

인쇄 제판용 Photoresist의 합성과 G.S법에 의한 감광특성 비교 -인쇄 제판용 Photoresist의 연구[II]-

이 기 창

명지대학교 화학공학과

Synthesis and Photosensitive Characterization Comparison by Gray Scale of Photoresist for Printing Plate -Study of the Photoresist for Printing Plate[II]-

Lee, Ki-Chang

Dept. of chemical engineering, Myong Ji University

(Received Jun., 20, 1997)

ABSTRACT

Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl [NDS] derivatives members of Quinone diazide compound that are utilizable as photoresist for printing plate were synthesized, and photoresist were prepared by mixing these derivatives with a matrix resin (PF, CF) at various weight ratios. Photosensitive characteristics of photoresist were studied by Gray scale method, and SEM to analyze if they can be used as photosensitive material in a printing plate. Experimental results showed using IR, UV. NDS derivatives were photoconverted and developer-soluble photoresist were produced. Photoresist in the mixing ratio of 1:4 of NDS[II] and CF resin gave rise to the highest dissolution rate. In addition, photoresist obtained at this condition resulted in the most superior sensitivity.

I. 서 론

Photoresist¹⁾는 광반응의 형태에 따라 광중합, 광분해, 광착화, 광이량화 등으로 나눌 수 있다. 또한 광반응을 일으키는 관능기에 따라 주쇄 반응형과 첨가형으로 나눌 수 있다. 이것의 중요한 두 기능은 화상형성과 광경화 피막형성이라고 말할 수 있다. 인쇄 제판용 감광재료, 슬터마스크 등은 화상형성 기능을 이용하는 분야이고, 도료 및 잉크 표면 코팅용

광경화성 수지 등은 광경화 피막형성 기능을 적절히 응용한 분야이다. Photoresist는 광미세 가공용 및 미세 화상형성용 레지스트, 인쇄 제판용 감광재료 (PS판, 인쇄수지판, 플렉소판), 자외선 경화수지, 접착제 등으로 매우 다양하게 이용되고 있다. 또한 감광막이 용매에 용해되는 형태에 따라 posi형과 nega형으로 구분한다. Posi형은 nega형에 비해 밀착성이 덜하고 현상액이 알칼리이므로 노출시간에 민감하다는 단점이 있으나 도포막이 안정성이 있고, 노광시 산소에 대해 민감하지 않고 해상력이 뛰어난

장점이 있다. Photoresist는 광에 대한 반응성이 있고, 공정으로부터 기질을 보호하여 화상형성을 우수하게 하여야 하므로 용해성, 밀착성, 안정성, 감도 그리고 해상력 등이 전제되어야 한다²⁾. 광분해 반응물은 Diazo, Azide 및 Quinone-azide계 등이 있는데 대표적인 물질은 Naphtoquinone diazide계 [NQD]이다. Kalle사에서 인쇄판에 적용하기 위해 NQD를 적용한 이래, Subsidiary Azoplate사에서 NQD를 이용하여 photoresist를 개발하여 최초로 미세회로에 이용하였다. 현재까지도 이것이 인쇄제판용 photoresist로 이용하고 있다^{3~4)}. 이 posi형 photoresist는 Bisaryl azide계의 nega형 photoresist보다 고해상력, 산소의 열에 대한 안정성 및 에칭에 대한 내구성이 매우 우수하다는 장점에 있으나 초집적화를 위한 submicron pattern 형성에 관건이 되고 있다. NQD계에서 posi형이나 nega형 화상형성의 결정여부는 현상액에 대한 선택적 용해성에 기인한다. NQD계는 광이 조사된 부분만이 선택적으로 알칼리용액에 용해되는 것에 기인하여 posi형 화상레지스트를 얻을 수 있다. NQD를 novolak과 직접 증축합한 고분자는 offset인쇄에 널리 응용되었는데, 이 경우는 near UV를 광원으로 사용한 posi형 resist로 응용된 예이다. 그러나 이 계에 deep UV를 적용시 NQD의 가교 반응에 의하여 nega형 resist도 가능하다는 연구 결과가 발표된 바 있다⁵⁾.

본 연구에서 posi형의 대표적인 물질인 Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl chloride[NDS]를 이용하여 새로운 인쇄제판용 photoresist를 합성하여 보았다. NDS의 sulfonyl group과 sensitizer로서의 역할을 할 것으로 기대되는 2,3,4-Trihydroxybenzophenone[THBP], 4-hydroxybenzophenone[HBP]의 -OH과 축합반응시켜서 새로운 NDS 유도체를 합성하였다. 또한 이들과 지지체로서 matrix resin인 novolak[PF]과 *m*-cresolnovolak[CF]을 동일 조건에서 합성하고 무게 혼합 비율을 달리하여 인쇄제판에서 많이 사용되는 Gray scale 법으로 감도를 측정하여 인쇄제판용 photoresist로서의 이용 가능성을 연구하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

NDS 유도체를 합성하기 위하여 전보⁶⁾와 같은 시약을 사용하였으며 THBP, HBP, 포르말린(35%)은 Aldrich사제 시약을 사용하였으며, phenol, *m*-cresol, ethyl cellosolve 등은 TCI사제 시약을 사용하였으며, 그 밖에 사용한 반응용매 및 현상에 사용한 시약은 국산시약을 사용하였다.

합성물질의 확인을 위하여 Perkin Elmer system 2000 FT-IR, UV-3100 Shimadzu UV, Bruker NMR(300MHz)을 사용하였으며, 제판공정에서는 인성 Camera시판용 회전도포기와 Elcometer 300 coating thickness gauge를 사용하였고, Ushio사의 metal halide lamp(GL-30201BF/E)를 사용하여 인쇄제판 공정에서 상용되는 노광량(400Lux), 노광시간(80초)으로 조사하였고, G.S법 측정을 위하여 Kodak사의 Step tablet 34단계를 이용하였다. 또한 제판공정을 확인하기 위하여 RJ. Lee P-75 personal SEM과 Olympus사의 U-PMTVC Optical Microscope을 이용하여 관찰하였다.

2. NDS 유도체의 합성

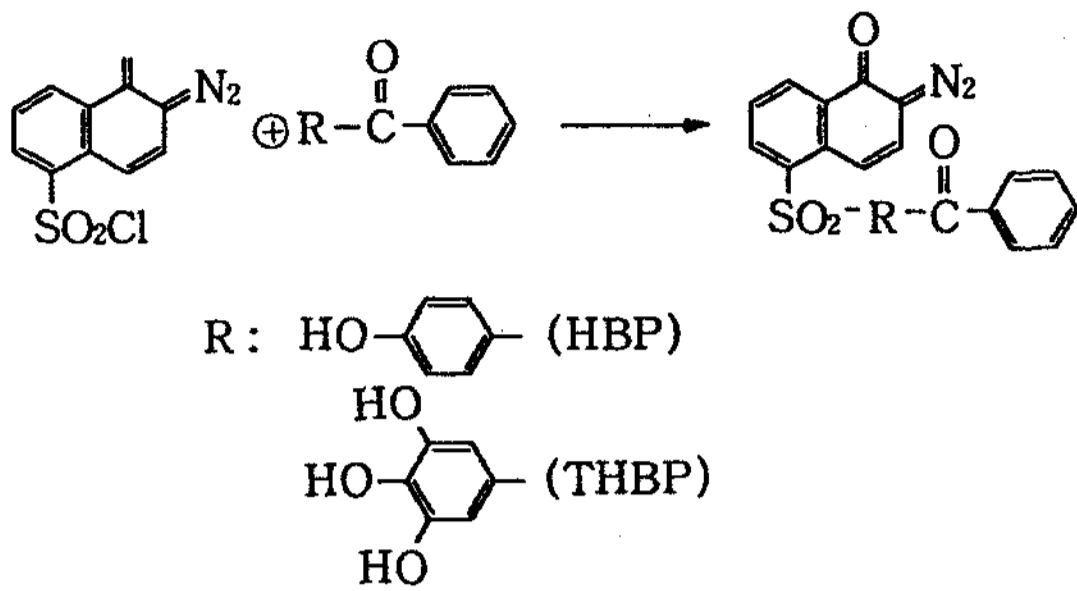
4구 플라스크에 전보에서 합성한 NDS[I] 8.06g (0.03mole)을 넣고 칼슘관, N₂ inlet, 적가용 깔때기 등을 설치하고 dioxane 200mL를 가한 후, 교반 후에 다시 THBP 6.91g(0.03mole)을 넣어 녹인 후 N₂ 기류하에서, 탄산나트륨 3.0g을 15mL 증류수에 녹여 서서히 적가시켰다. 실온을 유지하면서, 3시간 교반 후 3.0mL씩의 메탄올과 초산을 천천히 첨가하여 반응액 중의 침전물을 여과하였다. 이 반응액을 분액깔대기에 옮겨 교반되고 있는 1% 황산수용액에 천천히 적가시켰다. 진공여과로 얻은 황색 결정을 증류수로 3회 세척하고 45℃ 이하에서 감압 건조시켜 NDS[II]를 얻었다. 같은 방법으로 HBP과 NDS를 반응시켜 NDS[III]을 얻었다.

NDS[II] : mp : 147~149℃

yield : 74.3% C₂₃H₂₇N₂O₇S

NDS[III] : mp : 140~142℃

yield : 78.2% C₂₃H₂₅N₂O₅S



Schem 1

3. PF, CF수지의 합성

Conley 등의 방법⁷⁾을 참조하여 합성하였다. 500 mL 3구 플라스크를 가열맨틀에 장치하고 페놀과 포르말린의 몰비를 1.0:0.8로 반응시켰다. 즉, 페놀 94.0g(1.0mol), 35% 포르말린 17.0(0.57mol) 촉매로서 Oxalic acid 1.44(0.01mol)을 10mL의 물에 녹인 용액을 플라스크에 넣고 교반하면서 천천히 가열하였다. 온도가 98℃로 되었을 때에 추가로 51.0 (1.70mol)의 포르말린을 2시간에 걸쳐 조금씩 적가하고 반응온도를 98±2℃로 유지하면서 4시간 반응시켜 PF수지를 얻었으며 같은 방법으로 CF수지도 합성하였다. PF, CF수지 합성시 포르말린과 페놀,

Table 1. Classification of photoresists by various mixing ratios

Photoresist	Product	Matrix resin	Weight mixing ratio
I-1	NDS[I]	PF	1:4
I-2		PF	1:6
I-3		CF	1:4
I-4		CF	1:6
II-1	NDS[II]	PF	1:4
II-2		PF	1:6
II-3		CF	1:4
II-4		CF	1:6
III-1	NDS[III]	PF	1:4
III-2		PF	1:6
III-3		CF	1:4
III-4		CF	1:6

m-cresol의 반응 몰비를 각각 1.0:0.8로 한 것과 oxalic acid를 촉매로 택한 것은 이것이 고온(180℃)에서 CO, CO₂ 및 H₂O로 분해해 버림으로서 생성물에서 촉매의 제거가 불필요하다는 문헌⁸⁾에 따른 것이다.

4. Photoresist의 제조

NDS[I]와 합성한 2가지 NDS[II, III] 유도체와 matrix resin으로 합성한 CF, PF수지와와의 혼합비율을 1:4 및 1:6으로 하여 혼합용액(ethyl cellulose acetate : butyl acetate=8:2)에 8시간 이상 교반하여 완전히 용해시켰다. 후에 여과 건조하여 12종의 photoresist를 제조하였고, photoresist의 지지판은 인쇄 제판공정에서 상용되는 Al판을 전보와 같은 방법으로 전해에칭 처리하여 사용하였다.

5. 광변환성의 측정

노광방법은 실제 인쇄제판 작업시 posi형 감광제에 많이 이용되고 있는 노광량(400Lux)과 노광시간(80초)으로 조절하여 노광하였다. 현상방법은 photoresist를 도포한 Al판에 노광시킨 후의 용해 속도를 측정하기 위하여 현상액으로 NaOH 용액(0.2%)에 넣고 노광부를 용출시켜 화상을 얻었으며 현상시간은 인쇄 제판공정에서 보편적으로 사용하는 100초로 하였다. 현상 후, 즉시 물로 세척하고 건조상자에서 건조하였다. 후에 photoresist를 FT-IR과 UV를 이용하여 노광 전후의 광분해 특성피크를 확인하였다.

6. Gray scale 법에 의한 감광특성

인쇄제판에서의 감도 측정방법은 Gray Scale법(GS법)이 보편화되어 있다⁹⁾. 즉, 광투과율이 일정 간격으로 서로 다르게 매겨진 step tablet의 완전 용해점(0%)과 불용해점(100%), 즉 최종단수에 의한 농도차이를 구하였다. 즉, 광조사에 의하여 step tablet의 색밀도(color density) 단수를 측정하고 (1)식을 이용하여 감도를 측정하였다.

$$S_1/S_0=10^{(D_k-D_j)} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 S₀는 기준시료의 감도, S₁은 photoresist

의 감도, D_k 는 기준시료의 k 단수에서의 농도, D_j 는 photoresist의 j 단수에서의 농도이다. 본 실험에서는 단수가 34step이고 각 단수간의 농도 차이가 0.102인 Step tablet를 사용하였으며 이러한 step tablet의 농도차이를 고려하여 (1)식으로 표현 될 수 있다. 즉 상대감도는 기준시료와 측정대상 시료의 단수 차이($k-j$)에 의존한다¹⁰⁾.

$$S_i/S_0 = 10^{0.012(k-j)} \dots\dots\dots (2)$$

합성한 photoresist의 상대감도를 GS법으로 측정하기 위해 사용된 step tablet의 종류, 단수, 농도 및 기타 조건을 아래에 나타내었다.

Step tablet : 34step(Kodak color service),
농도범위/농도차 : 0.04~3.40/0.102

Glass filter 사용 : 투과율 25.0%, UV노광량 :
400Lux

노광시간 : 80초, 현상시간 : 100초, 현상액 : 0.2%
NaOH solution

III. 결과 및 고찰

1. NDS 유도체의 합성 확인

Fig. 1은 NDS[II]의 IR 스펙트럼이다. NDS와 THBP가 축중합하여 THBP의 잔존하는 Ar-OH 특성흡수대가 세기는 약해졌지만 3,500~3,300 cm^{-1} 부근에서 넓게 분포되어 있으며, NDS의 sulfonyl group과 THBP의 hydroxy group이 결합하여 새롭게 생성되어 있는 sulfonate group의 특성흡수대가 1,376~1,407 cm^{-1} 부근에서 새로이 나타나 있는 것으로 보아 NDS[II]로 합성된 것을 확인할 수 있었다.

2. PF, CF수지의 합성 확인

합성한 지지체 CF수지의 IR을 Fig. 2에 나타내었다. 3,200~3,400 cm^{-1} 부근에서 PF, CF수지의 -OH 특성흡수대를 확인할 수 있었고, 2,900 cm^{-1} 와 1,450 cm^{-1} 부근에서 -CH₂-에 의한 특성흡수대를 확인할 수 있었다. 특히 1,200 cm^{-1} , 830 cm^{-1} 부근에서 강한 특성흡수대가 나타나고 있는데 이는 -CH₂-의 방향족 치환결합에 의한 특성흡수대로 여겨진다. 또한, 700~900 cm^{-1} 부근에서 각각 다르

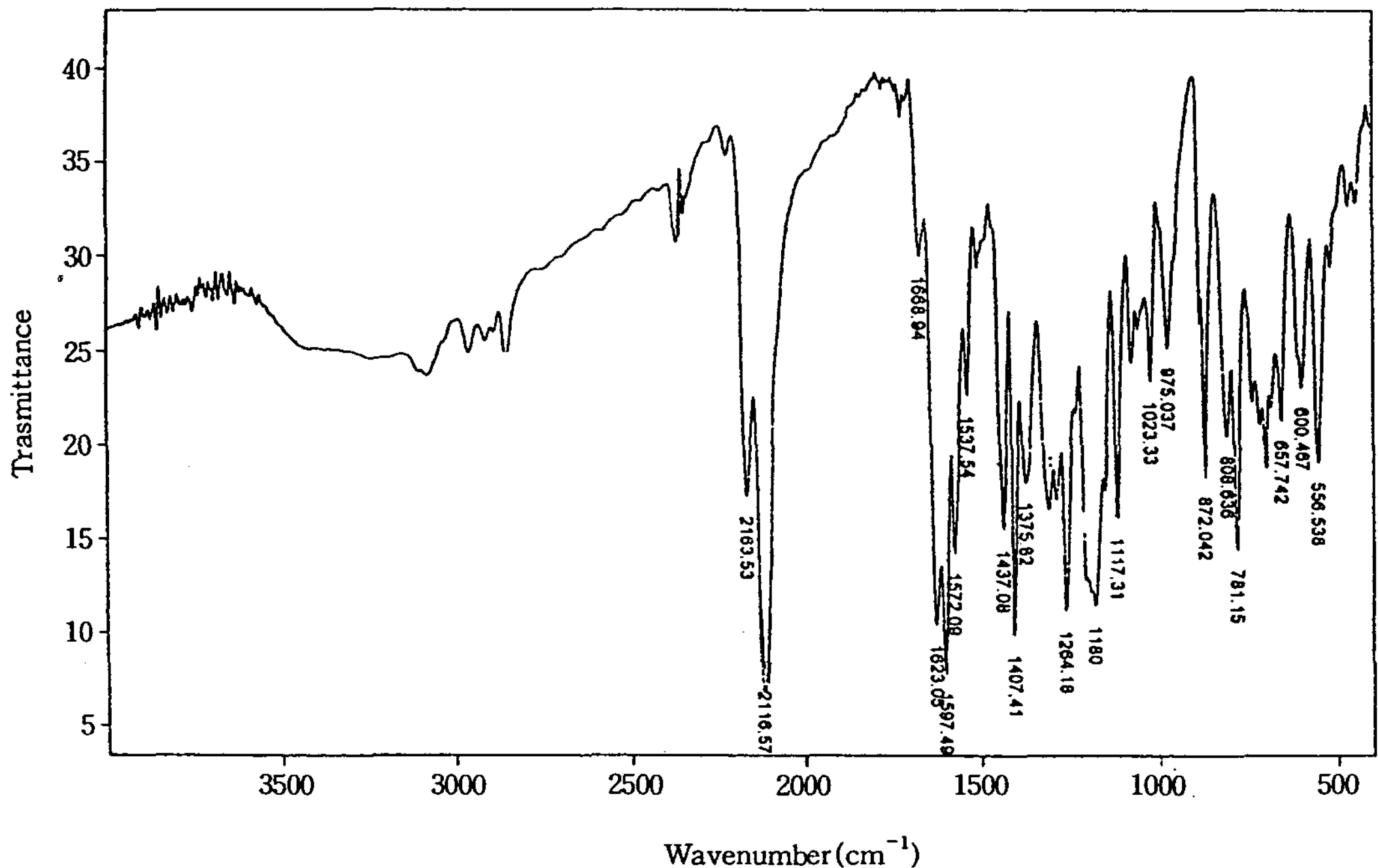


Fig. 1. IR spectrum of NDS[II](KBr).

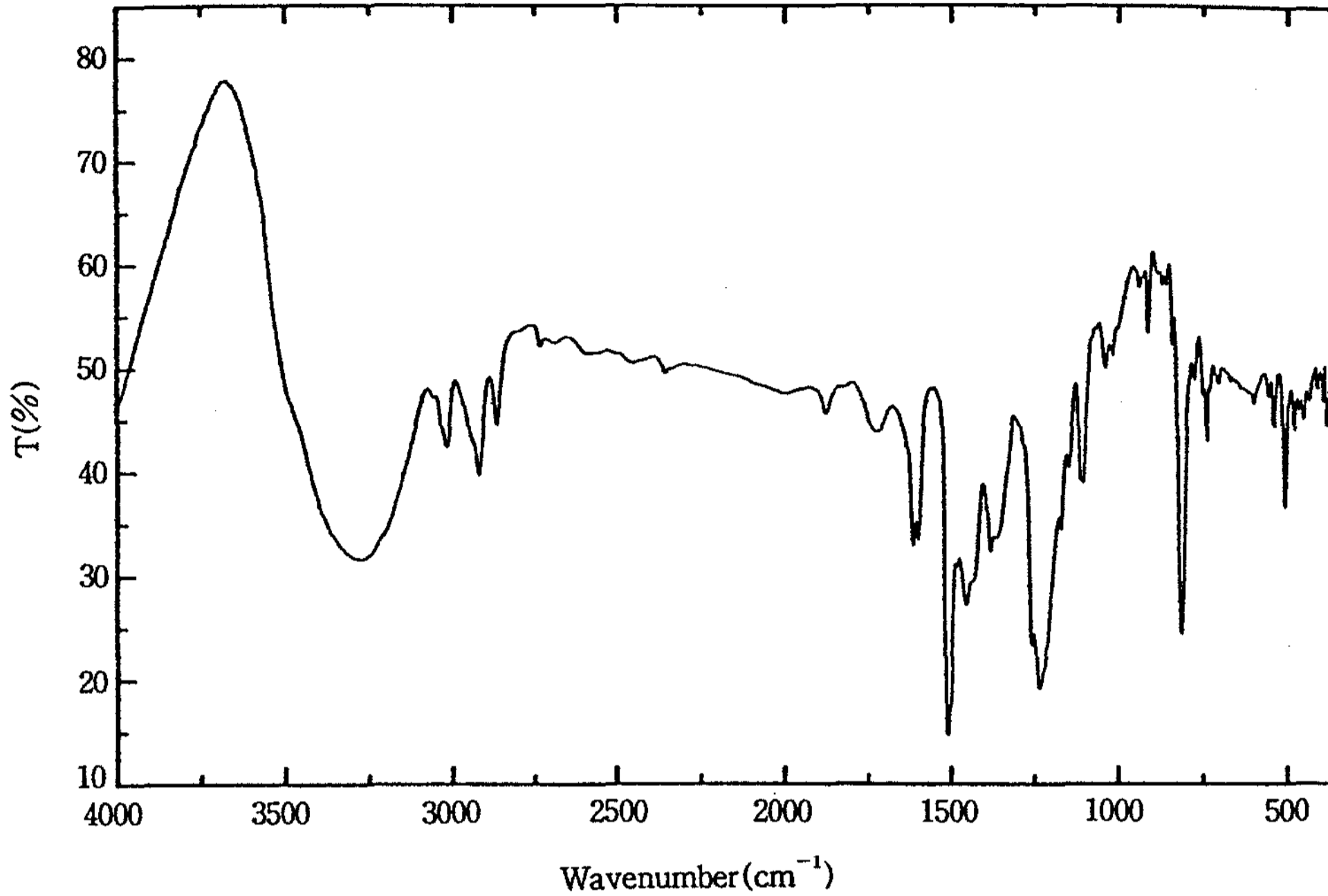


Fig. 2. IR spectrum of CF resin(KBr).

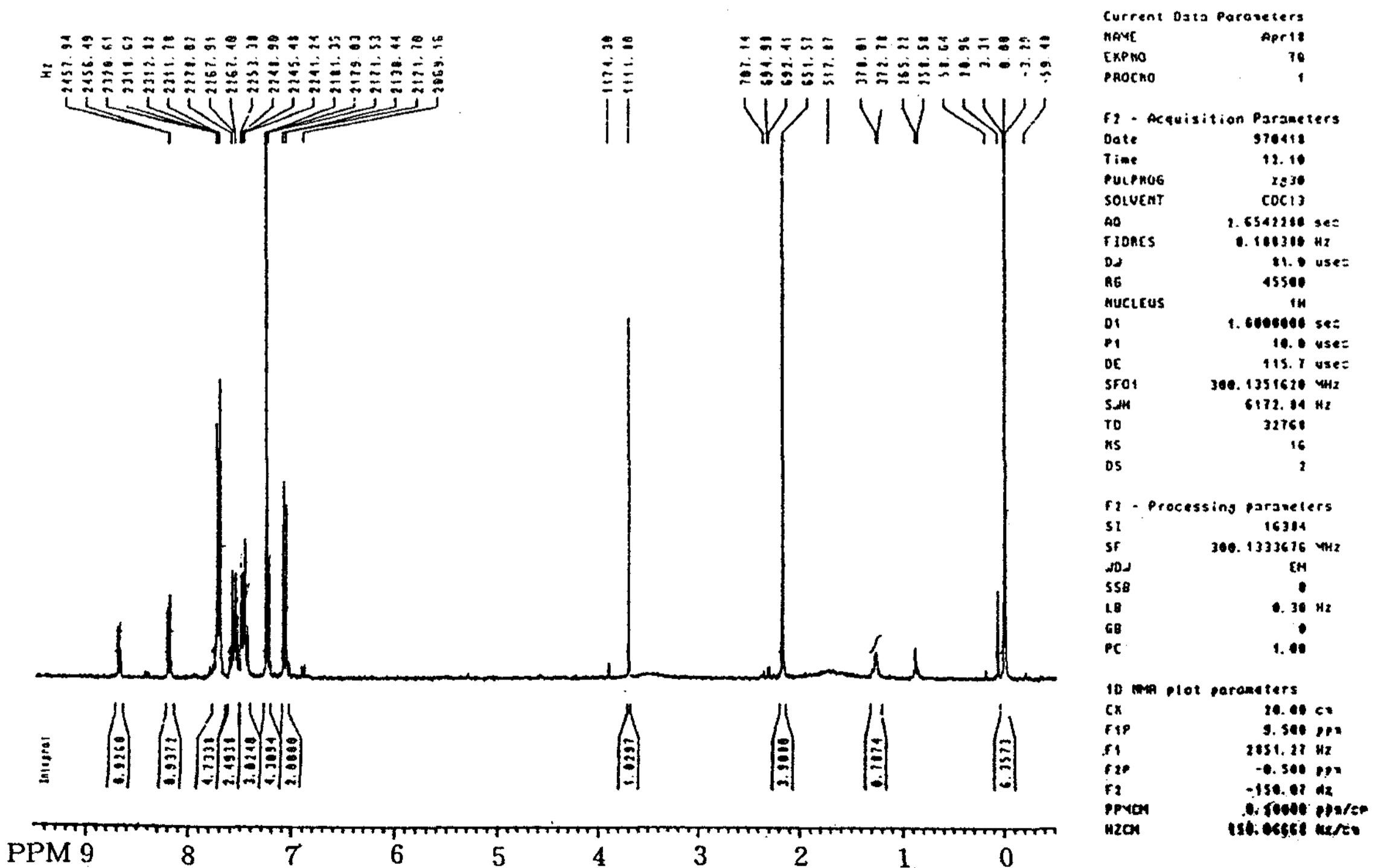


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of CF resin(CDCl₃).

게 나타나는 흡수대는 벤젠고리에 치환된 치환기를 말해 주는 것으로서 750cm^{-1} 와 817cm^{-1} 에서 CF의 3치환 특성흡수대가, 820cm^{-1} 와 817cm^{-1} 에서 CF의 4치환 특성흡수대가 나타나고 있음을 확인하였다. CF수지에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 을 Fig. 3에 나타내었다. $\delta 7.1\sim 7.7\text{ppm}$ 에서 aromatic의 CH, $\delta 8.2\sim 8.7\text{ppm}$ 에서 phenol의 OH 피이크를 확인할 수 있었으며, 또한 $\delta 2.2\text{ppm}$ 에서 $-\text{CH}_3$ 의 피이크를, $\delta 3.7\text{ppm}$ 에서 $-\text{CH}_2-$ 의 피이크를 확인할 수 있었다.

3. Photoresist의 광변화

NDS 유도체를 이용한 posi형 화상형성 메카니즘은 염기성 현상액에서 비노광부에 존재하는 광분해 감광재료가 matrix resin과 coupling 반응을 상대적으로 용해도를 저하시킨다고 생각하였으나, Sus는 NQD가 광분해로 반응성이 좋은 ketene을 형성하고, 이는 H_2O 와 반응하여 carboxylic acid를 형성하므로, 현상액에서 노광부의 용해도를 상승시킨다는 반응메카니즘을 제시하였다¹¹⁾. Levine은 광분해에 의해 형성된 ketene은 광분해 반응을 일으키지 않은

NQD와 반응하여 lactone을 형성하며 이는 현상액에서 개환 반응을 일으킴으로써 용해도를 증가시킨다는 반응메카니즘도 제시하였다¹²⁾.

Fig. 1의 노광 전 NDS[II]의 IR 스펙트럼에서는 $2,117\text{cm}^{-1}$ 의 $\text{C}=\text{N}=\text{N}$ 특성흡수대가 나타나 있으며 $1,407\text{cm}^{-1}$ 부근에 sulfonate group의 특성흡수대가 나타나 있다. 그러나 Fig. 4의 노광 후의 스펙트럼에서는 $2,117\text{cm}^{-1}$ 의 $\text{C}=\text{N}=\text{N}$ 특성흡수대가 완전 소실되었으며 $1,720$ 과 $3,300\text{cm}^{-1}$ 부근에서 카르복시산의 $\text{C}=\text{O}$ 와 $-\text{OH}$ 특성흡수대가 나타나므로 Sus와 Levine의 주장대로 NDS[II]의 노광 전후 현상액에 대한 가용성 광변화를 확인하였다.

한편, photoresist의 UV 흡수영역에 대한 측정은 노광 전후의 photoresist들을 각각 아세톤에 용해시킨 후 $200\sim 400\text{nm}$ 의 파장에서 측정하였다. NDS 유도체는 각각 $375, 345, 350\text{nm}$ 에서 UV흡수를 나타내었고 PF, CF수지는 $350\sim 400\text{nm}$ 에서 UV흡수를 나타내지 않았다. 그러나 노광 후 photoresist는 325nm 로 광분해되므로 photoresist의 광분해는 NDS 유도체에만 의존함을 확인하였다.

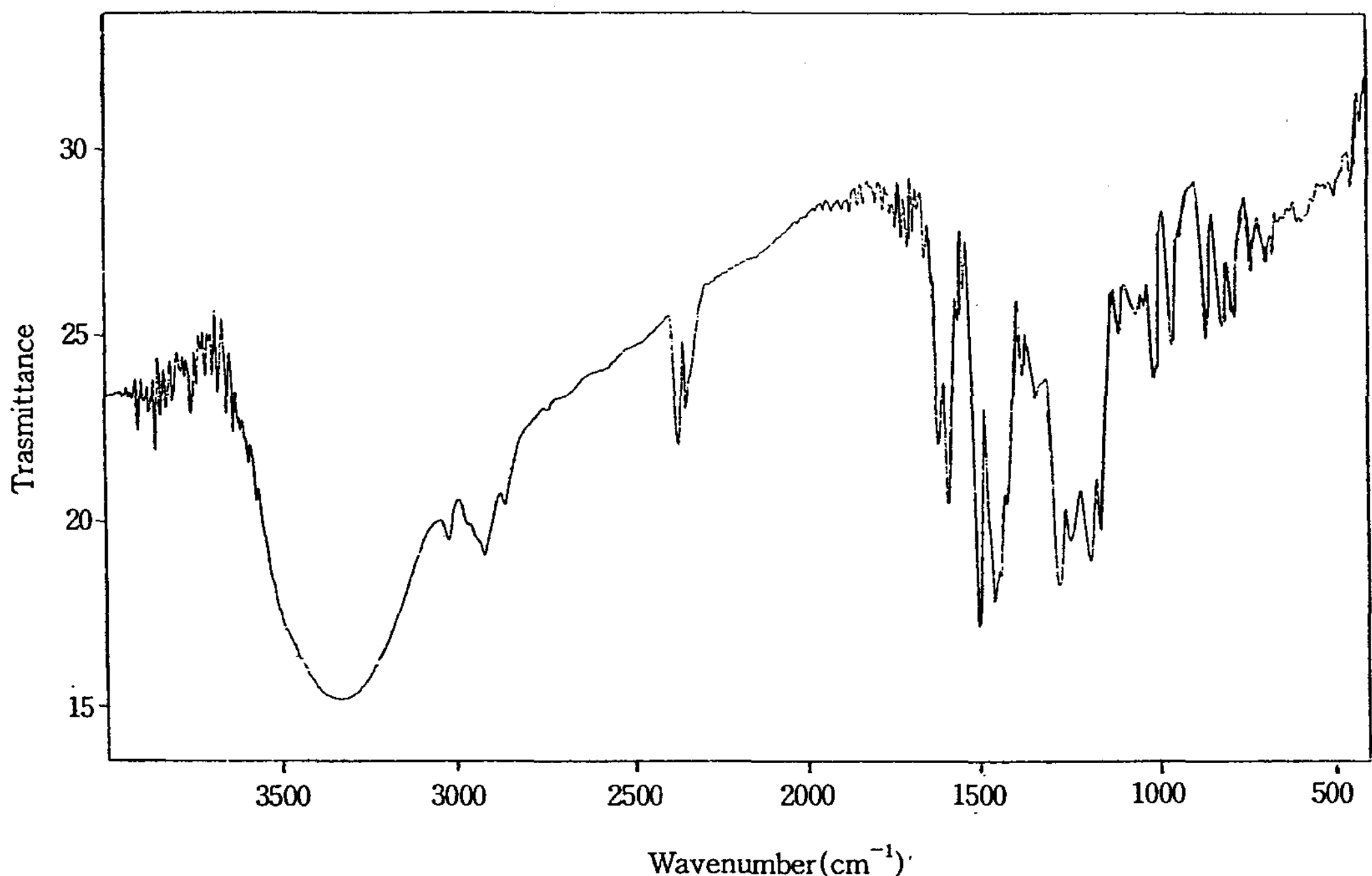


Fig. 4. IR spectrum of Photoresist II after exposure(KBr).

Table 2. Relative sensitivity of SS, various photoresist by Gray scale method

Item	SS*	NDS[I]				NDS[II]				NDS[III]			
		I-1	I-2	I-3	I-4	II-1	II-2	II-3	II-4	III-1	III-2	III-3	III-4
Photoresist	SS*	I-1	I-2	I-3	I-4	II-1	II-2	II-3	II-4	III-1	III-2	III-3	III-4
Color density	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.6	0.5	0.7	0.6	0.5	0.4	0.6	0.5
Relative sensitivity	100	102	100	105	102	107	105	110	107	105	102	107	107

* : standard sample(NQD PS plate)

4. GS법에 의한 상대감도 측정

Posi형 photoresist의 감도는 현상시 노광부만을 용해시켜 화상을 형성할 수 있는 최소의 노광량으로 정의되며, 이는 현상액의 종류, 농도, 온도와 현상 시간의 함수이다. 그러므로 photoresist의 감도를 측정하였다. 즉, step tablet를 밀착시키고 노광에 시킨 후 현상하면 어느 특정 단수까지는 광반응이 진행되어 photoresist가 남아있는 형태(nega형) 혹은 photoresist가 현상용매에 의해 제거되는 형태(posi형)로 나타난다. Photoresist에 대한 감도를

step tablet을 이용하여 측정하고 II-6의 (2)식을 이용하여 color desity로 측정한 상대감도를 Table 2에 나타내었으며, Fig. 5는 본 실험에 사용된 photoresist를 G.S법에 의하여 step tablet에 밀착시키고 노광 후에 step tablet의 color desity 변화를 나타낸 것이다. 이때 기준시료로서 인쇄제판에서 상용하는 posi형인 NQD계 PS판의 감도를 100으로 하여 구하였다. 대체적으로 NDS[II, III]의 상대감도가 우수하였는데, 이는 현상액 하에서 용해도 제어 및 광조사시 발색단 형성에 용이한 THBP, HBP가 sensitizer의 역할을 하였다고 사료된다. 한편, 무게혼합 비율의 비교에서는 1:6보다는 1:4가 우수하였다.

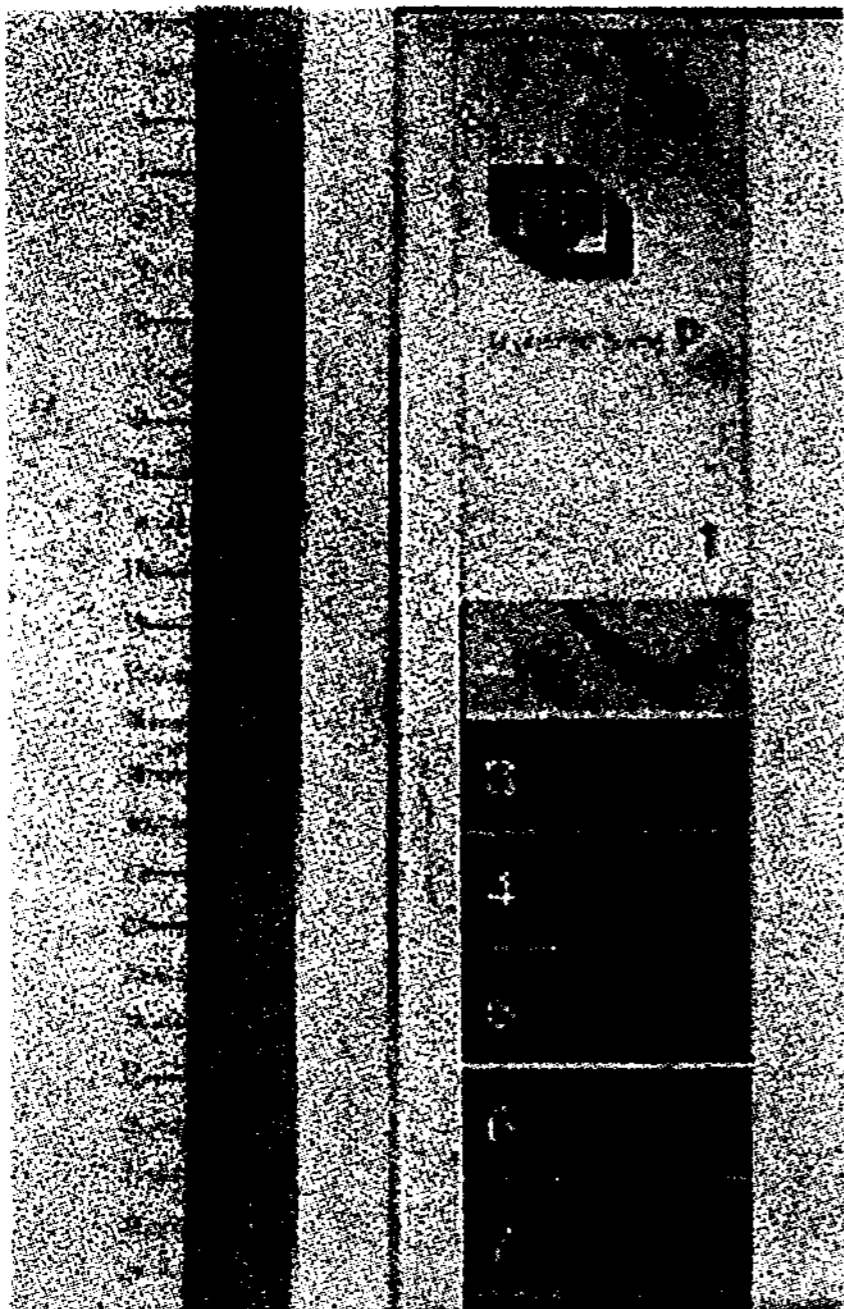


Fig. 5. Optical microscope photograph of step tablet by color density.

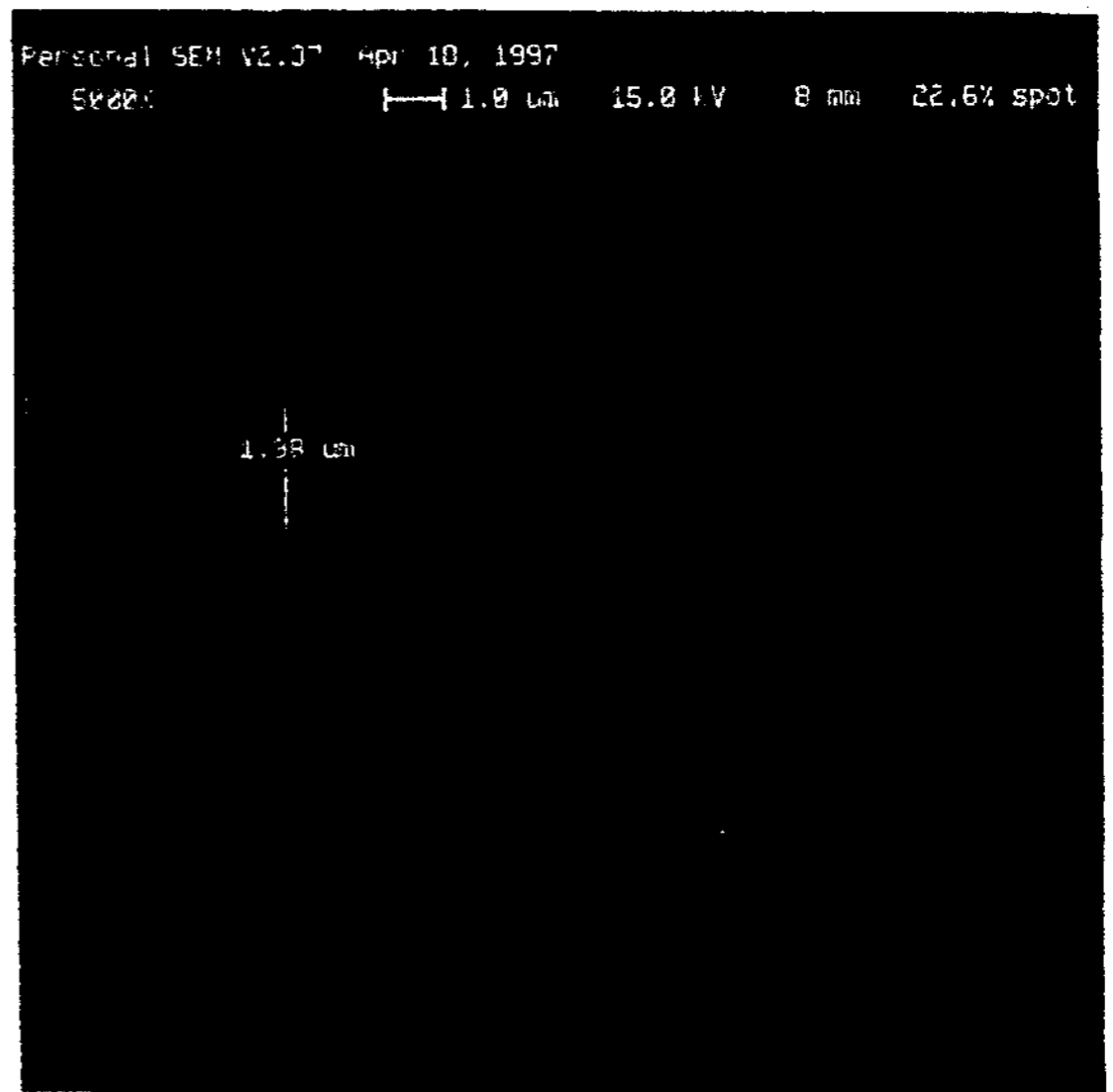


Fig. 6. SEM photograph showing profile of photoresist 1-1(×5000).

5. 제판공정 확인

Fig. 6은 회전도포기로 spinning time을 조절하여 Al판에 도포하여 건조시킨 후에 photoresist I-1의 두께에 대한 단면을 찍은 SEM($\times 5000$)사진이다. 일반적으로 인쇄 제판용 감광막은 $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 사이가 최적조건으로 알려져 있다. 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에서는 $1.98\mu\text{m}$ 정도로 비교적 잘 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

현재, 인쇄 제판용 Photoresist의 성능을 향상하기 위하여 posi형의 일종인 NDS[I]를 합성하고 이에 THBP, HBP를 각각 축중합시켜 NDS 유도체 [II, III]를 합성하였다. 지지체로서 동일조건으로 합성한 PF, CF수지와 무게 혼합 비율을 달리하여 photoresist를 제조하고 인쇄제판용 photoresist로서의 사용 가능성을 연구하였다.

1. 광분해의 일종인 NDS유도체를 합성하여 지지체와 혼합한 photoresist는 노광부와 비노광부의 용해도 차이에 의하여 posi형 화상을 얻을 수 있었다.

2. 인쇄 제판에서 많이 이용되는 Gray scale법의 step tablet으로 color density를 관찰하여 합성한 photoresist의 상대감도를 연구하였다.

합성한 Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl 유도체의 구조는 photosensitizer와 sensitizer 역할을 동시에 하여 우수한 감도를 나타내므로 인쇄 제판용 photoresist로서의 가능성을 연구하였다. 앞으로 더욱 인쇄 제판에서의 여러 공정에 대한 안정성, 밀착성, 감도와 해상력 등의 심도있는 연구가 필요할 것이라 생각된다.

문 헌

1. J. C. Jung, polymer, Vol. 10, 6, 570(1986).
2. W. D. Forest, "Photoresist, Materials and Processes", McGraw Hill, New York, 246 (1975).
3. 甬田降衛, 感光性 樹脂, 印刷學會出版部, 321 (1975).
4. H. L. Juey, Polymer for Electronic Applications, CRC Press(1989).
5. J. Pacansky, and J. R. Lyerla, IBM J. Res. Dev., 23, 42(1979).
6. K. C. Lee, J. Kor. Oil Chem. Soc., 13, 3, 145(1996).
7. R. T. Conley and J. F. Bieron, J. Appl. Polym. Sci., 7, 103(1963).
8. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resins", 93(1986).
9. 永松元太郎, 乾英夫, "感光性 高分子", 講談社サイエンイフイク, 107(1977).
10. 米澤輝彦, PS版 概論, 印刷學會 出版部, 122 (1993)
11. O. Sus., Ann. Chem., 556, 65, 86(1984).
12. *ibid*, "感光性 高分子", 講談社サイエンイフイク, 116(1977).
13. 山岡亞夫, 森田浩, "感光性 樹脂", 共立出版, 23(1988).
14. K. Ichimura and S. Watanabe, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 1419(1982).
15. F. H. Dill and W. P. Hornberger, IEEE Trans. Electron Devices, Ed 22, 7, 445(1975).