

# Local Thermal Equilibrium 모델에 의한 二次이온 質量分析의 定量化 方法

郭柄和·權五準 / 物性分析室

## 〈要 約〉

SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석 데이터의 정량화 방법으로 이온주입에 의한 실험적 접근법과 LTE(Local Thermal Equilibrium) 모델을 사용한 준이론적 접근법 2가지가 주로 논의되고 있다.

본 고에서는 LTE 모델을 사용, SIMS data를 정량화하는 방법에 대하여 기술하였으며 아울러 BASIC language로 된 간단한 LTE 프로그램을 제시하였다.

## I . 서론

SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석장비는 수keV 정도의 에너지를 가진 일차 이온을 시료표면에 충돌시키면서 시료표면으로

부터 튀어나오는 이차이온(시료를 구성하고 있는 원소)들의 질량대 전하비와 개수(혹은 전류)를 측정하는 장비로, 타분석장비(AES, ESCA, RBS 등)에 비하여 월등히 우수한 검출한계능력(ppb~ppm)을 지니고 있기 때문에 반도체분야에서 깊이에 따른 불순물 농도측정이나 오염물질 등의 분석에 많이 사용되고 있는 장비이다.

SIMS 분석장비를 이용하여 시료에 포함된 여러 원소의 농도(concentration)를 측정할 때에는 약간의 어려움이 따르는데, 이차이온의 개수나 전류로부터 농도를 유도하는 정량화 과정이다. 정량화과정에는 측정하고자 하는 원소의 이차이온화율(이차이온의 양/이차원소의 양)을 알아야 하는데 이차이온화율은 원소의 종류, 시료(matrix), 분석조건(일차이온의 종류, 에너지 등) 등에 따라 크게( $\sim 10^4$ 배) 다른 값을 가진다. 일반적으로 SIMS 분석데이터를 정량화할 때

두가지 방법을 주로 사용하고 있는데 첫째가 ion implantation에 의한 실험적 calibration 접근법이며 둘째가 LTE(Local Thermal Equilibrium) 모델을 사용한 준이론적 접근법이다.

LTE 모델에 의하여 정량화된 데이터는 ion implantation에 의한 정량화 데이터보다 더 큰 오차를 가지나, 이론적인 뒷받침을 가진다는 의미에서 매우 중요하다.

## II . LTE model에 의한 정량화 방법

LTE 모델은 sputtering 되는 sample의 미소 부위가 thermal equilibrium 상태에 있다고 가정된 뒤 이 가정으로부터 만들어진 열역학적 모델로, 여러 원소들의 상대적인 이차이온화율이 일정한 비를 갖는 이론을 포함하고 있다. C. A. Anderson 등 [1]에 의한 LTE 접근법을 보면 이차이온화율이 상당히 많은 변수를 포함하고 있어 정량적인 데이터 해석이 복잡하며 프로그램 작성 역시 어렵다. 그래서 여기서는 D. S. Simons 등 [2]이 제안한 LTE 모델을 살펴보기로 한다.

이들이 사용한 이차이온화율 수식은 Saha-Eggert ionization equation으로 다음과 같다.

$$\frac{N_i^+}{N_i^0} = \frac{AT^{3/2} B_i^+(T)}{Ne B_i^0(T)} \text{Exp} \left[ -\frac{[I_i - \Delta E(T, Ne)]}{kT} \right] \dots\dots\dots(1)$$

- $N_i^+, N_i^0$  : i원소의 positive 이온 및 neutral 원소의 concentration
- A : constant(=  $4.83 \times 10^{15} \text{ K}^{-3/2}/\text{cm}^3$ )
- T : temperature
- $B_i^+, B_i^0$  : i원소의 positive 이온 및 neutral 원소의 internal partition function
- Ne : electron density
- $I_i$  : i원소의 first ionization potential
- $\Delta E$  : Coulomb force에 의한 ionization potential depression(=  $2 \times 10^{-8}(\text{Ne}/T)^{1/2}$ )
- k : Boltzman constant

식(1)은 negative ion에 관한 정보를 포함하지 않고 있다. 그래서 높은 전자친화력을 가지는 halogen족과 같은 원소들에는 적용이 곤란

하며, oxide ion에 대한 개수 역시 positive ion에 포함시켰기 때문에 모든 원소에 대한 적용은 불가하나 반도체에서 사용되는 불순물의 농도 측정에는 응용이 될 것으로 생각되며 아울러 LTE 프로그램을 이해하는데 도움이 될 것이다.

먼저 상수 A와 k를 수치로 대입하고 로그(logarithm) 함수로 표현하면 ( $I_i$ 와  $\Delta E$ 의 단위는 eV) 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$\log_{10}(N_i^+/N_i^0) = \log_{10}(B_i^+/B_i^0) + 1.5 \log_{10} T - 5040(I_i - \Delta E)/T - \log_{10} Ne + 15.684 \dots\dots\dots(2)$$

Internal partition function  $B_i^+$ 와  $B_i^0$ 는 D. E. Galan 등 [3]의 데이터를 응용하여 T의 함수로 사용하였으며 first ionization potential  $I_i$ 는 상수들로 주어진다. 이럴때 이차이온화율은 오로지 T와 Ne의 함수로만 주어지며, 온도 T가 상승할때 최외각 전자의 운동에너지가 증가하여 이차이온화율은 증가하며, electron density가 증가하면 ionization potential depression  $\Delta E$ 가 증가하여 이차이온화율은 감소한다.

상기에서 표현된 이차이온화율은 오로지 상대적인 값이며 절대적인 값은 아니기 때문에, 정량화 데이터를 얻기 위해서는 상대적인 값을 절대적인 값으로 보정해 주는 약간의 실험치가 뒤따라야 한다. 실험치 값은 같은 sample 내부에 있는 최소한 두 원소에 대한 standard concentration을 필요로 한다. 그러면 상기식과 standard concentration으로부터 임의원소의 concentration을 얻는 방법은 다음과 같다.

먼저 SIMS 장비로 부터 얻은 데이터를 다음과 같다고 하자.

	counting or current	concentration
임의 원소 i	$C_i$	?
standard 원소 a	$C_a$	$N_a$
standard 원소 b	$C_b$	$N_b$

그러면 온도 T와 electron density Ne에 따라 식(2)로부터 다음과 같은 값들을 얻을수 있다.

$$N_a^+/N_a^0, N_b^+/N_b^0, N_i^+/N_i^0$$

또한 이들로 부터 다음과 같은 상대적인 concentration들을 얻을수 있다.

$$R_{a'} = C_a(1 + N_a^0/N_a^+)$$

$$R_{b'} = C_b(1 + N_b^0/N_b^+)$$

$$R_{i'} = C_i(1 + N_i^0/N_i^+)$$

그리고 이들 상대적인 concentration값들을 normalization시키면 다음과 같은 계산상의 실제 concentration을 얻을 수 있다.

$$N_{a'} = R_{a'}(N_a + N_b)/(R_{a'} + R_{b'})$$

$$N_{b'} = R_{b'}(N_a + N_b)/(R_{a'} + R_{b'})$$

그러나  $N_{a'}$ 과  $N_{b'}$ 은 특정한 온도 T와 electron density Ne에 대한 값이기 때문에 실제 측정된  $N_a$ 와  $N_b$ 를 얻을때의 장비조건과는 다른것이다. 그래서  $N_{a'}$ ,  $N_{b'}$  값을  $N_a$ ,  $N_b$  값과 비교하여 가장 적은 오차를 갖는 조건 T와 Ne를 구하여야 한다. 이렇게하여 가장 적당한 T와 Ne를 구할

때 이들 T와 Ne에 따른 계산으로부터 임의 원소 i에 대한 concentration을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$N_{i'} = R_{i'}(N_a + N_b)/(R_{a'} + R_{b'})$$

### III . LTE Program

여기에 나온 프로그램은 D.S.Simons 등<sup>[3]</sup>이 사용한 수식을 BASIC language로 나타낸 것이며 2개의 원소에 대한 internal standard data를 포함 7개의 원소에 대하여 프로그램화하였다. 또한 이미 데이터의 결과를 예측하고 있기때문에 run time을 줄이기 위하여 좁은 범위의 temperature와 electron density에 대하여 수행하였으며 BASIC program과 수행 결과는 다음과 같다.

```

10 REM
20 REM LTE(Local Termal Equilibrium) program
30 REM ETRI 물성분석실
40 REM
50 OPEN #1"printer1", OUTPUT SEQUENTIAL
60 DIM ANAME$(7),POT(7),A1(7,6),A2(7,6),COUNT(7),RELCONC(7)
70 DIM CALCCONC(7),RELEERR(7),CONC(7),KEY(7),DEGI(7)
80 REM
90 REM ANAME$ : 원소 기호, POT : IONIZATION POTENTIAL
100 REM
110 FOR I =1 TO 7
120     READ ANAME$( I),POT( I )
130     NEXT I
140 READ KK\IF KK<>-1THEN GOSUB ERRRTN\GOTO END
150 DATA "Na", 5.138
160 DATA "Mg", 7.644
170 DATA "Al", 5.984
180 DATA "Si", 8.149
190 DATA "K", 4.339
200 DATA "Ca", 6.111
210 DATA "Fe", 7.87,-1
    
```

```

220 REM
230 REM A1 : POSITIVE ION의 INTERNAL PARTITION FUNCTION COEFFICIENCY
240 REM A2 : NEUTRAL 원소의 INTERNAL PARTITION FUNCTION COEFFICIENCY
250 REM
260 FOR I =1 TO 7
270     FOR J=1 TO 6
280         READ A1(I,J)
290         READ A2(I,J)
300         NEXT J
310     NEXT I
320 READ KK\IF KK<>-1 THEN GOSUB ERRRTN\GOTO END
330 DATA 2.0078,1.0,.0023147,0,-.0063878,0,.0015002,0,0,0,0,0
340 DATA .99101,2.0,.013474,0,-.0064659,0,.00097446,0,0,0,0,0
350 DATA 5.2955,1.0,.27833,0,-.047529,0,.0030199,0,0,0,0,0
360 DATA 6.7868,3.9839,.86319,1.033,-.11622,-.25689,.013109
370 REM 1 line continue
380 DATA .030743,-.00062013,-.001419,0,0
390 DATA 1.9909,1.0,.023169,0,-.017423,0,.0040938,0,0,0,0,0
400 DATA 1.0007,2.1126,.02054,-.10185,-.019616,.020713,.004442
410 REM 1 line continue
420 DATA .00064354,0,0,0,0
430 DATA 10.658,7.6314,7.3013,14.304,-2.2102,-2.5285,.45301
440 REM 1 line continue
450 DATA .27466,-.040732,-.010992,.0015017,0,-1
460 REM
470 REM KEY =1 : INTERNAL STANDARD DATA, CONC : KEY =1일때의 CONCENTRATION
480 REM COUNT : SIMS에 의해 측정된 이차이온 원소의 갯수
490 REM
500 FOR I =1 TO 7
510     READ KEY(I),COUNT(I),CONC(I)
520     IF KEY(I)=1 THEN SUMCONC=SUMCONC+CONC(I)
530     NEXT I
540     READ KK\IF KK<>-1 THEN GOSUB ERRRTN\GOTO END
550 DATA 0,42315,0,0
560 DATA 0,449,0
570 DATA 1,72001,0,12.7
580 DATA 1,26028,18.1
590 DATA 0,1624,0
600 DATA 0,78642,0,0
610 DATA 0,452,0,-1

```

```
620 REM
630 REM INITIAL CONDITION
640 REM
650 TMIN=9000
660 TSTEP=100
670 TMAX=9500
680 EDMIN=18.0
690 EDMAX=18.5
700 EDSTEP=.1
710 MAXERR=0.0
720 MINERR=10000.0
730 REM
740 REM 최소의 ERROR를 갖는 TEMPERATURE와 ELECTRON DENSITY 유도
750 REM ED : Log(electron density)
760 REM
770 FOR T=TMIN TO TMAX STEP TSTEP
780     PRINT T
790     ED=EDMIN
800     IF ED>25.067-43196.0/T OR ED<21.067-43196.0/T THEN GOTO 990
810     SUM=0.0
820     FOR I=1 TO 7
830         IF KEY(I)<>1 THEN GOTO 860
840         GOSUB CALCRTN
850         SUM=SUM+RELCONC(I)
860     NEXT I
870     ERRDATA=0
880     FOR I=1 TO 7
890         IF KEY(I)<>1 THEN GOTO 930
900         CALCCONC(I)/RELCON(I)/SUM*SUMCONC
910         RELERR(I)=CONC(I)-CALCCONC(I)
920         ERRDATA=ERRDATA+RELERR(I)^2
930     NEXT I
940     IF ERRDATA>=MINERR THEN GOTO 990
950     TBEST=T
960     EDBEST=ED
970     SUMBEST=SUM
980     MINERR=ERRDATA
990     ED=ED+EDSTEP
1000    PRINT ED
1010    IF ED<EDMAX THEN GOTO 800
```

```

1020     NEXT T
1030 REM
1040 REM 최적조건인 TEMPERATURE와 ELECTRON DENSITY로 부터 정량화 DATA 계산
1050 REM
1060     FOR I =1 TO 7
1070         ED=EDBEST
1080         T=TBEST
1090         SUM=SUMBEST
1100         GOSUB CALCRTN
1110     NEXT I
1120     FOR I =1 TO 7
1130         CALCCONC(I)=RELCONC(I)/SUM*SUMCONC
1140     NEXT I
1150 REM
1160 REM data print
1170 REM
1180     PRINT #1:"best T=" ; TBEST ; " best Log ED=" ; EDBEST ;
1190     PRINT #1:"best err=" ;
1200     PRINT #1:USING "#.#####",MINERR
1210     PRINT #1:" "
1220     PRINT #1:"Atom True conc Calc conc Count Ioniz.degree"
1230     FOR I =1 TO 7
1240         PRINT #1:ANAME$(I) ;
1250         IF CONC(I) < 0 THEN GOTO 1210
1260         PRINT #1:" ? "
1270         GOTO 1220
1280         PRINT #1:USING "#####.#####",CONC(I) ;
1290         PRINT #1:USING "#####.#####",CALCCONC(I) ;
1300         PRINT #1:USING "#####.#####",COUNT(I) ;
1310         PRINT #1:USING "#####.#####",DEGI(I)
1320     NEXT I
1330 END :
1340     CLOSE #1
1350     END
1360 ERRRTN :
1370     PRINT "ERROR"
1380     RETURN
1390 CALCRTN :
1400     TT=T
1410     IF TT>10000.0 THEN TT=10000.0

```

```

1420     B1=A1(I,1)
1430     B2=A2(I,1)
1440     FOR J=2 TO 6
1450         B1=B1+A1(I,J)*(TT/1000.0)^(J-1)
1460         B2=B2+A2(I,J)*(TT/1000.0)^(J-1)
1470     NEXT J
1480     DELE=.00000002*SQR(10^ED/T)
1490     RATIO=LOG(B2/B1)/LOG(10)+1.5*LOG(T)/LOG(10)
1500     RATIO=RATIO-5040.0/T*(POT(I)-DELE)-ED+15.684
1510     RATIO=10^RATIO
1520     DEGI(I)=1.0/(1.0+1.0/RATIO)
1530     RELCONC(I)=COUNT(I)/DEGI(I)
1540     RETURN

```

best T=9300    best Log ED=18.4    best err=0.003010

Atom	True conc	Calc conc	Count	Ioniz. degree
Na	?	2.34168	42315	0.61405
Mg	?	0.06990	449	0.21827
Al	12.70000	12.66120	72001	0.19324
Si	18.10000	18.13880	26028	0.04876
K	?	0.07423	1624	0.74349
Ca	?	4.53353	78642	0.58947
Fe	?	0.10781	452	0.14248

#### IV. 결론

SIMS 분석 데이터의 정량화 방법중 LTE model 에 관하여 기술하였으며 함께 간단한 BASIC program을 제시하였다. 이차이온화율은 온도와 electron density의 범위를 점차 축소시키는 기법을 개발하여 run time을 줄여 나가야겠으며, 좀더 정확한 값을 얻기 위하여 온도와 electron density의 간격을 좁혀 수행하여야겠다.

앞으로는 LTE 모델에 관한 이론을 연구하여 범용적으로 활용될수 있는 LTE 프로그램을 개

발해야 되겠으며 실험 데이터와의 비교도 병행 되어야 하겠다.

#### <參考文獻>

1. C. A. Anderson et. al., Anal. Chem., 45, 1421,1973
2. D. S. Simons et. al., Anal. Chem.,48, 1341, 1976
3. D. E. Galan et. al., Spectrochem. ACTA, 23B, 521, 1968