

## 화학증폭을 이용한 원자외선용 포지티브 레지스트의 표면 불용성 억제

양승관 · 박찬언<sup>†</sup> · 강종희\* · 안광덕\*

포항공과대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 고분자설계연구실

(1994년 5월 9일 접수)

## Inhibition of Surface Insolubilization in Chemically Amplified Positive Type Deep-UV Resists

Seung Kwan Yang, Chan Eon Park<sup>†</sup>, Jong Hee Kang\*, and Kwang Duk Ahn\*

Dept. of Chemical Engineering, POSTECH, San 31 Hyojadong, Pohang 790-600, Korea

\*Polymer Chemistry Lab., KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received May 9, 1994)

**요약:** 노블락 수지를 matrix로 사용하고 tert-butoxycarbonyl(t-BOC)기로 보호된 phosphazene, TBP를 용해억제제로 사용하며 광산발생제로는 triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, TPSHFA를 사용하거나 또는 pyrogallol tris(methane sulfonate), PTMS를 TPSHFA와 혼합하여 사용하는 화학증폭형 원자외선용 포지티브 레지스트에 대하여 미세화상 형성 실험을 하였다. 오니움 염인 TPSHFA만을 광산발생제로 사용했을 때는 심각한 표면 불용성을 보이다가 유기 광산발생제인 PTMS와 혼합하여 사용했을 때는 표면 불용성이 현저히 완화되었는데 이러한 결과에 대하여 주위 환경으로 부터의 오염에 대한 실험을 통하여 TPSHFA/PTMS의 혼합 광산발생제가 TPSHFA만을 사용했을 때보다 환경적 안정성이 우수함을 확인하였다.

**Abstract:** Microlithographic evaluation was done on chemically amplified positive type deep-UV resist, which is composed of novolac resin as a matrix, tert-butoxycarbonyl(t-BOC) protected phosphazene, TBP as a dissolution inhibitor and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, TPSHFA or mixture of TPSHFA and pyrogallol tris(methane sulfonate), PTMS as photoacid generators. Severe surface insolubilization was shown with photoresist employing TPSHFA, an onium salt, as a photoacid generator, and such problem could be largely alleviated by employing mixture of photoacid generators composed of TPSHFA and PTMS, an organic photoacid generator. It is confirmed that the photoresists employing mixture of TPSHFA and PTMS as photoacid generators show better environmental stability than those employing only TPSHFA through environmental contamination experiments.

### 서론

반도체 용량의 고집적화에 발맞추어 미세가공기술은 sub-halfmicron 영역에서 더욱 발전하여 최소 회로선폭이  $0.35\mu\text{m}$  이하로 축소되고 있다.<sup>1</sup> 이러한 반도체 회로의 해상도 증가에 따라 기존의

G-line이나 I-line을 사용하는 묘화기술로서는 한계에 도달하게 되었고 이를 대체하는 새로운 미세가공기술이 요구되는 실정이다. 원자외선(deep-UV)을 사용하는 가공기술은 이러한 요구를 충족시킬 수 있으며<sup>2</sup> 그 중에서도 화학증폭 개념을 이용한 원자외선용 레지스트에 대한 연구가 활발히

진행되고 있다.<sup>3,4</sup> 그러나 현상시에 나타나는 레지스트 표면의 불용성은 화학증폭형 레지스트의 큰 문제점으로 대두되고 있다.<sup>5-9</sup> 레지스트 표면의 불용성에 대한 정확한 원인은 알려져 있지 않지만 다음의 두가지 의견이 지배적이다. 첫째는 매우 큰 극성을 갖고있는 광산발생제가 무극성 또는 극성기가 상대적으로 매우 낮은 고분자 matrix 내에서 분포되어질 때 광산발생제의 높은 표면에너지로 인하여 레지스트-대기의 계면에 상대적으로 광산발생제의 농도가 낮아짐으로써 탈보호 반응을 일으키기에 충분치 못한 산이 생성된다는 견해이며,<sup>6</sup> 둘째는 미세화상 형성 과정에서 주위의 염기성 오염 물질에 의한 오염에 의해 레지스트 표면에 생성되는 산이 중화가 되어 탈보호 반응을 수행할 수 없게 된다는 것이다.<sup>7,8</sup> 그러나 이러한 주장들은 각각의 시스템에 따른 차이일 수도 있으며, 또는 복합적으로 작용되어질 수도 있을 것이다. 통상적으로 포지티브형의 화학증폭형 레지스트 시스템에서는 표면의 불용성으로 인하여 미세화상 형성시 레지스트 표면에 이른바 T-top이 형성되는데 이를 해결하려는 시도가 여러 방법으로부터 접근되어지고 있다. 예를 들어 활성탄을 이용한 공기 정화 방법이나<sup>7</sup> 레지스트 위에 현상액에 녹일 수 있는 고분자 물질을 재도포하는 방법<sup>8</sup> 써서 주위의 염기성 vapor 들에 의한 오염을 차단하는 방법이 시도되어졌고, 광산발생제와 고분자 matrix 간에 상용화제 역할을 하는 물질을 첨가하는 방법이나<sup>6</sup> T-top을 녹여낼 수 있는 적절한 현상액을 도입하는 방법등이 소개되고 있다.<sup>9</sup> 그러나 어떠한 방법을 사용하든지 실용적 측면에서 볼 때 여타 공정의 추가없이 문제점을 해결하는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 노볼락(Novolac, NR) 수지를 matrix로 사용하고, tert-butoxycarbonyl(t-BOC)기로 보호된 phosphazene, TBP를 용해억제제로 사용하며 광산발생제로는 triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, TPSSHFA를 사용하거나 또는 pyrogallol tris(methane sulfonate), PTMS를

TPSSHFA와 혼합하여 사용하는 Positive-type T-BOC Phosphazene Novolac alkali Soluble(PTP-NS) 레지스트에 대해 미세화상 형성 실험을 하였고 X-ray photoelectron spectroscopy, XPS 분석과 환경적 안정성에 대한 실험을 통하여 표면 불용성의 억제에 관한 연구를 수행하였다.

## 실 험

**재 료.** Matrix로 사용한 노볼락 수지는 m-cresol:p-cresol=60:40(중량비)의 단량체의 조성으로 부터 합성되어진 분자량 7500과 8000의 것을 금호석유화학(주) 연구소로 부터 제공받아 사용하였다. DSC 분석 결과 노볼락 수지의 유리전이온도( $T_g$ )는 모두 104°C였다. 광산발생제인 TPSSHFA는 일본 Midori Kagaku사의 것을 구입하여 사용하였고 PTMS<sup>10</sup>와 TBP<sup>11</sup>는 각각 문헌에 있는 방법에 따라 합성하였다. Fig. 1에 광산발생제인 TPSSHFA와 PTMS의 구조를 나타내었고, Fig. 2에 용해억제제인 TBP의 구조와 탈보호 반응을 나타내었다. 현상액으로는 일본 동경화학공업사의 2.38wt% tetramethylammonium hydroxide, TM-AH의 조성을 갖는 NMD-3와 NMD-W를 사용하였고 cyclohexanone과 1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP는 Aldrich Chemical사에서 시약용을 구입하여 정제없이 사용하였다.

**기 기.** 광원으로는 500 W Hg-Xe lamp에 간섭 필터를 장착하여 248 nm의 원자외선을 얻었으며 노광량의 측정은 미국 International Light사의 IL 1350 radiometer/photometer를 사용하였다. 레지스트의 특성곡선은 scanning wedge를 이용하여 앞서 발표한 방법에 의해 구하였다.<sup>12</sup> XPS분석은 Perkin Elmer사의 PHI 5400 ESCA system을 이용하여 take-off angle을 15°, 45°, 75°로 바꾸면서 각 원소에 대해 정량 분석하였다. UV 흡수도의 측정은 Shimadzu사의 UV-visible Spectrometer를, IR 분석은 Perkin Elmer사의 FTIR 1800을 각각 사용하였고 레지스트의 두께는 Alpha-

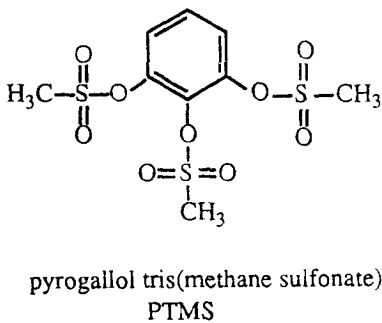
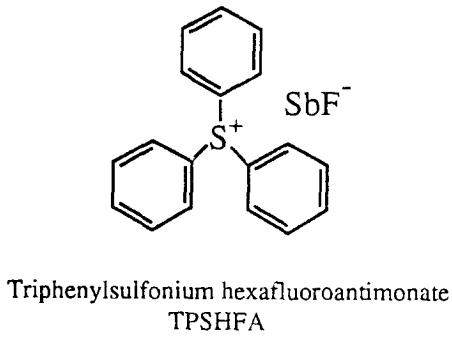


Fig. 1. Structure of photoacid generators.

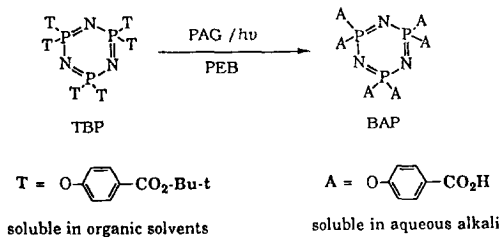


Fig. 2. Structure and deprotection reaction of TBP.

step surface profiler Tencor 200 으로 측정하였다. 노블락 수지의 유리전이온도 측정은 Perkin Elmer DSC 7 을 사용하여 10°C/min 의 승온 속도로 측정하였다.

**미세화상 형성 실험.** KrF 엑사이머 레이저를 이용한 미세화상 형성 실험은 삼성전자 반도체연구소에서 수행되었다. 레지스트를 도포하기 전에 웨이

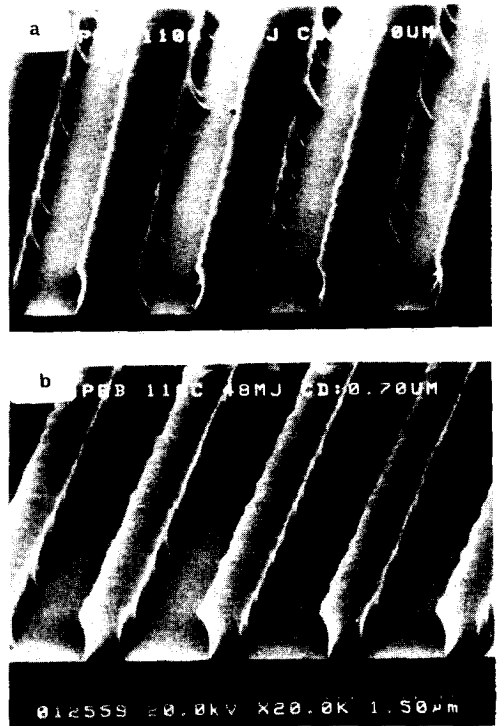


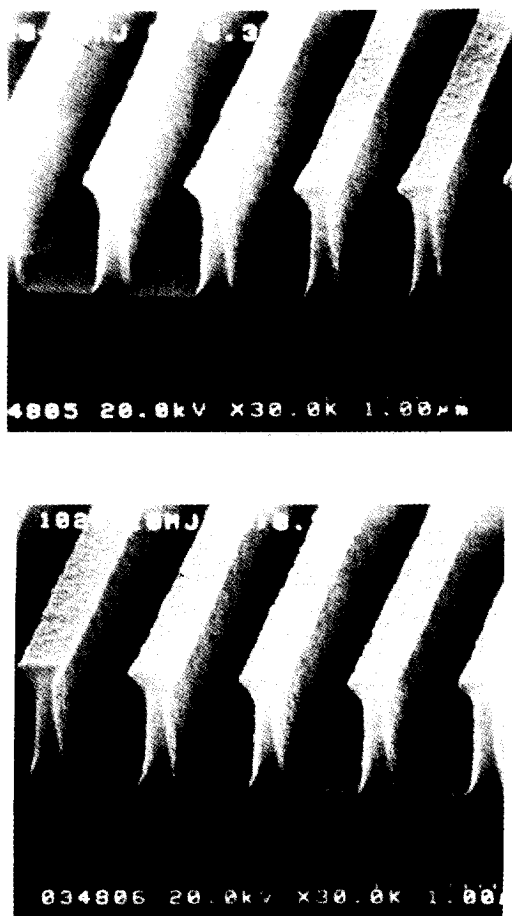
Fig. 3. SEM photographs of coded 0.7 $\mu\text{m}$  L/S patterns formed in 0.7 $\mu\text{m}$  thick PTPNS(NR/TBP/PTMS=80/15/5) resist; softbake, 90°C for 60sec.; dose of (a) 46, (b) 48mJ/cm<sup>2</sup>; PEB, (a) 100, (b) 110°C for 90sec.; development with NMD-W for 65sec.

퍼를 hexamethyldisilazane, HMDS로 100°C에서 5분간 처리하였고 0.5~1.1 $\mu\text{m}$ 의 두께로 스핀 도포한 후 hot plate 상에서 노광 전 가열처리(softbake)하여 용매를 제거하였다. 노광은 Nikon 사의 KrF 엑사이머 레이저 NSR 1755 EX8A (NA=0.45)를 이용하였고 hot plate 상에서 노광 후 가열처리(post-exposure bake, PEB)를 거친 뒤 NMD-W를 사용하여 현상하였다. 이때 softbake와 노광 사이에 수 분의 지연 시간이 있었고 노광과 PEB 사이에 약 20~30 초의 지연 시간이 있었다.

## 결과 및 고찰

**미세화상 형성.** 광산발생제로서 PTMS 만을 사

용한 PTPNS(NR/TBP/PTMS) 레지스트의 미세화상 형성 결과는 sub-halfmicron 이하의 선폭을 그리는 데에는 성공하였지만 약간의 표면 불용성이 나타나며 미세화상 벽면의 균일성이 매우 좋지 않고 감도가 나쁜 단점이 있었다 (Fig. 3). 광산발생제의 종류를 바꿈으로써 이러한 단점을 극복하려는 시도를 하였는데 Fig. 4는 광산발생제를 오토염인 TPSHFA로 대체하였을 때의 미세화상 형성 사진이다.

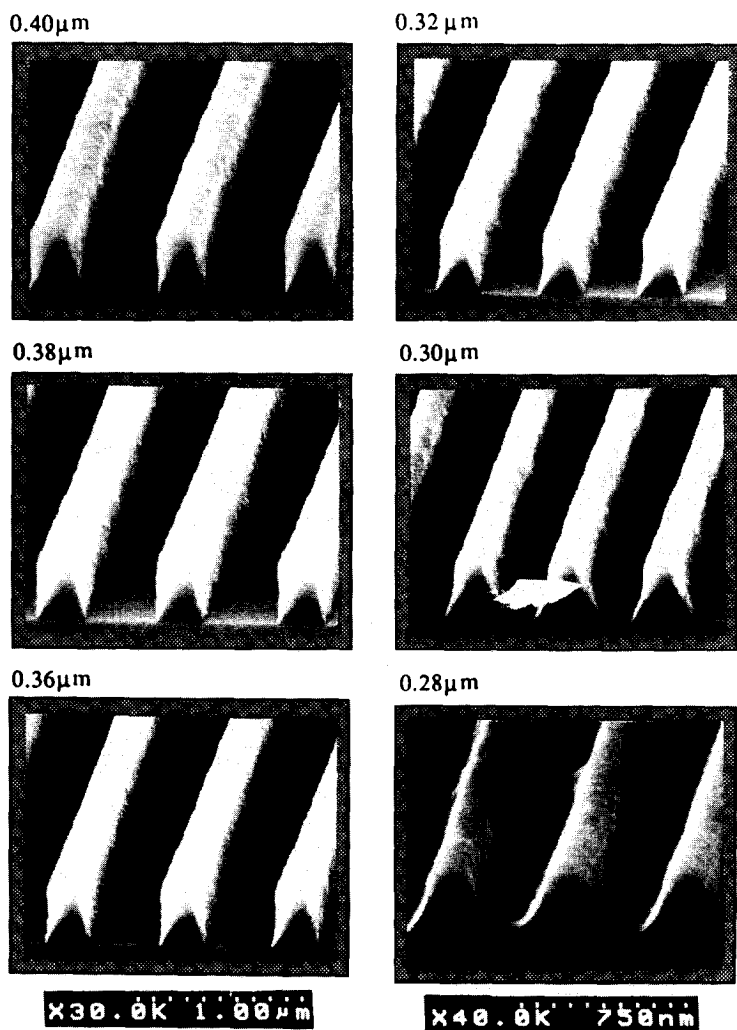


**Fig. 4.** SEM photographs of coded 0.38 and 0.36 $\mu$ m L/S patterns formed in 0.7 $\mu$ m thick PTPNS(NR/TBP/TPSHFA=100/10/2) resist; softbake, 90°C for 60sec.; dose of 10mJ/cm<sup>2</sup>; PEB, 80°C for 120 sec.; development with NMD-W for 65sec.

NR/TBP/TPSHFA로 이루어진 PTPNS 레지스트는 광산발생제로서 PTMS를 사용할 때와 비교하여 감도가 10mJ/cm<sup>2</sup> 이하로 매우 좋아졌고 미세화상 벽면의 균일성이 개선되었다. 그러나 레지스트 표면에 T-top 형성이 심각하게 나타났는데 노광량을 다소 증가시키거나 PEB 온도를 약간 증가시키면 더욱 심화되었고 각 성분의 함량을 바꾸어도 T-top 형성이 나타났다.

Fig. 5는 광산발생제로서 TPSHFA 외에 유기 광산발생제인 PTMS를 2:1의 무게비로 혼합 형태로 사용하였을 때의 미세화상 형성 사진이다. TPSHFA만을 썼을 때 과도하게 나타났던 T-top 형성이 거의 없어졌고 벽면의 균일성이 우수한 0.35 $\mu$ m 이하의 선폭을 얻을 수 있었다.

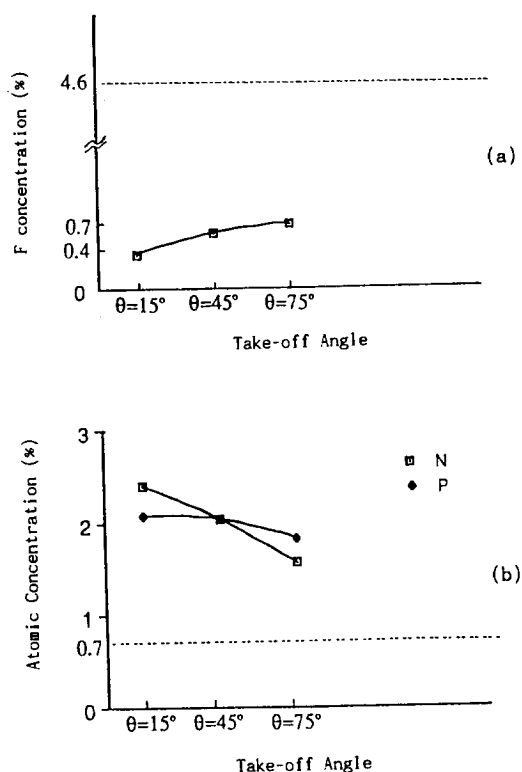
**레지스트 내에서 각 성분들의 분포.** 혼합 광산발생제를 썼을 때 T-top 형성이 완화되는 결과를 해석하기 위해 XPS분석을 통하여 레지스트 내에서의 각 성분들의 분포를 조사하였다. X-선은 take-off angle을 15°, 45°, 75°로 바꾸어가면서 레지스트 표면을 정량 분석하였는데 simple escape-depth model에 따르면 위의 각도들은 대략 15, 40, 55Å의 깊이까지의 정보를 말해주는 것으로서<sup>13</sup> Fig. 6에 TPSHFA만을 광산발생제로 사용한 PTPNS 레지스트에 대해 take-off angle에 따른 원소들의 농도를 나타내었다. 분석에서 사용한 시료의 조성이 실제 미세화상 형성 실험시의 조성과 많이 다른데 이는 XPS를 사용한 정량 분석에 있어서 검출하고자 하는 원소의 성분비가 최소한 0.5% 이상이 되어야 검출이 가능하므로 실제 조성보다 광산발생제와 용해억제제의 함량이 많은 시료를 준비하였다. 이 때 레지스트 내에서의 두께에 따른 각 성분들의 분포는 조성이 변함에 따라 크게 영향을 받지 않는다고 가정하였다. Fig. 6(a)는 불소의 농도를 추적함으로써 광산발생제인 TPSHFA의 두께에 따른 분포를 조사한 것이다. 레지스트의 표면쪽에 TPSHFA의 농도가 점선으로 나타낸 넣어준 TPSHFA의 농도 보다 낮는데 이는 극성기가 큰 TPSHFA가 표면 에너지가 높기 때문에 내



**Fig. 5.** SEM photographs of coded 0.40, 0.38, 0.36, 0.32, 0.30 and 0.28 μm L/S patterns formed in 0.7 μm thick PTPNS(NR/TBP/TPSHFA/PTMS=100/10/2/1) resist; softbake, 90°C for 60sec.; dose of 4mJ/cm<sup>2</sup>; PEB, 80°C for 60sec.; development with NMD-W for 65sec.

부쪽에 치우쳐 분포하는 것으로 여겨진다. 이와는 대조적으로 (b)의 질소와 인의 농도로 부터 추적한 용해억제제 TBP의 두께에 따른 분포는 TPSHFA와는 반대로 레지스트 표면쪽에 치우쳐 있는데 t-butyl기의 소수성으로 인해 낮은 표면에너지를 갖기 때문이다. 이론상으로는 질소와 인의 농도가 같게 나와야 하지만 약간 다르게 나온것은

XPS 분석의 오차이다. TPSHFA/PTMS를 사용한 경우에도 같은 실험을 행하였는데 TPSHFA만을 썼을 때와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 두 경우에 미세화상 형성 결과에서 뚜렷한 차이를 보였던 것과는 달리 각 성분들의 분포는 크게 다른것이 없으며 오히려 TPSHFA/PTMS를 썼을 때 근소하게나마 각 성분들의 불균일한 분포가 더 심화되



**Fig. 6.** Atomic concentrations of PTPNS(NR/TBP/TPSHFA=60/20/20) resist as a function of XPS take-off angle : Dotted lines mean calculated concentrations assuming uniform distribution of each component; (a) fluorine conc. vs. take-off angle, (b) nitrogen and phosphours concs. vs. take-off angle.

**Table 1.** XPS Analyses for PTPNS Resists

| Elements | Concentration <sup>a</sup> |                                 |
|----------|----------------------------|---------------------------------|
|          | NR/TBP/TPSHFA <sup>b</sup> | NR/TBP/TPSHFA/PTMS <sup>c</sup> |
| F        | 0.7% (4.6%) <sup>d</sup>   | 0.4% (4.6%)                     |
| S        | 0.0% (0.8%)                | 0.2% (2.2%)                     |
| N        | 1.6% (0.7%)                | 2.8% (0.7%)                     |
| P        | 1.8% (0.7%)                | 2.6% (0.7%)                     |

<sup>a</sup>Take-off angle,  $\theta=75^\circ$  in both samples

<sup>b</sup>NR/TBP/TPSHFA=60/20/20

<sup>c</sup>NR/TBP/TPSHFA/PTMS=50/20/20/10

<sup>d</sup>The values in parentheses are calculated concentrations assuming uniform distribution of each component.

는 것으로 나타났다. 이와 같은 XPS 분석 결과는

실제 PTPNS 레지스트 시스템에서 광산발생제와 용해억제제의 불균일한 분포가 이루어지지만 T-top 형성에 크게 영향을 미치지 못하고 또한 PTMS를 첨가하였을 때 T-top 형성이 완화되는 원인은 PTMS가 성분들의 분포에 영향을 미치는 것이 아니라 다른 원인에 기인하는 것임을 보여준다.

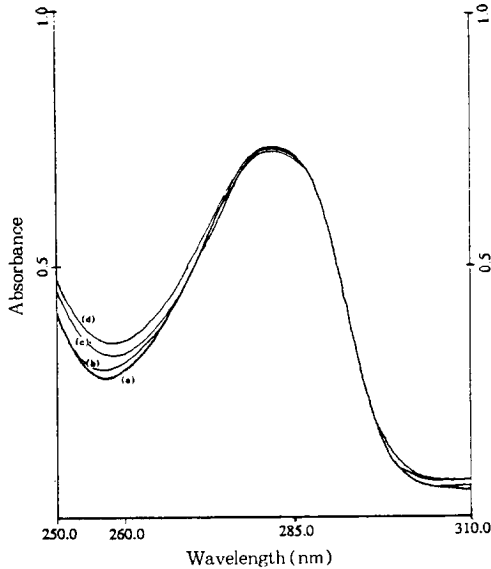
**환경적 안정성에 대한 평가.** 표면 불용성의 원인에 관한 이론중의 하나는 softbake와 노광 사이 그리고 노광시킨 후 PEB 공정 사이의 지연 시간 동안에 염기성 vapor에 의한 오염으로 레지스트 표면의 산이 중화된다는 것인데 이러한 주위 환경으로 부터의 오염에 대한 환경적 안정성을 측정하기 위한 방법으로서 t-BOC 기의 탈보호 반응을 정량화하여 지연 시간에 따른 변화를 조사하였다. 탈보호 반응의 정량화는 UV spectroscopy를 이용하였다. PTPNS 레지스트는 노광 후 PEB 과정을 거치면서 Fig. 7과 같이 UV 스펙트럼상에서 흡수도의 변화가 일어나는데 softbake 후 258 nm의 흡수도와 노광과 PEB 후 258nm에서의 흡수도의 차이( $\Delta A_{258nm}$ )와 100% 탈보호 반응이 일어났을 때의 흡수도의 차이( $\Delta A_{258nm(100\%)}$ )의 비로써 탈보호 반응을 정량화하였다. 그리고 두께 보정을 위해 가장 큰 흡수도를 갖는 282 nm에서의 흡수도를 이용하였는데 100% 탈보호 반응시의 282nm에서의 흡수도( $A_{282nm(100\%)}$ )를 기준으로 잡아 측정하고자 하는 조건에서의 282 nm의 흡수도( $A_{282nm}$ )로 나누어주고 백분율로 표시하였다.

수식화하면 다음과 같다.

탈보호정도(%) =

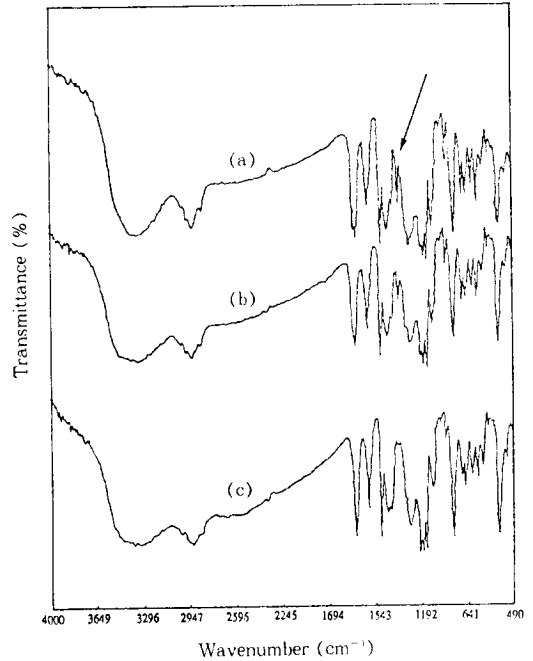
$$\frac{\Delta A_{258nm}}{\Delta A_{258nm(100\%)}} \times \frac{A_{282nm(100\%)}}{A_{282nm}} \times 100(\%)$$

이 방법은 앞서 발표한 방법에 대하여 두께에 대한 오차를 보완한 것으로<sup>12</sup> 편차는 5% 이내였다. 이때 150mJ/cm<sup>2</sup>로 노광시키고 130°C에서 20분간 PEB 처리한 것을 100% 탈보호 반응이 일어난 것으로 가정했는데 Fig. 8의 FTIR 스펙트럼에서 보

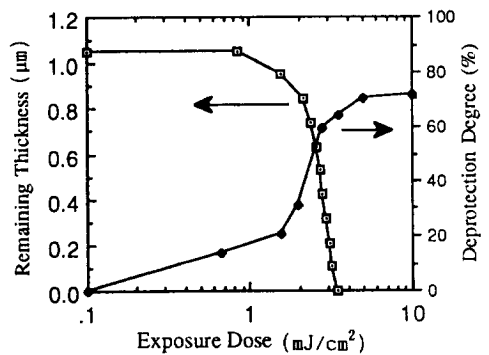


**Fig. 7.** UV absorbance changes of  $0.3\mu\text{m}$  thick PTPNS(NR/TBP/TPSHFA=100/10/2) resist during PEB process; (a) before exposure, (b)  $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$  exposure and PEB at  $130^\circ\text{C}$  for 5min, (c)  $10\text{mJ}/\text{cm}^2$  exposure and PEB at  $130^\circ\text{C}$  for 5min, (d)  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  exposure and PEB at  $130^\circ\text{C}$  for 20min.

듯이  $1370\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 t-BOC기에 있는 t-butyl기의 흡수도가 t-BOC기의 탈보호 반응이 진행되면서 감소하다가 100% 탈보호 반응이 일어났다고 가정한 Fig. 8(c)의 조건에서 t-butyl기의 흡수도가 사라짐을 볼 수 있다. NR/TBP/TPSHFA=100/10/2의 조성으로는 t-butyl기의 흡수도가 너무 작기 때문에 TBP의 함량이 세 배 높은 시료를 준비하였는데 실제 조성에서의 TBP/TPSHFA의 비율과 같게 해주기 위해 NR/TBP/TPSHFA=100/30/6의 조성을 갖는 시료를 사용하였다. Fig. 9에 노광량에 따른 PTPNS (NR/TBP/TPSHFA=100/10/2) 레지스트의 특성곡선과 탈보호 반응 정도를 함께 도시하였다. 레지스트의 용해도가 급격하게 변하기 시작하는 노광량 ( $2.0\text{mJ}/\text{cm}^2$  부근)에서의 탈보호 정도가 약 40%에 해당함을 볼 수 있는데 이것은 레지스트의 표면



**Fig. 8.** FTIR spectra of  $1.1\mu\text{m}$  thick PTPNS(NR/TBP/TPSHFA=100/30/6) resist; (a) before exposure, (b)  $10\text{mJ}/\text{cm}^2$  exposure and PEB at  $130^\circ\text{C}$  for 5min, (c)  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  exposure and PEB at  $130^\circ\text{C}$  for 20min.



**Fig. 9.** Effects of exposure dose on the remaining resist thickness and deprotection degree of PTPNS (NR/TBP/TPSHFA=100/10/2) resist.

쪽에서 탈보호 정도가 40%가 되지 못하면 표면

불용성을 나타낸다는 것을 보여준다.

지연 시간에 따른 탈보호 반응의 변화를 보기 위하여 지연 시간 동안의 보관 장소로서 실험실 분위기나 데시케이터를 이용해 보았지만 재현성 있는 결과를 얻지 못하였기 때문에 염기성 오염 물질의 농도가 일정하게 유지되는 분위기의 조성이 필요하였다. Fig. 10은 염기성 증기(vapor)의 흐름(flow)을 이용하여 인위적으로 레지스트를 오염시키는 장치로서 지연 시간 동안의 보관 장소로 이용되었다. 유량 조절기(mass flow controller, MFC)를 통하여 일정하게 공급되어지는 질소 기체를 아민 화합물인 NMP에 통과시키면서 NMP 증기의 농도가 일정한 기체 흐름을 만들었으며 사용한 염기성 용매(NMP)의 감소폭으로 부터 기체 흐름내의 NMP 증기의 농도를 계산할 수 있었다. 본 실험에서는 6cc/min의 유속으로 질소 기체를 흘려보내어 14ppb(part per billion)의 NMP 증기 분위기를 유지시켰다. Fig. 11은 노광과 PEB공정 사이의 지연 시간에 따른 PTPNS 레지스트의 탈보호 반응의 변화를 나타내고 있는데 두 레지스트 모두 지연 시간이 길어짐에 따라 탈보호 정도가 감소하였다. 이 실험에서 레지스트의 두께를  $0.3\mu\text{m}$ 로 얇게 도포하였는데 이것은 Fig. 4의 표면 불용성이 보이는 두께와 일치시키기 위함이다. 지연 시간이 없을 때 두 레지스트의 탈보호 정도가 차이는 나는 것은 NR/TBP/TPSHFA/PTMS의 경우 유기 광산발생제인 PTMS가 첨가되어 상대적으로 많은 광산발생제의 함량에 기인한 것이다. NR/TBP/TPSHFA/PTMS의 경우에 있어 탈보호 정도가 초기 40% 이하로 감소하는 기울기가 NR/TBP/TPSHFA에 비해 완만하여 NR/TBP/TPSHFA의 경우 30초 만에 40% 이하로 감소하여 표면 불용성을 일으키는 반면 NR/TBP/TPSHFA/PTMS의 경우는 90초가 되어도 40% 이상을 유지하여 표면 불용성을 일으키지 않는다. Softbake와 노광 사이의 지연 시간에 따라서도 초기 감소율의 차이는 있으나 유사한 경향성을 나타내고 있다(Fig. 12). 이러한 결과는 NR/TBP/

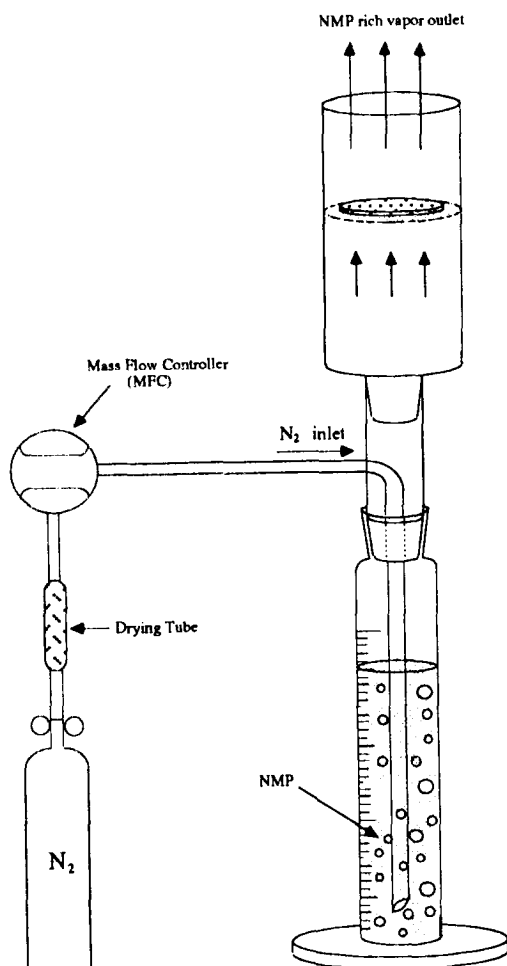
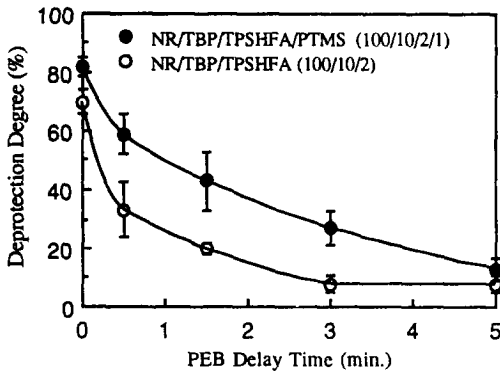
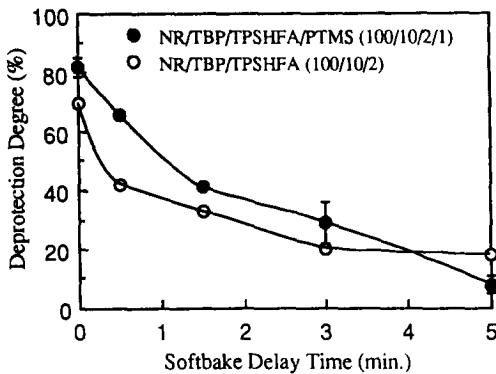


Fig. 10. Artificial contamination system using basic vapor flow.

TPSHFA/PTMS로 이루어진 PTPNS 레지스트의 경우 NR/TBP/TPSHFA보다 주위 환경내의 염기성 증기의 오염에 대하여 환경적 안정성이 우수함을 보여주는 것이고 이는 PTMS가 광산발생제의 역할과 함께 sulfonate기가 염기성 오염 물질과 반응하기 때문인것으로 여겨지며 이에 관한 연구는 진행중에 있다.



**Fig. 11.** Effect of delay time between exposure and PEB process on deprotection degree; dose of 10mJ/cm<sup>2</sup>; no delay between softbake and exposure.



**Fig. 12.** Effect of delay time between softbake and exposure on deprotection degree; dose of 10mJ/cm<sup>2</sup>; no delay between exposure and PEB.

## 결 론

원자의선용 화학증폭형 레지스트인 PTPNS 레지스트에 대해 미세화상 형성 실험에서 광산발생제로 오니움 염인 TPSHFA를 사용했을 때는 심각한 표면 불용성을 보이다가 유기 광산발생제인 PTMS를 첨가했을 때 이러한 현상이 거의 없어진 0.35 $\mu$ m 이하의 선폭을 가진 미세화상을 얻을 수 있었다. PTPNS 레지스트내에서 용해억제제와 광

산발생제의 불균일한 분포는 표면 불용성에 크게 영향을 미치지 못하며 TPSHFA와 PTMS로 이루어진 혼합 광산발생제를 사용했을 때 주위의 염기성 증기의 오염에 대하여 환경적 안정성이 우수함이 확인되었다. 이러한 결과는 다른 시스템에서도 적용 가능하리라 여겨지며 화학증폭형 레지스트의 문제점인 표면 불용성의 해소책으로서 여타 공정의 추가없이도 환경적 안정성이 우수한 화학증폭형 레지스트를 설계할 수 있는 가능성을 제시해 주는 것이다.

**감사의 글 :** 노볼락 수지를 합성하고 분석하여 주신 금호석유화학(주) 연구소의 김 성주 박사, 서 동철, 이 대엽님과 KrF 엑사이머 레이저 미세화상 형성 실험을 해주신 삼성전자 반도체 부문의 박 춘근 박사께 감사드리며, 본 연구는 1993년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. W. Powell, *Solid State Tech.*, **32**, 3, 66 (1989).
2. M. W. Powell, *Solid State Tech.*, **34**, 12, 54 (1991).
3. E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, and T. X. Neenan, *Chem. Mater.*, **3**, 3, 394 (1991).
4. A. Lamola, C. Szmanda, and J. Thackeray, *Solid State Tech.*, **34**, 8, 53 (1991).
5. O. Nalamasu, M. Cheng, J. M. Kometani, S. Vaidya, E. Reichmanis, and L. F. Thompson, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1262**, 32 (1990).
6. S. Chatterjee, S. Jain, P. H. Lu, D. N. Khanna, R. E. Potvin, J. A. McCaulley, and J. Rafalko, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 21, 1571 (1992).
7. S. A. MacDonald, W. D. Hinsberg, H. R. Wendt, N. J. Clecak, and C. G. Willson, *Chem. Mater.*, **5**, 3, 348 (1993).
8. O. Nalamasu, E. Reichmanis, J. E. Hanson, R. S. Kanga, L. A. Heimbrook, A. B. Emerson, F. A. Baiocchi, and S. Vaidya, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 21,

- 1565 (1992).
9. D. J. H. Funhoff, H. Binder, and R. Schwalm, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1672**, 46 (1992).
10. L. Schlegel, T. Ueno, H. Shiraishi, and T. Iwayanagi, *Chem. Mater.*, **2**, 3, 299 (1990).
11. H. R. Allcock, "Phosphorous-Nitrogen Compound", Academic Press, New York, USA, 1972.
12. S. K. Yang, C. E. Park, and K. D. Ahn, *Polymer (Korea)*, **17**, 3, 335 (1993).
13. D. Briggs and J. C. Riviere, "Practical Surface Analysis", 2nd ed., Ed. by D. Briggs and M. P. Seah, vol I, p. 134~136, John Wiley & Sons Ltd., 1990.