

플라즈마중합법에 의한 (MMA+Styrene) 박막의 E-beam용 레지스트 특성에 대한 연구

정윤* 박종관* 박상근* 박재윤** 박상현** 이덕출*

* 인하대학교 전기공학과 ** 경남대학교 전기공학과

The Study on the application of plasma co-polymerized (MMA-Styrene) thin film as E-beam resist

Y.Jung^o J.K.Park^s S.K.Park^s J.Y.Park^{**} S.H.Park^{**} D.C.Lee^{*}

* Inha Univ. ** Kyungnam Univ.

ABSTRACT

The plasma polymerized thin film of MMA+Sty was prepared using a capacitively coupled gas-flow-type reactor. This thin films were also dclincated by the electron-beam apparatus with an acoeleration voltage 30KV, and the pattern in the resist was developed with the gas-flow-type reactor using an argon as an etchant.

The effect of discharge power on groth rate and etching rate of the thin film were studied. The molacular structure of the resist was investigated by ESCA and FT-IR

1. 서론

VLSI(Very Large Scale Integration) 공정에 있어서 집적도 향상이라는 요구에 부응하여 Electron-beam과 X-ray에 의한 리소그래피 공정기술이 제안되었다.

현재 DRAM(Dynamic Random Access Memory) VLSI의 큰 부분을 차지하고 있는 MOS VLSI의 기억용량을 결정하는 기준은 gate 선폭으로 종래의 Optical 리소그래피에 의해서는 그 한계가 있으며 현재 이러한 gate의 미세한 패턴 형성과 마스크 제작용으로 E-beam을 사용하고 있다. 이에따라 E-beam용 레지스트 개발은 집적회로의 가공수법 및 집적도 면에 있어서 중요한 과제이다.

플라즈마중합법으로 제작된 고분자박막은 E-beam용 레지스트로 응용이 최근 제안되어 활발히 연구 되어지고 있으며 종래의 습식에 의한 레지스트 제작을 건식화한다는 공정개선 효과를 기대할 수 있다는 점에 있어서 상당히 주목받고 있다.

플라즈마중합법은 거의 모든 모노머를 중합할 수 있으며 또한 플라즈마중합법으로 작성된 고분자박막은 종래의 화학적 중합법으로 제작된 박막보다 균일하며 접착력, 내열성, 내마모성, 내화학성 등이 우수한 특성을 가지고 있다는 점이 레지스트로의 응용 가능성을 내포하고 있다고 생각되어진다.

집적회로에 사용되는 레지스트는 재료자체가 고감도, 고해상도, 우수한 열적 안정성, substrate와의 좋은 접착

력 및 내에칭성이 뛰어난 고유물성을 지니고 있어야 한다. 또한 레지스트의 특성평가는 고유물성 뿐만 아니라 그것을 사용하는 여러 공정조건에서 performance에 따라 결정 되어진다. 따라서 레지스트의 물리, 화학적 물성에 관한 연구 및 공정상의 특성에 관한 연구가 필수적으로 행해져야한다. 현재 쓰이고 있는 PMMA는 고해상도인 장점을 갖고는 있지만 감도가 낮고 내에칭성이 좋지않아 실제 공정에 사용되기 어렵다. 따라서 PMMA의 모노머인 MMA에 내에칭성을 우수하게 하기 위해 Styrene 모노머를 여러 비율로 혼합하여 플라즈마중합막을 제작하여 레지스트로의 응용 가능성을 살펴보았다. 또한 제작된 박막의 IR 스펙트럼 및 ESCA 스펙트럼을 통해서 그 구조특성을 분석하였으며 플라즈마에 의한 에칭 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1 플라즈마중합막의 제조

플라즈마중합막은 내장전 유동가스 플라즈마중합장치 의 RF전극 사이에 캐리어 가스를 흘려 글로우방전 하에서 모노머를 기판상에 중합하였다. 또한 실험 과정은 그림 1에 나타내었다.

캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어 가스 유량 10ml/min, 모노머 주입량 수 ml/min, 가스 압력 0.2ml/min, 방전주파수 13.56MHz, 방전전력은 30~70W로 하였다.

모노머의 정제는 증류수와 5%의 NaOH 수용액에서 각 3회 실시한후 수분제거를 위해 CaCl₂를 소량 넣고 지은에서 보관후 Vacuum evaporator를 사용하여 0.3torr, 22°C에서 증류하여 정제하였다.

2-2 박막의 분자구조분석

플라즈마중합막의 분자 구조 특성은 FT-IR spectrum 과 ESCA를 사용하여 조사하였다. FT-IR 측정시 단결정 NaCl을 기판으로 사용하였으며, 측정은 FT-IR(Digilab, FTS40)을 사용하여 실온에서 일반적인 방법으로 행하였다. ESCA 측정은 Si wafer를 기판으로 하여 ESCA(Varian, ESCA270)를 사용하여 탄소와 산소의 구성비율 조사 하였다.

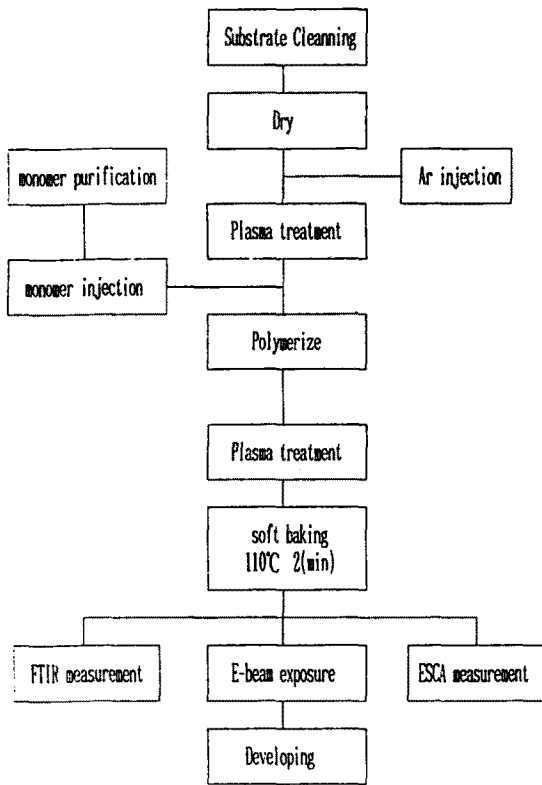


그림 1. 실험 개략도

E-beam에 의해 레지스트 위에 패턴을 묘화한 후 증합장치에서 아르곤 가스 30ml/min, 방전전력 100W, 에칭시간 수십초에서 수십분으로 현상하였으며 현상후 α -Step(Tencor Ins.)을 이용하여 패턴 형상을 scanning 하였다.

2-3 E-beam 조사 및 현상

Si wafer 위에 플라즈마 중합막을 형성시킨후 Vector Scan 방식의 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사용하여 패턴을 형성시켰다. 이때 가속전압은 30KV로 유지하고 조사량은 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 $700 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

각 시료의 IR spectrum은 그림 2과 같다. 기존에 사용되고 있는 PMMA는 2950, 1730, 1450, 1370 및 1140cm^{-1} 에서 흡수 피크가 관측되었다. 2950, 1450 및 1370cm^{-1} 에서의 피크는 CH_3 와 CH_2 를 나타내며 1730과 1140cm^{-1} 에서의 피크는 카보닐과 에스테르에 의한 것으로 고찰된다. 한편 플라즈마중합에 의해 제작된 PPMMA(Plasma Polymerized MMA)와 PP(MMA+TMT)는 전반적으로 broad한 피크를 나타내는데 이는 막구조가 복잡한 가교구조를 갖고있기 때문이라고 생각된다. PP(MMA+Sty) 경우 치환된 벤젠을 나타내는 Styrene 고유의 피크가 770 과 710cm^{-1} 에서 나타난다.

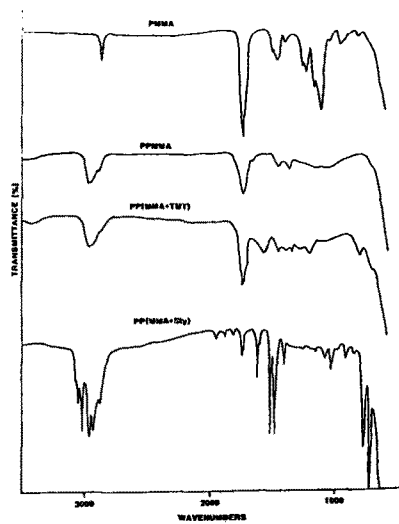


그림 2. IR 스펙트럼

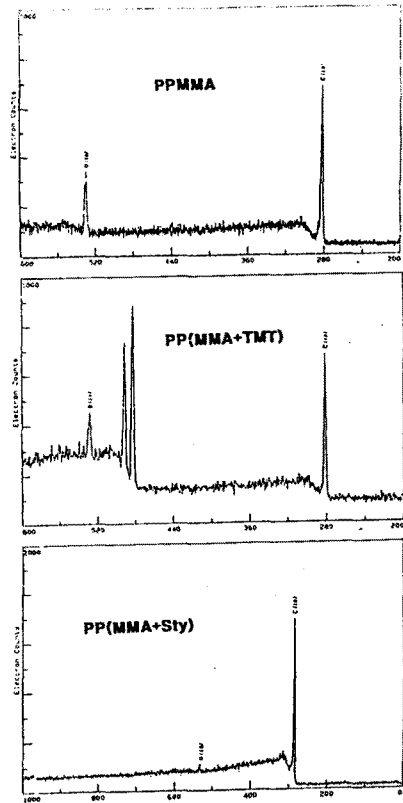


그림 3. ESCA 스펙트럼

레지스트의 원자비는 ESCA 측정으로 구하였으며 그 결과는 그림 3에 나타내었다. PP(MMA+Sty)은 다른 플라즈마중합막에 비해 산소가 거의 없고 탄소만으로 구성된 것을 알 수 있으며 이는 박막이 탄소결합으로 인해 상당히 견고하게 구성됨을 나타낸다.

각 시료의 비에칭율은 그림 4, 그림 5, 그림 6에 나타내었다. 그림 4에서 PP(MMA+Sty)의 비에칭율은 스프

코팅에 의해 제작된 PMMA보다 상당히 증가하였는데 이는 비조사 부분의 에칭율이 상당히 낮기 때문으로 생각된다.

그림 5는 MMA와 Styrene의 혼합비에 따른 비에칭율을 나타낸 것인데 혼합비가 낮을수록 비에칭율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 한편 플라즈마중합시의 방전전력에 따른 비에칭율을 그림 6에 나타내었다. 방전전력이 30W일 경우 가장 좋은 비에칭율 값을 나타내고 있는데 최적의 방전조건을 찾기 위해서는 좀더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

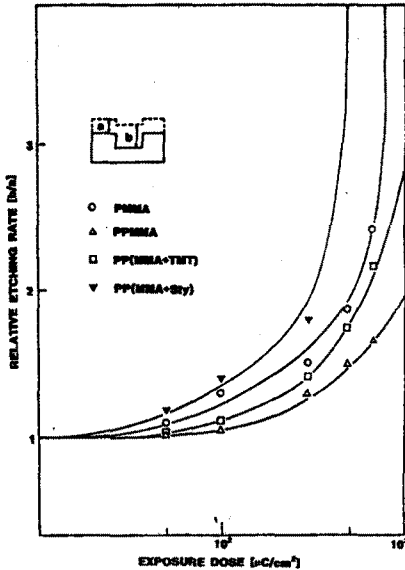


그림 4. 각시료의 비에칭율

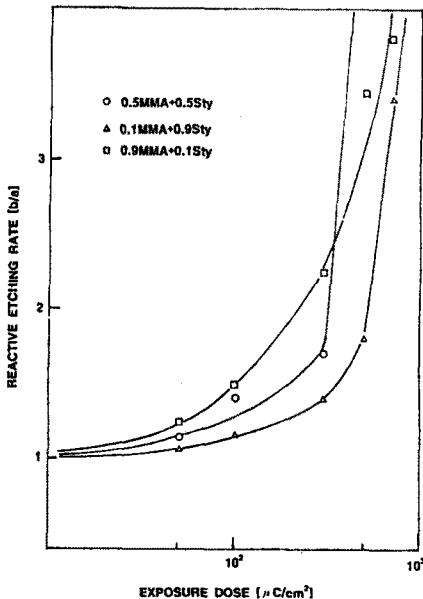


그림 5. 혼합비에 따른 비에칭율

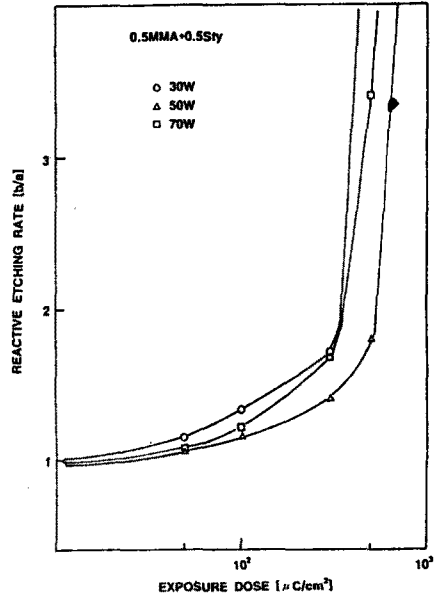


그림 6. 방전전력에 따른 비에칭율

4. 결론

내정전 유동가스형 플라즈마중합장치를 이용하여 제작된 유기박막의 구조분석과 레지스트 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. PP(MMA+Sty)는 기존의 스펀코팅에 의한 PMMA 박막보다 탄소 함유율이 매우 높게 나타나며 우수한 특성을 갖는다고 생각된다.
2. PP(MMA+Sty)의 중합율은 방전조건과 혼합비에 따라 변하지만 전반적으로 200~700Å/min로 나타난다.
3. PP(MMA+Sty)박막에 대해서 Styrene을 소량 첨가하고 방전전력이 낮을수록 비에칭율이 높게 나타난다.

Reference

1. S. Morita, J. Tamano and S. Hattori, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 1, No. 3 (1981).
2. S. M. Szc, "VLSI Technology 2nd ed.", MacGraw-Hill Book Company, New York, pp. 1-8, 1988.
3. S. Morita, G. Sawa and M. Ieda, Japanese J. Appl. Phys., Vol. 14, No. 10 (1975).
4. M. Bowden, L. F. Thompson, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 17, 3211 (1973).
5. Shinji Okajaki, "Comparison of Optical, X-ray, Electron and Ion Beam Lithography" Microelectronic Engineering 9, pp. 297-304 (1989).
6. H. Gokan, S. Esho, Y. Ohnishi, J. Electrochem Soc., 130, 143 (1983).