

화학증폭개념에 바탕을 둔 반도체용 초미세가공 재료

문성윤 · 오승훈 · 구재선 · 이상균 · 박동원

1. 개 요

감광성고분자 재료는 감광성수지凸판(letterpress photopolymer printing plate), 감광성 프렉소그래픽판(flexographic plate), 스크린판(공판, screen plate), 평판 PS판(presensitized plate)과 같은 인쇄제판용 레지스트, 프린트 배선판(printed wiring board)의 제조에 사용되는 감광성필름 레지스트(dry film resist)와 용액상 레지스트(solder resist), 반도체 소자의 영구보호막과 중간절연막으로 사용되는 감광성 폴리이미드, 광디스크 기판의 광성형용 레지스트, 액정 평면 디스플레이를 위한 컬러필터용 레지스트(color filter resist), 홀로그래프용 레지스트, 그리고 IC, LSI 등의 반도체 디바이스 제작시 사용되는 초미세가공(microlithography)용 레지스트 등으로 분류될 수 있다.

이들중 특히 초미세가공용 레지스트는 IC, LSI 등의 반도체 디바이스를 제작하는데 있어 기판을 미세하게 가

공하는 일련의 프로세스에 사용되어 광 또는 전자선 등의 조사에 의해 현상용매에 대한 용해성이 변화하는 내엡칭성 피막재료로서, 표 1처럼 분류될 수 있다.

반도체 LSI의 집적도는 대략 3년에 4배라는 급속한 속도로 향상하여, 차세대 256 MB, 1 GB DRAM은 각각 0.25와 0.18 μm 의 한계 회로선폭을 필요로 하고 있다. 이와 같은 LSI의 급격한 집적도 향상은 레지스트 자체의 해상도 및 광원의 해상도 향상으로 달성되어진다. 파동광학적인 관점으로부터, 광원의 해상도는 광원의 단파장화와 더불어 향상된다. 결국 광원의 단파장화와 그에 따른 광원의 개발과 더불어, 그에 상응하는 레지스트 재료의 개발은 매우 필요하다.

광원의 단파장화는 레지스트의 고감도화를 요구한다. 레지스트의 고감도화는 화학증폭개념(chemical amplification concept)의 도입에 의해 달성될 수 있다. 전형적인 화학증폭반응의 예는 산발생제로부터 발생한 브뢴스테드산(Bronsted acid) 및 루이스산(Lewis acid)에 의

문성윤	구재선	박동원
1985 한양대학교 화학공학과(학사)	1988 서강대학교 화학과(학사)	1979 서울대학교 공업화학과(학사)
1987 한양대학교 화학공학과(석사)	1990 서강대학교 화학과(석사)	1982 KAIST 화학공학과(석사)
1995 일본 Chiba대학 상형성과학전공(박사)	1990~ KIST 고분자부 연구원	1991 University of Cincinnati at Ohio 고분자공학과(박사)
1988~ 한국가스공사	1995 삼성종합기술원 고분자재료Lab	1982~ KIST 고분자연구부 연구원
1993	1995~ 현재	1985
1995~ 삼성종합기술원 고분자재료Lab		1992~ 삼성종합기술원 고분자재료Lab
현재		1997
		1997~ 삼성 화학소그룹 전략기획실
		현재
오승훈	이상균	
1985 고려대학교 화학과(학사)	1986 고려대학교 화학과(학사)	
1987 고려대학교 화학과(석사)	1988 고려대학교 화학과(석사)	
1995 일본 Waseda대학 응용화학과(박사)	1991~ KIST 고분자부 연구원	
1995~ 삼성종합기술원 고분자재료Lab	1994	
현재	1994~ 삼성종합기술원 고분자재료Lab	
	현재	

Photoresist for Microlithography Based on Chemical Amplification Concept

삼성종합기술원 케미컬Sector 고분자재료Lab(Seong-Yun Moon, Seung-Hun Oh, Jae-Sun Koo, Sang-Kyun Lee and Dong-Won Park, Polymer Materials Lab., Chemical Sector, Samsung Advanced Institute of Technology)

표 1. 마이크로 리소그래피용 레지스트의 분류

용해도 변화	포지티브(positive)형, 네가티브(negative)형
반응형태	극성변화형, 해중합형, 가교형, 중합형
구성 성분수	1성분, 2성분, 3성분
광원	근자외선(near UV), 중간자외선(mid UV), 원자외선(deep UV), X선, 전자선, 이온빔
적층수	단층, 다층

한 산촉매반응(acid-catalyzed reaction)이다. 이와 같은 계에서 광조사는 산을 발생시키고, 이 산은 촉매로서 반응에 관여하고 재생한다. 즉, 레지스트내의 총괄반응에 있어 유효양자수율(effective quantum efficiency)은 산발생제의 광분해반응효율과 catalytic chain length의 곱으로 나타내어지며, 따라서 흡수된 광양자(photon)에 의한 초기 광분해반응은 증폭된다. 연쇄 증합, unzipping process에 의한 해중합도 화학증폭의 또 다른 좋은 예이다.

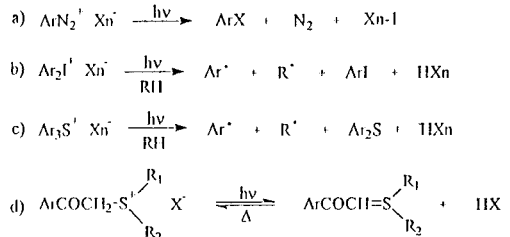
화학증폭개념과 KrF(248 nm) 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선(DUV) 광원의 결합은 차세대 0.25, 0.18 μm 리소그래피(lithography)를 위한 유력한 수단을 제공한다. 본 소고는 화학증폭 레지스트의 다양한 사례들을 개관한다. 이들은 DUV 노광에 적합하다. 또한 이들의 레지스트화학(resist chemistry)은 새로운 레지스트 및 레지스트화학의 설계에 매우 유용하다.

2. 화학증폭형 레지스트

2.1 산발생제(Photoacid Generator)

양이온 광개시제(cationic photoinitiator)로부터 노광에 의해 발생한 산은 산촉매탈보호(catalytic deprotection), 해중합(catalytic depolymerization), 가교반응(cross-linking)과 같은 다양한 연쇄반응을 유도할 수 있다. Ito와 Willson은 최초로 상기의 연쇄반응을 반도체 미세가공용 레지스트에 도입하고, "화학증폭"이란 용어를 사용하였다. 초기의 연구는 양이온 광개시제로서 aryldiazonium salt, diaryliodonium salt, triarylsulfonium salt와 같은 일련의 오늄염(onium salt)을 사용하여 행하여 졌다(Scheme 1-a,b,c).

Schlesinger는 수많은 aryldiazonium salt를 합성하고, 그 특성을 조사함으로써 aryldiazonium salt가 에폭시수지의 광중합에 매우 유용함을 입증하였다. Aryldiazonium salt는 광분해시 루이스산을 생성하는 광개시제로, 적당한 방향족 구조를 선택함으로써 DUV로부터 가시광의 청색(blue) 영역까지의 원하는 분광감도(spectral sensitivity)를 얻을 수 있지만, 낮은 열안정성과 광분해속도를 갖고, 또한 광분해시 질소가스를 생성하여 막중에 핀홀(pinhole)을 초래하는 등의 단점을 갖고 있어 현재



, where Xn = BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆, etc.

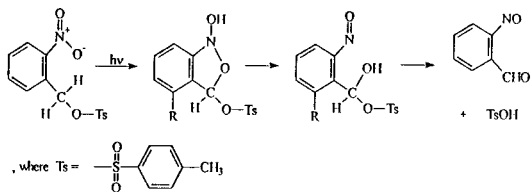
Scheme 1. Onium salt의 광반응.

는 iodonium salt와 sulfonium salt로 거의 치환되었다(Scheme 1-a).¹

Crivello 등은 양이온중합 개시제로서 일련의 오늄염을 합성하고, epoxy monomer, vinyl ether monomer 등을 사용하여 그 광중합 반응성을 검토하였다. 전형적인 예는 diaryliodonium salt, triarylsulfonium salt로서, 이들은 광분해시 carbon-iodine 또는 carbon-sulfur결합의 개열(cleavage)과 주변염매(R-H)로부터의 수소흡수(hydrogen abstraction)를 거쳐 브뢴스테드산을 생성한다(Scheme 1-b,c). 이 염들은 비휘발성이며, 열에 안정하다(>200 °C). 흡수파장은 220-280 nm의 DUV 영역에서 λ_{max}를 갖고, triarylsulfonium salt에 대해 perylene, diaryliodonium salt에 대해 acridine yellow, acridine orange, benzoflavin 등의 색소의 사용으로 가시광 영역까지 분광감도를 증감시킬 수 있다. 그 밖에, dialkylphenacylsulfonium salt(Scheme 1-d)와 4-hydroxyphenylsulfonium salt는 광조사시 가역반응에 의해 ylide와 브뢴스테드산을 생성하는 색다른 오늄염이다.²

Diaryliodonium salt와 triarylsulfonium salt로서 대표되는 오늄염은 triflic acid와 같은 유기 강산을 광생성시킬 수 있는, 현재 가장 보편적인 광산발생제이다. 그러나, 이 염들은 유기용매 및 바인더 폴리머(binder polymer)와 상용성이 좋지 않고, 광조사시 생성물로서 용해저해물질을 생성하기 쉬우며, 산발생 단계에서 생성된 라디칼(radical)이 불필요한 부반응을 초래할 수 있다. 또한, 이 염들의 이온적 특성 및 antimony, arsenic과 같은 금속성분은 반도체 제조공정에 있어서 심각한 금속이온 오염(metallic ion contamination)을 초래할 수 있다.

광을 조사하여 산을 발생시키는 비이온성 화합물(nonionic compound)에 관한 많은 보고가 있다. 이전부터 o-nitrobenzyl ester compound가 광화학적으로 해리하여 브뢴스테드산을 생성한다는 것은 유명하다.³ 이와 같은 o-nitrobenzyl ester의 광산생성은 화학증폭 레지스트의 용해금지제(dissolution inhibitor), 보호기(protecting group), 그리고 산발생제에 응용될 수 있다.⁴



Scheme 2. o-Nitrobenzyl tosylate의 광분해 메커니즘.

Houlihan 등은 일련의 2-nitrobenzyl, 2,4-dinitrobenzyl, 2,6-dinitrobenzyl tosylate 등을 사용하여 광산발생제로서의 그들의 성능을 평가하였다. 이들은 분자내 전위 (intramolecular rearrangement)에 의해 nitrosobenzaldehyde와 tosic acid를 생성한다(Scheme 2). 이들은 가수분해 반응에 대해 안정하나(hydrolytic stability), 열안정성은 좋지 않다(<100 °C). 2,6-Dinitrobenzyl tosylate는 상대적으로 열에 안정하며(<200 °C), 열안정성은 Br, CF₃와 같은 전자흡인기(electron-withdrawing group)의 ortho-치환에 의해 급격히 향상한다. PMMA막 중에서 평가된 이들의 산생성에 대한 양자수율은 KrF 엑사이머 레이저(248 nm)에 대해 0.02-0.17 정도이다.⁵

p-Nitrobenzyl ester는 o-nitrobenzyl ester와 대조적으로 직접적인 광분해(direct photodissociation)를 겪지 않는다. 그러나 p-nitrobenzyl 9,10-dimethoxyanthracene-2-sulfonate는 광화학적으로 직접 광분해하여 9,10-dimethoxyanthracene-2-sulfonic acid를 생성한다(그림 1-a). 이 광반응은 9,10-dimethoxyanthracene-2-sulfonate로부터 p-nitrobenzyl부로의 분자내 전자이동(intramolecular electron transfer)에 기인하며, 분광흡수는 450 nm까지 확장된다. Acetonitrile용액 중에서 산생성의 양자수율은 수은등의 254 nm에서 0.08, 436 nm에서 0.11이다.⁶

Pyrogallol의 sulfonic acid ester인 1,2,3-tris(methanesulfonyloxy)benzene(MeSB)은 흥미로운 광산발생제이다(그림 1-b). MeSB는 단독, 또는 비페놀성 바인더 폴리머(non-phenolic binder polymer) 중에서 DUV에 어떠한 감광성도 보이지 않는다. 그러나 MeSB는 novolac과 같은 페놀 수지(phenolic resin) 중에서 광조사에 의해 methanesulfonic acid를 생성한다. 바인더 폴리머로서 novolac과, 용해금지제로서 t-BOC(t-butoxycarbonyl)기로 보호된 bisphenol A, 그리고 MeSB로 이루어지는 레지스트에 있어서, 254 nm의 광조사에 의해 MeSB가 흡수한 광양자에 대한 산생성의 양자수율은 20으로, 이론상 양자수율의 최대값인 3을 크게 상회한다. 이 사실은 MeSB에 흡수된 광양자가 산을 발생시키는 것이 아니라, novolac에 흡수된 광양자가 산발생을 초래한다는 것을 의미한다. 즉, MeSB로부터의 산생성은 novolac에 의해 증강되며, 따라서, 그 레지스트

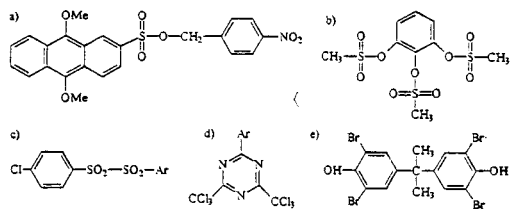
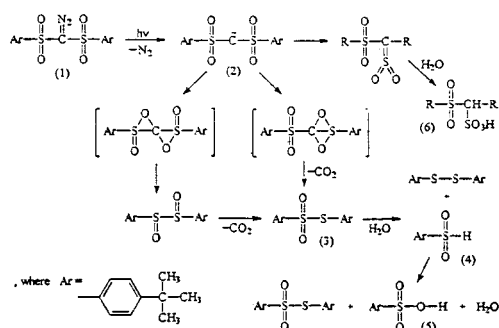


그림 1. Non-onium salt계 산발생제.

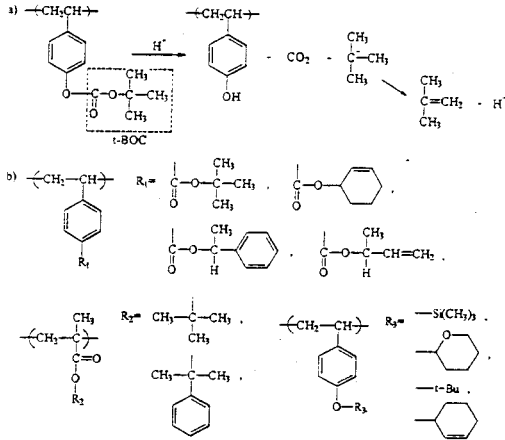


Scheme 3. Diazomethane compound의 광분해.

의 분광감도는 novolac의 흡수파장 영역(250-300 nm) 및 강도에 의해 결정된다.⁷

Disulfone 화합물도 유용한 광산발생제이다. 이들의 광흡수 영역은 치환기의 변경으로 조정가능하며(λ_{max} 255-338 nm), 광조사시 UV 스펙트럼상의 급속한 탈색(bleaching)과 함께 sulfonic acid를 생성한다(그림 1-c). Disulfone 화합물은 또한 알칼리가용성 폴리머(alkaline-soluble polymer)에 대해 용해억제효과를 나타내며, THF용액 중에서 광분해의 양자수율은 구조에 따라 0.2-0.6 범위의 값을 갖는다.⁸

기존의 novolac 레지스트의 용해금지제로서 널리 사용되는 diazonaphthoquinone photoactive compound (PAC)가 광분해시 Wolff 전이에 바탕을 두고 indene carboxylic acid를 생성한다는 것은 유명하다. Pawlowski 등은 DUV 조사시, 보다 강산인 sulfonic acid를 생성하는 α,α' -bis(arylsulfonyl) diazomethane을 소개하였다. 전형적인 예로서(Scheme 3), α,α' -bis(4-t-butylphenyl sulfonyl) diazomethane(1)은 광분해 주생성물로서 N₂와 CO₂의 이탈에 의한 thiosulfonic acid ester(3)를 생성한다. 이것은 다시 가수분해반응을 겪고, 결국 sulfonic acid(4)와 sulfonic acid(5)가 생성된다. 한편 부반응경로로서 carben중간체(2)는 부분적으로 Wolff 전이를 겪어 불안정한 sulfene을 생성하고, 이는 다시 sulfonic acid(6)로 분해한다. 이 광산발생제(1)의 열분해 온도는 158.1 °C이며, 248 nm의 DUV 광에서 높은 흡광도를 갖지만, 산생성의 양자수율은 poly(p-hydroxystyrene)막 중에서 0.27로 그다지 높지않다.⁹



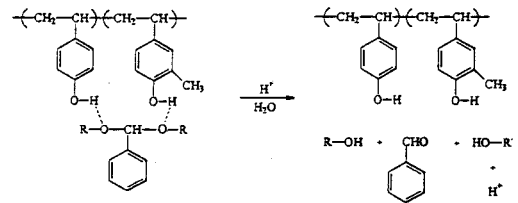
Scheme 4. PBOCS의 산촉매 탈보호 메카니즘.

그 밖에 일련의 할로겐화된 유기화합물(halogenated organic compound)이 광산발생제로서 사용되고 있다. 전형적인 예로서 arylbis(trichloromethyl)-s-triazine (그림 1-d)과 같은 일련의 triazine 유도체는 335-495 nm의 범위에서 최대흡수를 갖고, 광분해시 염산을 생성한다.^{10-a} Novolac막 중에서 365 nm의 광에 대한 산 생성 양자수율은 0.29-0.35 정도이다. 한편 tetrabromobis-phenol A(그림 1-e), 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol 등은 DUV광에 직접 광분해를 겪고 할로젠산(halogenic acid)을 생성하는 광산발생제이다.^{10-b}

2.2 극성변화형(Polarity Change Mechanism)

반도체 미세가공용 레지스트에의 산촉매 탈보호반응(acid-catalyzed deprotection)의 도입은 화학증폭을 위한 유력한 수단이다. 초기의 연구는 poly(*t*-butoxycarbonyloxystyrene)(PBOCS)를 사용하여 행하여 졌다.¹¹ 여기서, 산반응성 *t*-butoxycarbonyl(*t*-BOC)기가 poly(p-hydroxystyrene)(PHS)의 수산기를 보호하기 위하여 사용되어 진다. 광산발생제로서 소량의 diphenyliodonium salt를 포함하는 PBOCS에 DUV를 조사하면 산발생제로부터 산이 발생되고, 이때 발생된 산은 노광후 가열(post-exposure bake, PEB) 공정에서 carbonate(-O-CO-O-) 부분을 촉매적으로 분해하여 PHS를 생성시키고 재생된다. 따라서 화학증폭은 달성되고, 고감도가 얻어진다. 노광부의 광반응 생성물 PHS는 알카리 또는 극성용매에서 가용이므로, 알카리 현상액에서 포지티브, 비극성 유기용매 현상으로 네가티브의 듀얼모드(dual-mode) 거동을 나타낸다(Scheme 4-a).

Poly(p-hydroxystyrene), poly(vinylbenzoic acid), poly(methacrylic acid)와 같은 알카리가용성 수지에 바탕을 둔, 다양한 에스터-보호(ester-blocked) 폴리머가 발표되었다. Scheme 4-a와 유사하게, 이들은 모두 산반



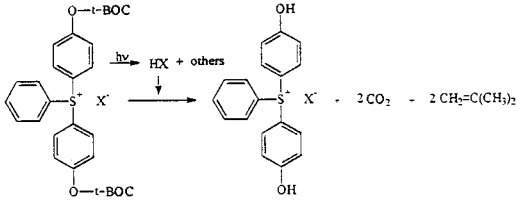
Scheme 5. Acetal-based 3-component photoresist의 산촉매 메카니즘.

응 보호기(acid-labile protective group)를 갖는 친유성 폴리머의 친수성 폴리머로의 전환과 그에 따른 용해도 변화에 바탕을 두고, 알카리 현상액을 사용함으로써 포지티브 거동을 나타낸다.¹² Scheme 4-b는 이와 같은 거동을 하는 폴리머의 전형적인 예를 나타낸다.^{12,13} Triarylsilyl group, *t*-butyl group, tetrahydropyranyl group, cyclohexenyl group 등도 좋은 보호기로서 알려져 있다.

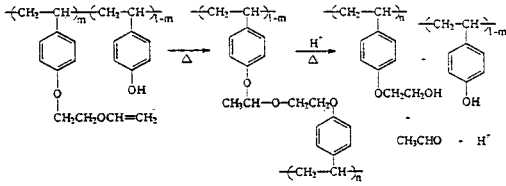
이상과 같은 폴리머 측쇄에 산반응성 보호기를 도입하고 이를 탈보호하는 산촉매 탈보호반응은 알카리가용성 수지와 산반응성 용해금지제(dissolution inhibitor)를 별도로 공급하여 혼합, 사용함으로써 달성될 수 있다. Pawlowski 등은 바인더 폴리머로서 poly(3-methyl-4-hydroxystyrene-*co*-hydroxystyrene) 또는 poly(4-hydroxystyrene-*co*-styrene), 용해금지제로서 oligomeric N,O-acetal, 광산발생제로서 α,α -bisarylsulfonyl diazomethane을 사용하는 3성분계 화학증폭형 레지스트를 발표하였다.

KrF 엑사이머 레이저(248 nm)에 의해 산발생제로부터 발생된 산은 acetal기의 가수분해반응을 행하여 alcohol과 aldehyde를 생성한다. 따라서 acetal기는 탈보호되고, 용해금지효과는 사라지며, 친수성은 증가한다. 또한 반응후, 산은 재생된다(Scheme 5).¹⁴ 그밖에 이와 같은 3성분계 산촉매형 레지스트의 용해금지제로서 cholic acid의 *t*-butyl ester, bisphenol A의 *t*-butyl carbonate, naphthalene의 *t*-butyl ester, biphenyl의 *t*-butyl ether, acetal 유도체, malonic acid ester, Meldrum's acid 유도체, dicarbonate 유도체 등이 사용될 수 있다.^{14-a,15}

BASF의 Schwalm 등은 동일분자내에 용해금지제와 산발생제의 기능을 통합한 새로운 형태의 화학증폭형 레지스트를 발표하였다. 전형적인 예로서, *t*-BOC기로 치환된 triarylsulfonium salt는 페놀수지(phenolic binder polymer)에 대해 효과적인 용해금지제이자 산발생제이다. DUV광의 조사는 광산발생제의 직접광분해와 더불어 산을 발생시키고, 발생된 산은 *t*-BOC기를 촉매적으로 탈보호시킨다. 따라서 용해금지효과는 사라지고, 바인더 폴리머는 알카리 현상액에 가용화한다. 이때 Scheme 1-c에 의거, 최종 광반응생성물로서 친수성 bis(4-hydroxybenzene)



Scheme 6. 용해억제형 광산발생제의 광분해반응.



Scheme 7. PVES의 가교와 탈가교반응

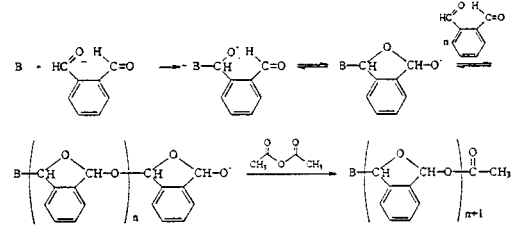
sulfide가 생성되며, 이는 용해촉진제로서 작용하여 감도를 더욱 향상시킨다(Scheme 6).¹⁶

Vinyl ether 유도체는 열가교(thermal cross-linking)와, 그것의 탈가교(de-cross-linking)에 바탕을 둔 새로운 형태의 산촉매형 화학증폭 레지스트로서 이용될 수 있다.¹⁷ Vinyl ether기를 측쇄에 갖는 poly(*p*-hydroxystyrene-*co-p*-(2-(vinyl)oxy)ethoxy)styrene (PVES)는 100 °C 이상의 S/B(soft bake) 조건하에서 vinyl ether기가 페놀부의 수산기와 친전자부가적으로 반응하여 acetal 가교체를 형성한다. 산발생제로부터 발생한 광생성산은 이 가교체를 산촉매적으로 분해하여 alcohol과 aldehyde를 생성한다. 따라서 노광부는 알칼리 가용화하고, 포지티브 거동을 나타낸다. 열가교에 의해, 미노광부의 잔막을 손실은 최소화되며, i선, KrF, X선 등에 고감도, 고해상으로 대응한다(Scheme 7).

2.3 해중합형(Depolymerization Mechanism)

화학증폭에의 또 다른 접근방법은 해중합반응을 이용하는 것이다. 해중합은 레지스트계에 열역학적으로 또는 촉매반응에 의해 유도된 unzipping process를 도입함으로써 달성될 수 있다.

Polypthalaldehyde(PPA)의 해중합은 전형적인 한 예이다. PPA는 polyformaldehyde와 같은 수 많은 지방족 aldehyde의 중합체들과는 대조적으로 비결정성 물질로서 유기용매에 대해 좋은 용해특성을 갖고, 가역 평형적으로 양이온(cationic) 또는 음이온 중합(anionic polymerization)에 의해 합성될 수 있다(Scheme 8). PPA는 -40 °C 정도의 매우 낮은 천정온도(ceiling temperature, T_c)를 갖는다. 따라서 중합은 T_c 이하의 낮은 온도에서 행하여질 수 있지만, 실온에서 생성물을 분리하려고 하면, PPA는 평형반응의 역반응에 의해 급속히 원



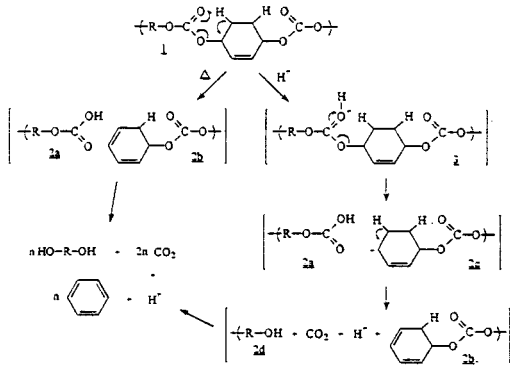
Scheme 8. PPA의 음이온 중합.

래의 모노머로 해중합한다.

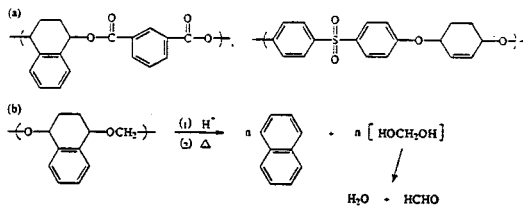
그러나 PPA는 acetic anhydride의 acylation에 의해 end-capping가능하며, end-capped PPA는 약 150 °C 까지 열에 안정하여 진다. End-capped PPA는 DUV, X선, 전자선 등의 조사에 의해 해중합을 겪는다. 광조사는 주쇄의 acetal 결합을 개열시키고, 일단 한개의 acetal 결합이라도 개열되어지면 PPA는 모노머로 급속히 해중합하여(unzipping process), 별도의 현상과정이 필요한 자기현상형 포지티브 레지스트(self-developing positive resist)를 제공한다.

또한 PPA는 산촉매 해중합을 겪는다. PPA에의 오늄 염의 통합과 그에 따른 산촉매반응의 도입은 자기현상성 및 그에 따른 감도를 더욱 향상시킨다(DUV에서 2.5 mJ/cm² 이하, 20 keV의 전자선에서 1 μC/cm²). 단점으로서, PPA는 플라즈마 에칭 내성(plasma etching resistance)이 좋지 않고, 광조사시 aldehyde 가스가 발생하여 반도체 제조공정 중에 노광장치를 오염시킬 수 있다.¹⁸

Trimethylsilylglycidol과 carbon dioxide의 공중합으로 얻어지는 polycarbonate가 측쇄의 trimethylsilyl기의 제거에 의해 열역학적으로 유도된 해중합을 겪는다는 Inoue의 보고는, 일련의 polycarbonate의 자기현상성 레지스트에의 응용가능성을 암시한다.^{18-b,19} 주쇄에 carbonate기를 포함하는 다양한 polycarbonate가 합성되고 연구되어졌다. 이들은 모두 열적으로 또는 산촉매적으로 유도된 해중합반응을 겪는다(Scheme 9). 이들의 열분해(uncatalyzed thermolytic cleavage)는 대략 200 °C 정도의 고온에서 cis-이탈반응(elimination)을 통하여 진행된다. 이때, 주쇄에의 bis-allyl기의 도입은 극성 전이상태(polar transition state)를 안정화하고, cis-이탈 반응을 촉진한다. 이들의 열분해 온도는 산촉매반응의 도입에 의해 현저히 감소한다. 광생성산은 carbonyl기의 수소화 반응과, 인접한 allylic C-O 결합의 개열을 초래하여 carboxylic acid fragment(2a)와 carbocationic fragment(2c)를 생성한다. 불안정한 carboxylic acid moiety(2a)는 decarboxylation 반응을 겪고 최종적으로 alcohol을 생성한다. 한편 carbocationic moiety(2c)는 프로톤(proton)의 이탈반응에 의해 안정화하고, 이때



Scheme 9. 주쇄에 allyl group을 포함하는 polycarbonate의 해중합반응 Scheme.

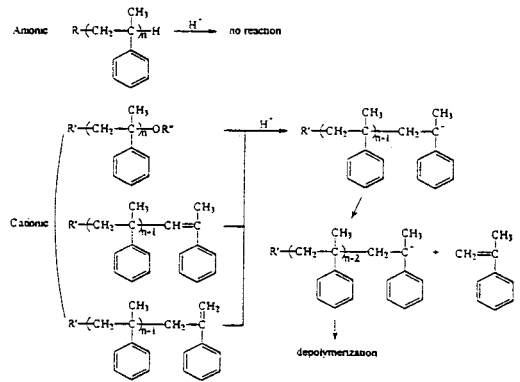


Scheme 10. Polyester와 polyether의 해중합.

산은 재생된다. 이와 같은 프로세스는 반복되고, 최종적으로 benzene, carbon dioxide, diol을 생성한다. 불행히도, 이들은 충분한 자기현상성을 갖지 못한다. DUV의 노광으로 최종 생성된 diol은 충분한 휘발성을 갖지 못하고, 따라서 추가적인 습식현상이 요구된다. 결국 diol은 완전히 제거되고, 고해상의 포지티브형 레지스트가 얻어진다.²⁰

Tertiary allylic, secondary allylic, 또는 secondary benzylic unit를 갖는 polyester와, secondary allylic 또는 secondary benzylic unit를 갖는 polyether (**Scheme 10-a**)도 산촉매반응에 바탕을 두고 부분적인 자기현상성을 나타낸다. 이들은 광분해 생성물로서 olefin 또는 방향족 화합물과 diol을 생성한다. 완전한 현상은 습식현상에 의해 달성되어 진다. 그러나 PEB가 진공하에서 행하여지면, 충분한 자기현상성을 나타낼 수 있다. 한편 secondary allylic 또는 secondary benzylic unit를 갖는 polyformal은 광생성산의 존재시 충분한 자기현상성을 나타낸다. 이들은 광분해 생성물로서 방향족 화합물, formaldehyde, 물을 생성하고, 이 최종 생성물들은 대기에서 충분한 휘발성을 갖는다(**Scheme 10-b**).^{20-a,21}

일련의 polystyrene 유도체도 열역학적으로 유도된 해중합반응을 겪는다. 폴리머 말단으로부터의 unzipping process에 바탕을 둔, 양이온 중합된 poly(p-hydroxy- α -methylstyrene)(PHOMS)의 해중합은 그의 전형적인 예이다(**Scheme 11**). 2.63 mol%의 triphenylsul-



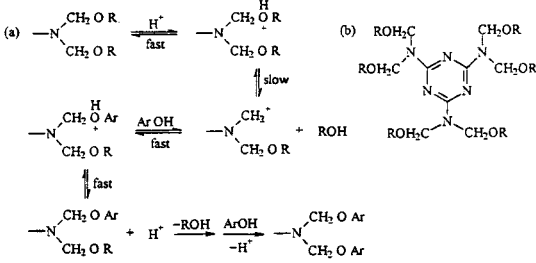
Scheme 11. PHOMS의 해중합 메카니즘.

fonium hexafluoroantimonate를 포함하는 양이온 중합된 PHOMS는 약 1 mJ/cm²의 노광과 130 °C에서 2 min 동안의 PEB에 의해 약 80%의 잔막손실을 나타내었다. 그러나 음이온 중합된 PHOMS와 양이온 중합된 meta-PHOMS는 그러한 산분해반응에 대해 매우 안정하였다. 이는 다음과 같이 설명되어진다. 음이온 중합된 PHOMS는 성장 음이온의 프로톤화 반응에 의해 도입된 수소 원자, 또는 반응시 사용된 alkyllithium에서 유래하는 알킬기와 같은 매우 안정한 말단기를 갖는다. 따라서 산은 이러한 구조와 반응하지 않는다. 반면에 양이온 중합된 PHOMS는 혼적량의 물, 메탄올 등과의 정지반응(termination)에 의해 OH, OCH₃와 같은 말단기를 형성하거나, 또는 중합시 일어나는 탈수소화 반응(deprotonation)에 의해 methylstyrene 말단기를 형성한다. 그러한 산반응성 말단기는 광생성산에 의해 쉽게 분해하여 terminal carbocation을 형성하고, 이것은 α -methylstyrene의 낮은 친경온도에 기인하여, 가열시 순간적인 해중합을 겪는다. 이때 terminal carbocation의 안정성은 치환기에 의해 강하게 영향을 받고, PHOMS의 전자공여성 para-OH기는 carbocation을 안정화시켜 해중합을 촉진한다.²²

2.4 가교형(Cross-Linking Mechanism)

반도체 미세가공용 재료로서, 양이온중합 메카니즘을 이용하는 초기의 화학증폭 레지스트는 에폭시 수지의 개환중합(ring-opening polymerization)을 통한 가교의 달성에 바탕을 두고 있다. Schlesinger에 의한 diazonium salt의 통합으로부터 비롯된 오늄염의 통합과 광조사에 의해 달성되는 에폭시 수지의 가교는 우수한 접착강도(adhesive strength), 낮은 수축률(shrinkage), 높은 기계적 강도, 뛰어난 열저항성 및 전기 저항성 등을 갖는 네가티브형 레지스트를 제공한다.

전형적인 예는 novolac epoxide, episulfide group에 바탕을 둔 methyl methacrylate와 2,3-epithiopropyl methacrylate의 공중합체, allyl glycidal ether와 sty-

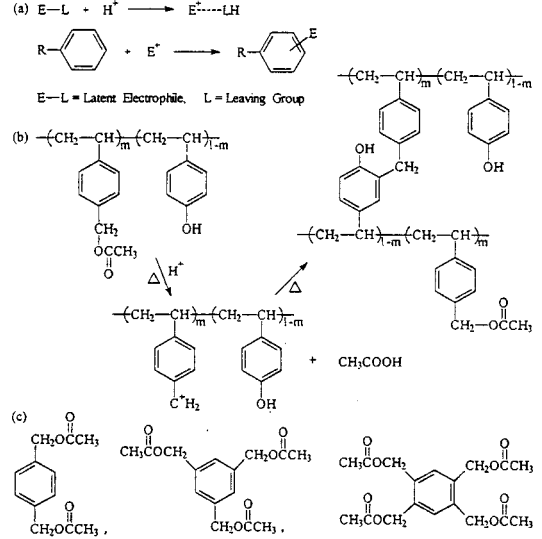


Scheme 12. O-알킬화 경로를 통한 산촉매 가교교환.

rene의 공중합체(SAGE) 등을 포함한다. 특히, 산발생제로서 triphenylsulfonium hexafluoroantimonate를 포함하는 SAGE는 DUV에 투명하고, 4 mJ/cm²의 감도와 0.6 μm의 고해상력을 제공한다. 그러나, 이들은 모두 현상액으로서 유기용매를 사용하고, 가교부의 팽윤(swell-ing)에 의한 해상력의 열화는 피할 수 없다.^{1,23}

광가교에 바탕을 둔 네가티브형 레지스트에의 페놀수지의 도입은 알카리 현상을 가능하게 한다. 또한 페놀수지의 알카리 현상은 팽윤없는 고해상을 제공한다. Shipley와 Rohm & Haas로부터, 페놀수지의 산촉매 가교에 바탕을 둔 새로운 형태의 네가티브형 레지스트가 발표되었다. 이들은 바인더 폴리머로서 novolac, poly(*p*-hydroxystyrene)과 같은 페놀수지, 가교제(cross-linking agent)로서 N-methoxymethylated melamine (Scheme 12-b), 그리고 PAG의 3성분으로 구성된다. 광생성산은 melamine과 반응하여 carbocation을 생성한다. 생성된 carbocation은 페놀기의 electron-rich site(*o*-와 *p*-위치) 또는 수산기와 친전자 치환반응(electrophilic substitution)을 겪는다. C-알킬화 반응 또는 O-알킬화 반응에 기인하는 가교는 형성되고, 이때 산은 재생된다(Scheme 12-a). 이 레지스트는 *g*-선, *i*-선, DUV, X선, 전자선에 대응할 수 있다. KrF 엑사이머 레이저(NA=0.5)에서 0.3 μm L/S, 전자선에서 0.1 μm line의 해상력이 얻어진다.²⁴

Frechet 등은 위와 유사한 친전자 치환(electrophilic aromatic substitution)반응에 바탕을 둔 일련의 네가티브형 화학증폭 레지스트를 발표하였다. 이들은 잠재적 친전자체(latent electrophile), electron-rich aromatic moiety, 그리고 PAG로 구성된다. 전형적인 예가 triarylsulfonium salt를 포함하는 poly(4-vinylbenzylacetate-*co*-4-hydroxystyrene)에서 관측된다. 광생성산은 benzyl acetate기(잠재적 친전자체)를 공격하여 benzylic carbocation(친전자체)을 생성한다. 생성된 carbocation은 이웃하는 방향족 부위(aromatic moiety)와 치환반응을 겪고, C-알킬화 또는 부분적인 O-알킬화 반응을 통한 가교를 형성한다. 반응후, 산은 재생되고 화학증폭은 달성된다(Scheme 13-a,b). 이들은 또한 3성분계



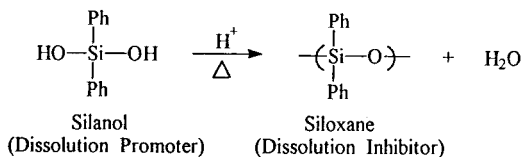
Scheme 13. 친전자 치환반응에 바탕을 둔 산촉매 가교 메카니즘.

로 확장될 수 있다. 3성분계는 novolac, poly(*p*-hydroxystyrene)과 같은 페놀형 바인더 폴리머와, 가교제로서 Scheme 13-c에서 나타내어지는 것과 같은 다관능 잠재적 친전자체(polyfunctional latent electrophile), 그리고 PAG로 구성된다. 이와 같은 계들은 페놀기의 도입과 알카리 현상에 기인하여 팽윤없는 고해상을 제공한다. 이들은 또한 DUV, X선, 전자선에 고감도로 대응한다(DUV에서 1-2 mJ/cm², 전자선에서 1-2 μC/cm²).²⁵

그밖에, furan methanol기를 측쇄에 갖는 poly(4-hydroxystyrene-*co*-4-(3-furyl-3-hydroxypropyl)styrene), 페놀수지와 aldehyde 유도체, 페놀수지와 N-hydroxymethyl 또는 N-acetoxymethylimide 등도 친전자 방향족 치환반응에 바탕을 두고 네가티브 거동을 나타낸다.²⁶

Novolac, silanol 화합물, PAG로 구성되는 흥미있는 네가티브형 화학증폭 레지스트가 발표되었다. Silanol 화합물은 novolac 수지에 대해 용해촉진제(dissolution promoter)로서 작용한다.

Diphenylsilanediol(DPS)로 대표되는 silanol 화합물은 산의 존재시 산촉매 축합반응에 바탕을 두고 polysiloxane 또는 siloxane oligomer를 생성한다(Scheme 14). Polysiloxane은 매우 소수성이 강하고, 따라서 알카리 수용액에서 효과적인 용해금지제(dissolution inhibitor)로서 작용한다. 그러나 siloxane oligomer의 용해금지 효과는 그것의 novolac막 중에서의 위치(site)와 배향(orientation)에 따라 결정된다. Novolac막 중에서 친수성 silanol 화합물은 친수성인 페놀의 수산기와 인접하고 있다. 이때 DUV 노광과 PEB가 행하여지면, silanol 화합물은 페놀의 수산기에 대해 초기배향(initial orienta-



Scheme 14. Silanol 화합물의 산촉매 축합반응.

tion)을 유지한 채 siloxane oligomer로 전환되어, 페놀의 수산기에 대해 hydrophobic barrier로서 작용한다. 따라서 siloxane oligomer는 novolac의 용해를 강하게 금지한다. 그러나 별도로 합성된 소수성 siloxane oligomer를 novolac과 혼합하면, siloxane oligomer는 친수성 페놀 수산기와 상대적으로 멀리 떨어져 위치하게 되고, 따라서 siloxane oligomer는 novolac의 용해를 금지시키지 못하게 된다. Novolac, DPS, triphenylsulfonium triflate로 구성되는 이와 같은 레지스트의 전형적인 예는 DUV에서 1 mJ/cm^2 , 30 kV 의 전자선에서 $0.8 \mu\text{C/cm}^2$ 의 고감도를 나타낸다. 또한 DUV와 전자선에서 $0.3 \mu\text{m L/S}$ 의 해상력이 얻어졌다.²⁷

3. 맺음말

Resist chemistry에 있어어의 화학중폭이란 1이상의 유효양자수율을 얻기 위한 제 방법을 의미한다. 이것은 acid-catalyzed reaction, unzipping process, chain polymerization 등의 방법에 의해 성취될 수 있다. 본고는 DUV 광원을 중심으로 한 화학중폭 레지스트의 다양한 사례들을 포함한다. 화학중폭개념과 DUV 광원의 결합은 $0.25, 0.18 \mu\text{m}$ lithography를 위한 강력한 수단을 제공한다. 우리는 이러한 사례들이 새로운 resist 및 resist chemistry의 설계에 도움이 될 수 있기를 희망한다.

참 고 문 헌

1. a) S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 387 (1974); b) S. I. Schlesinger, *Polym. Sci. Eng.*, **14**, 513 (1974).
2. a) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1021 (1980); b) J. V. Crivello and J. L. Lee, *Macromolecules*, **14**, 1141 (1981); c) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10**, 6, 1307 (1977); d) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2877 (1979).
3. P. De Mayo, *Adv. Org. Chem.*, **2**, 367 (1960).
4. a) E. Reichmanis, B. C. Smith, and R. Gooden, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1 (1985); b) F. M. Houlihan, J. M. J. Frechet, and C. G. Willson, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **53**, 268 (1985).
5. a) T. X. Neenan, F. M. Houlihan, E. Reichmanis, J. M. Kometani, B. J. Bachman, and L. F. Thompson, *Macromolecules*, **23**, 145 (1990); b) F. M. Houlihan, E. Reichmanis, R. G. Tarascon, G. N. Taylor, M. Y. Hellman, and L. F. Thompson, *Macromolecules*, **22**, 2999 (1989); c) T. X. Neenan, F. M. Houlihan, E. Chin, E. Reichmanis, and J. M. Kometani, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 3, 341 (1991).
6. a) T. Yamaoka, H. Adachi, K. Matsumoto, and H. Watanabe, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **2**, 1709 (1990); b) T. Yamaoka, T. Omote, H. Adachi, N. Kikuchi, H. Watanabe, and T. Shirotsaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 275 (1990).
7. a) L. Schlegel, T. Ueno, H. Shiraishi, N. Hayashi, and T. Iwayanagi, *Chem. Mater.*, **2**, 299 (1990); b) L. Schlegel, T. Ueno, H. Shiraishi, N. Hayashi, and T. Iwayanagi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**(3), 281 (1990).
8. T. Aoai, Y. Aotani, and A. Umehara, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**(3), 389 (1990).
9. G. Pawlowski, R. Dammel, C. R. Lindley, H. J. Merrem, and H. Roschert, *Proc. SPIE*, **16**, 1262 (1990).
10. a) G. Buhr, R. Dammel, and C. R. Lindley, *Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 269 (1989); b) J. F. Bohland, G. S. Calabrese, M. F. Cronin, D. Canistro, and T. H. Fedynyshyn, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**(3), 355 (1990).
11. a) H. Ito and C. G. Wilson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1012 (1983); b) C. G. Wilson, H. Ito, J. M. J. Frechet, T. G. Tessier, and F. M. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 181 (1986); c) H. Ito and C. G. Wilson, ACS Symp. Series 242, "Polymers in Electronics", T. Davidson, Ed., p. 11, Amer. Chem. Soc., 1984.
12. a) H. Ito and M. Ueda, *Macromolecules*, **21**, 1475 (1988); b) H. Ito and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2**, 1 (1989).
13. a) T. Yamaoka, M. Nishiki, K. Koseki, and M. Koshiba, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 856 (1989); b) S. Hesp, N. Hayashi, and T. Ueno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 877 (1991); c) J. M. J. Frechet, N. Kallman, and B. Kryczkam, *Polymer Bulletin*, **20**, 427 (1988).
14. a) G. Pawlowski, K. J. Przybilla, W. Spiess, H. Wengenroth, and H. Roschert, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**(1), 55 (1992); b) M. Padmanaban, Y. Kinoshita, T. Kudo, T. Lynch, and S. Masuda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**(3), 461 (1994).
15. a) M. J. O'Brien, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 846 (1989); b) D. R. McKean, S. A. MacDonald, N. J. Clecak, and C. G. Willson, *Proc. SPIE*, **920**, 60 (1988); c) M. J. O'Brien and J. V. Crivello, *Proc. SPIE*, **920**, 42 (1988).
16. R. Schwalm, *Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 278 (1989).
17. a) S. Moon, K. Naitoh, and T. Yamaoka, *Chem. Mater.*, **5**, 1315 (1993); b) S. Moon, K. Kamenosono, S. Kondo, A. Umehara, and T. Yamaoka, *Chem. Mater.*, **6**, 1854 (1994); c) S. Moon and T. Yamaoka, *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 566 (1995).
18. a) C. G. Wilson, H. Ito, J. M. J. Frechet, T. G. Tessier, and F. M. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 181 (1986); b) H. Ito, M. Ueda, and R. Schwalm, *J. Vac. Sci. Technol. B6*, **6**, 2259 (1988).
19. J. M. J. Frechet, F. M. Houlihan, and C. G. Wilson, *Proc.*

- ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 268 (1985).
20. a) J. M. J. Frechet, C. G. Wilson, T. Iizawa, T. Nishikubo, K. Igarashi, and J. Fahey, *ACS Symp. Series* 412, "Polymers in Microlithography", E. Reichmanis, S. A. MacDonald, and T. Iwayanagi, Eds., p. 100, Amer. Chem. Soc., 1989; b) F. M. Houlihan, F. Bouchard, J. M. J. Frechet, and C. G. Wilson, *Macromolecules*, **19**, 13 (1986).
 21. J. M. J. Frechet, M. Stanculescu, T. Iizawa, and C. G. Wilson, *Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 170 (1989).
 22. a) H. Ito, C. G. Wilson, J. M. J. Frechet, M. J. Farrall, and E. Eichler, *Macromolecules*, **16**, 510 (1983); b) F. M. Houlihan, E. Reichmanis, R. G. Tarascon, G. N. Taylor, M. Y. Hellman, and L. F. Thompson, *Macromolecules*, **22**, 2999 (1989); c) H. Ito, W. P. England, and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 219 (1990).
 23. a) J. V. Crivello, *ACS Symp. Series* 242, "Polymers in Electronics" T. Davidson, Ed., p. 3, Amer. Chem. Soc., 1984; b) K. J. Stewart, M. Hatzakis, J. M. Shaw, D. E. Seeger, and E. J. Neumann, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**, 1734 (1989); c) K. J. Stewart, M. Hatzakis, and J. M. Shaw, *Polym. Sci. Eng.*, **29**, 907 (1989).
 24. a) J. W. Thackeray, G. W. Orsula, E. K. Pavelchek, D. Canistro, L. E. Bogan, Jr., A. K. Berry, and K. A. Graziano, *Proc. SPIE*, **1086**, 34 (1989); b) J. W. Thackeray, G. W. Orsula, M. M. Rajaratnam, R. Sinta, and D. Herr, *Proc. SPIE*, **1466**, 39 (1991).
 25. a) J. M. J. Frechet, S. Matuszczak, B. Reck, H. D. H. Stover, and C. G. Wilson, *Macromolecules*, **24**, 1746 (1991); b) J. T. Fahey, K. Shimizu, J. M. J. Frechet, N. Clecak, and C. G. Wilson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1 (1993); c) J. M. J. Frechet, B. Kryczka, S. Matuszczak, B. Reck, M. Stanculescu, and C. G. Wilson, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**(3), 235 (1990).
 26. a) J. T. Fahey and J. M. J. Frechet, *Proc. SPIE*, **1466**, 67 (1991); b) T. Kumada, S. Kubota, H. Koezuka, T. Hanawa, S. Kishimura, and H. Nagata, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 469 (1991).
 27. a) T. Ueno, H. Shiraishi, N. Hayashi, K. Tadano, E. Fukuma, and T. Iwayanagi, *Proc. SPIE*, **1262**, 26 (1990); b) H. Shiraishi, E. Fukuma, N. Hayashi, T. Ueno, K. Tadano, and T. Iwayanagi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**(3), 385 (1990).