

저 에너지 이온빔 조사에 따른 비정질 $Se_{75}Ge_{25}$ 박막의 광학적 특성

논문
7-2-2

The Optical Characteristics of Amorphous $Se_{75}Ge_{25}$ Thin Film by the Low-Energy Ion Beam Exposure

이 현 용*, 모 연 한*, 정 흥 배*
(Hyun-Yong Lee, Yun-Han Mo, Hong-Bay Chung)

Abstract

A bilayer film consisting of a layer of a- $Se_{75}Ge_{25}$ with a surface layer of silver $\sim 100[\text{\AA}]$ thick and a monolayer film of a- $Se_{75}Ge_{25}$ are irradiated with 9[keV] Ga^+ ion beam. The Ga^+ ion (10^{16} [ions/cm²]) exposed a- $Se_{75}Ge_{25}$ and Ag/a- $Se_{75}Ge_{25}$ thin films show an increase in optical absorption, and the absorption edge on irradiation with shifts toward longer wavelength. The shift toward longer wavelength called a "darkening effect" is observed also in film exposure to optical radiation (4.5×10^{20} [photons/cm²]).

The 0.3[eV] edge shift for ion irradiation films is about twice to that obtained on irradiation with photons. These large changes are primarily due to structural changes, which lead to high etch selectivity and high sensitivity.

Key Words(중요용어) : Darkening Effect(흑화현상), Focused Ion Beam(FIB)(집속이온빔), Liquid Metal Ion Source(LMIS)(액체 금속 이온원), Urbach Tail, Glass Transition Temperature(유리질 전이온도), Valence-Alternation Pair(VAP) Model(원자가 교변쌍 모델)

1. 서 론

반도체 소자의 고집적화를 위한 기술 추세는 ULSI 시대로 접어들었고 16M급 이상인 sub-quarter micron의 미세 패턴을 전달하기 위한 정확성과 비등방성 식각(anisotropic etching)방법이 절실하게 요구되고 있다. 특히 이때 사용되는 유기질 레지스트는 이미 분해능의 한계를 보이고 있어 새로운 레지스트의 개발이 필요한 실정이다.

리소그라피 기술에는 mask 패턴전달 방식인 광(optical)¹⁾, (x-선(x-ray)^{2,3)} 그리고 maskless기술인 전자빔(e-beam)⁴⁾, 집속이온빔(focused ion beam : FIB)^{4~6)} 방식이 있다. 전자빔 리소그라프는 높은 분해능과 초고집적으로 패턴을 형성시킬 수 있는 능력을 가지고 있으나 레지스트층과 기판사이에서 backs-cattering에 의한 근접효과(proximity effect)

때문에 고분해능의 패턴을 얻기에 어려움이 있으며, 이 문제를 해결하는 데에는 높은 aspect ratio를 필요로 한다. 이와 비교하여 FIB 리소그라피 기술은 전자 빔을 사용할 경우 문제가 되는 근접효과를 제거할 뿐만 아니라 빠른 기록 속도를 가지고 있다. 특히 LMIS (liquid metal ion source)를 이용하여 빔 크기를 상당히 줄일 수가 있어 고분해능을 실현하는데 용이한 장점⁷⁾이 있다. 기존의 레지스트 재료는 크게 유기질과 무기질로 분류되며, 폴리머 계통의 유기질 레지스트는 해상도와 관계되는 대비도(contrast)가 낮고 주로 회전도포에 의해 형성되므로 표면이 불균일하여 변형이 쉽고 표면 topology에 의해 미세패턴 형성에 어려움이 많다. 이에 비하여 본 연구에 사용된 무기질의 경우 특히 비정질 칼코게나이드 Se-Ge계 박막은 전자빔, 스퍼터링 또는 열증착 방식으로 형성하기 때문에 균일한 박막을 얻을 수 있어 선풍의 제어가 용이하고, 흡수 계수가 유기질 레지스트보다 높기 때문에 광학적 패턴전달의 정확성을 높일 수 있으며⁸⁾, 또한 무기질 polymer에 비해 변형

* :광운대학교 전자재료공학과
접수일자 : 1993년 12월 14일
심사완료 : 1994년 2월 3일

이 일어나는 온도인 유리질 천이 온도(glass transition temperature ; Tg)가 비교적 높기 때문에 반도체 제조 공정상에서 발생하는 열에 대한 변형을 피할 수 있다. Se-Ge계 박막은 광, 전자빔등에 positive-type 레지스트 특성을 보이지만, Ag를 도포시킨 Ag/Se-Ge계 이중층 구조의 박막은 Ag원자가 에너지 유기에 의해 Se-Ge계 박막내로 침투되므로 레지스트의 화학적, 물리적 용해도의 변화를 발생시키는 negative-type 레지스트 역할을 하게되며 O₂에 대한 저항성이 크기 때문에 건식 식각에 이용시 마스크로서의 역할을 할 수 있다.⁹⁾ FIB 리소그래피 기술은 실제 높은 에너지의 이온빔 조사로 인하여 기관으로의 원하지 않는 이온의 침투와 손상(damage)이 발생되기 때문에 저 에너지 이온빔에 대한 연구^{10~12)}가 진행되고 있다.

이러한 배경하에 본 논문에서는 집속이온빔 레지스트로 이용될 비정질 Se_{100-x}Ge_x(10 ≤ x ≤ 30)박막중에서 광학적인 구조변형을 할 경우에 최대의 화학적 변화를 가지는^{13~14)} a-Se₇₅Ge₂₅과 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅박막¹⁹⁾을 선택하여 그의 기본적 물성 특성을 고찰하고 LMIS Ga⁺이온빔 조사시 발생하는 박막의 이온 유기 변화를 UV광에 의한 광학적 유기 변화와 비교 고찰하여 FIB 리소그래피에의 이용 가능성을 타진하고자 한다.

2. 시료 제작 및 실험 방법

본 실험에서는 비정질 Se_{100-x}Ge_x계 중에서 비교적 큰 광유기 현상이 일어나는 x=20~30의 조성 범위에서 최대 흡수계수를 갖는 a-Se₇₅Ge₂₅를 선택하였다. bulk제조를 위하여 순도가 5N(YAMA-NAKA Chem. Industries)인 Se, Ge을 원자량비(atomic weight %)로 Se : Ge = 75 : 25로 하여 Ge은 진공중 표면의 산화층을 제거한 후 전자천평(ALSEP EU-198A)으로 0.1 [mg]까지 평량하였다.

준비된 시료는 10[mmφ] 석영관에 ~10⁻⁵ [Torr]로 진공봉입한 후 전기로에서 1000[°C]로 가열하여 24시간 유지하면서 대기중에서 냉각하였다. 제작된 bulk의 유리질 천이 온도 Tg의 측정은 DTA(Differential Thermal Analysis, Stanton redcroft, 1500)로 분석하여 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Stanton redcroft DSC 700) 측정하여 분석하였다. 박막제작을 위해 기관은 coming glass(7059, 밀도 2.76[g/cm²], 50x50x1.2[mm])와 Si(100)웨이퍼를 사용하였으며, glass의 경우 NaOH, 초순수, TCE, 아세톤, 메틸알콜 순으로 초음파 세척 후 진공건조 시켰으며, Si 웨이퍼는 H₂SO₄ + H₂O₂에서 유기물을 제거하였고,

NH₄OH + HCl + H₂O₂ 용액으로 무기물을 제거한 후 사용하였다. Se₇₅Ge₂₅과 Ag 박막은 Mo 보우트를 사용하여 열증착방법에 의해 ~10⁻⁵[Torr]에서 5[Å/sec]의 속도로 형성하였고, 그때의 Se₇₅Ge₂₅ 박막의 두께는 2000[Å], Ag 두께는 100[Å]이었다. 제작된 박막은 X-선 회절(X-ray Diffraction) 측정으로 비정질임을 확인하였고, 박막의 조성은 AES(Auger Electron Spectroscopy, RIBER Model OPC-105)로 측정하였으며, 4000 ~9000[Å]의 파장 범위에서 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Visible Spectrophotometer, Shimadzu UV-240)로 투과도를 측정하여 흡수계수와 흡수단을 분석하였다.

제작된 Se₇₅Ge₂₅ 박막과 Ag/Se₇₅Ge₂₅ 이중층 레지스트 재료의 광노출은 수은등(400[W])을 사용하였으며, 박막 표면에서의 입사광 세기는 광전력미터(optical power meter, Spectra-Physics 404)로 측정하였다. defocused 이온빔 조사는 9[keV]의 Ga⁺ 이온의 dose 양을 변화시키면서 조사하였으며, extractor와 박막의 간격을 2[cm]로 하였다.

본 실험에서 사용된 dose량은 1.8 × 10¹⁵ 과 9.3 × 10¹⁵[ions/cm²]였다. 그림 1은 defocused ion beam 노출 장치의 개략도이다.

3. 실험 결과 및 고찰

제조된 bulk 시료의 Tg의 측정은 DTA와 DSC로 수행하였다. 그림 2는 비정질 Se₇₅Ge₂₅ bulk의 DTA 곡선으로 220[°C] 부근에서 곡선의 굴곡이 생기는데 이때의 온도가 Tg로 물질 점도(viscosity)의 급격한 변화가 예상된다. 계속적인

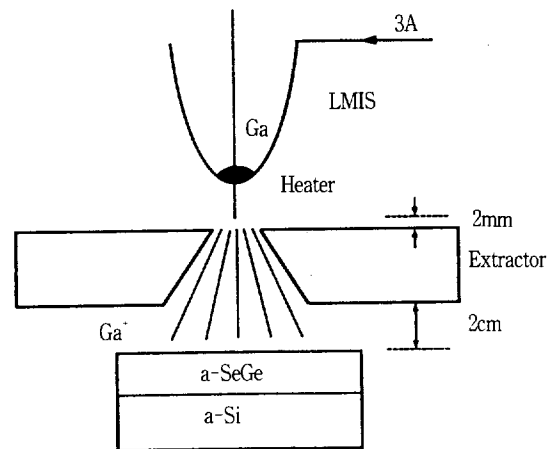


그림 1 Ga⁺ 이온 노출 장치의 개략도
Fig. 1 The schematic diagram of Ga⁺ ion exposure equipment

온도 상승에 따라 발열 peak와 흡열 peak가 존재

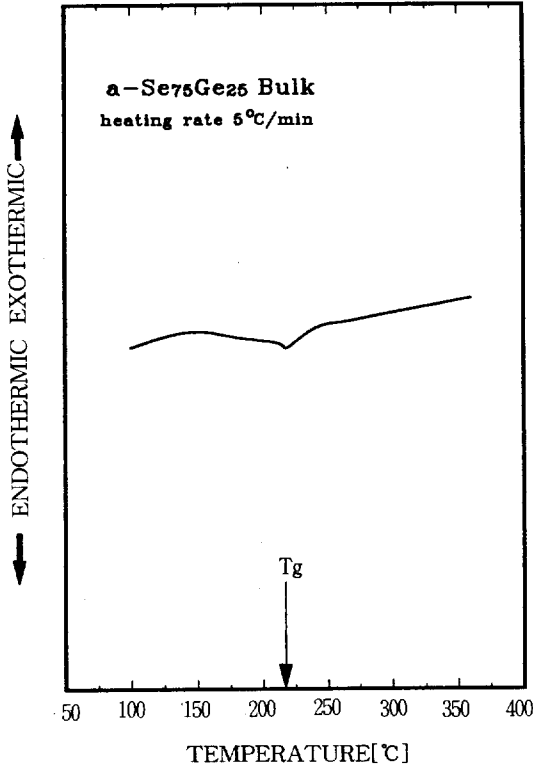


그림 2 a-Se₇₅Ge₂₅의 DTA 측정 결과
Fig. 2 DTA measurement result of a-Se₇₅Ge₂₅

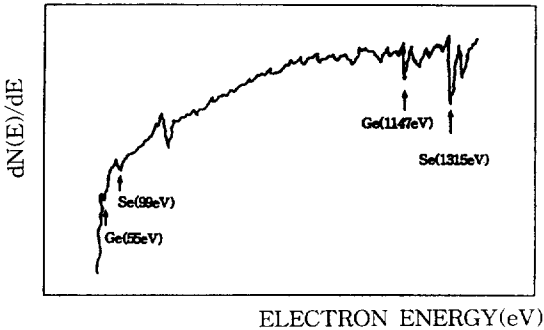


그림 4 증착된 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 조성 분석
Fig. 4 The composition analysis of deposited a-Se₇₅Ge₂₅

하게 되며 이때의 온도가 각각 결정화 온도와 용점이 된다. 승온속도는 50[K/min]이었으며 Tg가 물질의 thermal history에 의존하므로 승온속도 증가에 따라 Tg는 감소할것을 예견할 수 있다.

Tg값을 확인 결정하기 위해 DSC방법으로 측정 한 결과를 그림 3에 나타내었다. DTA와 DSC결과

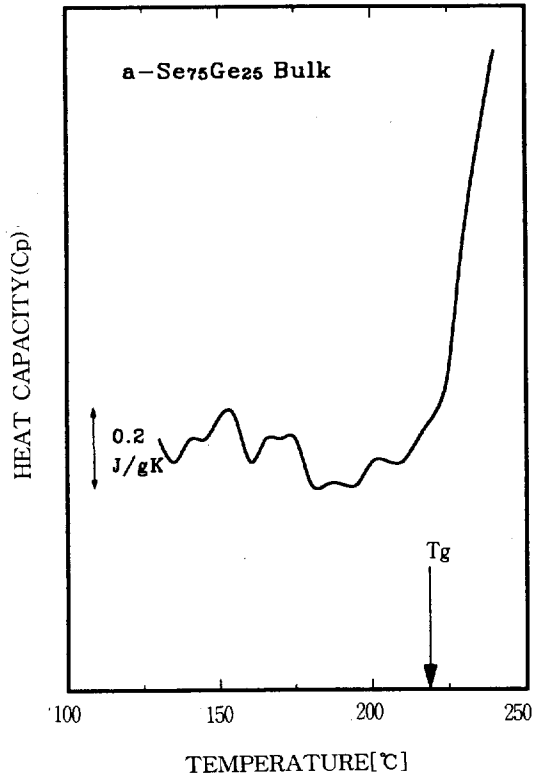


그림 3 a-Se₇₅Ge₂₅의 DSC 측정 결과
Fig. 3 DSC measurement result of a-Se₇₅Ge₂₅

값이 일치함을 알 수 있다.

이와같이 a-Se₇₅Ge₂₅의 Tg는 220[°C]부근으로 일반 레지스트 재료인 유기질 폴리머에 비해 상당히 높은 값으로 이를 이용시 반도체 공정상 발생되는 열에 대한 안정성을 증가시킬 수 있다. 열 증착법에 의해 형성된 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 조성을 AES로 측정하여 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 보는바와 같이 Ge의 low energy peak는 52[eV]에서 LMN transition에 의해 나타난다. 또한, Se의 low energy는 99[eV]에서 나타나며, 이것은 MNN transition에 의한것이고 high energy peak는 1315[eV]에서 LMM transition에 의해 나타난다.

여기서 I/S (I=relative intensity, S=relative sensitivity)비는 Ge이 390이며, Se이 1267.86이다. 이것을 환산하면 박막의 조성비는 Se : Ge = 76 : 24 임을 확인할 수 있다. 이러한 AES조성 분석결과 실험상의 다소 오차는 있지만 증착된 박막은 Se : Ge = 76 : 24의 조성 비율을 갖는 것으로 보아 bulk의 조성비율이 박막상으로 변화없이 전달됨을 알 수 있다.

그림 5는 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 증착 직후와 Ga⁺ 이온빔의 dose양 변화에 따른 투과도 특성으로서 dose양 증가에 따라 투과도는 감소하여 9.3 × 10¹⁵의 dose에 대해 약 15%의 감소를 나타내었다.

비정질 칼코게나이드 물질은 광학 에너지 폭 (E_{g0})이하의 낮은 에너지에 대해 지수함수적인 흡수꼬리인 Urbach Tail¹⁵⁾을 보이며 E_{g0}이상의 에너지에 대해서는 αħω 가 (ħω - E_{g0})²에 비례하는 특성을 보인다. 이 Urbach Tail의 기울기는 binary

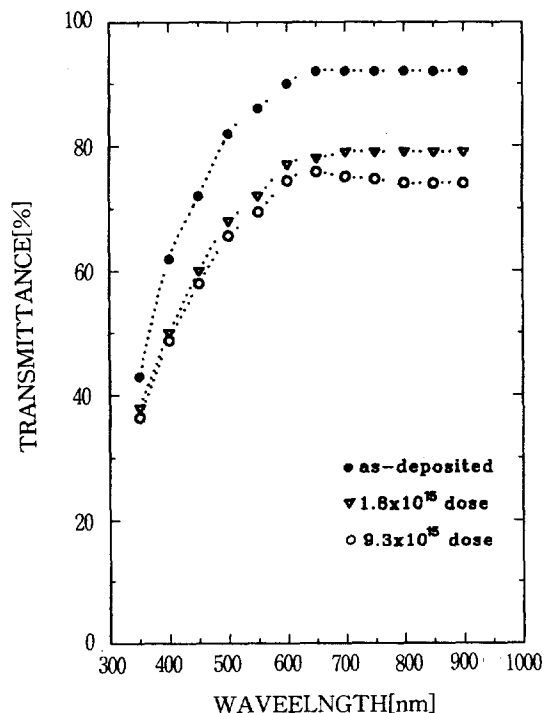


그림 5 이온빔 조사에 따른 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 투과도

Fig. 5 The transmittance of a-Se₇₅Ge₂₅ thin film by ion beam exposure

A_{1-x}B_x계의 유리질 형성을 할 수 있는 조성에 대해 강한 의존성을 갖는데 Se_{100-x}Ge_x계는 x=25인 Se₇₅Ge₂₅의 조성에서 가장 낮은 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 이 기울기는 구조적 무질서에 의한 전자-포논쌍(electro-phonon coupling)과 관련되며 무질서도의 증가에 따라 기울기는 감소하는 특성을 보이므로 이온빔 조사에 따라 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 무질서도의 증가를 예견할 수 있다.

그림 6은 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 이온조사에 따른 흡수계수 α의 변화로 이온빔조사에 따라 흡수단 부근의 Urbach tail의 기울기가 감소하는 특성을 보였다.

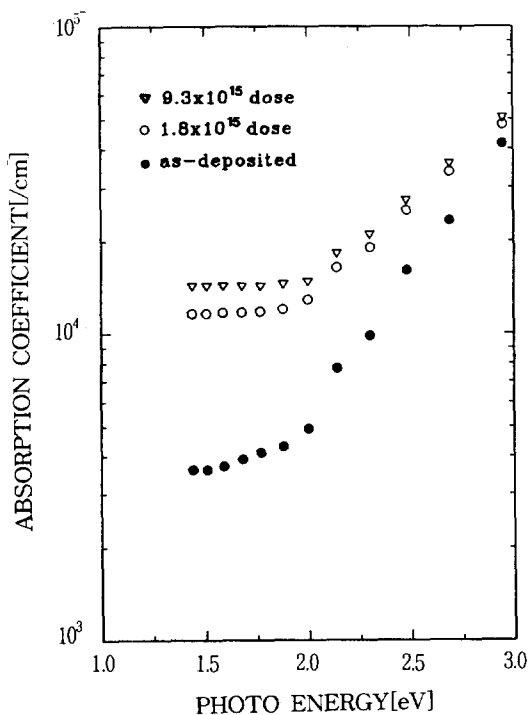


그림 6 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 이온빔 조사에 따른 흡수 계수

Fig. 6 The absorption coefficient of a-Se₇₅Ge₂₅ thin film by ion beam exposure

그림 7은 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 이온층 구조박막의 이온빔조사(dose=9.3 × 10¹⁵[ion/cm²])전, 후의 흡수계수로 이온빔 조사로 흡수계수의 증가를 보였으며 그림 6과 비교해 볼때 전체적으로 높은 값을 나타내었다.

그림 8은 증착직후의 a-Se₇₅Ge₂₅박막의 광노출과 이온빔 조사에 따른 광 흡수단 E_{g0}를 보이고 있다. 광노출[16mW/cm²]는 노출시간 150분으로 이 값은 4.5 × 10²⁰[photon/cm²]에 해당되며 이온조사는 입사에너지 9[KeV], dose량은 9.3 × 10¹⁵과 1.8 × 10¹⁵[ion/cm²]으로 한 경우이다.

증착직후의 a-Se₇₅Ge₂₅의 E_{g0}는 1.8[eV]로 광노출과 이온조사에 따라 모두 흡수단이 장파장으로 이동하는 흑화현상(darkening effect)을 보였으며 이는 구조적 무질서의 증가로 구조 변화가 일어났음을 의미한다. 특히, 9.3 × 10¹⁵ dose의 Ga⁺ 이온조사에 의한 흡수단의 장파장 이동 범위가 약 0.3[eV]로 광조사시의 이동 범위 보다 약 2배의 증가를 나타내고 있다. 이는 Chopra¹⁶⁾의 결과 보다 큰 값을 가지므로 이에 상응하는 구조적 변화를 고려할 때 높은 화학적 식각 선택성과 높은 감

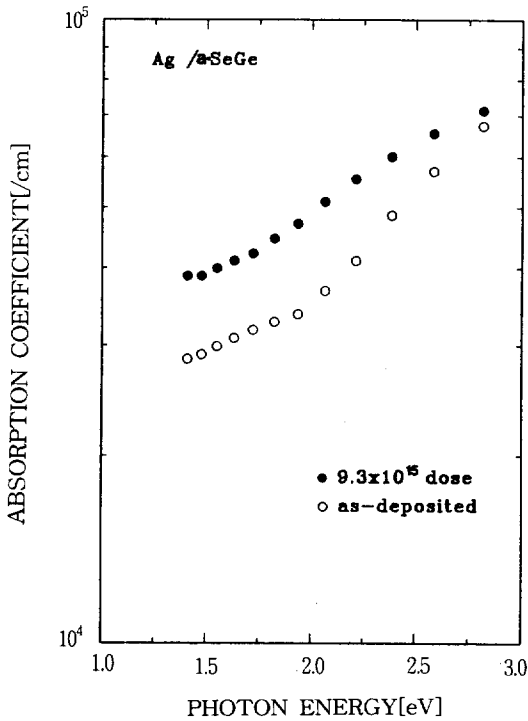


그림 7 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 이중층 구조 박막의 이온빔 조사에 따른 흡수계수

Fig. 7 The absorption coefficient of Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ bilayer thin film by ion beam exposure

표 1. Se-Ge의 Tg와 Ego 비교

SAMPLES	Tg[°C]	Ego[eV]	
	(10°C/min)		
a-Se ₉₅ Ge ₅	70	1.87	K. Oe ¹⁸⁾
a-Se ₈₅ Ge ₁₅	123	1.95	
a-Se ₇₅ Ge ₂₅	226	1.94	
	(5°C/min)		
Se ₇₅ Ge ₂₅	220	1.90	Our Result

도를 가질 것으로 판단된다.

이러한 사실은 일반적으로 비정질 칼코게 나이드 물질의 대표적 결함모델(defect model)인 VAP (Valence-Alternation Pair) 모델¹⁷⁾로 해석할 때, 3 배위수를 갖는 SeGe계에 Ga⁺이온이 2배위 결합수를 가지고 침투하여 결합하므로 무질서도를 증가시키는 구조변화를 일으키는 이온유기 흑화현상이 순수광에 의한 광흑화현상, 즉 단거리 질서내의 결합이 cross-link형태로 변하는 현상보다 크다는 것을 의미한다.

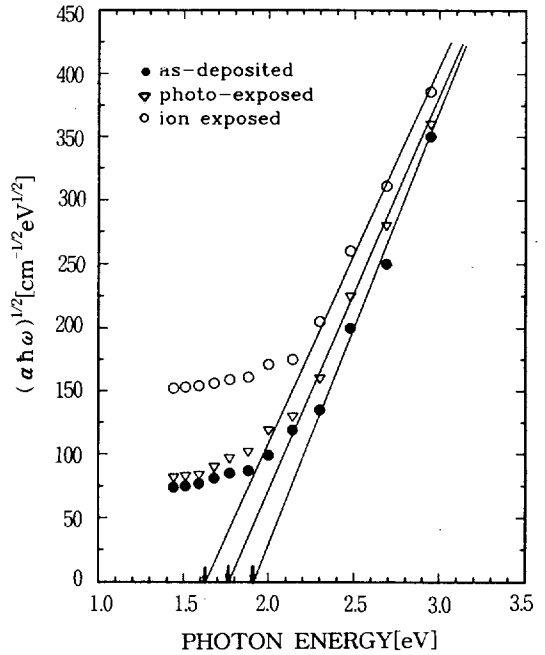


그림 8 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 광 및 이온빔 조사에 따른 광흡수단 Ego

Fig. 8 The absorption edge Ego of a-Se₇₅Ge₂₅ thin film by ion beam and optical exposure

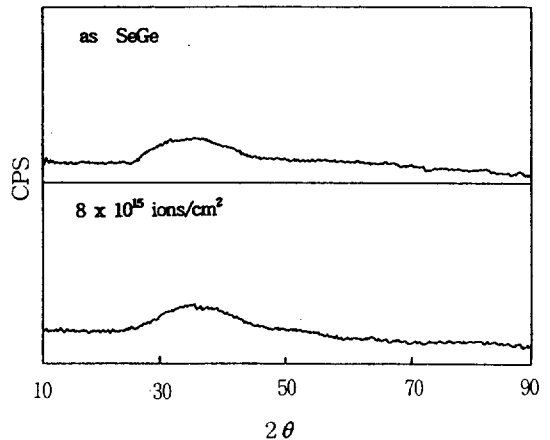


그림 9 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 이온빔 조사 전후의 XRD 패턴

Fig. 9 XRD patterns of a-Se₇₅Ge₂₅ thin film for before and after ion beam exposure

따라서 a-Se₇₅Ge₂₅박막은 광에 대하여 민감한 특성을 보일뿐 아니라 이온빔에 대해 더욱 큰 감도를 가지므로 이온빔 레지스트로서의 가능성은 그 만큼 크다고 판단된다.

표 1은 K, Oe¹⁸⁾ 등의 비정질 Se-Ge계에서 얻은 Tg와 E_{g0}의 비교값으로 본 실험의 결과와 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

그림 9는 증착직 후와 이온빔조사후의 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 XRD분석 결과로 모두 비정질 상태 특성을 나타내고 있으며 이온빔 조사후 약간의 크기만 증가하였다. 따라서 앞에서 고찰한 바와 같이 Ga⁺이온은 박막의 어떠한 결정핵으로서의 역할을 하지 못하며 오히려 무질서도의 증가를 야기시킴을 알 수 있다.

4. 결 론

a-Se₇₅Ge₂₅ 무기질 박막의 유리질 천이온도는 220[°C]로서 반도체 제조공정상의 열에 의한 열화(degradation)을 무시할 수 있으며, 진공증착으로 제작된 박막시료는 거의 완벽한 비정질 상태로 Se과 Ge의 증기압이 유사한 값을 갖기때문에 bulk조성이 거의 박막상태로 전달되는 것을 알 수 있다.

a-Se₇₅Ge₂₅ 박막은 E_{g0}보다 큰에너지의 광노출에 대해 광축화 현상을 나타내었으며 이온빔조사에 의해 흡수단이 약 0.3[eV]정도 장파장으로 이동하는 이온유기 축화현상을 보였으며 이는 광유기에 의한 이동의 2배에 해당되며 이에 상응하는 구조변화가 발생됨을 고려할 때 높은 화학적 식각 선택성과 감도를 가질것으로 판단된다.

또한 흡수단 부근의 Urbach Tail의 기울기와 XRD분석 결과로 부터 이온빔조사는 박막의 무질서도의 증가와 관련된 것으로 평가할 수 있다.

Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 구조의 이중층 박막은 광 및 이온빔조사에 의해 더욱 큰 흡수 계수를 가지며, 이는 광조사에 의한 경우 Ag의 a-SeGe층으로의 doping에 의한 것으로 이해되고 있으며, 이온빔 조사시는 Ag원자의 recoil등에 의해 a-SeGe층으로의 확산 또는 doping을 예견할 수 있다.

이상의 결론으로부터 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 이온레지스터로서의 응용가능성을 더욱 타진하기 위해서는 이온조사에 의한 Ag의 a-SeGe 박막으로 이동하는 Ga⁺이온의 산란(scattering)특성, 노출(exposure)특성, 현상(development)특성등에 대한 연구가 더욱 진행되어야 한다고 사료된다.

● 본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비 (91-01-00-06)에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] G.E. Fuller, "Optical Lithography Status", Solid State Technol., 3, p113, 1987
- [2] F.J. Hohn, "E-Beam Lithography : Its Applications," J.Vac.Sci. Technol., B7(6), p1405, 1989
- [3] B. Sigh et al, "sub-50nm Lithography in a-SeGe Inorganic Resist by E-Beam Exposure", Appl. Phys. Lett., 41(10), p1002, 1982
- [4] K.D. Kolwicz et al, J. Electrochem. Soc., 127, p135, 1980
- [5] N. Koshta et al, "Focused Ion Beam Fabrication of Fine Metal Structures by Oxide Resist", Japan. J. of Appl. Phys., 29(10), p2299, 1990
- [6] K. Balasubramanyam et al, "An Inorganic Resist for Ion beam Microfabrication", J. Vac. Sci. Technol., 19(1), p2299, 1981
- [7] K. Kurihara, "A Focused Ion Beam System for Submicron Lithography", J. Vac. Sci. Technol., B3(1), p41, 1985
- [8] D.J. Elliott, "Microlithography Processes Technology for IC fabrication", McGraw-Hill Book Co., pp157-158, 1986
- [9] B. Singh, "Photocontraction Effect in Amorphous Se_{1-x}Ge_x Films", Solid State Commu., 29, p167, 1979
- [10] A. Wagner et al, "A Resist for Low-Energy Ion Beam Lithography", J. Vac. Sci. Technol. Nov/Dec, p1363, 1981
- [11] K. Gamo et al, "Defect Study in GaAs Bombarded by Low-Energy Focused Ion Beams", J. Vac. Sci. Technol., Nov/Dec, p123, 1988
- [12] T. Kosugi et al, "The Characteristics of Ion-Beam Induced Effect of GaAs by Low-Energy FIB Irradiation", Japan. J. of Appl. Phys., 30 (11B), p3242, 1991
- [13] H.B. Chung et al, "A Study on the Photo-Induced Optical Effects of a-SeGe Thin Films", Trans. KIEE, 36(2), p50, 1987
- [14] B. Singh et.al, Appl. Phys. Lett., 45(1), p.74, 1984
- [15] A.V. Kolobov et al, " A Model of Photo-structural Changes in Chalcogenide Semiconductors", J. Non-Cryst., 4, p107, 1970
- [16] K.L. Chopra et.al, "Ion Induced Physical and Optical Densification in Obliquely Deposited SeGe Film", Appl. Phys. Lett.,

40(5), 1982

[17] Kastner et al, "VAP Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors", Phys. Rev. Lett., 37, p1504, 1976

[18] K. Oe et al, "A Reversible Optical Transition in Se-Ge and P-Se-Ge Glasses", J. Non-Cryst. Solids, 20, p405, 1976

[19] Y. Hamakawa, "Amorphous Semiconductor", North-Holland, pp277-290, 1982

저자소개



이현용

1964년 3월 14일생. 1987년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정.



모연한

1965년 8월 12일생. 1988년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사).



정홍매

1951년 1월 19일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1980년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학) 1983년 미국 M.I.T. 객원교수. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수.