

NDAS 유도체의 합성과 감광특성

이기창 · 최성용 · 배남경 · 윤철훈 · 황성규

명지대학교 화학공학과

Synthesis and Photosensitive Characterization of NDAS Derivatives

Lee Ki-Chang · Choi Sung-Yong · Bae Nam-Kyoung
Yoon Cheol-Hun · Hwang Sung-Kwy

Dept. of Chemical engineering Myong Ji University

(Received Oct., 15, 1996)

ABSTRACT

Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl[NDAS] derivatives members of quinone diazide compound that are utilizable as photosensitive polymer material were synthesized, and photoresist were prepared by mixing these derivatives with *m*-cresol novolak(a matrix resin) at various weight ratios. Photosensitive characteristics of photoresist were studied by examining UV and IR, relative sensitivity using a Gray scale method, and SEM to analyze if they can be used as photosensitive material in printing process. Experimental results showed that, by UV, NDAS derivatives were photoconverted and developer-soluble photoresist were produced. The mixing ratio of 1:4(by mass) of NDAS + *p*-hydroxybenzophenone + sensitizer and *m*-cresol novolak gave rise to the highest dissolution rate. In addition, photoresist obtained at this condition resulted in the most superior sensitivity and contrast.

I. 서론

감광성 고분자란 광에너지에 의하여 단시간에 분자 구조의 화학적 변화를 가져와 어떤 특정 용제에 대한 용해도, 착색, 경화 등의 변화가 생기는 화합물을 의미한다. 감광성 고분자의 가장 중요한 두 기능은 화상형성과 광경화 피막형성이라고 말할 수 있다. 감광성 고분자는 1818년 Niepce가 동판에 칠하여 노광시켜 비노광부를 테르펜유로 세척하여 사진화상을 얻은 것이 사진제판법의 효시가 되었다. 1934년 Eastman Kodak사가 cinnamate계 수지를 개발하였으며 polyvinyl

cinnamate를 1953년 Minsk가 KPR이라고 상품화하였다.¹⁾ 감광성 고분자는 응용분야에 따라 유용성과 수용성으로 나눌 수 있는데, 수용성 고분자는 PV-A-dichromate와 같은 PVA계가 많이 사용되고 있다.^{2,3)} 이것은 지금도 평오목판 제판법으로 많이 쓰이고 있다.⁴⁾ 또한 감광성 고분자는 광조사에 의하여 광막이 용매에 용해되는 Positive형과 불용해되는 negative형으로 구분한다. positive형은 negative형에 비해 밀착성이 덜하고 피막이 취약하며 현상액이 알칼리이므로 노출시간에 민감하다는 단점이 있으나 도포막이 안정성이 있고, 노광시 산소에 대해 민감하지 않고 해상력이 뛰어난 장점이 있다. positive형으

로 현재 널리 사용되는 감광재료는 *o*-quinone diazide계이고 novolak의 측쇄에 naphthoquinone diazide기를 도입하여 제조한 Shipley Az1350으로 현재 까지도 photoresist 또는 PS판용 감광재료로 이용되고 있다.^{5, 6)} Naphthoquinone diazide화합물은 광조사시에 질소발생과 동시에 carbene이 생기고, 이어 디아조케톤이 카르복시산으로 되는 반응인 Wolff rearrangement가 일어나서 반응성이 좋은 ketene 중간체를 거쳐 현상액하에 유기산으로 변한다고도 하였다.⁷⁾ 또한, 이 화합물은 광조사시 수분 존재 하에 3-indenecarboxylicacid로 변한다고도 보고되었다.⁸⁾ Photoresist는 광에 대한 반응성이 있고, 여러 공정으로부터 기질을 보호하여 화상형성을 우수하게 하여야 하므로 용해성, 밀착성, 안정성, 감도 그리고 해상력 등이 전제되어야 한다.⁹⁾ Naphthoquinone diazide는 치환체 R과 첨가수지의 변형에 의하여 positive형으로서 아주 중요하게 사용되고 있다. 물성향상을 위하여 novolak대신에 cresol resin이 이용되기도 하고, 치환체 R을 변형시키기도 한다.

본 연구에서는 positive형의 대표적인 물질인 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl chloride[N-DASC]를 이용하여 새로운 인쇄제판용 감광재료를 합성하여 보았다. 우선, 출발물질인 2-Amin-1-naphthol-5-sulfonicacid[ANSA]를 이용하여 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sodium sulfonate[NDASS]를 합성하였다. 이것을 chlorination 시켜서 NDASC를 합성하였다. NDASC의 sulfonyl group과 증감제로서의 역할을 할 것으로 기대되는 *p*-hydroxybenzophenone[HBP], *p*-hydroxyacetophenone[HAP]의 -OH과 축합반응시켜서 새로운 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl[NDAS]유도체를 합성하였다. 이들과 *m*-cresolnovolak과의 혼합무계비율을 변화하여 새로운 photoresist를 제조하여 인쇄제판용 감광재료로서의 이용 가능성을 위하여 이들에 대한 용해도, 상대 감도, 제판공정 확인 등의 감광 특성을 연구하였다.

II. 실험

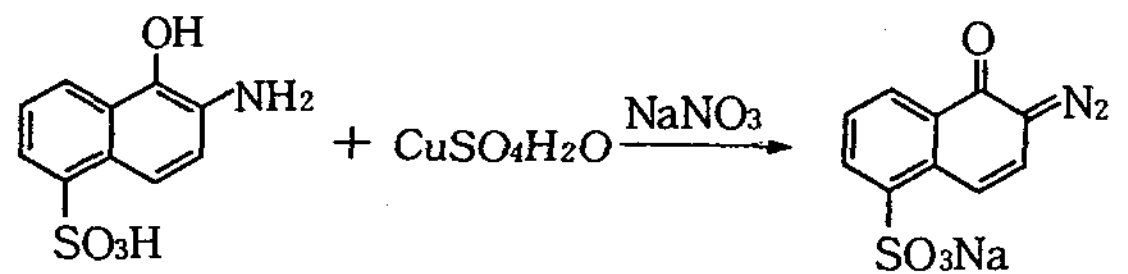
1. 시 약

ANSA, cupric sulfate, sodium nitrate, chloro

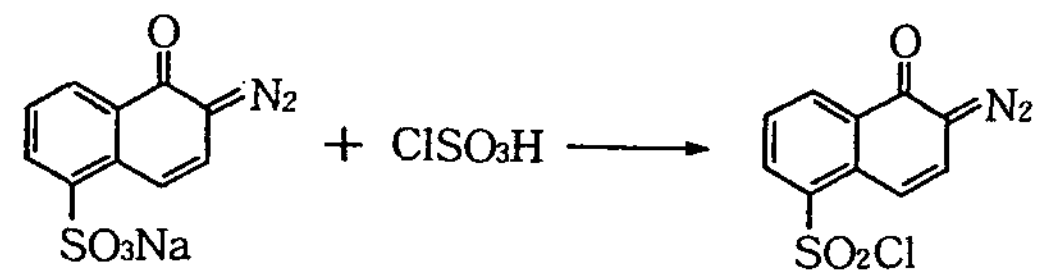
sulfonic acid 등은 Fluka사제 특급시약을 HBP, HAP는 Aldrich사제 특급시약을 사용하였으며, 증감제로 사용한 2,6-dichloro-4-nitroaniline도 Aldrich사제 시약을 사용하였다. *m*-cresolnovolak은 Schenectady Chemical Co.의 photoresist용 시약을 감압 증류하여 수분을 제거 후 사용하였고, 그 밖의 용매는 국산시약을 증류하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

2. NDASS의 합성과 chlorination

NDASS의 합성은 Reverdine¹⁰⁾의 합성법에 따라 30% cupric sulfate수용액 39.9ml(0.25mole)와 ANSA 59.8g(0.25mole)을 250mL 증류수에 가하고 NaNO₃ 17g을 첨가한 후 ice-bath에서 2시간 동안 교반하였다. 후에 갈색의 생성물에 0.1N-HCl 30mL를 넣어 산성화 시킨 후, 다시 15g의 NaOH를 가하여 NDASS를 석출시켰고 이것을 메탄올로 2회 재결정 처리 후 건조시켰다(mp: 145°C yield: 79%).



3구 Flask에 chloro sulfonic acid 60mL와 NDASS 13.6g(0.05mole)을 넣고 약 70°C에서 5시간 반응 시킨 후 20°C로 냉각하고 약 5°C 냉각수를 가하여 침전물을 얻었다. 여과한 후 다시 냉각수로 세척한 후 이것을 아세톤으로 2회 재결정 처리하여 주황색 생성물인 NDASC를 얻었다(mp: 128~130°C yield: 68%).



3. NDAS유도체의 합성

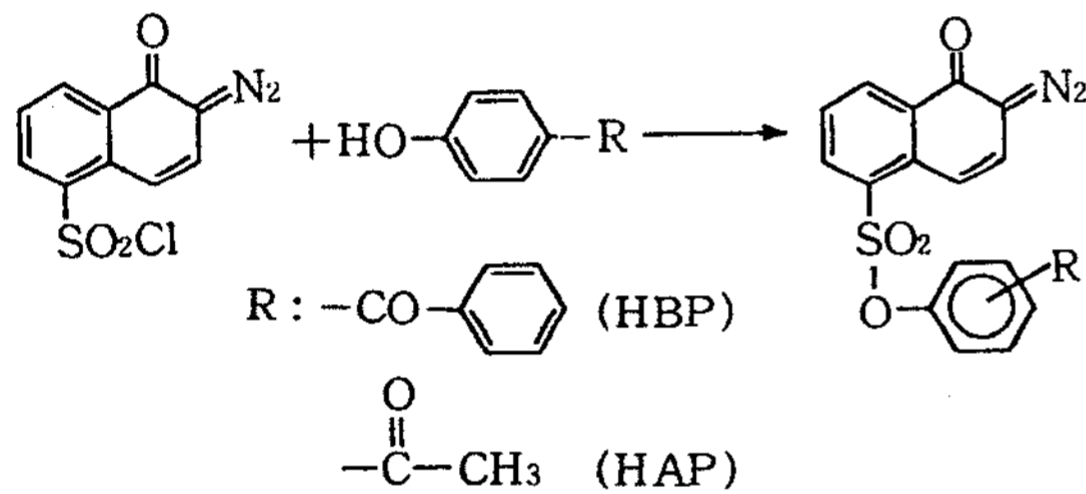
NDASC 13.4g(0.05mole)을 칼슘관, N₂ inlet, 적가용 깔때기 등이 장치된 4구 flask에 넣고, dioxane

300mL를 가한 후, 교반 후에 다시 HBP 10g(0.05 mole)을 넣어 녹인 후 질소 가스를 주입하고, 탄산나트륨 5g을 25mL 증류수에 녹여 서서히 dropping시켰다. 25℃를 유지하면서, 2시간 교반 후 5mL씩의 메탄올과 초산을 천천히 첨가하여 반응액 중의 침전물은 여과 하였다. 이 반응액을 분액 깔때기에 옮겨 교반되고 있는 1% 황산수용액에 천천히 dropping시켰다. 진공여과로 얻은 황색 결정을 증류수로 수회 세척하고 45℃ 이하에서 감압건조시켜 Product 1을 얻었다.

같은 방법으로 HAP과 NDASC를 반응시켜 Product 2를 얻었다.

Product 1 : mp : 140~141℃ yield : 72%

Product 2 : mp : 136~137℃ yield : 76%



Scheme 3

5. Photoresist의 제조

합성한 2가지의 합성물과 내투습성이 좋다고 보고¹¹⁾가 된 matrix resin으로 *m*-cresolnovolak과의 혼합비율을 1:4 및 1:8로 하여 혼합용액(ethyl cellosolve acetate : xylene : butyl acetate=8:1:1)에 24시간 이상 교반하여 완전히 용해시켰다. 후에 여과 건조하여 4가지 종류의 Photoresist를 제조하였고, 위에서 혼합 비율 1:4로 Product 1-1과 *m*-cresolnovolak을 혼합한 후 1g을 취하여 증감제로 사용한 2,6-dichloro-4-nitroaniline(0.01g)을 혼합하여 피리딘 15mL에 용해한 다음 진공 건조시켜 sensitizer를 혼합한 시료 Product 3을 제조하였다.

6. 제판 공정

우선 지지체로서 사용하였던 인쇄 공정에서 상용되는 Al판은 표면에 감광제 도포시 접착성을 높이기 위해 전해연마 처리를 하였다. 조건은 전해액(염산

1.5%), 전압(20V), 전류(150A), 온도(22~25℃), 시간(10초), 세척액(물) 이었다. 이때 Al판 표면의 전해연마처리는 평균 1.4μm이었으며 측정기기는 Tokyo SEMITSU Surfcom E-RC-S01A를 사용하였다. 도포방법은 회전도포기를 사용하였으며 Al판에 1.5~2.0μm 두께로 형성될 수 있는 최적 조건을 선정하였다. 이 때 두께 측정기기는 인성 Camera시판용 회전도포기와 Elcometer 300 coating thickness gauge를 사용하였다. 두께는 온도, 시간, 현상시간 등에 민감하게 반응하므로 정확한 두께 측정을 위해 최적 조건하에서 신속하게 측정하였다. 노광시의 광원은 Ushio사의 metal halide lamp(GL-30201BF/E)를 사용하여 조사하였고, Kodak사의 step tablet 34단계를 이용해 노광량(3200Lux)을 조절하여 노광하였다. 노광시간은 80초로 제한하였다. 현상방법은 감광액을 도포한 Al판에 노광을 시킨 후의 용해속도를 측정하기 위하여 EtOH/H₂O(1:4)현상액에 넣고 노광부를 용출시켜 화상을 얻었다. 현상시간은 100초로 제한하였으며 현상 후, 즉시 물로 세척하고 건조상자에서 건조하였다.

7. 광변환성의 측정

합성물을 노광시키고 Perkin Elmer system FT-IR을 이용하여 반응물과 합성물에 대한 특성 피이크와 노광 전후의 광분해 특성 피이크를 확인하였다. photoresist의 UV 흡수영역에 대한 측정은 합성

Table 1. Classification of photoresists by various products and mixing ratios

Compound No.	Product	Matrix resin	Weight ratio
Product 1-1	HBP + NDASC	<i>m</i> -cresol novolak	1:4
Product 1-2	HBP + NDASC	<i>m</i> -cresol novolak	1:8
Product 2-1	HAP + NDASC	<i>m</i> -cresol novolak	1:4
Product 2-2	HAP + NDASC	<i>m</i> -cresol novolak	1:8
Product 3	HBP + NDASC + sensitizer	<i>m</i> -cresol novolak	1:4

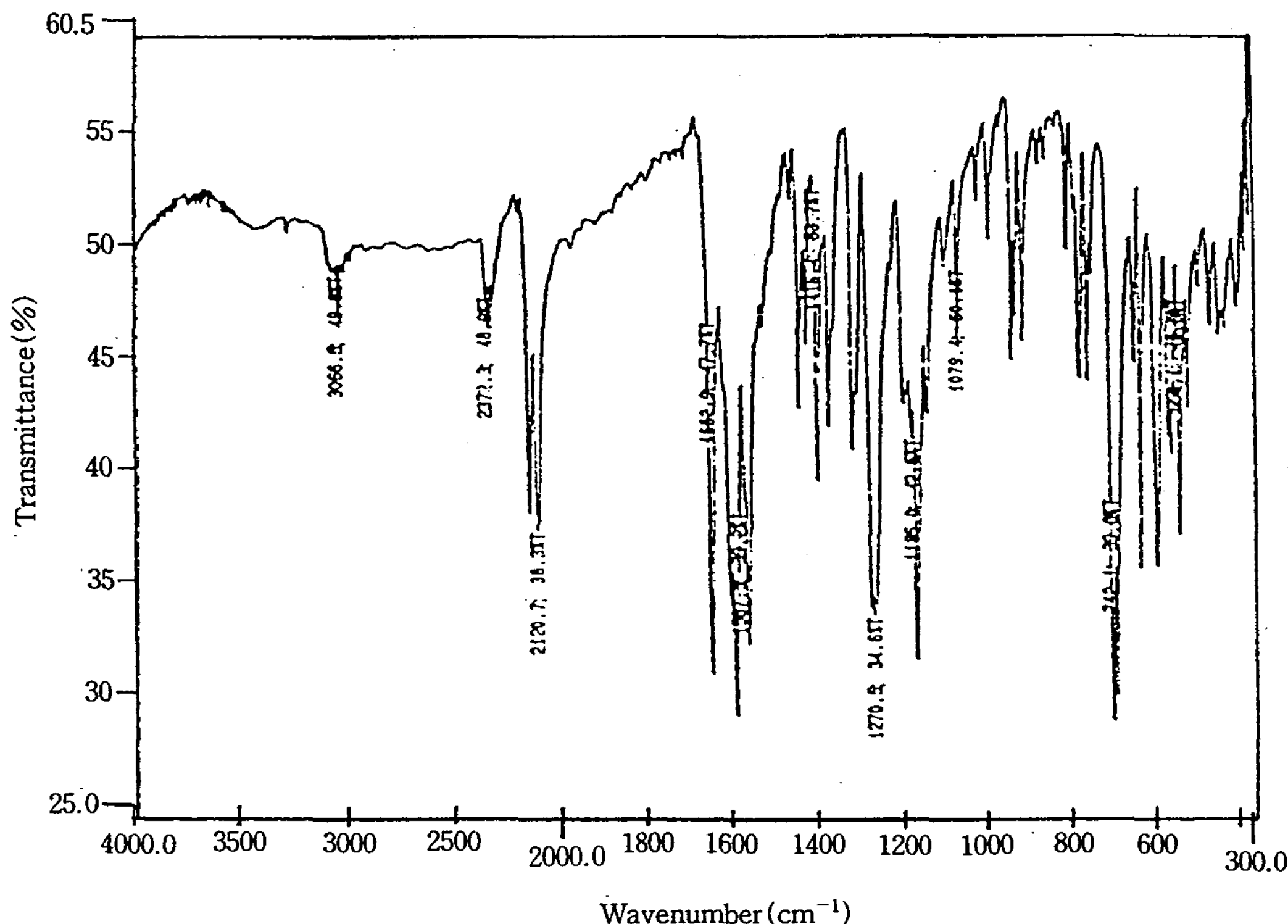


Fig. 1. IR spectrum of NDASC + HBP(KBr).

물과 반응물들을 각각 아세톤에 용해시킨 후 250~500nm에서 HP 8452A UV spectrometer로 측정하였다.

8. Gray scale법에 의한 합성 photoresist의 감도 측정

감도를 측정하는 방법에는 Gray Scale법, 잔막 수율법, 전기 저항법, 양자 강도법 등이 있지만 이중에서도 Gray Scale법(GS법)이 보편화 되어 있다. 이때 두께는 광투과율이 일정 간격으로 서로 다르게 매겨진 Step tablet를 밀착시키고 노광시킨 후 현상하면 어느 특정 단수까지는 광반응이 진행되어 감광성 수지가 남아있는 형태(negative형인 경우) 혹은 현상용매에 의해 제거되는 형태(positive형인 경우)로 나타난다. 이와 같은 광반응에 의해 나타나는 단수변화를 측정하고 상대감도를 구하는 방법을 GS법이라 한다.¹²⁾ 합성한 photoresist의 상대감도를 GS법으로 측정하기 위해 사용된 Step tablet의 종류, 단수, 농도 및 기타 조건

을 아래에 나타내었다.

Test Chart : 34 step(Kodak color service) 농도 범위 / 농도차 : 0.04~3.40/0.102

기준시료 : (주) 제일 시판용 PS판(positive type)

Glass filter사용 : 투과율 25%

UV 노출시간 : 80초

III. 결과 및 고찰

1. 합성물 합성 확인

합성물은 NDASC에 현상액에서 용해도를 제어하거나, 적정파장에서 UV 흡수에 의한 발색단을 형성시키기 위해 치환기를 도입하였다. 이 때 사용되는 치환기는 Arylsulfonate group이 가장 효과적인 것⁸⁾으로 알려져 있으므로, NDSC와 HBP, HAP를 각각 측정 합시켜 보았다.

Fig. 1은 측정합시킨 NDASC + HBP의 IR 스펙트럼이다. NDASC와 HBP가 측정합하여 800cm^{-1} 부

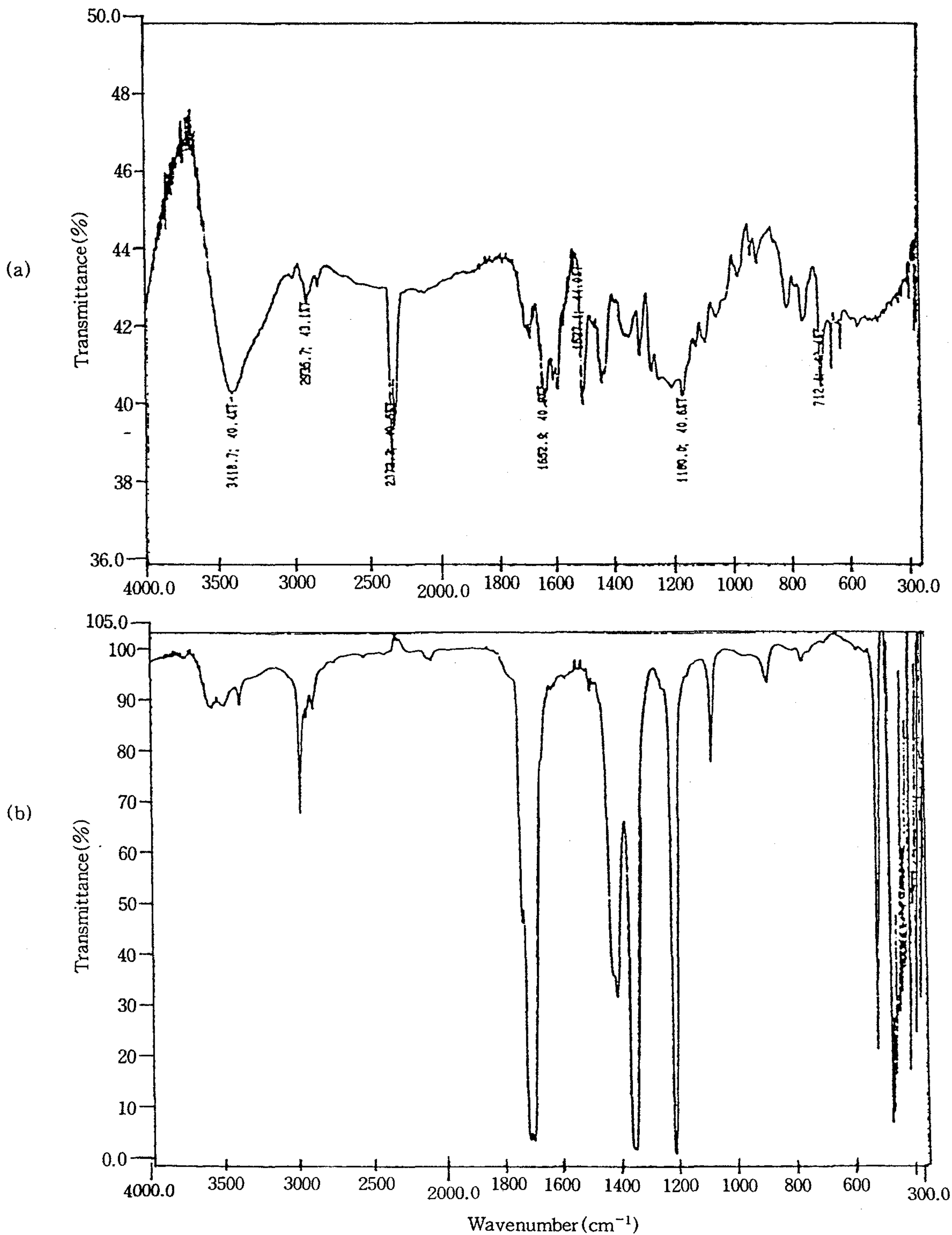


Fig. 2. IR spectrum of product 3 before(a) and after(b) exposure(KBr).

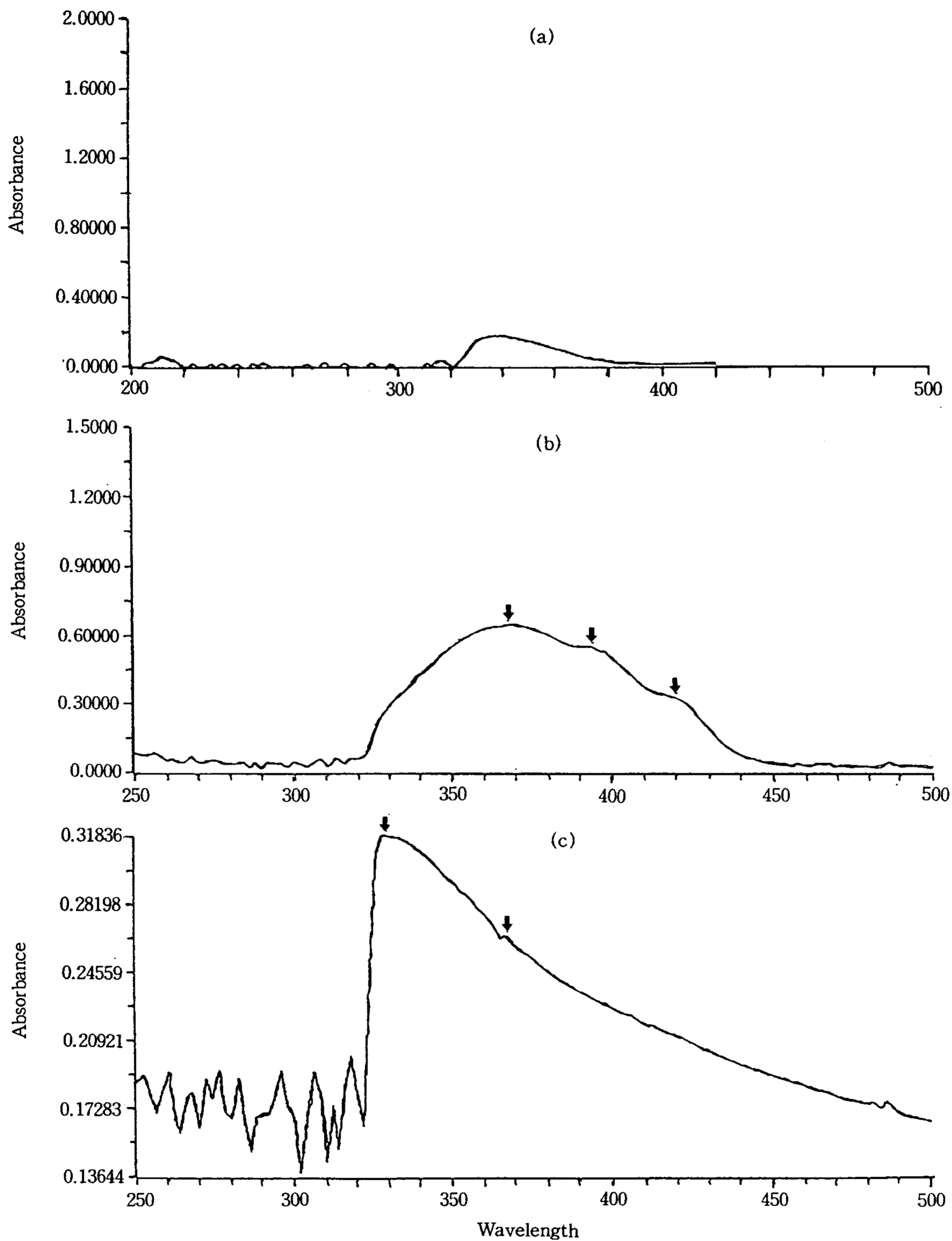


Fig. 3. UV spectra of novolak(a) and product 1 before(b) and after(c) exposure.

근에서 1,4-치환된 방향족 고리의 흡수대가 새롭게 나타나 있고, NDASC의 -SO₂Cl과 -OH가 결합하여 새롭게 생성된 -SO₂-O-의 특성흡수대가 1,416~1,350cm⁻¹ 부근에서 새로이 나타나 있는 것으로 보아 NDASC와 HBP가 축중합된 것을 확인할 수 있었다.

2. 합성 혼합물의 광변화

Naphthoquinone diazide계는 노광 전후, 광에 의해 질소를 소실하고 반응성 좋은 carbene을 형성하며, 이는 디아조 케톤이 카르복시산 또는 그 유도체로 되는 반응인 Wolff 전위에 의해 ketene을 형성한 후, H₂O 또는 novolak과 반응하여 카르복시산 또는 에스테르를 형성한다는 보고가 있다.^{7, 8)} Fig. 2(a)는 노광 전 Product 3의 IR스펙트럼이다. 2,372cm⁻¹의 C=N=N 특성 흡수대가 나타나 있으며 1,400cm⁻¹ 부근에 -SO₂-O-의 특성 흡수대가 나타나 있다. 그러나 Fig. 2(b)의 노광 후의 스펙트럼에서는 1,720과 3,000cm⁻¹에서 카르복시산의 C=O와 -OH 특성 흡수대가 나타나므로 product 3의 노광 전후 현상액에 대한 가용성 광변화를 확인하였다.

3. Photoresist의 광분해

Fig. 3(a)에서 *m*-cresol novolak은 370~500nm의 파장에서는 거의 UV 흡수를 하지 않았으나, Fig. 3(b)와 같이 Product 1의 UV 스펙트럼에서는 372, 392, 418nm 부근에서 강한 흡수를 나타냈다. 그러므로 photoresist의 광분해는 370nm~450nm의 파장에서 NDAS유도체에만 의존함을 확인하였다. Fig. 3(c)는 노광 후 Product 1의 스펙트럼이다. 노광시간이 증가함에 따라 photoresist는 광분해되어 UV 흡수가 감소함을 확인할 수 있었다. 이때 극대흡수 파장(λ_{max})은 330와 368nm이었다.

4. 감 도

감도(sensitivity)는 어떤 화학반응을 일으키는데 요구되는 입사에너지로서 제판 공정에서는, 화상을 얻기 위해서 조사해야 하는 최소의 노광량으로 정의되어진다. 따라서 positive형 photoresist의 감도는 현상시 노광부만을 용해시켜 화상을 형성할 수 있는 최소의 노광량으로 정의되어지며, 이는 현상액의 종류,

농도, 온도와 현상 시간의 함수이다. 그러므로 Product 1~3의 상대감도를 측정하였다. 즉, 전해에칭 처리한 Al판에 photoresist인 합성물을 도포, 노광, 현상한 후, step tablet을 이용한 GS법에 의하여 광투과율이 일정 간격으로 서로 다르게 매겨진 Step tablet의 잔막수율이 완전 용해점(0%)과 불용해점(100%), 즉 최종 단수에 의한 농도 차이를 구하였다. 즉, 광조사에 의하여 Step tablet의 색밀도 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 Product의 감도, D_k는 기준시료의 k단수에서의 농도, D_j는 Product의 j단수에서의 농도이다. 본 실험에서는 단수가 34 Step이고 각 단수간의 농도 차이가 0.102인 Step tablet를 사용하였으며 이러한 Step tablet의 농도 차이를 고려하여 (1)식으로 표현 될 수 있다. 즉 상대감도는 기준 시료와 측정대상 시료의 단수 차이(k-j)에 의존한다.¹²⁾

$$S_1/S_0=10^{0.102(k-j)} \dots\dots\dots(2)$$

기준시료는 상용품으로 사용하는 positive형 광분해 수지인 (주)제일 PS판의 감도를 100으로 하고, 합성물에 대한 실험적 상대감도를 색밀도로서 측정하고 (2)식을 이용하여 관찰한 결과를 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다. Product 1-2와 Product 2-2는 기준시료와 상대감도의 차이가 크지 않았다. 그러나 그 밖의

Table 2. Relative sensitivity of JPS, product 1, product 2 and product 3

Exp. No.	Sensitive solution	Color density	Relative sensitivity
1	JPS	0.3	100
2	Product 1-1	0.7	110
3	Product 1-2	0.4	102
4	Product 2-1	0.6	107
5	Product 2-2	0.3	100
6	Product 3	0.9	115

Exposure : UV lamp Developer : EtOH /H₂O(1 : 4)
 JPS : JEIL Co. commercial PS plate Developer : DP-4/water(1 : 8)

합성 혼합물들은 기준시료보다 비교적 우수한 상대감도를 나타내었다.

5. 제판공정 확인

제판공정을 확인하기 위하여 JEOL JSM 6400 SEM을 이용하여 관찰하였다.

Fig. 5(a)는 전해에칭 처리한 Al판에 Product 1-1을 도포, 노광, 현상 처리한 후의 표면을 나타낸 것이다. 그림의 좌측은 전해에칭 처리한 Al판이 현상액에 용출된 후 요철화상을 나타낸 부분이다. 그리고 우측은 노광 후 비노광 부분인 Product 1-1이 도포된 부분을 나타낸 것이다.

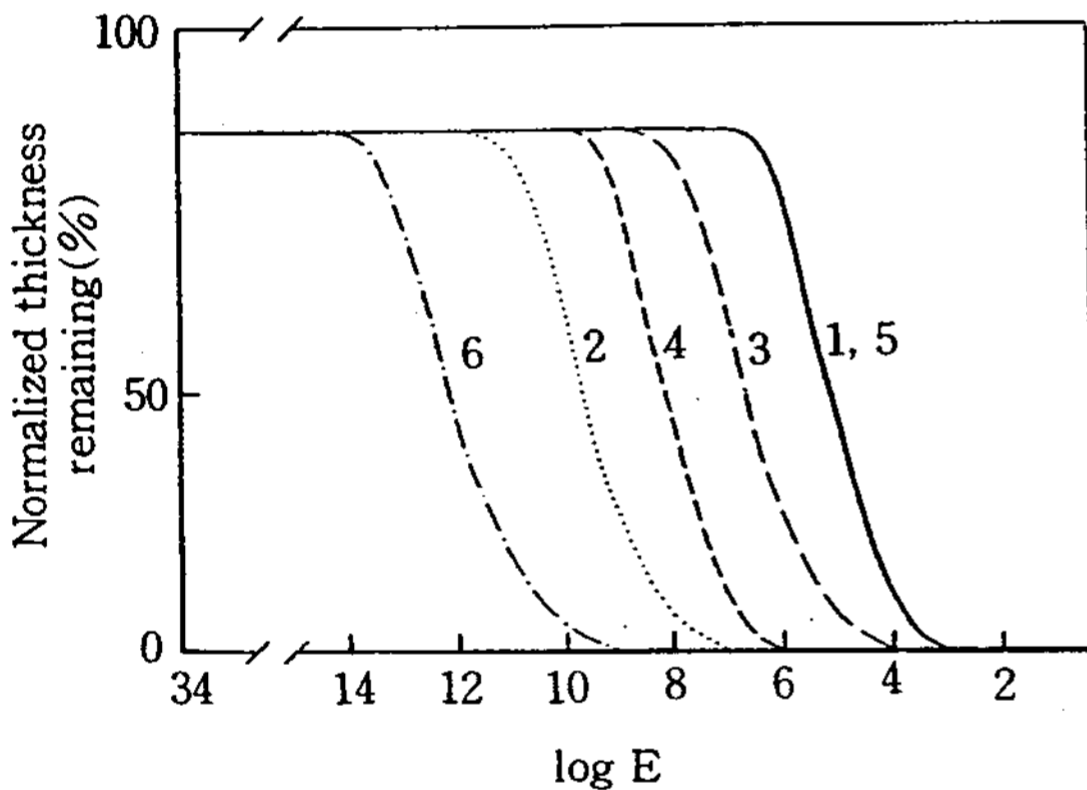


Fig. 4. Relative sensitivity of JPS, product 1, product 2 and product 3.

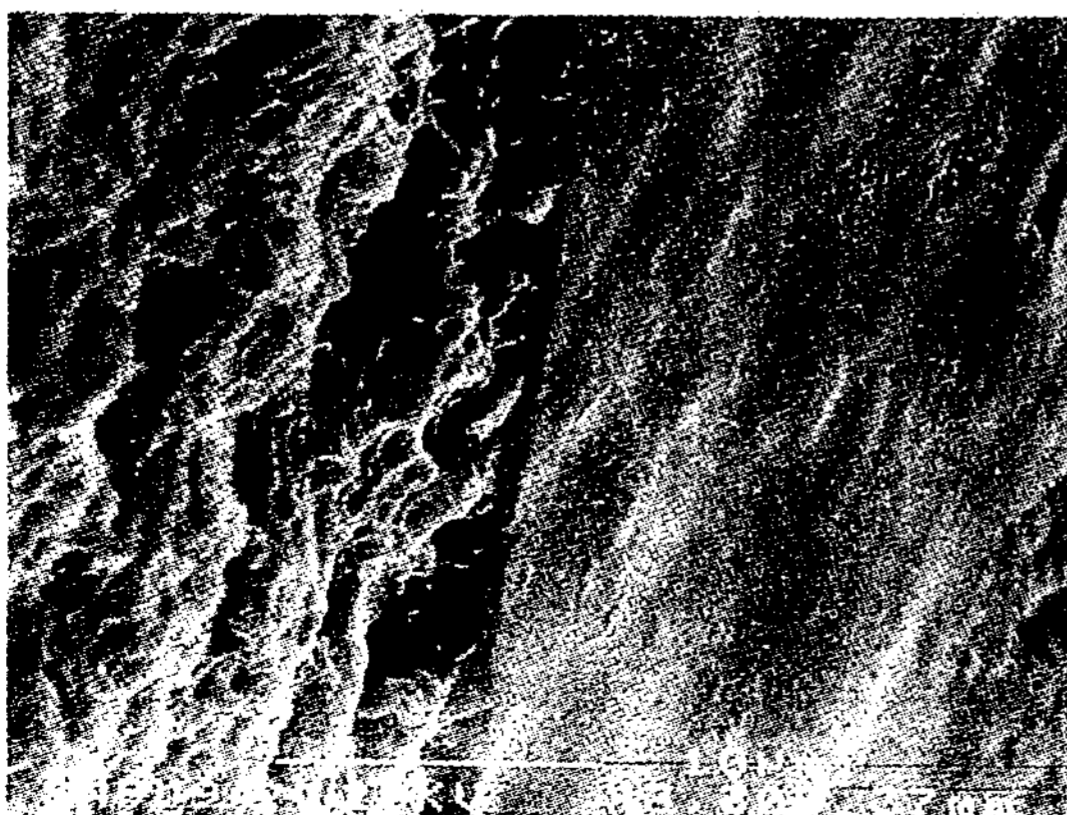
Fig. 5(b)는 Al판에 도포한 Product 1-1의 두께에 대한 단면을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 약 1.5~2.0 μ m의 두께로 도포되어 있음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

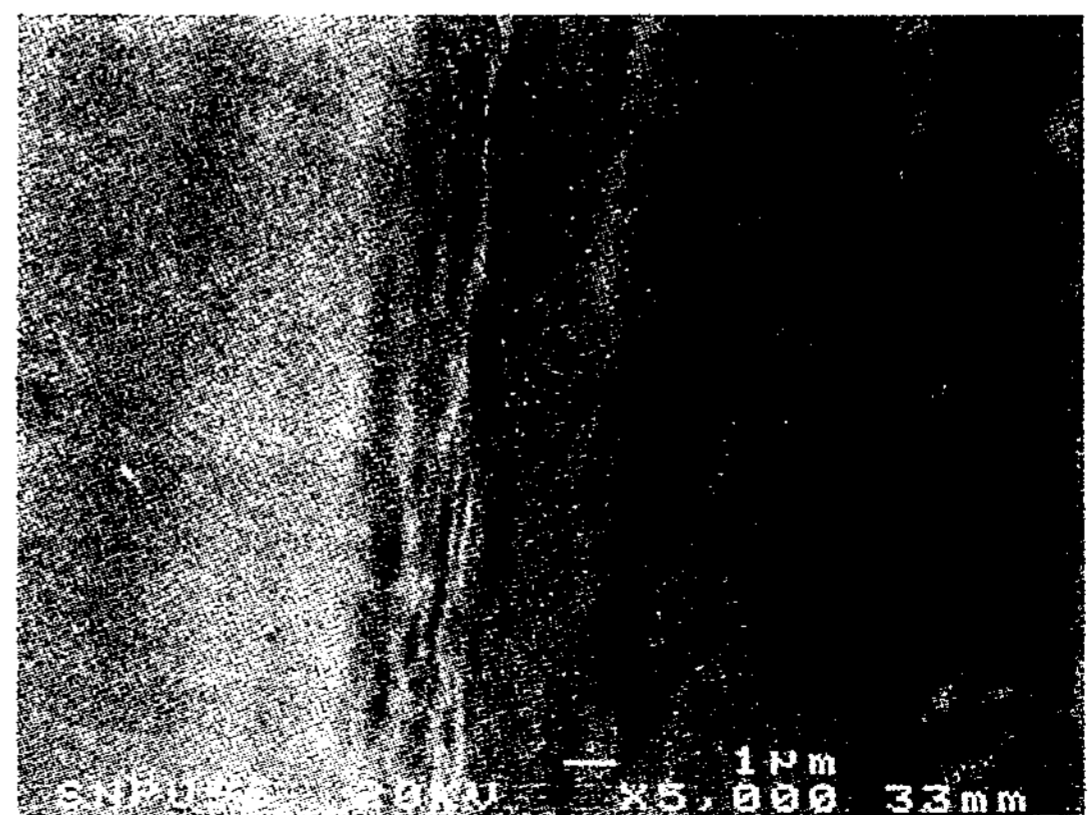
현재, 인쇄제판 공정에서 사용되는 감광성 재료의 성능을 향상하기 위하여 positive형의 일종인 ND-ASC를 합성하였다. 이에 용해도를 제어하거나 UV발색단을 형성하기 위하여 HBP, HAP를 각각 축중합시켜 새로운 NDAS 유도체를 합성하였다. 이들과 *m*-cresolnovolak과 혼합무게 비율을 달리하여 photoresist를 제조하고 인쇄제판용 감광재료로서의 사용가능성을 알아보기 위하여 이들에 대한 감광특성을 연구하였다.

1. 합성 혼합물의 노광 전 UV 흡수는 370~450nm에 광변환하였으나 노광 후 합성 혼합물은 광분해하여 최대흡수파장(λ_{max})은 320~380nm이었다. 합성 혼합물의 구조는 photoresist와 증감제 역할을 함으로 UV 흡수를 촉진하였다.

2. 비노광부는 합성 혼합물이 용해억제제로 작용하고 노광부에서는 합성 혼합물이 광변환되어 빠른 용해 속도를 보이므로 이들이 용해도 차이를 일으켜서 현상액에서의 용해도 차이에 의하여 positive형 화상을 얻을 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM photograph showing surface(a) and profile(b) of product 1-1($\times 3300$, $\times 5000$).

3. 상대감도 측정법의 일종인 Gray Scale법의 Step tablet으로 색밀도를 관찰한 결과, 합성혼합물 Product 3과 Product 1의 상대감도가 우수하였다.

4. 합성한 Naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl 유도체의 구조는 photoresist와 증감제 역할을 하여 합성혼합물들의 상대감도를 증가시켰으며, 우수한 감도를 보이므로 인쇄용 감광 재료로서의 가능성을 연구하였다.

문헌

1. 강두환, "감광성 고분자", 제 2회 고분자 하계 대학, 10장, 한국고분자학회(1980).
2. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 18, 613(1982).
3. K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 1411(1982).
4. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 1419(1982).
5. H.L. Juey, *Polymer for Electronic Applications*, CRC Press(1989).
6. J. Pacansky, and J. R. Lyerla, Photochemical decomposition mechanism for AZ-type photoresist, *IBM J. Res. Dev.*, 23, 42(1979).
7. 정진철, *폴리머*, Vol. 10, No. 6, 570(1986).
8. 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).
9. I.F. Thompson, "Materials for Microlithography", American Chemical Society., Washington, D.C. (1984)
10. Reverdine and de la Harpa, *Ber.*, 21, 1401 (1888)
11. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 10, 17, John Wiley & Sons, Inc., New York(1984).
12. 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, 116(1977).
13. W.S. De Forest, *Photoresist*, (1975).
14. O. Sus., *Ann. Chem.*, 556, 65, 86(1984).
15. O. Sus., K. Moller and H. Heiss, *Ann. Chem.*, 598, 123(1965).
16. N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W. A. Benjamin, Inc., Reading, Mass., USA (1974).
17. F.H. Dill, W.P. Hornberger, P.S. Hauge and J.M. Shaw, *IEEE Trans. Electron Devices*, Ed 22, 7, 445(1975).