

<연구논문>

## 이온 주입된 Si에서 도우펀트의 확산거동 및 결정성 회복

문영희\*·이동건\*·심성엽\*·김동렬\*·배인호\*·김말문\*·  
한병국<sup>1</sup>·하동한<sup>2</sup>·정광화<sup>2</sup>

\*영남대학교 물리학과, <sup>1</sup>경산대학교 물리학과, <sup>2</sup>한국 표준과학연구원  
(1994년 6월 1일 접수)

## The Recrystallization and diffusion behaviours of dopants in ion-implanted Si

Y. H. Mun\*, D. K. Lee\*, S. Y. Sim\*, D. Y. Kim\*, I. H. Bae\*,  
M. M. Kim\*, B. K. Han<sup>1</sup>, D. H. Ha<sup>2</sup> and K. H. Chung<sup>2</sup>

\*Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan 712-746

<sup>1</sup>Department of Physics, Kyongsan University, Kyongsan,

<sup>2</sup>Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon 305-606

(Received June 1, 1994)

**요 약** - As<sup>+</sup>와 P<sup>+</sup>이온들이 주입된 실리콘에서, 주입 이온들의 확산 및 실리콘의 재결정화에 열처리(thermal annealing)가 미치는 영향에 대해서 조사하였다. 여기서 이온 주입량은 실리콘 표면 영역을 비정질화하기에 충분한 양이었다. 이온 주입 시 실리콘 내부에 생성된 손상(damage)들을 제거하기 위해, 온도와 시간을 변화시켜 가며 시편을 전기로 속에서 열처리하였다. 그러나 이때 야기된 도우펀트들의 과도적인 확산(transient enhanced diffusion)에 의해서 접합 깊이는 예측한 것보다 더욱 깊은 곳에서 나타났다. 이러한 과도적인 확산은 주로 이온 주입으로 인해 야기된 시편들의 손상(damage)들을 제거하기 위한 열처리 과정동안 일어난 것으로 생각된다. 이것은 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)와 SUPREM IV simulation에 의해서 확인할 수가 있었다. As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>이온이 주입된 실리콘의 결정성 회복을 Raman 분광법을 이용하여 조사하였다.

**Abstract** - We have studied on the effect of thermal annealing on the dopant diffusion and the recrystallization in the As<sup>+</sup> or P<sup>+</sup> implanted amorphous silicon layer. The specimen was annealed in conventional furnace annealing in order to eliminate the damage induced by ion implantation. The junction depth is considered to be shifted to deeper site due to the transient enhanced diffusion of dopants during the process of thermal annealing. The diffusion of dopants during the furnace annealing was measured using SIMS and SUPREM IV simulation. The recrystallization of amorphous silicon layer, formed by ion implantation was studied by Raman experiment.

### 1. 서 론

소자에 주입되는 불순물의 농도 형태와, 소자 크기의 조절은 초미세 반도체 소자의 제작에 있어서 중요한 요소이다. 이온 주입 방법은 기관속으로 도우펀트를 주입하는 방법으로 가장 널리 이용되고 있는 기술이다. 고집적 실리콘 기억 소자들에 있어서

p-n shallow 접합을 형성하기 위해서는 일반적으로 B<sup>+</sup> 및 BF<sub>2</sub><sup>+</sup>이온 등을 사용하고 있으며[1], n-p shallow 접합을 만들기 위해서는 As<sup>+</sup> 및 P<sup>+</sup>이온 등을 사용한다[2]. 다른 이온들에 비교해서 특히 B<sup>+</sup>이온 주입시에는 높은 확산도와 채널링 현상으로 인해서 shallow 접합을 형성하는데 많은 어려움이 있다고 알려져 있다[3]. 이러한 이온들은 10<sup>15</sup> - 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>의

dose 영역에서 실리콘 기판을 비정질(amorphous) 상태로 만든다[4]. 이러한 비정질 실리콘은 적절히 열처리함으로써 잔여 결함(residual defects)이 거의 없는 좋은 질의 단결정으로 재결정화(recrystallization)시킬 수 있다[5]. 그러나 이러한 열처리 과정 동안 주입된 도우펀트들이 벌크(bulk)내부로 확산될 수 있으므로 가급적 도우펀트의 확산도와 확산시간을 최소화해야 한다. 이렇게 이온 주입된 비정질 실리콘의 재결정화와 수반되는 도우펀트들의 확산 및 이차 결함들에 대한 특성들은 XTEM(Crosssectional Transmission Electron Microscopy)[6], RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)[7], X-선 분석[8], 라만 분광학, SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)[9], 등에 의해서 연구되어져 왔다. 이들 방법중에 이차 이온 질량 분석법은 다른 방법들에 비해서 시료를 파괴하는 단점을 가지고는 있지만 분해능이 뛰어나서 이온 주입된 반도체 소재의 분석에 널리 사용되어지고 있다.

본 논문에서는 열처리에 따른 이러한 비정질 실리콘의 재결정화와 열처리에 따른 주입 도우펀트의 확산을 SIMS과 SUPREM IV simulation을 이용하여 연구하였다. 또한 라만 분광 실험을 이용하여 열처리에 따른 이온 주입된 시료의 결정성 회복을 조사하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된 시편은 p-type, (100)방향의 실리콘 웨이퍼로서 비저항은  $6\sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$  이었다. 이온 주입하기 전에 실리콘 웨이퍼 표면층의 자연 산화막을 화학적인 표준 세척방법에 의하여 제거하였다. 이온 주입은 Table 1에서 처럼 실온에서 P<sup>+</sup> 이온의 경우에 에너지 85 keV, 도우즈  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 로, As<sup>+</sup> 이온의 경우에 140 keV,  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 로 주입하였다. 이온 주입량은 시료 표면을 비정질화시키기에 충분한 양이었다. 이때 이온 채널링 영향을 막기 위하여 입사 beam에 대해서 시료를 7° 정도 기울였다. 이온 주입된 시료는 전기로 속에서 온도 및 시간을 변화시켜가며 열처리 하였다. SIMS에 의해 얻어진 depth profiling과 SUPREM IV simulation 결과를 비교함으로써 열처리 온도와 시간이 주입한 도우펀트의 확산에 미치는 영향을 조사하였다. 이온 주입된 시료의 결정성

**Table 1.** Implant sequences for various samples studied in this work

Sample No	Ion	Implant parameters		Implant Temp (°C)
		Energy	dose( $\text{cm}^{-2}$ )	
1	As <sup>+</sup>	140 keV	$1 \times 10^{15}$	$\leq 30$
2	P <sup>+</sup>	85 keV	$1 \times 10^{15}$	$\leq 30$

회복을 조사하기 위한 라만 분광학 실험은 실온에서 행하였다. Ar 이온 레이저의 5145Å 광을 실린더형 렌즈를 이용하여 시료의 표면에 비스듬히 입사시켰다. 시료의 면에 대해 수직 방향으로 산란된 광을 모아서 이중 격자 분광기(SPEX doublemate 1403 model)로 분해한 후, GaAs 광전증배관(Hamamatsu, R943-02 model)으로 검출하였다. 라만 실험시 분광기의 분해능은 약  $5 \text{ cm}^{-1}$ 이었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 도우펀트의 확산

Fig. 1은 각각  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 의 As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> 이온을 주입한 실리콘을 450°C, 900°C에서 15, 20, 45분 동안 각각 열처리를 한 후, SIMS와 SUPREM IV simulation을 통하여 분석한 도우펀트의 in-depth profile을 보여 주고 있다.

Fig. 1(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 As<sup>+</sup> 이온이 주입된 시료를 450°C에서 15, 45분 열처리한 경우에는, 초기의 과도적인 확산이 거의 일어나지를 않았으며, simulation 결과와 일치함을 하였다. KIM 등은 750°C에서 30분간 열처리된 경우 초기의 과도적인 확산이 나타났다고 보고하였다. 그러나, 동일한 온도에서 60, 240분 동안 열처리를 한 경우에도 그러한 초기의 과도적인 확산 profile에는 큰 변화가 없었다[10]. 그러므로 과도적인 확산이 annealing 시간에는 큰 영향을 받지 않으나, annealing 온도에는 영향을 크게 받는다는 것을 알 수가 있다. Fig. 1(b)에서는 P<sup>+</sup> 이온이 주입된 시료를 20분 동안 450°C, 900°C 온도에서 각각 열처리를 한 후의 도우펀트의 in-depth profile을 보여주고 있다. Fig. 1(b)에서 알 수 있는 바와 같이 900°C에서 열처리하는 동안 초기의 과도적인 확산이 일어났다. Fair 등에 의해서 보고된 TEM 실험결과, 이온 주입으로 인한 결함들이 최고의 농도가 되는 깊이에서 형성되어 있음을 보여 주고 있으며, 30분 동안 1000°C에서 열처리를 하는 동안 이들 결함들은

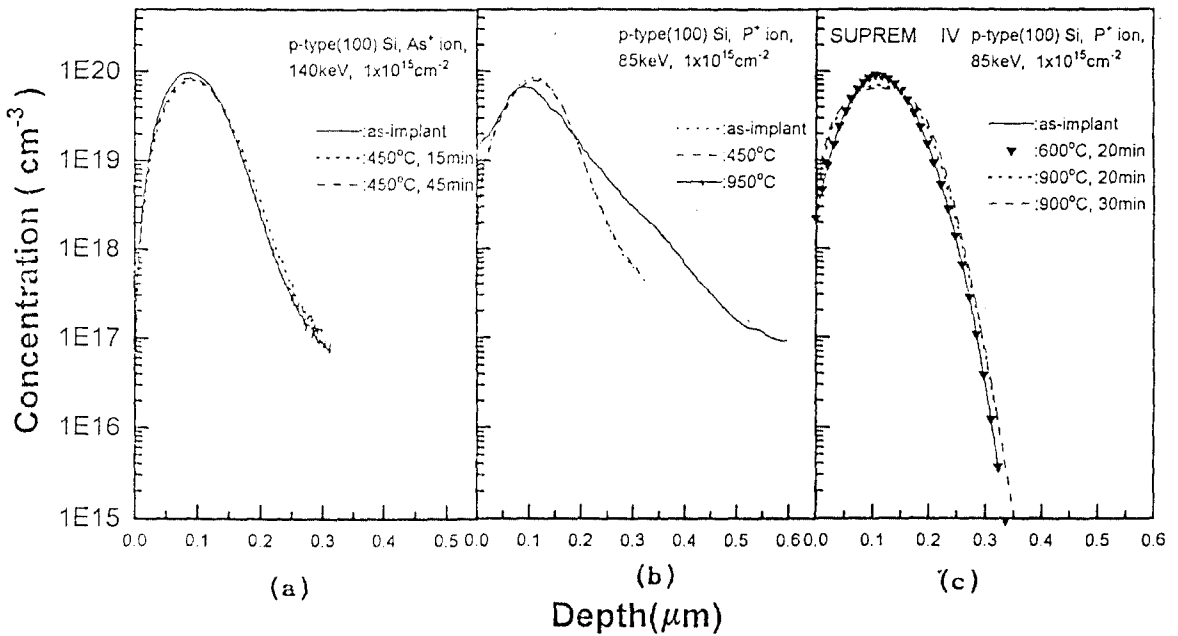


Fig. 1. SIMS and SUPREM IV simulation depth profiles for As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> implant in Si showing the as-implanted profiles.

표면 영역과 bulk쪽으로 확산되어 가는 것을 보여 주고 있다[4].

그러므로 Fig. 1(b)의 확산 profile로부터 약 1100 Å되는 위치에 이러한 dislocation loop들이 형성되어 있다고 생각된다. 또한 peak 부분이 broad하게 되는 앞부분과 뒷부분 즉 650Å에서 1900Å되는 위치까지는 표준 확산(normal diffusion)이 일어나는 영역이고, 650Å에서 표면 영역까지 그리고 1900Å 이후의 영역에서 과도적인 확산이 일어난다고 할 수가 있다.

### 3.2. 이온 주입된 Si의 재 결정화

Fig. 2는 에너지가 각각 85 keV, 140 keV인 P<sup>+</sup> 및 As<sup>+</sup> 이온을, 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 만큼 주입한 시료를 450°C에서 900°C영역까지 여러 온도에서 열처리한 후의, Raman 스펙트럼들을 보여주고 있다. 521.5 cm<sup>-1</sup>에서의 날카로운 c-Si Raman peak는 triply degenerate된 k=0에서의 TO(transverse optical) 및 LO(longitudinal optical) phonon mode들의 여러가지 결합으로 구성된 two-phonon transition에 기인한 것이다.

Fig. 2(a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, Raman

transition에 대한 selection rule(k=0)이 이온 주입으로 야기된 결함들에 기인하여 느슨하여지기 때문에 one-phonon 및 two-phonon transition에 해당하는 결정 실리콘 피크는 거의 사라지게 되고, 480 cm<sup>-1</sup> 부근의 비정질 실리콘 피크가 나타난다. 이러한 비정질 실리콘은 적절히 열처리 함으로써 재 결정화 된다. as-implanted sample을 450°C에서 20분 동안 열처리를 해도 Raman peak는 변화를 거의 보이지 않았다. 하지만 680°C 이상에서 열처리를 한 경우 Raman peak는 초기의 결정 실리콘 피크와 유사한 형태를 보여주고 있다. 즉 이것은 이온 주입으로 인한 격자구조의 손상이 없어지고, 초기의 결정구조로 재 결정화 되어가고 있음을 의미하는 것이다. 비정질 실리콘 피크의 FWHM(Full Width at the Half Maximum: Γ)과 peak 위치를 Gaussian함수를 이용한 curve fitting에 근거하여 결정하였고, 결정 실리콘 peak는 Voight함수에 의해서 결정되었다. 열처리 온도에 대한 fitting 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

peak 위치와 폭은 열처리 온도가 680°C와 900°C 사이에서 크게 변한다. 그것은 이 온도 영역에서 큰 구조적인 변화가 존재한다는 것을 말하여 준다. 즉,

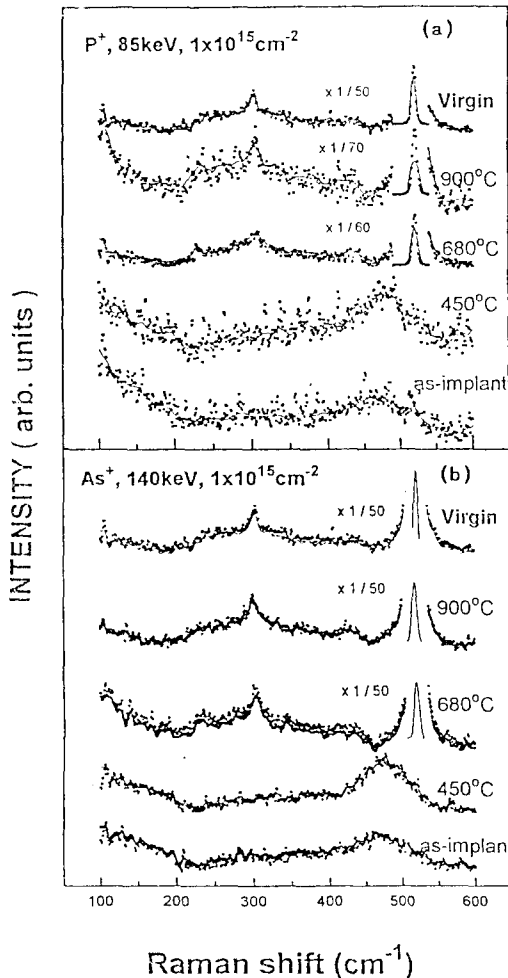


Fig. 2. Raman spectra for ion implanted Si(100) at various thermal annealing temperature  $T_a$ .

비정질로 된 구조가 680°C 이상 온도 영역에서 재결정화가 됨을 의미한다. 이것은 Motooka 등에 의해서 보고된 이온 주입시 기판 온도가 비정질화에 미치는 영향에 대한 실험결과[11]와도 잘 일치한다.

Beeman 등은  $\Gamma$ 과 bond angle deviation  $\Delta\theta_b$  (degree) 사이의 관계를 아래와 같이 제의하였다 [12].

$$\frac{\Gamma}{2} = 7.5 + 3\Delta\theta_b \quad (1)$$

위의 방정식(1)에 근거하여 curve fitting에서 구한  $\Gamma$ 를 이용하여  $\Delta\theta_b$ 를 계산하였고, 그것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보인 바와 같이 열처리온도( $T_a$ )

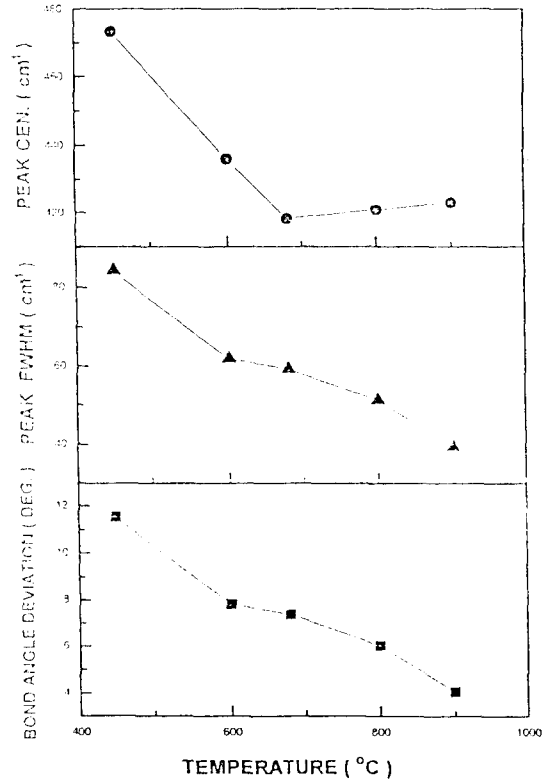


Fig. 3. Fitting results for the peak centers and widths together with the calculated bond angle deviations.

가 증가함에 따라서  $\Delta\theta_b$ 가 감소함을 알 수가 있다. 이러한 결과들은 Teruaki 등이 보고한 기판온도를 낮추어 주면서 이온 주입한 실험결과 및 실온에서 이온 주입 후 200°C, 400°C에서 30분간 전기로 열처리한 결과[13]와 같은 경향을 보인다.

### 4. 결 론

열처리 조건에 따른 As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> 이온을 주입한 실리콘에서의 도우펀트의 확산과 결정성 회복을 SIMS, SUPREM IV Simulation, 라만 분광학을 이용하여 조사하였다. 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>로 As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> 이온을 주입한 실리콘을 450°C에서 15, 20, 45분, 900°C에서 20분간 열처리한 후 SIMS 측정 및 SUPREM IV Simulation한 결과, 과도적인 확산이 열처리 시간에는 영향을 받지 않고 열처리 온도에 영향을 받는다는 것을 알 수가 있었다. 에너지가 각각 85 keV, 140

keV인 As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> 이온을  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  만큼 주입한 실리콘에서는 un-implanted 실리콘에서 나타나는  $520 \text{ cm}^{-1}$  부근의 sharp한 결정성 실리콘 피크가 없어지고,  $480 \text{ cm}^{-1}$  근처의 broad한 비정질 실리콘 피크가 뚜렷이 나타났다. 그러나  $680^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 열처리된 시료에서는 비정질 실리콘 피크는 감소하고, 결정성 피크가  $320 \text{ cm}^{-1}$ 와  $520 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나기 시작하였다. 따라서 이온을 주입함으로써 비정질화되었던 실리콘이  $680^\circ\text{C}$  이상에서 열처리함으로써 다시 재결정화됨을 알 수가 있다.

### 참고문헌

1. A. E. Michel, F. F. Fang and E. S. Pan, *J. Appl. Phys.* **45**(7), 2991 (1974).
2. H. Muller, H. Ryssel and I. Ruge, in *Ion Implantation in Semiconductor*, ed. I. Ruge, (Spring-Verlag, Berlin, 1971) p. 85.
3. H. Ishiwara and S. Horita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 568 (1985).
4. R. B. Fair, J. J. Wortman, and J. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **131**(2), 2387 (1984).
5. M. C. Paek and O. J. Kwon, J. Y. Lee and H. B. Im, *J. Appl. Phys.* **70**(8), 4176 (1991).
6. G. Nabert and HU Habermeier, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1074 (1991).
7. N. D. Young and J. B. Clegg, E. A. Maydell-Ordruse, *J. Appl. Phys.* **61**(6), 2189 (1987).
8. B. C. Larson and J. F. Barhorst, *J. Appl. Phys.* **51**, 3181 (1980).
9. H. L. Kwak, Y. W. Lam, and S. P. Wong, *Semicon. Sci. Technol.* **18**, 143 (1989).
10. Y. D. Kim, H. Z. Massoud and R. B. Fair, *J. Electron. Mater.* **18**, 143 (1989).
11. T. Motooka, F. Kobayashi, P. Fons, T. Tokuyama, T. Suzuki and N. Natsuaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3617 (1991).
12. D. Beeman, R. Tsu and M. F. Thorpe, *Phys. Rev.* **B32**, 874 (1985).
13. T. Motooka, F. Kobayashi, P. Fons, T. Tokuyama, T. Suzuki and N. Natsuaki, *Jpn. J. App. Phys.* **32**, 318 (1993).