

# 高集積 半導体 微細加工用 레지스트

安光德

韓國科學技術院 化學工學部 高分子合成室 先任研究員(理博)

## I. 序 言

高集積半導体産業分野는 현대첨단산업의 선두로 技術革新의 속도가 매우 빨라, 美國과 日本에서는 이미 1Mビット의 大容量 초고집적 반도체가 개발되어 곧 상업생산되리라는 전망이다. 국가적인 半導体·電子産業의 국내에서도 금년부터 확장발전으로 64KDRAM의 VLSI 고집적 반도체의 제조공장이稼動되었고, 내년부터는 256KDRAM도 생산되리라 하여 의욕적인 반도체산업이 추진되고 있다.

반도체산업은 지난 10여년간에 폭발적인 生産性의 增大를 가져왔다. 半導体의 高密度化·高集積化로 信賴性的 증가와 함께 經濟性이 현저히 向上되었고, 따라서 微細化·高密度化는 반도체산업의 高生産性에 极히 중요하게 요청되고 있다. 그동안 반도체산업은 디바이스의 少型化와 回路의 改良에 힘입어 生産性과 性能(productivity and performance)의 向上에 큰 진전이 이루어졌다.

高集積半導体(LSI, VLSI)의 生産性은 기본적으로 i) 디바이스의 構造와 回路의 改良(device feature and circuit innovation), ii) 微細加工技術(dimension), iii) 칩 크기의 大型化(chip size)라는 三分野의 技術發展으로부터 달성된다 하겠다. 生産性에 至大한 영향을 주는 이 세 가지 技術要素를 年度別로 기술발전 추세에 대비하여 그림 1에 보였다.<sup>[1]</sup>

지난 10여년간에 반도체의 量產化 生産性에 대한 이 세 기술요소의 기여를 보면 i>ii>iii 順으로 評價된다. 그림에서 보면 약 60% 成長이 回路技術의 改良에 의하여 달성되었고, 미세 패턴 가공기술에 의하여는 30% 정도의 기술기여가 있고, 약 10%는 칩 크기의 大型化에서 비롯되었다.

1980年代의 VLSI 반도체의 서보미크론(submicron) 미세 패턴 加工技術 時代에는 디바이스 구조와 회로개량, 칩 대형화에 의한 기술공헌은 限界에 도달하여 현

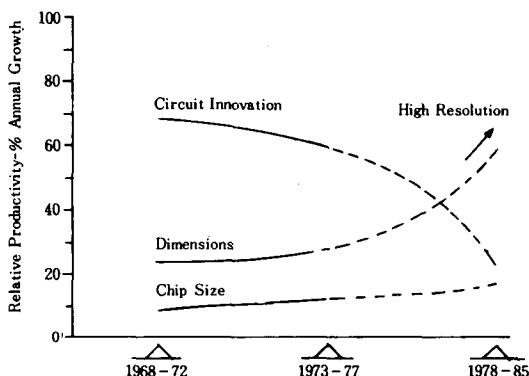


그림 1. 반도체 생산성에 영향을 주는 세 가지 기본 기술분야의 연도별 발전 추세

수준에서 큰 변화가 없겠고, 微細加工技術에 의한 기여가 무엇보다도 지대하리라는 전망이다. 즉 超精密微細加工技術(超微細露像形成技術, microlithography)과 여기에 소요되는 高性能 레지스트(resist) 재료의 開發이 강력히 요청된다.

本原稿에서는 (超)微細加工技術에 있어서 가장 중요한 재료인 포토레지스트와 다른 레지스트에 대하여 살펴보고, 미세가공기술의 발전에 따라 요구되는 레지스트 개발동향에 관하여 化學的인立場에서 기술하고자 한다.<sup>[2-19]</sup>

## II. 微細加工技術(Lithography)의 發展

그림 2에 연도에 따른 반도체 칩의 高密度化와 回路最小線幅(minimum dimension), 오버레이(overlay) 精密度의 變化發展을 도시하였다.<sup>[11]</sup> 칩당 메모리 容量은 증가하고 메모리 素子당 디바이스의 수가 감소하지만 회로 디자인의 개량발전은 어떤 한계에 이르고 있다. 1970년대 초 이후 공업적으로 1KRAM 칩 생산에서 1980년대 현재의 256KRAM 시대에 접어들어 메모리

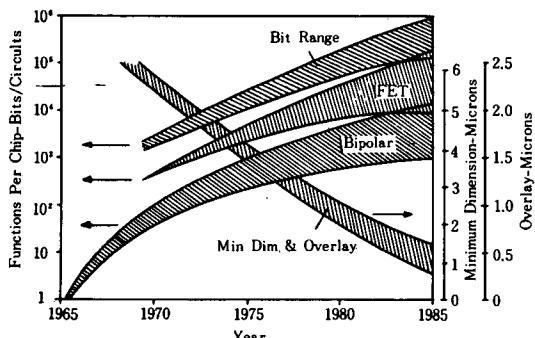


그림 2. 반도체 칩의 고밀도화와 회로 최소선폭, 오버레이의 년도에 따른 변화 발전

용량의 대폭증대와 함께 미세가공기술이 급격히 발전되었다.

[回路線幅(dimensional line width)의 觀點에서 보면 지난 10여년간(1970~1980) 6 μm에서 2~3 μm 線幅으로 感少되었고, 여기에 相應하여 오버레이 역시 2.5 μm에서 0.8 μm 정도로 감소되었다. 앞으로 3~4년 이내에 線幅의 크기, 즉 解像力은 1 μm 이하로 微細化되고 오버레이 精密度는 0.5 μm 정도로 縮小될 것으로 예측된다. 이러한 微細加工技術의 발전으로 FET와 双極回路(bipolar)技術에서 모두 메모리 용량이 대폭 증가될 것이 예상된다.]

1 M bit 용량의 반도체 칩 제조에는 1 μm 정도의 미세가공기술이 요구되지만 여기까지는 紫外線(UV, 波長 350~450 nm) 포토레지스트(photoreists)를 사용하여 거의 가능하다고 고려된다. 그러나 더 이상의 高集積半導體, 즉 4 M bit 이상의 디바이스에서는 1 μm 이하의 서브마이크론 加工技術이 요구되어, 자외선 露光에 의한 미세가공기술로는 불가능하고 보다 發展된 미세가공기술과 새로운 레지스트 재료가 必要하게 된다. 그리하여 보통 UV 보다 短波長인 中間紫外線(mid UV, 파장 300~350 nm)과 遠紫外線(deep UV, 파장 200~300 nm), 또한 높은 에너지의 放射線으로 X-선(10~0.1 nm), 電子線(electron beam, 0.2~0.01 nm), 이온빔(iion beam)을 利用하는 超微細加工技術(micro-lithography)과 레지스트 재료가 현재 활발히 開發되고 있다.<sup>[4, 12, 13, 15, 17, 18, 19]</sup>

1980년대에 있어서는 미세가공기술이 總體的인 시스템으로 간주되고 있다. 機器使用技術(tooling), 마스크 技術, 레지스트 材料, 新工程의 發展으로 未來의 미세 가공기술을 위한 새로운 방법이 도입되고 있다. 우리 가 말하는 線幅解像力(dimensions)이 工業的으로는

보통 “리토그라피”(미세가공기술)로서 통칭된다. 리토그라피는 다음의 다섯가지 基本要素로 이루어져 서로 밀접한 관계를 가지고 영향을 미치는 複雜한 技術이라고 하겠다.<sup>[4, 6, 15]</sup>

- 1) 레지스트(resists) : 生產性과 이미지 패턴의 質에 관계
- 2) 露光裝置(exposure tools) : 解像力과 오버레이에 영향
- 3) 現像技術(developing techniques) → 이미지의 限界
- 4) 腐蝕技術(etching techniques) → 프로파일에 관계

- 5) 測定技術(measuring techniques) : 工程制御에 관계

반도체 製造產業에서 리토그라피는 가장 큰 費用을 차지하므로 經費나 性能 및 生產性을 考慮하여 적절한 리토그라피 시스템을 선택하여야 한다.

### III. 레지스트의 發展과 要求物性<sup>[4, 6, 12, 13, 15, 17]</sup>

레지스트 物質은 半導體 製造의 여러 工程에서 被加工基質을 被覆保護하여 미세 패턴을 形成하는데 이용된다. 各種의 微細加工技術을 利用할 때 露光(혹은 露出)部分이 그렇지 않은 非露光部分과 溶解度 또는 プラ즈마 엣칭(腐蝕)速度의 差異로서 區別될 수 있도록 化學的 變換이 일어나는 것이 일반적인 레지스트의 特性이다.

照射되는 에너지에 感應하여 일어나는 化學變換에 따라 두 가지 形態의 레지스트로 分류된다. 照射部分이 非照射部分보다 상대적으로 溶解性이 증가되는 것이 포지型 레지스트(positive resists)이고, 照射部分이 그렇지 않은 부분보다 溶解性이 減少되는 것이 네가型 레지스트(negative resists)라 한다. 보통 레지스트 재료는 有機高分子(organic polymers) 물질로 照射(露光)에 依하여 分子量의 증가나 감소 또는 溶解抑制作用(solution inhibition)이란 特殊한 化學變化로 溶解度의 差異가 나타나게 된다.

레지스트의 開發은 전통적으로 化學結合의 開裂을 촉진하는 弱한結合을 高分子 사슬에 導入하거나, 架橋結合을 촉진하는 光 및 放射線 反應性 官能基를 高分子 主鎖나 側鎖에 도입하는데 研究에 主眼點이 있었다. 이런 연구방법이 지난 1970年代에 추진되어 왔는데, 未來의 極히 複雜微妙한 超微細加工技術에 부응하는 레지스트의 物性이 과연 이 방법으로 달성될 수 있을지는 의문이다.

未來의 레지스트에 요구되는 물성은 무엇보다도 高

感度(sensitivity)와 高解像性(resolution)이고, 이와 함께 乾式腐蝕(dry etching)에 對한 耐性이 매우 중요하게 요구된다. 또한 基板에 塗布된 レジスト薄膜(thin coating film)의 均一性, 密着性, 耐腐蝕性, 電氣絕緣性, 耐熱性, 高純度 등과 같은 レジスト 재료의一般的 物性이 만족되어야 하고 作業性과 保管貯藏性이 물론 우수하여야 한다. 그런데 レジスト의 이런 要求物性이 相互補完의이기 보다는 어떤 의미론相反된 物性이라는데 レジスト 개발의 어려운 點이 있다. 즉 포지型 レジスト가 高感度를 나타내자면 高分子 主鎖에 弱한 化學結合이 있어야 하지만, 이 때문에 乾式腐蝕 條件에 대하여 높은 耐性을 기대하기 어렵게 된다.

이런 전통적인 レジスト 開發이 꾸준히 진행되고 있는 반면에 未來의 應用을 위해 새로운 レジスト 研究方法과 超微細加工方法이 주목을 받고 있다. レジスト에 依한 微細形像을 위하여는 패턴 線幅의 統制性(good linewidth control), 高解像性, 스텝 被覆平滑性(good step coverage)이 同時に 達成되어야 하는데, 이런 요구가 서로 排他的인 性質이라서 사실 동시에 만족시키기 곤란하다.<sup>[15, 17]</sup> 이 問題를 解決하기 위한 努力으로 近年에 多層 レジスト 加工方式(multi-layer resist systems),<sup>[4, 20, 21]</sup> 플라즈마 現像 レジ스트(plasma-developable resists),<sup>[22, 23]</sup> 一方向形像性 レジ스트(directional vertical profile resists systems),<sup>[20~25]</sup> 無機物 レジスト(inorganic resists),<sup>[25, 26]</sup> 등이 새로이 연구되고 있고, 나아가서 微細加工 レジスト의 全工程 乾式化(total dry process),<sup>[27, 28]</sup> 즉 乾式現像과 드라이 엣칭<sup>[4, 29]</sup> 방법이 꾸준히 시도되고 있다. 현재 발전된 초미세가공기술과 새로운 レジ스트에 대한 연구개발은 상당한 진척이 이루어져 일부는 實用化段階에 도달해 있다.

#### IV. UV レジスト(포토레ジ스트)<sup>[4, 6, 7, 9, 10, 12, 15, 30]</sup>

集積回路 製造時 많이 사용되는 네가型 포토레지스트로서는 Kodak社에 의해 제일 먼저 개발된 環化고무-비스아지드系(cyclized rubber-bisazides photoresists)가 있다. 천연고무나 polyisoprene, polybutadiene 고무로부터 만든 환화고무(I)와 4,4'-diazidochalcone(II) 또는 2,6-di(4'-azidobenzal cyclohexanone)(III) 등의 비스아지드 화합물을 混合하여 제조한다(그림 3). 化學反應機構를 보면 자외선 露光되면 비스아지드의 分解로 니트렌(nitrene)이라는 高活性 中間體(active intermediate)가 生成되어 환화고무와 架橋結合이 일어나 溶劑에 不溶化된다.

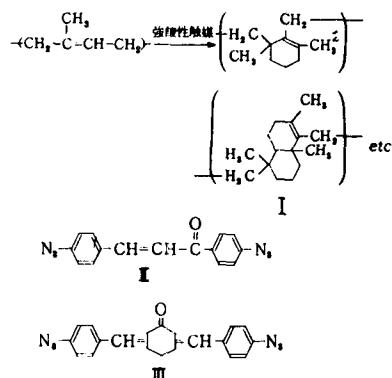


그림 3. 환화고무-비스아지드系 네가型 포토레지스트의 化學成分

환화고무-비스아지드系 포토레지스트 商品으로는 Kodak社의 KMR系, Micro-Image Technology 社의 Isopoly HD, Hunt Chemical社의 Waycoat系, Dynachem社의 Micro G, 東京應化工業社의 OMR系, 日本合成高무社의 CIR, CBR系 등이 있다. 이 계통의 포토레지스트는 密着性과 耐藥品性이 우수하여 塗布薄膜의 物性이 좋지만, 露光時 酸素의 영향을 받고 耐熱性이 낮은 편이어서 高解像度를 얻기 어렵다.

近年에 일본합성 고무사에서는 폴리부타디엔 고무에서 환화고무를 만들고, 이로부터 베이킹 온도가 비교적 높은(180°C 정도) 새로운 비스아지드系 포토레지스트(CBR-M)를 제조하였는데, 實用解像度가 1.6 μm까지 도달하였다고 발표하였다.<sup>[12]</sup>

환화고무-비스아지드系에서는 露光法으로 contact나 proximity printing法을 이용하고, 엣칭 과정에서는 HF-NH<sub>4</sub>F系 등의 엣칭剤를 사용하는 濡式 엣칭(wet etching)으로 半導体의 量產化에 이바지하여 16K bit(최소선풀 4~5 μm) 반도체의 제조에 까지는 많이 使用되고 있다.

그런데 64Kbit 半導体의 微細加工에는 回路線幅이 3 μm 이하로 解像力이 요구되어 다른 포토레지스트 재료와 리토그라피技術이 必要하게 되었다. 그리하여 새로운 反射投影(projection) 露光法이 개발되어 2~3 μm 패턴의 形像이 가능하게 되었고, 또한 濡式 엣칭法에 대신하여 회기적인 乾式 엣칭法(dry etching)을 이용하여 VLSI 高集積 半導体의 量產化가 이루어졌다. 드라이 엣칭法에서는 ion etching法과 plasma etching法을 統合시켜 一方向性(directional, unisotropic)

pic) 으로 形像되는 reactive ion etching法(RIE)을 이용한다.<sup>[1, 24, 29]</sup>

새로운 微細加工法에서는  $1\mu\text{m}$  이하의 高解像度를 갖고 드라이 엣칭에 耐性이 우수한 포지型의 나프토퀴논디아지드系(naphthoquinonediazides, NQA) 포토레지스트가 가장 有効하게 사용되고 있다. 이때는 光化學反應으로 起因되는 溶解抑制作用(solution inhibition)을 이용하는데 NQA는 溶解抑制劑(solubility inhibitor)로 작용한다. 나프토퀴논디아지드 化合物 誘導體 IV와 알카리 水溶液에 可溶性인 노불락 樹脂나 크레졸 수지(V)를 配合하여 NQA系 포토레지스트를 만든다.

NQA系 레지스트의 露光時 일어나는 光化學變換은 그림 4에 보였다. 자외선 未照射部에서는 알카리 수용액으로 現像할 때 NQA 유도체 IV와 크레졸 수지 V가 짹지음(coupling)하여 VI이 생성되어 不溶化하게 된다. 反面에 光照射部에서는 IV의 光分解가 일어나 알카리 수용액에 可溶性인 VII의 indenecarboxylic acid의 나트륨 塩으로 변하여 크레졸 수지와 같이 溶出되어 포지型 畫像이 얹어진다. NQA系 포토레지스트는 알카리 現像시 張用되지 않고 드라이 엣칭으로 高解像度가 달성되지만, 接着性과 耐藥品性이 저조하고 現像條件이 嚴格하여 난점이 있다(그림 4).

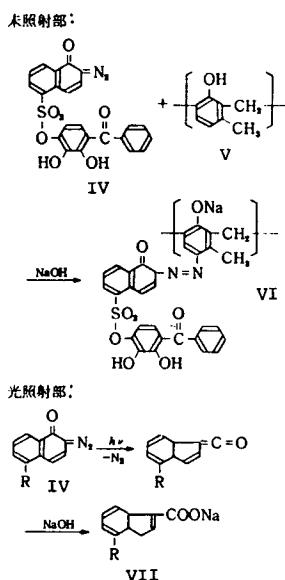


그림 4. 나프토퀴논디아지드系 포지型 포토레지스트의 光化學反應(Shipley社의 AZ-1350의例로 알카리 수용액 現像時 化學變換)

NQA系 포토레지스트로는 光分解性 디아지드 化合物을 여러 誘導體로 變形시켜 感度와 解像度가 增加된 여러 종류의 것이 商品化되어 있다. Shipley社의 AZ系, Hunt Chemical社의 HPR系, Micro-Image Technology社의 Isofine SR, 東京應化工業社의 OF-PR系 등이 잘 알려져 사용된다.

現在의 微細加工技術로는 레지스트의 패턴에서 골의 폭과 레지스트 층 두께의 比(trough-width to resist thickness)가 포지型 NQA系에서는 1:1까지 달성되지만, 네가型 레지스트에서는 이 比가 3:1 정도로 밖에 얹어지지 못한다.<sup>[4, 16, 17]</sup> 近年에는 縮小投影(wafer stepper)에 의한 미세加工法이 개발되어 stop and repeat 方式으로 1/5이나 1/10로 縮小露光하여 256 K bit, 더 나아가서 1 M bit의 VLSI가 製造可能하게 되었다.<sup>[4]</sup> 이때 포지型 포토레지스트만이 有効하게 사용되어 1~2  $\mu\text{m}$ 의 高解像度가 達成된다.

#### V. 遠紫外線 레지스트(Deep UV Resists)<sup>[19, 30, 31, 32]</sup>

반도체 미세 패턴의 加工線幅이  $1\mu\text{m}$  정도로 高密度化되면서 照射되는 光의 波長에 비례하는 빛의 回折現象에 의해 패턴의 解像力에 限界를 주게 되었다. 回折에 影響이 없는 電子線, X-線, 이온빔 등의 리토그라피가 登場하고는 있지만, 이들은 또 다른 技術上의 難點이 있다고 알려져 있다. 스텝퍼 露光法과는 달리 포토리토그라피의 有用한 점을 확장하는 方法으로서 照射波長을 보다 短은 遠紫外線(deep UV, 200 ~ 300nm)領域으로 移動하여 解像度를 增加시키는 方法이 매우 效果的인 것으로 고려되고 있다. 원자외선 리토그라피에서는 露光波長을 보통의 紫外線인 400nm 부근에서 단지 원자외선 영역으로 이동시키는 외에는 통상의 포토리토그라피 技術이 거의 그대로 이용되어 高解像度가 달성 가능하다.

遠紫外線 리토그라피에서 가장 중요하게 요구되는 것은 亦是 이 波長領域에서 感度가 큰 레지스트 재료에 있다. 현재 몇 가지의 원자외선 레지스트가 商品化되어 있고, 그외 다수가 많은 研究로 實用化段階에 이르고 있다. 그림 5에 몇 가지 有希望한 원자외선 레지스트의 化學成分을 나타내었다. Poly(methyl methacrylate), PMMA(Ⅷ)와 poly(methyl isopropenyl ketone), PMIPK(Ⅸ)은 원자외선 照射로 高分子 主鎖의 切斷이 일어나는 포지型 레지스트로 東京應化工業社에서 OD-UR系로서 商品化되었다. PMMA는 解像度( $0.2\mu\text{m}$ )는 매우 높지만 感度가 너무 낮고( $700\text{mJ/cm}^2$ ), PMIPK는 增感劑를 이용하여 感度가 PMMA의 5~15倍 까지

증가되었고 解像度도  $0.5\mu\text{m}$ 까지 달성되었다.

美國의 Bell研究所에서는 감도와 해상도가 높은 새로운 포지형의 원자외선 레지스트를 개발하였다. Poly(methyl methacrylate-co-3-oximino-2-butanone methacrylate-co-methacrylonitrile) 共重合体, P(M-OM-CN), X로, 모노머 比率  $x:y:z$ 을 조절하여 만들 어진 레지스트 X은 感度가 240nm에서 PMMA의 85 배에 이르고 중감제 添加에 의해 2~3배 정도 감도의 증가를 가져올 수 있다.<sup>[33]</sup> 드라이 엣칭에 대한 耐性을 증가시키기 위한 目的으로 페놀-포름알데히드 樹脂(novolac 수지)에 溶解抑制劑를 배합하는 원자외선 레지스트도 연구되었다. 원자외선에 感應하는 Meldrum's acid의 디아지드 化合物(XI)을 사용한 포지형 레지스트가 IBM研究所에서 개발되었다.<sup>[34]</sup> 앞에서 언급한 용해억제제로서 2-nitrobenzyl ester를 이용하여 poly(M

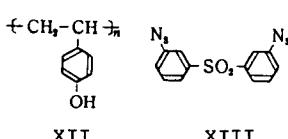
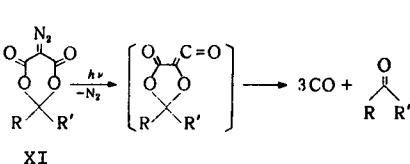
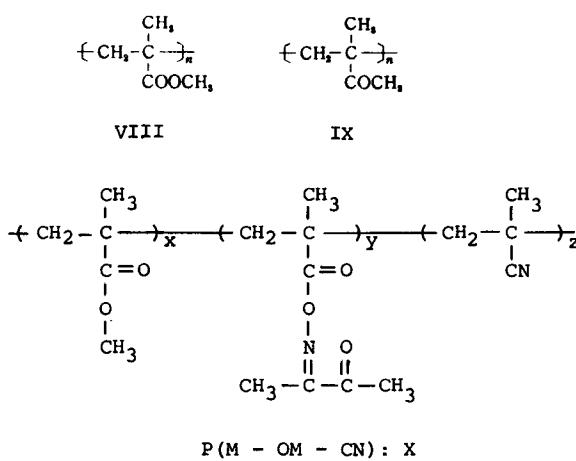
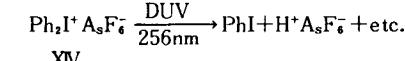


그림 5. 원자외선 레지스트의 화학성분

MA-co-methacrylic acid) 共重合体와 配合하면 포지형 원자외선 레지스트가 얻어지는데, 해상도는  $0.5\mu\text{m}$  까지로 되었다.<sup>[35]</sup> 또한 poly(2-methyl-1-pentenesulfone)과 노불락 수지를 배합하여 포지형과 네가형으로 이용 가능한 원자외선 레지스트도 보고되었다.<sup>[36]</sup>

네가형 원자외선 레지스트로는 몇 종류 알려져 있고, 일부는 상품화되어 있다. 日立化成社에 의해 상품화된 포토레지스트 MRS는 poly(4-hydroxystyrene), XII 또는 노불락 수지를 3,3'-bis(azidophenyl) sulfone, XIII을 配合한 것으로 遠紫外線 照射에 의하여 芳香族 비스아지드 XIII이 分解되어 생성된 니트레이 가교반응에 참여한다. 이 원자외선 레지스트(MRS)는 感度가 PMMA의 100배이고  $0.5\mu\text{m}$ 의 解像度를 갖고, 化學的構造가 방향족이라서 드라이 엣칭에 대한 耐性이 매우 높다.

化學增幅(chemical amplification)이라는 새로운 概念을 도입한 遠紫外線 레지스트를 역시 IBM 연구소에서 개발하고 있다. 酸에 敏感히 反應하는 poly(4-t-butoxycarbonyloxystyrene), XVII이나 poly(phthalaldehyde), XVI가 이런 作用에 적합한 高分子 레지스트로 發明되었다.<sup>[19, 30]</sup> 여기서는 陽이온 光開始劑(cationic photoinitiator)로 알려진 diohenyliodonium hexafluoroarsenate(XIV)를 원자외선으로 照射하면 光分解가 일어나 6 弗化水素酸(HA<sub>s</sub>F<sub>6</sub>)이 生成되어 레지스트의 光反應에 參與한다. 고분자 XV나 XVI을 光



開始劑 XIV와 配合하여 光照射하면 酸이 生成되고, 이 酸에 의하여 觸媒作用으로 그림 6과 같은 加水分解로 高分子가 分解된다. 즉 生成된 酸은 觸媒로서 이용되므로 계속적으로 分解반응에 參여하여 化學增幅作用을

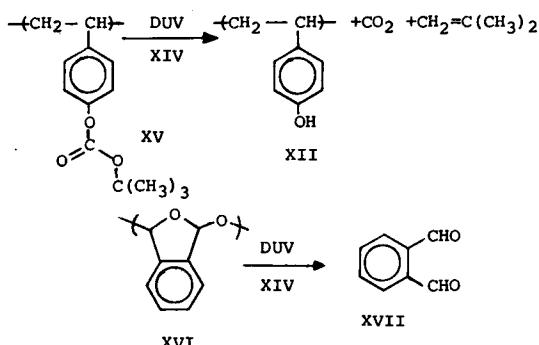


그림 6. 化學증폭에 의한 포지형 원자외선 레지스트

하게 된다. 레지스트 XV의 경우 酸에 의한 側鎖基의 加水分解로 poly(4-hydroxystyrene), XVI이生成되어 알카리 水溶液에 可溶性으로 되어 포지형으로 되고, 有機溶劑에서는 不溶性인 네가형으로 된다. 그리고 高分子 XVI에서는 露光에 의하여 프탈알데히드(XVII)가生成되어 증발되므로 포지형 패턴이 얻어진다.

## VI. 電子線, X-線 레지스트

이상의 4節과 5節에서 UV photolithography에 使用되는 포토레지스트와 遠紫外線 레지스트에 關하여 언급하였다. 현상태의 微細加工技術에서 要求되는 포토레지스트의 性能은 感度가 50mJ/cm<sup>2</sup> 이하이고 解像度가 1μm 이하, 高耐드라이 엣칭性으로 評價된다. 이 러한 性能에 부응하고 미래의 高集積 半導體 素子의 製造를 위하여 보다 高解像度, 高感度의 高에너지 放射線 레지스트가 有望視되고 있다.<sup>[4, 6, 9]</sup>

### 1) 電子線 레지스트<sup>[6, 12, 13, 16, 30, 36, 37]</sup>

서보미크론의 超微細加工을 目標로 electron beam (EB) microlithography가 개발되고 있다. 電子線은 直接描畫(direct write)에도 적합하여 연구가 활발하다. 현재로는 EB 레지스트가 앞에서 記述한 포토리토그라피에 사용되는 高品質의 크롬마스크 製作에 實用化되어 있고, 고집적 반도체의 제조에 直接使用은 아

직 연구개발 단계에 있다. 현재까지 개발된 代表的인 포지형과 네가형 電子線 레지스트의 化學成分과 感度, 解像度, 開發機關에 대하여 표 1과 표 2에 나타내었다.

앞의 表와 병행하여 몇 가지 商品化된 전자선 레지스트의 性能特性을 표 3에 보았다.<sup>[37]</sup> 표 1, 2, 3에서 感度나 解像度의 값이 다른 것은 同一한 評價方法을 사용하지 않은 때문이다. 전자선 레지스트에서도 역시 高感度, 高解像度와 함께 드라이 엣칭에 대한 高耐性이 요구된다. 感度는 願하는 패턴을 形成하는데 必要한 照射電荷量으로 μCoulomb/cm<sup>2</sup>의 단위로 표시한다.

電子線 照射로 架橋結合되는 高分子로부터 네가형 畫像이 形成된다. 상품화되어 가장 널리 사용되는 레지스트는 poly(glycidyl methacrylate), PGMA와 poly(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate) 共重合体 COP로 알려져 있다. 콘트라스트가 높고 postcuring이 필요없고 드라이 엣칭에 耐性이 큰 polystyrene誘導體에 관한 레지스트 開發이 활발하고, 현재 感度가 가장 우수한 네가형 레지스트는 poly(chloromethylstyrene)으로 0.5μC/cm<sup>2</sup>이며 1.0μm의 解像度를 갖는다.

電子線 照射에 依하여 高分子 主鎖의 分解切斷이 일어나면 포지형 레지스트로 된다. 照射된 部分은 現像液 溶劑로 溶出하여 微細畫像이 形成된다. Poly(methyl methacrylate), PMMA는 遠紫外線 레지스트로도

표 1. 포지형 전자선과 X-선 레지스트

Resists	略 稱	感 度		解像度 (μm)	開發機關
		EB (μC/cm <sup>2</sup> )	X線 (mJ/cm <sup>2</sup> )		
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOCH <sub>3</sub>	PMMA	100	600~1000 (Alk <sub>a</sub> )	0.1	IBM
-C(Cl)-CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	EBR-9	0.8	150 (PdL <sub>a</sub> )	0.2	超LSI共同研
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	FPM	1.5	64 (MoL <sub>a</sub> )	0.3	茨城通研
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	FBM	0.4	52 (MoL <sub>a</sub> )	0.3	"
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>m</sub> COOCH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOH	P(MMA-MAA)	0.8	150 (Alk <sub>a</sub> )	0.1	武藏野通研
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOCH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	EBR-1	1.3	150 (PdL <sub>a</sub> )	0.5	超LSI共同研
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>m</sub> COOCH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[ <sub>n</sub> COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CP-3	0.4	-	0.3	"
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )-[ <sub>n</sub> O=C                O=C	PM AH	0.5	-	0.5	日電東芝 情報システム
P(MMA-MAA) + $\frac{CH_2CH_2(OCH_2CH-CH_2)_2}{CH_2CH_2}$ O	MPR	12.5	-	0.2	松下電器

표 2. 네가형 전자선과 X-선 레지스트

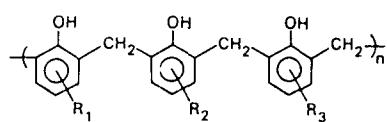
Resists	略 称	感 度		解像度 (μm)	開發機關
		EB (μC/cm <sup>2</sup> )	X線 (mJ/cm <sup>2</sup> )		
$[-CH-CH_2]_m [-CH-CH_2]_n$ ○ ○ CH <sub>2</sub> Cl	CMS	0.3	-	0.2	茨城通研
$[-C(CH_3)-CH_2]_n [-C(CH_3)-CH_2]_m$ ○ ○ CH <sub>2</sub> Cl	αM-CMS	0.3	-	<0.1	"
$[-C(CH_3)-CH_2]_n$ OH COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OCOCH=CHCOOCH <sub>3</sub>	SEL-N	0.4	-	0.3	Somal
$[-C(CH_3)-CH_2]_m [-CH-CH_2]_n$ COOCH <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	COP	0.4	160 (PdL <sub>a</sub> )	0.5	Bell 研
$[-C(CH_3)-CH_2]_n$ COOCH <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> O	PCMA	0.4	-	0.2	日立
$[-CH-CH_2]_n$ COOCHCH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	DCPA	-	7 (PdL <sub>a</sub> )	1.0	Bell 研
$[-CH-CH_2]_n [-CH-CH_2]_m$ ○ ○ CH <sub>2</sub> Cl ○	P(CMS-2VN)	1.0	-	0.5	日電

利用되지만 高解像性의 特異한 전자선 레지스트로 잘 알려져 있다.

이들 포지형과 네가형의 EB 레지스트는 化學의인立場에서 보아 高分子의 化學構造를 變化시켜 그高性能화가 시도되고 있다. 메타크릴 酸 에스테르 형 고분자 사슬을 갖고 分解効率을 높이면 포지형의 性能이 向上된다. 또한 高分子 側鎖에 가교결합성 反應基를 導入하고, 同時에 分子量分布(MWD)를 매우 좁게 유지하고, 芳香族核과 같은 炭素原子數가 많고 酸素原子數가 적은 化學構造를 갖으면 네가형 레지스트로서 性能이 多分히 향상된다.

포지型 레지스트에서 感度와 耐드라이 엣칭性의 向上은 弱한 結合의 導入이라는 面에서 相互矛盾으로 생 각된다. 그런데 이 모순점을 극복하는 방법으로 앞에서 언급한 바 있는 溶解抑制作用을 이용하는 레지스트가 개발되고 있다. 그것은 Bell研究所에서 개발한 포지형 EB 레지스트로 원자외선 레지스트로도 이용되는 poly(2-methyl-1-pentenesulfone), XVIII과 매트릭스 수지인 노볼락 수지를 配合하여 만든다<sup>[19, 30]</sup>(그림7). 10% 정도로 포함된 高分子 XVIII은 일카리 수용액 現像劑에서 노볼락 매트릭스 수지의 溶解抑制劑로서 작

용한다. 전자선이 照射되면 고분자 XVIII이 分解되어 除去되고 이 部分에서 노볼락 수지는 일카리 수용액에 溶出되어 포지형 패턴이 形成된다. 이때 레지스트 残膜은 노볼락 수지 特有의 높은 드라이 엣칭 耐性을 주고, 이 레지스트의 感度는 3 μC/cm<sup>2</sup>, 解像度는 0.5 μm로 발표되었다. 日立化成社에서 이 polysulfone(XVIII)을 노볼락 수지와 配合한 EB 레지스트를 商品化(RE-5000P)하였다.



Matrix Resin: Novolac Copolymer

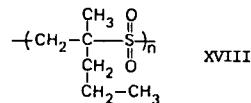


그림 7. Poly(2-methyl-1-pentenesulfone)과 노볼락 matrix resin을 배합한 포지형 전자선 레지스트

표 3. 대표적인 전자선 레지스트의 성능

	Image Type	Trade Name	Manufacturer	Sensitivity ( $\mu\text{Coul}/\text{cm}^2$ )	Resolution	Relative Etch Rate***
Poly(glycidyl methacrylate), PGMA	N	OEBR100	TO	0.7	$1.5 \mu\text{m}$	2.0
PGMA-co-poly(ethyl acrylate)	N	COP	MD	0.7	1.5	2.0
Poly(chlorostyrene)	N		N	2.0	0.3	1.0
Poly(iodostyrene)	N	RE4000N	H	1.8	1.0	1.0
Poly(chloromethylstyrene)	N		HP	0.5	1.0	0.8
Chloromethylated poly(styrene)	N	CMS	TS	4.0	0.3	0.8
Poly(methylmethacrylate)	P	PMMA	N	80*	0.05	1.9
PMMA co poly(acrylonitrile)	P	OEBR1030	TO	30*	$<0.5$	1.9
PMMA co poly(methacrylate anhydride)	P	CP3	TO	15*	$<0.5$	2.0
Poly(trifluoro- $\alpha$ -chloroacrylate)	P	EBR9	T	15*	$<0.5$	1.8
Poly(fluoroalkylmethacrylate)	P	FBM	DK	??	$<0.5$	1.4
PMMA Xlinked	P	PM	M	40**	$<0.5$	1.9
Poly(butene sulphone)	P	PBS	MD	2.0**	0.5	$\infty$
Novalac - diazoquinone resist	P	AZ1350	AZ	15/50*	0.5	1.0
" " "	N			25/60	0.5	1.0
Novalac-poly(methylpentene sulphone)	P	RE5000P	H	5.0**	$<0.5$	1.0
Poly(styrene)-terathiofulvalene	N, P		I	8.0	$<0.5$	1.0
Inorganic GeSe/AgSe	N		N	500	$<0.5$	0
Poly(siloxane)	N		I	1.5	$<0.5$	0

Company codes: TO=Tokyo Okha, MD=Mead, HP=Hewlett-Packard, TS=Toyo Soda, N=Numerous, T=Toray,  
DK=Daijin Kogyo, M=Microimage, AZ=AZ Photoresist Products, I=IBM, H=Hitachi.

\*HP data

\*\*Interpreted from paper

\*\*\*Ar sputter etch rate, experimental & calculated, relative to AZ1350.

현재의 電子線 描畫裝置에서 要求되는 電子線 레지스트의 性能은 感度  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  이하, 解像度  $0.5 \mu\text{m}$  이하로 評價된다. 특히  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  의 感度와  $0.1 \mu\text{m}$  的 解像度와 함께 노블락 수지와 동일한 드라이 엣칭 耐性을 갖는 전자선 레지스트가 강력히 요청된다.

## 2) X-線 레지스트 및 이온빔<sup>[6, 12, 30, 38]</sup>

X-線이 物質에 미치는 化學反應은 電子線과 類似하여 표 1과 2에서 보인 전자선 레지스트가 그대로 X-선 레지스트로 이용된다. 표 4에 代表的인 X-線 레지스트의 이미지 形態와 感度, 解像度 등의 性能과 X-線 吸收元素 및 X-線源을 나타내었다.<sup>[38]</sup>

X-線源으로서는 보통 軟 X-線( $4\sim14 \text{\AA}$ )을 이용하는데, 電子線과 같은 固體內部에서의 散亂이 없는 것 이 長點이다. 많은 技術上의 難點이 있지만, 현재 感度  $1 \text{mJ}/\text{cm}^2$  이하, 解像度  $0.1 \mu\text{m}$  이하가 X-線 레지스트에서 기대되고 있다.

이온빔(iion beam)에 依하여는 大面積 이온 샤워가 가능하여 電子線 보다도 微細 패턴의 直接描畫와 轉寫로 基板에 대하여 maskless doping을 할 수 있게 되어 未來의 超高集積 半導體 製造技術에 利用可能 하리

라는 예상이다. 많은 레지스트用 高分子에 對하여 檢討한 결과에 의하면 100keV의 proton beam 照射로 얻어진 感度는 20keV 電子線에 의한 것 보다도 12~70倍에 달하도록 매우 우수하였다.<sup>[39]</sup>

## VII. 全工程 乾式化와 乾式現像 레지스트<sup>[4, 6, 15, 26, 27]</sup>

### Total Dry Process and Dry-Developed Resists

半導體 製造에 있어서 濕式工程을 乾式工程(dry process)으로 代替하려는 研究가 지난 몇년간 꾸준히 推求되었다. 플라즈마 除去方式(plasma stripping and cleaning)과 여러 드라이 엣칭 技術이 濕式方法에 대신하여 効率的으로 여러 製造工程에 利用되고 있다.<sup>[1, 4, 15, 17, 29]</sup> 플라즈마 엣칭과 反應性 이온 腐蝕(reactive ion etching; RIE), 이온 加工(iion milling) 技術은 既存의 습식 방식에 比하여 高解像度를 주게 된다. 乾式方法이 중요하게 요구되는 것은 高解像性과 아울러 工程制御, 機能的 隔離까지도 可能하고, 물론 濕式에서 많이 사용되는 溶液性 化學藥品의 廢棄物을 줄여 公害環境의 減少 등에 實質的인 利點이 있다. 또한 新로운 超微細加工技術로 脚光 받는 二層, 三層構造 레지스트

표 4. 대표적인 X-선 레지스트의 성능

No.	Resist	Image Type	Major Abs. Elements	Target	Sensitivity (mJ/cm <sup>2</sup> )	Resolution (μm)
1	AgBr Emulsion	N	Ag, Br	Pd	0.4	<1.0
2	Hydrocarbon Resist	N	C	Al	2.0	<1.0
3	Poly(2,3-dichloro-1-propylacrylate) + N-vinyl Carbazole	N	Cl	Pd	4.5	0.3
4	Poly(2,3-dichloro-1-propyl acrylate)	N	Cl	Pd	7.0	1.0
5	Poly(glycidylmethacrylate-co-ethyl acrylate), COP	N	O	Pd Al	175 15-20	1.0
6	4+COP Exposed in N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	N	Cl	Pd	15.0	0.8
7	Poly(2,3-dibromo-1-propyl-acrylate-co-glycidyl acrylate)	N	Br	Rh	15.0	1.0
8	Poly(chloroethylvinylether-co-vinyloxyethyl acrylate)	N	Cl, O	Mo	18	1.0
9	Brominated Tetrathia-fulvalene-functionalized	N	S, Br	Al	22	0.2
P	Poly(styrene)					
10	Metal Acrylates	N	Ba, Pd, Ni	Al	20-25	1.0
11	Tl-Poly(methyl-methacrylate-co-methacrylic acid)	P	Tl	Al	24	<0.5
12	Poly(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate)	P	F	Mo	52	0.3
13	poly(butene-1 sulfone)	P	S	Pd	94	0.5
14	Poly(2,2-dichloro-acetaldehyde)	P	Cl	Mo	140	-
15	Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)	P	O Cl	Al	150	<0.1
16	Poly(methyl methacrylate)	P	O	Al	600-1000	<0.1

## 등의 多層構造 레지스트(multi-level resists process)

[4, 20, 40]에서는 全工程 乾式化가 가장 繁要하다.

드라이 엣칭 技術과 乾式現像 레지스트(dry-developed resists)를 이용한 微細加工의 全工程 乾式化(total dry process)는 현재 超高集積 半導体 製造技術의 가장 有望한 技術로 評價되어 활발히 推進되고 있다. 그림 8에 실리콘과 산화실리콘(SiO<sub>2</sub>)의 미세 패턴을 제작하는 全乾式工程의 예를 간단히 도시하였다.[27] 즉 酸素 플라즈마 乾式現像에 의해 우선 레지스트 패턴을 만들고 RIE로 드라이 엣칭한 후, 다시 산소 플라즈마로 레지스트를 제거하여 원하는 미세 패턴을 제작한다.

드라이 엣칭 기술은 현재 微細加工에 실제로 사용되지만, 乾式現像方法은 적당한 乾式現像用 레지스트의

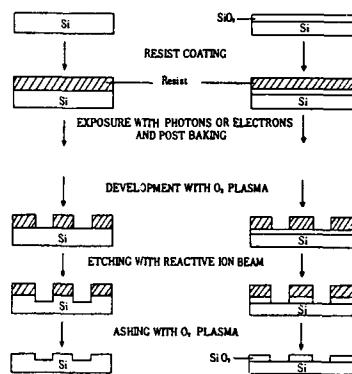


그림 8. 全工程 乾式化에 의한 실리콘과 산화실리콘의 미세 패턴 제작

開發에 그關鍵이 있어 상당한 연구에도 아직 實用化 되지는 않았다. 전식현상용 레지스트는 기존의 습식현상용 레지스트와 現像方法이 전혀 달라, 레지스트 現像時 膨潤이 일어나지 않고 RIE方法에 의하여 nm 정도의 매우 미세한 畫像이 얻어질 수 있다. 플라즈마 엣칭과 RIE를 이용하는 乾式工程의 기본은 電氣放電現像에 의하여 일어나는 物理的 腐蝕(physical erosion)과 化學反應이 除去되는 基質이나 레지스트 物質에 選擇的으로 일어나는데 있다. 즉 레지스트에서 에너지 照射된 部位에 일어나는 化合物의 挥發度(volatility)의 差異 및 變化를 利用하는 것이 전식현상 레지스트이다. 따라서 레지스트로 이용되는 高分子物質의 特別한 化學的 構造에 따라 드라이 엣칭 速度에 차이가 생기게 된다.<sup>[15]</sup>

산소 플라즈마와 RIE에 의한 高分子膜의 除去速度를 調査하여, 各種 高分子의 化學構造에 따른 相對的 除去速度가 표5와 같이 비교 발표되었다.<sup>[26]</sup> 芳香族이나 極性基結合으로 強한 主鎖結合을 갖는 高分子와 無機金屬 物質에서 腐蝕除去速度의 減少를 가져오고 염소나 불소 등 할로겐 元素를 갖는 高分子에서 速度가 增加된다.<sup>[4, 15, 26, 41, 42]</sup> Poly(N-vinylcarbazole), polystyrene, poly(dimethylsiloxane) 등의 드라이 엣칭 속도가 낮고 PVC, poly(2,3-dichloro-1-propylacrylate) (DCPA) 등이 속도가 매우 높다. 실리콘 원소를

표5. 산소 플라즈마와 RIE에 의한 고분자의 상대적 제거속도 비교

Polymer	Plasma <sup>a</sup> k <sub>rel</sub>	RIE <sup>b</sup> k <sub>rel</sub>
A.		
Poly(4-bromostyrene)	1.93	0.85
Poly(styrene)	1.00 (270 A/min)	1.00 (520 A/min)
Poly(vinyl chloride)	13.0	1.15
Poly(4-chlorostyrene)	2.93	1.24
Poly(cis-1,4-butadiene)	2.78	1.27
Poly(cis-isoprene)	5.55	1.38
Poly(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate), COP	1.37	1.96
Poly(2,3-dichloro-1-propyl acrylate), DCPA	12.2	1.96
B.		
Poly( $\alpha$ -methyl styrene)	1.11	1.13
Poly(methyl vinyl ketone)	1.48	1.41
Poly(methyl methacrylate) PMMA	2.37	2.23
Poly(butene-1 sulfone), PBS	7.11	7.70
C.		
Poly(dimethylsiloxane)	0.0	0.0

a. Barrel etcher, 35°C, 0.55 torr, 100W, 40 sccm.

b. Parallel plate etcher, 25°C, 0.010 torr, 12 W, 10 sccm, -200 V bias.

포함하는 有機金屬 高分子나 無機物質이 엣칭에 의한 除去速度가 가장 낮아서 관심을 끈다. 이것은 산소 플라즈마 엣칭 과정에서 SiO<sub>2</sub>의 단단한 겹질 表面이 생겨나기 때문이다.

X-線 微細加工技法에 새로운 형태의 드라이 엣칭 레지스트가 소개되어 눈길을 끈다. 이것은 X-線 照射에 의하여 guest monomer를 host polymer에 光固着(photo-locking)시키는 方法으로, 그림9에 이 새로운 레지스트系의 미세 패턴 形成工程을 보였다.<sup>[15, 22, 26]</sup> 여기서 사용된 host polymer는 poly(2,3-dichloro-1-propyl acrylate), DCPA이고 guest monomer는 N-vinylcarbazole(VC)이다. 모노머 VC는 重合되면 드라이 엣칭 除去速度가 매우 느린 poly(N-vinylcarbazole)이 된다.

畫像形成過程을 보면 첫번의 露光段階에서 照射된 부위의 VC는 重合되거나 DCPA와 그라프트 중합이 일어난다. 다음의 固定段階에서 真空下에 热處理하면 未反應된 VC이 증발제거되어 네가형의 陽刻畫像이 形成된다. 세번째 플라즈마 現像段階는 앞에서 생긴 畫像과 非畫像 部位의 相異한 化學的 構造差異로 엣칭 除去速度에 차이가 있어, plasma A 처리로 네가 畫像이 생기고 plasma B 처리에 의하여 포지型 畫像이 얻어진다. 산소 플라즈마로 처리하면 DCPA 高分子의 엣칭 除去가 신속히 일어나 VC가 포함된 네가형 패턴이 만들어진다.

실험결과를 보면 1μm 두께의 레지스트(DCPA-20%

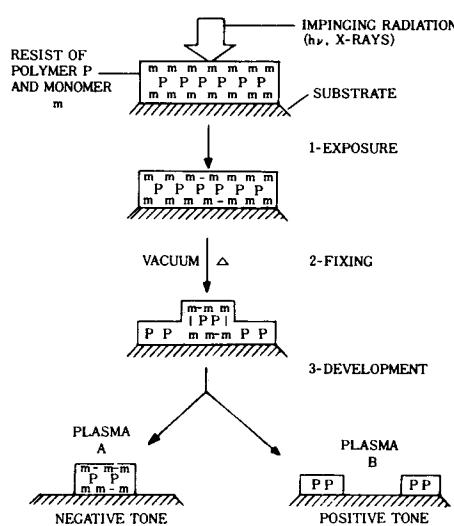


그림9. 플라즈마에 의한 전식현상 레지스트의 공정

VC) 필름으로 시작하여  $0.3\mu\text{m}$  解像力を 갖는  $0.3\mu\text{m}$  두께 残膜이 畫像으로 얹어졌다.<sup>[22]</sup> 이러한 레지스트는 다음 레지스트 공정에서 매우 効果의인 것으로 고려된다. 다른 예로 guest monomer로서 VC에 대신하여 드라이 엣칭 耐性이 보다 우수한 有機金屬 모노머, bis(4-methacryloxybutyl) tetramethyldisiloxane, BMBT-DS를 사용하여 동일한 과정을 거쳐 네가형 화상을 만든 것이다.<sup>[25, 26]</sup> 이때는 산소 플라즈마 現像過程에서 산화실리콘 藤膜이生成되어 플라즈마에 對한 選擇的 耐性이 크게 向上되었다. 이외에 여러가지 乾式現像 레지스트가 개발되고 있는데, 그중에는 앞에서 언급한 비스아지드와 PMIPK系, polyphthalaldehyde 等이 새로운 방법으로 乾式工程에 應用되고 있다.<sup>[19, 30]</sup>

## VII. 感光性 層間 絶縁体(Photosensitive Dielectric Interlayers)

高集積 半導体 製造過程에서 階段 없는 平坦한 面(step-free topology)을 만들어 주고 동시에 回路層間 絶縁体를 만드는데 耐熱性 polyimide(PI)가 解像性과 作業性 등에 長點이 있어 有効하게 使用된다.<sup>[3, 43]</sup> 雅通社의 Pyralin, 日立化成社의 PIQ, 도레이社의 Semicofine SP 등이 商品化된 PI로 알려져 있다. 최근에는 PI 自体에 感光性이 부여되어 作業性이 改善된 感光性 PI가 Simens社, 日立化成社, 도레이社에서 商業化 되었다.<sup>[16, 44, 45]</sup>

PI의 前物質(precursor)인 溶解性 感光性 폴리아미드(XIX)를 사용하면 塗布過程에서 平坦한 面이 만들

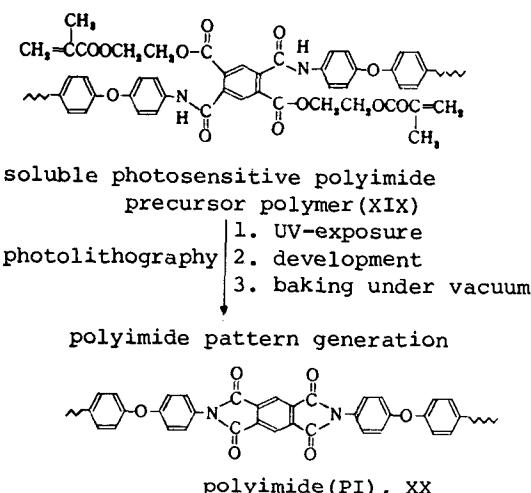


그림10. 感光性 폴리아미드를 이용한 층간 절연체 패턴 형성에서의 PI 구조 변화

어지고, 보통의 레지스트를 이용한 微細加工 過程과 동일하게 PI의 層間 絶縁体 미세 패턴을 제작할 수 있다. 그림10에 化學構造의 變化를 보였고 그림11에 感光性 PI를 이용한 과정을 보였다. 露光, 現像한 다음에 真空下에 高溫處理( $400^\circ\text{C}$ )하면 未露光된 部分이 除去되고 同時に 化學反應이 일어나 耐熱性 PI(XX) 絶縁膜 패턴이 결국에 形成된다. 이때는 통상의 레지스트 공정과 달리 최종단계에 레지스트 패턴 残膜을 除去하는 대신에 PI膜은 그대로 半導体 回路의 한 部分으로 남게된다.<sup>[44, 45]</sup>

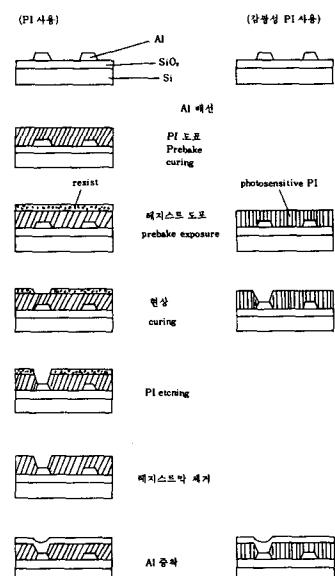


그림11. 반도체소자 회로층간 폴리아미드(PI) 절연막 형성 공정

그런데 PI 絶縁膜이 계속되는 다른 半導体回路 제작과정에 드라이 엣칭 耐性이 충분하지 못하다는 단점이 있어서, 이 점을 改善하기 위하여 미국 GE研究所에서는 실리콘 원자가 포함된 感光性 PI를 개발하고 있다.<sup>[19]</sup> 아직은 感度와 解像度에 있어서 問題가 있지만, 실리콘 모노머 含有 PI는 畫像形成 過程의 마지막 段階에서 산소 플라즈마로 處理하면 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 保護被膜이 생성되어 드라이 엣칭 耐性이 極大化된다고 한다.

## IX. 結論

以上에서 高集積 半導体 製造에 있어서 (超)微細加工技術에 사용되는 포토레지스트와 레지스트의 開發動向에 關하여 化學的인 면에서 간략히 기술하여 보았다.

포토레지스트를 利用한 光微細加工技術(photolithography)이 高集積 半導體 製造產業의 核心技術로 이에 依하여 비로서 半導體의 經濟的인 大量生產이 가능하였고, 現在와 같은 半導體 產業의 飛躍的 發展을 가져왔다고 하여도 過言이 아니다. 현재 使用中이거나 開發中인 大部分의 リトグラフィ用 レジスト 材料가 有機高分子物로 되어 있어, 化學側面에서의 寄與가 半導體 超微細加工技術의 發展에 非常ly 重要하다.<sup>[4, 16]</sup> 요사이 化學者는 願하는 機能과 性能을 갖는 化合物, 高分子物質을 거의 tailor-made 할 수 있는 경지에 이르렀다고도 한다. 따라서 앞에서 記述한 未來의 半導體超微細加工用 レジスト에 要求되는 諸特性, 즉 高感度, 高解像度, 高耐드라이 옛침性을 갖는 レジスト의 開發이 化學, 電子工學 등 諸分野의 協同으로 가능하리라 본다. 한편에선 化合物 分子狀態의 變化를 利用하는 molecular memory device가 현재의 半導體를 質的으로 能가하는 劃期的인 未來의 microelectronic device로서 주목받고 있다.

半導體 產業의 빠른 技術革新 趨勢에 따라 multilayer resist 技術과 全工程 乾式化에 必要한 만족스러운 特性을 갖는 乾式現像用 レジ스트가 먼저 開發되어야 한다. 최근 미국 IBM社에서는 1M bit DRAM 半導體를 開發하였다. 상세한 技術內容은 밝혀지지 않았지만, 보통의 포토리토그라피와 포토레지스트를 개선하여 1μm 解像力이 달성되었고, 아마도 遠紫外線과 포자형의 多層 レジ스트가 使用된 것으로 추측되었다.<sup>[46]</sup> 또한 미국 GE社에서는 光으로 分解되는 CEL (contrast enhancement layer)을 포토리토그라피에 應用하는 方法을 발표하였는데, 이 技術은 多層 レジ스트 技術을 이용않고도 보다 容易하게 포토레지스트의 解像度를 極大化한다고 한다.<sup>[47]</sup>

### 參 考 文 獻

- [1] J.K. Hassan and H.G. Sarkary, *Solid State Technol.*, pp. 49, May, 1982.  
※ 參考문헌 2~19는 レジ스트 材料와 リトグラ피에 關한 一般總說。
- [2] W.S. De Forest, *Photoresist*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1975.
- [3] E.D. Feit and C.W. Wilkins, Jr., Eds., *Polymer Materials for Electronic Applications*. ACS Symposium Series no. 184, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982.
- [4] L.F. Thompson, C.G. Willson, and M.J. Bowden, Eds., *Introduction to Micro-lithography*. ACS Symposium Series no. 219, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983.
- [5] “エレクトロニクス用 有機材料”, CMC Technical Report no. 2, シーエムシー(株), 東京, 日本, 1980.
- [6] “UV·EB硬化技術”, (株)總合技術センター出版部, 東京, 日本, 1982.
- [7] “オフトテクノロジーと機能性高分子”, 機能性高分子シリーズ no. 2, シーエムシー(株), 東京, 日本, 1982.
- [8] 津田穂, 高分子, 28, 98, 1979.
- [9] 特集“レジスト”, 電子材料, 18, 10月, 1979.
- [10] 小峰, 中村, 市川, 金井, 電子材料, 20 (6), 173, 1981.
- [11] 特集“半導體デバイス用樹脂の新潮流”, 電子材料, 20, 11月, 1981.
- [12] 加藤政雄, 繊維と工業, 38(2), pp. 96, 1982.
- [13] '83/1 ミクロシンポジウム“高感度 高解像力 レジスト”, 講演要旨集, 日本高分子學會, 4月, 1983.
- [14] A.N. Broers, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28, 1268 (1981).
- [15] M.J. Bowden, *Solid State Technol.*, pp. 73, June, 1981.
- [16] H. Steppan, G. Buhr, and H. Vollmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 455, 1982.
- [17] D. Elliott, *Solid State Technol.*, p. 116 (May), 91 (Dec. 1982), pp. 137, July 1983.
- [18] *Chem. Eng. News*, pp. 7, Aug., 8, 1983.
- [19] *Chem. Eng. News*, pp. 23, Sep. 26, 1983.
- [20] B.J. Lin, *Solid State Technol.*, pp. 105, May, 1983.
- [21] E. Bassous, L.M. Ephrath, G. Pepper, and D.J. Mikalsen, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 478, 1983.
- [22] G.N. Taylor and T.M. Wolf, *ibid.*, 127, 2665, 1980.
- [23] G.N. Taylor, T.M. Wolf, and M.R. Goldrick, *ibid.*, 128, 361, 1981.
- [24] P.D. Parry and A.F. Rodde, *Solid State Technol.*, pp. 125, April, 1979.
- [25] G.N. Taylor, T.M. Wolf, and J.M. Moran, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(4), 872, 1981.
- [26] G.N. Taylor, T.M. Wolf, and L.E. Stillwa-

- gon, *Solid State Technol.*, pp. 145, Feb., 1984.
- [27] 津田穂, 電子材料, 20(10), 122, 1981.
- [28] M. Tsuda, S. Oikawa, W. Kanai, A. Yokota, I. Hijikata, A. Uehara, and H. Nakane, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(2), 259, 1981.
- [29] K. Hirata, Y. Ozaki, M. Oda, and M. Kimizuka, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28, 1323, 1981.
- [30] C.G. Willson, *Organic Resist Materials-Theory and Chemistry*. Chapter 3, Ref. 4, pp. 88.
- [31] E.A. Chandross, E. Reichmanis, C.W. Wilkins, Jr., and R.L. Hartless, *Solid State Technol.*, pp. 81, Aug., 1981.
- [32] C.W. Wilkins, Jr., E. Reichmanis, E.A. Chandross, and R.L. Harthess, *Polymer Eng. Sci.*, 23, 1025, 1983.
- [33] E. Reichmanis and C.W. Wilkins, Jr., Ref. 3, pp. 29.
- [34] B.D. Grant, N.J. Clecak, R.J. Twieg, and C.G. Willson, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28, 1300, 1981.
- [35] C.W. Wilkins, Jr., E. Reichmanis, and E.A. Chandross, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2552, 1982.
- [36] 畑田耕一, 高分子加工, 33(1), 11, 1984.
- [37] M.P.C. Watts, *Solid State Technol.*, pp. 111, Feb., 1984.
- [38] G.N. Taylor, *ibid.*, pp. 73, May, 1980.
- [39] H. Ryssel, K. Haberger, and H. Kranz, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(4), 1358, 1981.
- [40] P.S. Burggraaf, *Semiconductor Internat.*, pp. 48, June, 1983.
- [41] G.N. Taylor and T.M. Wolf, *Polymer Eng. Sci.*, 20, 1087, 1980.
- [42] H. Gokan, S. Escho, and Y. Ohnishi, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 143, 1983.
- [43] 齊木, 梅崎, 佐藤, 電子材料, 20(11), 22, 1981.
- [44] 庄子, 片岡, 鈎持, 横野, 電子材料, 22(7), 30, 1983.
- [45] R. Rubner, H. Ahne, E. Kuhn, and G. Kolodziej, *Photogr. Sci. Eng.*, 23(5), 303, 1979.
- [46] Chem. Eng. News, pp. 31, May, 7, 1984.
- [47] Ref. 40, pp. 17. \*

## ♣ 用語解説 ♣

## 論理 시뮬레이터(Simulator)

논리 시뮬레이터란, 디지털 시스템의 논리회로 모델을 계산기 상에 만들고, 실제의 논리회로와 같은 모양으로 그 동작을 模擬하는 program이다. 실제의 hardware를 제조하기 전에, 논리설계가 올바르게 행해지고 있는가 어떤가를 이것을 사용하여 확인할 수 있으므로 CAD(computer Aided Design) system에는 불가결한 기능이다.

simulation의 실행에는 digital system의 simulation model과 model의 초기상태와 입력신호의 변화를 주는 입력 pattern이 필요하다. 논리동작의 결과는, 레지스터와 신호선의 논리상태치의 시간적 변화로써 주어지고, 시뮬레이터는 이것을 타임·챠트로 출력한다. 논리설계자는 입력 테스트 패턴과의 비교로서 이것을 체크하여, 논리설계의 결과를 확인한다.

지금까지는 주로 게이트 레벨 시뮬레이터와 기능레벨 시뮬레이터가 사용되었다.

게이트 레벨 시뮬레이터는 디지털 시스템을 구조적으로 표현한 論理接續記述을 입력으로 한다. 이것은 IC와 패키지 등의 컴포넌트(component)의 접속으로 표현한 것이다. 이것을 전개하여 게이트(AND, OR, flip-flop 등)에 의해 계산기 상의 모델을 구성하여 시뮬레이션한다. 게이트는 논리기능의 최소 단위이므로, 精度가 높은 시뮬레이션을 할 수 있다. 반면, 대규모 회로를 취급하려고 하면, 시뮬레이션의 효율이 나쁜 결점도 있다.

한편, 기능레벨 시뮬레이터는 디지털 시스템을 기능적으로 표현한 기능기술을 입력으로 하여, 이 동작을 模擬하는 것으로 시뮬레이션을 실행한다.