

As 이온 주입된 Si의 결정성 거동에 관한 연구

문영희 · 송영민 · 김종오*

LG 실트론 연구소

*충남대학교 재료공학과

A Study of Crystalline Behaviour on As⁺ Ion-Implanted Silicon

Young-Hee Mun, Young-Min Song and Chong-Oh Kim*

LG Siltron R & D Center

*Dept. of Materials Eng., Chungnam National University

(1998년 10월 30일 받음, 1998년 11월 27일 최종수정본 받음)

초 록 As 이온 주입된 실리콘에서 이온주입에 기인되어 발생된 비정질 층을 재결정화하기 위해서 여러 가지 온도에서 어닐링 하였으며, 어닐링 처리에 따른 결정성 거동에 대해서 Raman Spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 이온주입에 기인하여 발생된 비정질 층과 관련된 네 가지 a-Si 피크를 관찰할 수가 있었다. 등온(30분)과 등시(450°C) 어닐링을 한 후, 결정성 Si 피크들의 확실한 변화들이 관찰되어 졌으며, 또한 비정질 Si TO 피크 중심이 465cm⁻¹에서 480cm⁻¹로 이동하는 것을 RNM을 통하여 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 어닐링에 따른 결정성 회복 거동을 정량적으로 해석하기 위해서 RNM(Random Network Model)과 SCLM(Spatial Correlation Length Model) 모델을 이용하였으며, 그 결과 비정질 Si 피크의 중심과 반치폭이 T_a=200°C와 300°C 사이에서 크게 변화됨을 관찰할 수 있었다. 그러므로 이 온도 영역에서 가장 큰 구조적인 변화들이 존재하고 있음을 알 수가 있었다.

Abstract We investigated the crystalline behaviour in active ion implanted silicon through Raman spectroscopy. Four a-Si(amorphous Si) peaks were observed that are related to the ion implantation induced a-Si layer. After the isochronical anneal(30min.) and isothermal anneal(450°C), noticeable recovery of crystalline-Si peak at 519cm⁻¹ and peak center shift of the a-Si TO from 465cm⁻¹ to 480cm⁻¹ were observed by RNM(Random Network Model). By applying RNM and SCLM(Spatial Correlation Length Model), the peak center and FWHM(the Full Width at Half Maximum) of a-Si were changed dramatically between T_a=200°C and 300°C. From the results, it can be said that there is an abrupt structural change at this temperature region.

1. 서 론

현대의 반도체 소자에 있어서 소자에 주입되는 불순물의 농도 형태와 소자 크기의 조절은 아주 중요한 요소이다. 그러므로 도우펀트를 주입하기 위해 가장 보편적으로 이온주입법이 사용되는데, 특히 이온주입은 주입되는 이온농도 분포에 대한 수직, 수평적인 조절이 가능하고, 이 조건은 초미세 반도체 소자를 제작하는데 있어서 필수적이기 때문에 많은 물리적 관심이 모아지고 있다. 이온주입 물리학에 관한 연구들은 Gibbons 등의 초기 연구 이후,¹⁾ 많은 연구자들은 물질에 이온을 주입함으로써 생성되는 단 범위 불규칙과 장 범위 불규칙(short and long range disorder)으로부터 일어나는 여러 현상들을 설명하고 해결하기 위해 많은 노력을 하고 있다.^{2~4)} 고집적 반도체 소자에 제작을 위해서 이용되어 지는 이온들은 B, BF₃, As, P, Sb 등이다.^{3,4)} 이온주입의 가장 큰 단점중의 하나는 이온 주입 시편들은 이온 주입으로 기인하여 결함들이 생성되게 된다는 것이다.⁵⁾ 그러므로 이러한 결함들은 반도체 소자의 전기적 특성 및 생산성을 저하시키기 때문에 제거시켜 줄이 필수적이다. 이러한 결함을 제거시키기 위해서 많은 연구자들이 노력하여

왔으며, 결함을 제거하기 위해서 FA(furnace annealing; FA)와 급속어닐링(rapid thermal annealing; RTA)을 이용한다. 일반적으로 주입된 이온들은 어닐링 과정에 의해 벌크 내부로 확산될 수 있으므로 가급적 도우펀트의 확산도와 확산시간을 최소화하기 위해서는 어닐링 시간을 될 수 있는 한 짧게 하는 것이 필요하다. 또한 이온주입에 의한 손상을 제거하기 위해서 진행하게 되는 어닐링 공정동안 발생하게 되는 점 결함(point defect)들로 인해서 주입 이온들의 과도확산 및 이차결함들이 일어날 수 있기 때문에 이러한 과도확산 및 점 결함들의 생성체계에 대한 규명 및 제거에 대한 많은 연구들이 수행되고 있다.^{6~8)} 또한 이온주입에 따른 물리적 특성에 관한 연구들은 XTEM,⁷⁾ RBS,⁸⁾ X선 분석,⁹⁾ Raman 분광학, SIMS¹⁰⁾ 등을 이용하여 연구되어져 왔다.

하지만 이러한 많은 연구에도 불구하고 재결정화가 일어나는 온도 주변에서의 결정성 변화에 대하여, 어닐링 온도와 시간, 도우즈 양의 변화 등이 어떤 영향을 주는지에 대한 상관관계를 고려한 연구들은 거의 진행되지를 못하였다. 그러므로 본 논문에서는 이온주입 조건, 어닐링 온도 및 시간에 따라 각기 생성되는 총 결함(net defect) 거동 및 어

닐링에 따른 결정성의 변화에 대하여 TRIM code simulation, SIMS, Raman 등으로 연구하였으며, 특히 무질서와 같은 손상 (damage) 그리고 상전이 관한 논의를 하기 위하여 Tiong 등¹³⁾이 GaAs기판에 이온주입에 의해 생성된 손상 정도를 해석하기 위해서 제시한 spatial correlation model (SCM)을 이용하여 본 실험의 Raman 결과를 해석하는데 응용하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 p-type (100) Si 웨이퍼로서 비저항은 약 $6 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 이온주입 전 실리콘 웨이퍼 표면에 형성되어 있는 자연 산화막을 제거하기 위해서 화학적인 표준 세척법인 RCA 세척을 하였다. 모든 이온주입은 상온에서 실시하였으며, 이온 주입 조건은 As 이온을 주입 에너지 및 도우즈 (dose)는 각각 60, 140 keV, $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 로 주입하였다. 위의 이온주입 도우즈량은 시료의 표면을 비정질 상태로 만들 수 있는 조건이었다. 이온주입 시 이온 주입에서 발생할 수 있는 이온 채널링 현상을 방지하기 위해서 입사 beam에 대하여 약 7° 정도 기울였다. 이온주입된 시료들은 주입 이온 손상으로 인한 결정성을 회복하기 위해서 전형적인 어닐링법 (furnace annealing ; FA)을 사용하여 어닐링 시간과 온도를 변화시키면서 어닐링을 하였다. 이온 주입된 시편의 어닐링에 따른 결정성 회복에 관한 해석은 Raman 분광법을 이용하였다. 또한 결정성 거동에 관한 정량적인 해석을 위하여 RNM과 SCLM 모델을 이용하였다. 본 실험에 이용된 라만 분광기는 아르곤 이온 레이저를 이용하여 파장 5145 \AA 인 단색광을 실린더형 렌즈로 직립 시킨 후, 시편의 표면에 비스듬히 입사시켰다. 이때 시편의 면에 대해 수직으로 산란된 광을 모아서 이중격자 분광기 (SPEX doublemate 1403 model)로 분해한 후, GaAs 광전증배관 (Hamamatsu, R943-02 model)으로 검출하였으며, 이때 Raman 분광기의 분해능은 약 5 cm^{-1} 이다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1은 As 이온을 140 keV , $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 로 주입한 후, 여러 가지 온도에서 30분 동안 어닐링을 한 후 측정된 시편의 라만 스펙트럼이다. Fig. 1(a)에서 보여지는 바와 같이 as-implanted 시편은 결정성을 보여주는 one-phonon transition peak와 two-phonon transition peak들이 나타나지 않았으며, 단지 비정질 실리콘 TO 피크만이 나타났다. dose에 따른 결정성의 변화에 대해서는 이미 보고¹¹⁾한 바와 같이 As 이온주입의 경우 상전이가 일어날 수 있는 주입 dose는 약 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 이상이다. 그러므로 이는 본 실험에 이용된 이온주입 dose 양이 단결정 실리콘을 비정질 상태로 바꾸기에 충분한 양이라는 것을 의미한다. 비정질 실리콘 TO peak와 one-phonon과 two-phonon transition peak의 정확한 변화를 보기 위해서 Fig. 1(a)와 같이 500°C 이하의 낮은 온도로 어닐링하였다. 그 결과에서와 같이 400°C 로 어닐된 시편에서는 약한 one-phonon tran-

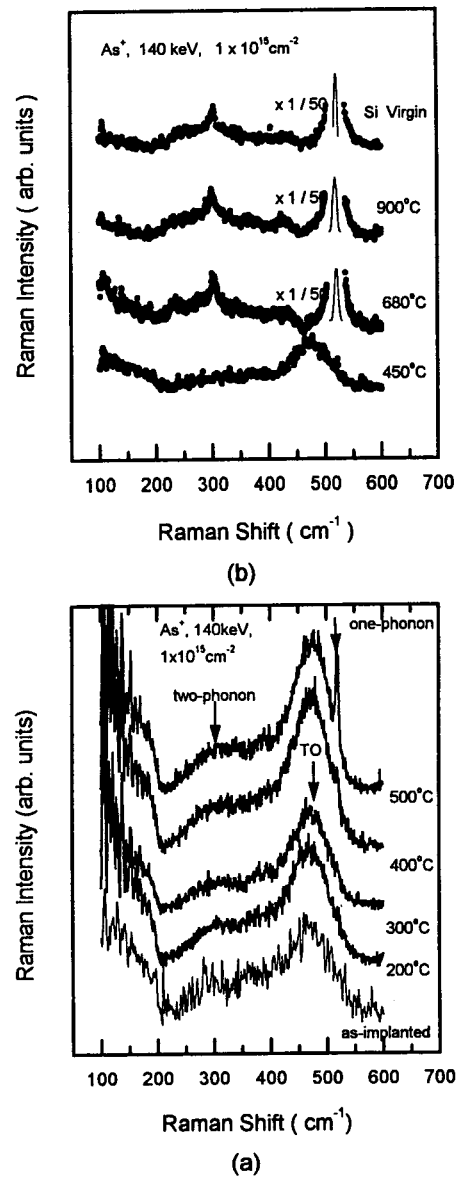


Fig. 1. Raman Spectra for Si implanted 140 keV As ions with a dose of $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ followed by furnace annealing for 30min. (a) Low temperature annealing ($\leq 500^\circ \text{C}$) (b) High temperature annealing ($\geq 680^\circ \text{C}$)

sition peak (약 520 cm^{-1} 근처)가 관찰되었지만, two-phonon transition peak (약 300 cm^{-1} 근처)는 관찰되지 않았다. 680°C 이상의 온도에서 어닐된 경우, 470 cm^{-1} 근처의 비정질 TO peak들은 사라지고 c-Si peak를 보여주는 300 cm^{-1} 과 520 cm^{-1} 근처의 peak만이 나타남을 알 수 있다. 이는 680°C 근처의 온도에서 완벽하게 재결정화가 일어남을 알 수가 있는 것이다. 비정질 층의 변화를 좀 더 정량적으로 분석하기 위해서, 라만 스펙트럼의 FWHM Γ 과 bond angle deviation $\Delta\theta_b$ 사이의 상관관계에 대하여 Beaman 등¹²⁾이 제시한 RNM을 이용해 보았다. 비정질 실리콘 피크는 Gaussian 함수, 결정성 실리콘 피크는 Voigt 함수를 각각 사용하여 curve fitting함으로써 Γ 와 피크의 위치를 구하였다. $\Delta\theta_b$ 는 curve fitting에서 구한 Γ 를 사용하여 계산하였으며, Fitting 결과는 Fig. 2에서 보

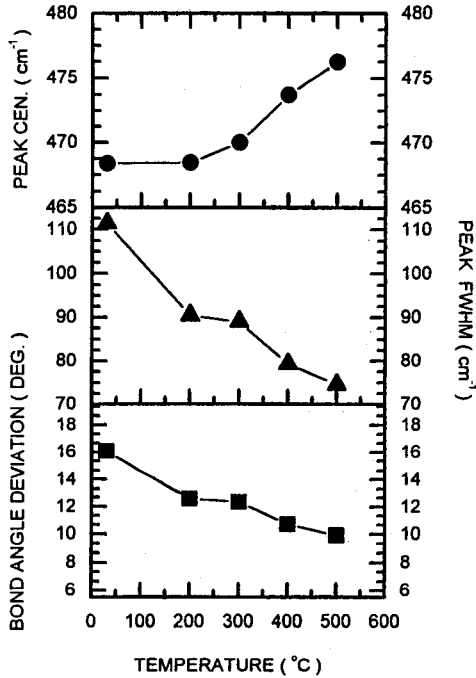


Fig. 2. fitting results for the peak centers and widths and together with calculated bond angle deviations from fig. 1(a).

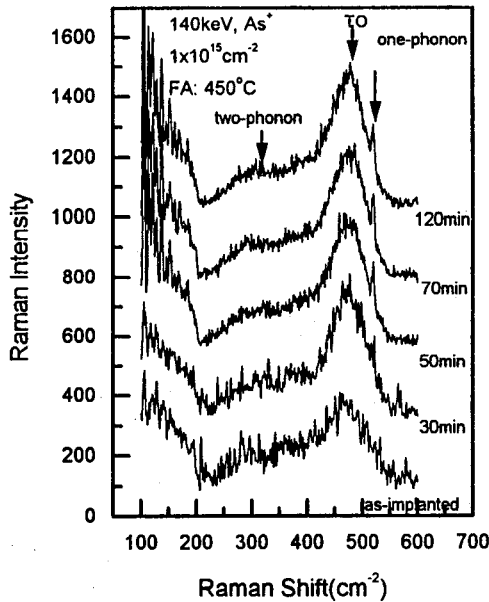


Fig. 3. Raman Spectra for Si implanted 140keV As ions with a dose of $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ followed by furnace annealing for different annealing times at 450°C.

여주고 있다.

$$\frac{\Gamma}{2} = 7.5 + 3\Delta\theta_b$$

Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 어닐링 온도가 증가함에 따라서 a-Si TO peak center가 468cm^{-1} 에서 477cm^{-1} 로 이동하고 FWHM Γ 와 결합각 편차 $\Delta\theta_b$ 가 감소함을 잘 알 수가 있다. Fig. 3은 어닐링 시간에 따른 결정성 변화를

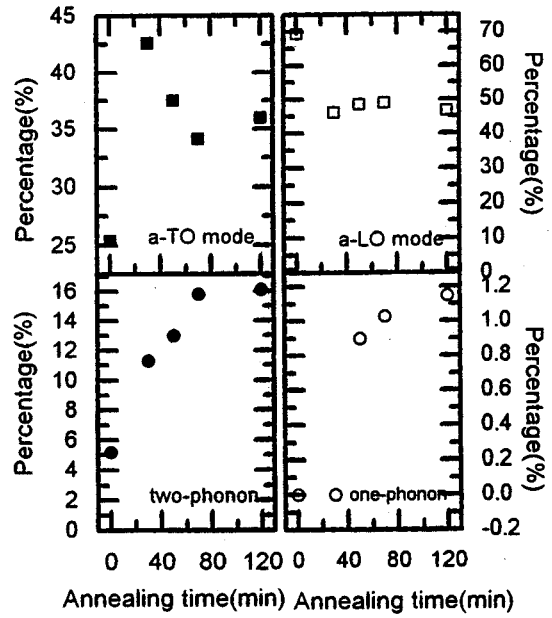


Fig. 4. The annealing time dependency of phonon modes from Fig. 3.

보기 위해서 450°C에서 30min, 50min, 70min, 120min 동안 어닐링 처리된 시편에 대한 Raman 스펙트럼에 대한 결과를 보여주고 있다. 어닐링 시간이 증가함에 따라서 비정질 TO 피크의 위치가 오른쪽으로 이동하는 것은 Fig. 1의 온도 의존성결과와 유사하다. 또한 결정성 one-phonon 피크는 50분 이상 어닐링 시킨 시편의 경우는 서서히 증가하고 있었으며, 50분 이상의 어닐링 시간에서 결정화 비율이 증가함을 의미한다. 이러한 Raman 스펙트럼들의 각 peak들의 어닐링 조건에 따른 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 50분 이상 열처리 온도를 증가시킨다고 하더라도 a-Si 피크들과 c-Si 피크들은 크게 변화되지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 이온주입 후, 비정질 층의 재 결정화를 위하여 어닐링을 하는 경우, 어닐링 온도가 어닐링 시간 보다 더욱 더 재 결정화에 크게 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다.

단결정이 이온주입으로 인하여 손상을 받기 때문에 운동량 보존은 긴 영역의 질서가 부분적으로 또는 전체적으로 깨뜨려짐에 기인하여 격자 이완을 일으키게 된다. 이와 같은 이완현상은 라만 피크가 넓어진다든지 혹은 위치의 이동으로 나타나게 된다. 이러한 현상에 대해서 여러 연구자들이 설명하여 왔다. 그러므로 Tiong 등¹³⁾이 As이온이 주입된 GaAs의 비정질구조를 정량적으로 해석하기 위해서 제시한 공간적 상관길이 모델(SCLM)을 본 실험 결과를 Raman 스펙트럼 결과를 해석하는데 응용하였다. 진동수 ω 에서 라만 강도 $I(\omega)$ 는 아래와 같다.

$$I(\omega) \approx \int \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \frac{d^3q}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (1)$$

위 식에서 L은 correlation 영역의 지름이고, q는 파수

벡터 $(a/2\pi)$, a 는 격자 상수다. Γ_0 는 측정 되지 않은 라만 선 형태의 FWHM으로서 이온을 주입시키지 않은 실리콘의 FWHM을 사용하였다. LO phonon과 TO phonon에 대한 분산 관계는 (2) 식과 같이 같다.

$$\omega(q) = A + B\cos(\pi q) \tag{2}$$

(2) 식에서 A와 B는 $\langle 100 \rangle$ 방향에서 구형 Brillouin Zone을 고려한 분산 곡선(dispersion curves)에서 계산되는 상수이다. Fig. 5는 결정성 실리콘 피크의 위치이동 변화 $\Delta\omega$ 와 L에 따른 LO mode의 넓어짐에 따른 Γ 이다. Fig. 5에서 실선은 위의 식 (1), (2)로부터 계산된 것으로 $\langle 100 \rangle$ 방향의 실리콘의 경우 $\Gamma_0=3.5\text{cm}^{-1}$, $A=519\text{cm}^{-1}$ 및 $B=20\text{cm}^{-1}$ 이다. 여러 가지 이온주입량과 온도에 대한 실험적인 값들은 \circ 로 표시된 부분이다. 시편의 이온주입과 어닐링 조건은 Table. 1에 나타내었다. 이온주입에 따른 손상을 회복하기 위하여 시편을 여러 온도에서 어닐링을 하여준다고 하더라도 손상이 회복되지 않고 남아 있다는 것을 Fig. 5로부터 알 수가 있다. 이온 주입시킨 후 어닐되지 않은 시편의 경우 상관 길이는 이온주입량의 증가에 따라 손상을 받은 영역이 국소적으로 겹쳐지게 되어 증가하고 임계 도우즈를 넘을 경우는 비정질 상태가 된다. 어닐링 온도의 증가에 따라 상관 길이 역시 증가하였다. 이온을 주입시키지 않은 경우, 시편은 손상이 없기 때문에 상관 길이는 ∞ 이기 때문에 어닐링 온도 증가가 상관길이를 증가시킨다는 것은 비정질상의 재결정화를 판단하는 척도로 기술될 수 있다. 그러므로 SCLM 분석으로부터 비정질로부터 재결정화가 일어날 수 있는 가장 최적의 조건을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

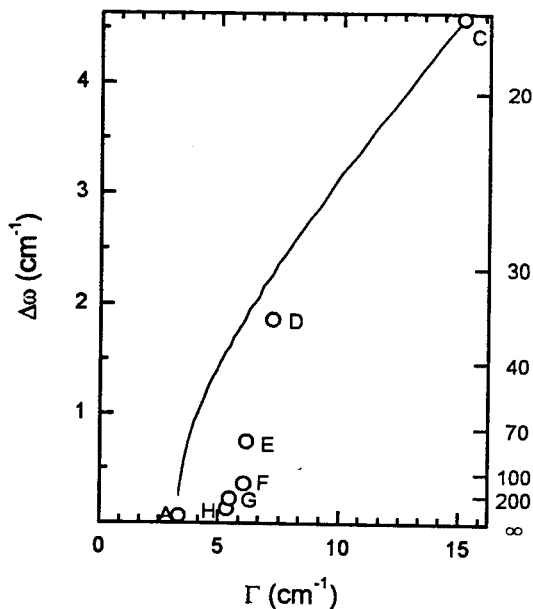


Fig. 5. Calculated Raman Shift($\Delta\omega$) and broadening of crystalline-Si peak as a function of length from Eqs. (1) and (2). The experimental data are plotted for the Si samples with various annealing temperatures.

Table 1. As ion implantation and annealing conditions for the samples in Fig. 5 and their correlation length.

Sample No.	Annealing Temp.		Correlation length(\AA)
	un-implanted	Room temp.	
A	un-implanted	Room temp.	∞
B		Room temp.	≈ 0
C		500 $^{\circ}\text{C}$	5
D		600 $^{\circ}\text{C}$	35
E	140keV, As^+ $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$	680 $^{\circ}\text{C}$	75
F		800 $^{\circ}\text{C}$	120
G		900 $^{\circ}\text{C}$	200
H		950 $^{\circ}\text{C}$	250

4. 결 론

p-type (100) Si에 high dose ($1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$)로 As 이온을 주입시킨 시료에 대하여, 이온 주입에 기인하여 생성된 비정질 층을 재결정화 시키기 위해서 여러 가지 온도로 어닐링을 하였다. 어닐링에 따른 결정성 회복과정을 Raman 분광장치를 이용하여 체계적으로 분석하였다. As^+ 이온 주입 후, 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30, 50, 70, 120분과 200, 300, 400, 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 각각 등온어닐링과 등시어닐링시킨 시료에서 결정성을 회복하는 재결정화 과정을 RNM으로 분석하였으며 그 결과, 피크 중심이 468.5 cm^{-1} 에서 480 cm^{-1} 로 이동함에 따라, bond angle deviation $\Delta\theta_0$ 는 감소하였다. 이는 이온 주입에 의해 시료 표면이 비정질 층을 형성한 후, 어닐링에 기인하여 결정성으로 회복됨을 뜻한다. 비정질 실리콘 TO 피크의 중심(468.5 cm^{-1})이 결정성 실리콘 피크에 대응되는 one-phonon transition 피크 중심 쪽으로 이동하였다. 500 $^{\circ}\text{C}$, 30분간 어닐링시킨 시료는 비정질 피크가 지배적으로 존재하고 있었으나 900 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 어닐링된 시료의 경우 비정질 실리콘 피크는 사라지고, 320과 520 cm^{-1} 에서 결정성 피크가 관측되었다. 이온 주입에 기인되는 비정질 박막의 어닐링 온도에 따른 초기 재결정화 거동에 관하여 해석된 SCLM은 화합물 반도체에도 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. J. F. Gibbons, Proc. IEEE. **60**, 1062 (1972).
2. R. Singh, J. Appl. Phys., **63**(8), R59 (1988).
3. A. E. Michael, F. F. Fang and E. S. Pan, J. Appl. Phys. **45**(7), 2991 (1974).
4. H. Muller, H. Ryssel and I. Ruge, *Ion Implantation in Semiconductor*, (Spring-Verlag, Berlin, 1971), p. 85.
5. M. C. Paek and O. J. Kwon, J. Y Lee and H. B. Im, J. Appl. Phys. **70**(8), 4176 (1991).
6. N. E. B. Cowern, D. J. Godfrey, D. E. Sykes, Appl. Phys. Lett. **58**, 1711 (1991).
7. G. Nabert and HU Habermeier, Appl. Phys. Lett. **58**, 1074 (1991).

8. N. D. Young and J. B. Clegg, E. A. Maydell-Ondruse, *J. Appl. Phys.* **61** (6), 2189 (1987).
9. B. C. Larson and J. F. Barhorst, *J. Appl. Phys.* **51**, 3181 (1980).
10. H. L. Kwak, Y. W. Lam, and S. P. Wong, *Semicon. Sci. Technol.* **2**, 288 (1987).
11. Y. H. Mun, et. al. *J. of Korean Vacuum Society*, **3** (3), 341 (1994)
12. D. Beeman, R. Tsu and M. F. Thorpe, *Phys. Rev.* **B32**, 874 (1985).
13. K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak and D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 122 (1984).