

O₂/SF₆/CH₄ 플라즈마를 이용한 플렉시블 Polycarbonate와 PMMA의 건식 식각

주영우 · 박연현 · 노호섭 · 김재권 · 이제원*

인제대학교 나노공학부/나노기술연구소, 김해 621-749

(2008년 11월 24일 받음, 2009년 1월 22일 수정, 2009년 2월 4일 확정)

현재 플렉시블 폴리머를 이용한 MEMS (Microelectromechanical Systems) 기술이 빠르게 발전하고 있다. 그 중에서 Polycarbonate (PC), Poly Methyl Methacrylate (PMMA)와 같은 플렉시블 폴리머 재료는 광학적 특성이 우수하고 인체 친화적이며 미세 패턴 제조 공정이 용이하다는 등의 많은 장점을 가지고 있다. 본 연구는 반응성 이온 식각 기술을 이용하여 O₂, SF₆ 그리고 CH₄의 삼성분계 가스의 혼합 비율에 따른 PC와 PMMA의 건식 식각 결과 및 특성 평가에 관한 것이다. 준비한 각각의 기판에 포토리소그래피 방법으로 마스크를 형성하여 샘플을 만들었다. RF 척 파워를 100 W, 총 가스 유량을 10 sccm 으로 고정시켜 플라즈마 식각 실험을 실시하였다. 그 결과에 의하면 전체적으로 PMMA의 식각율이 PC보다는 약 2배 정도 높았다. 그 결과는 PC는 PMMA 보다 상대적으로 높은 녹는점을 가지고 있다는 사실과 관계가 있다고 생각한다. 또한 O₂/SF₆/CH₄의 삼성분계 가스와 SF₆/CH₄, O₂/SF₆, O₂/CH₄로 나누었을 때 O₂/SF₆의 혼합 가스에서 PMMA와 PC의 식각 속도가 가장 높았다 (PC: 5 sccm O₂/5 sccm SF₆에서 약 350 nm/min, PMMA: 2.5 sccm O₂/7.5 sccm SF₆에서 약 570 nm/min). SEM을 활용하여 식각된 표면을 분석한 결과 PC는 PMMA보다 상대적으로 식각 표면이 더 매끈하였다. 또한 표면 거칠기 분석 결과 PC의 표면 거칠기는 1.9~3.88 nm이었지만 PMMA의 표면 거칠기는 17.3~26.1 nm로 현저하게 높았음을 확인할 수 있었다.

주제어 : Polycarbonate, PMMA, 건식 식각, 플렉시블 폴리머, 반응성 이온 식각, 삼성분계 가스

I. 서 론

반도체 제조 공정 기술을 바탕으로 한 MEMS (Microelectromechanical Systems) 기술은 미래를 위한 핵심 기술중 하나이다 [1-4]. 그 중 BioMEMS의 응용을 위한 디바이스 제작에 주로 사용하는 재료로는 실리콘, 유리, 폴리머 재료 등이 있다. 특히 Polycarbonate (PC), Poly Methyl Methacrylate (PMMA) 등의 폴리머 재료는 인체 친화적이며 저렴하다는 장점을 가지고 있다 [1]. 그래서 미래의 생의학 혹은 생명 분야 응용에 많이 적합할 것이라고 생각한다. PC와 PMMA의 구조를 Fig. 1과 Fig. 2에서 각각 나타내었다.

폴리머 기판을 패터닝 하는 방법으로는 건식 식각 이외에도 핫엠보싱(Hot Embossing), 미세사출성형(Micro Injection Molding), 캐스팅(Casting) 등이 있다 [2]. 그 중에서도 플라즈마를 이용한 건식 식각 기술은 알려진 정보가 많이 없으며 앞으로 그것에 대한 기초 연구가 필요하

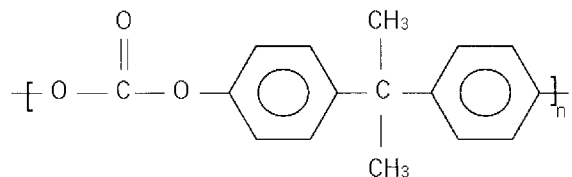


Figure 1. Molecular structure of PC.

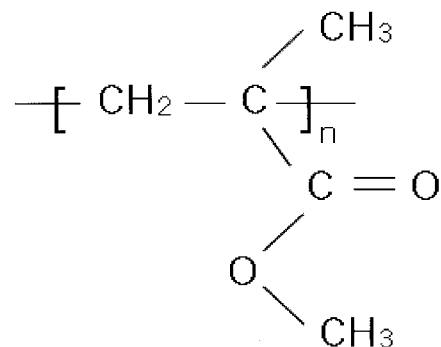


Figure 2. Molecular structure of PMMA.

* [전자우편] jwlee@inje.ac.kr

다고 할 수 있다.

전식 식각은 CCP (Capacitively Coupled Plasma), ECR (Electron Cyclotron Resonance), ICP (Inductively Coupled Plasma) 식각 등의 여러 플라즈마 식각 기술이 있다 [5-13]. 특히 CCP는 공정 장비의 단가가 저렴하여 산업적으로 널리 사용될 수 있다는 장점을 가지고 있다 [14,15].

본 연구에서는 축전 결합형 플라즈마(CCP) 식각 기술을 이용하여 O₂/SF₆/CH₄ 가스로 PC와 PMMA의 식각에 대한 실험을 하였다. 특히, 본 논문은 저자들이 기존에 발표한 PC의 O₂/SF₆, O₂/CH₄의 2성분계 실험을 발전시켜, O₂/SF₆/CH₄의 세가지 가스를 모두 사용한 삼성분계 플라즈마에서 가스 혼합비에 의한 플라즈마 특성과, PC와 PMMA 두가지 폴리머의 전체적인 식각 경향을 처음으로 비교 연구한 것이다 [16].

II. 실험 방법

본 실험에서는 1 mm 두께의 PC와 PMMA를 사용하였다. PC와 PMMA는 100 % 성분의 것을 구입하여 사용하였다. 먼저 기판을 3.6 cm×3.6 cm의 크기로 자른 후에 스핀 코터(spin coater)를 이용하여 AZ GXR 601 감광제를 3000 rpm의 속도에서 15초 동안 기판 위에 도포하였다. 감광제가 도포된 기판을 70°C에서 90 초 동안 소프트 베이킹 (soft baking)을 실시하였다. 그 후 컨택얼라이너 (contact aligner)를 이용하여 150 W 파워에서 20 초 동안 자외선에 노출시킨 후 20 초 동안 현상액을 이용하여 현상을 하였다. 이렇게 마스크 패턴이 끝난 PC와 PMMA 기판을 다시 1.8 cm×1.8 cm 크기로 잘라서 실험에 사용하였다.

플라즈마 식각 실험은 본 실험실에서 자체 제작한 저진공 축전 결합형 반응성 플라즈마 시스템 (Fig. 3)을 사용하였다. RIE 척에는 13.56 MHz의 RF 전원과 매칭 네트워크를 연결하였다. baratron 게이지를 이용하여 플라즈마 식각 중 챔버 내부의 공정 압력을 측정하였다. 공정압력은 약 100 mT로 하였다.

플라즈마 가스로는 O₂, SF₆, CH₄ 가스를 혼합하여 사용하였다. 그리고 가스의 혼합 비율을 다르게 하여 각각의 실험 조건에서 그 결과들을 비교하였다. O₂/SF₆/CH₄ 유입 가스의 총량과 RF 척 파워를 각각 10 sccm과 100 W로 고정

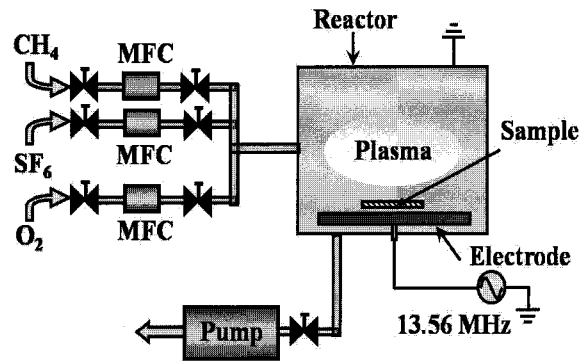


Figure 3. Schematic of capacitively coupled plasma etching system.

하였다. 식각 공정 시간은 2분으로 하였다. 식각 공정 중에는 OES (Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 플라즈마의 발광 특성을 실시간으로 분석하였다. 식각 실험이 끝난 뒤에는 표면 단차 측정기 (Tencor alpha step IQ)를 이용하여 샘플의 식각된 단차와 표면 거칠기를 분석하였다. 또한 전자현미경 (Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 식각된 표면 상태를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 4는 O₂/SF₆/CH₄ 가스 혼합비에 따른 PC와 PMMA의 식각율이다. 가스 비율에 따른 식각율은 전체적으로 PMMA가 PC보다 높게 나타났다. PC는 분자 주사슬(main chain) 속에 벤젠 고리가 속해 있는 탄산에스테르 결합을 가지고 있어 상대적으로 녹는점이 높다 (T_m: 230°C). 그러나 PMMA의 주사슬에는 탄화수소만 있어 녹는점이 낮다 (T_m: 100.3°C). 그 결과로 PC는 플라즈마 내의 식각 가스와의 반응성이 약하고 이는 PMMA보다 상대적으로 낮은 식각율을 가져왔다고 생각한다.

PC의 경우에 O₂와 SF₆의 비율이 5:5 일 때 즉, 5 sccm O₂/5 sccm SF₆에서 350 nm/min으로 가장 좋은 식각율을 보였다. 그러나 PMMA의 경우에는 SF₆와 O₂의 비율이 2.5:7.5 일 때 즉, 2.5 sccm O₂/7.5 sccm SF₆에서 570 nm/min으로 가장 좋은 식각율을 보였다. 즉, O₂와 SF₆ 두 가스를 혼합했을 때 두 폴리머의 식각 속도에 대한 시너지 효과로 인하여 상대적으로 높은 식각율을 보였다.

그러나 O₂/SF₆/CH₄ 삼성분계 플라즈마에서 CH₄를 포함하였을 경우에는 CH₄ 관련 플라즈마 종들이 O₂와 SF₆의 식

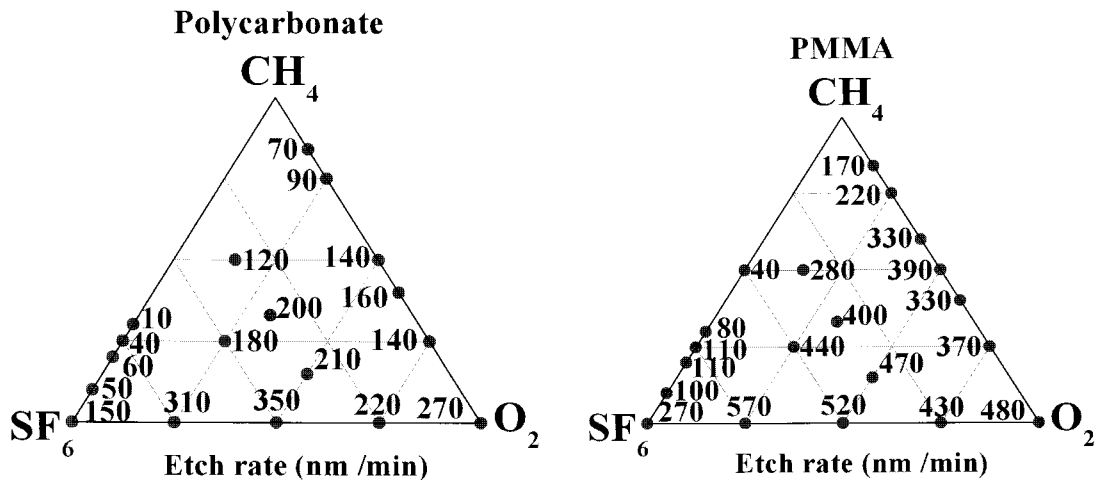


Figure 4. Etch rates of PC and PMMA in capacitively coupled O₂/SF₆/CH₄ plasma.

각을 방해하여 기존에 발표한 PC의 O₂/CH₄의 2성분계에서 뿐만 아니라, O₂와 SF₆를 모두 포함한 O₂/SF₆/CH₄ 플라즈마에서도 식각율이 낮아진 것으로 추측한다 [16]. 이 경향성은 PC와 PMMA 식각에서 유사하였다. 그 예로서 3.2 sccm O₂/3.5 sccm SF₆/3.3 sccm CH₄의 가스 혼합일 때 PC의 경우 200 nm/min, PMMA의 경우 400 nm/min의 식각율을 보였고 5 sccm O₂/3.5 sccm SF₆/1.6 sccm CH₄의 가스 혼합일 때 PC의 경우 210 nm/min, PMMA의 경우 470 nm/min의 식각율을 보였다.

SF₆와 CH₄의 이성분계 혼합 가스를 사용했을 경우에도, 플라즈마에서 CH₄의 비율이 증가할수록 두 소재의 식각율이 감소하였다. 결국 PC의 경우에 SF₆와 CH₄의 혼합 가스에서 CH₄가 50 % 이상, PMMA의 경우는 플라즈마 가스 내에 CH₄가 20 % 이상이 되면 기판들이 식각되지 않았다.

Fig. 5는 챔버 내에 있는 샘플 척에 유도된 -DC 바이어스를 플라즈마 가스 비율에 따라 나타내었다. O₂와 CH₄의 혼합 가스 플라즈마 식각에서는 샘플 척에 유도된 -DC 바이어스가 약 -381~-402 V였다. 또한 SF₆와 CH₄의 혼합 가스에서 CH₄의 비율이 80 % 즉, 8 sccm SF₆/2 sccm CH₄부터 플라즈마에서 CH₄의 비율이 증가하여도 -DC 바이어스는 약 -380 V로 크게 변하지 않았다. 주목할 것은 그런 높은 -DC 바이어스 조건에서도 SF₆/CH₄ 혼합 가스 플라즈마에서는 PC와 PMMA가 전혀 식각 되지 않았다는 것이다(Fig. 4 참조).

Fig. 6에서는 PC와 PMMA의 플라즈마 가스 비율에 따른 표면 거칠기를 나타내었다. 참고로 실험 전 식각되지 않은 PC와 PMMA 컨트롤 샘플의 표면 거칠기는 각각 1.72 nm, 1.23 nm 이었다. 먼저 PC 기판의 경우 O₂ 가스와 SF₆ 가스를 사용한 이성분계 플라즈마 식각 후의 표면 거칠기는 2.08~3.41 nm, O₂ 가스와 CH₄ 가스의 이성분계 플라즈마 식각에서는 1.31~3.20 nm, 그리고 O₂, SF₆, CH₄ 가스의 삼성분계 플라즈마 식각에서는 1.92~3.88 nm로 모든 식각 조건에서 공정 전 PC의 표면 거칠기에서 크게 변하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 특히 식각율이 350 nm/min로 가장 높았던 5 sccm O₂/5 sccm SF₆의 경우에 표면 거칠기가 2.42 nm로서 처음의 표면 거칠기인 1.72 nm에 비하여 큰 차이가 없다고 할 수 있다 [16].

그러나 PMMA 기판의 경우 O₂/SF₆/CH₄의 삼성분계 플라즈마를 사용하였을 때 식각 후 표면 거칠기가 17.31 nm~26.11 nm로 크게 나빠지는 것을 알 수 있었다. 또한 O₂/CH₄의 이성분계 가스 플라즈마에 의한 PMMA의 식각

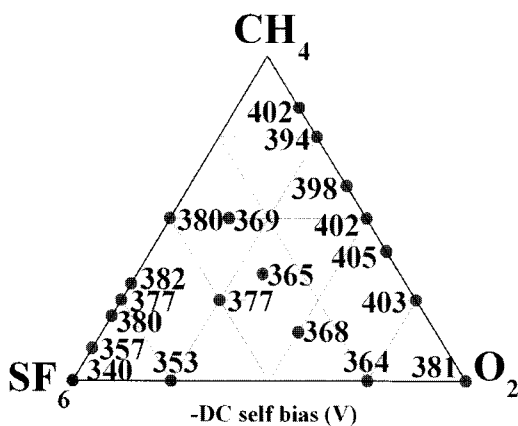


Figure 5. -DC self bias of RIE chuck in capacitively coupled O₂/SF₆/CH₄ plasma.

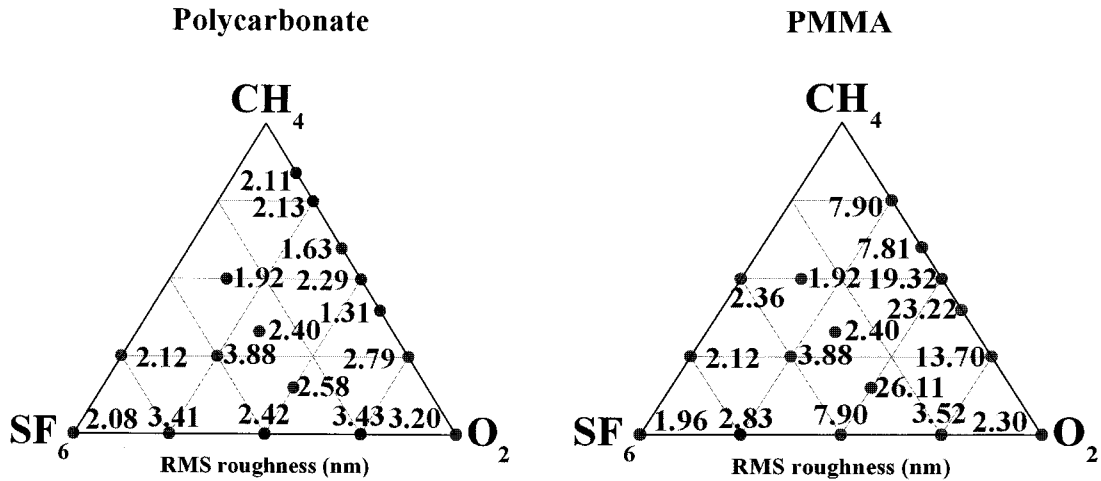


Figure 6. RMS roughness of PC and PMMA after capacitively coupled O₂/SF₆/CH₄ plasma etching.

후 표면 거칠기는 O₂의 성분이 25~75 %이면 순수한 O₂에 비해 그 값이 현저히 나빠졌다는 것을 알 수 있었다. 결국 O₂나 O₂가 포함된 O₂/SF₆ 혼합 가스에 CH₄를 첨가하면 PMMA의 식각 후 표면 거칠기가 매우 나빠졌다.

Fig. 7은 플라즈마 내에서 가스 비율에 따른 PC와 PMMA의 감광제에 대한 식각 선택비를 나타내었다. O₂와 SF₆ 가스의 이성분계 플라즈마에서의 PC에 대한 감광제의 선택비는 최소 0.99:1 에서 최대 1.30:1 이었다. O₂와 CH₄의 이성분계 플라즈마에서 PC에 따른 감광제의 선택비는 약 0.75:1에서 1.30:1 이었다. O₂와 SF₆ 그리고 CH₄의 삼 성분계를 사용하였을 때 PC에 따른 감광제의 선택비는 0.78~1.18로 거의 1:1 수준으로 나와 결국 삼성분계를 사

용하였을 때는 1 μm의 PC의 식각을 위해서 최소 1 μm 두께의 감광제를 도포해야 한다는 것을 알 수 있었다.

PMMA에 따른 감광제의 선택비에서는 순수한 O₂ 플라즈마에서 2.34:1의 값으로 전체 실험 결과에서 가장 높은 수치를 보였다. SF₆와 CH₄의 이성분계에서의 PMMA에 따른 감광제의 선택비는 실험 전의 예상에서 벗어나 PC와 PMMA의 식각에서 모두 CH₄의 함유량이 증가할수록 점점 줄어들었다. 그 이유를 살펴보면 CH₄는 식각 마스크인 감광제의 식각율을 낮추기 보다는 PC와 PMMA 기판의 플라즈마 식각을 더 방해하는 것으로 사료된다. 또한 O₂와 SF₆ 그리고 CH₄를 모두 포함하는 삼성분계 플라즈마를 사용하였을 때, 즉 O₂/SF₆/CH₄ 플라즈마에서 감광제의 PMMA에

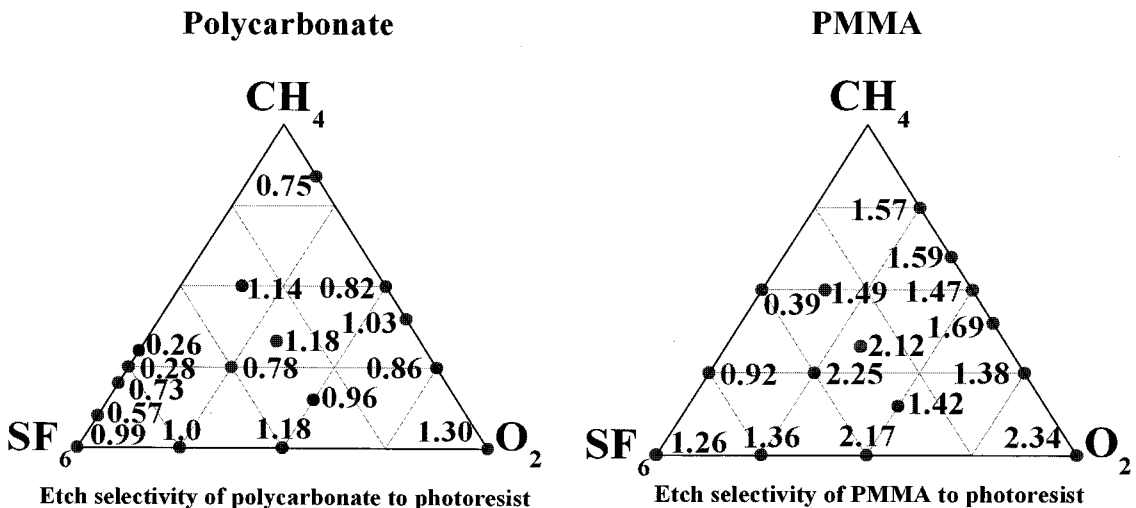


Figure 7. Etch selectivity of PC and PMMA to photoresist after capacitively coupled O₂/SF₆/CH₄ plasma etching.

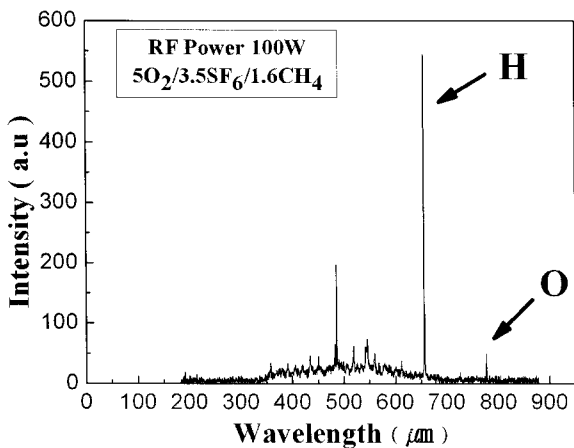


Figure 8. Optical Emission Spectroscopy (OES) intensity at an O₂/SF₆/CH₄ plasma.

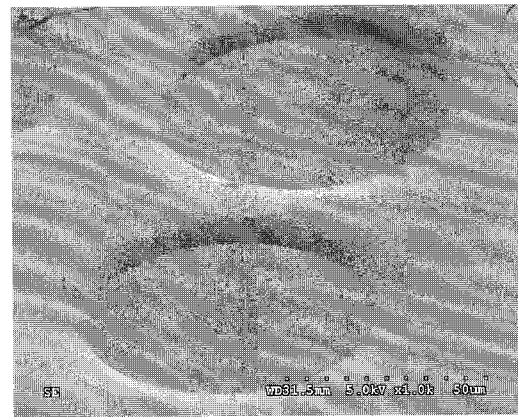
대한 식각을 선택비는 1.42~2.25:1로 PC보다 약간 높은 수치를 보였다. 그리고 전체적으로 PMMA의 식각율 선택비가 PC의 그것보다 높았다. 즉, PMMA의 분자 결합력이 PC보다 작아서 식각이 잘되고 그로 인하여 선택비도 높게 나왔을 것이라고 생각된다.

식각 공정 중에 OES (Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 플라즈마의 발광 특성을 실시간으로 분석하였다. Fig. 8은 O₂와 SF₆ 그리고 CH₄의 삼성분계를 이용한 플라즈마에서의 발광 특성을 나타낸 것이다. O₂/SF₆/CH₄ 삼성분계 플라즈마 조건에서 656 nm의 H 원자 피크와 777 nm의 O 원자 피크를 확인할 수 있었다 [16].

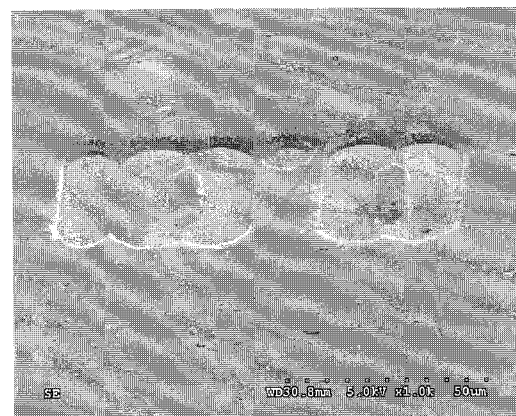
Fig. 9는 3.2 sccm O₂/3.5 sccm SF₆/3.3 sccm CH₄ 그리고 100 W RF 파워에서 식각한 PC와 PMMA의 전자 현미경 사진이다. 식각 마스크로 사용한 감광제는 제거하지 않았다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 PC는 식각 후에도 상당히 매끄러운 표면을 유지하였다(RMS 표면 거칠기 2.4 nm). 그러나 그 조건에서 식각된 PMMA의 표면 거칠기는 22.7 nm이었으며 SEM 사진에서도 다소 거칠게 보였다.

IV. 결 론

본 논문에서는 O₂, SF₆와 CH₄의 3 성분계 혼합 가스 플라즈마를 이용하여 플렉시블 폴리머 재료인 PC와 PMMA의 저진공 CCP 건식 식각 특성을 연구하였다. 가스의 비율에 따른 식각율은 전체적으로 PMMA가 PC보다 높게 나타났다. 그 이유는 PMMA가 PC보다 녹는점이 낮기 때문으로 생각한다.



(a) PC



(b) PMMA

Figure 9. SEM images of (a) PC and (b) PMMA after etching at 3.2 sccm O₂/3.5 sccm SF₆/3.3 sccm CH₄ plasma. The etch time was 2 minutes.

O₂/SF₆/CH₄ 플라즈마 중에서 PC는 5 sccm O₂/5 sccm SF₆에서 350 nm/min, 그리고 PMMA의 경우에는 2.5 sccm O₂/7.5 sccm SF₆에서 570 nm/min 으로 가장 좋은 식각율을 보였다. 순수한 O₂와 SF₆ 그리고 O₂와 SF₆ 혼합 가스에 CH₄의 첨가는 PC와 PMMA의 플라즈마 식각률을 모두 감소시켰다.

식각 공정 중 OES (Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 플라즈마의 발광 특성을 분석하였는데, 삼성분계의 조건에서 656 nm의 H 원자 피크와 777 nm의 O 원자 피크를 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 인제대학교 학술 연구 지원 사업에 의해 수행하였음.

참고문헌

- [1] 이성호, 김병일, 전기전자재료, **19**, 28 (2006).
- [2] 강지윤, 김태송, 전기전자재료, **17**, 5 (2004).
- [3] 윤광석, 센서학회지 **15**, 357 (2006).
- [4] A. M. Wrobel, B. Lamontagne, and M. R. Wertheimer, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **8**, 315 (1988).
- [5] C. Seidel, B. Gotsmann, H. Kopf, K. Reihls, and H. Fuchs, *Surface and Interface Analysis*, **26**, 306 (1998).
- [6] 강필승, 김창일, 김상기, *J. of KIEEME*, **15**, 393 (2002).
- [7] 고천광, 이원규, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 483, (2006).
- [8] 조법진, 김경환, *J. of KIEEME*, **20**, 162 (2007).
- [9] B. Neppert, B. Heise, and H.-G. Kilian, *Colloid & Polymer Sci.*, **261**, 577 (1983).
- [10] 이상호, 한국진공학회지, **16**, 250 (2007).
- [11] 남상훈, 현재성, 부진효, 한국진공학회지, **15**, 630 (2006).
- [12] C. S. Rastomjee, M. Keil, H. Sotobayashi, A. M. Bradshaw, C. L. A Lamont, D. Gador, and E. Umbach, *Applied Surface Science*, **136**, 280 (1998).
- [13] Y. Zhao, F. Wang, Z.C. Cui, J. Zheng, H. M. Zhang, D. M. Zhang, and S. Y. Liu, *Microelectronics Journal*, **35**, 605 (2004).
- [14] 윤남식, 김용일, 한국진공학회지, **17**, 400 (2008).
- [15] M. Sugawara, *Plasma etching fundamentals and applications*, Oxford Press, NY, USA (1998).
- [16] 주영우, 박연현, 노호섭, 김재권, 이성현, 조관식, 송한정, 전민현, 이제원, 한국진공학회지, **17**, 16 (2008).
- [17] Richard Payling and Peter Larkins, *Optical Emission Lines of the Elements* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2000), pp. 3-29.

Dry Etching of Flexible Polycarbonate and PMMA in O₂/SF₆/CH₄ Discharges

Y. W. Joo, Y. H. Park, H. S. Noh, J. K. Kim, and J. W. Lee*

School of Nano Engineering/Center for Nano Technology, Inje University, Gimhae 621-749

(Received November 24, 2008, Revised January 22, 2009, Accepted February 4, 2009)

There has been a rapid progress for flexible polymer-based MEMS(Microelectromechanical Systems) technology. Polycarbonate (PC) and Poly Methyl Methacrylate (PMMA), so-called acrylic, have many advantages for optical, non-toxic and micro-device application. We studied dry etching of PC and PMMA as a function of % gas ratio in the O₂/SF₆/CH₄ ternary plasma. A photoresist pattern was defined on the polymer samples with a mask using a conventional lithography. Plasma etching was done at 100 W RIE chuck power and 10 sccm total gas flow rate. The etch rates of PMMA were typically 2 times higher than those of PC in the whole experimental range. The result would be related to higher melting point of PC compared to that of PMMA. The highest etch rates of PMMA and PC were found in the O₂/SF₆ discharges among O₂/SF₆, O₂/CH₄ and SF₆/CH₄ and O₂/SF₆/CH₄ plasma composition (PC: ~350 nm/min at 5 sccm O₂/5 sccm SF₆, PMMA: ~570 nm/min at 2.5 sccm O₂/7.5 sccm SF₆). PC has smoother surface morphology than PMMA after etching in the O₂/SF₆/CH₄ discharges. The surface roughness of PC was in the range of 1.9~3.88 nm. However, that of PMMA was 17.3~26.1 nm.

Keywords : Polycarbonate, PMMA, Dry etching, Flexible polymers, Capacitively coupled plasma

* [E-mail] jwlee@inje.ac.kr