

## Ellipsometry를 이용한 193 nm photoresist에서의 물의 흡수 연구

이형주<sup>†</sup> · 이정환 · 서주빈 · 경재선 · 안일신

<sup>†</sup>한양대학교 응용물리학과

### An Ellipsometry Study of Water Absorption in the 193 nm photoresist

Hyoung Joo Lee<sup>†</sup>, Jung Hwan Lee, Ju Bin Seo, Jai Sun Kyoung and Il Sin An

<sup>†</sup>Department of Applied Physics, Hanyang University

#### ABSTRACT

We employed in-situ spectroscopic ellipsometry(SE) and imaging ellipsometry(IE) to study the interaction of water and photoresist(PR) in 193 immersion lithography. Real time measurement of SE showed thickness increase when PR was immersed in water indicating swelling effect. From the temporal evolution we could observe its reaction-limited behavior. Meanwhile, IE could identify the modification of PR surface by contact of water even for a short period of a second.

**Key Words :** Immersion Lithography, Ellipsometer, Photoresist(PR), Swelling, Leaching

#### 1. 서 론

집적도 향상을 위한 광lithography 공정 기술은 KrF excimer laser의 248 nm에서 ArF excimer laser의 193 nm를 거쳐 현재는 노광을 액체 속에서 실시하는 193 nm immersion lithography 기술 개발에 박차를 가하고 있다. Immersion lithography에서는 물 또는 고굴절 액체를 사용함에 따라 높은resolution을 실현하고, depth of focus의 증가를 가져온다는 장점이 있다[1, 2]. 또한 더 짧은 파장을 사용함에 따르는 새로운 장비에 대한 개발 부담이 없이 기존의 193 nm 시스템을 쉽게 이용할 수 있다는 이득이 있다.

하지만 immersion lithography 기술에서는 대물렌즈와 PR이 입혀진 wafer 사이에 기체 대신에 액체 매질을 사용하기 때문에 그에 따른 문제점들이 발생하고 있다. 즉, 액체 속에 발생하는 micro bubble 형성, water mark, 온도변화에 따른 액체 굴절률 변화, PR과 액체의 반응에서 발생하는 오염물질의 생성(leaching) 등의 문제를 해결해야 한다. 이들 중 leaching은 PR에 포함된 photoacid generator등 PR compound 성분이

immersion 액체 속으로 용해되어 나와 액체를 오염시키는 현상을 일컫는데, 이 오염물질들은 대물렌즈 표면에 흡착되어 노광공정을 방해하게 된다. 또한 PR은 photoacid 성분을 잃게 되어 현상 후 T-top 형성하는 등 패턴을 왜곡되게 하기도 한다.

이와 같은 leaching 현상은 PR이 물을 흡수하는 정도와 관계가 깊다. 이 현상은 W.Hinsberg 등에 의하여 잘 연구되었는데, 물의 흡수로 인하여 PR이 swelling 되는 것으로 알려져 있고 그 정도는 시간에 의존한다 [3]. 특히, 중수를 이용한 실험에서는 PR 깊이에 따른 deuterium분포를 secondary ion mass spectroscopy로 측정한 결과 약 200 nm 두께의 PR 전체를 통하여 균일하게 흡수가 일어나고 있음을 보여 줌으로써 적어도 이 정도 두께의 PR에 대해서는 물의 흡수가 diffusion-limited 현상이 아니라 reaction-limited 현상으로 관찰이 됨을 나타내고 있다.

따라서, 본 연구에서는 물의 흡수로 인하여 PR이 swelling 되는 것이 두께 변화를 야기시킬 가능성에 착안하여 물과의 접촉시간에 따른 두께 변화를 분광타원 해석기를 이용하여 측정하였다. 또한 PR이 물과 반응하는지 여부를 조사하기 위하여 최근 개발된 imaging ellipsometer를 이용하여 표면을 관찰하였다.

<sup>†</sup>E-mail : h-joo80@hanmail.net

## 2. 실험

본 실험에 사용한 장치는 그림 1과 같이 분광타원해석기와 immersion 액체인 물을 담을 수 있는 cell로 구성되어 있다[4]. Cell에는 타원해석기의 빛의 출력이 가능하도록 광학창을 부착하였다. 이와 같은 구조에서는 시편을 물에 담근 채로 in-situ real-time 측정이 가능한데 시편인 PR의 광특성이 물과 유사하여 그 측정감도가 좋지 않으므로 측정시마다 물을 제거하는 방식을 취하였다.

Imaging 타원해석기의 경우 그림 1에 사용된 타원해석기와 유사한 원리로 작동하되 미세 영역의 이차원 상을 얻기 위해 현미경 광학계와 이차원 CCD detector가 있는 것이 다르다. PR의 경우 193 nm 용 chemically amplified resist를 사용하였다. Reaction-limited 현상을 측정하기 위해 PR은 충분히 얇게 약 1200Å 로 제작하였다.

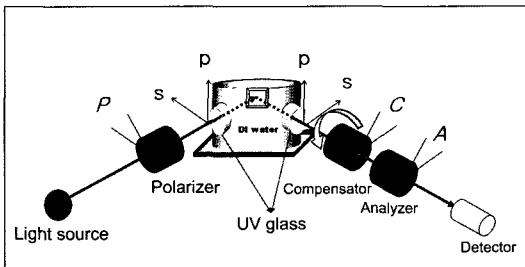


Fig. 1. Ellipsometer operating in rotating compensator mode has a polarizer(P), a compensator(C), an analyzer(A), and a Cell with UV glass window. A multichannel detector is used for fast measurement.

## 3. 실험 결과 및 분석

그림 2는 PR을 물속에 담근 시간에 따라 측정한 분광타원해석 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 2는 물에 담근 시간에 따라 측정한 PR의 분광타원해석 스펙트럼(왼쪽: Δ, 오른쪽: ψ)으로 물에 담근 시간은 맨 오른쪽부터 0분에서 120분까지 5-10분 간격으로 측정한 것이다.

두 스펙트럼에서 peak가 관측되는데 이는 두꺼운 투명박막 때문에 생긴다. 담근 시간에 따라 이 peak들의 red-shift가 보여지는데 이는 두께의 증가에 기인한다. 이 두께 변화는 다른 연구자들이 발견했듯이 swelling에 기인한 것인데, Hinsberg가 사용한 PR의 두께보다 얇은 것을 사용하였으므로 reaction-limited 현상으로

간주할 수가 있다. 일차적인 분석을 위해 PR이 물을 흡수하더라도 swelling에 의해 부피가 증가하므로 PR의 광학적 밀도는 크게 증가하지 않았다고 간주할 수 있다. 따라서, PR의 광특성을 사용하고 'PR/실리콘기판'의 모델로 그 두께를 분석해 낼 수가 있다. 좀 더 나은 분석은 물의 흡수가 상당히 진척이 된 후의 PR의 광특성을 구한 다음 중간 단계의 PR의 광특성은 이것과 초기 PR의 광특성을 effective medium 이론으로 분석을 할 수가 있다.

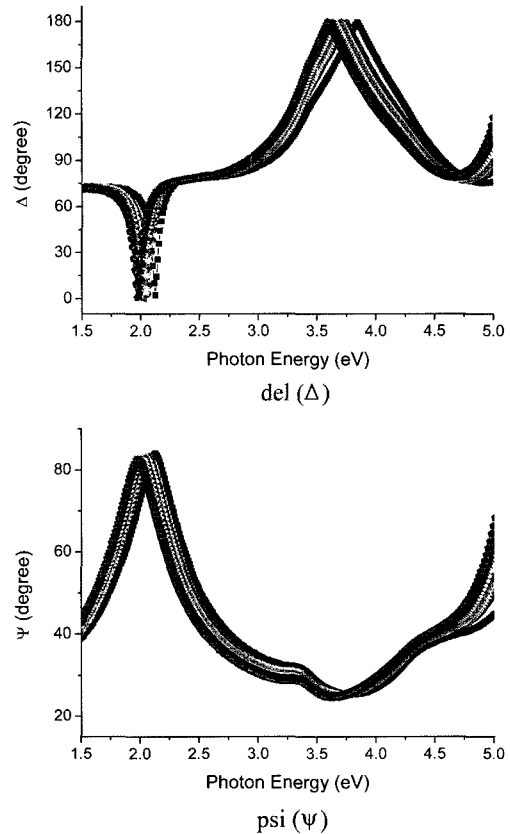


Fig. 2. Evolution of ellipsometer spectrum of PR during water soaking.

이와 같은 방법으로 그림 2의 데이터를 분석한 결과가 그림 3에 도시되어 있다. 초기 1200 Å이었던 PR의 두께는 약 40분 뒤에 1280 Å으로 약 6.5% swelling한 것으로 분석이 된다. 또한 약 40분 이후에는 swelling 현상이 거의 saturation이 됨을 알 수가 있다. 전체적인 변화의 양상이 전형적인 reaction-limited 현상을 보여주고 있으며 초기에 흡수가 심함을 알 수가 있어 immersion lithography에 있어 물에 대한 짧은 접촉시

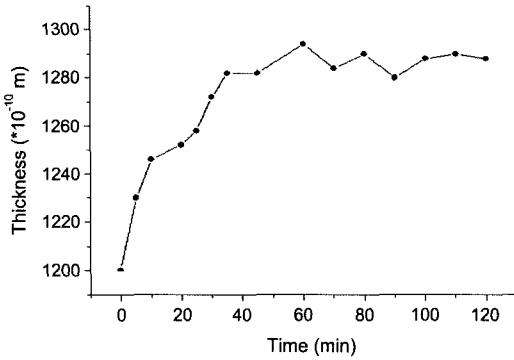


Fig. 3. Change in PR thickness during water soaking.

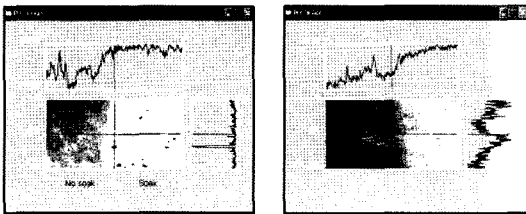


Fig. 4.  $\Delta$ image measured by imaging ellipsometer. (left): 1 second in water, (right) : 10 seconds in water.

간에 있어서도 leaching 현상이 쉽게 일어날 것임을 예상할 수가 있다.

그림 3의 결과를 통하여 PR의 물에 대한 반응이 빠르다는 것을 짐작할 수는 있으나 매우 짧은 시간(수 초 이내)에 따른 변화여부는 분광타원해석기의 측정오차 범위 내에 속하므로 측정을 하더라도 신뢰도가 떨어진다. 따라서 이 경우 최근 새로 개발된 imaging 타원해석기를 적용해 볼 가치가 있다. 즉, PR 시편의 절반쯤을 물에 담근 뒤 물과 접촉한 표면과 접촉하지 않은 표면의 차이 여부를 측정하는 것이다. 이 경우 절대값이 아니라 상대적 변화여부를 측정하는 것이고, 또한 imaging 타원해석기가 두 영역을 동시에 측정하는 것이므로 상대적인 차이가 있을 경우 쉽게 그 차이를 관

찰할 수가 있게 된다. 그림 4는 PR을 물에 1초(왼쪽)와 10초(오른쪽) 접촉시킨 뒤 그 표면을 관측한 타원해석기 image를 보여 주고 있다. In-situ 장비가 아니기 때문에 두 image가 시편의 같은 부분을 나타내는 것은 아니다. 하지만 불과 1초 정도 접촉하더라도 표면 상태가 변한 것을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

실시간 분광타원해석기와 imaging 타원해석기를 이용하여 193 nm PR에 있어 물의 흡수 정도를 측정하였다. 실시간 분광타원해석기의 경우 물의 흡수에 따른 swelling 효과가 두께변화로 관찰이 되었으며, imaging 타원해석기의 경우 짧은 접촉시간에 PR과 물이 반응하는 것을 보여줌으로써 immersion lithography 용 액체나 photoresist 개발연구에 활용이 될 것으로 기대가 된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 신기술 실용화 기술 개발 사업의 차세대 초박막 VUV분광타원해석기 기술개발(과제번호:10022859)과제에 의해 지원을 받았음.

#### 참고문헌

1. A. Wei, A. Abdo, G. Nellis, R.L., Engelstad, J, Chang, E.G Lovell, W. Beckman, Microelectronic engineering, 73/74, 29 (2004).
2. A. Kawai, K. Suzuki, Microelectronic engineering, 83, 655 (2006).
3. W. Hisberg, G. Walraff, C. Larson, B. Davis, V. Deline, S. Raoux, D. Miller, F. Houle, J. Hoffnagle, M. Sanchez, C. Retner, L. Sundberg, D. Medeiros, R. Dammal, W. Conley, Proc. SPIE, 5376, 21 (2004).
4. 안일신 "엘립소메트리", 한양대학교 출판부 Sep. 2000.