

InP/InGaAsP 광자결정 구조 제작을 위한 건식 식각 특성

Dry-etch Characteristics of InP/InGaAsP Photonic Crystal Structure

이지면¹
(Ji-Myon Lee¹)

Abstract

Two-dimensionally arrayed nanocolumn lattices were fabricated by using double-exposure laser holographic method. The hexagonal lattice was formed by rotating the sample with 60 degree while the square lattice by 90 degree before the second laser-exposure. The reactive ion etching for a typical time of 30 min using CH₄/H₂ plasma enhanced the aspect-ratio by more than 1.5 with a slight increase of the bottom width of columns. The etch-damage was observed by photoluminescence (PL) spectroscopy which was removed by the wet chemical etching using HBr/H₂O₂/H₂O solution, leading into the enhanced PL intensities of the PCs.

Key Words : Photonic crystal, RIE, InP, Nanofabrication, Damage removal

1. 서 론

관심 있는 광자의 파장보다 작은 크기의 nanocolumn 혹은 nanohole의 형태인 광학적 원자(optical atom)가 외부와의 굴절률 차이가 있는 기지(matrix) 안에 존재하는 형태로 이루어지는 광자결정(photonic crystals; 이하 PC)은 최근 광통신 및 광소자 분야에서 여러 가지 새로운 특성과 광을 재단(tailoring) 할 수 있는 특성으로 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 이러한 광자 결정은 주로 제작하기 쉬운 2차원 구조에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있으며 또한 2차원 광자결정에 waveguide cladding layer를 성장시키에 따라 3차원적으로 광의 제어가 가능하기 때문에[2], 광통신분야에 있어서 다른 광 부품과의 integration을 쉽게 할 수 있는 장점으로 특히 많은 주목을 받고 있다. 이

러한 광자결정을 제작하기 위해서는 높은 해상도의 lithography 공정이 특히 중요한데, 일반적으로는 전자선 lithography 방법을 사용하지만, 이 방법은 대량 생산 및 효율적인 제작이 어려운 것이 단점이며, 또한 wafer 전체에 대한 pattern 형성이 필수적인 분야에서는, 전자선 lithography 방법은 적용하기 어려운 측면이 있다. 반면에 laser holography를 이용한 다중 노광 lithography 방법은 높은 분해능과 함께 넓은 영역의 패턴 형성이 가능하다는 장점이 있고 또한 mask가 필요하지 않다는 장점이 있어서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다[3,4]. 일반적으로 광자 결정은 광학 원자의 주기성(periodicity)의 정확한 조절을 위하여 lithography 방법으로 패터닝 후 반응성 이온 식각 방법(RIE)과 같은 건식 식각 방법을 사용하여 광자결정을 제작하는 top-down 방식을 주로 사용한다. 그러므로 건식 식각 공정 중 에너지가 큰 이온의 충돌로 인한 식각 damage가 형성되어 PC의 특성에 영향을 미칠 수 있으므로, 건식식각에 의한 damage 제거 공정은 필수적인 공정이다.

본 논문에서는 PC의 효율적인 제작을 위하여 laser holography를 이용한 nanolithography 방

1. 국립순천대학교 재료금속공학과
(전남 순천시 매곡동 315)
a. Corresponding Author : jimlee@sunchon.ac.kr
접수일자 : 2004. 7. 22
1차 심사 : 2004. 8. 24
2차 심사 : 2004. 10. 13
심사완료 : 2004. 10. 29

법과 RIE 방법을 이용하여 육변형 및 사변형 InP/InGaAsP 2차원 광자결정 구조의 제작과 RIE 공정 중 발생하는 식각 결함의 제거에 관하여 연구하였다.

2. 실험

그림 1은 실험에 사용된 laser holography system의 모식도로 분포계환(DBF) 및 분포브래그 반사단 (DBR) 레이저 다이오드의 제작에 필요한 1차원 grating 형성에 전형적으로 쓰이는 구성이다. PC 제작에 사용된 시편은 유기 금속 화학기상 증착법을 이용한 InP 혹은 InGaAsP quarter wafer를 사용하였으며, PC 제작을 위한 식각 mask 물질은 플라즈마 화학 기상 증착 방법을 이용하여 Si_xN_y 층을 700 Å 증착 한 후 positive 감광제 (SP508)를 스핀 코팅한 후 노광 하였다.

노광을 위하여 사용한 레이저는 Ar 이온 레이저 ($\lambda = 351.1 \text{ nm}$)이며, 레이저를 켜지 30 분 지난 후 안정화 된 상태인 1 mW 출력에서 노광 하였다. 이 때 레이저 빔의 입사각도(θ)는 micrometer를 이용하여 조절하였으며, 입사각 θ 에 따르는 PC의 주기는 다음의 식 (1)에 의해 결정된다.

$$\Lambda = \frac{\lambda L}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Λ 는 형성된 PC의 주기, λL 은 입사광의 파장 (351.1 nm), θ 는 입사각이다.

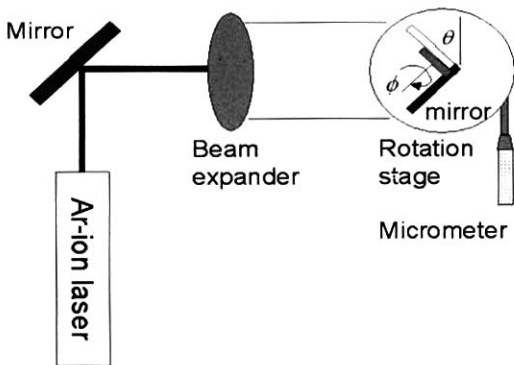


그림 1. 레이저 홀로그래픽 시스템의 모식도.
Fig. 1. Schematic diagram of laser holographic system.

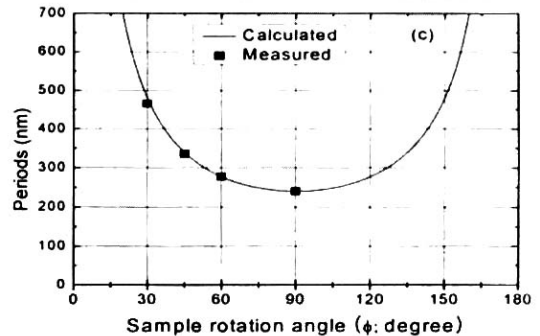
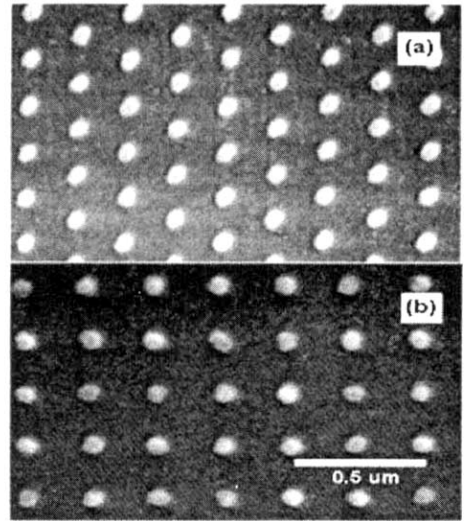


그림 2. $\theta = 47^\circ$ 에서 (a) $\phi = 60^\circ$ 인 육변형 격자, (b) $\phi = 90^\circ$ 인 사변형 격자의 포토레지스터의 SEM 사진, (c) ϕ 에 따른 계산된 주기와 측정된 주기의 변화.

Fig. 2. SEM photographs of (a) $\phi = 60^\circ$, (b) $\phi = 90^\circ$ under laser incident angle of 47° , and (c) the calculated and the measured values of periods of dot with increasing the sample rotation angle (ϕ).

1차원 grating의 duty cycle과 PC의 크기는 기본적으로 감광제의 현상시간(developing time)에 크게 좌우되는 것으로 알려지고 있으며[6] 본 노광 장비를 사용하여 grating 제작시 duty cycle은 약 43 %이었다. 또한 시편의 회전각도(ϕ)는 lattice의 모양을 결정짓는 인자로, 첫 번째 노광 후 시편을 회전하여 다양한 lattice를 결정지을 수 있다. 대표적으로 4-fold symmetry를 갖는 사변형(square) 격자는 90도, 6-fold symmetry를 갖는 육변형

(hexagonal) 격자는 30도 혹은 60도 회전하여 제작할 수 있다. 이 때 첫 번째 노광에 대한 두 번째 노광 시간 비율(second to first exposure time ratio)은 약 0.7 정도로 유지 한 결과 PC의 크기는 약 주기의 약 37 % 정도 크기를 나타내어 1차원 grating의 43 % 보다는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 첫 번째 노광에 대한 두 번째 노광 시간 비율을 1로 하였을 때 감광제가 모두 develop되어 사라졌던 초기 실험 결과와 비교할 때, PC의 크기가 감소한 이유는 PC를 형성하기 위한 추가적인 두 번째 노광 공정을 통하여 PR로 유입된 laser beam의 net flux가 증가하기 때문인 것으로 생각된다[7]. 이렇게 형성된 표면 격자의 단위벡터 크기(a_s)는 다음과 같은 식 (2)에 의해 결정된다[8].

$$a_s = \frac{\lambda}{\sin \phi} = \frac{\lambda_L}{2 \sin \theta \sin \phi} \quad (2)$$

그림 2 (a)와 (b)는 제작된 포토레지스터의 SEM 사진으로 (a)는 $\phi = 90^\circ$ 인 사변형 격자이고, (b)는 $\phi = 60^\circ$ 인 육변형 격자로서, 그림으로부터 크기와 주기가 균일한 dot이 잘 배열되었음을 알 수 있다. 또한 윗 식에 따라 계산된 표면 격자의 단위벡터 크기를 비교할 때 측정된 값과 잘 일치함을 그림 2 (c)로부터 알 수 있다. PC의 제작을 위한 lithography 방법에 대한 자세한 내용은 참고문헌 [8]에 잘 나타내었다.

노광을 마친 시편은 magnetically enhanced reactive ion etching 챔버에서 C_2H_6 플라즈마를 이용하여 Si_3N_4 를 식각하였다. 시편을 주사전자 현미경을 이용하여 확인한 결과 식각된 Si_3N_4 의 형상 및 모양과 크기가 감광제의 형상 및 크기와 변함이 없었다. 식각된 Si_3N_4 를 mask로 하여 반응성이온 식각 방법을 이용하여 CH_4/H_2 (7/43 sccm) 플라즈마 내에서 식각하였다. 이때 반응기의 압력은 25 mTorr, rf 출력은 100 W 이었으며, induced dc-bias 는 약 - 420 V이었다. 식각 깊이와 PC의 이방성을 주사전자 현미경을 사용하여 확인하였으며, 식각 damage를 조사하기 위하여 100 μm 초점 크기를 갖는 Ar-ion 레이저($\lambda = 514.5$ nm) 광발광법(photoluminescence: PL)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

나노미터 크기를 갖는 PC의 특성상 세밀한 식각 조절은 PC 제작의 필수적인 공정이므로 상세한 검증과 고찰이 필요하다[9,10].

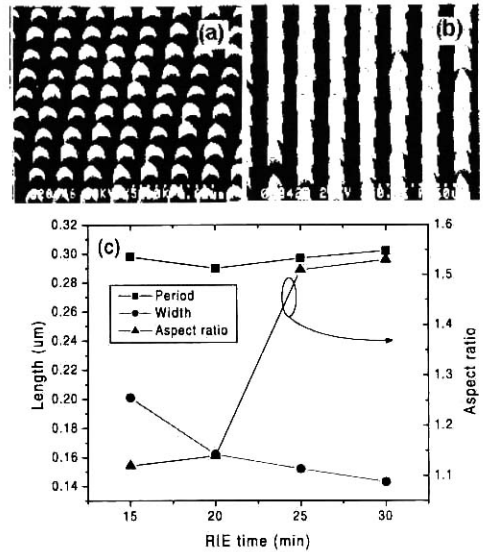


그림 3. $\theta = 47^\circ$ 그리고, $\phi = 90^\circ$ 에서 제작된 광자결정의 (a) 15 분 및 (b) 30 분 RIE 식각 후 SEM 사진 (c) 식각 시간에 따른 주기, 크기 및 aspect-ratio 변화.

Fig. 3. SEM photographs of (a) 15 min, (b) 30 min RIE etching time under the exposure conditions of $\theta = 47^\circ$ and $\phi = 90^\circ$, and (c) Etch time vs. periods, width, and aspect-ratio.

그림 3 은 제작된 PC의 SEM 사진으로 (a)는 15 분, (b)는 30 분 식각 후 표면을 나타낸 것이다. 그림 3 (c)에서 알 수 있듯이 PC의 주기는 시간에 따라 변화가 없었으나, RIE 후 PC 하단의 지름이 lithography 후 PR의 폭보다 최대 50 nm 이하만큼 넓어졌다. 이러한 원인은 메탄 가스 플라즈마를 이용하는 식각의 전형적인 특성인 잔류 폴리머(C_xH_y)에 의한 옆면 식각이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다[11]. 그러나 초기에 기울어진 sidewall이 형성되었지만, 특정시간 이상, 즉 식각 공정이 steady-state 상태로 전환 된 시간 이상에서는 aspect-ratio가 선형적으로 증가함을 관찰 할 수 있었으며, 30 분 식각 한 후 PC의 aspect-ratio는 1.5 이상으로 관찰 되었다.

그림 4 (a)는 30 분 동안 식각 된 후 형성된 nanocolumn의 레이저 빔 입사각에 따르는 주기 및 aspect ratio를 나타낸 그림이다. PC의 주기 및 크기는 예상 한 바와 같이 입사각이 증가할수록

모두 감소하였다. 한편 aspect-ratio는 모두 1.5 이상이었지만, laser beam 입사각이 증가함에 따라 aspect-ratio는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 나노 크기의 패턴을 건식 식각할 때 전형적으로 발생하는 비 균일 식각특성인 loading 효과에[12] 의한 것으로 생각된다. 즉 그림 4 (b)에서 관찰 한 것처럼 식각 될 면적이 줄어들수록 (본 연구에서는 PC의 interspacing 혹은 주기) 표면에 수직인 방향으로의 식각율은 7.3 nm/min에서 8.5 nm/min 증가하여, 전형적인 패턴의존성 식각 특성인 loading 효과가 발생하였음을 확인 할 수 있었다.

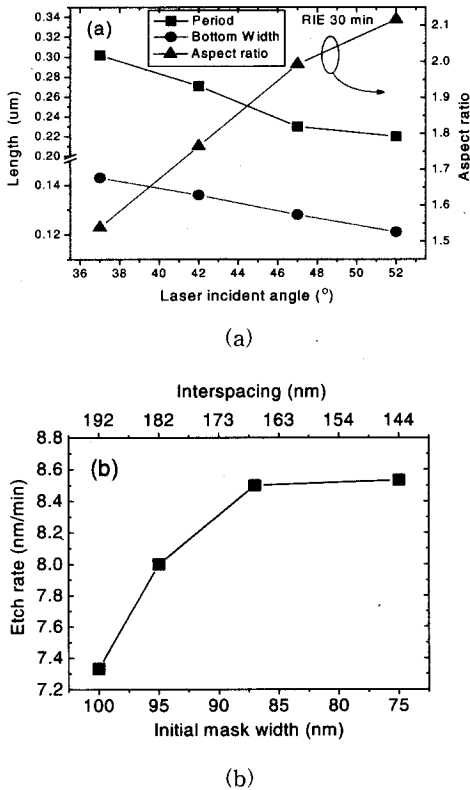


그림 4. (a) 30분 식각 후 형성된 nanocolumn의 레이저 빔 입사각에 따르는 주기 및 aspect ratio, (b) 패턴간 거리에 따르는 식각율의 변화

Fig. 4. (a) Periods and aspect-ratio of PCs after RIE etching of 30 min and (b) Etch rate variation vs. pattern interspacing.

이에 따라 동일한 시간 동안 식각 했을 경우 interspacing (혹은 주기)가 작은, 즉 높은 입사각으로 패터닝 된 PC의 경우 nanocrystal의 height는 더욱 증가하기 때문에 aspect-ratio가 증가하는 것으로 생각된다.

InP/InGaAsP nanocolumn 표면에 반응성 이온 식각에 의해 형성된 식각 결함을 광발광법(Photoluminescence)으로 평가하였다. 시편의 구조는 InP 기판 위에 undoped InGaAsP($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$) 250 nm를 증착하고 다시 undoped InP 20 nm를 증착 하였다. 식각 된 시편의 표면에 nanocolumn이 성공적으로 형성되었음을 SEM으로 확인하였으며, 이때의 전체 식각 영역은 전체 wafer 표면의 약 90% 정도이다.

그림 5는 갓 성장된 시편(내부그림)과 식각 된 시편의 PL 스펙트럼이다. 갓 성장된 시편에서는 InP로부터 기인한 932 nm에서 약한 피크를 보이고 있으며, InGaAsP로부터 기인한 $1.32 \mu\text{m}$ 에서 강한 피크를 나타내고 있다. 이와 반대로 식각 된 시편에서는 강하게 발광하는 InP 피크와 약하게 발광하는 InGaAsP 피크가 관찰 되었다. 갓 성장된 시편에서의 약한 InP 피크는 InGaAsP 층에 흡수 되기 때문인 것으로 생각되며, 식각 된 시편에서의 강한 InP 피크는 InGaAsP 층이 식각 되어 기판으로부터 발생하는 자발발광 광자가 InGaAsP 층에 흡수 되지 않기 때문이다. 마찬가지로 $1.32 \mu\text{m}$ 에서 발생하는 InGaAsP 피크는 갓 성장된 시편에 비해 크게 약화된 피크 세기를 나타내었다.

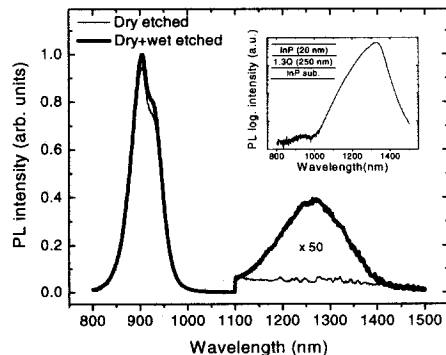


그림 5. 갓 성장 (내부그림), RIE 식각 (가느선), 습식식각 시편 (굵은선)의 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra of as-grown (inset), RIE-etched (thin line), and wet-etched (thick line) samples.

이것은 식각으로 인한 InGaAsP 전체 volume의 감소와 이와 더불어 식각에 의해 발생하는 결합구조가 InGaAsP의 약화된 픽에 대한 원인으로 작용할 수 있을 것으로 생각된다. 즉, 식각에 의한 결합은 주로 표면에서 비 발광 센터(nonradiative recombination center)로써[13] 작용하기 때문에 픽의 세기가 그림 5와 같이 크게 약화 된 것으로 생각 될 수 있다. 이러한 식각 결합 제거를 위한 방법으로서 고온 annealing 방법과[14] 습식식각 방법이 주로 사용되고 있는데, 고온 annealing 방법을 사용하면 확산, 화학 반응, 그리고 열 stress 등으로 인한 전기적 기계적 특성의 변화를 초래할 위험성이 있다[15]. 이러한 견지에서 식각에 의한 결합층을 제거하기 위해 습식 식각방법을 사용하였다. HBr/H₂O₂/H₂O 용액에 3초간 처리한 시편을 광발광법으로 측정된 결과 InGaAsP에 해당하는 픽의 세기가 식각 된 시편의 픽에 비해 크게 증가하였다. 이 때의 식각 깊이는 약 10 nm정도 이었으며, 습식 식각 시간을 더 증가하면, 오히려 PL의 peak 세기가 감소하는 결과로부터, 본 연구의 건식 식각 조건에서 발생한 nanocolumn의 식각 결합층의 깊이는 약 10 nm 정도임을 알 수 있었다 이러한 결과는 T. Baba의 결과[16]와 유사한 결과로서, nanocolumn의 측면에 형성된 식각 결합층이 습식 식각 방법으로 성공적으로 제거되었다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

2차원 광자결정 제작을 위하여 레이저 홀로그래피 방법을 이용한 lithography 방법과 반응성 이온 식각 방법을 이용한 nanocolumn의 식각 특성에 관하여 연구하였다. 육변형 격자와 사변형 격자는 시편의 회전각에 따라 형성될 수 있음을 SEM으로 관찰하였다. 반응성 이온 식각 방법을 이용하여 광자결정을 위한 nanocolumn을 제작한 결과 aspect-ratio가 1.5 이상인 nanocolumn이 균일하게 형성됨을 알 수 있었다. 또한 HBr/H₂O₂/H₂O 용액을 사용하여 InGaAsP nanocolumn에 형성된 식각 손상을 제거할 수 있음을 광발광법 (photoluminescence) 으로 관찰 하였다.

참고 문헌

[1] E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures", J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 10,

No. 2, p. 283, 1993.

- [2] E. Chow, S. Y. Lin, S. G. Johnson, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, J. R. Wendt, G. A. Vawter, W. Zubrzycki, H. Hou, and S. Alleman, "Three-dimensional control of light in a two-dimensional photonic crystal slab", Nature, Vol. 407, No. 6807, p. 983, 2000.
- [3] T. Ohira, T. Segawa, K. Nagai, K. Utaka, and M. Nakao, "Large area InP submicron two-dimensional (2D) periodic structures fabricated by two-time laser holography", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 2B, p. 1085, 2002.
- [4] S. C. Kitson, W. L. Barnes, and J. R. Sambles, "The fabrication of submicron hexagonal arrays using multiple-exposure optical interferometry", IEEE Photon. Technol. Lett., Vol. 8, No. 12, p. 1662, 1996.
- [5] T. F. Krauss, "Photonic Crystals and Light Localizaion in the 21st Century", C. M. Soukoulis, Ed., Kluwer Academic Publishers, p. 131, 2001.
- [6] C. A. Mack, "Development of positive photoresists", J. Electronchem. Soc., Vol. 134, No. 1, p. 148, 1987.
- [7] B. A. Mello, I. F. da Costa, C. R. A. Lima, and L. Cescato, "Developed profile of holographically exposed photoresist gratings", Appl. Optics, Vol. 34, No. 4, p. 597, 1995.
- [8] J. M. Lee, S. H. Oh, C. W. Lee, H. Ko, S. Park, K. S. Kim, and M. H. Park, "Fabrication InGaAsP/InP two-dimensional periodic nanostructure with variable sizes and periods using laser holography and reactive ion etching", Electrochem. Solid-state Lett., Vol. 7, No. 1, p. 11, 2004.
- [9] 김성대, 정석용, 이병택, 허중수, "BCl₃/H₂/Ar 유도결합 플라즈마를 이용한 GaN의 건식식각 특성", 전기전자재료학회논문지, 10권, 3호, p. 179, 2000.
- [10] 백인규, 임완태, 이재원, 조관식, "BCl₃/Ne 혼합가스를 이용한 III-V 반도체의 고밀도 유도결합 플라즈마 식각", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1187, 2003.
- [11] I. Adesida, K. Nummila, E. Andideh, J.

- Hughes, C. Caneau, B. Bhat, and R. Holmstrom, "Nanostructure fabrication in InP and related compounds", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 8, No. 6, p. 1357, 1990.
- [12] D. M. Manos and D. L. Flamm, "Plasma Etching, an Introduction", D. M. Manos and D. L. Flamm, Ed., Academic press, p. 138, 1989.
- [13] B. Corbett and W. M. Kelly, "Surface recombination in dry etched AlGaAs/GaAs double heterostructures p-i-n mesa diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 62, No. 1, p. 87, 1993.
- [14] 강병구, 김경태, 김창일, "유도결합 플라즈마에 의해 식각된 PZT 박막의 식각 damage 개선", 전기전자재료학회논문지, 14권, 7호, p. 551, 2001.
- [15] S. W. Pang, "Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques", R. J. Shul and S. J. Pearton, Ed., Springer, p. 344, 2000.
- [16] T. Baba and T. Matsuzaki, "Fabrication and photoluminescence studies of GaInAsP/InP 2-dimensional photonic crystals", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 2B, p. 1348, 1996.