

Photo-Differential Scanning Calorimetry를 이용한 감광성 물질의 특성분석

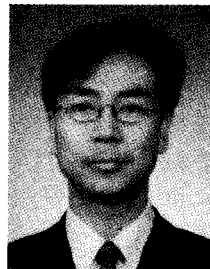
황 윤 일 · 임 인 희

1. 서 론

광화학 반응을 이용한 photopolymerization이나 코팅의 UV 경화반응들의 kinetics를 연구할 때, 일반적으로 이들은 벌크중합 공정이거나 network를 형성하는 반응들이기 때문에, 정확하게 이들의 반응 속도를 연구하는 것이 쉽지 않았다. 더구나 기존의 dilatometry나, 단량체의 전환을 직접 monitoring하는 방법은 사용할 수 없기 때문에 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하는 방법이 제시되었다.^{1,2} 즉, 광 개시제(photoinitiator)가 포함되어 있는 monomer에 UV를 조사하여 이때 발생하는 반응열을 측정함으로써 반응속도나 전환에 관한 정보를 얻을 수 있다. 이때, DSC는 중합이 일어날 때 발생하는 열량이 반응하는 단량체의 갯수와 비례한다는 가정하에서 정확하게 반응속도를 결정할 수 있다는 점에서 장점을 가진다. 이러한 DSC 분석 장비에 노광할 수 있는 장비를 설치하여 광화학 반응에 의한 열량을 측정하는 방법을 PDC(photo-differential calorimetry) 또는 DPC(differential photo-calorimetry)라고 한다. 특히, 아주 소량의 sample로도 직접 반응속도를 측정할 수 있기 때문에 photopolymerization kinetics의 연구에는 아주 효과적인 것으로 알려져 왔다.³⁻⁹

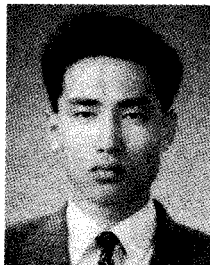
최근에는 전자나 반도체 산업의 발달로 인해 그 중요성과 사용량이 급증하고 있는 photoresist(PR)의 성능 평가와 또 PR을 구성하는 주 요소인 광 개시제의 특성 평가에 PDC가 매우 유용하게 쓰이고 있다. 반도체, printed circuit board(PCB), 인쇄제

판, PDP용 panel제작, 그 밖의 전자 부품을 제작할 때, photolithography 분야에 사용되는 PR의 일반적인 특성은 해상도가 높고 미세 가공이 가능하여야 하며, 박막 특성 등이 우수해야 한다. 그러나, 이런 중요한 PR의 특성은 UV에 의한 광경화 반응시의 환경에 따라 박막 특성이 매우 달라지게 된다. 주요 변수로는, 조사되는 UV의 파장, 총 조사 에너지, 조사 강도, 조사 시간, 반응온도 등이 있다. 이러한 PR system에서, 가장 적절한 노광 조건을 정확하



황윤일

1987 서울대학교 공과대학 공업화학과 (학사)
1989 Western Illinois University
화학과(석사)
1994 Carnegie Mellon University
화학과(박사)
1994~ University of Wisconsin at
1996 Madison 화학과(Postdoc)
1996~ LG화학기술연구원 신소재연구
현재 소 선임연구원



임인희

1994 서강대학교 화학공학과(학사)
1996 서강대학교 화학공학과(석사)
1996~ LG화학기술연구원 신소재 연
현재 구소 연구원

Photo-Differential Scanning Calorimetry Studies of Dry Film Photoresists

LG화학기술연구원 (Yunil Hwang and Inhee Lim, LG Chemical Ltd., Moonji-dong, Yusong-gu, Taejon 305-380, Korea)

게 연구하기 위해서 PDC를 사용하여 할 수 있다. PR을 사용할 때, 내etching성 등의 기본 조건을 만족시킬 수 있는 가장 적절한 노광 조건을 찾기 위하여, 광경화 반응의 여러 조건을 바꾸어 PDC로 측정함으로써 PR system이나 광 개시제의 반응성에 대한 평가를 할 수 있다.

2. Photo-Differential Calorimetry의 원리

원래, DSC의 원리는 일정한 속도로 온도를 변화시킬 때, sample과 reference가 동일한 온도 조건에서 온도 차이를 "0"으로 유지하기 위해 필요한 에너지를 기록하게 되어있는 분석 기술이다. 즉, 두 개의 specimen을 가열하거나 냉각하면서 시간이나 온도변화에 따른 두 specimen에 의한 온도 차이를 기록하는데, DTA(differential thermal analysis)에서는 ΔT 를, DSC에서는 $d\Delta Q/dt$ (power difference)를 측정하게 된다. 일반적으로 DSC 측정에서는 시간에 따른 변화보다는 온도에 따른 변화를 curve로서 나타내게 되는데, curve 상에서의 peak area는 sample의 enthalpy 변화에 비례한다. PDC에서도 같은 이론이 이용되어 측정이 이루어지는데, 기존의 DSC와 다른 점은, DSC에서와 같이 인위적으로 온도를 일정한 비율로 조절하면서 가열이나 냉각을 하여 얻어지는 온도 변화에 따른 sample의 반응을 보는 것이 아니라, 광의 조사에 의해 일어나는 광 반응에 따른 발열 또는 흡열반응의 결과로 나타나는 sample과 reference의 온도 차이를 시간에 따른 함수로 측정한다는 점이다. 결국, DSC에서 두 개의 specimen의 온도를 일정하게 유지하는 기능을 이용하고, sample과 reference에 동일한 조건의 광을 조사할 수 있도록 노광 장치를 추가하여 실제 광 반응에 의해 나타나는 enthalpy의 변화를 측정한다고 보면 된다. 그림 1에서, 일반적인 PDC의 구조를 보았다.

이미 언급한 바와 같이 전자, 반도체 산업에 주 재료로서의 photopolymer가 그 중요성을 더해감에 따라 이들의 정확한 특성분석이 매우 중요하게 되었다. 여기서 photopolymer라 함은 빛의 조사에 따라 중합, 가교반응(crosslinking), 또는 해중합 등이 일어나는 고분자 system을 말한다. 앞서 예를 들었던 PCB 공정의 경우에는 UV가 노광의 에너지로 작용하여 pattern을 만드는데, 여기에 사용되는 dry

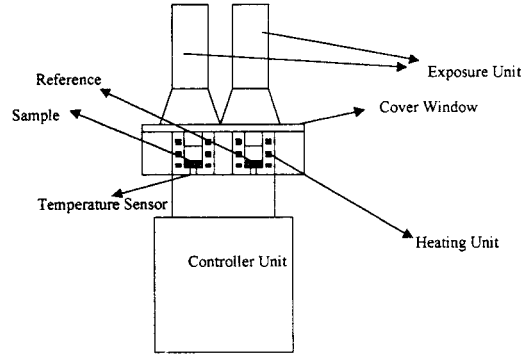


그림 1. PDC의 기본 구조.

film photoresist는 UV에 의해 경화가 일어나고 이 공정에서의 노광량이나 노광 시간의 조건은 전체 PCB 공정에서의 효율성 및 가격에 결정적인 영향을 미친다. 이런 이유로 감광성 물질의 특성을 분석하여 가장 적절한 노광 환경을 결정하기 위해서 PDC의 optical system은 안정하고도 uniform한 빛을 sample과 reference에 조사할 수 있어야 하며 기기의 사용자가 원하는 대로 감도(light intensity)를 조절할 수 있어야 한다.

광화학 반응시 발생하는 열량은 그 sample의 조성에 포함된 활성점을 갖는 단량체의 수에 비례한다. 그래서 조성물에 포함된 모든 photoactive monomer 들이 완전히 반응한다는 가정하에 이론적인 반응열(heat of reaction)이 다음의 식으로 표현된다.¹⁰

$$H = (K \Phi A) / M_w$$

여기서 K 은 1 mole의 단량체가 가진 활성점의 수, Φ 는 조성물에서의 단량체 분율, A 는 1 mole의 활성점에 대한 반응열, M_w 는 단량체의 분자량, 그리고 H 는 구하고자 하는 조성물의 단위 gram 당 반응열을 나타낸다. 이 값은 실제 PDC로 측정하여 이론적인 값과 비교할 수 있다. 약간의 값의 차이가 난다면 그 이유는 앞서 언급한 바와 같이 100%의 활성점들이 다 반응하기가 어렵다는 것인데 주로 steric hindrance 등이 큰 영향을 미친다. Inert한 reference에 대한 PCB용 dry film sample의 광 반응 enthalpy 측정에 대한 실험을 다음 section에 소개하였다.

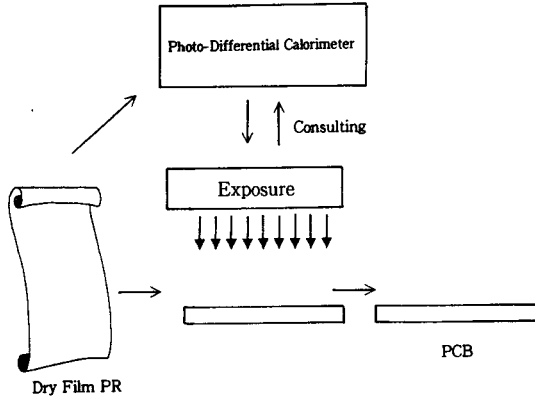


그림 2. PDC의 응용 (PCB의 경우).

3. 실 험

3.1 Dry Film Photoresist

그림 2에 PDC를 이용한 dry film PR의 노광 조건 결정 과정을 schematic하게 나타내었다. Sample은 PCB용 dry film PR을 직경 5 mm의 disk형태로 하여 준비하였고, 실험 장치는 200 W의 Hg/Xe lamp가 부착된 PDC(Seiko Model 121)를 사용하였다.

실험의 PCB용 dry film은 Dynachem사의 Laminar HG와 Kolon사에서 제조한 KG 5100 series를 사용하였다. 이 필름들은 약 50-70%의 아크릴계 binder polymer가 주 성분이고 여기에 아크릴 단량체, 광 개시제, 증감제 그리고 약간의 잔존 용매가 남아있는 조성을 갖는다. 사용되는 광 개시제의 성격에 따라 노광 조건이 달라짐은 물론이고 사용 용도에 따라서 광 개시제의 선택과 전체 필름을 형성하는 조성이 바뀌어야 한다. Dry film PR들은 PCB의 제작시 먼저 원하는 형태의 patterning이 가능해야 하고, 또한 내etching성을 충분히 나타내기 위해서 화학적, 물리적으로 요구되는 성질을 보유해야 한다. 이를 위해 조성에 최적의 노광 환경을 부여해야 하는데, 원하는 최적의 노광 조건을 찾는 실험이 무엇보다도 중요하다.

3.2 실험 조건 및 방법

- A. 조사되는 파장에 따른 광 반응열의 측정
- B. 일정한 파장에서 노광량의 변화에 따른 광 반응열의 측정
 - 조사시간이 일정하고 노광의 강도(intensity)가 변할 때
 - 조사되는 광의 강도가 일정하고 조사 시간이

변할 때

C. 온도에 따른 광 반응열의 측정

이미 언급한 바와 같이, PR를 이용하는 공정에서는 특정 파장에서의 광의 강도와 시간을 결정하는 것이 중요하고 그 노광 조건에 따라 실제 공정의 설비를 준비하게 된다. 먼저 dry film PR를 사용하는 공정에서, 일반적으로 사용하는 UV 광원의 어떤 파장이 실제 공정을 조절하는 기준 파장이 될 것인가를 알기 위해 파장 별로 필터를 사용하여 PR 필름의 광 반응열을 측정할 수 있다. 또한 가장 감도가 좋은 어떤 파장에서, 광의 조사 시간과 광의 강도의 함수에 따른 변화를 측정하여 노광량의 변화에 따른 PR의 특성을 조사할 수 있게 된다. 어떤 경우에는 온도에 따른 광 개시제의 특성을 이용하기 위해 온도의 함수로도 광 반응열의 측정이 필요하게 되기도 한다. 이러한 실험을 위해, sample을 일정한 크기와 모양으로 준비하여 질량을 측정 후 일반적인 DSC를 측정할 때와 같은 방법으로 sample을 loading하고 정해진 프로그램에 따라 노광 시간을 결정하여 측정을 한다. DSC 부분은 isothermal한 환경을 유지하여 sample이 광에 의하여 반응하도록 환경을 유지한다. 이때 UV가 조사되는 동안, photopolymerization이나 가교에 의한 열량 변화가 아니라 단순히 UV 자체가 조사되면서 생기는 온도 상승의 변화를 보정하기 위해 광 반응이 완전히 일어난 sample에 같은 조건의 광을 다시 조사하여 이때 생긴 온도 변화를 program상에서 자동적으로 "subtraction"하게 된다. 이런 과정을 거쳐 순수하게 광 반응에 의해 일어나는 enthalpy만을 정확하게 측정할 수 있다.

만약 sample system이 주어진 노광 조건에서 100% 반응이 일어나지 않는다면 subtraction의 과정 중에 그 system의 광 반응의 전환을 또는 효율도 함께 연구할 수 있는 장점이 있다. 그림 3에 전형적인 광 반응에 의한 peak와 UV 조사에 의한 단순한 온도 상승 peak를 함께 나타내었다. 여기서 첫번째 peak에서 두 번째 peak를 빼면 그 peak의 영역이 바로 광 반응에 의한 반응열이 된다.

4. 결과 및 고찰

Dynachem사의 dry film PR sample을 사용한 실험 결과를 그림 4에 총 노광량을 고정시킨 후 파

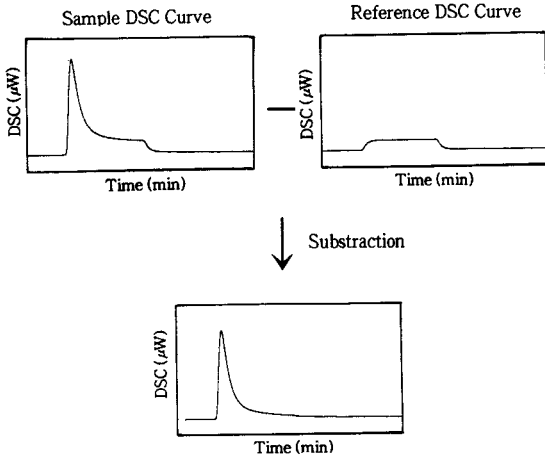


그림 3. PDC peak subtraction의 예.

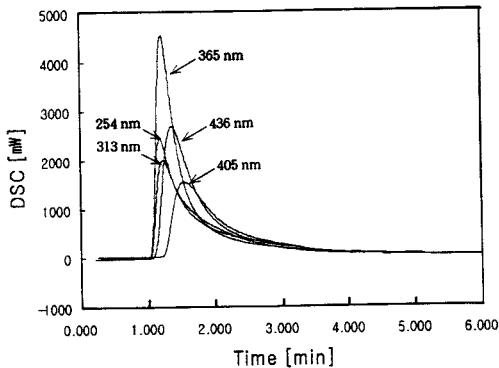


그림 4. 파장에 따른 PDC 특성 곡선 (Dynachem사의 경우).

장의 변화에 따른 PDC 특성곡선으로 나타내었다. 전체 조사 강도는 5 mW로 하고 조사 파장은 5개의 다른 간섭 filter를 사용하였다. 실험 시작 1분 후에 광을 조사하여 2분동안 광에 노출시켰다. 이하 모든 실험은 25 °C의 온도 조건에서 실시 하였다. 그림 4에서 쉽게 PDC peak의 shape이 노광되는 파장에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 초기 실험 단계에서는 Hg/Xe lamp의 광을 조사할 때, filter를 사용하지 않고 전면 노광을 하여 감광성 조성물이 100% 반응을 할 수 있는 대략적인 조건을 찾게 된다. 이러한 초기 실험을 통해 약 2분동안의 노광 시간이 주어지면 dry film PR이 100% 반응을 일으키는 것으로 판단되었고, 조사 파장을 254, 313, 365(I-line), 405(H-line), 436 nm(G-line) 등으로 바꾸어 가며 실험 결과를 관찰하였다. 그림 4에서 365 nm에서의 peak가 다른 경우보다 큰 것을 볼

표 1. 파장에 따른 반응열의 변화 (Dynachem사의 경우)

파장 (nm)	반응열 (mJ/mg)
254	105
313	99.6
365	134
405	87
436	111

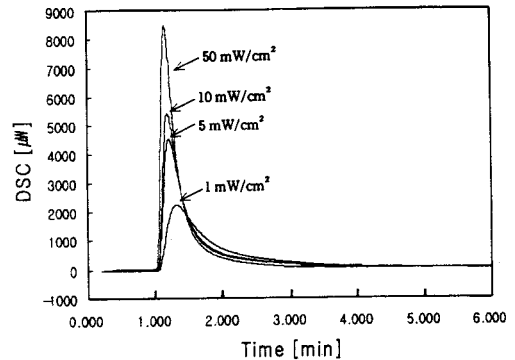


그림 5. 강도 변화에 따른 PDC 특성 곡선 (Dynachem사의 경우).

수 있다. 이 결과로 Dynachem사의 sample은 I-line(365 nm)에서 가장 많은 반응열(134 mJ/mg)을 나타낸 것으로 보아, 365 nm의 파장에 가장 민감하게 반응했다고 볼 수 있다. 또한 365 nm에서의 광 반응의 속도도 다른 파장의 경우보다 빠르다는 사실도 함께 나타내고 있다. 결국 이 감광성 조성물에 사용된 광 개시제는 365 nm 근처의 파장 영역에서 흡수가 가장 크며, 효율도 가장 크다는 것을 알 수 있다. 반응열은 각각의 파장에서 5 mW의 노광 강도로 2분을 노광했을 때 표 1에 나타내었다.

그림 5에 Dynachem사 sample이 가장 높은 감도를 보인 365 nm 파장으로 고정시킨 후 광의 강도 변화에 따른 PDC 특성 곡선을 나타내었다.

이 경우에도 역시 광의 강도가 변화함에 따라 curve의 shape이 변하고 있다. 이때, 반응열의 경우는 특성 곡선의 형태에 따라 변화하기는 하지만 그 값이 일정한 값으로 접근하게 되는 것을 알 수 있다. 이렇게 saturation된 값은 약 135 mJ/mg으로 이 결과는 표 1에 보였던 값과 일치하고 있음을 알 수 있다. 그림 8에 강도에 따른 반응열의 변화를 나타내었다. 이 결과로 Dynachem사 sample은 어느 정도의 강도 이상의 노광을 하게 되면 실험 결과로 주어지는 반응열이 강도에 비례하여 증가하지 않는

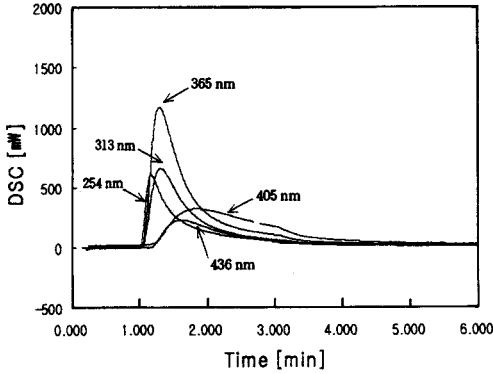


그림 6. 파장에 따른 PDC 특성곡선 (Kolon사의 경우).

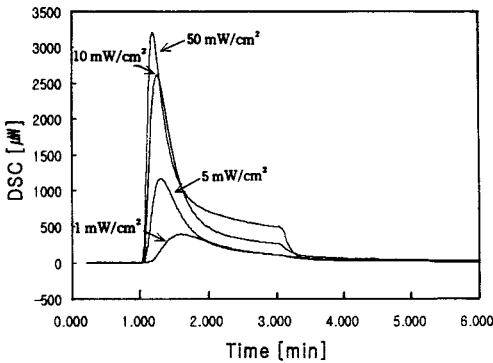


그림 7. 강도 변화에 따른 PDC 특성곡선 (Kolon사의 경우).

다는 것을 알 수 있었다. 만약 실제 공정에서 적절한 조건의 광의 세기보다 더 많은 노광량으로 조사를 한다면 공정을 통해 얻어지는 제품의 성질에는 차이가 없을 수 있겠지만, 공정상의 효율성 및 노광 장비의 수명 단축 등 여러 가지 경제적인 문제를 낳게 된다. 이러한 결과는 전체 노광의 강도를 고정하고 노광 시간을 변화시킬 때에도 같은 경향을 나타낸다. 예를 들면 그림 4의 경우에 365 nm의 파장, 5 mW의 power로 1분 동안만 노광을 하면 반응열은 135 mJ/mg보다 작은 값을 나타낸다. 다시 말해 반응이 100% 일어나지 않았을 때를 의미한다. 이러한 사실은 앞서 언급한 PDC만의 독특한 실험 방법인 subtraction에 의해 100% 반응이 진행되었는지의 여부를 쉽게 알 수 있다. 이러한 실험의 결과로 PCB용 dry film은 365 nm의 파장에 가장 민감하게 반응한다는 것을 알 수 있었고, 노광 시간과 노광의 강도를 고려하여 약 600 mJ 정도의 조건이 적절하다는 것을 알 수 있었다.

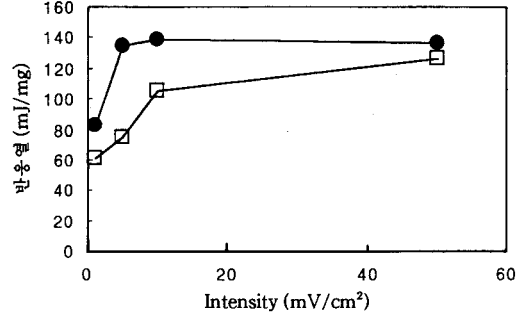


그림 8. 강도에 따른 반응열의 변화 (365 μm에서 2분 노광). ● : Dynachem사 sample, □ : Kolon사 sample.

그림 6에는 Kolon사의 sample 결과를 나타내었다. PDC 특성 곡선의 변화는 거의 동일한 성향의 결과를 보여주고 있다. 역시 365 nm에서 가장 큰 peak를 볼 수 있다. 그러나 Dynachem사의 결과와 비교하면, peak의 크기가 Dynachem사의 경우보다 작은 것을 알 수 있다. 다시 말해, 반응열이 훨씬 작은 값을 가진다는 것을 의미한다. PDC 특성 곡선에서 얻어진 반응열은 74.28 mJ/mg으로 나타났다. 만약 Kolon사 sample이 5 mW에서 2분동안의 광량으로 100% 가교를 시킬 수 없었다면 이 결과는 365 nm의 파장에서 광의 강도를 변화시켰을 때, 조사 광의 세기가 커짐에 따라 변하는 반응열을 비교하여 판단이 가능하다.

그림 7에 강도 변화에 따른 365 nm에서의 Kolon사 sample의 PDC 특성 곡선을 나타내었다. 예상대로 5 mW보다 더 큰 강도에서 반응열이 saturation 되는 값을 갖지 않고 점점 증가하는 것을 보여주고 있다. 10 mW에서는 104 mJ/mg을, 그리고 50 mW에서는 126.25 mJ/mg을 각각 나타냈다(그림 8). 즉, 5 mW에서 2분동안의 광량으로는 이 조성을 100% 가교를 시킬 수 없다는 것을 의미한다. 결국, UV 조사에 의한 온도 변화를 subtraction으로 보정해 주기 위한 두 번째 노광에서, 아직 반응하지 않은 잔존 단량체가 반응했다는 것을 의미한다. 이 사실은 Kolon사 sample이 Dynachem사 sample과는 또 다른 노광 조건이 필요하다는 것을 말하고 있다. 위와 같은 방식의 재실험을 통해 Kolon사 sample의 적정 노광 조건은 쉽게 찾아질 수 있다. 이외에도 processing 되는 온도를 어떻게 설정하는가에 따라 감광성 조성물의 반응열이 달라지는 것도 측정할 수 있지만 여기서는 실험을 생략하였다.

5. 결 론

반도체나 display에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는 이 시점에서 photolithography를 이용한 patterning에 필수 불가결한 감광성 조성물의 특성 평가는 매우 중요하다. 특히 적절한 광 개시제의 선택에서부터 전체 조성물의 공정 특성을 결정하는데 PDC를 이용한 실험방법이 매우 유용하다는 것을 알 수 있었다. 위에 언급한 PCB용 dry film PR의 실험 결과를 토대로 PCB 공정에 가장 적합한 노광 조건을 제시할 수 있었다. Photopolymerization에서의 kinetic 연구 등의 고전적인 분야에서 이미 많은 역할을 해온 PDC는, 위의 실험을 통해 설명한 어떤 광화학 반응이 일어나는 system에서의 최적 노광 조건을 찾는 연구에 많은 정보를 줄 수 있다는 것이외에도 다른 전자재료나, 광화학의 여러 분야에 응용이 가능하다. 예를 들면, 어떤 감광성 조성물에서 photoinitiator의 효율을 측정하고자 할 때, 가교를 일으키는 물질의 전환율을 PDC 특성 곡선으로 구하는 방법을 사용할 수도 있다.

앞으로 더욱 많은 분야에서 PDC를 이용한 분석이 이루어질 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. H. Eckhardt, T. Prusik, and R. R. Chance, *Macromolecules*, **16**, 732 (1983).
2. G. R. Tryson and A. R. Shultz, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2059 (1979).
3. J. G. Kloosterboer, *Adv. Polym. Sci.* **84**, 1 (1988).
4. J. G. Kloosterboer and G. F. C. M. Lijten, *Polymer*, **28**, 1149 (1987).
5. K. S. Anseth, R. A. Scott, and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **29**, 8308 (1996).
6. K. S. Anseth, C. M. Wang, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **27**, 650 (1994).
7. K. S. Anseth, C. M. Wang, and C. N. Bowman, *Polymer*, **35**, 3243 (1994).
8. E. W. Nelson, J. L. Jacobs, A. B. Scranton, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, *Polymer*, **36**, 4651 (1995).
9. A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. Dabrio and R. Sastre, *J. Polym. Sci., :Part A : Polym. Chem.*, **35**, 3801 (1997).
10. S. R. Sauerbrunn, *RadRech '88 North America Conference Proceedings*, New Orleans, April 24-28, 219 (1988).