

Naphthoquinone-1,2-Diazaide-Sulfonyl 기 치환 Polysiloxane 의 합성과 그 감광특성

강 두 환 · 정 낙 진

단국대학교 공과대학 고분자공학과
(1991년 7월 1일 접수)

Synthesis and Photocharacteristics of Polysiloxane substituted Naphthoquinone-1, 2-diazaide sulfonyl group

Doo-Whan Kang, Nag-Jin Chung

Dept. of Polymer Science & Engineering, Dankook University
San 8 Yongsan-Ku, Hannam-Dong, Seoul 140-714, Korea
(Received July 1, 1991)

요 약

Hexamethylcyclotrisiloxane (D_3), tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS)을 공중합 시켜 Si-H 결합을 함유한 polysiloxane 공중합체를 합성하고 allylamine 과 반응시켜 amino 기를 도입시킨 후 naphthoquinone-1, 2-diazaide-5-sulfonyl chloride 와 반응시켜 naphthoquinone-1, 2-diazaide-5-sulfonyl 기가 도입된 polysiloxane 을 합성하였다. 생성 공중합체의 열적특성을 측정한 결과, 열분해온도는 $360\sim 450^\circ\text{C}$ 정도였으며 또한 감광특성은 backbone 수지의 분자량이나 증감제의 종류에 따라 영향을 받았다. Sensitivity 는 $50\sim 120\text{ mJ/cm}^2$ 였고 contrast (γ)는 $1.4\sim 2.1$ 였으며 backbone 수지의 분자량이 증가함에 따라 약간 감소하였다.

Abstract : Polysiloxane copolymers were prepared by copolymerizing hexamethylcyclotrisiloxane with tetramethylcyclotetrasiloxane, and then reacted with allylamine. Copolymers containing naphthoquinone-1, 2-diazaide-5-sulfonyl group were synthesized by reacting naphthoquinone-1, 2-diazaide-5-sulfonyl chloride with siloxane copolymers having amino group. Thermal decomposition temperatures of copolymers were $360\sim 450^\circ\text{C}$, and photosensitive characteristics were dependent on the molecular weights of backbone resins and sensitizers. Sensitivity of copolymers was $50\sim 120\text{ mJ/cm}^2$ and contrast (γ) was $1.4\sim 2.1$.

1. 서 론

미국을 위시한 선진 공업국에서는 1950 년대에 silicone 공업이 정착된 이래 각종 특수 용도의 재료 개

발에 많은 연구가 이루어져 각종 산업 분야에 응용될 수 있는 silicone 계 신소재들이 계속하여 개발되고 있다. 특히 silicone 계 화합물은 내산 및 내알칼리성이 우수하고 내약품성이 뛰어나며 고강도성 고온내열성,

내충격성, 전기 및 자기적성질, 저팽창성 등의 특성을 갖는다[1,2]. Siloxane 결합을 갖는 silicone 수지는 내열성과 내수성이 우수하여 -50°C 에서 250°C 의 넓은 온도범위에서 사용할 수 있는데 특히 알루미늄 분말을 배합한 silicone 도료는 500°C 이상의 고온에서 사용 가능하다[3]. Silicone 수지의 내열성을 온도변화에 대한 증량감율로 표시하여 다른 수지의 내열성과 비교해 보면 알키드수지의 경우 증량 감소율이 급격히 증가하는 온도는 알키드수지가 320°C 정도이고 (methylphenyl) silicone 수지가 520°C 로 알려져 있다[4]. 이러한 우수한 열적성질을 갖는 silicone 화합물을 감광성 재료로 이용하게 되면 특수한 용도의 photoresist 로서 그리고 금속 부식 요철판용으로, 또한 평판 PS판용으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다. Quinonediazide 감광기를 갖는 positive 형 감광성 물질로 최초로 알려지게 된 것은 phenol-formaldehyde 축합 생성물인 novolak 수지의 측쇄에 naphthoquinone diazide 기를 도입하여 제조한 Shipley AZ 1350 로 알려져 있으며 현재까지도 대부분 이들 화합물이 photoresist 나 평판 PS 판용 감광성 재료로 이용되고 있다[5,6]. 또한 silicone 수지는 O_2 RIE plasma etching 시 photomask 재료도 그 특성이 뛰어난 것으로 보고되어 있어 silicone 수지에 감광성기를 도입하여 감광성 재료로 이용하기 위한 시도도 많이 있었다[7~9]. 그러나 naphthoquinone-1,2-diazide 기를 polysiloxane 의 측쇄에 도입하여 감광성 silicone 계 화합물을 제조하여 보고한 것은 Babich[10] 등이 발표한 특허를 제외하고는 이들의 합성조건이나 감광특성에 대하여 자세하게 보고된 내용은 없었다.

따라서 본 연구에서는 hexamethylcyclotrisiloxane (D_3), tetramethylcyclotetrasiloxane(TMCTS)를 공중합시켜 Si-H 결합을 갖는 silicone block unit 와 dimethylsiloxane block unit 가 조절된 공중합체를 제조하고 생성 공중합체의 측쇄에 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl 기를 도입하여 silicone 계 감광성 수지를 합성한 다음 생성 공중합체의 열적 특성을 측정하였다. 또한 특수용도에서의 photoresist 로 사용하기 위한 감광특성을 알아보기 위해 backbone 수지의 분자량이나 증감제의 종류에 따라 광에 의한 sensitivity 와 contrast 를 측정하였다.

2. 실험

2. 1. 시료의 합성

2. 1. 1. Polysiloxane Copolymer 의 합성

Polysiloxane copolymer 는 Chujo 의 방법을 참조하여 합성하였다[11]. 이를테면 D_3 , TMCTS 와 trifluoroacetic acid(TFAA)를 가열기, 교반기, 환류냉각기, N_2 가스도입관, 온도계 및 적가용 여두를 장치한 50 mL 4 구 flask 에 가하고 70°C 에서 반응시켰다. 또한 반응중 시간을 달리하여 hexamethyldisiloxane (HMDS)을 첨가하여 분자량을 조절하였다. 반응 생성물을 dichloromethane 에 용해시킨 후 증류수로 세척하여 산촉매를 제거하였다. 휘발성이 있는 cyclic siloxane oligomer 는 메탄올로 세척하고 감압 증류하여 제거하여 무색의 점조한 반응생성물을 얻었다.

2. 1. 2. Si-H 결합에 amine 기의 도입

2. 1. 1 에서 합성된 Si-H 결합을 함유한 polysiloxane 공중합체 7.2 g 과 allylamine 2mL 을 toluene 에 용해한 다음 촉매 H_2PtCl_6 0.05 g 을 가하고 40°C 에서 4 시간 동안 반응시켰다. 반응생성물을 진공 증발시켜 톨루엔과 촉매를 제거하여 적갈색의 aminopropyl 기를 갖는 polysiloxane 공중합체를 제조하였다.

2. 1. 3. 감광기로 치환된 Polysiloxane Copolymer 의 합성

Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sodium sulfonate(NDSS)의 제조

Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonic acid 의 sodium salt 는 Reverdine 방법[12]을 참조하여 제조하였다. 이를테면 30% cupric sulfate 수용액 28 g 과 2-amino-1-naphthol-5-sulfonic acid 47.8 g(0.2 mole)를 200 mL 의 증류수에 용해한 용액에 가하고 sodium nitrate 12 g 을 첨가한 후 $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 심하게 교반하였다. 황갈색의 생성물에 0.1 N HCl 10 mL 를 넣어 산성화 시킨다음 10 g 의 염화나트륨으로 염석하여 NDSS 를 분리하였다. 생성된 NDSS 는 메탄올을 사용하여 두번 세척한 후 진공건조 하였으며 NDSS 의 m.p. 는 145°C 였으며 수율은 82% 였다.

NDSS 의 Chlorination

가열기, 교반기, 환류냉각기 N_2 가스도입관, 온도

계 및 적가용 깔때기를 장치한 3구 flask 에 chlorosulfonic acid 42 g 과 NDSP 3.26 g 을 넣고 65~67 °C 로 4 시간 반응시킨 후 20 °C 로 냉각하고 잘게부순 얼음에 가하여 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 여과하여 냉각증류수로 씻은 다음 20~25 °C 에서 감압 건조한다. 생성물은 아세톤 200 mL 에 용해시킨 다음 찬 증류수에 가하여 침전시켰으며 침전생성물을 여과한 다음 진공건조하여 황색 고체의 반응생성물을 얻었다(수율 82%).

2. 1. 4. Naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl 함유 polysiloxane(NDSP)의 합성

2. 1. 2 에서 합성한 aminopropyl 기를 갖는 polysiloxane 공중합체와 2. 1. 3 에서 합성된 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride, 그리고 HCl acceptor 로서 pyridine 을 2. 1. 1 의 장치에 가하고 20 °C 에서 24 시간 반응시킨 다음 70 °C 로 1 시간 더 반응시켜 감광기로 치환된 polysiloxane 을 합성하였다. 반응생성물을 진공증류하여 용매를 제거한 다음 진한 갈색의 수지상물질을 얻었으며 이를 시료로 하였다.

2. 2. 감광특성

2. 2. 1. 시료의 제조

시료는 분자량에 따라 각각 NDSP 와 aminopropyl polysiloxane 을 같은 당량비로 섞고 sensitizer 를 Table 1 과 같이 사용하여 pyridine 50 mL 에 용해한 다음 이를 석영판에 약 5 μ m 로 도포하고 30 °C 이하의 암소에서 진공 desicator 에 넣고 24 시간 동안 진공 건조후 70 °C 에서 10 분간 더 건조하였다.

Table 1. Preparation of Photosensitive Polymer Solution

Resin (g)	Sensitizer (g)	Solvent (mL)
NDSP ^{a)}	Picramide or DNA ^{b)}	Pyridine
1	0.01	50
1	0.05	50

a) Mol. Wt. of NDSP

NDSP-1 : 43200, NDSP-2 : 175000, NDSP-3 : 262000

b) DNA : 2.6 dichloro-4-nitroaniline

2. 2. 2. 광조사장치

광조사 장치는 전보[13]의 장치를 사용하여 광조사 시켰으며 광조사는 시료를 도포한 석영판의 이면으로부터 실온에서 노광하였다.

2. 2. 3. 현 상

현상에는 감광액 제조에 사용한 용매와 동일한 용매를 사용하였으며 광조사 후 모든 시료는 동일한 조건하에서 현상하였다. 현상온도는 20 \pm 1 °C, 현상 시간은 각 시료에 대하여 모두 120 초로 하였고 잔존하는 용매를 제거하기 위하여 140 °C 에서 30 분간 감압 건조하였다.

2. 2. 4. 잔막수율 측정

잔막수율은 노광전에 석영판상에 도포된 시료의 두께(L₀)와 노광, 현상, 건조후에 석영판상에 남아 있는 시료의 두께(L)를 측정하여 이들의 비(L/L₀)로부터 구하였다.

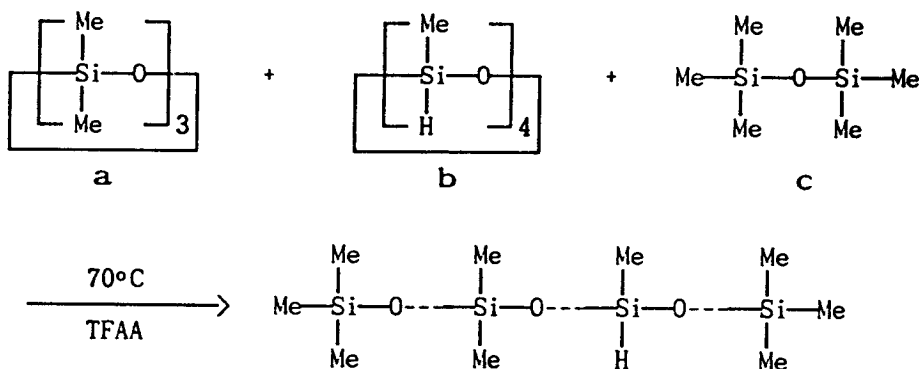
2. 3. 기기분석

IR 분석은 Bomem 사제 FT IR 을 사용하여 분석하였고, NMR 분석은 Bruker 사제 FT NMR 를 사용하였으며, UV 분석은 Hewlett Packard 사제 HP 8452 를 사용하였다. GPC 분석은 Water 사제 Model 150 C 를 이용하여 polysiloxane copolymer 를 toluene 에 0.1 wt % 로 용해시킨 다음 분자량을 측정하였으며, 분자량 측정시 사용된 column 은 Bondagel E-linear column 으로 하였고 표준시료는 polystyrene 을 사용하였다. TGA 분석은 Du-Pont 사제 Thermogravimetric Analysis Model 1090 을 사용하여 질소 기류하에 분해온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Si-H 결합을 함유한 polysiloxane 의 합성

D₃ 과 TMCTS 를 양이온 개환 공중합시켜 Si-H 결합을 갖는 polysiloxane 공중합체를 제조하였으며 촉매는 TFAA 를 사용하였다. 반응물의 D₃ 과 TMCTS 의 mole 비를 0.1319 : 0.0045 로 일정하게 유지한 다음 Table 2 에 나타낸 반응조건에서 HMDS 의 첨가조건에 따라 분자량을 조절하였다. 반응물과 함께 HMDS 를 가한 후 24 시간 반응시킨 경우에 분자량은



Scheme 1. Preparation of Polysiloxane Copolymer.

a : D₃ b : TMCTS c : HMDS

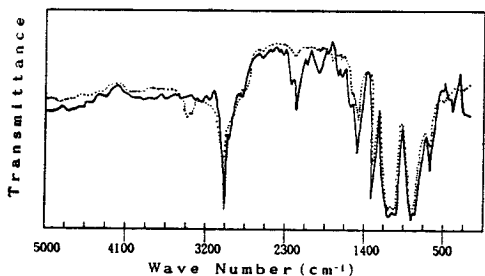


Fig. 1. IR Spectra of polysiloxane.

Solid line : polysiloxane.

Dotted line : polysiloxane copolymer substituted aminopropyl group.

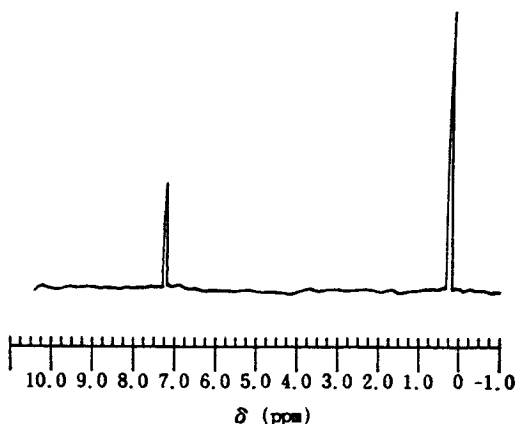


Fig. 2. NMR Spectrum of polysiloxane copolymers.

33200 정도였으나, HMDS를 가해주는 시간을 2시간, 5시간, 12시간, 16시간 후에 가하고 24시간 반응시킨 경우 polysiloxane의 분자량은 각각 43200, 67300, 175000, 262000로 증가하여 나타났다. 즉 HMDS의 첨가시간에 따라 분자량이 증가하는 경향을 나타냈는데 이는 termination시키는 작용을 하는 것으로 반응과 동시에 가해 주는 경우 종결반응이 빨리 진행되어 분자량이 작아지는 것으로 사료된다. 이에 대한 반응을 다음 Scheme 1에 나타낸다.

합성한 polysiloxane 공중합체의 구조확인을 위해 IR, NMR로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 solid line은 Si-H기를

함유한 polysiloxane 공중합체의 IR 측정 결과이고 dotted line은 aminopropyl기가 치환된 polysiloxane 공중합체에 대한 측정 결과이다. Solid line으로 표시된 polysiloxane 공중합체의 IR spectrum을 보면 1200~1000 cm⁻¹에서 Si-O-Si의 특성 흡수대가 나타나 있으며 750, 1250 cm⁻¹에서 Si-CH₃의 특성 흡수대를 확인하였고 2150 cm⁻¹에서 Si-H기의 특성 흡수대를 확인하였다. 또한 Fig. 2에서 보면 0.05 ppm에서 Si-CH₃에 기인된 proton의 특성흡수대를 7.2 ppm에서 Si-H에 기인된 proton 흡수대가 예리하게 나타나고 있는 것을 확인함으로써 Si-H기를

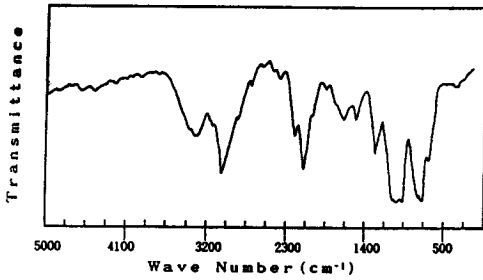


Fig. 3. IR Spectrum of NDSP.

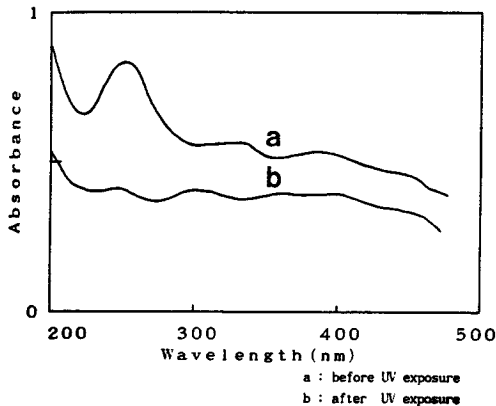


Fig. 4. UV Spectra of NDSP.

함유한 polysiloxane 의 합성을 확인하였다.

3. 2. 감광기로 치환된 Polysiloxane 합성

2. 1. 2 에서 합성한 aminopropyl 기가 도입된 polysiloxane 공중합체의 구조확인을 위해 IR 로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1 에 dotted line 으로 나타내었다. Allylamine 이 도입된 polysiloxane 공중합체의 IR spectrum 을 보면 2150 cm^{-1} 에서의 Si-H 의 특성 흡수 peak 가 약화된 대신 3300 cm^{-1} 에서 NH_2 기의 특성 흡수 peak 가 나타나 있는 것으로 보아 allylamine 이 도입되었음을 확인할 수 있었다.

Aminopropyl 기가 치환된 polysiloxane 을 제조한 후에 2. 1. 3 에서 제조한 NDSS 를 치환시켜 제조한 NDSP 의 IR 측정결과를 Fig. 3 에 나타내었다. Fig. 3 에서 보면 2150 cm^{-1} 와 2220 cm^{-1} 에서 o-quinone-

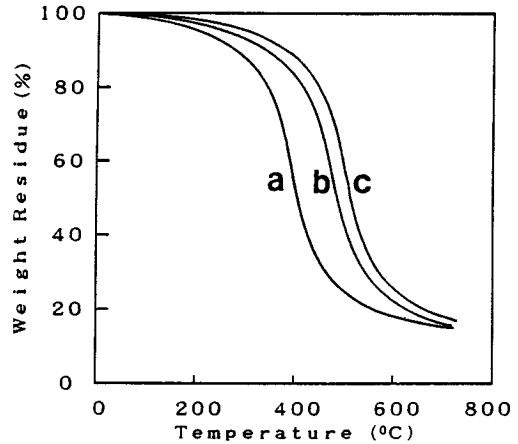


Fig. 5. Thermal stability of NDSP.

a : $\bar{M}_w = 43200$, b : $\bar{M}_w = 175000$,
c : $\bar{M}_w = 262000$

diazide 에 기인하는 C=N 의 특성 흡수대를 확인하였고 1720 cm^{-1} 에서 C=O 의 특성 흡수대를 확인하였다. 또한 제조한 NDSP 를 광조사 시간을 달리하여 UV 로 측정하여 Fig. 4 에 나타내었는데, 그림에서 보면 260 nm, 330 nm 와 400 nm 에서 naphthoquinonediazide 기의 특성 peak 가 강하게 나타나 있는 반면 광조사 이후에는 이들의 특성흡수대가 약화되고 있어 polysiloxane 공중합체의 측쇄에 naphthoquinonediazide 기가 도입되어 있음을 알 수 있었다.

3. 3. NDSP 의 열안정성

Photoresist 를 plasma 나 ion etching 시 etching mask 로 사용될 때 polymer 의 성질 중 매우 중요한 것이 열안정성이다. Hiraoka 등의 보고에 의하면 보통 수지의 열분해온도가 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 이상은 되어야 photoresist 로 사용하는 데 적합하다고 알려져 있다[14]. 합성된 NDSP 의 열분해온도를 Fig. 5 에 나타내었는데 TGA data 를 보면 분자량이 43200 일 때 열분해온도는 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 이었으며 분자량이 175000 일 때 열분해온도는 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났다. 또한 분자량이 262000 일 때 열분해온도는 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 였다. 따라서 본 연구에서 제조한 NDSP 는 열안정성에 있어서 정밀한 photoresist 로 사용하기에 적합한 것으로 판단된다.

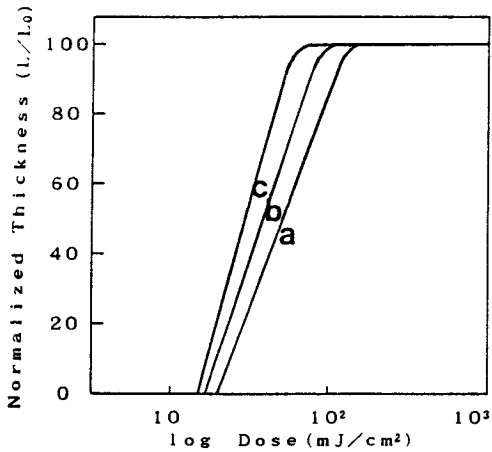


Fig. 6. Effect of picramide on the normalized thickness remaining according to log dose in NDSP.
 a : none ($\bar{M}_w=262000$), b : picramide 1 wt %,
 c : picramide 5 wt %

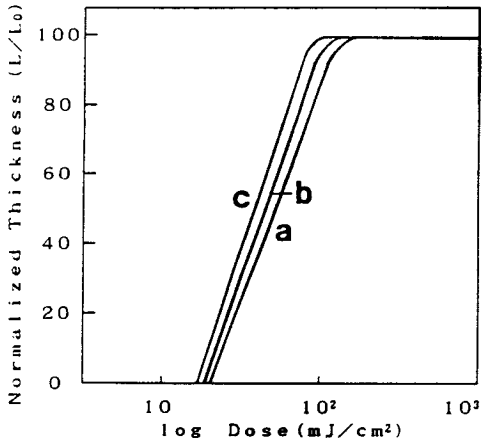


Fig. 7. Effect of DNA on the normalized thickness remaining according to log dose in NDSP.
 a : none ($\bar{M}_w=262000$), b : DNA 1 wt %,
 c : DNA 5 wt %

3. 4. 감광특성

3. 4. 1. Sensitivity

Photoresist 의 sensitivity 는 polymer 의 감광기 및

Table 2. Preparation of Polysiloxane Copolymer

Sample	Reaction conditions		$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	Yield
	Temp. (°C)	Time (hr)		
1	70	24	0.332	71
2	70	26	0.432	70
3	70	29	0.673	68
4	70	36	1.75	72
5	70	40	2.62	68

Mole ratio of reactants

D₃ : TMCTS : HMDS = 0.1319 : 0.0045 : 0.0025

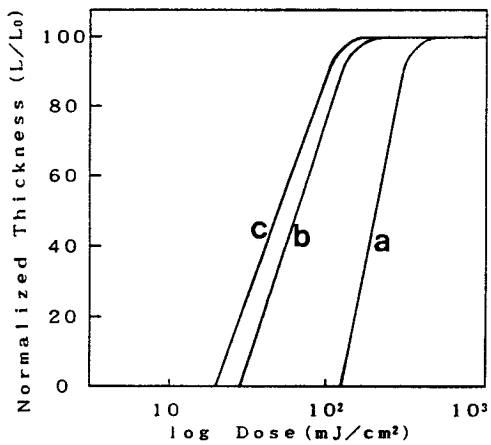


Fig. 8. Effect of molecular weight on the normalized thickness remaining according to log dose in NDSP.
 a : $\bar{M} = 43200$, b : $\bar{M} = 175000$,
 c : $\bar{M} = 262000$

광증감제의 sensitivity 에 크게 영향 받으며, 화학구조와 분자량 등에 영향을 받는다. Negative photore-sist 의 경우에 sensitivity 는 광조사 후 50 % cross-link 될 때의 log dose($D^{0.5}$)로 나타낸다. Sensitivity 를 증감제의 종류와 분자량에 따라 살펴보면 다음과 같다. 사용한 증감제는 동경화성사제 picramide(m.p. 190~191 °C)와 2,6 dichloro-4-nitroaniline(m.p. 194~195 °C)의 두 종류를 Table 2와 같이 사용하였다. 증감제의 종류와 농도에 대한 sensitivity 를 알아보기 위하여 backbone 수지의 분자량이 262000인 sample 을

선택하였다. Fig. 6 은 증감제를 picramide 를 사용한 경우의 picramide 조성을 달리했을 때 log dose 에 따른 NDSP 의 잔막수율을 나타내는데 증감제 picramide 의 농도가 증가함에 따라 sensitivity ($D^{0.5}$) 는 50 mJ/cm^2 에서 30 mJ/cm^2 로 향상됐으며, picramide 의 조성이 1 wt % 일 때 sensitivity 가 40 mJ/cm^2 에서 5 wt % 의 경우에는 30 mJ/cm^2 로 향상되었다. Fig. 7 의 경우는 증감제를 DNA 를 사용한 경우를 나타내는데 picramide 의 경우와 마찬가지로 증감제의 조성이 1 wt % 일 때 sensitivity 가 45 mJ/cm^2 에서 5 wt % 의 경우에는 40 mJ/cm^2 로 향상되었다. 증감제 종류에 대한 sensitivity 의 경우 DNA 보다 picramide 를 사용했을 때의 sensitivity 가 더 크게 나타났으며, 증감제 조성에 따른 sensitivity 는 증감제의 조성이 증가할수록 향상되었다. 본 실험에서 sensitivity 는 증감제의 조성이 picramide 5 wt % 를 사용했을 때 가장 좋게 나타났다. 또한 분자량에 따른 NDSP 의 sensitivity 를 살펴보기 위해 log dose 에 대한 잔막수율을 NDSP 의 분자량에 따라 Fig. 8 에 나타내었다. NDSP 수지의 backbone 에 분자량이 43200, 175000, 262000 일 때 sensitivity 는 각각 120, 60, 50 mJ/cm^2 로 나타났다. 즉 분자량이 증가하면 sensitivity 는 향상되었다.

3. 4. 2. Resolution

Lithographic resist 의 resolution 은 polymer 에 도입된 감광기의 종류나 backbone 수지의 분자량과 같은 고분자의 구조적인 특성과 또한 resist 의 두께, 현상액, 광조사과장과 같은 processing 인자에 영향을 받으며 resolution 의 값은 보통 contrast (γ) 와 관계가 있는 것은 잘 알려져 있다. 특히 Lai 등은 negative resist 의 contrast (γ) 를 다음과 같이 정의하였다 [15].

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

여기서 D^0 는 phoresist 가 광조사에 의해 crosslink 되기 시작한 dose 를 나타내며, D^1 는 $D^{0.5}$ 와 D^0 를 직선으로 연결하여 잔막수율이 100 되는 점의 dose 를 나타낸다. 따라서 본 실험에서 합성한 NDSP 를 증감제의 종류, 증감제의 조성, backbone 수지의 분자량에 따라 2. 2. 1.에서 제조한 판을 광조사량에 따른 film 두께의 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 에 나타내었다.

Fig. 6 에서 보면, backbone 의 분자량이 262000 일

경우 증감제를 첨가하지 않았을 때의 contrast 는 $\gamma=1.4$ 를 나타냈으며 증감제를 사용한 경우의 contrast 는 picramide 조성이 1 wt % 일 때 $\gamma=1.6$, 5 wt % 일 때 $\gamma=1.8$ 를 나타내었다. 또한 Fig. 7 에서는 증감제 DNA 를 첨가했을 때의 contrast 를 나타내는데 DNA 의 조성이 1 wt % 일 때 $\gamma=1.55$ 였으며 5 wt % 일 때 1.6 을 나타내었다. 따라서 증감제의 첨가와 증감제의 농도를 증가함으로써 resolution 이 향상됨을 알 수 있다. Fig. 8 에서는 NDSP 의 분자량에 따른 contrast 를 나타내는데 분자량 (\bar{M}_w) 이 43200 일 때 contrast 는 $\gamma=2.1$ 을 나타내고 분자량 (\bar{M}_w) 이 175000 일 때의 contrast 는 $\gamma=1.6$ 로 나타났다. 또한 분자량 (\bar{M}_w) 이 262000 일 때의 contrast 는 $\gamma=1.4$ 이었다. 즉 분자량이 증가하면 contrast 는 감소하여 resolution 이 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

Hexamethylcyclotrisiloxane (D_3), tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS) 과 hexamethyldisiloxane (HMDS) 를 중합시켜 Si-H 결합을 함유한 polysiloxane 을 합성하고 amino 기를 도입 시킨 후 naphthoquinonedisulfonyl chloride 를 치환시켜 NDSP 를 제조하고 이들의 열적특성 및 감광특성에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. D_3 , TMCTS 와 HMDS 에 TFAA 를 첨가하고 반응시켜 70% 수득율로 copolymer 를 합성하고 allylamine 을 반응시켜 copolymer 에 aminopropyl 기를 도입하고 여기에 감광기로 NDSS 를 반응시켜 수득율 82% 의 최종생성물 NDSP 를 제조하였다.
2. NDSP 의 열분해온도는 분자량이 클수록 증가하였으며 $360^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 로 나타났다.
3. NDSP 의 sensitivity 는 분자량과 증감제의 종류에 따라 다양했으며 현상시간을 120초로 하고 시료의 두께를 $5\mu\text{m}$ 로 했을 때 $50 \sim 120 \text{ mJ/cm}^2$ 정도로 나타났다. 분자량이 클수록 높게 나타났다.
4. NDSP 의 contrast 는 $\gamma=1.4 \sim 2.1$ 로 나타났으며 분자량이 클수록 감소하고 증감제의 양이 증가할수록 약간 증가하였다.

참 고 문 헌

1. 功力雅長, 材料, **28**, 683(1970).
2. と桓内修己, 觸媒, **20**, 136(1978).
3. 大容彬郎, 木材眞, “炭素纖維”, 近代編集社(1972).
4. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, Chem. Lett., **20**, 931(1975).
5. Juey H. Lai, Polymer for Electronic Applications, CRC Press (1989).
6. Pacansky, J. and Lyerla, J. R., Photochemical decomposition mechanism for AZ-type photoresist, IBM J. Res. Dev., 23, 42, (1979).
7. Chinn, J. D. Adeside, I. Wolf, E. D. & Tiberio, RC J. Vac. Sci Technol., **19**(4), 1418 (1981).
8. Schwartz, G. C and Schaible, P.M, Solid State Technol Nov., 85 (1980).
9. J. N. Herbert and M. A. Schmidt, ACS Sympos. Series, **184**, 61 (1982).
10. Babich et al., US Pat. No 4603195.
11. Y. Chujo, K. Murai, and Y. Yamashita, Makromol. Chem., **186**, 1203, 1211(1985).
12. Reverdine and de la Harpa, Ber., **21**, 1401(1888).
13. D. W. Kang and N. J. Chung, J. of Kore. Ind. and Eng. Chem., **1** (2), 161 (1990).
14. Hiraoka, H. and Pancansky, J. A., J. Vac. Sci. Technol., **19**(4) , 1132 (1981).
15. Lai, J. H. and Shepherd, L. T. J. Electrochem. Soc., **126**, 696, (1979).