

06;08

## Ионный синтез структур „кремний на изоляторе“ со свинцово-силикатным изолирующим слоем

© Э.Ю. Бучин, Ю.И. Денисенко

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия  
E-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2021 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2021 г.

Принято к публикации 27 апреля 2021 г.

Исследован процесс ионного синтеза структур „кремний на изоляторе“, основанный на последовательной имплантации ионов кислорода и стеклообразователя в кремниевые подложки. В качестве стеклообразователя использованы ионы свинца. Рассмотрены особенности формирования скрытого силикатного слоя при постимплантационном отжиге. Измерены вольт-амперные характеристики синтезированных структур, а также удельные электрические сопротивления изолятора и приборного слоя кремния.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, стеклообразователь, высокотемпературный отжиг, силикатный изолятор, вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51188.18773

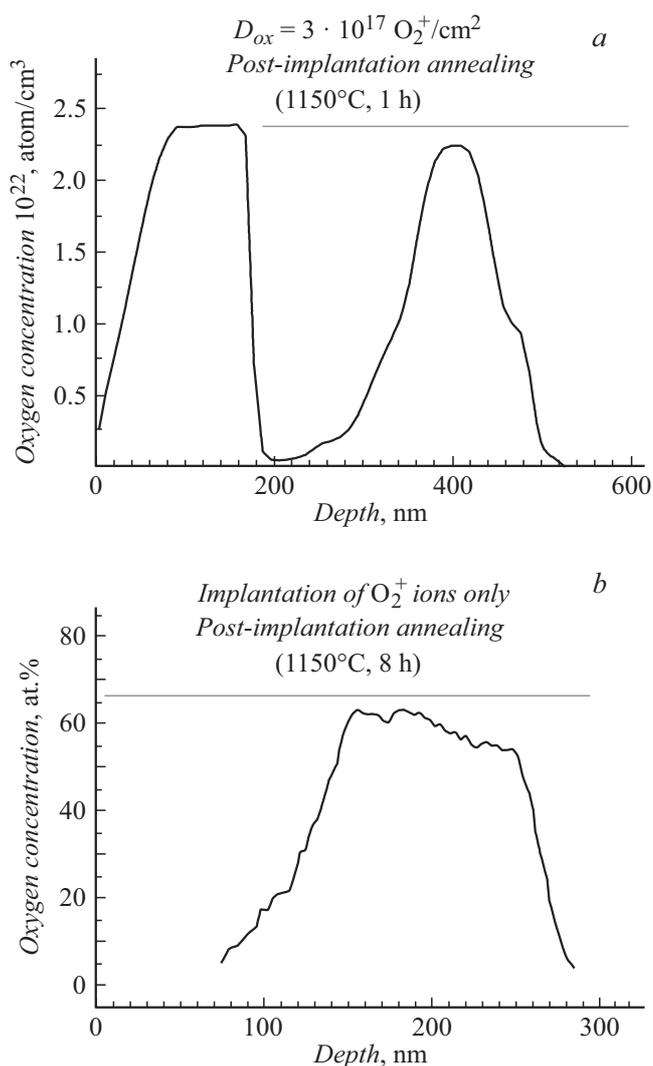
Структуры „кремний на изоляторе“ (КНИ) используются в микроэлектронике для создания приборов, устойчивых к радиационному воздействию. Кроме того, они становятся все более востребованным материалом в области МЭМС (микроэлектромеханических систем) и при создании микрофотонных чипов [1]. Одним из базовых промышленных методов получения структур КНИ является SIMOX-процесс (separation by implantation of oxygen). Он основан на прямом синтезе в кремниевых пластинах скрытых оксидных слоев при имплантации ионов кислорода и последующем длительном высокотемпературном отжиге (1350°C в течение 4 h и более) [2]. Для формирования стехиометрического диоксида кремния доза имплантированного кислорода должна составлять  $1.2 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , энергия ионов в пределах 150–200 keV определяет глубину залегания изолирующего слоя. Технология хорошо отработана, получаемые структуры имеют высокое качество, однако они являются дорогостоящими по причине больших энергетических затрат при производстве. С целью снижения стоимости структур КНИ нами была предложена модификация этого процесса [3]. Суть ее состоит в переходе на синтез скрытого силикатного слоя вместо оксидного. При этом дополнительно к достехиометрической дозе кислорода в кремний на ту же глубину имплантируется стеклообразующий агент, в этом качестве ранее были опробованы ионы бора и фосфора. Исследования показали, что таким образом термический бюджет процесса может быть снижен более чем на порядок, поскольку силикатный слой при отжиге формируется достаточно быстро и при меньших температурах.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования ионов свинца в качестве стеклообразующего агента при синтезе структур КНИ. Выбор обусловлен тем, что этот металл и его соединения

обладают высокой устойчивостью к длительному (а не только скоротечному) воздействию рентгеновского и радиоактивного излучений. Кроме того, свинцово-силикатные слои обладают рядом оптических свойств, представляющих интерес для микрофотоники (низким поглощением в видимой области спектра, высокой нелинейной отражательной способностью) и проявляют фотохромный эффект [4].

В качестве основного оборудования использовались имплантеры „Везувий“ и K2MeV фирмы HVEE, а также диффузионные печи проточного типа с кварцевыми трубами. Профили пространственного распределения свинца и кислорода в образцах определялись методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS-4F с использованием первичных пучков ионов  $\text{O}_2^+$  и  $\text{Ar}_2^+$  соответственно. Послойный оже-анализ содержания кислорода и кремния проводился на установке РНИ 660 Perkin Elmer с использованием первичных пучков ионов азота  $\text{N}_2^+$ . Электрические характеристики синтезированных структур измерялись с помощью специализированного стенда. В качестве эталона сравнения применялись High Dose SIMOX-структуры со скрытым оксидным слоем толщиной 370 nm.

В работе использовались кремниевые пластины марки КЭФ-4.5(100). Имплантация молекулярных ионов кислорода проводилась при температуре 550°C с энергией 130 keV в достехиометрической дозе  $3 \cdot 10^{17} \text{ O}_2^+/\text{cm}^2$ . Имплантация ионов свинца проводилась при комнатной температуре с энергией 1150 keV до набора дозы  $8 \cdot 10^{15} \text{ Pb}^+/\text{cm}^2$ . Максимумы профилей распределения кислорода и свинца пространственно совпадали на глубине 360 nm. После имплантации кремниевые пластины отжигались в среде аргона с кислородом в диапазоне температур 1025–1150°C. Параллельно отжигались кон-



**Рис. 1.** Концентрационные профили распределения кислорода в контрольных образцах. *a* — результаты ВИМС-анализа образца, отожженного при 1150°C в течение 1 h; *b* — результаты оже-анализа образца, отожженного при той же температуре в течение 8 h (поверхностный окисел удален). Горизонтальные линии соответствуют уровню содержания кислорода в стехиометрическом SiO<sub>2</sub>.

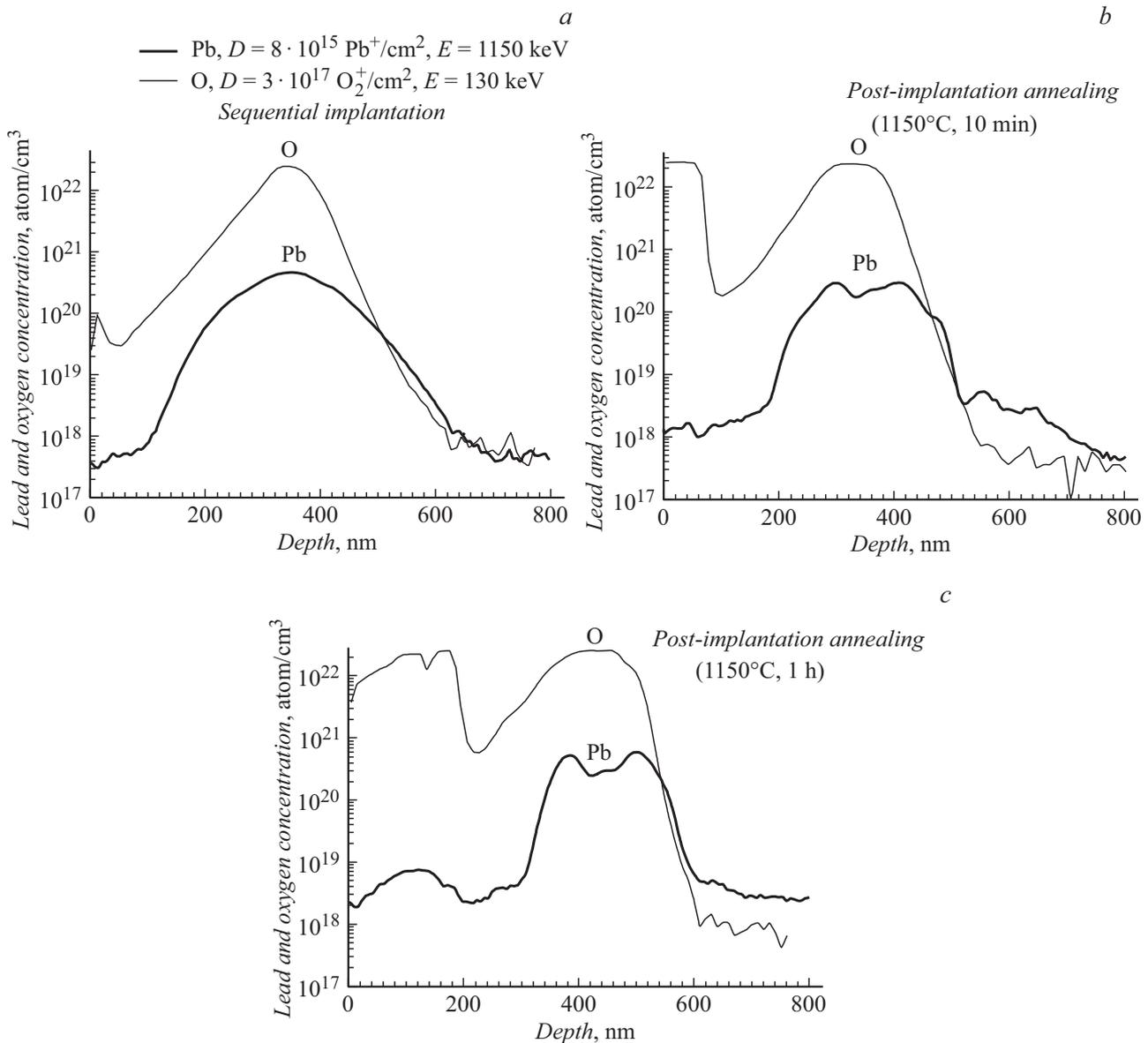
трольные структуры с имплантированным в той же дозе кислородом, но без свинца.

В ходе экспериментов было установлено, что в контрольных образцах даже после восьмичасовой выдержки при температуре 1150°C максимальная концентрация кислорода не достигала уровня, соответствующего стехиометрическому SiO<sub>2</sub>, т.е. сплошной однородный слой диоксида кремния не образовывался (рис. 1, *a, b*). Это объясняется следующим образом. Физической основой технологии SIMOX является процесс переконденсации преципитатов SiO<sub>x</sub>, образующихся при имплантации ионов кислорода в монокристаллический кремний. При температурах выше  $T_g$  (стеклования/размягчения) постепенно происходит формирование плотноупакованной си-

ликатной сетки. Этот процесс называется также остальдовским созреванием изолятора. Обусловлен он тем, что рассматриваемая система стремится к состоянию с минимальной поверхностной энергией. Для однокомпонентного силиката, например кварцевого стекла, температура размягчения составляет 1300°C [5], т.е. при выбранных нами режимах отжига диффузионная подвижность в скрытом слое являлась недостаточной для формирования плотноупакованной силикатной структуры в течение 8 h.

Имплантированные дополнительно к кислороду ионы свинца при той же температуре отжига (1150°C) инициировали этот процесс (рис. 2, *a–c*). Уже после 10 min выдержки образцов на ВИМС-профиле распределения кислорода (правый пик) наблюдалось образование характерного плато. Пик слева соответствует поверхностному окислу, который образовывался из-за наличия кислорода в проточной среде. При увеличении времени отжига до 1 h пик распределения свинца сужался, что отражало процесс уплотнения силикатного слоя. Смещение пиков кислорода и свинца с 360 до 420 nm объясняется утолщением поверхностного окисла. По дислокационным стокам происходила аутдиффузия небольшой части свинца к поверхности образцов. Это же явление ранее наблюдалось при использовании в качестве стеклообразователей ионов бора и фосфора. По данным ВИМС-анализа по мере дальнейшего увеличения времени отжига процесс уплотнения свинцово-силикатного слоя продолжался, при этом границы между изолятором и отсеченным кремнием становились все более резкими. Таким образом, ионы свинца выступили в роли активатора процесса формирования плотноупакованного силикатного слоя.

Рассмотрим причину, по которой это произошло. Основным структурным элементом силикатов являются тетраэдры [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, которые соединяются между собой вершинами в различных пространственных конфигурациях. В зависимости от того, как происходит процесс поликонденсации, различают островные, цепочечные, ленточные, слоевые и каркасные силикаты. В их состав, как правило, вводят окислы разных металлов в широком диапазоне концентраций с целью модификации физических свойств материалов. В этом качестве при изготовлении силикатов используют и оксиды свинца. Свинец, образуя пирамидальные группы [PbO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, может замещать ионы кремния в узлах силикатной сетки [6]. Поскольку энергия ковалентной связи Pb–O в несколько раз меньше энергии связи Si–O, температура размягчения получаемого материала при этом существенно снижается, что позволяет формировать его при меньших энергетических затратах. Например, температура размягчения свинцово-силикатных флинттов составляет 550–800°C, что намного ниже, чем у кварцевого стекла [5]. В бинарной системе SiO<sub>2</sub>–PbO область стеклообразования находится в диапазоне концентраций оксида свинца 0–70 mol.%.

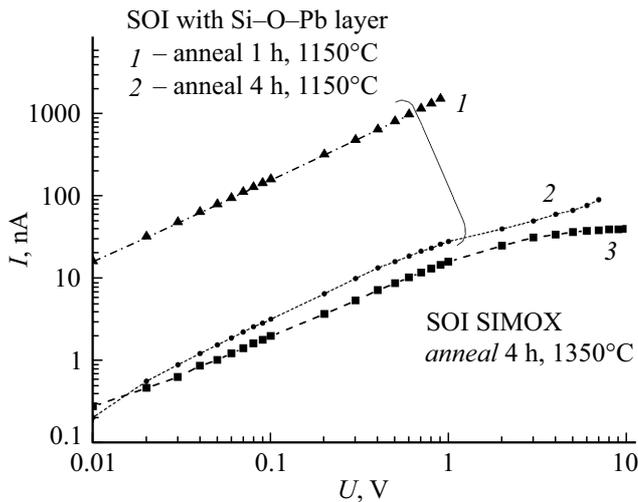


**Рис. 2.** ВИС-профили распределения кислорода и свинца в экспериментальных структурах. *a* — после имплантации до отжига; *b, c* — после отжига при температуре 1150°C в течение 10 min и 1 h соответственно.

Особенность экспериментальных структур КНИ состояла в том, что после отжига свинец в слое изолятора распределялся неоднородно. В области плато можно было различить несколько локальных максимумов. Наибольшая концентрация свинца регистрировалась на межслоевых границах, что может быть обусловлено зернограничной сегрегацией оксида свинца. Это явление характерно для гетерогенных систем, содержащих неоднородные области между соприкасающимися фазами [7]. Наблюдаемое распределение свинца в слое изолятора можно также объяснить спинодальным распадом твердого раствора  $\text{PbO}_x\text{-SiO}_x$  [8]. Это явление часто регистрируется в стеклах разного состава.

После отжига поверхностный окисел удаляли путем жидкостного травления. С использованием четы-

рехзондового метода было измерено удельное электрическое сопротивление отсеченного слоя кремния. Его величина составила  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ , что близко к исходному значению. Также сохранился *n*-тип проводимости, поскольку свинец является электрически нейтральной примесью в кремнии. Удельное сопротивление силикатного слоя измерялось поперек структуры с учетом профиля растекания тока. В образцах, выдержанных в течение 1 h при температуре 1150°C, его величина составила  $5 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . В образцах, отожженных в течение 4 h, удельное электрическое сопротивление силикатного слоя уже достигало величины  $3 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ , что соизмеримо с данными для образца, изготовленного по технологии SIMOX. Вольт-амперные характеристики экспериментальных структур КНИ показали хорошую



**Рис. 3.** Сравнение вольт-амперных характеристик экспериментальных структур КНИ со свинцово-силикатным изолятором (1, 2) и коммерческой SIMOX-структуры (3).

линейность изменения тока в диапазоне напряжений от 0 до 10 V (рис. 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований была показана возможность ионного синтеза новых структур КНИ, содержащих свинцово-силикатный изолятор. Изменяя дозу имплантируемого свинца, можно регулировать их радиационную устойчивость [9], а также оптические свойства скрытого силикатного слоя. По нашему мнению, данные структуры могут представлять интерес для разработчиков как в области микроэлектроники, так и в области микрофотоники.

### Благодарности

При исследовании использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“ (Facilities Sharing Centre „Diagnostics of Micro- and Nano Structures“).

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН по теме № 0066-2020-0003.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

[1] J. Mäkinen, T. Suni, in *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies*, 2nd ed. (Elsevier, 2015), p. 206–237. DOI: 10.1016/B978-0-323-29965-7.00007-510.1016/B978-0-323-29965-7.00007-5

[2] Y. Hoshino, G. Yachida, K. Inoue, T. Toyohara, J. Nakata, *AIP Adv.*, **6**, 065313 (2016). DOI: 10.1063/1.4954200  
 [3] S.A. Krivelevich, E.Yu. Buchin, Yu.I. Denisenko, R.V. Selyukov, *Proc. SPIE*, **6260**, 626007 (2006). DOI: 10.1117/12.677013  
 [4] N. Mythili, K.T. Arulmozhi, S. Sheik Fareed, *Optik*, **127**, 10817 (2016). DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.08.096  
 [5] *Стекло*, под ред. Н.Н. Павлушкина (Стройиздат, М., 1973).  
 [6] В.С. Постников, *Оптическое материаловедение* (Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, Пермь, 2013).  
 [7] А.Н. Смирнов, *ФММ*, **106** (1), 79 (2008). [Пер. версия: 10.1134/S0031918X08070107].  
 [8] И.И. Новиков, *Термодинамика спинодалей и фазовых переходов* (Наука, М., 2000).  
 [9] В.И. Арбузов, *Основы радиационного оптического материаловедения* (ИТМО, СПб., 2008).