

집속 이온빔 마이크로리소그래피를 위한 비정질 $Se_{75}Ge_{25}$ 무기질
 레지스트의 이온 유기 변화
 Ion-Induced Changes in a- $Se_{75}Ge_{25}$ Inorganic Resist for Focused
 Ion Beam Microlithography

이 현 용*, 박 태 성, 정 흥 배 (광운대학교 전자재료공학과)
 강 승 언 (광운대학교 물리학과)
 김 중 빈 (조선대학교 전자공학과)

Hyun-Yong Lee*, Tae-Sung Park, (Dep. of Electronic Mat. Eng.
 Kwang Woon Univ.)
 Hong-Bay Chung (Dep. of Physics, Kwang Woon Univ.)
 Seung-Earn Kang (Dep. of Physics, Kwang Woon Univ.)
 Jong-Bin Kim (Dep. of Elec. Eng., Cho Sun Univ.)

ABSTRACT

This thesis was investigated on ion-induced characteristics in a- $Se_{75}Ge_{25}$ positive and negative resists for focused-ion-beam microlithography.

The exposed a- $Se_{75}Ge_{25}$ inorganic thin film shows an increase in optical absorption after exposure to $\sim 10^{16}$ dose of Ga^+ . The observed shift in the absorption edge toward longer wavelengths is consistent with that in films exposed to band-gap photons ($\sim 10^{21}$ photons/cm²). This result may be related with microstructural rearrangements with in the short range of SeGe network. Due to changes in the short range order, the chemical bonding may be affected, which results in increased chemical dissolution in ion-induced film. Also, this resist exhibits good thermal stability because of its high T_g ($\sim 220^\circ C$). When focused ion beams are used for direct exposure of resist over a substrate, unwanted implantation of the substrate may be an issue. A possible way to avoid this is to match the thickness of the resist to the range of ions in the resist. This aspect is currently under investigation.

서 론

리소그래피 기술은 반도체 집적회로 제조에 있어서 근본이 되는 기술 중의 하나로 그 중요성은 매우 크다. 1980년대 중반 이후 국내 반도체 산업은 ULSI시대로 접어들었고 16M급 이상인 sub-half micron의 미세 패턴을 전달하기 위해서 정확성과 비등방성식각(anisotropic etching)방법이 절실히 요구되고 있다. 또한 이때 사용되는 organic 레지스트는 이미 분해능의 한계를 나타내고 있어 새로운 레지스트 개발이 절실히 요구된다. 이와같은 리소그래피 기술에는 optical(광)¹⁾, X-ray²⁾³⁾ 그리고 maskless기술인 e-beam(전자빔)⁴⁾⁵⁾, focused ion beam(집속이온빔)^{6),7),8)}기술이 있다. 광리소그래피 분야에는 TLR, i-line, 엑사이머 레이저 리소그래피 그리고 PSM기술에 집중되어 있으나 한계를 보이고 있으며, 연 X-ray 리소그래피는 CSR의 개발과 더불어 관심이 높아지고 있으나 아직 해결되어야 할 사항이 많이 남아 있으며, e-beam 리소그래피는 높은 분해능과 초고집적으로 패턴을 형성시킬 수 있는 능력을 가지고 있으나 레지스트층과 기판사이의 scattering이 일어 나기 때문에 고분해능의 패턴을 얻기에 어려움이 있으며, 이문제를 해결하는데에는 높은 aspect ratio를 필요로 한다.

이러한 기술에 비해 FIB 리소그래피 기술은 전자 빔을 사용할 경우 문제가되는 근접효과(proximity effect)

를 제거할 뿐만 아니라 빠른 기록 속도를 가지고 있으며 9), 10) 빔 크기를 줄여 선폭을 줄이는 데 용이한 장점 11) 이었다. 기존에 사용되어 온 유기질 레지스트에 비하여 본 연구에 사용된 비정질 칼코게나이드 Se-Ge은 전자빔 또는 열증착 방식으로 형성하기 때문에 균일한 박막을 형성할 수 있어 미세선폭의 제어가 용이하고, 흡수 계수가 유기질 레지스트 보다 높기 때문에 광학적 간섭효과를 줄일 수 있어 패턴 전달의 정확성을 높일 수 있다 12), 13). 또한 Tg가 비교적 높기 때문에 열적 안정성이 크며, 14) Se-Ge층에 얇은 Ag층을 도포함으로써 negative 레지스트로 역할을 하며 Ag/Se-Ge 레지스트는 O₂에 대한 저항성이 크기 때문에 전식 식각에 이용시 마스크로서의 역할을 할 수 있다. 15) 이러한 배경하에 본 연구는 1985년 부터 연구하여 온 비정질 Se-Ge박막 중에서 광학적 구조 변형에 대해 최대치의 화학적 변화를 주는 a-Se₇₅Ge₂₅를 선택하여 16) 그의 기본적인 물성 특성인 유리질 천이온도 Tg를 분석하고 이온 빔을 조사하였을 때의 박막의 물리적변화를 고찰하였다. 또한 이온 빔이 기관위의 레지스트에 직접(direct) 조사될 때 발생할 수 있는 원하지 않는 기관으로의 implantation 효과를 제거하기 위하여 가속 에너지에 따른 이온 범위(ion ranges)를 측정하고, Se-Ge에 Ag를 도포한 resist에 이온을 조사하였을 때 나타나는 노출영역의 Ag 분포 특성을 조사하는 연구가 현재 진행 중이다. 이상과 같이 FIB lithography에 비정질 Se-Ge박막을 적용시 나타나는 기본 특성 변화를 고찰하고자 한다.

실 험

본 실험에서 사용하기 위한 비정질 칼코게나이드 재료의 제조를 위하여 순도가 5N(YAMANAKA Chem. Industries)인 Se, Ge을 원자량비(atomic weight %)로 Se:Ge=75:25로 하였다. 시료중 Ge은 진공증 표면의 산화층을 제거한 후 전자천평(ALSEP EU-198A)으로 0.1 mg까지 평량하였다. 준비된 시료는 10mm 석영관에 서 ~ 10⁻⁵Torr로 진공봉입 후 전기로에서 1000(°C)로 가열하여 24시간 유지하면서 균일한 혼합을 위해 30분 간격으로 흔들어 주었으며, 대기중에서 냉각하였다.

박막제작을 위해 사용한 기관은 slide glass(76 X 26 X 1.2mm)와 Si 웨이퍼이며 glass의 경우 NaOH, 초순수, TCE, 아세톤, 메틸알콜 순으로 초음파 세척 후 진공건조 시켰고, Si 웨이퍼는 H₂SO₄ + H₂O₂에서 유기물을 제

거하였고, NH₄OH + HCl + H₂O₂용액으로 무기물을 제거한 후 사용하였다. Se₇₅Ge₂₅과 Ag 박막과 Mo 보우트를 사용하여 열증착방법에 의해 ~10⁻⁵Torr에서 형성하였고, DSC와 DTA로 Tg를 조사하였으며 XRD로 증착 직후와 이온 조사 후의 박막의 특성을 조사하였다.

또한 400~900nm의 파장 범위에서 UV-Visible Spectrophotometer(SHIMADZU UV-240)로 투과도를 측정하여 흡수계수와 흡수단을 조사하였고 이온범위를 알기 위하여 SIMS분석을 수행 중이다.

결 과 및 고 찰

그림1은 비정질 Se₇₅Ge₂₅ 칼코게나이드 alloy의 DTA(Differential Thermal Analysis) 곡선으로 220°C 부근에서 곡선의 굴곡이 생기는데 이때의 온도가 유리질 천이온도(glass transition temperature; Tg)로 물질 점도(viscosity)의 급격한 감소를 보일 것으로 추정된다. 이때의 heating rate는 5°C/min이었으며, 이 rate가 물질의 Tg를 결정 지우는 중요한 요인으로 작용한다. 또한 비교적 높은 Tg를 갖고 있어서 resist로 이용시 여러 반도체 공정상 발생하는 열에 대해 안정한 특성을 가질 수 있다. 그림2는 Tg값을 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석으로 구한 것으로 DTA에 의한 값과 일치하였다. 위 그림에서 보는 바와 같이 유리 천이는 2nd order phase transition임을 알 수 있다.

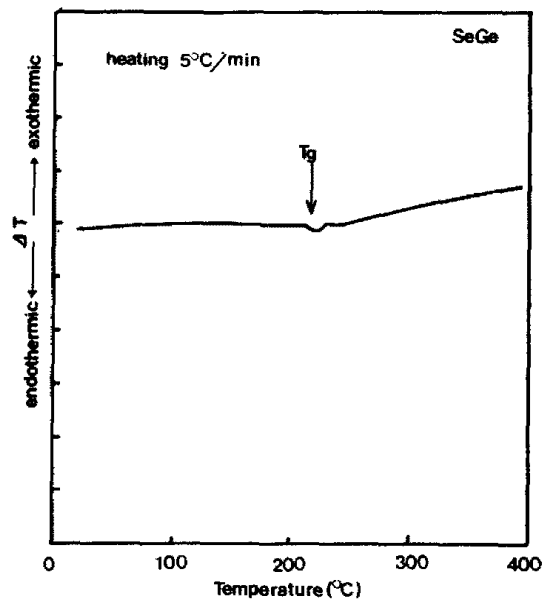


그림 1 : Se₇₅Ge₂₅의 DTA 곡선

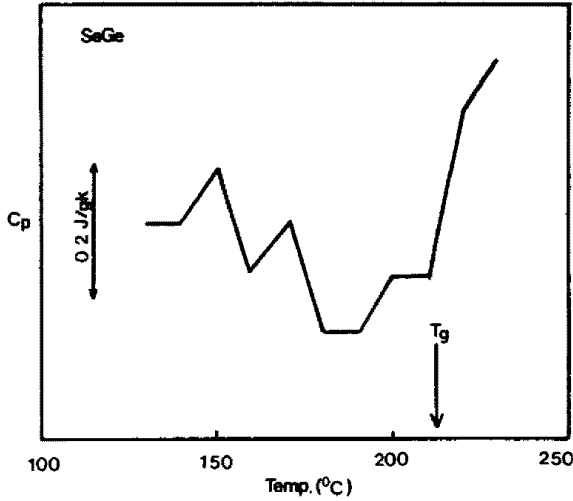


그림 2 : Se₇₅Ge₂₅의 온도에 대한 DSC 곡선

Se₇₅Ge₂₅의 증착 직후와 Ga⁺이온의 dose량을 변화시켜 노출시켰을 때의 투과도 곡선을 그림3에 나타내었다. 노출 양이 증가함에 따라 투과도는 감소하였고, as-deposited 박막에 비해 이온이 조사된 박막의 투과도가 급격한 감소를 보였다. 그림4는 흡수계수 α를 다음 식을 이용하여 그린 그림으로 이온빔 조사에 의해 흡수 계수가 증가함을 보여준다.

$$\alpha(\lambda) = -\ln T(\lambda) / d$$

d=박막의 두께

또한 빛이 조사된 박막의 경우 비정질 물질의 무질서에 의해 나타나는 흡수단 부근의 Urbach tail의 기울기의 변화가 없는 특성을 보였다. 이는 이온 빔의 침투로 구조적인 무질서가 증가된 결과라고 사료된다.

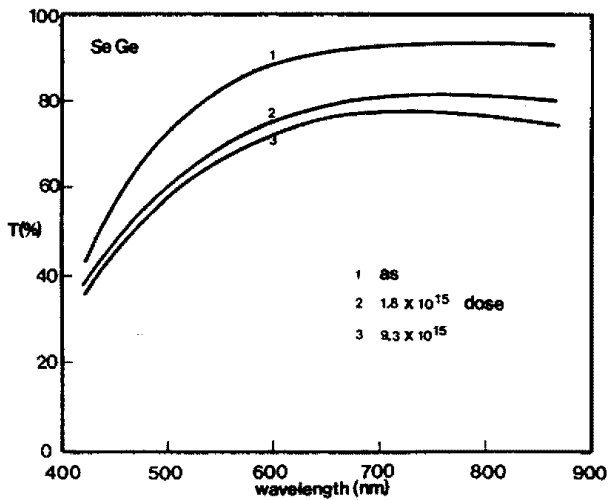


그림 3 : 파장에 따른 Se₇₅Ge₂₅ 박막의 투과도

그림5는 Photon energy 에 대한 (αhw)^{1/2}의 관계를

나타낸 그림으로 as상태의 Se₇₅Ge₂₅박막은 약 1.9eV의 흡수단을 보였으나 9.3 x 10¹⁵ions/cm²의 Ga⁺의 조사로 흡수단이 약 0.3 eV정도 장파장으로 이동한 흑화(darkening)효과를 보였는데 이는 K.L.Chpra등¹⁷⁾이 얻은

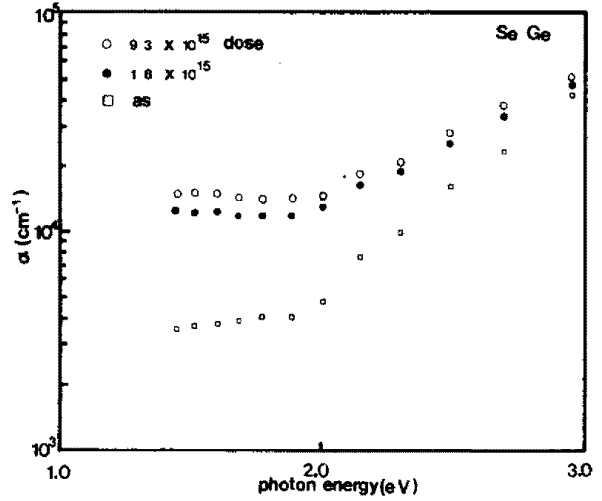


그림 4 : Se₇₅Ge₂₅ 박막의 광에너지에 따른 흡수계수

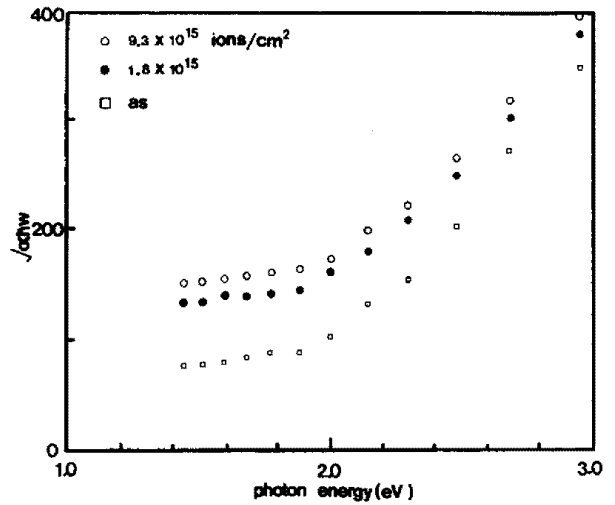


그림 5 : Se₇₅Ge₂₅ 박막의 광에너지에 따른 (αhw)^{1/2}

값(0.2eV)보다 큰 값이다. 이러한 흡수단의 변화는

SeGe의 미세구조의 재배열(microstructural rearrangement)과 관련되며, 단거리 질서(short range order) 내의 변화는 화학결합에 영향을 미치고 이것이 노출된 영역의 화학적 용해(dissolution)를 증가시키는 원인으로 작용할 것으로 생각된다.⁸⁾ 그림6은 Ag/SeGe구조박막의 이온빔 조사 전 후의 흡수계수로, 이온빔을 조사한 경우 흡수 계수의 증가를 보였고, 이는 그림4와 비교하여 높은 값이다. 그림7에 Se₇₅Ge₂₅박막의 이온빔 조사 전 후의 XRD 패턴으로 as상태는 비정질 상태로 빔 조사

후에도 어떠한 peak도 보이지 않고 다만 약간의 세기만이 변화하였다.

의 비정질 상의 두드러진 변화 없이 darkening 효과를 보였다.

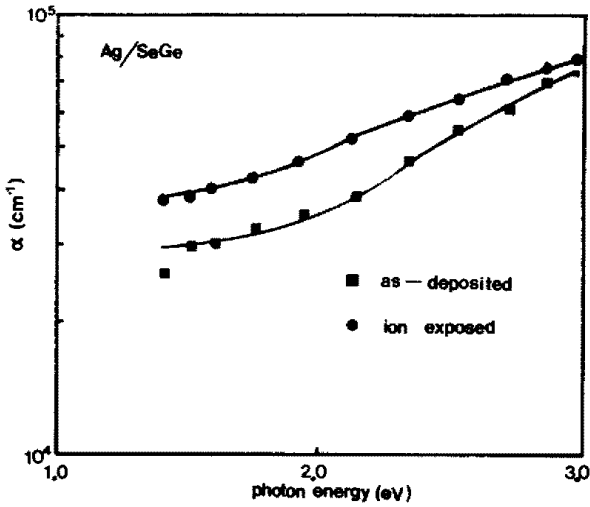


그림 6 : Ag / Se₇₅Ge₂₅ 박막의 광에너지에 따른 흡수계수

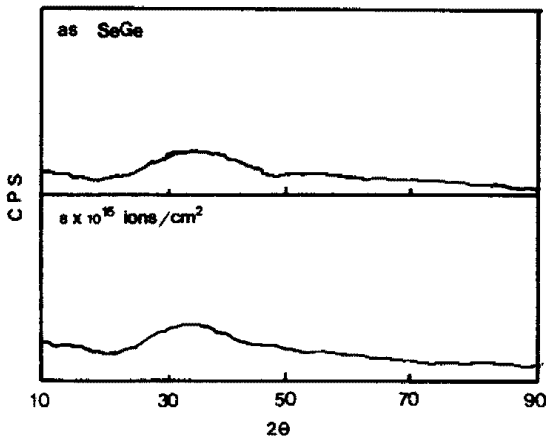


그림 7 : Se₇₅Ge₂₅ 박막의 이온빔 조사 전.후의 XRD

FIB lithography 는 maskless기술 이기 때문에 기관으로의 implantation이 문제가 된다. 이 문제를 해결하는 하나의 방법이 레지스트의 두께를 이온의 침투 범위보다 크게 형성시키는 것으로 이에 대한 조사가 현재 진행되고 있다.

결 론

Se-Ge 을 FIB 리소그래피 레지스트로 사용하는 경우 열적 안정성을 향상시킬 수 있고, 이온빔 조사에 의해 구조적 변화의 정도가 커서 우수한 에칭 특성을 나타낼 수 있다. SeGe박막 뿐만아니라 Ag/SeGe 도 이온빔 조사로 흡수계수의 증가를 보였으며, Ga⁺ 이온빔은 SeGe

이상의 결과로 볼 때 Se₇₅Ge₂₅ 및 Ag/SeGe을 FIB 레지스트로 이용할 때 우수한 특성을 얻을 수 있으리라 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) G.E.Fuller, Solid State Tech.,3,p113,1987
- 2) F.J.Hohn, J.Vac.Sci.Tecnol.,B7(6),p1405,1989
- 3) B.Singh et al, Appl.Phys.Lett.,41(10),p1002,1982
- 4) K.D.Kolwicz et al, J.Electrochem.Soc.,127,p135, 1980
- 5) SPIE's 1988 Santa Clara Symposium on microlithography, x-ray, Feb.1988
- 6) R.L.Kubena et al, J.Vac.Sci.Tecnol.,B7(6),p1798 1989
- 7) N.Koshida et al, Japanese J.of Appl.Phys,29(10) p2299,1990
- 8) K.Balasubramanyam et al, J.Vac.Sci.Tecnol.,19(1) p18, 1981
- 9) W.Chu et al, J.Vac.Sci.Tecnol.,B(7),p1583,1989
- 10) M.A.Gesley et al, J.Vac.Sci.Tecnol.,B(6),p2014 1988
- 11) K.Kurihara, J.Vac.Sci,Technol.,B3(1),p41, 1985
- 12) H.Nagai et al, Appl.Phys.Lett., 28(3),p145,1976
- 13) D.J.Elliot, "Microlithography Processes Technol. fir IC Fabrication",McGraw-Hill Book Co.,pp.157 - 158, 1986
- 14) A.Yoshikawa et al, Electron.Lett.,15,p449,1979
- 15) B.Singh, Solid State Commu.,29,p167,1979
- 16) 정홍배 , 대한전기학회 논문지,36(2),p50,1987
- 17) K.L.Chopra et al, Appl.Phys.Lett.,40(5),1,p426 1982