

광노출에 따른 Ag도핑 메카니즘 해석

논 문

8-4-11

The Analysis of Ag Doping Mechanism by Photo-Exposure

이 현 용, 김 민 수, 정 흥 배*

(Hyun-Yong Lee, Min-Soo Kim, Hong-Bay Chung)

광운대학교 공과대학 전자재료공학과

Abstract

The degree of the photodoping process in Ag(100[Å])/a-Se₇₅Ge₂₅ (1500[Å]) films has measured as a function of the photon energy between 1.5[eV] and 2.9[eV] with the exposing time. The "window" characteristics of Ag occur at 3400[Å] (3.65[eV]) and Ag is almost transparent in this region. It is shown that transmittance is almost constant (40~50%) for the wavelength ranges of our experiment. It is found that the energy gap of a unexposed a-Se₇₅Ge₂₅ film is 1.81[eV]. Ag photodoping process results in the photodarkening effect which the absorption edge shifts to the long wavelength.

Especially, very large band shift (~0.3[eV]) is obtained by exposing He-Ne laser(6328[Å]). We have obtained "the U-type property" for Ar, He-Ne and semiconductor laser. It is associated with the variation of energy gap(E_g) with photo-dose and substantially is explained by DWP model.

Key Words(중요용어) : Photodoping effect(광도핑 효과), Photodarkening effect(광흑화 효과), U-type property(U형 특성), DWP(Double-Well Potential) model(이중전위우물모형)

1. 서 론

일반적으로 칼코게나이드 박막에 광을 조사시킬 경우 박막 내에서 광흑화 (photodarkening)현상, 광표백화(photobleaching)현상 및 광결정화(photo-crystallization) 현상등이 관찰되는데 이러한 광유기효과들은 광영상(optical-imaging), 홀로그래피(holography) 그리고 고밀도광기록(optical mass memory)등에 이용되고 있다.¹⁾ 특히, 칼코게나이드 박막 위에 금속 Ag막을 형성시킨 후 광을 조사시키면 Ag원자 또는 이온이 박막 내로 도핑되어 구조적 변화 및 이에 상응하는 물리화학적 변화를 일으키는데 이러한 현상을 광도핑효과(photodoping effect)라 하며 광공정(photoprocess-ing)분야와 마이크로 리소그라피분야에 응용 가능성이 높아 이에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다.^{10,11)} 이러한 박막은 광 뿐만 아니라 x-선, 전자

빔, 이온빔에도 감도(sensitivity)가 높고 분해능(resolution)이 우수하여 네가티브 포토레지스트로의 응용 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다.²⁾

1971년 I.Shimizu등³⁾은 He-Ne 레이저조사에 따른 결과로 부터 비정질 칼코게나이드에서의 Ag 광도핑 메카니즘은 Ag내에서의 광여기에 기초를 두고 있다고 보고하였으며, 1979년 M.T.Kostyshin과 V.I.Minko⁴⁾는 As₂S₃ 에너지갭(2.4[eV])미만의 스펙트럼 측정으로부터 Ag의 photon흡수가 광도핑의 원인이 된다고 보고하였다.

1980년 A.Yoshikawa등⁵⁾은 칼코게나이드 Se-Ge 박막위에 Ag층을 형성시킨후 에너지갭 부근의 광을 조사하면 Se-Ge 박막 내로 Ag원자가 광도핑됨에 따라 화학용해도 차가 크게 발생하는 것으로 보고하였다. 1991년 A.V.Kolobov와 S.R.Elliot⁶⁾는 Ag 광도핑 메카니즘은 doped-undoped 경계면에서 광흡수가 일어나며 이것에 의해 As₂S₃에서 에너지갭 축소(shrinkage)가 발생해 에너지갭이하의 파장에서도 민감한 반응을 나타내는 것으로 보고하였다. 1993년 S.A.Dumford와 J.M.Lavine⁷⁾은 1.9부터 6.4[eV]의 광에너지 함수로써 Ag 광도핑의

* : 광운대학교 공대 전자재료공학과

접수일자 : 1995년 1월 18일

심사완료 : 1995년 3월 27일

감도를 측정된 결과 Ag 내에서 광흡수가 광도핑 메카니즘의 첫단계라고 보고하였다. 또한 본 연구실에서는 D.Goldschmidt와 P.S.Rudman에 의해 처음으로 제안된 모델인 내부 광방출(internal photoemission) 모델을 지지하는 논문을 발표한 바 있다.⁸⁾

이러한 배경하에 본 연구에서는 비정질 $Se_{100-x}e_x$ ($10 \leq x \leq 30$ at.%) 박막중 광학적 구조 변형이 일어나는 경우 최대 화학적 변화를 주는 a- $Se_{75}Ge_{25}$ 박막 위에 Ag가 도포된 Ag/a- $Se_{75}Ge_{25}$ 이중층 구조 박막을 선택하여 그에 대한 Ag도핑 현상의 입사 광에너지 의존성을 조사하였다. 실험에 이용된 광원중 에너지갭 부근과 그 이상의 에너지를 갖는 광원의 노출에 대하여, dose량 증가에 따른 흡수단의 변화가 "U-형"을 갖는 특성을 얻었으며, 이 결과는 광도핑 메카니즘 해석에 대한 새로운 접근방법으로 이용될수 있을 것으로 생각된다.

II. 실험 방법

박막제작을 위해 사용된 기판은 Corning glass 7059(밀도 $2.76 [g/cm^3]$, $50 \times 50 \times 1.2 [mm]$)와 Si 웨이퍼이며 glass의 경우는 증류수, 아세톤, 이소프로필 순으로 초음파 세척한 후 진공건조시켰고, Si 웨이퍼의 유기물과 무기물은 각각 실온에서 $H_2SO_4:H_2O_2$ (1:2)용액과 $NH_4OH:HCl:H_2O_2$ (1:1:2) 용액으로 제거한 후 사용하였다.

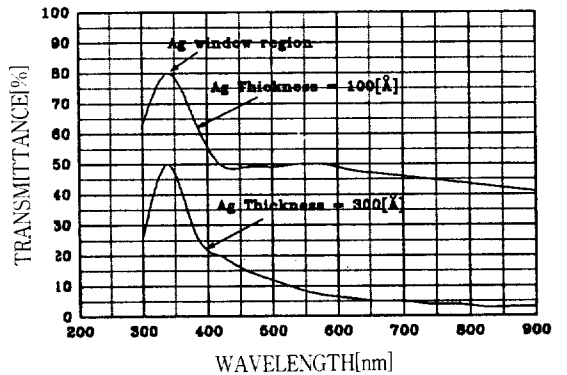
a- $Se_{75}Ge_{25}$ 와 Ag박막은 Mo boat를 사용하여 열증착방법을 이용하여 진공도는 $\sim 1 \times 10^{-5}$ [Torr]로 하고 비정질박막 형성을 위해 증착속도는 $5 [Å/sec]$ 로 하였으며 이때 제작된 a- $Se_{75}Ge_{25}$ 박막 및 Ag막의 두께는 각각 $1500 [Å]$ 및 $100 [Å]$ 이었다.

제작된 Ag/a- $Se_{75}Ge_{25}$ 레지스트의 광노출은 blue-pass filtered 수은등($4300 [Å]$), Ar 레이저 ($5140 [Å]$), He-Ne 레이저($6328 [Å]$), 그리고 반도체 레이저 ($7800 [Å]$)를 사용하였으며 박막 표면의 출력을 광전력미터(optical power meter : Spectra-Physics 404)로 측정된 결과, 파워는 각각 $0.45, 2.0, 6.0, 0.7 [mW/cm^2]$ 이었다. 광노출 a- $Se_{75}Ge_{25}$ 박막 표면에 남아있는 Ag는 $HCl : HNO_3 : H_2O$ (1:1:3)의 현상액에서 30[sec]동안 예칭한 후 $3000 \sim 9000 [Å]$ 파장의 범위에서 자외선-가시광선 분광광도계 (UV-Visible Spectrophotometer : SHIM-ADZU UV-240)를 이용하여 투과도를 측정하였으며 그에 따른 소광계수를 조사하였다. 또한 광도핑의 정도를 조사하기 위하여 Auger Electron

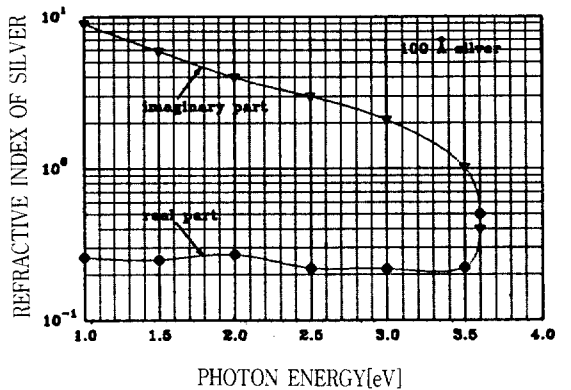
Spectroscopy(AES)를 이용하여 노출전 후의 박막의 깊이에 대한 농도 분포를 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

그림1은 $100, 300 [Å]$ 두께의 Ag층에 대한 투과도 곡선과 굴절율의 실수 및 허수부분의 값을 나타낸 것이다. 그림1(a)에서 보는 바와 같이 $3400 [Å]$ 파장 영역에서 Ag층은 "window" 현상을 보이며, 본 연구에서 사용한 $100 [Å]$ 의 두께의 경우에는 이 파장영역에서 $\sim 80 [%]$ 의 투과를 보였다.



(a)



(b)

그림 1. Ag박막에 대한 (a)투과도와 (b)굴절율
Fig. 1. (a) Transmittance and (b) Refractive index for Ag thin films.

$100 [Å]$ 두께의 Ag층은 $4500 [Å]$ 이상의 파장에 대하여 $40 \sim 50 [%]$ 정도의 비교적 일정한 투과도 값을 가지며 이 결과로 본 연구에서 이용한 광원 모두에 대하여 균일한 양의 광이 a- $Se_{75}Ge_{25}$ 박막

으로 입사되는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 파장증가에 따라 2 부터 9까지 소광계수의 변화를 나타내며 "window" 특성을 갖는 3400[Å]파장범위에서 소광계수가 급격히 감소함을 알 수 있다.

그림2는 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅의 이중층 박막에 대한 광 노출전,후의 Ag가 제거된 박막의 투과도 변화를 나타낸 것이다.

그림2에서 보는 바와 같이 대체로 빛을 노출시킨 박막이 노출시키지 않은 박막에 비하여 투과도가 감소 했음을 알 수 있다.

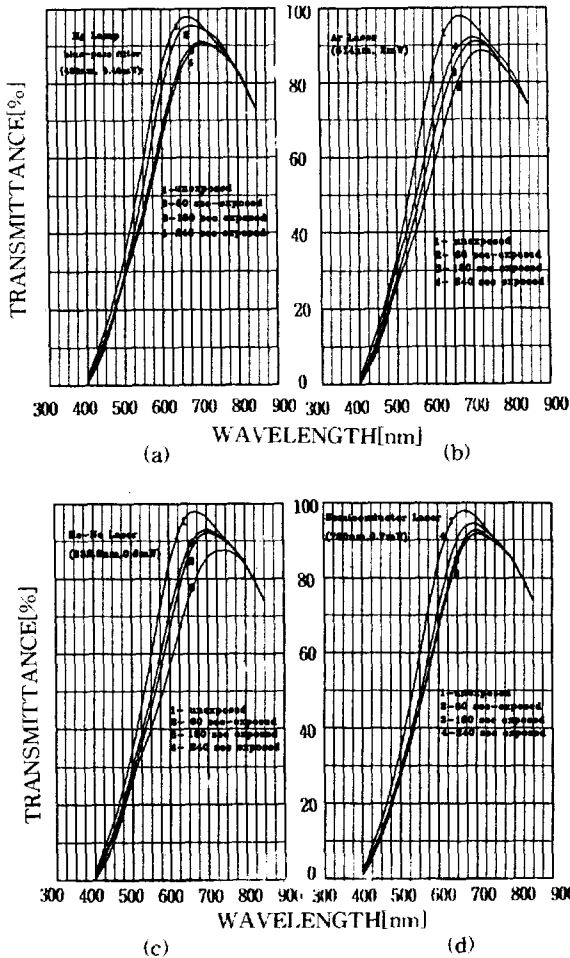


그림 2. Ag/a-Se₇₅Ge₂₅에 대한 노출 전, 후의 Ag가 현상된 박막의 투과도 변화
 Fig. 2. The variation of transmittance in Ag etched Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ thin films for before and after exposure.
 (a)blue-filtered Hg lamp (b)Ar laser (c)He-Ne laser (d)semiconductor laser.

일반적으로 광에너지에 따른 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 의 값을 외삽하면 광학적 에너지갭(E_g)을 얻을 수 있는데 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅에 광을 노출시키지 않고 남아있는 Ag층을 제거한 경우와 노출후 남아있는 Ag층을 제거한 경우에 대한 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 값을 외삽하여 그림 3에 나타내었으며, 표1에 노출 시간에 따른 a-Se₇₅Ge₂₅의 광에너지갭의 크기를 나타내었다.

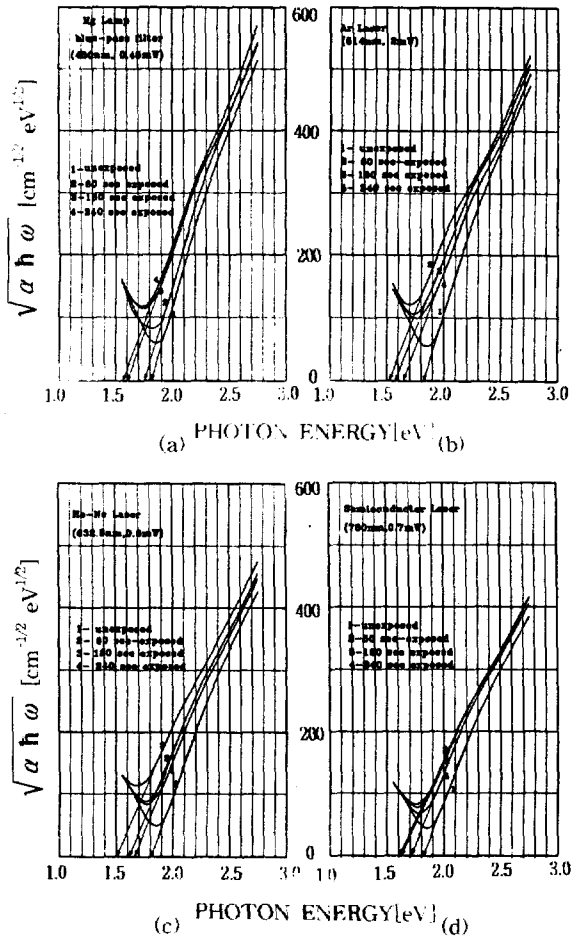


그림 3. Ag/a-Se₇₅Ge₂₅에 대한 노출 전, 후의 Ag가 현상된 박막의 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$
 Fig. 3. $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ in Ag-etched Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ thin films for before and after exposure (a)blue-filtered Hg lamp (b)Ar laser (c)He-Ne laser (d)semiconductor laser.

그림3과 표1에서 보는 바와 같이 모든 광원에 대해 광에너지갭이 장파장으로 이동함을 알 수 있으며, 비정질 갈코게나이드 박막에 대한 무질서도의 척도인 Urbach tail의 기울기 변화를 관찰할 수

표 1. 광노출 시간에 따른 a-Se₇₅Ge₂₅박막의 광 에너지 갭.

Table 1. The optical energy gap of a-Se₇₅Ge₂₅ thin films with photo-exposing time.

exposing time	unexposed	60[sec]	180[sec]	240[sec]
sources				
Hg lamp (430[nm],0.45[mW])	1.81[eV]	1.76[eV]	1.603[eV]	1.584[eV]
Ar laser (514[nm],2[mW])	1.81[eV]	1.59[eV]	1.521[eV]	1.65[eV]
He-Ne laser (632.3[nm],0.6[mW])	1.81[eV]	1.608[eV]	1.50[eV]	1.678[eV]
Semiconductor laser (780[nm],0.7[mW])	1.81[eV]	1.604[eV]	1.62[eV]	1.705[eV]

있다.

수은등을 제외한 세 광원 모두에서 초기 60[sec] 동안의 노출에 대하여 E_g는 -0.2~-0.23[eV]의 광 에너지갭 변화량(ΔE_g)을 나타내며, 조사시간 증가와 더불어 변화의 정도는 점차 감소하여 임의의 경과시간 후에는 양의 변화를 보였다. 또한, 그림 3과 표1의 결과가 노출과위의 차이로 인하여 정확한 해석에는 한계가 있지만 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막 자체가 그림2에서 보는 바와 같이 He-Ne 및 반도체 레이저 파장 부근에서 상당히 큰 투과도 특성을 보임에도 불구하고 Ag 도핑으로 인한 E_g의 변화 정도가 매우 큰 값을 보이는 것을 알 수 있다. 따라서 Ag 광도핑의 1차적 원인은 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막 내에서의 광흡수 보다는 Ag 막 자체의 흡수로 인한 결과로 판단할 수 있다.

노출 dose의 함수로써 Ag의 a-Se₇₅Ge₂₅로의 도핑에 의한 광에너지갭의 변화를 그림4에 나타내었다.

그림4에서 보는 바와 같이 blue-pass filtered 수은등이 조사된 경우를 제외하고 모든 경우의 특성은 "U"의 형태를 나타내고 있다. blue-pass filtered 수은등의 경우에는 E_g의 값이 dose량 증가에 따라 지속적으로 감소하게 되는데 이는 이 광원에 대해 Ag도핑으로 인한 에너지갭이 축소되는, 즉

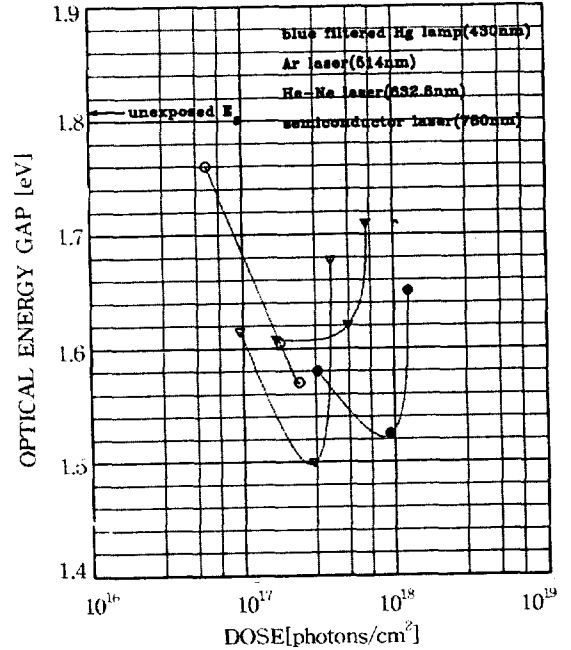


그림 4. dose에 따른 광에너지 갭(E_g)의 변화

Fig. 4. The variation of optical energy gap as a function of dose.

흡수단(absorption edge)이 장파장으로 이동하는 광축화현상이 일어났음을 의미한다. Ar 레이저인 경우는 dose량이 ~10¹⁸[photons/cm²] 이상부터 E_g가 수은등과는 달리 다시 증가하는 특성을 보이는데 이것은 광에 의해 생성되는 열이 임의의 열적 장벽 (thermal barrier)을 극복할 수 있는 정도로 증가된 경우에 흡수단이 단파장으로 이동하는 것으로 설명되는 열표백화 현상의 결과로 판단되며 1980년 K. Tanaka⁹⁾가 제안한 이중전위우물 DWP (double-well potential)의 E-q(energy-configuration)모델에 근접하여 설명이 가능하다. 이러한 "U"형 특성은 a-Se₇₅Ge₂₅의 에너지갭 부근의 광원인 He-Ne 레이저와 에너지갭 이하의 광원으로 사용된 반도체 레이저인 경우에도 나타난다. 특히, He-Ne 레이저의 경우에는 2×10¹⁷[photons/cm²] dose량에 대해 ~0.3[eV] 정도의 큰 밴드 shift가 발생하였으며 이는 Ag박막의 표면 원자밀도가 ~5.98×10¹⁵[atoms/cm²]인 것을 고려할 때 Ag 원자당 ~30[photons]에 해당하는 노출에 해당되는 것이며, 반도체 레이저인 경우에는 상대적으로 흡수단이 단파장으로 이동하는 열표백현상만이 주로 일어남을 볼 수 있다.

광도핑의 정도를 조사하기 위하여 AES를 이용

하여 노출전,후의 박막의 깊이에 대한 농도 분포를 조사하였다. 그림5는 10^{18} [photons/cm²] dose량을 갖는 He-Ne 레이저 노출전,후에 대한 AES 결과로서 노출전의 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막 자체의 조성은 깊이에 따라 불균일하게 감소하였고 Ge의 양이 Se에 비하여 상대적으로 증가하였다.

이러한 조건에서 Ag는 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막 내부로 약 500[Å]으로부터 약 1400[Å]의 깊이에 걸쳐 1 at.% Auger detection limit 이하에 해당하는 극소량이 측정되었다.

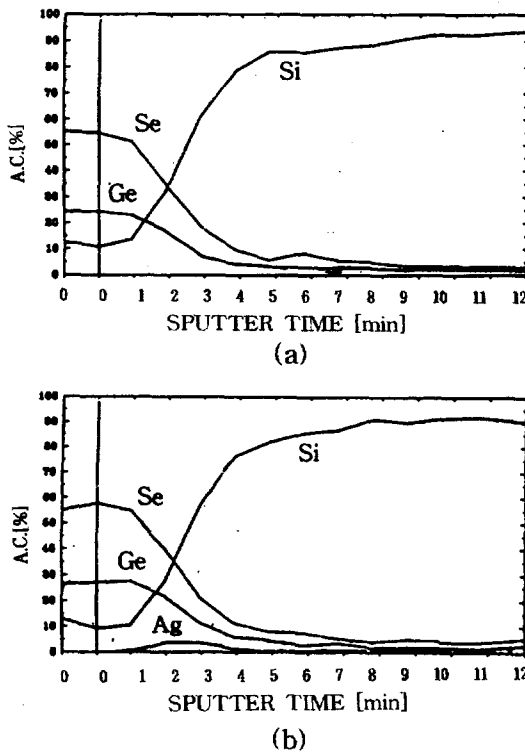


그림 5. He-Ne 레이저 (a)노출전과 (b)180[s] 노출 후의 Se₇₅Ge₂₅ 박막의 AES 깊이 농도 분포

Fig. 5. AES depth profiles in a-Se₇₅Ge₂₅ thin film for (a)before and (b)after 180[s] exposing using He-Ne laser.

IV. 결 론

본 논문에서는 다년간 연구 하여온 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 박막을 선택하여 이중층 박막에 대한 Ag 도핑 현상의 입사 광에너지 의존성을 조사하였다. 실험에 이용한 각 광원의 노출 결과 a-Se₇₅Ge₂₅

의 흡수단 부근에서 투과도의 10% 내외의 변화가 일어났는데 이는 Ag도핑 결과 칼코게나이드 박막의 구조변화가 일어났음을 의미하며, a-Se₇₅Ge₂₅의 에너지갭부근의 광원인 He-Ne 레이저에서 ~0.3[eV] 정도의 가장 큰 밴드 shift를 얻었다. 이는 투과도 특성을 고려할 때 광흡수가 칼코게나이드에서가 아니라 Ag에서 일어남을 뒷받침해 주는 근거가 된다.

blue-pass filtered 수은등을 제외한 모든 광원에 대해서는 E_g의 감소 후,임계 dose량 이상의 광노출 부터는 E_g가 다시 증가하는 U-형 특성이 나타났으며, 이러한 효과는 완전한 열효과가 제거되지 않는한 일반 칼코게나이드 박막의 도핑 특성에 대하여 포괄적으로 관찰될 것으로 사료된다. 이러한 가역적 U-형 특성은 적외선 영역의 반도체 레이저를 조사한 박막에 대하여 더욱 두드러지게 나타났으며 근본적으로 광흑화현상과 열표백화효과의 결과로 비정질 칼코게나이드 박막 내의 변화는 이중전위우물(double-well potential : DWP) 모델을 이용하여 해석할 수 있다.

광조사에 따른 도핑효과는 열에 의한 어닐링효과를 무시할 수 없으며 순수광에 의한 Ag도핑 메커니즘을 해석하기 위해 저온실험이 현재 진행중에 있으며, Ag의 window 파장영역의 광에너지조사에 대한 특성 연구가 병행되고 있다. 이러한 Ag도핑현상은 전자및 이온빔의 에너지원에 대하여도 기대되며, 특히 저에너지를 갖는 집속이온빔 리소그래피(focused ion beam lithography:FIBL)의 레지스트로서 이용가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. A.E.Owen, A.P.Firth and P.J.S.Ewen, "Photo-induced structural and physico-chemical changes in amorphous", Philosophical Magazine B, Vol.52, No.3, pp.347-362 (1985)
2. Y.Hamakawa, "Amorphous Semiconductor", North-Holland, pp.277-294 (1982)
3. M.Yamaguchi,I.Shimizu and E.Inoue, "Diffusion of silver associated with photodoping into amorphous chalcogenides", J. Non-Cryst.Solids,Vol.47, pp.341-354 (1982)
4. M.T.Kostyshin and V.I.Minko, "Photostructural change of amorphous As₂S₃ film", Fiz. Tech. Poluprovodn. ,13, p.809 (1979)
5. A.Yoshikawa, S.Hirota, S.Schi, A.Takeda and Y.Mizushima, "Angstroms resolution in Se-

- Ge inorganic photoresists", Japanese J.Appl. Phys.Vol.20, No.2, pp.L81-L83 (1981)
6. A.V.Kolobov and S.R.Elliott, "The mechanism of photodoping in vitreous chalcogenides", Philosophical Magazine B, Vol.61, No.5, pp. 859-865 (1990)
 7. S.A.Dumford and J.M.Lavine, "The Ag/As₂S₃ photodoping mechanism : Photon absorption", J. Appl. Phys., 74(4), pp.2768-2770 (1993)
 8. H.B.Chung, Y.J.Lee, H.Y.Lee and M.S.Kim," Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 Ag Doping Mechanism 해석[I]", Trans. KIEEME, pp.113 (1994)
 9. K.Tanaka, "Relations between dynamical and reversible photoinduced changes", J. Non-Cryst. Solids, Vol.35-36, pp.1073-1081 (1980)
 10. J.H.S.Rennie and S.R.Elliott, "Investigation of the mechanism of photo-dissolution of silver in amorphous germanium chalcogenide thin films", J. Non-Cryst. Solids, Vol.97 & 98, pp.1239-1242 (1987)

저자소개

이현용



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

정홍배



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

김민수



1968년 5월 27일생. 1993년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업(학사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 석사과정 수료.