

# Photoresist

김진백

## 서론

반도체 집적 회로의 고밀도화는 회로 기술, 소자 구조의 개량과 축소에 의하여 달성되었다. 여기서 후자의 소자 크기의 미세화를 추진하는 기본이 되는 공정 기술이 미세 가공 기술(microlithography)이다.

미세 가공 기술에 의하여 트랜지스터, 저항, 콘덴서, 배선 등의 크기와 위치가 모두 결정되어 집적 회로(integrated circuit)가 완성된다. 메모리의 용량은 3년마다 4배의 비율로 증가하고 패턴의 크기는 약 4M DRAM(dynamic random access memory)의 양산 단계에 있다. 이에 쓰여지는 lithography 장치로서는 고압 수은등의 g선(436nm) 또는 i선(365nm)을 광원으로 하는 축소 투영 노광 장치, 소위 stepper가 사용되고 있다.

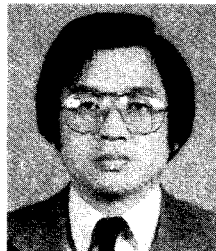
우리나라의 반도체 제조 기술 수준은 미국과 일본에 비해 다소 개발 시차가 있었으나 현재는 거의 근접하고 있다. 현재 일본에서는 64M DRAM 개발이, 한국에서는 16M DRAM 개발이 발표되었다. 앞으로 이러한 고집적 반도체의 양산을 위하여 단파장의 excimer laser나 x-ray 등을 사용하는 노광 장치, 그에 알맞는 레지스트와 가공기술의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 원자외선 노광에서는 excimer laser 및 렌즈를 비롯한 광학 부품의 신뢰성, 전자선 노광에서는 throughput, x선 노광에서는 마스크 제작 등 각 노광 방식에는 해결되어야 할 문제점이 많다.

## 미세 가공 공정(Microlithography)

레지스트는 자외선, x선, 전자선 등을 조사할 때 조사된 부분의 현상액에 대한 용해도가 변화하는 성질을 이용해서 만든 감광 수지이다. 미세 가공 공정은 레지스트에 패턴을 생성하는 공정을 말하는 데 레지스트로부터 회로 물질로의 패턴의 전사는 일반적으로 에칭에 의하여 이루어진다. 미세 가공의 기본적인 공정을 도시하면 Fig. 1과 같다.

### Coat (도포)

레지스트 도포에는 일반적으로 회전 도포법이 사용된다. 레지스트 막의 두께는 회전수, 레지스트의 점도, 분자량, 농도, 용매의 비등점 등에 의하여 결정된다. 레지스트의 두께는 얇을수록 해상력이 향상하고 노광 및 현상 시간이 단축되어 처리 능력이 향상하나 pin hole이 증대하고 기판에 단차가 있는 경우 막 두께가 고르지 않아 패턴의 크기가 불균일하게



김진백

- 1975 서울대 섬유공학과(학사)
- 1977 한국과학원 화학과(석사)
- 1977~ 코오롱 기술연구소
- 1980 선임연구원
- 1984 Case Western Reserve University (공학박사)
- 1985~ 미국 IBM, Columbia Univ.
- 1988 연구원
- 1988~ 럭키 고분자연구소
- 현재 책임연구원

## Photoresist

럭키고분자연구소(Jin Baek Kim, Science Town, P. O. Box 10, Daedeog-Danji, Daejeon 305-343, Korea)

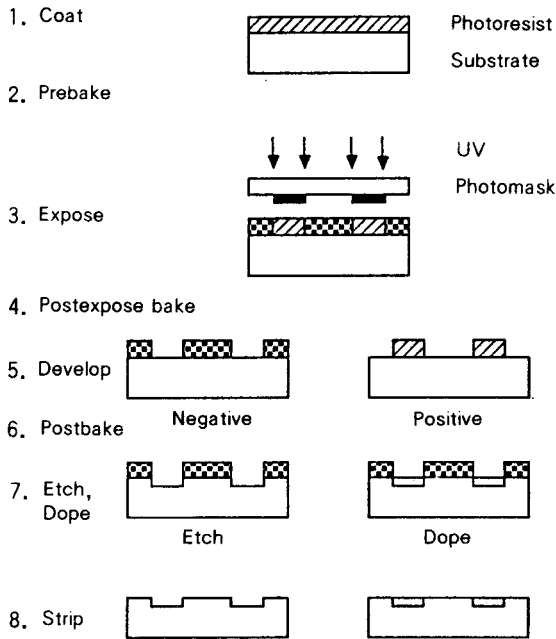


Fig. 1. Generalized scheme of the lithographic process.

되고 또한 내엡칭성도 문제가 된다. 따라서 통상 1  $\mu$  m 이상으로 도포된다.

#### Prebake

도포 후에 레지스트 중에는 용매가 잔류하며 잔류 용매는 현상할 때 해상도를 악화시키며 접착성도 나쁘게 한다. 이 때문에 prebake를 행하여 용매를 충분히 제거해야 한다.

#### Expose(노광)

유리 기판 위에 크롬 등으로 회로 패턴을 형성한 포토마스크를 통하여 파장 400nm 전후의 근자외선을 조사하고 포토레지스트 중에 회로 패턴에 따른 광조사 영역을 형성한다.

#### Postexposure

광의 노광 부분이 현상에 의하여 제거되는 포지형(positive type) 포토레지스트 공정에 있어서는 현상에 앞서 90~110°C에서 90초 정도의 bake를 행하는 경우가 있다. 이는 정재파(standing wave)의 영향을 방지하는 것이 목적이다.<sup>1</sup> 가열함으로써 감광된 감광제의 확산이 일어나며 정재파의 요철 부위가 평균

화된다.

#### Develop(현상)

현상 방식에는 spray, 침지, puddle 방식 등이 있다. Puddle 방식은 현상액의 표면장력을 이용하여 wafer위에 현상액을 담고 정지하여 현상하는 것이다. 현상액의 소비량이 적고 scum(레지스트의 잔류물)의 제거에 유효하므로 최근의 포지형 포토레지스트의 현상에는 puddle 방식이 많이 채용되고 있다.

현상액으로는 과거에는 NaOH나 KOH 등의 무기 알칼리가 사용되었으나 근년에는 알칼리 금속에 의한 오염을 꺼려 tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 등의 유기 알칼리가 사용되고 있다.

#### Postbake

기판과의 밀착성, 내엡칭성, 내열성의 향상 및 pin hole을 줄이기 위하여 140°C 전후에서 수분간 가열한다.

#### Etch(엡칭), Dope(도핑)

레지스트 패턴을 마스크로 하여 기판을 엡칭하거나 이온 주입에 의한 불순물 원자의 선택적 도핑을 행한다.

#### Strip(레지스트 박리)

기판을 엡칭한 후의 레지스트 박리 방법에는 농황산과 과산화수소의 혼산 또는 박리액에는 침지, O<sub>2</sub> 플라즈마에 의한 박리 등이 있다. 박리액은 페놀과 할로젠계 유기 용제를 주체로 한 것이다. 이들은 기판의 종류에 따라 선택되며 혼산에 의한 방법은 알루미늄 등의 금속을 침식하므로 사용될 수 없다. 최근에는 O<sub>2</sub> 플라즈마에 의한 방법이 무공해이고 우수하기 때문에 많이 사용되고 있다.

### 미세 가공 기술의 변천과 레지스트

Table 1에 64Kbit DRAM 이래의 메모리 소자의 집적도의 변천과 그에 이용되는 노광 기술, 레지스트 재료, 공정 기술, 엡칭 기술에 대하여 나타내었다.<sup>2</sup>

여기에서 보면 현재의 1 Mbit의 DRAM 제조에 이르기까지 놀랍도록 레지스트 재료의 변화가 적은 것을 알 수 있는데 이것은 결코 기술의 진보가 없는

**Table 1.** Microlithographic Trends of DRAM in Minimum Device Teature Size and Imaging Technology

접 적 도	64 Kbit	256 Kbit	1 Mbit	4 Mbit	16 Mbit
양산 년도 세계/한국	1979/1984	1982/1985	1986/1987	1988/1989	1991/1991
최소 선폭 ( $\mu\text{m}$ )	3	2	1.2	0.8	0.5
노광기술	밀착노광법 Mirror- Projection	축소투영 노광법 (g선)	축소투영 노광법 (g선)	축소투영 노광법 (g선, i선)	· 축소투영 노광법 (i선, 248 nm)* <sup>1</sup> · X선 노광법
레지스트	· 환화고무계 네가형 포토레지스 트	· Quinonedi- azide계 포지형 포토레지스 트	· Quinonedi- azide계 포지형 포토레지스 트	· Quinonediazide계 포지형 포토레지스트 · CEM* <sup>2</sup> · Plasmask* <sup>3</sup> · Image Reversal용 포토레지스트	· Excimer Laser용 레지스트 · X선용 레지스트 · Plasmask · CEM · Si계 2층 레지스트
공정기술				· CEL법* <sup>4</sup> · DESIRE법* <sup>5</sup> · Image Reversal법 · 다층 레지스트법	· DESIRE법 · CEL법 · 다층레지스트법
에칭기술	· 습식에칭	· 습식에칭 · 플라즈마에 칭(등방성)	· 플라즈마 에칭 · 반응성이온 에칭 (이방성)	· 반응성이온에칭 (이방성)	· 반응성이온에칭

\*<sup>1</sup>: KrF excimer laser

\*<sup>2</sup>: Contrast Enhancing Material

\*<sup>3</sup>: DESIRE법용 레지스트

\*<sup>4</sup>: Contrast Enhanced Lithography

\*<sup>5</sup>: Deffusion Enhanced Silylating Resist

것을 나타내는 것은 아니며 한편으로 많은 가공 면에서의 개량 및 레지스트 재료의 개량에 의하여 미세 가공 기술은 끊임없이 진보하여 왔다. 그러나 256 Kbit DRAM의 제조 공정에서부터 본격적으로 사용된 quinonediazide 화합물과 novolac 수지의 조합으로 이루어진 포지형 포토레지스트를 이용한 g선(수은 램프의 436nm 스펙트럼선)에 의한 축소 투영 노광법(5배 또는 10배의 레티클을 투영 렌즈로 5 또는 10분의 1로 축소하여 wafer 위에 투영 노광하는 방법)도 점차 그 가공 한계에 가까워지고 있다. 즉 현재의 노광법의 한계라고 생각되고 있는 이론 한계는

0.5  $\mu\text{m}$ 이나 제조되는 최소 선폭이 집적도와 함께 미세화하고 그 가공 한계에 접근하고 있다. 따라서 더욱 미세화를 진행시키기 위하여 Table 1에 표시한 바와 같은 많은 가공 기술이 제안되고 있다.

### 포토레지스트

#### 환화 고무계 네가형 포토레지스트

Azide 감광제와 환화 cis-1,4-polyisoprene으로 이루어진 네가형(negative type) 포토레지스트는 64 Kbit DRAM까지의 제조에 널리 사용되었다. 가장

흔히 사용되는 azide 감광제는 2,6-bis(4'-azidoben-  
zal)-4-methylcyclohexanone이다(Fig. 2).

이 포토레지스트는 노광에 의하여 불용의 3차원  
network를 형성함으로써 현상시 비노광 부분만이 용  
해되어 네가형의 패턴이 얻어진다. 이에 관련되는 광  
반응을 Fig. 3에 나타내었다. 주요 반응은 여기된  
arylazide가 분해하여 반응성이 큰 nitrene 중간체로  
되고 그것이 여러가지 반응을 일으킨다. Nitrene의  
반응은 nitrene-nitrene coupling에 의한 azo 염료의

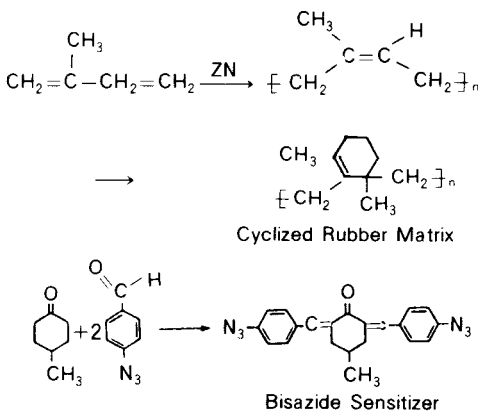


Fig. 2. Bisarylazide-rubber resists.

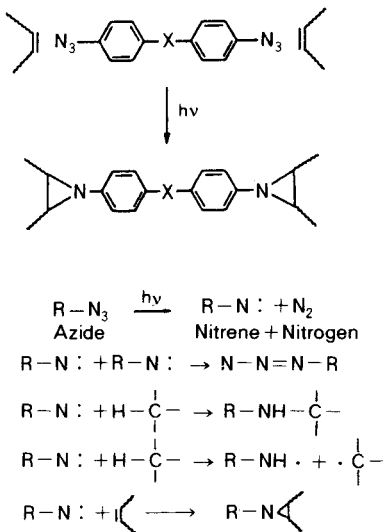


Fig. 3. Crosslinking reactions in bisarylazide-rubber  
resists.

생성, 탄소-수소 결합에의 삽입에 의한 2차 아민의  
생성, 고무의 주쇄로부터의 탈수소 반응에 의한  
imino 라디칼과 탄소 라디칼의 생성, polyisoprene  
의 이중 결합에서의 삽입에 의한 aziridine 결합의  
생성 등이다.

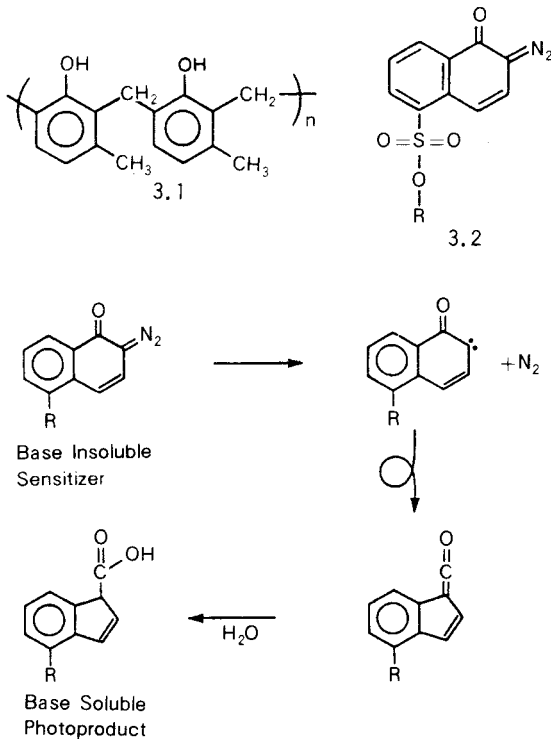
환화 고무계 네가형 포토레지스트는 감도가 높고  
공정의 허용도가 크나 현상시 팽윤에 의하여 패턴이  
변형되기 때문에 2  $\mu\text{m}$  이하의 해상도를 낼 수 없고  
내건식 에칭성이 나쁘기 때문에 서서히 포지형 포토  
레지스트로 바뀌어 왔다.

### Quinonediazide계 포지형 포토레지스트

Diazonaphthoquinone을 감광제로 사용하는 no-  
voac 수지 시스템(DQN)은 일찍부터 잘 알려졌으나  
반도체 제조 공정에 사용된 것은 256Kbit DRAM의  
제조부터이며 현재도 축소 투영 노광기의 발전과 함  
께 가장 널리 사용되고 있다. DQN은 포지형이며 bi-  
sazide-rubber 레지스트보다 높은 해상도와 내건식  
에칭성을 부여한다. 해상도가 높은 것은 현상 중에  
팽윤이 일어나지 않고 노광 중에 감광제가 퇴색하기  
때문이며 내에칭성이 향상하는 것은 novolac 수지나  
감광제의 방향족 때문이다.<sup>3</sup>

DQN은 주로 페놀성 수산기를 2개 이상 갖는 화  
합물(예를 들면 trihydroxybenzophenone이나 phlo-  
roglucinol)과 1,2-naphthoquinonediazide-5(또는  
4)-sulfonyl chloride와의 반응물을 감광제로 써서  
이것과 cresol novolac 수지 등의 알칼리 가용성 수  
지를 ethoxy ethyl acetate, ethyl cellosolve acetate  
나 propylene glycol monoethyl acetate에 용해한 것  
이다.

Quinonediazide계 화합물은 자외선에 의하여 이성  
화 반응을 일으켜 Fig. 4에 표시하는 바와같이 inde-  
necarboxylic acid로 된다고 한다. 알칼리에 녹지 않  
는 quinonediazide 화합물은 novolac 수지의 알칼리  
용해성을 억제한다. 노광에 의하여 quinonediazide  
기가 indenecarboxylic acid로 되면 알칼리 가용성으  
로 됨으로써 노광 부분이 알칼리성의 수용액에 가용  
화한다. 따라서 패턴 상으로 광을 조사하면 노광 부  
분이 알칼리성 현상액(일반적으로 tetramethylam-



**Fig. 4.** Photochemical transformation of diazonaphthoquinone sensitizer.

monium hydroxide 또는 monoethanoltrimethylammonium hydroxide의 수용액)에 의하여 포지형의 레지스트 패턴이 얻어진다. 이제까지 novolac 수지에 관해서는 분자량 분포, cresol 분자의 meta/para 비, methylene 결합 위치 의존성 및 비 cresol 분자의 도입, 감광제에 대해서는 diazonaphthoquinone 이 sulfone산 에스터 결합하는 분자의 선택, 에스터 화물 등에 대한 연구 결과 흡수 및 용해특성이 개선되어 고NA stepper(현시점에서는 g선 NA~0.55, i선 NA~0.45)를 사용하면 0.4 μm L & S를 해상하는 레지스트도 나오고 있다. Table 1에 표시한 바와 같이 최근 이 종류의 레지스트를 사용하여 g선 또는 i선 축소 투영 노광법에 의하여 0.35 μm의 가공이 시도되고 있다.

**단파장용 레지스트**

i선 : 고집적도 반도체 제조를 위해서는 선풍의 크

기가 작아야 하는데 이 선풍을 결정하는 것이 해상도 (resolution)로 일반적으로 축소 투영 또는 노광법에 있어서의 해상도 R은 광원의 파장 λ, 렌즈의 개구 계수 NA(상까지의 거리에 대한 렌즈 반경의 비와 굴절율을 곱한 값), 경험 정수 k에 의하여 다음식으로 표시된다.

$$R = k\lambda / NA$$

k는 레지스트 성능의 척도이며 Rayleigh 한계는 0.5이며 일반적으로 pilot에서는 0.65, 생산에서는 0.8의 값이 적용된다. 미세 가공의 해상도는 렌즈의 개구 계수를 높이고 노광 파장을 짧게함으로써 향상될 수 있다. 이 경우 초점 심도 DOF(depth of focus)는 다음식에 따라 감소한다.

$$DOF = \pm \lambda / 2(NA)^2$$

g선 렌즈의 개구 계수는 1982년 0.3에서 1989년 0.54로 증가하였다. 이는 k인자를 0.8로 하였을 때 해상도는 1.2 μm에서 0.65 μm로 향상하나 초점 심도는 ± 2.4 μm에서 ± 0.75 μm로 감소함을 의미한다. 초점 심도를 유지하면서 해상도를 향상시키기 위하여 수은 램프의 g선 (436nm) 대신에 i선(365 nm)를 사용하게 되었다. 0.65 μm의 해상도가 개구 계수 0.45로 얻어지며 초점 심도는 ± 0.9 μm로 되어 g선에 비하여 약 20% 증가한다. 1988년에 15 mm×15mm<sup>2</sup>의 field를 갖고 개구 계수가 0.42와 0.45인 i선 렌즈가 소개되었다.<sup>4</sup>

**Mid UV 레지스트 :** 해상도를 향상시키는 한가지 방법은 현재 사용하는 near UV(NUV, 350~450 nm) 보다 짧은 파장의 빛을 사용하는 것이다. 해상도는 노광 파장에 정비례하므로 NUV에서 mid UV(MUV, 300~350nm) 또는 deep UV(DUV, 200~300nm)로 파장을 감소시킴으로써 해상도를 향상시킬 수 있다. 전형적인 Hg-Xe 램프의 발광 스펙트럼을 Fig. 5에 보였다. 상업적으로 입수할 수 있는 포토레지스트는 NUV에서 보다 MUV에서 감도가 많이 떨어진다. 파장의 감소에 따라 성능이 저하하는 이유는 여러가지가 있다. 첫째 대부분의 포지형 포토

레지스트에 사용되는 증감제 1-oxo-2-diazonaphthoquinone-5-arylsulfonate의 MUV에서의 흡수성 (molar extinction)은 NUV에서의 그것에 비하여 매우 낮다(Fig. 6). 둘째 Fig. 7에서 보는 바와 같이 Hoechst사의 대표적인 포지형 포토레지스트인 AZ 1350J중의 감광제가 노광에 의하여 405nm에서는 퇴색되나 313nm에서는 퇴색되지 않는다. 세째 novolac 수지가 313nm에서의 광 흡수가 350nm 이상에서 보다 크다. MUV에서 광 퇴색을 일으키기 위하여 개발된 AZ 2400은 MUV에 비교적 투명한 수지와 1-oxo-2-diazonaphthoquinone-5-arylsulfonate 대신 4-

arylsulfonate가 사용된다. 4-arylsulfonate와 AZ2400의 흡수 스펙트럼을 Fig. 8과 Fig. 9에 보였다. 이 레지스트는 313nm에서 초기 흡수가 낮고 노광에 의하여 상당한 퇴색이 일어나므로 5-arylsulfonate를 사용하는 AZ 1350J에 비하여 MUV 레지스트로서 유리하다. IBM에서는 MUV 레지스트를 위하여 새로운 감광제를 고안하였다. 이것은 aliphatic diol의 mixed 4,5-disulfonate이며 Fig. 10에서 보는 바와 같이 313nm에서 노광에 의한 광 퇴색이 상당히 일어난다.<sup>5</sup>

**Deep UV 레지스트** : 해상도를 더욱 향상시키기 위하여 DUV 레지스트가 연구되었다. NUV 레지스트를 DUV에 적용하는 경우 MUV에서와 같은 문제점들, 즉 감광제가 광 퇴색하지 않고 novolac 수지가 강하게 광을 흡수하는 등 문제를 더욱 심각하게 야기시켰다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 여러가지 시도가 행하여졌다. 그중 하나는 DUV에서 광 퇴색하도록 감광제의 구조를 바꾸는 것이다. 5-Diazo-Meldrum's

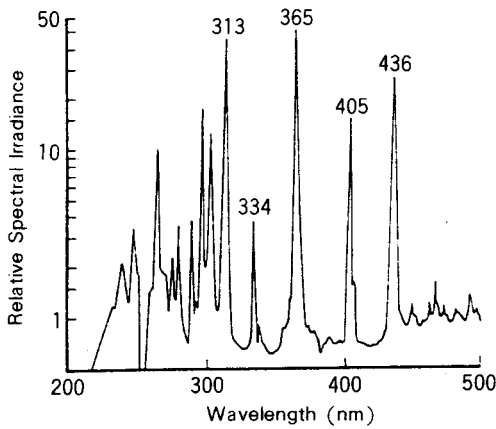


Fig. 5. Spectral irradiance of Xe-Hg lamp.

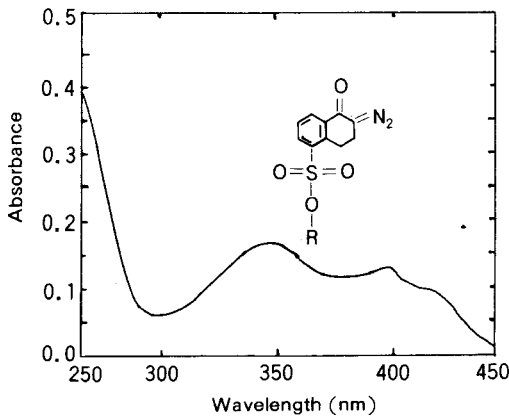


Fig. 6. Absorbance spectrum of a 1-oxo-2-diazonaphthoquinone-5-arylsulfonate.

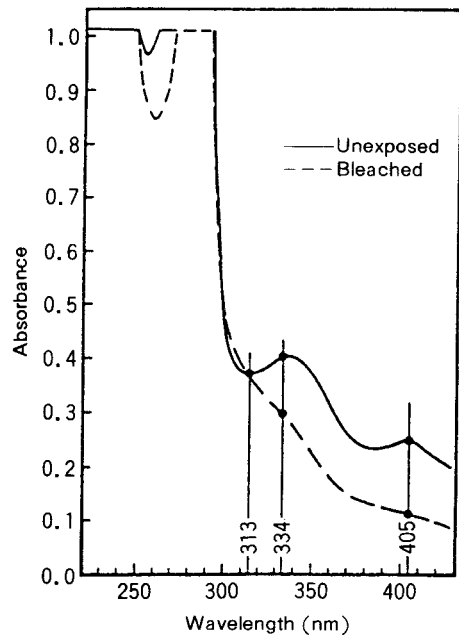


Fig. 7. Absorbance spectrum of a 1.17  $\mu$ m film of AZ 1350J photoresist coated on quartz.

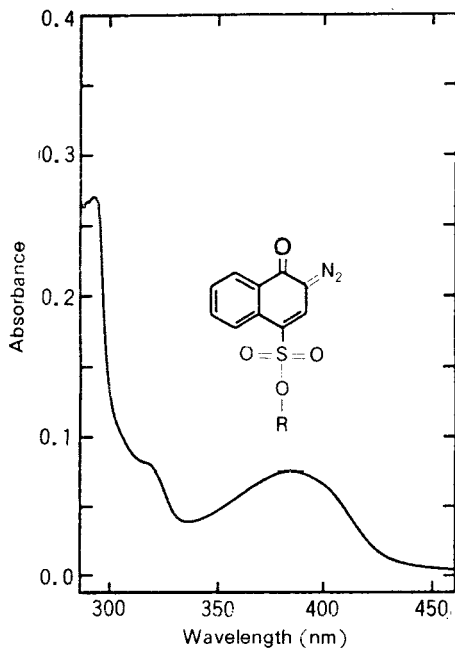


Fig. 8. Absorbance spectrum of a 1-oxo-2-diazonaphthoquinone-4-arylsulfonate.

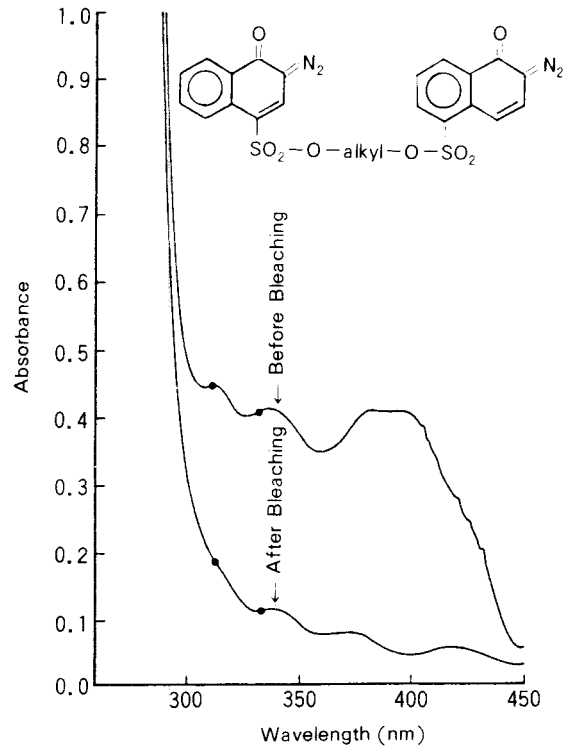


Fig. 10. Unexposed and bleached spectra of an IBM mid-UV resist formulated from a 4,5-disulfonate of an aliphatic diol.

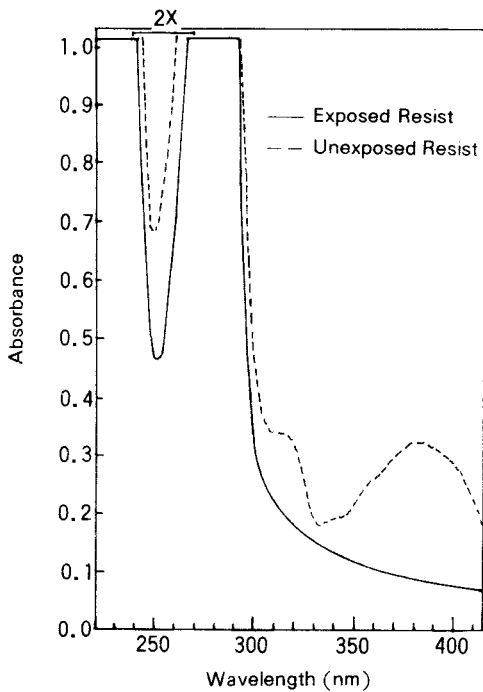


Fig. 9. Absorbance spectrum of a 1.05  $\mu\text{m}$  film of AZ 2400 photoresist coated on quartz.

acid가 감광제로 채용되었으며 이는 254nm에서 광 퇴색을 일으킨다. 이것의 광분해는 Wolff rearrangement에 의하여 ketene으로 되고 더 나아가 일산화탄소와 acetone으로 분해한다(Fig. 11). 이 감광제와 novolac 수지로 이루어진 레지스트는 감도는 좋으나 휘발성과 용해성의 문제가 있으며 0.5  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 필름에서는 novolac 수지의 강한 흡수 때문에 profile이 악화된다.<sup>6</sup> 또 다른 시도는 감광제와 수지를 모두 바꾸는 것이다. 감광제로서 cholic acid의 *o*-nitrobenzyl ester가 쓰여졌다. 이것은 diazoquinone과 마찬가지로 알칼리 수용액에 녹지 않으나 광 분해하여 알칼리에 녹는 carboxylic acid와 *o*-nitrosobenzaldehyde를 생성한다(Fig. 12). 수지로는 DUV에서 novolac 수지보다 훨씬 투명한 methyl methacrylate와 methacrylic acid의 공중합체가 선택되었다. 이 새로운 레지스트는 감도가

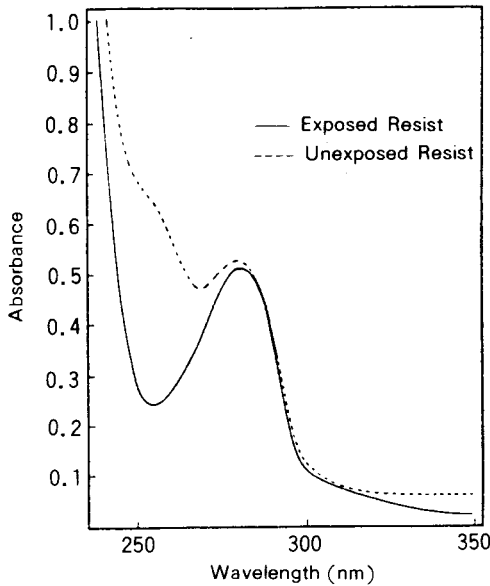
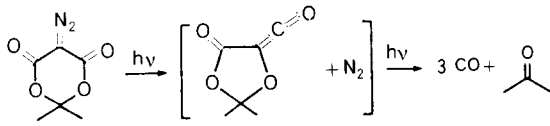


Fig. 11. Absorbance spectra of Meldrum's diazo resist before and after exposure.

상당히 좋고 (약  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) contrast가 크나 본질적으로 aliphatic이기 때문에 드라이 에칭에 대한 내성이 약하다.<sup>7</sup>

또 다른 시도는 MRS(micro resist for shorter wavelength)로 알려져 있으며 poly(*p*-vinylphenol)과 azide로 구성되어 있다.<sup>8</sup> 이 레지스트는 Fig. 13에서와 같이 DUV에서 강하게 흡수하므로 광 가교는 주로 필름의 상층부에만 일어난다. 결과적으로 레지스트의 profile은 현상 시간에 따라 overcut(레지스트의 윗 부분이 아랫 부분에 비하여 더 많이 깎인 형태), vertical, undercut(레지스트의 아랫 부분이 더 많이 깎인 형태)로 변화한다. 이 레지스트는 높은 광 흡수 때문에 반사광의 간섭 현상에 의한 문제점은 없다. 이 레지스트의 단점은 좁은 공정 허용도(process window)이다. DUV를 이용한 미세 가공의 결점 중의 하나는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 광원의 밝기가 매우 약하다는 것이다. 매우 높은 감도를 갖

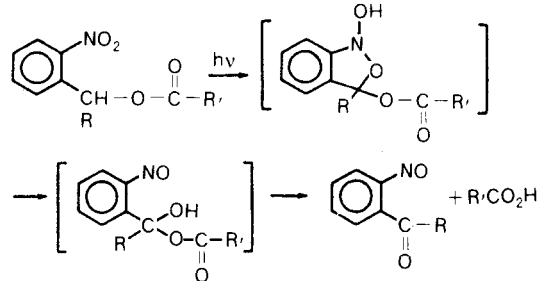
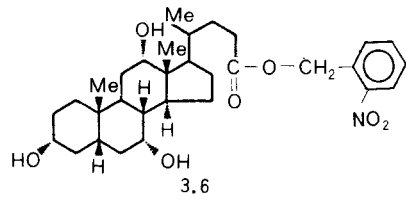


Fig. 12. Photochemical decomposition of *o*-nitrobenzyl ester.

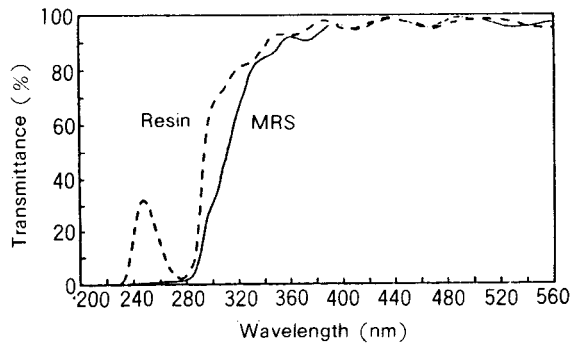
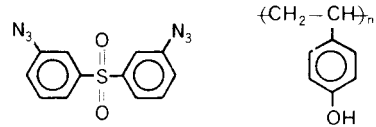


Fig. 13. Spectral transmittance of a m film of azide-phenolic resin photoresist.

고 현상시 팽윤되지 않고 또한 포지형이나 네가형으로 모두 쓰일 수 있는 새로운 DUV 레지스트는 *t*-butyloxycarbonyl(*t*-BOC)로 protect된 poly(vinylphenol)과 onium salt 감광제로 이루어져 있다.<sup>9</sup> 노광에 의하여 onium salt는 광 분해하여 강산을 생성한다. 이 산은 수지와 반응하여 *t*-BOC group의 산 분해에 대한 촉매로 작용하여 이산화탄소, isobutylene,



poly(vinylphenol)이 얻어진다(Fig. 14). 산은 반응에서 소모되지 않으므로 많은 t-BOC group을 절단할 수 있고 chemical amplification에 의하여 높은 감도를 나타낸다.

노광된 레지스트를 비극성 용매에서 현상하면 미노광부의 레지스트만이 선택적으로 제거되어 네가형 image가 얻어지고 극성 용매(또는 알칼리 수용액)에서 현상하면 노광된 부분(phenolic)만 녹아 나와 포지형 image가 얻어진다.

최근에는 출력이 강한 DUV를 얻기 위하여 248 nm의 파장을 갖는 KrF excimer laser가 많이 연구되었다. 0.5  $\mu\text{m}$ 의 해상도가 렌즈의 개구 계수 0.40,  $\text{DOF} \pm 0.8 \mu\text{m}$ 로 얻어질 수 있다. 광원으로 excimer laser를 쓰는 경우 아직 많은 문제점이 있으나 1988년에 적어도 2개의 excimer 축소 투영 노광기가 개발되었으나 아직 양산을 위해서는 수년간의 R & D를 요한다. 이것은 16 Mbit DRAM 생산의 후반부에 쓰일 것이고 64 Mbit의 생산에는 필수적이라고 생각된다.

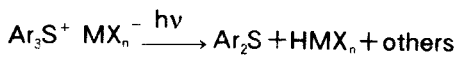
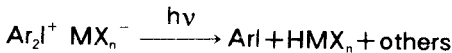
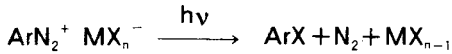
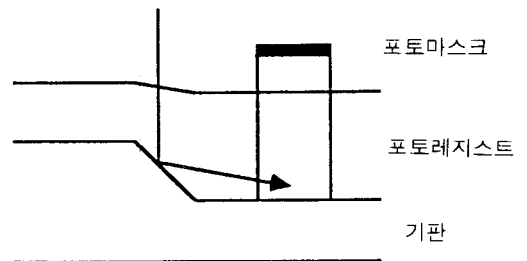


Fig. 14. Photochemistry of onium salt cationic photoinitiators and acid-catalyzed thermolysis of side-chain protecting group of poly(vinyl phenol).

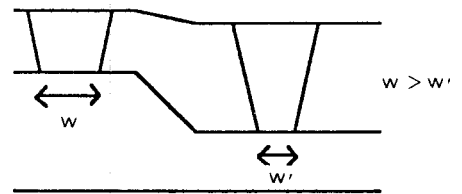
## 레지스트 가공 기술

레지스트 자신의 해상력은 본질적으로 충분히 높으나 실제의 노광에는 Fig. 15에 표시하는 바와같이 (a) 기판 단차에서의 난반사광이 비노광부에 들어가 패턴이 손상되고 (b) 단차 상하에서 레지스트의 막두께가 변화하고 그에 따라 노광량과 현상 조건이 서로 다르게 되며 (c) 정재파의 발생에 의하여 실질적인 노광량이 변화하는 등의 문제 때문에 해상력이 저하한다. 이상의 문제점을 해결하고 노광 장치의 능력을 최대한으로 이용하도록 하는 기술이 레지스트 가공 기술이다. 이러한 가공 기술에는 antireflection coating, contrast enhancement lithography,

### 1) 광의 난반사



### 2) 최적노광, 현상조건의 변화



### 3) 정재파의 발생

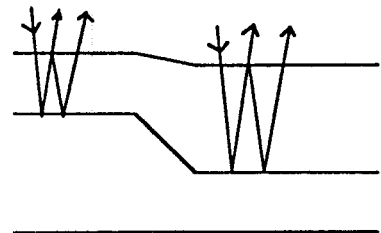


Fig. 15. The problems in conventional single layer resist

image reversal process, 다층 레지스트 공정, diffusion enhanced silylation resist 공정, FLEX법, 위상 shift법 등이 있다.

### Antireflection Coating(ARC)

Al 배선 공정에서는 Al의 표면 반사율이 매우 높기 때문에 정재파나 산란광의 영향을 받기 쉽다. 이 때문에 흡수 색소와 polyimidesilane형 수지로 이루어진 반사 방지막을 하층으로 회전 도포하는 ARC가 개발되었다.<sup>10</sup> ARC는 현상액에 녹기 때문에 현상시에 용해한다. 노광 시간은 30~50% 정도 길어지나 노광량 변화의 허용도가 5~7배로 증가된다고 한다. 그러나 단차가 있는 경우에는 ARC의 step coverage에 문제가 있다. 그 때문에 회전 도포를 하지 않고 Al 표면의 반사율을 낮추는 방법으로서 카본막이나 TiN막의 증착 또는 표면 alumina처리 등이 보고되어 있다.<sup>11</sup>

### Contrast Enhancement Lithography(CEL)

CEL공정은 노광 중에 포토레지스트의 표면에 contact mask를 형성하는 수단으로 볼 수 있다. 포토레지스트의 contrast는 CEL을 통하여 imaging함으로써 극적으로 향상될 수 있다. CEL 재료는 광 퇴색성을 갖는 물질로 이루어져 있으며 원래의 mask image에 상응하는 강한 빛은 선택적으로 투과하고 그 밖의 약한 빛으로부터 포토레지스트를 보호한다 (Fig. 16).

CEL에 성공적으로 사용된 물질은 diaryl nitrone,<sup>12</sup> diazonium salt,<sup>13</sup> polysilane<sup>14</sup> 등이다.

### Contrast Enhancement Lithography

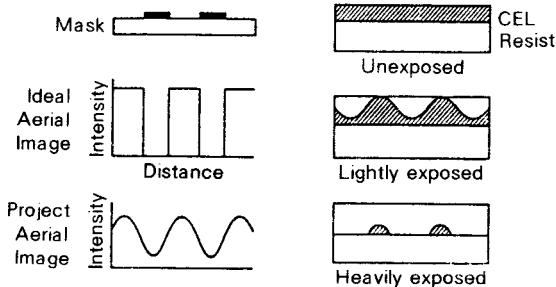


Fig. 16. A contrast enhancement lithography

이들 물질의 광 분해 반응을 Fig. 17에 나타낸다. 현재 시판되는 GE사의 CEM은 nitron계 염료를 binder polymer와 함께 방향족계의 용매로 용해한 것이다. 따라서 quinonediazide계의 포지형 레지스트 위에 도포하는 경우에는 수용성의 수지인 barrier coat를 중간층으로 사용할 필요가 있다.

물에 용해되는 CEL 재료를 만들기 위하여 diazonium salt가 만들어졌다. 사용된 salt는 diphenylamine-p-diazonium sulfate이며 이것은 수분의 존재 하에 광 분해하여 anilinophenol로 된다. 이 물질의 최대 흡수 파장은 380nm이며 노광 후에는 280nm로 바뀐다. 또 다른 물질로는 polysilane이 있다. Polysilane은 주쇄 길이가 증가함에 따라 red shift가 일어나 최대 흡수 파장은 315nm에 도달하고 광 분해 후에는 blue shift가 일어난다. 그러나 polysilane은 MUV 영역에서만 사용될 수 있다는 단점이 있다.

### Image Reversal Process

Image reversal 공정<sup>15</sup>은 DQN 레지스트를 이용하여 고해상도의 네가형 image를 얻는 방법으로 Fig. 18에 그 기본 공정을 나타낸다. 기본 동작 원리는 quinone diazide 화합물이 광 조사에 의하여 indene carboxylic acid로 전위하고 이것에 가열하면서 아민 화합물에 작용시키면 탈탄산 반응이 일어난다. 다음에 다시 자외선을 사용하여 전면 조사하면 처음의 미광부에 잔존하는 quinonediazide 화합물이 indene carboxylic acid로 전위하고 알칼리 가용성으로 된다. 따라서 최종적으로 얻어지는 레지스트 상은 화

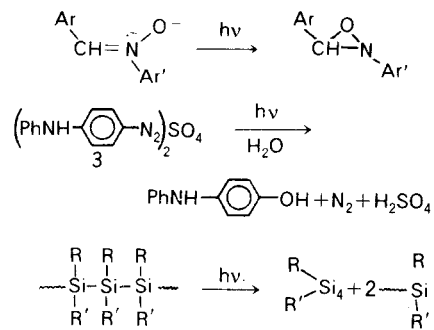


Fig. 17. Contrast enhancing materials

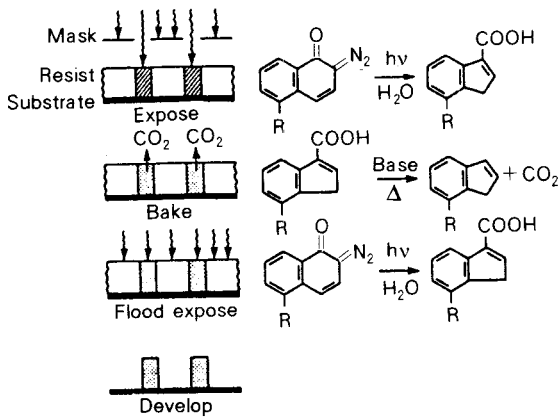


Fig. 18. Image-reversal process

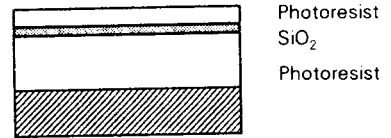
상이 반전되어 네가형의 상이 얻어진다.

### 3층 레지스트

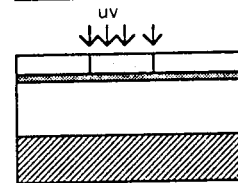
이상적인 레지스트는 높은 해상도와 내엡칭성을 가져야 한다. 높은 해상도를 얻기 위해서는 레지스트의 두께가 얇고 평활성이 좋아야 하며 내엡칭성을 부여하기 위해서는 어느 정도의 두께가 요구된다. 또한 device의 구조가 고집적화 됨에 따라 수평 구조는 점차 좁아지고 수직 구조는 늘어나 단차가 증가하고 있다. 따라서 레지스트 표면의 평활성을 향상시키기 위해서는 레지스트의 두께를 증가시켜야 한다. 종래의 단층 레지스트 공정에서는 이러한 상반된 면들이 타협해야만 한다. 이와 같은 문제점을 해결하고 노광 장치의 능력을 최대한으로 이용하기 위하여 3층 레지스트 공정이 고안되었다. 3층 레지스트의 구성과 공정을 Fig. 19에 표시했다.<sup>16</sup> 기판에서 두께 2 μm 전후의 포지형 포토레지스트로 된 평탄화층, 두께 0.2 μm 정도의 SiO<sub>2</sub> 중간층 (spin on glass) 다시 imaging 레지스트의 3개의 층으로 구성된다. 상층은 노광 후 현상되며 그 패턴은 습식 또는 건식 엡칭에 의하여 중간층으로 전이된다. 중간층의 패턴은 다시 reactive ion etching(RIE)에 의하여 하층으로 전이된다.

3층 레지스트 공정의 요점은 평탄화층에 의한 기판 단차의 해소, 평탄화층에 노광 파장의 흡수성을 갖게 함으로써 기판에서의 반사 방지 또한 비등방성

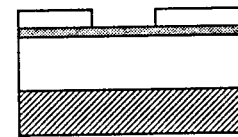
1. Spin-on Photoresist(or polyimide)  
Coat barrier  
Spin-on Photoresist



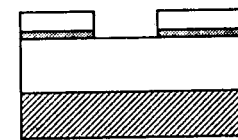
2. Expose



3. Develop PR



4. CF<sub>4</sub> RIE



5. O<sub>2</sub> RIE

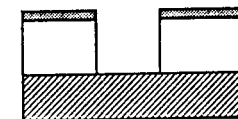


Fig. 19. A trilayer process

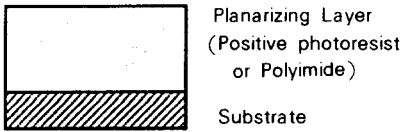
산소 RIE를 사용한 평탄화 층에의 패턴의 전이에 의한 수직 profile 등이다.

### 2층 레지스트

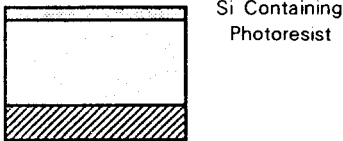
일반적으로 3층 레지스트 공정을 사용하면 해상도는 향상되나 종래의 단층 공정에 비하여 여러 공정 단계가 추가되고 장치비가 많이 들고 결점 밀도가 높아지는 등의 단점이 있다. 통상의 유기 레지스트는 O<sub>2</sub> RIE에 대한 내성이 없으므로 SiO<sub>2</sub>의 중간층이 필요하게 되나 상층의 imaging 레지스트가 O<sub>2</sub> RIE에 대한 내성이 있다면 3층 레지스트 시스템의 2층화가 가능해진다.

Si계 2층 레지스트 공정을 Fig. 20에 나타냈다.

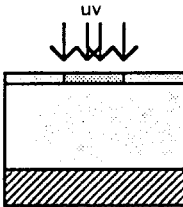
1. Spin-on positive photoresist or polyimide



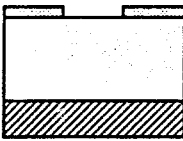
2. Spin-on Si PR



3. Expose



4. Develop Si PR



5. O<sub>2</sub> RIE

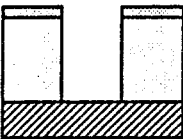


Fig. 20. A bilayer process

상층의 Si계 레지스트로 패턴을 형성하고 이것을 O<sub>2</sub> RIE로 하층 레지스트에 전사한다. 상층 레지스트의 박막화에 의하여 해상도가 향상하고 두꺼운 하층 레지스트가 기판면의 영향(광의 반사나 산란, 단차)을 감소시킨다.

Si계 고분자가 상층 레지스트로서 작동하는 것은

산소 플라즈마와 반응하여 SiO<sub>2</sub>의 박막이 표면에 형성되어 O<sub>2</sub> RIE의 속도를 대폭 낮추기 때문이다. 일반적으로 하층 레지스트로 쓰여지는 포지형 포토레지스트나 폴리이미드와의 O<sub>2</sub> RIE의 속도비가 20이상 요구되기 때문에 Si 함량의 증가가 중요하다(10 wt% 이상).

Si계 레지스트의 설계는 다음 두가지 방법으로 진행되고 있으며 Fig. 21에 주요한 Si계 레지스트들을 표시하였다.

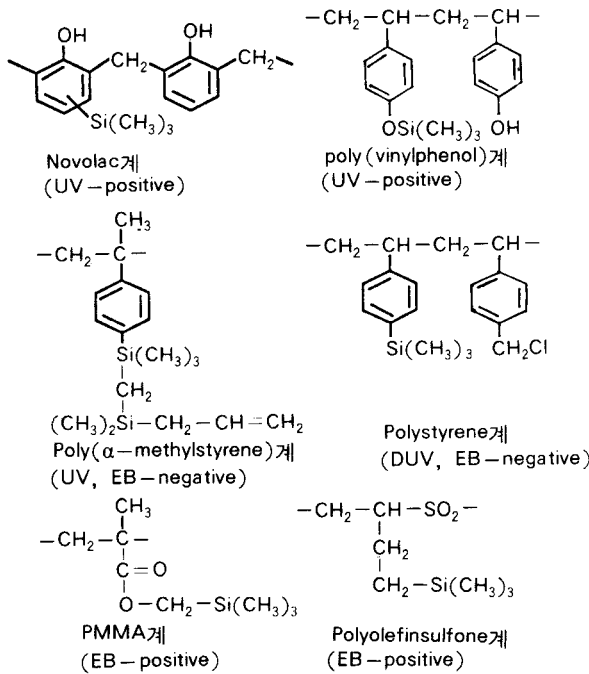
기존의 레지스트 구조에 Si를 도입 또는 혼합한다 : 레지스트로서의 기능을 갖는 고분자 Si 화합물을 도입하는 것으로 고분자로서 포지형에서는 알칼리 현상이 가능한 novolac계 수지, 주쇄 절단이 일어나는 PMMA계, polyolefinsulfone계가 또한 네가형에서는 polystyrene계 재료가 사용된다. Si의 도입에는 반응성, 안정성, Si 함량의 면에서 trimethylsilyl (TMS) 화합물이 유리하다. 문제점은 기존 레지스트의 특성을 저하시키지 않고 어떻게 다량의 Si를 도입하는 것이다.

Si계 고분자를 레지스트화 한다 : Si계 고분자에 반응기를 도입하여 레지스트로 만든 것으로 Table 2에 기본적인 재료계를 종합하였다. Polysiloxane은 용해성이 우수하고 종류도 많으나 T<sub>g</sub>가 낮아 취급하기 어려운 문제가 있다. T<sub>g</sub>가 높고 반응기를 도입하기 쉬운 재료로서 사다리 구조의 polysilsesquioxane이 많이 사용된다. Polysilylmethylene은 재료계가 적고 용융점의 면에서 뒤떨어지며 polysilyl-ether는 안정성이 문제이다. Polysilane은 결합 에너지가 낮고 주쇄 절단에 의하여 레지스트로서 작동한다. Si계 고분자에서는 Si 함량을 높일 수 있기 때문에 O<sub>2</sub> RIE 내성이 우수하다. 문제는 감도를 높이기 위하여 반응기를 어떻게 용이하게 도입할 수 있는가 하는 것이다.

#### DESIRE(Diffusion Enhanced Silylating Resist) 공정

DESIRE 공정은 Fig. 22에 표시하는 기본 공정에 의하여 이루어진다.<sup>11</sup> 이것은 레지스트(novolac계 포지형 포토레지스트와 유사)를 도포하고 노광 후

(1) 레지스트 구조에의 Si기의 도입



(2) Si계 고분자의 레지스트화

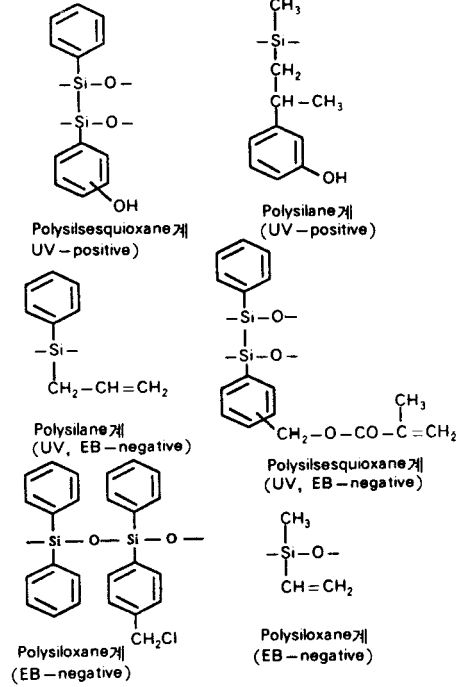


Fig. 21. Silicon containing resists

Table 2. Energies and Reactivities of Silicon Bonds

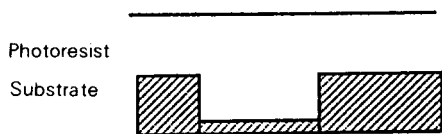
결합	재료계	에너지 (kcal. mole <sup>-1</sup> )	반응성 (노광원)	감도	감도 증가 방법
-Si-O-	Polysiloxane	106	네가(EB)	낮다	가교반응기 도입
-Si-C-	Polysilylmethylene	78	네가(EB)	낮다	가교반응기 도입
-Si-O-R-	Polysilyl ether	R에 의존	포지(DUV)	낮다	광증감제 혼입
-Si-Si-	Polysilane	53	포지(DUV)	높다	광증감제 혼입

hexamethyldisilazane(HMDS)이나 sily chloride 등의 유기 silane coupling agent의 증기 중에서 노광부가 sily화 되어 O<sub>2</sub> RIE 내성이 생겨서 O<sub>2</sub> RIE에 의하여 이방성 에칭을 하며 Si이 확산된 부분이 에칭 barrier로 되어 네가형 패턴이 형성된다. 그 반응 기구는 확실하지 않으나 HMDS에 의하여 노광부의 -OH나 -COOH가 선택적으로 반응하고 확산한다고 한다. Sily화 층의 깊이는 1,000~1,500Å에 미치나 비노광부에도 약간의 sily화 층이 형성되기 때문에 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> plasma 처리에 의한 표면 제거를 O<sub>2</sub> RIE 전에

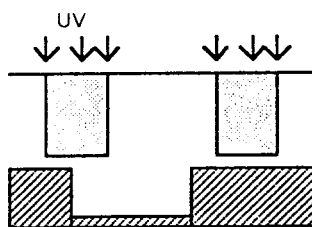
행하는 경우도 있다. DESIRE 공정은 다층 레지스트 공정과 유사하다.

- 1) 기본적으로 단층 레지스트 공정인 것.
- 2) 표면 반응만을 이용하는 것으로 단차 기판 (topographic substrate) 위에서 선풍 변화가 없는 것.
- 3) 레지스트 두께를 크게하여 평탄화를 행하면 초점 심도의 허용성이 큰 것 등의 장점을 갖고 있다. 이상의 이유에서 DESIRE 공정은 가장 주목되는 공정 중의 하나이다.

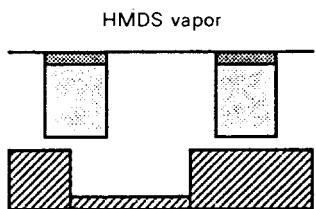
1. Spin on Photoresist



2. Expose



3. Silylation



4. O<sub>2</sub> RIE

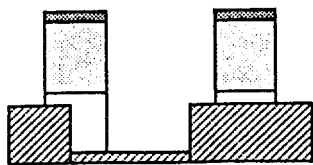


Fig. 22. A selective surface silylation process

이 방법에서의 실질적인 imaging층의 두께는 1,000~2,000Å 정도로 pin hole 없이 회전 도포법으로 도포할 수 있는 두께보다 얇아 높은 해상도를 얻을 수 있다. 현재 VLSI의 생산에 사용되고 있는 축소투영형 g선 노광기(개구 계수 0.45)를 사용한 경우 0.5 μm를 i선 노광기(개구 계수 0.42)를 사용한 경우 0.4 μm를 해상할 수 있어 16 Mbit DRAM의 생산에도 현행의 노광기를 이용하여 대처할 수 있을 것으로 기대된다.<sup>18</sup>

PCB (Portable Conformable Mask) 공정

평탄화층의 패턴 형성에 O<sub>2</sub> RIE를 쓰지 않고 습식 현상에 의하여 행하여지는 2층 레지스트 공정에

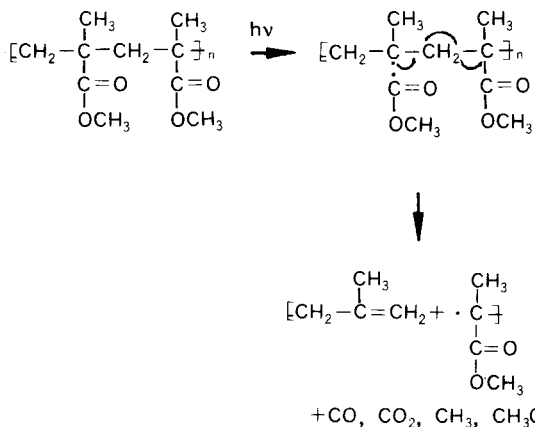
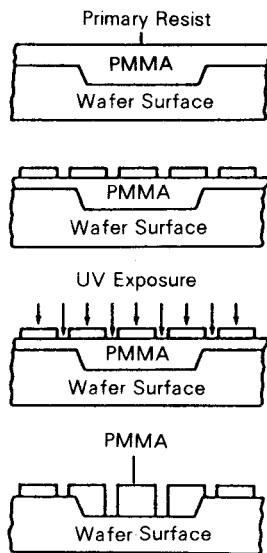


Fig. 23. A portable conformable mask process

PCM이 있다.<sup>19</sup> Fig. 23에 PCM의 구성과 공정을 표시했다. 평탄화층에 원자의선에 감광하는 PMMA를 쓰고 상층에 포지형 포토레지스트를 적용한다. 여기서 포지형 포토레지스트는 원자의선에 대하여 흡수가 크기 때문에 원자의선에 대한 광 마스크로서 작용하며 파장 200~250nm의 원자의선을 전면 노광함으로써 상층의 패턴이 광학적으로 전사된다. 이 때 완전한 밀착 노광이기 때문에 PMMA층의 광학상은 극히 선명하고 PMMA의 현상은 비등방적으로 진행하여 단차 상하에서의 선폭 변화는 생기지 않는다. 더구나 PMMA 중에 노광 파장을 흡수하는 색소를

첨가함으로써 기관에서의 반사를 방지할 수 있다.

PCM은 RIE를 사용하지 않으므로 생산 원가를 낮출 수 있으나 기관 가공 시의 PMMA의 내 RIE성, 포토레지스트/PMMA 계면에서의 mixing 등의 문제를 안고 있다.

Mixing을 억제하기 위하여 상층에 novolac계의 네가형 레지스트(RG3000N) 혹은 평탄화층에 polydimethylglutarimide를 사용할 수 있다.

#### 광학상의 Contrast 개량법

광학상의 contrast를 향상시키는 방법로서는 이미 기술한 바와 같이 광학계의 개구 계수를 크게 하는 것과 노광 파장을 짧게 하는 것이 있다. 렌즈 개구 계수의 증대에 의한 해상도 향상 방법은 초점 심도를 저하시키는 문제점이 있다. 그러나 초점 심도의 문제가 해결되면 렌즈의 개구 계수를 크게함으로써 해상도를 개선할 수 있다. 이것을 가능하게 하는 방법이 FLEX법이다.<sup>20</sup> 이 방법은 contact hole과 같이 고립된 패턴에 특히 유효하다. 이 방법의 원리도를 Fig. 24에 표시했다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 동일 패턴을 초점 위치를 바꾸어가며 몇 번을 같은 위치에 노광함으로써 광축 방향으로 길게 광학상 contrast를 유지하는 효과를 얻을 수 있다. 이 방법은 파장에 관계없이 이용할 수 있기 때문에 여러 파장에 있어서 이용할 수 있다.

FLEX법이 고립된 패턴에 유효한 것에 대하여 배선 패턴과 같이 반복하는 패턴의 광학상의 contrast

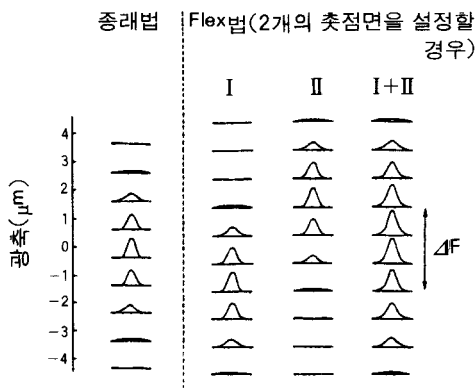


Fig. 24. A FLEX method

를 향상시키는 방식이 있다. 위상 shift법이라고 불리는 방법으로 line & space와 같은 반복 패턴에 있어서 인접한 개구부에서 조사되는 빛의 위상을 180° 반전시켜서 보내면 틈에 갇힌 비노광 부분의 빛의 광도가 0으로 되며, 인접한 개구부는 광학적으로 분리된다고 하는 원리를 바탕으로 한 것이다.<sup>21</sup>

이 원리를 Fig. 25에 표시했다. 이 방법에 의하여 종래의 i선 노광 장치에서는 해상할 수 없었던 0.3μm 레벨의 미세한 패턴이 충분히 해상될 수 있었다.<sup>22</sup> 이 방법은 해상도의 향상 뿐만 아니라 광 리소그라피의 하나의 큰 과제인 초점 심도의 향상에도 유효하다. 이 방법의 문제점으로서의 형상에 제한이 있다는 것이다. Line & space 패턴에는 유효하나 복잡한 일반 패턴에의 적용에는 제한이 있다. 또한 dark field의 패턴에는 위상 shift 층을 적용할 수 있으나, clear field의 패턴에는 적용하기 어렵다. 이 때문에 레지스트 재료에 네가형 재료가 필요하게 된다는 점도 새로운 문제로 생긴다. 결합이 없는 공업적으로 이용가능한 위상 shift 마스크의 제작도 급후의 큰 과제중의 하나이다.

#### 결론

이상에서 현재 사용되고 있는 NUV용 포토레지스트와 해상도를 증가시키기 위하여 연구되고 있는

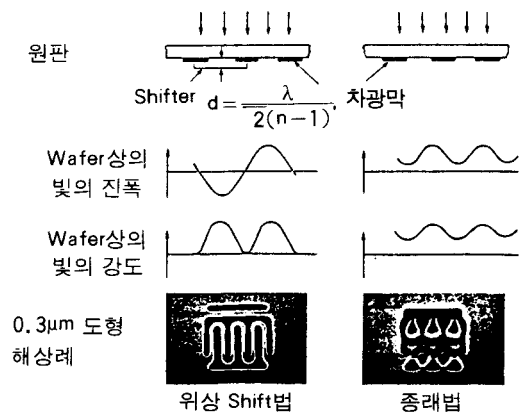


Fig. 25. A phase shift method

MUV 및 DUV용 레지스트 물질, 레지스트와 노광기의 성능을 극대화 시킬 수 있는 가공 기술에 대하여 살펴보았다. 이들 기술은 종래의 노광 방식의 생명을 연장시킬 수 있으며 0.5  $\mu\text{m}$  레벨의 가공을 g선 또는 i선으로 가능하게 할 것이다. 이 결과, 새로운 기술, 예를 들면 excimer laser 등의 기술 도입 시기를 연장시킬 수 있다. 현실적으로 i선으로 0.3  $\mu\text{m}$  레벨의 가공이 실현되었다. 그러나 여기서 기술한 기술은 excimer laser 등의 파장 영역에서도 충분히 이용 가능하며, 광 노광 기술의 0.25  $\mu\text{m}$  이하에의 적용도 가능해 질 것이다.

4 Mbit DRAM의 양산에는 g 선 또는 i 선 축소 투영 노광기가 주류를 이룰 것이나 16 Mbit나 64 Mbit DRAM의 양산에는 DUV excimer laser가 사용될 것으로 예상되며 그에 따라 더욱 개선된 DUV 레지스트의 개발이 요망된다. 또한 반도체의 고집적화에 따라 단차가 증가하므로 앞으로 평탄화층과 imaging층의 분리에 의한 가공 기술이나 레지스트의 표면만을 imaging에 이용하는 방법 등의 사용이 점차 증대되리라 생각된다.

### 참 고 문 헌

1. E. J. Walker, IEEE Trans., Electron Devices, ED-22, 7, 464 (1975).
2. 山岡 亞未, 永松元太郎, "Photopolymer Technology", 日刊工聞社 (1988).
3. M. J. Bowden and S. R. Turner, "Electronic and Photonic Applications of Polymers", ACS, Washington, D. C, 1988.
4. J. H. McCoy, W, Lee, and G. L. Varnell, *Solid State Technol.*, **32**, 87 (1989).
5. C. G. Willson et al., *J. Polym. Eng. Sci.* **23**, 1004 (1983).
6. B. D. Grant et al., IEEE Trans., Electron Devices, ED-28, 1300 (1981).
7. E. Recihmanis et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 1338 (1980).
8. T. Iwayanagi et al., IEEE Trans. Electron Devices ED-28, 1306 (1981).
9. Ito et al., SPE Regional Technical Conference, Ellenville, New York, 1982.
10. R. P. Coyne and T. Brewer, Solid State Technol., 일본판, 73 (1984).
11. M. J. Kim and P. A. Piacente, *Thin Solid Films*, **119**, 75 (1984).
12. P. R. West et al., *J. Imaging Sci.*, **30**, 65 (1986).
13. M. Sasago et al., *Proc. SPIE*, **631**, 321 (1986).
14. D. C. Hofer et al., *Proc. SPIE*, **469**, 108 (1984).
15. E. Alling et al., *SPIE*, **539**, 194 (1985).
16. J. M. Moran, and D. Maydan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1620 (1979).
17. F. Coopmans et al., *SPIE*, **631**, 262 (1986).
18. 棒田 善行, 高分子 37 卷 6月号 p471 (1988).
19. B. J. Lin and T. H. P Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1669 (1976).
20. H. Fukuda et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**, 667 (1989).
21. M. Levenson et al., IEEE ED-29, No. 12, 1828 (1982).
22. T. Terasawa et al., Proc. of SPIE 1088 (1989).