

## 초 저 에너지 이온주입으로 고 조사량 B 이온 주입된 실리콘의 Deactivation 현상

유승한\* · 노재상†

홍익대학교 신소재 공학과

### Deactivation Kinetics in Heavily Boron Doped Silicon Using Ultra Low Energy Ion Implantation

Seung-Han Yoo\* and Jae-Sang Ro†

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul, 121-791

(2003년 5월 6일 받음, 2003년 6월 16일 최종수정본 받음)

**Abstract** Shallow p<sup>+</sup>/n junction was formed using a ULE(ultra low energy) implanter. Deactivation phenomena were investigated for the shallow source/drain junction based on measurements of post-annealing time and temperature following the rapid thermal annealing(RTA) treatments. We found that deactivation kinetics has two regimes such that the amount of deactivation increases exponentially with annealing temperature up to 850°C and that it decreases linearly with the annealing temperature beyond that temperature. We believe that the first regime is kinetically limited while the second one is thermodynamically limited. We also observed "transient enhanced deactivation", an anomalous increase in sheet resistance during the early stage of annealing at temperatures higher than 800°C. Activation energy for transient enhanced deactivation was measured to be 1.75-1.87 eV range, while that for normal deactivation was found to be between 3.49-3.69 eV.

**Key words** deactivation, activation, source/drain, ultra-shallow junction, sheet resistance

### 1. 서 론

소자의 크기가 submicron 이하로 감소함에 따라 종래의 VLSI(very large scale integration) 시대에서 무시되었던 몇 가지 문제들이 크게 대두되고 있다. p<sup>+</sup>/n 초 저 접합을 형성하기 위해 boron 이온 주입 시 열처리 초기에 boron이 급격히 확산하는 TED(transient enhanced diffusion) 현상이 관찰되어진다. TED에 의한 확산 정도는 Si 안에서의 정상적인 B 확산에 비해 상당히 커, 수 천 Å의 접합 깊이를 증가시킨다. Micrometer 이상의 소자에서는 수 천 Å 정도의 확산이 큰 문제가 되지 않았으나, submicron 영역에서는 상당한 문제점이 되고있다.<sup>1-3)</sup> 따라서, p<sup>+</sup>/n 초 저 접합을 형성하기 위해서 ULE를 이용한 B 이온 주입과 RTA 공정 및 ELA(excimer laser annealing) 공정에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 그러나 ELA 공정은 초 저 접합 및 낮은 면 저항을 동시에 얻을 수 있는 공정이기 는 하지만 집적화의 어려움 및 균일한 레이저 에너지 밀도를 갖는 hardware를 구현하기 어려움 등의 문제를 가지고 있다. RTA 공정은 매우 빠른 ramping-up 및 ramping-down 속도를 갖는 spike-annealing 방법에 관한 연구가 현재 진행 중이다.<sup>4)</sup>

또한, 접합 깊이가 감소함에 따라 면 저항 값이 높아져 source/drain을 형성하기 위해 높은 조사량이 요구되어지고 동시에 도펀트의 활성화가 중요한 문제로 인식되어지고 있다. 고 조사량 이온 주입된 시편을 ELA 또는 RTA를 통해 저 접합 source/drain을 형성한 후, 후속 열처리 시 면 저항 값이 증가하는 비 활성화 현상이 관찰되어진다.<sup>5-7)</sup> 이러한 면 저항 값의 증가는 접합 깊이가 매우 얇아짐에 따라 상당한 문제점으로 인식되어지고 있다. 본 연구에서는 저 에너지로 B과 BF<sub>2</sub>를 이온주입 후 RTA 공정을 통하여 p<sup>+</sup>/n 저 접합을 형성하였고, 700~900°C 후속 관상으로 열처리 시 발생하는 비 활성화 현상에 대하여 연구하였다.

### 2. 실험 방법

Czochralski법으로 성장시킨 n-type (100) Si wafer에 1~5 keV B<sup>+</sup>, 1.5~3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup> 및 20, 30 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1.5~3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>의 조건으로 이온 주입하고 RTA 1000°C-10초 열처리를 통해 p<sup>+</sup>/n 저 접합을 형성하였다. RTA 1000°C-10초로 열처리한 시편들은 700~900°C의 온도 영역에서 후속 관상으로 열처리를 하였다. 4-point-probe, Hall-measurement, SRP(spreading resistance profile) 등을 이용하여 전기적 특성을 측정하였고, 열처리 전후의 B의 농도 분포는 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

†E-mail: jsang@wow.hongik.ac.kr

\*Present Address: Samsung Electronics, Gyeonggi-do

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 관상로 열처리 시 B의 활성화 거동

Fig. 1은 3, 5 keV B<sup>+</sup>, 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>와 20 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>의 조건으로 이온 주입 후 450~1000°C에서 30분간 관상로에서 열처리 시 B의 활성화 거동을 4-point-probe와 Hall-measurement로 분석한 결과이다. 온도가 증가함에 따라 면 저항 값은 감소하나, 550~700°C 구간에서는 온도가 증가할수록 오히려 면 저항 값이 증가하는 reverse annealing 현상이 관찰되어지고, 그 이후의 온도에서는 면 저항 값이 급격히 감소하는 전형적인 B의 활성화 거동을 관찰하였다.<sup>8)</sup> 20 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>의 조건으로 이온 주입된 시편의 경우 550°C-30분 열처리 시, 면 저항 값이 급격히 감소되는 것을 관찰하였다. 이 현상은 20 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup> 이온 주입에 의해 연속적인 비정질 층이 형성되어 solid phase

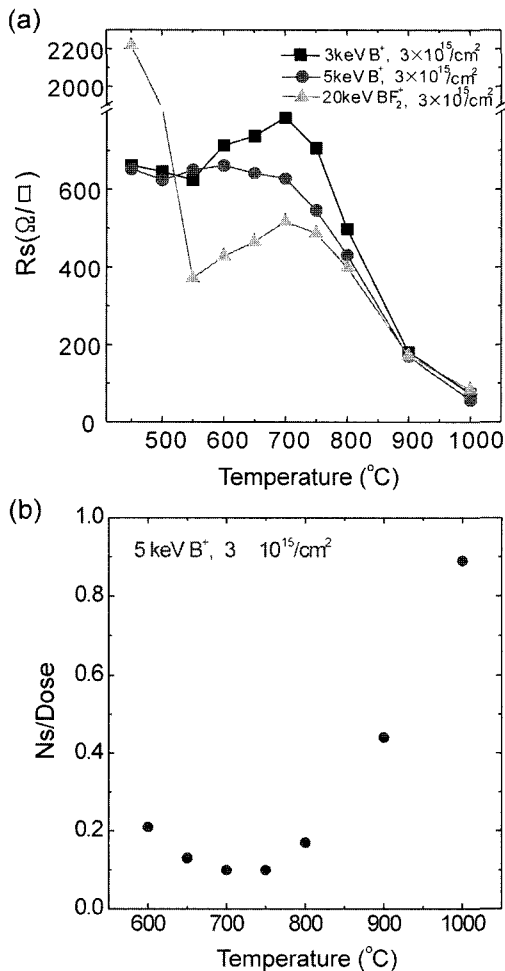


Fig. 1. (a) Sheet resistance as a function of annealing temperature for the samples implanted with 3, 5 keV B<sup>+</sup> and with 20 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup> at a dose of 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>. (b) Activation efficiency as a function of annealing temperature for the samples implanted with 5 keV B<sup>+</sup> at a dose of 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>. Sheet resistance was measured using 4-point-probe and activation efficiency was determined using Hall-measurement. All samples were annealed for 30 min.

epitaxy 현상이 발생한 것에 기인한다.<sup>5)</sup> Solid phase epitaxy 현상이 일어나는 동안 결정화 및 활성화가 동시에 일어나 비교적 낮은 온도에서 낮은 면 저항 값을 얻을 수 있는 것으로 판단된다. Ns(sheet carrier concentration) /Dose = 1일 때를 완전히 활성화되었다고 보고 Hall-measurement로 활성화된 정도를 측정된 결과, Fig. 1(b)에서 보듯이 면 저항과 반비례 관계를 확인하였다. 850°C-30분 열처리 시 30% 정도의 낮은 활성화 효율을 보이나, 1000°C-30분 열처리 시에는 80% 이상의 높은 활성화 효율이 관찰되어졌다. 그러나, Fig. 2에 나타난 바와 같이 SIMS 분석 결과에 따르면 1000°C-30분 열처리 시에는 상당한 확산이 야기되므로 저 접합 형성공정에는 바람직하지 않다.

#### 3.2 RTA 열처리 시 B의 활성화 거동

Fig. 3에 30 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1.5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>의 조건으로 이온 주입 후 600~1000°C 온도 영역에서 RTA 10초 열처리한 시편과 30분간 관상로 열처리한 시편들의 면 저항 값을 비교하였다. RTA 열처리 시에도 관상로 열처리와 마찬가지로 면 저항 값이 급격히 감소하는 solid phase epitaxy 현상과 reverse annealing 현상이 관찰되어지는데, 각각의 현상이 일어나는 온도 영역의 차이가 있음을 볼 수가 있다. 각각의 현상이 관찰되어지는 온도가 RTA의 경우 더 높은 것을 알 수 있는데, 이는 매우 짧은 시간에 이루어지는 RTA의 낮은 thermal budget에 기인하는 것으로 판단된다. RTA 1000°C-10초 열처리 시에는 충분한 dopant activation이 일어나 관상로 1000°C-30분 열처리와 비교하여 유사한 면 저항 값이 관찰된다.

#### 3.3 후속 열처리에 따르는 비 활성화 현상

3, 5 keV B<sup>+</sup>, 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>와 20 keV BF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>

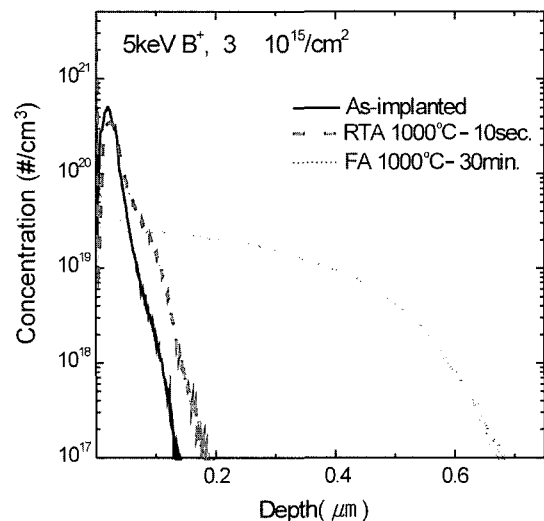
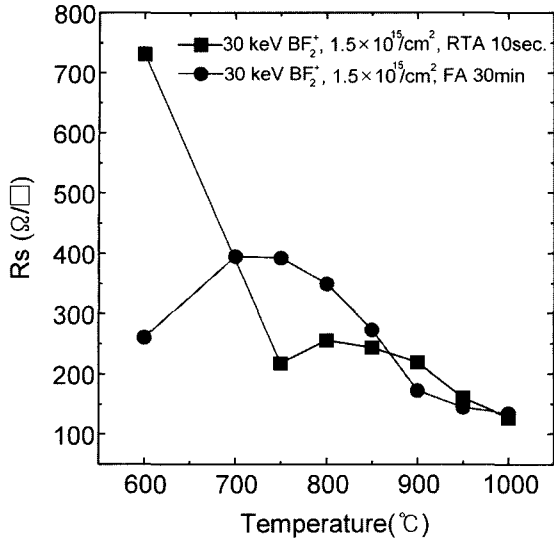
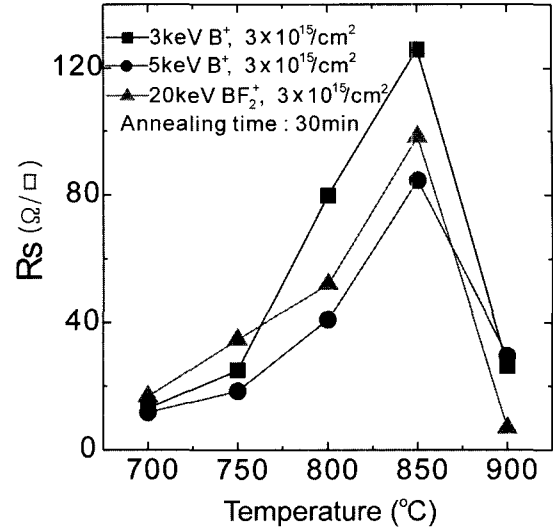


Fig. 2. Concentration of B as a function of depth for the as-implanted sample(solid line) and for the annealed samples using RTA(dashed-dotted line) and FA(dotted line) respectively.



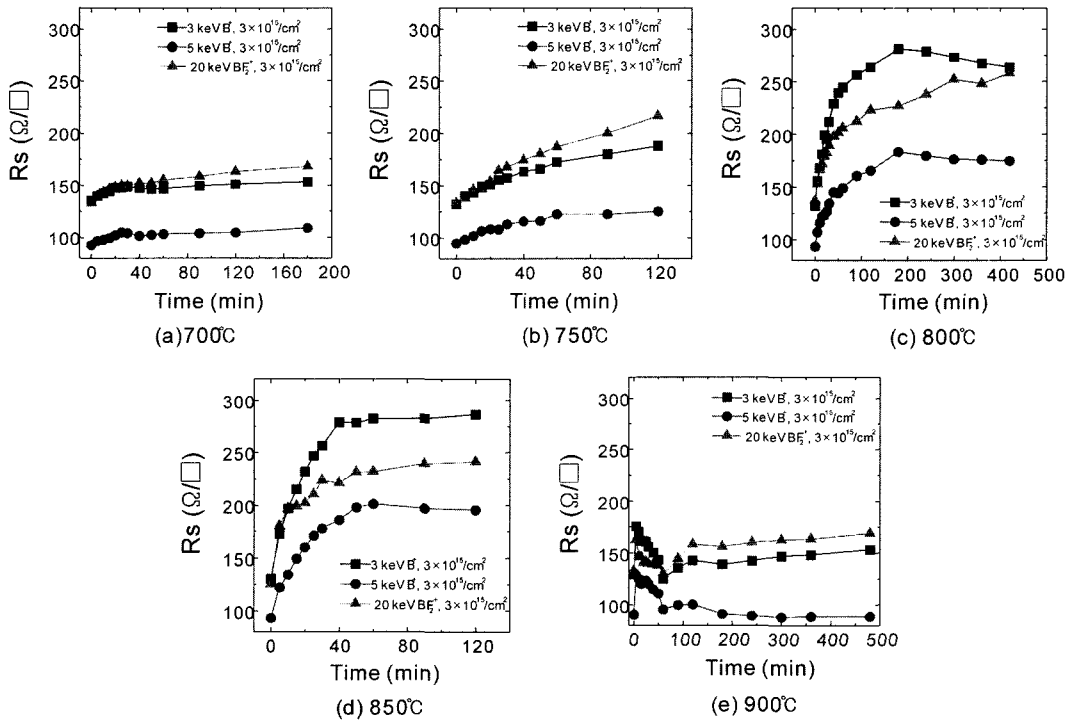
**Fig. 3.** Sheet resistance as a function of annealing temperature for the samples implanted with 30 keV  $\text{BF}_2^+$  at a dose of  $1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ . The squares represent the RTA-treated samples for 10 sec. and the circles furnace annealed ones for 30 min., respectively.



**Fig. 5.** Increase in sheet resistance, caused by deactivation, as a function of post-annealing temperature, for the samples implanted with 3, 5 keV  $\text{B}^+$  and with 20 keV  $\text{BF}_2^+$  at a dose of  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ . Increase in sheet resistance was measured after 30 min. of furnace-annealing and the samples were annealed using RTA at  $1000^\circ\text{C}$  for 10 sec. before post-annealing.

의 조건으로 이온 주입된 시편들을 RTA  $1000^\circ\text{C}$ -10초 열처리를 통해 p<sup>+</sup>/n 저 접합을 형성한 후, 700~900°C 후속 관상로 열처리를 한 결과, 시간에 따르는 면 저항의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 700°C에서 후속 관상로 열처리 시, 면 저항 값의 변화가 거의 없었으나, 750°C부터 점차 증가하다가 850°C에서 최

대치를 보이며 그 이상의 온도에서는 면 저항 값의 증가가 다시 감소하는 거동을 관찰하였다. 온도에 의한 deactivation kinetics를 알아보기 위하여 700~900°C에서 30분 동안 후속 관상로 열처리 시의 면 저항 값의 증가를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 면 저항 값의 증가는 두개의 영역을 갖는 것으로 밝혀졌다. 열



**Fig. 4.** Sheet resistance, for the samples implanted with 3, 5 keV  $\text{B}^+$  and with 20 keV  $\text{BF}_2^+$  at a dose of  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , as a function of time at various post annealing temperatures : (a)  $700^\circ\text{C}$ , (b)  $750^\circ\text{C}$ , (c)  $800^\circ\text{C}$ , (d)  $850^\circ\text{C}$  and (e)  $900^\circ\text{C}$  respectively. Firstly, the samples were annealed using RTA at  $1000^\circ\text{C}$  for 10 sec.

처리 온도가 850°C까지 증가함에 따라 deactivation된 양이 증가하는 영역과, 그 이후 온도가 증가함에 따라 그 증가량이 감소하는 두개의 영역으로 구분되어진다. Deactivation의 driving force는 RTA 열처리에 따른 과 포화된 B의 양과 후속 열처리 온도에서의 effective boron solubility의 차이이다. Effective boron solubility는 치환형 자리에 놓여있는 B의 농도, 즉, 전기적으로 활성화된 B의 농도를 의미한다. 온도가 낮은 영역에서는 solubility 차이에 따르는 deactivation의 driving force는 크나 치환형 자리에 놓여있는 B의 확산 능력이 떨어져 deactivation kinetics는 확산할 수 있는 능력에 의하여 결정된다. 즉, 온도가 증가함에 따라 deactivation 되는 양이 많아진다. 반면 높은 온도 영역에서는 B의 확산 능력은 높으나 solubility 차이에 따르는 deactivation의 driving force가 매우 낮아 deactivation kinetics는 driving force에 의하여 결정된다. 즉, 높은 온도 영역에서는 온도가 낮은 영역과는 반대로 온도가 감소함에 따라 deactivation 되는 양이 많아진다. Fig. 5에 나타난 면 저항 값의 증가는, 열처리 온도가 850°C까지 증가함에 따라 deactivation된 양이 exponential 하게 증가하는 영역과, 그 이후 온도가 증가함에 따라 그 증가량이 linear 하게 감소하는 두개의 영역을 잘 보여주고 있는데, 이는 전술한 논의를 뒷받침하고 있다. 결론적으로 deactivation kinetics는 낮은 온도에서는 kinetic-control 영역에, 높은 온도에서는 thermodynamic-control 영역에 있다.

### 3.4 Transient enhanced deactivation

Fig. 4를 살펴보면 후속 열처리 초기에 면 저항 값이 급격히 증가하고 그 후 완만하게 증가하다 포화되는 것을 볼 수 있다. 특이한 것은 후속 열처리 온도 900°C에서는, Fig. 4(e)에 나타난 바와 같이, 5분내에 면 저항 값이 급격히 증가하다 그 이후 오히려 감소하다가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 이해하기 위하여 800°C 및 900°C에서 열처리 한 시편들을 가지고 SRP 분석을 하였다. Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 1000°C-10초 RTA 열처리 후, 치환형 B에 의한 hole의 농도가 800°C에서의 effective solubility ( $1.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ) 보다 과 포화되어 있음을 알 수 있다. 여기서 effective solubility는 치환형 자리에 놓여있는 boron의 농도로 정의되고, H. Ryssel 등의 실험에 의하면 열처리 온도 800°C, 900°C 그리고 1,000°C에서 Si 격자 속의 boron의 effective solubility는 각각  $1.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,  $6.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,  $1.1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 측정되었다.<sup>9)</sup> 800°C에서 후속 열처리 시간을 5분 및 90분 각각 실시함에 따라 그 농도가 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 90분이 경과하여도 아직 그 온도에서의 평형 값에 도달하지 못하고 있다. 즉, Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이 deactivation은 90분 후에도 계속 진행되는 것을 알 수 있다. 반면에 900°C의 경우, Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이, 5분 열처리 후 치환형 B의 농도가 급격히 감소하여 그 온도에서의 평형 농

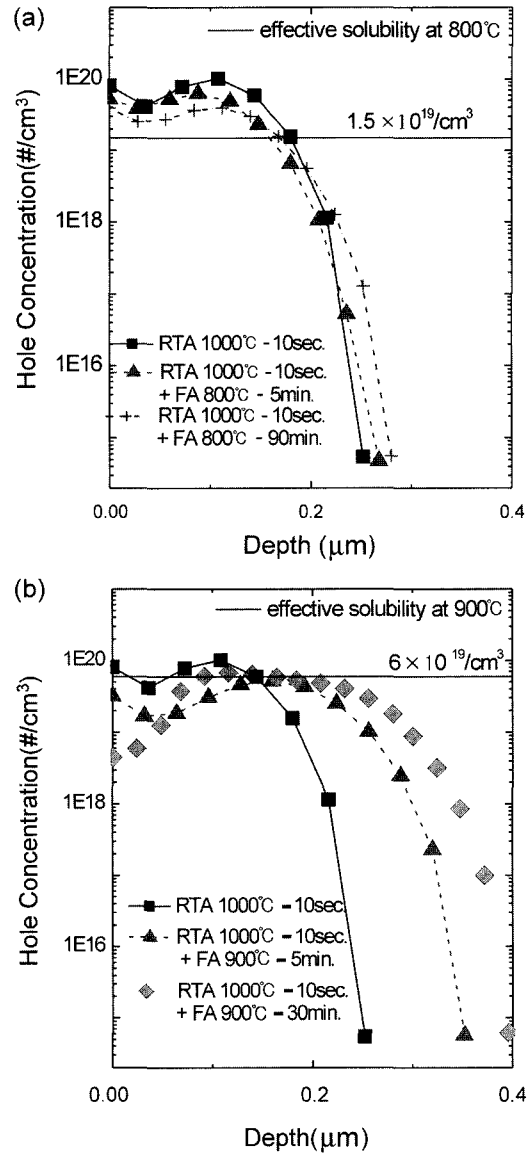


Fig. 6. SRP profiles for the samples implanted with 30 keV  $\text{BF}_2^+$  at a dose of  $1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ . The samples were annealed using RTA at 1000°C for 10 sec., followed by post-annealing at (a) 800°C-FA and (b) 900°C- FA.

도보다 더 감소한 것을 볼 수 있다. 즉 deactivation이 평형 농도 이하로 진행되었음을 의미한다. Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 같은 시편을 900°C에서 30분 열처리함에 따라 다시 평형 값으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 경향은 5분 경과후 활성화가 진행되어 오히려 면저항이 일정시간동안 떨어지는 것을 보여주고 있는 Fig. 4(e)의 결과와도 잘 일치한다.

전술한 바와 같이 deactivation 양은 후속 열처리 초기에 급격히 증가하고 그 후 서서히 증가하는 거동을 보인다. 본 연구진은 이러한 현상을 transient enhanced deactivation 이라고 명명하였고, Fig. 7에 시간에 따르는 두 영역의 활성화 에너지를 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 transient enhanced deactivation이 발생하는 영역에서의 활성화 에너지는 1.75~1.87 eV의 값을

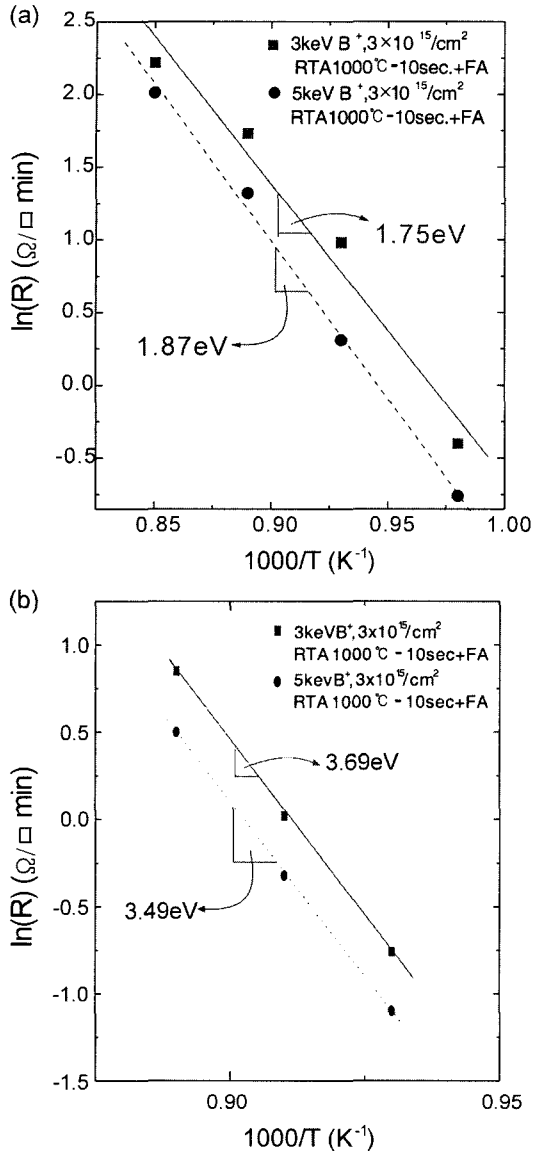


Fig. 7. Arrhenius plot of the deactivation rate according to post-annealing after RTA treatment. (a) Short-time regime, where transient enhanced deactivation occurs (b) Long-time regime with the normal deactivation process

얻었고, 이 결과는 J. Liu 등이 발표한 B 이온 주입 시 B의 TED(transient enhanced diffusion)에서의 활성화 에너지와 유사하다.<sup>10)</sup> 반면에, Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 deactivation이 완전히 발생하는 영역에서의 활성화 에너지는 3.49~3.69 eV의 값을 얻었다. 이 값은 Si안에서의 normal한 B의 확산에 필요한 활성화 에너지와 잘 일치한다.<sup>11,12)</sup> 이러한 결과로부터 transient enhanced deactivation 현상은 transient enhanced diffusion<sup>13)</sup> 현상과 관계가 있다고 판단된다. 즉, B 이온 주입 후 RTA 1000°C-10초 열처리 시 {311} defects나 B-I (boron-interstitial Si) complex가 형성되고 후속 관상로 열처리 초기에 이러한 결함들 안에 있는 interstitial-Si들이 방출되어진다. 방출된 interstitial-Si들은 substitutional 위치에 있는 boron들을 interstitial 위치로 kick-out 시켜 transient

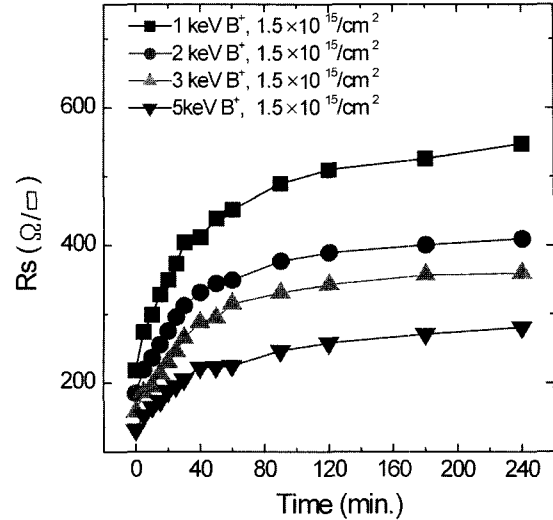


Fig. 8. Increase in sheet resistance, caused by deactivation, as a function of post-annealing time at 800°C for the samples implanted with 1, 2, 3, 5 keV B<sup>+</sup> at a dose of 1.5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>. The samples were annealed using RTA at 1000°C for 10 sec. before post-annealing.

enhanced deactivation이 발생하는 것으로 추론된다. 반면 초기 거동이 끝난 후, deactivation은 substitutional 위치의 boron들이 Si과의 결합을 끊고 움직이는, Si 안에서의 normal한 B 확산에 필요한 활성화 에너지인 약 3.46 eV가 요구되어진다. 이러한 현상은 effective solid solubility에 도달할 때까지 계속 진행되고, 잔존하는 interstitial boron들은 안정한 형태의 SiB<sub>4</sub>나 SiB<sub>6</sub>를 형성한다.<sup>9)</sup>

이미 언급한 바와 같이 submicrometer 소자 제조 시에는 접합깊이가 점점 얇아짐에 따라 면 저항 값이 증가하게 된다. 이로 인해 micrometer 소자에서는 무시되었던 후속 열처리 시 비 활성화에 의한 면 저항 증가가 submicrometer 소자에서는 상당한 문제점이 야기될 수 있다. 면 저항 값의 증가로 인해 소자의 전류 구동력이 저하되어 소자의 저 전력, 빠른 동작 속도의 장점이 상쇄되어질 수 있다. Fig. 8의 결과에서 보듯이 이온 주입 에너지가 낮아질 수록 후속 열처리 시, 면 저항 값의 증가가 커지는 것을 관찰하였다. 특히, 1 keV B 이온 주입 시 R<sub>p</sub>가 약 50 Å 정도로 매우 얇기 때문에 비 활성화 현상에 의한 면 저항 증가뿐만 아니라 out-diffusion 또는 self-sputtering 등에 의한 면 저항의 증가도 고려되어야 한다.

#### 4. 결 론

RTA 열처리 후, 후속 관상로 열처리 시 발생하는 비 활성화 현상은 온도가 850°C까지 증가함에 따라 deactivation 되는 양이 exponential하게 증가하는 영역과(kinetically limited regime) 그 이상의 온도에서는 linearly 감소하는 두개의 영역(thermodynamically limited regime)이 존재하는 것을 관찰하였다. 800°C 이상의 후속 관상

로 열처리 시, 초기에 면 저항 값이 급격히 증가하는 것이 관찰되어지는데, 본 연구진은 이러한 현상을 transient enhanced deactivation 이라고 명명하였다. Transient enhanced deactivation이 발생하는 영역에서의 활성화 에너지는 1.75~1.87 eV의 값을 얻었고, 초기 거동 후의 deactivation이 완만히 발생하는 영역에서의 활성화 에너지는 3.49~3.69 eV의 값을 얻었다. 초 저 접합 및 낮은 면 저항을 갖는 접합을 형성하기 위해서는 후속 열처리 공정에 대한 thermal budget의 세심한 주의가 필요하다.

### 감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단 과학기술기초중점연구(과제번호 1998-016-E00105) 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. E. Chason, S. T. Picuraux, J. M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. Diaz de la Rubia, D. J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, J. W. Mayer, J. Melngailis, and A. F. Tasch, *J. Appl. Phys.* **81**, 6513 (1997).
2. A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Rousheim, and R. H. Kastl, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 416 (1987).
3. D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2305 (1994).
4. Aditya Agarwal, 2000 International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings, p. 155 (2000).
5. Juri Kato, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3158 (1994).
6. W. Luo, S. Yang, P. Clancy and M. O. Thompson, *J. Appl. Phys.* **90**, 2262 (2001).
7. M. Murto, K. Jones, M. Rendon and S. Talwar, 2000 International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings, Alpbach, p. 155 (2001).
8. T.E. Siedel and MacRae, *Firts Intl. Conf. on Ion Implantation* (Thousand Oaks, Gordon and Breach, New York, 1971).
9. H. Ryssel, K. Muller, K. Habberger, R. Henkelmann, and F. Jahnle, *Appl. Phys.* **22**, 35 (1980).
10. J. Liu, V. Krishnamoorthy and K. S. Jones, 1996 International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings, Austin, p. 626 (1997).
11. H. Ahmed, *Properties of Silicon*, 327 (INSPEC, London and New York 1988).
12. P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 289 (1989).
13. P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, and J. M. Poate, *J. Appl. Phys.* **81**, 6031 (1997).