

УДК 621.315.592

Модифицирование полупроводников пучками протонов

Обзор

© В.В. Козловский[¶], В.А. Козлов*, В.Н. ЛомасовСанкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 29 марта 1999 г. Принят к печати 14 июля 1999 г.)

Выполнен анализ современных направлений модифицирования полупроводников пучками протонов: протонно-стимулированной диффузии, ионно-лучевого перемешивания и формирования пористых слоев. Показано, что анализируемый метод модифицирования (легирования) открывает новые возможности управления свойствами полупроводниковых материалов и создания приборов микро- и нанoeлектроники на их основе по сравнению с традиционными методами легирования — диффузионным, эпитаксиальным, ионно-имплантационным.

1. Введение

Непрерывное усложнение задач полупроводниковой электроники, развитие ее новых направлений, таких как СВЧ- и оптоэлектроника, продемонстрировали ограниченность используемых в настоящее время технологических процессов легирования и предопределили поиск и разработку новых методов. Одним из наиболее перспективных является метод радиационного легирования (РЛ), под которым, как правило, понимается направленное изменение свойств полупроводника под действием различных видов облучения. Изменение свойств полупроводника при РЛ происходит за счет изменения содержания примесей и дефектов. В отличие от примесного атома, являющегося, как правило, дефектом состава полупроводника, радиационный дефект (РД) (вакансия, межузельный атом, дивакансия и т.д.) является дефектом структуры полупроводникового материала. Однако характер влияния и дефектов состава и дефектов структуры на свойства полупроводника аналогичен. Обычно дефектообразование сопровождается появлением в запрещенной зоне полупроводника локальных энергетических уровней. Дефекты являются донорами или акцепторами, или центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Контролируемое введение РД в сочетании с температурной обработкой позволяет в широких пределах изменять электрофизические характеристики полупроводника. К настоящему времени сложилось четыре основных направления радиационного легирования [1]:

- легирование полупроводниковых материалов радиационными дефектами;
- ионное легирование (ионная имплантация);
- трансмутационное (ядерное) легирование;
- ионно-стимулированные процессы, в том числе радиационно-стимулированная диффузия.

Известно, что нейтральные частицы — нейтроны и гамма-кванты — находят широкое применение для однородного легирования полупроводниковых пластин и слитков [2]. Наибольшее распространение получил метод однородного легирования кремния фосфором путем облучения тепловыми нейтронами (нейтронное легирование) и метод легирования кремния радиационными дефектами путем облучения пластин или готовых приборов гамма-квантами или электронами с целью регулирования параметров материала, в первую очередь времени жизни неравновесных носителей заряда [2]. Однако современная полупроводниковая технология базируется в основном на создании структур, легированных по глубине сугубо неоднородно. РЛ может осуществить неоднородное по глубине легирование только при использовании такого вида излучения, который обеспечит эффективное изменение свойств полупроводника на контролируемых глубинах. С этих позиций оптимальным является использование заряженных частиц с коротким пробегом, в частности ускоренных ионов, благодаря характерному профилю тормозных потерь энергии.

В последние годы особый интерес проявляется к использованию для этих целей самых легких ионов — протонов. Интерес к протонам обусловлен широким диапазоном обрабатываемых глубин материала (от 0.1 мкм до 1 мм) и отсутствием после протонного облучения сложных радиационных комплексов дефектов с высокой температурой отжига. Основными факторами, влияющими на изменение свойств полупроводников после протонного облучения, являются образование новых примесей в результате ядерных реакций, радиационное дефектообразование и накопление атомов водорода. Поэтому к общим направлениям РЛ, указанным выше, необходимо добавить новое направление, эффективно реализующееся только при использовании в качестве радиационного воздействия пучка протонов. Мы считаем необходимым выделить в отдельное 5-е направление РЛ формирование пористых слоев, поскольку именно оно наиболее бурно развивается в последние пять лет.

[¶] E-mail: kozlovski@tuexp.sty.neva.ru

К настоящему времени в литературе наиболее детально исследовалось накопление дефектов и трансмутационное образование примесей в полупроводниках под действием протонного облучения [1,3,4]. Аналитических обзоров по использованию протонно-стимулированного легирования и непосредственного введения атомов водорода для модификации свойств полупроводников не существует. Этот пробел и призван устранить настоящий обзор.

2. Взаимодействие протонов с полупроводниковыми кристаллами

Известно, что замедление бомбардирующей частицы в твердом теле происходит за счет рассеяния на электронной подсистеме атомов матрицы (электронное торможение) и на ядрах атомов матрицы (ядерное торможение) [5]. Здесь мы не будем рассматривать область больших значений энергии протонов, порядка МэВ, в которой необходимо учитывать потери на совершение ядерных реакций, поскольку рассмотрение этого вопроса было выполнено ранее [4] при анализе ядерного легирования полупроводников. Электронное торможение приводит к возбуждению и ионизации электронных оболочек атомов матрицы, а взаимодействие с ядрами атомов матрицы (ядерное торможение), характеризующееся передачей им значительной энергии, приводит к образованию дефектов решетки (в простейшем случае пар Френкеля). Кривые энергетических потерь, согласно теории Линхарда–Шарфа–Шютта, представлены в безразмерных единицах на рис. 1 из работы [6]. Как видно из рисунка, потери энергии частицы на ядерное торможение, а следовательно, и процессы радиационного дефектообразования преобладают при малых значениях приведенной энергии ε . Расчеты показывают, что граничное значение абсолютной энергии протонов, при которой преобладают ядерные потери, составляет для большинства атомов, входящих в состав полупроводников, единицы кэВ (для Si — 1030 эВ) [7]. Таким образом,

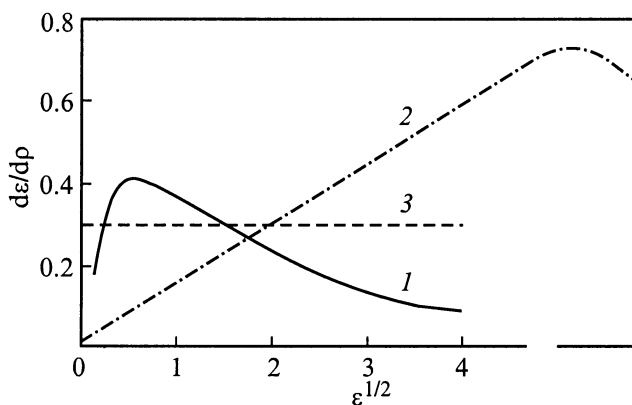


Рис. 1. Расчетные кривые потерь энергии бомбардирующей частицы на ядерное (1) и электронное (2) торможения. 3 — приближенная аппроксимация суммарных потерь энергии ($d\varepsilon/d\rho = 0.327$) для экранированного потенциала вида r^{-2} [6].

из полной энергии ионов лишь несколько процентов идет на образование РД. Остальная же часть идет на возбуждение и ионизацию атомов полупроводника. Поскольку основная генерация РД происходит после замедления протона до энергии ~ 1 кэВ, имеет место резко неравномерная генерация РД вдоль трека протона. Так как сечение радиационного дефектообразования при уменьшении энергии протона от 10 до 1 кэВ увеличивается почти на порядок [8], темп генерации РД в районе конца пробега протонов (R_p) может на порядок превосходить темп генерации РД при $x \ll R_p$. Изменение энергии бомбардирующих ионов приводит в основном к изменению местоположения области максимальной генерации РД.

3. Ионно-стимулированные процессы

3.1. Протонно-стимулированная диффузия

3.1.1. Перераспределение легирующих примесей в полупроводниках при высокотемпературном протонном облучении. В начале 60-х годов было обнаружено, что протонная бомбардировка при температуре 700–1000°С кремниевых p – n -переходов, созданных тепловой диффузией примесей III и V групп, приводит к смещению p – n -перехода [9]. Для объяснения полученных данных использовалась вакансионная модель протонно-стимулированной диффузии (ПСД) [10], которая предполагала, что генерация радиационных вакансий протонным пучком способна усилить диффузию примесей замещения, поскольку в кремнии при температурах 600–1000°С фактором, ограничивающим скорость диффузии, является именно скорость генерации дефектов, а не относительно быстрое перемещение радиационных вакансий. Для описания диффузии использовалось уравнение Фика, в котором коэффициент диффузии (D_{PSD}) зависел от координаты.

В 70-х годах в связи с развитием методов анализа профилей распределения примесей в полупроводниках, в частности метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), было показано, что после ПСД профили распределения примесей имеют вблизи R_p один или несколько экстремумов (рис. 2 из работы [11]). Поскольку простая вакансионная модель могла объяснить только перегибы на профилях, но никак не экстремумы, требовалось привлечение и разработка новых моделей. В середине 70-х годов почти одновременно появились модель, учитывающая восходящую диффузию примеси, и двухпоточковая модель ПСД. В работе [12] было показано, что уравнение Фика не является справедливым для случая неравномерной генерации дефектов и, в частности, для ПСД. Уравнение непрерывности для концентрации примесных атомов должно содержать член, учитывающий диффузию примесей замещения под действием градиента вакансий или восходящую диффузию примесей. Расчеты, выполненные в работе [12], показывают, что при неравномерной по глубине кристалла генерации радиационных вакансий результирующий профиль распределения примеси после ПСД должен иметь максимум в области

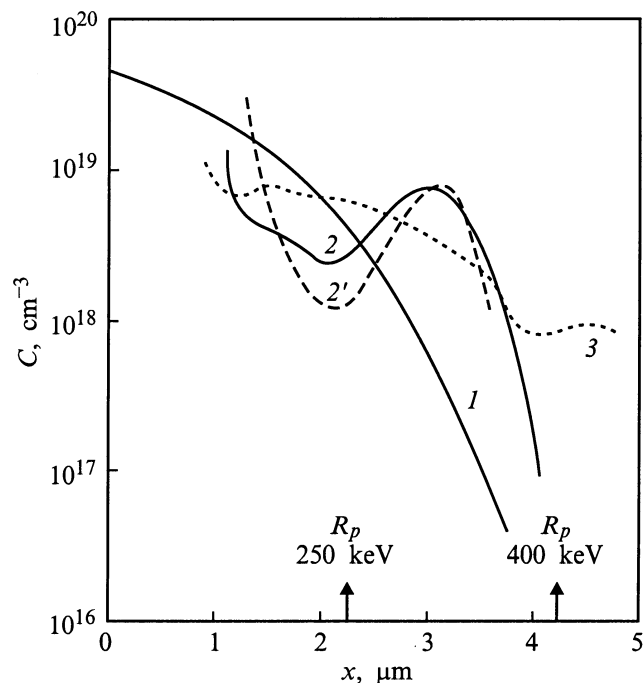
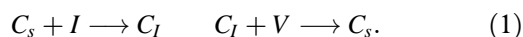


Рис. 2. Распределение бора в кремнии, измеренное методом ВИМС (1–3) и методом ядерных реакций (2'): 1 — до облучения, 2, 3 — после облучения протонами с энергией, кэВ: 2 — 250, 3 — 400. Температура облучения $T_{\text{rad}} = 850^\circ\text{C}$, доза $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Данные из работы [11].

максимальной генерации радиационных вакансий, т.е. в районе R_p . Для формирования ярко выраженных максимумов на концентрационных профилях распределения примеси (КПРП) в рамках этой модели необходимо, чтобы равновесная концентрация радиационных вакансий была больше 10^{17} см^{-3} [13]. Эта величина является нереально большой, поскольку даже при температурах тепловой диффузии $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ концентрация вакансий в кремнии не превышает 10^{15} см^{-3} [14]. Это же подтверждают данные по радиационному дефектообразованию в кремнии [15]. Расчеты, выполненные в работе [11], показывают, что максимально возможное значение величины пика на профилях примеси после ПСД составляет $\sim 20\%$. Следует отметить, что в экспериментах по ПСД наблюдалось преимущественно образование минимума концентрации примеси в районе R_p , поэтому можно предположить, что вклад восходящей диффузии в процессы ПСД весьма незначителен.

Одно из объяснений сложного характера перераспределения примеси в районе R_p использует двухпоточковую модель диффузии [11]. В этой модели предполагается, что интенсивная генерация пар Френкеля в районе R_p при ПСД приводит к созданию значительного количества межузельных атомов примеси посредством реакции Уоткинса [16]:



Здесь C_s, C_l — концентрации примеси в узлах и межузельных; V, I — концентрации вакансий и межузельных

атомов матрицы соответственно. Приписывая межузельной компоненте примеси большой коэффициент диффузии, получим обеднение области R_p примесью. Действительно, в таком приближении узельную компоненту примеси можно считать неподвижной; уход быстрых межузельных атомов примеси из района R_p приводит к образованию минимума на КПРП на этой глубине.

Оценка величины эффекта была сделана на основе такой характеристики, как отношение концентраций примеси в максимуме и минимуме распределения, по данным работы [11], полученным при исследовании методом ВИМС ПСД бора в кремнии. Эта оценка позволяет сделать вывод о том, что наблюдавшееся в экспериментах образование минимума на КПРП, при котором величина экстремума, как правило, не превышает 50%, можно объяснить в рамках двухпоточковой модели ПСД. Экспериментальные результаты [17–19] показывают, что образование таких экстремумов имеет место при концентрации легирующей примеси $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В 80-х годах впервые было обнаружено образование ярко выраженного максимума на профиле распределения примеси на глубине, равной R_p (рис. 3 из работы [20]); до этого регистрировались минимумы, причем достаточно слабые. Условием появления максимума на глубине, равной R_p , является использование больших плотностей тока пучка при сравнительно невысоких уровнях легирования, $C \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Особо важна обнаруженная в этих экспериментах смена знака экстремума на профилях распределения примеси при идентичных условиях облучения, но при более высоком уровне легирования полупроводника ($C \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Полученные результаты не находили удовлетворительного объяснения в рамках существовавших моделей ПСД. Действительно, возник-

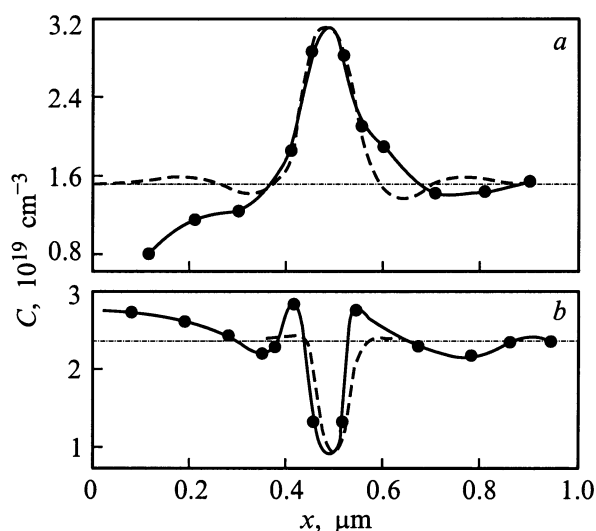


Рис. 3. Распределение бора в кремнии после облучения ионами H_2^+ с энергией 100 кэВ при исходных концентрациях примеси $C_0, \text{ см}^{-3}$: а — $1.5 \cdot 10^{17}$ и б — $2.5 \cdot 10^{19}$. Температура облучения $T_{\text{rad}} = 700^\circ\text{C}$. Измерения выполнены методом ВИМС. Штриховыми линиями показаны расчетные профили, являющиеся решениями системы уравнений (2) [21].

новение минимума концентрации примеси в районе R_p не могло быть объяснено на основе простой вакансионной модели диффузии, рассматривающей наличие лишь одного потока диффундирующей примеси. Двухпотоковая модель ПСД также не позволяла объяснить полученные результаты, поскольку изменение концентрации примеси всего на 2 порядка при фиксированных условиях облучения не может значительно изменить соотношение между быстрым и медленным диффузионными потоками.

Основным недостатком описанных выше моделей ПСД является то обстоятельство, что они рассматривали ПСД как диффузию нейтральных частиц, хотя известно, что при обычной тепловой диффузии легирующая примесь, особенно создающая мелкие уровни в запрещенной зоне полупроводника, диффундирует в ионизованном виде. Это обстоятельство обусловило необходимость построения новой модели ПСД.

Такая модель принимает во внимание образование в процессе протонной бомбардировки избыточных вакансий, увеличивающих коэффициент диффузии примесей, возникновение комплексов примесей с радиационными дефектами в районе R_p , где концентрация дефектов максимальна, и электростатическое взаимодействие комплексов с диффундирующей примесью. Достоинство этой модели в том, что при таком подходе малая часть примеси, образовавшей малоподвижные комплексы, эффективно управляет процессом перераспределения основной массы примеси; при этом поток примеси и дефектов, вызывающий комплексообразование, пренебрежимо мал в сравнении с рекомбинационным (для дефектов) и диффузионным потоками.

Полная система уравнений, описывающая перемещение примеси в процессе ПСД в рамках данной модели, включает в себя уравнения непрерывности для вакансий и межузельных атомов, для потока примесей по вакансиям ("медленная" компонента диффузии), для "быстрого" диффузионного потока примеси, а также уравнения Пуассона. Уравнение непрерывности ПСД для примесных атомов, диффундирующих по вакансиям, имеет вид [21]

$$A \frac{\partial C_s}{\partial t} = V \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} - C_s \frac{\partial^2 V_s}{\partial x^2} + q C_s \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qV \frac{\partial C_s}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qVC_s \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \gamma_1 VC_I - \gamma_2 VC_s, \quad (2)$$

где A — постоянная, φ — электростатический потенциал (в единицах kT/e), γ_1 и γ_2 — рекомбинационные коэффициенты, q — заряд диффундирующего иона. Первый член правой части уравнения (2) описывает тепловую диффузию примеси, второй член учитывает восходящую диффузию примеси под действием градиента вакансий, следующие три члена соответствуют движению примеси в неравномерно распределенном электростатическом поле. Два последних члена в уравнении (2) учитывают переход примеси из узла в междоузлие за счет реакций (1). Учет электростатического взаимодействия позволяет объяснить экспериментальные данные, полученные

при изучении влияния уровня легирования полупроводника на перераспределение примеси под действием интенсивных протонных пучков. При малых концентрациях примеси (бора) и при $\varphi_0(x = R_p) > 2.5kT/e$ основной вклад в ПСД дает электростатическое взаимодействие (в данном случае притяжение) дефектов и примеси. При больших концентрациях примеси ($C \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$) происходит сильное экранирование заряда радиационных дефектов свободными носителями заряда, и влиянием электростатического взаимодействия на перераспределение примеси в этом случае можно пренебречь. Как показали расчеты, профили распределения примеси при таком уровне легирования могут быть объяснены с помощью двухпотоковой модели диффузии.

Долгое время дискуссионным оставался вопрос о природе тех малоподвижных радиационных дефектов, которые обуславливают электростатическое воздействие на диффундирующую примесь. В работе [22] было установлено, что в состав такого комплекса должен входить атом кислорода. Для объяснения электростатического притяжения радиационных дефектов (РД) и иона бора, следствием которого является появление экспериментально наблюдаемого максимума на КПП (рис. 3), у этого РД должен быть положительный заряд. Простейший из кислородсодержащих комплексов — А-центр (комплекс вакансия–кислород), как правило, заряжен в кремнии отрицательно или нейтрален [15] и поэтому не может быть причиной наблюдаемого в экспериментах втягивания отрицательных ионов бора в область R_p . Таким дефектом может быть положительно заряженный К-центр (вакансия–кислород–углерод). Уровень энергии положительно заряженного К-центра (донорный уровень) находится на расстоянии 0.30 эВ от потолка валентной зоны. Вероятность образования положительно заряженного дефекта (вероятность отсутствия электрона на донорном уровне) зависит от положения уровня Ферми и составляет для кремния, легированного акцепторной примесью с концентрацией 10^{17} см^{-3} , $\sim 10\%$ ($E_F \approx E_V + 0.40 \text{ эВ}$ при температуре облучения $T_{\text{rad}} = 1000 \text{ К}$). Поскольку из расчетов по уравнению (2) следует, что для объяснения экспериментальных результатов по ПСД бора в кремнии необходимо, чтобы концентрация нескомпенсированных положительно заряженных радиационных комплексов была порядка 10^{16} см^{-3} , полная концентрация К-центров должна составлять $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Заметим, что вероятность образования положительно заряженного дефекта возрастает с увеличением концентрации носителей заряда и для концентрации $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ составляет 90% ($E_F \approx E_V + 0.1 \text{ эВ}$ при $T_{\text{rad}} = 1000 \text{ К}$). Однако, поскольку радиус экранирования заряда такого дефекта обратно пропорционален корню квадратному из концентрации носителей заряда, действие кулоновского взаимодействия будет уменьшаться с ростом концентрации легирующей примеси. При $C \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ радиус экранирования становится величиной меньшей, чем среднее расстояние между ионизованными атомами примеси, поэтому внутренним электрическим полем можно пренебречь.

Проведенный теоретический анализ позволил оценить вклад каждого из четырех механизмов протонно-стимулированной диффузии (ПСД) и адекватно интерпретировать известные из литературы [11,17,19,20] экспериментальные данные, не поддававшиеся объяснению в рамках какой-либо одной модели ПСД.

Установление природы ПСД позволило разработать методы ее эффективного использования. Главное достоинство ПСД — возможность создания сложных профилей распределения примесей, которые невозможно формировать другими методами. Так, в процессе ПСД возможно перемещение примеси, увеличивающее градиент ее концентрации. В работе [17] удалось с помощью ПСД сформировать профили с градиентом концентрации $\sim 2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-4}$. Местоположение круглого участка профиля в образце задается энергией протонов. Профили распределения примеси с повышенной крутизной представляют большой интерес, особенно для производства СВЧ приборов. Достоинство способа создания таких приборов с помощью ПСД заключается в том, что он позволяет формировать крутые профили распределения на заданной глубине и при температуре, значительно более низкой, чем при тепловой диффузии. Кроме того, таким образом можно управлять профилем распределения примеси в каждом из слоев многослойной структуры. Другим интересным примером применения ПСД являются так называемые "ступенчатые" профили распределения примеси, необходимые для создания структур лавинно-пролетных диодов [1].

Значительный интерес ПСД представляет как метод радиационной локализации активной области полосковых AlGaAs-гетеролазеров [23]. Эксперименты по локальному управлению распределением алюминия по глубине квантово-размерной гетероструктуры путем протонного облучения показали, что облучение при температурах 200–250°С позволяет эффективно перераспределять алюминий в локальных областях гетероструктуры GaAs/GaAlAs и обеспечивать боковое электронное и оптическое ограничение активной области полоскового гетеролазера. Раздельное влияние отжига при вышеуказанных температурах или облучения при меньших температурах не приводит к миграции алюминия либо в силу малой концентрации точечных дефектов, либо в силу их малой подвижности.

3.1.2. Диффузия примесей в предварительно облученный полупроводниковый кристалл. Характерная особенность данного вида ПСД состоит в том, что процессы генерации радиационных дефектов, ответственных за ПСД, и процессы перемещения примеси разнесены во времени. При проведении такого вида ПСД монокристаллы полупроводника облучаются при температурах, близких к комнатным, после чего проводится тепловая диффузия в облученный материал. В работе [24] показано, что имеющиеся экспериментальные данные могут быть описаны в приближении вакансионного механизма диффузии, в соответствии с

которым примесь, нанесенная на поверхность кристалла после его облучения, перемещается по вакансиям, генерируемым в ходе отжига сложных радиационных дефектов. Поверхность в этом расчете считалась стоком для вакансий. Концентрация примеси C , диффундирующей по вакансиям, находилась из уравнения непрерывности [24]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_V}{N} \left(V \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - C \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right), \quad (3)$$

где D_V — коэффициент диффузии вакансий, N — концентрация атомов матрицы. Распределение вакансий в процессе диффузионного отжига вычислялось из уравнения

$$\frac{\partial V}{\partial t} = B \frac{K(x)}{\tau_k} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) - \frac{V}{\tau_V} + D_V \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Здесь τ_k и τ_V — времена жизни комплексов и вакансий, $K(x)$ — концентрация комплексов, B — количество вакансий, освобождающееся при распаде одного комплекса. Первый член правой части уравнения (4) дает темп генерации вакансий при распаде вакансионных комплексов, второй член описывает убыль вакансий в приближении мономолекулярной рекомбинации, третий член описывает диффузию вакансий. Численные расчеты показали, что при $D_V < 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ профиль распределения вакансий с хорошей точностью повторяет профиль распределения радиационных комплексов, созданных протонным облучением [24]. В случае малых значений D_V в уравнении (4) можно опустить последний член, и уравнение (4) решается аналитически прямым интегрированием

$$V = K(x) \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_V}\right) \right] \frac{\tau_V}{\tau_k - \tau_V}. \quad (5)$$

Совместное решение уравнений непрерывности для вакансий и примеси позволило оценить влияние концентрации, коэффициента диффузии и времени жизни дефектов на профиль распределения легирующей примеси. Сравнение результатов расчета с экспериментальными результатами, полученными при исследовании диффузии серы и меди в облученном протоном GaAs [24], позволило оценить типичные значения вышеуказанных параметров. Для $T_{\text{rad}} = 1000 \text{ К}$ они составили: $D_V = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_k = 100 \text{ с}$, $\tau_V = 10^{-4} \text{ с}$, значение $K(R_p) \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Развитые представления о диффузии примесей в предварительно облученный кристалл оказались весьма эффективными и для объяснения экспериментальных данных по начальному этапу низкотемпературного отжига ионно-имплантированных слоев полупроводников [25]. Отклонение формы профилей распределения примеси от гауссовой можно объяснить, предположив, что в начальный момент отжига на диффузию примесей замещения сильное влияние оказывает генерация вакансий, образующихся при распаде вакансионных комплексов. На этом этапе низкотемпературного отжига необходимо рассматривать диффузию в кристалле с неравномерным по глубине и нестационарным распределением вакансий.

3.2. Процессы ионно-лучевого перемешивания

Развитие микроэлектроники порождает все возрастающий интерес к процессам, происходящим вблизи свободной поверхности полупроводника и границы раздела металл–полупроводник. Исследования влияния облучения на поверхность полупроводника показали наличие двух эффектов, имеющих большое практическое значение: накопление дефектов в приповерхностной области и радиационно-стимулированное введение примеси в монокристалл полупроводника из нанесенного на поверхность источника. В частности, было установлено, что в результате ионного облучения структуры металл–полупроводник возможно при сравнительно малых дозах получить более высокий уровень легирования поверхности полупроводника металлом, чем в случае высокодозной имплантации. При облучении гетерогенных систем, например (металлическая стенка, служащая источником диффузии)–(полупроводник), наряду с внедрением атомов материала пленки в полупроводниковую подложку может наблюдаться и внедрение атомов полупроводника в металлическую пленку. Эти процессы получили единое название ионного-лучевого перемешивания (ИЛП). Высокая ожидаемая технологическая эффективность процесса перемешивания вызвала значительный интерес, однако, несмотря на наличие многочисленных публикаций, вопрос о природе эффекта остается открытым. К настоящему времени предложено несколько гипотез, делающих попытку объяснить это сложное явление. Краткое их изложение и анализ представлены в разд. 3.2.1.

Следует отметить, что в основной массе опубликованных работ использовалось облучение образцов не только протонами, но и более тяжелыми ионами, однако механизм явления остается одинаковым независимо от вида используемых ионов. Сравнение результатов облучения тестовых структур ионами разных масс и энергий позволяет сделать обоснованные выводы о применимости той или иной модели явления.

3.2.1. Теоретические представления о физике радиационно-стимулированных процессов на границе металл–полупроводник. Исторически первой попыткой теоретического объяснения природы ИЛП является сведение этого явления к имплантации атомов отдачи, которая связана с появлением в решетках металла и полупроводника каскада смещений, порожденного первичным ионом. В результате смещенные атомы металла внедряются в полупроводник. В этом случае распределение имплантированных атомов оказывается не гауссовским в отличие от прямой ионной имплантации.

Впервые эта задача последовательно решалась в работе [26]. Для получения теоретического профиля распределения примеси на основе теории радиационного каскада записывалась каскадная функция с учетом неупругих потерь энергии иона и анизотропии рассеяния. На основе полученных энергетических спектров каскадных атомов

рассчитывалось общее число атомов отдачи, достигающих подложки, зависимость числа атомов отдачи от толщины пленки металла и профиль распределения атомов отдачи в подложке. Количество атомов, смещенных одним падающим ионом ν , определялось соотношением [26]

$$\nu = 0.303 \left(\frac{E_m}{E_d} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где E_d — энергия связи атомов в решетке (порог смещения),

$$E_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \quad (7)$$

где E — энергия иона, M_1 — масса иона, M_2 — масса атома металла. Из приведенных формул очевидно, что число атомов отдачи может превышать число бомбардирующих ионов.

Полное число внедренных в полупроводник атомов металла авторы теории получали интегрированием спектра выбитых атомов с учетом вероятности их прохождения сквозь соответствующую часть металлической пленки. Расчет, выполненный для случая бомбардировки ионами P^+ с энергией 100 кэВ пленки олова (10 нм) на графитовой подложке, показал, что изменение концентрации введенной примеси на 2 порядка по сравнению с поверхностной концентрацией происходит на глубине порядка 10 нм. Такая малая глубина проникновения примеси связана с тем, что большинство атомов отдачи имеют энергию около десятка эВ, и их движение ограничено расстояниями порядка 1–2 атомных слоев.

Количество внедренных в полупроводник атомов металла определяется при фиксированной энергии бомбардирующих частиц только дозой облучения, слабо изменяется с температурой и не зависит от интенсивности потока бомбардирующих частиц. Эффективность внедрения ионов металла в полупроводник возрастает с ростом массы бомбардирующих ионов, хотя в принципе имплантация атомов отдачи возможна при воздействии любых частиц, обладающих достаточно большой энергией.

Очевидно, что возможны иные подходы к расчету количества атомов, смещенных одним падающим ионом. Этот подход опирается на вычисление по теории Линхарда–Шарфа–Шютта полной энергии, израсходованной в упругих столкновениях, с последующим применением формулы Кинчина–Пиза. Нужно отметить, однако, что такой подход не меняет принципиальных выводов теории, которая не объясняет целый ряд экспериментально наблюдаемых явлений: наличие температурной зависимости уровня легирования полупроводника, нелинейную зависимость эффекта перемешивания от числа атомов в бомбардирующем ионе, легирование полупроводника металлом при облучении структуры металл–полупроводник электронами с энергией около 1 МэВ [27]. Часть этих затруднений устраняется в модели тепловых клиньев.

Гипотеза тепловых клиньев представляет собой макроскопическое описание процессов передачи энергии узловым атомам решетки от движущегося иона. Смещение атомов из узлов и возникающий при этом каскад столкновений рассматривается как одна из форм распространения тепла. Такой подход очень нагляден, однако обладает очевидными недостатками: возбужденная область никогда не находится в равновесии и потому не может быть охарактеризована определенной температурой — макроскопические законы теплопроводности не распространяются на область малых временных интервалов и расстояний.

Модель тепловых клиньев используется тогда, когда не все атомы в каскаде смещены из узлов. Таким образом, в соответствии с моделью, линейные потери энергии бомбардирующего иона выделяются при его торможении мгновенно в виде тепловой энергии в небольшом объеме кристалла, а затем распространяются по классическим законам теплопроводности. Расчеты показывают, что типичное время жизни теплового клина порядка пикосекунд, диаметр — 10 нм, а температура в центре клина может превышать температуру плавления материала.

В соответствии с рассматриваемой гипотезой процесс перемешивания границы связан с наличием тепловой диффузии в области теплового клина. Очевидные трудности вызывает выбор диффузионных констант. Численные расчеты, выполненные в рамках данной модели (см., например, [28]), показали невозможность количественного объяснения имеющихся экспериментальных результатов, что связано прежде всего с малым значением времени жизни теплового клина.

Качественно улучшить теорию позволяет учет эффектов, связанных с радиационно-стимулированной диффузией (РСД). Выше уже рассматривались возможные причины ускорения диффузии примеси при облучении. Основными из них являются: генерация избыточных вакансий и межузельных атомов, а также понижение энергетических барьеров для диффузии, связанное с процессами ионизации кристалла при облучении. Суммарный диффузионный поток примеси условно может быть описан суммой двух потоков, причиной которых являются тепловая диффузия и диффузия, определяемая облучением. Данный подход наглядно описывает температурный ход перемешивания в широком интервале температур, а также зависимость этого эффекта от интенсивности облучения. Очевидно, однако, что и при таком подходе невозможно теоретически получить точные значения диффузионных констант.

Эксперименты показывают, что в ходе ионно-лучевого перемешивания наблюдается зависимость числа внедренных атомов от температуры подложки при облучении [29,30]. Эта зависимость носит активационный характер и соответствующая энергия активации оказывается существенно меньшей, чем в аналогичном тепловом процессе. Так, для систем Ni-Si и Co-Si она составляет 0.11 и 0.33 эВ соответственно вместо обычного значения 1.5 эВ. В случае Nb-Si эти энергии равны 0.25 и 2.7 эВ,

а для Cr-Si — 0.2 и 1.4 эВ соответственно. Природа понижения энергии активации в настоящее время не до конца ясна, однако наличие подобных экспериментальных зависимостей говорит в пользу важности роли РСД.

Рассматриваемая модель позволяет также естественным образом объяснить наблюдаемое легирование полупроводника металлом при сравнительно низкоэнергетическом электронном облучении, если энергия электронов оказывается выше порога дефектообразования.

3.2.2. Ионно-стимулированные процессы формирования химических соединений.

Некоторые металлы, нанесенные на поверхность кремния, образуют с ним химические соединения в результате термического отжига или ионной бомбардировки. В настоящее время наиболее изучены системы Ni-Si, Pd-Si, Cr-Si и Pt-Si. Основная закономерность, установленная в ходе исследований процесса образования силицидов, заключается в понижении температуры их формирования при ионном облучении по сравнению с термическим вжиганием. Основную роль в понижении температуры образования силицидов играют процессы смещения атомов металла и кремния из узлов соответствующих решеток за счет ионной бомбардировки.

Наглядным подтверждением этого вывода являются данные, полученные при исследовании процессов формирования соединения Pt₂Si в результате имплантации ионов Ag, Kг и Хе с энергией 300 кэВ [30]. Толщина перемешанного слоя растет как квадратный корень из дозы имплантации. Поскольку при термической диффузии толщина легированного слоя пропорциональна квадратному корню из времени, можно сделать заключение о близости механизмов данных процессов. Кинетика образования Pt₂Si зависит от массы имплантируемых ионов. Так, при фиксированной дозе имплантации соотношение толщин силицидов равно 3 : 2.2 : 1 для ионов Хе, Кг и Ag соответственно, что близко к отношению их масс 3.2 : 2.1 : 1 и ядерных энергетических потерь на единицу длины пробега (7.1 : 4 : 1) в пленках Pt, т. е. к отношению темпов дефектообразования. В работе [31] при исследовании процессов ионно-лучевого перемешивания тонких пленок Fe, нанесенных на поверхность Si и облученных ионами Хе⁺ с энергией 380 кэВ, также установлено, что толщина перемешанного слоя растет как квадратный корень из дозы имплантации и увеличивается с ростом температуры облучения.

На основании изложенного можно сделать вывод о механизме ионно-лучевого перемешивания. На первом этапе процесса налетающая частица вызывает смещение из узлов соответствующих решеток атомов полупроводника и металла. Смещенные атомы двигаются из-за наличия градиентов концентраций по вакансиям или междоузлиям, как при обычной тепловой диффузии, но с меньшим значением энергии активации. Уменьшение энергии активации может быть связано с процессами ионизации толщи облучаемых материалов. Дополнительным подтверждением этой гипотезы служат результаты

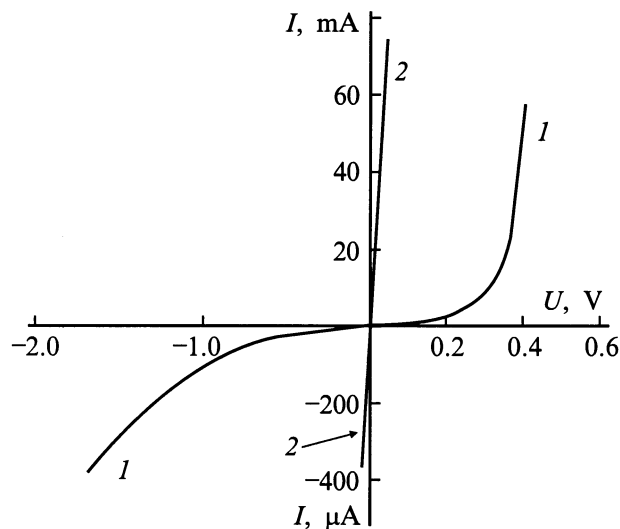


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики контактов AuGe–GaAs до (1) и после (2) облучения.

сравнительного исследования термического и ионно-стимулированного роста силицидов [32] с использованием маркеров — тонких слоев металлов, не образующих силицидов и нанесенных между кремнием и изучаемым металлом. Данные эксперименты показали наличие встречных потоков металла и кремния в ходе обоих изучаемых процессов.

В большинстве опубликованных к настоящему времени работ исследования ионно-стимулированных процессов легирования проводились при температурах порядка комнатной. При таких условиях облучения в полупроводнике возникают радиационные нарушения, оказывающие в ряде случаев нежелательное влияние на электрические свойства границы раздела металл–полупроводник. В то же время именно электрические свойства границы являются определяющими с точки зрения возможных технических приложений.

В работах [33,34] изучались процессы протонно-стимулированного легирования поверхности монокристаллов Si и GaAs в диапазоне температур 20–500°C. В качестве легирующего материала были выбраны металлы Ni и Au. Пленка металла наносилась на химически очищенную поверхность полупроводниковых монокристаллов путем термического распыления в вакууме или электрохимического осаждения. Ее толщина выбиралась больше, меньше или равной величине проецированного пробега протонов. Для изучения состава приповерхностных слоев полупроводниковых материалов до и после облучения использовался метод электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), для регистрации электрических свойств контактных систем снимались вольт-амперные характеристики (ВАХ), для контроля распределения примесей применялись методы ВИМС и меченых атомов. Об эффективности легирования приповерхностной области полупроводника примесью свидетельствует приведенная на рис. 4 ВАХ контакта AuGe–GaAs.

Облучение образцов проводилось протонами с энергией 25 кэВ, температура облучения $T_{\text{rad}} = 250^\circ\text{C}$. Толщина напыленной пленки сплава AuGe была близка к величине проецированного пробега протонов. Видно, что в результате облучения ВАХ стала линейной, сопротивление контакта снизилось до величины $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, не превышающей сопротивление контакта, получаемого при термическом вжигании сплава AuGe при температуре 450°C.

Исследование состава поверхности полупроводниковых монокристаллов методом ЭСХА после облучения и снятия слоя металла показало, что наиболее высокий уровень легирования поверхности достигается в случае совпадения толщины пленки металла с величиной проецированного пробега протонов и нарастает с повышением температуры облучения, практически достигая насыщения на уровне нескольких объемных процентов при температуре 200–250°C. Электрохимическое секционирование с послойным измерением концентрации примеси показало, что обогащение полупроводника примесью происходит до глубины порядка десятых долей микрона. Наличие зависимости уровня и глубины легирования от температуры облучения и энергии бомбардирующих частиц (эффект легирования отсутствует, если проецированный пробег протонов меньше толщины пленки металла на несколько страгглингов) позволяет предположить, что процесс легирования происходит в два этапа: на первом атом металла внедряется в полупроводник, а на втором происходит РСД этих атомов по дефектам, генерируемым излучением. Внедрение атомов металла может происходить либо за счет имплантации атомов отдачи (ИАО), либо из-за радиационного понижения энергетического барьера для тепловой диффузии на границы раздела металл–полупроводник.

При исследовании ионно-стимулированного образования химических соединений в системе Ni–Si энергия протонов выбиралась таким образом, чтобы пробег частиц был меньше, больше или равен толщине пленки металла, нанесенной на Si. Такие эксперименты позволяют оценить относительные вклады дефектообразования и возбуждения электронной подсистемы (снижение энергетических барьеров диффузии и химических реакций) в процесс формирования силицидов.

Облучению протонами подвергались образцы кремния марки КДБ-10 толщиной 300 мкм. На обе стороны пластины химически осаждался Ni толщиной $d = 0.5 \text{ мкм}$. После облучения протонами одной стороны образца Ni химически стравливался. На рис. 5 приведены ЭСХА спектры, снятые с лицевой стороны образца, облученного протонами с энергией 50 кэВ ($d > R_p$) при температуре 280°C, и с обратной, контрольной стороны. Пики с энергией 99.5 и 103.4 эВ соответствуют $2p$ -электронам Si в монокристаллическом Si и SiO₂; пик с энергией 853.5 эВ — $2p$ -электронам Ni в силициде. Как видно из рис. 5, наличие Ni обнаруживается только на облученной стороне образца. По данным ЭСХА концентрация Ni на поверхности составляет 25–30 ат%. Близость состава и

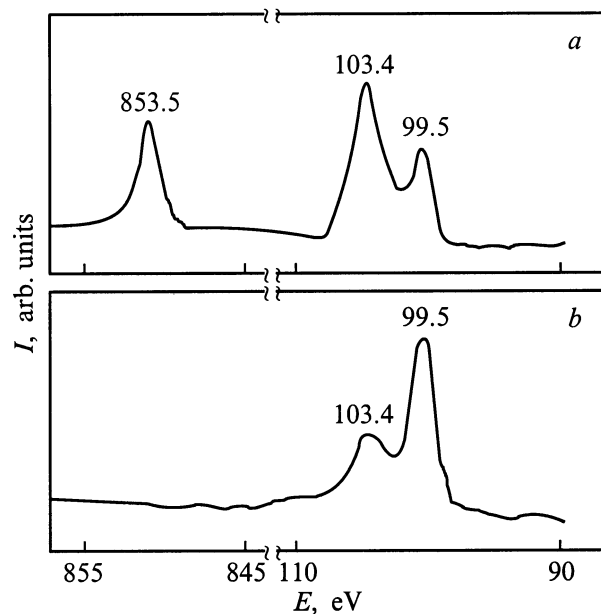


Рис. 5. Спектры, полученные с облученной (а) и необлученной (б) сторон образца Ni/Si методом электронной спектроскопии для химического анализа.

полученных ЭСХА спектров к составу и спектрам соединения NiSi₂ говорит в пользу того, что при облучении возникает именно это соединение. При температурах облучения ниже 150°C образования химических соединений методом ЭСХА установить не удалось. Соединение NiSi₂ образуется при 200–250°C и в том случае, если проецированный пробег больше толщины пленки металла. При этом ионизационные потери на межфазной границе превышают упругие, и вклад ИАО в эффект легирования уменьшается.

Роль электронных возбуждений и ионизации в области границы раздела металл–полупроводник специально экспериментально исследовалась в работе [35], в которой при температуре 80 К (для предотвращения термической миграции РД) проводились облучения ионами Та с энергией 0,89 ГэВ монокристаллов Si с нанесенными на поверхность пленками Ti и Ni толщинами около 15 нм. При такой энергии бомбардирующих ионов основные потери их энергии вблизи границы раздела металл–полупроводник связаны с электронными возбуждениями и ионизацией атомов решетки кремния. В результате облучения установлено перемешивание границы Ti/Si на глубины порядка 5 нм. Возможные механизмы перемешивания в работе не обсуждаются.

Таким образом, результаты исследования процессов легирования поверхности полупроводниковых материалов при облучении могут быть объяснены эффективным понижением энергетических барьеров для реакций на границе раздела. Возможные причины понижения энергетических барьеров при облучении достаточно подробно обсуждаются в книге [36].

К настоящему времени в литературе приводится мало данных об исследовании ионно-стимулированных процессов на поверхности монокристаллов сложных узкозонных соединений и о сравнении данных, полученных для этих материалов, с соответствующими данными для традиционных полупроводниковых монокристаллов. В работе [37] проведено исследование процессов радиационного легирования примеси (Ag) из источника, нанесенного на поверхность монокристаллов *n*-PbSe. Распределение примеси исследовалось методом радиоактивных индикаторов (по изотопу ¹¹⁰Ag). Показано, что распределение Ag после облучения образца протонами с энергией 150 кэВ при температуре 10°C сильно отличается от термодиффузионного. Если предположить, что миграция Ag в PbSe идет по вакансиям, то диффузионная длина вакансии по данным этой группы экспериментов составит примерно 5 мкм. Об электрической активности введенного облучения Ag говорят полученные ВАХ образцов, облученных в тех же условиях и отличающихся только источником диффузии, который представлял собой тонкую пленку нерадиоактивного Ag, нанесенную на поверхность методом термического осаждения в вакууме.

Таким образом, результаты электрических измерений и измерения распределений элементов свидетельствуют о легировании приповерхностной области полупроводника атомами диффузанта при его облучении протонами, причем это явление не может быть объяснено чисто тепловым эффектом. Результаты экспериментов можно объяснить, исходя из того, что облучение эффективно генерирует атомы, обладающие энергией, достаточной для преодоления барьера металл–полупроводник. В дальнейшем атом примеси диффундирует в глубь полупроводника. О диффузионном характере процессов свидетельствует факт уменьшения сопротивления контактов при облучении образцов при повышенной температуре.

Нужно отметить, что наблюдаемые при ионно-лучевом перемешивании границы металл–полупроводник закономерности характерны и для других материалов, например для структур металл–керамика [38].

3.3. Влияние поверхности на радиационное дефектообразование и перераспределение примесей в кремнии при высокотемпературном протонном облучении

Исследования высокотемпературного радиационного дефектообразования (РДО) в приповерхностных областях полупроводниковых кристаллов важны как с точки зрения изучения влияния поверхности на процессы дефектообразования, так и с позиции изучения влияния РД на свойства поверхности полупроводников.

Поскольку миграция как первичных РД — вакансий и межузельных атомов, так и вторичных РД — комплексов примесь–вакансия вызывает соответствующее перемещение примесей, процессы РДО могут изучаться

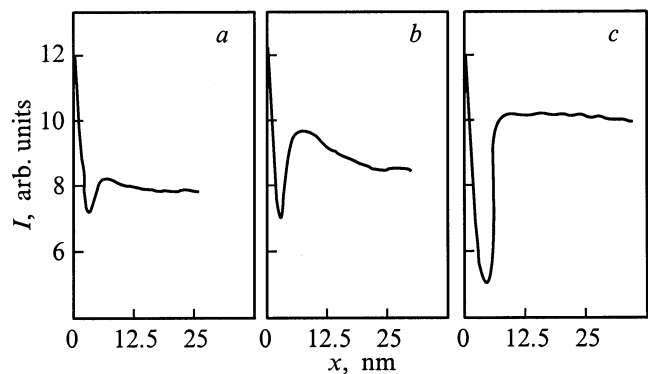


Рис. 6. Влияние температуры облучения на перераспределение бора в приповерхностных слоях кремния. Условия облучения: энергия ионов H_2^+ 50 кэВ, время облучения 1800 с, плотность тока ионов 2 мкА/см^2 . Температура облучения, °С: *a* — 340, *b* — 520, *c* — 700.

путем измерений профилей распределения примесей. В работах [39,40] исследовалось приповерхностное распределение фосфора, сурьмы и бора в результате протонного облучения. Измерение распределений примесей проводилось методом ВИМС, контроль состава поверхности осуществлялся методом ЭСХА.

Степень обогащения зависит от вида примеси, дозы и температуры облучения. При этом, как показали измерения методом ЭСХА, концентрация примеси в приповерхностном слое может возрастать на 2–3 порядка по сравнению с объемной концентрацией. На рис. 6 представлено влияние температуры облучения на перераспределение бора в кремнии. Из него видно, что в приповерхностных слоях перераспределение бора имеет место уже при температуре 340°С. С ростом температуры эффективность процесса перераспределения увеличивается.

Для объяснения полученных распределений необходимо рассмотреть РДО в приповерхностных слоях кристаллов. Как известно, характерной особенностью процесса дефектообразования при протонной бомбардировке является наличие объемного максимума дефектов в районе конца пробега протонов. Известны, однако, работы (см., например, [41]), в которых наряду с объемным наблюдался поверхностный максимум дефектов (ПМД). Характерные размеры области ПМД не превышают 20 нм, что хорошо коррелирует с размерами областей приповерхностного перераспределения примесей.

В литературе отмечалось несколько возможных причин формирования ПМД. К ним относятся: миграция дефектов к поверхности и повышенный темп генерации РД в приповерхностной области кремния либо за счет ионизационного механизма дефектообразования (особенно для кремния, легированного донорными примесями), либо за счет снижения пороговой энергии дефектообразования для приповерхностной части полупроводникового кристалла.

Сопоставление имеющихся сведений о наличии ПМД с полученными данным по перераспределению примесей позволяет, на наш взгляд, получить дополнительные сведения о свойствах поверхности. Так, если предположить, что поверхность является стоком для вакансий, то поток перемещающейся по вакансиям примеси будет направлен в противоположную сторону (восходящая диффузия), что приведет к обеднению поверхности примесью, если восходящая диффузия является доминирующей в перемещении примеси. Возможное объяснение наблюдаемого эффекта связано с рассмотрением поверхности как области интенсивной генерации вакансий. В этом случае поток вакансий от поверхности должен вызвать встречный поток примеси, что приводит к обогащению поверхности примесью. Глубина области перемещения примеси соответствует тогда диффузионной длине вакансии. Повышенное РДО вблизи поверхности может быть обусловлено уменьшением энергии связи в решетке кремния в этой области.

Данное предположение противоречит, однако, результатам, полученным при исследовании перераспределения примесей в объеме монокристалла в ходе высокотемпературного протонного облучения. Известно, что при уровне легирования кремния выше 10^{19} см^{-3} в конце длины пробега R_p возникает минимум на профиле распределения примеси. Этот факт объясняется в рамках двухпоточковой модели диффузии наличием быстрой компоненты диффузионного потока. Считается, что такой компонентой могут быть либо атомы примеси, либо комплексы примесь–вакансия. Накопление примеси на поверхности означает наличие стока на поверхность быстрой компоненты диффузии. Если быстрый диффузионный поток состоит из комплексов примесь–вакансия, то концентрация примеси вблизи поверхности должна быть меньше, чем в объеме из-за интенсивной генерации вакансий и, как следствие, вакансионных комплексов. Поскольку, с одной стороны, быстрые диффузионные потоки и фосфора, и сурьмы связаны с движением комплексов, а с другой стороны, как видно из рис. 7, поверхность при облучении обогащается примесью, следует сделать вывод, что поверхность не является источником вакансий.

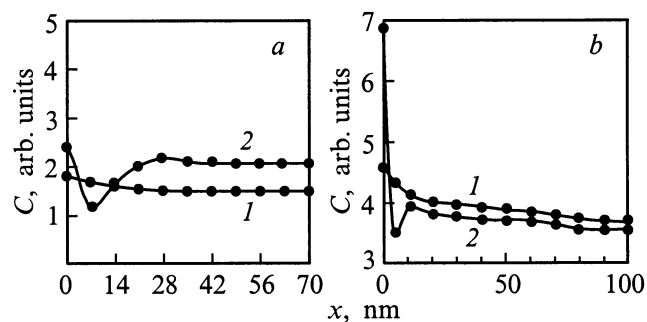


Рис. 7. Распределение сурьмы (*a*) и фосфора (*b*) в приповерхностных слоях кремния до (*1*) и после (*2*) облучения ионами H_2^+ при температуре 700°С дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$.

Из данных по перераспределению сурьмы и фосфора следует, что поверхность является стоком для комплексов примесь–вакансия, а данные по ПСД бора говорят об интенсивной миграции межузельных атомов к поверхности. Таким образом, поверхность играет роль стока РД.

4. Формирование скрытых наноразмерных пористых слоев в полупроводниках

Эффекты образования наноразмерных пор, пустот и слоев пористого материала в твердых телах после высокодозной имплантации легких ионов инертных газов известны достаточно давно [42–44]. Особенно интенсивно эти эффекты были исследованы для металлов, применяемых в качестве материала первой стенки термоядерных реакторов. Основной причиной такого интереса исследователей к образованию пор являлась проблема надежности металлических стенок реактора под воздействием интенсивной бомбардировки легкими ионами, приводящей к “вспучиванию” и разрушению поверхностных слоев металла. В полупроводниковых кристаллах эффекты формирования пор, пустот и полостей при имплантации легких ионов были исследованы существенно меньше в сравнении с металлами. Такая ситуация определялась отсутствием реальной практической значимости данных эффектов в технологии полупроводниковых материалов и работе приборов. Открытие фотolumинесценции пористого кремния в видимом диапазоне спектра стимулировало новый интерес исследователей к пористым полупроводникам и, в частности, к исследованию свойств и режимов формирования пористых слоев в кристаллах путем высокодозной имплантации протонов и α -частиц. Рассмотрим основные особенности формирования и свойства таких слоев.

Известно, что растворимость инертных газов в твердых телах мала и обычно не превышает уровня 10^{16} см^{-3} . Поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном материале возможно образование наноразмерных пустот и пор, заполненных молекулами имплантируемого газа. Как следствие процесса ионной имплантации, распределение имплантированных ионов является неоднородным по глубине от облучаемой поверхности. Поэтому формирование пор происходит также неоднородно. Глубина, на которой наблюдается образование пор, зависит от энергии ионов и совпадает с R_p . Толщина пористого слоя определяется страгглингом (разбросом глубин пробега) ионов и увеличивается с увеличением энергии имплантации. Размеры нанопор и плотность их распределения в материале определяются энергией и дозой имплантации и могут существенно меняться в зависимости от условий постимплантационного отжига [44–46]. Таким образом, радиационная технология обеспечивает возможность с высокой точностью и воспроизводимостью управлять процессом формирования в кристаллах скрытых пористых слоев с заданными

параметрами нанопор путем соответствующего выбора условий имплантации и постимплантационного отжига.

Наиболее детально динамика изменения структуры пор в зависимости от различных технологических факторов была проанализирована в работе [45] для случая имплантации ионов He в Si. Исследование параметров пор проводилось путем их непосредственной регистрации с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Авторы работы [45] установили, что минимальная доза, необходимая для образования пор в Si после имплантации, увеличивается от $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до 10^{16} см^{-2} с возрастанием энергии имплантации от 20 до 300 кэВ и находится в хорошем согласии с данными по увеличению страгглинга ионов с ростом энергии. Пороговое значение локальной концентрации гелия, необходимое для формирования пор, было определено равным $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для всех энергий имплантации. При постимплантационном отжиге авторами [45] были установлены основные закономерности изменения пор с увеличением температуры и длительности отжига:

1 — увеличение диаметра пор (в пределах от ~ 10 до ~ 100 нм),

2 — уменьшение плотности содержания пор в пористом слое (от значений $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до уровня $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$),

3 — уменьшение толщины пористого слоя.

Постимплантационный отжиг кристаллов с порами приводит к огранке поверхности пор вдоль плоскостей с минимальной поверхностной энергией. Такими плоскостями в кремнии являются плоскости (111), (110) и (100). Огранка пор наблюдалась многими авторами и использовалась в ряде работ для определения равновесной формы кристаллов Si и относительных значений свободной поверхностной энергии различных плоскостей [47–49].

Формирование пор в полупроводниковых кристаллах при высокодозной имплантации протонов имеет ряд особенностей в сравнении со случаем имплантации гелия. В отличие от гелия водород является химически активной примесью и интенсивно взаимодействует с оборванными связями, дефектами и примесным фоном кристалла. Такое взаимодействие снижает подвижность водорода в кристаллической решетке полупроводникового кристалла, что препятствует образованию пор непосредственно в процессе имплантации. Согласно данным работ [50–52], после высокодозной имплантации протонов водород в кремнии находится либо в атомарном и молекулярном состояниях, либо захватывается протяженными дефектами, образующимися в плоскостях (100), (111) и имеющими средние размеры ~ 7 нм [50]. Для формирования пористого слоя в полупроводниковом кристалле после высокодозной имплантации протонов необходимо проведение дополнительного постимплантационного отжига. В процессе такого отжига происходит распад вакансионно-водородных комплексов и образование кластеров молекулярного водорода, состоящих из 4 молекул водорода [50]. В дальнейшем при отжиге

такие кластеры объединяются в более крупные поры, образуя четко выраженный пористый слой. До температур отжига $\sim 400^\circ\text{C}$ водород сохраняется в порах при высоком давлении (до 10^9 Па), при дальнейшем увеличении температуры постимплантационного отжига водород диффундирует в кристалл и уходит из пор практически полностью при $T_{\text{ann}} \geq 700^\circ\text{C}$ [53,54]. Следует отметить, что тематика исследований пористых слоев, сформированных в полупроводниках имплантацией протонов, ограничена практически только случаем пор в кремнии.

5. Использование пористых слоев в технологии полупроводниковых материалов и приборов

Формирование пористых слоев в полупроводниках путем имплантации протонов и α -частиц является одним из наиболее "молодых" направлений в области модификации свойств материалов под действием облучения пучками легких ионов. Тем не менее на сегодняшний день такая модификация полупроводников уже нашла свое практическое использование и работы в этом направлении продолжают интенсивно развиваться. Рассмотрим коротко основные из этих направлений.

5.1. Технология "Smart Cut"

В 1995 г. в работе [55] были изложены основные принципы построения новой технологии изготовления структур типа "кремний на изоляторе" (в англоязычной литературе "SOI" — "Silicon On Insulator"), основанной на использовании скрытых пористых слоев, созданных имплантацией протонов. Эта технология получила название "Smart Cut" и в настоящее время уже используется в промышленном производстве SOI-материалов. Такие SOI-материалы являются альтернативой обычным полупроводниковым материалам и особенно перспективны для изготовления низковольтных и маломощных схем со сверхвысокой степенью интеграции [56].

Технология Smart Cut объединяет в себе два технологических процесса:

- 1 — высокодозную имплантацию водорода,
- 2 — процесс твердофазного сращивания полупроводниковых пластин [57].

Упрощенная схема процесса приведена на рис. 8. На первом этапе процесса в окисленную пластину кремния *A* проводится имплантация протонов с дозой, достаточной для образования пористого слоя при последующем термическом нагреве пластины. Вторым этапом процесса является химическая отмывка пластины *A* и второй пластины *B* с последующим их соединением в пару при комнатной температуре. Химическая отмывка пластин обеспечивает гидрофильное состояние поверхности и при соединении пластин они прочно удерживаются в сцеплении друг с другом за счет образования водородных связей [57].

"Smart Cut" technology

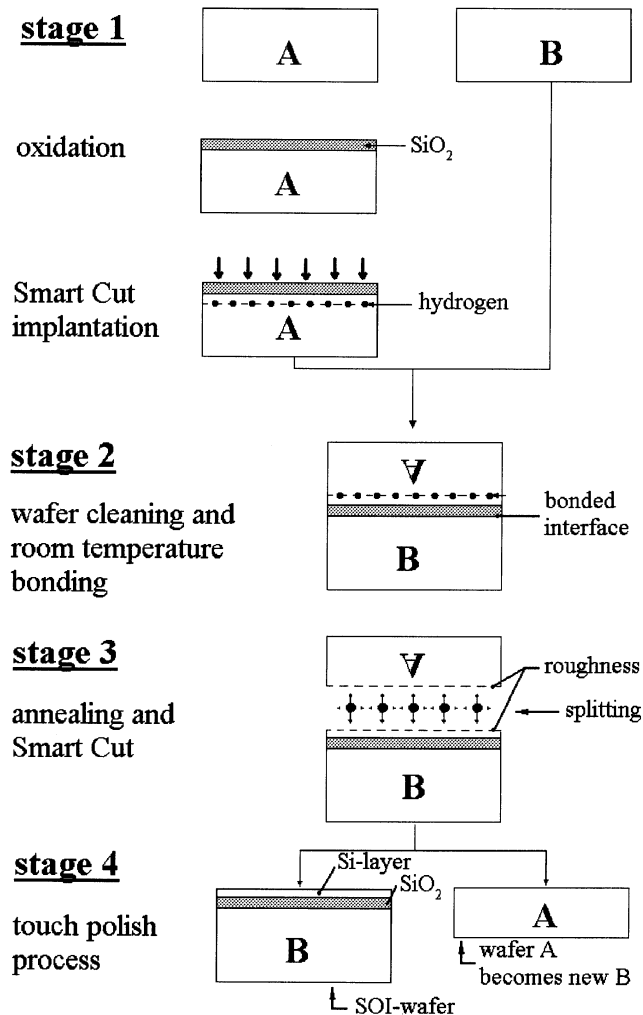


Рис. 8. Основные стадии процесса Smart Cut при изготовлении структур "кремний на изоляторе".

Третий этап процесса состоит в проведении термической обработки соединенных пластин. Этот этап делится на низкотемпературную фазу обработки и последующую высокотемпературную фазу. Во время первой фазы в пластине *A* производится формирование скрытого пористого слоя, приводящего к расслоению пластины *A* вдоль плоскости пористого слоя. Во время второй фазы при высокотемпературной обработке пластины *B* с тонким слоем кремния на окисле происходит окончательное сращивание (образование ковалентных химических связей) тонкого слоя от пластины *A* с пластиной *B* и отжиг радиационных дефектов в пленке кремния на изоляторе. Последний этап процесса состоит в проведении химико-механической полировки пластин *A* и *B* со стороны пористого слоя. На этом этапе с пластин удаляется несколько сотен ангстрем нарушенного верхнего слоя.

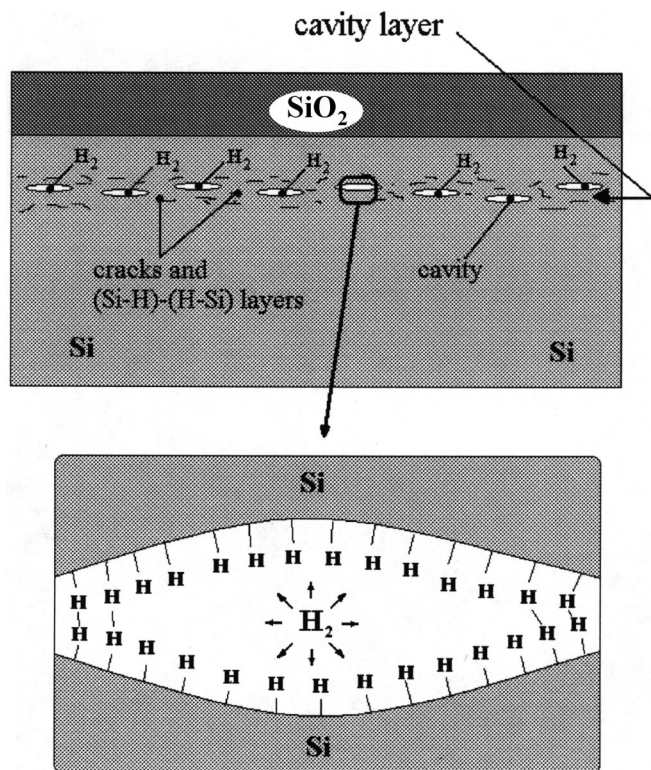


Рис. 9. Схематическое изображение кристалла кремния после высокодозной имплантации водорода, иллюстрирующее образование микротрещин и полостей в насыщенном водородом скрытом слое.

Таким образом, после завершения процесса формируются SOI-пластина и остаточная пластина А, которая может быть использована в процессе повторно в качестве пластины В.

Использование имплантации водорода и формирование скрытого пористого слоя, вдоль которого происходит расслоение пластин, является ключевым звеном технологии Smart Cut. В основе эффекта расслаивания пластин вдоль пористого слоя лежит явление разрастания пор в пористом слое анизотропно и преимущественно в направлениях, параллельных поверхности пластин. Эта ситуация показана на рис. 9. Скрытый под поверхностью нарушенный слой, образованный имплантацией водорода, содержит как поры, заполненные молекулярным водородом, так и атомарный водород, захваченный на оборванные связи Si. Связи Si–H являются существенно более сильными в сравнении со связями H–H, возникающими между атомарными плоскостями Si в нарушенном слое [58]. При нагреве все большая часть имплантированного водорода переходит из атомарного состояния в молекулярное, образуются дополнительные кластеры молекулярного водорода, увеличиваются размеры нанопор и возрастает внутреннее давление в таких порах. Высокое внутреннее давление водорода в порах является движущей силой для анизотропного расширения пузырьков вдоль плоскостей, насыщенным атомарным

водородом, за счет разрыва относительно слабых H–H связей. Таким образом, водород способствует росту и слиянию пор вдоль плоскостей, параллельных поверхности пластины. Когда все такие полости оказываются соединенными, происходит отслоение тонкой пленки от пластины А по всей ее площади. Естественно, что такое расслоение происходит не вдоль одной кристаллографической плоскости, а по многим участкам плоскостей. Поэтому поверхность в плоскости расслоения имеет большую микрошероховатость ($\sim 100 \text{ \AA}$).

Расслаивание пластин, используемое в технологии Smart Cut, имеет одинаковую физическую природу с известным явлением "блистеринга" поверхностных слоев металлов и полупроводников после высокодозной имплантации протонов [54,59,60]. Под блистерингом понимается эффект отслаивания небольших по площади чешуек материала, имеющих размеры в единицы микрон и толщину, примерно равную глубине пробега ионов водорода в материале [54]. При блистеринге тонкий слой материала, расположенный над скрытым нарушенным слоем с порами, не выдерживает высокого внутреннего давления водорода в полостях пор. Это приводит к преждевременному отрыву небольших чешуек до того, как все внутренние полости в пористом слое объединяются по всей площади пористого слоя. В случае технологии Smart Cut этот тонкий рабочий слой материала пластины А приращен к опорной пластине В, что препятствует вскрытию пор вплоть до момента отслаивания пленки по всей площади пластины А. Энергии активации E_a для блистеринга и расслаивания пластин в процессе Smart Cut не отличаются друг от друга [61], что подтверждает одинаковую физическую природу этих процессов. Согласно данным работы [61], время t , необходимое для полного расслоения пластин в процессе Smart Cut, примерно на порядок превышает время, которое требуется при постимплантационном отжиге для проявления блистеринга при одинаковых режимах имплантации протонов и отжига кристаллов. Эти времена уменьшаются с повышением температуры отжига T_{ann} по закону

$$t = A \exp(E_a/kT_{\text{ann}}),$$

где A — коэффициент пропорциональности, зависящий от дозы имплантации.

Следует отметить, что для эффективной реализации процесса Smart Cut доза имплантации протонов в полупроводниковый кристалл должна превышать некоторый критический уровень. При типичном значении энергии имплантируемых протонов $\sim 50 \text{ кэВ}$ доза имплантации обычно составляет величину $\sim (4-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в зависимости от режима постимплантационного отжига. Уменьшение требуемой дозы облучения протонами является важной практической задачей, так как позволяет повысить экономическую эффективность процесса и снизить степень радиационного воздействия на полупроводниковый материал. В связи с этим следует отметить работу [62], в которой предложено использовать для

реализации технологии Smart Cut имплантацию водорода и гелия с целью снижения общей дозы имплантации ионов. Авторы данной работы показали, что для реализации полного расслаивания пластин кремния при использовании только имплантации ионов водорода с энергией 30 кэВ и постимплантационного отжига при 750°C в течение 20 с минимально необходимая доза имплантации протонов составляет $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эта доза имплантации водорода может быть уменьшена до величины $7.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, если после имплантации водорода проводится имплантация гелия с дозой 10^{16} см^{-2} . Таким образом, общая минимальная доза имплантации водорода и гелия составляет в сумме только $1.75 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что в 3.4 раза меньше дозы, необходимой для обычного процесса Smart Cut в случае использования только протонной имплантации.

Успешное использование технологии Smart Cut для формирования SOI-структур стимулировало развитие работ по применению данного процесса в технологии получения структур с диэлектрической изоляцией на основе других полупроводников. Так, авторы работ [63,64] продемонстрировали возможность применения технологии Smart Cut для изготовления структур типа "карбид кремния на изоляторе" (SiC-OI). В экспериментах был использован карбид кремния политипов 6H и 4H с диаметром пластин 30 мм. Перед имплантацией водорода на пластине SiC выращивался сперва термический окисел, а затем напылялся окисел SiO₂ толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$. Имплантация водорода проводилась при энергии протонов, равной 90 кэВ, в диапазоне доз от $5 \cdot 10^{16}$ до 10^{17} см^{-2} , оптимальная доза имплантации составила величину $\gtrsim 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В процессе Smart Cut пластины SiC срачивались с опорными пластинами, изготовленными из кремния или поликристаллического карбида кремния, с использованием двухстадийной термической обработки [64] при температурах $\sim 900^\circ\text{C}$ и более 1000°C . Первая "низкотемпературная стадия" отжига использовалась для расслоения пластины SiC вдоль дефектного пористого слоя, вторая — для окончательного срачивания пленки SiC с опорной пластиной. После завершения срачивания и полировки рабочего слоя SiC были сформированы структуры SiC-OI, имеющие диаметр 30 мм и толщину слоя SiC, равную $\sim 0.3 \text{ мкм}$. Исследование дефектов структуры полученных пленок SiC на изоляторе показало, что качество пленок SiC находилось на уровне, типичном для кристаллических пластин карбида кремния.

Исследования электрических характеристик структур SiC-OI до настоящего времени практически не проводились. В работе [64] методом вольгемкостных измерений было установлено, что полученные пленки SiC после завершения процесса Smart Cut проявляли свойства изоляторов (при уровне легирования исходных пластин SiC порядка 10^{17} см^{-3}). Это свидетельствует либо о пассивации легирующей примеси имплантированным водородом, либо о высокой остаточной концентрации радиационных дефектов. С другой стороны,

электрические характеристики пленок, полученных методом Smart Cut от пластин SiC с уровнем легирования 10^{19} см^{-3} , сохранили свою исходную электрическую проводимость.

Из числа работ по структурам SOI и SiC-OI, сформированных по технологии Smart Cut, следует отметить работу [65], в которой предложено использовать высокотемпературную имплантацию протонов. Авторы работы показали, что реализация процесса Smart Cut может быть достигнута при температуре имплантации водорода в Si и SiC, равной, соответственно, 400 и 800°C. Использование высоких температур имплантации обеспечивает меньший уровень радиационного повреждения материала, что позволяет в дальнейшем снизить температуру постимплантационного отжига пластин при срачивании. Это открывает возможности использования процесса Smart Cut для переноса полупроводниковых пленок на подложки, имеющие заметно отличающиеся от полупроводника коэффициенты термического расширения. В работе [65] такой вариант процесса Smart Cut был использован для получения пленок Si и SiC на подложках из стекла.

Другой важной работой является реализация процессов блистеринга и Smart Cut для кристаллов кремния, германия, карбида кремния и алмаза [61]. В данной работе авторы установили энергии активации этих процессов, составившие значения 1.2, 1, 4 и 4.2 эВ для Si, Ge, SiC и алмаза соответственно. С использованием технологии Smart Cut были сформированы структуры SOI, SiC-OI и Ge-OI. Перенос пленок Si, Ge и SiC осуществлялся на подложки из высокотемпературного стекла, имеющего близкий к Si коэффициент термического расширения и сохраняющего стабильность до 800°C. Следует заметить, что сравнение энергий активации блистеринга для кристаллов Si и SiC по данным работ [61] и [65] показывает сильное различие этих энергий для случая Si. Это различие может быть связано с изменением энергии активации блистеринга при использовании высокотемпературной имплантации протонов в работе [65] в сравнении с имплантацией протонов при комнатной температуре [61].

Помимо полупроводниковых материалов IV группы и карбида кремния большой практический интерес для электроники представляют пленки материалов A^{III}B^V на подложках из Si или стекла. Такие материалы могут найти широкое применение в оптоэлектронике, электронике СВЧ и оптоэлектронных интегральных схемах, сочетающих оптоэлектронные свойства материалов A^{III}B^V с электронными схемами на основе Si. Первая успешная реализация структур GaAs-OI с использованием технологии Smart Cut была описана в работе [66]. Авторы использовали в экспериментах пластины полупроводящего GaAs с ориентацией (100) и пластины Si, покрытые слоем SiO₂. После проведения имплантации протонов с энергией 100 кэВ и срачивания пластин через слой SiO₂ с использованием термической обработки в диапазоне температур 400–700°C пластина GaAs была

успешно разделена вдоль плоскости нарушенного пористого слоя по всей площади. Конечным результатом работы явилось изготовление сплошных монокристаллических пленок арсенида галлия на подложках кремния с изоляцией GaAs от подложек слоем SiO_2 . Рабочий диаметр полученных структур GaAs–OI составлял 76 мм.

Таким образом, рассмотренные выше результаты исследований последних четырех лет в области технологии Smart Cut показали возможность ее широкого применения в производстве многослойных полупроводниковых структур для современной электроники. Основными достоинствами данной технологии являются ее высокая точность и воспроизводимость, технологичность, сравнительная простота и малая стоимость в сочетании с высоким качеством полупроводниковых материалов. Сегодня технология Smart Cut является альтернативой известной технологии SIMOX (Separation by Implanted Oxygen), которая используется в настоящее время рядом фирм США, Франции и Японии для производства высококачественных SOI-структур [56]. В технологии SIMOX изолирующий барьерный слой SiO_2 формируется при термической обработке пластин кремния, прошедших высокодозную имплантацию ионов кислорода. В процессе такого высокотемпературного отжига имплантированный кислород вступает в химическое взаимодействие с атомами кремния, приводя к образованию скрытого слоя SiO_2 в обогащенной кислородом области, расположенной на глубине порядка R_p . При этом для синтеза SiO_2 необходимы очень высокие температуры отжига ($T_{\text{анн}} \approx 1300^\circ\text{C}$) и большие дозы имплантации кислорода ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$). Эти факторы являются одними из главных недостатков технологии SIMOX, так как практическая реализация этого процесса требует дорогостоящих сверхмощных имплантирующих устройств и специализированного термического оборудования. Технология Smart Cut лишена этих недостатков. Кроме того, в технологии Smart Cut для изоляции рабочего слоя кремния от подложки используется термически выращенный слой SiO_2 , качество которого выше в сравнении со слоями SiO_2 , получаемыми путем имплантации кислорода. Благодаря этим достоинствам метод Smart Cut уже с 1997 г. используется в промышленном производстве структур SOI на основе кремния.

5.2. Геттерирование примесей пористыми слоями

Под геттерированием обычно подразумевается технологический процесс удаления неконтролируемых примесей и дефектов из активной зоны полупроводниковых приборов и их перенос в пассивные области. Для этого в пассивных областях пластин или приборов формируются либо специальные стоки и центры преципитации геттерируемой примеси (релаксационное геттерирование), либо создаются условия для повышенной растворимости этой примеси (сегрегационное геттерирова-

ние). При этом геттерируемые примеси или удаляются из приповерхностного рабочего слоя пластины в ее объем (внутреннее геттерирование), или удаляются с рабочей поверхности и объема на тыльную нерабочую сторону пластины (внешнее геттерирование на тыльную сторону).

В последние годы значительное внимание уделялось развитию процессов геттерирования с использованием высокодозной ионной имплантации различных элементов: B, C, N, Ne, Si, Ar, H, He [45,53,67–71]. Основным достоинством данного метода геттерирования является точность и воспроизводимость при создании геттерирующих областей в непосредственной близости от активных слоев полупроводниковых приборов. Это позволяет уменьшить дистанцию диффузии геттерируемых примесей на стоки, снизить температуру и длительность процесса геттерирования и повысить эффективность удаления неконтролируемых примесей. Следует отметить, что сравнение технологии геттерирования при использовании имплантации различных ионов показало, что применение имплантации ионов водорода или гелия в режиме формирования скрытых пористых слоев имеет ряд преимуществ. К этим преимуществам следует отнести простоту создания глубокозалегающих скрытых геттерирующих слоев с использованием стандартных низкоэнергетических ускорителей, малую степень радиационного повреждения активных рабочих слоев в кристалле над геттерирующим слоем и высокую эффективность геттерирования. Более высокая эффективность геттерирования в случае пористых слоев объясняется наличием большой внутренней поверхности пор с ненасыщенными химическими связями, на которые и происходит эффективный захват примесных атомов. Рассмотрим основные работы по геттерированию примесей пористыми слоями.

Большая часть всех работ по геттерированию относится к исследованию геттерирования примесей металлов, так как именно эти примеси наиболее часто загрязняют активные слои полупроводниковых приборов и приводят к деградации их электрических характеристик. В работе [53] исследована эффективность геттерирования меди в кремнии. Пористый слой создавался на глубине $\sim 1 \text{ мкм}$ под поверхностью пластин Si(100) после имплантации протонов H^+ с энергией 100 кэВ и дозой $3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Медь была имплантирована в ту же поверхность пластин при энергии 70 кэВ и дозе имплантации $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что обеспечивало ее локализацию в приповерхностном слое толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$. В процессе постимплантационного геттерирующего отжига наблюдался процесс перераспределения меди с поверхности кристалла на внутреннюю поверхность пор в нарушенном слое. С повышением температуры отжига количество меди, локализованной у поверхности, уменьшалось, а в пористом слое — возрастало и при $T_{\text{анн}} = 780^\circ\text{C}$ превышало 95% всей имплантированной меди. Следует отметить, что в равновесных условиях при $T_{\text{анн}} = 780^\circ\text{C}$ примерно одна треть имплантированной меди могла бы раствориться в пластине Si, обеспечив

среднюю концентрацию на уровне растворимости меди $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тем не менее почти вся медь была поглощена пористым слоем, заполнив внутреннюю поверхность пор и даже образовав в порах объемную фазу Cu_3Si . Результаты исследований, показывающие высокую эффективность геттерирования меди на пористые слои, созданные имплантацией гелия, можно также найти в работах [45,72] для случая внешнего геттерирования на тыльную поверхность.

В работе [73] проведен сравнительный анализ эффективности геттерирования золота с использованием высокодозной имплантации протонов H^+ и ионов кремния. Имплантация H^+ проводилась с энергией 97 кэВ и дозой $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, имплантация Si^+ проводилась с энергией 250 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} , имплантация золота проводилась в поверхность пластин со стороны геттерирующего слоя с энергией 95 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} . Процесс геттерирования золота на пористый скрытый слой был аналогичен случаю геттерированной меди и при использовании постимплантационного отжига при $T_{\text{анн}} = 850^\circ\text{C}$ практически все имплантированное золото ($\sim 96\%$) было сосредоточено в узком пористом слое. Исследование динамики накопления золота в пористом слое показало, что сперва атомы золота захватываются ненасыщенными связями на поверхности пор, а когда вся поверхность пор покрывается монослоем атомов золота, становится возможным процесс образования объемной фазы в виде эвтектического расплава Si-Au . При последующем охлаждении такой расплав приводит к образованию обогащенных золотом кристаллитов в порах нарушенного слоя. Эффективность геттерирования золота на пористые слои была максимальной в сравнении с захватом золота на дефектные слои, созданные имплантацией ионов кремния, или преципитацией золота вблизи поверхности.

Наиболее полное теоретическое и экспериментальное исследование процессов геттерирования золота на скрытые пористые слои в кремнии было проведено в работе [74]. Авторы данной работы исследовали перераспределение атомов золота из приповерхностного слоя преципитатов равновесной фазы Au-Si на захороненный пористый слой и с одного пористого слоя на другой. Данные измерения позволили определить свободную энергию взаимодействия золота со стенками пор и теоретически описать процесс геттерирования золота внутренними пористыми слоями. Практически важным следствием данной работы является возможность определения оптимальных режимов геттерирования примесей скрытыми пористыми слоями путем теоретического моделирования процесса.

Детальное исследование геттерирования железа пористыми слоями было проведено в работе [75]. Отличительной особенностью данной работы является сравнение эффективностей геттерирования железа с использованием внутреннего геттерирования и геттерирования скрытыми пористыми слоями, созданными имплантацией

ионов гелия с энергией 1.5 МэВ. Представленные в работе результаты показали, что геттерирование пористыми слоями имеет ряд преимуществ:

а) пористый слой может быть сформирован в непосредственной близости от рабочей поверхности;

б) поры в пористом слое образуют плотную квазинепрерывную систему геттерирующих стоков в отличие от рассредоточенных по объему всей пластины центров внутреннего геттерирования;

в) в порах геттерирование примесей происходит как за счет их захвата на ненасыщенные связи на внутренней поверхности пор, так и за счет образования и роста силицидов металлов.

Первые два преимущества обеспечивают ускоренную кинетику геттерирования металлических примесей из-за малой дистанции диффузии примесей к геттерирующему пористому слою. Третье преимущество позволяет уменьшать концентрацию геттерируемой примеси до существенно меньших значений в сравнении со случаем внутреннего геттерирования. Физический механизм внутреннего геттерирования не может обеспечить снижение концентрации металлических примесей ниже уровня их равновесной растворимости в кристалле, так как уменьшение концентрации примеси в рабочем слое пластин происходит за счет образования и роста силицидов металлов на внутренних геттерирующих стоках (включениях SiO_2). Это возможно лишь в случае, когда исходная концентрация примесей в кристалле превышает предел равновесной растворимости при заданной температуре геттерирующего отжига. При геттерировании примесей пористым слоем помимо образования силицидов геттерируемая примесь захватывается ненасыщенными связями на внутренней поверхности пор, т.е. работает дополнительный механизм геттерирования — хемосорбция. Действие этого механизма не зависит от исходной концентрации геттерируемой примеси в кристалле, что обеспечивает возможность снижения концентрации металлических примесей в рабочем слое пластин существенно ниже предела их растворимости. Все это делает технологию геттерирования с использованием пористых слоев более эффективной в сравнении с методами внутреннего геттерирования. Аналогичные результаты были получены в работе [76] для случая геттерирования меди. Помимо рассмотренных выше примеров эффект геттерирования металлических примесей пористыми слоями был также продемонстрирован для Pt, Ni и Co [45,77–79].

Подводя итог анализа работ по геттерированию примесей с использованием скрытых пористых слоев, можно заключить, что данный метод геттерирования является наиболее эффективным при геттерировании примесей металлов в кремниевых пластинах. Он может быть с успехом использован как для внешнего геттерирования примесей на тыльную сторону пластин, так и для локального геттерирования примесей из приборной зоны интегральных схем на близкорасположенные стоки.

6. Заключение

Анализ имеющихся на сегодняшний день основных направлений модифицирования полупроводников пучками протонов, проведенный в предыдущих [1,3,80,81] и настоящем обзоре, показывает, что рассматриваемый метод модифицирования (легирования) открывает новые возможности управления свойствами полупроводниковых материалов и создания приборов на их основе по сравнению с традиционными методами легирования — диффузионным, эпитаксиальным, ионно-имплантационным.

Общей особенностью всех анализируемых методов легирования является их локальность. Глубина модифицированного слоя определяется энергией протонов и их тормозными потерями в полупроводнике и реально может регулироваться от десятков нанометров до сотен микрометров.

В работах [3,80] нами уже указывалось, что трансмутационное легирование с использованием протонов наиболее перспективно при создании силовых и гальваномагнитных приборов.

Легирование радиационными дефектами под действием протонного облучения успешно используется в производстве электронных (полевые транзисторы с барьером Шоттки, лавинно-пролетные диоды, силовые диоды и тиристоры, интегральные схемы) и оптоэлектронных приборов (полупроводниковые гетеролазеры, светодиоды, фотодиоды [1,2,81]).

Главное достоинство протонно-стимулированной диффузии — создание сложных профилей распределения примесей, которые невозможно формировать другими методами. Так, например, сложные профили распределения с повышенной крутизной, полученные методом протонно-стимулированной диффузии, представляют большой интерес для производства СВЧ приборов.

Весьма перспективным направлением является ионно-лучевое перемешивание (ИЛП). Это направление в настоящее время интенсивно развивается, и уже получен ряд экспериментальных результатов, в частности с применением современных методов анализа (вторично-ионная масс-спектрометрия, обратное резерфордское рассеяние ионов, электронная спектроскопия), указывающих на возможность практического использования ИЛП, например, для создания омических контактов к материалам $A^{III}B^V$.

Анализируемые работы дают достаточно полную информацию о формировании пористых слоев в полупроводниках при протонном облучении. Перспективно использование пористых слоев для геттерирования примесей и прецизионного расслаивания (технология Smart Cut) полупроводниковых пластин. Однако экспериментальные работы, посвященные прямому сравнению возможностей пучков трех видов ионов — водорода, кислорода, азота — для формирования структур "кремний на изоляторе", до сих пор отсутствуют.

Применение протонных пучков не ограничивается сферой полупроводниковой электроники и может быть

использовано в родственных областях (сегнетоэлектрические материалы, высокотемпературные сверхпроводники, фуллерены и др.) [82,83].

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке программы "Перспективные технологии и устройства микро- и наноэлектроники" Министерства науки и технологий РФ (грант 02.04.330.89.1.2).

Авторы признательны В.Ф. Мастерову, который инициировал написание данного обзора и был его первым доброжелательным рецензентом.

Список литературы

- [1] И.В. Васильева, Г.А. Ефремов, В.В. Козловский, В.Н. Ломазов, В.С. Иванов. *Радиационные процессы в технологии материалов и изделий электронной техники*, под ред. В.С. Иванова, В.В. Козловского (М., Энергоатомиздат, 1997).
- [2] В.С. Вавилов, Б.М. Горин, Н.С. Динилин, А.Е. Кив, Ю.Л. Нуров, В.И. Шаховцов. *Радиационные методы в твердотельной электронике* (М., Наука, 1990).
- [3] Л.Ф. Захаренков, В.В. Козловский, Б.А. Шустров. *ФТП*, **26**, 3 (1992).
- [4] L.F. Zakharenkov, V.V. Kozlovski. In: *Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques*, ed. by M. Levinshstein, M. Shur (N.-Y., John Wiley & Sons, 1997) Chap. 2, p. 17.
- [5] Н.Б. Плешивцев, А.И. Бажин. *Физика воздействия ионных пучков на материалы* (М., Вузовская книга, 1998).
- [6] J. Lindhard, M. Scharff, H. Schiott. *Kgl. Danske vid selskab. mat. fys. medd.*, **33**, 3 (1963).
- [7] *Вопросы радиационной технологии полупроводников*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1980).
- [8] *Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками*, под ред. А.А. Углова (М., Машиностроение, 1987). [Пер. с англ.: *Surface modification and alloying by laser, ion and electron beams*, ed. by J.M. Poate, G. Foti and D.C. Jacobson (N.-Y., Plenum Press, 1983)].
- [9] P. Baruch, C. Constantin, J.C. Pfister, R. Saintesprit. *Disc. Far. Soc.*, **31**, 86 (1961).
- [10] G.J. Dienes, A.C. Damask. *J. Appl. Phys.*, **29**, 1713 (1958).
- [11] P. Baruch. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **31**, 126 (1977).
- [12] Y. Morikawa, K. Yamamoto, K. Nagami. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 997 (1980).
- [13] Е.Д. Горнушкина, И.В. Кириллова, Р.Ш. Малкович. *ФТТ*, **24**, 1088 (1982).
- [14] Т.Д. Джафаров. *Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках* (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [15] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).
- [16] G.D. Watkins. In: *Effects des rayonnements sur les semiconductors*, ed. by P. Baruch (Paris, Dunod, 1964) p. 97.
- [17] V.V. Kozlovski, V.N. Lomasov, L.S. Vlasenko. *Rad. Eff.*, **106**, 37 (1988).
- [18] Г.А. Качурин, В.И. Ободников, В.Я. Принц, И.Е. Тыщенко. *ФТП*, **28**, 519 (1994).
- [19] Г.А. Качурин, Г.В. Гадияк, В.И. Шатров, И.Е. Тыщенко. *ФТА*, **26**, 1977 (1992).

- [20] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов, Г.М. Гурьянов, А.П. Коварский. *ФТП*, **16**, 2089 (1982).
- [21] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов. *ЖТФ*, **54**, 1157 (1984).
- [22] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов. *ФТП*, **19**, 143 (1985).
- [23] В.В. Козловский, С.А. Мазуров, Б.Я. Бер, А.Л. Закгейм, Д.А. Зушинский, И.А. Козловская, И.В. Кочиев, Б.С. Явич. *Письма ЖТФ*, **19**(23), 65 (1993).
- [24] В.Н. Абросимова, В.В. Козловский, Н.Н. Коробков, В.Н. Ломасов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **26**, 488 (1990).
- [25] O.V. Alexandrov, V.V. Kozlovski, V.V. Popov, V.E. Samorukov. *Phys. St. Sol. (a)*, **110**, k61 (1988).
- [26] M.A. Vetuganov, M.U. Digilov, V.I. Kosticov, M.A. Kumakhov. *Phys. St. Sol. (a)*, **59**(2), 835 (1980).
- [27] Ю.Н. Казаринов, В.В. Козловский, В.Н. Ломасов, М.В. Питкевич. *ФТП*, **20**, 1577 (1986).
- [28] E. Ibe. *Nucl. Instr. Meth. B*, **39**, 148 (1989).
- [29] L.S. Hung, Q.Z. Hong, J.W. Mayer. *Nucl. Instr. Meth. B*, **37/38**, 414 (1989).
- [30] J.W. Mayer, B.Y. Tsaur, S.S. Lau, L.S. Hung. *Nucl. Instr. Meth.*, **182/183**, 1 (1981).
- [31] D.L. Santes, J.P. de Souza, L. Amaral, H. Boudinov. *Nucl. Instr. Meth. B*, **103**, 56 (1995).
- [32] L.S. Hung, J.W. Mayer, C.S. Pai, S.S. Law. *J. Appl. Phys.*, **58**, 1527 (1985).
- [33] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 3, 146 (1987).
- [34] В.Н. Ломасов. *Высокочистые вещества*, № 3, 57 (1992).
- [35] R. Leguay, A. Dunlop, F. Dunstetter. *Nucl. Instr. Meth. B*, **106**, 28 (1995).
- [36] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках* (М., Наука, 1981).
- [37] Ю.Н. Казаринов, В.Н. Ломасов, Б.А. Таллерчик, Э.Р. Катилене. *Электрон. техн., сер. 6, Материалы*, № 6(121), 9 (1983).
- [38] K. Neubeck, C.-E. Lefaucheur, H. Halm. *Nucl. Instr. Meth. B*, **106**, 589 (1995).
- [39] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов. *ФТП*, **18**, 956 (1984).
- [40] В.В. Козловский, В.Н. Ломасов, Г.М. Гурьянов, А.П. Коварский. *ФТП*, **18**, 958 (1984).
- [41] И.А. Абрян, А.И. Андронов, А.И. Титов. *Физические основы электронной и ионной технологии* (М., Высш. шк., 1984).
- [42] S.E. Donnelly, A.A. Lucas, J.P. Vigneron, J.C. Rife. *Rad. Eff.*, **78**, 337 (1982).
- [43] S.E. Donnelly. *Rad. Eff.*, **90**, 1 (1985).
- [44] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. De Jong, A. Van Veen. *Nucl. Instr. Meth. B*, **27**, 417 (1987).
- [45] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S.U. Campisano. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3727 (1995).
- [46] R. Tonini, F. Corni, S. Frabboni, G. Ottaviani, C.F. Cerofolini. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4202 (1998).
- [47] D.M. Follstaedt. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1116 (1993).
- [48] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, D.C. Jacobson. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1643 (1993).
- [49] S.M. Myers, D.M. Follstaedt, H.J. Stein, W.R. Wampler. *Phys. Rev. B*, **45**, 3914 (1992).
- [50] C.F. Cerofolini, L. Meda, R. Balboni, F. Corni, S. Frabboni, G. Ottaviani, R. Tonini, M. Anderle, R. Canteri. *Phys. Rev. B*, **46**, 2061 (1992).
- [51] R.N. Hall. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-31**, 320 (1984).
- [52] S.J. Jeng, G.S. Oehrlein. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1912 (1987).
- [53] J. Wong-Leung, C.E. Ascheron, M. Petravic, R.G. Elliman, J.S. Williams. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1231 (1995).
- [54] X. Lu, N.W. Cheung, M.D. Strathman, P.K. Chu, B. Doyle. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1804 (1997).
- [55] M. Bruel. *Electron. Lett.*, **31**, 1201 (1995).
- [56] A.-J. Auberton-Herve. *Sol. St. Technol.*, **37**, 89 (1994).
- [57] S. Bengtsson. *J. Electron. Mater.*, **21**, 841 (1992).
- [58] C.M. Varma. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3519 (1997).
- [59] W.K. Chu, R.H. Kastl, R.F. Lever, S.F. Mader, B.J. Masters. *Phys. Rev. B*, **16**, 3851 (1977).
- [60] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C.D. Jong, A. van Veen. *Nucl. Instr. Meth. B*, **27**, 417 (1987).
- [61] Q.-Y. Tong, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gosele, T.-H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1390 (1997).
- [62] A. Agarwal, T.E. Haynes, V.C. Venezia, O.W. Holland, D.J. Eaglesham. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1086 (1998).
- [63] L.D. Cioccio, Y. Le Tiec, F. Letertre, C. Jaussand, M. Bruel. *Electron. Lett.*, **32**, 1144 (1996).
- [64] L.D. Cioccio, Y. Le Tiec, C. Jaussand, E. Hugonnard-Bruyere, M. Bruel. *Mater. Sci. Forum*, **264-268**, 765 (1998).
- [65] Q.-Y. Tong, T.-H. Lee, L.-J. Huang, Y.-L. Chao, U. Gosele. *Electron. Lett.*, **34**, 407 (1998).
- [66] E. Jalaguir, B. Aspar, S. Pocas, J.F. Michaud, M. Zussy, A.M. Papon, M. Bruel. *Electron. Lett.*, **34**, 408 (1998).
- [67] H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 889 (1988).
- [68] M.H.F. Overwijk, J. Politiek, R.C.M. Kruijff, P.C. Zalm. *Nucl. Instr. Meth. B*, **96**, 257 (1995).
- [69] C.J. Barbero, J.W. Corbett, C. Deng, Z. Atzmon. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3012 (1995).
- [70] W. Skorupa, R. Kogler, K. Schmalz, P. Gaworzewski, G. Morgenstren, H. Syhre. *Nucl. Instr. Meth. B*, **74**, 70 (1993).
- [71] P.A. Stolk, J.L. Benton, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, J.-Y. Cheng, J.M. Poate, S.M. Myers, T.E. Haynes. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 51 (1995).
- [72] S.M. Myers, D.M. Bishop, D.M. Follstaedt, H.J. Stein, W.R. Wampler. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **283**, 549 (1993).
- [73] J. Wong-Leung, E. Nygen, J.S. Williams. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 416 (1995).
- [74] S.M. Myers, G.A. Petersen. *Phys. Rev. B*, **57**, 7015 (1998).
- [75] S.A. McHugo, E.R. Weber, S.M. Myers, G.A. Petersen, J. Electrochem. Soc., **145**, 1400 (1998).
- [76] S.A. McHugo, E.R. Weber, S.M. Myers, G.A. Petersen. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3060 (1996).
- [77] S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola. *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Heidelberg, Springer Verlag, 1992).
- [78] S.M. Myers, D.M. Follstaedt, D.M. Bishop. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **316**, 53 (1994).
- [79] S.M. Myers, G.A. Petersen, C.H. Seager. *J. Appl. Phys.*, **80**, 3717 (1996).
- [80] V.V. Kozlovski, L.F. Zakharenkov. *Rad. Eff. Def. Sol.*, **138**, 75 (1996).
- [81] V.V. Kozlovski, L.F. Zakharenkov, T.I. Kol'chenko, V.M. Lomako. *Rad. Eff. Def. Sol.*, **138**, 63 (1996).
- [82] В.В. Козловский. *Поверхность*, **8**, 66 (1997).
- [83] В.А. Дидик, В.В. Козловский, Р.Ш. Малкович, Е.А. Скорятина. *ФТТ*, **40**, 2189 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Modification of semiconductors by proton beams

V.V. Kozlovski, V.A. Kozlov*, V.N. Lomasov

St.Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract This work presents a review of progress in proton beam modification of semiconductors: proton-enhanced diffusion, ion beam mixing and porous layers formation. It has been shown that the method of modification in question (the doping) opens up new vistas in monitoring properties of semiconductor materials and devices against methods of the conventional doping such as diffusion, epitaxy and ion implantation.