한국현미경학회지 제41권 제2호 2011
Korean J. Microscopy 41(2), 89~98(2011)

종 설

Atom Probe Tomography를 이용한 나노 스케일의 조성분석: II. 전자소자 및 나노재료에서의 응용

정우영[1], 방찬우[1], 장동현[1], 구길호[1], 박찬경[1,2,*]
[1]포항공과대학교 신소재공학과, [2]포항 나노기술집적센터

Nano Scale Compositional Analysis by Atom Probe Tomography: II. Applications on Electronic Devices and Nano Materials

Woo-Young Jung[1], Chan-Woo Bang[1], Dong-hyun Jang[1], Gil-Ho Gu[1], Chan-Gyung Park[1,2,*]
[1]Department of Material Science and Engineering, POSTECH, Pohang 790-784, Korea
[2]National Center for Nanomaterials Technology (NCNT), Pohang 790-784, Korea
(Received June 3, 2011; Revised June 23, 2011; Accepted June 24, 2011)

ABSTRACT

Atom Probe Tomography (APT) can provide 3-dimensional information such as position and chemical composition with atomic resolution. Despite the ability of this technique, APT could not be applied for poor conductive materials such as semiconductor. Recently APT has dramatically developed by applying the laser pulsing and combining with Focused Ion Beam (FIB). The invention and combination of these techniques make possible site-specific sample preparation and permit the investigation of various materials including insulators. In this paper, we introduced the recently achieved state of the art applications of APT focusing on Si based FET devices, LED devices, low dimensional materials.

Keywords : Atom probe tomography, Si MOSFET, InGaN Multi quantum well, Nanowire, Dopant

서 론

실리콘기반 반도체 구조에서의 B 및 P, GaN based LED재료에서의 In 및 Mg 등 미세영역에서의 도펀트 조성 및 분포 제어는 전자재료의 성능을 결정하는 가장 중요한 요소 중에 하나다(Fahey et al., 1989). 현재 전자재료의 공정은 수 nm의 구조를 제어하는 수준까지 이르렀으며 단원자 불순물의 국소 확산에도 강한 영향을 받는 나노구조 전자재료의 특성상 나노 스케일에서의 조성분포를 분석 및 제어할 수 있는 기술이 요구되고 있다(Sellier et al., 2006). 그러나 기존의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM), 오제전자 분광기(Auger Electron Spectroscopy, AES) 및 2차 이온 질량분광기(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)는 각각 요구되는 공간분해능과 detection limit를 충족하지만 이를 동시에 가질 수 없는 치명적인 문제와 2차원 분석이라는 단점이 있다. 따라서 sub-nm 수준의 공간분해능과 10 ppm 수준의 detection limit를 가지는 새로운 3차원 분석 기법이자 특히 수소를 포함한 모든 원자의 관측이 가능한 Atom Probe Tomography (APT)는 기존의 분석법을 대체 및 보완할 수 있는 강력한 도구로 대두되고 있다(Miller, 2000).

우수한 성능에도 불구하고 그 동안 APT분석은 반도체 재료에 적용이 어려웠다. 전계펄스를 이용한 기존의 AP분석법은 분석간 시편에 발생하는 전계응력으로 시편이 쉽게 파손

*Correspondence should be addressed to Prof. Chan-Gyung Park, Department of Material Science and Engineering, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea. Ph: (054) 279-2139, Fax: (054) 279-5168, E-mail: cgpark@postech.ac.kr

되며, 또한 부도체의 경우 가해지는 전압이 시편 끝단까지 전달되기 어려웠기 때문이다. 그러나 최근 레이저를 이용하여 물질의 증발을 돕는 Pulsed Laser assisted Atom Probe (PLAP)의 개발은 APT분석법의 적용분야를 낮은 전도성을 가지는 반도체재료, 절연재료, 고분자재료 등 다양한 재료로 폭넓게 확장할 수 있는 계기가 되었다(Kellogg et al., 1980). 또한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 이차이온이미지를 통해 시료를 관찰하고 가공하는 집속이온빔(Focused Ion Beam, FIB)을 사용한 시편준비법의 개발로 수 nm의 미세패턴 소자에서의 원하는 영역의 선택 및 시편가공이 가능하게 되어, 현재 APT를 통한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다(Larson et al., 1999). 특히, APT를 활용한 분석은 MOS-FET, GaN LED 및 나노와이어 등 다양한 소자의 분석에서 응용되어 그 동안 미제로 남아있던 다양한 문제들을 해결하는 등 괄목할만한 성과를 나타내고 있으나 국내에는 아직 잘 알려지지 않아 그 활용이 미비한 실정이다(Perea et al., 2006; Bennett et al., 2010). 따라서 본 논문에서는 앞서 이야기했던 APT의 원리 소개에 이어 전자재료의 각 분야에 집중하여 그 동안의 활용사례를 소개하고 앞으로의 응용 가능성에 대하여 기술하고자 한다.

Si based FET Device

반도체 메모리 분야는 고집적 고성능을 위한 끊임없는 기술개발로 현재 20 nm급 공정에 접어든 상태로, 수십 나노스케일의 소스/드레인 및 게이트 등 다양한 나노구조를 가지는 반도체 소자에서는 도펀트로 사용되는 개개의 단원자가 어떤 3차원적 분포를 가지고 위치하는가에 따라 그 전기적 특성이 좌우된다. 따라서 이를 제어하기 위한 국소영역에서의 도펀트 분포 프로파일이나 편석(segregation)현상 분석 등은 현재 Si기반 MOSFET개발에 있어 가장 중요한 이슈 중에 하나다. 그러나 이는 이미 이전에 언급한 바와 같이 기존의 분석법의 측정범위를 이미 벗어나 있는 사항으로 최근 Scanning Capacitance Microscopy (SCM), Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM) 등 새로운 분석법을 이용한 연구가 진행되고 있으나 이 또한 2차원적인 간접 분석법이라는 문제를 가지고 있다(Williams et al., 1989; Wolfet al., 1998).

그러나 APT는 앞서 언급한 뛰어난 공간 · 질량 분해능과 detection limit을 가지고, 극미세, 극미량의 영역에서 그 성능을 발휘하고 있다. 다음은 APT를 이용한 소스/드레인, 채널, 게이트 및 게이트 옥사이드에 존재하는 B, As, P의 분포를 분석한 결과이다(Inoue et al., 2009). Fig. 1(a)는 Fig. 1(b)의 TEM이미지에 표시된 붉은 점선영역에서 얻어진 3차원 원자 지도이며, 도펀트의 분포를 보다 분명히 보기 위해 Si원소는 0.1%만 표시되었다. 게이트 길이 및 높이 등 전체구조의 사이즈가 TEM이미지와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 소스와 드레인 형성을 위해 주입된 고농도로 도핑된 As이 SiO_2 층 밑 10 nm 정도에 걸쳐 분포되어 있으며, 게이트 영

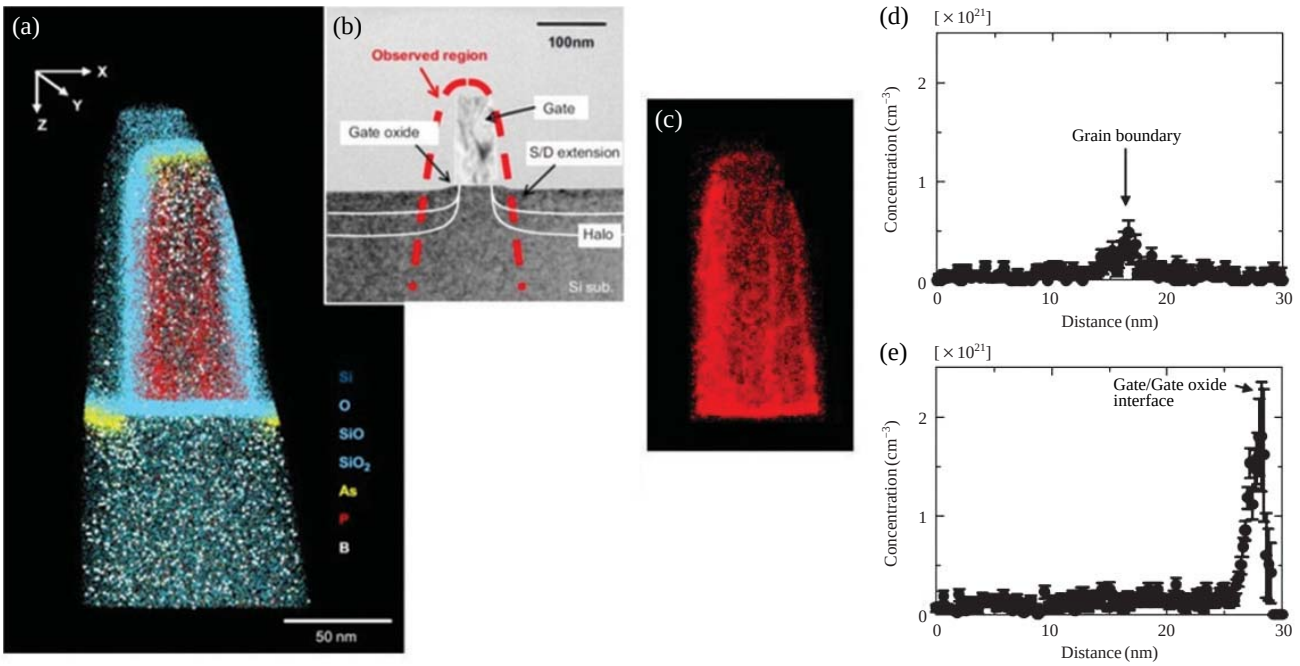

Fig. 1. (a) 3D Atom map of MOSFET structure, (b) cross-sectional TEM image showing position of analyzed volume within n-type MOSFET. (c) 3D P atom map and (d) concentration profiles across the grain boundary and (e) across the gate oxide within the poly-Si gate (Inoue et al., 2009).

역의 P원소와 그 위에 적은 양의 As이 주입되어 있는 것을 볼 수 있다. 특히, Fig. 1(c)는 poly-Si 게이트에 도펀트로 사용되는 P가 상경계와 게이트 옥사이드 쪽에 편석된 것을 P를 선택적으로 나타낸 원자분포지도를 통해 보여준다. 보다 정확한 분석을 위해 Poly-Si의 상경계와 게이트/게이트 산화층을 가로지르는 방향으로 수행된 조성 프로파일 분석결과가 Fig. 1(d)와 Fig. 1(e)에 제시되어 있으며, 각 경계면에서 P의 농도가 평균 농도인 $5\times10^{19}/cm^3$보다 높은 $5.0\times10^{20}\sim1.5\times10^{21}/cm^3$를 가지는 것을 나타낸다. 이같이 농도 프로파일은 이차상의 존재나, 상들 사이의 용질분할 및 계면의 용질편석을 살펴보는데 매우 유용하며, 이러한 국소영역에서의 10 ppm 수준의 농도 프로파일은 APT만이 가지는 특징적인 분석법이다.

P나 B에 비해 한 오더 낮은 확산계수를 가지는 As은 나노스케일의 소자를 구현하는데 있어서 매우 적합한 원소이다(Ural et al., 1999). 그러나 상대적으로 무거운 As이온은 도펀트 주입과정에서 기판에 데미지를 주어, Si를 원래 자리에서 이탈시켜 비정질화시키거나 침입형 자리(Si_I)로 이동시키고, 또 빈자리(V_{Si})를 형성한다. 따라서 후속 공정으로 고농도의 Si_I와 V_{Si}가 생성된 기판의 데미지를 회복시키는 열처리(400～600°C) 과정을 거치게 되며, 이때 모재가 $10^{14}/cm^2$ 이상의 불순물 농도를 가질 경우 Si_I가 응집되어 장구형(spheroidal)의 결함을 생성한다(Brindoset al., 1999). 또한 1,000°C 이상의 열처리를 추가로 거칠 경우 Ostwald-ripening 현상에 의해 {111}면 위에 전위루프를 형성하는 것으로 알려져 있다(Narayan et al., 1983). 이때 각각의 결함에 의해 발생하는 응력을 해소하기 위해 불순물이 결함으로 확산되어 응집하게 되며 이 현상은 Cottrell 분위기로 알려져 있다(Cottrell et al., 1949). 그간 이 현상을 관찰은 SIMS 및 TEM을 사용한 간접적인 방법으로 시도되어 왔으나 나노 스케일에서의 3차원 원소 분포를 확인할 수 있는 분석법의 부재로 개별원자의 위치판단을 통한 직접적인 관찰은 그 동안 이루어 지지 못하고 있었다.

다음 소개되는 연구는 앞에서 설명한 장구형 및 전위루프 결함에 응집된 As를 APT를 활용하여 분석한 결과로써, As의 Cottrell 분위기를 직접 관찰한 첫 사례이다(Thompson et al., 2007). Fig. 2(a)는 $2\times10^{15}/cm^2$의 As원자를 Si의 (100)면 위에 50 keV로 주입한 후 600°C에서 30분간의 어닐링 처리로 장구형 결함에 응집된 As원소를 보여주기 위해 Iso concentration surface 분석법을 이용하여 As의 2 at.%의 동일농도면을 보라색면으로 시각화 하였다. 가시도를 높이기 위하여 Si는 0.5%만 표시하였다. Iso concentration surface분석법이란, APT분석에서 석출물의 크기나 형태를 살펴보는데 사용되는 방법으로, 어떤 상이나 석출물내에서 동일 농도를 가지는 면으로 시각화 하는 방법이다. 즉, 어떤 3차원 영역 내에서 하나 이상의 용질 원자의 농도를 계산하고, 그 농도가 같은 부분을 연결하여 복잡한 3차원 형상을 보여주는 방법을 의미한다. 보라색 3차원 구조체로 표시된 As 동일농도면의 농도가 2 at.%일 경우 내부는 2 at.% 이상의 농도를 가지고 있다. 이때 As의 배경농도는 1.2 at.%, 결함 내의 평균 As 농도는 4.8 at.%로 분석되었다. Fig. 2(b), (e)는 Fig. 2(a)의 샘플과 같은 조건에서 추가로 1,000°C에서 3초간 어닐링 처리한 시편의 APT분석 결과이다. 앞선 분석과 마찬가지로 적용된 동일농도면의 농도는 2 at.%이며, Fig. 2(d)의 TEM이미지에서 관찰된 전위 루프에 응집된 As원소를 보여준다. 분석된 As의 배경농도는 0.8 at.%이며, 전위루프에 응집된 As의 평균 농도는 3.7 at.%로 계산되었다. 이 같은 나노영역에서의 각 원소 분포의 직접관찰을 통

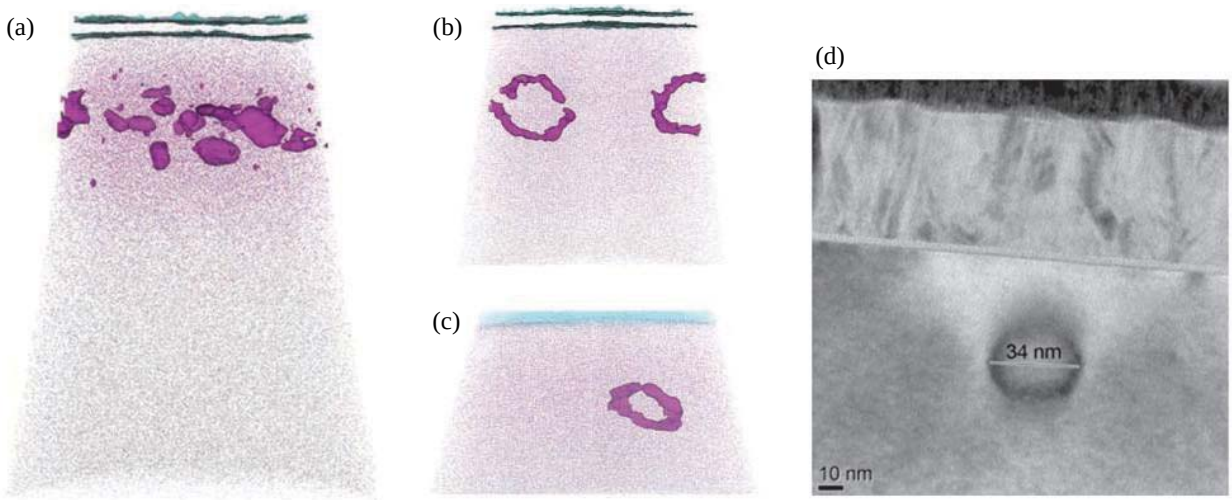

Fig. 2. 3D atom map of As (puple), (a) showing spheroid-shaped As-rich defects after annealing at 600°C for 30 min and (b), (c) showing As trapped in dislocation loops after annealing at 600°C for 30 min, then at 1,000°C for 30 sec. (d) TEM image for dislocation loop with same sample condition (Thompson et al., 2007).

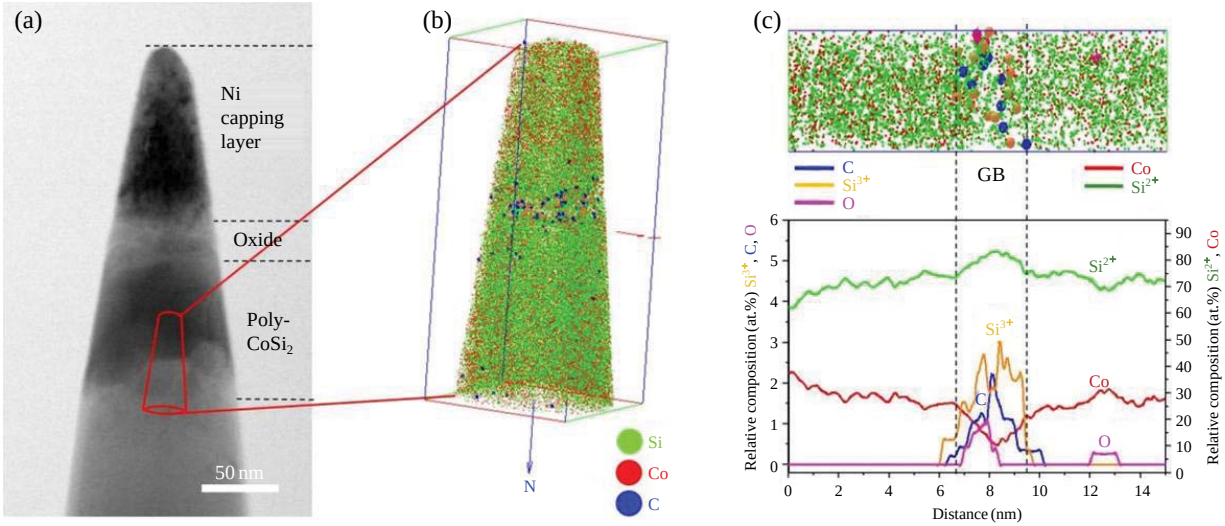

Fig. 3. (a) STEM bright field image of APT specimen and (b) 3D atom map of Si (Green), Co (red) and C (blue). (c) Composition profiles show grain boundary segregation of carbon atoms (Gu, Unpublished data).

한 조성 분석 및 mapping 분석은 기존의 분석장비로는 얻을 수 없었던 새로운 정보를 제공해 준다.

세번째 사례는 $CoSi_2$에서의 탄소의 입계편석을 분석한 사례이다. 소스/드레인 및 게이트의 접촉저항을 줄이기 위해 사용되는 접촉전극은 소자의 전기적 성능에 큰 영향을 미치는 요소 중에 하나이다. 일반적으로 $CoSi_2$는 소스 및 드레인 전극은 에피택셜 $CoSi_2$를 사용하고 게이트 전극은 다결정 $CoSi_2$를 사용한다(Maex, 1993). 이때 다결정 $CoSi_2$는 CVD를 이용하여 성장된 다결정 실리콘 박막 위에 Interlayer-Mediated Epitaxy (IME) 방법으로 성장시키는데, 다결정 실리콘 박막 내 탄소의 양 및 위치에 따라서 밴드갭 및 전기적 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Rhee et al., 1999). 여기서 탄소는 CVD 박막 증착 상 소스로 인하여 함유하게 되는데, 이때 잔류탄소의 양이 폴리실리콘의 전기적 특성에 영향을 미친다. 기존의 TEM 및 SIMS 등으로는 결정립계 내 혹은 계면에 분포하는 극 미량의 불순물을 분석할 수 없으나, APT는 이러한 단점을 극복할 수 있는 유일한 장비로 계면 내 탄소의 석출 유무의 평가가 가능하다. Fig. 3은 형성된 $CoSi_2$를 TEM 및 APT를 통해 분석한 결과를 보여준다(Gu et al., 2008). Fig. 3(a)는 FIB법을 이용해 준비된 시편의 STEM 명시야상 이미지이며 제작된 AP시편의 구조를 보여준다. Fig. 3(b)는 APT분석을 통해 얻은 원자분포지도이며 분석영역은 Fig. 3(a)에 표기 되었다. APT결과는 원자지도 이미지만으로도 탄소의 입계편석 정보를 제공해 준다. Fig. 3(c)는 보다 정확한 분석을 위해 상경계에 수직한 방향으로 수행된 조성 프로파일 분석결과이며 입계에서 C의 조성이 1 at.% 이상으로 증가하는 것을 보여준다.

마지막 MOSFET분야의 APT 적용사례로 니켈 실리사이드(Ni-Silicides)의 B분포분석을 들 수 있다. 현재, 접촉전극으로 사용되는 니켈 실리사이드는 우수한 전기적 성능을 가지나 공정상의 어려움으로 주로 논리소자에 사용되고 있다(Morimoto et al., 1995). 니켈 실리사이드의 성능을 극대화하기 위해서는 니켈실리 사이드의 상온에서 안정한 다양한 상 중 가장 높은 전기적 성능을 가지는 NiSi를 선택적으로 형성해야 하며, $NiSi_2$와 같은 높은 저항을 가지는 다른 상의 형성을 억제해야 한다. 일반적으로 B은 $NiSi_2$의 형성을 억제하는 원소로 알려져 있으며 소스/드레인 영역에 외부에서의 주입을 통해 공급된다(Xu et al., 1998). 또 B는 NiSi형성과정에서 확산을 통해 실리사이드/기판영역에 편석되는 것으로 알려져 있다(Zaringa et al., 1991). 그러나 아직 B의 미세거동은 측정상의 한계로 아직 잘 알려져 있지 않았다. Fig. 4는 B이 도핑된 p-type Si기판 위에 Ni를 30 nm 증착하고 RTA에서 1분간 열처리를 하여 NiSi를 형성한 후 APT분석을 통해 관찰한 결과다(Miredin et al., 2010). Fig. 4(a)의 Ni와 Si의 분포에서 알 수 있는 NiSi/Si경계면 부근에서 B이 편석된 것을 알 수 있으며, Fig. 4(b)의 조성 프로파일도 같은 결과를 제공한다. 또한 B이 NiSi 내에 균일하게 분포되어 있지 않고 경계면 부근에서 불균일하게 응집되어 있는 것을 볼 수 있다.

LED Device

InGaN기반의 LED는 녹색에서 UV까지 다양한 영역대의 파장을 가지며 우수한 발광효율로 차세대 LED소자로 각광을 받아왔다. 특히, 사파이어 기판 위에 자라는 GaN은 큰

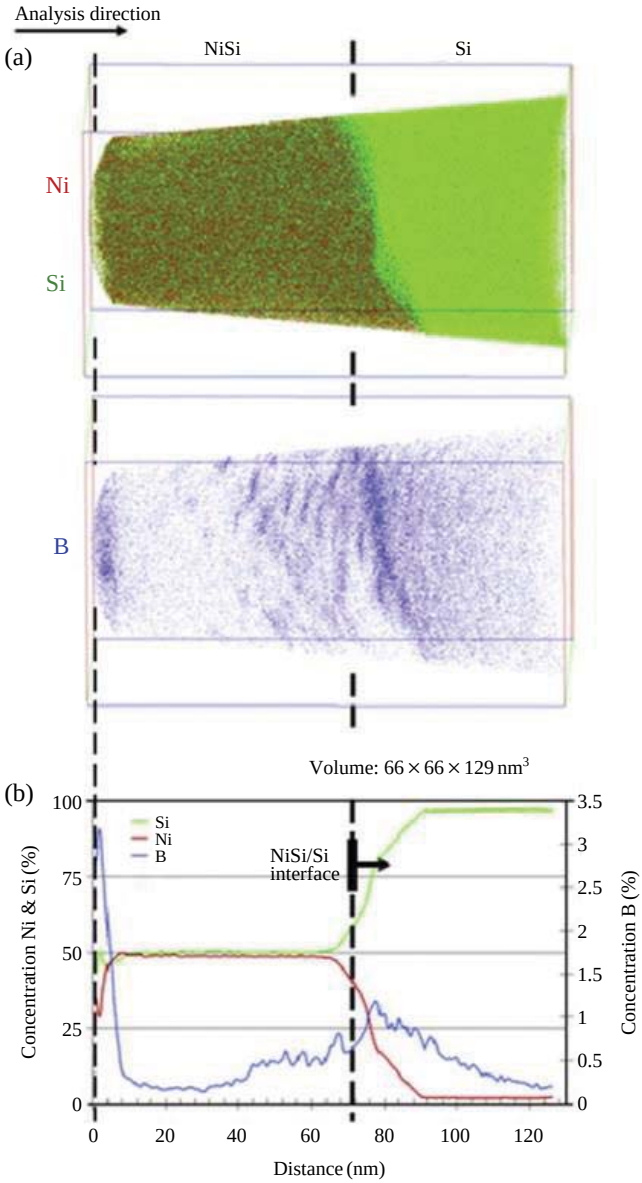

Fig. 4. (a) 3D atom map of Si (green), Ni (Red), B (blue) showing B segregation within Ni-Silicide and (b) their depth profiles (Miredin et al., 2010).

격자상수 불일치로 인해 비 발광 센터로 여겨지는 통과전위의 농도(~$10^{7\sim9}$/cm^2)가 매우 높음에도 우수한 내부양자효율을 보이는 것이 그 특징이다(Nakamura, 1998). 학계에서는 그 원인 중에 하나로 양자우물 내에서의 국부적 저에너지 준위에서의 엑시톤 응집현상이 제시되었으며, 이는 In이 과포화된 InGaN 다층양자우물(Multi Quantum Wells, MQWs)의 국부적 In 조성 불균일에 의한 것으로 예측되어 왔다. In 조성 불균일 현상의 원인은 과포화된 InGaN상 내에서의 스피노달 분해 등 논의 중에 있으나, 정작 In의 조성 불균일 자체는 분석상의 어려움으로 직접적인 증명이 되지

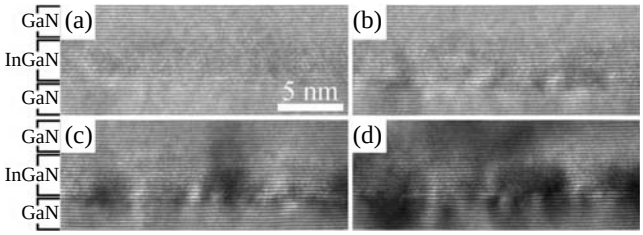

Fig. 5. HR-TEM images showing effect of electron beam damage on $In_{0.22}Ga_{0.78}N$ single QW layer after exposing (a) 20 s, (b) 220 s, (c) 420 s and (d) 620 s at current density of ~35 A/cm^2 with 200 kV (Smeeton, 2003).

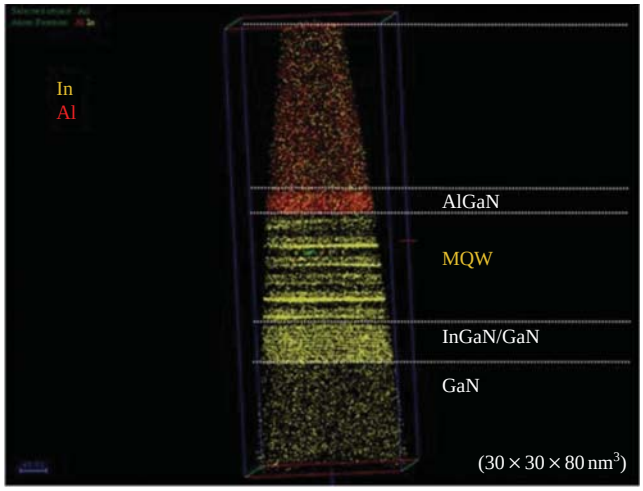

Fig. 6. 3D atom map of InGaN/GaN MQW structure in blue LED (Gu et al., 2009).

않고 있었다. 그 가장 큰 원인으로 그 동안의 InGaN분석이 TEM을 통해 이루어 왔으나 적은량의 전자빔 노출에도 쉽게 이동하는 In의 특성을 들 수 있다(Smeeton et al., 2003). Fig. 5는 InGaN이 전자빔에 각 (a) 20초 (b) 220초 (c) 420초 (d) 620초간 노출되었을 때, 시간이 증가함에 따라 발생하는 데미지량이 급격하게 증가하는 것을 보여준다.

In의 조성 불균일 현상을 분석하기 위한 새로운 대안으로 전자빔에 의한 시편 데미지가 없으며, 원자 스케일의 조성 변화를 3차원적으로 관찰할 수 있는 APT법이 제시 되었다(Gu et al., 2009). Fig. 6은 GaN기반 청색 LED의 APT분석 결과로써, In (황색)과 Al (적색)을 선택하여 n-type GaN에서부터 MQW, p-GaN으로 이어지는 원자분포를 제공해 준다. 이때 원자의 조성변화를 좀더 자세히 알기 위해서는 추가적인 통계처리가 필요하다. Fig. 7(b)는 Fig. 7(a)에 나타나 있는 한 QW layer의 조성분포를 특정 x에서 y-z평면으로 잘라 등고선과 같이 특정 범위 안에 있는 조성들을 같은 색상으로 표시하는 Iso curve mapping 분석을 수행한 결과로 각 색상이 의미하는 조성영역은 Table 1에 나타나있다. Iso curve

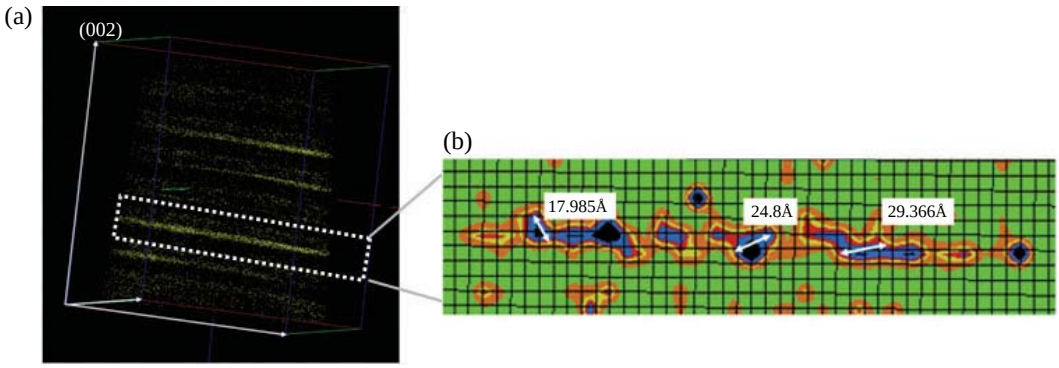

Fig. 7. (a) 3D atom map of In in InGaN/GaN MQWs. (b) Iso curve mapping of In compositions in the InGaN layer on the two dimensional plane (y-z) at given x (Gu et al., 2009).

Table 1. Colors for iso concentration range of In used in fig. 7(b)

Iso conc. (%)	Color
0～6	Green
6～12	Orange
12～15	Yellow
15～18	Red
18～25	Blue
25＜	Black

mapping분석은 2차원 평면에서 변화하는 조성을 등고선과 유사하게 같은 조성영역을 하나의 색상으로 표현하는 방식으로 한눈에 조성정보를 판단하기 용이하다. 이 QW이 가지는 전체 In 조성은 약 18%로 SIMS결과와 잘 일치하였으며 특히, 부분적으로 25% 이상 올라가는 등 전체 layer에 걸쳐 In 조성이 변동하는 것을 분명하게 보여준다. 아직 In 조성의 불균일이 Random한 분포에서 오는 것인지 응집현상에서 오는 것인지는 학계에서 논의가 계속되고 있으나, APT를 이용한 MQW분석은 이 현상을 직접적으로 보여준 유일한 증거라고 할 수 있다(Galtrey et al., 2007).

Low Dimensional Materials

리소그라피 및 증착기술 상의 문제로 더 이상의 스케일 다운을 통한 반도체 메모리 및 논리소자의 성능향상은 한계에 도달해 있으며, 그 이상의 발전에 어려움을 느끼고 있다. 따라서 다양한 분야에서 기존의 반도체 소자를 대체하기 위한 새로운 작동방식의 소자를 연구 중에 있다(Sawa, 2008). 특히, Bottom-up 합성법을 이용한 저차원 소자는 리소그라피 등 고비용 공정이 요구되는 복잡한 공정 없이도 손쉽게 나노구조의 소자를 형성할 수 있어 많은 분야에서 각광받고 있다. 나노와이어는 1차원 구조를 가지는 대표적인 저차원 소재로서 수십 nm의 지름과 극단적으로 높은 길이/지름 비율을 가지는 것이 특징이다. 특히 저차원 소재에서 관찰되는 양자구속효과, ballistic 전도 등, 나노와이어의 독특한 특성과 높은 표면적/부피 비율은 MOSFET 뿐만 아니라 LED, 태양전지, 센서 등 다양한 분야에서 기존의 소자특성을 뛰어넘는 차세대 나노 소자로의 응용가능성을 보여주고 있다 (Deb et al., 2006; Patolsky et al., 2006).

지속적인 연구를 통해 현재 기술은 기존의 금속 및 반도체 재료를 대상으로 수 nm에서 μm까지 다양한 지름을 가지며, 길이방향 및 지름방향으로 복잡한 이종접합구조로 형성된 나노와이어 구조체를 합성할 수 있는 수준에 도달했다(Qian et al., 2008). 그러나 단원자의 존재 유무에 의해 재료의 도핑농도가 급격히 변화하는 저차원 소자에서는 재료 내 도펀트의 3차원 정보를 분석하는 것이 매우 중요하다. 그러나 기존의 Nano-SIMS의 공간분해능도 sub-μm수준으로 100 nm 이하의 지름을 가지는 나노와이어의 분석에는 적합하지 않으며, 전자 에너지 손실 분광법(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 및 에너지 분산형 분광기(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 사용한 조성 mapping은 각각 1 at.% 및 5 at.% 이하의 조성분석에서는 신뢰성을 얻기 힘들다. 또한 STEM imaging 분석을 사용하여 도펀트의 국소 분포를 분석한 사례가 보고된 바 있으나(Deepak et al., 2011), 3차원 분석에는 매우 제한적이다. 반면에 나노와이어의 형태 및 크기는 APT분석에 있어 매우 이상적이며, 3차원 도펀트 및 불순물 원소의 분포 정보는 APT가 제공하는 가장 강력한 기능 중에 하나이다.

다음에 소개되는 연구사례는 Au촉매를 사용한 Vapor-Liquid-Solid (VLS)성장을 통해 길러진 Ge 나노와이어를 APT를 통해 분석한 결과를 보여준다(Perea et al., 2009). Fig. 8(a)는 성장한 나노와이어의 SEM이미지이며 그 형태와 스케일이 Fig. 8(b)의 3차원 원자지도와 일치하는 것을 보여준다. 파란색으로 표현된 Ge으로 이루어진 나노와이어의 끝단에 노란색으로 표현된 Au가 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 8(c)는 전편에서는 다루지 않은 FIM의 분석 이미지로 스레테오 투영과 같은 형태를 이루며, 분석을 통해 결

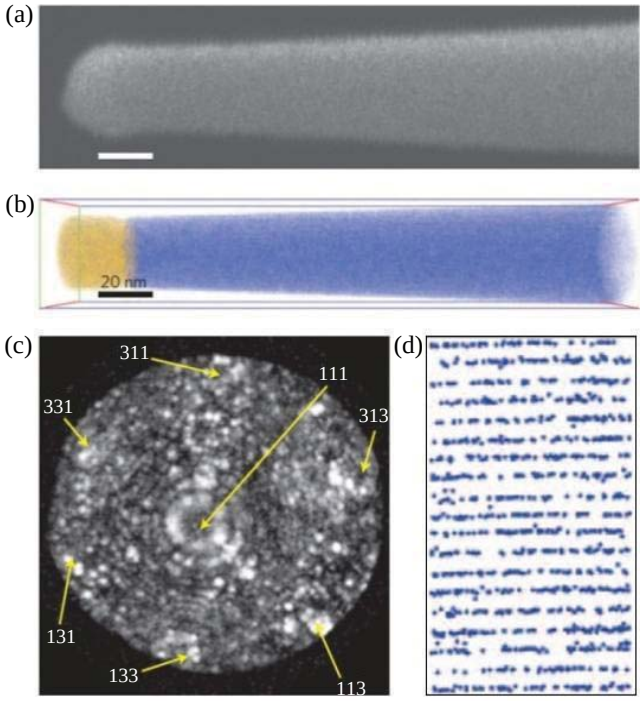

Fig. 8. (a) SEM image of Ge nanowire well matched with (b) 3D atom map showing Au (yellow) and Ge (blue). (c) Indexed FIM image shows crystal structure and growth direction of Ge nanowire. (d) Magnified APT image, rotated 90° with respect to (b), shows planes. Growth temperature of Ge nanowire here was 380°C with gas ratio of 1 (PH3) : 1,000 (GeH4) (Perea et al., 2009).

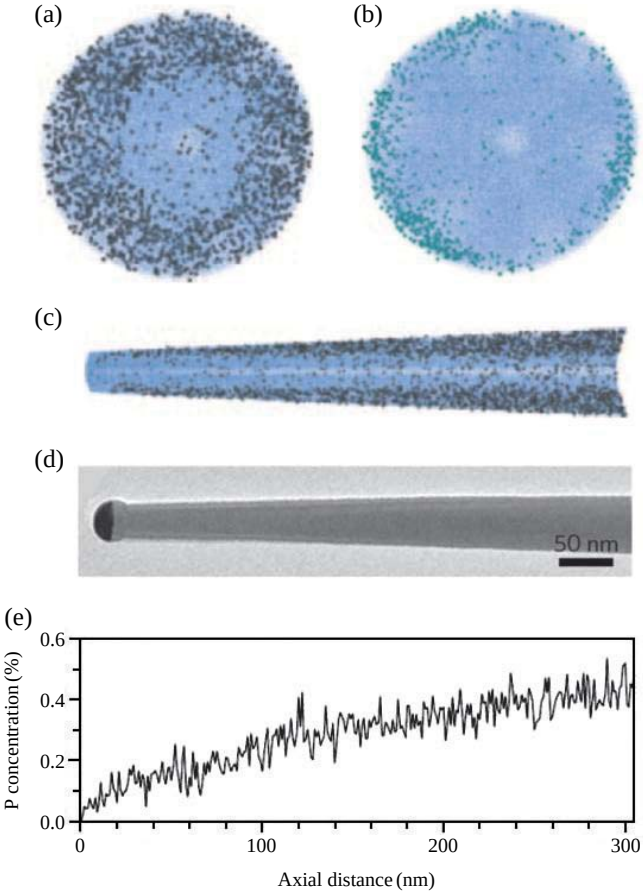

Fig. 9. (a) (b) End-on-view 3D atom map of Ge (blue), P (gray) and O (light blue) (43 nm in diameter). (c) 3D atom map is well matched with (d) SEM image. (e) P concentration profiles along the growth direction of Ge nanowire grown at same condition with Fig. 8 (Perea et al., 2009).

정구조 정보를 얻을 수 있다. 전계증발이 지속적으로 일어나는 시편에서는 결정면 간의 표면에너지 차에 의해 표면에너지가 낮은 저지수면이 평탄하게 되는 경향이 있다. 따라서 표면에 드러난 저지수면들의 반경이 커지고 시편 선단에 모서리가 생겨 다른 곳보다 강한 전계가 생성된다. 따라서, 모서리에서 결상가스의 이온증발이 우세하게 발생하여 저지수 면의 중심은 상대적으로 낮은 컨트라스트를 가지게 된다 (Müller et al., 1974). Fig. 8(b)의 FIM 이미지 가운데 밝은 흰점으로 둘러쌓인 검은 원은 <111> pole을 의미하며, 따라서 나노와이어의 성장방향이 <111>인 것을 확인할 수 있다. Fig. 8(c)는 Fig. 8(b)에 나타난 원자지도를 90로 회전 및 확대한 것으로 성장 방향에 수직한 Ge의 (111)면이 선명하게 드러나는 것을 볼 수 있으며, 이는 APT의 공간분해능력을 알 수 있는 척도로 제시될 수 있다.

같은 성장조건에서 길러진 Ge 나노와이어의 P도펀트 분포 분석결과는 주목할 만한 결과를 보여준다. Fig. 9(a), (b)를 보면 P의 분포가 고르게 분포되어 있지 않고 외경부위에 O과 함께 모여있는 것을 알 수 있다. 특히 측면에서 본 원자지도인 Fig. 9(c)와 SEM이미지 Fig. 9(d)에서 볼 수 있듯이 일반적으로 촉매 사이즈에 의존하여 일정하게 자라는 VLS성장과 다르게 경사를 가지고 성장하여 전체적으로 바늘모양을 띄는 것을 볼 수 있다. 길이방향 조성 분석결과 (Fig. 9(e)) 또한 시편선단에서 성장방향에서 멀어질수록 P의 조성이 선형으로 높아지는 것을 나타낸다. 이는 VLS성장 과정에서 Vapor-Solid (VS)성장이 동시에 일어 난 것으로 볼 수 있다. 특히 Fig. 9(c)에서 성장축에서 일정 반경 내에서는 낮은 P분포를 나타내고 그 이외의 경사진 외경부에서 P가 높게 분포하는 것을 통해 이해할 수 있다. 이와 같이 서로 다른 영역에서의 도펀트 분포 및 농도 분석을 통해 나노와이어의 성장 메커니즘을 밝혀낸 연구사례는 APT분석의 강점을 보여준다.

나노와이어 분석의 마지막 사례로 Au를 촉매로 사용하여 VLS공정을 통해 성장시킨 InAs나노와이어 내의 Au분포분석을 들고자 한다 (Perea et al., 2006). 특히 가장 널리 사용되는 VLS공정은 3차원 성장을 억제하고 1차원 성장을 유도하기 위해 금속촉매를 사용하므로 물질 내 도펀트의 분포뿐만 아니라 금속촉매의 위치정보를 분석하는 것이 소자의 특성 이해에 필수적이다. 전체 3차원 원자지도 (Fig. 10(a)) 중

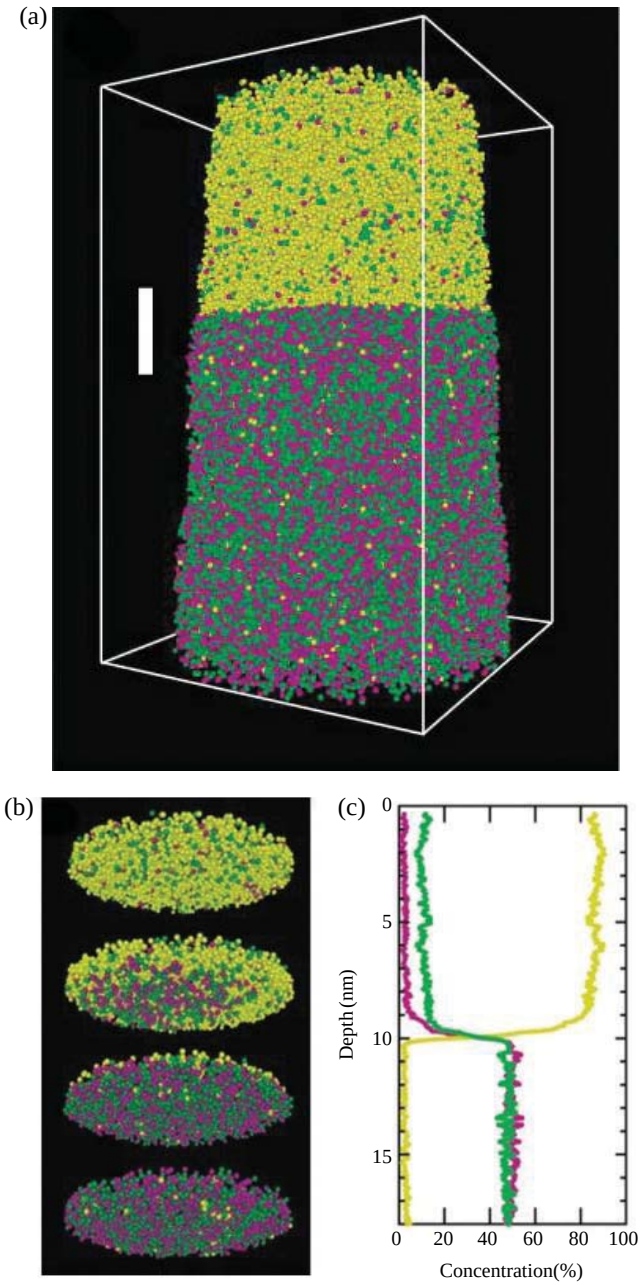

Fig. 10. (a) $14 \times 14 \times 23\ nm^3$ 3D atom map of Au (yello), In (green) and As (purple). Catalyst and nanowire regions are clearly devided. However, few Au atoms are visible within InAs nanowire. (b) 1 nm thick slices around catalyst/nanowire interface region, defined by the white bar in (a), showing sudden composition cange from Au to InAs. The diameter of the slices is 10 nm. (c) Composition porfiles along the growth axis (Perea et al., 2006).

촉매와 InAs의 경계부근에서 1 nm씩 잘라 원자의 분포를 표시한 결과를 Fig. 10(b)를 통해 볼 수 있다. 상단의 Au촉매 원소들이 상경계면에서 급격히 사라지며 InAs 나노와이어로 바뀌는 모습을 보여주며 Fig. 10(c)의 각 원소별 조성 프로파일에도 나타난다. 또한 전체 3차원 원자지도에서 실리콘 나노와이어 내부에도 낮은 비율로 Au가 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 11은 보다 큰 지름을 갖는 영역에서의 APT분석 결과이다. 가시도를 높이기 위해 In, As는 2%만 표시하고 Au의 크기는 상대적으로 키워 선택 영역내에 존재하는 18개의 Au를 분명히 보여준다.

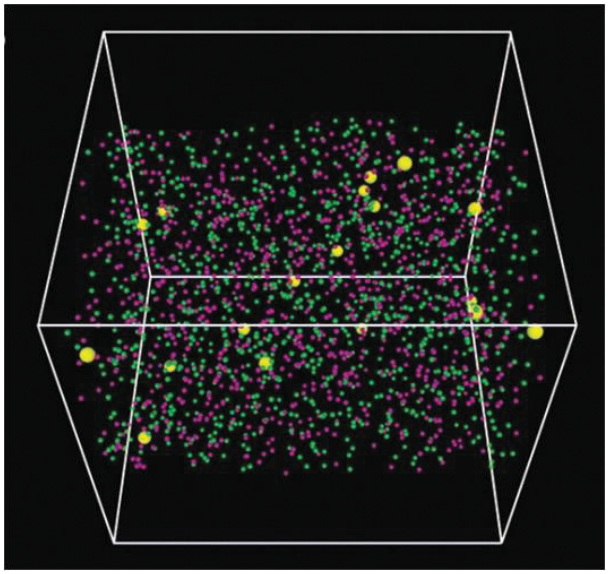

Fig. 11. $27 \times 27 \times 29\ 23\ nm^3$ 3D atom map of InAs. Each colors for displayed atom same with Fig. 10. The 18 Au atoms exist in this volume (Perea et al., 2006).

요 약

지금까지 Si based FET, LED, 저차원 소재에 적용된 APT의 적용사례를 간략히 살펴보았다. 1951년 FIM이 개발된 이래, APT는 많은 발전을 이루어왔고, 최근 FIB와의 접목을 통하여 기존에 불가능하였던 다양한 분야에 적용되었다. 특히 FIB와의 접목을 통하여 특정 선택 영역에서의 분석이 가능함에 따라 더욱 효율적인 분석이 가능하게 되었다. 하지만 FIB를 통한 샘플 제조에 있어서 Ga 이온으로 인한 시편 데미지는 피할 수 없으며, 데미지에 따른 분석상의 오류 개선이 필요한 상황이다. 뿐만 아니라 APT는 $^{14}N^{+}/^{28}Si^{2+}$와 같이 매우 높은 질량 분해능이 필요한 원소의 경우 분석에 어려움을 겪고 있기 때문에, 탐지기의 질량 분해능 향상을 위한 노력이 필요하다. 앞에서 언급했던 것과 같이 APT는 몇 가지 극복해야 할 과제를 가지고 있으나, 나노 스케일 분해능의 독보적인 분석력을 바탕으로 현재 산업체 및 대학 연구소에 급속도로 보급되고 있다. 향후 현재의 문제점들이 극복된다면, APT는 LED 및 3차원 구조를 지향하는 메모리 소자에서의 분석에 유일무이한 분석 장비로 자리매김 할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

Bennett SE, Clifton PH, Ulfig RM, Kappers MJ, Barnard JS, Humphreys CJ, Oliver RA: Atom probe extended to AlGaN: three-dimensional imaging of a Mg-doped AlGaN/GaN superlattice. Phys Status Solidi C 7 : 1781-1783, 2010.

Brindos R, Keys P, Jones KS: Effect of arsenic doping on (311) defect dissolution in silicon. Appl Phys Lett 75 : 229-231, 1999.

Cottrell H, Bilby BA: Distribution of solute atoms round a slow dislocation. Proc Phys Soc London Ser A 199 : 104-114, 1949.

Deb P, Kim H, Qin Y, Lahiji R, Oliver M, Reifenberger R, Sands T: GaN nanorod schottky and p-n junction diodes. Nano lett 6 : 2893-2898, 2006.

Deepak FL, Esparza R, Borges B, Lozano XL, Yacaman MJ: Direct imaging and identification of individual dopant atoms in MoS_2 and WS_2 catalysts by aberration corrected scanning transmission electron microscopy. ACS Catal 1 : 537-543, 2011.

Fahey PM, Griffin PB, Plummer JD: Point defects and dopant diffusion in silicon. Rev Mod Phys 61 : 289-384, 1989.

Galtrey MJ, Oliver RA, Kappers MJ, Humphreys CJ: Three-dimensional atom probe studies of an $In_xGa_{1-x}N$/GaN multiple quantum well structure: Assessment of possible indium clustering. Appl Phys Lett 90 : 061903 1-3, 2007.

Gu GH, Lee HBR, Kim HJ, Park CG: Atomic structure and composition at the interface of epitaxial $CoSi_2$ on Si (001), The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, p. 11, JeJu, 2008. (Abstract)

Gu GH, Park CG, Nam KB: Inhomogeneity of a highly efficient InGaN based blue LED studied by three-dimensional atom probe tomography. Phys Status Solidi RRL 3 : 100-102, 2009.

Inoue K, Yano F, Nishida A, Takamizawa H, Tsunomura T, Nagai Y, Hasegawa M: Dopant distributions in n-MOSFET structure observed by atom probe tomography. Ultramicroscopy 109 : 1479-1484, 2009.

Kellogg GL, Tsong TT: Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy. J Appl Phys 51 : 1884-1193, 1980.

Larson DJ, Foord DT, Petford-Long AK, Liew H, Blamire MG, Cerezo A, Smith GDW: Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling. Ultramicroscopy 79 : 287-293, 1999.

Maex K: Silicides for integrated circuits: $TiSi_2$ and $CoSi_2$. Mater Sci Eng R 11 : 7-153, 1993.

Miller MK: Atom probe tomography. Springer, New York, NY, pp. 1-23, 2000.

Miredin OC, Pellegrino CP, Mangelinck D, Blavette D: Boron redistribution during reactive diffusion in Ni-Si contacts. Microelectron Eng 87 : 271-273, 2010.

Morimoto T, Ohguro T, Momose HS, Iinuma T, Kunishima I, Suguro K, Katakabe I, Nakajima H, Tsuchiaki M, Ono M, Katsumata Y, Iwai H: Self-aligned nickel-mono-silicide technology for high-speed deep sub-micrometer Logic CMOS ULSI. IEEE T Electron Dev 42 : 915-922, 1995.

Müller EW, Tsong TT: Field ion microscopy, field ionization and field evaporation. Surf Sci 4 : 1-139, 1974.

Nakamura S: The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light emitting diodes and laser diodes. Science 281 : 956-961, 1998.

Narayan J, Holland OW, Eby RE: Rapid thermal annealing of arsenic and boron-implanted silicon. Appl Phys Lett 43 : 957-959, 1983.

Patolsky F, Lieber CM: Nanowire nanosensors. Mater Today 8 : 20-28, 2005.

Perea DE, Allen JE, May SJ, Wessels BW, Seidman DN, Lauhon LJ: Three-dimensional nanoscale composition mapping of semiconductor nanowires. Nano Lett 6 : 181-185, 2006.

Perea DE, Hemesath ER, Schwalbach EJ, Lensch-Falk JL, Voorhees PW, Lauhon LJ: Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. Nat Nanotechnol 4 : 315-319, 2009.

Perea DE, Lensch JL, May SJ, Wessels BW, Lauhon LJ: Composition analysis of single semiconductor nanowires using pulsed-laser atom probe tomography. Appl Phys A 85 :271-275, 2006.

Qian F: Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers. Nat Mater 7 : 701-706, 2008.

Rhee HS, Jang TW, Ahn BT: Epitaxial growth of a (100) $CoSi_2$ layer from carbonic cobalt films deposited on (100) Si substrate using an organometallic source. Appl Phys Lett 74 : 1003-1005, 1999.

Sawa A: Resistive switching in transition metal oxides. Mater Today 11 : 28-36, 2008.

Sellier H, Lansbergen GP, Caro J, Rogge S: Transport spectroscopy of a single dopant in a gated silicon nanowire. Phys Rev Lett 97 : 206805 1-4, 2006.

Smeeton TM, Kappers MJ, Barnard JS, Vickers ME, Humphreys CJ: Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells: False indium “cluster” detection in the transmission electron microscope. Appl Phys Lett 83 : 5419-5421, 2003.

Thompson K, Flaitz PL, Ronsheim P, Larson DJ, Kelly TF: Imaging of arsenic cottrell atmospheres around silicon defects by three-dimensional atom probe tomography. Science 317 : 1370-1374, 2007.

Ural A, Griffin PB, Plummer JD: Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon. J Appl Phys 85 : 6440-6446, 1999.

Williams CC, Hough WP, Rishton SA: Scanning capacitance microscopy on a 25 nm scale. Appl Phys lett 55 : 203-206, 1989.

Wolf PD, Geva M, Hantschel T, Vandervorst W, Bylsma RB: Two-dimensional carrier profiling of InP structures using scanning spreading resistance microscopy. Appl Phys Lett 73 : 2155-2157, 1998.

Xu DX, Das SR, Peters CJ, Erickson LE: Material aspects of nickel silicide for ULSI applications. Thin Solid Films 326 : 143-150, 1998.

Zaringa C, Jianga H, Svenssona BG, Östlinga M: Boron redistribution during formation of nickel silicides. Appl Surf Sci 53 : 147-152, 1991.

<국문초록>

Atom Probe Tomography는 원자 수준의 분해능으로 원소의 위치 및 조성 정보를 3차원으로 제공해 주는 분석 장비이다. APT의 우수한 성능에도 불구하고 반도체 등, 저전도성 물질 분석에는 그 동안 적용이 어려웠다. 그러나 특정 시료 내 위치의 시편을 가공할 수 있는 FIB 시편 제조법과 laser펄스를 이용한 전계증발법의 개발로 APT의 분석 영역이 반도체에서 절연체까지 크게 확대 되고 있다. 본 논문에서는 최근에 적용되기 시작한 MOS-FET, GaN LED, Si-Nanowire 등 전자소자에서의 APT분석 응용사례에 대하여 살펴보았다.