

# 退火过程中 $R_p$ 缺陷模型及数值模拟<sup>\*</sup>

励 晔 夏建新 安娜

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

**摘要:** 根据一维动力学方程, 提出了  $R_p$  缺陷的演化模型, 用于描述离子注入后硼杂质分布在退火过程中出现异常变化的物理现象. 通过分析发现缺陷随退火时间呈指数变化, 根据变化的时间常数与  $R_p$  缺陷对间隙原子束缚能的大小有关的原理, 提出  $R_p$  缺陷对间隙原子的束缚能为 2.41eV. 将该模型模拟硼杂质随退火时间的分布时, 得到缺陷的分布与硼原子的分布变化趋势一致, 且变化的时间常数相近, 这给出了退火中硼出现异常分布的一种新的解释.

**关键词:** 束缚能; 析出;  $R_p$  缺陷; 离子注入; 退火

**PACC:** 6170G      **EEACC:** 2550B

**中图分类号:** TN4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2005)06-1203-05

## 1 引言

随着 MOS 器件的尺寸不断缩小, 器件中杂质分布对器件性能的影响越来越大, 这要求在集成电路制造过程中能够精确地控制杂质的分布, 离子注入是被广泛应用的掺杂方法. 硼是制作 p 型硅的主要掺杂剂, 当注入剂量超过  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  时, 退火处理中会出现二次缺陷, 而二次缺陷的存在会影响硼杂质的分布, 可是影响的机理至今还没有很好的解释. 当中等剂量的硅离子注入到均匀掺硼的硅片后, 退火时在注入射程区域出现不活性硼峰, 费米能级模型<sup>[1]</sup>和聚集模型<sup>[2]</sup>对这种现象做出了解释. 根据费米能级模型, 在硼杂质浓度高于本征载流子浓度的部分, 硼原子主要是通过与带正电的间隙原子结对进行扩散; 而硼杂质浓度低于本征载流子浓度的部分, 硼原子通常是与电中性的间隙原子结对进行扩散. 当硅离子注入后, 引入大量的间隙原子使得硼原子与电中性间隙原子结对扩散的速度大于硼原子与带正电间隙原子结对扩散的速度, 造成高浓度和低浓度硼区域之间扩散速度的不一致, 导致硼峰形成. 该模型是基于增速扩散后杂质分布与本征载流

子的关系得出的, 没有解释硼峰的电不活性, 且有实验表明, 它是不正确的. 根据聚集模型, 不动硼峰的出现是由于电不活性的硼-间隙原子团的形成, 并根据第一原理计算出一系列不同形态原子团的聚集能及其相互间的转换关系<sup>[3,4]</sup>, 还考虑了它们的带电状态<sup>[5]</sup>, 由于其假设的原子团难以测量及模型的复杂性, 仍需进一步实验论证.

区别于上述两个模型, 本文提出了另一种全新的模型—— $R_p$  缺陷模型, 认为硼分布的变化是受  $R_p$  缺陷作用的. 退火初期  $R_p$  缺陷迅速形成, 硼原子受到晶格与缺陷之间势场的作用被缺陷吸引, 被吸引的硼原子受到缺陷对它的束缚作用而失去活性, 析出在缺陷中形成硼峰; 同时, 析出在缺陷中的硼原子又会在退火过程中获得足够的能量来摆脱缺陷对它的束缚作用, 从缺陷中分解出来, 这是一对动态变化的过程. 随着退火时间的增加, 缺陷逐渐消失, 从缺陷中分解出来的间隙原子与硼原子结对向周围扩散, 硼峰随之逐渐消失, 因此硼的分布是受缺陷影响的.

## 2 实验

为形成  $R_p$  缺陷, 用能量为 35keV、剂量为  $2 \times$

<sup>\*</sup>国家自然科学基金资助项目(批准号:60376022)

励 晔 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 主要研究兴趣包括半导体器件与工艺, 以及集成电路的设计. Email: liye\_mail@126.com

夏建新 男, 1963 年出生, 博士, 教授, 从事器件与工艺的研究.

安娜 女, 1980 年出生, 硕士, 从事器件与工艺的研究.

2004-10-03 收到, 2004-12-10 定稿

$10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的硅离子注入到硼杂质浓度为  $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 硅片中,然后在氮气中  $800^\circ\text{C}$  退火处理.退火的初始阶段,在 $\{311\}$ 缺陷和  $R_P$  缺陷的位置上同时出现硼峰<sup>[6,7]</sup>. $\{311\}$ 位置上的硼峰随退火时间变化很快,在退火几分钟后, $\{311\}$ 上的硼峰消失,硼峰只出现在  $R_P$  缺陷的位置上.图 1 为退火 10min 后,硼杂质在不同时间的分布.

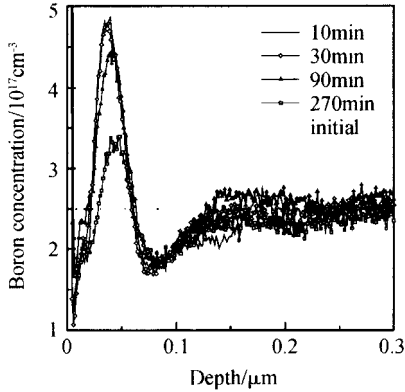


图 1  $35\text{keV}, 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的硅离子注入后,硼杂质浓度在  $800^\circ\text{C}$  退火中随时间的分布

Fig.1 Boron profiles for a  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}, 35\text{keV Si}^+$  implant annealed at  $800^\circ\text{C}$  in different time

### 3 $R_P$ 缺陷模型

离子注入后引入大量的间隙原子包括硅间隙原子和硼间隙原子,其中硅间隙原子的浓度比硼间隙原子的浓度高得多.从晶格位置的竞争概率来说,硼间隙原子占据晶格的几率比硅间隙原子大,因此注入后间隙原子基本上认为是硅间隙原子,且间隙原子数量近似等于注入剂量.  $R_P$  缺陷模型的基本思想是在退火中这些硅间隙原子互相聚集形成缺陷,这是一个缺陷形成的过程;同时被缺陷束缚的硅间隙原子能够从退火中获取足够的能量来克服缺陷对它的束缚,按一定的速率从缺陷中分解出来.本文通过上述缺陷中间隙原子的变化来研究  $R_P$  缺陷的演化过程.根据  $R_P$  缺陷上间隙原子随时间的变化关系,可以给出下面的方程

$$\frac{\partial C_{R_P}}{\partial t} = K_f C_i C_{R_P} - K_D C_{R_P} \quad (1)$$

式中  $C_{R_P}$  为俘获在  $R_P$  缺陷中的间隙原子浓度;  $C_i$  为自由间隙原子浓度;  $K_f$  为缺陷对自由间隙原子的俘获系数;  $K_D$  为对应的分解系数.俘获系数  $K_f$  与自由间隙原子的扩散系数相关,并随着间隙原子平

均间距的变化而变化,相应的俘获系数为

$$K_f = 4 a D_i \quad (2)$$

式中  $D_i$  为间隙原子的扩散系数;  $a$  为间隙原子的平均间距.对应的间隙原子从缺陷中分解的系数与间隙原子的振动频率和缺陷对间隙原子的束缚能有关,相应的分解系数为

$$K_D = \frac{D_i}{a^2} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (3)$$

其中  $E_b$  为缺陷对间隙原子的束缚能;  $T$  为退火温度.方程(1)描述了缺陷随时间的变化关系,但在计算  $R_P$  缺陷中间隙原子随时间的分布时,还需要自由间隙原子的扩散方程.根据费克第二定律,可以得到自由间隙原子扩散方程

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (4)$$

考虑到缺陷中间隙原子的变化对自由间隙原子扩散的影响,得到

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - K_f C_i C_{R_P} + K_D C_{R_P} \quad (5)$$

通过用 Flexpde3 求解方程(1)和(5),可计算出  $R_P$  缺陷中间隙原子浓度随时间变化的数值解,用于数值计算的参数如下:  $D_0 = 51 \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $E_m = 1.77 \text{ eV}$ ;  $E_b = 2.41 \text{ eV}$ ;  $a = 2.71 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ;  $D_i = D_0 \exp(-E_m/kT)$ .

图 2 为  $800^\circ\text{C}$  退火气氛中,  $R_P$  缺陷中间隙原子在不同时间的浓度分布曲线,曲线由数值解通过 sma4wine 输出得到.通过计算曲线下的面积,可以得到对应时间上间隙原子的数量,因此  $R_P$  缺陷中间隙原子的数量随时间变化的关系可以从计算一系

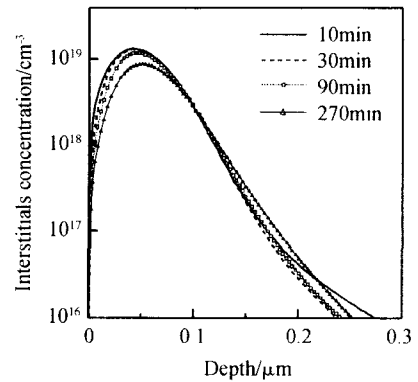


图 2  $35\text{keV}, 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的硅离子注入后,缺陷中间隙原子浓度在  $800^\circ\text{C}$  环境中随时间分布的数值解

Fig.2 Simulations of interstitials for a  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}, 35\text{keV Si}^+$  implant annealed at  $800^\circ\text{C}$  in different time

列曲线面积得到. 通过计算,  $R_P$  缺陷中间隙原子数量随退火时间呈指数下降趋势, 下降的时间常数约为 13.6h, 这表明  $R_P$  缺陷在退火过程中以时间常数 13.6h 指数分解.

实验中, 硼峰区域中硼原子数量随退火时间也呈指数下降, 其时间常数为 12.1h. 该时间常数与  $R_P$  缺陷分解的时间常数相近, 这暗示着不动硼峰的形成可能和离子注入后引入的  $R_P$  缺陷相关. 图 3 为  $R_P$  缺陷中间隙原子的数量和硼峰区域中硼原子的数量随时间的变化关系.

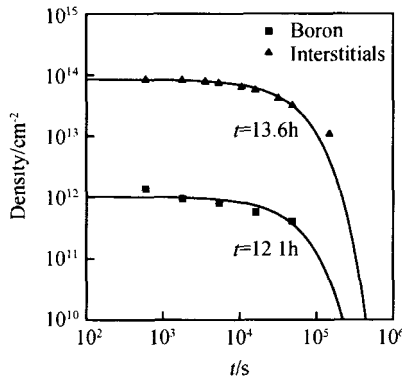


图 3 缺陷中间隙原子数量和硼峰区域中硼原子数量随时间的变化关系

Fig.3 Time evolution of interstitials in  $R_P$  defect and boron in the peak portion of the boron profile

### 4 $R_P$ 缺陷与硼峰的关系

缺陷浓度与缺陷中间隙原子浓度、缺陷的形状和大小相关, 为简化模型的分析, 本文假定缺陷大小一致<sup>[8]</sup>, 因此  $R_P$  缺陷中间隙原子浓度即为  $R_P$  缺陷浓度. 退火初期缺陷浓度很高, 活性硼原子很容易被缺陷俘获并析出在缺陷中, 这些硼原子受到缺陷对它的能量作用而失去活性, 形成电不活性硼峰. 随着退火时间增加, 缺陷逐渐被修复, 原本被缺陷束缚的硼原子重新恢复活性并向周围扩散, 硼峰随之消失, 因此硼杂质在退火过程中的扩散分布是不活性硼和活性硼分布的总和. 不活性硼的浓度与  $R_P$  缺陷浓度、活性硼浓度以及活性硼析出到缺陷中变成不活性的析出能相关. 因此, 析出到缺陷中的不活性硼浓度随时间变化的关系为

$$\frac{\partial B_s}{\partial t} = 4 a D_B B_c C_{R_P} - \frac{D_B}{a^2} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) B_s \quad (6)$$

式中  $B_s$  为析出在缺陷中的不活性硼原子浓度;  $B_c$

为活性硼原子浓度;  $C_{R_P}$  为缺陷浓度;  $D_B$  为硼原子的扩散系数;  $a$  为硼原子的平均间距;  $E_s$  为硼的析出能;  $T$  表示退火温度.

在活性硼原子的扩散过程中, 考虑到缺陷对活性硼原子的作用, 因此活性硼的扩散方程为

$$\frac{\partial B_c}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B_c}{\partial x^2} - 4 a D_B B_c C_{R_P} + \frac{D_B}{a^2} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) B_s \quad (7)$$

通过用 Flexpde3 求解方程(1), (5), (6)和(7), 得到活性硼原子和不活性硼原子随时间的分布. 图 4 为退火 10min 后, 活性硼原子和不活性硼原子的分布, 其中硼杂质的分布为活性硼和不活性硼分布的总和.

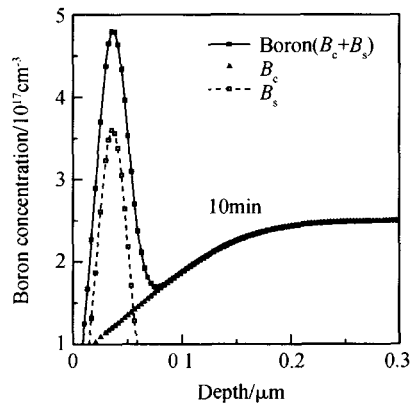


图 4 800 退火 10min 后, 活性硼和不活性硼浓度的分布

Fig.4 Profile of active boron and inactive boron annealed at 800 in 10min

退火过程中,  $R_P$  位置上硼的浓度比其他位置高, 硼原子会分别向硅表面和硅体内进行扩散. 通常硼原子向表面的扩散速度比向体内的扩散速度快<sup>[9]</sup>, 这将导致硼峰逐渐向硅体内移动, 同时硼峰也随退火时间逐渐消失, 模拟结果(图 5)与实验数据(图 1)符合. 由于模型中没有考虑硼原子向表面的扩散速度随表面硼原子浓度变化的影响, 因此在退火时间较长时, 模型的数值解与实验结果偏离.

### 5 讨论

在 800 退火处理时,  $\{311\}$  缺陷的变化要比  $R_P$  缺陷的变化快得多. 由于  $\{311\}$  缺陷的存在, 杂质在退火初期出现增速扩散 (TED), 随着退火时间的增加,  $\{311\}$  缺陷的逐渐消失, 从该缺陷分解出的间隙原子向周围扩散, 绝大多数间隙原子又被  $R_P$  缺

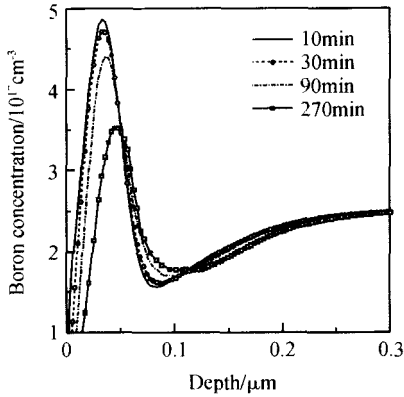


图 5 800 退火环境中不同时间硼浓度分布的模拟结果  
Fig.5 Simulations of boron profile annealed at 800 in different time

陷俘获,在  $R_P$  缺陷浓度达到最大值之前, {311} 缺陷已经基本消失. 为简化  $R_P$  缺陷模型分析,可以认为经过较长时间的退火处理之后, {311} 缺陷对  $R_P$  缺陷的变化过程影响不大.

模拟后  $R_P$  缺陷中间隙原子数量随时间呈指数下降关系. 在退火时间较长时,下降趋势偏离指数曲线,并且偏离的程度比实验数据大(如图 3 所示),这是因为缺陷对间隙原子的束缚能与缺陷的形状和大小有关. 随退火时间的增加,缺陷的变化使束缚能发生变化,且束缚能随时间变化的计算是相当复杂的,然而本文认为束缚能随时间不变,这致使间隙原子数量随时间的变化偏离指数关系.

缺陷对间隙原子束缚能的大小会影响缺陷的变化过程,但是束缚能有多大还没有具体的实验数据. 退火中从缺陷分解出来的硅间隙原子分别向表面和体内扩散,向表面扩散比向体内扩散要快的多<sup>[9]</sup>,因此向表面的间隙原子扩散的扩散流密度近似为

$$J_1 = \frac{D_1 L_c}{R_P} = Q \tag{8}$$

由公式(8)得到缺陷变化的时间常数为

$$= \frac{4 R_P Q}{D_0 a^3} \exp\left(\frac{E_m + E_b}{kT}\right) \tag{9}$$

式中  $Q$  为注入剂量;  $R_P$  为离子注入射程;  $E_m$  和  $E_b$  分别为间隙原子的迁移能和缺陷对间隙原子的束缚能. 在 35keV,  $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  硅离子注入实验中,退火温度为 800 时,实验测量得到缺陷变化的时间常数为  $\tau = 48600\text{s}$ ,此时缺陷对间隙原子的束缚能  $E_b$  为 2.38eV;在 70keV,  $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  硅离子注入实验中,退火温度为 900 时,实验测量得到缺陷

变化的时间常数为  $\tau = 11700\text{s}$ ,此时缺陷对间隙原子的束缚能  $E_b$  为 2.54eV. 文章中所提束缚能为 2.41eV 与这两个实验数据相近. 在 EOR 缺陷的研究中<sup>[10-12]</sup>,人们提出硼原子到缺陷的析出能为 0.75eV,通过计算可以得到缺陷对硼的束缚能为 2.43eV. 因为 EOR 缺陷和  $R_P$  缺陷存在相似性,所以本文给出缺陷对间隙原子的束缚能  $E_b = 2.41\text{eV}$  是合理的. 图 6 给出了  $R_P$  缺陷中间隙原子和自由间隙原子能量之间的关系.

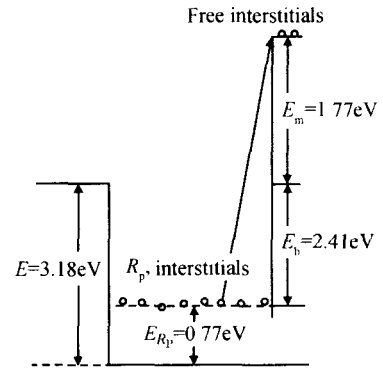


图 6  $R_P$  缺陷中间隙原子的能量是 0.77eV,缺陷对间隙原子的束缚能是 2.41eV.

Fig.6 Energy of interstitials in  $R_P$  defect is 0.77eV, and the binding energy from defect is 2.41eV.

## 6 总结

通过对  $R_P$  缺陷演化模型的分析可以得到,缺陷随着退火时间呈指数变化,分解的时间常数与缺陷对间隙原子的束缚能有关,缺陷对间隙原子的束缚能为 2.41eV. 硼峰退化的时间常数与缺陷的分解时间常数相近,表明不动硼峰的产生是和离子注入后形成的缺陷相关,并随着缺陷的变化而变化. 该模型解释了杂质分布随退火时间变化的机理,模型简单且所有参数均可测量得到,对超深亚微米集成电路工艺的模拟有着重要的意义.

## 参考文献

[ 1 ] Fair R B. Point defects charge-state effects on transient diffusion of dopants in Si. J Electrochem Soc, 1990, 137:667  
[ 2 ] Stolk P A, Gossmann H J, Eaglesham D J, et al. Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon. J Appl Phys, 1997, 81:6031  
[ 3 ] Liu Xiangyang, Windl W, Masquelier M P. Boron diffusion in silicon in the presence of other species. Appl Phys Lett, 2000,

- 77:2018
- [ 4 ] Lenosky T J , Sadigh B , Theiss S K , et al. Point defects and dopant diffusion in silicon. *Appl Phys Lett* ,2000 ,77 :1834
- [ 5 ] Chakravarthi S , Dunham S T. A simple continuum model for boron clustering based on atomistic calculations. *J Appl Phys* , 2001 ,89 :3650
- [ 6 ] Xia Jianxin , Satio T , Aoki T , et al. Boron accumulation in the {311} defect region induced by self-implantation into silicon substrate. *Jpn J Appl Phys* ,1998 ,37 :L913
- [ 7 ] Xia Jianxin , Saito T , Kim R , et al. Studies of boron segregation to {311} defects in silicon-implanted silicon. *Jpn J Appl Phys* ,1999 ,38 :2319
- [ 8 ] Rafferty C S , Gilmer G H , Jaraiz M , et al. Simulation of cluster evaporation and transient enhanced diffusion in silicon. *Appl Phys Lett* ,1996 ,68 :2395
- [ 9 ] Lim D R , Rafferty C S , Klemens F P. The role of the surface in transient enhanced diffusion. *Appl Phys Lett* ,1995 ,67 :2302
- [10] Uwasawa K , Uchida T , Ikezawa T , et al. A new boron diffusion model incorporating the dislocation loop growth. *IDEM Tech Dig* ,1994 :873
- [11] Maiti A , Kaplan T , Mostoller M , et al. Ordering of as impurities in a Si dislocation core. *Appl Phys Lett* ,1997 ,70 :336
- [12] Xia Jianxin , Saito T , Kim R , et al. Boron segregation to extended defects induced by self-ion implantation into silicon. *J Appl Phys* ,1999 ,85 :7597

## A Simple Model of $R_p$ Defects Evolution \*

Li Ye , Xia Jianxin , and An Na

(*School of Microelectronics and Solid-State Electronics , University of Electronic Science and Technology of China , ChengDu 610054 , China*)

**Abstract :** A model of  $R_p$  defects evolution based on first order kinetic equations is proposed to describe the phenomenon of boron-peak evolution during annealing time after ion implanting. Simulation results show that the defects change exponentially in different annealing time ,and the constant of exponential time is correlative with the binding energy between defects and interstitials ,is 2.41eV in this model. The similar tendency and approximate evolution time show that the evolution of boron-peak is correlative with  $R_p$  defects.

**Key words :** binding energy ; segregation ;  $R_p$  defects ; ion implant ; annealing

**PACC :** 6170G      **EEACC :** 2550B

**Article ID :** 0253-4177(2005)06-1203-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60376022)

Li Ye male , was born in 1976 , master candidate. He is engaged in research on semiconductor devices and technologies , power and IC design.  
Email : liye\_mail @126.com

Xia Jianxin male , was born in 1963 , PhD , professor. His main research includes deep sub-micro device technologies , novel device structures and processing , and dislocation defects.

An Na female , was born in 1980 , master. She is engaged in research on technologies and devices for ULSI circuits.

Received 3 October 2004 , revised manuscript received 10 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics