



Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막에서 potassium 게터링에 관한 연구

김진영*

광운대학교 전자재료공학과

A Study on the Potassium Gettering in Al-1%Si/SiO₂/PSG Multilevel Thin Films

Jin Young Kim*

Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received September 4, 2015 ; revised September 21, 2015 ; accepted October 1, 2015)

Abstract

In order to investigate the potassium (K) gettering, Al-1%Si/SiO₂/PSG multilevel thin films were fabricated. Al-1%Si thin films and SiO₂/PSG passivations were deposited by using DC magnetron sputter techniques and APCVD (atmosphere pressure chemical vapor deposition), respectively. Heat treatment was carried out at 300°C for 5 h in air. SIMS (secondary ion mass spectrometry) depth profiling analysis was used to determine the distribution of K, Al, Si, P, and other elements throughout the SiO₂/PSG passivated Al-1%Si thin film interconnections. Potassium peaks were observed throughout the SiO₂/PSG passivation layers, and especially the interface gettering at the SiO₂/PSG and at the Al-1%Si/SiO₂ interfaces was observed. Potassium gettering in Al-1%Si/SiO₂/PSG multilevel thin films is considered to be caused by a segregation type of gettering.

Keywords : potassium, gettering, SIMS depth profiling, segregation

1. 서 론

최근 전자소자의 초고집적화는 박막배선의 선폭과 두께가 수십 나노미터에 불과한 초박막 반도체의 개발로 연구 발전하고 있다. 이에 따른 반도체 소자의 제조공정 과정 또는 외부 환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있는 불순물들은 전자소자 특성 저하, 동작 불량 및 결함 발생 등의 중요한 요인으로 작용할 수 있어 이들 불순물에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻⁴⁾. 실리콘 반도체 소자 특성에 악영향을 미치는 불순물들로는 고온 제조 공정에서 승화되어 확산, 유입되는 Cu, Fe, Au 등과 같은 금속 불순물과 실리콘 웨이퍼 위에 이미 존재하는 sodium 이온(Na⁺), potassium 이온(K⁺) 등과

같은 무기알칼리이온(inorganic alkali ion) 그리고 유기(organic) 불순물 등을 들 수 있다⁵⁾. 금속 불순물은 산화 석출물(oxide precipitate), stacking fault 등 결함들과 결합하여 소수 운반자(minority carrier)의 generation/recombination center로 작용함으로써 hold time의 감소, junction leakage 증가 등 반도체 소자 특성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{5,6)}. 무기알칼리이온 불순물의 경우 실리콘 표면에 inversion을 형성하는 등 미량의 존재에도 반도체 소자 작동에 치명적인 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 이러한 문제는 최근 전자 소자의 초고집적화와 더불어 심화되므로, 반도체 제조공정에서 이들 불순물들의 소자활성영역으로부터 제거 즉 게터링(gettering)에 대한 연구가 더욱 요구되는 실정이다.

게터링 효과의 중요성에도 불구하고 게터링 메커니즘(gettering mechanism)에 대해서는 아직까지도 명확히 밝혀지지 않고 있다¹⁾. 그 중요한 이유 중의 하나는 분석 장비의 공간 분해능(spatial resolution)이 불순물의 미세농도 측정 등 분석에 못 미치기

*Corresponding Author : Jin Young Kim
Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University
E-mail : jykim@kw.ac.kr

때문이다¹⁾. 산화물과 Si matrix 등 계면에서의 미세 구조적 성질 또한 같은 문제로 실험적으로 명확히 알려지지 않고 있는 실정이다¹⁾. 게터링 메커니즘은 일반적으로 완화형 게터링(relaxation type gettering)과 편석형 게터링(segregation type gettering)으로 구분하여 설명할 수 있다. 완화형 게터링은 실리콘 반도체 소자 제조공정에서 고온공정 중 확산, 유입되는 Cu, Fe, Au 등과 같은 금속 불순물을 소자활성 영역으로부터 제거하기 위해 이루어지는 internal (intrinsic) gettering을 예로 들 수 있으며, 일반적으로 1000°C 이상의 높은 온도에서 효과적인 게터링을 기대할 수 있다⁶⁾. 완화형 게터링은 편석형 게터링에 비해 비교적 많은 연구가 진행되어 왔으며^{1,6-8)}, 금속 불순물들은 dislocation, stacking fault, oxide (SiO_x) precipitate 등 결함 주변에서 strained Si이 getter site로 작용하여 게터링이 일어나는 것으로 알려져 있다⁶⁻⁸⁾. 이러한 완화형 게터링의 효율은 산화 석출물의 크기와 밀도 등에 의존한다고 보고된 바 있다⁸⁾. 편석형 게터링은 완화형 게터링에 비해 연구 발표된 것이 많지 않으며, 최근 500°C 이하 저온에서도 SiO/Si 기판 사이의 계면에서 Cu 불순물이 편석형 게터링된 것이 확인되면서 관심을 갖고 연구가 진행 중이다¹⁾. G. Kissinger et al.은 편석형 게터링은 완화형 게터링과 달리 낮은 온도에서도 충분히 일어날 수 있으며, Cu의 경우 300°C의 열처리에도 효과적인 편석형 게터링이 나타남을 확인한 바 있다¹⁾. 하지만 계면 등에서의 편석형 게터링을 명확히 규명하기 위해서는 계면에서 불순물의 존재를 확인하고, 미세 농도 등을 측정하여야 하는데 현재의 분석기기들의 공간 분해능으로는 어렵기 때문에 아직 주요 게터링 메커니즘이 밝혀지지 않고 있는 실정이다¹⁾. 초고집적화된 반도체 소자의 성능 향상 및 수율 증가를 위해 제조공정 과정 또는 외부 환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있는 불순물들을 소자활성영역에서 제거하는 게터링에 대한 이해의 중요성이 강조되고 있으며, 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막에서 potassium 불순물의 편석형 게터링(segregation type getteing)에 관하여 연구하였다. 편석형 게터링은 저온에서도 충분히 일어날 수 있으며, 주로 계면에서 많이 일어나는 것으로 보고되고 있다¹⁾. Al-1%Si 박막은 실리콘 반도체 집적회로 기술에서 소자간의 전기적 연결을 위한 박막배선 재료로서 오랫동안 사용되어지고 있다^{9,10)}. SiO₂ 보호막은 금속 박막배선의 외부 환경 노출 시 산화막이 형성되는 문제가 있는데, 이를 방지하기 위하여 많이 사용되고 있으

며¹⁰⁾, PSG (phosphosilicate glass) 보호막은 알칼리 불순물(Na, K)의 게터링 효과를 향상시키고, 외부 확산 방지 및 표면의 평탄화 등을 위해 사용되는 SiO₂ 보호막과의 응력을 감소시키는 것으로 알려져 많이 사용되어지고 있다¹¹⁾. Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막은 Al-1%Si 박막을 DC 마그네트론 스퍼터로 증착한 후 SiO₂/PSG 보호막 층을 상압CVD 법으로 각각 증착하여 제조하였다. 열처리는 300°C에서 5시간 동안 하였으며, 동적 이차이온 질량분석기(dynamic SIMS)를 이용하여 PSG/SiO₂ 보호막으로부터 Al-1%Si 박막배선 층까지 깊이분포측정 분석을 통하여 K, Al, Si, P 등 성분들의 분포를 확인함으로써 potassium의 PSG/SiO₂ 보호막 내 게터링 현상에 관하여 연구하였다.

2. 실험

Boron이 도핑된 p형 Si(100) 기판 위에 열산화법(thermal oxidation)으로 SiO₂ 층을 500 nm 두께로 성장시켰으며, 그 위에 Al-1%Si 박막을 스퍼터링법(MRC 920M D.C. Magnetron Sputter)으로 제작하였으며 두께는 700 nm이었다. Al-1%Si 박막층 위에 상압CVD 법으로 SiO₂ 와 PSG 보호막 층을 300 nm 두께로 각각 증착하였다. 열처리는 300°C에서 5시간 동안 대기 중에서 하였다. 그림 1은 실험에 사용된 시편 제작 과정을 나타내며, 그림 2는 Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막의 단면도 및 Al-1%Si 박막 배선의 구조를 각각 나타낸다.

PSG/SiO₂ 보호막 층 및 Al-1%Si 박막 내의 성분 분포 분석을 위해 이차이온 질량 분석기를 사용하

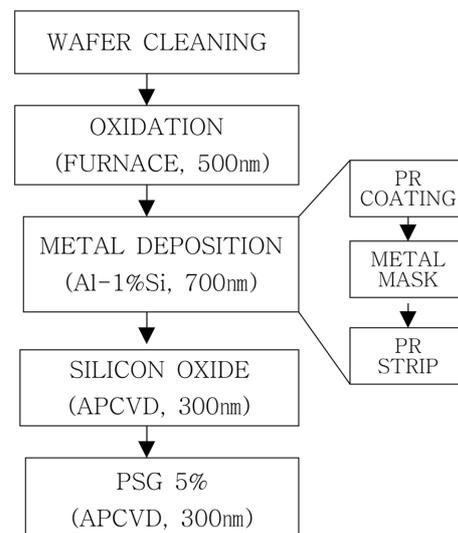


Fig. 1. Fabrication process of the produced specimen.

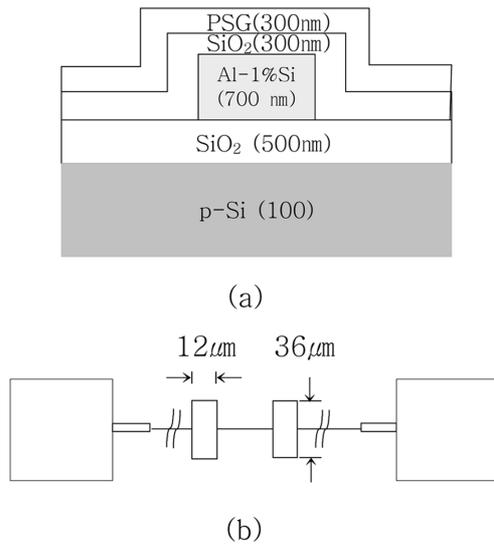


Fig. 2. (a) Cross-section of the Al-1%Si/SiO₂/PSG multi-level thin film structure, (b) The Al-1%Si thin film structure.

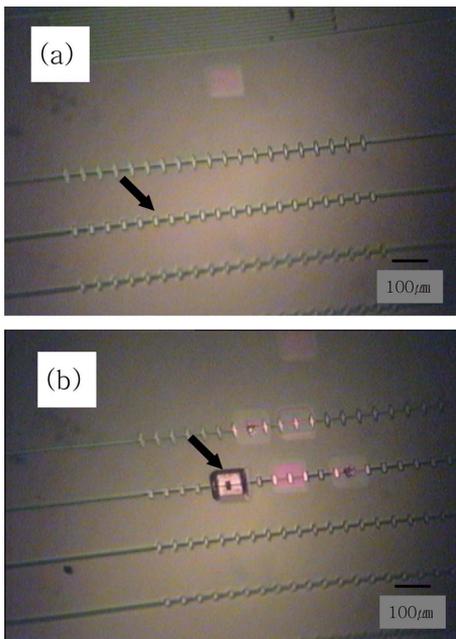


Fig. 3. Photographs of the test specimen.(a) before SIMS depth profile, (b) after SIMS depth profile.

여 dynamic SIMS 분석에 의한 깊이분포측정을 하였다. SIMS 분석에서는 대부분 시편 표면의 가장 바깥 원자 층으로부터 방출되는 이차이온을 검출 분석한다. 따라서 표면에 민감한 분석 방법이며, 극미량 원소 분석이 가능하며 불순물의 깊이분포측정에 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 등 분석 방법과 함께 널리 사용되고 있다.^{1,12-14)} Static SIMS 분석에 비해 dynamic SIMS 분석의 특징은 높은 이온빔 전류에 의한 빠른 표면 식각(etching)에 있다. 그림 3은 dynamic SIMS 분석에 의한 깊이분포측

Table 1. 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, Si)
Impact energy	15 keV
Beam current	15 nA
Raster size	100 µm × 100 µm
Measured area	33 µm (Φ)

Table 2. 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)
Impact energy	7.5 keV
Beam current	80 nA
Raster size	100 µm x 100 µm
Measured area	33 µm (Φ)

정 전(a) 과 후(b)의 실험에서 사용된 시편의 사진이다. 이온빔에 의해 식각된 부분을 확인할 수 있으며 그림 3(b)에서 raster size는 100 × 100 µm²이었다. SIMS 분석에서 스퍼터링 현상에 의해 방출되는 입자의 상대적 이온화율은 분석 시 사용되는 이온빔의 종류에 따라 차이가 많이 난다^{2,17)}. 본 실험에서는 세슘이온(Cs⁺)빔과 산소이온(O₂⁺)빔을 사용하였으며, 세슘 이온빔의 경우 “-” 2차 이온 그리고 산소 이온빔의 경우 “+” 2차 이온을 각각 검출 분석하였다. 사용된 SIMS(IMS 6F from CAMECA)에서 이온빔의 사용 가능한 최소 직경은 200 nm이었으며, 이온 빔에 따른 측정 성분들 그리고 분석 조건을 표 1과 2에 각각 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Al-1%Si 박막 층을 중심으로 상부 PSG/SiO₂ 보호막에서 Si, P, K 원소의 깊이에 따른 성분 분포를 그림 4, 5, 6에 각각 나타내었다. 음전성(electronegative)인 Si와 P 성분의 경우 세슘이온(Cs⁺)빔 스퍼터법을 적용하였으며, 양전성(electropositive)인 K 성분의 경우 산소이온(O₂⁺)빔 스퍼터법을 적용하여 이차이온 생성율(secondary ion yield)을 높였다. Al은 양전성 원소로서 산소이온 빔을 사용할 때 이차이온 생성율이 극대화되지만 그림 4와 그림 5에서는 음전성인 Si와 P 원소와 함께 성분 분포를 분석하기 위해 세슘이온 빔을 사용하였고, 그림 6에서는 양전성인 K 원소와 함께 성분 분포를 분석하기 위해 산소이온 빔을 사용하여 깊이분포측정을 하였다.

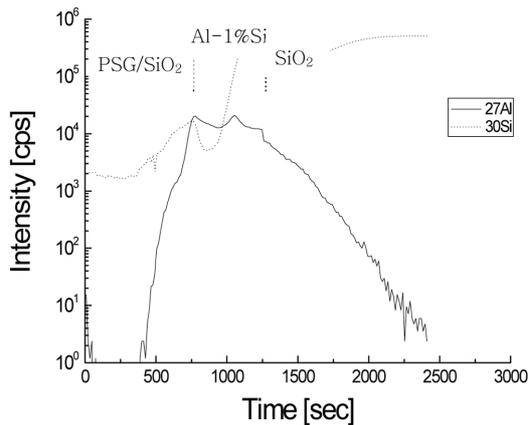


Fig. 4. SIMS depth profile of Al-1%Si/SiO₂/PSG multi-level thin films (for Al and Si).

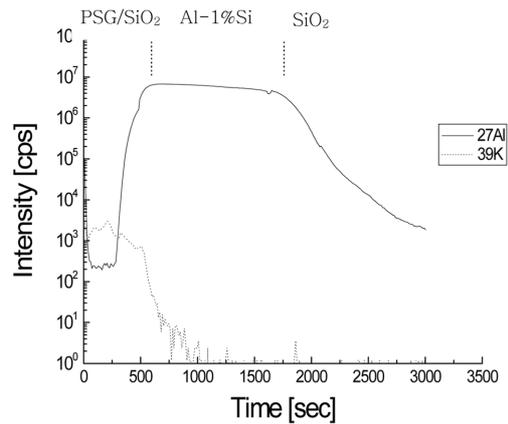


Fig. 6. SIMS depth profile of Al-1%Si/SiO₂/PSG multi-level thin films (for Al and K).

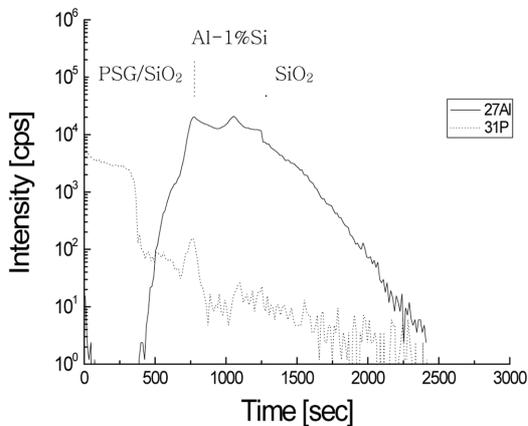


Fig. 5. SIMS depth profile of Al-1%Si/SiO₂/PSG multi-level thin films (for Al and P).

그림 4와 그림 5에서의 Al-1%Si 박막 층 Al 피크가 그림 6의 Al 피크와 다르게 나온 것은 사용된 이온빔이 각각 Cs⁺와 O₂⁺ 로서 서로 다르기 때문일 것으로 사료된다.

그림 4는 세슘이온(Cs⁺)빔을 이용한 SIMS 깊이분포 측정 분석결과로써, 스퍼터 시간(sputter time)이 길수록 표면에서 부터 PSG/SiO₂ 보호막과 Al-1%Si 박막 층에서의 알루미늄(Al), 실리콘(Si) 원소의 막내 분포를 나타낸다. 적층 구조 시편에서는 각 성분 원소의 이차이온 생성을 등이 부정확할 수 있어 정량분석(quantitative analysis)의 의미가 많이 떨어지기 때문에 peak intensity로서 깊이에 따른 성분 분포를 확인하였다. 질량 27 Al과 질량 30 Si 깊이에 따른 성분 분포 분석 결과에서 PSG/SiO₂ 보호막과 하부 Al-1%Si 박막배선을 확인할 수 있다. Al-1%Si 박막 배선 상부 보호막인 SiO₂ 와 PSG 층 사이의 계면은 실리콘 원소의 성분 분포 상으로는 명확히 구별되어 나타나지 않음을 보여준다. Al 성분 피크가 SiO₂ 열산화막 층에서 완만한 감소를 보이

는 것은 Al의 SiO₂ 층으로의 상호확산에 의한 것이 아니고, 그림 2에서 시편의 표면구조 그리고 표 1에서 Raster size(100 × 100 μm²) 등 분석 조건을 고려할 때 깊이분포측정에서 이온빔 스퍼터 에칭에 의한 깊이분해능(depth resolution)의 한계 때문일 것으로 사료된다. Al-1%Si 박막 층에서의 Si 피크 또한 이온빔 스퍼터 에칭에 의한 깊이분해능의 한계 때문일 것으로 사료된다.

그림 5는 세슘이온 빔을 이용한 SIMS 깊이분포 측정 분석결과로써, PSG/SiO₂ 보호막과 Al-1%Si 박막 층에서의 27 Al과 31 P의 분포를 나타낸다. PSG 보호막 층에서의 P를 확인할 수 있으며 일부는 접하고 있는 하부 SiO₂ 보호막 층으로 확산된 것으로 판단된다. 그리고 Al-1%Si/SiO₂ 계면에서 P 성분 피크가 관찰되었으며, 이는 계면에서의 깨진 결합(broken bond) 등 결합 특성의 영향인 것으로 사료된다.

그림 6은 산소이온 빔을 이용한 SIMS 깊이분포 측정 분석결과로써, potassium(K)과 Al 원소의 막내 분포를 나타낸다. potassium은 Al-1%Si 박막의 상부 보호막인 PSG 와 SiO₂ 두 보호막에서 검출되었으며, 또한 PSG/SiO₂ 계면 그리고 Al-1%Si/SiO₂ 계면에서 potassium 피크가 관찰됨을 알 수 있다. Al-1%Si 박막 배선에서 K 성분의 약한 피크들은 SIMS 분석상의 noise로 판단되며, 박막 내부로의 potassium 불순물 침투는 일어나지 않은 것으로 사료된다. potassium과 sodium 등은 반도체 소자 제조과정, 외부환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있으며, 미량의 존재만으로도 반도체 소자 작동에 악영향을 미치는 불순물로서 작용할 수 있다^{5,6,12}). 따라서 이들 불순물의 소자 활성영역으로부터의 제거 즉 게터링은 초고집적화 되어가는 전자 소자의 성능 향상 및 생산 수율 증가를 위해 절실히 요구된다. 본

연구 결과 Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막에서 potassium 게터링은 주로 PSG 와 SiO₂ 두 보호막 층에서 이루어지는 것으로 나타났으며, 특히 PSG/SiO₂ 계면 그리고 Al-1%Si/SiO₂ 계면에서 계면 게터링이 나타나는 것으로 보인다. 이러한 potassium 게터링은 편석형 게터링(segregation type gettering)에 의해 이루어졌다고 사료된다. G. Kissinger et al.은 편석형 게터링은 완화형 게터링과 달리 낮은 온도에서도 충분히 일어날 수 있으며, 300°C의 열처리에도 효과적인 Cu 편석형 게터링이 SiO/Si 계면에서 나타남을 확인한 바 있다¹⁾. 실리콘 반도체 소자 제조공정에서 유입되는 Cu, Fe, Au 등과 같은 금속 불순물을 소자활성영역으로부터 제거하기 위해 이루어지는 internal (intrinsic) gettering과 같은 완화형 게터링은 일반적으로 1000°C 이상의 높은 온도에서 효과적인 게터링을 기대할 수 있다고 보고되고 있다⁶⁾. 최근까지의 게터링에 관한 연구는 internal (intrinsic) gettering과 관련된 것이 대부분이고, 미량의 존재만으로도 반도체 소자 작동에 악영향을 미치는 것으로 알려진 알칼리 불순물 게터링에 대하여는 연구 발표된 것이 많지 않다고 사료된다. Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막에서 potassium 게터링에 관한 본 연구가 알칼리 불순물 등의 게터링 특성 이해에 도움이 될 것으로 기대된다.

4. 결 론

초고집적화된 반도체 소자에서 게터링 효과의 중요성은 매우 크다고 할 수 있다. 그럼에도 게터링 메커니즘은 아직까지 명확히 밝혀지지 않고 있다. 그 중요한 이유 중의 하나는 분석 장비의 공간 분해능이 불순물의 미세농도 측정 그리고 계면 등에서의 미세 구조적 결함 분석에 못 미치기 때문이다. 게터링 특성 이해를 위해서는 다양한 적층 박막 구조 및 박막 성분에서 불순물 게터링에 관한 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다. Al-1%Si/SiO₂/PSG 적층 박막에서 dynamic SIMS를 이용한 깊이 분포측정 분석 결과 potassium 게터링은 주로 PSG 와 SiO₂ 두 보호막 층에서 이루어지는 것으로 나타났으며, 특히 PSG/SiO₂ 계면 그리고 Al-1%Si/SiO₂ 계면에서 계면 게터링이 나타나는 것으로 보인다. 이러한 potassium 게터링은 편석형 게터링(segregation type gettering)에 의해 이루어졌다고 사료된다.

반도체 소자의 제조과정 또는 외부환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있는 불순물들은 초고집적화된 전자소자의 특성 저하, 동작 불량 및 결함 발생 등의 중요한 원인으로 작용할 수 있다. 이들 불순물들을 소자활성영역으로부터의 제거하는 게터링 특성에 대한 이해는 전자 소자의 성능 향상 및 수명연장에 도움이 될 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2014년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었음. 포항공과대학교 나노기술 집적센터의 장비를 사용하여 SIMS 분석을 하였음.

References

1. G. Kissinger, D. Kot, M. Klingsporn, M. Schubert, A. Sattler, and T. Muller, ESC J. Solid State Sci. and Technol., 4 (2015) N124.
2. J. Y. Kim, J. Korean Vac. Soc., 22 (2013) 126.
3. S. Krivec, M. Buchmayr, T. Detzel, M. Nelhiebel, H. Hutter, Surf. Interface Anal., 42 (2010) 886.
4. S. H. Garofalini, D. M. Zirl, J. Vac. Sci. Technol. A, 6 (1988) 975.
5. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (1981) 35.
6. K. S. Choe, J. Kor. Mater. Res., 14 (2004) 9.
7. R. J. Falster, V. V. Voronkov, V. Y. Resnick, and M. G. Milvidskii, Electrochem. Soc. Proc., 5 (2004) 188.
8. K. Sueoka, S. Sadamitsu, Y. Koike, T. Kihara, and H. Katahama, J. Electrochem. Soc. Proc., 147 (2000) 3074.
9. J. W. Mayer, S. S. Lau, Electronic Materials Science for Integrated Circuits in Si and GaAs, Macmillan, New York (1990) 280.
10. C. Hang, Y. Tian, C. Wang, N. Wang, Thin Solid Films, 524 (2012) 224.
11. M. H. Lee, Thin Film Technology, Dooyangsa, Seoul (2009) 165.
12. P. Kerber, L. M. Porter, L. A. McCullough, T. Kowalewski, M. Engelhard, and D. Baer, J. Vac. Sci. Technol. A, 30 (2012) 061407.
13. R. Saito, M. Nagatomo, N. Makino, S. Hayashi, M. Kudo, Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 508.
14. S. B. Koo, H. K. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 39 (2006) 166.