

<연구논문>

CsX⁺ SNMS의 Matrix Effect 감소연구

문환구 · 김동원 · 한철현 · 김영남 · 심태연

삼성전자 반도체연구소
(1991년 10월 30일 접수)

Research of Matrix Effect Reduction of CsX⁺ SNMS

Hwan-Goo Moon, Dong-Won Kim, Cheol-Hyun Han,

Young-Nam Kim, and Tae-Earn Shim

Sam-Sung Electronics
(Received October 30, 1991)

요 약—SIMS는 뛰어난 원소검출감도와 깊이 분해능을 가지고 있어서 깊이에 따른 미량불순물 분석에 필수적인 장비이지만, 시료와 불순물의 변화에 따라 이온화율과 각이는 속도가 달라서 일어나는 matrix effect 때문에 표준시료 없이 정량분석을 할 수 없는 문제점이 있다.

이런 SIMS의 단점을 보완하기 위한 방법으로 개발된 여러 가지 SNMS 기술 중 SIMS에 아무런 기계장치를 덧붙이지 않고도 정량화 개선효과를 가져오는 CsX⁺ SNMS에 대한 연구를 진행하여, 지금까지 밝혀진 실리콘 산화막 등에서의 주성분원소 조성비분석을 통해 SNMS 기능을 확인하고 SIMS의 주 분석대상인 불순물농도분석에의 적용가능성을 실험해 보았다. 이를 위해 실리콘에 BF₂ 이온주입후 붕소분포 분석시 강한 matrix effect를 나타내는 불소의 효과를 SNMS와 SIMS로 비교하였으며, 검출한계와 dynamic range도 조사하였다. 실험결과 CsX⁺ SNMS 기술은 matrix effect 때문에 실제분포와 다른 값으로 검출되는 불순물 시료분석에 적용할 수 있음을 알았다.

Abstract—SIMS is an indispensable surface analysis instrument in trace element depth profiling because of high detection sensitivity and excellent depth resolution, however, it requires a standard sample to do quantitative analysis due to matrix effect depending on the species of impurities and sample matrices and on the sputtering rates.

Among the SNMS technology developed to supply the deficiency, we researched into CsX⁺ SNMS which improved the result quantitatively without any extra equipments. So basic SNMS functions were confirmed through matrix element composition rate analysis using SiO₂ layer etc., and adaptability to trace element concentration analysis was tried. For that purpose we compared SIMS depth profile data for Boron which presented strong matrix effect on account of Fluorine existence after BF₂ ion implantation on silicon substrate with SNMS data. Also detection limit and dynamic range were investigated.

After these experiments we concluded that CsX⁺ SNMS reduced matrix effect and we could apply it to profile impurity elements.

1. 서 론

이차이온 질량분석기(Secondary Ion Mass Spec-

trometry)는 표면분석 장비 중 가장 뛰어난 원소검출감도(detection sensitivity)와 깊이 분해능(depth resolution)을 가지고 있어서 특히 깊이에 따른 미량

불순물 분석(trace element depth profiling)에 독특한 위치를 차지하고 있다.

SIMS의 검출한계(detection limit)는 주기율표 전원소 범위에 걸쳐 ppm~ppb 수준으로 정밀분석이 가능하지만 분석시료의 주성분물질(main matrix) 분석에는 적용하기 어렵다. 이는 SIMS 검출범위가 극미량 분석에 맞추어져 있기 때문에 검출원소수가 많으면 변화상태를 보기 힘들고, 물질의 조성비 변화에 따라 이온화율이 변해 원소검출감도가 영향을 받기 때문이다.

미량불순물에 경우에도 원소의 이온화율이 시료 주성분원소(matrix element)가 바뀔 때 따라 큰폭으로 변화하기 때문에 2개층 이상 다층막 시료의 경우, 불순물 농도 측정값이 실제분포와 달리 층마다 다르게 나타나게 된다. 이와 같은 현상을 matrix effect라고 하는데 이 효과로 인해 불순물 농도정량화가 어렵게 되므로 정량화를 하기 위해서는 표준시료가 있어야 한다[1].

그러나 분석을 해야하는 각각의 박막에 대해 동일 조건의 표준시료를 모두 제작하는 것은 불가능하므로, matrix effect를 줄일 수 있는 방법으로 핑거진 중성원소 질량분석기(Sputtered Neutral Mass Spectrometry)가 개발되었다. 이에는 전자총(electron gun)이나 laser를 사용하는 방법이 있으며 최근에는 SIMS에 아무런 장치를 덧붙이지 않고도 SNMS 기능을 할 수 있는 CsX⁺ 방법이 발표되었다[2].

본 논문에서는 실리콘 산화막(SiO₂), III-V족 등 화합물 반도체, 그리고 Si 금속합금(metal silicide) 등에서 matrix 정량분석에 적용할 수 있는 것으로 알려진 CsX⁺ SNMS 기술이[3], 미량불순물 원소분석에도 적용할 수 있음을 밝히고 matrix 효과가 SIMS에 비해 감소하는 양을 수치적으로 조사하였다.

2. SNMS의 이론적 배경

2.1. Useful ion yield

반도체 시료기판의 분석영역에 N개의 불순물이 이온주입되어 있을 경우 SIMS 분석시 검출되는 불순물 2차이온의 갯수를 N⁺m라 하면, N⁺m대 N의 비율은 다음식으로 표시된다.

$$N^+m/N = S \times m \times f$$

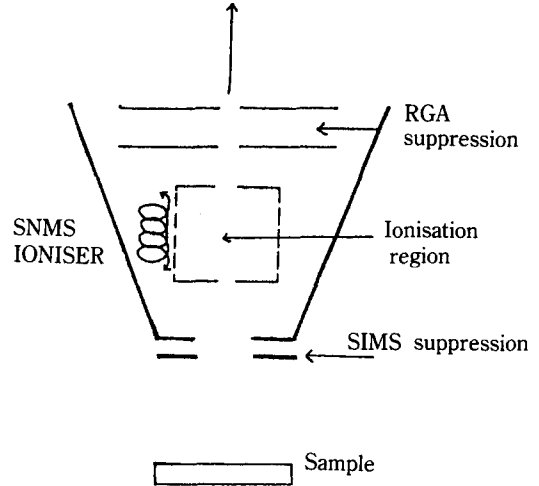


Fig. 1. Electron impact SNMS의 중성원소 이온화장치 구조.

여기서 S는 sputter yield로 불순물 전체갯수중 sputter된 갯수비율을 나타내며, m은 sputter된 불순물중 이온화된 불순물 비율, 그리고 f는 장비의 transfer function으로 이온화된 불순물 가운데 검출되는 수의 비율이다. f값은 장비에 따라 고유값을 갖지만 S와 m은 matrix와 불순물 종류에 따라 변화가 심하기 때문에 matrix effect가 일어나게 된다. N⁺m/N를 useful ion yield라 하며 quadrupole SIMS의 경우 3×10^{-4} , magnetic sector SIMS는 3×10^{-3} 정도의 값을 가진다.

2.2. Electron impact SNMS

불순물 종류와 시료 matrix가 달라져도 useful yield를 일정한 값으로 얻을 수 있으면 불순물 농도 정량화를 수월하게 진행할 수 있다. 이를 위해서는 sputtering시 발생하는 2차이온 대신 중성원소를 분석하면 되지만, 중성상태로는 질량분석을 할 수 없는 문제가 생겨 Fig.1과 같이 중성원소 이온화 장치를 부착한 SNMS가 개발되었다. 즉 시료에서 튀어나오는 2차이온을 SIMS suppression 장치로 제거한 후 중성원소만을 전자 총돌(electron impact)로 이온화시켜 질량분석해 주는 것이다. 잔류기체를 제거해 주기 위해 RGA(Residual Gas Analyser) suppression 장치를 추가하며 주로 quadrupole SIMS에 부착해 사용한다.

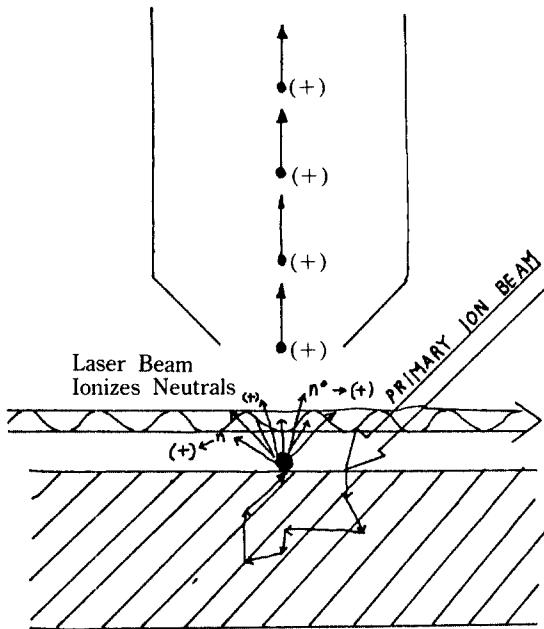


Fig. 2. Laser SNMS의 구조.

2.3. Laser SNMS

Electron beam 대신 eximer UV laser를 사용하여 분석원소의 이온화율을 일정값까지 포화(saturation) 시켜주는 방법으로, 특정원소만 선택적으로 이온화시키는 resonant 방식이 아니라 모든 원소를 이온화시켜주는 non-resonant 방식을 사용한다. Laser와 이온빔의 입사방향은 Fig. 2와 같으며 TOF(time-of-flight) SIMS에 부착해 사용한다.

2.4 CsX⁺ SNMS

SIMS에서 사용하는 1차이온 중에 2차음이온 검출량 증가를 위해 사용하는 Cs 성질을 이용해 중성원소를 분석하는 방법이다. 즉 Cs은 1차이온화 potential이 3.89 eV로 매우 낮아서 이온방출효율이 거의 100%에 달하므로, 안정상태(steady state)에 도달하게 되면 시료에 충돌한 Cs은 모두 Cs⁺로 되튀겨나오고 이중 일부가 중성원소(X)와 결합해(cationization) CsX⁺ 덩어리 이온(cluster ion)을 만드는 현상을 이용한 것이다. 따라서 Cs을 1차이온으로 사용하면서 SIMS를 양이온 분석조건에 맞춘 상태로 검출하고자 하는 원소의 질량(X)과 Cs의 질량(133)을

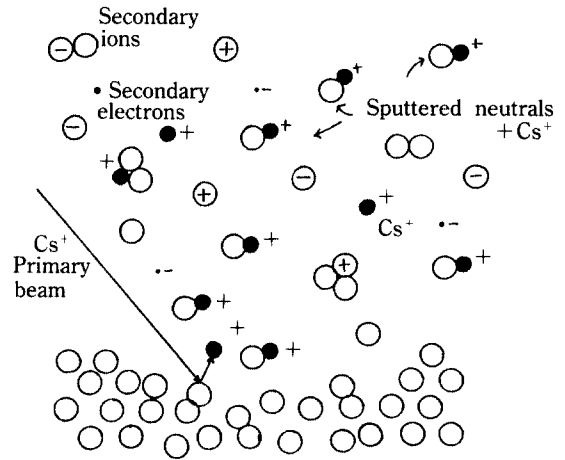


Fig. 3. Cs cationization. Cs⁺ 1차이온이 튀겨나온 이온 혹은 중성원소와 결합한다. 이중 중성원소와 결합한 것만 선택하여 분석.

더한 값으로 분석하면 중성원소를 검출하는 것과 같은 효과를 갖는다(Fig. 3).

3. 실험

실험에 사용한 장비는 CAMECA/ims-4f로 정전에너지분석기(electrostatic energy analyser)와 자기질량분석기(magnetic sector mass analyser)가 연결된 SIMS이다. Cs 1차이온에 2차양이온을 검출하였으며 1차이온 입사에너지는 5.5 KeV, 빔 전류는 0.1~0.01 μ A 영역이다. 분석시 crater벽에서 튀어나오는 원소(sidewall effect) 제거를 위해 주사영역은 150 μ m \times 150 μ m, 분석영역은 60 μ m ϕ 로 설정했으며 전자축적가능성이 있는 부도체 분석시에는 전자빔을 주사(electron shower)했다. Matrix 조성비 분석을 위해 SiO₂막과 BPSG막, dynamic range를 조사하기 위해 As 이온주입시료, 그리고 검출한계와 matrix effect 감소효과를 보기 위해 여러 조건의 BF₃, As 이온주입시료를 분석했다. CsX⁺ SNMS 결과는 동일 시료를 일반 SIMS로 분석한 결과와 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Matrix 조성비 분석

SIMS 분석방법에는 깊이에 따른 불순물 분포를

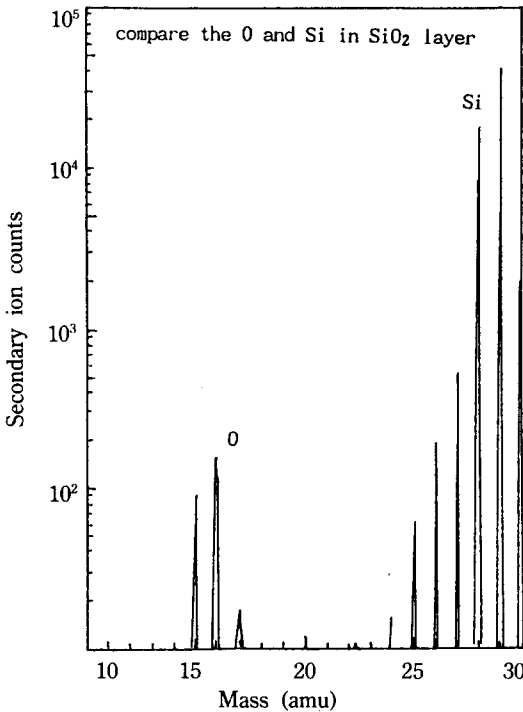


Fig. 4. SiO₂막을 static SIMS로 분석한 data. Si양이 O양보다 적으나 검출수는 10³ 가까이 차이난다.

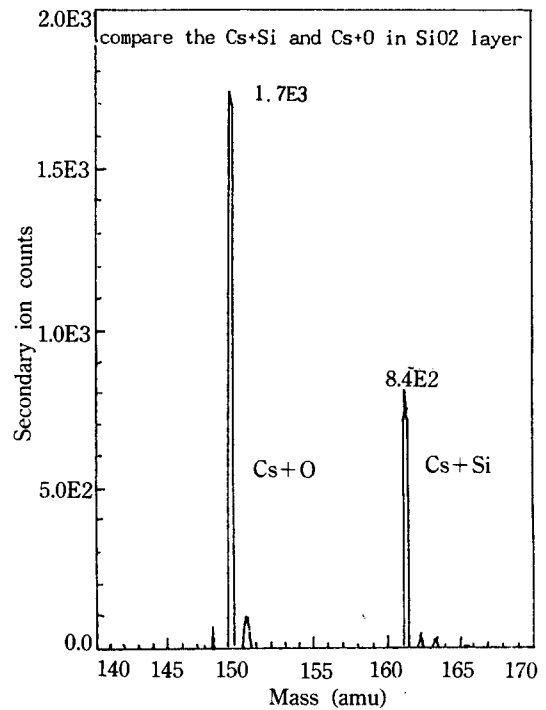


Fig. 5. SiO₂막을 CsX⁺ SNMS로 분석한 data Si와 O가 약 1 : 2의 비율로 검출된다.

보는 dynamic 방법과 불순물 분포를 mapping하는 imaging 방법, 그리고 표면의 불순물 종류를 조사하는 static 방법이 있다. Static SIMS는 뛰어난 검출감도로 인해 불순물 종류를 모두 조사할 수는 있으나 원소별 분포비를 알 수는 없다. Fig. 4는 SiO₂막을 static SIMS로 분석한 것인데 Si와 O의 동위원소분포를 볼 수 있으나 Si의 검출수가 O에 비해 1000배 이상된다. 이는 4족인 실리콘이 6족인 산소보다 이온화에너지가 낮아 2차이온발생수가 많기 때문이다.

CsO와 CsSi을 분석한 SNMS 결과는 Fig. 5에 나타내었는데 Si : O = 8.4E2 : 1.7E3으로 약 1 : 2가 됨을 알 수 있다.

BPSG막은 SiO₂에 붕소(B)와 인(P)이 B₂O₃, P₂O₅ 상태로 함유되어 있으므로 산소의 양이 SiO₂막에 비해 많다. Cs+B, Cs+O, Cs+Si, Cs+P 등을 분석한 SNMS 결과에서 Si : O의 비율을 조사해 보면 1 : 3으로 나타난다(Fig. 6).

4.2. 불순물 Depth profile분석

SNMS를 불순물분석에 사용하려면 검출한계가 낮

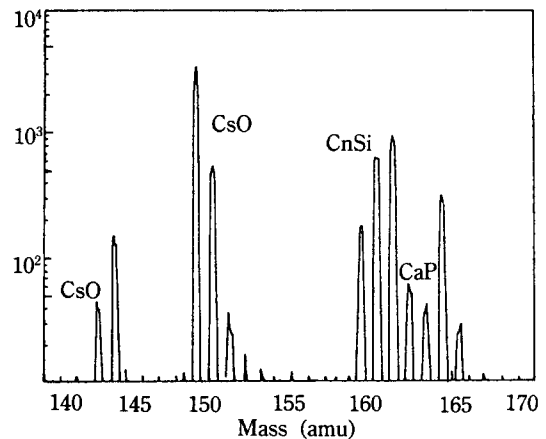


Fig. 6. CsX⁺ SNMS로 BPSG막을 분석한 data. BPSG에는 B₂O₃와 P₂O₅가 포함되어 있으므로 SiO₂막에 비해 O의 양이 많다.

아야 하고, 불순물농도 분석가능범위(dynamic range)가 커야 한다. 붕소와 비소 이온주입후 Cs+B, Cs+As으로 분석해본 결과 10~100 ppm의 검출한계를 얻었으며 dynamic range는 10⁴까지 확보할 수 있었다(Fig. 7). 이는 SIMS의 검출한계 ppb~ppm, dynamic

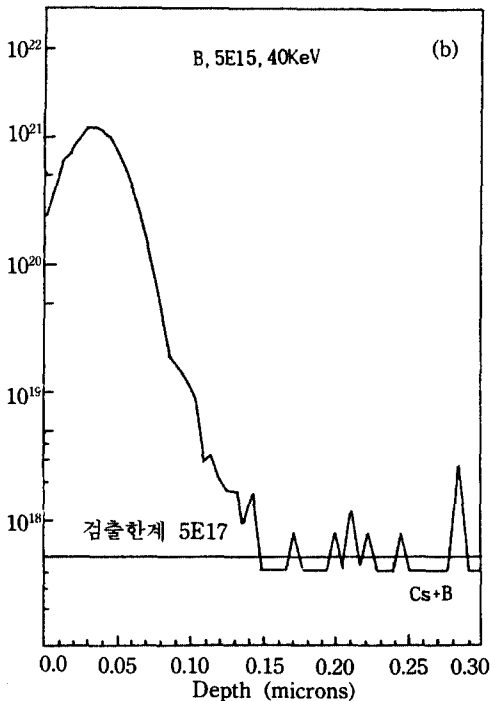
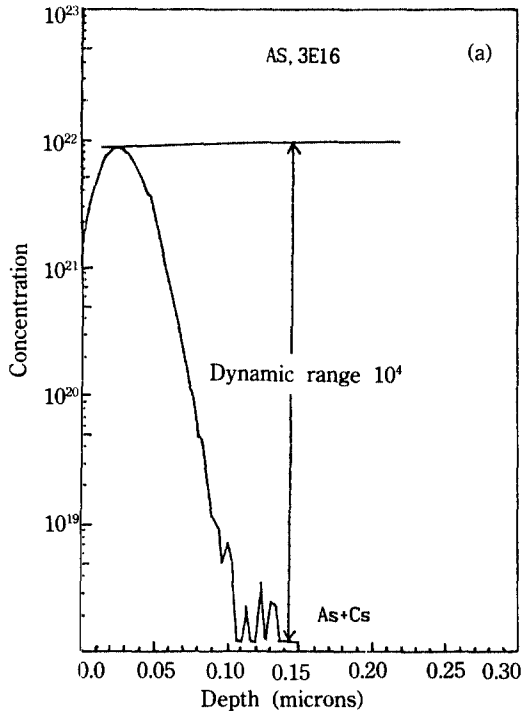


Fig. 7. CsX⁺ SNMS의 검출한계와 dynamic range.
 (a) As profile을 통해본 dynamic range. 10⁴
 (b) B profile을 통해본 검출한계, 5E17을 얻었다.

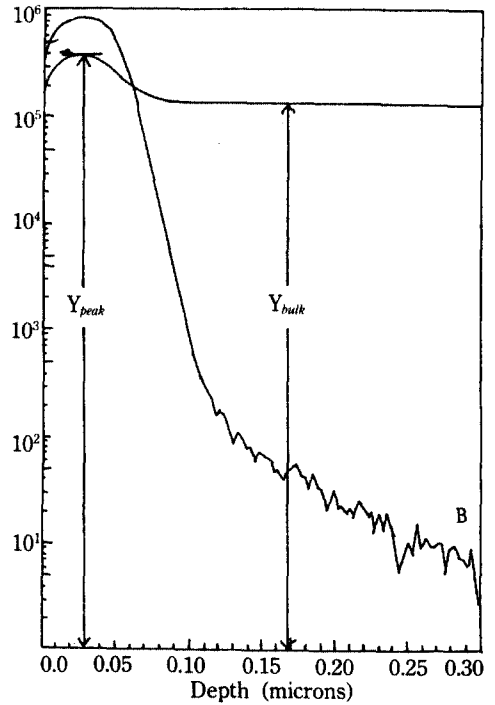


Fig. 8. BF₂ 이온주입후 SIMS로 분석한 B와 Si profile F가 함유된 영역(peak)에서 검출수 증가를 볼 수 있다.

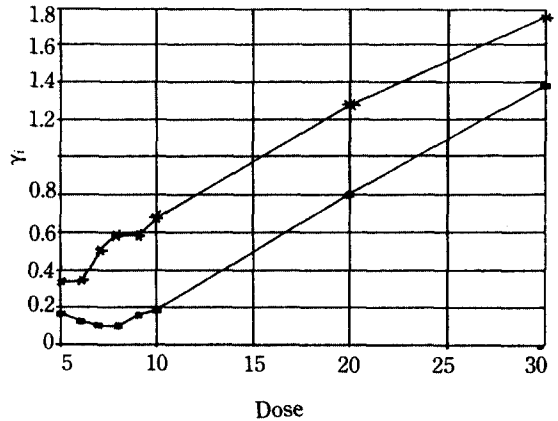


Fig. 9. SIMS(*)와 SNMS(■)에서의 γ_i 값 비교.

range 10⁶에는 미치지 못하지만 다른 SNMS 방법보다 좋은 결과이다. Matrix effect 감소효과를 보기 위해서 BF₂ 이온주입시료를 SIMS와 CsX⁺ SNMS로 분석 비교했다. SiO₂막에서 matrix effect가 강하게 나타나는데 이는 산소가 전기음성도가 커서 sputtering시 튀

어나오는 전자와 양이온의 재결합을 막아주기 때문이다. 불소는 산소보다 전기음성도가 크기 때문에 BF_2 를 이온주입한 상태에서도 matrix effect를 볼 수 있는데 Fig. 8과 같이 Si 검출수를 peak와 bulk에서 비교해보면 변화량을 알 수 있다[4]. Fig 8에서와 같이 최고 검출수를 Y_{peak} , 내부에서의 검출수를 Y_{bulk} 라 하면 상대적 2차이온 발생 강화도 γ_i 를 다음과 같이 정해줄 수 있다.

$$\gamma_i = \frac{Y_{peak} - Y_{bulk}}{Y_{bulk}}$$

Fig. 9는 SIMS와 CsX^+ SNMS의 γ_i 값 비교 data이다. CsX^+ SNMS가 SIMS에 비해 matrix effect를 현저히 감소시키고 있음을 볼 수 있으나 완전히 제거하지는 못하고 있음을 보여준다. 붕소 peak의 높이는 이온주입 dose와 비례해야 하나 SIMS분석의 경우, dose 증가보다 아주 큰 값으로 증가한다. CsX^+ SNMS 분석도 dose와 붕소 peak 사이에 정비례관계를 보여주지 못하는데 sputtering rate 변화도 matrix effect와 함께 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 따라서 BF_2 의 경우 이온주입 dose에 따라 RSF(Relative Sensitivity Factor) 값이 불규칙하게 변하는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

CsX^+ SNMS는 SIMS로 불가능했던 matrix 조성분

석에 적용할 수 있음을 SiO_2 막과 BPSG막 분석으로 알 수 있었다. 또한 10 ppm의 검출한계, dynamic range 10^4 을 불순물 분포분석에서 얻을 수 있었으며 matrix effect를 상당히 감소시킬 수 있음을 보았으나 완전히 제거하지는 못해 정량분석을 위해서는 RSF 값을 계산해 주어야 하는 한계가 있음도 알았다. BF_2 이온주입후 불순물 depth profile 분석의 경우 불소 함유량 크기에 따라 matrix effect의 크기도 변화하므로 SIMS와 SNMS 분석을 병행하여 RSF 값에 대한 보정이 필요함도 알게되었다. 끝으로, 표준시료 없이 정량분석을 위해서는 CsX^+ SNMS와 기존 electron impact SNMS, 그리고 Laser SNMS를 이용해 다양한 막질의 시료분석이 진행되어야 함을 알았다.

참고문헌

1. R. G. Wilson, F. A. Stevie and C. W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometry, Wiley, New York, p 2. 3-1, 1989.
2. Y. Gao, *J. Appl. Phys.* **64**(7), p. 3760 (1988).
3. C. W. Magee, W. L. Harring and E. M. Botnick, *Int. J. Mass Spec. and Ino Proc.*, **103**, p. 45 (1990).
4. R. Canteri, L. Moro and M. Anderle, SIMS 7, Wiley, New York, p. 135 (1989).