

화학 증폭형 포토레지스트 수지의 종류에 따른 산증식제 4-Hydroxy-4'-*p*-tosyloxy Isopropylidene Dicyclohexane의 효과

강지은 · 임권택 · 정연태[†]

부경대학교 공과대학 화상정보공학부
(2004년 11월 18일 접수, 2005년 2월 1일 채택)

Effect of Acid Amplifier, 4-Hydroxy-4'-*p*-tosyloxy Isopropylidene Dicyclohexane, on the Kind of Resin in Chemically Amplified Photoresist

Ji Eun Kang, Kwon Taek Lim, and Yeon Tae Jeong[†]

Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received November 18, 2004; accepted February 1, 2005)

대표적인 지방족 산증식제인 4-hydroxy-4'-*p*-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane을 산에 민감한 고분자인 poly[*tert*-butyl methacrylate] (pTBMA), poly[tetrahydropyranyl methacrylate] (pTHPMA) 및 poly[*tert*-butoxycarbonyloxystyrene] (pTBOCST) 수지에 첨가하여 열적 안정성과 감도 증진의 관점에서 산증식제의 효과를 비교하였다. 산증식제는 pTBMA 또는 pTBOCST 필름에서는 120 °C에서 20 min까지 안정하였으며, pTHPMA 필름에서는 5 min까지 안정하였다. 산증식제를 첨가한 레지스트의 감도 증진효과는 pTBMA는 4배, pTHPMA는 2배 정도 증진되었지만, pTBOCST의 경우는 감도 증진효과가 미미하였다. 이를 통하여 산증식제의 감도 증진효과와 열적 안정성은 수지의 종류에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

We compared the effects of a representative aliphatic acid amplifier, 4-hydroxy-4'-*p*-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane, doped in poly[*tert*-butyl methacrylate] (pTBMA), poly[tetrahydropyranyl methacrylate] (pTHPMA) or poly[*tert*-butoxycarbonyloxystyrene] (pTBOCST) resin film as acid labile polymer in view of thermal stability and photosensitivity enhancement. The acid amplifier was stable up to 20 min in pTBMA and pTBOCST film and up to 5 min in pTHPMA film at 120 °C. pTBMA and pTHPMA films doped with the acid amplifier showed four times and two times higher photosensitivity, respectively. But pTBOCST showed negligible photosensitivity enhancement. Photosensitivity enhancement and thermal stability were found to be affected by the resin.

Keywords: photoresist, acid-amplifier, photosensitivity, thermal stability

1. 서 론

화학 증폭형 포토레지스트(Chemically amplified photoresist)의 고감도는 광화학적으로 생성된 산이나 염기가 촉매 작용을 하여 고분자를 변형시키는 반응을 일어나게 함으로 얻어진다. Photoacid generator (PAG)로부터 생성된 산에 의하여 고분자의 탈보호화 반응을 진행하는 화학 증폭형 포토레지스트에 산증식제(Acid amplifier)를 첨가하면 post exposure bake (PEB) 동안에 산증식제로부터 부가적인 산이 생성되어지므로 감도 증진의 효과를 나타낸다. 즉, 노광부의 PAG로부터 생성된 산이 산증식제를 분해시키는 산 촉매 역할을 하여 산증식제로부터 제 2의 산(secondary acid)을 생성시키는 dark reaction이 PEB 동안에 일어나므로, 화학 증폭형 포토레지스트에 있어서 단지 노광에 의하여 PAG로부터 생성되어지는 산의 양보다 훨씬 더 많은 양의 산

이 노광부에서 생성되어지므로 감도가 증진되어 진다. 이렇게 감도 증진에 효과적인 산증식제는 공정시 가해지는 열에 대해 안정성이 있어야 하며 강산을 다량으로 생성시킬 수 있어야 한다[1-3]. 이러한 산증식제는 PAG와 함께 산 촉매 작용을 이용하는 다양한 광 개시 시스템에 응용 가능하다. 본 연구실에서는 위와 같은 산 증식 개념을 도입하여 여러 가지 산증식제를 합성하고, 그 산증식제의 성능을 산에 민감한 고분자로 poly[*tert*-butyl methacrylate] (pTBMA)를 사용하여 감도 증진의 효과를 확인하였다[4-6]. 하지만 화학 증폭형 포토레지스트에 사용하는 수지는 다양하기 때문에 수지의 종류에 따라서 산증식제의 효과가 어떻게 나타나는지를 확인할 필요성을 인지하였다. 수지에 따라 산증식제의 효과를 확인하고자 poly(methacrylic acid)에 보호기로 *tert*-butyl기를 도입한 pTBMA, tetrahydropyranyl (THP)기를 갖는 poly[tetrahydropyranyl methacrylate] (pTHPMA), 그리고 poly(4-hydroxystyrene)에 보호기로 *tert*-butoxycarbonyl(*t*-boc)기를 갖는 poly[*tert*-butoxycarbonyloxystyrene] (pTBOCST)의 포토레지스트 수지를 설계하고 합

[†] 주 저자(e-mail: ytjeong@pknu.ac.kr)

성하였다. 본 연구실에서 합성하여 성능을 평가한 대표적인 지방족 산증식제인 4-hydroxy-4'-*p*-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane을 사용하여 pTBMA, pTHPMA 및 pTBOCST 필름에서 산증식제의 열 안정성과 감도 증진 효과를 비교하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석기기

지방족 술폰산 에스테르인 4-hydroxy-4'-*p*-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane[6], 2-tetrahydropyranyl methacrylate[7] 및 *p*-*tert*-butoxycarbonyloxystyrene[8]는 문헌에 따라 합성하였다. *tert*-butyl methacrylate는 Junsei Chemical에서 구입한 뒤, 알루미늄 케일럼을 통과시켜 inhibitor를 제거한 후 사용하였다. Diphenyl-4-thiophenoxyphenyl sulfonium triflate (DTSOTf)는 금호 석유화학에서 기부받아 더 이상의 정제없이 사용하였다. 현상액으로 사용한 tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38 wt% 수용액은 Clariant Industries Ltd. (Korea)에서 구입하여 사용하였고, poly[*tert*-butyl methacrylate] (pTBMA) ($\overline{M}_w = 2.15 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.78$), poly[tetrahydropyranyl methacrylate] (pTHPMA) ($\overline{M}_w = 2.45 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.88$), poly[*tert*-butoxycarbonyloxy styrene] (pTBOCST) ($\overline{M}_w = 2.64 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.77$)는 THF 용매에서 용액을 라디칼 중합하여 얻었다. ThermoGravimetric Analysis (TGA) thermograms 측정에는 Perkin Elmer 7을 사용하여 승온속도 10 °C/min으로 N₂ 기류 하에서 측정하였다. FT-IR spectrum은 BOMEM MB-100 분광계로 측정하였다. ¹H-NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400 MHz spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl₃를 사용하였다. 스핀 코터는 (주) E·H·C사의 SC-100을 사용하여 박막 코팅을 하였고, 200 W 고압력 수은 램프의 Kar suss MJB 3 노광기로 노광을 주었다. 박막 두께는 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간접법을 이용하여 측정하였다.

2.2. 박막상태의 열 안정성 결정

증류한 THF 용매에 산에 민감한 고분자를 녹여 10 wt% 용액을 만들고 여기에 PAG인 DTSOTf와 산증식제를 산에 민감한 고분자 양의 각각 5 wt%를 첨가시켜 완전히 녹인 다음 스핀 코터로(2500 rpm에서 7 s, 1500 rpm에서 7 s) 실리콘 웨이퍼에 박막(0.3 μm)으로 코팅하였다. 70 °C에서 30 min 동안 soft bake하여 남은 용매를 제거하였다. 120 °C, 130 °C 그리고 140 °C 온도에 저장하면서 시간에 따른 FT-IR spectrum에서 산증식제의 sulfonyl기에 기인한 밴드(1111~1151 cm⁻¹)가 줄어드는 현상을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 자체의 특성 밴드인 608 cm⁻¹의 피크를 기준으로 하여 열적 안정성을 결정하였다.

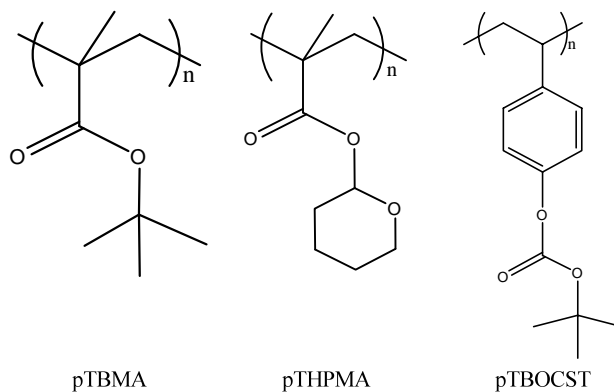
2.3. 박막상태의 감도 결정

위와 같은 방법으로 코팅하여 포토레지스트 필름을 얻은 후 soft bake 하였다. 200 W 고압력 수은 램프의 Kar suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120 °C에서 2 min 동안 post-exposure bake (PEB) 하였다. 2.38 wt% TMAH 수용액으로 30 s 동안 현상하고 증류수에 30 s 동안 수세한 후 24 h 동안 30 °C 진공오븐에서 건조하였다. 건조 후에 잔존하는 박막의 두께를 측정하여 감도를 결정하였다.

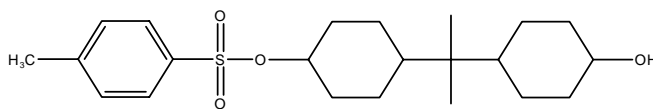
3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자의 열적 성질

수지 자체의 열적 성질을 열중량 분석을 통하여 조사하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1을 보면 pTBMA, pTHPMA 및 pTBOCST의 1차 분해가 끝난 부분에서 각각 45%, 50%, 43%의 무게의 감소를 나타내고 있는데, 이것은 *tert*-butyl기, THP기와 *t*-boc기의 고분자에서의 중량이 41%, 51%, 40%이므로 1차 분해가 탈보호 반응에 기인한 것임을 확인할 수 있었다. 그리고 pTBMA의 경우는 246 °C부터 1차 분해가 시작되고, pTHPMA는 166 °C, pTBOCST는 190 °C에서 시작되므로 THP기의 열적 안정성이 가장 낮고, *tert*-butyl기의 열적 안정성이 가장 높다. 이것을 통하여 고분자의 탈보호 반응에 대한 활성화 에너지를 예상할 수 있다. 포토레지스트에서 탈보호 반응에 대한 활성화 에너지가 낮은 레지스트는 감도가 우수하고 열적 안정성이 떨어진다. 그에 반하여 활성화 에너지가 높은 레지스트는 활성화 에너지가 낮은 레지스트에 비해 감도가 떨어지지만 열적 안정성이 우수하다[9]. 본 연구에서 사용한 산에 민감한 고분자의 탈보호 반응에 대한 활성화 에너지는 pTBMA > pTBOCST > pTHPMA 순으로 감소하는 것을 열중량 분석 결과로부터 확인하였다.



Scheme 1. Structures of acid labile polymers.



Scheme 2. Structure of 4-hydroxy-4'-*p*-tosyloxy isopropylidene dicyclohexane.

3.2. 필름상태에서의 산증식제의 열적 안정성

산증식제를 포함하는 포토레지스트의 박막 상태의 열적 안정성은 매우 중요하다. 만약 열적으로 불안정하다면 PEB 동안 노광부와 비노광부 모두 열에 의하여 분해가 일어나므로 결과적으로 노광 효과의 감소로 현상 후 형성된 패턴의 콘트라스트가 저하되기 때문이다. 필름상태에서의 산증식제의 열적 안정성은 Figure 2~4에 나타내었다. 산 증식제의 필름상태에서의 열적 안정성은 pTBMA 필름에서는 120 °C에서 20 min까지 안정하였으며, pTHPMA 필름에서도 5 min까지 안정하였다. 그리고 pTBOCST 필름의 경우는 20 min까지 안정하였다. 130 °C의 pTBMA 필름에서는 5 min까지 안정하였으며, pTHPMA 필름에서는 3 min까지 안정하며 그 이후에도 산증식제의 급격한 분해가 일어나지는 않았다. 하지만 pTBOCST 필름에서는 5 min까지 안정하

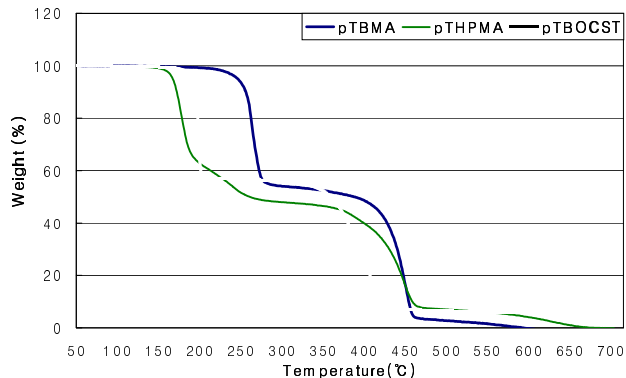


Figure 1. TGA thermograms of acid labile polymers.

였지만, 10 min 이후에 급격히 분해가 일어나 20 min이 지난 후에는 산증식제가 모두 분해되어 버렸다. 산증식제는 140 °C의 pTBMA 필름에서도 5 min까지 안정하였으나, pTHPMA, pTBOCST 필름에서는 1 min도 견디지 못하고 분해가 시작되었다. 특히 140 °C의 pTBOCST 필름은 130 °C에서와 마찬가지로 20 min이 지난 후에는 산증식제가 남아있지 않았다. 위의 결과를 보면 필름상태에서의 산증식제의 열적 안정성은 수지의 영향을 받는 것으로 보이지만 수지에 따른 산 증식제의 열적 안정성이 차이가 나는 정확한 메커니즘에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다. pTHPMA 필름에서는 THP기의 고리에 있는 산소의 친핵체 작용에 의한 산증식제의 분해와 THP기의 상대적으로 낮은 안정성 때문에 분해에 의하여 발생된 산의 작용에 의하여 pTBMA에 비해서 산증식제의 분해가 빨리 진행되는 것으로 추정하고 있다. pTBOCST 필름에서는 열적 안정성은 우수하였지만 산증식제의 분해가 일어나기 시작한 뒤부터는 급격하게 열적 안정성이 떨어졌다. 분해가 일어난 산증식제에 의하여 발생된 산이 산에 민감한 고분자를 탈보호시켜 탈보호화된 poly(4-hydroxysyrene)의 하이드록실기에 의한 산증식제와의 S_N2 반응을 통하여 분해가 일어나기 때문에 다른 수지에 비해 급격히 열적 안정성이 떨어지는 것으로 추정된다 (Scheme 3)[10,11].

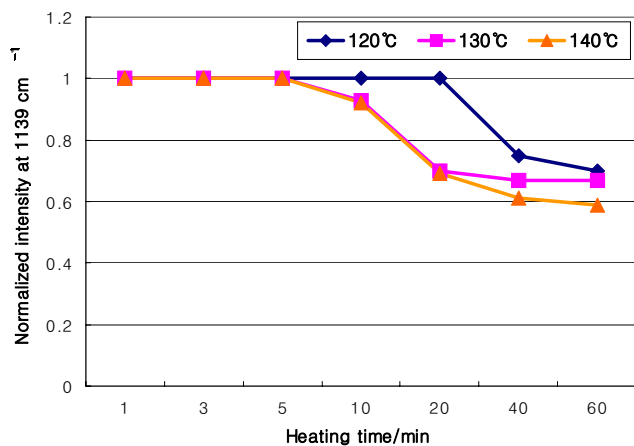


Figure 2. Time course of the consumption of the sulfonyl group in pTBMA film containing 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

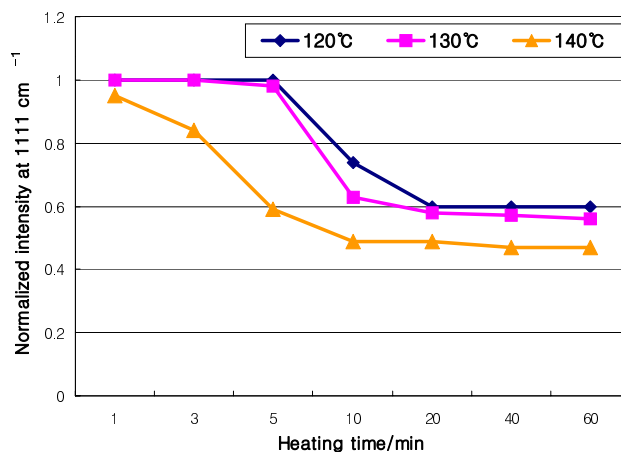


Figure 3. Time course of the consumption of the sulfonyl group in pTHPMA film containing 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

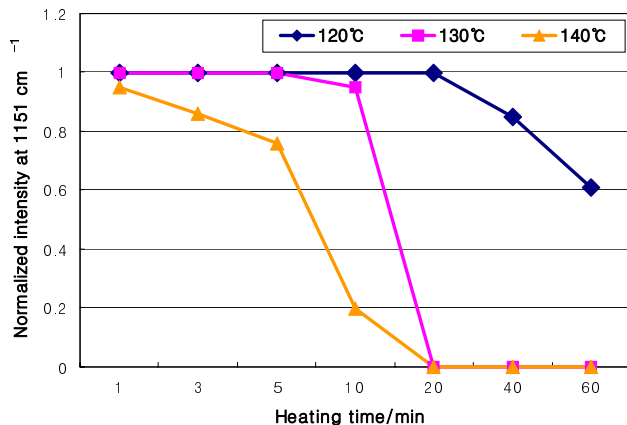


Figure 4. Time course of the consumption of the sulfonyl group in pTBOCST film containing 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

3.3. 감도 특성

화학 증폭형 포토레지스트는 PAG가 노광에 의해 광분해 되면서 강산을 발생하고, PEB 과정에서 활성화 에너지를 공급하여 발생된 산에 의하여 산에 민감한 고분자의 연쇄적인 탈보호화 반응을 일으켜 노광부와 비노광부의 용해도 차이를 생성시켜 미세 패턴을 형성하는 것이다. pTHPMA 필름의 THP기는 *tert*-butyl기에 비해 안정성이 떨어지기 때문에 상대적으로 낮은 활성화 에너지를 가짐으로서 120 °C의 PEB 과정 동안에 산 촉매 반응이 가속되어 탈보호화 반응을 활발하게 진행하는 반면에, pTBMA 필름은 높은 활성화 에너지를 필요로 함으로써 같은 120 °C의 PEB 온도에서 상대적으로 탈보호화 반응이 느리게 진행되는 것으로 추정된다. 그 결과 Figure 5, 6을 보면, 산증식제를 첨가하지 않은 pTHPMA 필름이 pTBMA 필름에 비해 감도가 30배 정도 높게 나타나고 있다. TGA thermogram (Figure 1)을 통하여 pTBOCST가 pTBMA에 비해 탈보호화 반응에 대하여 낮은 활성화 에너지를 갖기 때문에 감도가 더 우수할 것으로 예상했지만, pTBMA의 감도가 더 우수하였다(Figure 7). 이것은 탈보호화반응이 일어난 후의 생성물인 페놀 계통의 poly(4-hydroxysyrene)과 카르복실산인 poly(methacrylic acid)의 염기성 수용액인 현상액에서의 용해도 차이

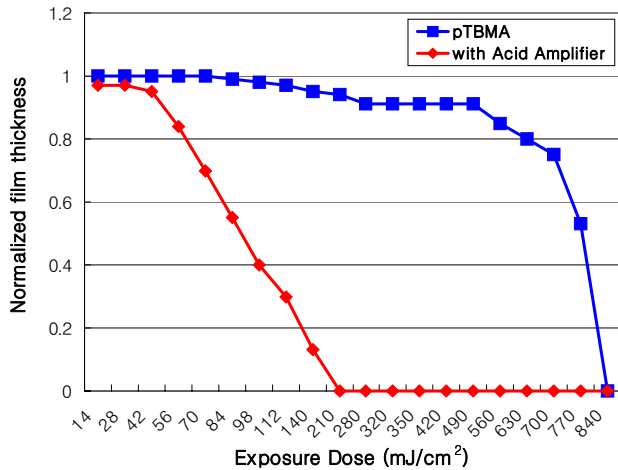


Figure 5. Photosensitivity curves of pTBMA film doped with 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator (film thickness: 0.3 μm).

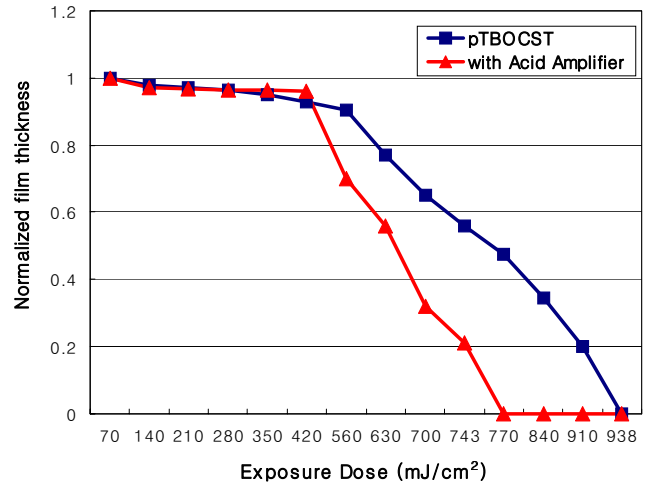


Figure 7. Photosensitivity curves of pTBOCST film doped with 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator (film thickness: 0.3 μm).

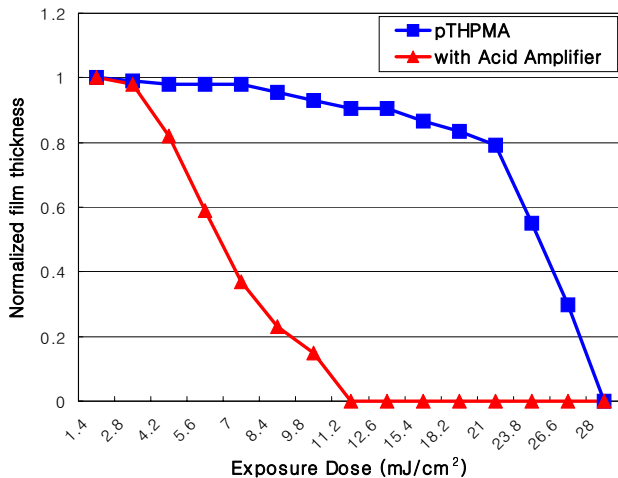
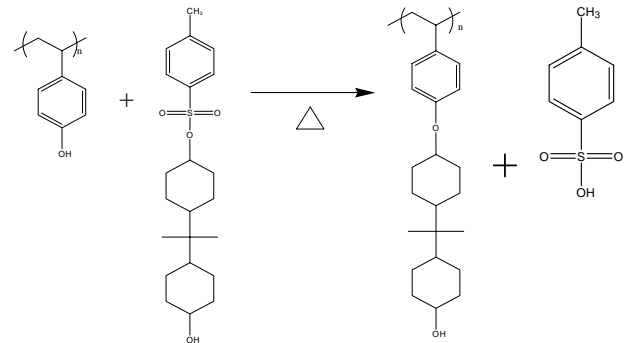


Figure 6. Photosensitivity curves of pTHPMA film doped with 5 wt% of acid amplifier in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator (film thickness: 0.3 μm).

에 의한 결과이다. 페놀 계통은 95% 이상 탈보호가 되어야 용해성이 나타나지만, 카르복실산 계통은 25~50%만 탈보호되어도 현상액에 용해성을 나타내기 때문에 우수한 감도의 결과를 나타내게 된다[12]. 산증식제를 첨가하지 않은 필름에 비해 산증식제를 첨가한 pTBMA 필름은 4배, pTHPMA 필름에서는 2배 정도의 감도 증진 효과를 보였다. pTHPMA 필름은 pTBMA 필름에 비해 산 촉매에 의한 탈보호 반응에 낮은 활성화 에너지를 필요로 하기 때문에 산 증식제를 첨가하지 않은 수지 자체의 감도는 우수하였지만 절대감도 증진 효과를 보면 pTBMA 필름에서는 630 mJ/cm^2 로 월등한 증진 효과를 보였지만, pTHPMA 필름에서는 17 mJ/cm^2 정도의 낮은 감도 증진을 나타내었다. 이것을 통하여 높은 활성화 에너지를 요구하는 수지에서 산증식제의 감도 증진 효과가 더욱 우수하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 pTBOCST의 경우는 pTHPMA에 비하여 높은 활성화 에너지를 요하는 레지스트이지만 감도 증진에서는 1.2배로 감도 증진 효과는 미미하였다(Figure 7). 그 이유로 노광부에서 생성된 페놀 수



Scheme 3. Expected reaction scheme of a sulfonate ester and phenolic matrix[10,11].

지와 산증식제인 술폰산 에스테르와의 열에 의한 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응으로 추정하고 있다(Scheme 3). 이때 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응에 의하여 생성된 생성물은 염기성 수용액에 용해성이 없는 용해억제제로 작용하여 감도 증진효과를 떨어뜨리는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 논문에서는 본 연구실에서 합성한 지방족 산증식제가 산에 민감한 고분자 수지의 종류에 따라 어떠한 효과를 나타내는지 알아보려고 하였다. 수지의 TGA 분석을 통하여 산에 민감한 고분자의 탈보호 반응에 대한 활성화 에너지는 pTBMA > pTBOCST > pTHPMA 순으로 감소한다는 것을 확인하였다. 산증식제는 pTBMA 또는 pTBOCST 필름에서 열적 안정성은 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 min까지 안정한 것은 동일하였으나 산증식제가 분해된 이후의 안정성은 다르게 나타났다. pTBMA 필름에서는 산증식제의 분해가 일어나기 시작한 후에도 열적 안정성이 서서히 감소하였지만, pTBOCST 필름에서는 급격히 열적 안정성이 떨어져 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40 min 후에는 산증식제가 모두 분해되어 버렸다. pTHPMA 필름에서는 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min까지 안정하여 다른 필름에서보다 열적 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다. pTBMA, pTHPMA 필름에서는 산증식제를 첨가한 경우 상대적인 감도증진 효

과는 pTBMA는 4배, pTHPMA는 2배 정도로 증진되었고, 절대감도 증진 효과를 보면 pTBMA 필름에서는 630 mJ/cm²로 월등한 증진 효과를 보였다. 하지만 pTHPMA 필름의 경우는 17 mJ/cm² 정도의 감도 증진 효과를 나타내었다. 이것을 통하여 높은 활성화 에너지를 요구하는 수지에서 산중식제의 감도 증진 효과가 더욱 우수하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 pTBOCST의 경우는 높은 활성화 에너지를 요구하는 고분자이지만, 탈보호화 반응후의 생성물인 poly(4-hydroxystyrene)의 현상액에 대한 낮은 용해도 때문에 수지 자체의 감도가 pTBMA보다 낮았으며, 페놀과 술폰산 에스테르의 S_N2반응에 의해 감도 증진효과가 저하되는 것으로 추정된다. 결론적으로 수지에 따라 산중식제의 효과가 다르게 나타남을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. S. W. Park, K. Arimitsu, S. G. Lee, and K. Ichimura, *Chem. Lett.*, **29**, 1036 (2000).
2. W. S. Hwang, R. E. Kwong, and W. Moreau, *Proc. SPIE*, **3999**, 591 (2000).
3. K. Ichimura, K. Arimitsu, and K. Kudo, *Chem. Lett.*, **24**, 551 (1995).
4. E. J. Lee, K. A. Kuen, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Printing. Soc.*, **20**, 91 (2002).
5. E. J. Lee, K. I. Hong, K. T. Lim, Y. S. Jeoung, S. S. Hong, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, 5 (2002).
6. E. J. Lee, J. Y. Park, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **7**, 110 (2001).
7. G. N. Taylor, L. E. Stillwagon, and F. M. Houlihan, *Positive, Chem. Mater.*, **3**, 1031 (1991).
8. J. M. J. Freché, Eva Eichler, H. Ito, and C. G. Willson, *Polymer*, **24**, 995 (1983).
9. W. Conley, C. Babcock, N. Farrar, H. Y. Liu, B. Peterson, and K. Taira, *Proc. SPIE*, **3333**, 357 (1998).
10. E. J. Lee, K. I. Hong, Y. S. Jeoung, K. T. Lim, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **9**, 27 (2003).
11. G. G. Barclay, D. R. Medeiros, and R. F. Sinta, *Chem. Mater.*, **7**, 1315 (1995).
12. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, and T. X. Neenan, *Chem. Mater.*, **3**, 394 (1991).