

실리콘산화막의 광루미네선스 변화에 관한 연구

이 재 희

경일대학교 표면물리연구실
(2000년 2월 11일 접수)

Changes of photoluminescence in silicon-oxide films

J. H. Lee

Surface Physics Lab., Kyungil University, Kyungsan, 712-701, Korea
(Received February 11, 2000)

요 약 - 실리콘이온 주입후 1100°C에서 열처리된 실리콘 산화막에서 Si⁺ dose 량의 변화에 대한 광루미네선스의 변화를 관찰하였다. 모든 시료에서 가시광과 적외선영역의 광루미네선스를 관찰할 수 있었다. 광루미네선스의 peak는 7000 Å, 7400 Å, 그리고 8400 Å 근처에 있었으며, Si⁺ dose량이 변함에 따라 peak의 위치와 강도가 변하였다. 이온 주입되는 Si⁺ dose량이 1×10¹⁷/cm²일 때 광루미네선스에서 특이하게 3개의 peak를 가지고 있었으며 다른 Si⁺ dose량의 시료에 비하여 큰 강도를 보여준다. 주입된 Si⁺ 이온들이 실리콘 산화막내에서 결함을 생성하여서 광루미네선스에 기여를 한다. Si⁺ dose량과 열처리 시간등을 변화시키면 높은 에너지의 O위주 radiative defect, 낮은 에너지의 Si위주 radiative defect, 그리고 nonradiative defect들이 관계하는 것으로 생각되어져 왔으나 적절한 Si⁺ dose량으로 더 많은 radiative defect를 생성시킬 수 있음을 확인하였다. Si⁺ dose량을 조절함으로써 광루미네선스의 peak의 위치와 강도를 제어할 수 있을 것이다.

Abstract - Photoluminescence (PL) results of Si⁺-implanted SiO₂ films on crystalline silicon are reported. Visible and infrared PL are observed for all the samples. The PL spectrums have about 7000 Å, 7400 Å and 8400 Å peak positions. As amount of Si⁺ ion dose changed, the PL peak positions and intensity are changed. In particular, the PL spectrum has three peaks and more intensity than the other Si⁺ ion implantation samples for 1×10¹⁷/cm² Si⁺ ion implantation. Not nanocrystal but defects that Si⁺ ions created are contributed to the PL spectrum. For the changes of Si⁺ ion dose and annealing time, O rich radiative defects, Si rich radiative defects, and nonradiative defects control the PL spectrum. We confirmed that more radiative defects can be created by control of Si⁺ ion dose.

1. 서 론

다공질 실리콘에서 Photoluminescence(PL) spectrum 이 나온 이후 실리콘 재료에서 PL과 관련된 많은 연구가 진행되고 있다. 다공질 실리콘의 제작조건, 다공질 실리콘에서 일어나는 발광mechanism, 발광감도 향상에 관한 연구, PL 가시광의 파장 변화 및 조절 연구, 수 Å에서 수십 Å크기의 nanocrystal에서 일어나는 발광현상의 측정, 발광 mechanism [1-3], 전기적 특성 [4] 및 광학적 특성연구 [5]들이 최근 매우 활발히 진행되고 있다. 최근 실리콘을 근간으로 한 다양한 재료에서 발광현상이 보고되었다. ECR CVD를 사용하여 산소분압을 변화시

키며 제작된 시료들에서의 PL현상과 mechanism 연구 [6], 수소가스를 희석하여 PECVD방법으로 제작한 a-Si:H:O 재료에서의 가시광PL 관찰 [7] 등이 그 예이다. 이온주입은 재료의 표면을 바꾸고 새로운 상을 만들 수 있는 장점때문에 최근 각광받고있는 연구방법론이다. 이온주입기술은 이온의 수와 분포를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 최근 1 MeV 에너지로 Si⁺이온 주입한 fused silica에서 상온 PL을 관찰한 보고도있다 [8-10].

본 논문에서는 실리콘이온 주입후 열처리된 실리콘산화막에서 주입된 실리콘이온 주입량 변화에 따른 광루미네선스의 변화를 관찰하고, 광루미네선스의 peaks 위치 및 강도를 결함과 연관지어 연구하였다.

2. 실험방법

1 cm×1 cm 크기의 P형 단결정실리콘 기판을 모재로 하여 열산화법을 이용하여 두께 1 μm의 실리콘산화막을 형성하였다. 실리콘이온 주입은 상온에서 실시하였으며 가속전압은 200 KeV이다. 산화실리콘 박막으로 주입된 실리콘이온의 양은 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 로 변화시켰다. 열처리는 질소분위기에서 수행하였으며, 열처리온도는 1100°C로 고정하였으며, 열처리시간은 각각 30분, 2시간, 12시간이었다. PL의 측정은 상온에서 측정하였다. 사용된 여기source는 Ar 레이저(파장 488 nm)이며, PL spectrum은 PM-tube를 사용하여 측정하였으며, 데이터는 Personal computer로 처리하였다. PL spectrum의 측정된 파장범위는 6200 Å에서 9200 Å까지 이었다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 1100°C에서 열처리시간이 30분인 시료에서 실리콘이온 주입량의 변화에 따른 PL spectrum의 변화를 측정한 그림이다. 실리콘이온 주입량이 제일 작은 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ (low dose)일 때 첫 번째 peak의 위치는 7420 Å이며 두 번째 peak의 위치는 8340 Å이다. 실리콘이온 주입량이 2배 증가하면 광루미네선스의 PL peak는 3개가 되며 peak 위치는 7740 Å, 8460 Å, 그리고 7080 Å이다. Peak 강도도 2배이상 증가한다. 실리콘이온 주입량이 6배 증가한 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ (high dose)일 때는 2개의 peak로 첫 번째 peak의 위치는 8240 Å이며 두 번째 peak의 위치는 7440 Å이다.

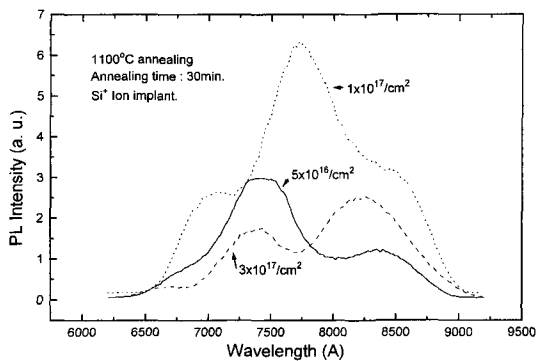


그림 1. 열처리온도가 1100°C, 열처리시간이 30분인 실리콘산화막의 Si⁺이온 주입량의 변화에 대한 PL spectrum.

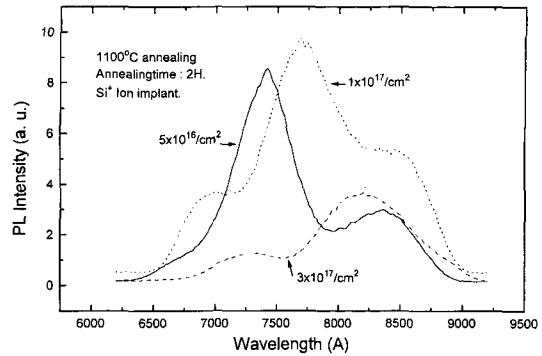


그림 2. 열처리온도가 1100°C, 열처리시간이 2시간인 실리콘산화막의 Si⁺이온 주입량의 변화에 대한 PL spectrum.

High dose의 경우 low dose에 비하여 짧은 파장의 PL 강도는 감소하고 긴 파장의 PL 강도는 증가한다.

그림 2는 1100°C에서 열처리 시간이 2시간인 시료에서 실리콘이온 주입량의 변화에 따른 PL spectrum의 변화를 측정한 그림이다. 실리콘이온 주입량이 제일 작은 low dose의 경우 첫 번째 peak의 위치는 7420 Å이며 두 번째 peak의 위치는 8360 Å이다. 실리콘이온 주입량이 2배 증가하면 광루미네선스의 PL peak는 역시 3개가 되며 peak 위치는 7680 Å, 8460 Å, 그리고 6980 Å이다. Peak 강도는 약간 증가한다. 실리콘이온 주입량이 6배 증가한 high dose의 경우 2개의 peak로 첫 번째 peak의 위치는 8200 Å이며 두 번째 peak의 위치는 7320 Å이다. High dose의 경우 low dose에 비하여 짧은 파장의 PL 강도는 많이 감소하고 긴 파장의 PL 강도는 약간 증가한다.

그림 3은 1100°C에서 열처리 시간이 12시간인 시료

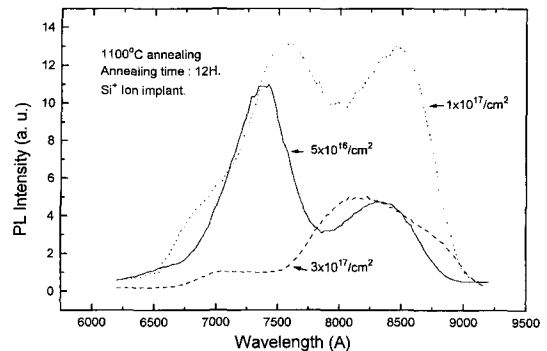
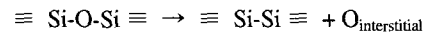


그림 3. 열처리온도가 1100°C, 열처리시간이 12시간인 실리콘산화막의 Si⁺이온 주입량의 변화에 대한 PL spectrum.

에서 실리콘이온 주입량의 변화에 따른 PL spectrum의 변화를 측정한 그림이다. 실리콘이온 주입량이 제일 작은 low dose의 경우 첫 번째 peak의 위치는 7380 Å이며 두 번째 peak의 위치는 8300 Å이다. 실리콘이온 주입량이 2배 증가하면 광루미네선스의 PL peak는 역시 3개가 되며 peak 위치는 7540 Å, 8460 Å, 그리고 6920 Å이다. 첫 번째 peak 강도는 약간 증가하고 두 번째 peak 강도는 2.7배 증가한다. 실리콘이온 주입량이 6배 증가한 high dose의 경우 2개의 peak로 첫 번째 peak의 위치는 8160 Å이며 두 번째 peak의 위치는 7100 Å이다. High dose의 경우 low dose에 비하여 짧은 파장의 PL 강도는 많이 감소하고 긴 파장의 PL 강도는 거의 비슷하다. 그림 1, 2, 3에서 peak의 위치와 강도를 표 1로 정리하였다.

Shimizu-Iwayama등은 실리콘이온 주입된 산화막에서 2.0 eV에서 peak가 나오는 것은 defects 때문이며, 1.7 eV에서 peak가 나오는 것은 Si nanocrystal 때문이라고 주장하였다 [8]. H. B. Kim 등은 산화실리콘 박막에 이온에너지와 이온 주입량을 변화시키며 광루미네선스를 6000 Å근방에서 측정하였다. 결과는 실리콘이온의 에너지를 증가시키면 PL peak의 강도는 증가하고, 이온 주입량을 변화시키면 이온 주입량이 증가함에 따라 PL peak의 강도는 증가하다 감소하였다. $1 \times 10^{16}/$

cm^2 일 때 peak의 강도가 가장 높다고 보고하였다 [11]. 혼합가스에서 열처리한 후 PL peak 강도가 매우 감소하였고, PL은 radiative defect에 의한 것으로 추론하였다. H.B. Kim등은 결함을 규명하기위하여 전자스핀공명을 측정하였으며, 이온주입량에 따라 g값이 2.0017에서 2.0044로 변하였다. 이들은 이온주입량이 증가함에 따라 E'결함에서 P_b 결함($\text{Si} \equiv \text{Si} \cdot$)으로 바뀌어 가며, 실리콘기판 안에 더 많은 실리콘 이온들이 주입되므로 P_b 결함이 더 많이 생성할 것으로 생각하였다. Min등은 실리콘산화막을 수소 passivation을 하여 PL의 변화를 관찰하였다 [12]. 그들의 결과는 dose량, 열처리온도와 시간이 증가할수록 PL이 증가하였으며, Si 2p core level intensity 증가로 인한 Si-Si 부피밀도 증가때문으로 해석하였다. 수소 passivation에 의하여 결함을 줄임으로서 PL peak의 red-shift를 관찰하였다. H. Nishikawa등은 실리콘이온주입 때문에 정상적인 구조가 다음과 같은 과정으로 oxygen-deficient-type-defects가 만들어지며 PL결과들을 잘 설명할 수 있다고 주장하였다 [13].



Liao등은 실리콘이온 주입된 열산화막에 5.0 eV의 광원을 사용하여 peak가 2.7 eV 근처의 PL을 관찰하였

표 1. 열처리 시간 변화에 대한 PL peak의 위치와 강도

Annealing Time	Si ⁺ Ion Implant.	1st peak position	2nd peak position	3rd peak position
		1st peak intensity	2nd peak intensity	3rd peak intensity
30 minutes	$5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$	7420 Å 3.00	8340 Å 1.25	
	$1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	7740 Å 6.33	8460 Å 3.23	7080 Å 2.65
	$3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	8240 Å 2.53	7440 Å 1.77	
2 hours	$5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$	7420 Å 8.56	8360 Å 3.01	
	$1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	7680 Å 9.76	8460 Å 5.36	6980 Å 3.68
	$3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	8200 Å 3.68	7320 Å 1.27	
12 hours	$5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$	7380 Å 10.93	8300 Å 4.84	
	$1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	7540 Å 13.25	8460 Å 13.01	6920 Å 4.93
	$3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$	8160 Å 4.96	7100 Å 1.05	

으며 oxygen vacancy 때문이라고 보고하였다 [14].

지난 번 연구에서 높은 에너지를 가지는 Si-O-O 결합인 O-rich defect와 낮은 에너지를 가지는 Si-Si-O 결합인 Si-rich defect가 모두 radiative defect 역할을 하고 있음을 논의하였다 [15]. 실리콘이온을 주입하면 열산화막내의 SiO₂ 결합이 깨어지며, 이 때 형성된 radiative 결합들이 PL에 기여를 하게 되는데, 실리콘이온의 양에 따라 형성되는 결합들이 어느 정도 분포를 이루고 있다. 주입된 실리콘이온의 양이 생성되는 결합들의 상태와 양들을 결정한다고 생각되어진다. 본 실험의 경우 크게 3종류의 radiative 결합이 있음을 PL spectrum을 통하여 알 수 있다. 주입되는 실리콘이온의 양이 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 보다 적으면 Si-O-O 결합인 O위주의 결합이 보다 많이 생성되며, 이 결합들은 peak가 7400 Å 근처인 PL에 기여를 하고 있다. 실리콘이온 주입 시 dose량이 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 보다 많으면 Si-Si-O 결합인 Si위주의 결합이 보다 잘 형성되며, 이 결합들은 8400 Å 근처에서 PL peak를 보여준다. Dose량이 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 일 때 실리콘이온이 산화막내에서 만드는 결합의 종류가 가장 많으며 radiative 결합의 수도 가장 많음을 알 수 있다. 그림 1, 2, 3에서 공통적으로 PL의 첫 번째 peak가 주입된 실리콘이온의 양이 많아질수록 red-shift 하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 산화막내에 실리콘이온이 많아지면 radiative 결합들의 에너지가 낮아짐을 의미한다. 표 1을 살펴보면, 같은 실리콘이온 주입량일 때 열처리온도를 증가시키면 따라 peak의 위치가 대체로 blue-shift를 하고 있다. 이것은 radiative 결합들이 열처리에 의하여 network가 보다 안정적인 구조로 변한다고 생각되어진다. 특히, dose량이 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 일 때 Si-Si-O 결합인 Si위주의 결합이 열처리에 의하여 매우 크게 증가한다. PL과 관계가 깊은 결합들에 관한 미시적인 모델에 관한 연구는 세계적으로도 계속 진행중이다. PL의 peak에 맞는 미시적인 결합모델을 모색중에 있으며, PL의 온도의존성을 분석하면 어느 정도 진전이 있을 것이다.

4. 결 론

실리콘 열산화막에 실리콘이온을 주입한 후 1100°C에서 열처리된 시료에서 실리콘이온 주입량의 변화에 대한 PL 변화를 측정하였다. 모든 시료에서 가시광과 적외선영역의 PL을 관찰할 수 있었다. PL의 peak는

7000 Å, 7400 Å, 그리고 8400 Å 근처에 있었으며, 실리콘이온 주입량이 변함에 따라 peak의 위치와 강도가 변하였다. 실리콘이온 주입량이 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 일 때 PL이 3개의 peak를 가지고 있었으며 다른 실리콘이온 주입량의 시료에 비하여 큰 PL 강도를 보여준다. 실리콘 산화막에 주입되는 실리콘 이온들이 주위와 반응하여 결합을 생성하여 PL에 기여를 한다고 생각되어진다. 실리콘이온 주입량과 열처리 시간등을 변화시키면 높은 에너지의 Si-O-O 결합인 O위주 radiative 결합, 낮은 에너지의 Si-Si-O 결합인 Si위주 radiative 결합, 그리고 nonradiative 결합들이 관계하는 것으로 생각되어져 왔으나 적절한 실리콘이온 주입량으로 더 많은 radiative 결합을 생성시킬 수 있음을 확인하였다. 즉, 실리콘이온 주입량을 조절함으로써 PL peak의 위치와 강도를 제어할 수 있을 것이다. 실리콘이온 주입과 열처리에 의해 생기는 Si cluster는 nonradiative defect의 역할을 하고 있다.

감사의 글

본 연구를 위하여 시료를 제공해 주신 산업과학연구원의 김광일 박사님과 PL측정에 많은 도움을 주신 경희대학교의 최석호 교수님께 감사드립니다. 본 연구는 일부 1998년도 경일대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] H. Morisaki, F. W. Ping, H. Ono, and K. Yazawa, J. Appl. Phys. **70**(3), 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] Suk-Ho Choi and R. G. Elliman, Appl. Phys. Lett. **75**(7), 968 (1999).
- [5] Z. Ma, X. Liao, G. Kong, and J. Chu, Appl. Phys. Lett. **75**(13) 1857 (1999).
- [6] 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**(24), 1 (1996).
- [7] S. Tong, X. Liu, T. Gao, and X. Bao, Appl. Phys. Lett. **71**(5) 698 (1997).
- [8] T. Shimizu-Iwayama, M. Ohshima, T. Niimi, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, and N. Itoh, J. Phys. Condens. Mat-

- ter **5**, L375 (1993).
- [9] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh, and N. Itoh, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, L601 (1994).
- [10] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, and K. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1814 (1994).
- [11] H. B. Kim *etal.*, *Sae Mulli* **40**(1), 46 (2000).
- [12] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69**(14), 2033 (1996).
- [13] H. Nishikawa, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **78**(2), 842 (1995).
- [14] L. S. Liao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **68**(6), 850 (1996).
- [15] K. H. Kim, J. H. Lee, *et al.*, *J. Kor. Vac. Soc.* **7**(2), 150 (1998).