

일반논문(Articles)

환경친화적인 초임계 이산화 탄소 공정을 이용한 포토레지스트의 합성

허완수[†] · 이상원 · 박혜진 · 김장엽 · 홍유석* · 유기풍**

승실대학교 환경·화학공학과, *(주)볼빅 연구개발센터

**서강대학교 화공생명공학과

(2003년 8월 16일 접수, 2004년 11월 15일 채택)

Synthesis of Photoresist Using Environmental-benign Supercritical CO₂ Processes

Wansoo Huh[†], Sang-Won Lee, Hye Jin Park, Jang-Yup Kim,
Yoo Seok Hong*, and Ki-Pung Yoo**

Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University,
1-1 Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea

*R&D Center, Volvik, VENICE Tower, 11 Garak-dong, Songpa-gu, Seoul 138-160, Korea

**Department of Chemical Engineering, Sogang University,

1 Shinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

[†]e-mail : wshuh@ssu.ac.kr

(Received August 16, 2003; accepted November 15, 2004)

초록 : 반도체의 최소 회로 선폭이 더욱 미세해지면서 포토레지스트 현상액으로 초임계 이산화 탄소를 응용하려는 연구가 진행되고 있다. 초임계 이산화 탄소는 환경친화적이며, 미세 화상 공정 단계에서 표면장력이 작아 패턴 붕괴를 막을 수 있고, 고분자에 대한 선택적 용해도가 큰 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 초임계 이산화 탄소 전용 포토레지스트의 기본 수지 합성을 위해 *t*-부틸 메타크릴레이트 (*t*-BMA)와 과불소화 데실 메타크릴레이트 (F17MA)를 단량체로 이용하여 다양한 몰비로 공중합하였고, 공중합체의 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도를 분석하였다. 합성된 고분자와 광산 발생제를 섞어 제조한 포토레지스트는 노광을 통해 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도가 감소되므로, 합성된 고분자의 초임계 이산화 탄소 전용 포토레지스트로서의 가능성을 확인하였다.

ABSTRACT : The requirement for a much finer line width circuits on semiconductors needs new developers such as supercritical fluid to prevent the collapse of the photoresist micro-patterns. The copolymers contain *t*-butyl methacrylate having an acid-cleavable *t*-butyl group and supercritical fluid CO₂ soluble perfluorinated decyl methacrylate segments. The supercritical fluid CO₂-philic properties of the photoresist changed to supercritical fluid CO₂-phobic properties after the deprotection reaction by exposure, which made the exposed resist insoluble in the supercritical fluid CO₂ developer. The synthesized copolymers containing more than 30% of perfluorinated decyl methacrylate were found to be soluble in supercritical fluid CO₂. The variation of film thickness before and after exposure was largest when the mole ratio of perfluorinated decyl methacrylate in the copolymer was 30%.

Keywords : photoresist, supercritical CO₂ processes, perfluorinated methacrylate polymers.

1. 서론

현재 대부분의 193 nm 용 포토레지스트의 경우 메타크릴레이트계 화학 증폭형 포토레지스트를 사용하고 있으

며, 이를 바탕으로 내에칭성을 향상시키기 위해 이소보닐(isobornyl),¹ 아다멘틸(adamantyl),² *t*-부틸노보렌(*t*-butylnorbomene)³ 그룹을 도입한 포토레지스트의 연구나, 현상 능력을 향상시키기 위해 산 반응성 그룹을 *t*-부틸 그

룹에서 테트라하이드로푸라닐 (tetrahydrofuranyl),⁴ 에톡시에틸 (ethoxyethyl),⁵ 케탈 (ketal)⁶ 그룹 등으로 대체한 포토레지스트에 대한 연구가 진행되었다. 최근에는 130 nm 이하의 최소 선폭 실현 요구가 증대되고 있다. 하지만 기존의 193 nm 용 포토레지스트를 포토리소그래피 공정에 적용할 경우 노광 후 건조 과정에서 필름이 벗겨지거나 미세화로 패턴이 붕괴되는 새로운 문제점이^{7,8} 야기되기 시작했고, 100 nm 이하의 미세화로 패턴을 이루기 위해서는 새로운 시스템의 포토레지스트 개발이 필요하게 되었다. 따라서 이러한 문제점의 대안으로 1997년 코넬대학의 Ober 교수팀은 기존에 사용해 왔던 표면 장력이 큰 유기 현상액 대신에 가격이 저렴하고 환경친화적이며 매우 낮은 표면장력을 지닌 액체 이산화 탄소를 포토리소그래피의 용매로서 사용하고자 하는 연구를 시작하였다.⁹ 그 후 South Carolina 대학에서 Ye Jincano와 Michael A. Matthews에 의해 초임계 이산화 탄소를 사용할 경우 미세화로 패턴에 사용되었던 포토레지스트의 패턴 붕괴를 피할 수 있다는 이론적 증명이 보고되었고,¹⁰ 뒤를 이어 초임계 이산화 탄소 전용 포토레지스트 개발에 대한 연구가 미국이나 일본을 중심으로 이루어지고 있다. 국내에서도 마이크로전자 산업 분야의 반도체 제조 공정에서 초임계 유체 상태의 이산화 탄소 (supercritical fluid carbon dioxide; SCF CO₂)를 응용하고자 하는 연구가 진행되고 있지만, 이는 포토리소그래피 공정 이후 웨이퍼 상에 잔여 고분자를 제거하고자 하는 연구에만 한정되어 왔다.¹¹ 하지만 반도체의 고집적화에 따라 국내에서도 미세화로 패턴 형성 시 패턴 붕괴라는 문제점에 봉착하였고, 이를 해결하기 위한 방안으로 포토레지스트 자체의 기계적 물성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되었다. 최근에는 초임계 이산화 탄소를 포토리소그래피 공정에 적용하였을 경우 다량의 화학약품과 물의 소비를 줄일 수 있고, 용매 회수가 용이하다는 환경적인 이점과 낮은 표면 장력으로 인해 목표로 하는 미세화로 선폭을 얻을 수 있다는 장점을 지닌 건식 리소그래피에 대한 관심이 커지면서 SCF CO₂를 포토리소그래피 공정의 현상액으로 사용하고자 하는 연구에 관심을 갖기 시작했다. Figure 1에 건식 리소그래피 공정도와 이에 적용되는 초임계 이산화 탄소 장치도를 나타내었다. 이산화 탄소는 31.1 °C, 73.8 atm 이상에서 초임계 상태가 되어 가스와 같은 확산성, 액체와 같은 밀도, 압력에 따라 용매 특성을 변화시킬 수 있는 장점을 지녔지만, 일반적인 고분자의 용해도가 매우 낮아서 실리콘이 함유된 고분자나 플루오로 고분자들의 용매로서 한정되어 연구되고 있다.¹² 따라서 초임계 이산화 탄소를 이용한 건식 리소그래피 공정을 적용하기 위해서는 기존의 포토레지스트 시스템이 아닌 산 반응성 그룹을

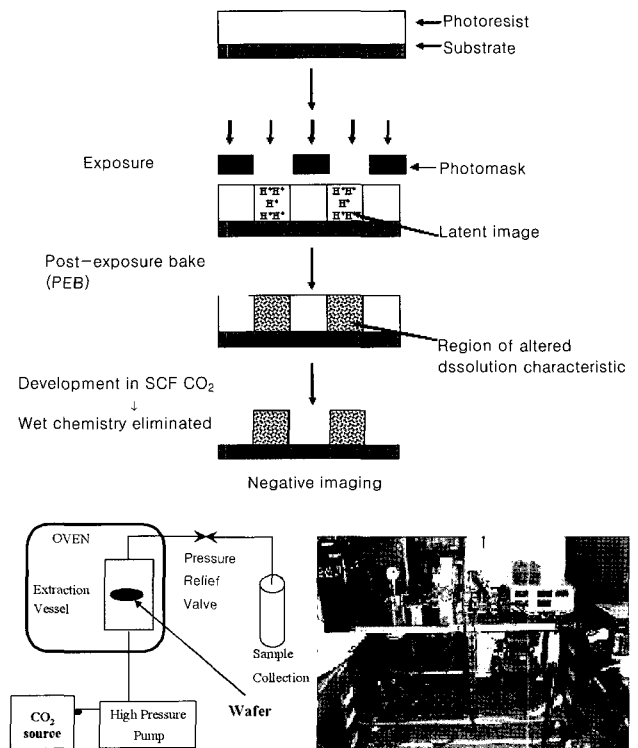


Figure 1. Scheme of lithography with supercritical CO₂ process.

지니면서 노광 전 후의 SCF CO₂에 대한 용해도 차이가 크게 발생하는 새로운 고분자 합성이 이루어져야 한다. 따라서 본 연구에서는 193 nm용 화학 증폭형 포토레지스트 시스템을 바탕으로 하여 노광 전 후에 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도 차이가 큰 고분자를 합성하고자 하였다.

2. 실험

재료. 탄화수소의 수소 대부분이 불소로 치환된 과불소기를 함유하고 있는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate) (F17MA)와 tert-부틸 메타크릴레이트 (t-BMA)를 단량체로 사용하였고, THF를 용매로 하여 공중합하였다.

F17MA는 일본의 KYOEISHA Chemical사의 순도 97% 시약급을 구입하여 정제하여 사용하였다. t-BMA는 미국의 Aldrich Chemical사에서 98% 이상의 특급시약을 구입해서 사용하였다. 중합시에 사용된 THF는 순도가 99.9% 이상으로 중합 금지제가 없는 HPLC급을 정제 없이 사용하였다. 개시제는 Hayashi Pure Chemical사의 2,2'-아조비스

이소부티로니트릴 (AIBN)을 용해성이 큰 메탄올에 녹여 포화용액을 만든 후 온도를 낮추어 재결정하는 방법을 사용하였으며 석출된 재결정물을 여과 후 완전히 건조하여 백색의 AIBN 분말을 얻은 다음 사용하였다.

포토레지스트 용액 제조에 사용된 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA)는 영국의 Lancaster사에서 순도 99%를 구입하여 사용하였고, 사이클로헥사논은 Wako Pure Chemical사에서 순도 94%인 것을 구입하여 감압 증류에 의해 정제하여 사용하였다. 광산발생제로는 금호석유화학에서 제조된 KPS-314-Bc를 정제 없이 그대로 사용하였다.

공중합체 합성. 단량체 *t*-BMA와 F17MA의 몰수를 각각 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70의 비율로 취하여 반응하였다. 먼저 환류 냉각기를 장착한 250 mL 삼구 둥근바닥 플라스크를 질소 기류로 만든 후, 전체 고형분 함량이 10%가 되도록 용매 THF를 투입한 후 마그네틱 바를 이용하여 교반시켜주었다. 기름 증탕을 통해 온도와 반응기 안의 용매의 온도가 60 °C가 유지된 후에 몰비에 맞춰 두 단량체를 동시에 투입한 후 다시 온도가 60 °C가 유지되도록 반응물을 교반시키면서 전체 투입량의 0.1 wt%에 해당하는 개시제를 20 mL의 THF에 녹여 천천히 적하였다. 개시제를 다 투입한 후 3시간에서 6시간 사이에서 반응을 더 진행시켰다. 반응이 끝난 후 미반응 단량체들을 제거하기 위하여 과량의 메탄올 또는 메탄올과 증류수 혼합액에 중합체를 한 방울씩 서서히 떨어뜨리면서 침전시켜 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체를 메탄올로 수차례 정제시킨 후 진공 오븐에서 감압하에 50 °C에서 24시간 이상 건조시켜 용매를 완전히 제거하였다. Figure 2에 공중합에 사용된 단량체 및 공중합체의 화학 구조식을 나타내었다.

포토레지스트 용액의 제조. 각각의 다른 조성비로 합성된 고분자 파우더를 용매인 PGMEA 또는 PGMEA/사이클로헥사논 혼합 용매에 총 고형분의 함량이 10~15 wt%가 되도록 녹여 준 후 광산발생제 (PAG)를 전체 고형분 함량의 2 wt%가 되도록 용해시키고, 노광 전 후의 용해도 차이를 크게 하기 위하여 용해 억제제로 디아조나프토퀴논 (DNQ)을 미량 넣었다. 포토레지스트는 0.45 μm PTFE 필터를 두 차례 통과시켜서 정제시킨 후 포토레지스트 용액을 제조하였다.

리소그래피 및 초임계 이산화 탄소를 이용한 현상. 제조된 포토레지스트 용액을 Eppendorf 피펫을 사용하여 2 mL 취한후 4인치 실리콘 웨이퍼에 스핀 코터를 사용하여 균일한 필름이 형성되도록 도포하였다. 이 때 사용된 실리콘 웨이퍼는 포토레지스트를 도포하기 전에 포토레지스트와 웨이퍼의 접착을 도와주는 1,1,1,3,3,3-hexa-

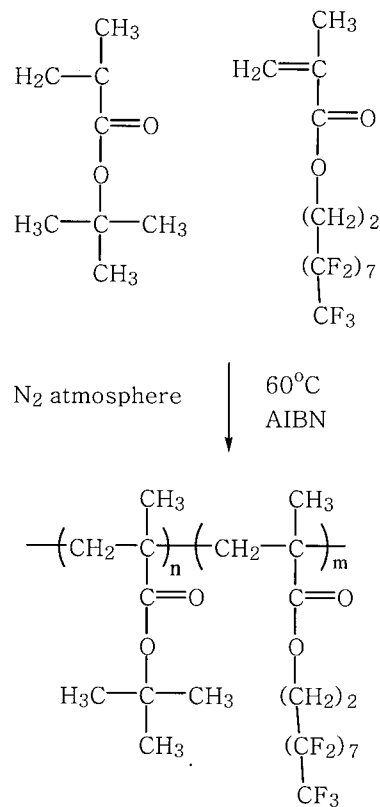


Figure 2. The copolymerization of *t*-BMA and F17MA.

methylsilazane (HMDS)를 1000 rpm에서 5 초, 4000 rpm에서 35초 동안 스핀코터를 이용하여 도포한 후 110 °C 오븐에서 30분간 건조시킨 후, 각각의 포토레지스트 용액을 500 rpm에서 5초, 1000 rpm에서 10초, 4000 rpm에서 35 초 동안 도포한 후 110 °C 오븐에서 30분간 방치한 후 그 두께를 측정하였다. 이 때 얻어진 포토레지스트의 두께는 0.4~0.6 μm 였다. 이 웨이퍼를 다이아몬드 펜슬을 이용하여 3×3 cm의 크기로 절단한 후 노광은 Cannon 사의 PLA 600을 이용하여 한 샘플당 시간을 5, 10, 15, 20분으로 달리하여 노광시켰다.

초임계 이산화 탄소에 현상하는 시간을 달리하였을 때 필름 두께의 변화를 측정하기 위하여 노광시키지 않은 서로 다른 시편 4개를 준비하여 초임계 이산화 탄소 장치에 넣고 현상 시간을 5, 10, 15, 20분으로 달리하여 50 °C, 100 atm의 초임계 상태의 이산화 탄소에 방치하였고, 노광 시간을 달리한 후 같은 시간 동안 초임계 이산화 탄소에 현상하였을 때 필름 두께 변화를 측정하기 위하여 한 시편당 노광 시간 (5, 10, 15, 20분)을 달리하였고, 초임계 이산화 탄소 장치에 각각 넣은 후 50 °C, 100 atm의 상태에서 20분 동안 현상시켰다.

적외선 분광 분석 (FT-IR). 단량체의 분자구조와 공중합체를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 파우더 상의 *t*-BMA/F17MA 공중합체를 KBr 펠렛으로 시편을 제조하여 BIO-RAD사의 EXCALIBUR Series FTS-3000 분광 분석기를 사용하여 측정하였다. 해상도는 4 cm⁻¹로 하였으며 32회 스캔하였다.

핵자기 공명 분석 (¹H-NMR). 합성된 고분자의 공중합체 확인과 고분자 내의 각 단량체들의 조성 분석을 위하여 BRUKER AMX 300 MHz ¹H-NMR spectrometer를 사용하여 분석하였다. 용매로는 Aldrich사의 CDCl₃ (99.5%)를 사용하였다. 공중합체의 조성은 *t*-BMA와 F17MA의 특성 피크를 적분하여 면적비를 통해 구하였다.¹³

겔투과 크로마토그래피 (GPC). 중합된 공중합체의 분자량을 알아보기 위하여 전처리된 시료를 Waters사의 GPC를 사용하여 측정하였다. 용리액으로는 THF를 사용하였으며 컬럼은 Waters사의 Waters μ-Styragel를 사용하였다. 측정온도는 40 °C이었고 유속은 1.0 mL/min이었고 검출기는 Waters 2410 굴절률 (RI) 검출기를 사용하였으며 5종의 표준 폴리스티렌 시료를 이용하여 분자량을 분석하였다.

시차 주사 열량분석 (DSC). 공중합체의 열적 특성을 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC 821e model을 사용하였다. 진공오븐에서 완전히 건조된 공중합체 파우더 시료를 10 mg 정도로 측정하여 알루미늄 팬에 넣어 100 cc/min의 질소 기류 하에서 200 °C에서 30초간 있는 후 -10 °C까지 분당 20 °C씩 내린 후 다시 200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하여 유리 전이 온도 및 열적 거동을 분석하였다.

열분해 거동 (TGA). 공중합체의 열분해 거동을 알아보기 위하여 Mettler Toledo사의 TGA-50을 이용하였다. 진공오븐에서 완전히 건조된 파우더 상태의 고분자를 알루미늄나 도가니에 10 mg 넣고 질소 분위기 하에서 40에서

600 °C까지 20 °C/min의 승온 속도로 온도를 상승시키면서 공중합체의 열분해 거동을 분석하였다.

193 nm 파장에서 고분자의 흡광도 측정. 다양한 조성으로 합성된 공중합체를 PGMEA 용액에 15 wt%의 고형분 함량이 되도록 용해시킨 후 0.45 μm PTFE filter를 통과시킨 후 Perkin-Elmer Lambda 4A UV/Vis spectrophotometer를 이용하여 포토레지스트에 사용될 산 반응성 그룹을 지닌 고분자의 UV 흡수율을 측정하였다.

노광 전 후의 필름 두께 변화 측정. 웨이퍼에 도포된 포토레지스트의 두께를 측정하기 위하여 NanoSpec AFT 200 Spectrometer를 이용하여 웨이퍼의 두께를 측정하고 HMDS를 도포한 후 그 두께를 측정했다. 포토레지스트까지 도포한 후 NanoSpec을 이용하여 다시 두께를 측정하였다. 두께 측정은 3×3 cm의 웨이퍼에 임의의 30군데를 설정하여 측정하였고 그 평균을 취했다.

3. 결과 및 토론

공중합체의 합성. 플루오로 고분자들은 일반적으로 매우 온화한 조건에서의 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도가 높다는 사실이 여러 실험들을 통해 증명되어 왔다.^{14,15} 따라서 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도가 높은 플루오로메타크릴레이트 (fluoromethacrylate)의 한 종류 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트 (F17MA)와 산에 의해 화학 증폭형으로 그 극성을 바꿀 수 있는 *t*-BMA를 공중합시켰다. 합성 시에 단량체를 반응기에 투여한 후 개시제 (AIBN)를 매우 소량씩 적하하였고 반응이 끝나기 전에 전체 개시제 투여량의 10%를 재투여해서 수율을 높이고자 하였다. 또한 메탄올에 침전을 통해 얻어진 파우더를 건조시킨 후 용매에 녹인 후 재침전시키는 과정을 통해 미반응 단량체 제거 및 그 순도를 높이고자 했다. 일정 수준 이상이 되면 용매인 THF에 녹지 못하고 침전되는 소량의 가루가 반응기 밑에 가라앉게 되는데 이러한 현상이 나타나기 전에 반응을 끝내야 한다. 중합도가 너무 높아서 합성된 고분자의 분자량이 커진다는 것을 반영하며, 고분자의 중량 평균 분자량이 70000 g/mol 이상이 되면 노광 후 패턴을 형성시킬 때 미세 패턴 사이에 다리 (bridge)가 나타나 정확한 패턴이 얻어지기 어렵기 때문이다.¹⁶ 반응이 끝난 후 얻어진 고분자는 과량의 메탄올이나 메탄올/증류수 혼합액에 적하하여 분말을 얻고 얻어진 고분자 분말은 수차례 메탄올로 정제시킨 후 진공 오븐에서 50 °C를 유지하면서 메탄올을 완전하게 제거해 주었다.

적외선 분광 분석 (FT-IR). 중합된 고분자의 공중합을 확인하기 위하여 적외선 분광 분석을 하였다. Figure 4

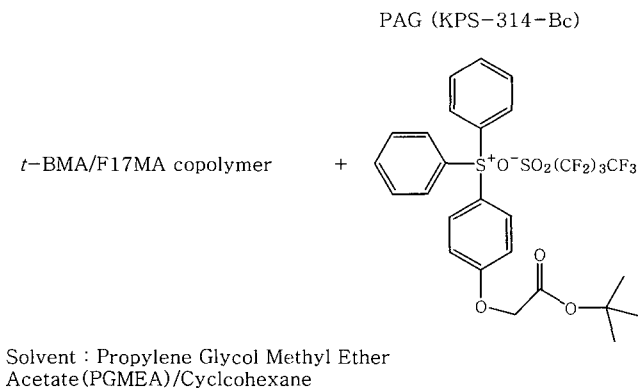


Figure 3. Materials for the formulation of photoresists.

에 *t*-BMA와 F17MA를 각각 중합시켰을 때 얻어지는 단일중합체들의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다.

t-BMA의 단일중합체의 경우 1724 cm⁻¹에서 카보닐기(C=O)의 신축 피크가 매우 강하게 나타났고, 1139 cm⁻¹에서 C-O-C의 신축 피크를 확인하였고, *t*-부틸 그룹의 특성 피크는 1390과 1370 cm⁻¹에서 두 개의 피크가 나타나며 1370 cm⁻¹ 피크의 세기가 1390 cm⁻¹ 보다 크게 나타나는데 Figure 4에서도 1393과 1367 cm⁻¹에서 분명하게 두 개의 분리된 피크가 관찰됨을 확인하였다.

F17MA의 경우 에스터 그룹의 신축 특성 피크가 1735 cm⁻¹ 근방에서 나타났고, C-F의 신축 피크가 1400~1000 cm⁻¹에서 강하게 나타나는 것을 확인하였다. *t*-BMA와 F17MA를 공중합시켜서 얻어진 고분자의 FT-IR 분석 결과는 Figure 5에 나타내었다. *t*-BMA에 나타났던 1395와 1370 cm⁻¹가 나타나 있고 F17MA의 특성 피크가 1203 cm⁻¹에서 강하게 나타났기 때문에 *t*-BMA와 F17MA가 공중합

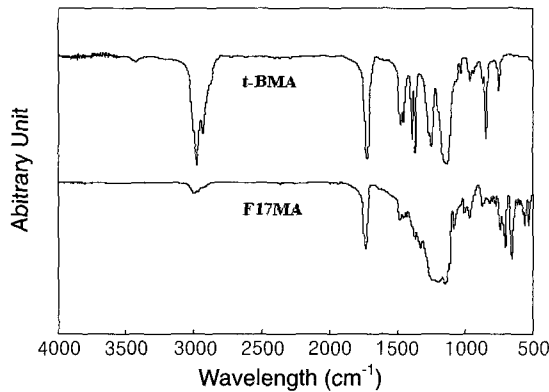


Figure 4. FT-IR spectra of *t*-BMA homopolymer and F17MA homopolymer.

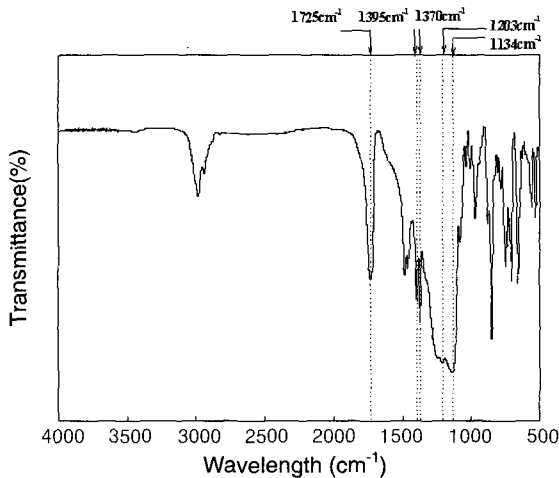


Figure 5. FT-IR spectrum of *t*-BMA/F17MA (70:30) copolymer.

이 되었을 가능성이 높다고 판단하였다.

핵자기 공명 분석 (¹H-NMR). 적외선 분광 분석을 이용하여 공중합이 되었다고 예측할 수는 있지만 공중합체 내의 구조 및 그 조성비를 확인하기가 어렵기 때문에 공중합체의 그 구조와 조성 분석을 위하여 핵자기 공명 분석을 하였다. *t*-BMA와 F17MA 공중합체를 ¹H-NMR로 분석한 결과는 Figure 6과 Table 1에 나타내었다. *t*-BMA의 *t*-부틸기의 수소원자 피크가 1.4 ppm에서 나타났고, F17MA의 OCH₂에 함유된 수소원자 피크는 4.11 ppm에서 -CH₂(CF₂)₇CF₃의 수소원자 피크는 2.47 ppm 근방에서 관찰되었다. 0.93~1.08 ppm 사이에서 메타크릴레이트의 CH₃의 수소원자 피크가 나타났고, 주사슬의 메틸렌기의 수소원자 피크가 1.5~1.8 ppm에서 확인되었다. 이와 같이 ¹H-NMR 분석을 통하여 각각의 관능기들이 모두 잘 나타나고 있어 원하는 공중합체가 합성되었다는 사실을 확인하였다. 합성된 고분자 내에서의 *t*-BMA와 F17MA의 조성비는 결사슬의 *t*-부틸기의 특성 피크인 1.4 ppm과 F17MA의 특성 피크인 4.11과 2.47 ppm을 이용하여 각 피크의 적분값을 이용하여 공중합체내의 조성비를 구하였다.

분자량 측정. 합성된 고분자의 평균 분자량은 젤투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용해서 측정하였다. 일반적으로 포토레지스트에 사용되어지는 고분자의 경우 다분산

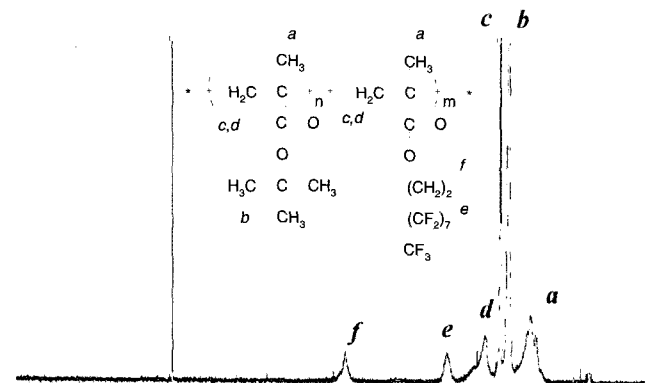


Figure 6. ¹H-NMR spectrum of *t*-BMA/F17MA (70 : 30) copolymer.

Table 1. Composition of P(*t*-BMA-*r*-F17MA) Copolymer

Sample	<i>t</i> -BMA/F17MA(mol%)	
	in Feed	in Polymer
<i>t</i> -BMA100	100/0	100/0
F17MA10	90/10	87/13
F17MA20	80/20	75/25
F17MA30	70/30	69/31
F17MA40	60/40	57/43
F17MA50	50/50	47/53

지수 (polydispersity index)가 작을수록, 중량 평균 분자량의 범위가 2000~70000 g/mole 사이에 있는 것이 좋다.¹⁶ 본 연구에서 합성된 고분자의 수평균 분자량과 중량 평균 분자량 및 다분산 지수 (PDI)를 Table 2에 나타내었다. GPC 분석 결과 F17MA의 함량이 늘어날수록 일반적인 라디칼 중합의 다분산 지수 (PDI>1.5)보다 작게 나오는 경향을 보였는데, 이는 F17MA의 함량이 늘수록 THF 용매에 대한 용해도가 나빠져서 선택적으로 낮은 고분자만이 검출되었다고 판단된다.

공중합체의 열적 특성 (DSC). 공중합체들의 열적 성질의 변화를 살펴보기 위하여 200 °C에서 30초간 방치한 후 -10 °C/min으로 -10 °C까지 냉각시킨 후 다시 200 °C까지 10 °C/min으로 승온시키면서 열적 거동을 측정하였다. *t*-BMA 단일중합체와 F17MA의 단일중합체를 Figure 7에 나타내었다. 측정 결과로부터 *t*-BMA의 경우 유리 전이 온도만 122 °C에서 나타나는 비결정성 고분자인 반면 F17MA의 경우 유리 전이 온도는 23 °C에서 나타났고 용융 온도가 83 °C에서 나타나는 결정성 고분자라는 사실이 밝혀졌다. 포토레지스트에 사용되는 고분자의 경우 결정성 고분자일 경우 노광 단계에서 빛이 반사되거나 산란

Table 2. Molecular Weights of *t*-BMA/F17MA Copolymers*

Sample	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI (\bar{M}_w/\bar{M}_n)
<i>t</i> -BMA100	48600	70300	1.45
F17MA10	27200	47200	1.74
F17MA20	35800	55900	1.56
F17MA30	51200	66500	1.30
F17MA40	52200	67200	1.29
F17MA50	52500	67500	1.29

* Calculated from GPC data.

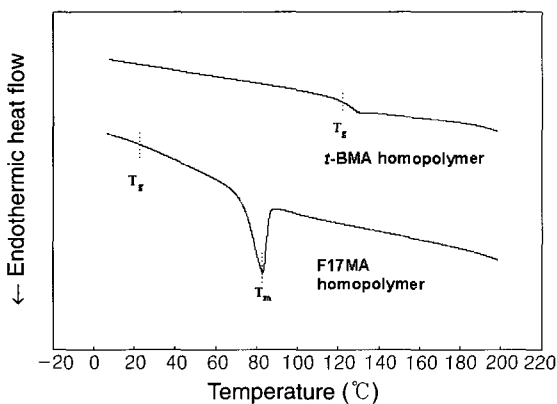


Figure 7. DSC thermograms of *t*-BMA and F17MA homopolymer.

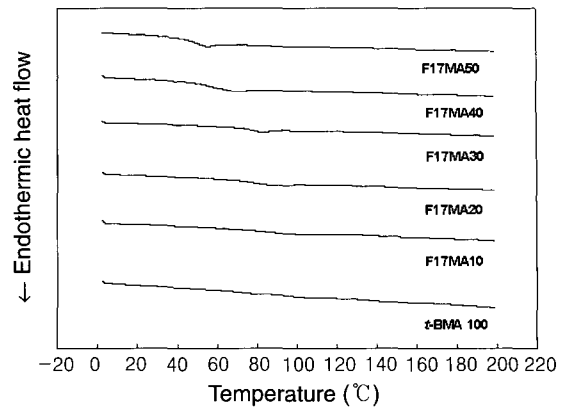


Figure 8. DSC thermograms of *t*-BMA/F17MA copolymers.

되어 원하는 패턴을 형성하기 어렵기 때문에 비결정성 고분자를 기본 수지로서 사용한다. 따라서 기본적으로 공중합체는 비결정성 고분자이어야 한다. Figure 8에는 각각의 공중합체의 DSC 분석 결과를 나타내었다. *t*-BMA와 F17MA의 조성비가 50 : 50을 넘으면 용융 온도가 나타나기 때문에 포토레지스트로서 응용할 수 없게 된다. 따라서 합성 물비를 *t*-BMA : F17MA의 비를 100 : 0에서 50 : 50 까지 제한하였다.

공중합체는 *t*-BMA와 F17MA 각각의 단일중합체의 유리 전이 온도 사이, 즉 23~122 °C 사이에서 유리 전이 온도를 갖는 것을 확인하였고, F17MA의 함량이 높아질수록 유리 전이 온도가 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 F17MA의 긴 결사슬 $-(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ 의 효과에 의해 얻어지는 결과라고 판단된다.

열분해 거동 (TGA). Poly(*t*-BMA-*r*-F17MA) 공중합체의 열분해에 의한 중량 감소를 측정하기 위하여 열중량 분석 (TGA)를 수행하였고, 그 결과를 Figure 9에 도시하였다. *t*-BMA 단일중합체의 경우 240 °C 근방에서 $-C(CH_3)_3$ 그룹의 열분해로 인한 현저한 중량 감소를 나타내었고, 2차 분해는 450 °C 근방에서 일어났다. 마찬가지로 각각의 공중합체 역시 두 단계로 중량 감소가 일어났는데 이는 *t*-부틸 그룹의 분해로 인한 중량 감소임을 알 수 있다.

F17MA의 함량이 증가할수록 그 분해 정도가 줄어드는 것도 확인할 수 있었다. 2차 분해가 일어나는 온도는 F17MA의 함량이 증가함에 따라 낮아졌으며, 이 사실은 유리 전이 온도와 마찬가지로 이유에서 라고 판단되어진다.

193 nm 파장에서 고분자의 흡광도 측정. 포토레지스트에 사용되는 기본 수지의 경우 사용될 노광원의 파장대에서 흡수율이 낮아야 한다. 따라서 193 nm 혹은 그 이하인 157 nm의 기본 수지로서 사용하고자 합성된 공중합

체는 193 nm 이하의 파장대에서 흡수율이 30% 이하이어야 한다. 이를 위해 합성되어진 각각의 공중합체들을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트에 고형분 함량이 15%가 되도록 한 후 0.45 μm PTFE 필터를 통과시킨 후 UV/visble spectrometer를 이용하여 서로 다른 조성을 갖는 공중합체의 흡수 스펙트럼을 얻었다.

Figure 10은 t-BMA만 중합시켰을 때 얻어지는 고분자를 측정하는 것이고 Figure 11은 F17MA10과 F17MA30을 나타낸 것이다. F17MA20, F17MA40, F17MA50 모두 200~250 nm에서 90% 이상의 흡수율을 보이고 193 nm 이하에서는 흡수율이 10% 이하로 낮음을 확인할 수 있었고 합성된 공중합체 모두 193 nm 이하의 포토레지스트로서의 기본 수지로서의 활용할 수 있다고 판단하였다.

노광 전 후의 고분자 구조 변화. 노광 후 고분자의 구조 변화를 Figure 12에 나타내었고 이를 확인하기 위하여 실리콘 웨이퍼에 도포되어진 포토레지스트 필름을 FT-IR

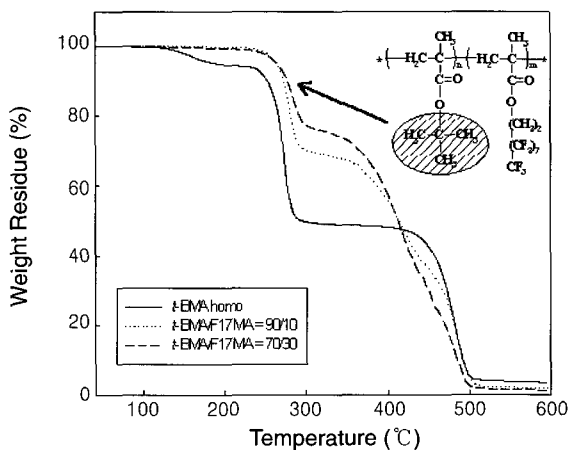


Figure 9. TGA thermograms of t-BMA/F17MA copolymers.

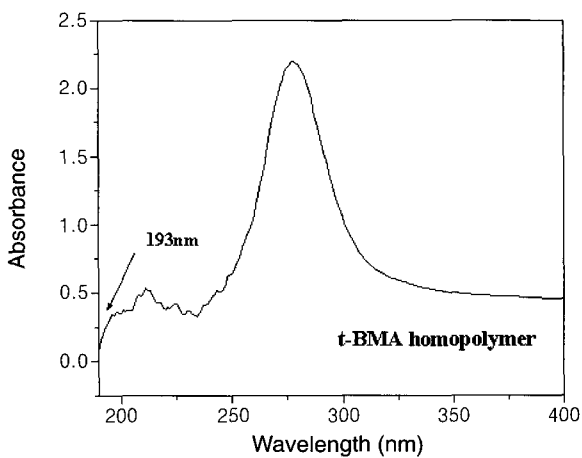


Figure 10. UV absorption spectrum of P(t-BMA).

을 이용하여 분석하였다. FT-IR 분석은 GRASEBY SPECAC사의 Golden-gate ATR을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Figure 13에 도시하였다. 노광 전 t-BMA의 t-부틸 그룹이 보호 (protecting)되어 있다는 사실을 1390과 1370 cm⁻¹에서 나타나는 특성 피크로 확인하였고, 노광 후에 t-부틸 그룹의 특성 피크인 1390과 1370 cm⁻¹가 사라지고 대신에 카복실산의 특성 피크가 3000~3500 cm⁻¹ 사이에서 넓게 나타나는 것을 확인함으로써 노광에 의해 포토레지스트에 사용된 기본 수지의 화학적 구조의 변화를 확인할 수 있었다.

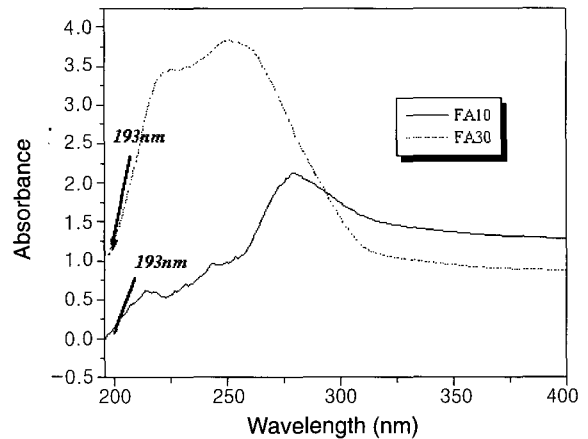


Figure 11. UV absorption spectrum of P(t-BMA-r-F17MA).

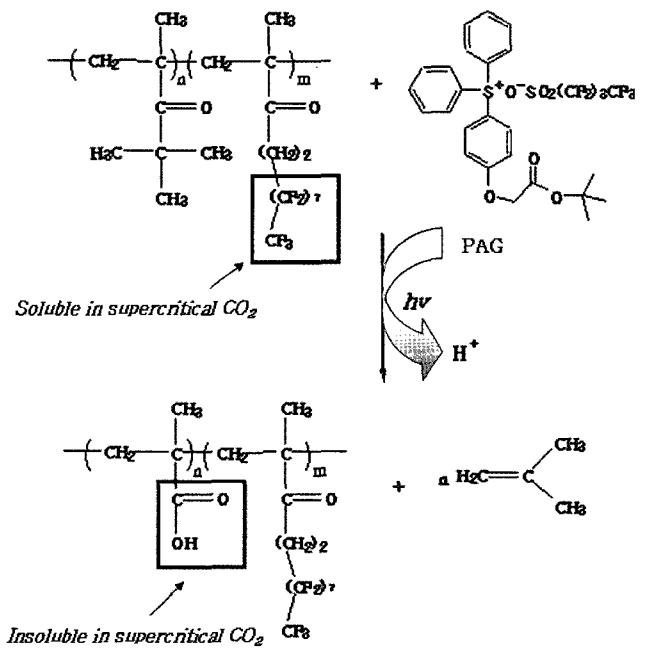


Figure 12. Scheme for the imaging process of the negative-tone supercritical CO₂ developable resists.

노광 전 후의 필름 두께 변화 측정. 각 실리콘 웨이퍼를 3×3 cm로 잘라서 Table 3과 같이 시편을 준비했다. 각 시편에 도포된 포토레지스트의 두께는 10회 이상 측정하여 평균치를 사용하였다. 노광하기 전의 시편들은 초임

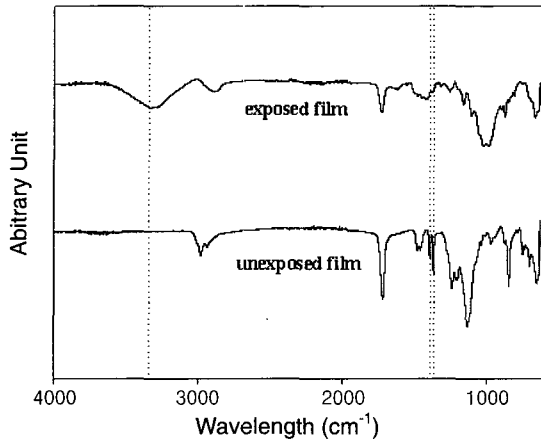


Figure 13. FT-IR spectral change of P(*t*-BMA-*r*-F17MA) before and after exposure.

Table 3. Samples for Lithographic Test

Sample	Unexposed Sample*		Exposed Sample**	
	No.	developing time (minute)	No.	Exposure time (minute)
<i>t</i> -BMA100	1	5	A	5
	2	10	B	10
	3	15	C	15
	4	20	D	20
F17MA10	1	5	A	5
	2	10	B	10
	3	15	C	15
	4	20	D	20
F17MA20	1	5	A	5
	2	10	B	10
	3	15	C	15
	4	20	D	20
F17MA30	1	5	A	5
	2	10	B	10
	3	15	C	15
	4	20	D	20
F17MA40	1	5	A	5
	2	10	B	10
	3	15	C	15
	4	20	D	20
F17MA50	1	5	A	5
	2	10	B	10
	3	15	C	15
	4	20	D	20

* SCF CO₂ at 50 °C, 100 atm.

** All of exposed samples were developed in SCF CO₂ for 20 min.

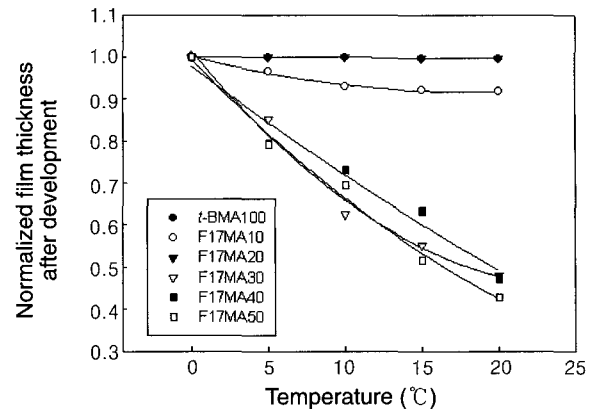


Figure 14. Effect of developing time on the unexposed film thickness.

계 이산화 탄소 장치에 넣어 50 °C, 100 atm의 초임계 상태의 이산화 탄소에 현상 시간을 달리하여 현상한 후 웨이퍼 위에 남아 있는 필름의 두께를 Nano Spec을 사용하여 측정하였다. 그 결과 Figure 14와 같이 20분이 지나면 F17MA30, F17MA40, F17MA50의 경우 그 두께가 현저히 감소하는 것을 확인하였고 *t*-BMA100 과 F17MA10의 경우는 필름 두께 감소가 거의 일어나지 않음을 확인하였다. 포토레지스트의 기본 수지로 사용된 고분자 내에 플루오르의 함량이 많을 수록 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도가 증가하였다.

노광 시간은 5분, 10분, 15분, 20분으로 달리 했고, 각 샘플은 노광 시간은 다르지만 모두 노광 후 120 °C에서 포스트베이킹 (post-baking)을 해 주었고, 50 °C, 100 atm의 초임계 상태의 이산화 탄소에 20분간 현상한 후 웨이퍼 위에 남아 있는 필름의 두께를 측정하였다.

t-BMA100의 경우 노광 전 후에 따른 필름 두께 변화의 차이가 거의 발생하지 않았고, F17MA30의 경우 노광 전 샘플을 20분간 초임계 이산화 탄소에 현상시켰을 때의 필름의 두께와 비교하였을 때 그 두께의 감소가 거의 일어나지 않는다는 사실을 확인하였다. F17MA의 함량이 고분자 내에 30% 이상이 되었을 경우에는 오히려 노광 전 후의 필름 두께 차이가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 고분자내에 함유된 *t*-BMA의 상대적인 감소로 노광에 의해 고분자 수지의 극성 차이 유발이 힘들어졌기 때문이라고 판단된다. 각 각의 샘플의 노광 시간을 달리 하여 초임계 이산화 탄소에 20분간 현상하였을 때 필름 두께 변화를 Figure 15에 나타내었다. 각 각에 나타난 점선은 같은 샘플을 노광시키기 전에 초임계 이산화 탄소에 20분간 현상하였을 때 필름의 두께를 나타낸 것이다.

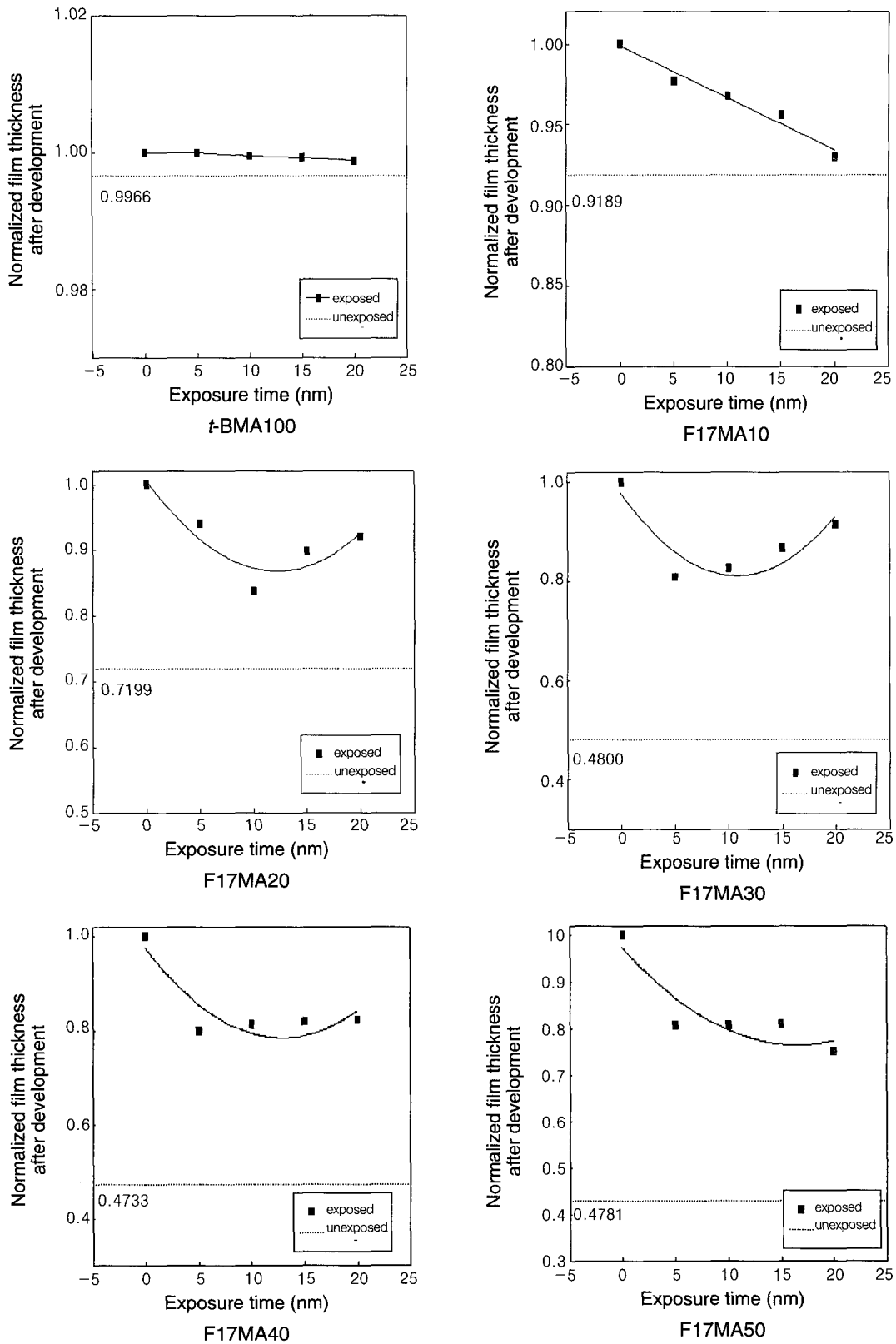


Figure 15. Effect of exposure time on the film thickness of the spin-coated resist.

4. 결론

본 연구에서는 *t*-부틸 그룹을 산 반응성 그룹으로 갖는 *t*-BMA와 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도를 부여할 수 있는 F17MA를 이용하여 공중합체를 합성하였다. 또한 합성된 기본 수지와 광산 발생제, 기타 미량의 첨가제를 적당한 비율로 섞어 포토레지스트 용액을 제조하였고, 제조된 포토레지스트 용액이 노광에 의해 그 물리적 특성, 즉 공중합체의 조성비에 따른 초임계 이산화 탄소에 대한 용해도 변화 정도에 대하여 고찰함으로써 차세대 건식 리소그래피에 사용될 전용 포토레지스트에 사용될 기본 수지에 관한 기초적 연구를 수행하였다.

열적 성질 분석을 통하여 공중합체 내에 F17MA의 함량이 높아질수록 유리 전이 온도가 낮아짐을 확인하였고, TGA 분석결과 *t*-부틸 그룹의 분해 온도가 200 °C 근방에서 나타났고, *t*-BMA의 함량이 높을수록 중량 감소가 큼을 확인하였다. 그리고 초임계 이산화 탄소에 용해시켜 본 결과 F17MA의 함량이 30% 이상일 때 용해도의 증가를 확인하였고, 노광 전 후의 용해도 차이가 가장 큰 고분자는 F17MA30으로 그 단량체의 조성비가 *t*-BMA:F17MA = 70 : 30로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. J. C. Jung, C. K. Bok, and K. H. Bail, *Proc SPIE-Int Soc. Opt. Eng.*, **11**, 3333 (1998).
2. M. Takahashi, S. Takechi, Y. Kaimoto, I. Hanyu, N. Abe, and K. Nozaki, *Proc SPIE-Int Soc. Opt. Eng.*, **422**, 2438 (1995).
3. M. D. Rahman, R. Dammal, M. Cook, and S. Ficner, *SPIE*, **3678**, 1193 (1999).
4. R. D. Allen, R. Sooriyakumaran, J. Opitz, G. M. Wallraff, R. A. Dipietro, G. Breyta, D. C. Hofer, R. R. Kunz, S. Jayaraman, R. Shick, B. Goodall, U. Okoroanyanwu, and C. G. Wilson, *Proc. SPIE-Int Soc. Opt. Eng.*, **334**, 2724 (1996).
5. K. Maeda, K. Nakano, S. Iwasa, E. Hasegawa, *Proc SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **368**, 3678 (1999).
6. J.-B. Kim, J.-j. Park, J.-H. J., and J.-Y. Kim, *SPIE*, **3678**, 625 (1999).
7. T. Tanaka, M. Morigami, and N. Atoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 6059 (1993).
8. T. Tanaka, M. Morigami, and H. Oizumi, *J. Appl. Phys.*, **2**, **33**, 1803 (1994).
9. C. K. Ober, A. H. Gabor, P. Gallagher-Wetmore, and R. D. Allen, *Adv. Mater.*, **9**, 1039 (1997).
10. Y. Jincao and M. A. Matthews, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 24 (2001).
11. G. L. Weiber and C. K. Ober, *Microelec. Eng.*, **65**, 145 (2003).
12. N. Sundarajan, S. Yang, K. Ogino, S. Valiyaveetil, J. Wang, X. Zhou, and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **12**, 41 (2000).
13. C. K. Ober, A. H. Gabor, P. Gallagher-Wetmore, and R. D. Allen, *Adv. Mater.*, **9**, 1039 (1997).
14. J. M. DeSimone and Z. Guan, *Macromolecules*, **27**, 5527 (1994).
15. J. M. DeSimone, X. Guan, and C. S. Elsbernd, *Science*, **257**, 945 (1992).
16. A. H. Gabor, L. C. Pruette, and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **8**, 2282 (1996).