

論 文
36~9~4

증착각도를 달리한 무기질 a-Se₇₅Ge₂₅ 포토레지스트의 미세패턴형성

Submicron Pattern Delineation with the Obliquely Deposited Inorganic a-Se₇₅Ge₂₅ Photoresist.

鄭鴻倍* · 李榮鍾** · 柳熙寬*** · 計 輝***
 (Hong-Bay Chung · Young-Jong Lee · Hee-Kwan Ryu · Hyee Huh)

ABSTRACT

In this study, we investigate the etching characteristics of a-Se₇₅Ge₂₅ thin films. Etching properties are revealed as a function of obliqueness, temperature and concentration of the etching solution.

As the increase of obliqueness, selective etching effect increase rapidly by 35% at 80°obliqueness, and the etching rate increase the elevated temperature of the solution.

The change of etching rate with obliqueness are related closely to the optical change due to the band gap illumination. We obtained clear pattern of 1.5μm linewidth.

1. 서 론

일반적으로 칼코게나이드 재료중에서 Se과 Ge의 화합물은 광에 매우 민감한 특성을 나타내므로 이의 특성을 이용하면 무기질 Photoresist로서 사용이 가능하다. 이러한 Se-Ge계 재료에 물질의 에너지 금지대폭 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하는 경우와 또는 유리질 천이온도 T_r 이하의 온도로 열처리를 하는 경우, 물질의 구조적 변형에 의해 광학적, 전기적 그리고 화학적 특성에 큰 변화를 가져오게 된다.¹⁾ 이런 특성중 광학적 변화는 이미 보고된바와 같이 증착시 각도를 달리한 시편의 화학적 특성의 변화를 이용한 방법중 열처리와 빛노출된 박막에서 에칭율의 차이를 응용한 positive type photoresist와 Ag등의 금속을 Se-Ge계 박막에 광

화산시키므로써 화산된 부분과 안된 부분의 에칭용액의 차이를 응용한 negative type photoresist로서의 이용이 가능하다.

이러한 무기질 a-Se-Ge계는 organic resist에 비해 박막을 얇은 면적에서 균일하게 입힐 수 있고 Si, SiO₂, Si₃N₄ 위에 접착력이 우수하며 먼지에 의한 오염분계가 심각하지 않다는 면이 있다. 또한 흡수계수가 (> 10⁶cm⁻¹) 높아서²⁾ standing wave effect를 줄일수 있고 resist를 제거하기에 용이하며, 보존기간(shelf life)이 길다는 장점등이 있다.

무기질 a-Se-Ge계를 이용한 photoresist에 관한 연구는 wet etching을 시초로 하여 형전달이 우수한 비등방성에칭 즉 dry development를 하기에 이르렀으며 미세한 선폭을 얻기위한 bilayer 또는 trilayer에 관한 연구가 활발히 진행되어 가고 있다. 따라서 본 연구에서는 a-Se-Ge계 조성비중 광학적, 화학적 특성의 변화가 크게 일어나는 비정질 Se₇₅Ge₂₅(at. %)의 조성을 선택하여 열처리와 빛조사에 기인한 광학적 변화와 에칭특성을 이용한 positive-resist로써의 응용가능성과 또한 Ag의 화산을 이용한 negative-resist로써의 응용성을 고찰하였다.

* 正 會 員 : 光云大學 電子材料工學科 副教授 · 工博
 ** 正 會 員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程
 *** 正 會 員 : 光云大學 電子材料工學科 碩士課程
 接受日字 : 1987年 4月 2日
 1次修正 : 1987年 7月 25日

2. 실험

시료의 제작은 Se와 Ge의 비율 75 : 25(atomic %)로 하여 석영관에 진공봉입한 후 1000°C에서 24시간 가열하여 급냉하였다. 제작된 a-Se₇₅Ge₂₅ 시료는 열증착방법에 의해 진공도 5 × 10⁻⁶[Torr]에서 Si wafer 위에 증발원과 기판과의 각도를 0°, 60°, 80°로 하여 박막을 형성하였다. 증착각도를 달리한 시편의 열처리는 220°C의 진공오븐에서 행하였으며 빛조사는 수은등(H33GL-400W)을 사용했다. 빛조사, 열처리, 열처리 후 빛조사된 시편들은 0.6M% NH₄OH 용액에서 시간에 따라 에칭을 하였으며 한편 negative 방식에서는 0.025M의 AgNO₃ 용액에서 Ag를 무전기 도금을 한후 마스크를 사용해 Ag를 선택적으로 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막내로 확산을 시켰으며 확산이 되지 않은 Ag는 HCl : HNO₃ : H₂O = 1 : 1 : 3의 용액에서 제거시켰다. 이상의 전체적 실험과정을 개략적으로 나타내면 그림 1 과 같다.

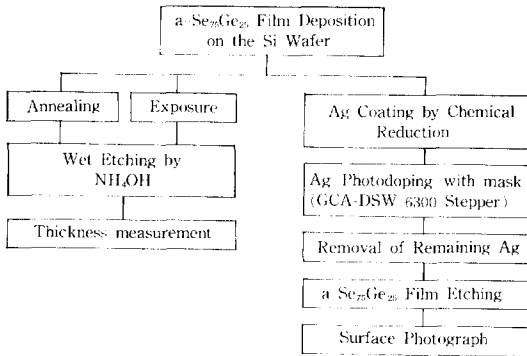


그림 1. 실험과정도.
Fig. 1. Block diagram of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

비정질 Se₇₅Ge₂₅ 무기질박막을 여러가지 조건에서 처리함으로써 변화되는 화학적 용해와 증착각도에 따른 용해도의 변화를 고찰하기 위하여 우선 화학분해물의 원인이 되는 조건을 나타내보면 화학분해물의 차이는 증착시의 증착각도 열처리 및 빛조사, 에칭용액의 농도 및 온도의 함수로 나타났다.

그러므로 본연구에서는 순수한 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 에칭용액 농도에 따른 에칭시간의 관계를 알아보기 위해 NH₄OH 용액에서 측정한 결과 그림2와 같다. 그림2는 에칭용액의 농도에 따른 에칭시간을 나타

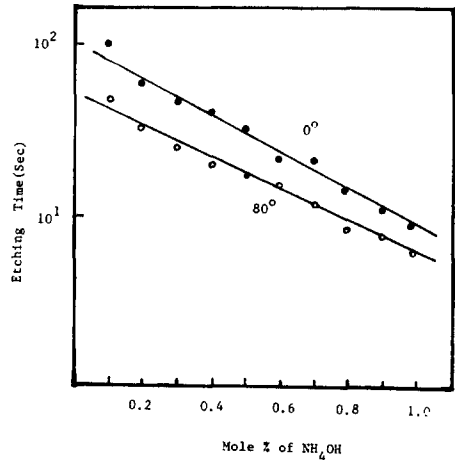


그림 2. NH₄OH 용액농도에 따른 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 에칭 특성.

Fig. 2. Etching characteristics of a-Se₇₅Ge₂₅ film as a function of NH₄OH mole concentration

낸 것이며 그림에서 보듯이 에칭시간은 0°와 80°로 증착된 박막에서 모두 농도의 증가에 따라 감소하였으며 에칭시간을 대수함수로 취했을때 직선적인 변화를 나타냈다. 결국 농도가 클수록 에칭시간이 빨라짐을 알 수 있었다. 그리고 0°로 증착된 경우 보다는 columnar 구조의 생성에 의해 표면적이 넓고 또한 결함이 많은 80°로 증착된 박막의 에칭시간이 더욱 빠르게 나타났다. 그러나 Ag를 확산시킨 경우 NH₄OH 용액에 30분 이상 담구었으나 두시편 모두 아무런 변화를 관찰하지 못하였으며 이는 이미 Ag를 확산시킨 Ag-Se₇₅Ge₂₅의 구조로 변화된 것을 의미하고 있는 A. Yoshikawa⁵⁾의 실험결과와 잘 일치한다. 한편 Ag가 확산된 박막은 뜨거운(>90°C) H₂SO₄ 용액에서 제거시킬 수 있었다.

그림3은 0°, 60°, 80°로 증착된 박막을 각각 증착직후 (a), 빛조사 (b), 열처리 (c) 및 열처리후 빛조사된 박막 (d)에 대하여 NH₄OH 용액에서 에칭특성을 나타낸 것이며 여기서 에칭용액의 농도는 0.6 Mol%의 것을 사용하였는데 이는 그림2에서 나타낸 바와 같이 에칭시간의 조절이 용이하기 때문이다. 그림3에서 보는 바와 같이 0°로 증착된 시편은 빛조사와 열처리에 의해 에칭용액이 모두 감소하는데 이러한 효과는 빛조사에 의해 단과장쪽으로 광흡수단이 이동하는 표백화현상(optical bleaching effect)과 열처리에 의한 표백화현상(thermal bleaching effect)으로 인해 구조적인 변형²⁾이 된 것으

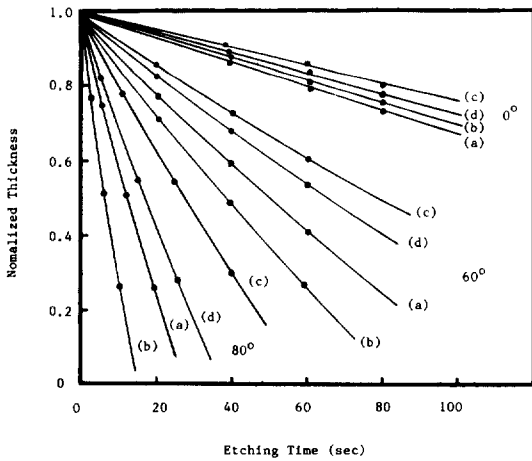


그림 3. 여러각도로 증착된 Se₇₅Ge₂₅ 박막의 여러 조건하에서 처리된 후의 에칭특성.
(a) 증착 (b) 노출 (c) 열처리 (d) 열처리후 노출.

Fig. 3. Etching characteristics of variously treated a-Se₇₅Ge₂₅ films deposited at various angles :
(a) as-deposited (b) exposed
(c) annealed (d) annealed and exposed

로 보인다. 이런 시편에서 선택적인 에칭효과(열처리된 시편(c)과 열처리후 빛조사된 시편(d)간의 에칭율의 차이)는 약12% 정도 나타난다. 반면에 60°와 80°로 증착된 시편에서는 광유기효과에²⁾ 나타나는 바와같이 빛조사에 따른 광흑화현상이 우세하게 나타나서 빛조사된 시편(b)에서는 에칭율을 증가시키게 되며 열처리(c)와 열처리후 빛조사된(d) 시편에서는 0°와 마찬가지로 에칭율이 감소함을 보인다. 이러한 60°와 80°로 증착된 시편에서의 선택적 에칭효과는 각각 21%와 35%의 photoresist 두께의 차이를 나타내었다. 이러한 각 시편에서 에칭율의 감소는 표백화현상²⁾과 연관되며 이 표백화현상은 박막이 형성될때 주로 dangling bond로 생성된 원자와 전자의 준안정상태⁶⁾(metastable-state, m₁)를 보다 안정화된 상태(stable state)로 전환시키게 되므로 구조적인 안정에 의해 에칭율의 감소를 초래하며 광흑화현상²⁾에 따른 에칭율의 증가는 새로운 준안정상태(m₂)를 형성시키므로 구조적 불안정에 기인한 것으로 보인다. 또한 증착각도에 따른 에칭율의 증가는 D·K Pandya⁷⁾에 의해 제시된 바와같이 표면결함 즉, 많은 void의 증가와 증착각도에 따른 columnar 구조의 표면생성으로 인해 표면적의 증가등이 원인이 된다. 이러한 결과를 토대로 선택적 에칭효과를 나타내면 그림 4와 같다.

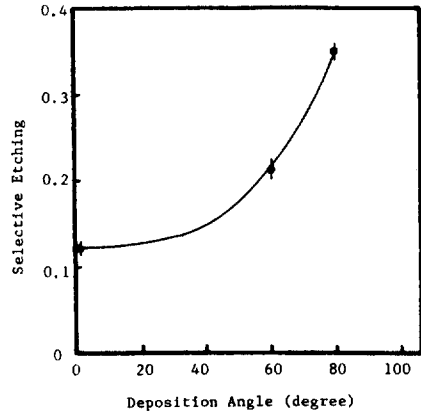


그림 4. 증착각도에 따른 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 선택적인 에칭효과.

Fig. 4. Selective etching effects as a function of angle of deposition in a-Se₇₅Ge₂₅ films.

그러므로 증착각도에 따른 선택적 에칭효과는 증착각도를 증가시키므로 크게 나타나고 이런 특성을 이용하면 positive type photoresist로서의 응용이 가능하리라 사료된다. 또한 에칭온도의 온도를 달리 하였을 경우의 분해율을 나타낸 결과는 그림 5와 같다.

결국 온도가 증가하면 분해율이 증가하게 되며 이것은 에칭용액의 온도증가에 따른 열에너지가 증가하므로서 화학반응도를 높이기 때문인 것으로 보인다. 한편 negative type인 경우는 에칭용액의 차이

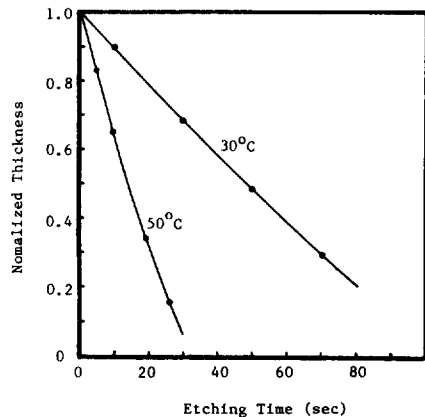


그림 5. 에칭용액의 온도에 따른 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 에칭율.

Fig. 5. Etching rate of a-Se₇₅Ge₂₅ films for etchant temperature.



사진 1. 80°로 증착된 a-Se₇₅Ge₂₅의 선택적 에칭.(×75)

Photo.1. Selective etching of a-Se₇₅Ge₂₅ deposited at 80° in negative process. (×75)

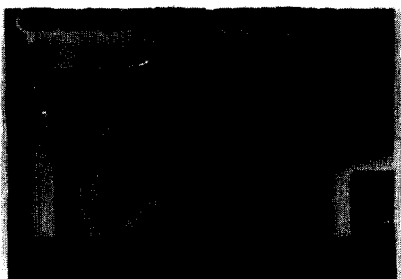


사진 2. Wet 에칭방법에 의해 Si wafer위에 형성된 선폭패턴.

Photo.2. Line-width pattern defined on Si Wafer by wet etching method.

를 이용해서 선택적인 에칭을 행할 수 있다. 즉 Ag를 확산시킨 영역과 확산시키지 않은 영역을 동시에 에칭하였을때 사진 1 과 같은 선택적 에칭의 결과를 얻을 수 있었다.

사진 1 에서 흰영역이 Ag가 확산된 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막층이며 검은부분은 Ag가 제거된 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막층이다. 또한 빛조사를 GCA DSW 6300 Stepper를 사용하여 앞서 제시된 화학적 에칭방법으로 80°로 증착된 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막을 미세패턴의 형성결과 사진 2 와 같은 미세패턴을 얻을 수 있었으며 1.5μm 정도의 선폭과 선명한 현상을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 실험결과를 통해 선택적 에칭효과는 0°에서 12%, 60°와 80°로 증착된 시편에서 각각 21%와 35%로 나타났다. 이러한 선택적 에칭효과의 증가는 positive 방식의 photoresist로써 사용이 가능하며 증착각도의 증가에 따른 에칭율의 증가는 columnar 구조의 생성에 의한 표면적의 증가와 void

등의 생성이 많아지기 때문이다.

선택적인 에칭효과는 광학적 변화와 밀접한 관련이 있으며 광후화현상은 에칭율의 증가를, 표백화현상은 에칭율의 감소를 가져온다. Ag의 확산을 이용한 negative 방식의 에칭은 에칭용액의 차이로 인해 제어가 용이하였으며 1.5μm 정도의 선명한 형상의 선폭을 얻을 수 있었다. 따라서 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막을 photoresist로써 사용한다면 증착각도를 증가시키어 뚜렷한 선택적 에칭효과를 얻을 수 있으며 Ag의 확산을 이용한 negative 방식은 공정제어의 용이함과 그에 따른 선명한 형상, 미세선폭등을 얻는데 용이한 것으로 기대되며 본 연구에서는 행하지 않았으나 화학적 에칭방법이 아닌 RIE(Reactive Ion Etching) 방법으로 건식에칭방법을 이용하면 1μm 이하의 선명한 미세패턴을 얻을 수 있으리라 기대된다.

REFERENCE

- 1) K. Tanaka, "Mechanisms of Photodarkening in Amorphous Chalcogenides", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 59 & 60, p. 925, 1983.
- 2) H.K. Ryu, H. Huh, Y.H. Kim, H.B. Chung, "A Study on the Photo-induced Optical Effects of Obliquely Deposited a-Se₇₅Ge₂₅ Thin Films", J. KIEE. Trans. Vol. 36, No. 2, pp. 122~128, 1987.
- 3) Yasushi Utsugi and Yoshihiko Mizushima, "Photostructural Change of Lattice-Vibrational Spectra in Se-Ge Chalcogenide Glass", J. Appl. Phys. Vol. 49, p. 3470, 1978.
- 4) K.L. Tai, G.R. Vadimsky, C.T. Kemmerer, et al., "Submicron optical lithography using an inorganic resist / Polymer bilevel scheme", J. Vac. Sci. Tech., Vol. 17(5) p. 1160, 1980.
- 5) A. Yoshikawa, et al., "A novel inorganic photoresist utilizing Ag photodoping in Se-Ge glass films." Applied Physics Lett., Vol. 29, No. 10, p. 677, 1976.
- 6) R.A. Street and N.F. Mott, "States in the Gap in Glassy Semiconductors", Physical Review Lett. Vol. 35, p. 1293, 1975.
- 7) D.K. Pandya and K.L. Chopra, "Obliquely Deposited Amorphous Ge Films", Phys. Stat. Sol. Vol. 35, p. 725, 1976.