

고체 표면 식각 및 평탄화를 위한 가스 클러스터 이온원 개발

Gas Cluster Ion Source for Etching and Smoothing of Solid Surfaces

송재훈, 최덕균*, 최원국

(Jae-Hoon Song, Duck-Kyun Choi*, Won-Kook Choi)

Abstract

An 150 kV gas cluster ion accelerator was fabricated and assessed. The change of surface morphology and surface roughness were examined by an atom force microscope (AFM) after irradiation of CO₂ gas clusters on Si (100) surfaces at the acceleration voltages of 50 kV. The density of hillocks induced by cluster ion impact was gradually increased with the dosage up to 5×10^{11} ions/cm². At the boundary of the ion dosage of 10^{12} ions/cm², the density of the induced hillocks was decreased and RMS (root mean square) surface roughness was not deteriorated further. At the dosage of 5×10^{13} ions/cm², the induced hillocks completely disappeared and the surface became very flat. In addition, the irradiated region was sputtered. CO₂ cluster ions are irradiated at the acceleration voltage of 25 kV to remove hillocks on indium tin oxide (ITO) surface and thus to attain highly smooth surfaces. CO₂ monomer ions are also bombarded on the ITO surface at the same acceleration voltage to compare sputtering phenomena. From the AFM results, the irradiation of monomer ions make the hillocks sharper and the surfaces rougher. On the other hand, the irradiation of CO₂ cluster ions reduces the height of hillocks and planarize the ITO surfaces. From the experiment of isolated cluster ion impact on the Si surfaces, the induced hillocks nm high had the surfaces embossed at the lower ion dosages. The surface roughness was slightly increased with the hillock density and the ion dosage. At higher than a critical ion dosage, the induced hillocks were sputtered and the sputtered particles migrated in order to fill valleys among the hillocks. After prolonged irradiation of cluster ions, the irradiated region was very flat and etched.

Key Words : cluster ion impact; surface smoothing; sputtering; surface embossment; surface migration

1. 서 론¹⁾

최근에 들어 가스 클러스터 이온 빔 기술은 표면 식각 및 shallow-junction 분야에서 많은 주목을 받고 있는데 이러한 이유는, 클러스터이온의 높은 운동량 전달과 낮은 침투 깊이는 일반 단량체 이온에 비해 10배에서 100배 정도 높은 sputtering 수율로 인한 것이다 [1,2]. Beuhler 등[3]은 이러한

클러스터 이온의 sputtering 효과에 대한 모델을 제시하였으며 Sigmund [4]는 또 다른 모델을 제시한 적이 있다. 거시적인 관점에서 충돌을 본다면 탄도 충돌에 의해 분화구가 만들어진다. 초음속의 클러스터 이온이 100 kV로 가속되어져 Si 표면상에 충돌할 경우 수 nm 크기의 hillock이 Si 표면상에 발생하게 되고 이러한 hillock들은 AFM을 통해서 관측할 수 있다. 이러한 현상은 충돌시 생긴 충격파로 인한 타겟 물질의 탄성 되튐으로 설명되어지고 있다 [5,6]. 그리고 이러한 클러스터 이온을 표면에 장기간 조사할 경우 표면의 평탄화 현상이 관측되었다. 한편 Yamada 등 [7,8] 등은 클러스터 이온을 매우 낮은 dose로 표면에 조사하여 관측한

한국과학기술연구원 박막기술연구센터
(서울특별시 성북구 하월곡동 39-1,
Fax: 02-958-6851
E-mail : wkchoi@kist.re.kr
* 한양대학교 무기재료공학과

결과 hillock이 생성되는 것이 아니고 분화구가 형성된다고 발표하였으며 AFM보다 10배 정도 분해능이 뛰어난 STM으로 이를 확인하였다. 이 보고에 따르면 표면 평탄화의 주요 기구는 어느 정도 깊이까지 타겟 물질의 sputtering과 충돌로 인해 유발된 hillock 사이의 계곡들의 채워짐이며, 최종적으로 평탄한 표면이 얻어지게 되면 더 이상의 표면 거칠기의 감소를 일어나지 않는다고 주장하였다.

현재까지 이온 dose의 변화에 따른 표면 구조 변화와 이와 관련한 표면 평탄화 및 sputtering 기구에 대한 체계적이 조사가 아직 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 CO₂ 클러스터 이온 가속기를 제작하고 이를 Si 및 ITO 표면에 여러 가지 dose 별로 조사하여 표면구조의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

그림 1은 150 kV 가스 클러스터 이온 가속기의 개략도이다. CO₂ 클러스터는 지름이 0.11 mm이고 길이가 26 mm인 석영 Naval 노즐을 통해서 5기압의 CO₂ 기체를 단열 팽창시킴으로서 만들 수 있었다. 직경 0.5 mm의 스킴머와 노즐 사이의 압력은 로터리와 부스터 펌프를 이용하여 공급 압력 5기압시 70 mTorr까지 배기할 수 있었다. 이렇게 만들어진 중성 CO₂ 클러스터를 이온화시키기 위해서 텅스텐 필라멘트로부터 방출된 열전자를 150 V로 가속시켜 충돌시켰다. 이렇게 이온화된 CO₂ 가스 클러스터는 50 kV에서 가속을 시켰다. CO₂ 가스 클러스터의 평균 크기는 750개이었으며 플럭스는 약 10⁹/cm²·s이었으며 더 자세한 실험 방법은 참고 문헌 [9]에 나타내었다.

그림 2는 공급 압력 1기압과 5기압에서의 CO₂ 이온의 비행시간 질량 스펙트럼이다. 공급 압력이 1기압인 경우에는 모노머 이온에 해당하는 약 0 μs 부근에서 한 개의 피크만 관찰이 된 반면에 5기압에서 측정된 비행시간 스펙트럼에서는 클러스터 이온에 해당하는 약 400 μs 부근에서 큰 피크가 관찰이 되었다. Si 웨이퍼는 CO₂ 클러스터 이온을 조사하기 전에 잔류 유기물을 제거하기 위해서 TCE, 아세톤, 메탄올, 에탄올을 이용해서 각각 10 분 동안 세척을 하였고 표면에 존재하는 산화물 층을 제거하기 위해 묽은 불산 용액을 사용하였다. ITO 기판의 경우에는 비저항이 60~80 Ω·cm인 상업용 기판을 이용하였고 25 kV로 가속을 시킨 클

러스터 이온을 5×10¹⁴/cm²까지 표면에 조사하였다. Si 웨이퍼의 경우에는 클러스터 이온을 50 kV로 가속하여 5×10¹⁰에서 5×10¹³/cm² 만큼 조사하였으며 이들 기판의 표면 구조의 변화와 거칠기의 변화를 AFM을 이용하여 관찰하였다.

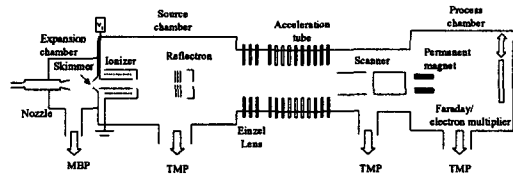


그림 1. 150 kV 클러스터 이온 가속기 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of 150 kV cluster ion accelerator

3. 결과 및 고찰

그림 3는 여러 가지 이온 dose에 따른 Si 표면의 AFM 이미지이다. 5×10¹⁰/cm²만큼 표면에 조사한 경우 (그림 3(a)) 뾰족한 종유석 모양의 hillock들이 표면에 클러스터 이온의 조사로 인하여 생겼으며 이로 인하여 표면 거칠기는 0.45에서 1.15 nm로 증가하였다. 이때 발생한 hillock의 개수는 클러스터 이온의 dose에 해당이 되고 조사한 클러스터의 크기 분포는 수 nm 폭과 수십 nm 높이의 hillock의 크기에 영향을 준다. Gspan도 또한 100 keV CO₂ 클러스터 이온을 Si 표면에 10¹⁰/cm²만큼 조사하였을 경우 hillock이 생성되는 것을 관찰하였으며 조사량을 증가시킨 경우 hillock의 밀도 또한 증가하는 것을 관찰하였으며 이는 본 실험의 결과와도 잘 일치하는 것이다. 사파이어와 같은 절연체 상에 클러스터 이온을 충돌시켰을 경우 hillock들이 발생하였고 이를 AFM으로 확인한 반면 Ar 클러스터를 HOPG와 Au와 같은 금속성 표면에 충돌시켰을 경우에는 분화구가 관찰이 되었으며 STM을 통해서 이를 확인한 보고가 있다 [10,11]. 그러나 탄소 1~90개로 구성된 탄소 클러스터의 경우에는 HOPG 표면에 탄소 클러스터를 충돌시켰을 경우에는 hillock이 관찰된 보고도 있다 [11]. 이러한 차이는 AFM과 STM간의 분해능의 차이로 인한 것으로 생각되어지며 따라서 클러스터 이온 충돌로 인한 hillock의 형성은 참고 문헌 [12]의 결과와 잘 일치한다.

이온 dose를 5×10¹⁰/cm²보다 10배 더 증가시켜서

present a strain field contrast parallel to the thickness direction of precipitate and an insignificant trails on the edge of precipitate as shown in fig. 5. This means that an induced strain still remains after a prolonged aging (300 hours) and acts as one of the important energy acting in the morphology evolution.

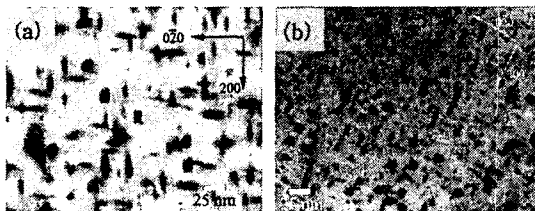


Fig. 5. TEM micrographs showing the evolution of precipitation aged at (a) 300°C, 300 hours and (b) 450°C, 300 hours.

Fig. 6 shows $\langle 100 \rangle$ HRTEM image of aged sample, denoting aligned HgTe nano discs precipitated in PbTe matrix. All three types of aligned nano-disc can be seen with a good periodicity.

In fig. 7, the thickness growth of HgTe nano-disc is shown. As can be seen in this figure, this evolution happens by the rearrangement of atom within HgTe nano-discs, because their density is not changed after the thickness growth.



Fig. 6. The $\langle 001 \rangle$ HRTEM images showing the distribution of all three types of precipitates in PbTe-2.5HgTe alloy aged for 300 hours at 300°C.

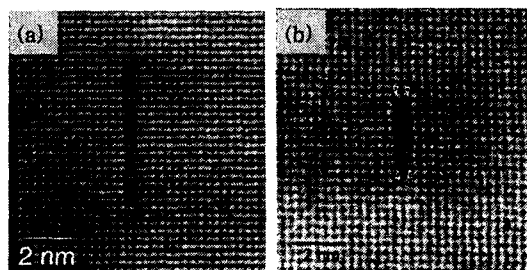


Fig. 7. HRTEM images of HgTe nano-disc showing thickness growth; aged for a) 125 hours and b) 300 hours at 300°C.

The practical implication of the shape change is that nanocrystals of various shapes and sizes can be made by simple heat treatment and, perhaps more importantly, with a high quality interface. It is somewhat unusual to have a precipitate system where the shape evolves without any change in interface structure. As the precipitate coarsens, an incoherent interface becomes energetically more favorable as strain energy is released at the expense of interface energy. However, the shape evolution of HgTe occurs without such change, suggesting the existence of a mechanism that relaxes strain energy during coarsening. It is believed that the mechanism of strain energy relaxation is related to the disorder-order phase transformation occurring within HgTe precipitates. As shown in fig. 3, the presence of a disk-shaped precipitate creates a long-range strain field in the PbTe matrix. The presence of such an extensive strain field is rather unexpected because the lattice mismatch between the equilibrium state of PbTe and HgTe is less than 0.1%. This amount of strain is too small to account for the large strain field observed. HRTEM analysis indeed indicates that the PbTe matrix near the HgTe disk is under nearly 10% tensile strain. Both conventional TEM and HRTEM analysis show that the strain decreases with aging, which can be seen in fig. 7(a). The presence of a large tensile strain in PbTe near the HgTe disk and its subsequent reduction with the shape evolution suggest that the initial HgTe phase has a larger volume than its equilibrium state. One of the easiest ways to account for a larger than equilibrium volume is with a

disordered structure. Although not presented in this paper, our additional characterization with Raman spectroscopy provides supporting evidence that the order-disorder phase transformation occurs within HgTe and is responsible for the shape evolution observed in the current investigation. From figs. 3(a) and 7, the evolution of HgTe nano-disc can be summarized using a simple model as in fig. 8, which will be discussed in detail in next paper.

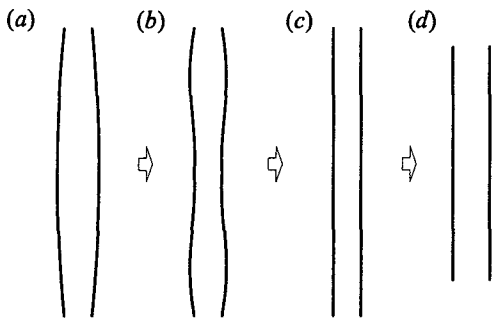


Fig. 8. A model for HgTe nano-disc evolution.

4. CONCLUSIONS

Using TEM study, the following unique experimental results were obtained and analyzed for the precipitation behavior of PbTe-HgTe semiconductor alloys.

(1) The controlled precipitation process in the compound semiconductor alloy systems is very effective in producing nanostructures consisting of a matrix phase of higher bandgap compound semiconductor and nanocrystals of lower bandgap semiconductor, which is ideal for quantum dot nanostructure.

(2) The initial shape of precipitates is believed to be a spherical. The actual observation of a sphere, however, was very difficult due to the short duration time of such stable embryos. Only strain field contrast, generated by the spherical precipitates, can be observed using conventional TEM study.

(3) Disc shaped precipitates are formed from spherical embryos as a result of high strain energy minimization involved in spherical precipitates and exist as stable precipitates

nearly up to the final stage of the precipitation.

REFERENCES

- [1] T. Takagahara, *Phys. Rev.* **B36**, 9293 (1987).
- [2] Y. Z. Hu, M. Lindberg, and S. W. Koch, *Phys. Rev.* **B42**, 1713 (1990).
- [3] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- [4] U. Bockelmann, G. Bastard, *Phys. Rev.* **B42**, 8947 (1990).
- [5] M. Lee and C.-U. Kim, *Physica* **B304**, 267 (2001).
- [6] J. W. Martin, *Precipitation Hardening*, Pergamon, New York, 1968.
- [7] G. Thomas and M.J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials*, Wiley & Sons, New York 1979.
- [8] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Oxford University Press, New York, NY, 1995.