

무기질 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막을 이용한 네가  
티브형 포토레지스트의 특성연구

A Study on the Characteristics of Negative Photoresist  
using Inorganic a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> Thin Film

정홍배\* · 허 훈\* · 김태완\*

(Hong-Bay Chung · Hoon Huh · Tae-Wan Kim)

요 약

본 연구에서는 미세패턴 형성을 위한 비정질 Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막의 네가티브형 포토레지스트에 대하여 고찰하였다.

습식현상공정을 통해 대비도가 포지티브형인 경우 1.4였고 네가티브형인 경우 2.9를 나타내어 네가티브형인 경우가 미세선폭 조절능력이 더 우수함을 알 수 있었다. 표면사진으로부터 약 1 $\mu$ m 정도의 미세패턴을 얻었음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

This paper was investigated on the negative photoresist of a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> thin film for micro-pattern delineation. Through a wet developing method, it was shown that the contrast values of negative photoresist and positive photoresist were 2.9 and 1.4 respectively, and thus the micropattern control capability of negative photoresist was more prominent than that of positive photoresist.

It was found that the micro pattern of surface forms about 1  $\mu$ m from micro-photography.

---

\* 광운대학교 전자재료공학과

## 1. 서 론

최근 반도체산업의 고집적화를 위한 세계적인 추세는 1( $\mu\text{m}$ ) 이하의 초미세패턴 영상을 적절한 레지스트재료를 사용하여 웨이퍼위에 형성시키는 것이다. 그런데 기존의 레지스트 재료로서는 유기질 물질인 폴리머 계통의 레지스트를 손꼽을 수 있으나 분해능과 관련되는 대비도(contrast)가 낮기 때문에 실제 1( $\mu\text{m}$ ) 이하의 미세선폭을 얻고자 할 때는 많은 문제점을 나타낸다. 또한 유기질 레지스트의 층은 주로 회전도포에 의해 형성되기 때문에 불균일한 두께와 웨이퍼로부터의 반사에 의한 정재파효과(standing wave effect) 때문에 미세선폭의 조절이 어렵다는 난점을 가지고 있다. 반면에 무기질 a-Se Ge 박막을 이용할 경우 레지스트층은 전자빔 또는 열증착방식으로 형성되기 때문에 유기질 레지스트에 비해 균일한 박막두께를 얻을 수 있어 미세선폭의 제어가 용이하며 흡수계수가 높기 때문에 광학적 간섭효과가 배제됨에 따라 정확성이 높은 선폭을 얻을 수 있다.

이러한 무기질 a-Se Ge 계 박막의 경우 빛 조사된 영역과 열처리된 영역사이의 에칭속도 차이를 나타내므로 포지티브형 포토레지스트로 사용할 수 있다.<sup>1)</sup> 또한 a-Se Ge 계 박막위에 Ag의 금속층을 형성시킨 후 선택적으로 빛 조사를 행하면 Ag의 광도핑에 의해 Ag가 광도프되지 않은 영역은 알카리용액에 쉽게 용해되지만 Ag가 광도프된 영역은 어느 일정시간동안 큰 불용성을 나타내므로 네가티브형 포토레지스트로 이용할 수 있다.<sup>2)</sup> 또한 이때 Ag이온의 국부적인 측면확산 이동에 의한 edge sharpening 효과도<sup>3)</sup> 기대할 수 있

어 고분해능을 얻을 수 있는 장점이 있다.

그러므로 본 연구에서는 네가티브형 포토레지스트로의 이용가능성이 큰 a-Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> 계의 조성을 택하였으며 조성은 흡수계수가 가장 큰  $10 \leq x \leq 30$  중에서 광학적 구조변형에 대해서 최대치의 화학적 변화를 갖는 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>를 택하였다.<sup>4)</sup> 증착각도는 광유기효과 및 Columnar 구조의 결합상태<sup>5)</sup>를 이용해서 높은 화학적 반응성을 유도하기 위해 80°로 설정하였다.<sup>4)</sup> 그리하여 무기질 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막의 포토레지스트로서의 응용가능성에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

박막의 제작은 전자빔증착기와 열증착기를 사용하였다. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막의 증착은 전자빔 증착기를 사용하여 진공도,  $1 \times 10^{-6}$  Torr 에서 3,000 Å의 두께로 증착하였고 그 위에 금속 Ag 층을 열진공증착기를 사용하여  $3.0 \times 10^{-5}$  Torr 에서 두께 약 200Å로 형성시켰다. 준비된 Ag/a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 시편의 광노출은 수은등(H<sub>33</sub>GL-400 W)과 monochrometer( $3.2 \times 10^{-4}$  W/cm<sup>2</sup>)를 사용하였다. 광도핑후 남은 Ag 층을 산성용액(HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1:3)으로 제거하였으며 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막의 현상액으로는 0.6N의 NaOH용액을 20°C상태에서 사용하였다.

포토레지스트의 흡수도 변화는 U.V-Visible spectrophotometer(SHIMADZU, UV-240)로 그리고 반사도변화는 U.V-Visible Spectrophotometer(CARY 170)로 측정하였다. 또한 현상후 남게되는 시편층의 두께변화 측정은 NANOSPEC을 사용하였고 Ag 광도핑 후 변화하게 되는 시편의 저항변화는 electro

meter(Keithley 616)를 사용하여 관찰하였다.

미세선폭을 형성시키기 위해서 시험용 마스크를 사용하여 스텝퍼 (GCA DSW 6300 Stepper Po:350W,  $\lambda=436\text{nm}$ ,  $\sigma:0.7$ , NA:0.30)로 4초동안 노출을 행하였고 현상후 남게되는 미세패턴은 고배율 광학현미경 (Nicon Co, HFX-II)를 사용하여 관찰하였다. 그밖에 모든 실험공정은 전에 보고한 바와 같다.<sup>6)</sup>

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 광학적 특성

높은 광유기효과를 얻기 위해 80°로 증착시킨 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막의 광학적 특성을 관찰한 결과는 그림1과 같다. 그림1에서 보는바와 같

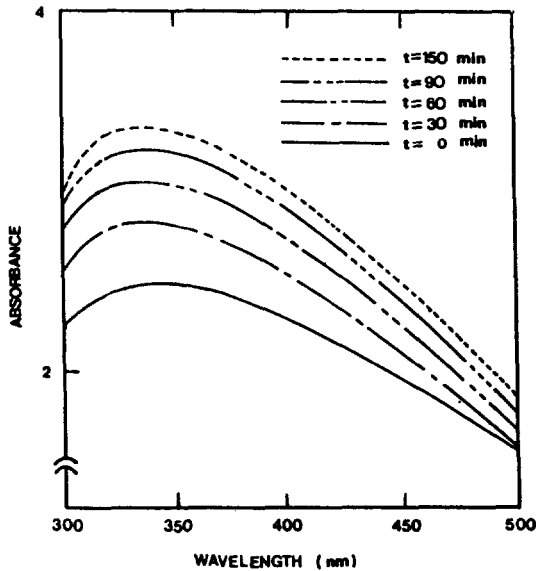


그림 1. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 포지티브형 포토레지스트 박막의 흡수 스펙트라 (t: 광노출 시간)  
 Fig.1. Absorbance spectra of a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> positive type photoresist film (t: exposure time)

이 장파장영역보다는 단파장영역에서 높은 흡수도변화를 보이고 있는데 특히 320~350(nm)의 파장영역에서 가장 민감한 반응을 보이고 있다. 결국 흡수도변화가 크다는 것은 기판표면에서 생기는 난반사 및 정재파효과를 줄일수 있으므로 미세선폭의 조절이 용이하다는 장점이 된다. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막을 포지티브형 포토레지스트로 사용하기 위해 광노출을 행하는 경우 노광시간의 증가에 따라 흡수량의 변화도 증가하게 되지만 포토레지스트로 작용하기 위한 물질구조변형에 따른 노광시간이 너무 장시간 요한다는 단점을 가지고 있다. 그림 2는 네가티브형 포토레지스트로서 Ag 광도핑시

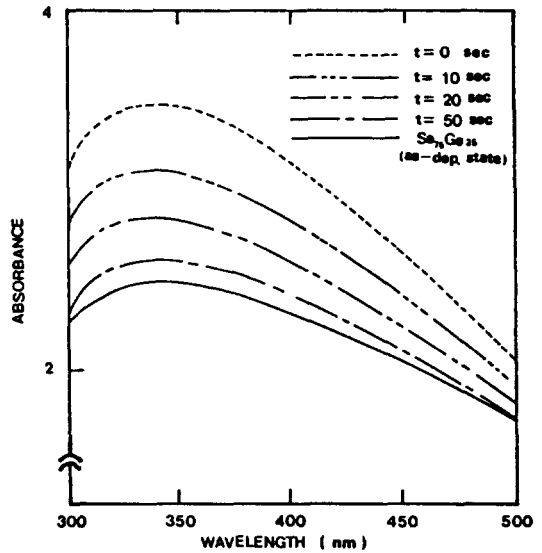


그림 2. Ag/a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 네가티브형 포토레지스트 박막의 흡수 스펙트라 (t: 광도핑 시간)  
 Fig.2. Absorbance spectra of Ag/a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> negative type photoresist film (t: photodoping time)

간에 따른 흡수량의 변화를 파장에 따라 측정된 결과를 나타낸 것이다. 포지티브형의 경우와 마찬가지로 장파장보다는 단파장측, 특히 320~350 (nm)의 파장에서 가장 큰 민감한 반응을 나타내고 있다. 그러나 포지티브형과는 달리 광노출시간이 훨씬 적게 나타나지만 흡수도 변화는 오히려 커짐을 알 수 있다. 결국 네가티브형의 경우가 감도가 더욱 우수함을 알 수 있다. 네가티브형 포토레지스트로 사용하기 위해 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막위에 Ag 층을 형성하게 되면 본래의 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 상태의 흡수도보다 증가한 상태로 나타나는데 이는 Ag 층이 Se 층과 반응하여 Ag<sub>2</sub>Se로 구조변형을 일으키게 되고 이 Ag<sub>2</sub>Se 층이 높은 빛흡수를 유도하기 때문에 7) 감도가 우수함을 알 수 있다. 또한 광도평시간을 증가시킴으로써 본래의 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 상태로 회복되는 현상은 흡수증가요소인 Ag가 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 내부로 광도평됨에 따라 표

면에 남아있는 Ag의 양이 적어지므로 흡수도가 감소되는 것으로 보인다.

그림 3은 80°로 증착된 시편에 대해서 처리 전의 시편 (a), 광노출된 포지티브형 포토레지스트 시편 (b), a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막위에 Ag 층을 형성시킨 네가티브형 포토레지스트 시편 (c)들의 각 파장에 대한 반사도를 측정된 것이다. 광노출과 Ag 광도평을 행함에 따라 본래의 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 시편보다 반사도가 감소하고 있다. 특히 300~350 (nm) 파장 부근에서 가장 낮은 반사도를 나타내고 있다. 이는 불균일한 광노출 때문에 발생하는 입사파와 반사파의 간섭효과를 줄이게 되므로해서 분해능을 향상시킬 수 있게 된다. 이러한 반사도와 현상후 남게 되는 패턴의 대비도는 반사도가 0일때의 대비도를 C라하고 0이상의 대비도를 C'라 할때 반사도 R과 다음의 관계를 갖게 된다.<sup>8)</sup>

$$C' = 1/(1+R) \cdot C$$

이 식에서 알 수 있듯이 반사도가 증가함에 따라 대비도는 감소하므로 현상후 남게될 패턴은 열화를 나타낼 것이다. 그러나 최소치로서 안정된 반사율을 나타내는 300~350 (nm) 파장의 광노출을 시켜줄 경우에는 높은 대비도에 의해서 공간상 변형을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.

### 3-2. 무기질 포토레지스트의 현상특성

포토레지스트가 갖추어야 할 현상도를 나타내기 위해서 포지티브형 포토레지스트에서 광노출시간에 따른 현상후 남게 되는 레지스트두께변화를 그림 4에 나타냈다. 그림 4에서 보는 바와 같이 광노출시간을 증가시켜줌에 따라 현상후 남아있는 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막두께는 감소하는 형태를 볼 수 있다. 그러나 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막을 시간에 따라 광노출시킨 후 0.6 N NaOH 용액에 25 초동안 현상한 후 두께를 측정했

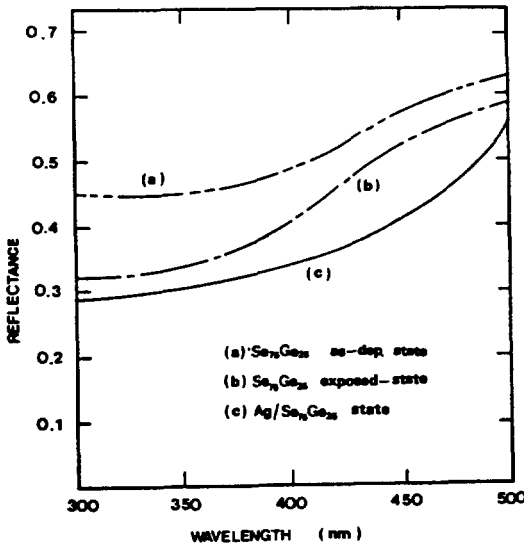


그림 3. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 포토레지스트의 반사도 스펙트라

Fig.3. Reflectance spectra of a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>

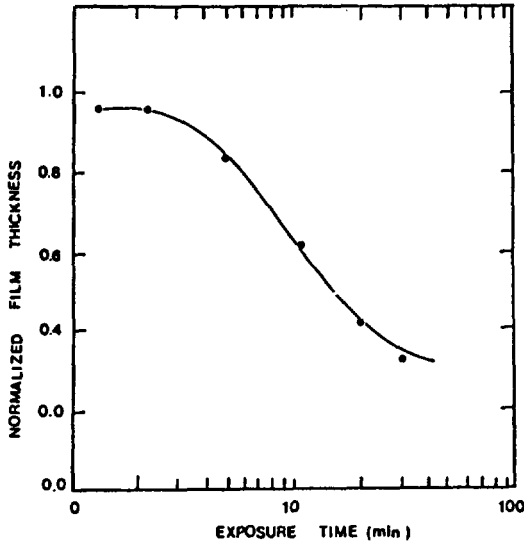


그림 4. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 포지티브형 포토레지스트 박막의 광노출 특성  
 Fig.4. Exposure characteristic of positive type a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> photoresist film

을때 현상되는 속도의 차이가 적기 때문에<sup>6)</sup> 실제 공정시 정확한 제어과정이 필요하게 된다. 현상후 두께측정으로부터 얻어진 그림 4의 곡선 기울기에서 대비도를 얻을 수 있는데 이때 포지티브형 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 포토레지스트에서는 1.4로 나타났다. 반면에 네가티브형으로 사용된 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 포토레지스트의 경우에서의 광노출시간에 대한 현상후 남게되는 포토레지스트 두께와의 관계를 그림 5에서 나타내었다. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막위에 위치한 Ag 층의 광도평을 위한 광노출을 증가시키에 따라 현상후 남아있는 포토레지스트두께는 증가함을 나타내다가 50 초이후의 광노출부터는 완전히 포화됨을 보여주고 있다. Ag 층의 광도평이후 표면에 남게되는 Ag를 제거하기 위해서 산성용액을 사용하고 포지티브형과 동일하게 NaOH용액에서

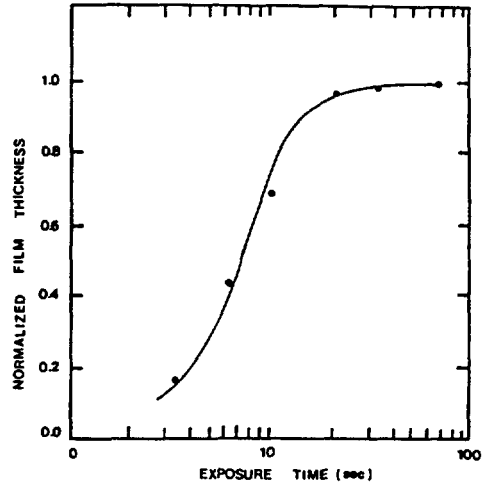


그림 5. Ag/a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 네가티브형 포토레지스트 박막의 광노출 특성  
 Fig.5. Exposure characteristic of negative type Ag/a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> photoresist film

습식현상을 행하였을때 남게되는 레지스트 두께의 측정으로부터 얻어지는 곡선의 기울기는 포지티브형보다도 더 급경사를 이루고 있다. 즉 대비도가 2.9 정도로서 포지티브형보다도 우수하게 나타났다. 그러므로 포지티브형 포토레지스트보다 높은 대비도를 나타내는 Ag/a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>의 네가티브형 포토레지스트를 사용할 경우 선평의 변화가 적고 높은 노출관용도를 나타내므로 선평조절이 용이하리라 기대된다. Ag가 광도프된 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>은 NaOH용액에 대해서 어느 일정시간동안 불용성을 나타낸다. 즉 Ag가 광도프된 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>영역은 패턴형성을 위해 부분적인 선평적 현상을 가능케 하는 보호막을 형성한다. 그림 6은 이러한 보호막을 이루기 위한 광노출시간을 달리했을때 현상후 남게되는 박막두께를 측정할 것이다. 20초, 30초, 60초의 광도평을 해준 각각의 시편의 경우 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>내부로 Ag가 도핑되

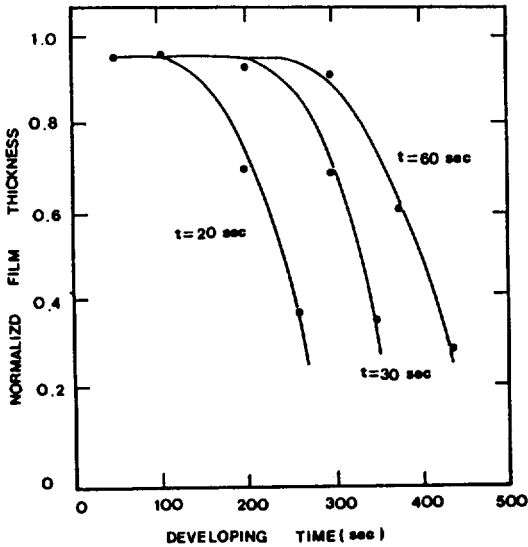


그림 6. Ag가 광도핑된 보호막의 습식현상 특성  
Fig.6. Wet development characteristics of Ag-photodoped protect layer (t:doping time)

이 불용성을 나타낸다해도 어느 일정 현상시간 이후부터는 점차로 Ag가 광도핑된 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막이 점차적으로 현상되기 시작해서 포토레지스트두께가 감소함을 보인다. 특히 보호막형성을 위해 포화되기 이전의 광도핑 시간을 인가할 경우 보호막이 소멸되는 임계치 현상시간 또한 길다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 광노출을 증가시키에 따라 Ag 이온이 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 내부로 광도핑을 행하는데 20 초, 30 초인 경우에는 광도핑이 포화에 이를만큼 충분치 못하므로 NaOH 용액의 현상에 대해서 지연 시간이 길지 못하지만 포화이상의 광노출 시간인 60 초동안 노출을 시키면 보호막의 작용에 의해 현상시간이 지연됨을 알 수 있었다.

### 3-3. Ag 광도핑 특성

비정질 Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 는 결정질에 비해서 불순물첨가에 그다지 민감한 반응을 보이지 않지만 이동도가 큰 Ag를 확산시키므로서 큰 전도도의 변화를 나타낸다. 이러한 전도도 변화는 앞에서 고찰한 보호막의 형성 및 흡수도 변화를 유도할 수 있다. 그림 7은 Ag의 광도핑을 위

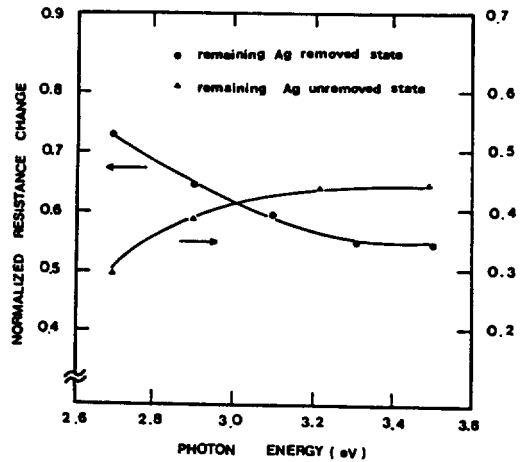


그림 7. Ag가 광도핑된 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막에서 저항의 광에너지 의존성  
Fig.7. Photon energy dependence of the resistance for Ag photodoped a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> films

한 광에너지를 변화시켜 주었을때 그에 따른 박막의 저항 변화를 고찰한 것이다. 즉 광도핑후 남게되는 표면의 Ag를 제거하기 위한 산성용액으로 Ag를 제거한 시편과 Ag가 그대로 있는 시편에서 나타내는 저항의 변화를 나타내고 있다. 광도핑후 남게되는 Ag를 제거시킨 시편에서는 광에너지를 증가시키에 따라 저항값이 점차적으로 감소함을 보이다가 약 3.2eV 정도에서 포화되어 일정함을 나타낸다. 이처럼 높은

이동도를 갖는 Ag를 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막내부로 확산시키므로써 시편은 반도체적인 성질을 띄게된다. 즉, Ag의 양이 증가함에 따라서 금지대폭은 감소하여 금지대폭내의 상태 밀도를 증가시킴으로서 결국 전기저항의 감소를 나타내게 되는 것<sup>9)</sup>으로 생각된다. 그러나 광도평 후 남게되는 표면의 Ag를 제거하지 않은 시편에서는 광에너지를 증가시키므로 저항 변화가 점차로 증가함을 나타낸다. 이는 표면에 남아 있는 금속Ag층에 의해서 반도체적인 성질을 나타내지 않고 단지 광노출에너지를 증가시킴에 따라 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막내로 Ag가 확산되어 이온전도성을 나타내는 Ag의 양이 감소하므로써 시편의 저항이 증가되는 것으로 생각된다.

위의 공정에 따라 네가티브형 포토레지스트의 패턴형성을 NaOH용액을 사용하여 현상 공정을 행하였을때 얻어진 패턴의 표면사진은 사진 1과 같다. 사진내 패턴중 밝은 부분은 Ag

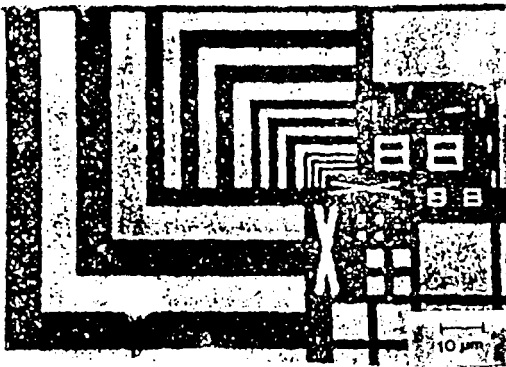


사진 1. 미세패턴의 표면사진

(a) x150 (b) x600

Pho 1. Surface photography of micro-pattern

(a) x150 (b) x600

가 광도프된 영역으로 NaOH용액에 대해 불용성을 보인 부분이며 어두운 부분은 NaOH용액에 의해 현상된 부분이다. 사진에서 볼 수 있듯이 식각된 패턴은 뚜렷한 선택적 현상효과에 의해서 매우 선명한 패턴영상을 보여주고 있다. 사진중 가장 미세한 패턴은 약 1(μm) 정도의선폭을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 무기질 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 포토레지스트는 포지티브형 보다도 네가티브형의 경우 광노출에 대한 감도가 더욱 우수함을 나타냈다.

2. 무기질 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막을 이용한 포지티브 및 네가티브형 포토레지스트는 320 ~ 350(μm)에서 광학적인 민감성을 나타내므로 I-line 스텝퍼의 광원에 적합한 포토레지스트 재료이다.

3. 대비도를 비교하면 포지티브형 (1.4) 보다는 네가티브형 (2.9)이 더욱 높은 값을 나타내므로 네가티브형이 선평조절능력이 뛰어나고 높은 노출관용도를 나타내리라 기대된다.

4. a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 네가티브형 포토레지스트의 경우 약 1(μm) 정도에 해당되는 선명한 패턴을 표면사진으로 확인할 수 있었고 이는 4 메가비트급의 미세패턴을 요하는 Si 집적 회로 공정기술에 이용될 수 있다고 사료된다.