

<연구논문>

CsX⁺(X=Al, Ga, As) 분자이온을 이용한 SIMS의 정량분석

김차연 · 김선미 · 김성태 · *지종열

금성중앙연구소 기초2실, *금성사 가전연구소 제10실
(1991년 12월 18일 접수)

The Detection of Molecular Ion CsX⁺(X=Al, Ga, As) for Quantitative SIMS Analysis

C. Y. Kim, S. M. Kim, S. T. Kim and J. Y. Ji*

Analytical Lab, GoldStar Central Research Laboratories, 16 Woomyeon-Dong, Seocho-Gu, Seoul, 137-140 Korea
(Received December 18, 1991)

요 약- 표면분석 장비로서 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)는 ppb(Part per billion) 단위의 높은 감도를 가지고 있어 시료 표면에 존재하는 극미량 불순물의 정성분석과 심도분석 기능으로 널리 쓰이고 있다. 한편, 심각한 매질효과로 인하여 정량분석에는 취약하며 이를 극복하기 위해서 많은 노력이 시도되고 있다. 이 노력의 일환으로 본 실험은 Cs⁺, O⁺ 두 초기 이온을 이용하여 Al_xGa_{1-x}As 시료내에 matrix-level의 고농도로 존재하는 Al, Ga 원자에 대한 정량분석을 시도하여 그 조성비를 결정하고자 하였다. 이를 위해 각 이온의 peak 세기를 조사한 후, 매질 효과에 기인한 보정인자를 고려하여 조성에 따른 이차이온 peak 세기의 변화가 선형적인 검량선을 구하였다. 이에 기준하여 평균 상대오차 10%, 표준편차 2%범위내에서 SIMS 정량값의 정확도를 확보할 수 있었다.

Abstract-Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is widely known as highly sensitive a surface analysis technique. Efforts for quantification have been hindered, however, by the presence of matrix effects. Here we describe a new technique for the quantitative analysis of Al_xGa_{1-x}As. Instead of Al⁺, Ga⁺, As⁺ ions, CsX⁺ ions (X=Al, Ga, As) have been detected. Intensity of these molecular ions appears to be much less affected by matrix effects. We have successfully accomplished the compositional analysis with standard deviation better than 2 percent.

1. 서 론

SIMS는 시료표면에 존재하는 극미량 원소에 대한 높은 감도의 정성분석과 심도분석에 적합한 분석장비로 알려져 있다. ppm~ppb의 높은 감도를 가지고 있으며 분석 가능한 원소의 범위가 수소에서 우라늄까지 넓다는 것이 장점이다. 또한 동위원소의 측정이 가능하며 Ion Imaging과 심도분석(Depth Profile)도 주요기능으로 쓰이고 있다. 문제점으로 지적되고 있는 것은 이차이온의 peak 세기가 매질과 표면의 전자 상태에서 극히 민감하고 본질적으로 파괴적인 방법

이라는 것이다. 통상적인 심도분석에서 추적하는 원소의 농도는 ppm에서 0.1 at. % 사이에 이르며 이 정도의 농도 범위에서 원소의 농도 변화는 이차 이온의 peak 세기에 변화를 주지 않는다. 그러나 시료를 구성하는 고농도의 매질 원소에 대한 심도분석에 있어서는 추적하는 원소의 농도 변화가 이차 이온크기에 심각한 변화를 일으킬 수 있음에 유의하여야 한다. 이러한 이유로 Al_xGa_{1-x}As 시료와 같은 Ternary system에서 각 원소에 대한 SIMS 정량 분석은 많은 어려움을 가지고 있다.

1977년 Storms와 Stein¹⁾은 CsX⁺ 분자이온 분석

Cap	----- GaAs(0.1 μm)
L ₁	----- Al _{0.4} Ga _{0.6} As(0.1 μm)
L ₂	----- Al _{0.3} Ga _{0.7} As(0.1 μm)
L ₃	----- Al _{0.2} Ga _{0.8} As(0.1 μm)
L ₄	----- Al _{0.1} Ga _{0.9} As(0.1 μm)
Sub.	----- GaAs (Sub.)

Fig. 1. X=0.0/0.4/0.3/0.2/0.1/0.0의 적층구조를 갖는 Al_xGa_{1-x}As 시료.

방법을 제시하여 위의 문제에 대한 해결의 실마리를 제시하였다. 이들은 III-V 반도체내의 Zn 원소에 대한 심도분석에서 CsZn⁺ 분자이온을 추적함으로써 매질 효과의 문제점을 적절하게 해결할 수 있음을 보고하였다. 본고는 이러한 사실에 기초하여 다원자 시료에 대해서 SIMS로 그 조성을 정량적으로 분석할 때 야기되는 문제점을 해결하고 재현성있고 선형적인 검량선을 확보함으로써 SIMS 정량분석의 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험과정

본 실험은 Perkin-Elmer/Physical Electronics 6300 SIMS 장비를 이용하여 이루어졌다. 초기 이온으로 O₂⁺, Cs⁺ 두 이온을 사용했으며 가속전압은 1 kV~10 kV 영역에서 실험하였다. 초기 이온의 입사각은 시료표면에 수직한 방향을 기준하여 60°로 고정시켰다. O₂⁺과 초기 이온의 beam current density는 각각 30 nA/mm², 7 nA/mm²이며 두 초기 이온의 rastering은 각각 300×300 μm²으로 고정시켜 약 100 Å의 depth resolution을 유지하도록 하였다.

3. 결과 및 논의

본 실험에서 시료로 선택한 Al_xGa_{1-x}As은 그 조성비에 의해서 전기적 광학적 성질이 결정되는 것으로 잘 알려져 있다. 따라서 특정한 방법에 의해서 성장된 시료를 정확히 특성화하기 위해서는 그 조성을 결정하는 것이 중요하다 하겠다. 이 시료의 조성을 결정하는 방법으로는 PL(photoluminescence) 측정법과 DCX(Double Crystal X-ray) 방법이 이용되고 있다. 본 실험에서는 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapour Deposition) 방법에 의해서 성장된 Al_xGa_{1-x}

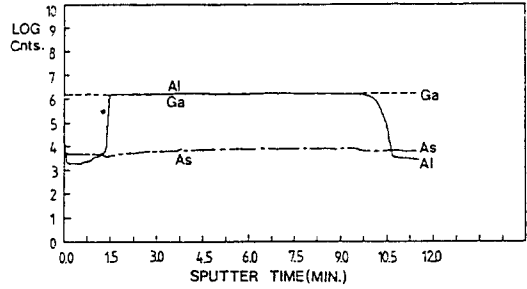


Fig. 2. O₂⁺ 초기이온을 이용한 Al_xGa_{1-x}As 시료에서 단원자 이온에 대한 심도분석.

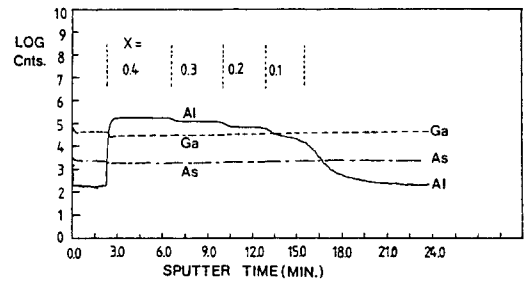


Fig. 3. Cs⁺ 초기이온을 이용한 Al_xGa_{1-x}As에서 단원자 이온의 심도분석

As 시료를 PL, DCX 측정으로 그 조성이 x=(0.11, 0.21, 0.32, 0.54, 0.62, 0.72, 0.79)로 결정된 7개의 시료를 취하였다. 또한 Fig. 1과 같이 Al의 조성이 x=0.0/0.4/0.3/0.2/0.1/0.0의 적층구조를 갖고 있는 시료를 준비한 후 이 시료에 대해 O₂⁺, Cs⁺ 두 초기이온을 이용, 가속전압 5 kV에서 심도분석한 결과를 Fig. 2, Fig. 3에서 각각 나타내었다. Fig. 2에 나타나듯이 O₂⁺ 초기 이온을 사용한 경우 Al의 조성변화에 따른 Al⁺ 이온과 Ga⁺ 이온의 peak세기의 변화가 거의 없다는 사실을 알 수 있다. 이는 O₂⁺ 초기 이온에 대한 Al⁺, Ga⁺ 양이온의 높은 감도가 기인한 것으로 sputtering 과정에서 ion yield가 Al 조성 변화에 큰 영향을 받지 않음을 나타낸다. 또한 Al, Ga 원소에 비해 ~10 배의 고농도로 존재하는 As peak 세기가 오히려 100 배 이상 작게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

이런 사실을 설명할 수 있는 기본 원리는 Sputtering때 발생하는 이차입자(Secondary Particle)들의 Ionization Principle로 설명될 수 있다. 이온화 모델 가운데 하나인 Tunneling 이론[3]에 따르면, sputtered된 입자들의 ionic state와 국소화된 시료의 전자 상태 사이의 전자 Tunneling에 의해서 이차입자의

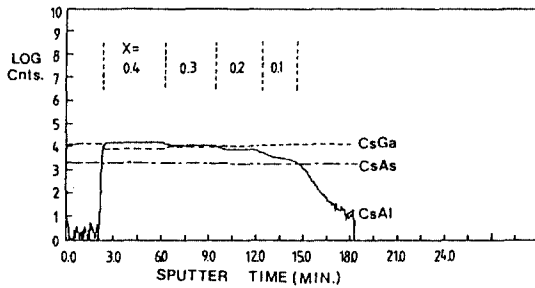


Fig. 4. Cs⁺ 초기이온을 이용한 Al_xGa_{1-x}As에서 CsX⁺ 분자이온의 심도분석.

이온화 확률이 결정된다. 양이온의 경우 이온화 에너지가 Fermi 에너지와 같아지는 지점에서의 Tunneling 확률이 이온화 확률을 결정하게 되며, 음이온의 경우 전자 친화력이 Fermi 에너지와 같아지는 지점에서의 Tunneling 확률이 음이온으로 이온화될 확률을 결정하게 된다.

이에 기초하면 양이온, 음이온화 확률은 다음식으로 나타내어진다.

$$R^+ \propto \exp[C_0] \left[(\phi - I) / h\lambda V \right] \quad (1)$$

$$R^- \propto \exp[C_0] \left[(A - \phi) / h\lambda V \right] \quad (2)$$

여기서 ϕ , I , A , h , λ , V 는 각각 시료표면의 work function, ionization potential, electron affinity, planck constant, sputtered되는 원소와 표면의 결합상수, 표면에 수직인 방향의 속도성분을 나타내며, 식 (1), (2)에서 이차이온의 세기는 시료표면의 조성, 전자상태, 화학적 결합상태, 이차이온의 속도, ionization potential에 따라 변화하며 work function ϕ , 결합상수 λ 로 대표되는 표면의 전자상태에 따라 민감하게 변화하며 이것이 매질효과(Matrix Effect)의 근본원인으로 이해되고 있다.

Fig. 3는 Cs⁺ 초기이온을 이용하여 같은 실험조건에서 동일한 시료에 대하여 심도분석한 결과를 나타낸 것이다. Al⁺ 경우 조성비의 변화에 따라 Peak 세기의 변화가 나타나고 있지만 Ga⁺의 경우 상대적으로 insensitive한 양상을 보이고 있다.

한편 Fig. 4는 동일한 조건에서 Cs⁺ 초기이온을 사용한 후, CsX⁺ (X=Al, Ga, As) 분자이온을 추적한 심도분석 결과이다. CsAl⁺, CsGa⁺ 분자이온 peak 세기가 조성비 x의 변화에 민감하게 변화하는 양상을

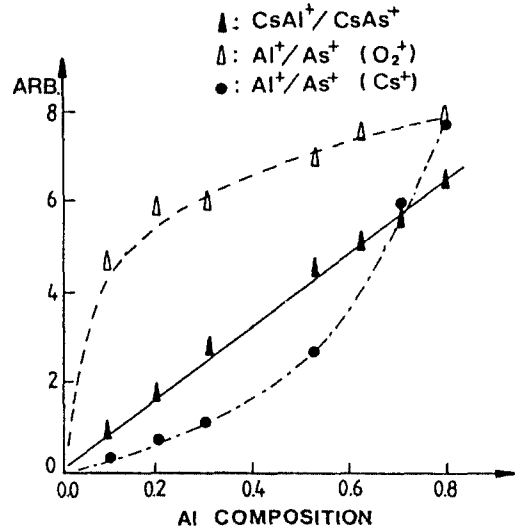


Fig. 5. Al 조성변화에 따른 이차이온크기의 상대적 변화.

확인할 수 있다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 Al의 조성이 증가함에 따라 sputtering rate가 감소하고 있음을 볼 수 있다.

이상의 실험결과에 기초하여 각 실험에서 추적한 이온의 상대적인 peak의 세기를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시료에 동일한 양으로 존재하는 As단원자 이온의 세기를 기준하여 조성의 변화에 따른 각 원소의 이온 peak 강도는 초기이온의 종류에 따라 매우 다른 양상을 보인다. O₂⁺ 초기이온의 경우 Al⁺/As⁺의 값은 X>0.1 영역에서 급격하게 증가하여 그 이상의 조성에서는 완만하게 증가하는 것을 확인하였다. 반면 Cs⁺ 초기이온의 경우 X=0.5 근처에서 급격하게 기울기가 증가하는 변화를 보이고 있다. 특히 Cs⁺ 초기이온의 경우는 GaO[2]의 실험결과와 같은 양상을 보이고 있으며 거의 모든 실험조건에서도 재현성 있게 나타나고 있다. 이러한 결과는 O₂⁺, Cs⁺ 이온들이 시료 내에서 work function을 증감시키면서 나타나는 매질 효과로 볼 수 있으며 검량선으로 이용하기는 부적당하였다.

한편, CsAl⁺/CsAs⁺의 경우 조성비의 변화에 따라 그 세기가 선형적으로 변화하고 있다. 이에 기준하여 CsGa⁺/CsAs⁺의 실험결과에서 Al조성비를 수식과 같이 얻을 수 있다.

$$\alpha x = \text{CsGa}^+ / \text{CsAs}^+ \text{ for Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}, \quad (3)$$

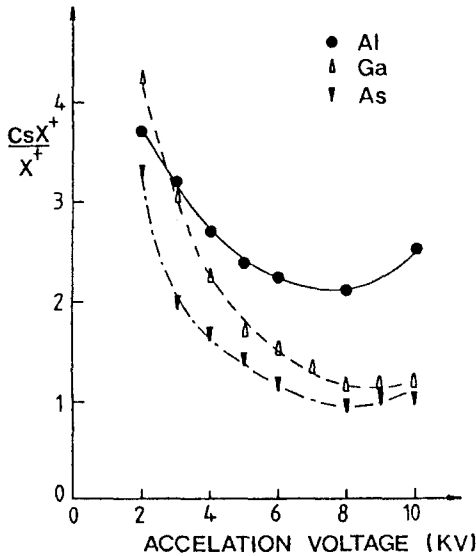


Fig. 6. 초기이온 가속전압 변화에 따른 CsX^+/X^+ ($X=Al, Ga, As$)의 변화.

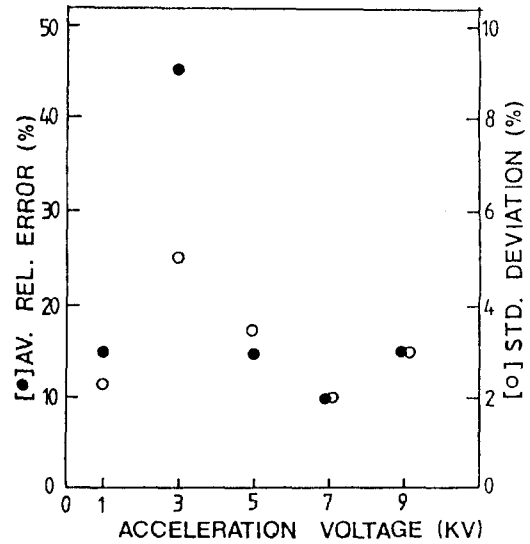


Fig. 7. 가속전압 변화에 따른 오차분포.

$$\alpha_0 = CsGa^+/CsAs^+ \text{ for GaAs,} \quad (4)$$

$$1 - X = \alpha_x / \alpha_0 \quad (5)$$

각각의 peak 세기로부터 X값을 얻기까지는 몇 가지 과정을 거쳐 이루어졌다.

첫째로 Al 혹은 Ga의 조성비가 변하면 sputtering rate가 달라지는 것을 심도분석 data(Fig. 3-5)로부터 알 수 있는데, 이는 단위시간당 sputtered된 이온의 yield를 실제의 것과 다르게 할 수 있다. 따라서 단순히 Al 혹은 Ga이온의 intensity만으로 정량값을 비교하기는 어렵다. 이를 보정하기 위하여 Al 혹은 Ga의 조성비가 변해도 같은 양으로 존재하는 As원소를 기준하여 각각 $CsAl^+/CsAs^+$, $CsGa^+/CsAs^+$ 의 값을 계산함으로써 보정하게 된다.

둘째로 위에서 구한 $CsGa^+/CsAs^+$ 의 값을 Al의 조성이 zero인 GaAs 시료에서 구한 규격화 시킴으로서 intensity를 조성비 환산할 수 있게 된다.

이상에서 언급한 CsX^+ ($X=Al, Ga, As$) 분자이온은 초기이온인 Cs^+ 이온과 sputtering과정에서 발생된 중성원자 X가 시료표면에서 재결합되어 형성되는 것으로 생각되며 Cs^+ 이온에 의한 SNMS(Sputtered Neutral Mass Spectrometry)의 원리로 이해된다[4]. 이러한 재결합 과정은 초기이온의 가속에너지에 매우

Table 1. 각 시료에 대한 PL, DCX, SIMS 정량값

측정법 X	PL	DCX	SIMS
X_1	0.11	0.11	0.087
X_2	0.21	0.21	0.19
X_3	0.32	0.32	0.32
X_4	.	0.54	0.44
X_5	.	0.62	0.61
X_6	.	0.72	0.67
X_7	.	0.81	0.79
평균상대오차	10%		
표준 표차	2%		

민감한 것으로 보고된 바[5] 있어, 초기이온 가속전압 변화에 따른 CsX^+/X^+ 의 변화와 오차범위를 조사하였다. 일반적인 sputtering process에 의해서 직접적으로 형성되는 Sputtering yield는 초기이온의 가속전압에 비례하다가 ~10 kV 근처에서 최고값을 가진 후 그 이상의 에너지에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 즉, 가속전압 10 kV 이상에서는 초기이온의 운동량이 표면을 구성하는 원자에 전달하는 효과보다 시료속으로 투과되는 효과가 커지기 때문에 나타나는 결과이다. 그러나 CsX^+ 분자이온은 sputtering된 중성원자 X가 초기이온 Cs^+ 과 결합되어 형성되기 때문에, Fig. 6에서 나타나듯이 가속전압이 작을수록 Cs^+ 이온의 속도가 감소되어 CsX^+ 이온을 형성할 수

있는 확률이 커지기 때문에 CsX⁺/X⁺는 가속전압이 작을수록 증가하는 것으로 생각된다. 한편 각각의 가속전압에서 앞에서 언급한 7개의 시료에 대한 Al의 조성비를 결정한 후 그 오차범위를 조사하였다. 이 실험과정에서 ion optics energy window를 고정시켜 이차이온의 에너지분포에 의한 효과를 배제하였다. 이에 대한 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig에서 볼 수 있듯이 가속전압의 변화에 따라 상당히 넓은 오차분포를 가지고 있음을 알 수 있으며 가속전압 7~9 kV에서 10% 내외의 비교적 정확한 값을 갖는다. 위와 같은 과정을 거쳐서 얻은 SIMS 결과와 PL, DCX 결과를 Table 1에 나타내어 비교하였다.

일반적으로 Al_xGa_{1-x}As 시료는 PL, DCX 측정에 의해 조성비를 결정할 수 있다. 그러나 PL은 Al의 조성이 0.45이상인 경우 Band Gap이 Indirect Gap이 되므로 또한 Dopants의 농도가 높아질 경우 Band Gap Shrinkage가 일어나기 때문에 분석이 어려우며, DCX는 측정하고자 하는 시료의 두께가 너무 얇거나 적층 구조속의 깊은 곳에 As_xGa_{1-x}As 층이 존재할 경우 역시 분석이 어렵게 된다. 따라서 이렇게 PL과 DCX의 분석이 한계를 가질 경우 또 다른 분석기술로서 SIMS를 이용하면 쉽게 해결할 수 있으리라 본다. 앞으로 정량화 하는데 있어서 SNMS, RBS 등과 연계분석을 시도함으로써 정확도만 좀더 향상시킬 수 있다면 정량화 하는 장비로 널리 이용될 수 있으리라 기대된다.

4. 결 론

이상의 실험적 사실에 기초하여 다음의 결론에 도달하였다. 첫째 : Cs⁺ 초기이온을 이용하여 CsX⁺ (X=Al, Ga, As) 분자이온의 intensity를 추적한 결과 농도변화에 선형적인 검량선을 얻을 수 있었다. 이에 기초하여 가속전압 7 kV에서 평균 상대오차 10% 표준편차 2% 범위에서 정량값의 정확도를 확보할 수 있었다.

5. 감사의 글

바쁜 실험일정 중에서도 Al_xGa_{1-x}As 시료를 준비해 주시고, PL 및 DCX 측정과 data 해석에 많은 도움을 주신 금성중앙 연구소 기초1실의 서상기, 김종석, 최원진 연구원께 감사드립니다.

참고문헌

1. H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein, *Anal. Chem.*, **49**, 2023 (1977).
2. Y. Gao, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3760 (1988).
3. Z. Sroubek, *Sol. St. Commun.*, **32**, 809 (1979).
4. H. Oechsner, *Appl. Phys.*, **8**, 185 (1975).
5. B. J. Garrison, N. Winograd and D. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1440 (1978).