Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 7, No. 2, May 1998, pp. 150~154

실리콘이온주입된 실리콘산화막의 광루미니센스에 관한 연구

김광희* · 이재희** · 김광일*** · 고재석*** · 최석호† · 권영규†† · 이원식** · 이용현*

*경북대학교 전자전기공학부, **경일대학교 표면물리연구실, ***포항산업과학연구원 전력전자연구팀,
†경희대학교 물리학과, ††위덕대학교 전자공학과
(1998년 3월 18일 접수)

Photoluminescence from Si^+-implanted SiO_2 films on Crystalline Silicon

K. H. Kim*, J. H. Lee, K. I. Kim***, J. S. Koh***, S. H. Choi†, Y. K. Kwon††, W. S. Lee**, and Y. H. Lee***

**Department of E. & E. Eng., Kyungpook University, Daegu 702-701, Korea*
***Surface Physics Lab., Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea*
****Power Electronics Research Team, RIST, Pohang 790-600, Korea*
†Department of Physics, Kyunghee University, Suwon 449-701, Korea
††Department of Electronics Eng., Uiduk University, Kyungju 780-713, Korea
(Received March 13, 1998)

요 약 - 실리콘산화막에 실리콘이온주입을 $5\times10^{16}/cm^2$, $1\times10^{17}/cm^2$, $3\times10^{17}/cm^2$으로 하여 열처리온도와 열처리시간을 변화시키면서 광루미니센스, XRD, TEM을 관찰하였다. 이온주입량이 적고 열처리온도가 낮을경우에 가시광 광루미니센스를 관찰할 수 있었다. 광루미니센스의 peak는 7420Å과 8360Å 위치에 있었으며, 열처리시간이 길어짐에 따라 intensity는 각각 증가하였다. 이온주입량이 많고 열처리온도가 높을경우에는 광루미니센스가 관찰되지 않았다. 이온주입량이 적고 열처리온도가 높을경우에는 열처리시간이 짧으면 가시광 광루미니센스가 있으나 열처리시간이 1시간 이상으로 길어지면 광루미니센스가 사라졌다. XRD와 TEM 결과로부터 실리콘 cluster는 nonradiative defect와 관련있으며, 실리콘이온주입된 실리콘산화막에서 관찰되는 광루미니센스의 origin은 nanocrystal 이 아니라 defect임을 알 수 있었다. 이온주입되는 실리콘이온의 량, 열처리온도와 시간의 변화는 광루미니센스를 변화시키는데 이 현상들을 Si-O-O 결합인 O위주의 결함과 Si-Si-O 결합인 Si 위주의 결함과 연관지어 설명할 수 있었다.

Abstract - Photoluminescence(PL), XRD, TEM results of $5\times10^{16}/cm^2$, $1\times10^{17}/cm^2$, $3\times10^{17}/cm^2$ Si^+-implanted SiO_2 films on crystalline silicon are reported. At low dose implantation and low annealing temperature, visible PL are observed. The PL spectrum has 7400Å and 8360Å peaks. As annealing time increased, the PL intensity are increased and peak positions are changed. The PL spectrum are not observed at high dose implantation and high annealing temperature. For the samples of low dose and high annealing temperature, visible PL are observed at short annealing time (30 minutes) and disappear for more than 1 hour annealing. From XRD and TEM results, silicon cluster are related to nonradiative defects. It is concluded that the origin of visible PL in Si^+-implanted SiO_2 films are not nanocrystal but two kinds of radiative defects. The Si-O-O bonding related defects (O rich defects) and Si-Si-O bonding related defects (Si rich defects) are related to the PL spectrum and depend on concentration of Si^+ implantation, annealing temperature and time.

1. 서 론

다공질실리콘에서 photoluminescence(PL)이 관찰됨이 보고된 이후 실리콘에서 PL을 관찰하고자하는 수많은 시도가 수행되었다. PL을 나오게하는 다공질실리콘의 제작조건, 다공질실리콘에서 일어나는 발광 mechanism

에 관한 연구, 발광감도를 높이는 연구, 발광이 일어나는 가시광의 파장을 변화시켜 조절하는 연구, 다공질실리콘이 아닌 수십Å 크기의 미세결정에서 일어나는 발광현상의 측정 및 그 mechanism에 관한 연구들이 최근 수년에 걸쳐 매우 활발히 진행되고 있다[1-3]. 극히 최근에는 다공질실리콘이나 미세결정실리콘이 아니면서도 실리콘을 모재로 한 다양한 재료에서 발광현상이 보고되고 있으며 수 많은 과학기술자들이 높은 관심을 보이고 있다. ECR CVD를 사용하여 산소분압을 변화시키며 제작된 시료들에서 PL이 산소분압에 따라 조금씩 다른 결과를 보여주고 있다[4]. 또, 수소가스를 실란가스에 비해 50~100배로 희석하여 PECVD방법으로 제작한 a-Si:H:O 재료에서 가시광PL을 관찰하기도 하였다[5]. 이온주입은 재료의 표면을 바꾸고 새로운 상을 제조하기 때문에 최근 집중적으로 연구되고 있다. 이온주입기술은 이온의 수와 분포를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 최근 1 MeV 에너지로 Si^+ 이온주입한 fused silica에서 상온 PL을 관찰한 보고도있다[6-8].

본 연구에서는 실리콘이온주입된 실리콘산화막에서 열처리온도와 열처리시간에 따른 광루미니센스의 변화를 관찰하고, TEM, XRD 등의 결과와 연관지어 연구하였다.

2. 실험방법

P형(100) 단결정실리콘기판에 두께 1 μm의 열산화막을 형성한다. 그후 가속전압 200 KeV로 실리콘이온주입을 한다. 열산화막으로 주입된 실리콘이온의 양은 $5\times10^{16}/cm^2$, $1\times10^{17}/cm^2$, $3\times10^{17}/cm^2$이었다. 열처리는 질소분위기에서 수행하였으며, 열처리온도는 1100°C, 1300°C이며, 열처리시간은 각각 30분, 2시간, 4시간, 12시간이었다. PL의 측정은 상온에서 Ar 레이저(파장 488 nm)를 여기source로 사용하였으며 PM-tube를 사용하여 측정하였다. 또, TEM, XRD 등을 사용하여 nanocrystal 의 생성과 변화 등을 관찰하고자 하였다.

3. 결과 및 논의

Table 1은 시료의 조건과 PL결과를 표로 만든 것이다. 표 1에서 보듯이 상대적으로 저온인 1100°C에서 열처리한 시료들은 PL을 보이고 있다. 상대적으로 고온인 1300°C에서 열처리를 하면, 이온주입량이 $5\times10^{16}/cm^2$, $1\times10^{17}/cm^2$인 시료에서는 30분 열처리에서 PL이 나타나지만, 1시간 이상의 열처리에서는 PL이 관측되지 않았다. $3\times10^{17}/cm^2$ 이온주입의 경우는 1300°C에서 열처리를 하면 열처리시간이 짧거나 길어도 PL이 나타나지 않았다. 실리콘이온주입에 의해 SiO_2 내에 생긴 radiative defect에 의해 PL이 나온다고 생각된다. 1100°C에서 열처리하면 Si^+ 이온들에 의해서 실리콘산화막내에서 비교적 radiative defect들이 잘 생성되고 있음을 알 수 있다. 1300°C에서 열처리를 하면 radiative defect 생성보다는 nonradiative defect 생성이나 PL에 기여하지 못하는 다른 과정이 우세하게 일어난다고 생각되어진다.

Table 1. 실리콘이온주입한 량, 열처리 온도, 열처리시간과 PL의 상관관계표

이온주입량	열처리온도	열처리시간(hour)			
		0.5	2	4	12
$5\times10^{16}/cm^2$	1100°C	PL	PL	PL	PL
	1300°C	PL	×	×	×
$1\times10^{17}/cm^2$	1100°C	PL	PL	PL	PL
	1300°C	PL	×	×	×
$3\times10^{17}/cm^2$	1100°C	PL	PL	PL	PL
	1300°C	×	×	×	×

Si^+ 이온주입량이 $3\times10^{17}/cm^2$인 시료를 1100°C 열처리를 하면 가시광PL이 잘 관찰되지만, XRD 결과에서

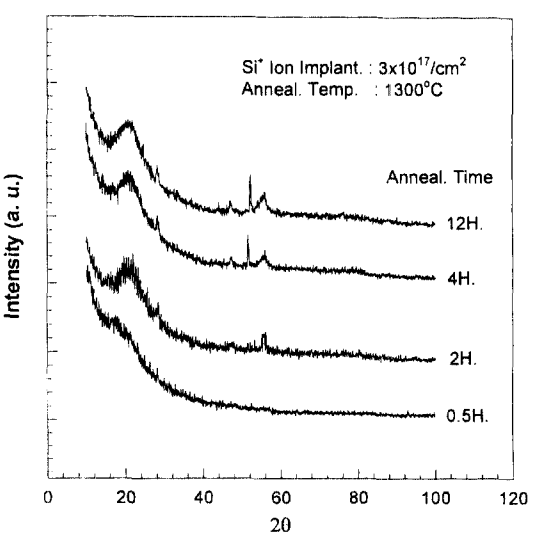

Fig. 1. Si^+ 이온주입량이 $3\times10^{17}/cm^2$, 열처리온도가 1300°C인 시료에서 열처리시간에 대한 Si(111) peak변화. 열처리시간이 1시간을 지나면서 Si(111) peak가 나타나기 시작한다.

는 열처리시간이 길어지더라도 28.6°에서 생기는 Si (111) peak는 관찰되지 않았다.

Fig. 1은 이온주입량이 $3\times10^{17}/cm^2$인 시료의 XRD 결과이다. 1300°C 열처리온도에서 열처리시간을 변화시키면 처음에(30분 열처리) Si(111) peak가 없다가 1시간 이상 열처리를 하면 Si(111) peak가 관찰된다. Si(111) peak가 관찰된 시료에서는 가시광PL이 나오지 않았다. 즉, 이온주입량이 작을때는 Si^+량이 작아서 Si nanocrystal 생성이 어렵다. 그래서 PL을 내는 radiative defect가 우세하여 가시광PL을 내게된다. 이온주입량이 충분히 많을때는 열처리온도가 낮으면 cluster 형성이 어려우므로 radiative defect가 우세하여 가시광 PL이 나타나고, 열처리온도가 높으면 cluster형성이 잘되어 non-radiative defect가 우세하여 PL이 나오지 않는다고 생각된다.

Fig. 2는 이온주입량이 $3\times10^{17}/cm^2$인 시료를 1300°C 열처리온도에서 각각 30분, 4시간 열처리한 후의 단면 TEM사진이다. 30분 열처리한 시료의 경우 Si 이온의 평균비정거리를 중심으로 Si nanocrystal들이 관찰되며, 4시간 열처리한 경우에는 Si nanocrystal의 평균 입경이 커지며 산화막의 표면쪽으로 out diffusion이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나, 이와 같이 nanocrystal이 관찰된 시료에서는 PL spectrum이 검출되지 않았다. 또, 가시광 PL이 나오는 시료들의 TEM분석결과 nanocrystal이 관찰되지 않았다. 그러므로 실리콘이온주입과 열처리된 시료에서 나오는 가시광PL의 origin은 nanocrystal이 아니라 defect라고 생각된다.

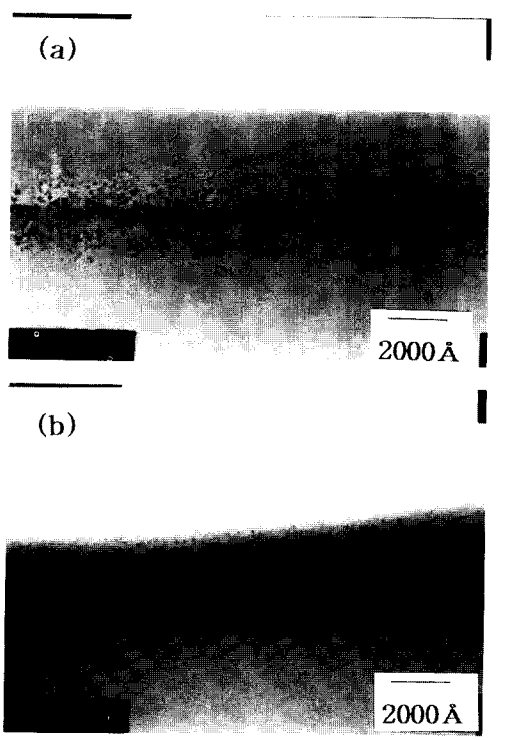

Fig. 2. Si^+ 이온주입량이 $3\times10^{17}/cm^2$, 열처리온도가 1300°C인 시료의 단면TEM사진. (a) 열처리시간 30분 (b) 열처리시간 4시간.

Fig. 3은 실리콘이온주입량이 $5\times10^{16}/cm^2$인 시료를 1100°C에서 열처리시간을 변화시킨 시료에서 측정한 PL spectrum이다. 7400Å과 8350Å 근처에 두 개의 peak가 나타난다. 열처리시간이 길어질수록 7400Å 근처의 peak 의 위치는 변하지않으나 8350Å 근처의 peak 는 약간의 blue-shift를 보이고 있다. 두 peak의 intensity는 모두 증가하고 있다.

Fig. 4는 이온주입량이 $3\times10^{17}/cm^2$인 시료를 1100°C에서 열처리 시간을 변화시킨 시료에서 측정한 PL spectrum 이다. 7400Å과 8200Å 근처에 두 개의 peak가 나타난다. 열처리시간이 길어질수록 8200Å 근처의 peak 위치는 약간의 blue-shift를 보이며, peak intensity는 증가하고 있다. 7400Å 근처의 peak는 열처리시간이 길어질수록 peak 위치는 역시 blue-shift를 보이며, peak intensity는 오히려 감소하고 있다. 이온주입량이 6배 정

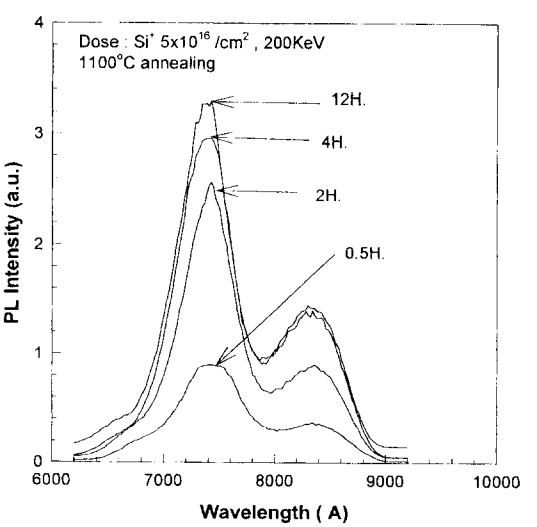

Fig. 3. Si^+ 이온주입량이 $5\times10^{16}/cm^2$, 가속전압 200 KeV, 열처리온도가 1100°C인 시료에서 열처리시간의 변화에 따른 가시광 PL spectrum.

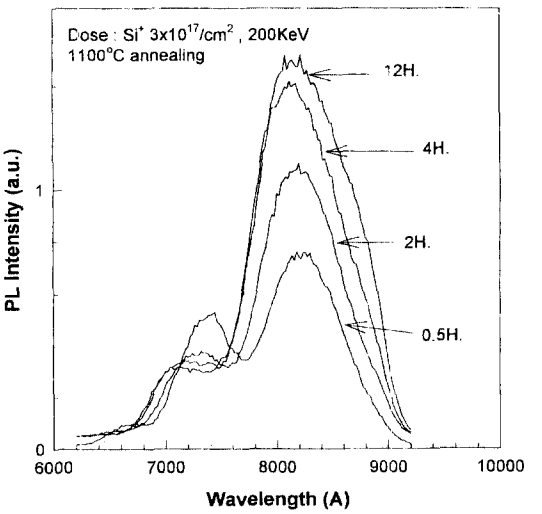

Fig. 4. Si^+ 이온주입량에 $3\times10^{17}/cm^2$, 가속전압 200 KeV, 열처리온도가 1100°C인 시료에서 열처리시간의 변화에 따른 가시광 PL spectrum.

도 많은 Fig. 4를 보면 Fig. 3에 비하여 7400Å 근처의 peak는 감소하였고, 8200Å 근처의 peak는 증가하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 열처리시간이 증가함에 따라 PL peak위치변화와 PL intensity 변화를 정확하게 나타낸 것이다. Fig. 5를 보면 실리콘이온주입이 $5\times10^{16}/cm^2$인 경우의 peak 위치는 7420Å로 일정하였으나 나머지는 다 약간씩 blue-shift하고 있음을 보여준다. 즉, 열처리시간이 길어짐에 따라 radiative defect의 에너지준위가 조금씩 위로 올라가고 있다. Fig. 6을 보면 실리콘이온주입이 $3\times10^{17}/cm^2$의 2nd peak의 intensity는 감소하였으나 나머지는 다 증가하고 있다. 이는 열처리시간이 길어짐에 따라 radiative defect의 density가 증가한다는 것을

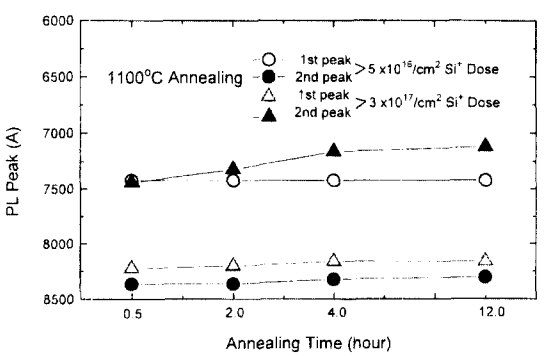

Fig. 5. 열처리시간 변화에 따른 PL peak의 위치변화.

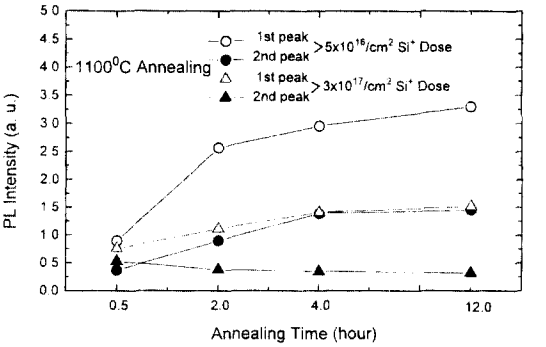

Fig. 6. 열처리시간 변화에 따른 PL intensity 변화.

의미한다. 이온주입량이 6배 차이가 나지만 30분 열처리한 경우 총 radiative defect density는 비슷하다. 그러나, radiative defect 주위의 실리콘이온과 연관되어 있는 nonradiative defect는 분포가 다를 것이다. 열처리시간이 길어질수록 실리콘이온주입이 $5\times10^{16}/cm^2$인 경우는 O-rich defect와 Si-rich defect 가 각각 4배 정도씩 증가한다. Min 등은 실리콘산화막을 수소 passivation을 하여 PL 의 변화를 관찰하였다[9]. 그들의 결과는 dose량, 열처리온도와 시간이 증가할수록 PL이 증가하였으며, Si 2p core level intensity 증가로 인한 Si-Si 부피밀도증가 때문으로 해석하였다. 수소 passivation에 의하여 결함을 줄임으로서 PL peak의 red-shift를 관찰하였다. 그러나, 그들의 실험조건은 dose량이 1, 2, $5\times10^{16}/cm^2$, 열처리온도는 400~1100°C, 열처리시간이 10분 5시간으로 본 실험조건보다 적은 값들이다. 실리콘이온주입이 $3\times10^{17}/cm^2$인 경우는 O-rich defect는 오히려 60% 정도 감소하며 에너지준위는 올라가고 있다. 주위의 많은 실리콘이온의 영향으로 nonradiative defect로 변화하고 있음을 알 수 있다. Si-rich defect는 2배 정도 증가하지만 실리콘이온주입이 $5\times10^{16}/cm^2$인 시료에 비하여 덜 증가하고 있다. 실리콘이온주입을 하면 열산화막내의 SiO_2 결합이 깨어져서 형성된 결함이 광루미니센스에 기여를 하게된다. 실리콘이온주입시 dose량이 $1\times10^{17}/cm^2$ 보다 적으면 Si-O-O 결합인 O-rich defect 가 보다많이 형성되며, 이 결함들은 7400Å 근처에서 광루미니센스에 기여를 하고있다. O-rich defect 는 radiative결함이다. 열처리를 하면 주위의 nonradiative결함들이 radiative 결함으로 변하게되고, 결국 7400Å 근처의 광루미니센스가 증가하게된다. 실리콘이온주입시 dose량이 $1\times10^{17}/cm^2$ 보다 많으면 Si-Si-O 결합인 Si-rich defect가 보다 우세하며, 이 결함들은 8400Å 근처에서 PL peak를 나타낸다고 생

각된다. Si-rich defect 도 열처리시간이 증가함에 따라 증가하게되어 결국 8400Å 근처의 광루미니센스가 증가하게된다.

4. 결 론

실리콘산화막에 $5\times10^{16}/cm^2$, $1\times10^{17}/cm^2$, $3\times10^{17}/cm^2$의 농도로 실리콘이온을 주입한 후 열처리온도와 열처리시간을 변화시키면서 광루미니센스를 관찰하였다. 이온주입량이 적고 열처리온도가 낮을경우에 가시광 광루미니센스를 관찰할 수 있었다. 광루미니센스의 peak는 7400Å과 8400Å 근처에 있었으며, 열처리시간이 길어짐에 따라 intensity가 각각 증가하였다. 이온주입량이 많고 열처리온도가 높을 경우에는 광루미니센스가 관찰되지 않았다. 이온주입량이 적고 열처리온도가 높을경우에는 열처리시간이 짧으면 가시광 광루미니센스가 있으나 열처리시간이 1시간이상으로 길어지면 광루미니센스가 사라졌다. XRD결과를 보면 Si(111) peak가 있는 시료는 광루미니센스가 없고, Si(111) peak가 없는 시료는 광루미니센스가 관찰되었다. 실리콘이온주입과 열처리에 의해 생기는 Si cluster 는 nonradiative defect의 역할을 함을 알 수 있었다. 또, TEM결과를 보면, PL이 나오는 시료에서는 nanocrystal 을 관찰할 수 없었고, PL이 안나오는 시료에서 nanocrystal을 관찰할 수 있었다. 즉, 실리콘이온주입된 실리콘산화막에서 관찰되는 광루미니센스의 origin은 defect이다. 이온주입되는 실리콘이온의 량, 열처리온도와 시간의 변화는 광루미니센스를 변화시키는데 이 현상들을 Si-O-O 결합인 O-rich defect와 Si-Si-O 결합인 Si-rich defect와 연관지어 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 일부 1997년도 경일대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Morisaki, F. W. Ping, H. Ono and K. Yazawa, J. Appl. Phys. **70**, 1869 (1991).
2. N. Koshida and H. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1221 (1991).
3. H. Koyama, N. Shima, T. Ozaki and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1737 (1994).
4. K. Kim, M. S. Suh, T. S. Kim, C. J. Youn, E. K. Suh, Y. J. Shin, K. B. Lee, H. J. Lee, M. H. An, H. J. Lee and H. Ryu, Appl. Phys. Lett. **69**, 1 (1996).
5. S. Tong, X. Liu, T. Gao and X. Bao, Appl. Phys. Lett. **71**, 698 (1997).
6. T. Shimizu-Iwayama, M. Ohshima, T. Niimi, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita and N. Itoh, J. Phys. Condens. Matter **5**, L375 (1993).
7. T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh and N. Itoh, J. Phys. Condens. Matter **6**, L601 (1994).
8. T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao and K. Saitoh, Appl. Phys. Lett. **65**, 1814 (1994).
9. K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **69**, 2033 (1996).