

## 화학증폭형 감광제의 노광후 자연 효과에 대한 모델링 및 시뮬레이션

### Post Exposure Delay Effect Modeling and Simulation in Chemically Amplified Resists

\*김상곤, 손동수, 박홍진, 손영수, 오혜근

한양대학교 물리학과

\*sangkona@hotmail.com

#### I. 노광 후 자연 효과

노광 후 자연(Post Exposure Delay: PED) 효과는 그림 1과 같이 노광 후 자연 시간에 따른 감광제의 profile에 thinning, T-top, foot, undercut 를 보여주는 현상으로 화학 증폭형 감광제(Chemically Amplified Resist, CAR) 개발에 있어 PED의 안정성은 중요한 요소이다<sup>(1)</sup>. 따라서 노광후 자연 효과에 대한 모델링은 연구와 개발을 위한 시뮬레이션 tool에 있어 매우 의미 있는 일이다. T-top이나 undercut 를 형성하는 Surface inhibition layer(SIL) 은 노광 후 자연시 발생되는 environmental base contamination, acid evaporation 이 주요 원인이며 다른 원인으로는 감광제 속에서 acid migration, spin coating 동안에 photoacid generator(PAG)의 고갈, internal basic impurities 이며 그외에 nonbasic atmospheric contamination, high power laser source의 영향 등이 있다<sup>(2)</sup>. 또한 위의 원인들은 선폭을 줄어들게 한다. 선폭의 slimming은 선폭의 크기에 따라 다른 경향을 보인다. 즉 선폭이 크면 어느 노광 자연 시간동안 일정하게 줄어든다<sup>(6)</sup>.

SIL 과 선폭의 감소의 메커니즘을 살펴보면, 노광 중 에너지를 받으면 Photo Acid Generator(PAG) 가 깨져 산을 생성하고 노광 후 열처리 과정을 거치면서 이 산이 화학적으로 증폭되어 deprotection 반응이 일어난다. 그러나 생성된 산은 노광 후 자연 시간 동안에 대기 및 감광제 아래 박막층 중의 염기와 반응하여 중화되거나 공기 중으로 확산 또는 증발하면서 농도가 변하게 된다. 이러한 노광 후 자연 시간 이후에 남아있는 산의 양은 노광 후 열처리 동안의 두께와 굴절률을 변화 시킨다. 노광 후 자연 시간이 작을 때, 산의 손실이 작기 때문에 산 촉매 반응에 의한 deprotection 이 커지므로 두께 감소 비율은 커진다. 노광 후 자연 시간이 증가하면, 많은 양의 산이 노광 후 열처리 동안에 적은 양의 산 촉매 반응에 의해 deprotection 작아 두께 감소 비율이 작아진다. 따라서 이러한 결과는 최종적인 profile의 선폭에 영향을 준다.

#### II. 실험

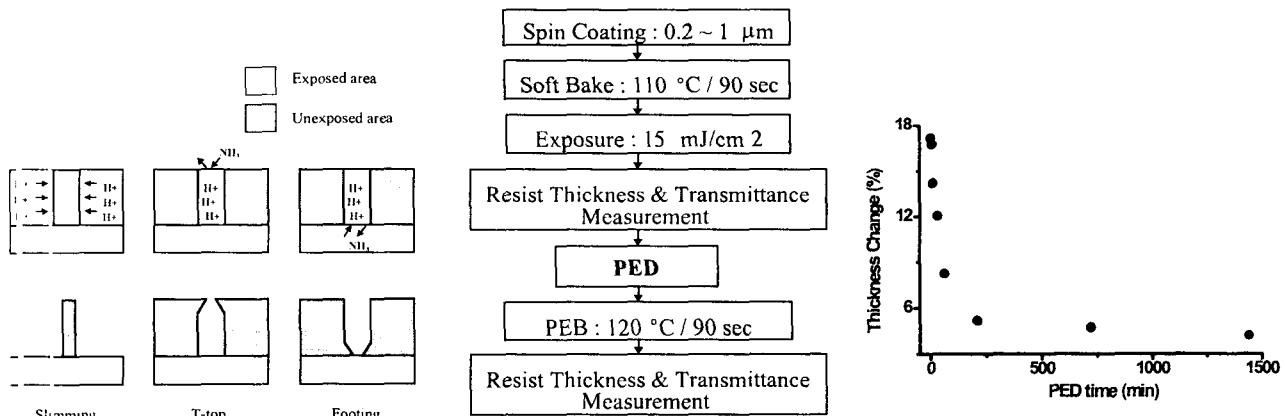
193nm 용 양성 화학 증폭형 감광제는 Cyclo-Olefin Maleic Anhydride 계열의 polymer 인 NM (5-noborene-2-ethanol)/MA (Maleic anhydride) -tBMA (t-Butyl methacrylate) 으로 구성되어 있고 PAG 는 triphenylsulfonium triflate (TPSOTF)를 사용하였다. 약 200nm에서 1000nm 이상의 여러 두께로 도포된 감광제에 대해 전열처리를 한 후 ArF 엑시머 레이저로 노광 하였다. 노광된 감광제의 두께와 투과율을 측정한 후 자연 시간을 준 뒤 노광 후 열처리를 하였으며 열처리 이후의 두께와 투과율을 측정하였다. 감광제는 Laurell WS-200-4T2 회전 도포기를 사용하여 도포하였고 IKA hot plate를 이용하여 110°C에서 90초 동안 전열처리 하였으며 Lumonics PM-844 ArF 엑시머 레이저로 15 mJ/cm<sup>2</sup> 의 에너지를 주어 노광 하였다. 자연 시간의 간격은 0, 3, 5, 10, 30, 60, 210, 720, 1440 분을 주었고 노광 후 열처리는 IKA hot plate를 사용하여 120 °C에서 90초 동안 하였다. 또한 감광제의 두께와 투과율은 Sloan DEKTAK3 surface profiler 와 Molelectron EPM 2000 Joule Meter, 그리고 pyroelectric detector를 이용하여 측정하였다. 그림 2는 실험과정을 나타낸 것이다.

#### III. 시뮬레이션과 논의

Profile의 선폭에 영향을 주는 것은 비보호 고분자 농도, Cas 이므로 노광 후 자연 효과를 모델링한 Cas 를 구하기 위하여 그림 3의 노광 후 자연 시간에 따른 노광 후 열처리 후의 두께 변화와 그림 4의 Cas 에 따른 두께 변화로부터 PED 시간에 따른 Cas 를 모델링 하였다. 또한 T-top 을 구현하기 위해 PEB 시간에 따른 감광제 표면에서의 acid evaporation 을 구하여 surface inhibition layer(SIL)를 모델링 하였다. 그림 5는 0.15um 선폭의 밀집된 패턴의 경우를 노광 에너지와 노광 후 자연 시간은 각각 (a) 21mJ/cm<sup>2</sup>, 15분, (b) 21mJ/cm<sup>2</sup>, 25분 (c) 25mJ/cm<sup>2</sup>, 35분 에 따른 시뮬레이션 결과(위)와 SEM 사진(아래)으로 시뮬레이션의 결과가 실제 프로파일 결과에 잘 일치하는 것을 설명하고 있다.

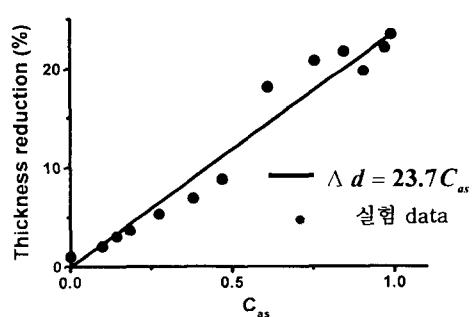
#### 참고문헌

1. Hiroshi Ito, SPIE Conference, 3678, 2-12 (1999).
2. K. J. Przybilla, Y. Kinoshita, T. Kudo, S. Masuda, H. Okazaki, M. Padmanaban, G. Pawlowski, H. Roschert, W. Spiess, N. Suehiro, SPIE Conference, 1925, 76-91 (1993).
3. H. Ito, G. Breyta, D. Hofer, T. Fischer, B. Prime, SPIE Conference, 2438, 53-60 (1995).
4. S.-H. Hwang, J.-C. Jung, J. of Polymer Science: Part B, 38, 148-153 (2000).
5. S. Nour, E. K. Pavelchka, T. Lindsay, M. L. Moynihan, L. Gambin, SPIE Conference, 3049, 154-167 (1997).
6. A. Oikawa, Y. Hatakenaka, Y. Ikeda, Y. Kokubo, M. Tanishima, N. Santoh, and N. Abe, SPIE Conference, 2438, 599-608 (1995).
7. H. Roschert, C. Eckes, H. Endo, Y. Kinoshita, T. Kudo, S. Masuda, H. Okazaki, M. Padmanaban, K.-J. Przybilla, W. Spiess, N. Suehiro, H. Wengenroth, and G. Pawlowski, SPIE Conference, 1925, 14-30 (1993).

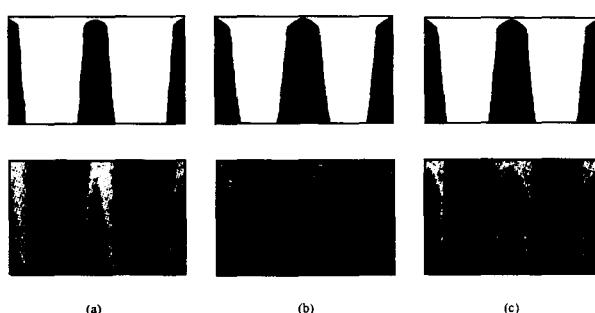


[그림3]노광후 자연시간에 따른 두께 변화

[그림1]노광후 자연에 의한 여러 효과들 [그림2]노광후 자연효과 실험순서도



[그림4]Cas와 두께변화



[그림5]노광후 자연효과를 적용한 시뮬레이션 결과와 감광제 프로파일 비교