

## Trihydric Phenol계 Photoresist의 합성과 그 감광 특성

홍의석 · 고재용 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

### Synthesis and Photocharacteristics of Trihydric Phenol Photoresist

Hong, Eui-Suk · Ko, Jae-Yong · Park, Hong-Soo

\*Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received March, 12, 1996)

#### ABSTRACT

Cinnamoyl ester (PGEFC) of poly(phloroglucinol-formaldehyde) glycidyl ether which has photosensitive functional group was prepared to apply to photoresist. Photosensitivity of PGEFC was estimated by the solubility difference in organic solvent before and after exposure to light. The yield of residual film was calculated by immersing the sample-coated quartz plates in the solvent which was used in coating. The yield of the residual film which was closely related to the sensitivity of the film, was affected by the degree of polymerization of the backbone resin, sensitizers and their concentration. The sensitivity was depended upon the degree of polymerization. Most of effective sensitizer for PGEFC among the sensitizers was 2,6-dichloro-4-nitroaniline.

#### I. 서 론

현대산업의 기능성 소재인 감광성 또는 광특성 고분자는 화상형성 기능을 이용하는 사진제판, 프린트 배선, 집적회로 등을 비롯하여 반도체 소자의 미세가공에 적용되는 photoresist, 감광성 도료와 잉크, 표면도장용 적외선 경화수지 및 감광성 점착제 분야에 이르기까지 그 용도가 계속 확대되고 있다.<sup>1-3)</sup>

감광성 고분자는 광화학 반응에 따라 크게 광가교형,<sup>4,5)</sup> 광분해형<sup>6,7)</sup> 및 광중합형<sup>8)</sup>으로 분류된다. 이 중에서 가장 먼저 개발된 것이 광가교형인데, cinnamoyl기를 polyvinyl alcohol(PVA)에 도입한 polyvinyl cinnamate<sup>9)</sup>를 미국의 Eastman Kodak사에서

네가형(negative type)의 photoresist라는 상품명으로서 반도체의 미세가공용 화상형성에 최초로 사용하였다. 그 후 Shim 등<sup>10)</sup>은 글리세린-프탈산계의 선형 폴리머에 cinnamoyl기를 결합시켜서 중축합형을, Park 등<sup>11)</sup>은 epoxy resin cinnamate형을, Oh 등<sup>12)</sup>은 aromatic azide에 의한 PVA의 광가교를 시도하였고, 또한 Yoda 등<sup>13)</sup>은 폴리이미드형의 광가교형 감광성 수지를 각각 합성하였다. 위에서 광가교형에 cinnamoyl기를 도입한 것은 cinnamoyl기는 4-center type reaction으로 광이량화하는 대표적인 감광기로서 300 nm 정도의 파장에서 광이량화가 잘 일어나 시클로부탄 구조의 가교결합을 형성하기 때문이다.<sup>14)</sup>

본 연구에서는 강인한 접착력을 가지는 상온경화용 에폭시 수지인 phloroglucinolform-aldehyde glycid-

yl ether를 합성하고 산성수용액 하에 에폭시 고리를 개환시킨 후(생성물: PGEF) cinnamoyl기를 도입시켜 PGEF-cinnamate를 합성하였다. 합성된 감광성 수지에 광증감제를 첨가하여 감광막을 제조한 다음 잔막수득율<sup>15)</sup>을 측정함으로써 폴리머의 잔막수득율에 미치는 도포막 중량의 영향, 폴리머의 중합도와 감도와와의 관계 및 증감제 종류와 첨가 농도의 영향 등의 제반 조건을 검토하여 photoresist로서의 응용가능성을 타진해 보았다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시 약

Phloroglucinol과 cinnamoyl chloride는 Tokyo Kasei사제, 파라포름알데히드와 피리딘은 Aldrich Chemical사제 1급시약을 각각 사용하였고, epichlorohydrin은 Hayashi Pure Chemical사제 1급시약을 상압 bp 116~117°C의 유분을 얻어 사용하였다.

### 2. Phloroglucinol glycidyl ether의 합성

250mL의 4구 플라스크에 phloroglucinol 25.2g(0.2mol)과 epichlorohydrin 92.5g(1.0mol)을 넣고 phloroglucinol이 epichlorohydrin에 완전히 용해될 때까지 교반 하에 서서히 승온하였고, 온도 65°C에서 30% NaOH 수용액 45mL를 1시간에 걸쳐 서서히 적하하여 반응시킨 후 75°C에서 30분간 내용물을 숙성시켜 반응을 완결하였다.

합성된 내용물을 분액깔대기에 옮겨 정치 후에 물 층과 유기물 층으로 분리되었는데, 유기물 층 속의 알칼리성이 완전 제거될 때까지 증류수로 세척하고 50°C, 5mmHg에서 과잉의 epichlorohydrin과 수분을 감압건조시켜서 수득량 52.6g(89.5%)의 phloroglucinol glycidyl ether(PGE)를 얻었다.

### 3. Phloroglucinol glycidyl ether-formaldehyde 축중합

250mL의 4구 플라스크에 II-2에서 합성한 PGE 88.2g(0.3mol)과 파라포름알데히드 9g(0.3mol)을 넣고 내용물이 완전 분산될 때까지 교반한 후 촉매인 진한 황산 0.35g을 증류수 12mL에 녹인 액을 서서히

적하시켰다. 내용물의 온도를 60분간에 걸쳐 90°C까지 승온시킨 후 동 온도에서 60분간 축중합시켜 점조액상의 수지를 얻었다.

합성된 내용물을 2배의 메탄올에 희석시킨 후 다량의 증류수 속에 넣어 미반응의 파라포름알데히드를 제거함과 동시에 중성화된 syrup상의 폴리머를 얻었다.

이 침전물을 60°C, 3mmHg 하에서 감압건조시킨 다음 분쇄하여 분말수지인 phloroglucinol glycidyl ether-formaldehyde 축중합체(PGEF) 87.3g(80.6%)을 얻었다.

### 4. PGEF-cinnamate의 합성

적외선 전구만을 설치한 암실에서 PGEF 10g과 피리딘 30mL를 취하여 1시간 동안 환류시킨 다음, 10mL의 피리딘을 추가하고서 온도를 40°C로 냉각시킨 후 cinnamoyl chloride 42g을 서서히 가하였다. 적하 종료 후 50°C에서 7시간 반응시켜서 cinnamate의 점조액상물, 과잉의 cinnamoyl chloride 및 피리딘의 부가화합물인 결정상 침전물을 얻었다.

이 cinnamate를 함유하는 점조한 액을 4배의 아세톤에 희석하고 이어서 유리섬유로 걸른 다음 다량의 메탄올 중에 부어넣어 황색의 syrup상의 폴리머 침전물을 얻었다.

다음 메탄올로 3회 세척하고 60°C, 3mmHg 하에서 감압건조 후 분쇄하여 감광성 수지인 PGEF-cinnamate(PGEFC) 18.9g(59.4%)을 얻었다.

### 5. 분 석

#### 1) IR 분광분석

IR 분광분석은 Perkin-Elmer사제 Infrared spectrophotometer(model 137)를 사용하고 시료는 KBr pellet(농도 2%)로 하여 분석하였다.

#### 2) 에폭시 고리의 정량

에폭시 고리의 정량은 pyridinium chloride법<sup>16)</sup>을 사용하였다.

시료로서 PGE와 PGEF-3을 각각 1g씩 평취하여 200mL 플라스크에 넣고 일정량의 pyridinium chloride(피리딘 984mL에 c-HCl 16mL 넣은 것)를 가하여 용해시킨 다음 20분간 환류시켜서 에폭시 고리를 완전히 개환시키고 남은 pyridinium chloride를 폐놀

프탈레인을 지시약으로 하여 0.1N-NaOH로 역적정하였다. 적정하여 얻은 값을 아래식에 대입하여 폴리머의 구조단위 당 에폭시 고리수를 계산하였다.

$$\text{폴리머 구조단위 당 에폭시 고리수} = \frac{(B+A-T) \times f \times 0.1}{W \times 1000}$$

- 단, W : 폴리머의 구조단위 당 중량(g)
- f : 0.1N-NaOH의 factor
- B : blank 시료의 0.1N-NaOH 수용액의 적정량(mL)
- A : 시료의 산가(mL)
- T : 역적정시의 0.1N-NaOH 수용액의 적정량(mL)

3) 에스테르가 측정

앞의 II-4에서 합성한 PGEFC-3 1g을 평취하고 0.5N-alc.성 KOH용액 20mL와 함께 250mL의 삼각플라스크에 넣고 물중탕 중에서 3시간 가열하여 환류시켰다. 플라스크를 냉각한 다음 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.5N-HCl로 적정하고, 다음 식에 의하여 에스테르가를 구하였다.

$$EV = \frac{(B-A-T) \times f \times 0.5 \times 56}{W}$$

- 단, W : 시료의 중량(g)
- f : 0.5N-HCl의 factor
- B : blank 시료의 0.5N-HCl 수용액의 적정량(mL)
- A : 시료의 산가(mL)
- T : 역적정시의 0.5N-HCl 수용액의 적정량(mL)

6. 감광 특성

1) 감광시료

제조된 감광성 수지인 PGEFC를 증감제인 picramide, 2,6-dichloro-4-nitroaniline 및 benzanthrone 3종류와 각각 혼합하여 시료를 제조하였다.

2) 감광막 제조

PGEFC를 1g으로 고정시키고 이에 대응하여 증감제 3종류를 0.02g, 0.05g, 0.10g씩을 각각 취한 다음

methylethylketone 15mL와 methyl cellosolve 15 mL의 혼합용제에 용해시키고 spray gun으로 석영판에 얇게 도포하여 40°C 이하의 암소에서 건조한 다음 도포 전후의 석영판의 중량차로부터 단위 면적당의 도포막 중량(W<sub>0</sub>)을 구하였다.

3) 노광, 현상 및 잔막수득을 측정

노광장치는 Oriel사제 광조사 장치를, 광원은 초고압 수은등을 각각 사용하였으며, Cannon사의 Mask aligner를 이용하여 노광량을 조절하였다.

현상에는 감광막 제조시 사용한 용제와 같은 용제를 사용하였으며, 광조사 후 석영판을 시료별로 같은 조건하에서 현상하였다. 현상온도는 20±1°C 및 현상시간은 각 시료 모두 10분으로 하였다.

또한 노광, 현상 및 건조시킨 석영판을 평량하여 단위 면적당의 잔막중량(W)을 측정하고 여기서 잔막수득율(W/W<sub>0</sub>)을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PGE의 합성 확인

PGE의 합성은 Alvey<sup>17)</sup>가 페놀과 glyoxal에서 tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane을 합성하고 여기에 epichlorohydrin을 부과하여 tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane의 tetraglycidyl ether를 제조하는 과정을 참고로 하여 합성하였다.

PGE의 합성반응식과 IR 스펙트럼을 Scheme 1과 Fig. 1(a)에 각각 나타내었는데, Fig. 1(a)의 IR 스펙트럼에서 1240cm<sup>-1</sup>, 910cm<sup>-1</sup>, 830cm<sup>-1</sup>에 에폭시 고리의 특성흡수대가 나타나 에폭시 고리를 확인하였고, 2970cm<sup>-1</sup>에 페닐기의 =C-H 신축진동과 1430cm<sup>-1</sup> 및 1600cm<sup>-1</sup>에 C=C의 골격진동이 각각 나타남을 미루어 방향족 고리가 존재함을 알았으며, 1270cm<sup>-1</sup>에 aryl ether의 =C-O- 흡수대 등으로 phloroglucinol에 epichlorohydrin의 부가가 잘 이루어졌음을 확인할 수가 있었다.<sup>18, 19)</sup>

또한 PGE의 에폭시 고리의 정량 결과 glycidyl ether의 구조단위 당 에폭시 고리수가 산가 77.4에서 2.63개로 나타났는데, 이는 phloroglucinol 1.0몰에 대하여 epichlorohydrin이 2.6몰 부과됨을 뜻하므로 에폭시 고리의 정량분석으로도 PGE의 합성이 제대로

이루어졌음을 알 수 있다.

## 2. PGEF의 합성 확인

PGEF의 합성반응식을 Scheme 1에, 또한 반응조건 및 전환율 등을 일괄하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 PGEF-1에 PGEF-4까지는 [HCHO]/[PGE]의 몰비를 1.0으로 고정시키고 반응조건을 변화시켰을 때의 결과인데, PGEF-4가 고온 반응에서 겔화가 일어나는 것으로 보아 적정 반응조건은 PGEF-3임을 알았다. PGEF-5는 [HCHO]/[PGE]의 몰비를 2.0으로 하고서 저온반응시킨 것인데, 파라포름알데히드의 과잉으로 인하여 phloroglucinol의 ortho 위치 뿐만 아니라 para 위치에도 메틸렌기가 붙어서 결국 가교에 의한 망상구조의 폴리머가 생성되어 겔화가 일어났다고 생각되어진다.

여기서 PGE와 PGEF 반응을 함께 고찰해 보면, phloroglucinol과 파라포름알데히드를 먼저 반응시키고 뒤에 epichlorohydrin으로 부가반응시키는 것이 더 좋을 듯한데, 실제로는 phloroglucinol과 파라포름알데히드의 반응은 phloroglucinol의 높은 반응성으로 인하여 무촉매시에도 너무 격렬해서 쉽게 겔화가 진행되기 때문에 결국 역으로 반응시켰다. 또한 강산성에서 물의 존재하에서 에폭시 고리를 개환시키는 합성반응은 Doorakian 등<sup>20)</sup>의 이론을 근거로 하였다.

한편 Fig. 1(b)에 PGEF-3의 IR 스펙트럼을 표시

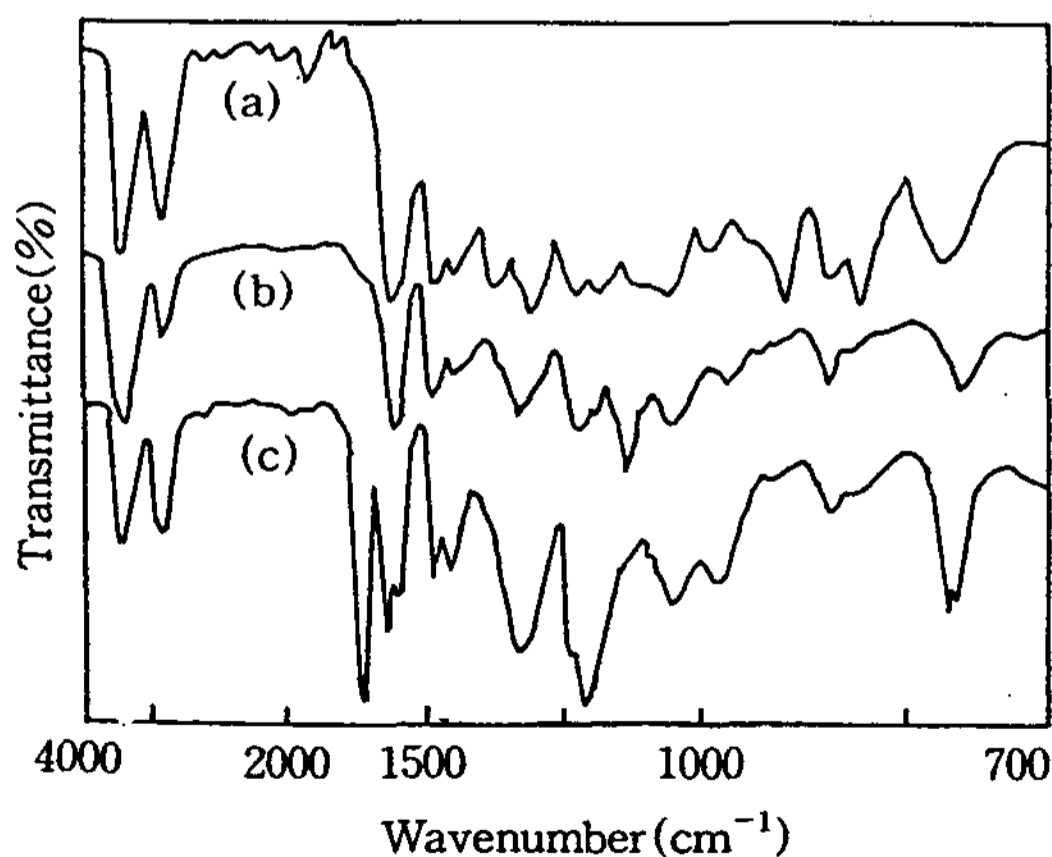


Fig. 1. IR spectra of (a)PGE, (b)PGEF-3, and (c) PGEFC-3.

하였는데, Fig. 1(a)에서의 에폭시 고리의 특성흡수대가 소멸되고,  $1100\text{cm}^{-1}$ 에 glycidyl기의 개환에 따른 히드록시기가 새로이 나타남을 미루어 PGEF 합성이 잘 이루어졌음이 확인되었다.

또한 PGEF-3의 에폭시 고리의 정량결과 구조단위당 에폭시 고리수가 산가 58.1에서 0.29개로 나타나 PGE의 glycidyl기가 PGEF에서 거의 소멸되었음을 알았다.

## 3. PGEFC의 합성 확인

앞의 Scheme 1에 PGEFC의 화학반응식을 소개하였고, 또한 PGEFC의 종류는 Table 1에서의 PGEF-1, -2, -3에 각각 대응하여 PGEF-1, -2, -3으로 표기하였다.

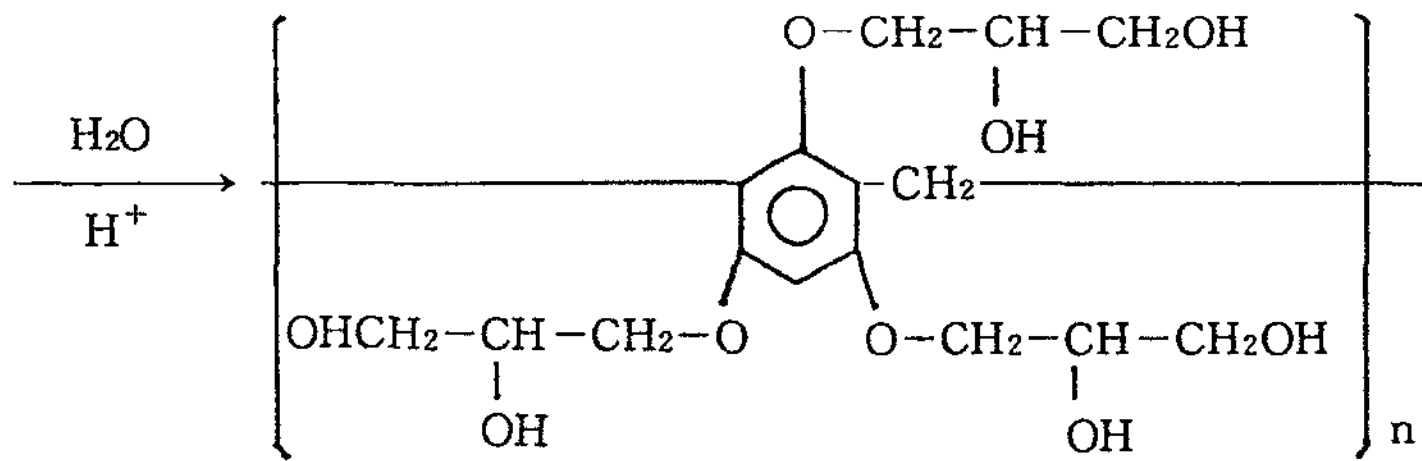
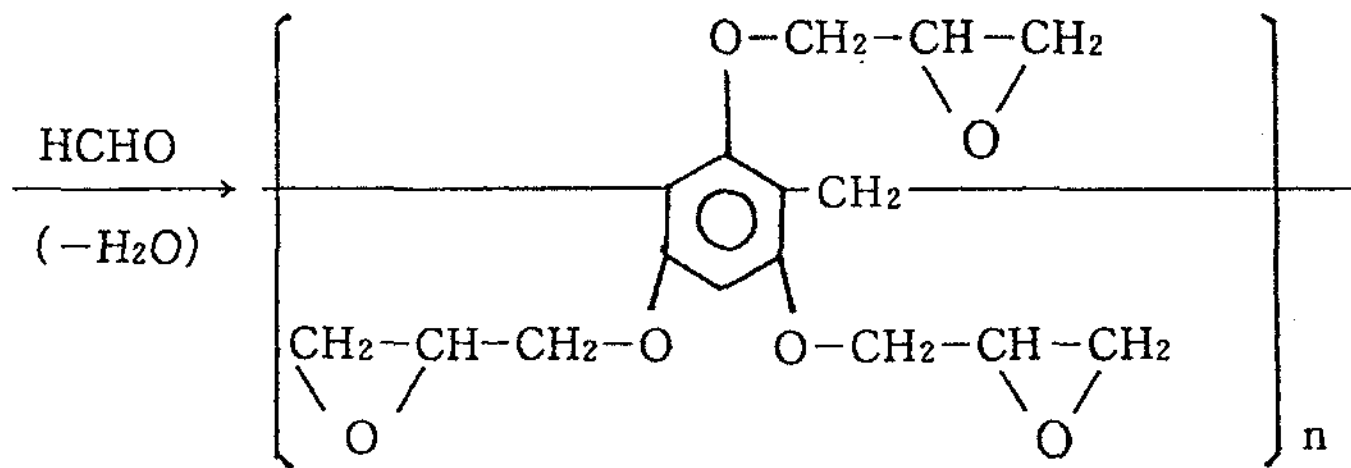
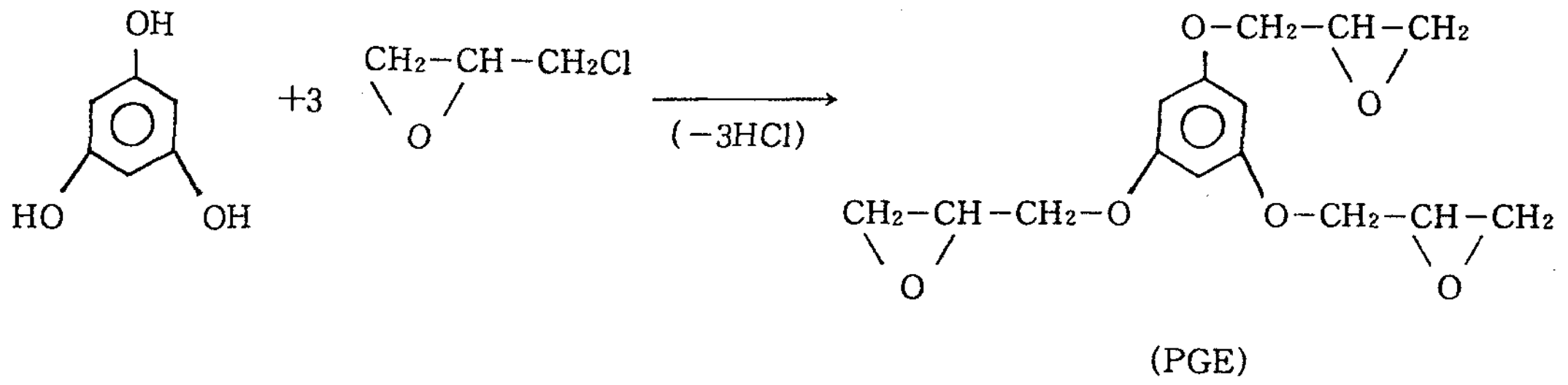
Fig. 1(c)에 PGEFC-3의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, Fig. 1(b)에서의 히드록시기 흡수대가 없어진 대신에  $1700\text{cm}^{-1}$ 에 에스테르기의 C=O 신축진동이 새로이 나타났고,  $1620\text{cm}^{-1}$  및  $1160\text{cm}^{-1}$ 에 cinnamoyl기의 C=C 신축진동과 C-O의 흡수대가 각각 관측되었으며, 또한  $1300\text{cm}^{-1}$ 에  $-\text{CH}=\text{CH}(\text{trans})$ 의 C-H 신축진동이 Fig. 1(a)에서의 aryl ether의  $=\text{C}-\text{O}-$  흡수대와 서로 중복되어 큰 피크를 형성함을 미루어 cinnamoyl chloride에 의한 에스테르가 형성되었음을 입증할 수가 있었다.

한편 II-5-3에서의 에스테르기를 측정된 결과 산가 37.2에서 EV 197.5로 나타나 모체수지인 PGEF-3의 히드록시기 중 70% 이상이 에스테르화 되었음이 확인되었다.

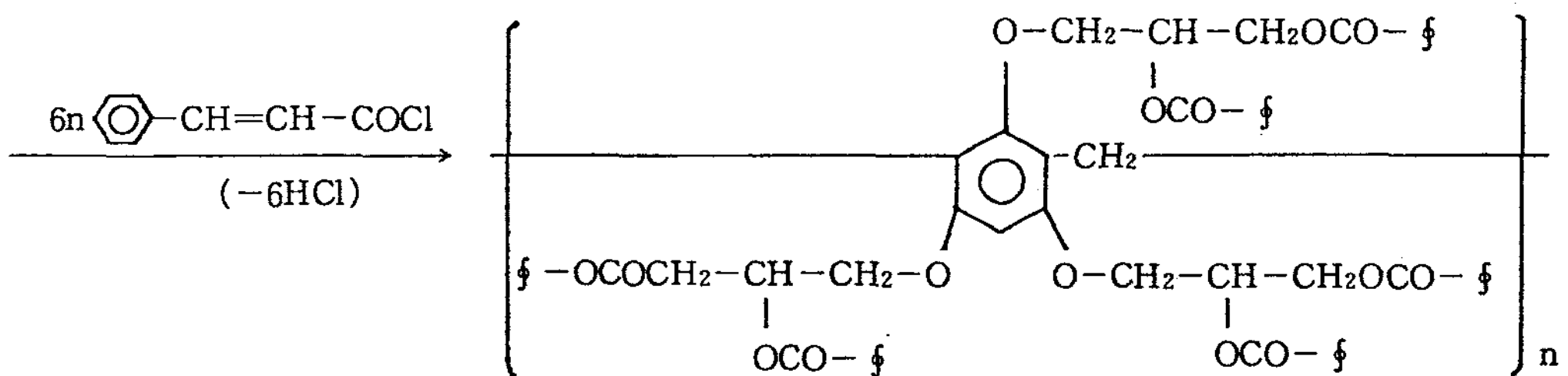
## 4. 도포막 중량에 따른 감도 변화

2,6-Dichloro-4-nitroaniline을 증감제로 한 trihydric phenol계 감광성 수지인 PGEFC-3을 시료로 하여 노광전의 도포중량( $W_0$ )을 3종류로 변화시켜 잔막수득율에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다.

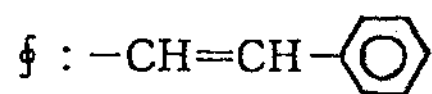
Fig. 2는 X축을  $\log_2$ 의 좌표를 설정하여 플롯한 것인데, 도포막 두께가 두꺼울수록 잔막수득율이 저하되었으나 얇을 때와 비교하여 큰 차이는 없었으며, 대체적으로 잔막수득율은 노광시간과 비례관계를 나타내었다.



(PGEF)



(PGEFC)



Scheme 1. Syntheses of PEG, PGEF, and PGEFC.

5. PGEFC의 중합도에 따른 감도 변화

2,6-Dichloro-4-nitroaniline을 증감제로 사용하고  $W_0=(231\pm4)\times 10^{-3}\text{mg/cm}^2$ 인 PGEFC 각 시료의 노광시간에 따른 잔막수득율을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 PGEFC의 중합도가 PGEFC의 감광도에 미치는 영향이 큼을 알았고, 중합도가 큰 시료의 잔막수득율이 높게 나타나 보다 양호한 감광도를 보유함을 알 수 있었다.

각 시료에 공통되는 현상으로서 잔막수득율 곡선에는 소위 유도기간이 존재하는데 이 유도기간의 길고 짧음 즉, 수득율 곡선과 노광축과의 교점을 최소노광시간( $t_c$ )이라고 하면 PGEFC-1, -2, -3에 대한  $t_c$ 는 각각 1.5, 3.5, 14.0분을 나타내었다. 이러한 현상은 PGEFC의 중합도에 따라  $t_c$ 에 현저한 차이가 생김을 보여주는 것이다.

6. 증감제 종류에 따른 감도 변화

Table 1. Polycondensation of phloroglucinol glycidyl ether and formaldehyde

Products	[HCHO] <sup>a)</sup>	Reaction conditions		Conversion (%)	Mol. wt. <sup>b)</sup> $\bar{M}_n$	Stability <sup>c)</sup>
	[PGE]	Temp. (°C)	Time (min)			
PGEF-1	1.0	80	100	60.0	250	not gelled
PGEF-2	1.0	85	60	74.7	600	not gelled
PGEF-3	1.0	90	60	80.6	840	not gelled
PGEF-4	1.0	95	40	—	—	gelled
PGEF-5	2.0	85	60	—	—	gelled

<sup>a)</sup> [HCHO]/[PGE] : Rate of molar concentration

HCHO : para-Formaldehyde

PGE : phloroglucinol glycidyl ether

<sup>b)</sup> Measured by cryoscopic method with 1,4-dioxane solution of PGEF at 40% relative humidity

<sup>c)</sup> Stability of gelation was examined by the solubility test using organic solvents

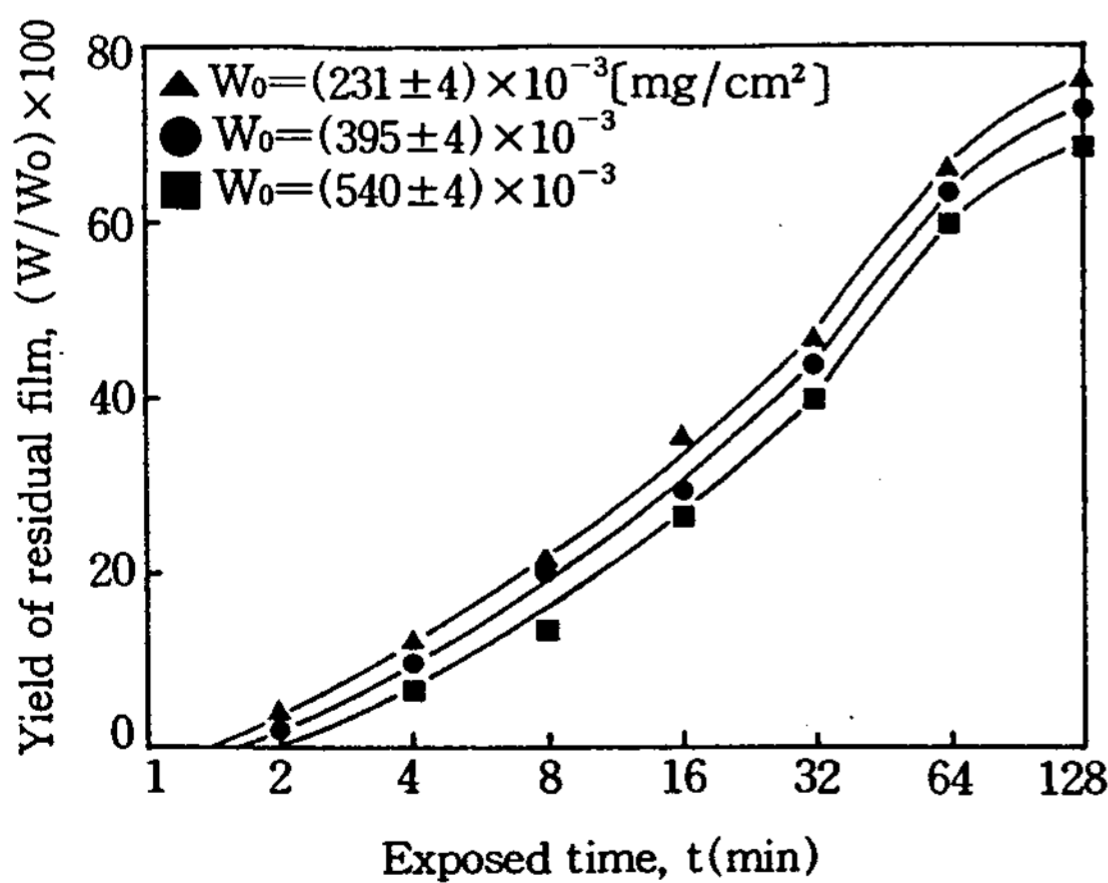


Fig. 2. Relations between yield of residual film and exposed time sample : PGEFC-3, sensitizer : 2,6-dichloro-4-nitroaniline.

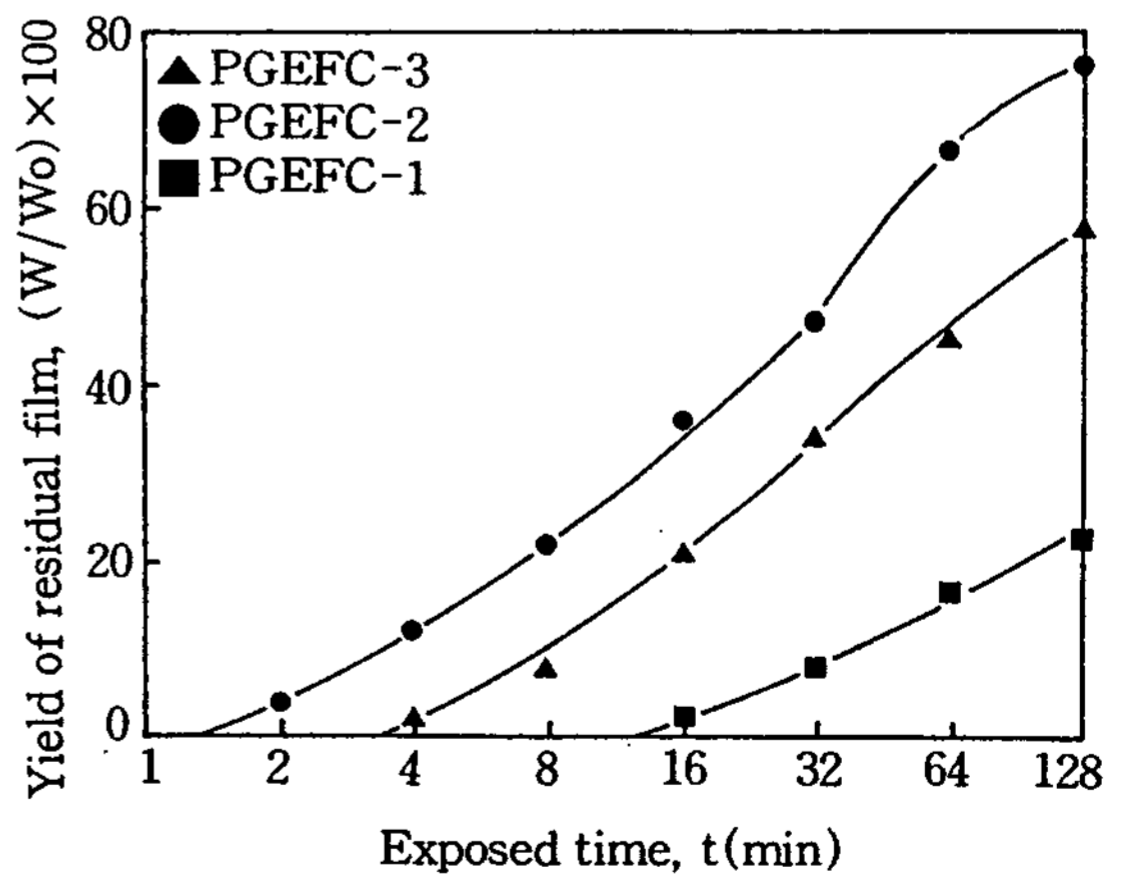


Fig. 3. Relations between yield of residual film and exposed time for PGEFC sample : PGEFC, sensitizer : 2,6-dichloro-4-nitroaniline,  $W_0=(231\pm4)\times 10^{-3}(\text{mg/cm}^2)$ .

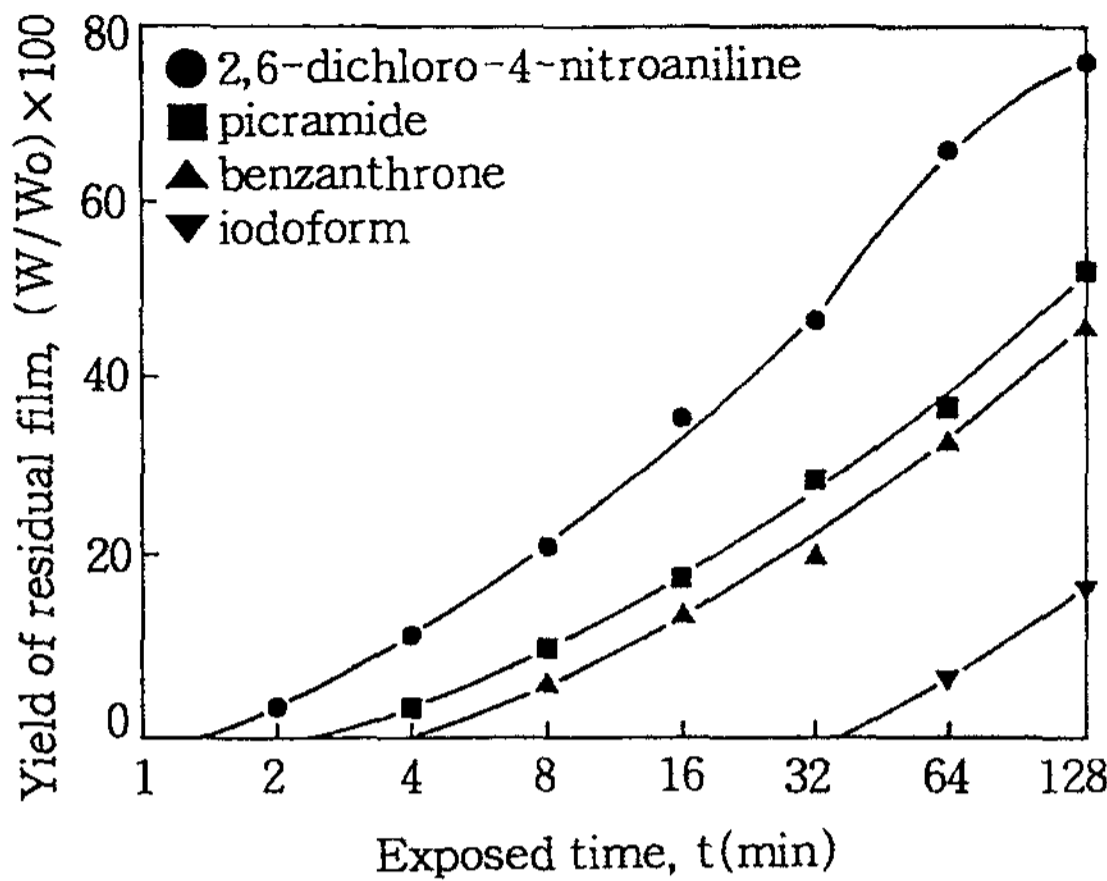


Fig. 4. Yield of residual film according to the exposed time for various sensitizers sample : PGEFC-3,  $W_0 = (231 \pm 4) \times 10^{-3} (\text{mg}/\text{cm}^2)$ .

증감제는 Tokyo Kasei사제 picramide(mp 190~191°C), 2,6-dichloro-4-nitroaniline(mp 194~195°C), benzanthrone(mp 170~171°C) 및 iodoform(mp 119°C)의 4종류를 사용하였다.

Fig. 4는 증감제 종류 변화에 따른 노광시간과 잔막수득율과의 관계를 나타낸 것인데, 증감효과는 2,6-dichloro-4-nitroaniline이 가장 좋았고, iodoform의 잔막수득율이 가장 떨어져 증감제로서 부적당함을 알았다.

7. 증감제 농도에 따른 감도 변화

증감제 중 증감효과가 가장 좋은 2,6-dichloro-4-nitroaniline의 첨가농도와 PGEFC-3의 잔막수득율과의 관계를 Fig. 5에 표시하였는데, 노광시간 32분까지는 10wt%의 증감제를 사용한 것이 양호한 잔막수득율을 보였으나 노광시간이 길어질수록 감광도가 저하되는 현상을 나타내었다.

IV. 결 론

Trihydric phenol계의 광가교형 감광성 수지를 제조할 목적으로 phloroglucinolformaldehyde glycidyl ether를 합성하고 산성 수용액하에 에폭시 고리를 개환시킨 후 (PGEF) cinnamoyl기를 도입시켜

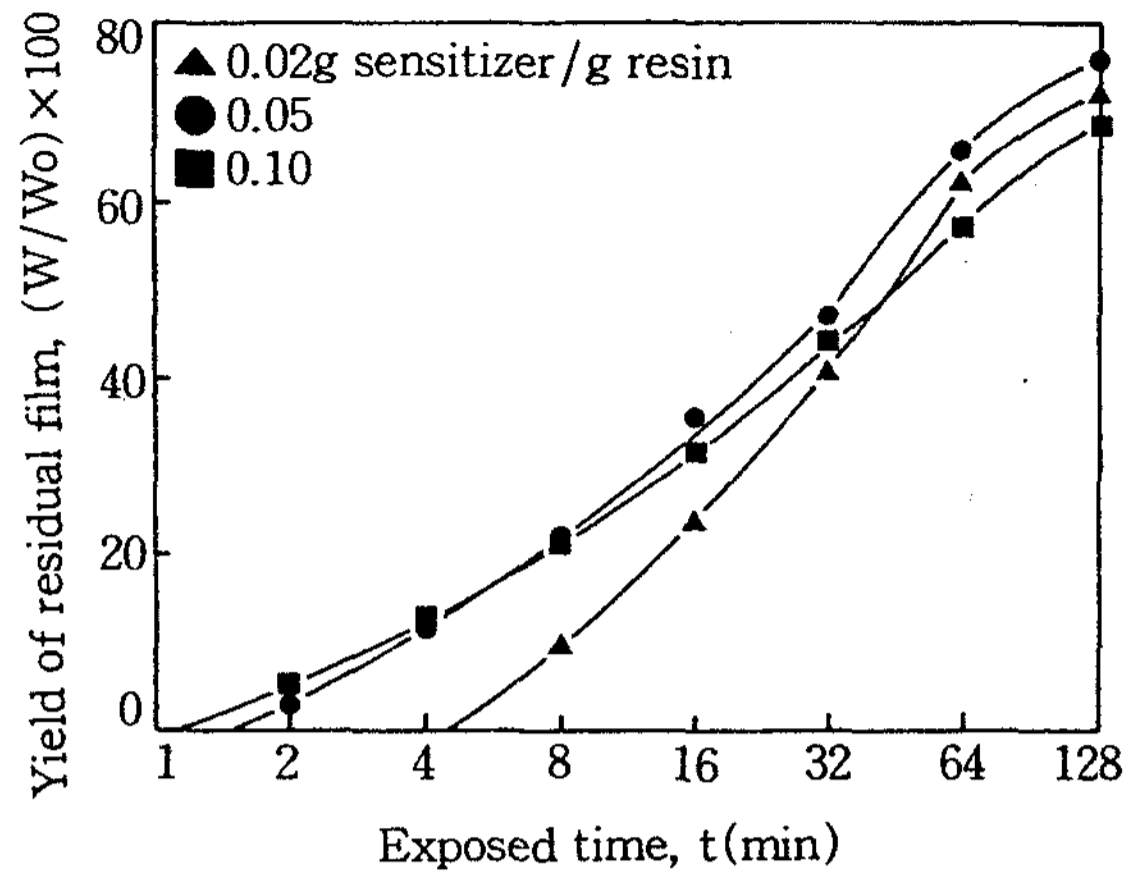


Fig. 5. Relations between amount of sensitizer and yield of residual film sample : PGEFC-3, sensitizer : 2,6-dichloro-4-nitroaniline,  $W_0 = (231 \pm 4) \times 10^{-3} (\text{mg}/\text{cm}^2)$ .

PGEF-cinnamate(PGEFC)를 합성하였다.

PGEFC에 증감제를 첨가하여 photoresist로서의 응용가능성을 시험해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

감광성 수지의 모체수지로서 가장 적합한 것은  $M_n$ 값이 840인 PGEF-3이었고, 감광성 수지인 PGEFC-3은 노광시간 128분에서 76%의 잔막수득율을 나타내었으며, 모체수지의 중합도가 커질수록 좋은 감광도를 보여주었다. 또한 증감제 4종류 중 증감효과가 가장 좋은 것은 2,6-dichloro-4-nitroaniline이었다.

감 사

본 연구는 동양전기통신(주) 연구비지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Dibattista, P., Libassi, G. and Cattaneo, M. : *Radcure*, 90, 12(1990).
2. Calbo, L. J., "Handbook of Coatings Additives", Vol. 2, p. 43, Marcel Dekker Inc., New York(1992).
3. Kallendorf, C. J., Cyterski, D., Spinks, A. and

- Dreifus, D. : "Radiation Curing Test Methods", Rad. Tech. International, Northbrook, IL. (1988).
4. Ledwith, A. : *IEE Proc.*, 130, 245(1983).
  5. Shimizu, S. and Bird, G.R. : *J. Electrochem. Soc.*, 126, 273(1979).
  6. Ouano, A.C. : *ACS Sympos. Ser.*, 242, 79 (1984).
  7. Nakamura, K., Hatakeyama, T. and Hatakeyama, H. : *Polym. J.*, 15, 361(1983).
  8. Son, T.W. and Hong, S.I. : *Polymer(Korea)*, 5, 334(1981).
  9. Minsk, L.M., Smith, J.G., van Deusen, W. P. and Wright, J.F. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 302(1959).
  10. Shim, J.S. and Kikuchi, S.I. : *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68, 387(1965).
  11. Park, H.S., Shim, J.S. and Hong, S.I. : *J. Korean Chem. Soc.*, 13, 379(1969).
  12. Oh, K.N. and Hong, S.I. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 20, 158(1983).
  13. Yoda, N. and Hiramoto, H. : *J. Macromol. Sci. Chem.*, A21, 1641(1989).
  14. Hong, S.I. and Son, T.W. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 18, 218(1981).
  15. Kang, D.W., Chung, N.J. and Kim, W.K. : *Polymer(Korea)*, 16, 614(1992).
  16. Paguin, A.M. : "Epoxyd ver Bindungen und Epoxyharze", pp. 746~761, Springer-Verlag, Berlin(1958).
  17. Alvey, F.B. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1473 (1969).
  18. Pouchert, C.J. : "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd ed., Aldrich Chemical CO., Milwaukee(1975).
  19. Bio-Rad Lab. Inc. : "The Infrared Spectra Atlas of Polymer Additives", Vol. 2, Sadtler, Philadelphia(1989).
  20. Doorakian, G.A. and Bertram, J.L. : U.S. Patent, 4302574(1981).