

Sulfonate광산발생제를 사용하는 화학증폭 포토레지스트의 Catalytic Chain Length 및 특성곡선

양 승 관 · 박 찬 언 · 안 광 덕*

포항공과대학 화학공학과, *한국과학기술연구원 기능성 고분자연구실

(1993년 4월 27일 접수)

Catalytic Chain Length and Characteristic Curve in a Chemical Amplification Photoresist Using Sulfonate Photoacid Generator

Seung Kwan Yang, Chan Eon Park, and Kwang Duk Ahn*

Department of Chemical Engineering, POSTECH, P. O. Box 125, Pohang 790-600

*Functional Polymer Lab., KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

(Received April 27, 1993)

요 약 : 노블락 수지를 매트릭스로 사용하고 tert-butoxycarbonyl(t-BOC)기로 보호된 phosphazene (TBP)을 용해억제제로 사용하며 pyrogallol tris(methane sulfonate)(PTMS)를 광산발생제로 사용하는 새로운 삼성분계 포지티브 포토레지스트인 positive-type t-BOC phosphazene novolac alkali-soluble resist(PTPNS)를 제조하였다. 본 실험에서는 용해억제제의 최적 함량과, 노광 후 가열온도 및 시간에 대한 최적의 공정조건을 조사하였고 노광시 생성된 산의 양과 용해억제제의 t-BOC기 탈보호 정도를 측정함으로써 catalytic chain length와 산의 확산거리를 계산하였다. PTPNS는 노광 후 가열온도가 110°C이고 TBP의 함량이 20 phr일 때 가장 성능이 좋을 것이 예상되며 catalytic chain length가 클수록 감도와 콘트라스트가 우수하고 광산의 확산거리는 35 Å이하이므로 sub-halfmicron의 해상도(resolution)에 문제가 되지 않는다.

Abstract : Positive-type t-BOC phosphazene novolac alkali-soluble resist(PTPNS) is composed of three components : novolac resin as a matrix polymer, tert-butoxycarbonyl(t-BOC) protected phosphazene as a dissolution inhibitor, and pyrogallol tris(methane sulfonate)(PTMS) as a photoacid generator. In this study, the effects of dissolution inhibitor content and post exposure baking conditions have been investigated to have a better characteristic curve. Catalytic chain length and diffusion range of acid are calculated by measuring formed acid after exposure and deprotected t-BOC groups in the dissolution inhibitor. PTPNS is expected to have the best performance with 110°C of post exposure baking temperature and 20 phr of TBP content. As the catalytic chain length increases, the better sensitivity and contrast are observed. The diffusion range of photoacid is shorter than 35 Å, which can not affect the resolution of sub-halfmicron lithography.

서 론

반도체의 기억용량이 급속히 증가하고 0.5 μm 이하의 선폭이 요구됨에 따라 Deep UV에 적합한 새로운 포토레지스트의 개발이 시급한 실정이다.^{1,2} 1980년대 초 IBM연구소에 의하여 제안된 화학증폭(chemical amplification)을 이용한 고감도의 새로운 포토레지스트 개발에 관한 연구가 활발하다.³ 화학증폭이란 광산발생제가 자외선, 전자선 또는 X선을 받으면 산을 발생시키고 생성된 산이 일종의 산 촉매 반응을 일으켜서 포지티브(positive) 포토레지스트의 경우 빛을 쬔 부분만이 알칼리 수용액에 용해됨으로써 미세형상을 얻는 방법이다. 따라서 화학증폭 효율은 광산발생제가 흡수한 광자(photon)하나에 대하여 생성된 브뢴스테드(Brönsted)산의 갯수인 양자수율(quantum yield)과 산 하나가 반응시킬 수 있는 용해억제제의 탈보호(deprotection)반응의 갯수인 catalytic chain length에 따라 결정된다.⁴

본 연구에서는 pyrogallol tris(methane sulfonate) (PTMS)를 광산발생제로서 사용하고 tert-butoxycarbonyl(t-BOC)기로 보호된 phosphazene을 용해억제제로 사용하며 노볼락(Novolac)수지를 매트릭스로 사용하는 3성분계 포토레지스트에서 용해억제제의 탈보호 반응 및 감광특성에 관하여 조사하려 한다. 노광 후 가열(post exposure bake, PEB)조건에 따른 용해억제제의 탈보호 반응을 조사했으며 용해억제제의 함량에 따른 catalytic chain length의 변화를 살펴보았다. 이때 탈보호 반응정도는 UV스펙트럼으로 측정했으며 생성된 산의 양은 merocyanine dye를 사용하여 측정하였다. 또한 본 연구실에서 제작한 scanning wedge를 사용하여 3성분계 포토레지스트의 특성곡선(characteristic curve)을 구함으로써 감도 및 contrast를 구하고 catalytic chain length와의 상관관계를 조사하였다.

실 험

실험재료. 새로운 포토레지스트인 PTPNS(positi-

tive-type t-BOC phosphazene novolac alkali-soluble resist)는 3가지 성분으로 구성되어 있는데 매트릭스로서 분자량 13,000인 노볼락 수지를 사용하였으며 광산발생제 PTMS는 pyrogallol과 methane sulfonyl chloride를 반응시켜 합성하였고 용해억제제인 hexakis(4-t-BOC phenoxy)cyclophosphazene(TBP)은 hexachlorocyclophosphazene으로부터 합성하여 사용하였다.⁵ PTPNS는 노볼락 수지와 TBP, PTMS를 cyclohexanone에 조성을 바꾸어가며 20 wt% 용액을 만들어 0.45 μm 기공의 membrane filter에 여과한 후 사용하였다. Merocyanine dye인 hexadecyl-4-[(4-oxycyclohexadienylidene)-ethylidene]-1,4-dihydropyridine은 4-hydroxybenzaldehyde와 4-methyl-1-cetylpyridinium bromide를 반응시켜 합성하였으며⁶ 현상액은 일본 Tokyo Ohka Kogyo사의 알칼리수용액 NMD-3(2.38% tetramethylammonium hydroxide, TMAH)를 사용하였다.

기 기. 스핀코팅은 미국 Headway research사의 photo-resist spinner를 사용하였고 특성곡선(characteristic curve)은 scanning wedge를 사용하여 얻었는데 scanning wedge는 본 실험실에 제작했는데 노광장치, moving stage, end-point detector의 3부분으로 구성되어 있다. 노광장치는 미국 ORIEL사의 model 87331, moving stage는 신일본 과학제작소의 SLS-814, end-point detector는 일본 Mitsubishi사의 ED-15를 사용하였다. 또한 노광량의 측정은 미국 International Light사의 IL 1350 Radiometer/Photometer를 사용하였다. UV spectrum은 Shimadzu사의 UV-Visible spectrophotometer로 실험하였고, 유리전이온도(T_g)측정은 Perkin-Elmer DSC 7을 사용하였고 레지스트의 두께는 Alpha-step surface profiler(Tencor 200)로 측정하였다.

산의 함량 측정. 생성된 산의 양은 merocyanine dye를 사용하여 측정하였는데 merocyanine dye의 구조와 산과의 반응을 Fig. 1에 나타내었다. Merocyanine dye(Fig. 1a)를 산을 함유하고 있는 용액에 가하면 dye는 산과 반응하고(Fig. 1b) 그에 따른 가시광선 영역에서의 흡수도의 변화로부터 Beer-Lam-

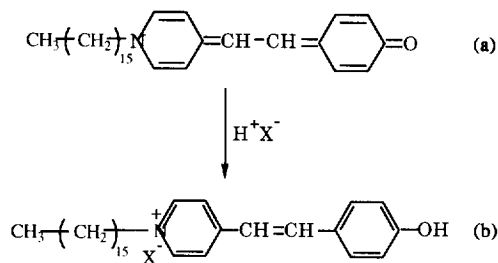


Fig. 1. Structure and reaction of merocyanine dye.

bert의 법칙을 이용하여 용액 중의 산의 농도를 측정할 수 있다. Merocyanine dye의 최대 흡수 파장은 사용한 용매에 따라 변하는데 본 실험에서는 노블락 매트릭스에 대해 가용성이 좋은 피리딘을 사용하였고 피리딘 용액 내에서 merocyanine dye는 605 nm에서 최대 흡수도를 가지며 흡광계수(extinction coefficient)는 58,000 l/mol · cm로 측정되었다. 이와같이 merocyanine dye는 큰 값의 흡광계수를 가지므로 10^{-9} mole 범위의 매우 적은 산의 함량도 감지해 낼 수 있다. PTPNS를 2 inch 석영판에 1.1 μm 두께로 코팅하고 110°C에서 5분동안 가열한 뒤 피리딘에 $2.7 \times 10^{-4} \text{M}$ 의 merocyanine dye를 용해시킨 dye 용액에 녹인 후 UV-Visible spectrometer를 사용하여 605 nm에서 흡수도를 측정하고 dye용액만의 흡수도를 측정한 후 그 차이로부터 노광전에 PTPNS 필름에 함유된 산의 양을 조사했다. 같은 방법으로 노광 후 PTPNS 필름에 함유된 산의 양을 측정하고 노광 전 PTPNS 필름에 함유되어 있는 산의 양을 뺀 값을 화학증폭 반응에 참여한 산의 양으로 계산했다.⁷

Catalytic Chain Length 측정. TBP의 t-BOC기가 노광 후 가열 공정 중에 광산발생제로부터 생성된 산에 의하여 카르복실기로 바뀌어 알칼리 수용액에 용해되는 탈보호 반응이 일어나는데(Fig. 2) 이 t-BOC기의 탈보호 반응은 Fig. 3의 UV 스펙트럼에 나타난 것처럼 노광 전과 노광 후 가열 후의 282 nm와 260 nm에서의 흡수도의 변화로부터 정량적으로 분석할 수 있다. 이때 150 mJ/cm²로 노광시킨 PTPNS를 120°C에서 10분간 노광하고 가열한 후의 UV

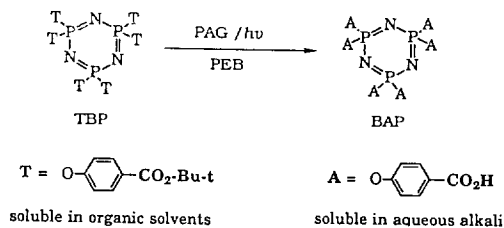


Fig. 2. Photoacidolysis of TBP.

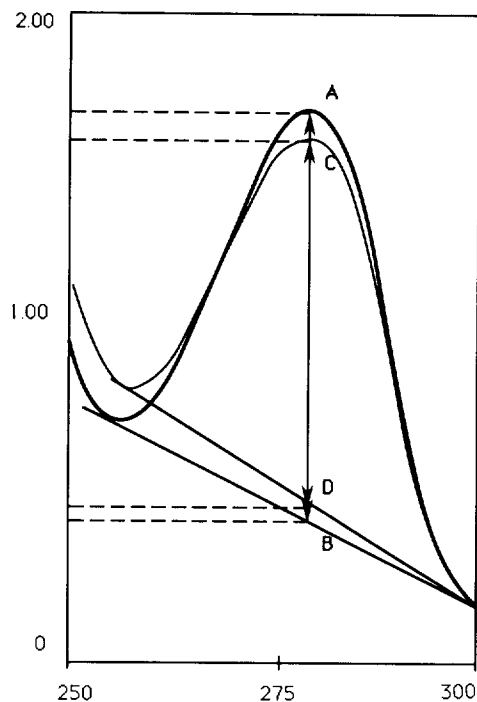


Fig. 3. UV absorbance change of PTPNS(NR/TBP/PTMS=100/15/5) during post exposure baking(— before exposure, — after PEB, AB : UV absorbance before exposure, CD : UV absorbance after PEB).

흡수도를 t-BOC기가 100% 탈보호한 기준값으로 정하였다. Catalytic chain length는 탈보호된 t-BOC기의 갯수를 생성된 산의 함량으로 나누어 줌으로써 구하였다.

특성곡선. PTPNS의 감도 및 contrast는 scanning wedge를 사용하여 구했는데 Fig. 4와 같이 자외선이 조사되는 지역을 scanning wedge를 이용하여 웨이퍼를 일정 속도로 이동시켜 웨이퍼의 앞부분

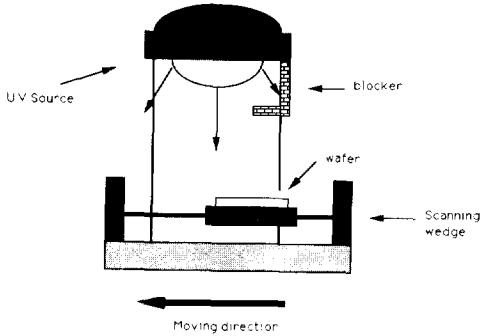


Fig. 4. UV exposure using scanning wedge.

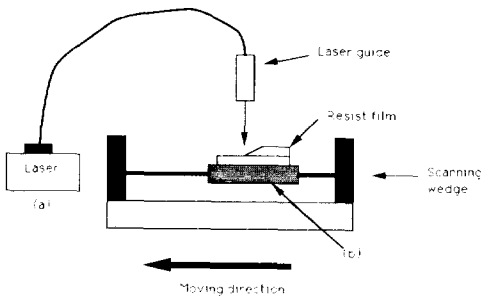


Fig. 5. Measurement of thickness variance using scanning wedge(a : laser end-point detector, b : moving stage).

은 조사량이 많고 뒷부분은 조사량이 적게 하여 한 웨이퍼내의 레지스트 박막에 에너지 구배를 주게 된다. 위의 에너지 구배를 갖는 웨이퍼를 노광 후 가열 처리한 후 현상하면 한 웨이퍼내에 노광되지 않아서 레지스트 박막의 두께가 변화없는 지역에서 충분히 노광되어서 레지스트가 완전히 제거된 지역까지 노광량에 따른 레지스트 박막의 두께 변화를 연속적으로 얻게 된다. 이러한 두께의 변화를 Fig. 5에서처럼 end-point detector로 웨이퍼를 moving stage로 움직이면서 측정하면 Fig. 6에서의 점선과 같은 interferogram을 얻을 수 있으며⁸ 노광량에 따른 두께의 감소를 Fig. 6에서와 같이 그래프로 나타낼 수 있는데 이것이 포토레지스트의 특성곡선이다. 여기서 완전히 포토레지스트가 제거되는 노광에너지가 감도이며 contrast는 곡선 뒷부분의 기울기로부터 계산된다.

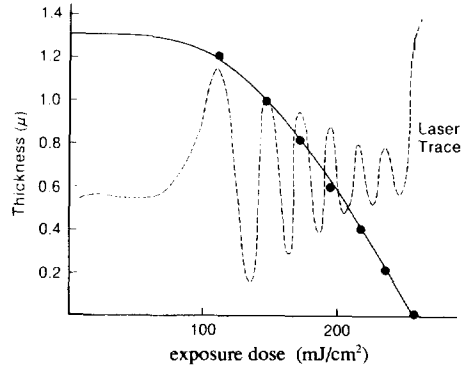


Fig. 6. Characteristic curve obtained from scanning wedge(Thickness variance depending on exposure dose can be calculated from the dashed line).

결과 및 고찰

Table 1은 노광 후 가열온도에 따른 catalytic chain length, 감도 및 contrast변화를 나타내고 있다. 노광 후 가열온도가 높아짐에 따라 catalytic chain length가 증가하는데 이것으로 노광 후 가열온도가 높아짐에 따라 광산에 의한 탈보호 반응이 촉진됨을 알 수 있다. Table 1에서 catalytic volume이란 광산 한개가 탈보호 반응을 시킬 수 있는 PTPNS의 부피를 말하는데 구형이라고 가정하여 광산 한개가 확산되는 거리를 계산해 낼 수 있다.⁴ 노광 후 가열온도가 130℃일 때 34 Å으로 확산거리가 가장 큰데 0.25 μm의 선폭을 그린다고 해도 광산의 확산은 문제가 되지 않는다.

PTPNS의 감도는 노광 후 가열온도가 100℃ 이상이면 27 mJ/cm² 이하로서 적합한 값이며 노광 후 가열온도가 증가할수록 감소했는데 이것은 위에서 언급한 catalytic chain length가 노광 후 가열온도가 높아질수록 증가하는 것과 일치한다. Contrast는 노광 후 가열온도가 높아질수록 증가하고 있는데 이로써 노광 후 가열온도는 높을수록 PTPNS의 성능(performance)은 우수하지만 PTPNS의 유리전이온도가 115℃이므로 최적 노광 후 가열온도는 110℃이다.

Table 2는 110℃ 노광 후 가열온도에서 가열시간에 따른 catalytic chain length를 나타내고 있는데

Table 1. Effect of PEB Temperature on Catalytic Chain Length, Sensitivity, and Contrast(NR/TBP/PTMS=100/15/5, PEB Time : 5 min)

PEB temperature	100℃	110℃	120℃	130℃
exposure dose(mJ/cm ²)	25	25	25	25
amount of acid formed(mole)*	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}
deprotection degree	31.9%	59.5%	74.4%	85.4%
original content of t-BOC unit(mole)*	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}
deprotected t-BOC unit(mole)*	0.70×10^{-6}	1.31×10^{-6}	1.66×10^{-6}	1.88×10^{-6}
catalytic chain length	37	69	87	99
catalytic volume(Å ³)	0.61×10^5	1.16×10^5	1.47×10^5	1.67×10^5
diffusion range(Å)	24	30	33	34
sensitivity(mJ/cm ²)	26.1	23.9	22.2	21.7
contrast	3.4	3.5	5.1	6.0

Amount in 1.1 μm thick PTPNS film on 2 in. diameter quartz plate

Table 2. Effect of PEB Time on Catalytic Chain Length, Sensitivity, and Contrast(NR/TBP/PTMS=100/15/5, PEB Temperature : 110℃)

PEB time(min)	1	3	5	10	20
exposure dose(mJ/cm ²)	25	25	25	25	25
amount of acid formed(mole)*	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}
deprotection degree	2.6%	18.4%	59.5%	73.7%	84.2%
original content of t-BOC unit(mole)*	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}	2.20×10^{-6}
deprotected t-BOC unit(mole)*	0.06×10^{-6}	0.41×10^{-6}	1.31×10^{-6}	1.62×10^{-6}	1.86×10^{-6}
catalytic chain length	3	22	69	85	98
catalytic volume(Å ³)	5.07×10^3	3.59×10^4	1.16×10^5	1.44×10^5	1.64×10^5
diffusion range(Å)	11	20	30	33	34

Amount in 1.1 μm thick PTPNS film on 2 in. diameter quartz plate

Table 3. Effect of PEB Content on Catalytic Chain Length, Sensitivity, and Contrast(PEB : 110℃, 5 min)

NR/TBP/PTMS	100/10/5	100/15/5	100/20/5
exposure dose(mJ/cm ²)	25	25	25
amount of acid formed(mole)*	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}	19.0×10^{-9}
deprotection degree	50.0%	59.5%	52.6%
original content of t-BOC unit(mole)*	1.55×10^{-6}	2.20×10^{-6}	3.07×10^{-6}
deprotected t-BOC unit(mole)*	0.78×10^{-6}	1.31×10^{-6}	1.61×10^{-6}
catalytic chain length	41	69	85
catalytic volume(Å ³)	0.97×10^5	1.16×10^5	1.03×10^5
diffusion range(Å)	29	30	29
sensitivity(mJ/cm ²)	5.0	23.9	15.8
contrast	2.3	3.5	8.4

Amount in 1.1 μm thick PTPNS film on 2 in. diameter quartz plate

가열시간이 증가할수록 catalytic chain length가 증가하며 20분동안 가열하더라도 확산거리가 34 Å이므로 광산의 확산은 해상도에 문제가 되지 않음을 알 수 있다.

Table 3은 용해억제제 TBP함량에 따른 catalytic chain length, 감도 및 contrast를 나타내고 있는데 TBP의 함량이 증가함에 따라 탈보호 정도는 증가하다가 감소하며, catalytic chain length는 증가하고 확산거리는 TBP함량에 관계없이 일정하다. 감도는 TBP의 함량이 증가할때 증가하다가 감소하며 contrast는 TBP의 함량이 클수록 우수하다. TBP의 함량이 10 phr(parts per hundred resin)일 때는 용해억제제의 함량이 작아서 용해 억제 기능이 충분하지 못하여 낮은 감도를 가지며 따라서 노광 후 가열 후에는 용해억제제가 용해촉진제로 바뀌어 나타나는 용해 촉진 효과와 노광전 용해 억제효과와 비로써 나타나는 contrast는 낮을 수 밖에 없다.

결 론

PTPNS의 노광 후 가열조건 및 TBP의 함량에 따른 catalytic chain length와 특성곡선을 조사한 결과 노광 후 가열온도 110°C이고 TBP의 함량이 20 phr 일때 가장 성능이 좋을 것이 예상되며 catalytic chain length가 클수록 감도와 contrast가 우수하고 광산의

확산거리는 35 Å이하로서 문제가 되지 않는다.

감사의 글 : 이 연구는 1992년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. W. Powell, *Solid State Tech.*, **66**, March (1989).
2. T. Iwayanagi, T. Ueno, S. Nonogaki, H. Ito, and C. G. Willson, "Electronic and Photonic Application of Polymers", ed. by M. J. Bowden and S. R. Turner, ACS Advances in Chemistry Series 218, P. 109, American Chemical Society, Washington D. C. (1988).
3. C. G. Willson, et al., *Proc. SPIE*, **1262**, 2 (1990).
4. L. Schlegel, T. Ueno, H. Shiraish, N. Hayashi, and T. Iwayanagi, *Chem. Mater.*, **2**, 299 (1990).
5. H. R. Allcock, "Phosphorous-Nitrogen Compound", Academic Press, New York, USA (1972).
6. M. J. Minch and S. Sadiq Shah, *J. Chem. Educ.*, **54**, 11 (1977).
7. D. R. McKean, U. P. Schaedel, and S. A. MacDonald, *J. of Polym. Sci. : Part A*, **27**, 3927 (1989).
8. L. F. Thompson and M. J. Bowden, "Introduction to Microlithography", ACS Symposium Series 219, Washington D. C. (1983).