

## Silicone계 Photoresist의 합성과 그 감광특성

강 두 환·정 낙 진·김 원 기\*

단국대학교 공과대학 고분자공학과 · \*충주공업전문대학 화학공학과  
(1992년 6월 12일 접수)

## Synthesis and Photocharacteristics of Silicones Photoresist

Doo-Whan Kang, Nak-Jin Chung, Won-Ki Kim\*

Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University San 8, Yongsan Ku, Hannam Dong, Seoul, Korea

\*Dept. of Chemical Technology, Choongju Technical College

(Received June 12, 1992)

**요 약 :** Polydimethylsilane을 제조하고 이를 열분해하여 polycarbosilane(PCS)을 제조하고 여기에 allylamine을 반응시켜 aminopropyl기를 도입시킨 다음 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonylchloride를 반응시켜 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl polycarbosilane(NDSP)을 제조하였다. NDSP와 polyaminopropylcarbocsilane을 섞어 제조한 시료 NDC는 backbone수지의 분자량이 커질수록 sensitivity는 향상되었으나 반면에 contrast는 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 sensitizer의 종류와 양에 따라 다르게 나타나는데 2,6-dichloro-4-nitroaniline보다는 picramide를 사용했을 때 sensitivity와 contrast가 향상하는 것으로 나타났으며, sensitizer의 양을 증가했을 때 sensitivity, contrast 모두 향상하는 경향을 나타냈다. NDC-2의 경우에 sensitivity가  $240\sim 350\text{mJ}/\text{cm}^2$ , contrast  $\gamma=1.48\sim 2.07$ 로 나타났다. 광학계수를 측정하므로써 감광성을 측정할 수 있는 이론식으로 부터 합성한 시료에 대하여 감광특성을 측정하고 이 결과를 잔막수득율법으로 구한 결과와 비교 검토하였을 때 그 결과가 잘 일치되었다.

**Abstract :** Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl polycarbosilane(NDSP) was synthesized by reacting naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonylchloride with polyaminopropylcarbocsilane prepared from polycarbosilane with allylamine. The sensitivity of NDC prepared by mixing NDSP with polyaminopropylcarbocsilane was improved with increasing the molecular weight of backbone resin, but the contrast was decreased. Sensitivity and contrast were varied with the kinds and quantities of sensitizers. Picramide was more effective sensitizer than 2,6-dichloro-4-nitroaniline in the sensitivity and contrast. In case of NDC-2, the sensitivity was  $240\sim 350\text{mJ}/\text{cm}^2$  and the contrast was  $1.48\sim 2.07$ . The theoretical equation which can determine easily photosensitive characteristics to the prepared samples was derived. From the theoretical equation, the optical coefficient was calculated by measuring the optical transmittance of exposed sample film. Compared the results from the theoretical equation and conventional yield of residual film method, the similar result was obtained.

## 서 론

Silicone 수지는 내열성과 내수성 및 내약품성이 우수한 화합물로서  $-50^{\circ}\text{C}$ 에서  $250^{\circ}\text{C}$ 의 넓은 온도범위에서 사용될 수 있다. 이와같이 우수한 열적특성을 갖는 silicone 화합물을 감광성재료로 이용하게 되면 특수한 용도의 photoresist로서 그리고 금속부식판용으로, 또한 평판 PS판용으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히 이를 photomask로 사용하여 산소플라즈마 etching(RIE  $\text{O}_2$ )시키는 경우 silicone 분해생성물이  $\text{SiO}_2$ 로 화상면에 도포되므로서 안정하고 정밀한 화상을 얻을 수 있어 뛰어난 photomasking제로 이용될 수 있다는 것이 보고되어 있으며,<sup>1~3</sup> 또한 silicone 수지 자체에 감광성기를 도입하여 감광재료로 이용하기 위한 시도도 많이 있었다.<sup>4,5</sup> 특히 IBM사의 Babich등은<sup>6,7</sup> silicone 측쇄에 naphthoquinone diazide기를 도입하여 감광성이 뛰어난 감광성 수지를 얻었으며 강등은<sup>8</sup> hexamethylcyclotrisiloxane과 tetramethylcyclotetrasiloxane을 공중합시켜  $\equiv\text{Si-H}$ 기가 조절된 polysiloxane copolymer를 합성하고 측쇄에 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl기를 도입하여 negative형 감광성 수지를 합성한 다음 그 감광 특성을 보고한 바 있다. 감광성 수지의 감광도 측정법에는 여러가지 방법이 제시되고 있으나 일반적으로 심, 菊地<sup>9~10</sup>등이 제시한 잔막수득율법, 즉 현상전후의 필름 중량차를 측정하여 감광도를 비교하는 방법이 현재까지 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 감광성화합물에 적합한 증감제를 선정하는데 있어서 많은 실험시간이 걸릴 뿐 만 아니라 정밀도에도 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 polydimethylsilane을 열분해하여 얻은 polycarbosilane의 측쇄에 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl기를 도입하여 새로운 silicone계 감광성수지를 합성한 다음, Beer-Lambert 법칙을 이용하여 얻은 이론식에 따라 합성한 시료에 대해 UV조사로 투과도를 측정하므로서 간단하게 감광도를 측정하고 그 결과를 보고 한다. 또한 이론식에 따라 광조사량에 따른 투과도를 측정하여

구한 감광특성과 이를 실제로 잔막수득율법으로 측정하여 구한 결과를 비교 하였다.

## 실 험

### Polycarbosilane(PCS)의 합성

Polycarbosilane(PCS)의 합성에 사용될 촉매는 Yajima의 방법<sup>11</sup>을 참조하여 제조하였다. 이를테면 diphenyldichlorosilane 0.3mole(62.2mL)과 건조한 boric acid 0.2mole(12.36gr)을 n-butylether 200 mL에 가하고  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 18시간 반응시켜 탈 염화수소화하여  $\equiv\text{Si-O-B}=\equiv$  결합을 갖는 polyborodiphenylsiloxane(BS)을 제조하여 이것을 건조후  $\text{N}_2$ 기류하에서  $300^{\circ}\text{C}$ 로 처리하여 촉매로 사용하였다. PCS의 제조는 SUS 304의 재질로 안지름 6cm, 길이 30cm의 한쪽 끝이 막힌 반응 용기에 밀폐 교반장치, 환류 냉각기,  $\text{N}_2$  가스주입구, 온도 측정용 열전대를 설치하고 polydimethylsilane 20gr과 BS촉매를 소량 가한 다음 불활성 기체로  $\text{N}_2$ (또는 Ar)를 유입하면서 서서히 가열하였다. 반응기 내의 온도가  $100^{\circ}\text{C}$  정도 되면 탈기조작을 2~3회 정도 실시하여 반응용기 내의 산소 및 기타 불필요한 기체를 완전히 제거한 다음  $320^{\circ}\text{C}$ 가 되면 잘 교반하면서 2~5시간, 그리고  $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 에서 4~5시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후 교반과 불활성 기체의 유입을 계속하고 정제한 n-hexane 200mL를 가하여 용해시키고 불용분을 여과하여 제거하였다. 여액을 감압하에서  $250^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 로 가열시켜 용매를 증발시킨 다음 연한 갈색의 고체 생성물인 PCS을 얻었다(수득율 41~67%).

### Polyaminopropylcarbosilane의 합성

Polyaminopropylcarbosilane(PACS)의 합성은 가열기, 교반기, 환류냉각기,  $\text{N}_2$  가스도입관, 온도계 및 적가용 깔대기를 장치한 50mL 4구 플라스크를 Ar 가스 기류하에서 가열하여 완전 건조시킨 다음  $\equiv\text{Si-H}$  결합을 함유한 PCS 7.2gr과 allylamine 2mL을 톨루엔에 용해시키고 촉매로  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0.05gr을 가하여  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 반응시켰다. 반응 생성물을 진공 증발시켜 톨루엔과 촉매를 제거하여 연한 적갈

색의 aminopropyl기를 갖는 PCS를 제조하였다.

**Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl polycarbosi-lane의 합성**

PACS 3gr과 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonylchloride 4.5gr, 그리고 HCl acceptor로서 pyridine 20mL를 PACS 제조장치와 동일한 50mL 4구 플라스크에 가하고 20℃에서 24시간 반응시킨다음 70℃로 1시간 더 반응시켜 측쇄에 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl기가 치환된 polycarbosi-lane (NDSP)을 합성하였다. 반응 생성물을 진공 증류하여 용매를 제거한 다음 연한 갈색의 수지상 물질을 얻었다(수득율 92%).

**감광 특성**

**시료의 제조 :** 시료는 분자량에 따라 각각 NDSP와 PACS를 같은 중량비로 취하고 sensitizer를 1 wt%와 5 wt%를 첨가하여 혼합한 것(NDC)을 시료로 하였다. Sensitive는 picramide와 2,6-dichloro-4-nitroaniline(DNA)을 사용하였으며 각 시료의 감광액 조제는 Table 1을 기준으로 하였다.

**노광 :** 노광장치는 Oriel사제 광조사 장치를 사용하였고 광원은 고압 수은등을 사용하였으며 Cannon사의 Mask Aligner를 이용해 노광량을 조절하였다.

**현상 :** 현상에는 감광액 제조에 사용한 용매와 동일한 용매를 사용하였으며 광조사후 모든 시료는 동일한 조건하에서 현상하였다. 현상온도는 20±1℃, 현상시간은 각 시료에 대하여 모두 120초로 하였고 잔존하는 용매를 제거하기 위하여 80℃에서 30분간 감압 건조하였다.

**잔막수득율 측정 :** 잔막수득율은 노광전에 도포된 시료의 두께(L<sub>0</sub>)와 노광, 현상, 건조후에 시료의 두께(L)를 nanospec으로 측정하였으며 resist의 두께는 건조온도, 시간, 방치시간에 따라 민감하게 달라지므로 신속하게 측정하였으며 이들의 비 (L/L<sub>0</sub>)를 잔막수득율로 하고 노광 시간에 따른 변화를 구하였다.

**투과도 측정 :** 광조사 동안 photoresist film의 투과도는 전보의<sup>13</sup> 장치로 측정하였다. 시료에 조사된 광의 intensity와 시료를 통과한 후의 광의 intensity

의 값으로 투과도가 결정되는데 광의 intensity의 차이를 detector에서 감지하여 투과도로 나타나게 된다. 투과도는 석영판에 Table 1을 기준으로 하여 제조한 감광액을 5μm±0.3로 도포하여 측정하였으며 석영판의 이면으로 광조사하여 측정하였다. 광원의 intensity flux는 0.5mJ/cm<sup>2</sup>이었으며 광의 파장은 330nm로 하여 측정하였다.

**기기 분석**

IR spectrophotometer는 Bomem사제 FT IR을 사용하여 분석하였으며 <sup>1</sup>H NMR은 Bruker사제 FT NMR를 사용하여 측정하였고 UV/VIS spectrophotometer는 Hewlett Packard사제 HP 8452를 사용하여 측정하였다. 분자량은 Water사제 GPC Model 150C를 이용하여 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**Polycarbosi-lane의 합성**

Fritz의 방법<sup>12</sup>을 참고하여 합성한 polydimethylsilane(PDMS)을 SUS 304로 자체 제작한 반응 용기에 넣고 N<sub>2</sub>(또는 Ar) 기류 중에서 촉매와 함께 400~450℃로 가열하여 polycarbosi-lane(PCS)을 제조하였으며 그 결과를 Table 2에 종합하였다. 실험번호 PCS-1, PCS-2는 무 촉매하에서 PDMS을 열분해한 결과로 PCS의 수득율이 41~46%였고, 실험번호 PCS-3, PCS-4, PCS-5는 촉매로 BS를 0.5~1% 첨가하고 열분해한 것으로 PCS의 수득율은 62~67%였다. 여기에서 수득율은 처음 출발물로 넣은

**Table 1.** Preparation of Photosensitive Sample Solution

| Sample | Resin(gr)          |      | Sensitizer(gr)                 | Solvent(mL) |
|--------|--------------------|------|--------------------------------|-------------|
|        | NDSP <sup>a)</sup> | PACS | Picramide or DNA <sup>b)</sup> | Toluene     |
| NDC    | 0.5                | 0.5  | 0.01                           | 50          |
| NDC    | 0.5                | 0.5  | 0.05                           | 50          |

<sup>a)</sup> Mol. wt of backbone resin in NDSP  
NDC-1 ; 1250, NDC-2 ; 2100

<sup>b)</sup> DNA ; 2,6-dichloro-4-nitroaniline

Table 2. Preparation of Polycarbosilane

| Sample code | Reactants               |                    | Reaction Conditions |         |              |         | Yield (%) |
|-------------|-------------------------|--------------------|---------------------|---------|--------------|---------|-----------|
|             | PDMS <sup>a)</sup> (gr) | Cat. <sup>b)</sup> | 1st Temp. °C        | Time hr | 2nd Temp. °C | Time hr |           |
| PCS-1       | 10                      | —                  | 320                 | 3       | 400~440      | 4       | 41        |
| PCS-2       | 10                      | —                  | 320                 | 2       | 400~450      | 5       | 46        |
| PCS-3       | 10                      | BS(0.5%)           | 320                 | 4       | 400~430      | 5       | 62        |
| PCS-4       | 10                      | BS(1.0%)           | 320                 | 4.5     | 400~440      | 4.5     | 65        |
| PCS-5       | 10                      | BS(1.0%)           | 320                 | 5       | 400~440      | 5       | 67        |

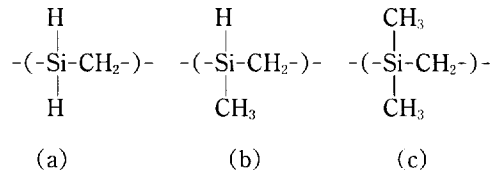
<sup>a)</sup> PDMS : Polydimethylsilane

<sup>b)</sup> Cat. : Polyborodiphenylsiloxane

PDMS의 양에 대한 최종 생성물 PCS의 생성량의 백분율로 계산하였다.

이와 같이 제조한 PCS를 IR 및 NMR을 측정하여 확인 하였다. IR 측정 결과  $2100\text{cm}^{-1}$ 에서  $\equiv\text{Si-H}$ 의 흡수 peak가 강하게 나타나 있고  $1350$  및  $1020\text{cm}^{-1}$ 에서  $\equiv\text{Si-CH}_2\text{-Si}\equiv$ 의 특성 흡수대인  $=\text{CH}_2$  peak가 나타나있는 것으로 보아 PCS가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 반응에서 불활성 기체로  $\text{N}_2$ , 또는 Ar을 사용하였는데  $\text{N}_2$ 인 경우가 Ar을 사용하였을 때 보다 갈색으로 변화하는 현상이 심하였으나 최종 생성물의 수득율에는 영향이 없었다. 이 실험 중 반응용기 내부 온도가  $320^\circ\text{C}$ 에 이르면 내용물이 용융하기 시작하며 흰색 연기와 함께 refluxing되며,  $320\sim 360^\circ\text{C}$  사이에서 멈추어 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 Table 2의 처음 온도는 이때의  $320\sim 360^\circ\text{C}$  사이의 온도이고 시간도 이때 온도의 지속 시간이다. 그리고 시간이 흐르면 반응용기 내부의 온도가  $400\sim 450^\circ\text{C}$ 에서 환동안 지속되며 반응하였다. 이때의 온도를 최종 온도라 하였고 시간도 이때의 온도 범위에서 지속된 시간이다. 최종 온도에선 내용물의 환류상태가 처음 온도때 보다 약간 황색으로 변화되었고 반응용기 밑부분에 있는 용융액도 갈색으로 그리고 심한 경우 진한 갈색으로 변화되었다. 이와같은 현상이 관찰되었을 때 즉시 열원을 차단하고 불활성 기체를 같은 속도로 유입하면서 냉각시켰다. 만일 계속 가열하면 내용물의 환류 현상이 감소하거나 멈추고 흰 연기가 발생하면 온도가 급상승하여 n-hexane에 불

용성인 흑색 고형물로 변화하였다. PDMS의 열분해 생성물은 다음 (a), (b) 및 (c)로 나타낼 수 있는데 반응 조건에 따라 (a), (b), (c)의 비가 변화되고 carbosilane이 많이 일어날수록 (a)>(b)>(c)의 순으로 (a)의 비가 높아질 것으로 사료된다. 실험중 처음 온도인  $320\sim 360^\circ\text{C}$ 에서는



PDMS가 용융되면서 열분해 반응에 필요한 energy를 흡수하는 온도이고 최종 온도인  $400\sim 450^\circ\text{C}$ 에서는 열분해 온도로서 실제로 carbosilane의 골격이 형성되는 과정이다. 특히 이 온도에서 시간을 오래 끌면  $\equiv\text{Si-H}$ 의 양이 증가되었다. NMR 측정 결과에서 보면  $0.1$  ppm에서  $\equiv\text{Si-CH}_3$  group의 proton이 나타나 있고 또한  $7.4$  ppm 부근에서  $\equiv\text{Si-H}$ 에 기인한 proton이 나타나 있는 것으로 보아 PCS를 확인할 수 있었다. 또한 UV 분석 결과에서 PDMS와 비교해볼 때  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ 의 특성 흡수대인  $345\text{nm}$ 에서의 특성흡수대가 현저히 줄어들었음을 확인함으로써 PCS가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

#### Polyaminopropylcarbosilane의 합성

PACS의 구조확인을 위해 IR로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PACS의 IR spectrum

을 보면  $2150\text{cm}^{-1}$ 에서의  $\equiv\text{Si-H}$ 의 특성 흡수 peak가 약화된 대신  $3300\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{NH}_2$ 기의 특성 흡수 peak가 나타나 있는것으로 보아 PCS에 allylamine이 도입 되었음을 확인할 수 있었다.

**Napthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl polycarbosilane(NDSP)의 합성**

PACS에 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl-chloride를 반응시켜 제조한 NDSP의 IR 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면  $2150\text{cm}^{-1}$ 와  $2220\text{cm}^{-1}$ 에서 o-quinonediazide에 기인하는  $\text{C}=\text{N}$ 의 특성 흡수대를 확인하였고  $1610\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}=\text{O}$ 의 특성 흡수대를 확인하였다. 또한 제조한 NDSP에 광조사 전후를 UV로 측정하여 Fig. 3에 나타내었는데, 그림에서 보면 260nm, 330nm와 400nm 부근에서 naphthoquinone diazide기의 특성 peak가 강하게 나타나 있는 반면 광조사 이후에는 이들의 특성 흡수대가 약화되고 있어 PACS의 측쇄에 naphthoqui-

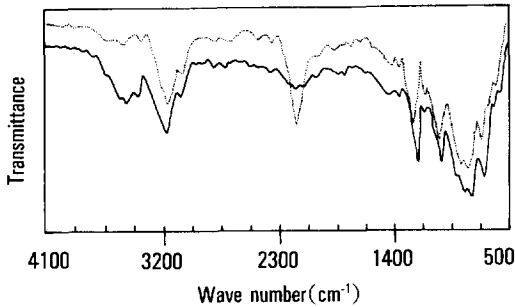


Fig. 1. IR Spectrum of polyaminopropylcarbosilane. dotted line : polycarbosilane, solid line : polyaminopropylcarbosilane.

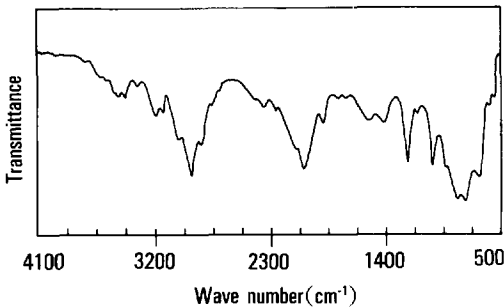


Fig. 2. IR Spectrum of NDSP.

none diazide기가 도입되었음을 알 수 있었다. 제조한 NDSP의 용해도를 Table 3에 나타내었는데 대부분 용매에 잘 용해하나 PCS인 경우에 부분적으로 녹던 벤젠과 아세톤에는 녹지않았다.

**Napthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl polycarbosilane의 광화학 반응**

Naphthoquinone diazide기의 diazo group이 광조사를 받아 ketene으로 되고 물과 반응하여 carboxylic acid기로 되어 알칼리 수용액에 가용성이 되어 positive photoresist로 많이 이용되고 있다. 본 연구에서 제조한 NDSP은 광조사를 받으면 ketene group이 생성되는데 이는 amine기와 반응하면 착화합물의 형태로 가교가 일어나게 된다. 따라서 본 연

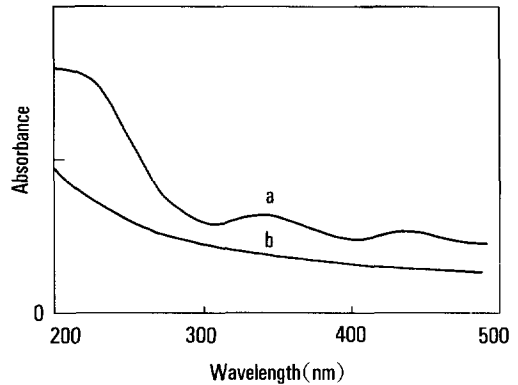


Fig. 3. UV Spectra of NDSP.a ; before UV exposure, b ; after UV exposure.

Table 3. Solubility of NDSP

| Solvent          | PCS <sup>a)</sup> | NDSP <sup>b)</sup> |
|------------------|-------------------|--------------------|
| THF              | ○                 | ○                  |
| Toluene          | ○                 | ○                  |
| Benzene          | △                 | ×                  |
| CCl <sub>4</sub> | ○                 | ○                  |
| Ether            | ○                 | ○                  |
| Acetone          | △                 | ×                  |

a) PCS ; Polycarbosilane

b) NDSP ; Napthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl polycarbosilane

○ ; Soluble △ ; Partially soluble × ; Insoluble

구에서는 naphthoquinone diazide기의 화합물을 negative photoresist로 사용하기 위하여 시료 NDC 제조시 NDSP과 PACS를 같은 중량비로 섞어 NDSP의 diazo group이 광조사시 ketene으로 되면서 PACS의 amine기와 가교가 되도록 하였다. Fig. 4의 solid line은 광조사 전의 NDC를 나타내며 dotted line은 광조사 후를 나타내는데 광조사는 노광장치로 20분간 광조사 시킨 후 측정하였다. 광조사 후의 IR spectrum을 보면  $2200\text{cm}^{-1}$ 에서 C=N의 흡수 peak와  $3300\text{cm}^{-1}$ 에서의  $\text{NH}_2$  특성 흡수대가 약화되고  $1720\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 carboxyl기 C=O의 특성 흡수대를 나타냈다. 따라서 NDS는 광조사에 의해 가교가 일어남을 알 수 있었다.

광학계수 X, Y, Z 측정에 의한 감광 특성 노광시간에 따른 photoresist 막의 두께 변화를 이론적으로 살펴보기 위해 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 이론적으로 유도하였다. Negative photoresist에서는 광조사가 되면 광에너지가 base polymer에 전달되어 radical이나 이온이 생성되고 생성된 radical이나 이온에 의해 가교가 일어나게 된다. 여기서 sensitizer는 광조사에 의한 자체양의 변화없이 광 에너지를 더욱 빨리 base polymer에 전달하는 역할을 한다. 전보<sup>13</sup>에서 유도된 식에서 광조사에 의한 가교의 정도를 base polymer인  $m_2(x, t)$ 를 기준으로 하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial m_2(x, t)}{\partial t} = m_2(x, t) I(x, t) Z \quad (1)$$

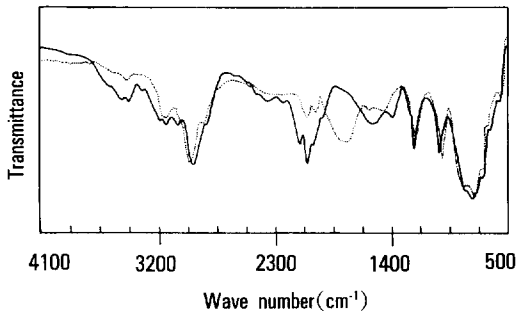


Fig. 4. IR Spectrum of NDC after exposure. dotted line : after exposure, solid line : before exposure.

여기서  $m(x, t)$  : the molar conc. of resin  
 $I(x, t)$  : the light intensity at any depth(x) in the film and exposure time(t)  
 Z : radical or ion generation rate to light intensity

상기식으로 부터 유도하여 얻은 광학계수 X, Y, Z는 다음식 (2), (3), (4)와 같다.

$$X = -\frac{1}{d} \ln T(\infty) \quad (2)$$

$$Y = -\frac{1}{d} \ln \frac{T(0)}{T(\infty)} \quad (3)$$

$$Z = \frac{X+Y}{Y I_0 T(0)(1-T(0))} \frac{dT(0)}{dt} \quad (4)$$

여기서 광투과 계수 X는 필름두께에 대해 투과도가 일정하게 될때  $T(\infty)$ 의 투과도의 대수값이고 Y는 필름두께에 대해 초기의 투과도  $T(0)$ 와  $T(\infty)$  비의 투과도의 대한 대수값이며 Z는  $I_0$ , X와 Y값을 이용하여 단지 노광시간에 대한 투과도의 변화,  $dT(0)/dt$  즉 노광 시간에 대한 투과도 변화 그림의 기울기만으로 감광성을 측정할 수 있는 계수이며 Z값을 측정함으로써 쉽게 photoresist의 감광성을 비교할 수 있다. Fig. 5는 backbone수지의 분자량이 2100인 NDC-2에 sensitizer로 picramide와 DNA를 첨가하여 광조사 시간에 따른 투과도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 sensitizer를 사용했을 경우와 picramide의 양이 5 wt% 인 경우에 투과가 빨리 일어났다. Sensitizer로 picramide를 사용했을 경우에 DNA를 사용한 경우보다 빨리 투과가 일어났으며 이들의 결과를 이용하여 광학계수 X, Y 및 Z 값을 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 X와 Y값은 비슷하게 나타났으나 Z값은 sensitizer를 넣었을 경우에 큰 값을 가지며 sensitizer의 농도가 증가 될수록 그 값은 크게 나타났다. 또한 sensitizer를 DNA를 사용했을때 보다는 picramide을 사용했을 경우에 더 큰값을 나타냈다.

Backbone 수지의 분자량에 따른 투과도는 Fig. 6

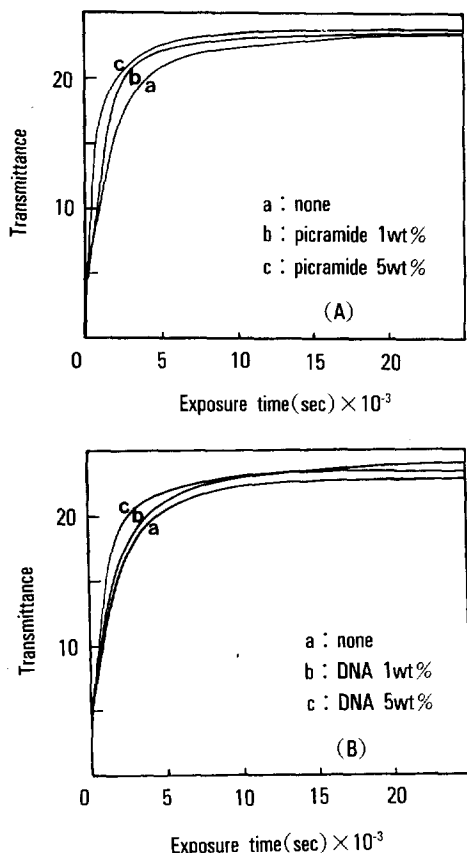


Fig. 5. Effect of picramide(A) and DNA(B) on the optical transmittance of NDC-2.

에 나타내었는데 분자량이 증가함에 따라 투과가 빨리 일어남을 알 수 있었다. 또한 이들 값으로 부터 구한 Z 값의 변화는 Table 5에 나타내었다.

Table 4에서 보면 분자량이 증가함에 따라 Z값은 0.027, 0.046으로 증가하였다. 이 값들로 미루워 볼때 NDC의 경우에도 sensitizer로 DNA 보다는 picramide을 사용하는 것이 좋고 분자량이 클수록 좋은것으로 나타났다.

따라서 투과도만의 측정으로 감광특성을 예측할 수 있다. 특히 적절한 sensitizer를 선택하는데 있어서 현재까지는 잔막수득율법으로 감광성을 비교하는데 이 방법은 시간이 많이 걸리고 실험오차가 큰 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식에 투과도만 측정하여 Z값을 구하고 이값의 증감으로 sensi-

Table 4. X, Y and Z Exposure Parameters for NDC-2

| Sensitizer       | X( $\mu\text{m}^{-1}$ ) | Y( $\mu\text{m}^{-1}$ ) | Z( $\text{cm}^2/\text{mJ}$ ) |
|------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| none             | 0.303                   | 0.296                   | 0.046                        |
| DNA(1 wt%)       | 0.294                   | 0.349                   | 0.067                        |
| DNA(5 wt%)       | 0.285                   | 0.416                   | 0.127                        |
| picramide(1 wt%) | 0.294                   | 0.349                   | 0.080                        |
| picramide(5 wt%) | 0.285                   | 0.416                   | 0.255                        |

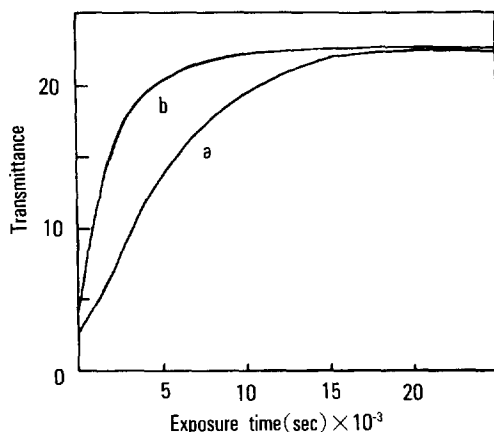


Fig. 6. The optical transmittance of NDC. (a)  $\bar{M}_w = 1250$  (b)  $\bar{M}_w = 2100$ .

Table 5. X, Y and Z Exposure Parameters for NDC

| Sample | Mol.Wt of backbone | X( $\mu\text{m}^{-1}$ ) | Y( $\mu\text{m}^{-1}$ ) | Z ( $\text{cm}^2/\text{mJ}$ ) |
|--------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| NDC-1  | 1250               | 0.294                   | 0.407                   | 0.027                         |
| NDC-2  | 2100               | 0.303                   | 0.296                   | 0.046                         |

tizer를 선택한다면 어느정도 이러한 불편을 감소시킬수 있을것으로 사료된다.

### 잔막수득율 측정에 의한 감광성

잔막수득율을 노광량에 따른 노광전 후 막의 두께 비로 나타내어 sensitivity( $D^{0.5}$ )와 contrast를 구하였다. Fig. 7는 각각 NDC-2에 sensitizer로 picramide, DNA로 사용한 경우를 나타내고 있다.

Fig. 7에서 보면 picramide의 농도가 증가함에 따라 sensitivity( $D^{0.5}$ )는  $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서  $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 향상되었다. 즉 sensitizer를 사용하지 않은 경우 sensitivity가  $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서 sensitizer로 picra-

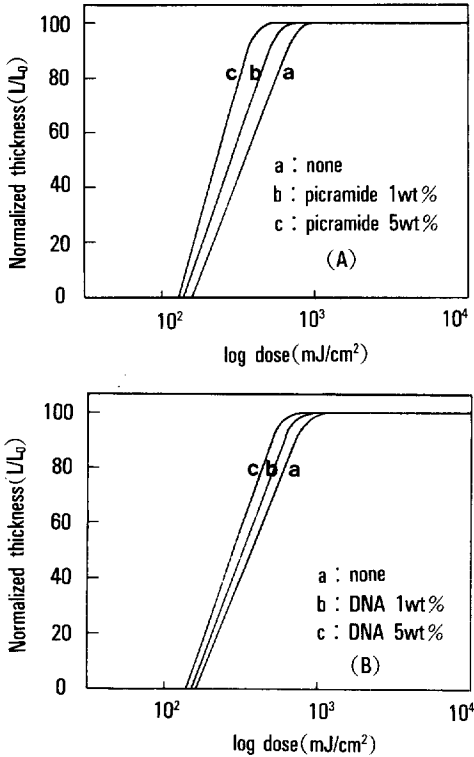


Fig. 7. Effect of picramide(A) and DNA(B) on the normalized thickness remaining according to log dose in NDC-2.

mid을 1 wt% 사용한 경우 250mJ/cm<sup>2</sup>, 5 wt%의 경우에는 240mJ/cm<sup>2</sup>로 향상되었다. 또한 Sensitizer DNA의 농도가 증가함에 따라 sensitivity(D<sup>0.5</sup>)는 350mJ/cm<sup>2</sup>에서 280mJ/cm<sup>2</sup>로 향상되었다. Sensitizer를 사용하지 않은 경우 350mJ/cm<sup>2</sup>에서, sensitizer로 DNA를 1 wt% 사용한 경우 sensitivity가 320 mJ/cm<sup>2</sup>에서 5 wt%의 경우에는 280mJ/cm<sup>2</sup>로 향상되었다. 또한 Lai<sup>14</sup>은 negative resist의 contrast ( $\gamma$ )를 다음과 같이 정의하였다.

$$\gamma = [\log D^0/D^1]^{-1}$$

여기서 D<sup>1</sup>는 photoresist가 광조사에 의해 cross-link 되기 시작한 dose를 나타내며 D<sup>0</sup>는 D<sup>0.5</sup>와 D<sup>1</sup>를 직선으로 연결하여 잔막수율이 100이 되는 dose를 나타낸다. 따라서 Fig. 7에서 NDC-2의 contrast를

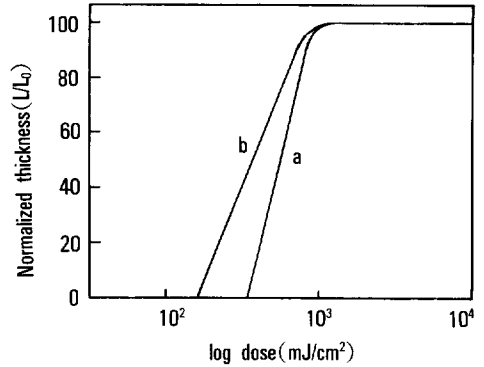


Fig. 8. Normalized thickness remaining according to log dose in NDC. (a)  $\bar{M}_w = 1250$  (b)  $\bar{M}_w = 2100$ .

보면 sensitizer 사용하지 않은 경우 contrast  $\gamma = 1.48$ 인데 비하여 sensitizer를 사용한 경우의 contrast는 picramide 조성이 1 wt%일때  $\gamma = 1.73$ , 5 wt%일때  $\gamma = 2.07$ 를 나타내었으며 sensitizer가 DNA인 경우 조성이 1wt%일때  $\gamma = 1.61$ , 5wt%일때  $\gamma = 1.63$ 를 나타내었다.

Fig. 8에서는 NDC backbone수지의 분자량에 따른 contrast를 나타내었는데 분자량이 1250인 경우 contrast  $\gamma = 2.43$ 을 나타내었고 분자량이 2100인 경우 contrast  $\gamma = 1.48$ 을 나타내었다. 즉 분자량이 증가하면 contrast가 감소하여 reslolution이 감소함을 알 수 있었다.

## 결론

Polycarbosilane의 측쇄에 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl기를 도입하고 NDSP를 제조하였으며 이를 photoresist로 이용하기 위하여 감광액으로 도포한 석영판에 UV조사로 투과도를 측정하여 광학계수 X, Y 및 Z값을 구하고 감광특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PDMS를 BS촉매와 함께 400~450°C로 열분해하여  $\equiv\text{Si-H}$ 기를 갖는 polycarbosilane을 62~67% 수득율로 얻었다.

2. PACS와 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonylchloride와 pyridine을 20°C에서 24시간, 70°C에



서 1시간 반응시켜 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl기가 치환된 NDSP를 92% 수득율로 합성하였다.

3. NDC의 감광도를 비교하기위한 이론식으로 광학계수 X, Y, Z값을 측정하여 얻은 감광성과 잔막 수득율법으로 측정한 결과가 잘 일치되고 있어 이론식에 따라 용이하게 감광성을 비교할 수 있음을 확인하였다.

4. NDC는 backbone수지의 분자량이 커질수록 sensitivity는 향상되었으나 반면에 contrast는 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 sensitizer의 종류와 양에 따라 다르게 나타나는데 DNA보다는 picramide를 사용했을때 sensitivity와 contrast가 향상하는 것으로 나타났으며, sensitizer의 양을 증가했을때도 sensitivity, contrast 모두 향상하는 경향을 나타냈다. NDC-2의 경우에 sensitivity가 240~350mJ/cm<sup>2</sup>, contrast는  $\gamma=1.48\sim 2.07$ 로 나타났다.

이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술 진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. D. Chinn, I. Adeside, E. D. Wolf, and R. C. Tiberio, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19(4)**, 1418 (1981).
2. G. C. Schwartz, and P. M. Schaible, "Solid State Technol. Nov.", 85 (1980).
3. G. N. Taylor, T. M. Wolf, and J. M. Moran, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19(4)**, 872 (1981).
4. J. M. Zeigler, and F. M. Gorrndon Fearon, "Silicon-Based Polymer Science a Comprehensive Resource", p. 265 ACS Washington DC(1990).
5. M. Lewin, "Polymers for Advanced Technologies", p. 18 VCH (1989).
6. E. Babich and J. M. Shaw, M. Hatzakis, and J. Paraszczyk, 8th Inter. Symp. on organosilicon chem., p. 98 (1987).
7. E. Babich and J. M. Shaw, U.S. Pat., 4603195 (1986).
8. D. W. Kang and N. J. Chung, *J. of Korean Ind. and Eng. Chem.*, **2(4)**, 348 (1991).
9. 沈, 菊池, 日本印刷學會 論文集, 第7卷, 第17號, 25 (1964).
10. 沈, 菊池, 工化 68, 387 (1965).
11. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).
12. G. Fritz and Angew. Chem., **79**, 657 (1967).
13. D. W. Kang and N. J. Chung, *J. of Korean Ind. and Eng. Chem.*, **1(2)**, 161 (1990).
14. J. H. Lai and L. T. Shepherd, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 696 (1979).