

m-, p-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지의 합성과 물성에 관한 연구

이 석 규 · 이 해 원

한국화학연구소 화학소재연구부

(1992년 7월 15일 접수)

Synthesis and Properties of Mixed meta-and para-Cresol/ Formaldehyde Novolak Resins

Seok-Kyu Lee and Haiwon Lee

Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 9, Daedeogdanji, Taejeon 305-306, Korea

(Received July 15, 1992)

요 약 : m-크레졸과 p-크레졸 및 포름알데히드를 옥살산 촉매로 사용하여 축합중합반응으로 혼합 크레졸 노볼락 수지를 합성하였으며, 합성된 노볼락 수지를 H₂O/MeOH로 용매 처리하여 열적 성질의 향상을 시도하였다. 노볼락 수지의 구조는 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR을 이용하여 분석하였다. 메틸렌의 양성자 피크는 ¹H-NMR의 경우에 3.4~4.3ppm에서 나타나고 ¹³C-NMR의 경우에 31.8~37.7ppm에서 관찰되었으나, 용매처리에 의한 노볼락의 피크 변화는 없었다. 모든 노볼락의 초기 열분해 온도(T_{id})는 160~250°C에서 나타났고, T_g는 90~115°C에서 관찰되었으며 낮은 H₂O/MeOH의 비로 침지시킨 노볼락일수록 T_g가 높아지는 경향을 보였다. 노볼락 수지의 평균 분자량(\bar{M}_w)은 높은 H₂O/MeOH의 비로 침지시킬수록 감소하였으며, 분자량 분포(\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 물의 양에 관계없이 3.4~3.6 정도의 비슷한 경향을 보였다.

Abstract : Novolak resin was synthesized by an acid catalyzed condensation of m-/p-cresol with 37% formaldehyde and then treated with the mixture of methanol and water as solvents in order to get improved thermal properties of novolak. The composition of novolak was identified with ¹H-/¹³C-NMR spectroscopy. In ¹H-NMR spectra, methylene proton peaks of novolak resin were observed in the range of 3.4~4.3ppm. In ¹³C-NMR spectra, methylene carbon peaks were observed in the range of 31.8~37.7ppm, but there were no prominent changes before and after solvent treatments. The initial decomposition temperature(T_{id}) of novolaks was observed in the range of 160~250°C. The glass transition temperature(T_g) of novolaks was varied on the change of mixing ratio of H₂O/MeOH. The highest glass transition temperature was 115°C when the synthetic novolak resin were treated with the mixture of 2parts of methanol and 1part of water. The average molecular weight(\bar{M}_w) of novolaks decreased with increasing the mixing ratio, however the molecular weight distribution(\bar{M}_w/\bar{M}_n) of solvent-treated novolaks was almost the same on the change of mixing ratio.

서 론

노블락 수지는 Leo H. Baekeland에 의해서 1910년경 최초로 상업화된 이래¹성형재료, 열 절연체, coating제, 접착제 등 여러분야에서 다양하게 사용되어 왔으나, 전자산업의 급속한 성장과 함께 전기 회로 기판 및 반도체 가공용 포토레지스트로서 노블락수지의 이용이 크게 증가하였다. 현재 포토레지스트의 한 조성물로 사용되고 있는 크레졸계 노블락수지는 고해상성, 건식 식각내성 및 접착력이 우수하여 반도체가공용 재료로 널리 사용되고 있다. 노블락 수지의 경우에는 반응조건에 따라서 고분자 물성이 매우 민감하게 변한다. 특히 노블락 수지의 유리전이온도(T_g)가 낮을 때에는 포토레지스트로 사용하는데 제약이 따르기도 한다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 노블락 합성시 이성체 크레졸의 물비를 변화시키거나 크레졸과 자일렌 등을 혼합한 공중합체를 합성하여 이에 대한 분자량, 분자량 분포 및 열적 성질의 개선에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{2~3}

S. Thomas 등⁴은 m-/p-크레졸과 아세트알데히드 계통의 노블락을 합성하였고, T. Kajita와 K. F. Dössel 등^{5~6}은 크레졸과 자일렌 계통의 노블락을, M. Hanabata와 Z. Anthony 등^{7~8}은 크레졸을 이용하여 노블락을 합성한 후 이를 용매처리하였을 때 분자량에 따라 열적성질이 우수해짐을 확인하였다. 특히 M. Hanabata 등은 이 연구를 통해 서로 다른 용매로 처리해서 만들어진 분자량이 각각 다른 노블락을 배합하여 포토레지스트로 사용해서 감도, 잔막율, 열저항성을 조사한 결과 감도는 유사하였으나 잔막율과 열저항성에 있어서 우수함을 보여주었다.

본 연구에서는 포토레지스트로 사용되는 노블락의 열적성질 변화에 따른 구조관계를 조사하기 위해서 m-크레졸과 p-크레졸을 혼합하여 노블락을 합성한 후⁹ 이를 용매처리하여 ¹H-NMR/¹³C-NMR을 이용하여 구조분석을 하였다. 같은 반응기 내에서 합성한 노블락을 용매처리하였을 때와 용매처리하지 않았을 때에 열적 혹은 물성에 어떤 영향을 미치는지에 대해

GPC, DSC와 TGA를 이용하여 분자량, 분자량분포 및 열안정성을 조사해 보았다.

실 험

시 약

축합 중합시 단량체로 사용한 m-크레졸(97%)과 p-크레졸(99%)은 Aldrich Chemical Co. 제품을 정제없이 사용하였으며, 다리결합에 사용된 포름알데히드(37%)와 촉매로 사용한 옥살산(99.5%)은 J. P. Baker Chemical Co.와 Shinyo Pure Chemicals Co. 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

¹H-/¹³C-NMR 분석

Bruker사 AM-300을 사용하였으며 용매는 deuterium으로 치환된 acetone-d₆를 사용하였다.

평균 분자량 및 분자량 분포의 측정

평균 분자량 및 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)TOSHO HLC 2820을 이용하여 측정하였으며 용매는 tetrahydrofuran(THF)을 사용하였다.

열 분석

노블락의 유리전이온도(T_g)를 확인하기 위해 사용된 DSC(differential scanning calorimetry)는 Perkin-Elmer 7700 series를 사용하였으며 승온속도는 10°C/min, 분위기는 질소기류속에서 측정하였다. 노블락의 열안정성을 조사하기 위해 TGA(thermogravimetry analysis) SETRAM TG DTA 92를 사용하였으며 승온속도는 5°C/min, 분위기는 헬륨기류속에서 측정하였다.

노블락 수지의 합성

500 ml의 사구 플라스크속에서 0.42g의 옥살산을 넣고 1.33 mole의 m-크레졸과 0.57 mole의 p-크레졸로 녹인 다음 oil bath의 온도를 80°C로 올렸다. Oil bath의 온도가 80°C가 되었을때 2.58 mole의 37% 포름알데히드를 1시간에 걸쳐 적하시킨 후 온도를 110°C로 올려 6시간 동안 반응시켰다. 반응 종결후 노블락을 반응기에서 꺼내 물로 여러번 세척하여 미반응물을 최대한 제거시켰다.

합성수지의 용매처리

Table 1에는 합성수지의 용매처리 조건을 나타냈는데 35g의 합성 노볼락 수지를 75ml의 MeOH에 용해시킨 후 물의 비율을 다르게 하여 각각 침전을 잡았다. 이를 다시 물로 여러번 세척한 후 120°C의 진공 오븐에서 70시간동안 건조시킨 뒤에 기기분석 및 열분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

노볼락 수지의 합성

아래 scheme에서 보는 바와 같이 노볼락 수지는 포름알데히드와 옥살산을 사용하여 축합중합 반응에 의해 얻었으며, 합성된 노볼락 수지는 물과 MeOH

로 용매처리 하였다. 합성된 노볼락 수지의 구조는 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR으로 분석하였다. ¹H-NMR의 경우 노볼락의 합성조건에 따라 일반적으로 약간의 피크 이동(shift)^{1,10,11}이 있다. Table 2에서는 일반적으로 메틸렌(-CH₂-) 피크가 4ppm 부근에서, 메틸올(-CH₂OH) 피크는 5ppm에서 가까운 낮은 장쪽에서 나타나는 것을 보여주고 있다. Fig. 1은 노볼락 수지의 ¹H-NMR spectra로서 메틸렌과 메틸올의 양성자 피크를 문헌(Fig. 1-A)¹²과 비교 분석하였는데 A의 경우에는 메틸올의 양성자에 의한 피크는 5.2 ppm에서, -CH₂-의 양성자에 의한 피크는 3.6~4.7 ppm에서 나타나고 있다. 특히 메틸렌의 경우에는

Table 1. Solvent Treatment Conditions of Synthetic Novolak Resins

| Novolaks | Solvent treatment ratio |
|---------------------|-----------------------------------|
| BN ^a | H ₂ O |
| STN ^b -A | MeOH : H ₂ O = 1 : 0.5 |
| STN-B | MeOH : H ₂ O = 1 : 0.7 |
| STN-C | MeOH : H ₂ O = 1 : 1.0 |
| STN-D | MeOH : H ₂ O = 1 : 1.3 |
| STN-E | MeOH : H ₂ O = 1 : 1.5 |

a. BN : Synthetic novolak resin was washed with water only.

b. STN : Synthetic novolak resins were treated with the mixture of methanol and water.

Scheme

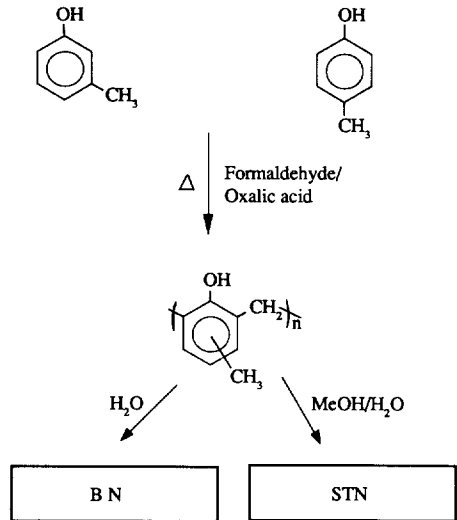


Table 2. ¹H-NMR Chemical Shifts of Synthetic Novolak Resins

| Novolaks | | Reference 10 | Reference 1 | Reference 11 | BN | STN |
|--|------|--------------|-------------|--------------|---------|---------|
| (unit : ppm) | | | | | | |
| Methylol proton(-CH ₂ OH) | | — | 4.3~4.5 | 5.2 | 5.1 | 5.1 |
| Methylene ether(-CH ₂ OCH ₂ -) | | — | 4.6~4.8 | — | — | — |
| Hydroxyl proton(>C-OH) | | — | — | — | 7.7~8.5 | 7.7~8.5 |
| Aromatic proton(>C-H) | | 6.5~7.5 | 6.6~7.1 | — | 6.3~7.2 | 6.3~7.1 |
| Methylene proton (-CH ₂ -) | 2.2' | 3.5~4.0 | 4.5 | 5.0 | 3.4~4.3 | 3.4~4.2 |
| | 2.4' | | 4.1 | 4.3 | | |
| | 4.4' | | 3.8 | 4.0 | | |

낮은 장쪽에서 2,2'-결합이 나타나고 높은 장쪽에서는 4,4'-결합이 비슷한 위치에서 서로 갈라져 나타나는 반면, 본 연구에서 합성한 노볼락(Fig. 1-B)의 경우 A에 비해 전체적으로 높은 장쪽으로 피크가 이동되어 나타나고 있으며 2,2', 2,4', 4,4'-결합의 피크 갈라짐은 없었다. Fig. 2는 STN-A의 ¹³C-NMR spectrum으로 hydroxycarbon(>C-OH) 피크가 150~160ppm에서, aromatic ring의 탄소 피크가 110~140ppm에서 2,2', 2,4', 4,4'-결합을 이루는 메틸렌(-CH₂-)기능기의 탄소 피크가 30~40

ppm에서 나타나는 것을 보여주고 있다. Table 3은 STN, BN 그리고 문헌상에 보고된 노볼락 수지의 탄소특성 피크를 비교한 것이다.^{10, 12~14} STN은 BN에 비해서 aromatic carbon과 hydroxy carbon의 피크 위치 변화가 거의 관찰되지 않았으나 methylene carbon의 피크는 31.8~37.7ppm으로 문헌과 비교해 약 1~5ppm 정도의 피크 이동이 있다. 이는 ¹H-NMR의 결과에서처럼 노볼락의 합성 조건에 따라서 ¹³C-NMR에서의 탄소피크 이동이 생기기 때문인 것으로 예상된다. 그러나 STN과 BN의 각 기능기에 대한 탄소 피크의 위치는 합성조건에 큰 영향을 받지 않는 것 같다.

노볼락 수지는 용해도 측정 결과 포토레지스트의 배합에 사용되는 propylene glycol methyl ether acetate(PGMEA), ethylene glycol methyl ether acetate(EGMEA), methyl cellosolve acetate (MCA) 등과 같은 일반 유기용매에 쉽게 용해되었다.

분자량 및 분자량 분포

합성된 노볼락 수지의 분자량과 분자량 분포를 GPC로 조사하였다. Table 4를 보면 메탄올의 양에 비해서 더 많은 양의 물로 침전을 잡을 수록 분자량이 감소하는 것을 볼 수 있다. BN의 분자량 분포는 6.43으로 STN에 비해서 비교적 높다. 그러나 STN의 경우 H₂O/MeOH의 비율에 관계없이 3.4~3.6 정도의 비슷한 분포를 갖는다. 이를 GPC diagram (Fig. 3)으로 자세히 살펴보면 고분자 영역과 저분자 (oligomer area) 영역이 용매처리에 의해서 각어져 나간 것을 볼 수 있다. 노볼락 수지의 평균 분자량

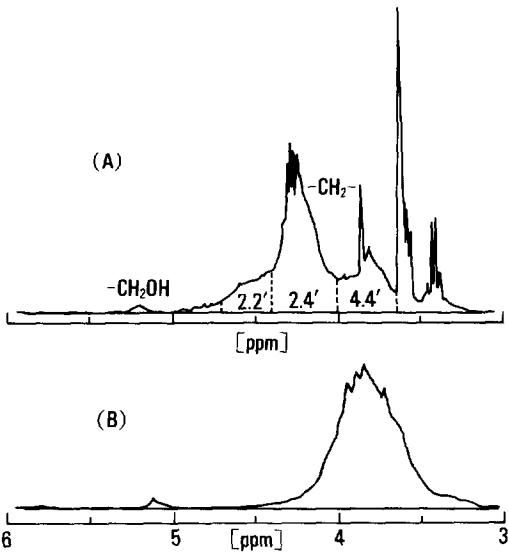


Fig. 1. ¹H-NMR spectra of novolak resin methylene linkage and methylol(Acetone-d₆) (A=Reference, B=STN-A).

Table 3. ¹³C-NMR Chemical Shifts of Synthetic Novolak Resins

| Carbon Location | Aromatic Carbon | >C-CH ₃ | | -CH ₂ - | | | >C-OH | Novolak structure | 비고 |
|-----------------|-----------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|-----------|---------|-------------------|---------|
| | | C-3, C-5 | C-4 | 2,2' | 2,4' | 4,4' | | | |
| p-cresol | 127~132 | - | - | - | - | - | 149~153 | | Ref. 10 |
| m-cresol | 120~134 | - | - | - | - | - | 150~158 | | Ref. 12 |
| m/p-cresol | 120~134 | 19.5~21.5 | 20.6~21.0 | 30.3~30.8 | 30.5~35.5 | 40.0~40.3 | 149~157 | | Ref. 14 |
| STN | 120~133 | 18.9~20.7 | 20.0~20.6 | ~31.8 | 31.8~3.41 | 35.8~37.7 | 149~157 | This | |
| BN | 121~133 | 18.9~20.7 | 20.0~20.6 | ~30.3 | 32.2~33.2 | 35.4~36.4 | 149~157 | Work | |

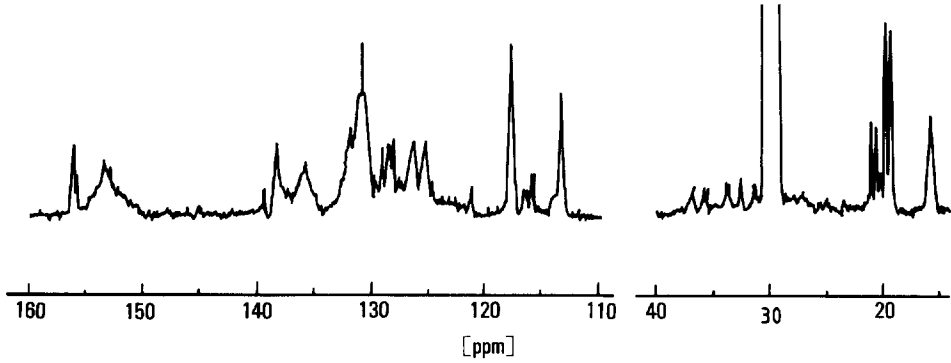


Fig. 2. ¹³C-NMR spectrum of STN-A (Acetone-d₆).

Table 4. Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Novolak Resins

| Novolaks | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n | Amount of monomer (%) | Yield, (g)* after vac. drying |
|----------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| BN | 6.80×10^3 | 6.43 | 1.08 | — |
| STN-A | 5.52×10^3 | 3.67 | 0.40 | 9.26 |
| STN-B | 4.34×10^3 | 3.44 | 0.63 | 14.11 |
| STN-C | 3.89×10^3 | 3.64 | 0.99 | 16.90 |
| STN-D | 3.65×10^3 | 3.53 | 1.00 | 18.09 |
| STN-E | 3.50×10^3 | 3.60 | 1.15 | 18.37 |

* relative to the initial 35g of fresh BN before vacuum drying.

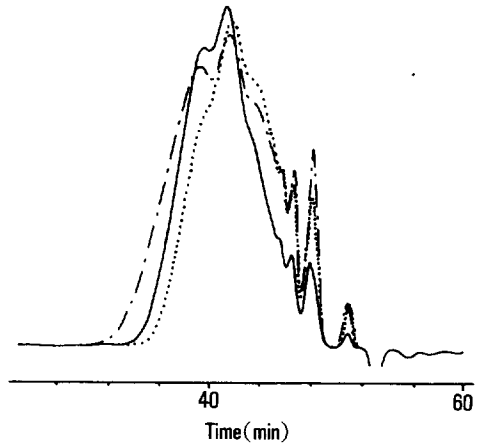


Fig. 3. GPC diagram of BN (----), STN-A(—) and STN-E(.....).

변화는 저분자 영역 보다는 고분자 영역에 의해서 훨씬 큰 영향을 받기 때문에 용매처리에 의한 분자량의 감소는 고분자 영역이 깎여져 나가면서 생긴 현상일 것으로 추측된다.

중합체의 성질

합성 노블락 수지의 열적성질을 DSC와 TGA로 조사하였다. Fig. 4는 용매처리한 STN 중에서 적은 양의 물을 사용한 STN-A의 DSC 곡선이다. Table 5에서 보면 각각의 유리전이 온도는 STN-A)STN-B)BN의 순서로 높지만, 물의 양이 비교적 많은 STN-C, STN-D, STN-E는 BN에 비해서 유리전이 온도가 비슷하거나 더 낮다. 특히 가장 적은 양의 물로 침전을 잡은 STN-A의 T_g 가 115°C로서 BN(T_g

=97°C)에서 18°C정도 높다. 이러한 현상은 Fig. 3의 GPC diagram에서 볼 수 있듯이 물로 침전 잡는 과정에서 소량의 고분자 영역이 깎여 나갔지만 열적성질이 좋지 않은 저분자 영역도 상당히 제거되어 그 결과 상대적으로 T_g 가 증가한 것으로 보인다. 그러나 많은 양의 물로 침전을 잡은 STN-D, STN-E와 같은 노블락들은 BN에 비해 T_g 가 낮는데 이는 열적성질을 높일 수 있는 고분자 영역이 저분자 영역에 비해 상당량 제거됨으로 인해 일어난 현상으로 생각되어진다. DSC 결과를 토대로 모든 노블락 수지들은 온도변화에 따라서 T_g 이외의 다른 용융 현상이

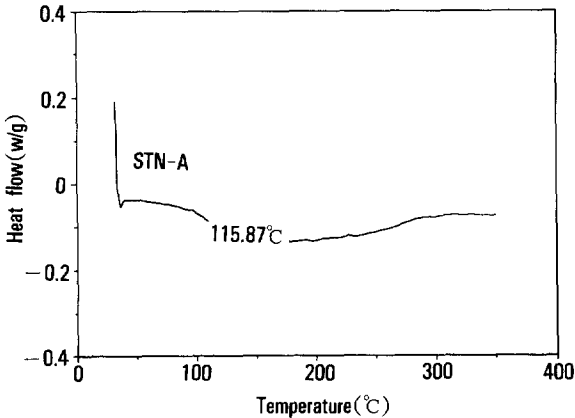


Fig. 4. DSC thermogram of STN-A(10°C/min, in N₂).

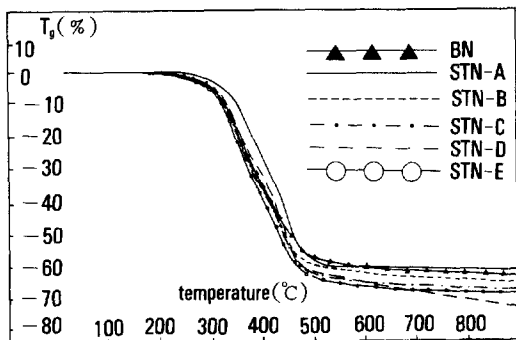


Fig. 5. TGA curves of novolak resin(5°C/min, in He).

없는 것으로 보아서 구조적으로 무정형(amorphous)으로 여겨진다. TGA분석에 따르면 Fig. 5와 Table 5에서 보는 바와 같이 용매처리한 노블락(STN)의 초기 열분해는 160~250°C 영역에서 시작되었고 290~340°C 사이에서 5%의 무게감량이 관찰되었으며, BN의 초기 열분해는 200°C에서 시작되고 300°C에서 5%의 무게감량이 관찰되었다. Fig. 5에서 보면 대체적으로 적은 양의 물로 침전을 잡은 STN-A의 열안정성이 더 양호하였으며, BN에 비해 T_g 가 높았던 STN-B의 초기 열분해는 거의 유사한 200°C에서 관찰되는 것으로 보아 STN-B의 열안정성은 그렇게 우수하지 못했다. 모든 노블락 수지들은 500°C에서 52~62% 정도의 잔존 질량을 보였다.

Table 5. Thermal Properties of Novolak Resins

| Novolaks | T_g (°C) | T_m (°C) | T_{10} (°C) | 5% weight loss(°C) |
|----------|------------|------------|---------------|--------------------|
| BN | 97.19 | a | 200 | 300 |
| STN-A | 115.87 | a | 250 | 337 |
| STN-B | 107.38 | a | 200 | 296 |
| STN-C | 97.62 | a | 198 | 297 |
| STN-D | 90.78 | a | 196 | 300 |
| STN-E | 90.85 | a | 158 | 290 |

a. Not observed because the novolak resins were amorphous.

b. Initial decomposition temperature.

결론

합성된 노블락 수지를 용매 처리한 결과 blank 노블락(BN)에 비해 전체적으로 분자량과 분자량 분포의 감소를 보였다. STN의 경우에는 물의 양을 증가시키면서 침전을 잡을수록 분자량이 더욱 감소하였으며, 분자량 분포는 물의 양에 관계없이 3.4~3.6 정도의 비슷한 분포를 나타내었다. 이들 노블락의 수지의 구조를 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR로 분석하였으며 문헌과 비교해 약간씩의 피크이동이 있음을 확인하였다. 유리전이 온도는 90~115°C 사이에서 관찰되었고 가장 작은 양의 물로 침전을 잡은 STN-A의 T_g 가 115°C로 BN(T_g 97°C)에 비해 약 18°C 높았다. 모든 노블락 수지의 초기 열분해는 160~250°C에서 일어나며 적은 양의 물로 용매 처리하여 침전을 잡을수록 열안정성이 양호함을 알 수 있었다. 그러나 STN-B의 유리전이 온도가 107°C로 BN에 비해 약 10°C 정도 높았으나 초기 열분해가 동일하게 200°C에서 일어나는 것으로 보아 가장 적은 양의 물로 용매처리하여 고분자 영역과 저분자 영역을 적절히 제거한 STN-A의 열적성질 및 열안정성이 가장 우수한 것으로 관찰되었다.

감사의 글: 본 연구는 초고집적 반도체 기술 공동 개발 연구비에 의해서 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resin", Springer-Verlag, Berlin, p. 1, (1986).
2. O. Chiantore and M. Guaita, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **48**, 431 (1991).
3. K. Miura, T. Ochiai, and Y. Kameyama, U. S. Patent, 4,719,167 (1988).
4. T. Sarubbi, A. Blakeney, J. Sizensky, and N. Greene, *Proc. of SPIE*, **1262**, 273 (1990).
5. T. Kajita, T. Ota, H. Nemoto, Y. Yumoto, and T. Miura, *ibid.*, **1466**, 161 (1991).
6. K. F. Dössel, R. Dammel, J. Lingnau, and A. Schmitt, E. P. 0,335,219 A2 (1989).
7. M. Hanabata, F. Oi, and A. Furuta, *Proc. of SPIE*, **1466**, 132 (1991).
8. A. Zampini, P. Turci, G. J. Cernigliaro, H. F. Sandford, G. J. Swanson, C. C. Meister, and R. Sinta, *ibid.*, **1262**, 501 (1990).
9. Y. Hosaka, Y. Kamoshida, Y. Harita, and K. Harada, E. P. 0,092,444 (1983).
10. R. A. Pethrick and B. Thomson, *British Polymer Journal*, **18**, 380 (1986).
11. T. Noguchi and H. Tomita, *Proc. of SPIE*, **1466**, 149 (1991).
12. T. R. Pampalone, *Solid State Technology*, 115 (1984).
13. E. A. Fitzgerald, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1809 (1990).
14. L. E. Bogan, *Macromolecule*, **24**, 4807 (1991).