

포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane과 1,4-Ditosyloxy cyclohexane에 관한 연구

정연태, 이은주, 권경아

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

(2002년 1월 26일 접수, 2002년 2월 16일 최종본 접수)

1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane and 1,4-Ditosyloxy cyclohexane as Acid Amplifiers To Enhance the Photosensitivity of Positive-Working Photoresists

Yeontae Jeong, Eunju Lee, Kyounga Kuen

Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University

(Received 26 January 2002, in final form 16 February 2002)

Abstract

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 conventional chemically amplified photoresists consisting of photoacid generators and acid-sensitive polymers result in the improvement of photosensitivity due to the amplified generation of catalytic acid molecules as a result of the decomposition of acid amplifiers. We synthesized and evaluated 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane(AA-1) and 1,4-ditosyloxy cyclohexane(AA-2) as novel acid amplifiers. The acid amplifiers(AA-1, AA-2) showed reasonable thermal stability for resist processing temperature. As estimated by the sensitivity curve, tert-butyl methacrylate homopolymer(ptBMA) film doped

with AA-1 or 2 exhibited much higher photosensitivity than ptBMA film without AA-1 or 2. And AA-1 showed higher effect than AA-2 on enhancing photosensitivity of ptBMA film.

1. 서 론

포토레지스트 감광재료에 관한 화학의 발전에 있어서 화학증폭(chemical amplification)의 개념은 지난 1980년대 초에 IBM(San Jose) 연구소에서 도입된 이래 그 화학적 원리와 응용에 대하여 경쟁적으로 활발한 연구가 진행되어 고성능 포토레지스트 재료 및 공정 개발에 큰 진전이 이루어졌다. 화학증폭이란 광자 1개의 작용으로 생성된 활성종이 연쇄적 화학반응을 일으켜 결과적으로 양자수율이 대폭적으로 증폭되는 현상을 말한다. 화학증폭형 포토레지스트에서는 광산 발생제(photoacid generator: PAG)와 산 반응성(acid-labile) 고분자 또는 화합물이 주요성분으로 작용한다¹⁾. 이런 화학증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist: CAP)에 산 증식제(Acid Amplifier, AA)를 첨가함으로써 감도를 증진시킨 산 증식형 포토레지스트를 제조할 수 있다²⁻³⁾. 산 증식제는 외부의 산이 촉매 역할을 하여 비 선형적(non-linear)으로 산을 생성시킬 수 있는 물질을 말하는데 화학증폭형 포토레지스트에 산 증식제(AA)를 첨가하면 postexposurebake(PEB) 동안에 AA로부터 부가적인 산이 생성되어지므로 산 증식형 포토레지스트가 된다⁴⁻⁷⁾. 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, 화학증폭형 레지스트에 있어서 단지 노광에 의하여 PAG로부터 생성되는 산의 양보다 훨씬 더 많은 양의 산이 산 증식형 레지스트의 노광부에서 생성되므로 화학증폭형 레지스트에서 보다 산 증식형 레지스트에서 감도(sensitivity)가 증진된다³⁻⁵⁾. 이러한 AA가 갖추어야 할 조건은 산의 부재시에는 공정시 가해지는 열에 대한 안정성이 있어야 하며 분해시에는 강산을 다량 생성시킬 수 있어야 한다.

따라서 본 연구에서는 이러한 산 증식제가 갖추어야 할 조건들을 만족시키는 새로운 산 증식제를 시클로헥산디올을 이용하여 합성하고자 하였으며 더 나아가서 산 증식제로써의 성능을 평가하고자 시도하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 분석기기

합성에 사용된 시약은 1,4-cyclohexanediol과 p-toluenesulfonyl chloride는 Aldrich사

에서 구입해 정제 없이 사용하였고, 염기 및 용매로 사용한 pyridine은 Junsei chemical사에서 구입해 그대로 사용하였다. DTSOTf(diphenyl-4-thiophenoxyphenyl sulfonium triflate)는 (주)금호석유화학으로부터 기부 받아 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

¹H-NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400MHz를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl₃를 사용하였다. 원소분석은 Carlo Erba사 모델 CHNS/O 1108 원소분석기를 사용하여 helium 기류하에서 분석하였다. 녹는점은 Fisher사의 model IA-9100 용점측정기를 이용하여 측정하였으며 그 값은 보정 없이 기록하였다. FT-IR spectrum은 BOMEM MB-100 분광계로 측정하였고, DSC/TGA 측정은 Perkin Elmer 7으로 측정했다. 스핀 코터는 (주) E·H·C사의 SC-100을 사용하여 박막 코팅을 하였고, 200W 고압력 수은 램프의 Karl suss MJB 3 노광기로 노광을 주었으며, 박막 두께는 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

2-2. 산 증식제(AA)의 합성

2-2-1. 1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane(AA-1)

250 ml three neck round bottom flask에 pyridine 80 ml와 1,4-cyclohexanediol(CHD) (5 g, 0.043 mol)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온 bath를 0 °C로 냉각시킨다. 0°C 이하로 냉각이 되면 flask에 p-toluenesulfonyl chloride(PTSC) (8.21 g, 0.043 mol)을 첨가하고 0 °C에서 24시간 동안 교반하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 100 ml 얼음물을 넣고 80 ml CH₂Cl₂로 2번 추출한 뒤, 10 %염산 수용액 100 ml로 3번 씻어서 남아있는 pyridine을 제거한다. 증류수로 1번 씻은 뒤, 10 % NaHCO₃ 수용액으로 중화시키고 마지막으로 100 ml 증류수로 씻어낸다. TLC로 pyridine이 남아있는지를 확인하고 남아있을 경우 이 과정을 반복한다. 수세가 끝난 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시킨 다음 filter로 MgSO₄를 제거하고, 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (2 : 1) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하였다. 진공오븐에서 24시간 건조하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다. (수율: 43 %)

mp: 148 °C

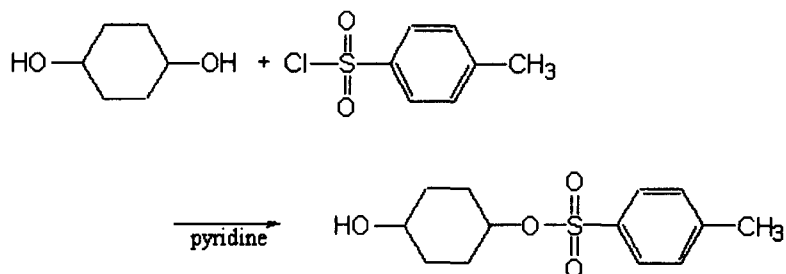
IR(KBr, cm⁻¹) : 3500 (O-H), 2900 (C-H), 1344, 1170 (S=O)

¹H-NMR(δ, ppm, solvent : CDCl₃) : 1.50-2.00 (m, 8H), 2.44 (s, 3H), 3.70-3.74 (m, 1H), 4.53-4.56(br s, 1H) 4.58-4.62 (m, 1H), 7.26-7.30 (d, 2H), 7.67-7.81 (d, 2H)

Elemental analysis

Calculated C: 57.76 %, H: 6.71 %, S: 11.86 %

Found C: 57.92 %, H: 6.68 %, S: 11.26 %



Scheme 1. Preparation of 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane. (AA-1)

2-2-2. 1,4-Ditosyloxy cyclohexane(AA-2)

250 ml three neck round bottom flask에 pyridine 80 ml와 CHD (5 g, 0.043 mol)를 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온 bath를 0 °C로 냉각시킨다. 0°C 이하로 냉각이 되면 flask에 PTSC (16.42 g, 0.086 mol)를 첨가하고 0 °C에서 48시간 동안 교반 하면서 반응 시킨다. 반응이 끝나면 100 ml 얼음물을 넣고 80 ml CH₂Cl₂로 2번 추출한 뒤, 10 %염산 수용액 100 ml로 3번 씻어서 남아있는 pyridine을 제거한다. 증류수로 1번 씻은 뒤, 10 % NaHCO₃ 수용액으로 중화시키고 마지막으로 100 ml 증류수로 씻어낸다. TLC로 pyridine이 남아있는지를 확인하고 남아있을 경우 이 과정을 반복한다. 수세가 끝난 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시킨 다음 filter로 MgSO₄를 제거하고, 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (2 : 1) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 판 크로마토그래피로 분리하였다. 진공오븐에서 24시간 건조하여 흰색 분말 형태로 생성물을 얻었다. (수율: 50 %)

mp: 153 °C

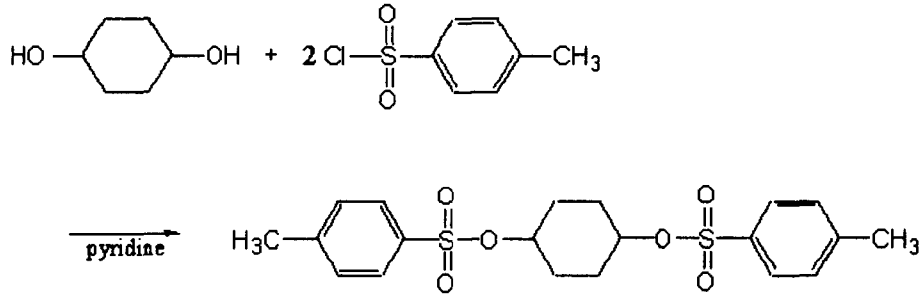
IR(KBr, cm⁻¹) : 2957 (C-H), 1369, 1180 (S=O)

¹H-NMR(δ, ppm, solvent : CDCl₃) : 1.58-1.90 (m, 8H), 2.40 (s, 6H), 4.51-4.58 (m, 2H), 7.22-7.25(d, 4H) 7.75-7.81 (d, 4H)

Elemental analysis

Calculated C: 56.58 %, H: 5.70 %, S: 15.10 %

Found C: 56.85 %, H: 5.68 %, S: 14.64 %



Scheme 2. Preparation of 1,4-ditosyloxy cyclohexane. (AA-2)

3. 결과 및 고찰

3-1. 용해도 성질

포토레지스트를 wafer에 코팅할 때 박막을 형성하기 위해 균일한 용액상태로 사용된다. 따라서 감도 증진 효과를 얻기 위해 포토레지스트에 첨가되어지는 산 증식제 또한 포토레지스트 용매에 대한 용해성을 가져야 한다. 산 증식제로 합성한 AA-1, AA-2 각각의 물질들을 유기용매를 이용하여 3 wt% 용액을 만들어 용해성을 실험하였으며 완전히 녹는 경우 ○, 부분적으로 녹는 경우 △, 전혀 녹지 않는 경우를 ×로 표기했다. 그 결과는 Table 1에 표시하였다.

AA-1은 hexane과 ethyl lactate를 제외한 대부분의 유기용매에 녹아 대체적으로 용해성이 좋다. 하지만 AA-2는 대부분의 유기 용매에 대하여 AA-1과 비슷한 용해성을 나타내나 포토레지스트에 사용되는 용매인 PGME나 EL에 대한 용해성은 AA-1에 비교하여 떨어짐을 볼 수 있다.

3-2. 산 증식제(AA)의 열적 성질

산 증식제 AA-1과 AA-2 물질 자체의 녹는점과 분해온도를 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다. 이것들은 differential scanning calorimetry (DSC)와 thermogravimetric analysis (TGA)를 이용하여 각각 측정하였다. 그림 1과 2로부터 AA-1과 AA-2는 녹는 동시에 분해가 일어남을 알 수 있으며 AA-1은 분해온도가 150 °C이고 AA-2는 분해온도가 152 °C로 비슷한 열적 안정성을 나타낸다. 산 증식제인 AA-1과 AA-2는 모두 분해온도가 150 °C를 넘기 때문에 표준 레지스트 프로세스에서는 아무 문제없이 사용할 수 있을 정도의 열적인 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

Table 1. Solubility properties of prepared acid amplifiers in a various kind of solvents

solvent	AA-1	AA-2
hexane	×	×
ethyl acetate	○	○
chloroform	○	○
benzene	△	○
toluene	△	△
ethyl ether	○	△
methylene chloride	○	○
THF	○	○
methanol	○	×
ethanol	○	△
acetone	○	○
PGME ^a	△	×
PGMEA ^b	△	△
EL ^c	×	×

^a propylene glycol monomethyl ether,

^b propylene glycol monomethyl ether acetate

^c ethyl lactate

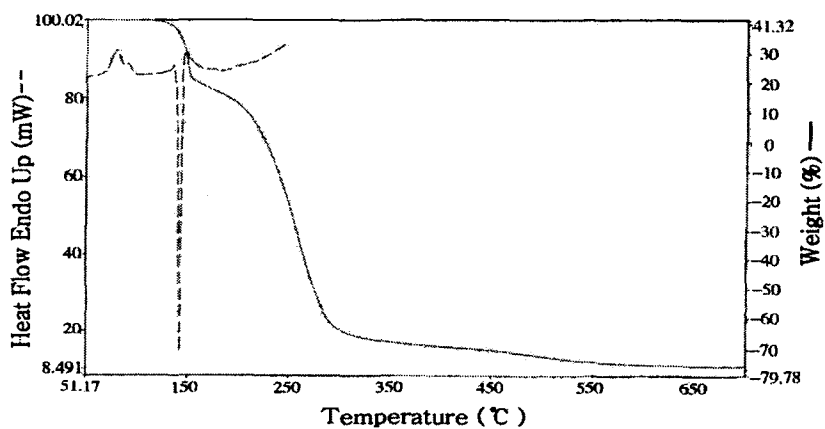


Fig. 1. DSC/TGA thermograms of AA-1.

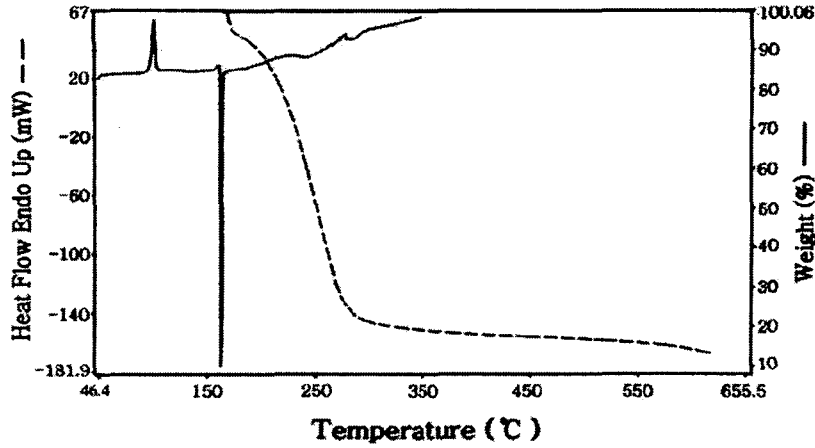


Fig. 2. DSC/TGA thermograms of AA-2.

3-3. AA-1과 2를 첨가한 ptBMA Film의 열적 성질

포토레지스트 박막의 열 안정성은 매우 중요한데 만약 열적으로 불안정하면 PEB 동안 노광부와 비노광부 모두 열에 의한 분해가 일어나므로 노광 효과를 살필 수 없을 뿐 아니라 pattern의 콘트라스트가 저하된다. 산 증식제 물질 자체의 열적인 안정성은 앞에서 언급했으나 박막 상태 속에서 산 증식제의 열적 안정성을 측정하기 위하여 실리콘 웨이퍼에 산 증식제를 포함하는 포토레지스트를 코팅해서 열적 성질을 살펴보았다. 증류한 THF 용매에 ptBMA(Mn = 8500, Mw/Mn = 1.87)를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 광 산발생제인 DTSOTf와 산 증식제를 각각 ptBMA 양의 5 wt%를 첨가시켜 완전히 녹인 다음 스피ن 코터로(2000 rpm에서 3s, 1500 rpm에서 3s) silicon wafer에 박막(0.4 ~ 0.5 μm)으로 코팅한다. Silicon wafer에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 100 $^{\circ}\text{C}$, 110 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 peak의 변화를 측정하여 결정하였다. 산 증식제가 열에 의하여 분해하면 1174 cm^{-1} 에서 sulfonic acid의 sulfonyl group의 새로운 peak가 생성되면서 1140 cm^{-1} 의 산 증식제의 sulfonate ester에 있는 sulfonyl group의 $\nu_{s=0}$ symmetric 밴드가 감소하게 된다. 또한 열분해에 의해 생성된 acid가 고분자의 protecting group인 tert butyl기를 분해하는 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 어느 정도의 손실이 예상되므로 산 증식제의 sulfonyl group에 기인한 피크가 줄어드는 현상을 이용하여 silicon wafer 자체의 특성 밴드인 611 cm^{-1} 의 피

크를 기준으로 하여 산 증식제의 열적 안정성을 결정하였다. AA-1과 AA-2를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 100 °C에서는 모두 안정하였다. 110 °C에서 AA-1은 50분까지 AA-2는 30분까지 안정하였고, 120 °C에서 AA-1은 10분까지 AA-2는 20분까지는 분해가 없이 열적으로 안정함을 Figure 3과 Figure 4로부터 알 수 있다. 이러한 결과로부터 산 증식제 AA-1과 AA-2를 포함하는 ptBMA film은 이 실험에서 수행하는 soft bake 또는 PEB 온도에서는 아무 문제가 없음을 알 수 있었다.

3-4. 감도 특성

포지티브 레지스트에서 감도는 현상에 의해 노광부의 PR이 완전히 제거되는데 필요한 최소량의 노광량으로 정의된다. ptBMA 필름의 감도를 결정하는 일반적인 방법은 다음과 같다. 증류한 THF 용매에 ptBMA를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 광 산발생제인 DTSOTf를 5 wt%와 합성한 산 증식제를 각각 ptBMA 양의 2 wt%, 5 wt%를 첨가시켜 완전히 녹인 다음 스핀 코터로(2000 rpm에서 3s, 1500 rpm에서 3s) 실리콘 웨이퍼 위에 0.4 ~ 0.5 μm 의 박막으로 코팅한 후 100 °C에서 20 min동안 soft bake를 하였다. 200W 고압력 수은 램프의 Karr suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120 °C에서 2 min 동안 PEB 하였다. 2.38 wt% tetramethylammonium hydroxide(TMAH) 수용액으로 30 s 동안 현상하고 증류수에 50 s 동안 수세한 후 24시간 동안 40 °C 진공오븐에서 건조하였다. 현상 후에 잔존하는 박막의 두께를 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다. Figure 5와 Figure 6은 AA의 함량을 다르게 한 ptBMA 필름의 감도 곡선을 나타내고 있다. Figure 5에서는 AA-1을 첨가하지 않은 필름에 비해 AA-1을 5 wt% 첨가시킨 ptBMA 필름의 감도가 약 2배정도 증가됨을 볼 수 있고 Figure 6에서는 AA-2를 첨가하지 않은 필름에 비해 AA-2를 5 wt% 첨가시킨 ptBMA 필름의 감도가 1.3배정도 증가됨을 볼 수 있다. 따라서 AA를 첨가시키는 것이 감도 증진에 효과가 있고 AA-1이 AA-2에 비해 감도증진에 좀더 효과적임을 확인할 수 있었다.

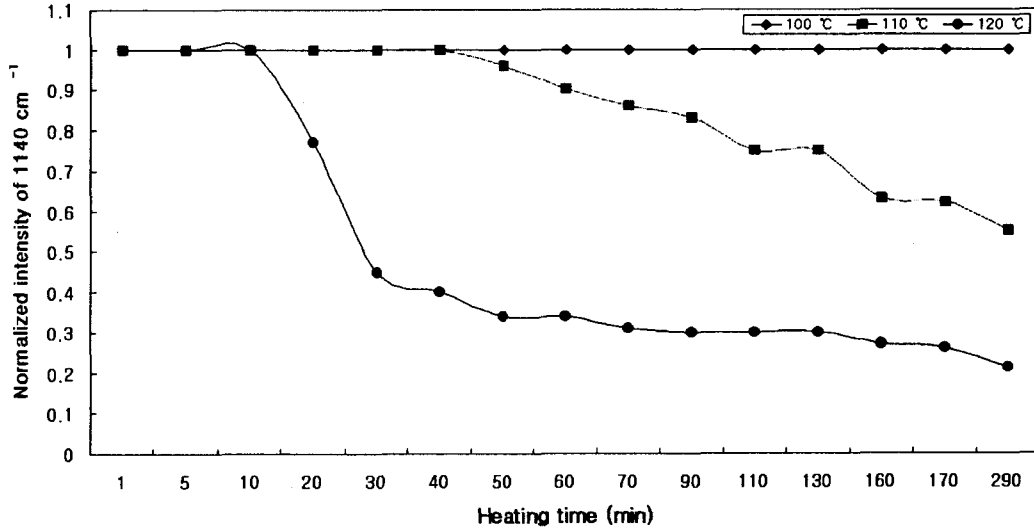


Fig. 3. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5wt% of AA-1 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

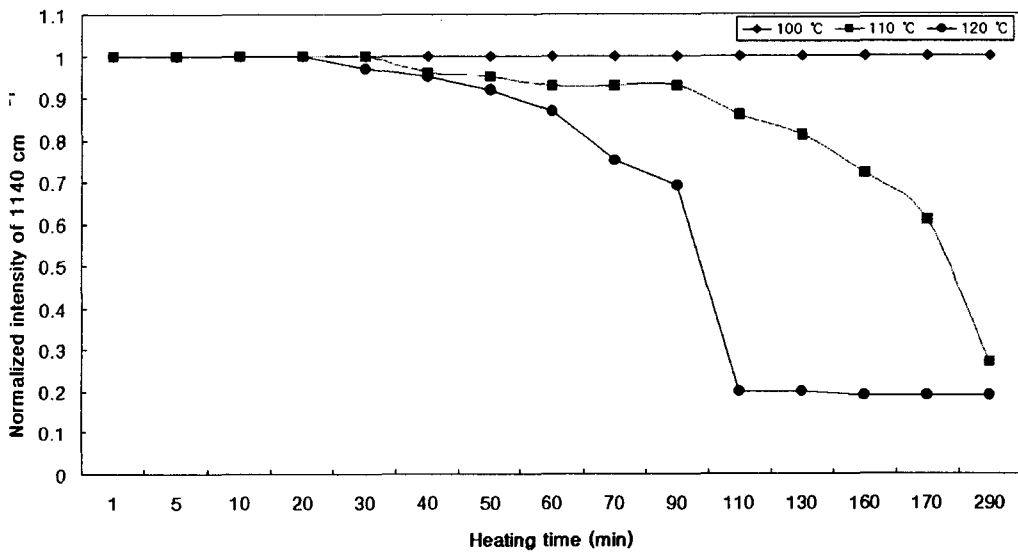


Fig. 4. Time course of the consumption of the sulfonyl group of ptBMA film containing 5wt% of AA-2 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

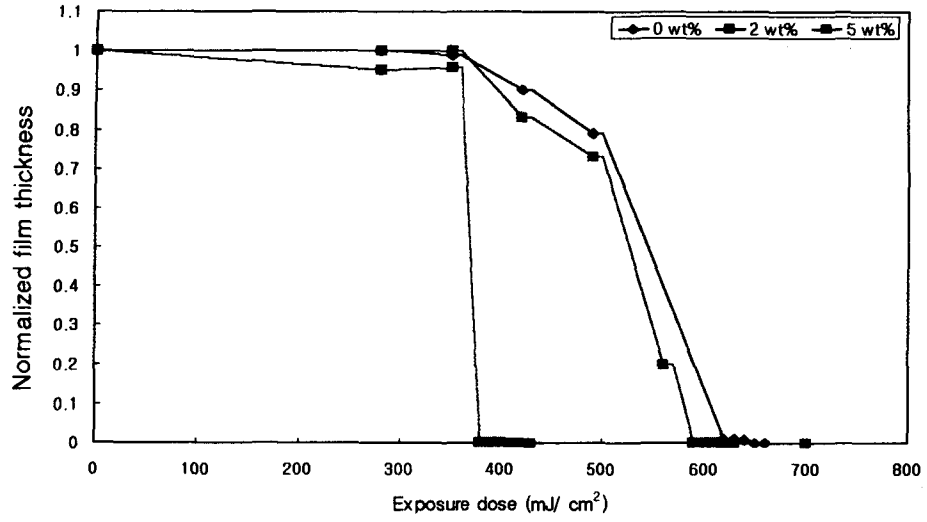


Fig. 5. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with different amounts of AA-1 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator.(film thickness: 0.4 μm)

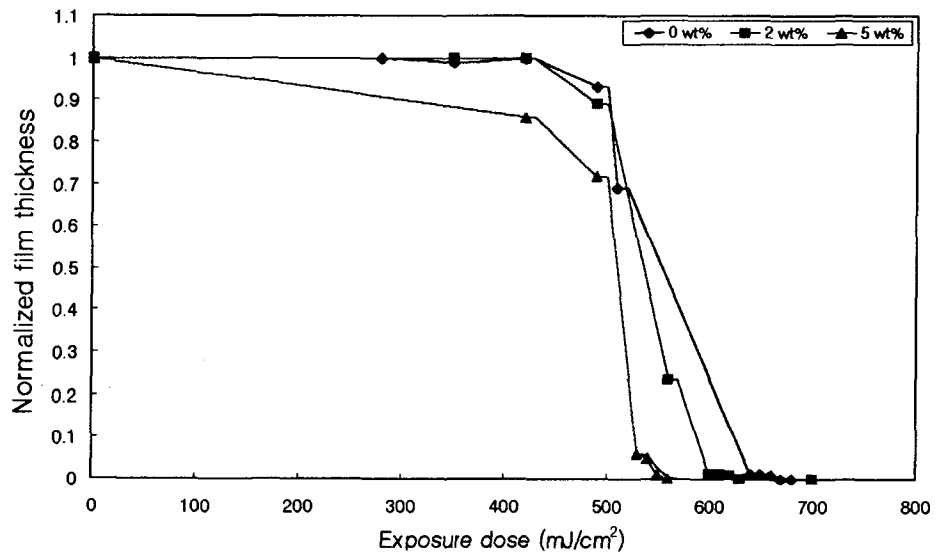


Fig. 6. Photosensitivity curves of ptBMA film doped with different amounts of AA-2 in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator.(film thickness: 0.4 μm)

4. 결 론

감도의 향상을 위해 CAPs에 AA를 첨가시키는 산 증식형 포토레지스트 시스템이 도입되었다. 본 연구에서는 이러한 산 증식제로 1,4-cyclohexanediol에 p-toluenesulfonyl chloride를 에스테르화 반응시켜 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane (AA-1)과 1,4-ditosyloxy cyclohexane (AA-2)를 각각 합성하고 FT-IR, ¹H-NMR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다. 산 증식제로 합성한 AA-1, AA-2 각각의 물질들의 용해성을 살펴보면, AA-1은 hexane과 ethyl lactate를 제외한 대부분의 유기용매에 녹아 대체적으로 용해성이 좋다. 하지만 AA-2는 대부분의 유기 용매에 대하여 AA-1과 비슷한 용해성을 나타내나 포토레지스트에 사용되는 용매인 PGME나 EL에 대한 용해성은 AA-1에 비교하여 떨어짐을 볼 수 있다. 또, DSC/TGA thermograms으로 AA 자체의 열적 성질을 살펴보면, 산 증식제인 AA-1과 AA-2는 모두 분해온도가 150 °C를 넘기 때문에 표준 레지스트 프로세스에서는 아무 문제없이 사용할 수 있을 정도의 열적 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다. Silicon wafer에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 100 °C, 110 °C, 120 °C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 peak의 변화를 측정하여 결정하였다. AA-1과 AA-2를 5 wt% 포함한 ptBMA film은 110 °C에서 30분까지는 분해가 없이 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

마지막으로 감도를 살펴보면, AA-1을 첨가하지 않은 필름에 비해 AA-1을 5 wt% 첨가시킨 ptBMA 필름의 감도가 약 2배정도 증가되고 AA-2를 첨가하지 않은 필름에 비해 AA-2을 5 wt% 첨가시킨 ptBMA 필름의 감도가 1.3배정도 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 AA를 첨가시키는 것이 감도 증진에 효과가 있고 AA-1이 AA-2에 비해 감도증진에 좀더 효과적임을 알 수 있었다.

참고문헌

- (1) 안광덕, 화학세계, **33** (11호), 835 (1993); **40** (9호), 52 (2000).
- (2) S. W. Park, K. Arimitsu, S. G. Lee, K. Ichimura, *Chem Lett.*, **1036** (2000).
- (3) W. S. Huang, R. Kwong, W. Moreau, *Proc. SPIE*, **3999**, 591 (2000).
- (4) S. W. Park, K. Arimitsu, K. Ichimura, Y. Ofugi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **12**, 293 (1999).
- (5) H. Ito, K. Arimitsu, K. Ichimura. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 132 (2000).
- (6) T. Ohfujii, M. Takahashi, K. Kuhara, Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, K. Ichimura. *Proc. SPIE*, **3049**, 76 (1999).
- (7) S. J. Choi, H. W. Kim, S. G. Woo, J. T. Moon, *Proc. SPIE*, **3999**, 54 (2000).
- (8) S. W. Park, K. Arimitsu, K. Ichimura, *Macromol. Rapid Commun.*, **1050** (2000).
- (9) K. Arimitsu, K. Ichimura, *Macromol. Chem. Phys.* **453** (2001).