

나프토 퀴논 디아지드 유도체의 합성 및 그 감광 특성

주 소 영 · 홍 성 일

서울특별시 관악구 신림동
서울대학교 공과대학 섬유공학과
(1990년 11월 22일 접수)

Synthesis and Characterization of Photosensitive Naphthoquinonediazide-sulfonyl Derivatives

So-Young Joo and Sung-II Hong

Depart. of Textile Engineering, Seoul National University,
Sinlimdong, Kwanak-Ku, Seoul 151-741, Korea

(Received November 22, 1990)

요 약

감광성 orthonaphthoquinonediazide-sulfonyl 유도체를 합성하고, 그 감광특성에 대해 검토한 결과, UV에 의해 광변환되어, 알칼리 가용성의 분해화합물이 생성됨을 확인하였다. 이 유도체를 PAC로, m-cresol novolac을 matrix resin으로 photoresist를 제조하고 감광 특성을 고찰하여, 미세 패턴용 photoresist로의 타당성을 확인하였다. 3, 4, 5-Trihydroxybenzophenone의 별기한 공명 구조는 노광부의 감도와 가용성을 향상시켰으며, PAC와 matrix resin의 혼합 무게비가 3:8일 때 가장 적절한 dissolution rate를 나타냈으므로, 이 photoresist가 정해진 조건 하에서 감도, 해상력이 가장 우수하였다.

Abstract : Synthesis and characterization of photosensitive orthonaphthoquinonediazide-sulfonyl derivatives were studied. These photoactive compounds underwent a UV induced transformation to the base-soluble photoproduct. The photoresists were prepared using these photoactive compounds with low molecular weight m-cresol novolacs as matrix resin. And photosensitive characteristics of the photoresists were studied. 3, 4, 5-Trihydroxybenzophenone with bulky resonance structure increased the sensitivity and the solubility rate of the exposed region. The mixture of PAC and matrix resin having 3:8 weight ratio had the moderate rate of dissolution in the developer. The photoresist using these conditions showed the best sensitivity and contrast under the fixed conditions.

1. 서 론

광에 의해 물리적, 화학적 물성변화를 일으키는
감광성 고분자는 회로, 인쇄판 제작, 감광도료, 인

쇄잉크, 감광접착제 등에 이용된다. 특히 photoresist를 이용한 photolithography 공정은 반도체 소자
이외에도 compact discs, microelectronics, magnetic
elements, silk screen printing 등의 근래 산업에서

중요한 위치를 차지하는 미세회로 혹은 미세패턴 제작에 필수적인 공정으로 그 연구가 활발히 진행되고 있으며, IC의 경우 VLSI로 급속히 전환함에 따라 고해상력의 photoresist 개발이 요구되고 있다[1~4].

photoresist는 광에 대한 반응성이 있고, 후속되는 화학 및 물리 제조공정으로 부터 기질을 보호하여 영상화에 의한 기질상의 화상형성을 촉진해야 하기에, 용해성(solubility), 밀착성(adhesion), 부식안정성(etching resistance), 감도(sensitivity) 그리고 해상력(contrast) 등이 전제되어야 한다[1]. 미세회로 제작에 주로 이용되는 positive type의 photoresist는 negative type의 photoresist 보다 고해상력, 산소, 열에 대한 안정성 및 에칭에 대한 내구성이 우수하다. Positive resist에 사용되는 photoactive compound(PAC)는 orthonaphthoquinonediazide가 주류를 이루는데, 이 광화학 기구는 orthoquinonediazide가 광분해 되어 반응성이 좋은 ketene을 형성하고, 이는 물과 반응 carboxylic acid를 형성함으로 현상액에서 용해도를 상승시킨다는 반응기구들이 제시되고 있다. 즉 PAC가 존재하지 않는 matrix resin은 현상액에서 용해 속도가 약 15nm/sec이나, PAC가 약 25~30% 무게비로 존재할 시 비노광부에서는 PAC가 용해억제제(inhibitor)로 작용, 용해속도가 약 0.1~0.2nm/sec가 되고 노광부에서는 PAC가 광변환 반응을 일으켜 100~200nm/sec로 용해속도를 상승시킴으로써, 용해도 차이를 초래, positive type의 화상을 형성하게 된다[8].

한편 photoresist의 공업적 적용에 있어서는, photoresist의 조성변화와 coat[9], soft-bake[10], exposure, develop 및 hard-bake의 여러 공정들이[11] 필수적이며, 공정조건에 따라 photoresist의 감광특성이 좌우되므로 이들에 대한 연구가 선행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 이들 공정 조건을 최적화하고, photoresist의 근간을 이루는 PAC 종류[12]와 matrix resin과의 mixing ratio를 변화하여 photoresist를 제조하고 이들의 용해거동, 감도, 해상력 등의 감광특성[13, 14]을 비교 고찰하였다.

2. 실험

2. 1. 시약

Naphthoquinone-(1,2)-diazide-5-sulfonylchloride(NQAC)는 Tokyo Gasei Kogyo 사의 photoresist 용 시약을 아세톤에 재결정하여 사용하였다. Samkyo Gasei 사의 3, 4, 5-trihydroxybenzophenone(THBP), Sigma 사의 3, 4, 5-trihydroxy-1-propyl benzene(THPB), Osaka 사의 1, 2, 3-trihydroxybenzene(THB)은 에탄올에 재결정하여 사용하였다. Matrix resin인 m-cresol novolac은 Schenectady Chemicals Co. 사의 photoresist 용 시약을 수분을 제거 후 그대로 사용하였다. Hexamethyldisilazane은 J. T. Baker Chemicals 사의 제품을 그대로 사용하였다. Solvent로 사용된 acetone, dioxane, ethyl cellosolve acetate, xylene, butylacetate는 4Å molecular sieve를 이용, 수분을 제거한 후 사용하였다.

2. 2. Photoactive Compound의 합성

THBP와 NQAC의 축합 PAC(I) : 칼슘관, additional funnel, N₂ inlet, 온도계가 장치된 4 구 1ℓ flask에 dioxane 200mℓ, 0.050mole의 NQAC, 0.050mole의 THBP를 녹인 후 30분 이상 N₂ gas를 주입시켜 이 system을 완전히 질소 분위기로 안정화 한 후 Na₂CO₃ 3g을 22.0mℓ deionized water에 녹여 서서히 적하하였다. 적하 약 10분 후부터 NaCl 침전이 생기기 시작하여 용액의 색이 진해지고 온도는 21 °C에서 24 °C로 상승하나 ice bath를 이용하여 온도가 24 °C를 넘지 않도록 하였다. 2시간 교반후 2mℓ MeOH, 2mℓ acetic acid를 순차적으로 서서히 첨가하고, NaCl을 진공여과하였다. 이 반응 용액을 1ℓ additional funnel에 옮겨 심하게 교반되는 1%의 H₂SO₄ D. I. water에 1시간 이상에 걸쳐 적하하였다. vacuum filtering으로 얻은 황색 cake을 D. I. water에서 여러번 세척, 45 °C 이하에서 감압 건조하여 PAC(I)을 얻었다.

THPB와 NAQC의 축합 PAC(II), THB와 NAQC의 축합 PAC(III) : PAC(II)와 PAC(III)는 PAC(I)와 동일한 방법으로 THPB, THB를 NQAC와 각각 축합 반응시켜 합성하였다.

2. 3. Photoresist의 제조

합성한 3 가지의 photoactive compound[6]와 matrix resin[7]인 m-cresol novolac과의 mixing ratio를 3:8 및 1:2로 하여 혼합용매(ethyl cellosolve ace-

tate : xylene : butyl acetate = 8 : 1 : 1)에 24 시간 이상 교반하여 완전히 용해시켰다. 여기에 0.05 %의 surfactant 를 첨가하여 pore size $0.02 \mu\text{m}$ 의 filter 로 filtering 하여 아래 Table 1 에 제시한 6 가지 종류의 photoresist 를 제조하였다.

Table 1. Classification of Photoresists by Varying Photoactive Compounds and Mixing Ratios

nomenclature	PAC	matrix resin	S:M weight ratio
PR 1-1	PAC (I)	novolac	3 : 8
PR 1-2	PAC (I)	novolac	1 : 2
PR 2-1	PAC (II)	novolac	3 : 8
PR 2-2	PAC (II)	novolac	1 : 2
PR 3-1	PAC (III)	novolac	3 : 8
PR 3-2	PAC (III)	novolac	1 : 2

2. 4. 사진 식각 공정 (Photolithography)

Wafer 의 전처리 : silicone wafer 상에 photoresist 를 균일하게 도포하고 wafer 와의 접착성을 높이기 위해, 85°C 에서 30 분간 hexamethyldisilazane 증기 에 wafer 를 노출시켰다.

도포 (coat) : Spinner 의 low speed, high speed 및 spinning time 을 변화시키면서, 각 photoresist 에 대해 $1.2 \mu\text{m} - 1.5 \mu\text{m}$ 의 두께를 형성할 수 있는 최적 조건을 선정하였다.

건조 (soft-bake) : 용제가 resist 에 잔존하면 노광에 방해요인이 되며, resist 의 wafer 에 대한 밀착성도 저하되므로 용제의 완전한 제거를 위하여 95°C 에서 30 분간 방치 건조하였다.

노광 (exposure) : 광원은 Ushio 사의 초고압수은 등을 사용하고, Cannon 사의 PLA-600F Proximity Mask Aligner 를 이용해 노광량을 조절하여 노광하였다.

현상 (develop) : 현상액으로 trimethylammoniumhydroxide 0.026N 수용액을 준비하고, 이것을 탈이온화수에 3 배 희석하여 사용하였다. 현상시 온도는 25°C 를 유지하고, wafer 를 침적, bath 를 심하게 교반하였다. 현상 후 wafer 를 흐르는 탈이온화수에서 30분 이상 처리하여 현상액을 완전히 제거하였다.

후건조 (hard-bake) : 잔존하는 물은 resist 에 흡수되어 wafer 상의 밀착성을 저하시키므로 110°C 에서

30 분 이상 건조하였다.

2. 5. 광변환성의 측정

Ushio 사의 초고압수은등을 사용해 photoactive compound 를 노광시키고 Jasco DS-701G IR 을 이용 광분해 특성피아크를 확인하였다. Photoresist 의 UV 영역에서의 광흡수는 PAC 와 novolac 을 각각 혹은 혼합 상태에서 acetone 에 용해시킨 후 quartz plate 에 $1.2 \mu\text{m} - 1.5 \mu\text{m}$ 두께로 도포, 건조하여 film 을 만들었다. 광조사 시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화는 Shimadzu UV240 UV spectrometer 로 측정하였다.

2. 6. 용해거동고찰

Silicone wafer 위에 도포된 resist 의 두께는 Nanometris 사의 nanospec 을 이용 측정하였다. 한편 노광량이나 현상시간을 달리한 resist 의 잔존두께는 잔막수율로 나타냈다.

잔막수율(normalized thickness remaining)=

$$\frac{\text{현상후 잔존 resist 의 두께}}{\text{현상전 resist 의 두께}}$$

이때 resist 의 두께는 건조온도, 건조시간, 현상시간 등에 민감하게 반응하므로, resist 의 정확한 두께 측정을 위해 최적조건 하에서 신속하게 측정하였다.

2. 7. 화상형성(image-relief) 확인

Photolithography 공정에 의해 생성된 패턴을 JEOL JSM-35 SEM 으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Photoactive compound 합성

PAC 는 주로 orthoquinonediazide 를 함유하는 orthonaphthoquinonediazide 가 주류를 이루며 현상액에서 용해도를 제어하거나 적정파장 UV 흡수에 의한 chromophor 를 형성시키기 위해, 치환기를 도입한다. 이때 사용되는 치환기는 arylsulfonate group 이 가장 효과적으로 것으로 알려져 있으므로, NQAC 와 THBP, THPB, THB 를 각각 축중합시켰다.

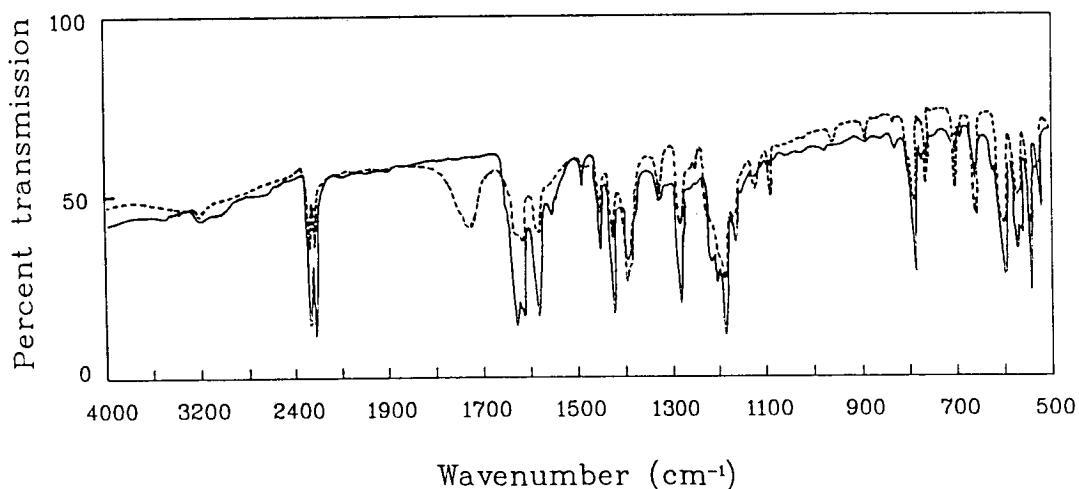
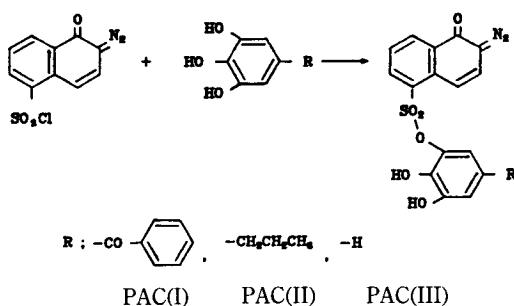


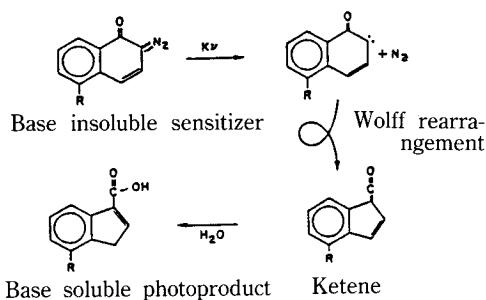
Fig. 1. IR Spectra of PAC before exposure and after 20 min exposure. (— : before exposure, ··· : after 20 min exposure)



Scheme 1. Synthesis of Photoactive Compounds

3. 2. PAC의 광변환

합성된 PAC는 365nm, 405nm, 436nm인 UV irradiance를 흡수하여 광화학 변환을 일으킨다. 즉 PAC는 광에 의해 질소를 소실하고 매우 반응성 좋은 carbene을 형성하며, 이는 Wolff rearrangement에 의해 ketene을 형성한다. 이때 형성된 ketene은 물 또는 novolac과 반응하여 carboxylic acid나 ester를 형성한다. NQAC와 PAC(I)-(III)의 노광 전후의 IR spectrum에서 2200cm^{-1} 의 C=N=N stretching peak가 약화하고, 1720cm^{-1} 의 carboxylic acid의 C=O stretching peak가 나타나므로 합성된 PAC의 열기 가용성 광변환을 확인하였다.



Scheme 2. Sequence of Photochemical Transformations of the Naphthoquinonediazide

3. 3. Photoresist 의 광분해

Fig. 2 의 UV spectrum에서 m-cresol novolac은 350 nm-500 nm의 파장에서 거의 UV 흡수를 하지 않았으나, PAC는 350 nm, 410 nm 부근에서 강한 흡수를 나타냈다. 따라서 photoresist의 광분해는 350 nm-500 nm의 파장에서 PAC에만 의존함을 확인하였다.

UV 조사시간이 증가함에 따라 PAC는 광분해되어 UV irradiance 흡수가 감소하였다. 이때 극대 흡수 파장은 345 nm 와 410 nm 이었다.

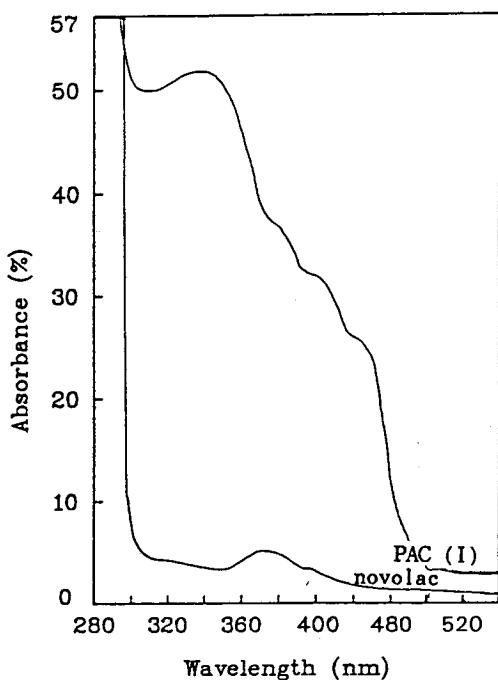


Fig. 2. UV spectra of PAC(I) and novolac. Films were coated on quartz plate and spectra were recorded before exposure.

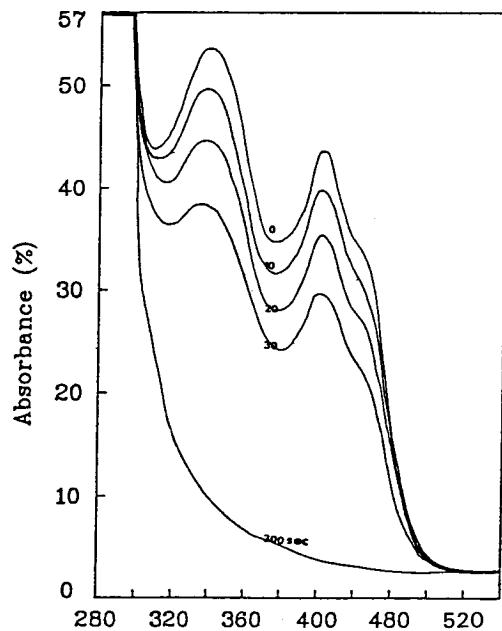


Fig. 3. UV spectra of PR1-1. Films were coated on quartz plate and spectra were recorded with various exposure doses.

3. 4. Photoresist의 용해거동

제조한 6 가지의 photoresist 의 현상액에서 용해거동을 노광량(노광시간)과 현상시간에 따른 resist의 잔막수율로 고찰하였다. 이때 현상액의 농도는 용해거동을 고찰하기 위해 상용의 현상액보다 둑게 하고, 대신 노광량을 크게 하여 관찰하였다. Fig. 4에서 나타나듯이 노광량에 관계없이 현상시간 증가로 re-

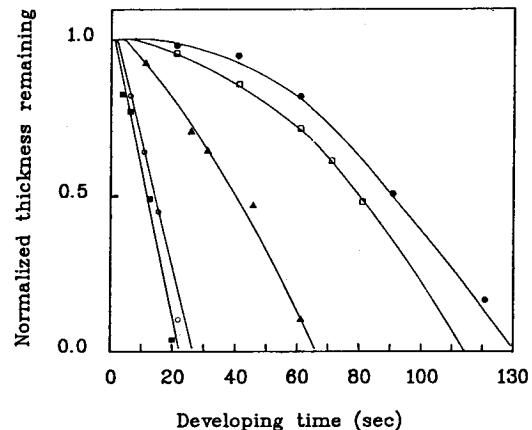


Fig. 4. Dissolution kinetics of PR1-1 exposed various doses.

■ : $480\text{mJ}/\text{cm}^2$, ○ : $240\text{mJ}/\text{cm}^2$, ▲ : $90\text{mJ}/\text{cm}^2$,
□ : $60\text{mJ}/\text{cm}^2$, ● : $48\text{mJ}/\text{cm}^2$.

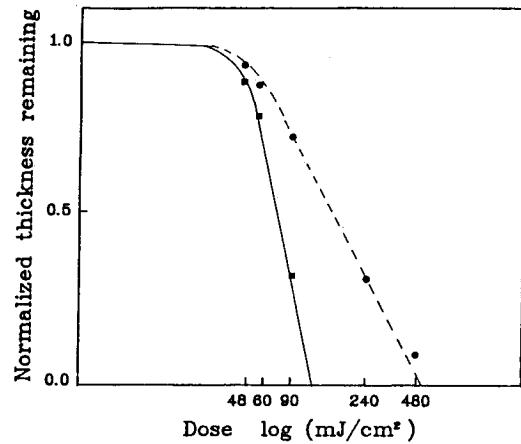


Fig. 5. Characteristic curves of the developed thickness normalized to initial resist thickness as a function of $\log(\text{doses})$ for ■ : PR1-1, ● : PR1-2.

sist 의 현상액에 대한 용해는 증가하였으며, 노광량이 증가할수록 현상시 용해 억제 작용을 하는 PAC의 양이 줄어들고, 용해작용을 촉진시키는 산 또는 ester의 양이 증가하기에 짧은 현상시간으로 resist를 용해하였다. PAC와 matrix resin의 혼합 비율 변화에 따른 용해거동차는 Fig. 5에 고찰하였으며, PAC 종

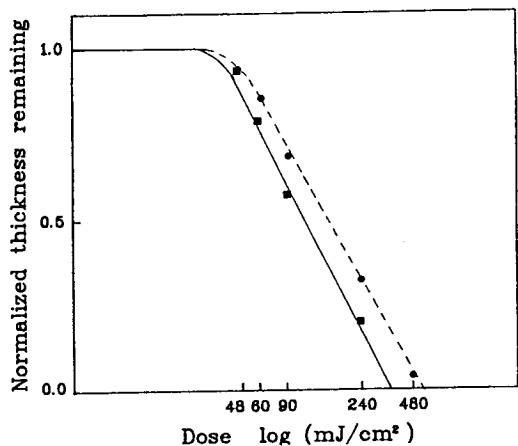


Fig. 6. Characteristic curves of the developed thickness normalized to initial resist thickness as a function of log(doses) for ■ : PR2-1, ● : PR2-2.

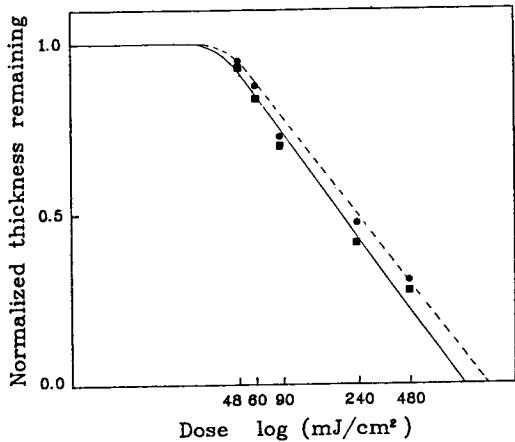


Fig. 7. Characteristic curves of the developed thickness normalized to initial resist thickness as a function of log(doses) for ■ : PR3-1, ● : PR3-2.

류에 따른 용해거동의 차는 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 비교 고찰하였다.

90mJ/cm²의 노광량, 50초 현상의 경우 PR 1-1은 32%, PR 2-1은 60%, PR 3-1은 73%의 잔막수율이 나타났는데 이는 PAC 종류에 따른 변화로 PAC(I)은 THBP에의 한 벤조일기의 도입으로 UV 노광에 따라 UV 흡수가 용이해지며 현상액에서도 벤조일기의 별기한 구조가 용해속도를 증가시켜 가장 현저한 용해거동을 나타냈다.

한편 PR 2-1과 3-1의 잔막수율차는 10% 정도로 PR 1-1과의 잔막수율차에 비해 현저하지는 않으나, THB보다 별기한 THPB가 NQAC와 축중합된 PR 2-1이 비노광부에서는 효과적으로 용해억제작용을 하고, 노광부에선 별기한 PAC가 용해를 촉진시켰다. 즉 PAC(I)은 PAC(II), PAC(III)에 비해 광변환 감도가 높고, 현상액에서 노광부와 비노광부에서의 resist의 용해 selectivity를 향상시켰다. Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 노광량, 현상시간 변화에 따른 각 resist의 용해거동을 잔막수율로 나타내었다.

3. 5. 감도, 해상력

감도(sensitivity)는 어떤 화학반응을 일으키는데 요구되는 입사에너지(input incident energy)로서 lithography에서는, 어떤 화상을 얻기 위해서 조사해야 하는 최소의 노광량으로 정의되어진다. 따라서 positive type resist의 감도는 현상시 노광부만을 용해시켜 화상을 형성할 수 있는 최소의 노광량으로 정의되어지며, 이는 현상액의 종류, 농도, 온도와 현상 시간의 함수이다. 해상력은 노광부와 비노광부의 광분해와 용해속도에 대한 함수로서, 노광량 변화에 대한 잔막수율의 변화로 정의된다. Fig. 5 - Fig. 7에서는 PR1, PR2, PR3의 노광량 변화에 따른 잔막수율의 변화를 나타내었다. Fig. 5의 X축에 대한 절편과 기울기로서 PR1-1, PR1-2의 감도와 해상력을 비교 고찰하면 PR1-1이 PR1-2 보다 감도와 해상력이 월등히 우수하였다. PR2, PR3의 경우에도 photoactive compound의 양이 증가함에 따라 감도와 해상력이 감소함을 Fig. 6과 Fig. 7에서 확인하였다. 한편 Fig. 5 PR1-1, Fig. 6 PR2-1 및 Fig. 7 PR3-1의 감도와 해상력을 비교 고찰하면 PR3-1, PR2-1, PR3-1 순으로 감도와 해상력이 향상되었다. 이는 photoactive compound의 구조에 따른 결과로서 PAC(I)을 photoactive compound로 사용한

경우가 감도와 해상력이 가장 우수함을 확인하였다.

3. 5. 화상 형성능

화상 형성능의 확인을 위하여 2μ 이상의 선폭을 지니는 mask를 이용하였다. 제조된 6 가지 종류의

resist들은 적정 조건하에서 2μ 의 미세 패턴이 형성되었다. Fig. 8에 resist PR1-1을 photolithography 공정에 의해, 패턴을 형성하여 SEM(scanning electron micrograph)으로 나타내었다.

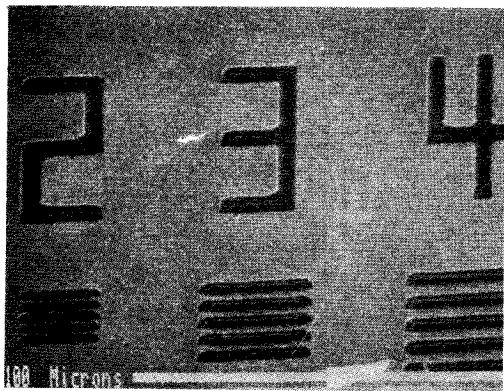
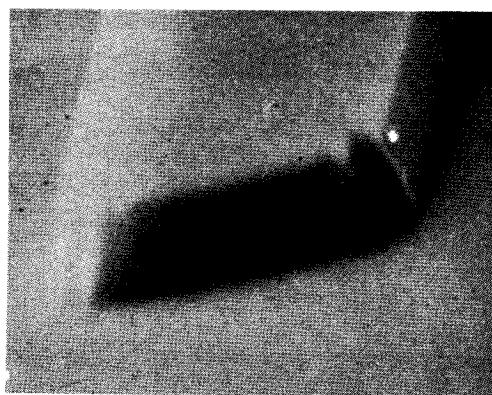


Fig. 8. Scanning electron micrograph of developed pattern in PR1.



4. 결 론

NQAC 와 THBP, THPB, THB 로 부터 photoactive compound : PAC(I), PAC(II) 및 PAC(III)를 합성하고, matrix resin 인 m-cresol novolac 과의 혼합 비율을 3 : 8, 1 : 2로 photoresist를 제조하여 감광 특성을 고찰하였다. 합성한 photoactive compound는 300 nm - 500 nm의 UV irradiance를 흡수하여 광변환하며 잔존하는 photactive compound의 양은 노광량에 반비례하였다. 이때 극대 흡수 파장(λ_{max})은 345 nm 와 410 nm 이었다. PAC의 벤조일 구조는 photoactive compound로서의 역할과 증감제로서의 역할이 동시에 가능함으로, UV irradiance 흡수를 촉진하여 PR1의 감도를 향상시키며, 또한 별기한 벤조일 구조를 갖는 PAC(I)의 광변환 생성물은 용해도를 효과적으로 증가시키고, PAC 와 matrix resin 을 3 : 8의 무게비로 혼합한 photoresist는 현상액에서 적당한 용해속도를 제공하여 높은 selectivity를 제공하였다. Photore sist의 종류에 따라 감도에 관한 노광으로 패턴을 형성시키면 2μ m의 정확한 미세 패턴을 얻을 수 있었으며, PR1-1이 선정된 조건 하에서 가장 좋은 감도와 해상력을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. L. F. Thompson, "Materials for Microlithography", American Chemical Society, Washington, D.C.,(1984).
2. L. F. Thompson, C. G. Wilson, and M. J. Bowden, "Introduction to Microlithography", American Chemical Society, Washington, D.C.,(1983).
3. M. J. Bowden, and S. R. Turner, "Electronic and Photonic Applications of Polymers", American Chemical Society, Washington, D.C.,(1988).
4. F. A. Vollenbroek, and E. J. Spiertz, "Advances in Polymer Science : 84 Electronic Application", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1977).
5. M. Bolzen, Microelectronic Engineering, **3**, 321 - 328, (1985).
6. J. Pacansky, and J. R. Lyerla, IBM J. Res. Develop., **23**, 42, (1979).
7. M. J. Bowden, L. F. Thompson, S. R. Fahrenholz, and E. M. Doerr, J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, **128**(6), 1304,

- (1981).
8. F. H. Dill, W. P. Hornberger, P. S. Hauge, and J. M. Shaw, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-22**(7), 445, (1975).
 9. B. D. Washo, IBM J. Res. Develop., 190–198, (1977).
 10. F. H. Dill, and J. M. Shaw, IBM J. Res. Develop., 210–218, (1977).
 11. C. A. Deckert, and D. L. Ross, J. Electrochem. Soc., **127**(3), 45C, (1980).
 12. J. Michl, and J. Downing, Polymer Engineering and Science, **23**(18), 1004, (1983).
 13. D. F. Illten, J. Electrchem. Soc. : Solid-State Science and Technology, **119**(4), 537, (1972).
 14. A. N. Broers, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-28**(11), 1268, (1981).