

Российская Академия наук Сибирское отделение  
Институт сильноточной электроники

ОАО НИИ полупроводниковых приборов

На правах рукописи

**КАГАДЕЙ Валерий Алексеевич**

**ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ  
СЛОЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ  
ВОЗДЕЙСТВИИ ПУЧКОВ ЭЛЕКТРОНОВ И АТОМОВ  
ВОДОРОДА**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника,  
01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация  
в виде научного доклада  
на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Томск, 2004

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор И. П. Чернов

доктор физико-математических наук  
Б. З. Ольшанецкий

доктор технических наук  
Н. Г. Ремпе

Ведущая организация: Физико-технологический институт РАН, г. Москва.

Защита состоится «        » \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_\_\_\_ час. на заседании специализированного совета Д.003.041.01 при Институте сильноточной электроники СО РАН по адресу: 634055 г.Томск, пр. Академический, 2/3.

С диссертацией в виде научного доклада можно ознакомиться в библиотеке Института сильноточной электроники СО РАН

Диссертация в виде научного доклада разослана «        » ноября 2004 г.

Отзывы на диссертацию в виде научного доклада в одном экземпляре, заверенные учёным секретарём и скреплённые гербовой печатью учреждения, прошу направлять по адресу: 634055 г. Томск, пр. Академический, 2/3, ИСЭ СО РАН.

Учёный секретарь  
диссертационного совета:  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Д. И. Проскуровский

## Содержание

Общая характеристика работы.....	4
Основное содержание работы.....	10
<b>1. Источники электронов и атомов водорода для обработки полупроводниковых материалов.....</b>	<b>11</b>
1.1. Широкоапертурный плазменный источник электронов.....	11
1.2. Источник атомарного водорода на основе дугового газового разряда низкого давления.....	14
<b>2. Взаимодействие пучков электронов и атомов водорода с поверхностью полупроводниковых материалов.....</b>	<b>25</b>
2.1. Электронно-стимулированное осаждение углеродсодержащих плёнок.....	25
2.3. Очистка и травление атомарным водородом поверхности полупроводниковых материалов.....	27
2.4. Шероховатость поверхности полупроводниковых материалов после обработки в атомарном водороде.....	34
2.5. Дефектность, привнесённая в приповерхностные слои Si при обработке в атомарном водороде.....	35
2.6. Очистка поверхности GaAs и Si от углеродсодержащих загрязнений.....	36
2.7. Пассивация поверхности GaAs.....	38
<b>3. Гидрогенизация металлических и полупроводниковых материалов в атомарном водороде: проникновение, диффузия, комплексобразование ...</b>	<b>41</b>
3.1. Закономерности гидрогенизации ванадиевых плёнок.....	41
3.2. Закономерности гидрогенизации образцов GaAs.....	44
3.3. Пассивация мелких и глубоких центров в GaAs.....	48
<b>4. Кратковременно ускоренное испарение примеси из исходно аморфных ионно-легированных слоёв кремния при быстром электронно-лучевом отжиге в вакууме.....</b>	<b>53</b>
4.1. Кинетика и механизм кратковременно ускоренного испарения примеси.....	53
4.2. Влияние испарения на поведение оставшейся в ионно-легированном слое примеси.....	61
<b>5. Использование пучков электронов и атомов водорода при изготовлении полупроводниковых приборов.....</b>	<b>66</b>
5.1. Обработка полупроводниковых структур в атомарном водороде при изготовлении приборов на основе GaAs.....	66
5.2. Быстрый электронно-лучевой отжиг в технологии приборов на основе Si и GaAs.....	72
<b>Заключение.....</b>	<b>75</b>
<b>Основные труды, опубликованные по теме диссертации.....</b>	<b>77</b>
<b>Список цитируемой литературы.....</b>	<b>82</b>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертации

Основополагающие работы, посвящённые исследованиям физических явлений на поверхности конденсированных сред, были выполнены Гиббсом и Ленгмюром в конце XIX и начале XX века. В тридцатые годы XX века появились теоретические работы Тамма, Мауэ, Шокли, а позднее работы Бардина и Браттайна, которые стимулировали беспрецедентный интерес к физике поверхности полупроводников. В последние десятилетия, благодаря быстрому прогрессу в полупроводниковой микроэлектронике и пучковых технологиях, интенсивно развиваются новые методы воздействия на поверхность с помощью потоков энергии, частиц и плазмы. Эти методы открыли уникальные возможности управления электронными, атомными и молекулярными процессами, протекающими как в адсорбционной фазе, так и в приповерхностных слоях твёрдого тела.

В связи с быстро уменьшающимся характерным размером элементов интегральных схем возрастает влияние поверхности и межфазных границ на конечные характеристики полупроводниковых приборов. Это стимулирует разработку новых пучковых технологий, позволяющих обрабатывать структуры Si и GaAs при минимальном количестве привносимых зарядов и дефектов. Одним из перспективных путей реализации таких технологий является уменьшение энергии, массы и заряда частиц, составляющих пучок. Понятно, что успех разработки и внедрения технологий обработки структур Si и GaAs низкоэнергетичными пучками лёгких частиц определяется глубоким изучением тех физических процессов и явлений, которые лежат в их основе.

В общем случае спектр явлений, происходящих при воздействии пучка частиц на поверхность твёрдого тела, чрезвычайно широк, и полная физическая картина взаимодействия пока не создана. При воздействии пучка низкоэнергетичных лёгких заряженных или нейтральных частиц эффектами, связанными с генерацией и последующей эволюцией радиационных дефектов, можно пренебречь. В результате круг явлений, подлежащих рассмотрению, сужается, а процессы взаимодействия лёгких частиц с твёрдым телом легче поддаются экспериментальному исследованию и теоретическому описанию. В связи с этим проведение исследований в данном направлении представляется необходимым этапом на пути решения более сложных и комплексных задач.

В настоящей работе в качестве объекта и инструмента исследования были выбраны два сорта лёгких частиц, представляющих большой практический интерес. Это самые лёгкие из заряженных частиц – электроны и самые лёгкие нейтральные атомы – атомы водорода. Круг основных явлений, которые реализуются при взаимодействии данных частиц с твёрдым телом, и которые представляют интерес с исследовательской точки зрения, включает в себя процессы осаждения, травления, проникновения частиц из газовой фазы в твёрдое тело, а также обратного выхода растворённых примесных атомов из твёрдого тела в газовую фазу.

Трудность исследования данных поверхностных явлений связана с тем, что поверхность представляет собой сложное трехмерное образование, состоящее

из примыкающих к поверхности и взаимодействующих с ней приповерхностных областей твердого тела, а также окружающего газа. Термодинамически неравновесный характер ряда поверхностных явлений создаёт дополнительную сложность в их изучении. Поэтому, исследуя явления на поверхности твердого тела, обусловленные активным воздействием пучка лёгких частиц, необходимо рассматривать весь комплекс явлений, происходящих на межфазной границе газ (вакуум) – твердое тело, а также в объёме твердого тела с учётом их неравновесного характера. Именно такой подход к изучению поверхностных явлений используется в данной диссертационной работе.

Исследование поверхностных явлений невозможно без разработки и создания эффективных источников, формирующих пучки электронов и атомов водорода большого сечения. Среди известных принципов построения источников таких частиц определённые преимущества имеют устройства на основе газового разряда постоянного тока. Эти преимущества связаны с возможностью генерации в разрядной плазме различных заряженных и нейтральных частиц, а также с лёгкостью изменения параметров плазмы, задающих состояние частиц. Не меньшее значение имеет простота, надёжность и низкая стоимость таких источников. К моменту начала настоящей работы существовал ряд нерешённых проблем, существенно тормозящих создание эффективных источников. К таковым можно отнести проблемы получения однородной плазмы большой площади, проблемы достижения высокой степени диссоциации газа, а также формирования интенсивных, однородных и беспримесных пучков заряженных и, особенно, нейтральных частиц. Понятно, что решение этих проблем невозможно без проведения целенаправленных и систематических исследований.

Таким образом, **актуальность** темы диссертационной работы обусловлена необходимостью получения новых знаний о физике генерации и формирования низкоэнергетичных пучков лёгких частиц, а также знаний о закономерностях их взаимодействия с поверхностью полупроводниковых материалов, создающих основы для развития эффективных технологий модификации свойств полупроводниковых структур.

**Цель диссертационной работы** состояла в комплексных исследованиях явлений, происходящих на поверхности и в приповерхностных слоях полупроводниковых материалов и структур при воздействии пучков электронов и атомов водорода большого сечения, а также в разработке, исследовании и модернизации газоразрядных источников низкоэнергетичных пучков таких частиц. Для достижения этой цели необходимо было решить следующие основные задачи.

- Исследовать физические процессы, лежащие в основе получения интенсивных, однородных и беспримесных пучков низкоэнергетичных атомов водорода большого сечения, а также разработать и создать источник частиц, пригодный для использования в технологиях микроэлектроники.
- Исследовать закономерности взаимодействия интенсивного пучка тепловых и надтепловых атомов водорода с поверхностью полупроводниковых материалов и структур.

- Исследовать особенности проникновения атомов водорода из газовой фазы в полупроводниковые материалы, а также их последующую диффузию и комплексообразование с мелкими и глубокими центрами.
- Исследовать закономерности и механизмы испарения примесных атомов из исходно аморфных ионно-легированных слоёв кремния при быстром электронно-лучевом отжиге в вакууме, а также влияние испарения на поведение остающейся в ионно-легированном слое примеси.
- Исследовать процессы модификации электрофизических свойств приповерхностных слоёв полупроводниковых структур при обработке пучками электронов и атомов водорода и предложить возможные пути применения пучков таких частиц при изготовлении приборов на основе Si и GaAs.

### **Методы исследования**

В работе используется комплексный подход к решению поставленных задач, включающий экспериментальные исследования, построение простых теоретических моделей изучаемых явлений, а также анализ результатов с целью проверки адекватности теории и эксперимента. В экспериментальных исследованиях использовались известные и специально разработанные методики измерения параметров плазмы и потоков нейтральных частиц и, в частности, оригинальный датчик и методика для измерения плотности потока атомов водорода, а также современные методы исследования поверхности и приповерхностных слоёв. В частности, применялись фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия, динамическая и времяпролётная вторичная ионная масс-спектроскопия, резерфордское обратное рассеяние ионов гелия, метод ядерных реакций и нейтронно-активационный анализ, электронная и атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифракция быстрых электронов на отражение, оптическая и инфракрасная спектроскопия, а также электрические методы измерения параметров полупроводниковых материалов, такие как неравновесная спектроскопия глубоких уровней, C-V измерения, метод Ван-дер-Пау и др. Теоретическое моделирование проводилось для процессов, происходящих в заряженных и нейтральных подсистемах плазмы газового разряда, для процессов транспорта частиц из газовой фазы в твердое тело и обратно, а также для процессов диффузии и комплексообразования.

Достоверность полученных результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных результатов, полученных с помощью независимых методов измерения, удовлетворительным согласием экспериментальных данных и результатов математического моделирования, а также отсутствием противоречий между полученными результатами и известными литературными данными.

### **Научная новизна работы**

- Исследована эффективность диссоциации молекул водорода в плазме дугового газового разряда с накаливаемым катодом, установлены особенности и разработаны физические основы генерации интенсивных, однородных и беспримесных пучков атомов водорода большого сечения.

- Разработаны физические основы измерения плотности потока атомарного водорода в вакууме.
- Исследованы закономерности и определены физические условия получения атомарно чистой, атомарно гладкой, пассивированной водородом поверхности полупроводниковых материалов при их обработке в интенсивном потоке тепловых и надтепловых атомов водорода.
- Исследованы закономерности проникновения низкоэнергетичных атомов водорода из газовой фазы в полупроводниковые материалы, а также особенности их последующей диффузии вглубь твёрдого тела. Обнаружен и объяснён эффект влияния плотности потока падающих на поверхность твёрдого тела атомов водорода на дозу растворённого в арсениде галлия водорода.
- Исследовано испарение примеси из исходно аморфных ионно-легированных слоев кремния в процессе быстрого электронно-лучевого отжига. Обнаружено и объяснено явление кратковременно ускоренного испарения примесей. Установлены основные температурно-временные закономерности и механизмы явления, определены факторы, отвечающие за его существование.
- Обнаружен и объяснён эффект замедления диффузии примеси вглубь кремния при ускоренном испарении примеси из исходно аморфных ионно-легированных слоев кремния при быстром отжиге в вакууме.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Комбинированный дуговой разряд низкого давления с накалившимся катодом, функционирующий в скрещенных  $E \times H$  полях, с точки зрения эффективности диссоциации молекул водорода обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с известными разрядами и предпочтителен для формирования пучка атомов водорода со следующими параметрами: плотность потока атомов  $10^{13}$ – $10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, доля заряженных частиц в потоке не более  $10^{-3}$  %, доля металлических примесей в потоке менее  $10^{-6}$  %, диаметр пучка атомов 100–300 мм, неоднородность плотности потока атомов по сечению пучка  $\pm 7$  %. Совокупность высоких характеристик источника, использующего разряд данного типа, достигается в результате создания максимальной концентрации термоэмиссионных электронов в области, прилегающей к эмиссионному отверстию, перекрытия этого отверстия в катодном слое прикатодного падения потенциала, а также за счёт снижения энергии ионов до порога распыления материала катодов.
2. Высокая скорость гибели атомов водорода на холодных стенках разрядной ячейки, в которой функционирует разряд низкого давления в сверхчистом водороде, обусловлена близким к единице коэффициентом поверхностной рекомбинации атомов и является одним из основных факторов, ответственным за неоднородность распределения концентрации атомов в ячейке, а также за особенности выхода и формирования пучка атомарного водорода.
3. Взаимодействие интенсивного потока низкоэнергетичных атомов водорода с поверхностью полупроводниковых материалов и структур протекает по механизму радикального травления, приводит к эффективному удалению различного рода поверхностных примесей и позволяет формировать атомарно

чистую, атомарно гладкую, бездефектную поверхности кремния и арсенида галлия. Пассивация атомарно чистой поверхности арсенида галлия атомами водорода замедляет скорость её окисления при экспозиции на воздухе.

4. Плёнки ванадия, в условиях пониженного давления газа ( $5 \times 10^{-2}$ – $5 \times 10^{-4}$  Па) избирательно растворяют атомарный водород из смешанного атомарно-молекулярного потока. Изменение концентрации водорода в плёнке описывается релаксационным законом, что позволяет использовать кинетику роста сопротивления плёнки для измерения плотности потока атомов водорода в диапазоне от  $5 \times 10^{13}$  до  $10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

5. Вероятность проникновения низкоэнергетичных атомов водорода в арсенид галлия уменьшается по мере возрастания в приповерхностном слое кристалла концентрации междуузельных молекул водорода, образующихся из мигрирующих атомов и формирующих диффузионный барьер. Скорость образования барьера растёт с увеличением плотности падающего потока атомов и определяет количество водорода, растворённого в приповерхностном слое кристалла. Плотность потока атомов, при которой в арсенид галлия за минимальное время вводится максимальное количество водорода, находится в диапазоне от  $10^{15}$  до  $10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

6. Явление кратковременно ускоренного испарения примеси из исходно аморфных ионно-легированных слоёв кремния заключается в том, что в первые моменты быстрого вакуумного отжига наблюдается аномально высокая скорость испарения примеси, которая с течением времени уменьшается до равновесных значений. Кинетика отжига неравновесных точечных дефектов обуславливает температурно-временные закономерности ускоренного испарения примеси. В условиях ускоренного испарения примеси её диффузия вглубь кремния замедляется, степень замедления возрастает с увеличением скорости испарения и с уменьшением толщины имплантированного слоя.

### **Практическая ценность работы**

- Разработан метод получения пучков нейтральных частиц большого сечения из плазмы комбинированного дугового газового разряда низкого давления. На этой основе разработан и создан оригинальный источник атомов водорода, предназначенный для использования в технологии микроэлектроники.
- Разработан оригинальный тонкоплёночный датчик и развиты методы измерения плотности потока атомарного водорода.
- Разработаны методы получения атомарно чистых, атомарно гладких и бездефектных поверхностей полупроводниковых материалов при их обработке в интенсивном потоке низкоэнергетичных атомов водорода.
- Разработан эффективный метод гидрогенизации полупроводниковых материалов в потоке тепловых и надтепловых атомов водорода при низком давлении газа ( $\cong 10^{-2}$  Па).
- Полученные научные результаты позволяют корректно учитывать испарение легирующей примеси в вакуум при быстром термическом отжиге полупроводниковых структур.
- Предложен метод получения сверхмелких ионно-легированных слоёв



кремния, основанный на эффекте замедления диффузии примеси вглубь кремния при её ускоренном испарении в вакуум.

- Разработаны методы и основы технологии обработки полупроводниковых структур низкоэнергетичными пучками электронов и атомов водорода, позволяющие получать полупроводниковые приборы с улучшенными электрофизическими характеристиками.

### **Вклад автора**

В работе, представленной на защиту, автором внесён определяющий вклад, выраженный в планировании и проведении экспериментальных исследований, постановке задач при теоретическом моделировании, в анализе, интерпретации и формулировании выводов по результатам экспериментальных и теоретических исследований, а также в разработке и создании источника атомарного водорода, экспериментального оборудования и технологий. Теоретическое моделирование выполнялось при непосредственном участии Козырева А. В., Нефёдцева Е. В., Маркова А. Б., Глазова Л. Г. и Осипова И. В. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично.

### **Реализация результатов работ**

Результаты, полученные в работе, использовались на предприятиях «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов» (г. Томск), «Электронстандарт» (г. Санкт-Петербург), «Союз» (г. Новосибирск), а также в компаниях: Atomic Hydrogen Technologies (г. Катцрин, Израиль) и Applied Materials (г. Санта-Клара, США).

### **Апробация работы и публикации**

Материалы работы представлялись и обсуждались на научных семинарах Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск); ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов», (г. Томск); на рабочих совещаниях ряда отраслевых организаций России; на семинарах университета «Technion» (г. Хайфа, Израиль); Тель-Авивского университета (г. Тель-Авив, Израиль); Института имени Вейцмана, (г. Реховот, Израиль), а также на национальных и международных конференциях: VI симпозиуме по сильноточной электронике (Новосибирск, 1986); конференции по ионно-лучевой модификации материалов (Черноголовка, 1987); IV конференции по промышленной технологии и оборудованию ионной имплантации (Нальчик, 1988); Conference on Electron Beam Technologies (Varna, 1988); III and IV Conference on Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials (Dresden, 1987, 1989); VII конференции «Микроэлектроника» (Минск, 1990) и конференциях «Микро- и наноэлектроника» (Звенигород, 1998, 2003); конференциях общества MRS (Boston, 1992, Strasbourg, 2003, 2004); II конференции «Датчики электрических и неэлектрических величин» (Барнаул, 1995); конференциях общества SPIE (San-Jose, 1998, Santa Clara, 1998, 1999); конференциях Американского вакуумного общества (San-Jose, 1997, Baltimore, 1998, Boston, 2000); Fifth International Workshop on the Ultra Shallow Junctions

(Research Triangle Park, 1999); 10-й конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1999); XI конференции «Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления» (Гурзуф, 1999); VII и VIII конференциях «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III–V» (Томск, 1999, 2002); II и III международном симпозиумах «Конверсия науки международному сотрудничеству» (Томск, 1997, 1999); 1<sup>st</sup> International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials (Томск, 2000); II международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2000); 21<sup>st</sup> and 22<sup>st</sup> International Conference on Defects in Semiconductors (Giessen, 2001, Aarhus, 2003); NATO Workshop on the Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies (Kaunas, 2001); 6<sup>th</sup> and 7<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particles Beams and Plasma Flows (Томск, 2002, 2004); 13<sup>th</sup> International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies (Varna, 2003); III международной конференции «Водородная обработка материалов» (Донецк-Святогорск, 2004).

Материалы диссертации составили содержание 98 печатных работ. По материалам диссертации получено 5 авторских свидетельств СССР и патентов России, сделаны 2 заявки на получение международных патентов (стадия РСТ).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Диссертация состоит из введения, пяти частей и заключения. В первой части рассмотрены вопросы исследования, разработки и модернизации технологических источников электронов и атомов водорода на основе газовых разрядов низкого давления. Приведены результаты исследования генерации заряженных и нейтральных частиц в плазме газового разряда и формирования пучков электронов и нейтральных атомов водорода большого сечения. Во второй части приводятся результаты исследований химических процессов, происходящих на поверхности полупроводниковых материалов при воздействии пучка электронов или атомов водорода. Рассмотрено электронно-стимулированное осаждение углеродсодержащих плёнок, а также изучены закономерности формирования атомарно чистых, атомарно гладких поверхностей полупроводниковых материалов при их обработке в атомарном водороде. В третьей части рассмотрены закономерности проникновения атомов водорода из газовой фазы в металлические и полупроводниковые материалы, их последующей диффузии и комплексообразования. В четвёртой части исследованы кинетика и механизм испарения примеси из ионно-легированных слоёв кремния при быстром электронно-лучевом нагреве. Изучено влияние испарения на поведение примесных атомов, остающихся в объёме полупроводникового материала. В пятой части приведены примеры технологического использования низкоэнергетичных пучков электронов и атомов водорода, а также показана перспективность применения пучковых технологий при изготовлении изделий микроэлектроники. В заключении сформулированы основные результаты работы, приведён список основных публикаций автора по теме диссертации и список цитируемой литературы.

## 1. Источники электронов и атомов водорода для обработки полупроводниковых материалов

При модернизации источника электронов, разработке и создании оригинального источника атомарного водорода в основу положены принципы формирования плазмы и построения плазменных эмиттеров электронов, разработанные под руководством проф. Ю. Е. Крейнделя [1-4].

### 1.1. Широкоапертурный плазменный источник электронов

Проведённые нами исследования, были направлены на модернизацию известного источника электронов [2] с целью его адаптации к требованиям технологии микроэлектроники.

Конструкция и внешний вид плазменного источника электронов (ПИЭЛ) приведены на рис.1.1. Источник электронов состоит из разрядной ячейки (электроды 1-3), формирователя плазмы 4 и ускоряющей системы (электроды 5, 6). В разрядной ячейке инициируется квазинепрерывный отражательный разряд с полым катодом. Электронный поток через эмиссионное отверстие 7 диаметром  $\cong 3$  мм инжектируется из разрядной плазмы в формирователь и расширяется в его полости. Формирователь находится под положительным потенциалом, а на его оси установлен перераспределяющий электрод (ПЭ) 8, имеющий плавающий потенциал. Нижний торец формирователя перекрывается сеточным эмиссионным электродом 5. Отбор электронов в пучок происходит при приложении высокого напряжения к формирователю.

Основными характеристиками ПИЭЛ, определяющими его технологическую пригодность, являются широкий диапазон и простота управления плотностью мощности и длительностью импульса тока пучка электронов, возможностью изменения его диаметра и высокая однородность распределения плотности тока по сечению пучка, а также стабильность этих параметров от импульса к импульсу и в течение одного импульса.

Экспериментальные исследования показали, что управление плотностью мощности пучка в диапазоне 1-50 Вт см<sup>2</sup> наилучшим образом реализуется с помощью изменения ускоряющего напряжения и/или тока пучка. Как

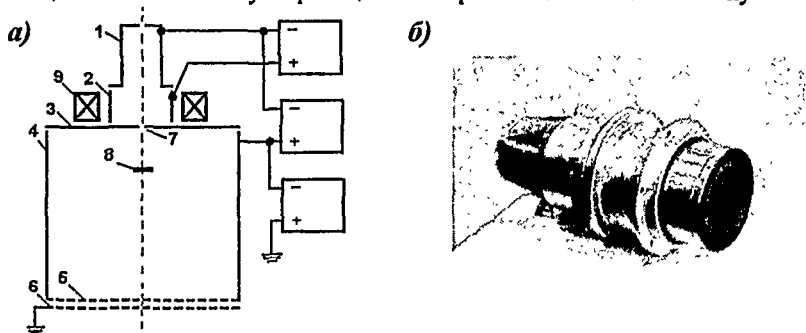


Рис.1.1. Электродная схема (а) и внешний вид (б) ПИЭЛ; 1 - полый катод, 2 - анод, 3 - катод-отражатель, 4 - формирователь плазмы, 5 - эмиссионный электрод, 6 - ускоряющий электрод, 7 - эмиссионное отверстие, 8 - перераспределяющий электрод, 9 - постоянный магнит.

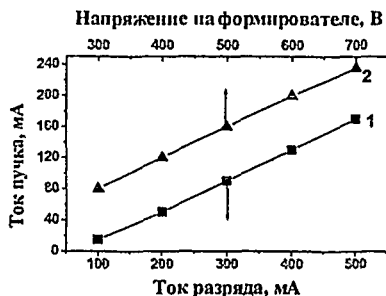


Рис. 1.2. Зависимости тока пучка электронов от тока отражательного разряда с полным катодом (1) и от напряжения на формирователе (2).

определяется распределением плотности тока инжектированных электронов в формирователе. Распределение плотности тока (угол расхождения инжектированных электронов) определяется параметрами двойного слоя пространственного заряда (ПЗ) вблизи эмиссионного отверстия в катод-отражателе и параметрами области ПЗ, формирующейся вблизи перераспределяющего электрода. Эти параметры определяются геометрическими факторами (например, размером ПЭ, и расстоянием между ПЭ и катодом-отражателем), а также характеристиками плазмы в разряде и в формирователе и потенциалом формирователя. Так, например, введение в формирователь ПЭ и формирование вокруг него области ПЗ приводит к увеличению угла рассеяния электронов, росту тока электронов на боковую поверхность формирователя и уменьшению тока на эмиссионный электрод, перекрывающий торец формирователя (рис. 1.3). В результате плотность тока на оси источника уменьшается и возрастает на периферии пучка, что повышает однородность электронного пучка. Экспериментально установлено, что оптимальным является такое расстояние между ПЭ и катодом, когда две области ПЗ или касаются друг друга или слегка перекрываются. В этом случае прецизионная регулировка угла расхождения инжектированных электронов может быть осуществлена изменением потенциала формирователя.

Диаметр электронного пучка определяется размером эмиссионной поверхности в торце формирователя, с которой производится отбор электронов. Этот размер может быть изменён либо изменением диаметра формирователя, либо изменением

свидетельствуют данные рис. 1.2, ток пучка линейно возрастает с увеличением, как тока разряда, так и потенциала формирователя. В обоих случаях это связано с ростом инжекционного тока электронов в формирователь. Однако изменение тока разряда, в отличие от изменения потенциала формирователя, слабо влияет на однородность пучка, и поэтому является предпочтительным методом управления плотностью мощности пучка.

Однородность распределения плотности тока по сечению пучка

определяется распределением плотности тока инжектированных электронов в формирователе. Распределение плотности тока (угол расхождения инжектированных электронов) определяется параметрами двойного слоя пространственного заряда (ПЗ) вблизи эмиссионного отверстия в катод-отражателе и параметрами области ПЗ, формирующейся вблизи перераспределяющего электрода. Эти параметры определяются геометрическими факторами (например, размером ПЭ, и расстоянием между ПЭ и катодом-отражателем), а также характеристиками плазмы в разряде и в формирователе и потенциалом формирователя. Так, например, введение в формирователь ПЭ и формирование вокруг него области ПЗ приводит к увеличению угла рассеяния электронов, росту тока электронов на боковую поверхность формирователя и уменьшению тока на эмиссионный электрод, перекрывающий торец формирователя (рис. 1.3). В результате плотность тока на оси источника уменьшается и возрастает на периферии пучка, что повышает однородность электронного пучка. Экспериментально установлено, что оптимальным является такое расстояние между ПЭ и катодом, когда две области ПЗ или касаются друг друга или слегка перекрываются. В этом случае прецизионная регулировка угла расхождения инжектированных электронов может быть осуществлена изменением потенциала формирователя.

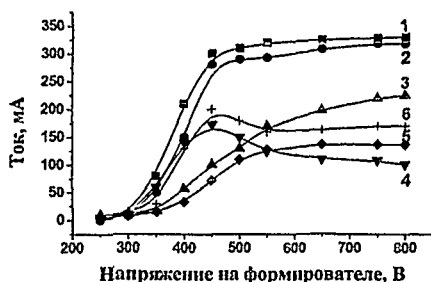


Рис. 1.3. Зависимости тока инжекции (1, 2), тока на эмиссионный электрод (3, 5) и тока на боковую поверхность формирователя (4, 6) от напряжения на формирователе для случая с (2, 5, 6) и без перераспределяющего электрода (1, 3, 4).

диаметра отверстия диафрагмы, перекрывающей торец формирователя. При уменьшении диаметра пучка происходит существенный рост плотности тока пучка, о чём свидетельствуют данные таблицы 1.1. Рост плотности тока пучка обусловлен увеличением давления газа в формирователе, приводящим к росту концентрации плазмы, о чём свидетельствует экспериментально наблюдаемое уменьшение области ПЗ вокруг ПЭ. Это в свою очередь приводит к увеличению тока ионов из формирователя в разрядную ячейку и тока инжекции электронов в формирователь. При использовании диафрагм с отверстиями малого диаметра была получена плотность мощности пучка до  $100 \text{ Вт см}^{-2}$  при ускоряющем напряжении  $10 \text{ кВ}$ .

Таблица 1.1 Параметры ПИЭЛ в зависимости от диаметра эмиссионного отверстия в диафрагме, перекрывающей торец формирователя.

Диаметр отверстия в диафрагме, мм	Плотность тока пучка электронов, $\text{мА см}^{-2}$	Ток инжекции, $\text{мА}$	Давление газа в формирователе, Па	Давление газа в вакуумной камере, Па
150	0.5	160	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$
60	1.0	200	$4 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$
40	2.0	240	$7 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$
20	10.0	480	$34 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$

Управление включением и выключением пучка и обеспечение воспроизводимости его параметров наилучшим образом реализуется с помощью коммутации тока разряда.

Стабилизация тока пучка достигается путём введения отрицательной обратной связи между током пучка и током разряда. Физический механизм стабилизации основан на том, что ток пучка определяется током инжекции электронов в формирователь и, следовательно, концентрацией разрядной плазмы, задаваемой током разряда. Введение стабилизации тока пучка

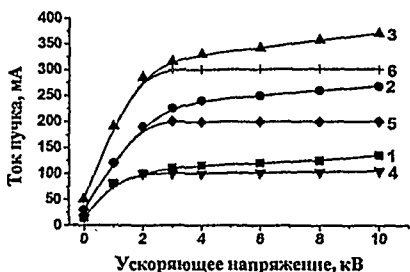


Рис. 1.4. Зависимости тока пучка электронов от ускоряющего напряжения; с (4,5,6) и без стабилизации тока пучка (1,2,3).

значительно уменьшает влияние ускоряющего напряжения на ток пучка (рис.1.4). Это позволяет управлять плотностью мощности пучка за счёт независимого изменения не только тока разряда, но и ускоряющего напряжения.

Для поддержания высокой однородности пучка важно стабилизировать параметры ПИЭЛ, ответственные за расходимость потока электронов, инжектируемого из плазмы отражательного разряда в формирователь и, в частности, потенциал формирователя. Для этого питание цепи формирователя осуществляется от стабилизированного источника напряжения.

Технические характеристики разработанного макета технологического плазменного источника электронов следующие:

плотность мощности пучка электронов,  $\text{Вт см}^{-2}$  ..... 1-50

диаметр пучка электронов, мм.....	20–150
плотность тока в пучке, $\text{mA cm}^{-2}$ .....	0.1–10
энергия электронов, кэВ.....	1–20
неоднородность плотности мощности по сечению пучка, %.....	$\pm 5$
длительность импульса тока пучка электронов, с.....	$0.5–3.6 \times 10^3$
давление газа в зоне обработки, Па.....	$10^{-2}$
максимальная температура нагрева образцов, $^{\circ}\text{C}$ .....	300–1400
скорость нагрева, $^{\circ}\text{C s}^{-1}$ .....	10–350

Данный источник электронов был использован в исследованиях по быстрому термическому отжигу полупроводниковых структур и электронно-стимулированному осаждению углеродсодержащих плёнок.

### 1.2.Источник атомарного водорода на основе дугового газового разряда низкого давления

При разработке источника атомарного водорода мы исходили из известных конструкций разрядных ячеек, предложенных в работах [3, 4] для получения пучков заряженных частиц. Как оказалось, данные конструкции ячеек малоприспособны для генерации пучка нейтральных частиц. Это стимулировало разработку и создание оригинального источника атомарного водорода (АВ).

Базовая конструкция и внешний вид источника атомарного водорода приведены на рис.1.5. Разрядная ячейка источника, помещённая в магнитное поле  $\cong 0.08$  Тл постоянного магнита 4, состоит из двух плоских катодов 1 и 3, стержневого вольфрамового самокалящегося электрода (СЭ) 5 и цилиндрического анода 2. При подаче электрического питания от стабилизированного источника постоянного тока в ячейке инициируется комбинированный разряд, который условно можно разбить на три одновременно функционирующих разряда: отражательный разряд с областью горения 7, магнетронный разряд с накалившимся катодом (область 8) и дуговой пеннинговский разряд (область 9). Сверхчистый молекулярный водород

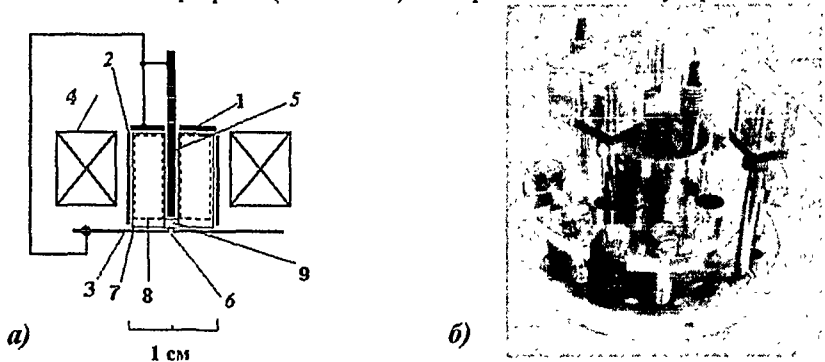


Рис.1.5. Схема электродов разрядной ячейки (а) и внешний вид источника АВ (б): 1, 3 – катоды-отражатели, 2 – анод, 4 – постоянный магнит, 5 – самокалящийся электрод, 6 – эмиссионное отверстие, 7 – область горения отражательного разряда (сплошная линия), 8 – область горения магнетронного разряда с накалившимся катодом (пунктирная линия), 9 – область горения дугового пеннинговского разряда (серая область).

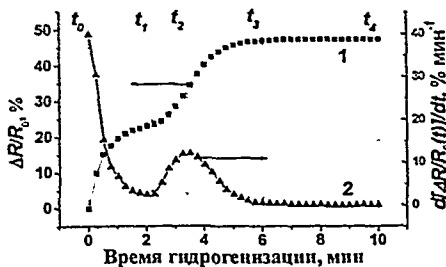


Рис.1.6. Зависимости изменения относительного сопротивления ванадиевой плёнки (1) и скорости изменения относительного сопротивления (2) от времени гидрогенизации.

который позволяет измерять величину  $J$  в смешанном атомарно-молекулярном потоке в диапазоне  $5 \times 10^{13} - 10^{16}$  ат. см $^{-2}$  с $^{-1}$  с точностью 10 %. Принцип измерения основан на экспериментально проверенных фактах, свидетельствующих о том, что плёнка ванадия, в условиях пониженного давления газа ( $10^{-1} - 10^{-3}$  Па) избирательно растворяет АВ из смешанного атомарно-молекулярного потока, и изменяет своё сопротивление в соответствии с концентрацией растворённого в ней водорода. Методика измерения плотности потока сводится к снятию зависимости относительного изменения сопротивления тонкой ванадиевой плёнки  $\Delta R/R_0$  от времени её экспозиции в измеряемом потоке АВ,  $t$ , и расчёту временной зависимости скорости изменения сопротивления  $v_R = d[\Delta R/R_0(t)]/dt$  (рис.1.6). После этого плотность потока атомов находится из выражения

$$J = H_{\infty} h / \tau, \quad (1.1)$$

где  $H_{\infty}$  - предельная концентрация водорода в плёнке, достигаемая в эксперименте, и равная  $\cong 42.5$  ат. % (состав  $VH_{0.74}$ ),  $h$  - толщина металлической плёнки,  $\tau$  - характеристическое время, численно равное времени достижения концентрации водорода в плёнке, соответствующей 63% от предельно достижимой концентрации  $H_{\infty}$ . Величина  $\tau$  определяется из экспериментальной зависимости  $\Delta R/R_0(t)$  (рис.1.6) одним из следующих методов:

$$1) \tau = 0.902 t_1; \quad 2) \tau = 1.6 R_0 / (dR/dt|_{t \rightarrow 0}), \quad (1.2)$$

где  $t_1$  - время достижения минимума на зависимости  $v_R(t)$ ,  $dR/dt|_{t \rightarrow 0}$  - начальная крутизна зависимости  $\Delta R(t)$ .

Закономерности генерации нейтральных атомов водорода в плазме газового разряда определяются поведением ансамбля заряженных частиц. Поэтому разработка эффективного источника АВ включает стадии исследования и оптимизации параметров разрядной плазмы, изучения закономерностей генерации и гибели атомов в плазме, а затем исследования законов выхода АВ из разрядной ячейки и формирования пучка атомов.

**Вольт-амперные характеристики разряда.** На рис. 1.7, а представлены экспериментальные ВАХ разряда, функционирующего в разрядной ячейке, в которой катод-отражатель 2 выполнен в виде полого катода (рис.1.8). В случае,

подаётся через отверстие в катоде 1, а поток частиц, состоящий из смеси атомарного и молекулярного водорода, выходит через эмиссионное отверстие б диаметром  $\cong 1$  мм в катоде-отражателе 3 и, расширившись в пространстве транспортировки, формирует поток АВ большого сечения.

Измерение плотности потока АВ, выходящего из источника,  $J$  производилось специально разработанным оригинальным тонкоплёночным датчиком,

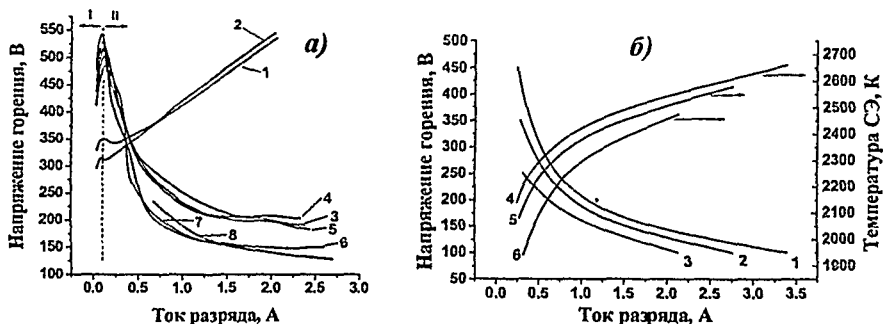


Рис.1.7. Экспериментальные ВАХ разряда с полым катодом без СЭ (1, 2) и с СЭ (3-8), расход газа  $Q$ : 10.8 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (1), 17.5 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (2), 2.7 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (3), 3 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (4), 4.2 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (5), 6.2 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (6), 18.6 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (7), 51.3 атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (8), (а), а также расчетные ВАХ отражательного разряда с полым катодом и СЭ (1-3) и зависимости температуры СЭ от тока разряда (4-6) для случая:  $\delta = 0$  (1,4),  $\delta = 0.25$  (2,5),  $\delta = 0.5$  (3, 6), (б).

когда СЭ 5 в разрядной ячейке отсутствует, кривые 1 и 2 описывают известные ВАХ тлеющего пеннинговского разряда с холодным полым катодом. Введение в разрядную ячейку СЭ 5 коренным образом изменяет ситуацию. Растущие ВАХ, характерные для тлеющего разряда, наблюдаются только при токе

разряда менее 0.25 А. При больших токах разряда рост тока сопровождается падением напряжения горения  $U$ , что свойственно дуговому разряду с накалившимся катодом.

Рассмотрим простейшую модель разрядного процесса в ячейке (рис.1.8), в которой распределение плазмы по объёму считается однородным. Расчет ВАХ состоит из нескольких этапов: расчета распределения концентрации быстрых электронов по радиусу ячейки источника; расчета распределения токов ионов, быстрых и плазменных электронов в столбе разряда; расчета тока вторичных  $\gamma$ -электронов и тока термоэлектронной эмиссии на стержневом катоде; формулировки условия самоподдержания тока и определения из него ВАХ разряда.

Полный ток катода выражается в виде:

$$I_c = [I_{em} + I_{i0}(1 + \gamma)](1 - \delta), \quad (1.3)$$

где  $I_{em}$  - ток термоэмиссии со стержня,  $I_{i0}$  - полный ток ионов на катод,  $\gamma$  - коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии, а

Рис.1.8. Схема электродов разрядной ячейки с полым катодом: 1- постоянный магнит, 2 - полый катод, 3 - катод-отражатель, 4- анод, 5 - самокалящийся электрод, 6 - область горения отражательного разряда с полым катодом (сплошная линия), 8 - область горения магнетронного разряда с накалившимся катодом (пунктирная линия), 9 - область горения основного дугового пеннинговского разряда, 10 - эмиссионное отверстие, 11 - электростатическая ловушка.

безразмерный коэффициент  $0 \leq \delta < 1$  учитывает, какая часть полного тока протекает через полый катод; если разряд в полем катоде не горит, то  $\delta=0$  и ячейка превращается в базовую ячейку, изображённую на рис. 1.5, а. Условие



самоподдержания разряда выражается в виде:

$$(\mu G + \delta)(I_{em}/I_{i0}) + \mu\gamma[(S_w + GS_0)/(S_w + S_0)] + \delta(1 + \gamma) = 1, \quad (1.4)$$

где введены обозначения:  $\mu = (eU_c/\epsilon_i) > 1$  – коэффициент размножения электронов,  $G = 1 - \rho_a K_I(\rho_a)/\rho_0 K_I(\rho_0) < 1$  – безразмерный коэффициент, учитывающий геометрию разрядной ячейки,  $S_w = 2\pi(r_a^2 - r_0^2)$  – площадь плоских торцевых поверхностей катода,  $S_0 = 2\pi r_0 h$  – площадь поверхности СЭ,  $\epsilon_i$  – средняя энергия образования электрон-ионной пары,  $U_c$  – прикатодное падение потенциала,  $K_I$  – модифицированные функции Бесселя,  $r_0, r_a$  – радиусы СЭ и анода, соответственно,  $\rho_a$  и  $\rho_0$  – безразмерные радиальные координаты.

Выражение (1.4) содержит две неизвестные величины: термоэмиссионный и ионный токи на катоде. Уравнение, связывающее ток термоэмиссии и ток ионов, получается из выражений для теплового баланса СЭ и тока термоэмиссии. Тепловой баланс дает выражение для температуры стержня  $T_c$ :

$$S_0 \cdot \epsilon_T \sigma T_c^4 = U_c I_{i0} \cdot S_0 / (S_0 + S_w), \quad (1.5)$$

где  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $\epsilon_T = 0.5$  – коэффициент черноты вольфрама. Зная температуру катода, можно определить величину термоэмиссионного тока электронов:

$$I_{em} = S_0 A_0 T_c^2 \exp(-\phi_w/kT_c), \quad (1.6)$$

где  $A_0 = 70 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}^2$ ,  $\phi_w = 4.54 \text{ эВ}$  – работа выхода электронов для СЭ из W.

Если геометрические параметры, коэффициенты элементарных процессов  $\epsilon_i$  и  $\gamma$ , прикатодное падение потенциала (напряжение горения)  $U_c$  и "коэффициент включения полости"  $\delta$  известны, то три уравнения (1.4)–(1.6) позволяют однозначно рассчитать три неизвестных величины – ток ионов, ток термоэмиссии и температуру стержня. После этого из выражения (1.3) определяется полный ток разряда, и рассчитываются ВАХ разряда.

Из рис. 1.7 видно, что расчётные ВАХ в области больших токов разряда хорошо согласуются с экспериментальными ВАХ, что позволяет говорить об адекватном описании разрядного процесса и о корректности основных характеристик плазмы, определённых с помощью расчёта (температура электронов  $T_e \cong 2.3 \text{ эВ}$ , степень ионизации плазмы  $\cong 0.1\%$ ,  $U_c \cong \frac{1}{4} U$ , толщина слоя прикатодного падения потенциала  $0.1\text{--}0.5 \text{ мм}$ ). При малых токах разряда эмиссия электронов целиком определяется  $\gamma$ -процессом, поэтому рост тока сопровождается увеличением напряжения горения (область I на рис. 1.7, а). С ростом тока происходит разогрев СЭ бомбардирующими катод ионами и возникает заметная термоэлектронная эмиссия, доля тока которой в токе разряда возрастает с уменьшением коэффициента подключения полого катода  $\delta$  и увеличением тока разряда (рис. 1.9). Рост тока термоэлектронной эмиссии обеспечивает горение разряда при понижающемся напряжении (область II на рис. 1.7, а). Таким образом, конкуренция

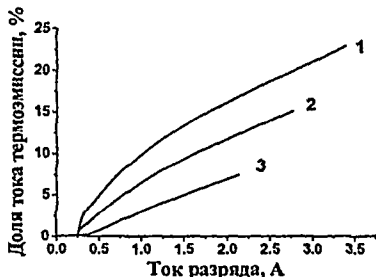


Рис. 1.9. Расчётные зависимости доли тока термоэлектронной эмиссии в токе разряда от тока разряда для случая:  $\delta = 0$  (1);  $\delta = 0.25$  (2);  $\delta = 0.5$  (3).

сопровождается увеличением напряжения горения (область I на рис. 1.7, а). С ростом тока происходит разогрев СЭ бомбардирующими катод ионами и возникает заметная термоэлектронная эмиссия, доля тока которой в токе разряда возрастает с уменьшением коэффициента подключения полого катода  $\delta$  и увеличением тока разряда (рис. 1.9). Рост тока термоэлектронной эмиссии обеспечивает горение разряда при понижающемся напряжении (область II на рис. 1.7, а). Таким образом, конкуренция

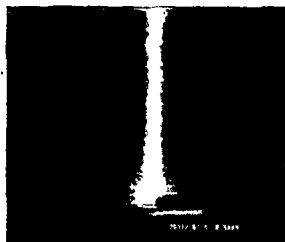


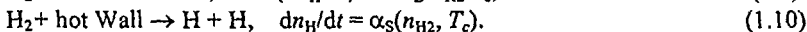
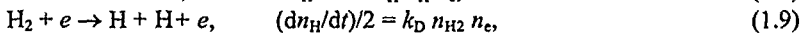
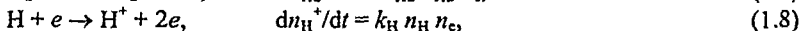
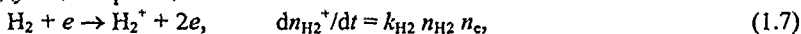
Рис. 1.10. Струя плазмы, истекающая из разрядной ячейки.

сопровождается колебаниями с частотой  $\cong 100$  кГц, амплитуда которых растёт с уменьшением расхода газа, а плазма проникает через эмиссионное отверстие в вакуум и образует направленную струю (рис. 1.10). Геометрическая форма струи плазмы не зависит от формы эмиссионного отверстия, а определяется формой торца СЭ. Следовательно, в процессе образования струи принимают участие быстрые термоэмиссионные электроны, выходящие из СЭ и осциллирующие в струе вплоть до момента попадания на анод.

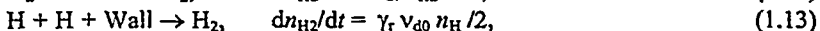
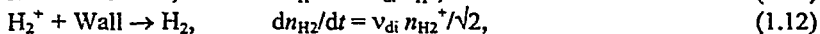
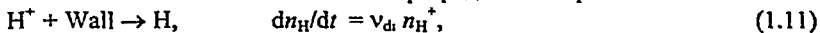
При  $Q \geq 6.2$  атм см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> плазма проникает в полый катод, что приводит к зажиганию отражательного разряда с полым катодом ( $\delta > 0$ ). При этом за счёт увеличения объёма плазмы и роста площади катода уменьшаются напряжение горения разряда и температура СЭ. Одновременно с этим исчезают как колебания тока, так и заметная струя плазмы, истекающая в вакуум. Последнее свидетельствует о том, что включение в разрядный процесс полого катода приводит к созданию более благоприятных условий для токопрохождения и уменьшению концентрации плазмы в области эмиссионного отверстия.

Заложенное в модель однородное распределение плазмы является всего лишь приближением, позволяющим описать основные закономерности разрядного процесса. Эксперимент показывает, что распределение плотности плазмы по объёму ячейки неоднородно. Максимальная плотность плазмы наблюдается вблизи эмиссионного отверстия в области дугового пеннинговского разряда (рис.1.5 и 1.8, позиция 9). Магнетронный разряд с накалённым катодом и отражательный разряд характеризуются меньшей плотностью плазмы. Неоднородное распределение плазмы обусловлено геометрией электрического и магнитных полей, а также неоднородным распределением температуры по длине СЭ, максимум которой находится на его конце.

**Генерация АВ в газоразрядной плазме.** Основываясь на модели разрядного процесса, рассмотрим закономерности получения АВ в дуговом разряде с накалённым катодом. Процессы рождения частиц в плазме ограничим следующими реакциями:



Благодаря низкой концентрации заряженных и нейтральных атомарных частиц в плазме, можно полностью пренебречь их объемной рекомбинацией и учитывать их гибель только на стенках разрядной камеры:



где  $n_{\text{H}_2}^+$ ,  $n_{\text{H}}^+$ ,  $n_{\text{H}_2}$ ,  $n_{\text{H}}$  – средние по объёму концентрации молекулярных и атомарных ионов, молекул и атомов,  $k_{\text{H}_2}$ ,  $k_{\text{H}}$ ,  $k_{\text{D}}$ ,  $v_{\text{di}}$ ,  $v_{\text{d0}}$  – константы скорости реакций,  $\alpha_{\text{S}}$  – функция, характеризующая скорость поверхностной диссоциации молекул водорода,  $\gamma_{\text{r}}$  – коэффициент поверхностной рекомбинации АВ.

Генерация и гибель АВ осуществляется по следующим каналам. Средняя по объёму скорость генерации АВ за счет диссоциации молекул электронами плазмы столба разряда (“volume channel”) определяется концентрацией электронов  $n_e$  и константой диссоциации  $k_{\text{D}}(T_e)$  молекул водорода плазменными электронами:

$$\Gamma_V \cong 2k_{\text{D}}(T_e) n_{\text{H}_2} n_e. \quad (1.14)$$

Среднюю по объёму скорость генерации АВ за счет диссоциации молекул быстрыми термоэмиссионными электронами (“e-beam channel”) можно оценить непосредственно по средней энергии, идущей на диссоциацию водорода при ударе быстрым электроном,  $\varepsilon_d$ :

$$\Gamma_E \cong I_{\text{em}} U_c / \varepsilon_d V, \quad (1.15)$$

где  $V$  – разрядный объём. Среднюю по объёму скорость генерации АВ за счёт диссоциации молекул на нагретой поверхности СЭ (“surface channel”) можно записать в виде

$$\Gamma_S \cong n_{\text{H}_2} (T_0/T_s)^{1/2} v_{\text{H}} P_s S_0 / 2V, \quad (1.16)$$

где  $P_s(T_s)$  – вероятность поверхностной диссоциации водорода,  $T_0$ ,  $T_s$  – температура газа в объёме разряда и вблизи горячего катода соответственно,  $v_{\text{H}}$  – средняя скорость молекул водорода. Скорость гибели атомов водорода на холодных металлических стенках, вследствие поверхностной рекомбинации  $R_{\text{W}}$ , записывается в виде

$$R_{\text{W}} \cong \gamma_{\text{r}} v_{\text{H}} n_{\text{H}}, \quad (1.17)$$

Где  $v_{\text{H}} = D_{\text{H}}/L^2$  – частота ухода атомов на стенки,  $D_{\text{H}}$  – коэффициент диффузии АВ,  $L$  – средний путь атома от места рождения до поверхности электродов.

Приравнивая суммарную скорость генерации атомов к полной скорости их рекомбинации, находятся средняя по объёму концентрация атомарных частиц в разряде, относительная концентрация атомарного водорода  $\eta = n_{\text{H}}/(n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}}/2)$  и доля каждого канала генерации в зависимости от тока разряда. Результаты расчёта, а также экспериментальные зависимости концентрации возбуждённых атомов в плазме и плотности выходящего потока АВ от тока разряда приведены на рис. 1.11. Видно, что экспериментальные и расчётные зависимости имеют близкий вид. Это позволяет сделать вывод о том, что использованная модель адекватно описывает общие закономерности получения АВ в разряде, а рост концентрации атомов в разряде приводит к пропорциональному увеличению выхода АВ из источника.

Подключение к разрядному процессу полого катода приводит к

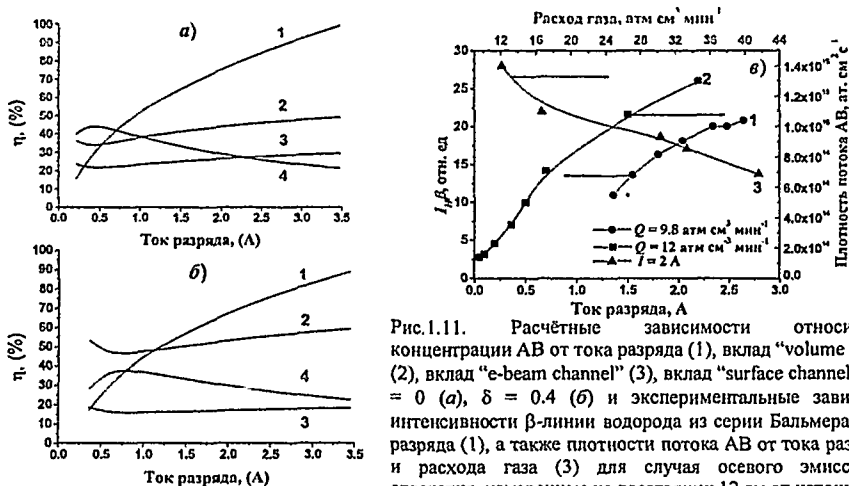


Рис. 1.11. Расчётные зависимости относительной концентрации АВ от тока разряда (1), вклад "volume channel" (2), вклад "e-beam channel" (3), вклад "surface channel" (4)  $\delta = 0$  (а),  $\delta = 0.4$  (б) и экспериментальные зависимости интенсивности  $\beta$ -линии водорода из серии Бальмера от тока разряда (1), а также плотности потока АВ от тока разряда (2) и расхода газа (3) для случая осевого эмиссионного отверстия, измеренные на расстоянии 12 см от источника (е).

уменьшению средней концентрации АВ в разряде (рис. 1.11, а и б). С ростом коэффициента включения полости  $\delta$  концентрация АВ монотонно уменьшается и наблюдается перераспределение между каналами образования атомов. Вклад "e-beam channel" и "surface channel" постепенно уменьшается, а роль "volume channel" растёт. Это связано с уменьшением температуры СЭ и плотности плазмы, происходящими при увеличении её объёма. Экспериментальная проверка подтвердила этот качественный вывод модели. Подключение к разрядному процессу полого катода приводит к уменьшению плотности потока АВ на оси источника с  $4 \times 10^{15}$  до  $1.6 \times 10^{15}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

Результаты расчёта (рис.1.11, а, б) показывают, что вклад всех трех каналов образования АВ соизмерим. Усреднённая по объёму разрядной ячейки доля "e-beam channel" примерно в 2–2.5 раза меньше доли "volume channel". Однако, исходя из того, что концентрация быстрых электронов, ускоренных в катодном падении потенциала, максимальна вблизи катодов (в области дугового пеннинговского разряда, Рис.1.5, а, позиция 9), можно сделать вывод о том, что доля "e-beam channel" в области эмиссионного отверстия должна быть значительно выше доли, рассчитанной по модели (1.7–1.17).

Измерение радиального распределения концентрации возбуждённых атомов водорода свидетельствует о том, что их количество на оси ячейки примерно в 7 раз больше, чем на периферии, в прианодной области. Десятикратный перепад концентрации АВ был получен при измерении выхода АВ из источника в зависимости от радиального положения эмиссионного отверстия (рис.1.12). Очевидно, что неоднородность распределения АВ по объёму ячейки обусловлена неоднородностью распределения плотности плазмы, а также небольшим размером ячейки и малым диаметром эмиссионного отверстия, что определяет высокую частоту ухода атомов на стенки  $v_H$ , где происходит их гибель. Теоретические оценки показывают, что экспериментально измеренный радиальный градиент концентрации АВ реализуется только в случае, когда

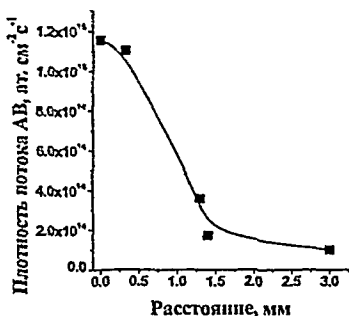


Рис. 1.12. Плотность потока АВ на оси, измеренная на расстоянии 12 см от источника, в зависимости от смещения эмиссионного отверстия от оси разрядной ячейки.

и температуры газа между разрядной ячейкой и вакуумной камерой. При этом эмиссионное отверстие малого диаметра в катоде-отражателе обеспечивает как создание градиента давления газа, так и условия для «запирания» плазмы в разрядной ячейке. В режиме, когда эмиссионное отверстие «заперто», слои прикатодного падения потенциала, существующие вблизи стенок эмиссионного отверстия, перекрывают его. В результате этого выход заряженных частиц из разрядной ячейки не превышает  $10^{-3}$  % от тока разряда. Переход в режим «открытого» отверстия (режим со струёй плазмы), происходящий при уменьшении толщины слоя прикатодного падения потенциала и/или при увеличении диаметра отверстия, приводит к увеличению выхода заряженных частиц из источника на два порядка величины. Использование простого электростатического фильтра заряженных частиц (например, фильтра типа электростатической ловушки И1, рис.1.8) позволяет удалять заряженные частицы из пучка и формировать поток полностью нейтральных частиц.

Из модели (1.7–1.17) и данных рис.1.11–1.12 следует, что выход АВ из источника растёт с увеличением тока и напряжения горения разряда, а также зависит от расхода газа и местоположения эмиссионного отверстия. Как свидетельствуют данные рис. 1.13, дополнительными факторами, влияющими на выход АВ, являются температура поверхности катода-отражателя вблизи эмиссионного отверстия и площадь отверстия. Высокотемпературный ( $\approx 1000$  °С) нагрев

коэффициент поверхностной рекомбинации  $\gamma$ , близок к единице. Величина  $\gamma$ , для реальной, экспонированной на воздухе поверхности большинства металлов составляет  $\approx 0.1$ , а  $\gamma_r \approx 1$  характерен для атомарно чистых металлических поверхностей [5]. Таким образом, в случае газового разряда в сверхчистом водороде, вследствие ионного распыления и химического травления, реализуется атомарно чистая поверхность металлических электродов.

**Выход АВ из источника.** Выход нейтральных атомов из разрядной ячейки в вакуум имеет ряд особенностей и происходит вследствие существования перепада давления и температуры газа между разрядной ячейкой и вакуумной камерой. При этом эмиссионное отверстие малого диаметра в катоде-отражателе обеспечивает как создание градиента давления газа, так и условия для «запирания» плазмы в разрядной ячейке. В режиме, когда эмиссионное отверстие «заперто», слои прикатодного падения потенциала, существующие вблизи стенок эмиссионного отверстия, перекрывают его. В результате этого выход заряженных частиц из разрядной ячейки не превышает  $10^{-3}$  % от тока разряда. Переход в режим «открытого» отверстия (режим со струёй плазмы), происходящий при уменьшении толщины слоя прикатодного падения потенциала и/или при увеличении диаметра отверстия, приводит к увеличению выхода заряженных частиц из источника на два порядка величины. Использование простого

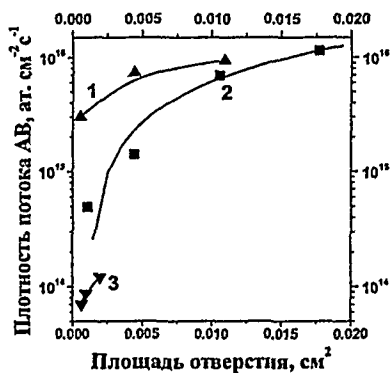


Рис.1.13. Зависимости плотности потока АВ на оси от площади эмиссионного отверстия, для осевых «горячего» (1) и «холодного» (2) отверстий и «холодного» отверстия, смещенного от оси на расстоянии 1.4 мм (3); измерено на расстоянии 12 см от источника.

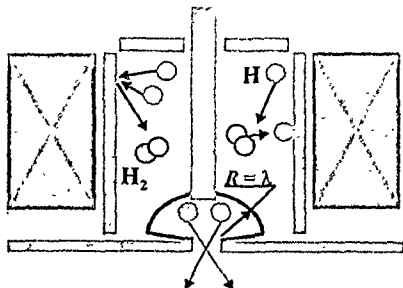


Рис.1.14. Выход АВ из разрядной ячейки источника.

случае «холодного» осевого отверстия связано с ростом степени диссоциации газа. Рост  $\eta$  может быть вызван увеличением скорости генерации и/или уменьшением скорости рекомбинации. Первое можно связать с уменьшением давления газа в ячейке и влиянием струи плазмы, что даёт прирост плотности потока в 2–5 раз (см. рис.1.11, в, кривая 3 и рис. 1.15). Остальное увеличение  $J$  вызвано уменьшением величины  $v_H$  в локальной области вблизи эмиссионного отверстия и, связанным с этим, уменьшением скорости поверхностной рекомбинации атомов.

Анализ рассмотренных выше данных свидетельствует о том, что отбор атомов водорода в пучок происходит в режиме свободно-молекулярного течения газа из объёма, непосредственно прилегающего к эмиссионному отверстию (рис.1.14). Атомы, родившиеся вдали от отверстия, не могут выйти из ячейки из-за высокой вероятности их гибели при столкновении с холодными стенками ячейки. Форма и размер области эмиссии атомов задаётся точками рождения атомов водорода, начиная движение из которых, они с высокой вероятностью проходят сквозь эмиссионное отверстие в вакуум. В первом приближении можно считать, что областью эмиссии является полушар с радиусом, равным длине свободного пробега атомов  $\lambda \cong 1-3$  мм и центром, скользящим по площади эмиссионного отверстия. В этом случае поток АВ, выходящий из источника, может быть представлен в виде:

$$I \cong \chi V n_{\text{нсп}} v_{\text{ср}} / \lambda, \quad (1.18)$$

где  $V$  – объём области эмиссии,  $\chi$  – коэффициент, учитывающий прирост  $V$  за счёт скольжения центра сферы по площади эмиссионного отверстия,  $n_{\text{нсп}}$  – средняя концентрация атомов с вектором скорости, позволяющим им выйти из ячейки,  $v_{\text{ср}}$  – средняя скорость данных атомов. С этой точки зрения увеличение выхода АВ при росте площади эмиссионного отверстия обусловлено увеличением величин  $n_{\text{нсп}}$  и  $V$ , а максимальный выход АВ обеспечивается в случае, когда область с максимально плотной плазмой расположена вблизи эмиссионного отверстия. Последнее реализовано в конструкции источника АВ, изображённой на рис.1.5, где область горения дугового пеннинговского разряда 9 является зоной с максимально плотной плазмой.

**Однородность потока АВ.** Основными параметрами, определяющими распределение плотности потока АВ по сечению пучка, являются форма

поверхности катода-отражателя вблизи эмиссионного отверстия минимизирует скорость поверхностной рекомбинации атомов в этой области и позволяет при диаметре отверстия 0.3 мм увеличить выход АВ в 10 раз (рис. 1.13, кривые 1 и 2). Кроме того, из данных рис. 1.13 видно, что плотность потока АВ возрастает пропорционально увеличению площади отверстия. Очевидно, что  $\cong 23^{\times}$  кратное увеличение выхода АВ при  $\cong 16^{\text{м}}$  кратном увеличении площади в

области эмиссии и пространственное распределение концентрации АВ в этой области (рис.1.15). Так, например, если источник АВ функционирует в оптимальном режиме без струи плазмы, то наблюдается распределение  $J$  по сечению пучка, которое в угле разлёта частиц, равном  $50^\circ$ , имеет неоднородность  $\pm 7\%$  (рис.1.15, кривая 1). В режиме функционирования со струей плазмы, форма области эмиссии существенно изменяется, так как в струе происходит дополнительная диссоциация молекул водорода осциллирующими электронами. В результате в угле разлёта  $20^\circ$  растёт величина  $J$ , что приводит к увеличению неоднородности пучка до  $\pm 55\%$  (рис.1.15, кривая 2). Уменьшение длины струи в  $\approx 5$  раз приводит к падению неоднородности до  $\pm 35\%$  (рис.1.15, кривая 3).

Форма распределения  $J$  по сечению пучка практически не зависит от тока разряда, расхода газа и диаметра эмиссионного отверстия. Это открывает широкие технологические возможности управления плотностью потока АВ в пределах 1–3 порядков величины при неизменной однородности пучка атомов.

**Состав пучка и энергия атомов.** Важным технологическим параметром источника АВ является степень загрязнения пучка металлическими примесями.

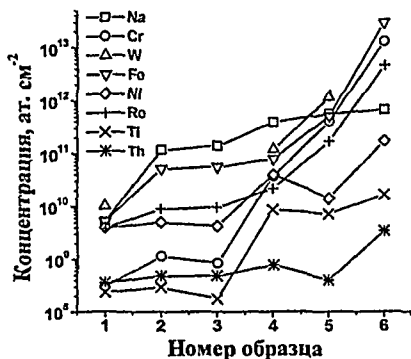


Рис.1.16. Концентрация металлических элементов на поверхности образцов Si: №1 – образец после экспозиции в фильтрованном потоке АВ,  $U = 120$  В, W(Th); №2 – исходный образец без экспозиции в потоке АВ и образцы после экспозиции в не фильтрованном потоке АВ: №3 –  $U = 75$  В (LaB<sub>6</sub>), №4 –  $U = 120$  В (W(Th)), №5 –  $U = 180$  В (W), №6 –  $U = 230$  В (Re); время экспозиции 10 мин.

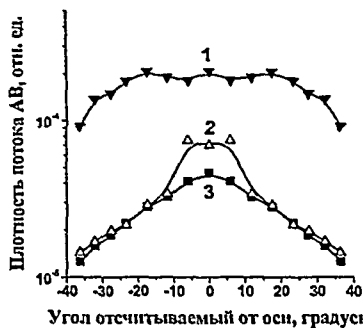


Рис.1.15. Угловые распределения плотности потока АВ; 1 – оптимальное распределение, 2 – со струей плазмы, 3 – со струей плазмы, длина которой минимизирована с помощью электростатической ловушки (Рис.1.11, позиция 11); «горячее» (1) и «холодное» (2, 3) эмиссионное отверстие.

Экспериментально установлено (рис.1.16), что основными причинами появления металлических примесей в пучке являются: ионное распыление материала катодов, химическое взаимодействие АВ с материалом электродов с образованием летучих продуктов реакции, термическое испарение материала СЭ. Уменьшение загрязнения пучка АВ достигается с помощью снижения температуры СЭ и напряжения горения разряда, для чего используется СЭ из материала с низкой работой выхода W(Th) или LaB<sub>6</sub> (рис. 1.16, образцы №3–№6), а также с помощью изготовления электродов из материалов, слабо реагирующих с АВ, и фильтрации потока АВ от металлических частиц помощью

специального фильтра частиц (рис. 1.16, образец №1). Применение данных методов позволяет формировать поток АВ с долей атомов металла менее  $10^{-6}$  %.

Энергия атомов в пучке является другим важным технологическим параметром. Атомы водорода, получаемые диссоциацией электронным ударом в плазме газового разряда, имеют среднюю энергию в диапазоне 0.2–1.5 эВ [6]. Их энергия тем выше, чем больше энергия электронов, взаимодействующих с молекулами. Для получения надтепловых атомов, которые с технологической точки зрения представляют наибольший интерес, необходимо либо повышать напряжение горения разряда (рис. 1.17), либо организовывать эмиссионное отверстие в прикатодной области, где велика концентрация быстрых термоэмиссионных или  $\gamma$ -электронов. Так как первый путь ведёт к росту загрязнения пучка металлическими примесями (рис.1.16), то в настоящем источнике отбор атомов в пучок реализован из области горения дугового пеннинговского разряда, через эмиссионное отверстие в катод. Горячие атомы, полученные в этой области, а также атомы, полученные в струе плазмы, выходящей из источника, практически полностью сохраняют свою энергию, так как вероятность столкновения с «холодными» молекулами и со стенками разрядной ячейки, приводящими к потере энергии, минимальна.

Таким образом, разработан технологический источник АВ со следующими характеристиками:

- напряжение зажигания разряда, В.....800–1000
- рабочее напряжение (контролируемое), В.....50–400
- ток разряда (постоянный), А.....0.1–3
- давление водорода в разрядной ячейке, Па.....0.5–50
- расход газа, атм. см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>.....2–60
- степень диссоциации газа, %.....1–50
- плотность потока атомов, ат. см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>..... $10^{13}$ – $10^{16}$
- доля металлических примесей в потоке АВ, %.....менее  $10^{-6}$
- доля заряженных частиц в потоке АВ, %.....не более  $10^{-3}$
- диаметр пучка атомов, мм .....100–300
- неоднородность плотности потока АВ по сечению пучка, % .....±7

По своим характеристикам источник АВ полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к источникам частиц, используемых в технологиях микроэлектроники. С его помощью проводились исследования закономерностей взаимодействия потока АВ с поверхностью металлических и полупроводниковых материалов.

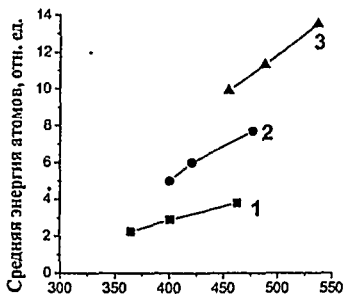


Рис.1.17. Характерные зависимости средней энергии АВ от напряжения горения тлеющего разряда; ток разряда: 0.1 А (1), 0.2 А (2), 0.4 А (3) (измерения выполнялись с помощью порогового люминесцентного датчика).



## 2. Взаимодействие пучков электронов и атомарного водорода с поверхностью полупроводниковых материалов

### 2.1. Электронно-стимулированное осаждение углеродсодержащих плёнок

В технологии микроэлектроники сфокусированный электронный луч широко используется в литографическом процессе для экспонирования плёнок резиста. Нами впервые была исследована возможность использования электронного пучка большого сечения, генерируемого ПИЭЛ, для реализации электронно-стимулированного осаждения углеродсодержащих плёнок в целях «безрезистовой» литографии.

Эксперименты проводились на установке, откачиваемой двумя паромасленными насосами (масло ВМ-5) с вымораживающими азотными ловушками. Давление остаточной атмосферы  $P_{ост}$  составляло  $(5-7) \times 10^{-3}$  Па. Пучок электронов формировался ПИЭЛ (рис. 1.1.), плотность тока пучка варьировалась от 0.05 до 1  $\text{мА см}^{-2}$ , энергия электронов – от 1.5 до 15 кэВ, диаметр пучка равнялся 100 мм, температура образца во время облучения не превышала 60 °С. В качестве маски использовалась плоская сетка из Мо с размером окна  $320 \times 600 \text{ мкм}^2$  и перемычками 40 мкм.

В «масляном» вакууме при облучении поверхности полупроводниковых структур электронами дозой  $Q_e = 10^{17} - 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  на их поверхности образуется углеродсодержащая плёнка. Об этом свидетельствуют данные Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), приведённые на рис. 2.1. Процессы, обуславливающие рост углеродсодержащей плёнки, протекают в адсорбированном слое, поскольку вероятность взаимодействия электронов с парами масла (органическими молекулами) в газовой фазе при парциальном давлении паров ниже, чем  $P_{ост} = 10^{-3} - 10^{-4}$  Па, близка к нулю. Неупругое взаимодействие электронов с адсорбированными молекулами приводит к возбуждению их электронных уровней с последующей диссоциацией молекул на химически активные осколки (радикалы). Часть осколков десорбирует в вакуум, оставшиеся на поверхности радикалы, вступают в химическую реакцию друг с другом или с молекулами исходного вещества, образуя растущую полимерную плёнку. В целом ряде процессов обработки полупроводниковых структур электронными пучками, например, при быстром

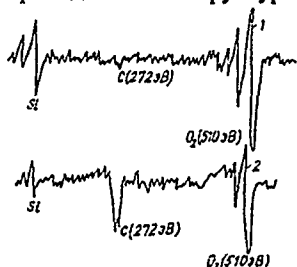


Рис.2.1. Оже – спектры поверхности пленки  $\text{SiO}_2$  с необлученного участка (1) и с облученного участка поверхности (2), доза облучения  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , энергия электронов 10 кэВ.

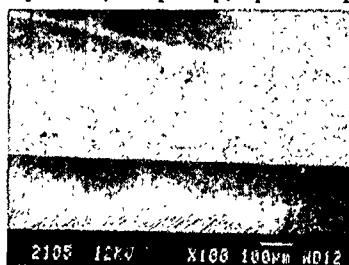


Рис.2.2. Изображения элементов, полученных в пленке  $\text{SiO}_2$  после травления; доза облучения  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , энергия электронов 10 кэВ.

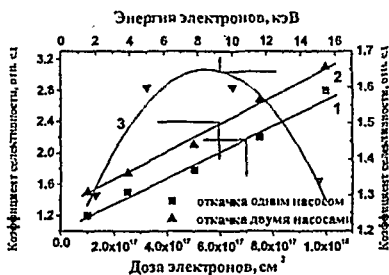


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента селективности травления  $\text{SiO}_2$  от дозы электронов (1, 2) (энергия 2 кэВ) и от энергии (3) (доза  $10^{17} \text{ см}^2$ ), откачка одним (1) и двумя (2) насосами.

более низкие скорости травления, чем для необлучённых областей. Это свидетельствует о том, что локально осажденная углеродсодержащая плёнка играет роль маски и с её помощи можно реализовать «сухой» литографический процесс формирования топологических элементов полупроводниковых приборов. Изображение элементов, полученных в плёнке  $\text{SiO}_2$ , осаждённой на подложку GaAs, приведены на рис. 2.2.

На рис. 2.3 приведены зависимости коэффициентов селективности травления облученных и не облученных областей плёнки  $\text{SiO}_2$  от дозы электронов для случая откачки вакуумной камеры одним и двумя паромасляными насосами, а также аналогичная зависимость от энергии электронов. Коэффициент селективности растёт линейно с ростом дозы электронов и, при прочих равных условиях, больше в случае повышенной концентрации паров масла в газовой фазе (в случае откачки двумя насосами). Последнее свидетельствует о том, что скорость гетерофазной реакции в данных экспериментальных условиях зависит от концентрации реагента в газовой фазе.

Максимум коэффициента селективности травления наблюдается при энергии электронов  $\approx 8 \text{ кэВ}$ , с понижением и повышением энергии электронов величина коэффициента уменьшается. Вид данной зависимости подобен виду зависимости количества отражённых электронов от энергии первичных электронов. Это позволяет предположить, что отражённые электроны участвуют в процессе роста плёнки. Учитывая, что первый максимум сечения полимеризации, равный  $3 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ , достигается при энергии электронов 3 эВ, а второй, равный  $8 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ , при 10.5 эВ [7], можно предположить, что и вторичные электроны принимают участие в процессе полимеризации. Доказательство участия вторичных и отражённых электронов в процессе роста плёнки было получено в экспериментах, в которых между Mo маской и поверхностью образца создавался зазор  $\approx 0.2 \text{ мм}$ . В этом случае для необлученных участков поверхности наблюдается формирование углеродсодержащей плёнки, однако, её толщина была существенно меньше, чем на облученных участках.

электронно-лучевом отжиге, такого рода загрязнение поверхности крайне нежелательно. Минимизация загрязнения возможна, если использовать докритические дозы облучения ( $Q_c \ll 10^{17} \text{ см}^2$ ), либо если применять «безмасляные» средства откачки.

Результаты жидкостного и плазмохимического травления облученных через маску образцов показывают, что для облучённых областей со сформированной углеродсодержащей плёночной характерны

Закономерности осаждения углеродсодержащих плёнок для образцов из различных материалов (GaAs, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al, Ta, Mo, AuGeNi) подобны. Это связано с тем, что различия в коэффициентах адсорбции и десорбции, а также в коэффициентах отражения электронов и их вторичной эмиссии, свойственные разным материалам, играют существенную роль только при формировании первых монослоёв покрытия. Дальнейший рост происходит на поверхности уже осаждённой плёнки, и химический состав подложки не оказывает значительного влияния на закономерности роста.

Как показали результаты исследований образцов, выполненные методом ОЭС, маска на основе углеродсодержащей плёнки, постепенно удаляется в процессе травления рисунка в основном слое. Исходя из этого, нами был предложен оригинальный метод получения трёхмерных объектов (например, сферических куполов, необходимых для вывода света из полупроводниковых диодов), в котором толщина маски в каждой точке поверхности задаётся временем задержки начала травления нижележащего материала. Это же явление может быть использовано для реализации технологически привлекательного режима травления основного слоя, в котором время полного удаления маски будет совпадать с моментом окончания травления слоя.

## 2.2. Очистка и травление атомарным водородом поверхности полупроводниковых материалов

Возможность травления оксидов GaAs в водородной плазме впервые показана в работе [8]. Последующие исследования в основном были выполнены в условиях сверхнизкого давления остаточной атмосферы для случаев очистки поверхности Si в водородной плазме и GaAs в низкоинтенсивном ( $\leq 10^{14}$  ат.см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) потоке тепловых атомов водорода. Нами впервые проведены исследования по взаимодействию интенсивного смешанного потока тепловых и надтепловых атомов водорода с поверхностью полупроводниковых материалов и структур в условиях среднего и высокого вакуума.

Эксперименты по очистке поверхности полупроводниковых материалов проводились в условиях безмаслянного вакуума. Давление остаточной атмосферы во всех экспериментах, кроме экспериментов по очистке образцов Si, было  $(60-4) \times 10^{-5}$  Па. Очистка образцов Si проводилась при  $P_{ост} = (5-1) \times 10^{-6}$  Па. Пучок АВ формировался источником на основе дугового разряда низкого давления (рис.1.5), для газового питания которого использовался водород с чистотой 99.999999 %. Нагрев образцов осуществлялся с помощью инфракрасного нагревателя. Варьируемыми параметрами во время экспериментов были: плотность потока тепловых и надтепловых атомов

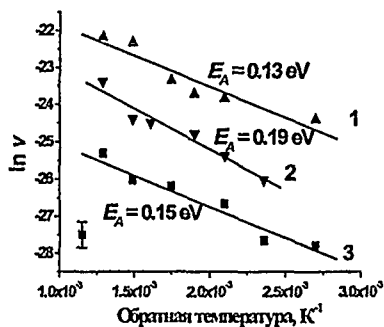


Рис.2.4. Зависимости скорости травления от температуры обработки, построенные в координатах уравнения Аррениуса; анодный оксид GaAs (1), анодный оксид InP (2) и плёнка SiO<sub>2</sub>, полученная пиролизическим осаждением (3).

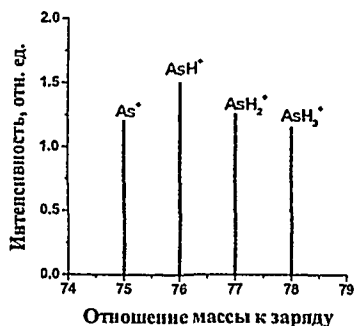


Рис.2.5. Часть масс-спектра атмосферы вакуумной камеры во время проведения травления плёнки анодного оксида GaAs в потоке АВ;  $T = 400^\circ\text{C}$ .

Следовательно, при использованных плотностях потока тепловых и надтепловых атомов водорода травление протекает по механизму радикального травления, а скорость травления не ограничена концентрацией АВ в газовой фазе и лимитируется либо скоростью адсорбции химически активных частиц, либо скоростью поверхностной химической реакции, либо скоростью десорбции продуктов реакции. Эксперименты, проведённые с использованием одновременного воздействия на поверхность непрерывного потока АВ и непрерывного или импульсного ультрафиолетового излучения ( $\lambda \leq 200\text{ нм}$ ), показали, что при низких температурах ( $T \leq 100^\circ\text{C}$ ) скорость удаления оксида Ga, скорее всего, лимитируется скоростью десорбции продуктов реакции.

На рис.2.5. представлены результаты масс-спектроскопического исследования состава атмосферы вакуумной камеры во время травления плёнок оксида GaAs в потоке АВ. Наличие гидридов As в газовой фазе свидетельствует о том, что удаление окисной плёнки происходит за счёт реакции восстановления оксидов As, образования летучих гидридов As и их десорбции. Ионов, соответствующих Ga и его гидридам, не обнаружено. Отсутствие в масс-спектре данных ионов свидетельствует о том, что удаление оксидов Ga происходит, по-видимому, путём восстановления  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и образования летучего оксида  $\text{Ga}_2\text{O}$  и воды. (Ионы  $\text{Ga}_2\text{O}^+$  не были обнаружены вследствие ограниченного (1–100 а.е.м.) диапазона измерения масс-спектрометра.) Интенсивность линий, соответствующих ионам As и его гидридам, увеличивается на 60 % при росте плотности потока АВ в 9 раз. Такая слабая зависимость выхода продукта реакции от плотности потока атомов является дополнительным доказательством того, что концентрация АВ в газовой фазе избыточна и не является главным фактором, лимитирующим скорость химической реакции.

**Роль парциального давления окисляющих компонентов при очистке поверхности полупроводниковых материалов от собственных оксидов.** При очистке поверхности полупроводниковых материалов от слоя естественного оксида одновременно с процессом травления оксида атомарным водородом

водорода  $J = 5 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15}$  ат.  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , температура образца  $T = 18 - 650^\circ\text{C}$  и время обработки в АВ  $t = 0.3 - 40$  мин, расход водорода  $Q = 1.5 - 20$  атм  $\text{см}^3$  мин<sup>-1</sup>, давление водорода в вакуумной камере  $P_{\text{H}_2} = 10^{-1} - 10^{-3}$  Па. С целью капсуляции очищенной поверхности сразу после окончания очистки на образцы *in situ* наносилась тонкая плёнка Au.

**Травление оксидных плёнок GaAs, InP и SiO<sub>2</sub> в потоке атомарного водорода.** Как свидетельствуют данные, приведённые на рис.2.4, температурные зависимости скоростей травления оксидов Ga, As, P и Si, могут быть описаны уравнением Аррениуса.

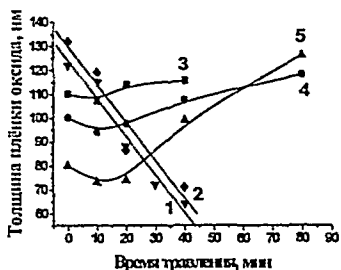


Рис. 2.6. Зависимости толщины пленки анодного оксида GaAs от времени травления; температура обработки 400 °С; очищенный водород (1, 2); неочищенный водород (3–5).

водород с примесью кислорода и паров воды на уровне десятых долей процента, демонстрируют влияние состава газа на результат обработки образцов в АВ. В первом случае (прямые 1, 2) травление пленки оксида происходит с постоянной скоростью в течение всего времени обработки. Во втором случае (кривые 3–5) при  $t < 10$  мин происходит травление пленки оксида, а при  $t > 10$  мин начинается ее рост. Это свидетельствует о том, что скорость окисления превышает скорость удаления оксида. Задержка начала процесса активного окисления толстой пленки оксида (80–110 нм) связана с тем, что необходимо некоторое время (в данном случае  $\approx 10$  мин), чтобы атомы кислорода продиффундировали через пленку до границы раздела с GaAs и/или атомы Ga и As от границы раздела продиффундировали на поверхность оксидной пленки.

Давление остаточной атмосферы в вакуумной камере и температура очистки оказывают существенное влияние на скорость окисления поверхности, что особенно заметно в случае легко окисляемых полупроводников (например,  $Al_xGa_{1-x}As$  и Si). Так, если для образцов GaAs очистка в потоке АВ реализуется при  $P_{ост} \approx 5 \times 10^{-4}$  Па, то для очистки образцов  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  остаточное давление должно быть понижено до  $5 \times 10^{-5}$  Па и менее. Влияние температуры образцов  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  на результат очистки продемонстрировано на рис. 2.7, где представлены зависимости поляризационного угла  $\Delta$  от температуры, полученные методом нулевой эллипсометрии *ex situ*. Обработка образцов в АВ приводит к увеличению

происходит окисление поверхности активными компонентами, присутствующими в водороде и содержащимися в остаточной атмосфере вакуумной камеры. Скорость окисления очищаемой поверхности возрастает по мере утонения пленки собственного оксида (см. рис. 2.18), а максимальная скорость характерна для поверхности, на которой уже не остаётся сплошного оксидного слоя.

Представленные на рис. 2.6. зависимости толщины пленки анодного оксида GaAs от времени травления в АВ, измеренные для случая, когда для газового питания источника

АВ использовался сверхчистый водород и

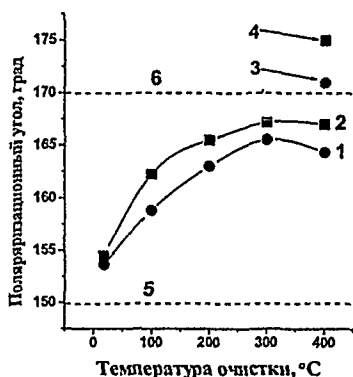


Рис. 2.7. Зависимости угла  $\Delta$  от температуры очистки образцов  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  в АВ при  $t = 3$  мин (1), после остывания в потоке АВ (точка 3); при  $t = 10$  мин (2), после остывания в потоке АВ (точка 4); характерные углы  $\Delta$  до очистки (5) и после химической очистки (6).

угла  $\Delta$  относительно его исходной величины  $n$ , следовательно, к уменьшению толщины оксида. Угол  $\Delta$  растёт при увеличении температуры очистки вплоть до  $T = 300^\circ\text{C}$ , а затем начинает уменьшаться. Падение величины угла  $\Delta$  при  $T > 300^\circ\text{C}$  связано с увеличением скорости окисления поверхности образцов. При этом конечная толщина плёнки оксида на поверхности зависит не только от соотношения между скоростями травления и окисления в течение обработки в потоке АВ, но и от скорости окисления поверхности при остывании образцов в вакууме. Так, если после окончания очистки охлаждение образцов проводить в потоке АВ, то угол  $\Delta$  увеличивается на 5–10 градусов относительно образцов, охлаждавшихся в вакууме (рис.2.7, точки 3 и 4).

Таким образом, очистка полупроводниковых материалов, имеющих высокие скорости окисления и низкие скорости удаления собственного оксида, может быть реализована только в условиях сверхвысокого вакуума. Материалы с низкой скоростью окисления и/или высокой скоростью удаления оксида (например, GaAs) могут быть очищены в условиях среднего вакуума. При этом для увеличения скорости очистки можно использовать более интенсивные потоки АВ, чем в случае материалов с низкой скоростью травления оксида. Равновесная концентрация кислорода на поверхности, устанавливающаяся в процессе очистки, определяется соотношением между скоростями травления и окисления, и не может быть меньше концентрации кислорода в объёме кристалла.

**Очистка поверхности образцов GaAs.** На рис.2.8, а представлены временные зависимости толщины пленки естественного оксида  $d$ , измеренные *ex situ* методом нулевой эллипсометрии на образцах GaAs после их обработки в потоке АВ. При  $t \leq 3$  мин толщина плёнки оксида быстро уменьшается с ростом времени обработки. При  $T = 400^\circ\text{C}$  и  $t \geq 1$  мин, а также при  $T = 350^\circ\text{C}$  и  $t \geq 4$  мин устанавливается постоянное значение толщины окисной пленки. Значение  $d = 0.5$  нм является минимальной толщиной оксида, которую можно зарегистрировать при измерении образцов *ex situ*, и соответствует такой толщине оксидного слоя, который успевает вырасти на атомарно чистой поверхности GaAs за время экспозиции образца на воздухе с момента извлечения из вакуумной камеры и до начала измерения (3–4 мин). Величины

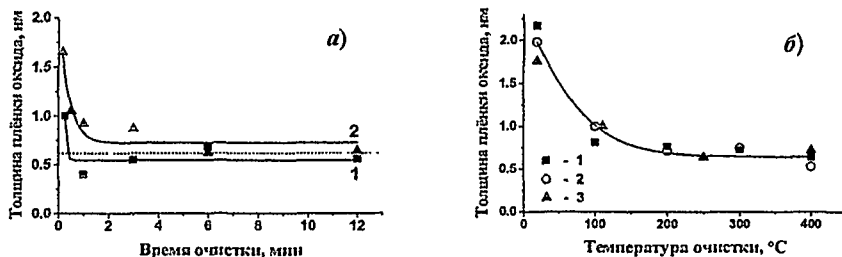


Рис.2.8. Зависимости толщины окисной пленки от времени очистки,  $T = 400^\circ\text{C}$  (1);  $T = 350^\circ\text{C}$  (2); пунктирной линией указана толщина окисной пленки на образце после очистки в водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$  (1:5) (а) и от температуры очистки;  $t = 3$  мин (1);  $t = 6$  мин (2),  $t = 15$  мин (3) (б), исходная толщина оксидного слоя 3.2–3.7 нм

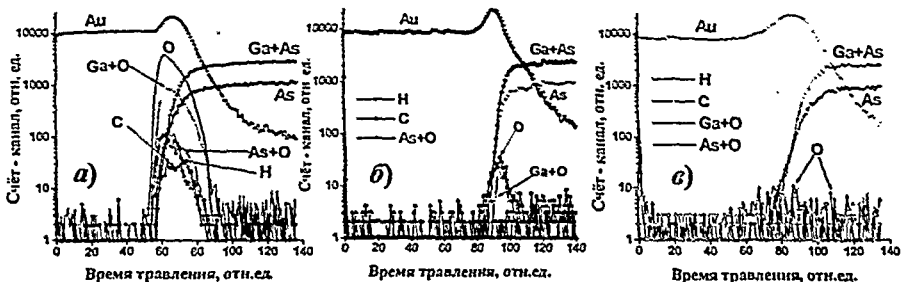


Рис.2.9. Профили распределения элементов по глубине, полученные методом ВП ВИМС, для образцов Au/GaAs: без очистки поверхности GaAs (а); после очистки в потоке АВ при  $T = 300^\circ\text{C}$  и  $t = 1$  мин (б) и  $T = 400^\circ\text{C}$  и  $t = 1$  мин (в) и напыления плёнки Au *in situ*.

скорости травления оксида, рассчитанные по полученным данным, составляют 13 нм/мин для  $T = 400^\circ\text{C}$  и 6.2 нм/мин для  $T = 350^\circ\text{C}$ . Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными при травлении в АВ пленок анодного оксида GaAs (рис.2.4) – 11 нм/мин и 7 нм/мин для  $400^\circ\text{C}$  и  $350^\circ\text{C}$ , соответственно.

На рис.2.8, б представлены зависимости толщины оксида от температуры обработки, для независимо выполненного эксперимента. Толщина оксидной пленки уменьшается с ростом  $T$ , но для  $T \leq 150^\circ\text{C}$  при всех использованных длительностях обработки полного удаления оксидной плёнки не наблюдается. При  $T < 150^\circ\text{C}$  с ростом времени обработки скорость травления сильно падает, что согласно данным, полученным методом ОЭС, связано с более низкой скоростью травления оксидов Ga по отношению к оксидам As. В результате этого сначала происходит быстрое травление оксидов As, а затем более медленное удаление оксидов Ga. Начиная с температуры  $T > 200^\circ\text{C}$  и времени обработки  $t > 5$  мин,  $d$  становится равным 0.6–0.7 нм, что соответствует минимальной толщине достигаемой в экспериментах *ex situ*.

Эксперименты, проведенные с помощью времяпролётной вторичной ионной масс-спектрографии (ВП ВИМС), позволили более точно определить температуру, при которой достигается полное удаление оксидов GaAs. На рис.2.9 приведены профили распределения элементов по глубине исходного и очищенных в АВ образцов GaAs, на поверхность которых сразу после очистки наносилась плёнка Au. В результате обработки в АВ при  $T = 300^\circ\text{C}$  в течение 1 мин с поверхности образца GaAs полностью удаляются C, H и оксиды As. Концентрация оксида Ga уменьшается в 40 раз, но небольшое его количество, тем не менее, остаётся на поверхности. После очистки при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 1 мин концентрация всех примесных элементов на границе раздела Au/GaAs находится на уровне их объёмных концентраций (рис. 2.9, в). Это свидетельствует о том, что в результате обработки в АВ сформировалась атомарно чистая поверхность. Очистка не приводит к заметному изменению соотношения между Ga и As и проникновению АВ в приповерхностные слои кристалла.

**Очистка поверхности образцов  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ .** На рис.2.10 представлены изображения скола в области границы раздела металл-полупроводник для

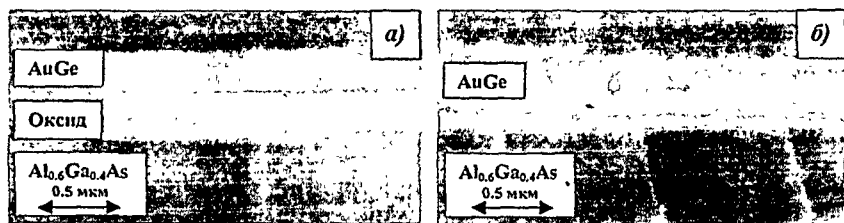


Рис.2.10. Изображение границы раздела AuGe/Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As для образца, подвергнутого химической очистке (а), и образца после очистки в потоке АВ при T = 350 °С в течение 30 мин (б) и нанесения металлизации в едином вакуумном цикле.

образца Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As, подвергнутого химической очистке (время экспонирования на воздухе после очистки 5 мин), а также для образца Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As после очистки в потоке АВ и напыления пленки AuGe в едином вакуумном цикле. У образца первого типа ниже границы раздела существует хорошо различимый толстый слой оксидной пленки. Граница раздела образца второго типа не содержит оксидного слоя. Исследования методом ОЭС подтверждают эти выводы и свидетельствуют о том, что содержание кислорода на границе раздела AuGe/Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As для образца очищенного T = 350 °С в течение 30 мин, составляет менее 1 %.

Температура очистки влияет на состав приповерхностного слоя Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As. Очистка при T = 300 °С в течение 60 мин приводит к обеднению приповерхностного слоя мышьяком. Это значительно слабее выражено при малой длительности очистки, а обработка при T = 350 °С в течение 30 мин сохраняет то соотношение между элементами Al, Ga, As, которое характерно для образца после химической очистки.

**Очистки поверхности образцов Si.** Профили распределения элементов по глубине исходного образца Au/Si/SiGe/Si, поверхность которого до нанесения пленки Au экспонировалась на воздухе, приведены на рис.2.11, а. На границе раздела Au/Si присутствует O, C, H, Cl и F, относительная концентрация которых превышает их концентрацию в объеме Si на 2–3 порядка величины. (Cl и F на рисунке не показаны). В результате очистки образца в АВ при 580 °С в

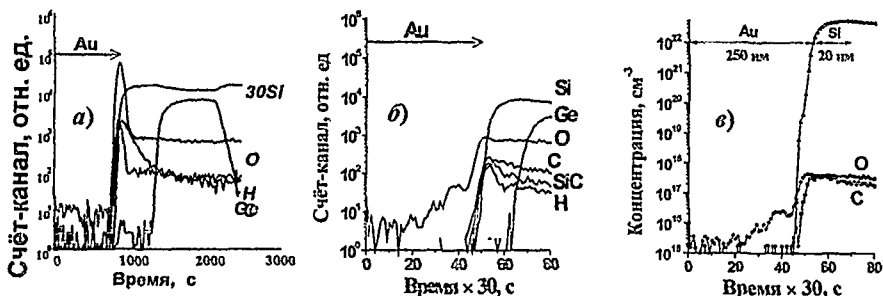


Рис 2.11. Профили распределения элементов по глубине для образцов Au/Si/SiGe/Si, полученные методом ВП ВИМС: без очистки поверхности Si (а), после очистки в потоке АВ при T = 580 °С в течение 2 мин и напыления пленки Au *in situ* (б, в)



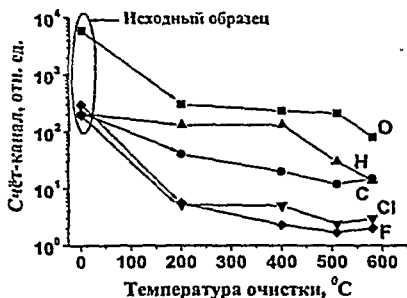


Рис.2.12. Зависимости относительных концентраций элементов на границе раздела Au/Si от температуры очистки в АВ;  $T = 200, 400, 510$  °C,  $t = 10$  мин;  $T = 580$  °C,  $t = 2$  мин.

температуры обработки в АВ представлены на рис.2.12. Очистка при температуре 200 °C приводит к уменьшению концентрации O, C, Cl, F на 1–2 порядка величины. С ростом температуры обработки концентрации этих элементов постепенно уменьшаются и при температуре 510–580 °C приближаются к их концентрациям в объёме Si. Несколько по-другому ведёт себя водород. Обработка при 200 и 400 °C мало изменяет его концентрацию относительно исходного образца. При  $T = 510$  °C концентрация H на границе раздела Au/Si резко уменьшается и продолжает падать с ростом температуры, однако даже при  $T = 580$  °C она по прежнему превышает объёмную концентрацию водорода.

Анализ профилей распределения водорода по глубине кремния показал, что для исходного образца Si повышенное содержание водорода наблюдается вплоть до глубины 7–8 нм. Обработка при  $T = 200$  °C и 400 °C приводит к проникновению водорода в объём Si на глубину не менее 20 нм и 25 нм, соответственно. Для более высокой температуры обработки ( $T = 510$  °C) глубина залегания водорода изменяется слабо и находится на уровне 25 нм. После очистки в оптимальном режиме ( $T = 580$  °C,  $t = 2$  мин) глубина проникновения водорода в Si лишь незначительно превышает ширину профиля водорода исходного образца и составляет 10 нм. Проникновение водорода в Si (гидрогенизация) может привести к пассивации мелкой примеси и изменению электрофизических параметров в приповерхностном слое. Проведённые эксперименты показывают, что в оптимальном режиме очистки ( $T = 580$  °C,  $t = 2$  мин) проникновение водорода в Si незначительно и не должно оказывать существенного влияния на электрофизические свойства приповерхностного слоя.

Толщина верхнего эпитаксиального слоя Si зависит от режима обработки, уменьшаясь с ростом температуры обработки. После обработки при 200 °C толщина слоя кремния составляет 20 нм и равняется её исходной толщине. После обработки при 400 и 510 °C ( $t = 10$  мин) эта толщина уменьшается до 17 нм, а после очистки при 580 °C ( $t = 2$  мин) она составляет 16.6 нм. Этот факт подтверждает то, что во время обработки в АВ происходит удаление исходного

течение 2 мин происходит практически полное удаление O с поверхности кремния (рис.2.11, б). Его концентрация на границе раздела Au/Si уменьшается до  $\cong 4 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и сравнивается с концентрацией кислорода в объёме Si (рис.2.11, в). Аналогичный результат получен и для C, Cl и F. Это свидетельствует о том, что очистка в АВ приводит к получению атомарно чистой поверхности кремния.

Зависимости концентрации O, C, H, Cl и F на границе раздела Au/Si от

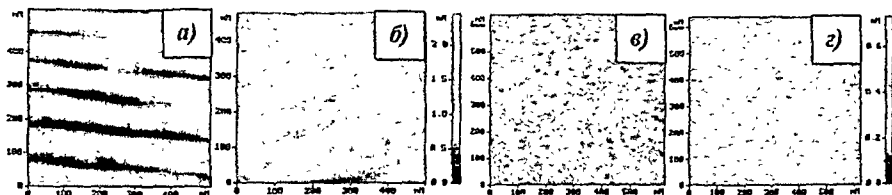


Рис.2.13. Двухмерные изображения поверхности образцов GaAs до (а) и после очистки в АВ при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин и угле падения потока АВ  $\alpha = 30\text{ }^{\circ}$  (б) и образцов Si до (в) и после очистки в АВ при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 мин, угол гадения потока АВ  $\alpha = 90\text{ }^{\circ}$  (г).

слоя оксида, и свидетельствует, что после удаления оксида реализуется травление нижележащих слоёв кремния. Скорость травления Si растёт с увеличением температуры обработки в АВ и при  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $\approx 0.03\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 2.3. Шероховатость поверхности полупроводниковых материалов после обработки в атомарном водороде

Радикальное травление АВ поверхности полупроводника, реализующееся после удаления слоя собственного оксида, приводит к изменению такого важного её параметра, как шероховатость. На рис.2.13, а, б приведены двухмерные изображения поверхности исходного образца GaAs и аналогичного образца после обработки в АВ, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Типичные данные по изменению шероховатости и неровности поверхности образцов приведены в таблице 2.1. При нормальном падении потока АВ обработка образца GaAs в течение 1 мин ( $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) существенно не изменяет рельеф поверхности. Рост времени обработки до 5 мин приводит к тому, что поверхность становится более гладкой. Наблюдается уменьшение величины средней неровности поверхности с 1.7 нм до 1.56 нм и шероховатости поверхности с 0.65 нм до 0.39 нм.

Таблица 2.1. Параметры поверхности образцов GaAs до (№0) и после обработки в АВ при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 мин (№1, №3) и 5 мин (№2, №4); угол падения потока  $90\text{ }^{\circ}$  (№1, №2) и  $30\text{ }^{\circ}$  (№3, №4).

Характеристика поверхности	№ 0	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Максимальная неровность, нм	3.78	3.8	2.8	2.75	2.4
Средняя неровность, нм	1.72	1.97	1.56	1.37	1.39
Шероховатость, нм	0.65	0.63	0.39	0.39	0.36

При скользящем падении потока АВ обработка уже в течение 1 мин приводит к уменьшению средней неровности и шероховатости поверхности. Так неровность уменьшается с 1.7 нм до 1.37 нм, а шероховатость с 0.65 нм до 0.38 нм. Увеличение времени обработки до 5 мин ещё несколько уменьшает шероховатость и её величина достигает 0.36 нм.

На рис.2.13, в, г приведены двухмерные изображения поверхности исходного образца p-Si (100) и аналогичного образца после обработки в АВ. В таблице 2.2 представлены данные по неровности и шероховатости поверхности образцов Si, обработанных в АВ в течение 2 минут. Все использованные режимы обработки, в том числе и обработка при комнатной температуре, приводят практически к

двукратному уменьшению шероховатости поверхности Si, в результате чего она достигает величины равной 0.05 нм.

Таблица 2.2. Параметры поверхности образцов Si до (№1) и после обработки в АВ при 22 °С (№2) и 300 °С (№3–4) в течение 2 мин (№2–4); угол падения потока 90 ° (№3) и 30° (№2, №4).

Характеристика поверхности	№1	№3	№4	№2
Максимальная неровность, нм	1.25	0.69	0.77	0.73
Средняя неровность, нм	0.68	0.37	0.41	0.41
Шероховатость, нм	0.13	0.05	0.06	0.07

Приведённые данные свидетельствуют о том, что с помощью обработки в АВ можно реализовать выглаживающее травление поверхности полупроводниковых материалов и получить атомарно гладкую поверхность GaAs и Si.

#### 2.4. Дефектность, привнесённая в приповерхностные слои Si при обработке в атомарном водороде

Важным параметром, характеризующим качество поверхности после её очистки, является степень привнесённой во время обработки дефектности. На рис.2.14, а, б, в приведены изображения поверхности образцов Si до и после обработки в АВ в режиме с малой экспозиционной дозой  $Q_H = J \times t \cong 2.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  ( $T = 300^\circ\text{C}$ ), на которых с помощью импульсного нагрева до температуры несколько меньшей температуры плавления бездефектного Si, но достаточной для плавления дефектных областей, были декорированы структурные микродефекты. До обработки средняя концентрация микродефектов составляла  $3.9 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ , а после обработки –  $4.3 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Такое изменение концентрации дефектов находится в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 15\%$ ) и позволяет считать, что обработка в данном режиме не изменяет их плотность.

На рис.2.14, в, д представлены изображения поверхности образцов Si с декорированными дефектами после обработки в АВ в режиме с большой экспозиционной дозой  $Q_H \cong 3.6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  ( $T = 300^\circ\text{C}$ ). В результате обработки в АВ исходная концентрация дефектов, равная  $5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ , увеличилась до  $4.5 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Исследование влияния температуры обработки образцов в АВ на концентрацию дефектов показало, что в диапазоне температур 20–300 °С при больших экспозиционных дозах  $Q_H \cong 4.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  всегда происходит увеличение количества микродефектов. Специально проведённые эксперименты позволили установить, что образование новых дефектов на поверхности Si при обработке в АВ может быть связано с растворением

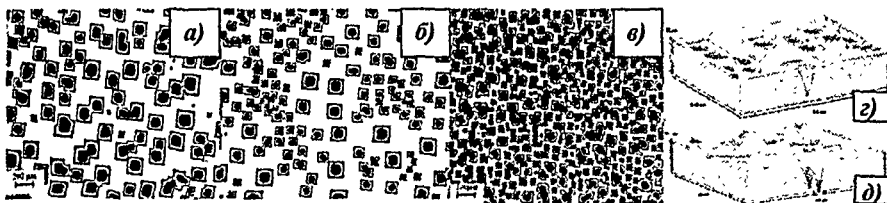


Рис.2.14. Двух- (а, б, в) и трехмерные (в, д) изображения поверхности образцов Si с декорированными дефектами до (а) и после обработки в АВ с дозами  $2.7 \times 10^{17}$  (б, в) и  $3.6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (в, д) при  $T = 300^\circ\text{C}$ .

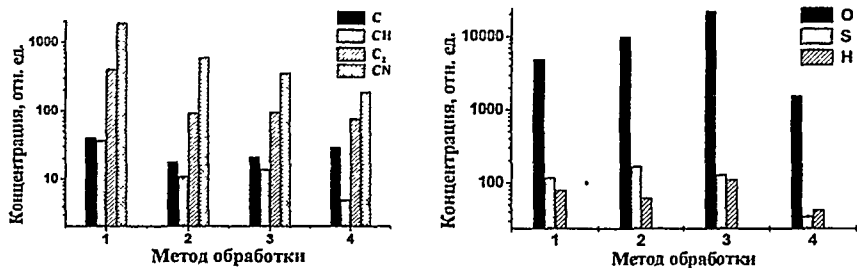


Рис.2.15. Концентрации примесей на поверхности GaAs для образца с остаточным акриловым резистом (1), и образцов, очищенных в озоне (2), в кислородной плазме (3), и в потоке АВ (4).

водорода в приповерхностном слое кристалла, но основной причиной, по видимому, является химическое взаимодействие АВ с поверхностью Si.

Режимы очистки поверхности Si в АВ, в которых реализуется атомарно чистая поверхность ( $J \approx 10^{15}$  ат. см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>,  $t = 2-4$  мин), попадают в диапазон малых экспозиционных доз, не превышающих  $Q_H = 2.7 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Это означает, что в этих режимах обработки степень дефектности поверхности Si образцов по детектируемым типам микродефектов остаётся практически неизменной.

## 2.5. Очистка поверхности GaAs и Si от углеродсодержащих загрязнений

Удаление органических и фторуглеродных загрязнений с поверхности полупроводниковых структур традиционно проводят в кислородной плазме. Нами впервые выполнены исследования основных закономерностей взаимодействия интенсивного потока тепловых и надтепловых атомов водорода с органическими и фторуглеродными загрязнениями.

**Удаление остаточного резиста.** После удаления фоторезистивной маски в органическом растворителе на поверхности полупроводниковой структуры всегда остаётся близкий к монокатмному слой остаточного резиста. На рис. 2.15 представлены результаты, отражающие эффективность удаления остаточного резиста с поверхности GaAs различными методами. Обработка образцов в озоне или в кислородной плазме позволяет уменьшить концентрации C<sub>2</sub>, C, CN и CH в 2–6 раз, при этом не наблюдается изменения содержания серы. Воздействие химически активного кислорода приводит к нежелательному окислению поверхностных слоёв GaAs, о чём свидетельствует рост концентрации кислорода и окисленных форм As и Ga.

Обработка в АВ ( $T = 17$  °С,  $t = 2$  мин) приводит к получению более чистой поверхности GaAs. Так после очистки образцов с остаточным резистом в потоке АВ наблюдается снижение концентрации CN и CH на порядок величины, концентрации C<sub>2</sub> и C в 5.4 и 1.5 раза, соответственно, концентрация S снижается в 5 раз. Во всех режимах обработки в АВ уменьшаются концентрации кислорода, окисленных форм Ga и As (в 4.5, 6 и 15 раз, соответственно). Это свидетельствует о частичном удалении слоя естественного оксида GaAs и о преимущественном удалении оксидов As.

При увеличении продолжительности обработки в АВ от 12 сек до 2 мин концентрации CN, C<sub>2</sub>, C и CH уменьшаются в 15, 6.5, 4.2 и 4 раза,

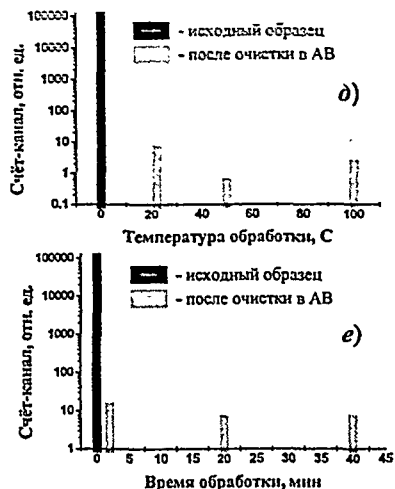
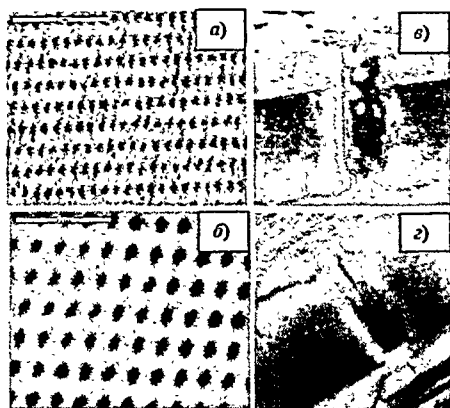


Рис.2.16. Микроскопические изображения образцов с фторуглеродным загрязнением до (а, в) и после (б, г) обработки в потоке АВ при  $T = 22^\circ\text{C}$  в течение 2 мин, вид сверху (а, б) и поперечное сечение (в, г), диаметр окна 0.25 мкм, а также зависимости концентрации  $\text{CF}^+$  от температуры обработки в АВ при длительности очистки 20 мин (д) и от времени обработки в АВ при температуре очистки  $22^\circ\text{C}$  (е); данные получены методом ВП ВИМС.

соответственно. Дальнейшее увеличение длительности очистки приводит к незначительному уменьшению концентрации углеродсодержащих групп и обеднению тонкого приповерхностного слоя GaAs мышьяком. Влияние температуры обработки образцов в АВ на концентрацию углеродсодержащих фрагментов незначительно. Увеличение температуры очистки от  $17^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  ( $t = 20$  мин) позволяет лишь в 1.5–2 раза уменьшить содержание групп  $\text{CH}$  и  $\text{CN}$  на поверхности GaAs.

Удаление остаточного резиста при обработке в активных кислородсодержащих средах происходит посредством реакций окисления и образования летучих продуктов, например, таких, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ . В случае воздействия атомов водорода удаление углеводородов происходит в результате реакций гидрирования, приводящих к образованию газообразных продуктов, например, таких, как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ . Проведённые эксперименты свидетельствуют о том, что удаление остаточного резиста посредством реакций гидрирования в данных экспериментальных условиях имеет эффективность, сравнимую с очисткой поверхности с помощью реакций окисления.

**Удаление полимерных загрязнений.** На рис.2.16 приведены изображения поверхности исходной структуры  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  после вскрытия в плёнке  $\text{SiO}_2$  контактных окон. Травление производилось через фоторезистивную маску методом реактивно-ионного травления (РИТ) в атмосфере содержащей  $\text{CHF}_3$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$ . Неровные края отверстий свидетельствуют о наличии на поверхности слоя полимера, образующегося в процессе РИТ. На стенках и дне отверстий также присутствует фторуглеродное загрязнение. После обработки в АВ поверхность образцов становится более гладкой, а края отверстий более ровными, что говорит об удалении полимера. Изображения поперечного

сечения свидетельствуют о том, что полимер удаляется также со стенок и дна контактных отверстий.

Согласно данным ВП ВИМС обработка образцов в АВ приводит к уменьшению поверхностной концентрации CF на 4–5 порядков величины (рис.2. 16, а и б). Оптимальные температура и время удаления фторуглеродного загрязнения составляют 50 °C и 1–2 мин, соответственно.

Удаление углеродсодержащих загрязнений в АВ имеет ряд дополнительных преимуществ перед традиционной очисткой в кислородной плазме. Так как обработка в потоке АВ протекает по механизму радикального травления, то она позволяет избежать паразитной зарядки поверхности. Более того, она даёт возможность очищать отверстия малого диаметра с высоким аспектным отношением и не приводит к деградации современных межслоевых диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной.

### 2.6. Пассивация поверхности GaAs

Одним из важных аспектов получения атомарно чистой поверхности является исследование закономерностей её последующего окисления, а также изучение возможностей замедления этого процесса. Известно, что атомарно чистая поверхность Si, пассивированная водородом, имеет чрезвычайно низкую скорость окисления на воздухе [9]. Нами исследована возможность пассивации атомарно чистой поверхности GaAs с помощью её обработки в потоке АВ.

На рис.2.17, а в полулогарифмическом масштабе представлены характерные зависимости поляризационного угла  $\Delta$  от времени окисления  $\tau$ , полученные методом нулевой эллисометрии, для образца, очищенного в АВ и для образца, подвергнутого РИТ в плазме  $\text{SiCl}_4$ . На рис.2.17, б приведены подобные зависимости для образца, подвергнутого химической очистке в моноэтаноламине (45 °C, 15 мин) с последующей обработкой в  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  (1:10) (22 °C, 1 мин), и для аналогичного образца, но дополнительно обработанного в АВ. Для образцов после химической обработки и обработки в АВ характерны зависимости, имеющие два участка, разделенных на оси времени значением времени  $\tau_{sp}$ . Экспериментальные точки на этих участках

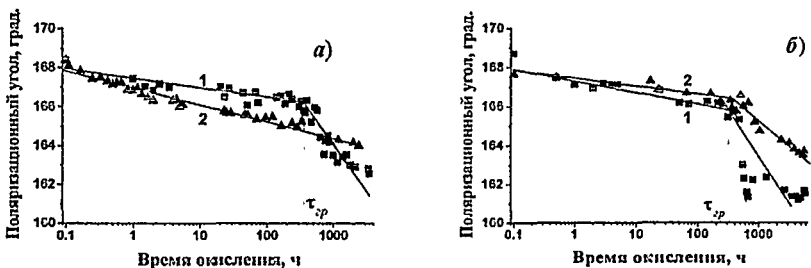


Рис.2.17. Зависимости поляризационного угла  $\Delta$  от времени окисления  $\tau$ ; а – для образца GaAs (100) после обработки в АВ при  $T = 400$  °C в течение 10 мин и затем при  $T = 100$  °C в течение 0.5 мин (1), а также для образца GaAs (100) после РИТ при  $T = 18$  °C в течение 3 мин (давление 2 Па, ВЧ мощность 150 Вт) (2); б – для образцов GaAs (100) после химической обработки (1) и после химической обработки и дополнительной обработки в АВ при  $T = 400$  °C в течение 10 мин и затем при  $T = 100$  °C в течение 0.5 мин (2).

могут быть аппроксимированы двумя прямыми, отличающимися углом наклона, и описываются функциями следующего вида:

$$\Delta = a_1 - k_1 \ln(\tau), \text{ для } \tau < \tau_{пр}, \quad \Delta = a_2 - k_2 \ln(\tau), \text{ для } \tau > \tau_{пр}, \quad (2.1)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  - константы, а значения коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  пропорциональны скорости изменения угла  $\Delta$ , и, следовательно, скорости роста окисной пленки на поверхности GaAs. Зависимость, построенная для образца, подвергнутого РИТ, не имеет точки перегиба во всем исследованном диапазоне времён окисления.

Скорость окисления образцов, подвергнутых химической очистке и/или очистке в АВ, меньше, чем образцов после РИТ. Скорость окисления образцов, обработанных только в АВ, близка к минимальному значению, наблюдаемому в этих экспериментах. Дополнительная обработка образцов после химической очистки в потоке АВ приводит к незначительному уменьшению скорости их окисления.

Параметры, характеризующие процесс окисления атомарно чистой поверхности GaAs, полученной очисткой в АВ при  $T = 400$  °С в течение различного времени  $t$ , сведены в таблицу 2.3. Видно, что значения коэффициента  $k_1$  слабо зависят от длительности обработки в АВ, несколько уменьшаясь с ростом  $t$ . Значение  $\tau_{пр}$  не меняется при изменении длительности обработки.

Таблица 2.3. Значения параметров уравнений (2.1) для образцов, обработанных в потоке АВ при 400 °С, в течение различного времени и для образца после РИТ.

Параметр	Очистка в атомарном водороде					РИТ
	0.25	1	3	6	12	
$t$ , мин	0.25	1	3	6	12	3
$k_1$	0.26	0.26	0.27	0.19	0.23	0.53
$k_2$	1.17	1.53	1.5	1.65	1.44	1.7
$\tau_{пр}$ , ч	100	100	100	100	100	-

Анализ закономерностей окисления образцов, обработанных в АВ при различной температуре, (таблица 2.4.) позволяет сделать вывод, что скорость окисления (величина  $k_1$ ) при  $\tau < \tau_{пр}$  монотонно возрастает с увеличением температуры обработки в АВ.

Таблица 2.4. Значения коэффициента  $k_1$  для образцов, обработанных в потоке АВ при различных температурах одной длительности обработки  $t = 3$  мин, а также для образца после РИТ.

Параметр	Очистка в атомарном водороде						РИТ
	18	100	200	300	400	400+200	
$T$ , °С	18	100	200	300	400	400+200	18
$k_1$	0.15	0.18	0.23	0.33	0.37	0.33	0.53

Для всех исследованных образцов, обработанных в химических растворах и/или в АВ, средняя скорость окисления значительно меньше, чем для образцов после РИТ в плазме  $\text{SiCl}_4$ , что свидетельствует о пассивации поверхности GaAs. Пассивацию поверхности после обработки образцов GaAs в кислотных растворах обычно связывают с образованием на поверхности сверхтонкого слоя из элементарного мышьяка [10]. Для образцов, обработанных в АВ, этот механизм пассивации, маловероятен. При низких температурах обработки в АВ ( $T < 350$  °С) идёт преимущественное удаление As с поверхности GaAs, при более высоких температурах ( $T > 350$  °С) наблюдается стехиометрическое



Рис. 2.18. Зависимости скорости окисления от времени окисления для образцов после РИТ (1) и после обработки в АВ при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, затем при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 0.5 мин (2).

чтобы степень покрытия водородом поверхности GaAs была близка к своему максимальному значению. С ростом температуры обработки происходит уменьшение степени покрытия поверхности АВ и, как следствие, возрастает скорость её окисления.

Зависимость скорости окисления  $v_{\text{окАВ}}$  от времени окисления для образца после обработки в АВ имеет два характерных участка (рис.2.18). На первом участке  $\tau \leq \tau_{\text{р}}$ , скорость  $v_{\text{окАВ}}$  в начальные моменты времени (1–10 мин) имеет значения, которые на два порядка величины меньше скорости окисления образца после РИТ. Затем разница между скоростями уменьшается, однако  $v_{\text{окАВ}}$  всегда имеет меньшую величину. На втором участке, при достижении значений  $\tau \geq \tau_{\text{р}}$  скорость  $v_{\text{окАВ}}$  возрастает на порядок величины и становится несколько больше скорости окисления образца после РИТ. Существование двух характерных участков на зависимостях  $v_{\text{окАВ}}(\tau)$  свидетельствует о том, что при времени  $\tau_{\text{р}}$  происходит изменение механизма окисления поверхности GaAs.

На первом этапе окисления ( $\tau = 1\text{--}4$  часа) те атомы полупроводника, которые не были связаны с водородом, быстро окисляются. Затем скорость окисления уменьшается и определяется, по-видимому, скоростью замещения в поверхностном слое атомов водорода на атомы кислорода. При достижении времени  $\tau_{\text{р}}$  большинство атомов водорода открепляются от поверхности GaAs, а окисная пленка достигает такой толщины, когда скорость окисления в большей степени определяется диффузией реагентов через окисную пленку. Это приводит к увеличению скорости окисления. Интересно, что значение  $\tau_{\text{р}}$  изменяется в широких пределах (100–1000 ч), а толщина плёнки, соответствующая этому времени, имеет практически постоянную величину  $d = 1.3 \pm 0.2$  нм для всех выполненных экспериментов. Очевидно, что при этой толщине заканчивается первый этап окисления и начинается второй.

На поверхности образцов, подвергнутых РИТ в плазме  $\text{SiCl}_4$ , гидрированный слой не образуется, поэтому в этом случае наблюдается более высокая скорость окисления и отсутствуют ярко выраженные участки, разделенные характерным временем  $\tau_{\text{р}}$ .

травление. Наиболее вероятный механизм пассивации поверхности, как и в случае с образцами Si, связан с образованием химических связей между оборванными связями поверхностных атомов кристалла и атомами водорода. В результате реализуется химически малоактивная гидрированная поверхность. Учитывая это, слабая зависимость скорости окисления от времени обработки в АВ и сильная её зависимость от температуры обработки находят простое объяснение. При плотности потока АВ на уровне  $10^{15}$  ат.  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$  даже минимального времени обработки (0.25–1 мин) достаточно,



### 3. Гидрогенизация металлических и полупроводниковых материалов в атомарном водороде: проникновение, диффузия, комплексобразование

#### 3.1. Закономерности гидрогенизации ванадиевых плёнок

Внедрение водорода из газовой фазы в переходные металлы хорошо изучено для ситуации, когда водород в газовой фазе находится в молекулярном виде при давлении близком к атмосферному [11]. Существенно менее изучена ситуация, когда водород в газовой фазе находится в атомарном виде при пониженном давлении.

Обработка тонкоплёночных ванадиевых образцов ( $d = 0.05\text{--}0.1$  мкм) в потоке  $H_2$  при давлении водорода  $10^{-2}$  Па в течение 30 мин не приводит к изменению сопротивления плёнок. Учитывая, что растворение водорода в ванадии вызывает рост удельного электрического сопротивления, можно сделать вывод о том, что проникновение водорода в тонкоплёночные образцы при пониженном давлении  $H_2$  и комнатной температуре крайне незначительно. Обработка тонкоплёночного образца при прочих равных условиях, но в потоке, состоящем из смеси молекулярного и атомарного водорода, приводит к увеличению относительного сопротивления ванадиевой плёнки  $\Delta R/R_0$  на  $\approx 50\%$  (рис. 1.6). Это свидетельствует о проникновении водорода в объём плёнки. Следовательно, тонкая плёнка ванадия при пониженном давлении газа избирательно растворяет АВ из смеси атомарного и молекулярного водорода.

Кинетика изменения сопротивления тонкой ванадиевой плёнки при её гидрогенизации (рис. 1.6, кривая 1) имеет особенности, которые можно выявить с помощью дифференцирования кривой  $\Delta R/R_0(t)$  по времени. Зависимость скорости изменения относительного сопротивления ванадиевой плёнки  $v_R = d(\Delta R/R_0)/dt$  от времени гидрогенизации имеет несколько характерных участков (рис. 1.6, кривая 2). На первом ( $t_0 - t_1$ ) и третьем участках ( $t_2 - t_3$ ) с ростом времени  $t$  происходит монотонное уменьшение  $v_R$ . Между этими участками находится второй участок ( $t_1 - t_2$ ), на котором наблюдается рост скорости  $v_R$ .

Минимум на кривой  $v_R(t)$  достигается при  $t_1 = 2.25$  мин, а максимум при  $t_2 = 3.4$  мин. На четвертом ( $t_3 - t_4$ ) участке скорость  $v_R$  близка к нулю.

Зависимость нормированной концентрации водорода в ванадиевой плёнке  $H_V/N_V$  от времени гидрогенизации, представленная на рис. 3.1, свидетельствует о том, что, в отличие от зависимости  $\Delta R/R_0(t)$ , рост концентрации водорода в плёнке происходит монотонно, и кривая, описывающая

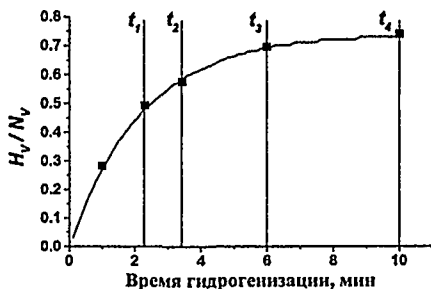


Рис. 3.1. Концентрация водорода, нормированная на концентрацию атомов ванадия, в зависимости от времени гидрогенизации; экспериментальные данные, полученные методом ядерных реакций (точки), расчётные данные (кривая).

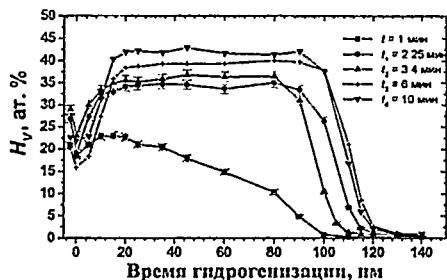


Рис.3.2. Профили распределения водорода по глубине ванадиевой пленки для образцов, гидрогенизированных в течение  $t = 1$  мин и в течение характерных времён  $t_1 = 2.25$ ,  $t_2 = 3.4$ ,  $t_3 = 6$  и  $t_4 = 10$  мин.

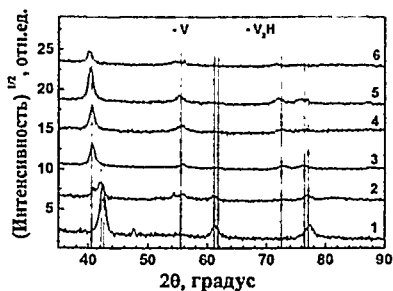


Рис.3.3. Рентгенограммы пленок ванадия без обработки (1) и при различной длительности гидрогенизации: 1 мин (2), 2.25 мин (3), 3.4 мин (4), 6 мин (5), 10 мин (6)

экспериментальные точки, не имеет никаких перегибов. Максимальная скорость внедрения водорода в металл наблюдается в первые моменты времени, с течением времени эта скорость падает и затем стремится к нулю. Концентрация водорода в плёнках для моментов времени  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  и  $t_4$ , составляет 33, 36.5, 40 и 42.5 ат. %, соответственно. Профили распределения концентрации водорода свидетельствуют о том, что практически для всех режимов гидрогенизации наблюдается равномерное распределение водорода по толщине плёнки (рис.3.2).

Данные рентгеноструктурного анализа плёнок, приведённые на рис.3.3, свидетельствуют о том, что по мере роста концентрации водорода в плёнке ванадия сначала происходит зарождение и рост, а в момент времени  $t_1$  завершение формирования гидрида  $V_2H$ . Дальнейшее увеличение времени гидрогенизации сопровождается увеличением концентрации водорода в гидриде ванадия  $V_2H$  вплоть до концентрации  $\cong 42.5$  ат. %, которая соответствует составу  $VH_{0.74}$ , то есть предельной концентрации водорода в моноклинной  $\beta$ -фазе.

Таким образом, сложная кинетика изменения  $\Delta R/R_0(t)$  и  $\nu_R(t)$  на участке  $t_0 - t_4$  связана с двумя параллельно развивающимися в плёнке процессами, а именно, с увеличением сопротивления за счёт дополнительного рассеяния носителей заряда на атомах водорода, концентрация которых в плёнке с течением времени возрастает, а также с уменьшением сопротивления за счёт формирования гидрида  $V_2H$ .

Опираясь на полученные данные и, полагая, что водород в плёнке равномерно распределён по её толщине, изменение концентрации водорода в ванадиевой плёнке можно описать следующим уравнением:

$$dH_V/dt = \chi J(N_I - H_V) - \phi J H_V - \gamma H_V^2, \quad (3.1)$$

где  $\chi$ ,  $\phi$ ,  $\gamma$  — коэффициенты, характеризующие скорости процессов,  $J$  — плотность потока АВ,  $N_I$  — общая концентрация междоузлий, которые могут быть заняты водородом в данных экспериментальных условиях. Первый член, стоящий в правой части уравнения, учитывает приращение  $H_V$  за единицу времени, которое пропорционально плотности потока  $J$  и количеству ещё незанятых атомами водорода междоузлий кристаллической решетки металла.

Второй и третий члены учитывают уход атомов из пленки за счёт рекомбинации атомов, находящихся на поверхности с атомами потока (механизм Ридила-Или, второй член) и за счет рекомбинации, находящихся на поверхности атомов, в молекулы (механизм Ленгмюра-Хиншеллуда, третий член). Первые два коэффициента в уравнении (1) можно представить в виде:

$$\chi = \lambda \sigma / h; \quad \beta = \lambda \sigma_1 / h, \quad (3.2)$$

где  $\sigma$  – эффективное сечение, которое характеризует вероятность вхождения атома водорода в решётку ванадия,  $\sigma_1$  – эффективное сечение, которое характеризует вероятность рекомбинации по механизму Ридила-Или,  $\lambda$  – среднее расстояние между междоузельными атомами водорода при предельном насыщении ими плёнки металла.

Выдержка металлических образцов в вакууме после окончания гидрогенизации показала, что выход водорода из плёнки в вакуум по механизму Ленгмюра-Хиншеллуда по сравнению с потоком проникающих атомов незначителен, и им можно пренебречь. Тогда уравнение (1) примет вид:

$$d N_V / dt = \lambda \sigma J / h \cdot N_I - \lambda (\sigma + \sigma_1) J / h \cdot N_V \quad (3.3)$$

Решение уравнения (3.3) при начальном условии  $N_V(0)=0$  имеет вид:

$$N_V(t) = H_\infty [1 - \exp(-t/\tau)], \quad \text{где } H_\infty = N_I \sigma / (\sigma + \sigma_1), \quad \text{а } \tau = \lambda (\sigma + \sigma_1) J / h \quad (3.4)$$

Расчётная зависимость нормированной величины  $N_V/N_I(t)$  представлена на рис.3.1 (сплошная кривая). Величина предельной концентрации  $H_\infty$  определяется из эксперимента и составляет  $5.28 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , а параметр  $\tau$  подбирается таким образом, чтобы расчётная кривая максимально соответствовала экспериментальным данным. Сравнение расчётной и экспериментальной зависимостей  $N_V/N_I(t)$  свидетельствует о том, что предложенная модель хорошо описывает реальную ситуацию и позволяет проанализировать причины снижения скорости роста концентрации водорода. Если  $\sigma \gg \sigma_1$ , то обратный поток частиц из пленки пренебрежимо мал, и причинами прекращения роста концентрации водорода являются насыщение водородом междоузлий кристаллической решетки металла ( $H_\infty = N_I$ ) и достижение предельной растворимости водорода в ванадии для данных экспериментальных условий. В противном случае уменьшение скорости проникновения водорода вплоть до нуля достигается в результате установления динамического равновесия между входящим и выходящим потоками водорода при максимальной концентрации  $H_\infty = N_I \sigma / (\sigma + \sigma_1) < N_I$ . Экспериментально оценить выход водорода из плёнки по механизму Ридила-Или нам не удалось. Однако тот факт, что измераемая предельная концентрация водорода в плёнке соответствует предельно возможной концентрации водорода для  $\beta$ -фазы ( $\cong 42.5$  ат. %), свидетельствует в пользу первой точки зрения.

Зависимость относительной концентрации водорода в плёнке ванадия от плотности падающего на её поверхность потока АВ при фиксированном времени гидрогенизации приведена на рис. 3.4. Регулировка плотности потока атомов производилась с помощью изменения тока разряда источника АВ (см. рис.1.11). Увеличение плотности потока падающих атомов приводит к линейному росту концентрации водорода в плёнке (к линейному увеличению дозы водорода, проникающего в плёнку). Уменьшение энергии атомов

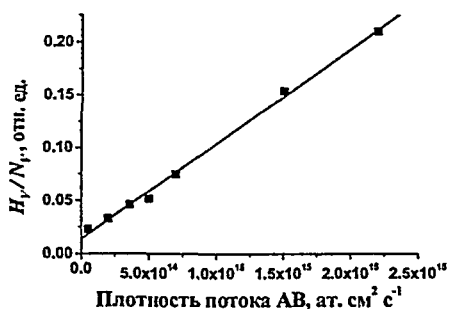


Рис.3.4. Концентрация водорода, нормированная на концентрацию атомов ванадия, в зависимости от плотности падающего потока АВ,  $t = 1$  мин.

водорода, в отличие от молекул, обладают избыточной потенциальной (химической) энергией ( $\cong 2.25$  эВ), приблизительно равной половине энергии диссоциации молекулы водорода. Поэтому рост числа атомов, поступающих на поверхность, вне зависимости от их энергии, приводит к пропорциональному увеличению количества внедряющихся атомов.

### 3.2. Закономерности гидрогенизации образцов GaAs

Традиционно гидрогенизацию полупроводниковых материалов проводят в водородной плазме в условиях, когда на поверхность кристалла воздействуют ионы с энергией от десятков до сотен электронвольт. Анализ литературных данных и оригинальных данных, полученных в настоящей работе, показывает, что гидрогенизация образцов GaAs в плазме ВЧ разряда при давлениях водорода  $P = 10-100$  Па [13] и  $P = 0.1$  Па [14], а также в потоке атомов водорода со средней энергией не более 2 эВ при  $P = 10^{-2}$  Па при прочих равных условиях приводят к получению полупроводниковых структур с близкими электрофизическими характеристиками. Это позволяет предположить, что проникновение АВ в полупроводники зависит не столько от энергии и плотности потока прибывающих на поверхность частиц, сколько от другого, более весомого фактора, который мы и рассмотрим ниже.

Как свидетельствуют данные, представленные на рис.3.5, при одной и той же длительности гидрогенизации с ростом плотности потока АВ количество водорода, проникающего в GaAs, сначала увеличивается, что характерно и для тонкоплёночных ванадиевых образцов, а затем начинает уменьшаться, чего не наблюдается для металлических образцов (рис.3.4). Зависимость с максимумом получается для обеих использованных в экспериментах температур, однако для более высокой температуры характерны большие значения концентраций водорода в GaAs.

Объяснить обнаруженный для образцов GaAs эффект можно, если предположить, что с ростом плотности потока АВ происходит уменьшение вероятности проникновения атомов водорода в кристалл. Причём это уменьшение настолько значительно, что рост плотности потока не может его компенсировать. Проведённый анализ позволил установить, что падение

водорода, сопровождающее рост плотности потока и связанное с уменьшением напряжения горения разряда (см. рис.1.16), не влияет на линейный характер зависимости.

Известно, что если водород в газовой фазе находится в атомарном виде, то все атомы, поступающие на чистую металлическую поверхность, вне зависимости от их кинетической энергии с вероятностью близкой к единице проникают вглубь металла [12]. Это обусловлено тем, что атомы

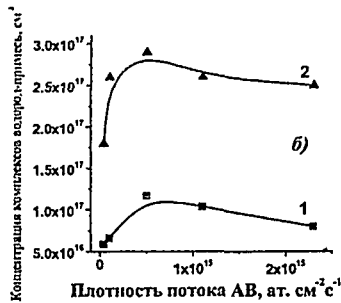
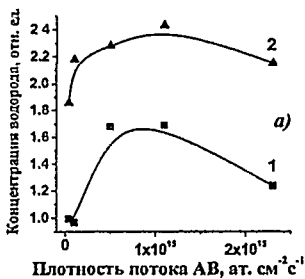


Рис.3.5. Зависимости концентрации водорода в GaAs на глубине 25 нм, измеренные методом ВИМС, (а) и зависимости концентрации комплексов водород-атом легирующей примеси в GaAs на глубине 0.18 мкм, измеренные С-V методом (б) от плотности потока АВ; температура и время гидрогенизации 200 °С, 5 мин (1), 300 °С, 5 мин (2); при гидрогенизации образцы GaAs были покрыты SiO<sub>2</sub> толщиной 5 нм; регулировка плотности потока атомов производилась изменением тока разряда источника АВ при  $Q = \text{const}$ .

вероятности проникновения атомов в кристалл может быть вызвано или уменьшением энергии атомов водорода, происходящим при увеличении плотности потока, и, связанным с уменьшением напряжения горения разряда в источнике АВ (см. рис.1.16), и/или постепенным образованием диффузионного барьера в приповерхностном слое GaAs, препятствующим проникновению атомов.

Влияние энергии атомов на процесс гидрогенизации, скорее всего, не является определяющим, так как энергия атомов невелика (0.2–1.5 эВ [6]) и имплантационные эффекты, в отличие от случая гидрогенизации в плазме ВЧ разряда, не могут быть приняты в рассмотрение. Энергия атомов, прибывающих на поверхность, может лишь оказывать некоторое влияние на величину коэффициента прилипания атомов и/или на вероятность преодоления атомами поверхностного потенциального барьера при вхождении в первый атомный слой твердого тела.

Влияние приповерхностного диффузионного барьера на вероятность проникновения водорода в кристалл может быть более значительным. Барьер формируется из малоподвижных междуузельных молекул водорода, образующихся при ассоциации диффундирующих атомов. Если молекулы в течение времени гидрогенизации успевают заполнить в приповерхностном слое большинство междуузлий, то такой слой, действительно, становится диффузионным барьером и тормозит дальнейшее проникновение атомов в объём GaAs. Измерения концентрации водорода в приповерхностном слое, выполненные методом ВИМС, а также расчёты профилей распределения молекул водорода, которые представлены ниже, подтверждают возможность образования диффузионного барьера.

Проникновение и диффузия АВ в GaAs описываются моделью (3.5), в которой учитываются процессы диффузии атомов водорода (первое уравнение), образования и распада комплексов атомов водорода с мелкими и/или глубокими центрами (второе уравнение), образования и распада молекул водорода (третье уравнение). В модели впервые учитывается зависимость вероятности проникновения атомов из газовой фазы в кристалл (граничное условие на

поверхности) и коэффициента диффузии атомарного водорода от концентрации молекул водорода в приповерхностном слое, что позволяет описать процесс образования приповерхностного диффузионного барьера и исследовать его влияние на закономерности проникновения АВ в кристалл. Система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \partial H/\partial t &= \partial/\partial x (D \partial H/\partial x) - G L H + N(L_0 - L) - 2K H^2 + 2PM, \\ \partial L/\partial t &= -G L H + N(L_0 - L), \\ \partial M/\partial t &= K H^2 - PM, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где  $H(x,t)$  - концентрация атомов водорода;  $M(x,t)$  - концентрация молекул водорода;  $L(x,t)$  - концентрация активных мелких и/или глубоких центров (например, концентрация активной примеси);  $L_0(x)$  - начальная концентрация центров;

$N = N_0 \exp(-E_N/kT)$  и  $P = P_0 \exp(-E_P/kT)$  - коэффициенты распада комплексов «водород - центр» и молекул водорода, соответственно, с соответствующими энергиями активации  $E_N$  и  $E_P$ ;  $G = 4\pi r_M D$ ;  $K = 4\pi r_L D$  - коэффициенты образования молекул и комплексов «водород-центр», соответственно, с соответствующими радиусами взаимодействия  $r_M$  и  $r_L$ ;

$D = D_0 \exp(-E_D/kT) [1 - (H+M+L_0)/NL]$  - коэффициент диффузии, пропорциональный концентрации свободных междоузлий кристалла,  $NL$ .

В силу функциональной зависимости  $D$  от  $H(x,t)$  и  $M(x,t)$  выражения для  $D$ ,  $G$  и  $K$  при нахождении численного решения рассматривались как три уравнения, дополняющих исходную систему (3.5).

Начальные условия записываются в виде:

$$H(x,0)=0; M(x,0)=0; L(x,0)=L_0(x) \text{ для } x>0; \quad (3.6)$$

и описывают ситуацию, соответствующую моменту начала гидрогенизации, когда концентрация атомов и молекул водорода в кристалле равна нулю, а концентрация активных центров определена их исходной концентрацией  $L_0(x)$ .

Граничные условия записываются в виде:

$$\begin{aligned} D \partial H/\partial x|_{(0, t)} &= -J_0 [1 - (H+M+L_0)/NL]|_{(0, t)}; \\ \partial H/\partial x|_{(\infty, t)} &= 0; \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $J_0$  - начальная плотность потока проникающих в кристалл атомов при условии, что все междоузлия свободны. Граничное условие при  $x = 0$  задаёт поток АВ в объём твердого тела, который уменьшается пропорционально концентрации свободных междоузлий.

Из данных, приведённых на рис.3.6, видно, что с ростом времени гидрогенизации концентрация молекул в тонком приповерхностном слое монотонно возрастает, достигая предельных значений, соответствующих концентрации междоузлий, а профиль молекул постоянно углубляется, достигая при  $t = 1000$  с глубин в доли микрона. Более подробный анализ данных, полученных расчётным путём, показал, что процесс гидрогенизации приповерхностного слоя GaAs можно разбить на три стадии, длительность которых зависит от температуры и плотности потока АВ. Первая стадия характеризуется наиболее интенсивными изменениями профилей АВ и активной примеси: АВ быстро диффундирует на большие глубины, образуя при этом пассивные комплексы с мелкими центрами. Концентрация молекул в

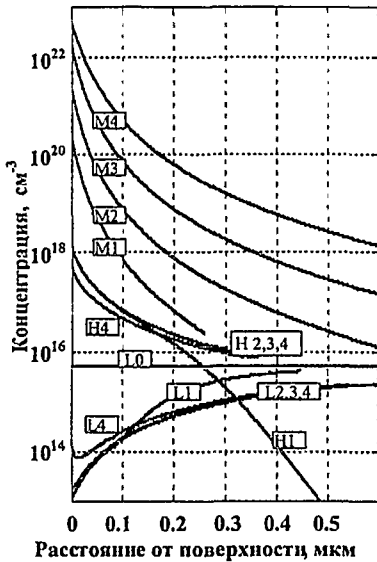


Рис 3.6. Концентрационные профили молекул (М) и атомов (Н) водорода, а так же активной примеси (L) на моменты времени: 0 - 0 с, 1 - 1 с, 2 - 10 с, 3 - 100 с, 4 - 1000 с.

длительность каждой стадии сокращается.

Влияние приповерхностного диффузионного барьера на вероятность проникновения водорода в кристалл проиллюстрировано на рис.3.7, где показана зависимость дозы водорода, вошедшего в кристалл, от начальной плотности потока проникающих атомов  $J_0$ , времени и температуры гидрогенизации. Для  $J_0 < 10^{15}-10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> с ростом потока происходит пропорциональный рост введённой дозы, при  $J_0 = 10^{15}-10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> на кривых наблюдается максимум, а при  $J_0 > 10^{15}-10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> происходит снижение введённой дозы водорода (рис.3. 7, а). С ростом длительности гидрогенизации максимумы смещаются в сторону меньших величин  $J_0$ . Снижение вводимой дозы при плотности потока более  $10^{15}-10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> обусловлено с чрезвычайно быстрым насыщением приповерхностных междоузлий молекулами водорода и блокировкой проникновения и диффузионного переноса атомов водорода. В связи с этим, уже в первые моменты времени гидрогенизации поток проникающих атомов резко уменьшается, причем, чем больше начальный поток, тем быстрее образуется диффузионный барьер, и меньшая доза водорода вводится в кристалл.

На рис.3.7, б представлены аналогичные расчётные данные, полученные для различной температуры гидрогенизации. С ростом температуры концентрация водорода в максимуме увеличивается, а максимумы смещаются в сторону больших величин  $J_0$ .

приповерхностном слое при этом монотонно возрастает, но её величина остаётся существенно меньше концентрации свободных междоузлий. Вторая стадия характеризуется стабилизацией профилей АВ и активной примеси. При этом профиль молекулярного водорода продолжает изменяться со временем – концентрация водорода и глубина залегания молекул монотонно возрастают. Начало третьей стадии определяется временем, когда концентрация молекулярного водорода сравнивается с концентрацией междоузлий кристаллической решетки. Эта стадия характеризуется снижением приповерхностной концентрации АВ и реактивацией примеси в приповерхностной области. При этом продолжается активное накопление молекулярного водорода и его распространение вглубь кристалла.

С ростом величины  $J_0$  и уменьшением температуры гидрогенизации

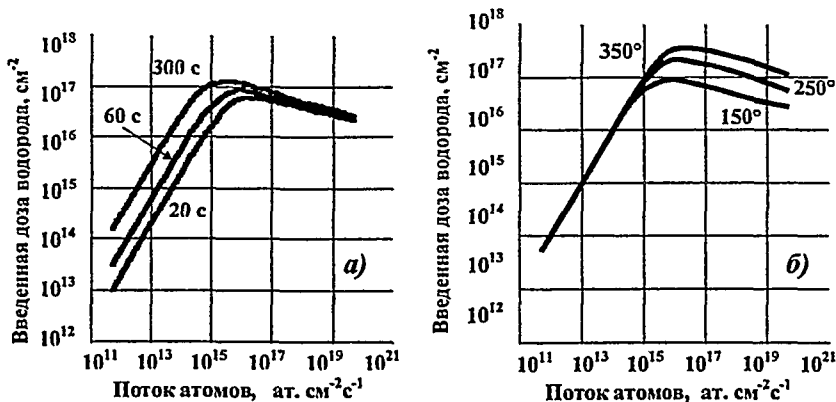


Рис.3.7. Зависимость введенной дозы водорода от начальной плотности потока  $J_0$ ; а - при различном времени гидрогенизации ( $T=150^\circ\text{C}$ ); б - при различной температуре гидрогенизации ( $t=100\text{ с}$ ).

Моделирование процесса проникновения и диффузии АВ в GaAs качественно подтверждает экспериментально полученные закономерности и позволяет считать, что для каждого фиксированного времени гидрогенизации и каждой температуры гидрогенизации существует оптимальное значение плотности проникающего потока, при котором в кристалл можно ввести максимальную дозу водорода. Оптимальные значения плотностей потока находятся в интервале  $10^{15}$ – $10^{16}$  ат.  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , использование больших плотностей потока мало эффективно. Видимо, это объясняет, почему гидрогенизация в водородной плазме при высоком давлении (10–100 Па), то есть при больших плотностях падающего потока протонов и атомов, и гидрогенизация в потоке АВ при более низких плотностях потока дают близкие результаты.

### 3.3. Пассивация мелких и глубоких центров в GaAs

Атом водорода, имея один неспаренный электрон, может проявлять амфотерные свойства и образовывать связь практически с любым дефектом в полупроводниковом кристалле. При этом электрически активные мелкие или глубокие центры становятся пассивными, в результате чего осуществляется эффективная «очистка» объема полупроводникового материала от дефектов и улучшаются его электрические свойства.

**Пассивация мелких центров.** Пассивация АВ мелких примесных центров в GaAs при гидрогенизации образцов в потоке АВ происходит в соответствии с хорошо известными закономерностями образования комплексов водород – атом легирующей примеси, полученными в экспериментах по гидрогенизации в водородной плазме [15]. Обнаруженные нами особенности пассивации обусловлены действием постепенно образующегося приповерхностного слоя с высокой концентрацией междоузельных молекул водорода. На рис.3.8. приведены экспериментальные профили распределения ионизованной примеси по глубине эпитаксиального n-слоя образцов n-n<sup>+</sup>-GaAs для различных времён и температур гидрогенизации. Основной особенностью профилей является то,



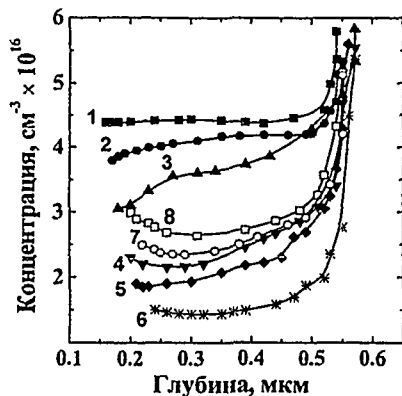


Рис.3.8. Профили распределения ионизированной примеси для исходного образца  $p-n^+-GaAs$  (1) и образцов, гидрогенизированных при  $T=150^\circ C$  в течение 0.3 мин (2), 1 мин (3), 5 мин (4), 15 мин (5), 50 мин (6) и в течение 5 мин при температуре  $350^\circ C$  (7),  $400^\circ C$  (8), поверхность образцов во время гидрогенизации не была (2-6) и была капсулирована плёнкой  $SiO_2$  (7, 8).

молекулы значительно меньше, чем междуузлий, концентрация активной примеси вблизи поверхности, как и во всем слое, снижается. На третьей стадии при накоплении молекул в междуузельных положениях до концентраций, близких к предельным, скорость реакции образования комплекса  $H+L \rightarrow HL$  падает. Это связано с тем, что скорость реакции пропорциональна коэффициенту диффузии, который на этой стадии резко уменьшается. При этом скорость обратного процесса распада комплексов  $HL$  остается неизменной. Изменение баланса между прямой и обратной реакцией и приводит к реактивации примеси (см. рис.3.6). Процесс реактивации примеси реализуется только в приповерхностном слое, толщина которого определяется концентрацией молекул водорода. Освобождаемые при диссоциации комплексов водород — мелкий центр атомы водорода оказываются практически заблокированными в приповерхностном слое и создают слабый диффузионный поток вглубь материала, основная же их часть идет на образование молекул.

**Пассивация глубоких центров.** Известно, что гидрогенизация полупроводниковых образцов в водородной плазме приводит к пассивации целого ряда глубоких структурных и примесных дефектов [15]. Согласно данным рис.3.9, обработка образцов  $GaAs$  в АВ также приводит к уменьшению концентрации глубокого EL2 центра в приповерхностном слое. Оригинальные данные, приведенные на рис.3.10–3.13, демонстрируют влияние гидрогенизации образцов в АВ на концентрацию глубоких центров в  $GaAs$ .

Гидрогенизация в АВ полупроводниковых структур, содержащих большое количество врожденных дефектов, позволяет улучшить электрофизические характеристики материала. Особый интерес с этой точки зрения представляет ионно-легированный материал. На рис.3.10 приведены

что с ростом времени и/или температуры гидрогенизации (с ростом дозы введенного водорода) профили в приповерхностной области ( $d < 0.25$  мкм) меняют свой наклон: растущий профиль трансформируется в падающий профиль. Это свидетельствует о том, что рост дозы введенного водорода приводит сначала к падению концентрации ионизированной примеси в тонком приповерхностном слое, а затем начинается её реактивация, которая постепенно распространяется вглубь кристалла.

Объяснить механизм реактивации мелких центров оказывается возможным на основе представлений, развитых в модели (3.5–3.7). В течение первой и второй стадии гидрогенизации, когда

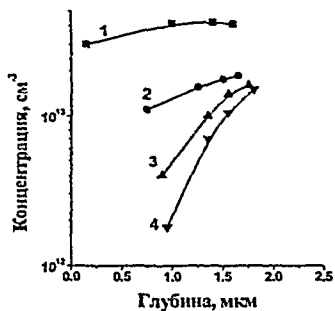


Рис.3.9. Профили распределения концентрации EL2 центров по глубине образцов  $n\text{-}n^+\text{-GaAs}$ , гидрогенизированных в течение 5 мин; исходный образец (1), 100 °C (2), 150 °C (3), 200 °C (4).

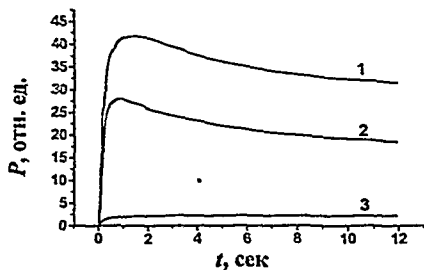


Рис.3.10. Зависимости величины сигнала backgating-эффекта  $P$  от времени  $t$  при приложении напряжения смещения для исходного образца (1) и образца после гидрогенизации и восстанавливающего концентрации носителей отжига; режим гидрогенизации:  $T = 150$  °C,  $t = 30$  мин (2);  $T = 150$  °C,  $t = 30$  мин +  $T = 200$  °C,  $t = 30$  мин (3).

временные зависимости сигнала  $P$ , пропорционального изменению сопротивления ионно-легированной структуры  $n^+\text{-}n\text{-}n_1\text{-}GaAs$  при приложении к ней напряжения смещения. Амплитуда данного сигнала характеризует величину паразитного обратного управления по подложке (backgating-эффекта). В результате гидрогенизации при  $T = 150$  °C в течение  $t = 30$  мин происходит уменьшение исходного значения величины сигнала  $P$  на  $\approx 30\%$  (кривая 2). Дополнительная гидрогенизация этого же образца позволяет добиться уменьшения  $P$  на  $\approx 95\%$  от исходного уровня (кривая 3). Полученное минимальное значение  $P$  соответствует такой величине обратного управления, которая уже не влияет на работу интегральной схемы. Подавление backgating-эффекта усиливается с ростом времени гидрогенизации, а оптимальное значение температуры гидрогенизации близко к  $T = 150\text{--}200$  °C. Известно, что backgating-эффект обусловлен действием глубоких центров, расположенных в объеме полужолирующей подложки и/или на границе раздела активный  $n$ -слой — полужолирующая подложка [16]. Следовательно, изменение величины обратного управления по подложке в зависимости от режимов гидрогенизации определяются закономерностями образования и распада комплексов водорода с глубокими центрами.

Гидрогенизация оказывает существенное влияние и на характеристики фотопроводимости ионно-легированных структур  $n^+\text{-}n\text{-}n_1\text{-}GaAs$ . Зависимости, характеризующие кинетику сигнала фотопроводимости  $U_f(t)$  представлены на рис.3.11. Для исходного образца (рис.3.11, а) вид кривых, характеризующих восстановление начального значения сопротивления после окончания импульса фотовозбуждения, определяется двумя составляющими релаксации фотопроводимости — быстрой и медленной. После гидрогенизации (рис.3.11, б) релаксация фотопроводимости, в целом, проходит более быстро, причём величина сигнала, соответствующего медленной релаксации, существенно уменьшается. Кроме того, уменьшается влияние прикладываемого к контактному  $n^+$ -слою обратного напряжения смещения на длительность релаксации и на амплитуду сигнала фотопроводимости  $U_f$ .

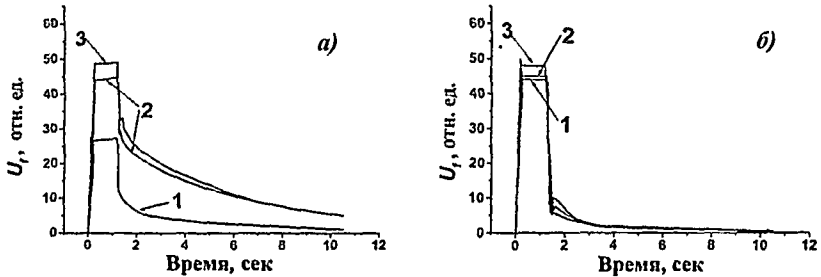


Рис.3.11. Зависимости сигнала фотопроводимости  $U_f$  от времени  $t$  при фотовозбуждении и приложении напряжения смещения к  $n^-$ -слою для исходного образца (а) и образца после гидрогенизации при  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин и восстанавливающего концентрацию носителей отжига (б), напряжение смещения 0 В (1), 10 В (2), 20 В (3).

Медленная релаксация фотопроводимости в таких структурах связана с перезарядкой глубоких центров, расположенных в  $n$ - $n^-$ -переходе [17]. Можно предположить, что наблюдаемое после гидрогенизации уменьшение вклада процессов, определяющих медленную релаксацию, и, соответственно, уменьшение зависимости амплитуды  $U_f$  от напряжения смещения являются следствием пассивации АВ этих глубоких центров. С другой стороны, наблюдаемые закономерности могут быть обусловлены перестройкой имеющихся глубоких центров и/или образованием новых центров, на которых, может происходить быстрая рекомбинация носителей.

Следующие результаты демонстрируют, что гидрогенизация действительно может приводить к перестройке глубоких центров, в результате которой исчезает старый центр и образуется новый с другим энергетическим положением в запрещенной зоне. Так в эпитаксиальном слое  $n$ -GaAs (100) ( $\text{Sn}:(4-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), полученном методом газовой эпитаксии из металлорганических соединений, до гидрогенизации наблюдаются два глубоких центра с энергетическим уровнем  $E_C = 0.39$  эВ (EL5) и 0.8 эВ (EL2) (см. рис. 3.12). После гидрогенизации в потоке АВ в спектре появляются три новых глубоких центра, а концентрация EL2 центра существенно уменьшается. Наиболее интенсивный появившийся пик ( $E_C = 0.54$  эВ) исчезает после отжига

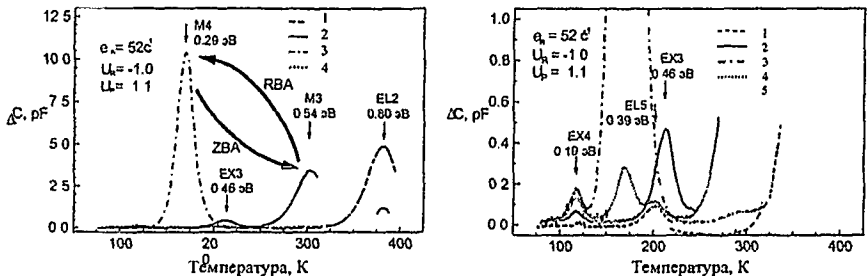


Рис.3.12. Спектры, полученные методом неравновесной спектроскопии глубоких уровней в различных масштабах, для исходного образца GaAs с барьером Шоттки (1), образца после гидрогенизации (2) и после гидрогенизации и отжига: при обратном смещении (3), при обратном смещении и без смещения (4), после гидрогенизации и отжига без смещения (5)

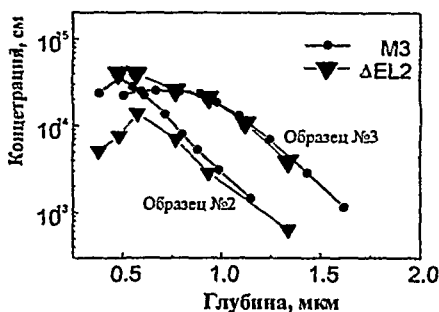


Рис.3.13. Концентрационные профили распределения по глубине глубоких центров M3 и изменения концентрации центра EL2 для образцов гидрогенизированных при 200 °C (2) и 300 °C (3).

позволяет получить новую информацию о центре M3 (рис.3.13). Из того, что профили  $\Delta EL2$  и M3 для образцов, гидрогенизированных при разных температурах, имеют близкую форму, следует, что в образовании M3 центра участвует или центр EL2, или продукт его диссоциации.

Данные, представленные на рис.3.14, свидетельствует о близости формы профилей суммы концентраций центров EL2 и M3 для гидрогенизированного образца и для этого же образца после отжига при 240 °C с формой профиля концентрации EL2 для образца, отожжённого при температуре полного восстановления концентрации EL2 (300 °C). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что именно центр EL2 (а не продукт его диссоциации) участвует в образовании центра M3. Более того, из близости вида хвостовых частей профилей распределения по глубине концентраций центра M3 и электрически пассивных комплексов водород-донор (на рисунке не показаны), а также из известного факта о том, что в пассивации одного донора участвует один атом водорода [15], следует, что и в образовании центра M3 принимает участие один водородный атом.

с обратным смещением (127 °C, 10 В), но при этом появляется другой большой пик ( $E_C = 0.29$  эВ). Отжиг без смещения приводит к обратному результату — уменьшению интенсивности пика с энергией 0.29 эВ и появлению центра с  $E_C = 0.54$  эВ. Такие трансформационные закономерности характерны для метастабильных центров M3/M4 (0.54/0.29 эВ) [18].

Анализ формы профилей изменения концентрации центра EL2 ( $\Delta EL2$ ), происходящего из за гидрогенизации образцов, и концентрации M3 центра по глубине

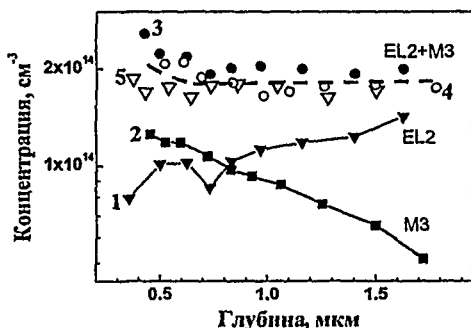


Рис.3.14. Профили распределения концентраций M3 (1), EL2 (2) центров, и суммы их концентраций (3, 4) для гидрогенизированного образца (3), а также для образца после отжига при 240°C (4) и концентрации EL2 центра для образца после отжига при 300 °C (5).

#### 4. Явление кратковременно ускоренного испарения примеси из исходно аморфных ионно-легированных слоёв кремния при быстром электронно-лучевом отжиге в вакууме

##### 4.1. Кинетика и механизм кратковременно ускоренного испарения примеси

Впервые подробный анализ испарения легирующей примеси из монокристаллического полупроводника был выполнен в работах [19]. В работе [20] было обнаружено испарение Rb, Cs, Zn, Cd, Hg, Se, I, Sb из ионно-легированных слоёв (ИЛС) Si при печном отжиге, а позднее и испарение имплантированной примеси при быстром термическом отжиге (БТО) [21]. К моменту начала настоящей работы целенаправленного исследования закономерностей и механизмов испарения примеси при БТО ИЛС Si выполнено не было. Нами было обнаружено и систематически изучено явление кратковременно ускоренного испарения примеси, происходящее при быстром вакуумном отжиге исходно аморфных слоёв Si, имплантированных ионами  $P^+$ ,  $As^+$  и  $Sb^+$ .

В экспериментах использовали пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100), (110), (112), (111) марки КЭФ и КДБ с удельным сопротивлением 1–20 Ом см. В пластины имплантировались ионы бора (доза  $N_D = (0.1-1) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , энергия  $E = 30-40 \text{ кэВ}$ ), при этом аморфизация кремния не наступала, а также ионы фосфора ( $N_D = (0.1-1) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 10-40 \text{ кэВ}$ ), мышьяка ( $N_D = (0.1-1.25) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 60-100 \text{ кэВ}$ ) и сурьмы ( $N_D = (0.5-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 40-60 \text{ кэВ}$ ), при этом происходило формирование аморфного приповерхностного слоя Si. Перед быстрым электронно-лучевым отжигом с целью удаления пленки естественного оксида и получения пассивированной водородом поверхности все образцы обрабатывались в 10% водном растворе HF. С целью получения слоев Si с различной степенью дефектности использовалась комбинация быстрого термического отжига (БТО),

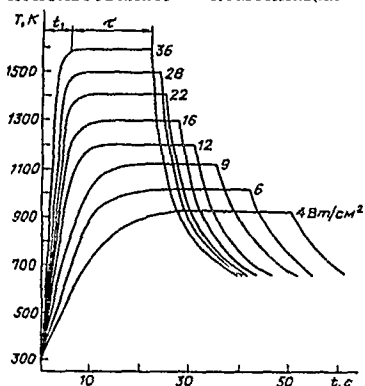


Рис. 4.1. Зависимости температуры образца от времени нагрева для различных значений мощности электронного пучка

импульсного электронного отжига (длительность импульса 0.7 мкс, плотность энергии пучка 1.2–1.4 Дж/см<sup>2</sup>) и имплантации ионов Si ( $E = 50-100 \text{ кэВ}$ ,  $N_D = 5 \times 10^{13}-1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ).

БТО пластин Si проводился с помощью плазменного источника электронов, формирующего пучок большого поперечного сечения (рис.1.1). После включения пучка (энергия электронов 1–10 кэВ, плотность тока 0.1–10 мА см<sup>-2</sup>) максимальная температура образцов  $T^*$  устанавливалась за несколько секунд и варьировалась в диапазоне  $T^* = 700-1350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Длительность выдержки  $\tau$  при  $T^*$  составила 0.1–20 с. Полагая, что

подводимая электронным пучком энергия расходуется на нагрев и тепловое излучение, время  $t_1$ , необходимое для достижения образцом температуры  $T^*$ , определяется из соотношения:

$$t_1 = \rho C_p \delta \{ \ln[(T^* + T_0)(T^* - T_0)] - \ln[(T^* - T)(T^* + T_0)] + 2[\arctg(T/T^*) - \arctg(T_0/T^*)] \} / 8\epsilon\sigma (T^*)^3, \quad (4.1)$$

где  $T_0$  и  $T^* = [(P + 2\epsilon\sigma T_0^4) / 2\epsilon\sigma]^{1/4}$  начальная и установившаяся температуры, соответственно;  $C_p$  и  $\rho$  – удельная теплоемкость и плотность кремния;  $\delta$  и  $\epsilon$  – толщина и излучательная способность нагреваемого образца;  $\sigma$  – постоянная Стефана - Больцмана;  $P$  – плотность мощности пучка. На рис.4.1 приведены расчетные зависимости  $T(t)$  для процессов нагрева и остывания образцов при различных фиксированных уровнях падающей мощности электронного пучка. Проведенные калибровочные эксперименты и их сравнение с расчётными данными позволили проводить термообработку при  $T^*$ , воспроизводимой с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

**Равновесное испарение примеси из слаболегированного монокристаллического кремния.** Как показали эксперименты, испарение As и Sb из монокристаллического Si (111) (концентрация ионизованной примеси  $n$  в случае As составляла  $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , в случае Sb –  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при электронно-лучевом нагреве ( $T^* = 1300\text{--}1390^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0.1\text{--}30$  мин) описывается стандартной моделью испарения примеси из кристалла в равновесных условиях [19, 22, 23]. Об этом говорит вид профилей распределения атомов As  $N(x)$  (рис.4.2) и электрически активных атомов Sb по глубине после отжига. Наблюдается обеднение приповерхностной области, а профили описываются функцией ошибок.

Условие равновесия между потоками атомов примеси, диффундирующих к поверхности и испаряющихся из кристалла, записывается в виде:

$$D(\partial N(x, t) / \partial x)_{x=0} = RN(0, t), \quad (4.2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии примеси,  $R$  – коэффициент испарения примеси,  $N(0, t)$  – концентрация примеси на поверхности. Коэффициент испарения

примеси при электронно-лучевом нагреве, рассчитанный по (4.2), равен  $R \approx 3 \times 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  для As и  $R \approx 3.7 \times 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  для Sb. Последнее значение близко к значению коэффициента равновесного испарения Sb ( $T^* = 1300^\circ\text{C}$ ), приведенному в работе [23], и равному  $1.2 \times 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Эксперименты, в которых нагрев образцов производился при их облучении электронами с рабочей и тыльной сторон (рис.4.2), показали, что профили  $N(x)$  для образцов обоих типов совпадают в пределах ошибки эксперимента. Это свидетельствует о том, что воздействие электронов носит чисто термический характер, а электронно-стимулированная десорбция атомов примеси

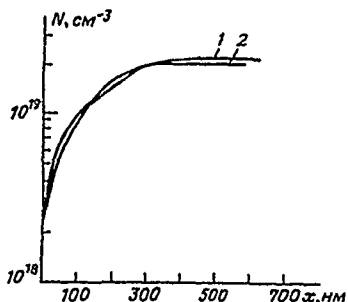


Рис.4.2. Профили распределения концентрации As в однородно легированном монокристаллическом Si после электронно-лучевого отжига при  $T^* = 1390^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5$  мин; облучение с рабочей (1) и тыльной сторон (2).

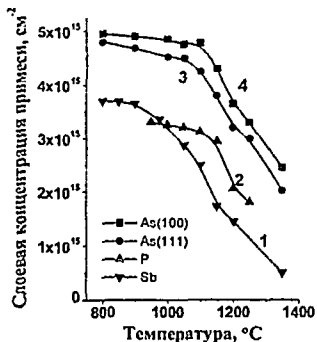


Рис. 4.3 Зависимости слоевой концентрации примеси от максимальной температуры отжига для случаев имплантации  $Sb^+$  с дозой  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ с}$  (1),  $P^+$  с дозой  $3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ с}$  (2),  $As^+$  с дозой  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в Si (111),  $\tau = 5 \text{ с}$  (3),  $As^+$  с дозой  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в Si (100),  $\tau = 5 \text{ с}$  (4).

растворимости, а также кратковременность процесса БТО. Всё это определяет неравновесность процесса испарения примеси из ИЛС Si.

На рис. 4.3. представлены температурные зависимости слоевой концентрации примеси  $N_s$  для образцов отожжённых при различной температуре  $T^*$ . Для всех исследованных типов примеси, доз и ориентаций подложек кремния зависимость  $N_s(T^*)$  имеет следующие характерные особенности. 1) Испарение примеси начинается при  $T^* < 800^\circ\text{C}$ , увеличение времени  $\tau$  в 2–3 раза не приводит к пропорциональному увеличению количества испаренной примеси. 2) При температуре  $T^*$ , происходит резкое изменение наклона зависимости  $N_s(T^*)$ . Значение  $T^*$ , зависит от типа примеси:  $T^*_i(P) \cong 1150^\circ\text{C}$ ,  $T^*_i(As) \cong 1100^\circ\text{C}$ ,  $T^*_i(Sb) \cong 1000^\circ\text{C}$ , но слабо зависит от дозы и энергии имплантации ионов (от концентрации примеси), а также от ориентации подложки. 3) С увеличением дозы имплантированной примеси и/или уменьшением энергии ионов (с ростом концентрации примеси в приповерхностном слое) количество испаренной примеси увеличивается как в абсолютном  $Q_{ev}$  ( $Q_{ev} = N_D - N_s$ ), так и в относительном ( $Q_{ev}/N_D$ ) значении. 4) Количество испаренной примеси, при прочих равных условиях, зависит от ориентации подложки (см. рис.4.4.). Наименьшее количество

существенно не влияет на величину коэффициента испарения. Следовательно, как это и обсуждается в работах [19, 22, 23], ограничение скорости испарения примеси, скорее, связано с преодолением атомом примеси приповерхностного потенциального барьера и выходом на поверхность, чем с актом его десорбции в вакуум.

**Кратковременно ускоренное испарение примеси из ионно-легированных слоёв кремния при быстром электронно-лучевом отжиге.** В отличие от случая равновесного испарения из слабо легированного монокристалла, процесс испарения примеси из ионно-легированных слоев кремния при БТО значительно более сложен. На испарение влияют процессы эволюции точечных и структурных дефектов в ИЛС, примесные эффекты, возникающие вследствие введения примеси в концентрациях, превышающих равновесные пределы электрической активации и

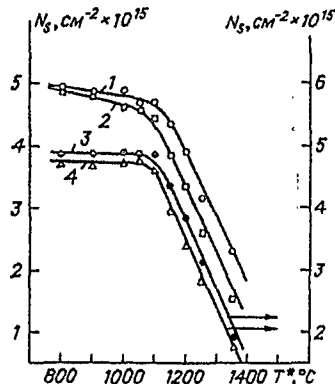


Рис 4 4 Зависимости слоевой концентрации As от максимальной температуры отжига для образцов Si с ориентацией подложки (100) (1), (111) (2), (110) (3), (112) (4);  $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

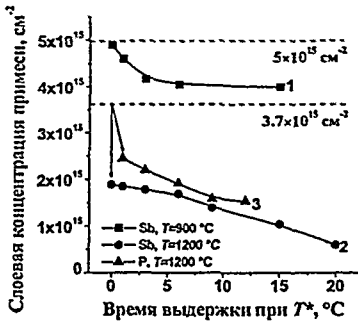


Рис.4.5. Зависимости слоевой концентрации примеси от времени выдержки при максимальной температуре для случаев имплантации  $Sb^+$  с дозой  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $T^* = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (1),  $T^* = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  (2),  $P^+$  с дозой  $3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $T^* = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  (3); Si (100).

данные свидетельствуют о том, что скорость испарения  $W = dQ_{ev}/dt$  (где  $t$  – время испарения) является функцией времени отжига и имеет наибольшее значение в начале процесса отжига. Количество примеси, испаренной на стадии нагрева, может существенно превышать количество примеси, испаренной во время выдержки при максимальной температуре. Эксперименты, в которых нагрев образцов производился при их облучении электронами с рабочей и тыльной сторон, показали, что установленные закономерности характерны для обоих способов нагрева. Это свидетельствует, что воздействие электронов на образцы Si носит чисто термический характер.

Аналогичные серии экспериментов, выполненные на образцах Si, имплантированных  $B^+$ , показали, что испарение бора из ИЛС не реализуется. Это обусловлено низким давлением насыщенных паров бора.

Таким образом, в первые моменты вакуумного БТО аморфных слоёв Si, имплантированных ионами  $P^+$ ,  $As^+$  и  $Sb^+$ , существует этап кратковременно ускоренного испарения примеси, в течение которого скорость испарения существенно превышает скорость, устанавливающуюся по его окончании. Длительность этапа аномального испарения уменьшается с ростом температуры отжига  $T^*$ .

В случае равновесного испарения примеси из слабо легированного монокристалла с течением времени отжига также наблюдается уменьшение скорости испарения. Согласно выражению для скорости испарения

$$W = R N(0, t), \quad (4.3)$$

это уменьшение обусловлено понижением поверхностной концентрации примеси  $N(0, t)$ . В случае БТО аморфизованных слоёв Si зависимость скорости испарения от времени  $W(t)$  нельзя объяснить только изменением значений  $N(0, t)$ . Максимально возможная скорость равновесного испарения Sb из монокристалла составляет  $W \leq 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  ( $T^* = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $W \leq 8 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $T^* = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость испарения Sb, вычисленная из данных рис.4.5, при

примеси испаряется из образцов с ориентацией подложки Si (100), и испаренная доля примеси последовательно увеличивается в следующем ряду ориентаций: (110), (112), (111).

Временные зависимости  $N_S(\tau)$  позволяют проследить эволюцию процесса испарения (рис.4.5). При  $T^* = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  количество испарившейся примеси  $Q_{ev}$  до  $\tau = 3$  с увеличивается относительно быстро, а при  $\tau > 6$  с величина  $Q_{ev}$  практически не изменяется. При  $T^* = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  наибольшее количество примеси ( $\approx 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  для Sb и  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  для P) испаряется еще на стадии нагрева до максимальной температуры. С ростом времени  $\tau$  происходит относительно медленное увеличение  $Q_{ev}$ . Приведенные



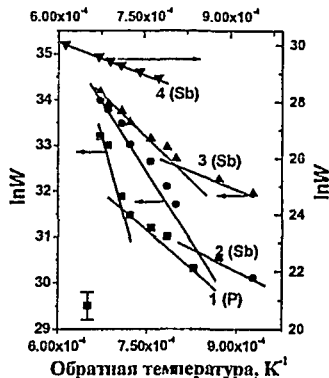


Рис.4.6. Температурные зависимости скорости испарения, построенные в координатах уравнения Арренуса, для образцов Si имплантированных ионами фосфора (1), и сурьмы (2-4), доза  $3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 5 \text{ с}$  (1),  $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ с}$  (2),  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 5 \text{ с}$  (3),  $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 5 \text{ с}$  (4).

для интервала  $T^* < T^*$ , когда ускоренное испарение идет практически в течение всего времени отжига, имеет величину  $E_{A1} \leq 1 \text{ эВ}$ . Для  $T^* > T^*$ , когда ускоренное испарение заканчивается на стадии нагрева, энергия активации  $E_{A2}$  имеет более высокие значения (Таблица 4.1. и рис.4.6). В подавляющем большинстве случаев величины  $E_{A1}$  и  $E_{A2}$  меньше величины энергии активации испарения, характерной для случая равновесного испарения примеси из монокристалла ( $\approx 3.9\text{--}4 \text{ эВ}$ ).

Таблица 4.1. Зависимость энергии активации испарения  $E_{A1}$  и  $E_{A2}$  от типа примеси и условий имплантации, полученная на основе экспериментальных данных.

Примесь	Условия имплантации	$E_{A1} (T^* < T^*)$ , эВ	$E_{A2} (T^* > T^*)$ , эВ
P	$N_D = 3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , $E = 40 \text{ кэВ}$ , Si (100)	0.9	3.9
As	$N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , $E = 100 \text{ кэВ}$ , Si (100), (111)	1	1.4
	$N_D = 6.25 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , $E = 60 \text{ кэВ}$ , Si (100)	-	1.4
	$N_D = 1.25 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , $E = 60 \text{ кэВ}$ , Si (100), (111)	0.35	1.5
Sb	$N_D = 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , $E = 40 \text{ кэВ}$ , Si (100)	0.5	1.3
	$N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , $E = 40 \text{ кэВ}$ , Si (100)	0.3	0.8

Подобное поведение коэффициента испарения и энергии активации испарения связано с существованием фактора, воздействие которого приводит к увеличению вероятности испарения атома примеси из твердого тела. Корреляция между закономерностями ускоренного испарения и кратковременно ускоренной диффузии примеси, последняя из которых, как известно [24, 25], обусловлена действием неравновесных собственных междоузельных дефектов, позволяет предположить, что неравновесные дефекты ответственны и за существование ускоренного испарения примеси. Дополнительное подтверждение этого следует из того, что скорость ускоренного испарения примеси возрастает с увеличением скорости нагрева образца. Рост скорости

$T^* = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau \leq 6 \text{ с}$  составляет  $W \geq 6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . При  $T^* = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 0$  с скорость  $W \geq 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , а при  $\tau > 0$  с величина  $W \approx 6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, в первые моменты БТО исходно аморфных ИЛС Si скорость испарения примеси на один, два порядка величины превышает максимальные значения скорости, достигаемые при испарении примеси из монокристалла, и только при больших временах отжига эти скорости становятся сравнимыми. Из выражения (4.3) следует, что аномально высокая скорость испарения в первые моменты времени определяется повышенной величиной коэффициента испарения  $R$ , которая с течением времени отжига понижается, приближаясь к равновесной величине.

Температурная зависимость коэффициента испарения записывается в виде:  $R = R_0 \exp(-E_A / kT)$ , а усредненная по времени отжига величина энергии активации испарения

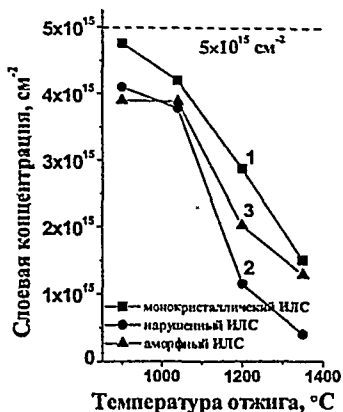


Рис.4.7. Зависимости слоевой концентрации As от максимальной температуры отжига для монокристаллического (1), нарушенного (2) и аморфного (3) легированных слоев Si;  $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

активации, не приводит к смене механизма испарения. Наблюдаемая картина соответствует классической модели равновесного испарения [19, 22, 23]. Относительное количество испаренной примеси  $Q_{ev}/N_D$ , равное 13%, значительно меньше, чем характерное значение  $Q_{ev}/N_D$  для случая БТО аморфных ИЛС Si, имплантированных такой же дозой ( $Q_{ev}/N_D \cong 70\%$ ) или имеющих после имплантации такое же ( $\cong 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) значение концентрации As в максимуме профиля распределения примеси ( $Q_{ev}/N_D \cong 35\%$ ). Оценка скорости испарения As при  $T^* = 1250 \text{ °C}$  дает значение  $W = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , что близко к равновесной скорости испарения, равной  $W \cong 1.3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

2. Количество испарившейся примеси сильно зависит от степени дефектности Si. Из бездефектного кристалла во всем температурном диапазоне испаряется наименьшее количество примеси. При  $T^* < 1050 \text{ °C}$  из аморфного слоя испаряется большее количество примеси, чем из слоя с разупорядоченной структурой, что связано с большой длительностью этапа ускоренного испарения примеси при этих температурах. При  $T^* \geq 1050 \text{ °C}$  наоборот, из слоя с разупорядоченной структурой испаряется больше примеси, чем из аморфного, что объясняется более длительным существованием неравновесных дефектов в разупорядоченном слое, чем в аморфном.

**Модель явления кратковременно ускоренного испарения фосфора из ИЛС кремния при быстром электронно-лучевом отжиге.** Дуально-парный механизм диффузии используется для описания перераспределения фосфора в ИЛС при быстром отжиге [27]. С учётом этого, испарение и диффузию фосфора при быстром отжиге в вакууме можно описать следующей системой уравнений:

нагрева приводит к увеличению скорости движения фронта твердофазной рекристаллизации и, как следствие, к росту количества собственных междоузельных дефектов, остающихся в ИЛС после твердофазной рекристаллизации [26].

Прямое подтверждение влияния точечных дефектов на испарение примеси было получено в экспериментах, в которых использовались идентичные образцы, различающиеся исходной степенью дефектности кристаллической структуры (рис.4.7). Анализ закономерностей испарения As из монокристаллических образцов Si, образцов с легированным слоем, имеющим разупорядоченную структуру (слой с большим числом точечных дефектов), и из образцов с аморфным легированным слоем позволяет сделать следующие выводы.

1. Увеличение концентрации As в монокристаллическом Si вплоть до значения, соответствующего пределу электрической

$$\frac{\partial P_I(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_I(P_I) \frac{\partial P_I(x,t)}{\partial x} \right) - k_{12}(t) P_I(x,t) + k_{21}(t) P_V(x,t), \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial P_V(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_V(P_V) \frac{\partial P_V(x,t)}{\partial x} \right) - k_{21}(t) P_I(x,t) + k_{12}(t) P_I(x,t), \quad (4.5)$$

где  $P_I(x,t)$  и  $P_V(x,t)$  – концентрации комплексов атом фосфора-собственный междоузельный атом и атом фосфора-вакансия, соответственно;  $t$  – время отжига;  $D_I(P_I)$  и  $D_V(P_V)$  – коэффициенты диффузии соответствующих комплексов;  $k_{12}$  и  $k_{21}$  – коэффициенты, характеризующие скорости реакций перехода комплекса  $P_I$  в комплекс  $P_V$  и обратно. Коэффициенты  $k_{12}$  и  $k_{21}$  записываются в виде:

$$k_{12}(t) = \frac{4\pi r}{N_0 \alpha^2} D_V^S V^*(t), \quad k_{21}(t) = 4\nu_0 \exp[-E_f / kT(t)] \quad (4.6)$$

$$\text{где } D_V^S V^*(t) = 1.04 \times 10^{21} \exp[-3.89 / kT(t)], \quad \alpha = 0.543 \text{ нм}, \quad r = 0.235 \text{ нм}, \quad (4.7)$$

$$N_0 = 5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}, \quad \nu_0 = 1.37 \times 10^{13} \text{ Гц}, \quad E_f = 4.1 \text{ эВ}.$$

Начальные условия

$$P_I(x,0) = P_{0I}(x); \quad P_V(x,0) = P_{0V}(x) \quad (4.8)$$

задают исходные концентрации комплексов  $P_I$  и  $P_V$ . Граничные условия описывают испарение фосфора из ИЛС:

$$D_I(P_I) \frac{\partial P_I(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = P_I(0,t) R(T(t)); \quad D_V(P_V) \frac{\partial P_V(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = P_V(0,t) R(T(t)) \quad (4.9)$$

$$R(T(t)) = R_0 \exp[-E_A / (kT(t))]; \quad P_I(l,t) = 0; \quad P_V(l,t) = 0 \quad (4.10)$$

$$P_I(l,t) = 0; \quad P_V(l,t) = 0, \quad (4.11)$$

где  $l$  – толщина пластины кремния.

Если предположить, что неравновесные точечные дефекты не оказывают влияния на энергию активации испарения ( $E_A = \text{const}$ ), тогда коэффициент испарения  $R(T)$  не зависит от времени отжига, а уравнения (4.4–4.5) описывают случай равновесного испарения фосфора из ИЛС. Сравнение результатов

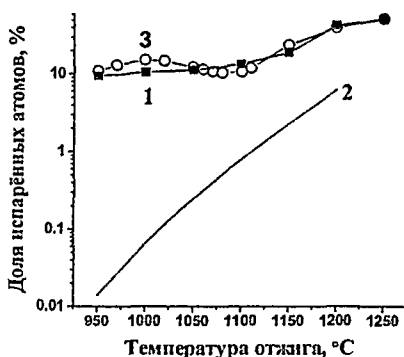


Рис. 4.8. Доля испаренных атомов  $Q_{ev}/N_D$  в зависимости от температуры отжига: экспериментальные данные (1) и расчетные данные для случая равновесного (2) и неравновесного испарения при  $\alpha = 0.03$  (3).

расчёта, сделанного в таких предположениях (рис. 4.8, кривая 2) с экспериментальными данными (рис. 4.8, кривая 1), свидетельствуют о том, что испарение примеси из ИЛС нельзя описать равновесной моделью. Во всём температурном диапазоне из ИЛС испаряется существенно большее количество фосфора, чем это следует из расчёта. Расхождение с экспериментальными данными растёт с уменьшением температуры отжига.

Ситуация выглядит иначе, если предположить, что энергия активации испарения примеси  $E_A$  зависит от концентрации неравновесных междоузельных дефектов и описывается выражением

$E_A(\beta) = E_A(0) \exp(-\alpha\beta)$ , где

$$\beta = \frac{P_i/P_i - (P_i/P_i)^*}{(P_i/P_i)^*} = \left(\frac{P_i}{P_i}\right)^* \left(\frac{P_i}{P_i}\right) - 1 \quad (4.12)$$

коэффициент, характеризующий степень неравновесности системы,  $(P_i/P_i)^*$  отношение равновесных концентраций дефектов, а  $\alpha$  – подгоночный коэффициент. Результаты расчёта относительного количества испарённых атомов  $Q_{ev}/N_D$ , выполненные в этих предположениях (рис. 4.8, кривая 3) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

На рис.4.9 приведены расчётные зависимости энергии  $E_A$  и относительной скорости испарения примеси от времени отжига. Видно, что для первых моментов отжига характерны низкие значения  $E_A$ , которые с течением времени, растут, стремясь к своему равновесному значению.

При низких температурах отжига ( $T \leq 950^\circ\text{C}$ ) высокая концентрация  $P_i$ , малая величина  $E_A$  и, как следствие, ускоренное испарение примеси существует в течение всего времени  $\tau$  (рис.4.9, кривые 1 и 3). Именно этим объясняется большая разница между экспериментально измеренным количеством испарённой примеси и величиной  $Q_{ev}/N_D$ , рассчитанной по равновесной модели испарения (рис. 4.8, кривые 1 и 2).

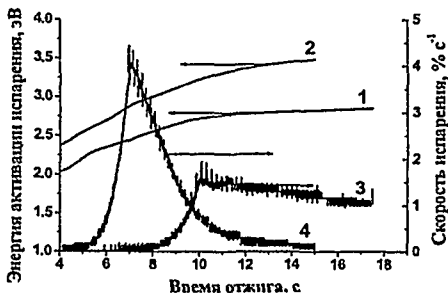


Рис.4.9. Энергия активации испарения (1, 2) и относительная скорость испарения примеси (3, 4) в зависимости от времени отжига при  $T = 950^\circ\text{C}$  (1, 3) и  $T = 1050^\circ\text{C}$  (2, 4).

При более высоких температурах отжига ( $T \geq 1050^\circ\text{C}$ ) неравновесные дефекты отжигаются быстрее, в результате низкое значение  $E_A$  и высокая скорость испарения существуют только в течение незначительной части времени отжига (с 6<sup>ой</sup> по 9<sup>ую</sup> секунды, рис.4.9, кривые 2 и 4). Меньшая длительность этапа ускоренного испарения, а также высокая скорость равновесного испарения приводят к тому, что различие между экспериментальными значениями  $Q_{ev}/N_D$  и величинами, рассчитанными по равновесной модели, уменьшается (рис. 4.8, кривые 1 и 2).

Таким образом, теоретическое моделирование подтверждает, что кратковременно ускоренное испарение примеси обусловлено действием неравновесных собственных междоузельных дефектов. Дефекты ускоряют диффузию атомов примеси к поверхности и, за счёт аннигиляции на поверхности, облегчают выход атомов примеси из поверхностного слоя в адсорбированное состояние, увеличивая тем самым скорость их испарения. Аннигиляция дефектов на поверхности приводит к тому, что поверхностные атомы кремния и атомы, находящиеся в приповерхностных слоях, постоянно перестраиваются – происходит разрыв одних связей, перемещение атомов кремния и образование других связей. В результате, для атома примеси, находящегося в поверхностном слое, среднее число связей с решеткой

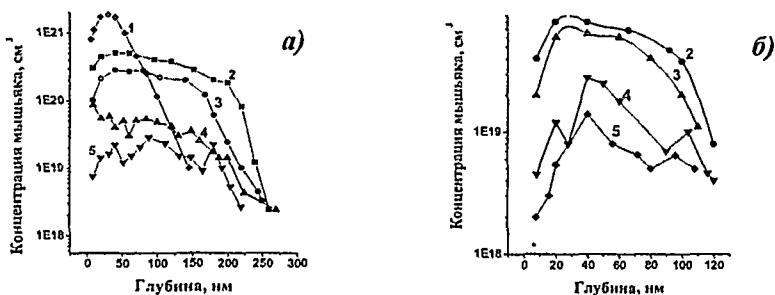


Рис.4.10. Профили распределения As по глубине Si до отжига (1) и после отжига при  $T^* = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{ с}$  (2-5), полученные методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия,  $N_D = 10^{16}\text{ см}^{-2}$  (а),  $N_D = 10^{15}\text{ см}^{-2}$  (б), капсулированные образцы (2, 4), некапсулированные образцы (3, 5), случайное направление пучка ионов  $\text{He}^+$  (2, 3) и ориентированный пучок (4, 5).

кристалла уменьшается, что и приводит к уменьшению энергии связи атома примеси с твердым телом и, следовательно, уменьшению энергии активации испарения.

#### 4.2. Влияние испарения на поведение оставшейся в ионно-легированном слое примеси

**Диффузия примеси.** Ускоренное испарение замедляет диффузию примеси вглубь образца, о чём свидетельствуют сравнительные данные по БТО образцов, поверхность которых была или открытой, или капсулировалась тонкой плёнкой  $\text{SiO}_2$  (рис.4.10). В случае капсулированных образцов потери примеси после отжига составили  $\approx 5\text{--}10\%$  от исходной дозы имплантации. Для некапсулированных образцов эти потери значительно больше ( $\approx 60\%$  ( $N_D = 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ) и  $\approx 30\%$  ( $N_D = 10^{15}\text{ см}^{-2}$ )), что обусловлено ускоренным испарением примеси из ИЛС.

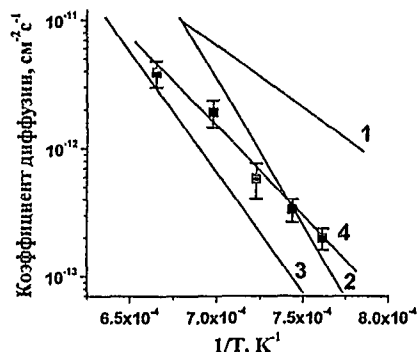


Рис 4.11. Зависимости коэффициента диффузии фосфора от обратной температуры в случае 1 – кратковременно ускоренной диффузии, 2 – концентрационно-ускоренной диффузии, 3 – классической диффузии, 4 – экспериментальные данные,  $N_D = 8.45 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ ,  $E = 40\text{ кэВ}$ ,  $\tau = 3\text{ с}$ .

Коэффициент диффузии примеси вглубь Si уменьшается с  $D \approx 4 \times 10^{-12}\text{ см}^2/\text{с}$  для случая, когда испарение примеси предотвращалось плёнкой  $\text{SiO}_2$ , до  $D \approx 10^{-12}\text{ см}^2/\text{с}$  для случая некапсулированных образцов. Эффект замедления диффузии примеси растёт с ростом дозы имплантации.

На рис.4.11 приведены коэффициенты диффузии фосфора, рассчитанные из профилей распределения примеси для образцов с чистой поверхностью, после БТО при  $T = 1050\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 3\text{ сек}$ . Там же приведены литературные данные, характеризующие диффузию фосфора в условиях отсутствия испарения

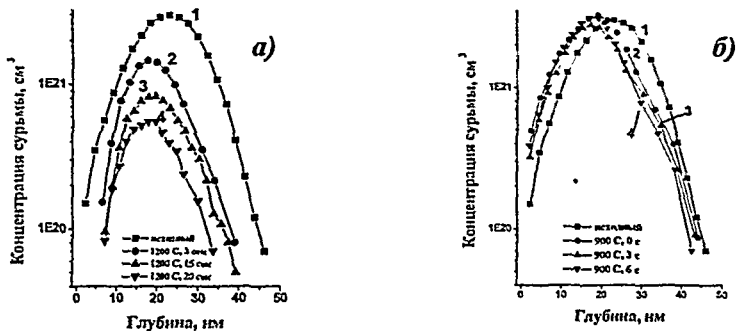


Рис.4.12. Профили распределения сурьмы по глубине образцов, имплантированных с дозой  $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 40 \text{ кэВ}$  подвергнутых отжигу при  $T^* = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  (а): 1 – после имплантации, 2 –  $\tau = 3 \text{ с}$ , 3 –  $\tau = 15 \text{ с}$ , 4 –  $\tau = 20 \text{ с}$  и отжигу при  $T^* = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (б); 1 – после имплантации, 2 –  $\tau = 0 \text{ с}$ , 3 –  $\tau = 3 \text{ с}$ , 4 –  $\tau = 6 \text{ с}$ .

примеси. Во всём исследованном температурном диапазоне в условиях испарения примеси коэффициент диффузии фосфора меньше, чем коэффициент кратковременно ускоренной диффузии. При низкой температуре, когда количество испарённой примеси невелико ( $\cong 13\%$  от имплантированной дозы), величина  $D$  близка к коэффициентам концентрационно-ускоренной диффузии. При высокой температуре, когда количество испарённой примеси резко возрастает ( $\cong 50\%$  от имплантированной дозы), величина  $D$  приближается к значениям, соответствующим классической диффузии.

При отжиге в вакууме образцов Si с ИЛС толщиной  $\cong 50 \text{ нм}$  ( $\text{Sb}^+$ ,  $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 40 \text{ кэВ}$ ), ситуация заметно изменяется. Диффузии сурьмы вглубь образца не наблюдается, а, наоборот, фиксируется уменьшение глубины залегания примеси (рис.4.12). После отжига при  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 3 \text{ с}$  происходит уменьшение глубины залегания Sb на  $\Delta x \cong 8 \text{ нм}$ . При этом средняя величина коэффициента диффузии к поверхности составляет  $\cong 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ . Увеличение длительности отжига приводит к дальнейшему уменьшению глубины залегания Sb, однако, прямой пропорциональной зависимости между временем  $\tau$  и величиной  $\Delta x$  не наблюдается. Увеличение времени  $\tau$  в  $\cong 7$  раз приводит к увеличению величины  $\Delta x$  только в 1.6 раза, а усреднённый коэффициент  $D$  уменьшается в 2.7 раза и составляет  $4 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ . Кроме уменьшения глубины залегания примеси с ростом времени  $\tau$  происходит постепенное уменьшение концентрации Sb в максимуме профиля распределения и смещение этого максимума по направлению к поверхности. Аналогичные измерения, выполненные на образцах, подвергнутых отжигу при температуре  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис.4.12, б), подтвердили рассмотренные выше закономерности. Однако, в связи с более низкой температурой отжига, и, следовательно, меньшим количеством испарённой примеси, все закономерности выражены менее ярко.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. В условиях ускоренного испарения замедляется диффузия атомов P и As вглубь Si. Для сурьмы, как наиболее легко испаряемой примеси, возможно даже изменение направление диффузии. Рост количества испарённой примеси,

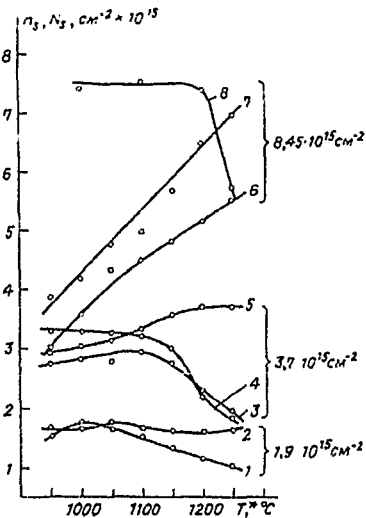


Рис.4.14. Зависимости слоевой концентрации активированных атомов фосфора  $n_s$  (1-3, 5-7) и слоевой концентрации фосфора  $N_s$  (4, 8) от температуры отжига для капсулированных (2, 5, 7) и некапсулированных образцов Si (1, 3, 4, 6, 8),  $\tau = 3$  с.

не реализуется из-за наличия на поверхности плёнки  $\text{SiO}_2$ . Однако существование свободной поверхности, которая является, с одной стороны, стоком для атомов примеси, а, с другой стороны, эффективным стоком для неравновесных точечных дефектов (междоузлий), приводит к значительному перераспределению между потоками примеси и дефектов, направленными вглубь и к поверхности. Поток, направленный к поверхности, увеличивается, а поток, направленный вглубь, уменьшается. Это и вызывает замедление диффузии примеси вглубь. Уменьшение исходной глубины залегания примеси (уменьшение энергии имплантируемых ионов) приводит к увеличению роли поверхности как стока для дефектов и примеси, и усиливает замедление диффузии.

Отметим, что обнаруженный эффект замедления диффузии примеси, наблюдаемый при БТО в вакууме образцов Si, имплантированных ионами  $\text{P}^+$ ,  $\text{As}^+$  и  $\text{Sb}^+$ , открывает новые возможности получения сверхмелких (менее 50 нм) легированных слоёв, востребованных современной промышленностью. Основными условиями, обеспечивающими получение сверхмелких слоёв, являются предварительное удаление слоя естественного  $\text{SiO}_2$ , что приводит к увеличению скоростей испарения примеси и поверхностной рекомбинации междоузельных дефектов, и проведение отжига в вакууме, что препятствует образованию оксидной плёнки и увеличивает скорость испарения примеси.

**Активация и деактивация примеси.** Полная активация имплантированной примеси является конечной целью отжига. На рис.4.14. представлены

обусловленный, например, увеличением температуры отжига, ростом дозы имплантации и/или уменьшением энергии имплантации, приводит к пропорциональному увеличению степени замедления диффузии примеси вглубь. Наибольшее замедление диффузии примеси характерно для начальных моментов отжига, с ростом времени отжига эффект постепенно ослабевает. Все эти закономерности хорошо коррелируют с закономерностями протекания процесса кратковременно ускоренного испарения примеси и можно говорить о существовании прямой связи между ускоренным испарением примеси и её диффузией.

Наблюдаемые явления могут быть объяснены следующим образом. При отжиге аморфных ионно-легированных слоёв Si со свободной поверхностью в имплантированном слое действуют те же механизмы диффузии примеси, что и в случае отжига, когда испарение примеси

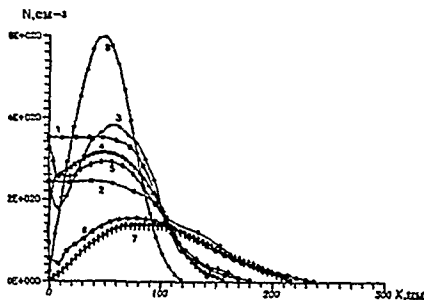


Рис.4.15. Профили распределения фосфора по глубине для капсулированных (1, 2) и некапсулированных образцов (3-7), отожженных при  $T^* = 950^\circ\text{C}$  (3),  $T^* = 1100^\circ\text{C}$  (1,4),  $T^* = 1150^\circ\text{C}$  (5),  $T^* = 1200^\circ\text{C}$  (6),  $T^* = 1250^\circ\text{C}$  (2,7), исходный профиль (8),  $N_D = 3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ с}$ .

концентрации  $n_S$ , равна  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ . При этом степень электрической активации фосфора составляет 95% в случае дозы  $1.9 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и 80% в случае дозы  $3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Зависимость  $n_S(T^*)$  в случае отжига образцов, капсулированных пленкой  $\text{SiO}_2$ , носит монотонный характер. Полная активация примеси достигается при  $T^* = 1250^\circ\text{C}$ . Из сравнения кривых 3 и 4 ( $N_D = 3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) следует, что при  $T^* > 1150^\circ\text{C}$  практически все атомы фосфора, оставшиеся в ИЛС, являются электрически активными. При меньших температурах в ИЛС всегда присутствует определенное количество атомов фосфора, находящихся в неактивном состоянии. Ситуация несколько меняется для образцов, имплантированных дозой  $N_D = 8.45 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Слойная концентрация  $n_S$  в случае некапсулированных образцов увеличивается с ростом  $T^*$  и при  $T^* = 1250^\circ\text{C}$  становится равной слоевой концентрации фосфора, оставшегося в ИЛС.

Следует отметить, что при дозах имплантации  $3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $8.45 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  степень электрической активации во всем температурном диапазоне выше на образцах, отжигавшихся под пленкой  $\text{SiO}_2$ . Из анализа профилей распределения концентрации фосфора по глубине (см. рис.4.15.) можно сделать вывод, что в случае, когда уменьшение значения  $n_S$  еще не связано с испарением фосфора из ИЛС ( $T^* < 1150^\circ\text{C}$  для  $N_D = 3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $T^* \leq 1250^\circ\text{C}$  для  $N_D = 8.45 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), наблюдаемое различие обусловлено формой профиля распределения фосфора. В случае отжига под пленкой  $\text{SiO}_2$  профиль имеет более плоскую вершину в приповерхностной области и большую глубину локализации примеси. Дополнительная активация примеси в указанных областях и обеспечивает наблюдаемое явление.

В случае же, когда  $T^* > 1150^\circ\text{C}$  ( $N_D = 3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) или  $T^* > 1050^\circ\text{C}$  ( $N_D = 1.9 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), наблюдаемое уменьшение значения  $n_S$  с ростом  $T^*$  («обратный» отжиг) обусловлено испарением примеси из ИЛС. Отметим, что степень электрической активации оставшейся в ИЛС примеси близка к 100%. Это

результаты измерения слоевой концентрации активированных атомов фосфора  $n_S$  и слоевой концентрации фосфора  $N_S$ , оставшегося в ИЛС, после отжига капсулированных пленкой  $\text{SiO}_2$  и некапсулированных образцов, отожженных при различных значениях температуры  $T^*$ . Зависимость  $n_S(T^*)$  в случае некапсулированных образцов ( $N_D = 1.9 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) имеет характерную особенность: с повышением температуры слоевая концентрация электрически активных атомов медленно растет, достигая максимума, а затем достаточно быстро уменьшается. Температура  $T^*$ , при которой достигается максимум слоевой



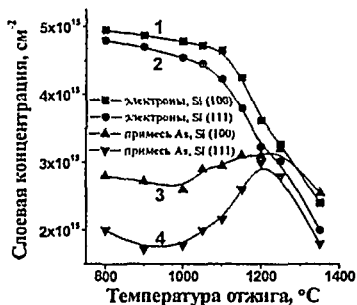


Рис.4.16. Зависимости слоевой концентрации активированных атомов As,  $n_S$  (3,4) и слоевой концентрации As,  $N_S$  (1,2) от температуры отжига для образцов Si с ориентацией (100) (1,3) и (111) (2,4);  $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ с}$ .

что образцы с ориентацией (111), во всех режимах отжига, имеют более низкую степень электрической активации, чем образцы с ориентацией (100). Разница в величинах  $n_S$  при  $T^* > 1250 \text{ °C}$  объясняется тем, что из образцов с ориентацией (111) испаряется большее количество примеси, чем из образцов с ориентацией (100).

говорит о том, что в этом случае деактивация, связанная с образованием неактивных комплексов и/или преципитатов, не реализуется.

На рис.4.16 представлены наиболее характерные зависимости  $n_S(T^*)$  и  $N_S(T^*)$ , измеренные после отжига некапсулированных образцов, имплантированных ионами As. Отметим, что для этих зависимостей также характерно явление «обратного» отжига. Сравнение  $n_S(T^*)$  и  $N_S(T^*)$  подтверждает, что это явление обусловлено испарением примеси из ИЛС. Разница в значениях  $n_S$  у образцов, имеющих различную ориентацию подложки (см. рис.4.16.) при  $T^* < 1250 \text{ °C}$  обусловлена тем,

## 5. Использование пучков электронов и атомов водорода при изготовлении полупроводниковых приборов

### 5.1. Обработка полупроводниковых структур в атомарном водороде при изготовлении приборов на основе GaAs

**Очистка поверхности полупроводниковых структур GaAs.** Барьерные и омические контакты являются основными элементами полупроводниковых приборов. Свойства границы раздела металл-GaAs и, в частности, степень чистоты этой границы, во многом определяют параметры контактов. Поэтому финишная очистка поверхности GaAs, выполняемая в едином вакуумном цикле с последующим нанесением металлических плёнок, является операцией, требующим к качеству которой быстро возрастают в связи с непрерывной миниатюризацией полупроводниковых приборов. Очистка в потоке АВ позволяет формировать контакт к атомарно чистой и гладкой поверхности полупроводника, что сложно реализовать с помощью других методов очистки.

**Влияние обработки поверхности GaAs в АВ на характеристики барьеров Шоттки.** На рис.5.1 приведены профили распределения элементов для структур Au/Ti/GaAs с барьером Шоттки, которые были получены *in situ* с помощью очистки поверхности образца n-p<sup>+</sup>-GaAs в АВ и последующего нанесения тонких плёнок Ti и Au. Видно, что при напылении барьерной металлизации на атомарно чистую поверхность GaAs, концентрация кислорода и углерода на границе раздела Ti/GaAs определяется только содержанием этих примесей в плёнке Ti (примеси захватываются растущей Ti плёнкой из остаточной атмосферы вакуумной камеры во время напыления).

Как свидетельствуют данные, приведённые на рис.5.2 и в таблице 5.1, структуры с барьером Шоттки, полученные *in situ* с использованием очистки в АВ (образцы типа IN), по сравнению с контрольным образцом, полученным *ex situ* с помощью мокрой химической очистки (образец типа EX2, толщина собственного оксида  $d \cong 0.7$  нм), отличаются пониженной высотой барьера Шоттки  $\phi_b$  и повышенным обратным напряжением  $U_r$ .

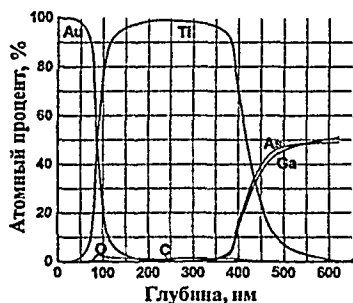


Рис.5.1. Профили распределения элементов по глубине для образцов Au/Ti/GaAs после очистки поверхности GaAs в потоке АВ при  $T = 400$  °С и  $t = 3$  мин и напыления плёнок Ti и Au *in situ*.

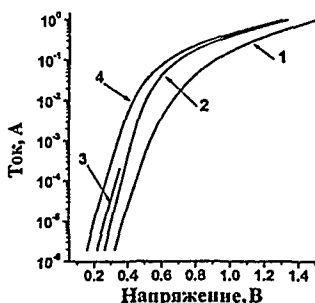


Рис.5.2. Вольт-амперные характеристики для образцов Au/Ti/GaAs с барьером Шоттки: контрольный образец (1); образцы подвергнутые очистке в АВ при  $T = 400$  °С в течение 1.5 мин (2), 3 мин (3), 10 мин (4).

Таблица 5 1. Параметры барьеров Шоттки для структур Au/Ti/GaAs, полученных на образце типа EX2, а также на образцах типа IN, подвергнутых очистке в потоке АВ в течение различного времени.

Образец	№1 (EX2)	№2 (IN)	№3 (IN)		№4 (IN)	
			Режим обработки в АВ			
Параметр барьера Шоттки	Очистка в химическом растворе	$t = 1.5$ мин, $T = 400$ °С	$t = 3$ мин, $T = 400$ °С	$t = 10$ мин, $T = 400$ °С	$t = 10$ мин, $T = 400$ °С	$t = 10$ мин, $T = 400$ °С
$\phi_b$ , эВ	0.87	0.81	0.75	0.67	0.67	0.67
$n$	1.07	1.07	1.1	1.13	1.13	1.13
$U_r$ , В	90	130	120	75	75	75

Испытания на термостабильность образцов типа IN, а также типа EX2 и EX1 (для образца EX1  $d \cong 1.3$  нм) показывают, что наименьшая термостабильность параметров барьера Шоттки характерна для образцов EX1 с толстым оксидом на границе раздела металл-полупроводник (таблица 5.2). Более высокую термостабильность проявляют структуры EX2 с тонким оксидом. Для образцов типа IN, имеющих наиболее чистую границу раздела, влияние отжига на характеристики барьера Шоттки практически не наблюдается.

Таблица 5 2. Параметры барьеров Шоттки для структур Au/Ti/GaAs, измеренные после изготовления структур и после их дополнительной термообработки.

		После формирования барьера	После дополнительного отжига: 250°С, 15 мин	После дополнительного отжига: 350°С, 15 мин
		EX1	$\phi_b$	0.74 эВ
	$n$	1.11	1.18	1.45
EX2	$\phi_b$	0.72 эВ	0.69 эВ	0.63 эВ
	$n$	1.13	1.11	1.14
IN	$\phi_b$	0.70 эВ	0.72 эВ	0.70 эВ
	$n$	1.10	1.10	1.10

Таким образом, обработка поверхности образцов GaAs в АВ позволяет целенаправленно управлять характеристиками диодных структур с барьером Шоттки, изменяя их в достаточно больших пределах, а также увеличивать термостабильность контактов. Изменения параметров барьерных контактов обусловлены взаимодействием АВ с поверхностью GaAs (включающим очистку поверхности от собственных оксидов и других загрязнений), а также растворением АВ в приповерхностном слое GaAs.

*Влияние очистки поверхности GaAs и  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  в АВ на характеристики омических контактов.* Величина удельного контактного сопротивления  $\rho_k$  омических контактов Au/AuGe/n-GaAs (концентрация носителей заряда  $n = 10^{16}-10^{17}$  см<sup>-3</sup>), измеренная на образцах типа IN, и величина  $\rho_k$  для образцов типа EX1 и EX2 с оксидной пленкой толщиной  $d \cong 3.2$  нм и  $d \cong 0.7$  нм, соответственно, имеют близкие значения. Для сплавных контактов Au/AuGe/GaAs, в отличие от барьерных контактов, данный результат не является неожиданным, так как толщина рекристаллизованного слоя на порядок величины превышает толщину плёнки оксида. Микроскопические исследования морфологии поверхности вождённых контактов, тем не менее, позволяют выявить различия между этими образцами. Для образцов типа EX1 и EX2, напыление плёнок на которые производилось при  $T = 300$  °С, реализуется морфология с развитым рельефом, рисунок которого не имеет периодичности (рис.5.3, а, б). Для аналогичного образца типа IN получена более гладкая



Рис.5.3. Морфология поверхности вождённых омических контактов для образцов GaAs типа EX1 (а), EX2 (б), IN (в); напыление производилось при температуре образцов 300 °С.

морфология с периодичным, упорядоченным рисунком рельефа (рис.5.3, в). Похожая ситуация реализуется и в том случае, когда напыление плёнок производилось на образцы, находящиеся при комнатной температуре (рис.5.4). Из-за отсутствия на границе раздела плёнки оксида сплавление плёнок Au/AuGe с GaAs у образцов типа IN протекает более однородно, чем у образцов типа EX. Это является причиной формирования более мелкого и периодичного рельефа у образцов типа IN.

В отличие от контактов к GaAs, величина удельного контактного сопротивления для контактов Au/AuGeNi/AuGe/Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As ( $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) зависит от режима очистки поверхности Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As в АВ. Это обусловлено наличием у исходного образца Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As толстого слоя собственного оксида ( $d > 0.2 \text{ мкм}$ , рис.2.10). Очистка в оптимальном режиме ( $T = 350 \text{ °C}$ ,  $t = 30 \text{ мин}$ ) позволяет получить минимальную величину сопротивления  $\rho_k = 2 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$ . После очистки при  $T = 300 \text{ °C}$  в течение 10 мин с поверхности Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As удаляется только часть оксида, и как результат измеренное значение  $\rho_k$  составляет  $5 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$ . После очистки в АВ в режиме  $T = 300 \text{ °C}$ ,  $t = 90 \text{ мин}$  поверхность Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As практически свободна от оксида, однако происходит обеднение мышьяком приповерхностного слоя, что приводит к росту величины  $\rho_k$  до  $5.5 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$ .

Толстая плёнка оксида затрудняет взаимодействие пленки AuGe с подложкой и приводит к неоднородному её сплавлению с Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As. В результате после отжига при температуре 480 °С в течение 5 мин на

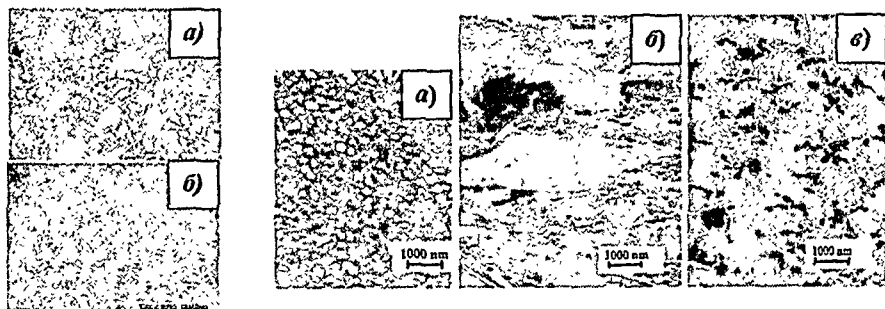


Рис.5.4. Морфология поверхности вождённых омических контактов для образцов GaAs типа EX2 (а) и IN (б).

Рис.5.5. Морфология поверхности для образцов Au/AuGeNi/AuGe/Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As после напыления (а) и после вжигания омических контактов; образцы типа EX2 (б) и IN (в).

поверхности образца типа EX2 наблюдается развитый рельеф с большими перепадами по высоте (рис.5.5, б). Поверхность образца типа IN после термообработки ровная и имеет периодический рельеф (рис.5.5, в).

Для всех образцов типа IN не было зафиксировано ни одного случая неудовлетворительной адгезии металлической плёнки к  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$ , что периодически наблюдалось для образцов типа EX2.

**Гидрогенизация приповерхностной области полупроводниковых структур GaAs.** В тех случаях, когда при производстве полупроводниковых приборов использование бездефектного и, как следствие, дорогого полупроводникового материала экономически не оправдано, для улучшения параметров приборов целесообразно использовать гидрогенизацию приповерхностной области полупроводниковых структур в АВ. Отметим, что в такой постановке задачи, гидрогенизация является безальтернативной технологической операцией.

**Улучшение характеристик барьерных контактов к эпитаксиальным структурам  $n-n^+$ -GaAs.** На рис.5.6, а представлены зависимости высоты барьера Шоттки, показателя идеальности ВАХ и обратного напряжения от температуры гидрогенизации для образцов  $Au/n-n^+$ -GaAs, которые перед нанесением барьерной металлизации обрабатывались в потоке АВ (образцы А-типа). Величины  $n$  и  $\phi_b$  изменяются слабо во всем температурном интервале обработки. Обратное напряжение  $U_r$  при температуре 150 °С проходит через максимум (15 В), причём во всём исследуемом температурном интервале оно остаётся выше значений, характерных для контрольных образцов, не подвергавшихся гидрогенизации (8 В).

Несколько другие закономерности характерны для образцов  $Au/n-n^+$ -GaAs, поверхность которых перед обработкой в АВ защищалась плёнкой  $SiO_2$  (образцы В-типа), а барьер наносился после локального удаления  $SiO_2$  (плёнка  $SiO_2$  служила для предотвращения взаимодействия АВ с GaAs, а её толщина (5 нм) выбиралась из условий сплошности плёнки и её прозрачности для проникновения АВ). В области низких температур (рис.5.6, б) наблюдается некоторое увеличение  $\phi_b$  и во всём температурном интервале уменьшение  $n$ . Гидрогенизация при  $T = 50$  °С, как и в случае образцов А-типа, приводит к резкому увеличению  $U_r$ . Однако дальнейшее увеличение  $T$  даёт монотонный рост обратного напряжения, которое при  $T = 400$  °С достигает 16.5 В, что в два

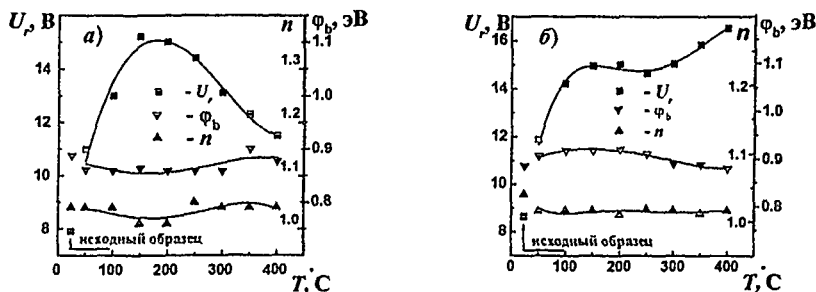


Рис.5.6 Параметры контактов Au/GaAs в зависимости от температуры гидрогенизации для образцов А-типа (а) и В-типа (б); время гидрогенизации 5 мин, стрелкой указаны аналогичные величины для контрольных образцов без гидрогенизации.

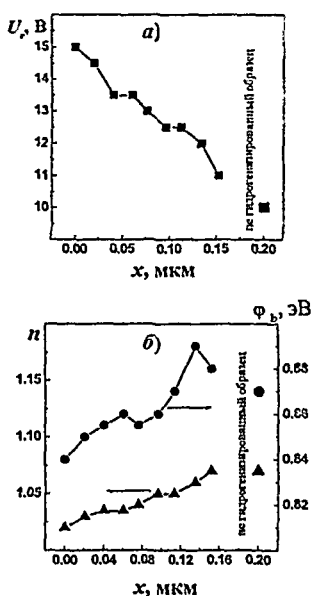


Рис. 5.7. Параметры контактов Au/GaAs в зависимости от глубины расположения барьера Шоттки для образцов В-типа; отдельными точками указаны аналогичные величины для образца без гидрогенизации.

характерными для негидрогенизированного образца. Отжиг гидрогенизированных образцов при  $T = 400$  °С приводит к практически полному восстановлению концентрации носителей в гидрогенизированном слое и лишь к частичному уменьшению  $U_c$ , которое остаётся больше своей исходной величины. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые закономерности нельзя полностью объяснить пассивацией только мелких центров и в рассмотрение необходимо включить пассивацию глубоких центров и дефектов.

Кроме того, данные, приведённые на рис. 5.7, 3.6 и 3.8–3.9, свидетельствуют о том, что толщина модифицированного слоя меньше чем глубина проникновения водорода в GaAs, но сравнима с толщиной слоя с высоким содержанием водорода. Это позволяет предположить, что модификация свойств GaAs наступает при достижении определённой достаточно высокой концентрации водорода в кристалле. Подтверждение этого было получено в следующих экспериментах.

**Улучшение характеристик СВЧ транзисторов с заглублённым затвором Шоттки.** В таблице 5.3 приведены параметры тестовых полевых транзисторов Шоттки (ПТШ) и рабочих СВЧ интегральных схем (ИС), полученные на контрольных образцах  $n^+-n-i$ -GaAs и на образцах, которые после формирования ионно-легированной структуры  $n^+-n-i$ -GaAs подвергались гидрогенизации в потоке АВ. Гидрогенизация не приводит к существенным изменениям

раза превышает  $U_c = 8$  В, характерное для контрольного негидрогенизированного образца.

Отличия между температурными зависимостями параметров образцов А- и В-типа обусловлены взаимодействием АВ с незащищённой поверхностью GaAs, приводящим к нестехиометрическому травлению собственного оксида GaAs и GaAs, а также различиями в закономерностях гидрогенизации капсулированных и некапсулированных образцов.

Эксперименты, в которых у гидрогенизированных образцов В-типа последовательно удалялись слои GaAs и создавались заглублённые контакты с барьером Шоттки, свидетельствуют о том, что изменение электрических характеристик структур с барьером Шоттки вызвано модификацией свойств тонкого приповерхностного слоя GaAs толщиной 0.15–0.2 мкм (рис.5.7). Величина  $U_c$  монотонно уменьшается, а величины  $\phi_b$  и  $n$  увеличиваются с ростом глубины расположения барьера, и на глубине 0.15–0.2 мкм становятся сравнимыми с величинами,

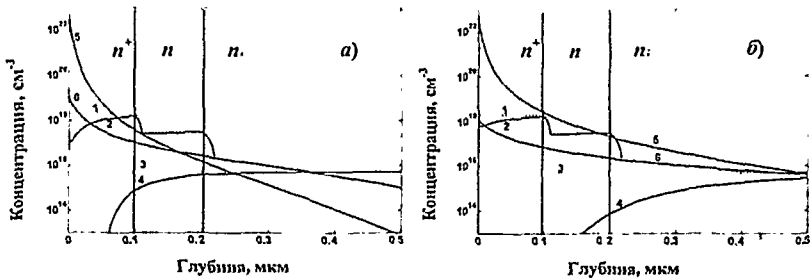


Рис.5.8. Расчётные профили распределения концентрации атомарного и молекулярного водорода, а также электрически активных мелких и глубоких центров по глубине GaAs для времени гидрогенизации 5 мин (а) и 40 мин (б); исходные профили распределения мелких (1) и глубоких центров (3), профили распределения частиц после гидрогенизации мелких центров (2), глубоких центров (4), молекул водорода (5) и атомов водорода (6); расчёт выполнен на основе модели (3.5)

большинства параметров транзисторов, однако оказывает сильное влияние на пробивное напряжение стока  $U_b$ . Так при длительности обработки 30 мин наблюдается некоторый рост крутизны вольт-амперной характеристики, резкое увеличение напряжения пробоя стока от  $U_b = 6-7$  В до  $U_b = 17.5$  В и соответствующее увеличение рабочей мощности ИС от 1.2 Вт до 4.2 Вт. При малых (5 мин) и больших (200 мин) длительностях гидрогенизации рост пробивного напряжения не столь значителен, величина  $U_b$  после гидрогенизации составляет 9–11 В. Двукратный рост величины  $U_b$  реализуется в диапазоне времён обработки 20–120 мин.

Таблица 5.3. Характеристики тестовых транзисторов с шириной затвора 100 мкм, а также характеристики рабочих ИС для негидрогенизированных образцов №1, №2, №3 и образцов гидрогенизированных под пленкой  $\text{SiO}_2$  при 150 °С в течение: №1АВ – 30 мин, №2АВ – 5 мин, №3АВ – 200 мин.

Номер образца	Ток насыщения, мА	Крутизна ВАХ, мА/В мм	Напряжение насыщения ВАХ, В	Напряжение пробоя стока, В	Мощность ИС на частоте 1.5 GHz, Вт
№1, №2, №3	8–10	110–130	1.2–1.3	6–7	1.2
№1АВ	10–14	125–150	1.2–1.5	17.5	4.2
№2АВ	9–10	120	1	9	1.7
№3АВ	12–14	110	1.4	11	2.8

Зависимость величины  $U_b$  от времени гидрогенизации ( $t \leq 120$  мин) говорит о том, что наблюдаемый эффект определяется распределением концентрации АВ по глубине GaAs. Результаты расчёта глубины проникновения водорода в образцы  $n^+n$ -i-GaAs, приведённые на рис.5.8, а, свидетельствуют о том, что при времени гидрогенизации 5 мин высокая концентрация водорода (более  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>) и сильная пассивация мелких и глубоких центров наблюдается только в  $n^+$ -слое толщиной  $\cong 0.1$  мкм. Гидрогенизации в течение 5 мин было достаточно для увеличения обратного напряжения диодов с барьером Шоттки, сформированных непосредственно на поверхности эпитаксиальных структур GaAs (рис.5.6), но явно недостаточно для изменения  $U_b$  транзисторов с заглублённым затвором, формируемым к активному  $n$ -слою GaAs. Гидрогенизация в течение 40 мин приводит к диффузии водорода на большие глубины. В результате этого как в легированных  $n^+n$ -слоях, так и в

нижележащих слоях полуизолирующего  $i$ -GaAs вплоть до глубины 0.4 мкм, наблюдается высокая концентрация водорода и уменьшение концентрации глубоких центров (рис.5.8, б). Эти данные свидетельствуют о том, что эффект роста  $U_b$  обусловлен достижением определённой концентрации водорода в активном  $n$ -слое, а также в нижележащем слое полуизолирующего GaAs и эффективной пассивацией электрически активных центров, расположенных там. О том, что эффект роста  $U_b$  для ионно-легированных структур, по крайней мере частично, связан с пассивацией дефектов, говорят данные контрольного эксперимента, в котором аналогичные транзисторы и СВЧ ИС были сформированы на бездефектных структурах  $n^+$ - $n$ - $i$ -GaAs, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Высокое качество эпитаксиальных слоёв и низкая концентрация дефектов в структуре обеспечили напряжение пробоя стока на уровне 16–18 В, и мощность на уровне 4 Вт. Гидрогенизация таких эпитаксиальных структур не приводит к улучшению параметров ПТШ.

## 5.2. Быстрый электронно-лучевой отжиг в технологии приборов на основе Si и GaAs

Широкий спектр проведённых технологических экспериментов свидетельствует о том, что быстрая электронно-лучевая термообработка, как и быстрый фотонный отжиг, позволяют достигать практически одинаковых параметров полупроводниковых структур. При этом структуры после быстрого отжига имеют характеристики существенно лучшие, чем структуры, получаемые с применением традиционного печного отжига. Это было установлено при использовании электронно-лучевого отжига для формирования ИЛС Si и GaAs, омических и барьерных контактов к GaAs, слоёв поликремния,  $SiO_2/Si$  и SIMOX структур, а также силицидов металлов. Данный результат обусловлен тем, что механизм электронного отжига, как и механизм фотонного отжига, имеет чисто термический характер. Преимущества электронного отжига над фотонным отжигом связаны с более эффективной передачей энергии от «розетки» в нагреваемую пластину, с минимальным влиянием оптических характеристик поверхности на однородность нагрева, с высокой чистотой процесса отжига, обусловленной тем, что нагреву подвергается только полупроводниковая пластина, а также с возможностью проведения отжига в вакууме. Именно последний фактор определяет ряд, описанных ниже, особенностей быстрого электронного отжига.

**Быстрый отжиг ионно-легированных слоёв кремния.** В случае больших доз имплантации ионов  $As^+$  и  $P^+$  ( $N_D > 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и любых доз имплантации ионов  $B^+$  рост температуры и времени отжига приводит к монотонному уменьшению слоевого сопротивления ИЛС  $\rho$ . В случае имплантации ионов  $As^+$  и  $P^+$  дозами менее  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в результате отжига при  $T^* < 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau < 3 \text{ с}$  происходит уменьшение  $\rho$ , однако, при  $T^* \geq 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau \geq 3 \text{ с}$  наблюдается его рост (рис.5.8). Измерения дозы имплантированной примеси, оставшейся в ИЛС после отжига, показали, что рост слоевого сопротивления обусловлен испарением части примеси из ИЛС. При дозах имплантации более  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , также происходит испарение примеси из ИЛС, однако вследствие того, что



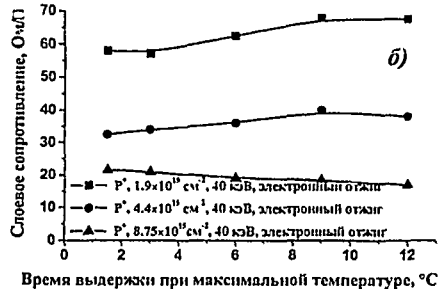
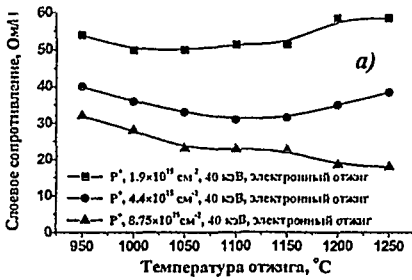


Рис.5.8. Зависимости слоевого сопротивления структур Si, имплантированных ионами P<sup>+</sup>, от температуры электронного отжига при τ = 3 с (а) и от времени выдержки при T\* = 1200 °С (б).

степень активации примеси при больших дозах имплантации меньше 100 %, испарение примеси не приводит к росту ρ.

Распределение слоевого сопротивления по пластине задаётся однородностью ионного легирования и однородностью нагрева при отжиге. Измерения распределения ρ по поверхности пластин для случаев имплантации ионов As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> и В<sup>+</sup> и электронного отжига в режиме T\* = 1000 °С, τ = 5 с показали, что отклонение ρ от среднего значения находится в диапазоне 2.4–4 %. Распределение ρ полностью соответствует характеру неоднородности, получаемой при ионном легировании пластин. Это свидетельствует о высокой равномерности нагрева пластин при электронно-лучевом отжиге (рис.5.9).

**Быстрый отжиг слоёв поликристаллического кремния.** Результаты отжига образцов poly-Si/Si, имплантированных ионами As<sup>+</sup> и P<sup>+</sup>, представлены на рис. 5.10. В обоих случаях зависимости ρ = f(T\*) описываются кривыми с минимумами. Уменьшение слоевого сопротивления вызвано активацией примеси, её диффузией вглубь плёнки, а также ростом размеров кристаллитов Si. Рост величины ρ при T\* > 1000–1050 °С, в основном, обусловлен испарением примеси из poly-Si, так как при таких температурах практически вся примесь

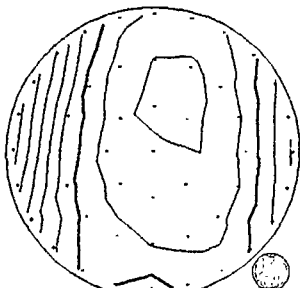


Рис.5.9. Распределение слоевого сопротивления по площади кремниевых пластин диаметром 100 мм, подвергнутых электронному отжигу при T\* = 1000 °С в течение 5 с; в случае имплантации ионов ионов В<sup>+</sup> в режиме N<sub>D</sub> = 3 × 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>, E = 20 кВ; среднее значение ρ = 354.4 Ом/□.

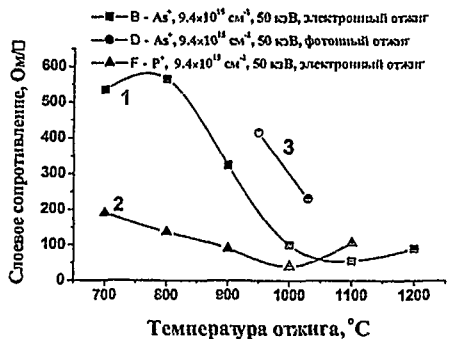


Рис.5.10. Зависимости слоевого сопротивления структур poly-Si/Si, имплантированных ионами As<sup>+</sup> и P<sup>+</sup>, от температуры электронно-лучевого (1, 2) и фотонного (3) отжига в течение 5 с

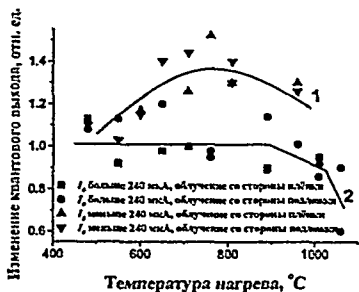


Рис. 5.11. Зависимости относительного изменения квантового выхода излучения  $III_0$  от температуры электронно-лучевого нагрева в течение 4 с для структур с  $I_0 < 240$  мкА (1) и  $I_0 \geq 240$  мкА (2).

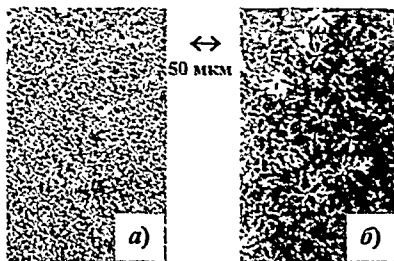


Рис. 5.12. Микроскопические изображения омических контактов к p-GaAs после быстрого электронно-лучевого отжига (а) и печного отжига (б).

переходит в электрически активное состояние. Испарение примеси имеет место и при меньших температурах отжига, однако, уменьшение активной составляющей примеси не происходит вследствие того, что падает доля примеси, находящейся в пассивном состоянии. Увеличение времени выдержки  $\tau$  при температуре соответствующей минимуму на кривой  $\rho = f(T^*)$  от  $\tau = 0$  с до  $\tau = 10$  с приводит к двукратному уменьшению величины  $\rho$ , как в случае имплантации ионов  $As^+$ , так и ионов  $P^+$ . После электронного отжига слои poly-Si характеризуются неоднородностью распределения  $\rho$  на уровне 5.5 %.

**Быстрая электронно-лучевая обработка светодиодных эпитаксиальных p-n структур GaAs.** После электронно-лучевой обработки p-n структур GaAs, имеющих исходно низкий уровень фототока ( $I_0 = 130\text{--}220$  мкА), происходит рост квантового выхода, о чём свидетельствуют данные рис. 5.11. Оптимальные температуры обработки, дающие прирост квантового выхода на 40–50 %, находятся в интервале 650–800 °C. Если исходный уровень фототока был высоким ( $I_0 \geq 240$  мкА), то эффект практически не наблюдается. Эксперименты показали, что обнаруженный эффект быстрого электронного отжига, скорее всего, связан с термическим отжигом дефектов в GaAs.

Электронно-лучевой отжиг AuGeNi омических контактов к p-GaAs показал, что омические контакты, полученные с помощью быстрого отжига ( $2 \text{ Вт см}^{-2}$ , 19 с), характеризуются более мелкозернистым рельефом (рис. 5.12) поверхности и меньшей глубиной проплавления контакта ( $h = 0.45\text{--}0.5$  мкм) по сравнению с контактами, полученными традиционным отжигом в печи при 430 °C в течение 2.5 мин ( $h = 0.8$  мкм и более). Положительный эффект обусловлен кратковременностью электронного отжига.

Практика применения электронного отжига в производстве GaAs светодиодов, диодов Ганна и интегральных схем показала, что его использование не имеет серьёзных ограничений. Это связано с тем, что GaAs приборы изготавливаются на основе структур металл-полупроводник, которые не боятся воздействия пучка заряженных частиц. Использование электронно-лучевого отжига в технологии Si приборов ограничено тем, что из-за высокой вероятности зарядки и пробоя диэлектрических слоёв его нельзя использовать для отжига пластин Si с уже сформированными МДП-структурами.

## Заключение

В диссертационной работе с применением модернизированного источника электронов и разработанного оригинального источника атомов водорода, формирующих пучки частиц с уникальной совокупностью параметров, исследованы явления на поверхности и в приповерхностных слоях полупроводниковых материалов, происходящие при воздействии низкоэнергетичных пучков данных частиц. Полученные результаты использованы при разработке основ технологий изготовления полупроводниковых приборов с улучшенными характеристиками. Основные выводы по работе можно сформулировать следующим образом.

1. Показано, что концентрация атомов водорода в разрядной ячейке источника атомарного водорода, в которой функционирует разряд низкого давления в сверхчистом водороде, определяется балансом между скоростью диссоциации молекул и скоростью гибели атомов на холодных стенках ячейки. После инициирования разряда происходит быстрая очистка поверхности металлических электродов от оксидов и загрязнений, что приводит к росту коэффициента поверхностной рекомбинации атомов вплоть до единицы. Последний факт обуславливает высокую скорость гибели атомов на холодных стенках ячейки и неоднородность распределения концентрации атомов по объёму ячейки с максимумом на её оси.

2. Выход атомарного водорода из источника на основе дугового разряда низкого давления с накаливаемым катодом растёт с увеличением тока и напряжения горения разряда, зависит от расхода газа, местоположения и формы эмиссионного отверстия. Увеличение площади эмиссионного отверстия и температуры поверхности катода вблизи эмиссионного отверстия приводят к уменьшению скорости гибели атомов и существенному росту выхода атомарного водорода.

3. Установлено, что отбор атомов водорода в поток частиц, выходящих в вакуум, происходит из области плазмы, непосредственно прилегающей к эмиссионному отверстию, с характерным размером, сравнимым с длиной свободного пробега атомов. Форма и объём области эмиссии атомов определяются распределением точек рождения атомов, начиная движение из которых, они с высокой вероятностью выходят в вакуум. Распределение плотности потока атомов по сечению пучка задаётся формой области эмиссии и распределением концентрации атомов по объёму этой области.

4. Установлено, что обработка полупроводниковых материалов в интенсивном потоке тепловых и надтепловых атомов водорода приводит к эффективной очистке и формированию атомарно чистой, атомарно гладкой, бездефектной поверхности Si и GaAs. Равновесная концентрация кислорода на поверхности определяется устанавливаемым динамическим равновесием между скоростью травления собственного оксида атомарным водородом, зависящей от температуры обработки, и скоростью обратной реакции окисления, возрастающей по мере удаления оксида и определяющейся температурой образца, а также парциальным давлением окисляющих компонентов в вакуумной камере. Пассивация атомарным водородом атомарно чистой поверхности GaAs замедляет скорость её окисления на воздухе. Степень

пассивации поверхности уменьшается при увеличении температуры её обработки в атомарном водороде.

5. Установлено, что плёнки переходных металлов и, в частности, плёнки ванадия, в условиях пониженного давления газа ( $5 \times 10^{-2}$ – $5 \times 10^{-4}$  Па) избирательно растворяют атомарный водород из смешанного атомарно-молекулярного потока и увеличивают своё сопротивление по мере роста концентрации водорода в плёнке. Растворение атомов описывается релаксационным законом, что позволяет из определения характеристического времени, численно равного 0.9 от времени завершения  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода в плёнке ванадия, рассчитать парциальную плотность потока атомов водорода, падающих на поверхность плёнки и измерять плотность потока в диапазоне от  $5 \times 10^{13}$  до  $10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

6. Показано, что вероятность проникновения атомарного водорода в кристалл GaAs уменьшается по мере возрастания концентрации малоподвижных междуузельных молекул водорода в приповерхностном слое GaAs, формирующих диффузионный барьер для мигрирующих атомов. В результате действия диффузионного барьера доза водорода, растворённого в GaAs, с увеличением плотности падающего потока атомов сначала растёт, при плотности потока  $10^{15}$ – $10^{16}$  ат. см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> достигает максимальной величины и затем начинает уменьшаться.

7. Обнаружено явление кратковременно ускоренного испарения примеси из исходно аморфных ионно-легированных слоёв кремния при быстром термическом отжиге в вакууме. Явление заключается в том, что в первые моменты отжига наблюдается аномально высокая скорость испарения легирующей примеси, которая с течением времени отжига уменьшается до равновесных значений. Кинетика отжига неравновесных междуузельных дефектов является фактором, определяющим температурно-временную эволюцию ускоренного испарения примеси, а аннигиляция дефектов на поверхности кристалла ответственна за увеличение скорости испарения примесных атомов.

8. Установлено, что кратковременно ускоренное испарение примеси из аморфных ионно-легированных слоёв кремния приводит к замедлению диффузии примеси вглубь кристалла и к её преимущественной диффузии к поверхности. Эффект замедления диффузии обусловлен перераспределением между потоками неравновесных дефектов и атомов примеси, диффундирующих вглубь и к поверхности; эффект возрастает с увеличением скорости испарения, а также с уменьшением толщины имплантированного слоя, что обусловлено усилением влияния поверхности, как эффективного стока для дефектов и примеси.

9. Продемонстрировано, что интенсивные пучки низкоэнергетичных атомов водорода большого сечения перспективны для применения в технологии полупроводниковых приборов на основе Si и GaAs, в том числе, для низкотемпературной очистки поверхности полупроводниковых структур от собственных оксидов, органических, фторуглеродных и широкого спектра других загрязнений.

Совокупность полученных результатов, сформулированных научных положений и выводов позволяет заключить, что данной диссертационной работой внесён существенный вклад в развитие научных основ модификации свойств поверхности и приповерхностных слоёв полупроводниковых материалов низкоэнергетичными пучками электронов и атомов водорода большого сечения, а также создана физико-технологическая база для применения пучков данных частиц при изготовлении приборов на основе Si и GaAs.

В заключение автор считает приятным долгом выразить благодарность и искреннюю признательность академику Месяцу Г.А. и академику Бугаеву С. П. за внимание и поддержку настоящей работы; профессору Проскуровскому Д. И. за постоянное содействие, поддержку и плодотворное сотрудничество, профессору Козыреву А. В. за полсные рекомендации при обсуждении экспериментальных результатов и непосредственное участие в работах по математическому моделированию. Автор также благодарит Осипова И. В., Глазова Л. Г., Янкевича Е. Б., Лебедеву Н. И., Нефёдцева Е. В., Маркова А. Б. и Романенко С. В., а также всех сотрудников лаборатории вакуумной электроники ИСЭ СО РАН и ОАО НИИПП за помощь и сотрудничество.

#### **ОСНОВНЫЕ ТРУДЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Янкевич Е.Б., Грётчел Р. Влияние термообработки электронным пучком секундной длительности на структурные и электрофизические характеристики ионно-легированных слоев кремния. // Международная конференция по электронно-лучевым технологиям, ЭЛТ-88, май-июнь 1988. Варна. С. 653-658.
2. Будишевский В. С., Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Янкевич Е.Б. Отжиг ионно-легированных слоев кремния электронным пучком секундной длительности. // Электронная техника. 1988. сер.2. Полупроводниковые приборы. вып.3 (194). С. 42-48.
3. Budishevsky V.S., Grotzchel R., Kagadey V.A., Lebedeva N.I., Proskurovsky D.I., Yankelevich E.B. Continuous electron beam annealing of ion-implanted silicon. // Physical Research. 1988. V.8. P.262-264.
4. Бузулевич Ю.Ю., Грётчел Р., Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Янкевич Е.Б. Поведение мышьяка в ионно-легированном слое кремния при нагреве электронным пучком секундной длительности. // Физика и техника полупроводников. 1988. т.22, вып.12. р.4827/88 (депон.).
5. Грётчел Р., Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Янкевич Е.Б. О механизме "обратного" отжига ионно-легированных слоев кремния при электронно-лучевом нагреве.//Известия вузов. Физика. 1989. №8. С.97-102.
6. Grotzchel R., Kagadey V.A., Knothe P., Lebedeva N.I., Proskurovsky D.I. Influence of implanted silicon layers recrystallization type on the mechanism of As deactivation at electron beam annealing. // Physical Research. 1990. V.13. P.237-239.
7. Grotzchel R., Kagadey V.A., Knothe P., Lebedeva N.I., Proskurovsky D.I. Arsenic sublimation and diffusion at rapid electron beam annealing of implanted silicon. // Physical Research. 1990. V.13. P.234-236.

8. Визер Е., Грётчел Р., Кагадей В.А., Кёглер Р., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И. Особенности поведения мышьяка, имплантированного в кремний, при быстром электронно-лучевом отжиге. // VII Международная конференция по микроэлектронике. Микроэлектроника-90. 16–18 октября 1990. Минск. Труды конференции Т.2. С.61–63.
9. Будишевская В.Н., Кагадей В.А., Мартенс В.Я., Янкелевич Е.Б. Безрезистовая литография на пленках двуокиси кремния методом высокодозовой имплантации ионов азота. // Электронная промышленность, 1990. №8. С.38–41.
10. Grotzchel R., Kagadey V.A., Lebedeva N.I., Proskurovsky D.I. Sublimation and diffusion of arsenic implanted into silicon at rapid electron beam annealing. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1991. V. V.55. P.573–575.
11. Алексеев А.П., Запорожченко В.И., Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Яковлева Л.В. Поведение фосфора в ионно-легированном слое кремния в условия его испарения при быстром нагреве в вакууме. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. №3. С.89–96.
12. Алексеев А.П., Запорожченко В.И., Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Яковлева Л.В. Диффузия и сегрегация имплантированного в кремний фосфора в условиях его испарения при быстром электронно-лучевом отжиге. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. №11. С.85–93.
13. Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Яковлева Л.В. Влияние ориентации подложки Si на испарение примеси из ИЛС при быстром электронно-лучевом отжиге. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. №12. С.48–50.
14. Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Яковлева Л.В. Влияние степени дефектности ионно-легированного слоя кремния на процесс испарения мышьяка при быстром электронно-лучевом отжиге. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. №6. С.60–66.
15. Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И., Яковлева Л.В. Испарение P и As и Sb из аморфных ионно-легированных слоев Si при быстром электронно-лучевом отжиге. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. №5. С.70–81.
16. Kagadey V.A., Lebedeva N.I., Proskurovsky D.I., and Yakovleva L.V. The enhanced outdiffusion and its influence on the impurity behavior in the implanted Si at rapid electron beam annealing. // Beam-Solid Interaction-Fundamentals and Application. Proc. Materials Research Society-92 Meeting. Boston. 1993. V.279.
17. Kagadey V.A., Ladyzhensky O.B., Lebedeva N.I., Proskurovsky D.I., and Yakovleva L.V. Production of  $Ge_xSi_{1-x}$  and SiC film on Si substrates using particles-beam technologies. // Beam-Solid Interaction - Fundamentals and Application. Proc. Materials Research Society -92 Meeting. Boston. 1993. V.279.
18. Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Ромась Л.М. Травление окисных пленок полупроводниковых материалов в потоке атомарного водорода. // Микроэлектроника. 1998. Т.27. №2. С.114–119.
19. Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Переп С.Д., Ромась Л.М. Очистка поверхности GaAs в атомарном водороде, получаемом в дуговом

- отражателем пеннинговском разряде с полым катодом и самокалящимся элементом. // Микроэлектроника. 1998. Т.27. №1. С.10–15.
- 20.Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Ромась Л.М. Окисление поверхности арсенида галлия после очистки в потоке атомарного водорода. // Микроэлектроника. 1998. Т.27. №3. С.200–207.
- 21.Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние атомарного водорода на свойства контактов металл – GaAs с барьером Шоттки. // Известия ВУЗов. Физика. 1997. №8. С.115–121.
- 22.Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние гидрогенизации на свойства контактов металл-GaAs с барьером Шоттки. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 11, С. 1343–1348.
- 23.Kagadei V.A., Proskurovski D.I. Use of new type of atomic hydrogen source for cleaning and hydrogenation of compound semiconductor materials. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. 16(4). P.2556–2561.
- 24.Kagadei V.A., Lomaev A.N., Panchenko A.I., Proskurovsky D.I., Tarasenko V.F. Application of KrCl exilamp for cleaning GaAs surface using atomic hydrogen. // LASE 98. High – Power Lasers and Application. January 24–30. 1998. San-Jose. Proceeding SPIE. 1998. V.3274. P. 323–330.
- 25.Кагадей В. А., Проскуровский Д. И., Ромась Л. М. Источник атомарного водорода нового типа и его применение в технологии изготовления приборов на основе соединений  $A^3B^5$  // Электронная промышленность, Наука. Технология, Изделия. 1998. №1–2. С. 34–43.
- 26.Чалдышев В.В., Пулято М.А., Семягин Б.Р., Преображенский В.В., Пчеляков О.П., Хан А.В., Канаев В.Г., Широкова Л.С., Голиков А.В., Кагадей В.А., Лиленко Ю.В., Карпович Н.В. Интегральные схемы на основе арсенида галлия, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Электронная промышленность, Наука. Технология, Изделия. 1998. №1–2. С. 154–158.
- 27.Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Ромась Л.М. Очистка поверхности  $Al_xGa_{1-x}As$  в потоке атомарного водорода // Микроэлектроника. 1999. Т.28. №2. С.108–116.
- 28.Вишняков А.С., Кагадей В.А., Кожина Н.И., Проскуровский Д.И., Ромась Л.М. Применение очистки поверхности в потоке атомарного водорода при изготовлении омических и барьерных контактов к GaAs и  $Al_xGa_{1-x}As$ . // Микроэлектроника. 1999. Т.28. №6. С. 442–453.
- 29.Vishnyakov A.S., Kagadei V.A., Kozhinova N.I., Proskurovsky D.I. and Romas L.M. Production of Ohmic Contacts to  $Al_xGa_{1-x}As$  of the n- and p- type Conductivity with Surface Cleaning in Atomic Hydrogen // Microelectronic Manufacturing–98. SPIE-98. September 23–24. 1998. Santa Clara. USA. Proceeding of SPIE. V.3506. P. 335–340.
- 30.Kagadei V.A. and Proskurovsky D.I. In situ Cleaning of GaAs and  $Al_xGa_{1-x}As$  Surfaces and Production of Ohmic Contacts Using an Atomic Hydrogen Source Based on a Reflected Arc Discharge. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. 17(4). P. 1488–1493.
- 31.Kagadei V.A. and Proskurovsky D.I. Production shallow ion implanted layers using rapid electron-beam annealing under the condition of transient enhanced outdiffusion. // Fifth International Workshop on the Measurement, Characterization

and Modeling of Ultra Shallow Doping Profiles in Semiconductors. March 28–31. North Carolina, USA. 1999. P. 258–262.

32. Kagadei V.A. and Proskurovsky D.I. Production shallow ion implanted layers using rapid electron-beam annealing under the condition of transient enhanced outdiffusion. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. V.18. P. 454–457.

33. Кагадей В.А., Лиленко Ю.В., Проскуровский Д.И., Широкова Л.С. Подавление эффекта обратного паразитного управления по подложке при гидрогенизации ионно-легированных структур арсенида галлия. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. вып. 13. С. 37–41.

34. Божков В.Г., Кагадей В.А., Торхов Н.А. Влияние обработки в атомарном водороде на скорость травления эпитаксиальных слоёв арсенида галлия и обратное напряжение структур с барьером Шоттки // Труды третьего международного симпозиума «Сибконверс-99» Томск. 18–20 мая 1999. Т.1, С. 480–482.

35. Kagadei V.A., Lilenko Yu.V., Shirokova L.S. and Proskurovsky D. I. The effect of hydrogenation on the electrophysical properties of ion-doped GaAs // Symposium on Microelectronic Manufacturing-99. SPIE-99. September 22–24. Santa Clara. USA. Proceeding of SPIE. 1999. V.3881. P260–264.

36. Кагадей В.А., Лиленко Ю.В., Проскуровский Д.И., Широкова Л.С. Влияние гидрогенизации на фотопроводимость ионно-легированных структур арсенида галлия // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. вып.7. С.1–7.

37. Кагадей В.А., Козырев А.В., Проскуровский Д.И., Осипов И.В. Вольтамперные характеристики отражательного разряда с полым катодом и самокалиющимся элементом // ЖТФ. 2001. Т.71. вып.3, С.22–28.

38. Божков В.Г., Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Ромась Л.М. Сравнительное исследование проникновения атомарного водорода в тонкие плёнки ванадия и систему оксид кремния - арсенид галлия // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. вып.20. С.68–74.

39. Kagadei V.A., Nefyodtsev E.V. and Proskurovsky D.I. Investigation of the Penetration of Atomic Hydrogen from the Gas Phase into  $\text{SiO}_2/\text{GaAs}$  // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. 19(4). P.1871–1877.

40. Kagadei V.A., Kozyrev A.V., Proskurovsky D.I. and Osipov I.V. Simulation of the production of atomic hydrogen in a low-pressure-arc-discharge-based source // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. 19(4). P.1346–1352.

41. Kagadei V.A., Proskurovsky D.I. and Shulepov I.A. Cleaning and Modification of the Surface Properties of Thin Metal Films Under Treatment in Atomic Hydrogen. // Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials. Tomsk. Russia. 24–29 September. 2000. V.3. P.502–505.

42. Kagadei V.A., and Proskurovsky D.I. Production of Atomic Hydrogen Beams and Their Application for Treatment of Semiconductor Materials // Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials. Tomsk. Russia. 24–29 September. 2000. V.3. P.164–167.

43. Kagadei V.A., Kozyrev A.V., Osipov I.V. and Proskurovsky D.I. Processes Determining the Concentration of the Atomic Hydrogen in Low-Pressure Gas Discharge // Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Congress on Radiation Physics, High



Current Electronics, and Modification of Materials. Tomsk. Russia. 24–29 September. 2000. V.3. P.208–210.

44.Soltanovich O.A., Yakimov E.B., Kagadei V. A. and Romas L.M. Study of the depth distribution of metastable hydrogen-related defects in n-type GaAs // *Physica B: Condensed Matter*. 2001. V.308–310 (1–4). P.827–830.

45.Кагадей В.А., Нефёдцев Е.В., Проскуровский Д.И., Романенко С.В., Широкова Л.С. Влияние гидрогенизации на пробивное напряжения стока транзисторов на основе ионно-легированных структур арсенида галлия // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т.29. вып.1. С.12–5.

46.Кагадей В.А., Нефёдцев Е.В., Романенко С.В. Моделирование диффузии атомарного водорода в приповерхностных слоях GaAs // *Труды VI международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками*. 23–28 сентября 2002. Томск. Россия. С.259–262.

47.Захаров М.В., Кагадей В.А., Львова Т.Н., Нефёдцев Е.В., Оскомов К.В., Романенко С.В., Фаттахов Я.В., Хайбуллин И.Б. Модификация свойств кремния при обработке в атомарном водороде // *Труды VI международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками*. 23–28 сентября 2002. Томск. Россия. С.439–442.

48.Анищенко Е.В., Диамант В.М., Кагадей В.А., Нефёдцев Е.В., Оскомов К.В., Проскуровский Д.И., Романенко С.В. Удаление остаточного резиста с поверхности арсенида галлия в кислород- или водородсодержащих средах // *Материалы Восьмой Российской конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III–V. GaAs-2002»*. 1–4 октября. 2002. Томск. Россия. С.352–354.

49.Голиков А.В., Кагадей В.А., Нефёдцев Е.В., Проскуровский Д.И., Романенко С.В., Ромась Л.М., Широкова Л.С. Улучшение характеристик мощных транзисторов и интегральных схем на основе ионно-легированных структур арсенида галлия с использованием гидрогенизации в атомарном водороде // *Материалы Восьмой Российской конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III–V. GaAs-2002»*. 1–4 октября. 2002. Томск. Россия. С.338–340.

50.Kagadei V., Nefyodtsev E., Proskurovsky D., Romanenko Sv., Shevchenko N., Grambole D., Groetzschel R., Herrmann F., Ivanov Yu. The effect of atomic hydrogen flow on electrical resistance of the transition metal films // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004. V. 113. No.3. P. 293–300.

51.Кагадей В.А., Нефёдцев Е.В., Проскуровский Д.И., Романенко С.В., Иванов Ю.Ф., Грётчел Р., Грамболь Д., Геррманн Ф., Шевченко Н. Кинетика гидрогенизации и изменение сопротивления тонких плёнок ванадия при обработке в потоке атомарного водорода // *Известия ВУЗов. Физика*. 2003. № 11. С.67–76.

52.Кагадей В.А., Нефёдцев Е.В., Проскуровский Д.И., Романенко С.В. Применение тонких металлических плёнок для измерения плотности потока атомарного водорода // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т.29. вып.21. С.40–47.

53.Anishchenko E., Diamant V., Kagadei V., Nefeyodtsev E., Oskomov K., Proskurovsky D., Romanenko S. Residual Photoresist Removal from Si and GaAs Surface by Atomic Hydrogen Flow Treatment. // *International Conference Micro-*

and Nanoelectronic. Moscow–Zvenigorod. Russia. 6-10 October. 2003. Proceeding of SPIE. 2004. Vol. 5401. P. 86-91.

54. Anishchenko E., Diamant V., Kagadei V., Nefeyodtsev E., Proskurovsky D., Romanenko S. Dry Cleaning of Fluorocarbon Residues by Atomic Hydrogen Flow. // International Conference Micro- and Nanoelectronic. Moscow–Zvenigorod. Russia. 6-10 October. 2003. Proceeding of SPIE. 2004. Vol. 5401. P. 2-97.

55. Kagadei V., Nefeyodtsev E. Modeling Atomic Hydrogen Diffusion in GaAs // International Conference Micro- and Nanoelectronic. Moscow–Zvenigorod. Russia. 6-10 October. 2003. Proceeding of SPIE. 2004. Vol. 5401. P. 677-682.

56. Kagadei V.A. and Markov A.B. Modeling of phosphorous diffusion in ion-implanted Si at dopant transient enhanced out-diffusion during vacuum rapid thermal annealing // International Conference Micro- and Nanoelectronic. Moscow–Zvenigorod. Russia. 6-10 October. 2003. Proceeding of SPIE. 2004. Vol. 5401. P. 669-676.

57. Soltanovich O.A., Yakimov E.B., Kagadei V.A., and Romanenko S.V. Annealing behaviour of the system of metastable hydrogen-related defects M3/M4 in n-GaAs // Physica B. 2003. V.340–342. P.341–344.

58. Kagadei V.A., Nefeyodtsev E.V., Proskurovsky D.I., Romanenko S.V. Cleaning of Si and GaAs Surface in the Atomic Hydrogen Flow Formed by the Source Based on Low-pressure Arc Discharge // 7<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particles Beams and Plasma Flows. 25–29 July 2004. Tomsk. Russia. 7<sup>th</sup> CMM Proceedings. P. 271–276.

59. Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Янкелевич Е.Б. Держатель полупроводниковых пластин // Патент SU №1762339, приоритет с 3.08.1990.

60. Кагадей В.А., Лебедева Н.И., Проскуровский Д.И. Способ изготовления полупроводниковых структур. // А. с. № 1779200, приоритет с 16.05.1990.

61. Будишевская В.Н., Кагадей В.А., Янкелевич Е.Б. Способ формирования микрорельефа. // Патент SU №1816408, приоритет с 20.2.1991.

62. Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Троян О.Е. Генератор атомарного водорода. // Патент России № 2088056, приоритет с 7.05.1993.

63. Kagadei V.A., Nefeyodtsev E.V., Proskurovsky D.I., Romanenko S.V. A method and device for measuring atomic hydrogen flow density // PCT International Publication Number: WO03/048753 A2. Priority data: 03.12.2001. Publication date: 12.06.2003.

64. Kagadei V.A., Proskurovsky D.I. A method and apparatus for producing flows of atoms of molecular gases // U.S. Patent applications No. 10/086,621. Publication date: September 4. 2003. Publication Number: US2003165617.

65. Голиков А.В., Кагадей В.А., Проскуровский Д.И., Ромась Л.М., Широкова Л.С. Способ изготовления мощных СВЧ транзисторов с барьером Шоттки // Патент №2227344, приоритет с 21.01.2002.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крейнфель Ю.Е. Плазменные источники электронов. – М.: Атомиздат. 1977. 144 с.

2. Крейнфель Ю.Е., Мартенс В.Я., Съедин В.Я., Гавринцев С.В. // ПТЭ. 1982. вып.4. С.178–180.

3. Груздев В.А., Троян О.Е. // Известия ВУЗов. 1988. ВИНТИ №5041-1388.
4. Семёнов А.П., Мохосоев М.В. // ПЖТФ 1984. Т.54(11). С.2276-2277.
5. Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. Киев. 1973. С.203.
6. Samano E.C., Carr W.E., Seidl M., and Lee B.S. // Rev. Sci. Instrum. 1993. V.64(10). P.2746-2752.
7. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных плёнок из газовой фазы. М.: Химия. 1977.
8. Chang R.P. H., Darack S. / Appl. Phys. Lett. 1981. 38(11). P. 898 – 900.
9. Ishii M., Nakashima K., Tajima I., Yamamoto M. // Appl. Phys. Lett. 1991. 58(13). P.1378-1380.
10. Мокроусов Г.М., Бекезина Т.П., Карпович Н.В. // Электронная промышленность. 1998. №1-2. С.68-73.
11. Водород в металлах, т. 2. Под. ред. Г. Алефельда и И. Фёлькия – М., Мир. 1981. 430 с.
12. Взаимодействие водорода с металлами. Под ред. А.П. Захарова – М., Наука. 1987. 295 с.
13. J. Chevallier, W. C. Dautremont-Smith, C.W. Tu // Appl. Phys. Lett. 1985. 47(2). P.108-110.
14. В. Theys, В. Machayekhi, J. Chevallier // J. Appl. Phys. 1995. 77(7). P.3186-3193.
15. Corbet J.W., Pearton S. J., and Stavola M. // Hydrogen in Semiconductors. Defect Control in Semiconductors. Ed. Sumino. Elsevier Science Publishers B.V. North-Holland. 1990.
16. Lee M., Forbes L. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1990. V.ED-37. No.10. P.2148-2157.
17. Prinz V. Ya., Rechkunov S. N., Samoylov V. A. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1997. 160. P.487-490.
18. Shinagawa T., Okumura T. // Jpn. J. Appl. Phys. 37. 1998. P.1939.
19. Smits F.M., Miller R.C. // Physical Review. 1956. 104(5). P.1242-1245; 1957. 107(1). P.65-70.
20. Meyer O., Mayer J.W. / J. Appl. Phys. 1970. 41(10). P. 4166 - 4174.
21. Scovell P.D., Spurgin E.J. / J. Appl. Phys. 1983. 54(5). P. 2413 - 2418.
22. Кожухов А.В., Кангер Б.З., Стенин С.И. и др. // Поверхность. ФХМ. 1989. Т.3. С. 160-161.
23. Кожухов А.В., Кангер Б.З., Сидоров С.И., Стенин С.И. // Поверхность. ФХМ. 1990. Т.9. С. 30-35.
24. Pennycook S.J., Narayn J., Holland O.W. // J. Electrochem. Soc. 1985. 132 (8). P.1962-1968.
25. Pennycook S.J., Culberston R.J. // SPIE. 1987. V.797. Advanced Processing of Semiconductor Devices. P. 69-76.
26. Hasenack C.V., de Souza J.P., Erichsen Jr. // Semicond. Sci. Technol. 1988. V.3. P. 979-982.
27. Nanu L., Evans A.G.R. // Semicon. Sci. Technol. 1989. V.4. P.711-714.

РНБ Русский фонд

2007-4

14057

---

Подписано к печати 3.11. 2004 г. Формат 60×84 1/16

Тираж 100 экз. Заказ 3.

Отпечатано в ИСЭ СО РАН, 634055 г. Томск, пр. Академический, 2/3

19 НОЯ 2004