

一个描述硅原子团簇退火行为的模型*

于 民¹ 黄 如¹ 张 兴¹ 王阳元¹ Kunihiro Suzuki² Hideki Oka²

(1 北京大学微电子所, 北京 100871)

(2 Fujitsu Laboratories LTD, Atsugi-shi, 243-0197, Japan)

摘要: 在考虑硅原子团簇的尺寸对其俘获半径的影响的基础上提出了一个改进的模型, 来描述团簇的退火行为, 并给出了点缺陷的表面复合速率的表达式. 为了验证此模型, 给出了动力学蒙特卡洛方法的模拟结果, 模拟结果与实验结果相吻合. 通过表面复合速率的模拟结果和模型的对比, 模型得到了验证. 分析表明团簇尺寸对其退火行为有明显的影响.

关键词: 退火; 缺陷; 硅; 模型

PACC: 6780M; 7280C

中图分类号: TN301

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)10-1277-04

1 引言

在离子注入硅晶体后的退火过程中, 硅的体内存在各种原子团簇缺陷, 从小的纳米尺寸团簇到较大的{311}缺陷、缺陷环等. 团簇缺陷, 尤其是{311}缺陷的存在和演化被认为是硼杂质在硅中出现增强扩散的原因^[1]. 为了深入理解硼的增强扩散, 从而推动集成电路超深亚微米超浅结关键工艺的发展, 研究硅原子团簇的退火行为是必需的.

{311}缺陷是一种定位在{311}晶面, 但是沿(110)方向伸展的缺陷, 其尺寸为几个 nm 到上百 nm, 通过 TEM 可以观察到. 实验发现, 在退火中{311}缺陷平均尺寸会不断长大, 而缺陷中所包含的原子总数不断减小^[1]. 对缺陷环等大缺陷的观察也发现了同样的现象^[2]. 这种现象在 Ostwald 理论下得到了较好的解释. 在退火的最初阶段, 由离子注入形成的大量间隙原子会聚合成大量的尺寸微小的团簇, 这些团簇大约为几个原子到几十个原子, 实验上难以观测; 在高温环境下, 团簇会释放出自由的原

子, 而自由原子在扩散中又有可能被附近的团簇所俘获. 这种反复的释放与俘获的结果使某些团簇不断减小直至消失, 另一些团簇则不断长大. 与此同时, 被释放的自由原子有可能在材料的表面被俘获, 或者扩散到材料体深处, 于是在退火中团簇中的原子总数会不断减少. 在此过程中, 被团簇释放的硅原子自由扩散, 促进了硼的扩散, 导致硼的扩散增强. 随着团簇的消除, 增强扩散也随之结束.

一些作者提出了描述硅原子团簇退火行为的模型^[3,4], 其相应的模拟结果表明, 团簇的尺寸效应是一个重要的因素. 尺寸效应主要是指团簇的结合能随团簇尺寸而变化, 并且团簇的俘获半径随团簇尺寸而变化. 对于结合能的变化, 已经有了不少的研究, 但对于俘获半径的研究报道还很少. 本文在 Rafferty 模型的基础上, 提出了一个考虑团簇尺寸对其俘获半径影响的团簇退火模型. 同时利用动力学蒙特卡洛方法对实验进行了模拟, 从中提取了自由原子在表面的复合速率. 模型对复合速率的描述同蒙特卡洛模拟结果相吻合.

* 国家自然科学基金(批准号: 60206004)及国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000036501)资助项目

于 民 男, 1973 年出生, 讲师, 目前从事半导体工艺的计算机模拟.

黄 如 女, 1969 年出生, 教授, 从事半导体器件、工艺和电路研究.

2003-10-30 收到, 2003-12-29 定稿

2 模型与方法

根据 Rafferty 的简洁描述团簇退火行为的模型^[3], 考虑团簇尺寸对俘获半径的影响后, 我们提出了(1)式所示的改进模型. 该模型描述了团簇中原子数目随时间的变化, 第一项表示团簇俘获自由原子的速率, 第二项表示团簇释放自由原子的速率.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = rD_1IC - C \frac{D_1}{a^2} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (1)$$

其中 $C_1(t)$ 是单位体积内被团簇所束缚的原子的个数; C 是单位体积内团簇的个数; I 是自由间隙原子的浓度; D_1 是硅间隙原子的扩散系数, 表示为:

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (2)$$

其中 E_m 是间隙硅原子的扩散势垒; D_0 是扩散系数.

(1) 式中的 E_b 是团簇的结合能, a 是平均原子间距, r 是团簇的俘获半径, 表示为:

$$r = An^b a \quad (3)$$

其中 n 是原子个数表示的团簇的平均大小, 而 A 和 b 待定, 它们是由团簇形状所决定的拟合参数.

在(1)式所表示的过程中, 退火的最初阶段, 大量的自由间隙原子存在, 即 I 较大, 而团簇的数量较少, 即 C 较小, 这时第一项的作用占主导地位, 反应的过程是以自由间隙原子聚合成为小团簇为主; 待大部分自由间隙原子聚合成团簇后, 式中的第二项起主导作用. 前一个阶段, 即原子聚集阶段的时间持续是非常短暂的, 在实验上没有明确的观测结果, 从我们的动力学蒙特卡洛模拟结果看, 在高温退火下, 这一阶段的持续时间在微秒的量级. 因此, 在退火的大部分时间里以大量的团簇演化过程为主导, 以下的讨论若非特别说明, 限于后一阶段的情况.

团簇所释放的自由原子, 绝大部分在表面复合^[1]. 所谓表面复合, 是指自由原子进入表面的空位. C_1 随时间的变化规律等价于自由原子表面复合速率的变化规律. 因此, 利用本文的模型得到了描述表面复合速率 $F_1(t)$ 的表达式. 这里我们采用平衡近似条件, 即假定在退火过程中的反应是在平衡点附近, 则令(1)式等号左边为 0, 可以得到:

$$I = \frac{1}{ra^2} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (4)$$

$F_1(t)$ 可以近似表示为:

$$F_1 = \frac{ID_1}{R_p} = \frac{D_0}{ra^2 R_p} \exp\left(-\frac{E_m + E_b}{kT}\right) \quad (5)$$

其中 R_p 是离子注入的平均投影射程.

3 结果与讨论

采用自己开发的分子动力学离子注入模拟软件 LEACS^[5] 和动力学蒙特卡洛退火模拟软件 A-MAS^[6] 模拟了 Si 40keV $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 注入后退火的过程. 其中 $E_m + E_b$ 取值为 3.5eV, 近似 Rafferty 的取值 3.57eV, D_0 取值为 $18.2 \text{cm}^2/\text{s}$. 在蒙特卡洛模拟的模型中没有考虑团簇结合能随团簇尺寸的变化, 但团簇的形状是被考虑的. 团簇形状是随机的, 因为团簇俘获和释放自由原子的事件是随机发生在团簇的边缘. 一般来说, 团簇会形成比较复杂的形状.

模拟结果如图 1 所示. 图中的实验结果来自文献[1], 是 TEM 的观测结果. 可以看到, 在不同的退火温度下, 模拟结果与实验结果都相吻合. 这里需要指出的是, 实验是通过观测{311}缺陷的数目和尺寸

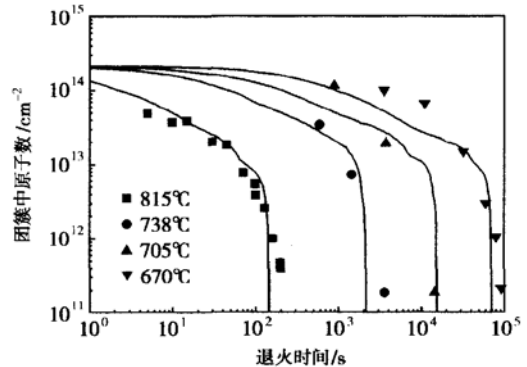


图 1 蒙特卡洛模拟 Si 40keV $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 注入 Si 的退火中团簇原子数与退火时间的关系. 图中的线形是模拟结果, 点形是实验结果.

Fig. 1 Number of atoms in clusters versus with time in the annealing after Si 40keV $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ implantation into Si. The lines represent Monte Carlo simulation and symbols represent experimental results.

计算出缺陷中的原子数, 限于实验的精度, 小尺寸的团簇是不可能被观测的. 然而, 模拟结果中并未区分团簇的尺寸分别计数, 而是将所有的团簇都计算在内. 但是在退火的后期, 小的团簇已经聚和成较大的团簇, 所以模拟结果与实验结果仍然是可比的. 从图

1 可以看到, 随着退火时间的增加, 团簇中的原子总数在不断地减少, 这表明在退火进行过程中, 大的缺陷逐渐消失. 随着退火温度的升高, 缺陷消除的速度加快, 消除团簇缺陷的时间在 670°C 下需要约 10^5s , 而在 815°C 下只需要约 200s . 这主要是因为团簇的分解速度是随温度的升高而按指数规律增加的(见 (1) 式的第二项).

模拟所得团簇的平均尺寸大小随退火时间的变化如图 2 所示. 图中可以看到从退火开始, 团簇的平均尺寸不断增大, 而团簇中的原子总数在不断减少, 所以团簇的数量也是在不断减少的. 这种现象在实验中也观察到了^[11], 这是团簇释放原子和俘获原子两种过程竞争的结果. 如果团簇释放原子的速度大于俘获原子的速度, 则团簇不断减小直至消失; 反之, 团簇则不断长大. 由于小团簇的俘获半径小, 因而俘获自由原子的速率也小, 更容易分解消失; 而大的团簇的俘获半径大, 更容易长大, 造成了团簇平均尺寸长大的结果. 同时由于自由原子可以被表面所俘获, 也有可能扩散到材料体内深处而不再返回, 于是团簇中总的原子数不断减少.

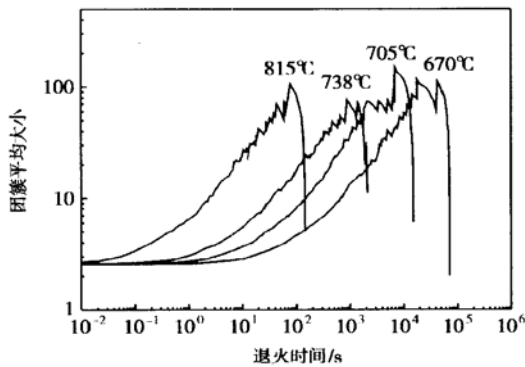


图 2 团簇的平均大小随退火时间的变化

Fig. 2 Variation of cluster size with annealing time

当团簇的平均大小增大至一定程度, 其平均大小开始减小并形成较陡的下降曲线, 这是剩余的缺陷被最终消除的过程, 结果由于团簇中总的原子数已经很少, 团簇数目也已经很少, 由团簇所释放出的自由原子数目已经不能支持任何一个团簇继续长大, 于是存在的团簇不断分解, 直至消失.

利用蒙特卡洛模拟确定的参数 D_0 和 $E_m + E_b$, 可以用 (5) 式计算 $F_1(t)$. 其中根据离子注入的模拟结果, R_p 取 58.64nm , a 取 0.234nm , 而 n 则从蒙特

卡洛模拟的结果中提取, 如图 2 所示. 另外从蒙特卡洛的模拟结果也可直接提取表面复合速率 $F_1(t)$, 提取的办法是记录表面复合的自由原子数目和相应的退火时间, 计算复合原子数目对退火时间的导数. 模型与模拟结果的对比见图 3, 这里, 团簇的俘获半径取为:

$$r = 0.1n^{1.5}a \quad (6)$$

从图中可以看到, 蒙特卡洛模拟的结果和模型相互吻合得很好.

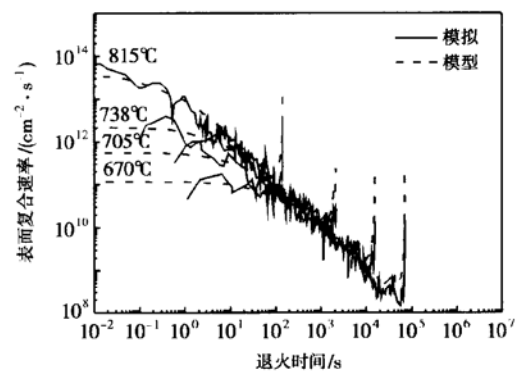


图 3 由本模型和蒙特卡洛模拟得到的点缺陷的表面复合速率结果的对比

Fig. 3 Comparison of speed of surface annihilation of point defects between the diction by this model and Monte Carlo simulation

从图 3 可以看到, 表面复合速率是随退火时间的增加而减小的. 这是由于随着退火的进行, 团簇的数量不断减少, 所以在表面发生复合的速率才会减小. 而在退火前期, 退火温度越高, 表面的复合速率就越大, 这是由于温度的升高加大了团簇分解的速度. 然而在退火后期, 不同温度退火下表面复合速率的差别在变小. 这是由于退火后期团簇的尺寸变大, 而较高的退火温度容易形成较大的团簇, 比如在 10s 时, 815°C 下团簇的平均尺寸大约为 20 个原子, 而 670°C 下平均尺寸只有 3 个原子. 依据本文的模型, 团簇尺寸的增加意味着俘获半径的增加, 从而减小了表面复合速率(见 (5) 式), 于是不同温度下表面复合速率的差别就减小了. 在退火末期, 复合速率突然增加, 这是由于剩余团簇的数量已经很少, 因此释放的原子数量也很少, 由于缺少足够的自由原子, 团簇俘获原子的速度已经低于团簇释放原子的速度, 于是所有的团簇全部分解.

4 结论

本文提出了一个改进的硅原子团簇退火行为模型,该模型考虑了团簇尺寸的影响,提出一个以团簇尺寸为变量描述团簇俘获半径的拟合函数,同时给出了点缺陷的表面复合速率的表达式.为了验证模型,本文给出了动力学蒙特卡洛模拟结果,模拟结果与实验结果相符.模拟的过程同时给出了表面复合速率的结果,它与本文模型的结果是相符的.分析表明,团簇的尺寸对团簇的退火行为有明显的影

参考文献

- [1] Stolk P A, Gossman H J, Eaglesham D J, et al. Physical mechanism of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon. *J Appl Phys*, 1997, 81(9): 6031
- [2] Xu Li, Qian Peixin, Li Zhijian. Defect behavior in ion-implanted silicon by rapid thermal annealing. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1993, 14(8): 513 (in Chinese) [徐立, 钱佩信, 李志坚. 快速热退火硅中微缺陷分析. *半导体学报*, 1993, 14(8): 513]
- [3] Raferty C S, Gilmer G H, Jaraiz M, et al. Simulation of cluster evaporation and transient enhanced diffusion in silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(17): 2395
- [4] Colombeau B, Cristiano F, Altibelli A, et al. Atomistic simulations of extrinsic defects evolution and transient enhanced diffusion in silicon. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(7): 940
- [5] Ran Yajun, Gao Wenyu, Huang Ru, et al. Computer simulation on low energy ion implantation based on molecular dynamics methods. *Chinese Journal of Electronics*, 2000, 9: 359
- [6] Yu Min, Huang Ru, Zhang Xing, et al. Atomistic simulation of RTA annealing for shallow junction formation characterizing both BED and TED. *IEICE Trans Electron*, 2003, E86-C(3): 295

A Model Describing Annealing of Si Clusters*

Yu Min¹, Huang Ru¹, Zhang Xing¹, Wang Yangyuan¹, Kunihiro Suzuki² and Hideki Oka²

(1 Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Fujitsu Laboratories LTD, Atsugi-shi, 243-0197, Japan)

Abstract: An improved model that considering the impact of size of Si clusters on the capturing radius of clusters is presented to describe the behavior of clusters under annealing. The velocity that point defects get annihilated at surface is given out. In order to verify the model, the kinetic Monte Carlo method is used to simulate the annealing of Si clusters. The simulation results agree with the experiments. The agreement between the velocity of surface annihilation achieved from simulation and the model validates the model. The analysis indicates that the impact of clusters' size on the behavior of clusters under annealing is obvious.

Key words: anneal; defect; silicon; model

PACC: 6780M; 7280C

Article ID: 0253-4177(2004)10-1277-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60206004), and State Key Development Program for Basic Research of China(No. G2000036501)

Yu Min male, was born in 1973, lecture. He is engaged in the research on computer simulation of semiconductor technique.

Huang Ru female, was born in 1969, professor. She is engaged in the research on semiconductor device, technique, and circuit.

Received 30 October 2003, revised manuscript received 29 December 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics