

새로운 반응장치를 이용한 기능성 플라즈마 중합막의 제작

김종택* · 이상희* · 박종관** · 박구범** · 이덕출*

*인하대학교 전기공학과, **유한전문대학
(1997년 10월 7일 접수)

Formation of the functional plasma polymerized thin films by a new type reactor

Jong-Taek Kim*, Sang-Hee Lee*, Jong-Kwan Park**
Gu-Bum Park** and Duck-Chool Lee*

*Department of Electrical Engineering, Inha University
**Yuhan Junior College
(Received October 7, 1997)

요 약 - 본 연구에서는 방전내에서 활성화된 라디칼의 반응을 촉진시키는 플라즈마중합을 통하여 기능성 유기박막을 합성하기 위해 새로운 형태의 유동가스형 반응장치를 개발하였다. 중합을 위해서 스티렌 모노머를 사용하였으며 분자구조와 분자량 분포에 대한 분석을 행하였다. 제작된 플라즈마중합막은 우수한 성능의 전자빔 레지스트로서 평가되었다. 새로운 플라즈마 반응장치를 이용하여 제작된 박막의 감도는 습식공정에 의해 제작된 레지스트의 감도에 비해서 향상되었으며 깨끗한 패턴이 성공적으로 제작되었다.

Abstract - A new gas-flow type reactor for plasma polymerization was developed to synthesize functional polymers, which enhances reaction of radicals activated in the discharge. Styrene was used for the plasma polymerization and molecular structure and molecular weight distribution of the plasma-polymerized styrene were studied. The polymer was evaluated to be an efficient electron beam resist. The sensitivity of the plasma-polymerized styrene film formed by this new reactor was better than that of the reported values of conventional polystyrene. Fine resist patterns could be successfully developed by a wet process.

1. 서 론

플라즈마 중합법은 유기박막을 증착하는 독특한 방법으로 알려지고 있다. 이 방법으로 제작된 박막들은 대개 고도로 가교결합된 고분자이며 화학적으로나 물리적으로 매우 안정한 특성을 나타낸다. 그러나 이러한 유기박막의 분자구조들은 어떠한 종류의 개시모노머와도 유사하지 않다. 왜냐하면 고분자가 높은 에너지의 이온과 전자 방출하에서 분해되기 때문이다. 따라서 이 박막을 보다 넓은 응용분야에 활용하기 위해서는 새로운 형태의 반응장치가 필요하게 되었다. 몇가지 형태의 반응장치들이 기능성 고분자의 합성을 위해서 개발되어졌으며

Buzzard 등은 선형적인 주쇄구조를 가진 고분자의 형성을 위해서 파라데이 케이지를 이용하였다[1].

또한 유동가스형 반응장치가 기능성 유기박막의 합성에 사용되었으며 제작된 박막은 리소그래피용 레지스트로서 응용 가능하다는 결과 등에 대해서 보고되고 있다 [2]. 유동가스형 반응장치에 있어서의 주된 개선 내용은 방전영역과 반응영역 사이에서 모노머 가스가 방전영역으로 역확산되는 것을 막기 위해서 노즐을 설치하였다는 점이다. 이러한 개선에 의해서 모노머의 분해는 크게 감소하였다. 또한 박막의 분자구조는 노즐로부터의 거리에 의존한다는 사실을 알 수 있었다.

본 연구에서는 모노머의 분해를 최소화시키기 위해서

새로운 개념으로 설계된 반응장치를 개발하였다. 그리고 제작된 중합막의 리소그래피 적용가능성을 타진하기 위해서 전자빔 레지스트로서의 특성을 평가하였다. 종전에 진행되었던 대부분의 연구에서는 플라즈마 중합 레지스트를 제작하기 위해서 MMA(methylmethacrylate) 모노머를 사용하였으며 이것은 전자빔이나 X선 리소그래피에 있어서 플라즈마 건식현상에 의해 포지티브의 레지스트 패턴을 형성하였다[3,4]. 그러나 패턴의 선명도를 submicron 레벨까지 개선시킬 수 없었다. 왜냐하면 포지티브 레지스트는 플라즈마 건식현상중에 붕괴되기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 네가티브 레지스트를 새로운 형태의 레지스트로 선택하였으며 스티렌(styrene)을 첫 번째 대상으로 선정하였고 이의 습식 현상을 위해서 벤젠을 이용하였다.

2. 실험방법

새롭게 제안된 반응장치를 그림 1에 표시하였으며 이것은 Tashiro 등이 제안한 정전결합 유동가스형 반응장치[5]에 비해서 두 가지의 주된 개선사항을 가지고 있다. 첫 번째는 최저의 방전에너지 수준에서 안정한 방전을 수행하도록하기 위해서 방전전극을 방전가스에 노출시킨 것이다. 두 번째는 이온화된 입자들이 방전영역과 반응영역으로 흘러들어가는 것을 막기위해서 유리 노즐 대신에 알루미늄 노즐을 사용한 점이다.

캐리어가스로서 아르곤과 메탄의 혼합가스를 사용하

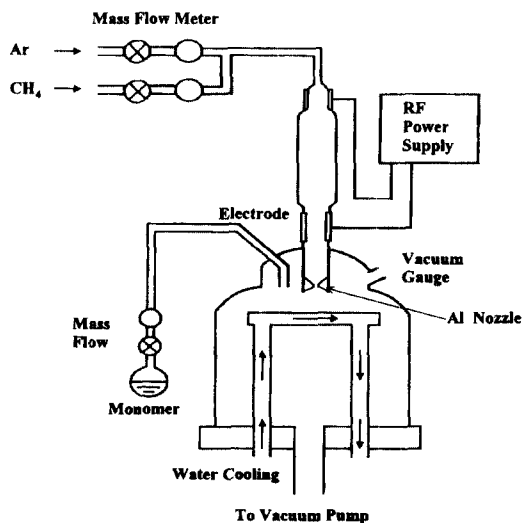


그림 1. 플라즈마 중합을 위한 새로운 형태의 반응 장치.

였으며, 방전전원은 13.56 MHz의 RF전원을 사용하였다. 모노머는 캐리어가스 방전의 하부유입부에 주입되었으며 중합된 박막은 하부유입부에서 일정한 간격을 두고 떨어진 기판상에 증착되었다. Ar과 CH₄ 혼합가스의 유량은 10 sccm, 스티렌 모노머의 유량은 0.38~1.00 sccm 그리고 가스압력은 0.2~0.6 torr 이었다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마중합스티렌(PPS)의 증착율은 가스압력을 0.2 Torr로 고정시킨 상태에서 각각 다른 스티렌 유량에서 혼합가스내에서의 메탄비율의 파라메타인 것을 알 수 있었으며 그 결과를 그림 2와 그림 3에 나타내었다.

박막의 성장률은 메탄비율과 모노머 유량의 증가에 따라 증가하였으며 0.4 sccm이하의 낮은 모노머 유량에

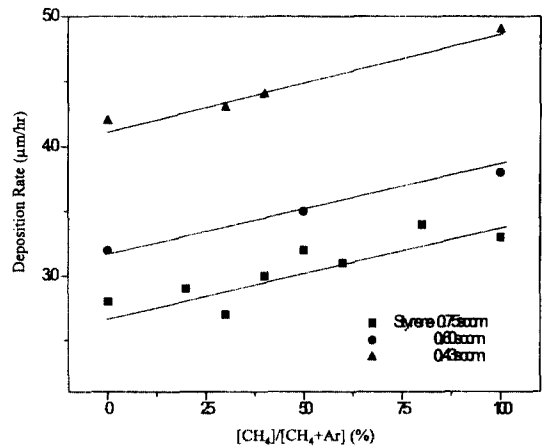


그림 2. 캐리어가스의 메탄 비율에 따른 플라즈마 중합 스티렌의 증착율.

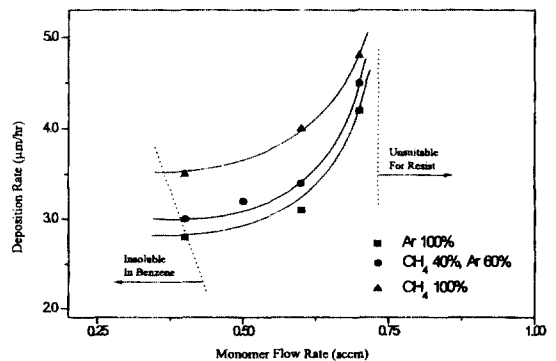


그림 3. 모노머 유량에 따른 플라즈마 중합 스티렌의 증착율.

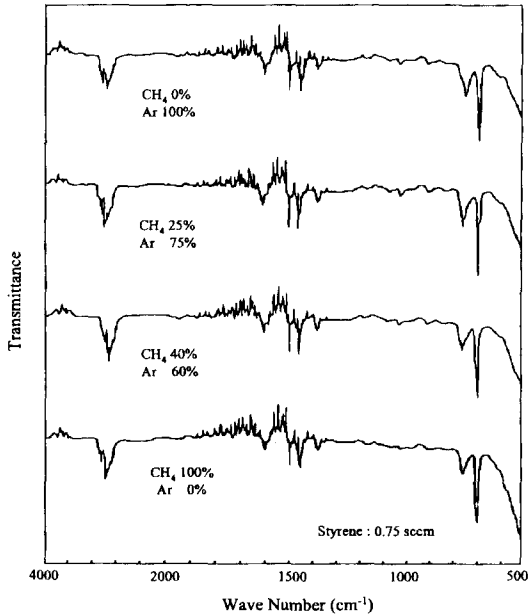


그림 4. 플라즈마 중합 스티렌 박막의 적외선 흡수 스펙트라.

서 형성된 고분자는 벤젠에 완전히 용해되지 않았다. 이는 고분자 박막이 고도로 가교결합되었음을 의미한다. 그러나 이보다 높은 유량에서 형성된 고분자 박막은 벤젠에 완전히 용해되었다. 또한 0.8 sccm 이상의 높은 유량에서는 박막이 레지스트로서 사용하기에는 너무 묽은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 방전에 의해서 활성화된 메탄이 중합을 촉진시킴을 알 수 있었다. 그러나 이러한 실험으로부터 방전영역에서 활성화된 분자구조를 평가하는 것은 매우 곤란하다. 그림 4에 나타난 바와 같이 모노머 유량 0.75 sccm에서 제작된 플라즈마 중합 스티렌막의 화학구조는 성장률이 각각 다름에도 불구하고 서로 다른 메탄의 혼합비로 제작된 시료들 사이에 크게 다른 현상을 나타내지 않고 있으며, 통상의 폴리스티렌과 유사한 스펙트럼을 보이고 있다. 하지만 이 사실만으로 메탄이 고분자 구조에 크게 영향을 끼치지 못한다고 단언할 수는 없다. 따라서 앞으로 이부분에 대한 다각적인 실험과 분석이 필요할 것으로 생각된다.

몇 개의 플라즈마 중합 스티렌막으로부터 열적으로

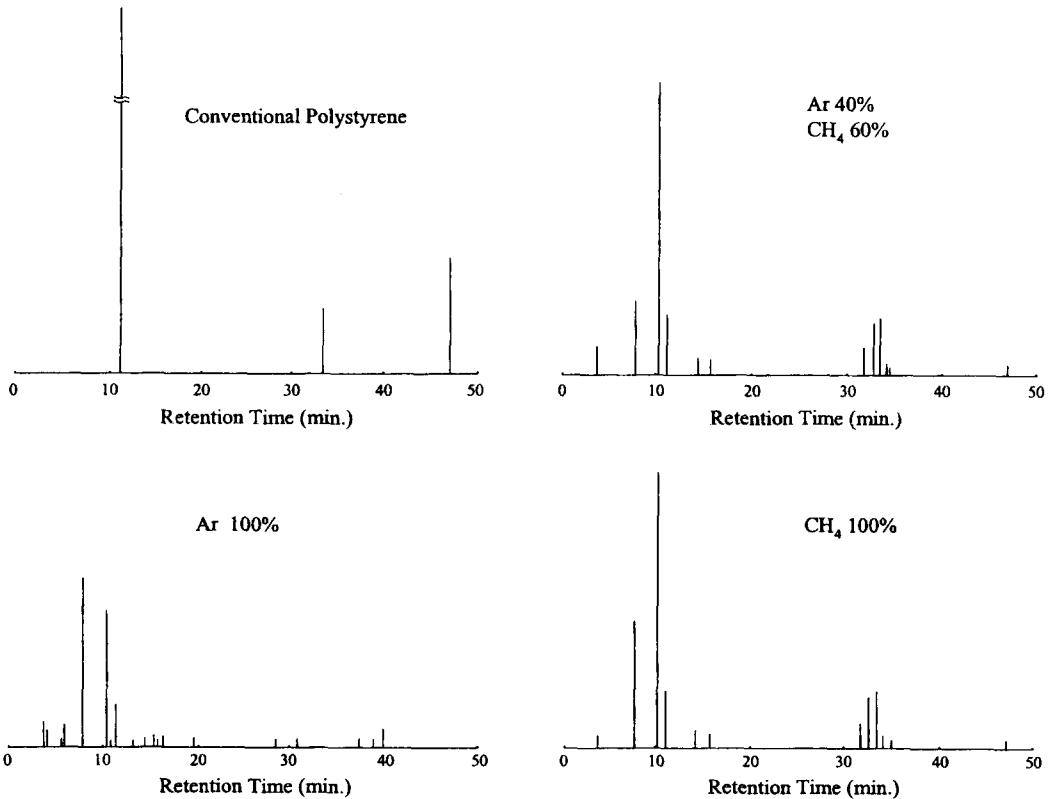


그림 5. 통상의 폴리스티렌과 플라즈마 중합 스티렌의 PyGC 스펙트럼.

분해된 가스들이 그림 5와 같이 가스크로마토그래피에 의해서 분석되었다. 통상의 폴리스티렌의 경우, 모노머, 다이머, 트리머로 분해되었다. 그러나 플라즈마 중합 스티렌으로부터 열분해된 가스는 스티렌 모노머, 다이머, 트리머 이외에도 여러 가지의 잔류물들을 포함하고 있었다. 이러한 잔류물들은 스티렌 모노머, 다이머, 트리머와 유사하며 메탄의 비율이 증가함에 따라 증가하였다. 캐리어가스에 메탄을 첨가함에 따라서 기능성을 갖는 선형주쇄구조의 고분자 형성에 유용하다는 것을 알 수 있다.

분자량 분포는 그림 6에 나타낸 바와 같이 플라즈마 중합 스티렌의 몇가지 시료에 대해서 측정하였다. 플라즈마중합 스티렌막은 모노머의 유량을 0.43 sccm에 고정시킨 채로 방전전력과 가스압력을 변화시키면서 제작되었으며 겔부분을 필터로 제거하였다. 여기서 230, 2,000, 10,000의 세가지 피이크가 나타났다. 0.4와 0.6 Torr에서 형성된 플라즈마 중합 스티렌은 겔부분을 포함하고 있지 않았으며 230, 1,000의 두가지 피이크만을 가지고 있었다. 세가지 피이크를 가지고 있는 이유는 확실하지는 않지만 반응 메커니즘을 나타내는 것으로 판단된다. 만약 반응이 간단하다면 오직 하나의 피이크만이 관측되어야한다. 그러나 실질적으로 3개의 피이크가

관측되었고 이것으로 세가지의 반응메커니즘에 대한 존재를 추정할 수 있다. 이러한 메커니즘들은 다음과 같이 입증된다. 230에서 피이크를 나타내는 분자는 두 개 분자의 재결합에 의해 가스상태에서 형성된다. 1000~3000에서 피이크를 나타내는 분자는 측정된 다이머에 의해서 기판표면에서 형성되는 고분자이다. 약 10000의 분자량분포에서 피이크를 갖는 고분자는 방전시에 고온에서 열중합후에 형성된다.

플라즈마중합 스티렌막은 전자빔 레지스트로서 특성이 평가되었다. 전자빔에 의해서 조사된 선이나 공간의 패턴은 벤젠을 이용한 습식공정에 의해서 현상되었다. 0.2 Torr에서 0.43 sccm의 유량으로 제작된 시료에 대해서 20 kV의 가속전압하에서 레지스트의 특성을 그림 7에 나타내었다. 레지스트로서의 공칭감도 확인을 위해

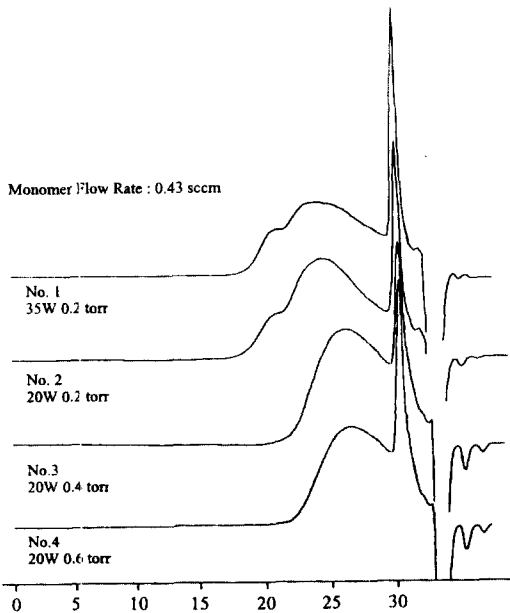


그림 6. GPC에 의해 측정된 플라즈마 중합 스티렌의 분자량 분포.

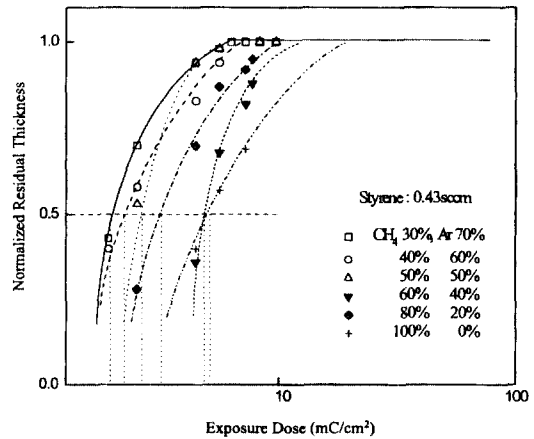


그림 7. 0.2 torr에서 제작된 플라즈마 중합 스티렌의 전자빔 레지스트 특성.

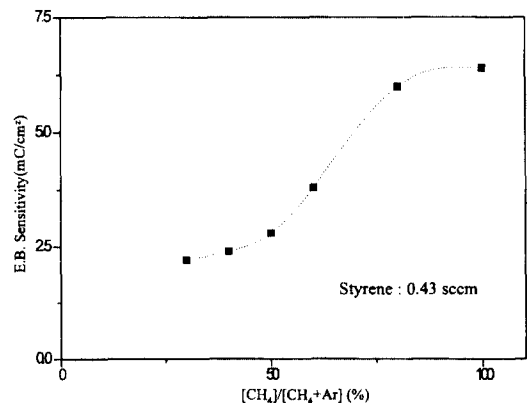


그림 8. 플라즈마 중합 스티렌의 전자빔 감도 특성.



그림 9. 전자빔 장치에 의해서 노광된 플라즈마 중합 스티렌 박막의 현미경 사진.

서 전자빔의 도즈량을 0.5 mC/cm^2 에서부터 15 mC/cm^2 까지 변화시키면서 레지스트막에 조사함으로써 이에 따른 잔막율의 변화를 측정하였다. 이 때의 감도와 분해능은 메탄의 혼합비에 의존하는 특성을 보였으며 이는 메탄이 박막중에 유입되어 박막의 가교도에 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다. 또한 메탄의 비율이 증가할수록 감도는 저하되는 경향을 보였다.

최대의 감도는 그림 8에 보이는 바와 같이 30%의 메탄이 혼합된 시료에서 2.2 mC/cm^2 로 측정되었다. 이것은 Fong 등이 측정한 4 mC/cm^2 보다 개선된 값을 나타낸다[6].

4. 결 론

새로운 형태의 반응장치에 의해서 플라즈마 중합 스티렌막을 제작하였으며 이 때 반응장치는 모노머의 분

해를 최소화할 수 있도록 설계되었다. 제작된 중합막은 기존의 플라즈마 중합막에 비해서 낮은 가교도를 보였으며 전자선 레지스트로서 특성 평가에서 벤젠에 의해서 현상했을 때 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 패턴의 제작이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 감도는 실제의 공정에서 사용하기에는 너무 낮기 때문에 앞으로 이부분에 대한 집중적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. P.D. Buzzard, D.S. Soong and A.T. Bell, *J. Appl. Polymer Sci.* **27**, 3965 (1982).
2. S. Morita, J. Tamano, S. Hattori and M. Ieda, "Plasma polymerized methyl-metacrylate as an electron beam resist", *J. Appl. Phys.* **51**, 3938 (1980).
3. S. Morita, S. Hattori, T. Yoneda and M. Ieda, "Polymer Papers" **38**, 657 (1981).
4. M. Hori, H. Yamada, T. Yoneda, S. Morita and S. Hattori, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 707 (1987).
5. T. Tashiro, H. Oikawa and T. Mitani, 7th symp. on plasma process, Jan. 24 (1990).
6. F.O. Fong, H.C. Kuo, J.C. Wolfe and J.N. Randall, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 375 (1988).