

## Fe 오염에 따른 Si내의 deep level 거동에 관한 연구

문영희 · 김종오\*

LG Siltron 연구소

\*충남대학교 재료공학과

### The Study of Deep Level Behaviors in Si Contaminated by Iron

Younghee Mun and Chong-Oh Kim\*

LG Siltron R&D Center

\*Dept. of Materials Eng., Chungnam National University

(1998년 11월 1일 받음, 1998년 12월 1일 최종수정본 받음)

**초 록** Fe 강제오염된 p-Si에서 여러 가지 quenching 조건에 기인한 에너지 준위들을 deep level transient spectroscopy (DLTS)를 이용하여 측정하였으며, 또한 선택 에칭방법/Optical microscope을 이용한 BMD (bulk micro-defects) 측정을 통하여 Fe 침전물 형성에, Fe 확산을 위한 어닐링 후 Cooling 조건이 미치는 영향을 분석하였다. Cooling 조건들이 여러 종류의 hole trap 과 bulk-micro defect (BMD) 형성에 영향을 주는 것으로 나타났으며, normal cooling의 경우 Fe<sub>2</sub>, 또는 Fe-O complex와 관계 있는 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> trap이 나타났으며, Slow Cooling의 영향으로 인하여 활성화 에너지가 0.4eV에 해당하는 trap들이 관찰되었다. 또한 Fe<sup>+</sup>B<sup>-</sup> pair (H4: 0.56eV)는 LN<sub>2</sub> quenching한 경우에서만 나타났다.

**Abstract** We investigated the effects of cooling conditions on deep levels and iron precipitate formation in iron-contaminated p-type silicon by DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) and preferential etching technique. Dependency of cooling condition on Bulk Micro-Defect (BMD) and four different iron-related deep traps were observed. For normal cooling condition, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> traps that related to Fe, or Fe-O complex were obtained. However, the trap with activation energy, 0.4 eV was observed for slow cooling condition. The trap caused by the Fe<sup>+</sup>-B<sup>-</sup> pair (H4: 0.56 eV) were detected only at the case of LN<sub>2</sub> quenching condition.

## 1. 서 론

Si단결정에서 금속오염은 ultra large-scale integration (ULSI) 제작에 있어서 치명적이고, 또한 반도체 소자의 신뢰성 및 device yield를 떨어뜨리는 주요한 원인 중의 하나이다. 특히 반도체 공정에서 쉽게 오염될 수 있는 전이 금속 오염물들 중에서 Fe가 가장 대표적인 금속이다. 이러한 Fe는 고온에서 높은 용해도(solubility)와 빠른 확산으로 인하여 열처리동안 Fe는 p-Si에 있어서 쉽게 acceptor와 상호작용을 하고 또한 deep level을 형성 하므로써 잉여 접합 누설 전류(excess junction leakage current)의 원인이 된다.<sup>1)</sup> 그러므로 20여년동안 많은 연구자들이 Fe와 관련된 반도체 소자의 특성에 대한 연구를 행하여 왔으며, Fe가 열적인 변화에 아주 민감한 특성을 가지고 있으므로 열처리 후, 급속냉각 즉 Quenching방법에 따른 Fe의 거동에 대한 연구들이 활발하게 진행되어져 왔다.<sup>2~4)</sup> K.Graff<sup>4)</sup> 등은 p-Si에서 Fe-B pair들이 실온에서 형성이 되고 또한 활성화 에너지(activation energy)는 E<sub>v</sub> + 0.1eV인 것으로 보고하였다. Kenshiro 등<sup>5~7)</sup>은 Fe와 관련된 결함들이 quenching에 의해서 어느 정도 영향을 받게 되는지를 연구하였으며, 또한 quenching방법으로 물(water)를 사용하였다. 그 결과 E<sub>v</sub> + 0.32eV에서 hole trap은 전이 금속 불

순물과 관련된 것이 아니라 rapid quenching 방법에 의한 영향으로 나타난 것으로 보고하였다. 그러나, K.W nstel 등은<sup>8)</sup> Oil을 사용하여 quenching하였으며, E<sub>v</sub> + 0.33eV에서 에너지 준위들은 slow Cooling 방법에 의한 것으로 보고하였다. 이와 같이 quenching 방법에 따라서 다른 결과들이 보고되어졌으며, 또한 quenching 방법에 따라서 Fe precipitate를 형성하는 것으로 알려져 있지만, Fe 불순물과 BMD와의 상관관계에 대해서 분명하게 정의되지 못하고 있다.

그러므로 본 논문에서는 Si내에 Fe를 농도별로 강제오염시킨 sample을 여러 가지 조건으로 quenching 처리를 한 후, DLTS 및 선택 에칭기술을 이용하여 p-type Si에서 여러 가지 quenching 조건에 따라 야기되는 deep level 거동과 quenching 조건과 BMD와의 상관 관계를 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용된 Sample은 boron-doped (5~15Ω·cm) p-type (100) Si을 사용하였다. Fe 오염방법은 SC-1, SC-2 Cleaning 처리되어 친수성 표면을 가지는 Sample에 Fe 표준 용액을 농도별(10, 100, 1000, 10000ppb)로 sample 표면에 떨어뜨린 후 약 30sec동안 spin dry를 한

다. 이렇게 wafer 표면 위에 오염된 Fe의 농도들은 ICP-MS와 TXRF로 측정하였으며, 오염농도값은  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>로 나타났다. Si bulk로의 Fe 확산은 N<sub>2</sub> 분위기에서 1시간 동안 900°C에서 행하여 졌다. 확산 후, Deep trap의 quenching 조건에 따른 영향 및 BMD와의 상관관계를 알기 위해서 Fig. 1과 같이 여러 가지 조건으로 Cooling하여 어닐된 wafer를 냉각시켰다. (1) 900°C, 1h annealing 후 LN<sub>2</sub> gas에서 quenching. (mode 1) (2) 900°C, 1h annealing 후, Furnace내에서 room temp.까지 slow cooling. (mode 2) (3) 900°C, 1h annealing 후, normal cooling. (mode 3) (4) 900°C, 30min annealing 후, normal cooling. (mode 4). 이와 같이 열처리를 행한 후, 증착법을 이용하여 Al과 Au로 각각 Schottky contact 및 Ohmic electrode를 만들었다. Sample제작 후, Deep level의 거동을 DLTS로 측정하였으며, 여러 가지 quenching mode들에 따른 BMD의 형성에 미치는 영향을 보기 위해서 quenching된 sample들을 3분 동안 wright etching한 후, optical microscope를 이용하여 BMD를 측정하였다.

3. 결과 및 논의

일반적으로 DLTS 스펙트럼들은 금속불순물들과 관련된 electron 또는 hole trap들에 대한 정보들을 가지고 있다. Fig. 1은 Fe를  $9.5 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>로 오염시킨 sample을 여러 가지 조건으로 quenching한 후의 DLTS 스펙트럼들이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 mode에 따른 peak들의 변화를 알 수 있다. mode 3의 경우 (normal cooling)에는 250K에서 320K 사이에 H1, H2 hole trap이 나타났으며, mode 1, 2에서는 H1, H2 hole trap들이 나타나지 않고 H3와 H4가 생성되었다. 이들 hole trap의 hole 방출시간 상수에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 2에 나타내었다. mode 1의 경우, H1과 H2 trap들의 활성화 에너지는 각각  $E_v + 0.17$ eV와  $E_v + 0.36$ eV로 나타났다.

이들 값들은 K.W nstel 등이<sup>4)</sup> 보고한 DLTS 스펙트럼들의 경우와 비교하여 보면 이들 값들은 Fe interstitial (Fe<sub>i</sub>) 이나 Fe-O pair로 판단되어진다. Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 이들 250K와 300K에서 나타난 Fe와 관계된 peak들은 mode 2와 mode 1에서는 나타나지 않았으며, mode 2와 1에서는 각각 360K와 410K에서 H3와 H4 trap이 생성되었으며, 이들 trap의 활성화에너지는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 각각  $E_v + 0.4$ eV와  $E_v + 0.56$ eV이다. H3 (0.4eV)는 다른 연구자들에 의해서 많이 보고된 준위로서 Fe<sub>i</sub> 결함으로서 Slow quenching의 영향으로 나타난 준위이다. 하지만 H4 (0.56eV) trap은 LN<sub>2</sub> quenching의 영향으로 나타난 것으로 Fe<sup>+</sup>B<sup>-</sup> pair의 영향으로 생성된 결함이다. Fig. 2과 3에서는 다른 연구자들에 의해서 보고된 바와 같이 일반적으로 나타나야 하는 Fe<sup>+</sup>B<sup>o</sup> pair를 뜻하게 되는 0.1eV의 활성화에너지를 가지는 trap은 나타나지 않았다. 이것은 본 연구에서 측정된 온도 영역들이 77K ~ 450K까지 고온 영역에서만 DLTS 스펙트럼을 측정

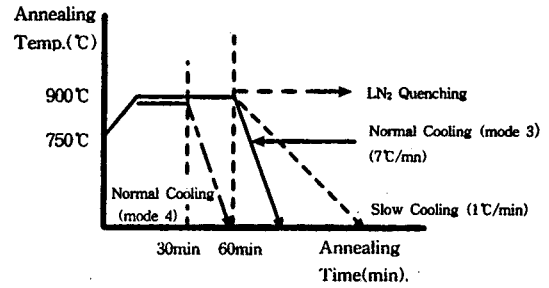


Fig. 1. Schematic diagram for Iron Diffusion Annealing used in this study.

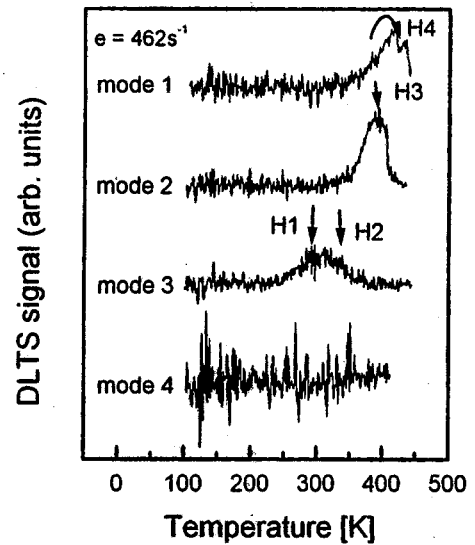


Fig. 2. Spectra of DLTS for the Fe doped p-type Si after various modes 1 - 4 (For Fe 100ppb)

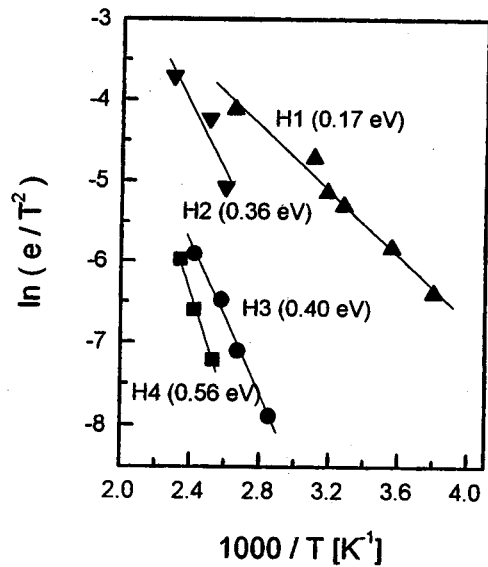


Fig. 3. Arrhenius plots of the hole emission time constant  $\tau$  of deep levels in Fig. 2.

한 관계로 50K ~ 60K 근처에서 일반적으로 나타나는 Fe<sup>+</sup>B<sup>o</sup> pair (0.1eV) peak를 볼 수 없었다. Fig. 2와 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 Fe를 확산시킨 후, Cooling 조건

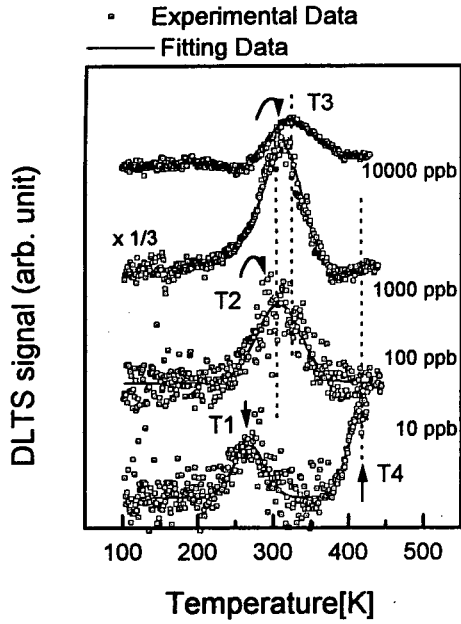


Fig. 4. DLTS spectra recorded at a trap emission rate  $e = 462s^{-1}$  for the normal cooling.

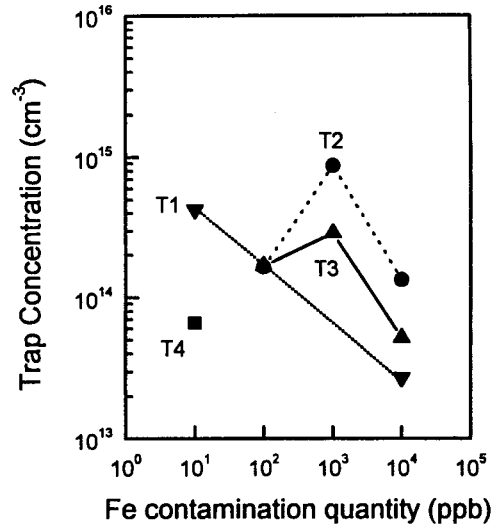


Fig. 5. The change of trap concentration with iron contamination quantities.

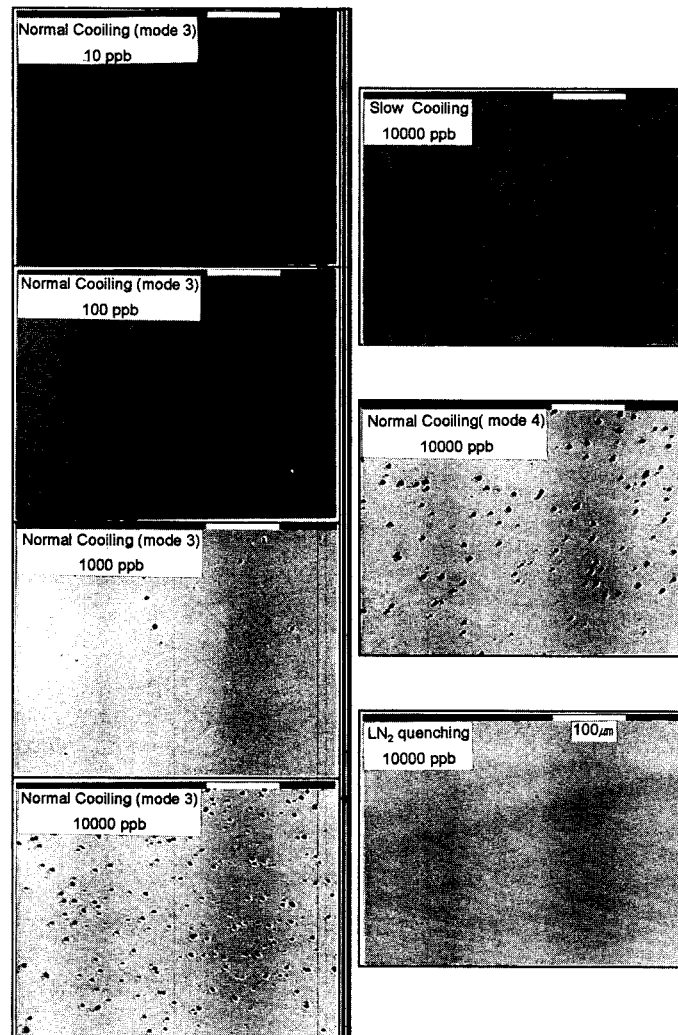


Photo. 1. BMD photograph for a different cooling conditions treated samples.

에 따라서 나타나는 trap들이 다르다는 것을 알 수 있다. Kenshiro<sup>5)</sup>는 slow cooling을 해준 sample에서는 Fe-B pair에 해당하는 trap들은 나타나지 않았지만, Fe<sub>i</sub> 해당하는 trap이 나타났으며, 물을 이용한 quenching 처리한 sample에서는 Fe-B pair에 해당하는 trap (Activation Energy : 0.1eV)이 나타난다고 문헌에 보고하였다. Fe-B pair에 해당하는 trap들의 활성화 에너지 level에 있어서 차이는 있지만, 우리의 실험결과들과 잘 일치함을 알 수 있다. 오염 농도에 따른 Fe와 관계된 trap의 변화를 normal cooling한 후 DLTS를 측정하였으며, 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

또한 Fig. 4에서 나타난 각각의 trap들에 대한 농도를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 T1~T4 trap들이 나타났으며, 10ppb를 오염시킨 경우에는 260K와 410K에서 각각 T1과 T4가 나타났지만 오염농도 증가할수록 T4는 나타나지 않고 T1은 줄어들면서 T2와 T3가 각각 나타난다. trap 농도들은 1000ppb인 경우에 가장 크게 나타났으며, 오히려 10000ppb의 경우에는 trap 농도가 줄어들었다.

이와 같은 결과는 Photo. 1에서 보여지는 Fe농도에 따른 BMD의 변화에 대한 사진결과와 비교해볼 수 있다. 즉 Fe의 오염농도가 10ppb에서 1000ppb까지 증가하더라도 BMD에서는 큰 변화들이 나타나지 않았지만 10000ppb이상인 경우, BMD가 급격하게 증가된다. 그러므로 이것은 Fe 오염농도가 1000ppb 이상의 일정수준을 넘어서는 경우 Si bulk내에 Fe precipitate들이 급격하게 형성됨으로 인해서 전체 trap 농도들은 크게 줄어드는 것으로 생각된다. 또한 확산을 위한 일정한 온도에서 어닐링후의 cooling 조건이 BMD형성에 크게 영향을 준다는 것을 Photo. 1으로부터 알 수 있다. 즉 normal cooling의 경우, Fe precipitate의 형성에 대한 어닐링 시간의 변화(mode 3, mode 4)는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 또한 slow cooling을 한 경우 약간의 precipitate가 형성되는 것으로 판단되지만, normal cooling보다는 precipitate형성이 적은 것으로 나타났으며, LN<sub>2</sub> quenching 경우 Fe precipi-

tate 형성을 최대한 억제할 수 있는 효과를 보인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Fe오염된 p-type Si에서 여러 가지 quenching 조건이 Fe와 관련된 deep level들에 미치는 영향을 DLTS로 분석하고 quenching 조건에 따른 Fe precipitate 영향을 BMD 측정을 통하여 분석하였다. DLTS 결과에서 나타난 바와 같이 농도가 증가함에 따라서 trap concentration이 증가하고 또한 normal cooling과 slow cooling을 한 경우 Fe interstitial 또는 Fe-Oxygen complex로 판단되는 H1(0.17eV), H2(0.36eV), H3(0.40eV)가 나타났으며, LN<sub>2</sub> quenching을 한 경우 Fe<sup>+</sup>B<sup>-</sup> pair와 관계가 있는 H4(0.56eV)가 나타났다. 또한 BMD결과로부터 LN<sub>2</sub> quenching이 normal cooling때 생성될 수 있는 Fe precipitate 형성을 막을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. K.Ikuta and T.Ohara, Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 984 (1984)
2. E. Weber and H.G. Riote, J. Appl. Phys., **51**, 1484 (1980)
3. Tohru Takahashi and Masashi Suezawa, Mater. Sci. Forum **258-263**, p443(1997)
4. K.Graff and H.Pieper, J.Electrochem.Soc., **128**, 669 (1984)
5. S.Kenshiro, Phys.Stat.Sol., **94**, 385 (1986)
6. B. Hackl, K.J. Range, P. Stallhofer and L. Fabry, J. Electrochem. Soc., **139**, 1495 (1992)
7. P. Stallhofer, A. Huber and P. Blöchl, in "Semiconductor Silicon 1990" PV 90-7, p.1016, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1990)
8. K.W instel., Solid. State. Communi., **40**, 797 (1981)