

# ECR Plasma CVD를 이용한 LIGA용 X-ray mask membrane SiCxNy 박막의 증착

박창모, 전진남, 이태호, 이승윤, 안진호  
한양대학교 재료공학과

## Deposition of SiCxNy thin film as a X-ray mask membrane for LIGA using ECR plasma CVD

C. M. Park, J. N. Cheon, T. H. Lee, S. Y. Lee and J. H. Ahn  
Dept. of Materials Engineering , Hanyang University

### 1. 서론

최근 21C 최첨단 산업으로 주목받고 있는 MEMS 분야는 의학, 공학을 포함한 다양한 범위에 걸쳐 적용범위가 확산되고 있으며, 핵심 기술인 Lithographie Gavanoformung and Abformung(LIGA)공정 역시 전 세계적으로 발전을 거듭하고 있어 시장의 범위도 크게 넓어졌다. 국내시장도 이에 발맞춰 LIGA 공정에 대한 요구가 계속 높아지고 있는 실정이다. 그러나 LIGA 기술의 가장 중요한 부분인 PMMA 노광을 위한 X-선 마스크 제작의 경우 제작 기술상의 문제로 국내에서는 일부 연구용을 제외하고는 전량 외국에서 수입하고 있는 실정이다.

LIGA용 X-선 마스크는  $10\mu m$ 이상의 흡수체와 이 흡수체를 지지하는 역할을 하는  $1\text{-}2\mu m$  정도 두께의 멤브레인으로 구성되어 있다(그림 1). 이 중 멤브레인으로 요구되는 조건은 높은 기계적 강도, 탄성계수, 멤브레인의 평탄도 유지를 위한 수십 MPa 정도의 인장 잔류응력, 화학적 안정성, 그리고 정확한 패턴 형성을 위한 우수한 표면 평활도 등을 들 수 있다. 현재 멤브레인으로 사용중인 SiNx는 용이한 증착 공정, 대량생산의 가능성, 우수한 화학적 안정성, 반도체 소자 제조공정에서 얻은 풍부한 기초 자료, 그리고 높은 가시광 투과도 등의 장점 때문에 많이 연구되어왔으나[1-4] 기계적 강도가 그리 높지 못하여 membrane 제작 후 handling시에 쉽게 깨지거나 특히 방사광 손상에 의한 패턴 이동 등의 단점으로 인해 새로운 멤브레인물질의 개발이 불가피하다. 본 연구는 뛰어난 기계적 성질과 전기적인 특성으로 microelectronic, coating기술 등에서 활발히 연구가 진행되고 있는 삼원계 SiCxNy물질[5, 6]에 대해서 멤브레인으로서의 적용가능성에 대해서 조사하였고 증착 장비로는 박막조성의 조절 가능성이나 표면 평활도등이 우수한 방법으로 보고 되어있는 ECR plasma CVD를 이용하였다.

### 2. 실험방법

SiCxNy의 박막은 4-inch, (100), p-type의 Si 웨이퍼 기판위에 ECR 플라즈마 화학 기상법을 이용하였으며 증착도중 부산물에 의한 표면의 오염을 최소화하기 위해 up-stream 방식

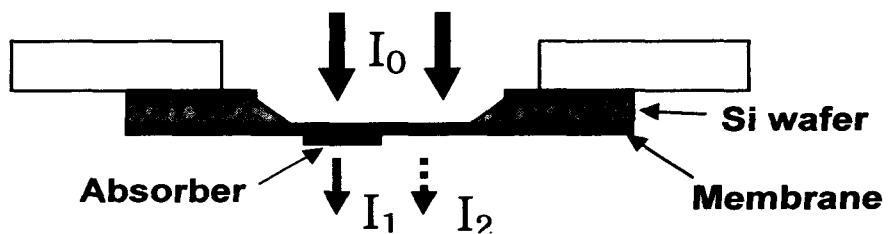
으로 증착하였다. 증착용 가스는 Si source로 Ar으로 희석한 5% SiH<sub>4</sub>를 사용하였고 C와 N source로 CH<sub>4</sub>와 N<sub>2</sub>를 각각 사용하였다. 증착은 공정압력을 10mTorr에서 microwave power를 300W-600W로 각각 변화 시켜가면서 실시하였다. 증착된 박막을 멤브레인으로서 적절한 인장응력을 가지게 하기 위해서 원료가스의 유량비와 온도를 400-700°C로 변화 시켜가면서 응력을 조절하였고, 증착된 박막을 멤브레인으로 제작 하기 위해 뒷면을 SiNx를 증착한 후 가시광 노광공정을 통해 1inch x 1inch크기의 window opening하고 이 부분을 ECR plasma Etcher를 사용하여 건식 식각법으로 뒷면의 Si를 노출시켰다. 이 시편을 23%의 KOH수용액을 85°C로 유지시킨 후 wet etching을 실시하여 멤브레인을 성공적으로 만들 수 있었다. 그리고 증착된 박막의 결정구조, 화학분석, 표면 거칠기 및 잔류응력은 EDX, XRD, AFM, stress measurement를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

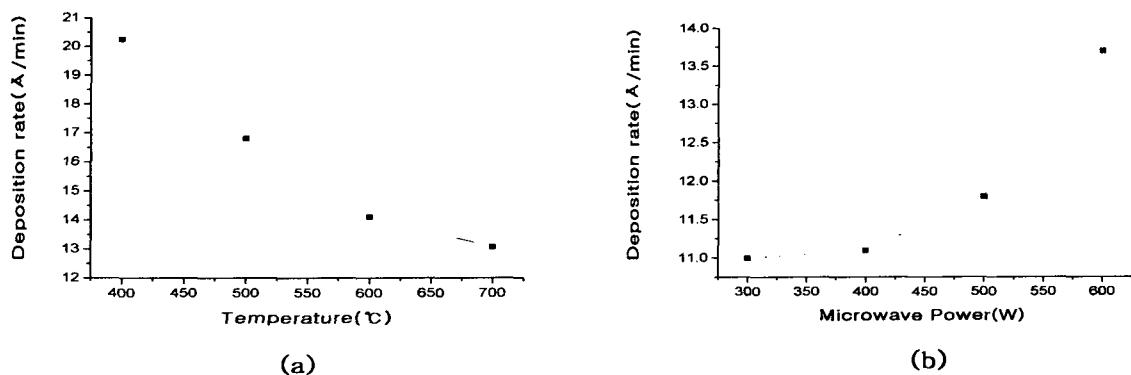
본 연구는 SiH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 microwave power와 온도를 변화시켜가면서 Si, C, N원소를 함유한 삼원계 SiCxNy 물질의 합성조건을 찾는데서 시작하였다. 그림 2는 SiH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 를 각각 40, 10, 30 sccm에서 기판 온도와 microwave power에 따른 증착율을 나타낸다. Microwave power가 증가함에 따라 가스들의 분해율이 높아지기 때문에 증착율이 증가한 것으로 보인다. 반면 기판 온도가 높아짐에 따라 증착율은 낮아지는데 이는 기판위에서 성장하는 전구체의 흡착의 감소와 흡수된 반응종들이 기판으로부터 열적인 탈착 현상이 원인으로 생각되어진다. 이에 따른 박막내의 원소들의 함량변화를 EDX를 통해 확인할 수 있었고 그 원인을 원자들간의 결합상태의 변화 때문인 것으로 FTIR 분석으로 확인할 수 있었다. 온도가 높아짐에 따라 박막내에서의 C의 함량이 감소하다가 700°C에서 다시 증가하는데 이는 C와 N 결합에서 그 원인을 찾을 수가 있다. C≡N(2200cm<sup>-1</sup>)결합은 저온에서 쉽게 결합 되었다가 온도가 높아짐에 따라 휘발성이 강하여 박막으로부터 탈착된다. 700°C에서 증착시킨 박막의 경우 C의 함량을 감소시키는 원인이 되지만, 1250-1700cm<sup>-1</sup> 구간에 있는 C=N결합, C-N결합과 C-C결합의 증가로 인해 C의 함량이 다시 높아짐을 확인할 수 있었다. 반면 박막내의 N의 함량은 전체온도 구간에서 큰 변화를 보이지 않는데 Si-N(1102.2cm<sup>-1</sup>)결합의 증가 때문인 것으로 확인되었다. 이 Si-N결합으로 인해 온도에 따라 Si의 함량은 증가를 보이지만 700°C에서 박막내의 Si-O(1010cm<sup>-1</sup>)의 결합이 줄어듬에 따라 Si의 함량이 감소함을 알 수 있었다(그림3, 그림 4)[7-9]. 따라서 박막의 결합력을 떨어뜨리는 C≡N결합과 박막내의 불순물인 O의 함량을 줄일 수 있는 700°C, 600W에서 삼원계 SiCxNy 물질의 증착 조건을 찾을 수 있었다. 그리고 XRD 분석을 통해 박막 전체가 비정질임을 알 수 있었고, OES 분석을 통해 Si, C, N의 원소와 CN, SiN의 물질을 확인하였다. 이 결과를 통해 ECR plasma CVD를 이용해서 삼원계 SiCxNy 박막 물질의 합성이 가능하였다. 이 박막을 멤브레인으로서 사용되기 위해서는 약간의 인장응력을 가져야 하는데 이는 SiH<sub>4</sub>과 N<sub>2</sub> 가스를 고정 시킨 후 CH<sub>4</sub>의 유량을 조절함으로서 박막내의 조성변화에 크게 영향을 주지 않고 응력조절이 가능하였다. 또한 가시광 투과도에 많은 영향을 미치는 표면 평활도를 AFM으로 분석한 결과 표면 거칠기가 34.6Å(r.m.s.)로 매우 매끄러운 표면을 가짐으로서 삼원계 SiCxNy 박막의 멤브레인으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

## 참고 문헌

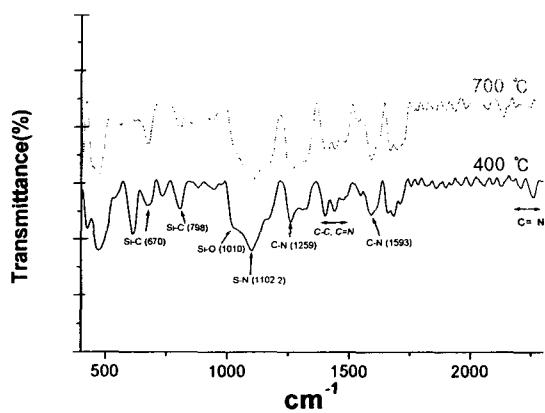
1. T. Narushima, T. Goto, Y. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3580.
2. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1363
3. W. Kem, R. S. Rosler, *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1977) 1082.
4. T. Spalvins, *Thin Solid Films* 108 (1983) 175.
5. S. Miyagawa, Y. Ato, Y. Miyagawa, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8697.
6. J. M. Williams, C. J. McHargue, B.R. Appleton, *Nucl. Instrum. Methods* 209/210 (1983) 317.
7. R. Cipelletti, A. Miotello, P. M. Ossi, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 146.
8. W. A. Lanford, M. J. Rand, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2473.
9. N. Wada, S. A. Solin, J. Wong, S. Prochazka, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 7.



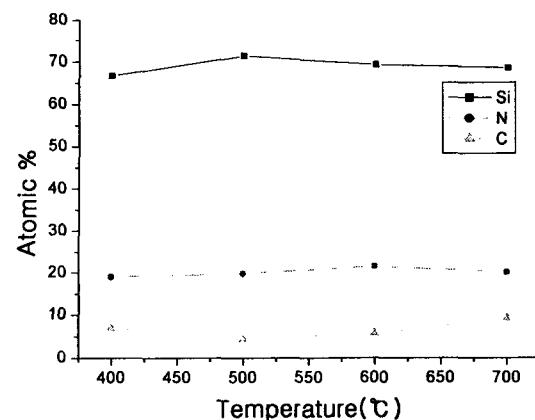
**Fig. 1. The structure of X-ray mask**



**Fig. 2. (a) Deposition rate vs. Temperature, (b) Deposition rate vs. Microwave power at  $\text{SiH}_4:40\text{sccm}$ ,  $\text{CH}_4:10\text{sccm}$ ,  $\text{N}_2:30\text{sccm}$**



**Fig. 3. The FTIR transmittance spectrum of  $\text{SiCxNy}$  film at 600W**



**Fig. 4. The variation of atomic concentration with temperature**