

ЛЕКЦИЯ 13. ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.

А. Основные операции.

1. *Лазерный отжиг полупроводников после ионной имплантации.*

В технологии создания полупроводниковых приборов метод ионной имплантации получил широкое распространение в силу ряда преимуществ перед традиционными способами введения примесей в полупроводниковые кристаллы (эпитаксия, диффузия, сплавление). К основным преимуществам относятся: сокращение длительности процесса введения примесей, однородность распределения и воспроизводимость параметров, возможность точного контроля количества вводимых атомов примеси, отсутствие необходимости поддерживать высокую температуру в процессе имплантации. В то же время метод ионной имплантации имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что бомбардировка тяжелыми частицами приводит к образованию радиационных дефектов, а большинство имплантированных атомов занимает нерегулярные положения в решетке и поэтому электрически неактивны. В связи с этим необходимо проведение соответствующей термообработки ионно-легированных образцов (отжиг), во-первых, для того чтобы восстановить кристаллическую решетку и, во-вторых, чтобы перевести имплантированные атомы в электрически активные состояния. В середине 70-х годов было обнаружено, что облучение короткими мощными лазерными импульсами нарушенного при ионной имплантации аморфного слоя полупроводника приводит к восстановлению совершенной, кристаллической структуры и электрической активации введенной примеси. Многие исследователи, изучающие лазерный отжиг, старались найти проявления стимулирующей роли лазерного излучения. Но все нарастающие экспериментальные данные указывали на то, что доминирующую роль в процессе отжига играет импульсный нагрев материала, а при достаточной плотности энергии излучения - плавление его поверхностного слоя.

Тепловая модель импульсного отжига конкурирует со многими вариантами объяснений эффекта на основе ионизационных механизмов и стимулирующего влияния плотной электронно-дырочной плазмы - так называемой плазменной моделью. Исходя из физической картины данное явление при лазерном воздействии (а в принципе, при любом высокоэнергетичном импульсном воздействии) наиболее точно можно назвать

“эффектом импульсной ориентированной неравновесной кристаллизации”. В лекции €2 были рассмотрены основные механизмы поглощения энергии лазерного излучения полупроводником. В частности, в процессе поглощения энергия светового излучения практически мгновенно перекачивается в электронную подсистему полупроводника путем разогрева свободных носителей, генерации неравновесных электронно-дырочных пар и их разогрева. Скорость генерации неравновесных электронно-дырочных пар оценивалась в соответствии с выражением

$$v_{e-h} \approx \frac{AQ\alpha}{h\nu\tau_i}. \quad (13.1)$$

Для типичных параметров наносекундного режима воздействия АИГ-неодимового лазера ($Q = 1 \text{ Дж/см}^2$; $\tau_i = 20 \text{ нс}$; $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$; $A = 0.5$; $h\nu = 1.17 \text{ эВ}$) скорость генерации пар составляет $10^{30} \div 10^{31} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, за времена, значительно короче длительности импульса лазерного излучения, концентрация носителей достигает величины $\tilde{n} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и выше. Далее энергия горячих носителей может рассеиваться по четырем различным каналам 1) электрон-электронное взаимодействие, 2) генерация плазмонов, 3) эмиссия фононов, 4) генерация новых электронно-дырочных пар путем ударной ионизации (обратная оже-рекомбинация). Скорости всех этих процессов велики, однако только один процесс - эмиссия фононов связан с передачей энергии решетке и характеризуется относительно большим временем релаксации $\tau_{ep} \approx 10^{-11} \text{ с}$. Это обстоятельство явилось основанием для выдвижения концепций плазменного отжига. Действительно, все будет определяться тем, насколько эффективно передается энергия из электронной подсистемы в решетку. Передача энергии может происходить путем электрон-фононного взаимодействия и через безызлучательную рекомбинацию электронно-дырочных пар. Не вдаваясь в подробности обсуждения нетермических механизмов лазерного отжига, отметим, что подавляющее число исследований и исследователей говорят о доминирующей роли тепловых эффектов. Это дает основание подробнее остановиться именно на тепловой модели. В рамках этой модели предполагается, что основным механизмом безызлучательной рекомбинации является оже-рекомбинация электронно-дырочных пар с характерными временами $\tau_{Auge} \lesssim 10^{-9} \text{ с}$. Это означает, что энергия поглощенного кванта передается решетке непосредственно в той области, где он поглотился. С другой стороны, поскольку характерный коэффициент поглощения составляет величину $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, вся поглощенная энергия выделяется

в слое толщиной около 1 мкм. Слой, поглотивший излучение, с очень большой скоростью ($\sim 10^{10}$ К/с) разогревается, а при достаточной плотности энергии падающего излучения и плавится. После окончания подвода энергии тепло за счет теплопроводности отводится в более глубокие слои облучаемого материала в результате чего происходит резкое, со скоростями ($\sim 10^8 \div 10^9$ К/с) охлаждение слоя.

Саму процедуру лазерного отжига можно проводить путем как твердофазной, так и жидкофазной эпитаксиальной кристаллизации от ненарушенной подложки. В первом случае в результате лазерного нагрева температура приповерхностного слоя, поглотившего излучение, не превышает температуру плавления, во втором – превосходит ее. Первый режим, как правило, реализуется при использовании “длинных” (более 1 мкс) импульсов лазерного излучения, второй – при использовании наносекундных и пикосекундных импульсов. Анализ многочисленных экспериментальных результатов показывает, что наиболее интересные из них как с физической, так и с практической точек зрения получены в режиме воздействия наносекундных и пикосекундных импульсов излучения. Отметим наиболее фундаментальные результаты, полученные при лазерном отжиге наносекундными импульсами излучения ионно-имплантированных слоев кремния.

Отличительной особенностью лазерного отжига наносекундными импульсами излучения является наличие больших градиентов температуры (10 К/с), так что на границе раздела твердой и жидкой фаз скорость движения фронта кристаллизации аномально высока (до 10 см/с). По этой причине при лазерном отжиге в таком режиме реализуются наиболее интересные эффекты: достижение высокого совершенства восстановления кристаллической структуры при отсутствии макроскопических дефектов; высокая эффективность легирования при больших дозах имплантации; достижение концентрации примесей в замещающих положениях с существенным превышением пределов равновесной растворимости. Степень совершенства восстановленной структуры при отжиге в режиме жидкофазной кристаллизации зависит в основном от плотности энергии лазерного излучения. Дело в том, что при достаточно высоких плотностях энергии глубина расплавленного слоя превышает толщину нарушенного слоя, и происходит эпитаксиальная кристаллизация из расплава от ненарушенной подложки. При этом реализуется монокристаллическая структура. Напротив, когда плавится только часть аморфного слоя (относительно малая плотность энергии излучения), реализуется поликристалли-

ческая структура. Важным является то, что в условиях ориентированной кристаллизации при лазерном отжиге (по данным просвечивающей электронной микроскопии с разрешением до 10 \AA) не наблюдается макроскопических ростовых дефектов (дислокаций, двойников и т.д.), которые всегда возникают в условиях твердофазного отжига.

Причиной отсутствия макроскопических ростовых дефектов в данном случае является аномально высокая скорость движения фронта кристаллизации, при которой процессы вторичного дефектообразования (миграция и объединение дефектов) не успевают развиваться. По некоторым оценкам, критическая скорость движения фронта кристаллизации для кремния составляет величину $\sim 1 \text{ см/с}$. Увеличение же скорости движения фронта выше $2\text{--}10 \text{ см/с}$, которое можно осуществить за счет укорочения лазерного импульса (пикосекундное облучение $\tau_i = 30 \cdot 10^{-12} \text{ с}$), приводит к тому, что структура отожженного слоя оказывается аморфной, поскольку при такой высокой скорости кристаллизации собственные атомы кремния не успевают занять упорядоченные положения, соответствующие идеальной решетке.

Таким образом, приемлемым диапазоном скорости кристаллизации при лазерном отжиге в наносекундном режиме является диапазон $1 \div 1000 \text{ см/с}$. Требуется особо выделить вопрос об отжиге точечных дефектов, так как именно присутствие этого типа дефектов влияет на работоспособность реальных полупроводниковых приборов. Экспериментально установлено, что существует оптимальная величина плотности энергии наносекундного лазерного импульса, при которой обеспечивается минимум остаточных точечных дефектов.

Превышение над оптимальной плотностью энергии приводит к росту концентрации точечных дефектов. Отмечаются пять возможных факторов, которые способствуют возникновению дефектов: присутствие неконтролируемых загрязняющих примесей на поверхности или даже в объеме подложки (например, атомов С, О, N). Наличие всего одного монослоя этих примесей может создать в слое толщиной 1 мкм концентрацию $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ присутствие неконтролируемых загрязняющих примесей в окружающей среде или атмосфере, где осуществляется отжиг; высокая скорость кристаллизации ($> 10^2 \text{ см/с}$), приводящая к тому, что неравновесные точечные дефекты в полупроводнике могут захватываться на границе роста из-за их малой подвижности в твердой фазе; высокие градиенты механических напряжений, обусловленные высокими температурными градиентами ($\sim 10^8 \text{ К/с}$); эффекты закалки тех дефектов решетки, кото-

рые соответствуют термодинамически равновесному состоянию полупроводника при высокой температуре. Общая концентрация генерированных в кремнии под действием лазерных импульсов дефектов варьируется в пределах от 10^{14} до 10^{15} см⁻³. Для устранения этих дефектов оказывается эффективным термический отжиг при сравнительно низких температурах (500–700 °) во время или после лазерного отжига.

При отжиге полупроводниковых соединений типа A_3B_5 и A_2B_6 генерируется существенно больше дефектов, чем при отжиге кремния. Количество генерируемых дефектов оказывается в некоторых случаях настолько велико, что это приводит даже к инверсии типа проводимости. В вопросе генерации дефектов в сложных полупроводниках пока нет достаточной ясности. На основе экспериментальных данных в сформулирован критерий подбора лазера для проведения отжига узкозонных полупроводников типа A_3B_5 и A_2B_6 , описываемый соотношением $E_g > h\nu > E_a$, $N_f = N_s$, где E_a – энергия активации примеси, N_f – плотность светового потока, N_s – плотность центров, поглощающих излучение. В соответствии с этим критерием было показано, что лазерный отжиг ионно-легированных слоев $\text{InSb} \leftarrow \text{Mg}^+$ и $\text{InAs} \leftarrow \text{S}^+$ излучением CO_2 -лазера ($h\nu = 0.117$ эВ) оказался существенно эффективнее отжига излучением рубинового лазера ($h\nu = 1.67$ эВ).

Ввиду того, что степень неравновесности процессов, происходящих при лазерном отжиге, в основном определяется длительностью импульса излучения, отличительные закономерности проявляются наиболее ярко при наносекундном режиме отжига в условиях жидкофазной эпитаксиальной кристаллизации. В этом режиме лазерный отжиг отличается от термического повышенной эффективностью легирования и существенным превышением равновесных пределов растворимости примесей.

В табл. I приведены сравнительные данные по растворимости примесей в кремнии в равновесных условиях и при наносекундном отжиге.

Высокая эффективность лазерного отжига (особенно при больших дозах легирования) связана с высокой скоростью движения фронта кристаллизации. Максимально достижимая величина концентрации растворенной примеси при лазерном отжиге, найденная в результате анализа фазовых диаграмм для систем “кремний-примесь”, построенных с учетом неравновесности процесса кристаллизации, составляет величину $\sim 5 \cdot 10^{21}$ см⁻³.

Достижимая величина концентрации примеси при лазерном отжиге определяется

Таблица I:

Примесь	C_s^0 , см ³	C_s^{max} , см ³	C_s^{max}/C_s^0
Фосфор	$1.2 \cdot 10^{21}$	$4 \cdot 10^{21}$	3
Мышьяк	$1.5 \cdot 10^{21}$	$6 \cdot 10^{21}$	4
Сурьма	$7.0 \cdot 10^{19}$	$1.3 \cdot 10^{21}$	18
Висмут	$8.0 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{20}$	500
Галлий	$4.5 \cdot 10^{19}$	$4.5 \cdot 10^{20}$	10
Индий	$8.0 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{20}$	188

еще одним фактором, связанным с явлением концентрационного переохлаждения. Это явление, в свою очередь, связано с тем, что при высокой концентрации примеси, когда равновесный коэффициент распределения (сегрегации) меньше единицы, на границе раздела фаз при кристаллизации возникает избыточная концентрация примеси в расплаве в результате отеснения примеси в жид-кую фазу. Это приводит к локальному понижению температуры расплава относительно температуры ликвидуса, в результате чего на фронте кристаллизации возникает неустойчивость, приводящая к выпадению избыточной относительно предела растворимости примеси при лазерном отжиге в виде вторичной фазы с образованием так называемой ячеистой структуры.

Значительное превышение пределов равновесной растворимости при лазерном отжиге, естественно, порождает вопрос о том, насколько стабильны возникающие структуры. В большинстве случаев показано, что при нагреве эти структуры переходят к более устойчивому состоянию, когда избыточная примесь покидает замещающее положение в решетке образца, образуя преципитаты или включения вторичной фазы. Установлено, что предельная температура нагрева, при которой начинается распад пересыщенного раствора, зависит от степени пересыщения и сорта примеси. Имеются данные о том, что для метастабильных лазерно-отожженных слоев на кремнии эта температура находится в пределах 300-950°. Столь высокие температуры практически не ограничивают применение таких слоев в полупроводниковой электронике. Одним из важнейших вопросов легирования полупроводниковых материалов и отжига ионно-легированных слоев является вопрос о перераспределении имплантированной примеси. Неравновесные условия лазерного отжига приводят к возникновению ряда специфических особенностей

профиля распределения примеси по глубине. При переходе от твердофазной к жидкофазной кристаллизации коэффициенты диффузии меняются с величины $\sim 10^{-11}$ до $\sim 10^{-4}$ см²/с. Существенно возрастают пределы растворимости, что оказывает сильное влияние на процессы сегрегации (распределения) различных примесей. Равновесные коэффициенты сегрегации (K_0) и при наносекундном лазерном отжиге (K') приведены в Таблице II

Таблица II

Таблица II:

Примесь	K_0	K'	K'/K_0
Мышьяк	0.3	1.0	3.3
Сурьма	0.023	0.7	33
Висмут	0.0007	0.4	571
Галлий	0.008	0.2	25
Индий	0.0004	0.15	375
Теллур	0.00001	0.55	55000

Из данных табл. II можно заключить, что реальный профиль распределения примеси определяется относительными вкладами процессов диффузии и сегрегации в каждом конкретном режиме лазерного отжига. Для примесей с большим K' профиль монотонно уширяется без проявления сегрегационных эффектов, за счет диффузионного перераспределения примеси в жидкой фазе. В случае примесей с малым значением K' после отжига практически вся примесь оттесняется к поверхности и даже может частично испаряться. Экспериментально было также установлено, что количество сегрегировавшей к поверхности примеси при отжиге уменьшается по мере увеличения исходного уровня концентрации примеси. В заключение необходимо отметить, что реализация такого технологического процесса наиболее эффективна при лазерном отжиге слоев с большой концентрацией примеси, практически аморфизированных ионной имплантацией. Однако в силу открытости вопроса о поведении точечных дефектов при лазерном отжиге целесообразность применения этого процесса должна рассматриваться в каждом случае исходя из требований к конкретному полупроводниковому прибору.

2. Лазерное легирование.

Лазерное легирование полупроводниковых материалов может быть реализовано на практике различными способами:

- 1) обработка структур “пленка диффузанта - матрица”;
- 2) обработка материалов в камере высокого давления;
- 3) обработка материалов в жидкостях;
- 4) инъекция мелких частиц в расплавленный излучением слой материала.

Во всех представленных способах происходит насыщение расплавленного лазерным излучением слоя матрицы легирующим элементом (элементами) соответственно из расплава (1), газовой (2) или жидкой среды (3), либо путем инъекции в расплав мелких частиц легирующего материала (4). Остановимся подробно на обработке структур “пленка диффузанта-матрица”, которая, по существующему мнению, может значительно модернизировать технологию изготовления полупроводниковых приборов. Этот способ представляет значительный интерес по нескольким причинам. В первую очередь потому, что его можно рассматривать как наиболее универсальный из всех способов лазерного легирования. Вторая причина заключается в том, что при таком способе реализуется все многообразие физических эффектов взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Ранее мы уже убедились в том, что в тех случаях, когда требуется провести воздействие (и легирование) на небольшие глубины (1 мкм), не затрагивая более глубокие слои материала, необходимо использовать наносекундное или пикосекундное лазерное воздействие. Процесс лазерного легирования в этом случае включает несколько стадий: 1) нанесение пленки диффузанта на матрицу, 2) облучение на воздухе, 3) облучение в вакуумной камере, 4) облучение через прозрачное покрытие (см. рис.1).

Пленка диффундирующего (легирующего) материала наносится на поверхность матрицы. Нанесение пленки можно производить различными способами. Пленки толщиной менее 500 нм, которые используются в процедуре лазерной имплантации с применением импульсных лазеров с модулированной добротностью, наносятся методами вакуумного термического и лазерного напыления, ионного распыления или ионной имплантации. Более толстые пленки, как правило, наносятся электрическим осаждением, напылением через тонкие форсунки или с помощью валика. Нанесенная пленка должна

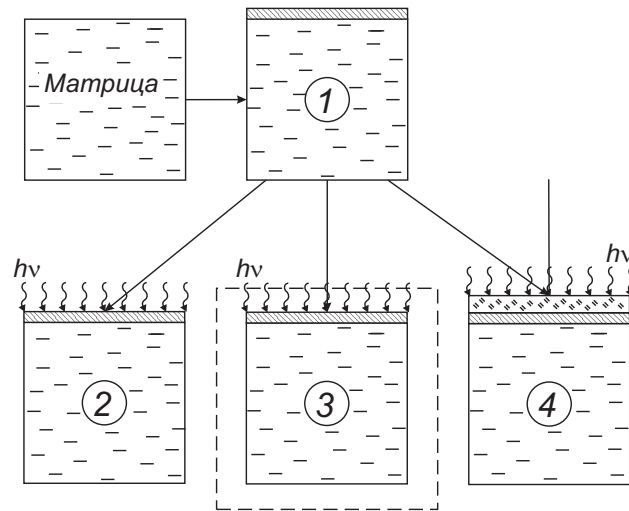


Рис. 1: Стадии лазерного легирования.

иметь равномерную толщину, обладать высокой сплошностью и хорошей адгезией, раздел между пленкой и подложкой должен быть по возможности чистым, а сама пленка иметь оптически чистую поверхность.

Обсудим результаты прямого сравнения различных методов нанесения пленок для лазерного легирования. Лазерное облучение проводится как на воздухе, так и в вакууме – это определяется степенью влияния остаточной атмосферы на протекание процессов тепло- и массопереноса при облучении. Для повышения эффективности процесса лазерного легирования в некоторых случаях можно применять способ облучения через прозрачное покрытие (воду, жидкое стекло и др.). Конечные результаты и сам процесс лазерного легирования зависят от плотности потока лазерного излучения, длины волны, длительности лазерного импульса и толщины пленки легирующего материала, термодинамических свойств материалов пленки и матрицы. Многообразие эффектов, возникающих при наносекундном лазерном облучении гетеросистем, затрудняет детальное теоретическое рассмотрение процесса лазерного легирования.

Упрощенная модель процесса лазерного легирования иллюстрируется рис.2.

Процессы следуют в следующем порядке:

1) энергия лазерного излучения поглощается в тонком слое облучаемого вещества пленки и практически мгновенно ($\tau_{ep} \sim 10^{-11} \div 10^{-12}$ с) передается кристаллической решетке поглощающего материала;

2) материал, поглотивший излучение, за время ~ 1 нс нагревается до температуры

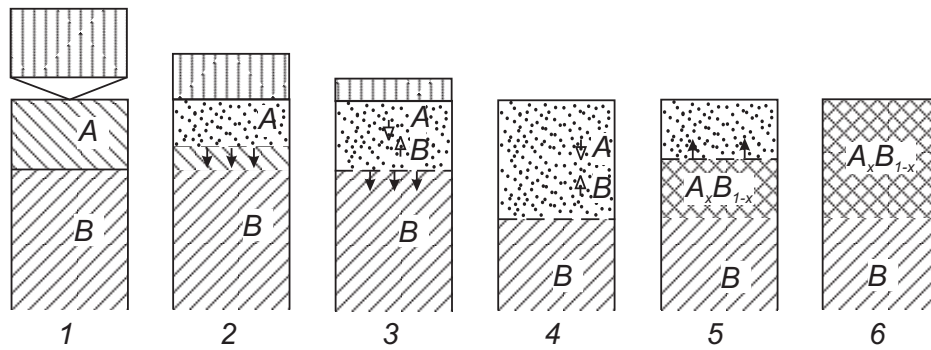


Рис. 2: Упрощенная модель процесса лазерного легирования.

плавления. За счет теплового контакта между пленкой и матрицей из-за теплопроводности происходит нагревание материала матрицы;

3) при соответствующей толщине пленки и определенной пороговой плотности энергии лазерного излучения возможно одновременное существование расплава материала пленки и матрицы;

4) атомы пленки и матрицы имеют возможность взаимно перемешиваться в жидкой фазе в течение времени существования расплава;

5) в результате процесса диффузии формируется определенное распределение атомов пленки в поверхностном слое матрицы;

6) процесс остывания материала происходит в условиях быстрого движения фронта отвердевания со скоростями ~ 10 м/с от границы раздела жидкость - твердое тело по направлению к поверхности. Движение этого фронта фиксирует концентрационный профиль атомов легирующего элемента в поверхностном слое матрицы.

Представленная здесь модель не учитывает такие эффекты как испарение, поглощение лазерного излучения в паре, плазмообразование, взаимодействие пара (плазмы) с расплавленным слоем матрицы. Ранее отмечалось, что эти эффекты могут оказать определяющее влияние на процесс лазерной имплантации материалов.

Рассмотрим некоторые характерные результаты, полученные при лазерном легировании кремния и полупроводников типа A_3B_5 при облучении лазером на АИГ: Nd. С привлечением широкого спектра диагностических средств (обратное рассеяние легких ионов, растровая электронная микроскопия, мессбауэровская спектроскопия), были подробно исследованы процессы лазерного легирования кремния и GaAs путем облучения систем “тонкие пленки” олова и железа на полупроводниковых подложках лазером на

АИГ: Nd.

Выбор в качестве диффундирующих элементов Sn и Fe не случаен. Во-первых, использование изотопов ^{119}Sn и ^{57}Fe позволяет применить для исследований такой высокоинформативный и тонкий метод как мессбауэрская спектроскопия, во-вторых, указанные примеси в кремнии характеризуются различающимися на много порядков величины коэффициентами диффузии в твердой фазе и равновесной растворимости.

Прежде чем начать более детальное знакомство с результатами исследований, необходимо отметить, что эти результаты имеют много общего с теми, которые получаются при лазерном отжиге ионно-имплантированных слоев – существенное превышение пределов равновесной растворимости, концентрационное переохлаждение при кристаллизации, сегрегационные эффекты и выпадение вторичных фаз.

Спектры обратного рассеяния 2 МэВ He^+ ионов от образцов кремния (100), лазерно-имплантированных атомами олова при облучении пленок олова толщиной 20 нм (а) и 60 нм (б) с различными плотностями энергии от 2 до 16 Дж/см² показали, что во всех случаях облучения профиль распределения олова имеет максимум в районе 100 нм со значениями $(1.5 \div 6) \cdot 10^{21}$ атом/см³. Атомы олова проникают в глубину образца до 1 мкм, тем глубже, чем больше плотность энергии облучения. Максимальная концентрация получена при 5 Дж/см². Дальнейшее увеличение плотности энергии излучения приводит к увеличению потерь олова за счет испарения и уменьшению концентрации олова в образце.

Олово как изоэлектронная примесь в кремнии весьма незначительно взаимодействует с дефектами решетки. Это подтверждается тем, что термический отжиг лазерно-легированных образцов (1000°C, 20 мин) не приводит к каким-либо изменениям в мессбауэровском спектре. Совершенно иная картина отмечается при термическом отжиге ионно-легированных образцов с такой же концентрацией примеси. В отличие от лазерно-легированных образцов в них происходит преципитации $\beta\text{-Sn}$. Такое различие связано с различным состоянием кристаллической решетки кремния после ионной и лазерной имплантации. Преципитация $\beta\text{-Sn}$ для ионно-легированных образцов связана с рекристаллизацией аморфного слоя при температурах выше 650°C, в то время как лазерно-легированный слой является кристаллическим, и даже отжиг при температурах выше 800°C, когда атомы олова начинают мигрировать, не нарушает их узельного положения в кристаллической решетке кремния. Необходимо отметить, что для

преципитации β -Sn принципиально необходим процесс неэпитаксиальной кристаллизации. Таким образом, отсутствие преципитации в случае лазерно-легированных образцов указывает на эпитаксиальную кристаллизацию, свойственную для процесса лазерного легирования.

Остановимся также на обсуждении результатов, полученных при лазерном легировании железа в кремний. Спектры обратного рассеяния 2 МэВ He^+ ионов от лазерно-легированных образцов в случаях тонкой исходной (6 нм) и достаточно толстой (120 нм) пленок железа на кремнии при различных плотностях энергии лазерного излучения от 2 до 10 Дж/см² показывают, что в случае тонкой пленки распределение имплантированных атомов имеет резко выраженный максимум на глубине менее 100 нм с интенсивностями от $2 \cdot 10^{21}$ до $6 \cdot 10^{21}$ см⁻³. При плотности энергии излучения 10 Дж/см² распределение резко меняется, становясь практически гомогенным, при этом максимальная концентрация уменьшается до величины $6 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Исследование распределения атомов железа при термическом отжиге (1000°C, 20 мин) лазерно-легированных образцов показало, что в образце, полученном при облучении с 10 Дж/см², никаких изменений не наблюдается, а с 7 Дж/см² имеются небольшие изменения, вызванные диффузией атомов вглубь образца. В обоих случаях не отмечается сегрегации атомов железа к поверхности. Сравнение результатов, полученных на пленках разной толщины позволяет увидеть влияние толщины исходной пленки железа на получаемые профили концентрации примесных атомов в лазерно-легированных слоях. При использовании достаточно толстой пленки диффузанта при всех использованных плотностях энергии лазерного излучения (2,4,5,7 и 10 Дж/см²) получают достаточно однородные (гомогенные) распределения внедренных атомов по глубине. При этом концентрация внедренных атомов варьируется в пределах от $5 \cdot 10^{20}$ до $2 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Как и в случае лазерной имплантации олова в кремний, максимальная концентрация внедренных атомов железа достигается при 5 Дж/см². На мессбауэровских спектрах, полученных от образцов, легированных при различных плотностях энергии, наблюдается дублетная структура, которая указывает на образование соединений железа с кремнием типа FeSi_2 (дисилицид железа, $\delta = 0.09$ мм/с относительно α -Fe и квадрупольным расщеплением $\Delta E_Q = 0.42$ мм/с). Спектры раскладываются на две линии приблизительно равной интенсивности ($\delta_1 = -0.09(3)$ мм/с, $\Gamma_1 = 0.52$ мм/с и $\delta_2 = 0.38(5)$ мм/с, $\Gamma_2 = 0.51$ мм/с), параметры которых изменяются незначительно от толщины первоначальной пленки

диффузанта и плотности энергии лазерного излучения.

Концентрационные профили внедренных атомов, эффективность внедрения, состояние решетки кремния после легирования зависят в основном от толщины пленки легирующего материала и плотности энергии лазерного излучения. Эксперименты по термическому отжигу лазерно-легированных слоев доказали, что даже обработка при высоких температурах (1000°C) не приводит к преципитации или сегрегации примесных атомов. В то же время измерения каналированных спектров обратно-рассеянных 2 МэВ He^+ ионов показали, что термический отжиг существенно улучшает состояние решетки кремния. Основное различие при лазерной имплантации олова и железа в кремний заключается в положении внедренных атомов в кристаллической решетке кремния. Если все атомы Sn, по существу, находятся в узлах решетки кремния, то атомы Fe распределяются приблизительно поровну между узельным положением и преципитатом в кремнии в виде дисилицида железа FeSi_2 .

Очень интересен тот факт, что лазерное легирование Sn в GaAs в отличие от ионной имплантации, не приводит к образованию сложных (комплексных) дефектов. Таким образом, можно заключить, что лазерное легирование сочетает в себе уникальные качества ионной имплантации (превышение пределов равновесной растворимости) и лазерного отжига ионно-имплантированных слоев (хорошее восстановление кристаллической решетки полупроводникового материала). Кроме этого, лазерное легирование для получения глубоких и гомогенных профилей внедренных атомов (1 мкм) представляется существенно более простым в реализации, чем высокоэнергетичная ионная имплантация.

Перейдем к рассмотрению результатов лазерного легирования сложных полупроводниковых материалов типа A_3B_5 . В качестве первого примера рассмотрим лазерное легирование InSb p -типа проводимости донорными примесями (Te, Se). В качестве подложек использовались пластины p -InSb с концентрацией акцепторов $8 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$. На полированную поверхность InSb в вакууме наносилась пленка Al, в которой методами фотолитографии вскрывались окна под $n-p$ переход. После этого в вакууме наносились пленки Se или Te толщиной 50 и 20 нм. Полученные структуры облучались излучением неодимового лазера с длительностью импульса в пределах от 0.1 до 1.0 Дж/см². Облучение проводилось широким нефокусированным пучком, диаметр которого составлял 8 мм. Так как используемый лазер работал в многомодовом режиме, с целью уменьше-

ния пространственной неоднородности излучения использовался кварцевый стержень, один конец которого был матовым, а второй – полированным. Относительно толстая пленка Al использовалась для защиты периферийных областей $n-p$ перехода от действия излучения. Толщина пленки Al выбиралась с таким расчетом, чтобы исключить диффузию Se(Te) и диффузию атомов Al в результате лазерного нагрева в InSb в периферийных областях. После облучения Al полностью стравливался, и на полированной поверхности InSb оставались только области, легированные Se(Te). Затем стандартными методами фотолитографии к $n-p$ переходу изготавливались омические контакты, а над областью выхода $n-p$ перехода на поверхность формировалось охранное кольцо посредством окисления InSb с последующим нанесением металлического затвора. Различные толщины напыляемых пленок Se и Te (20 и 50 нм) позволяли изменять долю энергии лазерного излучения, поглощаемую в пленке и полупроводниковой подложке. В случае тонких пленок заметная часть излучения подводится к подложке, тогда как в случае толстых – большая часть излучения поглощается пленкой.

Экспериментально была показана возможность формирования $n-p$ перехода в GaAs методом лазерного легирования. В качестве подложки выбирался GaAs p - типа проводимости ($p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) толщиной 0.3 мм. Измеренное пропускание излучения с длиной волны 1.06 мкм для данных образцов составляло 50 %. Этапы обработки образцов приведены на рис. 3.

На химически полированную поверхность подложки наносились пленки толщиной 400 Å и 3000 Å. Напыление пленок производилось через структурную маску, состоящую из квадратов со стороной 700 мкм и расстоянием между квадратами 300 мкм, плотно соприкасающуюся с поверхностью GaAs. Облучение тонкой (400 Å) пленки проводилось со стороны пленки, а толстая пленка (3000 Å) облучалась с обратной стороны пластины GaAs после снятия структурной маски. В случае InSb лучшие $n-p$ переходы были получены при использовании пленок толщиной 200 Å. Однако в силу того, что коэффициент поглощения у GaAs существенно меньше, чем у InSb ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$), а коэффициент теплопроводности и температура плавления в несколько раз выше, использование тонких пленок при прямом лазерном облучении GaAs не позволяет создать требуемый концентрационный профиль Te (так как подложка сильно легирована, $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Поэтому в случае прямого лазерного облучения использовалась более толстая, непрозрачная пленка диффузанта (400 Å). Для обратного облучения необходимо напылять

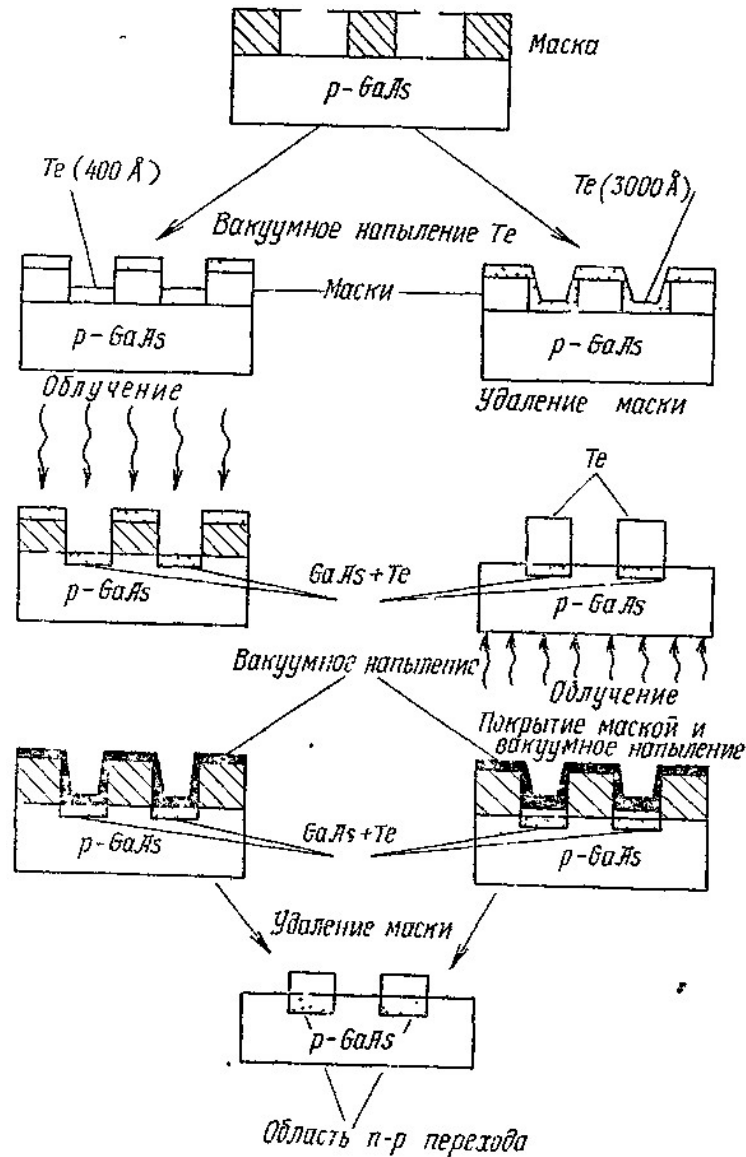


Рис. 3: Этапы создания p-n перехода на GaAs методом лазерного легирования.

достаточно толстые пленки (3000 Å), непрозрачные для лазерного излучения. После облучения на легированные области напылялась пленка Au толщиной ~ 0.5 мкм для создания омического контакта к $n - p$ -переходу. Облучение с прямой и с обратной сторон проводилось импульсами с различной плотностью энергии. Область лазерного воздействия позволяла охватывать до 20 квадратов маски.

Лучший $n - p$ -переход был получен при обратном облучении с плотностью энергии в импульсе 2.5 Дж/см². Полученная вольт-амперная характеристика (ВАХ) является характерной для диодных структур и приближенно описывается формулой идеального

диода. Экспериментально полученное значение напряжения пробоя $n-p$ -перехода $V_c = 2$ В хорошо согласуется с расчетным значением для GaAs с концентрацией акцепторов $p \sim 10^{19}$ см⁻³. Обратная плотность тока при этом $j_b \sim 2 \cdot 10^4$ А/см². Следует учесть, что снятие ВАХ проводилось без пассивации поверхности и нанесения охранных колец. Метод лазерного легирования был применен для создания низкоомных стабильных омических контактов к n -GaAs. В экспериментах использовались различные структуры n -GaAs, на поверхность которых наносился распылением в низкотемпературной плазме слой Ge толщиной 400 Å. Концентрация примеси в распыляемом Ge составляла $N_p \sim 10^{19}$ см⁻³. Как и в случае создания $n-p$ -переходов, на p -GaAs облучение образцов n -GaAs проводилось с двух сторон. После лазерной обработки на поверхность GaAs, легированную Ge, наносилась пленка Au толщиной 0.18 мкм с подслоем Ni толщиной 300 Å в виде тестовых квадратов.

Для определения оптимальных режимов лазерной обработки исследовалась зависимость величины поверхностного сопротивления от плотности энергии лазерного излучения при прямом и обратном облучении структуры. Наилучшие контакты получены при плотности энергии 1 Дж/см² (обратное облучение). Для измерения контактного сопротивления на данную структуру наносилась пленка Au-Ni в виде квадратов. После нанесения пленки измерялось суммарное сопротивление R_{Σ} между контактами, и строился график зависимости R_{Σ} от расстояния L между контактами. Экстраполяция к $L = 0$ дает удвоенное сопротивление контакта $2R_x$. Для оптимального случая (обратное облучение, 1 Дж/см²) удвоенное сопротивление контакта составило 5 Ом, а так как сторона тестового квадрата равнялась 100 мкм, удельное сопротивление составило величину $\rho_k \simeq 0.3$ Ом·мм. Удельное поверхностное сопротивление оказалось равным $R_k \simeq 6 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². ВАХ, полученные на данной структуре, показали, что полученные контакты линейны до 50 ÷ 100 мА. Кроме того, экспериментально было установлено, что эти контакты термостабильны вплоть до температуры 300°C.

Следует отметить, что значения сопротивления контакта несколько различаются в различных его точках. Этот разброс, по-видимому, обусловлен неоднородностью лазерного излучения. После лазерного облучения также наблюдается некоторое изменение морфологии поверхности, которое может происходить вследствие испарения мышьяка. Для улучшения морфологии поверхности, вероятно, необходимо на поверхность Ge нанести слой SiO₂. Представленные нами примеры показывают, что метод лазерного

легирования может с успехом применяться для создания переходов и омических контактов на GaAs.

3. Создание силицидов.

Одним из требований пленарной технологии БИС является низкое контактное сопротивление новых материалов, максимально большая проводимость соединительных проводящих дорожек и химическая стойкость материала проводящих дорожек к травителям, содержащим плавиковую кислоту. Наиболее полно этим требованиям, соответствуют силициды металлов. Использование силицидов открывает широкие перспективы в изготовлении монокристаллических структур “полупроводник – металл – полупроводник”.

Традиционно пленки силицида получают отжигом систем “металлическая пленка-полупроводниковая подложка” в вакуумных печах. Однако длительное высокотемпературное воздействие на материал может привести к перераспределению примесных атомов, что неприемлемо в планарной технологии изготовления приборов микроэлектроники. В связи с этим в последние года серьезное внимание технологов привлекают методы быстрого термического отжига структур “металл-кремний” электронными и лазерными пучками, а также ламповый отжиг для создания тонких слоев силицидов.

Использование лазерного излучения, когда вся энергия пучка теряется в основном в очень тонком приповерхностном слое, позволяет создавать тонкие слои силицидов, что делает этот способ привлекательным таких приложений, как создание проводящих дорожек в СБИС. Процессы образования силицидов платины, палладия, никеля, молибдена и ниобия под действием неодимового лазера достаточно хорошо изучены. В экспериментах пленки названных элементов толщиной 45-210 нм вжигались в $\langle 100 \rangle$ Si при плотности энергии излучения $1.8 \div 4.5$ Дж/см² и длительности импульса 100 нс. В результате облучения получались однородные по глубине многофазовые слои силицидов, которые исследовались методом обратного резерфордского рассеяния ионов He⁺, сканирующей электронной микроскопией и рентгеновским анализом. Исследования микроструктуры показали, что полученные слои являются результатом плавления тонкого слоя, перемешивания атомов металла с кремнием в жидкой фазе и быстрой рекристаллизации. Например, при облучении тонкой пленки 45 нм из Pt импульсами в диапазоне плотностей энергии $2 \div 5$ Дж/см² было обнаружено, что глубина прореагиро-

вавшего слоя меняется со 170 до 460 нм, а средний состав – от PtSi_{2.7} до PtSi_{10.4}. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показывают наличие небольшого количества кластеров, а также преципитатов, окруженных основным материалом. Дифракционные измерения обнаруживают линии поликристаллического Si, а также интенсивные брэгговские отражения от PtSi. Микрофотографии показывают, что имеются малые (100 ÷ 200 Å) зерна поликристаллического кремния, окруженные слоем силицида платины. Прореагировавший слой является многофазовым. При плотности энергии $E = 3$ Дж/см² и толщине пленки 2100 Å был получен однородный слой Pt_{2.0}Si, который оказался полностью аморфным. Были получены также однородные слои Ni и Pd с кремнием при $E = 2 \div 5$ Дж/см². Для Mo и Nb не удалось получить однородные слои с резким интерфейсом.

Сравнение результатов этой работы с результатами, полученными для обычной термодиффузии, показывает, что слои формируются не за счет твердофазной диффузии. Полученные фазы, как показывает микроструктура, растут из сильно переохлажденной жидкой фазы. Это означает, что металлическая пленка нагревается и реагирует с кремнием при температуре эвтектики, формируя тонкую пленку сплава “металл-кремний”. Состав этой расплавленной пленки зависит от толщины напыленной пленки и толщины расплава. Для более толстых пленок больше металла присутствует в расплаве, а при увеличении энергии излучения увеличивается глубина проплавленной зоны и, соответственно, количество кремния, растворенного в жидкой фазе. Фазы формируются под действием остывания и зависят от скорости охлаждения и композиции в жидкости. Именно очень быстрое охлаждение композита Pt_{2.0}Si привело к образованию аморфной фазы. |

Полученные результаты показали, что металлическая пленка и подложка плавятся. Граница раздела “жидкость - твердое тело” проникает в подложки, а затем возвращается приблизительно с той же скоростью. Во время этого процесса происходит быстрая взаимная диффузия в жидкой фазе до границы интерфейса. Когда граница “жидкость - твердое тело” достигает области существования эвтектической смеси, ее скорость сильно замедляется за счет уменьшения точки плавления эвтектической смеси, а освобождающееся тепло идет на формирование силицида. Возможно, что полного плавления металлической пленки не происходит, так как образующаяся эвтектическая смесь может иметь меньшую температуру плавления и, кроме того, за счет формиро-

вания силицида снижается порог плавления кремния.

Принципиально также была показана возможность получения аморфных пленок Me-Si с отношением концентраций Me/Si в широком диапазоне от 0.09 до 0.9. В этих экспериментах на подложку поочередно напылялись слои толщиной в несколько сотен ангстрем кремния и металла (Pd, Pt и Au). В частности, для системы Au-Si толщина отдельных слоев подбиралась так, чтобы средний состав пленки менялся от AuSi₁₀ до Au₁₀Si, т.е. от 9 до 91 % Au. Полная толщина пленки при этом не превышала 2000 Å. После облучения 30 нс импульсом неодимового лазера образовалась пленка аморфной структуры со следами метастабильного соединения AuSi. Пленки, облученные 300 мкс импульсами, были поликристаллическими и состояли из таких же метастабильных соединений, в основном содержащих преципитаты преобладающей компоненты. Полученные результаты также объясняются плавлением, взаимной диффузией и быстрым охлаждением пленки (для 30 нс скорость охлаждения пленки $\sim 10^{10}$ °C/с, а для 300 нс – 10^6 °C/с).

Расчет температурных профилей в системе “металл - полупроводник” (кремний) показывает, что для формирования слоя силицида больше 100 Å при температуре ниже точки плавления необходимо проводить облучение импульсами длинее 1 мкс. При облучении импульсами короче 10^{-7} с формирование силицидов и эпитаксиальный рост кремния происходит при температуре выше температуры плавления кремния.

Исследования возможности формирования однородного по глубине силицида NiSi₂, при воздействии наносекундного лазерного импульса на систему “Ni- пленка - Si - подложка” показали, что образование однородной по глубине смеси NiSi₂ получается в результате полного перемешивания Ni с Si посредством диффузии в жидкой фазе. Профили распределения, полученные методом обратного резерфордовского рассеяния легких ионов, отражают главным образом состав жидкости перед последующим быстрым затвердеванием. Чтобы получить постоянную концентрацию Ni по всему жидкому слою, слой должен оставаться расплавленным на время, достаточное для диффузии Ni в расплавленном слое толщиной l , отвечающей условию $D\tau \gtrsim l$, где D – коэффициент диффузии. Продолжительность существования τ и толщина l жидкого слоя линейно зависят от разности ΔQ между плотностью энергии, падающей на образец, и плотностью энергии, необходимой для его плавления. По оценке время существования жидкой фазы составляет $\tau \simeq 100\Delta Q$ (нс) и ее толщина $l \simeq 2.5 \cdot 10^{-5}\Delta Q$ (см), (в обоих случаях

ΔQ в Дж/см²). Полагая для коэффициента диффузии D величину порядка $5 \cdot 10^{-4}$ см²/с, получаем оценку критической толщины расплавленного Si порядка $3 \cdot 10^{-6}$ см. С другой стороны, толщина расплавленного слоя l , должна быть достаточной для того, чтобы прореагировать со всем слоем нанесенного металла. В случае образования NiSi₂ число Ni атомов/см² не должно превышать половину числа Si атомов/см², соответствующего толщине расплава. Оцененная величина Ni атомов/см² составляет $\sim 10^{17}$ атомов/см², что хорошо согласуется с толщиной слоя Ni (15 нм), используемого в эксперименте. В результате был сделан вывод, что для получения однородных силицидов необходимо на Si подложку наносить слои Ni толщиной не более 20 нм. При облучении толстых пленок Ni (200 нм) получался слой из непрореагировавшего Ni и из набора поликристаллических силицидов Ni₂Si, Ni₃Si, NiSi и NiSi₂.

Исследования, проведенные с помощью дифракции рентгеновских лучей, показали, что при облучении пленки Ni толщиной 15 нм импульсом с плотностью энергии 0.7 Дж/см², на поверхности кремниевой подложки образуется только один силицид NiSi₂ с кубической структурой. Полное перемешивание в более толстых слоях возможно для большей длины диффузии $D\tau$.

В связи с тем, что развитие микроэлектроники идет по пути уменьшения размеров отдельных элементов и соответственно глубин легирования полупроводниковых кристаллов, лазерное воздействие на многослойные структуры может быть наиболее перспективным при формировании тонких приповерхностных слоев с заданными электрофизическими свойствами. Для более полного понимания процессов, протекающих при воздействии лазерного излучения на многослойные структуры, необходимо попытаться смоделировать процессы, происходящие при таком воздействии. Поскольку сами процессы сильно неравновесны, то затруднительно в теоретических расчетах учесть все реальные экспериментальные факторы, влияющие на эффекты массо- и теплопереноса.

С каждым годом появляется все большее число работ по воздействию лазерного излучения на слоистые структуры. Изучение процессов, происходящих при воздействии лазерного излучения из систему “пленка – полупроводниковая подложка”, является при этом наиболее сложной проблемой. Сложность состоит в том, что процесс формирования поверхностного слоя в данной системе будет зависеть от многих параметров (материала и толщины пленки, длины волны и длительности лазерного импульса, типа

полупроводниковой подложки). При этом могут осуществляться разные режимы:

- излучение полностью поглощается пленкой (толстые, более 1000\AA пленки металлов) и передача энергии в подложку происходит за счет теплопроводности;

- излучение частично поглощается в пленке (полупроводниковые пленки и тонкие пленки металлов), а остальная часть проходит к подложке и поглощается в ней.

Поэтому в случае сильно поглощающих пленок можно ограничиться чисто тепловой моделью процесса лазерного воздействия на слоистую структуру. При изучении данной проблемы следует рассматривать процессы поглощения лазерного излучения, тепло- и массопереноса как в металлах, так и в полупроводниках.