

## CONTENTS

## 4-1. PHOTORESIST

4-1-1. PHOTORESIST CONTRAST

4-1-2. PHOTORESIST 반응 MECHANISM

4-1-3. DUV PR의 문제점 및 대책

4-1-4. DEVELOP MODEL

4-1-4-1. 고전적 현상 MODEL

4-1-4-2. AZO-COUPILING

4-1-4-3. AZOXY-COUPILING

4-1-4-4. ACCUMULATION

4-1-4-5. COMPLEX MODEL

4-1-5. ABC PARAMETER

4-1-6. STANDING WAVE

## 4-2. ARC(ANTI REFLECTIVE COATING)

## 4-3. SOLVENT

## 4-4. DEVELOPER

## 4-5. POLYIMIDE

## 정의

용해 가능한 고분자와 빛에너지에 의해 분해 또는 가교등의 화학적인 반응을 일으킬수 있는 물질을 용매에 의해 용해시킨 혼합 조성물

## 종류

## 용해 특성 차이

## •POSI PHOTORESIST(범용성)

⇒ 노광에 의해 분해, 분자쇄 절단등의 반응에 의해 노광부의 PR이 용해성이 증가하는 종류

## •NEGA PHOTORESIST

⇒ 노광에 의한 가교, 광이동량등의 반응에 의해 노광부의 PR이 용해성이 떨어지는 종류

## 감응하는 빛의 파장 차이

•UV PR : g, h, i-LINE(436 ~ 365nm)

•Deep UV PR : KrF, ArF(248 ~ 193nm)

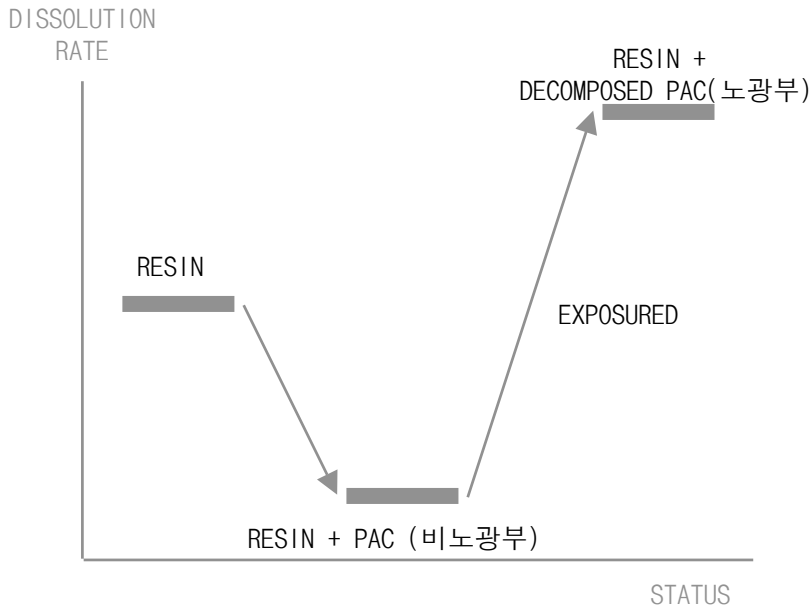
•E-Beam PR : Mask 제작에 주사용

•X-Ray PR

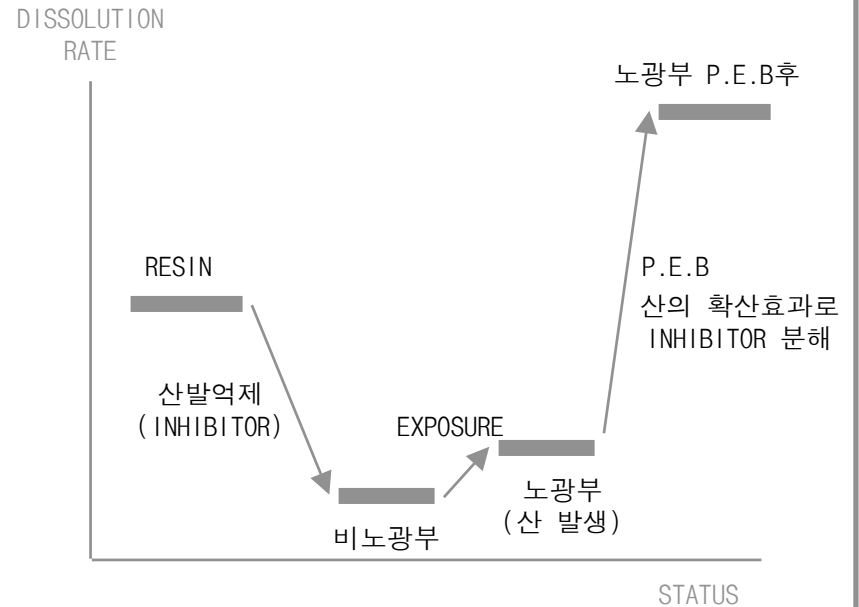
CONTRAST(  $\gamma$  )

노광부와 비노광부의 PR의 DISSOLUTION RATE에 의한 차이로 PATTERN을 형성하는데 그 차이를  $\gamma$  (CONTRAST)라 하며, 차이가 클수록 해상력 우수함.

i-LINE PR (POSI)



DUV PR (POSI)



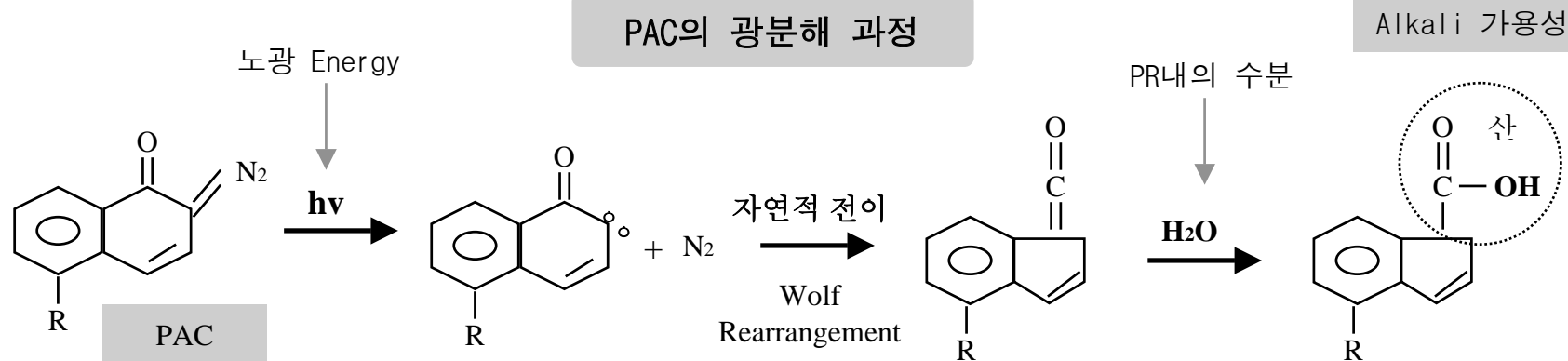
$$\gamma = 1 / \text{Log}(E_o/E_i)$$

$E_o$  : 100% PRO이 노광될때 ENERGY     $E_i$  : PRO이 노광되기 시작될때 ENERGY

i-Line PR  
구성성분  
(POSI)

- PAC : Photo Active Compound, 파장의 빛에 의해 분해 또는 가교등의 반응 역할
- RESIN : Film 형성, 열적 성질 부여, Alkali 수용액등의 성질의 고분자 화합물
- Solvent : PAC 및 RESIN을 용해시키는 용매 역할

i-Line PR 반응 원리

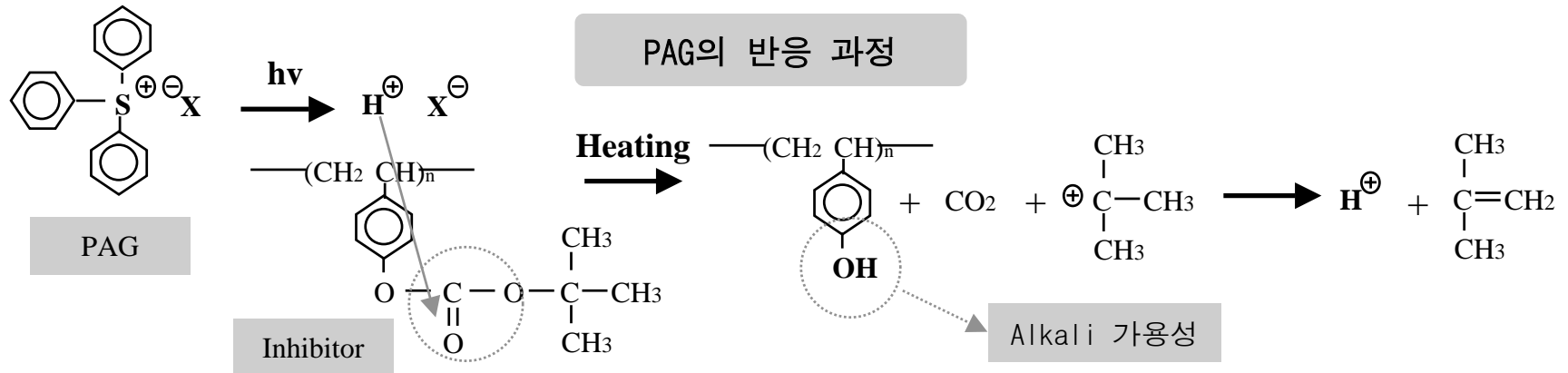


- PAC은 알칼리에 대해 불용성이나(Inhibitor), 빛을 받으면 산이되어 알칼리 가용성(Accelerator)으로 변함.
- Resin은 원래 알칼리 가용성이지만 분해되지 않은 PAC과 알칼리 상태에서 반응하여 가교됨.(Azocoupling)
- 즉, 노광부는 PAC의 분해로 용해가 촉진되지만, 비노광부는 PAC과 Resin의 가교로 용해가 방해됨.

### DUV PR 구성성분 (POSI)

- PAG : Photo Acid Generator, 빛에 의해 분해 또는 가교등의 반응 역할
- RESIN : Film 형성, 열적 성질 부여, Alkali 수용액등의 성질의 고분자 화합물
- Inhibitor : Alkali 수용액에 불용성 역할(NEGA 경우 Crosslinker)
- Solvent : PAG, Resin 및 Inhibitor들을 용해시키는 용매 역할

### DUV PR 반응 원리

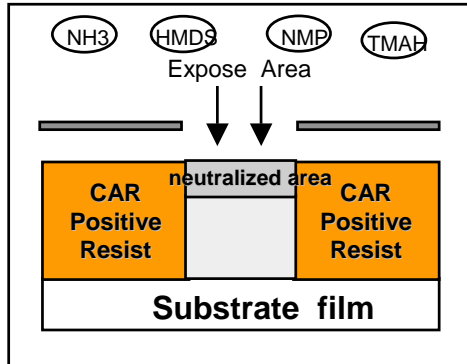


- PAG는 빛을 받으면  $H^+$ 를 방출하여 노광부 표면에 존재하며, Heating(PEB)을 하면  $H^+$ 가 확산되면서 Inhibitor를 Alkali 가용성으로 만들어 준다.
- 비노광부는 Inhibitor의 역할로 계속 Alkali 불용성으로 존재한다.
- 즉, 노광부는 PAG의  $H^+$ 의 반응으로 용해가 촉진되지만, 비노광부는 PAG의 반응이 없어 용해가 안됨.

원인

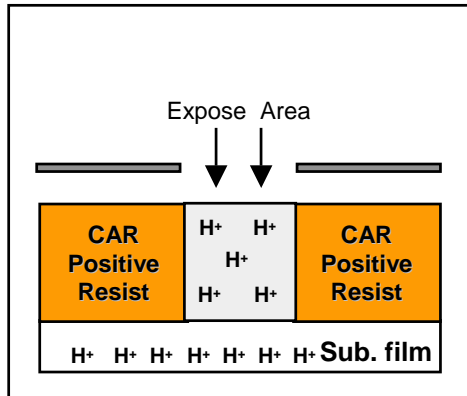
대기 영향

- HMDS
- NMP
- NH<sub>3</sub>
- TMAH
- etc



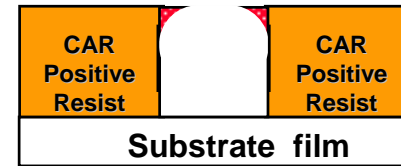
기판의존성

- BPSG
- TiN
- PSG
- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- BACR

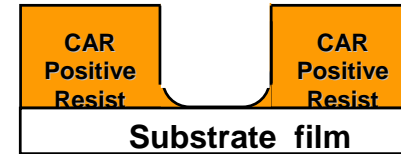


문제점

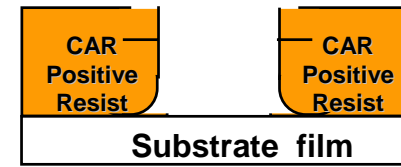
대기와의 반응



Diff. of Acid into Sub.



Diff. of Acid from Sub.



대책

- Chemical Filter 사용
- Exposure-Develop 연속진행 (Inline화)

- Inter layer
- Surface Treatment
  - Plasma ashing
  - Annealing
  - Acid Treatment
- BARC 사용

## 정의

노광부와 비노광부에서의 반응 Mechanism을 각PR Maker社별로 체계화한 이론으로써, 어느 이론이 정확히 맞다고는 할수 없음.

## 종류

## 고전적 현상 Model

Azo - Coupling

Sumitomo社 (GPC 이용)

Azoxy - coupling

JSR社

Accumulation

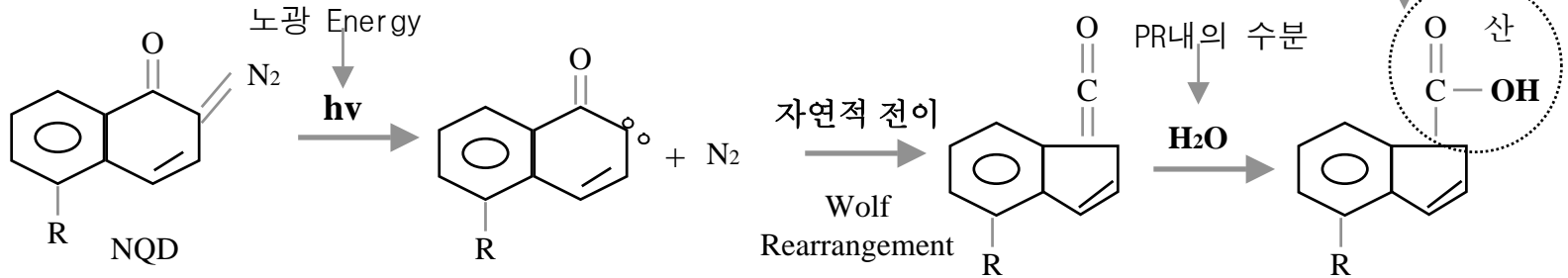
TOK社 (Azo-coupling 문제점 제기)

Complex Model (Host-Guest)

FUSI社 / OLIN-HUNT社

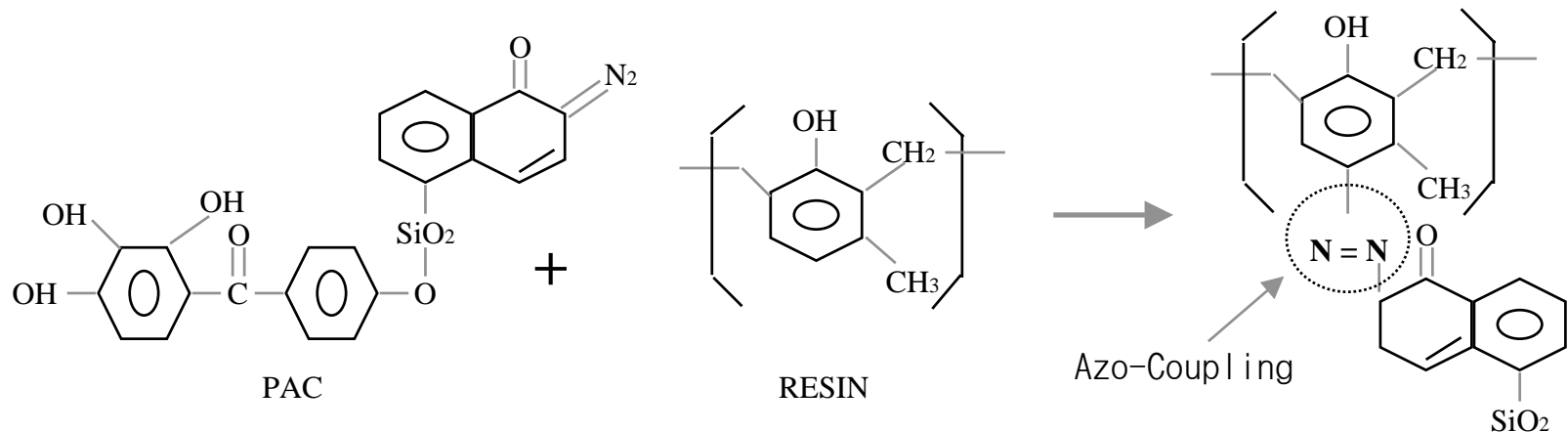
## 노광부

NQD(PAC)가 빛에 의해 알카리 용해성인 산으로 바뀜.



## 비노광부

PAC과 Resin이 알카리 상태에서(Developer) 반응을 일으켜 Azo-coupling (-N=N-)으로 더욱 가교가 되어 녹기 힘든 상태로 됨.





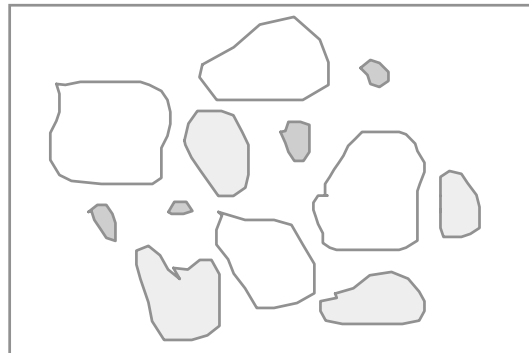
## 노광부

저분자 Resin이 먼저 녹고, 이 녹아나간 저분자의 공간으로 PAC이 급격히 녹아 현상액이 계속 침투하여 고분자까지 녹여내어 용해속도가 증가함.

## 비노광부

Azo-Coupling에 의해 Resin의 저분자와 저분자 사이에 가교가 일어나 1차로 녹아 나가야하는 저분자의 용해 속도가 크게 감소하여 Pattern을 형성.

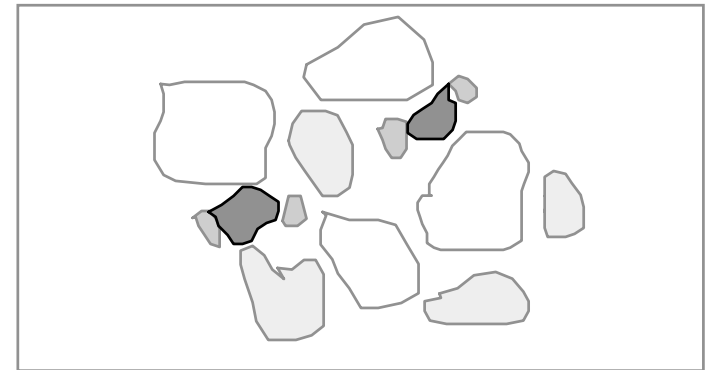
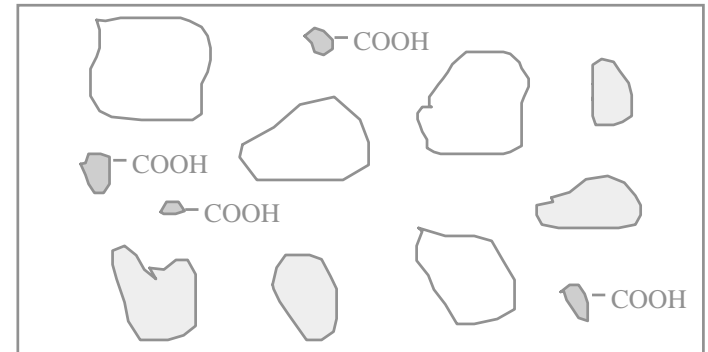
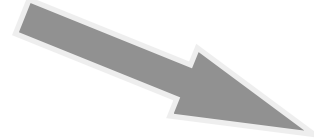
## Stone Wall Model



Exposed



Unexposed



고분자



저분자

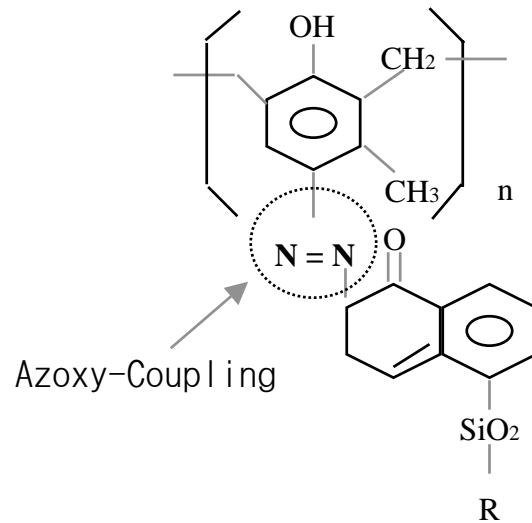


NQD

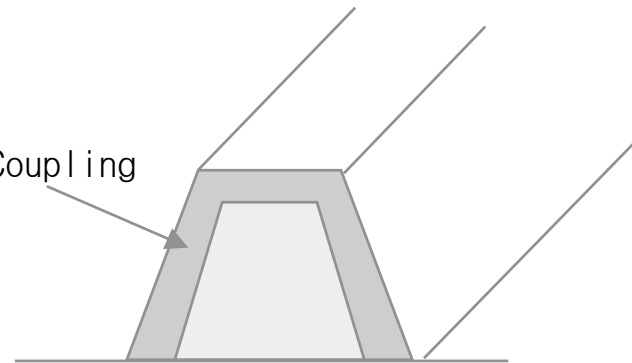


Azo-Coupling

- Azo-Coupling은 현상에 의해 생긴것이 아니라 열처리시(Soft Bake , PEB) 생긴것임.
- 현상중에 비노광부에서 생기는 화학 반응은 Azoxy-Coupling으로 이것이 비노광부의 표면에 형성되어 용해속도를 낮춤으로써 Pattern을 형성함.



Azoxy-Coupling



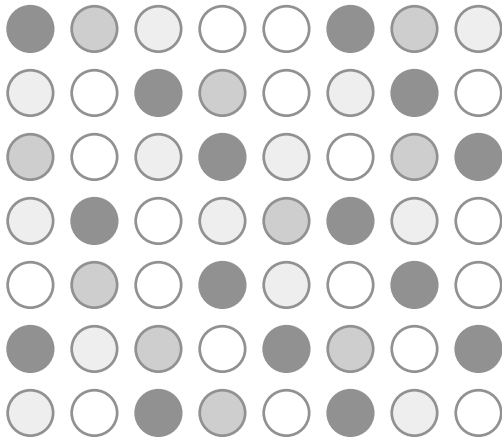
•Azo-Coupling의 문제점 제기

\*저분자 Resin은 결합이 생성되도 Resin이 가진 OH Group에 의해 알카리 수용액에 녹을수 있다.

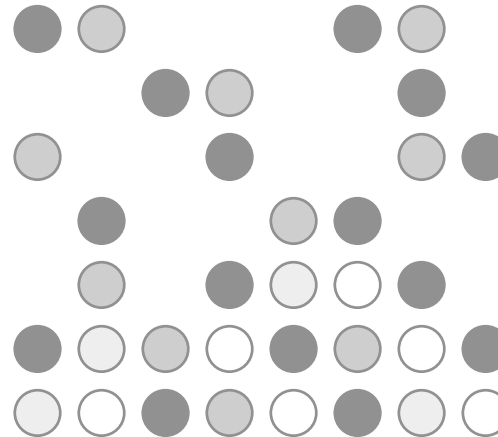
\*일반적인 Azo 결합은 0~5℃의 범위에서 주로 생성되지 현상 공정의 일반적인 온도 범위에서는 생성되기 힘들므로 현상중에 발생한 것이 아니라 Bake공정중에 발생한 것이다.

•비노광부의 현상 전후의 GPC, HPLC Data를 비교해 보면 저분자량과 Ballast, Mono/Di Ester의 감소가 두드러져 현상중에 용해도가 낮은 Tri-Ester, 고분자 Resin만 표면에 남아 용해 억제 현상을 일으킴.

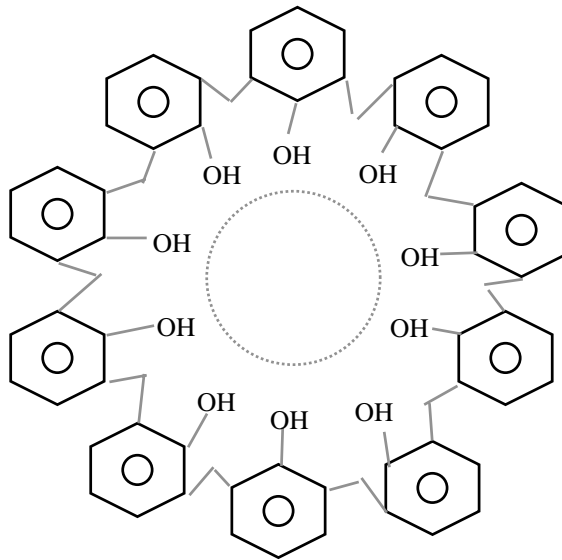
비노광부 현상전



비노광부 현상후

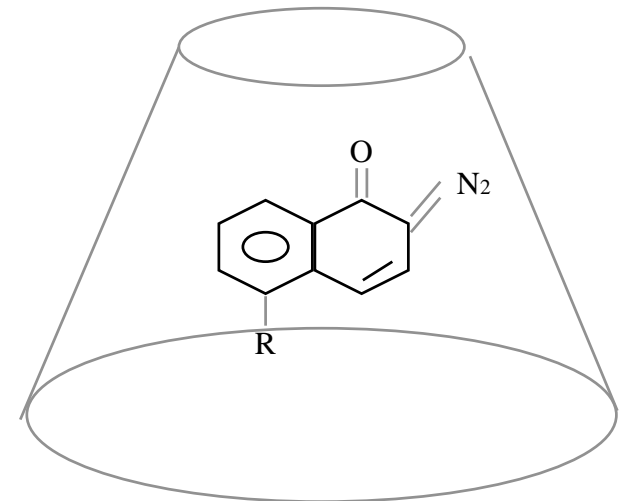


- HOST-GUEST Model 이라고도 함.
- PAC과 Resin이 일종의 착화합물과 같은 결합을 이루어 비노광부의 용해속도를 저하시킴.
  - \*착화합물 : 비공유 전자쌍이 있는 유기화합물과 전이 금속사이에서 일어나는 결합인 배위결합을 통해 일정 크기의 금속이온과 그크기에 맞는 유기 화합물과의 결합물을 말한다.
    - PAC : Resin이 가지고 있는 극성기로 인해 비공유 전자쌍을 가진 유기물로 작용
    - Resin : PAC내의 NQD로 인해 금속이온처럼 작용.
- 문제점 : 비노광부의 급격한 용해속도를 가져올 만큼 많은 양의 가착화합물을 형성하기가 어려울것으로 보이며, 또한 극성 결합이란 약한 결합을 통해 현상시의 알카리 공격을 없을것 같다.



Calixarene

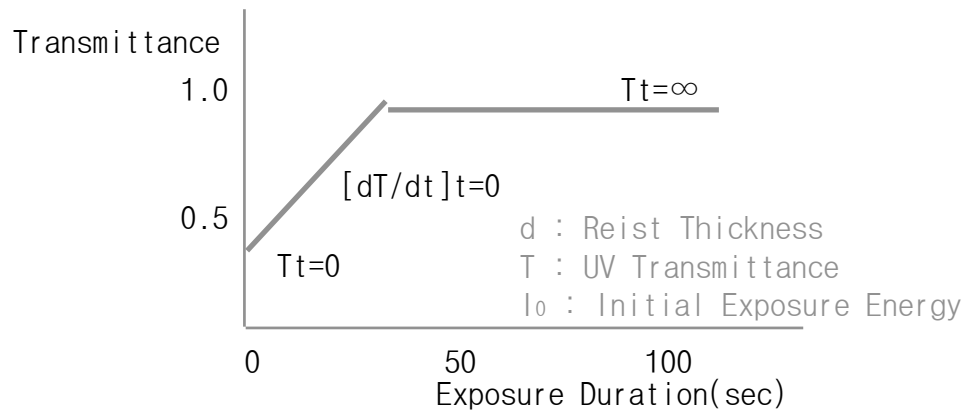
≡



Host-Guest Model

### ABC Parameter

- Resist의 현상 특성이 Inhibitor에 의해 좌우 된다고 가정.
- Resin 특성에 대한 고려는 없으나 노광 특성에는 정확히 설명이 가능함.



$$A = (1/d)[T_{\infty}/t_0]$$

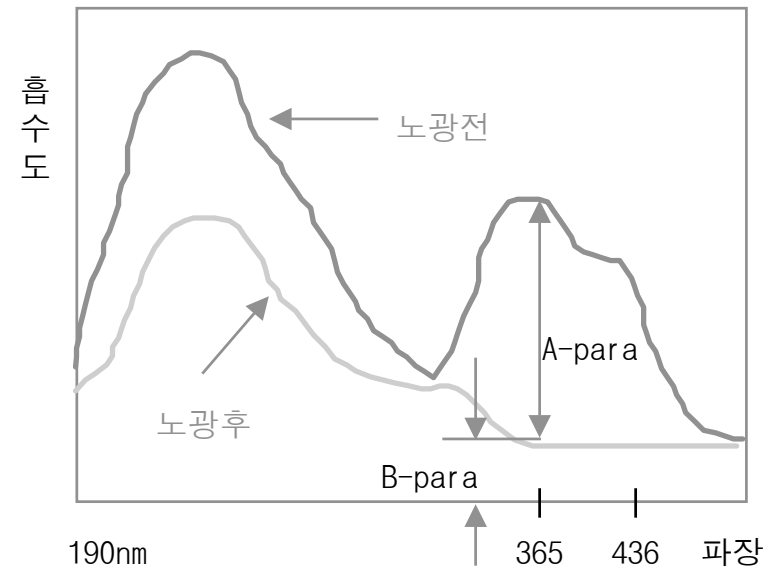
$$B = -(1/d)[T_{\infty}]$$

$$C = (A+B) / A I_0 T_0 [1-T_0] \times (dT_0/dt)$$

A : PAC에 의해 빛이 흡수되는 정도

B : Resin에 의해 빛이 흡수되는 정도

C : PAC의 분해 속도(광분해 속도)



A ↑ : PAC ↑, Sensitivity ↑, Dissolution Rate ↑,  
Resolution ↑, Profile ↑, Bulk Effect ↑

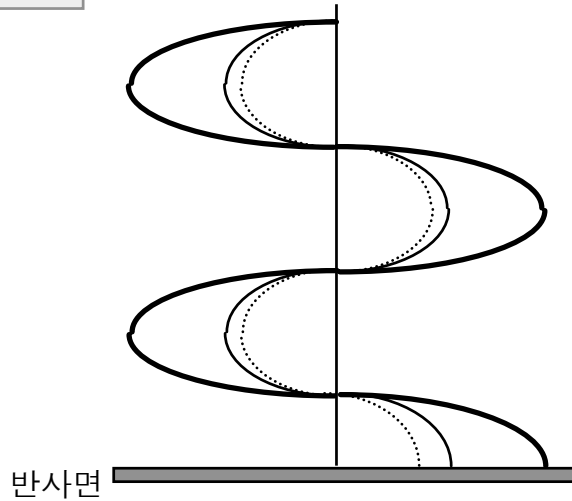
B ↑ : Halation 특성 ↑, Sensitivity ↓, Profile ↓,  
Resolution ↓, Dissolution Rate ↓, Bulk Effect ↓

## 보강간섭

—————  
입사파

.....  
반사파

—————  
간섭 후의  
Energy분포



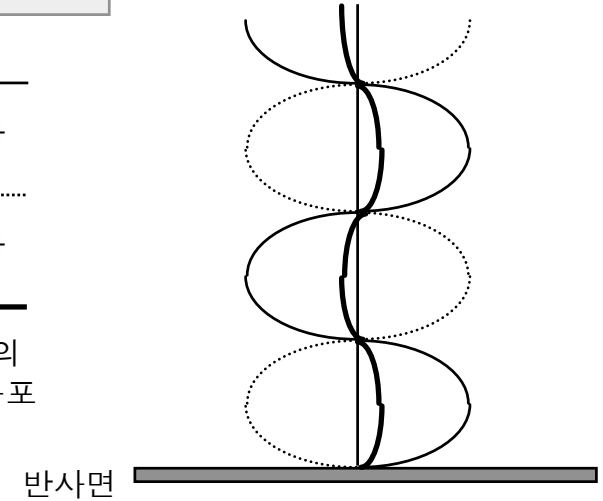
입사파의 배(Node)가 반사면과 만날때 반사파는  
입사파와 동일 위상으로 반사되어 실제 Energy  
분포의 진폭이 더욱 커지는 현상

## 상쇄간섭

—————  
입사파

.....  
반사파

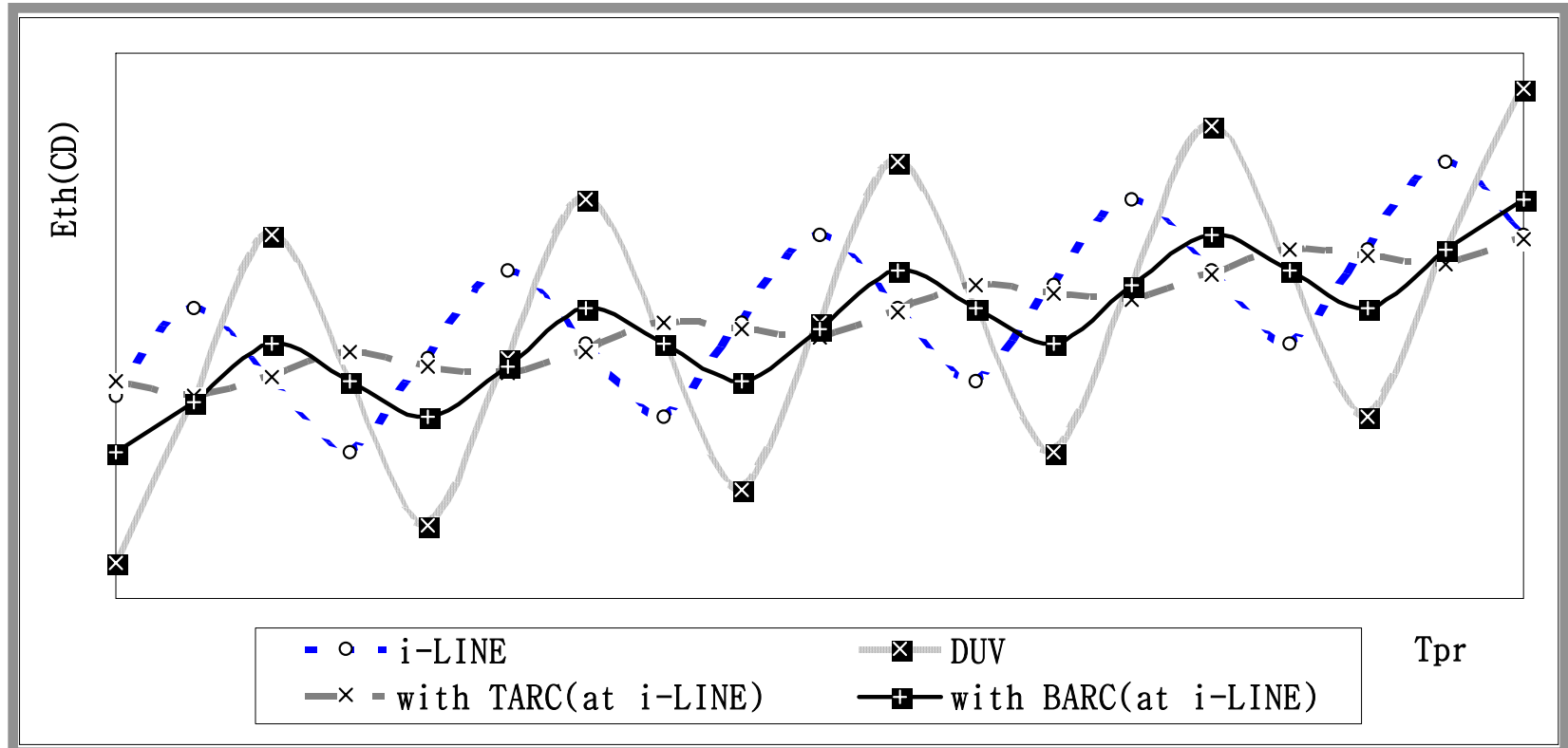
—————  
간섭 후의  
Energy분포



입사파의 축과 반사면과 만나게 되면 위상이  
반전되어 두파간의 간섭현상으로  
실제 Energy분포가 상쇄 되는 현상

이를 정재파 현상이라 하며, 실제 공정상에서는 상쇄간섭을 시켜 Energy 분포를  
균일하게 하기위하여 Sub Film 및 PR 두께를 조절하는 방법을 사용함.

- 입사광과 반사광이 서로 간섭을 일으켜 파동인 빛의 세기가 상쇄 또는 보강됨으로써 PR두께에 따라 일정한 주기로 마루, 골을 형성하는 파동이 생기는데 이를 PR의 Standing Wave라 함.
- DUV가 가장 나쁘며, TARC 사용 case가 가장 안정적임.
- PR 특성의 기본을 나타내며, 안정적인 공정 관리의 평가를 알수 있음.



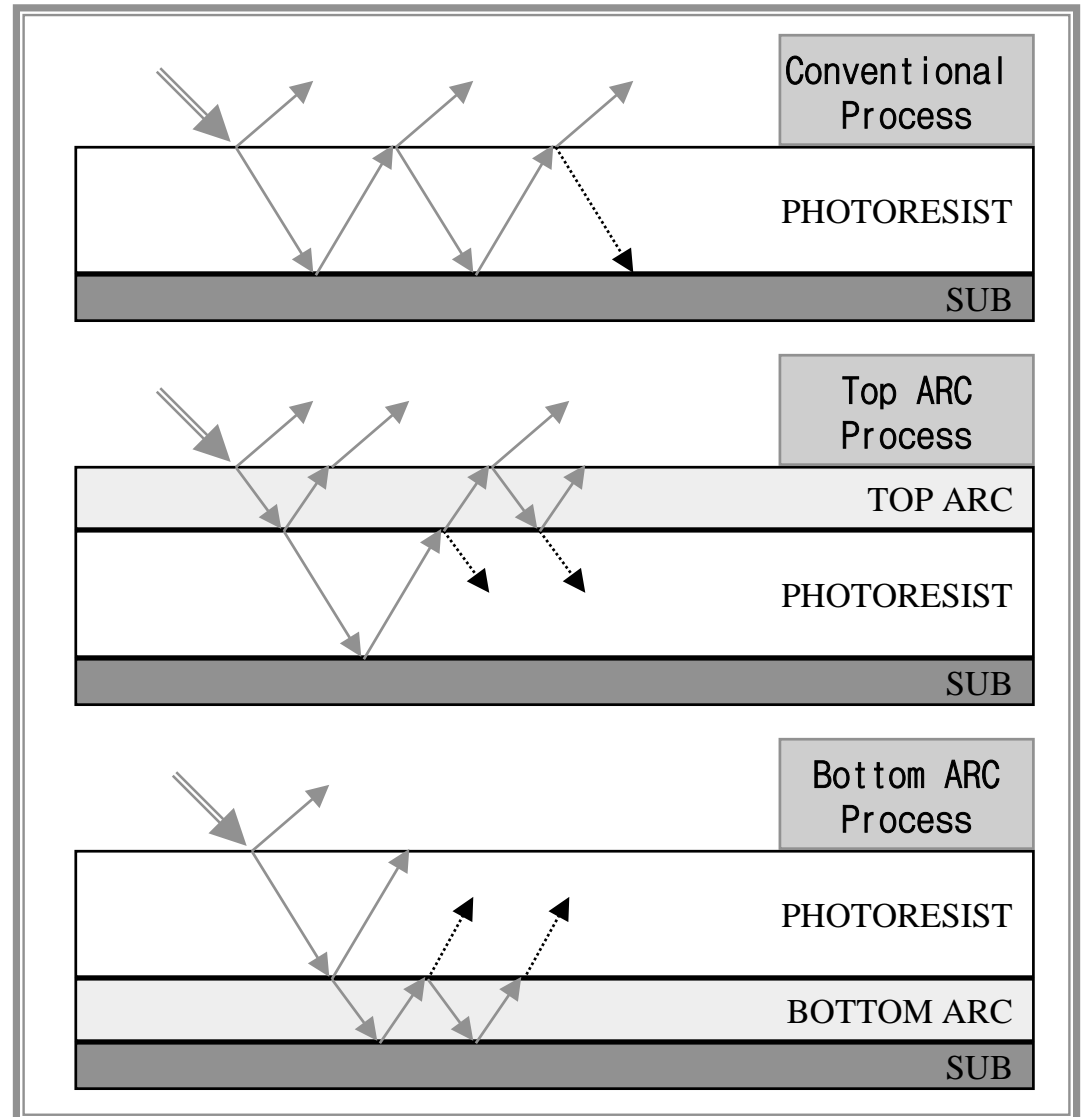
## 원리

굴절률이 서로 다른 계면에서의  
재반사되는 반사광을 최소화.



## ARC 도입 필요성

- High Standing Wave Effect
- Poor CD Uniformity
- Poor D.O.F Margin
- High Reflectivity of DUV PR
- Substrate Effect





종류 구분	Top ARC	Bottom ARC	
		Organic	Inorganic
특징	노광 파장에 대해 감광제와 적합한 굴절률을 가진 수용성 고분자막	노광 파장에 대해 감광제와 적합한 굴절률 및 고흡수 계수를 가진 고분자막	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H 조성의 Thin Film
기능	TARC 두께를 조절하여 계면에서의 반사파를 상쇄간섭 제거함으로 정재파 현상 줄임	BARC에서 반사파를 흡수하여 제거함으로 최소화	BARC 두께를 조절하여 계면에서의 반사파를 상쇄간섭 제거함으로 반사광을 최소화
효과	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Standing Wave 향상</li> <li>•CD Uniformity 향상</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Standing Wave 향상</li> <li>•CD Uniformity 향상</li> <li>•D.O.F 향상</li> <li>•Optical Halation 억제</li> <li>•노광 Energy Margin 증가</li> </ul>	

BARC 비교

Organic BARC

Inorganic BARC

Merits

- Simple Process(Coating)
- Solving the Substrate Effect

- Conformal Deposition(CVD)
- Good Etch Selectivity

Demerits

- Thickness Variation
- Poor Etch Selectivity
- Costing Defect
- Matching Problem With PR

- Monitoring the Film Quality
- Longer Process Time

향후 방향

Inorganic BARC 사용 추세

ITEM	ECA	PGMEA	EL	EP	MMP
MOL. FORMULA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{COCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{COCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \text{ OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CHCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{COCH}_3 \end{array}$
Mw	132	132	118	116	118
BOILING POINT(°C)	156.4	146	154.1	155.5	145
FRASH POINT(°C)	51	47	46	52	49
FREEZING POINT(°C)	-61.7	-80	-25	-58	< -60
SPECIFIC GRAVITY	$d_4^{25} = 0.97$	$d_4^{25} = 0.97$	$d_4^{25} = 1.03$	$d_4^{25} = 1.04$	$d_4^{25} = 1.01$
REFRACTIVE INDEX	1.406 (at 20°C)	1.400 (at 20°C)	1.412 (at 20°C)	1.402 (at 20°C)	1.394 (at 25°C)
VAPOR PRESS (mmHg)	1.2 (at 20°C)	3.8 (at 20°C)	2.7 (at 20°C)	-	2.0 (at 20°C)
VISCOSITY (cp, 20°C)	1.3	1.1	2.6	1.2	1.1
SURFACE TENSION (dyne/cm <sup>2</sup> 25°C)	32	27	29	3`	30
ABSORPTION OF WATER % (15°C, 60%/10d)	1.1	1.3	5.1	1	-
LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	5100	8500	5000	5000	4900

영향

- 일반적 DEVELOPER는 PROCESSING시에 공기중에 노출되기 때문에 공기중의 CARBON DIOXIDE를 흡수하게 된다. 흡수된 CARBON DIOXIDE는 TMAH를  $\text{TMAClO}_3$ 로 전환된다.
- TMAH 원자재인  $\text{TMACl}$ 이 완전한 반응이 진행되지 않게 되면 TMAH SOLUTION에 잔류하며, 공기중에 HCL과 TMAH가 반응하여  $\text{TMACl}$ 이 생성된다.

DEVELOPER내  
 $\text{TMACl}$  &  $\text{TMAClO}_3$  증가시

- RETENTION RATE & CONTRAST & Eth 저하
- THICKNESS LOSS 커짐.

### $\text{TMAClO}_3$ (Tetra Methyl Ammonium Carbonate)

$\text{TMAClO}_3$ 는 TMAH가 공기중의 이산화 탄소와 반응하여 생기는 염이다. 이것은 공기중에 노출된 TMAH 수용액에서 쉽게 생성되어 이량이 너무 많게 되면 TMAH란 알카리의 농도가 떨어져 결국 현상속도가 떨어지고 잔사가 발생하는 문제가 생긴다. 따라서 DEVELOPER 선택시 이것의 농도 및 허용범위를 SPEC화 해야하며 공기에 대한 노출을 막으며 노출된 DEVELOPER는 빠른 시간안에 사용함이 좋다.

### $\text{TMACl}$ (Tetra Methyl Ammonium Chloride)

$\text{TMACl}$ 은 TMAH의 원료로 TMAH중에 그 잔량이 어느정도 남아 있게 됨 또한 TMAH가 공기중의 HCL와 반응하여 생성될수도 있다. 이것 역시 현상 속도를 낮추는 결과를 가져오며 그 영향은  $\text{TMAClO}_3$  보다 훨씬 더 커서 수십 또는 수백배 이상 엄밀하게 조절해야 한다. 즉  $\text{TMAClO}_3$ 의 허용치가 500ppm 이라면  $\text{TMACl}$ 은 10내지 1ppm수준으로 조절해야 한다. 어떤 연구 결과에 의하면  $\text{TMACl}$ 을 적당량 첨가 시켜주면 오히려 CONTRAST가 더 좋아진다고 하는데 그에 대한 근거는 아직 제시된바 없다.

## Polyimide 목적 및 방향

## 목적

- LOC PKG에서의 Buffer 역할
- $\alpha$ -Ray로 부터의 회로 보호 역할(Soft Error)

## Polyimide Process Trend

1990年

1994年

1998年

NEGA  
Process

- Nega PR 사용
- Polyimide Etch시 전용 Chemical(HHED) 사용
- HHED 환경 문제 야기

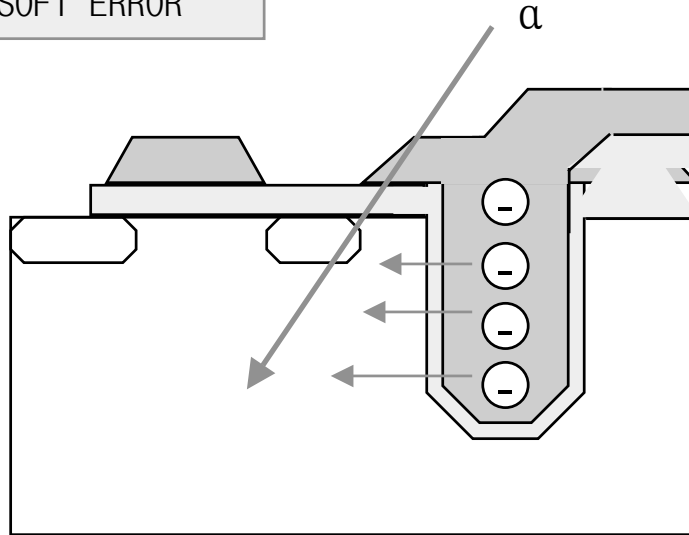
POSI  
Process

- Posi PR 사용
- PR 현상 및 Polyimide Etch 동시 진행으로 생산성 향상
- 접착력 역할인 Coupler Skip 가능한 Polyimide(PiX) 출품

감광성  
Polyimide

- PR 없이 감광성 Polyimide 사용하므로 공정 단순화
- Photo 1Step 삭감을 포함해 기존 대비 8Step 감소

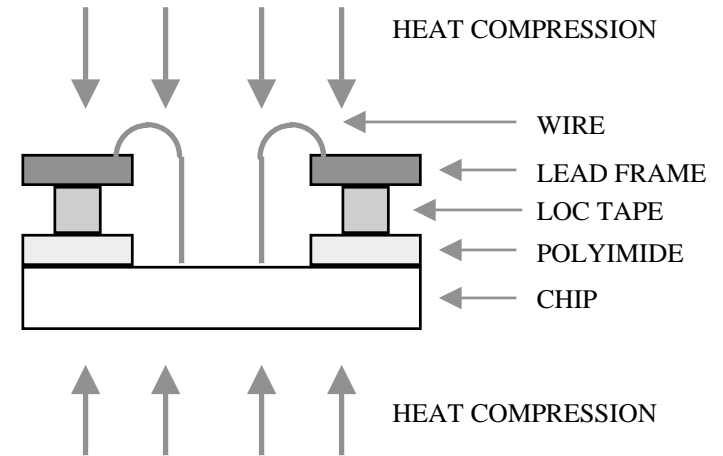
## SOFT ERROR



PKG 완료 후  $\alpha$ -PARTICLE로 부터 SOFT ERROR를 방지하려면

- i) POLYIMIDE만 사용시 두께를 45um이상 도포
- ii) EMC를 사용하면 POLYIMIDE를 약 10um 도포  
 ⇒범용적 방법으로 CURING후 두께를 낮게 도포하는 추세임.

## LOC 구조



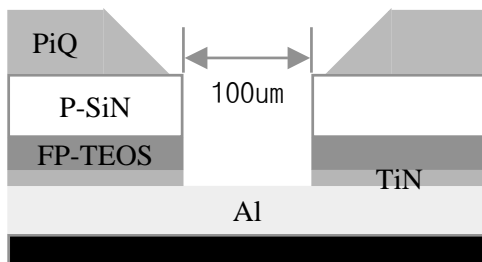
LOC(LEAD ON CHIP) PKG구조는 CHIP의 FRONT면을 TAPE을 이용하여 LEAD FRAME에 부착.

- \*이때 공정온도가 약 400℃므로 POLYIMIDE는 이온도에서 견딜수 있는 열적 특성 요구.
- \*또한 EMC MOLDING시 EMC의 격자구조의 가지각색으로 LEAD FRAME과 POLYIMIDE 사이에 문제 소지가 있음.

## Polyimide Process 비교

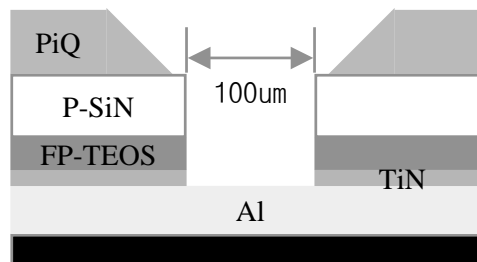
## Nega Process

1. SiI Photo
2. P-SiN Etch
3. Polyimide(PiQ) 도포
4. MP Photo
5. PIQ ETCH
6. PR STRIP
7. HARD BAKE
8. FP-TOES Etch



## Posi Process

1. SiI Photo
2. P-SiN Etch
3. Polyimide(PiQ) 도포
4. MP Photo(PIQ ETCH)
5. PR STRIP
6. HARD BAKE
7. FP-TOES Etch



## 감광성 Polyimide

1. 감광성 Polyimide 도포
2. SiI(MP) Photo
3. HARD BAKE
4. P-SiN Etch
5. FP-TOES Etch

