

TOF-MEIS 나노분석법

http://dx.doi.org/10.5757/vacmag.2.2.17

유규상, 문대원

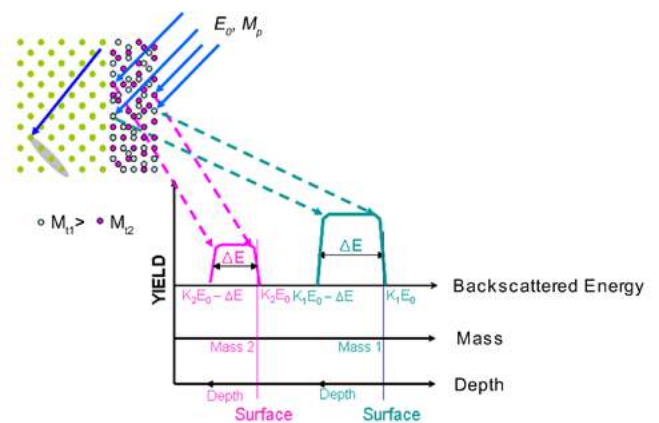
NanoAnalysis with TOF-MEIS

Kyu-Sang Yu and DaeWon Moon

Medium Energy Ion Scattering (MEIS) has been successfully used for ultrathin film analysis such as gate oxides and multilayers due to its single atomic depth resolution in compositional and structural depth profiling. Recently, we developed a time-of-flight (TOF) MEIS for the first time, which can analyze a 10 μm small spot. Small spot analysis would be useful for test pattern analysis in semiconductor industry and various thin film technology. The ion beam damage problem is minimized due to its improved collection efficiency by orders of magnitude and the ion beam neutralization problem is removed completely for quantitative analysis. Newly developed TOF-MEIS has been applied for gate oxides, ultra shallow junctions, nanoparticles, FINFET structures to provide compositional and structural profiles. Further development for submicron spot analysis and applications for functional nano thin films and nanostructured materials are expected for various nanotechnology and biotechnology.

1. MEIS 이론

Medium Energy Ion Scattering (MEIS)은 중에너지 영역의 이온을 시편에 조사하여, 시편의 조성 깊이 분포를 원자층 분해능으로 측정할 수 있는 비파괴 측정 기술이다. ~100 keV의 He⁺ 이온이 시편에 조사되면, 입사 이온은 시편을 구성하는 원자핵에 의해 산란되며, 충돌한 원



- * $K(M_j/M_i, q) = E_s/E_0$: Qualitative analysis of the elements
- * $ds/d\Omega$: Quantitative analysis of the elements
- * dE/dx : Compositional depth profile with 2 Å depth resolution
- * Channeling and blocking : structure analysis of the crystal

[Fig. 1] The schematic diagram of the MEIS spectrometry. The incident ion is scattered by 2 elements in the sample, 2 peaks are presented in the MEIS spectra. The scattered ion energy is resulted from the product of the incident ion energy and the kinematic factor of each element (K_1 and K_2). The thickness or the depth of each element is presented as the peak width in the spectrum ($\Delta E = \text{thickness} \times \text{stopping power}$). The peak height is determined by the differential cross section and the amount of each element.

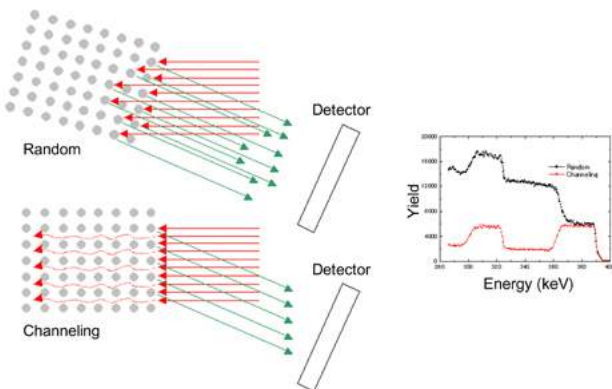
<저자 약력>

- 유규상 상무는 한국표준과학연구원에서 고온초전도체 합성 및 특성연구를 하였으며, 화학연구원에서 MOCVD 연구 및 표면분석을 함. 1998년 성균관대학교 물리화학(소재화학)전공으로 박사학위 후 케이맥(주)에서 분석업무 수행 및 FPD, 반도체 분석 장비, Bio 장비등을 개발하였으며, 현재 생산기술부문에 재직중이다. (ksyu@kmac.com)
- 문대원 박사는 1984년 미국 펜실베이니아주립대에서 표면과학전공으로 박사학위를 받았으며, 표준과학연구원에서 표면계면 나노분석, 나노바이오 이미징 분야의 연구를 27년 수행하고 2012.9월부터 DGIST (대구경북과학기술원) 교수로 재직중이다. (dwmoon@dgist.ac.kr)

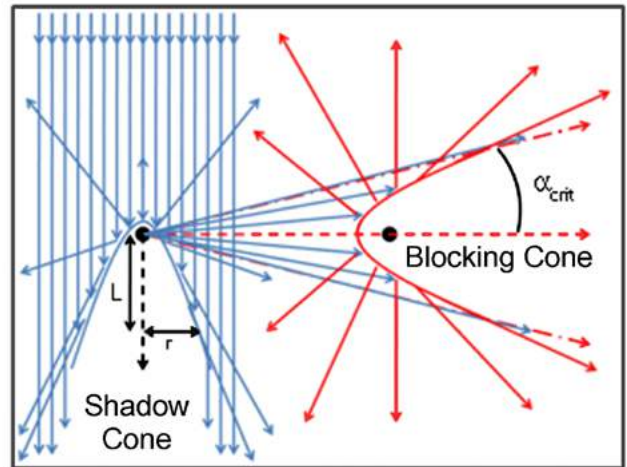
자핵의 종류와 위치한 깊이에 따라 에너지가 줄어든다. MEIS는 산란입자의 에너지를 10^{-3} 의 에너지 분해능 ($\Delta E/E$)으로 정밀 측정하여 2 Å의 깊이 분해능으로 시편의 조성깊이 분포를 측정한다. Channeling 방법으로 MEIS 스펙트럼을 측정하면, 시편의 결정성에 대한 정보를 얻을 수 있어 수~수십 nm 수준의 초박막 표면과 계면의 조성 분포 및 구조 분석에 탁월하다 [1].

가속된 입자가 결정축 방향으로 입사하면 표면 원자 뒤 쪽으로 “Shadow cone”이 생성된다. 이 입자는 “Shadow cone” 내부의 원자와는 충돌할 수 없어 입사 입자가 시료 원자와 충돌할 확률이 현저히 감소하는데, 이를 Channeling 또는 정렬 (Align) 되었다고 한다 [그림 2]. Channeling을 이용하면, 반도체에 Doping된 물질이 Si 격자자리에 치환되어 있는지 여부, 즉 Substitution 정도를 측정할 수 있으므로, Random Spectrum에 추가로 Channeling 스펙트럼을 얻어 도핑물질의 Substitution Ratio를 구할 수 있다. 치환된 도핑물질은 Carrier로 작용할 수 있어 Substitution Ratio를 통해 도핑충량 대비 Carrier 농도 비율인 Activation Ratio의 표지로 삼을 수 있다 [2, 3].

입사할 때뿐만 아니라 산란 과정에서도 검출기로 산란되는 입자 방향과 시료의 결정 방향이 일치하면, 산란 입자 뒤편으로 Blocking Cone이 형성되어 산란 Yield가 더욱 낮아지며 이와 같이 입사 및 산란 방향을 정렬시킨 상태를 Double Align 이라 한다. Double Align 또는 이와 비슷한 조건에서 산란입자량을 산란각에 따라 측정하면 산란 방향이 결정 방향과 일치하는 곳에서 Yield가 가장



[Fig. 2] The random and the channeling condition of MEIS experiment and the resulting MEIS spectra.



[Fig. 3] The shadow and the blocking cone at the double aligned condition of MEIS experiment.

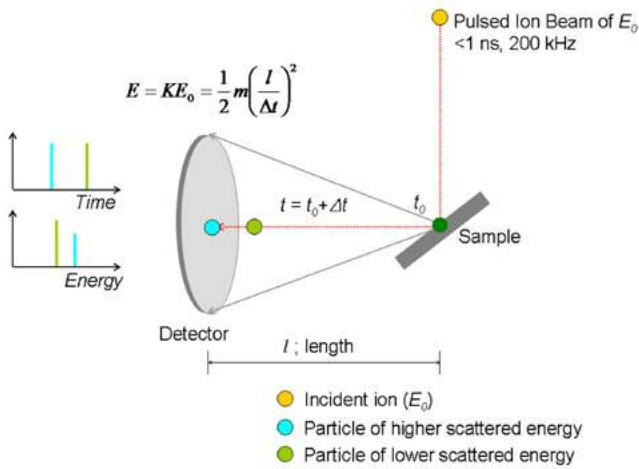
낮아지고 이로부터 벗어날수록 Yield가 점점 높아져 Dip을 형성한다. 이를 Blocking Dip이라 하는데, Blocking Dip의 위치는 결정의 결정격자에 따라 달라진다. 시편에서 Strain이 발생하여 결정의 결정격자가 변화하면 Blocking Dip의 위치가 본 위치로부터 변화한다. 이를 이용하면 결정의 계면에 발생하는 Strain을 측정할 수 있다.

2. Time-of-Flight Medium Energy Ion Scattering Spectroscopy (TOF-MEIS) 소개

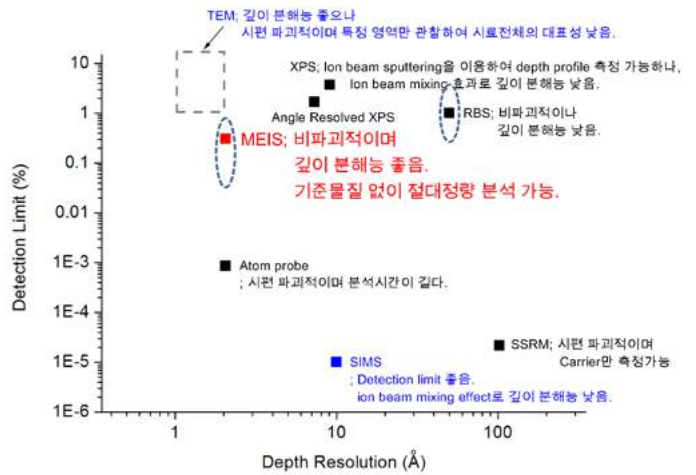
Time-of-Flight MEIS (TOF-MEIS)는 약 100 keV의 펄스 이온빔을 시편에 조사하여 시편으로부터 산란되는 이온들의 비행 시간을 측정하여 산란 에너지를 분석하는 방법이다.

100 keV 정도 에너지 영역의 이온은 시편에 입사하거나 산란될 때, 일부 이온이 중성화 된다. 이 때문에 기존의 Electrostatic Analyzer (ESA) 방식의 MEIS는 중성화 보정식을 사용하는데, 중성화 정도는 시편의 원자구조 및 조성에 따라 다르므로 보정식은 한계를 가진다. 반면, TOF-MEIS는 산란과정에서 중성화된 입자도 탄성 충돌에 의한 에너지 및 운동량 보존 법칙에 의하여 검출기에서 동일한 시간에 측정되므로 중성화 보정식 없이 정량이 가능하다 [4].

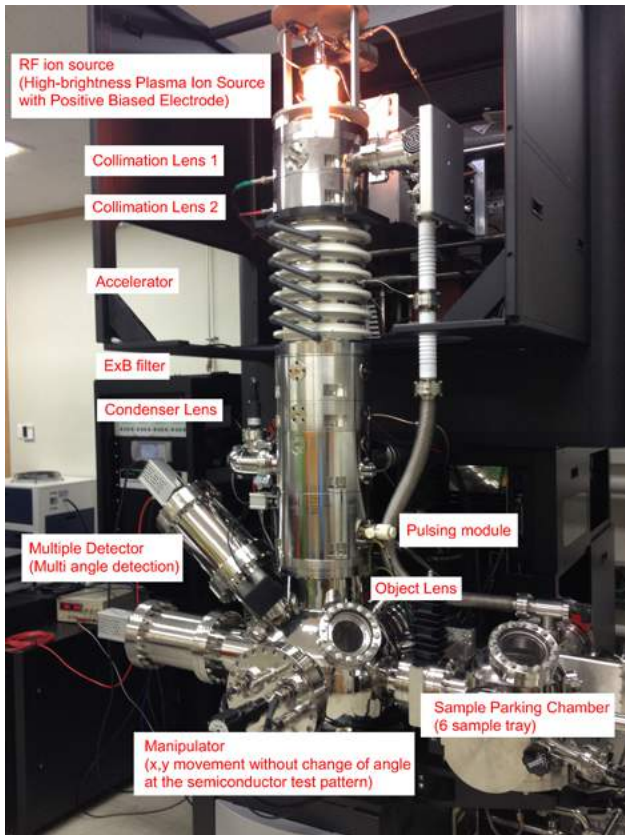
일정 산란각으로 산란된 이온을 에너지 분산하여 측정하는 일반 electrostatic energy analyzer와 달리



[Fig. 4] The schematic diagram of the TOF-MEIS. The ions having the higher scattering energy reach earlier at the detector than that of the lower scattering energy. The scattering energy is calculated by the flight time with known tube length.



[Fig. 6] The depth resolution and the detection limit of various surface analysis techniques.



[Fig. 5] The Outline and the major elements of the MEIS-K120 system.

energy dispersion 없이 전체 에너지 스펙트럼을 동시에 측정할 수 있을 뿐 아니라 대면적 검출기를 사용하여 collection efficiency가 3~4 order 정도 높여 시료의 이온 손상을 최소화 하면서 분석을 할 수 있어 μm 영역의 point analysis가 가능해졌다.

국내외에서 흔히 사용되는 표면 분석기술들로 조성 두께 분포를 측정할 때의 깊이 분해능과 검출한계 및 각각의 특징을 나타내었다.

시편의 조성 두께 분포를 측정할 때 XPS, SIMS 등 Ion Beam Sputtering을 사용해야 하는 기술들은 Sputtering에 의한 시료 파괴 및 구성물질에 따른 효과 (Matrix Effect), Ion Beam Mixing으로 깊이 분해능이 낮다. TEM, Atom probe 등은 깊이 분해능은 좋으나, Ion Etching으로 시편 제작 시 오염과 시편손상이 있는 문제가 있으며, 특정 국소 영역만 관찰되므로 시료 전체의 대표성이 낮은 단점이 있다. MEIS는 검출 한계가 높은 단점이 있으나, 비파괴적이며 깊이 분해능이 2 Å으로 박막의 조성 깊이 분포를 측정하는데, 가장 탁월하다. 표면분석 기술들의 특징을 비교하여 표 1에 나타내었다.

[Table. 1] The comparison of surface analysis technique

	측정 두께	Depth resolution	Lateral resolution	Detection limit	시편 파괴여부	분석 관심 분야
TOF-MEIS	~200 Å Sputter 하면 제한없음.	2 Å	10 μm	As 0.1%	-비파괴 -이온빔에 의한 손상 매우 적음	-박막 및 계면의 조성 정량 및 깊이 분포 분석 -반도체 dopant의 substitution ratio -Patterned wafer 분석 -나노입자, FinFET의 3차원 구조 및 조성 분포 -DR을 이용한 경원소 분석
RBS	~10000 Å	>1nm	1000 μm	As 0.1%	-비파괴 -이온빔에 의한 손상 적음	-박막의 조성 정량 및 깊이 분포 -DR을 이용한 H 분석
Dynamic-SIMS	제한없음.	2~3 nm	<0.1 μm	As 5x10 ¹³ / cm ²	파괴	-조성깊이 분포
AR-XPS	<100 Å Sputter 하면 제한없음.	<10 Å	sub μm	1 %	비파괴/ 파괴(sputter)	-금속, 반도체, 화합물 박막 및 나노 소재 조성 정량 -화학적 결합형태
Atom probe	제한없음	1~3 Å	0.3~0.5 nm	수십 ppm	파괴	-조성 깊이 분포 -Super-alloys -Grain boundary
SSRM	제한없음	100 Å	10 nm	10 ¹⁵ ~10 ³⁰ carriers / cm ²	파괴	-저항 측정으로 dopant 2D imaging -Dopant distribution -p/n Junction 경계 묘사

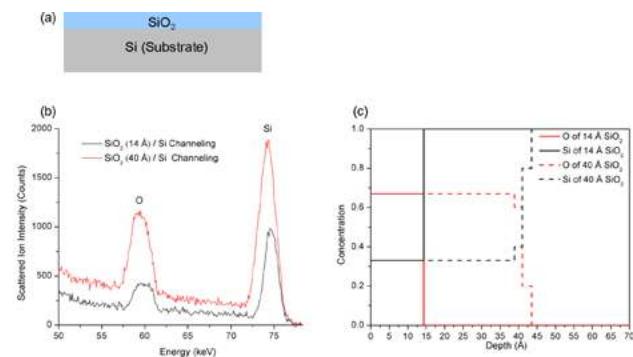
3. TOF-MEIS의 응용 사례 소개

Application 1 : Ultra Thin Film

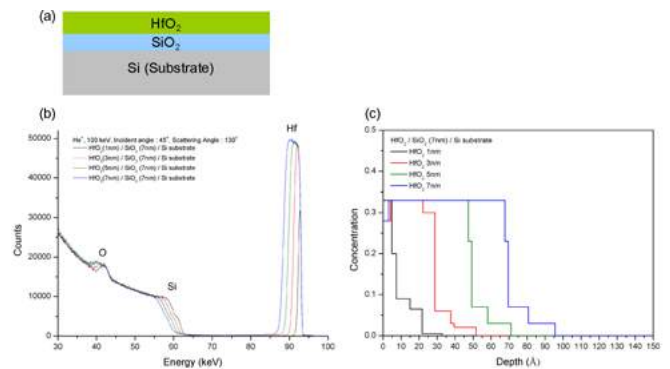
반도체 집적도가 높아짐에 따라 반도체 소자를 구성하는 박막 (산화막, 유전막, 복합막)의 두께가 수십 Å으로 얇아지게 되었다. MEIS-K120은 2 Å의 두께분해능으로 모든 종류의 박막에 대해 원소에 따른 조성의 깊이 분포 분석이 가능하다.

1-1. 게이트 산화막 (SiO₂)

SiO₂는 전통적으로 게이트 산화막으로 사용되어져 왔으며, MEIS-K120으로 14, 40Å 두께의 SiO₂를 각각 분



[Fig. 7] (a) The structure of the SiO₂ of about 14 and 40 Å on Si. (b) MEIS spectrum and (c) the depth profile of Si and O in the 14 and 40 Å thermal SiO₂/Si.



[Fig. 8] (a) The structure of HfO₂/SiO₂/Si sample. (b) MEIS spectrum of 4 HfO₂ samples (1~7nm). (c) The depth profile of HfO₂/SiO₂/Si.

석하였다. 그림 7 입사이온은 100 keV He⁺를 사용하였고, 입사각 45°, 산란각 90° 조건에서 측정하였다.

1-2. High-k material (HfO₂)의 조성깊이 분포

반도체의 게이트 산화막 (SiO₂)의 두께가 얇아지면서 누설 전류가 발생하게 되었다. 얇은 게이트 산화막의 누설 전류를 줄이기 위해 HfO₂, TaO₂, TiO₂ 와 같은 High-k 물질들이 제안되었다. MEIS-K120 으로 그림 8 (a)와 같은 구조의 두께가 각각 1, 3, 5, 7 nm 인 HfO₂ 박막을 측정하여 분석하였다 [그림 8]. 그 결과, 그림 8(b)와 (c)에서 알 수 있듯이, 2 nm 두께 차이의 박막이 충분히 구별되며, 2 Å 이하의 차이도 구별 가능하다.

Application 2 : Ultra Shallow Junction 의 조성과 결정성 분석

2-1. 조성 분석

: 반도체 트랜지스터에 Source, Drain, Channel 을 구성하기 위해서는 Carrier 를 주입해야 한다. 일반적으로 이 과정은 Si 기판에 As 또는 B 과 같은 불순물을 주입하고 Annealing 하여 이루어지는데, 도핑물질을 이온주입 또는 Annealing 하는 동안, 이온주입에너지, 이온충량, Annealing 조건에 따라 깊이 분포가 변하며 이들 조건은 소자 특성에 매우 밀접한 관계를 가진다.

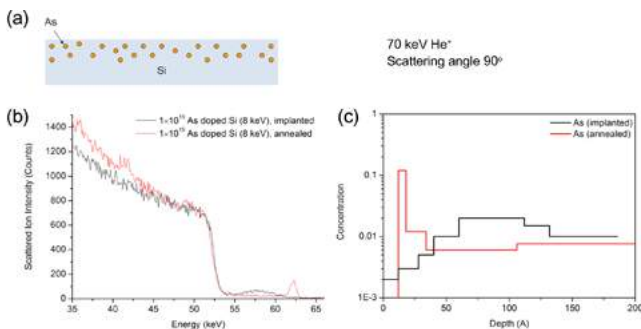
그림 10은 MEIS-K120 으로 측정된 두 종류의 As Doped Si 의 MEIS 스펙트럼과 As 의 조성 깊이 분포이다. 그림 9의 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이, 이온주입된 As 은 Si 의 표면으로부터 50~150 Å 지역에 주로 분포하는데 비해, Annealing 후에는 As 이 표면으로부터 200 Å 이상 깊이로 균일하게 침투하며, 표면으로부터 15~30 Å 지역에 집중되는 모습도 관찰되었다. 이 경우와 같이 특히 최근 얇아진 200 Å 이하 두께의 Junction (Ultra Shallow Junction)의 조성 깊이 분포는 MEIS-K120 의 최적 분석 영역으로, 조성 두께 분포를 2 Å 깊이 분해능으로 분석 가능하다.

2-2. 결정성 분석

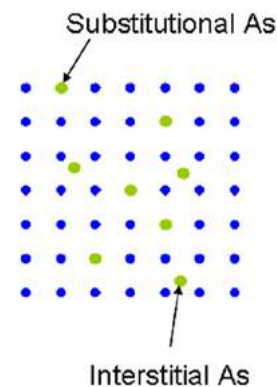
: Channeling 조건에서는 입사 이온을 시편 결정 입자의 열 또는 행 방향으로 진입시켜 결정에 포함된 원소의 산란을 최소화한다. MEIS 의 Random Spectrum 은 시

편의 결정모양과 상관없이 입사 입자가 시편의 표적 입자와 Random 하게 충돌, 산란되어 얻는 스펙트럼으로 조성의 깊이 분포를 측정할 수 있다. 반면, Channeling Spectrum 은 이온빔을 결정방향에 정렬하여 입사시켜 얻으므로 결정 Site 의 원자에 의한 산란확률은 줄어들고, 결정화되지 않은 원자들로부터 산란된 이온이 주로 검출되므로, 결정화되지 않은 원소의 양을 알 수 있다. 그러므로, 동일 반도체 시편에 대해 Random spectrum 과 Channeling spectrum을 측정하면 Dopant 총량의 조성 분포 뿐만 아니라 비결정성 도핑물질의 조성 깊이 분포를 측정할 수 있어, doping 물질의 총량 중에서 Si 결정 격자 안으로 들어간 도핑물질의 비율인 Substitution Ratio 를 도출할 수 있다. Si 결정 격자내에 들어간 도핑물질은 Carrier 로 작용할 수 있으므로, Substitution Ratio는 주입된 도핑물질의 총량에 비해 실제 Carrier 로 작용하는 도핑물질의 비율인 Activation Ratio 관련 지표가 될 수 있다.

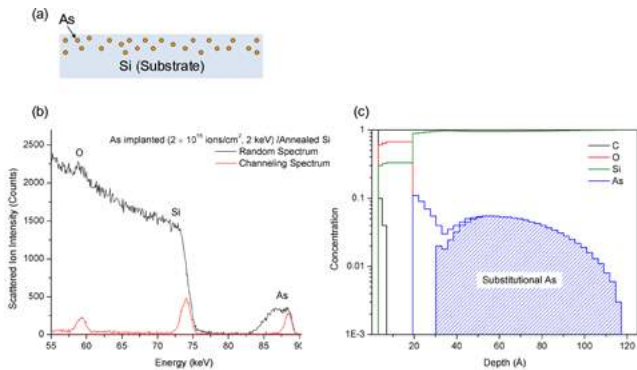
그림 11(a)는 As Doped Si 을 개념화한 모식도이며, 그림 11(b)는 As Doped Si의 Annealing 한 시편의 Random/Channeling 스펙트럼이며 그림 11(c)는 이로부터 얻은 As 의 조성 깊이 분포 (파랑) 와 Substituted As 의 조성깊이 분포 (파란색 빗금영역) 이다. 그림 11(c)에서 보듯이 As 은 시편 표면으로부터 120 Å 깊이까지 분포하고 있고, SiO₂ 아래 쪽인 20~30 Å 지역에 As 의 농도가 집중되어 있고, 이 지역의 As 은 모두 Si 격자 위치로 치환되어 있지 않다. 반면 그 아래 쪽인 30~120 Å 에 존재하는 As 은 거의 대부분이 Si 결정격자에 치환되어 있음



[Fig. 9] (a) The structure of As doped Si. (b) MEIS spectra and (c) the As depth profile of As doped Si sample. The sample is made by implanting 1×10^{15} As with 8kV, and annealed.



[Fig. 10] The substitutional and the interstitial As in the Si crystal.



[Fig. 11] (a) The sample schematic of As doped Si. (b) The random (black line)/channeling (red line) spectrum of the As doped Si and (c) the depth profile and the substitution ratio of As.

을 볼 수 있다

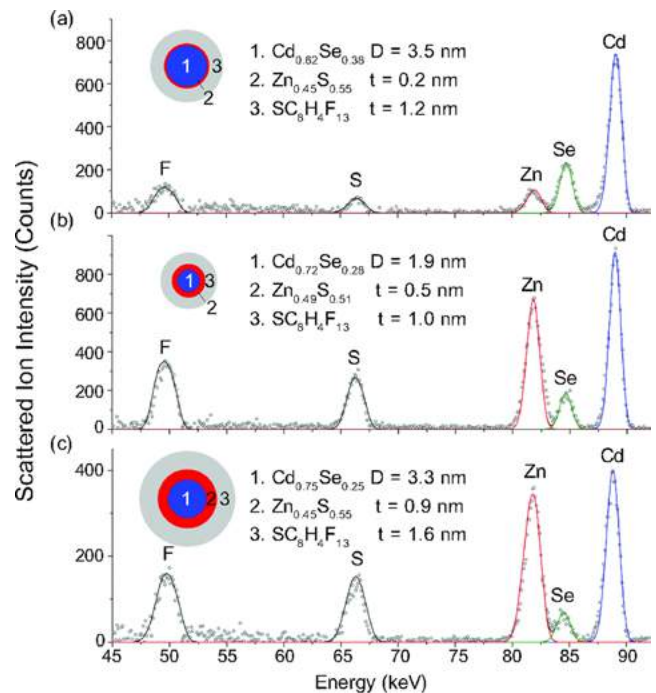
이온주입된 도핑물질 (dopant)는 Annealing 과정 동안 결정 격자 위치로 정렬되며 조성깊이 분포도 재배열 된다. Annealing 조건은 도핑물질의 조성깊이 분포와 Activation Ratio 에 영향을 미치고, 이는 반도체 소자의 성능에 직접 영향을 주므로 매우 중요하다. 때때로 다른 장비에서 동일 조건으로 Annealing 된 반도체 소자의 성능이 다르기도 한데, 각 설비의 미세한 차이로부터 도핑물질의 조성깊이 분포 및 Activation Ratio 의 차이가 생겼기 때문으로 추정된다. MEIS-K120 은 실제 Annealing 설비 및 공정조건 별 도핑물질의 조성 깊이를 분포와 Activation Ratio 와 관련이 있는 Substitution Ratio 를 도출하여 설비 간 유의차를 확인하고 최적 조건이온주입된 도핑물질 (dopant)는 Annealing 과정 동안 결정 격자 위치로 정렬되며 조성깊이 분포도 재배열 된다. Annealing 조건은 도핑물질의 조성깊이 분포와 Activation Ratio 에 영향을 미치고, 이는 반도체 소자의 성능에 직접 영향을 주므로 매우 중요하다. 때때로 다른 장비에서 동일 조건으로 Annealing 된 반도체 소자의 성능이 다르기도 한데, 각 설비의 미세한 차이로부터 도핑물질의 조성깊이 분포 및 Activation Ratio 의 차이가 생겼기 때문으로 추정된다. MEIS-K120 은 실제 Annealing 설비 및 공정조건 별 도핑물질의 조성 깊이를 분포와 Activation Ratio 와 관련이 있는 Substitution Ratio 를 도출하여 설비 간 유의차를 확인하고 최적 조건을 정립할 수 있으며, 지속적인 Monitoring 으로 설비의 변화를 관리할 수 있다.

Application 3 : Nano Particles

시편에 수~수십 nm 크기의 나노 물질이 있을 때, 이온빔이 시편에 조사되면 이온빔의 시편 내 경로는 나노 물질의 크기와 모양에 따라 결정된다. 시편의 크기 또는 모양이 다를 때, 나노 물질의 시편 내 이동 경로 차이가 발생하고, 이는 MEIS 스펙트럼의 변화로 나타나므로, 입사이온의 입사각과 산란각에 따른 스펙트럼을 3D 입자의 Simulation과 연계하여 성분뿐 아니라, 3 차원 형상의 분석도 가능하다.

3-1. Quantum Dots

: CdSe 반도체 나노 결정은 UV/Vis 영역의 빛을 방출하여 광전자 소자, 에너지, 바이오 이미징에 널리 사용되는데, 안정성과 특성을 조절하기 위하여 ZnS 로 얇게 코팅하여 핵/껍질 구조로 합성하기도 한다. MEIS-K120 을 이용하여 핵/껍질 구조의 CdSe/ZnS 양자점에 대하여 CdSe 핵의 조성과 크기, ZnS 껍질의 조성과 두께를 분석하였다. 그림 12는 Perfluorooctanethiol 로 리간드가 치



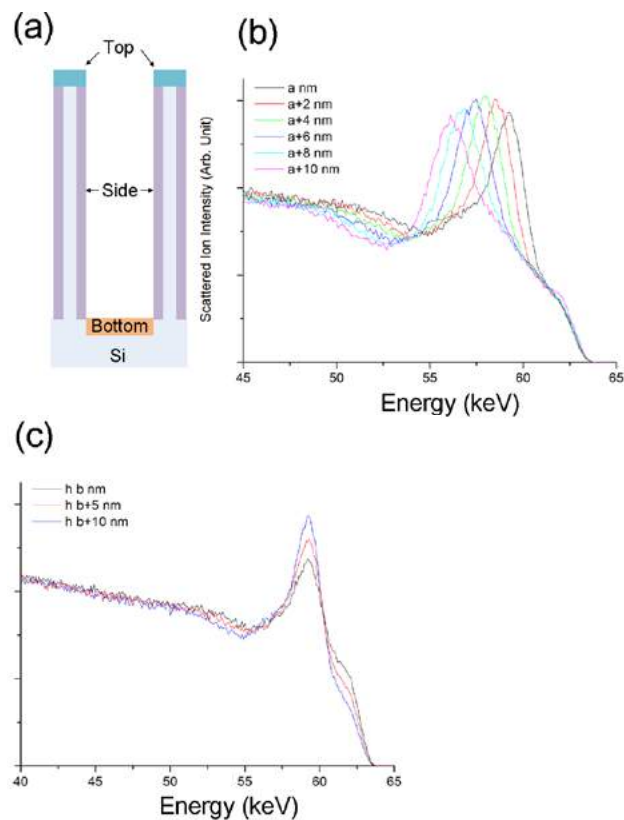
[Fig. 12] The MEIS spectra and the analyzed structure of fluorinated (a) Lumidot (560 nm), (b) Evidot (530 nm), and Evidot (590 nm).

환된 Lumidot (560 nm), Evidot(530 nm), Evidot (590 nm)의 MEIS 스펙트럼이며, 치환된 리간드에 존재하는 F의 분석을 통해 리간드의 양도 분석되었다 [4].

3-2. FINFET 의 Conformal Doping Profile

Fin-shaped Field Emission Transistor (FinFET)는 3 차원 트랜지스터로 반도체 집적도를 높이기 위해 제안되었다. FinFET 공정에서는 수십 nm 수준 크기의 Fin 구조의 Channel 을 만든 후 도핑 물질을 주입하고 Anneal 하여 Carrier 를 활성화시킨다.

MEIS 로 Fin 구조를 측정하면 구조에 의한 특징적인 Peak 이 나타나게 되는데, 이는 Fin 에서 동일한 에너지 감소를 갖는 이온빔 경로가 다수 존재하기 때문이다. 이를 Simulation 해보면 그림 13(b)에서 보이는 Peak 과 같은 Fin 에 의한 특징적인 Peak 이 나타난다. 이 Peak 은 Fin 의 폭에 따라 위치가 이동하며 [그림 13(b)], Fin 의



[Fig. 13] (a) Schematic diagram of FinFET. MEIS simulation spectra of FinFET as a function of (b) Fin width and (c) Fin height keeping the pitch of Fin arrays same

높이나 Pitch 에 따라 높낮이가 바뀌게 된다 [그림 13(c)]. 그림 13(b), (c)의 Simulation은 입사이온으로 100 keV He⁺을 사용했을 때, 입사각 25°, 산란각 130°의 조건에서 Fin 의 폭에 따른 Si Peak 의 변화를 나타내었다.

4. 결론

TOF-MEIS는 한국에서 최초로 개발된 최첨단 나노 분석기기로서 한국 과학 기술의 수준을 외국에서 개발된 첨단 분석 기기를 도입하여 활용하는 수준에서 독자적으로 새로운 첨단분석 기기를 개발하여 새로운 과학 기술을 창조하는 수준으로 발전하였음을 보여 주는 좋은 예라고 본다.

전통적인 MEIS에 주로 적용되어 있는 정전 방식의 Analyzer 대신 TOF Analyzer를 채택하여 기존의 MEIS에 비해 Compact할 뿐만 아니라 정량성이 뛰어나며, 검출 효율 증가로 시편 손상을 최소화하였다. 본 자료에서는 TOF-MEIS의 간단한 원리 및 장비 소개와 대표적인 몇 응용분야에 대해 최근 결과를 요약하였다. TOF-MEIS는 MEIS의 전통적인 분야인 수 nm 박막의 조성깊이 분포 분석, 도핑 물질의 치환여부 및 Strain 측정에 활용할 수 있으며, 나노구조물질에도 적용이 가능한 기술로, 나노분석 분야에서 다양하게 활용될 것으로 기대된다. 현재 공간 분해능을 sub-micrometer로 향상시키는 연구와 액체 바이오 계면의 원자 구조를 분석하는 연구가 진행 중이며 TOF-MEIS의 분석 능력을 극대화하고 응용 분야가 더욱 다양해질 것이다.

References

- [1] J. F. Van Der Veen, Sur. Sci. Rep **5**, 215 (1985).
- [2] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy. (Academic Press, New York, 1975)
- [3] L. C. Feldman and J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. (North-Holland, New York, 1986)
- [4] Kang-Won Jung, Hyunung Yu, Won Ja Min, Kyu-Sang Yu, M. A. Sortica, Pedro L. Grande, and DaeWon Moon "Quantitative Compositional Profiling of Conjugated Quantum Dots with Single Atomic Layer Depth Resolution via Time-of-Flight Medium-Energy Ion Scattering Spectroscopy", Anal. Chem. **86**, 1091-1097 (2014).