

전자끄는기를 갖는 산 증식제의 합성 및 특성 연구

이은주, 정연태 *

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

(2003년 1월 10일 접수, 2003년 2월 3일 최종본 접수)

Preparation and Characterization of Acid Amplifiers containing electron withdrawing group

*Eun Ju Lee and Yeon Tae Jeong **

Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University

(Received 10 January 2003, in final form 3 February 2003)

Abstract

Acid amplifiers derived from a certain class of sulfonates suffer from autocatalytic decomposition in the presence of a strong acid to give corresponding sulfonic acid, which catalyze the composition of the parent sulfonates, leading to the liberation of more of the same sulfonic acids in an exponential manner. In this research we synthesized and evaluated 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (1), 4,4'-di-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2), 4-hydroxy-4'-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3) and 4,4'-di-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (4) as novel acid amplifiers with electron withdrawing group. These acid amplifiers (1-4) showed reasonable thermal stability for resist processing temperature and exhibited higher photosensitivity compared to poly(*tert*-butyl methacrylate) film without acid amplifiers. Application of acid amplifiers to photofunctional materials, including photoresists, are described as a consequence of the combination of the acid amplifiers with photoacid generator.

1. 서 론

화학 증폭 (chemically amplification, CA)의 개념은 리소그래피용 레지스트 물질이 소개된 이후 submicron과 nanopatterning용 레지스트를 개발하는데 상당히 기여하고 있다. 그 중 광산 발생제 (photoacid generator, PAG)와 산 반응성 (acid-labile) 고분자로 구성되어 있는 화학 증폭형 포토레지스트 (chemically amplified photoresist, CAP)에 관심이 집중되고 있는데 photopatterning에 응용할 만큼의 감도를 가지지 못하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 두 가지 방법이 있는데 하나는 가능한 한 PAG의 효율을 증가시키는 것이고 다른 하나는 acidolysis reaction의 속도를 증가시키는 것이다.^[1] 일반적으로 CAP에서는 후자의 방법으로 감도를 증진시킨다. 즉, 광감도 (photosensitivity)와 패턴 형상 (pattern shape)등의 레지스트 성능을 향상시키기 위하여 CAP에 산 증식제 (acid amplifier, AA)를 첨가하여 산 증식형 포토레지스트를 만드는 것이다.^[2,3] 산 증식제는 외부의 산이 촉매 역할을 하여 비 선형적 (non-linear)으로 산을 생성시킬 수 있는 물질이므로 acidolysis reaction의 속도를 증가시켜 감도를 증진시킬 수 있게 된다. 지금까지 이러한 산 증식제로 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 p-톨루엔술포산 에스테르 유도체들과 p-스티렌술포산 에스테르 유도체들에 대하여 발표한 바가 있다.^[4-8] p-톨루엔술포산 보다 산도가 더 큰 p-스티렌술포산을 산촉매 분해시에 생성할 수 있는 유도체들이 산 증식제로써 더 효과적임을 알 수 있었다. 본 연구에서는 새로운 산 증식제로 전자끄는기를 갖고 있어서 p-스티렌술포산 보다 산도가 더 클 것으로 추정되는 트리플루오로메틸벤젠술포산을 산촉매 분해시에 생성할 수 있는 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 유도체를 합성하고자 하였으며 더 나아가서 산 증식제로써의 성능을 평가하고자 시도하였다.

2. 실 험

2-1. 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 %)는 정제 없이 사용하였다. 용매로 사용한 pyridine (Junsei chemical, 특급시약)은 구입하여 그대로 사용하였고 tetrahydrofuran (THF)은 CaH₂로 증류하여 사용하였다. 현상액으로 사용한 tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38 wt% 수용액은 Clariant Industries (Korea) Ltd.에서 구입하여 사용하였고 poly(*tert*-butyl methacrylate) (PtBMA) (M_w =

21,500, $M_w/M_n = 1.78$)는 벤젠에서 라디칼 중합하여 사용하였다.

2-2. 산 증식제의 합성

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

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mole)와 pyridine (32.00 ml, 0.40 mole)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0°C로 냉각시킨다. 0°C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 2-TBSC (3.10 ml, 0.02 mole)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 CH_2Cl_2 로 2번 추출한 뒤, 10 % 염산 수용액 100 ml로 4번 씻어서 남아있는 피리딘을 제거한다. 증류수로 1번 씻은 뒤, 10 % NaHCO_3 수용액으로 중화시키고 마지막으로 100 ml 증류수로 씻어낸다. 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 (-OH), 2943 (- CH_3), 1447 (- CF_3), 1189 (- SO_2) 725 (- C_6H_5); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.24-8.27 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.75-7.77 (m, 2H), 4.55-4.59 (m, 1H), 3.51 (s, 2H), 1.03-2.05 (m, 18H), 0.68-0.75 (m, 6H); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , δ): -59.67; Found: C, 61.23; H, 7.69; S, 7.17. Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{F}_3$: C, 61.11; H, 7.18; S, 7.41.

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

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mole)와 pyridine (32.00 ml, 0.40 mole)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0°C로 냉각시킨다. 0°C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 2-TBSC (6.20 ml, 0.04 mole)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 (- CH_3), 1443 (- CF_3), 1184 (- SO_2) 695 (- C_6H_5); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.25 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.73-7.75 (m, 4H), 4.58-4.60 (m, 2H), 1.02-2.09 (m, 18H), 0.66 (m, 6H); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , δ): -60.00; Found: C, 55.91; H, 5.85; S, 9.95. Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$: C, 55.76; H, 5.49; S, 10.26.

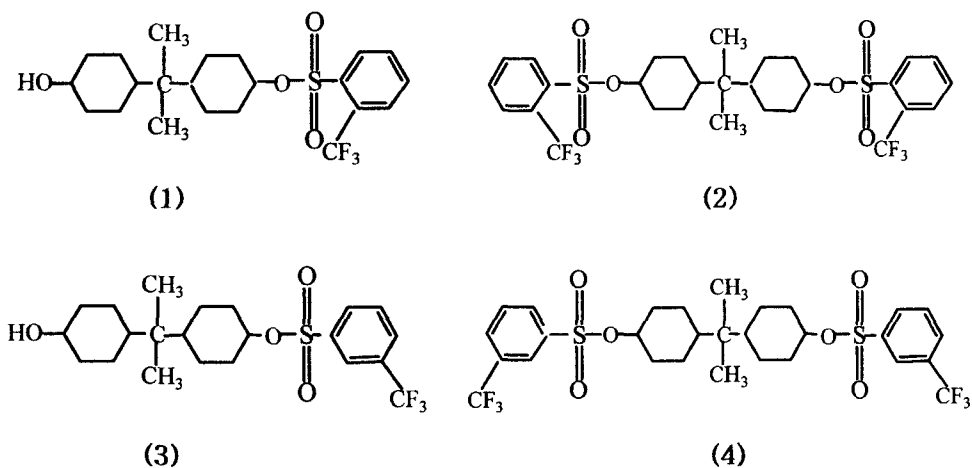
2-2-3. 4-hydroxy-4'-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3)

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mole)와 pyridine (32.00 ml, 0.40 mole)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0°C로 냉각시킨다. 0°C 이하로 냉각

이 되면 플라스크에 3-TBSC (3.10 ml, 0.02 mole)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), 7.91 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 4.46-4.49 (m, 1H), 3.52 (s, 1H), 3.27 (s, 1H), 1.03-2.02 (m, 18H), 0.68 (m, 6H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ): -62.65; Found: C, 61.12; H, 7.42; S, 7.27. Calc. for C₂₂H₃₁SO₃F₃: C, 61.11; H, 7.18; S, 7.41.

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

100 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 IPDH (4.81 g, 0.02 mole)와 pyridine (32.00 ml, 0.40 mole)을 넣고 교반 시키면서 녹인 뒤 항온조를 0°C로 냉각시킨다. 0°C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 3-TBSC (6.20 ml, 0.04 mole)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), 8.09 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 4.46 (m, 2H), 0.89-2.03 (m, 18H), 0.65 (m, 6H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ): -63.96; Found: C, 55.83; H, 5.65; S, 9.96. Calc. for C₂₉H₃₄S₂O₄F₆: C, 55.76; H, 5.49; S, 10.26.



Scheme 1. Structures of acid amplifiers.

2-3. 분석 방법

¹H-NMR와 ¹⁹F-NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400MHz (spectrophotometer)를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl₃를 사용하였다. FT-IR spectrum은 BOMEM

MB-100 분광계로 측정하였고 DSC/TGA thermograms 측정은 Perkin Elmer 7을 사용하여 승온속도 10 °C/min으로 N₂ 기류하에서 측정하였다. 녹는점은 Fisher사의 model IA-9100 융점측정기를 이용하여 측정하였으며 그 값은 보정 없이 기록하였다. 원소분석은 Carlo Erba사 모델 CHNS/O 1108 원소분석기를 사용하여 helium 기류하에서 분석하였다. 스핀 코터는 (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.

2-4. 박막상태의 안정성 결정

증류한 THF 용매에 PtBMA (Mw = 21,500, Mw/Mn = 1.78)를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 광산 발생제인 DTSOTf와 합성한 산 증식제를 각각 PtBMA 양의 5 wt%를 첨가시켜 완전히 녹인 다음, 스핀 코터로 (2500 rpm에서 7초, 1500 rpm에서 7초) 실리콘 웨이퍼에 박막 (0.23 μm)으로 코팅한다. 실리콘 웨이퍼에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 110°C, 120°C, 130°C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다.

2-5. 감도 결정

위와 같은 방법으로 코팅하여 0.23 μm 두께의 포토레지스트 필름을 얻은 후 70°C에서 20분 동안 prebake를 하여 남은 용매를 제거하였다. 200 W 고압 수은 램프의 Karr suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120°C에서 2분 동안 bake를 하였다. 2.38 wt% TMAH 수용액으로 30초 동안 현상하고 증류수에 30초 동안 수세한 후 24시간 동안 40 °C 진공오븐에서 건조하였다. 현상 후에 잔존하는 박막의 두께를 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용해도 성질

포토레지스트를 웨이퍼에 코팅할 때 박막을 형성하기 쉽게 하기 위해 용매에 잘 용해되어 균일한 용액상태가 되어야 한다. 따라서 감도 증진 효과를 얻기 위해 포토레지스트에 첨가되어지는 산 증식제도 포토레지스트 용매에 좋은 용해성을 가져야 한다. 합성한 산 증식제 3과 4는 액체상이어서 용해도를 살펴볼 수 없었다. 산 증식제 1과 2를 각각의 물질들을 유기용매를 이용하여 3 wt% 용액을 만들어 용해성을 실험하였으며 완전히 녹는 경우 ○, 부분적으로 녹는 경우 △, 전혀 녹지 않는 경우를 ×로 표기하여 그 결과

를 Table 1에 나타내었다. 1은 헥산을 제외한 모든 유기용매에 잘 녹아 용해성이 우수하지만 2는 헥산, 메탄올, 에탄올 같은 용매에 녹지 않는 용해성을 나타낸다. 그러나 둘 다 포토레지스트의 용매로 주로 사용하는 EL, PGME 그리고 PGMEA에 좋은 용해성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

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

Solvent \ AA	1	2
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

3-2. 산 증식제의 열적 성질

합성한 산 증식제 3과 4는 점성이 강한 액체상이므로 DSC/TGA 분석에 의한 열적 성질을 살펴볼 수 없었다. 산 증식제 1과 2를 시차 주사 열량분석로 분석한 녹는점은 각각 139℃ 그리고 119℃였으며 열중량 분석 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 1과 2 모두 녹기 시작하면서 1차 분해가 일어나고 온도가 높아짐에 따라 점차 분해가 일어나는데 그 분해온도를 보면 1은 147℃에서 1차 분해가 일어나고 2는 125℃에서 1차 분해가 일

어나 1의 열적 안정성이 약간 더 우수함을 확인할 수 있었다. 산 증식제 1과 2 둘 다 분해온도가 120℃를 넘기 때문에 본 실험에서 사용하는 공정에는 아무 문제가 없을 만큼의 열적인 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

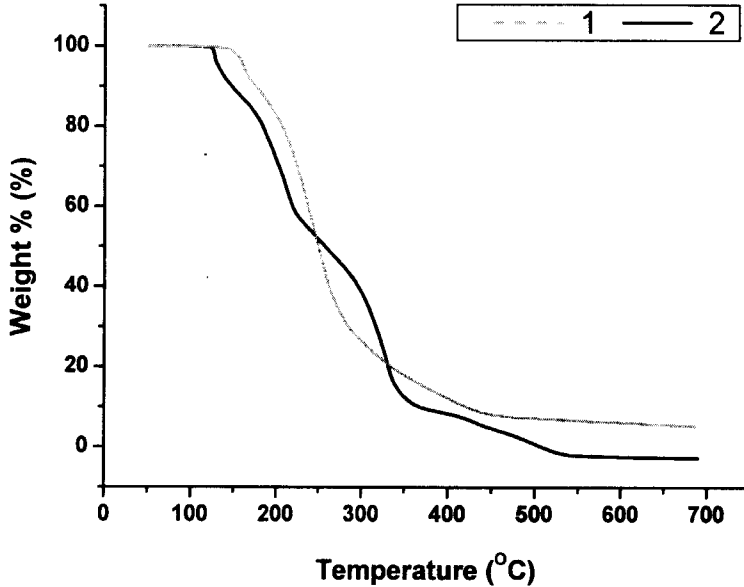


Fig. 1. TGA thermograms of acid amplifiers.

3-3. 산 증식제를 첨가한 PtBMA Film의 열적 성질

포토레지스트 박막의 열 안정성은 매우 중요한데 만약 포토레지스트가 PEB 공정에서 열적으로 불안정하다면 PEB 동안 노광부와 비노광부 모두 열에 의한 분해가 일어나므로 노광 효과의 감소로 현상후 형성된 패턴의 콘트라스트가 저하된다. 따라서, 산 증식제를 포함하는 포토레지스트 박막의 안정성을 측정하기 위하여 실리콘 웨이퍼에 코팅하여 FT-IR spectrophotometer를 이용해 110℃, 120℃, 130℃ 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. 산 증식제가 열에 의하여 분해하면 1174 cm^{-1} 에 sulfonic acid의 sulfonyl group의 새로운 피크가 생성되면서 1139 cm^{-1} 의 산 증식제의 sulfonate ester에 있는 sulfonyl group의 $\nu_{s=0}$ symmetric 밴드가 감소하게 됨을 보고한 바 있다.^[6] 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 감

소는 2차적인 것으로, 생성된 산이 주위 환경의 오염에 의해 어느 정도의 손실이 예상되므로 산 증식체의 sulfonyl group에 기인한 피크가 줄어드는 현상을 이용하여 실리콘 웨이퍼 자체의 특성 밴드인 611 cm^{-1} 의 피크를 기준으로 하여 산 증식체의 열적 안정성을 결정하였다. 1을 5 wt% 포함한 PtBMA film은 110°C 에서 5분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하나 130°C 에서는 1분 이후에는 상당한 열분해가 진행함을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 그러나 2를 5 wt% 포함한 PtBMA film은 110°C 에서 10분까지는 눈에 띄는 분해가 없이 열적으로 안정함을 Fig. 3으로부터 알 수 있다. 확실하지는 않지만 남아있는 hydroxy group이 sulfonate ester기의 열적 안정성에 영향을 미치므로 1을 포함하는 필름이 2를 포함하는 필름보다 열적 안정성이 떨어지는 것으로 추정한다. 이러한 추정은 3과 4의 경우에도 적용된다. Hydroxy group을 가진 3을 5 wt% 포함한 PtBMA film은 110°C 에서 3분까지 안정하지만 4를 5 wt% 포함한 PtBMA film은 110°C 에서 5분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하여 열적 안정성이 좀더 우수함을 Fig. 4와 Fig. 5로부터 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 산 증식체 1, 2, 3과 4를 포함하는 PtBMA film은 본 연구에서 사용하는 soft bake 또는 PEB 온도와 시간 동안에는 열적 안정성에 아무 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

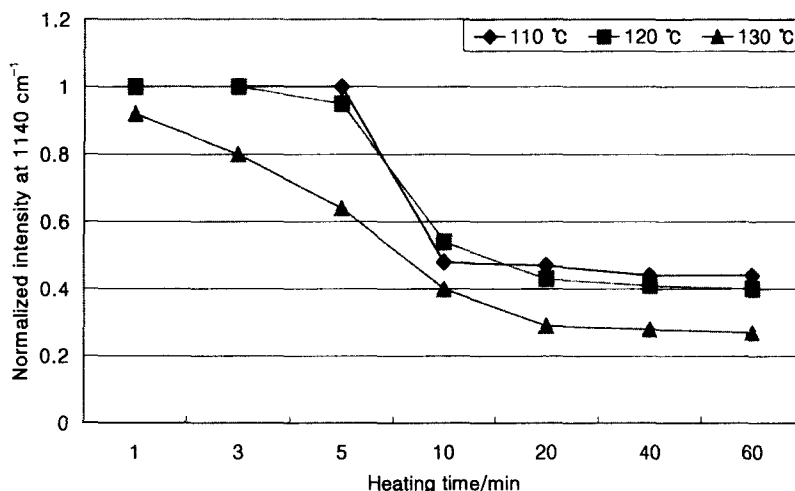


Fig. 2. Time course of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of 1 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

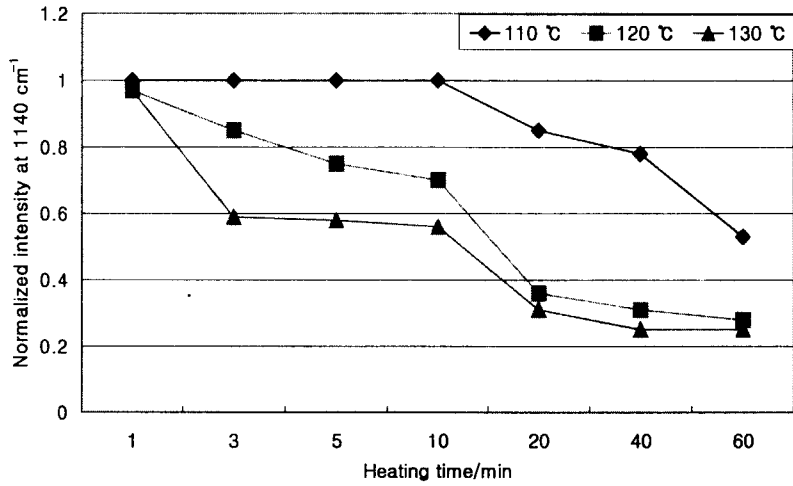


Fig. 3. Time course of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of **2** in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

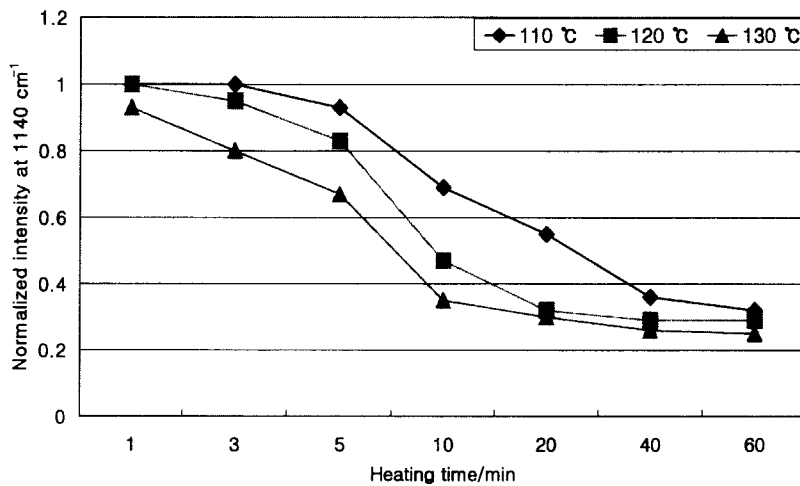


Fig. 4. Time course of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of **3** in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

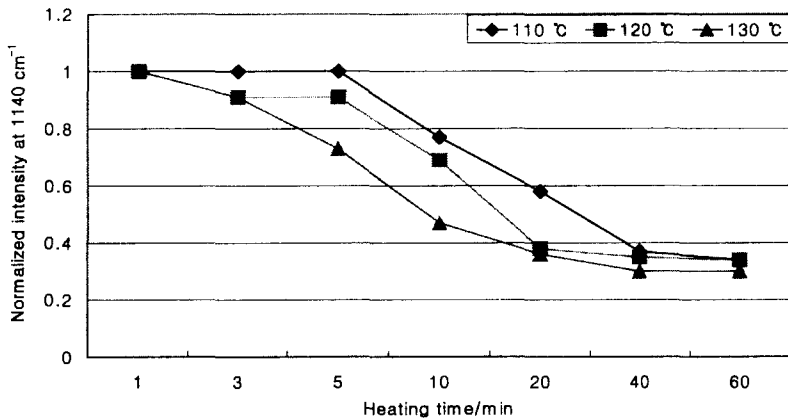


Fig. 5. Time course of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of 4 in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

3-4. 감도 특성

포지티브 레지스트에서 감도는 현상에 의하여 노광부의 포토레지스트를 완전히 제거 하는데 필요한 최소량의 노광량으로 정의된다. 실리콘 웨이퍼 위에 박막으로 코팅된 산 증식제를 포함한 PtBMA 필름의 감도는 현상 후에 잔존하는 박막의 두께를 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간접법을 이용하여 측정하였다. 산 증식제를 포함하는 PtBMA 필름의 감도를 산 증식제를 사용하지 않은 PtBMA 필름의 감도에 비교하여 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 산 증식제 1을 5 wt% 사용한 PtBMA 필름의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 필름에 비해 약간의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 2를 5 wt% 사용한 경우에는 1.5배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다. 산 증식제 3을 5 wt% 사용한 PtBMA 필름의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 필름에 비해 약 1.3배 정도의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 4를 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 3과 4가 ortho 위치에 트리플루오로메틸기를 가진 1과 2에 비해 더 효과적임을 알 수 있었다. 이런 감도 증진은 광산 발생체로부터 생긴 산이 산 증식제의 sulfonate group을 산촉매 분해시켜 부가적인 산이 생성되므로 일어나는 것으로 보고되어져 있다.^[3] 그러나 hydroxy group이 없는 2와 4가 hydroxy group을 한쪽에 가진 1과 3에 비해 감도 증진에 효과적이어서 이전에 보고된 바와는 다름을 볼 수 있었다.^[6] 또, 비닐기를 트리플루오로메틸기로 치환함으로써 산촉매 분해시에 생성되는 산의 산도가 커져 감

도 증진에 효과적일 것으로 예상했으나 오히려 p-스티렌술폰산 유도체를 산 증식제로 사용한 경우보다 감도가 떨어짐을 볼 수 있었다. 따라서, 정확한 감도 증진의 효과를 규명하기 위하여 산 증식제의 치환기 효과에 대하여 앞으로 많은 연구가 요구된다.

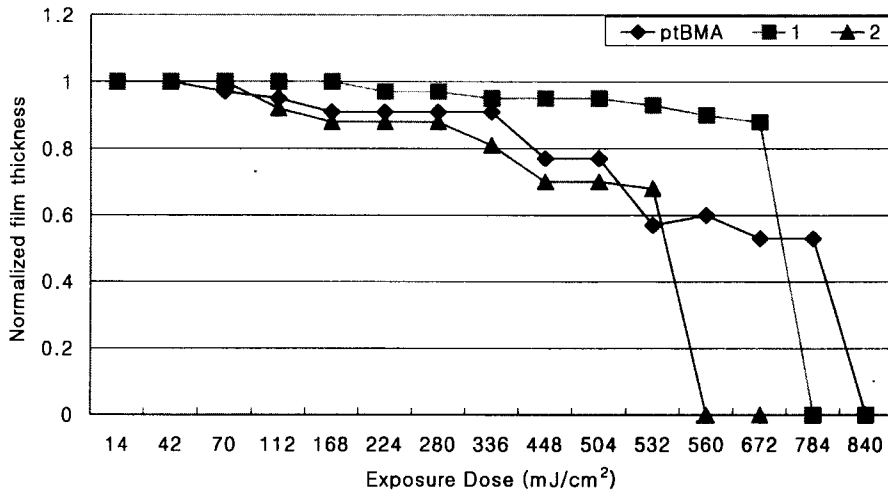


Fig. 6. Photosensitivity curves of PtBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)

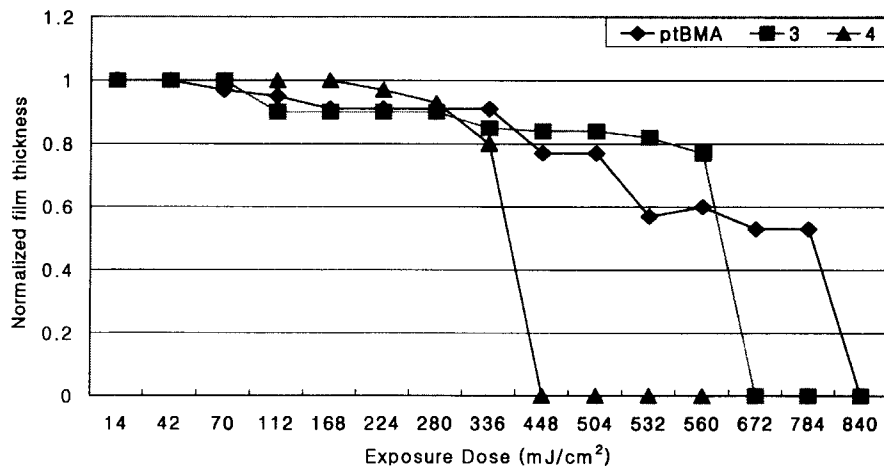


Fig. 7. Photosensitivity curves of PtBMA film doped with 5 wt% of acid amplifiers in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator. (film thickness: 0.23 μm)

4. 결 론

포지티브 포토레지스트의 감도 증진을 위한 산 증식제로 전자끄는기를 갖는 이소프로필리덴 디시클로헥산올의 트리플루오로메틸벤젠술포산 에스테르 유도체 4-hydroxy-4'-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (1), 4,4'-di-(2-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (2), 4-hydroxy-4'-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (3) 그리고 4,4'-di-(3-trifluoromethyl)benzenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (4) 를 합성하고 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다. 1은 헥산을 제외한 모든 유기용매에 잘 녹아 용해성이 우수하지만 2는 헥산, 메탄올, 에탄올 같은 용매에 녹지 않는 용해성을 나타낸다. 그러나 둘 다 포토레지스트의 용매로 주로 사용하는 EL, PGME 그리고 PGMEA에 좋은 용해성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 산 증식제들은 물질 자체의 분해온도가 120°C를 넘는 열적인 안정성을 가짐을 DSC/TGA thermograms으로 확인할 수 있었고, 실리콘 웨이퍼에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 110°C, 120°C, 130°C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. 2와 4를 5 wt% 포함한 PtBMA film은 110°C에서는 5분까지는 감지할 만한 분해가 없이 안정하였다. 그러나 1과 3을 5 wt% 포함한 PtBMA film은 110°C에서 3분 이후에는 빠른 열분해가 일어나므로 2, 4에 비해서는 열적 안정성이 떨어짐을 알 수 있었다. 마지막으로 감도를 살펴보면, 산 증식제 1과 3을 5 wt% 사용한 PtBMA 필름의 감도는 산 증식제를 사용하지 않은 필름에 비해 약간의 감도 증진이 일어났으며, 산 증식제 2, 4를 5 wt% 사용한 경우에는 약 2배 정도의 감도 증진이 일어남을 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) K. Kudo, K. Arimitsu, H. Ohmori, H. Ito, K. Ichimura, *Chem Mater*, **11**, 2119 (1999).
- 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) Y. T. Jeong, E. J. Lee, J. Y. Park, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **7**, 110 (2001).
- 5) Y. T. Jeong, E. J. Lee, K. A. Kuen, *J. Kor. Printing. Soc.*, **20**, No.1, 91 (2002).
- 6) E. J. Lee, K. I. Hong, K. T. Lim, Y. S. Jeong, S. S. Hong, Y. T. Jeong, *J. Kor.*

Chem. Soc., **46**, 437 (2002).

- 7) J. Y. Park, E. J. Lee, S. S. Hong, K. T. Lim, Y. S. Jeong, Y. T. Jeong, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **8**, 16 (2002).
- 8) K. A. Kuen, E. J. Lee, K. T. Lim, Y. S. Jeong, Y. T. Jeong, *J. Kor. Printing Soc.*, **20**, No.2, 131 (2002).
- 9) K. Ichimura, *The Chemical Record*, **2**, 46 (2002).