

Fine Line Lithography를 위한 Polymer Resist에 관한 연구

박 이순. 하 기룡*. 손 세모**

경북대학교 고분자공학과, * 계명대학교 화학공학과,

** 부산공업대학교 인쇄공학과

Studies on Polymer Resist for Fine Line Lithography

Lee-Soon Park. Ki-Ryong Ha*. Se-Mo Son**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University.

* Dept. of Chemical Engineering, Keimyung University.

** Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National University of Technology.

Abstract

Among a large number of factors which influence the success of the overall lithographic process, the photoresist performance is a central one. Particularly, the polymers in a photoresist which undergo crosslinking or chain scission when irradiated with an energy such as UV, X-ray and electron beam, play key roles in the resist performance.

Therefore, two most conventional photoresists, OMR-83 as a negative two component photoresist and AZ-1370 as a positive two component photoresist were chosen to study. After separation of base polymers from the resists by successive fractional fractional precipitation method, average molecular weight, molecular weight distribution, glass transition temperature(Tg), cyclicity and structure of base polymers were characterized.

1. 서 론

반도체 가공기술의 한 분야인 lithography(미세가공기술)는 회로 패턴을 닮은 mask의 제작 및 회로 패턴을 silicon wafer위에 모사하는데 필요한 감광성 고분자 물질의

도포, 노광 및 현상 공정을 통하여 wafer를 가공하는 것을 말하며, 회로의 고집적화 추세에 따라 단파장의 노광장치 및 단파장 광의 조사에 의해 구조적 분해 및 변화가 일어나는 감광성 고분자인 포토레지스트(photoresist)개발의 필요성이 증대되고 있다.

포토레지스트는 화학적 성질에 따라 포지형(positive) 혹은 네가형(negative) 레지스트로 분류한다. 네가형 레지스트는 노광된 부분에 가교반응이 일어나 현상액에 불용이 되고, 포지형 레지스트는 노광된 부분이 연쇄 절단이나 분자 구조의 변화가 일어나 현상액에 대한 용해도가 증가됨으로서 더 빠른 속도로 제거되는 레지스트이다^{1),2)}. 또한 포토레지스트는 레지스트의 기능을 하는 성분의 수에 따라 일성분계 및 이성분계 레지스트로 분류한다. 일성분계는 방사 감도, 에칭 저항 특성, 도포 성질 등이 하나의 고분자 구조에 들어 있고, 이성분계는 감광제가 방사 감도를 가지고, 고분자 수지 자체는 방사 감도가 없으면서 도포 및 에칭 특성들을 가지는 것을 말한다.

미세가공기술 전체 공정의 성공은 많은 인자에 의존하지만, 그중 가장 중요한 인자는 레지스트의 성능이다. 그러므로 레지스트 물질들을 미세가공 기술에 사용하기 위하여서는 엄격한 해상도 및 감도 요구 조건과 더불어 우수한 필름 형성능, 부식성 화학약품에 대한 내구성, 에칭에 대한 저항성 및 열 안정성 등이 요구된다.

그러므로 본 연구에서는 현재 반도체 제조 공정에 널리 사용되고 있는 이성분계 포토레지스트들 중 네가형과 포지형 한 종류씩을 택하여, 레지스트의 성능에 중대한 영향을 미치는 base polymer의 분자량, 분자량 분포, 성분, 조성 및 사용공정 관련 성질들을 조사하였다.

2. 실험

시 약

본 실험에서는 네가형 포토레지스트(동경응화공업, OMR-83) 및 포지형 포토레지스트(Shibley사, AZ-1370)의 2종류를 사용하였으며, cyclohexane, methanol, xylene, toluene, dioxane, n-hexane, acetone 등은 일급 시약을 그대로 사용하였다. NMR 용매로서는 THF-d₈, DMSO-d₆, (Aldrich사)를 사용하였다.

기기분석

Gel Permeation Chromatography(GPC)

Polymer성분의 분자량 및 분자량 분포를 측정하기 위하여, Waters Associates사의 GPC(model 510)를 사용하였다. 용매는 toluene(OMR-83 포토레지스트) 및 dioxane(AZ-1370포토레지스트)을 사용하였다. Polystyrene 표준시료를 사용하여 분자량을 검정하였다.

Differential Scanning Calorimeter(DSC)

고분자의 열적 거동을 측정하기 위하여 Perkin Elmer사의 DSC(Model DSC-4)를

사용하여 20°C/min의 scan 속도로 분석하였다.

Fourier Transform Infrared(FT-IR) Spectroscopy

정제된 고분자의 작용기를 확인하기 위하여 Digilab사의 FR-IR(Model FTS 20/80) 분광계를 사용하여 KBr pellet법으로 분석하였다. Spectrum의 noise level을 줄이기 위하여 1024회 scan하여 평균하였다.

Nuclear Magnetic Resonance(NMR) Spectroscopy

NMR 분광계로는 Bruker사의 80MHz proton NMR(Model WP-80 SY)를 사용하였으며, 용매로는 THF-d₆, DMSO-d₆를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

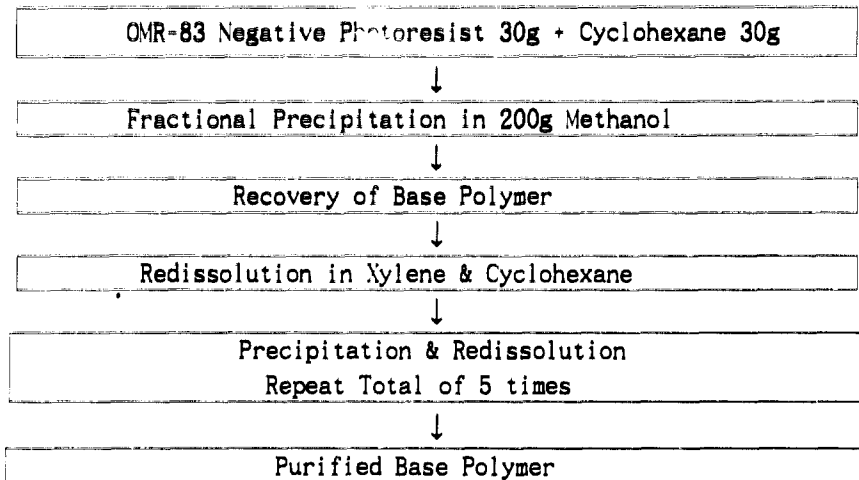
3.1. 네카형 포토레지스트

3.1.1. Base Polymer의 분리 및 특성

a) Base polymer의 분리

OMR-83 포토레지스트의 용매, 감광제, polymer의 3구성 성분중 polymer성분의 불성을 조사하기 위하여, successive fractional precipitation법을 사용하여 polymer를 분리하였으며, 그 과정은 Table 1에 나타나 있다. 침전물로 회수된 polymer성분은 40°C의 진공 건조기에서 24시간 건조하여 잔류 용매 성분을 제거하였다.

Table 1. Recovery and Purification of OMR-83 Negative Photoresist Base Polymer



b) 분자량 및 분자량 분포

일반적으로 포토레지스트는 분자량이 높으면 고감도를 나타내지만, 분자량 증가에 따라 현상성은 나빠져 해상도가 저하함으로, 최적의 분자량을 가지도록 제어하는 것이 필요하다³⁾. 본 실험에서 사용한 OMR-83 polymer성분의 분자량을 조사하기 위하여 GPC분석을 한 결과 나타나는 chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다. 정제된 base polymer는 수 평균 분자량(Mn)= 3.0×10^4 , 증량 평균 분자량(Mw)= 7.4×10^4 로서, 환화된 고무계 고분자의 최적 분자량과 유사한 값을 나타내었으며²⁾, polydispersity index (M2/Mm)=2.4로서 합성 고분자 물질로서는 좁은 분자량 분포를 가지는 것을 알았다.

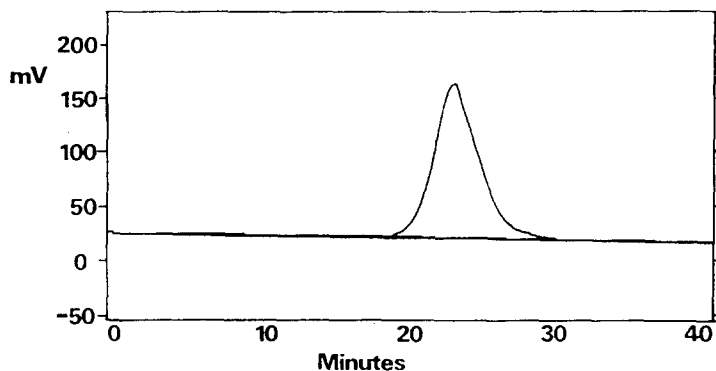


Figure 1. Chromatogram of OMR-83 Negative Photoresist.

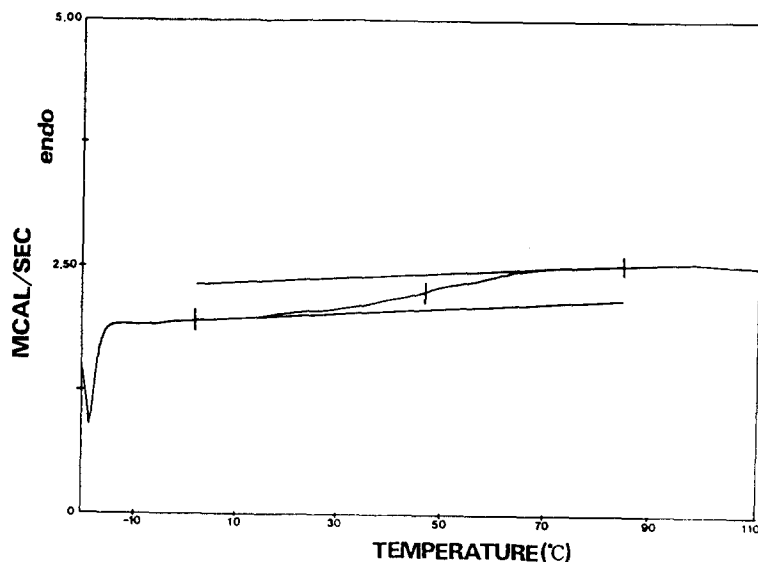


Figure 2. DSC curve of OMR-83 Base Resin

c) 열적 거동

고분자 막의 견뢰도에 관계되는 유리 전이 온도(T_g)를 측정하기 위하여, 정제된 고분자를 DSC를 사용하여 측정한 thermogram이 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2로부터 환화된 poly(isoprene)의 T_g 가 46.4°C임을 알 수 있었다. 선형의 poly(isoprene)이 일반적으로 -72°C의 T_g 를 나타내는데 비하여⁴⁾ 환화 반응이 일어난 결과 T_g 의 현격한 상승이 관찰되었다. 이는 환화 반응에 의하여 도입된 지방족 고리 단위들에 의한 고분자 chain의 유연성 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

d) FT-IR 분석

polymer 성분의 작용기를 확인하기 위하여 측정한 FT-IR spectrum이 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3에서는 IR의 환내 이중 결합($1,667\text{ cm}^{-1}$)과 환외 이중 결합인 =C-H₂ peak($1,653\text{ cm}^{-1}$)의 비를 구하기 위하여, $1929\text{-}982\text{ cm}^{-1}$ 영역을 확대한 IR spectrum을 나타내고 있다. 위 두 peak의 흡광도(absorbance)의 비($A_{1667\text{ cm}^{-1}} - 1 / A_{1653\text{ cm}^{-1}} - 1$)와 포토레지스트 0.15g을 CHCl₃ 400ml에 용해시켜 UV분광계를 이용하여 측정한 358nm의 흡광도(A_{358})로부터, 다음 식(1)을 이용하여 포토레지스트 polymer의 performance index값인 Q1을 구할 수 있다.

$$Q1 = \frac{(A_{1667} / A_{1653})}{(0.71 \times A_{358})} \text{-----} (1)$$

식 (1)을 사용하여 계산한 Q1 값은 0.30을 나타내었으며, 일반적으로 최적 Q1 값은 0.2-0.35 범위인 것으로 알려져 있다. Q1 값이 0.35 이상이면 baking 온도에서 polymer의 유동성이 나빠져서 균일 두께의 피막 형성이 어려운 것으로 알려져 있다⁵⁾.

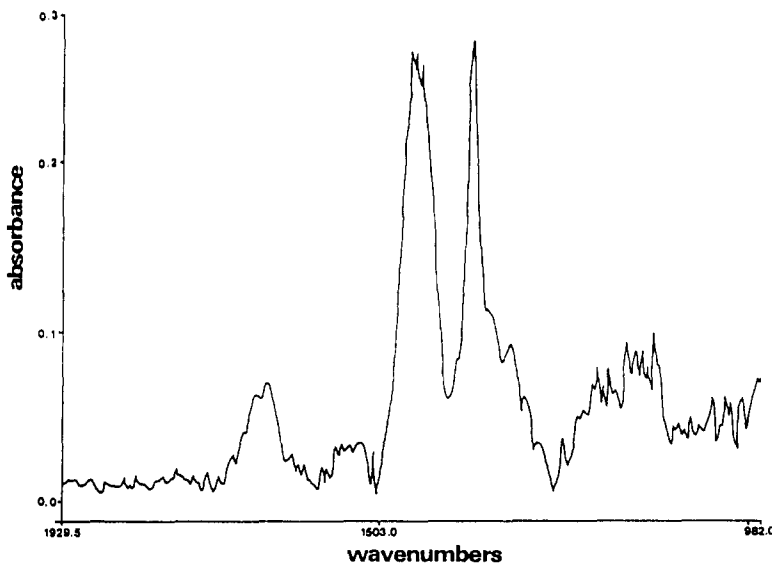


Figure 3. FT-IR Spectrum of OMR-83 Base Polymer($1929\text{-}982\text{ cm}^{-1}$ Region)

e) NMR분석

OMR-83 base polymer의 NMR spectrum이 Fig. 4에 나타나 있다. NMR spectrum으로 부터 미반응 isoprene 단위(%)(IP)는 (2)식을 사용하여 구할 수 있다.

$$\text{미반응 Isoprene Unit(\%)} = \frac{8 \times P}{T} \times 100 \quad \text{-----} \quad (2)$$

P : 5.05 ppm의 peak 면적 (미반응 isoprene의 -CH=에 의한 peak)

T : NMR 전체 peak 면적

isoprene 한 분자당 8개의 수소가 존재하므로 (2)식에서 8을 곱하여 계산하였다. (2)식을 사용하여 계산한 미반응 IP는 12%를 나타내었다. 이 미반응 IP값을 이용하여, base polymer의 피막 형성 능력과 관계있는 또 다른 performance index값 Q2를 식 (3)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$Q2 = \frac{\text{미반응 IP 단위 \%}}{0.71 \times A_{358}} \quad \text{-----} \quad (3)$$

위 (3)식을 사용하여 계산한 Q2 값은 9.2를 나타내었다. 일반적으로 Q2 값은 4.0-12.0의 범위가 최적으로 알려져 있다. Q2 값이 12이상이면 기관에 대한 레지스트의 접착력이 불량하게 되는 것으로 알려져 있다.

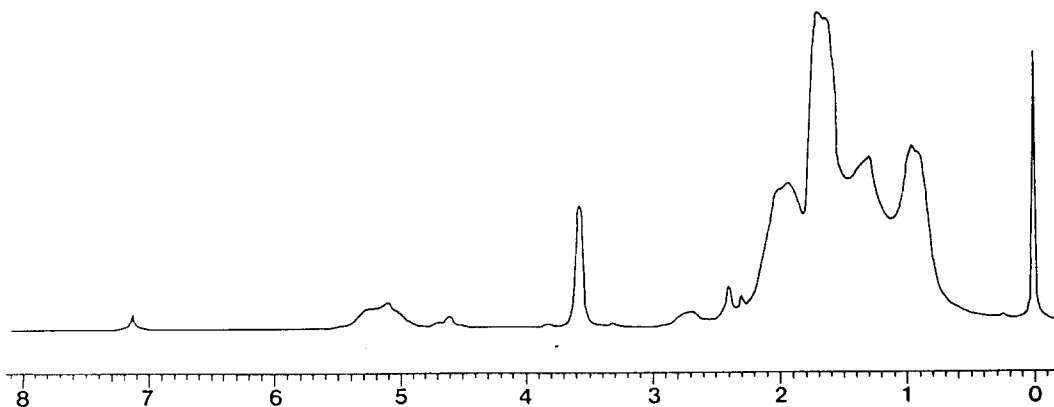


Figure 4. ¹H NMR Spectrum in THF-d₈ of OMR-83 Base Polymer

3.1.2. Polymer의 구조 및 공정 관련 성질

NMR spectrum을 이용하면, base polymer의 전체 isoprene 단위중 환화에 속하는 비율을 나타내는 환화율(=100% - 잔존 이중결합 %) 및 isoprene 단위들이 환화할때 평균 몇 개의 fused ring을 구성하는지를 나타내는 환화도(cyclicity, n)의 값을 구할 수 있다. 본 실험에 사용한 OMR-83의 경우 환화율은 약 70%를 나타내었으며, 환화도

(n)는 다음 (4)식을 사용하여 계산 할 수 있다⁷.

$$n = \frac{A \left(\begin{array}{c} | \\ - C - CH_3 \\ | \end{array} \right)}{A(=C-CH_2) - A(=CH) \times 3} \quad \text{----- (4)}$$

위 (4)식에서 A는 각 구조의 수소 원자들이 NMR spectrum에서 나타내는 peak의 면적을 나타낸다. (4)식을 사용하여 계산한 결과 n=1.5를 나타내었다. 일반적으로 n의 적정값은 1.3-2.0사이에 있으며⁷, n이 1.3이하이면 고분자의 접착성의 저하가 나타나고, n이 2.0보다 크면 용액 점도의 증가가 나타나는 것으로 알려져 있다.

OMR-83포토레지스트의 도포 성질을 측정하기 위하여, base polymer의 농도에 따른 점도 변화를 측정한 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5에서 보면, 사용성이 좋은 34-50cP(centipoise)의 점도를 나타내는 적정 수지 농도는 약 17-18% 정도임을 알 수 있다.

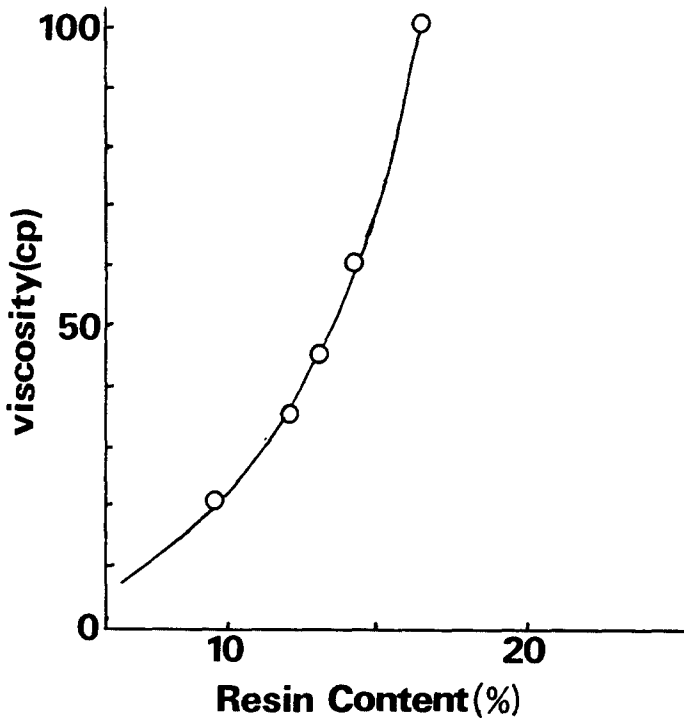


Figure 5. Relationship between Viscosity and Base Resin(OMR-83)Content

Spin coating시 revolutions per minute(RPM)에 따른 Film 두께의 변화가 Fig. 6에 나타나 있다. Fig. 6에서 보면, 적정 RPM은 3500-4000범위에 있음을 알 수 있다.

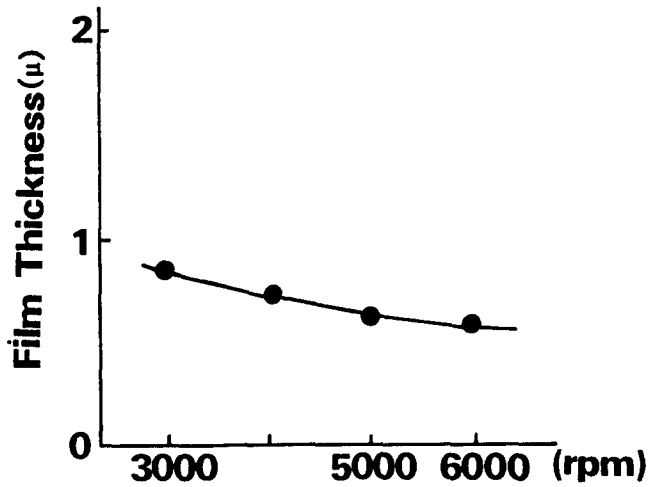


Fig. 6 Relationship between Film Thickness and RPM of Spin Coating.

또 포토레지스트의 spin coating 후 피막 형성을 하기 위하여 soft bake를 하는데, 이 때 온도에 따른 감광제 성분의 357 nm에서의 UV흡광 비가 Fig. 7에 나타나 있다. Fig. 7에서 보면, soft bake는 80-100°C에서 약 15-30분간 bake하는 것이 적당함을 알 수 있다.

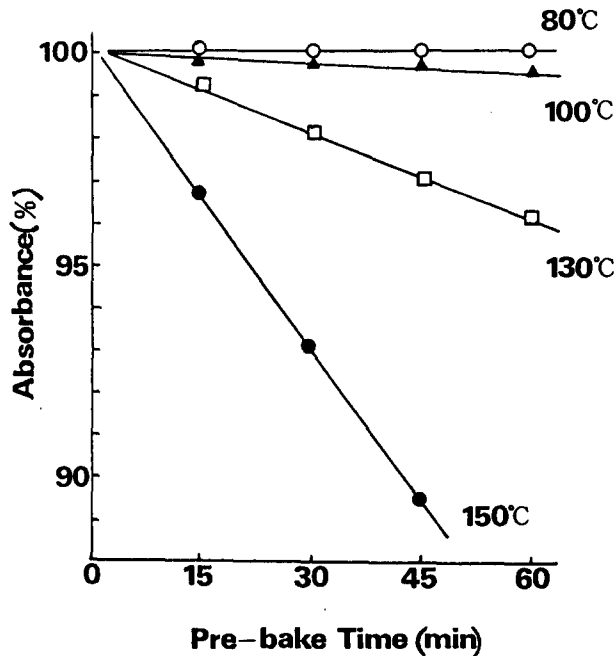


Figure 7. Effect of Soft Bake Time and Temperature on the Absorbance(357 nm, %)

3.2. 포지형 포토레지스트의 성분 및 특성

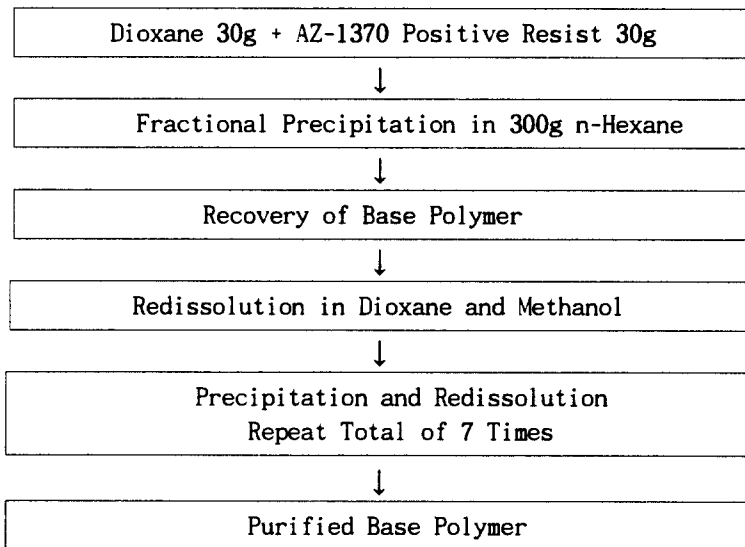
포지형 포토레지스트는 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라, 환화 고무계 네가형 레지스트를 대체하여 점차 사용량이 증가하고 있다. 이는 포지형 레지스트가 고무계 네가형 레지스트에 비해 현상시 용매에 의한 팽윤(swelling)이 일어나지 않아서 해상력이 높고, base polymer인 Novolac 수지의 plasma에 대한 저항성이 높아서 건식 에칭에 대한 내구성이 좋기 때문이다. 그러므로 본 연구에서는 대표적인 포지형 포토레지스트인 Shipley사(미국)의 AZ-1370을 선택하여 성분 및 공정 관련 성질을 조사하였다.

3.2.1. Base Polymer 성분의 분리 및 특성

a) Base Polymer의 분리

AZ-1370 포토레지스트의 base resin을 분리하기 위하여, 앞의 네가형 레지스트와 같이 successive fractional precipitation 법을 사용하여 polymer 성분을 분리하였으며, 그 과정은 Tabel 2에 나타나 있다. 침전물로 회수된 polymer 성분은 50°C의 진공 건조기에서 24시간 건조하여 잔류 용매 성분을 제거하였다.

Table 2. Recovery and Purification of AZ-1370 Positive Resist Base polymer



b) 분자량 및 분자량 분포

정제된 AZ-1370 base resin을 dioxane에 용해시키고, dioxane을 eluting solvent로 사용하여 얻은 GPC chromatogram이 Fig. 8에 나타나 있다. 이로 부터 계산된 base

polymer의 수 평균 분자량(Mn)은 956, 중량 평균 분자량(Mw)은 8,821이었다. 이러한 낮은 분자량은 현상 속도를 증가시키는 장점으로 알려져 있다. GPC 실험 결과 포지형 레지스트인 AZ-1370은 네가형 레지스트인 OMR-83에 비하여 매우 낮은 분자량값을 가지고, Mw/Mn비로 계산되는 polydispersity index 값은 9.2로서 매우 넓은 분포를 나타냄을 알 수 있었다. 해상도를 향상시키기 위하여 분자량 분포가 좁은 포지형 레지스트를 제조하려는 연구도 활발히 이루어지고 있다⁹⁾.

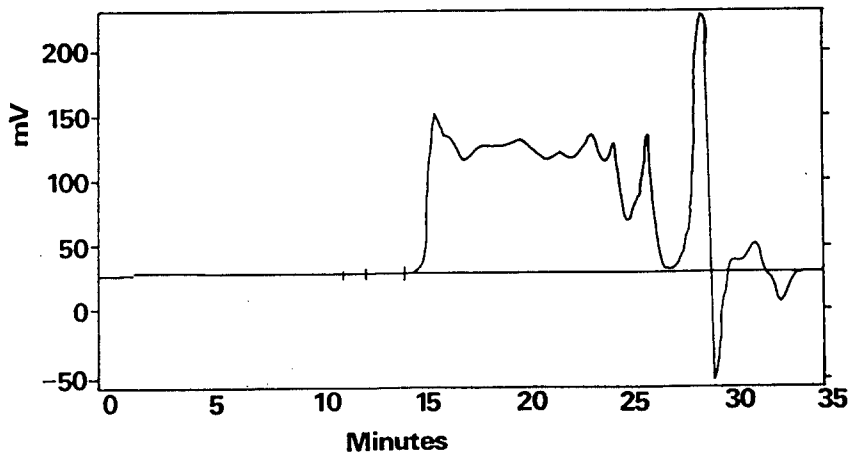


Figure 8. Chromatogram of AZ-1370 Positive Resist Resin

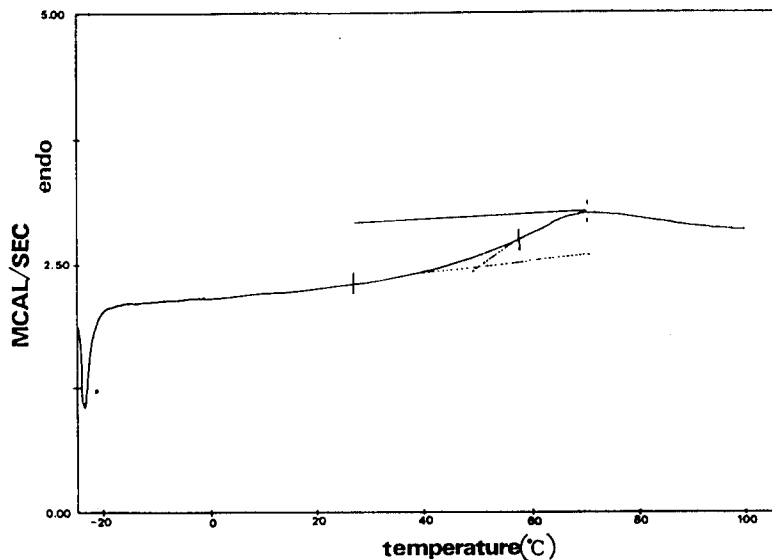


Figure 9. DSC curve of AZ-1370 Posist Base Resin

c) 열적 거동

고분자의 T_g 를 측정하기 위한 DSC결과가 Fig. 9에 나타나 있다. Fig. 9의 DSC thermogram으로 부터 AZ-1370 base polymer의 T_g 는 57.3°C 로서, meta/para cresol로 이루어진 통상의 novolac 수지의 T_g 가 $100-110^\circ\text{C}$ 인 것에 비하면 낮은 T_g 값을 가지는 것을 알 수 있었다¹⁰⁾.

d) FT-IR 분석

Base polymer의 구조를 확인하기 위하여, FT-IR 분광계를 사용한 IR spectrum이 Fig. 10에 나타나 있다. Fig. 10의 IR spectrum에 보면, 3333cm^{-1} 에서 broad한 -OH peak, 3009cm^{-1} 에서 방향족 -CH의 신축에 의한 peak, 2994 , 2924 및 2862cm^{-1} 에서 -CH₃ 및 -CH₂의 신축에 의한 peak가 나타난다.

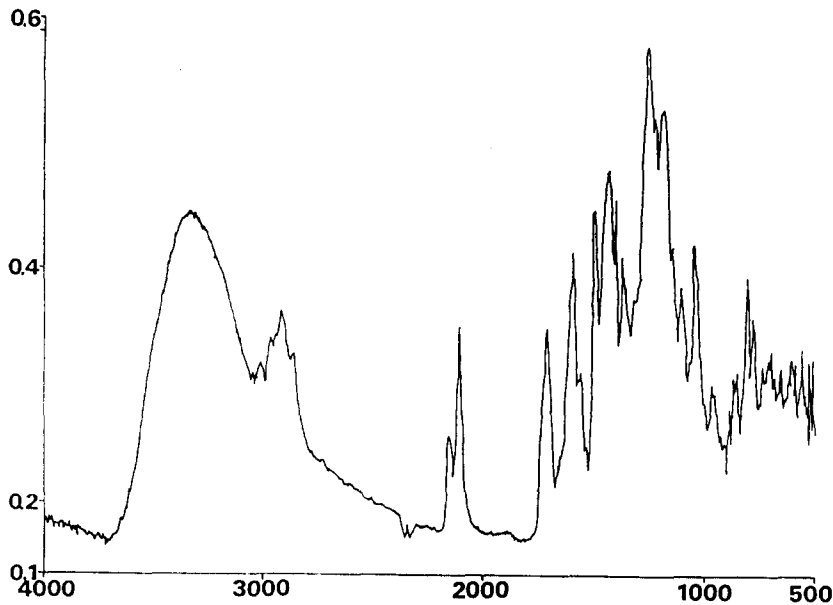


Figure 10. FT-IR Spectrum of AZ-1370 Base Polymer

e) NMR분석

Base Polymer의 구조를 확인하기 위하여, DMSO-d₆를 NMR 용매로 사용하여 측정한 NMR spectrum을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보면, 1.1ppm 영역에서 -CH₃의 H, 2-3ppm 영역에서 -CH₂의 H, 3-4ppm 영역에서 -CH₂-O-CH₂의 H, 4.1ppm에서 phenolic -OH, 6-8ppm 범위에서 방향족 H가 나타남을 보여주고 있다.

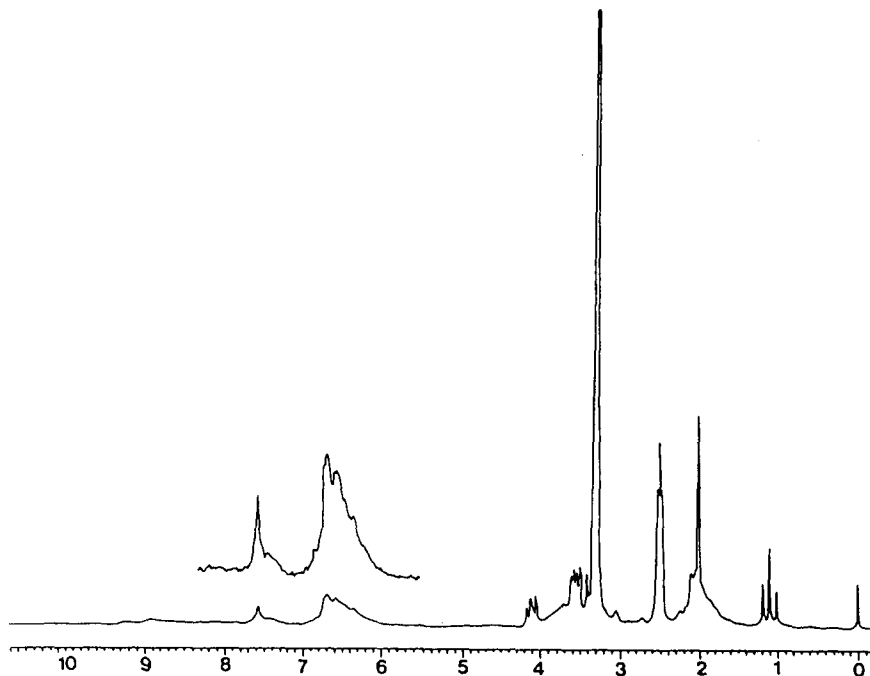


Figure 11. ^1H NMR Spectrum in DMSO-d_6 of AZ-1370 Base Polymer.

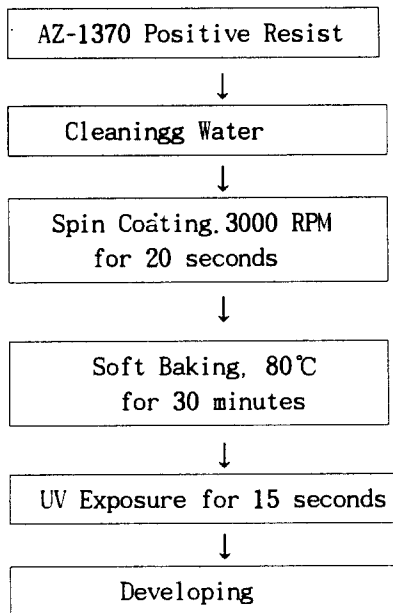
위 IR 및 NMR 분석 결과로 부터 포지형 레지스트인 AZ-1370의 base polymer는 m-cresol과 formaldehyde의 축중합에 의해 형성된 Novolac임을 알 수 있었다.

3.2.2. Imaging Process

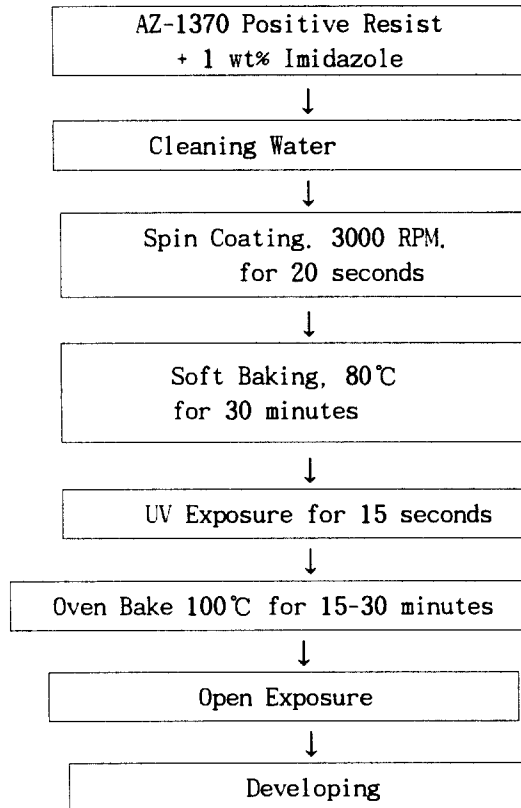
AZ-1370포지형 레지스트의 사용 공정 성질을 연구하기 위하여 $1.5 \times 1.5\text{cm}$ 크기의 silicon wafer에 mask의 image를 얻었다. Wafer는 acetone에서 초음파 세척후, deionized(DI) water, hot H_2SO_4 및 HNO_3 용액의 순서로 침적하고, DI water로 세정한 후 건조하여 사용하였다. 포토레지스트의 도포는 3000 RPM에서 20초 동안 spin coating 한 후, 80°C oven에서 30분 동안 soft bake하였다. 15초 동안 UV광원으로 노광 후, Shipley사 현상액을 DI water로 1:1로 희석한 용액을 사용하여 현상하였다. 이상의 과정이 Table. 3에 나타내었으며 양호한 Pattern이 형성됨을 확인하였다.

Tabel 3. Normal and Image Reversal Process of AZ-1370 Positive Resist

(A) Normal Process



(B) Image Reversal



3.2.3. 포지형 레지스트의 Image Reversal

Image reversal이란 포지형 레지스트의 화학 반응 과정을 일부 변화시켜 동일 mask의 반대 image인 네가형 tone image를 얻는 방법을 말한다¹¹⁾. Image reversal process의 decarboxylation 반응 촉진제인 imidazole의 적정량을 결정하기 위하여 imaging 공정 실험을 하였으며(Table 3) 실험결과 imidazole의 적정량은 포지형 레지스트에 대하여 1wt%, 열처리 온도는 100°C, 시간은 20분 정도가 적정 조건임을 알았다.

IV. 결 론

현재 반도체 공정에 널리 사용되고 있는 대표적인 네가형 및 포지형 레지스트를 선

택하여 구성 성분의 분석 및 공정 관련 성질과의 관계를 조사한 결과 얻어진 결론은 아래와 같다.

1. 동경 응화사의 네가형 레지스트인 OMR-83의 base polymer인 환화 poly(isoprene)은 GPC분석 결과 $M_m = 3.0 \times 10^4$, $M_w = 7.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.5$, DSC 분석 결과 $T_g = 46.4^\circ\text{C}$, IR 및 NMR 분석결과 performance index $Q_1 = 0.30$, $Q_2 = 9.2$, 환화도 (n) = 1.5로서 세 값 모두 알려진 적정 범위내에 있음을 확인하였다. 35-50cP의 점도를 나타내는데 적당한 적정 수지 농도는 17-18%, 적정 spin coating 회전수 3500-4000 RPM, 적정 수지 soft bake는 $80-100^\circ\text{C}$ 에서 약 15-30분임을 알았다.
2. 미국 Shipley사의 포지형 레지스트인 AZ-1370의 base resin인 변형 Novolac은 GPC분석 결과 $M_n = 956$, $M_w = 8,821$, $M_w/M_n = 9.2$, DSC 분석 결과 $T_g = 57.3^\circ\text{C}$, IR 및 NMR 분석 결과 Novolac 수지의 특성 peak들을 확인하였다.
3. 포지형 레지스트인 AZ-1370을 사용하여 image 형성 실험을 행하고, 이 실험을 기초로 하여 imidazole을 첨가하여 image reversal process parameter들을 검토한 결과, imidazole의 적정량은 포지형 레지스트에 대하여 1 wt%가 적당하고, 열처리 온도는 100°C , 열처리 시간은 20분이 적정 범위임을 알았다.

참 고 문 헌

1. D. S. Soane, Z. Martynenko, "Polymers in Microelectronics : Fundamentals and Applications", p.10, Elsevier Science Publishers(1989).
2. Arnost Reise, "Photoreactive Polymers : The Science and Technology of Resists", p. 37, John Wiley & Sons(1989).
3. Yu. S. Bokov et al., Vysokomol. Soyed., A18, 63(1976).
4. Lawrence A. Wood, "Polymer Handbook", J. Brandrup, E. H. Immergut(Editors), V7, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc.(1989).
5. J. B. Lounsbury et al., Proc. of the INTERFACE '72 Microelectronics Seminal, p. 40(1972).
6. 榛田 善行, 原田 都弘, "感光性 樹脂の合成と應用", p. 344, シ-एमシ-編集部(1982).
7. R. K. Agnihotri et al., Technical Papers "Photopolymers : Principles, Process & Materials", p. 33(1970)
8. R. A. Arcus, Proc. SPIE, 631, 124(1986).
9. M. Hanabata, Y. Uetani, and A. Furuta, Proc. SPIE, 920, 43(1988).
10. D. N. Khanna et al., Polym. Eng. & Sci., 32(20), 1500(1992).
11. E. Alling et al., SPIE, 539, 194(1985).