

การสังเคราะห์เนกาทีฟรีซอสต์ไวต์ต่อแสงที่มีส่วนประกอบของนาราอินออกไซด์ไดรีน



นายประมวล ทองนิตย์

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทาลัย

วิทยานินธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จฬาลงกรณ์มหาวิทาลัย

พ.ศ. 2534

ISBN 974-578-696-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จฬาลงกรณ์มหาวิทาลัย

I17315268

SYNTHESIS OF PHOTSENSITIVE NEGATIVE RESIST  
CONTAINING PARA-EPOXYSTYRENE



Mister Pramuel Thongnit.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1991

ISBN 974-578-696-9



Thesis Title            Synthesis of Photosensitive Negative Resist  
    Containing Para-epoxystyrene

By                              Mr. Pramuel Thongnit.

Department                Petro - Polymer Interprogram

Thesis Advisor            Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University  
Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.

.....*Thavorn Vajrabhaya*..... Dean of Graduate School  
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....*Pattarapan Prasassarakich*..... Chairman  
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....*Supawan Tantayanon*..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....*Suchata Jinachitra*..... Member  
(Associate Professor Suchata Jinachitra)

.....*Dawan Wiwattanadate*..... Member  
(Dawan Wiwattanadate, Ph.D.)

.....*P. Chamsuksai*..... Member  
(Prapaipit Chamsuksai, Ph.D.)



ประมวล ทงนิตย : การสังเคราะห์เนกาทีฟรีซิสต์ไวต์ต่อแสงที่มีส่วนประกอบของพาราอีพอกซี-  
 ซีสไตรีน (SYNTHESIS OF PHOTSENSITIVE NEGATIVE RESIST CONTAINING  
 PARA - EPOXYSTYRENE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 140 หน้า.  
 ISBN 974-578-696-9

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เนกาทีฟรีซิสต์ไวต์ต่อแสงที่มีส่วนประกอบของพาราอีพอกซีซิสไตรีน  
 ในโซโม่เลกุล โดยทำการสังเคราะห์พอลิพาราอีพอกซีซิสไตรีน และพอลิพาราอีพอกซีซิสไตรีนโคสไตรีน  
 สำหรับโคพอลิเมอร์สังเคราะห์ขึ้นมา 5 ตัว ซึ่งขั้นตอนในการสังเคราะห์นั้นยังไม่เคยมีผู้ใดให้สังเคราะห์  
 มาก่อน ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนหลัก ๆ ดังต่อไปนี้ เริ่มต้นจากการทำคลอโรเมทิลเลทเทินของ 2-ฟีนิลเอทิล-  
 ไบรไมด์ ปฏิกิริยานี้ทำได้ พารา 2-ไบรไมเอทิลเบนซิลคลอไรด์ เมื่อนำมาทำดีไฮโดรโบริมเนทเทิน  
 ได้พาราคลอโรเมทิลสไตรีน ซึ่งเป็นโมโนเมอร์สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ คือพอลิพาราคลอโรเมทิล-  
 สไตรีน และพอลิพาราคลอโรเมทิลสไตรีนโคสไตรีน หลังจากนั้นหมู่เมทิลคลอไรด์ ได้ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่  
 คาร์บอกซิลิไซด์ และหมู่ฟังก์ชันตามลำดับ การพิสูจน์สูตรโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละ  
 ขั้นตอนทำได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น อินฟราเรด ไพรตอน และคาร์บอน-13 นิวเคลียร์-  
 แมกเนติกเรโซแนนซ์ และ แมสสเปกโทรสโกปี เป็นต้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... สาขาวิชา วิชาโพลีเมอร์-โพลีเมอร์  
 สาขาวิชา ..... โพลีเมอร์  
 ปีการศึกษา ..... 2533

ลายมือชื่อนิต .....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

PRAMUEL THONGNIT : SYNTHESIS OF PHOTSENSITIVE NEGATIVE RESIST  
CONTAINING PARA-EPOXYSTYRENE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF.  
SUPAWAN TANTAYANON, PH. D., 140 PP. ISBN 974-578-696-9

The photosensitive negative resists containing p-epoxystyrene were synthesized. They were poly(p-epoxystyrene) and poly(p-epoxystyrene-co-styrene). In case of copolymers, 5 composition ratios of the two monomers were attempted. The route used for synthesizing these compounds is novel. There were five successive reactions. Firstly, chloromethylation of 2-phenylethyl bromide to give p-(2-bromoethyl)benzyl chloride was carried out. Subsequently, it was dehydrobromination to p-chloromethylstyrene which was the monomer used for preparing poly(p-chloromethylstyrene) and poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene). Then conversion of the chloromethyl group to the carboxaldehyde group was performed and, finally, the carboxaldehyde group underwent epoxidation to form the epoxide group. All the synthesized compounds were characterized by the spectroscopic techniques : IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and Mass spectroscopy; etc.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์  
สาขาวิชา ..... ปิโตรเคมี  
ปีการศึกษา ..... 2533

ลายมือชื่อผู้พิมพ์ .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่อคณาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



### Acknowledgements

Firstly, I'd like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, my thesis advisor who gave me valuable advice, various techniques concerning my thesis, various expense during working the research, and proof of my thesis. Also to Prof. F. Schue for his kindness to characterize and comment.

I'm very grateful to Assoc. Prof. Dr.Suda Kiatkamjornwong for some papers, Dr. Dawan Wiwattanadate for translating Japanese language into Thai language and Dr.Prapaipit Chamsuksai for her suggestion I wish to thanks for their kindness. The special thanks are also extended to the thesis committee for their valuable comments.

Finally, Thanks are due to Miss Anuporn Worakarn and Mr. Patipol Tadakorn for their suggestion, Miss Somchai Sakchinbut and Miss Nithira Sittitangoon for typing this research work, and to everyone who has contributed some suggestions and some supports for my successful thesis.

## CONTENTS



	Page
ABSTRACT (in Thai) .....	I
ABSTRACT (in English) .....	II
ACKNOWLEDGEMENTS .....	III
CONTENTS .....	IV
LIST OF TABLES .....	IX
LIST OF FIGURES .....	XI
ABBREVIATIONS .....	XIII
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	
1.1 General .....	1
1.1.1 Microlithography .....	2
1.1.1.1 Passivation .....	3
1.1.1.2 Coating .....	3
1.1.1.3 Irradiation .....	3
1.1.1.4 Development .....	3
1.1.1.5 Removal of SiO <sub>2</sub> .....	4
1.1.1.6 Removal of the resist .....	4
1.2 A literature review of negative resists .....	4
1.2.1 Electron-beam sensitive negative resists .....	5
1.2.2 X-ray sensitive negative resists .....	10
1.2.3 Photosensitive negative resists .....	12
1.3 Objectives for this study .....	19
II. Theory	
2.1 Resists .....	21
2.2 Classification of resists .....	21

## CONTENTS (continued)

	Page
2.2.1 Positive resists .....	21
2.2.2 Negative resists .....	22
2.3 Characteristic parameter of resists .....	24
2.3.1 Sensitivity .....	24
2.3.2 Contrast .....	25
2.3.3 Etch resistance .....	26
2.4 Suitable conditions for a good resist .....	27
2.4.1 Spin coating .....	27
2.4.2 Adhesion .....	27
2.4.3 Sensitivity .....	28
2.4.4 Contrast .....	28
2.4.5 Resolution .....	28
2.4.6 Etch resistance .....	29
2.4.7 Other properties .....	30
2.5 Energy exposure used for negative resists ....	30
2.5.1 Electron-beam resists .....	30
2.5.2 X-ray resists .....	32
2.5.3 Photoresists .....	33
 III. Experimental	
3.1 General information .....	35
3.1.1 Instruments .....	35
3.1.2 Chemicals and solvents .....	36
3.2 Purification of solvents and chemicals .....	38
3.3 Experimental .....	39
3.3.1 Synthesis of p-chloromethylstyrene ....	39



## CONTENTS (continued)

	Page
3.3.1.1 Chloromethylation of 2-phenylethyl bromide .....	39
3.3.1.2 Dehydrobromination of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride to p-chloromethylstyrene .....	41
3.3.2 Synthesis of poly(p-chloromethylstyrene) and its copolymers with styrene monomer	42
3.3.2.1 Homopolymerization of p-chloromethylstyrene .....	42
3.3.2.2 Copolymerization of p-chloromethylstyrene with styrene monomer .....	43
3.3.3 Carboxylation of poly(p-chloromethylstyrene) and their copolymers, poly(p-chloromethylstyrene -co-styrene) .....	44
3.3.3.1 Carboxylation of poly(p-chloromethylstyrene)...	44
3.3.3.2 Carboxylation of poly(p-chloromethylstyrene -co-styrene) .....	45
3.3.4 Epoxidation of poly(p-carboxaldehydestyrene) and their copolymers, poly(p-carboxaldehydestyrene -co-styrene) .....	46
3.3.4.1 Epoxidation of poly(p-carboxaldehydestyrene).	46

## CONTENTS (continued)

	Page
3.3.4.2 Epoxidation of poly(p-carboxaldehydestyrene -co-styrene) .....	47
3.4 Test for some properties of a resist .....	48
3.4.1 Spin coating .....	48
3.4.2 Irradiation .....	48
3.4.3 Development .....	49
3.5 Characterization of monomers and polymers ....	49
3.5.1 Infrared (IR) measurement .....	49
3.5.2 Nuclear magnetic resonance (NMR) measurement .....	49
3.5.3 Differential thermal analysis (DTA)....	49
3.5.4 High performance liquid chromatography (HPLC) .....	50
3.5.5 Gas liquid chromatography (GC) .....	50
3.6 Analysis of polymer composition .....	51
3.6.1 Determination of chloride in polymers..	51
3.6.1.1 Chloride analysis by modified Volhard method .....	51
3.6.1.2 Determination of chloride by elemental analysis .....	51
3.6.2 Determination of epoxide content by modified Iodometric method .....	52
3.7 Preparation of trimethylsulfonium chloride by Ion exchange .....	52

## CONTENTS (continued)

	Page
IV. Results and Discussions	
4.1 Synthesis of p-chloromethylstyrene .....	53
4.1.1 Chloromethylation of 2-phenylethyl bromide .....	53
4.1.2 Dehydrobromination of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride to p-chloromethylstyrene	66
4.2 Polymerization .....	72
4.2.1 Homopolymerization of p-chloromethylstyrene .....	72
4.2.2 Copolymerization of p-chloromethylstyrene and styrene monomer .....	77
4.3 Carboxylation of poly(p-chloromethylstyrene) and poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene)....	88
4.4 Epoxidations of poly(p-carboxaldehydestyrene) and their copolymers, poly(p-carboxaldehydestyrene) .....	94
V. Conclusion .....	109
References .....	112
Appendix	
I .....	120
II .....	125
III .....	132
VITA .....	140

## LIST OF TABLES

Table	Page
1.1	Negative X-ray resists..... 11
3.1	Polymerization data for p-chloromethylstyrene and styrene..... 43
3.2	Some physical properties and elemental analysis of poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene)..... 44
3.3	Experimental data for carboxylation of poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene)..... 45
3.4	Experimental data for epoxidation of poly(p-carboxaldehydestyrene-co-styrene)..... 47
3.5	Some results of poly(p-epoxystyrene-co-styrene).... 48
4.1	The assignment for the IR spectrum of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride..... 56
4.2	The assignment for the $^1\text{H}$ NMR spectrum of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride..... 57
4.3	The assignment for the $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride..... 58
4.4	The assignment for the IR spectrum of p-chloromethylstyrene..... 67
4.5	The assignment for the $^1\text{H}$ NMR spectrum of p-chloromethylstyrene..... 69
4.6	The assignment for the IR spectrum of poly(p-chloromethylstyrene)..... 73
4.7	The assignment for the $^1\text{H}$ NMR spectrum of poly(p-chloromethylstyrene)..... 74
4.8	The assignment for the IR spectrum of poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene)..... 78
4.9	Polymerization data of poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene) ..... 81

## LIST OF TABLES (continued)

Table	Page
4.10	The analysis of molecular weight and glass transition temperature ( $T_g$ ) of polymers..... 82
4.11	The elemental analysis of poly(p-chloromethyl styrene) and poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene) 83
4.12	Determination of chlorine content in polymer by modified Volhard method ..... 84
4.13	Determination of the chlorine content of poly(p-carboxaldehydestyrene) and their copolymers. 89
4.14	The assignment for the IR spectra of poly(p-carboxaldehydestyrene) and their copolymers. 90
4.15	Epoxyde formation with time ..... 97
4.16	The assignment for the IR spectrum of poly(p-epoxystyrene) and their copolymers..... 98
4.17	Determination of epoxidation content..... 99
4.18	The approximate molecular weight of poly(p-epoxystyrene) and poly(p-epoxystyrene-co-styrene)..... 100

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1	Photolithography using a negative resist ..... 2
2.1	Schematic outline of photoresist use ..... 23
2.2	Sensitivity and contrast for negative resist ..... 26
2.3	Spin coating environmental and physical factors that affect final film thickness on the wafer ..... 27
3.1	The apparatus for chloromethylation of 2-phenylethyl bromide ..... 40
4.1	Chromatogram of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride after recrystallization ..... 60
4.2	IR (KBr) spectrum of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride ..... 61
4.3	IR (NaCl) spectrum of 2-phenylethyl bromide ..... 62
4.4	$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spectrum of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride ..... 63
4.5	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spectrum of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride ..... 64
4.6	Mass spectrum of p-(2-bromoethyl)benzyl chloride .. 65
4.7	IR(NaCl) spectrum of p-chloromethylstyrene monomer. 70
4.8	$^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spectrum of p-chloromethylstyrene ... 71
4.9	IR (film) spectrum of poly(p-chloromethylstyrene).. 75
4.10	$^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spectrum of poly(p-chloromethylstyrene) ..... 76
4.11	IR(film) spectra of poly(p-chloromethylstyrene -co-styrene) with different feed ratio of p-chloromethylstyrene and styrene : a,b,c,d and e.. 85
4.12	$^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spectra of poly(p-chloromethylstyrene -co-styrene) with different feed ratio of p-chloromethylstyrene and styrene : a,b,c,d and e..86

## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4.13 DTA thermograms of poly(p-chloromethylstyrene -co-styrene) : a,b,c,d and e, and poly(p-carboxaldehydestyrene) : f .....	87
4.14 IR(KBr) spectrum of poly(p-carboxaldehydestyrene)..	92
4.15 IR(KBr) spectra of poly(p-carboxaldehyde-co-styrene) with different composition ratio of p-carboxaldehyde styrene and styrene: a,b,c,d and e .....	93
4.16 Comparison of IR spectra of batch c : conversion of formyl gr. into epoxide gr. at various times 10,15 and 20 hours .....	101
4.17 Graphs of epoxidation data : A and B .....	102
4.18 IR(KBr) spectrum of poly(p-epoxystyrene) .....	103
4.19 IR(KBr) spectra of poly(p-epoxystyrene -co-styrene) with different composition of p-epoxystyrene and styrene: a,b,c,d, and .....	104
4.20 DTA thermograms of poly(p-epoxystyrene-co-styrene): a,b,c,d and e, and poly(p-epoxystyrene):f. ....	105
4.21 IR spectra of a) poly(p-chloromethylstyrene -co-styrene), b) poly(p-carboxaldehydestyrene -co-styrene), c) poly(p-epoxystyrene-co-styrene) ....	108

## ABBREVIATIONS

EA	ethylacrylate
GMA	glycidylmethacrylate
GA	glycidylacrylate
PDOP	poly(diallylorthophthalate)
CMPS	chloromethylated polystyrene
PCMS	poly(chloromethylstyrene)
PVK	poly(vinyl - carbazole)
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PVA	polyvinyl alcohol
UV	ultraviolet
D	incident dose
I	beam current
S	exposed area
DMSO	dimethylsulfoxide
AIBN	Azobis(isobutyronitrile)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrared
GC	Gas chromatography
GPC	Gel permeation chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
C	Coulombs
J	Joule
γ	contrast
cm <sup>2</sup>	square centimeter
μm	micrometer
°A	Angstrom
Fig	Figure
KeV	Kiloelectron volt
q	charge on electron



## ABBREVIATIONS (continued)

$\rho$	density of the polymer
ppm	part per million
$\delta$	Chemical shift.
$\lambda$	wavelength absorption
$z$	thickness of the film
$E$	energy absorbed in the resist layer
Mw	weight average molecular weight of the polymer
$G(x)$	number of crosslinks produced per 100 eV of absorbed
$N$	Avogadro's number
$\phi$	The quantum yield
$T_{\text{irrad}}$	incident irradiation time
$\mu/\rho$	mass absorption coefficient at a given wavelength
$M^+$	molecular peak
t	triplet
s	singlet
d	doublet
d.d	doublet of doublets
rpm	round per minute
sec.	second
min.	minute
$T_g$	glass transition temperature
p	polymer
psi	pound per square inch
$R_t$	Retention time
$R_v$	Retention volume