

Ф.Ф. КОМАРОВ, О.В. МИЛЬЧАНИН, А.М. МИРОНОВ

ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОРОДОИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ



Фадей Фадеевич Комаров - член-корреспондент НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической электроники, заведующий лабораторией элионики НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Область научных интересов: радиационная физика твердого тела, микро- и наноэлектроника. Автор и соавтор 15 монографий, 4 учебных пособий. 40 патентов и 450 статей.

Олег Владимирович Мильчанин - научный сотрудник лаборатории элионики НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Область научных интересов: электронная микроскопия, технологии микроэлектроники. Автор около 30 научных публикаций.

Андрей Михайлович Миронов - научный сотрудник лаборатории элионики НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Область научных интересов: моделирование технологий микро- и оптоэлектроники. Автор более 50 научных публикаций.

A few important implementations of proton beam induced damage in crystals to produce unique structures for microelectronics and optoelectronics are presented.

В современных технологиях создания СБИС и оптоэлектронных полупроводниковых приборов прослеживается тенденция использования ионной имплантации примесей, не относящихся к легирующим. В данном случае используются эффекты накопления и трансформации дефектов для создания локальных областей полупроводника, обладающих специфическими (требуемыми) свойствами. Можно говорить и о появлении целого класса технологий, в которых используются протонные пучки, что обусловлено уникальными свойствами атомов водорода. Благодаря большой химической активности водород может образовывать специфичный тип дефектов как с атомами матрицы, так и с атомами легирующей примеси, а также собственные водородоиндуцированные дефекты, которые при определенных условиях остаются стабильными даже при высоких температурах отжига. В то же время благодаря малой массе ионов водорода имплантационные слои, за исключением области остановки ионов, остаются практически бездефектными. Все эти уникальные свойства протонных пучков позволили разработать ряд новых технологий, использующих эффекты примесно-дефектной инженерии. В данной работе авторами представлены доведенные до технологического исполнения разработки, позволяющие получать уникальные структуры с использованием протонных пучков.

Создание структур кремний-на-изоляторе (КНИ)

Реализация возможностей создания КНИ-приборов, в которых интегрированы цифровые и аналоговые, низковольтные и высоковольтные схемы различной мощности, КМОП- и биполярные схемы, открывает новые пути развития и дает шанс на «продление жизни» традиционной кремниевой технологии. Среди десятка различных методов производства КНИ-пластин можно выделить два доминирующих, достигших промышленного освоения: SIMOX [1] и Smart-

Cut [2]. С точки зрения стоимости конечных КНИ-пластин, возможности варьирования их свойств, использования стандартного технологического оборудования и техпроцессов наиболее простым и перспективным выглядит метод Smart-Cut, сочетающий процессы прямого соединения окисленных пластин и прецизионного ионного отслоения.

Авторами данной статьи решены задачи по отработке, развитию и адаптации к существующему технологическому оборудованию на НПО «Интеграл» технологии производства КНИ-пластин (на основе метода Smart-Cut).

В качестве исходных использовали стандартные 100 мм пластины кремния (100)-ориентации, легированные бором (КДБ-12). Исходные пластины отбирали с учетом минимальных прогиба (< 5 мкм) и неплоскостности (< 10 мкм). Имплантация ионов H_2^+ в структуры $SiO_2(20 \div 300 \text{ НМ})/Si$ проводилась на ускорителе Skanibal 128S. Режимы имплантации: энергия $80 \div 100$ кэВ, доза $4 \div 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, температура мишени < 50 °С. Набор дозы осуществлялся поэтапно, в несколько шагов, с выдержкой пластин между режимами имплантации в вакууме при комнатной температуре в течение $6 \div 8$ ч. Для очистки пластин и формирования гидрофильных поверхностей в различных вариациях использовались процедуры плазменной обработки, химической и гидромеханической очистки. Были отработаны оригинальные методики подготовки химически чистых оксидированных поверхностей пластин с высокой степенью гидрофильности. Процедура связывания имплантированных пластин со структурами $SiO_2(20 \div 200 \text{ НМ})/Si$ проводилась с использованием специально разработанной оснастки. Контроль качества связывания осуществлялся на просвет в ближнем ИК-диапазоне. Для усиления связи между пластинами, а также для исследований влияния дополнительных низкотемпературных обработок (НТО) на качество получаемых КНИ-пластин отжиг различной длительности (вплоть до 24 ч) проводили при температурах $80 \div 200$ °С. Для термически вызываемого полного скола по водородоиндуцированному дефектному слою проводили отжиг при температурах $450 \div 550$ °С в течение $20 \div 60$ мин. Для части образцов использовали неполный отжиг (длительность $1 \div 15$ мин) с последующим механическим ско-

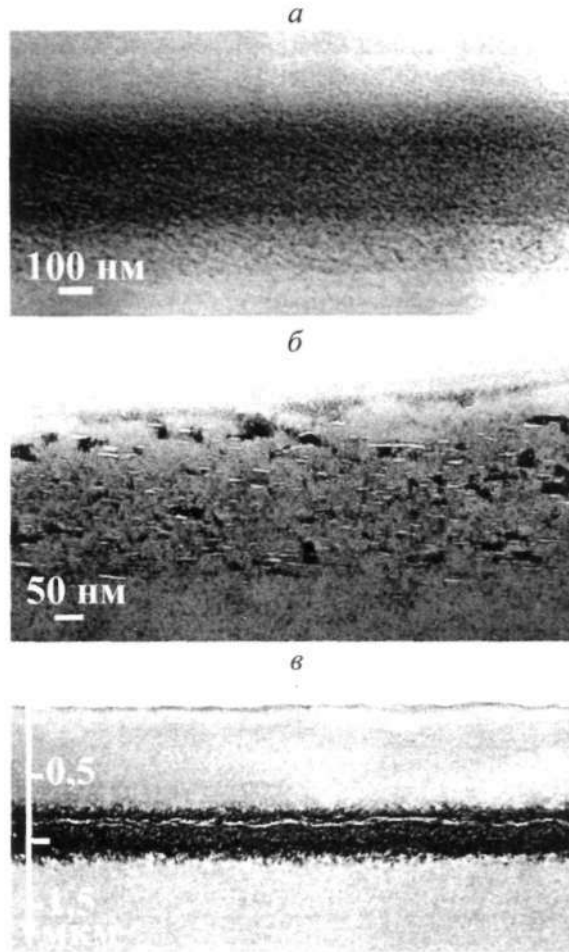


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ-микрофотографии дефектного слоя в кремниевых пластинах после имплантации ионов водорода (а) и отжига при 450 °С: 5 мин (б) и 10 мин (в)

лом по дефектному слою. Окончательная термообработка КНИ-структур (для полного отжига дефектов в верхнем кристаллическом слое кремния) проводилась при температурах 1050 ± 1100 °С в среде кислорода или азота.

На рис. 1 представлены микрофотографии поперечных сечений образцов. Дефектный слой, формируемый имплантацией ионов H_2^+ , достаточно протяженный и состоит преимущественно из кластеров точечных дефектов. Отжиг при 450 °С уже в течение 5 мин приводит к существенному уменьшению толщины дефектного слоя, при этом по всей его толщине формируются микротрещины (рис. 1 б). Увеличение длительности термообработки приводит к формированию макротрещины параллельно поверхности пластин (рис. 1 в). Отжиг имплантированных пластин при 400 °С не всегда приводил к формированию макротрещин даже при больших длительностях (60 мин). При более высоких температурах (500–600 °С) макротрещины формируются быстрее, однако в этом случае наблюдается больший разброс их местоположения в дефектном слое. Отжиг пакета связанных пластин (имплантированных водородом и окисленных) при температуре 450 °С и длительности до 15 мин не приводил к раздвиганию по водородоиндуцированному слою. Но пластины удавалось разделить механически. Исследования методом РЭМ сразу после отжига не выявили отличий в шероховатости поверхностей образцов КНИ-структур, полученных как полным термическим, так и механическим сколом. Но при этом в сколотых механически образцах были обнаружены протяженные дефекты (трещины) в переносимом слое, образовавшиеся, по-видимому, в результате напряжений при механическом воздействии.

Окончательная термообработка сколотых от пластин доноров КНИ-структур при температурах 1050 ± 1100 °С приводит к полному отжигу структурных дефектов в поверхностном слое (рис. 2 а). На рис. 2 б представлен типичный

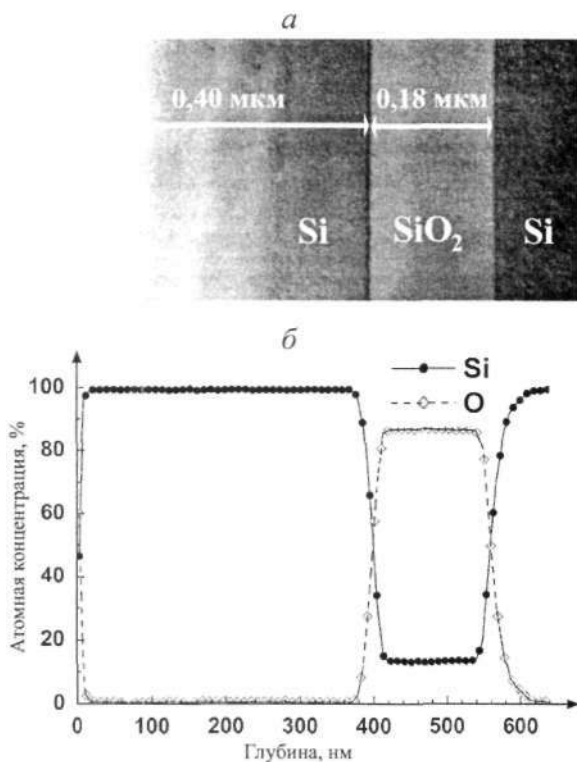


Рис. 2. ПЭМ-фотография сечения КНИ-пластины (а) и Оже-профиль элементного состава (б)

профиль элементного состава в КНИ-структуре, полученный методом Оже-спектроскопии в сочетании с послойным травлением образца. Можно выделить резкие ступеньки атомной концентрации на границах раздела в КНИ-структуре. Симметричность профиля примеси относительно захороненного оксидного слоя свидетельствует о сравнимых границах раздела Si/SiO₂ и SiO₂/Si. Результаты ПЭМ-исследований хорошо согласуются с Оже-профилями. Можно отметить высокое качество и однородность слоев и границ раздела в КНИ-структуре. По структурным свойствам верхний кристаллический слой КНИ-пластин сравним с исходными пластинами кремния: в обоих случаях не выявлено образования дополнительных дефектов структуры в слое

при формировании КНИ-структур. Исследования КНИ-образцов методом АСМ показывают, что шероховатость верхнего кристаллического слоя кремния в образцах, изготавливаемых без дополнительного низкотемпературного отжига, не превышает $7 \div 7,5$ нм, что ниже, чем в ряде работ, $\sim 10 \div 20$ нм [2-4]. Данный факт, вероятно, связан с отжигом большего количества радиационных дефектов во время имплантации за счет ступенчатого набора дозы и длительной выдержки между этапами имплантации. И как результат – финальный дефектный слой становится более узким (по сравнению с одностадийным набором дозы) [5]. Минимальная шероховатость поверхности (на уровне 2 нм) зарегистрирована для образцов, где использовались также и режимы НТО.

Таким образом, существует возможность создания качественных КНИ-пластин с использованием стандартного технологического оборудования. Показано, что многоступенчатый набор дозы при имплантации водорода, а также дополнительные низкотемпературные отжиги позволяют существенно снижать шероховатость, поверхности КНИ-пластин, изготавливаемых методами прямого связывания окисленных пластин и прецизионного ионного скола, вплоть до 2 нм.

Создание внутренних геттерирующих слоев в кремнии

Проектируемая спецификация кремниевых приборов предполагает, что к 2007 г. максимальное содержание примесей металлов будет составлять не более $2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ [6]. Поэтому при создании Si-приборов производители все чаще дополняют строгий регламент чистых комнат (clean rooms) процессами геттерирования. Интересными для промышленного применения являются методы создания внутреннего геттерирующего слоя, локализованного в непосредственной близости к активным элементам, основанные на внедрении средних доз ионов H^+ и He^+ . Исследования по формированию микропустот (пор) при имплантации ионов водорода или гелия в кремний продемонстрировали высокую эффективность геттерирования таких примесных металлов, как Cu , Ni , Co , Fe , Ag , Au , Pd [7-8]. Но надо отметить, что эффективность геттерирования, как правило, определяют экспериментальным путем на моделях. Авторами работы было исследовано влияние создаваемого геттерирующего слоя с использованием протонной имплантации на работу тестовых структур, максимально приближенных к реальным полупроводниковым приборам.

В качестве исходных были взяты структуры, содержащие эпитаксиальные слои Si (2 мкм, 1 Ом·см) на (111)-Si (КЭФ-0,01). Режимы формирования внутренних геттерирующих слоев представлены в таблице. Для определения оптимальных условий формирования геттерирующих слоев последующий термический отжиг образцов проводился при различных температурах. Для изучения образцов с геттерирующими слоями были изготовлены тестовые структуры, содержащие диоды Шоттки.

Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в обратносмещенных диодах Шоттки от режимов создания геттерирующих слоев

№ п/п	Исходная структура	Режимы формирования внутреннего геттера		Формирование диода Шоттки		Время жизни неосновных носителей заряда, с
		имплантации водорода	отжига	напыление металла	создание силицида	
1	Эпитаксиальный слой кремния (2 мкм, 1 Ом·см) на пластине КЭФ-0,01	Нет	Нет	Ni , $< 50^\circ\text{C}$	NiSi , 450°C	$2,5 \cdot 10^{-8}$
2		215 кэВ , $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	800°C , 30 мин			$8 \cdot 10^{-7}$
3			900°C , 15 мин			$4 \cdot 10^{-6}$
4			1000°C , 5 мин			$6 \cdot 10^{-7}$

Были проведены структурные исследования как после имплантации, так и после термообработок. Дефектный барьерный слой, сформированный имплантацией ионов водорода, состоит из мелких водородовакансионных ком-

плексов и кластеров точечных дефектов. При температуре термообработки выше 650 °С наблюдается отжиг радиационно-индуцированных дефектов на глубине проективного пробега ионов R_p . Плотность дефектов в области R_p значительно уменьшается, формируются только два типа водородоиндуцированных дефектов - «пластинчатые» и «петлеподобные», размеры которых 10–60 нм и 150–250 нм соответственно. Отжиг при 800 °С в течение 5 мин приводит к сильному снижению концентрации «пластинчатых», но в то же время увеличению слоевой плотности и размеров «петлеподобных» дефектов. В центральной части отдельных больших дефектов наблюдается формирование микропустот. При более высоких температурах обработки или увеличении длительности отжига происходит практически полный отжиг водородоиндуцированных дефектов вблизи R_p . Но в области R_p сохраняется узкий дефектный слой, содержащий большое количество микропустот, которые соединены дефектами дислокационного типа. При этом структурное качество кремниевой матрицы от поверхности до дефектного слоя сравнимо с чистыми исходными подложками, что подтверждается РОР-исследованиями в сочетании с каналированием.

Были изучены с использованием CV-измерений тестовые диоды Шоттки, сформированные в эпитаксиальном кремнии, содержащем внутренние геттерирующие слои. В результате можно сделать следующие обобщения:

1) наблюдается сильное уменьшение высокочастотной проводимости в обратносмещенных диодах Шоттки образцов с геттерирующими слоями по сравнению с исходными, что связано с уменьшением числа центров захвата для основных носителей заряда;

2) геттерирующая эффективность увеличивается как с повышением температуры, так и с увеличением длительности отжига. Время жизни неосновных носителей заряда существенно увеличивается (в 160 раз, что более чем на 2 порядка выше, чем для исходных структур) в случае формирования геттера в режимах: имплантация ионов водорода (215 кэВ, $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и последующий отжиг в среде N₂ при температуре 900 °С в течение 15 мин (см. таблицу).

Данные DLTS-исследований хорошо согласуются с результатами CV-измерений. В тестовых структурах диодов Шоттки обнаруживаются глубокие уровни, связанные с ловушечными состояниями для носителей заряда, что приводит к появлению пиков DLTS-спектров. При наличии геттера наблюдается практически полная аннигиляция глубоких уровней в тестовых диодах Шоттки.

Таким образом, были разработаны основные режимы формирования в кремниевых пластинах внутреннего геттера, состоящего из узкого барьерного слоя, содержащего большое количество микропустот. Результаты исследований методами DLTS- и CV-измерений свидетельствуют о повышении структурного совершенства эпитаксиальных слоев кремния (за счет геттерирования) в тестовых диодах Шоттки. Установлено, что использование геттерирующих слоев позволяет на 2 порядка снизить концентрацию глубоких уровней в эпитаксиальных слоях кремния, связанных с наличием дефектов и нежелательных металлических примесей.

Формирование межприборной изоляции на полупроводниках A_3B_5

Ионная модификация полупроводниковых кристаллов бинарных и тройных

полупроводниковых соединений, таких как GaN, GaAs, InP, AlGaAs, делает возможным формирование в них изолирующих областей. Внедряемые ионы, передавая энергию атомам материала, создают дефекты структуры кристалла, которым соответствуют глубокие уровни-ловушки в запрещенной зоне полупроводника, захватывающие свободные носители заряда, в результате чего материал становится изолирующим [9–13].

Для создания изоляции необходимого качества требуются равномерные по толщине эпитаксиального слоя распределения дефектов, концентрация которых является специфической для типа полупроводника и уровня его легирования. Дозы внедряемых ионов при этом должны соответствовать оптимальной концентрации создаваемых дефектов. При низких дозах ионного облучения скорость удаления носителей оказывается недостаточной для подавления проводимости; при повышенных дозах плотность дефектов становится настолько высокой, что сопротивление уменьшается из-за включения механизма прыжковой проводимости. Чем выше уровень легирования, тем большая концентрация дефектов требуется для создания изолирующей области. Иными словами, широкое практическое использование ионной имплантации для формирования изоляции в бинарных и тройных полупроводниковых соединениях возможно только при условии определения оптимальных параметров ионного легирования и термообработок для заданных типов полупроводников. В связи с этим нами разработана физико-математическая модель, позволяющая рассчитать оптимальные энергии и дозы для имплантации заданного типа ионов в заданный материал, исходя из формы профиля радиационных дефектов (обратная задача полиэнергетической ионной имплантации). Применительно к формированию изолирующих областей в бинарных и тройных полупроводниковых соединениях искомый профиль является равномерным распределением дефектов кристаллической структуры до заданной глубины эпитаксиального слоя [12]. Для получения равномерного распределения первичных радиационных дефектов по глубине от 0 до 3,5 мкм достаточно провести полиэнергетическую имплантацию ионов H^+ с энергиями от 50 до 400 кэВ.

Нами изготовлены экспериментальные образцы на эпитаксиальных структурах GaAs *n*-типа. Проведена имплантация ионов H^+ с энергиями 50, 130, 220, 300 и 400 кэВ и дозами $4,2 \cdot 10^{13}$, $5,3 \cdot 10^{13}$, $6,2 \cdot 10^{13}$, $8,0 \cdot 10^{13}$ и $1,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Измерены электрофизические параметры сформированных изолирующих областей, проведены испытания стабильности созданной изоляции. Результаты испытаний: термостабильность - не менее 300 °С; пробивное напряжение при ширине изолирующего слоя не менее 4 мкм - не менее 200 В; ток утечки при напряжении 5 В - не более 10 нА.

Исследовалась также зависимость слоевого сопротивления изолирующих слоев, полученных имплантацией протонов в GaAs *n*-типа, от температуры постимплантационного отжига, а также частотная зависимость проводимости до и после отжига. Полиэнергетическая имплантация протонов в образцы кристаллического GaAs *n*-типа (толщина 400 ± 20 мкм, сопротивление $0,55 \pm 0,05$ Ом-см) проводилась на ускорителе Van de Graaf с поддержанием плотности ионного тока $0,15 \text{ мкА/см}^2$. Предварительно на поверхность пластин GaAs были нанесены слои омических контактов (слой эвтектического сплава 88 ат. % Au + 12 ат. % Ge толщиной 0,15 мкм, слой Ni толщиной 0,5 мкм и слой Au толщиной 0,1 мкм) и дополнительно слой Au толщиной 1 мкм на обратную сторону пластин. Энергии (400, 300, 220, 130 и 60 кэВ) и соответствующие им дозы ($2 \cdot 10^{14}$, $1,5 \cdot 10^{14}$, $1,2 \cdot 10^{14}$, $1,1 \cdot 10^{14}$ и $1,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) имплантируемых протонов были рассчитаны с помощью разработанной нами программы PROFCON [12], исходя из условий получения равномерного распределения радиационных повреждений на глубине до 3,7 мкм от поверхности GaAs. Отжиг производился в течение 15 мин при температурах $50 \div 500$ °С. Проводимость при постоянном и переменном токе измерялась с помощью системы НЮКИ 3532, ошибка составляла не более 0,1 %.

На рис. 3 приведены зависимости слоевого сопротивления от температуры отжига, измеренные при частотах переменного тока f , равных 1, 10, 100 кГц

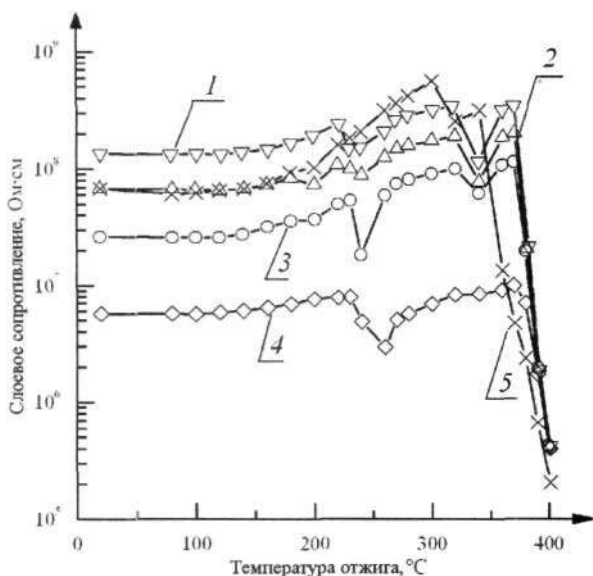


Рис. 3. Зависимость слоевого сопротивления от температуры отжига, измеренная при различных частотах переменного тока f : 1 – 1 кГц, 2 – 10 кГц, 3 – 100 кГц, 4 – 1 МГц и при постоянном токе – 5

и 1 МГц, и при постоянном токе. Видно, что сразу после имплантации протонами слоевое сопротивление образцов составляет примерно 10^8 Ом·см. При отжиге сопротивление увеличивается и достигает максимума $5 \cdot 10^8$ Ом·см при 320 °С для постоянного тока.

Известно, что проводимость по зонному механизму не зависит от частоты вплоть до 10^7 Гц [14]. Поэтому увеличение проводимости с ростом частоты является признаком наличия прыжковой проводимости: захваченные носители перемещаются между соседними уровнями-ловушками. Из частотной зависимости сопротивления

(см. рис. 3) можно сделать вывод о том, что проводимость обусловлена прыжковым механизмом. При увеличении температуры отжига прыжковая проводимость подавляется, при температуре более 380 °С зонный механизм проводимости становится основным, а роль прыжкового механизма снижается, что соответствует отжигу радиационных дефектов.

Таким образом, проведенные исследования имплантированного протонами GaAs n -типа позволили получить изоляцию достаточного качества и сделать выводы о механизмах переноса заряда в облученных слоях.

1. Izumi K., Doken M., Ariyoshi H. // Electron. Lett. 1978. № 14. P. 593.
2. Bruel M. // Electron. Lett. 1995. № 31. P. 1201.
3. Brue I. M. // Nucl. Instr. and Meth. 1996. Vol. B108. P. 313.
4. Tong M., Gan Q., Hudson G. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. № 23. P. 4767.
5. Челябинский А.П., Комаров Ф.Ф. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 8. С. 813.
6. The National Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Assoc. San Jose. 1994. P. 110.
7. Fichtner P.F., Kaschny J.R., Yankov R.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 732.
8. Petersen G.A., Myers S.M., Follstaedt D.M. // Nucl. Instr. Meth. B. 1997. Vol. 127. P. 301.
9. Pearton S.J. // Mater. Sci. Rep. 1990. № 4. P. 313.
10. Pearton S. J. // Intern. J. of Mod. Phys. 1993. B7. P. 4687.
11. Ahmed S., Knights A.P., Gwilliam R., Sealy B.J. // Semicond. Sci. Technol. 2001. № 16. P. L17.
12. Komarov F.F., Kamyshan A.S., Mironov A.M. et al. // Vacuum. 2001. № 63. P. 577.
13. Huang T.-C., Chung Y., Coldren L.A., Dagli N. // IEEE J. Quantum Electron. 1993. № 29. P. 1131.
14. Mott N.F., Davies E.A. Electronic process in ion-crystalline materials. Oxford, 1971.

Поступила в редакцию 12.06.06.