 합성 때와 같은 방법으로 진행하여 각각 반투명 미황색 수지를 얻었다. 수지 합성시 페놀, 크레졸 등과 포름알데히드의 반응 몰비를 각각 1.0:0.8로 한 것과 옥살산을 촉매로 택한 것은 이것이 고온(180℃)에서 CO, CO₂ 및 H₂O로 분해하여 생성물에서 촉매의 제거가 불필요하다는 문헌¹²⁾에 따른 것이다.

3. Photoresist의 제조

전보에서 합성한 NDS유도체와 matrix resin으로 PF수지, 내투습성이 좋다는 보고¹³⁾가 있는 *m*-CF 그리고 *o*-, *p*-CF 수지와 무계혼합 비율을 인쇄제판에서 posi형의 통상적인 혼합비율인 1:5와 유사하게 1:4, 1:6으로 하여 혼합용액(ethylcellosolve acetate : butylacetate=8 : 2)에 15시간 이상 교반하여 용해시킨 후에 건조하여 photoresist를 제조하였다. 한편, sensitizer의 화학적 결합과 물리적 첨가에 의한 잔막수율을 비교하기 위하여 화학적 결합 비교시 우수한 잔막수율을 나타내었던 혼합비율 1:4로 PF수지와 NDSC를 혼합한 후, sensitizer로 Hydroxybenzophenone[HBP]을 NDSC의 1/10만 큼의 양을 혼합하여 혼합용액에 용해시켜 sensitizer의 물리적 첨가에 의한 photoresist를 제조하였다. Table 1에서 실험에 이용한 25가지의 photoresist를 나타내었다.

4. 잔막 수율법에 의한 photoresist의 용해도 측정

잔막 수율법¹⁴⁾이란 노광 전 도포한 photoresist막의 양(W₀), 또는 두께(D₀)와 노광 후 현상 건조시킨 도포막의 양(W), 또는 두께(D)을 측정하여 그 잔막 양(W/W₀), 또는 두께비(D/D₀)를 말한다. 본 실험에서는 25가지 photoresist의 시간에 따른 잔막 수율법에 의한 용해도 변화를 관찰하였다. 석영판 위에 도포 건조한 감광막을 동일 조건으로 노광시키고 현상 후 건조하여 무게를 정확히 측정하여 잔막수율(W/W₀×100)을 구하였다.

Yield method of residual(%) = W/W₀ × 100
(W₀는 단위 면적당의 도포막 중량이다.)

Photoresist 도포시에는 일반적으로 회전도포법이 사용된다. Photoresist막의 두께는 회전수, 점도, 분자량, 농도, 용매의 비등점 등에 의하여 결정된다. Photoresist의 두께는 얇을수록 해상력이 향상하고 노광 및 현상 시간이 단축되고 처리능력이 향상하나 pin hole이 증대하고 판에 요철이 심한 경우 photoresist막 두께가 고르지 않아 패턴의 크기가 불균일하게 되고 또한 내에칭성도 문제가 된다. 따라서 본 실험에서는 석영판에 인쇄제판 공정에서 사용되는 회전도포기를 이용하여 도포하였으며 도포된 photoresist의 두께를 일반적으로 인쇄제판 공정에서 사용되는 1.5~2.0μm의 두께가 되도록 하였다.

Table 1. Classification of photoresists by various products and mixing ratios

Nomenclature	Product	Matrix resin	Weight ratio
I-1	NDSC	PF	1 : 4
I-2		<i>o</i> -CF	
I-3		<i>m</i> -CF	
I-4		<i>p</i> -CF	
I-5	NDSC	PF	1 : 6
I-6		<i>o</i> -CF	
I-7		<i>m</i> -CF	
I-8		<i>p</i> -CF	
II-1	NDS[II]	PF	1 : 4
II-2		<i>o</i> -CF	
II-3		<i>m</i> -CF	
II-4		<i>p</i> -CF	
II-5	NDS[II]	PF	1 : 6
II-6		<i>o</i> -CF	
II-7		<i>m</i> -CF	
II-8		<i>p</i> -CF	
III-1	NDS[III]	PF	1 : 4
III-2		<i>o</i> -CF	
III-3		<i>m</i> -CF	
III-4		<i>p</i> -CF	
III-5	NDS[III]	PF	1 : 6
III-6		<i>o</i> -CF	
III-7		<i>m</i> -CF	
III-8		<i>p</i> -CF	
IV	NDSC + sensitizer	PF	1 : 4

III. 결과 및 고찰

1. Matrix resin의 합성 확인

Fig. 1과 2는 PF, *m*-CF수지의 GPC측정 결과를 나타낸 것이다. 중량평균/수평균 분자량($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 값으로 얻어진 다분산도(polydispersion, Pd)값 중 PF, *m*-CF수지의 경우는 1.87, 1.55를 나타내므로 비교적 중축합에 의하여 얻어지는 1.5~2.5 사이의

다분산도 값과 유사하지만, *o*-, *p*-CF는 1.19, 1.04의 값을 나타내므로 단순분산이라고 볼 수 있다. 이와같이 *o*-, *p*-CF수지의 경우 단순분산을 나타내는 이유는 일반적으로 산촉매하의 PF수지의 합성메카니즘은 *ortho*와 *para* 위치에 친전자성 방향족 치환반응에 의하여 methylol phenol을 형성하여 결국 가교결합을 하게 된다. 그러나 합성한 *o*-, *p*-CF수지의 경우 *o*-, *p*- 위치의 $-CH_3$ 기가 친전자성 방향족 치환반응을 방해하기 때문이라 생각된다. 동일 조건

Run Conditions

Solvent : THE
 Columns : KF-806, 4, 3, 2
 Inj. Vol. : 100.0 μ L
 Concentration : 0.000mg/mL
 Flowrate : 1.034mL/min
 Detector : RI Detector
 Calibration : conventional

Results :

Mn : 530
 Mw : 990
 Mz : 1,870
 Pd : 1.87
 IL-Left : 33.61
 IL-Right : 44.82

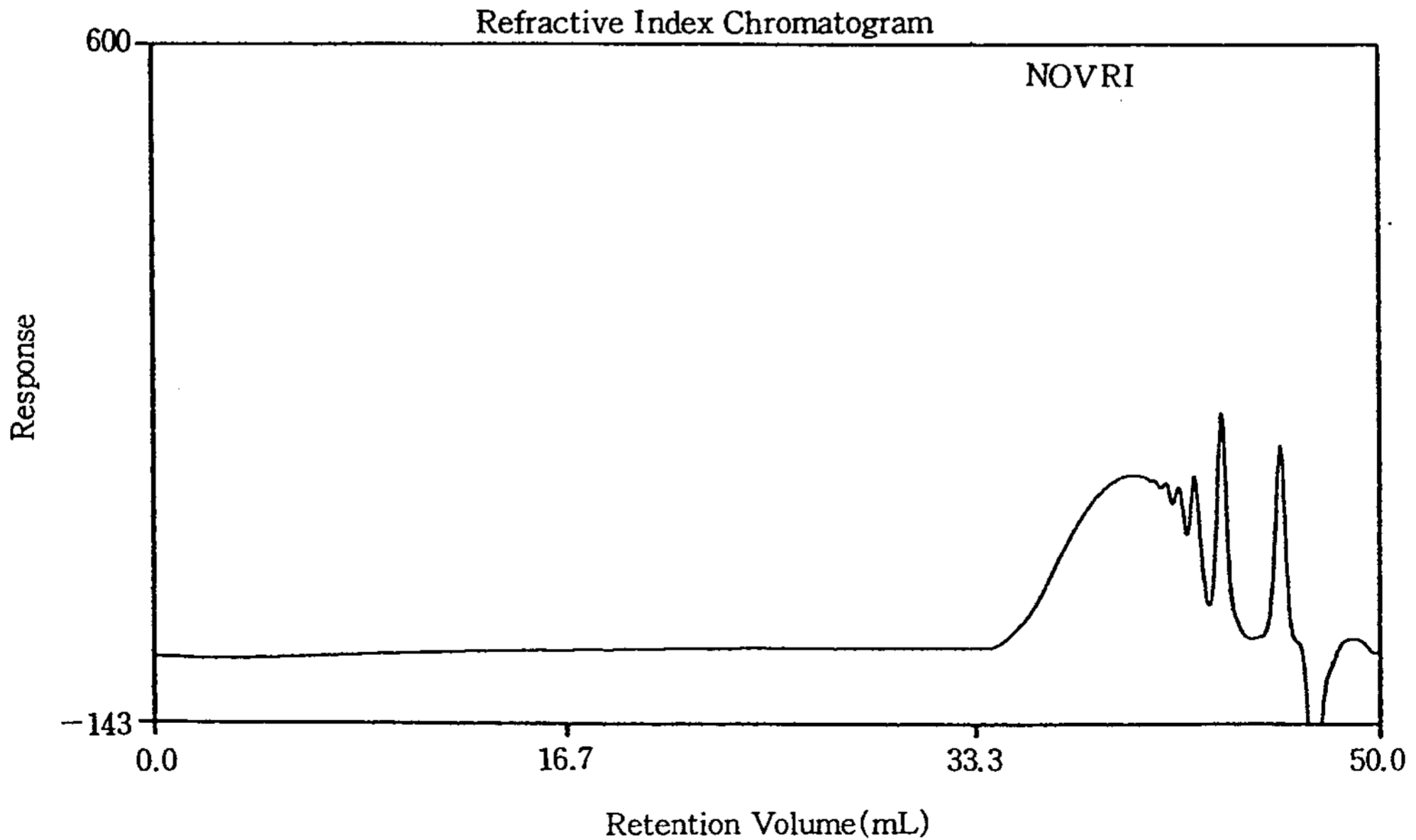
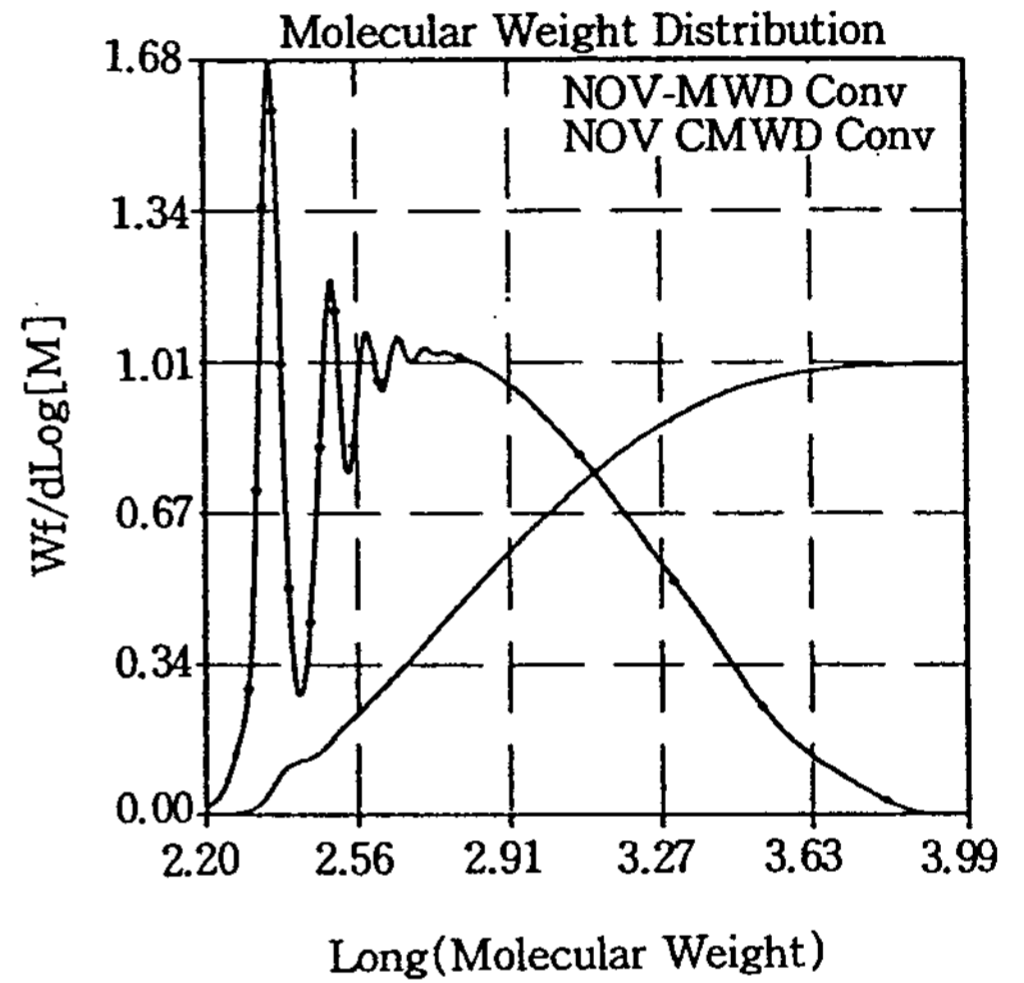


Fig. 1. GPC of PF resin.

Run Conditions

Solvent : THE
 Columns : KF-806, 4, 3, 2
 Inj. Vol. : 100.0 μ L
 Concentration : 0.000mg/mL
 Flowrate : 1.030mL/min
 Detector : RI Detector
 Calibration : conventional

Results

Mn : 490
 Mw : 760
 Mz : 1,250
 Pd : 1.55
 IL-Left : 33.99
 IL-Right : 44.68

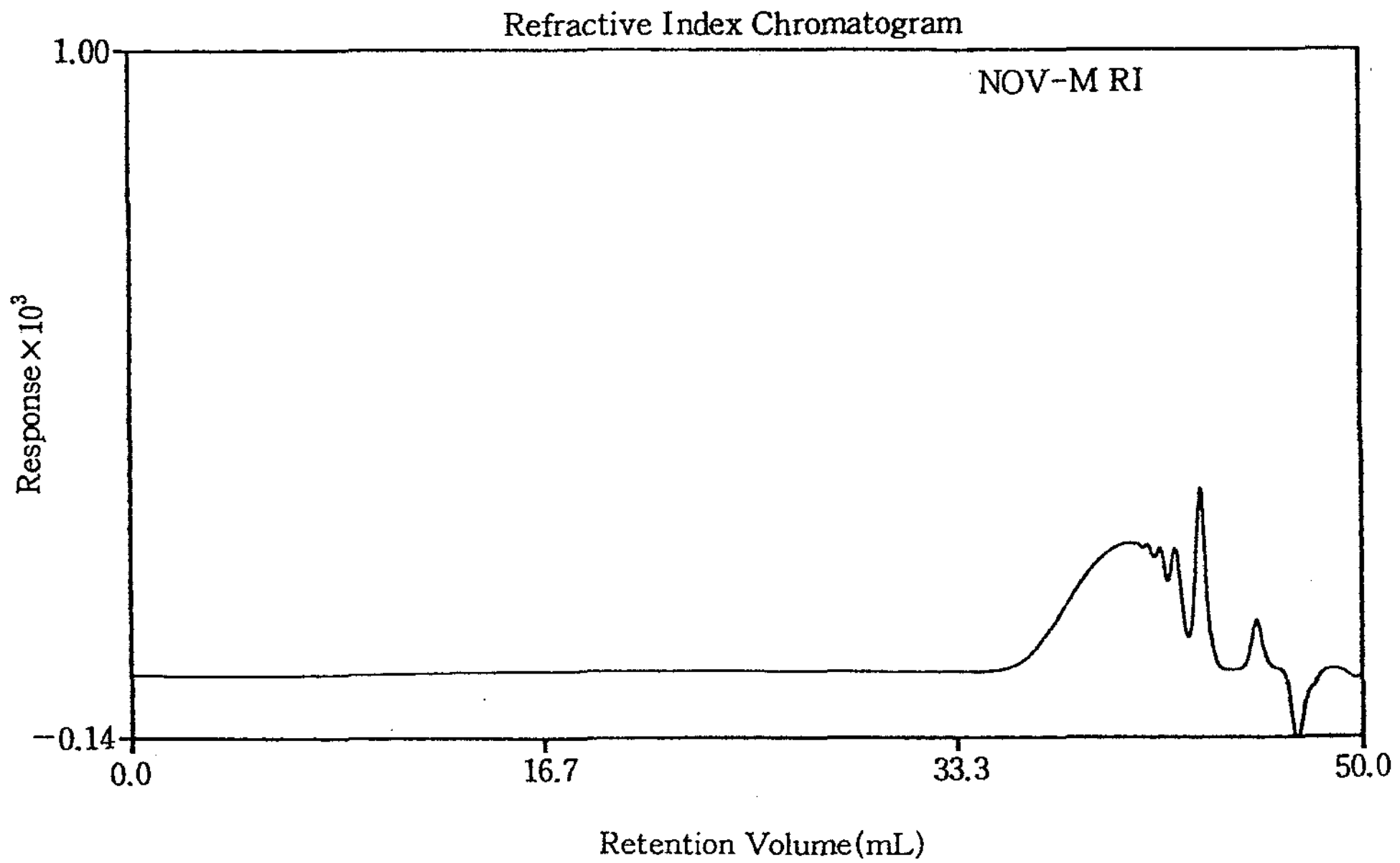
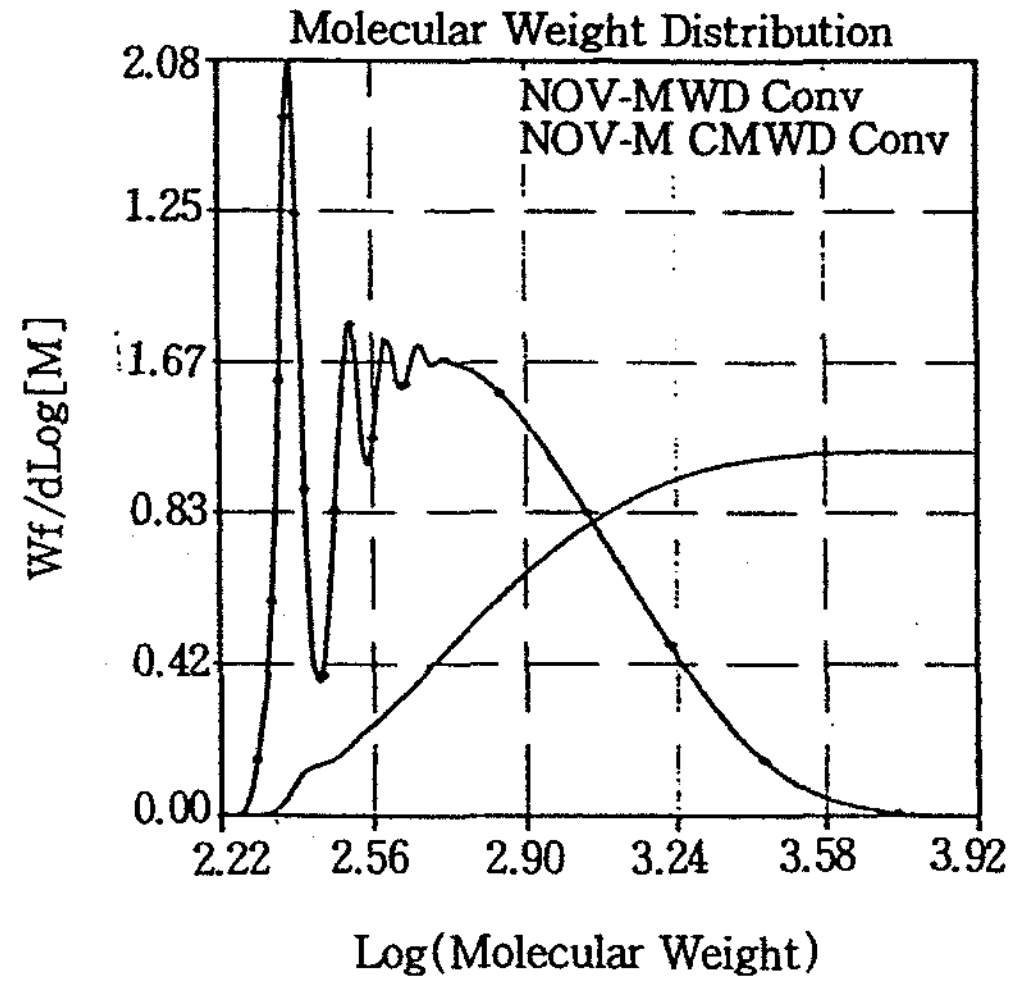


Fig. 2. GPC of m-CF resin.

으로 합성한 matrix resin 중 PF수지의 IR을 Fig. 3에 도시했다. 3200~3400cm⁻¹부근에서 페놀성-OH 특성흡수대를 확인할 수 있었고, 1250cm⁻¹부근에서 방향족 C-OH와 1500⁻¹부근에서 방향족 C=C 및 2900cm⁻¹와 1450cm⁻¹부근에서 -CH₂-에 의한 특성 흡수대로부터 PF수지의 특성흡수대를 확인할 수 있었다. 특히 1100cm⁻¹, 750cm⁻¹부근에서 강한 특성 흡수대가 나타나고 있는데 이는 -CH₂-의 방향족 치

환결합에 의한 특성흡수대로 생각된다.

2. 잔막 수율법에 의한 photoresist의 용해도 비교
 잔막 수율의 측정은 일반적으로 도포된 photoresist막 두께가 두꺼울수록 잔막수율이 저하되나 본 연구에서는 인쇄제판에서 사용되는 최적 두께로 photoresist를 도포하여 비교하였다. 또한 노광시간도 고정시켜서 전보에서 합성한 NDS유도체와 matrix

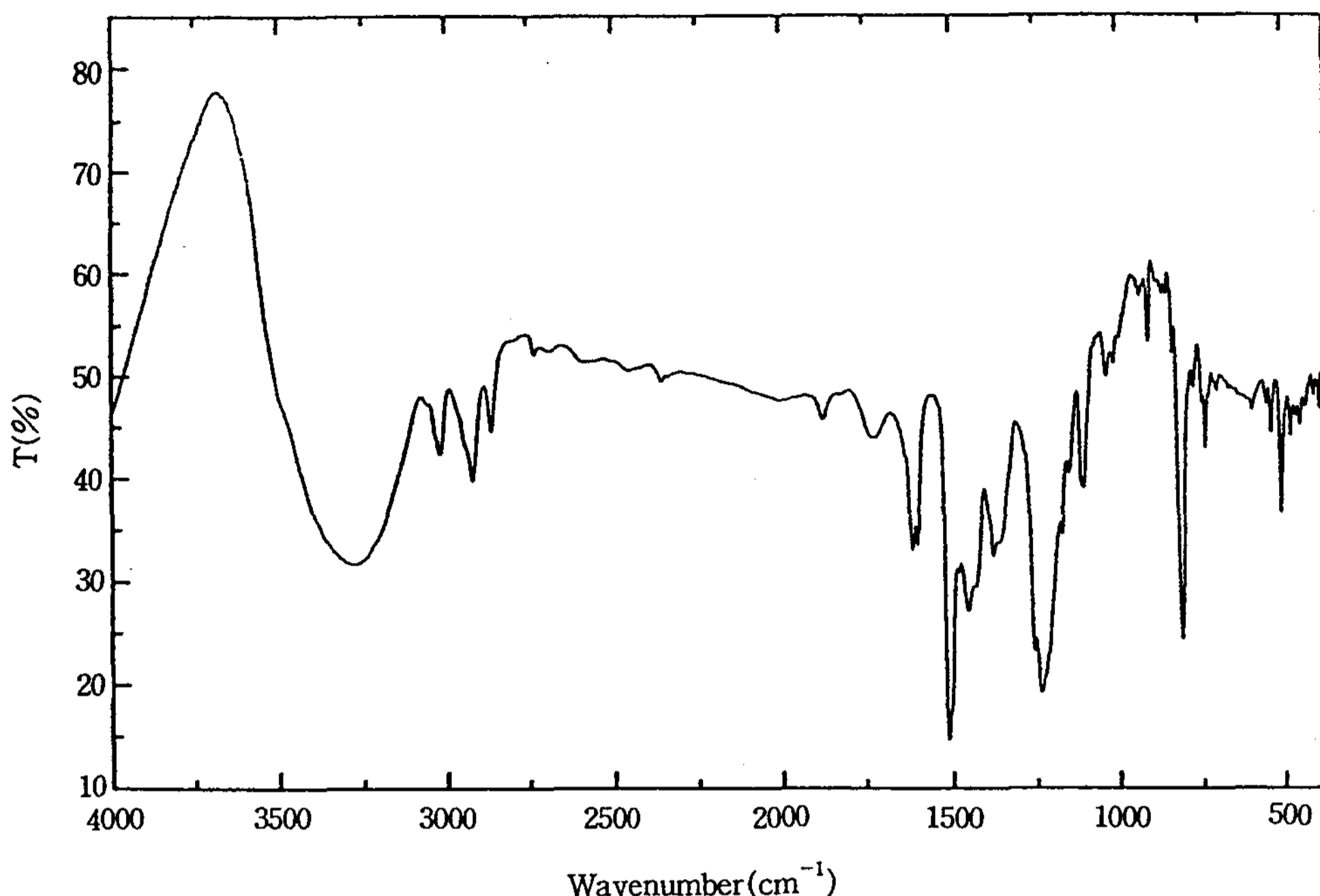


Fig. 3. IR spectrum of PF resin(KBr).

resin의 치환기에 따르는 잔막수율을 연구하였다. 400Lux, 80초간 노광, 0.2% NaOH 현상액, 100초 현상시간의 고정에서 $m\text{-CF} > \text{PF} > p\text{-CF} > o\text{-CF}$ 의 순으로 잔막수율 차이를 보이는데 이는 PF수지 보다는 친전자성 방향족 치환반응에 의한 CF수지의 물성의 차이를 알 수 있으며 CF수지 중 $o\text{-}$, $p\text{-CF}$ 수지는 PF수지 보다 잔막수율이 저하됨을 알 수 있다. 이는 GPC 결과에서와 같이 $o\text{-}$, $p\text{-CF}$ 수지의 합성시 -CH_3 기로 인하여 수지로서의 기능이 저하되었기 때문이라 생각된다. Table 2를 도시한 Fig. 4와 Fig. 5를 비교하면 PF보다 $m\text{-CF}$ 의 잔막수율이 우

수함을 보여준다. 이는 문헌^{6,13)}에서와 같이 photoresist의 matrix resin으로는 물성을 향상시킨 $m\text{-CF}$ 가 양호하다는 것을 나타내는 것이다. 또한 Fig. 4의 PF에 의한 matrix resin의 고정시 혼합비를 변화에 따른 잔막수율에선 1:6 보다 1:4의 photoresist 제조가 양호함을 알 수 있다. Fig. 5의 경우 Fig. 4보다 대체적으로 양호한 잔막수율을 나타내고 있으며 특히, sensitizer를 사용하지 않은 I-3은 현상시간 20초 이후 잔막수율 변화를 나타내지 못하고 있는데 이는 sensitizer 없이 노광에 따른 photoresist의 한계를 보여주는 것이라 할 수 있다. 전체적으

Table 2. Yield of residual of various photoresists(PF resin)

Nomenclature	Time(sec)	Time(sec)				
		20	40	60	80	100
I-1		75.20	60.84	53.78	51.94	50.11
II-1	1 : 4	70.61	49.78	33.33	21.78	15.52
III-1		72.61	55.25	42.83	35.57	30.48
I-5		85.93	75.63	69.40	65.47	60.52
II-5	1 : 6	76.16	55.10	41.78	36.46	35.63
III-5		81.43	65.24	55.92	51.18	50.36

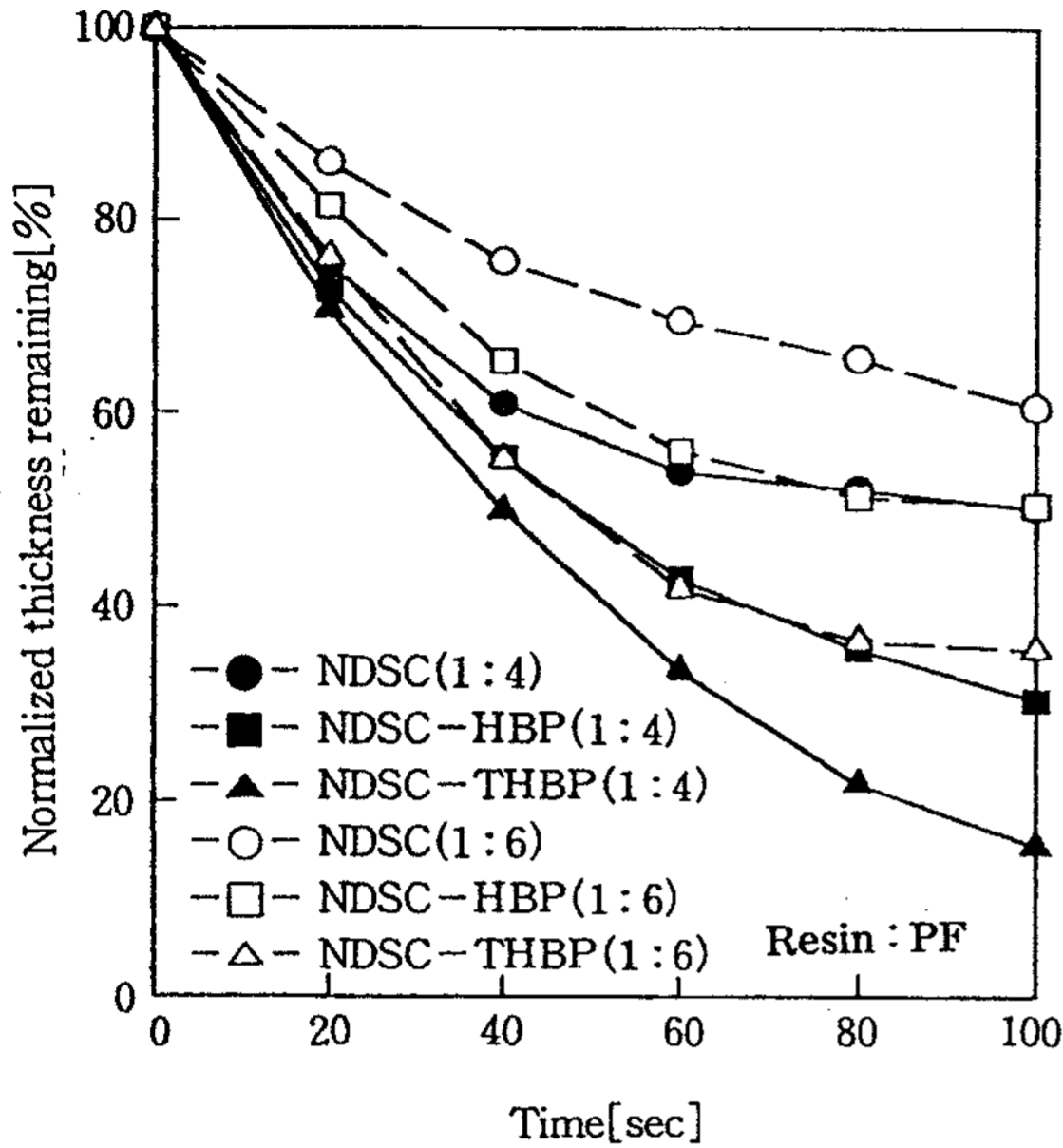


Fig. 4. Yield of residual of photoresist(PF resin).

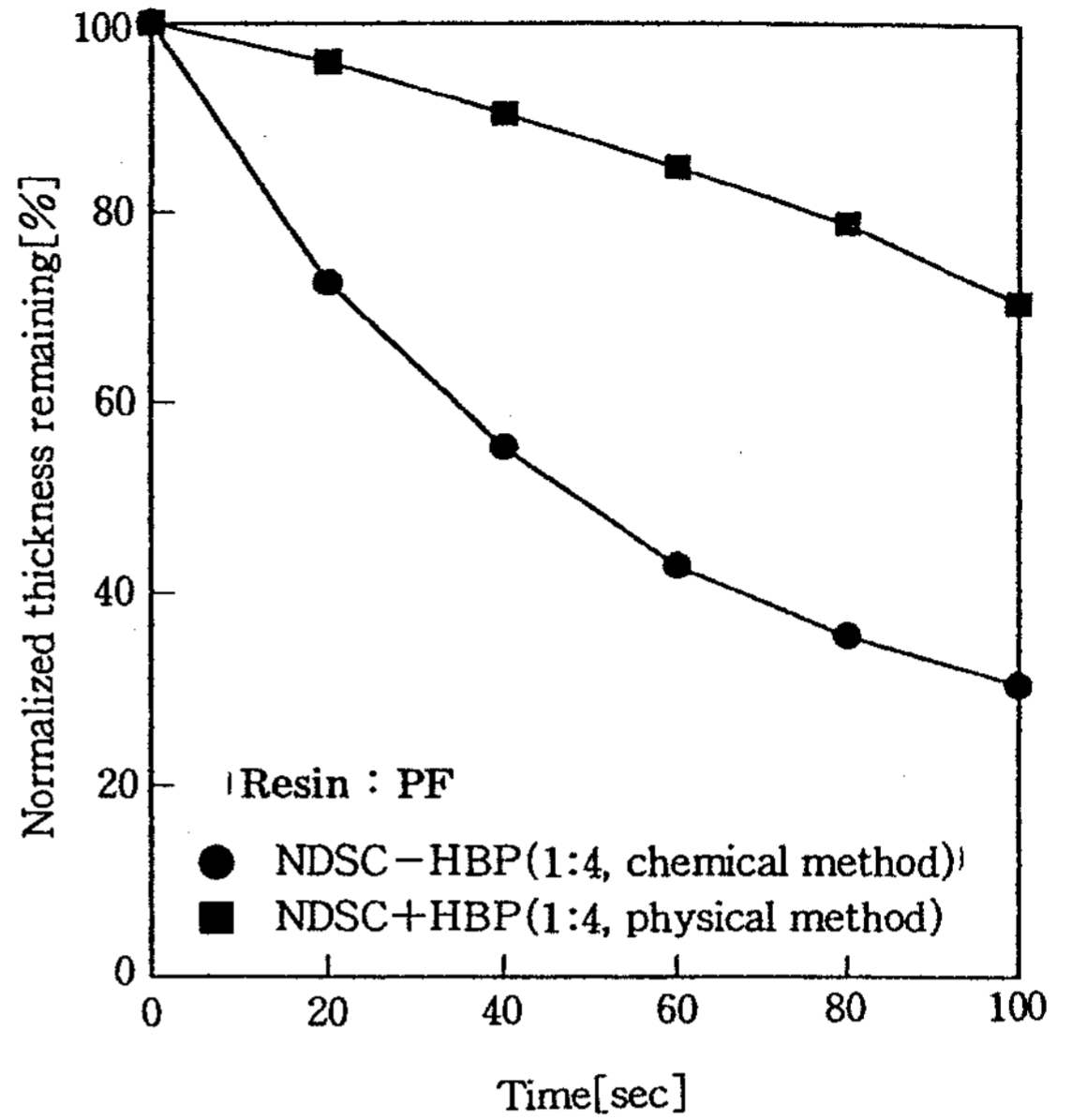


Fig. 6. Yield of residual of photoresist(PF resin) by chemical and physical method.

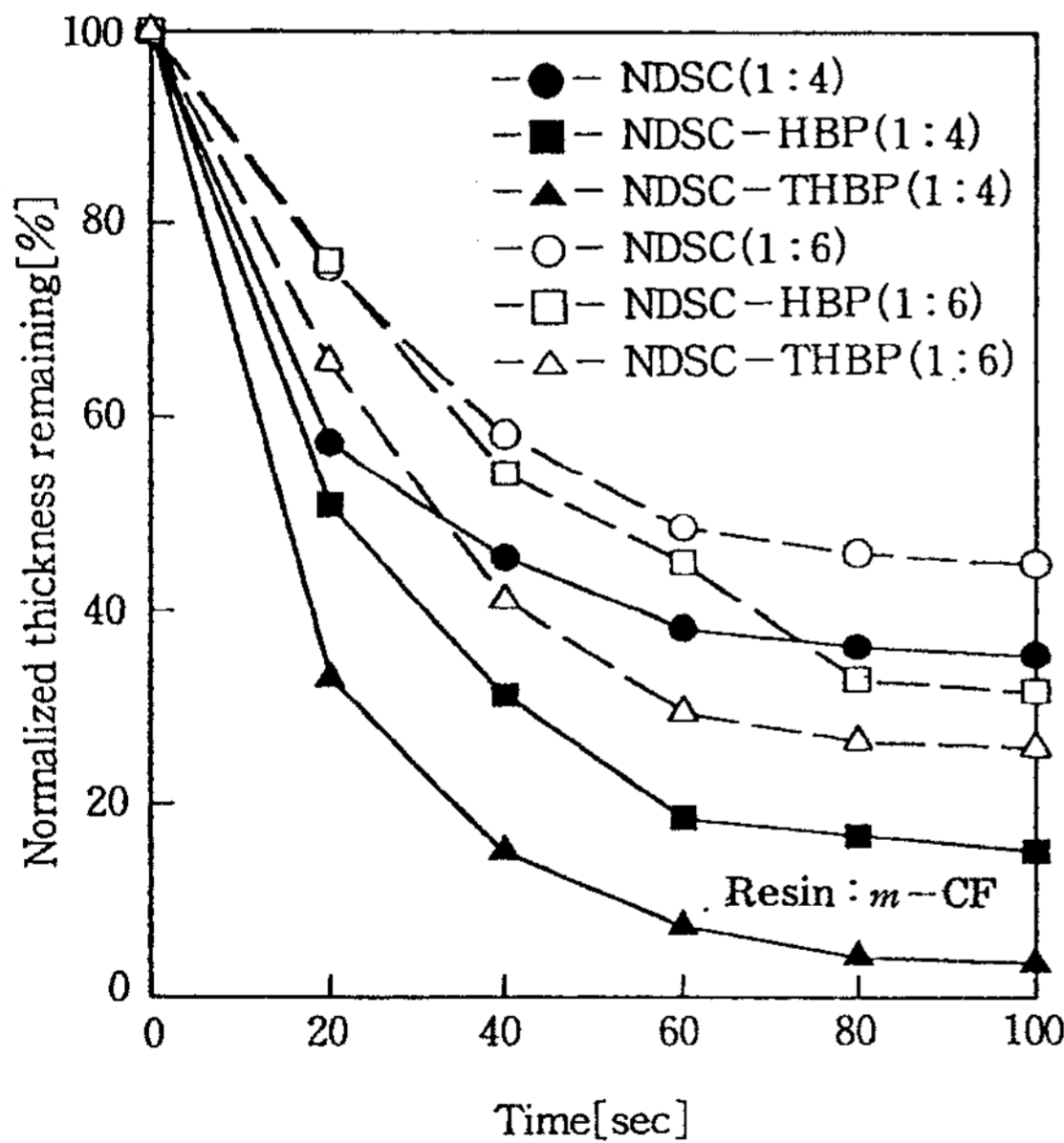


Fig. 5. Yield of residual of photoresist(m-CF resin).

로 NDS유도체와 sensitizer의 화학적 결합과 matrix resin으로 m-CF수지를 이용하면 양호한 잔막수

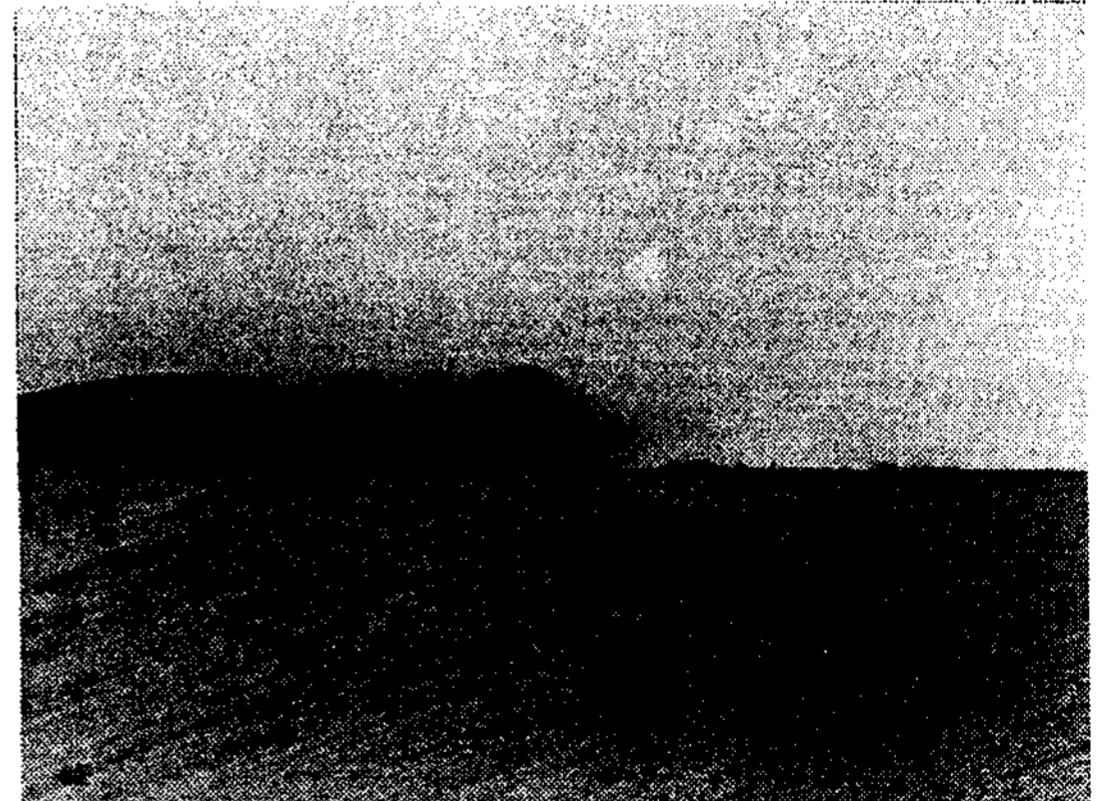


Fig. 7. Optical microscope photograph of NDS[II]+m-CF(1:4)[II-3].

율과 현상시간을 절약할 수 있다고 할 수 있다. Fig. 6은 sensitizer의 화학적 결합과 물리적 혼합의 잔막수율 차이를 나타내는 것으로서 III-1~4의 값이 IV보다 잔막수율이 높음을 보여 sensitizer로서 HBP를 첨가한 물리적 혼합보다는 NDSC와 HBP의 화학결합에 의한 photoresist의 합성이 우수함을 확인할 수 있었다.

3. 제판공정 확인

Fig. 7, 8은 II-3과 II-7을 노광부와 비노광부의 용해도 차이에 의한 잔상을 광학현미경으로 촬영한 것이다. Fig. 8의 II-7의 경우 현상된 수직면이 완만해져 있음을 확인할 수 있는데 이는 비노광부의 일부가 현상액에 의하여 침해된 것이라 생각된다. Fig. 7의 경우가 Fig. 8의 경우보다 우수한 선명상을 얻을 수 있었다. 결과적으로 제판공정 후 NDS[II]+*m*-CF 수지(1:4)가 가장 좋은 해상력을 나타내었다. 이와같이 해상력의 차이가 생기는 것은 photoresist, matrix resin과 현상액의 용해속도 차이에 의한 광분해속도 대비 때문이라 생각된다.

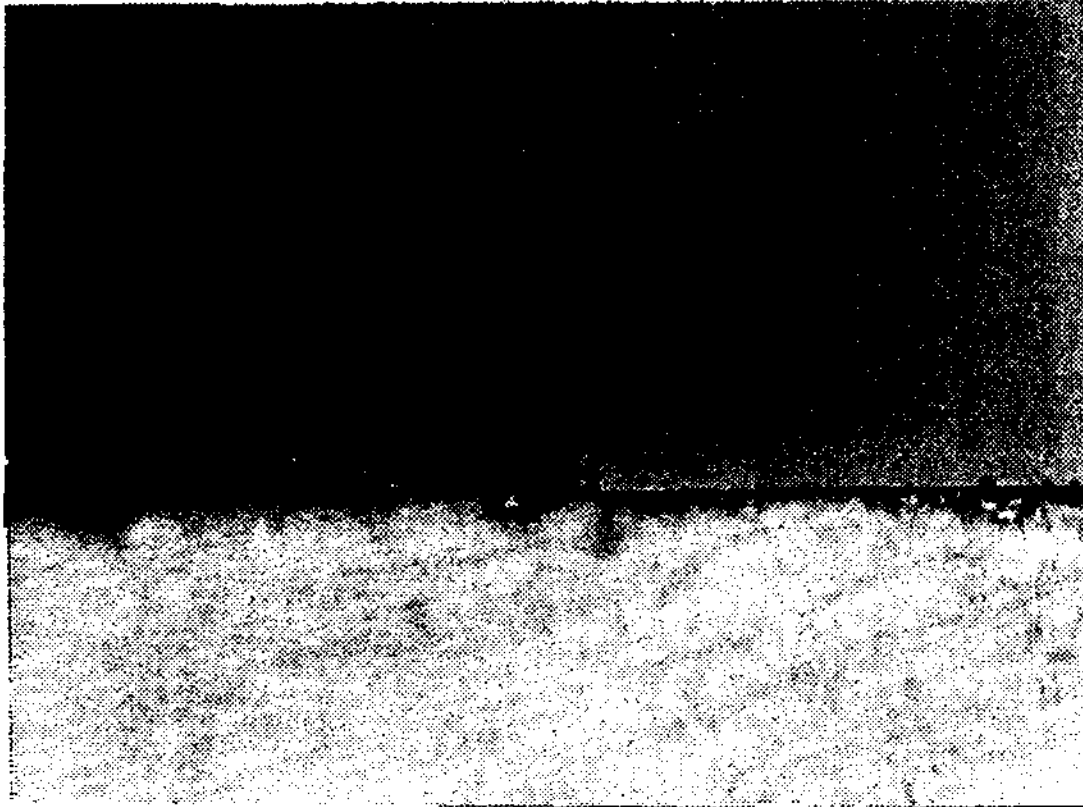


Fig. 8. Optical microscope photograph of NDS[II]+*m*-CF(1:6)[II-7].

IV. 결 론

현재 인쇄제판 공정에서 사용되는 Photoresist의 물성을 향상하기 위하여 합성한 matrix resin으로서 PF, *o*-, *m*-, *p*-CF와 전보에서 합성한 NDS유도체의 혼합비율을 달리하여 photoresist를 제조하고 석영판에 도포하여 잔막수율법에 의한 용해도 변화를 연구하였다.

1. 비노광부는 photoresist가 용해억제제로 작용하고 노광부에서는 photoresist가 광변환되어 빠른 용해속도를 보이므로 이들이 용해도 차이를 일으켜

서 현상액에서의 용해도 차이에 의하여 positive형 화상을 얻을 수 있었다.

2. 잔막수율법으로 용해속도를 관찰한 결과, 전보에서 보고한 GS법과 유사한 결과를 관찰할 수 있었으며 가장 빠른 용해도를 나타낸 것은 NDS유도체 [II]와 *m*-CF수지의 무게혼합 비율이 1:4[II-3] 일 때이다.

3. Sensitizer의 물리적 방법과 화학적 방법을 비교하여 본 결과 화학적 방법이 우수함을 관찰하였다.

4. 인쇄제판 공정에서 사용되는 photoresist는 matrix resin과 sensitizer의 영향을 받으므로 이에 대한 연구가 필요하다.

문 헌

1. M. J. Bowden and S. R. Turner, *Electronic and Photonic Applications of Polymers*, American Chemical Society, Washington, D. C., 128(1988).
2. L. F. Thomson, *Materials for Microlithography*, American Chemical Society, Washington, D. C., 420(1984).
3. 甬田降衛, 感光性 樹脂, 印刷學會出版部, 321 (1975).
4. J. Kosar, *Light Sensitive Systems*, Wiley, 254(1965).
5. M. J. Comstock, *Polymer Materials for Electronic Applications*, ACS, 17(1982).
6. A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic Resin Chemistry, Application and Performance*, Springer Verlag, Berlin 120(1986).
7. T. Tsunoda and T. Yamaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1379(1964).
8. H. Mositz, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-32(3), 1672(1985).
9. K. C. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 14, 2, 27 (1997).
10. R. T. Conley and J. F. Bieron, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 103(1963).
11. V. H. Turkington and I. Allen, *Ind. Eng.*

- Chem.*, 33, 966(1941).
12. A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins, 93(1986).
 13. K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 1411(1982).
 14. 永松元太郎, 乾英夫, 感光性 高分子, 講談社 サイエンスイック, 54(1977).
 15. M. J. Comstock, Polymer Materials for Electronic Applications, ACS, 17(1982).