

工學碩士 學位論文

산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의
여러 가지 sulfonate ester의 합성 및 특성 연구

指導教授 鄭淵泰

이 論文을



學位論文

출함

2003年 8月

釜慶大學校 大學院

寫眞情報工學科

李恩珠

李恩珠의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 6月

主 審 理學博士 林 權 澤 (印)

委 員 理學博士 金 鍾 太 (印)

委 員 理學博士 鄭 淵 泰 (印)

목 차

List of Abbreviation	i
List of Figures	ii
List of Schemes	vii
List of Tables	viii
Abstract	ix

I. 서 론

1. Photolithography	1
2. 화학 증폭형 포토레지스트	4
3. 산 증식제	6
4. 열산 발생제	8
5. 연구 목표	9

II-1. 실 험

1. 시 약	11
2. 기기 분석	12
3. 산 증식제의 합성	
3-1. <i>p</i> -스티렌술포산 에스테르 유도체	13
3-2. 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 유도체	15
3-3. 니트로벤젠술포산 에스테르 유도체	18
3-4. 고분자형 산 증식제의 합성	22
4. 박막상태의 안정성 결정	24
5. 감도 결정	24

II-2. 실 험

1. 시약 및 분석기기	25
2. 열산 발생제의 산 발생 정도 결정	26

3. 열산 발생제의 열감도 결정	26
III-1. 결과 및 고찰	
1. 구조 확인 및 열적 성질 분석	
1-1. <i>p</i> -스티렌술폰산 에스테르 유도체	27
1-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 유도체	30
1-3. 니트로벤젠술폰산 에스테르 유도체	34
1-4. 고분자형 산 증식제의 합성	39
2. 용해도 성질	43
3. 산 증식제의 열적 성질	46
4. 산 증식제를 첨가한 ptBMA film의 열적 성질	50
5. 고분자형 산 증식제 film의 열적 성질	60
6. 감도 특성	63
III-2. 결과 및 고찰	
1. 술폰산 에스테르의 분해온도	
1-1. <i>p</i> -톨루엔술폰산 에스테르	74
1-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르	78
2. 술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생	79
3. 산 발생 정도에 영향을 주는 요인	
3-1. <i>p</i> -톨루엔술폰산 에스테르	80
3-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르	84
4. 열감도	
4-1. <i>p</i> -톨루엔술폰산 에스테르	90
4-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르	92
IV. 결 론	96
V. 참고문헌	99

List of Abbreviations

DSC	Differential Scanning Calorimetry
GPC	Gel Permeation Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Analysis
TGA	Thermal Gravitational Analysis
\overline{Mn}	Number average molecular weight
\overline{Mw}	Weight average molecular weight
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	Polydispersity index

List of Figures

Figure 1. Advanced photolithography -----	2
Figure 2. Schematic representation of the lithographic process -----	3
Figure 3. Photolithographic process -----	5
Figure 4. Expected reaction scheme of acid amplified resist system -----	7
Figure 5. Reaction comparison of chemical amplification and acid amplification	8
Figure 6. ¹ H-NMR spectrum of 4-hydroxy-4'- <i>p</i> -styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI) -----	29
Figure 7. FT-IR spectrum of 4-hydroxy-4'- <i>p</i> -styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI) -----	29
Figure 8. ¹ H-NMR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzene- sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI) -----	32
Figure 9. ¹⁹ F-NMR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzene- sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI) -----	33
Figure 10. FT-IR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzene- sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI) -----	33
Figure 11. ¹ H-NMR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HNI) -----	37
Figure 12. FT-IR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HNI) -----	38
Figure 13. ¹ H-NMR spectrum of poly(HSI ₅ -co-tBMA ₉₅) (P-1) -----	42
Figure 14. FT-IR spectrum of poly(HSI ₅ -co-tBMA ₉₅) (P-1) -----	42
Figure 15. TGA thermograms of <i>p</i> -styrenesulfonate ester acid amplifiers -	46
Figure 16. TGA thermograms of trifluoromethylbenzenesulfonate ester acid amplifiers -----	47
Figure 17. TGA thermograms of nitrobenzenesulfonate ester acid amplifiers -	48
Figure 18. TGA thermograms of polymeric acid amplifiers -----	49
Figure 19. FT-IR spectra of ptBMA film containing 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf stored for (1) 0, (2) 5 and (3) 20 min at 140 °C -----	51

Figure 20.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of HSI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	51
Figure 21.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of DSI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	52
Figure 22.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of STI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	52
Figure 23.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-HTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	53
Figure 24.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-DTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	54
Figure 25.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-HTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	54
Figure 26.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-DTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	55
Figure 27.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-HNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	57
Figure 28.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-DNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	57
Figure 29.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-HNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	58
Figure 30.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-DNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at	

	various temperatures -----	58
Figure 31.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 4-HNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	59
Figure 32.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 4-DNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	59
Figure 33.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(HSI ₅ -co-tBMA ₉₅) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	61
Figure 34.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(HSI ₁₀ -co-tBMA ₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	61
Figure 35.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(STI ₅ -co-tBMA ₉₅) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	62
Figure 36.	Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(STI ₁₀ -co-tBMA ₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	62
Figure 37.	Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.35 μm) -----	64
Figure 38.	Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm) -----	66
Figure 39.	Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm) -----	66
Figure 40.	Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.33 μm) -----	68
Figure 41.	Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of	

	acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.33 μm) -----	69
Figure 42.	Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.33 μm) -----	69
Figure 43.	Photosensitivity curves of poly(HSI-co-tBMA) film in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)	71
Figure 44.	The consumption of the sulfonate group of polymeric acid amplifiers films after various dose of exposure and PEB at 110 $^{\circ}\text{C}$ for 2 min in the presence of 5 wt% DTSOTf -----	72
Figure 45.	Photosensitivity curves of poly(STI-co-tBMA) film in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)	72
Figure 46.	Structures of Sulfonate Esters -----	75
Figure 47.	Structures of Phenolic Derivatives -----	75
Figure 48.	Structures of Sulfonate Esters -----	78
Figure 49.	FT-IR spectra of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and 15 wt% of 5 (BHT) stored for (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 3, (5) 4 and (6) 5 min at 70 $^{\circ}\text{C}$ -----	79
Figure 50.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and 15 wt% of 5 (BHT) at various temperatures -----	80
Figure 51.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and various wt% of 5 (BHT) at 90 $^{\circ}\text{C}$ -----	81
Figure 52.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and of 15 wt% of 1, 2 or 3 at 90 $^{\circ}\text{C}$ -----	82
Figure 53.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 90 $^{\circ}\text{C}$ -----	83
Figure 54.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (E) and 15 wt% of 2 (catechol) at various	

	temperatures -----	85
Figure 55.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (F) and 15 wt% of 2 (catechol) at various temperatures -----	85
Figure 56.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (E) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	86
Figure 57.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (F) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	87
Figure 58.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (E) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	89
Figure 59.	Time course of the consumption of the <i>tert</i> -butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (F) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	89
Figure 60.	Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (A) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	90
Figure 61.	Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (A) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	91
Figure 62.	Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (E) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	93
Figure 63.	Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (F) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	93
Figure 64.	Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (E) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	95
Figure 65.	Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (F) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C -----	95

List of Schemes

Scheme 1. Synthesis of 4-hydroxy-4'- <i>p</i> -styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI)	----- 27
Scheme 2. Synthesis of 4,4'-di- <i>p</i> -styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (DSI)	----- 28
Scheme 3. Synthesis of 4- <i>p</i> -styrenesulfonyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (STI)	----- 28
Scheme 4. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI)	----- 30
Scheme 5. Synthesis of 4,4'-di-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI)	----- 31
Scheme 6. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3-HTI)	----- 31
Scheme 7. Synthesis of 4,4'-di-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3-DTI)	----- 32
Scheme 8. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HNI)	----- 34
Scheme 9. Synthesis of 4,4'-di-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-DNI)	----- 35
Scheme 10. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(3-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3-HNI)	----- 35
Scheme 11. Synthesis of 4,4'-di-(3-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3-DNI)	----- 36
Scheme 12. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(4-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (4-HNI)	----- 36
Scheme 13. Synthesis of 4,4'-di-(4-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (4-DNI)	----- 37
Scheme 14. Synthesis of polymeric acid amplifiers	----- 41
Scheme 15. Acid catalyzed reaction of poly(HSI-co-tBMA) film	----- 71
Scheme 16. Acid amplification mechanism of poly(STI-co-tBMA) film	----- 73
Scheme 17. Typical reaction of a sulfonate ester(A) and a phenolic derivative(5)	77

List of Tables

Table 1.	Composition of polymeric acid amplifiers -----	40
Table 2.	Solubility properties of prepared acid amplifiers in a various kind of solvents -----	44
Table 3.	Solubility properties of prepared acid amplifiers in a various kind of solvents -----	45
Table 4.	Decomposition Temperature of a various kind of Sulfonate Esters -	76
Table 5.	Effect of Various Phenolic Derivatives on the Decomposition of Sulfonate Ester (A) -----	76
Table 6.	Effect of Various Phenolic Derivatives on the Decomposition of Sulfonate Ester (E) -----	78

Synthesis and Characterization of various Sulfonate Esters of Isopropylidene Dicyclohexanol as Acid Amplifiers

Eun Ju Lee

*Department of Photographic Science and Information Technology
Graduate School of Pukyong National University*

Abstract

Since the developing semiconductor industries need novel generation technologies, increasing attention has been focused on chemically amplified photoresists (CAPs) system for deep UV photolithography. In CAPs, a photoacid generator is decomposed to produce a strong acid as a result of its photolysis. A subsequent acid-catalyzed thermal reaction of an acid-sensitive component takes place upon post-exposure bake to render exposed areas of a photoresist layer soluble in the case of positive-working photoresist or insoluble in negative-working photoresist. Acid proliferation type photoresists have been formulated by addition of the acid amplifiers to CAPs. An acid amplifier is defined as an acid-generating agent which is decomposed autocatalytically to produce new strongly acidic molecules in a non-linear manner. The addition of the acid amplifiers to CAPs result in the improvement of photosensitivity due to the amplified generation of catalytic acid molecules as a result of the decomposition of acid amplifiers.

In this research we synthesized and evaluated *p*-styrenesulfonate ester derivatives (HSI, DSI, STI), trifluoromethylbenzenesulfonate ester derivatives (2-HTI, 2-DTI, 3-HTI, 3-DTI) and nitrobenzenesulfonate ester derivatives (2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 4-DNI) of isopropylidene dicyclohexanol as novel acid amplifiers. As polymeric acid amplifiers, poly(HSI-co-tBMA) and poly(STI-co-tBMA), were synthesized by radical copolymerization of acid amplifying monomer, HSI or STI and tBMA with acid-sensitive functional group. These acid amplifiers, poly(HSI-co-tBMA) film and poly(STI-co-tBMA) film showed reasonable thermal

stability for our process to estimate acid proliferation. As estimated by the sensitivity curve, acid amplifiers exhibited higher photosensitivity compared to ptBMA film without acid amplifiers. Poly(STI-co-tBMA) film exhibits 2X higher photosensitivity, whereas poly(HSI-co-tBMA) film show 2X lower photosensitivity compared with ptBMA homopolymer. The attachment of acid-amplifying units to polymer backbones could provides a novel way to enhance the photosensitivity of acid-sensitive polymers depending on the structure of acid-amplifying units. Application of acid amplifiers to photofunctional materials, including photoresists, are described as a consequence of the combination of the acid amplifiers with photoacid generator.

Sulfonate ester have been reported as acid amplifier in a chemically amplified photoresist systems. Also, it has been discovered that the decomposition temperatures of a number of sulfonate esters are changed when placed in a phenolic derivatives. In this research we report the effect of various phenolic derivatives on thermal decomposition of 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (A), 4,4'-di-2-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (E) and 4,4'-di-3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (F) as sulfonate ester acid amplifiers. A reduction in decomposition temperature of the sulfonate ester is found to be a general phenomenon when phenolic derivatives is added to the sulfonate ester. However, the degree of acid generation by thermal decomposition of the sulfonate ester is affected by the structure of the phenolic derivatives. As the number of hydroxy group bonded to the phenolic derivatives is increased, there is a concomitant increase in the efficiency of acid generation. Thus it can be concluded that both steric hindrance of the sulfonate ester linkage and the electronic effect of the functional groups on the phenolic derivatives plays important roles in the degree of acid generation. Thermal decomposition of the sulfonate ester acid amplifier results in the generation of *p*-toluenesulfonic acid, trifluoromethylbenzenesulfonic acid and, therefore, provides possible applicability to thermoacid generator (TAG).

I. 서 론

1. Photolithography

광미세가공기술(photolithography)은 지난 20세기 말경에 크게 발전하여 대용량 반도체 (very large scale integration, VLSI)의 미세회로가공에 적용되는 중요한 핵심기술로 발전하였다. 광미세가공기술은 1980년대 초에 고압 수은등을 이용한 G-선(436 nm) 자외선의 축소투영 노광장치(projection stepper)의 도입으로 시작되어 1 마이크로미터 해상도 수준을 돌파하고, I-선(365 nm) 노광기술로 0.5 μm 이하 해상도에 이르렀다. 계속적으로 300 nm 이하 단파장의 원자외선(deep UV) 노광기술로 발달하여 0.2 μm 이하의 고해상도 기술이 달성되었다. 현재에는 248 nm 파장의 KrF 엑사이머 레이저 노광기술로 256 Mbit DRAM 반도체의 대량생산이 이루어지고 있으며 1 Gbit 메모리 반도체의 생산이 가능하게 되었다.^[1] Figure 1에서 보는 바와 같이 반도체 최첨단 기술을 선도하는 미세가공기술 발전에 따라 요구되는 최소 미세회로를 결정하는 해상도 또는 최소 선폭 (critical dimension, CD)에 도달하게 되어 반도체의 고집적화가 달성된다. 이러한 광미세가공술의 핵심 전자 재료가 포토레지스트(photoresist)이다.

반도체 리소그래피 공정은 일반적인 사진 공정과 유사하며, 노광, 현상 및 식각 공정으로 이루어진다(Figure 2). 즉, 파장을 갖는 에너지를 포토레지스트에 선택적으로 조사하여 광화학 반응을 유발시키고(exposing), 현상액과 반응하여 선택적 용해가 일어나게 하고(developing), 화학 약품이나 플라즈마 처리를 하여 패턴을 최종 하부막에 전사하고(etching) 마지막으로 남은 레지스트를 제거하는 공정으로 이루어진다. 포토레지스트는 리소그래피 공정에서 사용되

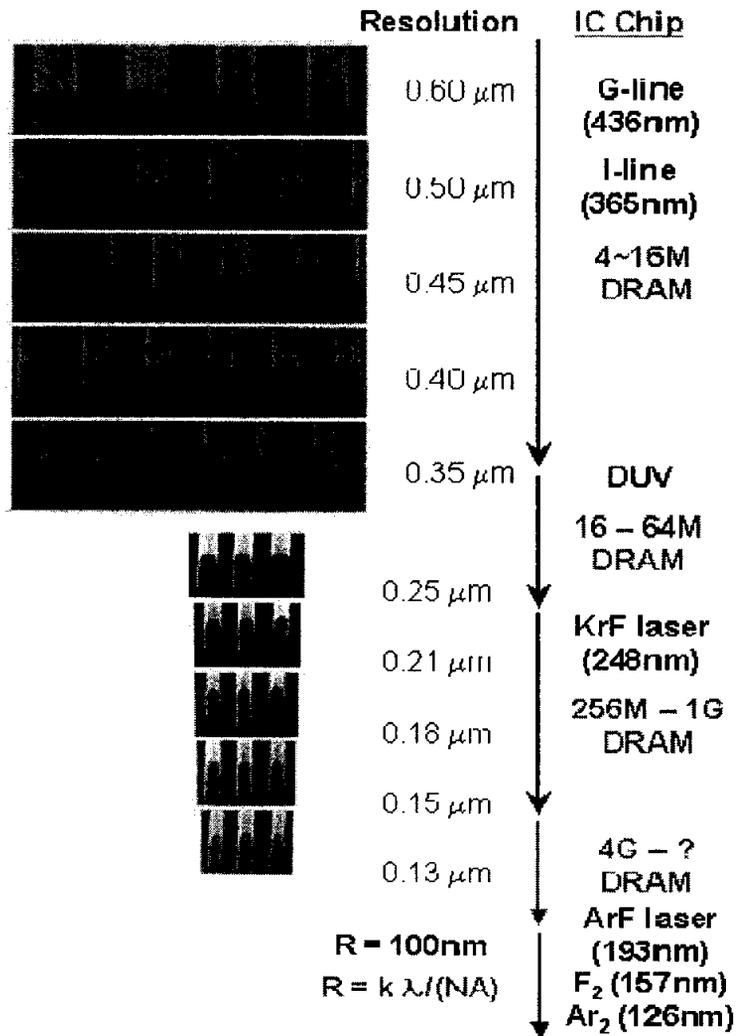


Figure 1. Advanced photolithography.

는, 빛 에너지 조사에 따른 3차원 형상을 구현하여 하부 막질에 패턴을 전달하게 하는 감광성 물질(주로 고분자)이라고 정의할 수 있다.^[2-3]

일반적으로 해상도(R)는 노광파장(λ) 및 공정관계(실험적) 상수 k 와 노광장비의 개구수 (numerical aperture of lens system, NA)의 관계식인

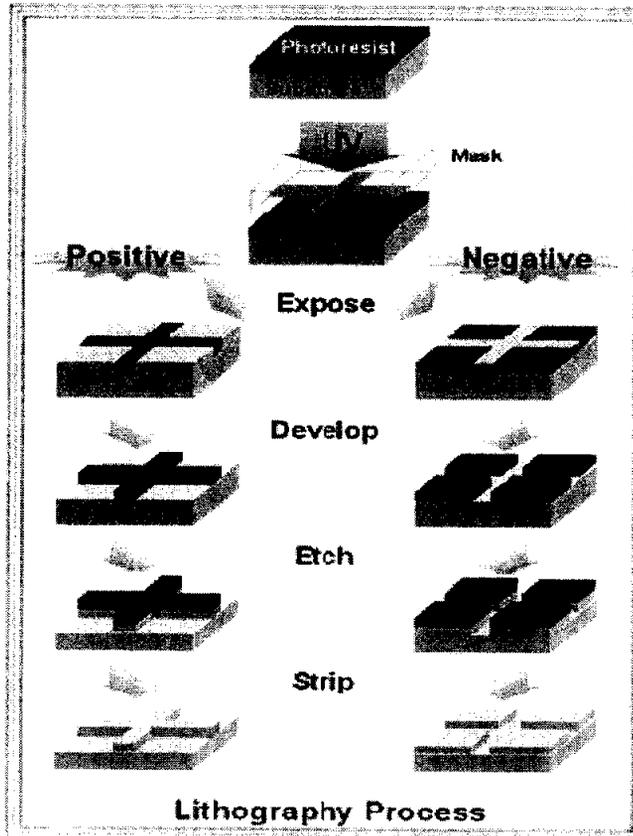


Figure 2. Schematic representation of the lithographic process.

$$R = k \frac{\lambda}{NA}$$

Rayleigh's equation에 따라 계산된다.^[4] 사용되는 빛의 파장이 짧을수록 더 좋은 해상도를 가지고, 패턴의 크기도 작아지는 것이다. 즉, 반도체의 고집적화, 고속화를 위해서 해상도 향상이 필수적이었고, 이를 위해서 노광원의 단파장화와 개구수의 증가가 수반되었다. NA 증가는 노광기의 렌즈 가공 기술이, 포토레지스트는 감광제와 투과율이 높은 매트릭스 레진 개발이 핵심 요소라고 할 수 있다.

그러나 이런 단파장의 노광원을 DNQ-노블락 레지스트에 적용할 경우 흡광도가 너무 높아 패턴 프로파일이 나빠서 고해상도를 얻기 어렵고, 감도가 너무 낮아 장시간 노광에 따른 생산성 감소 등의 문제점이 나타나게 된다. 이를 해결하기 위해 흡광도가 낮은 물질을 이용하면 고해상도와 수직에 가까운 프로파일을 얻을 수 있게 된다. 또 고감도를 얻기 위한 방법으로 기존의 광화학 반응 메카니즘과 다른 새로운 산 촉매 반응을 IBM의 H. Ito와 C. G. Willson이 1980년대 초에 화학 증폭(chemical amplification)의 개념을 제안하였다.

2. 화학 증폭형 포토레지스트

포토레지스트 감광재료에 관한 화학의 발전에 있어서 화학 증폭(chemical amplification)의 개념은 지난 1980년대 초에 IBM 연구소에서 도입된 이래 그 화학적 원리와 응용에 대하여 경쟁적으로 활발한 연구가 진행되어 고성능 포토레지스트 재료 및 공정 개발에 큰 진전이 이루어졌다. 화학 증폭이란 광자 1개의 작용으로 생성된 활성종이 연쇄적 화학반응을 일으켜 결과적으로 양자 수율이 대폭적으로 증폭되는 현상을 말한다. 화학 증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist, CAP)에서는 광산 발생제(photoacid generator, PAG)와 산 반응성(acid-labile) 고분자 또는 화합물이 주요성분으로 작용한다.^[5] Triarylsulfonium salt 등 오니움염이나 nitrobenzyl sulfonate, imidosulfonate 같은 유기 술폰산 에스테르가 광산 발생제로 사용된다. 이들은 원자외선 조사에 의해 광분해 되면서 유기 술폰산 같은 강한 산을 발생하고, 발생된 산은 촉매로서 작용하여 산 반응성 고분자와 반응하여 연쇄반응을 개시하게 되어 수많은 화학결합을 생성하거나 분해반응을 일으킨다.

CAP는 [산 반응성 고분자/PAG]의 이성분계 또는 [산 반응성 화합물 /PAG/매트릭스 수지]의 삼성분계를 기본 구성으로 하고 여기에 포토레지스트 특성 향상을 위한 조절제 또는 첨가제가 함유되어 만들어진다.^[6-7] PAG는 고형성분 중 무게비로 보통 2~5% 정도 함유되어 있는 진정한 감광 성분이다.

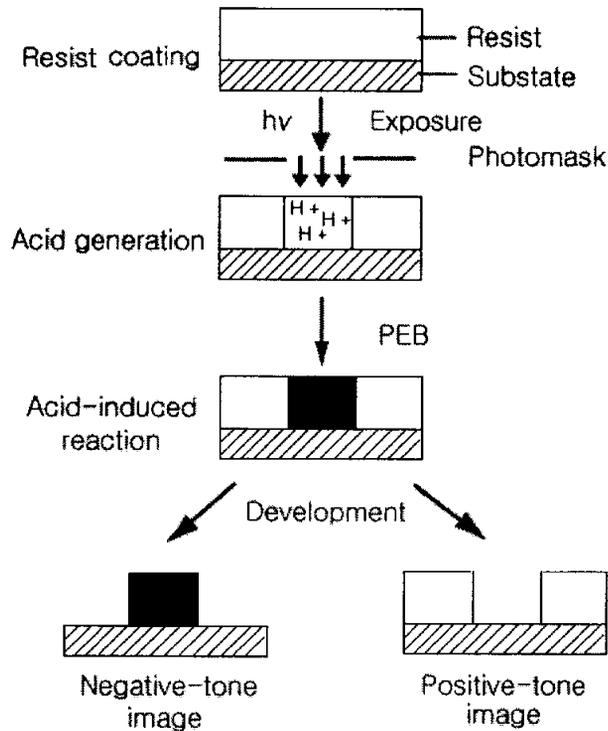


Figure 3. Photolithographic process

Figure 3에 CAP를 이용하는 미세화상 형성의 기본 개념도를 그렸다. 기존의 포토레지스트에서는 노광된 부분에서 직접적으로 감광 물질이 분해되거나 가교반응이 일어나 이를 현상하면 포지티브 또는 네가티브 형태의 포토레지스트 화상(image pattern)이 얻어진다. 그러나 CAP에서는 Figure 3에서와 같이

노광에 의하여 산 반응성 고분자 또는 화합물이 직접적으로 반응하지 않고 노광된 부분의 PAG에서 산이 발생되어 잠상(latent image)만이 생긴다. 발생한 산은 다음 단계인 노광후 가열 (post-exposure bake, PEB) 과정에서 산 반응성 물질에 촉매로서 작용하여 화학반응이 증폭되고 용해도에 현저한 차이를 가져오게 된다. 즉, 노광에 의해 포토레지스트 층에 산 촉매가 삼차원적으로 분포되어 잠상이 형성되고, PEB 과정에서 열에 의한 산 촉매반응이 일어나 노광부와 비노광부분의 포토레지스트 영역에 큰 용해도 변화를 가져와 감도의 향상이 이루어진다. 따라서 PEB 과정은 CAP의 경우에 부가된 특별한 공정이 되었고, 적절한 PEB 공정 조건의 확립이 원자외선 미세가공 기술의 실용화에 중요한 공정요소로 대두되었다.

3. 산 증식제

CAP의 감도는 PAG로부터 생성되는 산의 양 (quantum yield, 양자 수율에 의하여 결정됨)과 산도(pK_a)에 의해 결정된다. 그러므로 고효율의 PAG의 사용과 PAG의 함량을 높여 CAP의 감도를 증진시키려는 시도가 있었지만, 5 wt% 이상의 높은 함량의 PAG의 사용은 PAG 사이의 회합(aggregation)과 큰 분광 흡수 때문에 제한이 있었다.^[8-10] 이러한 문제점을 해결하기 위해 산 증식형 포토레지스트(acid proliferation type photoresist)가 출현하게 되었다. 산 증식형 포토레지스트는 광 감도(photosensitivity)와 패턴 형상(pattern shape) 등의 레지스트 성능을 향상시키기 위하여 CAP에 산 증식제 (Acid Amplifier, AA)를 첨가하여 만든다.^[11]

산 증식제는 외부의 산이 촉매 역할을 하여 비 선형적(non-linear)으로 산을 생성시킬 수 있는 물질을 말하는데 CAP에 산 증식제를 첨가하면 PEB 동

안에 AA로부터 부가적인 산이 생성되어지므로 산 증식형 포토레지스트가 된다. 즉 산 증식형 레지스트의 노광부의 PAG로부터 생성된 산이 AA를 분해시키는 산 촉매 역할을 하여 AA로부터 제이의 산(secondary acid)을 생성시키는 dark reaction이 PEB동안에 일어나므로, CAP에 있어서 단지 노광에 의하여 PAG로부터 생성되는 산의 양보다 훨씬 더 많은 양의 산이 산 증식형 레지스트의 노광부에서 생성되므로 CAP에서 보다 산 증식형 레지스트에서 감도(sensitivity)가 증진된다.^[12-14]

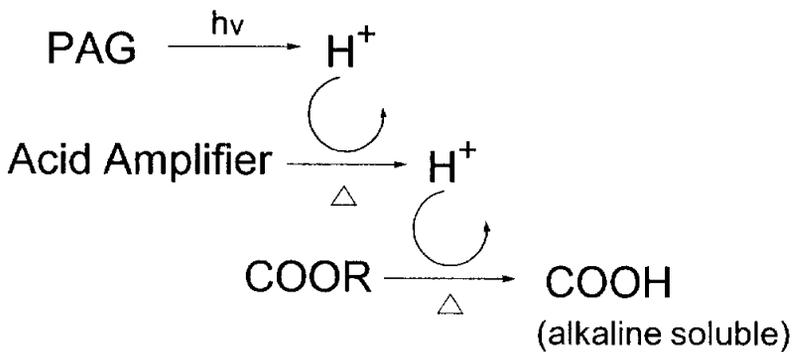
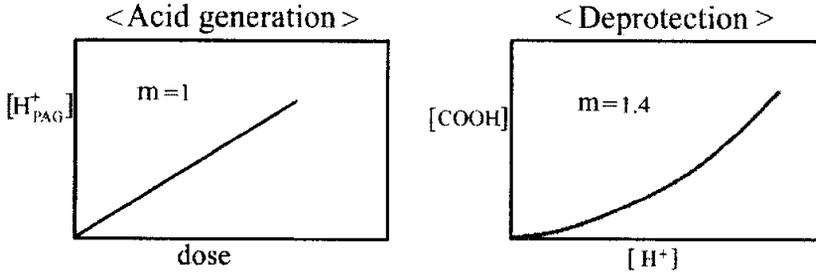


Figure 4. Expected reaction scheme of acid amplified resist system.

Figure 4에 산 증식형 레지스트계에서 일어날 것으로 예상되는 반응을 나타내었다. PAG가 노광을 받아 먼저 산을 생성하며, 이 산이 PEB 동안에 다시 AA를 분해시켜 또 산을 생성시킨다. AA로부터 생성된 산이 또 다시 AA를 분해시키는 작용을 함으로써 산의 비 선형적인 증식이 일어나게 된다 (Figure 5). 이렇게 AA로부터 생성된 산도 PAG로부터 생성된 산과 마찬가지로 고분자의 탈보호화(deprotection) 반응에 기여함으로써 산 증식형 레지스트의 감도가 증진된다.

Chemical amplification



Acid amplification

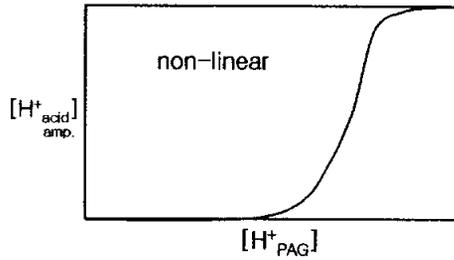


Figure 5. Reaction comparison of chemical amplification and acid amplification.^[15]

4. 열산 발생제

노광시에 산을 생성시킬 수 있는 광에 불안정한 화합물은 화상을 형성하는데 있어 널리 이용되고 있는데 광산 발생제 (photoacid generator, PAG)는 특히 화학 증폭형 포토레지스트에서 효과적으로 이용된다. 이러한 화학 증폭형 포토레지스트에서는 레지스트 필름의 노광부와 비노광부의 용해도 차이를 가져오는 산 촉매 반응이 일어난다.^[16] 광산 발생제로부터 생성된 산은 네가티브 레지스트에서는 가교를 일으키는데 이용되고 포지티브 레지스트에서는 비보호

화 반응을 일으키는데 이용된다.

노광에 의하지 않고 열처리에 의하여 산을 발생시키는 열산 발생제 (thermoacid generator, TAG)가 유사한 메카니즘으로 화상을 형성하는데 이용될 수 있으며, 열산 발생제를 이용하면 노광 없이 열처리에 의하여 상을 생성할 수 있어 열 감광 재료를 개발하는데 이용할 수 있다.^[17] 화학 증폭형 레지스트에서 산 증식제로서 우수한 성능을 나타내는 여러 가지 술폰산 에스테르는 페놀 매트릭스에서 열적 안정성이 저하되어 분해온도가 낮아지며, 열분해에 의하여 산이 발생된다.^[18-19] 이는 페놀 유도체가 친핵체로 작용하여 술폰산 에스테르와 S_N2 반응을 하는 메카니즘으로 설명될 수 있다. 따라서 페놀 유도체의 친핵성이 커지거나 입체 장애가 작게 작용을 하면 열분해에 의한 산 발생 정도는 증가하게 되고 이로 인해 열감도(thermosensitivity)가 증진된다.

5. 연구 목표

산 증식제는 다음의 조건을 만족시켜야만 한다. 첫째, 산 증식제는 산 촉매 분해에 의해 자동 촉매분해반응을 할 수 있는 새로운 산을 쉽게 생성시킬 수 있어야 한다. 둘째, 산 증식제는 산의 부재시 열적으로 안정해야 할 뿐만 아니라 자동촉매분해와 산 촉매분해 반응시 가해지는 열에 대한 안정성이 있어야 한다. 셋째, 발생된 산은 다른 반응에서 촉매작용을 할 수 있을 만큼 강해야만 한다.^[16] 지금까지 이러한 산 증식제로 시클로헥산디올과 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 mono-, di-*p*-톨루엔술폰산 유도체들에 대하여 발표된 바가 있다.^[20-21]

본 연구에서는 감도 향상을 위해 CAP에 첨가시키는 산 증식제로서 이소프로필리덴 디시클로헥산올 (4,4'-isopropylidene dicyclohexanol, IPDH)과 여

러 가지 sulfonate ester를 에스테르화 반응으로 합성하고 그 특성을 분석하고자 하였다.

먼저 *p*-톨루엔술포산보다 산도가 더 클 것으로 추정되는 *p*-스티렌술포산을 산 촉매 분해시에 생성할 수 있을 뿐만 아니라 포토레지스트 고분자 레진에도 도입시킬 수 있는 스티렌 작용기를 갖고 있는 새로운 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로hex산올의 *p*-스티렌술포산 유도체를 합성하였다.

다음으로 전자끄는기(electron withdrawing group)를 갖고 있어서 *p*-스티렌술포산 보다 산도가 더 클 것으로 추정되는 산 증식제로 트리플루오로메틸벤젠술포산과 니트로벤젠술포산을 산 촉매 분해시에 각각 생성할 수 있는 이소프로필리덴 디시클로hex산올의 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 유도체와 니트로벤젠술포산 에스테르 유도체를 합성하였다.

그 다음으로 산에 민감한 그룹을 가진 *tert*-butyl methacrylate(tBMA)와 산 증식 그룹을 갖는 *p*-스티렌술포산 유도체를 각각 라디칼 공중합시켜 고분자형 산 증식제 (polymeric acid amplifier, PAA)로 합성하였다.

마지막으로 여러 가지 sulfonate ester가 열산 발생제 (thermoacid generator, TAG)로 적용될 수 있는지 페놀 유도체의 종류, 함량, 온도에 따른 산 발생 정도를 살펴보았다. 또 술포산 에스테르와 페놀 유도체를 포함하는 ptBMA film을 제조하여 열처리 후 2.38 wt% TMAH 염기성 수용액에 현상시켜 열감광 재료로서의 특성을 조사하였다.

II-1. 실험

1. 시약

합성에 사용된 시약 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol (IPDH) (Aldrich 95%), 2-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (2-TBSC) (Aldrich 97%), 3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (3-TBSC) (Aldrich 95%), 2-nitrobenzenesulfonyl chloride (2-NBSC) (Aldrich 97%), 3-nitrobenzenesulfonyl chloride (3-NBSC) (Aldrich 97%), 4-nitrobenzenesulfonyl chloride (4-NBSC) (Aldrich 97%)는 정제 없이 사용하였다.

p-styrenesulfonyl chloride는 *p*-styrenesulfonic acid, sodium salt hydrate와 phosphorus pentachloride의 친핵성 치환반응을 이용하여 제조한 후 ethyl acetate : hexane = 2:1 (v/v) 혼합 용매를 이용해 염을 제거하여 사용하였고 4 hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane은 문헌에 따라 합성하였다.^[20] 용매로 사용한 pyridine과 methylene chloride는 Junsei chemical사에서 구입하여 그대로 사용하였고 tetrahydrofuran (THF)은 CaH₂로 증류하여 사용하였다. 중합에 개시제로 사용한 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (Junsei chemical)은 methanol에 재결정한 후 사용하였고, *tert*-butyl methacrylate (tBMA) (Junsei chemical)는 사용직전에 basic 알루미늄 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다.

광산 발생제 diphenyl-4-thiophenoxyphenyl sulfonium triflate (DTSOTf)는 (주)금호석유화학으로부터 기부 받아 더 이상의 정제 없이 사용하였고 현상액으로 사용한 tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38 wt% 수용액은 Clariant Industries (Korea) Ltd.에서 구입하여 사용하였다. Poly(*tert*-butyl

methacrylate) (ptBMA) ($\overline{Mw} = 2.15 \times 10^4$, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.78$)는 벤젠에서 라디칼 중합하여 사용하였다.

2. 기기 분석

$^1\text{H-NMR}$ 와 $^{19}\text{F-NMR}$ spectrum은 JEOL JNM-ECP 400MHz (spectrophotometer)를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl_3 를 사용하였다. FT-IR spectrum은 BOMEM MB-100 분광계로 측정하였고 DSC/TGA thermograms 측정은 Perkin Elmer 7을 사용하여 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 N_2 기류하에서 측정하였다. 녹는점은 Fisher사의 model IA-9100 용점측정기를 이용하여 측정하였으며 그 값은 보정 없이 기록하였다. 원소분석은 Carlo Erba 사 모델 CHNS/O 1108 원소분석기를 사용하여 helium 기류하에서 분석하였다. THF에 녹인 고분자의 분자량은 polystyrene을 기준으로 calibration curve를 이용한 GPC (Waters Alliance 2690) 방법으로 측정하였다. 스피ن 코팅은 (주) E·H·C사의 SC-100을 사용하여 박막 코팅을 하였고, 200 W 고압력 수은 램프의 Karl suss MJB 3 노광기로 노광을 주었으며, 박막 두께는 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

3. 산 증식제의 합성

3-1. *p*-스티렌술폰산 에스테르 유도체

3-1-1. 4-Hydroxy-4'-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

250 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 피리딘 81 ml와 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol (IPDH) (12.01 g, 0.05 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 *p*-styrene-sulfonyl chloride (*p*-SSC) (10.13 g, 0.05 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 생성된 염을 필터하여 제거하고 회전증발기로 70 °C에서 감압 농축하여 피리딘을 제거한다. 100 ml 얼음물을 넣고 80 ml CH₂Cl₂로 2번 추출한 뒤, 10% 염산 수용액 100 ml로 4번 씻어서 남아있는 피리딘을 제거한다. 증류수로 1번 씻은 뒤, 10% NaHCO₃ 수용액으로 중화시키고 마지막으로 100 ml 증류수로 씻어낸다. 수세가 끝난 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시킨 다음 MgSO₄를 제거하고, 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane = 5:1 (v/v) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하였다. 진공오븐에서 24시간 건조하여 옅은 노란색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 36%; mp: 152 °C; IR(KBr, cm⁻¹): 3436 (-OH), 2940 (-CH₃), 1597 (CH₂=CH-), 1175 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7.85-7.87 (d, 2H), 7.53-7.55 (d, 2H), 6.72-6.76 (dd, *J* = 10.98, 17.58 Hz, 1H), 5.88-5.92 (d, *J* = 17.58 Hz, 1H), 5.44-5.47 (d, *J* = 10.98 Hz, 1H), 4.36-4.38 (m, 1H), 4.04 (s, 1H), 3.50-3.52 (m, 1H), 0.67-2.04 (m, 24H); Found: C, 68.11; H, 8.98; S, 7.63. Calc. for C₂₃H₃₄SO₄: C, 67.95; H, 8.43; S, 7.89.

3-1-2. 4,4'-Di-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

250 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 피리딘 81 ml와 IPDH (12.01 g, 0.05 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 *p*-SSC (20.26 g, 0.10 mol)를 첨가하고 0 °C에서 48시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 노란색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 42%; mp: 133 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 2942 ($-\text{CH}_3$), 1594 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 1163 ($-\text{SO}_2$); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 7.83-7.86 (d, 4H), 7.52-7.54 (d, 4H), 6.71-6.76 (dd, $J = 10.80, 17.57$ Hz, 2H), 5.87-5.92 (d, $J = 17.57$ Hz, 2H), 5.44-5.47 (d, $J = 10.80$ Hz, 2H), 4.35-4.37 (m, 2H), 0.64-2.04 (m, 24H); Found: C, 65.20; H, 7.51; S, 10.85. Calc. for $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{O}_6$: C, 65.00; H, 7.04; S, 11.19.

3-1-3. 4-*p*-Styrenesulfonyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane

250 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 피리딘 81 ml와 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane¹² (19.73 g, 0.05 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 *p*-SSC (10.13 g, 0.05 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 진한 노란색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 48%; mp: 135 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 2941 ($-\text{CH}_3$), 1596 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 1171 ($-\text{SO}_2$); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 7.83 (d, 2H) 7.76-7.78 (d, 2H), 7.52-7.54 (d, 2H), 7.25-7.32 (d, 2H), 6.71-6.75 (dd, $J = 10.84, 17.64$ Hz, 1H), 5.87-5.91 (d, $J = 17.64$ Hz, 1H), 5.44-5.46 (d, $J = 10.84$ Hz, 1H), 4.31-4.33 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 0.62-2.16 (m, 24H); Found: C, 64.50; H, 7.67; S, 11.08. Calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{O}_6$: C, 64.26; H, 7.19; S, 11.43.

3-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 유도체

3-2-1. 4-Hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (32.00 ml, 0.40 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 2-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (2-TBSC) (3.10 ml, 0.02 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 씻어준다. 수세가 끝난 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조시킨 다음 MgSO_4 를 제거하고, 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane = 2:1 (v/v) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하였다. 진공오븐에서 24시간 건조하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 30%; mp: 136 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 3359 ($-\text{OH}$), 2943 ($-\text{CH}_3$), 1447 ($-\text{CF}_3$), 1189 ($-\text{SO}_2$) 725 ($-\text{C}_6\text{H}_5$); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 8.24-8.27 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.75-7.77 (m, 2H), 4.55-4.59 (m, 1H), 4.04 (s, 1H), 3.48-3.59

(m, 1H), 1.03-2.05 (m, 18H), 0.68-0.75 (m, 6H); ^{19}F -NMR(CDCl_3 , δ): -59.67; Found: C, 59.03; H, 7.42; S, 6.91. Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{SO}_4\text{F}_3$: C, 58.93; H, 6.92; S, 7.14.

3-2-2. 4,4'-Di-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (32.00 ml, 0.40 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 2-TBSC (6.20 ml, 0.04 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 옅은 주황색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 36%; mp: 118 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 2950 ($-\text{CH}_3$), 1443 ($-\text{CF}_3$), 1184 ($-\text{SO}_2$) 695 ($-\text{C}_6\text{H}_5$); ^1H -NMR(CDCl_3 , δ): 8.25 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.73-7.75 (m, 4H), 4.58-4.60 (m, 2H), 0.66-2.09 (m, 24H); ^{19}F -NMR(CDCl_3 , δ): -60.00; Found: C, 53.15; H, 5.56; S, 9.44. Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6$: C, 53.05; H, 5.18; S, 9.76.

3-2-3. 4-Hydroxy-4'-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (32.00 ml, 0.40 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시

킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (3-TBSC) (3.10 ml, 0.02 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 갈색 액체 상태로 생성물을 얻었다.

yield: 26%; IR(KBr, cm^{-1}): 3420 (-OH), 2941 (-CH₃), 1449 (-CF₃), 1184 (-SO₂) 695 (-C₆H₅); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.12-8.17 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.89-7.91 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.51-3.53 (m, 1H), 3.27 (s, 1H), 1.03-2.02 (m, 18H), 0.68 (m, 6H); ¹⁹F-NMR(CDCl₃, δ): -62.65; Found: C, 59.10; H, 7.22; S, 6.96. Calc. for C₂₂H₃₁SO₄F₃: C, 58.93; H, 6.92; S, 7.14.

3-2-4. 4,4'-Di-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (32.00 ml, 0.40 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 3-TBSC (6.20 ml, 0.04 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 갈색 액체 상태로 생성물을 얻었다.

yield: 32%; IR(KBr, cm^{-1}): 2946 (-CH₃), 1437 (-CF₃), 1184 (-SO₂) 722 (-C₆H₅); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.16 (d, 2H), 8.08-8.10 (d, 2H), 7.88-7.90 (d, 2H), 7.69-7.71 (d, 2H), 4.44-4.46 (m, 2H), 0.66-2.03 (m, 24H); ¹⁹F-NMR(CDCl₃, δ): -63.96; Found: C, 52.12; H, 5.42; S, 9.50. Calc. for

$C_{29}H_{34}S_2O_6F_6$: C, 53.05; H, 5.18; S, 9.76.

3-3. 니트로벤젠술폰산 에스테르 유도체

3-3-1. 4-Hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (16.20 ml, 0.20 mol), methylene chloride (12.80 ml, 0.20 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 2-nitrobenzenesulfonyl chloride (2-NBSC) (4.43 g, 0.02 mol)를 첨가하고 0 °C에서 20시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 11%; mp: 134 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 3391 (-OH), 2939 (-CH₃), 1544 (-NO₂), 1197 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.14-8.16 (d, 1H), 7.76-7.78 (m, 3H), 4.67-4.69 (m, 1H), 4.04 (s, 1H), 3.49-3.55 (m, 3H), 0.69-2.03 (m, 22H); Found: C, 59.40; H, 7.82; S, 7.29. Calc. for C₂₁H₃₁SO₆N: C, 59.29; H, 7.29; S, 7.53.

3-3-2. 4,4'-Di-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (16.20 ml, 0.20 mol), methylene chloride (12.80 ml, 0.20 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라

스크에 2-NBSC (8.86 g, 0.04 mol)를 첨가하고 0 °C에서 42시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 35%; mp: 110 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 2953 (-CH₃), 1545 (-NO₂), 1183 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.14-8.16 (d, 2H), 7.76-7.78 (m, 6H), 4.67-4.69 (m, 2H), 0.69-2.17 (m, 24H); Found: C, 53.21; H, 5.98; S, 10.16. Calc. for C₂₇H₃₄S₂O₁₀N₂: C, 53.11; H, 5.57; S, 10.49.

3-3-3. 4-Hydroxy-4'-(3-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (16.20 ml, 0.20 mol), methylene chloride (12.80 ml, 0.20 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 3-nitrobenzenesulfonyl chloride (3-NBSC) (4.43 g, 0.02 mol)를 첨가하고 0 °C에서 23시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 13%; mp: 158 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 3381 (-OH), 2937 (-CH₃), 1536 (-NO₂), 1190 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.76 (s, 1H), 8.48-8.50 (d, 1H), 8.23-8.25 (d, 1H), 7.78-7.80 (t, 1H), 4.51-4.54 (m, 2H), 4.04 (s, 1H), 3.51-3.53 (m, 2H), 0.69-2.05 (m, 22H); Found: C, 59.34; H, 7.72; S, 7.28. Calc. for C₂₁H₃₁SO₆N: C, 59.29; H, 7.29; S, 7.53.

3-3-4. 4,4'-Di-(3-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (16.20 ml, 0.20 mol), methylene chloride (12.80 ml, 0.20 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 3-NBSC (8.86 g, 0.04 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 52%; mp: 114.9 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 2955 (-CH₃), 1534 (-NO₂), 1186 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.75 (s, 2H), 8.47-8.49 (d, 2H), 8.22-8.24 (d, 2H), 7.75-7.79 (t, 2H), 4.50-4.52 (m, 2H), 0.66-2.04 (m, 24H); Found: C, 53.19; H, 5.89; S, 10.26. Calc. for C₂₇H₃₄S₂O₁₀N₂: C, 53.11; H, 5.57; S, 10.49.

3-3-5. 4-Hydroxy-4'-(4-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (16.20 ml, 0.20 mol), methylene chloride (12.80 ml, 0.20 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 4-nitrobenzenesulfonyl chloride (4-NBSC) (4.43 g, 0.02 mol)를 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 20%; mp: 119 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 3411 (-OH), 2938 (-CH₃), 1532 (-NO₂), 1185 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.38-8.40 (d, 2H), 8.09-8.12 (d, 2H), 4.49-4.51 (m, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.45-3.56 (m, 1H), 0.68-2.04 (m, 24H); Found: C, 59.42; H, 7.42; S, 7.35. Calc. for C₂₁H₃₁SO₆N: C, 59.29; H, 7.29; S, 7.53.

3-3-6. 4,4'-Di-(4-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mol)와 피리딘 (16.20 ml, 0.20 mol), methylene chloride (12.80 ml, 0.20 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 4-NBSC (8.86 g, 0.04 mol)를 첨가하고 0 °C에서 36시간 동안 교반하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다.

yield: 66%; mp: 102 °C; IR(KBr, cm^{-1}): 2960 (-CH₃), 1534 (-NO₂), 1186 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.38-8.39 (d, 4H), 8.08-8.11 (d, 4H), 4.47-4.49 (m, 2H), 0.66-2.02 (m, 24H); Found: C, 53.22; H, 5.88; S, 10.28. Calc. for C₂₇H₃₄S₂O₁₀N₂: C, 53.11; H, 5.57; S, 10.49.

3-4. 고분자형 산 증식제의 합성

3-4-1. Poly(HSI₅-co-tBMA₉₅)

4-Hydroxy-4'-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI) (0.20 g, 0.50 mmol)와 *tert*-butyl methacrylate (tBMA) (1.35 g, 0.95 mmol)를 증류된 THF (10.5 ml)에 녹인 후 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (0.15 g)을 첨가하여 질소 기류하에서 70 °C로 24 시간 동안 교반 하면서 라디칼 공중합한다. 중합이 끝난 뒤 THF를 첨가시켜 희석시키고 methanol : 증류수 = 10:1 (v/v) 혼합용매에 침전시킨다. 여과한 고분자를 진공오븐에서 상온으로 24시간 건조한 뒤 두 번 더 침전시켜 79% 수율의 흰색분말을 얻었다. ($\overline{Mw} = 1.90 \times 10^4$, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 3.22$)

IR(KBr, cm^{-1}): 3540 (-OH), 2979 (-CH₃), 1723 (C=O), 1139 (-SO₂);
¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7.75 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 5.57 (m, 2H), 4.05 (m, 2H), 3.52 (m, 1H), 1.02-2.06 (m, 37H). Found: C, 66.54; H, 9.75; S, 0.41.

3-4-2. Poly(HSI₁₀-co-tBMA₉₀)

HSI (0.40 g, 1.00 mmol)와 tBMA (1.28 g, 9.00 mmol)를 라디칼 공중합한다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 80% 수율의 흰색분말을 얻었다. ($\overline{Mw} = 1.25 \times 10^4$, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.00$)

IR(KBr, cm^{-1}): 3539 (-OH), 2976 (-CH₃), 1722 (C=O), 1138 (-SO₂);
¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7.74 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 5.56-5.57 (m, 2H), 4.03 (s,

2H), 3.52 (m, 1H), 0.72-1.98 (m, 37H). Found: C, 66.68; H, 9.81; S, 0.85.

3-4-3. Poly(STI₅-co-tBMA₉₅)

4-*p*-Styrenesulfonyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (STI) (0.28 g, 0.50 mmol)와 tBMA (1.35 g, 0.95 mmol)를 라디칼 공중합한다. 위와 동일한 방법으로 분리하여 88% 수율의 흰색분말을 얻었다. ($\overline{Mw} = 2.10 \times 10^4$, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.49$)

IR(KBr, cm^{-1}): 2978 (-CH₃), 1722 (C=O), 1138 (-SO₂); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7.77-7.79 (d, 4H), 7.26-7.33 (d, 4H), 4.32-4.33 (m, 1H), 3.73-3.76 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 0.63-1.81 (m, 41H). Found: C, 66.12; H, 9.45; S, 1.26.

3-4-4. Poly(STI₁₀-co-tBMA₉₀)

STI (0.57 g, 1.00 mmol)와 tBMA (1.28 g, 9.00 mmol)를 라디칼 공중합한다. 반응이 끝나면 위와 동일한 방법으로 분리하여 82% 수율의 흰색분말을 얻었다. ($\overline{Mw} = 1.35 \times 10^4$, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.14$)

IR(KBr, cm^{-1}): 2978 (-CH₃), 1722 (C=O), 1139 (-SO₂); Found: C, 66.03; H, 9.30; S, 2.12. ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7.77-7.79 (d, 4H), 7.25-7.33 (d, 4H), 4.31 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 0.63-1.81 (m, 41H).

4. 박막상태의 안정성 결정

여러 가지 술폰산 에스테르 산 증식제는 증류한 THF 용매에 ptBMA ($\overline{Mw} = 2.15 \times 10^4$, $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.78$)를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 광산 발생제인 DTSOTf와 합성한 산 증식제를 각각 ptBMA 양의 5 wt%를 첨가시켜 완전히 녹인다. 고분자형 산 증식제는 증류한 THF 용매에 합성한 고분자형 산 증식제를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 광산 발생제인 DTSOTf를 5 wt% 첨가시켜 완전히 녹인다. 그 후 스피ن 코터로 (2500 rpm에서 7초, 1500 rpm에서 7초) 실리콘 웨이퍼에 박막(0.23~0.35 μm)으로 코팅한다. 실리콘 웨이퍼에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 110 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$, 130 $^{\circ}\text{C}$ 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다.

5. 감도 결정

위와 같은 방법으로 코팅하여 박막의 포토레지스트 필름을 얻은 후 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 동안 prebake를 하여 남은 용매를 제거하였다. 200 W 고압력 수은 램프의 Karr suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분 동안 bake를 하였다. 2.38 wt% TMAH 수용액으로 30초 동안 현상하고 증류수에 30초 동안 수세한 후 24시간 동안 40 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 건조하였다. 현상 후에 잔존하는 박막의 두께를 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

II-2. 실험

1. 시약 및 분석기기

술폰산 에스테르인 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (A), 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (B), 1,4-ditosyloxy cyclohexane (C), 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane (D)은 문헌에 따라 합성하였으며^[23-24] 4,4'-di-2-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (E)와 4,4'-di-3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (F)는 산 증식제로 합성한 트리플루오로메틸벤젠 에스테르 유도체를 사용하였다. 페놀 유도체로 사용한 1-naphthol, phenol (1), catechol (2), 1,2,3-pyrogallol (3), 4-bromophenol (4), 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) (5), 2,4,6-trimethylphenol (6), hydroquinone (7), resorcinol (8), 4-*tert*-butyl-phenol (9), p-xyleneol (10), 2,3,5-trimethylphenol (11), 4-nitrophenol (12)은 Aldrich 사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 코팅시 용매로 사용한 tetrahydrofuran (THF)은 CaH₂로 증류하여 사용하였고 현상액으로 사용한 tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38 wt% 수용액은 Clariant Industries (Korea) Ltd.에서 구입하여 사용하였다. Poly(*tert*-butyl methacrylate) (ptBMA) ($\overline{M}_w = 2.15 \times 10^4$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.78$)는 벤젠에서 라디칼 중합하여 사용하였다.

DSC/TGA thermograms 측정은 Perkin Elmer 7을 사용하여 승온속도 10 °C/min으로 N₂ 기류하에서 측정하였다. 열분해에 의하여 산을 발생시키는 정도는 FT-IR spectrophotometer를 이용해 열처리 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. 스펀 코터 SC-100을 사용하여 박막 코팅을 하였

고 박막 두께는 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

2. 열산 발생제의 산 발생 정도 결정

산 발생 정도는 처리 온도와 페놀 유도체의 종류에 따라서도 달라진다. 먼저 처리 온도에 따른 산 발생 정도 결정법을 살펴보면, 증류한 THF 용매에 ptBMA에 기준하여 술폰산 에스테르와 페놀 유도체를 각각 15 wt% 첨가시켜 완전히 녹인 다음 스피ن 코터로 (2500 rpm에서 7초, 1500 rpm에서 7초) 실리콘 웨이퍼에 박막(약 0.23~0.25 μm)으로 코팅한 후 40 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 30분 동안 prebake를 하여 남은 용매를 제거하였다. FT-IR spectrophotometer를 이용해 70 $^{\circ}\text{C}$, 90 $^{\circ}\text{C}$, 110 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$, 130 $^{\circ}\text{C}$ 각각의 온도에서 열처리 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. 다음으로 술폰산 에스테르에 대해서 페놀 유도체의 종류만 각각 변화시켜 위와 같은 방법으로 얻은 ptBMA film은 열분해에 의하여 산을 발생시키는데 그 정도를 동일한 온도에서의 열처리 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다.

3. 열산 발생제의 열감도 결정

위와 같은 방법으로 술폰산 에스테르와 페놀 유도체를 각각 15 wt%를 포함한 ptBMA film을 얻은 후 40 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 30분 동안 prebake를 하여 남은 용매를 제거하였다. 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리를 한 후 2.38 wt% TMAH 수용액으로 1분 동안 현상하고 증류수에 1분 동안 수세하였다.

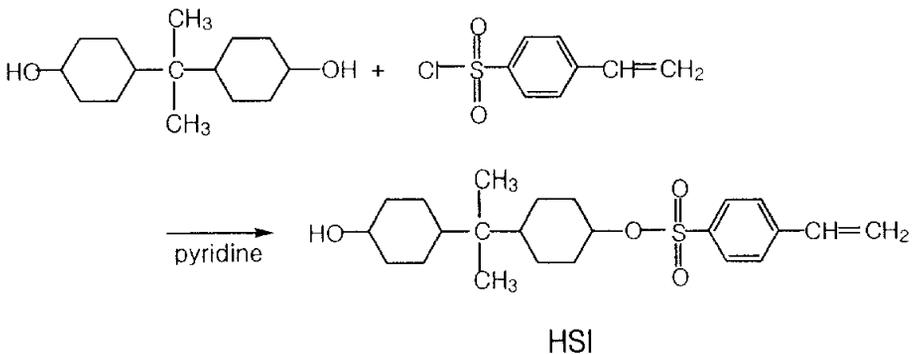
III-1. 결과 및 고찰

1. 구조 확인 및 열적 성질 분석

1-1. *p*-스티렌술폰산 에스테르 유도체

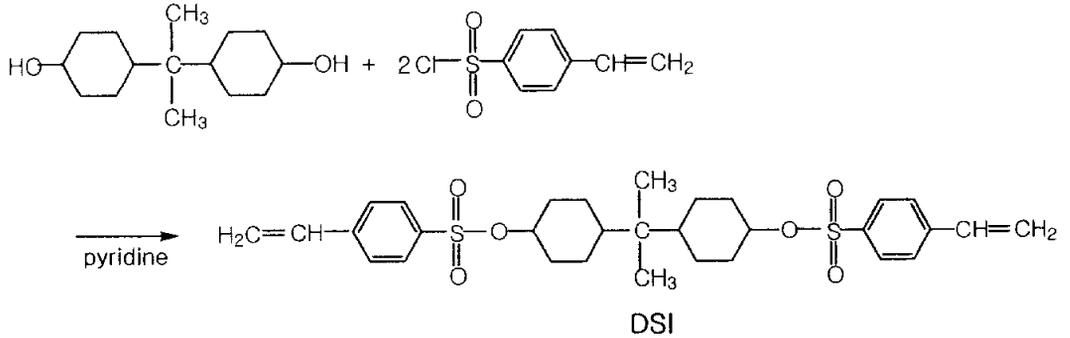
포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 이전에 보고된 *p*-톨루엔술폰산보다^[23-24] 산도가 더 클 것으로 추정되는 *p*-스티렌술폰산을 산 촉매 분해시에 생성할 수 있을 뿐만 아니라 포토레지스트 고분자 레진에도 도입시킬 수 있는 스티렌 작용기를 갖고 있는 새로운 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 *p*-스티렌술폰산 에스테르 유도체 HSI, DSI, STI를 합성하고 ¹H-NMR, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다. 대표적으로 HSI의 ¹H-NMR과 FT-IR spectrum을 Figure 6과 Figure 7에 나타내었다.

HSI는 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol (IPDH)과 *p*-styrenesulfonyl chloride (*p*-SSC)의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 1).



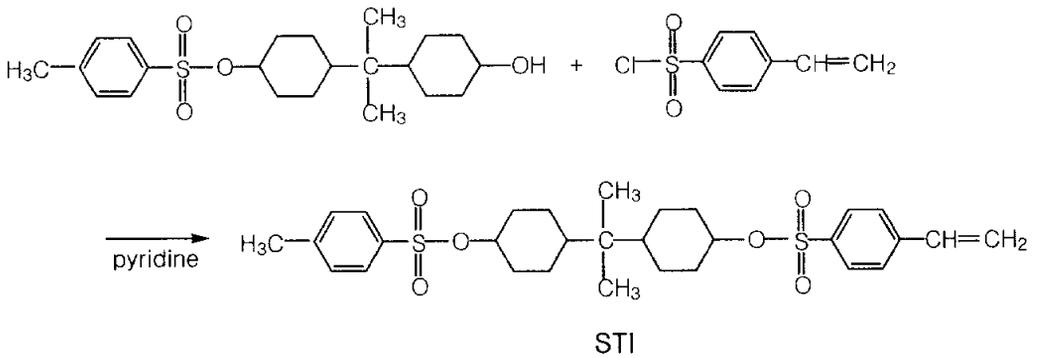
Scheme 1. Synthesis of 4-hydroxy-4'-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidenedicyclohexane (HSI).

DSI는 IPDH와 *p*-SSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of 4,4'-di-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (DSI).

STI는 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane와 *p*-SSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of 4-*p*-styrenesulfonyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (STI).

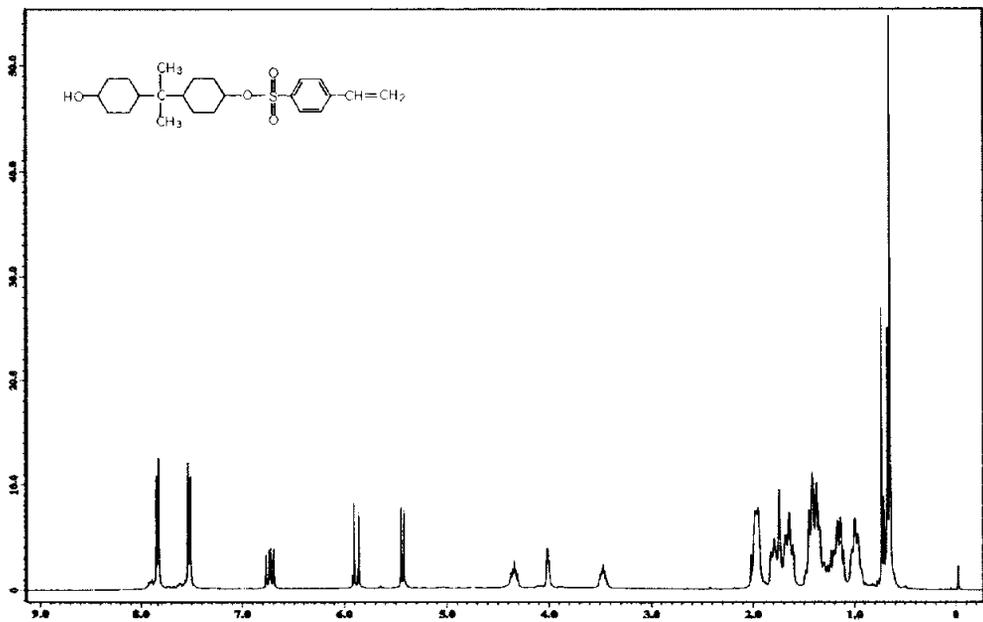


Figure 6. ¹H-NMR spectrum of 4-hydroxy-4'-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI).

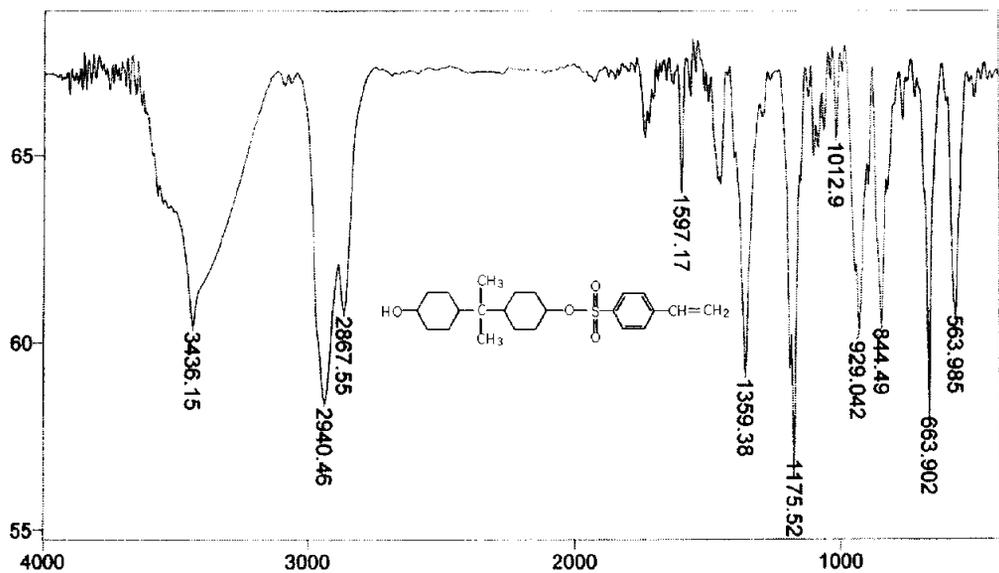
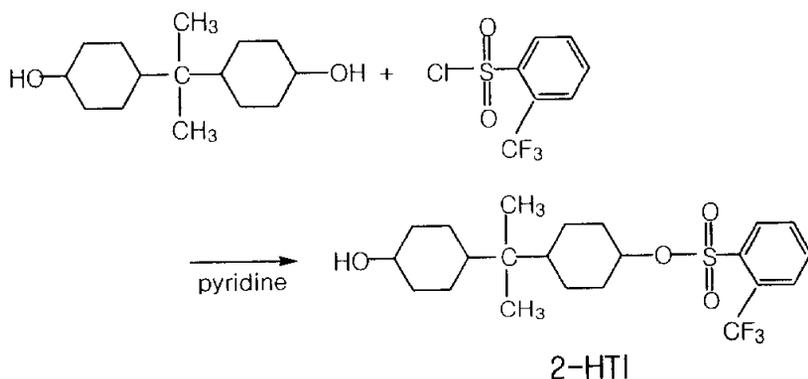


Figure 7. FT-IR spectrum of 4-hydroxy-4'-*p*-styrenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HSI).

1-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 유도체

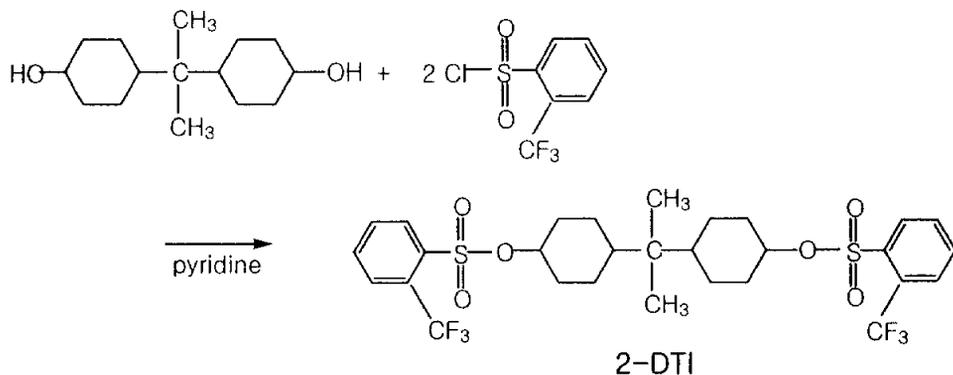
포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 전자끄는기를 갖고 있어서 *p*-스티렌술폰산 보다 산도가 더 클 것으로 추정되는 트리플루오로메틸벤젠술폰산을 산 촉매 분해시에 생성할 수 있는 이소프로필리덴 디시클로hex산올의 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 유도체 2-HTI, 2-DTI, 3-HTI, 3-DTI,를 합성하고 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다. 대표적으로 2-HTI의 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, 그리고 FT-IR spectrum을 Figure 8, Figure 9, 그리고 Figure 10에 나타내었다.

2-HTI는 IPDH와 2-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (2-TBSC)의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 4).



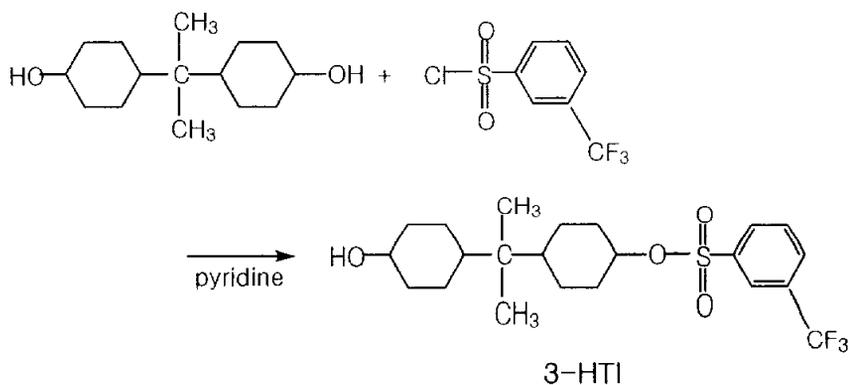
Scheme 4. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI).

2-DTI는 IPDH와 2-TBSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 5).



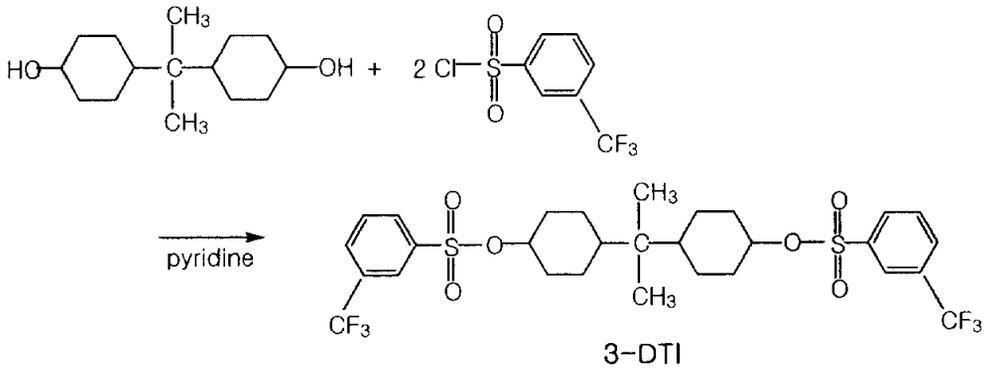
Scheme 5. Synthesis of 4,4'-di-(2-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy)isopropylidene dicyclohexane (2-DTI).

3-HTI는 IPDH와 3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (3-TBSC)의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 6).



Scheme 6. Synthesis of 4-(3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy)-4'-hydroxyisopropylidene dicyclohexane (3-HTI).

3-DTI는 IPDH와 3-TBSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 7).



Scheme 7. Synthesis of 4,4'-di-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (**3-DTI**).

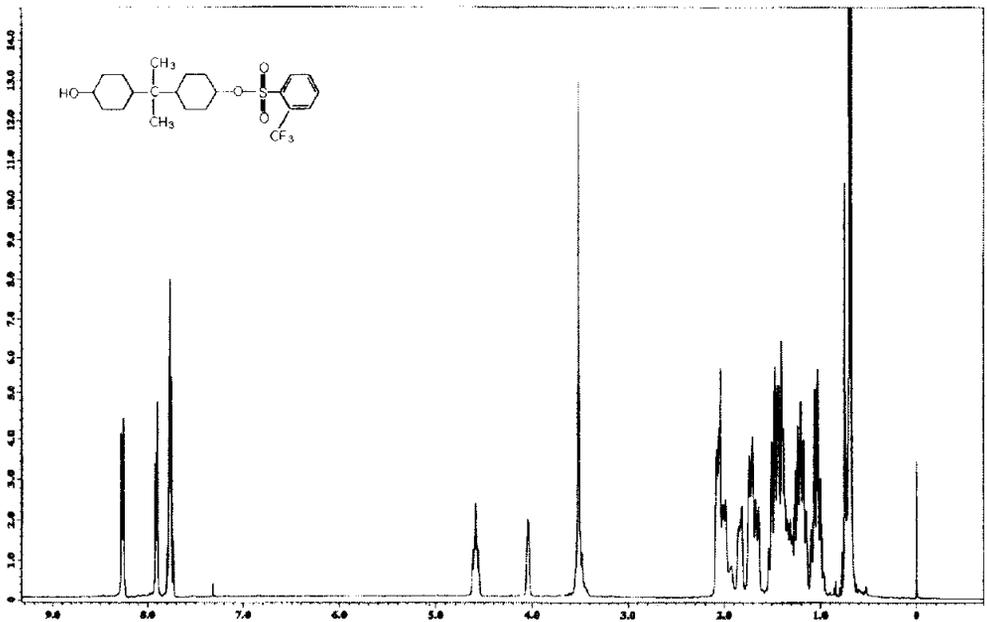


Figure 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (**2-HTI**).

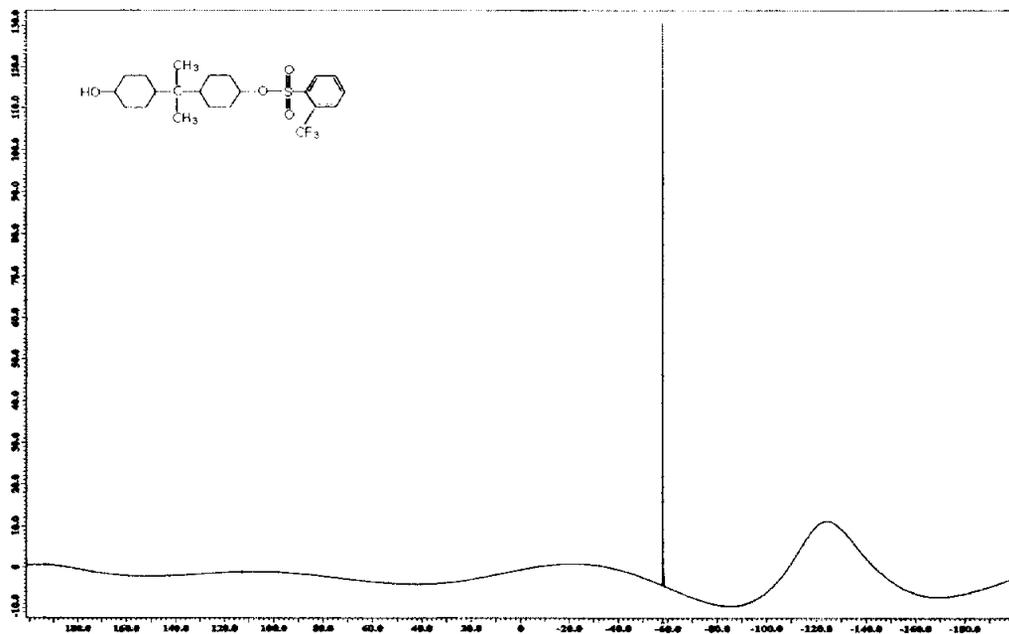


Figure 9. ^{19}F -NMR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI).

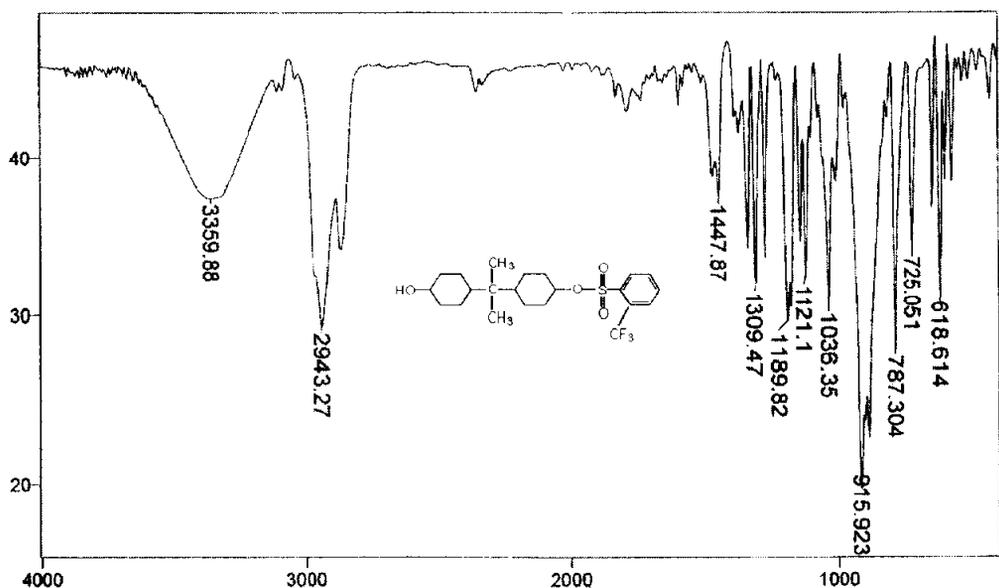
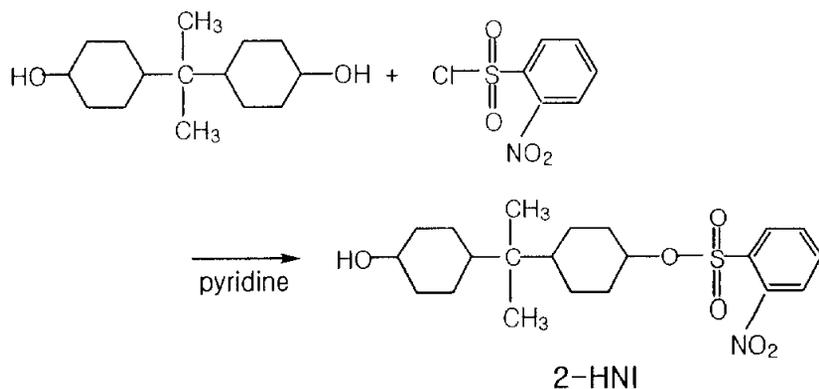


Figure 10. FT-IR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HTI).

1-3. 니트로벤젠술폰산 에스테르 유도체

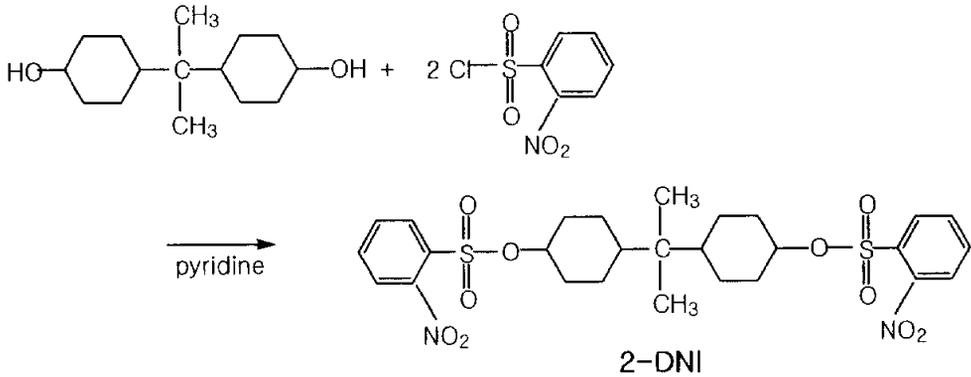
포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 전자끄는기를 갖고 있어서 *p*-스티렌술폰산 보다 산도가 더 클 것으로 추정되는 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 니트로벤젠술폰산 에스테르 유도체를 합성하고자 하였다. 산 촉매 분해시 생성되는 니트로벤젠술폰산의 산도는 전자끄는기인 니트로 그룹의 위치에 따라 달라지므로 구조가 다른 2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 4-DNI를 합성하고 $^1\text{H-NMR}$, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다. 대표적으로 2-HNI의 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectrum을 Figure 11과 Figure 12에 나타내었다.

2-HNI는 IPDH와 2-nitrobenzenesulfonyl chloride (2-NBSC)의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 8).



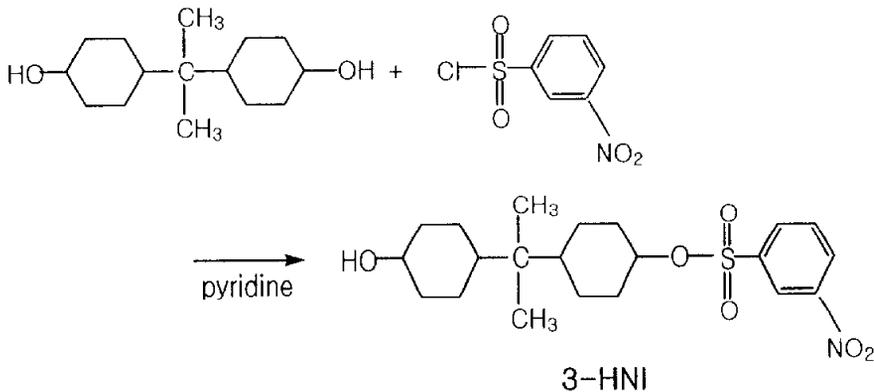
Scheme 8. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HNI).

2-DNI는 IPDH와 2-NBSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 9).



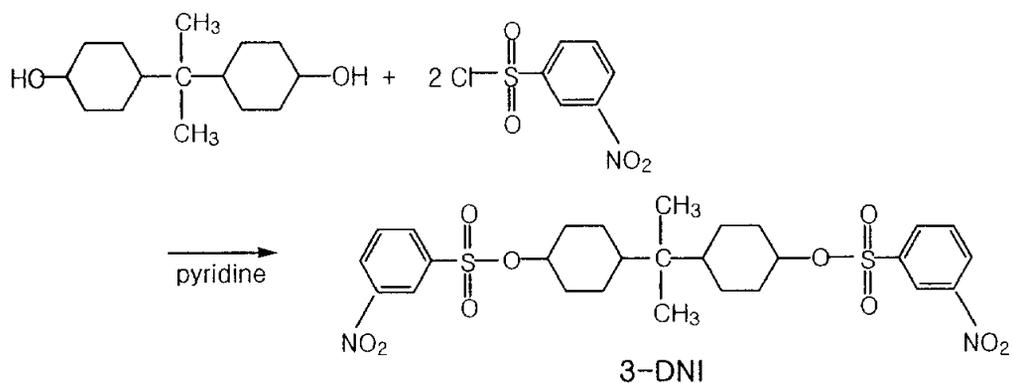
Scheme 9. Synthesis of 4,4'-di-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-DNI).

3-HNI는 IPDH와 3-nitrobenzenesulfonyl chloride (3-NBSC)의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 10).



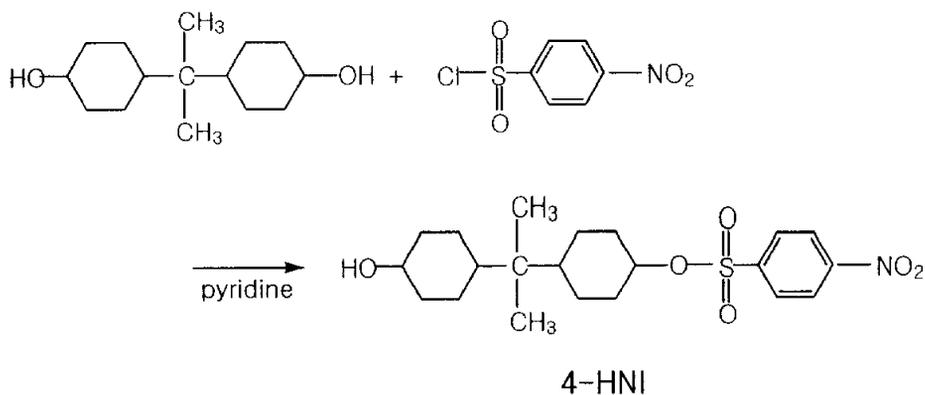
Scheme 10. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(3-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3-HNI).

3-DNI는 IPDH와 3-NBSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 11).



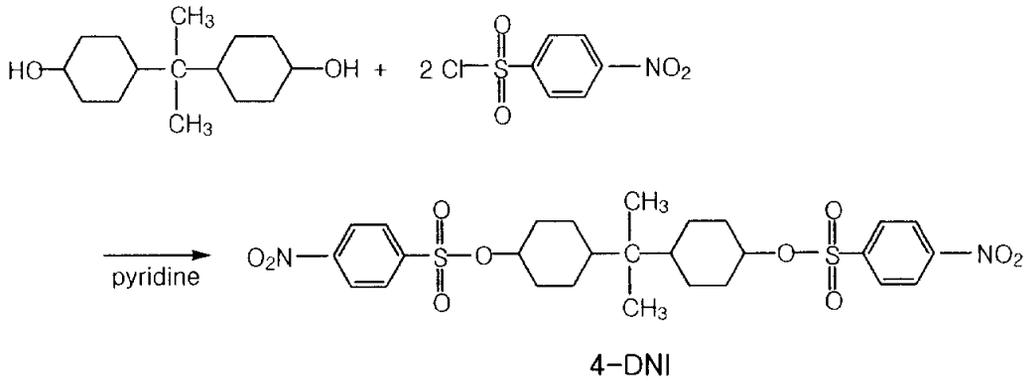
Scheme 11. Synthesis of 4,4'-di-(3-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3-DNI).

4-HNI는 IPDH와 4-nitrobenzenesulfonyl chloride (4-NBSC)의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 12).



Scheme 12. Synthesis of 4-hydroxy-4'-(4-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (4-HNI).

4-DNI는 IPDH와 4-NBSC의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다(Scheme 13).



Scheme 13. Synthesis of 4,4'-di-(4-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (4-DNI).

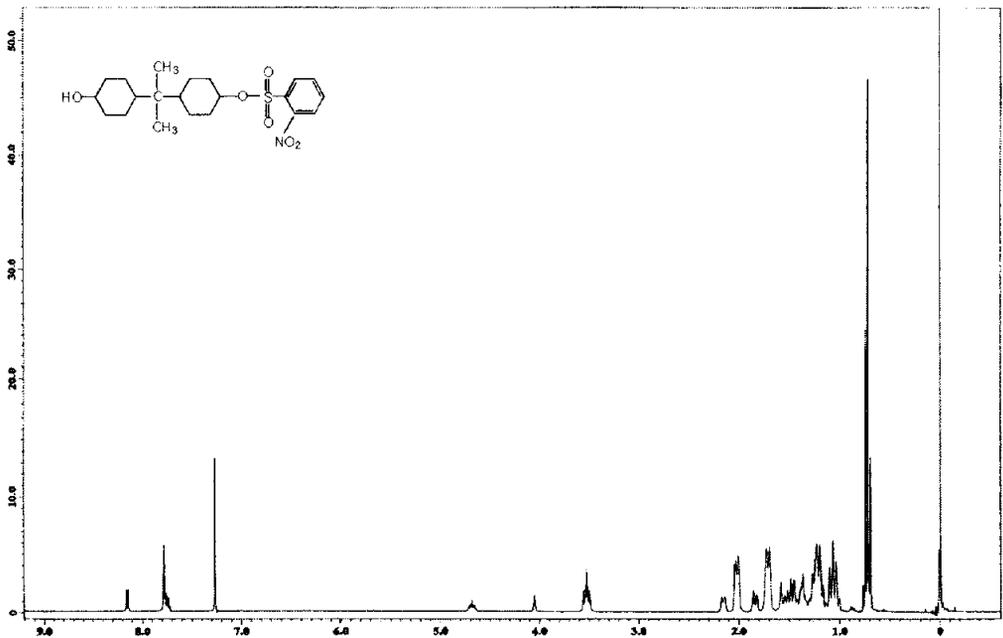


Figure 11. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HNI).

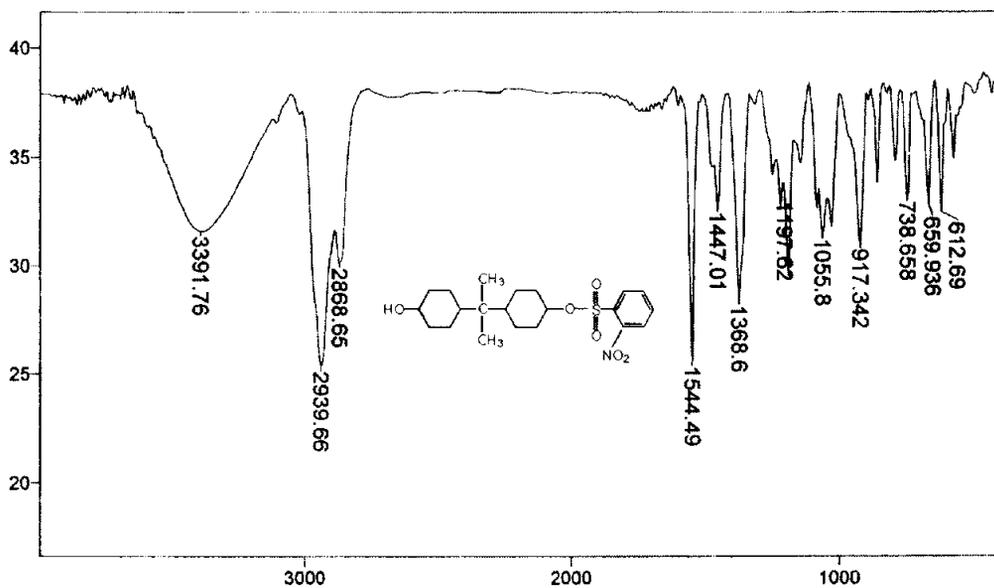


Figure 12. FT-IR spectrum of 4-hydroxy-4'-(2-nitrobenzene)sulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2-HNI).

1-4. 고분자형 산 증식제의 합성

화학 증폭형 포토레지스트(CAPs)에 산 증식제를 첨가한 산 증식형 포토레지스트는 감도를 향상시키는 결과를 가져온다. 앞에서 이러한 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 여러 가지 에스테르 유도체에 대하여 살펴보았다.

CAPs에 이러한 저분자형 산 증식제를 첨가하면 광감도의 증진에 효과적이지만 레지스트 층으로부터의 증발과 산 증식제와 산 증식제의 분해에 의하여 생성된 산의 과도한 확산 현상에 의하여 해상력이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.^[25-26] 이런 점에서 우수한 해상력을 갖는 패턴을 얻기 위해서는 고분자 매트릭스속에서 산 증식제의 이동성을 억제시키는 것이 효과적인 방법임을 착안하게 되었다. 이러한 목표를 달성하는 한가지 편리한 방법은 산 증식제 기능을 갖는 구조를 고분자 주쇄에 공유결합으로 매어 다는 것이다. 따라서, 산 증식기(acid-amplifying group)와 산에 민감한 결사슬(acid-sensitive side chain)을 둘 다 함께 갖고 있는 공중합체를 제조하였고, 이런 고분자 사슬에 공유결합을 통하여 결합되어져 있는 산 증식제 구조가 광감도 증진에 나타내는 효과를 확인하고자 하였다.

본 연구에서는 이러한 예측에 근거하여 고분자형 산 증식제 (polymeric acid amplifiers, PAAs)로 산에 민감한 작용기를 갖는 *tert*-butyl methacrylate (tBMA)와 산 증식 기능을 갖는 *p*-스티렌술포산 유도체(HSI or STI)를 각각 라디칼 공중합 하였다(Scheme 14). 이렇게 얻어진 고분자형 산 증식제 poly(HSI₅-co-tBMA₉₅) (P-1), poly(HSI₁₀-co-tBMA₉₀) (P-2), poly(STI₅-co-tBMA₉₅) (P-3), 그리고 poly(STI₅-co-tBMA₉₅) (P-4)는 ¹H-NMR, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다.

대표적으로 poly(HSI₅-co-tBMA₉₅)의 ¹H-NMR과 FT-IR spectrum을 Figure 13과 Figure 14에 나타내었다. Figure 13의 ¹H-NMR spectra를 보면, 6.72, 5.88, 5.44 ppm에서 나타나는 monomer의 vinylic hydrogens peak가 없는 것으로 보아 공중합이 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 14의 FT-IR spectra를 보면, 1722 cm⁻¹의 acrylate group인 C=O bond의 흡수밴드가 나타나고 1739 cm⁻¹의 sulfonate group인 SO₂ bond의 흡수밴드가 나타나는 것으로 공중합이 되었음을 확인할 수 있었다.

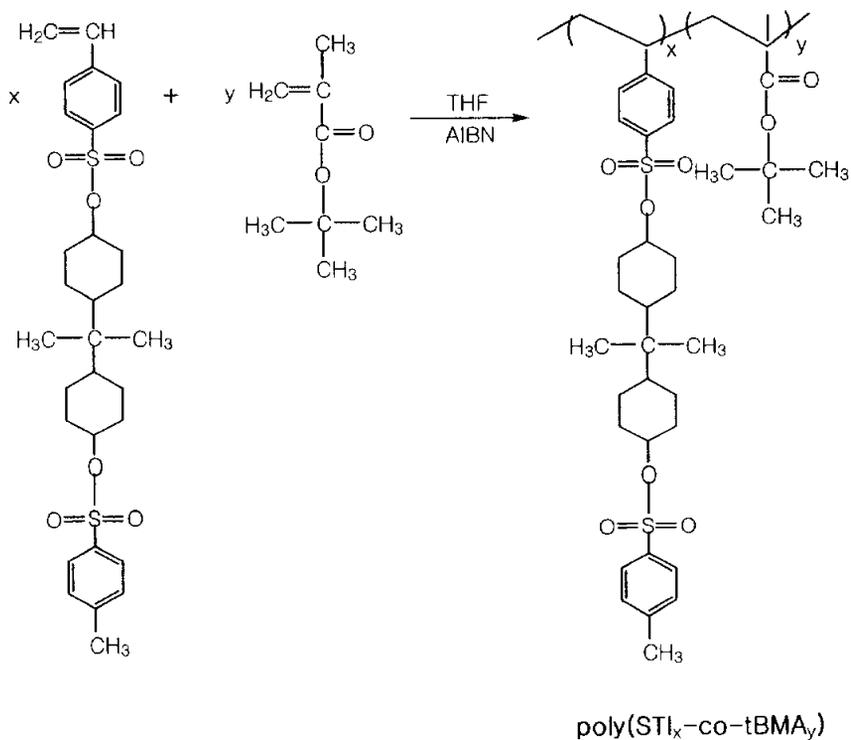
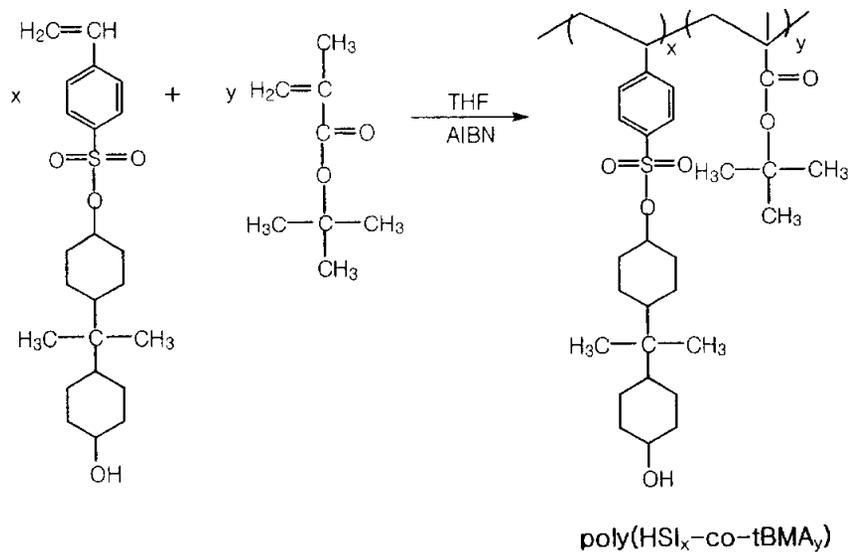
산 증식 기능을 갖는 monomer(HSI or STI)의 함량에 따른 효과를 살펴보기 위해 각각 다른 composition으로 공중합체를 합성하였다. Table 1에 얻어진 고분자형 산 증식제(PAAs)의 composition을 monomer의 molar feed ratio와 비교하여 나타내었다. 얻어진 공중합체에서 monomer(HSI or STI)의 함량은 원소분석에 의한 sulfur 함량을 이용하여 결정하였는데, 이는 공중합시에 넣어준 양보다 얻어진 공중합체에서 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 예를 들면, HSI와 tBMA의 feed ratio가 5:95인 P-1은 composition이 2:98로 공중합시 넣어준 양보다 낮게 나타난다. 이렇게 얻어진 PAAs는 GPC 분석으로 분자량과 분산도를 결정하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of polymeric acid amplifiers.

PAAs	Monomer molar feed ratio	Composition ^a	\overline{M}_w^b	$\overline{M}_w / \overline{M}_n^b$
P-1	HSI:tBMA=5:95	HSI:tBMA=2:98	1.90×10^4	3.22
P-2	10:90	4:96	1.25×10^4	2.00
P-3	STI:tBMA=5:95	STI:tBMA=3:97	2.10×10^4	2.49
P-4	10:90	5:95	1.35×10^4	2.14

^a determined by elemental analysis

^b determined by GPC analysis



Scheme 14. Synthesis of polymeric acid amplifiers.

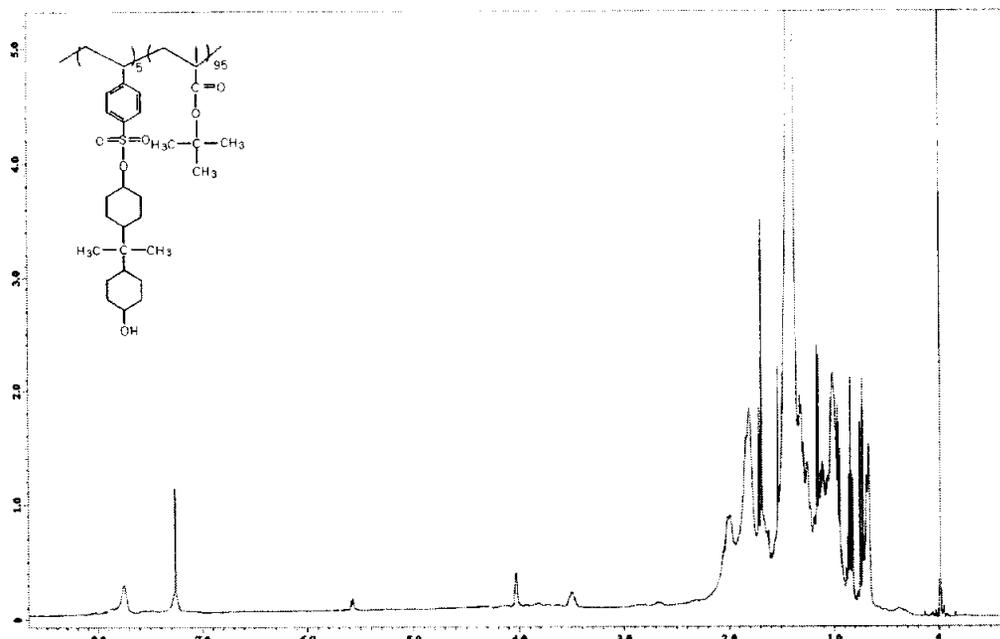


Figure 13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly(HSI₅-co-tBMA₉₅) (P-1).

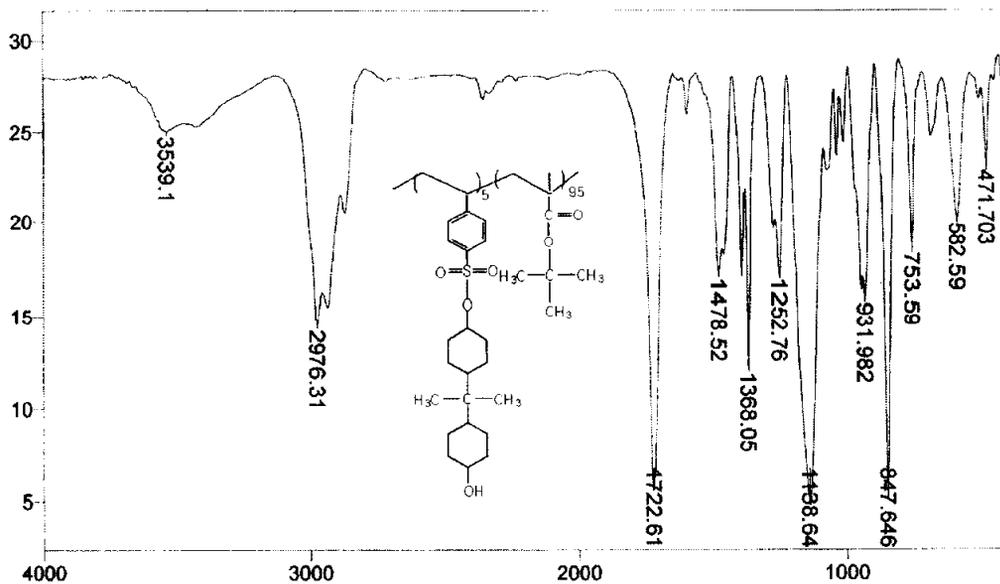


Figure 14. FT-IR spectrum of poly(HSI₅-co-tBMA₉₅) (P-1).

2. 용해도 성질

포토레지스트를 웨이퍼에 코팅할 때 박막을 형성하기 위해 균일한 용액상태로 사용된다. 따라서 감도 증진 효과를 얻기 위해 포토레지스트에 첨가되어지는 산 증식제도 포토레지스트 용매에 좋은 용해성을 가져야 공정이 간편하게 된다. 합성한 산 증식제 3-HTI와 3-DTI는 액체상이어서 용해도를 살펴볼 수 없었다. 산 증식제로 합성한 각각의 물질들을 유기용매를 이용하여 3 wt% 용액을 만들어 용해성을 실험하였으며 완전히 녹는 경우 ○, 부분적으로 녹는 경우 △, 전혀 녹지 않는 경우를 ×로 표기하여 그 결과를 아래에 나타내었다. Table 2은 *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제(HSI, DSI, STI)와 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제(2-HTI, 2-DTI)에 대해서 나타내었고 Table 3는 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제(2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 4-DNI)에 대해서 나타내었다.

먼저 *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제를 살펴보면, HSI는 헥산을 제외한 모든 유기용매에 잘 녹아 용해성이 우수하지만 DSI와 STI는 헥산, 메탄올, 에탄올 같은 용매에 녹지 않는 용해성을 나타낸다. 특히 HSI는 포토레지스트의 용매로 주로 사용하는 EL, PGME, 그리고 PGMEA에 좋은 용해성을 나타내고 있지만 DSI와 STI는 낮은 용해성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

다음으로 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제를 살펴보면, 2-HTI는 헥산을 제외한 모든 유기용매에 잘 녹아 용해성이 우수하지만 2-DTI는 에탄올, 헥산, 메탄올 같은 용매에 녹지 않는 용해성을 나타낸다. 그러나 둘 다 포토레지스트의 용매로 주로 사용하는 EL, PGME 그리고 PGMEA에 좋은 용해성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

그 다음으로 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제를 살펴보면, ortho 위치

에 니트로기를 갖고 있는 2-HNI와 2-DNI는 아세톤, 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄 같은 유기용매에 잘 녹아 비슷한 용해성을 나타낸다. meta나 para 위치에 니트로기를 갖고 있는 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 그리고 4-DNI의 용해성을 살펴보면, 한쪽에 hydroxy group을 가지고 있는 경우가 더 우수함을 확인할 수 있었다. 따라서, 3-HNI과 4-HNI는 헥산을 제외한 대부분의 유기 용매에 녹지만 3-DNI과 4-DNI는 약간 용해성이 떨어짐을 알 수 있었다.

마지막으로 고분자형 산 증식제의 용해도를 살펴보면, 헥산을 제외한 대부분의 유기용매에 잘 녹는 용해성을 나타내었다.

Table 2. Solubility properties of prepared acid amplifiers in a various kind of solvents.

Solvent \ AA	HSI	DSI	STI	2-HTI	2-DHI
Acetone	○	○	○	○	○
Benzene	○	△	○	○	○
Chloroform	○	○	○	○	○
Ethyl acetate	○	○	△	○	○
Ethyl ether	○	△	×	○	△
Ethanol	○	×	×	○	×
Hexane	×	×	×	△	×
Methylene chloride	○	○	○	○	○
Methanol	○	×	×	○	×
THF	○	○	○	○	○
Toluene	○	○	○	○	○
EL ^a	○	×	△	○	○
PGME ^b	○	△	△	○	○
PGMEA ^c	○	×	△	○	○

Table 3. Solubility properties of prepared acid amplifiers in a various kind of solvents.

Solvent \ AA	2-HNI	2-DNI	3-HNI	3-DNI	4-HNI	4-DNI
Acetone	○	△	○	○	○	△
Benzene	△	△	△	△	△	△
Chloroform	○	△	○	○	○	△
Ethyl acetate	×	×	○	×	○	△
Ethyl ether	×	×	△	×	△	×
Ethanol	×	×	△	×	△	×
Hexane	×	×	×	×	×	×
Methylene chloride	○	○	○	○	○	○
Methanol	×	×	○	×	△	×
THF	○	△	○	○	○	○
Toluene	△	△	△	△	△	△
EL ^a	×	×	△	×	△	△
PGME ^b	×	×	△	×	△	△
PGMEA ^c	×	×	△	△	△	△

^a ethyl lactate

^b propylene glycol monomethyl ether

^c propylene glycol monomethyl ether acetate

3. 산 증식제의 열적 성질

p-스티렌술포산 에스테르 산 증식제(HSI, DSI, 그리고 STI)를 시차 주사 열량분석으로 분석한 녹는점은 각각 152 °C, 132 °C 그리고 134 °C였으며 열중량 분석 결과는 Figure 15에 나타내었다. HSI, DSI, 그리고 STI 모두 녹기 시작하면서 1차분해가 일어나고 온도가 높아짐에 따라 점차 분해가 일어나는데 그 분해온도를 보면 HSI는 175 °C에서 1차분해가 일어나고 DSI, STI는 152 °C에서 1차분해가 일어나 1의 열적 안정성이 약간 더 우수함을 확인할 수 있었다.

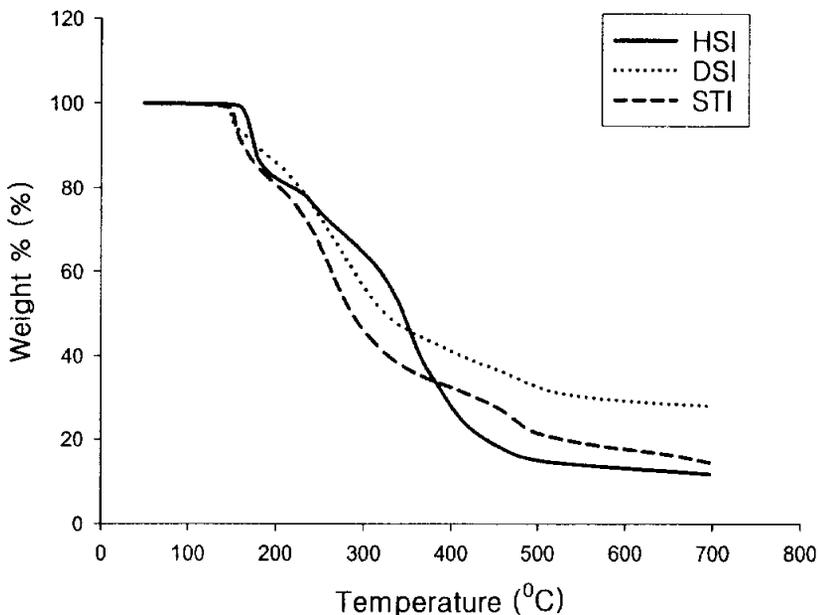


Figure 15. TGA thermograms of *p*-styrenesulfonate ester acid amplifiers.

다음으로 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 산 증식제를 살펴보면, 3-HTI와 3-DTI는 점성이 강한 액체상이므로 DSC/TGA 분석에 의한 열적 성질을 살펴볼 수 없었다. 산 증식제 2-HTI와 2-DTI를 시차 주사 열량분석으로 분석한 녹는점은 각각 139 °C 그리고 119 °C였으며 열중량 분석 결과는 Figure 16에 나타내었다. 2-HTI와 2-DTI 모두 녹기 시작하면서 1차 분해가 일어나고 온도가 높아짐에 따라 점차 분해가 일어나는데 그 분해온도를 보면 2-HTI는 147 °C에서 1차 분해가 일어나고 2-DTI는 125 °C에서 1차 분해가 일어나 2-HTI의 열적 안정성이 약간 더 우수함을 확인할 수 있었다.

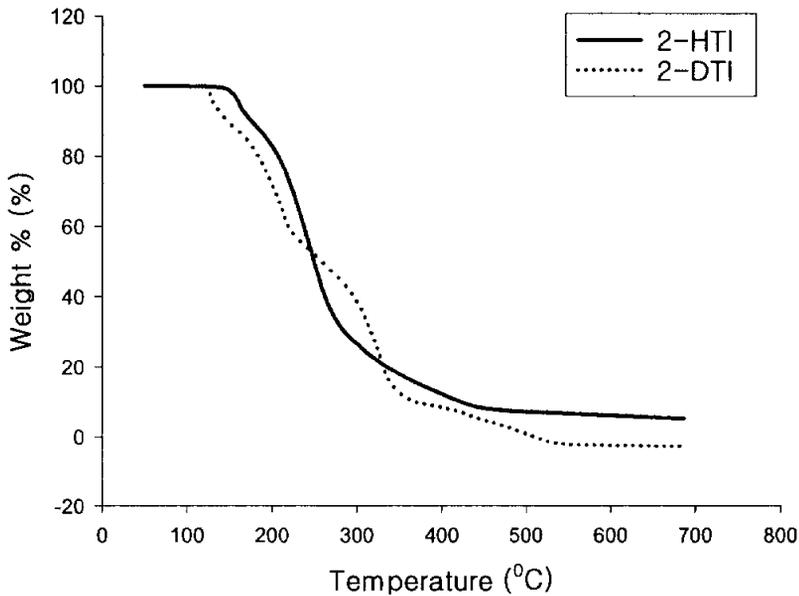


Figure 16. TGA thermograms of trifluoromethylbenzenesulfonate ester acid amplifiers.

그 다음으로 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제를 살펴보면, 산 증식제 2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 그리고 4-DNI를 시차 주사 열량분석으로 분석한 녹는점은 각각 134 °C, 111 °C, 165 °C, 118 °C, 122 °C, 그리고 106 °C으로 한쪽에 hydroxy group을 가지고 있는 경우가 녹는점이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 열중량 분석 결과는 Figure 17에 나타내었는데 모두 녹기 시작하면서 1차 분해가 일어나고 온도가 높아짐에 따라 점차 분해가 진행함을 볼 수 있다. 분해온도를 보면 2-HNI는 124 °C, 2-DNI는 107 °C, 3-HNI는 138 °C, 3-DNI는 113 °C, 4-HNI는 112 °C, 그리고 4-DNI는 98 °C에서 1차 분해가 일어나 한쪽에 hydroxy group을 가지고 있는 경우의 열적 안정성이 약간 더 우수함을 확인할 수 있었다. 이것은 녹으면서 분해를 시작하기 때문에 녹는점이 높은, 즉 hydroxy group을 갖고 있는 산 증식제의 분해 시작 온도가 높으므로 초기 열적 안정성이 높은 것으로 추정된다.

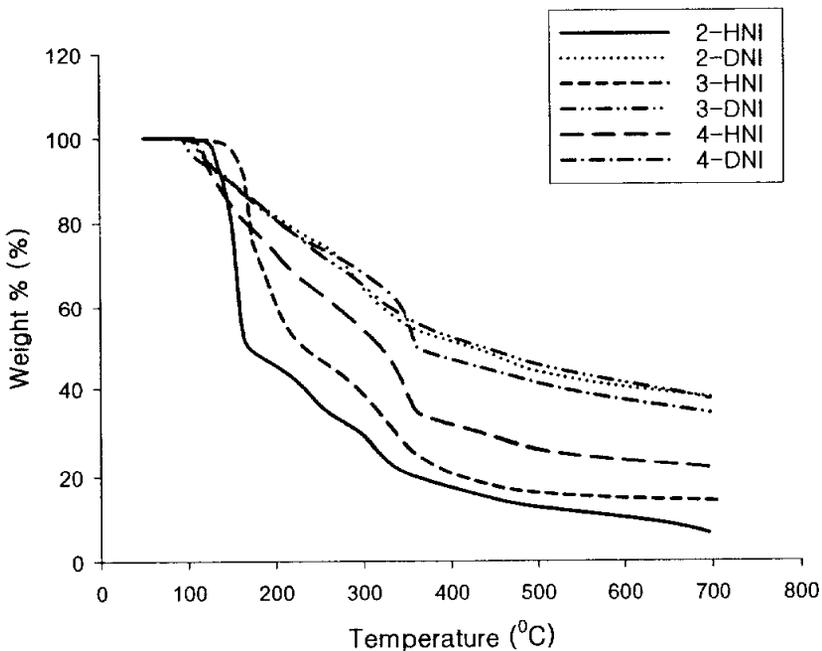


Figure 17. TGA thermograms of nitrobenzenesulfonate ester acid amplifiers.

고분자형 산 증식제 P-1, P-2, P-3와 P-4를 시차 주사 열량분석으로 분석한 녹는점은 각각 170 °C, 150 °C, 153 °C, 그리고 154 °C였으며 열중량 분석 결과는 Figure 18에 나타내었다. 네 가지 모두 비슷한 열적 안정성을 보이는데 160 °C에서 녹기 시작하면서 1차 분해가 일어나고 온도가 높아짐에 따라 점차 분해가 일어난다. 분해온도가 150 °C를 넘기 때문에 본 실험에서 사용하는 공정에는 아무 문제가 없을 만큼의 열적인 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

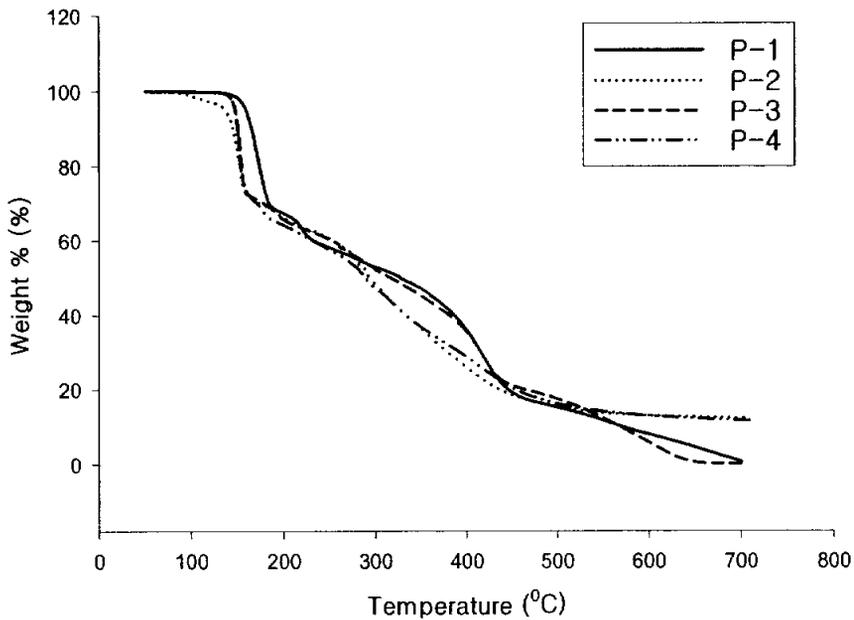


Figure 18. TGA thermograms of polymeric acid amplifiers.

4. 산 증식제를 첨가한 ptBMA film의 열적 성질

포토레지스트 박막의 열안정성은 매우 중요한데 만약 포토레지스트가 PEB 공정에서 열적으로 불안정하다면 PEB 동안 노광부와 비노광부 모두 열에 의한 분해가 일어나므로 노광 효과의 감소로 현상 후 형성된 패턴의 콘트라스트가 저하된다. 따라서, 산 증식제를 포함하는 포토레지스트 박막의 안정성을 측정하기 위하여 실리콘 웨이퍼에 코팅하여 FT-IR spectrophotometer를 이용해 110 °C, 120 °C, 130 °C, 그리고 140 °C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. 산 증식제가 열에 의하여 분해하면 1140 cm^{-1} 의 산 증식제의 sulfonate ester에 있는 sulfonyl group의 $\nu_{s=0}$ symmetric 밴드가 감소하게 됨을 보고한 바 있다.^[22] 또한 열분해에 의해 생성된 산이 고분자의 protecting group인 *tert*-butyl group을 분해하는 비보호화 반응을 함으로써 2970 cm^{-1} 에서 나타나는 *tert*-butyl group의 특성 피크가 줄어들게 된다. 하지만 비보호화 반응에 의한 피크 감소는 2차적인 것으로, 생성된 산이 주위 환경의 오염에 의해 어느 정도의 손실이 예상되므로 산 증식제의 sulfonyl group에 기인한 피크(Figure 19의 a)가 줄어드는 현상을 이용하여 실리콘 웨이퍼 자체의 특성 밴드인 611 cm^{-1} (Figure 19의 b)의 피크를 기준으로 하여 산 증식제의 열적 안정성을 결정하였다.

p-스티렌술폰산 에스테르 산 증식제(HSI, DSI, STI)를 포함하는 ptBMA film의 열적 안정성을 Figure 20, Figure 21, 그리고 Figure 22에 나타내었다. HSI와 DSI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 120 °C에서는 매우 안정하고 130 °C에서는 15분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하였다. 그러나 STI는 120 °C에서도 10분 이후에는 열분해가 일어나므로 HSI와 DSI에 비해서는 열적 안

정성이 떨어짐을 알 수 있었다.

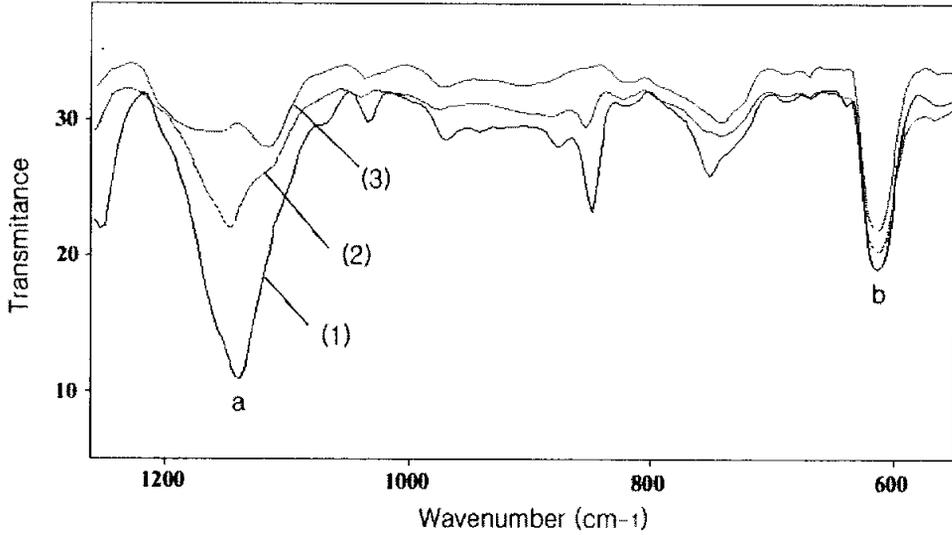


Figure 19. FT-IR spectra of ptBMA film containing 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf stored for (1) 0, (2) 5 and (3) 20 min at 140 °C.

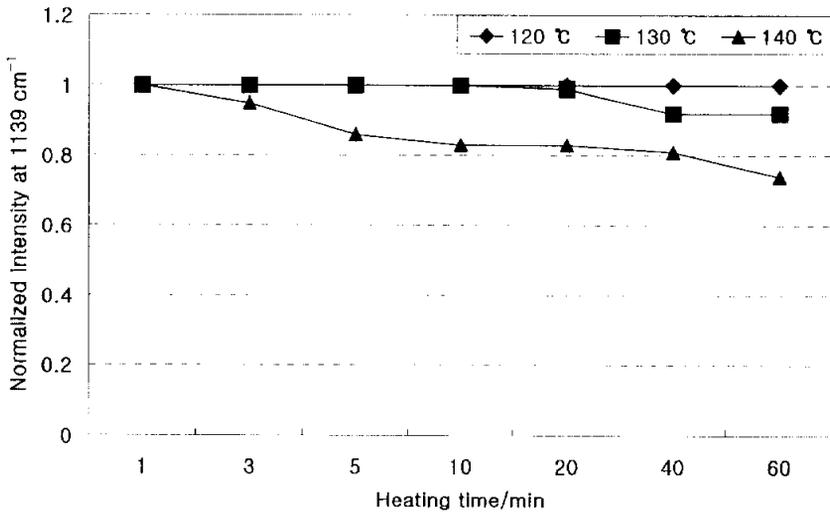


Figure 20. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of HSI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

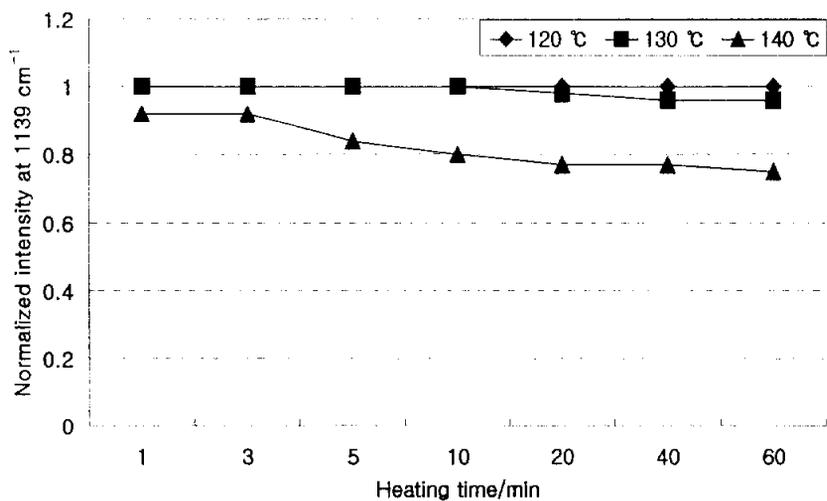


Figure 21. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of DSI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

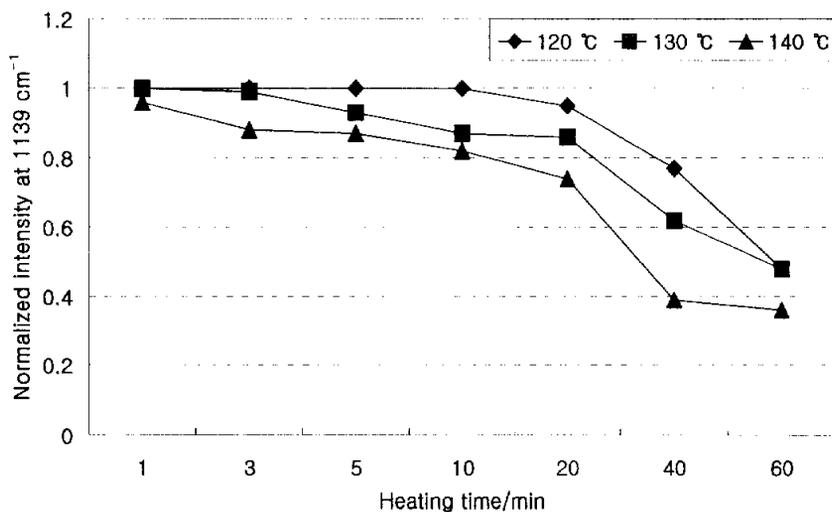


Figure 22. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of STI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제(2-HTI, 2-DTI, 3-HTI, 3-DTI)를 포함하는 ptBMA film의 열적 안정성을 Figure 23, Figure 24, Figure 25, 그리고 Figure 26에 나타내었다. 2-HTI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 5분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하나 130 °C에서는 1분 이후에는 상당한 열분해가 진행하지만 2-DTI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 10분까지는 눈에 띄는 분해가 없이 열적으로 안정함을 Figure 23과 Figure 24로부터 알 수 있다. 확실하지는 않지만 남아있는 hydroxy group이 sulfonate ester기의 열적 안정성에 영향을 미치므로 2-HTI를 포함하는 필름이 2-DTI를 포함하는 필름보다 열적 안정성이 떨어지는 것으로 추정한다. 이러한 추정은 3-HTI과 3-DTI의 경우에도 적용된다. Hydroxy group을 가진 3-HTI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 3분까지 안정하지만 3-DTI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 5분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하여 열적 안정성이 좀 더 우수함을 Figure 25와 Figure 26으로부터 알 수 있었다.

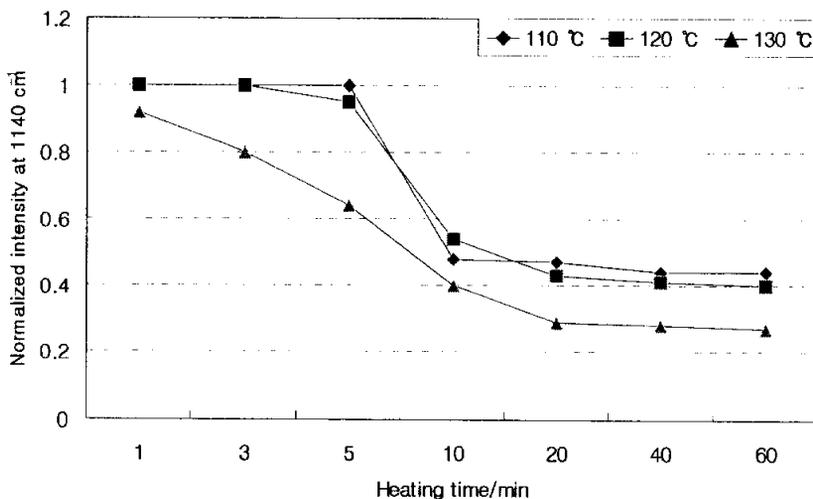


Figure 23. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-HTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

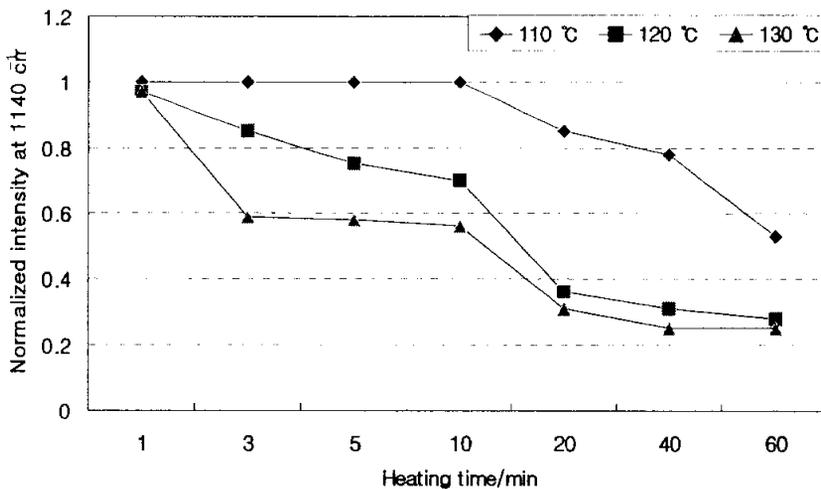


Figure 24. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-DTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

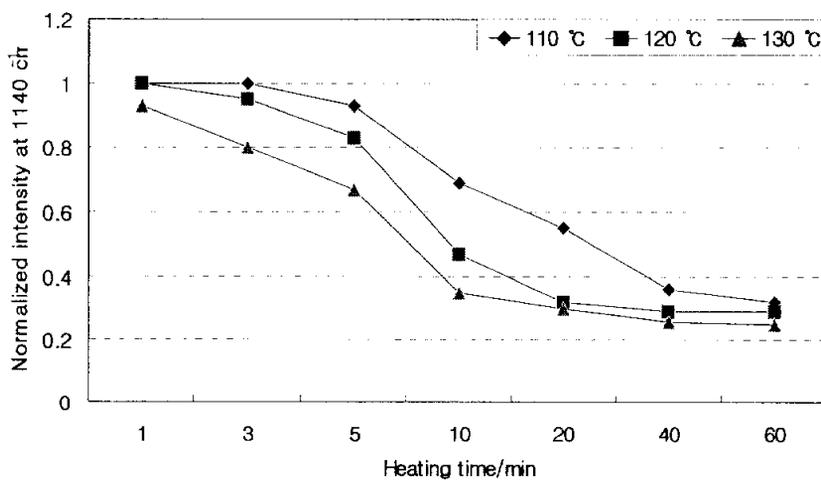


Figure 25. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-HTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

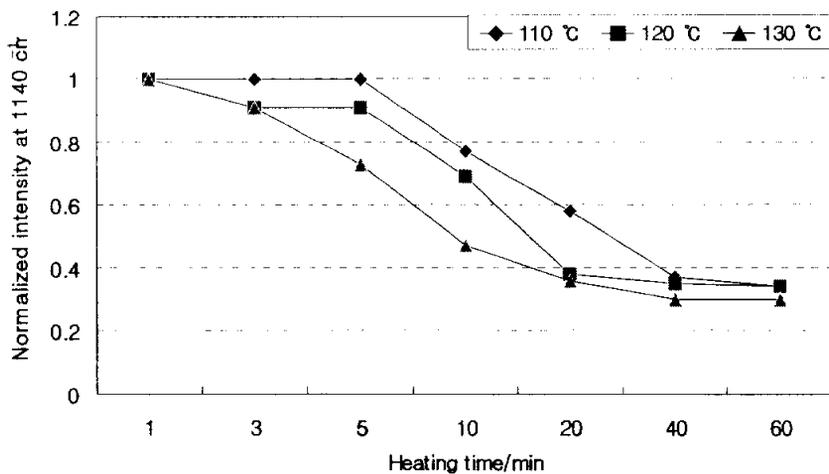


Figure 26. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-DTI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제(2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 3-HNI, 3-DNI)를 포함하는 ptBMA film의 열적 안정성을 Figure 27, Figure 28, Figure 29, Figure 30, Figure 31, 그리고 Figure 32에 나타내었다. 먼저 ortho 위치에 니트로기를 갖고 있는 산 증식제 2-HNI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 5분까지는 거의 안정하나 120 °C에서는 1분 이후에는 상당한 열분해가 진행함을 Figure 27로부터 알 수 있다. 산 증식제 2-DNI를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 1분 이후부터 빠른 속도로 분해가 일어나 한쪽에 hydroxy group을 가지고 있는 2-HNI보다 열적 안정성이 떨어짐을 Figure 28로부터 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 남아있는 hydroxy group이 sulfonate ester기의 열적 안정성에 영향을 미쳐 열적 안정성이 떨어지는 것으로 추정한다. 이전의 결과와는 다른 결과를 나타냄을 알 수 있다.^[17-18] 이런 경향은 meta 위치에 니트로기를 갖고 있는 산 증식제 3-HNI와 3-DNI, para 위치에 니트로기를 갖고 있는 산 증식제 4-HNI와 4-DNI의 경우에도 적용된다. Hydroxy group을 가진 3-HNI와 4-HNI를 5 wt% 포함한 ptBMA film이 3-DNI와 4-DNI를 5 wt% 포함한 ptBMA film에 비해 열적 안정성이 좀더 우수함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 여러 가지 sulfonate ester 산 증식제를 포함하는 ptBMA film은 본 연구에서 사용하는 soft bake 또는 PEB 온도와 시간 동안에는 열적 안정성에 아무 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

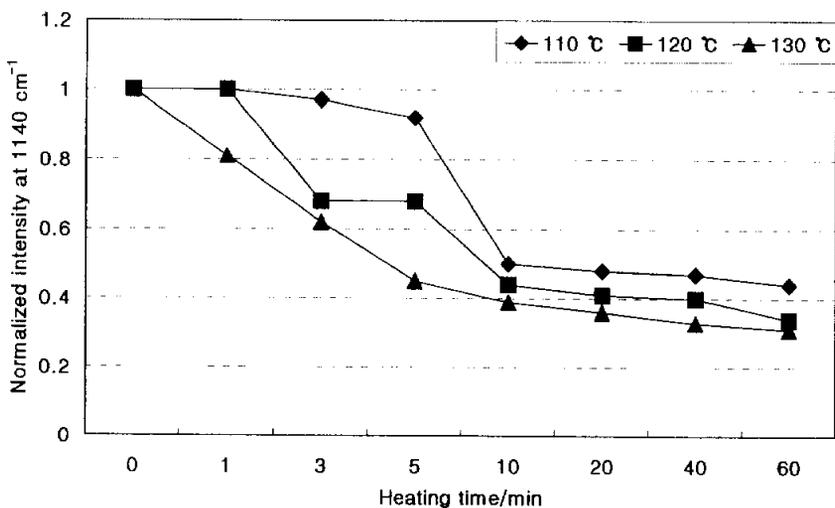


Figure 27. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-HNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

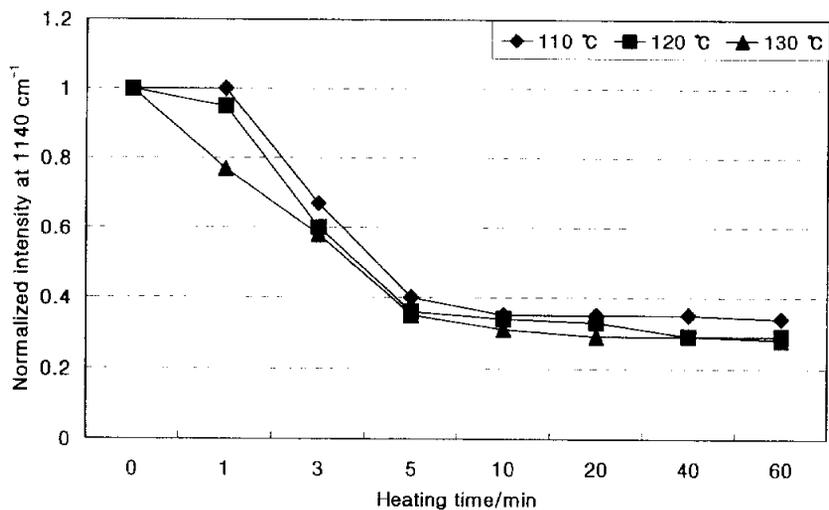


Figure 28. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 2-DNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

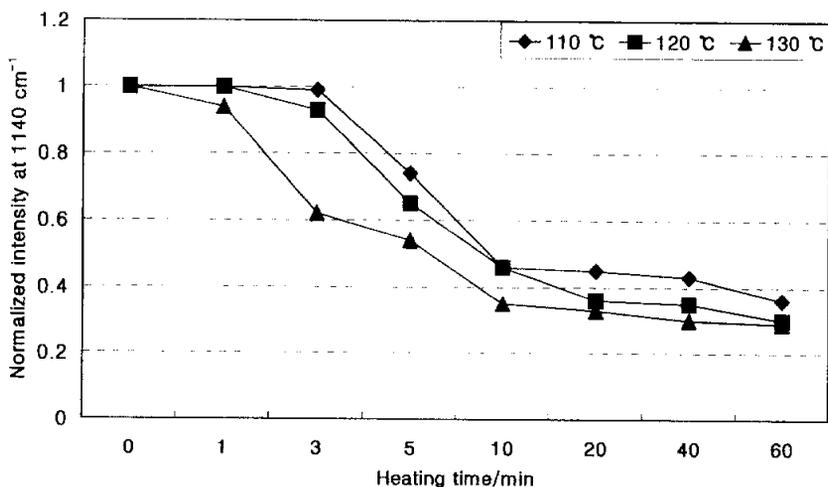


Figure 29. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-HNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

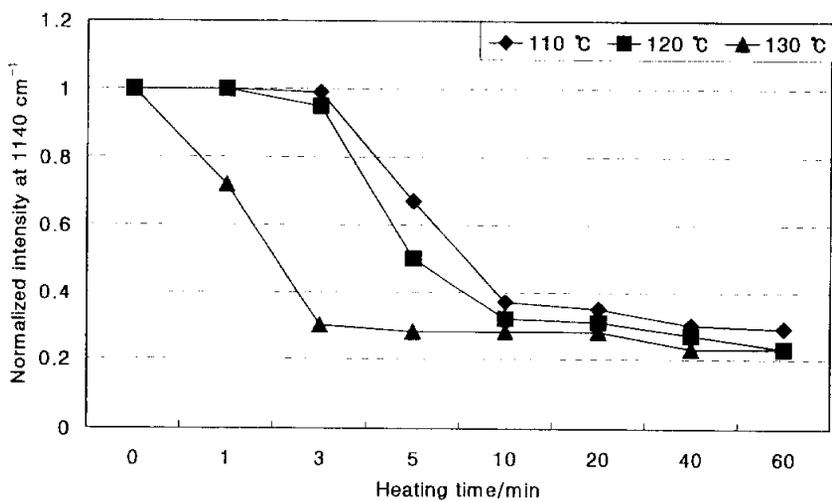


Figure 30. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 3-DNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

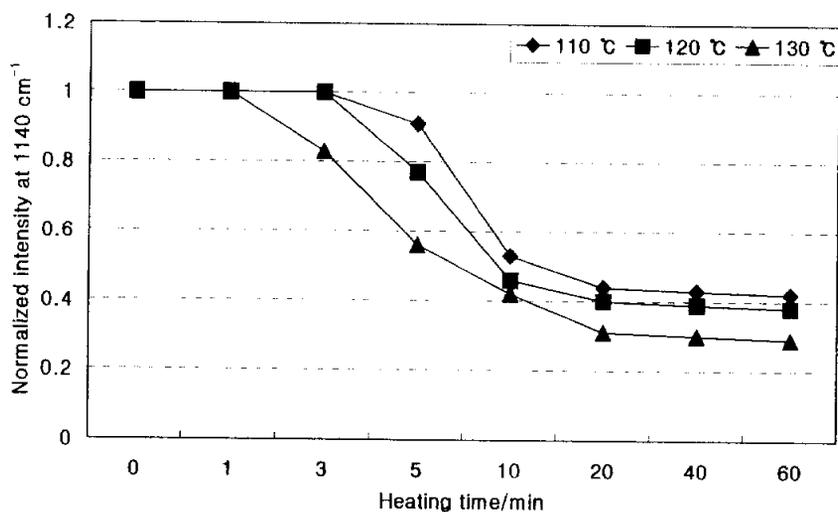


Figure 31. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 4-HNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

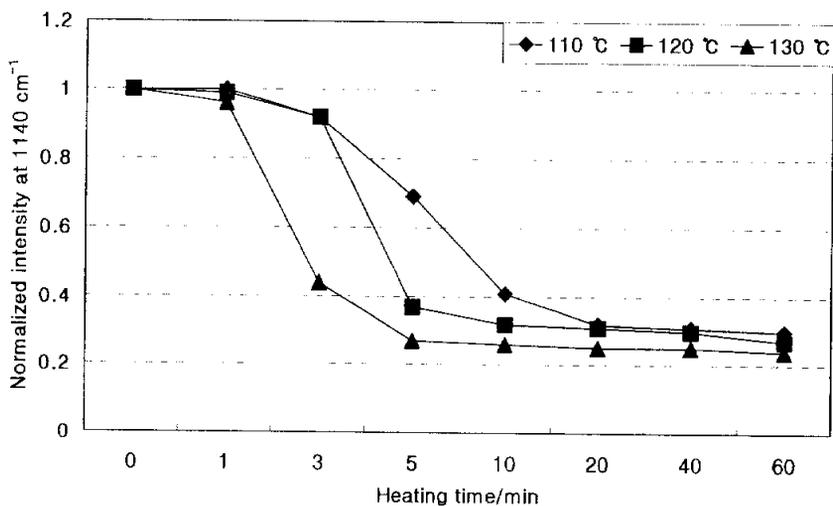


Figure 32. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5 wt% of 4-DNI in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

5. 고분자형 산 증식제 film의 열적 성질

고분자형 산 증식제 film의 열적 안정성도 monomer형 산 증식제를 첨가한 ptBMA film의 열안정성 만큼 중요하다. 따라서, 고분자형 산 증식제의 박막 상태의 열적 안정성을 측정하기 위하여 실리콘 웨이퍼에 코팅하여 FT-IR spectrophotometer를 이용해 100 °C, 110 °C, 120 °C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다.

고분자형 산 증식제(P-1, P-2, P-3, 그리고 P-4) film의 열적 안정성을 Figure 33, Figure 34, Figure 35, 그리고 Figure 36에 나타내었다. Poly(HSI₅-co-tBMA₉₅) (P-1) film은 100 °C와 110 °C에서 5분까지 안정하고 poly(HSI₁₀-co-tBMA₉₀) (P-2) film은 100 °C에서 거의 40분까지 안정하여 산 증식 기능을 갖는 monomer의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 커지는 것으로 추정한다. Poly(STI₅-co-tBMA₉₅) (P-3) film은 100 °C에서 20분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하나 130 °C에서는 1분 후에도 빠른 분해가 일어난다. P-3에 비해 monomer 함량이 증가한 poly(STI₁₀-co-tBMA₉₀) (P-4) film은 100 °C에서 10분까지 안정하고 130 °C에서도 5분까지 안정해 P-3 film에 비해 열적 안정성이 증가함을 Figure 36으로부터 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 고분자형 산 증식제 film도 본 연구에서 사용하는 soft bake 또는 PEB 온도와 시간 동안에는 열적 안정성에 아무 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

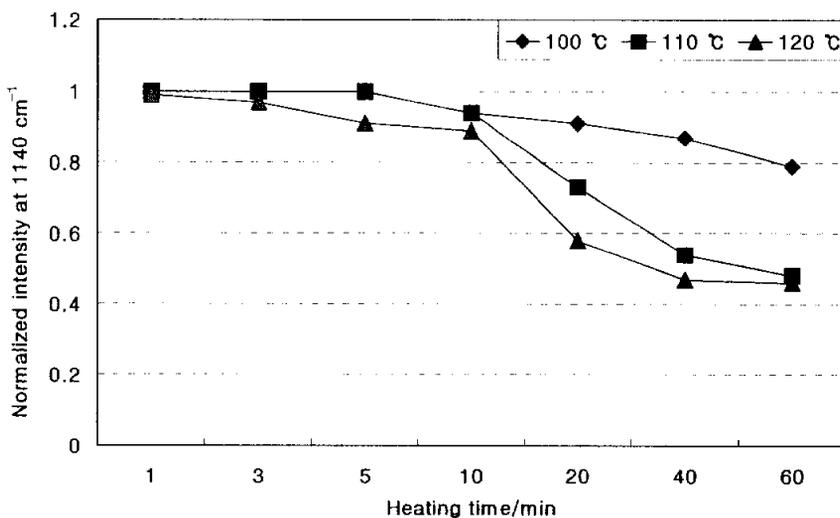


Figure 33. Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(HSI₅-co-tBMA₉₅) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

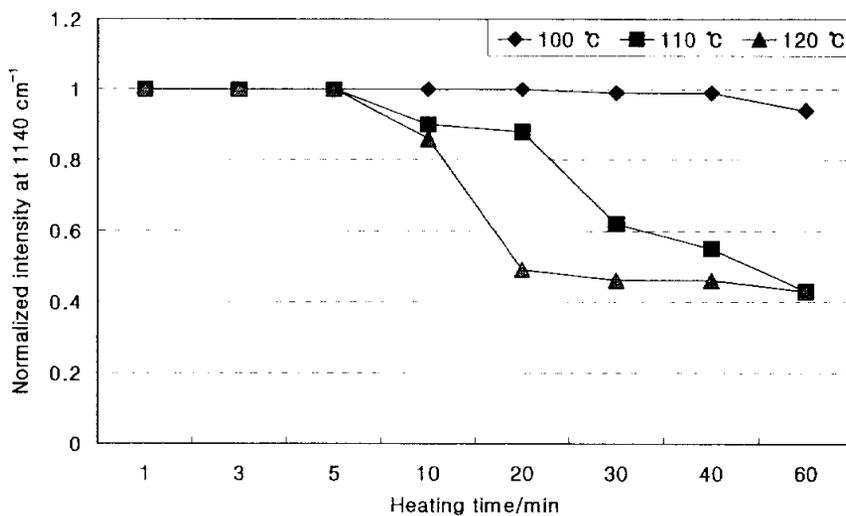


Figure 34. Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(HSI₁₀-co-tBMA₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

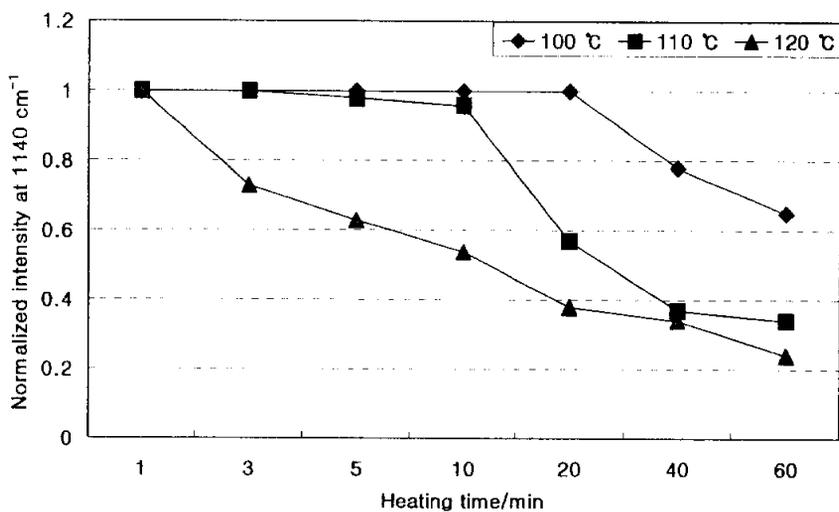


Figure 35. Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(STI₅-co-tBMA₉₅) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

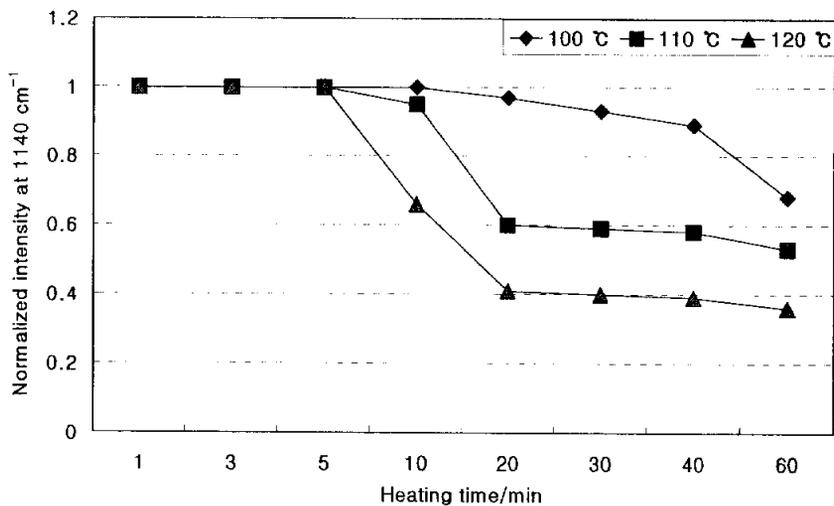


Figure 36. Time course of the consumption of the sulfonyl group of poly(STI₁₀-co-tBMA₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

6. 감도 특성

포지티브 레지스트에서 감도는 현상에 의하여 노광부의 포토레지스트를 완전히 제거하는데 필요한 최소량의 노광량으로 정의된다.^[27-28] PtBMA film의 감도를 결정한 방법은 다음과 같다. 증류한 THF 용매에 ptBMA를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 광산 발생제인 DTSOTf를 5 wt%와 합성한 산 증식제를 각각 ptBMA 양의 5 wt%를 첨가시켜 완전히 녹인 다음 스핀 코터로 (2500 rpm에서 7초, 1500 rpm에서 7초) 실리콘 웨이퍼 위에 0.23~0.35 μm 의 박막으로 코팅한 후 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 동안 soft bake를 하였다. 200 W 고압력 수은 램프의 Karr suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분 동안 PEB 하였다. 2.38 wt% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 수용액으로 30초 동안 현상하고 증류수에 30초 동안 수세한 후 24시간 동안 40 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 건조하였다. 현상 후에 잔존하는 박막의 두께를 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

p-스티렌술폰산 에스테르 산 증식제(HSI, DSI, STI)를 포함하는 ptBMA film의 감도를 산 증식제를 사용하지 않은 ptBMA film의 감도에 비교하여 Figure 37에 나타내었다. 산 증식제 HSI를 5 wt% 사용한 ptBMA film의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 film에 비해 12배 정도의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 DSI, STI를 5 wt% 사용한 경우에는 각각 2배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다. 따라서 산 증식제를 첨가시키는 경우에 감도가 증진되는 효과를 확인할 수 있었고 hydroxy group을 한쪽에 가진 HSI이 hydroxy group이 없는 DSI, STI에 비해 훨씬 더 효과적임을 알 수 있었다.

이런 감도 증진은 광산 발생제로부터 생긴 산이 산 증식제의 sulfonate group을 산 촉매 분해시켜 부가적인 산이 생성되므로 일어나는 것으로 보고 되어져 있다.^[29] 또한, 이소프로필리덴 디시클로헥산디올의 *p*-톨루엔술포산의 유도체를 산 증식제로 사용한 경우는 2배에서 4배 정도의 감도 증진이 있었지만^[24], 본 연구에서 합성한 산 증식제들의 큰 감도 증진은 메칠기를 전자끄는 기인 비닐기로 치환하므로써 산 촉매 분해시에 생성되는 산의 산도가 증진되어 일어나는 것으로 추정하고 있다.

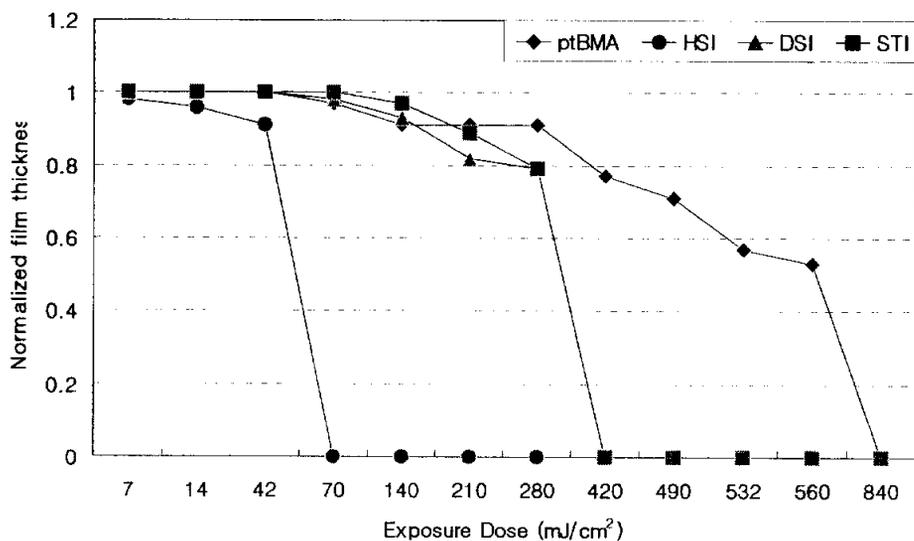


Figure 37. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator.(film thickness: 0.35 μm)

트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 산 증식제(2-HTI, 2-DTI, 3-HTI, 3-DTI)를 포함하는 ptBMA film의 감도를 산 증식제를 사용하지 않은 ptBMA film의 감도에 비교하여 Figure 38과 Figure 39에 나타내었다. 산 증식제 2-HTI를 5 wt% 사용한 ptBMA film의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 film에 비해 약간의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 2-DTI를 5 wt% 사용한 경우에는 1.5배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다. 산 증식제 3-HTI를 5 wt% 사용한 ptBMA film의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 film에 비해 약 1.3배 정도의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 3-DTI를 5 wt% 사용한 경우에는 2배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다. 따라서, 산 증식제를 첨가시키는 경우에 감도가 증진되는 것을 확인할 수 있었고 meta 위치에 트리플루오로메틸기를 가진 3-HTI와 3-DTI가 ortho 위치에 트리플루오로메틸기를 가진 2-HTI, 2-DTI에 비해 더 효과적임을 알 수 있었다.

그러나 hydroxy group이 없는 2-DTI와 3-DTI가 hydroxy group을 한쪽에 가진 2-HTI와 3-HTI에 비해 감도 증진에 효과적이어서 이전에 보고된 바와는 다름을 볼 수 있었다. 또, 비닐기를 트리플루오로메틸기로 치환함으로써 산 촉매 분해시에 생성되는 산의 산도가 커져 감도 증진에 효과적일 것으로 예상했으나 오히려 *p*-스티렌술폰산 유도체를 산 증식제로 사용한 경우보다 감도가 더 떨어짐을 볼 수 있었다.

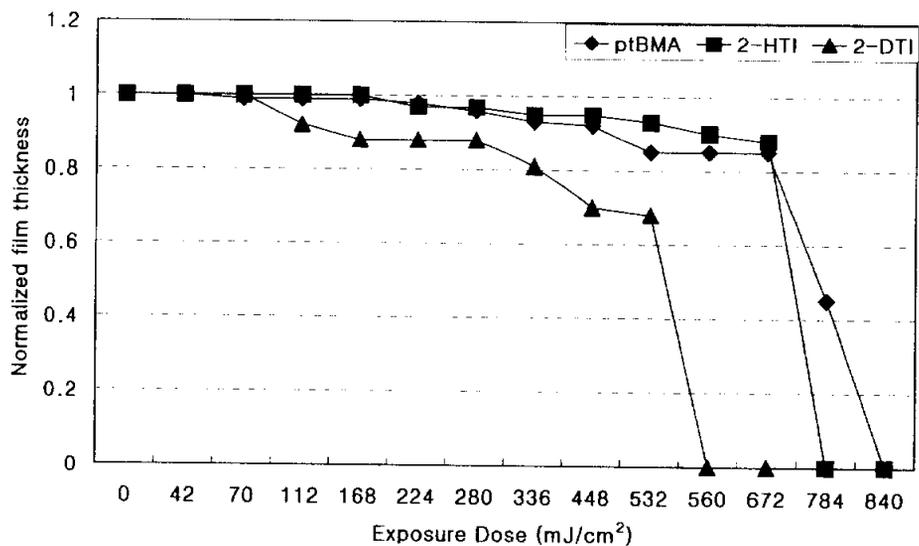


Figure 38. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)

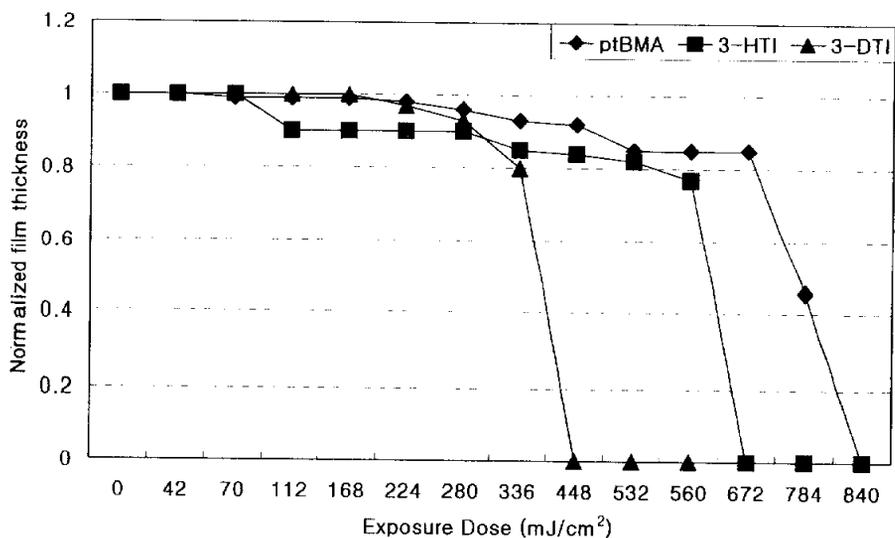


Figure 39. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)

니트로벤젠술폰산 에스테르 산 증식제(2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 4-DNI)를 포함하는 ptBMA film의 감도를 산 증식제를 사용하지 않은 ptBMA film의 감도에 비교하여 Figure 40, Figure 41과 Figure 42에 나타내었다. 산 증식제 2-HNI를 5 wt% 사용한 ptBMA film의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 film에 비해 2배 정도의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 2-DNI를 5 wt% 사용한 경우에는 3배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다. 산 증식제 3-HNI와 3-DNI를 5 wt% 사용한 ptBMA film의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 film에 비해 둘 다 1.5배 정도의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 4-HNI와 4-DNI를 5 wt% 사용한 경우에는 각각 1.5배와 3.5배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 합성한 산 증식제를 첨가시키는 경우에 감도가 증진되는 것을 확인할 수 있었고, hydroxy group이 없는 2-DNI, 3-DNI, 그리고 4-DNI가 hydroxy group을 한쪽에 가진 2-HNI, 3-HNI, 그리고 4-HNI에 비해 감도 증진에 더 효과적이어서 이러한 결과는 이전에 보고된 바와는 다를 수 있었다.^[17-18] 이는 전자끄는기인 트리플루오로메틸기를 가진 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 산 증식제의 경우에도 이와 같은 현상을 볼 수 있었는데^[30] 이는 열적 안정성과 관련지어 설명될 수 있다. 열적 안정성이 우수한 산 증식제는 산 촉매 분해반응이 효과적으로 진행되지 않기 때문에 S_N2 반응의 속도를 증가시킬 수 있는 hydroxy group을 가진 경우가 감도 증진에 효과적이다. 그러나 열적 안정성이 낮은 산 증식제는 산 촉매 분해반응이 잘 진행되기 때문에 sulfonate ester기를 많이 가진 경우가 산 발생에 효과적이어서 감도가 증진된다고 추정한다. 따라서 열적 안정성이 우수한 *p*-스티렌술폰산 에스테르 산 증식제는 hydroxy group을 가진 경우가 감도 증진에 효과적이지만, 열적 안정성이 낮은 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르 산 증식제

와 니트로벤젠술폰산 에스테르 산 증식제는 hydroxy group이 없는 경우의 감도가 더 우수한 것이다. 또 전자끄는기인 니트로기를 para, ortho 위치에 가진 산 증식제 4-DNI과 2-DNI가 meta 위치에 있는 산 증식제 3-DNI에 비해 감도 증진 효과가 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 이런 결과로부터 산 증식제의 분해에 의하여 생성되는 산의 세기가 강할수록 감도 증진 효과가 크다는 결론을 내릴 수 있었다. 하지만 정확한 감도 증진의 효과를 규명하기 위하여 산 증식제의 치환기 효과에 대하여 앞으로 더 많은 연구가 요구된다.

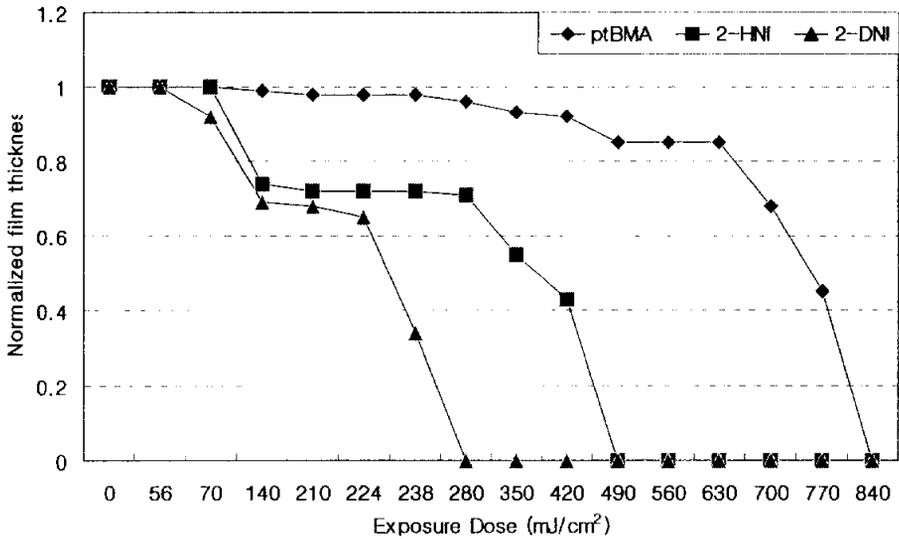


Figure 40. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.33 μm)

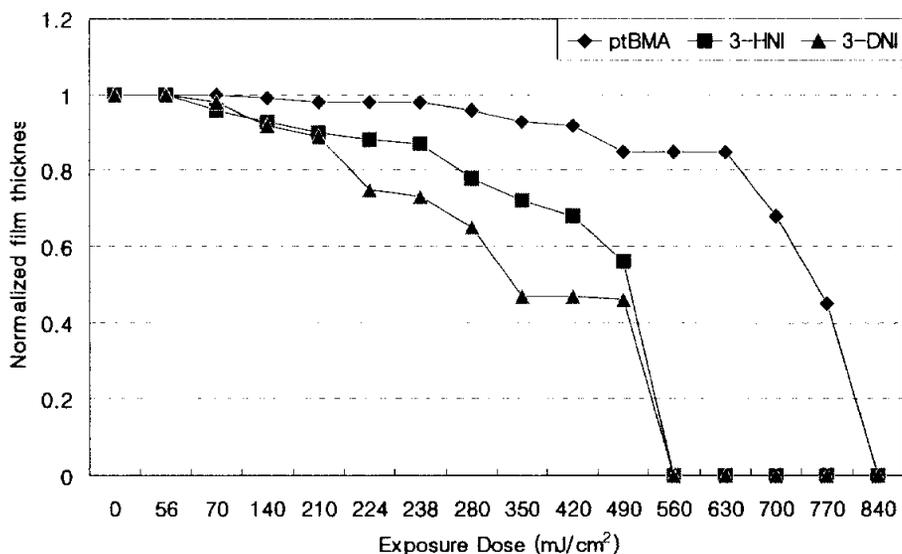


Figure 41. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.33 μm)

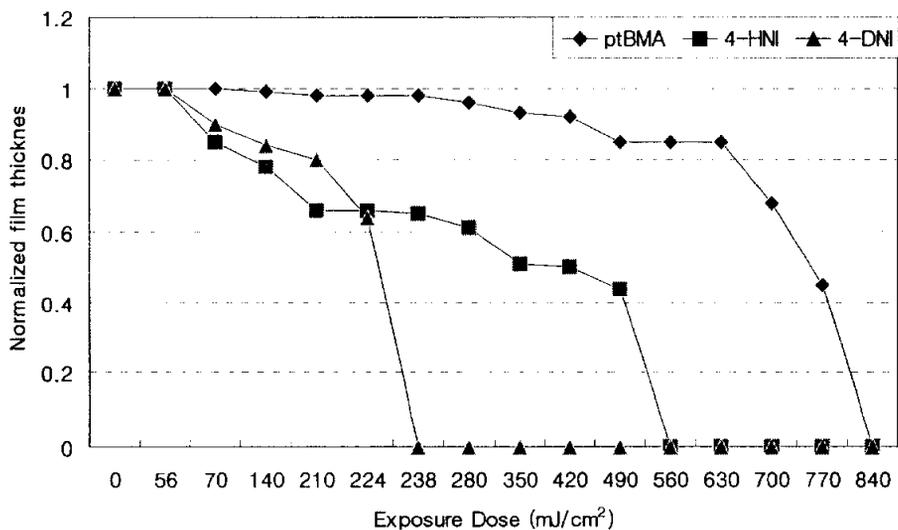


Figure 42. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.33 μm)

고분자형 산 증식제 poly(HSI-co-tBMA) film의 감도를 산 증식제를 사용하지 않은 ptBMA film의 감도에 비교하여 Figure 43에 나타내었고 poly(HSI-co-tBMA) film에서 일어날 것으로 예상되는 산 증식 메카니즘을 Scheme 15에 나타내었다. Poly(HSI-co-tBMA) film의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 film보다 산 증식 기능을 갖는 monomer의 함량이 많을수록 오히려 감도가 더 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이론적으로는 HSI의 feed molar ratio가 증가하면 설포네이트 에스테르기의 함량이 증가하여 감도가 증진되어야 한다. 실제로 이는 poly(STI-co-tBMA) film과는 달리 poly(HSI-co-tBMA) film에서는 설포네이트 에스테르기의 산 촉매에 의한 분해가 일어나지 않음을 Figure 44로 확인할 수 있었다. Poly(HSI-co-tBMA) 공중합체 구조에서 설포네이트 에스테르기가 고분자의 pendent기의 내부에 숨어 있어서 산의 접근이 어렵기 때문으로 추정되어 산 증식 메카니즘은 1이 아니라 2로 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 연유로 Poly(HSI-co-tBMA)는 산 증식 기능을 나타낼 수 없으며, 분해하지 않고 남아있는 HSI unit가 염기성 수용액에 용해억제제로 작용하여 ptBMA film의 감도보다 더 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

Figure 45에 나타낸 poly(STI-co-tBMA) film의 감도를 보면, 산 증식제를 사용하지 않은 ptBMA film의 감도보다 증진됨은 물론 산 증식 기능을 갖는 monomer의 함량이 많을수록 감도 증진에 효과적임을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 확인한 바와 같이 고분자의 산 증식 기능을 갖는 pendent기의 내부에 있는 설포네이트 에스테르기는 분해가 일어나지 않지만 말단에 있는 설포네이트 에스테르기의 분해에 의하여 생성된 *p*-톨루엔술포산에 의하여 감도 증진이 일어남을 확인하였다. 이런 결과를 토대로 poly(STI-co-tBMA) film의 산 증식 메카니즘은 1이 아니라 2로 일어나는 것을 Scheme 16에 나타내었다.

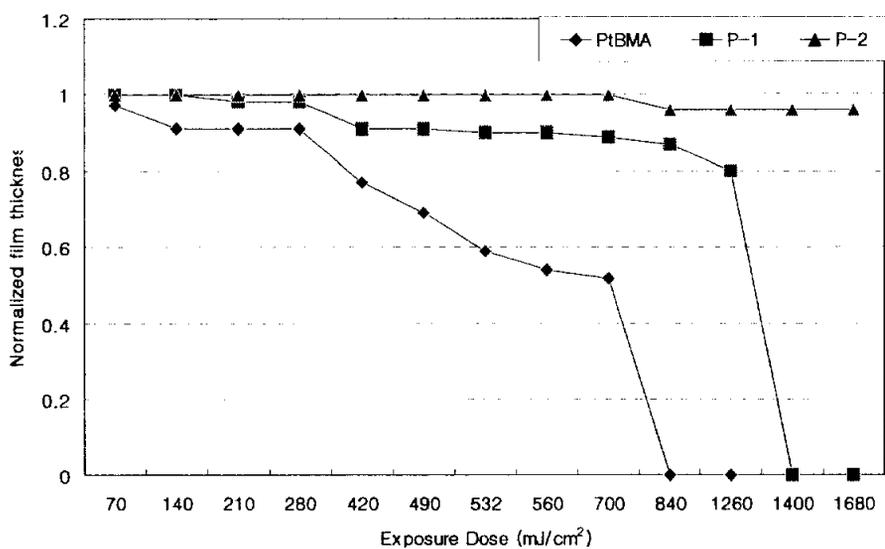
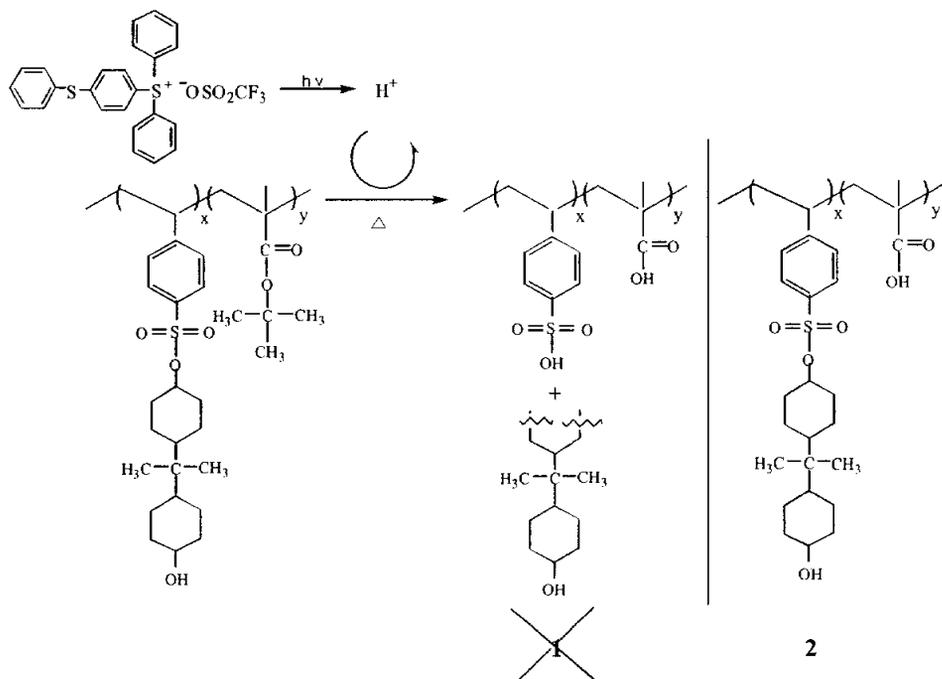


Figure 43. Photosensitivity curves of poly(HSI-co-tBMA) film in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)



Scheme 15. Acid catalyzed reaction of poly(HSI-co-tBMA) film.

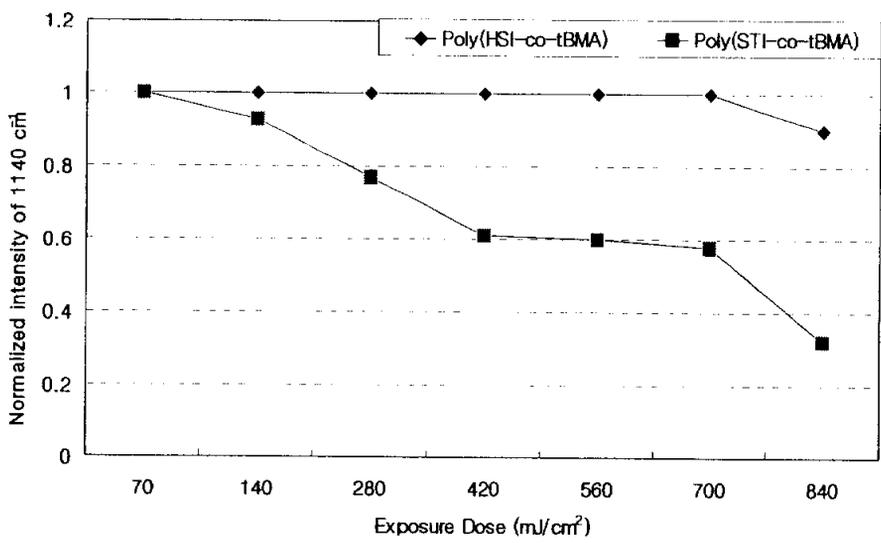


Figure 44. The consumption of the sulfonate group of polymeric acid amplifiers films after various dose of exposure and PEB at 110 °C for 2 min in the presence of 5 wt% DTSOTf.

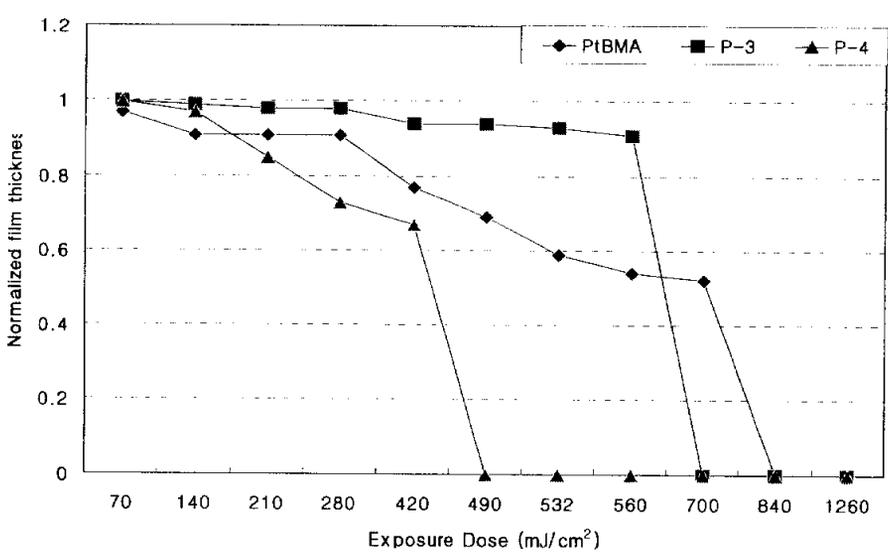
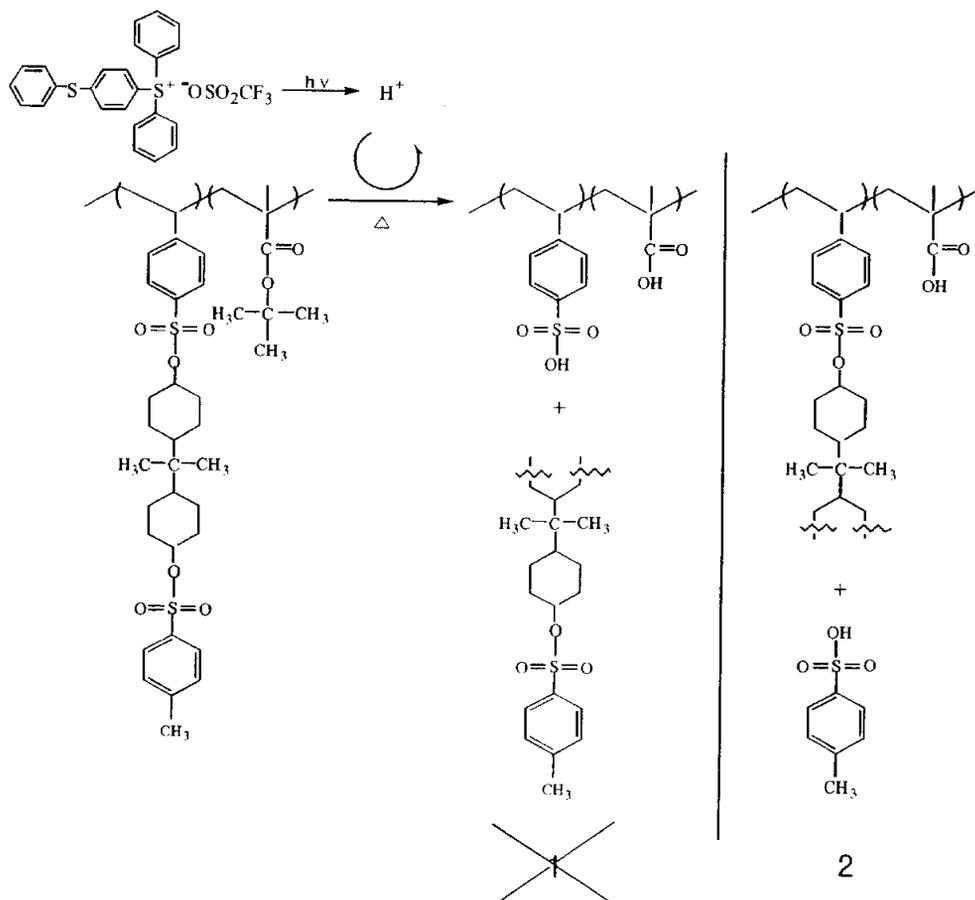


Figure 45. Photosensitivity curves of poly(STI-co-tBMA) film in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)



Scheme 16. Acid amplification mechanism of poly(STI-co-tBMA) film.

III-2. 결과 및 고찰

1. 술폰산 에스테르의 분해온도

1-1. *p*-톨루엔술폰산 에스테르

술폰산 에스테르 산 증식제들을 페놀 유도체와 혼합하였을 때 열분해 온도의 변화를 살펴보기 위해 DSC 측정을 하는데 페놀 자체는 액체라서 DSC 측정이 불가능하므로 페놀 대신 그 동족체인 1-naphthol을 술폰산 에스테르(A, B, C, 그리고 D)와 같은 무게 함량으로 혼합한 뒤 분해온도를 살펴보았다. 이때 사용한 술폰산 에스테르들과 페놀 유도체들의 구조를 Figure 46과 Figure 47에 나타내었고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 술폰산 에스테르 4가지 모두 비슷한 분해온도(145.3~168.5 °C) 변화를 나타내지만 (B), (C), (D)는 1-naphthol과 혼합된 상태에서 시간이 지남에 따라 액체로 변하는 안정성의 문제점이 있었다. 따라서 1-naphthol의 존재하에서 안정성이 우수한 술폰산 에스테르 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (A)에 대해서 페놀 유도체를 변화시켜 분해온도를 살펴보고 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

페놀 유도체(1-13)와 같은 무게 함량으로 혼합한 술폰산 에스테르 (A)는 거의 모든 경우에 열분해 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었으나 페놀 유도체 11은 열분해 온도의 저하 효과를 관찰할 수 없었다. 이는 11이 물리적인 분말의 혼합 상태에서는 입체장애가 커서 S_N2 반응에 의한 산 발생 메카니즘^[21] (Scheme 17)에서 친핵체로의 공격이 어렵기 때문인 것으로 추정하나 정확한 원인 규명을 위해서는 앞으로 더 많은 연구가 수행되어야 한다.

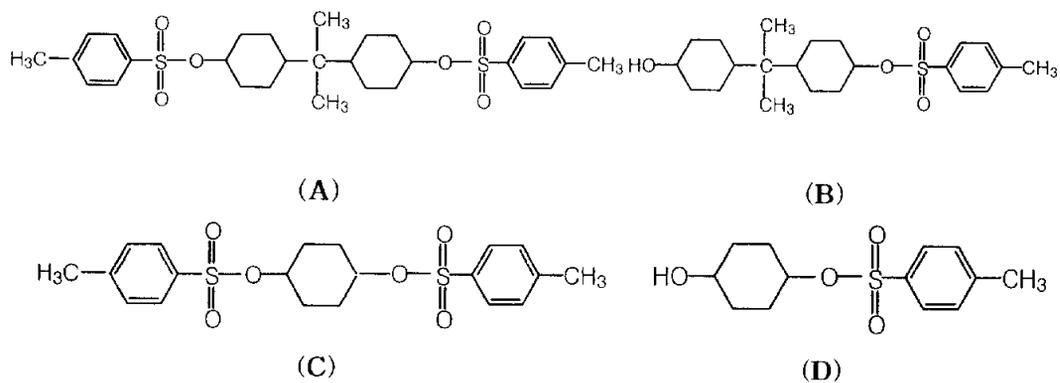


Figure 46. Structures of Sulfonate Esters.

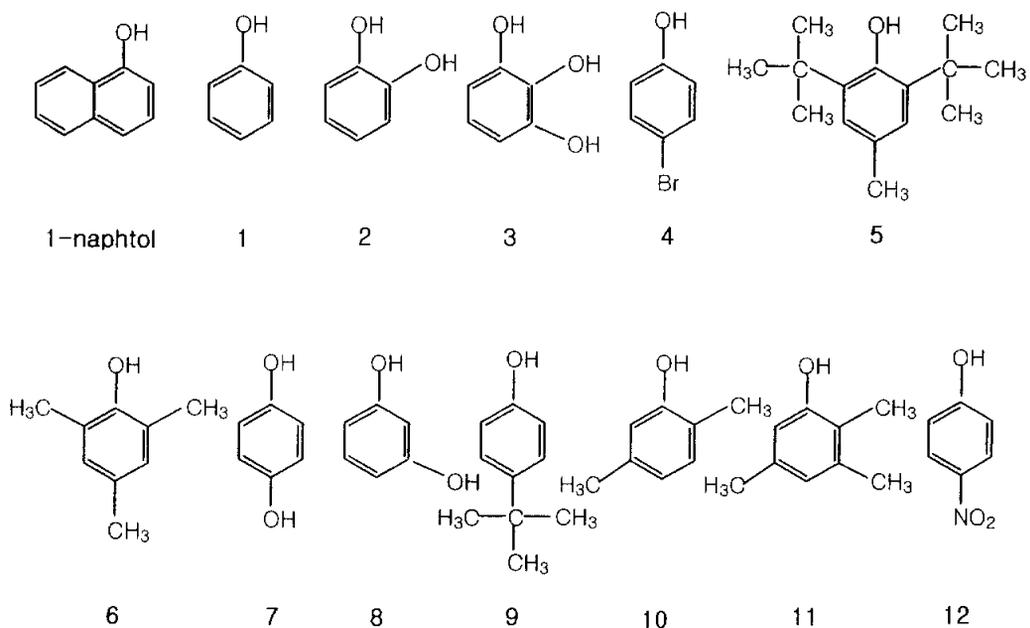


Figure 47. Structures of Phenolic Derivatives.

Table 4. Decomposition Temperature of a various kind of Sulfonate Esters.

Sulfonate Esters	Decomposition temp ^a (°C)	
	DSC	
	neat	in 1-Napthol (1) ^b
A	147.0	104.4
B	150.7	129.0
C	168.5	142.9
D	145.3	132.7

^a Determined at heating rate of 10 °C/min under N₂.

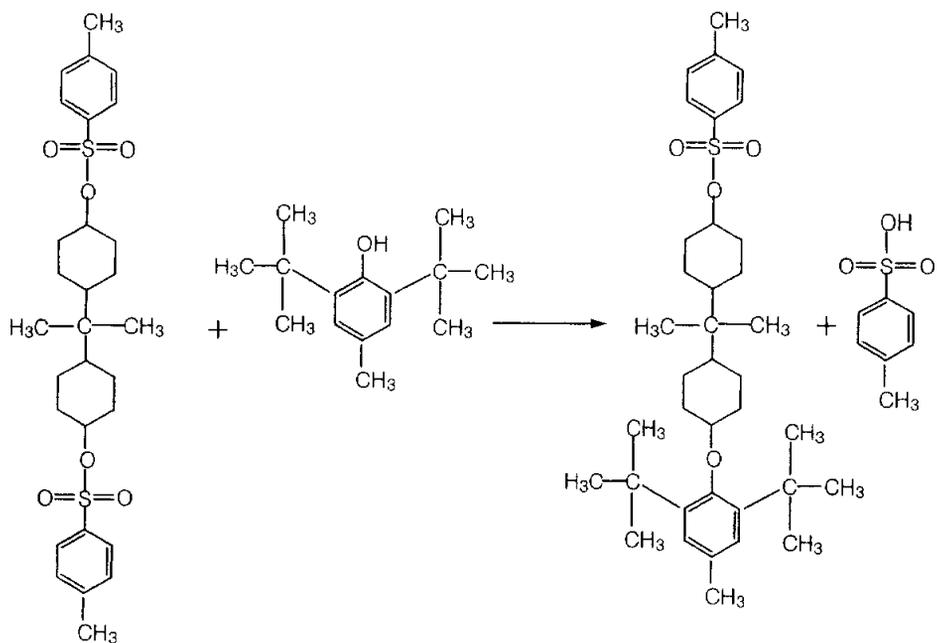
^b Mixture of various sulfonate esters with same weight of 1-naphtol (1).

Table 5. Effect of Various Phenolic Derivatives on the Decomposition of Sulfonate Ester (A).

Phenolic Derivatives	mp ^a	decomposition temp ^a (°C)	
		DSC	
		neat	in Phenolic Derivatives ^b (A)
1-Napthol	98.8	147.0	104.4
2	106.7		98.4
3	135.2		106.1
4	64.2		105.1
5	71.2		no detect
6	75.0		140.8
7	180.9		122.9
8	107.0		97.0
9	101.5		121.2
10	77.2		127.3
11	97.6		127.9
12	113.1		99.7

^a Determined by DSC at heating rate of 10 °C/min under N₂.

^b Mixture of sulfonate ester (A) with same weight of various phenolic derivatives.



Scheme 17. Typical reaction of a sulfonate ester (A) and a phenolic derivative (5).

1-2. 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르

술포산 에스테르 산 증식제들을 페놀 유도체와 혼합하였을 때 열분해 온도의 변화를 살펴보기 위해 DSC 측정을 하는데 술포산 에스테르 (F)는 액체상이어서 DSC 측정이 불가능하므로 술포산 에스테르 (E)에 대해서만 페놀 유도체를 변화시켜 분해온도를 살펴보았다. 그 결과를 Table 6에 나타내었고 이때 사용한 술포산 에스테르들의 구조를 Figure 48에 각각 나타내었다.

페놀 유도체 (1-6)와 같은 무게 함량으로 혼합한 술포산 에스테르 (A)는 모두 열분해 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 페놀 유도체 2 (catechol)와 5 (BHT)는 열분해 온도의 저하 효과를 관찰할 수 없었다.

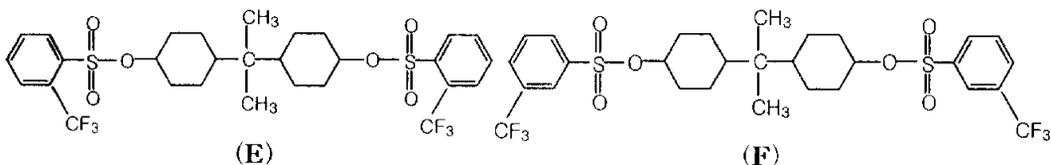


Figure 48. Structures of Sulfonate Esters.

Table 6. Effect of Various Phenolic Derivatives on the Decomposition of Sulfonate Ester (E).

Phenolic Derivatives	mp ^a	decomposition temp ^a (°C)	
		DSC	
		neat	in Phenolic Derivatives ^b (E)
1	44.0	119.2	84.4
2	106.7		immeasurable
3	135.2		105.9
4	64.2		82.7
5	71.2		immeasurable
6	75.0		115.0

^a Determined at heating rate of 10 °C/min under N₂.

^b Mixture of sulfonate esters (E) with same weight of various phenolic derivatives.

2. 술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생

술폰산 에스테르는 페놀 유도체와 혼합하면 열적 안정성이 저하되어 분해 온도가 낮아지며, 열분해에 의하여 산이 발생된다. 이를 ptBMA에 기준하여 술폰산 에스테르 (A)와 페놀 유도체 5 (BHT)를 각각 15 wt% 첨가한 ptBMA의 THF용액을 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅하여 얻은 film으로 살펴본다. 열분해에 의하여 생성된 *p*-톨루엔술폰산은 고분자의 보호기인 *tert*-butyl group을 분해하는 비보호화 반응을 함으로써 2976 cm^{-1} 의 특성 피크가 줄어들게 되는데 이를 Figure 49를 통해 확인할 수 있었다.

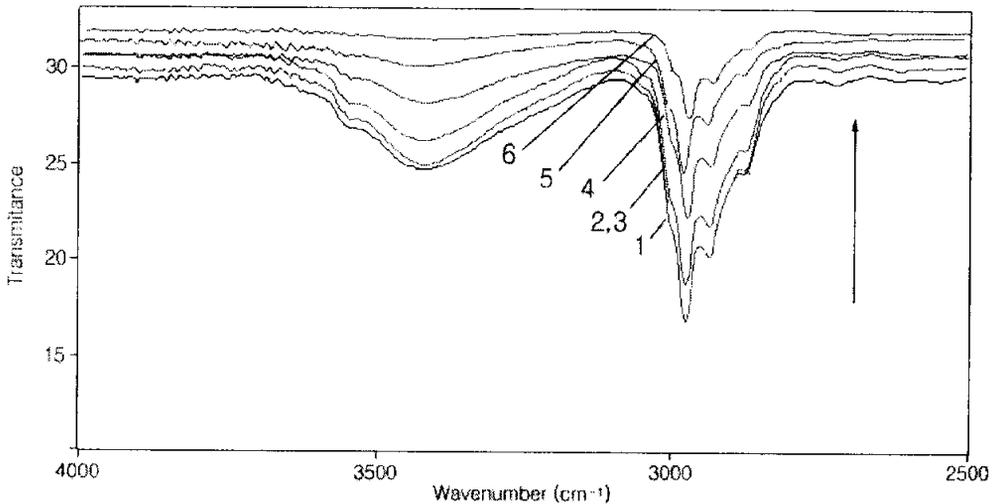


Figure 49. FT-IR spectra of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and 15 wt% of 5 (BHT) stored for (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 3, (5) 4 and (6) 5 min at 70 °C.

3. 산 발생 정도에 영향을 주는 요인

3-1. *p*-톨루엔술폰산 에스테르

3-1-1. 열처리 온도와 페놀 유도체의 함량

술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생 정도는 열처리 온도와 페놀 유도체의 함량에 따라 달라진다. 먼저 술폰산 에스테르 (A)와 페놀 유도체 5 (BHT)을 각각 15 wt% 포함한 ptBMA film을 처리온도와 함량에 따른 산 발생에 의한 *tert*-butyl group의 분해정도를 Figure 50과 Figure 51에 각각 나타내었다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 산 발생 정도가 증가함을 5분 동안 발생된 산에 의해 70 °C에서는 38%, 90 °C에서는 42%, 110 °C에서는 59%의 비보호화 반응의 진행 결과로 알 수 있었다. 또 페놀 유도체의 함량이 증가함에 따라 산 발생 정도가 증가함을 5 wt% 함량일 때는 20%, 20 wt%의 함량 일 때는 70%의 비보호화 반응의 결과로 알 수 있었다.

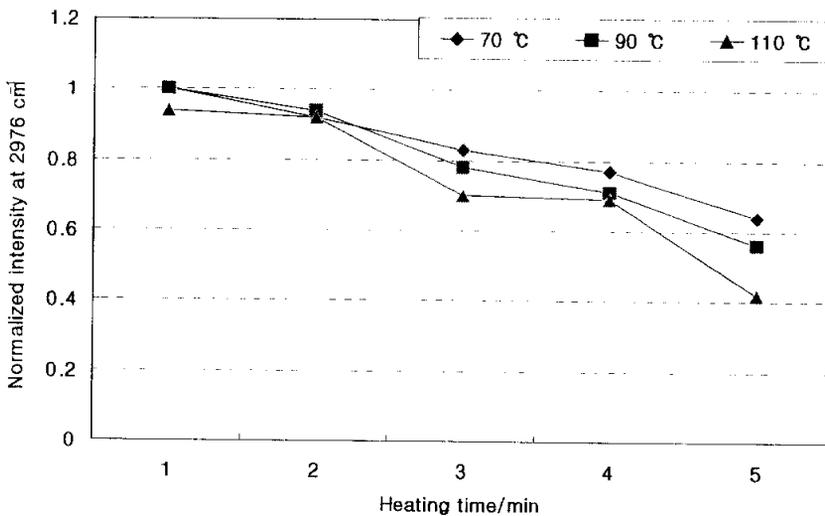


Figure 50. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and 15 wt% of 5 (BHT) at various temperatures.

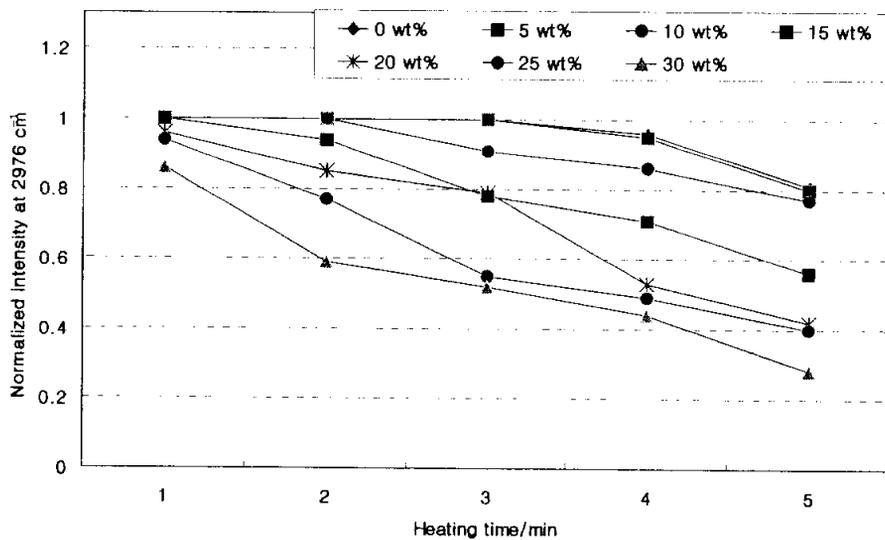


Figure 51. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and various wt% of 5 (BHT) at 90 °C.

3-1-2. 페놀 유도체가 갖는 수산기의 개수

술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생 정도는 페놀 유도체의 종류에 따라서도 달라진다. 먼저 술폰산 에스테르 (A)와 수산기의 개수가 다른 페놀 유도체 1 (phenol), 2 (catechol) 그리고 3 (1,2,3-pyrogallol)을 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA film을 만든다. 같은 온도인 90 °C에서의 열처리 시간에 따른 산 발생에 의한 *tert*-butyl group의 분해정도를 Figure 52에 나타내었다.

수산기의 개수가 많을수록 산 발생 정도가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 5분 동안 발생된 산에 의해 수산기가 하나인 1은 19%, 수산기가 두 개인 2는 30%, 수산기가 세 개인 3은 50% 정도의 산 촉매 분해 반응의 진행 결과로 알 수 있었다. 술폰산 에스테르가 열분해에 의하여 산을 생성시키는 메카니즘은 페놀 유도체가 친핵체로 작용하여 술폰산 에스테르와 S_N2 반응을 진행하여 *p*-톨루엔술폰산을 생성시키는 것이므로^[25] 친핵체의 능력이 커질수록 산 발생 정도는 증가하게 된다. 즉 수산기의 개수가 많을수록 페놀 친핵체의 농도가 증가하는 효과가 있기 때문에 산 발생 정도가 증가하는 것으로 추정된다.

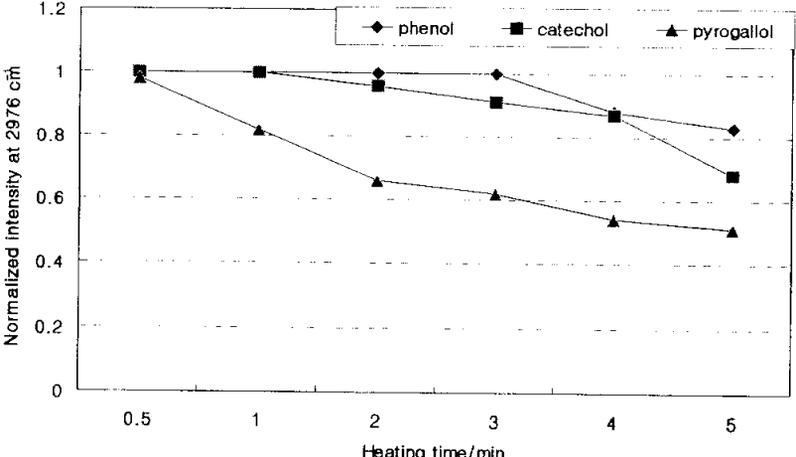


Figure 52. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and of 15 wt% of 1, 2 or 3 at 90 °C.

3-1-3. 페놀 유도체가 갖는 치환기의 전자적인 요인

술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생 정도는 페놀 유도체의 전자적인 요인에 따라서도 달라진다. 먼저 술폰산 에스테르 (A)와 전자공여성을 가진 5 (BHT), 6 (2,4,6-trimethylphenol) 그리고 전자수용성을 가진 4 (4-bromophenol), 12 (4-nitrophenol)을 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA film을 만든다. 같은 온도인 90 °C에서의 열처리 시간에 따른 산 발생에 의한 *tert*-butyl group의 분해정도를 Figure 53에 나타내었다. 5분 동안 발생된 산에 의한 비보호화 반응의 결과를 보면, 5와 6은 40%, 4와 12은 30%로 전자공여성을 가진 5와 6이 빨라짐을 확인할 수 있었다. 이는 페놀 유도체가 친핵체로 작용하여 술폰산 에스테르 (A)와 S_N2 반응을 진행하여 산을 발생시키는 메카니즘에서 전자적인 요인에 의한 영향이 작용했기 때문으로 추정된다. 따라서, 전자공여성을 가진 5와 6이 전자수용성을 가진 4와 12보다 친핵성이 증가되어 S_N2 반응을 통한 산 발생이 효과적으로 일어나게 된다.

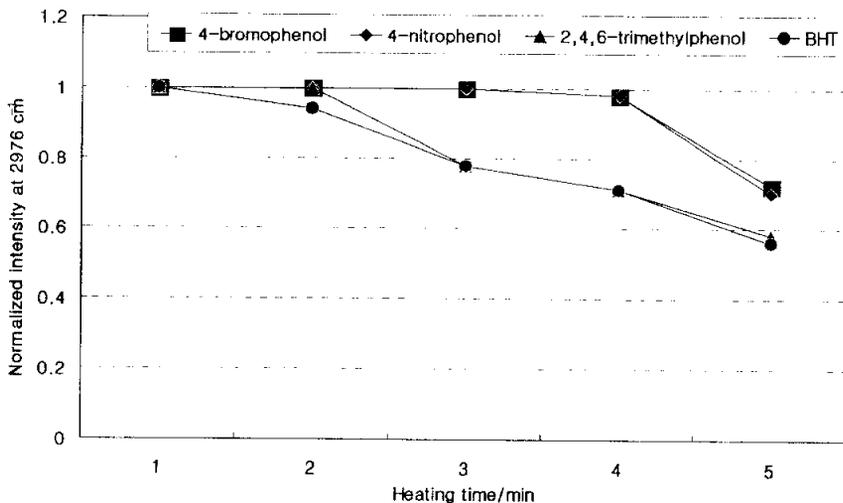


Figure 53. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (A) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 90 °C.

3-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르

3-3-1. 열처리 온도

술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생 정도는 처리온도와 페놀 유도체의 종류에 따라 달라진다. 먼저 술폰산 에스테르 (E)와 페놀 유도체 2 (catechol)를 각각 15 wt% 포함한 ptBMA film을 열처리 온도에 따른 산 발생에 의한 *tert*-butyl group의 분해정도를 Figure 54에 나타내었고 같은 조건으로 술폰산 에스테르 (F)에 대한 분해정도를 Figure 55에 나타내었다.

술폰산 에스테르 (E)와 (F) 둘 다 열처리 온도가 높아짐에 따라 산 발생 정도가 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 술폰산 에스테르 (E)보다 (F)의 산 발생 속도가 빠른 것을 볼 수 있었다. 열분해에 의한 산을 생성시키는 메카니즘은 페놀 유도체가 친핵체로 작용하여 술폰산 에스테르와 S_N2 반응을 진행하는 것이다. 즉, trifluoromethyl group이 ortho 위치에 있는 술폰산 에스테르 (E)가 meta 위치에 술폰산 에스테르 (F)보다 상대적으로 입체장애가 커서 S_N2 반응에 의한 산 발생이 어렵기 때문에 산 발생 속도가 느린 것으로 추정된다.

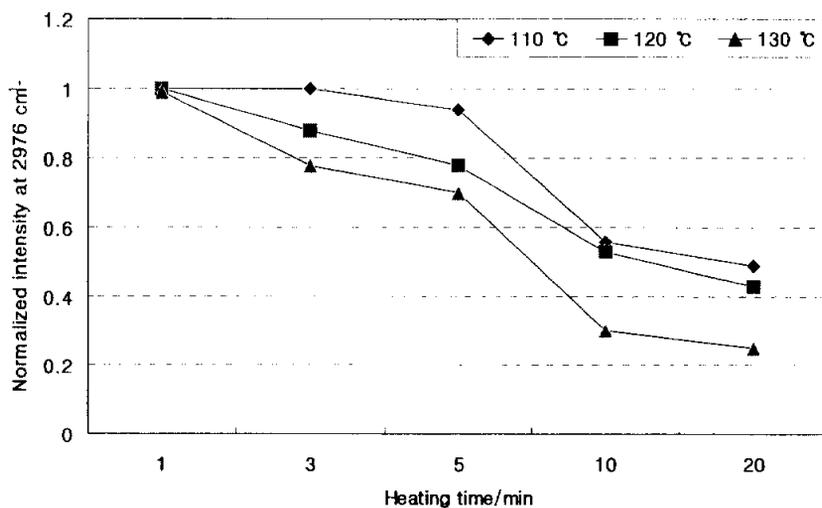


Figure 54. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (E) and 15 wt% of 2 (catechol) at various temperatures.

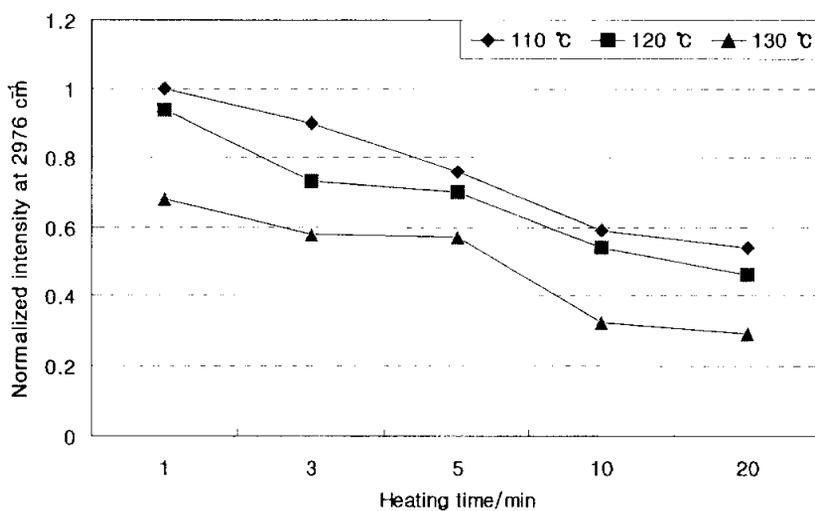


Figure 55. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (F) and 15 wt% of 2 (catechol) at various temperatures.

3-3-2. 페놀 유도체가 갖는 수산기의 개수

술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생 정도는 페놀 유도체의 종류에 따라서도 달라진다. 먼저 술폰산 에스테르 (E)와 hydroxy group의 개수가 다른 페놀 유도체 1 (phenol), 2 (catechol) 그리고 3 (1,2,3-pyrogallol)을 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA film을 만든다. 같은 온도인 120 °C에서의 열처리 시간에 따른 산 발생에 의한 *tert*-butyl group의 분해정도를 Figure 56에 나타내었다. 같은 조건으로 술폰산 에스테르 (F)에 대한 분해정도를 Figure 57에 나타내었다. 수산기의 개수가 많을수록 산 발생 정도가 증가함을 볼 수 있는데 이는 수산기로 인하여 페놀 유도체의 친핵성이 증가하기 때문인 것으로 추정된다. 즉, 친핵체의 능력이 커질수록 S_N2 반응에 의한 산 발생 정도는 증가하는 것이다.

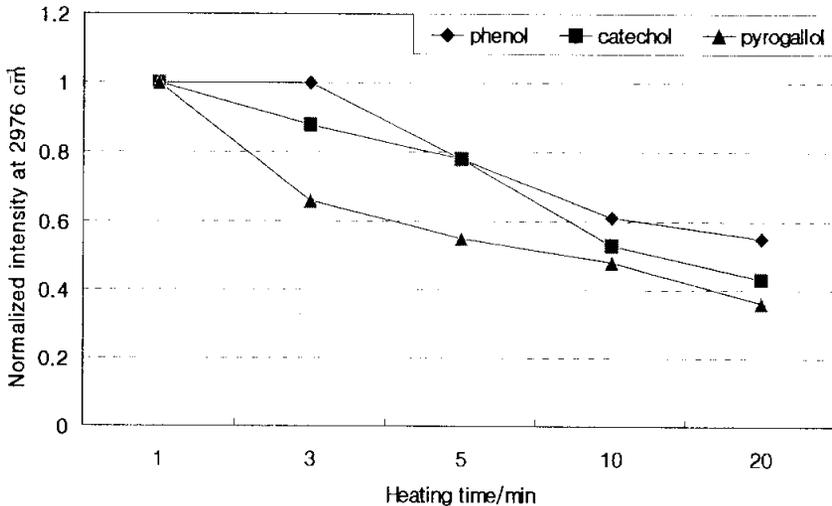


Figure 56. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (E) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C.

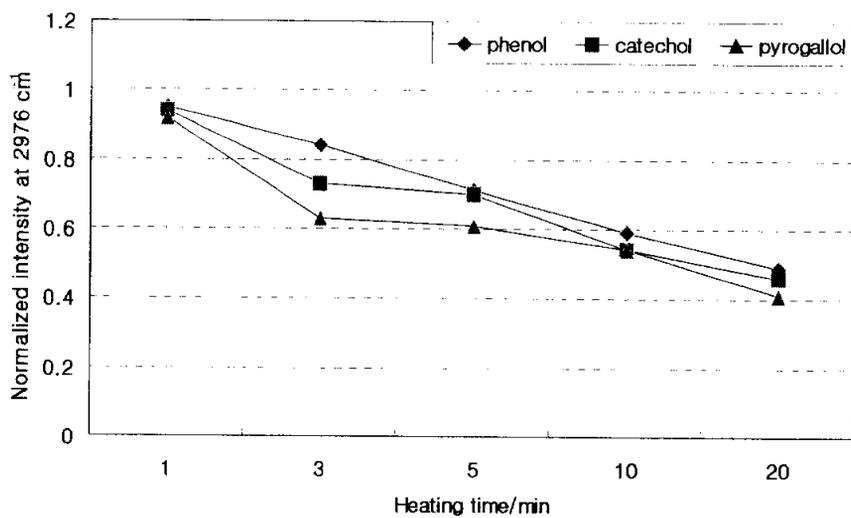


Figure 57. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (F) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C.

3-3-3. 페놀 유도체가 갖는 치환기의 입체적인 요인과 전자적인 요인

술폰산 에스테르의 열분해에 의한 산 발생 정도는 페놀 유도체의 입체적인 요인과 전자적인 요인에 따라서도 달라진다. 먼저 술폰산 에스테르 (**E**)와 전자공여성을 가진 **5** (BHT)와 **6** (2,4,6-trimethylphenol) 그리고 전자수용성을 가진 **4** (4-bromophenol)를 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA film을 만든다. 같은 온도인 120 °C에서의 열처리 시간에 따른 산 발생에 의한 *tert*-butyl group의 분해정도를 Figure 58에 나타내었다. 같은 조건으로 술폰산 에스테르 (**F**)에 대한 분해정도를 Figure 59에 나타내었다.

먼저 술폰산 에스테르 (**E**)를 살펴보면, 초기 산 발생 속도는 $4 > 6 > 5$ 의 순서로 빠르나 열처리 시간이 지날수록 비슷해짐을 확인할 수 있었다. 이는 페놀 유도체가 친핵체로 작용하여 술폰산 에스테르 (**E**)와 S_N2 반응을 진행하여 산을 발생시키는 메카니즘에서 입체 장애가 작은 페놀 유도체가 효과적이기 때문으로 추정된다. 그러나 술폰산 에스테르 (**F**)를 살펴보면, $6 > 4 > 5$ 의 순서로 산 발생 속도가 빠름을 볼 수 있었다. 이는 술폰산 에스테르 (**F**)가 meta 위치에 trifluoromethyl group을 가지고 있어 술폰산 에스테르 (**E**)보다 상대적으로 입체적인 요인에 의한 영향이 줄어들고 전자적인 요인에 의한 영향이 작용했기 때문으로 추정된다. 따라서, 전자공여성을 가진 **6** (2,4,6-trimethylphenol)이 전자수용성을 가진 **4** (4-bromophenol)보다 친핵성이 증가되어 S_N2 반응을 통한 산 발생에 효과적이게 된다. 그러나, 입체적인 요인에 의한 영향도 함께 작용해서 **5** (BHT)는 전자공여성을 가지고 있음에도 불구하고 입체 장애가 너무 커서 S_N2 반응에 효과적이지 못해 산 발생 속도가 느리게 된다. 즉, 열분해에 의한 산 발생 정도는 술폰산 에스테르와 페놀 유도체의 구조에 따른 입체적인 요인과 전자적인 요인 둘 다에 영향을 받는다

는 것을 알 수 있었다. 그러나 정확한 원인 규명을 위해서는 앞으로 더 많은 연구가 수행되어야 한다.

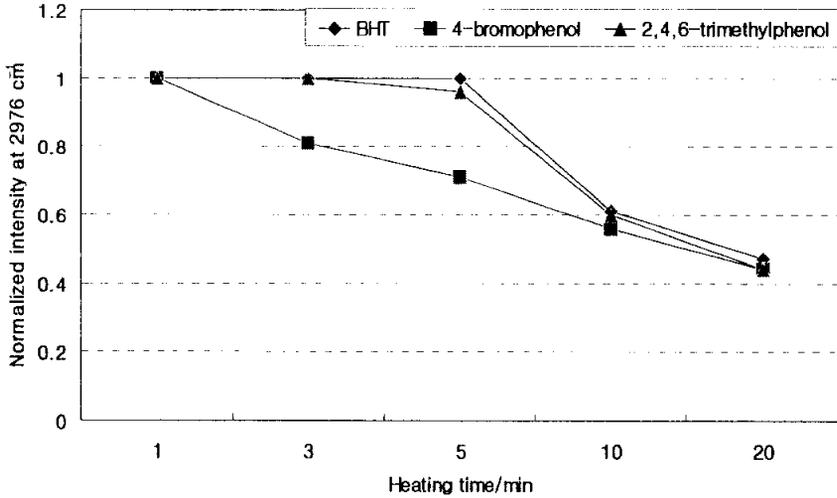


Figure 58. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (E) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C.

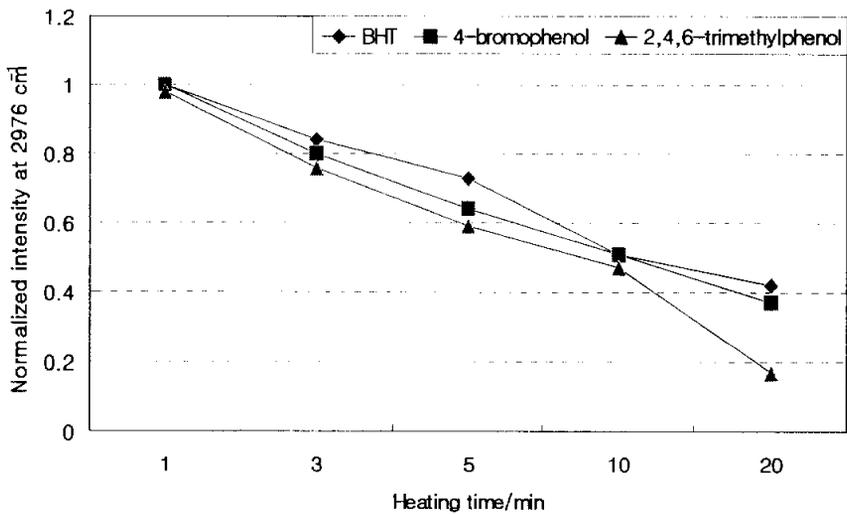


Figure 59. Time course of the consumption of the *tert*-butyl group of ptBMA film containing 15 wt% of (F) and of 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C.

4. 열감도

4-1. *p*-톨루엔술폰산 에스테르

4-1-1. 페놀 유도체가 갖는 수산기의 개수

열분해로 발생된 *p*-톨루엔술폰산이 패턴 형성에 적용될 수 있는지 알아보기 위해 15 wt%의 술폰산 에스테르 (A)와 수산기의 개수가 다른 페놀 유도체 1 (phenol), 2 (catechol) 그리고 3 (1,2,3-pyrogallol)을 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA의 THF용액을 실리콘 웨이퍼에 박막으로 스핀 코팅하여 열처리를 한 후 2.38 wt% TMAH 염기성 수용액에 현상시킨 다음 잔존하는 박막의 두께의 측정으로 열감도를 결정하여 그 결과를 Figure 60에 나타내었다. 수산기가 하나인 1은 25분, 수산기가 두 개인 2는 20분, 수산기가 세 개인 3은 10분의 열감도를 나타내어 수산기의 개수가 많을수록 열감도가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 앞에서 IR spectrophotometer로 결정한 산 발생 결과와 일치함을 확인할 수 있었다.

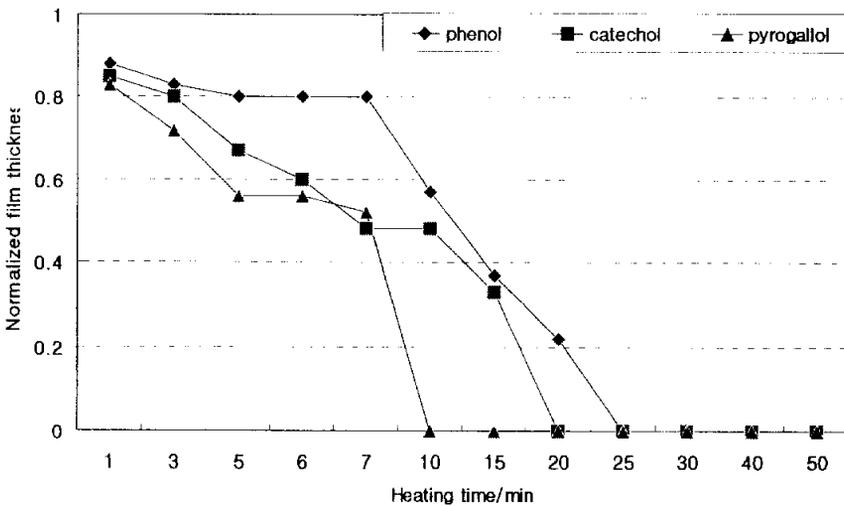


Figure 60. Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (A) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C. (film thickness: 0.25 μm)

4-1-2. 페놀 유도체가 갖는 치환기의 전자적인 요인

페놀 유도체의 전자적인 요인이 열감도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 15 wt%의 술폰산 에스테르 (A)와 전자공여성을 가진 5 (BHT)와 전자수용성을 가진 4 (4-bromophenol)을 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA film을 이용해 열감도를 결정하여 그 결과를 Figure 61에 나타내었다. 전자공여성을 가진 5가 15분의 열감도를 나타내어 50분의 열감도를 나타내는 전자수용성을 가진 4보다 열감도 증진에 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 이는 페놀 유도체의 친핵성의 증가로 *p*-톨루엔술폰산의 발생이 증가되어 열감도가 증진되는 것으로 추정한다. 이 시스템은 120 °C에서 *p*-톨루엔술폰산을 효과적으로 생성하여 열감도를 나타내므로 패턴을 형성하는 데는 어려움이 없으나 실용적인 적용을 위하여 앞으로 좀 더 열감도를 증진시키는 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

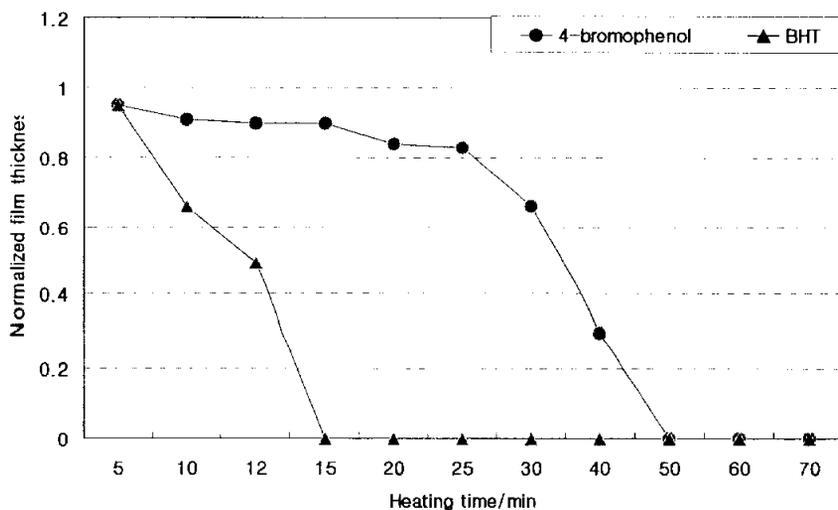


Figure 61. Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (A) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C. (film thickness: 0.25 μm)

4-2. 트리플루오로메틸벤젠술폰산 에스테르

4-2-1. 페놀 유도체가 갖는 수산기의 개수

열분해로 발생된 트리플루오로메틸술폰산이 패턴 형성에 적용될 수 있는지 알아보기 위해 15 wt%의 술폰산 에스테르 (E)와 수산기의 개수가 다른 페놀 유도체 1 (phenol), 2 (catechol) 그리고 3 (1,2,3-pyrogallol)을 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA의 THF용액을 실리콘웨이퍼에 박막으로 스핀 코팅하여 열처리 후 2.38 wt% TMAH 염기성 수용액에 현상시킨 다음 잔존하는 박막의 두께의 측정으로 열감도를 결정하여 그 결과를 Figure 62에 나타내었다. 같은 조건으로 술폰산 에스테르 (F)에 대한 열감도를 Figure 63에 나타내었다.

술폰산 에스테르 (E)와 (F) 둘 다 수산기의 개수가 많을수록 열감도가 증가함을 볼 수 있었고 열분해에 의해 *p*-톨루엔술폰산보다 산도가 더 큰 트리플루오로메틸벤젠술폰산을 발생시키므로 열감도 증진에 더 효과적임을 알 수 있었다. 페놀 유도체가 갖는 수산기가 세 개인 3일 때를 비교하여 보면, 술폰산 에스테르 (F)가 3분의 열감도를 나타내어 5분의 열감도를 나타내는 술폰산 에스테르 (E)보다 열감도 증진에 효과적임을 확인할 수 있었다. 이는 입체적인 요인이 작용하여 meta 위치에 trifluoromethyl group을 가지고 있는 술폰산 에스테르 (F)가 상대적으로 입체장애가 적어 S_N2 반응에 효과적이기 때문이다.

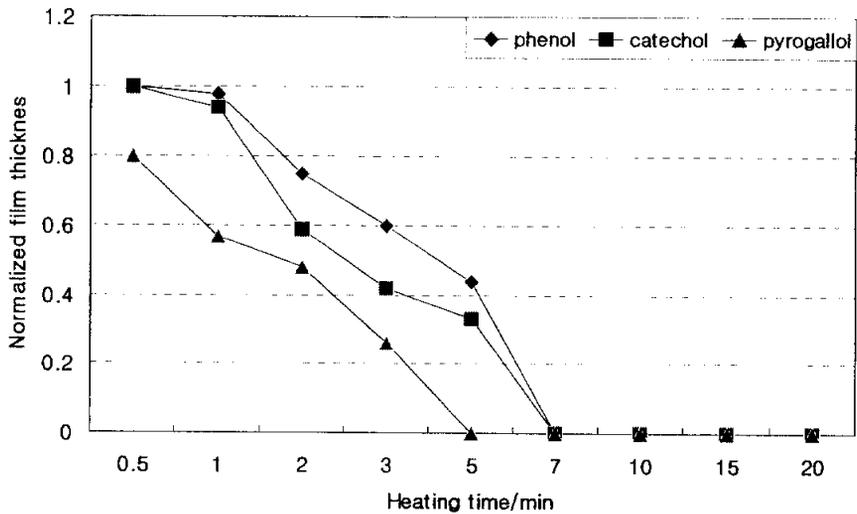


Figure 62. Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (E) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C. (film thickness: 0.23 μm)

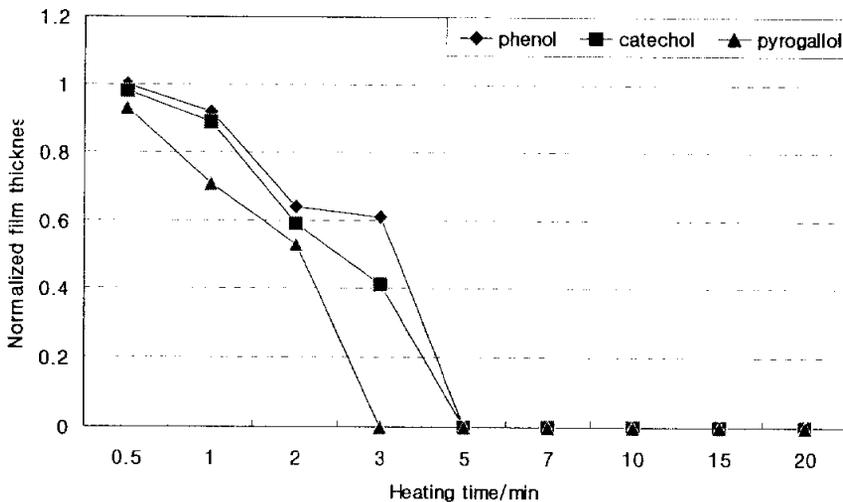


Figure 63. Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (F) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C. (film thickness: 0.23 μm)

4-2-2. 페놀 유도체의 입체적인 요인과 전자적인 요인에 의한 영향

페놀 유도체의 입체적인 요인과 전자적인 요인이 열감도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 15 wt%의 술폰산 에스테르 (E)와 전자미는기를 가진 5 (BHT)와 6 (2,4,6-trimethylphenol) 그리고 전자끄는기를 가진 4 (4-bromophenol)를 각각 15 wt% 포함하는 ptBMA film을 이용해 열감도를 결정하여 그 결과를 Figure 64에 나타내었다. 같은 조건으로 술폰산 에스테르 (F)에 대한 열감도를 Figure 65에 나타내었다.

먼저 술폰산 에스테르 (E)를 살펴보면, 산 발생 속도가 빠른 순서인 $4 > 6 > 5$ 의 순서로 열감도가 증진됨을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 술폰산 에스테르 (E)는 ortho 위치에 trifluoromethyl group을 가지고 있어서 페놀 유도체가 S_N2 반응을 할 때 입체적인 요인이 크게 작용하게 된다. 따라서, 입체 장애가 작은 4 (4-bromophenol)가 열감도 증진에 효과적이고 입체 장애가 큰 5 (BHT)는 약간 떨어짐을 볼 수 있었다.

다음으로 술폰산 에스테르 (F)를 살펴보면, $6 > 4 > 5$ 의 순서로 열감도가 증진되는데 이는 술폰산 에스테르 (E)와는 달리 meta 위치의 trifluoromethyl group으로 인해 입체적인 요인과 전자적인 요인이 함께 작용되었기 때문으로 생각되어 진다. 즉, 전자미는기를 가진 6 (2,4,6-trimethylphenol)이 전자끄는기를 가진 4 (4-bromophenol)보다 친핵성의 증가로 트리플루오르메틸 술폰산의 발생이 증가되어 열감도가 증진되지만, 5 (BHT)는 전자미는기를 가지고 있음에도 불구하고 입체 장애가 너무 커서 S_N2 반응에 효과적이지 못해 열감도가 느리게 된다. 하지만 술폰산 에스테르 (E)보다 술폰산 에스테르 (F)와 혼합한 페놀 유도체의 열감도가 증진된 것으로 미루어 보아 열산 발생체로서 술폰산 에스테르 (F)가 더 효과적임을 알 수 있었다.

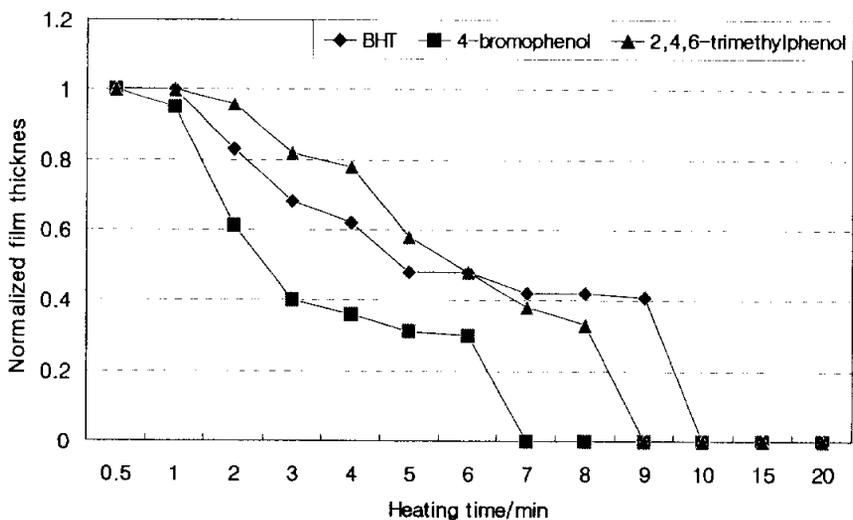


Figure 64. Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (E) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C. (film thickness: 0.23 μm)

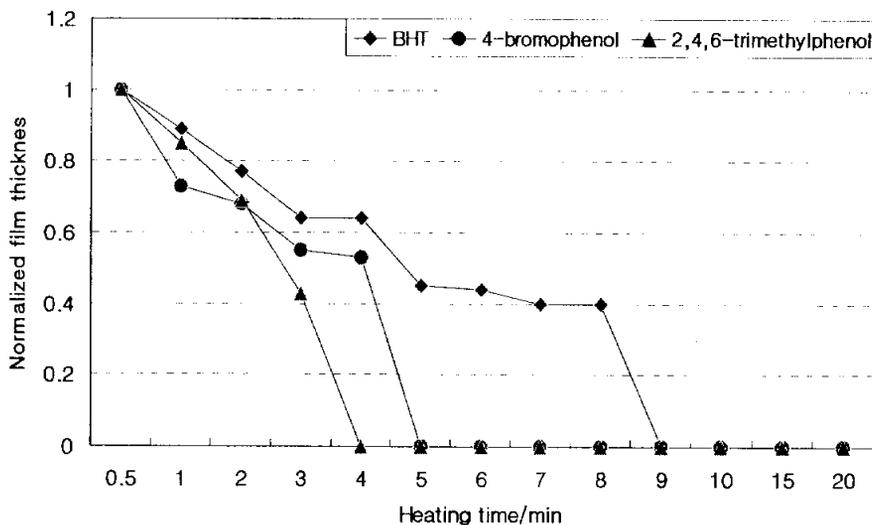


Figure 65. Thermosensitivity curves of ptBMA film doped with 15 wt% of (F) and 15 wt% of various phenolic derivatives at 120 °C. (film thickness: 0.23 μm)

IV. 결 론

포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 여러 가지 sulfonate ester를 합성하였다. *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제(HSI, DSI, STI)와 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제(2-HTI, 2-DTI, 3-HTI, 3-DTI) 그리고 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제(2-HNI, 2-DNI, 3-HNI, 3-DNI, 4-HNI, 4-DNI)를 합성하였다. 또, 산에 민감한 작용기를 갖는 tBMA와 산 증식 기능을 갖는 *p*-스티렌술포산 유도체(HSI, STI)를 각각 라디칼 공중합 하여 고분자형 산 증식제 P-1, P-2, P-3, P-4를 합성하고 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다.

이러한 산 증식제들은 물질 자체의 분해온도가 120 °C를 넘는 열적 안정성을 가짐을 DSC/TGA thermograms으로 확인할 수 있었고, 실리콘 웨이퍼에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제는 120 °C에서 20분까지 거의 안정함을 보이고, 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제는 110 °C에서 5분까지, 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제는 110 °C 3분 이후에는 열분해가 일어나므로 *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제의 열적 안정성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 실리콘 웨이퍼에 박막으로 코팅된 고분자형 산 증식제 poly(HSI-co-tBMA) film과 poly(STI-co-tBMA) film은 100 °C에서 20분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하여 본 연구에서 사용하는 soft bake 또는 PEB 온도와 시간 동안에는 열적 안정성에 아무 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

감도를 살펴보면, *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제를 첨가한 경우는 2~12배, 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제를 첨가한 경우는 1.3~2배, 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제를 첨가한 경우는 감도가 1.5~3.5배정도 증진되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 감도 증진은 열적 안정성과 관련이 있는데 열적 안정성이 우수한 *p*-스티렌술포산 에스테르 산 증식제는 산 촉매 분해반응이 효과적으로 진행되지 않기 때문에 S_N2 반응의 속도를 증가시킬 수 있는 hydroxy group을 가진 경우가 감도 증진에 효과적이다. 그러나 열적 안정성이 낮은 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제와 니트로벤젠술포산 에스테르 산 증식제는 산 촉매 분해반응이 잘 진행되기 때문에 sulfonate ester기를 많이 가진 경우가 산 발생에 효과적이어서 hydroxy group이 없는 경우의 감도가 더 우수한 것이다. 트리플루오로메틸기를 meta 위치에 가진 산 증식제 3-HTI와 3-DTI가 ortho 위치에 가진 산 증식제 2-HTI, 2-DTI보다 감도 증진에 더 효과적이고 전자끄는기인 니트로기를 para, ortho 위치에 가진 산 증식제 4-DNI과 2-DNI가 meta 위치에 있는 산 증식제 3-DNI에 비해 감도 증진 효과가 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 이런 결과로부터 산 증식제를 첨가할 경우 감도가 증진되는 것을 확인할 수 있었고 분해에 의하여 생성되는 산의 세기에 따라 감도 증진의 효과가 다르다는 결론을 내릴 수 있었다. Poly(HSI-co-tBMA) film의 감도는 ptBMA film보다 2배정도 감소되었고 HSI의 함량이 증가함에 따라 감도가 감소된다. 이는 poly(HSI-co-tBMA) 공중합체 구조에서 설포네이트 에스테르기가 고분자의 pendent기의 내부에 숨어 있어서 산의 접근이 어려워 산 증식 기능을 나타낼 수 없으며, 분해하지 않고 남아있는 HSI unit가 염기성 수용액에 용해역제제로 작용하여 ptBMA film의 감도보다 더 낮게 나타난다. 반면, poly(STI-co-tBMA) film의 감도는 ptBMA film보다 2배정도 증가되었고 STI

의 함량이 증가함에 따라 감도가 증가된다. 이는 앞에서 확인한 바와 같이 고분자의 산 증식 기능을 갖는 pendent기의 내부에 있는 설포네이트 에스테르기는 분해가 일어나지 않지만 말단에 있는 설포네이트 에스테르기의 분해에 의하여 생성된 *p*-톨루엔술포산에 의하여 감도 증진이 일어남을 알 수 있었다.

노광에 의하지 않고 열처리에 의하여 산을 발생시키는 열산 발생제 (thermoacid generator, TAG) 개념을 도입하여 화상을 형성하는데 이용될 수 있는지 확인하였다. 술포산 에스테르는 페놀 유도체와 혼합하면 열분해 온도가 낮아지며 또한 열분해에 의하여 산을 발생시키므로 열감도를 증진시키게 되는데 술포산 에스테르 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (A), 4,4'-di-2-(trifluoro-methyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (E), 그리고 4,4'-di-3-(trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (F)에 대해서 페놀 유도체들이 열분해 온도에 어떤 영향을 미치는지 DSC 측정으로 살펴보았다. 페놀 유도체와 같은 무게 함량으로 혼합한 술포산 에스테르 (A), (E), (F)는 모두 열분해 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 술포산 에스테르와 각각 혼합한 페놀 유도체들의 열분해에 의한 산 발생 정도는 FT-IR spectrophotometer를 이용해 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. 열처리 온도가 높을수록, 페놀 유도체의 함량이 증가할수록, 수산기의 개수가 많을수록 산 발생 정도는 증가함을 확인할 수 있었다. 그리고 페놀 유도체의 전자적인 요인도 산 발생에 영향을 미치는데 전자공여성을 가진 것이 효과적임을 알 수 있었다.

마지막으로 열감도를 살펴보면, 열분해로 발생된 *p*-톨루엔술포산과 트리플루오로메틸벤젠술포산으로 인한 열감도의 증진 효과는 산 발생에 미치는 요인과 일치하여 페놀 유도체의 수산기의 개수가 많을수록, 입체장애가 적을수록 전자공여성을 가질수록 증진되는 것을 확인할 수 있었다.

V. 참고문헌

1. E. Reichmanis, O. Nalamasu, F. M. Houlihan, A. E. Novembre, *Polym Int.*, **48**, 1053 (1999).
2. 우상균, *Chem. World.*, 40 (2002).
3. S. C. Macdonald, C. G. Willson, J. M. J. Frechet, *American Chemical Society.*, **27**, No.6, 151 (1994).
4. M. D. Stewart, K. Patterson, M. H. Somervell, C. G. Willson, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 767 (2000).
5. K. Ichimura, *The Chemical Record.*, **2**, 46 (2002).
6. Y. Suzuki, D. W. Johnson, *Proc. SPIE.*, **3333**, 735 (1998).
7. J. F. Cameron, L. Fradkin, K. Moore, Gerd Pohlers Shipley Company, *Proc. SPIE.*, **3999**, 190 (2000).
8. S. Kaur, J. V. Crivello, N. Pascuzzi, *J. Polym. Sci.*, **37**, 199 (1998).
9. S. J. Bukofsky, G. D. Feke, Q. Wu, R. D. Grober, P. M. Dentinger, J. W. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 408 (1998).
10. S. W. Park, K. Arimitsu, K. Ichimura, J. Y. Ofugi, *Photopolym. Sci. Technol.*, **12**, 293 (1999).
11. S. W. Park, K. Arimitsu, S. G. Lee, K. Ichimura, *Chem. Lett.*, 1036 (2000).
12. W. S. Huang, R. Kwong, W. Moreau, *Proc. SPIE.*, **3999**, 591 (2000).
13. C. Willson, G. R. A. Dammel, A. Reiser, *Proc. SPIE.*, **3049**, 28 (1997).
14. H. Ito, K. Arimitsu, K. Ichimura. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 132 (2000).

15. T. Ohfuji, M. Takahashi, K. Kuhara, T. Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, K. Ichimura, *Proc. SPIE.*, **3049**, 76 (1997).
16. K. Arimitsu, K. Ichimura, *Macromol. Chem. Phys.*, **453**, 202 (2001).
17. G. Berner, R. Kichmayr, G. Rist, W. Rutsch, *J. Radiation Curing.*, **10**, 13 (1986).
18. G. G. Barclay, D. R. Medeiros, G. F. Sinta, *Chem. Mater.*, **7**, 1315 (1995).
19. C. Coenjarts, F. Ortica, J. Cameron, G. Pohlers, A. Zampini, D. Desilets, H. Liu, J. C. Scaiano, *Chem. Mater.*, **13**, 2305 (2001).
20. Y. T. Jeong, E. J. Lee, J. Y. Park, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **7**, 110 (2001).
21. Y. T. Jeong, E. J. Lee, K. A. Kuen, *J. Kor. Printing. Soc.*, **20**, 91 (2002).
22. E. J. Lee, K. I. Hong, K. T. Lim, Y. S. Jeong, S. S. Hong, Y. T. Jeong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, No.5, 437 (2002).
23. K. A. Kuen, 석사학위논문 “시클로헥산디올을 이용한 산 증식제의 합성 및 특성연구”, 부경대학교, (2002).
24. J. Y. Park, 석사학위논문 “이소프로필리덴 디시클로헥산을 이용한 산 증식제의 합성 및 특성연구”, 부경대학교, (2002).
25. S. W. Park, K. Arimitsu, K. Ichimura, *Macromol. Rapid Commun.*, **1050**, 21 (2000).
26. J. H. Liu, J. C. Shin, *J. Appl Polym Sci.*, **83**, 889 (2000).
27. K. Kudo, K. Arimitsu, H. Ohmori, H. Ito, K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **11**, 2119 (1999).

28. K. Kudo, K. Arimitsu, H. Ohmori, H. Ito, K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **11**, 2126 (1999).
29. T. Ohfuji, M. Takahashi, Kuhara, K. Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, K. Ichimura, *Proc. SPIE.*, **3049**, 76 (1999).
30. E. J. Lee, Y. T. Jeong, *J. Kor. Printing. Soc.*, **21**, No.1, 21 (2003).
31. K. Ichimura, K. Arimitsu, K. Kudo, *Chem. Lett.*, 551 (1995).
32. S. Nishida, H. Nishida, T. Endo., *J. Polym. Sci.*, **40**, 1151 (2002).
33. J. V. Crivello, R. A. Ortiz., *J. Polym. Sci.*, **40**, 2298 (2002).
34. J. S. Lee. T. Aoi, S. Kondo, N. Miyagawa, S. Takahara, T. Yamaoka, *J. Polym. Sci.*, **40**, 1858 (2002).
35. Y. Guo, M. Mitsuishi, T. Miyashita, *Macromol.*, **34**, 3548 (2001).
36. S. Kobayashi, K. Manabe, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 209 (2002).
37. 최상준, *Polym. Sci. Technol.*, **2**, No.2, 237 (2000).
38. 김진백, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **4**, No.1, 47 (1998).
39. J. P. Cheng, K. L. Handoo, V. D. Parker. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2655 (1993).
40. E. Richter, K. Elian, S. Hien, E. Kuhn, M. Sebald, M. Shirai, *SPIE*, **3999**, 91 (2000).
41. J. V. Crivello, S. Y. Shim, *Chem. Mater.*, **8**, 376 (1996).
42. I. Zharov, J. Michi, *Chem. Mater.*, **14**, 656 (2002).
43. J. F. Cameron, N. Chan, K. Moore, *Proc. SPIE.*, **4345**, 106 (2001).
44. G. W. Hsieh, Y. S. Hsieh, C. R. Yang, Y. D. Lee, *Microsyst. Technol.*, **8**, 326 (2002).

List of Publications

1. “새로운 산 증식제의 합성 및 특성연구(1)”, Y. T. Jeong, E. J. Lee, J. Y. Park, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **7**, 110 (2001).
2. “포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane과 1,4-Ditosyloxy cyclohexane에 관한 연구”, Y. T. Jeong, E. J. Lee, K. A. Kuen, *J. Kor. Printing. Soc.*, **20**, 91 (2002).
3. “포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 *p*-스터렌술포산 에스테르의 합성 및 특성연구”, E. J. Lee, K. I. Hong, K. T. Lim, Y. S. Jeong, S. S. Hong, Y. T. Jeong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, No.5, 437 (2002).
4. “산 증식형 포토레지스트로 Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)의 합성 및 특성연구”, K. A. Kuen, E. J. Lee, K. T. Lim, Y. S. Jeong, Y. T. Jeong, *J. Kor. Printing. Soc.*, **20**, No.2, 131 (2002).
5. “산 증식형 포토레지스트 Poly[(4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane)-co-(*tert*-butyl metacrylate)]의 합성 및 특성 연구”, J. Y. Park, E. J. Lee, K. T. Lim, Y. S. Jeong, S. S. Hong, Y. T. Jeong, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **8**, 16 (2002).
6. “전자끄는기를 갖는 산 증식제의 합성 및 특성연구”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, *J. Kor. Printing. Soc.*, **21**, 21 (2003).

Academic Activities

1. “새로운 산 증식제의 합성 및 특성연구(2)”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, 16th Korean Society Imaging Science Technology, Kyong Ju, November, 2001.
2. “포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 *p*-스티렌술포산 유도체에 관한 연구”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, 17th Korean Society Imaging Science Technology, An San, May, 2002.
3. “고분자형 산 증식제에 기초한 포토레지스트의 연구”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, 90th Korean Chemical Society, Kyong San, October, 2002.
4. “술포산 에스테르 산 증식제의 열분해에 대한 페놀 유도체의 영향에 관한 연구”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, 18th Korean Society Imaging Science Technology, Jeon Ju, November, 2002.
5. “트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 산 증식제의 열분해에 관한 연구”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, 19th Korean Society Imaging Science Technology, Seoul, May, 2003.
6. “전자끄는기를 갖는 산 증식제로 니트로벤젠술포산 에스테르에 관한 연구”, E. J. Lee, Y. T. Jeong, 19th Korean Society Imaging Science Technology, Seoul, May, 2003.

감사의 글

참 숨 가쁘게 달려왔습니다. 뒤돌아 볼 여유도 없이 앞만 보고 달려왔습니다. 이렇게 지치지 않고, 힘들지 않고 계속 공부를 할 수 있었던 건 항상 제 주위에서 저를 믿고 지켜봐 주신 많은 고마운 분들이 있었기 때문입니다.

먼저 부족한 저를 제자로 삼아 끊임없는 가르침과 애정을 쏟아 주셨던 정연태 지도교수님께 고개 숙여 감사드립니다. 저에게 연구뿐만 아니라 삶의 성실함과 열정을 가르쳐 주신 교수님께 다시 한번 감사의 말씀을 전합니다. 바쁘신 가운데 시간 내어 논문 심사를 해주신 임권택 교수님과 김종태 교수님 그리고 학부생 때 많은 지도와 용기를 주신 허훈 교수님과 김지홍 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 항상 따뜻한 미소와 격려를 해주신 고분자 공학과 박성수 교수님과 실험을 위해 귀한 장비를 허락해 주신 전자과 권태하 교수님께 감사드립니다.

광화학 연구실에서 기쁨과 슬픔을 함께한 한국 화학 연구소의 경아선배와 정영선배, 5월에 결혼한 미애선배, 나의 첫 후배(?)이지만 내가 더 많이 의지했던 인간적인 경일선배, 2003학번으로 들어온 진호선배와 학부생 지은에게 감사드립니다. 당당함이 부러웠던 하수선배, 커피 한잔의 여유를 가르쳐준 수현선배, 내 이름 다정히 불러준 재영선배와 민영선배, 환한 웃음을 보여준 은주선배, 현정선배, 훈정선배, 인혜, 그리고 성락선배, 현주선배, 희영에게 감사드립니다. 귀찮고 어려운 부탁인데도 싫은 내색 없이 다 들어준 조교쌤 병훈선배와 승희, 나의 든든한 양쪽 날개인 민계와 보경, 항상 챙겨주는 경률선배, 죽마고우 선경과 오영, 많이 이빠해 주신 학원 원장선생님 두 분과 여환철 수학선생님, '캠' 선후배님들, '빛의성'과 '세째주 토요일' 친구들에게도 고마움을 전합니다. 또, 'LG 마이크론' 기술연구소의 이근우 소장님, '연구개발 Gr.'의 박기원 팀장님, '연구기획 Gr.'의 이종성 팀장님, 'EMI Task'의 김덕조 팀장님과 여러 연구원에게도 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로 나보다 더 어른스러운 멋진 동생 태웅이와 언제나 공부가 먼저라고 말씀하시며 끝까지 믿어주신 존경하는 아버지, 정말 공주처럼 이쁘게 키워주신 사랑하는 어머니께 여태껏 주신 사랑에 비하면 너무 부족하지만 감사하다는 말씀과 함께 이 조그만 결실을 드립니다. 부디... 지금처럼만 건강하시고 행복하세요.