

Plasma를 이용한 세정액의 활성화와 시료 표면의 탄성계수 및 강도 변화에 대한 연구

김수인^a · 김현우^b · 노성철^b · 윤덕진^b · 장홍준^b · 이종림^b · 이창우^{a*}

^a국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

^b한국과학영재학교, 부산 614-103

(2009년 2월 10일 받음, 2009년 3월 20일 수정, 2009년 3월 23일 확정)

현대의 반도체 산업에서 공정 중 가장 큰 비중을 차지하며, 가장 많은 자본과 인력을 소비하는 것이 바로 세정 공정이다. 세정 공정은 소자의 작동에 영향을 미치고 기능을 저하시킬 수 있는 이물질 입자들을 제거하는 것이다. 특히 소자를 식각하기 위한 Photoresist(PR) 과정이 끝날 때마다 항상 세정 과정이 포함되어야 했다. 또한, Photoresist(PR) 공정 중 생성된 HDI-PR(high dose implanted photoresist)은 세정 과정에서 제거가 힘들기 때문에 현대의 고밀도 집적회로 세정 공정에서는 건식 세정과 습식 세정을 혼용하여 여러 단계의 세정 공정을 거치게 된다. 이 논문에서는 기존 플라즈마 방식으로 대표되는 건식 세정과 약액으로 대표되는 습식 세정을 동시에 사용하는 방식을 사용하여 약액활성화 방법(Plasma Liquid-Vapor Activation; PLVA)을 제안하여 실험을 실시하였고 HDI-PR을 활성화된 용액에 담근 후 Nano-indenter를 이용하여 표면강도와 탄성계수를 측정했다. Nano-indenter는 특정한 기하학적 형태를 가지는 Tip을 표면에 압입한 후 압입하중과 압입깊이를 측정함으로써 시료의 표면강도와 탄성계수를 측정하였다. 그 결과 plasma로 활성화된 PR stripper 용액으로 strip한 후의 시료의 표면 강도가 크게 줄어든 것을 확인하였다. 이는 이후 물리적 표면 세정 공정을 후 공정으로 사용한다면 보다 효율적인 HDI-PR을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : HDI-PR strip, 약액 활성화 (PLVA), Nano-indenter

I. 서 론

현대의 반도체 제조 공정은 회로가 고도로 집적화되면서 점점 많은 수의 공정을 필요로 하게 되었다. 그 결과 세정 공정이 점점 더 중요한 역할을 차지하게 되었는데, 특히 Photoresist(PR) 과정의 반복은 한 번의 PR이 끝날 때마다 세정 공정을 거쳐야 했다는 점에서 세정 공정이 전체 공정에서 차지하는 비중을 증가시켰다. 이러한 PR strip 단계의 증가는 필연적으로 필요한 PR stripper의 양과 공정 시간을 증가시켰으며, 산업의 경제성과 효율성의 저하라는 문제를 야기하게 되었다.

그래서 본 연구 팀에서는 기존의 PR stripper 용액을 활성화(activation)시켜 효과를 증대시키는 PLVA(Plasma Liquid-Vapor Activation) 방법을 제안하였다 [1]. 이 방법은 기존의 Plasma 세정 기술과 약액에 의한 세정을 융합한 것으로 필요한 Strip 용액의 양을 크게 줄이고 Etch-Rate의 증가로 공정에서의 시간적 손실을 감소시킬 수 있

는 방법이다. 또한 세정 전후 시료 표면의 물리적 성질 변화를 측정하기 위해 Nano-indenter를 이용해 세정 전후 HDI-PR 박막의 표면강도와 탄성계수를 측정하였다. 이 연구는 기존의 새로운 strip 용액을 개발하는 연구에서 더 나아가 strip 용액의 효율을 증가시키는 새로운 방법의 개발로의 전환을 제시하였다.

II. 실험

실험의 첫 단계로서 PR stripper 용액을 plasma 약액 활성화 장치에 의해 활성화시켰다. 초기 진공상태를 유지한 후 Ar(Argon) gas를 이용하여 pulse plasma를 생성시켰는데, 이 때 plasma 전압을 0-100V로 조절했다. 이렇게 활성화된 약액에 PR 감광제가 증착된 Si 웨이퍼를 넣고 30초간 strip한 후 30초간 rinse, N₂ gas로 건조시켰다. 건조된 시료를 Nano-indenter를 이용해서 표면강도(Surface

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

Hardness)를 측정하였다.

Nano-indenter는 nano 크기의 압입자(tip)를 표면 박막에 압입하고 압입하중과 압입깊이를 측정함으로써 표면 강도와 탄성계수를 구하는 장치이다 [2]. 주로 사용하는 tip은 삼각뿔 모양의 Berkovich tip으로, 강도와 탄성률이 높고 소성변형을 하지 않아야 하기 때문에 Diamond 재질을 사용한다.

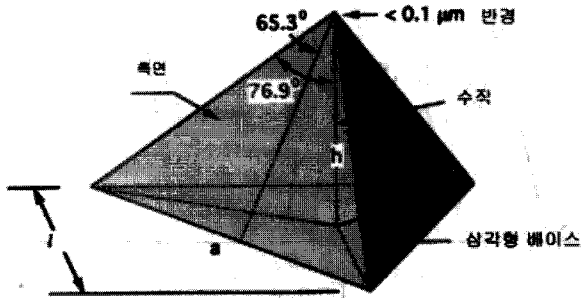


Figure 1. Berkovich Tip.

Nano-indenter에서는 시간에 따라 압입 하중을 일정하게 변화시키고 이에 따른 압입자의 압입 깊이인 z축 변위를 측정하게 된다. 이 때 표면강도 H는 다음과 같이 주어진다 [3].

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (1)$$

여기에서 P_{\max} 는 압입자에 가해지는 최대 하중이며, $A(h_c)$ 는 압입자가 제거된 후 남은 압흔의 면적이다. 이 때 압흔의 면적은 측정된 z축 변위에 대한 정보에서 얻어진 접촉 깊이 h_c 와 Berkovich tip의 기하학적 모양에 의해 결정된다. 일반적으로 Berkovich tip에 대하여 압입 깊이와 압입 면적의 관계는 다음과 같다 [2].

$$A = 23.76h^2 \quad (2)$$

그리고 하중 아래의 tip이 표면과 접촉하고 있는 깊이로 정의되는 접촉 깊이 h_c 는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$h_c = h_{\max} - \epsilon W_{\max} / S \quad (3)$$

이 식에서 ϵ 는 tip의 모양에 따라 달라지는 상수로, Berkovich tip에서는 약 0.75의 값을 가진다. 한편, S는

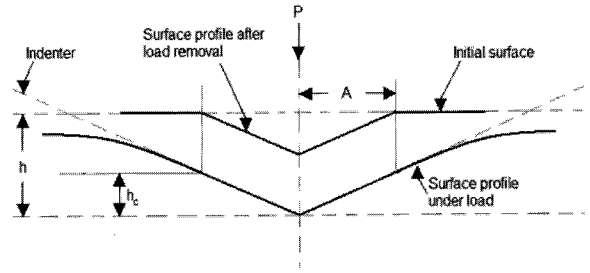


Figure 2. Surface before and after indentation.

시료의 강성도(Stiffness)로, 압입깊이에 대한 압입하중의 그래프에서 하중제거 곡선의 초기 기울기를 나타낸다.

$$S = \frac{dW}{dh} \quad (4)$$

압입하중이 줄어들 때 탄소성 변형이 일어나지만, 초기에는 탄성적 변형만이 일어나기 때문에 시료 탄성의 척도이다.

강성도 S의 역수인 컴플라이언스 C는 등가 탄성계수 E_s 와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$C = \frac{1}{S} = \frac{dh}{dW} \sim \frac{1}{2E_s} \left(\frac{\pi}{A}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

측정된 S로부터 등가 탄성계수 E_s 를 구한 후에는 탄성계수 간의 다음 관계식을 이용하여 시료의 탄성계수 E_s 를 구할 수 있다 [4-5].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (6)$$

여기서 E_s 와 E_i , ν_s 와 ν_i 는 각각 시료와 tip의 탄성계수와 Poisson's Ratio이다. Tip의 재질로부터 E_i 와 ν_i 의 값은 주어진다. 본 실험에서는 Nano-indenter를 이용하여 서로 다른 Plasma 전압에서 활성화된 PR stripper로 strip한 시료의 탄성률과 표면강도를 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 3은 PLVA 방법에 따라 활성화된 PR strip 용액을

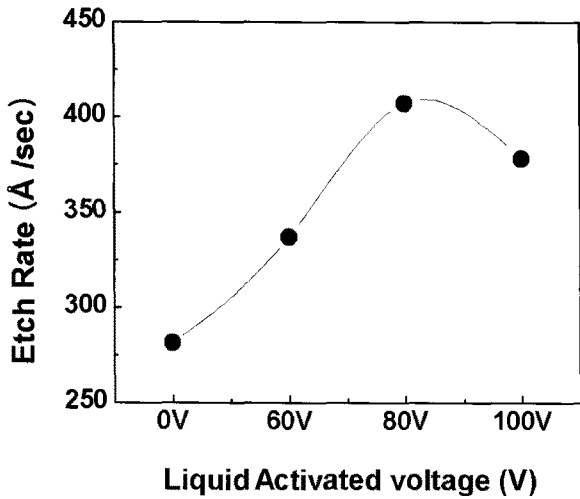


Figure 3. Etch rate according to the Voltage used to activate PR strip.

사용하여 PR 감광제가 coating되어 있는 Si Wafer를 strip했을 때의 식각률을 나타낸 그래프이다 [1]. 그리고 Table 1은 실제 그 값들을 정리한 표이다. 이 결과를 보면 80V의 plasma로 활성화시킨 약액으로 strip시킬 때 식각률이 활성화시키지 않은 보통의 약액으로 strip시킬 때보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 값을 비교해 보면 80V의 plasma로 활성화시킨 PR strip 용액은 식각률이 407.1 Å/sec, 활성화시키지 않은 PR strip 용액은 281.1 Å/sec이다. 이는 80V의 plasma로 PR strip 용액을 활성화시키면 식각 효율이 약 1.45배나 증가되었다. 이 실험 결과로부터 PLVA 방법에 의하여 활성화된 PR strip 용액이 기존 용액에 비하여 더욱 효율적으로 PR을 제거하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 PR 공정 중 ion doping으로 생성되는 HDI-PR에 대한 연구를 진행하였다. HDI-PR을 활성화된 PR strip 용액에 담궈 전·후의 HDI-PR 표면을 Nano-indenter를 이용하여 분석하였다.

Fig. 4는 nano-indentation을 하였을 때, tip이 하중을 가하면서 시료의 표면을 누를 때 가해지는 하중과 깊이에 대한 측정값이다. Fig. 4의 (a)에서 (c) Fig. 4에서 각 조건에서 압입 깊이는 350nm, 540nm, 340nm로 측정되었다. 또한 이때 각 시료의 표면 강도는 최대 압입 깊이에서 압입력이 제거되는 구간에 대한 기울기로 나타나게 된다. 따라서 시료의 표면 강도는 80V에서 가장 적은 기울기를 가지는 것을 확인하였다. 또한 Fig. 4에서는 각 PR strip로 HDI-PR을 strip했을 때의 그 박막의 탄성 계수를 측정하

Table 1. Etch rate according to the Voltage used to activate PR strip.

Liquid Activated Voltage (V)	Etch Rate (Å/s)
0 (No plasma)	281,1
60	336,7
80	407,1
100	378,1

였다. 탄성계수는 0V, 80V, 100V에서 각각 10.14 GPa, 11,27GPa, 10,19 GPa로 측정되었다. 일반적으로 탄성계수의 변화는 표면 stress와 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다. 이 탄성 계수 값은 (b)에서 나머지 (a), (c)보다 1.1배 정도 증가한 값을 보임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과와 같은 시편의 압흔을 Nano-

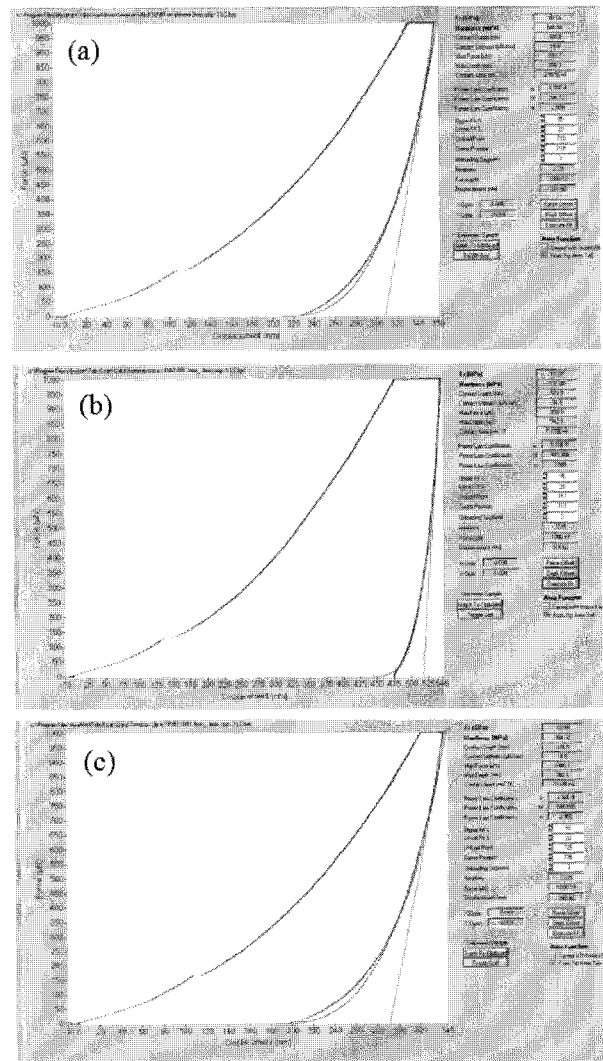


Figure 4. Displacement according to the Force on the samples. (a) No-Plasma, (b) 80 V, and (c) 100 V.

indenter의 AFM기능으로 image를 나타낸 것이다. 여기에 서도 (b), 즉, 80V로 활성화시킨 PR strip가 HDI-PR 박막을 가장 약하게 함을 알 수 있다.

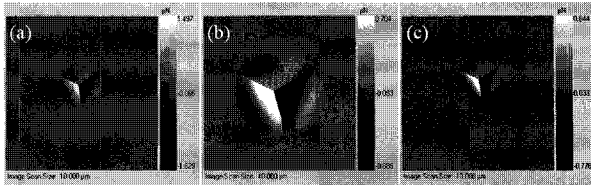


Figure 5. Indent images created by a berkovich tip during the nano-indentation. (a) No-Plasma, (b) 80 V, and (c) 100 V.

IV. 결 론

본 연구에서는 PLVA 방법을 이용하여 ion dopping된 HDI-PR을 보다 효과적으로 제거하기 위해 PR striper 용액을 활성화시키는 방법을 제안하였고 Nano-indenter를 이용하여 활성화된 약액의 효과를 측정하였다. 그 결과로 80V의 plasma로 PR strip 용액을 활성화시켰을 때 그 약액에 HDI-PR 박막을 담근 후 Nano-indenter를 사용하여 표면 강도와 탄성계수를 측정하였다. 그 결과 표면 강도가 가장 적은 80V에서 약 1.5배 정도 차이남을 알 수 있었다. 이는 활성화된 strip 용액이 HDI-PR 박막을 많이 약하게

한다는 것을 알게 해 준다. 또, 이는 HDI-PR 박막을 활성화한 striper 용액에 담근 후 물리적 세정 방법을 병행하여 사용하면 HDI-PR을 제거하면 효율적인 HDI-PR 제거를 수행할 수 있는 가능성을 의미한다고 사료된다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부 “중기거점기술개발사업”으로 지원된 연구임.

참고문헌

- [1] 김수인, 이창우, 한국진공학회지 제17권 2호, 113 (2007).
- [2] 김수인, 이창우, 한국진공학회지 제17권 6호, 544 (2008).
- [3] 김재현, 이학주, 한승우, 최병익, 좌성훈, 이창승, 대한기계학회 춘계학술대회 논문집, 60 (2005).
- [4] 김봉섭, 윤준도, 신소재 연구, 14, 83 (2002).
- [5] 고성현, 이대웅, 지상은, 박현철, 이진홍, 황운봉, 대한기계학회 춘계학술대회 논문집, 144 (2004).

Activation of Stripper Solution by Plasma and Hardness/Modulus of Elasticity Change of the Surface

Soo In Kim^a, Hyun Woo Kim^b, Seong Cheol Noh^b, Duk Jin Yoon^b, Hong Jun Chang^b,
Jong-Rim Lee^b, and Chang Woo Lee^{a*}

^a*Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

^b*Korea Science Academy, Busanjin-gu, Busan 614-103*

(Received February 10, 2009, Revised March 20, 2009, Accepted March 23, 2009)

In the modern semiconductor industry, the progress that consumes the most capital and labor is cleansing process. Cleansing process is to remove impurities that can affect the operation of the device and deteriorate its function. Especially, Photoresist (PR) progress that etches the device always requires cleansing at the end of the progress. Also, HDI-PR (High-Dose Ion-implanted Photoresist) created from PR progress is difficult to remove. Thus, in modern IC cleansing, many steps of cleansing are used, including dry and wet cleansing. In this paper, we suggested to combine existing dry-cleansing and wet-cleansing, each represented by plasma cleansing and stripper solution, as Plasma Liquid-Vapor Activation (PLVA). This PLVA method enhances the effect of existing cleansing solution, and decreases the amount of solution and time required to strip. We stripped HDI-PR by activated solution and measured surface hardness and Young's modulus by Nano-indenter. Nano-indenter is the equipment that determines the hardness and the modulus of elasticity by indenting nano-sized tip with specific shape into the surface and measuring weight and z-axis displacement. We measured the change of surface hardness and Young's modulus before and after the cleansing. As a result, we found out that the surface hardness of the sample sharply decreased after the cleansing by plasma-activated PR stripper solution. It can be considered that if physical surface-cleansing process is inserted after this, more effective elimination of HDI-PR is possible.

Keywords : HDI-PR strip, Plasma liquid-vapor activation (PLVA), Nano-indenter system

* [E-mail] cwlee@kookmin.ac.kr