

# Скрытые наноразмерные дефектные слои, сформированные в кристаллах Si и SiC высокодозной имплантацией протонов

© В.А. Козлов, В.В. Козловский\*<sup>¶</sup>, А.Н. Титков, М.С. Дунаевский, А.К. Крыжановский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 апреля 2002 г. Принята к печати 15 апреля 2002 г.)

Проведено исследование скрытых наноразмерных дефектных слоев, сформированных в кристаллах Si и SiC имплантацией водорода с энергией 50 и 100 кэВ. Показана высокая чувствительность использованного метода атомно-силовой микроскопии для обнаружения начальных стадий развития водородсодержащих пор и микротрещин в подповерхностных слоях облученных кристаллов, а также для исследования процессов расслаивания кристаллов вдоль плоскости микротрещин. В результате были получены количественные критерии условий создания скрытых дефектных слоев в исследованных кристаллах, необходимые для реализации процессов блистеринга и „Smart-Cut“.

## 1. Введение

В настоящее время скрытые наноразмерные дефектные слои (СНДС), создаваемые в полупроводниковых кристаллах имплантацией протонов, являются объектом интенсивного изучения. Интерес к СНДС обусловлен возможностью их широкого практического использования при изготовлении полупроводниковых материалов и приборов. В частности, явление прецизионного расслаивания при отжиге облученных кристаллов вдоль плоскости СНДС в настоящее время успешно используется в новой технологии изготовления структур „кремний-на-изоляторе“, получившей название „Smart-Cut“ [1], которая также может быть применена в технологии других материалов (Ge, GaAs, SiC и т.д.) [2]. Основными методами исследования СНДС являлись до сих пор методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также сканирующей туннельной микроскопии. В настоящей работе представлены результаты по атомно-силовой микроскопии (АСМ) приповерхностных слоев кристаллов Si и SiC, содержащих СНДС.

## 2. Эксперимент

В экспериментах использовались пластины *p*-Si (100) КДБ-40 и *n*-Si КЭФ-4.5, имеющие химико-механически полированные поверхности, и пластины *n*-SiC-6Н, поверхность которых полировалась механическим способом с использованием алмазной пасты с размером зерна 0.1 и 2 мкм. Имплантация протонов в образцы проводилась при комнатной температуре с энергией протонов  $E_1 = 50$  кэВ и  $E_2 = 100$  кэВ в диапазоне доз от  $10^{15}$  до  $6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Постимплантационный отжиг облученных образцов осуществлялся в инертной атмосфере в диапазоне температур 300–900°С.

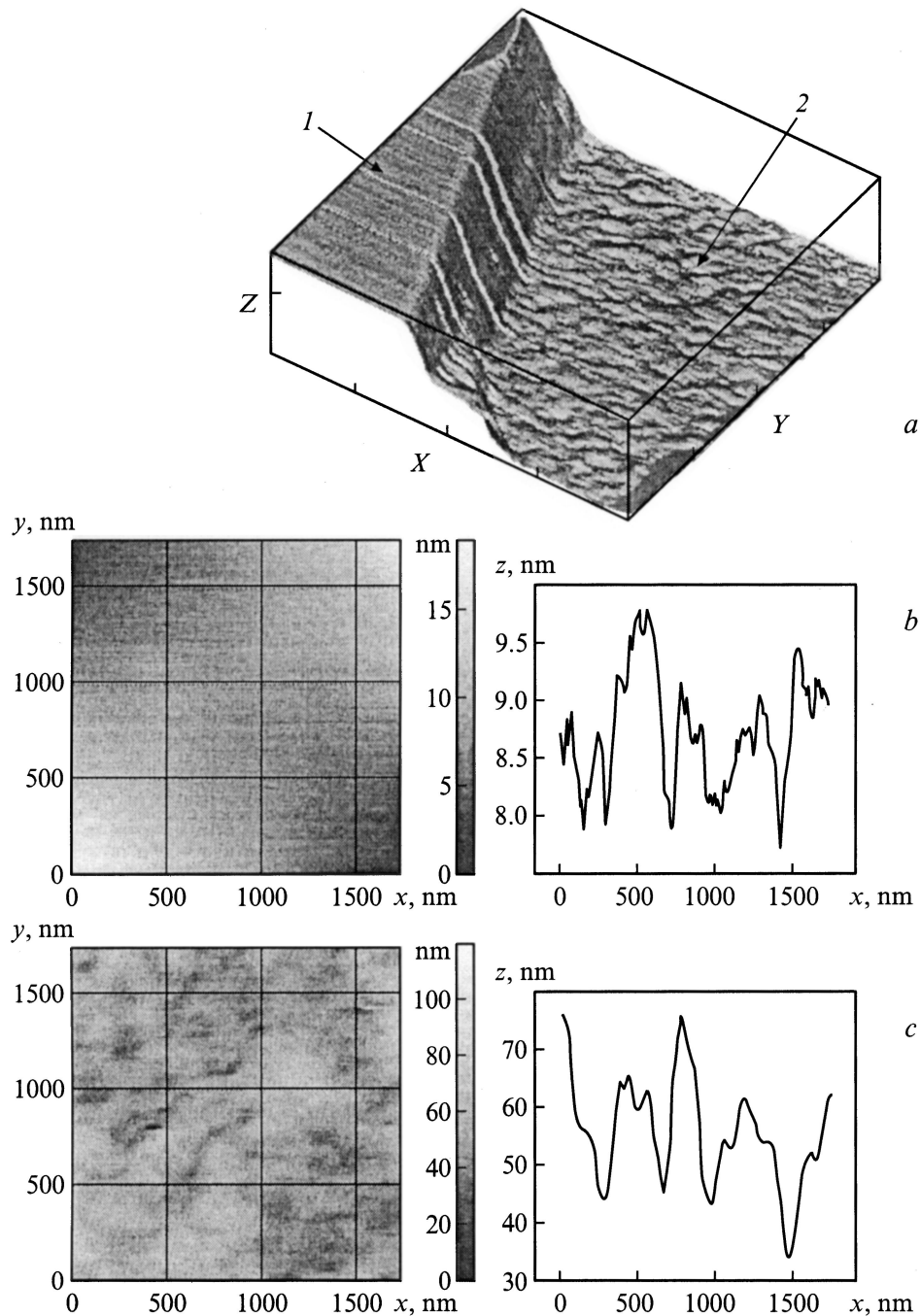
Исследование морфологии поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа Р4 SPM фирмы НТ-MDT. В ходе выполнения настоящей работы апробирована методика контроля параметров СНДС в кремнии и карбиде кремния, созданных имплантацией протонов. Методика основана на сканирующей атомно-силовой микроскопии поверхности и сколов облученных кристаллов с последующей статистической обработкой результатов измерений. Методика обеспечивает возможность определения глубины залегания и толщины СНДС, а также размера пор и микротрещин, выявление слоев аморфизированного материала в кристаллах SiC и определение толщины слоев SiO<sub>2</sub> на поверхности образцов.

## 3. Экспериментальные результаты

В результате исследований морфологии поверхности облученных образцов установлено, что во всем диапазоне исследованных доз имплантация протонов в карбид кремния не приводила к изменению формы поверхности, уровня микро- и макрошероховатости пластин SiC. Пластины SiC, полированные алмазными пастами с размером зерна 0.1 мкм, имели среднеквадратичный уровень шероховатости поверхности  $R_a \approx (0.5–0.8)$  нм, что позволяет использовать их для процесса твердофазного сращивания в технологии „Smart-Cut“. Аналогичные результаты были получены и для пластин Si: среднеквадратичный уровень микрошероховатости  $R_a$  и форма поверхности пластин не изменялись после имплантации вплоть до доз облучения  $\approx 1.0 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при величине  $R_a \approx (0.1–0.2)$  нм.

При дозах имплантации более  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> для образцов *p*-Si наблюдался блистеринг поверхности кристаллов Si: „вздутие“ и отслаивание чешуек материала вдоль плоскости скрытого нарушенного слоя после имплантации без проведения дополнительного постимплантационного отжига (рис. 1). Для образцов *n*-Si и *n*-SiC непо-

<sup>¶</sup> E-mail: kozlovski@tuexph.stu.neva.ru

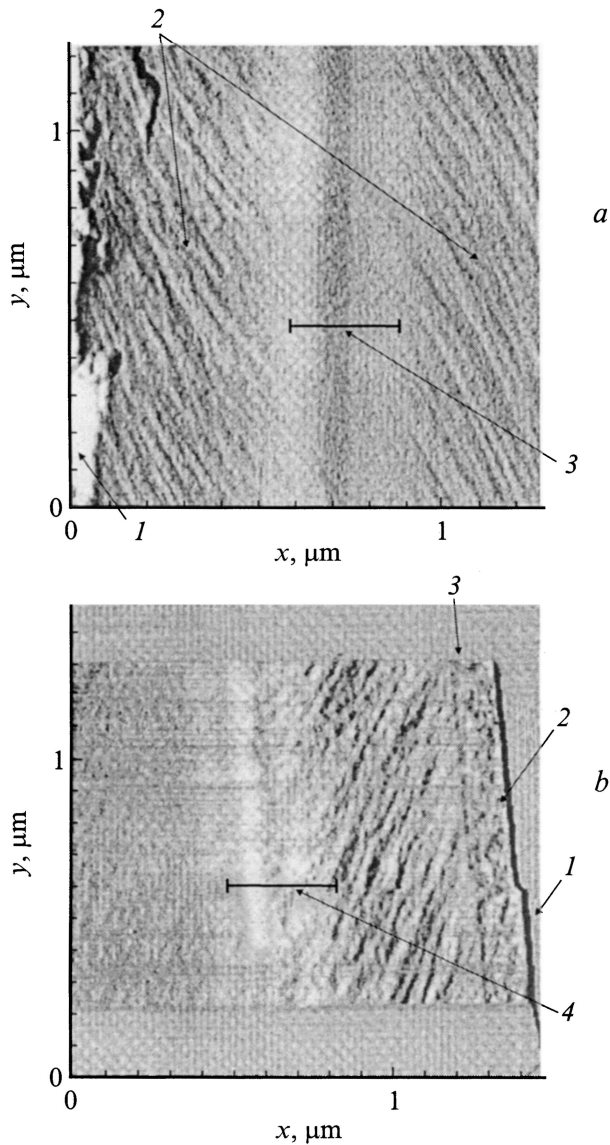


**Рис. 1.** Полученная методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфология поверхности *p*-Si, облученного протонами с энергией 100 кэВ и дозой  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . *a* — АСМ изображение поверхности кристалла (1) с участком, на котором имело место отслоение поверхностного слоя кремния вдоль СНДС плоскости (2), *b* — АСМ изображение и профиль участка облученной поверхности, *c* — АСМ изображение и профиль участка с отслоившимся поверхностным слоем кремния.

средственно после облучения блистеринг поверхности не наблюдался; этот процесс имел место для образцов *n*-Si и *n*-SiC только после отжига облученных образцов.

На рис. 2, *a* представлено атомно-силовое изображение скола образца SiC, прошедшего имплантацию водорода с энергией  $E = 100 \text{ кэВ}$  и дозой  $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . В области остановки ионов водорода на глубине

$\approx 650 \text{ нм}$  наблюдается слой аморфизированного облучением материала. В этой области толщиной  $\approx 300 \text{ нм}$  скол образца SiC имеет сравнительно гладкую волнообразную поверхность и не имеет регулярных ступенек, характерных для областей кристаллического материала. Волнообразный профиль поверхности в этом слое свидетельствует о наличии полей упругих напряжений



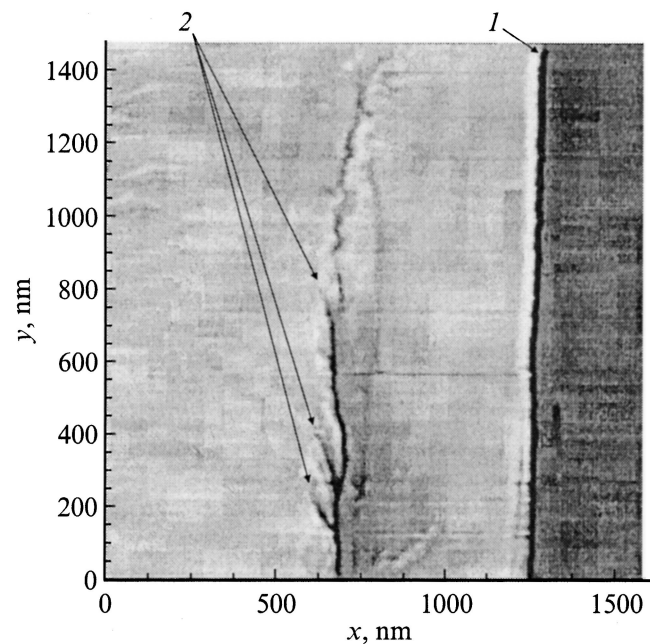
**Рис. 2.** АСМ изображение скола пластины SiC, прошедшей: *a* — высокодозную имплантацию протонов: 1 — поверхность, 2 — кристаллический SiC, 3 — аморфизированная область; *b* — окисление и последующую высокодозную имплантацию протонов: 1 — поверхность, 2 — слой окисла, 3 — граница окисла, 4 — аморфизированная область.

в этой области кристалла. Аналогичная картина скрытого нарушенного слоя представлена на рис. 2, *b* для образца 6H-SiC, имеющего слой окисла на облученной поверхности. Из рисунка видно, что на сколе слой SiO<sub>2</sub> также имеет „гладкую“ (без ступеней) поверхность с четко прослеживаемым интерфейсом Si-SiO<sub>2</sub>. Для образцов Si, прошедших имплантацию протонов, слой аморфизованного материала в области остановки протонов не выявляется методами АСМ даже при высоких дозах имплантации ( $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ).

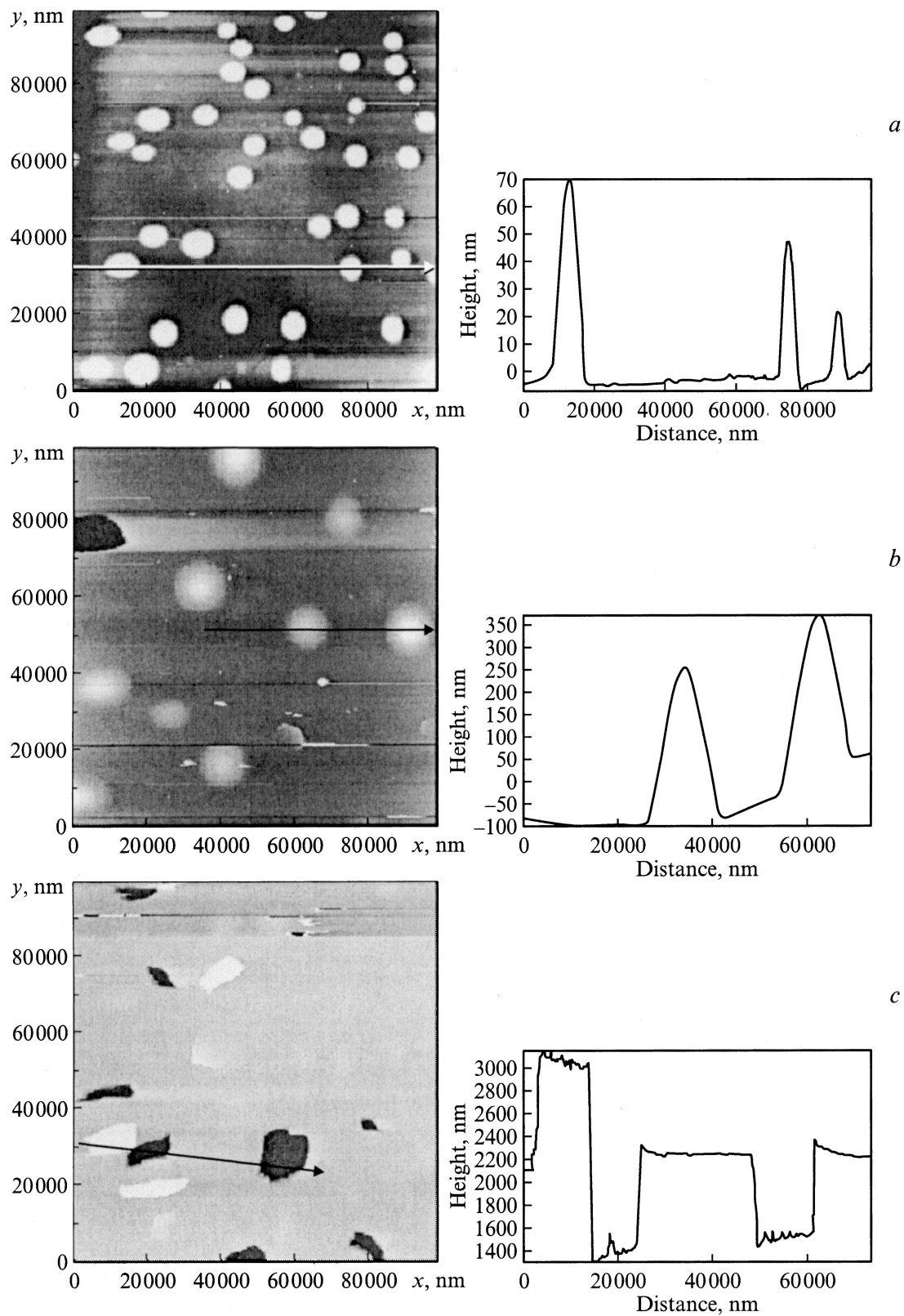
Однако начиная с доз имплантации протонов  $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и выше в образцах *p*-Si четко просмат-

ривался слой с нанопорами и сеткой микротрещин (рис. 3), развивающихся в плоскости СНДС и приводящих в конечном итоге к отслаиванию чешуек Si микронных размеров вдоль плоскости СНДС с сеткой микротрещин. Поверхность кристалла в плоскости, по которой произошло отслоение чешуйки, имеет типичное значение микрошероховатости  $R_a \approx 3 \text{ нм}$ , а толщина отслоенной „чешуйки“ составляет  $(0.8-0.9) R_p$  (где  $R_p$  — проецированный пробег протонов в материале). Толщина „отсеченного“ слоя полупроводника может быть измерена с высокой точностью как при сканировании поверхности кристалла после блистеринга по глубине впадин в месте отслаивания чешуек материала, так и на сколе образца по глубине залегания слоя микротрещин.

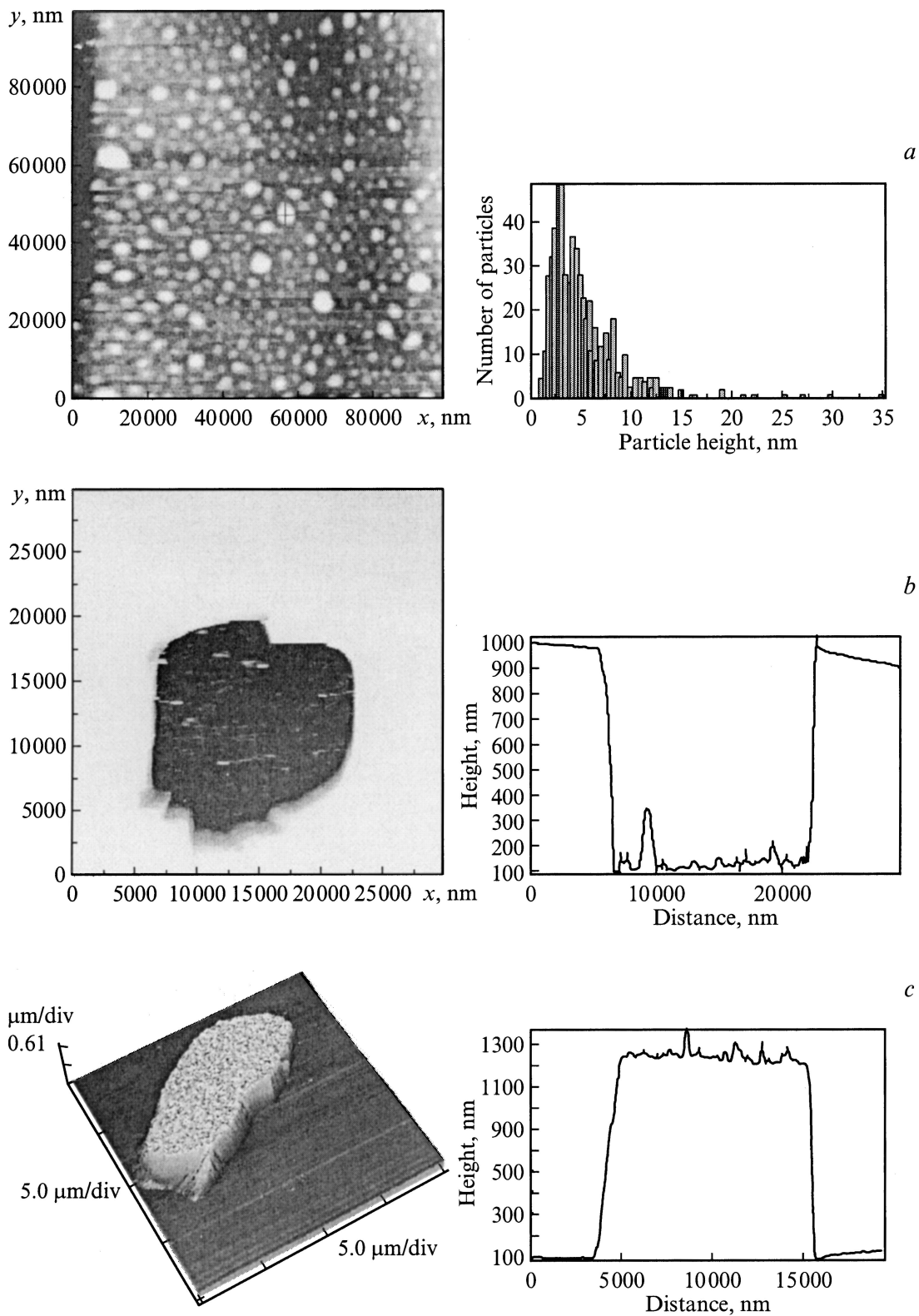
Дефектность отслаиваемой пленки полупроводника и возможность ее аморфизации при протонном облучении до сих пор является предметом оживленных дискуссий. Считается, что для реализации фазового перехода монокристалл-аморфное состояние необходимо достижение критической концентрации многовакансионных комплексов  $\approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [3]. Такая концентрация при облучении ионами средних и тяжелых масс достигается за счет пространственного разделения вакансий и межузельных атомов в пределах разупорядоченной области, создаваемой одним ионом, либо при перекрытии таких областей. Механизмы пространственного разделения пар Френкеля оказываются разными для квазипервичных, коагуляционных и гетерогенных процессов [4]. Поэтому доза и накопленный уровень первичных дефектов, начиная с которых устанавливается квазиравновесие между эффективной скоростью введения дефектов



**Рис. 3.** АСМ изображение возникновения микротрещин 2 в плоскости СНДС на сколе пластины *p*-Si, после облучения поверхности пластины 1 протонами.



**Рис. 4.** Динамика роста блистеров в облученном *n*-Si при постимплантационном отжиге при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  в течение, мин: *a* — 30, *b* — 60 и *c* — 540. Справа от АСМ изображений приведены профили, проведенные через характерные топографические особенности поверхности. Стрелками на АСМ изображениях показаны линии, вдоль которых были получены профили.

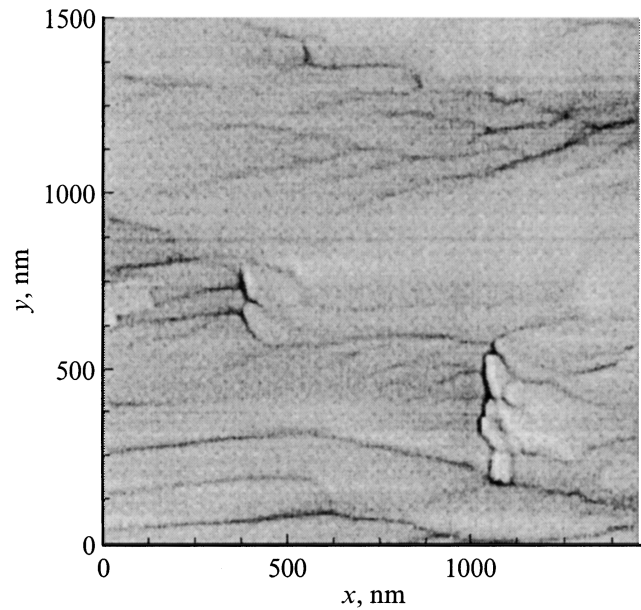


**Рис. 5.** *a* — АСМ изображение поверхности Si и распределение блистеров по высоте после высокодозной имплантации протонов и отжига в течение 30 мин при  $T = 475^\circ C$ , *b* — изображение впадины, образовавшейся после отслаивания чешуйки верхнего слоя кремния и ее профиль, *c* — изображение одной из отслоившихся чешуек и ее профиль.

и эффективной скоростью их аннигиляции, также будут различными. Возможно, что указанное квазиравновесие может наступать в условиях, когда общее количество дефектов и их набор еще не достигали уровня, необходимого для перехода полупроводника в аморфное состояние. Экспериментально этот вывод подтверждается тем фактом, что, например, в кремнии для легких ионов (водорода и гелия) не удалось зарегистрировать многовакансионные комплексы вплоть до дозы облучения  $\approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре облучения [5]. В принципе реализуемы условия, при которых возможны отклонения от общего правила. Например, если есть области, избранно геттерирующие вакансионные дефекты за счет полей упругих напряжений (например, граница раздела Si-SiO<sub>2</sub>), то за счет эффекта накопления критическая концентрация многовакансионных комплексов может быть достигнута, и аморфный слой образуется. Другая возможность — использование мощных импульсных пучков протонов, при которых резко изменяются механизмы пространственного разделения пар Френкеля. Именно этим обстоятельством объясняется, по-видимому, наблюдавшаяся недавно в работе [6] аморфизация кремния пучками протонов с огромной импульсной интенсивностью ( $40 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) при интегральных дозах облучения  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . В то же время облучение кремния малоинтенсивными ( $< 10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) непрерывными пучками до доз  $(6-8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  не приводит, по нашим данным и данным работы [7], к аморфизации кремния. Наблюдаемое же в данной работе явление аморфизации другого полупроводника — карбида кремния при сравнительно невысоких токах пучка протонов ( $< 5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) свидетельствует, по-видимому, об особенностях разделения первичных радиационных дефектов в карбиде кремния, приводящих к накоплению достаточной для аморфизации полупроводника концентрации многовакансионных комплексов.

Нами изучено влияние условий отжига на характер СНДС. На рис. 4 представлена динамика роста блистеров в облученном *n*-Si при низкотемпературном ( $500^\circ\text{C}$ ) отжиге. При времени отжига 30 мин блистеры имеют среднюю высоту до 100 нм и диаметр  $\approx 10 \text{ мкм}$ ; при увеличении времени отжига до 60 мин наблюдается „вздутие“ блистеров — средняя высота увеличивается до 1 мкм, а диаметр до  $\approx 20 \text{ мкм}$ ; при дальнейшем увеличении времени отжига наблюдается отслаивание чешуек материала и образование „впадин“. На рис. 5 представлен пример полученных результатов. На рис. 5, *a* дано изображение поверхности Si с блистерами и распределение блистеров по высоте; на рис. 5, *b* представлена впадина на поверхности Si, образовавшаяся после отслаивания чешуйки верхнего слоя кремния и ее профиль; на рис. 5, *c* дано изображение одной из отслоившихся чешуек и ее профиль.

Нами проведена работа по определению оптимальных условий (доз) облучения, необходимых для реализации процесса „Smart-Cut“ в различных полупроводниках. В результате исследований отжига облученных образцов



**Рис. 6.** АСМ наблюдение на сколе имплантированного кристалла SiC сетки микротрещин в приповерхностной области. Микротрещины развиваются при постимплантационном отжиге кристалла в направлении к облученной протонами поверхности, а не в плоскости СНДС.

показано, что требуемый для успешной реализации процесса „Smart-Cut“ уровень дозы имплантации протонов с энергией в диапазоне 50–100 кэВ составляет величину  $(5-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (для *p*-Si),  $(0.8-1.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (для *n*-Si) и  $(0.5-1.0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (для *n*-SiC-6H).

Нами проведено сравнительное исследование влияния типа проводимости на особенности блистеринга и расслаивания кристаллов кремния с разным типом проводимости и карбида кремния, прошедших имплантацию протонов и постимплантационный отжиг. Показано, что блистеринг и расслаивание наблюдаются в том случае, когда доза имплантации протонов превышает некоторый минимальный пороговый уровень. Этот уровень  $\Phi_{\text{min}}$  зависит от типа проводимости кристалла и от энергии имплантируемых ионов водорода. Для *n*-Si, облученного протонами с энергиями 50–100 кэВ, он составляет величину  $\approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , тогда как для исследованных кристаллов *n*-Si величина  $\Phi_{\text{min}} \approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . При этом динамика развития процессов блистеринга и расслаивания кристаллов вдоль плоскости СНДС во время постимплантационного отжига также различается в образцах Si с различным типом проводимости. При одинаковых режимах и дозах имплантации протонов в Si развитие блистеров и отслаивание пленки Si для кристаллов *n*-типа проводимости происходит существенно медленнее (в 5–10 раз) в сравнении с *p*-Si при одинаковой температуре отжига (в диапазоне  $400-600^\circ\text{C}$ ). Для осуществления равенства скоростей развития этих процессов *n*-Si требует более высокой температуры отжига. Так как решающую роль в развитии процессов

расслаивания кристаллов вдоль плоскости СНДС играют процессы миграции (диффузии) водорода и образования вакансионно-водородных комплексов [8,9], следует предположить, что выявление в данной работе особенности блистеринга в *p*-Si и *n*-Si связаны либо с различиями в кинетике миграции атомарного водорода, либо с различиями в энергиях активации процессов образования вакансионно-водородных комплексов в кремнии с различным типом проводимости. Различия в кинетике миграции могут быть связаны с различиями в зарядовом состоянии водорода в зависимости от положения уровня Ферми в материале, т. е. от типа проводимости и степени легирования кристалла. Различия в энергиях активации процессов образования водородсодержащих комплексов в значительной степени определяются составом легирующих и „фоновых“ примесей в кристалле и, в частности, легированием *p*-Si бором [9].

В сравнении с „низкотемпературным“ блистерингом кристаллов Si, для карбида кремния блистеринг наблюдался только при проведении постимплантационного отжига облученных образцов при температуре 800–900°С. Более высокая температура отжига, необходимого для развития процессов расслаивания кристалла SiC вдоль плоскости СНДС, определяется более высоким значением энергии активации этого процесса ( $> 3 \text{ эВ}$ ) в SiC, а также существенно меньшими коэффициентами диффузии атомарного водорода [10]. Еще одной особенностью процесса расслаивания кристаллов SiC в сравнении с Si являлся обнаруженный эффект подавления блистеринга в образцах SiC, прошедших имплантацию протонов с дозой более  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Данный эффект, по нашему мнению, обусловлен эффектом аморфизации карбида кремния в области СНДС, препятствующим формированию плоских двумерных вакансионно-водородных дефектов, наблюдающихся только в кристаллическом материале и являющихся основным начальным звеном в развитии микротрещин в плоскости СНДС. Таким образом, для карбида кремния характерно наличие как нижнего, так и верхнего предела по дозе имплантации водорода, необходимой для блистеринга и реализации технологии „Smart-Cut“.

Нами впервые проведено исследование влияния степени механических нарушений поверхности пластин SiC на динамику развития микротрещин и блистеринг. Показано, что для пластин SiC, поверхность которых полировалась механически алмазными пастами с размером зерна 2 мкм, получить расслаивание пластин и блистеринг не представляется возможным. Причиной данного факта является наличие механических нарушений в приповерхностном слое кристаллов, вызванных механической полировкой. Глубина нарушенного слоя в этом случае равна по порядку величины размерам зерна полировальной пасты и имплантация водорода (при  $E = 100 \text{ кэВ}$  проецированный пробег составляет 0.65 мкм) происходит в механически нарушенный слой. При проведении постимплантационного отжига развитие микротрещин в таком слое происходит преимуще-

ственно в направлении к поверхности кристалла (рис. 6) вдоль механических нарушений, обусловленных полировкой. Таким образом, исходные механические нарушения кристалла также подавляют развитие микротрещин вдоль плоскости СНДС.

Для образцов SiC, полированных алмазными пастами с размером зерна  $\leq 0.1 \text{ мкм}$ , слой с механическими нарушениями от полировки имел толщину  $\sim 0.1 \text{ мкм}$ . В этом случае имплантация водорода с энергией  $E = 100 \text{ кэВ}$  приводила к формированию СНДС на глубине, существенно большей глубины механических нарушений. Поверхностный нарушенный полировкой слой не оказывал при этом влияния на процесс развития микротрещин вдоль плоскости СНДС и не сказывался на блистеринге и расслаивании пластин. Таким образом, для успешной реализации процесса „Smart-Cut“ при изготовлении „SOI“-материалов скрытые нанопористые слои необходимо создавать на глубине, существенно превышающей глубину механических повреждений поверхности полупроводниковых пластин.

## 4. Заключение

В результате исследований АСМ методом СНДС, сформированных в кристаллах Si и SiC имплантацией водорода с энергией 50 и 100 кэВ, показана высокая чувствительность АСМ для обнаружения начальных стадий развития водородсодержащих пор в СНДС. АСМ исследования облученных поверхностей и пересекающих их сколов позволяют непосредственно наблюдать и изучать развитие пор и инициированное порами возникновение микротрещин в СНДС. АСМ исследования на сколах позволяют также выявлять сложившуюся структуру приповерхностных областей: слой поверхностного окисла, непосредственно слой СНДС на глубине остановки ионов водорода и окружающую его в SiC аморфизованную область. В результате были получены точные количественные критерии создания слоев СНДС в исследованных кристаллах. Для карбида кремния обнаружено наличие как нижнего, так и верхнего предела по дозе имплантации водорода, необходимой для блистеринга и реализации технологии „Smart-Cut“.

Для кремния впервые обнаружено, что процессы блистеринга и расслаивания зависят от типа проводимости материала. Высказано предположение о том, что особенности блистеринга в *p*-Si и *n*-Si связаны с различиями в кинетике миграции атомарного водорода и энергиях активации процессов образования вакансионно-водородных комплексов в кремнии с различным типом проводимости. Для карбида кремния характерно наличие как нижнего, так и верхнего предела по дозе имплантации водорода, необходимой для блистеринга и реализации технологии „Smart-Cut“.

## Список литературы

- [1] M. Bruel. *Electron. Lett.*, **31**, 1201 (1995).
- [2] В.В. Козловский, В.А. Козлов, В.Н. Ломасов. *ФТП*, **34**, 129 (2000).
- [3] Н.Н. Герасименко. *Тр. Первой Московской межд. школы физики ИТЭФ* (Звенигород, УФН, 1998) с. 173.
- [4] А.И. Баранов. В сб.: *Радиационные эффекты в полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1979) с. 28.
- [5] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).
- [6] В.Р. Галахов, И.В. Антонова, С.Н. Шамин, В.И. Аксенова, В.И. Ободников, А.К. Гутаковский, В.П. Попов. *ФТП*, **36**, 598 (2002).
- [7] П.А. Александров, Е.К. Баранова, И.В. Баранова, В.В. Бударягин, В.Л. Литвинов, В.А. Резвов, Л.И. Юдин. *Тр. XI Междунац. совещ. „Радиационная физика твердого тела“* (Севастополь, МИЭМ, 2001) с. 351.
- [8] Q.-Y. Tong, R.B. Bower. *MRS Bulletin*, December 1998, p. 40.
- [9] F.A. Reboredo, S.T. Pantefides. *Sol. St. Phenomena*, **69–70**, 83 (1999).
- [10] В.В. Козловский, В.А. Козлов. *ФТП*, **33**, 1409 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

## Buried nanoscale defective layers created in Si and SiC crystals by a high dose proton implantation

V.A. Kozlov, V.V. Kozlovski\*, A.N. Titkov,  
M.S. Dunaevskii, A.K. Kryganovskii

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

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Buried nanoscale defective layers (BNDL) created in Si and SiC crystals by 50 and 100 keV proton implantation were investigated by atomic force microscopy (AFM). A high sensitivity of the AFM technique for the observation and characterization of hydrogen induced cavity formation, microcrack growth in BNDL was shown for surface and cross-sectional mode of AFM-measurements. Cross-sectional AFM-measurements make it possible also to reveal the real structure of subsurface layers: oxidized surface layer, BNDL and amorphous layer in SiC-crystals. As a result of AFM investigations the exact quantitative criterions of BNDL formation in tested crystals were obtained. Specifically, among their number it was shown for the first time that hydrogen-induced processes of surface blistering and exfoliation depends on type of crystal conductivity. A suggestion has been made that features of blistering in *p*-Si and *n*-Si crystals are connected with distinctions in kinetics of atomic hydrogen migration and in activation energy of hydrogen-vacancy complex formation in silicon with different type of conductivity.