

Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 박막의 Ag Doping Mechanism 해석 [I] (광·이온빔 노출에 따른 광학적 특성연구)

김민수*, 이현용, 정홍배
광운대학교 공과대학 전자재료공학과
이영종
여주공업전문대학 전자과

Min-Su Kim*, Hyun-Yong Lee, Hong-Bay Chung
(Dept. of Electronic Material Eng., Kwangwoon Univ.)
Young-Jong Lee
(Yaju Technical College Electronic Eng.)

ABSTRACT

We considered the ion and photo-induced properties as a function of wavelength by exposing the light over the band gap of a-Se₇₅Ge₂₅ and the low-energy defocused Ga⁺ ion beam on Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ thin film. This film acts as a negative resist for photo or ion beam lithography.

We observed that the absorbance coefficient decreased with increasing the photo-exposing time and exposing the ion beam. The bandgap shifts toward longer wavelength called a "darkening effect" are observed in the films exposed to both photons and ions. We suggest that a primary step in the photodoping mechanism is a photon absorption in the Ag layer and a secondary step is in a-Se₇₅Ge₂₅ film layer.

서 론

ULSI시대로 접어든 반도체 소자의 고집적화를 위하여 고분해능 특성을 갖는 적절한 레지스트의 선택 및 리소그래피 기술의 선택이 더욱 중요시되고 있다.

현재 광 lithography에서 사용되고 있는 유기질 폴리머 계열의 레지스트인 경우, 회전도포나 분사도포에 의한 불균일한 도포효과로 인하여 미세 패턴 공간상의 변형을 초래하게 되어 미세선폭제어에 어려움이 있다. 그러나 열

진공증착, 전자빔증착 및 스퍼터링 증착등의 vacuum process에 의한 비교적 균일한 박막형태로 제작되는 무기질 레지스트인 경우 이러한 문제를 상당히 제거할 수 있다. 특히 Ag 표면층을 갖는 비정질 칼코게나이드 레지스트의 경우 광·전자빔 뿐만 아니라 이온빔에 대하여 높은 감도 및 분해능을 가지고 있으며 O₂등의 가스에 대하여 강한 저항성 및 선택성(selectivity)을 갖는 등의 장점이 있다.

1971년 Shimizu¹⁾은 비정질 칼코게나이드에서 Ag photodoping은 Ag 층 내에서의 원자의 광여기에 기초를 두고 있다고 보고하였으며, 1979년 Kostyshin과 Minko²⁾은 스펙트럼 측정으로 부터 As₂S₃의 band gap(2.4[eV]) 미만의 광에 대하여 Ag층의 광흡수에 의하여 photodoping이 일어난다고 보고 하였다. 또한, 1980년 A.Yoshikawa³⁾은 칼코게나이드 Se-Ge박막위에 Ag층을 형성한후 광노출을 시키주면 Se-Ge박막내로 Ag원자가 광도핑됨에 따라서 화학적 용해도가 뚜렷해 네가티브형 포토레지스트로 이용할수 있음을 제시하였으며, 1982년 Funakoshi⁴⁾등 으로 부터 1991년 Kolobov and Elliot⁴⁾에 이르기 까지 일반적으로 받아 들여 지는 광도핑기구에 의하면 Ag의 높은 이동도로 인하여 확산과정중에 광노출이 되지 않은 곳에서 광노출이 된영역으로 Ag이온의 국부적인 측면확산이동을 초래하게 됨으로써 edge sharpening 효과가 발생되는데 이러한 효과에 의해서 고분해능을 갖는 명확한 이미지 패턴을 기대할수 있다.

또한 Liang⁵⁾은 1988년 Ag/As₁₀Ge_{22.5}Se_{67.5} 박막에 대

하여 전자빔 노출에 의한 "surface topological effect"가 발생하며 이 효과는 이온빔에 대하여도 기 대된다고 발표하였다. 이에 우리는 나년간 광 및 이온빔리소그라피 특성 연구에 이용하여 온 바⁶⁾ 있는 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅박막을 선택하여 a-Se₇₅Ge₂₅의 에너지갭(1.9[eV]) 이상의 광에너지 및 low-energy defocused Ga⁺ 이온빔 조사에 따른 광학적 특성을 고려하여 Ag의 doping 기구해석에 접근하고자 한다.

실험 방법

박막제작을 위해 기판은 corning glass-7059 (밀도: 2.76 g/cm³, 50×50×1.2[mm])를 사용하였고, 종류수, 아세톤, 이소프로필 알코올 순으로 초음파 세척기로 세척후 건조시켰다.

a-Se₇₅Ge₂₅ 과 Ag 박막은 Mo boat를 사용하여 열증착 방법에 의해 ~10⁻⁵[Torr]에서 증착속도 5[Å/sec]로 형성하였고 그때 a-Se₇₅Ge₂₅ 박막 및 Ag 두께는 각각 2000[Å] 및 100~300[Å]으로 하였다.

제작된 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 레지스트의 광노출은 blue path 필터를 갖는 수은등(400[W])를 이용, 박막표면의 출력을 광전력미터(optical power meter)로 측정, 0.45[mW/cm²]를 유지하였으며 노출시간은 30~270[sec]로 하였다.

defocused Ga⁺ 이온빔 노출은 9 [keV], 9.3 × 10¹⁰ [ions/cm²]를 갖도록 하였다. 그림1에 defocused 이온빔 노출 장치에 대한 개략도를 나타내었다.

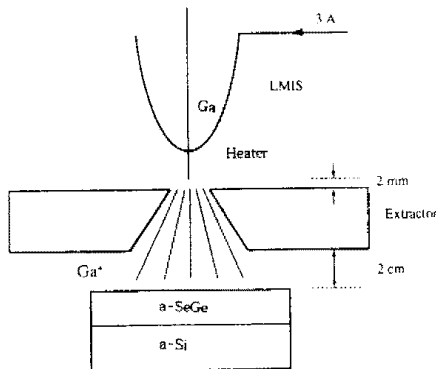


그림1. Ga⁺ 이온 노출장치의 개략도

광 및 이온빔 노출후 남은 표면 Ag 층은 HCl : HNO₃ : H₂O=1:1:3의 현상액에서 30[sec]동안 에칭한 후, 3000~9000[Å] 파장범위에서 UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 투과도 및 반사도를 측정하였다.

결과 및 고찰

그림2는 Corning glass위에 증착된 두께 100,200 및

[Å]의 Ag 층에 대한 투과도 곡선으로서 320[nm] 파장 영역 즉, 3.8[eV]의 광에너지에 대하여 "Ag window"특성을 가지며 특히 100[Å] 두께의 Ag층은 이파장 영역에 대하여 거의 80[%]이상의 투과도를 보이므로 이 영역에서의 소광계수(extinction coefficient)의 두드러진 감소를 나타내게 된다. S.A.Dumford 등에 의하면 이 파장범위의 광노출시 Ag층의 광흡수가 상당히 감소 즉 chalcogenide 박막에서의 흡수가 상대적으로 증가 했음에도 불구하고 Ag/As₂S₃ 레지스트의 negative-type 특성을 얻기 위한 단위면적당 photon의 수(sensitivity)가 248[nm] 파장에 비하여 20배 이상 감소하는 특성을 얻었다. 이는 chalcogenide에서의 광흡수보다는 Ag층에서의 광흡수가 photodoping효과의 일차적 원인이됨을 증명하는 것이다. 그림2에서 보는 바와 같이 100[Å] 두께의 Ag층은 blue light 파장(455~492[nm])에 대하여 50[%]의 투과도를 나타낸다.

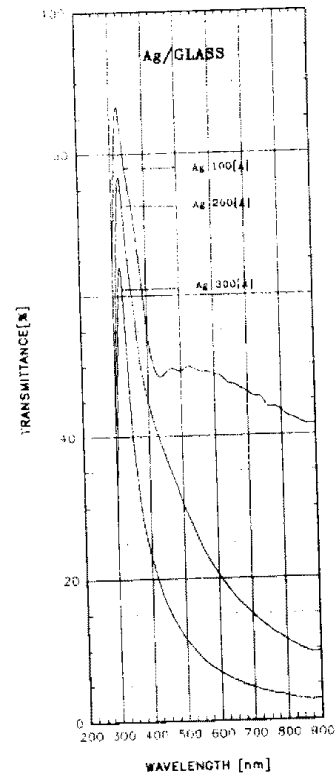


그림2 : 두께 100,200 및 300 [Å]의 Ag 층에 대한 투과도

그림3은 100[Å] Ag / 2000[Å] a-Se₇₅Ge₂₅에 대한 증착 직후와 0.45[mW] blue light 노출양에 따른 (a)투과도 및 (b)반사도 특성으로 blue 파장 범위에서 투과도는 10[%]미만의 값을 유지하였고 반사도는 극소값을 보이며 180[sec]의 노출에 대하여 5[%]정도의 감소를 나타내었다.

그림4는 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅의 노출전 그리고, 노출 후 남아있는 Ag층을 제거한 경우의 (a)흡수계수와 광에너지에 따른 (b)($\alpha h \omega$)^{1/2}의 값으로 곡선(b)의 외삽으로 부터 광에너지갭(E_g)을 얻을 수 있다.

그림4(b)에서 보는 바와 같이 증착직후의 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅

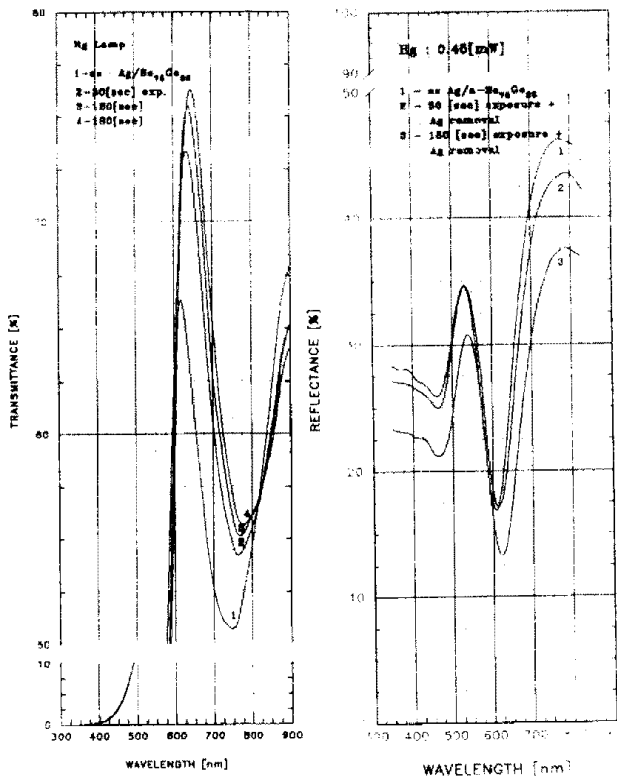


그림3 : Ag 100[Å] / a-Se₇₅Ge₂₅ 2000[Å]에 대한 증착 직후와 0.45 [mW] blue light 노출시간에 따른 (a)투과도 및 (b)반사도

이층막의 흡수단(absorption edge)은 약 1.8[eV]로서 a-Se₇₅Ge₂₅의 값(실선)보다 작은값을 보이며 노출 시간이 증가함에 따라 흡수단은 장파장 쪽으로 이동하며 노출시간이 270[sec]인 경우 흡수단의 변화량 ΔE_g 는 a-Se₇₅Ge₂₅에 비하여 2.5[eV]정도로서 이는 광노출에 의한 Ag이 도핑의 결과가 a-Se₇₅Ge₂₅의 구조 변화를 이끄는 것으로 해석할 수 있다.

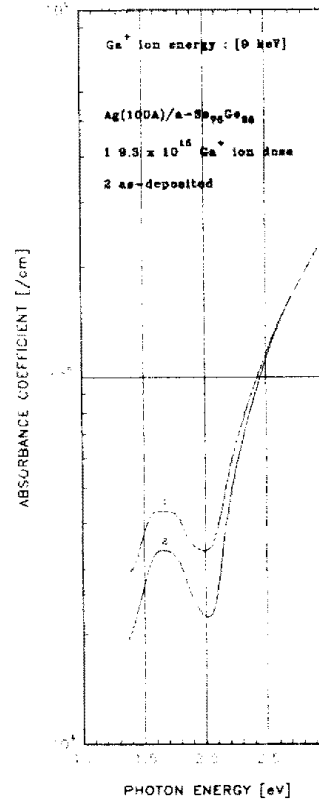


그림5 : 이온빔이 조사전,후의 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅ 흡수계수

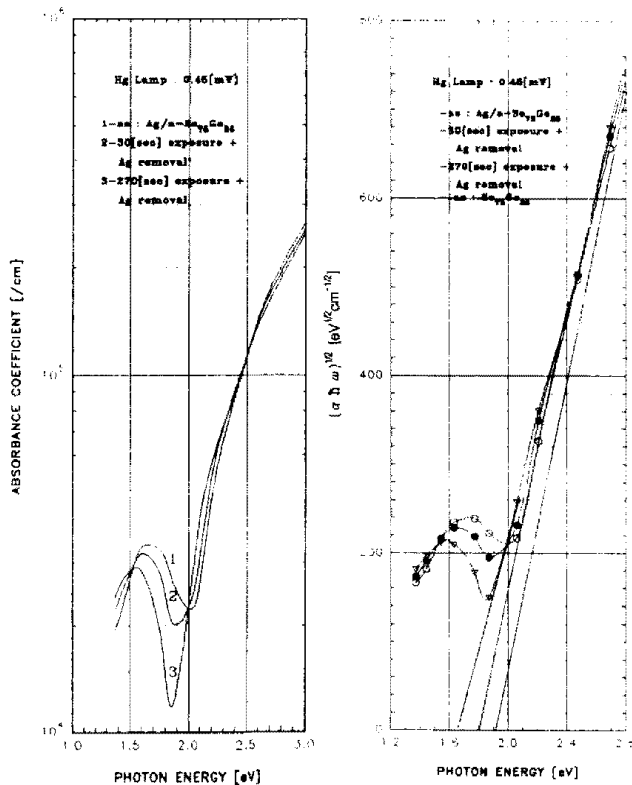


그림4 : Ag/a-Se₇₅Ge₂₅의 광노출전과 노출후 남아있는 Ag층을 제거한 경우의 (a)흡수계수와 (b)($\alpha h \omega$)²

Ga⁺ defocused 이온빔(9[eV])의 dose를 9.3x10¹⁵[cm⁻²]로 하여 Ag/a-Se₇₅Ge₂₅에 조사한 경우 흡수계수의 변화를 그림5에 나타내었다.

REFERENCE

- 1) Shimizu, H.Sakuma, H.Kokado, and E.Inoue, Bull. Chem, Soc. Jpn., 44, 1173 (1971)
- 2) M. T. Kostyshin and V. i. Minlo, Fiz. Tekh. Poluprovodn., 13, 809 (1979)
- 3) A. Yoshikawa, O.Ochi, H.Nagai, Y.Mizushima, Appl Phys. Lett., Vol. 29, pp.677-679, 1976
- 4) A. V. Kolobov, S. R. Elliott, and M.A. Taguirdzhanov, Philos., Mag. B61, 857 (1990)
- 5) Y.C.Liang, K.Tada, J.Appl.Phys., 64(3), 1378 (1988)
- 6) H.Y.Lee and H.B.Chung, J. of IEEME, to be published, (1994)