

플라즈마중합 스티렌 박막의 e-beam 레지스트 특성에 관한 연구

논문
7-5-9

A Study on the E-beam Resist Characteristics of Plasma Polymerized Styrene

이덕출*, 박종관*

(Duck-Chool Lee, Jong-Kwan Park)

Abstract

In this paper, we study on the plasma polymerized styrene as a negative electron-beam resist. Plasma polymerized thin film was prepared using an interelectrode inductively coupled gas-flow-type reactor.

We show that polymerization parameters of thin film affect sensitivity and etching resistance of the resist. Molecular weight distribution of plasma polymerized styrene is 1.41~3.93, and deposition rates of that are 32~383[Å/min] with discharge power. Swelling and etching resistance becomes more improved with increasing discharge power during plasma polymerization. Etch rate by RIE is higher than that by plasma etching.

Key Words(중요용어) : Electron-beam resist(전자선 레지스트), Plasma polymerization(플라즈마중합), Molecular weight distribution (분자량분포), Etching resistance(내에칭성), Reactive ion etching(반응성 이온에칭).

1. 서 론

초고집적 회로의 제작은 지난 20여년간 눈부신 발전을 거듭하여 메모리 소자의 경우 16M DRAM의 양산을 시작하였으며, 금세기가 끝나기 전에 1G DRAM의 개발이 가능하리라 보여진다. 이러한 반도체 소자를 위한 미세가공은 현재 photo lithography에 의해 행해지고 있지만 이는 광의 회절 현상으로 인하여 정밀도의 한계가 있기 때문에 초고집적화를 위해서는 가공의 미세도나 정도의 향상이 우수한 electron beam, ion beam 또는 x-ray lithography가 주목받고 있다. 이중 electron beam lithography¹⁾는 자외선 대신에 전자선을 사용하는 가공법으로 sub-micron의 패턴형성이 가능하지만 그에 알맞는 레지스트와 가공기술의 개발이 이루어져야 한다.²⁾

Cr, SiO₂, Si, Al등의 각종 기판을 에칭 가공할

때 보호피막으로 사용되는 레지스트는 spin coating법에 의해 도포되어지고 용매에 의해 현상되는 습식공정으로 행하여지고 있어서 박막내의 pin hole이 증가하고, 기판에 단차가 있는 경우 막두께가 고르지 않아 패턴의 크기가 불균일하게 되며, 독성이 강한 용매로 인해 작업상 어려움이 있으며 공정시 먼지에 기인한 mask fault의 위험이 많다. 따라서 최근에는 건식공정에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다. 하지만 건식공정시 기존의 레지스트는 내에칭성이 약하여 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 결국 레지스트에 있어서 가장 큰 문제점은 건식 에칭시의 내에칭성이 약하다는 점과 공정상 습식방법을 채택하고 있다는 것이다. 이로 인하여 레지스트 현상(development)시에 선택성이 없어지고 negative형인 경우 부풀림(swelling)현상으로 인하여 패턴의 정확도가 떨어진다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마를 이용하여 레지스트의 도포와 현상에 대한 새로운 전자빔 레지스트의 개발에 그 목표를 두고 스티렌(styrene)보노머를 여러 조건하에서 중합하여 FT-IR과 GPC(gel permeation chromatography)를 이용한 구조

* : 인하대학교 전기공학과
접수일자 : 1994년 8월 5일
심사완료 : 1994년 9월 5일

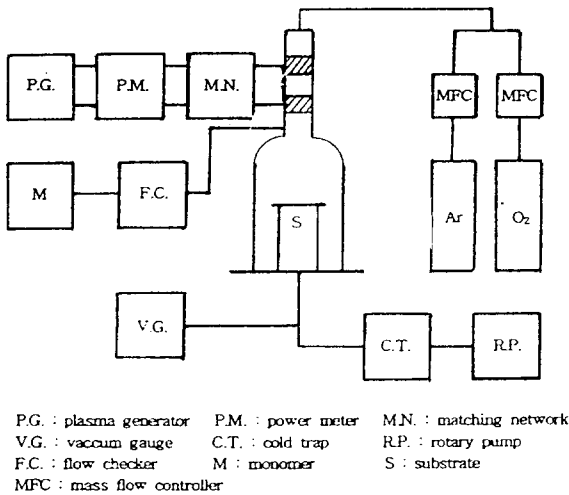
분석을 행하였으며 e-beam 조사후 에칭특성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 플라즈마 중합막의 제작

플라즈마 중합장치는 전원부, 배기 및 진공검출부, 방전부, 가스유입부로 나뉘어지며 이에 대한 시스템의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

플라즈마 중합막은 내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 글로우 방전하에서 모노머를 기판상에 중합시켜 제조하였다. 캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어가스 유량 10[ml/min.], 모노머 주입량 수[ml/min.], 방전 주파수 13.56[MHz], 가스압력 0.2~0.4[torr], 방전 전력은 30~70[W]로 행하였다.



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

그림 1. 플라즈마중합장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of plasma polymerization apparatus.

2-2. 박막의 레지스트 특성 평가

플라즈마중합 styrene의 구조분석을 위해 FTIR(Digilab FTS40)과 GPC를 사용하였으며 이때 박막의 두께는 0.2~1.2 μ m 이었다. GPC 측정시 플라즈마중합 스티렌을 DMF 용액 내에서 용해시켜 측정하였다. 에칭특성은 반응성이온에칭(RIE; Reactive Ion Etching)³¹ 장치에서 방전전력, 압력, 가스혼합비를 변화시키면서 측정하였고, 감도곡선은 Si wafer 상에 SiO₂ 산화막을 입힌 후 플라즈마 중합막을 형성하고 전자빔 장치(LEICA, EBML 300)를 사용하여 가속전압 30kV에서 폭 3 μ m인 배

턴을 형성한 후 잔막 두께를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 습식 공정에서 사용되는 네가티브형 레지스트의 문제점으로는 해상도(resolution)가 높지 않다는 것이다. 즉 현상시에 액상의 용매가 레지스트에 스며들어 부풀어 오르는 swelling현상³²으로 인하여 패턴이 정확하지 못하게 된다. 하지만 플라즈마중합법에 의해 제작된 레지스트는 일반 polystyrene(PS)에 비해 가교도가 높은 분자구조를 형성하고 있으므로³³ 용매의 침투를 방지할 수 있어 swelling현상을 최소화 할 수 있다고 생각된다.

또한 레지스트는 열에 대한 안정성과 특히 기판의 에칭시에 내에칭성이 요구되어지며 이를 위해서는 고분자의 주쇄내에 열에 안정한 방향족기나 C=C 결합을 갖는 기를 포함하여야 하는데 플라즈마중합막의 경우 거의 벤젠고리와 C=C 결합으로 구성되어³⁴ 내에칭성이 우수하리라고 추정된다.

한편 고분자의 분자량분포 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) 값은 레지스트의 대비도(contrast)에 중요한 요소로 작용한다.^{6,7} 즉 분자량분포의 값이 작을수록 contrast가 향상된다는 것을 Lai & Shepherd가 증명하였으며 이때 사용한 Goodyears chemicals사의 폴리스티렌의 분자량분포는 1.07~2.8 이었다.³⁵ 하지만 플라즈마중합법으로 제작한 박막의 분자량분포는 1.41~3.93의 값을 나타내었으며 이를 표 1에 정리하였다. 반응관의 압력을 0.2[torr]로 유지하고 방전전력을 변화시킬때 30[W]에서 가장 낮은 분자량분포를 나타내었다.

표 1. PPS의 플라즈마중합시 방전전력에 따른 분자량분포

Table 1. Molecular weight distribution of PPS with discharge power during plasma polymerization.

중합시의 방전전력	중량 평균 분자량 (M_w)	수 평균 분자량 (M_n)	분자량 분포 (M_w/M_n)
20[W]	2530	644	3.93
30[W]	2545.7	1803.5	1.41
50[W]	3770.5	2258.2	1.67
70[W]	4730.7	2562.6	1.85

그림 2와 그림 3은 플라즈마중합시 방전조건에 따른 박막의 성장율을 나타낸 것이다. 방전전력이

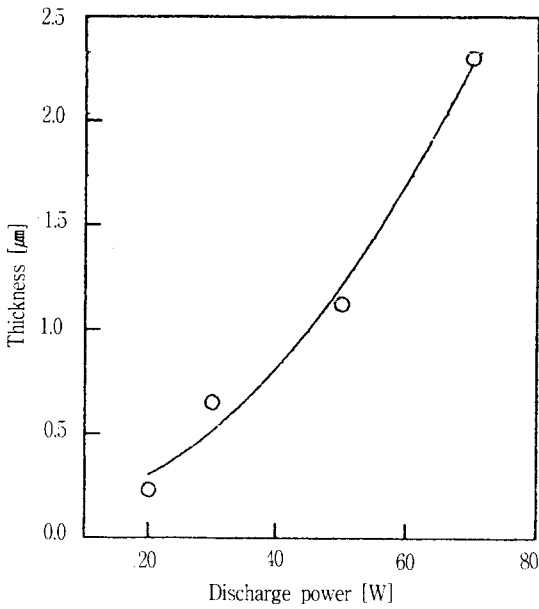


그림 2. 중합시 방전전력에 대한 두께변화
 Fig. 2. Thickness vs. discharge power at polymerization.

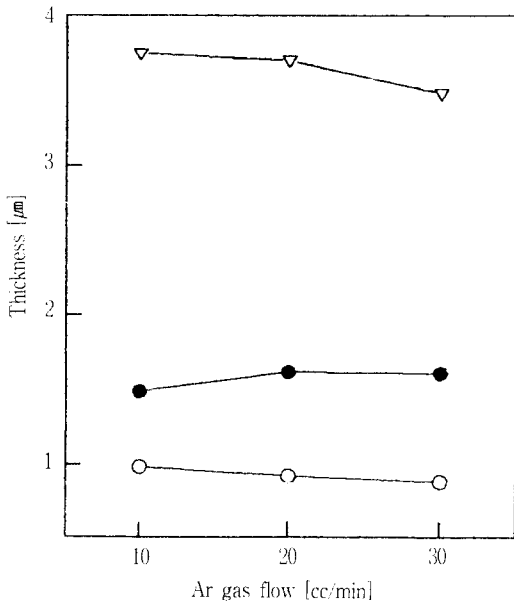


그림 3. 중합시 캐리어가스 유량에 대한 두께변화
 Fig. 3. Thickness vs. carrier gas flow rate at plasma polymerization (○; polymerization at 20W, ●; 30W, ▽; 50W)

증가할수록 박막의 두께는 증가하였지만 캐리어가스인 Ar의 유량을 변화시켰을 때는 두께 변화는

거의 일어나지 않았다. 따라서 방전전력만으로 두께를 조절할 수 있다고 생각되며 반응관 압력 0.2 [torr], 캐리어가스 유량 10[ml/min]에서 중합율은 방전전력에 따라 32~383[Å/min] 이었다.

한편 그림 4는 전자빔 조사에 따른 감도곡선을 나타낸다. 20[W]에서 중합한 시료보다 30[W]에서 중합한 시료의 contrast가 우수함을 보이는데 이는 분자량분포 값이 작을때 contrast가 높다는 GPC 결과와 일치하고 있다. 하지만 감도가 10[mC/cm²]로 그 특성이 실제 공정에 사용되기에는 어려워 감도 개선에 관한 좀더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

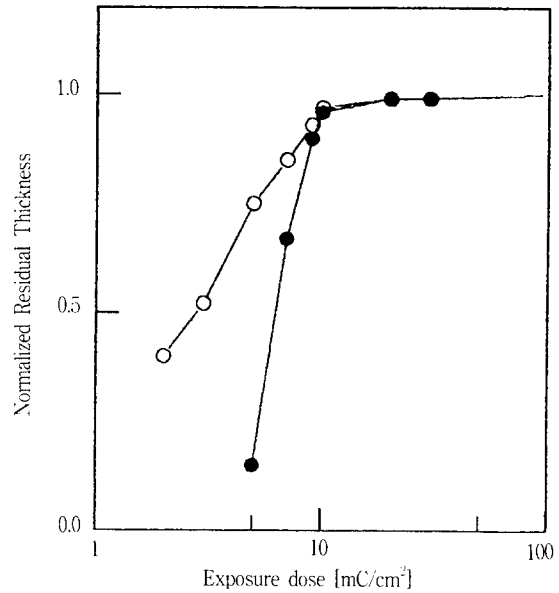


그림 4. E-beam 조사량에 대한 잔막두께
 Fig. 4. Normal residual thickness vs. e-beam exposure dose (○; polymerization at 20W, ●; 30W)

집적회로 제조를 위한 리소그래피 공정은 최근 에 건식공정으로 변화되고 있으며 이로 인하여 건식에 청시에 레지스트의 내에 청성이 문제점으로 대두되고 있다. 따라서 RIE로 에칭할 때의 플라즈마 중합막의 에칭 특성을 그림 5~7에 나타내었다.

그림 5는 0.1[torr], O₂ 25[scem], Ar 5[scem]에서 방전전력에 따른 레지스트의 에칭율을 나타낸 것이다. 방전전력이 증가할수록 플라즈마내의 전자가 더 많은 에너지를 얻게 되며 이에 따른 전자충돌반응인 여기, 이온화 및 해리반응들이 촉진되어 전자와 이온농도가 증가하고 이에 따른 반응성 라디칼이 증가하여 에칭율이 증가하게 되는 것으로

볼 수 있다.⁸⁾

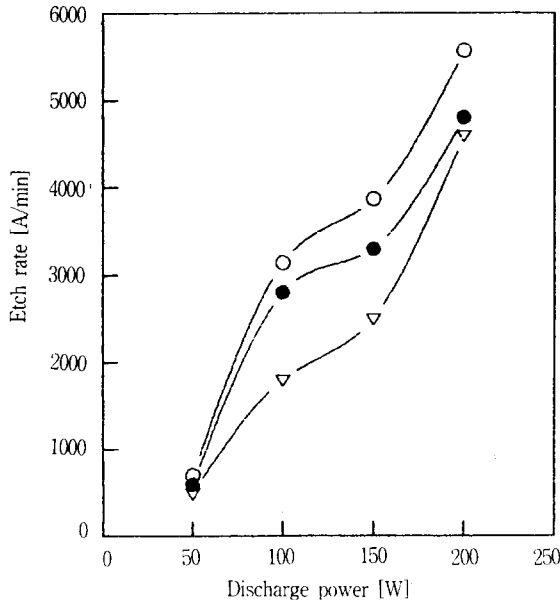


그림 5. 반응성이온에칭시 RF 전력에 대한 에칭율
Fig. 5. Etching rate vs. RF power in RIE mode
(○; polymerization at 20W, ●; 30W, ▽; 50W)

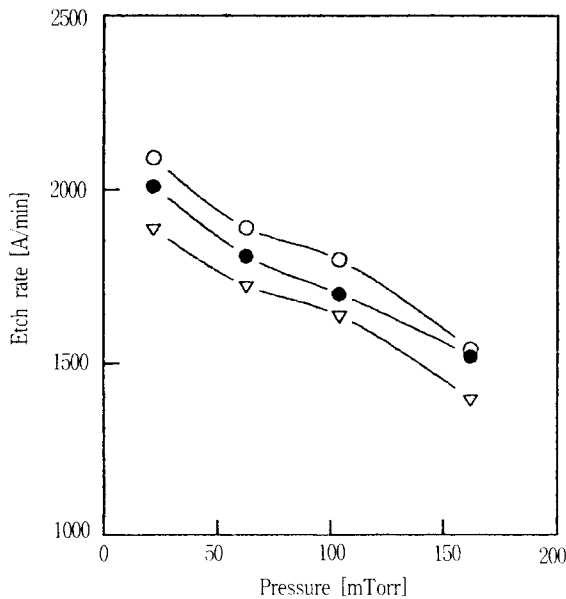


그림 6. 반응성 이온에칭시 압력에 대한 에칭율
Fig. 6. Etching rate vs. pressure in RIE mode
(○; polymerization at 20W, ●; 30W, ▽; 50W)

그림 6은 에칭시 방전전력 100[W], 가스 유량을 O_2 35[sccm], Ar 10[sccm]로 할 때 반응관의 압력을 20~160[mTorr]로 변화시킬때의 에칭율의 변화를 나타낸다. 반응관의 압력이 높아질수록 전자의 평균자유행정이 감소하여 충돌이 잦아지므로 전자 에너지가 감소하고 이로 인하여 에칭율이 감소한다.

그림 7은 반응관의 압력을 0.1[torr]로 유지하고 방전전력이 100[W]일때 에칭가스의 Ar 혼합비에 따른 에칭율을 나타낸다. 레지스트의 에칭율은 O_2 만으로 에칭 했을때보다 Ar만으로 에칭할 때가 에칭율이 높게 나타나는데 이는 플라즈마중합막이 Ar으로 인한 물리적 에칭에 더욱 반응속도가 높다고 생각된다.

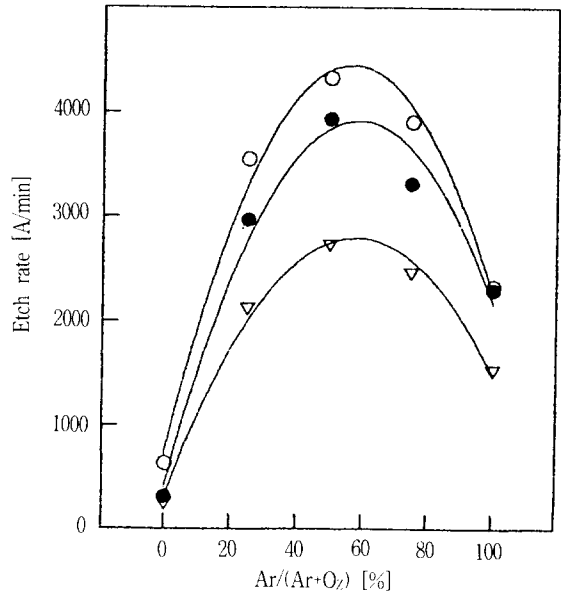


그림 7. 반응성 이온에칭시 가스혼합비에 대한 에칭율
Fig. 7. Etching rate vs. gas mixing ratio in RIE mode
(○; polymerization at 20W, ●; 30W, ▽; 50W)

플라즈마중합 레지스트를 RIE로 에칭할 경우 높은 방전전력에서 중합한 박막의 에칭율이 낮는데 이는 중합시 방전전력이 증가할수록 박막의 가교도가 증가하는데 기인하는 것으로 생각되어지고 또한 기존의 레지스트가 RIE에서 에칭율이 4000~5000[Å/min]인데 비해 플라즈마중합막의 내에칭성이 우수하게 나타남을 알 수 있다.

한편 플라즈마중합법을 이용하여 제작한 박막을

RF power 100[W], 캐리어가스유량 30[sccm], 압력 0.2[torr]인 플라즈마에칭에서의 에칭율을 그림 8에 나타내었다. 중합시의 방전전력이 높을수록 에칭율이 낮아진 것은 박막의 가교도에 원인이 있으며, 그림 5의 100[W]에서의 에칭율과 비교하면 플라즈마 에칭율은 620~470[A/min]이고 RIE인 경우 3200~1800[A/min]로서 플라즈마 에칭율이 상당히 낮아졌음을 알 수 있다.

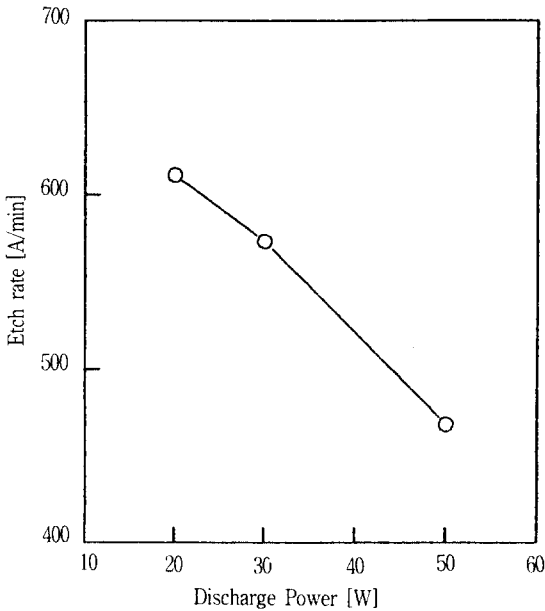


그림 8. 플라즈마에칭시 중합방전전력에 대한 에칭율

Fig. 8. Etching rate vs. discharge power at polymerization in plasma etching (100W, Ar 30 sccm, 0.2 torr)

4. 결 론

플라즈마중합 스티렌의 분자구조 분석과 e-beam용 네가티브형 레지스트 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 플라즈마중합막은 중합 파라메타에 따라 박막의 분자구조가 변경될 수 있고 가교구조로 인해 부풀음 현상이 줄어 해상도가 향상되리라 생각되며, 분자량분포(Mw/Mn)은 중합 조건에 따라 1.41~3.93의 값을 나타낸다.
2. 플라즈마중합법에 의해 제작된 네가티브형 폴리스티렌의 전자선에 대한 감도는 $10[mC/cm^2]$ 로서 다소 낮은 편이나 이는 레지스트 박막의 제작시에 중합 파라메타를 변경함으로써 분자구조

를 제어하여 개선시킬 수 있을 것이다.

3. 플라즈마중합막의 에칭율은 플라즈마에칭에서 보다는 반응성이온에칭에서 더 높게 나타났으며, 플라즈마중합막의 제작 조건에 따라 에칭율을 변화시킬수 있음을 알았다.

본 논문은 서울대학교 반도체공동연구소에서 수행하는 1993년도 교육부 반도체분야 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습니다.

References

1. D. P. Kem, P. J. Coane, and T.H.P. Chang, "Practical aspect of microgabrication in the 100nm region", Solid State Technol, 27, 2, 127 (1984)
2. 穂積啓一郎, 超LSI時代のプラズ마化学, 日本工業調査會, pp. 53~64 (1983)
3. W. D. Westwood, S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, "Handbook of plasma processing technology", Noyes publication, 196~228, (1990)
4. L. F. Thompson, L. E. Stillwagon & E. M. Doerries, J. Vac. Sci. Technol, 15, 3 (1978)
5. 이덕출 외 5인, "플라즈마중합법에 의해 제작된 폴리스티렌의 레지스트 특성조사", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, 1400~1402 (1994)
6. E. D. Feit and L. E. Still wagon, Polym. Eng. Sci., 20, 1058 (1980)
7. K. Itaya, K. Shibayama and T. Fujimoto, "High resolutionj electron beam negative resist with very narrow molecular weight distribution", J. Electrochem. Soc., 129, 3 (1982)
8. J. H. Lai & L. T. Shephered, J. Electrochem. Soc., 126, 696 (1976)
9. M. J. Cooke and J. Pelletier, "Self-biasing effects on plasma etching characteristics of Si and SiO₂", Appl. Phys. Lett, 53, 1, 19~21 (1980)

저자소개



이덕출

1939년 1월 22일생. 1963년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1966년 동 대학원 졸업. 1976년 일본 나고야 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1970년 단국대 공대 전기공학과 부교수. 1981년 일본 나고야 대학 초빙교수. 현재 인하대 공대 전기

공학과 교수.



박종관

1964년 4월 15일생. 1987년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 인하대 대학원 전기공학과 박사과정.