

플라즈마중합 (MMA-Sty-TMT) 박막의 레지스트 특성조사

박종관*, 박상현**, 박복기***, 정해덕#, 한상욱##, 이덕출*
*인하대학교 **경남대학교 ***전북산업대학교 #목포대학교 ##충남대학교

A study on the resist characteristics of plasma polymerized thin film of (MMA-Sty-TMT)

J. K. Park*, S. H. Park**, B. G. Park***, H. D. Jung#, S. O. Han##, D. C. Lee*
*Inha Univ. ** Kyungnam Univ. ***Jeonbuk Ind. Univ.
#Mokpo Univ. ##Chungnam Univ.

Abstract

Fine lithographic technology in a submicron design regime is necessary for the fabrication of VLSI circuits. In such lithography, fine pattern delineation is performed by electron beam, ion beam and X-ray lithography instead of photolithography. Therefore, the new resist materials and development method have been required.

So, we are investigating another positive E-beam resists which have high sensitivity and dry etching resistance.

Plasma co-polymerized resist was prepared using an interelectrode gas-flow-type reactor. Methymethacrylate, tetramethyltin and styrene were chosen as the monomer to be used. The delineated pattern in the resist was developed with gas-flow-type reactor using an argon and O₂ as etching gas.

We studied about the effects of discharge power and mixing rate of the co-polymerized thin film. The molecular structure of thin film was investigated by ESCA and IR, and then was discussed in relation to its quality as a resist.

1. 서론

현재의 리소그래피 공정에 있어서 레지스트막 형성과 제거를 제외한 모든 공정은 거의 건식화가 이루어졌으나 이러한 공정만은 아직도 습식으로 행하여 지고 있는 형편이다. 이로 인하여 negative형 레지스트에서의 swelling 현상, 용매로 인한 오염, 먼지에 기인한 mask fault 등의 문제점이 제시되고 있다. 그러므로 전체 리소그래피 공정이 건식화 된다면 VLSI 전체 공정은 단일 진공내에서 자동적으로 수행되어 지고 따라서 공정

의 신뢰도 증가를 기대할 수 있으며 VLSI 생산 효율의 증대를 가져올 수 있다.

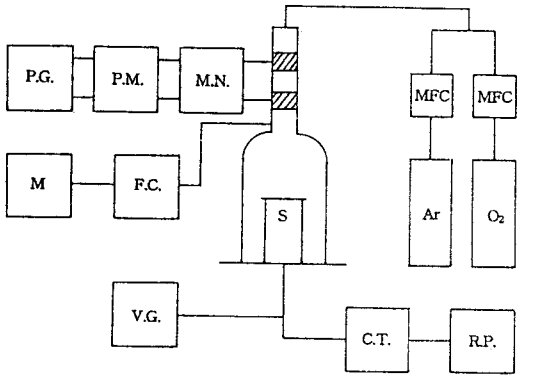
또한 DRAM(Dynamic Random Access Memory) VLSI의 용량을 결정하는 gate의 선폭은 종래의 Optical 리소그래피에 의해서는 그 한계가 있으며 이러한 문제점을 극복하기 위하여 electron beam, ion beam 또는 x-ray등이 제안되고 있으며 이에 대한 새로운 레지스트와 현상방법등이 요구되고 있다.

E-beam용 레지스트로 사용되고 있는 PMMA (poly-methymethacrylate)는 고해상도인 장점을 갖고 있지만 낮은 감도와 건식 에칭에 대한 내성이 부족하여 이에 대한 새로운 재료가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존에 사용되는 PMMA의 모노머인 MMA(methymethacrylate)를 기반으로 하여 감도와 내 에칭성의 향상을 위해 가스유동형 플라즈마장치를 이용하여 액상의 MMA, styrene 및 TMT(tetramethyltin)를 플라즈마중합법을 이용하여 유기박막을 제작하고 E-beam용 레지스트로의 응용에 대해 연구하였다. 또한 레지스트의 현상을 O₂와 Ar가스를 이용하여 플라즈마에칭으로 수행하므로써 lithography 공정의 개선을 시도하였다

2. 실험방법

방전부 양단 외부에 탄소 전극이 부착되고 방전부 하단에 알루미늄 노즐이 설치된 가스유동형 플라즈마 중합장치로 방전전력을 20~70[W], Ar가스 유량을 10~30 [cc/min]으로 변화를 주었으며 반응관의 압력은 0.2 torr 로 하고 모노머의 유입량은 일정하게 유지시켜 플라즈마 중합막을 작성하였다. 공중합시 MMA와 styrene을 9:1 비율로 섞은 후에 TMT를 2~5% 첨가하였다.

완성된 시료의 e-beam 레지스트 특성평가는 Si wafer 상에 플라즈마 중합막을 형성한 후 Vector Scan 방식의 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사용하여 폭



P.G. : plasma generator P.M. : power meter M.N. : matching network
 V.G. : vacuum gauge C.T. : cold trap R.P. : rotary pump
 F.C. : flow checker M : monomer S : substrate
 MFC : mass flow controller

Fig.1 Schematic diagram of plasma polymerization device

3 μ m인 패턴을 형성하였다. 이때 가속전압은 30kV로 유지하고 조사량은 20~900 μ C/cm²의 범위로 수행하였다. E-beam에 의해 레지스트 위에 패턴을 묘화한 후 박막 제조시 사용한 반응관 내에서 Ar-O₂ 혼합가스로 방전 전력 100W, 현상시간 수십초에서 수십분으로 현상하였으며 현상후 α -step(ALPHA-STEP V3, Tencor Ins.)을 이용하여 패턴형상을 스케닝하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마중합된 고분자는 중합되는 동안 이온이나 라디칼에 의해 지속적인 영향을 받게되어 높은 가교도를 갖게 되지만 이로 인하여 중합된 박막은 원래의 모노머 성질을 유지하기 어렵기 때문에 이러한 특성은 리소그라피 공정에 따라서 장점 또는 단점이 될 수 있는 양면성을 갖고있다. 따라서 중합시의 파라메타와 분자구조와의 관계에 대한 규명은 매우 중요한 연구 과제로서 본 연구에서 플라즈마 공중합한 poly(MMA+Sty+TMT)의 구조를 분석하고 공중합 여부를 확인하기 위하여 그림2에 I.R. spectrum을 나타내었다.

스티렌에서 나타나는 3000~3100cm⁻¹ 사이의 방향족 CH 피크와 700cm⁻¹에서의 벤젠에 의한 피크가 형성되었으며, 또한 PMMA에서 관측되는 C-H 신축진동을 나타내는 2950cm⁻¹에서의 피크와 CH₂를 나타내는 1450cm⁻¹에서의 피크가 관측되므로 플라즈마중합된 박막내에 MMA와 스티렌이 공중합을 추정할 수 있다. 그리고 1600cm⁻¹ 부근의 피크는 MMA와 TMT의 반응의 결과로 형성된 R-(COO)-Sn을 나타내고 760cm⁻¹에서의 피크는 CH₃-Sn을 나타내는 것으로 추정되어 박막내의 Sn의 존재를 확인하였다.

한편 일반적인 MMA에서 보이는 1730cm⁻¹과

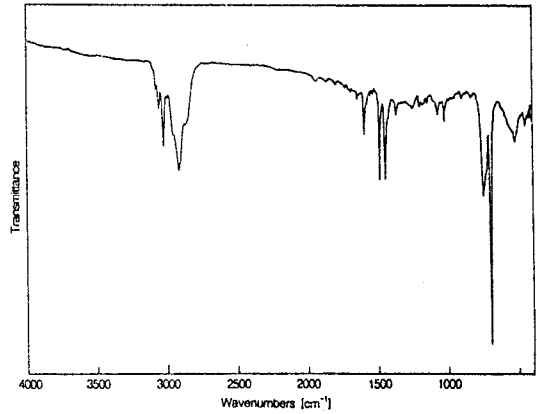


Fig.2 I.R. spectrum of plasma polymerized thin film at discharge power of 30[W]

1140cm⁻¹에서 나타나는 카르보닐기에 함유된 C=O 신축진동과 에테르기의 C-O 신축진동이 거의 나타나지 않고 있는데 이는 레지스트 내의 C/O의 비가 증가할수록 건식에칭시 내에칭성이 향상된다는 H.Gokan의 이론과 부합하므로 플라즈마중합막이 건식에칭시 내에칭성이 향상될 것으로 기대된다.

그림3은 플라즈마중합시의 방전전력에 따른 중합율을 나타낸 것이며 MST2는 MMA와 스티렌을 9:1로 혼합한 모노머에 TMT를 2% 첨가한 것이며, MST5는 TMT를 5% 첨가한 것이다. 플라즈마중합막의 중합속도는 방전전력에 따라 증가하여 70[W] 이상에서는 중합속도가 둔화되었다. 한편 TMT의 첨가량이 적을수록

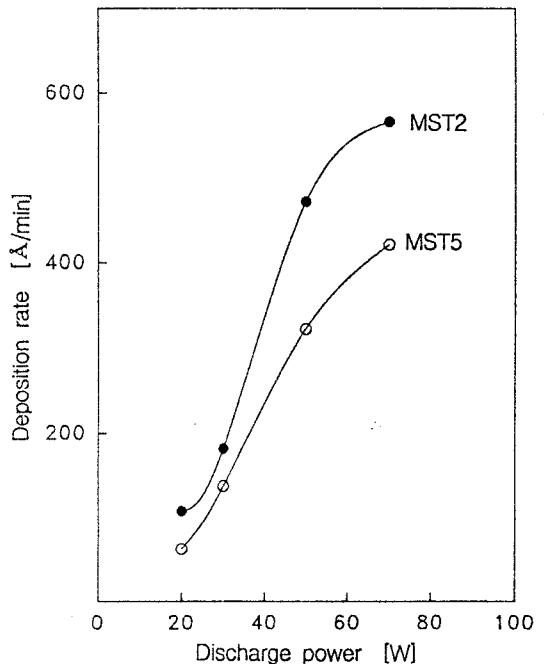


Fig.3 The deposition rate of thin films with discharge power during polymerization

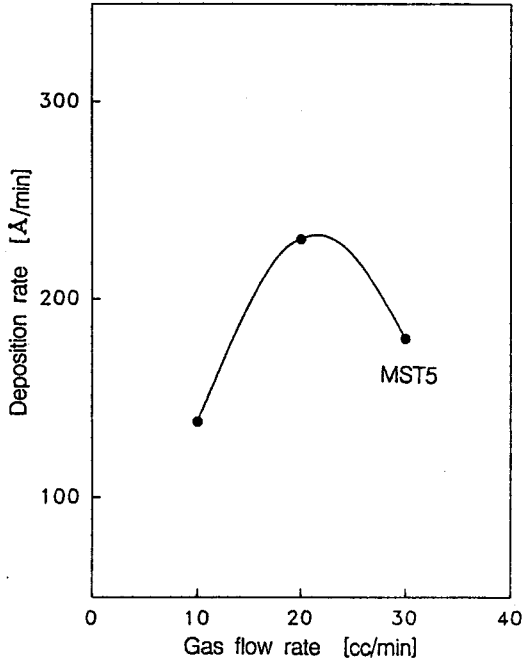


Fig.4 The deposition rate of thin films with flow rate of carrier gas

증합속도가 높게 나타는데 이는 결국 TMT의 증합속도가 MMA나 스티렌에 비해 낮다는 것을 의미한다.

그림4는 MST5를 방전전력 30[W]에서 캐리어 가스인 Ar의 유량에 따른 증합율을 나타낸 것이며 Ar 유량이 20[cc/min]인 경우에 증합율이 가장 높게 나타났다.

한편 현재의 리소그래피 공정에 있어서는 플라즈마나 가속이온을 사용하는 건식 에칭이 많이 사용되고 있는데 기존에 레지스트로 사용되는 유기박막은 이러한 건식 에칭에 대한 내성이 부족하거나 또는 내에칭성이 우수하면 감도가 낮아 실제 공정에 사용되지 못하고 있다. 그러므로 플라즈마증합막내에 방향족구조를 갖게 하기 위하여 스티렌을 혼합하고 e-beam에 대한 감도를 높이기 위해 TMT를 첨가하여 플라즈마증합막을 제작하고 내에칭성과 감도를 조사하였다.

그림5는 제작된 박막의 내에칭성을 조사하기 위해 RIE mode에 있어서 O₂에 대한 에칭율을 나타내었다. 증합시의 방전전력의 증가에 따라 박막의 식각율은 감소되었으며 MST5인 경우 30[W]에서 거의 일정하게 유지 되었으며 MST2는 50[W]에서 포화되었다.

4. 결과

본 연구는 새로운 e-beam용 레지스트의 개발 및 완전한 dry lithography의 실현을 위해 플라즈마증합법을 이용하여 제작한 (MMA-Styrene-TMT) 공중합박막의 구조와 레지스트 특성을 조사하였다.

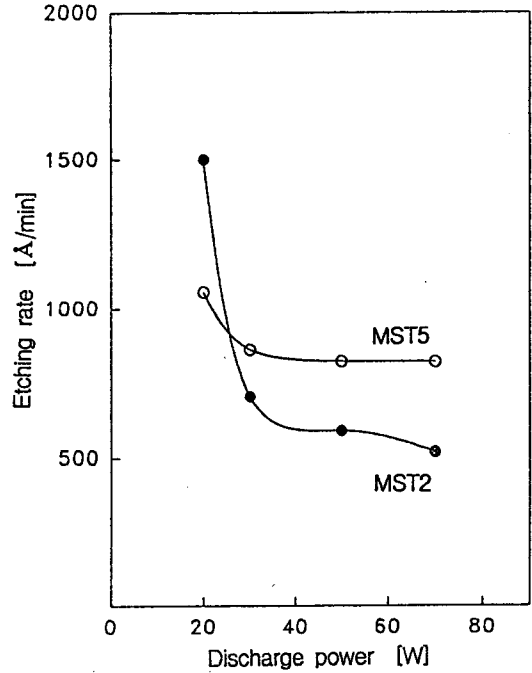


Fig.5 The etching rate of thin films with discharge power during polymerization

제작된 시료의 IR spectrum 분석을 통하여 성공적인 플라즈마공중합막을 제작하였으며 방전시의 파라메타의 변화로 박막의 구조 및 두께를 조절할 수 있는 가능성을 타진하였다. 한편 기존의 유기 레지스트박막이 건식 에칭시의 내에칭성에 문제점이 있지만 제작된 플라즈마증합막은 높은 가교도와 박막내의 방향족기들의 영향으로 RIE mode에 있어서 O₂에 대한 내에칭성이 우수하게 나타났다으며, TMT의 첨가로 인하여 e-beam에 대한 감도가 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. B.J. Curtis, H.R. Brunner and M. Ebnother, J. Electrochem. Soc., 130, 2242 (1983)
2. 이덕출의 4인, 대한전기학회 방전및고전압연구회 춘계학술연구발표회논문지 pp.76~79, (1993)
3. K. Montasser and S. Hattori, Thin Solid Films, 117, 311(1984)
4. 森田慎三, 日本化学會誌, 10, 1670 (1984)
5. H. Gokan, et al, J. Electrochem. Soc., 130(1), 143 (1983)
6. S. Morita, G. Sawa and M. Ieda, J. Macromol. Sci., A10 (3) 501 (1976)
7. W. L. Brown, T. Venkatesan, and A. Wagner, "Ion Beam Lithography," Solid State Technol., 24(8) 60 (1981).