

# Casein-Ammonium bichromate 감광성수지의 패턴형성 및 에칭공정에 있어서 Factor들에 관한 연구

이 형 관 · 조 가 람 · 구 철 회 · 곽 선 엽\*  
부산공업대학교 인쇄공학과, \*부산전문대학 인쇄출판과

## A study on the factors of Casein-Ammonium bichromate photoresist in pattern formation and etching process

H.K.Lee · G.R.Cho · C.W.Koo · S.Y.Kwak\*  
Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National Univ. of Tech.  
\*Dept. of Printing & Publishing, Pusan Junior College.

### Abstract

Synthetic photoresist have partially displaced the natural materials, but bichromated casein have remained in use until recently at etching industry such as chemical milling. The object of this paper is that the mutual relations among factors and suitable latitude in pattern formation or etching process when is to be applied the casein ammonium bichromate photoresist.

### 1. 서 론

금일의 pattern 형성은 정밀성과 미세성의 면에서 많은 경우 lithography 기술에 의존하고 있다.<sup>1)</sup> Lithography는 Senefelder의 발명에 의해 석판술의 인쇄기술에서 시작되었고<sup>2)</sup>, 현재는 여러가지 개량된 각의 resist 재료의 특성을 이용해서 원하는 정확한 pattern 형성을 달성하고 있다<sup>3)~9)</sup>. 또한 resist pattern 을 기초로 하여 etching, plating등의 각종 기능을 도입시켜 더욱 부가가치를 높이고 있는 실정이다<sup>10)</sup>.

현재 pattern형성 및 etching용으로 유기계 합성 감광성 고분자 물질이 많이 개발되어 있음에도 불구하고 Casein-Ammonium bichromate 수용성 Photoresist(이하 C-ABC PR)가 Color-TV 수상관용 shadow-mask 제조, 정밀기계 부품의 가공, 각종 금속판 및 광학부품등 정밀가공분야의 Photoetching분야에 아직까지도 대량으로 사용하고 있는것은 단순히 colloid에 감광제를 혼합만 함으로서 감광기능을 발휘할 수 있으므로 제조가 용이하고, 합성 감광성 고분자에 비하여 가격의 저렴성과 수계현상,  $FeCl_3$  etching액에 대한 내산성의 우수, etching후 박리의 용이함 등의 장점 때문일 것이다.

그러나 중크롬산염계 Photoresist는 그 특유의 계속반응과 암반응으로 인한 보존성의 문제, 감도에 영향을 미치는 많은 factor<sup>11,12)</sup>들의 물리적 성질을 잘 control 하지 못하면 pattern 형성 및 차후로 행해지는 복잡한 기능부가의 가공에서 화선부의 현상시 탈막, 비화선부의 경화, 내 etching성의 불량등 여러가지 trouble을 야기시키는 결과를 가져온다.

본 연구에서는 수계현상용 C-ABC PR을 etching process에 적용할 때 발생할 수 있는 각종 factor들의 상관관계를 파악하고, 이들 factor들의 적정 latitude를 정함으로서 고품질을 얻기 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2-1. C-ABC PR의 제조 및 Etching Process.

Fig. 1의 (a)는 Casein 원료를 제조하기 위한 공정도이다.

먼저 우유를 원심분리하여 탈지유를 취해 4배량의 물과 잘 혼합해서 질산이나 황산을 적하해 pH4.5~4.6으로 하여 등전점 침전시키고, 이를 pH7의 물에 녹여 재 등전점침전을 수회 반복한 후 감압건조하여 일정한 조성, 성질의 Casein 원료를 얻었다. Binder 수지로는 물에 대하여 Casein 원료를 7, 10, 13, 15wt.%로 첨가한 4종류의 수용액을 사용하였으며, 감광제는 ABC 10wt.% 수용액으로 한 2액형으로 조제하였다. 또한 시료는 Fig. 1의 (b)와 같은 공정으로 제작하여 보존성, 점도, 감도, 현상성, etching성등의 물리적 성질을 평가하였다.

지지체로는  $10cm \times 10cm \times 0.05cm$ 의 stainless plate를 사용하여 I.C.I spinner와 Ecotest digital thickness gauge를 이용하여 일정한 두께로 도포하였다.

광원으로는 metal halide lamp를 사용하였고, 점도는 TOKIMEC의 B viscometer를 사용하여

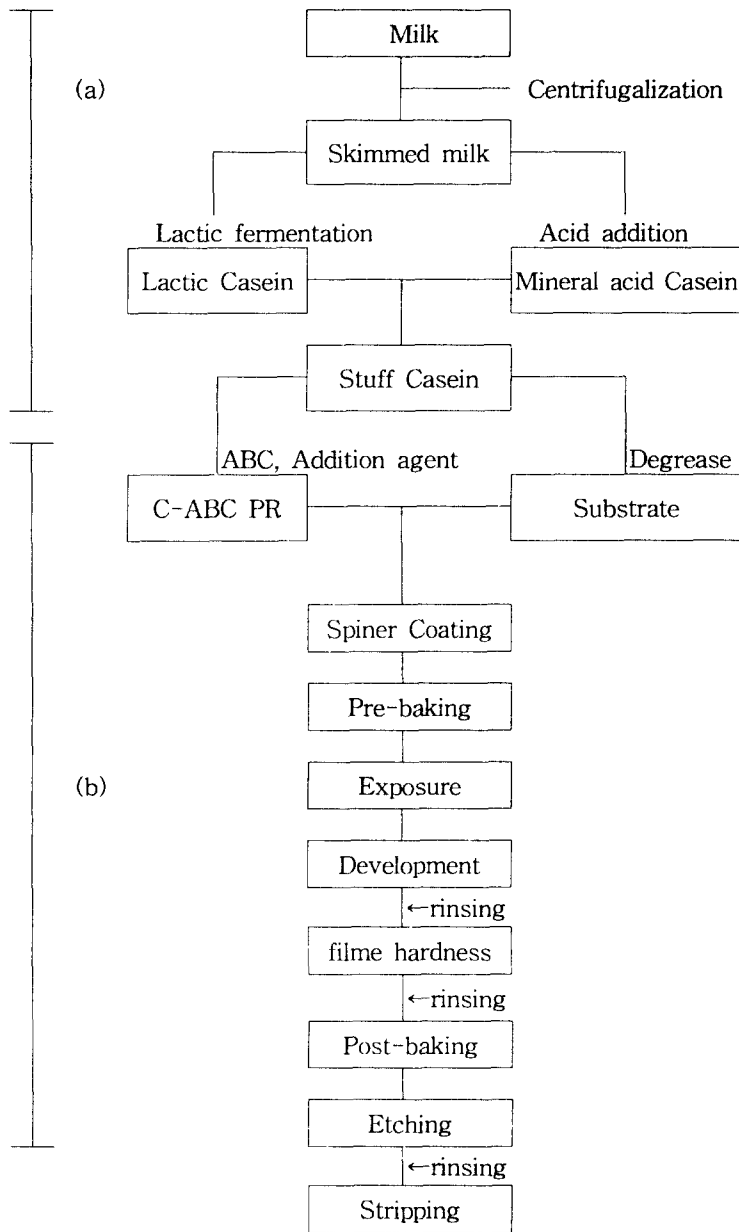


Fig. 1 Schematic diagram of C-ABC PR and sample manufacturing system

(a) Progress of C-ABC PR formation

(b) Progress of sample formation

측정하였다. 현상 후 팽윤된 감광막의 경화액으로는 무수크롬산 2~4wt.% 수용액을 사용하여 경화피막을 형성시켰다. Etching액은 42° Be'의 공업용 FeCl<sub>3</sub> 용액을 그대로 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 보존성과 감도

C-ABC PR의 감도는 은염재를 1로 하였을때 10<sup>3</sup>~10<sup>8</sup>로 저감도이고, 400nm이상의 장파장에서는 거의 감광되지 않으나 colloid의 경화는 광에 의해서 뿐만 아니라 주위 환경의 영향으로 인한 암반응으로 감도에 크게 영향을 미친다.

Table 1과 2는 C-ABC PR의 방치시간에 따른 fog의 상태를 거시적으로 관찰한 결과이다.

Table 1. Fog state of C-ABC PR according to expiration time (only eye)

Expiration time	1 day					2 day					3 day				
	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350
pH4.8 C-ABC PR	※	○	○	△	△	○	○	△	×	×	○	△	×	×	×
pH7	※	○	○	○	△	○	○	○	△	△	○	○	△	×	×
pH8.5	※	○	○	○	△	※	○	○	○	○	○	○	○	○	△
pH9.6	※	○	○	○	△	※	○	○	○	○	○	○	○	○	△

Expiration time	1 day					2 day					3 day				
	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350
pH4.8 C-ABC PR	×	×	×	×	×	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
pH7	○	△	×	×	×	×	×	×	×	×	XX	XX	XX	XX	XX
pH8.5	○	○	○	△	△	○	○	○	△	×	○	△	△	×	×
pH9.6	○	○	○	○	△	○	○	○	△	×	○	△	△	△	×

※ : 현상시 탈막됨 ○ : fog 생기지 않음 △ : 약간의 fog 발생함

× : fog 다량 발생함 XX : gel화로 도포 곤란함

condition : Expiration - 25°C, 60% RH, darkness

Coating thickness - 3μm±3%

Development temp. - 25°C±1

casein원료는 물에 대하여 13wt.%, ABC는 casein원액에 대해 10wt.%로 첨가하였다. Table 1은 C-ABC PR를 조제후 지지체에 도포하지 않고 일정 조건하에서 액상의 상태로 방치한 후 fog 상태로 관찰한 결과이고, Table 2는 C-ABC PR를 지지체상에 도포한 막의 형태로 일정한 조건에서 방치하여 fog상태를 관찰한 결과를 거시적으로 나타내었다.

Table 2. Fog state of C-ABC PR's film according to expiration time (only eye)

Expiration time	1 day			2 day		
Exposure amount(mJ/cm <sup>2</sup> )	200			200		
(1) <sup>■</sup>	1 day	2 day	3 day	1 day	2 day	3 day
pH4.8 C-ABC PR	×	×	×	×	×	×
pH7	×	×	×	×	×	×
pH8.5	○	△	×	×	×	×
pH9.6	○	△	△~×	×	×	×

(1)<sup>■</sup> Expiration time after Exposure

※ : 현상시 탈막됨 ○ : fog 생기지 않음 △ : 약간의 fog 발생됨

× : fog 다량 발생됨

condition : Expiration - 25°C, 60% RH, darkness

Coating thickness - 3 $\mu$ m $\pm$ 3%

Development temp. - 25°C $\pm$ 1

Table 1, 2에서 보는 바와 같이 C-ABC PR의 보존성은 pH에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있고 산성, 중성보다 알칼리성일때의 보존성이 양호함을 확인 할 수 있었다. 공정면에서는 감광막으로 보존하였을 때보다 액상으로 보존하였을 때가 훨씬 fog발생, 즉 암반응 진행속도가 느려 보존성면에서 유리함을 알 수 있다.

이는 화학반응에 참여하는 물질 즉, 광활성종인 산성크롬산(HCr<sub>2</sub>)이 pH>8 영역에서는 존재하지 않기 때문이다.

Fig. 2는 ABC첨가량에 따른 감도를 C-ABC PR제조후 경과시간에 따라 측정된 결과를 나타내었다. 또한 감광막의 두께에 따른 감도의 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 측정용 mask로는 Kodak step tablet T-27을 사용하여 완전 불용화된 step까지만 광에 의한 경화막으로 기록하고 비록 경화막이 형성되어 있을지라도 solid에 해당하는 step number 27에 형성된 경화막에 준하는 기타 step의 경화막은 암반응으로 형성된 경화막으로 판단하여 기록치 않았다.

Casein원액에 대하여 ABC의 첨가량을 변화시켜 경과시간에 따라 감도를 측정된 결과 ABC

의 량이 증가함에 따라 감도가 증가하는 경향을 보였으나 casein원액에 대해 12wt.%이상이 첨가된 C-ABC PR은 coating시 미세 알갱이의 석출로 인하여 평탄한 도포막을 만들지 못하는 결과를 초래하였다. 또 ABC첨가량이 6wt.%이하의 C-ABC PR은 현상시 감광막의 팽윤 현상이 심하게 발생함으로써 현상 latitude가 비교적 좁은 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 감광막 두께의 증가에 따라 감도가 저하하며 3 $\mu\text{m}$ ~6 $\mu\text{m}$ 의 두께에서 현상성과 etching성이 양호하게 나타났다.

3 $\mu\text{m}$ 이하의 두께에서는 에칭시 FeCl<sub>3</sub>에칭액의 침투에 의하여 완전한 경화막으로 작용하지 못하였으며 6 $\mu\text{m}$ 이상의 두께로서는 감광막의 각질현상이 일어나 화선부의 부분 etching이 발생하였다.

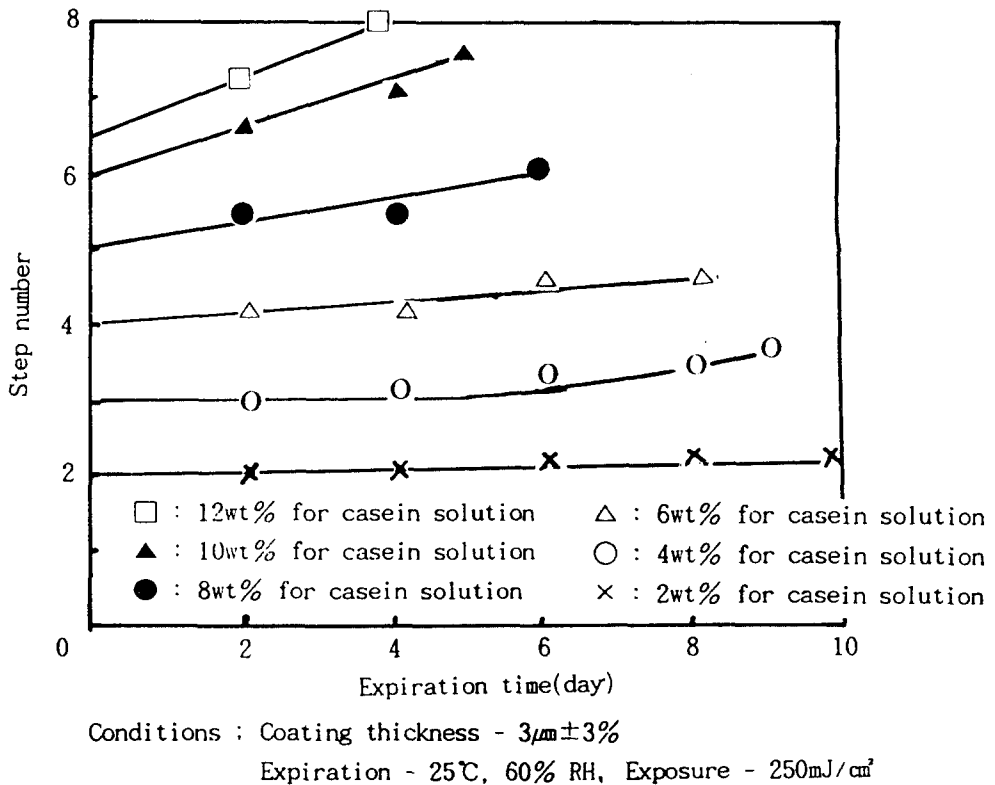
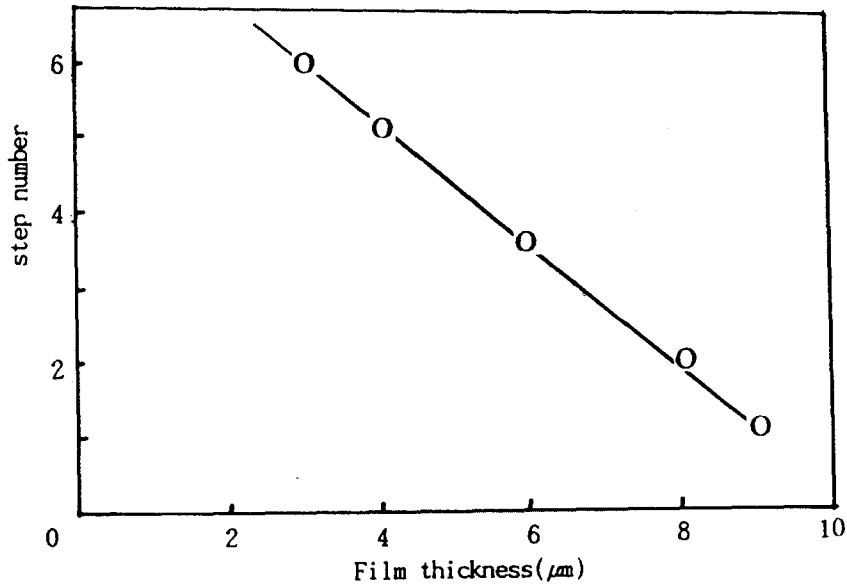


Fig. 2 Relation between ABC amount and sensitivity according expiration time



Conditions : ABC - 10wt% for casein solution  
 Exposure - 250mJ/cm<sup>2</sup>, Coating speed - 2,000rpm

Fig. 3 Relation between film thickness and sensitivity.

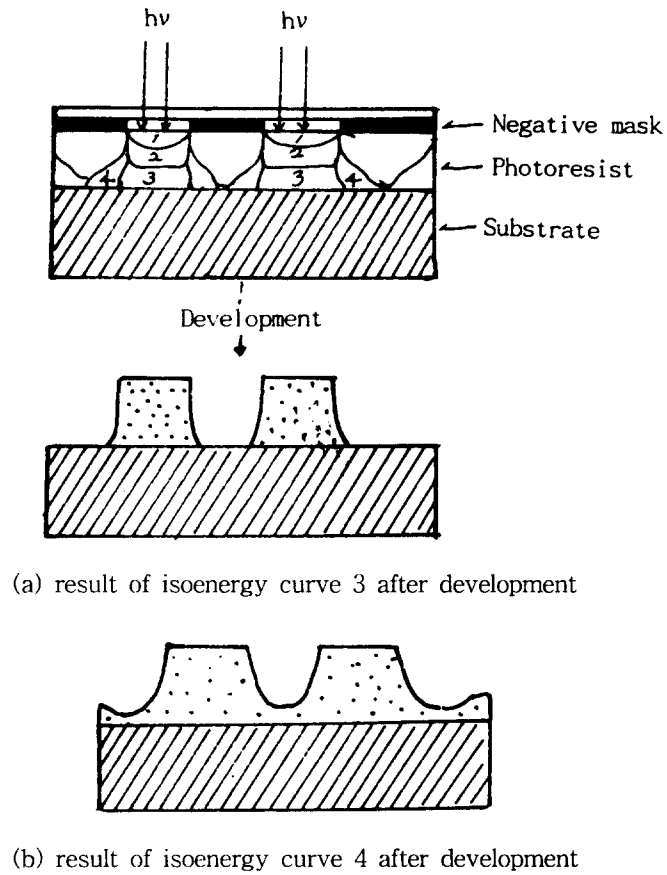
### 3-2. 점도

Photoresist의 점도는 지지체 상에 도포시 감광막의 두께형성과 차후의 노출량과 밀접한 관계가 있다.

점도 변화에 따른 감광막의 두께변화는 상대적으로 노출부족, 혹은 노출과다의 결과를 초래하여 현상시 막의 박리나 fog를 일으키는 원인이 되기도 한다.

Fig. 4는 노광량에 따른 광경화형 photoresist의 pattern형성 모식도이다.

그림에서 1, 2의 등에너지 곡선은 현상시 경화막으로 작용하지 못하고 완전히 탈락되어 버리는 노출부족의 형태를 보여주고, 4의 등에너지 곡선은 광의 회절에 의한 비화선부의 경화로, 결국 fog의 형태로 나타나게 되는 노출과다의 형태를 나타내고 있다.



(a) result of isoenergy curve 3 after development

(b) result of isoenergy curve 4 after development

Fig. 4. Scheme of pattern formation by light-tanning

Fig. 5는 casein원료의 함유량을 달리한 casein원액의 보존 시간이 경과함에 따른 점도변화를 측정하고 pH를 달리한 C-ABC PR의 보존 시간이 경과함에 따른 점도 변화를 측정하고 결과는 Fig. 6에 나타내었다.



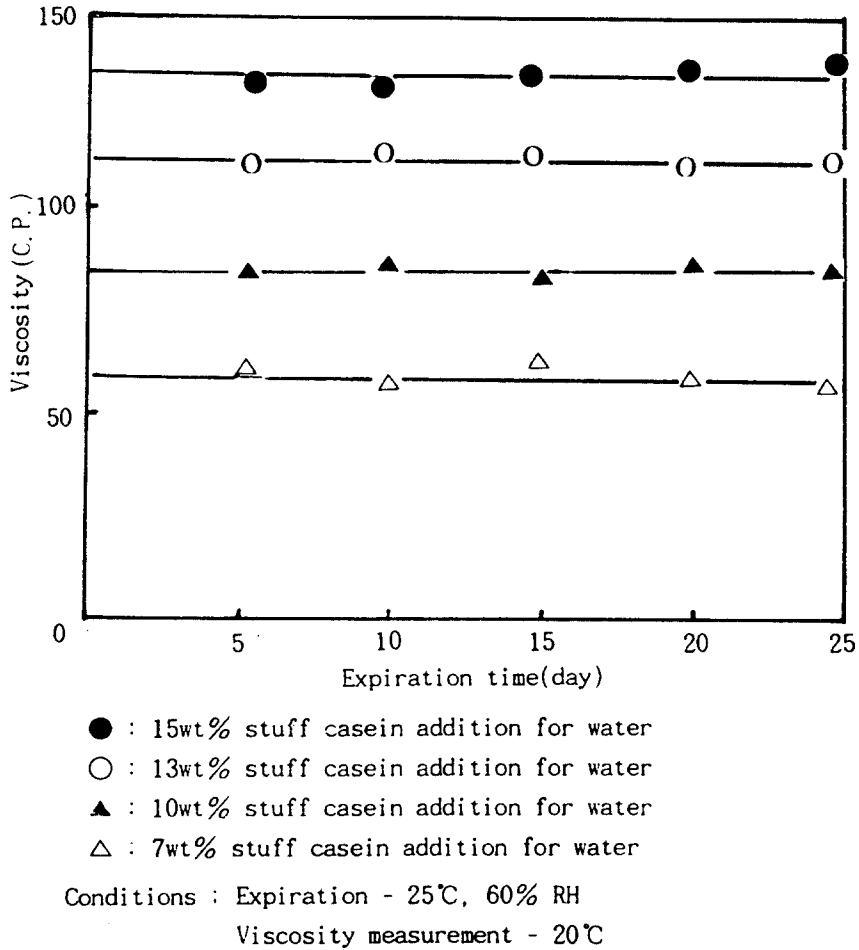
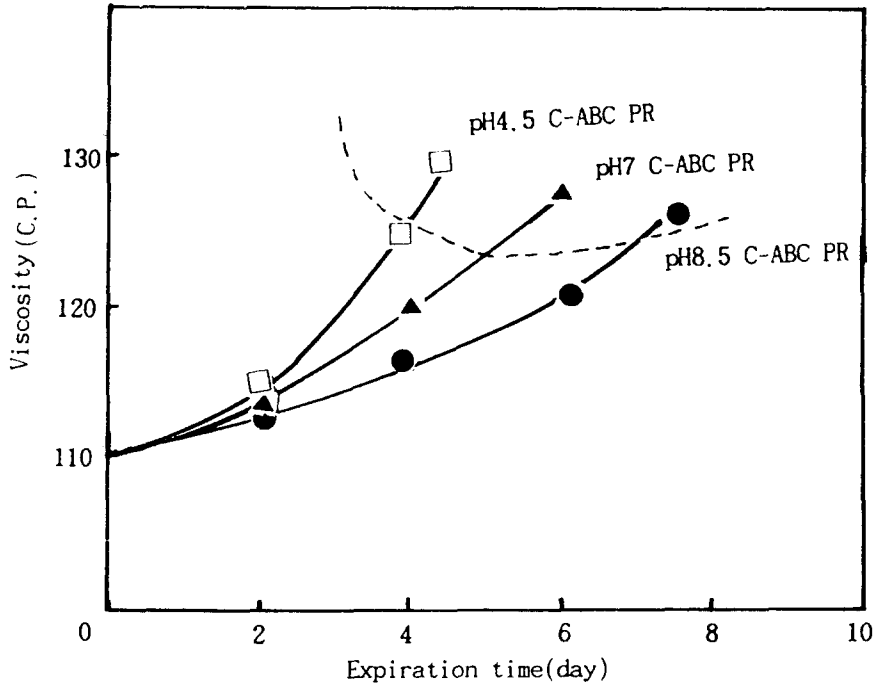


Fig. 5 Variation of casein solution's viscosity according to expiration time.

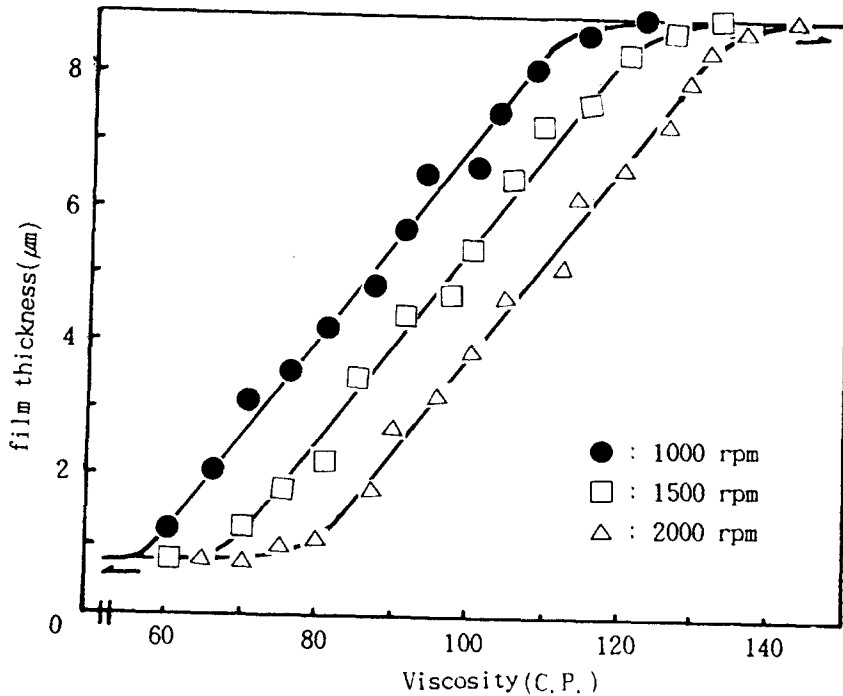
시간이 경과함에 따라 casein원액의 점도변화는 아주 미소하지만 C-ABC PR의 점도변화는 급속히 증가함을 보여주고 있다. 따라서 casein원액보다는 ABC자체가 보존성에 큰 영향을 미치고 있음을 알수 있다. 또한 산성 C-ABC PR의 점도변화가 알카리 C-ABC PR 보다 급속도로 진행되어 보존성은 알카리 C-ABC PR이 월등히 유리함을 알수 있다. Fig. 6의 점선상단 부분은 fog가 심하게 발생하는 영역을 나타낸다.



Conditions : Expiration - 25°C, 60% RH  
 Viscosity - 20°C

Fig. 6 Variation of C-ABC PR's viscosity according to expiration time.

Fig. 7은 물을 첨가하여 점도를 조절하여 stainless지지체에 1000, 1500, 2000의 rpm으로 coating, 건조한 후의 감광막 두께를 50point 측정하여 평균한 값을 나타낸 결과이다. 주어진 rpm에서는 0.9 $\mu$ m이하와 9.0 $\mu$ m이상의 두께는 형성되지 않았다. 저점도에서 곡선의 겹침부분은 spin coater의 원심력이 C-ABC PR의 응집력보다 큰 경우이고, 고점도에서 곡선의 겹침은 그 반대의 경우라고 사료된다.



Condition : Viscosity measurement - 20°C

Fig. 7 Relation between viscosity and film thickness

### 3-2. Baking

Baking에는 도포된 wet상의 감광막내의 잔류용매를 증발제거해 밀착성을 향상시키기 위해 행하는 pre-baking과 현상후 resist막중에 함유되어 있는 현상액이나 린스액을 제거함과 동시에 wet-etching시의 지지체와 resist의 접착성과 내약품성을 증가시킬 목적으로 행하는 post-baking으로 나눌수 있다.

Fig. 8은 pre-baking 온도에서 시간에 따른 현상 적정범위를 측정한 결과이다. C-ABC PR이 도포된 시료를 clean oven에 넣고 10°C, 5분간격으로 시료를 cutting하여 현상한후 판독하였다. (I) 은 미건조 부분으로 현상시 resist막이 심한 팽윤을 수반하여 물에 완전히 용해되어 pattern이 형성되지 않은 범위이다.

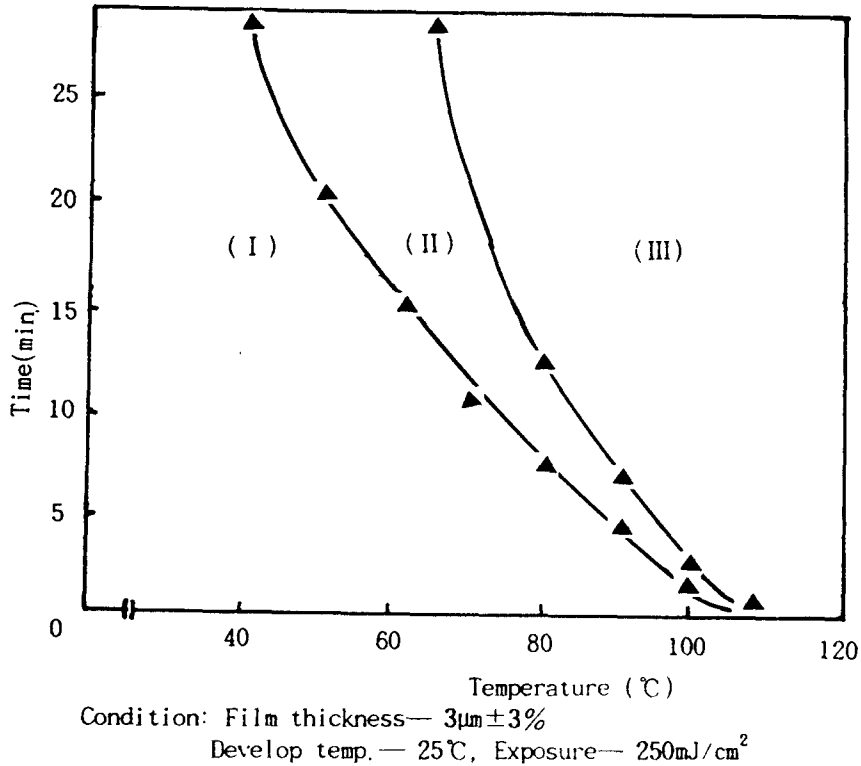


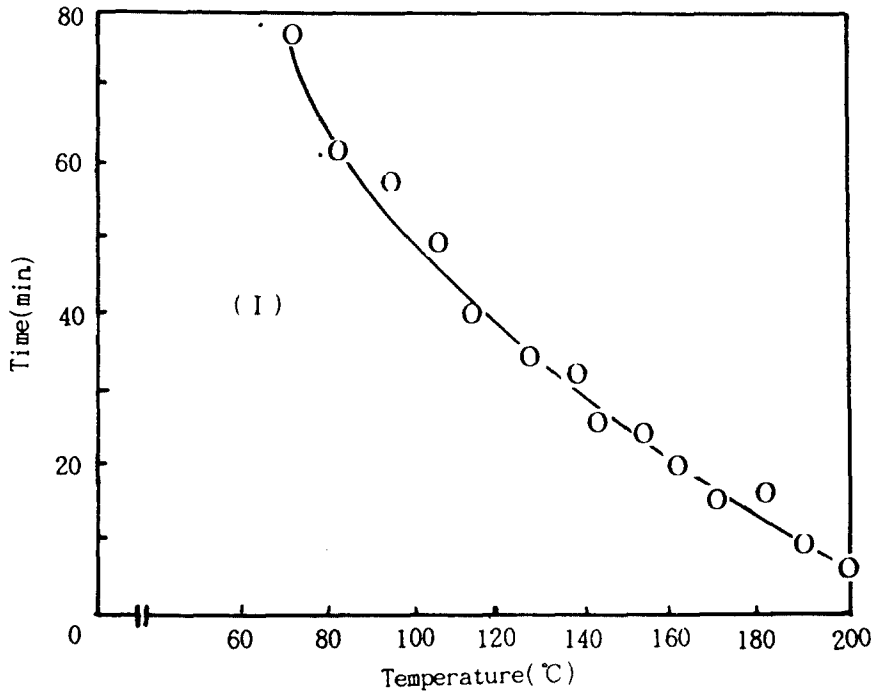
Fig. 8 Development latitude according to pre-baking temperature.

(III)은 열에 의한 fog발생 영역으로 비화선부(비수광부)에도 경화막이 발생한 범위이다.

한편, (II)의 범위는 화선부(수광부)의 탈막과 비화선부의 fog가 발생하지 않은 부분으로서  $80\sim 90^\circ\text{C}$ 에서 10~5분간의 pre-baking이 작업성에서 가장 적당한 범위로 나타났다.

Fig. 9는 Fig. 1의 (b)와 같은 공정으로 제작한 시료를  $3\times 3\text{cm}$ 로 cutting하여  $10^\circ\text{C}$ , 10분간격으로 clean oven에서 setting한 후,  $\text{FeCl}_3$  etching액에 침적하여 교반하면서 etching, 건조한 후 resist막의 상태를 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

(I)의 범위는 감광막에 etching액이 침투되어 팽윤되거나 박리되어 post-baking 에 부적당한 조건을 작업성 면에서 볼때  $160\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 20~10분의 범위가 가장 적당하리라 판단된다.



Condition: Film thickness— $3\mu\text{m} \pm 3\%$ , pre-baking— $80^\circ\text{C}$ , 8min.  
Etching— $\text{FeCl}_3$  42° Be',  $50^\circ\text{C}$ , 1hr.

Fig. 9. Etching latitude according to post-baking temperature.

#### 4. 결 론

이상과 같이 C-ABC PR의 pattern형성 및 etching process에 있어서 factor들의 상관관계와 적정 latitude를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) C-ABC PR은 산성액보다는 알카리액으로, 감광막상보다는 감광액상으로 보존할시 약 3배이상의 보존성이 양호하게 나타났다.
- 2) Casein원액에 대해 ABC의 첨가량은 6wt.%~10wt.%가 가장 현상성이 양호함을 확인하였다.
- 3) Resist의 두께가 증가함에 따라 감도는 저하하였으며 3~6 $\mu\text{m}$ 의 두께에서 현상성과 etching이

양호하게 나타났다. 또 1000~2000rpm의 속도로 coating하였을시 1 $\mu$ m이하 9 $\mu$ m이상의 두께는 형성되지 않았다.

- 4) Pre-baking은 80~90 $^{\circ}$ C에서 10~5분, post-baking은 160~200 $^{\circ}$ C에서 20~10분의 범위가 적당함을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) J.M.G.cowie, "chemistry & Physics of Modern Materials", polymers pp. 400~406(1973)
- 2) Arnost Reiser, "Photoreactive Polymers", John wiley & sons, pp. 1~7(1989)
- 3) 特開平 5-11444, 5-19477
- 4) " 5-194783.
- 5) " 2-391546.
- 6) " 1-114841.
- 7) 特開昭 64-354347.
- 8) " 63-303343.
- 9) US.Pat, 3046120.
- 10) 二瓶公志, "機能成膜 process技術", (株)廣信社, p. 785(1987).
- 11) 氷松元太郎, 乾 英夫, "感光性高分子", pp. 89~94(1980).
- 12) 金星彬, "平版製版", 釜山工業大學校出版部, pp. 162~170(1992).