

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ СКРЫТОГО СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СЛОЯ
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ© 2023 г. Э. Ю. Бучин¹, *, Ю. И. Денисенко¹¹Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Рассмотрены особенности формирования скрытого свинцово-силикатного изолирующего слоя в кремниевых подложках. Для этого в них последовательно имплантировались ионы молекулярного кислорода и свинца в атомарном соотношении 75 : 1, затем производились отжиги при температуре 1150°C в среде сухого кислорода. Распределение имплантированных ионов в экспериментальных образцах регистрировалось методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Показано, что скрытый изолятор формируется в процессе спинодального распада твердого раствора $\text{SiO}_x\text{-PbO}_x$ в виде трехслойной структуры. Средняя ее часть представляет собой диоксид кремния, легированный ионами свинца, боковые части состоят из свинцово-силикатной фазы. Для анализа профиля распределения свинца предложена модель релаксационной диффузии.

Ключевые слова: структуры “кремний–на–изоляторе”, ионно-лучевой синтез, спинодальный распад, анализ послойного распределения компонентов

DOI: 10.31857/S0132665122600674, EDN: EESTYB

ВВЕДЕНИЕ

Одним из факторов успеха полупроводникового материаловедения является умение изготавливать материалы с уникальными свойствами, используя “сухие” (без употребления растворителей) технологические методы, такие, например, как ионно-лучевой синтез. Он отличается точным позиционированием внедренных компонентов и хорошо совместим с кремниевой технологией. В настоящее время наиболее широко известен метод ионного синтеза скрытого изолирующего слоя в кремниевой подложке путем ее облучения ионами кислорода с последующим отжигом, так называемый SIMOX-процесс (Separation by Implantation of Oxygen) [1]. На его основе изготавливаются структуры “кремний-на-изоляторе” (КНИ), широко используемые в ряде микротехнологий [2, 3]. В рамках модернизации этого процесса сотрудниками института были предложены кремниевые структуры со скрытыми силикатными слоями взамен чисто оксидного [4–6]. Их синтез предполагает дополнительно к кислороду имплантацию ионов стеклообразователей. Это позволяет существенно снизить энергетический бюджет процесса, а также использовать относительно дешевые печи проточного типа с кварцевой оснасткой. Выбор стеклообразователя определяет как режимы отжига, так и свойства формируемого силикатного слоя. Представляет интерес использовать в этом качестве ионы свинца, что позволило бы не только синтезировать скры-

тый изолятор с высокой диэлектрической проницаемостью, но и управлять его оптическими свойствами, такими как показатель преломления света, отражательная способность, фотохромный эффект [7]. Целью данной работы является исследование процессов массопереноса имплантированных ионов кислорода и свинца при формировании таких структур КНИ.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании использовались кремниевые пластины марки КЭФ-4.5 с кристаллографической ориентацией (100). В качестве основного оборудования применялась установка K2MeV (фирмы HVVEE). Ионы кислорода с энергией 130 кэВ и дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ имплантировали в подложки, нагретые до температуры 500°C. Затем при комнатной температуре имплантировали ионы свинца Pb^+ с энергией 1150 кэВ и дозой $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. После каждой стадии проводили кратковременные отпускающие отжиги. Атомарное соотношение кислорода и свинца в скрытом слое составляло 75 : 1. Далее пластины отжигали при температуре 1150°C в среде сухого кислорода продолжительностью от 10 мин до 8 ч. Профили послойного распределения свинца и кислорода в образцах определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS-4F. В первом случае поверхность образцов бомбардировали отрицательными ионами кислорода, регистрации подлежали положительные вторичные ионы $^{30}\text{Si}^+$ и $^{208}\text{Pb}^+$. Для послойного анализа кислорода в образцах использовался первичный пучок ионов Ar^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования было обнаружено следующее. После имплантации профили распределения кислорода и свинца имели куполообразную форму, их максимумы совпадали на глубине 360 нм (рис. 1, кривые 1, 3). Уже после 10 мин отжига при температуре 1150°C они существенно изменились. На кислородном пике в районе максимума (кривая 2) образовалась горизонтальная полка, соответствующая наличию стабильной фазы, близкой по составу к стехиометрическому SiO_2 . В стандартном SIMOX-процессе это потребовало бы температуры на 200°C выше и существенно большего времени отжига, то есть ионы стеклообразователя выступили в роли активатора процесса формирования скрытого слоя. Стабильная фаза имела толщину около 100 нм, содержание кислорода в ней составляло 65.4 ат. %. По мере увеличения времени отжига оно достигало 66.3 ат. %, при этом межфазовые границы становились более резкими. Локальный пик в начале координат на кривой 2 отражает наличие окисла, образовавшегося на поверхности кремния при отжиге в среде сухого кислорода.

На профиле распределения свинца (кривая 4) в диапазоне глубин от 200 до 550 нм наблюдаются несколько регулярно расположенных локальных максимумов, отражающих образование модулированной структуры с разным фазовым составом. По мере увеличения времени отжига от 1 до 8 ч начинают преобладать два пика, расположенных на границах с монокристаллическим кремнием (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные можно объяснить спинодальным распадом [8] твердого раствора $\text{SiO}_x\text{-PbO}_x$, образующегося на стадии имплантации ионов кислорода и свинца в монокристаллический кремний. Характерной особенностью этого процесса является то, что он происходит в два этапа с разной кинетикой. Сначала наблюдается быстрый по всему объему распад твердого раствора на регулярно расположенные области, различающиеся по фазовому составу. Затем относительно медленный релаксационный массоперенос атомов свинца по механизму “восходящей диффузии”. Термодинамической силой, способствующей этим процессам, являются внутренние механические напряжения. Они возникают из-за того, что ионный радиус

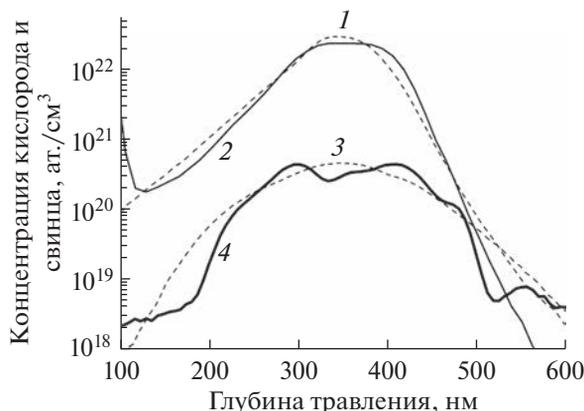


Рис. 1. ВИМС профили распределения кислорода и свинца: после имплантации до отжига (кривые 1, 3); после отжига в течение 10 мин при температуре 1150°C (кривые 2, 4).

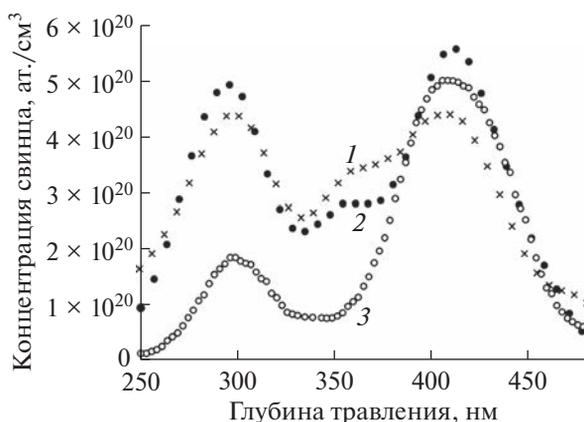


Рис. 2. ВИМС профили распределения свинца на различных этапах отжига: 1 — после 10 мин; 2 — после 1 ч; 3 — после 8 ч.

и длина ковалентной связи атомов свинца в среднем в 1.3 раза больше, чем у атома кремния. В результате чего образующаяся силикатная сетка деформируется из-за изменения валентных углов. Кроме того, большая часть атомов свинца находится в ее междоузлиях, что также способствует возникновению механических напряжений. Все это приводит к перестройке системы и локально-неравновесному переносу свинца на первом этапе распада твердого раствора. По мере увеличения времени отжига протекает затухающий процесс медленной релаксации скрытого слоя. При этом избыточные атомы свинца мигрируют в области, находящиеся на границах с монокристаллическим кремнием, которые содержат большое количество дефектов вакансионного и дислокационного типа. В результате такого массопереноса модулированная структура претерпевает изменение и на профиле распределения свинца постепенно остаются только два отчетливых максимума (рис. 2, переходы кривых 1 → 2 → 3). Уменьшение высоты левого пика свинца после отжига в течение 8 часов обусловлено частичной его

аудиффузией к поверхности подложки в растущий термический окисел по радиационным дефектам, возникающим при имплантации.

Таким образом, скрытый слой формируется в виде трехслойной структуры. Его средняя часть состоит из диоксида кремния, легированного свинцом, а боковые части представляют собой свинцово-силикатную фазу. Наблюдаемые процессы массопереноса численно могут быть проанализированы на основе модели волновой релаксационной диффузии [9, 10]. Ее суть состоит в представлении концентрационных волн, возникающих в твердом растворе после стадии быстрого спиноподального распада. В нашем случае распространение этих волн заканчивается на границах с кристаллическим кремнием, где происходит их наложение и накопление свинцово-силикатной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы исследован процесс массопереноса кислорода и свинца при ионно-лучевом синтезе структур КНИ со свинцово-силикатным изолятором. Показано, что изолятор формируется в виде трехслойной структуры, средняя его часть состоит из диоксида кремния, легированного свинцом, а боковые части представляют собой свинцово-силикатную фазу. Формирование скрытого слоя происходит при отжиге в результате спиноподального распада твердого раствора $\text{SiO}_x\text{—PbO}_x$, образующегося на стадии имплантации. Учитывая высокие изолирующие и оптические свойства свинцово-силикатного слоя, данные структуры КНИ могут представлять интерес в плане интеграции приборов микроэлектроники и микрофотоники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН по теме № FFNN-2022-0018. При исследовании использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур” (Facilities Sharing Centre “Diagnostics of Micro- and Nano Structures”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steve Krause, Maria Anc, Peter Roitman*. Evolution and Future Trends of SIMOX Material // MRS Bulletin. 1998. V. 23. № 12. P. 25–29.
2. *Parfenov N.M.* Analysis of the technological characteristics in fabricating SOI MEMS transducers // Russ. Microelectron. 45. 223–227 (2016).
3. *Jeff Chiles, Sasan Fathpour*. Silicon photonics beyond silicon-on-insulator // J. of Optics. 2017. V. 19. № 5. 5053001.
4. *Денисенко Ю.И., Кривелевич С.А., Маковийчук М.И., Паршин Е.О.* Способ ионного синтеза в кремнии захороненного слоя изолятора. Патент РФ № 2235388. 27.11.2002.
5. *Krivelevich S.A., Buchin Ed. Yu., Denisenko Yu.I., Selyukov R.V.* Micro- and Nanoelectronics 2005 / Ed. by Kamil A. Valiev, Alexander A. Orlikovsky // Zvenigorod, Russia. Proc. SPIE. 2006. V. 6260. 626007. 8 p.
6. *Бучин Э.Ю., Денисенко Ю.И.* Ионный синтез структур “кремний на изоляторе” со свинцово-силикатным изолирующим слоем // ПЖТФ. 2021. Т. 47. № 14. С. 47–50.
7. *Mythili N., Arulmozhi K.T., Fareed S.S.* A comparative study: On the properties of PbO—SiO_2 glass systems synthesized via different routes // Optik. 2016. V. 127. № 22. P. 10817–10824.
8. *Скрипов В.П., Скрипов А.В.* Спиноподальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 2. С.193–231.
9. *Антонов Н.М., Гусаров В.В., Попов И.Ю.* Модель спиноподального распада фаз в условиях гиперболической диффузии // ФТТ. 1999. Т. 41. № 5. С. 907–909.
10. *Разумов И.К.* Спиноподальный распад сплава с сильной концентрационной зависимостью коэффициента взаимной диффузии // ФТТ. 2022. Т. 64. № 1. С. 19–24.