

Nanotribology를 이용한 PMMA 박막의 Hardness와 Elastic Modulus 특성 연구

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

^a국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

^b한국과학영재학교, 부산 614-103

(2009년 8월 24일 받음, 2009년 9월 24일 수정, 2009년 9월 24일 확정)

현대 반도체 공정에서 일정한 패턴을 생성하기 위하여 리소그래피(Lithography) 공정을 이용하고 있으나 선평의 감소로 인하여 기존 UV를 이용한 PR(Photoresist) 이외에 e-beam을 이용한 PMMA(Polymethyl methacrylate) 리소그래피에 대한 관심이 높아지고 있다. 또한 리소그래피에 의하여 생성된 패턴은 이후 세정 공정에서 잔류물을 제거하는 과정에서 패턴 붕괴를 일으키게 되는데 이러한 패턴 붕괴에 대한 방어력은 패턴 형성 물질의 탄성력(Elastic modulus)과 비례하는 것으로 알려져 있다. 이 논문에서 우리는 PMMA의 soft-baking 이후 Hardness(H)와 Elastic modulus(Er)의 변화를 압입력을 25 uN에서 8,500 uN으로 134.52 uN 간격으로 증가시키며 측정하였다. 또한 이 실험에서 Hardness(H)와 Elastic modulus(Er)는 Hysitron사의 Triboindenter를 이용하여 측정하였고 압입팁은 Berkovich 팁을 사용하였다.

주제어 : 경도, 탄성계수, PMMA 박막, 트리보인덴터

I. 서 론

현대의 반도체 공정에서는 일정한 패턴을 형성하기 위하여 필수적으로 선택적 식각 공정인 리소그래피 공정을 거치며, 이후 공정으로는 반드시 세정 공정을 거치게 된다. 이러한 세정공정에서는 식각 후 남은 잔여 불순물들을 제거하는데 이러한 공정 중 불가피하게 패턴이 붕괴되는 현상이 발생하게 된다. 따라서 패턴이 손상되지 않는 최적의 세정 공정을 개발하는 것이 반도체 생산성 향상을 위해 필수적이다. 일반적으로 패턴 붕괴력에 대한 저항력은 패턴 형성 물질의 탄성력과 비례하는 것으로 알려져 있다 [1]. 따라서 패턴 붕괴가 일어나지 않는 세정 공정을 개발하기 위해서는 패턴 형성 물질의 정확한 물성 특성에 대한 연구가 필수적이다.

이 논문에서는 PMMA 박막을 이용하여 박막 표면에서 깊이 방향으로 각 지점의 경도(Hardness)와 탄성계수(Elastic modulus)를 측정하여 향후 PMMA 패턴에서 각 지점의 패턴 붕괴에 대한 임계저항력을 예측하고자 하였다. 이러한 일련의 실험을 위하여 Hysitron사의 Triboindenter를 사용하였으며, 25 uN에서 8,500 uN으로 134.52 uN 간격

으로 증가시키며 측정하였다.

II. 실험

Nanoindentation은 nano-scale 물질의 탄성계수와 경도등 기계적 성질을 측정하기 위한 실험 장치이다. Nano 크기의 압입자(indenter)를 정해진 하중으로 시편의 표면에 압입, 압입하중과 표면으로부터의 압입깊이 등을 측정하여 이로부터 시편의 탄성계수와 경도를 구할 수 있다. 탄성계수의 경우 I. N. Sneddon에 의해 유도된 다음의 Sneddon Stiffness Equation으로부터 구해진다 [2-4].

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \tag{1}$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{2}$$

강성도(Stiffness) S는 변위-하중 그래프에서 Unloading 곡선의 초기 기울기(h_{max} 에서의 기울기)이며, 압자의 기하학적 모양과 관계없다. 식 (2)에서 β 는 압자의 모양에 따

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

른 보정값으로 압자가 축대칭(구, 원뿔 등)일 때 1, Vickers Tip(사각뿔)은 1.012, Berkovich Tip(삼각뿔)은 1.034의 값을 가진다. E_s 은 시편과 압자의 탄성계수와 Poisson's Ratio로부터 구해지는 환산탄성계수로, 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu_s^2}{E_s}\right) + \left(\frac{1-\nu_i^2}{E_i}\right) \quad (3)$$

여기서 E_s, E_i 는 각각 시편과 압자의 탄성계수이며 ν_s, ν_i 는 시편과 압자의 Poisson's Ratio로, 횡방향과 종방향 변형률의 비를 나타낸다. 이 식으로부터 시편의 탄성계수 E_s 를 구할 수 있다. 시편의 경도는 압입하중 P 와 환산접촉면적 A 의 비율이다 [5].

$$H = \frac{P}{A} \quad (4)$$

환산접촉면적은 접촉깊이(contact depth) h_c 의 함수이며 압자의 모양에 따라 달라진다. Berkovich Tip에 대하여 다음의 실험적 관계식이 성립한다 [6-7].

$$A = 23.897h_c^2 \quad (5)$$

이 때, 접촉깊이 h_c 는 총 변형량 h_{max} 에서 탄성 변형량

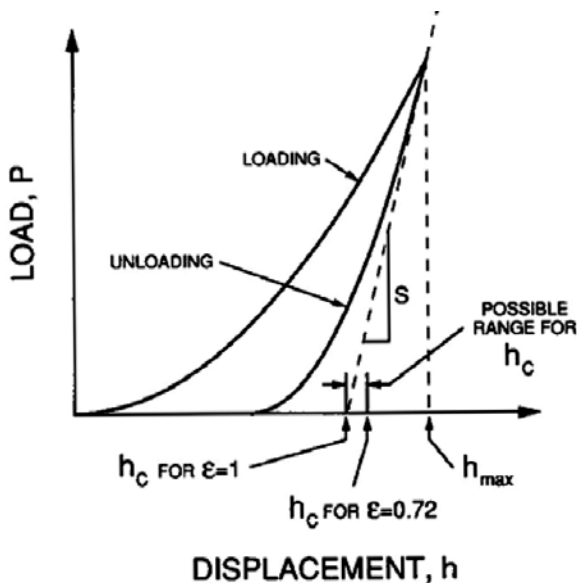


Figure 1. General depth vs. load force graph.

h_s 를 뺀 것으로, 압입하중 P 및 강성도 S 와 다음과 같은 관계가 있다.

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P}{S} \quad (6)$$

이 때 ϵ 는 압자선단 형상 상수로, 압자의 모양에 따라 달라지는데 일반적으로 사용되는 Berkovich Tip의 경우 약 0.75정도의 값을 가진다. 이는 하중-변위 그래프에서 unloading곡선의 h_{max} 에서의 접선과 관계된다(Fig. 1). Nanoindenter를 이용해 구해진 경도 H 는 일련의 환산 관계식으로 일반적인 Vickers 경도로 환산될 수 있다.

본 실험에서는 Hysitron사의 Triboindenter 장치에서 Berkovich Tip을 사용하였으며, 이로부터 탄성계수와 경도를 측정하였다. 사용한 PMMA 박막은 spin-coating을 이용해 제작되었으며, 5분 동안 soft-baked 된 시편을 준비하였다. 우선 같은 위치에서 loading-unloading 실험을 4번 반복해서 실행했고, load function에서 최대 하중을 각각 5, 5, 5, 20초씩 유지해서 하중-변위 그래프를 얻었다(Fig. 2). 이로부터 PMMA 시편에 반복적으로 하중을 가해줄 때의 탄성, 소성 변화의 특징을 알 수 있었다. 또한, 깊이에 따른 시편의 탄성계수 및 경도 측정에서의 오차를 최소화하기 위한, 압입 횟수와 시간 등의 최적 실험 조건을 결정할 수 있었다. 그 후, PMMA의 표면에서 기판으로 깊이가 증가함에 따른 탄성계수와 경도를 구하기 위해 압입력을 시편 표면부터 25 μ N에서 8500 μ N으로 134.52 μ N씩 증가시켜 총 64회 압입깊이를 증가시켜 실험을 실행하였다.

III. 결과 및 고찰

PMMA 박막의 동일한 지점에 대해서 loading-unloading 과정을 4번 거쳤을 때의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때 가해준 load function은 Fig. 3과 같다.

Load function을 그래프와 같이 5초 간격의 loading-stop-unloading 과정을 3번 반복한 후 20초동안 5,000 μ N을 유지하였을 때의 그래프로, 압입 횟수가 증가함에 따라서 압입 깊이의 변화가 일부 나타나고 있으나, 20초가 지속된 압입력에서는 압입 깊이의 추가적인 변화율 변화가 나타나지 않는 것을 확인하였다. 이러한 특징은 탄성력을

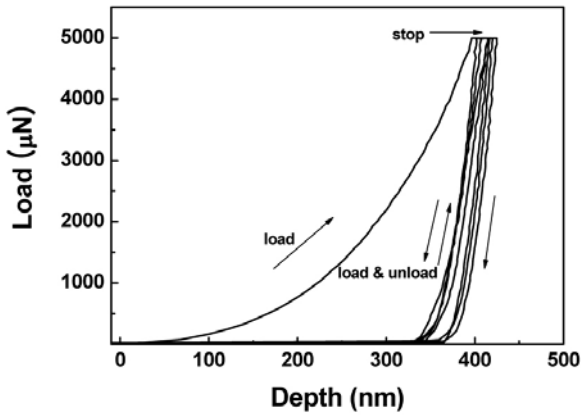


Figure 2. Local depth vs. load force graph.

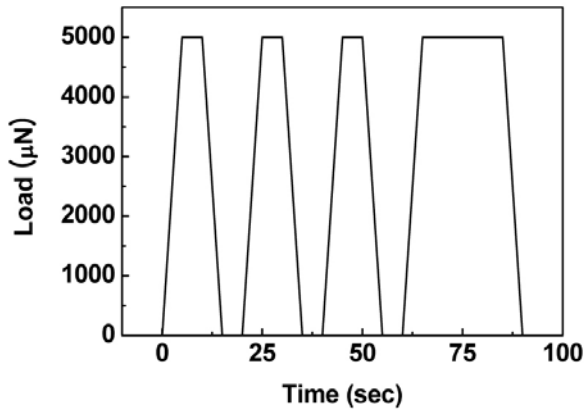


Figure 3. Load function of multi depth vs. load graph.

가지는 소재에서 나타나는 특징으로 알려져 있다. 이에 반하여 Fig. 4는 탄성력이 없는 것으로 알려진 대표적인 소성 소재인 Al(aluminium)을 Fig. 3과 같은 Load function 조건에 하중-변위의 관계를 나타낸 그림이다. Fig. 2와는 다

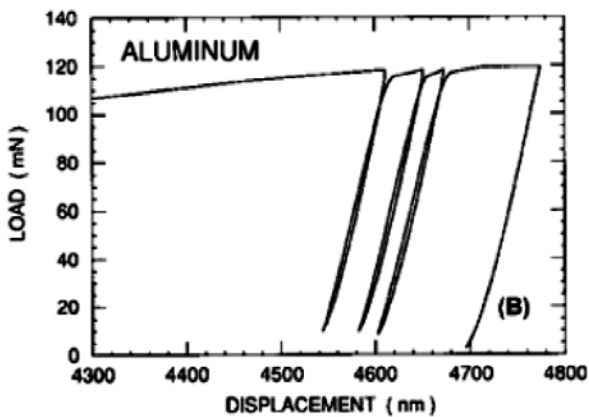


Figure 4. Depth of indentation vs. load force graph of aluminium.

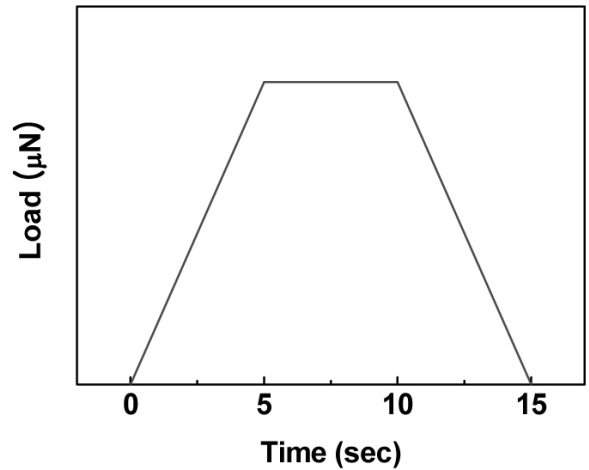


Figure 5. Load function of single depth vs. load graph.

르게 지속된 압입에 대하여 증가된 압입 깊이를 보여주며, 특히 지속된 압입력에 대하여 PMMA 박막과 비교하여 더 큰 변화율을 나타내는 특징을 보여주고 있다.

PMMA 박막에서 생성되는 잔류응력의 효과를 최대한 감소시키기 위해서 [8] 본 실험에서는 Load function에서 loading과 unloading 사이에 최대 압입력을 5초가 유지하는 구간을 삽입하여 압입 직후 발생하는 오차를 줄일 수 있는 구간을 두었다(Fig. 5). PMMA 박막의 표면에서 기판 방향으로 최대 압입 깊이를 계속 증가시켜 총 64개의 서로 다른 깊이에 대한 물성 특성을 조사하였다. Fig. 6은 탐침의 압입력을 500 μN 에서 2000 μN 으로 500 μN 간격으로 측정된 하중-변위 관계를 나타낸 그림이다.

본 실험에서는 Fig. 6에서 나타낸 4개의 하중-변위곡선을 포함하여 총 64개의 곡선을 통하여 탄성계수와 경도들

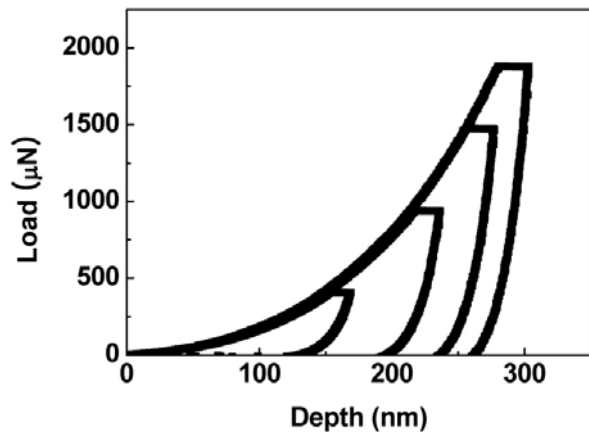


Figure 6. Portions of depth vs. load force graphs.

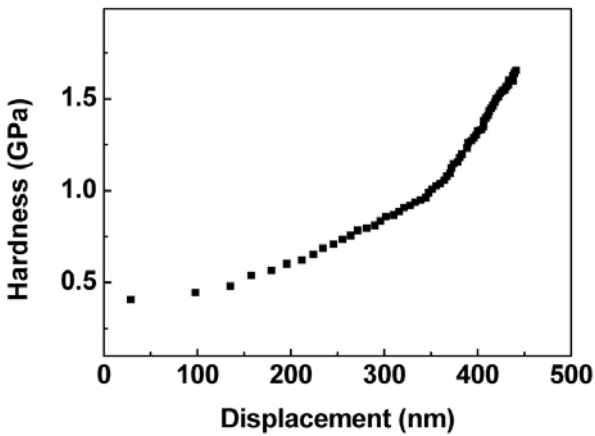


Figure 7. Hardness according to the depth of indentation.

계산하였고 또한 64개의 곡선 모두 Fig. 6에서와 같은 곡선 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 PMMA의 표면깊이에 따른 탄성계수와 경도를 구하기 위해 시편 표면에 25 μN 에서 8500 μN 으로 134.52 μN 씩 증가시켜 압입깊이를 증가시켰다. Fig. 7에서는 PMMA 박막 표면(28.9 nm)에서 약 0.4 GPa로 나타나며, 이후 깊이가 증가할수록 경도가 증가하는 것을 확인하였으며, 그 변화율이 증가하는 형태의 그림을 나타내었다.

Fig. 8은 이때의 탄성계수를 나타낸 그림으로 경도(Fig. 7)와 같이 증가하는 형태를 나타내고 있다. 두 그래프 모두에서 나타난 특징은 PMMA 박막의 표면에서 깊이가 증가할수록 경도와 탄성계수가 증가하는 것을 나타내었으며, 이는 패턴 붕괴력이 패턴 상층부에서 더 잘 일어나는 이유

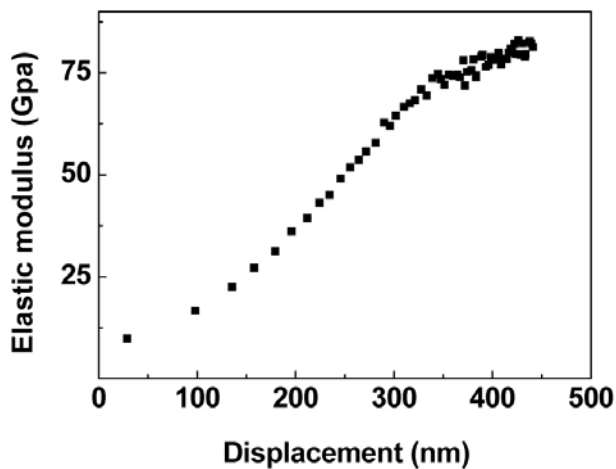


Figure 8. Elastic modulus according to the depth of indentation.

로 사료된다.

IV. 결 론

잔류물을 제거하는 세정공정에서 패턴붕괴에 대한 저항력은 형성 물질의 탄성력에 비례한다고 알려져 있다. 본 연구에서는 PMMA 박막의 표면에 팁의 압입력을 일정량씩 증가시키며 총 64번의 indentation을 시행하였으며, 이로 부터 경도와 탄성계수의 관계를 얻을 수 있었다. PMMA 박막은 시료 표면에서 가장 낮은 탄성계수와 경도를 나타내었으며, 깊이가 증가할수록 탄성계수와 경도는 증가하는 결과를 획득하였다. 이는 PMMA 박막의 패턴이 패턴 상층부에서 더 잘 붕괴 및 변형되는 이유로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부가 지원하는 국가 반도체 연구개발사업인 “45nm 세정시스템 개발”을 통해 개발된 결과임을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] W. C. Young, Roark's Formulas for Stress and Strain, 6th ed. McGraw Hill, New York, 1987.
- [2] I. N. Sneddon, J. Eng. Sci., **3**, 47 (1965).
- [3] M. F. Doerner and W. D. Nix, J. Mater. Res. **1**, 601 (1986).
- [4] W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1968).
- [5] 고성현, 이대웅, 지상은, 박현철, 이진홍, 황운봉, 대한기계학회 2004년도 춘계학술대회 강연 및 논문 초록집, 144 (2004).
- [6] 김수인, 이창우, 한국진공학회지 제 **17**권 **2**호, 113 (2007).
- [7] 김수인, 이창우, 한국진공학회지 제 **17**권 **6**호, 544 (2008).
- [8] Noyan, I. C and Cohen, J. B., 1987, “Residual stress,” Springer-Verlag, New York.

Characteristics of Hardness and Elastic Modulus of PMMA Film using Nano-Tribology

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, Busan 614-103*

(Received August 24, 2009, Revised September 24, 2009, Accepted September 24, 2009)

In the modern semiconductor industry, lithography process is used to construct specific patterns. However, due to the decreasing of line width, these days, more and more researchers are interested in PMMA(Poly Methyl Methacrylate) lithography by using e-beam instead of the prior method, PR(Photoresist) lithography by using UV(Ultra-Violet). Additionally, the patterns constructed by lithography are collapsed during the process of cleansing remnants and the resistance against the breakdown of the patterns is known to be proportional to the elastic modulus of pattern-constructing materials. In this research, we measured the change of hardness and elastic modulus of PMMA film surface according to the change of time spent to soft-bake the PMMA film. During the measurement, we controlled the tip pressure from 25 μN to 8,500 μN having intervals that are 134.52 μN . For these measurements, we used the Triboindenter from Hysitron to gauge the hardness and elastic modulus and the tip we used was Berkovich diamond Tip.

Keywords : Hardness, Elastic Modulus, PMMA Thin Films, Triboindenter

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