

페놀계 화합물과 포름알데히드의 축합반응으로부터 노블락 레진의 합성

이태준 · 이창훈* · 조경태 · 이종대[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

*한양대학교 화학공학과

(2007년 4월 20일 접수 : 2007년 9월 13일 채택)

Synthesis of novolac resins by condensation of phenolic compounds with formaldehyde

Tae Jun Lee · Chang-Hoon Lee* · Kyung Tae Cho · Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea

(Received April 20, 2007 ; Accepted September 13, 2007)

Abstract : Novolac is widely used as the primary solid component of most photoresists in semiconductor and microelectronic devices. In this study, novolac resins were prepared by condensation of 35% formaldehyde with phenolic compounds such as *m*-/*p*-cresol, 2,5-dimethylphenol and bisphenol A in the presence of oxalic acid as catalyst. The average molecular weight (M_w) of these novolac resins has been varied on the changing of mixing ratio of *m*-/*p*-cresol/2,5-dimethylphenol/bisphenol A or formaldehyde/phenolic compound. Also, thermal properties of novolac were observed by TGA.

Keywords : novolac, formaldehyde, 2,5-dimethylphenol, bisphenol A, photoresist.

1. 서론

현재 반도체 산업 및 LCD 제조에서 photo lithography공정이 필수적으로 이용되고 있다. 반도체 제조공정에서 초미세회로를 chip에 그릴 때나 LCD제조 공정에서 화소 패턴을 형성할 때, 이러한 photo lithography에 이용되는 물질

은 광에 감응하는 화학물질이어야 한다. 이러한 용도로 사용되는 물질이 일반적으로 photoresist로 알려진 감광제이다. Photoresist (PR)는 응용되는 분야 및 사용되는 광원의 종류에 따라서 여러 가지 화합물이 이용되어 질 수 있다. 현재 PR이 산업적으로 가장 많이 응용되는 분야는 반도체 및 LCD제조 공정이며, 반도체 제조 공정에서는 ArF 공정용 PR, KrF 공정용 PR, I-line 공정용 PR등이 현재 사용되고 있으며, LCD 제조공정에서는 대부분 G-line

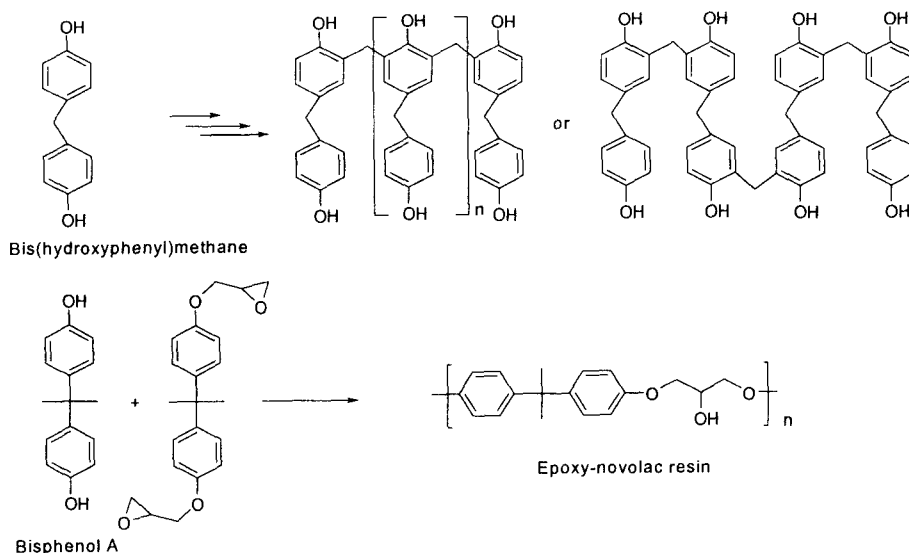
[†]주저자 (e-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

공정용 PR이 사용되고 있다. PR은 일반적으로 base resin, 광 감응물질, 기타 첨가제 그리고 용제로 구성되어 진 혼합물이며, I-, G-line용 주요수지로 노볼락 수지가 사용되고 있다. 노볼락 수지는 1910년경 Leo H. Baekeland에 의해 최초로 상업화 된 이후[1], 인쇄제판용 재료, UV 잉크, 정보기록용 재료, 치과용 재료, 성형 재료, 절연체 등 다양한 분야에서 사용되어 왔고, 최근에 전자 산업의 급속한 발전으로 반도체 산업 및 LCD 산업에서 필수적인 재료로 이용이 크게 증가하고 있다. 노볼락 수지는 반응 조건에 따라 고분자 물질이 매우 민감하게 변하고 이러한 문제를 보완하기 위하여 다양한 조건에서 합성한 공중합체에 대한 분자량, 분자량 분포 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-6].

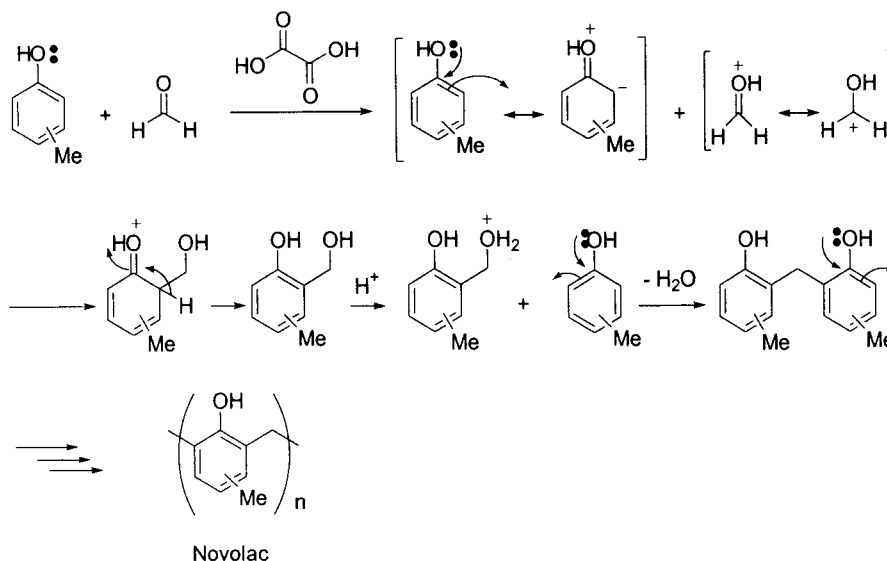
페놀계 수지는 다양한 용매와 산에 대하여 높은 내성을 가질 뿐만 아니라 기계적, 열적 특성이 우수하여 산업적으로 여러 분야에 응용되어지고 있다. 특히 대표적인 페놀 계 수지인 노볼락은 반도체 및 LCD 제조 공정에 쓰이는 photoresist의 매트릭스 레진으로 널리 이용되고 있으며, 현재까지도 노볼락을 비롯한 다양한 페놀 계 수지의 합성과 응용에 대하여 많은 연구 결과가 보고되고 있다[7-9]. 페놀계 수지를 합성한 몇 가지 예로 P. J. de Bruyn 등[10]은 Scheme 1에 나타낸 것처럼 bis(hydroxyphenyl)

methane으로 부터 4-8개의 페놀을 지닌 화합물을 합성하였으며, M. Kobayashi 등[11]은 bisphenol A로부터 에폭시-노볼락 수지를 합성하기도 하였다.

일반적으로 반도체 공정에서 해상도, 식각에 대한 내성과 접착력 등에 장점이 있는 것으로 알려진 cresol계 노볼락은 산 촉매 하에서 cresol계 화합물과 formaldehyde의 축합반응으로 합성하며, 이때 사용되는 cresol계 화합물로는 *m*-cresol, *p*-cresol 등이 있다. Cresol과 formaldehyde를 축합시킨 경우 이성분계 반응은 Scheme 2와 같다. 또한 cresol을 이용하여 노볼락을 합성한 후 용매치리에 따른 열적 특성을 확인한 연구도 수행되었는데 Z. Anthony는 노볼락을 합성한 후, 이를 용매 처리하였을 때 분자량에 따라 열적 성질이 우수해짐을 보고하였다[12]. Scheme 2에 제시된 메카니즘과 같은 이성분계의 기존 노볼락의 물성을 개선하기 위하여 본 연구에서는 페놀계 노볼락을 합성하였는데 반응물로는 *m*/*p*-cresol과 함께 2,5-dimethylphenol 또는 3,5-dimethylphenol과 bisphenol A 등을 첨가하여 3성분계 노볼락을 합성 실험을 수행하였다. 본 실험에서는 페놀계 화합물, formaldehyde, 촉매 등의 혼합비를 조절하여 다양한 분자량의 노볼락 수지들을 합성 조건을 확립하였으며, 합성조건에 따른 분자량 조절과 열적특성에 관한 실험을 수행하였다. 또



Scheme 1. Mechanism of novolac synthesis using bisphenol A



Scheme 2. Mechanism of novolac synthesis in two components system.

한 합성된 노블락 수지의 분급실험을 수행하고 분급된 노블락 수지의 특성과 포토리소그래피 감도 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

노블락 수지 합성에 사용된 시약은 *m/p*-cresol, 2,5,3,5-dimethylphenol, bisphenol A, oxalic acid dihydrate 등으로 Aldrich Chemical Co. 제품을 사용하였고, 35% Formaldehyde는 Duksan Pure Chemical Co. 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 노블락 수지의 합성

500 mL 삼구 플라스크에 *m/p*-cresol, 2,5-dimethylphenol 또는 bisphenol A 그리고 oxalic acid dihydrate을 넣고 가열한다. 80°C가 되었을 때부터 35% formaldehyde를 1시간동안 균일하게 적하시킨다. 이후 110°C에서 6시간동안 반응을 진행한다. 반응물과 촉매의 양은 아래 Table 1에 나타난 것과 같이 노블락 합성 시 이성체 cresol 몰 비, oxalic 촉매 량,

formaldehyde 양, 2,5-dimethylphenol, bisphenol A 양을 변화시키면서 실험하였다. 반응 종결 후 생성된 노블락 레진을 실온에서 냉각하고, 미 반응물과 oxalic acid를 제거하기 위하여 헥산 50 mL와 증류수 50 mL로 각각 세척한다. 이후 레진을 ethyl acetate(EA) 150 mL로 추출하고, EA 층의 물을 제거하기 위하여 MgSO₄ 10 g을 넣고 5분간 교반한 후 MgSO₄ 수화물을 여과하여 걸러낸다. 물이 제거된 EA 층은 회전증발기를 이용하여 용매(EA)를 제거하였고 점도가 매우 높은 상태의 무색 투명한 노블락 레진을 얻었다. 실험에 사용한 노블락 수지의 합성 조성물은 3성분계에서 분자량특성을 조사하기 위하여 Table 1과 같은 실험변수를 조절하여 실험을 하였다.

2.3 분자량 및 분자량 분포도 분석

합성한 노블락의 분자량과 분자량 분포도 측정에는 GPC(Gel Permeation Chromatography, Waters 2690)를 사용하였으며, 용매로는 THF(tetrahydrofuran)을 이용하였다. 합성된 노블락 수지의 열적특성을 조사하기 위하여 TGA(TA Instruments, SDT 2960)를 사용하여 분석하였다.

Table 1. Synthetic Conditions of Novolac Resins

Novolac	<i>m</i> -Cresol	<i>p</i> -Cresol	2,5-Dimethyl-phenol Bisphenol A	35% Formaldehyde	Oxalic acid dihydrate
1a	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	0g	10.31g (120.21mmol)	0.70g (5.55mmol)
1b	8g (73.98mmol)	12g (110.97mmol)	0g	10.31g (120.21mmol)	0.70g (5.55mmol)
1c	12g (110.97mmol)	8g (73.98mmol)	0g	10.31g (120.21mmol)	0.70g (5.55mmol)
1d	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	0g	11.90g (138.71mmol)	0.70g (5.55mmol)
1e	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	0g	8.73g (101.72mmol)	0.70g (5.55mmol)
1f	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	2.26g ^a (18.49mmol)	11.35g (132.24mmol)	0.77g (6.10mmol)
1g	9.17g (84.77mmol)	9.17g (84.77mmol)	4.14g ^a (33.91mmol)	11.35g (132.24mmol)	0.77g (6.10mmol)
1h	8.46g (78.25mmol)	8.46g (78.25mmol)	5.74g ^a (46.95mmol)	11.35g (132.24mmol)	0.77g (6.10mmol)
1i	8g (73.98mmol)	12g (110.97mmol)	2.26g ^a (18.49mmol)	11.35g (132.24mmol)	0.77g (6.10mmol)
1j	12g (110.97mmol)	8g (73.98mmol)	2.26g ^a (18.49mmol)	11.35g (132.24mmol)	0.77g (6.10mmol)
1k	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	2.26g ^a (18.49mmol)	11.35g (132.24mmol)	1.54g (12.21mmol)
1l	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	2.26g ^a (18.49mmol)	11.35g (132.24mmol)	2.31g (18.31mmol)
1m	12g (110.97mmol)	18g (166.45mmol)	1.69g ^a (13.87mmol)	17.49g (203.90mmol)	5.51g (43.69mmol)
1n	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	4.22g ^b (18.49mmol)	11.35g (132.24mmol)	0.77g (6.10mmol)
1o	10g (92.47mmol)	10g (92.47mmol)	4.22g ^b (18.49mmol)	10.47g (122.06mmol)	0.77g (6.10mmol)

^a: 2,5-Dimethylphenol

^b: Bisphenol A

3. 결과 및 검토

3.1 노볼락 수지의 합성결과

페놀계 단량체로 *m*-/*p*-cresol과 formaldehyde와 촉매로서 oxalic acid을 사용하여 2성분 계 노볼락 수지를 합성하고 분자량 분포를 GPC로 측정하고 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

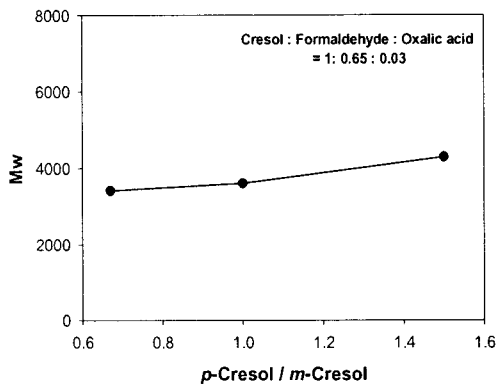


Fig. 1. The dependence of *p*-/*m*-cresol on the average molecular weight in two components system.

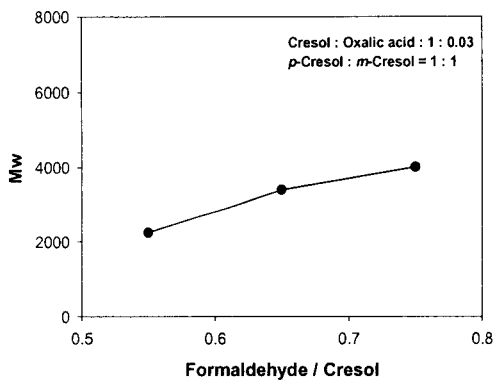


Fig. 2. The dependence of formaldehyde/cresol on the average molecular weight in two components system.

실험조건은 cresol (*p*-cresol + *m*-cresol) : formaldehyde : oxalic acid = 1:0.65: 0.03의 비율로 설정하고 *p*-/*m*-cresol 비를 1/1.5, 1/1, 1.5/1로 변화시켜 평균분자량분포를 조사하여 Fig.1에 나타내었다. 일반적으로 *m*-cresol이 *p*-cresol보다 반응성이 좋으므로 *p*-cresol이 많

으면 분자량이 감소할 것으로 예상하였으나 본 실험의 조건에서는 *p*-cresol이 과도하게 많아서 오히려 용매로 작용하여 분자량을 증가시킨 것으로 추측된다. Fig. 2에서는 cresol (*p*-cresol + *m*-cresol) : oxalic acid =1:0.03로 설정하고, *p*-cresol : *m*-cresol =1:1로 고정하고 formaldehyde 양에 따른 평균분자량 분포를 실험한 것이다. 일반적으로 formaldehyde의 양과 분자량과의 관계는 많은 문헌[13,14]에서 잘 알려진 바와 같이 formaldehyde의 양이 증가함에 따라 분자량도 증가하는데 Fig. 2는 이러한 비례관계를 잘 나타내 주고 있다.

m-/*p*-cresol에 2,5-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, bisphenol A를 첨가한 3성분계 노볼락 합성실험을 수행하여, 반응물과 촉매의 혼합비를 조절하여 평균분자량과의 관계를 조사하였다. Fig. 3~Fig. 5는 *m*-/*p*-cresol과 2,5-dimethylphenol로 구성된 3성분계에서 *p*-cresol, oxalic acid 촉매, 2,5-dimethylphenol의 조성변수에 따른 평균분자량 분포를 실험한 결과이다. Fig. 3은 페놀계 화합물, formaldehyde, oxalic acid 비를 1:0.65:0.03으로 고정시키고, 페놀계 화합물의 조성을 cresol과 2,5-dimethylphenol을 1:0.1로 하고 *p*-cresol의 차지하는 비가 증가 할수록 평균분자량에 미치는 영향을 조사하였다. Fig.에서 나타난 결과는 2성분계와 마찬가지로 *p*-cresol의 양이 증가할수록 평균분자량은 증가하는 경향은 보여주었다. 또한 Fig. 4에서는 페놀계 화합물과 formaldehyde 비를 1:0.65와 *m*-/*p*-cresol과 2,5-dimethylphenol 비를 1:0.1로 하고 oxalic acid 촉매 양 변화에 따른 평균분자량을 도시하고 있다. Fig.에서 나타난 바와 같이 oxalic acid양에 따라 평균분자량은 비례하여 다소 증가하지만, 큰 의존성은 없어 보인다. Fig. 5에서는 페놀계 화합물, formaldehyde, oxalic acid 비를 1:0.65:0.03으로 하고, *m*-/*p*-cresol을 같은 양을 가지고 실험한 결과 2,5-dimethylphenol 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 2,5-dimethylphenol은 cresol보다 반응성이 낮으므로 분자량을 작게 하는 경향이 있고, 이러한 이유로 반응성이 낮은 2,5-dimethylphenol이 분자의 말단에 오게 되면 고분자화 반응이 종결되기 때문으로 생각된다.

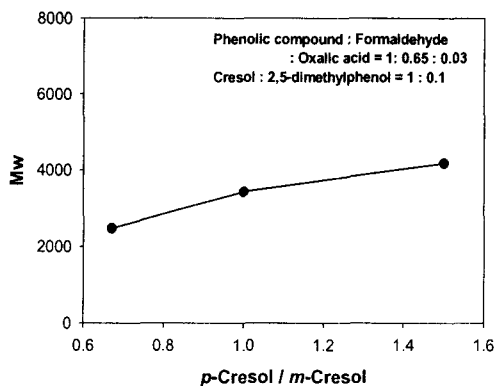


Fig. 3. The dependence of *p-/m*-cresol on the average molecular weight in three components system.

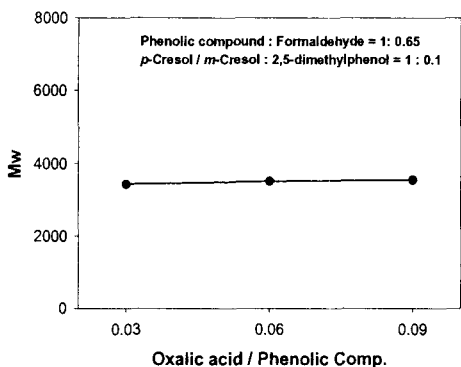


Fig. 4. The dependence of oxalic acid/phenolic compound on the average molecular weight in three components system.

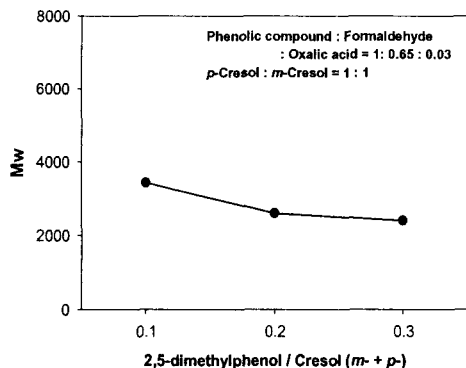


Fig. 5. The dependence of 2,5-dimethylphenol/cresol(*m+p*-) on the average molecular weight in three components system.

Fig. 6과 Fig. 7은 *m-/p*-cresol과 3,5-dimethylphenol로 구성된 3성분 계에서 3,5-dimethylphenol, formaldehyde, 조성변수에 따른 평균 분자량 분포를 실험한 결과이다. Fig. 6에서는 이전의 실험조건을 다소 변경하여 formaldehyde/페놀계 화합물 비율을 1/0.865로 높이고, oxalic acid 촉매를 0.1 wt%, *m-/p*-cresol 비율을 0.4/0.5로 하고, 3,5-dimethylphenol의 양을 변화시키면서 평균 분자량을 살펴보았다. 실험 결과로부터, 2,5-dimethylphenol의 경우와 다르게 평균분자량이 증가하는 경향을 보여 주고 있고, 분자량도 높은 결과를 얻었다. formaldehyde 양을 감안하면, 3,5-dimethylphenol 양과 평균분자량과의 관계는 비례하는 것으로 볼 수 있다.

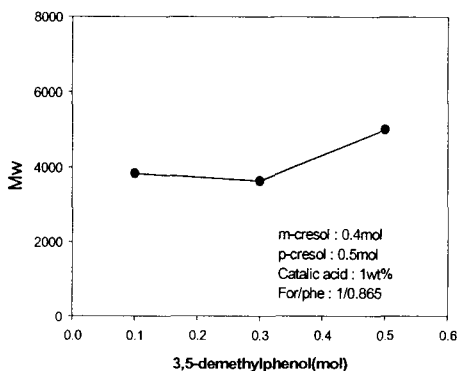


Fig. 6. The dependence of 3,5-dimethylphenol on the average molecular weight in three components system.

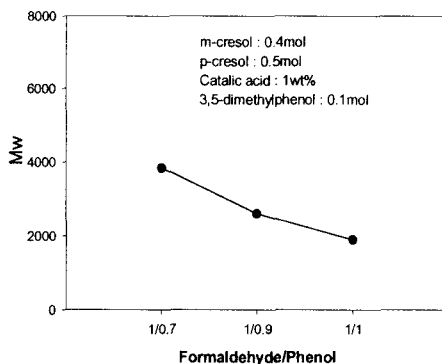


Fig. 7. The dependence of formaldehyde/3,5-dimethylphenol on the average molecular weight in three components system.

또한 3,5-dimethylphenol과 oxalic acid 양을 고정시키고 formaldehyde 양의 감소시켰을 때 이전의 경향과 유사하게 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이로부터 formaldehyde 양은 분자량 조절에 중요한 변수임을 알 수 있었다.

Fig. 8에서는 bisphenol A로 구성된 3성분 계에서 평균 분자량에 대한 영향을 살펴본 실험 결과이다. 실험조건은 oxalic acid를 3% 투입하고, 단량체 비를 *p*-cresol/*m*-cresol/bisphenolA를 1/1/0.2로 하였다. 예상한대로 formaldehyde 양이 0.6에서 0.65로 증가함에 따라 평균분자량은 800정도 증가함을 알 수 있었고, bisphenol A에 의해 가교결합이 생성되었을 것으로 생각된다.

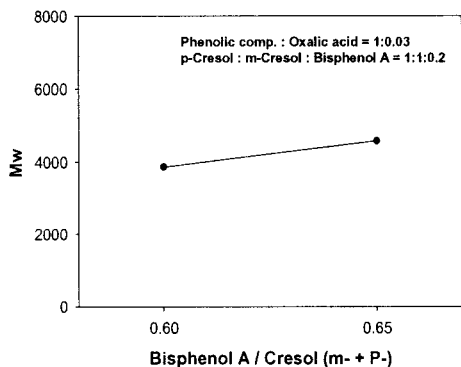


Fig. 8. The dependence of bisphenol A/cresol (*m*+*p*) on the average molecular weight in three components system.

m-/*p*-cresol에 2,5-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol 또는 bisphenol A를 첨가한 3성분 계 노볼락을 합성하여 1a-1o의 GPC로 측정된 평균분자량 및 분자량 분포는 2242 - 4580, 분자량 분포도는 1.92 - 2.20의 결과를 보이며, *p*-cresol, formaldehyde, oxalic acid 축매 등은 분자량을 증가시키고, *m*-cresol, 2,5-dimethylphenol 등은 분자량을 감소시키는 경향이 있었다. 특히 중합공정을 개선하여 최종 액상인 생산물을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 노볼락 수지를 제조 후에, 제조된 노볼락 수지의 fraction을 시도 하였으며, 이전 보다 분자량 분포가 미세 조절된 노볼락 수지를 얻을 수 있었다. 일반적인 노볼락 수지의 분급(fraction) 방법은 분자량에 따른 특정용매에 대한 용해도 차이를 이용해 특정 분자량

part를 cut off 하는 것으로 알려져 있다[15]. fraction 정제실험은 110°C, 6시간 반응시킨 것을 제외하고 앞선 실험방법과 동일하게 수행하였으며, 반응 종결 후 후속 반응을 실시하는데 후속반응에서는 50 torr의 감압 하에서 190°C로 온도를 승온하여 2시간 동안 미 반응 된 잔류 cresol류와 물 등을 제거하면서 고온 상태에서 중합반응을 유도하였다. 평균분자량에 있어서는 노볼락 수지에 따라 500~2000 정도의 분자량 상승효과를 가져왔는데 이는 분급 과정을 통하여 저 분자량 쪽 수지가 제거되는 이유 때문이며, 이는 Fig. 9의 GPC profile을 통해서도 확인할 수 있었다.

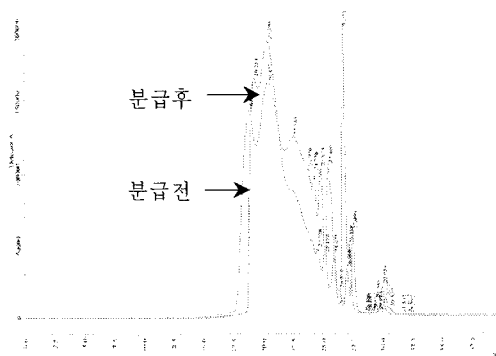


Fig 9. The GPC profile of synthesized novolac after fraction.

상기에서 제조 분급한 노볼락 수지(1a)를 photoresist에 적용하여 포토리소그래피를 행한 다음, 그 결과를 아래의 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에 나타난 포토리소그래피의 pattern을 분석하면 line width가 0.6um 까지도 명확한 pattern을 형성하고 있으며 0.47um 에서도 어느 정도의 pattern의 일그러짐 현상을 나타내고 있다. 이는 일반적으로 0.6um에서 pattern의 일그러짐 현상을 나타내는 노볼락수지의 감도보다 우수한 결과를 나타내는 것이다.

3.2 PR 주요 수지의 열적특성

합성된 노볼락의 열적특성을 확인하기 위하여 TGA를 사용하였다. 사용된 기기의 공정 조건은 가열 범위 25~700°C, 가열속도 10 °C/min 분위기는 질소분위기속에서 측정하였다. 사용된

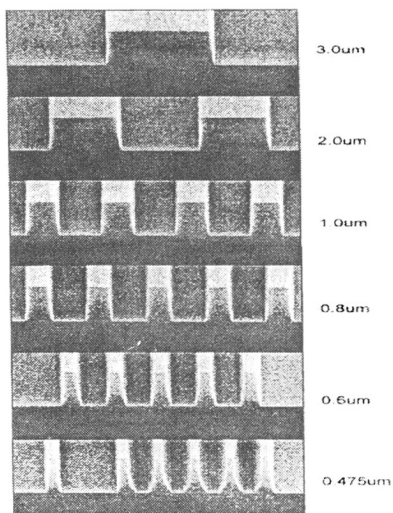


Fig. 10. Photolithography results of fractionated novolac.

노블락은 3성분계의 페놀계 화합물들 (*m*-cresol/*p*-cresol/2,5-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol 또는 bisphenol A)을 사용하여 단량체 조성물 농도, formaldehyde 등의 실험변수에 따라 열분해 특성과 열적 안정성 등을 살펴보았다. Fig. 11은 2,5-dimethylphenol의 양을 변화함에 따라 열적 특성을 살펴본 실험결과로서, 이 TGA 곡선들로부터 온도에 따른 열분해 거동을 알 수 있고, sample 1f와 1h를 비교함으로써, 내열성의 척도인 5% weight loss 지점을 TGA 곡선에서 sample 1f는 약 105°C 1h는 약 127°C로 나타났다. 그리고 300°C까지의 잔유물을 확인해보니 1f는 56% 1h는 59.9%로 나타났다. 따라서 이 두 가지 결과로부터, sample 1f 보다 1h가 열안정성이 다소 높다고 할 수 있다. 즉 첨가된 2,5-dimethylphenol이 많을수록 열적 안정성이 좋은 결과가 나타난다.

다음 Fig. 12은 sample 1n과 1o를 비교한 TGA 곡선이다. 이 그래프 또한 내열성의 척도인 5% weight loss를 비교했을 때, 그 결과로 1n은 약 110°C, 1o는 약 111°C로 온도가 거의 비슷하게 나왔다. 실험결과로부터 다시 10%의 weight loss 지점을 보았을 때, 여기서는 1n이 131°C, 1o가 118°C로 큰 차이가 나타남을 알 수 있었다. 그리고 300°C까지의 잔유물을 살펴보면 1n이 61%, 1o가 57%로 나타났고 이 두 가지

이유로 생각해 볼 때 1n이 1o보다 더 우수한 열 안정성을 보임을 알 수 있었다. bisphenol A가 첨가된 3성분계에서 열적안정성은 formaldehyde가 증가함에 따라 향상됨을 알 수 있었다.

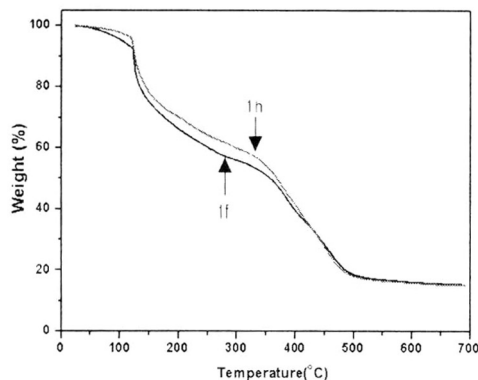


Fig. 11. TGA curves of phenolic resins(1f and 1h).

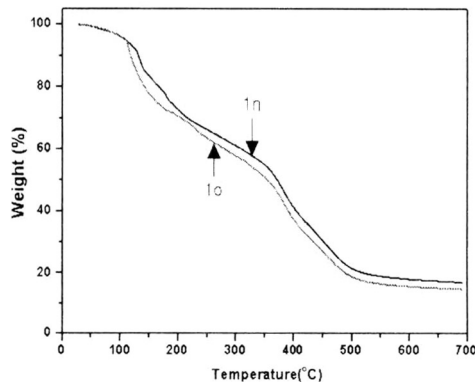


Fig. 12. TGA curves of phenolic resins(1n and 1o).

앞의 두 Fig.을 종합해보면 우선 5% weight loss를 비교했을 때 1f는 105°C, 1h는 127°C, 1n은 110°C, 1o는 111°C로 1h인 2,5-dimethylphenol로 합성된 노블락이 비교적 열 안정성이 높게 나타났지만, 10% weight loss 지점을 살펴보았을 때, 1f가 123°C, 1h가 125°C, 1n이 131°C, 1o가 118°C로 1n이 비교적 높은 열 안정성을 보였으며, 이를 확인하기 위해 300°C에서의 잔유물 함량을 보았다. 잔유물

합량은 1f가 56%, 1h가 59.9% 1n이 61%, 1o가 57%로 1n이 가장 열에 안정적임을 보였다.

4. 결론

Photoresist의 주요 수지인 노블락 수지를 oxalic acid 촉매 하에서 페놀계 화합물들 (*m*-cresol/*p*-cresol/2,5-dimethylphenol 또는 bisphenol A)을 formaldehyde와 부가축합 중합하여 합성하였으며, 촉매와 반응물들의 혼합비를 다양하게 하여 분자량과의 관계와 분포 등의 특성을 알아보았다. *p*-cresol, formaldehyde, oxalic acid 촉매 등은 분자량을 증가시키고, *m*-cresol, 2,5-dimethylphenol 등은 분자량을 감소시키는 경향이 있었다. 본 조건으로 합성한 노블락의 분자량은 1000 - 5000, 분자량 분포도는 1.92 - 2.20을 나타내었다. 특히 중합공정을 개선하여 최종 액상인 생산물을 제조하였다. 합성된 노블락 수지를 분급실험을 수행함으로써 노블락 수지의 평균 분자량의 증가와 함께 개선된 GPC profile을 확인 할 수 있었으며, 이러한 분급된 노블락 수지가 실제 포토리소그래피 공정에서 감도에 있어 개선된 물성을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 합성된 PR 주요수지에 대한 열적 특성을 분석기기를 사용하여 조사하였다. 사용된 노블락은 3성분계의 페놀계 화합물들(*m*-cresol/*p*-cresol/2,5-dimethylphenol, 또는 bisphenol A)이었으며 열분해특성과 열적 안정성 결과는 단량체의 농도, formaldehyde양등이 증가할수록 열적 안정성은 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임

참고문헌

1. A. Knop and L.A. Pilato, "Phenolic Resin", p. 1, Spinger-Verlag, Berlin

(1986).

2. A. Furuta, M. Hanabata and Y. Uemura, High Performance Positive Photoresists, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 430 (1986).
3. S. Miloshev, P. Novakov, V. Dimitrov and I. Gitsov, Synthesis of Novolac Resins: 2. Influence of The Reaction Medium on The Properties of the Novolac Oligomers, *Polymer*, **32**, 3067 (1991).
4. L. E. Bogan, Determination of Cresol Novolac Copolymer Composition and Branch Density Using Carbon-13 NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, **24**, 4807 (1991).
5. E. Bogan, The Novolac Synthesis Reaction: A Description Based on Reactivities, *Macromolecules*, **25**, 1966 (1992).
6. T. F. Yeh, H. Y. Shih and A. Reiser, Percolation View of Novolac Dissolution and Dissolution Inhibition, *Macromolecules*, **25**, 5345 (1992).
7. R. Yang, S. A. Soper and W. Wang, A New UV Lithography Photoresist Based on Composite of EPON Resins 165 and 154 for Fabrication of High-Aspect-Ratio Microstructures, *Sens. Actuators A: Phys.* **135**, 625 (2007).
8. C. M. Berger and C. L. Henderson, The Effect of Humidity on Water Sorption in Photoresist Polymer Thin Films, *Polymer*, **44**, 2101 (2003).
9. D. Roy, A. Gandhi, P. K. Basu, P. Raghunathan and S. V. Eswaran, Optimization of Monomer Content and Degree of Linearity in Lithographically Interesting Novolac Copolymers using NMR Spectroscopy, *Microelectronic Eng.*, **70**, 58 (2003).
10. P. J. de Bruyn, L. M. Foo, A. S. C. Lim, M. G. Looney and D. H. Solomon, The Chemistry of Novolac Resins. Part 4. The Strategic Synthesis of Model Compounds, *Tetrahedron*, **53**, 13915 (1997).
11. M. Kobayashi, F. Sanda and T. Endo, Application of Phosphonium Ylides to

- Latent Catalysts for Polyaddition of Bisphenol A Diglycidyl Ether with Bisphenol A: Model System of Epoxy-Novolac Resin, *Macromolecules*, **32**, 4751 (1999).
12. Z. Anthony, U. S. Patent 5,130,410 (1992).
13. S. K. Lee and H. Lee, Synthesis and Properties of Mixed meta- and para-Cresol/Formaldehyde Novolac Resins, *Polymer (Korea)*, **16**, 662 (1992).
14. U. Westerwelle, G. Bähr, G. Grützner and F. Reuther, Partially Carboxymethylated Novolaks for Photoresist Systems: New Photoresists for Development under Mildly Alkaline Conditions, *Microelectronic Eng.*, **41/42**, 343 (1998).
15. U. Yasunori, M. Hiroshi, and T. Yoshiyuki, U. S. Patent 6,815,140 (2004).