

반도체 산업 기술 및 포토레지스트의 기술 동향

김상태 · 양돈식 · 박한우 · 김태호

1. 서론

일반적으로 반도체란 전기가 잘 통하는 도체(導體)와 전기가 잘 통하지 않는 부도체(不導體)의 중간 성질을 갖는 물질을 통칭하는 것으로 반도체에 전자와 홀의 흐름을 유도할 수 있는 불순물을 첨가하여 전기가 흐르는 양을 조절함으로써 교류 전기를 직류 전기로 바꾸는 정류 작용을 하기도 하고 전기 신호를 제어 또는 증폭하거나 기억하도록 가공할 수 있다.

반도체의 재료는 모래에서 추출된 실리콘을 주로 사

용하고 있지만, 향후 나노 입자 기술을 이용해 현재보다 크기는 줄어들면서 성능을 향상시키는 새로운 메모리 소자가 개발될 것으로 기대된다.

크게는 정보를 저장할 수 있는 메모리 반도체(세계 시장 구성비 20%)와 정보 저장없이 연산이나 제어 기능을 하는 비메모리 반도체(80%)로 구분할 수 있다. 메모리 반도체에는 DRAM(51%), 플래시 메모리(36%), SRAM(8%) 등이 있으며 비메모리 반도체에는 마이크로 IC(33%), 로직 IC(28%), 아날로그 IC(20%), 개별 소자(10%), 광 반도체 및 센서(10%)



김상태

1990 단국대학교 화학과 (학사)
1992 단국대학교 화학과 (석사)
1992~ 한국과학기술연구원
1997 기능성고분자연구실연구원
1994~ 한국과학기술원 신소재공학과
1997 (박사)
1998~ 스미토모 전자재료연구소
2000 주임 연구원
2000~ 동우화인켐 기술연구소
현재 유기재료실 실장



박한우

2000 아주대학교 공업 화학과 (학사)
2002 아주대학교 분자과학기술학과 (석사)
2002~ 동우화인켐 기술연구소
현재 반도체 PR팀 선임 연구원



양돈식

1994 한국과학기술원 화학과 (학사)
1997 한국과학기술원 신소재공학과 (석사)
1997~ 전자광학특화연구센터 연구원
2000 동우화인켐 기술연구소
현재 반도체 PR팀 팀장



김태호

2002 아주대학교 공업 화학과 (학사)
2004 아주대학교 분자과학기술학과 (석사)
2004~ 동우화인켐 기술연구소
현재 반도체 PR팀 연구원

Technology of Semiconductor Industry and Development of Photoresist

동우화인켐 기술연구소 (Sang-Tae Kim, Donsik Yang, Hanwoo Park, and Tae-ho Kim, Dongwoo Fine-Chem. Co., Ltd. Research Center, Group Manager, 740-30 Shnhung-Dong, Iksan City, Chunbuk 570-140, Korea) e-mail: kimst@dwchem.co.kr

등이 있다(표 1).

이러한 반도체를 효율적으로 제작하기 위해서는 집적도를 증가시켜야 하는데 그러기 위해서는 최소 미세 회로 선폭(minimum feature size line width)을 감소시켜야 하므로 해상도를 향상시켜야 한다. 최근 관심이 높은 100나노 이하(sub-micron)의 해상도가 요구되는 Mb DRAM급 ULSI 생산에 있어서 반도체 기술의 핵심이라 불리는 포토레지스트의 성능은 매우 중요하다.

21세기 국가 경쟁력의 핵심인 반도체 산업을 국가 전력 산업으로 지속적으로 육성 발전시키기 위해서는 먼저 한국 반도체 산업의 성장 과정과 문제점을 파악하고, 새로운 환경 변화에 대응하며 세계 반도체 시장을 선도할 수 있는 국제 경쟁력 강화 방안을 갖추어

나가야 한다.

2. 반도체 산업 및 소재 산업

반도체 산업은 국내 주요 산업의 생산 구조 고도화를 위한 기반 산업으로서 정보 통신, 멀티미디어 이외에도 자동차 산업을 비롯한 전자 제조 장비 산업, 항공 우주 산업, 방위 산업 등 첨단 산업 전반에 걸쳐 파급 효과가 크다. 또한 정보화 시대에 대응하는 멀티미디어 산업(첨단 소프트웨어)과 메카트로닉스 산업(첨단 하드웨어)의 기초가 됨으로써 고급 두뇌 인력의 수요 창출에도 기여할 수 있다. 그러므로 반도체 산업은 고학력의 인적 자원이 충분한 한국의 경제 여건 상 최적의 산업이라고 할 수 있다.

또한 반도체 산업 및 소재산업은 기술집약적인 장치 산업으로서 거액의 설비 투자 및 연구 개발비가 소요되면서도 고도의 첨단 기술로 기술 혁신 속도가 매우 빠르기 때문에 제품 수명이 짧은 뿐만 아니라 제품의 시장 진입부터 성숙기에 이르기까지 가격이 급락하는 특성이 있으므로 조기에 개발하여 제품화하고 시장 형성 초기부터 양산화하여 출하할 수 있는 기술 능력의 확보가 중요하다.

우리나라는 우수한 공정 기술을 바탕으로 표준화된 대량 생산의 잇점이 있는 메모리 제품 시장을 주도하고 있는 반면 고도의 설계 기술과 노하우를 요구하는 비메모리 제품 시장은 미국과 일본이 주도하고 있다.

이러한 메모리 제품들은 공정 효율에 따른 원가 절감의 잇점을 확보하는 것이 중요하다. DRAM은 생산량이 증대함에 따라 수율이 상승하고 생산 단가가 하락하는 특징을 가지고 있기 때문에 일반적으로는 다른 업체들에 한발 앞서 생산을 시작하게 되면 높은 수익을 올릴 수 있다. 하지만 DRAM은 제조 업체들 간의 양산 경쟁에 따라 공급 과잉이 초래되고 가격이 급락하게 되는 등 시장 변동의 위험이 큰 분야이다.

타업체의 모방 및 추적이 쉬운 메모리 제품에 비해 상대적으로 비메모리 제품은 설계 기술의 노하우를 유지하는 한 높은 부가 가치를 올릴 수 있는 제품이다. 표준화된 생산이 가능한 비메모리칩으로는 인텔 등이 생산하는 마이크로프로세서나 디지털 신호 처리칩 등이 대표적인 제품들이며, 주문형 제품 분야에서는 전통적인 주문형 반도체(ASIC)를 비롯하여 최근에는 여러 기능의 반도체를 하나의 칩에 통합한 시스템온칩 기술의 발달 등으로 비메모리 분야에도 다양한 제

표 1. 반도체 분류 및 정의

메모리	휘발성 메모리	DRAM	주로 PC용 주기억 장치에 이용되며 정보 처리 속도 및 그래픽 처리 능력에 따라 SDRAM, 램버스 DRAM, DDR, DDR2 등이 있다.
		SRAM	DRAM에 비해 집적도가 1/4 정도로 정보 처리 용량이 떨어지나 소비 전력이 적고 처리 속도가 빠르기 때문에 컴퓨터 캐쉬, 전자 오락기 등에 사용
		VRAM	화상 정보를 기억하기 위한 전용 메모리
	비휘발성 메모리	MASK-ROM	제조 공정 시에 고객이 원하는 정보를 저장하며 전자 사진이나 OA 기기의 문자 정보 저장 등에 이용
		EPROM	자외선을 이용하여 정보를 지우거나 저장
		EEPROM	전기 신호로 정보를 지우거나 기억시킬 수 있는 메모리로서 전원이 꺼져도 정보를 유지할 수 있는 ROM의 특징과 입, 출력할 수 있는 RAM의 특징을 겸비
비메모리	집적회로(IC)	Flash 메모리	전력 소모가 적고 고속 프로그래밍이 가능하여 컴퓨터의 플로피디스크는 물론 하드디스크 드라이브를 대체할 수 있는 제품으로 디지털 카메라, MP3, 휴대폰 등에서 사용
		Micro Component	컴퓨터를 제어하기 위한 핵심 부품으로 Micro Processor Unit, Micro Controller Unit, Digital Signal Processor 등이 있다.
		Logic/ASIC	사용자의 요구에 의해 설계된 특정 회로를 반도체 IC로 응용 설계하여 사용자에게 독점 공급하는 주문형 IC
		Analog IC	계산 신호의 표현 처리를 연속적인 신호 변환에 의해 인식하는 IC로서 Audio/Video, 통신용, 신호 변환용으로 사용
	개별소자	LCD Driver	액정을 이용한 평면 디스플레이 장치를 구동 또는 제어하기 위해 필수적인 IC
		기타	Diode, 콘덴서처럼 집적회로(IC)와는 달리 개별 품목으로서 단일 기능을 갖는 제품
	기타		Opto(광 반도체), Sensor



출처 : 반도체 산업 (2004. 7. 8)

그림 1. 세계 반도체 시장 수급전망.

표 2. 반도체 산업 생산 구조

	메모리 : 비메모리 비중 (%)
세계전체	21 : 79
미국	10 : 90
일본	23 : 77
한국	87 : 13

품 시장이 형성되고 있는 상황이다.

반도체 산업에 대한 기술 개발 투자는 세계 시장의 선점을 통한 경쟁력 확보 차원에서 그 동안 메모리 반도체의 집적도 향상에 많은 투자를 해왔다. 그러나 세계 시장의 규모가 비메모리 부문이 훨씬 크고, 경기 변동에 대한 영향을 최소화할 수 있다는 점에서 반도체 관련 기업에서는 비메모리 부문에 대한 원천 기술 도입 및 기술 개발 투자가 확대되고 있는 추세이다(그림 1).

한국 반도체 산업의 메모리 부문과 비메모리 부문의 생산 구조는 세계 반도체 업계의 평균과 비교할 때 매우 불안정한 구조이다. 메모리 분야에 편중된 생산 구조는 반도체 경기가 불황일 때 관련 산업에 끼치는 악영향이 심각하다. 이를 타개하기 위해서는 소량 다 품종으로서 고부가가치인 비메모리 제품으로 사업 다각화를 하는 것이 필수적이다. 이를 체계적이고 고효율적으로 수행하기 위해서는 시스템 산업과의 연계, 설계 인력 양성 및 설계 전문 업체 육성이 시급하다(표 2).

과거에는 생산 시설 증설을 통해 생산 능력을 확장하였으나 투자비 절감을 위해 설비 증설보다 기존 설비 효율 증대에 집중하고 있다. 현재에는 기술 혁신에 따라 동일 시설을 가지고 수율 향상 및 공정 시간을 단축하여 단위 웨이퍼당 생산량을 높임으로써 생산 능력을 확장하기 위해 국내 반도체 업계는 300 mm 웨이퍼 생산 공정 설비를 구축하였으며, 장비 및

표 3. 세계 DRAM 업계 300 mm 양산 현황

(단위 : 장)

	2003년 6월초	2003년 말	2004년 말
삼성전자	7,000	25,000	74,000~77,000
인피니온	16,000	24,000	48,000
엘피다	3,000	15,000	20,000
마이크론	2,000	5,000	10,000
대만전체	17,000	23,000	53,000

출처 : 전자신문 2003.12.18.

표 4. 세계 반도체재료 시장동향

· 전공정

(단위 : 장)

재료	2003	2004	2005
웨이퍼	64억	72억	75억
포토마스크	23억	27억	31억
포토리지스트	7억4800만	8억4500만	8억8100만
젯케미컬	6억7600만	7억2700만	7억3800만
가스	20억	21억8200만	23억1700만
CMP 슬러리, 패드	5억2900만	6억1100만	6억4800만

· 후공정

재료	2003	2004	2005
리드프레임	31억	32억	32억8200만
세라믹패키징기판	13억1600만	14억	14억9500만
본딩와이어	11억1100만	12억2000만	12억9400만

자료 : SEMI.

재료도 병행하여 개발하고 있다(표 3, 4). 이러한 투자 패턴의 변화는 기술 혁신이 가속화됨에 따라 세계적인 추세이며 앞으로도 상당 기간 지속될 것으로 전망된다.

반도체 장비, 재료 업체는 대부분 연륜이 짧고, 중소기업으로 기술력도 현격한 차이가 있는 실정으로 기술 개발에 어려움을 겪고 있으며, 더구나 앞으로의 장비 및 재료 기술은 300 mm 실리콘 기판을 사용하고, 구리 배선을 사용하는 등 새로운 기술의 장비가 필요하므로 국내 장비 및 재료 산업의 환경이 짧은 시간에 개선되기는 어려울 것으로 판단된다. 취약한 장비 및 재료 산업을 선진국에 버금가는 수준으로 끌어올리기 위해 외국업체의 국내 투자 유치 및 기술 도입에 대한 지속적인 지원을 통하여 국내 기술의 향상을 도모하고 있다.

2.1 한국 반도체 산업의 발전 과정

1967년에 시작된 국내 반도체 산업은 Motorola, Fairchild 및 Commy 등의 미국계 반도체 기업들이 한국내 기업에 합작 투자하여 반제품을 조립하여 수

출하는 노동집약적 형태였으나 그 후 한국 기업들은 미국 기업과의 기술 제휴를 통한 반도체 조립 생산에 직접 참여하여 수출하는 조립 생산 체제를 구축하였으며, 1969년부터는 한국전자가 일본 Toshiba와 합작으로 트랜지스터 및 다이오드의 국내 생산을 주도하기 시작하였으며, 관련 연구소와 관련 기업의 설립이 본격화되어 반도체 산업 성장의 발판이 되었다.

1980년대 초반 국내의 대기업들은 반도체 산업에 과감한 투자를 시작하여 1981년 정부의 반도체 공업 육성 계획 수립에 의해 산학연의 공동 개발에 따라 1M DRAM이 개발되었고, 16M DRAM부터는 세계 1위의 메모리 생산 능력을 확보하게 되었다.

1990년대에 들어서면서 한국의 반도체 업계는 메모리 분야에서 세계적인 경쟁력을 갖게 되었다. 그 이후 반도체 산업의 발전 속도가 빨라지면서 PC의 세대 교체가 급속하게 이루어졌고, DRAM의 수요도 급증하여 한국은 반도체 DRAM 분야에서 경이적인 판매 성장을 기록함으로써 반도체 산업은 한국 경제 성장에 주도적인 역할을 하게 되었다(표 5).

그러나 1996년 이후 PC 시장의 위축과 메모리 공급 과잉에 따른 DRAM 가격의 급격한 하락으로 세계 반도체 시장은 불황의 늪에 빠지게 되었고, 98년 이

후 IMF 체제로 일부 기업의 수익성이 나빠졌으며 이로 인해 기업간의 합병이 이루어지게 되었다. 1999년에는 현대전자와 LG반도체가 현대전자로 통합되었으며, 이와 함께 세계 반도체 업계의 패러다임이 outsourcing과 파운드리(수탁가공생산), 외주 가공 추세로 변화됨에 따라 국내에서도 칩팩코리아, 암코코리아가 현대전자, 아남전자(모기업)로부터 분사되었고 아남반도체 및 동부전자가 파운드리 사업에 참여하게 되었으며, 외국인 투자사인 ASE코리아 등이 package, 아이테스트가 반도체 전후 공정 테스트업을 하기 위해 설립되었으며 2003년에는 동부전자와 아남반도체가 합병되었다.

또한 대만, 싱가포르 및 말레이시아 등 동남아의 신규 반도체 기업들이 세계 반도체 시장에 새로운 세력으로 등장하면서 한국의 반도체 산업을 위협하고 있는 실정이다(표 6).

시스템 IC 분야에서는 대만보다도 낮은 수준으로 국내 반도체 수입(조립용 원자재 제외)의 94%가, 마이크로 컴포넌트, logic IC, 화합물 반도체 등 비메모

표 5. DRAM 기술 개발 추이

	1 M	4 M	16 M	64 M	256 M	1 G	4 G
개발시기	86.7	88.5	89.10	92.8	94.8	96.10	01.4
일본과 격차	2년	6월	동일	추월	추월	추월	추월
선폭	0.7 μ m	0.5 μ m	0.42 μ m	0.35 μ m	0.25 μ m	0.13 μ m	0.10 μ m
용량 (신문지)	8매	32매	130매	520매	2,100매	8,400매	32,000매

표 7. 세계 제품별 반도체 시장 규모

구분	시장규모			연평균 성장률		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005
개별반도체	13,096.2	14,665.4	16,023.0	6.1	12.0	9.3
광반도체	9,197.4	11,507.7	13,144.2	35.5	25.1	14.2
센서	1,507.3	1,864.4	2,254.7	42.7	23.7	20.9
IC	136,909.7	163,823.8	184,629.0	13.6	19.7	12.7
바이폴라	209.2	183.5	154.1	-7.5	-12.3	-16.0
아날로그	26,418.9	60,777.0	34,317.2	10.7	16.2	11.5
마이크로	42,696.1	49,941.1	54,807.8	12.2	17.0	9.7
로직	35,810.4	42,010.1	46,827.9	14.5	17.3	11.5
메모리	31,712.1	40,912.0	46,521.9	17.3	29.0	18.6
합계	160,710.6	191,861.3	216,050.9	14.2	19.4	12.6

자료 : WSTS, 2003.10.

표 6. 한국, 일본, 대만 DRAM 업체 투자 계획

회사명	금액	생산량 (300 mm 웨이퍼 환산)
삼성전자	4조9700억원	미정
엘피다메모리	향후 3년간 5조원	월 6만장
파워칩세미컨덕터	21억 달러	월 4만장
프로모스테크놀로지스	45억 달러	월 6만장
난야테크놀로지	22억 달러	월 5만장
원본드일렉트로닉스	15억 달러	월 4만 8000장

자료 : 니혼게이자이(전자신문 2004.7.30.).

리가 차지하고 있다. 특히 비메모리 부문 경쟁력 확보의 핵심 요건인 창의적인 전문 설계 인력 등 기초 인프라가 취약하며, 최근 80여개 설계 전문 업체가 창업되었으나 아직은 산업 조직이 취약하여 전자 시스템의 수출 증가율에 비례하여 수입이 증가하는 구조를 가지고 있다(표 7).

최근 일관 생산 체제에서 분업화되는 추세에 따라 비메모리 반도체의 파운드리(수탁 가공생산)사업이 활성화되고 있으나 국내 중소 벤처기업이 설계한 칩의 시제품 제작을 지원할 수 있는 설계 업체의 경쟁력 강화를 위해서는 파운드리 산업 기반 구축이 필요하다(표 8).

이제는 한국 반도체 산업이 급변하는 시장 환경에서도 지속적인 성장과 절대 경쟁력을 확보하기 위한 새로운 전략이 요구되는 시점에 이르렀다.

2.2 지역별 반도체 시장 전망

반도체를 조립, 생산하는 지역으로 한국, 중국, 대만뿐만 아니라 최근에는 싱가포르, 말레이시아 등의 동남아시아 및 태평양 중심 국가들의 반도체 산업 성장이 두드러지고 있으며, 특히 중국, 대만은 미국, 유럽 및 일본 등 선진 반도체 기업의 PC, 휴대전화와 같은 제품을 조립 생산하는 기지로서의 역할이 예상된다(표 9).

지금까지는 PC가 반도체 시장을 이끌어 왔지만 최

근 들어 디지털 카메라 및 캠코더, MP3 플레이어, PDA 등 디지털 가전기기에 대한 판매가 급증하면서 관련된 반도체 제품의 수요가 크게 늘어나고 있다. 특히 디지털 방송의 확대에 LCD, PDP 평면 TV용 LCD 드라이버 IC의 신장률이 높아지면서 세계 반도체 업체들은 높은 성장이 예상되는 반도체 제품 분야에 목표를 두고 생산 설비 라인 증설 등 설비 투자 계획에 많은 노력을 기울이고 있다(표 10).

디지털 가전 기기와 함께 반도체 산업에 큰 영향을 준 것은 다기능화, 고성능화가 추진된 휴대전화 시장이다. 본래의 통화 기능에다 MP3, 전자 메일, 디지털 카메라, 동영상 등 다양한 기능이 탑재되면서 관련 반도체 수요가 급증하는 추세이고, 특히 화상 처리용 시스템 LSI나 데이터 교체 기록용의 NOR, 메모리 카드용의 NAND 플래시메모리는 2003년 말부터 생산 라인을 풀가동하는 체제에 들어갔다

2.2.1 국내 반도체 시장 전망

반도체가 우리나라 수출에서 차지하는 비중은 절대적이다. 최근 휴대전화가 반도체를 위협하고 있지만 그래도 반도체는 부동의 수출 효자 종목이다. 지난해 한국 수출의 13% 가량을 차지한 반도체의 올해 전망은 밝지 않다. 지난해에는 호황을 구가했지만 올해는 세계적으로 공급이 너무 많고 수요는 줄어들 전망이다. 세계 반도체 시장은 신규 라인 가동을 포함하여 세계적으로 300 mm 웨이퍼 fab 가동이 시작되고, 0.11 μm 이하 첨단 공정의 안정에 힘입어 2005년부터 공급이 크게 늘어날 것으로 예상된다.

이와 같은 공급량 증가는 공급 과잉의 원인이 되어 2005년부터는 성장률이 둔화될 것으로 전망된다. 반도체는 이른바 4년 주기로 호, 불황이 교차되는 실리곤 사이클로 통하는 독특한 경기 순환 구조의 흐름을 따른다. 2000년 반도체 호황이 지난해 절정기를 맞은 게 대표적인 사례다. 이 경기 순환 사이클이 되풀이된다면 올해는 불황의 터널로 진입하는 첫 해가 된다. 이를 반영하듯 전문 조사 기관들의 올 반도체 경기 전망엔 먹구름이 드리워 있다. 세계반도체 무역통계기구(WSTS)는 올 세계 반도체 시장 성장률을 1.2%로 예측했다. 지난해 전체 시장이 2천 1백 38억 달러로 무려 28.5%의 고속성장을 보인 것에 비하면 거의 제자리 걸음 수준이다. 미국반도체산업협회(SIA)도 올해는 반도체 매출의 성장률이 대폭 줄어든 것으로 전망했다. 시장조사기관인 가트너데이터퀘스트도 9~10% 정도 성장하는데 그칠 것으로 내다봤다(표 11).

특히 반도체 중 한국의 주력 품목인 DRAM과 플

표 8. 세계 파운드리 매출 및 시장 성장률 전망

(단위 : 억 달러, %)

연도	2002	2003	2004	2005	2006	2007
매출액	102	125	183	251	247	280
성장률	13.4	23.2	45.6	37.3	-1.6	13.6

자료 : 데이터퀘스트.

표 9. 세계 반도체 시장 규모

(단위 : 억 달러, %)

구분	2003년		2004년		2005년	
	규모	성장률	규모	성장률	규모	성장률
미국	323	3.4	395	22.2	417	5.6
유럽	323	16.3	405	25.5	436	7.8
일본	389	27.7	479	22.8	510	6.8
아. 태 지역	628	22.8	859	36.7	952	11.1
합계	1,664	18.3	2,138	28.5	2,317	8.5

자료 : 세계반도체무역통계기구(WSTS).

표 10. 세계 반도체 장비 투자 전망

(단위 : 백만 달러)

연도	2003	2004	2005	2006	2007	2008
투자액	22,824	37,967	37,734	29,025	32,145	47,812

자료 : Gartner Dataquest.

표 11. 주요 조사기관 반도체 시장 전망

(전년대비 증감률)

조사 기관	2004	2005	2006	2007
세계반도체무역통계기구(WSTS)	28.5%	1.2%	3.0%	11.4%
미국반도체산업협회(SIA)	28.5%	0.0%	6.3%	14.2%
Gartner Dataquest	28.5%	9~10.0%	5.0%	10.0%

래시 메모리 등 메모리 제품은 단가 하락으로 위축세가 더 심할 것으로 전망된다. SIA는 올해 D램의 경우 세계 시장 매출이 15%나 줄어들 것으로 전망했다. 무역협회는 지난해에 전년 대비 40% 가까이 늘었던 한국 반도체 수출이 올해는 5.8% 성장으로 성장률이 뚝 떨어질 것으로 내다봤다. 대한상공회의소는 2.6% 마이너스 성장할 것이라는 더 비관적인 전망을 내놓았다. 삼성전자 관계자는 반도체 공급이 수요를 앞지르면서 가격하락 압력이 가중될 것으로 보인다고 전망했다. IDC는 올 반도체 매출이 지난해보다 2% 줄면서 공급이 수요를 앞질러 가격 하락 압력이 표면화될 것이라고 전망했다. 그래도 반도체가 올 수출 1위 품목 자리를 내줄 가능성은 그리 크지 않다. 반도체 경기가 어려울수록 업체별 명암은 엇갈리게 마련이다. 최근 급성장세를 보이고 있는 모바일용 메모리나 통신기기용 반도체 수요가 급성장세를 보여 우리나라는 상대적으로 불황의 영향을 덜 받는다. 또한, DRAM, NAND-flash, CMOS image sensor 등이 전체 성장을 주도할 것으로 보이기 때문에 그간 국내 업체가 갖고 닦은 미세화로 공정 기술에 따른 원가 경쟁력이 올해 더욱 빛을 발할 것으로 보인다.

2.2.2 세계 반도체 시장 전망

세계반도체 시장은 1990년대에 들어서는 PC의 메모리 탑재량의 증가와 함께 인터넷을 기반으로 하는 전자 상거래, 무선 통신 산업, 디지털 가전, 게임 산업 등 신종 산업의 등장 및 발달로 획기적인 발전이 있었다. 이에 따라 1995년에 반도체 시장의 규모가 1500억 달러를 초과하여 정점을 이루었으나 1996년 DRAM 분야에 대한 무리한 설비 증설과 대만 및 일본 후발 업체의 사업참여로 공급 초과 현상이 발생하여 DRAM 가격이 급락함으로써 시장 규모도 감소세로 돌아섰다. 1998년엔 아시아 경제 위기로 인한 수요 감소가 겹쳐 시장 규모가 1,300억 달러대로 낮아짐으로써 1995년 이후 최저치를 기록하였으나 1999년부터 정보 기기, 통신 기기 산업의 시장 성장세로 인하여 1,691억 달러, 2000년은 2,271억

달러로 점차 신장되었다. 그러나 2001년에 들어서면서 IT 버블의 해소 과정에서 시장은 전년 대비 32.89% 감소한 1,524억 달러로 축소되었으며 2002년 1/4분기의 회복세에 힘입어 본격적인 성장을 기대했으나 미국경기의 계속된 침체와 전쟁 위기와 관련한 투자 심리 위축으로 인해 1.64% 성장한 1,549억 달러에 그쳤다.

세계반도체무역통계기구(WSTS)에 따르면 세계 반도체 매출액은 2002년에 비해 2003년이 18.3% 증가한 1,664억불로 나타났으며, 2004년은 2003년에 비해 28.5% 증가한 2,138억불로 조사했다. PC, 이동통신 단말기의 수요 시장 확대와 디지털 TV 등 디지털 가전 기기의 수요가 급증하면서 반도체 시장이 견실한 호조세를 보이고 있는 것으로 파악된다(표 12).

지역별 현황을 살펴보면, 2000년 말부터 이듬해에 걸쳐 신흥 통신 기업의 도산, 과잉 설비 투자가 반도체 업계에 타격을 주어 2001년 미국의 반도체 업계가 431억 달러에서 377억 달러로 약 12.5%의 마이너스 성장을 기록했지만 2002년부터 디지털 상품의 호조에 힘입어 회복세를 나타내면서 2003년에는 성장세를 보이기 시작했다.

휴렛패커드(HP), 델, 게이트웨이 등 컴퓨터 업체도 액정 TV나 휴대 음악 플레이어 등 디지털 가전에 뛰어들고 있고 이러한 움직임에 세계 반도체 1위인 인텔까지 디지털 가전 시장에 눈독을 들이면서 LCD TV 제조의 신속화와 저가격화에 대응하기 위한 시스템 부품, LCOS(액정온칩)을 출시하면서 업계의 성장을 주도하고 있다.

최근 미국의 반도체 업계가 목표로 하는 최대 시장은 DVD 관련 기기의 최대 생산국인 중국 시장이다.

표 12. 2004년 세계 반도체 시장 상위 10개사 실적

(단위 : 백만 달러, %)

2004년 순위	2003년 순위	기업	2004년 매출	2003년 매출	성장률
1	1	인텔	30,050	27,030	11
2	2	삼성전자	15,930	10,400	53
3	3	TI	10,885	8,250	32
4	4	르네사스	9,475	7,970	19
5	7	인피니언	9,365	6,925	35
6	5	도시바	9,030	7,355	23
7	6	ST마이크로	8,715	7,170	22
8	8	TSMC	7,665	5,855	31
9	9	NEC	6,660	5,605	19
10	10	프리스케일	5,650	4,630	22

자료 : IC 인사이츠.

DVD용 반도체 수요는 메모리를 제외하고 10억불 이상의 수요 시장으로 LSI 로직, 시러스 로직, TI 등 반도체 시스템 제품의 판매 강화에 노력하고 있다.

세계반도체무역통계기구(WSTS)에 의하면, 2004년 유럽의 반도체 시장 규모는 디지털 가전, 시큐리티, 휴대용 전화기용 반도체의 수요 시장이 성장하면서 매출액이 405억불로 전년 대비 25% 이상 증가를 보이고 있다. 또한 일본 및 아, 태 지역시장도 20% 이상의 매출 신장을 기록하였으나, 올해는 반도체 시장의 악화로 매출이 둔화될 것을 예측하고 있다.

지난해 3/4분기부터 본격화된 세계 반도체 시장의 경기 하락세는 2006년까지 이어질 것으로 예상되지만 2007년에는 회복될 것으로 전망된다. 세계반도체무역통계기구(WSTS)는 2005년과 2006년 각각 1.2%와 3.0% 성장으로 위축된 모습을 보이겠지만, 2007년에는 11.4%로 성장하며 점진적인 회복세를 예상했다. 미국반도체산업협회(SIA)도 올해 반도체 경기는 작년과 비슷한 수준을 유지한데 이어 2006년 6.3%, 2007년 14.2% 성장을 예상했다.

3. 리소그래피 기술

Lithography(리소그래피)란 litho(돌)와 graph(그림, 글자)를 뜻하는 말의 합성어로 석판화를 그리는 것으로 어원을 찾을 수 있다. 오늘날의 오프셋인쇄의 근원이 된 기술로서, 1798년 독일의 A.제네펠더가 발명하였다. 현재 반도체 생산에 사용되는 포토리소그래피 기술은 미세회로를 구현하고자 하는 기판 위에 포토 레지스트가 코팅된 상태에서 마스크를 통해 노광하는 방식으로 진행된다.

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

그림 2에서는 포토레지스트의 감광된 부분의 현상액에 대한 용해도에 따라 포지티브형과 네가티브형 포토레지스트로 나뉜다. 포지티브 포토레지스트는 노광된 부분이 현상액에 용해되며, 네가티브 포토레지스트는 노광된 부분이 녹지 않고 노광되지 않은 부분이 용해되어 나타난다.

3.1 리소그래피 기술 동향

현재 PC 프로세서는 130 nm, 90 nm 공정으로 제조되고 있고 2005년 말경에는 65 nm 공정을 이용한 제품이 나올 것으로 예상되며, 인텔의 기술 로드맵에 따르면 2015년에 20 nm 선폭 기술의 상용화가 가능할 것으로 전망하고 있다(**표 13**).

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

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

그러나 반도체 집적도의 지속적 향상 노력에는 넘어야 할 기술 장벽들이 많으며, 그 중에서 가장 문제가 되는 내용으로 재료와 포토리소그래피 과정의 결합으로 나뉜다.

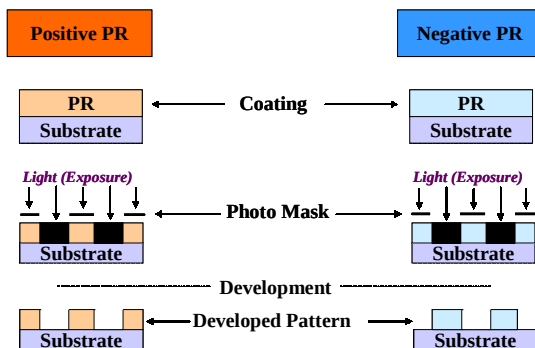


그림 2. 포지티브와 네가티브 포토레지스트.

표 13. 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)
199	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

출처 : ICKnowledge.com.

실리콘 기판 반도체칩의 경우 실리콘 단결정 웨이퍼를 사용하게 되는데, 기존 공정에서는 단결정 표면의 작은 결함이 있어도 회로 선평이 커서 소자 특성에 큰 영향을 미치지 않았으나, 선평이 감소하면서 결함에 의한 특성 저하가 주요한 이슈로 부각되고 있다.

3.1.1 현재 포토 리소그래피 기술

반도체 기판에 패턴을 구현하는 리소그래피 공정에서, 선평이 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 μm 이상의 선평을 갖는 회로의 경우에는 수은램프(파장=365 nm)를 사용하였으나, 그 이하의 선평을 패터닝하기 위해서는 새로운 광원이 필요하게 되었다.

KrF(Krypton Fluoride) 엑시머 레이저(파장=248 nm)를 이용하여 0.13 μm 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(F_2 , 파장=157 nm)를 사용하여야 하나, 렌즈 시스템의 개구수(Numerical Aperture)가 낮아지는 등의 다양한 문제가 발생한다.

3.1.2 g-선, i-선 포토레지스트

반도체를 생산하는데 사용된 2성분계 포토레지스트는(DNQ/Novolak resin)으로서, g-선(436 nm), i-선(365 nm)에 사용되어 왔다. 0.5 μm 의 가공 선평을 갖는 i-선 공정은 16Mb DRAM 생산을 가능하게 하였고 고해상력의 리소그래피 장비 개발 및 포토레지스트 재료 개발로 인해 0.26 μm 이하의 해상도를 갖는 DNQ/Novolak 시스템의 포토레지스트가 개발되었다.

그림 3의 광화학 반응에서 나타난 바와 같이 DNQ는 알칼리 수용액에서 불용성인 감광물질(photo-active compound; PAC)으로서 용해억제제(dissolution inhibitor)로 작용하지만 자외선에 노광되면 인텐케텐을 형성하고, 생성된 인텐케텐은 물과 반응하여 알칼리 가용인 3-인텐칼본산으로 변하게 되어 현상액인 알칼리 수용액에 잘 녹는 용해 촉진제로 작용하게 된다.

즉, 나프토크논디아지드(NQD)를 15~25%의 중

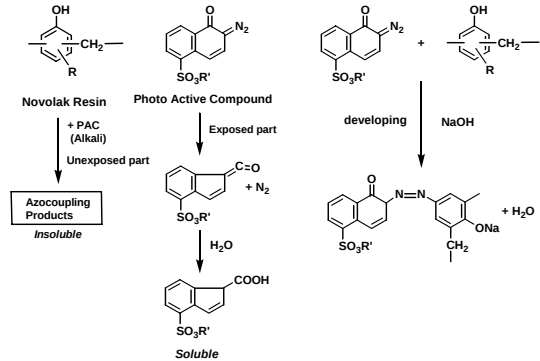


그림 3. g-선, i-선 포토레지스트 작용 기작.

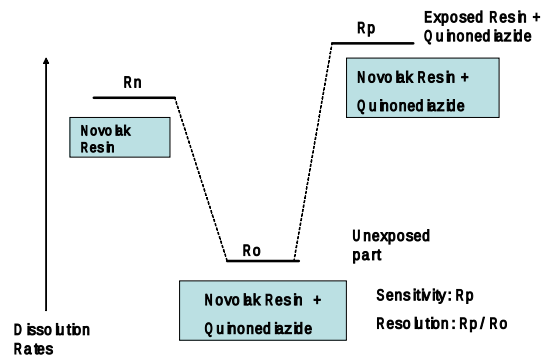


그림 4. g-선, i-선 포토레지스트의 노광 부위별 용해도 변화.

량%로 넣은 노볼락 수지막을 노광함으로써 노광 영역의 용해성이 증가하고 포지티브 상이 남게 된다. NQD에 의한 용해억제 기능에 대해서 몇가지 기작이 발표되었으나 명확하지는 않다.^{1,2}

DNQ/Novolak Resin 포지티브형 포토레지스트의 노광에 따른 용해속도 변화를 **그림 4**에 나타내었다.

즉, 도포된 노볼락 수지는 알칼리 현상액에 어느 정도의 용해성이 있는데 용해억제제(DNQ)가 배합된 포토레지스트는 용해속도가 감소된다. 이러한 포토레지스트가 자외선에 노광되면 DNQ의 분해로 유기산이 생성되므로 포토레지스트의 노광부분은 이전보다 용해속도가 빨라지고 그에 따라 고해상도의 미세 선평의 상이 얻어진다.

3.1.3 KrF 엑시머 레이저 리소그래피

Deep UV를 광원으로 사용하는 리소그래피법으로 발전함에 따라 포토레지스트를 화학증폭형(chemically amplified) 기작을 이용하여 사용하기 시작했다.³ 화학증폭형 포토레지스트는 양자 수율이 100% 보다 큰 포토레지스트를 의미하는 것으로 protecting-

eprotecting 반응이라고도 한다. 사용되는 고분자는 PHS(polyhydroxystyrene) 고분자와 photoacid generator(PAG)를 기본으로 contrast 향상 및 용해도 조절을 위한 반응 금지제를 사용한다. 화학증폭형 포토레지스트의 작용 기작은, 엑시머 레이저 노광에 의해 PAG로부터 발생된 산이 확산하며 이후 이어지는 post exposure bake(PEB) 과정에서 t-BOC 또는 proecting group을 deprotecting 시키는 반응을 통해 보호기가 수산화기로 치환된다. 치환된 수산화기는 약 알칼리 용액인 현상액에 대한 상대적 용해도가 높으므로, 현상과정을 거치면 마스크를 통해 노광된 모양대로 패턴모양이 형성되게 된다.

그림 5에 나타난 바와 같이 PAG로부터 생성된 한 분자의 산이 확산되면서 촉매반응을 통하여 탈 보호화 반응을 촉진시키므로 화학증폭형 포토레지스트(chemical amplification photoresist)라고 한다. 이때 PEB 온도와 시간에 따라 산의 확산이 증가하게 되며 이러한 산 확산을 조절하고 기판의 영향과 기타 오염에 의한 패턴의 망가짐을 방지하기 위해 적절한 약 염기물을 첨가해 준다.

반응에 따르는 PAG의 pKa, PAG의 확산속도, 포함된 약 염기물의 반응 억제효과, 고분자 보호기의 탈 보호반응 활성화 에너지의 높고 낮음에 따라 포토레

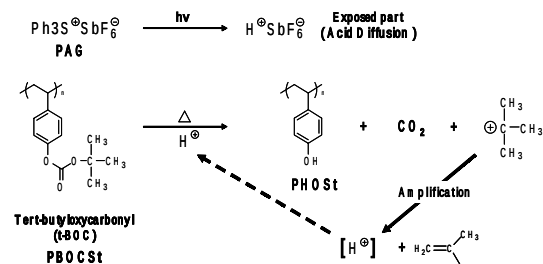


그림 5. KrF 엑시머 레이저(248 nm) 포토레지스트의 작용 기작.

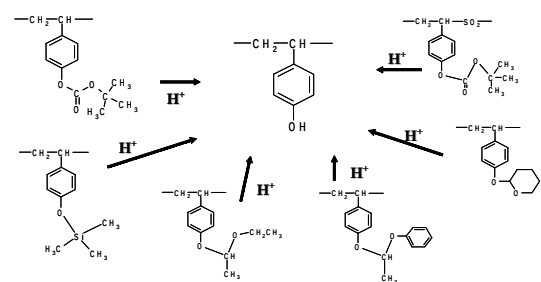


그림 6. KrF 엑시머 레이저(248 nm) 포토레지스트의 보호기.

지스트의 성능과 pre-bake(PB), post exposure bake(PEB)의 온도 및 기타 공정 조건이 결정된다(**그림 6**).

KrF 엑시머 레이저를 이용한 레지스트는 이후 ArF 시스템이 개발되었음에도 꾸준히 광미세가공을 추구하는 연구 개발이 진행되고 있다. 그 이유로서는, 차세대 ArF 레지스트의 개발이 아직 만족스럽지 못하다는 면도 있지만 KrF 레지스트를 그대로 사용한다면 반도체 대량생산에 있어서 원가 절감 효과가 크다는 것을 들 수 있다. 이러한 기술 개발에 대응하여 KrF 레지스트의 성능도 향상되어야 하는데 대표적인 예를 들면 고집적화에 따라 점차 레지스트의 두께 감소가 요구되므로 건식 에칭 내성이 보다 강화된 레지스트의 개발이 요구되고 있다. 이외에도 요구되는 특성으로서 높은 해상도, 넓은 DOF(depth of focus) margin, 무결점의 박막 형성, 기판에 대한 접착력, 높은 contrast, 빠른 감도 및 화학적 안정성 등이 있다(**그림 7**).⁴

3.1.4 ArF 엑시머 레이저 리소그래피

KrF(248 nm) 엑시머 레이저를 이용한 이후에 등장한 리소그래피 방법으로 ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 사용한다. 종전의 PHS 고분자의 벤젠고리가 ArF(193 nm) 영역에서 흡광을 보여 포토레지스트로서 사용할 수가 없다는 문제가 있다. 그러므로 193 nm 파장에 대해 흡광도가 낮은 포토레지스트 재료가 필요하게 되었다.

그림 8에서 나타난 바와 같이, 사용되는 고분자의 형태에 있어서 아크릴레이트계 고분자는 높은 해상도, 높은 광 투과율 등의 장점으로 인해 많은 경우에

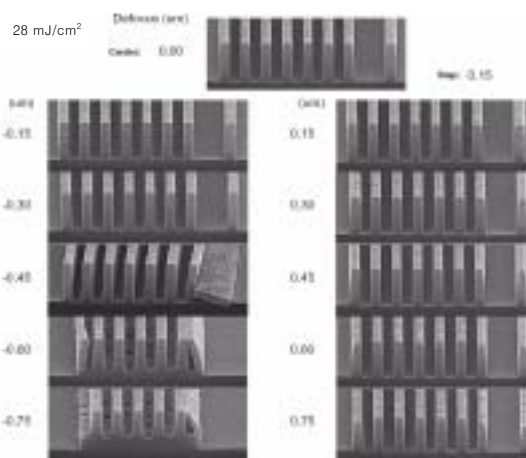


그림 7. 0.2 μm 1:1 L/S DOF margin 단면사진.

사용된다. Alicyclic계를 methacrylate 고분자에 도입하는 형태가 주를 이루며, 이들 alicyclic 화합물중 adamantane계 화합물을 사용한 고분자로 포토레지스트를 개발하는 것이 일반적이다. 그러나 고분자의 합성이 어렵고, 가격이 높으며, 에칭 내성이 약하다는 단점이 있다.

또 다른 형태의 고분자로는 COMA(cyclic olefin/maleic anhydride)가 있다. 특성은 에칭 내성과 CD 선형성이 좋은 반면에 물에 오염 가능성이 있고, 광투과도가 떨어지며, 해상도에 한계가 있다는 점이다. 이 두가지 작용기들의 장점을 취합한 혼성형(hybrid type)으로 성능향상을 이루기도 한다.

일반적으로 ArF 포토레지스트용 고분자가 갖추어야 할 조건들을 살펴보면 투명성, 건식 에칭 내성, 좋은 접착특성 및 전형적인 현상액(TMAH 2.38 wt%)에 현상되어야 한다. 이외에 일반적으로 요구되는 특성으로서, 무결점의 박막 형성, 보관안정성, 기판에 대한 접착력 및 고감도 등이 있다.

이러한 광원에 대한 높은 흡광도 문제는 이후 세대의 더 짧은 파장을 갖는 리소그래피법(F₂, EUV)에도 요구되는 재료의 특성이 되었다.

3.1.5 ArF immersion 리소그래피

Immersion 리소그래피는 노광시 렌즈와 포토레지스트가 코팅된 wafer의 간극을 기존의 공기가 아

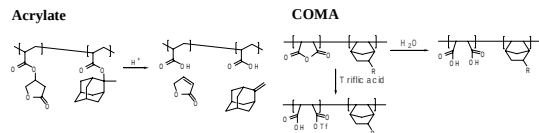


그림 8. ArF 엑시머 레이저 리소그래피 포토레지스트용 고분자의 예.

닌 물, 혹은 굴절율이 높은 매질로 채운 상태로 리소그래피가 이루어지는 기술을 말한다. 현재 NIKON사에서 ArF 엑시머 레이저를 이용한 노광기가 2004년 후반기에 시장에 선보였다(그림 9, 10). ArF immersion 기술은 최근 32 nm half pitch 구현을 위해 각광받는 기술이며, 현재 40~50 nm half pitch 패턴의 구현이 가능하다.

반도체 리소그래피의 패턴 형성을 위한 해상도(re-solution)와 개구율(NA)은

$$R = k \lambda / NA$$

(k = 공정 factor, λ = 광원의 파장, NA = 개구율),

$$NA = n \sin \theta$$

(n = 매질의 굴절률, θ = wafer의 수직선과 노광되는 광원의 최대 각)

으로 표현된다. 이때 굴절률 n 값이 공기의 1 보다 큰 매질을 사용했을 때 NA 값이 커지며, 이에 따라서 해상도가 증가하고 DOF 마진도 증가하게 된다.⁵

이 기술이 적용되기 위해 해결되어야 하는 문제점은 크게 세가지로 나눌 수 있다.

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

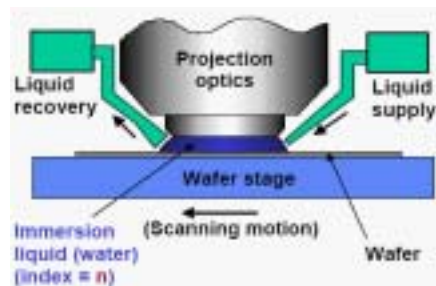


그림 10. Stage 상에서 immersion 시스템의 동작.

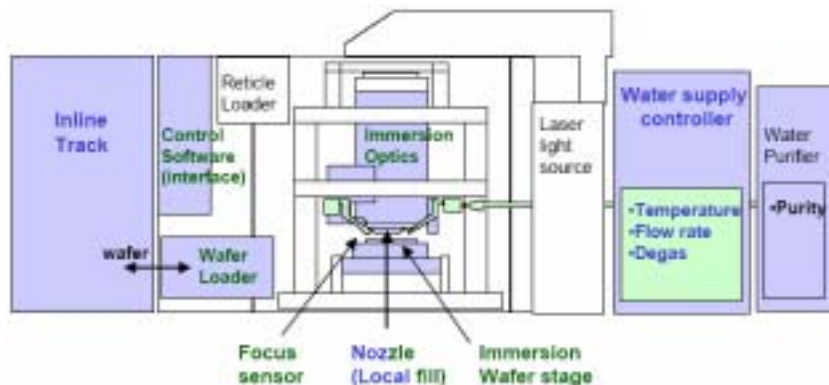


그림 9. ArF immersion 노광시스템(Nikon).

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 연구 발표는 최근에도 활발히 진행되고 있다.^{6,7}

- ② 매질이 포토레지스트에 어느 정도가 얼마나 빠르게 침투하는가?
- ③ 침투된 매질이 포토레지스트의 조성(PAG, 약염기물, additives)에 어느 정도의 영향을 주는가?

화학중폭형 포토레지스트에 매질이 스며들게 되면 산 촉매 반응을 통해 포토레지스트의 고분자가 탈보호기 반응을 하게 되며, 작은 분자의 가소제 역할로 산화산 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 조성을 극미세 분석과 표면 분석을 해야 한다.

포토레지스트의 조성이 매질 또는 물 층으로 유입되는 것에 대한 분석은 ppm(part per million) 이하의 분해능이 필요하다. 물속에 극미량의 유기물을 검출하는데 사용되고 있는 방법들을 사용할 수 있다. 방법 중에 보고되고 있는 것으로는 GC(gas chromatography)와 GC/mass spectrometry(MS)가 사용되기도 한다. 여러 가지의 포토레지스트의 조성 중 perfluorosulfonate가 어느 정도 검출이 되는 것에 따라 판별하기도 한다.

포토레지스트의 필름이 물에 어느 정도 swelling이 일어났는가를 판별하기 위해서 전후의 무게 변화와 광반사도를 측정하여 손쉽게 빠르게 포토레지스트의 고분자 필름에 물이 침투해 들어간 양을 알아낼 수 있다.⁸ 이 방법으로 시간에 따라 흡수되는 정도를 리소그래피에 사용되는 고분자들(phenolic, acrylate, alicyclic)로 실험하여 시간에 따른 물 침투 정도를 판별할 수 있다. 이러한 방법으로 실험했을 때 대부분의 경우에 시간에 따라 물이 침투되어 막의 무게와 두께의 변화를 검출할 수 있으며, 결과의 범위는 1에서 60 ppth(part per thousand) per 5 min 이다.

표면을 분석하기 위해 사용되는 분석방법 중 near-edge X-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.⁹

두번째 방법으로는 소수성의 막을 포토레지스트 막 위에 도포하는 방법으로 위의 방법보다 분석에 어려움은 없으나, 포토레지스트 코팅 후 코팅공정이 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.¹⁰ 그러나 top coat를 사용하는 경우 고비용의 시너를 사용해야 하고, 노광 전 두번의 코팅과 노광 후 두번의 세정 공정이 필요하므로 장기적으로 매질이 스며들지 않는 좋은 성능의 포토레지스트를 개발하는 것이 과제이다.

3.2 차세대 리소그래피 기술 동향

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

3.2.1 F₂ 엑시머 레이저 리소그래피

현재 사용되고 있는 ArF 엑시머 레이저를 이을 차세대 노광 기술로 근래까지 각광 받았던 기술이다. 위에서 설명한 것과 같이 파장은 F₂ 레이저의 157 nm 파장을 사용한다. 언제나 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 No-volak 수지가 KrF 선의 248 nm에의 흡광도가 높으므로 poly-hydroxystyrene으로 옮겨 갔으며, ArF 레이저 에서도 흡광도 문제로 acrylic과 alicyclic 고분자로 바뀌어 사용되고 있다. F₂ 레이저에서도 기존의 포토레지스트에 사용되는 물질들에 흡광도 문제가 있으며, 이것을 해결하는 것이 과제이다. 최대 광밀

도를 0.4로 가정했을때 현재까지 사용되는 포토레지스트의 막두께가 60 nm를 넘지 못하는 것으로 알려졌다.¹¹ 이러한 노광 파장에 대한 흡광도는 세계 각국의 포토레지스트 생산 업체의 248 nm 용의 페놀계부터 193 nm 용의 acrylic, cycloolefin계들을 사용한 레지스트를 테스트해 나온 결과이다.

페놀계 레지스트의 aromatic 구조가 F₂ 레이저에 대해 높은 흡광도를 가지고 있으므로, 193 nm에 사용되는 포토레지스트의 aliphatic 구조를 사용하는 것이 흡광도를 낮출 수 있다. 그러나 여전히 157 nm 파장에 대한 흡광도 문제가 있으며, 대부분의 포토레지스트의 흡광계수가 6~8 μm⁻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.^{12,13} 고분자를 합성한 연구결과들이 발표되고 있다(그림 11).

그러나 이러한 고분자의 합성이 아직 상업적으로 쉽지 않은 문제가 있다. 투광도 외에 기관과의 밀착성, 노광 후 용해도의 변화폭, 플라즈마 에칭 내성 등에 대한 성능도 뒤따라야 한다. 밀착성에 관한 문제는 포토레지스트의 고분자에 포함되는 불소함량이 높아질수록 떨어지는 문제점이 있으며, 플라즈마 에칭 내성도 불소 함량이 높아질수록 내성이 떨어진다고 보고되고 있다.¹⁴

이러한 재료의 문제점 외에는 현재까지 248 nm, 198 nm에서 사용되는 포토레지스트의 작용 기작인 화학증폭형 시스템, post-exposure bake, 광산화산 등이 이루어 진다는 점은 동일하며, 페놀류와 비슷한 pKa를 갖는 고분자를 사용할 때 현재 사용되는 현상 공정에도 적용될 수 있다고 발표되었다.^{15,16}

현재 아직까지 상업화된 공정에서 F₂ 레이저를 사용하는 곳은 없으며, 종전까지 차세대 공정기술로 큰 주목을 받았으나, 최근 ArF immersion에 대한 관심

과 차세대 리소그래피기술(NGL: next generation lithography)로 EUV 시스템이 채택됨에 따라 기술과 재료에 대한 이목이 감소되고 있다.

3.2.2 EUVL(Extreme UV Lithography) 시스템

원자외선(DUV: 수백 nm 파장) 리소그래피 기술의 연장선에서는 65 nm 이하의 pattern을 구현할 수 없다는 원리적 한계가 있다. 따라서 리소그래피 기술에서의 혁신적인 변화없이 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 의해, 1998년도부터 미국, 일본, 유럽에서 각 요소기술 개발을 위한 투자를 대폭 확대하고 있으며, Intel은 EUV 리소그래피의 양산 적용을 이미 공표한 바 있다. 그러나 이 기술은 13.5 nm 파장의 특성 때문에 이전의 원자외선 기술과는 전혀 다른 개념의 광원, 광학계, 마스크 감광제 등을 요구하고 있어, 앞으로 기술개발 추이가 주목되는 분야이다.

광학계는 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 한다. 또한 정밀하게 반사경 표면이 가공되어야 할 뿐만 아니라 최대 반사율을 가지고 상의 왜곡이 없도록

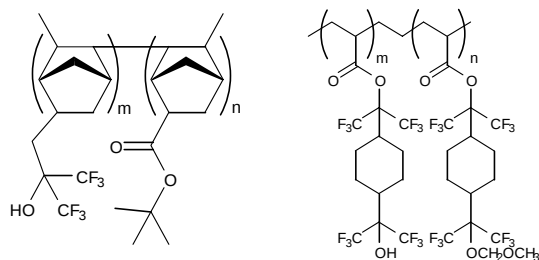


그림 11. F₂ 엑시머 레이저 리소그래피 포토레지스트용 고분자의 예.

표 14. 기존 리소그래피와 EUV 리소그래피의 차이점

요소기술	EUV Lithography	기존 Lithography
마스크	- 반사형 마스크 - LTEM 기관/EUV 반사 다층막/흡수체 패턴 2억 원/매 이상	- 투과형 마스크 - Quartz 기관/Cr 반사 기관 1억 2천 만원/매 (critical layer)
광학계	반사형 광학계	투과형 광학계
레지스트	고감도, 고해상도 EUV, 레지스트	화학증폭형 DUV 레지스트
광원	13 nm 파장의 EUV - DPP, LPP 등의 플라즈마 광원	157 nm, 193 nm, 248 nm의 DUV - 특성 파장을 내는 레이저 광원

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

대부분의 EUVL projection 광학계는 4개 이상의 반사경으로 이루어진다. 광원에서 발생한 빛은 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 보이나 흡수가 커진다.

현재까지 개발된 소재가 가지고 있는 문제점은 EUV에서의 노광시 레지스트 소재의 흡광 계수에 대한 것과 노광 후 현상시 충분히 빠른 감도를 갖아야 하며, 낮은 가스형성(out gassing)으로 구현할 수 있는가에 대한 것이 있다.¹⁷

대부분의 물질들에 EUVL에 사용되는 13 nm 파장에 대해 높은 흡광 계수를 가지고 있다.¹⁸

방향족 고리화합물은 포토레지스트의 흡광도를 낮추어 주며, 에칭 내성도 증가한다. 그러므로, KrF 리소그래피에 사용되는 poly(4-hydroxystyrene)이 EUVL용 박막의 단일층 포토레지스트에 적용될 수 있다(그림 12).

포토레지스트에 요구되는 특성으로는, 낮은 흡광도와, 높은 에칭 내성 뿐 아니라, 충분히 빠른 감도, 기관과의 밀착성, 가스 형성의 최소, LER(line edge roughness)의 최소화가 이루어져야 한다.^{19,20} 빠른 감도를 얻으면서 적은 LER과 해상도 성능에 대한 감

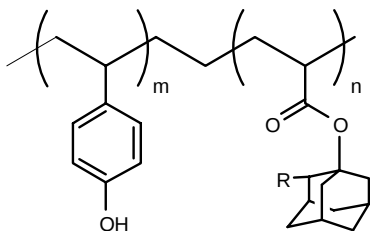


그림 12. EUV 포토레지스트 고분자의 예.

소가 없어야 하는데, 박막으로 시행함으로써 얻을 수 있으나, 에칭 내성 성능에 감소가 있다.

PMMA와 poly(4-hydroxystyrene)이 EUV용 포토레지스트의 일반적인 고분자로 사용되는데, 주 사슬에 여러 가지 작용기 혹은 보호화된 작용기를(아세탈, t-butoxycarbonyl, t-butyl) 사용한다. 좀 더 나은 내에 청성을 위해서는 alicyclic 보호기(2-methyl-2-adamantyl group)를 사용하면 개선되어질 수 있다.²¹

3.2.3 E-beam 리소그래피

현재 사용되고 있는 i-선, g-선에 이어 화학증폭형인 KrF, ArF 등 각각의 노광 시스템은 성능 좋은 재료들의 개발과 마찬가지로 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 있었다. 또한 이렇게 작아지는 선폭의 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 내에청성 등이다.²²

최초로 전자 빔으로 포토마스크를 제작하는 용도로 사용한 포토레지스트는 고분자의 주사슬을 절단하여 용해도를 높이는 기작을 이용하였다.

그림 13과 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(poly-methylmethacrylate)이다.²⁴⁻²⁶ 이것은 간단하지만 다른 어떤 리소그래피 방법 중 가장 높은 해상도를 보여주었고, 이후 마스크 제작용 전자 빔 포토레지스트

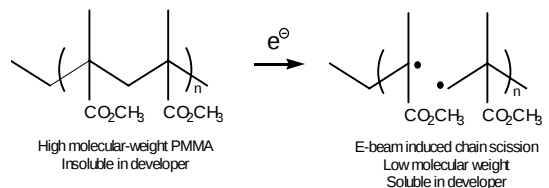


그림 13. 전자 빔을 이용한 PMMA 주사슬 절단 기작.²³

의 개발에 기본적인 개념이 되었다. PMMA를 기본으로 성능을 개선하는 다양한 연구 발표들이 있었다. 고분자에 할로젠 원소 등의 강한 electron withdrawing기가 아크릴레이트기의 α -position에 존재하게 되어 생성되는 자유라디칼이 안정화되는 효과에 고분자의 분해가 촉진된다. 이러한 조건들을 맞추어 만들어진 포토레지스트의 감도가 10 kV에서 1 uC/cm^2 까지 빨라지는 것으로 보고되었다.²⁷ 그러나 높은 해상도와 빠른 감도에도 불구하고 PMMA 시스템의 포토레지스트는 에칭 내성이 약한 성질을 가지고 있으므로 PMMA를 대체하는 연구도 진행되고 있다.

PMMA 외에 poly(1-butene sulfone)도 또 다른 주 사슬 절단 기작의 고분자 재료로 사용될 수 있다.^{28,29} 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 노볼락 수지를 첨가하여 에칭 내성을 향상시킨 것이 있으며, 노볼락 수지의 높은 흡광도에 따른 낮은 감도를 해결하기 위해 2층막 포토레지스트가 보고되었다.³⁰

최근 들어 전자 빔을 이용한 포토레지스트에 높은 해상도, 빠른 감도, 좋은 에칭 내성의 목적으로 화학증폭형 시스템을 이용하기 시작하였다.^{30,32} KrF (248 nm), ArF (198 nm)에서 쓰이는 화학증폭형 시스템은 위와 같은 많은 장점들로 인해, 차세대에 쓰일 F₂, EUVL, 전자 빔 용 레지스트에 적용하는 연구가 진행되고 있다.

3.2.4 나노 임프린트(Nanoimprint)

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 명칭되는 양각(positive copy)법과 임프린트법이나 molding으로 불리는 음각(negative copy)법의 두 가지 방식으로 이루어지며 레지스트 에칭 공정을 거친다.

3.2.4.1 폴리머 스탬프(Polymer Stamp)

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

문제점으로 실용화되지 못하였으나, 현재는 PDMS (polydimethylsiloxane)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.

3.2.4.2 나노 임프린트법(Nano Imprint or Molding)

1994년 프린스턴 대학의 Stephen Chou 교수에 의하여 제안되었으며, 나노 구조물 및 나노 소자의 경제적 대량 생산에 적합한 잠재력 높은 기술로 평가받고 있다. 경질 원판을 연성 기판에 압착하여 형상을 구현하는 방식으로 폴리머 스탬프 방식에 비해 정확도와 회로 배열 상태가 우수하여 sub-wavelength optics에 상업적으로 이미 적용하고 있다.

임프린트 기술의 장점은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 선폭 20 nm 이하의 나노 스케일을 재현성(re-liability) 있게 구현
- 2) 대량 생산이 비교적 용이
- 3) 마스터 원판 제작 비용이 낮아 소량 다품종 생산에도 강점
- 4) 기판 재료로 플라스틱을 사용하는 경우에 다른 기술에 비해 더 적합

전자 회로 제작에 이 기술을 적용하는 데 있어 주요한 이슈들은 결함(defect)과 오버레이 정합(overlay registration)이라 할 수 있으며, 이들 문제의 미해결이 극 자외선 리소그래피나 전자 빔 리소그래피에 비해 임프린트법이 덜 주목 받는 이유이다.

Molecular Imprint사는 Motorola의 지원을 받아 'step-and-flash'라는 기술을 개발 중이며, Nanonex사의 나노 임프린트 기술은 NanoOpto에 의해 sub-wavelength optics용으로 상용화되어 있다. 그 외 많은 기업들이 나노 임프린트 기술 관련 R&D를 수행 중이나 현재까지는 전자산업에 응용되고 있지는 못한 상태이며, 그 중에서 스웨덴의 Obducat사가 현재로써는 기술 수준이 가장 앞서 있는 상황이다.

이른 시기에 회로 패턴닝에 응용될 것으로 보이지만은 않으나, 향후 당분간은 앞에서 언급한 바와 같이 micro fluidic system과 같은 틈새시장 공략을 통해 응용 영역을 넓혀나갈 것으로 전망된다.

3.2.5 Dip-pen (DPN)

펜촉에 잉크를 묻혀 사용하는 고전적인 펜(dip-pen)의 원리를 응용한 것으로, 1개 이상의 AFM 프로브(probe)를 사용하는 시스템으로 10 nm 이하의 선폭을 갖는 패턴을 구현할 수 있으며, 다양한 종류의 잉크(전도성 잉크 포함) 사용이 가능하고 어레이 제작을 통해 병렬 작업이 가능한 장점이 있다.

DPN은 AFM 기반 기술이기 때문에 쓰기 기능 뿐만 아니라 읽기 기능도 가능하며 이를 토대로 하여 회로의 검사와 문제가 발생한 부분의 수리(repair) 장비에 응용 가능하다.

기존의 포토리소그래피나 임프린트법이 포토 마스크나 마스터 원판 제작을 필요로 하는데 반해, DPN법은 이를 필요로 하지 않아 상대적으로 단순한 공정으로 이루어져 대규모 생산 시스템에는 적합하지 않으나 프로그램화를 통한 소량 다품종 생산에는 상대적 강점을 가지고 있다. 그러나 현재까지 DPN을 IC 대량 생산에 사용하는 단계까지는 도달하지 못했으며, 이에 적합한 대형 어레이도 개발되지 않은 상태이다.

NanoInk사는 수백만 개의 프로브 어레이를 시연하였으며 IBM은 4096개의 프로브가 독립적으로 명령을 받아 움직이는 어레이를 시험 중에 있다.

DPN법은 향후 디자인에서 생산까지 신속한 전개를 필요로 하는 분야에서 선호될 것으로 전망되며 DPN의 특성상 신속한 프로토타입 제작에서 경쟁력을 보일 것으로 기대된다. 또한 상대적으로 높은 정밀도를 바탕으로 직접 패턴 구현뿐만 아니라 마스크나 마스터 원판의 제작에도 널리 응용되고, 이를 바탕으로 센서 기술이나 다른 고가 장비에 적용 가능할 것으로 보인다.

3.2.6 자기 조립(Self-Assembly)

기존의 리소그래피 방식들은 top-down 형태의 기술들인데 반해 템플릿 리소그래피의 경우 자기 조립 기술은 bottom-up 방식을 취하고 있다는 점에서 근본적인 차이점이 있다. 자기 조립의 개념은 자발적인 구조 형성을 위해 분자 레벨에서 구조를 디자인하는 기술을 의미한다. 이 방법은 물질의 합성 원리를 이용하는 것으로 일단 공정이 확립되면 대량 생산이 용이하다는 장점이 있지만 기존 기술에 의해 제조된 인공물과는 디자인과 작동 원리에서 큰 차이를 보이고, 그 원리의 이해도 또한 매우 낮아 기초적인 연구에 머무르고 있다.

이 기술을 전자 산업에 적용하는 데 있어 초기에는 전자 장치용 부품(예: 나노와이어) 제작에만 국한될 것으로 보이며 따라서 제작된 부품을 회로상에 위치시

키는 것이 가장 중요한 연구 이슈가 될 것으로 보이는데, 현재 주사 탐침 현미경(SPM; scanning probe microscopy)을 사용하여 구현이 가능하지만 대량 생산에는 적합하지 않아 지속적인 연구 개발이 필요하다.

단백질 특히 DNA와 같은 바이오 분자가 자기 조립에 가장 적합한 소재로 인식되고 있지만 바이오 분자의 경우 외부 환경에 의해 쉽게 손상되기 때문에 직접 사용되기 보다는 금속이나 양자점 형성을 위한 템플릿으로 활용하여 자기 조립을 유도하는 방식이 채택될 가능성이 높다.

DNA는 균일한 어레이와 그리드 제작에 사용되는 금속 나노 와이어용 템플릿으로 사용되어 왔는데, 이스라엘 연구진들은 실리콘 기판 위에 탄소 나노 튜브를 배열하고 나노 와이어를 형성시키는 데 이를 적용하였다.

이 기술이 실제로 리소그래피에 적용되는 데에는 상당한 기간이 필요한 것으로 보이며, 현재의 전망으로는 메모리 부문에서 최초로 상용화될 것으로 예상된다.

4. 맺음말

반도체 시장은 세계 단일 시장으로서 국내 기업간의 경쟁이 아닌 세계 우수 기업간의 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 책임하에 이루어져야 한다. 그러나 민간의 자율적인 노력만으로 세계적인 경쟁력을 확보하기란 그리 만만해 보이지 않는다. 세계적인 경쟁력 확보를 위해서는 산, 학계, 정부와의 긴밀한 컨소시엄이 절실한 때라 생각되며, 반도체 산업 발전의 기반이 되는 인력 양성, 반도체 장비 및 재료 산업 등 관련 산업의 인프라 구축 지원, 외국인 투자 유치 등을 통한 선진 기술 전수 등을 통해 반도체 산업의 경쟁력을 강화하지 않는 한 세계 최강의 반도체 산업 및 전자재료 강국을 이룩하기란 그리 쉽지 않을 것이다. 이를 위해 범한국적인 인프라와 적극적인 투자가 더욱 더 강화하여야 한다고 생각되어진다. 개인적으로 세계 최강의 반도체, 전자재료 산업국이 되길 고대한다.

참고문헌

1. O. Sus, *Lebig's Annlen der Chemie*, 65, 556 (1994).
2. A. Levine, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, ACS*, 1, 10 (1969).
3. E. Reichmanis, *et al. Chem. Mater.*, 3, 394 (1991).
4. 특집 포토레지스트 재료-화상형성용 유기 감광제, *한국화상학회지*, 4, 45 (1998).
5. W. Hinsberg, F. Houle, M. Sanchez, J. Hoffnagle, G. Wallraff, D. Medeiros, J. Cobb, and G. Gallatin, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng.*, 1, 5039 (2003).
6. A. Wei *et al.*, *Microelect. Eng.*, 73-74, 29 (2004).
7. Roderick and R. Kunz, *et al.*, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 1, 73 (2004).
8. H. F. Houl, H. Ito, K. Kanzawa, and Seok-Won Lee, *Proc. 13th intl. Conf. on Photopolymers, Soc. of Plastics Eng.*, Tamiment, PA, 2003.
9. W. Hinsberg, *et al.*, *Proc. SPIE*, 5376, 21 (2004).
10. M. Yoshida, K. Endo, K. Ishizuka, and M. Sato, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 17, 603 (2004).
11. K. J. Przybilla, H. Röschert, and G. Pawlowski, *Adv. Mater.*, 4, 239 (1992); *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1672, 500 (1992).
12. R. R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, R. B. Goodman, D. K. Downs, and J. E. Curtin, *Vac. Sci. Technol., B*, 17, 3267 (1999).
13. A. K. Bates, M. Rothschild, T. M. Bloomstein, T. H. Fedynyshyn, R. R. Kunz, V. Liberman, and M. Switkes, *IBM J. RES. & DEV.*, 45, 605 (2001).
14. T. H. Fedynyshyn, R. R. Kunz, R. F. Sinta, M. Sworin, S. P. Doran, and M. L. Lind, *Proc. SPIE*, 4345 (2001).
15. Young C. Bae, Katsuji Douki, Tianyue Yu, Junyan Dai, Dirk Schmalijohann, Hilmar Koerner, and Christopher K. Ober, *Chem Mater.*, 14, 1306 (2002).
16. H. Ito, N. I. Seehof, and R. Sata, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 77, 449 (1997). H. Ito, N. Seehof, R. Sata, T. Nakayama, and M. Ueda, *ACS Symp. Ser.*, 706, 449 (1998).
17. P. M. Dentinger, L. L. Hunter, D. J. O'Connell, S. Gunn, D. Goods, T. H. Fedynyshyn, R. B. Goodman, and D. K. Astolfi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6, 2962 (2002).
18. N. N. Matuzawa, S. Okazaki, and A. Ishitani, *Microlithography World Autumn*, 20 (2000).
19. R. L. Brainard, J. Cobb, and C. A. Cutler, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 16, 401 (2003).
20. R. L. Brainard, C. Henderson, J. Cobb, V. Rao, and J. F. Mackevich, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17, 3384 (1999).
21. E. Gonsalves, M. Thiagarajan, J. H. Choi, Paul Zimmerman, F. Cerrina, P. Nealey, V. Golovkina, J. Wallace, and N. Batina, *Microelect. Eng.*, 77, 27 (2005).
22. M. Moreau, *Semiconductor Lithography Principle, Practices, and Materials*, Plenum Press, New York, 1998.
23. D. R. Medeiros, A. Aviram, C. R. Guarnieri, W.-S. Huang, R. Kwong, C. K. Magg, A. P. Mahorowala, W. M. Moreau, K. E. Petrillo, and M. Angelopoulos, *IBM J. RES. & DEV.*, 45, 639 (2001).
24. I. Haller, M. Hatzakis, and R. Srinivasan, *IBM J. RES. & DEV.*, 129, 2576 (1968).
25. K. Harada, T. Tamamura, and O. Kogure, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1648 (1977).
26. M. Kakuchi, V. S. Sagawara, K. Murase, and K. Matsuyama, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1759 (1981).
27. S. Matuda, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 410 (1977).
28. R. J. Collier and D. R. Herriott, U.S. Patent 3,900,737 (1975).
29. M. Kaplan and E. B. Davidson, U.S. Patent 3,893,127 (1975).
30. J. Paraszczak, E. Babich, and J. Heidenreich, *Proc. SPIE*, 3546, 98 (1998).
31. M. Kurihara, T. Segawa, D. Okuno, N. Hayashi, and H. Sano, *Proc. SPIE*, 3412, 279 (1998).
32. T. Segawa, M. Kuruhara, S. Sasaki, H. Inomata, N. Hayashi, and H. Sano, *Proc. SPIE*, 3412, 82 (1998).