

Diazide계 고해상력 감광성 고분자 (제1보) Naphthoquinonediazide-Novolak Ester의 감광특성에 미치는 노볼락 수지와 감광기 농도의 영향

沈 貞 燮 · 金 東 裕 · 全 汶 錫 · 朴 惠 玲*

서울대학교 공업화학과 · *전남대학교 공업화학과

(1988년 2월 9일 접수)

Diazide Photosensitive Polymers with High Resolving Power(I). Effects of Novolak Resins and Concentration of Photosensitive groups on Photosensitive Characteristics of Naphthoquinonediazide-Novolak Esters

Jyong-Sup Shim, Dong-Yu Kim, Moon-Suk Chun, and Hye-Ryoung Park*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Dept. of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwang-Ju 500-757, Korea*

(Received February 9, 1988)

요 약 : 페놀, *m*-크레졸, 3,5-xyleneol과 포름알데히드로 부터 노볼락수지를 합성하고, 감광기를 갖는 naphthoquinone-(1,2)-diazide-(2)-5-sulfonyl chloride를 반응시켜 얻은 naphthoquinone diazide novolak esters들에 대하여 끌격수지로 사용한 노볼락의 구조와 감광기의 농도가 이들 노볼락 에스테르의 감광특성에 미치는 영향을 검토하였다. 합성한 에스테르들의 노광부 및 비노광부의 알칼리현상액에 대한 용해속도는 노볼락의 용해속도에 크게 영향을 받았는데 노볼락의 현상액에 대한 용해속도가 느린 에스테르에서 가장 좋은 해상력을 얻을 수 있었으며, 감도는 감광기농도에 반비례함을 알았다. 한편 naphthoquinone diazide *m*-cresol novolak ester 감광막을 노광 현상하여 얻은 화상의 해상력을 SEM으로 측정하여 감광기농도가 1.6 mmol/g 이하일 경우는 3 μ m 까지 그 이상일 경우는 2 μ m 까지 선명한 화상을 얻을 수 있음을 아울러 규명하였다.

Abstract : Novolak resins from phenol, *m*-cresol and 3,5-xyleneol were prepared and photosensitive polymers were also prepared by esterification of these novolaks with naphthoquinone-(1,2)-diazide-(2)-5-sulfonyl chloride as a photosensitive functional group. The effects of novolak structure as backbone resin and the concentration of quinonediazide groups on the photosensitive properties were studied. The dissolution rates of the exposed and unexposed region of the photopolymers in alkali developer were dependent on the dissolution rates of novolaks. The novolak sulfonates whose novolak dissolved more slowly in the developer showed the better resolution. Sensitivity was inversely proportional to the concentration of quinonediazide groups and when the concentration of the photosensitive groups in the photopolymers was lower and higher than 1.6 mmol/g, patterns with 3 μ m resolution and with 2 μ m resolution were obtained respectively.

서 론

화상(image) 형성재료로 인쇄, 사진공업에, 미세정밀가공을 위한 기계공업 그리고 전자공업의 발달에 따른 IC, LSI 등 고집적 회로 가공에 필수 불가결한 감광성 고분자는 negative 형으로 cinnamate계가 그리고 positive형으로는 quinone-diazide 계가 대표적이다. positive 형은 negative 형에 비해서 밀착성이 덜하고 피막이 취약하며, 현상액이 알칼리이므로 탄산가스를 흡수하여 열화 하며, 노출시간에 너무 민감하다는 단점이 있으나, 도포막의 안정성이 우수하고 노광시에 산소의 영향을 받지 않으며 고해상력을 가진다는 장점이 있어, 정밀한 화상이 요구되는 경우에는 대부분 positive형이 주류를 이루고 있다.

Positive 형으로 금일 널리 활용되고 있는 *o*-quinonediazide계 감광성 고분자^{1,2}는 감광기능을 갖는 *o*-quinonediazide 화합물을 backbone수지에 도입하여 얻는 것으로 이 제조에 관하여는 여러 연구^{3~7}들이 진행되어 오고 있으나 naphthoquinonediazide novolak ester의 감광특성에 미치는 backbone 수지와 감광기 농도의 영향에 관하여는 아직 구체적인 보고가 없다.

따라서 본 연구에서는 backbone수지로서 phenol-formaldehyde(PF), *m*-cresol-formaldehyde (CF), 3,5-xyleneol-formaldehyde(XF) novolak 등을, 그리고 감광제로는 naphthoquinone-(1,2)-diazide-(2)-5-sulfonyl chloride (NQDC)를 택하여 naphthoquinonediazide-novolak ester들을 합성하고 이들의 감광특성에 미치는 감광기의 농도와 노불락수지의 영향에 관하여 연구 검토하였다.

실 험

시 약

Naphthoquinone-(1,2)-diazide-(2)-5-sulfonyl chloride (NQDC), mp 147~148°C, (Lit.,⁸ 148°C)는 아세톤에 녹여서 냉증류수에서 재결정 하여

3°C 이하의 냉암소에 보관하고 사용하였으며 페놀, *m*-cresol, ethyl cellosolve 등은 일급 시약을 일반법으로 증류하여 사용하였다. 또한 3,5-xyleneol, 포르말린(35%) 그리고 현상에 사용한 sodium metasilicate 등은 일급 시약을 그대로 사용하였다.

기기분석

원소 분석은 Yanaco MT-2 CHN coder를 사용하여 분석하였으며 IR분석은 Jasco DS-701 G IR 분광분석기를 사용하여 KBr정으로 만들어 분석하였다. UV 스펙트럼은 시료 용액들을 1 cm × 4.5 cm 석영 박판위에 400~450 rpm으로 스핀 코팅하고 90±2°C로 3분간 건조한 막을 Shimadzu MPS-5000 UV-Visible 분광분석기를 사용하여 측정하였다. Scanning electron microscopy는 Jeol JSM-35를 사용하여 감광막이 도포된 실리콘판을 금으로 진공 증착시킨 다음 평면과 단면을 촬영하였다. NMR분석은 Jeol JMM-MH 100을 사용하여, XF수지는 중수소로 치환된 DMSO에 녹여 분석하였고 그외의 시료는 모두 중수소 치환된 아세톤에 녹여 분석하였다. 내부표준 물질로는 TMS를 사용하였다. 분자량 측정은 Takara L-4 Ebulliometer를 사용하여 용매의 비점상승에 의한 수평균 분자량을 구하였다. 용매로는 아세톤을 사용하였고 용액조와 용매조의 가열전압은 17V, 증기조 전압은 40V로 하였고 용액조와 용매조의 액량은 20 ml, 증기조 액량은 50 ml로 하여 측정하였다.

노불락 수지의 제조

Phenol-Formaldehyde 수지(PF)의 제조 : Conley⁹ 등의 방법을 참조하여 다음과 같이 합성하였다. 교반기, 환류냉각기, 온도계를 부착한 500 ml 3구 둥근 플라스크를 가열맨틀에 장치하고 페놀과 포르말데히드의 물비를 1 : 0.8로 반응시켰다. 즉 페놀 94 g (1 mol), 35% 포르말린 17 g, 촉매로서 oxalic acid 1.44 g을 10 ml의 물에 녹인 수용액을 플라스크에 취하고 교반하면서 천천히 가열하였다. 내부 온도가 98°C로 되었을 때 추가로 51g

의 포르말린을 2시간에 걸쳐 조금씩 적가하고 반응 온도를 $98 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 6시간, 7.5시간, 9시간 반응시켜 분자량이 다른 3가지의 중합물을 얻었다. 반응이 끝난후 상층액을 버리고 더운 물로 세척한 다음 20 mmHg 이하에서 가열하여 물과 미반응 폐놀을 제거하고, 온도를 180°C 까지 올려 중합물을 용융된 상태로 깨끗한 유리판에 부어 상온으로 냉각하고 각각 반투명 미황색 수지를 얻었다.

***m*-Cresol -Formaldehyde 수지(CF)의 제조 :** Turkington 등¹⁰의 방법을 참조하여 합성하였다. PF수지 합성 때와 같은 장치에 *m*-cresol 108 g(1mol), 35% 포르말린 34 g, oxalic acid 1.44 g을 40 ml의 물에 용해한 수용액을 취하고, 교반하면서 천천히 가열하여 약 98°C 가 되었을 때 추가로 포르말린 34 g을 60분간에 걸쳐 조금씩 적가하고 반응 온도를 $98 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 2시간, 4시간, 10시간 반응시켜 분자량이 다른 3가지 중합물을 얻었다. 세척, 탈수 및 미반응 *m*-cresol의 제거는 PF수지 합성 때와 같은 방법으로 진행하여 각각 반투명 미황색 수지를 얻었다.

3,5-Xylenol-Formaldehyde 수지(XF)의 제조 : Malhotra 등¹¹의 방법을 참조하여 합성하였다. PF수지 합성 때와 같은 장치에 3,5-xylenol 122g(1mol)과 35% 포르말린 17g, oxalic acid 1.44g을 80ml의 물에 녹인 수용액을 넣고 PF수지의 합성에서와 같은 반응과 후처리 방법으로 4시간 및 5시간 반응시켜 분자량이 다른 2가지 XF수지를 얻었다. NQDC에 의한 노불락들의 에스테르화반응

NQDC Phenol Novolak Ester(PFN)의 합성 : Süs¹²의 방법을 참조하여 합성하였다. 교반기, 환류 냉각기 및 적가 깔때기를 부착한 250 ml 3구 둥근 플라스크에 $\bar{M}_n$ 860의 PF수지 5.17 g과 NQDC 6.30g을 15 ml의 아세톤에 녹인 액을 취하고 가열 환류하였다. $60 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 유지한 다음 NaHCO_3 2.1g을 21 ml의 물에 용해한 수용액을 적가 깔때기를 통해 4시간에 걸쳐서 천천히 적가하였다. 적가가 끝난 후 1시간 더 반응시킨 다음 냉각하

고 36% 염산 1 ml를 50 ml의 물에 희석한 수용액을 첨가하고 교반하여 미황색의 침전을 얻었다. 이 침전을 20 ml의 ethyl cellosolve에 녹인 다음 500 ml의 물에 재침전시키고 상온에서 감압 건조하여 미황색의 PFN분말 약 9 g을 얻었다.

NQDC *m*-Cresol Novolak Esters (CFN)의 합성 : Süs의 방법을 참조하여 합성하였다. PFN의 합성 때와 같은 장치에 $\bar{M}_n$ 750의 CF 수지 5.86 g과 NQDC 6.30 g을 15 ml의 아세톤에 녹인 액을 취하고, 여타는 PFN의 합성에서와 동일한 방법으로 하여 미황색의 CFN분말 약 9.2 g을 얻었다.

한편 감광기 농도에 따른 감광 특성을 고찰하기 위하여, 합성한 CF수지 ($\bar{M}_n$ 660)와 NQDC의 반응 비율만을 달리하고 동일한 방법으로 수종의 CFN 1~5를 합성하였다.

NQDC 3,5-Xylenol Novolak Ester (XFN)의 합성

Süs의 방법을 참조하여 합성하였다. PFN의 합성 때와 같은 장치에 $\bar{M}_n$ 560의 XF 수지 6.52 g과 NQDC 6.30 g을 15 ml의 아세톤에 녹인 액을 취하고 여타는 PFN에서와 같은 방법으로 하여 적색의 XFN분말 약 9.5 g을 얻었다.

알칼리 현상액에서의 노불락 수지의 용해 속도 측정

Shim¹³의 방법을 참조하여 잔막수율법으로 측정하였다. PF 노불락은 합성한 PF수지와 ethyl cellosolve의 무게 비율이 1 : 5가 되도록 녹인 다음 glass filter로 여과하고 미리 알칼리 수용액으로 세척하고 건조시킨 알루미늄 판(3cm×3cm)을 수평하게 놓고 회전 속도 400~450 rpm으로 회전시키면서 수지 용액 10 ml를 취하여 판 위에 떨어뜨려 스핀코팅 하고 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 조절된 건조 오븐에서 3분간 건조하였다. (도막두께 약 1 μm) 이렇게 만든 코팅판을 미리 증류수에 녹여 25°C 에 보관된 sodium metasilicate 5% 및 0.5% 알칼리 현상액에 넣었다가 일정 시간마다 끄집어 내어 물로 씻고 건조하여 무게의 감량을 측정하였다.

CF 노불락은 PF수지의 용해속도 측정과 동일

한 방법으로 5% 알칼리 현상액에서만 용해속도를 측정하였고, XF 노블락은 합성한 XF와 DMF 용매의 무게 비율이 1:5가 되도록 녹인 것을 PF 수지의 용해 속도 측정과 같은 방법으로 5% 알칼리 현상액에서만 용해 속도를 측정하였다.

알칼리 현상액에서의 NQDC Novolak Ester의 비노광부 용해 속도 측정

암실에서 PFN, CFN은 ethyl cellosolve에, 그리고 XFN은 DMF에 각각 1:5의 무게 비율로 용해시킨 다음 PF수지의 용해속도 측정때와 같은 방법으로 만든 도포판을 PFN은 앞질의 실험에서와 동일한 현상액인 0.5%와 5% 알칼리 현상액에, CFN과 XFN은 5% 알칼리 현상액에 넣었다가 일정 시간마다 꺼집어내어 물로 씻고 건조하여 시간에 따른 무게의 감량을 측정하였다. 알칼리 현상액에서의 NQDC Novolak Ester의 노광부 용해속도 측정

앞질의 실험에서와 같은 방법으로 도포한 판을, 500W Ushio UXL-500-D-O형 Xenon lamp (휘도 $42,000 \text{ cd/cm}^2$)를 UI-501 C형 lamp house에 부착하여 평행 광선이 나오도록 하고 광원으로 부터 30cm의 거리에 고정시켰다. 노광 시간은 300초로 하고 이 노광판을 앞에서와 같은 방법으로 현상하여 시간에 따른 무게 감량을 측정하였다.

감광막의 해상력 측정

감광액의 조제: 합성한 PFN, CFN을 ethyl cellosolve에 XFN은 DMF에 각각 1:5의 무게 비율로 녹여서 glass filter로 여과하여 감광액을 만들었다.

감광막의 제작: 산화막이 입혀진 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 실리콘 웨이퍼위에 감광액을 떨어뜨리고 400~450 rpm으로 3분간 회전시켜 평균 막두께 약 $1 \mu\text{m}$ 가 되게 도포하고 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 3분간 prebaking하여 용매를 증발시켰다. 두께의 측정은 SEM을 이용하였다.

노광: 앞질의 실험에서와 같은 노광 장치를 사용하여, 도포판 위에 $2 \mu\text{m}$ 까지 미세 형상이 새겨진 고밀도 집적 회로의 마스크를 밀착하고 이 마

스크를 통하여 노광하였다. 노광시간은 각 시료의 감도에 따라 가장 좋은 해상력을 주는 시간을 택하였다.

현상: 노광이 끝난 감광막 판을 용해속도 측정 실험에서 사용한 현상액과 동일한 알칼리 현상액에 집어 넣고 노광부를 용출시켜 화상을 얻었다. PFN은 비노광부가 현상액에 불안정하므로 현상 시간을 200초로 제한하였고 CFN과 XFN의 현상 시간은 앞질의 용해속도측정 실험에서 구한, 노광부가 모두 용출해 나가는 시간에 맞추었다. 현상이 끝난 즉시 증류수로 막을 세척하고 건조하여 화상이 새겨진 감광막을 얻었다.

해상력의 측정: 얻어진 감광막의 형상을 관찰하기 위해 실리콘 웨이퍼의 뒷면을 다이아몬드 칼로 긁은 다음 액체질소로 급냉시켜 절단하였다. 얻은 감광막의 평면과 단면을 SEM 사진을 통해 관찰하였다.

광분해성의 측정

CFN-1~5 각각 1g을 ethyl cellosolve 5ml에 용해시켜 만든 감광액을 $1.0 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ 석영판에 앞질의 감광막의 제작실험과 같이 스핀 코팅 및 건조한 다음 이들의 UV 스펙트라를 측정하였다. 특히 CFN-5에 대해서는 UV조사 시간에 따른 광분해성도 아울러 측정하였다.

잔막수율의 측정

CFN-1~5에 대해 노광 시간에 따른 잔막수율을 측정하였다. 알루미늄 판 위에 앞질의 실험과 같이 도포 건조한 감광막을 시간을 달리하여 노광시키고 현상 건조후 무게를 정확히 측정하여 단위 면적당의 잔막 중량(W)을 측정하여 잔막수율($W/W_0 \times 100$)을 구하였다. W_0 는 단위 면적당의 도포막 중량이다.

결과 및 고찰

노블락수지와 NQDC *m*-Cresol Novolak Esters의 제조

노블락 수지들의 제조에서 반응조건과 생성 수

지의 분자량을 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다.

이 표에서 페놀, *m*-cresol, 3,5-xylenol 등과 포름알데히드의 반응 몰비를 각각 1:0.8로 한 것과 oxalic acid를 촉매로 택한 것은 이것이 고온(180℃)에서 CO, CO₂ 및 H₂O로 분해해 버림으로서 생성물에서 촉매의 제거가 불필요하다는 일반문헌¹⁴에 따른 것이다.

한편 반응계에 물을 첨가한 것은 격렬한 반응을 조절하기 위한 통상 방법에 따른 것으로 반응성이 큰 것일수록 다시 말해서 XF>CF>PF 계의 순으로 물의 양을 증가하였다. 특히 XF수지의 경우는 반응이 격렬하여 이 표에 나타낸 조건으로는 그 조절이 곤란하였으며 반응 시간 5시간이

지나면 반응조 내에서 경화가 일어나 더 이상의 진행이 불가능하였다.

한편 감광기의 반응비를 달리한 CFN-1~5 제조에 있어서 반응 조건과 에스테르들의 원소 분석에 의한 질소 함량 실측치를 Table 2에 나타내었다. CF수지에 대한 NQDC의 반응 비율을 크게 한 순서로 각각 CFN-1, 2, 3, 4, 5로 표시하였으며, 각 시료 1g당의 감광기 농도는 원소분석 결과의 질소함량으로 부터 구하였다.

노볼락 수지와 NQDC Novolak Esters의 확인

합성한 노볼락수지 (PF, CF 및 XF)의 IR 스펙트라는 3,300 cm⁻¹에서 ν_{O-H} , 3,050 cm⁻¹에서 $\nu_{aromatic}C-H$, 2,900 cm⁻¹에서 $\nu_{aliphatic}C-H$, 그리고 1,600 cm⁻¹, 1,500 cm⁻¹ 및 1,430 cm⁻¹에서 벤젠 고리의 $\nu_{C=C}$ 의 흡수대를 확인할 수 있었고 2,900 cm⁻¹의 $\nu_{aliphatic}C-H$ 의 흡수 강도의 차이로서 PF, CF, XF의 순으로 CH₃기의 양이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 또한 700 cm⁻¹~900 cm⁻¹ 영역에서 각각 다르게 나타나는 흡수대는 벤젠고리에 치환된 치환기의 수¹⁵를 말해 주는 것으로서 750 cm⁻¹와 817 cm⁻¹에서 PF의 3치환 특성 흡수대가, 820 cm⁻¹와 860 cm⁻¹에서 CF의 4치환 특성 흡수대가, 그리고 850 cm⁻¹에서 XF의 5치환 특성 흡수대가 나타나고 있음을 확인하였다. PFN, CFN, XFN에서는 PF, CF, XF에서 없었던 새로운 $\nu_{C=N=N}$ 에 기인하는 강한 특성 흡수대¹⁶가 2,130 cm⁻¹와 2,170 cm⁻¹에서 나타나고 있음을 확인하였다. PF, CF, XF에 대한 H¹-NMR 스펙트라중 CF

Table 1. Preparation of Various Novolak Resins.

Resins	Reaction Materials			Reaction number average		
	Phenol (g)	<i>m</i> -cresol (g)	3,5-xylenol (g)	Formalin* (g)	Water (hr)	Mol. Wt.** (Mn)
PF	94			68	10	660
	94			68	10	7.5 860
	94			68	10	9 920
CF		108		68	40	2 650
		108		68	40	4 750
		108		68	40	10 880
XF			122	68	80	4 480
			122	68	80	5 560

* 35% aqueous solution

** Measured by boiling point elevation method in acetone solution.

Table 2. Esterification of CF Novolak with NQDC and Concentration of Quinonediazide Groups in the CF Novolak Ester.

Samples	Reaction materials			Reaction conditions		Nitrogen contents (found, %)	Concentration of quinonediazide group (mmole / g)
	CF (g)	NQDC (g)	NaHCO ₃ (g)	Time (hr)	Temp. (°C)		
CFN-1	10.0	3.0	0.9	5	56-60	1.55	0.55
CFN-2	5.8	3.4	1.0	5	56-60	3.77	1.35
CFN-3	5.9	4.7	1.6	5	56-60	4.55	1.63
CFN-4	5.8	6.3	2.1	5	56-60	4.91	1.75
CFN-5	5.0	9.0	2.8	5	56-60	5.17	1.85

에 대한 것을 Fig. 1에 나타내었다.

이들 노볼락 수지들의 스펙트럼은 모두 비슷한 위치에서 peak가 나타나고 있었는데 δ 2.1 ppm ($-\text{CH}_3$), δ 3.9 ppm ($-\text{CH}_2-$), δ 6.5~7 ppm (aromatic C-H), 그리고 δ 8~9 ppm (phenol O-H) 에서 그 peak 를 확인할 수 있었다. δ 2.1 ppm 의 peak의 크기는 XF>CF>PF의 순서로 나타남을 알 수 있었다.

이상과 같이 원소분석, IR 및 NMR 분석 등으로 저자들이 행한 노볼락 및 NQDC novolak ester들의 합성 조건은 적절한 것으로 생각되며 아울러 이들을 확인할 수 있었다.

노볼락 수지와 NQDC Novolak Ester의 UV Spectrum

PF, CF, XF수지와 NQDC에 대한 UV스펙트럼을 도시하면 다음 Fig. 2와 같다.

여기서 노볼락수지 자체는 300nm 이하의 파장영역은 크게 흡수하나 실제로 NQDC의 광분해에 기여하는 360nm와 400nm 각각의 파장영역은 50%이상 투과시키므로 NQDC에 대한 backbone 수지로 이용이 가능함을 알 수 있다. NQDC에서는 360 nm 와 400 nm에서 극대가 있었던 것이 PFN, CFN, XFN에서는 각각 340 nm 와 400~410 nm로 약간씩 이동한 것을 볼 수 있었는데, 이들 각각을 일정시간 노광한 후의 UV흡수 스펙트럼에서는 이 영역에서 흡수가 줄어들고 있었으므로 340 nm 와 400~410 nm 의 광이 NQDC novolak ester에 흡수되어 광분해에 기여하고 있다고 생각

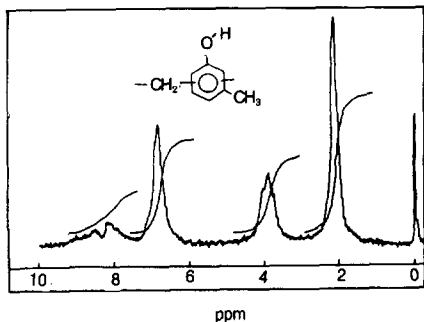


Fig. 1. A NMR spectrum of CF novolak.

된다.

분자량에 따른 노볼락 수지의 용해속도

합성한 노볼락 수지들의 알칼리 현상액 속에서의 용해속도는 분자량이 같은 경우 PF>CF>XF의 순으로 용해하였다. 수지의 용해속도는 그것의 분자량에 의해서도 영향을 받으나 그 영향은 큰 차이가 없었으며 PF, CF, XF의 분자량을 각각 860, 750, 560으로 선택했을 때에도 용해 속도는 PF>CF>XF의 순서를 그대로 보여 주었다.

노볼락 수지의 용해 속도와 NQDC Novolak Ester의 노광부 및 비노광부의 용해 속도

o-quinonediazide 계 감광성 고분자는 노광부와 비노광부의 용해 속도 차이를 이용한 화상 형성 재료이므로 노광부와 비노광부의 용해 속도 차이가 현저하지 못할 경우 남아있어야 할 비노광부가 용출하게 되어 해상력이 떨어지게 된다.^{18~20} 따라서 본 실험에서는 노광부와 비노광부의 용해 속도 차이를 크게 하기 위해 backbone 수지에 쏠점을 둔 것이다. 노볼락의 경우 backbone 수지로서는 PF보다 CF수지가 내투습성이 좋다는 보고²¹가 있어 $-\text{CH}_3$ 기의 양을 달리하는 페놀, cresol, xlenol을 기본으로 하는 노볼락 수지를 합성하고 이들의 backbone 수지로서의 적성을 고찰하였다.

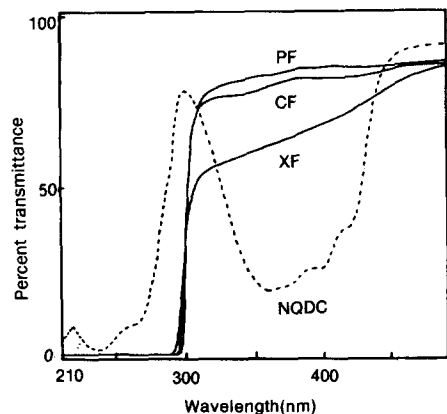


Fig. 2. UV absorption spectra of novolak resins in thin film and NQDC in acetone solution.

합성한 노볼락 수지 중에서 PF($\overline{M}_n$, 860), CF($\overline{M}_n$, 750), XF($\overline{M}_n$, 560)을 택하여 NQDC와 축합한 다음 감광막의 해상력 측정 때와 같이 감광액을 조제하고 이것을 알루미늄판에 도포하여 알칼리 현상액에서의 용해 특성을 조사하였다. 이것을 PF, CF, XF의 용해속도, 그리고 UV에 노광시킨 노광부의 용해속도와도 비교하였다.

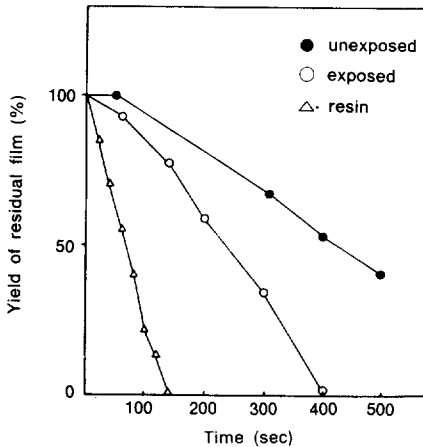


Fig. 3. Solubility characteristics of exposed PFN (○), unexposed PFN (●) and PF (△) in 0.5% sodium metasilicate developer.

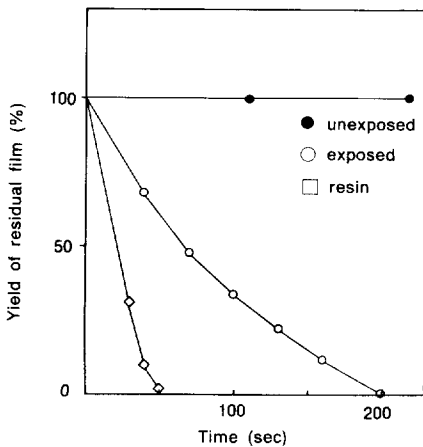


Fig. 4. Solubility characteristics of exposed CFN (○), unexposed CFN (●) and CF (□) in 5% sodium metasilicate developer.

PF와 PFN, CF와 CFN 그리고 XF와 XFN의 노광부 및 비노광부 용해 특성 곡선을 각각 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 5% 알칼리 현상액에서는 PF와 PFN의 노광부 및 비노광부가 거의 비슷한 속도로 용출되어 속도의 상호 비교가 불가능하였으므로 현상액을 0.5%로 희석하여 실험하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 이들 용해 속도는 PF > 노광부 PFN > 비노광부 PFN의 순이었다.

Fig. 4의 CF와 CFN의 노광부 및 비노광부 용해 특성 곡선에서 이들의 용해속도는 역시 CF > 노광부, CFN > 비노광부 CFN의 순이었지만 PFN에서와는 달리 비노광부가 용출하지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5의 XF와 XFN의 노광부 및 비노광부의 용해 특성 곡선에서는 CFN에서와 마찬가지로 비노광부의 용출은 없으나 노광부가 모두 용출해 나가는 시간이 16분으로 미루어 감광물질로 이용할 경우 현상에 장시간이 소요될 것으로 생각된다. 노볼락 수지의 종류에 따른 감광막의 해상력

감광액의 조제, 도포, 노광 및 현상하여 얻은 감광막들의 SEM사진을 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다. Fig. 6은 PFN으로 도포한 감광막으로

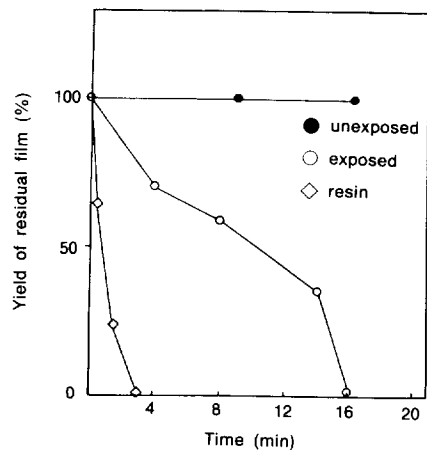


Fig. 5. Solubility characteristics of exposed XFN (○), unexposed XFN (●) and XF (◇) in 5% sodium metasilicate developer.

서 0.5% 현상액에서 현상시간을 200초로 제한한 것이다. 다시 말해서 200초 동안만 현상하여 노광부가 덜 용출된 상태에서 비노광부에 의한 잔상을 얻었다. Fig. 6에서 현상된 수직면(vertical wall)이 아주 완만함을 볼 수 있는데, 이것은 비노광부가 현상액에 침해됨으로 인하여 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 CFN이 도포된 감광막의 SEM 사진으로서 PFN보다 월등히 선명한 상을 볼 수 있으며 최소 선폭 $2\mu\text{m}$ 까지 상을 얻을 수가 있었다. 수직면의 기울기가 약간 완만하지만 상당히 안정된 상을 얻었다.

Fig. 8은 XFN이 도포된 감광막으로서 가장 선

명한 상을 얻을 수 있었으며 수직면에서도 가장 좋은 기울기를 얻었다.

결과적으로 XFN에서 가장 좋은 해상력을 볼 수 있었고 CFN이 그 다음이며 PFN이 가장 낮은 해상력을 나타내었는데 이 결과는 Fig. 6 PFN의 경우 비노광부와 노광부의 용해속도 차이가 그다지 크지 않았음을 아울러 고려할 때 수긍이 가는 일이라 하겠다. 그러나 CFN과 XFN을 비교할 때 Fig. 7, Fig. 8에서 보는 바와 같이 비노광부가 용출되지 않았음에도 불구하고 양자의 해상력에 차이가 나는 것은 용해 속도의 차이로서는 설명이 미흡하고 감광물질의 광분해 속도의 contrast가 다르기 때문에 나타날 것으로 추측된다.

광분해성

CFN-1~5들의 UV스펙트럼을 고찰한 결과 합성한 CFN들은 모두 344 nm 와 405 nm 부근에서 강한 흡수를 보이고 있는데 이들은 또한 감광기 농도가 클 수록 더 강한 흡수를 보이고 있었다.

CFN-5의 UV 조사시간에 따른 흡수 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 UV 투과가 증가함을 보이고 있는데 이것은 자외선 조사에 의하여 시료 내의 감광기가 점차 분해됨을 나타낸 것으로 생각되며, 모든 시료들은 1분 이하의 조사 시간내에 모두 분해하였다.

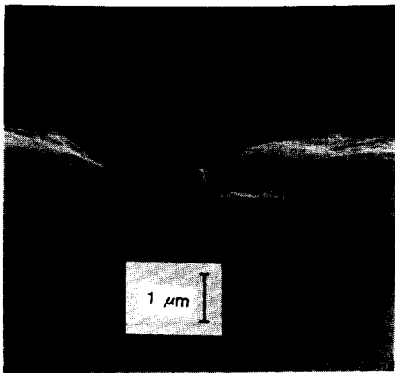


Fig. 6. SEM photograph for PFN image profile.

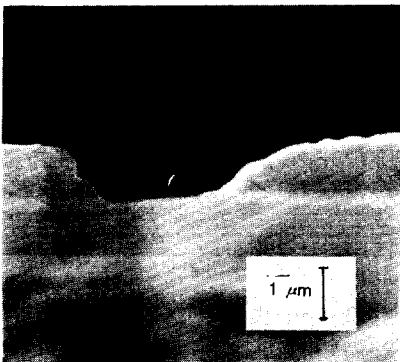


Fig. 7. SEM photograph for CFN image profile.

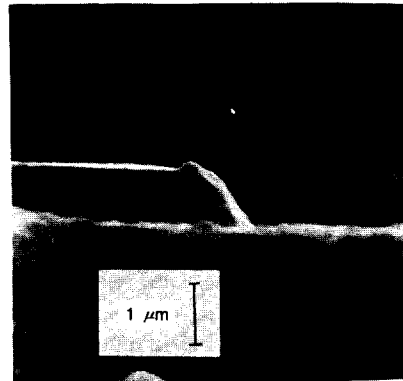


Fig. 8. SEM photograph for XFN image profile.

감광기농도에 따른 감도 측정

감도는 어떤 기준으로 하는 양의 변화를 일으키기에 필요한 노광량으로 정해지는데 감광성 고분자의 경우 원하는 패턴을 얻을 수 있는 최소 노광량으로 감도를 정할 수 있다. 즉 positive 계 감광성 고분자에서의 감도는 비노광부분에는 영향을 주지 않으면서 노광 부분을 완전히 용해시킬 수 있는 최소광량이 될 것이다.

CFN-1~5 들의 노광시간에 따른 잔막수율을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 여기서 모든 시료는 노광시간이 길어짐에 따라 막의 두께가 감소하여 어느 광량에 이르면 용출하게 되는데 노광시간 1분 이하에서 전 시료는 모두 용출하였다.

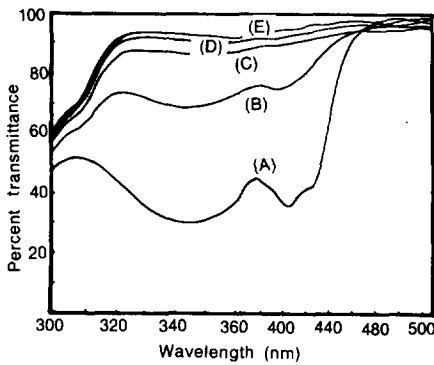


Fig. 9. UV spectral change of CFN-5 after exposure with various time in thin film (A) unexposed, (B) 15 sec, (C) 30 sec, (D) 45 sec, (E) 60 sec.

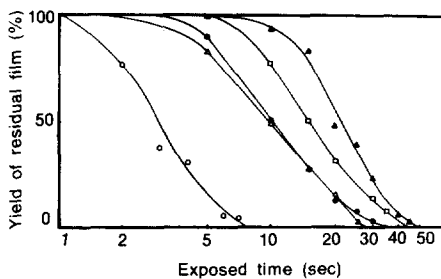


Fig. 10. Yield of residual film of CFN resins on exposed time after alkali development. (○) CFN-1, (△) CFN-2, (●) CFN-3, (□) CFN-4, (▲) CFN-5.

Fig. 11 은 감광기 농도에 따른 최소 노광 시간과의 관계를 나타낸 것으로 감광기 농도가 증가함에 따라 최소 노광 시간도 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 이들이 알칼리 수용액에 녹기 위한 광반응이 감광기 농도가 커질수록 많이 일어나야 하기 때문이라고 생각된다.

감광기 농도에 따른 해상력의 측정

감광기 농도가 다른 CFN-1~5 시료들의 해상력의 차이를 규명하기 위해 각 시료 감광막을 노광, 현상하여 해상력을 관찰하였다. 이때 각 시료의 노광시간은 앞절에서 구해진 최소 노광 시간을 각각 그대로 적용하였으며 CFN-2와 CFN-4가 도포된 감광막의 SEM 사진을 각각 Fig. 12와 Fig. 13에, 그리고 CFN-3의 단면의 SEM 사진을 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 12의 (a)에 나타난 여러 개의 선들은 마스크 패턴의 각 2, 3, 4, 5, 6, 7 μm 선폭의 선들이며, (b)는 그들 중에서 2 μm 선을 확대한 것이다. CFN-1의 경우 3 μm 선폭 이상의 선들은 선명하게 나타나 있었으나 2 μm 선폭이 완전히는 나타나지 않고 그 선들 가운데에 잔상이 남

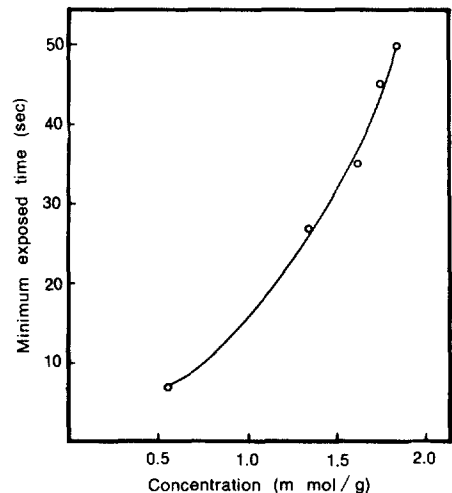
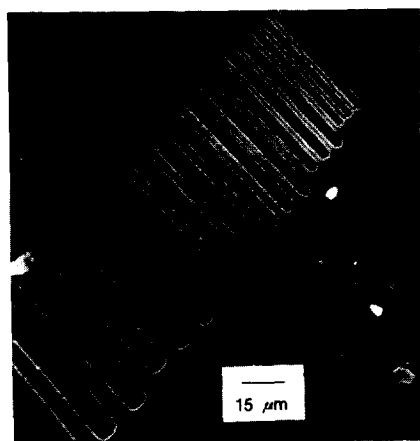


Fig. 11. Relation between minimum exposed time and concentration of photosensitive groups in CFN resins.

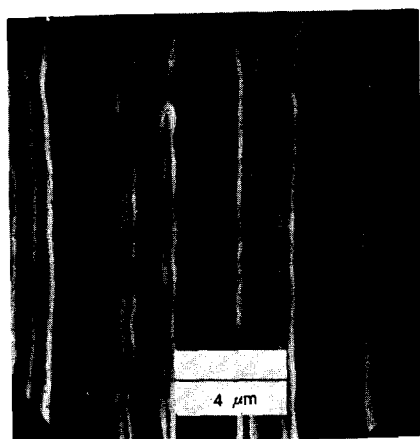
아 있었다.

CFN-2의 경우 Fig. 12의 (a)에 나타난 바와 같이 $2\mu\text{m}$ 선폭까지 나타나 있으나 (b)에 나타난 바와 같이 비노광부인 선들 사이가 많이 용출한 흔적을 볼 수 있다. 이것은 노광이 과다하였기 때문인 것으로 생각된다.

CFN-3, 4, 5는 모두 $2\mu\text{m}$ 선폭까지 잘 나타나 있었으나, 이들도 $2\mu\text{m}$ 선폭 사이와 $3\mu\text{m}$ 선폭 사이가 가늘게 용출되어 있는 것을 볼 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 12. SEM photograph for the resolution pattern of CFN-2. (a) 600 x, (b) 6000 x.

이것은 양쪽 slit 에서 회절된 광이 중앙에서 보강간섭이 되어 그 부분의 광의 강도가 다른 부분에 비해 강해졌기 때문이라고 생각한다.

단면의 각도를 비교해 본 결과 Fig. 14에서 보는 바와 같이 CFN-3의 단면 각도가 47° 로 가장 좋았으나, CFN-2는 41° , CFN-4는 43° , CFN-5는 42° 로 모두 비슷한 각도를 이루었다.

이상에서 본 바와 같이 감광기 농도가 낮은 CFN-1, 2 보다 CFN-3, 4, 5가 해상력이 더 우수한 것은 감광기의 농도가 너무 낮으면 노광, 현상등의 제 공정에 민감하여 안정성이 떨어지기 때문이라고 생각하며, 감광기의 농도가 수직면의 기울기

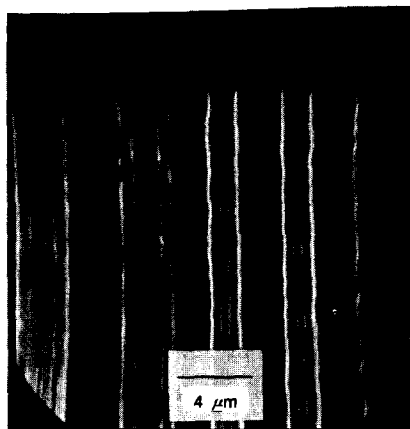


Fig. 13. SEM photograph for the resolution pattern of CFN-4.

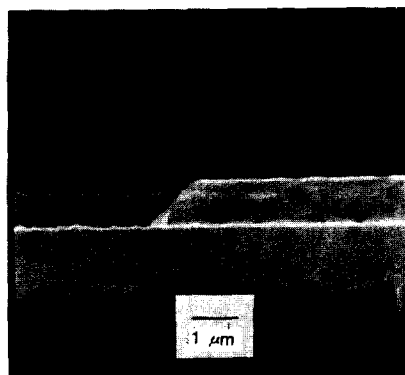


Fig. 14. SEM photograph for CFN-3 image profile.

에는 영향이 없는 것을 알수 있었다.

결 론

Naphthoquinonediazide novolak ester들의 감광 특성에 미치는 노볼락수지와 감광기 농도의 영향을 연구 검토한 결과 본 실험의 범위내에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 알칼리 현상액에서의 PF, CF, XF 노볼락수지들의 용해속도는 그 분자량이 증가할수록, 그리고 소수성기($-\text{CH}_3$)의 양이 증가할수록 감소하였으며 노볼락수지의 분자량에 의한 영향보다 소수성기에 의한 영향이 더 지배적이었다.

(2) PFN, CFN, XFN 감광성 고분자들은 310~440 nm 파장영역의 광을 흡수하여 광분해하였고 흡수극대파장(λ_{max})은 344 nm와 405 nm 이었다.

(3) PFN, CFN 및 XFN의 노광부 및 비노광부의 용해속도는 그 backbone인 PF, CF 및 XF의 용해속도에 크게 영향을 받았으며, backbone 수지의 용해속도가 클수록 PFN, CFN 및 XFN의 노광부와 비노광부 용해속도가 커졌다.

(4) PFN, CFN 및 XFN 중에서는 노광부 및 비노광부의 용해속도 차이가 큰것이 높은 해상력을 가졌다.

(5) PFN, CFN 및 XFN 중에서는 backbone 수지의 용해속도가 느릴수록 높은 해상력을 얻을 수 있었다.

(6) 감광기 농도가 높을수록 화상형성을 위한 최소 노광량이 증가하였다. 즉 감도는 감광기 농도에 반비례하였다.

(7) PFN, CFN, XFN 중 감도, 해상력, 작업성등 종합적 면에서 상대적으로 우수한 CFN은 감광기 농도가 1.6 mmol/g 이하일 경우는 3 μm , 감광기 농도가 그 이상일 경우는 2 μm 까지 선명한 화상을 얻을 수 있었다.

(8) PFN, CFN, 및 XFN 감광성 막의 노광,

현상후의 화상단면각도는 약 45°이며 감광기 농도에 영향을 받지 않았다.

참 고 문 헌

1. O. Süss, *Ann. Chem.*, **556**, 65, 86(1984).
2. O. Süss, K. Möller, and H. Heiss, *Ann. Chem.*, **598**, 123(1965).
3. F. Enderman, U. S. Pat., 3148983(1964).
4. W. Neugebauer and F. Endermann, U. S. Pat., 3106465(1963).
5. T. L. Steinhoff and S. Natick, U. S. Pat., 3402044(1968).
6. J. S. Shim and D. W. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **19-3**, 198(1975).
7. J. S. Shim and D. W. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **19-4**, 269(1975).
8. M. P. Schmidt and O. Süss, *Ger. Pat.*, 865860 (1953).
9. R. T. Conley and J. F. Bieron, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 103(1963).
10. V. H. Turkington and I. Allen, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 966(1941).
11. H. C. Malhotra and V. P. Tyagi, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A14**, 675(1980).
12. M. P. Schmidt and O. Süss, U. S. Pat., 3046120 (1962).
13. J. S. Shim and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 393(1965).
14. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resins", p93, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
15. R. L. Pecsok, L. D. Shields and T. Cairns, "Modern Methods of Chemical Analysis", 2nd ed., p205, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
16. T. Tsunoda, "Photopolymer", p162, Technical Association of Graphic Arts of Japan, 1972.

17. A. Knop and L. A. Pilato "Phenolic Resins", p120, Springer Verlag, Berlin, 1986.
18. T. Iwanagi, T. Kohashi, S. Nonogaki, T. Matzuzawa, K. Dوتا, and H. Yanazwa, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-28, No.11, November, 1306(1981).
19. J. M. Shaw and M. Hatzakis, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-28, No.4, April, 425(1978).
20. E. Gipstein, A. C. Ouano, and T. Tompkins, *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology*, Vol. 129, No.1, 201(1982).
21. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 10, p17, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.