

고밀도 광기록을 위한 GeSbTe 박막의 Wet-Etching 특성연구

Wet-Etching Characteristics of Inorganic GeSbTe Films for High Density Optical Data Storage

김진홍[†], 김선희*, 이준석*

Jin-Hong Kim[†], Sun-Hee Kim* and Jun-Seok Lee*

Abstract

We are developing a phase change etching technology using an inorganic photoresist of GeSbTe film which is the recording material of the phase change disc. A selective etching phenomenon between amorphous and crystalline states can be utilized with an alkaline etchant. Phase-change pits could be formed using this technique, in which the etching selectivity is strongly dependent on the concentration of the etchant. The degree of etching was investigated by the transmittance between crystalline and amorphous films after the wet-etching. The pits patterned on the disc could be observed by AFM after wet-etching.

Key Words : Wet-etching, Phase change etching, Mastering, Inorganic photoresist

1. 서 론

광디스크 개발의 가장 큰 방향은 기록밀도를 증가시키는데 있다고 볼 수 있다. 물론 데이터 전송속도 등의 성능과 관련 있는 특성은 만족되어야 할 것으로 여겨지지만, Pit 혹은 기록 Mark의 크기를 줄여서 전체 용량을 크게 하는데 주된 초점이 맞추어져 있다고 보아야 할 것이다. 최근 디지털 방송이나 기타 멀티미디어 환경의 급속한 증가에 따라 광기록 기술의 발전도 상당히 가속되고 있다. 특히 청색 레이저의 상용화로 인한 청색용 광디스크 시스템의 상용화도 현실화 되어 있고, 현재는 직경 12 cm 크기의 디스크당 20~25 GB 용량이 가능한 Blu-ray Disc [1] 혹은 HD-DVD [2] 제품들이 시장 선점을 위해 경쟁하고 있는 상황이다.

이러한 용량의 디스크를 개발 혹은 생산하기 위해서는 Mastering 기술이 뒷받침되어야 하고, 이를 위해 현재 260 nm 부근 파장의 Deep-UV를 이용한 LBR (Laser Beam Recording) 이 사용되고 있는 상황이다. 이 같은 Deep-UV LBR 을 이용하면, 150 nm 정도의 선폭이 가능하고 25 GB 정도

를 그 한계로 볼 수 있다.

이미 25 GB 급 제품은 시장에 나온 상태인 만큼, 현재는 그보다 높은 기록용량을 갖는 다음 단계의 광기록 기술을 생각 할 때라고 보여진다. 이를 위해 몇 가지의 기술들은 이미 많은 발전을 하고 있는 상태인데, 예를 들면 근접장 광기록 [3], 초해상 광기록 [4] 등이 있고, 이보다 더 높은 용량이 가능하다고 볼 수 있는 홀로그래픽 기록기술도 [5] 큰 발전을 보이고 있다.

다음 세대의 총당 100~200 GB 정도의 용량을 예상해보면, Mastering 기술에서 절반 이하의 선폭으로 Pattern 을 형성해야 할 필요가 있는 것은 자명하다. 이러한 미세 Pattern 을 형성하기 위해서는 전자빔을 이용하는 것이 일반적인 접근이라고 볼 수 있다. 전자빔을 Mastering 에 이용하기 위해 개발되고 있는 장치가 바로 EBR (Electron Beam Recorder) 인데, Pioneer 에서는 이 장치를 이용하여 500 GB 용량을 구현하고 있다. [6] 그러나 이 장치는 고가일 뿐 아니라 전기장 혹은 자기장 등의 외부환경의 영향을 많이 받거나 Throughput 이 낮은 등의 문제점이 있다.

기존의 LBR 을 이용한 고밀도의 구현에 대한 가능성을 좀더 고려할 필요가 있고, 먼저 이를 위해 Mastering 과정에 렌즈와 PR 사이의 공간에 물을 흘려주면서 물의 굴절률을 이용하는 Liquid Immersion Lens 방식의 시도가 있었다. [7] 또한, 기존의 청색 LD 를 이용하여 Mastering 을 하는 몇 가지 방식이 시도되었는데, Sony [8]와 Hitachi

[†] LG 전자기술원
E-mail : jinhkim@lge.com
TEL : (02)526-4574

* LG 전자기술원
논문접수일 (2006년 6월 8일)

[9]에서는 상변화 물질을 이용하여 Mastering 기술을 개발 중이고, 특히 Sony 에서는 25 GB Blu-ray Disc 제작에 성공한 이후 그 이상의 기록 밀도를 위해 개발 중이다. 한편 Ricoh 에서는 역시 청색 LD 광학계와 ZnS-SiO₂ 물질을 이용한 시도가 있다. [10] 본 논문에서는 Hitachi 에서 시도한 방법과 유사한 PCE (Phase Change Etching) 을 시도하여 고밀도를 이룩할 수 있는 가능성을 논의하고자 한다. 이 방법은 기존의 상변화 디스크에 적용한 물질과 구조를 큰 변화 없이 적용시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 선택하였다.

2. 실험방법

Fig. 1 에는 GeSbTe 박막을 무기계 PR (Photoresist) 로 이용한 Mastering 과정을 도식적으로 보이고 있다. (a) 는 Inorganic PR 인 GeSbTe 코팅 후 결정

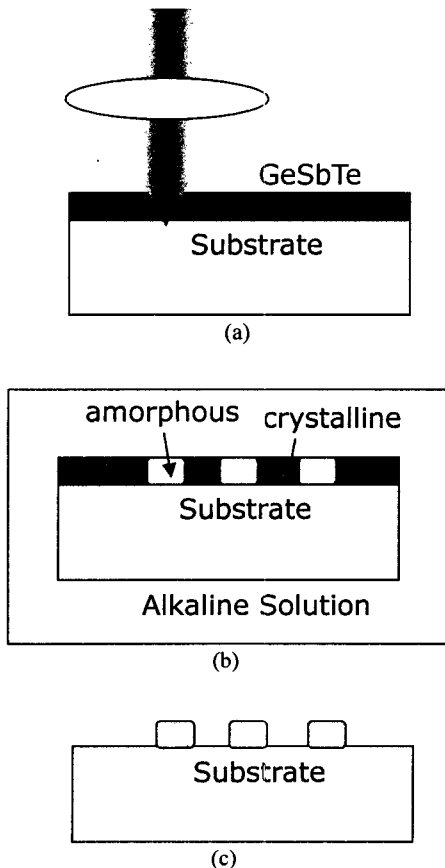


Fig. 1 Mastering process, (a) patterning using laser, (b) wet-etching, and (c) patterns after etching.

화 과정을 거친 샘플 상에 레이저 빔이 기록하는 과정이고, (b) 는 비정질 마크가 기록된 샘플이 Alkaline 용액으로 Wet-etching 되는 과정이다. 그리고 (c) 는 에칭 이후 비정질 부분만 선택적으로 남아있는 샘플의 형태이다.

이와 같이 기본 공정들을 통해 고밀도를 위한 Mastering 을 하기 위해서 먼저 기판상에 Inorganic PR 을 코팅하여야 하는데, 폴리카보네이트 디스크 기판에 스퍼터링 방법으로 Ag 금속층, ZnS-SiO₂ 유전체층, 그리고 GeSbTe 상변화 층을 코팅하였다. 여기서, Ag 층은 반사층의 역할과 더불어 기록과정에 발생하는 열을 조절하는 기능을 하고 ZnS-SiO₂ 유전체층 역시 GeSbTe 층과 금속층 간의 열흐름을 조절하기 위해 필요하다. 다만, 통상의 광디스크 경우에는 GeSbTe 층상에 유전체층을 한층 더 두어 보호층의 기능을 하지만, 본 실험과정에서는 이 보호층을 에칭 등의 다음과정을 위해 생략하였다.

먼저 초기특성을 확인하기 위해 샘플을 극부적으로 결정화시킨 후 Alkaline 용액으로 에칭특성의 차이를 확인하였다. 샘플을 결정화시키기 위해서 통상은 250°C 정도의 오븐에서 수 분 정도 열처리 하지만, 폴리카보네이트 디스크 기판으로 제조된 샘플은 기판 자체가 열에 약하기 때문에 Blu-ray Disc 용 초기화 장치를 이용하여 결정화 하였다.

먼저 기본적인 Wet-etching 특성을 확인하기 위해 제작된 샘플을 에칭용액 내에서 에칭시간을 달리하는 실험을 하였다. 이 과정에 결정질과 비정질 부분을 한 샘플에 각각 만들어 시간에 따른 에칭 현상을 광학현미경으로 관측하였다. 또한 에칭용액의 농도를 달리하면서 폴리카보네이트 디스크의 Etching 시간에 따른 빛의 투과도를 Spectrophotometer 를 이용하여 측정하였다.

궁극적으로는 디스크 측정기를 이용하여 기록하고 그 후 기록된 Mark 를 에칭 과정을 거쳐 Pit 를 확인하였다. 디스크 샘플에 Pattern 을 형성하기 위한 기록 실험은 Blu-ray Disc 측정기 (ODU-1000) 를 이용하였고, 에칭 후 형성된 Pattern 은 AFM 으로 관측하였다.

3. 결과 및 논의

기존의 LBR 과 유기계 PR 을 이용하여 Mastering 하였던 경우와 무기계 PR 을 이용하는 본 실험의 경우를 비교해보면, 본 연구의 목적이 분명해진다. 먼저, 기존 Mastering 은 노광용으로 이용된 레이저 빛에 의해 PR 의 반응으로 Pattern

이 형성되는데, 이 과정에 PR 에 입사된 빛에 의한 반응은 시간이 지날수록 축적되는 특성을 갖는다. 이 과정을 Photon mode 라고 본다면, Phase change mastering 의 경우는 무기계 PR 이 문턱온도 (Threshold temperature) 이상에서 반응을 일으키는 특성 즉, Thermal mode 를 이용하는 차이점이 있다. 이러한 메커니즘의 차이가 결국 레이저 빔보다 훨씬 작은 Pattern 을 만들 수 있는 장점을 제공한다. T. Shintani 등에 의하면 청색 레이저를 이용하여 40 nm 크기의 Pit 형성을 발표한 바 있었다. [9]

본 실험 과정에 이용한 Inorganic PR 인 GeSbTe 박막은 200°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 비정질에서 결정질로 변화하는 상변화 현상을 일으키며, 광디스크에서는 이때 생겨나는 광학적 특성 즉, 굴절률의 변화를 이용하고, Phase-change RAM 의 경우는 이 때 생겨나는 전기적 특성 즉, 저항의 변화를 이용한다. 한편, PCE 에서는 Wet-etching 과정에 결정질과 비정질 간에 일어나는 선택적 에칭 (Selective etching) 특성을 이용한다. 이는, Alkaline 에칭용액에서 결정질은 에칭되면서 두께가 얇아지지만 비정질의 경우는 에칭현상이 생기지 않는 특징을 이용하는 것을 말한다. 따라서 기록용 레이저 빔으로 상변화 현상을 통한 미세한 Pattern 을 형성시키면 선택적 결정질은 에칭되고 비정질은 남게되어 미세 Pattern 을 만들 수 있다.

한편, Pattern 을 형성시키는 방법은 비정질 Matrix 에 결정질 Pattern 을 만들 수 있거나 그 반대로 결정질 Matrix 에 비정질 Pattern 을 형성시킬 수도 있지만, T. Shintani 등의 주장에 의하면 후자의 경우가 미세 Pattern 을 얻기에 더 유리하다고 한다. [7]

그 이유는 재결정화 (Recrystallization) 현상에 의한 Mark 의 수축현상을 이용 할 수 있기 때문이다. Fig. 2 는 폴리카보네이트 기판에 제작된 GeSbTe 박막을 부분적으로 결정화 시킨 후 에칭되면서 선택적 에칭을 확인하는 과정을 보인 것이다. 초기상태와 에칭시간의 경과에 따라 100X 광학 현미경으로 관측한 이미지 들로서, 시간이 지남에 따른 에칭현상을 볼 수 있다. 이 때 사용한 에칭용액은 4 wt% NaOH 용액으로 특성의 변화를 분명히 보기 위하여 비교적 높은 농도를 선택하였고, GeSbTe 박막의 두께는 비정질은 37 nm, 결정질은 34 nm 였다. 결정화 이후 박막의 두께가 약 10% 줄어 들었음을 볼 수 있는데, 원자들의 재배열에 따른 부피수축의 결과이다.

에칭과정을 겪지 않은 (a) 에서는 결정질과 비정질 상의 구분이 분명하고, 300 초간 에칭 과정을

겪은 (b) 는 왼쪽의 결정질 상에서 에칭되고 있는 과정이 뚜렷이 보인다. 특히 위 아래방향으로 에칭무늬가 형성되고 있음을 볼 수 있는데, 이 무늬의 기원은 결정화를 위한 장치에서 디스크를 회전시키면서 레이저 빔에 의한 열을 이용하기 때문에 디스크의 회전방향에 의해 생겨난 무늬로 이해된다. 한편, 800 초 동안 에칭 과정을 겪은 (c) 샘플은 결정질 부분이 거의 다 에칭되어 남은 박막의 부분이 거의 없는 상태이지만, (b) 와 같은 무늬가 일부 관측되기도 하지만 시간이 지나면서 비정질 부분도 일부 에칭이 일어나는 것으로 관측된다. 한편 NaOH 4 wt% 는 에칭 과정을 살펴본 결과 에칭이 급격하게 일어나는 것으로 보아 좀 더 낮은 농도에서 정량적인 관측을 할 필요성이 있을 것으로 여겨진다.

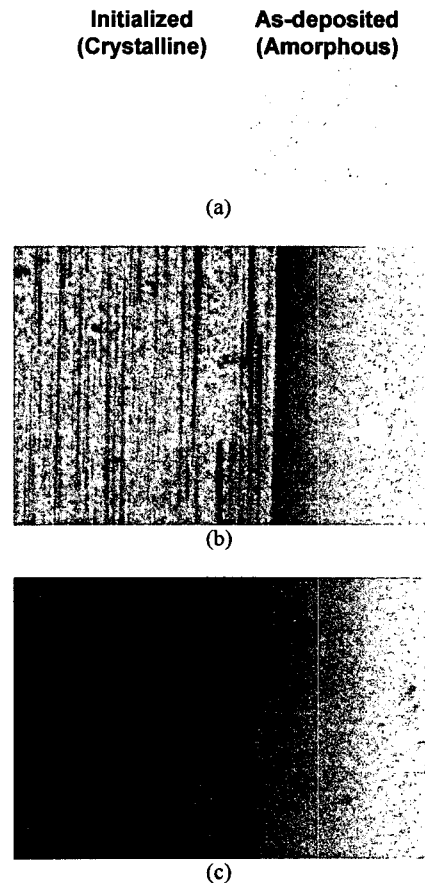


Fig. 2 Optical image of crystalline and amorphous GeSbTe films after (a) 0 sec, (b) 300 sec, and (c) 800 sec of etching time at 4 wt% of NaOH.

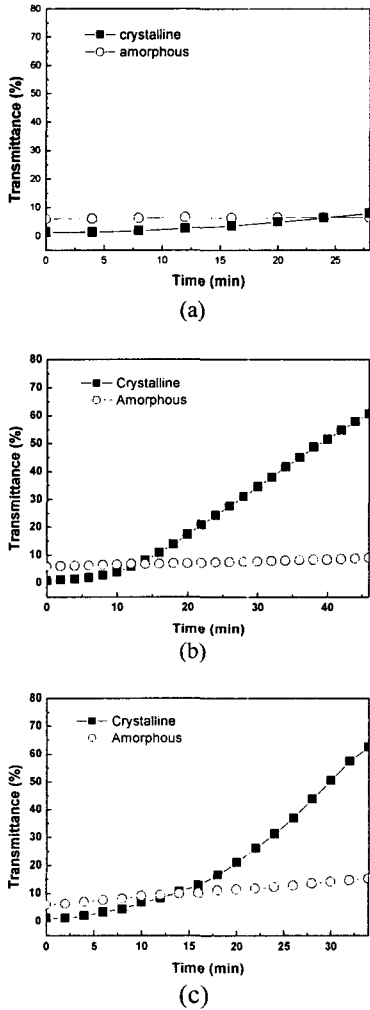


Fig. 3 Transmittance vs etching time between crystalline and amorphous films at (a) 0.4 wt%, (b) 1 wt%, and (c) 4 wt% of NaOH.

이 과정에 비정질은 에칭이 최소화 되는 조건을 찾을 필요가 있겠다.

Fig. 3 은 에칭용액의 농도 및 에칭시간 의존성을 확인하기 위해서 NaOH 에칭용액의 농도를 각각 4 wt%, 1 wt%, 그리고 0.4 wt% 인 경우, 에칭시간에 따른 결정질과 비정질 샘플의 빛의 투과도 변화를 관측한 결과 이다. 먼저 (a) 0.4 wt% 인 경우는 시간의 변화에 따른 투과도의 변화가 미약함을 볼 수 있다. 비정질의 투과도 변화는 거의 없지만, 결정질 샘플의 경우도 반응이 상당히 느리게 진행되고 있는 것으로 보아 NaOH 의 농도가 좀더 올라가야 할 것으로 보인다. 물론 이 경우도 시간이 충분하면 선택적 에칭이 일어날 것으로 예

측은 된다. 한편 (b) 1 wt% 의 경우는 관측시간 내 비정질 샘플의 투과도 변화는 보이지 않는 반면, 결정질 샘플의 투과도가 거의 선형적으로 증가되고 있음을 볼 수 있다. (c) 4wt% 인 경우, 비정질 샘플의 투과도도 시간의 경과와 더불어 증가되고 있고, 결정질은 (b) 보다 좀더 급한 증가를 반응을 보여주고 있음을 볼 수 있다. 이상의 결과를 바탕으로 에칭시간 의존성 및 선택적 에칭의 관점에서 볼 때, (b) 의 조건이 일단은 가장 적합한 에칭농도로 여겨진다. 그렇지만 앞서 논의 한 바와 같이 (a) 조건에서도 시간 만 충분하다면 선택적 에칭 결과를 얻을 수 있을 것으로 여겨질 뿐 아니라, 실제의 기록에 의한 에칭실험이 아닌 것도 고려할 필요가 있으리라 본다. 즉, 이 실험에 이용한 비정질 샘플은 스퍼터 증착 직후의 상태 (as-deposited) 를 이용하였지만, 기록과정이 지난 이후의 비정질 상태는 이와 다르기 때문이다. [11] 즉, 상의 구분으로는 같은 비정질로 분류될 수 있을지라도 에칭 등에 반응하는 특성은 상당히 다를 수 있다는 점을 강조 할 수 있다.

Fig. 4 는 Blu-ray Disc 용 측정기를 이용하여 Mark 를 기록한 후 디스크를 에칭하여 AFM 으로 관측한 Pit 들의 형상이다. 트랙피치가 320 nm 인 기판에 스퍼터 증착한 GeSbTe 박막의 두께는 50 nm 이었고, 기록은 5 mW 의 기록파워 및 4 m/s 의 선속도에서 Mark 와 Space 를 각각 320 nm 인 조건으로 기록하였다. 에칭조건은 아직 최적화하지 못한 상태이나, NaOH 1 wt% 농도의 용액으로 6 분간 에칭하였다. 먼저, 앞에서 논의하였던, 샘플 전체를 결정화시킨 이후 에칭한 결과는 에칭시간이 6 분보다 충분히 더 길어야 에칭이 일어났던 반면, 기록장치를 이용하여 기록한 Mark 를 에칭하는 경우는 6 분이라는 비교적 짧은 시간 내에 에칭이 많이 진행되는 차이점이 있음을 알 수 있었다. 즉, 디스크에 Mark 를 기록 후 에칭하는 경우는 같은 농도의 에칭용액이라도 짧은 시간에 에칭이 일어나고 있음을 보인 것이다. 이 결과들로부터 증착 직후의 비정질 상태와 레이저를 이용한 기록과정을 거친 비정질 상태간의 에칭에 대한 반응이 달라짐을 볼 수 있다. [11] 즉, 결정화 및 비정질화가 일어나는 과정이나 기록 과정 등에 겪게 되는 열적 변화에 따라 에칭특성이 달라지게 됨을 볼 수 있다. 한편, Fig. 4(a) 의 Pattern 에서 볼 수 있듯이, Pit (Mark) 와 Space 길이가 같지 않은데, 기록과정에는 같은 길이의 Mark 와 Space 를 형성시키기 위한 레이저 신호를 주었으나 만들어진 형상은 상당히 다른 길이를 보여주고 있는 것이다. 그림에서 밝고 긴 부분이 Mark (Pit) 에 해당되는 비정질 부분이고 어둡고 짧은 부분이 Space 에 해당

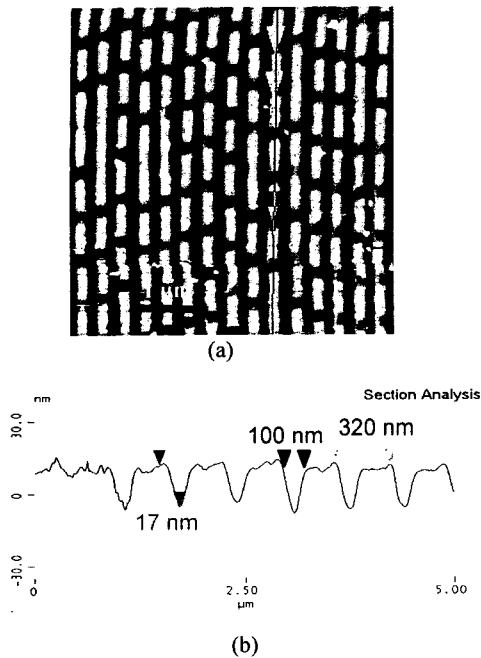


Fig. 4 (a) AFM image of pits on disc after wet-etching and (b) the cross sectional image along the track.

하는 것으로 여겨지나 확인이 필요하고, Mark 와 Space 길이가 다른 원인은 현재 규명하고 있는 과정이다. 그림 (b) 에는 트랙을 따라 형성된 Mark 와 Space 의 단면 형상을 보이고 있는데, 에칭된 Space 의 길이가 약 100 nm 정도이고 깊이는 17 nm 정도 이다.

4. 결론

고밀도 광디스크를 개발하기 위해 Inorganic PR 인 GeSbTe 상변화 기록막을 이용한 Phase change mastering 기술을 개발하는 과정이다. 초기 에칭조건을 찾기 위해서는 부분적으로 결정화된 샘플을 이용하여 NaOH 에칭용액에서 선택적 에칭현상이 일어남을 관측하였다. 또한 에칭용액의 농도와 에칭시간에 따른 에칭 정도를 투과도를 통해 관측함으로써 적절한 에칭용액의 농도 및 에칭시간을 얻을 수 있었다. 기록과정을 통해 Mark 와 Space 를 형성시킨 디스크를 에칭하여 100 nm 정도의 Pattern 을 얻고, 이를 AFM 이미지로 확인 할 수 있었다.

참고문헌

[1] T. Nishihara, R. Kojima, N. Miyagawa and N.

Yamada, 2005, "High transmittance phase-change media with TiO₂ film for rewritable dual-layer Blu-ray Discs" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.44, pp.3037-3041
 [2] N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura, 2004, "Media technologies of 20 GB single layer rewritable phase-change disc for HD DVD system", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.43, pp. 4978-4982
 [3] M. Shinoda et al., 2005, "High density optical disc recording", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.44, pp.3537-3541
 [4] K. T. Arai, K. Kurihara, T. Nakano, J. Tominaga and C. Rockstuhl, 2006, "Carrier-to-noise enhancement of super-resolution near-field structure disks by Ag nanostructure", Appl. Phys. Lett. Vol.88, pp.051104
 [5] Y. Tomita, K. Furushima, K. Ochi and K. Ishizu, 2006, "Organic nanoparticle (hyperbranched polymer)-dispersed photopolymers for volume holographic storage", Appl. Phys. Lett. Vol.88, pp. 071103
 [6] Masaki Kobayashi et al., 2006, "Application of retarding technology to electron beam recorder", Conference Proceedings of ODS 2006, pp.120-122
 [7] Helmar Van Santen and Wim R. Koppers, 2001, "Liquid immersion for deep UV optical disc mastering", Conference Proceedings of ODS 2001, pp. 250-252
 [8] Shin Masuhana, Ariyoshi Nakaoki, Takashi Shimouna, and Takeshi Yamasaki, 2006, "Real ability of PTM proved with the near field" Conference Proceedings of ODS 2006, pp.191-193
 [9] Toshimichi Shintani, Yumiko Anzai, Hiroyuki Minemura, Harukazu Miyamoto and Junko Ushiyama, 2004, "Nanosize fabrication using etching of phase change recording films", Appl. Phys. Lett., Vol.85, No. 4, pp.639-641
 [10] Hiroshi Miura et al., 2006, "Structure analysis of ZnS-SiO₂ thin film and patterning by heat mode lithography" Conference Proceedings of ODS 2006, pp.129-131
 [11] Jeongwoo Park, Myong R. Kim, Woo S. Choi, Hun Seo, and Cheong Yeon, 1999, "Characterization of amorphous phases of Ge₂Sb₂Te₅ phase-change optical recording material on their crystallization behavior", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, pp.4775-4779