

플라즈마 중합법에 의해 제작된 폴리스틸렌의 레지스트 특성 조사(II)

정순용*, 진경시**, 김득연***, 박종관*, 박상근*, 이덕철*

*부산전문대학 **울산공업전문대학 ***인하공업전문대학 #인하대학교

A study on the resist characteristics of polystyrene by plasma polymerization(II)

S. Y. Jung*, K. S. Jin**, D. Y. Kim***, J. K. Park*, S. G. Park*, D. C. Lee*

*Busan Junior Col. **Ulsan Junior Col. ***Inha Junior Col. #Inha Univ.

ABSTRACT

Plasma polymerized thin films was prepared using an interelectrod inductively coupled gas-flow-type reactor. Styrene was chosen as the monomer to be used. This thin films were also delineated by the electron-beam apparatus with an acceleration voltage 30kV, and the pattern in the resist was developed with RIE 80 with argon gas mixture ratio, pressure and RF power.

The molecular structure of thin films was investigated by GPC and FT-IR and then was discussed in relation to its quality as a resist.

In the case of plasma polymerization, thickness of resist could be controlled by discharge duration and power. Also etch rate is increased as to growing pressure with RIE 80.

1. 서론

DRAM(Dynamic Random Access Memory)가 선도하는 silicon 반도체의 공정 및 소자기술은 80년대의 submicron 기술과 90년대의 half micron, 그리고 현재의 quarter micron 기술 시대를 맞고 있다. 이런 DRAM VLSI에서 MOS제작시 광 리소그라피에서는 빛의 회절 현상때문에 미세 패턴에 어느정도 한계가 있다. 이에 따라 고집적도와 미세화를 위해 E-beam, X-ray, Ion-beam 리소그라피에 대한 연구가 계속 행해지고 있다. 이중 E-beam 리소그라피는 현재 gate의 미세한 패턴형성과 Mask제작용으로 사용되고 있다. 따라서 이런 리소그라피에 사용되는 레지스트 개발이 필수적이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 중합막을 이용하여 E-beam레지스트에로의 응용 가능성을 살펴보고자 한다.

플라즈마 중합막은 종래의 화학적 중합법에 의한 박막보다 복잡한 가교결합으로 구성되어 있어 내열성, 내

마모성, 내약품성이 우수한 특성을 가지고 있다. 이런 성질때문에 다층구조 LSI층간절연, 반도체 소자의 보호막, 반투막, 센서용 박막 및 광학용 박막등에 응용되고 있으며, 최근에는 Lithography용 레지스트 박막으로 응용하기 위해 많은 연구가 행해지고 있다. 집적회로에 사용되는 레지스트는 재료자체가 고감도, 고해상도, 열적 안정성, 기관과의 접착성 및 내에칭성이 뛰어난 고유물성을 지녀야 한다. 현재의 E-beam레지스트는 감도는 뛰어나지만 내에칭성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기위해 플라즈마 중합막을 사용하여 내에칭성 향상에 기여하고자 한다.

현재 Negative 레지스트로 알려져 있는 PS(poly styrene)은 습식현상되고 있고, 습식현상시 swelling 현상이 발생한다. 따라서 내에칭성이 향상되는 PPS(plasma polymerized styrene)를 만들어 RIE 80 모드를 이용하여 건식현상을 시도해 보았다. 박막의 구조 분석은 GPC와 FT-IR을 통해 조사하였다.

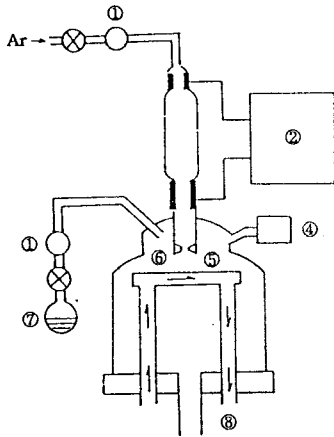
2. 실험

플라즈마 중합장치는 전극사이에 캐리어 가스를 흘려서 그 하류에 유입되는 모노머 가스를 기관상에 중합시키는 내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치를 사용하였다. 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어 가스유량 10ml/min, 가스압력 0.12 torr, 방전주파수 13.56 MHz, 방전전력은 20~70W로 행하였다.

분자량 및 분자량 분포지수를 알기위해 GPC측정을 하였다. GPC는 Waters사의 201 model을 사용하였으며, 용매로서는 DMF(Dimethyl Formamide)에다가 salt로서 0.01몰농도의 TAB(Tetrabutyl Ammonium Bromide)를 첨가해 사용하였다. attenuation은 16, 유속은 1.0 ml/min, 측정온도는 30°C에서 행하였다.

또한 박막의 분자구조 특성을 알기위해 FT-IR spectrum을 조사하였다. FT-IR측정시 단결정 KBr을 기관으로 사용하였으며, 520P model을 사용하였다. resolution은 4.0cm⁻¹, scans은 32로 하여 측정하였다.



No	Description	No	Description
①	Mass Flow	⑤	Sample
②	RF Power Supply	⑥	Al Nozzle
③	Electrode	⑦	Monomer
④	Vacuum Gauge	⑧	Water Cooling

그림 1 플라즈마 중합장치의 개략도
Fig. 1 Schematic diagram of plasma polymerized apparatus

pattern형성은 Si wafer위에 플라즈마 중합막을 형성시킨후 Vector Scan방식의 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사용하여 pattern을 형성하였다. 이때 가속 전압은 30kV로 유지하고 조사량은 200 μ C/cm²~900 μ C/cm²의 범위에서 수행하였다.

묘화된 패턴을 전식현상하기위해 RIE 80(Reactive Ion Etching 80)을 사용하였으며, 여러 조건변화에 따른 내에칭성을 조사하였다. 또한 현상된 패턴을 SEM을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 GPC에 의해 측정된 분자량 및 분자량 분포 지수를 나타내고 있다. 여기서 방전전력이 높아질수록 분자량과 분자량 분포 지수가 높아지고 있음을 알 수 있다. 분자량이 높아진다는 것은 중합도가 높아진다는 것을 나타내지만, 분자량 분포지수가 높아진다는 것은 레지스트의 성능에 좋지 않은 영향을 미친다. 이는 Lai와 Shepherd의 저분자량 분포가 네가티브 레지스트로서 폴리스티렌의 contrast를 향상시킨다는 내용에 따라 높은 방전전력보다는 낮은 방전전력에서 레지스트로서 더 양호한 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

그림 2는 PPS의 IR spectrum이다. 방전전력이 높아짐에 따라 peak값들이 작아지고 있음을 보여주고 있다. 이는 높은 방전전력에서는 가교가 촉진되어 더 broad한

표. 1 GPC에 의해 측정된 PPS의 분자량 분포
Table. 1 Molecular weight distribution of PPS observed by Gel Permeation Chromatography

Sample	중량 평균 분자량 (Mw)	수 평균 분자량 (Mn)	분자량 분포 ($\frac{Mw}{Mn}$)
30[W]	2545.7	1803.5	1.41
50[W]	3770.5	2258.2	1.67
70[W]	4730.7	2562.6	1.85

peak들을 나타낸다고 생각된다. 여기서 주목해야할 peak 값은 2850-3050cm⁻¹사이에서의 amorphous한 CH peak이다. a-CH peak는 넓은 spectra범위에 있어서의 광 흡수성, 우수한 전기적 절연성, 단단한 구조, 화학적 에칭성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. PPS에서는 이 peak로 인하여 내에칭성이 뛰어난 것으로 생각된다.

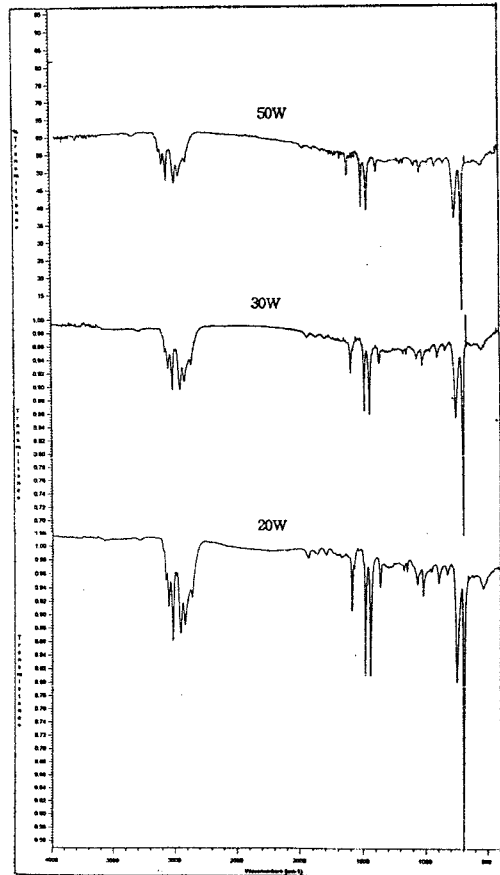


그림 2 방전전력에 따른 PPS의 FTIR 스펙트럼
Fig. 2 FTIR spectra of PPS with discharge power

PPS의 내에칭성 특성을 알아보기 위해 RIE 80 모드를 사용하였다. 그림 3은 RIE 80에서의 압력의 변화에 따른 내에칭률을 나타내고 있다. 압력이 높아질수록 에칭률이 감소함을 나타내고 있다. 이는 전자의 평균자유행정이 감소하여 충돌이 잦아지므로 전자 에너지가 감소하게 된다. 이에따라 자기 바이어스가 감소하여 에칭률이 감소하게 된다고 생각된다.

사진 1은 RIE 80에서 현상후의 SEM사진을 나타내고 있다. (a)는 O₂와 Ar을 사용했을때이고 (b)는 O₂와 CHF₃를 사용했을 때이다. 그림에서 보느바와 같이 (a) 보다는 (b)가 해상도가 더 좋은것으로 나타나고 있다. 이는 (a)에서 Ar에 의한 sputtering현상에 의한 물리적 에칭에 의해 해상도가 안좋아진 것으로 생각된다. 그러나 양쪽 모두 selectivity가 떨어지고 있음을 보여주고 있다. 이의 보완을 위해 감도향상과 더 적절한 에칭 gas의 선택에 대한 연구가 계속되어야 한다고 생각된다.

4. 결론

Negative Resist로서 알려져 있는 styrene을 내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치로 레지스트막을 작성하여 특성을 살펴보았다.

GPC분석으로부터 중합상태를 확인하였고, FT-IR로부터 내에칭성이 있는 구조를 갖고 있음을 관찰하였다.

내에칭률을 조사하기 위해 RIE 80에서 압력에 대한 내에칭률을 조사한 결과 압력이 증가할수록 내에칭률이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 또한 RIE에서 현상된 패턴을 SEM을 통해 관찰한 결과 etching gas에 따라 다른 해상도를 나타내고 있음을 확인하였다. 그러나, 선택도는 모두 좋지않은것으로 나타났다. 앞으로 이의 개선을 위해 감도향상과 더 적절한 etching gas의 선택에 대한 연구가 계속 되어야 한다고 생각된다.

참고문헌

1. S.Morita, J.Tamano, S.Hattori and M.Idea, J. Appl. Phys., 51, 3938(1980)
2. S.M.Rosnagel, J.J.Cuomo, W.D.Westood, "Handbook of plasma processing technology", Noyes publications, U.S.A, pp203-212
3. B.Dischler, A.Bubenzer and P.Koidl, Solid state Commun., Vol.48, No.2, pp.105-108, 1983
4. S.Morita, S.H.Park, Appl. surface science, 60/61, 338-341(1992)
5. K.Itaya, K.Shibayama and Teruo Fujimoto, J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, Vol.129, No.3, 1982

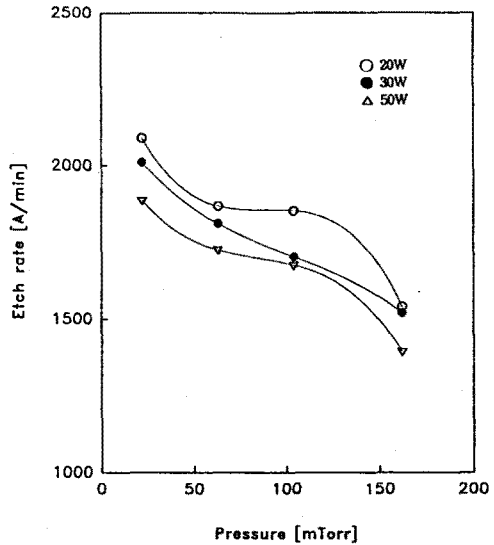
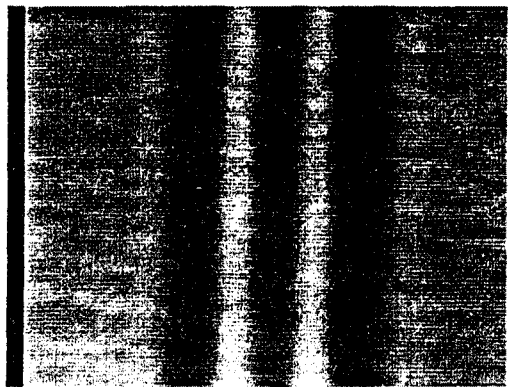


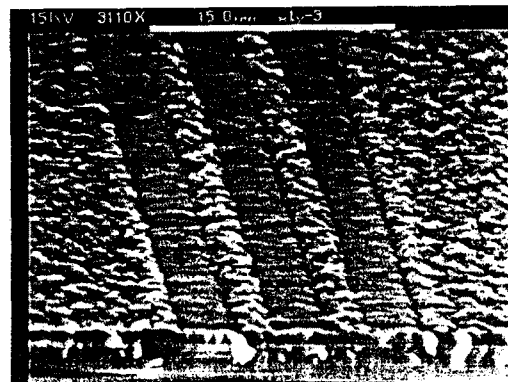
그림 3 RIE 80에서 압력에 대한 내에칭률

Fig. 3 Etch rate vs. pressure in RIE 80

[RF Power 100W, O₂ 35sccm, Ar 10sccm]



(a) RF Power 100W, O₂ 35sccm, Ar 10sccm



(b) RF Power 200W, O₂ 5sccm, CHF₃ 50sccm

사진 1 현상후의 식각사진

Pho. 1 Etch profile of post develop