

고 에너지 (1.5 MeV) Boron 이온 주입과 초기 산소농도 조건이 깊은 준위에 미치는 영향에 관한 연구

송영민^{1,2} · 문영희¹ · 김종오²

¹LG 실트론

²충남대학교 재료공학과

The Effects of high Energy(1.5MeV) B+ ion Implantation and Initial Oxygen Concentration Upon Deep Level in CZ Silicon Wafer

Young M. Song^{1,2}, Young-Hee Mun¹ and Chong-Oh Kim²

¹LG Siltron Inc. # 274 Imsoo-dong, Kumi, Kyungbuk, 730-350, Korea

²Dept. of Materials Engineering ChungNam National Univ. Taejon, 305-764, Korea

(2000년 9월 30일 받음, 2000년 11월 28일 최종수정본 받음)

초 록 고 에너지 (1.5 MeV) 이온 주입된 Boron의 농도와 silicon 기판의 초기 산소 농도의 변화에 따라 silicon기판에 형성된 결정 결함 및 금속 불순물의 Gettering 효율에 대하여 DLTS(Depth Level Transient Spectroscopy), SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy), BMD(Bulk Micro-Defect) analysis 및 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 연구하였다. 이온 주입 전후의 DLTS 결과를 확산 및 RTA를 이용한 열처리 전후의 DLTS 결과와 비교할 때 이온 주입 전 시점에서 볼 수 있는 공공에 의한 깊은 준위는 열처리 온도의 증가에 따라 금속 불순물과 관련된 깊은 준위로 천이함을 알 수 있다. 또한 고온 열처리의 경우, 초기 산소 농도가 높을수록 깊은 준위의 농도가 감소함을 볼 때 초기 산소 농도가 높을수록 gettering 효율 측면에서 유리한 것으로 사료된다.

Abstract The effect of high energy B ion implantation and initial oxygen concentration upon defect formation and gettering of metallic impurities in Czochralski silicon wafer has been studied by applying DLTS(Depth Level Transient Spectroscopy), SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy), BMD (Bulk Micro-Defect) analysis and TEM(Transmission Electron Microscopy). DLTS results show the signal of the deep levels not only in as-implanted samples but also in low and high temperature annealed samples. Vacancy-related deep levels in as-implanted samples were changed to metallic impurities-related deep levels with increase of annealing temperature. In the case of high temperature anneal, by showing the lower deep level concentration with increase of initial oxygen concentration, high initial oxygen concentration seems to be more effective compared with the lower initial oxygen one.

Key words : Ion Implantation, Oxygen Concentration, CZ Silicon Wafer, DLTS

1. 서 론

반도체 소자의 기판으로 널리 사용되어 지고 있는 silicon wafer는 그 제조 및 가공 과정에서 유입되는 금속 불순물을 필연적으로 포함하고 있다. 이러한 금속 불순물들이 silicon wafer 표면에 존재할 경우 반도체 소자가 제조되어질 소자 영역에 용해되거나 석출하여 소자의 성능 및 수율에 악영향을 주게 된다.^{1,2)} silicon wafer를 이용한 반도체 회로의 집적 기술이 giga bit 시대로 접어들면서 이러한 금속 불순물을 제어하여 오염의 농도를 감소 시킬 필요성이 급격하게 증가하고 있으며 금속 불순물을 가장 효과적으로 제어하여 소자 영역 밑으로 끌어 내리는 intrinsic gettering (IG) 기술에 대한 연구가 널리 진행되어 지고 있다. 그러나 이러한 IG 즉 내부 결함의 형성에 따른 오염물의 이동 및 고착에 대한 물리학적 발생기구의 규명에 대하

여서는 아직 명백한 정설이 없는 상황이다.³⁾ 이러한 IG 처리의 문제점은 주로 Czochralski 단결정 성장법에 의한 silicon wafer내에 존재하는 산소 석출에 의한 결함을 gettering sink로 하여 금속 불순물을 제어 하므로 산소 석출물의 생성을 위하여 12시간에 이르는 장시간의 열처리가 요구된다. 이러한 장시간의 열처리는 IG 처리된 wafer의 단가를 높일뿐 아니라 공정 중 신규로 도입되는 오염의 위험에 노출되게 된다.

IG의 한 대안으로 주목 받고 있는 external gettering (EG) 방법 중 하나는 소자 영역 아래 매몰 gettering 층을 만들어 주기 위한 고 에너지 이온 주입법이다. 이러한 공정에 바탕을 둔 gettering에 관한 연구는 1970년 대 이후 꾸준히 진행되고 있다.³⁾ 고 에너지 이온 주입법을 이용한 EG는 이온 주입 층에서 진행되어지는 재결정화에 의해 제어된다. 즉 고 에너지 주입에 따라 원자의 규칙성이 붕괴된 무

질서한 host 원자들은 다양한 열처리 단계를 거치면서 재결정화 되게 된다. 이 과정에서 이차 결함으로 불리워 지는 전위가 bulk crystal의 고 에너지 이온 주입된 영역에서 생성되게 되며, 이 전위의 생성에 따라 발생되어 지는 strain effect가 금속 불순물의 이동 및 고착의 구동력으로 작용하게 된다.

전술한 gettering 과정 중의 전기적 결함의 제어 역시 많은 연구가 이루어지고 있다.⁴⁻⁶⁾ silicon 단결정의 성장 과정에서 유입되는 금속 불순물에 의해 발생하는 전기적 결함은 반도체 소자의 전기적 특성에 악영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이러한 전기적 결함의 gettering sink는 B, C, N, Si, Ge, N 및 Ar 이온 주입 함으로써 성공적으로 증명된 바 있다.⁷⁻¹¹⁾ 최근의 연구들은 Fe 오염에 대하여 B 이온에 의한 gettering이 Si 이온 주입에 의한 gettering 보다 효과적이며 C 같은 중성 불순물에 의한 trapping 효과 보다 더욱 효과적이라고 알려져 있다.

본 연구에서는 이온 주입 양에 의한 EG 효과와 다양한 산소 농도 및 RTA (Rapid Thermal Anneal) 및 확산로를 이용한 IG 효과에 의한 상호 거동에 대하여 열처리 전후의 다양한 깊은 준위를 DLTS를 이용 관찰 함으로써 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 11.2~13.2 ppma 의 초기 산소 농도를 가진 Boron 첨가 p-type (100) silicon wafer를 이용하여 진행하였다. 이들 silicon wafer의 비저항은 5~10Ωcm였으며 매물 결함층의 생성을 위하여 $5 \times 10^{13} \sim 4 \times 10^{14}$ atom/cm²의 Boron을 1.5 MeV의 에너지로 이온 주입하였다. 이온 주입에 의해 발생한 일차 결함의 제거를 위해 확산로를 이용하여 시편을 500~1000°C의 온도에서 열처리 실시하였으며 이 열처리에 의하여 이차 결함의 생성을 관찰하였다. 또한 같은 목적으로 확산로 대신 고온 RTA를 실시하여 그 결과를 비교하였다. 900°C에서 30분간 열처리 후 깊이에 따른 산소 농도의 변화 및 이온 주입된 Boron의 농도 변화를 SIMS를 이용 측정하였으며, 이온 주입 및 열처리를 통하여 형성된 이차 결함은 Cross Sectional TEM을 이용 확인하였다. 전기적 특성은 화학적으로 세정된 표면 위에, Al을 Ohmic 접촉을 위해 back side에 Au를 증착하여 만들어진 Schottky diode로 I-V, C-V, DLTS측정으로 해석하였다. 이때 DLTS는 normal mode와 frequency scan 이 가능한 DLS800 (SemiLab.)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 초기 산소의 농도가 11.2 ppma의 silicon wafer에 1.5 MeV로 Boron 이온 주입 후, 확산로를 이용하여 열처리한 시편에 대한 Boron의 Depth Profile이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1.5 MeV로 이온 주입 실시 후 900°C에서 30분간 열처리된 경우의 Projection Range는 2.2 μm였으며, 이 지점에서의 최대 Boron 농도는 5×10^{13} , 1×10^{14} , 및 4×10^{14} /cm²의 주입농도에서 각각 8 ×

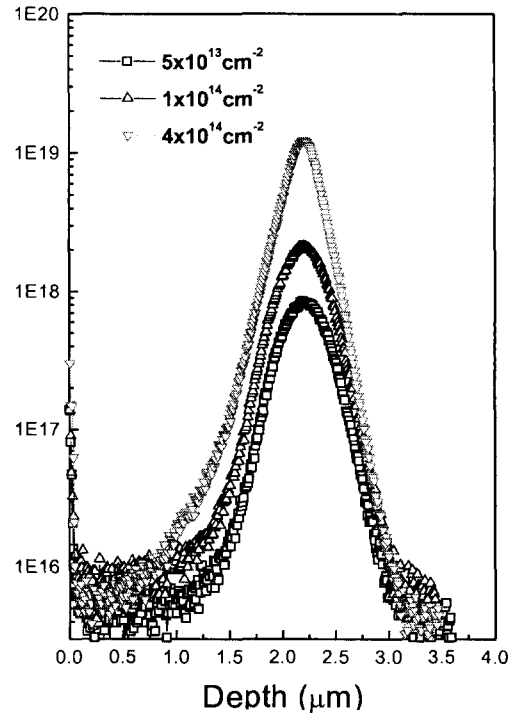
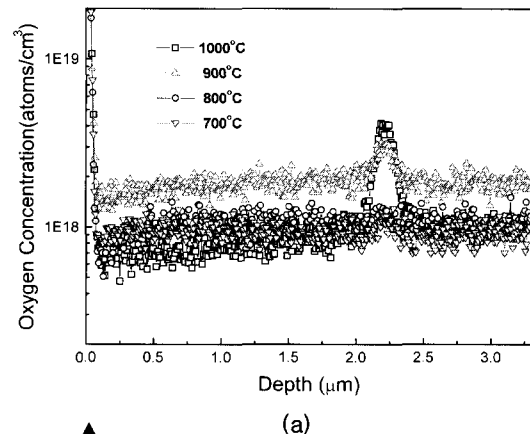
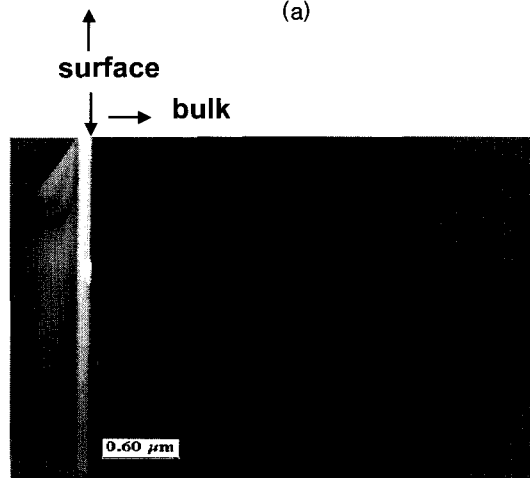


Fig. 1. Depth profiles of boron for samples implanted with various doses annealed at 900°C for 30 min.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Depth profiles of oxygen for the samples annealed at various temperature and (b) cross sectional TEM image for the sample implanted with 1.5 MeV B⁺ at a dose of 1×10^{14} /cm² annealed at 1000°C for 30 min.

10^{17} , 4×10^{18} 및 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 이었다. 그림의 SIMS 분석 결과는 silicon wafer의 표면으로부터 약 2 μm 의 깊이에 매몰층이 형성되어 있음을 잘 보여 주고 있다. 또한 900°C에서의 30분간 열처리로 인하여 Boron의 확산이 발생하여 비교적 넓은 영역에 분포하는 Depth Profile을 형성하고 있었다. Boron 이온 주입된 경우에는 일반적으로 이온 주입 농도가 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 이상인 경우에 매몰층의 비정질화가 발생하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 격자의 비정질화가 이루어지지 않는 범위에서 host 원자의 격자 변위만을 형성토록 유도하였다.

그림 2(a)는 11.2 ppma의 초기 산소농도를 갖고 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 으로 이온 주입한 시편의 열처리 온도에 따른 산소 농도 분포의 Depth Profile을 나타낸다. 그림 2(a)에서 확인할 수 있는 바와 같이 최대 산소 농도의 위치는 Boron 농도에 대한 Depth Profile 상의 projection range와 일치한다. 또한 최대 산소 농도 자체는 열처리 온도의 증가에 따라 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 최대 산소 석출 영역이 Boron 이온 주입 영역에 따라 변화하며 그 석출 농도는 열처리 온도의 고온화에 따라 증가함을 의미한다. 즉 산소의 석출량은 이온 주입에 따른 host 원자의 격자 변위에 따르며, 이는 800°C 이상의 온도에서 열처리한 시편의 BMD 측정 시, 높은 밀도의 BMD가 이온 주입된 영역에서 관찰됨으로 해석이 가능하였다. 그림 2(b)는 1000°C에서 30분간 열처리 후 얻어낸 Cross sectional TEM image이다. 표면으로부터 약 2 μm 의 깊이에 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 의 Boron 이온 주입된 매몰층에는 작은 전위 loop 및 봉상

의 A-defect 같은 이차 결함들이 혼재하고 있는 것이 관찰되었으며 표면으로부터 이 영역까지는 결함이 발견되지 않는 무결함층을 이루고 있었다.

각 열처리 전후의 다양한 조건에 따른 전기적 결함은 DLTS를 이용하여 조사 분석하였다. 그림 3(a)는 11.2 ppma의 초기 산소 농도를 갖는 as-implanted sample의 DLTS 측정 결과이다. 이온 주입 농도를 변화시킨 모든 시편에서 270K 근처의 H1 signal이 감지 되었으나, $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 의 Boron 이온 주입 농도를 이용한 경우에는 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 의 경우 보다 작은 signal이 감지 되었으며, 다른 signal과 중첩된 양상으로 H signal이 검출 되었다. 그림 3(b)는 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 의 Boron을 이온 주입한 경우, 산소 농도 변화에 따른 DLTS signal의 변화를 보이고 있다. 11.2 ppma의 초기 산소 농도를 가진 시편의 경우 H1 signal만을 관찰 할 수 있었으나, 12.7 및 13.2의 경우에는 H1 외에도 다른 signal이 검출되었다. 그림 4(a)는 확산로를 이용하여 낮은 온도에서 열처리한 시편의 DLTS 결과를 나타내고 있다. 열처리의 시간과 온도가 증가함에 따라 더 여러가지 signal이 관찰 되었다. 일반적으로 이온 주입된 silicon의 재결정 온도는 550°C에서 680°C 근처 인 것으로 알려져 있다. 이에 근거하여 낮은 온도에서 열처리 한 경우의 H1, H2, H3, H4 등의 signal은 재결정 과정에서 발생하는 것으로 보여지지만, 본 실험에서는 600°C에서 완전한 재결정화는 일어나지 않았다. 이에 반하여 900°C 이상의 고온 열처리 sample에서는 낮은 온도에서의 열처리 시 관찰되었던 재결정화와 관련된 결함들은 모두 활성화 되어 지는 것

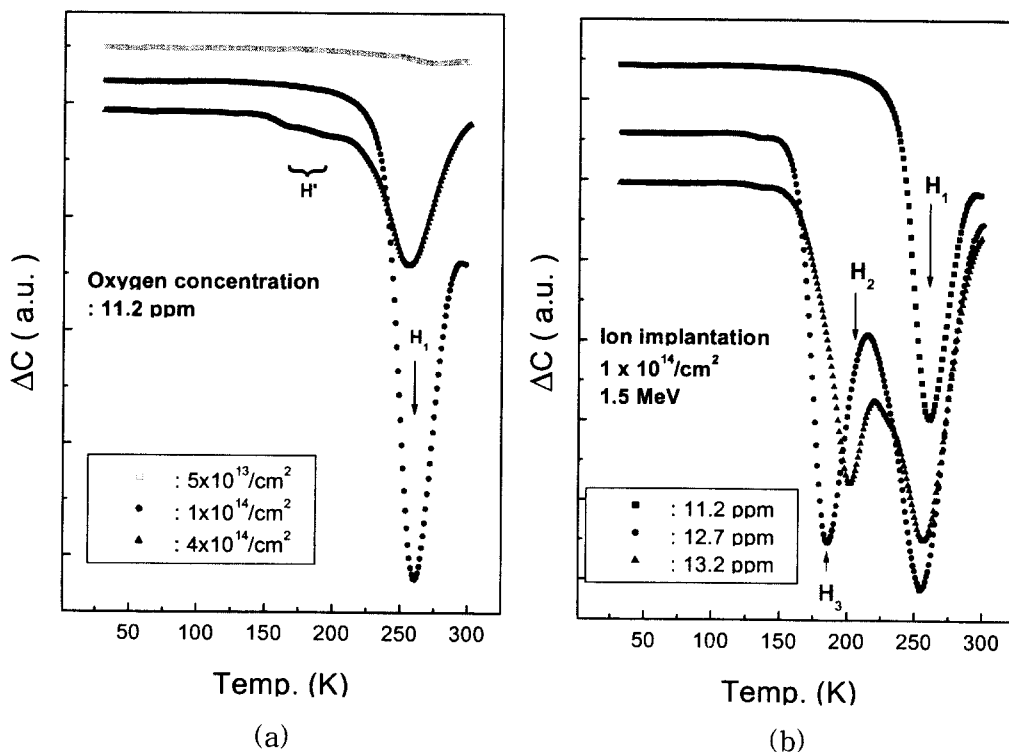


Fig. 3. DLTS spectra of as-implanted samples with (a) various boron implantation doses and (b) various initial oxygen concentrations.

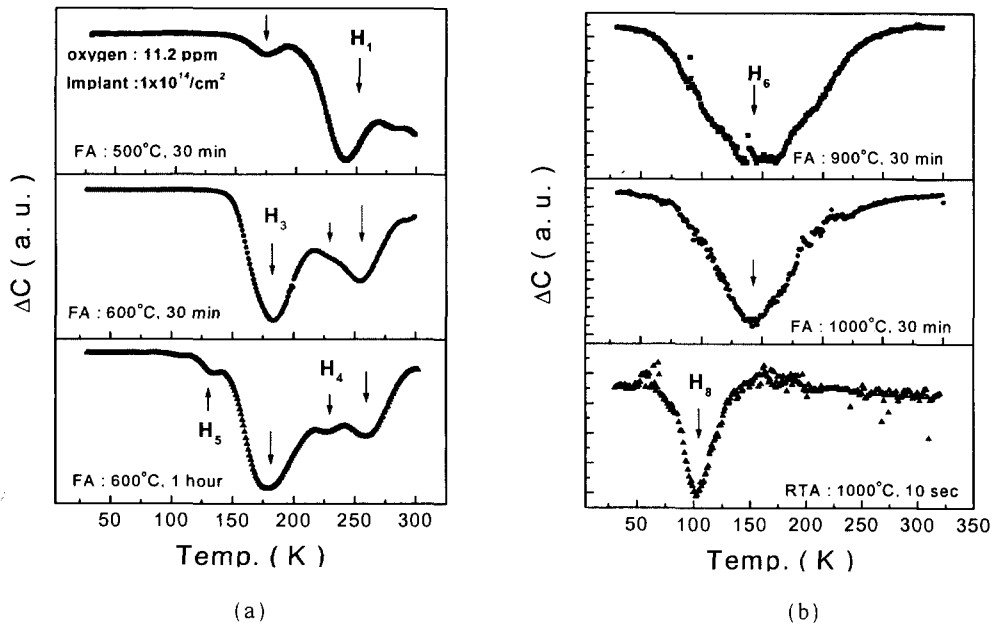


Fig. 4. DLTS spectra of as-annealed samples of 11.2 ppm of initial oxygen concentration and 1×10^{14} / cm^2 of implantation dose. (a) annealed at low temperature (b) annealed at high temperature

Table. 1. The activation energies and related sources of deep levels observed in this study.

DLTS Signal			Oxide : 11.2ppm			1E14/cm ²		
Notation	E Act(eV)	Origin	5E13	1E14	4E14	11.2ppm	12.7ppm	13.2ppm
H1	0.4	V+						
H2	0.25	Cu ₃						
H3	0.21	Vac-Vac						
H4	0.25	Cu ₃						
H5	0.13	Fe-Al						
H6	0.21	Cu-B						
H7	0.18	C-C						

DLTS Signal			Oxide : 11.2ppm, 1E14/cm ²					RTA
Notation	E Act(eV)	Origin	500/30	600/30	600/60	900/30	1000/3	1000/10s
H1	0.4	V+						
H2	0.25	Cu ₃						
H3	0.21	Vac-Vac						
H4	0.25	Cu ₃						
H5	0.13	Fe-Al						
H6	0.21	Cu-B						
H7	0.19	C-C						
H8	0.11	Fe-B						

Reference : H1, H4[9], H3[11], H5[12], H8[13]

으로 보여진다. 또한 RTA를 이용하여 고온 열처리를 실시한 경우의 DLTS 결과는 확산로를 이용한 경우와 다른 위치에서 signal이 검출 되었으며, 이는 1000°C, 10sec RTA 열처리의 경우 이온주입으로 인한 결정 손상을 복구하

는 재결정화는 가능하지만, Fe gettering은 완전히 이루어지지 않은 것으로 사료된다.

표 1에는 본 실험에서 관찰된 모든 DLTS signal에 대하여 활성화 에너지와 다양한 깊은 준위의 발생원인을 나타내

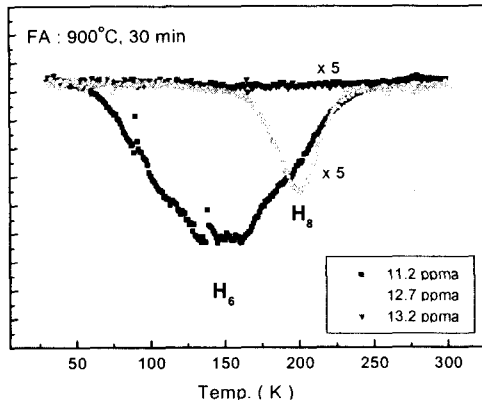


Fig. 5. DLTS spectra of various initial oxygen concentration samples annealed at 900°C for 30 min.

었다. 이온 주입 전 시편의 경우 깊은 준위는 공공과 깊은 관련이 있다. 상기 언급한 바와 같이 본 연구의 이온 주입 농도는 비정질화 된 층을 만들지 않을 지라도 이 영역에서 작은 격자 변위가 나타난다. 즉 공공의 개수는 이온 주입에 의해 생성 될 수 있다. 표 1과 그림 1에서 추론 가능한 것처럼 이들 공공은 전기적 결함을 생성시킬 수 있다. 또한 $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 의 이온 주입 농도를 적용한 시편에서 H 은 그림 4 (b)에 보여진 H2와 H3과 같은 생성 기구에 의한 것으로 보여진다. 낮은 온도에서 열처리한 경우에는 공공으로부터 발생하는 signal이 관찰 되었으며 Cu3와 Fe-Al쌍에 의해 발생하는 깊은 준위가 나타났다. 확산로를 이용하여 600°C 근처의 재결정화가 나타나는 온도 영역에서 열처리 된 sample은 금속 불순물의 Gettering이 거의 발생하지 않은 것으로 나타났다. DLTS의 측정 결과, 깊은 준위의 농도 값은 약 $10^{13}/\text{cm}^3$ 이상이었는데, 이 농도는 오염되지 않은 시편 보다 높은 값을 나타내는 것으로 이온 주입 중 야기된 오염에 의한 것으로 보여진다. 또한 보다 높은 900 °C 이상의 열처리 온도의 경우, 금속 불순물은 열처리 후에도 여전히 남아 있는 것이 관찰되었다. 이러한 불순물은 장 시간의 열처리 또는 고온 열처리로 제어 될 수 있지만 이러한 기술은 제조 원가에 영향을 미치므로 바람직한 방법으로 보이지는 않는다.

그림 5에는 초기 산소 농도에 따른 Gettering 효율을 나타낸다. 시편은 900°C에서 30 분간 열처리 되었으며 초기의 산소 농도는 11.2, 12.7 및 13.2 ppm이었다. 산소 농도가 낮은 시편의 DLTS 결과는 하나의 깊은 준위에 의한 것이 아닌 다른 깊은 준위와 중첩 된 양상을 보였으며, 상당히 낮은 값을 보였다. 비교적 높은 산소 농도의 경우, 그 signal은 약 5배 증가했고 초기 산소 농도의 증가에 따라 깊은 준위는 감소 하여 낮은 농도의 깊은 준위를 갖게 되었다. 특히 13.2 ppm의 경우에는 거의 signal을 검출 할 수 없었다. 이러한 높은 초기 산소 농도 시편에서의 깊은 준위 감소 효과는 이온 주입으로 형성된 매물층의 격자 변위와 상호 작용하여 발생하는 산소 석출물에 의한 것으로 보여진다. 즉 gettering의 초기 구동력은 이온 주입에 의한 격자

변위 이지만, 이 격자 변위를 구동력으로 형성 되어 지는 산소 석출물에 의하여 gettering 효율이 결정 되어지는 것으로 사료된다. 즉, 일반적으로 초기 산소 농도에 비례하는 산소 석출량에 따라 그 gettering 효율이 결정 되는 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 산소 농도를 갖는 시편에 고 에너지 이온 주입하였으며, 다양한 열처리 전후의 미세 결함과 전기적 결함을 비교하여 Boron 및 산소 농도와 관계를 규명 코자 하였다.

공공에 의한 결함은 이온 주입 전 시편 및 낮은 온도에서 열처리한 경우에 관찰 되었다. 금속 불순물 또한 낮은 온도에서 열처리한 시편 뿐 아니라 고온 열처리한 시편에서도 관찰 되었으며 그 농도 역시 $10^{13}/\text{cm}^3$ 에 이르렀다. 이러한 높은 불순물 농도는 이온 주입 중 도입된 오염에 의한 것으로 보여진다.

열처리 후의 깊은 준위는 이온 주입 전 초기 산소 농도에 따라 여러가지가 나타났지만 높은 산소 농도 의 경우, 낮은 산도 농도의 경우와 비교할 때 약 5배에 이르는 깊은 준위 농도의 감소를 보여 초기 산소 농도가 높은 것이 낮은 것 보다 높은 Gettering 효율을 갖는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. W.B. Henley, L. Jastrzebski, and N.F. Haddad, Mater. Res. Soc. symp. Proc., **262**, 993 (1992).
2. W.C. McColgin, J.P. Lavine, and C.V. Stancampiano, Mater. Res. Soc. symp. Proc., **378**, 713 (1995).
3. F. Shimura, solid state phenom., **19/20**, 1 (1991).
4. M. Tamura, N. Natsuaki, Y. Wada and E. Mitani, Nucl. Inst. And Meth. in phys. Res. **B96**, 210 (1995).
5. Hideki Tsuya, Ken Ogawa and Fumio Shimura, Jap. J. Appl. Phys. Vol. **20**(1), L31 (1981).
6. J. Lalita, B.G. Svensson, C. Jagadish, Nucl. Inst. And Meth. in phys. Res. **B96**, 210 (1995).
7. H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu, J. Liu, and J.W. Mayer, Appl. Phys. Lett. **52**, 1023 (1988).
8. W. Skorupa, R. Kogler, K. Schmalz, P. Gaworzewski, G. Morgenstren, and H. Syhre, Nucl. Instrum. Methods **B74**, 70 (1993).
9. M.H.F. Overwijk, J. Politiea, R.C.M. de Kruif, and P.C. Zalm, Nucl. Instrum. Methods **B96**, 257 (1995).
10. C.J. Barbero, J.W. Corbett, C. Deng, and Z. Atzman, J. Appl. Phys. **78**, 3012 (1995).
11. J.L. Benton, P.A. Stolck, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, J.Y. Cheng, J.M. Poate, N.T. Ha, T.E. Haynes, and S.M. Myers, J. Appl. Phys. **80**, 3275

- (1996).
12. H. Lemke Phys. Stat. Sol. (A) **64**, 549 (1981).
 13. Zoth siemens AG Priv. Comm.
 14. Brotherton J. Appl. Phys. **54**, 5112 (1983).
 15. A. Chantre Appl. Phys. Lett. **46**, 264 (1985).
 16. K. Wuenstel et. al., Appl. Phys., **28**, 252 (1982)