

Remote 플라즈마에서 위치 및 반응기체에 따른 PMMA의 식각 특성 분석

고천광 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 효자 2동 192-1
(2006년 1월 5일 접수, 2006년 6월 16일 채택)

Influence of Loading Position and Reaction Gas on Etching Characteristics of PMMA in a Remote Plasma System

Cheonkwang Ko and Wongyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
192-1, Hyoja 2-dong, Chuncheon, Kangwon 200-701, Korea
(Received 5 January 2006; accepted 16 June 2006)

요 약

유기고분자에 대한 건식 식각공정으로 remote 플라즈마를 이용하여 유리 표면에 도포된 PMMA의 식각공정에 관한 연구로 플라즈마 출력, 반응가스, 플라즈마 발생원과의 거리에 대한 식각특성을 측정하였다. 플라즈마 발생원으로부터 멀어질수록 플라즈마에 의해 발생된 라디칼 밀도로 인해 PMMA 식각속도가 감소하였다. 플라즈마 내에서 발생된 라디칼에 의해 PMMA가 제거되며, 플라즈마 출력이 증가할수록 PMMA 표면과 반응하는 라디칼 증가로 식각속도는 선형적으로 증가하였다. 식각 기체에서 산소의 양이 증가함에 따라 식각속도 증가와 더불어 식각표면의 거칠기도 증가함을 알 수 있었다.

Abstract – Etching process of PMMA (Polymethyl Methacrylate) on glass surface was investigated by dry etching technique using remote plasma. To determine the etching characteristics, the remote plasma etching was conducted for various process parameters such as plasma power, reaction gas and distance from plasma generation. As the distance from the plasma generation was increased, the etch rate of PMMA was linearly decreased by radical density in plasma. PMMA has removed by reactive radicals in the plasma. The etch rate increased with plasma power because of more reactive radicals. The etch rate and surface roughness of PMMA increased with O₂ concentration in the etchant.

Key words: Remote Plasma, PMMA, Etch Rate, Loading Position

1. 서 론

반도체 디바이스의 고밀도화 고속화가 진행됨에 따라 트랜지스터의 선폭을 위주로 각 패턴의 미세화가 요구되고 있다. 디바이스의 미세화와 더불어 공정기술 중 특히 미세가공 기술의 확보가 중요하다[1]. 미세패턴을 만드는데 건식식각 공정면에서 식각속도 향상, 식각 균일성 향상 및 식각 선택성 향상이 고려되어야 한다[2, 3]. 박막을 식각 하는데 있어서 RIE(reactive ion etching), ECR(electron cyclotron resonance), ICP(inductively coupled plasma) 등의 여러 가지 식각 장비를 이용하여 진행하고 있다. RIE의 경우 높은 공정 압력 때문에 고밀도 플라즈마보다 식각률이 낮고, 반응부산물에 반응로나 시료에 남을 수 있다는 단점이 있다. ECR의 경우 플라즈마 내에서 자장의 공간분포가 국소적이므로 대규모 기판에서 균일도가 떨어지는 단점이 있다. ICP의 경우 상부의 RF 전력으로 플라즈마

밀도를 제어하고, 하부 전력으로 이온 에너지를 제어하여 식각함으로써 균일도를 향상시킬 수 있다[4-6]. 플라즈마 식각속도, 선택도 그리고 균일한 반응성은 반응기체의 종류, 반응기 형태, 공정조건 등 많은 변수에 의해 영향을 받을 수 있으므로 식각공정을 정확하게 제어하는 일은 매우 어렵다.

본 연구에서는 LIGA(lithographie galvanofomung abformung) 공정에서 감광물질로써 널리 사용되는 PMMA(polymethyl methacrylate)의 식각특성에 대해 알아보았다. 산소, 질소와 수소 분위기에서 remote 플라즈마를 이용하여 글라스 표면 위에 도포된 PMMA의 식각특성을 플라즈마 발생원으로부터의 거리에 따라 분석하였다. 플라즈마에 의한 식각 효과는 초기 PMMA의 두께에서 줄어드는 PMMA의 두께를 측정함으로써 공정변수 영향을 관찰하였다. 식각 후 표면에 존재하는 PMMA의 물리, 화학적 표면특성을 위치 및 산소, 질소와 수소의 조성비에 따른 유기화합물의 제거 효율 변화를 FTIR(fourier-transformation infrared)과 AFM(atomic force microscope)으로 측정하여 확인하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

2. 실험 방법

Remote 플라즈마 식각공정에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 13.56 MHz의 주파수를 지닌 remote 플라즈마는 내경 5.9 cm quartz 관에 코일을 감아 플라즈마 영역을 조절하였다. 실험에 사용된 기판은 1.5 cm × 1.5 cm 크기의 slide glass를 사용하였으며, 평균분자량이 100,000인 PMMA와 클로르포름을 1:10의 비율로 혼합하여 사용하였다. 클로르포름에 용해된 PMMA를 1,500 rpm의 속도로 스핀코팅하여 3 μ m 두께를 형성시켰다. 글라스에 코팅된 PMMA는 코팅 후 80 $^{\circ}$ C에서 건조과정을 거쳤으며, 습식식각 과정을 거치지 않았다. 플라즈마 발생에 사용된 반응가스와 플라즈마 출력에 의한 PMMA의 식각특성을 관찰하였다. 플라즈마 발생원과의 거리에 따른 PMMA의 식각특성을 알아보기 위해 플라즈마 반응기 내의 시료의 위치를 Fig. 2처럼 위치하였다. 표면온도는 25 $^{\circ}$ C로 고정하였으며, 전체적인 실험조건은 Table 1에 나타냈다.

플라즈마 발생원과의 거리에 따른 PMMA 식각속도와 표면 특성 변화를 관찰하였다. 식각속도를 알아보기 위해 Alpha-step(Alpha-step IQ, KLA Tencor)을 사용하여 PMMA 식각 전후의 두께를 측정하였으며, 식각 후 표면에 잔류하는 PMMA의 농도를 측정하는 데에 FTIR(EXCALIBER Series, BIO-RAID)을 사용하였다. Remote 플라즈마에 의한 식각공정 후 표면의 거칠기 변화를 관찰하기 위해 AFM(Nano Scope Multimode, Digital Instrument)을 사용하였다.

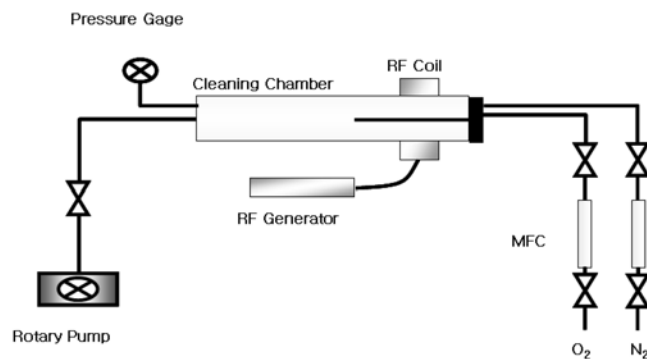


Fig. 1. Schematic diagram of the remote plasma etching system.

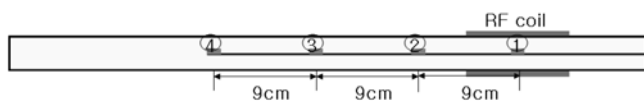


Fig. 2. Sample positions in the plasma cleaning chamber (①: plasma generated center).

Table 1. Parameters of plasma cleaning condition

Parameter	Variable condition
RF power(W)	100, 150, 200 W
Exposed Time(min)	10 min
Gas flow rate(sccm)	30 sccm
Pressure(mtorr)	300 mtorr
Temperature($^{\circ}$ C)	25 $^{\circ}$ C
Reactant gas	O ₂ , Air, N ₂ , N ₂ +H ₂ (97:3)

3. 결과 및 고찰

플라즈마 식각공정 변수 변화에 따른 remote 플라즈마 적용으로 제거된 PMMA 두께를 측정하였다. 반응시간에 의해 줄어든 두께는 식각속도(etching rate: $\text{\AA}/\text{min}$)로 환산하였고, 공정변수 변화에 따른 식각속도를 비교하였다. 식각속도에 영향을 미치는 공정변수로는 플라즈마 출력, 플라즈마 반응기체, 플라즈마 발생원과의 거리와 노출 시간을 선정하였고 측정된 식각속도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 플라즈마 출력을 200 W로 고정한 상태에서 반응시간을 10분으로 하여 플라즈마 반응기체와 플라즈마 발생원과의 거리에 따른 식각속도를 측정하였고, Fig. 3(b)는 플라즈마 발생원에서 플라즈마 출력과 반응기체 변화에 따른 식각속도를 측정하였다.

PMMA가 코팅된 기판이 플라즈마 발생원으로부터 위치가 멀어질수록 식각속도는 선형적으로 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 플라즈마에 의해 발생된 라디칼 밀도는 플라즈마 발생원으로 거리에 따라 감소하게 되어 식각속도가 감소되는 것으로 사료된다. Fig. 3(b)는 플라즈마 출력 증가에 따른 PMMA 식각속도이며, 플라즈마 출력의 증가는 플라즈마의 밀도 및 이온 전류밀도의 증가를 가져오며 이로 인해 표면의 PMMA와 반응하여 제거율이 증가하는 것으로 보인다. Fig. 3에서는 반응기체로 산소, air, 질소, 질소와 수소 혼합가

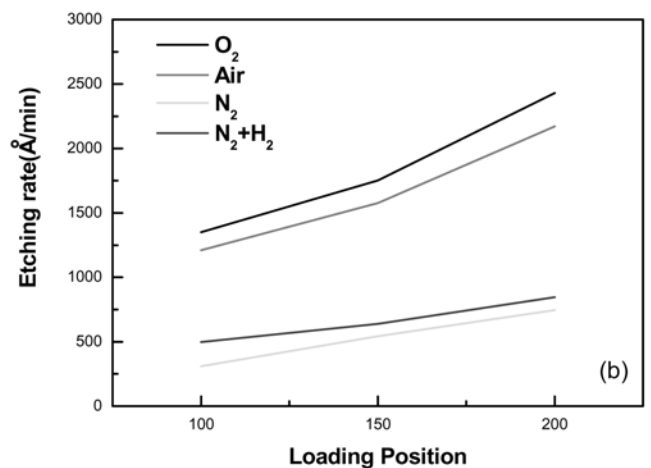
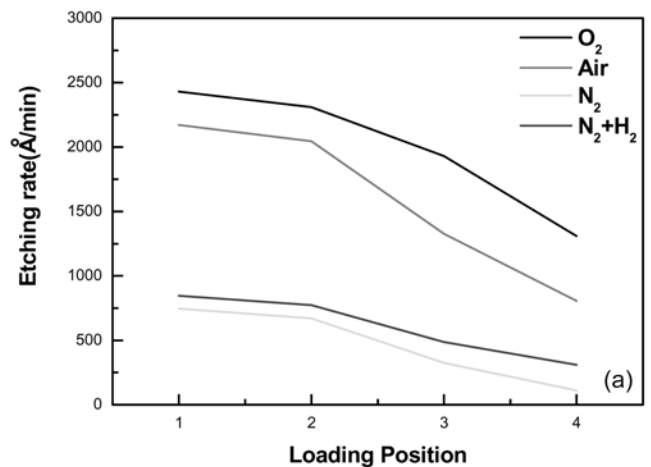


Fig. 3. Etching rate with respect to plasma parameters: (a) loading position and reactant gas at 200W, (b) plasma power and reactant gas at plasma generated center.

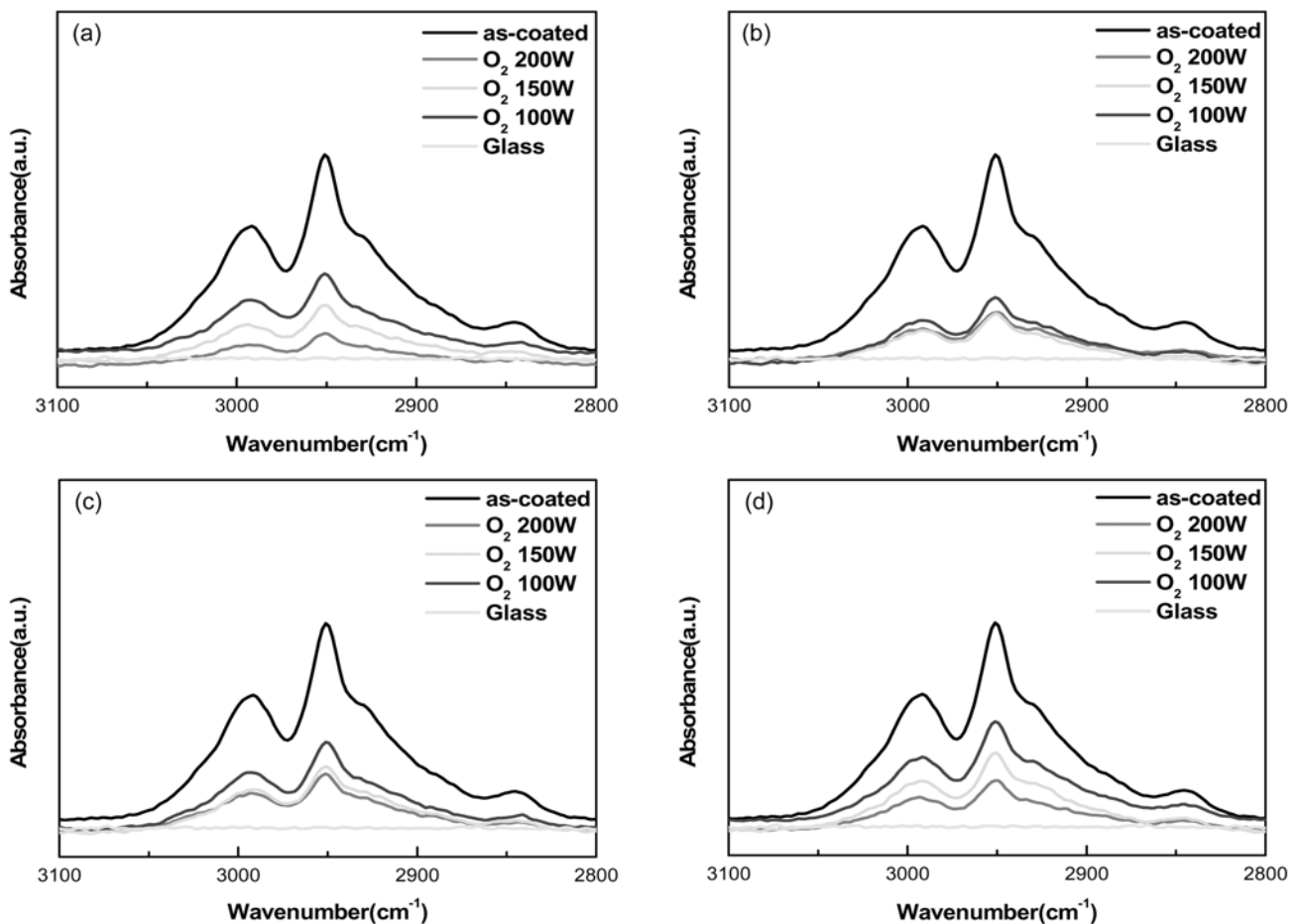


Fig. 4. FTIR spectra as a function of RF power and loading position during remote O_2 plasma etching: (a) site ①, (b) site ②, (c) site ③, (d) site ④.

스에 따른 PMMA 제거율을 나타내었다. PMMA 제거공정시 반응 기체 중 산소의 포함 여부는 식각속도에 큰 영향을 끼치고 있다. 플라즈마 내에서 산소 분자의 분해에 의해 표면의 PMMA와 반응할 수 있는 라디칼의 발생의 증가에 의한 것이다. 플라즈마 발생원에서 200 W의 산소 플라즈마 출력일 때 2430 Å/min 의 최대 식각속도를 보인다.

PMMA가 $3 \mu\text{m}$ 두께로 스핀 코팅된 글라스 표면을 각각 산소와 air 플라즈마로 30 sccm의 유량으로 유입하여 10분간 식각공정을 수행하였다. Air는 질소와 산소의 유량비를 80:20으로 하여 총 30 sccm의 유량으로 한 것이다. Fig. 4는 산소 플라즈마에 의해 PMMA가 코팅된 시편의 위치와 플라즈마 출력에 의해 표면반응이 일어난 후 FTIR를 측정한 결과이다. Fig. 5는 air 플라즈마를 의해 표면반응이 일어난 후 FTIR 측정 결과이다. 각 과정에서 원자단은 $2,979 \text{ cm}^{-1}$: $C-CH_3$, $2,948 \text{ cm}^{-1}$: $-CH_2-$, $2,840 \text{ cm}^{-1}$: $C-H$ stretch vibration groups $-CH_3$ and $-CH_2-$ 이고, 스펙트럼은 식각 후 글라스 표면에 잔류하고 있는 PMMA의 농도를 나타내고 있다[7]. 산소 플라즈마에 의해 PMMA를 식각하는 동안 부산물로는 H_2O , CH_4 , CO , CO_2 등이 있으며, O^+ 와 PMMA와의 주반응에 의해 생성되어 배기펌프에 의해 제거되게 된다[8]. 시료의 위치가 플라즈마 발생원으로부터 멀어질수록 식각 후 표면에 존재하는 PMMA 흡광도 피크가 증가하고 있다. 흡광도 피크의 세기 증가는 플라즈마 식각공정에 의해 줄어든 PMMA의 두께가 작음을 의미한다. PMMA의 식각공정에

사용된 시편의 위치가 플라즈마 발생원으로부터 거리가 증가할수록 플라즈마에 의해 발생된 라디칼 및 이온밀도가 감소한다. 플라즈마 출력이 증가할수록 원활한 식각공정으로 $2,800\sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관찰되는 흡광도 피크의 감소는 글라스 기판에 남아있는 PMMA가 감소함을 의미하고 있다.

Fig. 6은 질소 플라즈마에 의해 10분간 PMMA를 식각 후 FTIR 측정 결과이다. 낮은 식각속도에서도 알 수 있듯이 질소 플라즈마에 의해 제거된 PMMA는 작으며, FTIR에서 보이는 흡광도 피크에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 질소와 수소가스로 각각 29 sccm과 1 sccm의 유량으로 유입시켜 10분간 플라즈마 출력과 플라즈마 발생원과의 거리에 따른 식각 후 FTIR 측정 결과이다. 질소와 수소 플라즈마에 의한 식각에서 PMMA 제거 매개체로 사용되는 수소 이온이나 전자 그 밖의 화학적으로 반응성이 있는 라디칼들은 수소 플라즈마에 의해 생성된다. 비교적 불활성에 가까운 기체의 플라즈마로부터 화학적으로 반응성이 있는 입자들(이온, 전자, 라디칼)이 생성되고, 이러한 입자들의 흐름이 시편 표면과 화학적 반응을 일으켜 휘발성이 강한 기체가 되어 탈착됨으로써 식각효과가 나타나게 된다. 수소 플라즈마에서 생성된 반응성을 가진 수소 원자는 비교적 작은 질량과 낮은 에너지를 갖기 때문에 수소 플라즈마를 이용한 유기화합물의 반응은 스퍼터링에 기인하기보다는 화학적인 반응에 의하여 이루어진다[9].

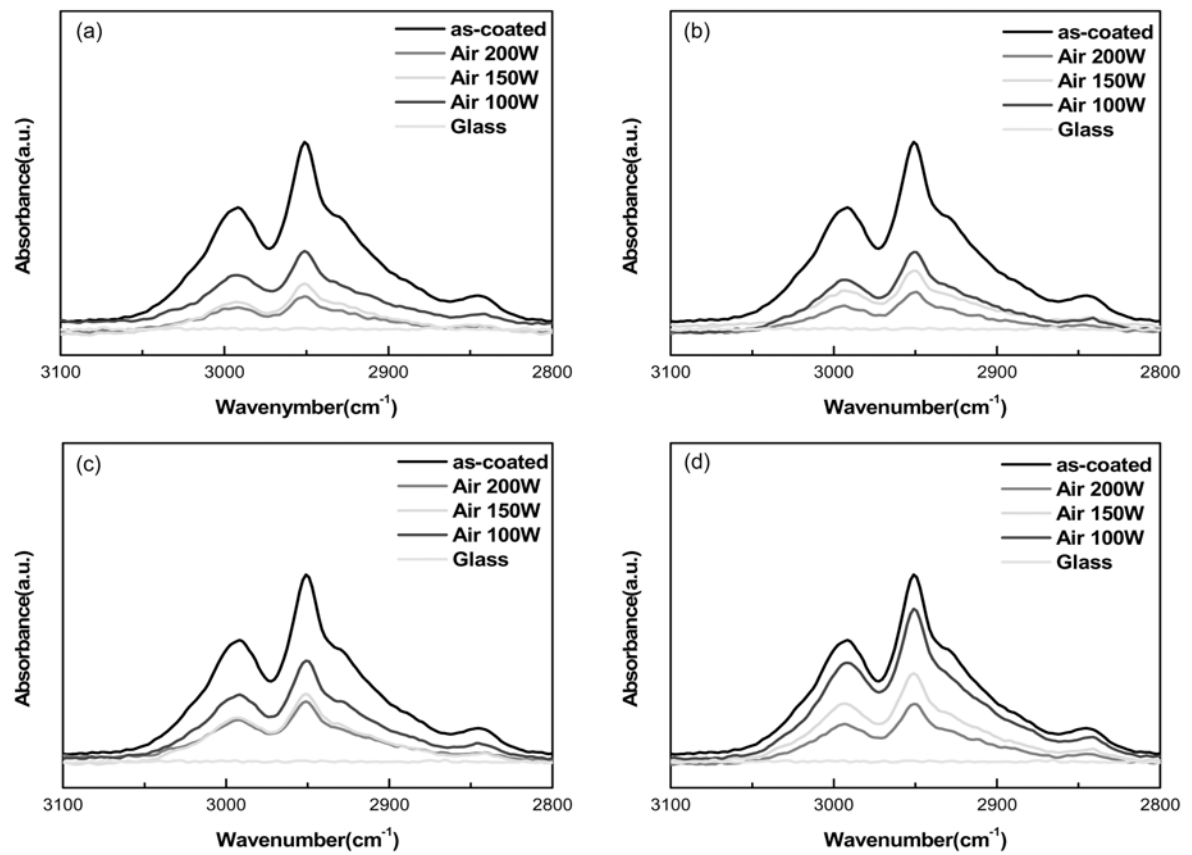


Fig. 5. FTIR spectra as a function of RF power and loading position during remote air plasma etching: (a) site ①, (b) site ②, (c) site ③, (d) site ④.

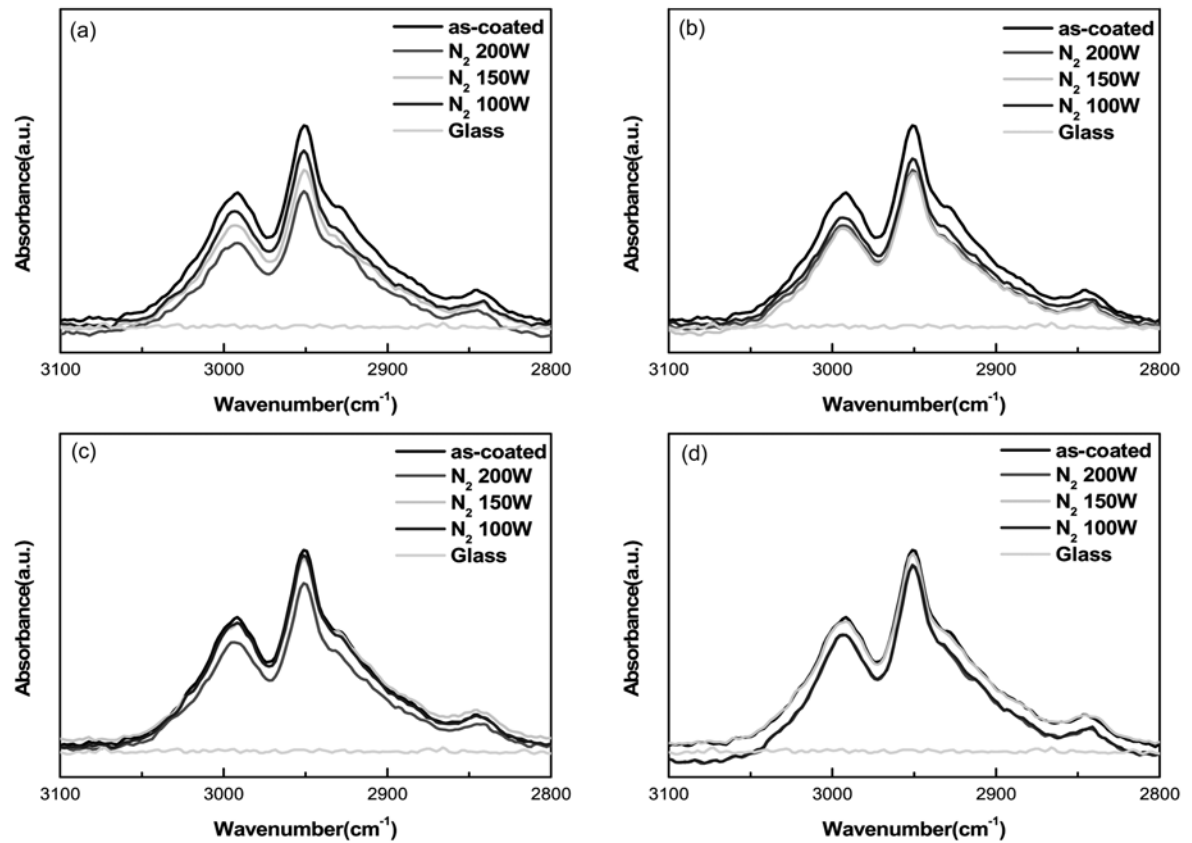


Fig. 6. FTIR spectra as a function of RF power and loading position during remote N₂ plasma etching: (a) site ①, (b) site ②, (c) site ③, (d) site ④.

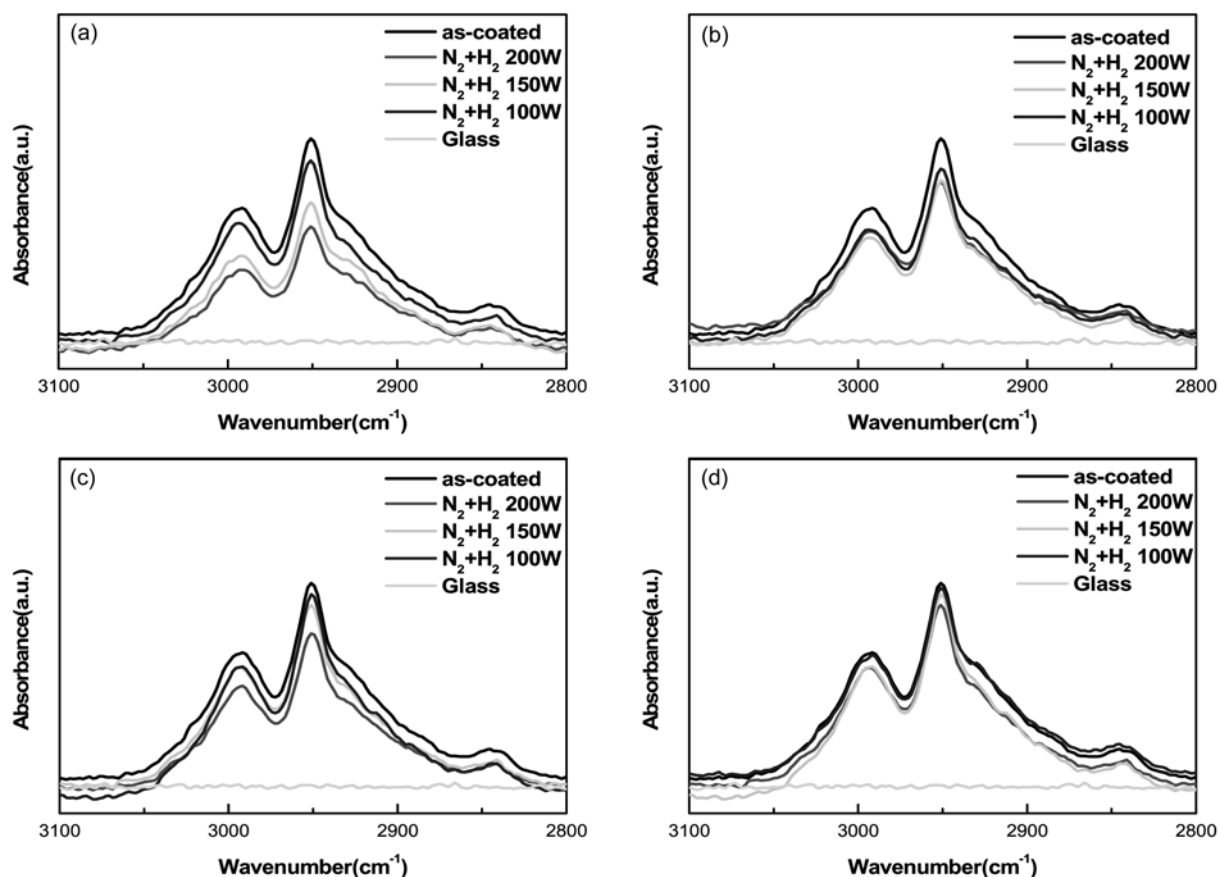


Fig. 7. FTIR spectra as a function of RF power and loading position during remote $N_2+H_2(97:3)$ plasma etching: (a) site ①, (b) site ②, (c) site ③, (d) site ④.

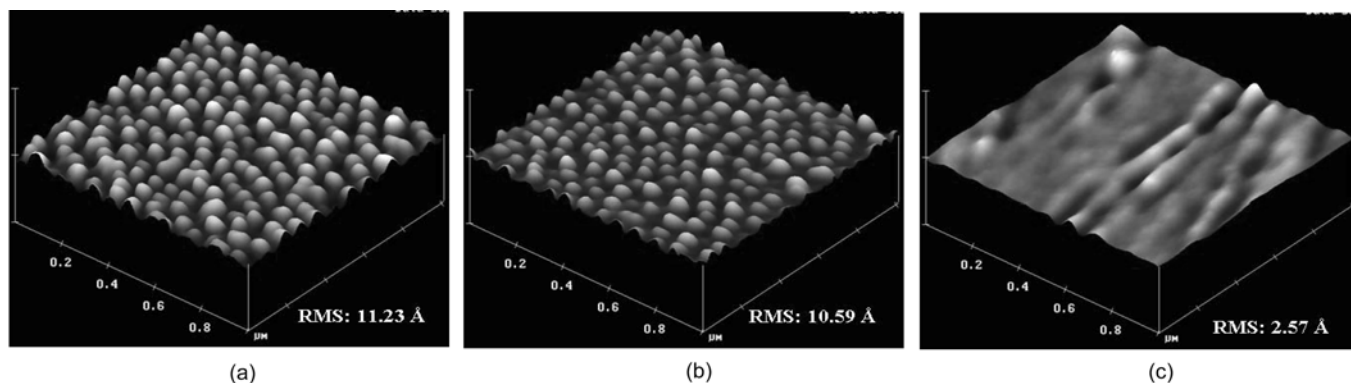


Fig. 8. AFM images of the surface exposed to remote plasma etching at the various reactant gas at sites: ① (a) O_2 , (b) Air, (c) N_2 .

Fig. 8은 remote 플라즈마 식각공정에 의해 PMMA 표면현상에 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위해 반응기체를 변수로 하여 표면거칠기를 나타낸 것이다. 플라즈마 처리 없는 PMMA 표면거칠기가 1.55 Å였다. 시편의 위치가 플라즈마 발생원, 상온의 공정조건으로 10분간 산소 플라즈마로 처리한 PMMA의 표면거칠기는 11.23 Å으로 나타났다(Fig. 8(a)). Air와 질소 플라즈마로 처리한 PMMA의 표면거칠기는 10.95 Å, 2.57 Å으로 플라즈마 반응기체로 산소의 함유량이 감소할수록 처리 후 PMMA 표면거칠기가 감소하는 것으로 나타나고 있다(Fig. 8(b), (c)). 산소 플라즈마 내에서 산소 이온 충

돌에 의해 휘발성 물질로 전환되는 에칭 효과로 표면거칠기가 증가하게 된다.

4. 결 론

본 실험에서는 유기고분자에 대한 건식 식각공정으로 플라즈마를 이용하여 유리 표면에 코팅된 PMMA의 식각 특성에 관하여 조사하였다. 플라즈마 발생원으로부터 거리에 따라 PMMA 식각속도에 대해 알아보았다. 플라즈마 발생원으로부터 거리가 멀어질수록 플

라즈마에 의해 발생된 라디칼 밀도 감소로 인해 PMMA 식각속도가 감소하였다. 플라즈마 반응기체로 산소의 포함 여부는 PMMA 제거에 있어서 큰 영향을 주며 반응기체 중 산소의 함유량이 증가할수록 식각속도는 증가함을 나타내었다. 플라즈마 출력이 증가할수록 PMMA의 FTIR 흡광도 피크의 세기는 감소하며, 플라즈마 발생원으로부터 시편의 위치가 멀어질수록 흡광도 피크의 세기는 증가하였다. 플라즈마 내에서 발생된 입자들(이온, 전자, 라디칼)에 의해 PMMA가 제거되며, 플라즈마 출력과 플라즈마 발생원과의 거리는 PMMA의 표면반응에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 플라즈마 세정 후 PMMA 표면거칠기는 산소 유량이 증가할수록 이온충돌에 의한 에칭 효과로 인해 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS, (2002).
2. Louis, D., Nier, M. E., Fery, C., Heitzmann, M., Papon, A. M. and Renard, S., "Poly-Si Gate Patterning Issues for Ultimate MOSFET," *Microelectron. Eng.*, **61-62**, 859-865(2002).
3. Bell, F. H., Joubert, O. and Vallier, L., "Influence of the Nature of the Mask on Polysilicon Gate Patterning in High Density Plasma," *Microelectron. Eng.*, **30**, 333-336(1996).
4. Jung, J. K. and Lee, W. J., "Dry Etching Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ Films in CF₄ and C₁₂/CF₄ Inductively Coupled Plasmas," *Jan. J. Appl. Phys.*, **40**(3), 1408-1419(2001).
5. Basit, N. A. and Kim, H. K., "Crystallization of Pb(Zr,Ti)O₃ Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering With a Stoichiometric Oxide Target," *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **13**(4), 2214-2220(1995).
6. Lin, Y. Y., Liu, Q., Tang, T. A. and Yao, X., "XPS Analysis of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ in Film After dry-etching by CHF₃ Plasma," *Applied Surface Science*, **165**(1), 34-37(2000).
7. Sugimoto, F. and Okamura, S., "Adsorption Behavior of Organic Contaminants on a Silicon Wafer Surface," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(7), 2725-2729(1999).
8. Pang, S. W., Sung, K. T. and Ko, K. K., "Etching of Photoresist Using Oxygen Plasma Generated by a Multipolar Electron Cyclotron Resonance Source," *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **10**(3), 1118-1123(1992).
9. Delfino, M., Salimian, S., Hdul, D., Ellingboe, A. and Tsai, W., "Plasma Cleaned Si Analyzed *in situ* by x-ray Photoelectron Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, and Actinometry," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 1001-1009(1992).