

반도체용 화학재료 및 패턴형성 공정

최 상 준 · 박 춘 근

1. 서 론

최근 국내기술을 통해서 이루어진 1 Giga Bit DRAM (dynamic random access memory) 개발은 20여년의 국내 반도체 역사의 산물로 반도체 종합 예술의 한 단면을 보여주는 획기적인 대역사임에 틀림없다. 이와 같은 초고집적 밀도를 갖는 반도체 LSI 소자 개발은 전자통신 산업에의 직접적인 과급 효과를 빌어 최근 멀티미디어 시대를 한층 가깝게 접하게 하는 등 인류의 생활 패턴을 급격히 변화시키는 견인차 역할을 하고 있다. 이와 같은 초고집적 밀도를 갖는 반도체 LSI 소자의 탄생에는 회로 설계기술과 장비기술, 그리고 재료기술 및 공정기술이 뒷받침이 된 그야말로 기술의 총체적인 조화가 전제되어야 가능한 것으로 그만큼의 가치가 인정되어지고 있다.

반도체 device 개발에 필요한 공정은 크게 세정, lithography, etching, 이온주입, 박막형성, 금속배선 공정 등으로 이루어져 있고, 거의 모든 공정이 화학 반응 또는 화학적 현상을 최적화하는 과정을 거치는 것으로, 유기, 무기재료를 포함하는 초정밀 화학재료의 기량을 발휘하는 호화판 무대라고 표현할 수 있다. 그중에서 photo lithography 공정의 패턴 형성 기술이야말로 그 중 반도체 LSI의 초고집적화의 견인차 역할을 하고 있음은 공지의 사실이라 할 수 있다.

본고에서는 device 제조 공정의 핵심공정에 해당하는 lithography 공정을 간단히 정리하고 사용되는 재료중 화학재료, 특히 유기화학재료를 중심으로 그의 공정 활용도를 살펴보고자 한다.

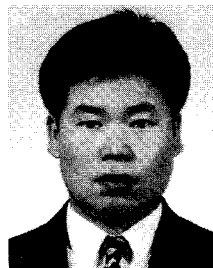
2. Lithography 공정과 화학재료

2.1 Lithography 공정

Lithography 공정은 크게 코팅, 노광, 현상으로 나눌 수 있으며 각각의 공정은 그림 1과 같이 공정 흐름에 따라 분류되어진다.

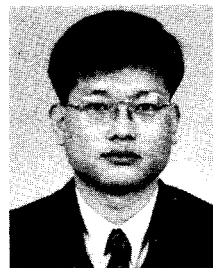
2.2 노광 기술

앞서 말한 바와 같이 반도체 기술의 핵심이 lithography라 하면 lithography 기술중에서도 장비를 포함한 노광 기술이 핵에 해당된다. 노광 기술에는 크게 optical, E-beam, X-ray 등으로 노광원에 따라 분류할 수 있다.



최상준

1989 부산대 화학과(B.S)
1990 한국과학기술원 화학과
이학석사(M.S)
1994 한국과학기술원 화학과
이학박사(Ph. D)
1994~ 삼성전자반도체연구소
현재 선임연구원



박춘근

1985 충남대 화학과(B.S)
1987 일본동경대학 화학과 이학석사
(M.S)
1990 일본동경대학 화학과 이학박사
(Ph.D)
1990~ 삼성전자반도체연구소
선임연구원
1995~ 삼성전자반도체연구소
현재 수석연구원

Chemical Materials and Lithography Process for Semiconductor

삼성전자반도체연구소(Sang Jun Choi and Chun Geun Park, San #24 Nongseo-Ri, Kiheung-Eup, Yongin-City, Kyungki-Do, Korea)

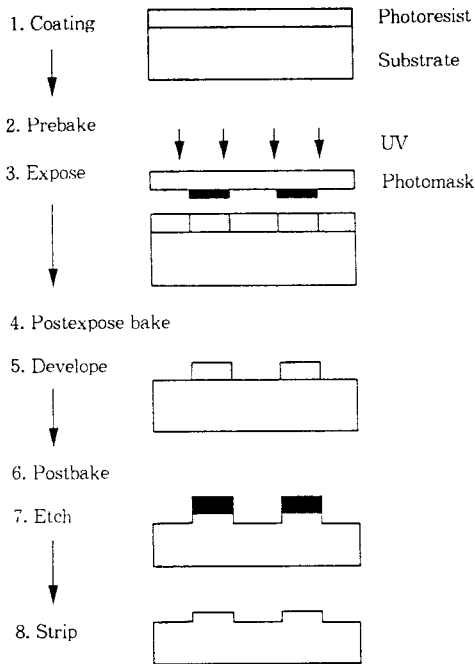


그림 1. Lithography 공정 흐름도.

2.2.1 Optical Lithography

Device 제조에서의 가장 큰 문제는 DRAM의 경우 대량생산을 위한 생산력에 있다. 즉 high throughput을 위한 장비 안정성, 가격, 효율 등의 모든 면이 조화를 이루어야 한다. 그러한 차원에 optical lithography는 가장 적합한 방법이라고 여겨지고 있고, 실제로 보편화된 방법으로 자리잡고 있다.

Optical lithography의 광원으로는 Hg arc lamp spectrum에서 보이는 g-line(436 nm), i-line(365 nm)을 사용하는 경우와 350-400 nm의 broad band를 사용하는 경우, deep UV light(245~252 nm)¹ 그리고 KrF excimer laser(248 nm), ArF excimer laser(193 nm) 등으로 나눌 수 있고 이들은 실제 양산에 사용되거나 검토되어지고 있다. 또한 노광 방법에 따라서 proximity/contact printing 방식, step and repeat 방식, scanning 방식 등이 있다.

현재 DRAM 시장의 주력 상품인 4M DRAM, 16M DRAM인 경우 g-line, i-line의 노광원을 이용한 stepper가 주요한 도구로 사용되고 있으며 차세대 device라 할 수 있는 256 MDRAM 및 1 Giga DRAM의 경우 해상 능력이 우수한 KrF 및 ArF lithography가 적극적으로 검토되고 있는 실정이다.

2.2.2 E-Beam Lithography

E-beam lithography는 exposure source로써 전자선을 사용하는 것을 말하는 것으로 25 KeV로 가속된 전자를 기준으로 De Broglie 파장은 단지 0.074 Å에 불과하

다.² Circular shaped Gaussian beam을 이용한 direct write의 경우의 전자선의 직경은 0.01 μm-0.25 μm의 범위를 갖으며,² 이러한 광원의 특성상 고분해능의 패턴 형성에는 매우 유효하다고 볼 수 있다. 하지만 생산의 관점에서 보면 패턴 자체가 복잡해지고 고집적화됨에 따라, 처리해야 할 data volume은 그에 비례하여 증가하게 되어 처리 속도가 떨어지게 되는 문제점을 안고 있다. 이를 해결하기 위한 일괄 노광법 등이 개발되어 있기는 하나 throughput 및 proximity effect 등 문제가 남아 있어 아직 실용화까지 기대할 수준에는 와 있지 않다. 초고해상도가 요구되는 Giga DRAM에는 강력한 노광 도구로 부상되고 있는 실정이다.

또한 DRAM에 E-beam lithography의 가능성을 타진할 경우의 또 하나의 난점으로 throughput 확보를 위한 수단으로 최소한 1 μC/cm²의 감도를 갖는 초고감도의 포토레지스트(PR) 개발 및 안정성 확보가 문제점으로 되어 있다.

2.2.3 X-Ray Lithography

X-ray lithography의 가장 큰 장점으로서는 사용되는 파장이 5~15 Å 범위이기 때문에 optical lithography에서 나타나는 light diffraction의 문제를 해결할 수 있다. 또한 대부분의 유기재료에 투과도가 높은 관계로 high aspect ratio의 패턴 형성에 유리한 것으로 이해되고 있다.² 하지만 그에 상응할 정도의 큰 난관으로는 mask 제작의 난점 및 제작 가격이 높은 점 등이 있다.

2.3 Lithography 공정에서의 패턴 형성 기술

패턴을 형성하는 기술에는 크게 wet development process(developer)와 dry development process(dry etching을 이용)로³ 나뉘어지고 있으며, 거의 wet development process가 양산 공정에 사용되고 있다.

Wet development process에 비해 dry development process는 DOF latitude(depth of focus, 공정여유도) 면에서 유리하며 미세패턴 및 high aspect ratio를 갖는 패턴 형성에 유리한 공정이라고 말할 수 있다. 하지만 dry development process의 경우 공정의 복잡성에서 유발되는 높은 가격과 공정진행시의 damage 그리고 입자 등의 숙명적인 문제가 남아 있는 관계로 아직까지는 개발 단계에서만 거론되고 있는 실정이다.

2.3.1 SLR(Single Layer Resist) Process

가장 일반적인 공정으로 기판과 레지스트로만 구성된 경우이다. 양산에 적합한 것으로 일반적인 g-line, i-line 레지스트에서 일반적이다. 요구되어지는 레지스트 두께는 공정 여유도, 단차 조건 및 기판와의 etching selectivity 등에 의하여 결정이 되나, 일반적으로 0.7-1.6 μm 정도의 두께가 각 layer에 따라 결정되어진다.

SLR 공정에 요구되어지는 포토레지스트(이하 PR) 특성은 고분해능, 넓은 DOF는 물론이고 sub-layer의 단차

극복을 위해 적절한 투과도를 갖는 레지스트의 선정이 중요하다. 경우에 따라서는 염료를 첨가하여 투과도를 조절한 dyed PR이⁴ 요구되어지기도 한다.

2.3.2 BLR(Bi-Layer Resist) Process⁵

BLR의 기본은 레지스트 특성 개선만으로는 해결할 수 없는 문제를 해결하기 위해 보조 수단으로 사용하는 것으로, 레지스트를 기준으로 레지스트 위 부분 또는 아래 부분에 특정한 기능을 갖는 재료를 사용하는 공정이다. BLR은 주로 광학적인 특성을 고려한 것으로 대부분이기는 하나 환경 오염의 방지 등의 목적으로 사용되는 경우도 있다.

2.3.2.1 BARC+PR

2.2.2에서 언급한 바와 같이 BARC 공정은 반사광 제거를 위한 공정이다. BARC+PR의 공정은 PR patterning 후 sub-layer는 main etching 전 ARC의 제거를 위한 에칭 공정이 추가되게 되는데 무기 ARC의 경우 적합성이 양호한 관계로 제거시 큰 문제는 없다. 유기 ARC의 경우는 적합성이 나쁘고 선택비가 크지 않은 관계로 제거시 문제가 되므로 유기 ARC와 레지스트의 etching selectivity를 고려한 재료의 최적화가 요구된다.

2.3.2.2 Bottom Layer Resist(BLR)+PR

BLR+PR 공정 또한 BARC+PR 공정과 유사한 공정으로 ARC 기능을 갖고 있다. BLR이 갖는 또다른 기능으로는 평탄화 기능으로 기판의 단차이상으로 PR을 코팅하여 단차에 의해 발생하는 notching, bridging 등에 의한 공정 margin의 협소화를 막을 수 있다.

Bottom layer resist로는 top PR과의 혼합을 막기 위하여 극성이 다른 용매를 사용하는 경우와, hard bake를 통한 가교반응이 추가되기도 한다.

또한 top PR의 경우 bottom resist의 에칭시 선택비를 확보하기 위해 Si-containing resist가⁵ 일반적으로 사용된다. Top PR의 wet development에 의해 패턴 형성 후 top PR을 mask로 사용하고 dry development를 통하여 최종 패턴을 얻는다.

2.3.2.3 PR+O/C(or TARC)

PR+O/C(or TARC)의 경우에는 PR 위에 특정 기능을 갖는 막을 코팅하는 경우로 protecting layer 또는 굴절률 조절을 통한 반사 방지막 등이 이에 해당된다.

PR+O/C는 주로 화학 증폭형 레지스트가 해당되며 화학 증폭형 레지스트의 PED(post exposure delay)를 줄이기 위한 보호막이다. 주로 수용성 고분자를 사용하면 공기중 오염원(주로 NH₃)으로부터 레지스트를 보호하기 위하여 강산성을 띄는 것이 특징이다.

막 두께는 약 2000 Å 정도가 일반적이며 막 두께가 얇은 경우는 오염원으로부터 영향을 받기도 한다. 상기 O/C의 기본 목적이 보호기능이니 만큼 광학적으로는 투명도가 높아야 한다. 또한, 레지스트 막 위에 코팅이 되

어야 하므로 서로 혼합이 되어서 안되는 것이 기본 조건에 속한다. 또한 PR+TAR의 경우는 PR+O/C와 기본 특성이나 적용 범위가 유사한 면이 있으나 TAR(top anti-reflector)의 경우는 굴절률이 조정된 막을 사용하는 것이 특징이다.

최근의 더욱 응용된 예로는 protecting의 기능을 ARC의 기능을 부여하여 부가가치를 높이는 연구가 각 PR maker에서 진행 중에 있다.

2.3.2.4 PR+CEL

CEL(contrast enhancement layer)은 콘트라스트 향상을 목적으로 사용되는 보조재료(CEM: contrast enhancement material이라고도 함),⁷⁻⁹ CEL의 기본개념은 PR 위에 photo bleachable material(dye)을 주성분으로 하는 얇은 막을 형성하여, mask 통과 후 레지스트에 도달되는 빛의 aerial image의 상대 intensity를 증폭시켜 콘트라스트를 증가시키는 것이다. 이를 위해서는 이들의 dye는 빛에 의해 bleaching되는 속도가 빠른 재료가 요구되며, 그 예로는 여러 종류의 diazonium salts,^{10,11} nitrones,¹² polysilanes,¹³ Meldram's diazo analaques¹⁴ 등이 있다.

2.3.3 MLR(Multi Layer Resist) Process¹⁵

MLR은 일반적으로 triple layer resist process를 말하는 것으로 wet process(top PR)와 dry process(bottom + interlayer oxide)가 혼합된 공정이다(그림 2). Bottom PR의 목적은 평탄화 및 ARC 기능을 보유하고 있으며 interlayer oxide는 bottom PR과 top PR의 혼합을 막음과 동시에 bottom resist의 etching mask로서 역할을 한다.

MLR process를 통하여 얻을 수 있는 장점으로는 tpr이 낮은 이유로 상대적으로 high resolution 확보가 가능하며, 평탄화가 되어 있어 단차 등에서 공정 margin을 확보하기 용이한 점 및 footing, bridging, under-cut 등의 막질의 존재가 없다는 점 등이 있다. 하지만 wet process와 dry process의 혼합형으로 공정이 복잡한 면과 dry process상의 문제점(예: 입자)을 안고 있다.

2.3.4 Dry Development Process

Dry process라 함은 현상시 wet developer를 사용하지 않고 dry etching을 이용하여 패턴을 형성하는 공정을 말하는 것으로 Si-containing Bi-layer의 bottom resist etch 공정과, MLR system에서의 interlayer oxide etch 공정 이후 그리고 top surface imaging(TSI) 공정 등을 예로 들 수 있다.

2.3.4.1 TSI(Top Surface Imaging) Process

TSI 공정이라¹⁶ 함은 레지스트의 표면부위에 imaging을 한 다음 image가 형성된 부분과 형성되지 않는 부분을 dry etching을 통하여 패턴을 형성하는 공정을 말한다.^{16,17}

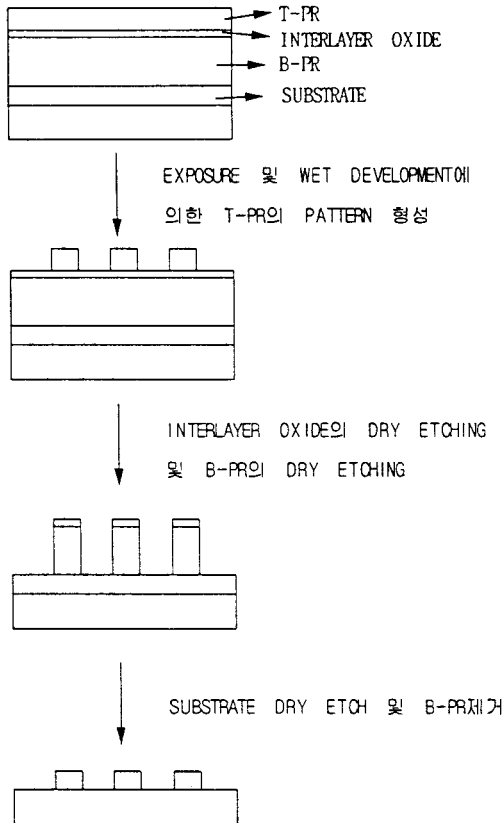


그림 2. MLR 공정의 흐름도.

그림 3에는 대표적인 gas phase silylation에 의한 TSI 공정을 나타낸 것으로 표면 imaging을 위한 노광 후 HMDS(hexamethyldisilazane) 나 TMDS(tetramethyldisilazane) 등과 같은 Si 함유시약을 사용하여 레지스트의 수지 부위의 -OH를 -O-Si-R 형태로 치환(negative PR의 경우 비노광부)하는 공정과, 치환하지 않은 부위(negative PR의 경우 노광부)를 O₂ plasma etching 공정에서 Si이 있는 부분은 SiO_x의 형태로 되어 보호층으로 작용하여 패턴으로 남게 되며 그외의 부분은 산화되어 제거된다(그림 4). Si 치환 반응은 diffusion mechanism을¹⁷ 갖고 있어 노광 부위와 비노광 부위를 선택적으로 반응시킬 수 있다. 예를 들어 노광 부위가 가교가 되는 negative working resist의 경우는 비노광부에 diffusion/치환 반응이 일어나며 에칭한 후 비노광부가 최종적으로 패턴으로 남게 된다.

2.3.4.2 Multiple Layer Process

MLR, Bi-layer process(2.3.2.2의 경우)의 경우는 1차 패턴 형성까지는 wet development에 의하면 최종 패턴을 형성하기 위해서는 dry process가 가해져야 하는 것으로 공정 차원에서 SLR과 구별하여 말하여야 한다. 특히 bilayer의 경우 TSI 공정과는 달리 레지스트의 레지

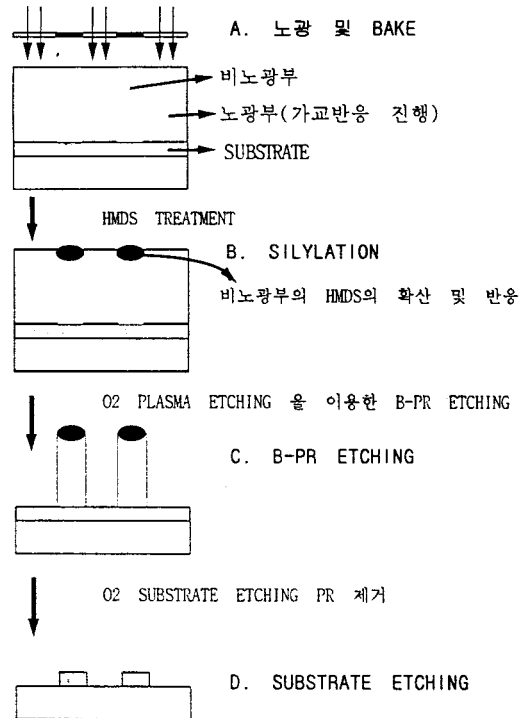


그림 3. Gas phase silylation에 의한 TSI 공정의 흐름도(광 가교형 PR을 이용한 posi. tone 공정).

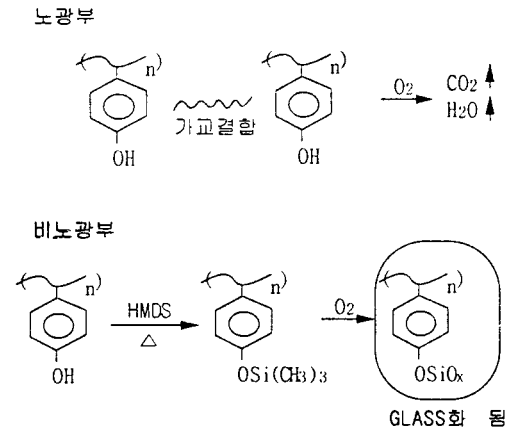


그림 4. TSI 공정의 mechanism.

스트의 back-bone에 Si를 포함하거나 치환기의 일부에 Si를 포함하는 수지를 주성분으로 구성되어¹⁶ 있으며, MLR이나 TSI보다 공정 면에서 간단한 점에서 향후 주목을 받을 것으로 예상된다.

2.4 Lithography 관련 재료

Lithography 공정 중 화학재료를 사용하는 공정으로는 dehydration 공정, PR coating 공정, side rinse, development를 기본으로 BARC(bottom anti-reflective

coating), TARC(top anti-reflective coating) 공정이 있으며 그외에도 여러 종류의 화학재료가 사용되고 있다.

2.4.1 웨이퍼 표면처리/Dehydration

前 공정에서 세정 공정을 거쳐 lithography 공정으로 웨이퍼가 전송이 되면 우선 웨이퍼 표면의 탈수과정이 행하여진다. 일반적으로 고온 bake 공정을 통한 탈수 공정도 가능하나 처리효과를 극대화시키기 위하여, HMDS(hexamethyldisilazane)와 같은 silazane gas의 분사를 통하여, Si 웨이퍼 표면의 Si-O-H 형태의 친수성인 상태를 소수성인 상태로 바꾸어 준다(그림 5). 이는 웨이퍼 표면과 레지스트와의 접착력을 향상시키기 위한 공정으로 코팅 불량을 방지하기 위한 필수적인 공정으로 자리잡고 있다. 그에 대한 이유로는 노광부와 비노광부 사이의 수용성 알카리 developer(일반적으로 TMAH : tetramethylammonium hydroxide)에 대한 용해 속도차를 증대시키기 위해 dissolution inhibitor의 고성능화가 일반화되어 있기 때문이다. 즉 레지스트를 점차 소수성의 상태로 개발하려는 경향이 있기 때문이라고 말할 수 있다. 따라서 웨이퍼 표면이 친수성인 경우 극성 반발로 코팅 불량이 발생하게 되므로 photo resist coating 전 상태에서 웨이퍼는 HMDS 등을 이용한 탈수과정을 필요로 하게 된다.

2.4.2 BARC Coating

BARC(bottom anti-reflective coating)의 목적은 웨이퍼 표면으로부터 반사되는 노광원의 반사광을 제거하기 위한 것으로 무기재료를 이용한 간섭형과 유기재료를 이용한 흡수형 BARC가^{18,19} 있다. 무기 ARC의²⁰ 경우 CVD(chemical vapor deposition)를 통한 deposition을 하기 때문에 평탄성이 우수하나, 공정진행 후 필요에 의해 제거를 해야 할 경우 완전 제거가 어려운 단점이 있

이러한 것과는 반대로 유기형 ARC의 경우 스핀 코팅에 의한 것으로 평탄성의 문제는 다소 갖고 있으나 산소 플라즈마를 통한 ashing 과정에서 제거가 용이한 특징이 있다. 유기 ARC를 구성하는 성분으로는 유기 고분자 중심의 염료 혼합형과¹⁸ novolak 수지의 열산화를 이용한 단순한 재료도¹⁹ 있다. 유기 BARC의 재료 특성상 요구되는 점으로는 포토레지스트보다 에칭속도가 높아야 하는 점이 있는데, 이는 골진 불필요한 ARC를 제거시 패턴의 열화가 없어야 하기 때문이다. 또다른 특성으로는 PR과의 혼합이 없어야 하는 점이 있다.

2.4.3 포토레지스트

포토레지스트는 패턴 형성은 물론 노출된 기판의 에칭시 masking 역할을 하는 lithography 공정의 핵심 재료이나, 대부분의 유기재료와 같이 공정이 끝난 후는 제거되어, 소자에는 남아있지 않다. 하지만 반도체 기술의 첨병이라고 불리워지는 lithography 기술은 한편으로는 고성능 노광기와 고성능 재료의 선택 여하에 좌우되기도 함으로 재료개발 과정이 끊임없이 지속되고 있다.

포토레지스트에 요구되는 가장 큰 특성으로는 고분해능과 고감도로 크게 나눌 수 있으나, 무엇보다도 안정된 특성을 낼 수 있는 재료의 선택이 중요하다.

2.4.4 Side Rinse Solvent & Thinner

Side rinse라 함은 PR 스티인 코팅한 후 웨이퍼의 가장 자리에 엉겨 있는 PR을 제거하기 위해 웨이퍼의 위 부분과 아래 부분을 일정한 길이(약 2 mm 전후)만큼 절단하는 공정으로 입자오염 발생원을 줄임과 동시에 웨이퍼 취급을 용이하게 하기 위한 목적이 있다. Side rinse 용매로는 레지스트의 용제를 그대로 사용하는 것이 가장 바람직하다. PR을 제거 후 dry spin을 통한 건조외에 특별한 건조과정이 없으므로 증발력이 높은 것이 바람직하며, PR 구성물이 다양해짐에 따라 용해 특성이 높은 안전한 용매가 바람직하다.

2.4.5 TARC(Top Anti-Reflective Coating)²¹

빛이 A매질에서 B매질로 다른 매질을 통과할 경우 만약 굴절률이 다른 매질인 경우 일부의 광은 반사를 하게 되고, 일부의 광은 흡수 또는 투과하게 된다. 이와 같이 노광원에 대한 굴절률은 공기와, 레지스트 그리고 Si 웨이퍼(실제경우의 여러 막질에서도 마찬가지로임)에서 차이가 있게 되어 실제로 계면사이에서 반사를 일으키게 되고, 레지스트 막내에서는 다중 간섭 현상이 유발되게 된다. 이때 발생하는 현상으로는 동일 소자내의 누적된 단차 등에 의해 불가피하게 서로 다른 두께를 갖는 PR의 경우 단위 부피당 상대적으로 노광된 에너지의 양은 두께의 변화에 의존하여 변하게 되며 결국 패턴 형성시 CD(critical dimension)차를 유발시키게 된다. 그림 6은 막 두께에 따른 CD 변화를 나타내고 있으며 통상 이를 swing curve라고 부른다.

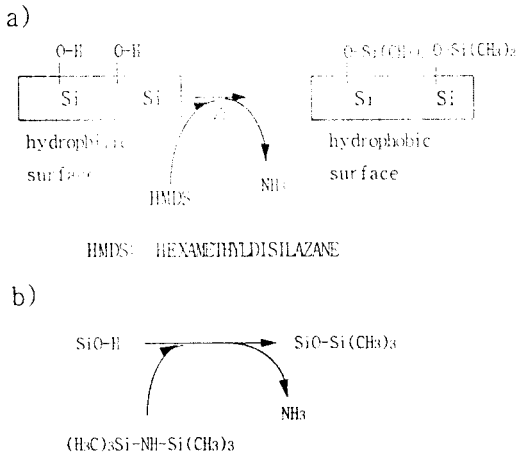


그림 5. a) HMDS처리 전후의 Si 웨이퍼 표면상태, b) dehydration mechanism.

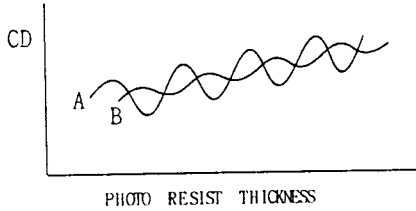
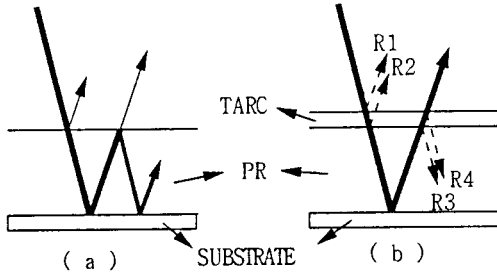


그림 6. PR 두께 변화에 따른 동일 에너지에서의 CD 변화(swing curve), A : without TARC, B : with TARC.



a) 막내 다중 간섭 발생 model,
b) TARC 사용의 반사광 제거 모식도.

그림 7. TARC 사용에 의한 반사광 제거 모식도(R_1 과 R_2 또는 R_3 와 R_4 간의 간섭에 의해 반사광 제거).

이와 같은 레지스트 막내 다중 간섭 현상을 제거하여 CD차를 최소화 하기 위하여 TARC가 사용된다. TARC의 기본개념은 렌즈의 multicoating과 같은 역할을 하는 것으로 적절한 굴절률을 갖는 재료(이론상으로는 $\sqrt{n_{pr}}$ 에 해당하는 굴절률을 갖는 재료, n_{pr} 을 PR의 굴절률)를 PR 위에 코팅하여 TARC와 PR과의 사이에서 반사된 광(R_1 또는 R_3)과 레지스트와 웨이퍼 계면에서 반사되어 레지스트 밖으로 나오는 광(R_2 또는 R_4)(그림 7)을 간섭시켜 반사광을 소멸시키는 것을 목적으로 한다. 사용 두께는 광원에 따라 목적에 따라 최적치가 다르게 되는데 $T_{tar} = \lambda/4n$ 로 주어진다(n 은 TARC의 굴절률, λ 는 사용광원의 파장). i-line(365 nm) 사용시 약 1.45 정도의 굴절률을 갖는 재료(이론적으로는 약 1.30이 최적치)의 경우 패턴형성 후의 CD 변화율은 미 사용시에 약 30% 까지도 감소효과를 보이고 있다.

일반적으로 굴절률이 낮은 불소계 고분자가²² 주종을 이루고 있으나, BARC 역시 TARC와 마찬가지로 PR과의 혼합이 없어야 하므로 수용성 고분자를 기본으로²³ 하고 있다. 노광 후 TARC는 development 공정에서 PR과 함께 동시에 제거된다(실제로는 PR전에 제거됨).

최근 TARC의 개발 경향으로는 RI 조절과 함께 외부 공기 오염원으로부터의 영향에 의한 부반응 또는 중화 반응을 제거하기 위하여 보호막의 기능을 겸한 over coating 재료가 개발되고 있다(이는 주로 화학 증폭형 레지스트의 경우에 해당됨).

2.4.6 Developer

특수 용도가 아닌 일반적인 PR의 developer는 대부분 수용성 알칼리 용액을 사용하고 있다. 주 원료로는 TMAH(tetramethylammonium hydroxide)를 사용하고 있으며 초순수 water에 TMAH를 2.38 wt% 포함시킨 경우가 일반적이다(상품으로 TOK(東京 應化)社の NMD-3가 있음). 용도에 따라서는 계면활성제를 소량 첨가한 경우도 있다(NMD-W가 이에 해당).

Developer는 노광부(posi.형 PR의 경우) 또는 비노광부(nega.형 PR의 경우)의 레지스트를 선택적으로 제거하기 위한 용도로 사용된다. 일반적인 공정에서는 현상 시간은 약 60초 정도이다. 관리 항목으로는 developer내의 금속 농도와 TMAH 농도, 입자 등이 있으며 공기 중의 이산화탄소와 접촉시 염을 형성하여 농도변화 등이 발생할 가능성이 있으므로 취급시 주의를 요한다.

2.4.7 기타

이상에서 살펴본 화학약품 이외에도 레지스트 공급 용기, 튜브 등의 세정 또는 PR stripping 등을 위해 극성이 강한 유기 용제가 사용되기도 한다.

2.5 포토레지스트(PR)

포토레지스트는 lithography 공정에 사용되는 chemical 중에서 가장 핵심 재료에 해당하는 것으로 현재까지는 국산화율이 5% 미만의 대표적인 수입의존 재료이다.

2.5.1 노광원에 따른 분류

포토레지스트는 노광원에 따른 i-line(365 nm), KrF(248 nm), ArF(193 nm), E-beam, X-ray 등으로 크게 분류할 수 있다. 이는 감광제가 어느 파장의 광원에 대해 감응을 하는 가에 의해 분류한 것으로 g, i-line의 경우는 Hg-arc 광원으로부터의 일부 광원을 이용하고 있으며, KrF, arF excimer laser의 경우는 laser 광원을 이용하여 광학의 연장선상에 있고, E-beam, X-ray와 구별을 하고 있다.

2.5.1.1 i-Line Resist

i-Line resist는 일반적으로 conventional resist라고 말하는데, 이것은 cresol novolak resin을 주성분으로 하며 i-line(365 nm)에 대해 감광특성을 지닌 diazonaphthaquinone(DNQ) compound가 photo active compound(PAC)로²⁴ 작용을 한다. novolak 레지스트의 경우 그림 8에서 보여주듯이 novolak 수지와 DNQ PAC으로 이루어져 있으며 DNQ의 경우는 developer에 대한 용해 억제제로 작용하고 있으며, 빛을 받았을 경우 acid화되어 레지스트의 polarity 변화가 발생하여 developer에 용해되는 특성을 갖게 된다.

이때의 광양자 수율은 약 20-30% 정도로 알려져 있다. 일반적인 경우 수지와 PAC이 용매에 대해서 차지하는 solid content는 약 30 wt% 정도에 해당하며, 그 중에서 PAC이 차지하는 비율은 수지에 대해 약 30% 정

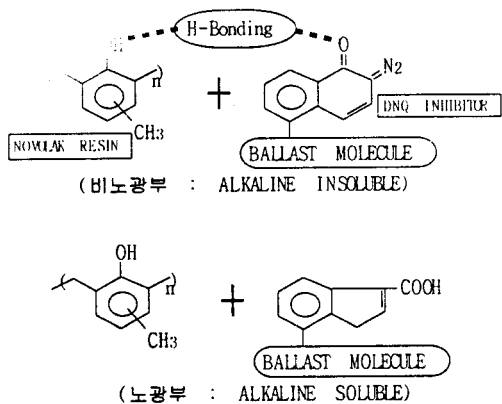


그림 8. Novolak 레지스트의 구성 및 Mechanism.

도 함유되고 있다.

일반적으로, 수지의 역할로는 패턴을 유지하기 위하여 필름 형성 특성 및 투명도가 양호해야 하는 특성과 내열성 및 내 에칭성이 확보되어야 한다. 상기 i-line의 주종을 이루던 novolak 수지의 경우 DUV(248 nm) 영역에서는 흡광도가 높은 관계로 기본 특성을 만족하지 못하여 사용할 수 없게 된다. 이에 대해 PHST(polyhydroxystyrene)의 경우는 상대적으로 투명도가 확보되는 동시에 열적 특성 및 내 에칭성 등의 문제가 없는 관계로 DUV, KrF excimer laser 대응 PR로 사용되고 되었다.

2.5.1.2 DUV(KrF) Resist

일반적으로, deep UV 레지스트를 흔히 화학 증폭형(chemically amplified) 레지스트라 하는데,²⁵ 화학 증폭형 레지스트라 함은 양자 수율이 100% 보다 큰 레지스트를 의미하는 것으로, IBM의 ITO 등에 의해서 처음으로 불리워졌다.

개발구성은 수지와 PAG(photo acid generator)을²⁶ 기본으로 콘트라스트 향상 및 용해도 조절을 위해 반응급 지체를 사용하는 경우가 있다. 그림 9에는 IBM의 화학 증폭형 레지스트의 모델을 나타낸 것으로, PHST 수지의 일부를 *t*-BOC(*tert*-butoxycarbonyl) group으로 적당한 비율(*n*/*m*)만큼 치환하여 developer에 대한 용해도를 제어한 것을 matrix resin으로 하고 있다.

노광에 의해 형성된 acid는 O-*t*-BOC을 O-H로 환원시켜 알칼리 용액에 녹는 상태로 만들며 이때 부산물로 나온 H⁺는 다시 주변의 *t*-BOC을 deprotection 하는데 사용되는 연쇄반응을 통해 증폭작용을 하게 된다.

현재는 위의 *t*-BOC/PHST 이외의 수지 개발이 활발히 진행되고 있으며, PAG의 선정에도 PR maker 각각 독특한 PAG의 개발에 심혈을 기울이고 있다.

화학 증폭형 레지스트의 각 구성 성분별에 대한 요구 조건 중 수지의 경우는 고투명, 고내열성을 갖추어야 한다. 알칼리 현상액에 대한 용해속도의 제어력과 분자량의 제

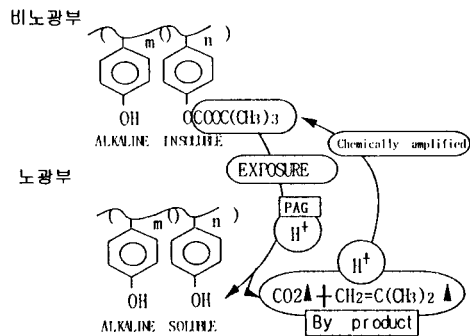


그림 9. PHST/*t*-BOC 화학 증폭형 레지스트의 구성 및 mechanism.

어 또한 성능과 밀접한 같은 관계를 갖고 있어 1에 가까운 분산도의 수지가 요구되고 있다.

PAG의 경우는 수지에 대해 대부분 10% 이하의 함유량을 갖는 것으로 흡광도가 낮으면서도 산 생성의 광양자 수율이 좋은 것이 요구되고 있고, 또한 열특성 및 안정성이 높은 것이 요구되고 있다.

화학 증폭형 PR의 경우는 주반응이 노광에 의해 형성된 산이 *t*-BOC 또는 protecting group을 deprotecting 시키는 반응으로 반응에 따르는 활성화 에너지(Ea)의 높고 낮음에 따라 PEB(post exposure bake)의 온도 및 공정 조건이 결정된다. 이와 같이 노광에 의해 생성된 산의 거동이 중요한 만큼 노광전의 pre-bake 또한 산의 diffusion 과정에서 중요한 변수로 작용하며, 무엇보다도 외기로부터의 알칼리 화학종(예를 들면 NH₃ 등)에 의한 표면 중화 또는 산성분의 표면 증발 등은 레지스트 표면 부위에서 deprotection 반응이 원활히 일어나는 것을 방해하여 패턴 형성 후 표면부위의 난용해 층으로 인해 T-shape가 형성되기도 한다. 이와 같은 현상은 노광후 bake까지의 delay time에 의존성이 강하여 통칭 'PEB delay effect'라는 문제로 대두되고 있는 실정이다. 또한 기관의 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 현재의 개발의 문제점으로는 막질 의존성과 환경 영향 등을 얼마나 줄일 수 있는가에 있다.

2.5.1.3 ArF Resist

DUV 영역에서 투명하며 안정한 poly(hydroxystyrene) (PHST) base polymer가 ArF(193 nm) 영역에서는 빛을 흡수함으로써 더이상 레지스트로서의 기능을 할 수가 없게 되어 새로운 ArF용 레지스트 재료가 필요하게 되었다.

일반적으로 이러한 ArF 레지스트용 고분자가 갖추어야 할 조건들을 살펴보면 다음과 같다.

- 1) High transparency at 193 nm
- 2) High dry etch resistance
- 3) Good adhesion to substrate
- 4) Conventional developer

일반적인 ArF용 single-layer resist로서 초기 IBM사 model(Ver 1.0)인 terpolymer; poly(methyl methacrylate-co-*t*-butyl methacrylate-co-methylacrylic acid)가 있는데, 이것은 193 nm 영역에서 투명한 재료이나 dry etch 내성에 매우 약한 문제점을 안고 있다.

일반적으로 dry etch 내성을 만족시키기 위해서는 고분자의 반복 단위내에서 산소에 비해 carbon density가 높으면 좋다.²⁷ 이러한 점에서 aromatic ring이 에칭 내성이 좋으며, 이와 비슷한 내성을 가지는 것이 alicyclic group(adamantyl, norbornyl, isobornyl, tricyclodecanyl, etc) 등이 있는데, 이러한 group을 도입한 methacrylate polymer를 이용해 에칭 내성을 보강하고 있다.

또한, 최근에는 에칭 내성을 증가시키기 위해 acrylic polymer가 아닌 cyclic backbone 구조를 갖는 고분자를 이용해 에칭 내성 문제를 해결하고자 하는 시도가 이루어지고 있다.²⁸ 그리고 한 가지 더 ArF 레지스트에 있어 문제점으로 대두되는 것이 접착 특성 및 developer 문제점을 들 수 있는데, 접착 특성이 나쁠 경우 레지스트의 pattern lifting 현상이 나타나며, 현상시(development)에는 conventional developer를 묻혀서(10~20배 정도 묽힘) 사용하여야 하는 문제를 안고 있다.

최근에 여러 device maker에서 각 회사의 고유 model(그림 10)을 가지고 ArF 레지스트에 있어 많은 연구가 진행되고 있으나, 아직까지 ArF 수지의 경우는 내에칭성 및 접착 문제가 있어, 향후의 고 에칭 내성 및 접착이 개선된 재료의 개발이 시급한 상황에 있다.

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

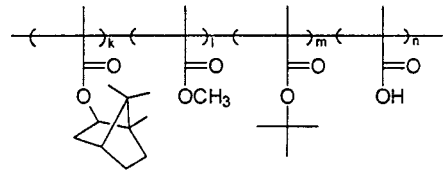
2.5.2 Polarity에 따른 분류

레지스트의 초기 단계에는 주로 negative PR이 주종을 이루었으나, 현재는 양산기준에서 볼 때 거의 100%에 가깝게 DRAM device에서는 positive가 주종을 이루고 있다.

2.5.2.1 Negative Tone Working PR²⁹

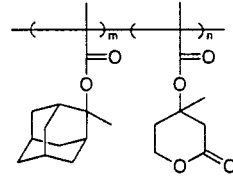
Negative tone working PR은 노광후 노광부위가 패턴으로 남는 PR을 통칭하는 것으로 수지, PAG, 가교제로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 수지만으로 가교되도록 설계되거나 수지+가교제의 형태로 된 경우도 있으나 최근 i-line 및 deep UV nega. tone PR의 경우는 수지, PAG, 가교제의 3성분을 기본으로 하고 있다. 가교제로는 HMMM(hexamethoxymethyl melamine)과 같은

IBM (Ver 2.0)



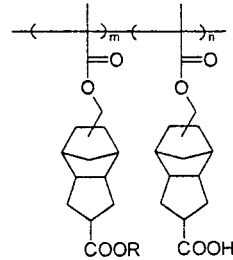
- Low Etch Resistance
- Poor Adhesion
- Special Developer

FUJITSU



- High Etch Resistance
- Conventional Developer

NEC



- High Etch Resistance
- Poor Adhesion
- Special Developer

그림 10. Device maker의 ArF 레지스트 구조.

melamine류가 주를 이루고 있다.

Nega. PR의 경우는 가교제와 수지의 상대 용해도가 profile 특히 top 부분의 round profile과 깊은 관계를 갖고 있는 관계로 재료 선정, 최적화시 유의해야 한다. 또한 nega. PR의 경우 산 존재시 가교제의 열 특성이 좋지 않을 경우, bake 온도 의존성이 강하게 나타나게 되므로 PAG과의 상용성 또한 중요한 변수로 작용한다.

2.5.2.2 Positive Tone Working PR³⁰

앞에서도 언급한 바와 같이 g, i-line 레지스트의 경우는 대부분 posi. PR이 주종을 이루고 있다. Posi. PR이라 함은 노광 부위가 developer에 의해 제거되는 특성을 가진 레지스트를 말하는 것으로 레지스트와 감광제 그리고 용해억제제로 구성되어 있다.

Posi. PR의 경우에는 콘트라스트 향상을 위해 developer에 대한 용해도 차를 최대로 하는 것이 핵심이다. 노광전의 용해도를 낮추는 방향과 노광후의 용해속도를 증가시키는 방향으로 개발방향이 나뉘어지나, 동시에 양 특

성을 얻기 위해 inhibitor를 포함한 각 구성 성분의 최적화를 행하는 것이 일반적이다.

Positive의 최대의 강점으로는 mask의 defect 관리상 C/H(contact hole) 패턴에 적합하고, 고 해상성을 얻을 수 있다는 점을 들 수 있다.

3. 맺음말

이상에서 언급한 유기재료 외에도 반도체 제조를 위해서는 많은 재료들이 사용되고 있다. 최근, 재료의 국산화를 시도하고 있으나, 원재료를 안정하게 공급받을 수 있는 상황에는 미치지 못하고 있는 실정이다.

반도체 공정 개발 및 소자 개발의 중요한 인자 중의 하나인 재료를 예로 들어 공정 중심으로 설명을 하였다. 보다 많은 분야에서 반도체 화학재료에 대해 깊이를 더 하여야 만이 지속적인 반도체 분야의 선점이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. B. J. Lin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1317 (1975).
2. P. Blais and M. Michaels, "Lithography Tool Selection Strategy". Handbook of VLSI Microlithography, Published by NOYES, p.1-40, 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 Microlithography*, Kodansha, Tokyo, Japan, p. 3-18, 1990.
5. C. G. Wilson and M. J. Bowden, In "Electronic and Photonic Applications of Polymer", p. 75-108, 1988.
6. 田中啓順, *應用物理*, **56**(1), 51 (1987).
7. B. F. Griffing and P. R. West, In "Proceedings of the SPE Regional Technical Conference on Photopolymer: Principles, Procedures, and Material; Mid-Hudson Section", Society of Plastics Engineering, Brookfield, CT, p. 185, 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. J. Halle, *Vac. Sci. Technol. B*, **3**(1), 323 (1985).
11. S. I. Uchino, T. Ueno, T. Iwayanagi, H. Morishita, S. Nonogaki, S. I. Shirai, N. and 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. Sci. Technol.*, **7**(6), 1076 (1989).
15. J. M. Moran and D. Maydan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(6), 1620-1624 (1979).
16. W. S. Han, J. H. Lee, C. G. Park, H. Y. Kang, and Y. B. Koh, M. Y. Lee, *Proc. SPIE*, **1925**, 291 (1983).
17. Coopmans, et al., *Proc. SPIE*, **631**, 262 (1986).
18. a) Proc. Kodak Interface Conf. (1983). b) R. D. Coyne and T. Brewer, *Solid State Technol., Jap.*, p. 73-81, 1984.
19. J. C. Park, G. S. Yeo, C. G. Park, W. S. Han, and Y. B. Koh, M. Y. Lee, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1994.
20. C. Nolscher, L. Mader, and M. Schneegans, *Proc. SPIE*, **1086**, 242 (1988).
21. T. Tanaka, N. Hasegawa, and S. Okazaki, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3900 (1990).
22. T. Tanaka, N. Hasegawa, and S. Okazaki, *Proc. SPE Reg. Tech. Conf. Photopolym.*(Ellenvill), p. 195-203, 1991.
23. 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).
24. 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).
25. a) H. Ito and C. G. Wilson, *Polymers in Electronics*, 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. J. Uedea, *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. Y. Kamoshida, M. Koshiba, Y. Yoshimoto, and K. Harada, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1156 (1980).
30. J. Pacansky, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1049 (1980).