

SIMS에 의한 InP 내 Zn 도핑 원소 확산 깊이 측정가이드

Diffusion depth measurement guide - Measurement of Zn
diffusion depth in InP by Secondary ion mass spectrometry

2018. 9

한국표준과학연구원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력센터로 연락 주시기 바랍니다.

전화번호: (042) 868-5781

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2018.09.01.	최초 제정	한국표준과학연구원	김경중
최종 제·개정 심의위원			(주) 우 리 로 나 노 종 합 기 술 원 한 국 전 자 통 신 연 구 원	김정현 양준모 오대곤

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

목 차

서 문	1
개 요	1
1. 적용범위	1
2. 인용표준	1
3. 용어의 정의	2
3.1 확산	2
3.2 이차이온질량분석법	2
3.3 깊이분포분석	2
3.4 인증표준물질	2
3.5 크레이터 깊이	2
3.6 MCs ⁺ 방법	2
4. SIMS 분석깊이 및 도핑원소 농도 보정	3
4.1 SIMS 분석깊이 보정	3
4.2 도핑원소 농도 보정	3
5. 장 치	4
6. 측정절차	5
6.1 측정 장비의 교정	5
6.2 시편 준비	6
6.3 이온빔 안정화	6
6.4 인증표준물질 분석	6
6.5 상대감도인자 확인	6
6.6 분석 시편 분석	7
6.7 크레이터 깊이 측정	7
6.8 확산깊이 결정	7
7. 시험결과의 보고 (불확도 평가)	8
7.1 시험결과의 기록	8
7.2 측정 불확도	8
8. 시험 보고서	8
8.1 시험결과의 기록방법	8
8.2 시험 보고서에 일반적으로 포함하여야할 사항	8
부속서 A (예시) 시험 결과 및 평가	10
해설서	12

SIMS에 의한 InP 내 Zn 도핑 원소 확산 깊이 측정가이드

Diffusion depth measurement guide - Measurement of Zn diffusion depth in InP by Secondary ion mass spectrometry

서 문

이 측정가이드는 InP 소재 내에 도핑된 Zn의 확산 깊이에 대해 이차이온질량분석법(SIMS)을 이용한 측정 방법을 제공한다. 이차이온질량분석법은 생성된 일차이온을 시료에 조사하고 시료 표면에서 방출되는 이차이온의 질량을 분석함으로써 구성 성분 원소의 종류, 정량 및 깊이 분포를 분석하는 방법으로 미량 도핑 원소의 정량분석 및 깊이분포도 분석에 적합하다.

개 요

Avalanche Photodiode (APD)는 광통신에 사용되는 소자로 일반적인 PIN-PD에 비해 수신감도가 우수하기 때문에 훨씬 멀리 전송할 수 있어 경제적인 광전송시스템을 구성할 수 있다. APD의 성능은 증폭층의 폭에 의해 크게 좌우되는데 증폭층 폭을 좁게 하고 높은 전기장을 인가하는 구조가 필요하다. 그러므로 약간만 잘못 설계하거나 공정을 하게 되면 터널링에 의한 누설전류가 크게 발생할 수 있으며 또한 edge breakdown 현상이 발생하게 된다. InP/InGaAs APD에서는 열처리를 통해 InP 내에 도핑원소인 Zn을 확산시켜 증폭층 폭을 조절하므로 Zn의 확산 깊이를 정확하고 재현성 있게 제어하여 통신용 APD의 경우 통상적으로 목표 확산깊이의 1.5% 이내의 정밀 제어가 필요하다. 이런 이유로 본 가이드라인에서는 InP 내에 도핑된 Zn의 확산깊이를 신뢰성 있게 측정하는 방법을 확립하고자 한다.

1. 적용범위

대상기술은 APD 소자의 불균일 도핑 확산에서 기인한 수율저하 문제를 해결하기 위한 분석기술로 InP 기판에 도핑된 Zn의 확산깊이를 측정하는 기술이다. 이 방법은 Zn가 1×10^{14} atom/cm³ 이상의 농도로 도핑된 InP 기판에 대하여 적용한다. 이차이온질량분석법을 이용한 깊이분포도 분석을 통해 정확한 확산 깊이와 농도분포를 분석하여야 하는데, 분석 깊이는 KSDISO/TR-15969에 따라 정하고 도핑 농도의 분포는 KSDISO-14237의 규정을 따른다.

2. 인용표준

ISO-17025, GENERAL REQUIREMENTS FOR THE COMPETENCE OF TESTING AND CALIBRATION LABORATORIES.

ISO-17560, SURFACE CHEMICAL ANALYSIS-SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY - METHOD.

ISO-1596, SURFACE CHEMICAL ANALYSIS - DEPTH PROFILING - MEASUREMENT OF SPUTTERED DEPTH

ISO-14237, SURFACE CHEMICAL ANALYSIS - SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY - DETERMINATION OF BORON ATOMIC CONCENTRATION IN SILICON USING UNIFORMLY DOPED MATERIALS.

ISO-14606, SURFACE CHEMICAL ANALYSIS - SPUTTER DEPTH PROFILING - OPTIMIZATION USING LAYERED SYSTEMS AS REFERENCE MATERIALS.

ASTM E 1438, Standard Guide for Measuring Widths of Interfaces in Sputter Depth Profiling Using SIMS.

3. 용어의 정의

3.1 확산(Diffusion)

물질을 이루고 있는 원자들이 밀도, 농도 및 에너지 차이에 의해 고체 내에서 이동하는 현상.

3.2 이차이온질량분석법(SIMS)

에너지를 가진 이온의 충돌에 의해 시료 표면에서 발생된 이차 이온의 질량 대 전하 비와 이차이온의 존재 비를 질량 분석기를 이용하여 측정하는 방법으로 구성 성분 원소의 종류, 정량 및 깊이분포를 분석하는 방법.

3.3 깊이분포분석(Depth profiling)

신호세기를 표면에서부터 수직 거리를 의미하는 변수에 대한 함수로 측정하는 것.

3.4 인증표준물질(Certified Reference Material)

하나 혹은 그 이상의 물성이 이를 표현하는 단위의 정확한 실현성을 추적할 수 있도록 잘 확립된 절차에 의해 검증되고, 신뢰수준이 기술된 불확도가 포함된 인증서가 첨부된 표준물질.

3.5 크레이터 깊이(crater depth)

측정 신호가 얻어지는 크레이터 영역의 평균 깊이

3.6 MCs+ 방법

이차이온질량분석법을 이용한 분석방법으로 Cs을 일차이온으로 이용할 경우 형성되는 이차이온 중 성분원소 이온(M+)와 일차이온(Cs+)의 결합으로 생기는 클러스터 이온(MCs+)을 분석하는 방법으로 매질 효과를 줄여 정량성을 높이는 방법임.

비고

이 측정가이드에서 사용한 용어들은 기본적으로 KS D ISO 18115:2001 표면화학분석-용어정의를 따름.

4. SIMS 분석깊이 및 도핑원소 농도 보정

4.1 SIMS 분석깊이 보정

SIMS 깊이 분포도 측정은 측정 시간에 대한 이차이온의 변화를 관찰함으로써 얻어지므로 분석 후에 분석 시간을 깊이로 보정해주어야 한다. 분석 깊이는 일반적으로 분석 후 생긴 크레이터의 깊이를 측정함으로써 보정되어진다. KSDISO/TR-15969는 스퍼터링 깊이의 측정에 관한 국제표준으로 기술보고서이다. 이 표준안은 스퍼터링에 의한 깊이분포도 분석 후에 형성되는 크레이터 깊이의 측정에 관한 다양한 방법을 기술하고 있다. 이 표준안에 따르면 SIMS 깊이분포도의 분석 깊이를 보정하기 위한 대표적인 방법으로 스타일러스(stylus profilometer)에 의한 크레이터 깊이의 직접적인 측정과 깊이표식자로 이용될 수 있는 계면을 가진 시료의 깊이분포도로부터 스퍼터링 속도를 구하여 이를 실제의 분석시료에 응용하는 두 가지 방법의 예로 들고 있다.

스타일러스에 의해 크레이터 깊이를 측정할 때 고려해야 할 점은 그림 1과 같이 크레이터 바깥 양쪽의 기판에서 수평을 맞추어(leveling) 준 후 기판과 크레이터 중앙의 깊이 차이를 측정하는 것이다. 또한 SIMS 분석 시에 사용된 검출 면적과 같은 너비를 분석하여야 한다. 스타일러스의 깊이 눈금은 기본 길이 단위에 소급성을 가진 표준 단차 높이 혹은 표준 홈에 의해 교정된다. 1 μm 표준 게이지에 대한 전형적인 불확도는 1 %이다. 크레이터 깊이 측정의 불확도는 교정 불확도와 형상측정기 잡음의 조합이다. 실리콘 내의 크레이터에 대한 최근의 공동분석 실험에서, 2 μm 크레이터에 대하여는 ±1.3 %, 0.1 μm 크레이터에 대하여는 ±4.7 % 정도의 불확도를 보여주었다.

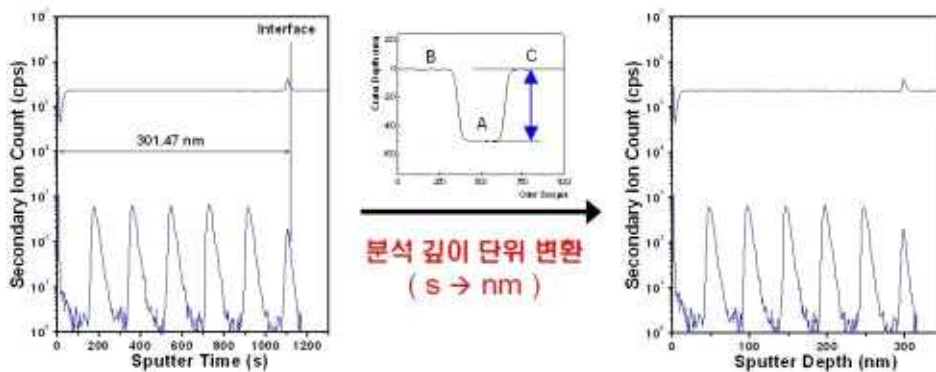


그림 1. 스타일러스에 의한 크레이터 깊이 측정법 및 깊이 단위 변환 개요.

4.2 도핑 원소 농도 보정

미량성분의 SIMS 정량분석을 위한 상대감도인자는 다음의 식에 의하여 결정된다.

$$\frac{I_R}{C_R} = R_E \frac{I_E}{C_E}$$

여기서 R_E = 원소 E의 상대감도인자, I_E = 원소 E의 이차이온세기, I_R = 기준 원소 R의 이차이온세기, C_E = 원소 E의 농도, C_R = 기준 원소 R의 농도이며 주원소(또는 매질원소)를 보통 기준원소로 이용한다. R(기준)을 M(매질)으로 치환하면 윗식은 다음과 같이 조정된다.

$$C_E = R_E \frac{I_E C_M}{I_M}$$

미량원소 분석에서 매질원소의 농도는 일정하게 유지된다고 가정할 수 있다. 상대감도인자는 매질 원소의 농도로부터 다음과 같이 보다 간단한 식으로 표현된다.

$$RSF = C_M R_E$$

분석원소의 농도는 매질원소의 이온세기(IM)와 분석원소의 이온세기(IE)로부터 구해진다.

$$C_E = RSF \frac{I_E}{I_M}$$

InP 내 Zn의 정량이 확보된 상대감도인자 교정용 기준물질을 사용한다. 이 때, 64Zn는 이온 화율이 낮아 검출 오차가 크므로 64Zn133Cs의 측정량으로 대신한다. 검출된 64Zn133Cs의 상대감도인자를 이용하여 측정 시료의 이온세기를 정량으로 보정한다.

5. 장 치

시험 장치는 이차이온질량분석기와 스타일러스로 구성된다.



- CAMECA IMS-7f
- KLA-Tencor Alpha-Step IQ

그림 2. 측정 장비예시

이차이온질량분석법은 챔버 내 진공도에도 영향을 받으므로 측정 시 초고진공을 유지하여야 하며, 시료 로딩 시 준비 챔버에서 충분히 대기하여 고진공으로 한 후 메인 챔버로 이송한다. 가열된 이온빔 구동 부품은 1000°C 이상의 고열을 발생시키므로 항상 냉각수를 순환시킨다. 단차를 측정하는 스타일러스는 접촉식 측정 방식으로 시료 표면을 주사하여 표면단차를 측정하는 방법으로 진동에 민감하므로 내진설계를 갖춘 테이블 위에 설치하여 구동한다.

6. 측정절차



그림 3. 측정 순서도

6.1 측정 장비의 교정

6.1.1 이차이온질량분석기의 교정

한국표준과학연구원 교정절차에 따라 질량분해능과 B 및 P의 검출한계에 대하여 진행된다. 검출 한계 교정 시 KRISS CRM 103-04-105를 사용한다.

6.1.2 스타일러스의 교정

단차표준 시편을 이용하여 ISO 17025의 요건에 따라 제정된 한국표준과학연구원 C-03-1-0030-2000 절차서의 내용대로 교정을 진행하였다. 주기적으로 교정을 실시하여 측정의 정확성을 유지한다. 교정에 사용된 시료는 VLSI Standards Incorporated Step Height Standard(SHS-880 QC), KRISS Certificate of Reference Material(500N-10-010, 001M-10-010, 003M-10-010) 이다. 실제의 크레이터 깊이(H_c)는 그림 4와 같이 최근에 교정된 검량선에 따른 기울기(m)와 절편(c)을 이용하여 측정된 크레이터 깊이(H_{meas})로부터 구한다.

$$H_c = (H_{meas} - c) / m$$

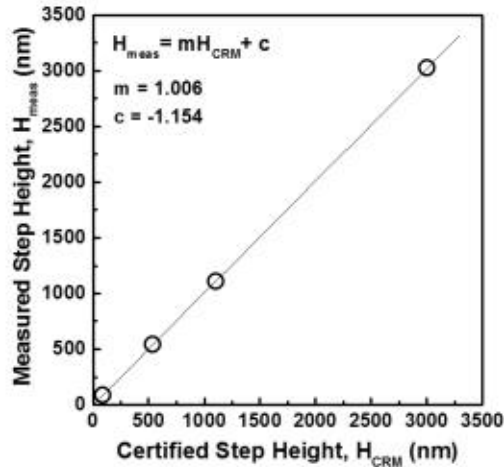


그림 4. 스타일러스 단차측정 교정에 의한 검량선의 예

6.2 시편 준비

인증표준물질과 측정시료는 동일한 조건에서 측정하기 위해 한 샘플 홀더에 배치한다. 샘플 홀더는 10 KeV의 전압을 견딜 수 있어야 한다. 필요하다면 시료는 분석에 적당한 크기 절단하고 탈지시킨 후 세척한다. 좋은 진공 조건이 될 때까지 기다려 분석을 시작한다.

6.3 이온 빔 안정화

일차 이온빔의 경우 빔 전류와 주사 영역을 시료에 따라 바꿀 수 있다. 각 실험실의 문서화된 절차에 따라 이온광학계를 정렬한다. 과열방지를 위해 항상 냉각수 라인을 연결하여 냉각수를 순환시킨다.

비고 KS D ISO 17560의 절차를 따른다.

6.4 인증표준물질 분석

정량분석을 해야 할 경우 매질 원소 및 분석 원소의 종류, 챔퍼 내 압력, 분석 조건 등에 따라 이온화율이 달라지기 때문에 매 조건 마다 상대감도 인자를 측정할 기준시료가 반드시 필요하다. 특히 미량 도핑 원소를 정량하는 기준시료는 일반적으로 이온주입을 활용한 경우가 많다. 일차 이온빔의 크기보다 큰 Raster를 선택하여야 하며, 검출 이온은 ^{115}In , ^{31}P , ^{64}Zn , ^{133}Cs 이다.

비고

동위 원소를 갖는 경우, 다른 검출 이온과 비교하여 적당한 이온의 세기를 갖는 이차 이온을 선택한다.

6.5 상대감도인자 확인

$$\frac{I_I}{C_I} = RSF_M \frac{I_M}{C_M}$$

RSF : M의 상대감도인자

CI : 기준시료 내 I의 농도, II : 기준시료 내 I의 이차이온세기

CM: 측정시료 내 M의 농도, IM: 측정 시료 내 M의 이차이온세기

비고

상대감도인자 계산은 KS D ISO 18114를 따른다.

6.6 분석 시편 분석

일차 이온빔의 전류, 모양이 초기와 변함이 없음을 확인한 뒤 원하는 위치에서 분석을 시작한다. 검출 이온은 ^{115}In , ^{31}P , $^{64}\text{Zn}^{133}\text{Cs}$ 이다. $^{64}\text{Zn}^{133}\text{Cs}$ 이온의 세기가 백그라운드와 같아질 때까지 분석을 충분히 진행한다. 기준시료로부터 얻어진 상대감도 인자를 활용해 측정시료 내 $^{64}\text{Zn}^{133}\text{Cs}$ 이온의 세기를 정량 값으로 변환 해준다.

6.7 크레이터 깊이 측정

이차이온질량분석법에 의한 깊이분포도 분석이 끝난 후 형성된 크레이터 깊이는 스타일러스를 통해 측정하며 최소 5회 이상 반복적으로 측정한다.

6.8 확산깊이 결정

도핑원소 확산 깊이는 이차이온질량분석법에 의한 깊이분포도에서 소자 특성에 영향을 주는 농도를 기준으로 직접 결정한다. InP/InGaAs APD에서 소자 특성에 영향을 주는 InP 내 Zn의 활성 도핑농도는 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 이므로 이를 기준으로 그림 5와 같이 확산깊이를 결정한다.

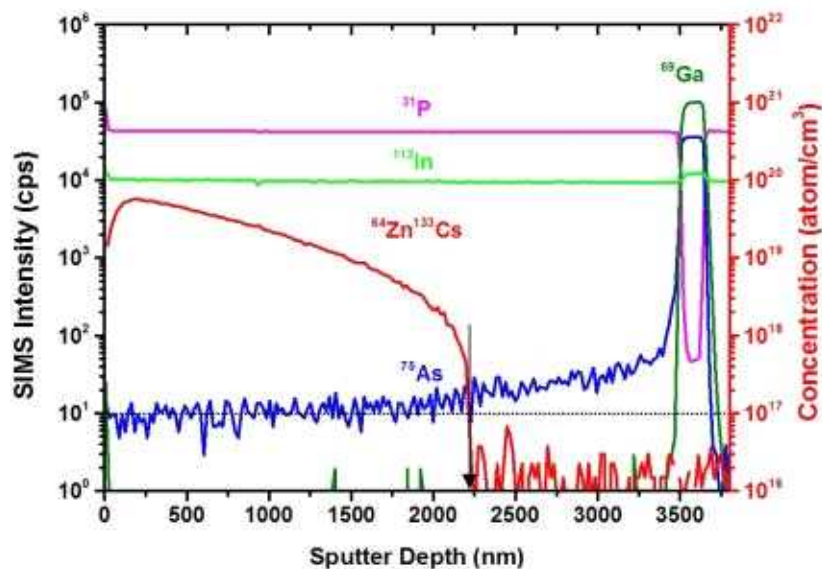


그림 5. InP/InGaAs APD 소자에서 Zn의 확산깊이를 결정하는 방법

7. 시험결과의 보고(불확도 평가)

7.1 시험결과의 기록

측정시료는 위치별 2회 이상 측정하여 시험 재현성을 확인한다. 시험데이터에는 시험 당시의 온도, 상대습도, 시험명, 시험번호, 의뢰기관 정보 등 보고서 작성에 필요한 모든 사항들을 기록한다.

7.2 측정 불확도

이차이온질량분석법을 이용한 도핑원소 확산깊이 측정불확도는 크레이터 깊이 반복 측정 불확도(u_M), 단차측정 표준시편 불확도(u_R) 및 SIMS 확산깊이 결정 불확도(u_S)에 기인한다. 한국 표준과학연구원에서 발행한 “측정불확도 표현 지침(KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement : KRISS/SP 39 - 2010 - 105)”에 따라 아래 식을 사용하여 상대합성표준불확도(u_c)를 산출한다.

$$u_c^2 = u_M^2 + u_R^2 + u_S^2$$

7.2.1 크레이터 깊이 반복 측정 불확도 (u_M)

스타일러스를 이용하여 크레이터 깊이를 5회 이상 반복 측정한 후 평균값 및 불확도를 산출한다.

7.2.2 단차 측정 표준물질 불확도 (u_R)

스타일러스 단위를 교정하기 위한 단차측정 표준물질의 단차 불확도를 이용한다.

7.2.3 SIMS 확산깊이 결정 불확도 (u_S)

SIMS 깊이분포도 확산깊이 결정 불확도(u_S)는 도핑원소의 상대감도인자 결정에 따른 불확도 및 확산깊이 결정 시에 발생할 수 있는 불확도를 포함하는 것으로, 측정농도인 1×10^{17} atoms/cm³의 $\pm 50\%$ 에 해당되는 충분히 넓은 농도 구간인 5×10^{16} atoms/cm³ 에서 1.5×10^{17} atoms/cm³ 까지 구간의 너비로부터 산출한다.

7.2.4 확장불확도 보고

확률분포가 정규분포이므로, 약 95 % 신뢰수준에 해당하는 포함인자 $k = 2$ 를 택하여, 확장불확도($U = k \cdot u_c$)를 보고하되, 8.1의 시험결과의 기록과 묶어서 보고한다.

8. 시험 보고서

측정결과에 대한 시험보고서에는 8.2에 명시된 항목을 포함한다.

8.1 시험결과의 기록방법

- 의뢰기관, 시험번호, 샘플명 및 조성
- 시험자, 시험일자, 시험환경(온도 및 습도), 시험의뢰자의 성명, 전화번호
- 사용한 분석 장비

8.2 시험 보고서에 일반적으로 포함하여야 할 사항

- 의뢰기관 이름
- 시험품명, 제작회사, 접수일자, 시험일자

- c) 시험환경 (온도 및 상대습도)
- d) 시험방법, 시험담당자 (이름 및 전화번호)
- e) 시험결과 및 사용 장치의 불확도
- f) 시험결과의 전체 페이지 및 식별 방법
- g) 시험 보고서는 본 시험대상에만 적용된다는 문구

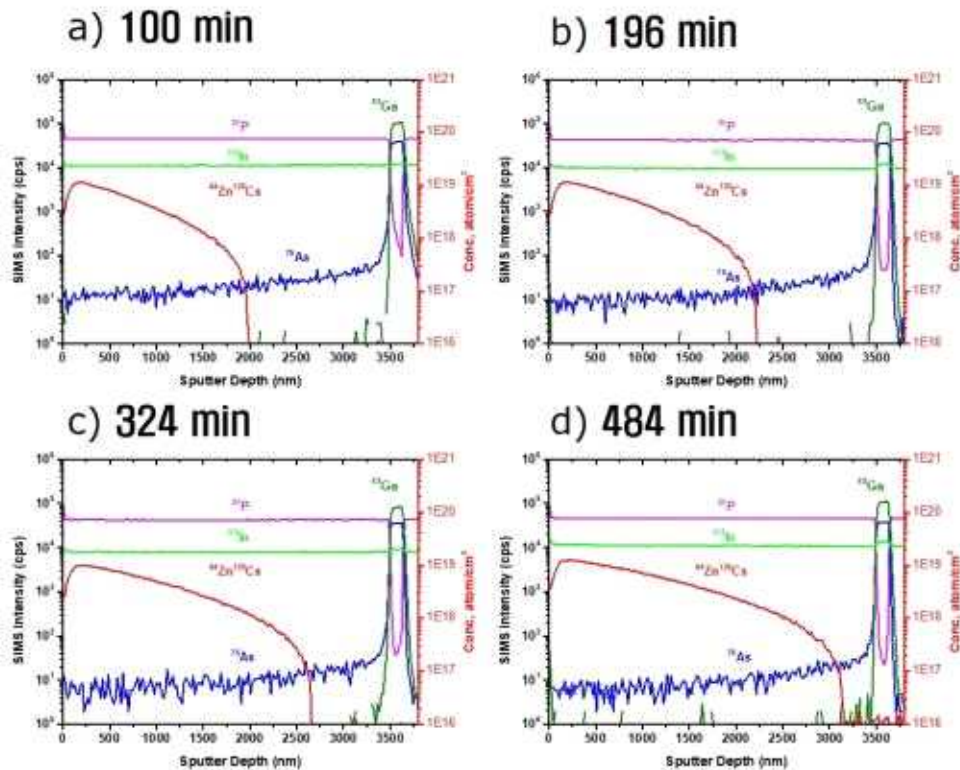
부속서

(예시) 시험결과 및 평가

1. 시험명 : InP 내 Zn 도핑 원소 확산 깊이 측정
2. 의뢰기관 : (주) ○○○
3. 시험기 : MCs method를 이용한 이차이온질량분석기와 Stylus profiler
4. 소재 : InP/InGaAs 다층 박막
5. 시험조건 :

Primary Ions	Cs+
Impact Energy	5,000 eV
Source extraction Voltage	100,000 eV
Sample extraction Voltage	5,000 eV
Incidence Angle	46.0°
Primary Beam Intensity	50 nA
Raster Size	140 um x 160 um
Aperture	CA 400um, FA 100 um
Vacuum in Analysis Chamber	1.2 E-9 torr

6. 시험 결과 :



7. 불확도 분석

불확도는 신뢰수준 95%, 포함인자 $K=2$ 이다.

불확도는 “측정불확도 표현 지침(KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement : KRISS/SP - 2010 - 105)”에 따라 계산한다.

7.1 반복측정에 의한 불확도 평가

$$\begin{aligned} \text{깊이 반복 측정 불확도 : } u_M &= \frac{0.48}{\sqrt{5}} = 0.214 \text{ nm} \\ u_M &= \frac{0.214}{1959.5} \times 100 = 0.01 \% \end{aligned}$$

$$\text{기준 시편의 불확도 : } u_R = 0.65 \%$$

$$\text{SIMS 확산깊이 결정 불확도 : } u_S = 0.48 \%$$

7.2 측정 불확도

7.2.1 표준합성불확도

이차이온질량분석법에 의한 확산깊이 측정값의 표준합성불확도는 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$\begin{aligned} u_c &= \sqrt{u_M^2 + u_R^2 + u_S^2} \\ &= \sqrt{(0.01)^2 + (0.65)^2 + (0.48)^2} \\ &= 0.81 \% \end{aligned}$$

7.2.2 확장불확도

InP 내 Zn의 확산깊이 측정의 확장불확도는 표준합성불확도에 적용인자 $k = 2$ 를 곱하여 산출된다.

$$U = k u_c = 2 \times 0.81 = 1.62 \%$$

불확도 보고는 다음과 같다.

이차이온질량분석장비 MCs+방법 이용하여 측정한 InP내 Zn의 확산 깊이는 각각 $1959.5 \pm 31.7 \text{ nm}$, $2202.5 \pm 35.7 \text{ nm}$, $2634.4 \pm 42.7 \text{ nm}$, $3112.4 \pm 50.4 \text{ nm}$ 이다.

(불확도는 확장불확도 $k = 2$, 신뢰구간 95%이다.)

해설서

이 해설은 본체 및 부속서에 규정·기재한 사항과 이에 관련한 사항을 설명한다.

1. 제정의 취지 InP는 자율주행 자동차, 국방 등 3차원 센서 분야와 5G 초고속 광통신 분야의 핵심소재로 고감도, 고신뢰성을 확보하기 위해 Zn 도핑원소의 확산깊이가 정밀하게 제어 되어야한다. SIMS 깊이 분석법을 통해 도핑원소의 확산 깊이를 확인할 수 있으나, 일차이온이 표면에 충돌될 때 일어나는 충돌 연쇄 과정으로부터 야기되는 표면의 변형과 심한 매질 효과로 인해 깊이 분포도 측정시 깊이 분해능 향상에 장애물이 되고 있다. 이를 해결하기 위해 올바른 SIMS 깊이분석법을 확립하여 산업 현장에서도 소급성 있는 측정법 체계 확립이 필요하다.

2. 제정의 경위 본 규격은 한국표준과학연구원 “KRISS 측정가이드 개발” 사업으로 개발되었으며, 학계 및 산업체 전문가로 구성된 위원회의 기술검토를 거쳐 측정가이드로 제정하게 되었다.

3. 중요 측정기술 본 가이드에서는 낮은 도핑 이온화율로 인해 검출이 어려운 원소라 할지라도, Cs의 낮은 이온화 에너지 특성과 매질효과가 완화된 MCs^+ 방법을 이용하여 도펀트 확산 깊이를 정밀하게 측정이 가능하도록 하였다. SIMS 측정 표준 기술은 그 응용성이 방대하고, 신소재 개발에 필수적인 핵심 기초기술로 다양한 시료에 적용 가능할 것으로 보이며, 경제적인 파급효과 또한 매우 클 것으로 기대된다.

1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.