

# 새로운 산증식제로 벤젠다이올의 *p*-톨루엔술포산 에스터 유도체에 관한 연구

강지은 · 홍경일\* · 임권택 · 정연태<sup>†</sup>

부경대학교 공과대학 화학정보공학부, \*한국화학연구원 복합기능환경소재팀  
(2005년 4월 12일 접수, 2005년 8월 1일 채택)

## *p*-Toluenesulfonate Ester Derivatives of Benzendiol as Novel Acid Amplifiers

Ji Eun Kang, Kyong Il Hong\*, Kwon Taek Lim, and Yeon Tae Jeong<sup>†</sup>

Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

\*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 12, 2005; accepted August 1, 2005)

새로운 산증식제를 개발하기 위하여 2-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (**1**), 3-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (**2**), 4-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (**3**)가 우수한 열적 성질을 갖는 방향족 산증식제로서 합성되었다. 이러한 새로운 산증식제들은 광산발생제로부터 생성된 소량의 산에 의해 자동촉매반응으로 *p*-톨루엔술포산을 생성하였다. 이러한 방향족 술포산 에스터들은 poly(*tert*-butyl methacrylate, PtBMA) 필름에서 우수한 열적 안정성을 보였고 감도증진제로서 작용하는 최초의 방향족 산증식제임이 증명되었다. 화학 증폭형 포토레지스트에 합성한 방향족 산증식제를 첨가한 경우에 감도가 3~6배 정도 증진되었다.

Aiming the development of novel acid amplifiers, 2-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (**1**), 3-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (**2**), 4-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (**3**) were synthesized as the aromatic acid amplifiers with good thermal stability. They were autocatalytically generated *p*-toluenesulfonic acid in the presence of small amount of acid evolved from a photoacid generator. These aromatic sulfonates showed excellent thermal stability in PtBMA film and were proven to be the first aromatic acid amplifier to act as a photosensitivity enhancer. When these compounds were coupled with a chemically amplified photoresist system, photosensitivity was enhanced up to 3~6 folds.

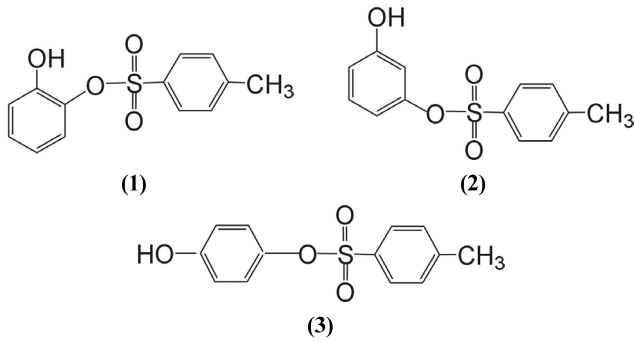
**Keywords:** acid amplifier, photoacid generator, chemically amplified photoresist

### 1. 서 론

화학 증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist)의 고감도는 광화학적으로 생성된 산이나 염기가 촉매 작용을 하여 고분자를 변형시키는 반응을 일어나게 함으로 얻어진다. 화학 증폭형 포토레지스트의 감도는 광산발생제(photoacid generator; PAG)로부터 생성되는 산의 양과 산도에 의해 결정되어지므로 PAG의 함량을 높이거나 효율이 높은 PAG를 사용하여 감도를 증진시키려는 시도가 있었다. 그러나 5 wt% 이상의 높은 함량의 PAG의 사용은 PAG 사이의 회합과 큰 분광 흡수 때문에 제한이 있었다[1,2]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 화학 증폭형 포토레지스트에 산증식제(acid amplifier)를 첨가하여 감도를 증진시키고자 하였다[3]. 산증식제는 post exposure bake (PEB) 동안에 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 산이 노광부에서 생성되어지므로 감도가 증진되어 진다. 이렇게 감도 증진에 효과적인 산증식제는 공정 시 가해지는 열에 대해 안정성이 있어야 하며 강산을 다량으로 생성시킬 수 있어야 한다[4-7]. 이러한 산증식제는 PAG와 함께 산 촉매 작용을 이용하는 다양한 광 개시 시스템에 응용 가능하다. 본 연구실에서는 위와 같은 산 증식 개념을 도입하여 이러한 산증식제로 지방족 화합물인 사이클로헥산다이올과 아이소프로필렌 다이사이클로헥산올의 *p*-톨루엔술포산 에스터와 *p*-스타이렌술포산 에스터를 합성하여 poly(*tert*-butyl methacrylate, PtBMA) 필름에서 감도 증진효과를 확인하였다[8-11]. 그러나 지방족 산증식제는 필름상태에서의 열적 안정성이 떨어지기 때문에 콘트라스트의 저하를 초래하게 되었다. 그러므로 감도 증진의 효과뿐만 아니라 열적 안정성이 우수한 산증식제로 1,2-벤젠다이올의 *p*-톨루엔술포산 에스터 유도체를 합성하여 발표하였다[12]. 이를 통하여 벤젠 고리의 도입으로 인하여 열에 대한 안정성이 증진됨을 확인하였다. 따라서 본 논문에서는 이미 발표한 1,2-벤젠다이올의 유도체와 1,3-벤젠다이올, 1,4-벤젠다이올의 *p*-톨루엔술포산 에스터 유도체를 합성하고, 이러한 화합물에 대한 열적 특성 및 산증식제로써의 성능에 대한 평가를 비교하여 기술하고자 한다.

<sup>†</sup> 주 저자(e-mail: ytjeong@pknu.ac.kr)



Scheme 1. Structures of acid amplifiers.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 분석기기

합성에 사용된 시약 resorcinol, hydroquinone, *p*-toluenesulfonyl chloride는 Aldrich사에서 구입해 정제 없이 사용하였고, 염기 및 용매로 사용한 피리딘은 Junsei chemical사에서 구입해 그대로 사용하였다. 방향족 술포산 에스터인 2-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (1)은 문헌에 따라 합성하였다[12]. Diphenyl-4-thiophenoxy phenyl sulfonium triflate (DTSOTf)는 (주)금호석유화학으로부터 기부 받아 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 현상액으로 사용한 tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38 wt% 수용액은 Clariant Industries Ltd., Korea 에서 구입하여 사용하였고, poly(*tert*-butyl methacrylate, PtBMA) ( $\overline{M}_w = 2.15 \times 10^4$ ,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.78$ )는 tetrahydrofuran (THF) 용매에서 라디칼 중합하여 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 JEOL JNM-ECP 400 MHz를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl<sub>3</sub>를 사용하였다. 원소분석은 Carlo Erba사 모델 CHNS/O 1108 원소분석기를 사용하여 helium 기류 하에서 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 DSC 7을 사용하여 승온속도 10 °C/min으로 N<sub>2</sub> 기류 하에서 측정했다. 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.

2.2. 산증식제의 합성

3-Hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (2). 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 pyridine 16 mL와 resorcinol (2.2 g, 0.02 mol)을 넣고 교반시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 *p*-toluenesulfonyl chloride (3.8 g, 0.02 mol)을 첨가하고 0 °C에서 24 h 동안 교반하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 여과하여 생성된 염을 제거하고 회전증발기를 이용하여 pyridine을 제거한다. Dichloromethane을 첨가한 다음 증류수와 10% 염산수용액으로 남아있는 pyridine을 제거한다. 증류수로 씻은 뒤, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액으로 중화시키고 마지막으로 증류수로 씻어낸다. TLC로 pyridine이 남아있는지를 확인하고 남아있을 경우 이 과정을 반복한다. 수세가 끝난 유기층을 무수 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후, 감압 농축한 다음 ethyl acetate:hexane = 1:1(v/v) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하였다. 옅은 노란색 액상 형태의 생성물을 얻었다.

yield: 41%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3465 (-OH), 1177 (-SO<sub>2</sub>), 811 (-Ar):

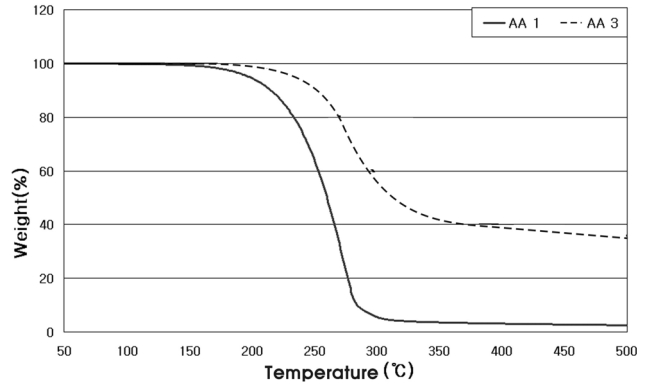


Figure 1. TGA thermograms of acid amplifiers (1) and (3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.70~7.72 (d, 2H), 7.30~7.32 (d, 2H), 7.09~7.13 (t, 1H), 6.70-6.73 (d, 1H), 6.55 (m, 1H), 6.52 (m, 1H), 2.45 (s, 3H); Anal. Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>: C, 59.03; H, 4.54; S, 12.11. Found: C, 59.10; H, 4.45; S, 12.54.

4-Hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (3). 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 pyridine 32 mL와 hydroquinone (2.2 g, 0.02 mol)을 넣고 교반시키면서 녹인 뒤 항온조를 0 °C로 냉각시킨다. 0 °C 이하로 냉각이 되면 플라스크에 *p*-toluenesulfonyl chloride (3.8 g, 0.02 mol)을 첨가하고 0 °C에서 24 h 동안 교반하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 상기와 동일한 방법으로 씻어준 뒤 메탄올에 재결정하여 분리하였다. 진공오븐에서 24 h 건조하여 흰색 분말 형태의 생성물을 얻었다.

yield: 36%; mp: 98.6~99.3 °C; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3439 (-OH), 1194 (-SO<sub>2</sub>), 866 (-Ar): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.67~7.69 (d, 2H), 7.29~7.31 (d, 2H), 6.81~6.84 (d, 2H), 6.68~6.71 (d, 2H), 4.82 (s, 1H), 2.44 (s, 3H); Anal. Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>: C, 59.03; H, 4.54; S, 12.11. Found: C, 59.11; H, 4.43; S, 12.56.

2.3. 박막상태의 열 안정성 결정

증류한 THF 용매에 산에 민감한 고분자로 PtBMA를 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 sec, 1500 rpm에서 7 sec) 실리кон 웨이퍼에 박막(0.3 μm)으로 코팅하였다. 70 °C에서 30 min 동안 soft bake하여 남은 용매를 제거하였다. 130 °C, 140 °C 그리고 150 °C 온도에 저장하면서 시간에 따른 FT-IR 스펙트럼에서 산증식제의 술포닐기에 기인한 밴드 (1137 cm<sup>-1</sup>)가 줄어드는 현상을 이용하여, 실리кон 웨이퍼 자체의 특성 밴드인 611 cm<sup>-1</sup>의 피크를 기준으로 하여 열적 안정성을 결정하였다.

2.4. 박막상태의 감도 결정

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

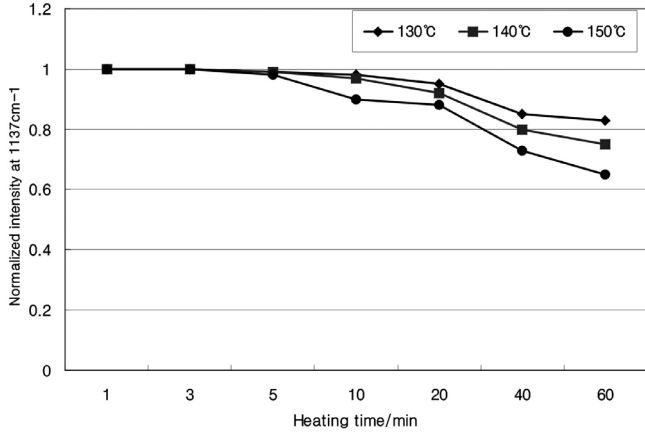


Figure 2. Time dependence of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of (1) in the presence of 5 wt% DTSOTf at temperatures 130, 140, and 150 °C, respectively.

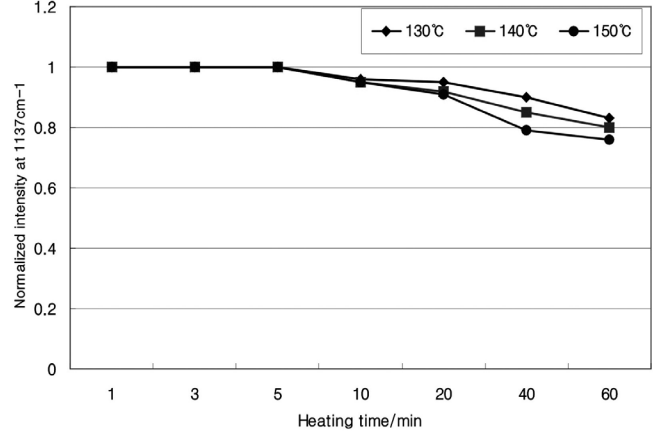


Figure 4. Time dependence of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of (3) in the presence of 5 wt% DTSOTf at temperatures 130, 140, and 150 °C, respectively.

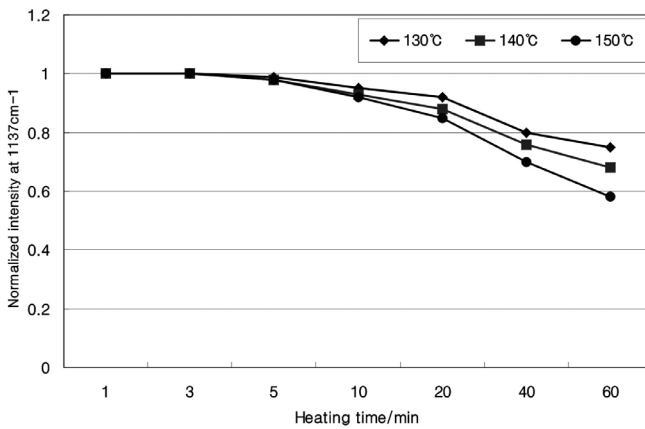


Figure 3. Time dependence of the consumption of the sulfonyl group in PtBMA film containing 5 wt% of (2) in the presence of 5 wt% DTSOTf at temperatures 130, 140, and 150 °C, respectively.

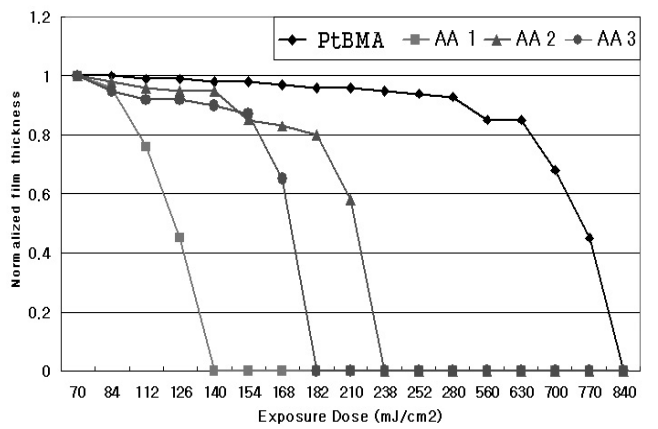


Figure 5. Photosensitivity of PtBMA film doped with 5 wt% of (1) or (2) or (3) in the presence of 5 wt% DTSOTf as a photoacid generator (film thickness: 0.3 μm).

Table 1. Thermal Properties of Acid Amplifiers

Acid amplifiers	Melting Temperature (°C)	Decomposition Temperature (°C)
AA 1	92	178
AA 3	101	225

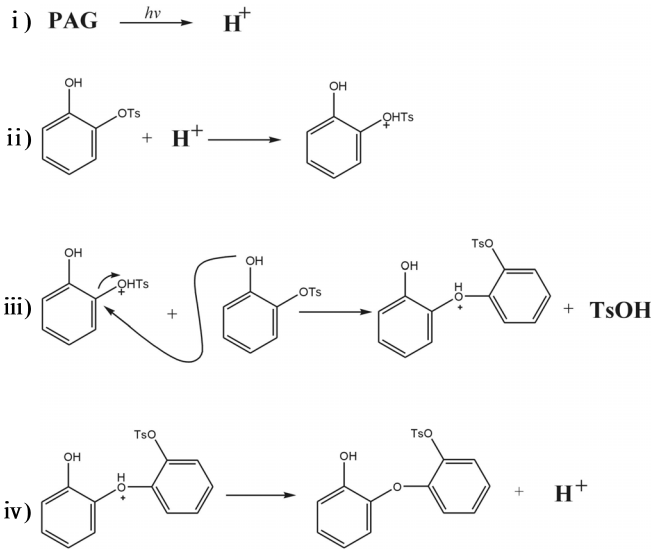
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 산증식제의 열적 안정성

산증식제 (1), (3)의 물질 자체의 열중량 분석과 시차주사 열량분석에 의하여 결정된 녹는점과 분해온도를 Figure 1과 Table 1에 나타내었다. 산증식제 (2)는 점성이 강한 액체로 열분석이 불가능하였다. 산증식제 (3)은 입체적으로 조밀한 구조를 가지므로 산증식제 (1)에 비하여 상대적으로 높은 녹는점과 분해 온도를 가지는 것으로 추정된다. 지방족 산증식제의 경우는 130 °C까지 안정한데 비하여 방향족 산증식제 (1), (3) 모두 170 °C까지 안정하여 산증식제 자체의 열적 안정성이 증진된 것을 확인할 수 있었다[7]. 그리고 산증식제 자체 열적 안정성이 필름상태에서의 열적 안정성에도 영향을 미치기 때문에 자체의 열적 안정성을 높이는 것이 중요하다.

#### 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 현상 후 형성된 패턴의 콘트라스트가 저하되기 때문이다. 산증식제가 열에 의하여 분해하면 1174 cm<sup>-1</sup>에서 술폰산의 술폰닐기의 새로운 피크가 생성되면서 1137 cm<sup>-1</sup>의 산증식제의 술폰산 에스테르에 있는 술폰닐기의 ν<sub>S=O</sub> symmetric 밴드가 감소하게 된다. 열분해에 의해 생성된 산이 고분자의 보호기인 tert-butyl기를 분해하는 탈보호화 반응을 함으로써 2970 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 tert-butyl기의 특성 피크 또한 줄어들게 된다. 하지만 탈보호화 반응에 의한 피크 감소는 2차적인 것으로, 생성된 산이 주위 환경의 오염에 의해 어느 정도의 손실이 예상되므로 산증식제의 술폰닐기에 기인한 피크가 줄어드는 현상을 이용하여 실리콘 웨이퍼 자체의 특성 밴드(611 cm<sup>-1</sup>)를 기준으로 하여 산증식제의 열적 안정성을 결정하였다. 필름상태에서의 산증식제의 열적 안정성은 Figure 2~4에 나타내었다. 먼저 Figure 2, 3을 살펴보면 산증식제 (1), (2)는 필름상태에서 150 °C에서 5 min까지 감지할 만한 분해가 없이 안정하였고, Figure 4에서 산증식제 (3)은 150 °C에서 5 min까지는 전혀 분해없이 안정함을 확인할 수 있었다. 대표적 지방족 산증식제인 4-hydroxy-



Scheme 2. The postulated mechanism of acid amplification.

4'-*p*-toluenesulfonyloxy isopropylidene dicyclohexane (HTID)의 경우 130 °C에서 1 min까지 안정하였고 그 이후에는 분해가 일어나기 시작하였다[7]. 이 결과를 통하여 벤젠 고리를 산증식제의 구조에 도입함으로써 산증식제의 열적 안정성이 크게 증진됨을 확인할 수 있었다. 그리고 *p*-톨루엔 술포산이 치환된 위치에 따른 산증식제의 열적 안정성의 차이는 크게 나타나지 않음을 알 수 있었다.

### 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. 산증식제를 포함하는 PtBMA 필름의 감도를 산증식제를 첨가하지 않은 PtBMA 필름의 감도에 비교하여 Figure 5에 나타내었다. 산증식제 (1), (2), (3)을 첨가한 필름의 경우 각각 6배, 3.5배, 4.5배 정도의 감도 증진이 일어났다. 이 결과를 통하여 산증식제의 감도 증진 효과뿐만 아니라 벤젠고리에 *p*-톨루엔 술포산이 치환된 위치에 따라 감도 증진 효과가 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과에 근거하여 방향족 산증식제에서 산에 의하여 *p*-톨루엔 술포산이 생성되는 메커니즘을 아래와 같이 제시하였다. 먼저 PAG가 광분해하여 산을 생성하고 이 산이 술포산 에스터에 첨가하여 산이 첨가된 술포산 에스터를 생성한다. 이 술포산 에스터는 매우 좋은 이탈기인 *p*-톨루엔 술포산을 갖고 있어서 약한 친핵체인 ArOH와 방향족 친핵성 치환 반응을 진행하는 것으로 추정한다. 산이 첨가된 술포산 에스터에서 *ortho*-, *para*- 유도체의 경우에는 *meta*- 유도체에 비교하여 수산기에 의하여 공명안정화 되어 질 수 있기 때문에 벤젠 고리의 *p*-톨루엔 술포산이 결합된 탄소에 더 많은 양하전이 생성될 것으로 예상되어진다. 이런 연유로 *ortho*-, *para*- 술포산 에스터가 *meta*- 유도체에 비하여 약한 친핵체인 ArOH의 공격을 쉽게 받아 산증식 효과가 더 크게 나타나는 것으로 추정된다. *Ortho*- 유도체가 *para*- 유도체보다 산증식 효과가 큰 것은 벤젠고리에 있는 수산기의 공명안정화 효과뿐만 아니라 *ortho*- 유도체에서는 공간적으로 비공유 전자쌍을 줄 수 있는 능력 때문에 벤젠고리의 탄소에 더 큰 양하전이 생성되어 약한 친핵체인 ArOH의 공격을 더 쉽게 받을 수 있기 때문으로 추정된다. 대표적인

지방족 산증식제인 HTID의 경우 4배의 감도 증진효과를 나타내었기 때문에 방향족 산증식제 중 *ortho*-, *para*- 유도체의 감도 증진효과는 지방족 산증식제보다 우수한 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

열적 안정성이 우수한 새로운 방향족 산증식제로 2-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (1), 3-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (2), 4-hydroxyphenyl-4-methylbenzenesulfonate (3)을 합성하고 <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR 및 원소분석으로 그 구조를 확인하였다. TGA/DSC를 이용한 열분석을 통하여 산증식제 (1), (3)이 170 °C가 넘어서 분해함을 확인하였다. 필름 상태에서 산증식제의 열적 안정성을 살펴보면 150 °C에서 산증식제 (1)~(3) 모두 5 min까지는 감지할 만한 분해없이 안정하였다. 대표적 지방족 산증식제인 HTID가 130 °C에서 1 min까지 안정한 것과 비교하였을 때 방향족의 산증식제가 지방족 산증식제보다 훨씬 우수한 열적 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 감도를 살펴보면 합성한 산증식제를 첨가한 필름의 경우 3~6배 정도의 감도 증진이 일어났으며, 산증식제에 *p*-톨루엔 술포산이 치환된 *ortho* > *para* > *meta* 순으로 감도 증진효과가 우수한 것을 알 수 있었다. 지방족 산증식제인 HTID의 경우 4배의 감도 증진효과가 나타났으므로 이와 비교하여 볼 때, *ortho*-, *para*- 유도체는 감도 증진효과 또한 지방족 산증식제보다 우수한 것을 알 수 있었다. 이 결과를 통하여 방향족 산증식제가 지방족 산증식제에 비하여 감도증진 효과뿐만 아니라 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였다. 또한 벤젠다이올에 *p*-톨루엔 술포산이 치환된 위치에 따라서 열적 안정성에는 영향을 미치지 않지만 감도 증진 효과에는 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. S. Kaur, J. V. Crivello, and N. Pascuzzi, *J. Polym. Sci.*, **37**, 199 (1999).
2. S. J. Bukofsky, G. D. Feke, Q. Wu, R. D. Grober, P. M. Dentinger, and J. W. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 408 (1998).
3. S. W. Park, K. Arimitsu, S. G. Lee, and K. Ichimura, *Chem. Lett.*, 1036 (2000).
4. H. Ito, *Proc. SPIE.*, **3678**, 2 (1999).
5. H. Ito, K. Arimitsu, and K. Ichimura, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 132 (2000).
6. W. S. Huang, R. E. Kwong, and W. Moreau, *Proc. SPIE.*, **591**, 3999 (2000).
7. A. R. Pawloski, Christian, and P. F. Nealey, *J. Am. Chem. Soc.*, **13**, 4154 (2001).
8. E. J. Lee, J. Y. Park, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Technol.*, **7**, 110 (2001).
9. E. J. Lee, K. A. Kuen, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Printing. Soc.*, **20**, 91 (2002).
10. E. J. Lee, K. I. Hong, K. T. Lim, Y. S. Jeong, S. S. Hong, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, 437 (2002).
11. K. I. Hong, E. J. Lee, K. T. Lim, Y. S. Jeong, and Y. T. Jeong, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 605 (2003).
12. K. I. Hong, Y. S. Jeong, K. T. Lim, S. J. Choi, and Y. T. Jeong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 864 (2004).