

산 증식형 포토레지스트로 Poly(MTC_{10-co-tBMA₉₀)의 합성 및 특성 연구}

권경아, 이은주, 임권택, 정용석, 정연태 *

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

Poly[(1-methacryloyloxy-4-tosyloxycyclohexane)-co-(tert-butyl methacrylate)] as an acid amplifying photoresist

*Kyoung-A Kuen, Eun-Ju Lee, Kwon-Taek Lim, Yong-Seok Jeong, Yeon-Tae Jeong **

Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University

Abstract

Chemically amplified deep UV(CA-DUV) resists are typically based on a combination of an acid labile polymer and a photoacid generator(PAG) but acid amplification type photoresist is formulated by addition of the acid amplifiers to chemically amplified resist system(CAPs). We developed acid amplifiers base on cyclohexanediol such as 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(MTC) and poly(MTC_{10-co-tBMA₉₀) (P-1) to enhance photosensitivity. P-1 is a copolymer of tert-butyl methacrylate and MTC as a positive working photoresist based on polymeric acid amplifier in order to enhance photosensitivity and simplify the process of fomulating a photoresist. P-1 exhibited 2X higher photosensitivity compared with PtBMA. The acid amplifiers showed reasonable thermal stability for resist processing temperature and higher photosensitivity compared with chemically amplified resist.}

I. 서론

광리소그래피에 사용되어 화학 반응을 일으키는 photoresist(PR)는 패턴을 형성하며, 공정이 끝난 후에는 남아있지 않지만 노출된 기판의 에칭시 마스크 역할을 한다. 고밀도 패턴 형성을 위해 PR에 요구되는 가장 큰 특성은 높은 분해능과 고감도이며, 이런 조건을 만족하면서 처리공정에 안정한 재료에 대한 연구가 계속되고 있다.

감도증진의 한가지 방법인 화학 증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist, CAP)는 photoacid generator(PAG)와 산에 민감한 고분자로 구성되며 PAG로부터 생성되는 산의 양과 생성된 산의 산도에 의해 감도가 결정되어진다. 그러므로 고효율의 PAG의 사용과 PAG의 함량을 높여 CAP의 감도를 증진시키고자 하였으나 5 wt% 이상의 높은 함량의 PAG의 사용은 PAG 사이의 회합과 큰 분광흡수 때문에 제한된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 산 증식형 포토레지스트(acid proliferation type photoresist)가 출현하게 되었다.¹⁻²⁾

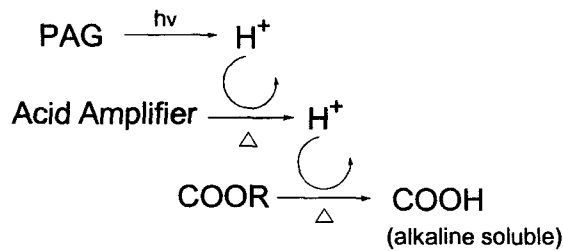


Figure 1. Expected reaction scheme of acid amplified resist system

산 증식형 PR은 광감도(photosensitivity)와 패턴형상(pattern shape)등의 레지스트 성능을 향상시키기 위해 CAP에 산 증식제(acid amplifier, AA)를 첨가하여 만들어진다. CAP의 고감도는 광화학적으로 생성된 산이나 염기가 촉매 작용을 하여 고분자를 변형시키는 반응을 일어나게 함으로 얻어진다. PAG로부터 생성된 산에 의하여 고분자의 탈보호화 반응을 진행하는 화학 증폭형 포토레지스트에 AA를 첨가하면 post exposure bake(PEB)동안에 AA로부터 부가적인 산이 생성되어지므로 산 증식형 포토레지스트가 된다. 즉, 산 증식형 레지스트는 노광부의 PAG로부터 생성된 산이 AA를 분해시키는 산 촉매 역할을 하여 AA로부터 제 2의 산(secondary acid)을 생성시키는 dual reaction이 PEB동안에 일어나므로, 화학 증폭형 레지스트에 있어서 단지 노광에 의하여 PAG로부터 생성되어지는 산의 양보다 훨씬 더 많은 양의 산이 산 증식형 레지스트의 노광부에서 생성되어지므로 화학 증폭형 레지스트보다 산 증식형 레지스트의 감도가 증진되어

진다.

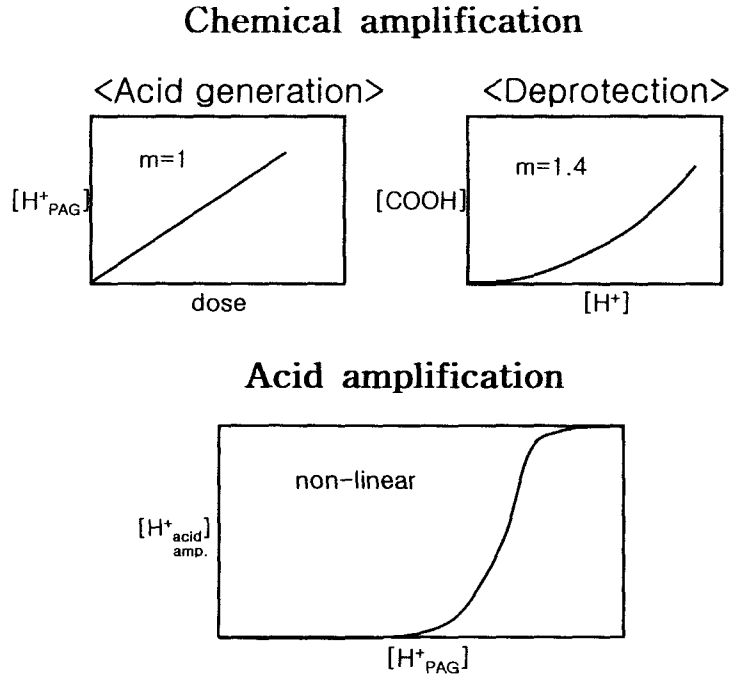


Figure 2. Reaction comparison of chemical amplification and acid amplification.

이렇게 감도 증진에 효과적인 AA는 공정시 가해지는 열에 대한 안정성이 있어야 하고 산의 부재시 안정해야 하며 강산을 다량 생성시킬수 있어야 한다.³⁻⁵⁾

본 연구에서는 이러한 이론들을 근거로 하여 감도 향상을 위해 CAP system (CAPs)에 첨가시킬 AA로써 cyclohexanediol과 p-toluene sulfonyl chloride 의 에스테르화 반응에 의한 생성물인 1-metacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(MTC)을 합성하였으며, 고분자형 AA로써 Poly(MTC_{10-co-tBMA₉₀)(P-1)를 합성하였다. 이렇게 생성된 고분자형 AA의 경우엔 레지스트 조성시 CAPs에 AA를 첨가시키는 과정 없이 바로 고분자 주사슬에 AA가 pendent group으로 달려있으므로 감도향상의 이점은 물론 공정의 간편성까지 가지고 있다.}

II. 실험

2-1. 시약 및 분석기기

합성에 사용된 시약 cyclohexanediol(Aldrich 95 %), p-toluenesulfonyl chloride

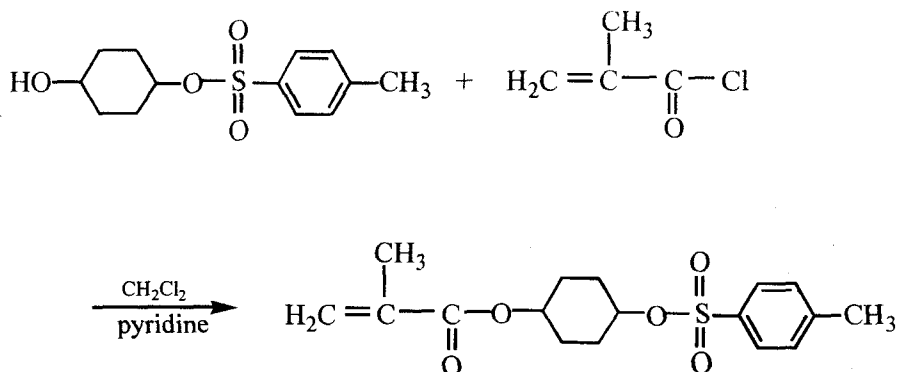
(Aldrich 98 %), methacryloyl chloride(Wako, 97 %)를 정제 없이 그대로 사용하였고 1-hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane은 문헌에 따라 합성하여⁶⁾ 사용하였다. 중합 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)과 *tert*-butyl methacrylate(tBMA)는 Junsei chemical사에서 구입하여 AIBN은 메탄올에 재결정하여 사용하고 tBMA는 중합금지제 제거 컬럼을 통과시켜 사용하였다. 용매로 사용한 pyridine(Junsei chemical, 특급시약)은 구입해 그대로 사용하였고, tetrahydrofuran(THF)과 염화 메틸렌(CH₂Cl₂)은 CaH₂로 증류하여 사용하였다. Poly(*tert*-butyl methacrylate)(PtBMA)(M_w = 21500, M_w/M_n = 1.78)는 벤젠에서 라디칼 중합하여 사용하였다.

¹H-NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400MHz(spectrophotometer)를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl₃를 사용하였다. FT-IR spectrum은 BOMEM MB-100 분광계로 측정하였고, DSC/TGA 측정은 Perkin Elmer 7으로 측정했다. 평균 분자량 및 분자량 분포는 GPC component 시스템(Waters Associates)으로 THF 용매를 사용하여 측정하였으며 평균 분자량은 폴리스티렌 표준 물질을 이용하여 계산하였다. 스핀 코터 SC-100을 사용하여 박막 코팅을 하였고 200W 고압력 수은 램프의 Karl suss MJB 3 노광기로 노광을 주었으며 박막 두께는 Perkin Elmer사의 Lamda 40 UV/Vis spectrophotometer로 간섭법을 이용하여 측정하였다.

2-2. 1-Methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane의 합성

1-Hydroxy-4-tosyloxy cyclohexane (12 g, 0.04 mole)을 methylene chloride (30 ml, 0.4 mole)와 pyridine (36 ml, 0.4mole)에 녹여 ice-bath에 담긴 후 methacryloyl chloride (4.2 g, 0.04 mole)를 천천히 떨어뜨린다. 21시간 상온반응 시킨 후 반응 혼합물에 얼음물 100ml를 넣고 methylene chloride 60 ml를 넣어 5번 반복 추출한다. 10 % HCl 수용액 100 ml로 2번 수세한 후 증류수 100 ml로 1번, 10 % NaHCO₃ 수용액으로 2번 수세한다. 남아있는 염기 제거를 위해 증류수 100 ml로 9번 반복해서 수세한다. 분리된 유기층은 무수 MgSO₄로 탈수시켜 감압 농축하여 용매를 줄인 뒤 ethyl acetate : hexane (2 : 1) 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하였다. 진공 오븐에서 24 시간동안 건조시켜 생성물 7.5 g(yield : 47 %)을 얻었다.

¹H-NMR δ 1.4-1.8(11H, cyclohexane ring proton, methyl proton); 2.4(3H, methyl proton); 4.5-4.8(2H, methine proton of cyclohexane); 5.4-6.0(2H, vinyl proton); 7.2-7.8(4H, benzene proton). IR 2900(s, CH stretching); 1714(C=O stretching); 1170(s, S=O stretching)

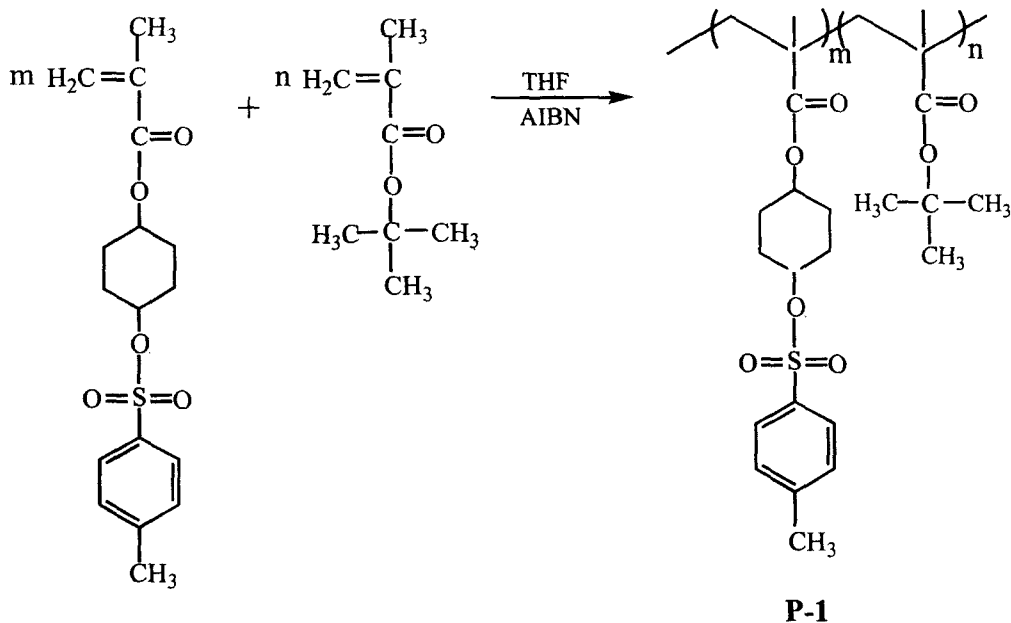


Scheme 1. Synthesis of 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(MTC).

2-3. Poly(MTC_{10-co-tBMA₉₀)의 합성}

1-Methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(3.38g, 0.01 mole)와 tBMA(12.8 g, 0.09 mole)를 증류된 THF 65 ml에 녹여 70℃로 가열한 후 AIBN 0.3 g을 첨가시켜 28시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 소량의 THF에 녹이고 methanol과 증류수의 혼합용매(10:1)에 침전시켰다. 침전된 고분자 물질은 필터하고 상온에서 건조 시킨후 다시 소량의 THF에 녹여 methanol과 증류수의 혼합용매(10:1)에 침전시키고 진공오븐에서 건조시켜 흰색 분말형태의 고분자 물질 10 g(yield : 79 %)을 얻었고, GPC 분석에 의하면 M_n은 12,000이고 M_w/M_n는 1.91이었다.

¹H-NMR δ 1.0-2.2(many proton); 2.45(3H, methyl proton); 4.5-4.7(2H, methine proton of cyclohexane); 7.2-7.8(4H, benzene ring proton). IR 2978(s, CH stretching); 1714(C=O stretching); 1140(s, S=O stretching)



Scheme 2. Copolymerization of MTC and tBMA.

III. 결과 및 고찰

3-1. 용해 특성

PR은 웨이퍼에 코팅시 박막을 형성하기 쉽게 하기 위해 용매에 잘 용해되어 균일한 용액상태가 되어야 한다. 따라서 감도 증진 효과를 얻기 위해 첨가되어지는 산 증식제 또한 PR 용매에 대해 좋은 용해성을 가져야 한다. 합성한 물질은 여러 유기용매로 3 wt% 용액을 만들어 용해성을 실험하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. P-1은 ethanol과 hexane을 제외한 대부분의 유기 용매에 용해성이 좋으며 특히 PR의 용매로 주로 사용되는 PGME나 PGMEA에 좋은 용해성을 나타내었다.

Table 1. Solubility properties of prepared an polymeric acid amplifiers of various

kind of solvent.

	P-1
acetone	⊙
benzene	⊙
chloroform	⊙
ethyl acetate	○
ethyl ether	○
ethanol	×
hexane	×
methylene chloride	⊙
methanol	△
THF	⊙
toluene	○
EL ^a	△
PGME ^b	○
PGMEA ^c	○

^a ethyl lactate

^b propylene glycol monomethyl ether

^c propylene glycol monomethyl ether acetate

3-2. 열안정성 특성

PR의 열안정성은 매우 중요하다.⁷⁾ 공정 중 soft bake 혹은 post exposure bake시에 사용되는 온도에서 열적 안정성이 없으면 노광에 의한 화학변화가 아닌 열에 의한 분해가 일어나 패턴의 콘트라스트가 저하된다. 박막 상태에서의 열안정성을 측정하기 위해 실리콘 웨이퍼에 0.4 μm 두께로 코팅하여 실험하였다. 박막은 스피ن 코터 SC-100을 사용하였고, 박막 상태에서의 열안정성은 FT-IR spectrophotometer, BOMEM MB100을 이용하여 실험하였다.

고분자형 산증식제인 P-1의 박막 상태에서의 열안정성은 그림 3에 나타내었다. 증류한 THF를 용매로 하여 P-1을 녹인 PtBMA 10 wt% 용액에 DTSOTf 5 wt%를 첨가시켜 스피ن 코터로 실리콘 웨이퍼에 박막(0.4 μm ~ 0.5 μm)으로 코팅한다. FT-IR spectrometer를 이용해 100°C, 110°C, 120°C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 계산하였다. 웨이퍼 자체의 특징 피크인 611 cm⁻¹를 기준으로 하였을 때 열에 의한

분해가 일어나면 각 물질에서 sulfonate group이 떨어져 나와 1174 cm^{-1} 에서 sulfonic acid의 새로운 피크가 생성되면서 1140 cm^{-1} 에서 sulfonate 그룹의 $\nu_{\text{S-O}}$ symmetric 밴드가 감소하게 된다. 또한 열분해에 의해 생성된 acid가 고분자의 protecting group인 *tert*-butyl기를 분해하는 비보호화 반응을 함으로써 2970 cm^{-1} 에서 나타나는 *tert*-butyl기의 특성 피크가 줄어들게 된다. 하지만 비보호화 반응에 의한 피크 감소는 2차적인 것으로, 생성된 산이 주위 환경의 오염에 의해 어느 정도 손실이 예상되므로 열안정성은 sulfonate group의 피크 변화를 보고 분석하였다.⁸⁻¹⁰⁾

실험한 포토레지스트의 조성에서 P-1은 120°C 에서는 아주 안정하였고 130°C 에서는 20분까지 안정하였다. 따라서 본 실험에서 수행하는 soft bake 또는 PEB 온도에서도 아무 문제가 없는 좋은 열적 성질을 가짐을 알 수 있었다.

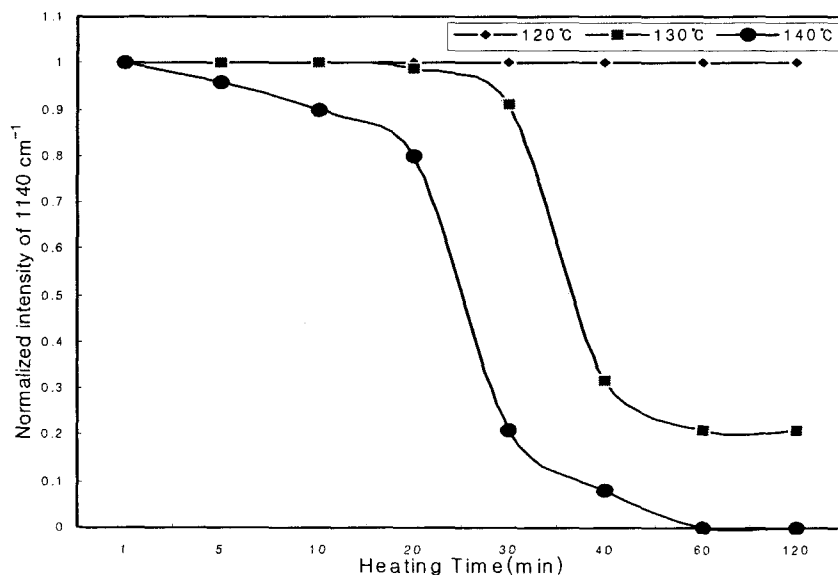


Figure 3. Time course of the consumption of the sulfonate group of Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀) film in the presence of 5 wt% DTSOTf at various temperatures.

3-3. 감도 특성

감도는 현상에 의해 노광부의 포토레지스트가 완전히 제거되는 노광량으로 결정하였으며 박막의 두께 변화는 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 노광 시간 변화에 따른 잔존하는 박막의 두께를 측정하여 결정하였다. 그 결과를 그림 4에 나타내었다. PAG로써 5 wt% DTSOTf를 포함하는 10 wt% P-1 용액과 같은 함량의 PAG를 포함하는

PtBMA 용액 각각을 스핀 코터(2000 rpm에서 5 s, 1500 rpm에서 5 s)를 이용해 0.4 μm 의 박막으로 코팅한 후 100°C에서 20분 동안 soft bake를 하였다. Karr suss MJB 3 노광기를 이용하여 노광을 주고, 120°C에서 2분 동안 PEB 하였다. 2.38 wt% TMAH 수용액으로 30초 동안 현상하고 증류수에 50초 동안 수세한 후 24시간 동안 30°C 진공오븐에서 건조하였다. 고분자형 산 증식제의 기능과 포토레지스트의 산에 민감한 고분자의 기능을 동시에 갖고 있는 P-1의 감도 증진 효과를 살펴보기 위해 산 증식 작용기를 갖고 있지 않은 PtBMA의 감도를 측정해 비교하였다. 고분자형 산 증식제인 P-1는 PtBMA에 비해 2배의 감도가 증가함을 나타내었다.

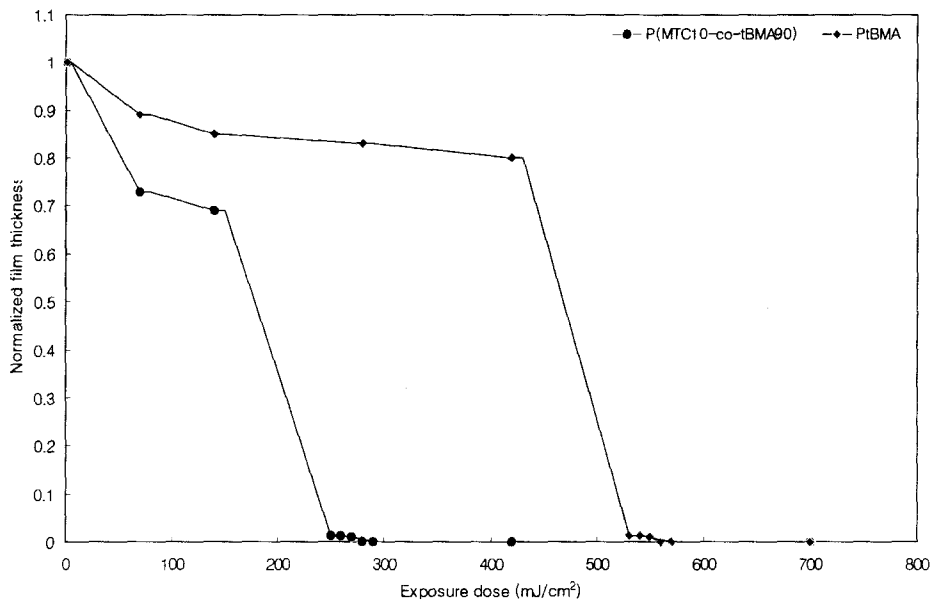


Figure 6. Photosensitivity curves of PtBMA and Poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀) films in the presence of 5 wt% of DTSOTf as a photoacid generator.

IV. 결 론

본 연구에서는 광감도 증진을 목적으로 CAPs에 AA를 첨가시키는 산 증식형 포토레지스트 시스템을 도입하여 시클로 헥산을 이용한 새로운 AA를 개발하여 감도 증진의 효과를 확인하였다. 고분자 주사슬에 AA를 pendant group으로 부여한 고분자형 AA를 개발함으로써 감도 증진과 함께 포토레지스트 조성 공정을 간소화하였다. 시클로 헥산에

methacryloyl chloride를 에스테르화 반응을 시켜서 1-methacryloyloxy-4-tosyloxy cyclohexane(MTC)을 합성하였다. 고분자형 AA로 MTC와 tBMA를 라디칼 중합반응시켜 copolymer인 poly(MTC₁₀-co-tBMA₉₀)(P-1)를 만들었다. P-1의 용해성을 살펴보면, ethanol과 hexane을 제외한 대부분의 유기 용매에 용해성이 좋으며 특히 PR의 용매로 주로 사용되는 PGME나 PGMEA에 좋은 용해성을 나타내었다. 실리콘 웨이퍼에 코팅한 박막의 열적 안정성은 FT-IR spectrophotometer를 이용해 120°C, 130°C, 140°C 각각의 온도에서 시간에 따른 특성 피크의 변화를 측정하여 결정하였다. P-1 필름은 120°C에서 2시간, 130°C에서 20분까지 분해가 없이 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다. 마지막으로 감도를 살펴보면, P-1은 PtBMA에 비해 약 2배의 감도 증진 효과를 나타내는 것으로 확인되었다. 그리고 고분자형 산 증식제 기능을 갖는 포토레지스트는 이성분 포토레지스트이므로 삼성분계인 산 증식형 포토레지스트에 비하여 포토레지스트 제조 공정을 간소화할 수 있는 장점도 있었다.

참 고 문 헌

- 1) T. Ohfujii, M. Takahashi, K. Kuhara, T. Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, Association of Super Advanced Electronics Technologies(Japan); K. Ichimura, Tokyo Institute of Technology, *SPIE*, **3049**, 04 (1997)
- 2) J. V. Crivello, H. W. Lam, *J. polym. Sci.*, **34**, 3231 (1979)
- 3) J. F. Cameron, T. Adams, A. J. Orellana, M. M. Rajaratram and Roger Sinta Shipley Corp., *SPIE*, **3049**, 409 (1997)
- 4) H. Ito, IBM Almaden Research Ctr. **3678**, *SPIE*, 01 (1999)
- 5) C. G. Willson, Univ. of Texas Austin ; R. R. Dammel, Hoechst. Celanese Corp. ; A. Reiser. Polytechnic Univ. of New York, *SPIE*, **3049**, 202 (1997)
- 6) Y. T. Jeong, E. J. Lee, K. A. Kuen, *J. Kor. Printing. Soc*, **91**, 20 (2002)
- 7) S. T. Kim, J. B. Kim, J. M. Kim, C. M. Chung, K. D. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **10**, 3 (2000)
- 8) S. J. Choi, Y. Kang, D. W. Jung, C. G. Park, J. T. Moon, Samsung Electronics Co. Ltd., *SPIE*, **3049**, 07 (1997)
- 9) C. G. Willson, R. A. Dammel, A. Reiser, *Proc. SPIE.*, **3049**, 28 (1997)
- 10) M. Toukhy, S. Malik, A. Blakeney, K. Schlicht, *SPIE.*, **3333**, 1212 (1998)
- 11) J. V. Crivello, H. W. Lam, *J. polym. Sci.*, **34**, 3231 (1979)