

Poly(methylphenyl) Silane Photoresist 의 특성

강 두 환 · 정 낙 진

단국대학교 공과대학 고분자공학과
(1990년 11월 29일 접수)

Characteristics of Poly(methylphenyl)silane Photoreists

Doo-Whan Kang and Nak-Jin Chung

Dept. of Polymer Science & Engineering, Dankook University
San 8, Yongsan Ku, Hannam Dong, Seoul, Korea
(Received November 29, 1990)

요 약

Methylphenyldichlorosilane 을 중합시켜 poly(methylphenyl)silane(PMPS) 을 합성하고 이를 photoresist 로 이용하는데 있어서 화상형상특성을 설명하기 위하여 노광에 의한 광학계수 X, Y, Z 를 측정하였다. 광학계수 X, Y, Z 는 PMPS 필름에 광조사를 시킨 다음 투과도를 측정하여 구하였으며, 계수 Z 는 광조사 시간에 따른 투과도의 초기 기울기로 부터 구하였다. 이들 계수로 부터 PMPS 에 각종 증감제를 첨가하여 제조한 필름에 광조사를 시켜 광조사특성을 이론적으로 구하고 이를 잔막수득율을 측정한 결과 Z 치와 잔막수득율은 parallel 한 관계가 있었다.

Abstract : Polymethylphenylsilane(PMPS) was synthesized with methylphenyldichlorosilane using metal sodium. Various sample coated on quartz plate were exposed and the yield of residual film was calculated. To obtain the fine image forming after developing and drying, optical transmittance characterization have to be considered. Exposure is described by three optical parameters X, Y, and Z. These parameters are normally determined from optical transmittance measurements of exposed PMPS films. Z parameter was determined from the initial slope of a transmittance according to exposure time. This set of function parameters provided a complete description of photoresist exposure and development and became the basis for the theoretical process models.

1. 서 론

Photoresist 는 광조사에 의해 광화학변화를 일으켜 용해도차의 변화가 생기는 것을 이용하는 것인데, 인쇄판이나 반도체소자, 콤팩트 디스크 등 그 활용이

다양하다[1~4]. Photoresist 는 base polymer 중 감재로 구성되며, 좋은 photoresist 의 조건으로는 sensitivity 가 높고 contrast 가 좋아야 한다. 이들 값이 높고 좋기 위해서는 positive photoresist 에서는 chain scission 의 속도가 커야 하며 negative photoresist 에

서는 crosslinking 의 속도가 커야된다[5]. 보통 positive photoresist 의 경우에 증감제는 inhibitor 의 역할을 하여 용매에 용해되지 않다가 광조사에 의해 용해되어 developing 후에는 광조사 부분만 용해되는 형태를 갖는데 반하여[6], negative photoresist 에서는 증감제의 역할이 두 가지로 분류되는데 첫째는 광조사에 의해 광이량화를 촉진시켜 가교시키는 역할을 하며[7] 둘째는 광조사시 자신의 광화학 변화에 의한 가교제 역할을 하는 경우이다[8]. 또한 photoresist 에서는 정확한 형상이 중요한데 이것은 광조사 시간과 developing 에 의해서 결정되게 된다. 본 연구에서는 광조사시 photoresist 에 일어나는 광화학반응을 예측하여 이론식을 유도하였으며 base polymer 로서 PMPS 를 사용하여 적용하였다.

일반적으로 polydimethylsilane, $(Me_2Si)_n$ 은 유기용매에 용해하지 않는 백색의 분말이고 또한 가열하면 녹지않고 분해하기 때문에 성형은 물론 섬유나 필름으로 가공할 수 없는 화합물로서 최근에 이르기까지 관심을 끌지 못하였으나 1980년에 이르러 West[9~12]는 $(Me_2Si)_n$ 에서 methyl 기 하나를 phenyl 기로 바꾸어 줌으로써 결정성 polysilane 을 무정형으로 변화시켜 일반용매에 용해된다는 것을 밝혔다. 이 같은 유기용매에 용해할 수 있는 polysilane 은 탄화 섬유제로서의 precursor 로 이용될 뿐만 아니라 microelectronics 에 있어서 photoresist, electrophotography 에 있어서 전도성 필름, radical 중합에서 광개시제 등으로 이용되고 있으며 본 논문에서는 이를 photoresist 로 사용하기 위하여 methylphenyldichlorosilane 을 Na 또는 Na/K 합금을 사용하여 고분자량의 PMPS 를 합성하였다. PMPS 를 photoresist 로 이용하는데 있어서 광조사에 따른 광흡수 특성을 밝히기 위한 광학계수 X, Y, Z 를 측정하였으며 PMPS 에 각종 증감제를 첨가한 후 측정한 X, Y, Z 의 광학계수로 부터 이론적으로 각종 증감제의 효과를 비교하고 이를 잔막수득율의 측정으로 확인하였다.

2. 실험

2. 1. Poly(methylphenyl)silane 의 합성

PMPS 의 합성은 주로 West 의 방법을 참고하여 제조하였다[9]. 가열기, 교반기, 환류냉각기 N_2 가스도입관, 온도계 및 적가용 여두를 장치한 4 구 플

라스크에 toluene 200ml 를 가하고 Na(또는 Na/K alloy) 14g 을 가해준 다음 분산을 잘 시켜주기 위하여 oleic acid 30μl 를 가하고 고속으로 교반하면서 가열하여 균일하게 분산시켰다.

반응물을 약간 냉각시킨 다음 methylphenyldichlorosilane 을 90 °C에서 reflux 시키면서 천천히 가해주었다. 용액은 암청색으로 변화하며 적가가 끝난 후 100 °C에서 7시간 반응시켰다. 반응물을 다시 냉각시키고 100ml로 quenching 시킨 다음, 물 100ml 를 가하여 수지상의 물질을 얻었다. 이것을 THF 에 용해시킨 다음 과량의 메탄올에 대하여 침전시키고 이 침전생성물을 건조시켜 담황색의 고체생성물을 얻었다($M_n=106,000$).

2. 2. 기기 분석

IR 분석은 Bomem 사제 FT IR 을 사용하여 분석하였고, UV 분석은 Hewlett Packard 사제 HP 8452 를 사용하였다. 용매는 THF 로 하였으며 사용한 cell 은 용액총의 두께가 1cm 인 석영관을 사용하였고 blank cell 은 같은 cell 에 동일한 THF 를 사용하였다. NMR 분석은 Varian 사제 EM 360A 를 사용하였고 용매는 CCl_4 를 이용하였으며 기준물질은 tetramethylsilane 을 사용하였다. GPC 분석은 Waters 사제 Model 150 C 를 이용하여 PMPS 를 THF 에 0.1 wt % 로 용해시킨 다음 문자량을 측정하였으며, 문자량 측정시 사용된 column 은 μ-stragel column 10^3 Å , 10^4 Å , 10^5 Å 으로 하였으며 표준시료는 polystyrene 을 사용하였다.

2. 3. 투과도 측정

PMPS film 에 광조사하는 동안 변화되는 투과도는 Fig. 1 에서와 같은 장치를 사용하여 측정하였다.

2. 4. PMPS 의 감광특성

2. 4. 1. 광조사장치

광조사장치는 Photophysics 사제 APQ 40 광조사장치를 사용하였으며 광원은 450W 고압수은등을 사용하였다. 광조사시에 광원으로부터 발생되는 열은 냉각수를 계속해서 공급해 줌으로서 제거하였고 광조사는 시료를 도포한 석영판의 이면으로부터 실온에서 노광하였으며 time scale 방식으로 조사하였다.

2. 4. 2. 시료의 제조

시료는 PMPS 1g 과 각종 sensitizer 0.05g 을 THF

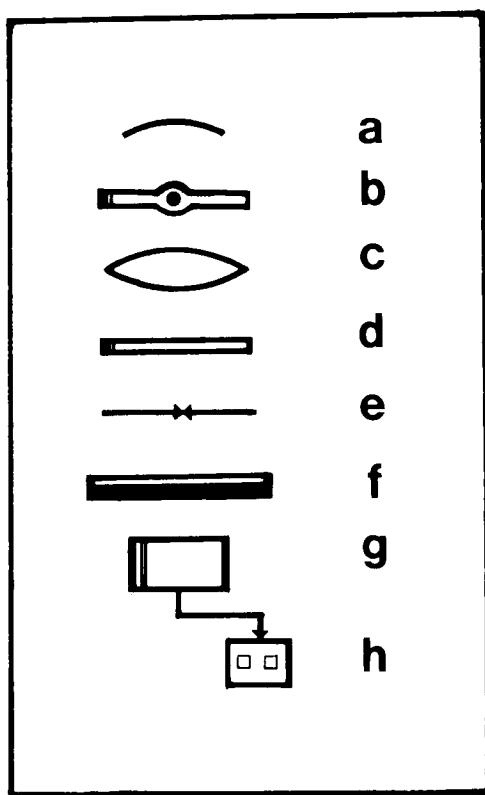


Fig. 1. Exposure environment for characterizing photoresist. (a) Mirror, (b) Lamp, (c) Lens, (d) Filter, (e) Shutter, (f) Photoresist, (g) Sensor, (h) Computer

50mℓ에 용해한 다음 이를 2.5cm×7.5cm의 석영판에 일정량 도포하고 30 °C 이하의 암소에서 진공 desiccator에 넣고 24시간 동안 진공 건조시켰다. 시료의 도포전후의 석영판의 중량차로부터 단위면적당의 도포막중량(W_0)을 구하였다.

2. 4. 3. 현상

현상에는 감광액제조에 사용한 용매와 동일한 용매를 사용하였으며 광조사후 모든 시료는 동일한 조건하에서 현상하였다. 현상온도는 20±1 °C, 현상시간은 각 시료에 대하여 모두 10분으로 하였다.

2. 4. 4. 잔막수들을 측정

잔막수들을은 노광전에 석영판상에 도포된 시료의 무게(W_0)와 노광, 현상, 건조 후에 석영판상에 남아

있는 시료의 무게(W)를 측정하여 이들의 비(W/W_0)로부터 구하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3. 1. PMPS의 합성과 광화학반응

Methylphenyldichlorosilane을 Na/K 합금과 Wurtz를 반응시켜 PMPS를 합성한 다음 이를 확인하기 위하여 IR, NMR 및 UV를 측정하였다. IR의 측정 결과 510, 420cm⁻¹에서 Si-Si stretching absorption band, 1590, 1490cm⁻¹에서 Si-Ph group의 특성 흡수대를 확인하였고 NMR 측정에서는 0.11ppm에서 Si-CH₃에 기인된 proton의 특성 흡수대를 6.9~7.3ppm에서 Si-C₆H₅에 기인된 proton 흡수대가 broad하게 나타나고 있는 것을 확인하였으며 또한 UV 측정에서도 Si-Si 주쇄에 methyl 및 phenyl 기의 치환에 기인된 특성 흡수대가 각각 270과 324nm에서 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 PMPS를 확인할 수 있었다. Organopolysilane의 Si-Si 결합은 300~360nm 광범위의 자외선을 흡수하여 광화학 반응을 일으키며 특히 Si 원자에 methyl 기와 phenyl 기가 결합된 화합물의 경우 광조사에 의하여 경화가 일어나는 현상은 잘 알려진 사실이다[14]. 따라서 PMPS의 노광전후의 IR spectrum 측정에서도 노광후에 5100, 4200cm⁻¹의 Si-Si 특성 흡수대가 감소되고 1020, 1355cm⁻¹에서 Si-CH₂-Si에 기인된 -CH₂-의 특성 흡수대와 2100cm⁻¹에서 Si-H의 특성 흡수대가 새롭게 관찰되는

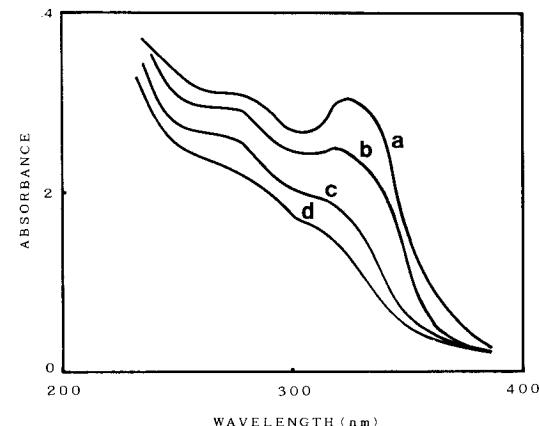


Fig. 2. UV absorption spectra of PMPS. (a) before exposure, (b) exposed for 1 min, (c) exposed for 3 min, (d) exposed for 5 min

것을 확인할 수 있었다. Fig. 2 는 PMPS 의 광조사 시간에 따른 UV 흡수 spectrum 의 변화를 나타낸다. 그림에서 보면 methyl 기와 phenyl 기를 갖는 Si-Si 의 특성흡수대가 324nm 에서 강하게 나타나 있으나 노광시간에 따라 약화되어 나타나며, 또한 320nm 로 약간 이동되어 나타나고 있는 것으로 보아 중합체가 crosslinking 되고 있음을 알 수 있다.

3. 2. 광학계수 X, Y, Z 의 측정

Photoresist 의 광조사에 따른 감광특성을 이론적으로 유도하여 보면 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 알아볼 수 있다.

Beer-Lambert Law

$$\frac{dI}{dx} = - \sum a_i m_i \quad (1)$$

Photoresist 는 base polymer 와 sensitizer 로 이루어지며 광조사에 따라 reaction product 가 생긴다. Beer-Lambert 법칙을 3 가지 구성물로 풀어쓰면 다음과 같다.

$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = - I(x, t) [a_1 m_1(x, t) + a_2 m_2(x, t) + a_3 m_3(x, t)] \quad (2)$$

I : the light intensity

x : the distance from the resist-air interface

m : the molar concentration

a : the molar absorption coefficient

1 : sensitizer

2 : base resin

3 : reaction product

Negative photoresist 에서는 광조사가 되면 광에너지가 base polymer 에 전달이 되며 radical 이 생성된다. 여기서 sensitizer 는 광에너지를 더욱 빨리 base polymer 에 전달하는 역할을 한다.

Crosslinking 되는 정도는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial m_3(x, t)}{\partial t} = m_3(x, t) I(x, t) Z \quad (3)$$

여기서 Z 는 단위 광세기에 따른 radical 생성속도이다.

이 방정식을 풀기 위한 보조방정식을 다음과 같이 놓는다.

$$I(0, t) = I_0 \quad (4)$$

$$m_1(x, t) = m_{10} \quad (5)$$

$$m_2(x, t) = m_{30} - m_3(x, y) \quad (6)$$

$$m_3(x, \infty) = m_{30} \quad (7)$$

$$m_3(x, 0) = 0 \quad (8)$$

이 방정식을 (2) 식에 대입하여 정리하면

$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = - I(x, t) [(a_3 - a_2)m_3(x, t) + a_1 m_{10} + a_2 m_{30}] \quad (9)$$

m_3 를 표준화시키고 X 와 Y 를 다음과 같이 치환한다.

$$M(x, t) = m_3(x, t) / m_{30} \quad (10)$$

$$X = (a_3 - a_2)m_{30} \quad (11)$$

$$Y = a_1 m_{10} + a_2 m_{30} \quad (12)$$

$$Z = Z \quad (13)$$

이들 식으로 (2) 와 (3) 식을 정리하면

$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = - I(x, t) [X M(x, t) + Y] \quad (14)$$

$$\frac{\partial M(x, t)}{\partial t} = M(x, t) I(x, t) Z \quad (15)$$

광조사 전후의 초기 조건과 말기 조건은 다음과 같다.

$$M(x, \infty) = 1 \quad (16)$$

$$M(x, 0) = 0 \quad (17)$$

$$I(0, t) = I_0 \quad (18)$$

$$M(0, t) = \exp(-I_0 t Z) \quad (19)$$

투과도와 X, Y 와 Z 와의 관계는 다음과 같다.

$$T(t) = \exp \left[- \int_0^d \{ X M(x, t) + Y \} dx \right] \quad (20)$$

여기서 d 는 film 의 두께이다.

광조사 전후의 film 의 투과도는 다음과 같다.

$$T(0) = \exp[-Y d] \quad (21)$$

$$T(\infty) = \exp[-(X + Y) d] \quad (22)$$

투과도의 변환 속도는

$$\frac{dT(t)}{dt} = -T(t) \frac{d}{dt} \left[\int_0^d \{ X M(x, t) + Y \} dx \right] \quad (23)$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = -T(t) X \int_0^d \frac{\partial M(x, t)}{\partial t} dx \quad (24)$$

광조사를 할 때 (15), (17) 식을 합하면

$$\frac{\partial M(x, 0)}{\partial t} = Z I_0 \exp[-Y X] \quad (25)$$

투과도의 초기변화는

$$\frac{dT(0)}{dt} = -T(0) X \int_0^d Z I_0 \exp(-YX) dx \quad (26)$$

$$\frac{dT(0)}{dt} = -T(0)(1-T(0)) \frac{X}{Y} Z I_0 \quad (27)$$

여기서 투과도의 값으로 부터 X, Y 와 Z 값을 다음 식으로 구할 수 있다.

$$X = -\frac{1}{d} \ln \frac{T(\infty)}{T(0)} \quad (28)$$

$$Y = -\frac{1}{d} \ln T(0) \quad (29)$$

$$Z = -\frac{Y}{X I_0 T(0)(1-T(0))} \frac{dT(0)}{dt} \quad (30)$$

3. 3. PMPS negative photoresist 의 광 흡수 특성

PMPS film 을 통해 투과된 광의 intensity 를 detector 를 이용하여 측정하여 X, Y 와 Z 의 값을 구하였다. PMPS 를 석영판에 10μm 로 도포하고 광조사 시간에 따른 투과도를 324nm 의 파장에서 측정하였다. PMPS 에 중감제로 benzophenone, rosebengal 및 1, 4-bis(trichloromethyl)benzene(TCMB) 1 wt % 와 5 wt % 를 사용했을 경우의 투과도를 각각 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5 에 나타냈다. PMPS 에 중감제를 사용했을 경우, 중감제를 사용하지 않은 경우보다 빠른 시간 내에 투과가 일어남을 알 수 있었으며 중감제의 양이 5 wt % 인 경우에 1 wt % 인 경우보다 빨리 투과가 일어났다. 또한 중감제의 종류에 따른 투과에서는 TCMB > rosebengal > benzophenone 의 순으로 투과가 일어났다. 이를 투과도 값을 각각 식 (28), (29), (30)에 대입하여 광학계수 X, Y, Z 값을 구하여 Table 1 에 나타내었다.

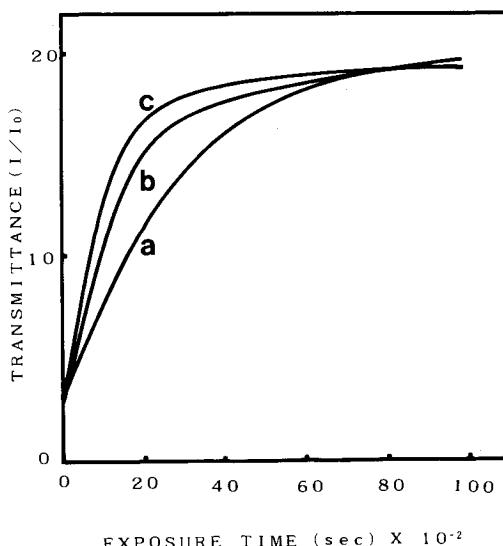


Fig. 3. Effect of benzophenone on the optical transmittance of PMPS. (a) none, (b) benzophenone 1wt%, (c) benzophenone 5wt%

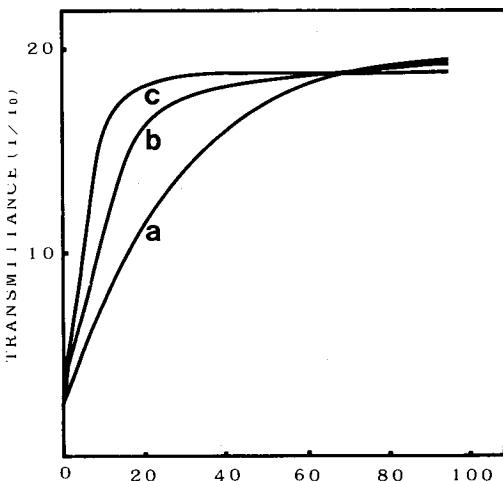


Fig. 4. Effect of rosebengal on the optical transmittance of PMPS. (a) none, (b) rosebengal 1wt%, (c) rosebengal 5wt%

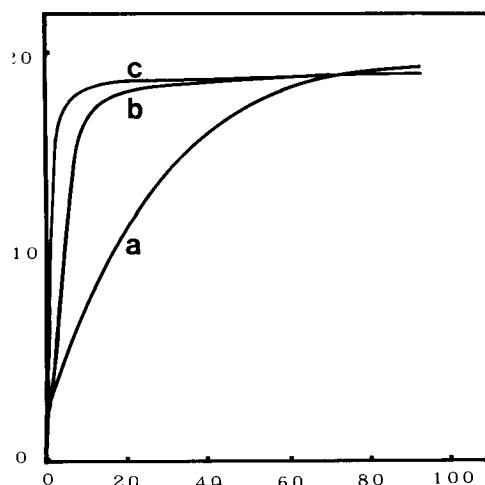


Fig. 5. Effect of TCMB on the optica transmittance of PMPS. (a) none, (b) TCMB 1wt%, (c) TCMB 5wt%

Table 1. X, Y, and Z Exposure Parameters for PMPS Photoresist

Sensitizer	X(μm^{-1})	Y(μm^{-1})	Z(cm_2/mJ)
None	-0.2071	0.3791	0.0067
Benzophenone(1wt%)	-0.2063	0.3705	0.0117
Benzophenone(5wt%)	-0.2035	0.3693	0.0157
Rose Bengal(1wt%)	-0.2052	0.3701	0.0125
Rose Bengal(5wt%)	-0.2015	0.3681	0.0187
TCMB(1wt%)	-0.2046	0.3685	0.0271
TCMB(5wt%)	-0.2035	0.3693	0.0333

Table 1의 광학계수 값들을 비교하여 보면 X와 Y 값은 비슷하게 나타났으나 계수 Z 값은 중감제를 넣었을 경우에 큰 값을 가지며 중감제의 농도를 증가할수록 그 값은 크게 나타났다. 또한 중감제의 종류를 달리했을 경우의 Z 값은 TCMB > rosebengal > benzophenone의 순서로 큰 값을 나타낸다. 즉 Z 값은 광조사 시간에 대한 radical 생성속도를 나타냄으로, Z 값이 크다는 것은 negative photoresist인 경우에 crosslinking이 잘 일어나는 정도가 된다. 이를 값으로 미루워 볼 때 PMPS의 경우에 중감제로 TCMB를 사용하는 것이 좋은 것으로 나타났다.

3. 4. 잔막수득율 측정

PMPS에 중감제를 넣어준 경우 광조사 시간에 따른

잔막수득율을 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다. 중감제를 넣어주지 않은 경우보다는 중감제를 넣어준 경우에 잔막수득율이 크게 나타났으며, 중감제의 양은 5 wt %의 경우가 1 wt %의 경우보다 잔막수득율이 더 크게 나타났다. 중감제의 종류에 따른 잔막수득율에서는 TCMB > rosebengal > benzophenone의 순으로 크게 나타났다. 잔막수득율값과 이론적으로 구한

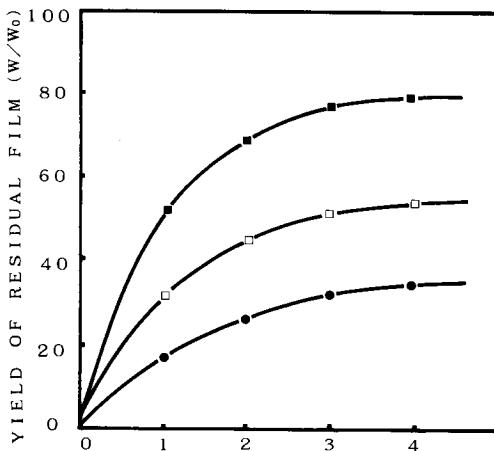


Fig. 6. Effect of benzophenone on the yield of residual film in PMPS. none (●), benzophenone 1wt% (□), benzophenone 5wt% (■)

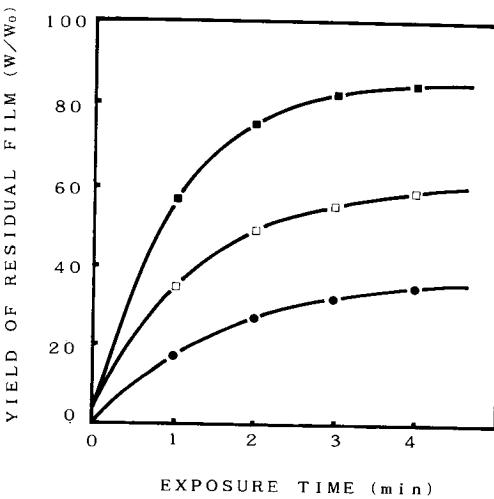


Fig. 7. Effect of rosebengal on the yield of residual film in PMPS. none (●), rosebengal 1wt%, (□), rosebengal 5wt% (■)

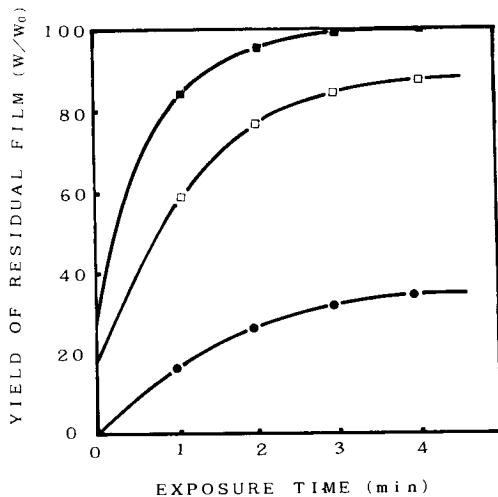


Fig. 8. Effect of TCMB on the yield of residual film in PMPS. none (●) TCMB 1wt% (□) TCMB 5wt% (■)

광학계수 Z 값을 비교해 볼 때 같은 경향을 나타냄으로 이론적으로 구한 식이 적합함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Methylphenyldichlorosilane 을 중합시켜 PMPS 를 합성하고 이를 photoresist 로 이용하기 위하여 이론식을 유도하고 투과도와 잔막수득율을 측정하고 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PMPS 의 경우 중감제에 따른 광학계수 X, Y, Z 값은 중감제를 넣었을 경우가 넣지 않았을 경우보다 크게 나타났으며 중감제의 양이 5 wt % 경우가 1 wt % 의 경우보다 크게 나타났다. 중감제의 종류에 따른 값에서는 TCMB > rosebengal > benzophenone 의 순으로 크게 나타났다.
2. 이론식의 적합성을 확인하기 위하여 잔막수득율을 측정하였는데 이를 값을 이론식에서 구한 Z 값과

같은 증감효과를 나타내었고, 중감제로 TCMB 5 wt % 를 사용한 경우에 가장 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. M. J. Bowden, S. R. Turner, "Electronic and Photonic Applications of Polymers" American Chemical Society, Washington, D. C.(1988).
2. 山岡亞未, 森田 浩, "感光性樹脂", 公立山版(1988).
3. F. Coopmans, B. Roland, *Solid State Technology* **93**, June, (1987).
4. Murrae J. Bowden, S. Richard Turner, "Polymer for High Technology", American Chemical Society, Washington, D.C.(1987).
5. M. Hatzakis, *Applied Polymer Symposium*, No. 23, 73-86(1974).
6. J. M. Zeigler, F. W. Gordon Fearon, "Silicon Based Polymer Science", American Chemical Society, Washington, D.C.(1990).
7. L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen and J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.* **2**, 302(1959).
8. T. Tsunoda and T. Yamaoka, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 1379(1964).
9. R. West, X. H. Zhang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 159(1984).
10. R. West, L. D. David, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7352 (1981).
11. R. West, J. Maxka, R. Sinclair, P. M. Cotts, *Polymer Preprint*, **28**(1), 387(1987).
12. M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock, "Inorganic and Organometallic Polymers", American Chemical Society, Washington, D.C.(1988).
13. J. S. Shim, D. W. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**(4), 269(1975).
14. D. W. Kang, G. S. Yeom, J. W. Whang, *J. Korean Text. Eng. and Chem.* **26**(6), 19(1989).