

플라즈마중합법에 의한 폴리스티렌의 분자구조 제어 및 레지스트 특성 조사

論 文
45~3~16

Resist Characteristics and Molecular Structure Control of Polystyrene by Plasma Polymerization Method

朴鍾官*·金永鳳**·金輔烈**·林應春***·李德出§
(Jong-Kwan Park · Young-Bong Kim · Bo-Youl Kim · Eung-Choon Rim · Duck-Chool Lee)

Abstract : The effect of plasma polymerization conditions on the structure of the plasma polymerized styrene were investigated by using Fourier Transform Infrared Ray(FT-IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Gel Permeation Chromatography(GPC). 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[A/min] with discharge power. Swelling and etching resistance becomes more improved with increasing discharge power during plasma polymerization.

Key Words : Plasma Polymerization, Organic thin film, E-beam resist, Etching resistance

1. 서 론

최근 과학기술의 진보에 따라 첨단산업이라고 일컬어지는 정보통신, 전자부품 및 전력 등의 분야에 유기재료가 많이 이용되고 있다. 고분자 재료가 가지는 성능을 극한까지 향상시켜야 하는 필요성에 의해 기능성 고분자에 대한 요구가 점차 증가되고 있다. 기능성 고분자 박막재료는 집적화, 소형·경량화 및 대면적화 등의 특성을 갖고 있어서 이에 대한 연구는 새로운 기능을 부여하는 기능재료의 설계 및 합성에 있어서 매우 중요한 과제로 대두되고 있다. 따라서 이러한 기능성 박막 재료를 형성하는 방법에 대해서도 많은 관심을 갖게 되어 진공증착법, CVD법, 스퍼터링법 및 플라즈마중합법 등과 같은 다양한 박막 제조 방법이 제시되고 있다[1, 2].

이 중 플라즈마중합법(Plasma polymerization method)은 유기 단량체(Organic monomer)를 글로우방전(Glow discharge)중에서 플라즈마화하고 이로부터 기판 상에 유기박막을 제조하는 방법이다. 플라즈마중합막은 거의 모든 유기모노머를 중합할 수 있고 또한 플라즈마중합법으로 작성된 고분자박막은 종래의 화학적 중합법에 의한 박막보다 복잡한 가교결합으로 구성되어 있어 내열성, 내마모성 및 내약품성이 우수하여 LSI 층간절연, 반도체소자의 보호막, 센서용박막 및 광학용박막 등의 응용개발에 활용되고 있으며 최근에는 집적회로 제조에 관한 리소그래피용 레지스트 박막으로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다[3, 4].

따라서 본 연구에서는 네가티브 레지스트로 알려져 있는 폴

리스티렌(Polystyrene)의 모노머를 플라즈마중합법에 의해 박막을 제작하고 중합 조건에 따른 박막의 고유물성을 조사하는 한편 박막의 화학구조에 따른 레지스트 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 플라즈마 중합막의 제작

플라즈마 중합장치는 전원부, 배기 및 진공검출부, 방전부, 가스유입부로 구성된 내정전 유동가스형 플라즈마 장치를 이용하여 글로우방전 하에서 모노머를 기판상에 중합시켜 제조하였다[5]. 캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어가스 유량10[mL/min], 모노머 주입량 수[mL/min], 방전주파수13.56[MHz], 가스압력 0.2~0.8[Torr], 방전전력은 20~70[W]로 행하였다.

2.2 박막의 물성 평가

시료의 적외선분광 분석은 염화나트륨(NaCl) 결정판을 기판으로 사용하여 실온에서 FT-IR(Digilab, FTS40)을 사용하여 행하였다. 한편 중합막의 가교도를 알아보기 위해 시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry ; DSC)을 이용하여 유리전이온도(Glass transition temperature ; T_g)를 측정하였다.

고분자박막의 분자량분포는 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography ; GPC)로 측정하였다. 이 측정을 위해서 기판 위의 박막을 끊어 THF(Tetrahydrofuran)용액내에서 용해시켜서 사용하였으며 완전히 용해되지 않을 때에는 NO5A지로 찰성분을 제거한 후 측정하였다.

플라즈마중합스티렌의 레지스트로의 응용 가능성을 타진하기 위한 감도곡선은 Si 웨이퍼 상에 SiO₂ 산화막을 입힌 후 플라즈마 중합막을 형성하고 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사

*正會員 : 柳韓專門大 情報通信科 專任講師 · 工博

**正會員 : 仁荷工業專門大 電氣科 教授

***正會員 : 烏山專門大 電氣科 副教授

§正會員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1995年 8月 22日

最終完了 : 1996年 2月 12日

용하여 가속전압 30[kV]에서 폭 3[μm]인 패턴을 형성한 후 박막 두께를 SEM으로 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마중합법을 사용하여 고분자를 형성하는 경우 플라즈마에너지에 의해 단량체의 일부가 파괴되거나 다른 원자와 결합하여 단량체가 가지고 있는 구조와는 다르게 되는 경우가 있어서 레지스트 특성에 영향을 미치므로 중합 조건에 따른 박막의 구조 분석을 행하는 것은 레지스트의 특성등에 유익한 자료를 제시할 수 있다[6]. 그림 1은 염화나트륨(NaCl) 기판에 제조한 플라즈마중합스티렌(Plasma polymerized styrene; PPS)박막의 적외선분광 스펙트럼을 종래의 화학반응으로 제조된 폴리스티렌(Polystyrene; PS)과 비교한 특성이다.

PS는 방향족 벤젠고리를 나타내는 3000~3100, 1600, 760, 670[cm^{-1}]에서의 피크와 CH_2 와 CH_3 를 나타내는 2800~3000, 1400~1500[cm^{-1}]에서의 피크로 구성된다. 한편 PPS인 경우는 전반적인 피크는 감소하였지만 벤젠고리나 CH진동을 나타내는 폴리스티렌 고유의 피크는 역시 존재함으로 스티렌 단량체가 고분자화 된 것을 알 수 있다.

그림 2는 중합전력 20[W]에서 반응관 압력을 변화시킨 시료의 적외선분광 스펙트럼이다. 0.2[Torr]인 경우 벤젠이나 CH 피크가 뚜렷히 형성되지만 0.4[Torr] 이상인 경우는 특성 피크가 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 그림 3은 중합전력 30[W]에서 압력에 따른 스펙트럼이다. 0.2~0.4[Torr]까지는 폴리스티렌의 특성피크가 나타나지만 0.6[Torr]인 경우는 특성 피크를 구분하기 어렵게 된다. 따라서 플라즈마중합시 방전 전력이나 반응관의 압력에 따라 박막의 화학구조가 변하고 있음을 알 수 있다.

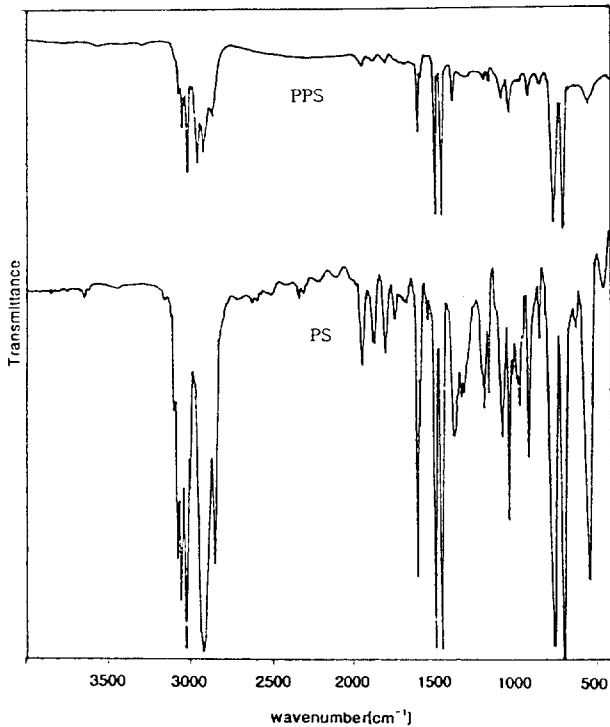


그림 1 플라즈마중합스티렌 박막의 적외선분광 스펙트럼
Fig.1 FT-IR spectra of plasma polymerized styrene film

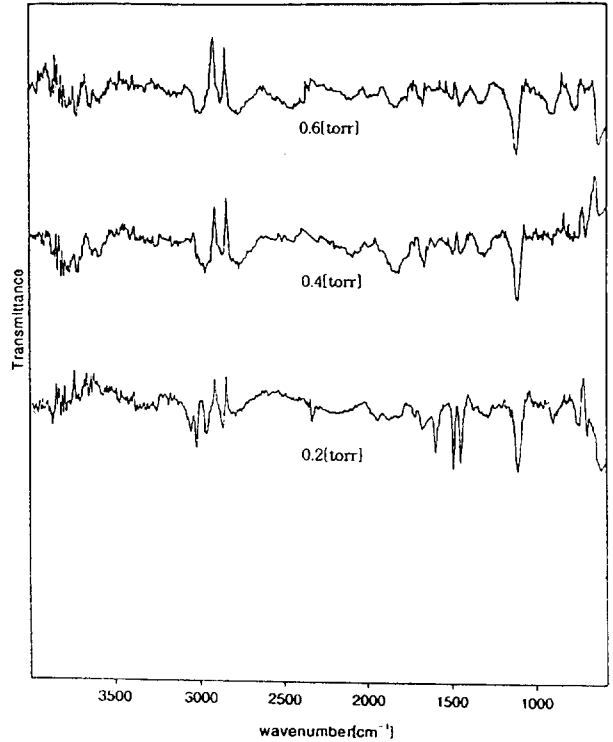


그림 2 플라즈마중합막의 압력에 따른 적외선분광 스펙트라
Fig. 2 FT-IR spectra of PPS with pressure (Polymerization power of 20[W])

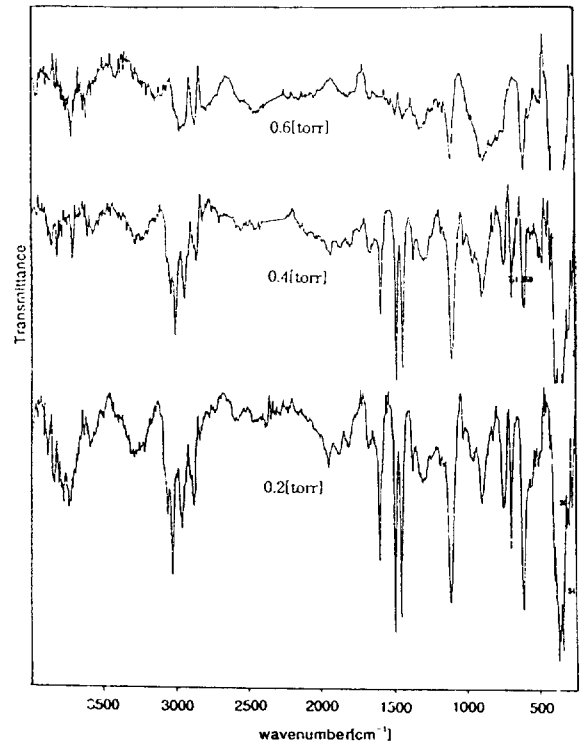


그림 3 플라즈마중합막의 압력에 따른 적외선분광 스펙트라
Fig. 3 FT-IR spectra of PPS with pressure (Polymerization power of 30[W])

한편 플라즈마중합막은 강한 에너지에 의해 단량체가 해리 또는 여기되어 단량체의 일부가 파괴되거나 증발되는 원자와 반응하여 다른 중합체를 형성해 나간다[7]. 따라서 일반적으로 플라즈마중합에 의해 제작된 박막은 단량체와는 다른 가교구조를 갖는 경우가 많고 이러한 가교구조는 중합조건에 의해 변한다는 보고가 있다[6, 8].

그림 4는 캐리어가스유량 10[cc/min], 가스압 0.2[Torr], 중합전력 50[W]에서 플라즈마중합한 박막의 DSC측정에 의한 유리전이온도를 나타내며, 그림 5는 중합전력을 20~70[W]로 변화시키면서 중합한 시료의 유리전이온도의 변화를 나타냈다. 일반 폴리스티렌의 유리전이온도가 82[°C]인데 비해 플라즈마중합스티렌의 유리전이온도는 85.6~144[°C] 이었으며 중합전력이 증가하면 유리전이온도도 증가함을 알 수 있다. 이는 플라즈마중합막의 가교도가 높고 또한 중합전력에 따라 가교도가 증가함을 나타내는 것이다.

고분자에 있어서 분자량은 평균분자량을 의미하며 평균분자량을 계산하는에는 수평균분자량과 중량평균분자량 및 Z평균분자량등의 방법에 의해 구해진다. 이중 분자량분포를 나타내는 것이 중량평균분자량과 수평균분자량의 비(\bar{M}_w / \bar{M}_n)이다[8]. 플라즈마중합스티렌(PPS) 박막의 분자량분포를 평가하기 위해서 겔투과크로마토그래피(Gel permeation chromatography; GPC)의 분석을 통해서 얻어진 중량 평균분자량, 수 평균분자량 및 분자량분포의 측정결과를 표 1에 나타내었다.

고분자의 분자량분포(\bar{M}_w / \bar{M}_n)값은 레지스트의 대비도(Contrast)에 중요한 요소로 작용한다[8, 9]. 즉 분자량분포의 값이 작을수록 대비도가 향상된다는 것을 Lai 와 Shepherd가 증명하였으며 이때 사용한 Goodyears 화학(주)의 폴리스티렌의 분자량분포는 1.07~2.8 이었다[10]. 하지만 플라즈마중합법으로 제작한 박막의 분자량분포는 1.41~3.93의 값을 나타냈으며 반응관의 압력을 0.2[Torr]로 유지하고 방전전력을 변화시킬때 30[W]에서 가장 낮은 분자량분포를 나타냈다.

그림 6과 그림 7은 플라즈마중합시 중합조건에 따른 박막의 성장율을 나타낸 것이다. 중합전력이 증가할수록 박막의 증착율은 선형적으로 증가하고 있지만, 반응관의 압력이 증가함에 따라 증착율은 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 압력이 높아지게 되면 플라즈마내의 전자는 충분히 가속되지 않고 전자의 속도에너지는 밀도가 높은 기체에 흡수되어 증착율이 감소한다. 그림 8은 캐리어가스인 아르곤의 유량에 대한 증착율의 변화를 나타내고 있다. 가스유량을 변화시켰을 때 두께 변화는 거의 일어나지 않고 일정하였다.

결국 플라즈마중합시 중합전력이나 압력에 의해 증착율이 변하므로 방전파라메타를 변화시키에 따라 두께를 조절할 수 있으며 반응관 압력 0.2[Torr], 캐리어가스 유량 10[cc/min]에서

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

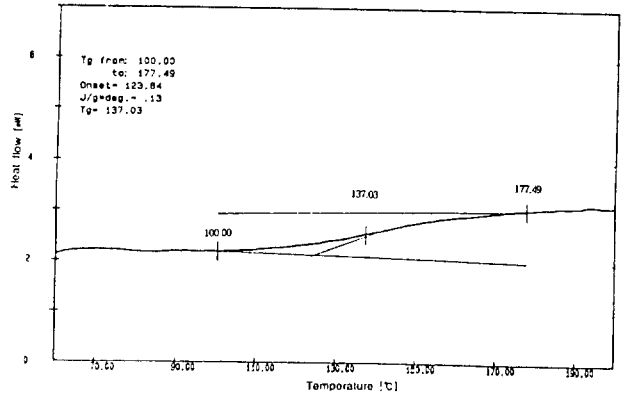


그림 4 플라즈마중합스티렌의 유리전이온도
Fig. 4 Glass transition temperature of PPS

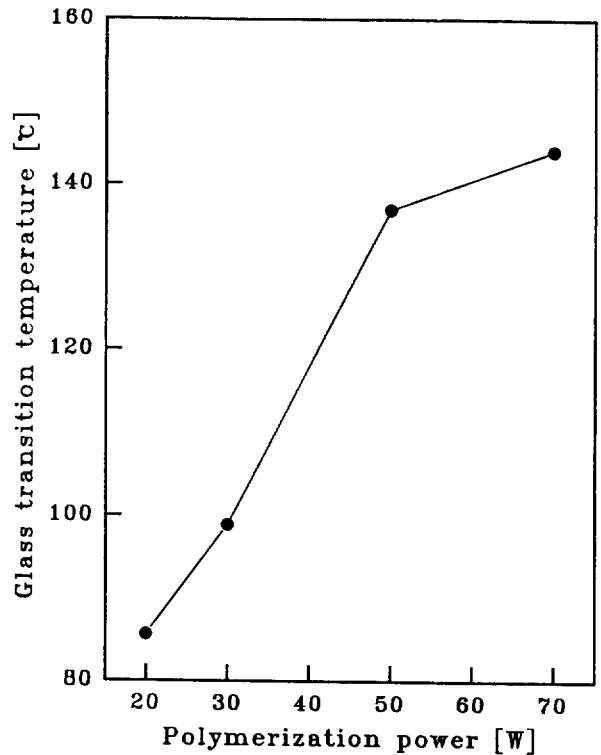


그림 5 중합전력에 따른 유리전이온도의 변화
Fig. 5 Variation of glass transition temperature with polymerization power

중합율은 중합전력을 20~70[W]로 변화시키에 따라 82~383 [Å/min] 이었다.

한편 그림 9는 전자선 조사에 따른 감도곡선을 나타내며, 사진 1은 가스압 0.2[Torr], 캐리어가스유량 10[cc/min], 중합전력 30[W]에서 중합한 플라즈마중합스티렌을 30[kV]의 가속전압으로 전자선을 300[μC/min]을 선폭 3[μm]로 조사한 후 반응성 이온에칭으로 건식 현상 후 SEM을 통해 관측한 것이다.

패턴 형성 라인의 해상도는 양호하게 나타났으나 전자선 조사부분의 라인 선폭이 약 3[%] 정도가 증가하였다. 이는 조사된 전자가 레지스트를 관통하여 기관에 의해 산란되어 비조사부분의 일부를 가교시킴으로서 선폭이 증가한 것으로 생각된다

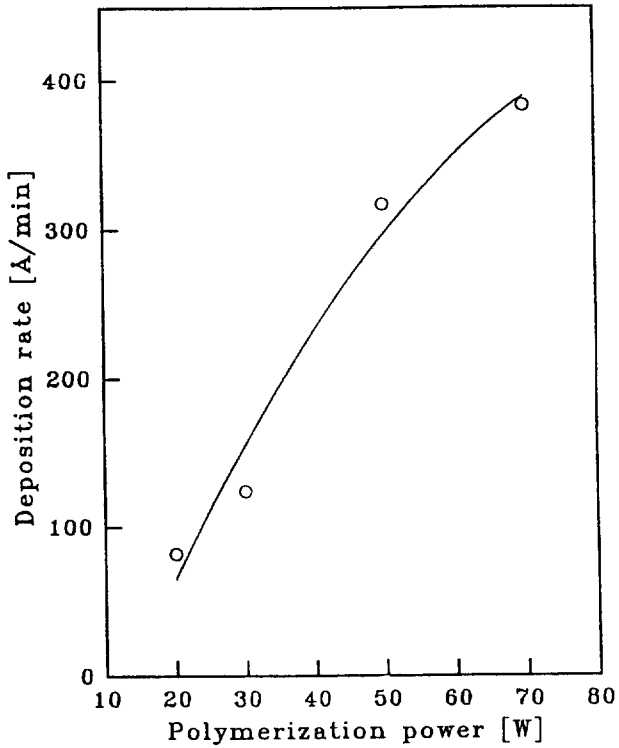


그림 6 중합전력에 따른 박막의 증착율
 Fig. 6 Deposition rate of thin films on discharge power at polymerization

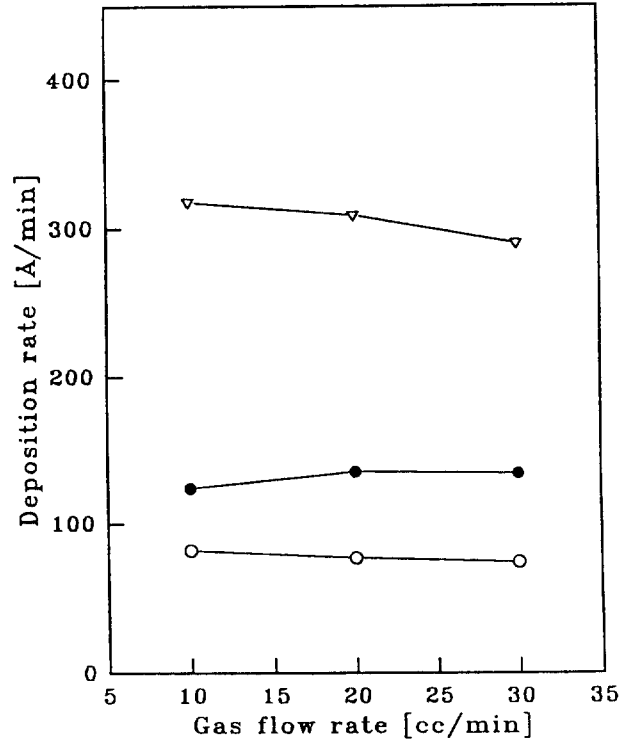


그림 8 중합시 캐리어가스 유량에 대한 증착율 변화
 Fig. 8 Deposition rate vs. gas flow rate at plasma polymerization
 (○ ; polymerization at 20[W], ● ; 30[W], ▽ ; 50[W])

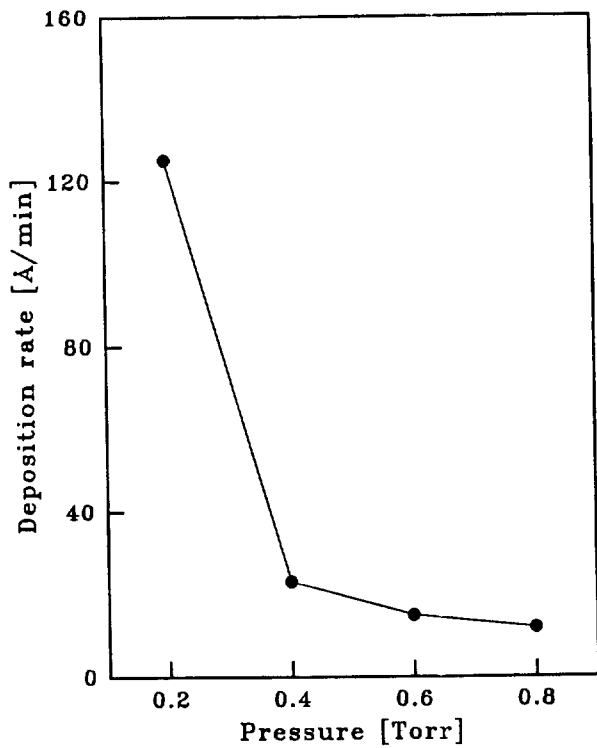


그림 7 가스 압력에 따른 박막의 증착율
 Fig. 7 Deposition rate of thin films on gas pressure
 (The polymerization power of 30[W])

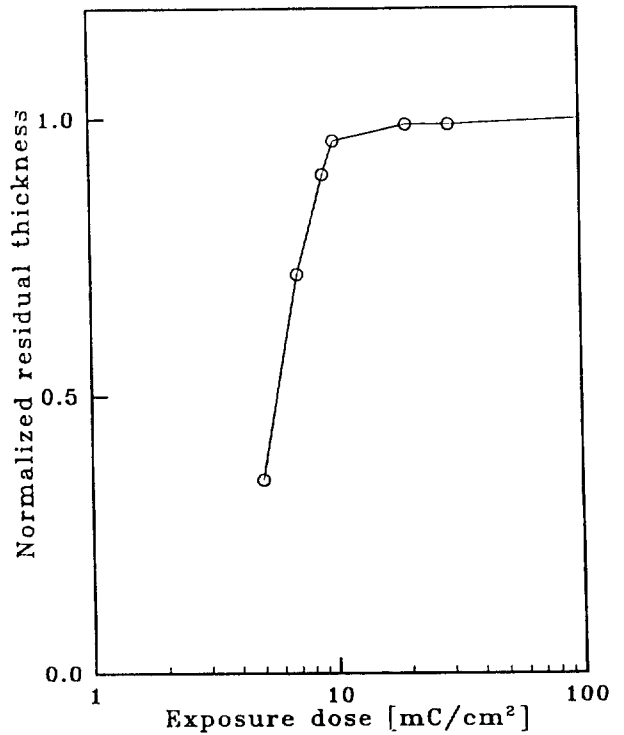


그림 9 전자선 조사량에 대한 잔막두께
 Fig. 9 Normal residual thickness vs e-beam exposure dose

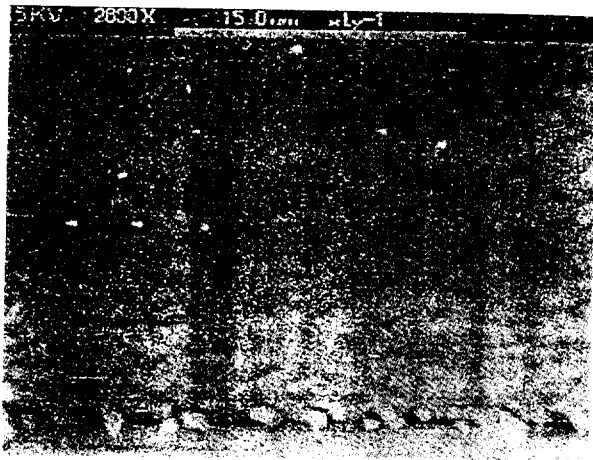


사진 1 플라즈마중합스티렌의 패턴형성
Photo. 1 Pattern of PPS

다. 한편 비조사부분인 산화막의 표면이 상당히 거친 형태를 나타냈는데 이는 에칭시에 캐리어가스 입자의 충격에 의한 손상으로 생각되지만 플라즈마중합 레지스트의 표면은 거의 손상이 없는 것으로 관측되고 이는 플라즈마중합 박막을 반응성이 온에칭시의 마스크로 사용할 수 있음을 시사하고 있다.

30[W]에서 중합한 PPS의 대비도는 우수하게 나타났지만 감도가 6[mC/cm²]로 그 특성이 실제 공정에 사용되기에는 어려워 감도개선에 관한 좀더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

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

플라즈마중합막은 중합 파라메타에 따라 박막의 분자구조가 변경될 수 있음을 FT-IR을 통해 확인하였으며, 중합시 방전전력에 따라 박막의 T_g가 증가하였는데 이는 박막의 가교도가 증가하는데 원인이 있고 이로 인하여 플라즈마중합 스티렌을 네가티브형 레지스트로 사용할 경우 swelling 효과를 줄일 수 있다. 한편 분자량분포(Mw/Mn)는 중합 조건에 따라 1.41~3.93의 값을 나타내므로 중합조건에 따라 해상도를 향상시킬 수 있으리라 생각된다.

플라즈마중합법에 의해 제작된 네가티브형 폴리스티렌의 전자선에 대한 감도는 6[mC/cm²]로서 다소 낮은 편이나 이는 레지스트 박막의 제작시에 중합 파라메타를 변경함으로써 분자구조를 제어하여 개선시킬 수 있을 것이다.

본 논문은 서울대학교 반도체공동연구소에서 수행하는 1994년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비 (과제번호 : 94-E-4072)에 의하여 연구되었으며, 인하대 박사후 과정연구원으로 일부 지원 받았습니다.

참 고 문 헌

[1] D. P. Kern, P. J. Coane, and T.H.P. Chang, "Practical aspect of microfabrication in the 100nm region", Solid

State Technol., Vol. 27, No. 2, pp.127, 1984.
 [2] 穂積啓一郎, 超LSI時代のプラズマ化学, 日本工業調査會, pp. 53~64, 1983.
 [3] W. D. Westwood, S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, "Handbook of plasma processing technology", Noyes publication, pp. 196~228, 1990.
 [4] L. F. Thompson, L. E. Stillwagon & E. M. Doerries, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, No. 3, 1978.
 [5] 이덕출 외 5인, "플라즈마중합법에 의해 제작된 폴리스티렌의 레지스트 특성조사", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1400~1402, 1994.
 [6] J. M. Tibbitt, M. Shen & A. T. Bell, "Structural Characterization of Plasma-Polymerized Hydrocarbons" J. Macromol. Sci. Chem. A10 (8), pp 1623-1648 (1976)
 [7] 入山裕, プラズマ材料科学ハンドブック, オーム社, 576~578 (1992)
 [8] E.D. Feit and L.E. Still wagon, Polym. Eng. Sci., Vol. 20, pp. 1058, 1980.
 [9] H. K Yasuda, "Plasma Polymerization and Plasma Treatment of Polymers", John Wiley & Sons (1987)
 [10] K. Itaya, K. Shibayama and T. Fujimoto, "High resolution electron beam negative resist with very narrow molecular weight distribution", J. Electrochem. Soc., 129, 3, 1982.
 [11] J. H. Lai & L. T. Shephered, J. Electrochem. Soc., 126, 696, 1976.

저 자 소 개



박종관 (朴鍾官)
 1964년 4월 15일생. 1987년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 유한전문대학 정보통신과 전임강사



김영봉 (金永鳳)
 1945년 1월 27일생. 1969년 인하대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년부터 1992년까지 생산기술연구소 산업체 기술 지도교수. 현재 인하공업전문대학 전기과 교수



김보열 (金輔烈)
 1943년 1월 8일. 1973년 인하대 전기공학과 졸업. 1977년 단국대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 인하공업전문대학 전기과 교수