



## XPS와 SIMS를 이용한 PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막내의 Na 게터링 분석

김진영\*

광운대학교 전자재료공학과

### Analysis of the Na Gettering in PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si Multilevel Thin Films using XPS and SIMS

Jin Young Kim\*

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

(Received September 19, 2016 ; revised October 13, 2016 ; accepted October 14, 2016)

#### Abstract

In order to investigate the Na gettering, PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si multilevel thin films were fabricated. DC magnetron sputter techniques and APCVD (atmosphere pressure chemical vapor deposition) were utilized for the deposition of Al-1%Si thin films and PSG/SiO<sub>2</sub> passivations, respectively. Heat treatment was carried out at 300°C for 5 h in air. SIMS (secondary ion mass spectrometry) depth profiling and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis were used to determine the distribution and binding energies of Na, Al, Si, O, P and other elements throughout the PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si multilevel thin films. Na peaks were mainly observed at the the PSG/SiO<sub>2</sub> interface and at the SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si interfaces. Na impurity gettering in PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si multilevel thin films is considered to be caused by a segregation type of gettering. The chemical state of Si and O elements in PSG passivation appears to be SiO<sub>2</sub>.

*Keywords* : Na, Segregation gettering, PSG, SIMS, XPS

## 1. 서 론

전자소자의 초고집적화와 더불어 제조공정 과정 또는 외부 환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있는 불순물들을 소자활성영역으로부터 제거하는 게터링(gettering)에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-4]. Fe, Cu, Au 와 같은 금속 불순물과 Na 불순물 등은 전자소자 성능에 치명적인 악영향을 미치는 것으로 알려져 있으며[4]. 이러한 문제는 박막배선의 선평이 수십 나노미터에 불과한 최근 미

세 전자소자에서 더욱 심화되므로, 이들 불순물들의 불활성화 즉 게터링에 대한 연구가 더욱 요구되는 실정이다.

게터링 메카니즘(gettering mechanism)에 대해서는 분석 장비의 공간 분해능(spatial resolution) 한계 등 이유로 아직까지도 명확히 밝혀지지 않고 있으나[2], 일반적으로 게터링 메카니즘은 완화형 게터링(relaxation type gettering)과 편석형 게터링(segregation type gettering)으로 구분할 수 있다[2]. 최근까지 게터링에 관한 연구는 Fe, Cu, Au 등 금속 불순물에 대한 1000°C 이상의 높은 온도에서 이루어지는 internal gettering과 관련된 것이 대부분이고, 미량의 존재만으로도 미세 전자소자 성능에 악영향을 미치는 것으로 알려진 Na 불순물 게터링에 대하여는 연구 발표된 것이 많지 않다고 사료된다[4]. 편석형 게

\*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

터링은 최근 G. Kissinger et al.에 의해 Cu 불순물이 500°C 이하 저온에서 게터링된 것이 확인되면서 많은 관심을 갖고 연구가 진행 중이다[2,5]. M. Al-Amin et al.은 500°C 이하 저온에서 multicrystalline silicon (mc-Si)에서 Fe 불순물 게터링에 관한 연구 결과를 보고한 바 있다[1]. 하지만 편석형 게터링을 명확히 규명하기 위해서는 계면 등에서 불순물의 존재 확인, 미세 농도 측정 등을 하여야 하는데 현재의 분석기기 분해능으로는 어려운 실정이다[2]. 초고집적화된 미세 전자소자의 성능 향상 및 수율 증가를 위해 제조공정 과정 또는 외부 환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있는 불순물들의 불화성화 즉 게터링에 대한 이해의 중요성이 강조되고 있으며, 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막에서 Na 불순물의 편석형 게터링(segregation type gettering)에 관하여 연구하였다. 편석형 게터링은 저온에서도 충분히 일어날 수 있으며, 주로 계면에서 많이 일어나는 것으로 보고되고 있다[2]. Al-1%Si 박막은 실리콘 반도체 집적회로 기술에서 소자간의 전기적 연결을 위한 박막배선 재료로서 오랫동안 사용되어지고 있다[6]. SiO<sub>2</sub> 보호막은 금속 박막배선의 외부 환경 노출 시 산화막 형성 등 문제점 해결을 위하여 많이 사용되고 있으며[6], PSG (phosphosilicate glass)는 전자 소자의 성능 및 신뢰성에 악영향을 미치는 Na 불순물의 배리어(barrier), 불순물의 열확산을 위한 소스, 그리고 요철 표면의 평탄화 등 목적으로 사용되어지고 있으며, SiO<sub>2</sub> 보호막과의 응력을 감소시키는 것으로 알려져 많이 사용되어지고 있다[7]. PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막의 Al-1%Si 박막과 PSG/SiO<sub>2</sub> 보호막 층은 DC 마그네트론 스퍼터와 상압CVD 법으로 각각 증착하여 제조하였다. 열처리는 300°C에서 5시간 동안 하였으며, 동적 이차이온 질량분석기(dynamic SIMS)와 X-선 분광분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)를 이용하여 깊이분포측정 (depth profiling) 및 결합에너지(binding energy) 분석 등을 통하여 Na, Al, Si, O, P 등 성분 원소들의 분포 및 화학적 결합 상태를 확인함으로써 Na 불순물의 PSG/SiO<sub>2</sub> 보호막 내 게터링 현상에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

p-Si(100) 기판 위에 SiO<sub>2</sub> 층을 열산화법으로 500 nm 두께로 성장시켰으며, 그 위에 두께 700 nm Al-1%Si 박막을 스퍼터링 법(MRC 920M D.C. Magnetron Sputter)으로 제작하였다. Al-1%Si 박막

층 위 SiO<sub>2</sub> 와 PSG 보호막 층은 300 nm 두께로 상압CVD 법으로 각각 증착하였다. 열처리는 300°C에서 5시간 동안 대기 중에서 하였다.

PSG/SiO<sub>2</sub> 보호막 층 및 Al-1%Si 박막 내의 Na 불순물 분포 분석을 위해 동적 이차이온 질량 분석기를 사용하여 깊이분포측정을 하였다. Na와 Al 성분의 “+” 2차 이온을 검출 분석하였으며 이차이온 생성율(secondary ion yield)을 극대화하기 위해 산소 이온(O<sub>2</sub><sup>+</sup>)빔을 사용하였다. 사용된 SIMS(IMS 6F from CAMECA)에서 이온빔의 사용 가능한 최소 직경은 200 nm이었으며, raster size는 100x100 μm<sup>2</sup>, 측정 영역은 33 μm(Φ)이었다. XPS (SIGMA PROBE, Thermo VG Scientific)을 이용하여 Si, O, P, Na 등 성분 원소의 결합에너지를 분석하여 화학적 결합 상태를 확인하였으며, 사용된 X-선은 단파장 Al-Kα X-ray Source (15 KV, 100 W, 400 μm)이었고 pass energy 20eV, step size 0.1eV로 각 성분 원소별 스펙트럼을 얻었다. PSG/SiO<sub>2</sub> 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 1은 산소이온 빔을 이용한 SIMS 깊이분포 측정 분석결과로서, 질량 23 Na와 질량 27 Al 원소의 막내 분포를 나타내며, PSG/SiO<sub>2</sub> 두 보호막 사이의 계면, 그리고 SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 박막배선 사이의 계면에서 Na의 강한 피크가 관찰됨을 알 수 있다[8]. 그림 2(a)와 그림 2(b)는 SiO<sub>2</sub> 보호막과 PSG 보호막 내에서 각각 측정된 Na1s XPS 스펙트럼으로써 약한 피크들은 분석상의 noise로 판단되며 두

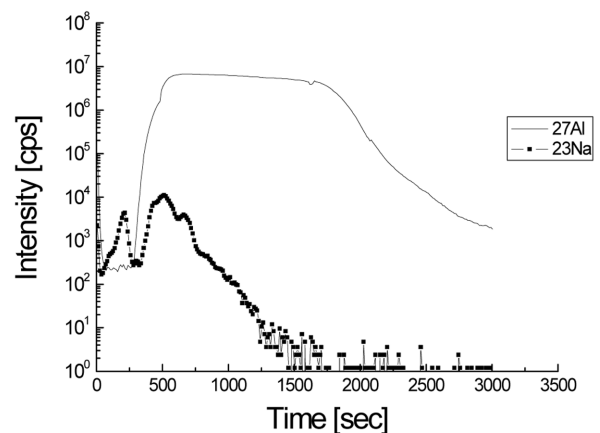


Fig. 1. Al and Na SIMS depth profile of PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si multilayer thin films.

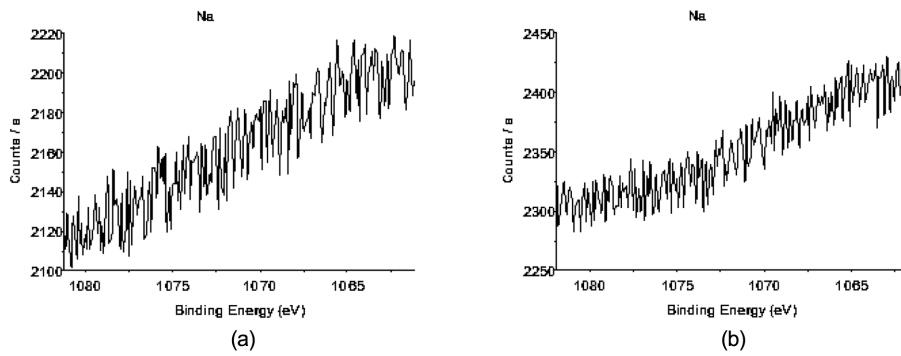


Fig. 2. Na1s core level XPS spectra of (a) the SiO<sub>2</sub> passivation layer and (b) the PSG passivation layer.

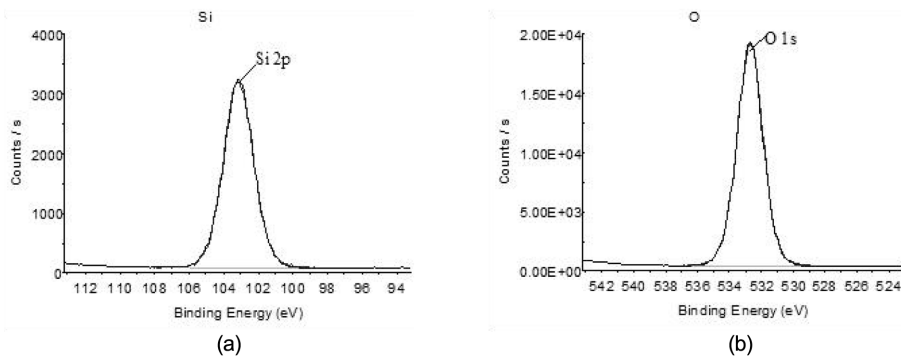


Fig. 3. (a) Si2p and (b) O1s core level XPS spectra of the SiO<sub>2</sub> passivation layer.

보호막내 모두에서 Na 불순물이 거의 검출되지 않음을 보여준다. 따라서 그림 1의 SIMS 분석 결과 및 그림 2의 XPS 분석 결과에서 Na 불순물 게터링은 주로 PSG/SiO<sub>2</sub> 두 보호막 사이의 계면 그리고 SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 박막배선 사이의 계면 등 계면에서 나타나는 것으로 보인다. 이러한 PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막에서 Na 불순물 게터링은 편석형 게터링(segregation type gettering)에 의한 것으로 사료된다. 편석형 게터링은 저온에서도 충분히 일어날 수 있으며, 주로 계면에서 많이 일어나는 것으로 보고되고 있다[2]. 완화형 게터링(relaxation type gettering)은 internal gettering의 경우와 같이 일반적으로 1000°C 이상의 높은 온도에서 이루어지는 것으로 알려져 있다[4].

Na는 알칼리 불순물로 박막 제조과정 등 요인으로부터 오염될 수 있으며 미세 전자소자의 성능 및 신뢰성 저하 그리고 결함 발생 등의 중요한 원인이 되는 불순물로서 작용할 수 있다[7,9]. PSG 보호막은 Na 불순물 게터링 및 SiO<sub>2</sub> 층과의 응력 완화를 위해 많이 사용되어지고 있다[7]. 본 연구 결과 PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막에서 Na의 게터링은 주로 PSG/SiO<sub>2</sub> 두 보호막 사이의 계면 그리고 SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 박막배선 사이의 계면 등 계면에서 나타나는 것으로 보인다. Al-1%Si 박막배선 내에서 Na 피크

가 관찰되지 않은 것은 상부 PSG/SiO<sub>2</sub> 보호막에 의한 계면 게터링 효과 때문인 것으로 사료된다. Al-1%Si 박막 배선에서 Na 성분의 약한 피크들은 SIMS 분석상의 noise로 판단되며, 금속박막 활성영역으로의 Na 불순물 침투는 일어나지 않은 것으로 사료된다. PSG 보호막은 Na 불순물에 대한 게터링 효과가 뛰어나 미세 전자소자의 성능 및 신뢰성 향상에 도움이 되는 것으로 보고된 바 있다[7].

그림 3(a)와 그림 3(b)는 SiO<sub>2</sub> 보호막 내의 XPS 스펙트럼 분석 결과로써 결합에너지 103.14 eV의 Si2p 피크와 결합에너지 532.7 eV의 O1s 피크를 각각 나타낸다. 이는 SiO<sub>2</sub> 보호막 내의 Si와 O 성분 원소의 화학적 결합이 SiO<sub>2</sub> 상태임을 보여준다[10].

그림 4(a)와 그림 4(b)는 PSG 보호막 내의 XPS 스펙트럼 분석 결과로써 결합에너지 103.19 eV의 Si2p 피크와 결합에너지 532.73 eV의 O1s 피크를 각각 나타내고 있다. 이는 그림 2의 SiO<sub>2</sub> 보호막에서와 같이 PSG 보호막 내의 Si와 O 성분 원소의 화학적 결합이 기본적으로 SiO<sub>2</sub> 상태임을 보여준다[10]. 산화막으로서 산화규소(SiO<sub>2</sub>)와 함께 사용되는 PSG 보호막은 Na 불순물에 대한 게터링 효과를 높이며 SiO<sub>2</sub> 보호막과의 응력 완화를 기대할 수 있다. 이는 그림 2와 그림 3에서 나타난 바와 같이 SiO<sub>2</sub>와 PSG 보호막 모두에서 Si와 O 성

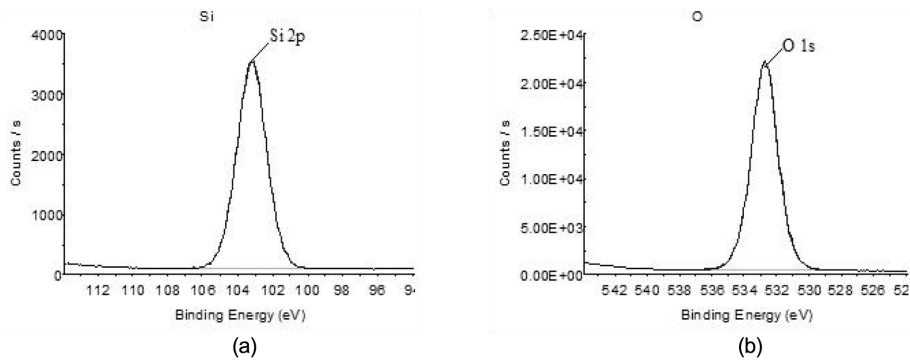


Fig. 4. (a) Si2p and (b) O1s core level XPS spectra of the PSG passivation layer.

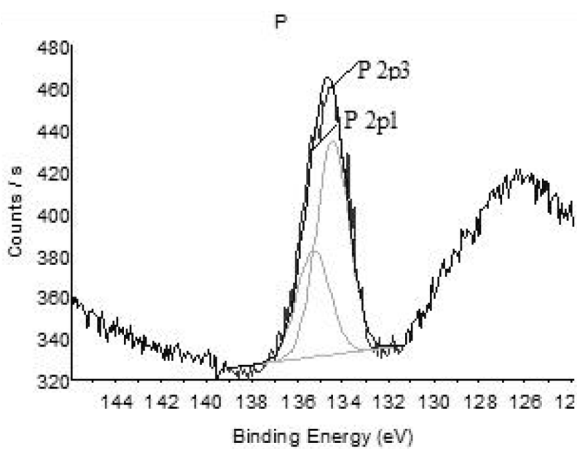


Fig. 5. P2p core level XPS spectrum of the PSG passivation layer.

분 원소의 화학적 결합이 기본적으로 SiO<sub>2</sub> 상태를 유지함으로써 조성 및 결합구조의 급격한 변화가 일어나지 않기 때문인 것으로 사료된다.

그림 5는 PSG 보호막 내의 XPS 스펙트럼 분석 결과로써 결합에너지 134.46 eV의 P2p3 피크를 나타내고 있다. 이는 PSG 보호막 내의 P 성분 원소의 화학적 결합 상태가 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>임을 보여준다[11]. 일반적으로 Na 불순물에 대한 게터링 그리고 절연 보호막 등 목적으로 사용되는 PSG [(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub>] 막내의 P 도핑농도는 약 3~8% 정도의 값이 선택되며 본 연구에서 사용된 PSG 막내의 P 도핑농도는 5%이었다. 표 1과 표 2에 SiO<sub>2</sub> 보호막과 PSG 보호막 내의 XPS 스펙트럼으로부터 측정된 각 성분 원소들의 결합에너지 및 원자농도(atomic concentration)를 각각 나타내었다. SiO<sub>2</sub> 보호막 내의 Si와 O 원자농도 비율은 36.84%와 58.13%(표 1) 그리고 PSG 보호막 내의 Si와 O 원자농도 비율은 35.13%와 60.63%(표 2)로 나타났으며, PSG 보호막 내의 P 원자농도 비율은 약 1%(표 2) 정도로 나타났다. 표 1과 표 2에서 측정된 Si2p, O1s 그리고 P2p3 피크의 결합에너지들은 SiO<sub>2</sub>와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 화학적 결합상

Table 1. Binding energies and atomic concentrations (%) of elements measured from XPS spectra of the SiO<sub>2</sub> passivation layer

Element	Binding energy (eV)	atomic (%)
C1s	284.5	5.03
O1s	532.7	58.13
Si2p	103.14	36.84

Table 2. Binding energies and atomic concentrations (%) of elements measured from XPS spectra of the PSG passivation layer

Element	Binding Energy (eV)	atomic (%)
C1s	284.5	3.31
O1s	532.73	60.63
Si2p	103.19	35.13
P2p3	134.46	0.93

태를 나타낸다고 사료되며[10,11], 성분비의 정량분석 결과에서는 산소의 성분 비율이 부족한 것으로 나타났다. XPS 스펙트럼으로부터 정량 분석을 할 경우 보호막 내 성분 원소에 대한 정확한 sensitivity factor 적용이 어렵고 이로 인하여 성분 비율의 결과가 결합에너지로부터 측정된 화학적 결합상태 결과와 일치하지 않을 수 있다고 사료된다.

PSG (phosphosilicate glass)는 Na 불순물의 게터링 효과를 향상시키고, 금속 박막배선의 외부 환경 노출 시 산화막 형성 등 문제점 해결을 위하여 많이 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub> 보호막과의 응력을 감소시키는 것으로 알려져 많이 사용되어지고 있다[6,7]. 이는 그림2와 그림 3에서 나타는 것과 같이 PSG 보호막의 주요 성분인 Si와 O 성분 원소의 화학적 결합상태가 SiO<sub>2</sub> 로써 하부 SiO<sub>2</sub> 보호막의 조성 과 결합구조가 유사하여 급격한 변화가 일어나지 않기 때문으로 사료된다. 이러한 PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막에서 Na 불순물 게터링은 편석형 게터링

(segregation type gettering)에 의해 이루어졌다고 사료된다. 일반적으로 1000°C 이상의 높은 온도에서 효과적으로 이루어지는 internal gettering과 같은 완화형 게터링(relaxation type gettering)과 달리 편석형 게터링은 500°C 이하의 낮은 온도에서도 충분히 일어날 수 있음이 확인된 바 있다[2]. 최근까지 게터링에 관한 연구는 Fe, Cu, Au 등 금속 불순물에 대한 internal gettering과 관련된 것이 대부분이고, 미량의 존재만으로도 미세 전자소자 성능에 악영향을 미치는 것으로 알려진 Na 불순물 게터링에 대하여는 연구 발표된 것이 많지 않다고 사료된다. PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막에서 Na 불순물 게터링에 관한 본 연구가 반도체 소자 성능에 치명적인 악영향을 미치는 Na 불순물 등의 게터링 특성에 대해 도움이 될 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

초고집적화된 미세 전자소자의 성능 및 신뢰성에 악영향을 미치는 불순물 게터링의 중요성은 매우 크다고 할 수 있다. 그럼에도 불순물의 미세농도 측정 그리고 계면 등에서의 미세 구조적 결합 분석에 못 미치는 분석 장비의 공간 분해능 한계 때문에 게터링 메커니즘은 아직까지 명확히 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 게터링 특성 이해를 위해서는 다양한 적층 박막구조에서 불순물 게터링에 관한 연구와 분석이 필요하다고 생각된다. PSG/SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 적층 박막에서 dynamic SIMS를 이용한 깊이분포 측정 분석 결과 Na 불순물 게터링은 주로 PSG/SiO<sub>2</sub> 계면 그리고 SiO<sub>2</sub>/Al-1%Si 계면에서 나타나는 것으로 보인다. 이러한 Na 불순물 게터링은 편석형 게터링(segregation type gettering)에 의해 이루어졌다고 사료된다. PSG 보호막층은 Na 불순물 게터링에 효과적이며 금속박막 배선의 산화막 형성 등 문제점 해결을 위해 사용되는 SiO<sub>2</sub> 보호막과 유사한 조성과 화학적 결합구조를 갖기 때문에 응력을 감소 시킴으로써 전자소자의 성능 및 신뢰성 향상에 적합할 것으로 사료된다. 제조과정 또는 외부환경 노출 등 요인으로부터 오염될 수 있는 불순물들은 초고집적화된 미세 전자소자의 성능 저하, 동작 불량 및 결합 발생 등의 중요한 원인으로 작용할 수 있다. 이들 불순물들을 소자활성영역으로부터 제거하는 게터링 특성에 대한 이해는 반도체 소자의 성능 향상 및 수명연장에 도움이 될 것으로 기대된다.

#### 후 기

이 논문은 2015년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

#### References

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] K. S. Choe, Silicon intrinsic gettering technology: understanding and practice, *J. Kor. Mater. Res.*, 14 (2004) 9-12.
- [5] J. Y. Kim, A study on the potassium gettering in Al-1%Si/SiO<sub>2</sub>/PSG multilevel thin films, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2015) 233-237.
- [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. Y. Kim, A study on the sodium and moisture gettering in PSG/SiO<sub>2</sub> passivated Al-1%Si thin film interconnections, *J. Korean Vac. Soc.*, 22 (2013) 126-130.
- [9] P. Kerber, L. M. Porter, L. A. McCullough, T. Kowalewski, M. Engelhard, and D. Baer, Study of surface cleaning methods and pyrolysis temperatures on nanostructured carbon films using x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30 (2012) 061407.
- [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.
- [11] 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.