

A Study on the Preparation and Resist Characterization of the Plasma Polymerized Thin Films

李 德 出*·朴 鍾 官**·韓 相 玉***·金 鍾 錫[§]·趙 成 郁^{§§}

(Duck-Chool Lee·Jong-Kwan Park·Sang-OK Han·Jong-Suk Kim·Sung-UK Cho)

Abstract—The purpose of this paper is to describe an application of plasma polymerized thin film as an electron beam resist. Plasma polymerized thin film was prepared using an interelectrode capacitively coupled gas-flow-type reactor, and chosen methylmethacrylate(MMA) and methylmethacrylate-tetramethyltin(MMA-TMT) as a monomer. This thin films were also delineated by the electron-beam apparatus with an acceleration voltage of 30kV and an expose dose ranging from 20 to 900 μ C/cm². The delineated pattern in the resist was developed with the same reactor which is used for polymerization using an argon as etching gas. The growth rate and etching rate of the thin film is increased with increasing of discharge power. Thin films by plasma polymerization show polymerization rate of 30~45(\pm 3) \AA /min, and etching rate of 440(\pm 30) \AA /min during Ar plasma etching at discharge power of 100W. In apparently lower than that of conventional PMMA, but the plasma-etching rate of PP(MMA-TMT) was higher than that of PPMMA.

Key Words : PPMMA(플라즈마중합 MMA)

PP(MMA-TMT) (플라즈마공중합 (MMA-TMT))

Interelectrode Capacitively Coupled Reactor (내정전결합형 반응관)

Acceleration Voltage (가속전압)

Self-development (자기현상)

1. 서 론

플라즈마중합법은 저온플라즈마를 사용한 새로운 고분자 박막의 제조방법중의 한 수단으로 최근 주목받고 있으며, 이 중합법은 거의 모든 유기 모노머를 중합할 수 있다. 한편 플라즈마

중합법에 의해 제작된 박막은 종래의 화학적 중합법에 의한 박막보다 복잡한 架橋結合으로 구성되어 있어 내열성, 내마모성 및 내약품성이 우수하여 다층구조 LSI 층간절연, 반도체소자의 보호막, 반투막, 센서용 박막 및 광학용 박막등의 응용[1]에 관심이 집중되고 있으며, 최근에는 집적회로 제조에 관한 리소그라피용 레지스트 박막으로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.[2]

레지스트(Resist)는 웨이퍼나 마스크에 설정된 영상을 옮겨 놓기 위하여 사용되는 감광제이며 마스크나 웨이퍼로부터 레지스트가 제거된 부분의 표면층은 에칭되고 레지스트가 제거되지 않고 남아있는 부분은 에칭으로부터 표면층을 보호한다. 레지스트는 조사되는 에너지에 대해 어

*正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授·工博

**正 會 員 : 仁荷大 大學院 電氣工學科 博士課程

***正 會 員 : 忠南大 工大 電氣工學科 教授·工博

§ 正 會 員 : 大田産業大 電氣科 教授

§§ 正 會 員 : 仁荷專門大學 電氣科 教授

接受日字 : 1993年 8月 12日

1 次修正 : 1993年 12月 20日

2 次修正 : 1994年 4月 1日

떻게 반응하는냐에 따라 포지티브형과 네가티브형으로 구분되고 있다.[3]

레지스트가 고집적회로에 사용되기에 적합하려면 우선 재료 자체가 고감도, 고해상도, 우수한 열안정성, 기관과의 좋은 접착력 및 내에칭성 등 뛰어난 고유물성을 지니고 있어야 한다.

그리고 이들의 고유물성은 사용하는 여러 공정조건에서 performance가 좋고 나쁨에 따라 좌우되고 있음으로, 첨단 micro-lithography용 레지스트에 대한 물리, 화학적 물성의 규명은 물론이고 공정상의 특성에 관한 연구도 필수적으로 행해져야 한다.

현재 널리 쓰이고 있는 스핀 코팅에 의해 제작되는 PMMA 레지스트는 고해상도를 갖는 장점이 있지만 낮은 감도로 인하여 노출에 많은 시간이 소요되며, 에칭시에 낮은 내에칭성을 갖고 있어 실제 공정에 사용되기 어렵다고 알려져 있다.

본 연구에서는 PMMA의 장점을 유지하고 단점을 보완시켜 높은 감도와 우수한 내에칭성을 갖는 레지스트를 개발하기 위해 PMMA의 모노머인 MMA를 선정하고 플라즈마중합막을 제작하는 한편 감도 개선을 위해 MMA와 TMT 모노머를 액상으로 혼합하여 중합한 PP(MMA-TMT) 박막을 제작하고 IR spectrum과 ESCA를 통해 그 구조특성을 분석하고 플라즈마 에칭특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 플라즈마중합 박막의 형성

박막의 제작은 내정전 유동가스형 플라즈마중합장치[4]를 이용하였고 캐리어 가스로는 Ar를 사용하였다. 방전조건은 일반적으로 캐리어가스 유량 20cc/min, 모노머가스 유량 수ml/min, 가스압 0.2Torr, 방전주파수 13.56MHz, 방전전력은 30~70W로 행하였다.

모노머는 MMA와 TMT를 사용하였으며, 모노머의 정제는 5%의 NaOH와 증류수에서 각 3회씩 실시한 후 수분제거를 위해 CaCl₂를 넣고 일정시간 방치한 후 Vacuum evaporator를 사용하여 0.3Torr, 22℃에서 증류하여 정제하였다.

이들 박막 제작 및 특성 측정 과정을 그림1에 나타내었다.

2.2 분자구조 분석

FT-IR spectrum과 ESCA의 측정으로부터 플

라즈마 중합막의 분자구조 특성을 분석하였다.

FT-IR(Digilab, FTS 40) 측정은 NaCl 결정판을 기관으로 사용하여 실온에서 행하였고, ESCA (Varian사, ESCA270) 측정은 Si 웨이퍼를 기관으로 사용하여 탄소와 산소의 구성비율 조사하였다.

2.3 E-beam용 레지스트로의 평가

Si wafer 상에 플라즈마중합막을 형성한 후 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사용하여 폭 10μm인 패턴을 형성하였다. 이때 가속전압은 30kV로 유지하고 조사량은 20~900μC/cm²의 범위로 수행하였다. 패턴이 형성된 시료는 중합시 사용한 반응관에서 Ar 가스를 사용하여 방전 전력 100W에서 현상하였다.

한편 종래 사용해온 스핀 코팅법으로 PMMA 박막을 제조하기 위하여 시판되는 액상의 PMMA(OEBR-100)를 3000rpm으로 하여 형성하고 플라즈마중합막(PPMMA)과 특성을 비교하였다.

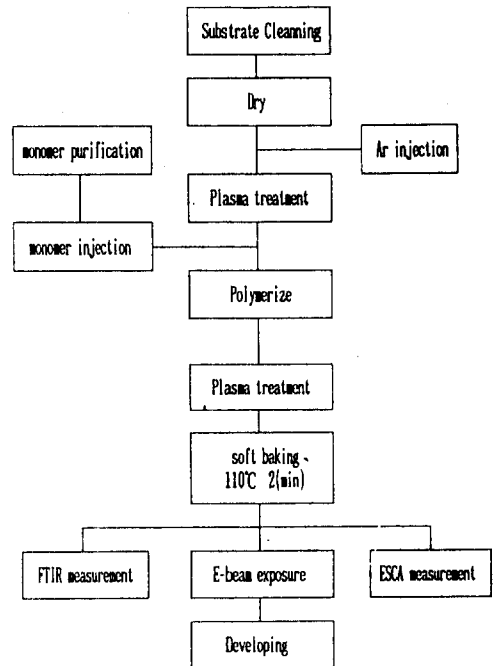


그림 1 실험과정의 흐름도

Fig. 1 Flow chart of the experiment

3. 결과 및 고찰

스핀 코팅법으로 제작된 PMMA, 플라즈마 중합법으로 제작된 PPMMA(Plasma polymerized methylmethacrylate) 및 TMT(tetramethyltin)를 첨가하여 플라즈마 중합시킨 PP(MMA-TMT) 박막의 I.R. 스펙트럼을 그림2에 나타내었다.

우선 PMMA의 피이크는 2950, 1730, 1450, 1370 및 1140cm⁻¹에서 나타난다. 2950cm⁻¹부근의 피이크는 C-H 신축진동에 의한 것이고, 1450cm⁻¹과 1370cm⁻¹의 피이크는 CH₂와 CH₃를 나타내는 C-H 변각진동에 의한 것이다. 1730cm⁻¹과 1140cm⁻¹의 피이크는 카르보닐기에 함유된 C=O 신축진동과 에테르기의 C-O 신축진동에 의한 것으로 볼수 있다.[5]

한편 PPMMA나 PP(MMA-TMT)는 PMMA와 비교해서 전반적으로 broad한 피이크를 형성하는데 이는 플라즈마중합막이 일반 PMMA보다 가교도가 높은 망상구조를 갖는다고 생각되고 이로 인하여 레지스트에 응용할 때에 내에칭성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.[6]

그리고 PP(MMA-TMT)에서는 1600cm⁻¹, 1180cm⁻¹ 및 760cm⁻¹에서 새로운 피이크가 형성되고 있으며 1180cm⁻¹과 760cm⁻¹에서의 피이크는 CH₃-Sn을 나타내며[7], 1600cm⁻¹ 부근의 피이크는 MMA와 TMT의 반응의 결과로 형성된

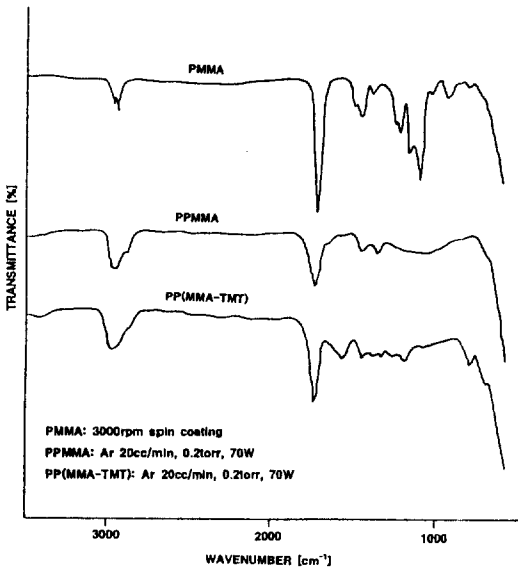


그림 2 IR 스펙트럼
 Fig. 2 IR spectrum

R-(COO)-Sn을 나타내는 것으로 생각되어[8] TMT의 Sn이 PPMMA 박막내에 양호하게 첨가된 것으로 확인되며, Ar플라즈마에서도 PMMA 분자구조 내의 관능기들이 PPMMA에서도 나타나는 것을 알 수 있었다.

그림3은 방전전력 변화에 따른 PPMMA와 PP(MMA-TMT)의 IR spectrum을 나타낸 것이다. 박막 제작시 방전전력이 증가할수록 2950cm⁻¹의

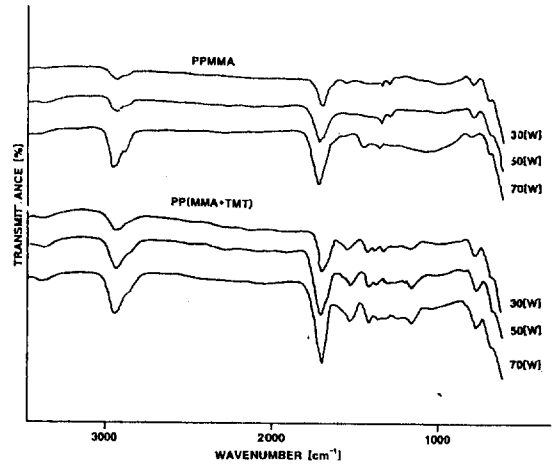


그림 3 방전전력에 따른 IR 스펙트럼(Ar 20cc/min, 0.2Torr)

Fig. 3 Ir spectrum on the discharge power

CH 피이크와 1730cm⁻¹의 C=O의 피이크의 증가가 관측되었다. 따라서 방전전력을 증가시키면 중합시 탄소함유물이 높은 막구조가 형성되어 건식에칭시에 내에칭성이 우수해질 것으로 기대된다.[9]

그림4는 실리콘 웨이퍼 상에 제작한 PMMA, PPMMA 및 PP(MMA-TMT)의 O1s, Cls 및 Sn3d에 대한 ESCA 스펙트럼을 비교한 것을 나타내었고, 표1에 각 시료의 원자비를 정리하였다.

표 1 시료의 원자농도

Table 1 The atomic concentration of the specimen

	PMMA	PPMMA	PP(MMA+TMT)
C	76.46	80.11	69.44
O	23.54	19.89	20.36
Sn			10.20
O/C	0.31	0.25	0.29

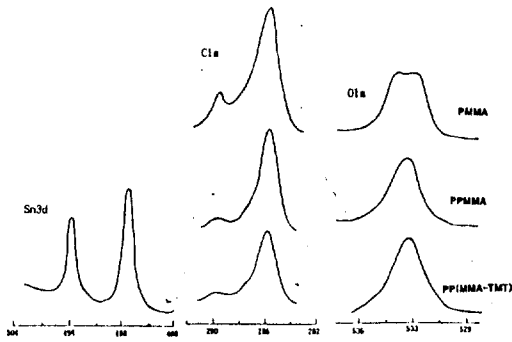


그림 4 O1s, C1s 및 Sn3d에 대한 ESCA 스펙트럼

Fig. 4 ESCA spectrum of O1s, C1s and Sn3d

표1를 보면 플라즈마중합막(PPMMA)의 탄소 함유율이 PMMA 박막보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있으며 이는 결국 박막내에 있어서 분자간의 결합도를 증가시키는 원인이 되고 있는 것으로 볼 수 있다.

PPMMA의 O1s 스펙트럼은 532eV의 카아보닐기와 534eV의 에스테르기가 거의 같은 비율로 2개의 피이크로 형성되고[10], C1s 스펙트럼은 285.8eV의 C-C결합, 287eV의 카르복실기 내의 C-O결합 및 289.6eV의 에스테르 내의 COO 결합을 나타내는 피이크가 복합적으로 나타난다. [11]

스핀 코팅법에 의해 제작된 PMMA와 플라즈마중합막(PPMMA)과를 비교하면 C1s의 피이크에서 PPMMA 내의 COO 결합이 감소 하였으며 O1s 피이크의 경우에는 플라즈마중합시 내부 분자간의 상호 작용에 의해 분자구조가 재배치되었다고 생각되어지며 결국 가교결합에 의해 고분자 내가 복잡한 구조를 갖는다는 것을 의미하고 있다.

한편 PP(MMA-TMT) 박막의 ESCA 스펙트럼에서 Sn3d 피이크가 관측되었고, 공중합의 양호성을 확인하기 위해서 전형적인 ESCA 스펙트럼을 그림5에 나타내었다. 이로부터 Sn이 고분자 내에 양호하게 공중합 된것을 확인할 수 있었다. Sn의 스펙트럼은 495.5eV에서 Sn3d_{3/2} 피이크와 487eV에서 Sn3d_{5/2} 피이크로 구성되어 있으며 이는 SnO₂에서 나타나는 금속 Sn과 거의 같은 값을 나타내고 있는 것으로 보아 박막내에 SnO₂의 형태로 존재하고 있다고 추정되지만 [12], Sn과 결합한 O₂가 박막내의 산소와 결합된 것인지, 또는 실험 도중에 대기중의 산소와

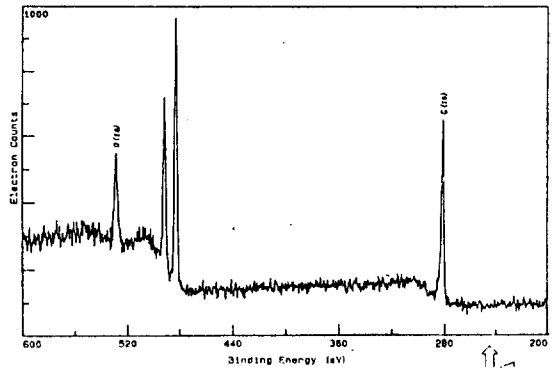


그림 5 PP(MMA-TMT)의 ESCA 스펙트럼(Ar 20cc/min, 0.2Torr, 70W)

Fig. 5 ESCA spectrum of PP(MMA+TMT)

결합한 것인지는 확인하지 못하였으나 금후 구분하여 생각하고자 한다.

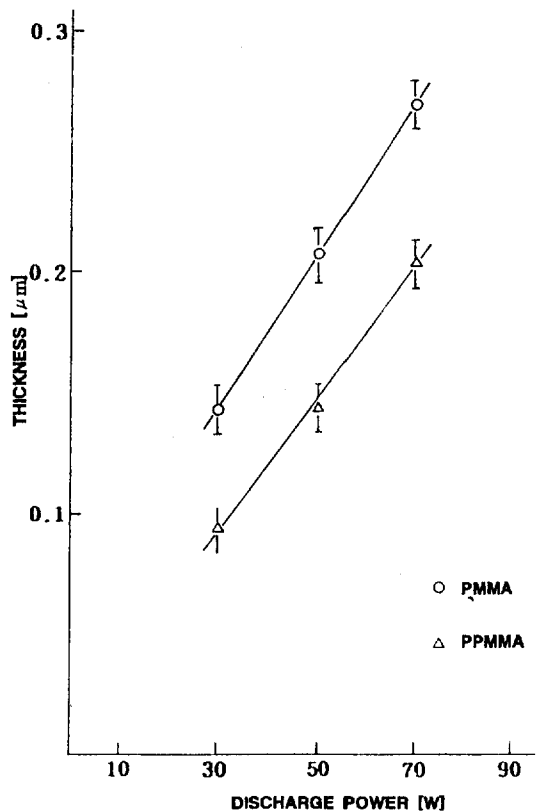


그림 6 방전전력에 따른 두께 의존성(Ar 20CC/MIN, 0.2torr)

Fig. 6 The dependence of the thickness on the discharge power

플라즈마 중합막이 레지스트로서 좋은 특성을 갖는가를 분석하기 위하여 다음의 실험을 하였다. 그림6은 중합시의 방전전력에 따른 박막의 두께변화를 나타낸 것이다. 중합시 동일 방전전력에서는 PMMA가 PP(MMA-TMT)보다 성장율이 높은 편이고 방전전력에 따라 박막두께가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있으며 이때 중합율은 약 $30\sim 45(\pm 3)\text{ \AA}/\text{min}$ 이다. 따라서 방전조건을 변화시킴으로서 박막의 두께를 비교적 쉽게 조절할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.[13] 물론 다른 조건, 즉 압력, 가스유량 및 모노머 유량에 대해서도 좀 더 연구를 하여 종합적인 분석의 필요성이 있다.

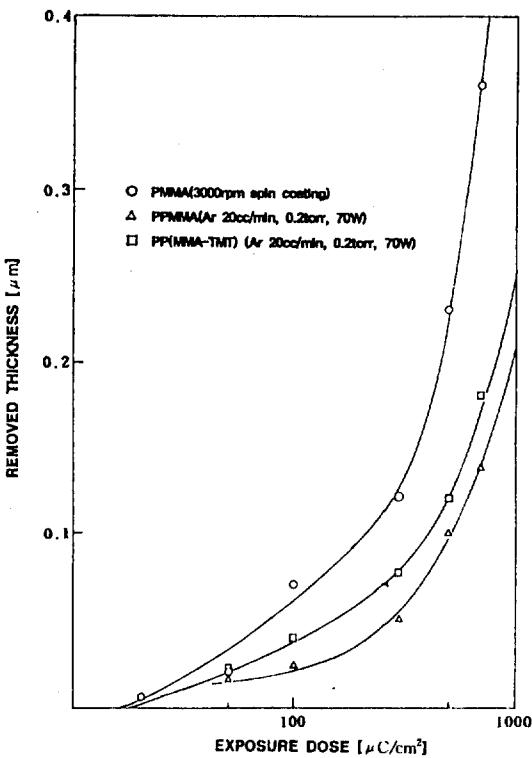


그림 7 조사량에 따라 자기현상에 의해 제거된 두께

Fig. 7 Plot of the thickness removed by self-development on the exposure dose

그림7은 E-beam 조사시 자기現象(self-development)[14]에 의한 박막 두께의 감소를 나타낸 것이다. PPMMA의 자기현상은 $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 조사량에 대해 약 $0.1\mu\text{m}$ 인데 반하여 PMMA의 경우는 $0.23\mu\text{m}$ 로 PPMMA의 값에 2배정도이다. 이는 플라즈마 중합막의 가교결합에

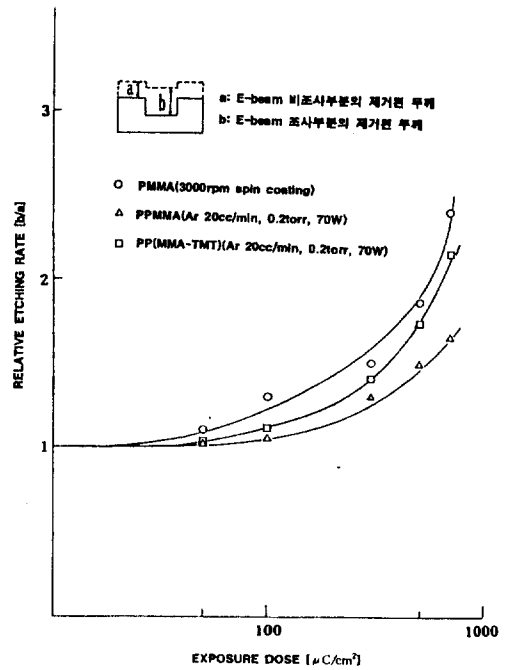


그림 8 조사량에 따른 비에칭율

Fig. 8 The relative etching rate on the exposure dose

기인하는 것으로 생각된다. 한편 PP(MMA-TMT)는 PPMMA의 값보다 높게 나타나는데 이는 원자 직경이 큰 Sn이 박막내에 함유되어 전자의 충돌단면적을 증가시켜주므로 나타나는 현상이라 볼 수 있다.

제작된 박막은 E-beam 조사후 Ar 플라즈마를 이용하여 현상하였으며 이때의 비에칭율을 그림8에 나타내었다. 비에칭율은 E-beam이 照射된 부분(그림8의 a)과 非照射 부분(그림8의 b)의 두께 차이로 구하였다. PMMA에 비해 PPMMA나 PP(MMA-TMT)의 플라즈마 에칭율이 다소 낮은 결과를 얻었는데 이현상 역시 플라즈마중합법으로 제작된 박막이 가교결합 구조를 갖기 때문이라 생각되고, 또한 같은 플라즈마중합막이라 할지라도 TMT를 섞은 PP(MMA-TMT)가 높은 비에칭율을 갖는데 이는 자기현상과 마찬가지로 박막내에 존재하는 Sn에 기인하는 것으로 생각된다.

한편 PPMMA나 PP(MMA-TMT)의 경우에는 기존의 PMMA보다 감도가 낮지만 TMT를 첨가한 경우 PPMMA보다 감도가 향상되어 그 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 플라즈마 중합막의 감도가 PMMA와 같은 정도가 된다면 공정

상에서 레지스트의 도포의 건식화가 가능하다고 생각된다.

4. 결 론

내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 제작한 유기박막의 구조분석과 레지스트 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. IR spectrum이나 ESCA의 측정 결과로부터, PPMMA나 PP(MMA-TMT)는 PMMA에 비해 상당히 broad한 피이크를 형성하고 탄소 함유율이 높게 나타났다. 이는 플라즈마 중합막이 복잡한 가교구조를 갖고 있고 플라즈마 에칭에 대해 내에칭성이 우수한 특성을 갖고 있다는 것을 나타낸다.
2. 플라즈마 중합막의 중합율은 30~45(±3) Å/min이며 방전전력이나 방전시간의 변화에 따라 그 두께를 조절할 수 있었다.
3. 플라즈마 중합 레지스트의 非照射된 부분의 에칭율은 방전전력 100W에서 440(±30)Å/min이며 비에칭율과 E-beam에 대한 자기현상은 기존 PMMA에 비해 낮은 값을 갖는데 이는 막구조가 가교결합으로 구성되어진 것에 기인한다.

본 연구의 결과로 플라즈마 중합법으로 제작한 레지스트는 아직은 실제 응용하기는 어렵지만 차후에 좀더 많은 연구가 진행된다면 실용적인 플라즈마 중합 레지스트 프로세스 개발이 가능하다는 것을 제시하고 있다.

본 논문은 서울대학교 반도체공동연구소에서 수행하는 1992년도 교육부 반도체분야 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

[1] 阿部東彦, 低溫プラズマ化學, 南江堂, (1976), pp. 25~43

[2] 穂積啓一郎, 超LSI時代のプラズ마化學, 日本工業調査會, pp. 53~64(1983)

[3] W. L. Brown, T. Venkatesan, and A. Wagner, "Ion Beam Lithography", Solid State Technol., Vol.24, No.8, 60(1981)

[4] 이덕출외 4인, 대한전기학회 방전및고전압 연구회 춘계학술연구발표회논문지, pp.76~79 (1993)

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

[6] 森田慎三, "プラズマ重合による機能性有機薄膜", 日本化學會誌, 10, pp. 1670~1676 (1984)

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

[8] H. Hori, T. Yoneda, S. Morita and S. Hattori, "Effect of Sn in plasma copolymerized methylmethacrylate and tetra methyltin resist on plasma development for X-ray irradiation", J. Vac. Sci. & Technol., B4(2), 500 (1986)

[9] H. Gokan, et al, "Dry etch resistance of organic materials" J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.1, pp 143~146 (1983)

[10] D.T. Clark, A. Dilks and D. Shuttleworth, in Polymer Surfaces Wiley, London, 1976, p. 185

[11] D.T. Clark and H.R. Thomas, "Broadline NMR study of plasma polymerized styrene", J. Polym. Sci., 14, 1701, 1976

[12] A. Dilks and E. Kay, in ACS Symp. No. 108, p.195 (1979)

[13] S. Morita, G. Sawa and M. Ieda, "Thin polymer films by the glow-discharge indire method", J. Macromol. Sci., A10 (3), pp.501~517 (1976)

[14] N. Ueno, S. Konishi and K. Tanino, "A metal doping effect in an electron beam sensitive resist", Jpn. J. Appl. Phys. L709, Vol. 20, No. 10 (1981)