

# 포토레지스트의 기술동향

한국과학기술정보연구원

## &lt;제 목 차 례&gt;

제1장 서론 .....	1
제2장 포토레지스트 기술 개요 .....	2
1. 포토레지스트 기술 .....	2
가. 포토레지스트 기술 내용 .....	2
나. 포토 리소그래피 기술 .....	3
다. 차세대 포토레지스트의 현황 .....	4
라. 차세대 유전체물질(Dielectric Materials)의 현황 .....	6
2. 포토레지스트 재료 .....	8
가. KrF 포토 리소그래피용 포토레지스트 .....	8
나. ArF 포토 리소그래피용 포토레지스트 .....	8
다. F2 포토 리소그래피용 레지스트 .....	10
라. EB-EUV 리소그래피용 레지스트 .....	11
제3장 포토레지스트 기술 동향 및 시장 동향 .....	13
1. 포토레지스트 기술 동향 .....	13
가. 현재의 포토 리소그래피 기술 .....	14
나. KrF 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향 .....	14
다. ArF 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향 .....	19
라. ArF-immersion 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향 .....	30
2. 차세대 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술 동향 .....	33
가. F2 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향 .....	33
나. EUVL 시스템용 포토레지스트 기술동향 .....	35
다. E-beam 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향 .....	37
라. 나노 임프린트(Nano imprint)용 포토 레지스트 기술동향 .....	39
마. 폴리머 스탬프(Polymer Stamp)용 포토 레지스트 기술동향 .....	39
3. 포토레지스트 시장 동향 .....	40
가. 포토레지스트 시장현황 .....	40

나. 포토레지스트 시장전망 .....	42
제4장 결론 .....	43
<참고문헌> .....	44

## <표 차례>

<표 3-1> 노출광의 파장 감소에 따른 집적도의 향상 .....	13
<표 3-2> 기존 리소그래피와 EUV 리소그래피의 차이점 .....	36
<표 3-3> ArF 포토레지스트의 세계시장 동향 .....	42
<표 3-4> 차세대 포토레지스트의 세계 시장 전망 .....	42

## <그림 차례>

<그림 2-1> 포지티브와 네가티브 포토레지스트 .....	3
<그림 3-1> t-BOC 포토레지스트의 산 촉매 탈보호반응 .....	16
<그림 3-2> 수용성 친환경성 포토레지스트 .....	17
<그림 3-3> 새로운 감광성 용해 억제제 .....	18
<그림 3-4> 디아조케토기 함유 포토레지스트 고분자 .....	18
<그림 3-5> 193nm 리소그래피용 고분자의 유형 .....	19
<그림 3-6> 산 촉매 극성 변화성 락톤 구조의 포토레지스트 고분자 .....	20
<그림 3-7> 보호기의 종류와 고분자 구조 .....	21
<그림 3-8> 히드록시에틸기 함유 삼원공중합수지 .....	21
<그림 3-9> 부티로락톤메타크릴레이트 함유 공중합수지 .....	22
<그림 3-10> 산 촉매에 의한 극성분자의 제거반응 .....	23
<그림 3-11> 이염기산 제거 반응 예 .....	24
<그림 3-12> 물 제거반응 예 .....	24
<그림 3-13> 폐환에 의한 네가티브 포토레지스트 .....	25
<그림 3-14> 산 촉매에 의한 아세탈 반응에 의한 가교 .....	25
<그림 3-15> 염기 용해성의 fluorocabinol 함유 메타크릴레이트 모노머 ....	27
<그림 3-16> IBM(JSR 네가티브 포토레지스트의 고분자 및 가교제) .....	28
<그림 3-17> 불소 고함량 TFE/노르보넨계 고분자 .....	29
<그림 3-18> HFA-Methacrylate Polymer Plaform .....	29
<그림 3-19> ArF immersion 노광시스템(Nikon) .....	30

<그림 3-20> Stage 상에서 immersion 시스템의 동작 .....	30
<그림 3-21> F2 엑시머 레이저 리소그래피 포토레지스트용 고분자의 예 ...	34
<그림 3-22> EUV 포토레지스트 고분자의 예 .....	37
<그림 3-23> 전자빔을 이용한 PMMA 주사슬 절단 기작 .....	38
<그림 3-24> 2004년도 국내 반도체 공정 재료 시장 규모 .....	41

## 제1장 서론

반도체 리소그래피 공정은 포토레지스트를 도포한 실리콘 웨이퍼 위에 마스크를 통하여 회로를 노광하고, 이후 열처리 과정을 거쳐 이를 현상하여 필요한 패턴을 형성하게 되는 과정이다.

포토레지스트는 리소그래피 공정에서 사용되는 감광성 수지인데 이는 노광에 의한 화학적 변화를 이용하여, 노광부분과 비노광 부분에 따라 용해도 차이에 의한 선택적 용해를 가능하게 함으로써 웨이퍼 상에 패턴을 형성하는데 있어서 중요한 역할을 한다. 반도체 회로의 미세화 정도를 결정하는 핵심적인 부분이 바로 노광 광원과 포토레지스트라고 할 수 있다.

사용되는 노광 광원의 파장이 짧아질수록 형성할 수 있는 패턴의 해상도는 미세화 하게 되며, 반도체 생산에 사용되는 노광 광원은 수은 램프의 I-line(365nm), KrF laser(248nm), ArF laser(193nm), F2 laser(157nm)로 그 파장이 감소하고 있는 실정이며, 이와 더불어 노광 광원 기술의 발전에 맞추어 투과도가 좋고 에칭 저항성, 감도 및 해상도가 우수한 포토레지스트의 개발도 계속되고 있다.

본 보고서에서는 포토레지스트 기술의 개요를 살펴보고, 이에 따른 기술 개발 동향 및 시장동향을 분석하도록 한다.

## 제2장 포토레지스트 기술 개요

### 1. 포토레지스트 기술

고집적도 반도체 제조를 위한 미세 가공은 리소그래피(lithography, 석판인쇄) 기술에 달려 있다고 할 수 있으며 최근 디지털가전, 모바일기기, 컴퓨터의 성능 향상의 요구로 가공 사이즈는 해를 거듭할수록 미세화하고 있다.

ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors)의 2003년의 로드맵을 보면, 2004년에는 최밀층 회로 패턴의 half-pitch 90nm를 달성하고, 그 이후 3년마다 0.7배의 페이스로 미세화를 진행할 수 있는 것으로 보고 되었다.

포토레지스트 재료는 광 및 전자선에 의해 화학 반응하는 고분자 화합물이다. 포토레지스트 기술은 반응에 수반하는 물성 변화, 특히 용해성의 변화를 이용하는 것이며, 노광 광원의 파장이 바뀌면 사용되는 레지스트 재료도 신규 개발이 필요하게 된다.

#### 가. 포토레지스트 기술 내용

Lithography(리소그래피)란 litho(돌)과 graph(그림, 글자)를 뜻하는 말의 합성어로 석판화를 그리는 것으로 어원을 찾을 수 있으며, 오늘날의 오프셋인쇄의 근본이 된 기술로서, 1798년 독일의 A.제네펠더가 발명하였다.

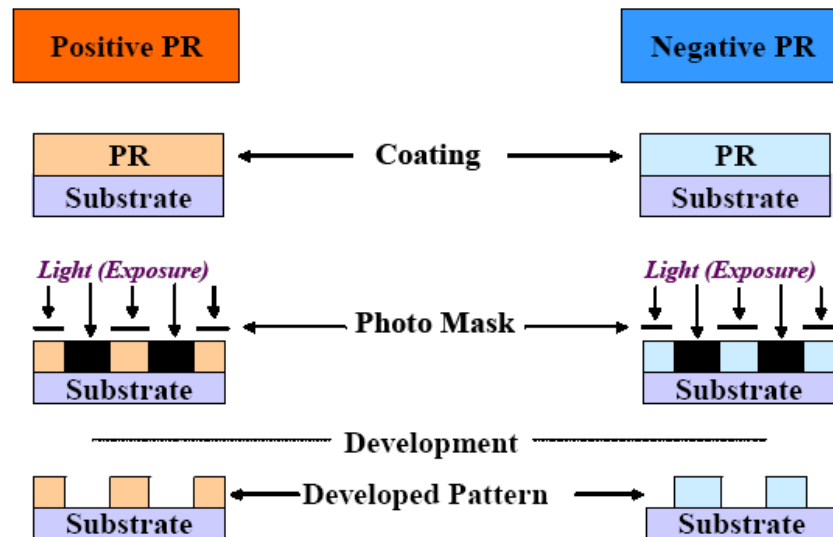
현재 반도체 생산에 사용되는 포토리소그래피 기술은 미세회로를 구현하고자 하는 기판 위에 포토레지스트가 코팅된 상태에서 마스크를 통해 노광하는 방식으로 진행된다.

1813년 N. Niepce (France)가 감광성을 갖는 천연 Asphalt를 최초로 발견하였다. 이후 1959년 Minsket al. 이 위 개념의 합성 감광성 재료로 폴리비닐계 물질을 논문에 발표하였으며, Eastman Kodak사가 (KPR: kodak photo resist) 감광성 수지의 개발 상품명을 포토레지스트로 명명하여 이후 포토레지스트라는 용어가 사용되었다.

<그림 2-1>에서는 포토레지스트의 감광된 부분의 현상액에 대한 용해도에

따라 포지티브형 그리고 네가티브형 포토레지스트로 나뉜다. 포지티브 포토레지스트는 노광된 부분이 현상액에 용해되며, 네가티브 포토레지스트는 노광된 부분이 녹지 않고 노광되지 않은 부분이 용해되어 나타난다.

<그림 2-1> 포지티브와 네가티브 포토레지스트



## 나. 포토 리소그래피 기술

광을 이용하는 리소그래피는 투영노광법이 사용되며, 이 방법의 해상도  $R$ 은  $k1 \times \lambda / NA$ 와 같다. 이 때,  $k1$ 은 프로세스 상수,  $\lambda$ 는 노광파장,  $NA$ 는 렌즈의 개구수이고,  $NA = n \times \sin \theta$ 이다.

또한,  $n$ 은 노광파장의 매체의 굴절률,  $\theta$ 는 레지스트 막으로의 광의 최대 허용 입사각이다.  $R$ 이 작을수록 해상능이 우수하고 미세 가공이 가능해지므로, 노광파장이 짧아질수록 그리고  $NA$ 가 커질수록 보다 미세한 가공이 가능해진다.

현재 양산에 사용되는 광원은 ArF 리소그래피(파장 193nm)이고, 연구 개발단계에 있는 것으로 F2 리소그래피(파장 157nm), EUV(Extreme Ultraviolet) 리소그래피(파장 1nm 이하), X선 리소그래피(파장 1nm 이하) 및 EB(Electron Beam) 리소그래피가 있으며, F2 리소그래피는 ArF 리소그래피의 후계로 기대되었다.



그러나 노광장치의 렌즈재료의 문제 및 레이저 광원의 높은 비용, 레지스트 재료 개발의 높은 장벽으로 인하여 최근에는 F2 리소그래피 대체로 ArF 액침 리소그래피(ArF Immersion Lithography)가 유력시 되고 있다.

일반적으로 ArF 리소그래피는 노광장치의 렌즈와 노광을 받는 레지스트막과의 사이가 공기인데 비해 액침 리소그래피는 렌즈와 레지스트막 사이에 물을 충전한다. 193nm광에 대한 물의 굴절률은 1.44 정도이므로 해상도 R은 통상의 노광에 비하여 1.44배 상승한다. 193nm광을 쓰면서 통상의 노광장치로 134nm 광을 써서 노광하고 있는 것과 같은 정도의 미세 가공(하프피치 65~45nm)이 가능하다.

반도체 제조에 적합한 마스크 투영법을 이용하는 PEL(Proximity EB Lithography) 및 EPL(EB Projection Lithography)도 제안되고 있는데, 이 방법들은 전자선을 광원으로 사용한다.

#### 다. 차세대 포토레지스트의 현황

반도체회사들은 반도체의 집적회로를 소형화 해 가는데 있어서 소위 ‘국제 반도체기술로드맵’ (International Technology Roadmap for Semiconductors)에서 정한 지침을 따르고 있다.

이 로드맵은 반도체 분야에서 최고의 권위를 갖고 있는 과학자들이 만들기 했지만 경우에 따라서는 현실적으로 이를 따르기가 곤란한 경우가 발생할 수가 있는데, 바로 차세대 포토레지스트와 유전체물질들이 로드맵이 제시한 방향에서 벗어나고 있어 이를 공급하는 관련 업체들을 당황하게 하고 있다.

포토레지스트란 폴리머가 포함된 혼합물로서 실리콘 웨이퍼위에 도포되는데, 회로가 새겨져 있는 포토마스크(Photomask)를 통해서 빛을 조사하면 빛에 가려지지 않은 부분의 레지스트는 화학적인 변화를 일으켜서 쉽게 용매로 제거할 수 있다.

현재 고성능 컴퓨터 칩에는 Polyhydroxystyrene 계의 포토레지스트에 248nm 파장의 빛을 조사하여 130nm 또는 90nm 넓이의 회로선을 그려 넣은 것들이 대부분이나 로드맵에서 제시하고 있는 차세대 포토레지스트는

Methacrylate계의 폴리머로서 193nm의 빛을 조사하여 90nm와 65nm의 회로를 그린다.

이 포토레지스트는 현재 90nm 용의 장비가 개발되어 칩이 시판될 전망이고, 65nm 회로의 칩도 선을 보일 것으로 예상되고 있다.

그 다음 세대로는 불소와 실리콘 계의 폴리머로서 157nm의 빛을 사용해서 45nm 굵기의 회로가 그려진 칩을 2010년 까지 개발한다는 계획이었다. 그러나 2007년에 반도체 거대 기업인 Intel은 157nm 리소그래피에 반대하고 나섰는데, 그 이유는 빛을 조사하는 장비인 스텝퍼 (Stepper) 제작에 너무 많은 비용이 소요된다는 것이었다.

2004년 초부터는 다른 반도체업체들도 인텔과 같이 157nm에 반하여 193nm 리소그래피를 옹호하고 나서고 있어서 획기적인 사태가 발생하지 않는 한 157nm의 리소그래피가 일반화되기 어렵다는 것이 현재의 전망이다.

이러한 사태로 인해서 가장 큰 타격을 입은 것은 스텝퍼 제작업체들이지만, 포토레지스트 회사들도 상당한 비용을 투자해야 하는 157nm R&D 사업에 대해서 재고하지 않을 수 없는 상황을 맞고 있다. 즉, Clariant 사는 독일의 칩 생산회사인 Infineon과 합의한 공동개발계획을 취소할 예정이고, Rohm and Haas는 DuPont과 합의한 157nm용 Fluoropolymer 개발계획을 재검토 중이다. 이러한 후퇴에도 불구하고 화학소재공급업체들은 157nm 리소그래피와 관련된 기술이 193nm에도 적용될 수 있기 때문에 큰 문제가 아니라는 상반된 입장이다.

예를 들면 JSR이 157nm 용 실리콘이나 불소계 폴리머를 개발하면서 획득한 화학적 기술들은 193nm에도 사용이 가능하다고 주장하고 있고, Clariant의 경우 그동안 193nm과 157nm 리소그래피에 과감히 투자함으로써 기술 선도회사로 자리매김하여 회사의 이미지가 크게 제고되는 부수적인 효과도 거두었다고 발표하고 있다.

193nm 리소그래피에는 기존의 건식방법보다는 소위 'Immersion Method'라고 불리는 습식방법이 앞으로 더 선호될 것으로 보이는데, 이 방법은 실리콘 웨이퍼를 물속에 잠근 상태에서 193nm의 빛을 조사하면 이 빛의 파장이 132nm로 변환되어 193nm보다는 좀 더 효과적으로 회로를 만들 수 있는 방법이다.

현재 포토레지스트 업체들은 기존의 193nm 리소그래피방법도 계속 보완해 나가고 있지만, 웨이퍼가 물과 접촉함으로써 발생하는 습식방법의 문제점들을 해결하기 위한 연구도 계속하고 있다.

관련 업체들은 Methacrylate도 Immersion 방법에 사용할 수 있다는 점에서 습식방법으로의 전환이 전혀 새로운 '혁명'이 아니라 기존 방법을 개선하는 소위 일종의 기술적인 '진화'라는 점에서 안도하고 있다.

## 라. 차세대 유전체물질(Dielectric Materials)의 현황

유전체물질은 반도체의 금속 회로들을 절연시키는 역할을 하는 물질이다. 일반적으로 SiO<sub>2</sub>를 CVD라고 불리는 화학증기증착(Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용해서 회로의 금속선들 간의 전기적 절연을 시키고 있다. 그러나 SiO<sub>2</sub>의 유전율(k-value)이 4.2로서 1990년대의 고도로 집적된 회로를 절연시키는 데는 불충분한 값이다. 왜냐하면 유전체의 유전율이 높으면 전기적 절연특성이 저하되기 때문이다.

당초 로드맵에서 제시한 지침에 의하면 2001년부터는 130nm 회로 선에 k-value가 3.0 이하의 저유전체특성을 갖는 새로운 절연물질이 채택될 예정이었다. 그러나 실제로 대부분의 업체들은 k-value가 3.7 정도인 FSG(Fluorinated Silicate Glass)를 채택하게 되었는데, 이것은 원래 180nm 칩에만 사용할 예정이었다. 여러 가지 정황으로 미루어 볼 때 현재 저유전체물질 세대에 와 있는 것은 분명하지만 아직은 상당히 혼란스러운 상태이다.

예를 들면, 칩 제조장비 회사인 Applied Materials사는 기자회견에서 7개의 반도체회사가 Black Diamond라는 저유전율 CVD 필름을 사용하였다고 발표한 바가 있다. 또한 반도체 자문회사인 Chipwork 사는 Intel 사의 90nm 칩이 Aurora CVD를 사용하여 90nm 칩을 만들었다고 발표하였다. 그러나 다른 대부분의 칩 생산회사들은 90nm에 FSG를 계속 사용하고 있으며 Sony 와 Texas Instrument는 CVD와 FSG를 혼용하고 있는 상태이다.

현재 반도체 업체들이 당면하는 가장 큰 도전은 물성이 나쁜 저유전체물질(k-value<3.0)을 여전히 반도체 생산 공정에 성공적으로 적용할 수 있는냐 하는 것이다. 왜냐하면, 유전체물질은 유전율이 낮아지면 물성이 저하되기

때문이다.

반도체 업체들은 화학 회사들이 개발한 새로운 유전체물질의 사용을 꺼려하는데, Dow가 개발한 Polyphenylene 계의 SiLK를 Fujitsu가 사용한 것이 유일한 예외이다. IBM도 애초에는 SiLK를 선호하였으나 결국은 CVD로 전환하여 SiLK의 활성화에 악영향을 주었으나, CVD에도 문제는 있기 때문에, 어떤 종류의 저유전체 물질도 리소그래피에 쉽게 적용할 수 없다는 것이 관련 업계의 고민이다.

저유전체물질을 90nm에 적용하는 문제가 정립되지 않은 상태에서 65nm 리소그래피의 향방은 더욱 불분명하다. 세계의 주요 반도체업체 12개 중 Fujitsu를 포함하는 세 개의 회사가 SiLK를 채택할 예정이나, 결국은 대부분의 반도체회사들은 65nm 리소그래피에 CVD를 채택할 것으로 전망되고 있다.

Air Product 사가 k-value가 약 3.0인 Tetramethylcyclotetrasiloxane, Dimethyldimethoxysilane, Trimethylsilane 등을 주요 CVD 공정의 원료로 공급하고 있기 때문에 차세대 유전체물질로 CVD가 채택될 경우 가장 유리한 입장에 있다고 전망된다.

90nm에서 탈락한 업체들은 65nm와 45nm 리소그래피에 사용될 유전체물질 사업에 참여하는 방안을 모색하기 위해서 재편되고 있는 중이다. 45nm 리소그래피에는 더 낮은 유전율( $k\text{-value} < 2.5$ )이 요구되는데, 그러한 특성을 갖기 위해서는 다공성물질을 만들어야 가능할 것으로 보인다.

예를 들면, Hohm and Haas는 Methylsilsequioxane을 구형의 나노물질과 결합한 Zirkon을 후보물질로 등장시킬 전망이고, Air Product는 자사의 다공성 물질인 PDMS와 MesoELK가 2010년경 65nm에 사용될 것으로 기대하고 있다. 또한 Dow와 JSR도 각각 몇 종류의 다공성 제품들을 출시할 것으로 보인다.

결론적으로 현재까지 약 10개 이상의 회사들이 저유전체물질을 개발하기 위해서 투자한 액수는 각각 1,000만 달러에서 2,000만 달러에 이르고 있으나, 아직 이들 제품들이 판매된 실적이 없다는 것이 화학업계의 고민을 대변해 주고 있다.

## 2. 포토레지스트 재료

레지스트 재료는 광 및 전자선으로 반응하는 고분자 화합물이다. 리소그래피에 의한 미세가공은 레지스트의 광반응의 결과로 발생하는 고분자의 극성 변화 및 가교 반응에 의한 용제, 특히 알칼리수용액에 대한 용해성의 변화를 이용한다.

### 가. KrF 포토 리소그래피용 포토레지스트

종전의 KrF 레지스트와는 달리 제막 및 현상을 수계에서 하는 포지티브형 레지스트가 합성되어 높은 에칭 저항성, 고해상도를 주고 있다. 이 계에서는 스핀 코팅 후의 고분자 박막의 건조, 가열 시에 탈탄산반응이 일어나 수불용의 레지스트막이 생성한다. 노광 후의 가열로 보호기의 탈리가 일어나므로 알칼리 현상으로 포지티브형 패턴이 된다. 이 계는 유기용제를 함유하지 않으므로 친환경 재료이다.

기 확립된 i선 레지스트의 수법을 모방하여 비화학 증폭형 레지스트로 KrF 레이저광에 반응하는 용해 저지제를 쓰는 예가 제안되고 있다. i선용 레지스트에 사용되는 디아조나프토퀴논류는 248nm광에서도 반응하는 바 이 파장에서의 광 블리칭은 적고 KrF 리소그래피에는 적당치 않다. 이러한 배경에서 신규 광 반응성 용해 저지제가 합성되어 검토되고 있다.

### 나. ArF 포토 리소그래피용 포토레지스트

ArF 리소그래피용 레지스트 재료는 방향환을 함유하지 않는 것이 기본 구조이다. 노보르넨/무수말레인산 공중합체, 노보르넨/말레인산에스테르 공중합체, 지환 구조를 측쇄로 하는 메타크릴레이트 고분자를 중심으로 하는 레지스트 재료가 포지티브 및 네가티브 형으로 연구되고 있다.

무수말레인산/노보르넨의 라디칼 공중합체는 교호공중합체이다. 무수말레인산/노보르넨 공중합체를 기본으로 하는 포지티브형 레지스트는 노보르넨 골격에  $-COOCCCH_3)_3$ 를 이탈기로 도입하는 경우가 많다. 보호기의 이탈은

미세 패턴에서 크기의 불균일성 및 가스의 발생을 일으키는 경우가 있다.

노보르넨 골격에 락톤을 도입하여 개환 반응에 의한 극성 변화를 이용하는 재료가 보고되었다. 그리고 미세 패턴의 도괴를 막기 위해 노보르넨 골격에 히드록시 에틸기를 도입하여 실리콘 기판과의 밀착성을 증대시킨 재료가 개발되고 있다.

무수말레인산/노보르넨/메타크릴레이트의 삼원공중합체에서 메타크릴레이트에 결합한 보호기로 테트라히드로피라닐기를 사용하면 t-부틸, 아다만틸, 이소보르닐기를 쓴 경우의 약 2배의 감도를 나타낸다. 무수말레인산/노보르넨 공중합체에서 무수말레인산 부분을 알코올과 반응시켜 주쇄를 호박산 에스테르형 구조로 변화한 것, 무수말레인산/비닐에테르 유도체/아크릴산 에스테르의 삼원공중합체를 기본 골격으로 하는 것도 포지티브형 레지스트로 이용할 수 있다. 무수말레인산/노보르넨 공중합체와 함께 중요한 포지티브형 레지스트는 측쇄에 지환구조를 갖는 아크릴 베이스의 고분자이다.

메틸아다만틸, 부틸락톤, 노보르넨을 측쇄로 하는 메타크릴레이트 삼원공중합체, 캄파를 측쇄로 하는 메타크릴레이트 고분자, 콜레스테롤을 측쇄로 하는 메타크릴레이트와 부틸 락톤의 공중합체가 보고되고 있다. 이들은 모두 플라즈마 에칭 저항성이 우수한 재료이다.

$\gamma$ -히드록시산 및  $\delta$ -히드록시산을 측쇄로 하는 고분자는 강산 존재 하에서 폐환하므로 알칼리 수용액에 불용된다. 이와 같은 재료는 용액에 보존하면 자연히 폐환 반응을 일으키므로 보존 안정성이 문제로 되는 바  $\gamma$ -히드록시산은 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 중에 20℃ 조건에서 90일 이상 안정하며 실용성이 높다. 유사 타입으로 히드록시 에틸기와 같은 알코올성 수산기와 카르복실기를 측쇄로 하는 고분자의 분자 간의 에스테르화 반응을 이용한 네가티브형 레지스트도 있다.

광으로 발생하는 산을 측매로 하는 가교제를 이용하는 것으로서 HFIP기를 갖는 고분자가 있고 가교제를 조합하여 고감도의 네가티브 레지스트 및 산 측매에 의한 고분자 간의 아세탈 결합 생성을 이용한 것도 있다.



## 다. F2 포토 리소그래피용 레지스트

F2 리소그래피용 레지스트 재료는 157nm광에 대하여 높은 투과성이 요구되어 함 불소 고분자가 주목을 받았다. 양자화학 계산의 결과에 의하면 기본 골격의 함 불소 화합물 다수개가 진공 자외선 영역에서 높은 투명성을 나타내는 것이 알려졌다.

F2 리소그래피용 레지스트 재료는 다수개의 불소원자로 치환한 n-헥산에 대해서 진공 자외선 영역의 투과율이 계산되어 175nm의 고투명성에는 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 단위의 존재가 중요한 것이 확인되었다. 고투명 레지스트로는 테트라플루오로에틸렌과 노보르넨 유도체와의 공중합체가 있는데, 이들은 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 단위를 기본으로 용해성을 조절하는 단위를 도입한다. 이 공중합체는 Ni(II) 및 Pd(II)를 촉매로 하여 불소 노보르넨의 단독 또는 공중합으로 형성되는 고분자를 레지스트로 사용하는데, 160nm의 막 두께로 100nm의 1:2 L/S 패턴이 된다.

상기의 레지스트 재료가 실용적으로 사용되기 위해서는 중합과정에서 사용되는 금속촉매를 완전히 제거하는 것이 필요하다. 주쇄 및 측쇄에 불소를 함유하는 극히 고투명한 레지스트 고분자는 디엔 모노머의 환화부가 중합으로 합성되고 골격은 6원환과 5원환구조를 갖는다. 157nm일 경우 투명성은 극히 높고 광도는 0.1~0.41이다. 레지스트 재료로 사용하려면 CF<sub>3</sub>기에 인접하여 페놀의 산성도에 가까운 OH기를 탈리 가능한 보호기로 보호한다. 다양한 보호기가 사용되는데, 이들은 157nm 광에 대하여 반드시 투명성이 좋은 것은 아니므로 레지스트 재료로의 투명성은 조금 저하한다.

보호기의 종류와 도입률은 투명성만이 아니고, 레지스트의 유리전이온도 및 플라즈마 에칭 내성에도 영향을 준다. 지환 구조를 갖는 아다만틸 알킬에 테르 보호기를 사용한 경우는 플라즈마 에칭 내성은 범용의 KrF 레지스트의 약 1.4배이다. 보호기-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>를 사용한 경우 1.5nm의 막 두께로 60nm L/S의 패턴이 된다. 플라즈마 에칭에 대한 내성은 불소원자의 도입량에 따라 저하하므로 고투명성과는 상쇄관계에 있다.

알칼리 현상형의 F2 레지스트로는 용해성에 기여하는 고투명성의 hexafluoroisopropyl (HFIP)기를 사용하는 경우가 많다. HFIP기는 페놀과 같

은 정도의 산성도를 갖는 친수기이다. HFIP기를 갖는 많은 타입의 레지스트 폴리머의 용해 거동이 조사되고 복잡한 용해 거동은 그 수소 결합성에 기인한다.

반도체 제조 공정 면에서 투명성은 그다지 높지 않아도 높은 플라즈마 에칭 내성을 갖는 레지스트 이면 이용할 수 있다. 이런 관점에서 높은 플라즈마 내성을 이용할 수 있는 polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) 단위를 측쇄에 갖는 아크릴계 고분자가 검토되고 있다.

이 고분자의 157nm의 흡광도는 1nm의 막 두께당 4~5이므로 박막 레지스트로만 이용할 수 있으나, 에칭 저항성이 높아 2층 레지스트의 상층 레지스트로 이용할 수 있다.

비닐 설폰산 유도체를 골격으로 하는 고분자가 157nm에서 높은 투명성이 있는 것이 확인되어 레지스트로의 이용이 기대되고 있다. 아크릴레이트 골격의 측쇄에 불소 함유 단위를 갖는 레지스트가 보고되고 있는데, 이들의 투명성은 좋지 않고 막 두께 1nm당 흡광도는 2정도이다. 산소 플라즈마에 대한 에칭 저항성도 낮다. 레지스트의 광분해에 의한 발생 가스는 노광장치의 광학계를 오염하여 문제를 일으킨다.

## 라. EB-EUV 리소그래피용 레지스트

화학 증폭형 및 비화학 증폭형의 EB 레지스트가 연구되고 있다. 레지스트 요구 성능은 고감도, 고평라즈마 에칭 내성이다. EB용 포지티브형 화학 증폭형 레지스트로는 히드록시스티렌/아크릴레이트 공중합체, POSS를 측쇄로 하는 메타크릴레이트 공중합체가 있고, 카테콜 유도체를 쓴 분자 레지스트도 있다. 알칼리현상 가능한 비 화학 증폭형 포지티브형 레지스트로서 폴리설폰을 용해 저지제로 한 노볼락계 레지스트가 보고되었다.

케이지형 네트워크형의 Si-H 부분을 포함한 실세스키옥산에 광산 발생제 또는 광염기 발생제를 블렌드한 계는 고감도 네가티브형 EB 레지스트이다. EUV용 레지스트 재료의 설계 기준은 KrF 및 ArF 리소그래피의 경우와 같이 노광파장에 투명할 것, 고감도일 것, 고평라즈마 에칭 내성일 것, 발생 가스가 적어야 하는 것 등이다. 이 파장에서의 흡수는 관능기가 아니고 원소의



종류에 의존한다. 많은 원소가 이 파장의 광을 흡수하고, 산소 및 불소는 특히 강하게 흡수한다. 따라서 레지스트 고분자의 구성원소로 H, C, Si, B 등이 선택된다.

레지스트 재료로 노보르넨 유도체의 개환 메타시스 중합고분자, 페닐메틸 실란과 메타크릴산 t-부틸의 공중합체, 측쇄에 POSS를 함유하는 아크릴 고분자, 함 불소 유기고분자가 있다.

고진공 하에서 사용되는 EUV 리소그래피는 레지스트에서 가스 발생의 문제가 심각하다. 화학 증폭형을 기본으로 하는 현재의 레지스트 설계에서는 광산 발생제에서의 분해 생성물, 극성 변화 보호기의 분해물, 막 중의 잔존 용제가 EUV광 노광 시의 가스 발생원이 된다. 따라서 가스 발생이 적은 재료를 개발하는 것이 중요한 과제이다.

## 제3장 포토레지스트 기술 동향 및 시장 동향

### 1. 포토레지스트 기술 동향

인텔의 기술 로드맵에 따르면 2015년에 20nm 선폭 기술의 상용화가 가능할 것으로 전망하고 있다

<표 3-1> 노출광의 파장 감소에 따른 집적도의 향상

연도	선폭(nm)	노출광의 파장(nm)	광원
1986	1,200	436	수은램프(g-Line)
1988	800	436/365	수은램프(g-Line/i-Line)
1991	500	365	수은램프(i-Line)
1995	350	365/248	수은램프(i-Line)/KrF Laser
1997	250	248	KrF Laser
1999	180	248	KrF Laser
2001	130	248	KrF Laser
2003	90	248/193	KrF Laser/ArF Laser
2005	65	193	ArF Laser

국제 반도체기술 로드맵(ITRS)에 따르면 2010년 25 nm, 2016년 13 nm 게이트 길이를 갖는 실리콘 트랜지스터 시제품이 출시되는 것으로 보고되었다. 수정을 거듭하고 있는 ITRS 로드맵을 고려하더라도 앞으로 10년 안에 상당한 기술발전을 예고된다.

선진국과 비교해 볼 때, 한국의 반도체 집적 기술 수준은 부분적으로 세계 정상급으로 평가되는데, 삼성전자의 경우 60 nm 공정의 8G 낸드형 플래시 메모리를 출시하였고 타 디바이스 업체 역시 적극적인 원천 기술 획득에 주력하고 있다.

그러나 반도체 집적도의 지속적 향상 노력에는 넘어야 할 기술 장벽들이

많으며, 그 중에서 가장 문제가 되는 것은 재료와 포토 리소그래피 과정의 결함으로 양분된다.

실리콘 기판 반도체칩은 실리콘 단결정 웨이퍼를 사용하는데, 기존 공정에서는 단결정 표면의 작은 결함이 있어도 회로 선폭이 커서 소자 특성에 큰 영향을 미치지 않았으나, 선폭이 감소하면서 결함에 의한 특성 저하가 주요한 이슈로 부각되고 있다.

## 가. 현재의 포토 리소그래피 기술

반도체 기판에 패턴을 구현하는 리소그래피 공정에서, 선폭이 감소함에 따라 더욱 짧은 파장의 광원을 필요로 하게 되는데 이로 인해 다양한 기술적 문제점들이 발생한다. 1980년대 중반 이후 포토 리소그래피는 머지않아 한계에 부딪히게 될 것이라고 예상되어 왔으나, 새로운 기술의 개발로 그 한계를 극복해 왔다.

회로 패터닝에 있어 근본적으로 부딪히게 되는 제한 요인은 리소그래피에 사용되는 빛의 파장으로,  $0.8\mu\text{m}$  이상의 선폭을 갖는 회로의 경우에는 수은램프(파장=365 nm)를 사용하였으나, 그 이하의 선폭을 패터닝하기 위해서는 새로운 광원이 필요하게 되었다.

KrF(Krypton Fluoride) 엑시머 레이저(파장=248nm)를 이용하여  $0.13\mu\text{m}$  공정이 가능해졌으며, 90 nm 이하의 공정이 필요해짐에 따라 ArF(Argon Fluoride)엑시머 레이저(파장=193 nm)가 사용되고 있다. ArF 엑시머 레이저보다 더 짧은 파장을 이용하기 위해서는 불소 엑시머 레이저(F2, 파장=157 nm)를 사용하여야 하나, 렌즈 시스템의 개구수(Numerical Aperture)가 낮아지는 등의 다양한 문제가 발생한다.

## 나. KrF 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향

DNQ/노볼락 레지스트의 양자 수율은 0.2~0.3으로 낮다. 1982년 IBM의 Ito와 Wilson은 광산발생제와 산에 의해 용이하게 탈리하는 보호기를 갖는 고분자를 조합시켜 고감도의 레지스트를 개발하였다.

포지티브형 패턴을 구하는 순서는 다음과 같다.

- 1) 광산 발생제로 트리아릴슬포늄염을 함유하는 폴리(p-tert-부톡시카르보닐 옥시스티렌)(PBOCST) 용액을 Si 웨이퍼 상에 도포
- 2) 100℃에서 수분 간 열처리(prebake)
- 3) UV를 조사(254nm)하여 100℃에서 수분 간 post exposure bake(PEB)
- 4) 알칼리 수용액으로 포지티브형 패턴 형성
- 5) 상기 패터닝 시의 감도는 1 mJ/cm<sup>2</sup> 로 대단히 높고 0.5μm 이하의 높은 해상도를 보고하였다.

고집적화에 따라 KrF 레지스트는 다음과 같은 특성이 요구되고 있다.

- 선폭의 감소
- 드라이 에칭 내성
- 높은 해상도
- 넓은 DOF 마진
- 무결점 박막 형성
- 기판 접착력
- 높은 콘트라스트
- 높은 감도
- 화학적 안정성

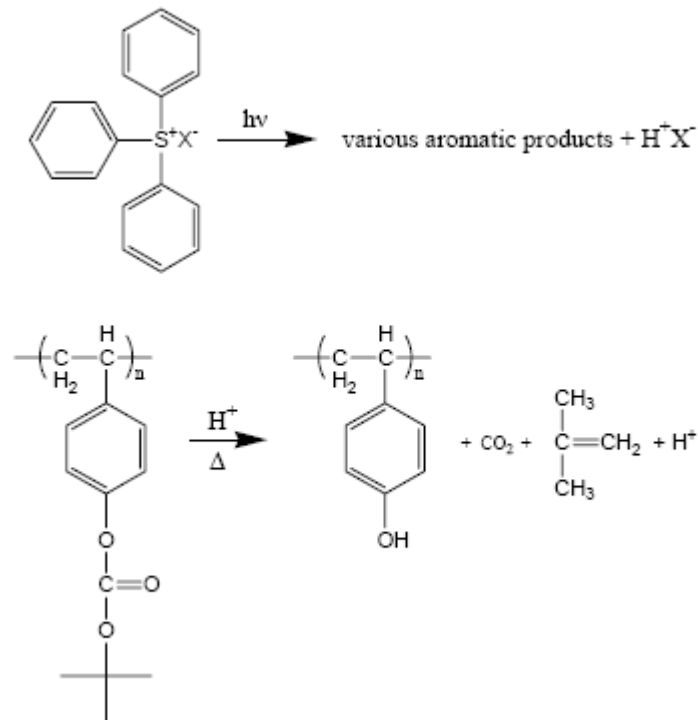
트리아릴슬포늄 염에 광조사를 하면 강한 프로톤산이 발생한다. PBOCST 중의 t-butoxycarbonyl(t-BOC)기는 <그림 3-1>과 같이 광 조사에 의해 발생한 산의 처리에 의해 용이하게 탈리하여 탄산가스와 이소부텐을 발생한다.

이 반응의 키포인트는 광조사 후의 PEB이고, 이 단계에서 산을 확산시켜 연쇄적으로 탈보호반응을 일으킨다. 이 경우 하나의 촉매에 의해 다수의 반응을 일으키므로 화학증폭반응(chemically amplified photoacid-catalyzed reaction) 이라고 부른다.

KrF 리소그래피에 사용되는 포토레지스트는 poly(t-butyloxycarbonyl

styrene)(PBOCST) 고분자와 PAG를 기본으로 한 화학 증폭형 포토레지스트이다.

<그림 3-1> t-BOC 포토레지스트의 산 촉매 탈보호반응



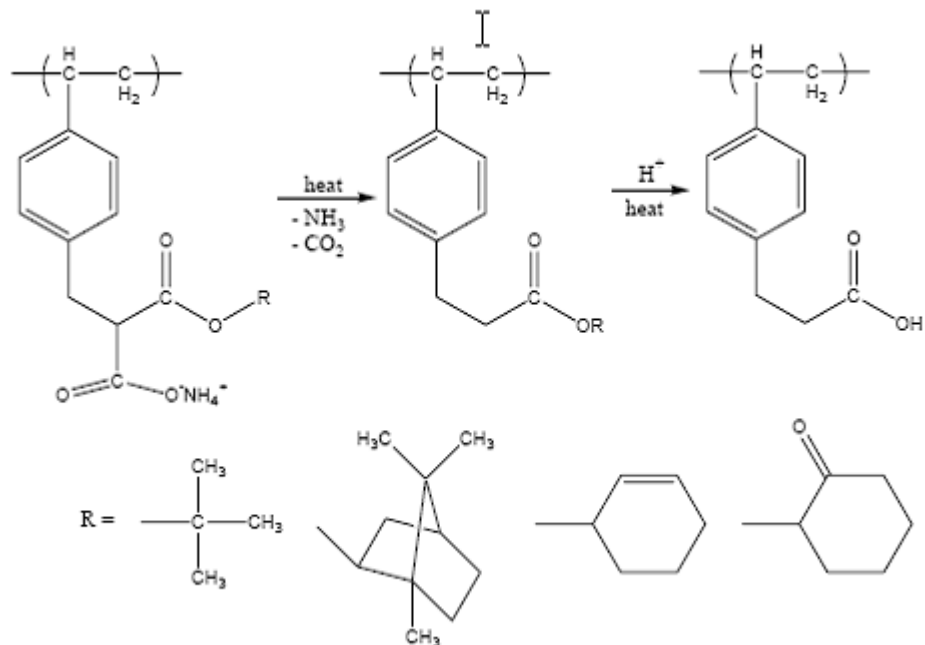
KrF 엑시머 레이저를 이용한 레지스트는 ArF 시스템의 개발에도 불구하고 광 미세가공을 추구하는 연구개발이 진행되고 있다. ArF 레지스트의 개발이 아직 만족스런 단계가 아닐뿐더러 KrF 레지스트를 그대로 사용하면 반도체 대량생산에서 원가 절감효과가 크기 때문이다.

화학증폭에 사용되는 대표적인 탈보호반응은 t-butoxycarbonyl(t-BOC), acetal, ketal, t-butyl ester가 있다. 제막 및 현상의 측면에서 수성 공정인 포지티브형 레지스트가 합성되었는데 <그림 3-2>와 같다. 이것은 에칭 내성 및 형상성이 우수하다. 이 계에서는 스핀 코팅 후의 고분자 박막의 건조, 가열 시에 탈탄산 반응이 일어나고 물에 불용성인 레지스트가 생성된다.

노광 후의 가열에 의한 보호기의 탈리로 인하여 카르복실기가 생성되므로 알칼리 현상으로 포지티브 패턴이 얻어진다. 이 계는 유기용제를 사용하지

않으므로 친환경 재료이다.

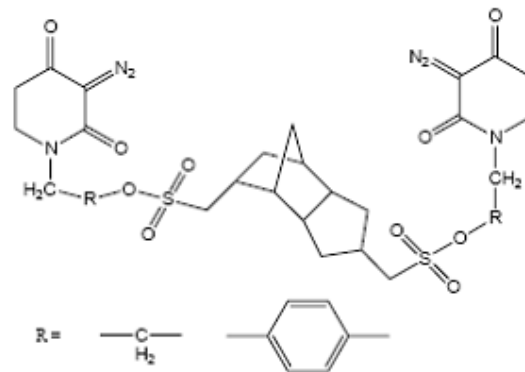
<그림 3-2> 수용성 친환경성 포토레지스트



i선 레지스트의 개념을 참고한 비화학중폭형 레지스트인 디아조나프토키논류는 248nm 광에서도 반응하는데, KrF 레이저 광에 대하여 반응하는 용해억제제를 사용한다. 이 파장에서의 광 블리칭은 적고 KrF 리소그래피에서는 적당하지 않은 방법이다.

이와 같은 배경에서 <그림 3-3>에서 보이는 새로운 광반응성 용해억제제가 합성되어 광반응성이 검토되고 있다. 앞으로 실제적인 레지스트로의 응용이 기대된다.

&lt;그림 3-3&gt; 새로운 감광성 용해 억제제

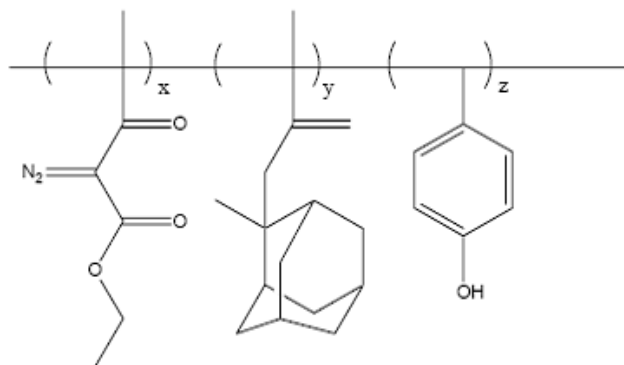


네가티브 레지스트로 가교반응 이외에 극성에서 비극성으로의 산 촉매에 의한 극성 변화가 제안되었다. 그러나 상용화된 것은 없다. 248nm 레지스트에서는 극성 변화는 방향족 고분자의 3차 알코올의 탈수로 생기는 비닐화합물의 가교가 있다.

<그림 3-4>와 같이 단순히 DUV 노광만으로  $\text{—COOH}$ 기로 변하는 디아조케토기의 특성을 레지스트 고분자의 구조에 넣어 노광 후 알칼리 현상액으로 해상도  $0.8\mu\text{m}$ 의 패턴이 형성되었다.

본 레지스트를 사용하여 광산발상체(Photoacid Generator, PAG)와 PED의 문제의 원인이 되는 PEB가 필요 없는 상황에서  $0.8\mu\text{m}$ 의 L/S 패턴을 얻었다.

&lt;그림 3-4&gt; 디아조케토기 함유 포토레지스트 고분자



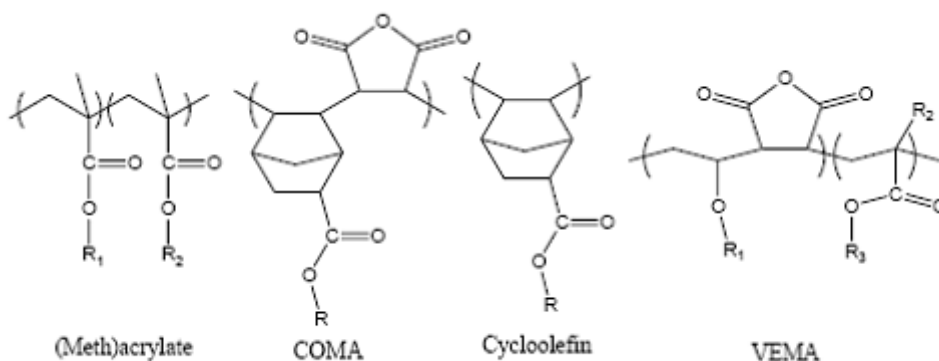
## 다. ArF 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향

방향환은 에칭 저항성이 우수하나 193nm에서  $\pi$ - $\pi$ 전이를 하여 광을 흡수하므로, i-라인과 KrF(248nm)의 포토레지스트에 사용되는 노불락과 PHS 수지는 ArF(193nm)의 포토레지스트로서 사용할 수 없다. 상기 레지스트 고분자의 C/H 비율이 높을수록 193nm의 광 흡수율이 낮고 플라즈마 에칭 저항성과 열안정성이 우수하다.

<그림 3-5>는 193nm 리소그래피용 고분자의 유형이다. 지환족 고분자의 측쇄는 주로 t-부틸에스테르가 보호기로 결합되어 산에 의해 탈보호되고 극성 변화하여 알칼리 현상액에 현상된다. 193nm의 고분자의 형태는 다음과 같은 것이 있다.

- polymethacrylates
- polycyclic olefin
- poly(cycloolefin-co-maleic anhydride)(COMA)
- poly(vinylether-co-maleic anhydride)(VEMA)

<그림 3-5> 193nm 리소그래피용 고분자의 유형



ArF 포토레지스트용 고분자의 요구 특성은 다음과 같다.

- 193nm 광 투명성



- 드라이 에칭 저항성
- 접착성
- 알칼리 현상액 현상성
- 고감도

무수말레인산/노르보넨 공중합체의 포지티브형 레지스트에서는 노르보넨 골격에  $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  가 주로 탈리기로 도입된다. 보호기의 이탈 시 체적 감소로 인한 미세 패턴의 크기를 감소시키고 패턴이 변형할 수 있는 분해가스의 발생을 방지할 목적으로 노르보넨 골격에 락톤 단위를 도입하여 락톤의 개환 반응에 의한 극성 변화를 이용한다. 이와 관련하여 <그림 3-6>과 같은 재료가 발표되었다.

<그림 3-6> 산 촉매 극성 변화성 락톤 구조의 포토레지스트 고분자

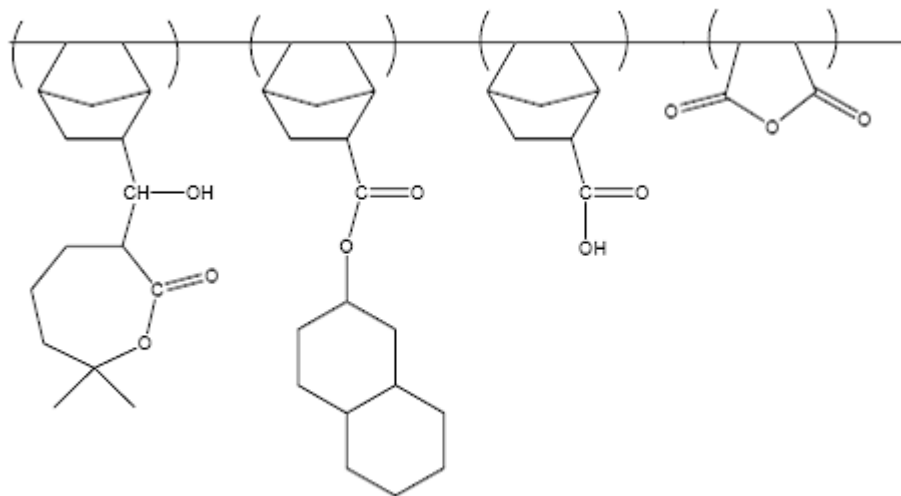
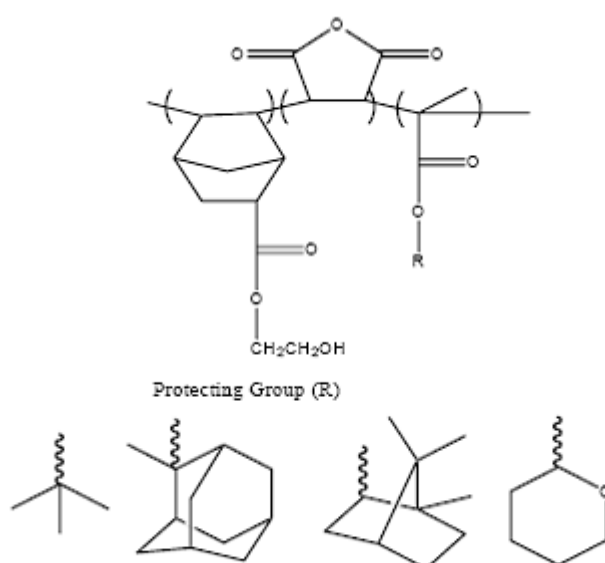
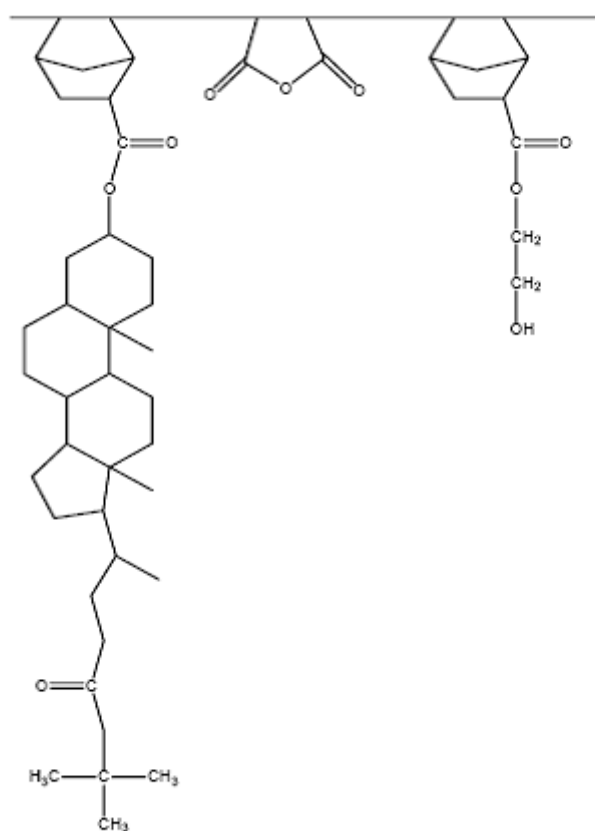


그림 <3-7>에서 무수말레인산/노르보넨/메타크릴레이트의 삼원공중합체에 대해서 메타크릴레이트에 결합한 보호기로서 테트라하이드로피라닐기를 사용하면 t-부틸, 아다만틸, 이소보닐기를 사용한 경우보다 2배의 감도를 나타낸다.

&lt;그림 3-7&gt; 보호기의 종류와 고분자 구조

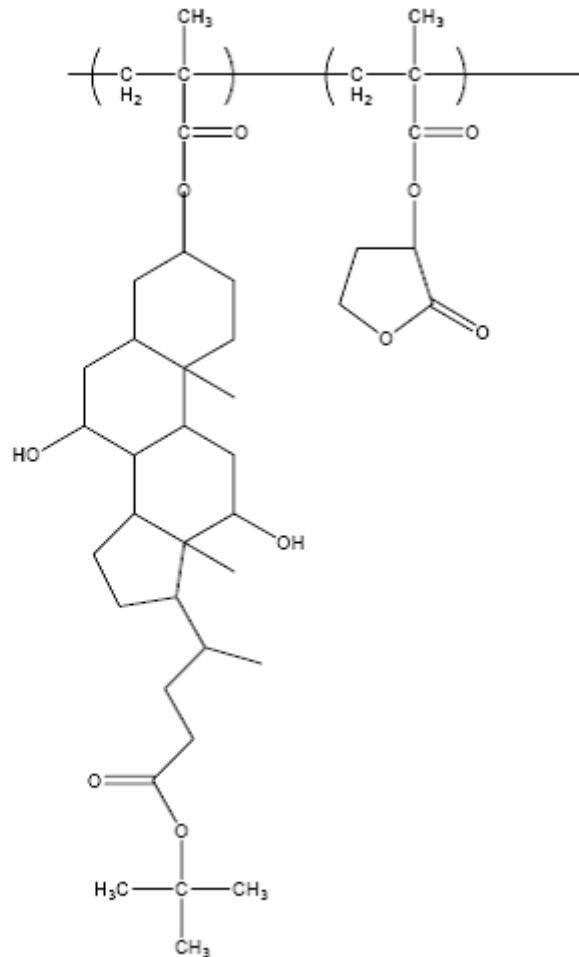


&lt;그림 3-8&gt; 히드록시에틸기 함유 삼원공중합수지



<그림 3-8>와 같이, 미세 패턴의 붕괴를 막기 위해 노르보넨 골격에 하이드록시에틸기를 도입하여 실리콘기판과의 밀착성을 증대시킨 재료가 있다.

<그림 3-9> 부티로락톤메타크릴레이트 함유 공중합수지



무수말레인산/노르보넨 공중합체의 무수말레인산을 알코올로 반응시켜 주쇄를 호박산 에스테르형 구조로 변환시킨 것, 무수말레인산/비닐에테르 유도체/아크릴산의 삼원공중합체를 기본 골격으로 하는 것도 포지티브 레지스트로 이용할 수 있다. 무수말레인산/노르보넨공중합체 이외에 포지티브형 레지스트로서 측쇄에 지환 구조를 갖는 아크릴 고분자가 있다.

메틸아다만틸, 부틸락톤, 노르보넨 구조를 갖는 메타크릴레이트 삼원공중합체, 캄페 구조를 갖는 메타크릴레이트 고분자, 콜레스테롤 구조를 갖는 메

타크릴레이트와 부티로락톤과의 공중합체가 보고되었다. <그림 3-9> 는 메타크릴레이트와 부티로락톤과의 공중합체이다.

이들은 모두 플라즈마 에칭 내성을 부여하기 위하여 측쇄에 지환 구조를 결합한 것인데, 미세 선평의 패턴에서 포지티브 레지스트보다 네가티브 레지스트가 process window가 양호한 것으로 예측되었다. 이러한 예측에 근거하여 193nm용 포토레지스트의 개발 활동이 증가하고 있다. 248nm에서 상용 네가티브 레지스트는 모두 가교타입이다. 가교반응에서는 micro-bridging에 의한 image distortion이 문제가 된다. 이 문제는 193nm, 157nm에서는 선평이 작아지므로 더욱 문제가 된다.

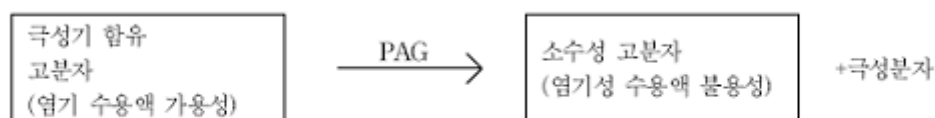
193nm 네가티브 레지스트에서는 다음과 같은 극성 변화가 이용되었다.

- hydroxy acid의 산 측매에 의한 락톤 형성
- pinacole rearrangement
- 산 측매 탈수
- 산 측매에 의한 극성분자의 제거

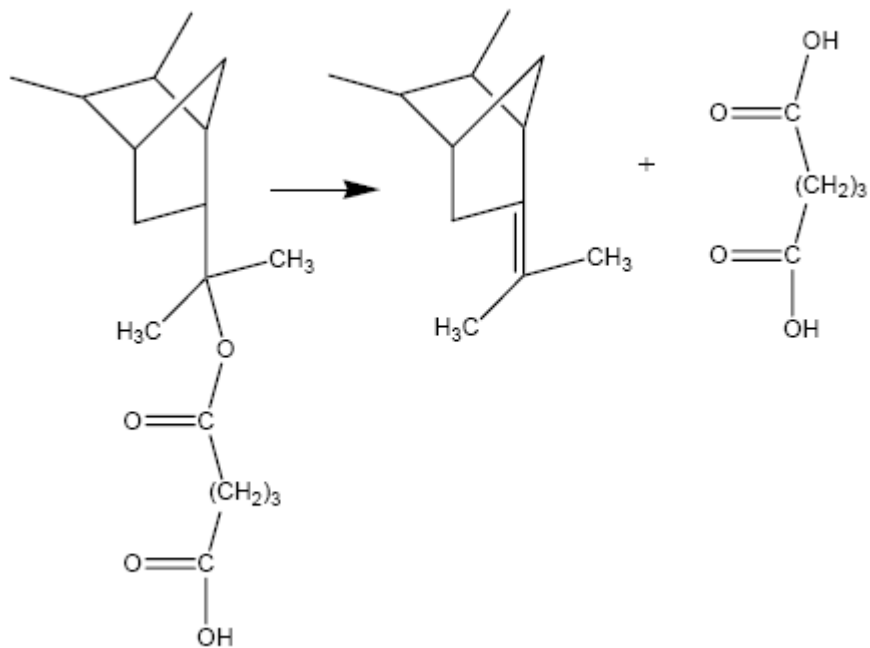
산 측매에 의한 극성분자의 제거 반응의 설계 개념도와 실제 반응 예는 <그림 3-10>, <그림 3-11>, <그림 3-12>과 같다.

이염기산 제거 반응 기구를 이용한 고분자 레지스트는 패턴 형성이 좋지 않았으나, 수분 제거형 포토레지스트는 광 발생 산에 의한 3차 알코올의 수분 제거성능이 우수하고 극성변화가 강력하였으며, micro-bridging 현상이 없어 네가티브 레지스트로 유망하다.

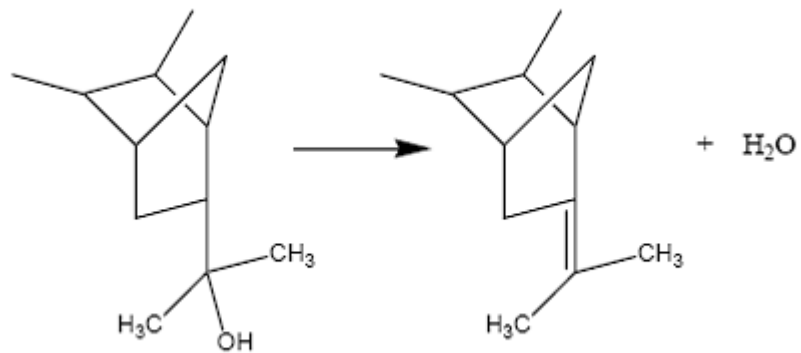
<그림 3-10> 산 측매에 의한 극성분자의 제거반응



&lt;그림 3-11&gt; 이염기산 제거 반응 예



&lt;그림 3-12&gt; 물 제거반응 예



&lt;그림 3-13&gt; 폐환에 의한 네가티브 포토레지스트

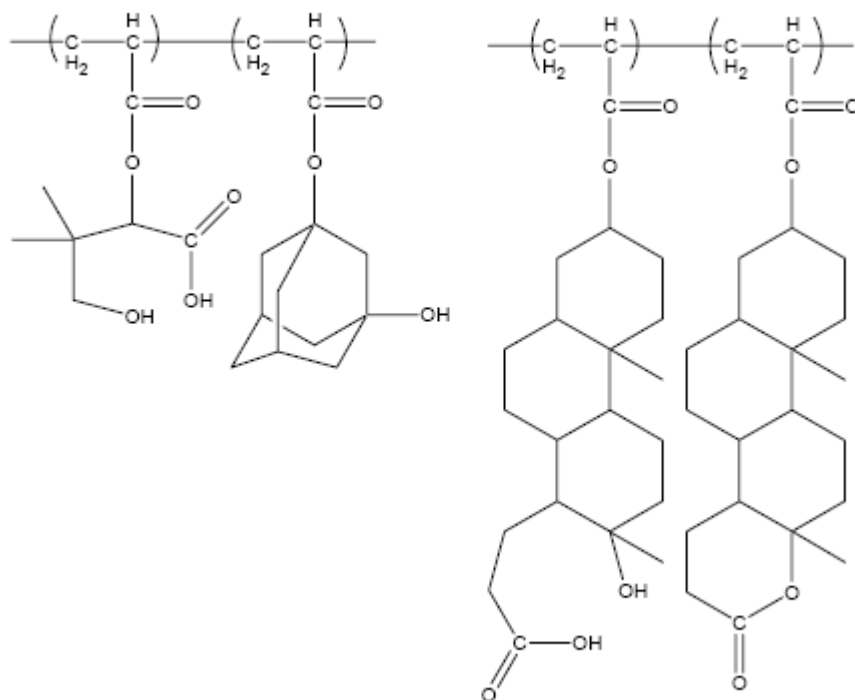
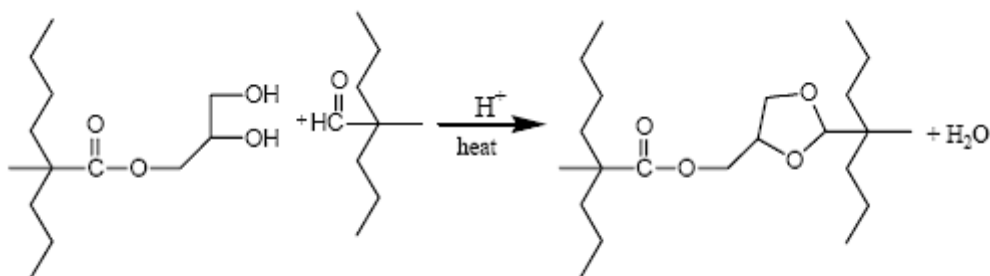


그림 <3-13>과 같이  $\gamma$ -하이드록시산 및  $\delta$ -하이드록시산을 측쇄로 갖는 고분자는 강산 존재 하에서 폐환하므로 알칼리 수용액에 불용성이 된다. 유사한 방식으로 히드록시에틸기와 같은 알코올성 수산기와 카르복실기를 측쇄로 하는 고분자 간 에스테르화반응을 이용한 네가티브 레지스트도 있다.

그림 <3-14>와 같이 산 측매에 의한 고분자 간 아세탈 결합생성을 이용한 것도 있다.

&lt;그림 3-14&gt; 산 측매에 의한 아세탈 반응에 의한 가교



193nm 리소그래피는 강력한 reticle enhancement technique (RET)와 침지 노광기술의 적용으로 45nm node로 해상도가 미세화되었다. 현재 193nm 리소그래피는 싱글 레이어의 화학 증폭형 포지티브 레지스트가 지배적이다.

일부연구자들은 네가티브 이미지와 포지티브 이미지의 차이를 연구한 결과 일부 용도에는 네가티브 이미징이 유리하다고 결론을 내렸다. Brunner와 Fonseca의 모델링에서 네가티브 레지스트는 선간 간격이 좁은 패턴을 인쇄하는데 네가티브 레지스트가 포지티브 레지스트보다 프로세스 윈도우가 넓다는 의견을 내었다.

네가티브 레지스트의 이점에도 불구하고 0.263N TMAH 수용액으로 할 수 있는 고성능, 싱글 레이어의 네가티브 레지스트는 큰 진전이 없었다. 화학증폭형 네가티브 레지스트의 해상은 미세선 간의 마이크로 브리징 문제가 있었다.

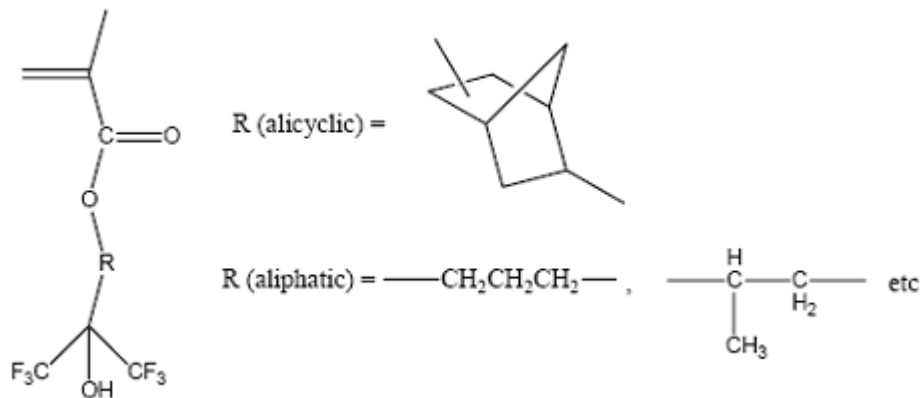
Linehan 팀은 마이크로 브리징이 레지스트의 높은 콘트라스트와 dose-to-gel에 대한 dose-to-print의 높은 비율과 관련이 있음을 제안하였다. Thackeray팀은 고분자의 초기 분자량이 마이크로 브리징의 원인이며 레지스트의 분자량을 줄이면 마이크로 브리징이 감소한다고 보고하였다.

한편으로는 현상액이 노광 불용화 고분자 매트릭스로 침투하여 팽윤하는 것이 마이크로 브리징의 원인으로 주장한 연구도 있다. 그러나 포지티브 레지스트를 능가하는 네가티브 레지스트는 아직 없다.

IBM과 JSR은 PGA 존재 하에 친전자성 가교제와 반응하는 친핵성의 측쇄 부분이 있는 염기성 현상액에 가용성의 메타크릴레이트 고분자를 설계하였다. 0.263 TMAH 현상액에 용해속도가 빠르도록 193nm 네가 레지스트에 아크릴산이나 메타크릴산을 도입한 것이 있다. 그러나 이러한 산들은 pKa가 3~6으로 산도가 높아 현상액 중의 가교 매트릭스의 팽윤을 일으켜 마이크로 브리징을 초래한다.

<그림 3-15>과 같은 hexafluoroalcohol(HFA) 함유 메타크릴레이트 모노머를 도입하여 염기 용해성을 조절하였다. 이 모노머는 0.263N TMAH에 조절된 용해성이 있으며 pKa가 9~11로 낮고 193nm에서 투명성이 좋다.

&lt;그림 3-15&gt; 염기 용해성의 fluorocabinol 함유 메타크릴레이트 모노머



모노머의 R을 변화시킴으로써 이 모노머가 공중합된 고분자의 용해 특성을 조절할 수 있다. HFA 함유 모노머가 공중합된 고분자는 불소원자의 존재로 인해 에칭 저항성이 감소하는 것이 이 모노머의 약점이다.

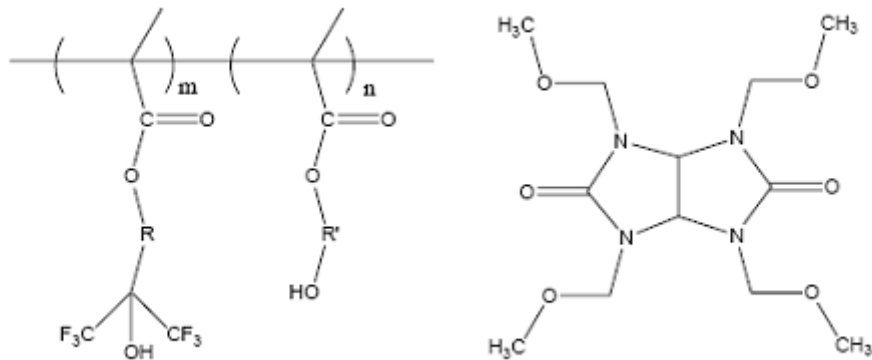
248nm 네가티브 레지스트용 polyhydroxystyrene과는 달리 HFA 함유 모노머는 OH기의 반응성(친핵성)이 낮아 가교반응에 제대로 참여하지 못한다. 친핵성 알코올 함유 메타크릴레이트 코모노머를 공중합하면 가교반응성이 개선되며 에칭 저항성, 용해속도 조절성, 유리전이점이 개선되며 고분자 내 소수성/친수성을 적절히 조절할 수 있다.

고분자의 조성 이외에도 고분자의 분자량이 유리전이점을 변화시키며 용해 특성, 레지스트 성능에 영향을 주므로 분자량을 최적화하여야 한다. 분자량이 너무 크면 마이크로 브리징이 일어나거나 용해속도가 늦어져 스커밍이 발생한다. 반면에 분자량이 너무 낮은 고분자는 용해속도가 너무 빨라 충분히 가교를 못하여 레지스트가 박막화한다.

<그림 3-16>은 IBM과 JSR이 개발한 네가티브 레지스트의 고분자 및 가교제이다. 본 레지스트를 이용하여 193nm 리소그래피에서 90nm L/S의 패턴을 얻었다.



<그림 3-16> IBM(JSR 네가티브 포토레지스트의 고분자 및 가교제)



에칭 저항성이 좋은 Si 함유 레지스트는 바이 레이어 패터닝에 사용한다. Si 함유 고분자 레지스트는 Si가 주쇄에 존재하는 것과 측쇄에 존재하는 것이 있다. Si가 측쇄에 존재하는 타입은 폴리메타크릴레이트, 사이클로올레핀-무수말레인산(COMA) 공중합 고분자, 알릴실란-무수말레인산 공중합 고분자가 있다. Si가 주쇄에 존재하는 레지스트 고분자로는 폴리실록산과 폴리실세스키옥산이 있다.

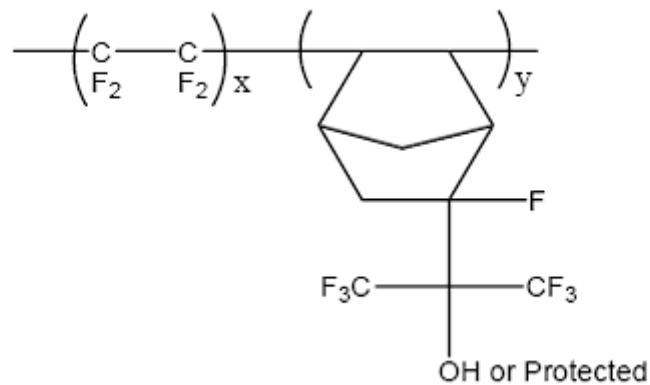
193 nm리소그래피의 문제점은 다음과 같다.

- line-edge-roughness
- 패턴 붕괴
- CD-SEM 라인 수축

Daikin에서는 <그림 3-17>과 같은 hexafluoroisopropanol(HFIP)을 포함하는 지환족 구조의 불소계 고분자를 193nm리소그래피용 레지스트로 발표하였다.

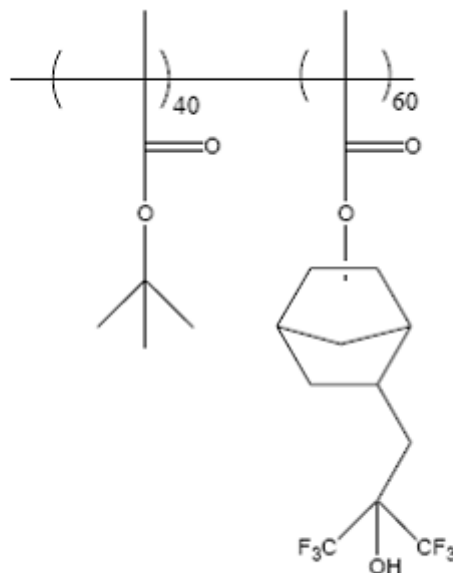
흡광도는 0.3 $\mu$ m-1이고 75nm의 L/S 패턴을 얻었다.

&lt;그림 3-17&gt; 불소 고함량 TFE/노르보넨계 고분자



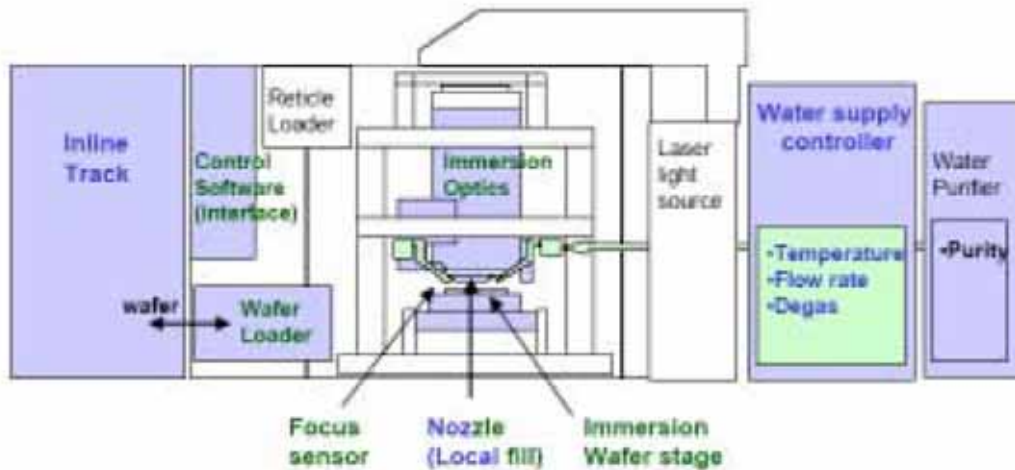
IBM과 JSR은 레지스트를 현상 시 팽윤현상을 제거하기 위해 카르복실 산 대신에 <그림 3-18>과 같이 HFA 측쇄로 바꾸어 메타크릴레이트 레지스트의 팽윤성을 감소 또는 제거하였다. HFA의 불소원자와 관련된 에칭 저항성 불량은 지환족 부분과 지방족 부분을 적절히 공존시켜 에칭 저항성이 개선되었다. PEB 감도가 산성 HFA 측쇄의 도입으로 개선되었다.

&lt;그림 3-18&gt; HFA-Methacrylate Polymer Plaform



## 라. ArF-immersion 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향

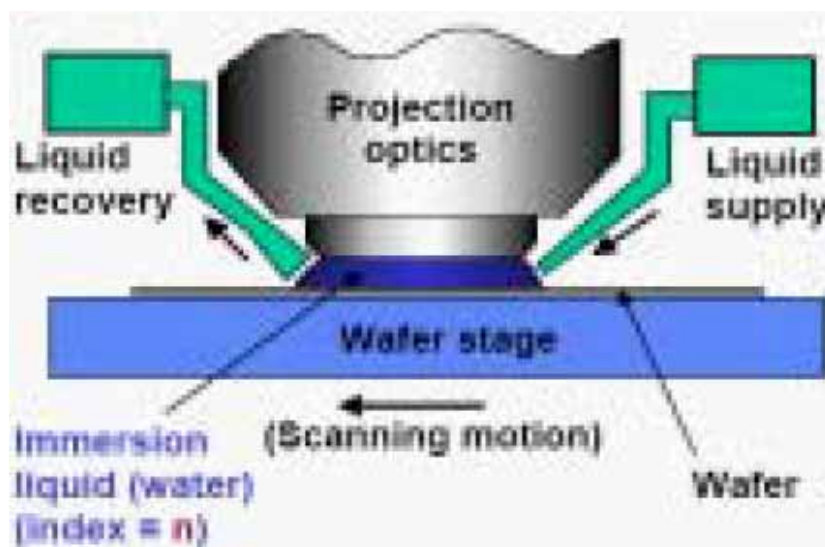
<그림 3-19> ArF immersion 노광시스템(Nikon)



Immersion 리소그래피는 노광시 렌즈와 포토레지스트가 코팅된 wafer의 간극을 기존의 공기가 아닌 물, 혹은 굴절율이 높은 매질로 채운 상태로 리소그래피가 이루어지는 기술을 말한다. NIKON사에서 ArF 엑시머 레이저를 이용한 노광기가 <그림 3-19> 및 <그림 3-20>과 같이 시장에 선보인바 있다.

ArF immersion 기술은 최근 32 nm half pitch 구현을 위해 각광받는 기술이며, 현재 40~50 nm half pitch 패턴의 구현이 가능하다.

<그림 3-20> Stage 상에서 immersion 시스템의 동작



반도체 리소그래피의 패턴 형성을 위한 해상도(resolution)와 개구율(NA)은  $R=k \lambda/NA$ 으로 표현된다. 여기에서  $k$ =공정 factor,  $\lambda$ =광원의 파장,  $NA$ =개구율이며, 개구율  $NA=n \sin\theta$ 는  $n$ =매질의 굴절률,  $\theta$ =wafer의 수직선과 노광되는 광원의 최대 각으로 표현된다.

이때 굴절률  $n$  값에 공기의 1 보다 큰 매질을 사용했을 때  $NA$  값이 커지며, 이에 따라서 해상도가 증가하고 DOF 마진도 증가하게 된다. 이 기술이 적용되기 위해 해결되어야 하는 문제점은 크게 세 가지로 나눌 수 있다.

1) 사용되는 광원에 대해 매질이 어느 정도의 낮은 흡광도와 높은 굴절률을 갖는가?

현재 대부분 굴절률이 1.44인 물을 매질로 사용하고 있으나, 현 ArF 레이저 혹은 차세대 F2 레이저(157 nm)광원을 위해 더 높은 굴절률을 가지며 사용되는 광원에 투명한 매질에 대한 연구발표는 최근에도 활발히 진행되고 있다.

2) 매질이 포토레지스트에 어느 정도가 얼마나 빠르게 침투하는가?

3) 침투된 매질이 포토레지스트의 조성(PAG, 약염기물, additives)에 어느 정도의 영향을 주는가?

화학 증폭형 포토레지스트에 매질이 스며들게 되면 산 촉매 반응을 통해 포토레지스트의 고분자가 탈보호기 반응을 하게 되며, 작은 분자의 가소제 역할로 인하여 산 확산 기작에 이상을 초래하게 된다. 그러므로 리소그래피 성능에 악영향을 미치며, 또한 녹아 나온 성분에 의해 렌즈에 오염을 발생시킬 수 있다.

이 문제를 해결하기 위해서 두 가지 접근 방법이 있다.

첫 번째, 스며들지 않는 포토레지스트 또는 매질을 개발하는 일이고, 두 번째로 포토레지스트 막 위에 보호막을 도입하는 것이다. 첫 번째 방법으로 소재개발을 하기 위해서는 유입된 매질이 포토레지스트 조성에 어떠한 영향을 주었는가를 알아내기 위해 조성에 대해서 극미세 분석과 표면 분석을 해야 한다.

포토레지스트의 조성이 매질 또는 물 층으로 유입되는 가에 대한 분석은

ppm(part per million) 이하의 분해능이 필요하다. 분석 방법으로 물속에 극미량의 유기물을 검출하는데 사용되고 있는 방법들을 사용할 수 있다. 분석 방법 중에 보고되고 있는 것으로는 GC(gas chromatography)와 GC/mass spectrometry(MS)가 있다. 여러 가지의 포토레지스트의 조성 중 perfluoro sulfonate가 어느 정도 검출이 되는가에 따라 판별하기도 한다.

포토레지스트의 필름이 물에 어느 정도 swelling이 일어났는가에 대한 판별은 전후의 무게 변화와 광반사도를 측정하여 포토레지스트의 고분자 필름에 물이 침투해 들어간 양을 측량한다. 이 방법에 의해서, 시간에 따라 흡수되는 정도를 리소그래피에 사용되는 고분자들(phenolic, acrylate, alicyclic)로 실험하여 시간에 따른 물 침투 정도를 판별할 수 있다.

대부분의 경우에, 이러한 방법으로 실험했을 때, 물이 침투됨에 따른 막의 무게와 두께의 변화가 시간에 따라서 검출되며, 결과의 범위는 1에서 60 ppth(part per thousand) per 5 min 이다.

표면을 분석하기 위해 사용되는 분석방법 중에 nearedgeX-ray absorption fine structure spectroscopy(NEXAFS) 방법이 있다. 전자의 빈 분자 오비탈로의 여기로 인한 X-ray 흡광 혹은 투과를 측정하여 시료 표면의 원소의 종류와 결합 상태를 확인할 수 있다.

두 번째 방법으로는 소수성의 막을 포토레지스트 막 위에 도포하는 방법으로 첫 번째 방법보다 분석에 어려움은 없으나, 포토레지스트 코팅 후 코팅 공정이 다시 필요하며 노광 후 막을 현상액으로 제거하기 어려운 단점이 있다. 두 번째로 포토레지스트 윗막(top coat)을 개발하기 위해서는 소수성이면서 노광되는 광원에 투명도를 확보하기 위하여 높은 함량의 불소 치환된 고분자를 사용한다.

Top coat는 노광 시 매질로부터 적절히 포토레지스트를 보호하는 역할을 하며 노광 후 불소 치환된 시너를 이용하여 제거가 가능해야 한다. 그러나 top coat를 사용하는 경우 고비용의 시너를 사용해야 하고, 노광 전 두 번의 코팅과 노광 후 두 번의 세정 공정이 필요하므로 장기적으로 매질이 스며들지 않는 좋은 성능의 포토레지스트를 개발하는 것이 과제이다.

## 2. 차세대 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술 동향

기존 시스템을 개량하여 집적도를 높이기 위해서 수반되는 공정상의 비용 증가가 막대할 경우, 새로운 개념을 도입한 시스템과 경쟁이 불가피하다. 소개될 기술들 중 일부의 경우 현재는 경제성이 떨어지나, 향후에는 기존 시스템과 경쟁할 수 있을 정도로 가격과 공정비용을 낮출 수 있을 것으로 전망한다.

### 가. F2 포토 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향

F2 포토 리소그래피 기술은 현재 사용되고 있는 ArF 엑시머 레이저를 이를 차세대 노광 기술로 근래까지 각광 받았던 기술이다. 앞에서 언급하였듯이, F2 포토 리소그래피는 F2 레이저의 157 nm 파장을 사용한다. 항상 노광 파장이 바뀌게 되면 그에 사용되는 포토레지스트의 물질도 바뀌게 되는데, 기본적으로 제기되는 문제점은 '플라즈마 에칭 내성을 가지면서 얼마나 노광 파장에 투명한 물질을 사용할 수 있는가?'에 대한 것이다.

i-선에서 사용되는 Novolak 수지가 KrF 선의 248 nm에의 흡광도가 높으므로 poly-hydroxystyrene으로 대체되었으며, ArF 레이저에서도 흡광도 문제로 acrylic과 alicyclic 고분자로 바뀌어 사용되고 있다. F2 레이저에서도 기존의 포토레지스트에 사용되는 물질들에 대한 흡광도 문제가 있으며, 이것을 해결하는 것이 과제이다. 최대 광밀도를 0.4로 가정했을 때, 현재까지 사용되는 포토레지스트의 막 두께가 60 nm를 넘지 못하는 것으로 알려졌다.

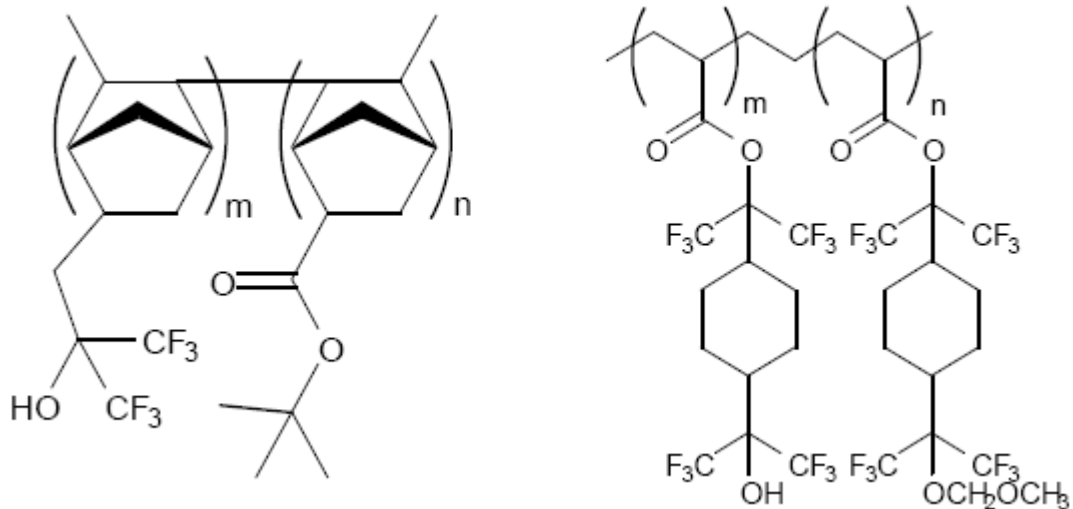
이러한 노광 파장에 대한 흡광도는 세계 각국의 포토레지스트 생산 업체의 248 nm 용의 페놀계부터 193 nm 용의 acrylic, cycloolefin계들을 사용한 레지스트를 테스트를 통한 결과이다.

페놀계 레지스트의 aromatic 구조가 F2 레이저에 대해 높은 흡광도를 가지고 있으므로, 193 nm에 사용되는 포토레지스트의 aliphatic 구조를 사용하면 흡광도를 낮출 수 있다. 그러나 여전히 157 nm 파장에 대한 흡광도 문제가 있으며, 대부분의 포토레지스트의 흡광계수가  $6 \sim 8 \mu\text{m}^{-1}$  사이에 존재한다.

248 nm나 198 nm에서 사용되는 포토레지스트보다 흡광도를 더욱 낮출 수

있도록 하기 위해서는 불화탄소, 즉 C-H 결합대신 C-F로 이루어진 고분자를 사용해야 한다. <그림 3-21>과 같이 고분자를 합성한 연구결과들이 발표되고 있다.

<그림 3-21> F2 엑시머 레이저 리소그래피 포토레지스트용 고분자의 예



그러나 이러한 고분자의 합성은 아직 상업적으로 쉽지 않은 문제가 있다. 투광도 외에 기판과의 밀착성, 노광 후 용해도의 변화폭, 플라즈마 에칭 내성 등에 대한 성능도 뒤따라야 하기 때문이다.

밀착성은 포토레지스트의 고분자에 포함되는 불소함량이 높아질수록 감소하는 문제점이 있으며, 플라즈마 에칭 내성도 불소 함량이 높아질수록 감소한다고 보고되고 있다.

이러한 재료의 문제점 외에는 현재까지 F2 레이저는 248 nm, 198 nm에서 사용되는 포토레지스트의 작용 기작인 화학 증폭형 시스템, post-exposure bake, 광산 확산 등이 이루어진다는 점은 동일하며, 페놀류와 비슷한 pKa를 갖는 고분자를 사용할 때 현재 사용되는 현상 공정에도 적용될 수 있다고 발표되었다.

현재 아직까지 상업화된 공정에서 F2 레이저를 사용하는 곳은 없으며, 종전까지 차세대 공정기술로 큰 주목을 받았으나, 최근 ArF immersion에 대한 관심과 차세대 리소그래피기술(NGL: next generation lithography)로 EUV 시스템이 채택됨에 따라 기술과 재료에 대한 이목이 감소되고 있다.



## 나. EUVL(Extreme UV Lithography) 시스템용 포토 레지스트 기술동향

원자외선(DUV: 수백 nm 파장) 리소그래피 기술의 연장선에서는 65 nm 이하의 pattern을 구현할 수 없다는 원리적 한계가 있다. 따라서 리소그래피 기술에서의 혁신적인 변화 없이는 나노스케일의 소자제작이 불가능하다는 판단에 따라 선진 각국들은 차세대 리소그래피 기술 개발에 착수하였다.

여러 가지 차세대 리소그래피 기술 중 EUV(극자외선 : 약 13 nm 파장) 리소그래피 기술이 65 nm 이하의 나노급 반도체 소자의 양산 적용 가능성이 가장 높다는 의견에 따라서 1998년도부터 미국, 일본, 유럽에서 각 요소기술 개발을 위한 투자를 대폭 확대하고 있으며, Intel은 EUV 리소그래피의 양산 적용을 이미 공표한 바 있다.

그러나 EUV 리소그래피 기술은 13.5 nm 파장의 특성 때문에 이전의 원자외선 기술과는 전혀 다른 개념의 광원, 광학계, 마스크 감광제 등을 요구하고 있어서 앞으로 기술개발 추이가 주목되는 분야이다.

광학계의 성능에 의해 리소그래피 장비의 해상력이 좌우되며 장비에 있어서 필수 불가결한 중요한 핵심 부분이다. 수은 등의 i-line, g-line, 엑시머 레이저를 광원으로 쓰는 KrF와 ArF 장비는 대부분 렌즈계를 광학계로 채용하였다.

그러나 파장이 13.5 nm의 EUV 영역에서는 EUV가 물질에 흡수되어 버리므로 이전처럼 렌즈를 사용한 굴절 광학계를 EUV 리소그래피용 광학계로 쓸 수가 없어 모두 반사경으로 광학계가 구성되어야 한다. EUVL에 쓰이는 광학계는 진공 환경에서 사용되며, 해상도를 높이기 위해서는 고도의 정밀성이 요구된다. 또한 안정적인 열적 환경에서도 열팽창이 적어야 하고 빛의 반사율이 높아야 하며, 정밀하게 반사경 표면이 가공되어야 할 뿐만 아니라 최대 반사율을 가지고 상의 왜곡이 없도록 아주 균일하게 다층박막이 증착되어야 한다.

거울들의 대부분이 비구면형이기 때문에 제작과 측정이 아주 어려워 고도의 기술을 요하게 된다. 해상력을 높이려면 최적의 광학계 설계를 하고, 개개의 광학부품이 완벽하게 제작되어 정확한 시스템 조립과 환경 조절이 되어야만 한다.



&lt;표 3-2&gt; 기존 리소그래피와 EUV 리소그래피의 차이점

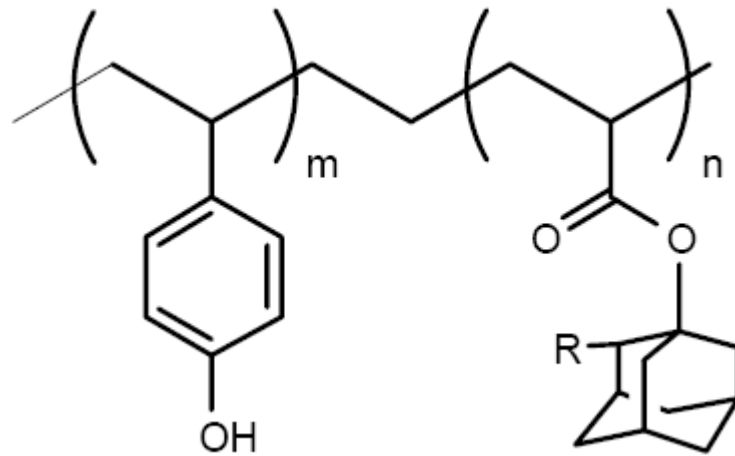
요소기술	EUV Lithography	기존 Lithography
마스크	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 반사형 마스크</li> <li>· LTEM 기관/EUV 반사 다층막/흡수체 패턴</li> <li>· 2억 원/매 이상</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 투과형 마스크</li> <li>· Quartz 기관/Cr 반사 기관</li> <li>· 1억 2천 만원/매 (critical layer)</li> </ul>
광학계	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 반사형 광학계</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 투과형 광학계</li> </ul>
레지스트	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 고감도, 고해상도 EUV, 레지스트</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 화학증폭형 DUV 레지스트</li> </ul>
광원	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 13 nm 파장의 EUV</li> <li>· DPP, LPP 등의 플라즈마 광원</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 157 nm, 193 nm, 248 nm의 DUV 특성 파장을 내는 레이저 광원</li> </ul>

대부분의 EUVL projection 광학계는 4개 이상의 반사경으로 이루어진다. 광원에서 발생한 빛이 condenser lens에 의해 집속되어 마스크에 입사되면 반사된 빛은 projection 광학계 시스템에 들어가게 된다. 각 반사경마다 다른 각도로 입사하게 되어 동일한 파장에서 최적의 반사를 위해서는 각 반사경마다 다른 조건의 다층 박막이 필요하게 된다.

리소그래피를 위한 반사광학계의 설계는 자유도가 적어서 굴절 광학계 설계보다 어렵다. 최적의 결과를 얻기 위한 EUV 광학계의 반사경은 대부분 비구면을 가지도록 설계된다. 5개 또는 6개의 반사경으로 구성된 광학계가 더 나은 성능을 보이거나 흡수가 커진다.

현재까지 개발된 소재가 가지고 있는 문제점은 EUV에서의 노광시 레지스트 소재의 흡광 계수에 대한 것과 노광 후 현상 시 충분히 빠른 감도를 가져야 하는 것과 낮은 가스형성(out gassing)으로 구현할 수 있는가에 대한 것 등이 있다. 대부분의 물질들은 EUVL에 사용되는 13 nm 파장에 대해 높은 흡광 계수를 가지고 있다. 방향족 고리화합물은 포토레지스트의 흡광도를 낮추어 주며, 에칭 내성도 증가한다. 그러므로 <그림 3-22>와 같이 KrF 리소그래피에 사용되는 poly(4-hydroxystyrene)이 EUVL용 박막의 단일층 포토레지스트에 적용될 수 있다.

&lt;그림 3-22&gt; EUV 포토레지스트 고분자의 예



포토레지스트에 요구되는 특성으로는, 낮은 흡광도와, 높은 에칭 내성뿐만 아니라 충분히 빠른 감도, 기관과의 밀착성, 가스 형성의 최소, LER(line edge roughness)의 최소화 등이 있다.

빠른 감도를 얻으면서 적은 LER과 해상도 성능의 감소가 없어야 하는데, 박막으로 시행함으로써 구현될 수 있으나 에칭 내성 성능에 감소가 있다.

PMMA와 poly(4-hydroxystyrene)이 EUV용 포토레지스트의 일반적인 고분자로 사용되는데, 주 사슬에 여러 가지 작용기 혹은 보호화된 작용기(아세탈, t-butoxycarbonyl, t-butyl)를 사용한다. 좀 더 나은 내에칭성을 위해서는 alicyclic 보호기(2-methyl-2-adamantyl group)를 사용하면 개선되어질 수 있다.

#### 다. E-beam 리소그래피용 포토 레지스트 기술동향

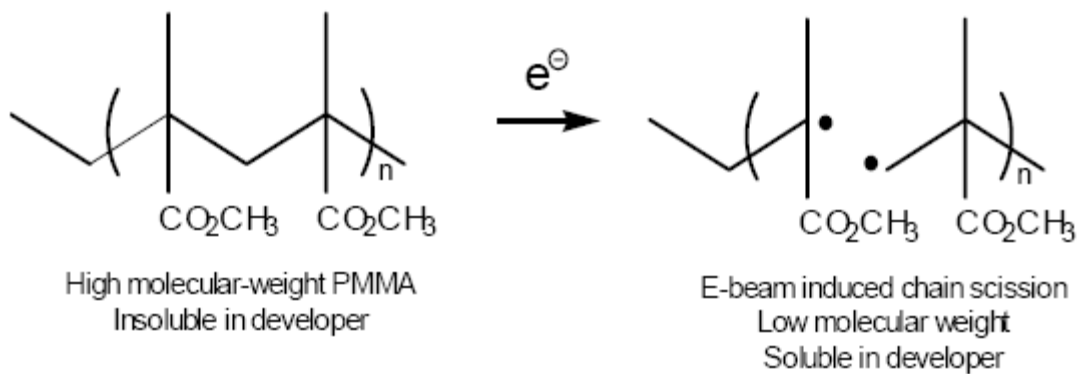
현재 사용되고 있는 i-선, g-선에 이어 화학증폭형인 KrF, ArF 등 각각의 노광 시스템은 성능 좋은 재료들의 개발과 더불어 더 높은 해상도를 구현하기 위해 꾸준히 발전해 왔다.

그 결과로 각 장비들의 한계라고 예상되었던 해상도를 넘어서 구현하고 있는 실정이다. 포토마스크도 phase shift mask, optical proximity correction 등의 기술로 더 높은 해상도를 얻을 수 있었으며, 또한 이렇게 작아지는 선

폭의 구현을 위해서 더욱 정밀한 포토마스크를 제작해야 한다.

위의 기술을 구현하기 위해서 포토마스크를 만드는 공정도 매우 복잡하게 되었다. 전자 빔 리소그래피는 대부분 마스크를 제조하는데 사용되는데, 전자 빔용 포토레지스트 성능의 관건은 빠른 감도와 높은 해상도, 높은 내에칭성 등이다. 최초로 전자 빔으로 포토마스크를 제작하는 용도로 사용한 포토레지스트는 고분자의 주사슬을 절단하여 용해도를 높이는 기작을 이용하였다.

<그림 3-23> 전자빔을 이용한 PMMA 주사슬 절단 기작



<그림 3-23>과 같이 전자 빔의 전사로 인해 주 사슬이 절단된 부분은 전사되지 않은 부분의 긴 사슬을 가지고 있는 고분자보다 보통의 유기용매에 대한 용해도가 커지게 되며, 이러한 용해도의 차이에 의해서 패턴이 형성되게 된다.

1960년대 후반 최초로 이와 같은 기작으로 사용된 고분자는 PMMA (polymethylmethacrylate) 이다. 이것은 간단하지만 리소그래피 방법 중에서 가장 높은 해상도를 보여주었고, 이후 마스크 제작용 전자 빔 포토레지스트의 개발의 기본적인 개념이 되었다.

고분자에 할로젠 원소 등의 강한 electron withdrawing기가 아크릴레이트기의  $\alpha$ -position에 존재하게 되어 자유라디칼이 생성되는데 이 자유라디칼이 안정화 되면 고분자의 분해가 촉진된다.

이러한 조건들에 맞게 제작된 포토레지스트의 감도가 10 kV에서 1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  까지 빨라지는 것으로 보고되었다. 그러나 높은 해상도와 빠른 감

도에도 불구하고 PMMA시스템의 포토레지스트는 에칭 내성이 약한 성질을 가지고 있으므로 PMMA를 대체하는 연구도 진행 되고 있다.

PMMA외에 poly(1-butene sulfone)도 또 다른 주 사슬 절단 기작의 고분자 재료로 사용될 수 있다. PBS로 부르는 이 고분자는 Bell 실험실과 RCA, IBM에서 개발되었다.

포토마스크 Cr 습식 에칭 공정에서 사용되었으며, 단점으로 Cr 건식 에칭 내성이 약하고, 해상도와 CD 선형도에 문제점이 있다. 이후의 연구된 고분자는 poly(methylpentene sulfone)과 노블락 수지를 첨가하여 에칭 내성을 향상시킨 것이 있으며, 노블락 수지의 높은 흡광도에 따른 낮은 감도를 해결하기 위해 2층막 포토레지스트가 보고되었다.

최근 들어 전자 빔을 이용한 포토레지스트에 높은 해상도, 빠른 감도, 좋은 에칭 내성의 목적으로 화학 증폭형 시스템을 이용하기 시작하였다. KrF (248nm), ArF (198 nm)에서 쓰이는 화학 증폭형 시스템은 위와 같은 많은 장점들로 인해, 차세대에 사용될 F2, EUVL, 전자 빔 용 레지스트에 적용하는 연구가 진행되고 있다.

## 라. 나노 임프린트(Nano imprint)용 포토 레지스트 기술동향

이 방법은 전통적인 인쇄 기술을 응용한 것으로, 대량 생산 능력이 높고 포토 리소그래피에 사용되는 마스크에 비해 훨씬 값싸게 패턴 원판을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 폴리머 스탬프(polymer stamp)로 불리는 양각(positive copy)법과 임프린트 법이나 molding으로 불리는 음각(negative copy)법의 두 가지 방식으로 이루어지며 레지스트 에칭 공정을 거친다.

## 마. 폴리머 스탬프(Polymer Stamp)용 포토 레지스트 기술동향

상기 기술은 원하는 패턴만을 남긴 채 나머지 부분을 깎아 낸 후, 잉크를 묻혀 기판 표면에 찍어내는 전통적인 양각 인쇄법을 응용한 것이다. 1970년대 초반 반도체 산업에서 처음 시도되었을 때는 표면의 오염과 결함 등의

문제점으로 실용화되지 못하였으나, 현재는 PDMS (polydimethyl siloxane)이라는 연성 소재를 원판으로 사용함으로써 이 문제를 해결하였다.

이 방식을 이용할 경우 50 nm 이하의 선폭을 갖는 회로의 구현이 가능하고, 다양한 종류의 잉크를 사용할 수 있다는 장점이 있으며, 이미 micro fluidic 시스템에서는 상용화되어 있다. 그러나 일반적인 전자 회로는 다층 회로로 되어 있는데 반해, 이 방식으로는 현재까지는 단일층 구현만 가능하기 때문에 이를 극복하기 위한 연구가 필요하다.

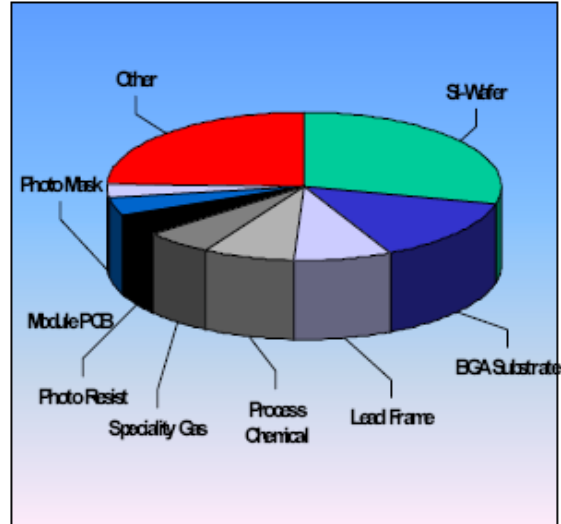
### 3. 포토레지스트 시장 동향

#### 가. 포토레지스트 시장현황

포토레지스트 시장 참여 및 국내 생산이 활기를 띠으로써 포토레지스트의 국산 사용률은 내년을 기점으로 50% 선을 넘을 것으로 예상된다. 이는 2천억 원 정도로 추정되는 국내 시장 규모로 볼 때, 1천억 원 이상의 수입 대체 효과가 있을 것으로 기대된다. 세계 주요기업으로는 Tokyo Oka, OCG/Fuji-Hunt, Sheipley, Hoechst, JSR, Sumitomo 등이 있으며, Tokyo Oka, OCG/Fuji-Hunt, Sheipley, 3사가 세계시장의 약 70%정도를 차지하고 있다.

&lt;그림 3-24&gt; 2004년도 국내 반도체 공정 재료 시장 규모

주요 제품	금액(천불)	비중(%)
Si-Wafer	783,535	28.9%
BGA Substrate	374,820	13.8%
Lead Frame	218,144	8.1%
Process Chemical	203,431	7.5%
Speciality Gas	149,724	5.5%
Photo Resist	129,031	4.8%
Module PCB	103,009	3.8%
Photo Mask	82,896	3.1%
Others	664,478	24.5%
Total	2,709,068	100.0%



출처 : KSIA 조사자료(2005.03)

<그림 3-24>는 2004년의 반도체 공정 재료의 국내 시장을 분석한 것이며 포토레지스트 시장 규모는 총 27억불에 달하는 소재중 약 1억 3천만 불로 5%에 해당한다.

집적도가 높아질수록 포토레지스트를 사용하여 패터닝을 해야 하는 공정의 수가 늘어나기 때문에 그 수요도 늘어날 것으로 예측된다. 또한 2006년 이후로는 80nm 미만의 공정을 이용한 반도체의 양산이 본격화되었다. 상기 공정은 원재료와 더욱 까다로운 공정 때문에 원가가 크게 상승한 ArF 포토레지스트의 사용이 크게 늘어나게 되므로 포토레지스트가 공정 재료에서 차지하는 비율은 10% 이상으로 크게 증가할 것으로 예상된다.

2002년부터 CPU 등 System LSI 반도체부터 생산 공정에 사용된 ArF 포토레지스트의 시장은 <표 3-3>과 같이 확장되어 왔다.

&lt;표 3-3&gt; ArF 포토레지스트의 세계시장 동향

(단위: 억원)

구분	2000년	2001년	2002년	2003년	2004년
세계시장	70.8	104.0	261.6	633.8	1,250.3

산출근거: Gartner Data Quest

### 나. 포토레지스트 시장전망

포토레지스트 제품의 국내 수요가 2천억 원대를 넘는 거대 규모인데도 현재의 시장 주도 제품의 대부분이 아직도 외산 제품에 의존하고 있다. 따라서 자체 개발 및 기술 제휴를 통해 국내 생산을 추진할 경우, 제품 공급이 상대적으로 용이할 것으로 판단되기 때문에 포토레지스트 시장에 대한 국내 업체 진출이 잇따르고 있는 것으로 분석하고 있다.

ArF 포토레지스트는 현재 해상도가 가장 뛰어나지만 가격이 KrF포토레지스트에 비해 4 ~ 5 배 정도 가격이 비싸서 아주 중요한 공정을 제외하고는 사용되지 않았다. 그러나 100nm미만의 작은 패턴을 요구하는 공정의 수가 늘어나고 포토레지스트의 사용량이 많은 메모리 반도체의 ArF 공정 도입이 본격화되면서 그 사용량은 크게 증가 할 것으로 예측된다. <표 3-4>

&lt;표 3-4&gt; 차세대 포토레지스트의 세계 시장 전망

(단위: 억원)

구분	2005년	2008년	2011년	2014년
세계시장	2,054	5,920	7,871	7,013

산출근거 : Gartner Data Quest (2008년까지, 그 이후는 ITRS 반도체 개발 로드맵 및 공정 변화 추세를 감안한 추산)

## 제4장 결론

포토리저스트의 개발은 193nm 액침 리소그래피의 등장으로 45nm에 도전하는 리소그래피와 발맞추어 계속 활발하게 이루어질 것으로 보인다. ArF 엑시머 레이저는 F2 레이저(157nm)로 대체될 것으로 예상되었다 그러나 F2 레이저(157nm) 리소그래피는 투영렌즈에 사용되는 CaF<sub>2</sub>의 안정된 공급의 필요성, 높은 코스트의 장치 그리고 193nm 침지 리소그래피의 등장으로 중요도가 감소하고 있는 것으로 보인다.

157nm 포토리저스트는 투명성은 상당한 개선이 되었으나, 에칭저항성은 계속 개선이 되어야 한다. 157nm에서의 투명성을 방해하지 않는 치환기의 선택, 도포성, 알칼리 현상액으로의 용해성, 드라이 에칭 내성이 계속 개선되어야 할 부분이다. 이러한 특성들을 향상시키면 에칭 후의 패턴 테두리의 LER(Line Edge Roughness)을 개선할 수 있을 것이다.

반도체 시장은 세계 단일 시장으로서 국내 기업 간의 경쟁이 아닌 세계 우수 기업 간의 경쟁이 불가피하여 기업의 끊임없는 기술 개발 노력과 선행 투자가 이루어져야 하며 시장 예측 능력과 투자 시점에 대한 과감한 투자 결정이 이루어져야 한다. 이러한 모든 노력은 기업의 경영 활동에 관련되는 일로서 기업 자율과 책임 하에 이루어져야 한다.

세계적인 경쟁력 확보를 위해서는 산학계, 정부와의 긴밀한 컨소시엄이 절실한 때라 생각되며, 이를 위해 범 한국적인 인프라와 적극적인 투자가 더욱 더 강화하여야 한다고 볼 수 있다.



## <참고문헌>

1. 김상태, 양돈식, 박한우, 김태호, “반도체 산업 기술 및 포토레지스트의 기술동향”, Polymer Science and Technology, 16, pp. 119, 2005
2. 김재현, 김덕배, “반도체 초미세 공정화와 F2(157nm) 포토레지스트용 고분자의 개발동향”, 고분자과학과 기술
3. <http://www.reseat.re.kr/>
  - 초미세 가공용 포토레지스트 재료의 진보(고종성)
  - 반도체 소재산업의 현황과 문제점(이준웅)
4. <http://www.yeskisti.net>
  - 공업화학 전망
  - 한국고분자 학회지