

X-ray 식각된 PMMA의 다양한 현상조건에 따른 현상특성

김윤호¹, 박준식¹, 이인규, 박순섭²

한국항공대학교, 전자부품연구원²

Development Characteristics of PMMA fabricated by X-ray Lithography in Various Development Conditions

Yun-Ho Kim¹, Joon-Shik Park¹, In-Gyu Lee and Soon-Sup Park²

Hankuk Aviation Uni., Korea Electronics Technology Institute²

Abstract

Micro-structures fabricated by X-ray lithography are largely affected by doses, development conditions and other factors. For these reasons, PMMA development rates and its surface profiles under various development conditions were observed. Development rates were measured in the rage from 1 to 6 kJ/μ using the 9C1 white beamline of Pohang light source(PLS). In this experiment, we observed that development rates of stacked PMMA sheet using Si filter were relatively higher than that of not using Si filter. Furthermore, development rates in condition with the acoustic agitation(1 W, 3.67 W/μ) were twice than that in dipping condition with 35℃ developer considering the PMMA sheets-substrate bond strength

Key words - PMMA, X-ray lithography, exposure, development, acoustic agitation

1. 서론

LIGA(Lithographie, Galvanoformung, Abformung, 독일어) 공정은 X-ray 식각, 전주도금, 주입물딩을 시행하여 정밀한 고 종횡비(high aspect ratio) 특성의 미세 구조물을 제작하는 기법이다.[1] 50 μ - 수 μ로 가공된 PMMA가 감광재로 사용되며, X-ray 식각 공정 후 습식식각을 통해 PMMA 재질의 미세구조물이 완성된다. 미세 사출 성형용 몰드로 응용할 경우는 벽면 조도 및 미세선폭 구현 정도가 큰 관건이 되며, 넓은 형상의 빠른 현상에 비해 좁은 형상의 확산지배 영향으로 현상완료까지 상당한 시간차가 발생한다. 이는 미세구조물 치수나 밀착력에 원치 않은 손상을 가하는 요인이 되므로, 효과적인 현상을 위해서는 적절한 현상방법 개선이 요구된다.

본 논문에서는 노광된 PMMA에 유기용액 속 담금(dipping), 교반(stirring) 그리고 음압진동(acoustic agitation) 환경을 설정하여 X-ray 광량과 온도에 따른 현상특성이 조사되었다.[2]

2. 실험

2.1 노광(exposure)

이용된 PMMA는 Goodfellow사 PERSPEX[®] CQ(1.0 μ, 1.19 g/μ)이며, 평균분자량(M_w)은 2.75×10³ k/μ이다.[3] 노광실험에는 포항가속기 9C1 백색 빔라인이 사용되었으며, 그림 1이나 2처럼 PMMA가 장착된 스캐너가 기계적으로 제어되었다.

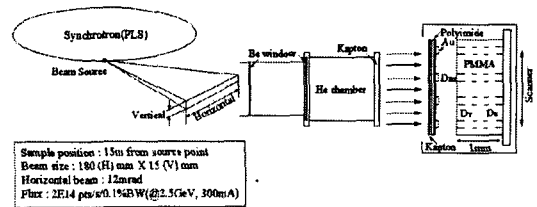


그림 1. 포항가속기를 이용한 X-ray 노광 공정 모식도

PMMA의 장시간 노광에 따른 표면 손상을 최소화하기 위해 523 μ 두께의 Si 필터가 삽입되었다. 노광 과정은 짧게는 수 분에서 길게는 수 십 시간 진행되기 때문에, X-ray 광량에 따라 PMMA 표면에 높은 열이 발생된다. 본 실험에서는 2대의 냉각기가 사용되었으며, X-ray 노광과정 동안 PMMA 표면에 발생하는 열을 최소화하였다. 또한 노광부위를 6 μ 원형으로 동일하게 X-ray 식각하여 형상에 따른 현상 영향을 배제하였다.

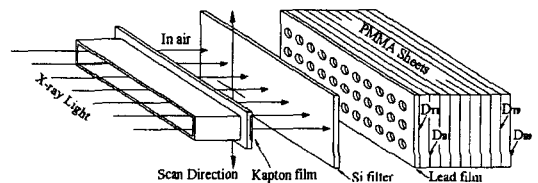


그림 2. 적용된 PMMA의 노광 실험 개략도

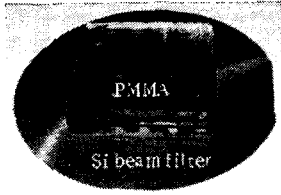


그림 3. 적층 노광된 PMMA

2.2 현상(development)

현상액은 여러 유기용액과 탈이온수로 구성되며, 표 1의 비율로 제조되었다. 현상액에서 PMMA 시편은 비커 바닥으로부터 5 mm 이격되었으며, 위와 아래 온도차가 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내로 제어되었다. 현상액의 부피는 각각 3 l로서 실험도중에 용해된 PMMA 양이 절대적으로 적으므로 농도에 따른 영향은 없다고 가정한다.[4]

표 1. 현상액 성분 및 비율

	developer	rinse1	rinse2
2-(2-butoxyethoxy)ethanol (diethylene glycol monobutyl ether)	60% (1.8 l)	80% (2.4 l)	20% (0.6 l)
tetrahydro-2H-1,4-oxazine (morpholine)	20% (0.6 l)	.	.
DI water	15% (0.45 l)	20% (0.6 l)	80% (2.4 l)
monoethanolamine (2-aminoethanol)	5% (0.15 l)	.	.
비 고	vol% (3 l 기준)	vol% (3 l 기준)	vol% (3 l 기준)

2.3 측정

현상액에 일정 시간 유지 후, 탈이온수로 세척하여 자연 건조시켰다. PMMA 시편의 현상 깊이는 공구현미경이나 Dektak3(α -step)으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 현상 깊이와 현상율

표면 광량(D_T)이 3.6 kJ/cm² 되도록 X-ray 노광한 PMMA를 매 20분씩 현상 후 rinse 1, rinse 2에서 2분간 유지하였다. 현상액은 상온 25°C와 35°C로 설정되었으며, 온도에 따른 현상 깊이를 그림 4에 나타내었다.

500 μm 두께의 PMMA에 있어 현상완료까지는 35°C조건일 경우에 약 5 ~ 6시간 예상되었다. 25°C조건에 비해서 5시간 이후의 현상 깊이는 2배 이상 진행될 것으로 추정된다. 25°C와 35°C 두 조건 모두 40분 이상 현상 시 급격한 현상율 저하를 나타내었다. 이를 미루어 볼 때, PLS 가속기를 이용한 X-ray 식각

공정 시 PMMA 적절광량으로는 표면 광량(D_T)을 기준으로 3.6 kJ/cm² 이상이 적당하다.

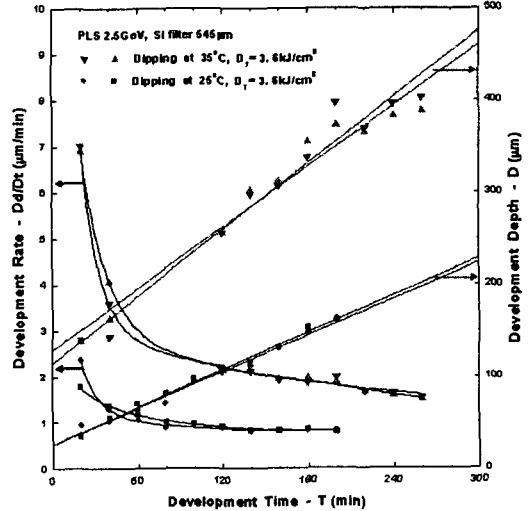


그림 4. 현상 시간에 따른 현상율의 변화

표 2. 노광조건

	Exposure conditions
X-ray photoresist	Polymethyl methacrylate(PMMA) - Goodfellow co. PERSPEX [®] ME303011 CQ (1.0 μm , 1.19g/cm ³)
Exposure	Si 545 μm filter/Air Gap 24 μm /Scan-Length 4 μm
Surface Dose	$D_T = 3.6 \text{ kJ/cm}^2$

3.2 현상환경에 대한 현상율

현상환경은 크게 3가지로 구분되며, PMMA 시편을 현상액에 담금(dipping), 유기용액을 교반(stirring) 그리고 초음파나 메가소닉을 사용하여 음압진동(acoustic agitation)을 가하는 방식이 있다. 예비실험을 통하여 확인한 결과, 일반적으로 45°C 이상에서는 PMMA 구조물과 기판과의 밀착력 감소가 급격히 진행되므로 25°C, 35°C 그리고 45°C 현상액 조건에 현상환경을 변화시키면서 현상 깊이가 α -step으로 측정되었다. 실험에 사용된 메가소닉 음압은 3.67 W/cm²(400W×발진기 2대/ 4 mm × 13.6 mm × 진동자 4개)이었다. 35°C 현상액에서는 현상액 담금 조건보다 교반하는 경우가 유기용액의 흐름을 원활하게 하므로 상대적으로 높은 현상율이 측정된 것으로 보이며(그림 5), 음압진동의 경우 유기용액에 의해 녹은 PMMA가 진동효과에 의해서 구조물 밖으로 빨리 배출되므로 교반보다 더 큰 현상율을 보이는 것으로 판단된다. 그러나 45°C의 경우 담금 환경이 35°C

음압진동환경보다 높은 값을 보였으며, 교반환경이 음압진동 환경보다 우수하였다. 이를 통해 현상율에 영향을 주는 여러 요소 중 온도변수가 환경인자보다 더 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 45℃ 이상의 온도에서는 구조물과 기관의 밀착력이 현저히 떨어지므로, PMMA 현상 적절온도로는 35 ~ 40℃ 사이가 효과적이었다. 현상방식으로는 음압진동이나 교반방식을 추가하여 향상된 현상율을 얻을 수 있었다. 그림 6에서처럼 거칠기 정도가 음압 진동 시 가장 심하였으며, 현상율 또한 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 담금과 현상액 교반 환경은 매끄러운 표면 상태를 보였으나, 음압진동에 비해서 비현상율이 현저히 낮았다.

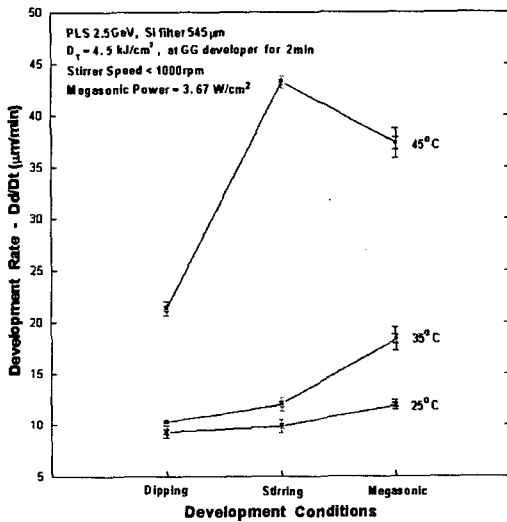


그림 5. 현상조건에 대한 각각의 현상율 비교

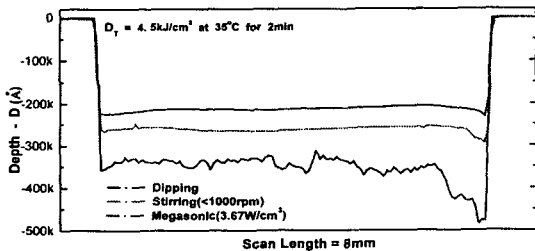


그림 6. 현상 후 PMMA 바닥 표면 형상 (scan length 8mm)

그림 7은 현상조건에 따른 PMMA의 표면형상 SEM 사진이다. 표면 거칠기가 가장 심한 음압진동조건은 동일 배율($\times 1000$)에서 상대적으로 다른 두 조건에 비해 표면에 더 크고 둥근 형상의 돌출물이 많이 확인되었다. 용해된 PMMA의 질층이 그림과 같이 둥근 형상으로 표면 스트레스를 해소하면

서 응고 되는 것으로 생각된다. 표면 거칠기가 가장 심한 메가소닉 조건은 상대적으로 동일 배율($\times 1000$)에서 다른 조건에 비해 더 크고 둥근 형상을 갖는 양상을 보였다.

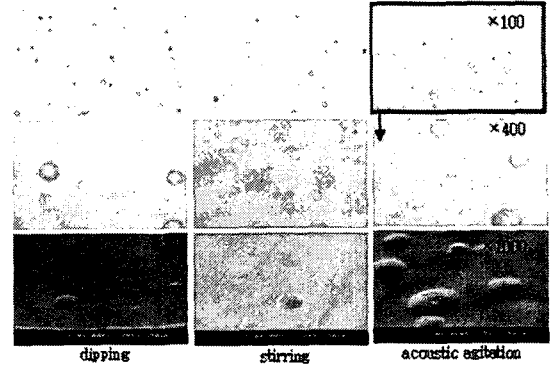


그림 7. 현상 후 PMMA 바닥 표면 형상

3. 3 광량에 대한 현상율

광량에 대한 PMMA의 현상 특성을 관찰하기 위해 동일 노광 조건으로 9장의 PMMA를 X-ray 식각하였다. 각 층별 표면 노광량(D_p)은 맨 윗면부터 5.55, 4.88, 4.34, 3.89, 3.51, 3.18, 2.9 그리고 2.66 kJ/cm^2 이었다. 낮은 광량일 경우에는 측정값의 분포 범위가 비슷하였으며, 현상되기 위한 최소 광량으로 보고된 1.5 ~ 2.0 kJ/cm^2 에서의 현상 깊이는 2분간의 현상시간으로는 측정이 어려웠다.(그림 8)

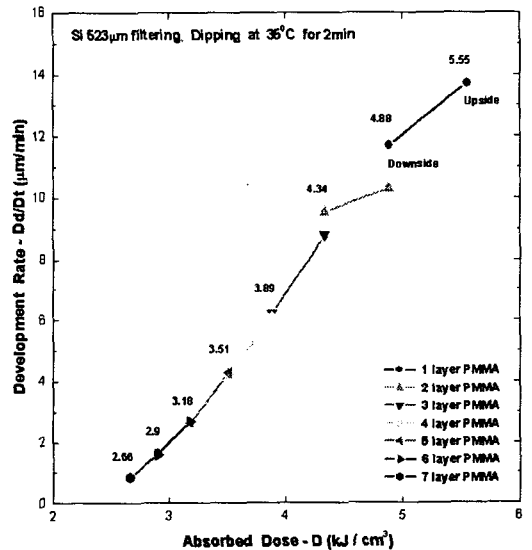


그림 8. Si 필터를 사용하여 노광한 PMMA의 현상율

4. 결 론

LIGA(Lithographie, Galvanoformung, Abformung) 공정을 이용하여 미세 사출 성형용 몰드를 제작할 경우에 있어 감광재로 사용되는 polymethyl metacrylate(PMMA)의 X-ray 노광 조건과 그 현상특성이 연구되었다.

1) 포항가속기 9C1 백색광원을 이용한 PMMA의 1 ~ 6 kJ/cm² 에너지별 현상율을 바탕으로, 두꺼운 PMMA의 X-ray 식각에 따른 현상율 및 현상완료 시간이 조사되었다.

2) Si 523 μm 빔필터를 사용하여 노광한 경우는 사용하지 않은 조건에 비해서 10%의 현상율 증가를 보였다.

3) 미세구조물과 기판 사이의 밀착력을 고려한 35℃ 현상조건에서는 1 kHz 진동자 3.67 W/cm² 음압환경이 담금환경에 비해서 2배정도 높은 현상 속도를 나타내었다. 또한 45℃ 현상조건에서는 현상액 교반환경이 음압진동환경보다 더 높은 현상율 수치를 보임으로서 현상 중 적용된 온도가 현상환경(dipping, stirring, acoustic agitation)보다 상대적으로 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

결과적으로 1), 2)의 노광 조건과 3)의 현상환경 조건이 병행되어야 하며, 최초 35℃ 현상액 조건에서 음압진동 환경으로 현상한 후, 기판과 미세구조물의 밀착력 손상을 막기 위해 후반부터 교반조건으로 현상하는 것이 효과적이다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 산하 한국생산기술연구원 2010 생산기반혁신기술개발사업의 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드리며, 방사광 가속기 사용에 도움을 주신 포항가속기 연구소 관계자 분들께 감사드립니다.

[참 고 문 헌]

- [1] D W L Tolfree, "Microfabrication using synchrotron radiation", Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 313-351, PII S0034-4885(98)24164-9
- [2] J. Zanghellini, A. El-Kholi and J. Mohr, "Development behaviour of irradiated microstructures", Microelectronic Engineering 35 (1997) 409-41
- [3] Ming X. Tan, Michelle A. Bankert, Stewart K. Griffiths, "PMMA Development Studies Using Various Synchrotron Sources and Exposure Conditions", SPIE 3512 (1998) 262-270
- [4] R. H. Nilson and S. K. Griffiths, "Acoustic Agitation for Enhanced Development of LIGA PMMA Resists", Micromachining and Microfabrication Process Technology VI, 14174, No. 5, 2000.
- [5] P. Meyer, A El-Kholi, J. Schulz, "Investigations of the

development rate of irradiated PMMA microstructures in deep X-ray lithography", Microelectronic Engineering 1 (2002)