

工學碩士 學位論文

시클로헥산디올을 이용한 산증식제의
합성 및 특성 연구

지도교수 정 연 태

이 論文을



釜慶大學 學位論文 으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

寫眞工學科

權 徑 我

權徑我的 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月

주 심 이학박사 김 중 태 ㉠



부 심 이학박사 임 권택 ㉠



위 원 이학박사 정 연 태 ㉠



List of Abbreviations

AIBN	N, N'-azobisisobutyronitrile
CHD	cyclohexanediol
DTSOTf	diphenyl-4-thiophenoxyphenyl sulfonium triflate
EL	ethyl (s)-(-)-lactate
MTC	1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane
PTSC	p-toluenesulfonyl chloride
PGME	ethyl 3-ethoxy propionate
PGMEA	propylene glycol methyl ether acetate
STC	1-(4-styrenesulfonyloxy)-4-tosyloxy cyclohexane
tBMA	tertbutyl methacrylate
THF	tetrahydrofuran
TMAH	tetramethyl ammonium hydroxide
TMS	tetramethylsilane
DSC	differential scanning calorimetry
TGA	thermogravimetric analysis
M _n	number-average molecular weight
M _w	weight-average molecular weight
k ₁	process constant
NA	numerical aperture
R	resolution
λ	energy wavelength

List of Figures

Figure I -1	Photolithographic process -----	1
Figure I -2	Expected reaction scheme of acid amplified resist system -----	3
Figure I -3	Reaction comparision of chemical amplification and acid amplification -----	4
Figure II -1	^1H -NMR spectrum of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane -	11
Figure II -2	FT-IR spectrum of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane --	12
Figure II -3	DSC, TGA thermograms of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane -----	13
Figure II -4	^1H -NMR spectrum of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane -----	14
Figure II -5	FT-IR spectrum of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane -----	15
Figure II -6	DSC, TGA thermograms of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane ~	16
Figure II -7	^1H -NMR spectrum of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane -----	17
Figure II -8	FT-IR spectrum of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane -----	18
Figure II -9	DSC, TGA thermograms of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane -----	19
Figure II -10	^1H -NMR spectrum of Poly(MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) -----	20
Figure II -11	FT-IR spectrum of (MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) -----	21
Figure II -12	DSC, TGA thermograms of Poly(MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) --	22
Figure II -13	^1H -NMR spectrum of Poly(STC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) -----	23

Figure II-14	FT-IR spectrum of Poly(MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) -----	24
Figure II-15	DSC, TGA thermograms of Poly(MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) --	25
Figure II-16	Time course of the consumption of the sulfonate of PtBMA doped with 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	29
Figure II-17	Time course of the consumption of the sulfonate of PtBMA doped with 1, 4-ditosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	30
Figure II-18	Time course of the consumption of the sulfonate of PtBMA doped with 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures --	30
Figure II-19	Time course of the consumption of the sulfonate of Poly (MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	32
Figure II-20	Time course of the consumption of the sulfonate of Poly (STC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures -----	32
Figure II-21	Photosensitivity curves of PtBMA films doped with 5 wt% and 2wt% of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator ---	34
Figure II-22	Photosensitivity curves of PtBMA films doped with 5 wt% and 2 wt% of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator -----	34
Figure II-23	Photosensitivity curves of PtBMA films doped with 5 wt% and 2 wt% of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator --	35

Figure II-24	Pattern profile of KrF resist containing no acid amplifier -----	37
Figure II-25	Pattern profile of KrF resist containing 5 wt% 1, 4-ditosyloxy cyclohexane as an acid amplifier -----	38
Figure II-26	Photosensitivity curves of PtBMA and Poly(MTC ₁₀ -co-tBMA ₉₀) films in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator -----	39
Figure II-27	Photosensitivity curves of PtBMA and Poly(STC ₁₀ co-tBMA ₉₀) films in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator -----	40

List of Table

Table II-1	Solubility properties of prepared an acid amplifiers of various kind of solvent -----	27
------------	--	----

Preparation and Characterization of Acid Amplifiers based on Cyclohexanediol

Kyong A Kuen

*Division of Imaging Information Engineering
Graduation School of Pukyong National University*

Abstract

Chemically amplified deep UV(CA-DUV) resists are typically based on a combination of an acid labile polymer and a photoacid generator(PAG). Upon UV exposure, a catalytic amount of a strong Brønsted acid is released and is subsequently used in a post exposure bake step to deprotect the acid labile polymer. Deprotection transforms the acid labile polymer into a base soluble polymer and ultimately enables positive tone image development in dilute aqueous base.

Acid amplification type photoresist have been formulated by addition of the acid amplifiers to chemically amplified resist system(CAPs). The primary acid formed from the PAG induces further autocatalytic acidolysis of acid amplifiers in a "dark reaction". So acid amplified photoresist has an enhanced photosensitivity

We developed acid amplifiers based on cyclohexanediol such as 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane (M-1), 1, 4-ditosyloxy cyclohexane(M-2), 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(MTC), poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-1), poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-2) to enhance photosensitivity.

P-1 is a copolymer of tert-butyl methacrylate and MTC and P-2 is a copolymer of tertbutyl methacrylate and 1-(4-styrenesulfonyloxy)-4-tosyloxy cyclohexane as a positive working photoresist based on polymeric acid amplifier in order to enhance photosensitivity and simplify the process of formulating a photoresist. M-1, M-2, MTC, P-2 exhibited thermal stability until 110 °C and P-2 showed thermal stability until 120 °C. So these showed reasonable thermal stability for resist precessing temperature. PtBMA films doped with M-1, M-2 and MTC exhibited higher photosensitivity than PtBMA film without M-1, M-2, MTC. M-1 exhibited 1.7X higher photosensitivity compared with PtBMA. And M-1 showed higher effect than M-2, MTC on enhanceing photosensitivity of PtBMA film. P-2 exhibited 2X higher photosensitivity compared with PtBMA.

The acid amplifiers showed reasonable thermal stability for resist processing temperature and higher photosensitivity compared with chemically amplified resist.

I. 서론

반도체 소자 개발에 필요한 광 리소그래피 기술은 반도체 생산의 여러 공정 중에서도 30 % 이상을 차지하는 아주 핵심적인 부분이라 할 수 있으며 오늘날 전자회로가 집적회로로 미세화한 것은 실리콘 웨이퍼 표면에 수많은 부품을 제작 부착시킬 수 있는 이러한 기술 때문이다. 광 리소그래피에 사용되어 화학반응을 일으키는 photoresist(PR)는 패턴을 형성을 하며, 공정이 끝난 후에는 남아있지 않지만 노출된 기판의 에칭시 마스크 역할을 한다. 이는 현상되는 형태에 따라 positive type pattern 혹은 negative type pattern이 되며 에칭에 의해서 고밀도 패턴을 형성하게 된다.¹⁻⁴

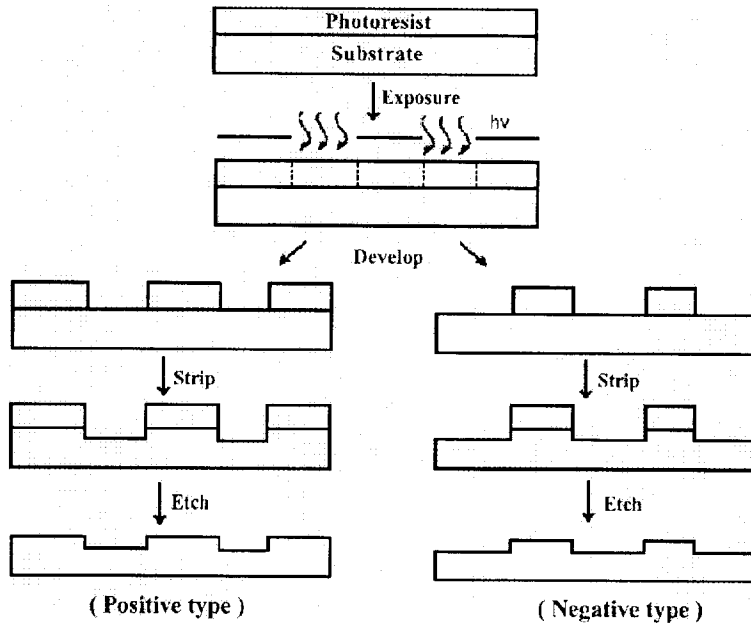


Figure 1. Photolithographic process

리소그래피 기술은 고성능 노광 기술과 고성능 재료의 선택에 따라 좌우되며 고집적화가 요구됨에 따라 재료개발의 최적화 과정이 무엇보다 중요시되고 있다. 미세 Pattern을 얻기 위해서는 막이 얇고 균일하며, Pin Hole이 없고 밀착성이 좋으며 자외선에 대해 감도가 좋아야 한다.

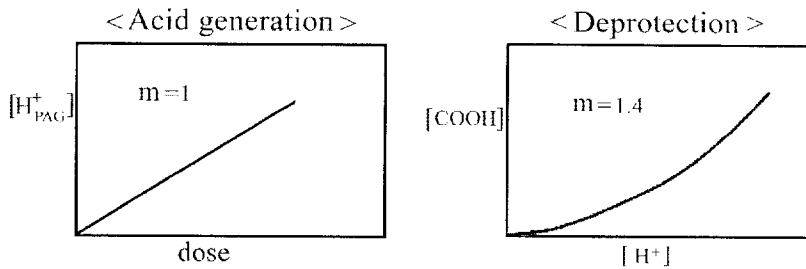
재료로써 PR에 요구되는 가장 큰 특성은 높은 분해능과 고감도이며, 이런 조건을 만족하면서 처리공정에 안정한 재료에 대한 연구가 진행되고 있다

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

위의 식(rens equation)에서 보듯이 분해능 향상을 위해서는 NA (Numerical Aperture)의 수치를 높이거나 λ (파장)의 값을 작게 혹은 k 값을 작게하는 세 가지 방법이 있다.⁴⁻⁶ NA의 값의 증가는 렌즈의 재질이나 평탄도 등의 광학적 문제로 한계가 있으므로 현재 photoresist는 단파장 영역으로 발전해나가는 추세이다.

하지만 resist를 구성하는 대부분의 유기물질이 UV영역에서 강한 흡수성을 나타냄으로 단파장 영역의 사용은 미세한 패턴 형성에 악영향을 미친다. 이러한 단점을 보완하고자 UV영역에서 흡수성이 낮은 물질을 이용하여 고감도화하려는 노력이 행해지고 있다. 감도증진의 한가지 방법인 화학 증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist, CAP)는 Photoacid generator(PAG)와 산에 민감한 고분자로 구성되며 PAG로부터 생성되는 산의 양(Quantum yield)과 생성된 산의 산도에 의해 감도가 결정되어진다. 그러므로 고효율의 PAG의 사용과 PAG의 함량을 높여 CAP의 감도를 증진시키고자 하였으나 5 wt% 이상의 높은 함량의 PAG의 사용은 PAG 사이의 회합과 큰 분광흡수 때문에 제한된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 산 증식형 포토레지스트(acid proliferation type photoresist)가 출현하게 되었다.⁷⁻⁸

Chemical amplification



Acid amplification

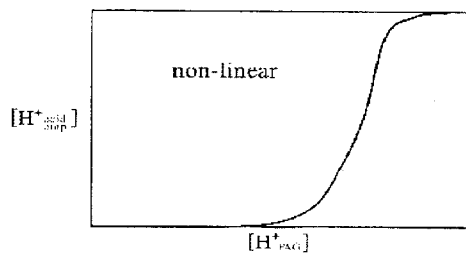
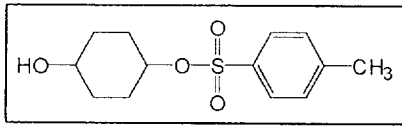


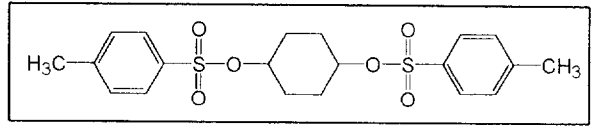
Figure 3. Reaction comparison of chemical amplification and acid amplification.⁹

이렇게 감도 증진에 효과적인 AA는 공정시 가해지는 열에 대한 안정성이 있어야 하고 산의 부재시 안정해야 하며 강산을 다량 생성시킬 수 있어야 한다.

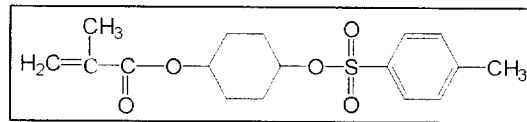
본 연구에서는 이러한 이론들을 근거로 감도 향상을 위해 CAP system (CAPs)에 첨가시킬 AA로써 cyclohexanediol과 p-toluene sulfonyl chloride의 에스테르화 반응에 의한 생성물인 1-hydroxy-4 tosyloxy cyclohexane (M-1), 1, 4-ditosyloxy cyclohexane(M-2) 그리고 1-metacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(MTC)을 합성하였다.



M-1

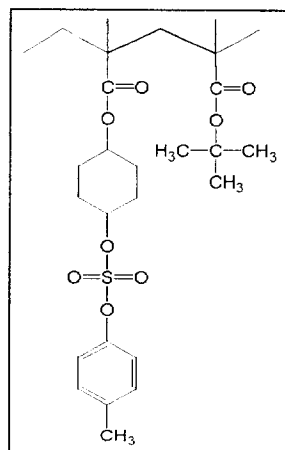


M-2

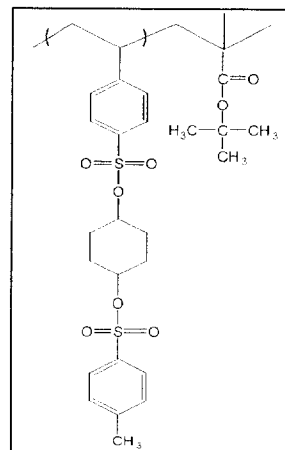


MTC

또한 고분자형 AA로써 Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-1)와 Poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-2)합성하였다.



M-4



M-5

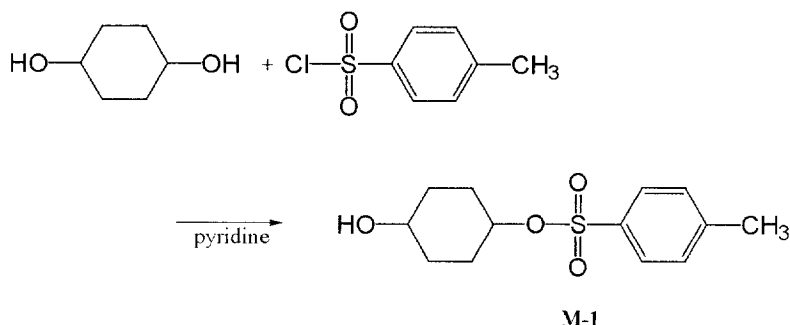
이렇게 생성된 고분자형 AA의 경우엔 resist 조성시 CAPs에 AA를 첨가시키는 과정 없이 바로 고분자 주사슬에 AA가 pendent group으로 달려있으므로 감도향상의 이점은 물론 process의 간편성까지 가지고 있다.

II. 결과 및 고찰

II-1. 구조 확인 및 열적 성질 분석

시클로헥산을 이용한 산증식제 물질로 M-1, M-2, MTC, P-1, P-2의 5가지 물질을 합성하였다. 합성한 물질들은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectrum 그리고 DSC, TGA thermograms을 통해 구조와 열적 성질을 분석하였다.

M-1은 cyclohexanediol과 p-toluenesulfonyl chloride의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다.(scheme 1)



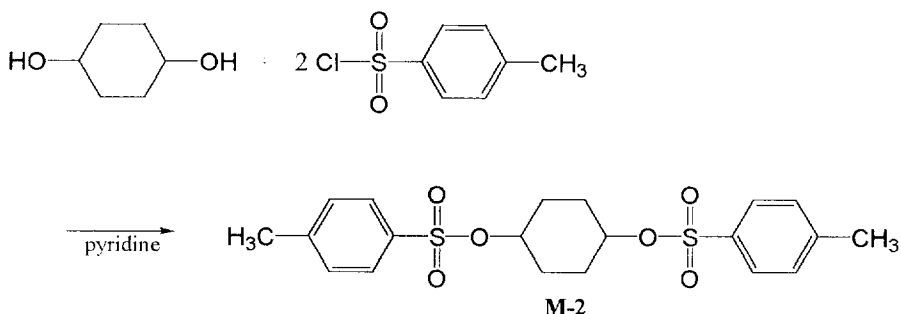
Scheme 1.

$^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectrum은 그림 1과 그림 2에 나타내었고, DSC와 TGA thermograms은 그림 3에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$ 은 1.5-2 ppm에서 cyclohexane ring의 8H가 나타나고, 2.44 ppm에서 토실그룹에 결합되어 있는 메틸기의 3H가 나타난다. 3.7-3.74 ppm에서 PTSC와 결합하지 않고 남아있는 -OH 기의 1H가 나타나고, 4.51-4.62 ppm에서 cyclohexane의 methine 의 2H가 나타난다. 7.26-7.8 ppm에서는 benzene ring의 8H가 나타난다. FT-IR은 분말을 KBr pellet을 만들어 측정하였다.

3500 cm^{-1} 에서 OH의 강한 stretching 이 나타나고 1170 cm^{-1} 에서 S=O의 stretching 흡수밴드가 나타난다.

M-2는 cyclohexenediol과 p-toluene sulfonyl -chloride의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다.(scheme 2)

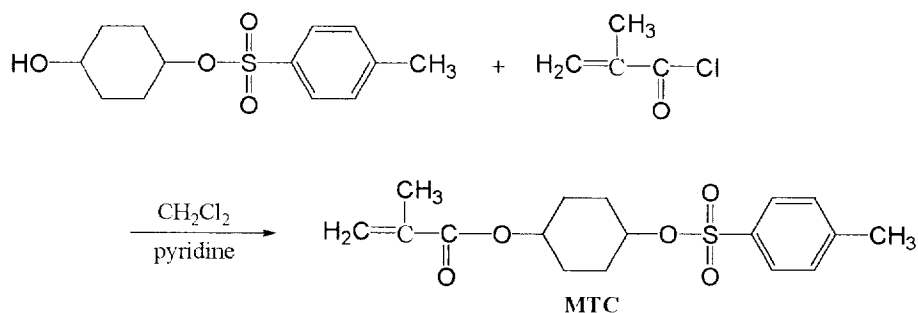


Scheme 2.

물질 M-2의 ^1H -NMR 과 FT-IR spectrum은 그림 4, 그림 5에 나타내었고, DSC와 TGA thermograms은 그림 6에 나타내었다.

^1H -NMR은 1.58-1.9 ppm에서 cyclohexane ring의 8H가 나타나고, 2.4 ppm에서 토실그룹에 결합되어 있는 2개의 메틸기의 6H가 나타난다. 4.51-4.58 ppm에서 cyclohexane의 methine 의 2H가 나타나고, 7.2 7.8 ppm에서는 benzene ring의 8H가 나타난다. FT-IR은 분말을 KBr pellet을 만들어 측정하였다. 1597 cm^{-1} 는 benzene ring의 peak, 1170 cm^{-1} 에서 M-2의 특징 peak인 S=O의 symmetric stretching 흡수밴드가 나타난다. M-1의 ^1H -NMR spectrum에서 3.7 ppm에서 나타나던 alcohol(-OH)의 1H peak가 나타나지 않고 FT-IR spectrum에서 3500 cm^{-1} 에서 OH의 강한 stretching이 나타나지 않으므로 M-2가 만들어졌음을 확인할 수 있다. mp.는 160 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

MTC는 M-1과 methacryloyl -chloride를 이용하여 합성하였다.(scheme 3)

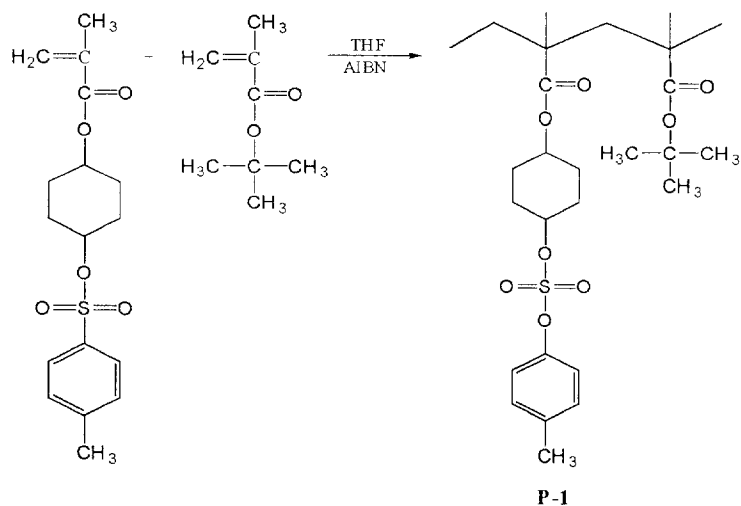


Scheme 3

$^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectrum은 그림 7, 그림 8에 나타내었고, DSC와 TGA thermograms은 그림 9에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$ 은 1.4-1.8 ppm에서 cyclohexane ring의 8H와 methyl기의 3H가 나타나고, 토실그룹에 결합되어 있는 메틸기의 3H가 2.4 ppm에서 나타난다. 4.5-4.58 ppm에서 cyclohexane의 methine 의 2H가 나타나고, vinyl기의 2H가 5.4-6 ppm에서 나타난다. 7.2-7.8 ppm에서는 benzene ring의 4H가 나타난다. FT-IR은 carbonyl group의 C=O stretching peak가 1714 cm^{-1} 에서 나타나고 1170 cm^{-1} 에서 S=O stertching 흡수밴드가 나타난다. mp.는 $178\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.

고분자형 산증식제인 Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-1)는 AA가 고분자 주사슬에 pendant group으로 연결된 형태로 tBMA와 MTC의 중합반응으로 합성하였다.(scheme 4)

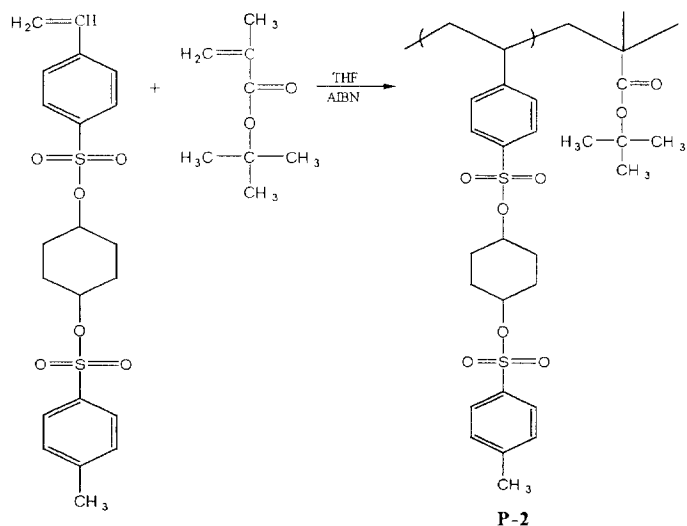


Scheme 4.

물질 P-1의 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectrum은 그림 10, 그림 11에 나타내었고, DSC와 TGA thermograms은 그림 12에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$ 은 1.0-2.2 ppm에서 tert butyl group과 cyclohexane ring에 의한 많은 proton이 나타나고 2.4 ppm에서 토실그룹에 결합되어 있는 메틸기의 3H가 나타난다. 4.5-4.7 ppm에서 cyclohexane의 methine 의 2H가 나타나고, 7.2-7.8 ppm에서는 benzene ring의 4H가 나타난다. FT-IR은 1714 cm^{-1} 에서 carbonyl group의 C=O stretching 흡수밴드가 나타나고 S=O stertching이 1140 cm^{-1} 에서 나타난다. $177\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 녹고 분해가 일어난다.

Poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-2)도 또한 AA가 고분자 주사슬에 pendant group으로 연결된 형태이며 tBMA와 STC를 중합시켜 만들었다.(scheme 5)



Scheme 5.

물질 P-2의 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectrum은 그림 13, 그림 14에 나타내었고 DSC, TGA thermograms은 그림 15에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$ 은 1.9-2.0 ppm에서 tert butyl group과 cyclohexane ring에 의한 많은 proton이 나타나고 2.43 ppm에서 토실그룹에 결합되어 있는 메틸기의 3H가 나타난다. 4.5-4.7 ppm에서 cyclohexane의 methine 의 2H가 나타나고, 7.2-7.8 ppm에서는 benzene ring의 4H가 나타난다. FT-IR은 carbonyl group의 C=O stretching peak가 1722 cm^{-1} 에서 나타나며 S=O stertching-흡수밴드가 1134 cm^{-1} 에서 나타난다. mp. 는 $156\text{ }^\circ\text{C}$ 이다.

P-1이나 P-2와 같은 고분자형 산증식제는 감도증진 효과와 함께 PR의 조성 공정을 간편화하는 장점을 가진다.

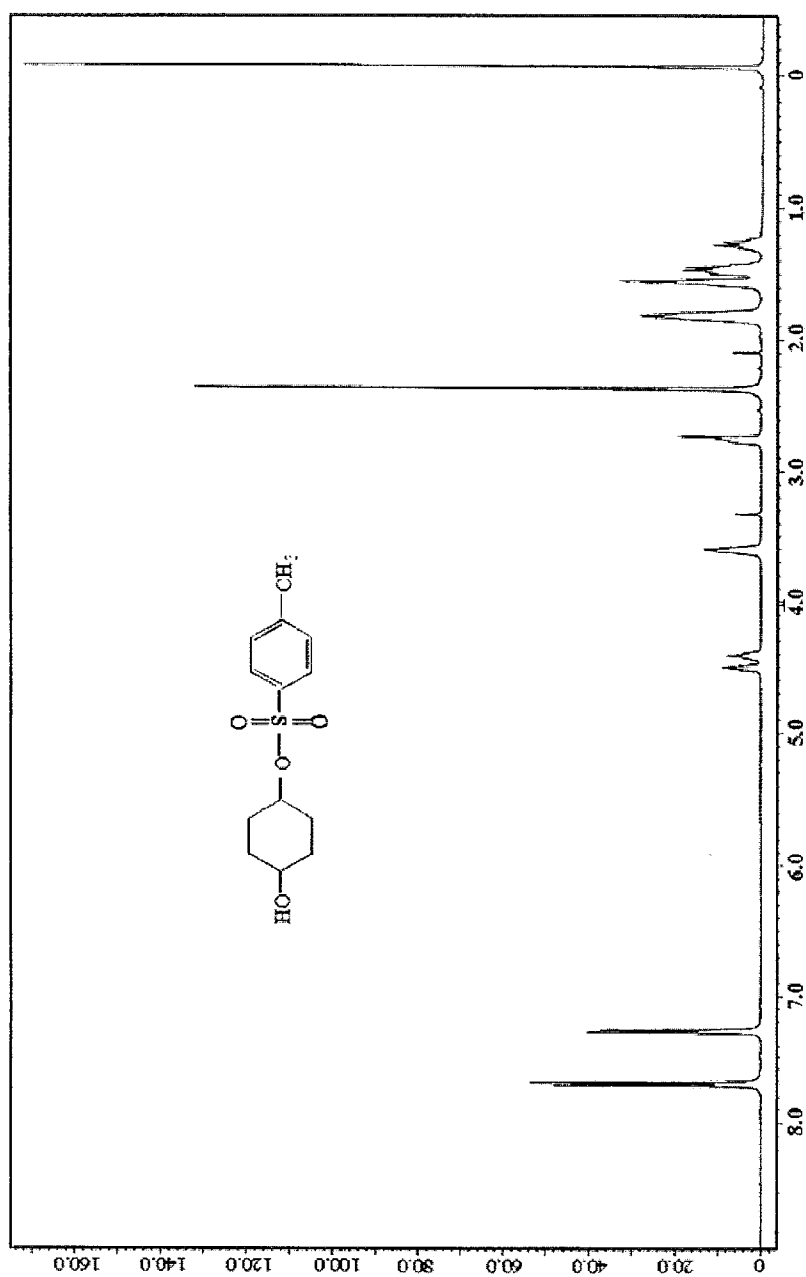


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane

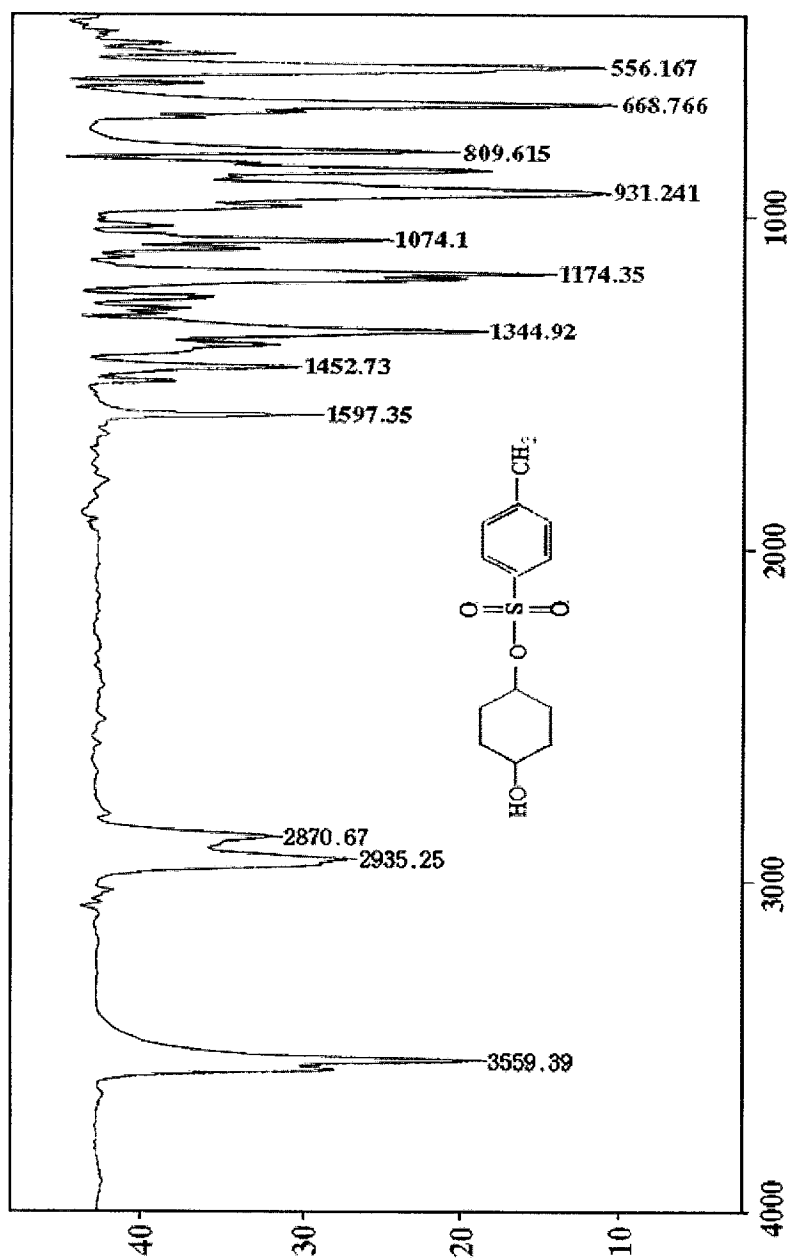


Figure 2. FT-IR spectrum of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane

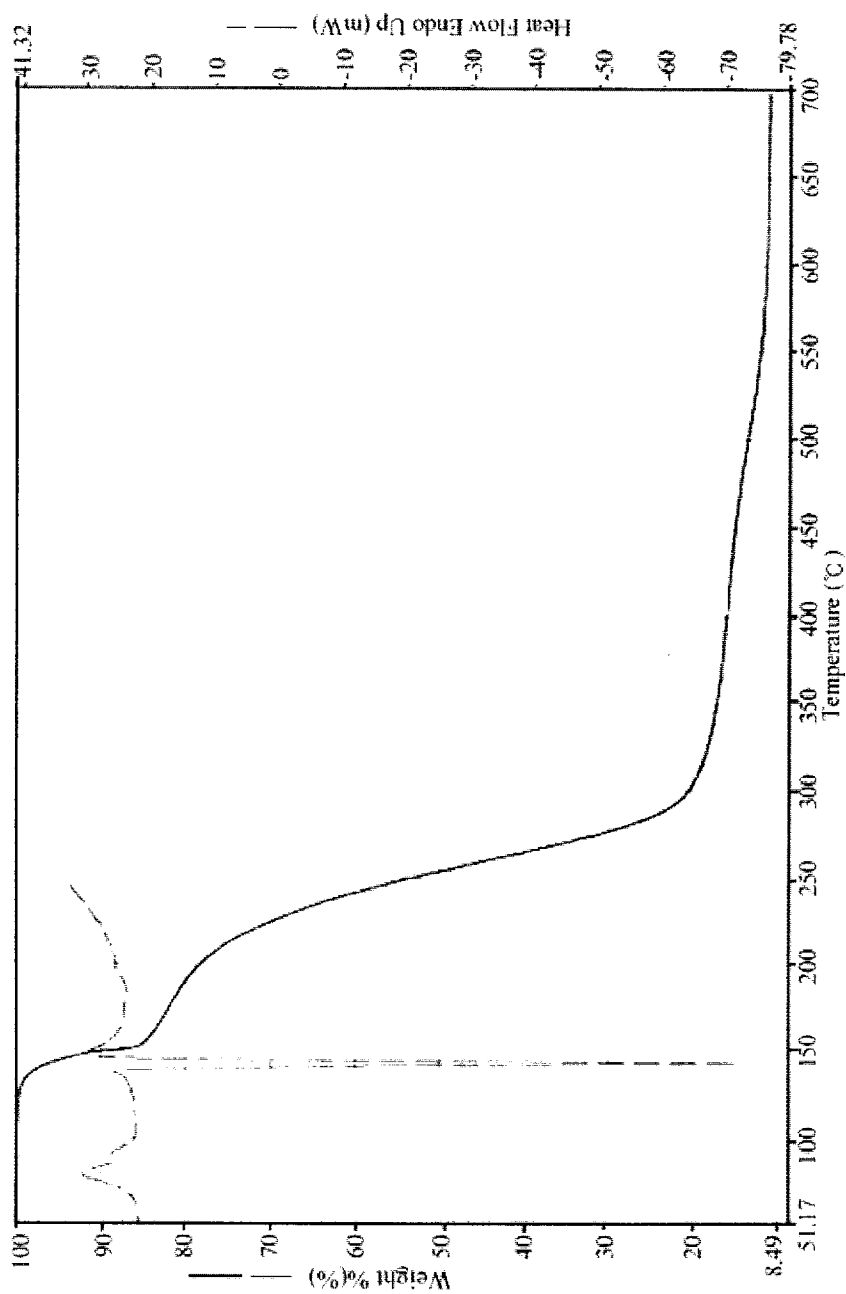


Figure 3. DSC, TGA thermograms of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane

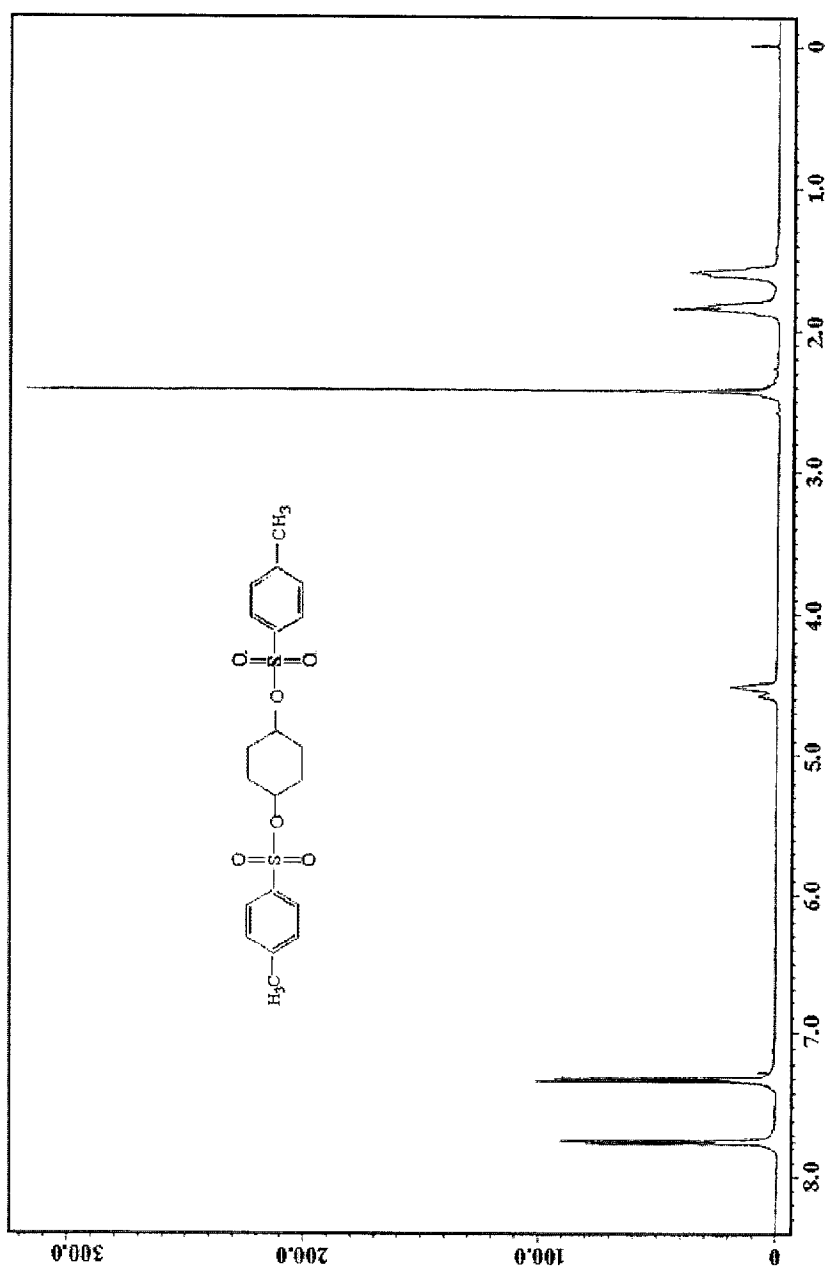


Figure 4. ^1H -NMR spectrum of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane

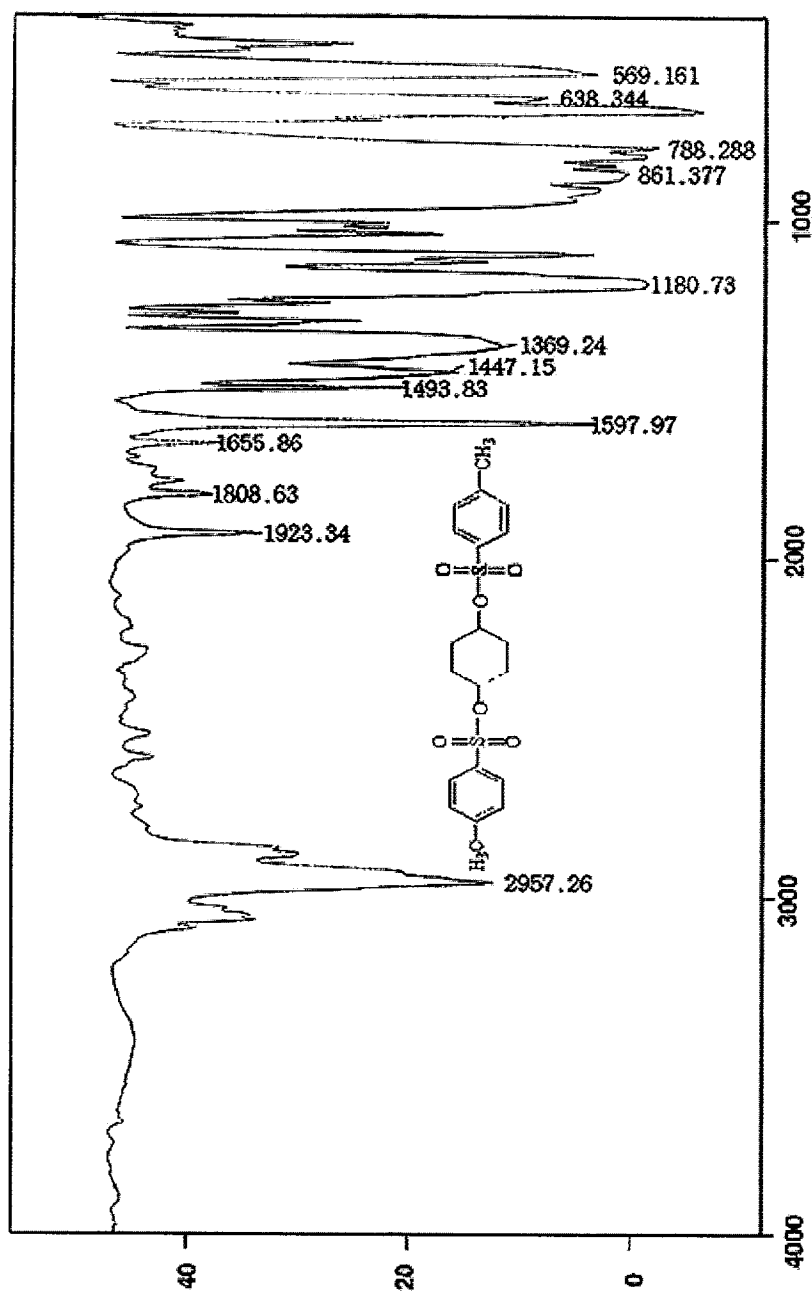


Figure 5. FT-IR spectrum of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane

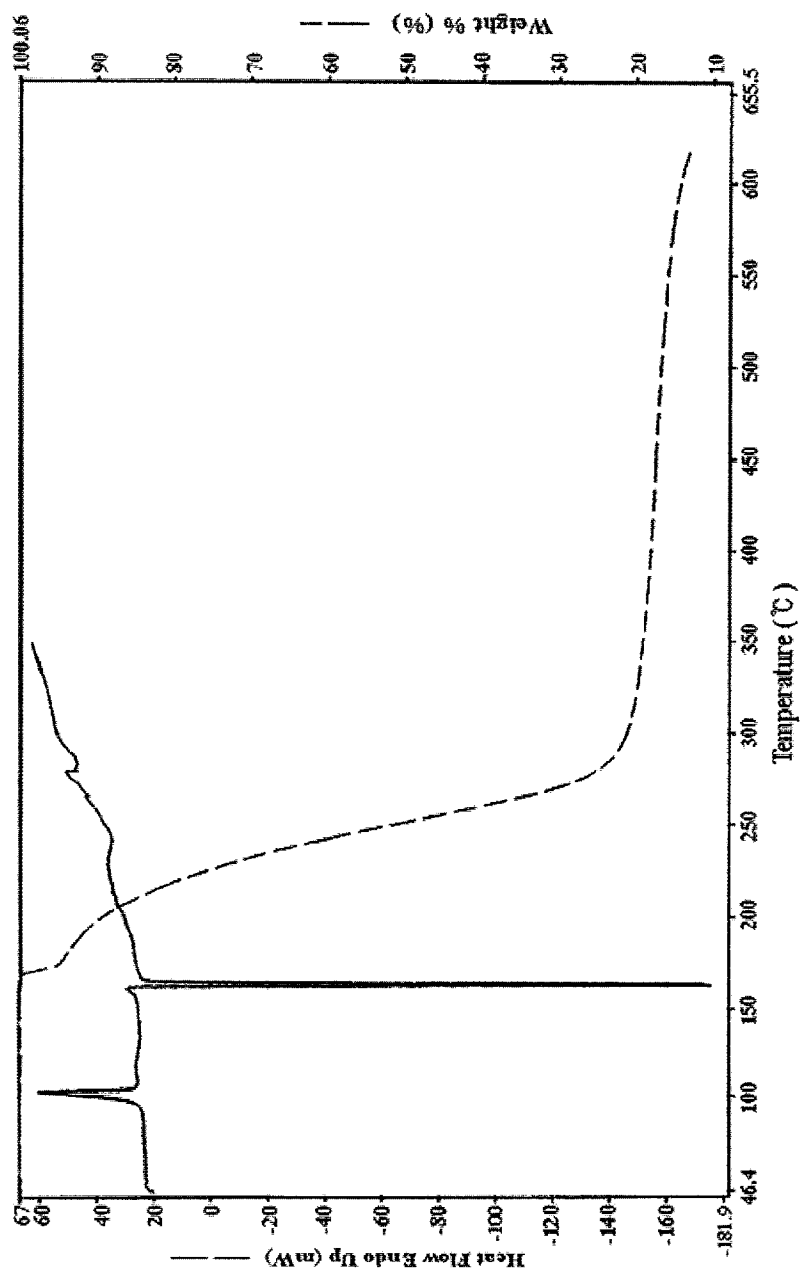


Figure 6. DSC, TGA thermograms of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane

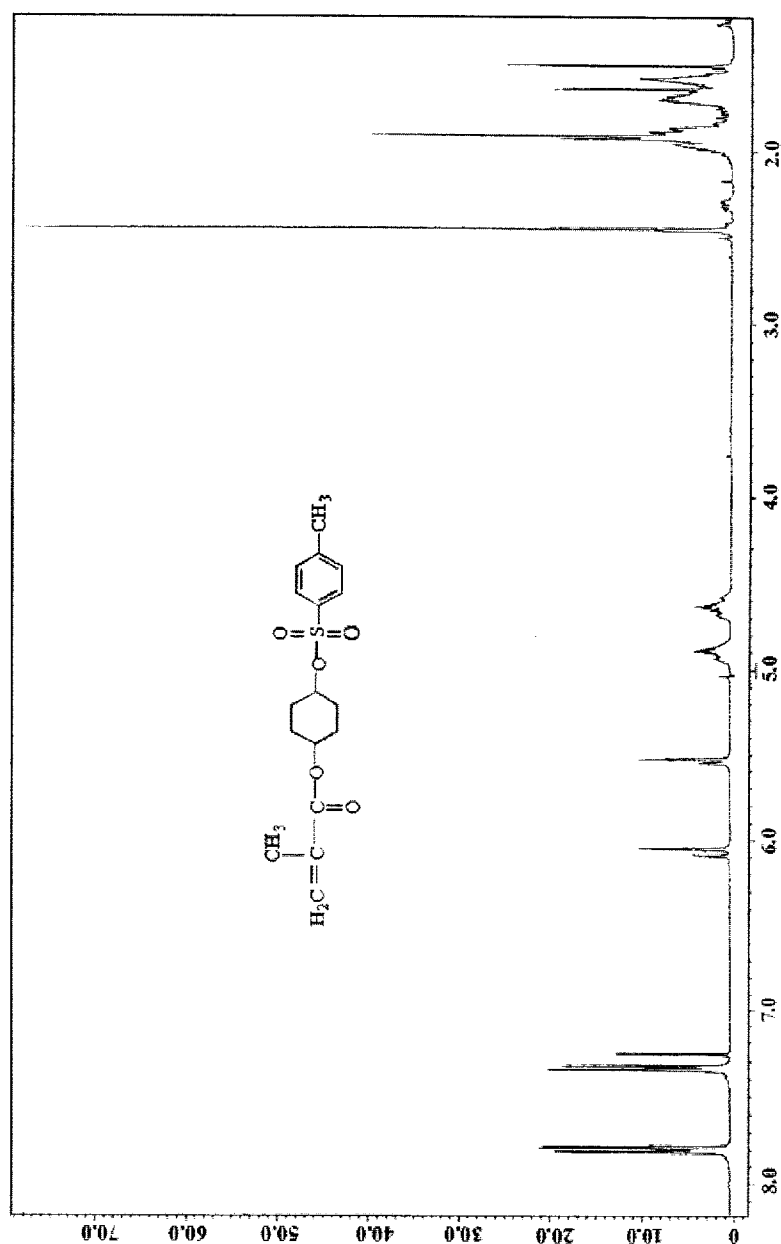


Figure 7. ^1H -NMR spectrum of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane

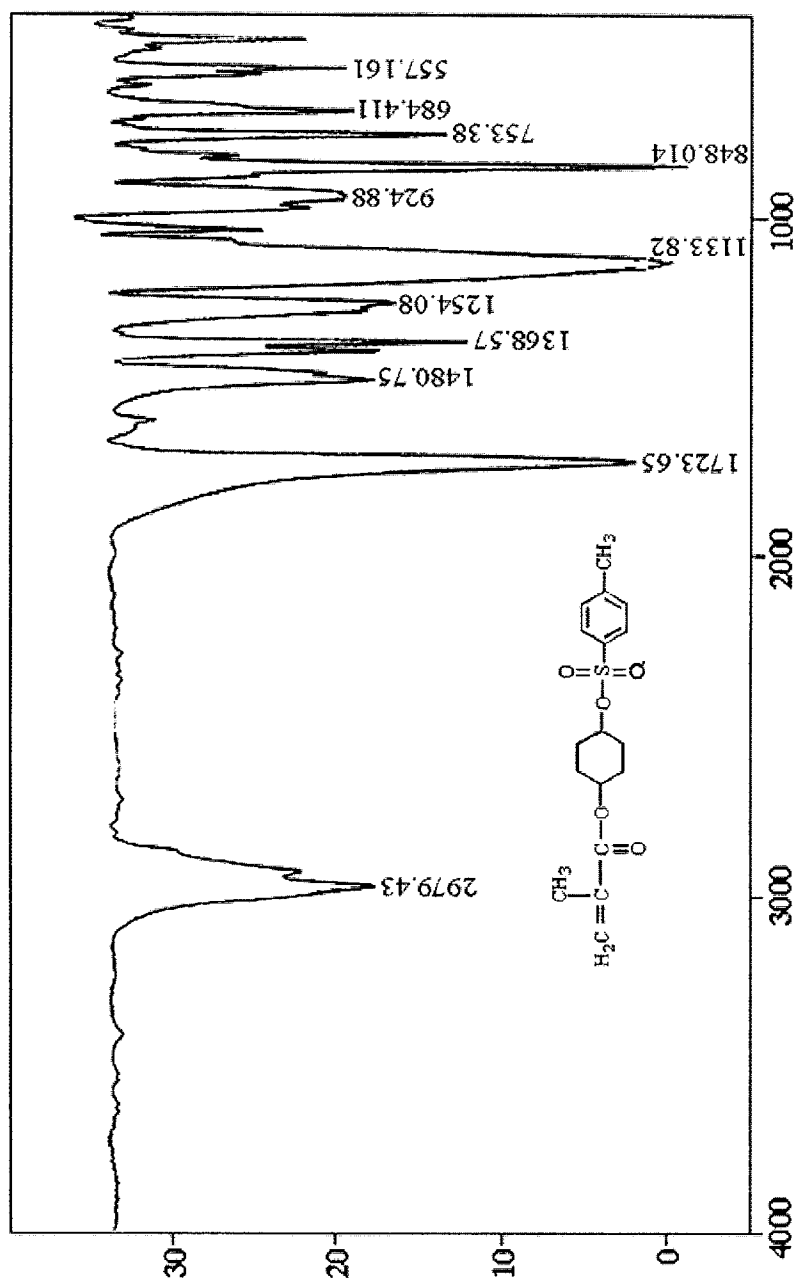


Figure 8. FT-IR spectrum of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane

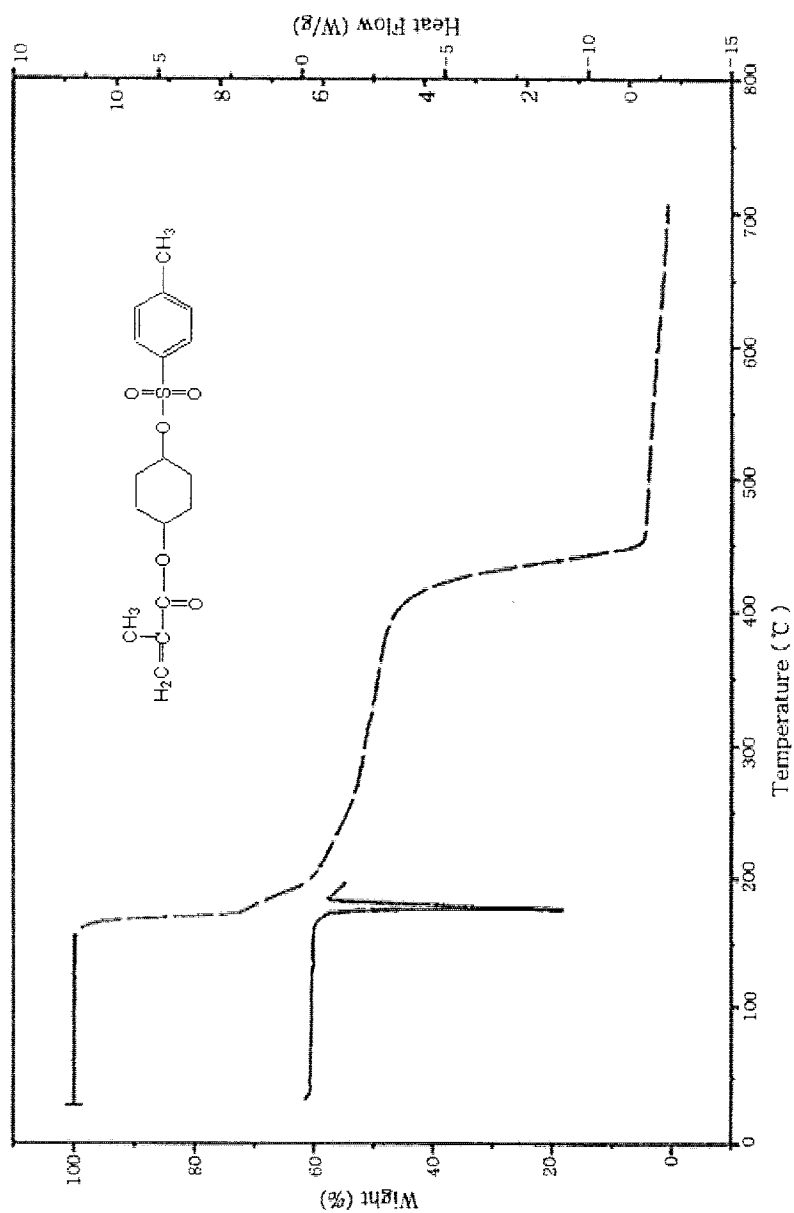


Figure 9. DSC, TGA thermograms of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane

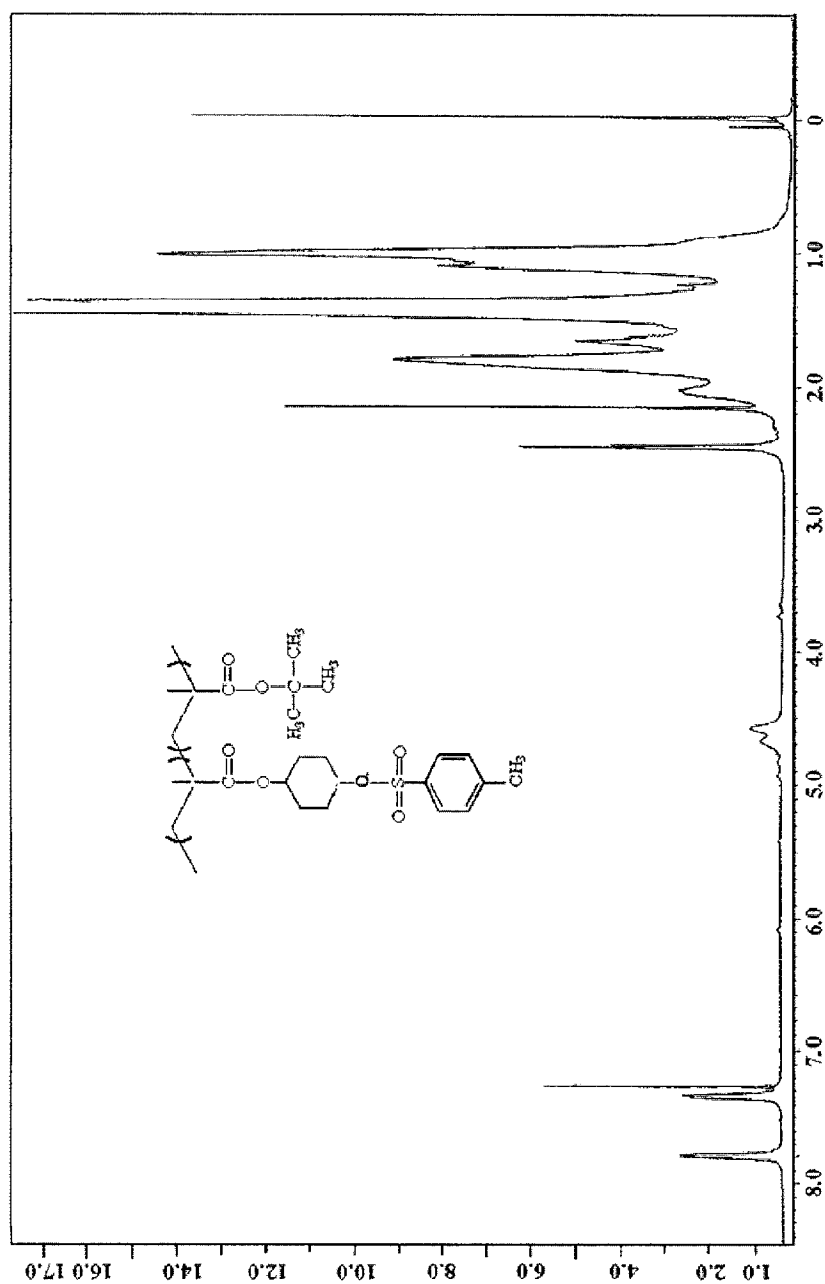


Figure 10. ^1H -NMR spectrum of poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀).

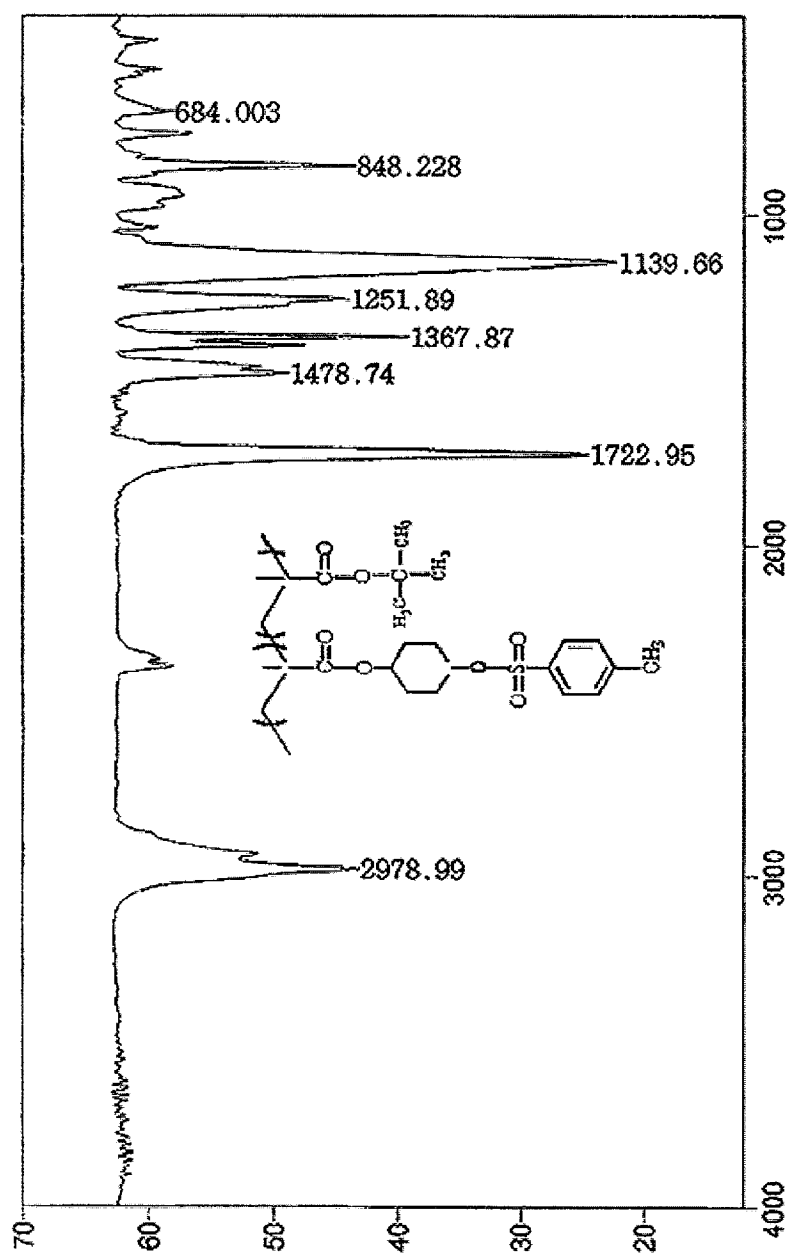


Figure 11. FT-IR spectrum of poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)

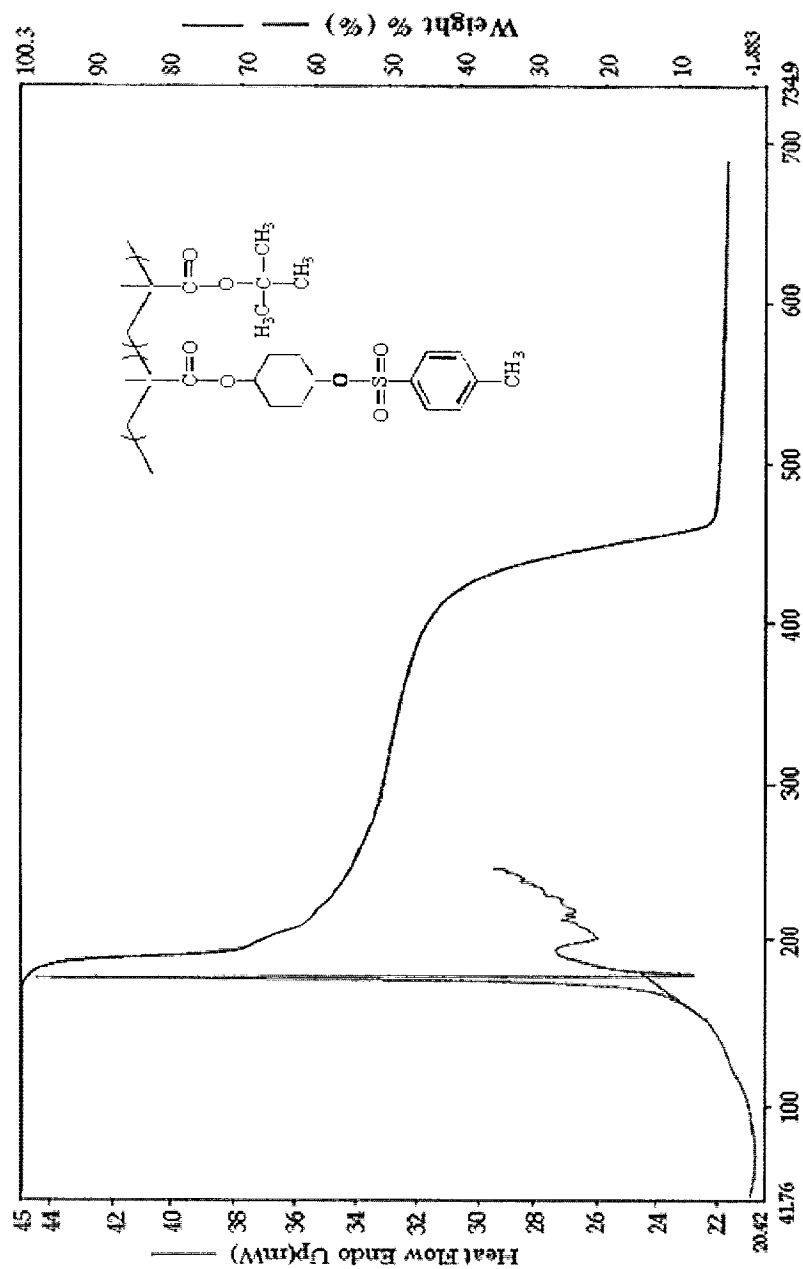


Figure 12. DSC, TGA thermograms of poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)

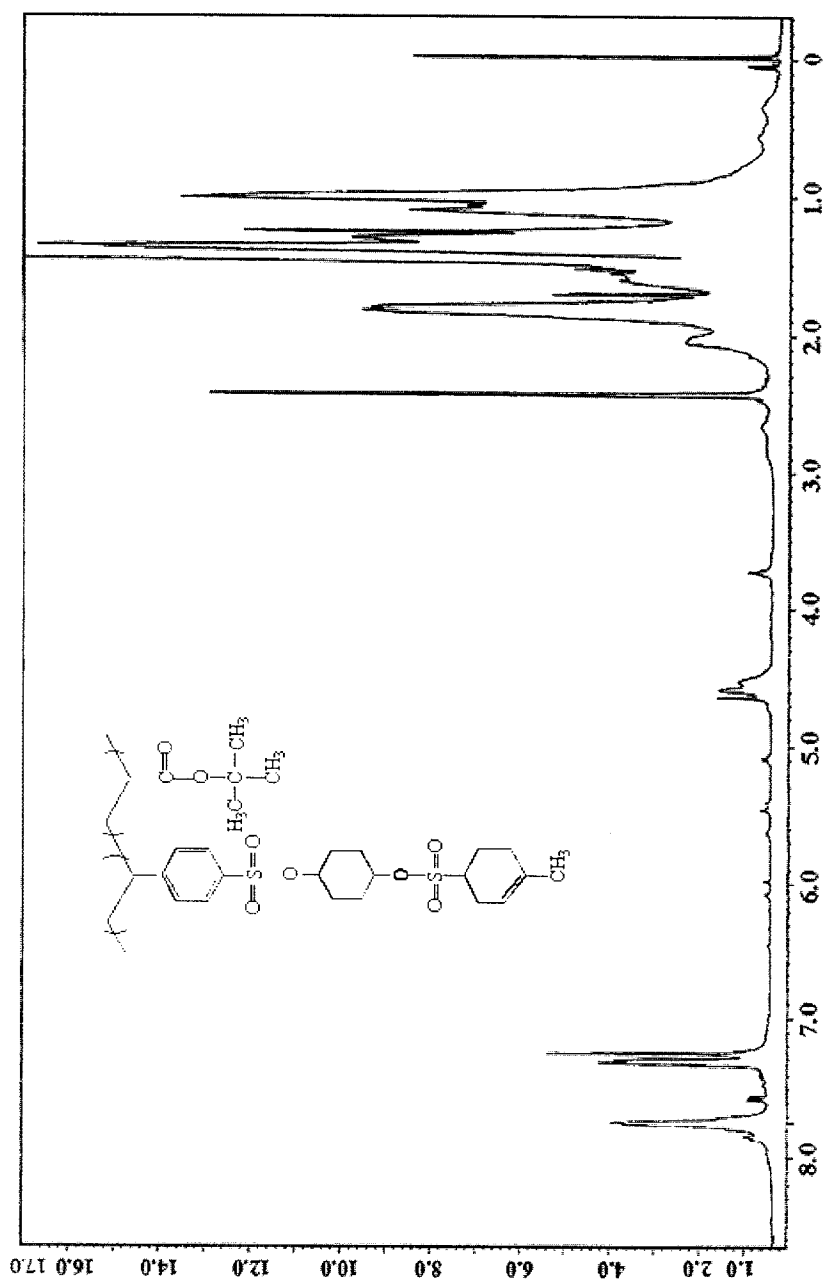


Figure 13. ^1H -NMR spectrum of poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)

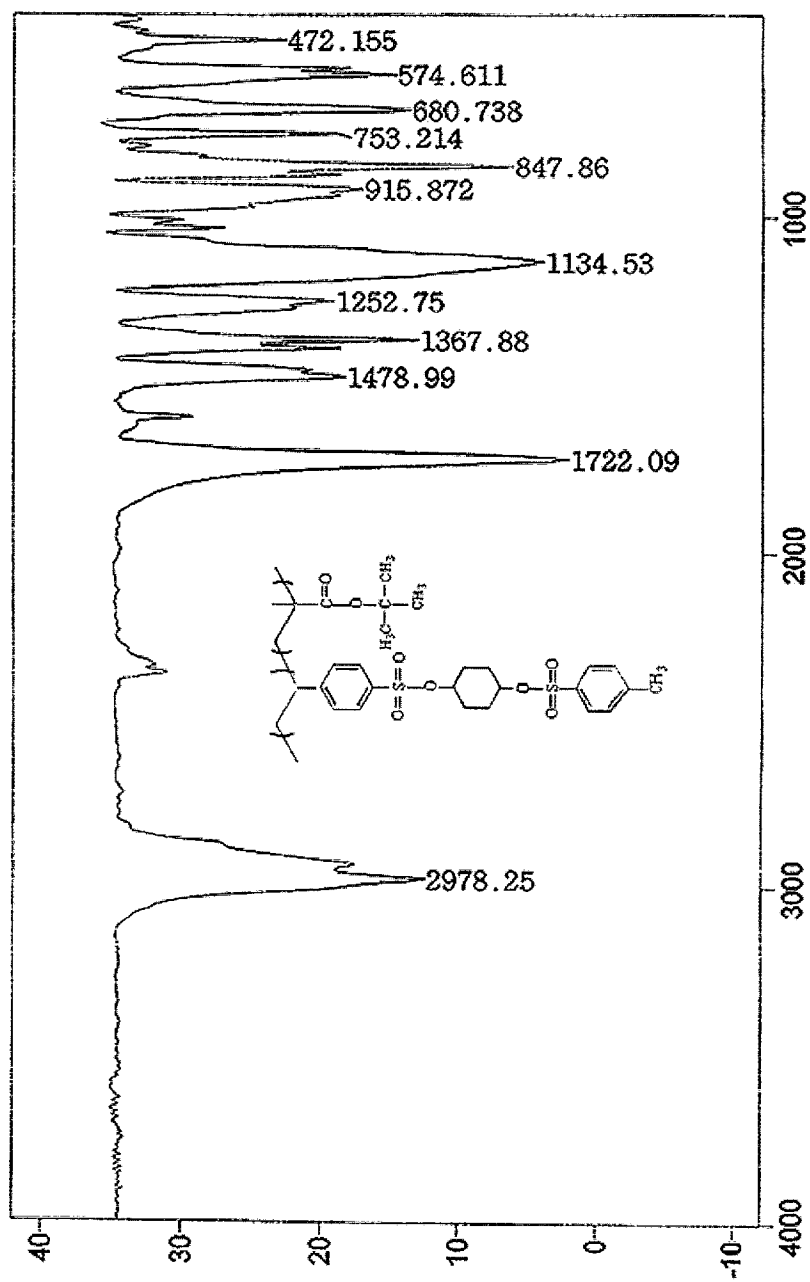


Figure 14. FT-IR spectrum of poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)

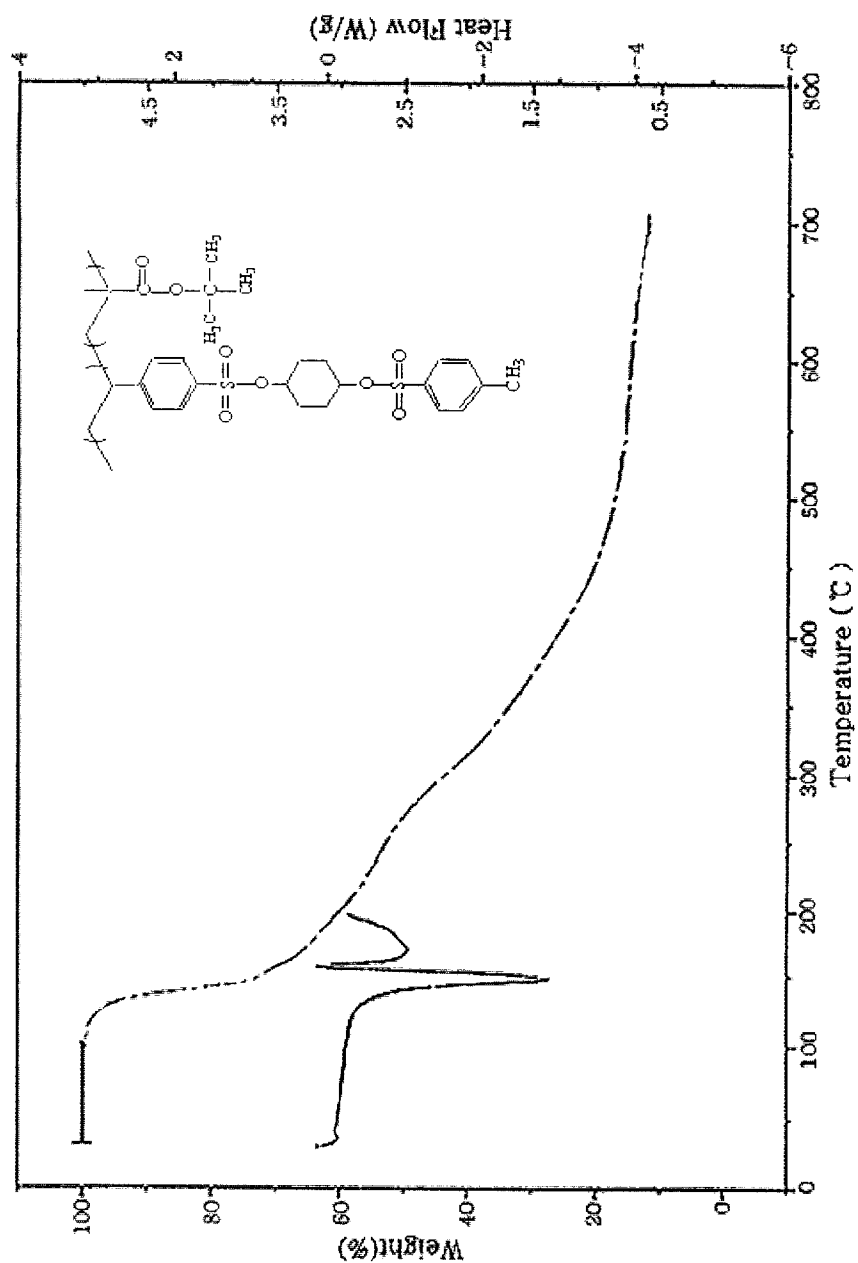


Figure 15. DSC, TGA thermograms of poly(STC₁₀-co-(BMA₉₀))

II-2. Solubility property

PR은 직접 공정에 사용될 때 wafer에 코팅시 박막을 형성하기 쉬운 균일한 용액상태로 사용된다. 따라서 감도 증진 효과를 얻기 위해 PR에 첨가되어지는 산중식제 또한 PR 용매에 대한 용해성을 가져야한다.

이러한 산중식제로써 합성한 M-1, M-2, MTC, P-1, P-2 각각의 물질들을 유기용매를 이용하여 3 wt% 용액을 만들어 용해성을 실험하였으며 그 결과는 Table 1에 표시하였다.

M 1, M-2 그리고 MTC는 hexane, methanol, ethyl lactate를 제외한 대부분의 유기용매에 잘 녹는 서로 비슷한 용해 특성을 나타내며, P-1과 P-2는 용해성이 좋으며 특히 PR의 용매로 주로 사용하는 PGME나 PGMEA에 좋은 용해성을 나타내고 있다.

Table 1. Solubility properties of prepared an acid amplifiers of various kind of solvent.

	M-1	M-2	MTC	P-1	P-2
acetone	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
benzene	△	○	○	⊙	⊙
chloroform	○	○	⊙	⊙	○
ethyl acetate	○	○	○	○	○
ethyl ether	○	△	○	○	○
ethanol	○	△	×	×	△
hexane	×	×	×	×	×
methylene chloride	○	⊙	⊙	⊙	⊙
methanol	○	×	×	△	×
THF	○	⊙	⊙	⊙	⊙
toluene	△	△	○	○	○
EL	×	×	×	△	△
PGME	△	×	△	○	○
PGMEA	△	○	△	○	○

M-1 ; 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane

M-2 ; 1, 4-ditosyloxy cyclohexane

MTC ; 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane

P-1 ; Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)

P-2 ; Poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)

II-3. 열안정성 특성

PR 재료의 열안정성은 중요하다.

반도체 공정 중 soft bake 혹은 post exposure bake 시에 사용되는 온도에
서 열적 안정성이 없으면 노광에 의한 화학변화가 아닌 열에 의한 분해가
일어나므로 노광부와 비노광부의 차이가 없어지므로 패턴의 contrast가 저
하된다.

앞에서 물질 자체의 열적 특성은 DSC, TGA thermograms의 분석을 통하
여 평가하였으나 이는 photoresist 조성의 박막 상태에서의 열안정성과는 다
소 차이가 있을 것으로 생각되어 실리콘 웨이퍼에 0.4 μm 정도의 두께로 코
팅을 한후 박막 상태에서의 열안정성을 실험하였다. 박막은 스핀 코터
SC-100을 사용하여 스핀 코팅하였고, 박막 상태의 열안정성은 FT-IR
spectrophotometer, BOMEM MB100을 이용하여 실험하였다.

M-1, M-2, MTC를 포함하는 photoresist의 박막 상태일 때의 열안정성을
그림 16, 그림 17, 그림 18에 나타내었다.

중류한 THF를 용매로 하여 DTSOTf 5 wt%를 첨가시킨 PtBMA 10 wt%
용액에 물질 M 1, M-2, MTC 각각의 물질을 5 wt% 첨가시켜 스핀 코터
로 silicon wafer에 박막(0.4 μm ~ 0.5 μm)을 만든다. FT-IR spectrometer를
이용해 100 $^{\circ}\text{C}$, 110 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ 각각의 온도에서 시간에 따른 특정 peak의
변화를 측정하여 계산하였다. wafer 자체의 특징 피크인 611 cm^{-1} 를 기준으
로 하였을 때 열에 의한 분해가 일어나면 각 물질에서 sulfonate group이 떨
어져 나와 1174 cm^{-1} 에서 sulfonic acid의 새로운 peak가 생성되면서 1140 cm^{-1}
에서 sulfonate 그룹의 $\nu_{\text{S-O}}$ symmetric 밴드가 감소하게 된다. 또한 열분
해에 의해 생성된 acid가 고분자의 protecting group인 tert butyl기를 분해

하는 비보호화 반응을 함으로써 2970 cm^{-1} 에서 나타나는 tert butyl기의 특성 peak가 줄어들게 된다. 하지만 비보호화 반응에 의한 peak 감소는 2차적인 것으로, 생성된 산이 주위 환경의 오염에 의해 어느정도의 손실이 예상되므로 열안정성은 sulfonate group의 peak 변화를 보고 분석하였다.

실험한 photoresist의 조성에서 M-1, M-2 그리고 MTC 모두 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 안정하였다. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 M-1은 50분까지 M-2는 30분까지 MTC는 70분까지 안정하였고, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 M-1이 10분까지 M-2가 20분까지 MTC가 40분까지 안정하였다. 따라서 이 실험에서 수행하는 soft bake 또는 PEB 온도에서도 아무 문제가 없는 좋은 열적 안정성을 나타냈다.

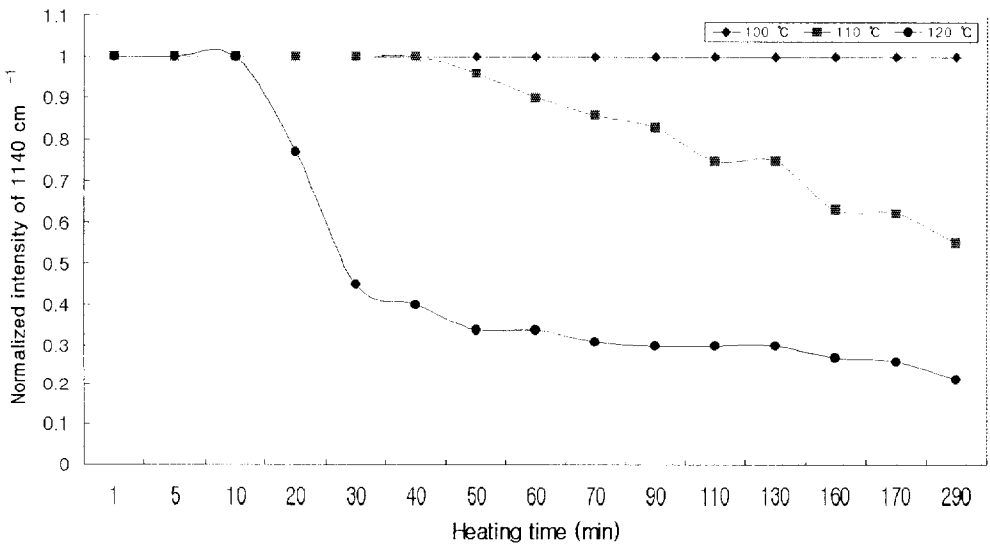


Figure 16. Time course of the consumption of the sulfonate of PtBMA doped with 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

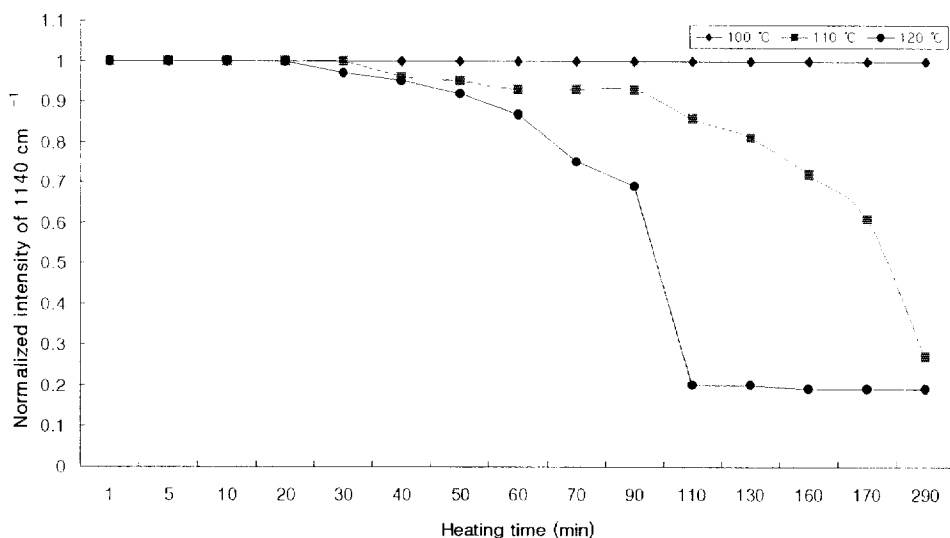


Figure 17. Time course of the consumption of the sulfonate of PtBMA doped with 1, 4-ditosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

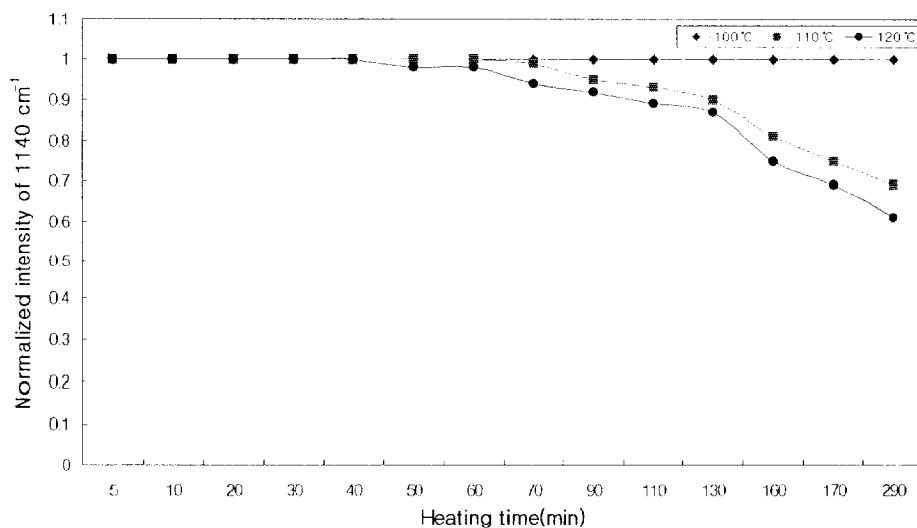


Figure 18. Time course of the consumption of the sulfonate of PtBMA doped with 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

고분자형 산중식제인 P-1, P-2의 박막 상태에서의 열안정성을 측정하여 그림 19, 그림 20에 나타내었다.

증류한 THF를 용매로 하여 DTSOTf 5 wt%를 첨가시킨 10 wt% P-1, P-2 각각의 용액을 스핀 코터로 silicon wafer에 박막($0.4\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$)을 만든다. P-1은 $120\ ^\circ\text{C} \sim 140\ ^\circ\text{C}$, P-2는 $100\ ^\circ\text{C} \sim 120\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 실험하였다. FT-IR spectrometer를 이용해 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 peak 변화를 측정하여 계산하였다. wafer 자체의 특징 피크인 $611\ \text{cm}^{-1}$ 를 기준으로 하였을 때 열에 의한 분해가 일어나면 P-1에서 sulfonate group이 떨어져 나와 $1174\ \text{cm}^{-1}$ 에서 sulfonic acid의 새로운 peak가 생성되면서 $1140\ \text{cm}^{-1}$ 에서 sulfonate 그룹의 $\nu_{\text{S-O}}$ symmetric 밴드가 감소하게 된다. 또한 분해에 의해 생성된 acid가 고분자의 protect group인 tert butyl기를 분해하는 비보호화 반응을 함으로써 $2970\ \text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 tert butyl기의 특성 peak가 줄어들게 된다. 하지만 비보호화 반응에 의한 peak 감소는 2차적인 것으로, 생성된 산이 주위 환경의 오염에 의해 어느정도의 손실이 예상되므로 열안정성은 sulfonate group의 peak 변화를 보고 분석하였다.

실험 결과 P-1은 $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 아주 안정하고 $130\ ^\circ\text{C}$ 에서 20분까지 안정하였고, P-2는 $100\ ^\circ\text{C}$ 에서 아주 안정하고 $110\ ^\circ\text{C}$ 에서 60분까지 $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 50분까지 안정함을 나타냈다. 따라서 고분자형 산중식제 또한 soft bake나 PEB 온도에서 좋은 열적 안정성을 가짐을 알수 있었다.

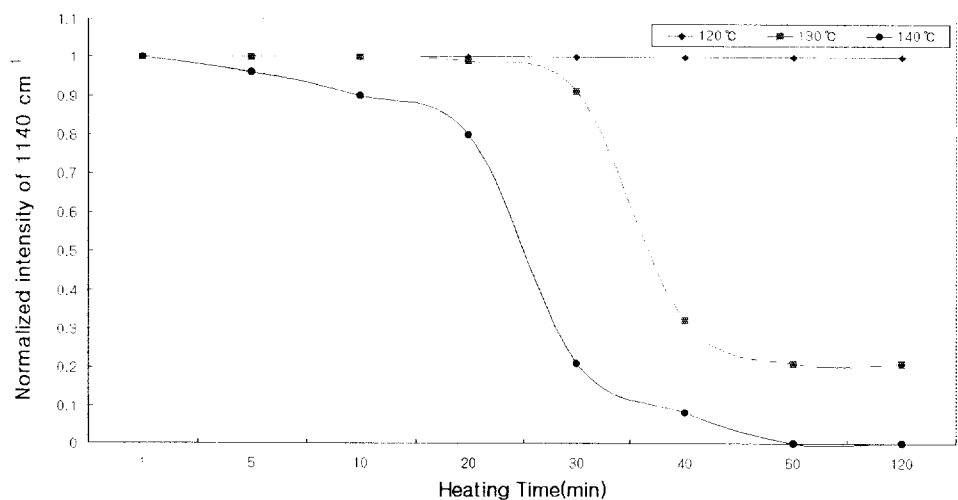


Figure 19. Time course of the consumption of the sulfonate of Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀) in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

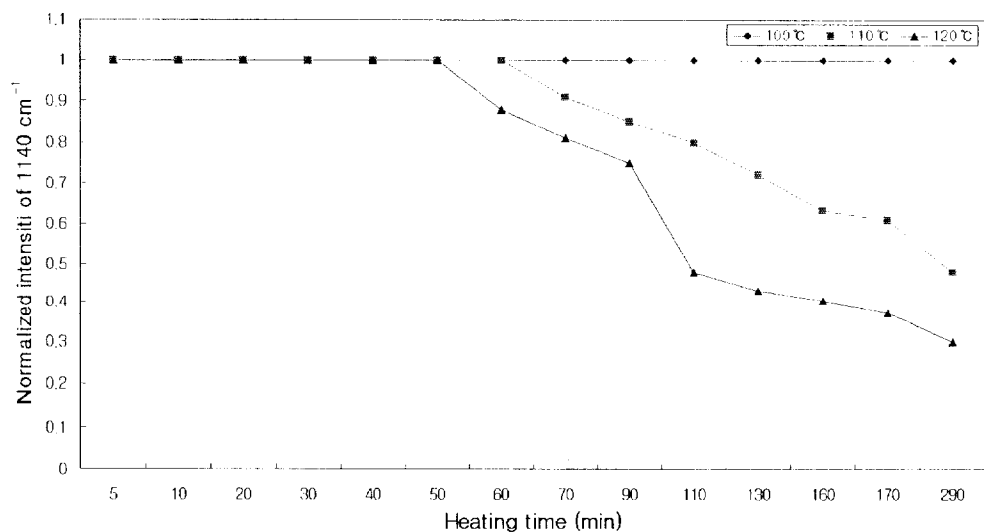


Figure 20. Time course of the consumption of the sulfonate of Poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀) in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

II-4. 감도 특성

산증식제로 합성한 5가지 물질들 중 모노머형 산증식제인 M-1, M-2, MTC는 산에 약한 고분자인 PtBMA에 2 wt% 또는 5 wt% 첨가하여 무첨가시와의 감도 증진효과를 비교하였고, 고분자형 산증식제인 P-1, P-2는 PtBMA와 직접 비교하여 감도 증진효과를 평가하였다. 노광은 200 W high pressure mercury lamp를 장착한 Karr Suss MJB 3를 이용하였으며 broad band에서 수행하였고 박막의 두께측정은 UV/VIS spectrophotometer, Perkin Elmer Lambda 40을 이용하여 반사율을 측정하여 계산하였다.

합성한 물질 M-1, M-2, MTC를 포함하는 PtBMA의 감도를 측정하였다.(그림 21, 그림 22, 그림 23) 10 wt%의 ptBMA 용액에 M-1, M-2, M-3 각각의 물질을 2 wt% 혹은 5 wt%를 첨가시키고 PAG로써 DTSOTf¹¹⁻¹² 5 wt%를 첨가시켜 스핀 코터로(2000 rpm에서 3s, 1500 rpm에서 3초) 0.4 μ m의 박막을 만들어 100 °C에서 20 min동안 soft bake를 하였다. Karr suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120 °C에서 2 min 동안 PEB 하였다. 2.38 wt% TMAH 수용액으로 30 s 동안 현상하고 증류수에 50 s 동안 수세한 후 24 시간 동안 30 °C 진공오븐에서 건조하였다. 감도는 현상에 의해 노광부의 PR이 완전히 제거되는 노광량으로 결정하였으며 박막의 두께 변화는 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

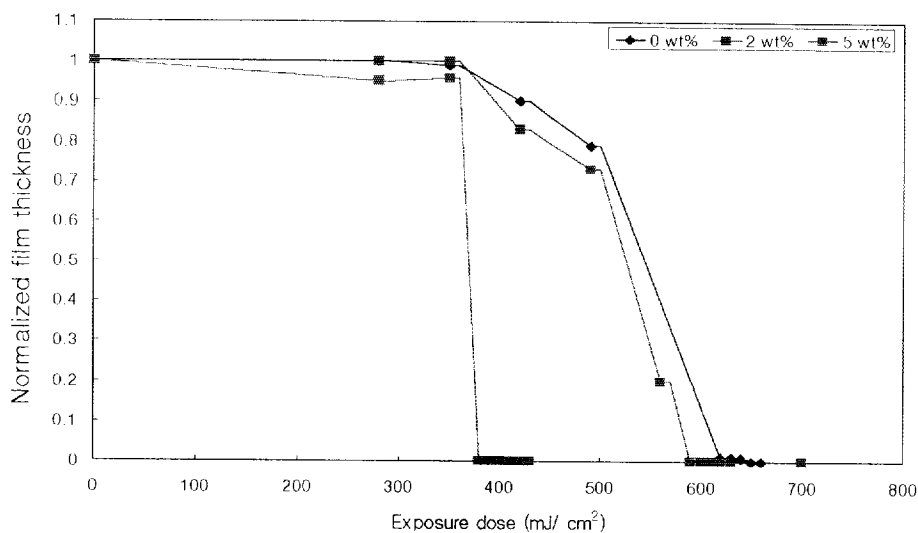


Figure 21. Photosensitivity curves of PtBMA films doped with 5, 2 and 0 wt% a different amount of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator.

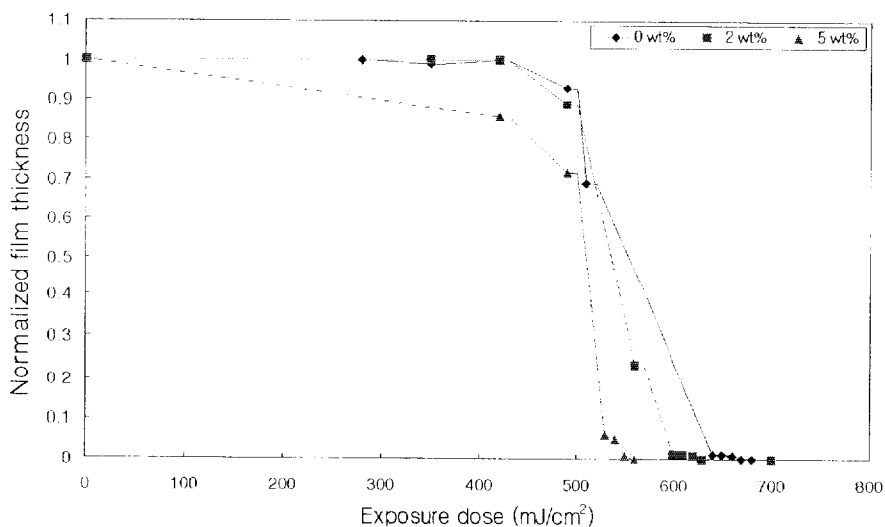


Figure 22. Photosensitivity curves of PtBMA films doped with a different amount of 1, 4-ditosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator.

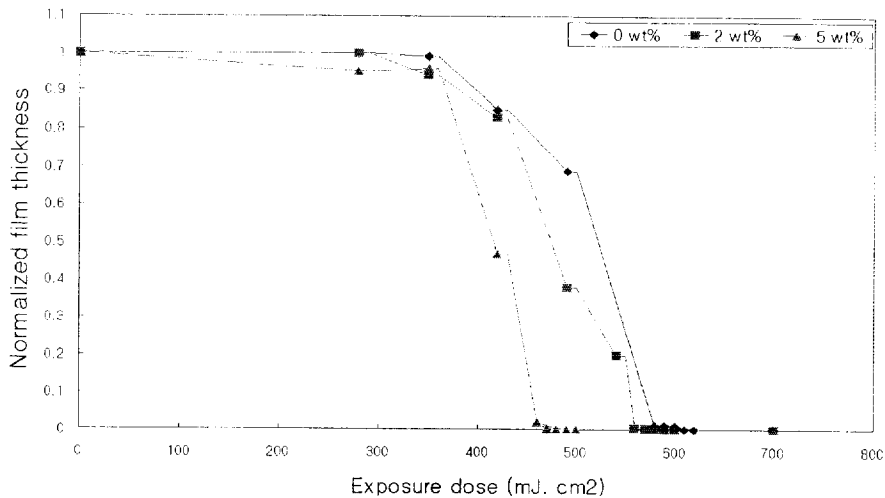


Figure 23. Photosensitivity curves of PtBMA films doped with a different amount 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator.

실험 결과 AA첨가시 무첨가보다 감도가 증진되었고, 5 wt% 첨가시킨 경우가 2 wt% 첨가시보다 더 큰 감도 증진을 나타내었다. 고분자형 산증식제인 P-1는 PtBMA에 비해 2배의 감도가 증가함으로써 가장 큰 증진을 나타내었고, M-1도 5 wt% 첨가시 1.7배의 감도가 증진되었다. P-2와 MTC는 5 wt% 첨가시 1.4배, M-2는 1.2배의 감도 증진을 보였다.

M-2는 산 증식제로써의 성능평가를 일본 쓰미토모사에 의뢰하였다. 그림 24과 그림 25은 M-2를 KrF 레지스트에 5 wt% 첨가했을 경우와 첨가하지 않은 경우의 패턴 형상이며 M-2의 첨가시 약간의 감도 증진 효과와 특히 패턴의 측벽이 매끄럽게되는 즉, 정재파 효과의 저감으로 인한 roughness 향상효과를 확인할 수 있었다.

KrF 저활성화 에너지형 (무첨가)

Bare-Si
Film Thickness : 0.99 μm
EX 12B NA = 0.55 2/3ANNULAR

PB : 90 ° 60 "

PEB : 90 ° 60 "

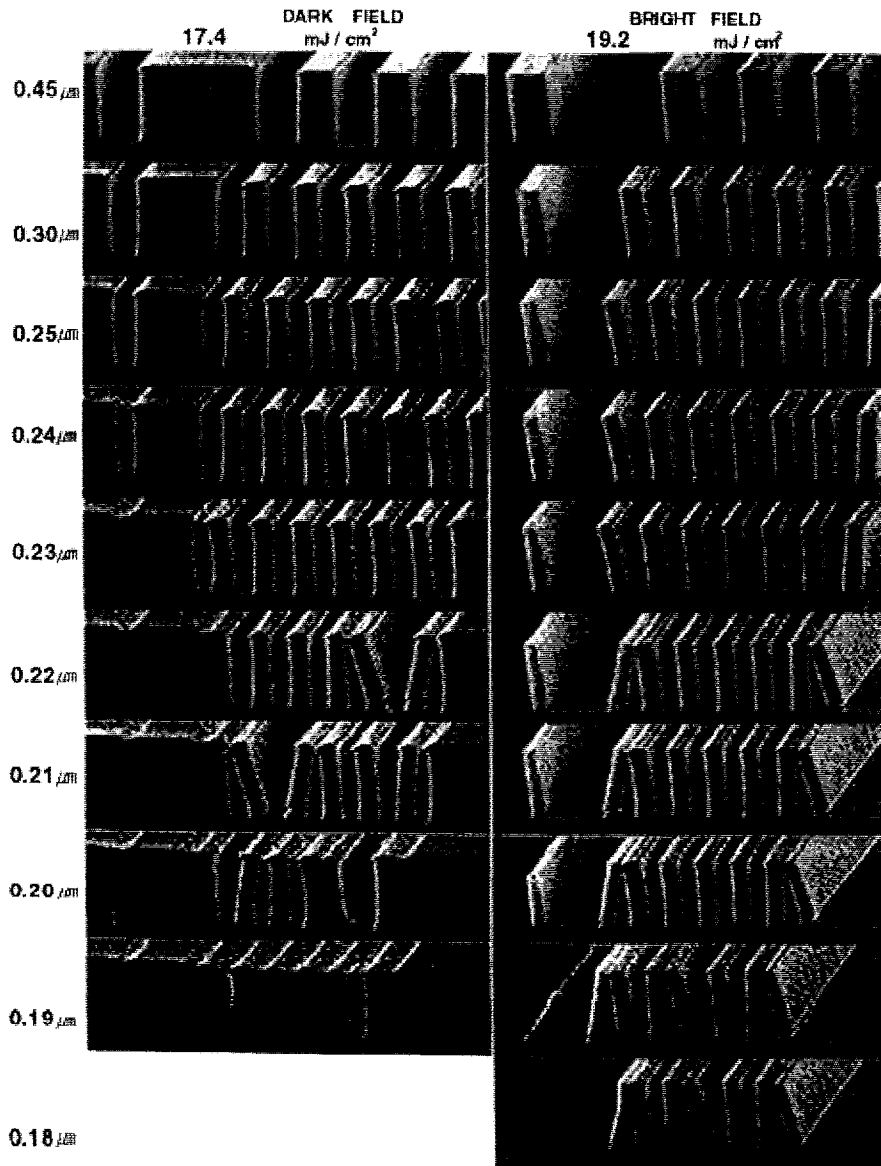


Figure 24. Pattern profile of KrF resist containing no acid amplifier.

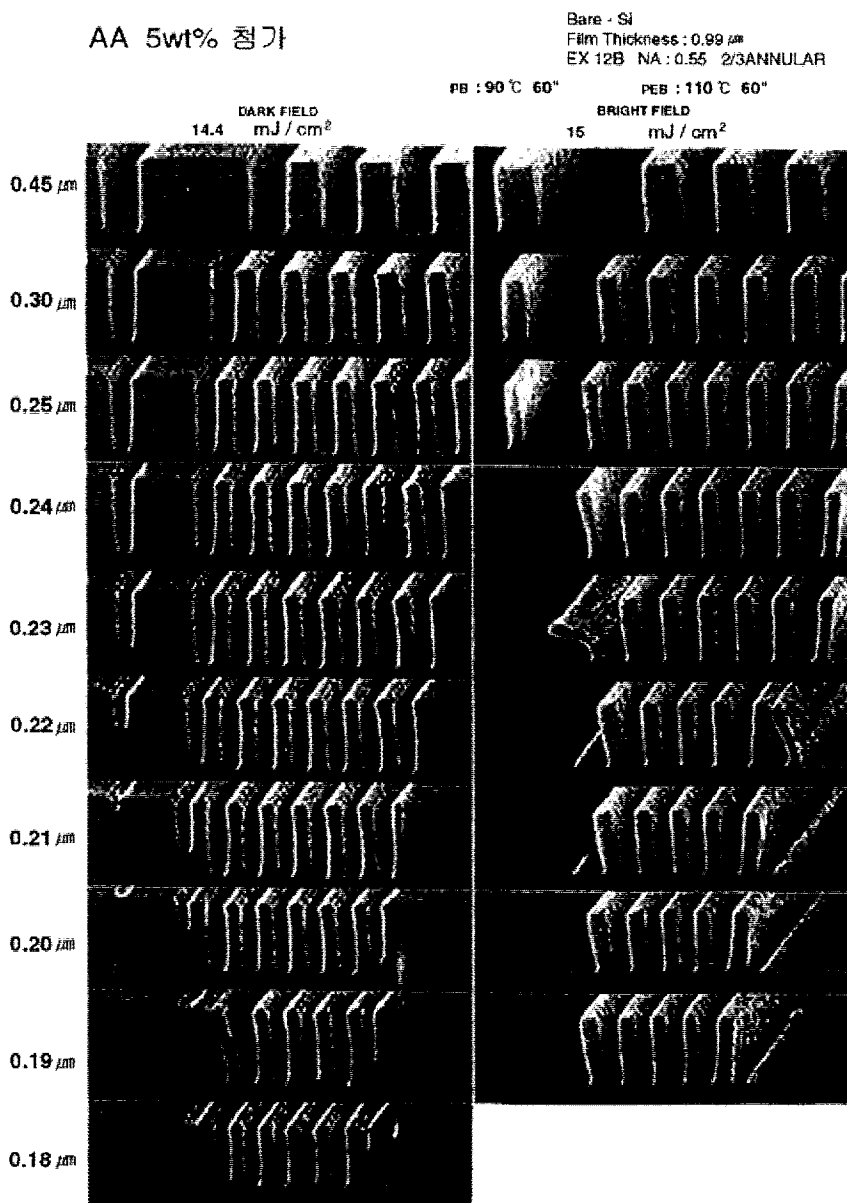


Figure 25. Pattern profile of KrF resist containing 5 wt% 1, 4-ditosyloxy cyclohexane as an acid amplifier.

고분자형 산증식제인 P-1과 P-2의 감도를 측정하였다.(그림 26, 그림 27)

PAG로써 5 wt% DTSOTf를 포함하는 10 wt% P-1 또는 P-2 용액과 같은 함량의 PAG를 포함하는 PtBMA 용액 각각을 스핀 코터(2000 rpm에서 5 s, 1500 rpm에서 5 s)를 이용해 0.4 μ m의 박막을 만들어 100 °C에서 20 min 동안 soft bake를 하였다. Karr suss MJB 3 노광기로 노광을 주고, 120 °C에서 2 min 동안 PEB 하였다. 2.38 wt% TMAH 수용액으로 30 s 동안 현상하고 증류수로 50 s동안 수세한 후 24시간동안 30 °C 진공오븐에서 건조하였다. 감도는 노광부가 완전히 제거되는 노광량으로 결정하였다. 비노광부에서는 현상에 의한 PR의 용해가 없으나 노광부에서는 PR의 용해가 일어나며 노광량에 따른 노광부의 두께 변화는 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

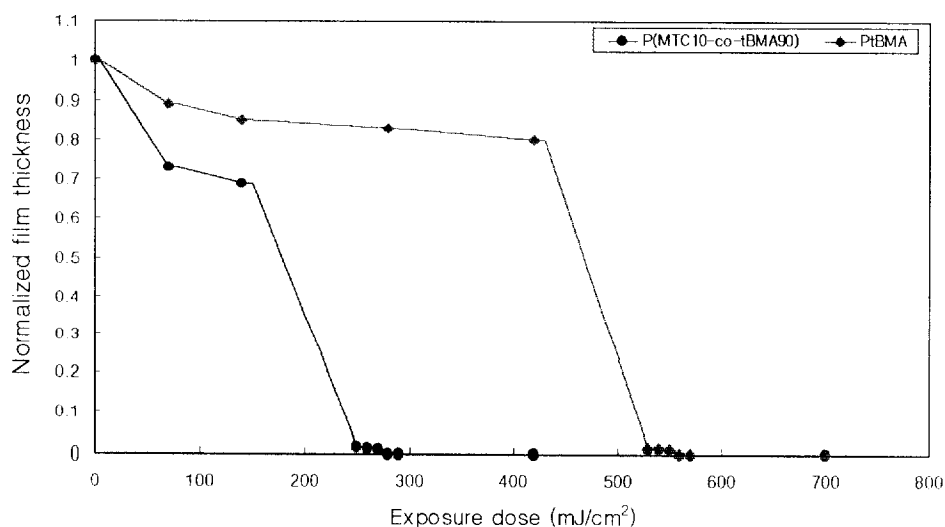


Figure 26. Photosensitivity curves of PtBMA and Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀) films in the presence of 5 wt% of DTSOTf as a photoacid generator.

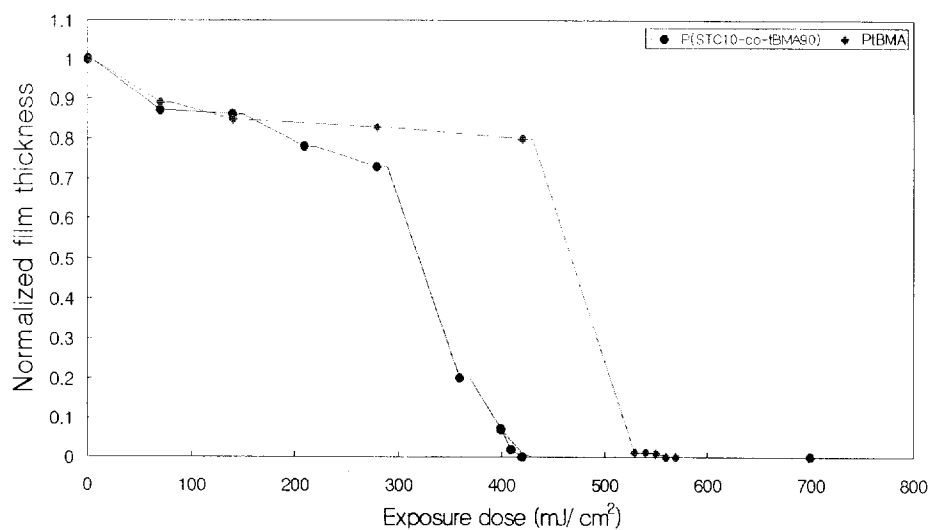


Figure 27. Photosensitivity curves of PtBMA and Poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀) films in the presence of 5 wt% of DTSOTf as a photoacid generator.

III. 실험

III-1. Instruments and Measurements

^1H -NMR spectra는 JEOL JNM-ECP 400 분광계(spectrometer)를 사용하여 측정하였으며 화학적 이동은 내부 표준물질로 넣은 tetramethylsilane (TMS)로부터 ppm으로 표시하였다. IR spectra는 BOMEM-100 분광계를 측정하였으며, 흡수대의 위치는 파수(wave number, cm^{-1})로 표시하였다. Perkin Elmer-7 열분석 기구로 DSC와 TGA를 측정하였으며 질소 가스하에서 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하였다.

III-2. 합 성

III-2-1. 1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane

CHD(11 g, 0.1 mole)을 피리딘 80 ml 녹여 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각한 후 PTSC (19 g, 0.1 mole)를 첨가시켜 24시간동안 저온 반응(에스테르화 반응)시켰다. 반응 혼합물에 얼음물 100ml를 넣고 methylene chloride 70 ml를 넣어 2번 반복 추출한다. 이 유기층을 10 % HCl 수용액 100 ml로 5번 수세한후 증류수 100 ml로 1번, 10 % NaHCO_3 수용액으로 2번, 증류수 100 ml 순으로 차례로 수세한다. 분리된 유기층은 MgSO_4 로 탈수 시켰으며 여액을 rotary evaporator를 이용하여 감압농축하고, silicagel column chromatography(hexane : ethylacetate = 1 : 2)를 사용하여 순수한 생성물 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane 13 g (43 %)을 얻었다.

^1H -NMR(CDCl_3) 1.5-2 (8H, cyclohexane ring proton), 2.44 (3H, CH_3),

3.7-3.74 (1H, OH), 4.51-4.62 (2H, methine proton of cyclohexane), 7.26-7.8 (4H, benzene ring proton) ; IR(KBr) 3500 (s, br, OH stretching), 2900 (m, CH stretching), 1170 (s, S=O stretching).

III-2-2. 1, 4-Ditosyloxy cyclohexane

CHD (11 g, 0.1 mole)과 PTSC (38 g, 0.2 mole)을 pyridine 150 ml에 녹여 48시간동안 0 °C에서 반응시켰다. 반응 혼합물에 얼음물 100 ml를 넣고 methylene chloride 70 ml로 2번 반복 추출한다. 10% HCl 수용액으로 5번 수세한 후 증류수 100 ml로 1번, 10% NaHCO₃ 수용액 100 ml로 2번, 증류수 100 ml로 2번의 순서로 수세한다. 분리된 유기층은 MgSO₄로 탈수시켰으며 여액은 rotary evaporator로 감압농축하고 silicagel column chromatography (hexane : ethyl acetate = 1 : 2)를 이용하여 분리하였으며 진공오븐에서 24시간동안 상온에서 건조하여 순수한 생성물 25 g (yield : 50 %)를 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃) 1.58-1.9 (8H, cyclohexane ring proton), 2.4 (6H, CH₃), 4.51-4.58 (2H, methine proton of cyclohexane), 7.2-7.8 (8H, benzene ring proton) ; IR(KBr) 2957 (s, CH stretching), 1180 (s, S=O stretching)

III-2-3. 1-Methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane

1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane(12 g, 0.04 mole)을 methylene chloride (30 ml, 0.4 mole)와 pyridine(36 ml, 0.4mole)에 녹여 ice-bath에 담긴 후 methacryl chloride(4.2 g, 0.04 mole)를 천천히 떨어뜨린다. 21시간 상온반응 시킨 후 반응 혼합물에 얼음물 100ml를 넣고 methylene chloride 60 ml를 넣어 5번 반복 추출한다. 10 % HCl 수용액 100 ml로 2번 수세한 후

증류수 100 ml로 1번, 10 % NaHCO₃ 수용액으로 2번 수세한다. 남아있는 salt 제거를 위해 증류수 100 ml로 9번 반복해서 수세한다. 분리된 유기층은 anhydrous MgSO₄로 탈수시켰으며 여액은 rotary evaporator로 감압농축하고 silicagel을 채운 glass filter를 이용하여 잔존하는 소량의 salt를 제거하였다. 진공 오븐에서 24시간동안 건조시켜 생성물 7.5 g(yield : 47 %)을 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃) 1.4-1.8 (11H, cyclohexane ring proton, methyl proton), 2.4 (3H, methyl proton), 4.5-4.8 (2H, methine proton of cyclohexane), 5.4-6 (2H, vinyl proton), 7.2-7.8 (4H, benzene proton) ; IR(KBr) 2900 (s, CH stretching), 1714 (C=O stretching), 1170 (s, S=O stretching)

III-3. 중 합

III-3-1. Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)

MTC(3.38g, 0.01 mole)와 tBMA(12.8 g, 0.09 mole)를 증류된 THF 65 ml에 녹여 70 °C로 가열한 후 AIBN 0.3 g을 첨가시켜 28시간동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨후 소량의 THF에 녹이고 methanol과 증류수의 혼합용매(10:1)에 침전시켰다. 침전된 고분자 물질은 필터하고 상온에서 건조시킨후 다시 소량의 THF에 녹여 methanol과 증류수의 혼합용매(10:1)에 침전시키고 진공오븐에서 건조시켜 흰색 분말형태의 고분자 물질 10 g (yield : 79 %)을 얻었고, GPC 분석에 의하며 M_n은 12,000이고 M_w/M_n는 1.91이었다.

¹H-NMR(CDCl₃) 1.0-2.2 (many proton) 2.45 (3H, methyl proton),

4.5-4.7 (2H, methine proton of cyclohexane), 7.2-7.8 (4H, benzene ring proton) ; IR(KBr) 2978 (s, CH stretching), 1714 (C=O stretching), 1140 (s, S=O stretching)

III-3-2. Poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)

STC(4.36g, 0.01 mole)와 tBMA(12.8 g, 0.09 mole)를 증류된 THF 81 ml 에 녹여 70℃로 가열한 후 AIBN 0.3 g을 첨가시켜 24시간동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 소량의 THF에 녹이고 methanol과 증류수의 혼합용매(10:1)에 침전시켰다. 침전된 고분자 물질은 필터하고 상온에서 건조시킨 후 다시 소량의 THF에 녹여 methanol과 증류수의 혼합용매(10:1)에 재침전 시키고 진공오븐에서 건조시켜 흰색 분말형태의 고분자 물질 14.4 g (yield : 84 %)을 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃) 1-1.9 (many proton) 2.43 (3H, methyl proton), 4.5-4.7 (2H, methine proton of cyclohexane), 7.2-7.8 (8H, benzene ring proton) ; IR(KBr) 2978 (s, CH stretching), 1722 (C=O stretching), 1134 (s, S=O stretching)

IV. 결 론

광감성 증진을 목적으로 CAPs에 AA를 첨가시키는 산 증식형 포토레지스트 시스템을 도입하였다. 본 연구에서는 시클로헥산을 이용한 새로운 AA를 개발하여 감도 증진의 효과를 확인하였으며 고분자 주사슬에 AA를 pendant group으로 달아놓은 고분자형 AA를 개발함으로써 감도 증진과 함께 PR조성 공정을 간소화하였다.

시클로헥산에 p-toluensulfonyl chloride, methacryloyl chloride를 에스테르화 반응을 시켜서 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane(M-1), 1, 4-ditosyloxy-cyclohexane(M-2), 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane (MTC)을 합성하였다. M-1의 감도는 M-1을 첨가하지 않은 경우에 비해 2 wt% 첨가시에는 거의 비슷한 감도를 나타냈으나 5 wt% 첨가시 1.7배의 감도 증진효과가 나타났다. M-2의 감도는 M-2를 첨가하지 않은 경우에 비해 2 wt% 첨가시엔 거의 비슷한 감도를 나타냈으나 5 wt% 첨가시 1.2배의 감도증진효과가 나타났다. MTC는 고분자형 AA를 합성하기 위한 monomer로 개발되었으며, 고분자형 AA와의 감도 증진효과를 비교하기 위해 monomer 자체의 감도를 측정하였다. MTC의 감도는 2 wt% 첨가한 경우 무첨가시와 비슷한 감도를 나타내지만 5 wt% 첨가시 1.4배의 감도 증진을 나타냈다.

고분자형 AA로 MTC 또는 STC와 tBMA를 라디칼 중합반응시켜 copolymer인 poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-1)와 poly(STC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-2)를 만들었다.

P-1은 PtBMA에 비해 약 2배의 감도 증진 효과를 나타내는 것으로 확인되었고 P-2는 1.4배의 감도 증진 효과를 나타내었다.

본 연구에서 얻은 새로운 산증식제는 앞으로 고감도화 재료개발에 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.

V. 참고문헌

1. J. F. Cameron, L. Fradkin, K. Moore, G. Pohlers, *SPIE.*, **3999**, 190 (2000)
2. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, and T. X. Neenan, *Chem. Master.*, **3**, 3.(1991)
3. K. Arimitsu, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.* (1995)
4. L. F. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden "Microlithography", *Am. Chem. Soc.*, **7**, 14(1994)
5. T. Ofugi, M. Takahashi, K.Kuhara, Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, K. Ichimura. *Proc. SPIE*, **3049**, 76(1997)
6. J. A. Chediak, D. Chen, D. Long, P. Jagannathan, C. Richwine, L. Benner, *SPIE.*, **3678**, 902 (1999)
7. S. W. Park, K. Arimitsu, S. G. Lee, K. Ichimura, *Chem Lett.*, **1036**(2000)
8. K. Ichmura, K. Arimitsu, K. Kudo, Tokyo Institute of Technology. *Chem lett.*, **551**(1995)
9. T. Ohfuji, M. Takahashi, K. Kuhara, T. Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sassago, Association of Super Advanced Electronics Technologies(Japan); K. Ichimura, Tokyo Institute of Technology, *SPIE*, **3049**, 04(1997)
10. J. V. Crivello, H. W. Lam, *J. polym. Sci.*, **34**, 3231 (1979)
11. J. F. Cameron, T. Adams, A. J. Orellana, M. M. Rajaratram and Roger Sinta Shipley Corp., *SPIE*, **3049**, 409(1997)
12. H. Ito, IBM Almaden Research Ctr. **3678**, *SPIE*, 01(1999)

13. 최상준, *과학과 기술*, 11, 237(2000)
14. C. G. Willson, Univ. of Texas Austin ; R. R. Dammel, Hoechst. Celanese Corp. ; A. Reiser. Polytechnic Univ. of New York, *SPIE*, **3049**, 202(1997)
15. S. T. Kim, J. B. Kim, J. M. Kim, C. M. Chung, K. D. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **10**, 3(2000)
16. S. -J. Choi, Y. Kang, D. -W. Jung, C. -G. Park, J. -T. Moon, Samsung Electronics Co. Ltd., *SPIE*, **3049**, 07(1997)
17. C. G. Willson, R. A. Dammel, A. Reiser, *Proc. SPIE.*, **3049**, 28 (1997)
18. M. Toukhy, S. Malik, A. Blakeney, K. Schlicht, *SPIE.*, **3333**, 1212(1998)
19. J. H. Park, S. J. Kim, S. Y. Park, H. Lee, J. C. Jung, C. K. Bok, K. H. Baik, *SPIE.*, **3049**, 485 (1997)
20. J. Connolly, K. R. Chen, R. Kwong, M. Lawson, L. Linehan, W. Moreau, *Proc. SPIE.*, **3333**, 1124 (1998)
21. S. J. Choi, H. W. Kim, S. G. Woo, J. T. Moon, *Proc. SPIE*, **3999**, 54(2000)
22. U. Okoroanyanwn, J. D. Byers, T. Cao, S. E. Webber, C. G. Willson, *SPIE*, **3333**, 115(1998)

감사의 글

돌이켜보면 짧기도 하고 한편으론 멀게만 느껴졌던 지난 2년의 학위기간동안 불가능할 것만 같았던 많은 것들을 해낼 수 있었기에 기쁘기 그지없습니다. 한 편의 논문을 완성한 지금, 제가 이 자리에 있을 수 있도록 도와주신 많은 분들의 고마움을 이 지면에 다 표현하지 못함이 아쉬움으로 남습니다.

부족한 제자에게 끊임없는 지도와 관심으로 학문의 길잡이가 되어주신 정연태 지도교수님께 깊이 감사드립니다. 저를 제자로 삼아 연구하는 방법뿐 아니라 인생을 성실하게 살아가는 자세까지 가르쳐 주신 정말로 제게는 고마운 스승이십니다. 다시 한번 머리 숙여 깊이 존경과 감사를 드립니다. 바쁘신 가운데에도 논문 심사를 맡아 훌륭한 논문이 되도록 조언해주시고 박막두께 측정에 많은 도움을 주신 김종태 교수님과 임권택 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 학부 때부터 많은 가르침을 주시고 격려 해주신 오제웅 교수님과 허 훈 교수님, 그리고 김지홍 교수님께도 깊이 감사드립니다. 좋은 데이터를 위해 귀한 장비를 허락해주신 전자공학과 권태하 교수님께 감사드립니다.

우리 실험실 동기 정영이와 시애틀에서 열심히 공부하고 있는 미애, 잔소리꾼인 나에게 항상 cute(?)하다고 하는 사랑스런 후배 은주, 2002학번으로 실험실에 새로 들어온 성격 좋은 경일 선배, 학교가 집인 하수 선배, 아줌마 민영 선배, 티거 수현 선배, 용주 선배, 영일 선배, 눈치 빠른 미령 선배, 똥글똥글한 은화 선배와 후배 주화, 호은 그리고 소중한 친구 정아에게도 고마움을 전합니다. 그리고, 화학연구원 화학소재1팀 박사님들과 여러 연구원에게도 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로 항상 관심을 가지고 사랑으로 대해준 언니와 언제나 자식이 가는 길을 믿고 지켜보신 부모님께 지금까지 제게 주신 사랑에 비하면 너무나 초라한 것이지만 감사하다는 말씀과 함께 이 조그만 결실을 드립니다.

2002. 2

권경아