

비정질 $Se_{75}Ge_{25}$ 박막의 Ga^+ 소스를 사용한 FIB 입사에 따른 이온농도 분포에 관한 연구

A study on the ion-concentration distribution using by FIB irradiated on amorphous $Se_{75}Ge_{25}$ Thin film

임기주*, 이현용**, 정홍배*

ki-Joo Im*, Hyun-Yong Lee**, Hong-Bay Chung*

Abstract

As an energetic focused-ion beam (FIB) is irradiated on an inorganic amorphous thin film, a majority of ions, without a reflection at surface, is randomly collided with constituent atoms in thin film, but their distribution exhibits generally a systematic form of distribution. In our previous paper, we reported the concentration distribution and the transmission per unit depth of Ga^+ ions penetrated into a- $Se_{75}Ge_{25}$ thin film using the LSS-based calculation. In this paper, these simulated results are compared with those obtained by a conventional profile code(ISC) and a practical SIMS profile. Then, the results of LSS-based calculation have only a small difference with those of code and SIMS. Especially, in the case of Ga^+ -FIB with an accelerating energy of 15keV, the depth of the maximum ion concentration is coincident with each other in an error range of $\pm 5A$.

Key Words(중요용어) : Focused-ion beam(집속이온빔 :FIB), Lindhard-Scharff-Schiott(LSS이론), Monte-Carlo Simulation(몬테칼로 전산모사)

1. 서론

최근 반도체 산업은 점점 각종 전자장치부품 및 소자의 고 집적화를 요구하며 이러한 부품 및 소자의 제작을 위한 리소그라피 기술은 더욱 초 미세 패턴을 요구하고 있다. 그동안 연구되어온 방법 중에서 미래의 차세대 기술중 하나인 집속 이온빔 리소그라피(Focused Ion Beam Lithography, FIBL)방법에 대한 관심이 국내에서는 아직 미진하지만 미국 등 여러 나라에서 활발히 연구되고 있다.^{1)~3)}

현재 미세패턴 형성방법 중에서 주종을 이루는 광 리소그라피(Photo Lithography)방법은 광원개발에 따른 분해능

의 한계를 이미 나타내고 있으며 현재 새로운 광원으로 KrF 엑시머 레이저광(0.248 μm)이 대체되고 있지만 이내 한계에 도달 할 것으로 보이며 최근에는 ArF 엑시머 레이저광(0.193 μm)을 이용하는 기술이 연구되고 있지만 이 방법 또한 많은 문제를 가진다.⁴⁾ 광 리소그라피와는 달리 무 마스크 공정이 가능한 전자빔 리소그라피(Electron Beam Lithography, EBL)에서는 광 리소그라피에 비해 높은 해상도를 가지지만 낮은 생산성과 근접효과(proximity effect)⁵⁾로 인해 어려움을 받고 있다. 현재 광 리소그라피에서는 비교적 해상도화하기 쉬운 패턴과 어려운 패턴 중에서 해상도화하기가 쉬운 패턴은 광 리소그라피 방법으로 처리하고 어려운 패턴은 전자빔 리소그라피 방법을 이용하는 혼용된 Mix & Match 기술⁶⁾이 주목되고 있지만 패턴의 결침 정도 문제로 인해 여전히 어려움을 겪고 있다. 무 마스크 공정이 가능한 리소그라피 기술 중 하나인 집속 이온빔 리소그라피 기술은 전자빔에 비해 훨씬 작은 근접효과와 레지스트의 높은 감

* : 광운대학교 전자재료공학과 (서울특별시 노원구 월계동 447-1호, Fax: 02-943-3590, E-mail: hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr)
** : 동북대학교 금속재료연구소 1999년 8월 11일 접수, 2000년 2월 16일 심사완료

도 그리고 이온 경로에 대한 거의 일정한 이온의 흡수능의 장점을 가지고 있어 광 리소그래피를 대체할 리소그래피 기술로 연구되고 있다.

이러한 집속 이온 빔 리소그래피방법에서 주로 연구되는 부분은 입사되는 이온빔에 대하여 감도가 우수하고 패턴 형성시 분해능과 대비도의 값이 높은 매질개발에 초점이 맞추어져 있다. 특히 무기질 칼코게나이드 박막은 폴리머 계통의 유기질 레지스트에 비해 감도가 우수하고 패턴 형성시 분해능과 대비도의 값이 두드러진 특성^[3]을 가지고 있어 그 응용성이 높은 것으로 판단되어 많은 연구가 진행중이다. 최근에는 집속이온빔을 조사하는 경우 높은 에너지의 이온빔이 기판 위에 형성된 레지스트에 직접 노출되어 기판으로의 이온 투과에 의한 기판 훼손이 문제가 되어^[4] 이를 최소화하는 방안으로 레지스트의 두께를 이온 투사 범위보다 크게 하는 방안이 제시되었다.

따라서 본 논문에서는 이전에 발표했던 비정질 박막에서의 이온침투 현상에 대한 해석방법^[5-6]에서 설정했던 LSS Theory Calculation 모델에서 예상된 저에너지 집속이온빔에 따른 박막내에서의 이온의 농도 분포를 확인하기 위해 다시 최적의 레지스트 두께와 저 에너지 입사에 따른 농도분포를 확인하고 이를 최근에 나온 상용 시뮬레이션 Tool인 Implant Science Co의 Profile Code 와 비교하였으며 실제 박막내에서 이온 주입의 농도 분포를 확인하기 위해 SIMS 분석을 수행하여 제시된 모델을 검증하고자 한다.

2. 실험방법

표면 산화막을 제거한 순도 99.999%의 Se과 Ge 시료를 전자천평(AIsep, MEV-198A)에 의해 화학양론적 조성의 원자량비를 갖도록 평량하였다. 평량된 시료는 석영관($\phi = 12\text{mm}$)에 넣어 약 2×10^{-5} Torr로 진공봉입 하였다. 진공 봉입된 석영관을 전기로에 넣고 220℃에서 2시간, 650℃에서 2시간, 1000℃에서 24시간동안 순차적으로 가열하였으며 이때 용융된 시료의 균일한 혼합을 위해 1시간 간격으로 흔들어서 주었다. 그후 공기중에서 10초간 냉각시킨 후 차가운 물속에서 급랭시켜 벌크 시료를 제작하였다.

기판으로는 Si(100)를 탈이온 중류수, 초순도 T.C.E (trichloroethylene), 아세톤, 메틸알코올 순으로 초음파 세척하여 사용하였다. 세척된 기판위에 Mo-boat를 이용하여 1×10^{-5} Torr의 진공도에서 열증착하여 비정질 박막을 제작하였다. 이때, 박막의 n두께는 결정 감지기를 이용하여 LSS 이론으로부터 얻어진 최소 두께, Z_{\min} 이상인 850Å이

되도록 제작하였으며, 증착속도는 약 3~5Å/s를 유지하였다.^[5]

이온주입은 제작된 비정질 박막 표면 위에 저에너지의 집속이온빔(FIB)의 형태로 이온을 주입하였다. 이때 FIB는 15(keV)의 가속 전압과 20(pA)의 빔 전류, 그리고0.1(μm)의 빔 직경으로 박막위에 노출을 하였다. 또한 집속이온 빔노출에 따른 박막의 상변화 특성을 조사하기 위해 XRD(X-ray diffraction ; D/Max-3C) 분석을 행하였고 특히 이온으로 제시된 이온분포에 따른 조성 분석을 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy: Physical Electronics 660) 분석을 행하였으며 주입된 이온의 침투깊이에 따른 농도 분포를 알아보기 위해 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy: Cameca IMS-4F)을 수행하였다.

3. 모델 설정 및 고찰

3.1 에너지 손실

레지스트내에 입사한 이온은 전자 충돌과 핵 충돌의 서로 독립된 정지 작용에 의해 에너지를 잃고 정지하게 된다. 레지스트의 전자와 핵에 의한 단위길이당 입사 이온의 에너지 손실은 레지스트의 원자밀도를 N이라 할 때 전자 정지력을 $S_E(E)$, 핵 정지력을 $S_N(E)$, 초기 입사 에너지를 E로 나타낼 경우 식 (1)로 표현할 수 있다.

$$-\frac{dE}{dx} = N[S_E(E) + S_N(E)] \quad (1)$$

LSS 이론^[7]에 의해 제시된 일반 산란 함수 $f(t^{1/2})$ 를 이용하여 핵 정지력에 대한 유효 미분 산란 단면적($d\sigma$)을 계산하여 무 차원의 일반화된 에너지와 길이를 제시하였다. 여기서 핵 정지력, S_N 은 Win-terbon 근사식^[7]을 이용하여 다음 식 (2)와 같이 단순화 할 수 있다.

$$\begin{aligned} S_N(E) &= \int_0^{t_{\max}} T_N d\sigma_N(E, T_N) \\ &= \frac{C_R}{C_E N \epsilon} \int_0^\epsilon f(t^{1/2}) dt^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

전자에 의한 정지력, $S_E(E)$ 은 매우 높은 에너지에서는 Beth 이론^[9]을 만족하며 입사 속도에 반비례적으로 감소하지만 리소그래피에 이용되는 비교적 저 에너지의 영역에서는 자유전자가 전자 가스를 형성하는 것으로 가정한 LSS 이론을 만족한다. 따라서 전자 정지력 $S_E(E)$ 와 일반화된 전자 정지력, $S_N(\epsilon)$ 는 각각 식 (3),(4)에서 처럼 입사 이온의 속도에 비례하는 관계를 나타낸다.

$$S_E(E) = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right)_E = K\sqrt{E} \quad (3)$$

$$S_E(\epsilon) = \left(\frac{d\epsilon}{d\rho} \right)_E = k\sqrt{\epsilon} \quad (4)$$

그림 1은 Ga⁺ 이온에 대한 비정질 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트에 대한 규격화 에너지에 따른 핵 에너지 손실과 전자 에너지 손실. 에너지 손실 $(dE/dx)_{N, E}$ 을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 Ga⁺ 이온인 경우 500keV 미만의 에너지 범위에서는 전자정지력 보다는 핵 정지력 성분이 우수한 특성을 갖게 된다. 또한 전자와 핵 정지력의 성분을 합한 전체 에너지 손실은 전체 에너지 범위에 걸쳐 비교적 일정한 크기를 보이며 이러한 특성은 실제 리소그래피 공정 중의 입사되는 전체 이온 에너지범위에서 오히려 장점으로 작용할 수 있다.

3.2 이온 범위

입사 이온이 레지스트표면에 수직으로 입사되어 레지스트 내에서 에너지를 전달하고 정지 되는 경우 정지위치인 이온 입사방향에 대하여 어느 정도 벗어나게 된다. 따라서 이때 이온이 총 이동한 거리를 총 범위, R로 나타내고 이온 입사 방향에 대하여 최대 정지 위치분포를 보이는 표면으로부터의 평균거리를 이온투사범위(projected range), RP로 나타내고 이온 분포에 대한 표면과 수직 방향과 수평 방향의 표준편차인 struggling을 각각 ΔRP 와 ΔR_{\perp} 로 나타내었다. 이온이 이동한 총 거리, R은 입사이온이 레지스트내 평

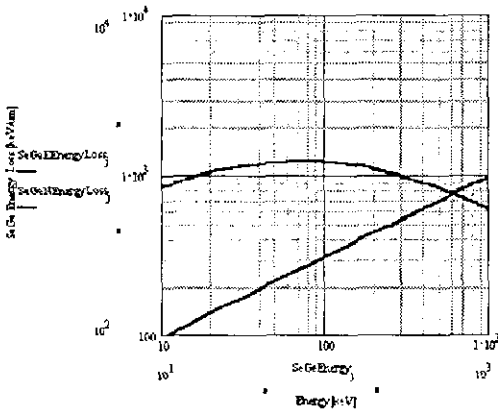


그림 1. Ga 이온과 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트에 대한 규격화 에너지에 따른 전자 및 핵 에너지 손실
Fig. 1. Electronic and nuclear energy loss with thenormalized energies for the combination of Ga⁺ ion and Se₇₅Ge₂₅ resist

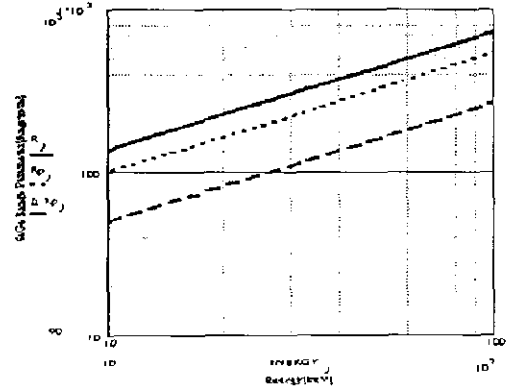


그림 2. Ga⁺ 이온에 대한 입사에너지 변화에 따른 비정질 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트의 매개 변수 RP와 ΔRP
Fig. 2. The resist parameter RP and ΔRP as a function of the incident energy for Ga⁺ ion in a-Se₇₅Ge₂₅ resist

균자유 행정을 가지고 이동하는 동안의 에너지 손실을 감안 할 때 식(1)에 의해 다음과 같이 구해진다.

$$R(E) = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_N(E) + S_E(E)} \quad (5)$$

식(5)의 결과에 따라 비정질 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트 박막내에 서 Ga⁺ 이온에 대한 입사에너지 변화에 따른 R, RP와 ΔRP 를 나타내면 그림 2와 같다.

그림 2 에서 보는 바와 같이 모두 입사되는 에너지에 대하여 지수함수 형태의 선형적인 관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

3.3 이온 농도 분포와 이온 투과율

레지스트 내로 주입된 이온 농도 분포를 알아보기 위해 대칭성을 갖는 Gaussian 근사를 고려하고 일단, 후방산란된 이온을 고려하지 않으면 레지스트 두께 (x)에 따른 주입 농도 N(x)는 dose량, ϕ 와 RP 및 ΔRP 의 함수로 나타낼 수 있으므로 다음과 같은 식 (6)과 같이 단순화 시킬 수 있다.

$$N(x) = \frac{2\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p [1 + \text{erf}(R_p/\sqrt{2}\Delta R_p) \exp\{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\}]} \quad (6)$$

박막내에서 이온의 농도분포를 알게 되면 농도분포로부터 이온의 투과율 T를 얻을 수 있으므로 레지스트 두께 (x)에 따라 변화되는 투과율, T를 나타내 보면 식(7) 과 같이 구할 수 있다.

$$T = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{d - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right) \quad (7)$$

입사되는 이온이 박막내에서 99.99 %의 이온을 흡수되기 위해서는 이온의 투과 계수가 10⁻⁴ 이하가 되어야 한다. 그러므로 투과계수가 일단 10⁻⁴ 이하인 조건에서 식(7)으로부터 레지스트의 기판이 이온에 의해 손상되지 않는 최소의 두께 조건을 찾을 수 있는데 최소두께, Z_{min} 는 Z_{min} ≃ RP + 4ΔRP 인 관계식을 얻을 수 있다.

3.4 Monte-Carlo 시뮬레이션

레지스트 내의 이온산란에 대한 정보를 Monte-Carlo 시뮬레이션 방법으로부터 구하여 얻어진 데이터를 집속 이온빔 리소그래피에 이용할 수 있으며, 이 방법은 기본적으로 레지스트로 입사된 이온의 연속적인 충돌을 통한 이온 투사의 과정을 시뮬레이션 할 수 있는 장점이 있다.

그림 3은 Monte-Carlo 시뮬레이션을 위한 3차원 레지스트 모형틀을 단일 이온 궤적형태로 나타낸 것이다.^[7] 그림 3에서 보는 바와 같이 Monte-Carlo 시뮬레이션을 위하여 레지스트의 측면방향과 깊이 방향에 대해 불연속적인 pixel들로 나누었으며, 개개입자의 궤적과 이온 및 recoiled 원자의 정지 위치, 흡수된 에너지등을 구하려면 각 pixel 별로 누적시키는 작업을 수행하여야 한다.

만일 n번째 핵충돌한 후의 이온의 에너지(E_n)을 구하면 식(8)의 조건을 만족해야 한다.

$$E_n = E_{n-1} - \lambda_{n-1} \cdot (dE/dR)_{\text{electronic}} - E_R(n, 0) \quad (8)$$

레지스트 구성원자가 이온의 핵충돌에 의해 변위될 수 있는 최소에너지인 E_d (minimum displacement energy)보다 E_R(n,m)이 클 경우 recoiled 원자가 발생되며 불쓰만 전달식(Boltzman Transport Equation : BTE)^[10]을 이용하여 변위를 일으키는 원자의 총수 (단일 이온궤적에 대한 값) N_d 를 구하려면 식(9)과 같은 식으로 근사된다.

$$N_d = C \cdot \frac{\sum E_R(n, m)}{2 \cdot E_d} \quad (9)$$

여기서 C는 보정상수로 0.8의 값을 갖는다. 일반적으로 비정질 레지스트에 대해 적용되는 평균 자유거리를 나타내면 식(10)과 같다.

$$\lambda_N = \frac{1}{\sigma_N \cdot N} \quad (10)$$

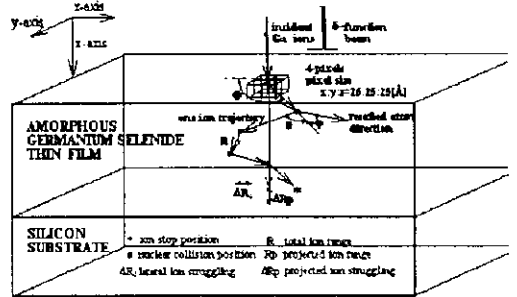


그림 3. Monte-Carlo 전산모사를 위한 레지스트의 3차원 모형

Fig. 3. 3D schematic diagram for Monte-Carlo simulation

4. 결과 및 고찰

우선 제작된 박막의 비정질상태를 확인하기 위하여 XRD 분석을 행한 결과 그림 4와 같다. 그림 4에서 보는 바와 같이 제작된 박막에서는 어떠한 피크도 관찰 할 수 없는 비정질 상태임을 알 수 있었다.

이론으로 제시된 이온분포에 따른 조성 분석을 위하여 AES 분석을 하였으며 분석된 AES depth-profile을 나타내면 그림 5와 같다. Si 기판위에 형성된 박막이므로 sputtering time이 5분 정도 지난 후에 Si 이 나타나며 전체적으로 Se과 Ge의 비율이 3:1로 거의 일정한 것을 확인 할 수 있었고, Ga⁺ 이온이 미량 주입된 것을 확인 할 수 있었다. 식 (6)에 의해 얻어진 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트에 대한 Ga⁺ 이온의 가속 전압 변화에 따른 깊이 방향에 대한 이온농도 분포를 나타내면 그림 6과 같다 이때 dose량은 1×10¹⁶(ions/cm²) 일 경우이다.

그림 6에서 보는 바와 같이 깊이 방향 이온 농도 분포에서 피크 농도 N_{max}를 보이는 지점의 깊이가 투사 이온 범위,

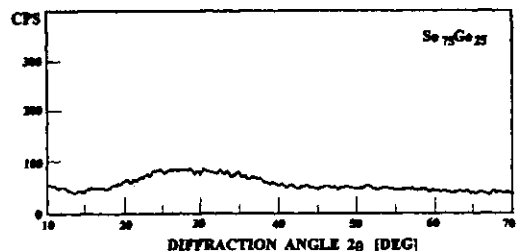


그림 4. Se₇₅Ge₂₅ 레지스트의 XRD 패턴
Fig. 4. XRD pattern of Se₇₅Ge₂₅ resist

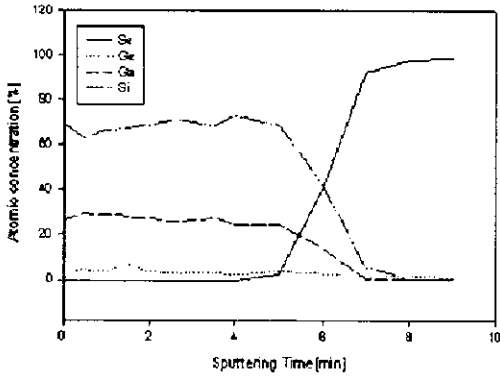


그림 5. FIB에 의해 노출한 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트의 AES depth-profile
 Fig. 5. AES depth-profile of exposed Se₇₅Ge₂₅ resist by FIB

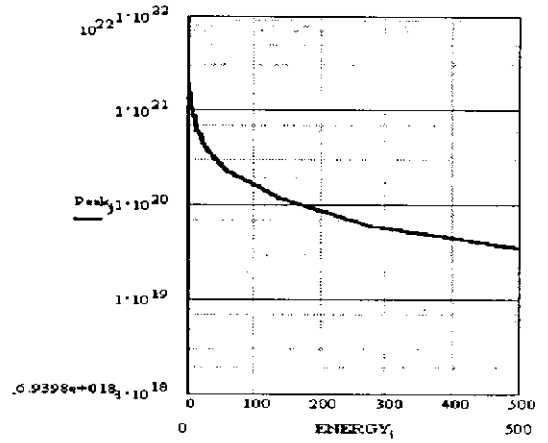


그림 7. 입사 에너지에 따른 이온의 최대 농도 분포
 Fig. 7. The maximum ion-concentration distribution as a function incident ion energy

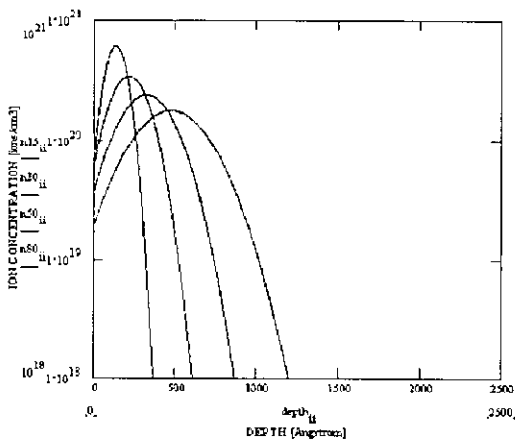


그림 6. FIB 조사에 의한 비정질 Se₇₅Ge₂₅ 레지스트 깊이에 따른 주입 이온 농도 분포
 Fig. 6. The ion-concentration distribution implanted into a-Se₇₅Ge₂₅ resist by FIB irradiation

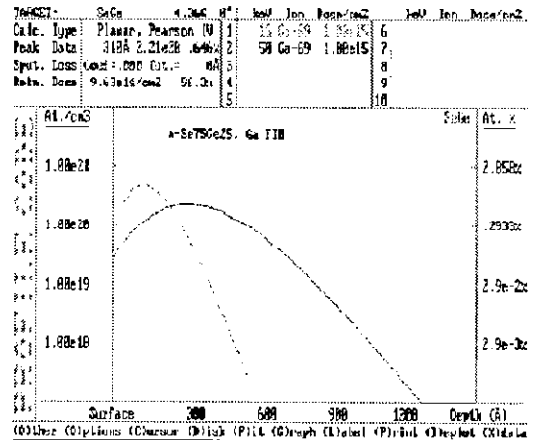


그림 8. Profile Code (ISC)를 사용한 이온 농도 분포
 Fig. 8. The ion-concentration distribution using by Profile Code (ISC)

R_p 가 되며, N_{max} 의 $\exp(-1/2)$ 배되는 지점 즉, $0.607 \cdot N_{max}$ 로 감소되는 지점이 농도 분포의 폭이 $2 \cdot \Delta R_p$ 에 해당한다. 가속전압이 증가할수록 이온의 최대 크기의 농도는 지수함수적으로 감소하게 된다.

그림 7에서는 입사 에너지에 따른 가속전압과 최대 피크농도와의 관계를 보여주고 있다. 위 모델의 타당성을 확인 하기 위해 상용 시뮬레이션 프로그램인 Profile Code(ISC)를 실행 한 결과 그림 8과같다.

그림 8에서 보는 데이터는 Profile Code의 출력값으로 나

타낸 결과이며 이 결과를 LSS 모델의 계산값과 비교한 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1에서 보는 바와 같이 50(keV)의 가속전압일 경우 LSS모델과 Profile Code에서 각각 324(Å), 315(Å)으로 거의 일치함을 알 수 있었다.

그림 9에서는 각각 50 keV 와 80 keV의 에너지를 가진 입사이온으로 100개의 Ga⁺ 이온들을 표면에 입사시키는 경우 레지스트내에서 이온들의 비행궤적을 나타낸 것이다.

표 1. 이온의 가속 전압에 따른 LSS 모델과 Profile Code에서의 최대 농도 분포의 깊이 비교
 Table 1. Compare of maximum ion-concentration distribution as function of acceleration voltage by LSS Model and Profile Code

	LSS Theory Model	Profile Code
	$Se_{75}Ge_{25}$	$Se_{75}Ge_{25}$
15[keV]	147(Å)	135(Å)
30[keV]	206(Å)	200(Å)
50[keV]	324(Å)	315(Å)
80[keV]	471(Å)	450(Å)

MoO_3 SIMS DEPTH-PROFILE

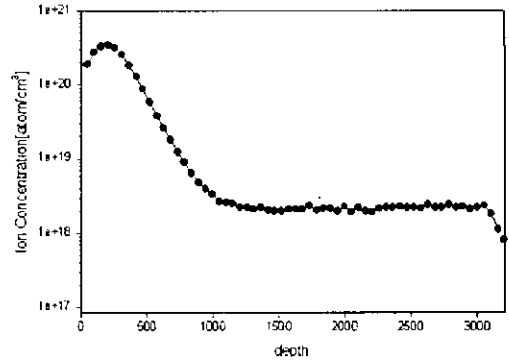
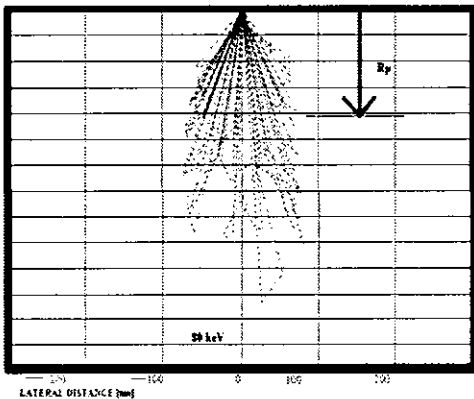
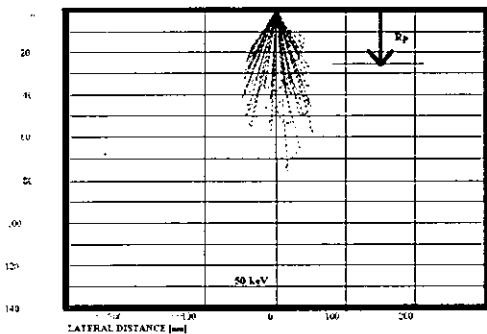


그림 10. FIB에 의해 노출한 $Se_{75}Ge_{25}$ 레지스트의 SIMS depth-profile
 Fig. 10. SIMS depth-profile of exposed $Se_{75}Ge_{25}$ resist by FIB



(a)



(b)

그림 9. 비정질 $Se_{75}Ge_{25}$ 레지스트의 원점에서 입사된 (a)50,(b)80 (keV) Ga^+ 델타함수빔에 대한 100개 이온의 비행 궤적
 Fig. 9. Simulated trajectories of 100- Ga^+ ions incident at origin in a- $Se_{75}Ge_{25}$ resist for (a)50, (b)80 (keV)-delta-function beam

그림 9에서 보는 바와 같이 이온 궤적의 방향이 바뀌는 지점이 핵충돌 지점을 나타내며 80[keV]의 경우 평균적으로 3~4회의 핵충돌을 경험하는 것으로 나타났다.⁽¹¹⁾
 여기서 이온투사범위, R_p 는 최대의 농도분포를 갖는 지점(화살표 끝부분)으로 택하였다.

그림 9에서는 후방산란이 거의 없어 일정하게 이온이 레지스트에 주입되는 것을 알 수 있다. 제시된 모델과 실제 실험에서의 이온의 농도 분포를 비교하기 위해 레지스트에 직접 주입하여 농도 분포를 확인하기 위해 SIMS 분석을 수행하였으며 그 분석결과를 나타내면 그림 10 과 같다.

그림 10에서 보는 바와 같이 LSS 모델과 SIMS 결과를 비교해 보면 최대 농도분포의 깊이가 비정질 $Se_{75}Ge_{25}$ 레지스트박막내에서 각각 143(Å)과 147(Å)으로 거의 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상의 결과는 우수한 광유기 이방성 특성을 갖는 칼코게나이드 박막에서 Ag의 편광-광도평에 의해 이들의 이방성 현상을 극대화할 수 있음을 확인하였다. Ag가 포함된 2중층 박막의 경우 기존의 박막보다 이색성이 최대 220%까지 증가되었으며 이러한 Ag 편광-광도평 현상은 이전의 광도평 메카니즘 해석에 대한 새로운 연구 방향을 제시할 수 있었다.

참고문헌

- [1] H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids 164-166 1169 (1993)
- [2] Mark Kastner et al. Physical Review Letters 37(22) 1504 (1976)
- [3] V. Lyubin, and M. Klebanov, Physical Review B, 53, 18, pp. 11924-11926, 1996
- [4] V. K. Tikhomirov, and S. R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids, 198-200, pp. 669- 674, 1996
- [5] H. Fritzsche, Physical Review B, 52, 22, pp. 15854-15859, 1996
- [6] H. Y. Lee, S. H. Park, J. Y. Chun, and H. B. Chung, Proceeding of the Autumn Symposium of KIEEME, pp. 34-38, 1997
- [7] A. V. Kolobov, V. Lyubin, and V. K. Tikhomirov, Philosophical Magazine Letters, 65, 1, pp. 67-69, 1992
- [8] H. Y. Lee, J. Y. Chun, and H. B. Chung., KIEE'98 pp. 1252-1254 July, 1998
- [9] A. V. Kolobov, S. R. Elliott, Philosophical Magazine B, 1990, Vol. 61, No. 5, 859-865