

## 플라즈마 중합과 플라즈마 에칭을 이용한 나노미터 단위의 진공리소그래피

### Nanometer Scale Vacuum Lithography using Plasma Polymerization and Plasma Etching

김 성오\*, 박 복기\*\*, 김 두석\*\*, 박진교\*\*, 육 재호\*\*\*, 이 덕출\*

\*인하대학교 전기공학과

\*\*호원대학교 전기공학과

\*\*\*유한대학 전기과

\*\*\*\*안산공업전문대학 전기과

Sung-O Kim\*, Bok-Kee Park\*\*, Du-Seok Kim\*\*, Jin-Kyo Park\*\*, Hyun-Bin Park\*\*, Jae-Ho Yuk\*\*\*,  
Do-Hyun You\*\*\*\*, Duck-Chool Lee\*

\*Dept. of Electrical Eng., Inha University

\*\*Dept. of Electrical Eng., Chon Buk San-Up University

\*\*\*Dept. of Electrical Eng., Yu-Han College

\*\*\*\*Dept. of Electrical Eng., An-San Tech. Junior College

#### Abstract

This work was carried out to develop a pattern on the nanometer scale using plasma polymerization and plasma etching. This study is also aimed at developing a resist for the nano process and a vacuum lithography process. The thin films of plasma polymerization were fabricated by the plasma polymerization of inter-electrode capacitively coupled gas flow system. After delineating the pattern at accelerating voltage of 30[kV], ranging the dose of 1~500[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ], the pattern was developed with dry type and formed by plasma etching.

By analysing of the molecule structure using FT-IR, it was confirmed that the thin films of PPMST contains the functional radicals of the MST monomer. The thin films of PPMST had a highly crosslinked structure resulting in a higher molecule weight than the conventional resist.

#### 서 론

최근에 플라즈마는 19세기초에 직류 아아크방전이 최초로 시도된 후, 산업의 발달과 더불어 플라즈마를 이용한 연구는 급속히 발전하여 현재는 광원 및 디스플레이 소자로의 응용, 초고집적 전자소자의 제작, 신물질의 합성, 기능성박막, 환경산업등의 분야에서 광범위하게 연구되어지고 있다. 플라즈마를 이용한 박막성장법을 플라즈마 중합법이라고 하는데 플라즈마 중합법에 의해 제작된 박막은 편광이 없고 내열성, 내마모성 및 내약품성이 강하여 접착성, 균일성 및 화학적, 물리적으로 우수한 기능성 박막으로 알려져 있

다.[1] 특히, 플라즈마 중합박막의 리소그래피용 레지스트에 대한 응용은 초고집적회로의 고정세화 및 리소그래픽 프로세스의 완전한 건식화라는 측면에서 많은 연구가 행하여지고 있다.[2]

현재의 반도체 공정에 있어서는 리소그래피 공정을 제외한 나머지 공정들은 거의 건식화가 이루어졌으나 아직까지 리소그래피 공정은 일반적으로 기판세척, 레지스트의 형성 및 현상등을 각각 개별적인 프로세스로 진행하는 습식공정에 의해서 행하여지고 있고 패턴을 노광시키는 방법으로는 광을 사용하는 광리소그래피 공정을 채택하고 있다.

- 131 - 그러나 DRAM을 비롯한 반도체소자의 초고집

적화가 요구되면서 발생하는 여러가지의 문제점들로 인하여 나노패턴(nano pattern) 구현에 용이한 maskless 프로세스인 전자빔을 광대신에 채택하고, 또한 단일 진공챔버내에서 기관세척, 레지스트의 형성 및 현상등의 공정들을 수행하는 진공리소그래피(Vacuum Lithography) 공정의 필요성이 강하게 대두되었다. 나노미터 단위의 진공리소그래피 공정을 실현시키기 위해서는 Giga DRAM 시대에 적합한 nano 패턴 구현, nano 프로세스에 적합한 레지스트의 개발 그리고 진공리소그래피 공정의 최적조건의 확립이 선행되어야 한다.

따라서 본 연구는 진공리소그래피 공정에 의해 나노미터 단위의 패턴을 구현하기 위해서 내정전 결합형 플라즈마 중합장치를 이용하여 PPMST(Plasma Polymerized MMA+Sty+TMT) 레지스트 박막을 제작하고, 여러 가지 dose의 전자빔을 조사한 후, 플라즈마 에칭을 통하여 패턴을 현상하여 진공리소그래피 특성을 평가하였다.

### 실 험

플라즈마 중합을 위한 단량체(monomer)는 전자빔 레지스트로 많이 사용되고 있는 포지티브 레지스트의 하나인 Methyl methacrylate(95%)에 내에칭성을 향상 시키기 위한 목적으로 Styrene(5%)를 합성하고, 다시 합성된 MS(98%)와 전자빔 대한 감도를 향상시키기 위한 TMT(2%)를 합성하여 내정전 플라즈마 중합장치를 이용하여 플라즈마 중합박막을 제작하였다. 실험에 사용된 장치는 그림 1과 같이 플라즈마를 일으키기 위한 전원으로는 13.56[MHz]의 RF Plasma Generator(AUTO ELEC. ST-500, 600[W])를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 Matching Box(Load Coupler LC-1000)를 설치하였으며, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위

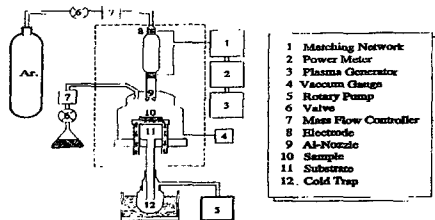


그림 1. 플라즈마 중합장치의 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of plasma polymerization apparatus

해 RF Power Meter(Collins 30K-3)를 연결하였다. 진공의 검출은 Pirani Gauge(Model PG-1S, 23593,  $10 \sim 10^{-4}$ [torr])를 사용하였다. 그리고 미중합 단량체가 로타리 펌프를 훼손시키는 것과 요구되는 진공도를 확보하기 위해서 Cold Trap를 설치하였다. 캐리어 가스로는 Ar를 사용하였으며 유량조절장치(Mass Flow Controller, FC-280, Tylan)를 사용하여 캐리어 가스의 유량을 조절하여 방전관으로 유입되도록 하였다.

플라즈마 중합박막(PPMST)은 열확산법에 의해 제조된 산화막 위에 제조되었으며 중합조건으로는 방전전력 20~70[W], 반응관 압력을 0.1~0.7[torr], 아르곤가스 유량을 30[ml/min]의 범위에서 중합시켰다.

플라즈마 중합박막의 분자구조 분석은 적외선 분광(Fourier Transform Infrared Spectra, Bio-Rad Co., FTS-165) 분석으로 조사하였으며 적외선 분광 분석을 위한 기관으로는 KBr를 사용하여 각각의 실험조건에서 플라즈마 중합박막을 중합시켜 측정하였으며, 박막의 두께측정을 위해서 SEM(JSM-840A, JEOL)를 사용하였다.

실리콘 웨이퍼 위에 형성된 플라즈마 중합박막에 패턴을 묘사하기 위해 벡터스캔 방식의 전자선 조사장치(LEICA, EBML300)를 사용하였으며 이 때의 조건은 가속전압(Accelerating Voltage)은 30[kV]로 유지하고 조사량은  $1[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 에서  $500[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 의 범위로 나노미터(nanometer) 단위의 라인 패턴을 형성시켰다.

전자빔에 의해 조사된 PPMST 레지스트를 현상(Development)하기 위해서 다시 레지스트를 중합시킨 플라즈마 중합장치를 이용하여 플라즈마 에칭을 행하였다. 이 때의 실험조건은 캐리어

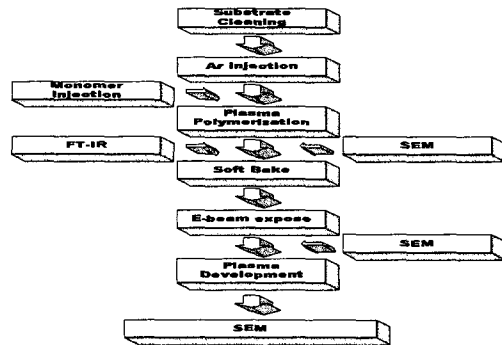


그림 2. 실험 순서도  
Fig. 2. Flowchart of experiment

가스로는 역시 아르곤 가스를 사용하였고 방전전력 100[W], 시스템 압력 0.2[torr], 가스유량 30[ml/min]의 조건에서 12분동안 행하였다. 형성된 패턴을 확인하기 위해 역시 SEM을 사용하였다. 그림 2는 본 실험의 계략적인 순서도이다.

### 결과 및 고찰

내정전 결합형 플라즈마 증합장치에 의해 제조된 플라즈마 증합막은 일반적으로 핀홀이 없고, 표면이 치밀하고, 비교적 규칙적인 구조를 가지고 있어서 두께가 일정하고 균일한 특성을 나타낸다. 그러나 플라즈마 증합막이 아주 강한 가교구조를 가지고 있어서 용매에 잘 용해되지 않고 소량의 증합량으로 이용되는 분석법이 제한되는 어려움이 있다.

그림 3은 방전전력에 따른 플라즈마 증합막막(PPMST)의 IR 스펙트라이다. MMA의 피이크는 2952, 1728, 1456, 1378 및 1140[cm<sup>-1</sup>]에서 나타난다.[3, 4] Styrene은 벤젠고리를 나타내는 3000~3100, 1600, 670[cm<sup>-1</sup>]에서의 피이크와 CH<sub>2</sub>와 CH<sub>3</sub>를 나타내는 2800~3000, 1400~1500[cm<sup>-1</sup>]에서의 피이크로 구성된다. 그리고 1180[cm<sup>-1</sup>] 및 760[cm<sup>-1</sup>]에서의 피이크는 CH<sub>2</sub>-Sn을 나타내며, 1600[cm<sup>-1</sup>] 부근의 피이크는 MMA와 TMT의 반응의 결과로 형성된 R-(COO)-Sn을 나타내므로 이것으로 TMT의 tin이 고르게 분포하고 있는 것으로 확인되며 플라즈마 증합막막(PPMST)에서도 MST의 관능기들이 상당수 존재하는 것을 알 수 있다.

그림 4와 5는 플라즈마 증합시 방전전력과 압력의 변화에 따른 박막의 증합률을 나타낸 것이다. 그림 4에서 방전전력을 증가 시킬수록 박막

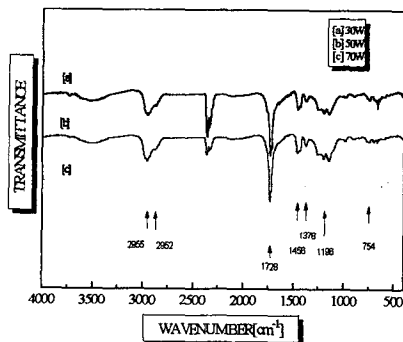


그림 3. 방전전력에 따른 IR 스펙트라이  
Fig. 3. IR spectra as a function of power

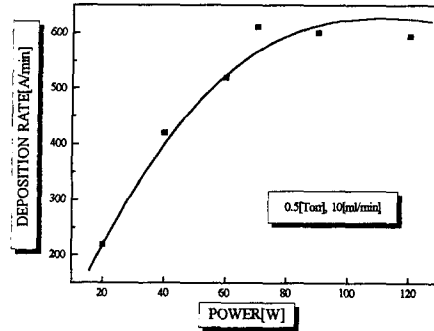


그림 4. 방전전력에 대한 증합률  
Fig. 4. Deposition rate as a function of power

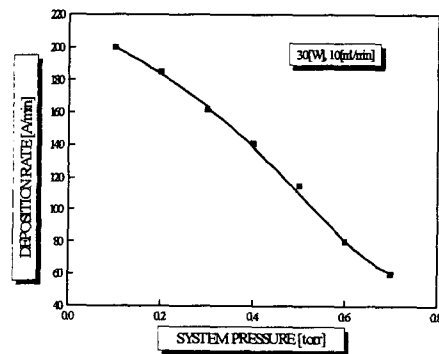


그림 5. 시스템 압력에 대한 증합률  
Fig. 5. Deposition rate as a function of power

의 증합률은 증가하다가 포화하는 특성을 나타냈다. 이것은 시스템의 영향보다는 단량체의 특성으로 사료된다. 그러나 그림 5에서의 압력을 높게 하였을 때 증합률은 현저하게 감소하였는데 압력이 높아짐에 따라 전자가 충분히 가속되지 못하고 다른 입자와 충돌에 의해 에너지를 잃어버리기 때문에 모노머 원자나 분자에 에너지를 공급하는 확률이 감소하기 때문으로 생각된다.

그림 4에서 보듯이 반응관 압력 0.5[torr], 가스유량 10[ml/min]에서 증합전력을 20~120[W]로 변화시켰을 때 증합률은 230~600[Å/min]이었다. 그림 5에서 압력을 변화시켰을 경우 방전전력 30[W], 가스유량 10[ml/min]에서 시스템 압력을 0.1~0.7[torr]로 변화시켰을 때 증합률은 20~60[Å/min]이었다.



사진 2. PPMST 박막에서  $0.2[\mu\text{m}]$ ,  $100[\text{nm}]$ ,  $20[\text{nm}]$  선폭의 라인들

Photo. 2. Lines with  $0.2[\mu\text{m}]$ ,  $100[\text{nm}]$ ,  $20[\text{nm}]$  linewidth in a PPMST thin film

사진 2는 선폭을  $0.2[\mu\text{m}]$ ,  $100[\text{nm}]$ ,  $20[\text{nm}]$ 을 형성시킨 사진이다.  $20[\text{nm}]$ 의 패턴이 선명하게 구현된 것을 볼 수 있다.

### 결 론

플라즈마 중합과 플라즈마 에칭을 이용한 진공리소그래피 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

FT-IR를 이용한 분자구조 분석에 의해서 PPMST 박막이 MST 단량체의 관능기를 포함하고 있다는 것을 확인하였다.

PPMST 박막의 중합률은 방전전력에 대해서는  $230\sim 600[\text{Å}/\text{min}]$ 이었고 압력에 대해서는  $20\sim 60[\text{Å}/\text{min}]$ 이었다.

PPMST 박막의 에칭률은 방전전력에 대해서는  $875\sim 3520[\text{Å}/\text{min}]$ 이었고 압력에 대해서는  $287\sim 360[\text{Å}/\text{min}]$ 이었다.

PPMST 레지스트의 감도와 대조도는 각각  $5[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 과 4.5 이었다. 또한 나노미터 단위의 패턴이 성공적으로 형성되었고 최소  $20[\text{nm}]$ 형성되었다. 또한 해상도는  $50[\text{nm}]$ 이었다.

### 참고문헌

- [1] S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, M. Ieda, J. Appl. Phys., 51, pp.3938 (1980)
- [2] 이 덕출외 4인, "플라즈마 중합법에 의한 폴리스티렌의 분자구조 제어 및 레지스트 특성조사", 대한전기학회, Vol. 45, No. 3, pp.438~443 (1985)

[3] K. Montasser and S. Hattori, "Transparent B-C-N-H thin films formed by plasma chemical vapor deposition", Thin Solid Films, 117, pp. 311~317, (1984)

[4] N. Inagaki, T. Nishino, and K. Katsura, J Polym. Sci. Polm. Lett. Ed., 18, 765, (1980)