

電氣·電子産業用 感光性 高分子 포토레지스트

安 光 德

(한국과학기술원 고분자화학연구실)

자 려

1. 전기·전자 산업용 고분자 재료
 2. 감광성 고분자
 3. 감광성 고분자의 용도
 4. 포토레지스트(Photoresist)
 5. 필름 포토레지스트(Dry Film Photoresist)
 6. 광미세가공(Photolithography)
 7. 반도체 미세가공용 포토레지스트
 8. 맺음말
- 참고문헌

1. 전기·전자 산업용 고분자 재료

전기·전자 산업에 이용되는 고분자의 역할은 너무나 많아서 한마디로 설명하기 어렵다. 표1에 전기·전자 산업에 있어서 대표적인 고분자재료의 응용 예를 보였다.

고분자재료는 오래전부터 절연재로서 광범위하게 전기·전자 부품의 기본 구조재로 사용되어 왔다. 그런데 산업이 발달하면서 고분자의 절연체로서의 용도외에도 몇 가지의 특성이 요구되었고 그 요구에 맞는 각종 기능을 갖는 고분자, 이른바 기능성 고분자재료가 출현되었다. 그 중에 감광성, 전도성, 광전도성, 에너지 변환성을 갖는 고분자가 전기·전자 산업에 효율적으로 이용되고 있으며, 유기반도체, 분자메모리 같은 능동적 특성을 갖는 고분자가 미래에 실용화를 위하여 활발히 연구되고 있다.

이렇게 고분자재료가 널리 이용되는 것은 앞에 열거한 여러 유용한 성능 외에도 성형가공성, 塗布의 용이성, 저렴한 가격 등의 특징을 고분자가 갖고 있기 때문이다. 따라서 성능으로 비교하여 다른 재료에 열등할지라도 종합적인 관점에서 보아 고분자재료가 사용되는 경우가 많기도 하다.

본 총설에서는 각종의 전기·전자 산업용 고분자 중에서 인쇄회로기판과 반도체 미세회로 패터제작에 핵심재료로 이용되는 감광성 고분자 포토레지스트 재료에 대해 살펴보겠다.

2. 감광성 고분자

많은 고분자재료 중에서 感光性 高分子(photo-sensitive polymer, 또는 photopolymer)는 빛에 감응하는 특이한 기능이 있는 기능성 고분자재료의 하나이다. 감광성 고분자는 기업화에 성공적으로 개발된 대표적인 기능성 고분재료인데, 미세형상 작업에 이용되는 포토레지스트 감광성 고분자는 현재의 고도로 발전한 전기·

표 1. 고분자재료의 전기·전자산업에 응용

用途(機能)	應 用 例	要求特性
1. 絶緣機能 ㄱ. 패키징, 구조재 ㄴ. 인쇄회로기판 (PCB) ㄷ. 誘電體 ㄹ. 반도체	캐비넷, 도선피복, 스위치, 콘넥터, 필름, 자기테이프, 기판재, flexible 기판, 본딩용 페이스트, 콘덴서, 패키징, 층간 절연막	전기저항율, 유전율, 열전도도, 내열(충격)성, tracking 내성, 절연강도: 기계적 강도, 치수안정성, 내약품성, 내후성, 내열성, 내습성, 유연성
2. 光機能 ㄱ. 레지스트 ㄴ. 광섬유 ㄷ. 광경화	미세가공(인쇄회로기판, 반도체) 광섬유, 자외선 코팅재, 광섬유코팅	광 및 방사선 반응성, 광전송, 고감도, 고해상력, 드라이�칭 내성
3. 表示機能 display 소자, transducer, sensor	고분자 液晶, 色 필터, CRT용 감광재, 기록재	에너지 變換性, 광변환성, 성형성, 變色性, electrochromic
4. 新機能 ㄱ. 電導性 ㄴ. 광메모리 ㄷ. 分子메모리	플라스틱 축전지, 초전도재료, 유기반도체, 광스위치, 이미징, 광디스크, 초고집적회로, 대규모정보처리 디바이스	新材料

전자 산업의 중요한 소재이다.

감광성 고분자란 광에너지에 의하여 물리적·화학적 변화를 가져오는 어떤 고분자 조성물을 말한다. 즉, 광(빛)의 작용으로 물리적·화학적 변화가 일어나는 고분자 물질계 또는 광조사에 의하여 고분자 물질로 되는 어떤 조성물계를 지칭한다. 다시 말하면 일반적으로 감광성 고분자의 개념은 광에 의하여 단시간에 분자구조의 화학적 변화를 가져와, 어떤 용체에 대한 용해도 변화(즉 기용성화 또는 불용성화), 착색, 경화 등의 물성변화가 생기는 물질의 조성물계를 이르게 된다.

감광성 고분자의 화학에서는 광중합(photopolymerization), 광가교반응(photocrosslinking), 광분해(photodegradation)라는 용어가 쓰인다. 감광성 고분자의 광화학 반응을 좀 더 자세히 보면, 비교적 단시간에 광에 의하여 단량체나 프레폴리머가 고분자로 되는 광중합이 있고, 고분자가 가교반응으로 삼차원의 가교 고분자로 변하는 광가교가 있다. 또한 광활성 관능기인 디아조기, 디아조늄염 등이 광에 의하여 광분

해되고, 광의 작용으로 저분자로 분해되는 광분해형 고분자도 많이 있다.

3. 감광성 고분자의 용도

감광성 고분자의 용도를 보면 전기·전자 산업에 중요하게 사용되는 광미세가공(photolithography)과 인쇄회로기판 가공용 포토레지스트(photoresists), 인쇄재판용 감광재료(presensitized 판: PS판), 감광성 도료, 감광성 잉크, 표면코팅용 자외선 경화수지, 감광성 접착제, 인쇄수지판으로 매우 다양하다.

감광성 고분자를 이용하면 미세 정밀가공 작업과 함께 종래의 열에 의한 작업(열반응)보다 상당한 에너지 및 원료의 절감이 가능하고 작업을 깨끗이 신속·정확하게 수행할 수 있는 장점이 있다.

광을 이용하는 최대의 장점은 간편하고 실용적인 에너지원인 광이 조사된 국소에만 순간적으로 작용이 가능하다는 점이다. 표면코팅에 이용되는 자외선 경화수지(UV-curing resins)의

경우에서 보면, 액체 단량체를 용제 없이 그대로 사용하므로 공해문제가 해결되며 원료의 손실도 없으므로 원가가 절감된다. 또 이런 광경화(photocuring)에서는 종래의 열경화에 비하여 에너지가 1/20까지 절감된다.

광경화 및 광분해반응이 빛이 조사된 국소에 만 순간적으로 발생하므로 화상형성작업(image making)에 있어서 통상적인 은염 사진기술에 대하여 비은염 사진 및 화상형성 기능으로 감광성 고분자, 즉 포토레지스트가 여러 분야에 이용된다.

4. 포토레지스트(Photoresist)

포토레지스트는 화상형성용의 사진식각(photoetching)에 사용되는 감광성 고분자를 일컫는 것으로, 전자·전자 공업, 인쇄, 금속가공 분야에 중요한 재료로서 이용되고 있다. 포토레지스트라는 말은 1953년경 Kodak사가 제조한 感光性 畫像被膜形成材의 상품명 Kodak Photo Resist(KPR)에서 유래되었다. 현재 (photo) resist는 빛이나 방사선(전자선, X-선, 이온빔 등)의 조사에 의해 민감히 반응하는 화상피막형성 재료를 통칭한다.

포토레지스트의 화상형성 용도로서는 광범위한 개발이 이루어져 첫째로 인쇄산업분야에서 일찌기 포토레지스트 감광성 고분자가 이용되어, 제판공정의 자동 시스템화로 에너지가 절감되고, 동시에 다양한 인쇄방식에 적합한 인쇄기술의 비약적인 발전이 이루어졌다. 특히 감광성 고분자 포토레지스트의 고성능화에 따라 고밀도 인쇄회로기판 및 고집적 반도체 집적회로(VLSI)의 미세가공이 가능하게 되어 전기·전자 공업분야의 경이적인 기술혁신을 가져오게 되었다.

포토레지스트는 光照射에 의해 溶媒에 용해하는 성질이 크게 변하여 可溶性으로 되거나 不溶性으로 되므로 원하는 畫像被膜을 만들 수 있다. 따라서 실리콘 웨이퍼나 동장적층판 인쇄회로기판, 금속기판 등을 에칭가공할때 耐蝕性 保護被膜으로 된다. (포토)레지스트에는 네가

형과 포지형이 있는데, 일반적으로 광(방사선) 조사로 重合이나 架橋가 일어나 現像液에 불용성으로 되는 것이 네가형 포토레지스트(negative photoresist)이고, 광조사에 의해 고분자의 분해가 일어나거나 극성의 변화가 수반되어 현상액에 잘 용해하게 되는 것이 포지형 포토레지스트(positive photoresist)이다.

감광성 고분자의 다양한 용도개발에 따라 요구되는 물성도 달라서 각각의 용도에 적합한 각종의 감광성 고분자가 제조되어 시판된다. 현재 시판되는 포토레지스트에는 감광성 수지가 용제에 용해된 용액 상태의 액상형(liquid photoresists)과 건조된 감광층으로 된 필름형(dry film photoresists)의 두 종류로 대별된다.

액상형, 즉 감광액은 각종 인쇄분야와 반도체 집적회로의 미세가공, 인쇄회로판의 가공과 solder mask용으로 주로 사용된다. 한편 필름형, 즉 감광성 필름은 주로 인쇄회로기판(PCB)의 제조에 이용되지만 근년에는 solder mask용 등의 영구 보호피막으로도 개발되어 시판되고 있다.

5. 필름 포토레지스트 (Dry Film Photoresist)

건식 필름 포토레지스트, 즉 감광성 필름이 1968년에 미국의 듀폰사에 의해 "Riston" 이라는 상품명으로 개발된 이래, 현재의 전기·전자산업의 고도한 발전과 함께 필름 포토레지스트는 인쇄회로기판(PCB) 가공에 중요한 재료로 사용되고 있다. 컴퓨터, 전자통신기 등 산업용 전자기기는 물론 가정용 민생전자기기 부품에 부품회로접속의 기본으로 쓰이는 인쇄회로기판의 제작에 필름 포토레지스트는 획기적인 가공기술재료로서 이용된다. 인쇄회로기판 상의 회로형성에 쓰이는 포토레지스트 재료로서 50% 정도가 감광성 스크린 인쇄잉크가 사용되지만, 고밀도와 고신뢰도가 요구되는 양면판 및 다층판의 인쇄회로기판 제작에는 필름 포토레지스트가 필수적으로 사용된다.

감광성 필름은 동판 부식에 의한 회로가공시

에 일시적인 레지스트로서만 사용되었지만, 최근에는 내열성, 절연성이 우수한 solder mask 용 등의 영구보호막으로서도 사용되는 감광성 필름이 개발되었다.

필름 포토레지스트를 이용하는 대표적인 인쇄회로기판 제조 공정도를 그림1에 보였다. 그림에서 회로 패턴 형성용 감광성 필름은 노광, 현상, 부식(또는 도금)의 공정이 완료된 후에 기판에서 제거된다.

반면에 영구 마스크 형성용 감광성 필름이나 액은 회로의 쇼오트를 방지하기 위하여 영구보호막(solder mask)으로서 회로기판의 최종구성 요소로서 남게된다. 그림 1에서 뱀납 through-hole법(또는 plating법)에서는 액상이나 필름 포토레지스트를 사용하였고, tenting법에서는 텐팅용 필름을 사용하여 공정을 줄였다.

건식 필름 포토레지스트의 구성은 그림 2에 도시한 바와 같이 보호필름(cover film)과 베

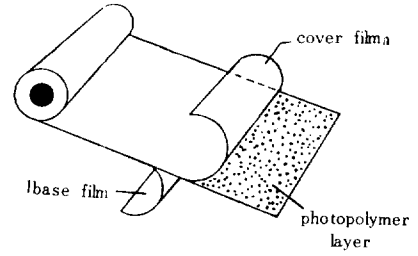


그림 2. 감광층이 보호필름과 베이스 필름 사이에 들어 있는 Dry Film Photoresist의 구성

스필름(base film) 사이에 감광층이 샌드위치 상태로 들어 있다. 보통 감광층의 두께는 20~90 μm 정도로 상표화되어 있는데, 25 μm 와 40 μm 정도의 얇은 것은 에칭과 도금용으로 사용되고, 50 μm 두께의 것은 인쇄회로기판 가공에서 텐팅용으로 사용된다.

베이스 필름으로는 파장 300nm 이상의 자외선 투과가 양호한 폴리에스터 필름이 가장 많이 사용되며, 두께는 보통 25 μm 정도의 것이다. 보호필름으로는 25~30 μm 두께의 폴리올레핀, 즉 PE나 PP 필름이 사용되며, 실제 작업시에는 벗겨내므로 단지 필름 포토레지스트의 제조, 보관시에 감광층을 보호하는 작용을 한다.

감광성 필름, 즉 건식 필름 포토레지스트는 일반적인 포토레지스트에서와 같이 노광에 의하여 감광층이 현상액에서 불용성으로 되는 네가형이 일반적으로 사용되고 있으며 포지형은 용도가 제한되어 있다. 또한 현상액의 종류에 따라서 구분하면 용제 현상액과 알칼리 수용액 현상형이 있다. 현상액으로서 유기용제를 사용하면 용제 현상형이고, 탄산칼슘 수용액 같은 알칼리 수용액을 사용하면 알칼리 현상형 이라 부른다.

필름 포토레지스트를 이용하여 레지스트 패턴을 만드는 공정이 그림 3에 도시되어 있다. 라미네이터를 사용하여 보호필름을 벗겨냄과 동시에 감광층을 기판에 접착하여 라미네이트시킨다. 일정한 회로 패턴을 가진 포토마스크를 통하여 자외선을 조사하여 필름을 노광시킨 후

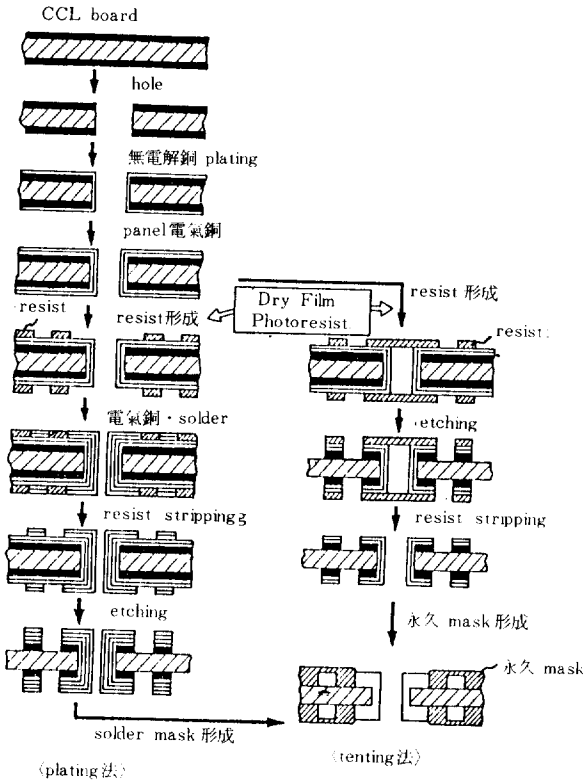


그림 1. 인쇄회로기판의 대표적인 제조공정

6. 光微細加工(Photolithography)

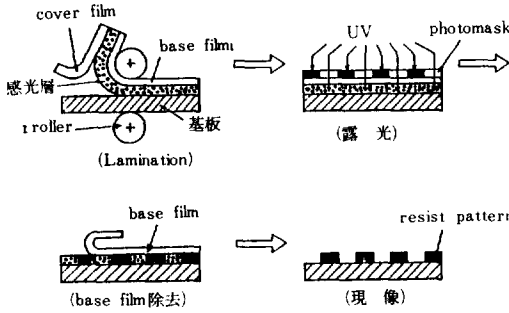


그림 3. 필름 포토레지스트를 이용한 인쇄회로 기판가공공정(라미네이션, 노광, 현상)

표면의 폴리에스터 베이스 필름을 제거한다. 다음에 적당한 현상액으로 현상하며 레지스트의 미노광부분이 용해되어 원하는 회로의 레지스트 패턴이 기판상에 남게 된다. 이에 따라 도금을 하거나 에칭하여 인쇄회로를 제작하게 된다.

필름 포토레지스트는 듀폰사가 Riston을 상품화한 이래 많은 회사가 제조에 참여하였다(표2). 특히 1980년대에 이르러 많은 일본회사가 감광성 필름을 제조하고 있지만, 현재 수요의 대부분을 알칼리 현상액을 사용하는 네가형의 리스톤 필름이 점하고 있는 것으로 알려져 있다.

표 2. Dry Film Photoresist의 제조회사

제 조 회 사	상 품 명
Du Pont	Riston
Dynachem(Thiokol)	Laminar
Hoechst(Kalle)	Oztec
Hercules	Aquamer
3M	Risolve
日立化成	Photec
日本合成化學	Alpho
東京應化	Ordyl
旭化成	Sunfort, DFR
積水化學	Photowel
室町化學	Müron
富士寫眞 Film	Vanx
三菱 Rayon	Dialpn
日東電氣	Neotrock
福助工業	Photolex

半導體 集積回路(IC)는 짧은 기간에 LSI, VLSI를 거치며 집적도가 급격히 향상되어 1M bit DRAM의 상품화도 시작되는 단계에 왔다. 반도체 집적도의 향상은 (photo)lithography의 역사와 같아서 미세가공의 선봉이 LSI(1~16K)의 10~5 μ m, VLSI(256K)의 1.5~2 μ m로부터 1M bit에서는 1.3~1.0 μ m로 되었고, 試作 단계의 4M bit에서는 선봉이 0.8 μ m에 이르는 submicron으로 발전하고 있다.

반도체 소자의 제작공정에서 미세가공은 무엇보다도 포토레지스트와 에칭방법을 이용하는 광미세가공(photolithography)에 의존하고 있으며, 이런 光加工(photofabrication)은 반도체 산업발전의 推進力 내지 原動力이 되었다 하여도 과언이 아니다. 포토리토그라피의 공정을 간략히 도시하면 그림 4와 같다.

실리콘 웨이퍼등 기판에 포토레지스트 液을 (스핀)塗布하고 건조시켜 기판상에 얇은 막을 만들고, 다음에 原回路 마스크를 통하여 빛을 조사하고(露光), 現像하여 레지스트 패턴을 얻

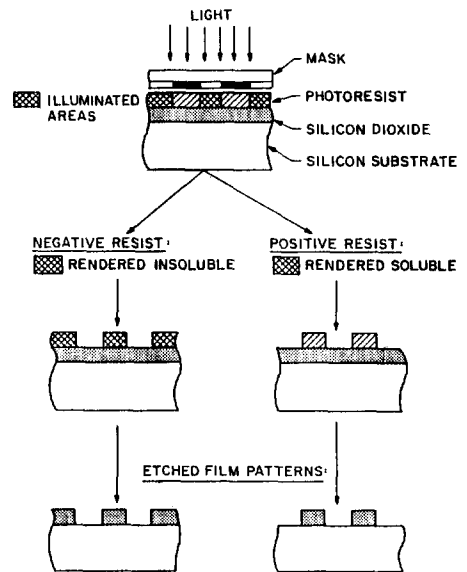


그림 4. 포토레지스트를 이용한 광미세가공 (Photolithography)

는다. 그 후에 에칭등의 가공을 행하여 원하는 微細回路를 최종적으로 만든다. 이러한 광미세 가공 공정에 의하여 단번에 많은 수의 동일한 반도체의 제작이 가능하게 되었다.

다음 항목에서 반도체 미세 패턴 제작에 사용되는 대표적인 감광성 포토레지스트 재료를 간단히 살펴보겠다.

7. 반도체 미세가공용 포토레지스트

반도체 제작시 광미세가공용으로 처음 이용된 포토레지스트는 네가형으로 poly(vinylcinnamate) 계통인 코닥사의 KPR이었다. 그후에 고분자화학, 광화학, 반도체 제작기술의 발달과 함께 각종의 우수한 감광성 고분자가 개발되었다. 그중에 특성에 맞는 다수의 포토레지스트가 실용화되었고, 현재에도 보다 우수한 성능의 포토레지스트 개발을 위한 연구가 활발하다.

반도체 미세가공용 (포토)레지스트에 요구되는 특성을 다음과 같이 요약할 수 있다.

- ㄱ) 사용한 光源(또는 放射線)의 파장에 일치하고 感度(sensitivity)가 높을 것,
- ㄴ) 解像度(resolution)가 높고 이미지 패턴의 팽윤(swelling)이 없을 것,

ㄷ) 基板에 도포된 레지스트 薄膜(thin coated film)이 균일성, 밀착성, 내식성, 내약품성, 전기절연성, 내열성이 우수하고 불순물 없이 고순도일 것,

ㄹ) 건식 에칭(dry ecching)에 대한 耐性이 클 것,

ㅁ) 일정한 품질과 보관 안정성이 있을 것,

ㅂ) 가공공정에 許用性이 클 것.

포토레지스트에는 화상의 형성조건에 따라 네가형과 포지형이 있고, 화학적 구성에 따라 一成分系 또는 二成分系로 분류가능하다. 표3에 네가형과 포지형의 (포토)레지스트를 화학성분에 따라 분류하고 대표적인 고분자의 예와 상품명을 게재하였다

가. 포지형 포토레지스트

현재의 발달한 VLSI 반도체 제조공정에서 submicron 미세가공 까지 가능한 나프토퀴논디아지드系(naphthoquinone diazide, NQA)는 매우 우수한 포지형 포토레지스트이다. 그림 5에 보인 포지형 포토레지스트는 크레졸 노볼락 수지를 매트릭스로 하여 광반응성 화합물(photoactive compound, PAC ; 또는 sensitizer라함)인 나프토퀴논디아지드 술폰산 에스터를 같이 배합하여 제조된다. 크레졸 수지는 알칼리 수용액 가용성으로 이 매트릭스 고분자에 의해 포지형 포토레지스트의 塗布성과 에칭에 대한 耐性이 부여된다.

포지형 포토레지스트 NQA는 원래 알칼리 용액현상액에 불용성이지만, 자외선 조사에 의해 나프토퀴논디아지드 PAC가 光分解反應으로 그림 5에서와 같이 알칼리 가용성인 3-indenecarboxylic acid로 변하여 전체 포토레지스트 혼합물이 알칼리 현상액에 가용성으로 된다. 즉 光照射部分은 PAC가 분해되어 有機酸으로 되므로 알칼리 불용성이었던 포토레지스트 필름이 현상액에 용해된다. NQA 포지형 포토레지스트에서 感光劑 PAC는 이렇게 極性(polarity)이 변화되어 용해억제작용을 하므로 溶解抑制劑(solubility inhibitor)라고 부르며, 또 이렇게 극성변화에 의하여 溶解度가 많이 변화되므로 현상액에서 이미지의 팽윤이 일어나지 않고 高解

표 3. (Photo) Resist의 형태와 종류(상품명)

Type	One Component	Two Component
Negative	COP Polystyrene Poly(chlorostyrene) KPR	Cyclized Rubber & Bisazide : HNR, KTFR, KTI, OMR, Selectilux N, JSR CIR
Positive	(Metha) Acrylates : PMMA, FBM, EBR, OEBR, ODUR, MPR. Polysulfones : PBS PMIPK	Cresol Novolac & Naphthoquinone diazide : AZ, HPR, KTI, OFPR, Ultramac, Microposit, Selectilux P, JSR PFR

像도가 얻어진다.

NQA계 포토레지스트의 현상액으로서는 알칼리 금속염의 수용액이 많이 사용되는데, 반도체 소자의 성능 열화에 원인이 되는 나트륨등의 금속 불순물을 피하기 위하여 alkylammonium hydroxide의 수용액을 현상액으로 사용하기도 한다. NQA계 포지형 포토레지스트의 제품은 표4에 보인 바와 같고, 이중에 Shipley사의 AZ와 Hunt사의 HPR, 東京應化工業社의 OFPR이

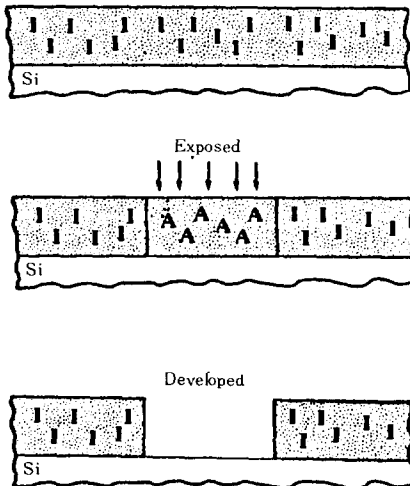
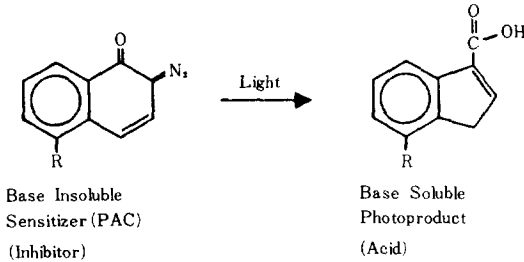
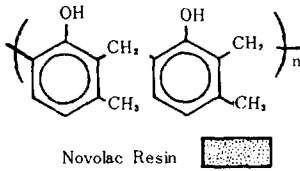


그림 5. 나프토퀴논디아지드계 포지형 포토레지스트의 화학성분과 광분해반응 및 레지스트 패턴 형성과정(노광부분은 A가 생성되어 현상됨)

표 4. Positive Photoresist 공급회사와 제품명

RESIST	SUPPLIER
Micropositive Resist, 800 Series(809, 820)	Eastman Kodak
Baker 1-PR	J. T. Baker
AZ-1300 Series	American Hoechst
AZ-4000 Series	American Hoechst
AZ-1400 Series	Shipley
AZ-2400 Series	Sh pley
Microposit Series	Shipley
Waycoat HPR-200 Series (204, 206)	Phillip A. Hunt
Ultramac PR 73, 74	MacDermid
Dynalith OFPR-800	Dynachem(Tokyo Ohka)
Selectilux P Series	E. M Chemicals
Isofine Positive Resist	Microimage Tech.
Acculith	Allied Chemical
JSR PFR	Japan Synthetic Rubber
KTI Series	KTI Chemical

많이 사용된다.

나. 네가형 포토레지스트

초기에 사용된 네가형 포토레지스트 KPR은 해상도와 보관안정성이 좋지 않아서 環化고무계(cyclized rubber) 네가형 포토레지스트로 대체되었다. 이것은 천연고무의 주성분인 polyisoprene을 고리화한 환화고무와 감광성 화합물 bisazide를 방향족 유기용제에 녹여 같이 혼합시킨 포토레지스트이다.

그림 6에 환화고무와 대표적 bisazide sensitizer인 2,6-bis(4-azidobenzylidene) cyclohexanone의 화학구조와 光架橋反應을 도시하였다. 광을 조사하면 비사이드의 광분해가 일어나고 이어서 환화고무와 가교반응으로 노광부분은 현상액에 불용성으로 되어 네가형 레지스트 패턴이 만들어진다.

환화고무계 네가형 포토레지스트는 감도가 높고 습식 에칭에 대한 내성이 좋고, 박막의 균일성과 밀착성이 우수하여 품질의 안정성과 공정 허용성이 커서 반도체 제조에 유용하게 사용되었다. 그러나 현상액 중에서 이미지의 팽윤 (swelling)이 일어나서 3μm 정도의 해상도를 갖

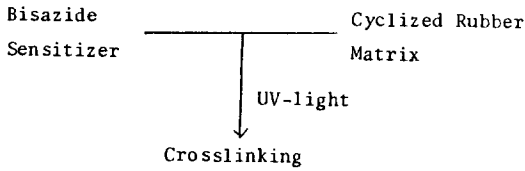
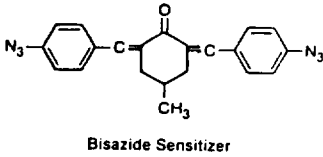
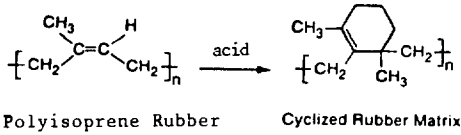


그림 6. 환화 고무계 negative photoresist와 光架橋反應

는 LSI 반도체 제작공정에까지만 사용되었다. 보다 높은 해상력이 요구되는 VLSI 제작에는 건식 에칭에 내성이 큰 NQA계 포지형 포토제지스트를 사용하게 되었다.

환화고무계 네가형 포토레지스트 제품을 표5에 보였는데, Kodak사의 Microposit, Hunt 사의 Waycoat HNR, 東京應化工業社의 OMR 등이 잘 알려져 있다.

다. 電子線(EB) 레지스트

유기고분자재료는 電子線(electron beam, EB) 같은 放射線에 照射되면 고분자 사슬이 끊어져 分解되거나 삼차원 망상구조를 이루는 架橋가

표 5. Negative Photoresist 공급회사와 제품명

RESIST	SUPPLIER
Microresist 700 Series, KTFR	Eastman Kodak
Waycoat HNR & HR Series	Phillip A. Hunt
Sclectilux N	E. M. Chemicals
OMR Series	Dynachem(Tokyo Ohka)
ONNR Series	Tokyo Ohka
Isopoly Negative Resists	Microimage Technology
JSR CIR	Japan Synthetic Rubber
KTI Series	KTI Chemical

일어난다. 따라서 방사선 분해형 고분자는 포지형 EB resist로 이용되고, 방사선 가교형 고분자는 네가형 EB 레지스트로 이용가능하다. 즉 적절한 현상액의 사용으로 분해된 EB 조사부분을 선택적으로 용해시키면 포지형이 되고, 가교된 EB 조사부분이 불용화 되면 네가형으로 된다.

반도체 제작에서 直接描寫(direct write) 용으로 보다 감도가 높은 EB 레지스트 재료의 개발에 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재로는 고품질의 크롬 마스크 제작에 EB 레지스트가 효율적으로 사용되고 있다.

표6과 표7에 포지형과 네가형의 전자선 레지스트를 각각 게재하였다. 몇가지 대표적인 EB 레지스트의 화학구조를 그림7에 보였다.

라. X-선 레지스트

미래 반도체의 超微細加工技術(microlithography)로서 soft X-ray lithography가 각광받고

표 6. 대표적인 포지형 전자선 레지스트

레지스트 고분자	제조회사와 상품명	개발기관
PMMA ; Poly(methyl methacrylate)	東京應化 OEBR-1000	IBM
Poly(cyanoacrylate)	富士藥品 FMR-E101	松下技研, 富士藥品 공동
FBM ; poly(hexafluorobutyl methacrylate)	Daikin工業 FBM-11C	茨城通研
PMIPK ; poly(methyl isopropenyl hetone)	東京應化 OEBR-1010	RCA
P(MMA/AN) ; poly(methyl methacrylate-co-acrylonitrile)	東京應化 OEBR-1030	日立
Terpolymer ; P(MMA/MAA/MAH)	IBM in house use	IBM
PBS ; poly(butene-1-sulfone)	Mead Assoc. PBS	Bell Lab

표 7. 대표적인 네가형 전자선 레지스트

레지스트 고분자	제조회사와 상품명	개발기관
PGMA ; poly(glycidyl methacrylate)	東京應化 OEBR-100	日立
P(GMA-co-EA) ; copolymer of glycidyl methacrylate and ethyl acrylate	Mead Assoc. COP	Ball Lab
SEL-N ; modified PGMA	Somal 工業 SEL-N	日本電氣 Somal工業 공동
CMS ; Chloromethylated polystyrene	Toyo Soda CMS	茨城通研
DCPA ; poly(dichloropropyl acrylate)	-	Bell Lab

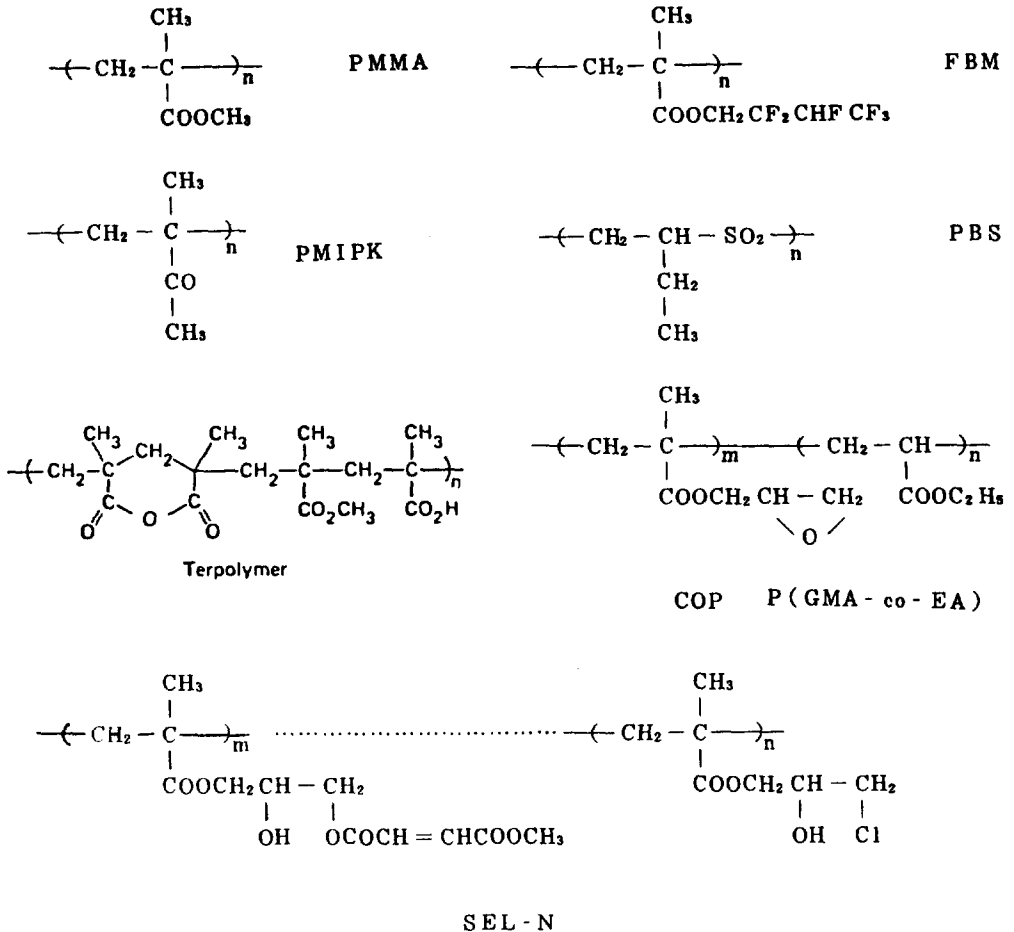


그림 7. 전자선 레지스트의 화학구조
 포지형 ; PMMA, FBM, PMIPK, PBS, Terpolymer
 네가형 ; COP, SEL-N

있는데, 여기에 쓰이는 레지스트 재료가 X-선 레지스트이다. X-선이 어떤 물질에 조사되면 물질내에서 2차 전자가 발생하여 물질의 화학변화를 가져온다. 따라서 X-선이 레지스트 재료에 대해 반응하는 양상은 전자선의 반응과 유사하다. 그러므로 전자선 레지스트가 그대로 대부분 X-선 레지스트로서 사용가능하다. 즉 PMMA, FBM, PBS 등이 포지형 X-선 레지스트로, 또 PGMA, COP, CMS, DCPA 등이 네가형 X-선 레지스트로서 이용된다.

마. 원자외선(DUV) 레지스트

반도체의 미세가공 선폭이 $1\mu\text{m}$ 정도로 고밀도화되면서 조사되는 광의 파장에 비례하는 빛의 회절 현상 때문에 해상도에 한계를 가져오게 되었다. 회절에 영향이 없는 전자선, X-선, 이온빔 등의 리토그래피가 개발되고는 있지만, 이들은 아직도 실용화에 기술상 난점이 있는 것으로 알려져 있다.

현재 고집적 반도체 제작에 실용화되어 있는 포토리토그래피의 유용한 점을 확장하는 방법으로서 照射波長을 보다 짧은 遠紫外線(deep UV, 파장 200~300nm) 영역으로 이동하여 해상도를 증가시키는 방법이 매우 효과적인 것으로 고려되고 있다. 원자외선 미세가공에서는 통상 광미세가공의 노광파장인 400nm 부근에서 단지 원자외선 파장 영역으로 광원을 이동하는 것으로 광미세가공기술을 그대로 이용가능하다.

원자외선 미세가공에 있어서도 이 파장에서 감도가 높은 원자외선 레지스트가 중요하게 요구된다. 이 분야에 활발한 연구가 수행되어 여러 가지 원자외선 레지스트가 이용가능하게 되었다. 일반적으로 알려져 상품화된 것이 EB 레지스트로 이용되는 PMMA와 PMIPK 포지형 원자외선 레지스트인데 감도가 불충분하여 다른 레지스트가 개발되고 있다. 또한 네가형 원자외선 레지스트로는 SEL-N(Somal공업), 化學改質된 PGMA(東京應化), MRS(日立化成) 등이 있다.

8. 맺음말

전기·전자산업에서 중요한 역할을 하는感光性 高分子 포토레지스트 내지는 레지스트에 대하여 이상에 개략적으로 기술하여 왔다. 특히 거시적, 미시적 의미로 미세회로를 제작하는데 사용되는 인쇄회로기판 가공용 필름 포토레지스트와 고집적 반도체 가공용 (포토)레지스트는 회로의 고밀도, 고집적화와 함께 중요한 핵심재료의 자리를 점하고 있다. 따라서 보다 우수한 (포토)레지스트 고분자를 개발하기 위한 연구가 자못 치열하다.

그 결과 우수한 성능의 (포토)레지스트가 새로이 개발되어 실용화 단계에 이르고 있다. 그 예로서는 化學增幅作用(chemical amplification)을 이용한 고감도의 (원자외선, 전자선)레지스트, 새로운 형태의 용해억제작용을 이용한 고해상도 레지스트, 平坦化 方向性 RIE를 이용한 2층(bilevel)과 3층의 多層 레지스트(multilevel resist), CEL(contrast enhancement layer), ARC(antireflective coating), self-dry developable resist(현상과정이 불필요하거나 플라즈마 건식 에칭) 등이 유망하다고 보고되었다. 또한 감광성 폴리이미드(photosensitive polyimide)도 상품화되어(EM Chemical의 Selectilux HTR, Ciba-Geigy의 PROBIMIDE, 그외에 Toray와 du Pont사의 제품) 반도체의 平坦化 層間絶縁體(planarization dielectric interlayer)로 유용하게 실용화되고 있다. 필름 포토레지스트 thick film을 이용하여 인쇄회로기판에 도선을 직접 도금하여 만드는 방법도 개발되었다.

이상에서 개괄적으로 기술한 감광성 고분자 포토레지스트 재료에 대해 보다 상세한 기술내용을 원하시는 분은 다음에 열거한 참고문헌을 참조하시기 바랍니다.

참 고 문 헌

1) T. Davidson, Ed., "Polymerers in Electronics", ACS Symposium Series 242, Washington, D. C., 1984.

2) L. F. Thompson, C. G. Willson, and J. M.J. Frechet, Eds., "Materials for Microlithography", ACS Symposium Series 266, Washington, D.C., 1984.

3) L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden, Eds., "Introduction to Microlithography", ACS Symposium Series 219, Washington, D. C., 1983.

4) L. F. Thompson, Ed., "Advances in Resist Technology and Processing II", Proc. SPIE 539, 1985.

5) C. G. Willson, "Advances in Resist Technology and Processing III", Proc. SPIE 631, 1986.

6) 永松元太郎, 乾英夫, "感光性 高分子", 講談社, 東京, 1977.

7) "UV·EB 硬化技術", (株)總合技術センター, 東京, 1982.

8) "エレクトロニクス用 有機材料", CMC Tech. Report 2, (株)シーエムシー, 東京, 1981.

9) "オプトテクノロジーと 機能性 高分子", (株)シーエムシー, 東京, 1982.

-총설과 논문-

10) 金殷泳, 安光德, "高分子 電子材料에 관하여", 폴리머(한국고분자학회지), 7, 334(1983).

11) 安光德, "高集積 半導體 微細加工用 레지스트" 電子工學會雜誌, 11, 75(1984).

12) 中野凱生 "水溶性 드라이필름", 電子材料, 25, 41 (1986).

13) 野野垣三郎, "感光性 레지스트", 高分子, 33, 824(1984).

14) M. J. Bowden, "Forefront of Research on Resists", Solid State Tech., 73(June, 1981).

15) H. Steppan, G. Buhr, and H. Vollmann, "The Resist Technique-A Chemical Contribution to Electronics", Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 21, 455(1982).

16) P.H. Singer, "Trends in Resist Design and Use", Semicond. Int., 68(Aug., 1985).

17) P. Burggraaf, "Multilayer Resist Processing Update", Semicond. Int., 88(Aug., 1985).

18) H. B. Pogge, "Material Aspect of Semiconductors", Chem. Tech., 497(Aug., 1985).

19) D. R. Strom, "Optical Lithography and Contrast Enhancement", Semicond. Int., 162(May 1986).

20) Solid State Tech., p119, 125, 133, 143, 153, 161(June, 1986).