

## 플라즈마 공중합 MMA-Styrene 박막의 E-beam 레지스트 특성

박 중 관<sup>†</sup> · 이 덕 출

인하대학교 공과대학 전기공학과

(1994년 1월 5일 접수)

## E-beam Resist Characteristics of the Plasma Copolymerized MMA-Styrene Thin Films

Jongkwan Park<sup>†</sup> and Duckchool Lee

Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

(Received January 5, 1994)

**요 약 :** 정전결합 유동가스형 반응관을 사용해서 methylmethacrylate(MMA)와 methylmethacrylate-styrene(MMA+Sty) 모노머를 중합하여 (PPMMA, PP(MMA+Sty)) positive E-beam 레지스트 박막을 제작하였다. 패턴 형성은 30kV의 가속전압으로 조사량(照射量)을  $20 \sim 900 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 변화시키면서 행하였고, 현상은 박막 제작시 사용한 반응관에서 Ar가스로 수행하였다. 박막의 성장속도는 박막 제작시 방전전력과 스티렌 첨가량의 증가에 따라 증가하였다. E-beam이 조사되지 않은 부분의 에칭속도는 100W 현상 방전전력으로 PPMMA는  $440 \sim 820 \text{ \AA}/\text{min}$ , PP(MMA+Sty)는  $20 \sim 150 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었으며, 비에칭율에 있어서 PPMMA는 PMMA보다 다소 낮은 값을 보였지만 PP(MMA+Sty)는 우수한 에칭특성을 나타내었다.

**Abstract :** The plasma polymerized thin films of PPMMA and PP(MMA+Sty) were prepared for the application as a positive E-beam resist in capacitively coupled gas-flow-type reactor using methylmethacrylate and methylmethacrylate-styrene as monomers. These thin films were patterned by the electron-beam apparatus with an acceleration voltage of 30kV and exposure dose ranging from 20 to  $900 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The growth rates of thin films increased with increasing discharge power and composition of styrene. The etching rate of PPMMA was  $440 \sim 820 \text{ \AA}/\text{min}$ , and that of PP(MMA+Sty) was  $20 \sim 150 \text{ \AA}/\text{min}$  during Ar plasma etching at the discharge power of 100W. In terms of the relative etching rate, PPMMA showed a poor etching characteristics but PP(MMA+Sty) showed better characteristics compared with PMMA.

**Keywords :** electron-beam resist, plasma polymerization, lithography, thin film.

### 서 론

최근 국내외를 막론하고 첨단 기술 산업의 발전을 위해서는 기존의 소재가 보유하고 있는 성능보다 우수한 특성을 갖는 신소재 개발이 필수적인 것

으로 인식되고 있으며 이러한 신소재 개발을 위해 근래에는 저온 플라즈마를 사용한 새로운 신소재의 제조방법에 관심이 집중되고 있다. 특히, 플라즈마 중합법으로 제작된 박막을 리소그래피용 레지스트에 응용하는 것이 집적회로의 고밀도화 및 제조 프

로세스의 건식화라는 측면에서 많은 연구의 대상이 되고 있다.<sup>1, 2</sup>

현재의 리소그래피 공정에 있어서 레지스트막 형성과 제거를 제외한 모든 공정은 거의 건식화가 이루어졌으나 이러한 공정만은 아직도 습식으로 행하여지고 있는 형편이다. 이로 인하여 negative형 레지스트에서의 팽윤 현상, 용매로 인한 오염, 먼지에 기인한 mask 결함 등의 문제점이 제시되고 있다. 그러므로 전체 리소그래피 공정이 건식화된다면 VLSI 전체 공정은 단일 진공내에서 자동적으로 수행되어지고 따라서 공정의 신뢰도 증가를 기대할 수 있으며 VLSI 생산 효율의 증대를 가져올 수 있다.

이상적인 레지스트는 높은 해상도와 내에칭성을 가져야한다. 하지만 현재 통상의 유기 레지스트는 건식 에칭시 내성이 약하여 2층 또는 3층의 레지스트 공정이 필요하게 되어 공정시간이 길어지고 있다.<sup>3</sup>

따라서 본 논문에서는 높은 해상도와 내에칭성을 갖는 positive형 레지스트를 개발하기 위해 고해상도를 갖는 positive형 레지스트로 알려진 polymethylmethacrylate(PMMA)의 모노머인 methylmethacrylate(MMA)를 선정하여 플라즈마중합막을 제작하고 (PPMMA) 레지스트 특성을 조사하는 한편, 레지스트의 건식 에칭시의 내에칭성 향상을 위해 MMA와 styrene과의 플라즈마중합막(PP(MMA+Sty))을 제작하고 styrene 혼합비와 중합 조건에 따른 레지스트 특성을 조사하였으며, ESCA, FT-IR을 이용해 막막의 구조나 탄소 함량과 레지스트 특성과의 관계를 조사하였다.

## 실 험

**플라즈마 중합막의 제조.** 플라즈마 중합막은 정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를<sup>4</sup> 이용하여 글로우방전 하에서 모노머를 기판상에 중합시켜 제조하였다. 캐리어 가스로는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어가스 유량 10ml/min, 모노

머 주입량 수 ml/min, 가스압력 0.2Torr, 방전주파수 13.56MHz, 방전전력은 30~70W로 행하였다.

모노머의 정제는 5%의 NaOH와 증류수에서 각 3회씩 세척한 후 수분제거를 위해  $\text{CaCl}_2$ 를 넣고 일정시간 방치한 후 진공 증류기를 사용하여 0.3Torr, 22°C에서 분별 증류하여 정제하였다.

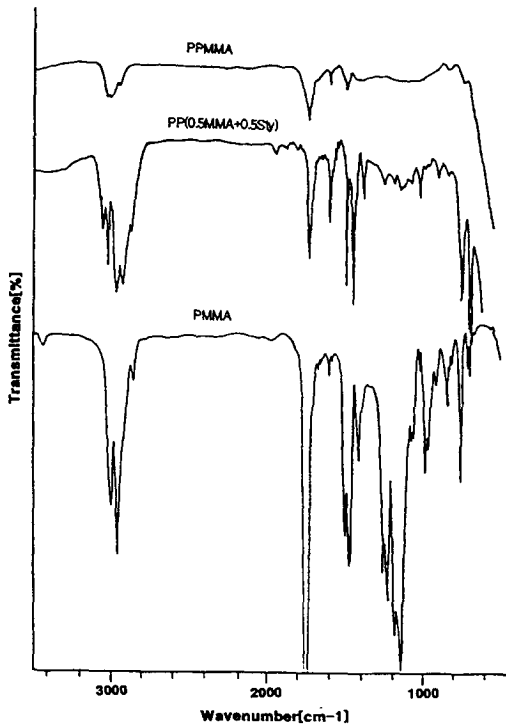
한편 모노머의 혼합비는 vol%로 행하였으며 MMA와 styrene을 9:1의 비율로 혼합한 경우 0.9MMA+0.1Sty로 나타내었다.

**화학구조 분석.** FT-IR과 ESCA의 측정으로부터 플라즈마 중합막의 화학구조 특성을 분석하였다. FT-IR(Digilab, FTS 40) 측정은 단결정 NaCl을 기판으로 사용하여 실온에서 행하였다. ESCA (Varian사, ESCA270) 측정은 Si 웨이퍼를 기판으로 사용하여 탄소와 산소의 구성비를 조사하였다.

**E-beam 레지스트 특성평가.** Si 웨이퍼 상에 플라즈마 중합막을 형성한 후 Vector Scan 방식의 전자빔 장치(LEICA, EBML300)를 사용하여 폭 10 $\mu\text{m}$ 인 패턴을 형성하였다. 이때 가속전압은 30kV로 유지하고 조사량은 20~900  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 범위로 수행하였다. E-beam에 의해 레지스트 위에 패턴을 묘화한 후 막막 제조시 사용한 반응관 내에서 아르곤 가스 30ml/min, 방전전력 100W, 현상시간 수십초에서 수십분으로 현상하였다. 현상 후  $\alpha$ -step(ALPHA-STEP V3, Tencor Ins.)을 이용하여 패턴형상을 스캐닝하였다. 한편 스핀 코팅법으로 시판되는 용액상의 PMMA를 회전속도 3000rpm으로 하여 형성하고 플라즈마 중합막과 특성을 비교하였다.

## 결과 및 고찰

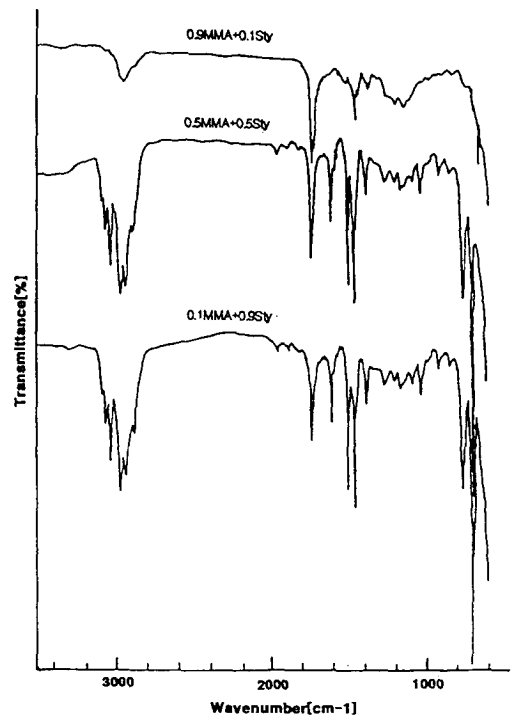
플라즈마 중합한 PPMMA와 PP(MMA+Sty)의 특성을 분석하기 위하여 스핀 코팅법으로 제작된 PMMA 막막과 비교하여 I.R.스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.



**Fig. 1.** IR spectra of polymers: PPMMA and PP (MMA+Sty); plasma polymerized thin films at discharge power of 30W, PMMA; spin coating at 3000rpm.

PMMA인 경우  $2950\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 C-H 진동에 의한 것이고  $1450\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$ 과  $1370\text{cm}^{-1}$ 의 피크는  $\text{CH}_2$ 와  $\text{CH}_3$ 를 나타내는 C-H 변각진동에 의한 것이다.  $1730\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 카르보닐기에 함유된 C=O 신축진동이며,  $1250\text{cm}^{-1}$  및  $1140\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 에스테르기의 C-O 신축진동에 의한 것이다.<sup>5</sup>

PMMA와 비교해서 플라즈마중합 박막은 전반적으로 broad한 피크를 형성하므로 가교도가 높은 망상구조를 갖는다고 생각된다.<sup>6</sup> 또한  $1730\text{cm}^{-1}$ 과  $1140\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 상당히 감소하여 박막내의 산소량이 감소된 것을 알 수 있는데 이는 레지스트 내의 C/O의 비가 증가할수록 건식 에칭시 내에칭성이 향상된다는 H.Gokan의 이론<sup>7</sup>에 따르면 플라



**Fig. 2.** IR spectra of PP(MMA+Sty) with the various comonomer ratios.

즈마 중합막이 건식 에칭시 내에칭성이 향상될 것으로 기대된다. MMA와 styrene을 1:1로 혼합한 PP(MMA+Sty)인 경우  $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$  사이의 방향족 CH 피이크와  $698\text{cm}^{-1}$ 과  $758\text{cm}^{-1}$ 에서의 단일치환 벤젠고리(페닐기)에 의한 피이크가 관측되었다. 따라서 PP(MMA+Sty)은 PMMA 분자구조 내의 관능기들이 상당량 유지되는 동시에 스티렌 내의 벤젠고리가 관측되므로 아르곤 플라즈마에서 MMA와 styrene이 공중합된 것을 확인하였다.

Fig. 2는 30W인 방전전력에서 플라즈마중합한 박막의 MMA와 styrene의 혼합비에 따른 I.R.스펙트럼을 나타낸 것이다. MMA와 styrene의 혼합비가 9:1인 경우는 거의 PPMMA와 유사한 형태를 보이고 있으며 styrene의 혼합비가 증가할수록  $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 에서의 방향족 CH와  $1450\text{cm}^{-1}$ 의  $\text{CH}_2$  피이크가 증가하였으며 또한 벤젠고리를 나타내는  $698\text{cm}^{-1}$ 과  $758\text{cm}^{-1}$ 에서의 피이크가 형성

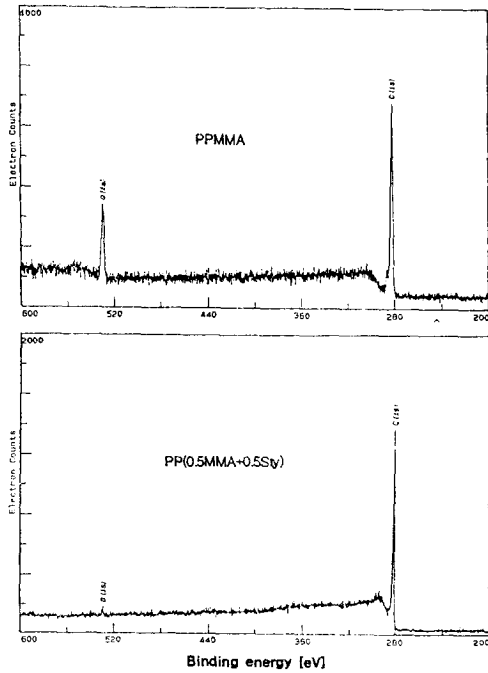


Fig. 3. ESCA spectra of PPMMA and PP(MMA + Sty) polymerized at discharge power of 30W.

Table 1. The Atomic Composition of Species

|     | PMMA  | PPMMA | PP(MMA+Sty)<br>(MMA:Sty=1:1) |
|-----|-------|-------|------------------------------|
| C   | 76.46 | 80.11 | 97.75                        |
| O   | 23.54 | 19.89 | 2.25                         |
| O/C | 0.31  | 0.25  | 0.02                         |

되는 것으로부터 박막내의 방향족기들이 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 Si 웨이퍼를 기판으로 하여 방전전력 30W에서 플라즈마 중합한 PPMMA와 MMA와 styrene을 1:1로 혼합하여 중합한 PP(MMA + Sty)의 ESCA 스펙트럼을 비교한 것이며 스펙트럼상의 각 O<sub>1s</sub>와 C<sub>1s</sub>의 면적으로부터 조성을 계산하여 Table 1에 각 시료의 O/C비를 정리하였다.<sup>6,8</sup>

Table 1을 보면 PP(MMA + Sty), PPMMA, PMMA 순으로 탄소함유율이 높게 나타났으며 I.R.스펙트럼에서 예측한 박막 내의 탄소량 증가를

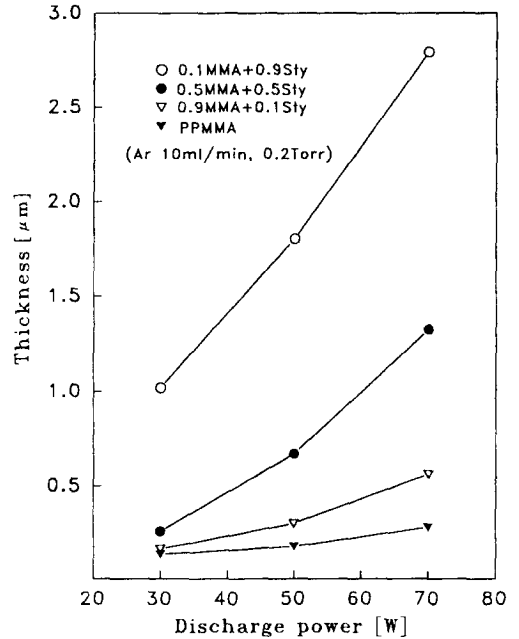


Fig. 4. The dependence of the thickness on the discharge power during a polymerization.

뒷받침하고 있다.

Fig. 4는 PPMMA와 PP(MMA + Sty)의 플라즈마중합시 방전전력에 따른 중합막의 두께변화를 나타낸다. 박막 제조시 동일 방전전력에서는 PP(MMA + Sty)이 PPMMA보다 중합속도가 높고 styrene의 혼합량이 증가할수록 선형적으로 증가한다. 박막의 중합속도는 styrene에 의해 지배적인 영향을 받는다고 생각된다.<sup>9</sup>

Fig. 5, 6은 건식 에칭시 각 시료의 E-beam이 조사되지 않은 부분의 에칭속도를 나타낸 것이다. Fig. 5의 PP(MMA + Sty)은 혼합비를 1:1로 하여 30W에서 플라즈마중합을 행한 시료이고 PPMMA는 같은 전력에서 MMA를 플라즈마 중합하였다. PP(MMA + Sty)의 에칭속도가 PPMMA의 에칭속도보다 낮게 나타나는데 이는 I.R.스펙트럼이나 ESCA 스펙트럼에서 확인하였듯이 박막내의 탄소함유량이 증가함으로써 내에칭성이 향상된다고 생각된다.<sup>7</sup> 한편 Fig. 6에서도 에칭속도가 낮

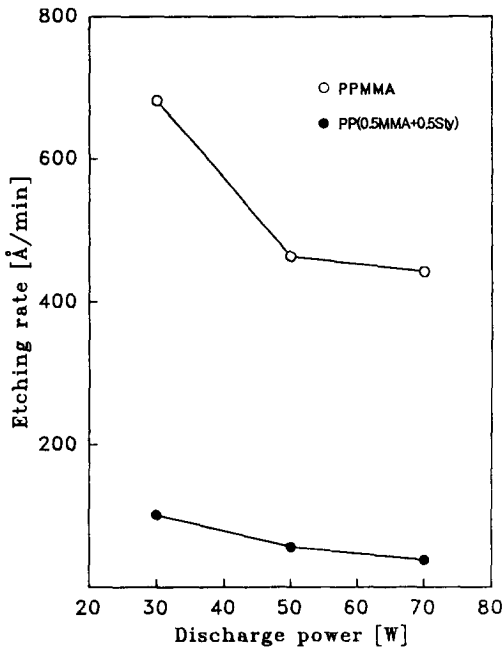


Fig. 5. The etching rate of unexposed part.

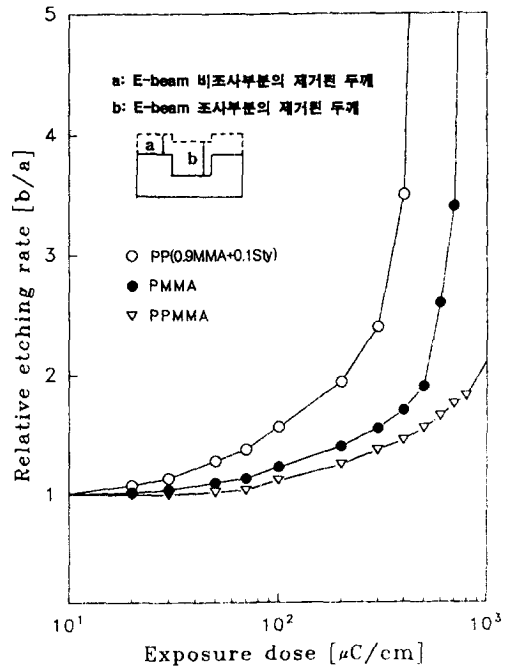


Fig. 7. Relative etching rate vs. exposure dose of E-beam.

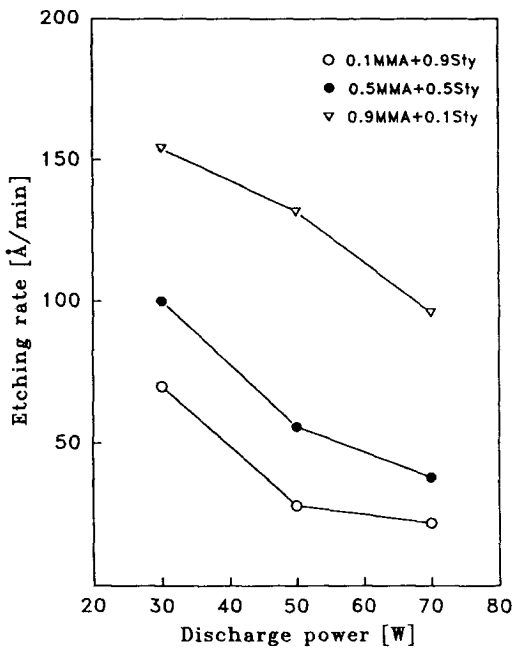


Fig. 6. The etching rate of unexposed part of PP (MMA+Sty) with comonomer ratios.

아지는데 이는 styrene의 혼합량이 증가할수록 박막내의 방향족기의 증가로 내에칭성이 증가하고 또한 플라즈마중합시의 방전전력을 증가시키면 막의 가교도가 증가되어 내에칭성이 향상됨을 알 수 있다.<sup>10</sup>

제작된 박막은 E-beam 조사 후 아르곤 플라즈마를 이용하여 현상 하였으며 이때의 비에칭속도는 Fig. 7에 나타내었다. 비에칭속도는 E-beam이 조사된 부분(Fig. 7의 a)과 비조사 부분(Fig. 7의 b)의 에칭된 두께비로 구하였다.

PPMMA는 스펀코팅된 PMMA와 비교해서 비에칭속도가 다소 낮게 나타나지만 MMA와 스티렌의 혼합비가 9:1인 PP(MMA+Sty)의 비에칭율은 향상된 것을 알 수 있다. PPMMA의 경우는 조사된 부분이 PMMA보다 플라즈마 중합의 결과로 가교도가 높은 구조를 갖기 때문이라 생각되고,<sup>11</sup> PP(MMA+Sty)의 경우는 박막내의 탄소량이 증가하여 건식 현상시 비조사부분(a)의 내에칭성이

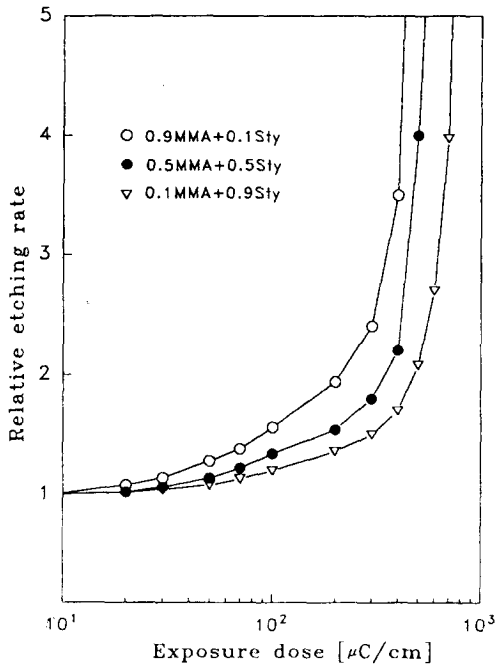


Fig. 8. Relative etching rate vs. exposure dose. (polymerized films at discharge power of 30W).

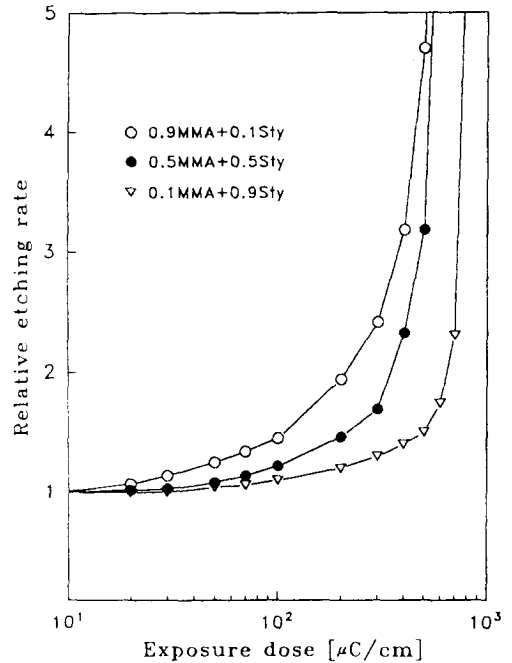


Fig. 10. Relative etching rate vs. exposure dose. (polymerized films at discharge power of 70W).

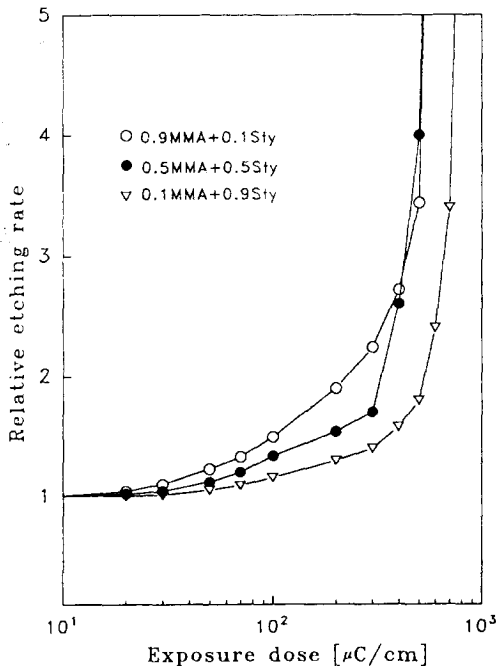


Fig. 9. Relative etching rate vs. exposure dose. (polymerized films at discharge power of 50W).

조사된 부분(b)보다 상대적으로 향상됨에 따른 결과로 생각된다.

Fig. 8, 9, 10은 중합조건을 다르게 한 PP(MMA+Sty)의 비에칭속도를 나타낸 것이다. PP(MMA+Sty)는 styrene의 혼합량이 작고 중합시 방전전력이 낮을수록 비에칭속도가 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 E-beam 조사부분이 styrene의 혼합량이 증가하면 네가티브형의 성질을 띠고 또한 중합시 전력이 증가하면 박막의 가교도가 증가하는데 원인이 있다고 생각된다.

## 결론

내정전 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 제작된 유기박막의 구조분석과 레지스트 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 플라즈마 중합막의 성장속도는 방전전력과 styrene의 혼합비의 증가에 따라 증가하였으며

PPMMA의 E-beam이 조사되지 않은 부분의 에칭속도는 방전전력 100W에서  $440 \sim 820 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었으나 PP(MMA+Sty)의 경우는  $20 \sim 150 \text{ \AA}/\text{min}$ 으로 건식 에칭시 내에칭성이 PMMA보다 현저히 향상되었다.

2) PPMMA는 PMMA보다 비에칭속도가 낮게 나타났으며, 이 결과는 E-beam이 조사된 부분의 가교도가 중합시 플라즈마의 영향으로 PMMA보다 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

3) PP(MMA+Sty)은 중합시 방전전력이 30W이고 MMA와 Styrene의 혼합비가 9:1인 경우에 비에칭속도가 가장 높게 나타났다.

**감사의 글:** 본 논문은 서울대학교 반도체공동연구소에서 수행하는 1993년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. B. J. Curtis, H. R. Brunner, and M. Ebnoether., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2242 (1983).
2. S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, and M. Ieda, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3983 (1980).
3. J. B. Kim, *Polymer Sci. & Technol.*, **1**(6), (1990).
4. D. C. Lee, et al, Proc. of the Spring Symp. of KIEE, pp. 76~79, (1993).
5. K. Montasser and S. Hattori, *Thin Solid Films*, **117**, 311 (1984).
6. 森田慎三, 日本化學會誌, **10**, 1670 (1984).
7. H. Gokan, et al, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1), 143 (1983).
8. Y. M. Kim, *J. of Analytical Sci. & Technol.*, **5** (2) (1992).
9. S. Morita, G. Sawa, and M. Ieda, *J. Macromol. Sci.*, **A10** (3), 501 (1976).
10. W. L. Brown, T. Venkatesan, and A. Wagner, *Solid State Technol.*, **24**(8), 60 (1981).
11. H. Hori, T. Yoneda, S. Morita, and S. Hattori, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B4**(2), 500 (1986).