

## 이온 충돌에 의한 低溫擴散

(Low Temperature Diffusion by Ion Collisions)

李 熙 溶\*

(Lee, Hee Yong)

## 要 約

이온의 충돌에 의한 注入子의 低溫擴散式 注入方法과 아울러 그 裝置의 構造를 紹介하였다. 本注入作用은 稀釋된 空氣의 플라즈마 霧氣內에서의 低에너지 粒子의 衝突과 基板의 豫備加熱에 의한 放射增殖擴散의 原理에 主로 起因되고 있다. 本注入方式에 依해서 各種注入子를 半導體들속에 注入시켜 본 結果도 또한 나타나 있다.

## Abstract

A method of dopant implantation by low temperature diffusion with ion collisions as well as the mechanism of its apparatus is to be introduced. The implanting function is mainly based on the principle of radiation enhanced diffusion due to the collisions of low energy particles and the preheating of the substrate in an environment of rarefied air plasma. The implanted results of various dopants into semiconductors by the Implanter are also presented.

## I. 序 論

最近 加速機式 이온 注入機가 高度로 發達됨에 따라 從來의 熱擴散裝置는 漸次줄어 들고 있다. 그러나 生産裝置로서 30萬弗 以上가는 이러한 注入機를 半導體素子 製造業體에서 使用한다는 것은 그리 쉬운일이 아닐것이다. 이러한 高價의 이온 注入機보다는 多少 低性能이지만 훨씬 廉價인 他種의 이온 注入機를 만들수는 없을가하고 思索하고 있을때에 着想된 것이 sputtering 法을 逆利用한 本方式 注入機의 開發動機인 것이다. 兼해서 그 動機를 暫間 紹介하면 다음과 같다. 即 Z-cut 로된 水晶板위에 金を sputter 하고 있을때 金이 그 板內에 잘 注入되는것을 觀察하게된 것인데 이때는 電子로 衝擊한것인고로 이번에는 稀釋된 空氣의 陽이온으로 衝擊시켜본 結果 더욱 잘 注入

되는것을 確認할 수 있었다. 이와같은 注入作用을 原理적으로 追跡해본 結果 다음과 같은 構造를 가지는 一種의 注入機를 開發할수 있게 되었다. 本論文에서는 本方式 注入機의 構造 動作原理 半導體素子 製造에의 應用 등에 關하여 論하고자 한다.

## II. 本注入裝置의 構造

本裝置는 眞空放電과 加熱에 依한 方式의 注入子 注入機인고로 VDH-Implanter(Vacuum Discharge and Heating)<sup>1)</sup>라고 稱하고 있다. Fig.1 은 그 主要部の 構造를 나타내고 있다. Bell Jar 內에 2組의 電極이 插入되어 있는데 그 1組의 主電極사이에서는 直流(脈動性) 高電壓에 依한 眞空放電이 일어나게 되어있고 他 1組의 副電極사이에서는 放電의 助成이되도록 高周波電壓을 印加하게 되어 있으며 主電極의 陰極쪽은 金屬細網으로 되어 있다. 그 網狀電極의 直下 約 5mm 거리에 位置한 세라믹(또는 金雲母)板위에는 注入子層이 被膜된 半導體基板이 놓여져 있으며 그세

\* 正會員, 韓國原子力研究所 計測制御研究室  
Instrumentation and Control Division, Korea Atomic Energy Research Institute  
接受日字: 1974年 1月 16日

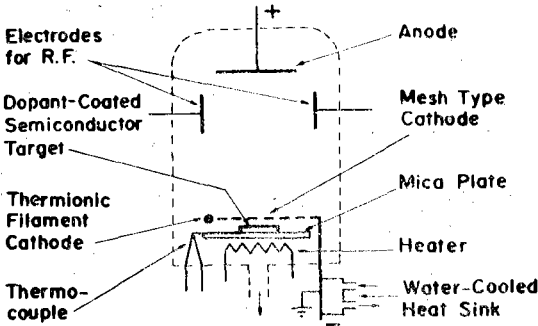


Fig. 1. Schematic illustration of the VDH-Implanter.

라딕板은 抵抗加熱方法에 依해서 加熱되게 되어 있다. 網狀陰極周圍의 一部分에는 熱電子放出用의 線條가 있어서 이온化를 더욱 助長시키게 되어 있다. Bell Jar 內의 排氣는  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Torr 程度인데  $10^{-3}$  Torr 를 若干넘은 眞空度가 放電에는 適當하며  $10^{-2}$  Torr 程度가 되면 本注入目的에는 맞지않는 不純한 狀態의 放電이 된다. 이때 印加되는 直流高電壓은 2,000V 內外이며 基板의 加熱溫度는 半導體母結晶의 種類에 따라 다르지만  $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$  이다. 注入後의 Annealing 때는 基板加熱溫度를 例컨대 실리콘의 境遇에는  $700^{\circ}\text{C}$  程度로 올리게되며 이때의 眞空度는  $10^{-5}$  Torr 以上 이라야 한다. 本裝置의 排氣系統回路는 一般의 眞空蒸着裝置와 같은 고로 여기에서는 省略

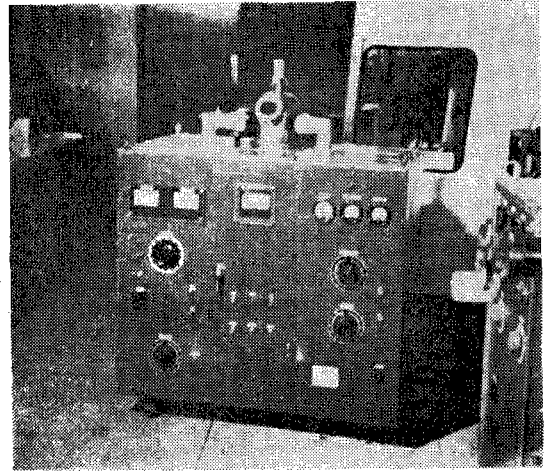


Fig. 3. Appearance of the constructed VDH-Implanter.

하기로 한다. 本裝置의 電氣回路全體는 Fig. 2에 表示된바와 같으며 理解하기 쉬운 回路인고로 詳細한 說明은 亦是省略기로 한다. 自作으로 完成된 本裝置는 Fig. 3과 같다.

### Ⅲ. 本注入裝置의 動作原理

本裝置에 依한 注入子注入現象의 根本原理는 熱不平衡方式에 依한 Radiation Enhanced Diffusion (RED)<sup>2)</sup>에 起因되고 있다. 一般의 熱擴散에 있어서 그 擴散定數는

$$D = K \exp \left[ -\frac{(E_f + E_m)}{kT} \right] \dots\dots\dots(1)$$

로 表示된다. 여기에서  $K$ 는 定數,  $E_f$ 는 空孔을 形成시키는 에너지,  $E_m$ 는 하나의 空孔을 1格子點에서 隣接된 他格子點으로 移動시키는데 要하는 에너지이다. 本裝置內의 動作에 있어서는 陽이온( $N^+$ 와  $O^+$ )에 依한 衝擊率이 熱平衡率보다 큰고로 半導體基板上的 局部的인 溫度上昇은 相當히 크다고 볼수 있다. 一般의 Sputtering 現象 때에도 이온의 衝擊에 依한 에너지로서 金屬原子를 飛出시킬 程度인고로 그에너지의 크기를 想像할수는 있지만 Henschke<sup>3)</sup>에 依하면 Sputtering 에 있어서 1mole의 多結晶材料를 蒸發시키자면 數 kcal의 熱量이 必要한데 그 熱量은 低에너지의 粒子가 이 材料를 衝擊하므로써 얻어진다고 말하고 있다. 이러한 見地에서 本注入方式의 注入에너지 關係를 (1)式에 比喩해본다면 本注入現

CONNECTING DIAGRAM OF THE VDH-IMPLANTER

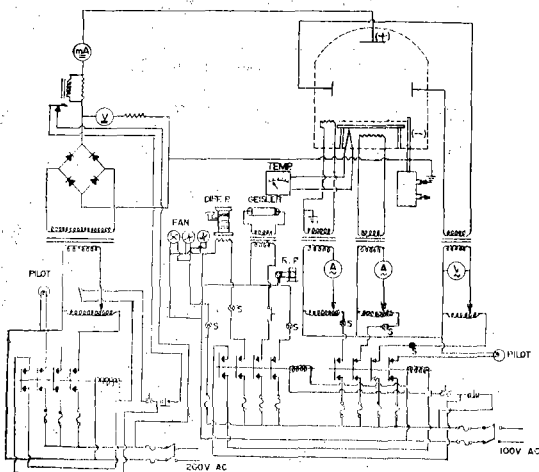


Fig. 2. Connecting diagram of the electric circuit in the VDH-Implanter.

象에서는  $E_m$ 는 이온의 衝擊에 의한 熱과 豫備加熱에 의한 熱에 의해서 充分히 얻어지는 셈이 된다. 또한  $E_r$ 는 이온의 衝擊에 의해서 얻어지고 남음이 있다고 볼수있을 것이다.

여기에서 特히 重要한것은 이온의 濃度이다. 即 衝擊率이 클수록 보다쉬운 注入이 可能하게된다. 이온의 加速電壓 그 自體가 반드시 커야만한다는 必要性은 없다는點이 加速機式 이온注入機의 概念과 根本적으로 다른 것이다. Huntington<sup>4)</sup>에 의하면 低에너지에 있어서는 多體衝突(Many-Body Collisions)이 重要하다고 말하고 있다. 따라서 本注入方式에 있어서는 可能한限 이온의 濃度を 增大시키는것이 効果의이다. 以上과같은 注入原理에서 볼때 本注入現象의 注入深度는 LSS Theory<sup>5)</sup>의 Energy-Range 相互關係式에 따르지 않는다는 것을 알수있다. 그리고 注入子層原子들의 結合 Bond는 이온의 衝擊에 의한 熱과 衝擊損傷때문에 充分히 破壞될수있다고 생각된다. 一般的으로 半導體에 있어서 原子의 變位에 所要되는 Threshold Energy는 大體로 14eV 程度라고 알려져있다(Ref. 6).

本裝置의 特異點인 網狀電極의 役割인데 相當히 많은數의 陽이온들이 이 細網을 通過할때 切線의接觸 또는 弱한 擦過(Tangential Touching or Grazing Incidence)에 의해서 電荷를 빼앗기고 中性化된다고 推測된다. 一面 電荷가 있는 陽이온들은 網狀陰極을 通過할때 큰 減速作用(Retardation)을 받게된다. 이 때문에 半導體表面을 衝擊하는 힘은 中性化된 이온쪽이 보다크다고 생각된다. 個中에는 注入子の 原子들과 正面衝突(Head-on Collisions)해서 非彈性的인 Momenta Transfer가 되어 熱에너지로 格子振動이 일어나고 있는 半導體의 母結晶表面層內에 原子間隙의(Interstitial)으로 打込되는(Pushing-in Effect) 경우인 Event도 相當히 많이 일어난다고 생각되는데 이것도 中性化된 이온에 의한 衝擊의 경우 뿐일 것이다. 數原子層以內的 얇은 깊이에 打込된 注入子이온들은(注入子原子들이 母結晶內에 들어가면 이온이됨) 熱에너지에 의해서 置換型(Substitutional)으로 變하며 보다 깊게 注入된다고 생각된다.

上記한바 있는 入來이온과 靜止原子間的 衝突의 경우에 있어서 이와같은 低에너지 粒子的 衝擊 때는 쿨론相互作用에 의한 阻止現象은 Electronic Stopping 보다 Nuclear Stopping 쪽이 더 크게 作用한다는 것이 알려져있다(Ref. 7). 그런데 이 裝置의 경우에는 相當히 많은 數의 이온이 中性化되어 있기 때문에 Nuclear Stopping에 의한 阻止力이 크게 減少된다고 생각되는고로 上記한 바와같이 低에너지인데도 半導體基板의 얇은 表面層內에 注入子原子들을 打込하는것이 可能하다고 생각된다. 그리고 入來이온들이 基板母結晶의 表面에 直接衝突해서 그속에 空孔들을 形成시키는 경우인데 이때는 Silsbee<sup>8)</sup>의 Focusing 效果에 의한 깊이 方向에의 連續인 空孔形成은 半導體 때는 그 Atomic Spacing이 比較的의 크기 때문에 別로 되지않는다고 볼수 있다. 따라서 이때에 形成된 空孔의 大部分은 이온 衝擊에 의한 熱에너지 때문에 된것이라고 생각되는 것이다.

또한 注入中에 Sputtering에 의해서 注入子層被膜이 飛散되고 網狀陰極이 退化되지 않나하는 問題인데 實驗結果 注入子層의 飛散은 認知하기 困難할 程度로 若少한 것이었으며 또한 網狀陰極은 長時日間 使用했지만 何等의 變化를 가져오지 않았다. 一般的으로 Sputtering 現象은 加速된 陽이온에 의해서 일어나는 것이며 減速된 陽이온이나 中性化된 이온에 의해서는 일어나기 어려운 것이다. 그리고 網狀陰極은 Sputtering에 견딜수 있는 stainless Steel로된 細網과 알미늄으로 만든 고로 材質적으로도 견딜수있지만 또한 網狀形態는 가장 Sputtering되기 어려운 形態인 것이다. 그러나 이 問題는 眞空도와 加速電壓이 現在것보다 높아지면 事情이 달라진다. 그리고 網狀陰極의 網目에 의한 半導體基板上的 Shadow Effect인데 100mesh 以上이되면 이 效果는 거의 없어지며 主로 RED 效果에 의한 熱擴散으로 注入되는고로 이 效果는 別問題가 되지 않았다.

以上과 같은 諸見地에서 볼때 本注入現象은 直接注入子注入(Momentum Transfer에 의한), RED, 및 陽이온의 中性化作用 등의 綜合에 起因된 것이라고 볼수있을 것이다.

### IV. 注入子注入實驗 및 그 結果

本注入方式에 依한 注入現象與否를 確認하기 爲하여 始初에 다음과같은 實驗을 하였다. 原子 爐內에서 放射化시킨 Sb-122를 p型의 실리콘基 板위에 200Å 程度의 두께로 眞空蒸着시킨뒤에 本 方式의 Bell Jar 內에 넣고 多孔화된 Mo 薄板을 陰極으로해서 이온 注入을 시켜보았다. 注入後에 실리콘基板의 表面에 남아있는 Sb-122를 濃黃酸 으로 除去시키고 水洗後에 乾燥시킨다음 이 基板 의 注入된 面위에 包裝된 寫眞乾板을 附着시켜 Autoradiograph 方法으로 알아본 結果 Fig. 4와 같은 寫眞을 얻을수 있었다. 이것은 실리콘基板 內에 注入된 Sb-122에서 나오는  $\gamma$ 線 때문에 感光 된 結果이다. 다음에는 p型의 실리콘基板위에 放射化되지않는 Sb를 蒸着시킨後 本方式의 Bell Jar 內에 넣고 100mesh 程度의 Mo 網을 陰極으 로해서 注入시킨다음 이 Sample을 原子爐속에 넣어서 放射化시켰다. Fig. 5는 이것을 多重波高 分析器에 걸어서 放射化分析을 해본結果인데 윗

쪽 Curve 上的 Peak는 같이 放射化시킨 Sb-122 Standard에서 나오는 0.57MeV의  $\gamma$ 線에 依한 Peak이며 밑쪽 Curve 上에서 Standard와 같은 Channel에 있는 적은 Peak는 실리콘에 注入된 Sb가 Sb-122로 放射化되어 내놓고있는  $\gamma$ 線에 依한것이다. 이때形成된 실리콘基板의 p-n 接合 을 確認하기 爲하여 Fuller와 Ditzenger<sup>9)</sup>의 方法에 依해서 bevelled lapping과 staining을 시 킨 顯微鏡寫眞을 찍어본 結果는 Fig. 6과 같으며 이때의 Junction Depth는 約 0.5 $\mu$  이었다. 또한 Sb가 注入된 p型실리콘基板의 I-V 特性을 測定 해본 線果는 Fig. 7과 같다. Sb 以外에도 B, In, Al, 및 P 등의 注入子들을 실리콘 基板內에 注入 시켜 p-n 接合을 形成시켜 보았는데 紙面上 모두 紹介할수 없는고로 省略키로 한다. 그리고 Boron

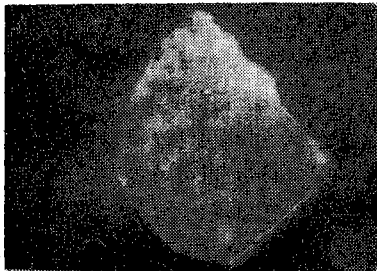


Fig. 4. An autoradiograph of the Sb122-tagged silicon sample.



Fig. 6. A micrograph of the p-n junction due to Sb-implanted silicon sample which is delineated by HF stain on the bevelled lapping face with 3 degrees,  $\times 600$ .

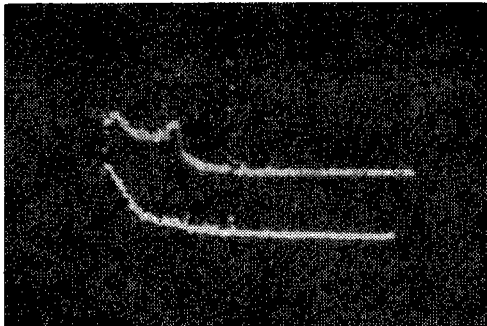


Fig. 5. Gamma spectrum due to Sb-122 standard and activated Sb-122 after the implation into a silicon sample.

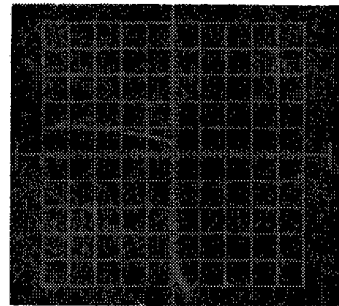


Fig. 7. I-V characteristics of an Sb-Implanted silicon p-n junction; forward and reverse: 5mA/Div., 20V/Div.

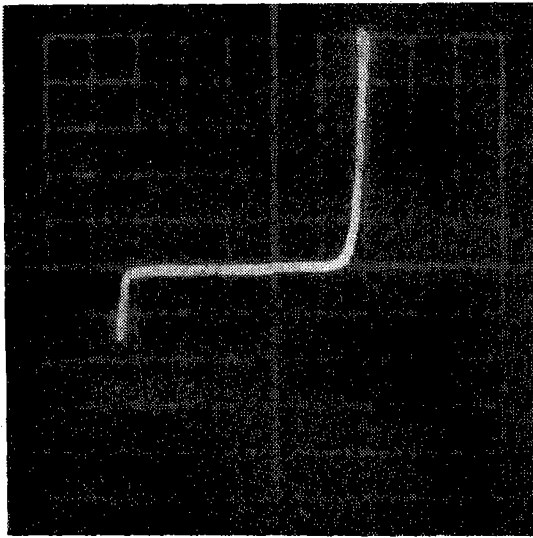


Fig. 8. *I-V* characteristics of Se-compensated GaAsP diode; forward: 0.2mA/Div., 0.5V/Div., reverse: 0.5mA/Div., 2V/Div..

V-I Characteristics of Zn,Te Doped GaAsP by VDH Method

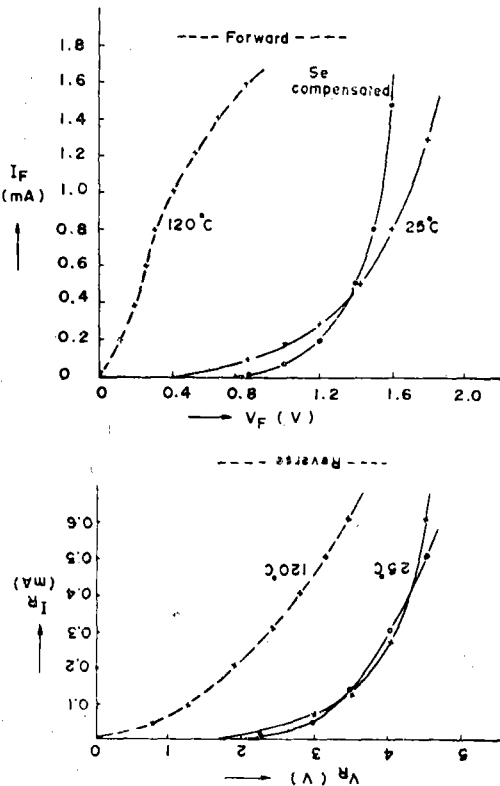


Fig. 9. *I-V* characteristics of Zn, Te doped GaAsP diode.

C-V Characteristics of GaAsP P-n Junction

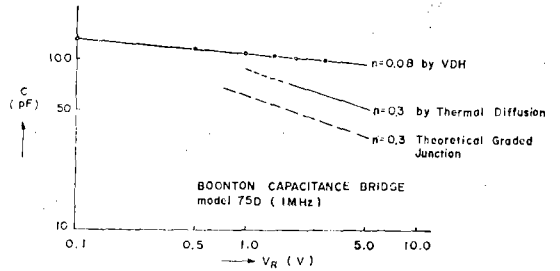


Fig. 10. *C-V* characteristics of GaAsP *p-n* junction.

때의 Junction Depth는  $5\mu$  정도까지 倒達할수 있었다. 그 다음에는 *n*型的 GaAsP 基板內에 畵 쪽에서 *p*型的 Dopant인 Zn를 注入시키고 그 反對쪽에서 *n*型的 Dopant인 Te를 注入시켜 *p-n* 接合을 形成시키고 多數個의 Diode를 만들어 보았는데 그中 하나의 *I-V*特性을 紹介하면 Fig. 8과 같다. 여기에는 Se도 일부 注入시켜 Lattice Distortion의 Compensation도 試圖해본바 있다. 이러한 Diode 2個를 日本의 Sanken 電氣研究所에 보내어 그 *p-n*接合의 形成狀態를 調査시켜 보았는데 그들이 測定해본 結果를 紹介하면 Fig. 9 및 Fig. 10과 같다.

### V. 實驗結果의 檢討 및 考察

Fig. 4의 Autoradiography에서 얻은 寫眞은 Dopant가 注入된 狀態를 쉽게 알아볼수 있는 가장 좋은 方法의 하나일 것이다. 그 寫眞에는 多 孔化된 Mo陰極板에 依한 陰影이 나타나 있는데 注入된 部分의 圓形白色點들의 크기가 本來 鑄은 구멍들보다 多少크게 나타나 있다. 이러한 現象은 後에 網狀陰極을 使用하였을때 網目을 形成하는 格子의 金屬線에 依한 Shadow 效果를 輕減시킬 수 있는 바람직한 좋은 現象일 것이다. 實地로 100mcsh 以上 부터는 Shadow 效果를 認知할 수 없었다. 그리고 Fig. 4의 實驗은 本 注入方式의 本格的인 開發을 可能하게 한 始初의 實驗이었다. Fig. 5의 結果도 亦是 放射化에 依한 分析方法이지만 Fig. 4의 結果를 더욱 確實히 뒷받침 해주는 實驗이었다고 생각된다. Fig. 6의 顯微鏡寫眞은 矽 基板內에 注入된 Sb 이온에 依한 *p-n* 接合

의狀況을 나타내고 있다.  $p-n$  접합부분을 보면  
 注入된 注入子原子들의 Range straggling이 相當  
 히 發見되는데 이러한 現象은 반드시 入來하는 一  
 次的인 이온의 運動에너지의差 때문에 일어난다고  
 보기보다 실리콘基板 表面層의 結晶缺陷에 起因  
 된것이라고 생각할수 있을 것이다. Fig. 7은  $p$ 型  
 의 실리콘基板에 Sb가 注入된  $p-n$  접합의  $I-V$  특  
 성인데 이 測定때는 forward 때와 reverse 때를  
 各各 別途의 scale로 測定하지 못했기 때문에  
 forward 때 current 值의 rise가 始作되는 thresh-  
 old voltage를 잘 알아보기 어렵게 되어 있다.  
 그러나 이 程度의 hard 특성이 얻어진다는것은  
 $p-n$  접합의 形成이 어느 程度 確實히 되어있다는  
 것을 立證할수 있을 것이다. 이때의 注入條件은  
 放電電壓 2,000V dc, 基板加熱溫度 450°C,  
 Annealing 溫度 700°C 등이었는데 注入條件을 多少  
 變化시키면 때로는 soft 특성이 얻어지며 이런  
 경우에는 太陽光線에 對해서 起電力을 發生시키  
 는 太陽電池도 얻을수 있었다. 그리고 大體로 本  
 注入方式에 依한 注入深度는 얇은 便이지만 注入  
 時間 Annealing 溫도와時間 및 放電條件如何에  
 따라 보다 깊은 注入이 可能하다. Fig. 8은 GaAsP  
 Diode의  $I-V$  특성인데 이때는 LED 때의 그것과  
 비슷한 특성이 얻어진 것이다. 그리고 注入이 比  
 較的 더 잘되며 Junction Depth도 10 $\mu$ 까지 얻  
 을 수 있었다. 前述한바와 같이 Fig. 9와 Fig. 10  
 의 結果는 日本에서 測定하여 보내온 것인데  
 Fig. 9에서 보면 forward 때의 threshold 電壓을  
 知할수 있게 되어 있다. Fig. 10은 위에서  $I-V$  특  
 성을 나타내고 있는 GaAsP Diode中 한箇의  
 Junction Capacitance를 나타내고 있다. Han-  
 nay<sup>10)</sup>에 依하면 이때의 Slope  $n$ 는 다음과 같이  
 表示된다.

$$n = \frac{-192\pi^2}{\kappa^2 qa} \dots \dots \dots (2)$$

여기서  $\kappa$ 는 誘電常數,  $a$ 는 比例常數이며 電荷  $q$   
 는  $q=cv$ 로 表示되는데 이때 Junction Capacitance  
 C가 增加하면  $n$ 가 적어지게 되어 있다.  
 Fig. 10에서는 熱擴散때와 比較시키고 있는데 本方  
 式으로 만들어진 Diode의 Junction Capacitance  
 가 多少 크다는點을 볼수 있다. 이것은 空間電荷

層의 두께가 적다는것을 意味하는데  $p$ 와  $n$  兩層  
 의 少數 Carrier의 Injection 量에 差가 생겨 이  
 러한 現象이 나타난다는것은 注入시킨  $p$ 層內의  
 Dopant의 密度가 多少均等하지 못하다는것을 알  
 수 있을 것이며 이러한點이 앞으로 더 잘 改良되  
 어야 할 것이다.

## VI. 結 論

VDH 注入機 및 本裝置에 依한 注入子注入方法  
 과 그 注入試驗結果를 論하였다. 加速機式이온  
 注入機에 比해서 그 構造가 簡單하고 取扱方法이  
 쉬운고로 앞으로 더 開發시키면 半導體素子製造  
 에 活用될수 있을 것이다. 注入의 深度는 加速機  
 式이온 注入機에 比해서 別損色이 없으나 熱擴散  
 裝置에 依한때와같이 30 $\mu$ 內외의 깊은 注入은 어  
 려운고로 앞으로 期待되는 用途는 主로 太陽電池  
 $p-n$  접합式原子力電池 FET 및 IC 등의 製造用에  
 있을것이며 또한 GaAsP의 Diode에서 微光의  
 發光을 얻은바 있는고로 LED의 製造에도 活用  
 될 可能性을 가지고 있는 것이다. 實驗結果가운  
 데 初期의 注入試驗以外는 모두 250mesh의 陰  
 極을 使用하였다. 本注入方式에서는 注入中의 放  
 電때 一定한 眞空度를 要하는데 앞으로 이點은  
 自動制御에 依해서 改良되어야하겠고 또한 電離  
 濃度は 높을수록 좋은고로 高周波發生裝置에도  
 改良이 있어야할 것이다 (Fig. 2에서는 rf用에  
 N. T.를 사용하였음).

本研究遂行中 放射化分析에 關해서는 정문규박  
 사와 이철박사 두분의 도움을 받았다. 그간 實驗  
 일은 김판수, 윤민노, 이우공, 양장섭, 김진곤,  
 안경준, 諸氏의 도움이 큰바 있었다. 이분들의  
 手함에 깊은 感謝의 뜻을 表하고자 한다.

## 參 考 文 獻

1. H. Y. Lee, Proc. of the 5th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1973; Supplement of the Japan. J. Appl. Phys., Vol. 43, P. 1, 1974. — 本論文의 簡單한 要旨는 固體電子裝置에 關한 國際學術會議에서 發表되었음.
2. P. P. Baruch and C. Pfister. "Radiation

- Damage in Solids" (IAEA, 1963), Vol. 3, P. 43.
3. F. B. Henschke, Phys. Rev. 106, 745 (1957).
  4. H. B. Huntington, Phys. Rev. 93, 144 (1954).
  5. J. Lindhard, et al., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, No. 14 (1963).
  6. A. Sosin and W. Bauer, "Studies in Radiation Effects", Gordon Breach, New York (1969), Vol. 3.
  7. J. W. Mayer, et al., "Ion Implantation in Semiconductors" Academic Press, New York and London, 1970, P. 22.
  8. R. H. Silsbee, J. Appl. Phys. 28, 1246 (1957).
  9. C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, J. Appl. Phys. 27, 544 (1956).
  10. N. B. Hannay, "Semiconductors", Reinhold Pub. Corp., New York and Tokyo, 1959, P. 232.
- (注) 本이온注入方式은 國內特許를 얻은바있으며 몇 外國에도 出願中에 있음.