특 집

포토 리소그래피용 고분자 재료

최 상 준

1. 서 론

최근 반도체 산업이 호황을 누리면서 제2의 부흥기를 맞고 있다. 이에 따라 반도체 제조에 필요한 원재료 개발에 대한 연구가 소자 및 재료 제조사에서 활발히 진행되고 있는 실정이다. 더욱이 반도체 소자가 점점 고집적화 됨에 따라서, 요구되는 재료의 한계가 점점 드러나게 되고, 이에 따라 새로운 재료에 대한 개발 필요성이 심각하게 제기되고 있다. 특히, 이중에서 차세대 기가 비트급 이상의 소자를 개발 및 양산함에 있어서 여러 가지 기존 재료의 한계점이 드러나면서 새로운 재료에 대한 요구가 더욱 절실하다.

일반적으로, 반도체 소자 개발에 필요한 공정은 크게 리소그래피, 에칭, 세정, 이온주입, 박막형성, 금속배선 공정 등으로 이루어져 있고, 거의 모든 공정이 화학 반응 또는 화학적 현상을 최적화하는 과정을 거치는 것으로, 유기, 무기재료를 포함하는 초정밀 화학재료를 사용함으로써 감히 현재 산업의 꽃이라고 해도 과언은 아닐 것이다. 그 중에서도 광리소그래피 공정의 패턴 형성 기술이야말로 그 중의 핵심이 되어 반도체 LSI의 초 고집적화의 견인차 역할을 하고 있음은 공지의 사실이라 할 수 있다.

여기에서는 소자 제조공정의 핵심공정에 해당하는 리소그래피 공정에 사용되는 전자 재료중의 감광성수지에 대하여 이중에서 특히 고분자 재료를 중심으로 최근의 개발 경향 및 문제점에 대해 언급하겠다.

2. Photoresist(PR) 역사적 배경

초기의 PR은 1930대에 Kodak 사에서 처음으로 도입한 네가형의 azide-cyclized rubber photoresist였는데,[1] 이것은 이중결합을 가지고 있는 여러 가지 고분자 매질과 azide 화합물로 구성되는데, 실제 이러한 예로서는 cyclized cis-1,4-polyisoprene과 2,6-bis(4′-azidobenzal)-4-methylcyclohexanone 으로 구성된 것으로, **그림 1**에서 구조 및 메카니즘에 대해 보여주고 있다.

그러나, 이런 초기 cyclized rubber-bisazide resist의 경우에는 고 감도 및 넓은 공정 마진을 보여주고 있으나, resist 현상시에 유기 현상액에 의한 팽윤 현상에 의하여 패턴 변형이 심하여 고 해상력을 얻기가 어려워 1 μm 이하의 패턴를 해상하기가 힘들었었다. 또한, 가교에 의한 여러 가지 패턴 bridging 현상도 나타나게 되어 보다 새로운 재료 및 현상액을 요구하게 되어 여기에 대한 해결책으로 결국 염기성 수용액을 현상액으로 사용하는 DNQ-novolak 감광성 수지계가 등장하게 되었다.

최상준
1985~1989 부산대학교 자연과학대 화학과 (학사)
1989~1994 한국과학기술원(KAIST) 화학과(박사)
1994 삼성전자 반도체연구소 선임연구원
2000~현재 벨기에 IMEC연구소 파견중

Polymer Materials for Photolithography

삼성전자 반도체연구소(Choi Sang Jun, Semiconductor R & D Center Samsung Electronics)

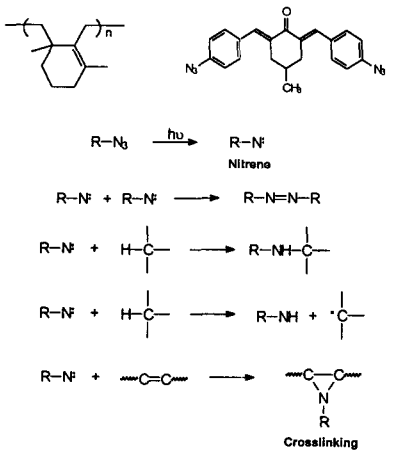

그림 1. Polyisoprene photoresist 구조 및 mechanism.

3. PR 분류 및 개발 동향

PR은 패턴 형성은 물론 노출된 기판의 에칭시 마스크 역할을 하는 리소그래피 공정의 핵심 재료이나, 대부분의 유기재료와 같이 공정이 끝난 후에는 제거되어, 실제 소자에는 남아있지 않다. 하지만 반도체 기술의 첨병이라고 불리워지는 리소그래피 기술은 한편으로는 고성능 노광기와 고성능 재료의 선택 여하에 좌우되기도 하기에 재료개발의 최적화 과정이 끊임없이 지속되고 있다.

PR에 요구되는 가장 큰 특성으로는 고 분해능과 고감도로 크게 나눌 수 있으나, 무엇보다도 안정된 특성을 낼 수 있는 재료의 선택이 중요하다.

3.1 극성에 따른 PR 분류

PR의 초기 단계에는 주로 네가형 PR이 주종을 이루었으나, 현재는 양산 기준에서 볼 때 거의 100%에 가깝게 DRAM 소자에서는 포지형 PR이 주종을 이루고 있다.

3.1.1 Negative Tone Working PR

네가형 PR은 노광후 노광부위가 패턴으로 남는 PR을 통칭하는 것으로 레진, PAG(Photo Acid Generator), 가교제로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 레진 만으로 가교 되도록 설계되거나 가교형 레진의 형태로 된 경우도 있으나 최근 i-선 및 DUV 네가형 PR의 경우는 레진, PAG, 가교제의 3성분을 기본으로 하고있다. 가교제로는 HMMM (hexamethoxymethyl melamine)과 같은 멜라닌류가 주를 이루고 있다.

네가형 PR의 경우는 cross-가교제와 레진의 상대 용해도가 profile 특히 top 부분의 둥근 profile과 깊은 관계를 갖고 있는 관계로 재료 선정 및 최적화 시 유의해야 한다.

또한 네가티브 PR의 경우 산 존재시 가교제의 열특성이 좋지 않을 경우, bake 온도 의존성이 강하게 나타나게 되므로 PAG과의 상용성 또한 중요한 변수로 작용한다.

3.1.2 Positive Tone Working PR

앞에서도 언급한 바와 같이 g, i-선 resist의 경우는 대부분 포지형 PR이 주종을 이루고 있다. 포지형 PR이라 함은 노광 부위가 현상액에 의해 제거되는 특성을 가진 resist을 말하는 것으로 resist와 감광제 그리고 용해 억제제로 구성되어 있다.

포지 PR의 경우에는 contrast 향상을 위해 현상액에 대한 용해도 차를 최대로 하는 것이 핵심으로 노광 전의 용해속도(R_{min})를 낮추는 방향과 노광 후의 용해속도(R_{max})를 증가시키는 방향으로 개발 방향이 나뉘어 지거나 동시에 양 특성을 얻기 위해 금지제를 포함한 각 구성 성분의 최적화를 행하는 것이 일반적이다.

포지형 PR의 최대의 강점으로는 마스크의 결점 관리상 C/H(contact hole) 패턴에 적합하고, 고 해상성을 얻을 수 있다는 점을 들 수 있다.

3.2 노광원에 따른 분류

PR은 노광원에 따라 i-선(365 nm), KrF (248 nm), ArF(193 nm), E-beam, X-ray 등으로 크게 분류 할 수 있다. 이는 감광제가 어느 파장의 광원에 대해 감응을 하는 가에 의해 분류한 것으로 g, i-선의 경우는 Hg-Arc 광원으로 부터의 일부광원을 이용하고 있으며, KrF, ArF excimer Laser의 경우는 레이져 광원을 이용하여 광학의 연장선상에 있고, E-beam, X-ray와 구별을 하고있다.

3.2.1 i-Line Resist

i-선 레지스트는 일반적으로 conventional resist라고 말하는데, 이것은 cresol novolak 레진을 주성분으로 하며, i-선(365 nm)에 대해 감광특성을 지닌 diazonaphtaquinone(DNQ) 화합물이 광활성화 합물(PAC)로 작용을 한다. Novolak resist의 경우 **그림 2**에서 보여 주듯이 novolak 레진과 DNQ PAC으로 이루어져 있으며 DNQ의 경우는 현상액에 대한 용해 억제제로 작용하고 있으며, 빛을 받았을 경우 acid화 되어 레지스트의 polarity 변화가 발생하여 현상액에 용해되는 특성을 갖게 된다. 이때의 광양자 수율(Q.Y.)은 약 20-30% 정도로 알

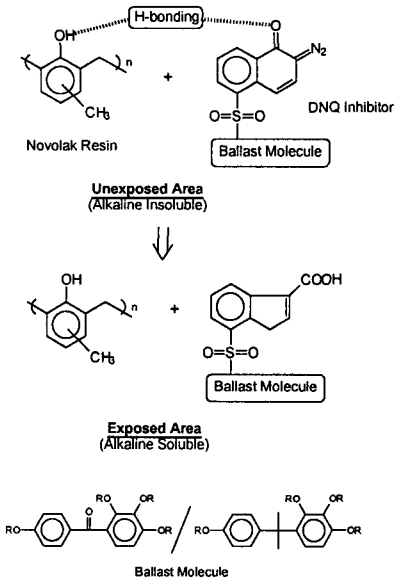

그림 2. Novolak resist의 구성 및 mechanism.

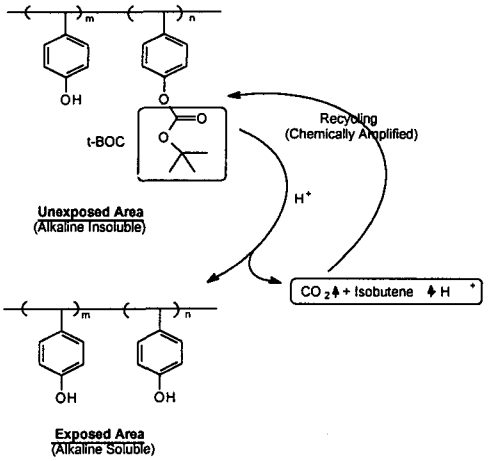

그림 3. PHST/t-BOC 화학증폭형 레지스트의 구성 및 mechanism.

려져 있으며 최대 1이하이다. 여기에서 PAC에 사용되는 ballast molecule은 i-선 레지스트의 가장 핵심이 되는 부분으로 이러한 분자의 구조에 따라서 레지스트 성능이 좌우된다고 할 수 있으며, 실제 i-선 레지스트 특허의 대부분이 이러한 ballast 분자의 구조에 따라 주어진다. 초기의 ballast 분자구조는 benzophenone 계통의 유도체를 이용하여 사용하였으나, 레지스트의 투과도 및 contrast를 증가시키기 위해 2,2′-diphenylpropane 유도체와 같은 분자를 사용하고 있다. 그리고, 레지스트 조성에 있어서는 일반적인 경우 레진과 PAC이 용매에 대해서 차지하는 고형분은 약 30 wt% 정도에 해당하며, 그 중에서 PAC이 차지하는 비율은 레진에 대해 약 30% 정도 함유되고 있다.

일반적으로, 레진의 역할로는 패턴을 유지하기 위하여 필름 형성 특성 및 투명도가 양호해야 하는 특성과 내열성 및 내 에칭성이 확보되어야 한다. 상기 i-선의 주종을 이루던 novolak 레진의 경우 DUV (248 nm) 영역에서는 흡광도가 너무 높은 관계로 레지스트로서의 기본 특성을 만족하지 못하여 사용할 수 없게 되었다. 이에 따라서 새로운 레진으로 PHST(polyhydroxystyrene)의 경우는 상대적으로 투명도가 확보되는 동시에 열적 특성 및 에칭 내성 등의 문제가 없는 관계로 DUV, KrF excimer Laser 대응 PR로 사용되게 되었다.

3.2.2 DUV(KrF) 레지스트

일반적으로, DUV 레지스트를 흔히 화학 증폭형 (chemically amplified) 레지스트라고 하는데, 화학 증폭형 레지스트라 함은 양자 수율이 100%보다 큰 레지스트를 의미하는 것으로, IBM의 Ito와 Willson 등에 의해서 처음으로 발표되어 졌다.[25]

레지스트 구성은 레진과 PAG(photo acid generator)을 기본으로 하며, contrast 향상 및 용해도를 조절하기 위해 금지제를 사용하는 경우가 있다. **그림 3**에는 IBM의 화학 증폭형 레지스트의 모델을 나타낸 것으로, PHST 레진의 일부를 t-BOC(tert-butoxycarbonyl)기로 적당한 비율(n/m)만큼 치환하여 현상액에 대한 용해도를 제어한 것을 matrix 레진으로 하고 있다. 노광에 의해 형성된 acid는 O-t-BOC기를 O-H기로 환원시켜 알카리 용액에 녹는 상태로 만들게 되고 이때 부산물로 나온 H^+는 다시 주변의 t-BOC을 deprotection 하는데 사용되어 이러한 보호기을 통해 증폭작용을 하게 된다. 여기에서 protecting group(PG)으로 사용된 t-BOC은 산 촉매하에서 쉽게 떨어지는 것으로, 이러한 deprotection되는 정도에 따라서 여러 가지 종류의 PG가 도입되고 있다. 실제 DUV 레지스트에 있어서는 이러한 PG가 어떤 구조를 가지느냐에 따라서 레지스트 성능이 좌우되며, 대부분의 DUV 기술 특허도 이러한 PG에 의해 결정되어 진다.

일반적으로, 화학 증폭형 PR의 경우는 주반응이 노광에 의해 형성된 산이 t-BOC 또는 PG을 deprotecting시키는 반응으로 이에 따르는 활성화 에너지(E_a)의 높고 낮음에 따라 PEB(post expo-

sure bake)의 온도 및 공정 마진이 결정된다. 이와 같이 화학 증폭형 PR에 있어서는 노광에 의해 생성된 산의 거동이 중요한 만큼 노광 전의 pre-bake 또한 산의 확산 관점에서 중요한 변수로 작용하며, 무엇보다도 외기로 부터의 알카리 화학종(예를 들면 NH_3 등)에 의한 표면중화 또는 산 성분의 표면증발 등은 레지스트 표면부위에서의 deprotection 반응이 원활히 일어나는 것을 방해하여 패턴 형성후 표면부위의 난용해 층으로 인해 T-shape이 형성되기도 한다. 이와같은 현상은 노광 후 bake까지의 지연시간에 의존성이 강하여 통칭 'PEB delay effect'라는 문제가 대두되고 있는 실정이다.

또한, 기질의 재질에 대해서도 민감하여 흡습성이 강하고 다공질의 경우 노광에 의해 발생한 산이 확산하는 등의 문제가 발생 패턴 밑부분에 footing (posi) 이나 under-cut(nega) 등의 문제를 야기시키고 있다. 이상과 같이 과거의 개발 point로는 막질 의존성과 환경영향 등을 얼마나 줄일 수 있는가에 달려 있었다.

그러나, 현재에는 레지스트 재료 및 제조 know-how의 개선으로 인하여 막질 의존성과 환경 영향성 등을 현저히 줄이는 새로운 개념의 레지스트 (ESCAP, acetal 등)들이 등장하여 레지스트의 해상도를 130 nm 정도까지 연장하여 실제 기가급 소자의 개발에 사용되고 있다. 이중에서 ESCAP (envanronmetally stable chemical amplified photoresist) 이란 개념은 레지스트 표면의 환경 영향성을 줄이기 위해 레지스트 필름를 경화(annealing) 시키는 방법(고온 bake process)인데, 이것은 레지스트 필름를 T_g(유리전이 온도)이상에서 고온 bake 함으로써 고분자의 재배열을 유도하여 필름 내에 존재하는 자유부패(dynamic volume)를 감소시킴으로써 외부의 오염원이 레지스트 필름으로 침투하는 것을 방지하여 산의 중화 및 확산를 억제하게 되어 레지스트 profile를 유지하게 된다.

또한 최근에는 아세탈기를 PG로 도입하여 저온형 공정을 사용하면서 외부 환경에 민감하지 않는 레지스트를 개발하여 고 해상력을 실현하고 있다. 이러한 아세탈기는 낮은 활성화 에너지를 가지기 때문에 노광에 의해서도 쉽게 분해가 일어나기 때문에 저온에서 공정을 진행할 수 있는 장점이 있는데, 이때는 환경에 의한 영향을 줄이기 위해 첨가되는 첨가제 (base/weak acid)의 역할이 매우 중요하다.

표 1에서는 고온/저온형 레지스트 형의 장/단점

표 1. 고온/저온형 DUV Resist 특성 비교

	고온형	저온형
PG 종류	t-Butyl Ester	Acetal/Ketal
Ea	High Ea	Low Ea
공정 온도	S/B : 140-150 ℃ PEB : 130-150 ℃	S/B : 90-100 ℃ PEB : 100-110 ℃
장점	- High contrast - Thermally stable - Vertical profile	- High resolution - Good PEB 의존성
단점	- PEB 의존성 - 해상력	- 열적안정성 - Round profile - Line edge roughness

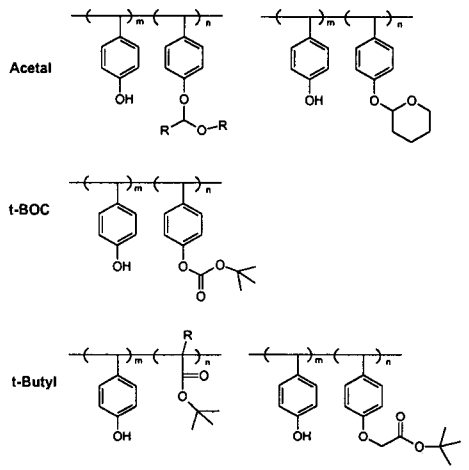

그림 4. DUV resist의 여러 가지 치환기 종류.

을 비교한 것이다. **표 1**에서도 나타내듯이 각각의 type 별로 장/단점이 있기 때문에 실제 최근의 PR 제조사에서는 두가지 type를 혼합하여 각각의 장점만을 살린 제품을 만들고 있다.

그림 4에서는 현재까지 개발된 DUV 레지스트의 여러 가지 Type의 PG를 보여주고 있다. 여기에서 PG의 deprotecting되는 정도는 acetal>t-BOC≫t-butyl group 순으로 나타나게 되며, 열적 안정성은 일반적으로 반대가 된다.

또한, 현재는 위에서 언급한 PG 이외의 새로운 레진 개발이 활발히 진행되고 있으며, 더불어 PAG의 선정에서도 PR 제조사 각각 독특한 PAG의 개발에 심혈을 기울이고 있다.

한편, 화학 증폭형 레지스트의 각 구성 성분에 대한 요구 조건 중 레진의 경우는 고 투명, 고 내열성을 갖출 것과 알카리 현상액에 대한 용해속도의 제어력과 분자량의 제어 또한 performance와 같은 관

계를 갖고 있어 고분자의 다분산도가 1.0에 가까운 레진이 요구되고 있다. 실제 PR 제조사에 따라서는 PHST 레진를 리빙 중합 방법에 의해 상업적으로 중합하여 분산도가 거의 1.0인 레진를 사용하고 있는데, 이럴 경우 레지스트의 해상력에서 다른 일반 라디칼 중합 방법에 의해 만든 레진보다 한단계 우수한 성능을 보여주고 있다.

PAG의 경우는 레진에 대해 대부분 10% 이하의 함유량을 갖는 것으로 흡광도가 낮으면서도 산생성의 광양자 수율이 좋은 것이 요구되고 있으며, 열특성 및 안정성이 좋은 것을 요구하고 있다. 보통, 여기에서 사용되는 PAG는 onium salt type과 inorganic type(sulfonates)으로 나눌 수 있으며, onium salt type은 양자 수율이 높으며, 강산(strong acid)를 발생시키나, 흡광도가 매우 높아서 적은 양을 사용해야 하며 주로 설포니움과 iodonium계로 이루어져 있으며, 대표적인 PAG로는 triphenylsulfonium (TPS) trifluoromethanesulfonate(triflate)와 diphenyliodonium(DPI) triflate 등이 있다. 그리고, 유기계 PAG의 경우는 양자 수율은 낮고, 상대적으로 약산(weak acid)을 발생시키며, 흡광도가 상대적으로 낮아서 보다 많은 양을 사용해야 하며, 대표적인 것이 azo계 화합물를 많이 사용하고 있다. 여기에서 일반적으로 레지스트 종류에 따라서 각각 다르게 사용하는데, 주로 고온형일 경우에 onium salt를 사용하며, 저온형일 경우에 무기형을 사용한다. 한편, 요즘에는 레지스트 체계가 블렌딩 형태를 많이 취하기 때문에 두가지 타입의 PAG를 적절하게 비율만큼 섞어서 사용하는 경향이 있다. **그림 5**에서는 현재 일반적으로 사용되고 있는 KrF용 PAG들의 구조를 보여주고 있다.

한편, 최근에는 KrF 레지스트를 이용한 리소그래피 장비 및 조명 방법의 최적화로 인하여 거의 광학 리소그래피의 한계에 까지 도달하는 경향에 있다. 이것은 차세대 ArF 레지스트의 성숙도가 아직도 낮은 원인도 있으나, 소자 양산 단계에서 가격 절감 효과에 따른 영향이 크다고할 수 있다. 그리하여 이러한 KrF 리소그래피의 기술 연장은 레지스트 재료에 있어서도 보다 다른 물성을 가지는 재료를 요구하게 되는데, 가장 대표적인 것이 건식 에칭 내성을 강화한 재료의 개발이다. 이것은 기존의 i-선 레지스트(novolak 레진)보다 에칭 내성이 우수한 재료로서, 레지스트 두께가 감소하는데 따른 영향을 줄일 수 있는 가장 확실한 방법으로 향후 KrF용 레지스

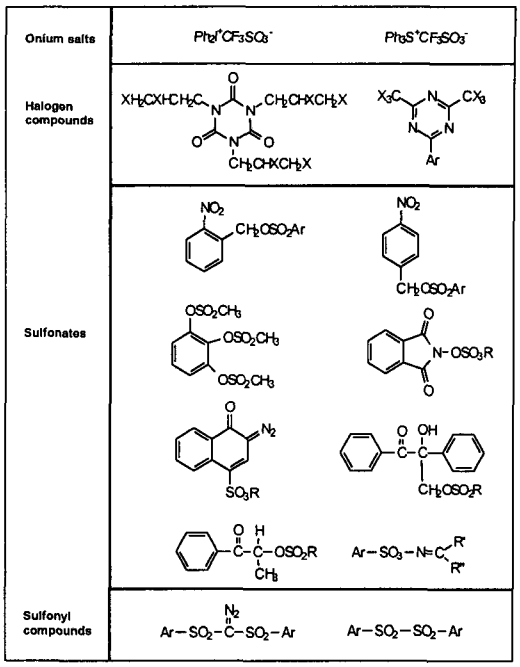

그림 5. 여러 가지 타입의 KrF용 PAG 구조.

계트 재료가 나아갈 방향이라고 할 수 있다.

3.2.3 ArF 레지스트

현재 가장 활발하게 연구되고 있는 레지스트 재료로서, design rule이 0.13 μm이하급 반도체 소자에 적용되는 것으로 지금까지 248 nm 영역에서 투명하며 안정된 재료로서 사용되고 있었던 poly(hydroxystyrene) (PHST) 레진이 ArF(193 nm) 영역에서는 빛을 흡수하게 됨으로써 더 이상 레지스트로서의 기능을 할 수가 없게 되어 새로운 ArF용 레지스트 재료가 필요하게 되었다.

여기에서, 일반적으로 이러한 ArF 레지스트용 고분자가 갖추어야 할 조건들을 살펴보면 다음과 요소들을 만족해야 한다.

1) 193 nm에서 투명성
2) 건식 에칭 내성
3) 기질에 좋은 접착력
4) 세선 모서리 거침성
5) 기존의 현상액

초기 레지스트로서 IBM사의 삼원공중합체가 발표되었는데, 이것은 poly(methylmethacrylate-t-butylmethacrylate-methylacrylic acid) 형태로서, 193 nm 영역에서는 투명한 재료이나 건식에칭에 대한 내성이 너무 약해 초기의 ArF 장비 평가용 레지

스트 재료로서 활용되었다.

그 이후에 ArF 레지스트 재료의 가장 큰 문제점의 하나로서 건식에칭 내성에 대한 문제가 대두되었고, 이것에 대한 정도를 나타낼 수 있는 식들이 발표되었는데, Ohnishi와 고리파라미터를 들 수 있다. 이중에서 가장 보편적으로 사용되는 것이 Ohnishi 파라미터로서 이것은 $N_{total}/(N_{carbon}-N_{oxygen})$으로 고분자의 전체 원자 수를 고분자 내에 존재하는 탄소수에서 산소 수를 뺀 수치로 나눠 준 값이다. 이를 만족하기 위해서는 고분자의 반복 단위 내에서 산소 대비해 탄소 밀도가 높으면 좋다.[27] 이러한 점에서 방향족 고리의 에칭 내성이 가장 좋으나 193 nm에서의 흡광도가 너무 높아 사용될 수 없기 때문에, 이와 비슷한 건식 에칭 내성을 가지는 구조로서 지방족 고리(adamantyl, tricyclodecanyl, norbornyl, isobornyl, etc)기 등이 있는데, 초기 IBM 모델(Ver 2.0)에서도 이러한 alicyclic 기를 도입한 고분자를 이용해 내에칭성을 보강하고 있다(**그림 6**).

그러나, 위에서 언급한 IBM사의 삼원공중합체 구조에서는 건식 에칭에 대한 문제뿐만 아니라, 막질에 대한 접착성 및 현상액에 대한 문제를 동시에 안고 있었다. 이것은 고분자 구조 내에 카르복실산과 같이 현상액(2.38% tetramethylammonium hydroxide)에 대한 용해속도가 아주 빠른 기를 도입함로서, 용해특성을 조절하기 위해서는 고분자 내에 15-20% 정도의 양으로 한정하여 사용할 수 밖에 없었으며, 이렇게 함으로써 고분자가 전체적으로 친유성에 가깝게 되어 막질에 대한 접착 특성이 나빠지게 되어 패턴에 있어서 lifting 현상이 야기되고, 더불어 현상액도 아주 묽혀서(일반적인 농도의 10~50배) 사용해야 하는 단점이 있었다.

그리하여 이러한 문제점을 보완하고 비교적 간단한 구조로서 새로운 methacrylate 고분자계를 Fujitsu사에서 발표하였는데, 현재까지 이러한 구조가 해상도 측면에서는 가장 좋은 결과를 보여주고 있다(**그림 7**).

이것은 산(acid) 촉매하에서 분해가 일어날 수 있는 지방족 고리화합물를 이용한 공중합체 형태이면서 막질에 대한 접착 특성을 개선하기 위해 락톤 기를 고분자 골격에 도입하여 일반적인 현상액을 사용하는 레지스트를 처음으로 개발하였다. 한편, NEC사에서는 새로운 지방족 고리기로 tricyclodecane를 도입한 공중합체를 발표하였으나, 카르복실산기를 접착 촉진제로 사용하여 현상액을 묽혀서 사용

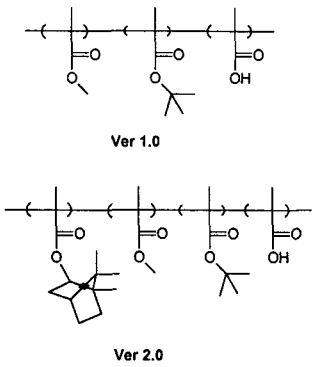

그림 6. IBM사의 ArF single-layer resist 구조.

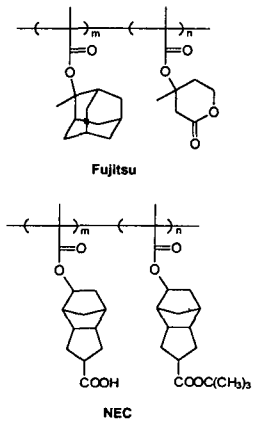

그림 7. Methacrylate based polymer들의 실시예.

하였다.

그러나, 위에서 언급한 Fujitsu사의 methacrylate 공중합체들은 레지스트 해상도 측면에서는 현재 100 nm 정도까지 패턴이 가능하여 가장 우수한 결과를 보여주나, 레지스트 표면 및 측벽의 선모서리 거침성(LER)가 매우 심하며, 결정적으로 건식 에칭 공정에서 하부 막질(예, silicon oxide)에 대한 선택비(selectivity ratio)에서 기존의 KrF 레지스트에 비해 너무나 떨어지는 결과를 보이고 있으며 더불어 에칭 후의 산화 막질의 거침성이 심하여 실제 공정에 적용하기는 상당히 어려운 문제를 가지고 있는 실정이다(**그림 8**).

또한, 이러한 methacrylate 구조의 레지스트에 있어서 문제점으로 대두되는 것이 제품의 상품화에 있어서 원재료 가격이 너무 비싸 레지스트 가격 측면에서 현재 사용되고 있는 KrF 레지스트 가격의 5~10배(1만$/Gal) 수준이기 때문에 가격적인 측면에서 문제가 많다.

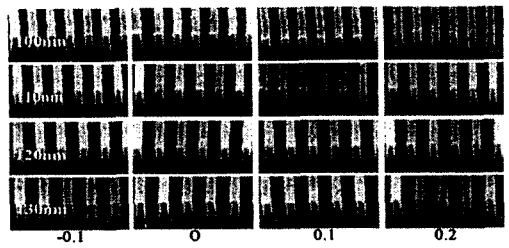

그림 8. Acrylate resist (PAR-101) 의 performance (Thickness; 300 Å, NA 0.6, Dipole).

그리하여 최근에는 이러한 에칭 내성을 증가시키기 위해 acrylic 고분자가 아닌 환형골격 구조를 갖는 고분자를 이용해 에칭 내성 문제를 해결하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있다.[28-36]

이 중에서도 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 분야가 cycloolefin-maleic anhydride(COMA) 교대공중합체를 이용한 ArF 레지스트의 개발이며, 더불어 polynorbornene 골격에 대한 연구도 건식 에칭 내성 차원에서 연구가 진행되고 있다(**그림 9**).

그림 9에서 언급한 COMA type의 고분자 구조들은 앞서 언급한 methacrylate 구조보다 재료의 원재료 가격에 있어서 훨씬 저렴하게 만들 수 있으며, 건식 에칭 내성 측면에서도 유리한 장점을 지니고 있다.

그러나, 이러한 COMA 구조들은 고분자의 투과도 및 합성 수율 문제에 있어서 매우 불리하며, methacrylate 구조에 비해 낮은 레지스트에 의해 해상도 측면에서도 다소 불리하게 작용하고 있다.

따라서, **표 2**에서는 이러한 앞서 언급한 고분자 구조들에 대한 장/단점을 정리해 보았다.

이처럼 표에서 언급한 바와 같이 각각의 고분자 구조들에 있어서 장/단점을 가지고 있기 때문에 실제 레지스트 제조사들의 경우에는 두가지 형의 레지스트를 동시에 개발하고 있는 실정이다. 결국, 가장 바람직한 고분자 구조는 앞서 언급한 구조의 장점만을 가지는 구조이어야 제품의 경쟁력이 있으며, 실제 제품 개발에 적용할 수 있을 것으로 보인다. 그러나, 이러한 문제들은 현실적으로 가장 어려운 문제이며, 향후 ArF 리소그래피가 실제 제품 개발에 정착되는데 있어서 걸림돌로 작용할 수 있는 문제이다.

참고로, **표 3**에서는 이러한 ArF 레지스트 재료의 소자 적용을 위한 향후 개발 목표를 정리해 본 것이다. 표에 나타낸 것과 같이 ArF 리소그래피의 조기

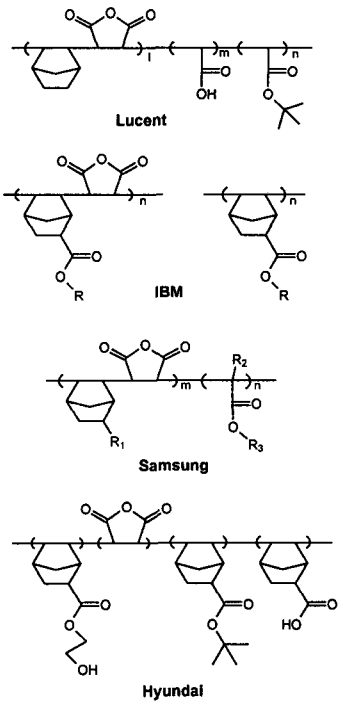

그림 9. COMA 및 polynorbornene 구조들의 실시예.

표 2. ArF Resist용 Polymer들의 장/단점 비교

	Acrylate	COMA	Polynorbornene
장점	- 해상력 - 투과도 - 중합/수율 - Etch내성	- Etch내성 - LER - 가격 - 해상력	- Etch내성 - LER - 가격 - 해상력
단점	- LER - 가격	- 투과도 - 중합/수율 - High T_g	- 중합/수율 - High T_g

표 3. ArF Single-Layer Resist의 개발 목표

항 목	Target
투과도	>60%@300 Å
감도	<20 mJ/cm^2
해상도	120 nm@3000 Å (Conventional 조명/NA 0.6)
DOF	>0.3 μm@120 nm
PEB Delay	>2 hrs
Etch Rate	<1.1(to KrF Resist)
Shelf Life	>3 months

정착을 위해서는 레지스트의 해상도 뿐만 아니라, 재료 자체의 안정성이 매우 중요하게 작용함으로 앞으로의 재료의 개발 방향도 안정성을 어떻게 확보하

는가에 달려있다고 볼 수 있다.

3.2.4 NGL Resist

ArF 리소그래피 이후의 차세대 리소그래피[next generation lithography(NGL)]에 있어서는 아직도 정확한 해답을 얻지 못하고 여러 가지 가능성에 대한 연구들이 진행되고 있는데, 가장 대표적인 것이 F_2(157 nm), EUV, SCALPEL 등이 있다. 이러한 NGL 기술에 대한 연구 동향은 개발 단계에서부터 엄청난 자금이 소요되기 때문에 실제 소자, tool, 소재 제조사들이 컨소시움을 이루어 개발이 진행되고 있으며, 현재는 미국과 일본, 그리고 유럽을 주축으로 하는 컨소시움이 진행되고 있는 실정이다.

한편, 이러한 NGL 기술에 사용되는 레지스트 재료에 있어서는 상당한 어려움이 예상되고 있는데, 가장 대표적인 것이 박막 기술, 입자, 에칭 내성, 빛 투과성 등과 같은 문제들이다.

이중에서 157 nm 리소그래피의 경우에는 사용되는 파장 영역이 일반적인 유기 화합물의 경우에 거의 흡수가 일어나는 영역이기 때문에 현실적으로 재료의 한계가 있으며, 가장 가능성이 높은 재료로서는 polysiloxane계, 불소계 고분자들이 있으나 이러한 재료를 이용하여 현실적으로 현재와 같은 개념의 레지스트를 만들기란 여간 어렵지가 않다. 그러므로, 새로운 타입의 레지스트를 개발하지 않고는 매우 어렵다고 보여진다.

그리고, EUV(extreme ultraviolet) 기술에 있어서는 사용되는 파장이 11~13 nm이기 때문에 실제 광원이 레지스트 필름를 통과하기 위한 레지스트 두께가 1000~1300 Å 밖에 되지않기 때문에 가장 중요한 것이 박막 기술이다. 한편 재료적인 측면에서 가장 가능성이 높은 것은 TSI(top surface imaging) 또는 실리콘 함유 고분자인데, 이중에서 재료적으로 접근이 쉬운 편이 실리콘 함유 고분자 개발이 될 것 같다.

기타 E-beam, X-ray 레지스트의 경우는 각각의 E-beam, X-ray를 광원으로 하는 것으로 레진의 흡광도 차원보다는 안정성 및 고감도화가 문제점으로 대두되고 있다.

4. 맺음말

이상에서 반도체 리소그래피용 고분자 재료들에 대해서 간략하게 살펴 보았는데, 특히 이중에서 현재 가장 활발히 연구되고 있는 ArF용 고분자 재료들에 대해 나름대로의 장단점에 대해 언급해 보았다.

결론적으로, KrF 레지스트용 고분자 재료에 있어서는 이미 재료적으로 안정화되어 대량 양산화를 목적으로 가격저하에 주력하고 있는 추세이며, poly(hydroxystyrene) 레진에 새로운 보호기를 도입하는 연구도 더불어 진행되고 있다. 그리고, 레지스트 성능면에서는 배합 최적화를 위해 두가지 이상의 레진 및 PAG를 블렌드하여 사용되고 있다. 한편, 차세대 KrF용 고분자 재료의 특성으로는 보다 특성화(예, 건식 에칭 강화, thermal flow용 PR 등)된 물성을 나타내는 재료가 앞으로의 개발 방향에 있다.

한편, ArF용 고분자 재료에 있어서는 아직도 재료적인 성숙도에 있어서는 소자 개발에 적용하기에는 다소 부족한 면이 있으며, 해결해야 할 문제점들이 많이 남아있다고 할 수 있다. 이중에서도 건식 에칭 특성과 레지스트 해상력과의 관계는 서로 상반관계에 있기 때문에 현실적으로 이것을 만족시키는 고분자 재료의 개발이 시급하며, 가장 이상적인 경우는 KrF 및 ArF 영역에서 동시에 리소그래피 특성을 만족시키는 재료 개발이라 할 수 있다.

현재는 ArF 레지스트 재료에서도 많은 발전을 거듭하여 어느 정도 제품화가 가능한 구조가 등장하고 있으나, 아직까지 소자 개발에 적용하기 위해서 갖추어야 할 가장 중요한 문제로는 건식 에칭 내성과 LER 문제 및 PEB 지연에 대한 안정성 문제라고 할 수 있겠다.

또한, 향후 ArF 레지스트 재료의 시급한 문제중의 하나가 원재료의 가격 절감에 의한 시장 경쟁력 강화를 어떻게 만족시키는가가 중요하다. 물론 이러한 것의 전제조건에는 레지스트 해상력 및 기타조건을 만족시키는 조건에 한하여 성립될 수 있다.

그리고, 차세대 리소그래피 재료에 있어서는 재료적인 한계에 부딪히는 어려움이 많아 현실적으로 많은 어려움을 내포하고 있지만, 향후 끊임없는 연구개발 및 기타 다른 공정의 안정화에 의해 전혀 불가능한 것이 아니라고만 말할 수 있겠다. 더불어 소자 및 재료 제조사에서 공동 개발에 의한 여러 가지 연구 결과에 의해 조만간 가시화되는 연구 결과가 나오리라 예상한다.

참 고 문 헌

1. Lin and B. J., *J. Vac. Sci. Trend.*, **12**, 1317 (1975).
2. P. Blais and M. Michaels, "Lithography Tool Selection Stragy, Handbook of VLSI Microlithography", p. 1, Published by NOYES, 1991.
3. J. H. Smith, H. G. Hughs, J. V. Keller, W. R. Goodner, and T. E.Wood, *Semicond. Int.*, 41 (1979).
4. C. G. Wilson, S. A. MacDonald, H. Ito, and J. M. Frechet, *J. Polymer for Micro- lithography*, p. 3, Kodansha, Tokyo, 1990.
5. C. G. Wilson and M. J. Bowden, *Electronic and Photonic Appications of Polymer*, 75 (1988).
6. 田中啓順, 應用物理, **56**, 51 (1987).
7. B. F. Griffing, P. R. West, in "Proceedings of the SPE Regioal Technical Conference on Photopolymer", "Principles, Procedures, and Material", Mid-Hudson Section, p. 185, Society of Plastics Engineering, Brookfield, CT, 1982.
8. B. F. Griffing and P. R. West, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **469**, 102 (1984).
9. B. F. Griffing and P. R. West, *Solid State Technol.*, **28**(5), 152 (1985).
10. L. Halle, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**(1), 323 (1985).
11. S. I. Uchino, T. Ueno, T. Iwayanagi, H. Morishita, S. Nonogaki, S. I. Shirai, N. Moriuchi, *Proc. Polym. Mater. Sci., Eng.*, **55**, 604 (1986).
12. P. R. West, G. C. Davis, and B. F. Griffing, *Poly. Prepr. Am . Chem., Soc. Div. Polym. Chem.*, **26**(2), 337 (1985).
13. D. C. Hofer, R. D. Miller, C. G. Wilson, and A. R. Neureauther, *Proc. Soc., Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **469**, 108 (1985).
14. M. Endo, M. Sasago, K. Matuoka, and N. Nomura, *J. Vac. Soi. Technol.*, **7**(6), 1076 (1989).
15. J. M. Moran and D. Maydan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1620 (1979).
16. Coopmans, et al, *Proc. SPIE*, **631**, 262 (1986).
17. a) *Proc. Kodak Interface Conf.* (1983). b) R. D. Coyne and T. Brewer, *Solid State Technol., Jap.*, 73 (1984).
18. C. Nolscher, L. Mader, and M. Schneegans, *Proc. SPIE*, **1086**, 242 (1988).
19. T. Tanaka, N. Hasegawa, and S. Okazaki, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3900 (1990).
20. T. Tanaka, N. Hasegawa, and S. Okazaki, *Proc. SPE Reg. Tech. Cof. Photopolym.*(Ellenvill), p. 195 (1991).
21. a) C. F. Lyons, R. K. Leidy, and G. B. Smith, *Proc. SPIE*, **1674**, 523 (1992). b) M. Gehm, P. Jaenen, V. Van Driessche, A. M. Goethals, N. Samarakonee, L. Van den hove, and B. Dentuck, *Proc. SPIE*, **1674**, 681 (1992).
22. F. A. Vollenbroek, W. P. Nijssen, C. M. J. Mutsaers, M. J. Geomini, M. E. Reuhman, and R. J. Visser, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 928 (1989).
23. Y. Kamoshida, M. Koshiba, Y. Yoshimoto, and K. Harada , *J. Vac. Sci. Technol.*, 1156 (1980).
24. J. Pacansky, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1049 (1980).
25. a) H. Ito and C. G. Wilson, *ACS Symposium Series 242*, ACS, 11 (1984). b) H. Ito and C. G. Wilson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1012 (1983). c) H. Ito and M. Uedea, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2**, 279 (1989). d) C. G. Wilson, H. Ito, J. M. J. Frechet, T. G. Tessier, and F. G. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 181 (1986).
26. 梅原 明, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2**, 1 (1989).
27. R. R. Kunz, S. C. Palmateer, A. R. Forte, R. D. Allen, G. M. Wallraff, R. A. Dipietro, and D. C. Hofer, *Proc. SPIE*, **2724**, 365 (1996).
28. T. I. Wallow, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, E. A. Chandross, T. X. Neenan, and E. Reichmanis, *Proc. SPIE*, **2724**, 355 (1996).
29. F. M. Houlihan, T. I. Wallow, A. Timko, E. Neria, R. Hutton, R. Cirelli, O. Nalamasu, and E. Reichmanis, *Proc. SPIE*, **3049**, 84 (1997).
30. S. J. Choi, Y. Kang, D. W. Jung, C. G. Park, and J. T. Moon, *Proc. SPIE*, **3049**, 104 (1997).
31. S. J. Choi, Y. Kang, D. W. Jung, C. G. Park, J. T. Moon, and M. Y. Lee, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 521 (1997).
32. J. C. Jung, C. K. Bok, and K. H. Baik, *Proc. SPIE*, **3333**, 11 (1998).
33. M. Suwa, H. Iwasawa, T. Kajita, M. Yamamoto, and S. I. Iwanaga, *Proc. SPIE*, **3333**, 26 (1998).
34. R. D. Allen, J. Opitz, T. I. Wallow, R. A. Dipietro, and D. C. Hofer, *Proc. SPIE*, **3333**, 463 (1998).
35. I. L. Rushkin, F. M. Houlihan, J. M. Kometani, R. S. Hutton, A. G. Timko, E. Reichmanis, O. Nalamasu, A. H. Gabor, A. N. Medina, S. G. Slater, and M. Neisser, *Proc. SPIE*, **3678**, 44 (1999).
36. P. R. Varanasi, J. Maniscalco, A. M. Mewherter, M. C. Lawson, G. Jordhamo, R. Allen, J. Opitz, H. Ito, T. Wallow, D. Hofer, L. Langsdorf, S. Jayaraman, and R. Vicari, *Proc. SPIE*, **3678**, 51 (1999).