

플라즈마 중합법에 의해 제작된 폴리스티렌의
레지스트 특성 조사

A Study on Resist Characteristics of Polystyrene
by Plasma Polymerization

박상근, 박종관*, 김종식**, 정혜덕***, 이덕출*

* 인하대학교 전기공학과, ** 대전산업대 전기과, *** 목포대학교 전기공학과

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

* Inha Univ. ** Taejeon Industrial Univ. *** Mokpo Univ.

ABSTRACT

Plasma polymerized thin film 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 effect of charge of discharge power on growth rate and etching rate of the thin films were studied. The molecular structure of thin film was investigated by FTIR 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 argon gas and RF power with RIE 80.

1.서론

최근의 과학기술의 진보에 따라 첨단산업이라고 일컬어지는 정보, 전자, 에너지등의 분야에서 고분자 재료가 가지는 성능을 극한까지 향상시켜야하는 필요성에 의해 기능성 고분자에 대한 요구가 점점 증가되고 있다. 본 실험에서 사용한 플라즈마 중합법은 유기단

량체를 글로우방전중에서 플라즈마화하고 이로부터 기관상에 유기박막을 제조하는 방법이다. 플라즈마 중합막은 거의 모든 유기모노머를 중합할 수 있고 또한 플라즈마 중합법으로 작성된 고분자박막은 종래의 화학적 중합법에 의한 박막보다 복잡한 가교결합으로 구성되어 있어 내열성, 내마모성 및 내약품성이 우수하여 다층구조 LSI충간절연, 반도체 소자의 보호막, 반투막, 센서용 박막 및 광학용 박막등의 응용개발에 관심이 집중되고 있으며, 최근에는 집적회로 제조에 관한 Lithography용 레지스트 박막으로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

집적회로에 사용되는 레지스트는 재료자체가 고강도, 고해상도, 우수한 열적 안정성, substrate와의 좋은 접착력 및 내에칭성이 뛰어난 고유물성을 지니고 있어야 한다. 또한 레지스트의 특성평가는 고유물성 뿐만 아니라 그것을 사용하는 여러 공정조건에서 performance에 따라 결정되어진다. 따라서 레지스트의 물리, 화학적 물성에 관한 연구 및 공정상의 특성에 관한 연구가 필수적으로 행해져야 한다.

현재 네가티브 레지스트로 알려져 있는 PS(polystyrene)는 습식현상시 swelling현상이 발생한다. 이를 방지하기 위해 styrene monomer를 사용하여 가교도가 강한 플라즈마중합법으로 제작한 PPS(plasma polymerized styrene)박막으로 이를 제거하려 하였다. 또한 PS는 내에칭성이 강하므로 PPS로 했을때 RIE 80(Reactive Ion Etching 80)에서 etching 특성을 살펴보았다. 제작된 박막의 분자구조 분석은 FTIR을 통해 조사하였다.

2. 실험

플라즈마 중합막은 전극사이에 캐리어 가스를 흘려서 그 하류에 유입되는 모노머 가스를 기판상에 중합시키는 내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치를 사용하였다. 실험과정은 그림 1에 나타내었다.

캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어 가스유량 10ml/min, 모노머 주입량 수 ml/min, 가스압력 0.2torr, 방전주파수 13.56MHz, 방전전력 20~70W로 행하였다.

모노머의 정제는 증류수와 5%의 NaOH수용액에서 각3회 실시한후 수분제거를 위해 CaCl₂를 소량 넣고 저온에서 보관후 Vacuum evaporator를 사용하여 0.3torr, 22℃에서 증류하여 정제하였다.

박막의 분자구조 특성은 FT-IR spectrum을 통해 조사하였다. FT-IR은 측정시 단결정 KBr을 기판으로 사용하였으며, 520P model을 사용하였다.이 장치의 resolution은 4.0cm⁻¹, scans는 32로 하여 측정하였다.

pattern형성은 Si wafer위에 플라즈마 중합막을 형성시킨후 Vector Scan방식의 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사용하여 pattern을 형성하였다. 이때 가속전압은 30kV로 유지하고 조사량은 300μC/cm² ~ 900μC/cm²의 범위에서 수행하였다.

묘화된 패턴을 현상하기 위해 RIE 80을 사용하여 어떤 에칭특성을 갖는지 조사하였다. 또한 현상시 압력, RF Power, gas 혼합비등의 조건변화에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 방전전력에 따른 FT-IR spectrum이다. 그림에서와 같이 기존의 PS에서는 3050, 2960, 2925, 2870, 1470, 1460, 1380, 770, 710cm⁻¹에서 흡수peak가 관측되었다. 3050cm⁻¹에서의 peak는 방향족 CH신축진동을 나타내고, 2960, 2870cm⁻¹은 CH³신축진동, 2925cm⁻¹은 CH²신축진동, 1470cm⁻¹은 CH²변각진동, 1460,1380cm⁻¹은 CH³변각진동, 770과 710cm⁻¹의 peak는 방향족 CH면의 변각진동을 나타내는 것으로 생각된다. PPS에서도 역시 이와 같은 특성피크들이 나타나므로 중합이 되었다고 생각할수 있다. 또한 플라즈마 중합법에 의해 제작된 PPS는 전반적으로 broad한 peak들이 나타나는데, 이는 막구조가 복잡한 가교구조를 갖기때문이라고 생각된다.또한 방전전력이 높아짐에 따라 더 broad한 peak를 나타내는데, 이도 또한 방전전력이 높아질수록 더 복잡한 막구조를 갖는 것이라고 사료된다.

그림 3은 방전전력에 따른 두께변화를 나타내었다. 방전전력이 증가할수록 박막의 두께가 증가함을 알 수 있다. 이것으로부터 방전 파라메타를 변화시킴으

로서 두께를 조절할 수 있다고 생각된다. 본 실험에서의 중합율은 32~383 A/min이다.

그림 4는 RIE 80에서 압력 100mtorr, RF Power 100W일때 Ar과 O₂의 선재가스 유량에 대해 Ar의 유량을 날리하면서 식각율을 조사하였다. Ar과 O₂가 거의 같은 비율로 섞여있을때가 O₂나 Ar만으로 했을때보다 식각율이 크게 나타났다. 이는 에칭이 화학적 에칭과 물리적 에칭이 같이 일어난다고 생각된다.

그림 5는 100mtorr, O₂ 25sccm, Ar 5sccm에서 RF Power에 따른 식각율을 나타낸 것이다. RF Power가 증가할수록 식각율이 증가하고 있다. 이는 RF Power가 클수록 전극에 유기되는 자기 바이어스가 증가하기 때문이라 여겨진다. 즉, 입력전력이 증가하면 플라즈마내의 전자가 더 많은 에너지를 얻게 되며 이에 따른 전자충돌반응(electron-impact reaction)즉 여기(excitation), 이온화(ionization)와 해리(dissociation)반응들이 촉진되어 전자와 이온농도가 증가하고 이에 따른 반응성 라디칼이 증가하여 식각율이 증가하게 된다.

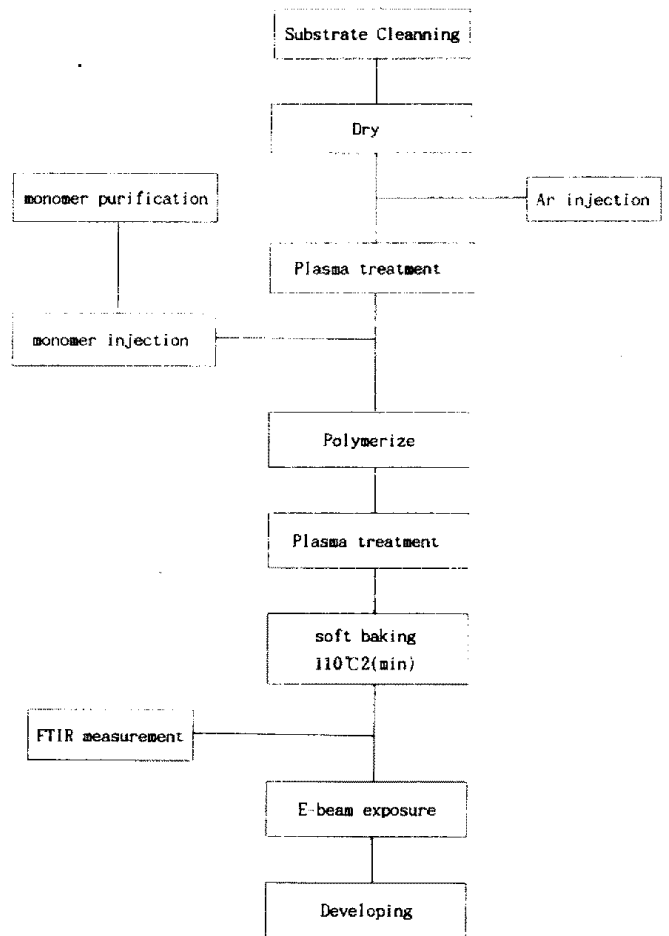


그림 1. 실험 개략도

Reference

- 1.S.Morita, J.Tamano and S.Hester. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.1, No.3(1981)
- 2.L.F.Thompson, L.E.Stillwagon and E.M.Doerries. J.Vac.Sci.Technol.15. No.3(1978)
- 3.F.O.Fong, Hong C.Kuo, J.C.Wolfe and John N.Randall. J.Vac.Sci.Technol.B. Vol.6. No1(1988)
- 4.S.M.Sze. "VLSI Technology 2nd ed" MacGraw-Hill Book Company, New York. pp.1-8, 1988.
- 5.도현호, 이석현, 황기웅, "진각 식각에 의한 다결정 실리콘 초미세 패턴 형성에 관한 연구,"전기화학논문지, 제42권 12호, pp.63-71. 1992.

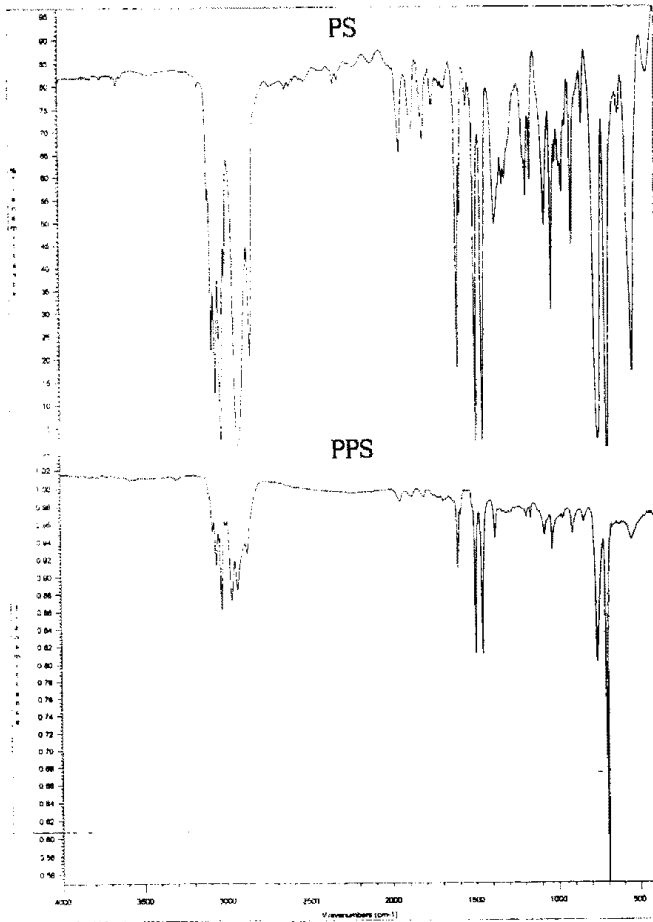


그림 2. FTIR 스펙트럼

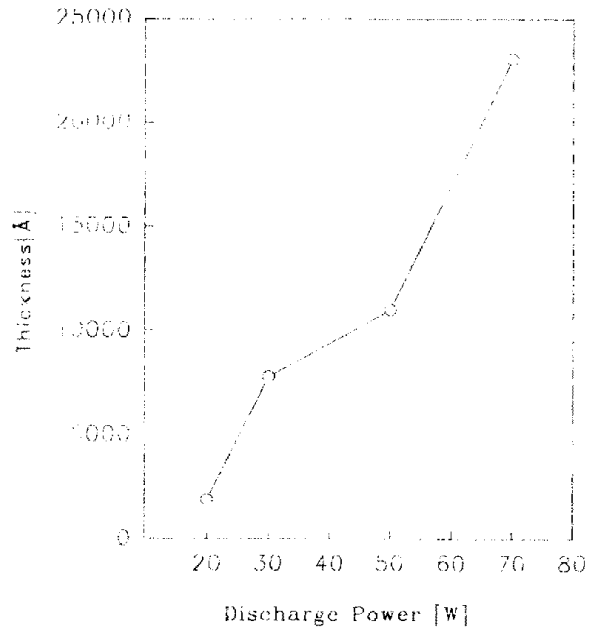


그림 3. 방전전력에 따른 두께변화

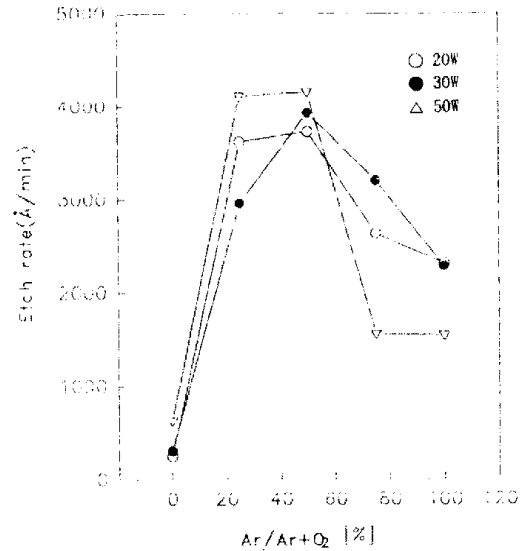


그림 4. 가스 혼합비에 대한 식각율

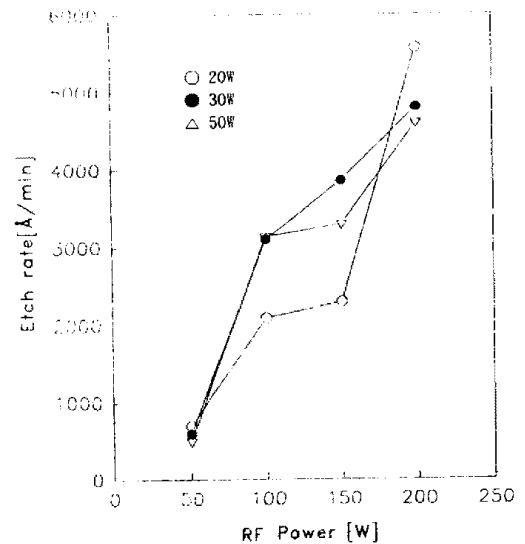


그림 5. RF 전력에 대한 식각율