



SIMS를 이용한 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막내의 K 게터링 분석

김진영*

광운대학교 전자재료공학과

Analysis of the K Gettering in SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si Multilevel Thin Films using SIMS

Jin Young Kim*

Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received Apr. 27, 2017 ; revised May 31, 2017 ; accepted June 1, 2017)

Abstract

The K gettering in SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilevel thin films was investigated using SIMS(secondary ion mass spectrometry) and XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis. DC magnetron sputter techniques and APCVD(atmosphere pressure chemical vapor deposition) were utilized for the deposition of Al-1%Si thin films and SiO₂/PSG/SiO₂ passivations, respectively. Heat treatment was carried out at 400°C for 5 h in air. SIMS depth profiling was used to determine the distribution of K, Al, Si, P and other elements throughout the SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilevel thin films. XPS was used to analyze binding energies of Si and P elements in PSG passivation layers. K peaks were observed throughout the PSG/SiO₂ passivation layers on the Al-1%Si thin films and especially at the PSG/SiO₂ interfaces. K gettering in SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilevel thin films is considered to be caused by a segregation type of gettering. The chemical state of Si and P elements in PSG passivation appears to be SiO₂ and P₂O₅, respectively.

Key words: K gettering, PSG passivation, SIMS depth profile

1. 서 론

미세 전자소자의 성능 향상을 위해서 불순물들의 소자활성영역에서의 불활성화 즉 게터링(gettering)에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[1-3]. 게터링 메카니즘(gettering mechanism)의 명확한 규명을 위해서는 불순물들의 존재확인 및 미세농도 측정, 그리고 성분 원소의 화학적 결합상태 등 분석이 필요하지만 현재의 분석 장비의 공간 분해능(spatial resolution) 한계 등 이유로 아직까지도 명확히 밝혀지지 않고 있는 실정이다[3].

게터링 메카니즘은 일반적으로 완화형 게터링(relaxation type gettering)과 편석형 게터링(segregation type gettering)으로 구분할 수 있다[2]. 완화형 게터링은 Fe, Cu, Au 등 금속 불순물에 대한 internal gettering에서와 같이 1000°C 이상의 높은 온도에서 이루어지는 것이 일반적이다[2]. 편석형 게터링은 최근 500°C 이하 저온에서 계면 등을 게터링 센터로 게터링이 나타나는 것이 확인되면서 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. H. Zhu et al.은 p형 Czochralski 실리콘에서 500°C 이하 저온에서 일어나는 Fe 게터링에 관하여 연구하였으며, 저온 열처리 온도에 따른 Fe 농도 변화를 분석하여 생성결함(grown-in defects) 등이 게터링 센터로 작용하고 있는 것으로 보고하였다[1]. M. Al-Amin et al.은 multicrystalline silicon(mc-Si)에서 500°C 이하 저온에서 Fe 불순물 게터링이 이루어지는 것을 확인 보

*Corresponding Author: Jin Young Kim

Department of Electronic Materials Engineering Kwangwoon University

Tel: +82-2-940-5166 ; Fax: +82-2-940-8174

E-mail: jykim@kw.ac.kr

고한 바 있다[2]. G. Kissinger et al.은 Si/SiO₂ 계면에서 Cu 불순물이 500°C 이하 저온에서 게터링 되는 것을 확인하였다[3]. 초고집적화된 미세 전자소자에서는 불순물들의 불화성화 즉 게터링에 대한 이해의 중요성이 더욱 강조되고 있으며, 이에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

본 연구에서는 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막에서 K 불순물의 편석형 게터링(segregation type gettering)에 관하여 연구하였다. K, Na 등 알칼리 불순물은 미량의 존재만으로도 미세 전자소자 성능에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있지만 알칼리 불순물 게터링에 대하여는 연구 발표된 것이 많지 않다고 사료된다[4]. 알칼리 불순물은 적층 전자소자의 층간이동 및 확산 등을 통하여 소자특성 저하에 치명적인 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있다[4,5]. SiO₂ 및 PSG(phosphosilicate glass) 보호막은 금속 박막배선의 외부 환경 노출 시 산화막 형성 등으로부터 보호하고, 알칼리 불순물에 대한 배리어(barrier), 그리고 요철 표면의 평탄화 등 목적으로 많이 사용되어지고 있다[6,7]. Al-1%Si 박막은 실리콘 반도체 집적회로 기술에서 소자간의 박막배선 재료로서 오랫동안 사용되어지고 있다[6]. SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막의 Al-1%Si 박막과 SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 층은 DC 마그네트론 스퍼터와 상압CVD(chemical vapor deposition)법으로 각각 증착하여 제조하였으며, 열처리는 400°C에서 5시간 동안 하였다. 동적 이차이온 질량분석기(dynamic SIMS)를 이용하여 깊이 분포측정(depth profiling) 분석 등을 통하여 K, Al, Si, P 등 성분 원소들의 분포를 확인하였으며, X-선 분광분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 결합에너지(binding energy) 분석 등을 통하여 Si, P 등 성분 원소들의 화학적 결합 상태를 확인함으로써 K 불순물의 SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 내 게터링 현상에 관하여 연구하였다.

2. 실험

700 nm Al-1%Si 박막을 열산화 SiO₂/p-Si(100)층 위에 스퍼터링 법(MRC 920M D.C. Magnetron Sputter)으로 제작하였다. Al-1%Si 박막층 위 SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 층은 각각 300 nm 두께로 상압 CVD(chemical vapor deposition)법으로 증착하였다. 열처리 400°C에서 5시간 동안 대기 중에서 하였다.

그림 1은 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-7100F) 사진으로 Al-1%Si 박막 배선의 구조를 나타낸다. SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 층 표면에서부터 Al-1%Si 박막 내부까지의 성분 분포는 동적 이차

이온 질량 분석기를 사용하여 크기 12 × 36 μm²인 직사각형 부분을 중심으로 이온빔 스퍼터 에칭에 의한 깊이분포측정을 하여 분석하였다. SIMS 분석은 시편 표면의 가장 바깥 원자 층으로부터 방출되는 이차이온을 검출 분석하며, 표면에 민감한 분석 방법으로 극미량 원소 분석이 가능하여 불순물 등의 깊이분포측정에 널리 사용되고 있다[3]. 스퍼터 에칭 현상에 의해 방출되는 입자의 이차이온 생성율(secondary ion yield)을 극대화하기 위해 산소이온(O₂⁺)빔과 세슘이온(Cs⁺)빔을 사용하였으며, 산소이온빔의 경우 K, Al, Si 성분의 “+” 2차 이온 그리고 세슘 이온빔의 경우 P 성분의 “-” 2차 이온을 각각 검출 분석하였다. 사용된 SIMS(IMS 6F from

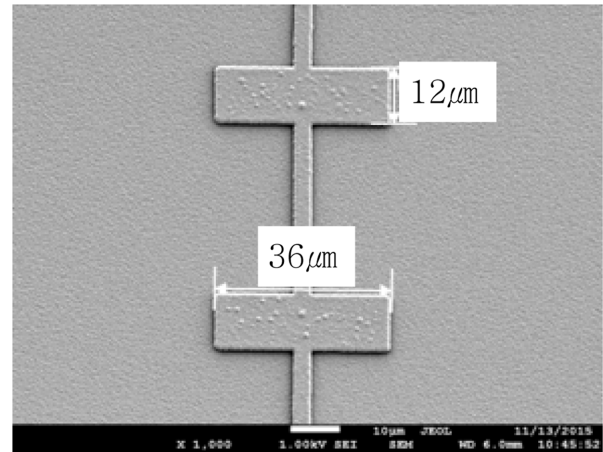


Fig. 1. SEM image of the PSG/SiO₂/Al-1%Si multilevel thin film structure.

Table 1. Measured secondary ions and analytical conditions of dynamic SIMS (for O₂⁺ primary ion beam).

Primary ion beam	O ₂ ⁺
Measured secondary ions	Positive ions (K, Al, Si)
Impact energy	7.5 keV
Beam current	400 nA
Raster size	50 μm × 50 μm
Measured area	33 μm (Φ)

Table 2. Measured secondary ions and analytical conditions of dynamic SIMS (for Cs⁺ primary ion beam).

Primary ion beam	Cs ⁺
Measured secondary ions	Negative ions (P, Al)
Impact energy	15 keV
Beam current	15 nA
Raster size	50 μm × 50 μm
Measured area	33 μm (Φ)

CAMECA)에서 이온빔의 사용 가능한 최소 직경은 200 nm, 분석영역은 33 $\mu\text{m}(\Phi)$ 이었으며, raster size 는 50 \times 50 μm^2 이었다. 이온 빔에 따른 측정 성분들 그리고 분석 조건을 표 1과 표 2에 각각 나타내었다. XPS(SIGMA PROBE, Thermo VG Scientific)을 이용하여 Si, P 등 성분 원소의 결합에너지를 분석하여 화학적 결합 상태를 확인하였으며, 사용된 X-선은 단파장 Al-K α X-ray Source(15KV, 100W, 400 μm)이었고 pass energy 20 eV, step size 0.1 eV 로 각 성분 원소별 스펙트럼을 얻었다. PSG/SiO₂ 보호막 내부 XPS 분석을 위하여 Flood gun 상태를 유지하며 Ar 이온 에칭을 하였다. 대전(charging) 등에 의한 결합에너지 보정은 C 1s (284.5 eV)를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막의 산소이온 빔에 의한 SIMS 깊이분포측정 분석결과로써, 스퍼터 시간이 길수록 표면에서부터 박막 내부로의 질량 27 알루미늄(Al)과 질량 30 실리콘(Si) 원소의 깊이에 따른 막내 성분분포를 나타낸다. Al-1%Si 박막 층과 상부 SiO₂/PSG/SiO₂의 형성을 확인할 수 있으며, SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 층은 모두 주성분이 실리콘과 산소로 보호막 층간 계면은 Si 원소의 성분 분포 상으로는 명확히 구별되어 나타나지 않음을 보여준다. Al 성분 피크가 내부 SiO₂ 열산화막 층에서 완만한 감소를 보이는 것은 Al의 SiO₂ 층으로의 상호확산에 의한 것이 아니고, 그림 2에서 분석에 사용된 시편의 12 \times 36 μm^2 인 직사각형구조 그리고 표 1에서 Raster size(50 \times 50 μm^2) 등 SIMS 분석 조건을 고려할 때 깊이분포측정에서 이온빔 스퍼터 에칭에 의한 깊이분해능(depth resolution)의 한계 때문일 것으로 사료된다. 표면으로부터 Al-1%Si 박막 층까지의 스퍼터 시간은 약 300초로 측정되었으며, SiO₂(300 nm)/PSG(300 nm)/SiO₂(300 nm) 보호막 층에서의 산소이온 빔에 의한 평균 스퍼터율(sputter rate)은 약 3 nm/sec 정도로 나타났다. Al-1%Si(700 nm) 박막 층에서의 스퍼터 시간은 약 1000초로 측정되었으며, 평균 스퍼터 율은 약 0.7 nm/sec 정도로 나타났다.

그림 3는 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막의 세슘이온(Cs⁺) 빔에 의한 SIMS 깊이분포측정 분석결과로써, SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 층과 Al-1%Si 박막 층에서의 질량 27 알루미늄(Al)과 질량 31 인(P) 원소의 깊이에 따른 막내 성분분포를 나타낸다. Al은 양전성(electropositive) 원소로서 이차이온 생성율의

극대화를 위해서는 산소이온 빔을 사용하는 것이 적합하지만 음전성(electronegative)인 P 원소와 함께 성분 분포를 분석하기 위해 산소이온빔과 세슘이온 빔 모두에서 검출 분석하였다. PSG 보호막 층에서의 P 성분 피크를 확인할 수 있으며 일부는 인접한 SiO₂ 보호막 층으로 확산된 것으로 판단된다. 표면으로부터 Al-1%Si 박막 층까지의 스퍼터 시간은 약 1000초로 측정되었으며, SiO₂(300 nm)/PSG(300 nm)/SiO₂(300 nm) 보호막 층에서의 세슘이온 빔에 의한 평균 스퍼터 율은 약 0.9 nm/sec 정도로 나타났다. Al-1%Si(700 nm) 박막 층에서의 스퍼터 시간은 약 500초로 측정되었으며, 평균 스퍼터 율은 약 1.4 nm/sec 정도로 나타났다. 산소 이온빔을 사용했을 때는 SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막 층에서의 스퍼터 율이 Al-1%Si(700 nm) 박막 층에서의 스퍼터 율보다 높게 나타났으며(그림 2), 세슘이온 빔을 사용했을 때는

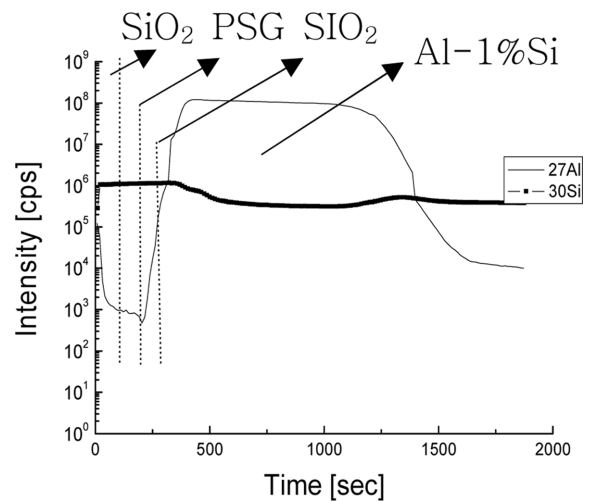


Fig. 2. Al and Si SIMS depth profile of SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilayer thin films.

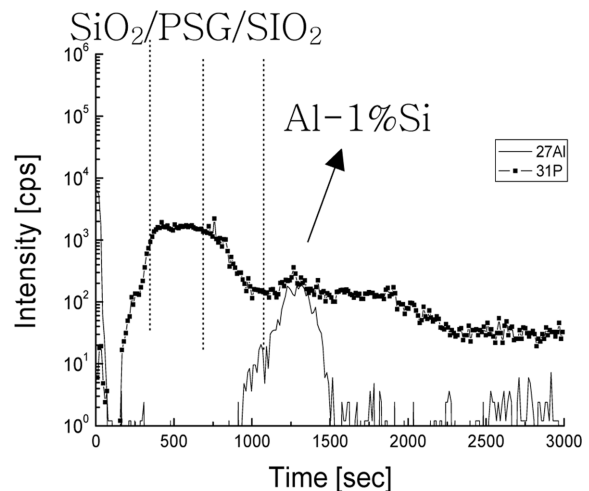


Fig. 3. Al and P SIMS depth profile of SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilayer thin films.

1%Si(700 nm) 박막 층에서의 스퍼터 율보다 낮게 나타났다(그림 3). 스퍼터 율은 성분 원소마다 다르게 나타날 수 있으며, 사용되는 이온 빔의 종류 및 빔 에너지 등 여러 가지 요인에 의해 차이가 날 수 있다고 알려져 있다[8].

그림 4는 400°C에서 5시간 동안 대기 중에서 열처리한 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막에 대하여 산소이온 빔을 이용한 SIMS 깊이분포측정 분석결과로써, 질량 39 potassium(K)과 질량 27 Al 원소의 막내 성분분포를 나타낸다. K는 Al-1%Si 박막의 상부 PSG/SiO₂ 두 보호막에서 계면을 중심으로 주로 검출되었으며, PSG/SiO₂ 두 보호막 상부 SiO₂ 보호막에서는 K 성분의 피크가 관찰되지 않았다. 따라서 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막에서 K의 게터링은 주로 Al-1%Si 박막의 상부 PSG/SiO₂ 두 보호막 사이의 계면을 중심으로 이루어지는 것으로 판단된다. Al-1%Si 박막배선 내에서 K 피크가 관찰되지 않은 것은 PSG/SiO₂ 보호막에 의한 게터링 효과 때문인 것으로 사료된다. Al-1%Si 박막 배선에서 K 성분의 약한 피크들은 SIMS 분석상의 noise로 판단되며, 박막 내부로의 K 불순물 침투는 일어나지 않은 것으로 사료된다. K 성분 피크가 Al-1%Si 박막 층에서 완만한 감소를 보이는 것은 시편의 표면구조 등 원인에 의한 것으로 사료된다. K, Na 등 알칼리 불순물은 반도체 소자 제조과정, 외부환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있으며, 수분 등과 함께 미세 전자소자의 성능 저하 등의 중요한 원인이 되는 불순물로서 작용할 수 있다[4,5]. 따라서 알칼리 불순물의 소자 활성영역으로부터의 제거 즉 게터링은 반도체 적층 초고집적회로 기술에서 전자소자의 성능 향상 및 생산 수율 증가를 위해 절실히 요구된다. SiO₂/PSG/SiO₂ 보호막은 알칼리 불순물 게터링 효과 향상, 그리고 알칼리 불순물의 층간이동 및 확산 방지를 통한 전자소자 특성 향상을 위해 적합할 것으로 기대된다.

그림 5는 300°C에서 5시간 동안 대기 중에서 열처리한 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막에 대하여 산소이온 빔을 이용한 SIMS 깊이분포측정 분석결과로써, 질량 39 K와 질량 27 Al 원소의 막내 성분분포를 나타낸다. K는 Al-1%Si 박막의 상부 PSG/SiO₂ 두 보호막에서 계면을 중심으로 주로 검출되었으며, PSG/SiO₂ 두 보호막 상부 SiO₂ 보호막에서는 K 성분의 피크가 관찰되지 않았다. 따라서 300°C 저온에서도 SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si 적층 박막에서 K의 게터링이 PSG/SiO₂ 두 보호막 사이의 계면을 중심으로 이루어지는 것으로 판단된다. 500°C 이하

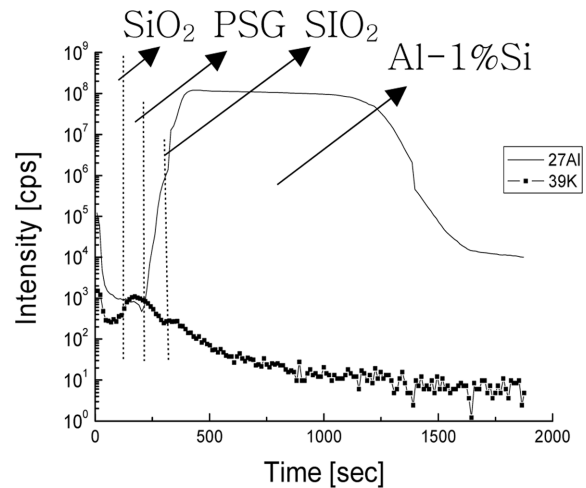


Fig. 4. Al and K SIMS depth profile of SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilevel thin films (400°C, 5 h).

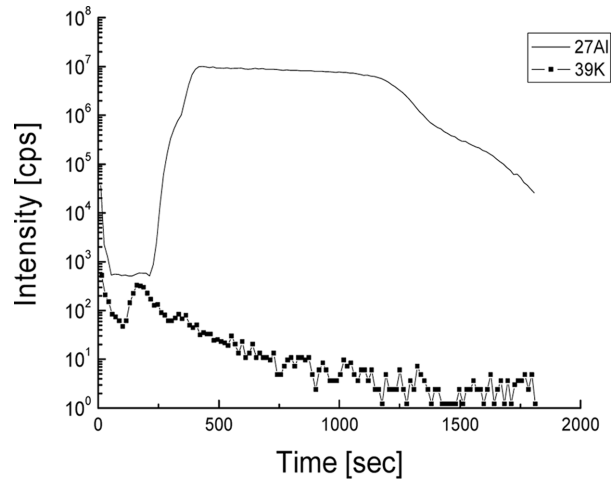


Fig. 5. Al and K SIMS depth profile of SiO₂/PSG/SiO₂/Al-1%Si multilevel thin films (300°C, 5 h).

에서 일어나는 저온 게터링에 관한 연구는 최근 많이 보고되고 있으며, 1000°C 이상의 높은 온도에서 이루어지는 internal gettering과 달리 저온 게터링은 주로 계면 등에서 일어나며 편석형 게터링(segregation type gettering)에 의한 것으로 보고되고 있다[1-3]. 편석형 게터링의 명확한 규명을 위해서는 계면에서 불순물들의 존재확인 및 미세농도 측정, 그리고 불순물 성분 원소의 화학적 결합상태 등 분석이 필요하지만 현재의 분석 장비의 분해능 한계 등 이유로 규명이 어려운 것으로 알려져 있다[3].

그림 6(a)와 그림 6(b)는 PSG 보호막에서의 XPS 스펙트럼 분석 결과로써 P와 Si 원소의 결합에너지 P2p3(134.69eV)와 Si2p(103.02eV)를 각각 나타내고 있으며, 이들 결합에너지 결과로부터 PSG 보호막에서의 P와 Si 성분 원소의 화학적 결합 상태는 각

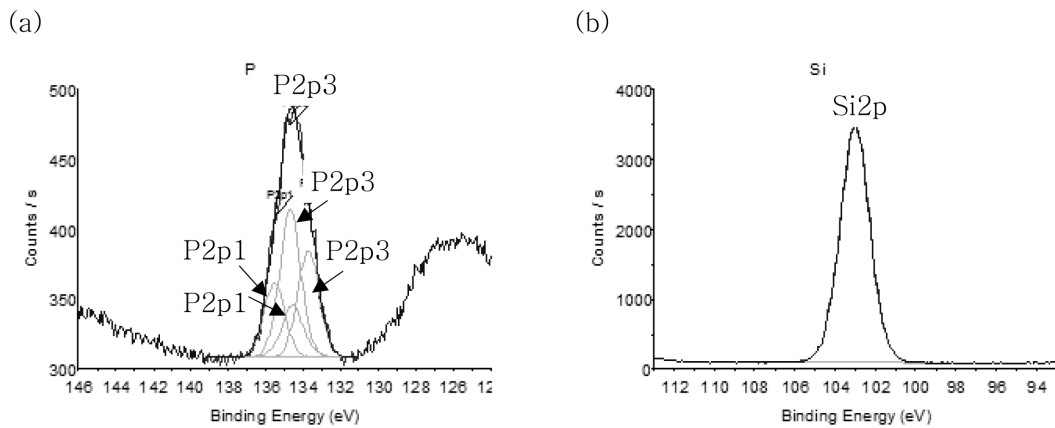


Fig. 6. (a) P2p and (b) Si2p core level XPS spectra of the PSG passivation layer.

각 P_2O_5 와 SiO_2 일 것으로 사료된다[9,10]. 그림 6(a)에서 P2p 피크는 총각운동량(total angular momentum)과 화학적 결합상태 등에 따라 P2p3(134.69eV), P2p1(135.53eV), P2p3(133.72eV), 그리고 P2p1(134.56eV) 등 결합에너지로 분리되어 나타날 수 있음을 보여주며, 이를 기준으로 분석한 결과 P2p3(134.69eV) 피크가 P_2O_5 화학적 결합에 주로 기여한 것으로 나타났다. PSG(phosphosilicate glass)는 알칼리 불순물의 게터링 효과를 향상시키며, 금속 박막배선의 외부 환경 노출 시 산화막 형성 등 문제점 해결을 위하여 많이 사용되고 있는 SiO_2 보호막과의 응력을 감소시키는 것으로 알려져 많이 사용되어지고 있다[6,7]. 이는 PSG 보호막의 주요 성분인 Si 성분 원소의 화학적 결합상태가 기본적으로 SiO_2 로서 인접한 SiO_2 보호막의 조성과 화학적 결합구조가 유사하여 급격한 변화가 일어나지 않기 때문으로 사료된다.

$SiO_2/PSG/SiO_2/Al-1\%Si$ 적층 박막내의 K 게터링은 주로 Al-1%Si 박막의 상부 PSG/ SiO_2 두 보호막 사이의 계면을 중심으로 편석형 게터링(segregation type gettering)에 의해 이루어지는 것으로 판단된다. 편석형 게터링은 최근 500°C 이하 저온에서도 계면 등을 게터링 센터로 게터링이 나타나는 것이 확인되면서 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 완화형 게터링(relaxation type gettering)은 실리콘 반도체 소자 제조공정에서 유입되는 Fe, Cu, Au 등과 같은 금속 불순물들에 대한 internal gettering에서와 같이 일반적으로 1000°C 이상의 높은 온도에서 효과적인 게터링을 기대할 수 있다고 보고되고 있다[2,5]. 최근까지 게터링에 관한 연구는 Fe, Cu, Au 등 금속 불순물에 대한 internal gettering과 관련된 것이 대부분이고, 미량의 존재만으로도 적층 전자소자의 층간이동 및 확산 등을 통하여 미세 전자소자 성능에 치명적인 악영향을 미치는 것으로 알려

진 알칼리 불순물 게터링에 대하여는 연구 발표된 것이 많지 않다고 사료된다. $SiO_2/PSG/SiO_2/Al-1\%Si$ 적층 박막내의 K 불순물 게터링에 관한 본 연구가 반도체 적층 초고집적회로 기술에서 알칼리 불순물 등의 게터링 특성 이해 및 전자소자의 성능 향상에 도움이 될 것으로 기대된다.

4. 결 론

미세 전자소자의 성능 향상을 위해서 불순물의 소자활성영역에서의 불활성화 즉 게터링에 관한 지속적인 연구에도 게터링 메커니즘의 명확한 규명은 아직 이루어지지 않고 있는 실정이다. 일반적으로 게터링 메커니즘은 완화형 게터링과 편석형 게터링으로 구분할 수 있다. 완화형 게터링은 1000°C 이상의 높은 온도에서 이루어지는 것으로 알려져 있으며, 편석형 게터링은 500°C 이하 저온에서 나타나는 것으로 최근 확인되면서 많은 연구가 이루어지고 있다. $SiO_2/PSG/SiO_2/Al-1\%Si$ 적층 박막에서 K 불순물 게터링은 주로 PSG/ SiO_2 두 보호막 사이의 계면을 중심으로 편석형 게터링에 의해 이루어지는 것으로 판단된다. $SiO_2/PSG/SiO_2$ 보호막은 반도체 적층 초고집적회로 기술에서 알칼리 불순물 게터링 효과 향상, 그리고 알칼리 불순물의 층간이동 및 확산 방지를 통한 전자소자 특성 향상을 위해 적합할 것으로 사료된다. 미량의 존재만으로도 미세 전자소자 성능에 치명적인 악영향을 미치는 것으로 알려져 있는 알칼리 불순물 게터링 특성에 대한 이해는 반도체 적층 초고집적회로 기술에서 전자소자의 성능 및 신뢰성 향상에 도움이 될 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2016년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

References

- [1] H. Zhu, X. Yu, X. Zhu, Y. Wu, J. He, J. Vanhellefont, D. Yang, Low temperature iron gettering by grown-in defects in p-type Czochralski silicon, *Superlattices and Microstructures* 99 (2016) 192-196.
- [2] M. Al-Amin and J. D. Murphy, Increasing minority carrier lifetime in as-grown multicrystalline silicon by low temperature internal gettering, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 235704.
- [3] G. Kissinger, D. Kot, M. Klingsporn, M. Schubert, A. Sattler, and T. Muller, Investigation of the copper gettering mechanism of oxide precipitates in silicon, *ESC J. Solid State Sci. and Technol.*, 4 (2015) N124-N129.
- [4] S. Krivec, M. Buchmayr, T. Detzel, M. Nelhiebel, H. Hutter, Voltage-assisted sodium ion incorporation and transport in thin silicon dioxide films, *Surf.Interface Anal.*, 42 (2010) 886-890.
- [5] K. S. Choe, Silicon intrinsic gettering technology: understanding and practice, *J. Kor. Mater. Res.*, 14 (2004) 9-12.
- [6] C. Hang, Y. Tian, C. Wang, N. Wang, Ultrasonic bondability and antioxidation property of Ti/Cu/TaN/Ag multi-layers on Si substrate, *Thin Solid Films*, 524 (2012) 224-228.
- [7] M. H. Lee, *Thin Film Technology*, Dooyangsa, Seoul (2009) 165.
- [8] J. Walls, VG Ionex, *Methods of Surface Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge (1987) 36-40.
- [9] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corp., Minnesota (1978) 54.
- [10] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corp., Minnesota (1978) 52.