

공학석사 학위논문

이소프로필리텐 디시클로헥산올을 이용한
산 증식제의 합성 및 특성 연구

지도교수 정 연 태

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함



2002년 2월

부경대학교 대학원

사진정보공학과

박 정 영

박정영의 공학석사 학위논문을 인준함

2001년 12월 26일

주 심 이학박사 임 권 택 ①



부 심 이학박사 허 훈 ①



위 원 이학박사 정 연 태 ①



목 차

목차	i
List of Abbreviations	iii
List of Figures	iv
List of Schemes	vi
List of Table	vi
I. 서론	1
II. 실험	6
II-1. 분석 기기	6
II-2. 합성	6
II-2-1. 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)의 합성	6
II-2-2. 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)의 합성	7
II-2-3. 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M3)의 합성	8
II-2-4. 4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M4)의 합성	9
II-3. 중합	10
II-3-1. tBMA의 homopolymerization (H1)	10
II-3-2. M4와 tBMA의 copolymerization (C1)	10
II-4. 용해도 측정	11
II-5. 열 안정성 측정 (film 형태)	11
II-6. 감도 측정 (film 형태)	12

Ⅲ. 결과 및 고찰	13
Ⅲ-1. 구조 확인 및 열적 성질 분석	13
Ⅲ-2. 용해도 특성	32
Ⅲ-3. 열 안정성 특성	33
Ⅲ-4. 감도 특성	38
Ⅳ. 결론	44
Ⅴ. 참고문헌	46

List of Abbreviations

AA	acid amplifier
AIBN	N,N' -azobisisobutyronitrile
CAP	chemically amplified photoresist
DTSOTf	diphenyl-4-thiophenoxyphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate
EL	ethyl lactate
IPDH	4,4'-isopropylidene dicyclohexanol
m.p.	melting point
MTAC	methacryloyl chloride
MTID	4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane
PAG	photo acid generator
PEB	post exposure bake
PEGME	propylene glycol methyl ether
PEGMEA	propylene glycol methyl ether acetate
PR	photoresist
PSSC	p-styrenesulfonyl chloride
PTSC	p-toluenesulfonyl chloride
tBMA	tert butyl methacrylate
THF	tetrahydrofuran
TMAH	tetramethylammonium hydroxide
DSC	differential scanning calorimetry
NMR	nuclear magnetic resonance
TGA	thermogravimetric analysis
TLC	thin layer chromatography

List of Figures

Fig. 1.	The photolithographic process.	1
Fig. 2.	Expected reaction scheme of acid amplified resist system.	2
Fig. 3.	Schematic reaction comparison of chemical amplified resist and acid amplifier	3
Fig. 4.	¹ H-NMR spectrum of M1	15
Fig. 5.	FT-IR spectrum of M1	16
Fig. 6.	TGA/DSC thermograms of M1	17
Fig. 7.	¹ H-NMR spectrum of M2	19
Fig. 8.	FT-IR spectrum of M2	20
Fig. 9.	TGA/DSC thermograms of M2	21
Fig. 10.	¹ H-NMR spectrum of M3	23
Fig. 11.	FT-IR spectrum of M3	24
Fig. 12.	TGA/DSC thermograms of M3	25
Fig. 13.	¹ H-NMR spectrum of M4	27
Fig. 14.	¹ H-NMR spectrum of C1	29
Fig. 15.	FT-IR spectrum of C1	30
Fig. 16.	TGA/DSC thermograms of C1	31
Fig. 17.	Time course of the consumption of the tert butyl group of PtBMA film containing 5 wt% of M1 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.	34
Fig. 18.	Time course of the consumption of the tert butyl group of PtBMA film containing 5 wt% of M2 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.	35
Fig. 19.	Time course of the consumption of the tert butyl group of PtBMA film containing 5 wt% of M3 in the presence of 5	

wt% DTSOTf at various temperature.	36
Fig. 20. Time course of the consumption of the tert butyl group of Poly(M4 ₁₀ -co-tBMA ₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.	37
Fig. 21. photosensitivity curves of PtBMA film dopted with different amounts of M1 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μ m)	40
Fig. 22. photosensitivity curves of PtBMA film dopted with different amounts of M2 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μ m)	41
Fig. 23. photosensitivity curves of PtBMA film dopted with different amounts of M3 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μ m)	42
Fig. 24. photosensitivity curves of Poly(M4 ₁₀ -co-tBMA ₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μ m)	43

List of Schemes

Scheme 1.	Structures of Acid Amplifiers	5
Scheme 2.	Synthesis of 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)	13
Scheme 3.	Synthesis of 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)	18
Scheme 4.	Synthesis of 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M3)	22
Scheme 5.	Synthesis of 4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M4)	26
Scheme 6.	Homopolymerization of tert butyl methacrylate (H1)	26
Scheme 7.	Copolymerization of tBMA and M4 (C1)	28

List of Table

Table 1.	Table of solubility test	32
----------	------------------------------------	----

Preparation and Characterization of Acid Amplifiers based on Isopropylidene Dicyclohexanol

Division of Imaging and Information Engineering Jeong-Yeong Park

Directed by Professor Yeon-Tae Jeong

High sensitivity photopatternable systems based on the concept of "chemical amplification" have been of great importance in microlithographic industry.¹⁻⁵⁾

The sensitivity of the same chemically amplified photoresist(CAP) polymer is limited by the amount of acid formed(quantum yield) and the Pka of the acid. Thus workers have sought to enhance the sensitivity of a CAP by high efficiency AG or by high loading of AG. High loading >5 wt% of AG can be limited due to AG aggregation in film or by the optical absorbance.⁶⁻⁷⁾

So acid proliferation type photoresist(APP) is developed. APP have been formulated by addition of the acid amplifiers to CAPs to enhance resist performances including photosensitivity. APP could produce more

acid during PEB by autocatalytic amplification in a non-linear manner. In this thesis, 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane, 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane, 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane were synthesized as AAs. These gave photosensitivity increases of a 1.5-4X when used in amount of 2-5 wt% of PtBMA. Poly(M4₁₀-co-tBMA₉₀), copolymer of tert-butyl methacrylate and 4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane was developed as polymeric AA. The poly(M4₁₀-co-tBMA₉₀) exhibited 2X higher photosensitivity compared with PtBMA and simplified the process of formulating photoresist.

I. 서론

반도체 집적회로(Integrated circuit) 제조에서 설계된 회로를 실리콘 기판(Si wafer)위에 미세한 패턴으로 가공하여 고집적도를 달성하는 공정은 최근의 256 메가비트나 1기가 비트급 반도체 제조의 핵심공정이라 할 수 있는데 이 공정을 포토리소그래피(photolithography)라고 한다.^{8, 10)}

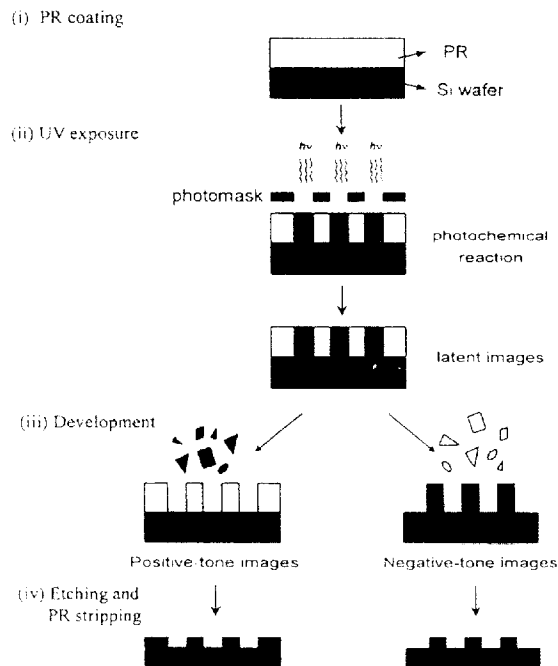


Fig. 1. The photolithographic process.

포토리소그래피는 포토레지스트(photoresist)라는 빛에 의해 물성의 변화를 나타내는 레진 조성물 재료를 실리콘 기판 위에 코팅한 후 자외선, X선 또는 전자선과 같은 빛을 원하는 부위에 조사한 후 현상하여 미세 패턴을 형성시키는 공정을 말하며 형성된 패턴은 차후 에칭 공정시 미세 패턴의 보

호막(etch barrier)으로 작용하여 실리콘웨이퍼에 3차원의 미세 회로 제작을 가능하게 한다. 포토레지스트(photoresist)는 감광성 물질로 현재의 고도로 발전한 인쇄와 반도체 및 전자, 정보 산업의 중요한 소재이다. 이러한 감광성 물질은 광 조사에 의해 단시간 내에 분자 구조의 화학적 변화가 일어나서 어떤 용제에 대한 용해도 변화가 일어나는데 이를 이용하면 미세 정밀가공이 가능하다. 이와 같은 포토레지스트를 이용한 photolithography 공정은 반도체 제조뿐 아니라 인쇄회로기판 제조와 전자 표시 장치인 브라운관과 LCD의 칼리 화면 가공에서도 유용하게 쓰이는 공정이며 그 외 인쇄 회로 기판등 다양한 용도에서 사용되고 있다.^{11) 13)}

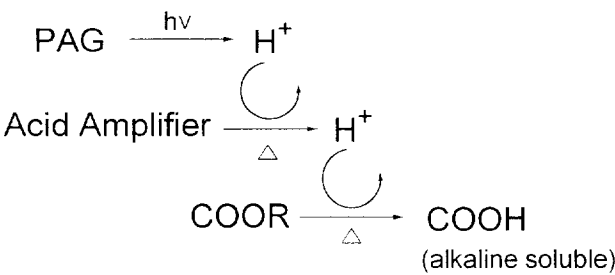


Fig. 2. Expected reaction scheme of acid amplified resist system.

산 증식제는 외부의 산(acid)이 촉매 역할을 하여 기하급수적으로 산을 생성시킬 수 있는 물질이다. 그 반응을 Fig. 2에 나타내었다. 산 증식형 포토레지스트는 광 감도(photosensitivity)와 패턴 형상(pattern shape)등의 레지스트 성능을 향상시키기 위하여 화학 증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist: CAP)에 산 증식제(Acid Amplifier: AA)를 첨가하여 만든다. 기존의 화학 증폭형 포토레지스트는 PAG와 산에 민감한 고분자로 구성되어 있는데, 이것의 감도는 PAG로부터 생성되는 산의 양과 산도에 의해 결정된다. 강산을 발생시키는 PAG를 사용하고, PAG의 함량을 높여 감도를 증진시키려는 시도가 있었지만, 5 wt% 이상 첨가시킬 경우 PAG 사이의 회합과 큰 분광 흡수 때문에 제한이 있었다.^{14) 16)} 이런 문제점을 해

결하기 위해 산 증식형 포토레지스트가 개발되었다. 산 증식형 포토레지스트에서 PAG가 노광을 받아서 생긴 광산에 의해 고분자의 탈보호화 반응을 진행하는 화학 증폭형 포토레지스트에 AA를 첨가하면 부가적인 산이 생성되므로 감도가 증진되는 효과가 나타난다. 즉 산 증식형 레지스트의 노광부의 PAG로부터 생성된 산이 AA를 분해시키는 산 촉매 역할을 하여 AA로부터 제이의 산을 생성시키는 dark reaction이 PEB동안에 일어나므로, 화학증폭형 레지스트에 있어서 단지 노광에 의하여 PAG로부터 생성되는¹⁷⁻²⁰⁾ 산의 양보다 훨씬 더 많은 양의 산이 산 증식형 레지스트의 노광부에서 생성되므로 화학증폭형 레지스트에서 보다 산 증식형 레지스트에서 감도가 증진된다.²¹⁾ 산 증식형 포토레지스트와 화학증폭형 포토레지스트의 산 발생 효율을 비교한 것을 Fig. 3에 나타내었다.

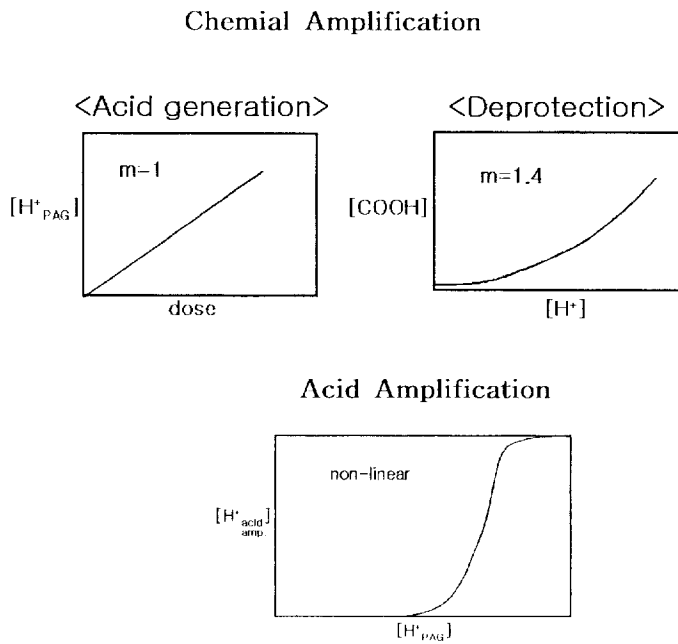
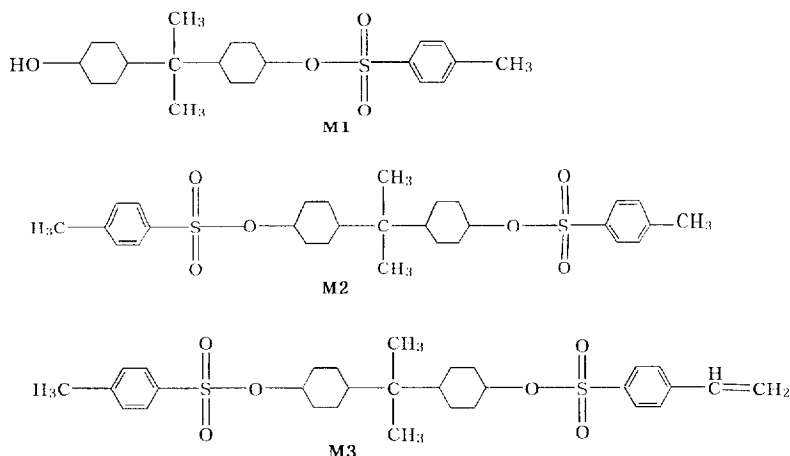
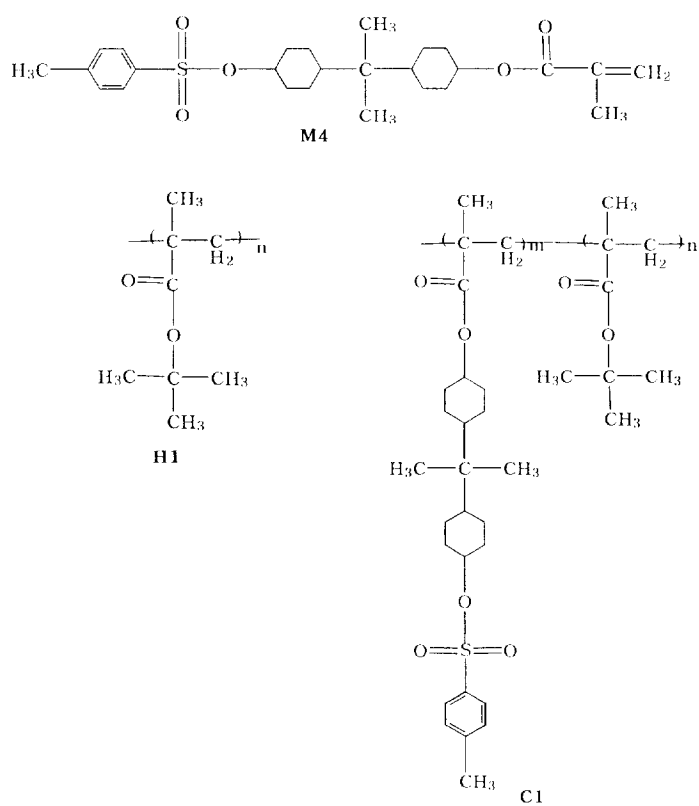


Fig. 3. Schematic reaction comparison of chemical amplified resist and acid amplifier

이 논문에서는 소량 첨가로 감도를 증진시킬 수 있는 AA로 4,4'-isopropylidene-dicyclohexanol (IPDH)와 p-toluenesulfonyl chloride (PTSC), p-styrenesulfonyl chloride(PSSC)의 에스테르화 반응으로 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)과 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2), 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M3)를 합성했다. 이런 AA를 산에 민감한 고분자인 tert-butyl methacrylate homopolymer (PtBMA)에 2 wt%, 5 wt% 첨가시켰을 때와 첨가시키지 않았을 때의 감도를 비교해 본 결과 약 1.5배에서 4배까지 감도가 증진되었다. 또 4,4-isopropylidene dicyclohexanol (IPDH)와 methacryloyl chloride를 반응시켜 4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane(M4)을 합성하고 이것을 tBMA와 몰 비 1:9로 중합시킨 폴리머형 AA인 poly(M4₁₀-co-tBMA₉₀)를 중합했다. 그 결과 약 2배의 감도 증진 결과를 나타내었고, AA를 고분자의 펜던트 그룹에 도입함으로써 일 성분 PR을 만들어 공정을 간소화시킬 수 있었다. 이렇게 합성한 AA의 구조를 Scheme. 1에 나타내었다.





Scheme. 1. Structures of Acid Amplifiers

II. 실험

II-1. 분석 기기

^1H -NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400MHz 분광계(spectrometer)를 사용하여 측정하고, 용매는 CDCl_3 를 사용했다. FT-IR spectrum은 BOMEM-100 분광계로 측정하였고, 두께 측정을 하기 위해 Lamda 40 UV/vis spectrophotometer를 사용하여 측정했다. TGA/DSC 측정은 PERKIN ELMER 7으로 측정하고, 노광은 넓은 파장대를 갖는 200W 고압력 수은 램프의 Karl suss MJB 3 노광기로 노광을 주었다.

II-2. 합성

II-2-1. 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)의 합성

150 ml three neck round bottom flask에 80 ml pyridine과 isopropylidene dicyclohexanol (0.43 mmol, 10.34 g)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온 bath를 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨다. flask에 p-toluenesulfonyl chloride(0.43 mmol, 8.21 g)을 첨가하고 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 교반 하면서 반응시킨다. 이때 반응 온도는 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이를 유지해야하는데, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이 되면 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)이 많이 생성되므로 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)의 수율이 떨어진다. 반응이 끝나면 filtration으로 생성된 염을 제거하고 rotavapor로 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 감압 농축하여 pyridine을 제거한다. 그 뒤 100 ml 얼음물을 넣고 70 ml CH_2Cl_2 로 3번 추출한 뒤, 10 %염산 수용액 100 ml로 2번 씻어서 남아있는 pyridine을 제거한다. 증류수로 1번 씻은 뒤, 10 %

Na₂CO₃ 수용액으로 중화시키고 마지막으로 100 ml 증류수로 씻어낸다. TLC로 pyridine이 남아있는지를 확인하고 남아있을 경우 이 과정을 반복한다. 수세가 끝난 용액에 anhydrous MgSO₄를 넣고 교반 시키면서 건조시킨다. filter로 anhydrous MgSO₄를 제거하고 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (1 : 2) 용매를 이용해 실리카겔 판 크로마토그래피로 분리한다. vacuum oven에서 24시간 건조하면 흰색 분말로 얻어지며, 수율은 42%이고 m.p.는 158 °C이다.

IR(KBr pellet) : 3331 cm⁻¹ (-OH), 2939 cm⁻¹ (-CH₃), 1598 cm⁻¹ (C=C), 1173 cm⁻¹ (-SO₂)

¹H-NMR(δ, ppm, solvent : CDCl₃) : 7.7, 7.2 ppm (aromatic ring, 4H), 4.3, 4.0 ppm (cyclohexane, 2H), 3.4 ppm (-OH, 1H), 2.4 ppm (-CH₃, 3H), 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm (24H)

II-2-2. 4,4' -ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)의 합성

150 ml three neck round bottom flask에 80 ml pyridine과 IPDI (0.43 mmol, 10.34 g)을 넣고 교반시키면서 녹인 뒤 PTSC (0.86 mmol, 16.42 g)을 첨가하고 상온에서 24시간동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 생성된 염을 filter로 제거하고 pyridine은 rotavapor로 70 °C에서 감압 농축하여 제거한다. 그 뒤 100 ml 일염물을 넣고 70 ml CH₂Cl₂로 3번 추출한 뒤, 10 %염산 수용액 100 ml로 2번 씻어서 남아있는 pyridine을 제거한다. 증류수로 1번 씻은 뒤, 10 % Na₂CO₃ 수용액으로 중화시키고 마지막으로 100 ml 증류수로 씻어낸다. TLC로 pyridine이 남아있는지를 확인하고 남아있을 경우 이 과정을 반복한다. 수세가 끝난 용액에 anhydrous MgSO₄를 넣고 교반 시키면서 건조시킨다. filter로 anhydrous MgSO₄를 제거하고 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (1 : 2) 용

매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리한다. vacuum oven에서 24시간 건조한다. 흰색 분말로 얻어지며, 수율은 40 %이고, m.p.는 134 °C이다.

IR (KBr pellet) : 2945 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), 1598 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1177 cm^{-1} (SO_2)
 ^1H -NMR(δ , ppm, solvent : CDCl_3) : 7.7, 7.2 ppm (aromatic ring, 8H), 4.3, ppm (cyclohexane, 2H), 2.4 ppm ($-\text{CH}_3$, 6H), 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm (24H)

II-2-3. 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M3)의 합성

25 ml three neck round bottom flask에 pyridine(0.1 mol, 7.73 ml)과 M1(0.01 mol, 3.95 g)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 p-styrenesulfonyl chloride를 한 방울씩 천천히 첨가하는데 이때 발생하는 반응열을 제거하기 위해 ice bath를 사용한다. 첨가가 모두 끝나면 24시간동안 상온에서 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 pyridine은 rotavapor로 55°C에서 감압 농축하여 제거한다. 그 뒤 염화 메틸렌에 녹이고 ethyl acetate : hexane (1 : 2) 혼합 용매를 첨가하면 염과 남아있는 pyridine이 점도가 높은 노란 액체로 반응 용액과 분리된다. 위의 반응 용액만을 취하여 감압 농축하여 용매를 제거한다. 이때 점도가 높은 노란 액체가 생기지 않을 때까지 이 과정을 되풀이한다. 그 뒤 증류수로 한번 씻어내면 남아있는 염이 완전히 제거된다. 수세가 끝난 용액에 anhydrous MgSO_4 를 넣고 교반 하면서 건조시킨다. filter로 anhydrous MgSO_4 를 제거하고 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (1 : 2) 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리한다. 용매를 제거하고 vacuum oven에서 24시간 건조하면 흰색 분말로 얻어지며, 수율은 25 %이고, m.p.는 138 °C이다.

IR(KBr pellet) : 2939 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), 1597 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1172 cm^{-1} (SO_2)

^1H -NMR(δ , ppm, solvent : CDCl_3) : 7.8, 7.7, 7.5, 7.3 ppm (aromatic ring, 8H), 5.9, 5.4 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}-$, 3H), 4.3, ppm (cyclohexane, 2H), 2.4 ppm ($-\text{CH}_3$, 3H), 1.9, 1.6, 1.4, 1.0 ppm (24H)

II-2-4. 4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M4)의 합성

50 ml three neck round bottom flask에 정제한 염화 메틸렌(0.1 mol, 11.28 ml)과 M1(0.01 mol, 3.95 g)을 넣고 녹인 뒤 pyridine(0.1 mol, 7.73 ml)를 첨가한다. 이 flask에 methacryloyl chloride를 한 방울씩 천천히 첨가하는데 이때 발생하는 반응열을 제거하기 위해 ice bath를 사용한다. 첨가가 모두 끝나면 24시간동안 상온에서 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 끝난 용액은 rotavapor로 55 $^{\circ}\text{C}$ 에서 감압 농축하여 pyridine을 제거하고 fresh column으로 남아있는 pyridine과 염을 제거한다. 그 액을 rotavapor로 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (1 : 5) 혼합 용매를 이용하여 실리카겔 관 크로마토그래피를 이용하여 M4만 순수하게 분리한다. 용매를 줄인 뒤 vacuum oven에서 24시간 건조한다. 이때 M4는 점도가 높은 노란 액체로 수율은 27 %이다.

^1H -NMR(δ , ppm, solvent : CDCl_3) : 7.7, 7.2 ppm (aromatic ring, 4H), 6.0, 5.4 ppm ($-\text{C}=\text{CH}_2$, 2H), 4.5, 4.3, ppm (cyclohexane, 2H), 2.4 ppm ($-\text{CH}_3$, 3H), 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm (24H)

II-3. 중합

II-3-1. tBMA의 homopolymerization (H1)

상업적인 tBMA는 중합 금지제가 첨가되어있으므로 aluminum oxide로 fresh column한 뒤 사용한다. homopolymerization하기 위해 중합 금지제를 제거한 tBMA (19.9 g, 0.07mole)를 125 ml round bottom flask에 넣고 증류한 90 ml THF에 녹인 뒤 AIBN (0.3 g, 0.21 mmole)을 첨가한다. 용액을 70 °C 항온 bath에 담그고 질소 기류하에서 24시간 동안 교반 시키면서 중합한다. 중합이 끝난 뒤 상온으로 식힌 중합용액에 THF를 첨가시켜 희석시키고 methanol : 증류수 (10 : 1)용매에 침전시킨다. filter한 고분자를 vacuum oven에서 상온으로 24시간 건조한 뒤 THF를 첨가시켜 희석시키고 methanol : 증류수 (10 : 1)용매로 한번 더 침전시킨다. 흰색 고분자 분말은 2번 침전시키고 나면 75 % 수율로 얻을 수 있다. 중량 평균 분자량은 13,000이며, 분산도는 1.87이다.

II-3-2. M4와 tBMA의 copolymerization(C1)

50 ml one neck round bottom flask에 정제한 THF(21.76 ml)와 M4(0.28 mol, 1.28 g)을 넣고 녹인 뒤 tBMA(2.49 mmol, 3.54 g)을 첨가한다. 이때 tBMA는 중합 금지제가 첨가되어 있으므로 aluminum oxide로 fresh column한 뒤 사용한다. 이 flask에 AIBN (0.055 mmol, 0.09 g)을 첨가한다. 용액을 70 °C 항온 bath에 담그고 질소 기류하에서 24시간 동안 교반 하면서 중합한다. 중합이 끝난 뒤 상온으로 식힌 중합용액에 THF를 첨가시켜 희석시키고 methanol : 증류수 (10 : 1)용매에 침전시킨다. filter한 고분자를 vacuum oven에서 상온으로 24시간 건조한 뒤 THF를 첨가시켜 희석시키고 methanol : 증류수 (10 : 1)용매로 한번 더 침전시킨다. 흰색 고

분자 분말은 2번 침전시키고 나면 73 % 수율로 얻을 수 있다. 중량 평균 분자량은 12,000이며, 분산도는 1.89이다.

II -4. 용해도 측정

합성한 물질은 유기 용매와 반도체 공정에서 사용되는 용매인 ethyl lactate(EL), propylene glycol methyl ether(PEGME), propylene glycol methyl ether acetate(PEGMEA)로 용해도를 측정한다. 이때 합성한 물질은 3 wt%용액으로 만들어 즉시 녹는 경우 ◎, 천천히 녹는 경우 ○, 부분적으로 녹는 경우 △, 녹지 않는 경우를 ×로 표기한다. 완전히 녹지 않는 경우와 조금 녹아 들어간 경우의 구분이 어려울 때는 TLC plate에 찍어서 확인했다.

II -5. 열 안정성 측정 (film 형태)

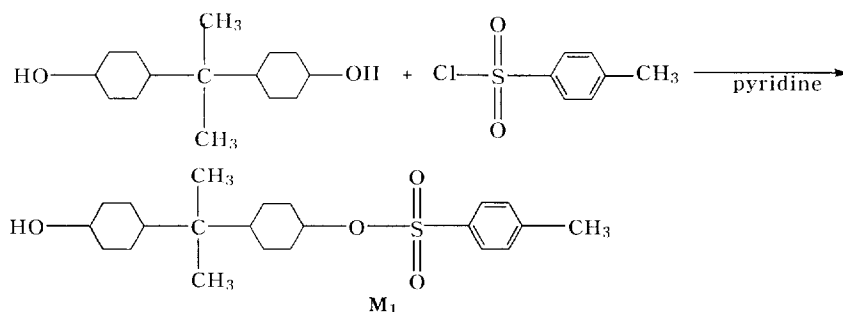
합성한 물질의 열적 안정성은 FT-IR을 이용해서 측정한다. AA는 10 %고 분자 용액을 만들기 위해 tBMA homopolymer(0.1 g)에 AA 2 wt % (0.002 g), 5 wt % (0.005 g)를 첨가한 뒤 증류한 THF (0.9 g)에 녹이고, 고분자형 AA는 AA polymer(0.1 g)를 증류한 THF (0.9 g)에 녹인다. 고분자 용액을 2 × 2 cm 크기의 silicon wafer (Si 100)에 코팅한다. 5000 rpm(4 s), 4000 rpm(4 s)로 코팅하면 약 0.35 μm 두께로 코팅된다. 이렇게 코팅한 silicon wafer를 110 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$, 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열적 안정성을 측정하기 위해 가열 시간을 변화시키며 FT-IR을 측정한다. 이때 silicon wafer의 고유 peak인 613 cm^{-1} 를 기준으로 1140 cm^{-1} ($-\text{SO}_2$) sulfonate peak가 줄어드는 것으로써 열 안정성을 측정한다.

II-6. 감도 측정 (film 형태)

합성한 물질의 감도는 노광부가 광 화학적 변화로 현상액에 모두 씻겨나가는 시점으로 감도측정은 UV/vis spectrophotometer을 이용해서 노광 시간 변화에 따른 두께 차이로 측정한다. 10 %고분자 용액을 만들기 위해 tBMA homopolymer(0.1 g)에 AA monomer 2 wt% (0.002 g), 5 wt% (0.005 g)와 PAG로써 DTSOTf 5 wt% (0.005 g)를 첨가한 뒤 증류한 THF (0.9 g)에 녹이고, 고분자형 AA는 AA polymer(0.1 g)을 증류한 THF (0.9 g)에 녹인다. 고분자 용액을 2×2 cm 크기의 silicon wafer (Si 100)에 코팅한다. 5000 rpm(4 s), 4000 rpm(4 s)로 코팅하면 약 $0.35 \mu\text{m}$ 두께로 코팅된다. 이렇게 코팅한 silicon wafer를 100°C 에서 1분 동안 soft bake한 뒤 같은 조건으로 실험하기 위해 UV/vis spectrophotometer를 이용해 두께를 측정한다. 그 뒤 시간을 변화시켜 가면서 노광을 주고 120°C 로 2분간 PEB한다. 2.38 wt% TMAH 염기성 수용액으로 1분간 현상하고 30초간 증류수로 행궤낸다. 24시간 동안 진공 oven에 건조시킨 뒤 비노광부에 따른 노광부의 두께 변화를 측정함으로써 감도를 측정한다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 구조 확인 및 열적 성질 분석



Scheme 2. Synthesis of 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane(M1)

M1을 확인하는 방법으로 ^1H -NMR spectrum과 FT-IR spectrum을 측정했다. 그리고 M1 자체의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA/DSC를 측정했다. M1의 ^1H -NMR spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. 이때 용매로는 CDCl_3 을 사용했다. 7.7, 7.2 ppm은 PTSC의 aromatic ring의 4H peak, 3.4 ppm은 IPDH의 alcohol(-OH)의 1H peak, 2.4 ppm은 PTSC의 methyl group(-CH₃)의 3H peak, 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm은 IPDH의 24H peak이다. M1의 FT-IR spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. 3331 cm^{-1} 는 IPDH의 alcohol(-OH) peak, 1173 cm^{-1} 는 PTSC의 sulfonate(-SO₂) peak, 1598 cm^{-1} 는 PTSC의 benzene ring(C=C) peak, 2939 cm^{-1} 는 PTSC의 methyl group(-CH₃) peak이다. M1의 TGA/DSC thermograms를 Fig. 6에 나타내었다. M1의 분해 온도는 160 $^{\circ}\text{C}$ 이고, m.p.는 158 $^{\circ}\text{C}$ 이다. M1을 합성할 때 반응 온도를 0 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하는 것이 중요한데, 왜냐하면 isopropylidene dicyclohexanol (IPDH)에 각각 하나씩의 p-toluenesulfonyl chloride

(PTSC)가 친핵성 첨가 반응을 일으켜 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)을 합성해야하는데, 0 °C 이상이 될 경우 반응이 빠르게 일어나므로 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)이 만들어진다. IPDIH와 PTSC를 1대 1의 몰비로 반응시키므로 최종적으로 M1의 수율이 낮아질 뿐 아니라 불순물인 M2와 PTSC의 제거에도 어려움이 따르므로 반응 온도를 0 °C 이하로 유지하는 것이 중요하다. M1은 재결정으로 분리할 수도 있다. 재결정은 M1과 M2의 methanol에 대한 용해도 차이로 가능한데 M1은 methanol에 녹고 M2는 녹지 않는 성질을 이용한다. 수세 후 anhydrous MgSO₄로 건조시키고 이를 소량의 CH₂Cl₂에 녹여 methanol로 M2를 재결정한 뒤 filter로 제거한다. 그 여액을 냉동실에 하루 정도 방치해서 남아있는 M2를 재결정해서 filtration으로 제거한 뒤, 용매를 최대한 제거하고 이를 methanol에 녹이면 M1만 녹아 나온다. 이 methanol 용액은 감압 농축하여 용매를 어느 정도 제거한 뒤 물로 재결정, 결정형태로 물에 있는 M1을 filter하고 M1은 실리카겔 관 크로마토그래피를 사용하지 않고 재결정만으로도 깨끗한 product를 얻을 수 있었다. 이것은 상업적인 응용 측면에서 매우 중요하다고 할 수 있다. 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리시키는 경우 순수하게 분리 할 수는 있지만 비용과 시간, 노동 측면에서 상업적으로 이용하기에는 불가능하기 때문이다.

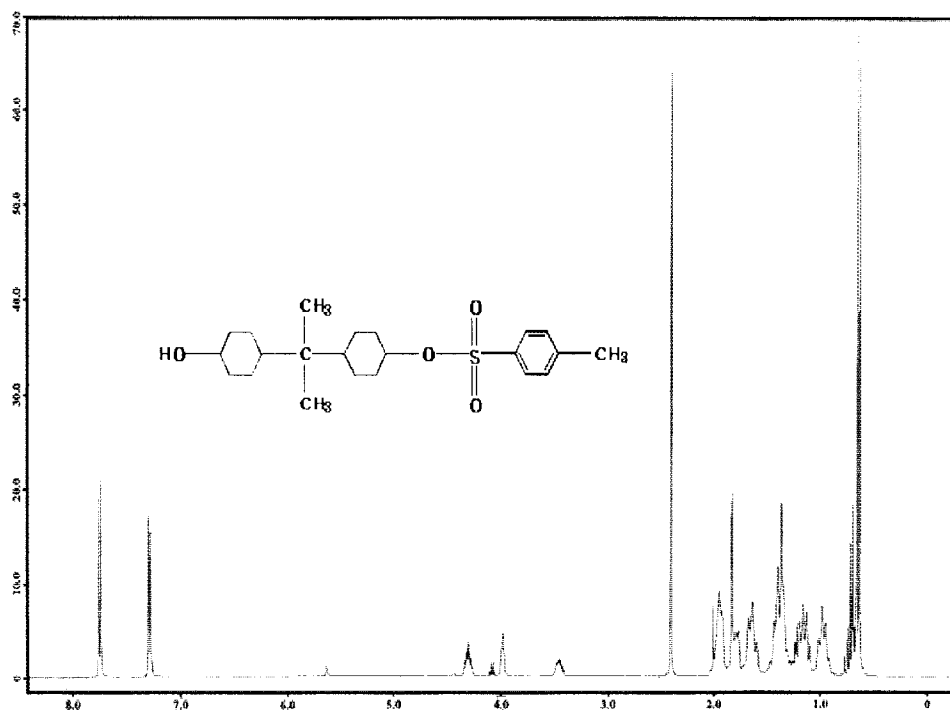


Fig. 4. ^1H -NMR spectrum of M1

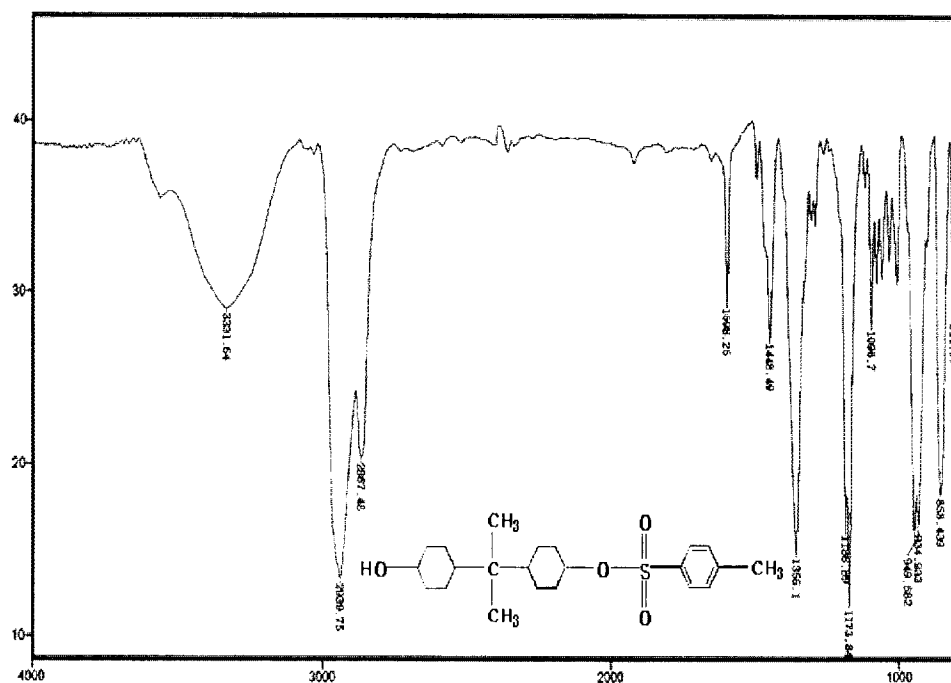


Fig. 5. FT-IR spectrum of M1

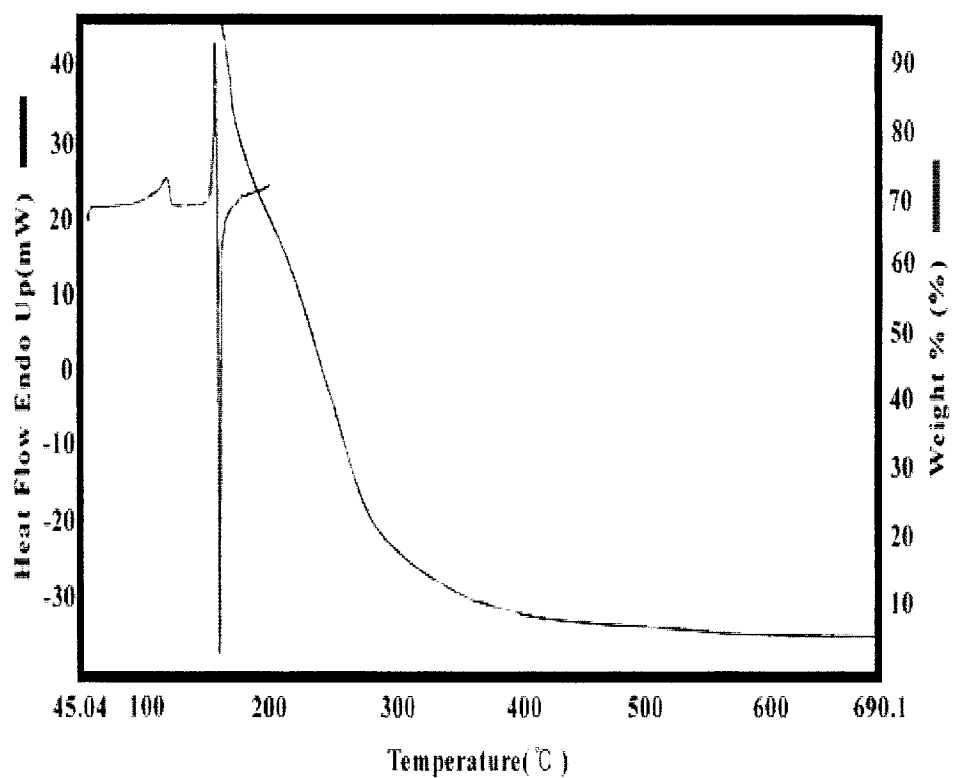
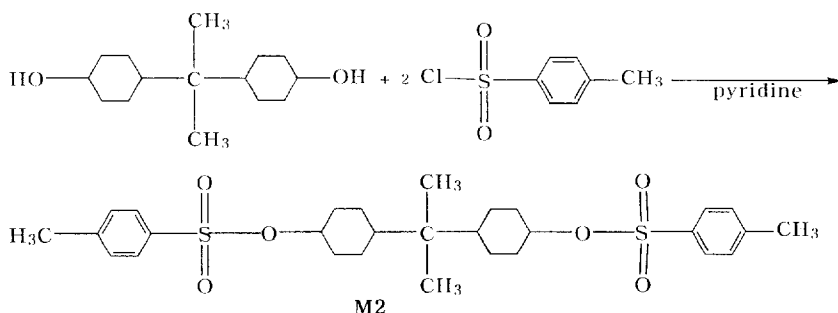


Fig. 6. TGA/DSC thermograms of M1



Scheme 3. Synthesis of 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)

M2를 확인하는 방법으로 ^1H -NMR spectrum과 FT-IR spectrum을 측정했다. 그리고 M2 자체의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA/DSC를 측정했다. M2의 ^1H -NMR spectrum을 Fig. 7에 나타내었다. 7.7, 7.2 ppm은 PTSC의 aromatic ring의 8H peak, 2.4 ppm은 PTSC의 methyl group($-\text{CH}_3$)의 6H peak, 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm은 IPDH의 24H peak이다. M1의 ^1H -NMR spectrum에서 나타나던 3.4 ppm, 즉 IPDH의 alcohol ($-\text{OH}$) 1H peak가 없음을 확인할 수 있다. M2의 IR spectrum은 Fig. 8에 나타내었다. 1177 cm^{-1} 는 PTSC의 sulfonate(SO_2) peak, 1598 cm^{-1} 는 PTSC의 benzene ring($\text{C}=\text{C}$) peak, 2945 cm^{-1} 는 PTSC의 methyl group ($-\text{CH}_3$) peak이다. M1의 FT-IR spectrum에서 나타나던 3331 cm^{-1} , IPDH의 alcohol($-\text{OH}$) peak는 나타나지 않는다. 또 peak의 크기로서도 M2가 합성되었음을 확인할 수 있다. M1은 1598 cm^{-1} , 즉 PTSC의 benzene ring(C_6H_5-) peak의 크기가 IPDH의 cyclohexane($-\text{C}_6\text{H}_{10}$) peak인 1460 cm^{-1} 와 거의 같은데 반해 M2의 경우는 2배 정도인 것으로 나타났다. M2의 TGA/DSC thermograms는 Fig. 9에 나타내었다. M2는 134°C 에서 분해가 일어나고 녹는다.

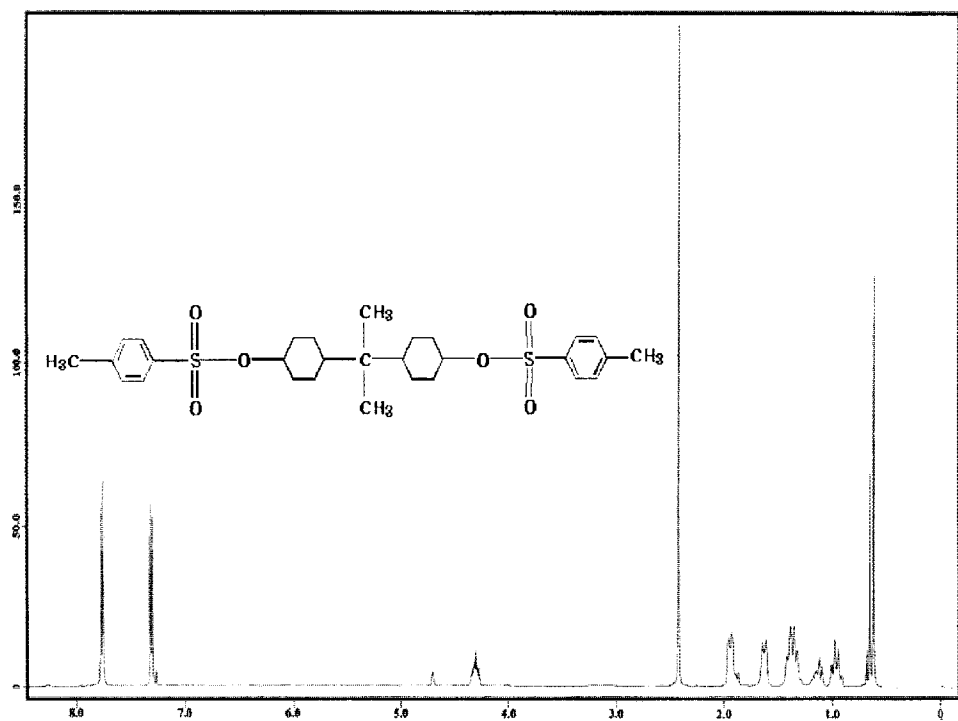


Fig. 7. ^1H -NMR spectrum of M2

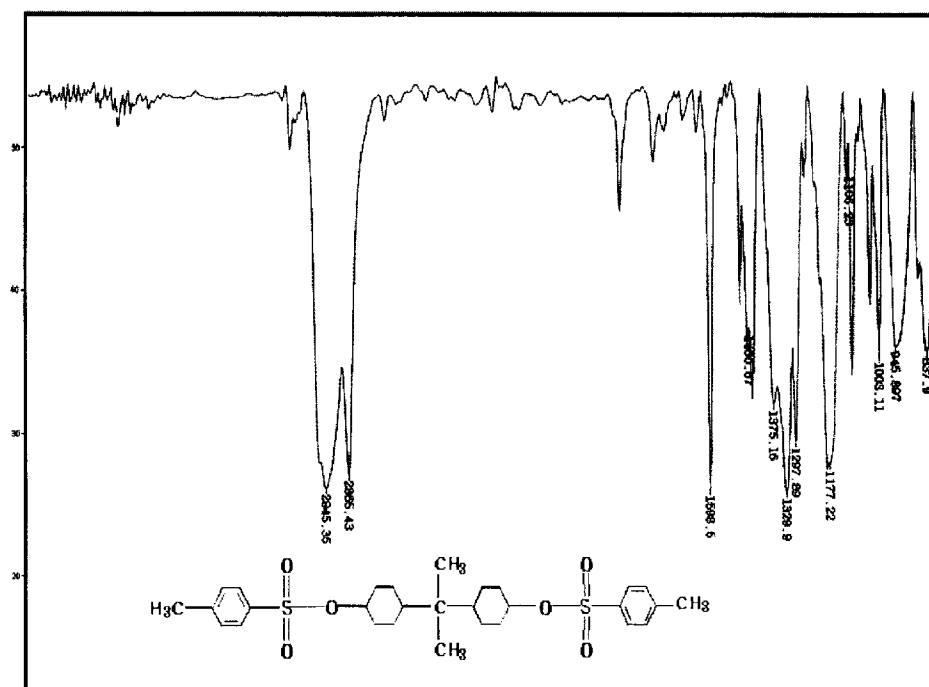


Fig. 8. FT-IR spectrum of M2

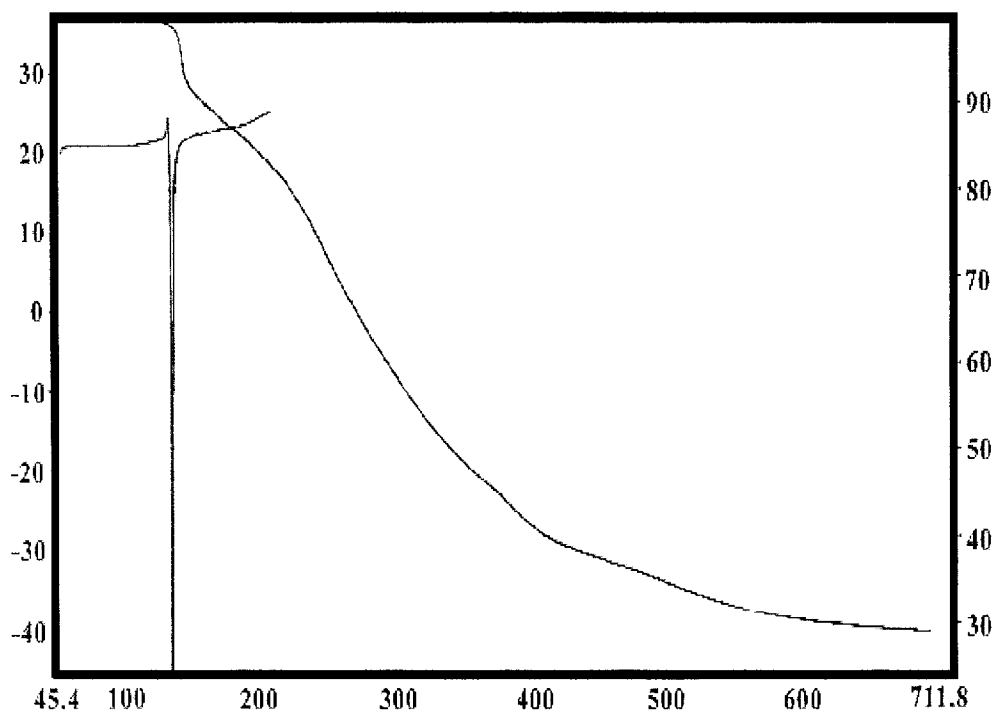
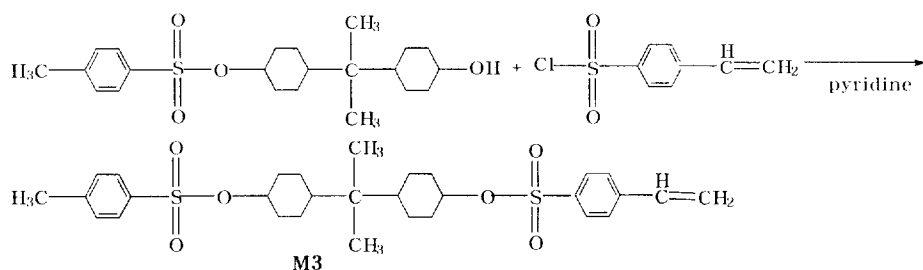


Fig. 9. TGA/DSC thermograms of M2



**Scheme 4. Synthesis of 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy
isopropylidene dicyclohexane (M3)**

M3를 확인하는 방법으로 $^1\text{H-NMR}$ spectrum과 FT-IR spectrum을 측정했다. 그리고 M3 자체의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA/DSC를 측정했다. M3의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 10에 나타내었다. 7.8, 7.7, 7.5, 7.3 ppm은 PTSC의 aromatic ring의 8H peak, 5.9, 5.4 ppm은 4-styrenesulfonyl chloride의 이중결합 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)의 3H peak, 1.9, 1.6, 1.4, 1.0 ppm은 IPDH의 24H peak이다. M3의 IR spectrum은 Fig. 11에 나타내었다. 1610 cm^{-1} 는 4-styrenesulfonyl chloride의 이중결합 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) peak, 1172 cm^{-1} 는 4-styrenesulfonyl chloride의 sulfonate (SO_2) peak, 1597 cm^{-1} 는 IPDH와 4-styrenesulfonyl chloride의 benzene ring($\text{C}=\text{C}$)의 peak이다. M3의 TGA/DSC thermograms는 Fig. 12에 나타내었다. M3는 $138\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해가 일어나고, 녹는다. M3를 반응시킬 때 반응열을 제거하기 위해 4-styrenesulfonyl chloride 첨가시에 ice bath를 사용한다. M3의 반응은 반응 시작 후 4시간만에 급격히 반응이 일어난다. 실험 초기에는 4시간으로 반응을 종결시켰지만 조금 남아있는 출발물질 4-styrenesulfonyl chloride의 제거에 어려움이 있어 24시간 반응으로 출발 물질을 최대한 없애 도록했다. M3의 분리도 M1, M2와 마찬가지로 용해도 차를 이용해 간단하게 분리할 수 있다.

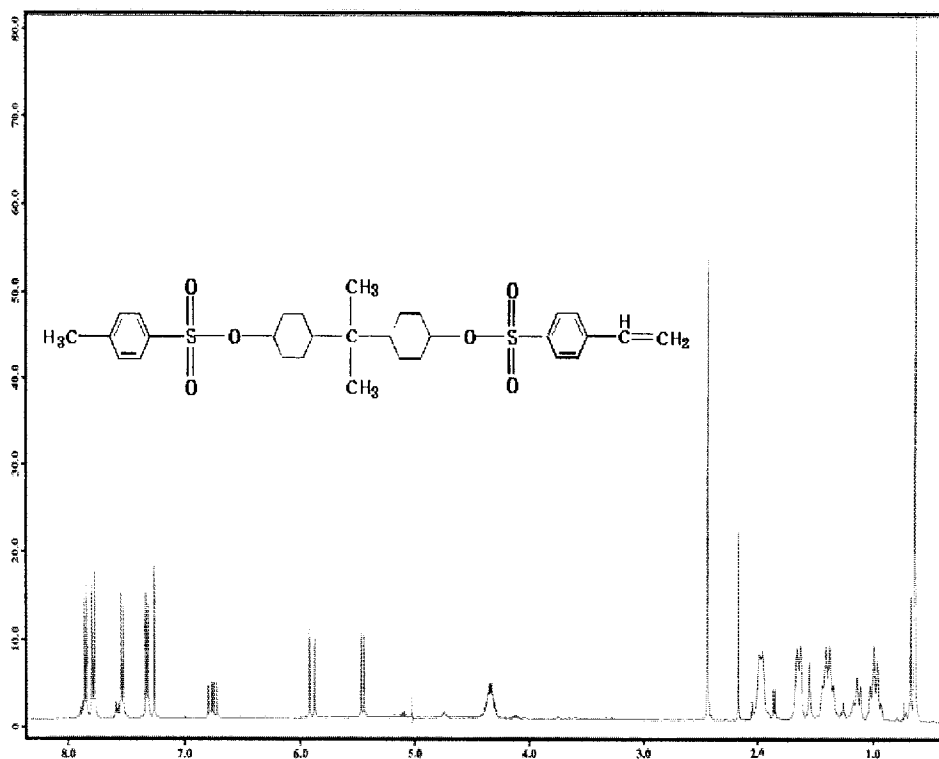


Fig. 10. ¹H-NMR spectrum of M3

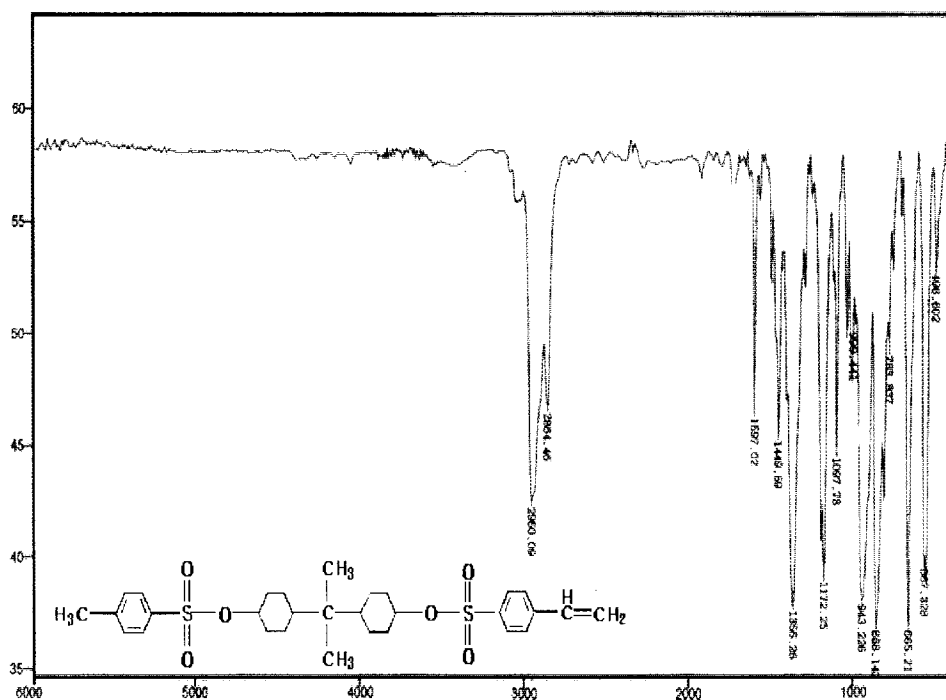


Fig. 11. FT-IR spectrum of M3

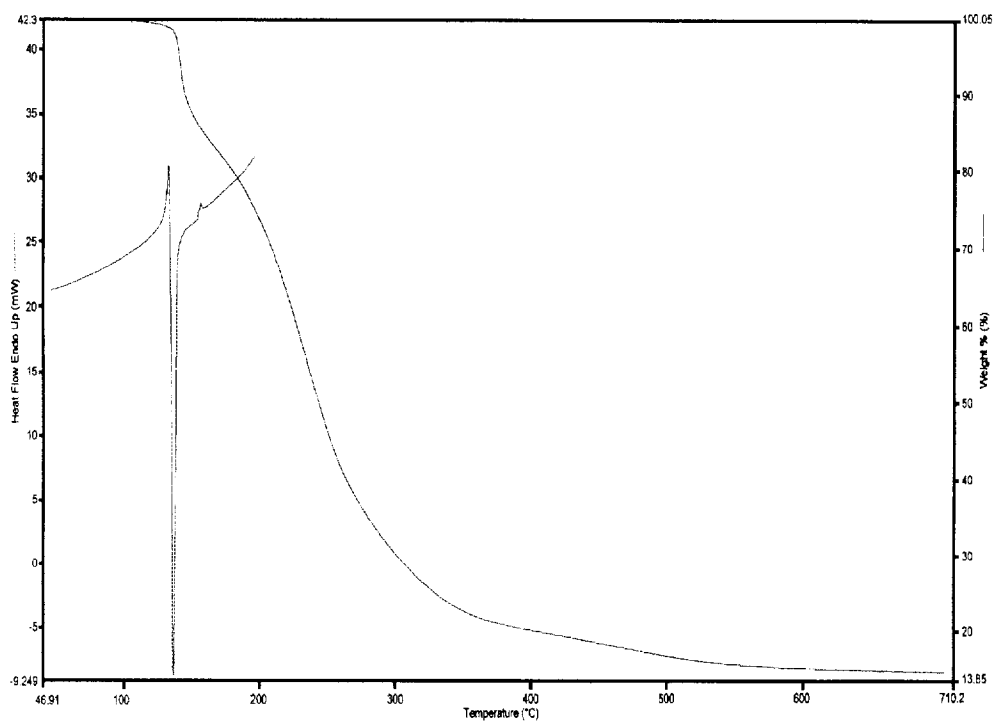
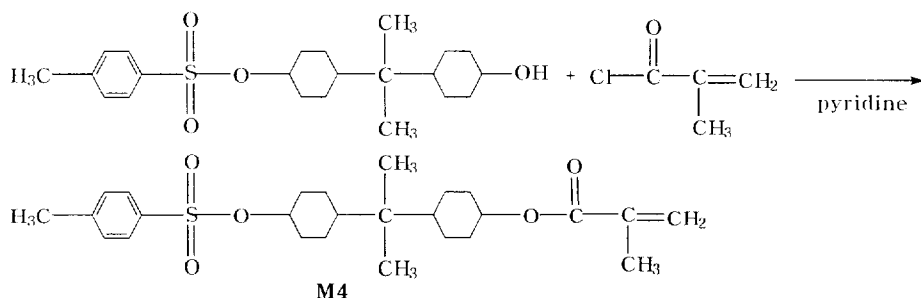
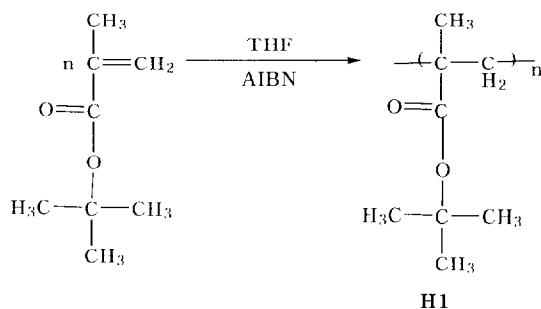


Fig. 12. TGA/DSC thermograms of M3



Scheme 5. Synthesis of 4-methacryloyloxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane(M4)

M4의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 13.에 나타내었다. 7.7, 7.2 ppm은 PTSC의 aromatic ring의 4H peak, 6.0, 5.4 ppm은 methacryloyl chloride의 이중 결합 ($-\text{C}=\text{CH}_2$)의 2H peak, 2.4 ppm은 PTSC의 methyl group($-\text{CH}_3$)의 3H peak, 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm은 IPDH의 24H peak이다. M4는 점도가 높은 액체로 얻어지므로 분리시에 ethyl acetate: hexane (1:5) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 판 크로마토그래피로 분리했다. M4는 점도가 높은 액체이므로 AA로 사용하기에는 적합치 않으므로 고분자와 중합시켜 사용했다.



Scheme 6. Homopolymerization of tert-Butyl methacrylate (H1)

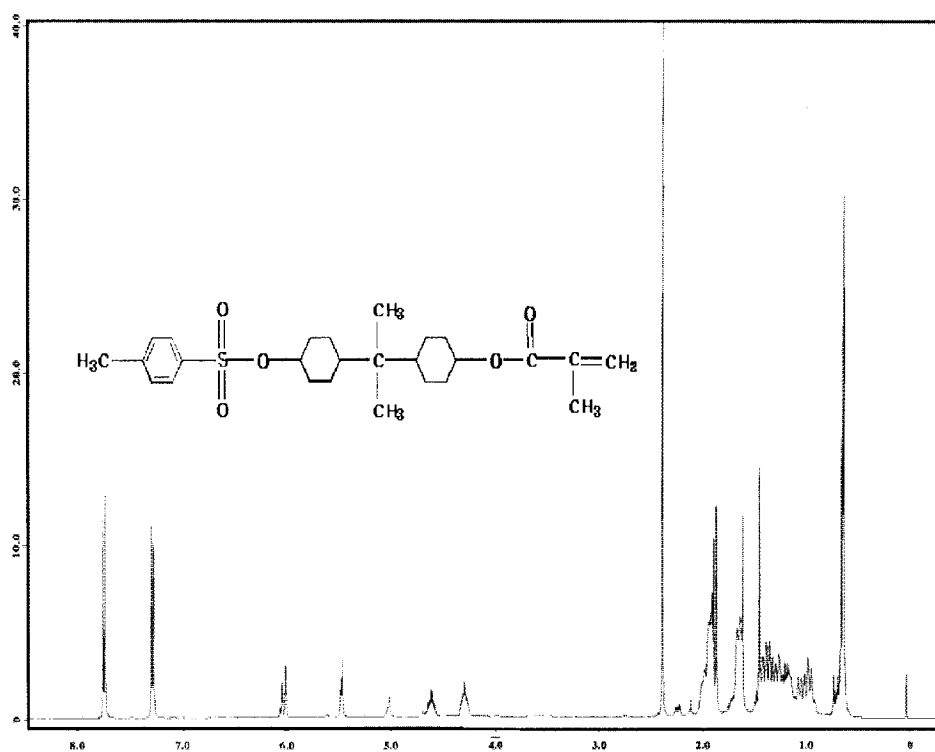
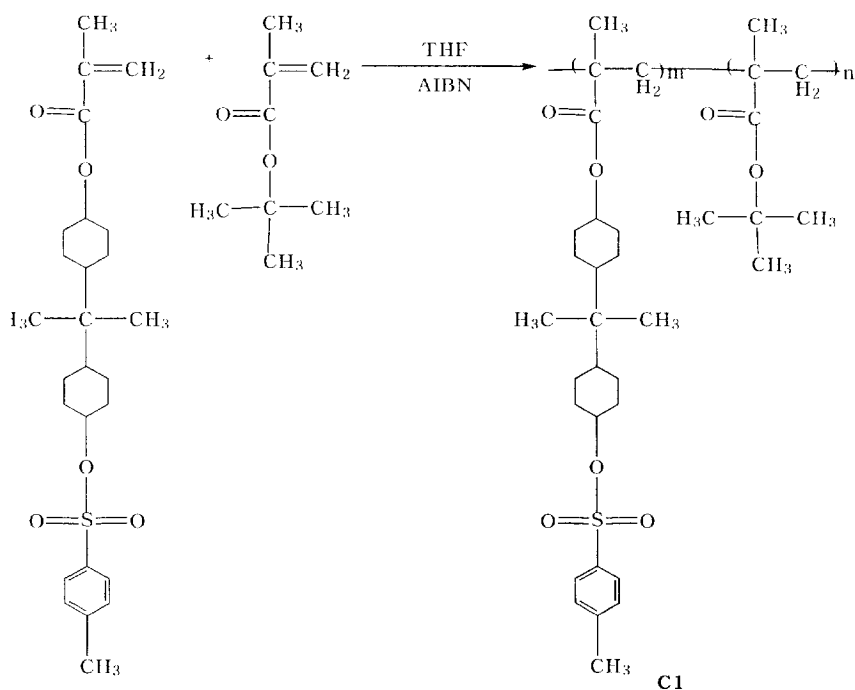


Fig. 13. ¹H-NMR spectrum of M4



Scheme 7. Copolymerization of tBMA with M4 (C1)

C1의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 14.에 나타내었다. 7.7, 7.2 ppm은 PTSC의 aromatic ring의 4H peak, 2.4 ppm은 PTSC의 methyl group($-\text{CH}_3$)의 3H peak, 1.8, 1.7, 1.1, 0.9 ppm은 IPDH의 24H peak이다. M4의 특성 peak는 그대로 나오고 6.0, 5.4 ppm methacryloyl chloride의 이중결합($-\text{C}=\text{CH}_2$)의 2H peak는 중합으로 없어졌음을 확인할 수 있다. C1의 FT-IR spectrum은 Fig. 15에 나타내었다. 1255 cm^{-1} 는 PTSC의 sulfonate(SO_2) peak, 1598 cm^{-1} 는 PTSC의 benzen ring($\text{C}=\text{C}$) peak, 1721 cm^{-1} 는 carbonyl peak($\text{C}=\text{O}$), 2976 cm^{-1} 는 tBMA의 t-butyl ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) peak이다. C1의 TGA/DSC thermograms는 Fig. 16에 나타내었다. C1은 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해가 일어나고, 녹는다.

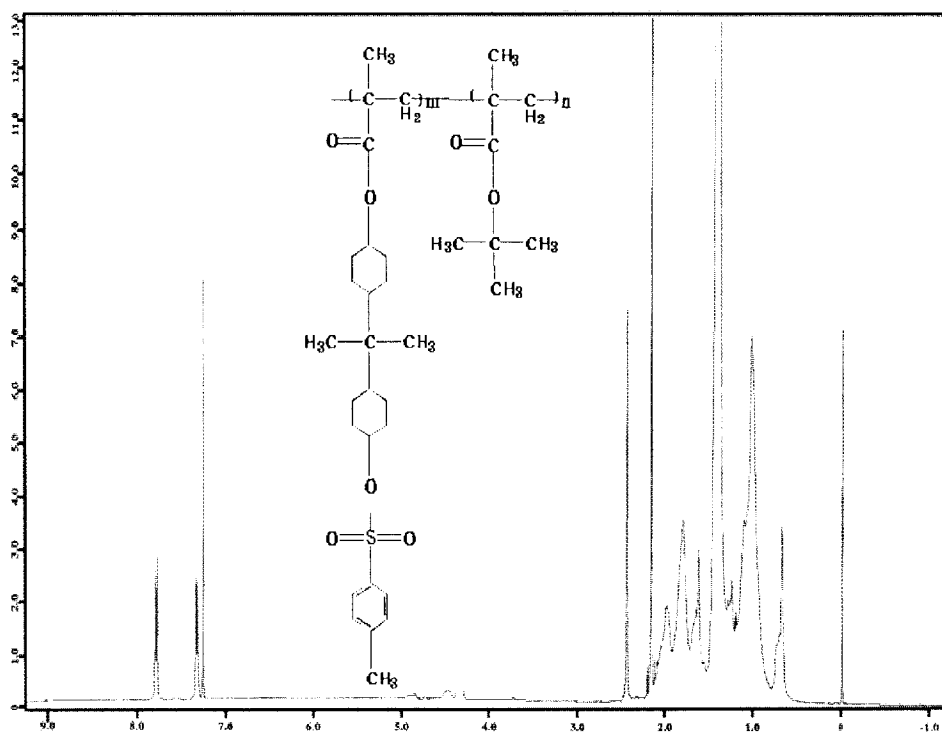


Fig. 14. ^1H -NMR spectrum of C1

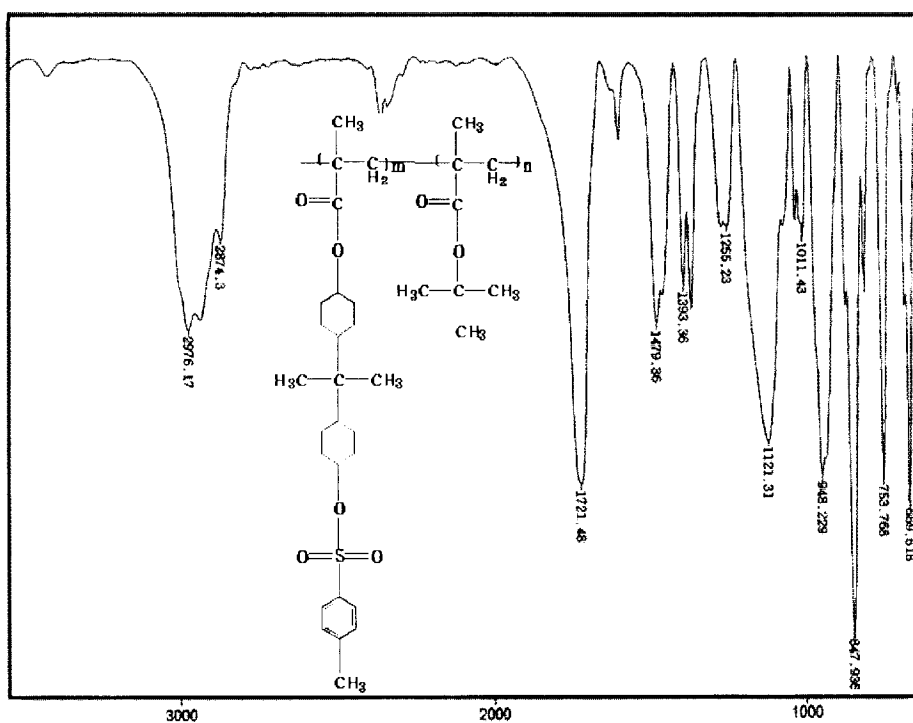


Fig. 15. FT-IR spectrum of C1

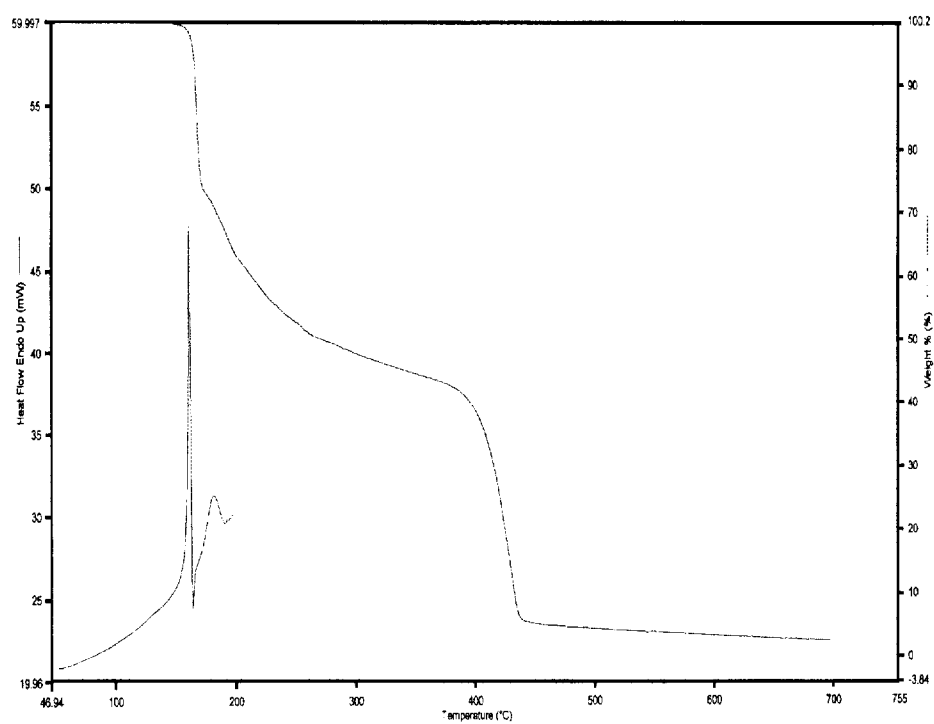


Fig. 16. TGA/DSC thermograms of C1

III-2. 용해도 특성

M1은 hexane에는 녹지 않지만 그 외 다른 용매에는 모두 녹는 결과를 보이므로 용해 특성이 가장 좋은 것으로 나타났다. 또 반도체 제조 공정에서 용매로 사용하는 EL, PEGME, PEGMEA에도 좋은 용해 특성을 나타냈다. 반면에 M2는 chloroform, methylene chloride, tetrahydrofurane에만 녹고, EL, PEGME, PEGMEA에 녹지 않는다. M3와 C1은 hexane과 methanol, ethanol, benzene, diethyl ether외에는 용해도에 거의 문제가 없는 것으로 나타났다. 용해도는 3 wt% 용액으로 만들어 즉시 다 녹는 경우 ◎, 천천히 다 녹는 경우 ○, 일부만 녹는 경우 △, 녹지 않는 경우 ×로 표시했다.

Table 1. Table of solubility test

	M1	M2	M3	C1
hexane	×	×	×	×
ethyl acetate	◎	×	○	◎
chloroform	◎	◎	◎	◎
benzene	◎	△	◎	×
diethyl ether	○	×	×	◎
methylene chloride	◎	◎	◎	◎
tetrahydrofurane	◎	◎	◎	◎
methyl alcohol	○	×	×	×
ethyl alcohol	○	×	×	×
acetone	◎	△	◎	◎
toluene	○	△	△	○
EL	○	×	△	○
PEGME	○	×	○	○
PEGMEA	○	×	○	○

III-3. 열 안정성 특성

Acid amplifier의 열 안정성이 중요시되는 이유는 PEB동안 AA가 110-120 °C의 열을 견뎌야 하기 때문이다.⁸⁾ positive tone PR의 경우 노광으로 생성된 광산이 AA를 분해하고 이것이 자동 촉매 분해 반응을 일으키면서 고분자의 탈보호화 반응을 진행해 노광부가 염기성 수용액에 씻겨 나가서 패턴을 형성하게 된다.¹⁷⁾ 그러므로 pattern형성은 노광부에서만 선택적으로 분해가 일어나 염기성 수용액에 대한 노광부와 비노광부의 용해도 차이에 의해 생긴다. 그런데 열적으로 불안정하면 PEB 동안 노광부와 비노광부 모두 열에 의한 분해가 일어나므로 노광 효과를 살릴 수 없을 뿐 아니라 pattern을 구별할 수 없게된다.⁷⁾ 그러므로 PR에 있어서 열 안정성은 매우 중요하다. 열 안정성 측정은 합성한 물질을 THF에 녹인 뒤 silicon wafer에 코팅시켜 110 °C, 120 °C와 130 °C에서 가열 시간을 변화시켜가며 측정했다. 이때 silicon wafer peak인 613 cm^{-1} 를 기준으로 했을 때 sulfonate의 symmetric stretching vibration peak인 1140 cm^{-1} 의 peak 크기 감소로 확인했다. 이때 열에 의한 분해가 일어나면 sulfonate peak가 줄어들다가 사라지고 sulfonic acid peak인 1174 cm^{-1} peak가 새롭게 생긴다. 이것 외에도 carbonyl peak인 1735 cm^{-1} 가 carboxylic acid peak인 1705 cm^{-1} 로 이동하는 것으로도 알 수 있다. 또 하나의 비교 가능한 peak는 고분자 tBMA의 tert butyl group peak인 2974 cm^{-1} peak로 이 peak가 열에 의해 분해가 일어나면 사라진다. 열 안정성 측정 결과 M1은 110 °C에서 20분간, 120 °C에서 5분간 안정하고 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다. M2는 110 °C, 120 °C, 130 °C에서 5분간 열적으로 안정하고 그 결과를 Fig. 18에 나타내었다. M3는 120 °C에서 30분, 130 °C에서 10분간 안정하고, 그 결과를 Fig. 19에 나타내었다. 고분자형 AA인 C1은 120 °C에서 2시간, 130 °C에서 10분간 열적으로 안정하고 그 결과를 Fig. 20에 나타내었다. 결과 C1이 열적 안정성이 가장 좋으며, M2가 열적으로 가장 불안정한 결과를 나타내었다.

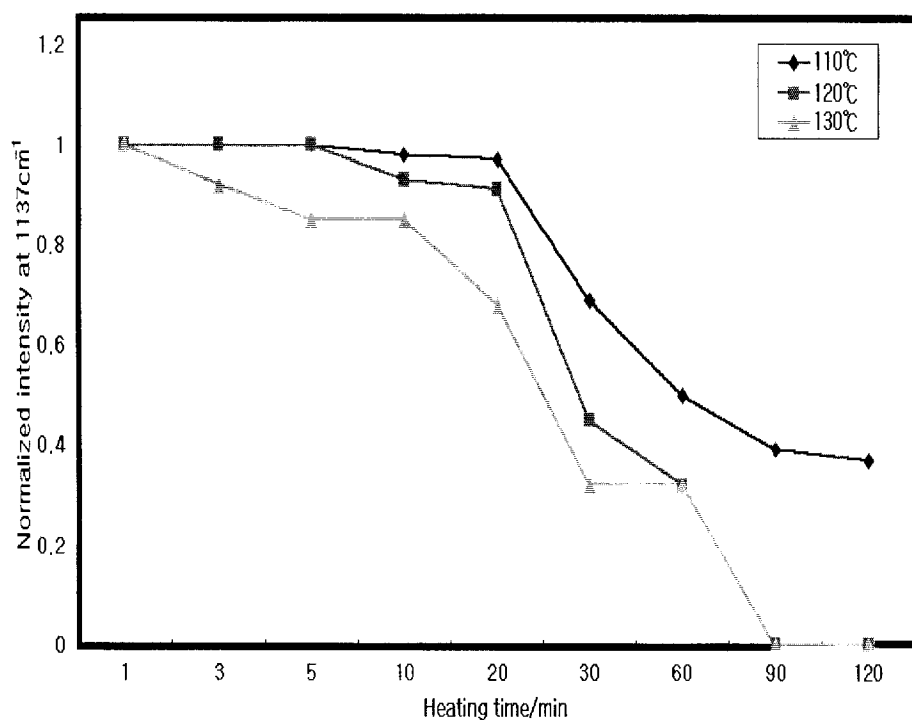


Fig. 17. Time course of the consumption of the tert butyl group of PtBMA film containing 5 wt% of M1 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.

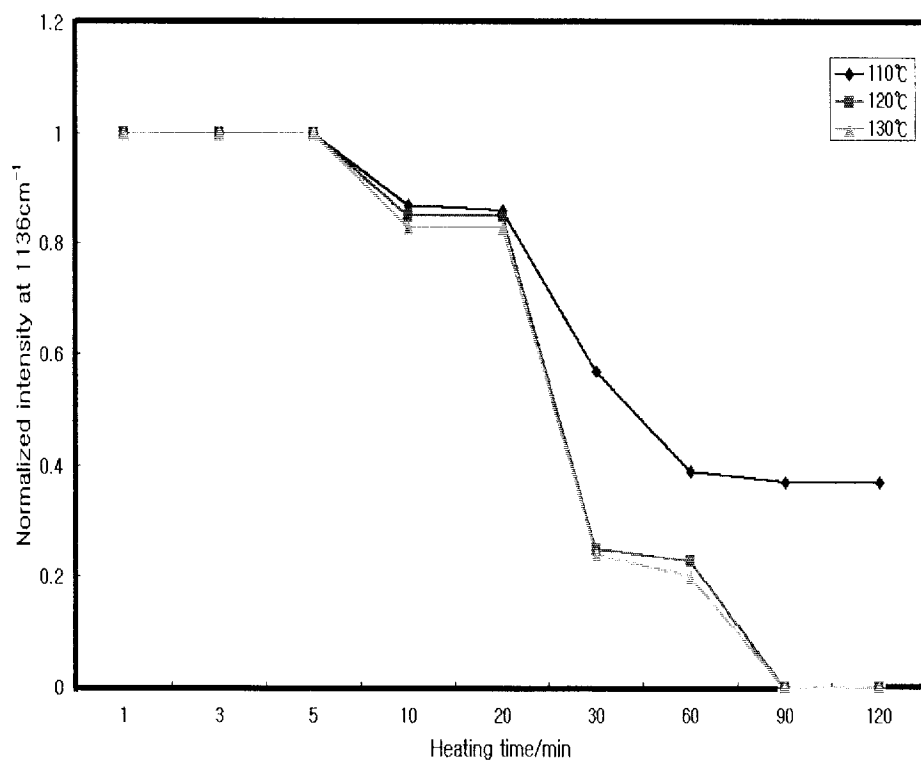


Fig. 18. Time course of the consumption of the tert butyl group of PtBMA film containing 5 wt% of M2 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.

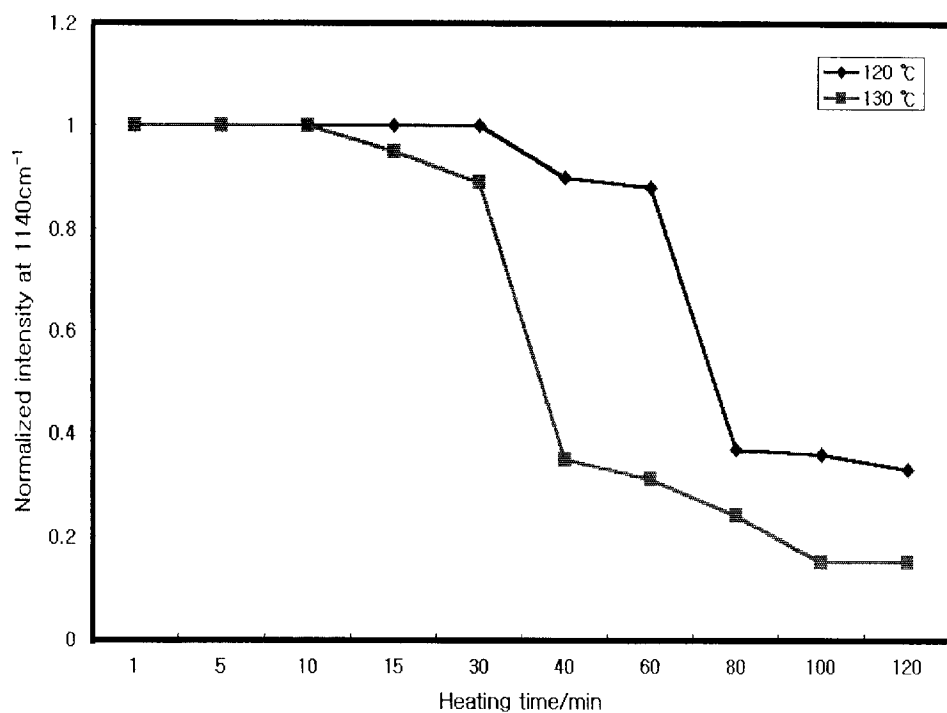


Fig. 19. Time course of the consumption of the tert butyl group of PtBMA film containing 5 wt% of M3 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.

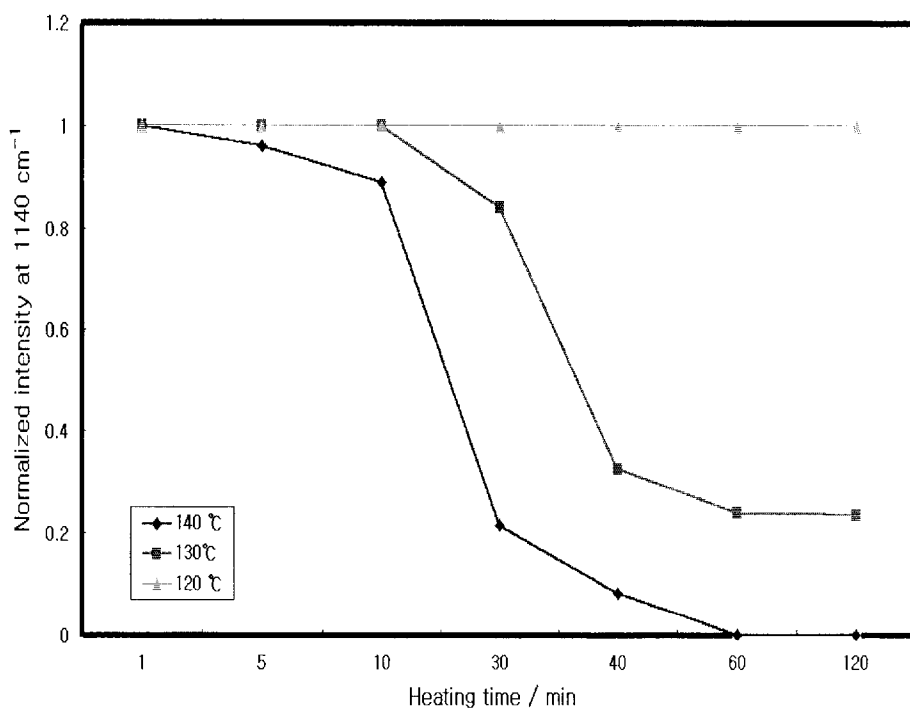


Fig. 20. Time course of the consumption of the tert butyl group of Poly(M₄₁₀-co-tBMA₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperature.

III-4. 감도 특성

포토레지스트의 감도는 노광부가 광 화학적 변화로 현상액에 모두 씻겨나가는 노광량이다.¹⁾ silicon wafer에 합성한 물질을 증류한 THF에 녹여 약 $0.35\ \mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후 soft bake, 노광, PEB, 현상, 건조 후 UV/vis spectrophotometer을 이용해서 노광 시간 변화에 따른 두께 차이로 감도를 측정한다. 이렇게 코팅한 silicon wafer를 합성한 AA monomer M1의 효과를 살펴보기 위해 PtBMA에 AA를 첨가시키지 않았을 때와 2 wt%, 5 wt% 첨가시켰을 때의 감도를 측정, 비교함으로써 AA를 사용하지 않은 경우에 비해 얼마만큼의 감도증진 효과가 있는지를 확인했다. M1의 감도 특성 곡선을 Fig. 21에 나타내었다. Fig. 21에서보면 AA를 5 wt% 첨가 시켰을 때 $210\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 감도를 나타내고, AA를 2 wt% 첨가 시켰을 때 $280\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 감도를 나타낸다. 반면에 AA를 첨가시키지 않은 경우는 $840\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 감도를 나타낸다. 이로써 AA를 2 wt% 첨가시켰을 때 약 3배, 5 wt% 첨가시켰을 때 약 4배의 감도 향상 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다. M2의 감도 특성 곡선을 Fig. 22에 나타내었다. Fig. 22에서 보면 AA를 5 wt% 첨가 시켰을 때와 AA를 2 wt% 첨가 시켰을 때 모두 $560\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 감도를 나타낸다. 반면에 AA를 첨가시키지 않은 경우는 $840\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 감도를 나타낸다. 이로써 AA를 2 wt%, 5 wt% 첨가시켰을 때 약 1.5배의 감도 향상 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이는 M1보다는 감도가 낮지만 AA를 사용하지 않았을 때 보다는 감도 증진 효과가 있다. M3의 감도 특성 곡선을 Fig. 23에 나타내었다. Fig. 23에서 보면 AA를 2 wt% 첨가 시켰을 때 $168\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 때 감도를 나타내고, 5 wt% 첨가 시켰을 때 모두 $126\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 때 감도를 나타낸다. 반면에 AA를 첨가시키지 않은 경우는 $280\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 감도를 나타낸다. 이로써 AA를 5 wt% 첨가시켰을 때 약 2배 이상의 감도 향상 효과를 나타낸다. C1의 감도 특성

곡선을 Fig. 24에 나타내었다. polymeric AA인 C1의 감도 증진 효과를 살펴보기 위해 PtBMA와 C1의 감도를 측정한다. Fig. 24에서 보면 tBMA homopolymer와 C1의 감도에 차이가 있다. C1은 140 mJ/cm^2 의 감도를 나타낸다. 반면에 AA를 첨가시키지 않은 경우는 280 mJ/cm^2 의 감도를 나타낸다. 이로써 AA를 side chanin으로 달고 있는 경우 2배 감도 증진 효과가 있다.

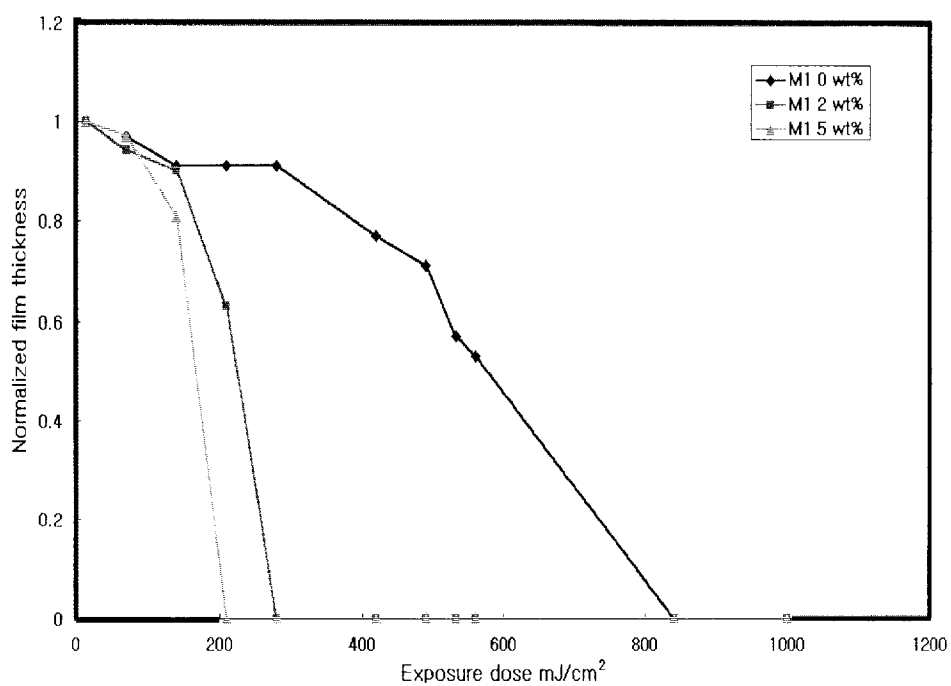


Fig. 21. photosensitivity curves of PtBMA film dopted with different amounts of M1 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μ m)

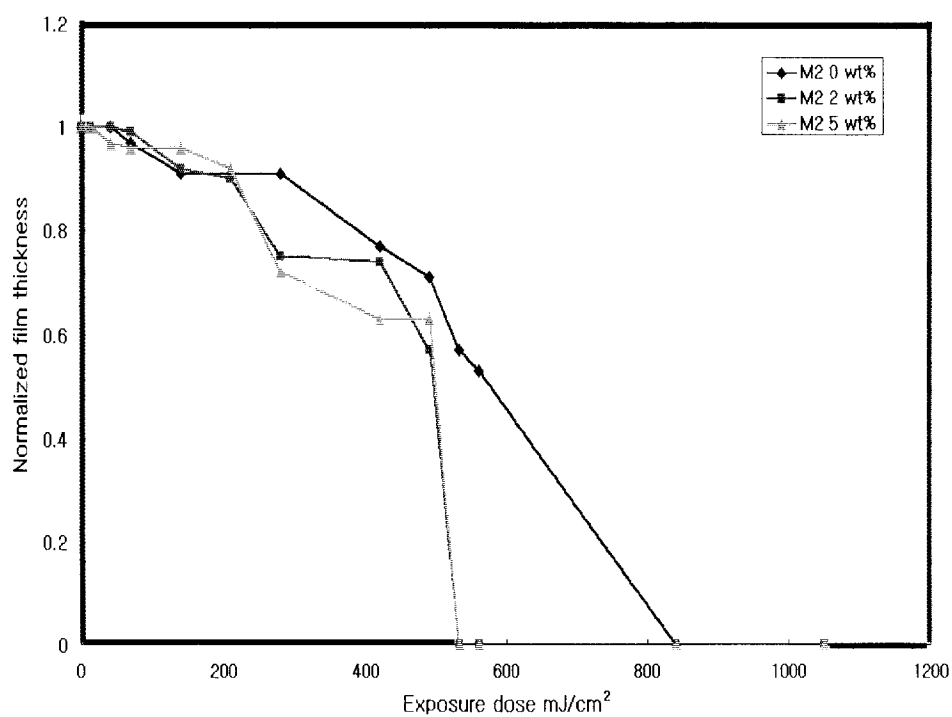


Fig. 22. photosensitivity curves of PtBMA film dopted with different amounts of M2 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μ m)

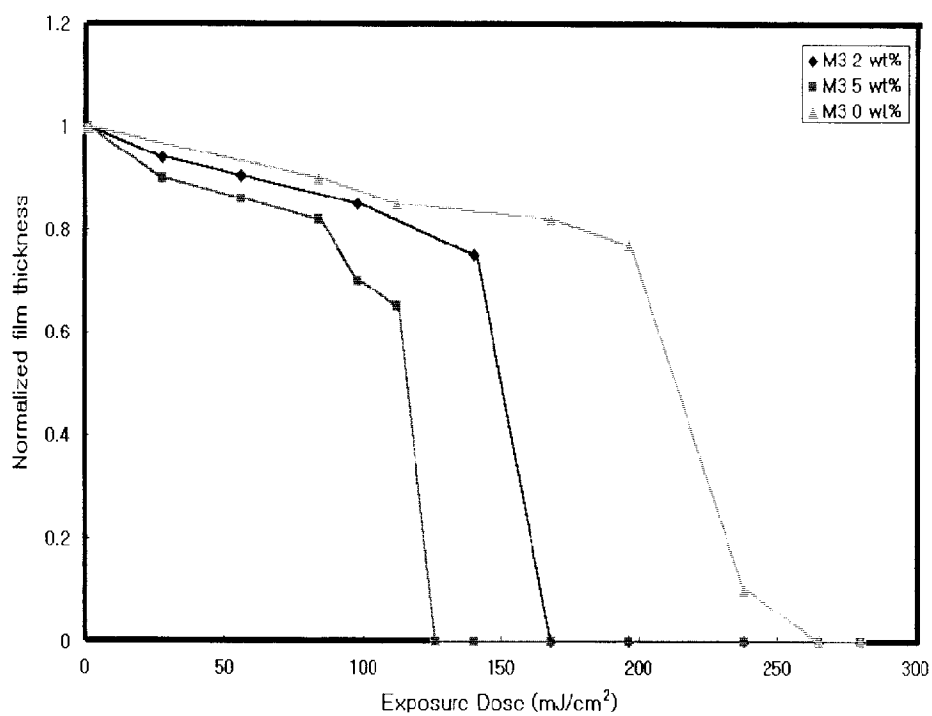


Fig. 23. photosensitivity curves of PtBMA film doped with different amounts of M3 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μm)

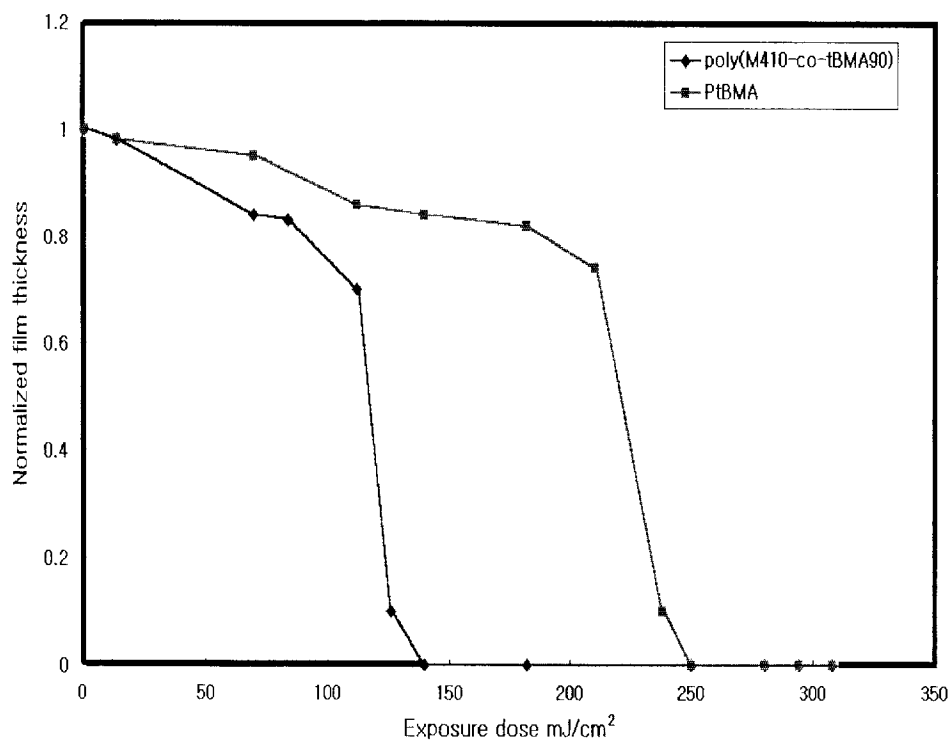


Fig. 24. photosensitivity curves of Poly(M4₁₀-co-tBMA₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness : 0.35 μm)

IV. 결론

CAP 시스템의 광 감도 증진을 목적으로 AA의 새로운 개념이 나타났다.^{22, 25)} 이 논문에서는 isopropylidene dicyclohexanol을 이용해 새로운 AA를 개발함으로써 AA를 첨가시키지 않은 경우보다 2배에서 4배까지 감도가 증진된다는 것을 확인했다. 그리고 고분자 주쇄에 AA를 side chain으로 단 형태인 고분자형 AA를 개발함으로써 감도 증진은 물론 공정을 간소화시킬 수도 있다.²⁶⁾ 이 논문에서는 isopropylidene dicyclohexanol을 기본으로 각기 다른 산을 만들어 낼 수 있는 p-toluenesulfonyl chloride, 4-styrenesulfonyl chloride, methacryloyl chloride와 친핵성 치환반응을 시켜 저분자형 AA인 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1), 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2), 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M3)을 합성했다. 4-hydroxy-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M1)의 감도는 PtBMA에 비해 2 wt%인 경우 약 3배, 5 wt%인 경우 약 4배의 감도 증진 효과를 나타낸다. 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M2)는 2 wt%와 5 wt%인 경우 모두 약 2배의 감도 증진 효과를 나타낸다. 4-(p-styrenesulfonyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane(M3)는 5 wt%인 경우 1.5배의 감도 증진 효과를 나타낸다. 저분자형 AA이외에 고분자 주쇄에 side chain으로 달아서 일 성분 PR인 고분자형 AA도 합성했다. isopropylidene dicyclohexanol와 methacryloyl chloride을 친핵성 치환반응을 시켜 4-(methacryloyloxy)-4'-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane (M4) 을 합성하는데, 이때 얻어지는 M4는 다른 저분자형 AA와 달리 분말 형태로 얻어지는 것이 아니라 점성이 매우 높은 액체 형태로 얻어지게 된다. 그러므로 측량과 공정에 많은 어려움이 있으므로 이를 tBMA와 중합시켜 고분자형 AA인

poly(MTID₁₀-co-tBMA₉₀, C1)를 만들었다.

이 고분자형 AA인 poly(MTID₁₀-co-tBMA₉₀)는 PtBMA에 비해 약 2배의 감도 증진 효과를 나타내는 것으로 확인되었다. 그리고 고분자형 AA의 경우는 일 성분 PR이므로 고분자 조성 공정을 매우 간소화하는 장점도 가지게 된다.

V. 참고문헌

1. S. W. Park, K. Arimitsu, S. G. Lee, K. Ichimura, *Chem Letter.*, 1036 (2000)
2. S. J. Choi, *Poly. Mater.* **237**, 11, (2000)
3. S. W. Park, K. Arimitsu, K. Ichimura, Y. Ofugi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **12**, 293 (1999)
4. H. Ito, K. Arimitsu, K. Ichimura. *Macromol. Chem. phys.*, **201**, 132 (2000)
5. E. Richter, K. Eliau, S. Hien, M. Sebal, M. Shirai, *Proc. SPIE.*, **3999**, 91 (2000)
6. K. D. Ahn, C. M. Chung, D. I. Koo, *Chem. Mater.*, **6**, 1452 (1994)
7. S. T. Kim, J. B. Kim, J. M. Kim, C. M. Chung, K. D. Ahn, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 449, (1997)
8. T. Ohfuji, M. Takahashi, K. Kuhara, T. Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, K. Ichimura *Proc. SPIE.*, **3049**, 76 (2000)
9. K. Ichimura, K. Arimitsu, K. Kudo, *Chem Letter.*, 551 (2000)

10. K. Ichimura, K. Arimitsu, K. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 37 (1998)
11. J. Connolly, K. R. Chen, R. Kwong, M. Lawson, L. Linchan, W. Moreau, *Proc. SPIE.*, **3333**, 1124 (1998)
12. J. V. Crivello, *J. polym. Sci.*, **23**, 4241 (1999)
13. J. V. Crivello, S. Y. Shim, *Chem. Mater.*, **8**, 376 (1996)
14. C. G. Willson, R. A. Dammel, A. Reiser, *Proc. SPIE.*, **3049**, 28 (1997)
15. S. Kaur, J. V. Crivello, N. Pascuzzi, *J. polym. Sci.*, **37**, 199 (1998)
16. S. J. Bukofsky, G. D. Feke, Q. Wu, R. D. Grober, P. M. Dentinger, J. W. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 408 (1998)
17. L. Ferreira, S. Malik, T. R. Sarubbi, A. J. Blakeney, B. Maxwell *Proc. SPIE.*, **3333**, 236 (1998)
18. L. F. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden
"Microlithography"
19. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, *J. Am. Chem. Soc.*, 394 (1991)
20. J. H. Park, S. J. Kim, S. Y. Park, H. Lee, J. C. Jung, C. K.

- Bok, K. H. Baik, *SPIE.*, **3049**, 485 (1997)
21. M. Toukhy, S. Malik, A. Blakeney, K. Schlicht, *SPIE.*, **3333**, 1212 (1998)
22. J. V. Crivello, H. W. Lam, *J. polym. Sci.*, **34**, 3231 (1979)
23. J. V. Crivello, S. Kong, *J. Am. Chem. Soc.*, 22 (2000)
24. J. A. Chediak, D. Chen, D. Long, P. Jagannathan, C. Richwine, L. Benner, *SPIE.*, **3678**, 902 (1999)
25. J. F. Cameron, L. Fradkin, K. Moore, G. Pohlers, *SPIE.*, **3999**, 190 (2000)
26. S. Y. Shim, H. S. Kim, K. N. Hwang, *J.* "Design and Evaluation for Two-layer Photolithography Process"

감사의 글

학문의 길로 인도하여 주시고, 아낌없는 가르침과 격려를 주신 정연태 교수님께 깊은 존경과 감사를 드립니다. 대학원 생활동안 항상 따뜻한 격려와 관심으로 힘이 되어주신 허훈 교수님, 실험에 많은 도움과 조언을 주신 김종태 교수님, 논문 심사를 맡아주신 임권택 교수님, 그리고 김지홍 교수님과 오제웅 교수님께 감사드립니다.

광 화학 실험실에서 기쁨과 슬픔을 함께한 든든한 후배 은주, 항상 웃음이 떠나지 않게 해준 경일 선배, 경아에게 고마운 마음을 전하며, 모두에게 훌륭한 결과가 있기를 바랍니다. 실험에 싫은 내색 없이 많은 도움을 주신 전자과의 세경씨, 논문 작성에 도움을 준 용주 선배, 영일 선배, 어려운 일이 있을 때마다 조언을 아끼지 않은 민영 선배, 은하 선배, 그리고 하수 선배와 미령 선배에게 감사드립니다.

또한 한국 화학 연구소의 이병민 박사님과 박종목 박사님, 그리고 계면 활성 실험실의 호철씨, 찬구씨 에게도 감사 드리며, 행운이 함께하기를 바랍니다.

깊은 사랑으로 보살펴 주시고 누구보다 기뻐하실 아버지, 어머니께 머리 숙여 감사드립니다. 학위 과정동안 보이지 않는 성원을 보내준 정석 오빠, 산악부원 여러분 그리고 아직 힘든 시기를 보내고 있을 오빠에게 감사 드리며, 항상 행운이 함께하기를 바랍니다.

2002년2월

박정영