

## Oxygen flooding에 의해 왜곡된 SIMS depth profile의 보정

이영진\*\* · 정철성 · 윤명노 · 이순영

현대전자 메모리연구소

\*미국 인디애나대학 화학과

(논문접수일 : 2000년 6월 22일)

### Correction of Secondary Ion Mass Spectrometry depth profile distorted by oxygen flooding

Young Jin Lee,\*\* Chil Seong Jeong, Myoung-No Yoon, and Soun-Young Lee

Research & Development Division, Hyundai Electronics Inc., Ltd.

\*Department of Chemistry, Indiana University, IN 47405, USA

(Received June 22, 2000)

#### 요 약

Oxygen flooding을 이용한 Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS) 분석에 있어서 표면에 산화막이 있을 때 발생하는 SIMS depth profile의 왜곡현상에 대한 원인을 분석하고 이를 보정하였다. 이러한 왜곡현상은 표면 산화막에서와 Si 매질에서의 sputter rate이 다른 데서 발생하는 깊이보정 오류와 상대감도인자(relative sensitivity factor, RSF)가 다른 데서 발생하는 농도보정 오류로부터 발생됨이 밝혀졌다. 깊이보정 오류를 바로잡기 위하여 Na<sup>+</sup> 이온을 산화막과 Si 매질의 계면에 대한 marker로 사용하였으며 산화막 두께는 SEM 및 XPS로 측정하였다. 산화막과 Si 매질에서의 sputter rate 및 RSF의 차이는 주로 oxygen flooding이 유발한 산화막 형성시의 부피팽창에 의한 것으로 해석되었으며 이를 보정한 depth profile은 oxygen flooding없이 분석한 경우와 거의 동일한 결과를 보여주었다.

#### Abstract

Distortion of Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS) depth profile, which is usually observed when the analysis is made using oxygen flooding on the surface of Si with oxide on it, has been corrected. The origin of distortion has been attributed to depth calibration error due to sputter rate difference and concentration calibration error due to relative sensitivity factor(RSF) difference between SiO<sub>2</sub> and Si layers. In order to correct depth calibration error, artifact in analysis of sodium ion on oxide was used to define the interface in SIMS depth profile and oxide thickness was measured with SEM and XPS. The differences of sputter rate and RSF between two layers have been attributed to volume swelling of Si substrate occurred by oxygen flooding induced oxidation. The corrected SIMS depth profiles showed almost the same results with those obtained without oxygen flooding.

#### 1. 서 론

반도체 Device의 발전과 더불어 SIMS 분석에서의 shallow profiling에 관한 연구가 활발하게 진행되고

있다. 이러한 연구에 있어서 깊이 분해능을 증가시키고 표면 전이영역(transient region)을 감소시키기 위해 충돌에너지(impact energy)를 줄이는 것이 중요하다. 그러나, 최근의 Jiang과 Alkemade의 연구에 따

르면 [1] 2 keV 미만의 입사에너지를 사용하는  $O_2^+$  입사의 경우에는 입사각도에 따라 수 nm에 달하는 표면 거칠기가 관찰되며 이러한 입사각에 따른 표면 거칠기의 변화는 입사에너지에 따라 다양한 양상으로 나타난다. 따라서 이렇게 낮은 입사에너지의 SIMS 분석에 있어서는 표면 거칠기로 인한 깊이 분해능 저하문제를 충분히 고려해야 하며 최근에 와서는 0도 입사각을 사용하거나 oxygen flooding을 사용한 연구가 활발히 진행되고 있다 [2-4].

이러한 Si의 산소이온 스퍼터(sputter)에 따른 표면 거칠기에 대해서는 많은 연구가 진행되었는데 [1,5-8] Elst 등에 따르면 이러한 표면 거칠기 과정은 두 단계로 이루어지며 첫 단계는 표면이 다소 거친 seed가 형성되는 단계이고 두 번째 단계는 이렇게 형성된 seed가 특정 임계크기를 넘어서면서 급속도로 표면의 ripple이 성장하는 단계이다 [8]. 여기서 그 첫번째 단계는 표면 산소농도와 밀접한 관계가 있어서 입사각을 키우면 표면 거칠기가 임계크기에 도달하는 깊이가 앞당겨지며 [6] 특히 oxygen flooding을 하는 경우 매우 빠르게 임계크기에 도달하게 된다 [5]. 특이한 것은 두 번째 단계에서 oxygen flooding을 사용한 경우와 같이 표면 산화가 충분히 이루어지면 오히려 거칠기 증가 속도가 감소한다는 것이다. 이러한 특성은 조건을 잘 선택하면 oxygen flooding 방법이 표면 거칠기 증가를 오히려 억제할 수 있음을 의미한다.

또한 shallow profiling에서 이슈가 되는 것 중의 하나는 분석초기의 스퍼터율(sputter rate)이 변화하는 구간, 즉 입사되는  $O_2^+$ 로 인해 Si 표면내의 산소농도가 일정해지기까지의 구간으로, 그로 인한 depth scale 오차와 그 구간에서의 data 신뢰성저하 문제이다. Oxygen flooding을 사용하면 Si 표면의 산소농도를 빠르게 안정화 시키기 때문에 이러한 문제에 있어서도 유용한 것으로 알려져 왔다. 최근에 Witmaack과 Corcoran은 1.9 keV  $O_2^+$  이온빔을 56도(Surface normal로부터의 각)로 입사하여 분석한 결과에서 oxygen flooding을 사용하는 경우 Si 매질(matrix)이온 신호 및 B 깊이분포(depth profile)가 변화하는 것을 관찰하여 oxygen flooding 방법의 문제점을 제기하였다 [9]. 그러나 최근의 Magee 등의 결과에 따르면 [3,10] 이러한 현상은 50도가 넘는 입사각에서 표면 거칠기가

크게 증가하기 때문에 발생하는 것으로 입사각을 50도 이하로 줄이는 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않으며 실제로 표면 거칠기도 거의 문제가 없는 것으로 드러났다. 따라서  $O_2^+$ 를 이용한 shallow profiling에 있어서 0도 입사 분석법과 oxygen flooding을 이용한 50도 이하 입사 분석법이 타당한 방법으로 여겨지고 있으며, 특히 후자의 경우 분석초기의 전이영역(transient region)에 의한 피크이동(peak shift)이 0도 입사 분석법보다 적고 [4] 빠른 분석시간, 감도 증가 등의 잇점도 있는 것으로 여겨지고 있다.

그러나 이 방법도 표면에 산화막이 존재할 경우 산화막에서와 Si 매질에서의 스퍼터율(sputter rate)이 크게 차이가 남으로 인하여 [8,11] SIMS 깊이분포(depth profile)가 변형되게 되는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 변형의 원인을 조사하고 표면에 존재하는 산화막으로 인한 깊이 및 농도의 변형을 보정하고자 하였다.

## 2. 실험방법

분석에 사용한 장비는 magnetic SIMS(Cameca IMS-6f)로 일차이온으로는 4 keV  $O_2^+$ 를 사용하였으며 시편 holder에는 2 kV의 전압을 걸어 이차이온 에너지는 2 keV가 되게 하였다. 이러한 조건에서 명목충돌에너지(nominal impact energy)는 2 keV가 되며 표면에 대한 일차이온의 입사각(Surface normal로부터의 각)은 약 45도가 된다 [12]. Raster size는 약  $250 \times 250 \mu m^2$ 를 사용하였으며 일차이온 전류는 80nA, oxygen flooding 시 주 용기(main chamber)의 압력은 시편 holder 근처에 위치한 ionization gauge상으로  $1 \times 10^{-5}$  torr를 사용하였다. 이러한 조건은 약 6 Torr  $\mu m^2/\mu A$ 의 산소분압/일차이온밀도에 해당하는 것으로 문헌에서 말하는 스퍼터 표면이 산소로 포화되는 값인 3보다 충분히 큰 값이며 [11] 실제로 Si 이차이온 신호가 충분히 포화되는 것을 관찰하였다. 또한 사용한 산소압력  $1 \times 10^{-5}$  torr는 일차이온의 중성화에 영향을 미치는 압력  $2 \times 10^{-5}$  torr보다 작은 값이며 [11] 실제로도 이 압력에서 일차이온의 감소가 관찰되지 않았다. Oxygen flooding을 하지 않을 때의 주 용기(main chamber)압력은 약  $2 \times 10^{-8}$  torr 혹은 그 이하였다.

분석에 사용한 시편은 다음과 같이 준비하였다.

우선 Si 웨이퍼를 통상적인 방법으로 세정하여 표면의 자연산화막을 제거한 후에 산화막을 각기 0, 70, 120, 840 Å(각기 시료a, b, c, d)을 키우고  $\text{BF}_2^+$  이온을 10 keV 에너지로  $2 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>의 이온선량으로 이온주입 하였다.  $\text{BF}_2^+$  10keV 에너지는 B 충돌 에너지(impact energy) 약 2.2 keV에 해당하는 값으로 통상 이온 주입되는 O 에너지가 B 에너지의 절반 이하이면 깊이분포(depth profile)에 영향을 거의 주지 않는 점을 감안하면 이 조건에서는 oxygen flooding 유무에 관계없이 원자혼합(atomic mixing)효과는 거의 나타나지 않을 것으로 기대된다. 따라서 이 조건에서 oxygen flooding없이 분석한 SIMS 깊이분포는 oxygen flooding하에서 분석한 SIMS 깊이분포의 왜곡여부를 판단하기 위한 참고로 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 판단되었다. 산화막의 실제 두께는 XPS(VG ESCALAB 220i-XL)를 이용하여 잘 알려진 방법으로 측정하였으며 [13] 이때 시료 a, b, c의 산화막 두께는 각기 7.7, 72, 120 Å이었다. 시료d는 SEM(Hitachi S-5000)으로 그 산화막 두께를 측정하였으며 그 값은  $845 \pm 15$  Å이었다. XPS를 이용한 산화막 측정방법은 30 Å 이하의 두께에서  $\pm 1$  Å의 정밀도를 가진다고 알려져 있으나 [13] 이 경우에는  $\text{BF}_2^+$  이온주입에 의한 손상(damage)으로 인해 산화막내에  $\text{SiO}_x$ 에 해당하는  $\text{Si}2p$  상태가 상당량 존재하여 그로 인한 오차가  $\pm 3$  Å에 이를 것으로 추정되었다. 또한 이렇게 구해진 산화막 두께는 TEM 분석결과와도 비교적 잘 일치하였다.

SIMS 분석후 crater 깊이는 alpha step(Tenco alpha step 250)으로 측정하였으며 측정 오차는 절대오차 약 20 Å, 상대오차 2%이내이며 측정깊이는 경우에 따라 다르나 보통 0.15~0.25  $\mu\text{m}$ 의 깊이를 측정하였으므로 이 깊이에서 측정 오차는 약 40 Å 이내로 추정된다. 일차이온에 의한 charging을 방지하기 위하여 전자빔을 사용하였으며 contrast aperture 150  $\mu\text{m}$ , field aperture 750  $\mu\text{m}$ 을 사용하여 field of view 60  $\mu\text{m}$ 으로 분석하였다. 이온빔 크기는 반경이 약 100  $\mu\text{m}$  가량으로 raster크기와 field of view간의 차이에 비하여 충분히 작았다. Si 및  $\text{SiO}_2$  중의 B에 대한 RSF는 CE&A로부터 구입한 표준시료를 동일조건에서 분석하여 구하였다. 또한 oxygen flooding 유무에 따른 깊이분해능(depth resolution) 평가를 위해서는 1 keV

충돌에너지(impact energy) 분석조건(일차이온: 2 keV  $\text{O}_2^+$ , 일차이온전류: 30 nA, 입사각: 45도, 이차이온 energy: 1 keV)과  $\text{BF}_2^+$  2 keV 이온주입 시편도 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)-(d)는 각기 시료 a, b, c, d의 oxygen flooding 유무에 따른 SIMS 깊이분포(depth profile)이다. 그림에서 보는 바와 같이 B 깊이분포가 oxygen flooding 유무에 따라 차이를 보이며 이러한 차이는 산화막이 두꺼울수록 더 두드러진다. 이는 서론에서 언급한대로 oxygen flooding시 산화막에서와 Si 매질에서의 스퍼터율(sputter rate)이 2배가량 차이가 나는 데에도 불구하고 마치 동일한 스퍼터율을 가지는 것처럼 하나의 crater depth 측정으로 보정함으로써 발생하는 결과이다. 그로 인하여 실제로 시료 d의 경우 crater depth 깊이를 달리할 때마다 서로 크게 다른 깊이분포를 보여주었다. 이와 같이 oxygen flooding시 매질에 따라 스퍼터율이 크게 차이가 나는 것은 Si 매질의 경우 이온빔에 의해 표면영역에 발생한 radical site에 주변의 산소 원자들이 결합을 함으로써 산화막을 형성하게 되고 그로 인하여 스퍼터해내야 할 원자들이 많아짐으로써 oxygen flooding 전보다 팽창한 부피만큼 스퍼터링하는 시간이 길어지기 때문이다. 생성된 산화막의 두께는 XPS 측정 결과 이 실험조건에서 무려 58 Å에 달하였으며 이는 TRIM97로 계산된 산소원자의  $R_p \sim 34$  Å의 거의 2배에 해당하는 값이다. 반면에  $\text{SiO}_2$  매질의 경우 이미 그 stoichiometry를 만족하고 있기 때문에 더 이상 산화될 여지가 거의 없어서 스퍼터율에는 거의 차이가 없다. Tian과 Vandervorst가 8 keV  $\text{O}_2^+$  이온빔을 37도로 입사시켜 분석하였을 경우에는 그 스퍼터율의 비율이 2.51이었고 [9] Wittmaack과 Corcoran이 1.9 keV  $\text{O}_2^+$  이온빔을 56도로 입사시켜 분석하였을 때는 2.14이었다 [11]. 이 스퍼터율의 비율은 Tian과 Vandervorst에 따르면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{S_{\text{SiO}_2}^F}{S_{\text{Si}}^F} = \frac{N_{\text{Si}}(\text{Si})}{N_{\text{Si}}(\text{SiO}_2)} \quad (1)$$

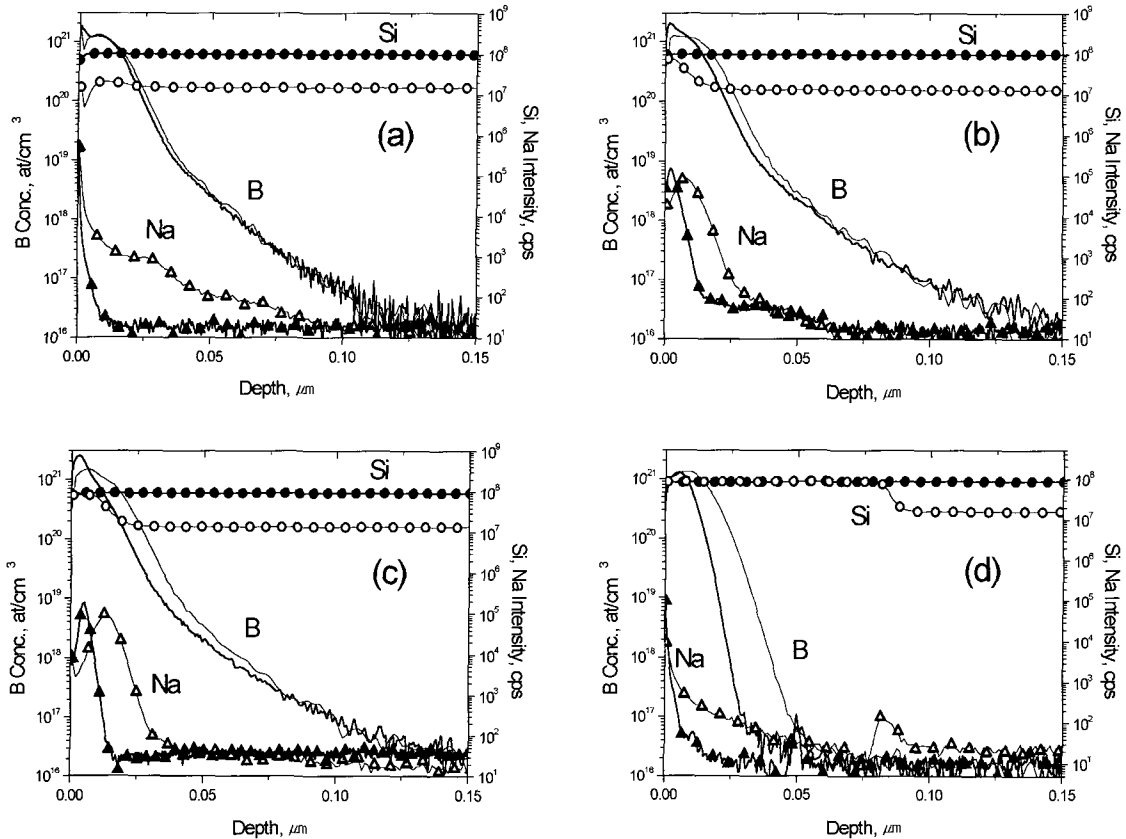


그림 1 2 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup>로 분석한 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 10 keV 이온주입 시편에 대한 SIMS depth profile. Si 기질위의 산화막 두께는 각기. (a) 7.7 Å (b) 72 Å, (c) 120 Å, (d) 845 Å (— B at base pressure, — B with oxygen flooding, ○ Si at base pressure, ● Si with oxygen flooding, △ Na at base pressure, ▲ Na with oxygen flooding).

여기서  $S_{Si}^F, S_{SiO_2}^F$ 는 flooding하에서의 Si, SiO<sub>2</sub> 매질의 스퍼터율이고,  $N_{Si}(Si), N_{Si}(SiO_2)$ 는 Si, SiO<sub>2</sub> 매질에서의 Si의 원자밀도에 해당한다.(각기  $4.99 \times 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup>,  $2.35 \times 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup>) 위 식은 oxygen flooding에 의해 생성된 산화막이 이전 표면이 Si이었던 SiO<sub>2</sub>이었던 무관하게 동일한 밀도(density)와 스퍼터율(sputter rate)을 갖는다고 가정하였을 때에 성립하는 식으로서 위 식에 의해 이론적으로 추정되는 스퍼터율의 비율은 2.12로 Wittmaack과 Corcoran의 실험치와 일치하며 또한 우리의 실험치( $2.2 \pm 0.2$ )와도 잘 일치한다.

또한 Tian과 Vandervorst가 지적한 대로 oxygen flooding을 사용하면 SiO<sub>2</sub> 매질에서의 스퍼터율도 다소 감소하였는데 이는 SIMS 분석시 선택적 스퍼터링(preferential sputtering)으로 인하여 표면에 산소

농도가 다소 감소하는 반면 oxygen flooding을 할 때에는 다소 산소가 부족한 표면을 분위기 중의 산소가 반응하여 채워줌으로써 스퍼터해야 할 산소가 더 늘어나기 때문이다. 이를 이용하면 분석조건에서의 선택적 스퍼터링인자(preferential sputtering factor),  $\gamma (=Y_o/Y_{si})$ 를 구할 수 있다. 즉, oxygen flooding 유무에 따른 산화막의 스퍼터율의 비율은 다음과 같이 표현될 수 있으며 이로부터  $\gamma$ 를 구할 수 있다.

$$\frac{S_{SiO_2}^F}{S_{SiO_2}^N} = \frac{Y_{eff}^F(SiO_2)}{Y^N(SiO_2)} = C_{Si,b} \frac{\gamma + 2}{\gamma} \quad (2)$$

단, 여기서  $Y_{eff}^F(SiO_2), Y^N(SiO_2)$ 는 각기 oxygen flooding 유무에 따른 SiO<sub>2</sub> 매질의 스퍼터이득,  $C_{Si,b}$ 는 bulk에서의 Si의 number density이며 위 식은 Si

의 부분 스퍼터이득이 Si이 어떤 원자와 결합하고 있었는지에 무관하다는 가정하에서 성립하는 식으로  $O_2^+$  이온빔을 사용하는 경우에는 거의 성립하는 것으로 보고 있다. 이들은 oxygen flooding에 의하여 25%의 스퍼터율 감소를 측정하였으며 그로부터  $\gamma$  값 1.6을 구하였다. 우리의 경우에 있어서는 oxygen flooding에 의한  $SiO_2$  매질의 스퍼터율 감소는 약  $15 \pm 5\%$  정도로써  $\gamma$  는 1.2~1.4정도의 값을 갖는다. 즉, 우리 조건에서는 산소원자가 규소원자보다 약 30% 정도 스퍼터가 더 잘 되며 Tian과 Vandervorst data와의 차이는 분석조건의 차이, 특히 충돌에너지의 차이에서 비롯된 것으로 보인다.

따라서 이러한 매질에 따른 스퍼터율의 차이를 해결하지 않고서는 표면에 산화막이 존재하는 경우에 대한 oxygen flooding SIMS 분석은 그 깊이 보정에 있어서 치명적인 문제를 가지게 된다. 이러한 경향은 그 정도는 비교적 미미하지만 시료 a에서도 이러한 문제가 존재함으로써(그림 1(a)) 표면의 매우 얇은 산화막조차도 SIMS 깊이분포에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다. 이 문제를 해결하기 위해서는 SIMS 깊이분포에서의 산화막의 계면을 알아야 하는데  $Si^+$  매질 이온은 oxygen flooding하에서는  $SiO_2$ , Si 매질에 무관하게 거의 일정한 값을 가지므로 도움을 주지 못하며, 이 경우  $Na^+$  이온을 monitoring하면 도움이 된다. 즉, 표면에 존재하는 Na 원자는 산소이온주입에 따라 산화막 내부로 들어가게 되며 산화막에 걸리는 전기장에 의하여 산화막 계면에 도달하기까지 점점 더 깊이가 들어가게 된다. 그러다가 걸리는 전기장 크기가 크게 감소하는 계면에서 trap되었다가 스퍼터되어 깊이분포상의 피크로 나타나게 된다 [11,14]. 특이한 것은 oxygen flooding 조건에서도 Na가 산화막 계면에 trap이 된다는 사실이며 이는 oxygen flooding에 의해 합성된 산화막의 두께 유한성 및 전기적 특성의 취약함에서 기인하는 것 같다 [14]. 따라서 XPS 등으로 측정된 산화막 두께를  $Na^+$  피크위치에 할당함으로써 두 매질간의 스퍼터율의 차이를 보정할 수 있다. 여기서  $Na^+$  피크 위치가 정확히 산화막 계면에 해당하는지 아니면 다소간의 차이가 있는지가 문제가 될 수 있다. 특히, 입사조건에 따라 계면의 위치가 실제 계면보다 측정시의 이온빔 혼합효과에 따라 수~수십Å 표면쪽

인 것처럼 측정될 수 있다. 그러나 주어진 분석조건에서 845Å의 산화막을 oxygen flooding하지 않았을 때의  $Na^+$  피크가 15Å 이내의 오차에서 산화막 두께와 일치하였으며 이로부터  $Na^+$  피크가 산화막 계면에 대한 비교적 좋은 marker로 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 한편 oxygen flooding하지 않았을 때에는  $SiO_2$ 와 Si 매질간에 스퍼터율의 차이가 거의 없는 것으로 알려져 있으며 [9,15] 우리의 분석결과에 있어서도 거의 차이가 없었다. 특히 시료 d를 crater depth를 달리하면서 얻은 data에서  $Na^+$  피크 위치간의 차이가 거의 없는 것이 관찰됨으로써 우리의 분석조건에서는 oxygen flooding을 하지 않았을 때는 두 매질간의 스퍼터율 차이가 거의 없는 것으로 추정되었다.

또한 이러한 depth scale의 문제 외에도 그림 1(b), 1(c)에서 보는 바와 같이 산화막 영역에서 B의 농도가 크게 차이가 나는 것을 볼 수 있는데 이로 인하여 depth scale을 보정하더라도 산화막 영역에서는 profile간에 큰 차이가 나게 된다. 이는 oxygen flooding 분석시 Si에서와  $SiO_2$ 에서의 relative sensitivity factor (RSF)가 크게 차이가 남으로 인하여 발생하는 결과로 시편 a, b, c에 대한 농도보정시 Si 중의 B에 대한 표준시료로부터 구한 RSF를 적용하였기 때문에 Si에서는 농도가 잘 일치하지만  $SiO_2$ 영역에서는 농도가 잘 맞지 않게 된다. 반면에 시편d는  $SiO_2$ 에 대한 RSF를 적용하였기 때문에 농도가 잘 일치하였다. 통상 oxygen flooding을 사용하지 않았을 때에는 Si에서  $SiO_2$ 로 매질이 바뀔 때 따라  $Si^+$  reference에 대한 B의 RSF가 20~30%정도 감소한다. 이는 Si농도가 2배가량 감소함을 감안하면 그리 크지 않은 감소인데 이는 매질변화에 따른 B의 이온화율 증가가 Si의 이온화율 증가보다 작기 때문이다. 한편  $SiO_2$  매질에서는 oxygen flooding에 의한 RSF 변화가 거의 없었는데(약 10~20% 정도 증가) 이는 그로 인한 이온화율의 변화가 거의 없기 때문이다. 한편 oxygen flooding을 하면 Si이  $SiO_2$ 로 바뀌므로 두 매질 사이에 RSF의 차이가 거의 없어야 할 것 같으나 실제로는 2배 가량 차이가 있다. 이는 oxygen flooding에 의하여 Si 중의 B이  $SiO_2$  중의 B으로 바뀔 때 매질의 부피팽창으로 인하여 스퍼터 당시의 boron의 밀도가 2배 가량 감소하는 데서 발생된다. 즉, 예를

들어 Si 중의  $B1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ 는 oxygen flooding으로 인한 부피 팽창으로  $\text{SiO}_2$  중의 농도는  $5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ 로 감소하며 이를  $1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ 으로 보정하기 위해서는 RSF를  $\text{SiO}_2$ 에 대한 RSF 보다 2배가량 큰 값을 사용해야 한다. 따라서 oxygen flooding을 할 때의 Si 중의 B에 대한 RSF는  $\text{SiO}_2$ 에서보다 2배가량 크게 되고 이 값을 그대로  $\text{SiO}_2$  매질에 대해서도 적용하면  $\text{SiO}_2$  매질 중의 B 농도는 oxygen flooding시 2배가량 큰 값을 가지게 되는 것이다. 이를 보정하기 위해서는  $\text{SiO}_2$  매질에 대해서는 RSF를 따로 적용하여야 한다. 이러한 계산은 Si이 oxygen flooding으로 인하여 100%  $\text{SiO}_2$  매질로 바뀐다고 가정할 때 성립하며 실제 분석후 XPS를 측정하여 보면 ~90% 가량이  $\text{SiO}_2$ 로 바뀌며 ~10% 가량은  $\text{SiO}_x$ 로 남아 있음을 알 수 있었다. 따라서 이렇게 추정된 RSF 값은 ~10%가량의 오차를 포함할 수 있다.

그림 2(a)-(d)에는 시편 a, b, c, d에 대해 이렇게 depth scale 및 농도 scale을 보정한 SIMS depth profile을 나타내었다. 이렇게 보정한 SIMS depth profile은 oxygen flooding유무에 관계없이 거의 일치하는 모습을 보여줌으로써 여기서 사용한 보정방법이 비교적 잘 맞는 것을 알 수 있다. 시편 a에서와 같이 표면의 산화막이 얼마되지 않을 때는  $\text{Na}^+$  peak로 산화막 계면을 결정하기가 매우 어렵다. 이러한 경우를 위하여 산화막 계면 위치를 추정하기 위한 식을 다음과 같이 유도하였다. 즉, 산화막 계면까지의 두께 및 crater depth를 각기  $T_{ox}$ ,  $T_{depth}$ 에 이르는 시간을  $t_{ox}$ ,  $t_{depth}$ 라고 하면  $t_{ox}$ 는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$t_{ox} = \frac{t_{depth}}{k \left( \frac{T_{depth}}{T_{ox}} - 1 \right) + 1} \quad (3)$$

단, 여기서  $k$ 는 식 (1)에서 표현된  $\text{SiO}_2$  매질에서와 Si 매질에서의 스퍼터율의 비율에 해당하는 값으로써 2.4를 사용하였을 때 시편 b, c, d의  $\text{Na}^+$  peak 위치와 가장 잘 일치하였다.

여기서 문제가 되는 것은 매질이 어떤 한 순간에 갑자기 변화하는 것이 아니라 어떤 변화구간을 가지며 특히 depth profiling에 의한 원자혼합(atomic mixing) 등으로 이 변화구간이 상당한 정도의 두께를 차지

한다는 것이다. 스퍼터율 보정은 갑작스런 변화를 가정하더라도 profile상에 그리 큰 영향을 주지는 않음에 반하여 RSF의 경우 특정 점에서 갑자기 변화한다고 가정하면 매끄러운 SIMS depth profile을 얻을 수 없다. 따라서 이러한 RSF의 변화를 보다 부드럽게 연결시켜 주어야 한다. Wittmaack은 base pressure에서 표면 산화막 존재하의 B depth profile을 농도 보정하기 위하여  $\text{SiO}^+$  신호를 산소농도에 대한 측정수단으로 사용하여  $B^+$  이득을  $\text{ISiO}^+$ 에 대한 함수로 fitting하였다 [15]. 그러나, oxygen flooding하에서는  $\text{SiO}^+$ 는 더 이상 oxygen flooding 이전의 산소농도를 반영해 주지 못하므로 이 방법을 사용할 수가 없다. 따라서 여기서는 적절한 함수로 이러한 RSF의 변화를 반영하고자 하였으며 특히, base pressure에서의  $\text{Si}^+$  depth profile이 이러한 RSF의 변화를 비교적 잘 반영할 것이라고 가정하고(그림 1(b), 1(c), 1(d) 참조) 이와 비슷한 형태의 함수로 hyperbolic tangent 함수를 사용하였다. 즉, 아래와 같은 함수를 스퍼터 깊이 에 따른 RSF의 함수로 가정하고 동일한 형태의 함수로  $\text{Si}^+$  depth profile을 잘 fitting하는 parameter a 값을 구하여 이 함수에 적용하였다.

$$RSF(x) = \frac{RSF_{Si} - RSF_{SiO_2}}{2} \frac{e^{a(x-x_0)} - e^{-a(x-x_0)}}{e^{a(x-x_0)} + e^{-a(x-x_0)}} + \frac{RSF_{Si} + RSF_{SiO_2}}{2} \quad (4)$$

단, 여기서  $RSF_{Si}$ ,  $RSF_{SiO_2}$ 는 각기 Si,  $\text{SiO}_2$  매질에서의 RSF값이고  $x_0$ 는 산화막 두께(= $T_{ox}$ )이다. 이렇게 얻은 a 값은  $240 \mu\text{m}^{-1}$ 이었으며 이 함수를 이용하여 SIMS depth profile에 적용한 결과 그림 2(b), 2(c)에 서처럼 부드럽게 두 매질사이의 depth profile을 연결하면서 oxygen flooding 유무에 따른 profile이 비교적 잘 일치하는 결과를 보여주었다. 여기에 사용한 RSF함수는 oxygen flooding의 경우 뿐 아니라 비교적 작은 차이지만 base pressure에서의 SIMS depth profile에도 적용하였다. 그림 2(c)를 보면 계면 부근에서의 B profile이 다소 차이를 보이는 데 이는 아마도 여기서 적용한  $RSF(x)$ 의 오차, 특히 base pressure B profile에 적용할 때 다소 무리가 따르는 것이 보인다. 이 부분에 대해서는 Wittmaack의 방법 [15]을 적용하는 등의 연구가 보다 진행되어야 할 것으로

Oxygen flooding에 의해 왜곡된 SIMS depth profile의 보정

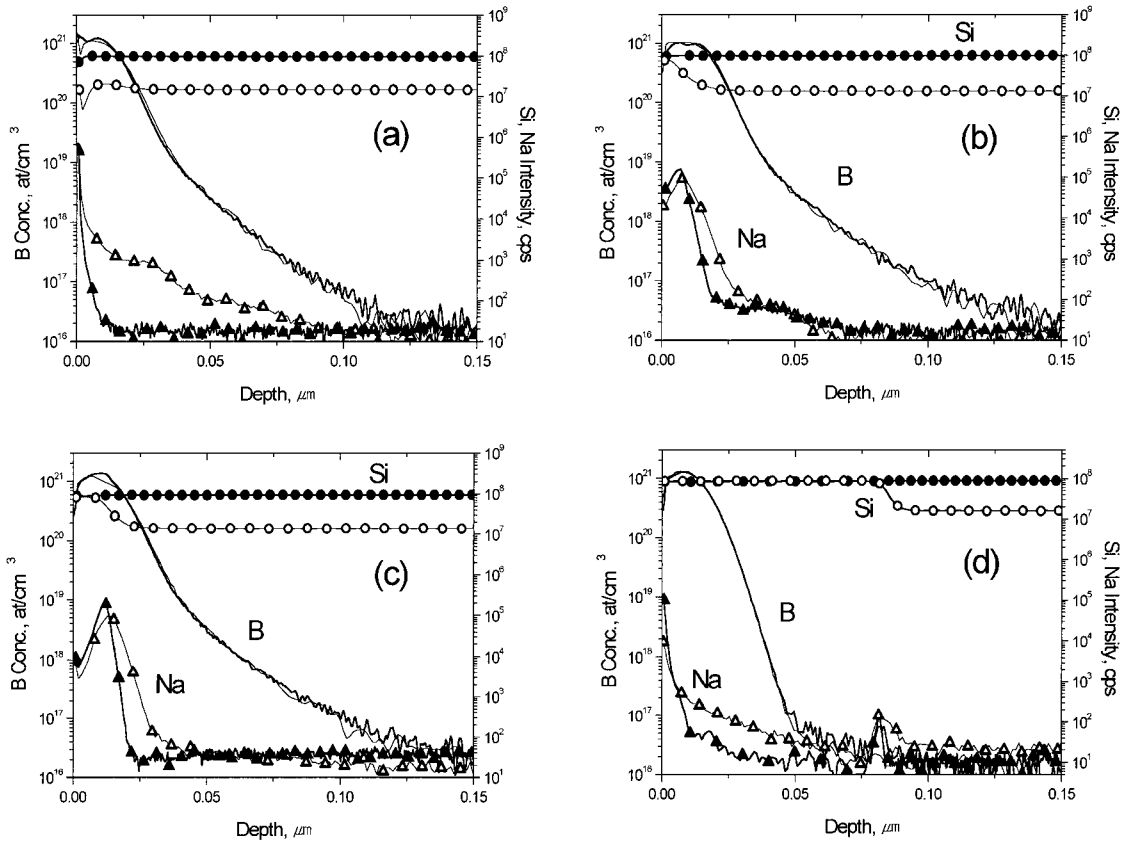


그림 2 깊이 및 농도 보정된 2 keV  $O_2^+$ 로 분석한  $BF_2^+$  10 keV 이온주입 시편에 대한 SIMS depth profile. Si 기질위의 산화막 두께는 각기. (a) 7.7 Å (b) 72 Å, (c) 120 Å, (d) 845 Å (— B at base pressure, - - B with oxygen flooding, ○ Si at base pressure, ● Si with oxygen flooding, △ Na at base pressure, ▲ Na with oxygen flooding).

보인다.

한가지 여기서 지적하고 넘어가고 싶은 것은 흔히 시료 극표면 오염분석을 위해 oxygen flooding을 사용하는데 그때 발생할 수 있는 농도보정의 오류이다. 즉, 전이영역(transient region)을 줄이고 표면상태를 안정화 시키기 위해 oxygen flooding을 사용할 때 표면에 극히 적은 양이라도 산화막이 존재하면 그 부분에 있어서의 RSF는 bulk에서의 RSF보다 약 1/2배 작은 값을 사용하는 것이 옳으나(Si 매질의 경우) 보통 bulk에서의 RSF를 사용함으로 인하여 극표면 농도가 2배가량 과대평가될 수 있다는 것이다. 이 부분에 대해서는 여러 연구자들에 의한 보다 많은 연구가 요구된다.

이제 산화막의 존재에 따른 oxygen flooding SIMS

depth profile에서의 artifact를 제거했으므로 oxygen flooding 유무에 따른 차이를 보다 자세히 비교해 볼 수 있다. 그러나  $BF_2^+$  10 keV 이온주입시료로는 자세한 차이를 보기가 어려우므로 보다 shallow depth profile을 평가하기 위하여  $BF_2^+$  2 keV 이온주입시료를 분석하였다. 그림 3은 2 keV  $BF_2^+$ 를  $2 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>의 이온선량으로 이온주입한 시편에 대한 SIMS depth profile이다. 이 시편은 18 Å의 표면 산화막이 존재하였으며 이를 앞서와 같은 방법으로 depth scale 및 RSF 보정을 해주었다. 그림에서 보는 바와 같이 1 keV  $O_2^+$ 로 분석을 한 경우에 있어서는 oxygen flooding 유무에 따라 SIMS depth profile이 거의 일치하며 좋은 깊이분해능을 보여준다. 깊이 0.01 μm 이하에서 보이는 oxygen flooding 유무에 따른 다소간의 차이는

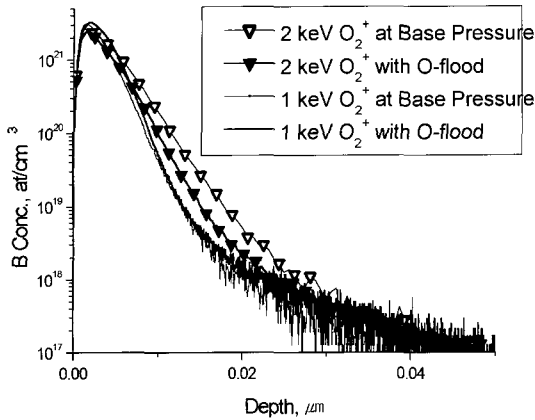


그림 3  $\text{BF}_2^+$  2 keV 이온주입 시편에 대한 B SIMS depth profile. (— 1 keV  $\text{O}_2^+$  at base pressure, - - 1 keV  $\text{O}_2^+$  with oxygen flooding,  $\nabla$  2 keV  $\text{O}_2^+$  at base pressure,  $\blacktriangledown$  2 keV  $\text{O}_2^+$  with oxygen flooding).

base pressure data에서 분석초기의 전이영역에 대한 보정이 제대로 이루어지지 않은 탓으로 보인다. 반면에 2 keV  $\text{O}_2^+$ 를 사용한 경우에는 oxygen flooding을 한 경우가 decay length가 훨씬 작으며 1 keV  $\text{O}_2^+$  data에 보다 유사한 모습을 보여준다. 따라서 oxygen flooding의 사용이 깊이분해능을 보다 향상시켜주며 분석에 사용된  $\text{O}_2^+$  에너지와 시편의 이온주입 에너지에 따라 그 효과가 잘 나타날 수도 있고 미미하게 나타날 수도 있는 것으로 추측되어진다. 이러한 oxygen flooding에 따른 깊이분해능의 향상은 oxygen flooding으로 형성된 산화막에  $\text{O}_2^+$ 가 이온 주입될 때가 Si 매질에 그냥 이온 주입될 때에 비하여 effective atomic mixing이 줄어들기 때문인 것으로 생각된다. 이를 TRIM 계산으로 간단히 보여줄 수 있다. 예를 들어 이온 주입된 산소 원자가 깊이분해능에 영향을 주는 effective atomic mixing range를 이온 이온선량대비 산소농도 0.1%에 해당하는 깊이라고 가정하자. TRIM97계산에 따르면 Si에 45도 2 keV  $\text{O}_2^+$  이온 주입시 이 농도에 해당하는 깊이는 85 Å 이고, Si위에 58 Å  $\text{SiO}_2$ 가 있을 때는 96 Å이다. 그런데 58 Å  $\text{SiO}_2$ 는 Si 27 Å이 산화되어서 생성된 것이므로 표면에 58 Å 산화막이 있는 경우에 대한 실제 effective atomic mixing range는 65 Å이 되어 oxygen flooding을 하지 않은 경우의 85 Å보다 좋은 깊이분해능을 가지게 되는 것이다. 한편으로 이러한 깊이 분해능

의 향상은 표면 거칠기 효과로부터 기인한 것일 가능성도 검토되었으나 AFM 측정결과에 따르면 모든 경우에 대하여 RMS 거칠기가 1 Å 이하로 그로 인한 영향은 거의 없는 것으로 추정되었다.

#### 4. 결 론

Oxygen flooding을 이용한 SIMS 분석방법은 전이 영역의 단축, 양이온의 감도 증가, 깊이분해능의 향상 등 여러 가지 유용성 때문에 최근 들어서 많이 사용되고 있다. 그러나 표면에 산화막이 존재하는 경우 산화막과 Si 매질의 스퍼터율이 큰 차이를 보임으로 인하여 깊이분포상의 왜곡현상이 발생하게 된다. 이러한 왜곡현상을 바로잡기 위하여  $\text{Na}^+$  이차이온의 전하유발확산 현상을 이용하여 산화막 계면의 위치를 결정하고 산화막 두께를 XPS 등으로 측정함으로써 깊이보정을 수행하였다. 또한 oxygen flooding 유무에 따라 산화막 영역에서의 농도가 크게 차이가 나는 것을 발견할 수 있었는데 이는 Si 매질에서 oxygen flooding이 유발한 RSF의 왜곡현상에 기인한 것으로써 이를 보정함으로써 농도 정량화에서의 오류를 바로잡을 수 있었다. 이 방법을 이용하여 표면에 산화막을 split한 Si wafer위에  $\text{BF}_2^+$ 가 10 keV 에너지로 이온 주입된 시편에서 oxygen flooding 여부에 관계없이 거의 유사한 depth profile을 성공적으로 구할 수 있었다. 이러한 과정에서 표면의 산화막이 얇은 경우  $\text{Na}^+$  depth profile을 정확히 구하기 어려운 난점을 극복하기 위하여 계산으로 산화막 계면을 추정하였다. 또한 산화막 계면 부근에서 RSF를 부드럽게 연결시켜주기 위하여 hyperbolic tangent 함수를 사용하였으며 base pressure에서의  $\text{Si}^+$  depth profile을 잘 fitting하는 parameter값을 사용하여 매끄러운 SIMS depth profile을 구하였다. Oxygen flooding 유무에 따른 깊이분해능의 차이를 보다 자세히 보기 위하여  $\text{BF}_2^+$  2 keV 이온 주입시료를 1 keV 및 2 keV  $\text{O}_2^+$  조건에서 분석하였으며 이로부터 oxygen flooding 사용이 깊이분해능을 좀 더 향상시킨다는 결론을 내릴 수 있었다.

표면에 산화막이 있는 시료에 대한 oxygen flooding을 이용한 SIMS 분석시의 스퍼터율 보정에 대해서는 이미 다른 데에서도 언급되고 있으나 [11,16] 제



계적인 연구는 본 연구에서 거의 처음 다루어졌으며, 특히 산화막에서의 RSF 왜곡현상에 대해서는 처음으로 제기되었고 보정되었다. 아직 SiO<sub>2</sub>/Si 계면에서의 depth profile은 oxygen flooding 유무에 따른 다소간의 불일치가 발견되는데 이 부분에 대해서는 추가적인 연구가 진행될 예정이다. 또한 본 실험에서보다 더 ultra shallow한 depth profile 분석을 위해서는 십여Å의 산화막 계면 측정 오차도 문제가 될 수 있으며 이를 위해서는 Na<sup>+</sup> peak 위치와 실제 계면위치에 대한 보다 엄밀한 연구를 통해 산화막 계면 측정 오차를 보다 줄일 필요가 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구에 사용된 시편을 제작해 준 김남각 연구원에게 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- [1] Z. X. Jiang and P. F. A. Alkemade, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 315 (1998).
- [2] J. Bennett, A. Diebold, S. Corcoran, *SIMS XII*, in press.
- [3] G. R. Mount, C. J. Hitzman, S. P. Smith, S. Littlewood, C. W. Magee, *SIMS XII*, in press.
- [4] B. W. Schueler and D. F. Reich, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 496 (2000).
- [5] K. Elst, W. Vandervorst, and J. Alay, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1968 (1993).
- [6] K. Wittmaack, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2246 (1990).
- [7] Z. X. Jiang and P. F. A. Alkemade, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1971 (1998).
- [8] K. Elst and W. Vandervorst, *SIMS IX* (Wiley, New York, 1993) pp.742-745.
- [9] K. Wittmaack and S. F. Corcoran, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 272 (1998).
- [10] C. W. Magee, G. R. Mount, S. P. Smith, B. Herner, H.-J. Gossmann, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 3099 (1998).
- [11] C. Tian and W. Vandervorst, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 452 (1997).
- [12] J. J. Lee, T. Neil, L. Wu, D. Dyer, S. Collins, and D. Sieloff, *SIMS XI* (Wiley, New York, 1997) pp.309-312.
- [13] D. A. Cole, J. R. Shallenberger, S. W. Novak, R. L. Moore, M. J. Edgell, S. P. Smith, C. J. Hitzman, J. F. Kirchhoff, E. Principe, W. Nieveen, F. K. Huang, S. Biswas, R. J. Bleiler, K. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 440 (2000).
- [14] C. J. Vriezema and P. C. Zalm, *Surf. Interface Anal.* **17**, 875 (1991).
- [15] K. Wittmaack, *Surf. Interface Anal.* **26**, 290 (1998).
- [16] CE&A, Application note.