

# IMPULSOWE WYGRZEWANIE IMPLANTOWANEGO ARSENKU GALU

Witold Rosiński

Opracowano dwa rodzaje technologii otrzymywania warstw ochronnych  $\text{SiO}_x$  metodą PECVD i reaktywnego rozpylania katodowego umożliwiających uzyskanie dużych aktywności elektrycznych krzemu implantowanego do płytki GaAs po wygrzewaniu impulsowym w  $T=850^\circ\text{C}$ . Przy wyższych temperaturach aktywność maleje wskutek malejącej odporności warstwy ochronnej, co wymaga skracania czasu wygrzewania. Celem jest kontynuowanie prac nad bardziej odpornymi na działanie temperatury warstwami typu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_x\text{SiO}_{1-x}$ .

## 1. WSTĘP

Wniosek na pracę badawczą pod powyższym tytułem złożony został w związku z pracami prowadzonymi w ITME nad strukturą tranzystora typu MESET na podłożu z arsenku galu. Kanał tego tranzystora wytwarzany jest przez implantację jonów krzemu, aktywowanych elektrycznie (domieszka donorowa) poprzez odpowiednio dobraną obróbkę termiczną. Z dotychczasowej praktyki wynika, że najkorzystniejsze jest wygrzewanie impulsowe w temperaturach powyżej  $800^\circ\text{C}$ . Ze względu na niestechiometrię, powstającą przy powierzchni arsenku galu w temperaturach powyżej  $650^\circ\text{C}$  wskutek wyparowywania arsenu z intensywnością rosnącą ze wzrostem temperatury, konieczne jest pokrywanie powierzchni GaAs warstwą ochronną np.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lub warstwą  $\text{Al}_x\text{SiO}_{1-x}$ . Polepsza to odporność materiału na szoki temperaturowe podczas impulsowego wygrzewania. Ponieważ aktywność elektryczna implantowanego krzemu zależna jest od czasu wygrzewania i temperatury, konieczne jest także zbadanie wpływu tych czynników na jakość powierzchni arsenku galu, zależną głównie od odporności warstwy ochronnej na uszkodzenia mechaniczne (np. pęknięcia i tzw. "pin holes").

Tak więc przeprowadzone badania miały na celu:

- dobór rodzaju warstw ochronnych oraz określenie wpływu temperatury i czasu wygrzewania na ich właściwości,

- określenie zależności pomiędzy skutecznością aktywacji elektrycznej implantowanego krzemu, a temperaturą i czasem wygrzewania.

## 2. METODYKA BADAŃ

Do wytwarzania warstw ochronnych  $\text{SiO}_2$  zastosowano metody osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym (PECVD) oraz reaktywnego rozpylania katodowego, zaś w przypadku warstw  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz warstw  $\text{Al}_x\text{SiO}_{1-x}$  wykorzystano metodę reaktywnego rozpylania katodowego. Jakość wytwarzanych warstw oceniano za pomocą pomiarów widm absorpcyjnych w podczerwieni i odporności elektrycznej na przebicie przed i po impulsowym wygrzewaniu. Ponadto mierzono grubość warstw i współczynnik załamania światła metodą elipsometryczną.

Skuteczność ochronną warstw określano poprzez pomiar koncentracji elektrycznie aktywnego krzemu po wygrzewaniu. Procesy PECVD wykonywano na urządzeniu ALCATEL PE300, zaś procesy reaktywnego rozpylania katodowego na urządzeniu ALCATEL SCM 450. Proces implantacji krzemu przeprowadzano na implantatorze BALZERS MPA 200 RP. Koncentrację nośników ładunku i ich ruchliwość wyznaczano metodą Halla. Zbadano również wpływ obróbki termicznej na powstawanie defektów punktowych w warstwie GaAs za pomocą metody DLTS.

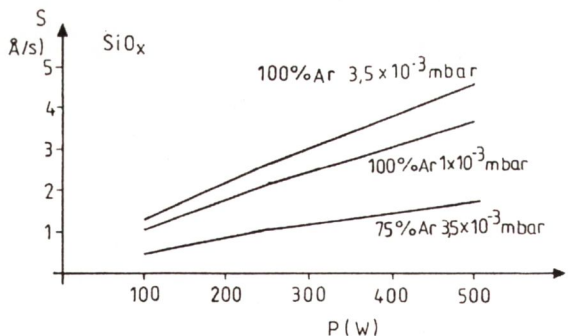
## 3. SPOSÓB WYTWARZANIA WARSTW OCHRONNYCH ORAZ WYNIKI ICH BADAŃ

### 3.1. Warstwy $\text{SiO}_2$

Warstwy  $\text{SiO}_2$ , a właściwie  $\text{SiO}_x$ , wytwarzano, jak już wspomniano dwoma metodami. Rysunki 1-3 ilustrują zależności szybkości osadzania tych warstw od mocy wyładowania oraz od składu i ciśnienia atmosfery roboczej w przypadku osadzania

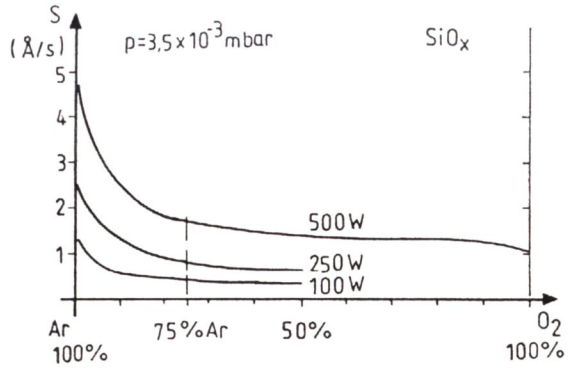
**Rys.1.** Szybkość osadzania warstw  $\text{SiO}_x$  metodą rozpylania katodowego w zależności od mocy wyładowania dla różnego składu mieszaniny gazów.

**Fig.1.** Dependence of deposition rate of sputtered  $\text{SiO}_x$  vs. discharge power for different compositions of atmosphere in the working chamber.



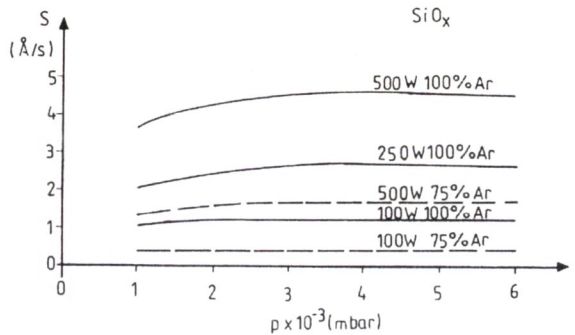
**Rys.2.** Szybkość osadzania warstw  $\text{SiO}_x$  metodą rozpylania katodowego w zależności od składu mieszaniny gazów w komorze roboczej.

**Fig.2.** Dependence of deposition rate of the  $\text{SiO}_x$  film on the gas phase composition.



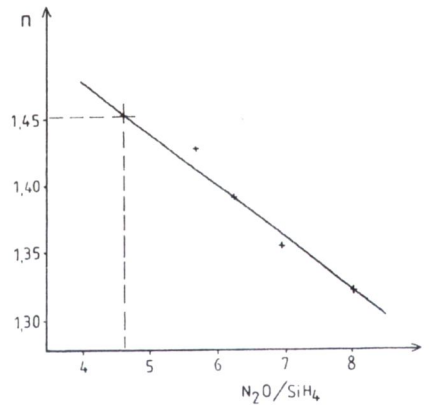
**Rys.3.** Zależność szybkości osadzania warstw  $\text{SiO}_x$  metodą rozpylania katodowego od ciśnienia przy różnych mocach wyładowania i składach mieszaniny gazów.

**Fig.3.** Dependence of deposition rate of the  $\text{SiO}_x$  films (sputtering) on the gas phase pressure different compositions.



metodą reaktywnego rozpylania katodowego. Przy pozostałych parametrach stałych szybkość wzrostu warstw jest prawie liniowo zależna od mocy wyładowania. Wpływ składu atmosfery roboczej, poczynając od pewnej wartości stężenia argonu jest nieznaczny. Przedstawione na Rys. 1-3 dane w pełni charakteryzują warunki osadzania warstw  $\text{SiO}_x$ .

W przypadku metody PECVD, wykorzystywana jest reakcja pomiędzy  $\text{SiH}_4$  i  $\text{N}_2\text{O}$  i skład tych gazów, jak wskazuje Rys. 4, silnie wpływa na stechiometrię warstwy i jej współczynnik załamania. Zastosowano gaz  $\text{N}_2\text{O}$  zamiast tlenu w celu uzyskania reakcji heterogenicznej. O jednorodności warstwy decyduje ciśnienie gazów. Wzrost temperatury podłoża zwiększa szybkość reakcji i wpływa na naprężenia powstające w warstwie. Przyjęto następujące warunki osadzania warstw: temperaturę podłoża  $400^\circ\text{C}$ , ciśnienie

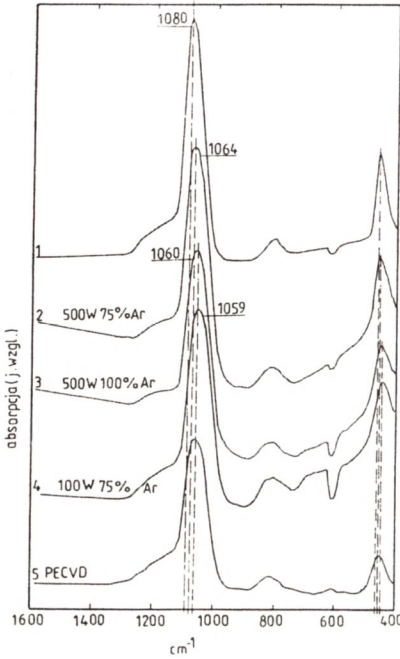


**Rys.4.** Zależność współczynnika załamania warstw  $\text{SiO}_x$  osadzanych metodą PECVD od stosunku objętości gazów  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ .

**Fig.4.** Dependence of refractive index of  $\text{SiO}_x$  layers deposited by PECVD method on the ratio of  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  volumetric.



nie gazów w komorze 1,7 Pa, stosunek zawartości  $N_2O$  do  $SiH_4$  równy 4,67 przy ich czystości 5N, odległość pomiędzy elektrodami 4 cm przy częstotliwości generatora 13,56 MHz. W tych warunkach po 30 min osadzania uzyskano warstwę o grubości 130 nm i współczynniku załamania światła 1,45 (Rys.4).



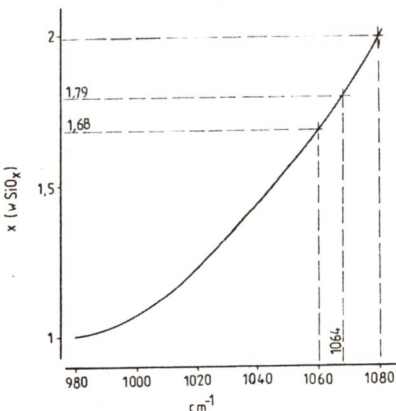
**Rys.5.** Widma absorpcji w podczerwieni warstw  $SiO_x$  otrzymanych różnymi metodami:

- 1 - termiczne utlenienie krzemu w suchym tlenie,
- 2 - rozpylanie katodowe  $P = 500$  W,  $p = 0,6$  Pa, 75% Ar, 25%  $O_2$ ,
- 3 - rozpylanie katodowe  $P = 500$  W,  $p = 0,6$  Pa, 100% Ar,
- 4 - rozpylanie katodowe,  $P = 100$  W,  $p = 0,6$  Pa, 75% Ar, 25%  $O_2$ ,
- 5 - PECVD.

**Fig.5.** Infrared absorption spectra of the  $SiO_x$  layers deposited by diferent methods:

- 1 - thermal oxidation of the Si in dry oxygen,
- 2 - sputtering of a quartz target,  $P = 500$  W,  $p = 0,6$  Pa, 75% Ar, 25%  $O_2$ ,
- 3 - sputtering of quartz target,  $P = 500$  W,  $p = 0,6$  Pa, 100% Ar,
- 4 - sputtering of quartz target,  $P = 100$  W,  $p = 0,6$  Pa, 75% Ar, 25%  $O_2$ ,
- 5 - PECVD.

Jak pokazuje Rys.5, uzyskane tą metodą warstwy są warstwami typu  $SiO_x$  o ułamku molowym  $x$  bliskim 1,68. Zależność pomiędzy parametrem  $x$ , a intensywnością absorpcji w podczerwieni pokazano na Rys.6. Jak wynika z Rys.5-6 różnice w wartościach parametrów  $x$  nie przekraczają 15%.

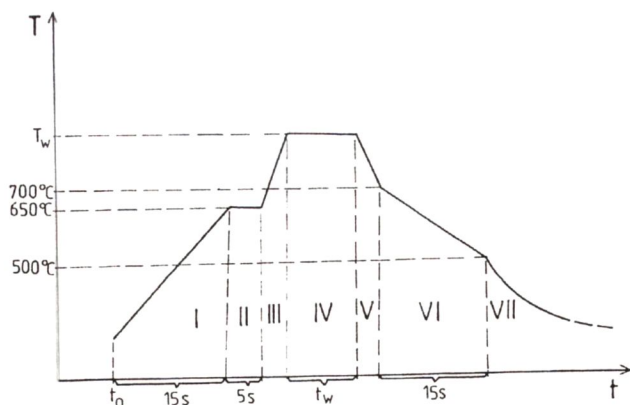


Oba rodzaje warstw ochronnych poddano procesowi wygrzewania impulsowego. Zmiany temperatury w funkcji czasu, charakterystyczne dla tego typu procesów, przedstawiono na Rys.7. Tak modelowany proces eliminuje powstawanie szoku termicznego i naprężeń, które mogłyby po-

**Rys.6.** Zależność ułamka molowego  $x$  dla warstw  $SiO_x$  od położenia piku absorpcji w podczerwieni [14].

**Fig.6.** Dependence of mol fraction for  $SiO_x$  layers on IR absorption peak position [14].



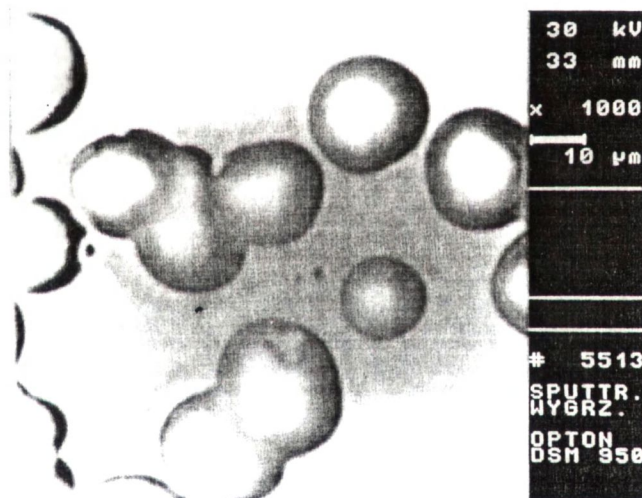


**Rys.7.** Przebieg procesu termicznego wygrzewania impulsowego.

**Fig.7.** Temperature variations in time for rapid thermal processes.

wstawać przy zbyt szybkim studzeniu. W zakresie temperatur powyżej 800 °C przy nadmiernie dużych szybkościach zmian temperatury, powstawały w płytkach GaAs pasma poślizgowe osiągające rozmiar średnicy płytki. Przy szybkościach poniżej 100 °C/s pasma poślizgowe zanikają, nie wpływając na spójność warstwy ochronnej. Szybkości zmian temperatury w etapach III i V mają istotne znaczenie dla jakości warstw ochronnych.

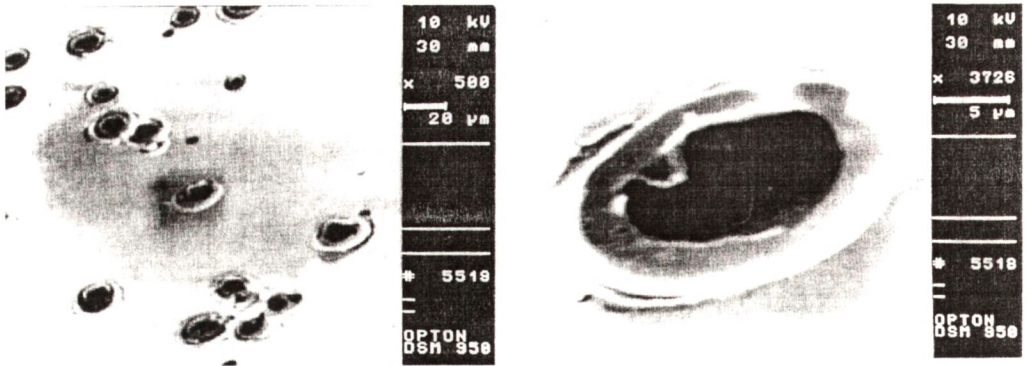
Proces wygrzewania prowadzono w czystym argonie przepływającym przez komorę roboczą z szybkością 1 l/min.



**Rys.8.** Obraz uszkodzeń jednowarstwowego pokrycia  $\text{SiO}_x$  wytworzonego metodą rozpylania katodowego, po wygrzewaniu impulsowym,  $P=500$  W,  $T=950$  °C,  $t=20$  s.

**Fig.8.** SEM image of an  $\text{SiO}_x$  surface after RTP annealing at  $P=500$  W,  $T=950$  °C,  $t=20$  s.

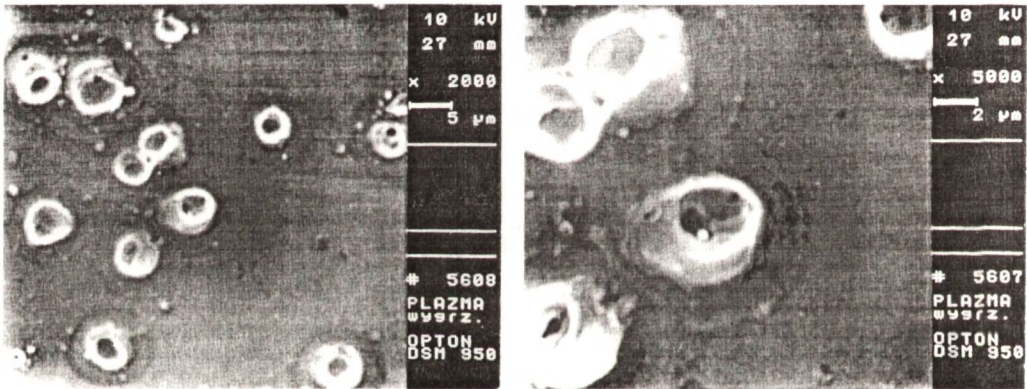
Odporność warstw ochronnych na obróbkę termiczną badano za pomocą skaninowego mikroskopu elektronowego. W temperaturach powyżej 900 °C stwierdzono powstawanie uszkodzeń w postaci jamek, obejmujących całą grubość warstwy o kształcie jak na Rys. 8 i 9 wskazującym na erupcyjne działanie par arsenu wyzwalającego



**Rys.9.** Obraz uszkodzeń jednowarstwowego pokrycia ochronnego  $\text{SiO}_x$  wykonanego metodą rozpylania katodowego po wygrzewaniu impulsowym  $P=500 \text{ W}$ ,  $T=950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ .

**Fig.9.** SEM image of sputtered  $\text{SiO}_x$  surface after RTP annealing at  $P=500 \text{ W}$   $T= 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ .

nych z powierzchni płytki GaAs. Interesujący jest fakt, że powstające uszkodzenia mają mniejsze średnice i były mniej liczne w przypadku warstw wytwarzanych metodą PECVD (Rys.10).

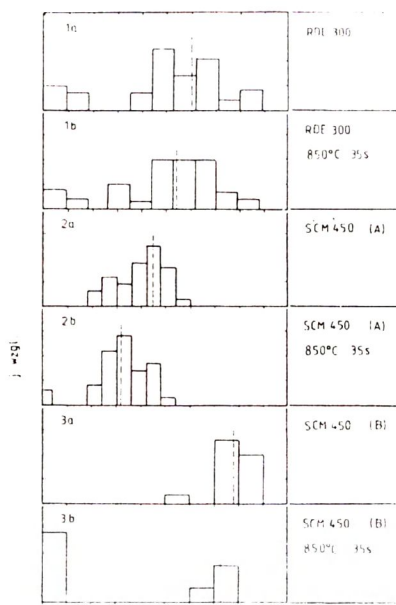


**Rys.10.** Obraz uszkodzeń pokrycia ochronnego  $\text{SiO}_x$  wykonanego metodą PECVD po wygrzewaniu impulsowym w  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  przez  $t = 20 \text{ s}$ .

**Fig.10.** SEM image of an  $\text{SiO}_x$  layer, deposited by PECVD method, after RTP annealing at  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ .

Warstwy ochronne obu rodzajów poddano badaniom na przebicie elektryczne. Okazało się, że w przypadku warstw wytwarzanych metodą PECVD uzyskano wyższe wartości napięć przebicia elektrycznego (Rys.11) niż w przypadku warstw wytwarzanych w procesie rozpylania katodowego. Zdecydowanie korzystniejszą wydaje się metoda PECVD, na co wskazują małe różnice pomiędzy wartościami napięć przebicia elektrycznego przed i po wygrzaniu płytki oraz różnice rozmiarów





**Rys.11.** Liczba struktur typu MIS wykazujących przebicie elektryczne warstwy  $\text{SiO}_x$  w zależności od natężenia pola elektrycznego:

- metoda PECVD,
- metoda rozpylania katodowego jednoetapowego o mocy 500 W,
- metoda rozpylania katodowego w dwóch etapach: a- próbki nie wygrzewane, b- próbki wygrzewane w  $T=850^\circ\text{C}$  w czasie 35 s.

**Fig.11.** Number of a MIS capacitors damaged by electric breakdown of a  $\text{SiO}_x$  dielectric layer:

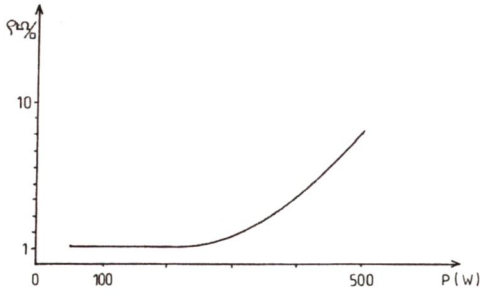
- PECVD method,
- single step sputtering ( $P=500\text{ W}$ ),
- two steps sputtering: a- as deposited, b- annealed at  $T=850^\circ\text{C}$  w czasie 35 s.

i gęstości powstających po wygrzewaniu defektów (Rys. 8, 9 i 10). W przypadku warstw wytwarzanych za pomocą rozpylania katodowego po wygrzewaniu wzrasta znacznie gęstość przebiec (Rys.11).

Najważniejszą oceną jakości i skuteczności działania warstwy ochronnej jest wysoka aktywacja elektryczna zaimplantowanego krzemu, mierzona przewodnością implantowanej warstwy po wygrzewaniu impulsowym. Pomiary przewodności wykonano dla warstw GaAs implantowanych przy różnej dawce Si wynoszącej od  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> do  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> i wygrzewanych przy zastosowaniu obu rodzajów warstw ochronnych. Warunki wygrzewania zmieniano poprzez zmianę temperatury i czasu wygrzewania.

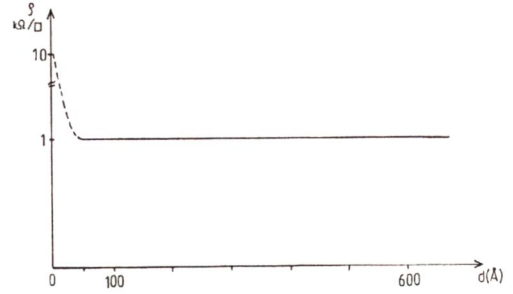
W przypadku osadzania warstwy ochronnej przez rozpylanie katodowe, zbadano w jaki sposób zmienia się rezystywność warstwy implantowanej w zależności od mocy wyładowania i ciśnienia gazów. Okazuje się, że rezystywność warstwy szybko rośnie przy rosnącej mocy wyładowania (Rys.12). Wynika stąd wniosek, że w celu osiągnięcia małej rezystywności warstwy implantowanej należałoby stosować małe moce wyładowania - poniżej 200 W, co jednak bardzo wydłużałoby czas wzrostu warstwy ochronnej. W związku z tym przeprowadzono próby wzrostu warstwy ochronnej w dwóch etapach przy dwóch poziomach mocy, najpierw poniżej 200 W, a następnie powyżej, co znacznie skracało czas wzrostu warstwy. Jak wynika z Rys.13 przy mocy wyładowania 100 W i grubości warstwy ochronnej powyżej 50 Å, rezystywność warstwy implantowanej osiąga minimalną ustaloną wartość. Wystarczy zatem ograniczyć wzrost grubości do kilkudziesięciu nanometrów przy zredukowanej





**Rys.12.** Zależność rezystywności wygrzewanych impulsowo warstw GaAs pod pokryciem wykonanym metodą rozpylania katodowego, od mocy wyładowania podczas nanoszenia pokrycia. Implantacje dawką jonów krzemu  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Ciśnienie przy nakładaniu warstwy  $p = 1.3$  Pa.

**Fig.12.** Sheet resistance of initially semi-insulating GaAs implanted with Si ions as a function of discharge power during deposition of SiO<sub>x</sub> protective layer. Si - ion dosed  $\sim 3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Gas phase pressure  $p = 1.3$  Pa.



**Rys.13.** Zależność rezystywności wygrzewanych impulsowo warstw GaAs pod pokryciem dwuwarstwowym, wykonanym metodą rozpylania katodowego, od grubości pierwszej warstwy. Implantacje dawką jonów krzemu  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Moc przy nakładaniu warstwy ochronnej  $P = 100$  W, ciśnienie przy nakładaniu pierwszej warstwy  $p = 1.3$  Pa.

**Fig.13.** Sheet resistance of initially semi-insulating GaAs implanted with Si ions as a function of thickness of the first SiO<sub>x</sub> layer in a protective cap. Dose of silicon ions  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Power  $P = 100$  W, pressure in sputtering chamber  $p = 1.3$  Pa.

mocy wyładowania. Następnie należy stymulować proces wzrostu do osiągnięcia pożądanej grubości warstwy przy znacznie zwiększonej mocy wyładowania  $\sim 500$  W. Korzystając z danych przedstawionych na Rys. 13-14 przyjęto następujący sposób wzrostu warstwy ochronnej:

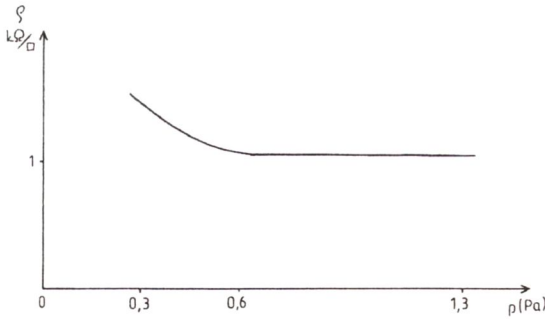
etap I - grubość warstwy 40 nm, moc wyładowania 100 W, ciśnienie gazów 1,3 Pa przy zawartości 25% tlenu,

etap II - grubość 130 nm, moc wyładowania 500 W, ciśnienie gazów 0,6 Pa, również przy zawartości 25 % tlenu.

Zastosowany sposób jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Prawdopodobne wyjaśnienie znacznego wzrostu rezystywności warstwy przypowierzchniowej GaAs przy dużych mocach wyładowania (Rys.12) można oprzeć na fakcie silnego oddziaływania cząstek plazmy [1] o dużej energii. Energia ta wynosi  $\sim 1,2$  keV i powinna wywołać silne zdefektowanie warstwy przypowierzchniowej na znacznej głębokości. Przy mocy 200 W energia ta wynosi 0,7 keV. Zastosowanie większego ciśnienia gazów w tej fazie wzrostu powoduje dalsze zmniejszenie energii cząstek docierających do powierzchni.

Posiadając ustalone warunki wytwarzania warstw ochronnych za pomocą obu metod, przeprowadzono badania wpływu temperatury i czasu wygrzewania na stopień



**Rys.14.** Zależność rezystywności wygrzewanych impulsowo warstw GaAs pod pokryciem dwuwarstwowym, wykonanym metodą rozpylania katodowego, od ciśnienia podczas nakładania pierwszej warstwy przy pomocy  $P=100$  W. Implantacje dawką jonów krzemu  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Grubość pierwszej warstwy  $d = 60$  nm.

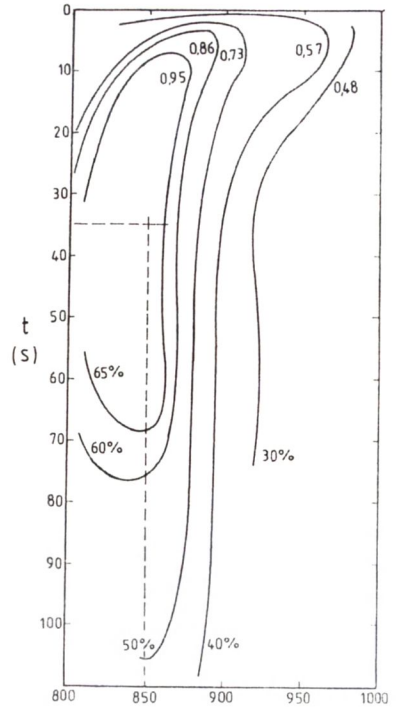
**Fig.14.** Sheet resistance of initially semi-insulating GaAs implanted with Si ions as a function of a pressure in sputtering chamber during deposition of the first SiO<sub>x</sub> layer in a protective cap. Dose of silicon ions  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Thickness of the first layer  $d = 60$  nm.

aktywacji implantowanego krzemu dawkami od  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> do  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 15-20.

W przypadku dawki  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup> i warstw ochronnych wytworzonych metodą PECVD uzyskuje się dużą skuteczność aktywacji przekraczającą 60% dla wygrzewania w temperaturze 850 °C przez ~ 35 s (Rys.15). Dalszemu wzrostowi temperatury wygrzewania towarzyszy spadek skuteczności aktywacji do poziomu 30%, co jest wywołane pogarszaniem się stanu powierzchni warstwy ochronnej, narastającym ze wzrostem temperatury (Rys.10) i czasem wygrzewania. Wygrzewanie w wyższych temperaturach wymaga więc znacznego skracania czasu procesów.

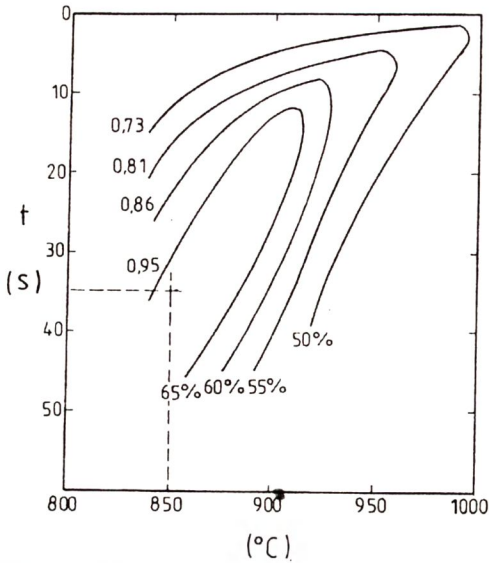
Przy pokryciach z zastosowaniem dwuetapowego nakładania warstwy ochronnej (proces rozpylania katodowego) osiągnąca jest podobna skuteczność aktywacji Si przy temperaturze wygrzewania 850 °C. Z drugiej strony, przy wysokich temperaturach wygrzewania ~ 1000 °C skuteczność ta wynosi 50% dzięki mniejszemu uszkodzeniu warstwy ochronnej.

W celu uzyskania większych wartości koncentracji aktywnego krzemu zbadano warunki aktywacji dla przypadku większych dawek implantowanego krzemu, a mia-



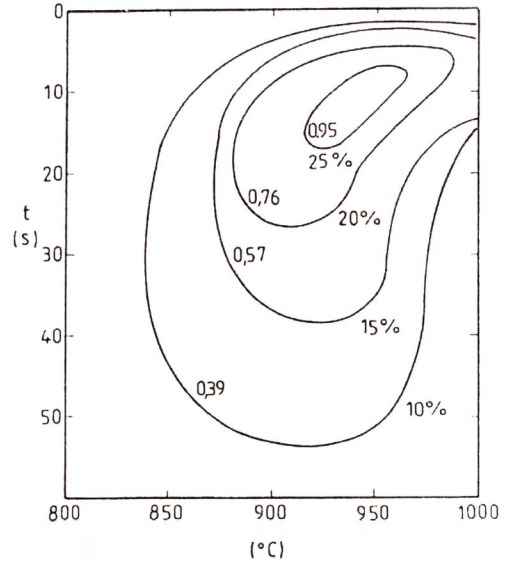
**Rys. 15.** Wykres skuteczności aktywacji implantowanej domieszki w zależności od warunków wygrzewania impulsowego przy pokryciu SiO<sub>x</sub> warstwą naniesioną metodą PECVD. Dawka jonów krzemu  $3 \times 10^{12}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at/cm<sup>2</sup>.

**Fig. 15.** Implanted Si ion activation efficiency in GaAs after RTP annealing under SiO<sub>x</sub> protective cap deposited by PECVD method. Si ion dose  $D = 3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.



**Rys.16.** Wykres skuteczności aktywacji implantowanej domieszki w zależności od warunków impulsowego wygrzewania dla pokrycia dwuwarstwowego naniesionego metodą rozpylania katodowego. Dawka jonów krzemu  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.

**Fig.16.** Implanted Si ion activation efficiency in GaAs after RTP annealing under bilayer SiO<sub>x</sub> protective cap deposited by sputtering method. Si ion dose  $D = 3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.



**Rys.17.** Wykres skuteczności aktywacji implantowanej domieszki w zależności od warunków wygrzewania impulsowego dla pokrycia metodą PECVD. Dawka jonów krzemu  $3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.

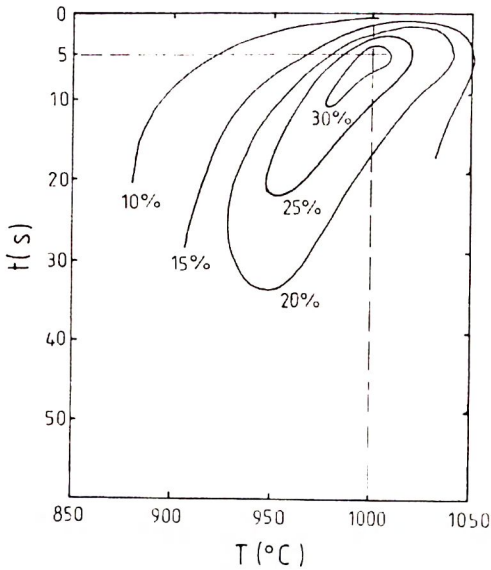
**Fig.17.** Implanted Si ion activation efficiency in GaAs after annealing under SiO<sub>x</sub> protective cap deposited by PECVD method. Si ion dose  $D = 3 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>.

nowicie dla dawki  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Przy pokryciach naniesionych metodą PECVD stopień aktywacji wynosił zaledwie 25 %, po wygrzewaniu w temperaturze 950 °C przez 10 s. W przypadku dwuetapowego wzrostu warstwy ochronnej metodą rozpylania katodowego osiągnięto stopień aktywacji 33%, po wygrzewaniu w temperaturze 1000 °C przez 5 s. Metoda ta daje rezultaty korzystniejsze, zaś Rys.19 pokazuje, w jaki sposób należy dobierać temperaturę i czas wygrzewania, aby dla wzrastającej wartości dawki osiągnąć dostatecznie dużą skuteczność aktywacji. Ograniczeniem wzrostu temperatury i czasu wygrzewania jest odporność warstwy na uszkodzenia, wywołane przez wyzwalone z powierzchni płytki pary arsenu.

Wyniki badań ilustruje najlepiej Rys.20, na którym przedstawiono, jak stopień aktywacji zależy zarówno od dawki Si jak i od sposobu osadzenia warstwy ochronnej oraz temperatury i czasu wygrzewania próbki. Okazuje się, że skuteczność aktywacji szybko maleje ze wzrostem dawki Si. Wzrost skuteczności może być osiągnięty poprzez zastosowanie wyższych temperatur i krótszych czasów wygrzewania.

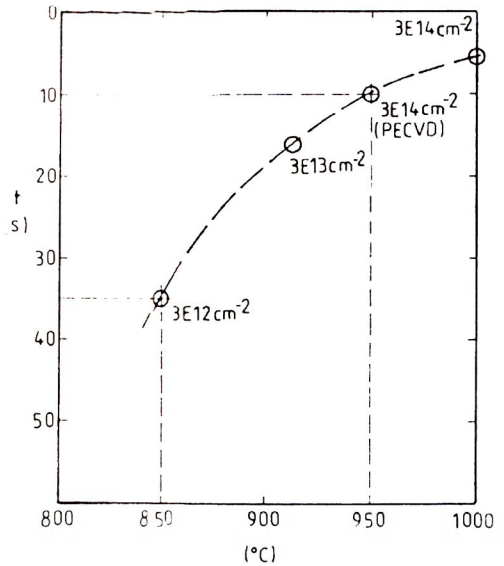
Wyrzykowo zbadano, również rozkład koncentracji głębokich centrów defekto-





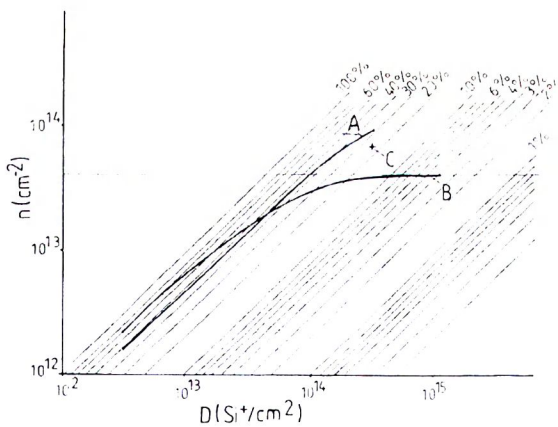
**Rys.18.** Wykres skuteczności aktywacji implantowanej domieszki w zależności od warunków wygrzewania impulsowego dla pokrycia dwuwarstwowego metodą rozpylania katodowego. Dawka jonów krzemu  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

**Fig.18.** Implanted Si ion activation efficiency in GaAs after RTP annealing under bilayer SiO<sub>x</sub> protective cap deposited by sputtering method. Si ion dose  $D = 3 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>.



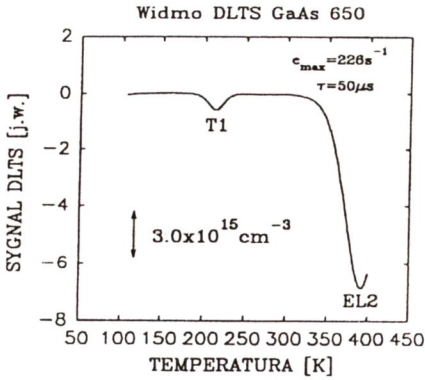
**Rys.19.** Optymalne warunki wygrzewania impulsowego pod pokryciem dwuwarstwowym, wytworzonym metodą rozpylania katodowego oraz wykonanym metodą PECVD dla dawki  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

**Fig.19.** RTP annealing conditions (time, temperature) for best activation of implanted Si ion in GaAs covered SiO<sub>x</sub> protective cap. Si ion dose  $D = 3 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>.



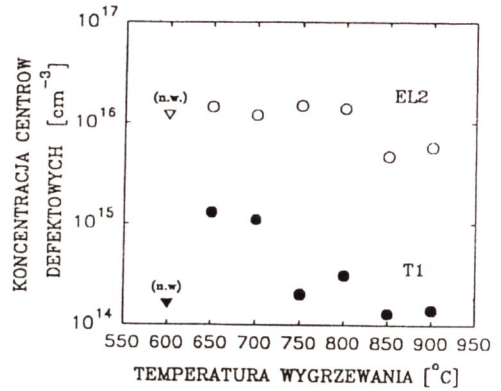
**Rys.20.** Zależność koncentracji nośników ładunku od dawki krzemu w implantowanej warstwie półizolacyjnego GaAs dla różnych warunków wygrzewania impulsowego: A-T=1000 °C, t=5 s, pokrycie dwuwarstwowo, B-T=850 °C, pokrycie dwuwarstwowo, C-T=950 °C, t=10 s, pokrycie PECVD.

**Fig.20.** Sheet electron density obtained for Si implanted GaAs as a function of ion dose for different annealing conditions: A-T=1000 °C, t=5 s, bilayer protective cap, B-T=850 °C, bilayer protective cap, C-T=950 °C, t=10 s, SiO<sub>x</sub> protective cap deposited by PECVD method.



Rys.21. Widma DLTS dla GaAs wygrzewanego w 650 °C.

Fig.21. DLTS spectra for GaAs annealed at temperature of 650 °C.



Rys.22. Koncentracja centrów T1 i centrów EL2 w zależności od temperatury wygrzewania. Trójkąty oznaczają koncentracje w materiale nie wygrzewanym.

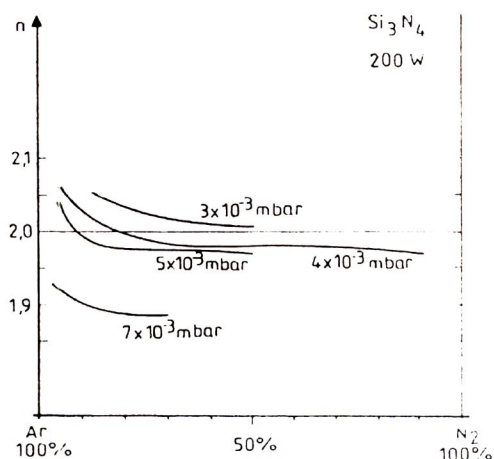
Fig.22. Concentration of T1 and EL2 centers as a function of annealing temperature. Triangles denote the concentrations in non-annealed material.

wych w płytkach GaAs z nałożoną warstwą ochronną przed i po wygrzewaniu [2]. Krysztal, z którego wycięto płytki był domieszkowany krzemem o koncentracji elektronów  $\sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  odpowiadającej tej, jaką stosuje się w kanale tranzystora MESFET po implantacji. Płytkę poddawano wygrzewaniu przez 35 s w temperaturach od 650 do 900 °C w atmosferze argonu przepływającego z szybkością 1 l/m. Próbkę do badań DLTS były w postaci kondensatorów MOS. Widmo DLTS dla płytki GaAs wygrzewanej w 650 °C przedstawiono na Rys.21, z którego wynika obecność defektów EL2 i EL6 (centra T1). Na Rys.22 pokazano w jaki sposób koncentracje obu rodzajów centrów zmieniają się z temperaturą wygrzewania. Wygrzewanie powyżej 850 °C redukuje trzykrotnie koncentrację centrów EL2 związanych z defektami antystrukturalnymi  $\text{As}_{\text{Ga}}$ . Jednocześnie obserwowana jest zmiana energii aktywacji tych centrów w zakresie od  $(0.75 \pm 0.01) \text{ eV}$  do  $(0.55 \pm 0.01) \text{ eV}$ . Energia aktywacji centrów T1 wynosi  $(0.36 \pm 0.01) \text{ eV}$  i nie ulega zmianie ze wzrostem temperatury wygrzewania. Koncentracja tych centrów wzrasta o rząd wielkości po wygrzewaniu w zakresie temperatur 650-700 °C, a następnie maleje do wartości początkowej, równej  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , po wygrzewaniu w temperaturach 850 °C i 900 °C.

### 3.2. Warstwy $\text{Si}_3\text{N}_4$

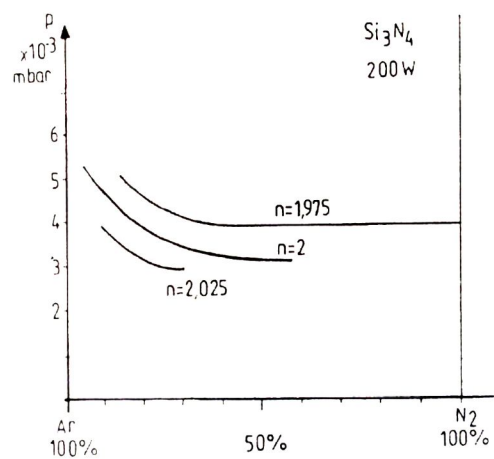
Warstwy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoszono metodą reaktywnego rozpylania katodowego w atmosferze argonu i azotu. Stosowano zmienny skład tych gazów i różne ciśnienia przy mocy wyładowania 200 W. Zależność współczynnika załamania warstw w funkcji tych parametrów pokazano na Rys. 23. Ma on prawie stałą wartość, gdy zawartość

azotu przekracza 50% w zakresie ciśnień  $(3-5)10^{-3}$  mbar. Rys. 24 pokazuje, że możliwe jest uzyskanie prawie stałej wartości współczynnika załamania światła poprzez odpowiedni dobór ciśnienia i składu mieszaniny gazów.



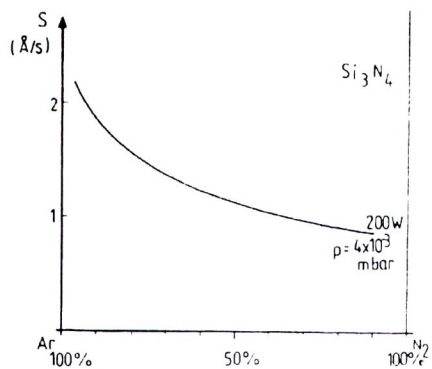
**Rys.23.** Współczynnik załamania światła dla warstwy  $Si_3N_4$  w zależności od składu atmosfery roboczej i jej ciśnienia (metoda rozpylania katodowego).

**Fig.23.** Refractive index of a  $Si_3N_4$  layer as a function of gas phase composition and pressure in sputtering chamber.



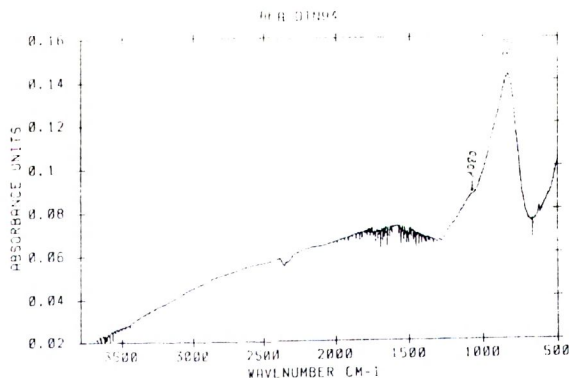
**Rys.24.** Współczynnik załamania światła dla warstwy  $Si_3N_4$  w funkcji składu atmosfery roboczej i jej ciśnienia (metoda rozpylania katodowego).

**Fig.24.** Refractive index of a  $Si_3N_4$  layer as a function of gas phase composition and pressure in sputtering chamber.



**Rys.25.** Szybkość osadzania warstw  $Si_3N_4$  w zależności od atmosfery roboczej (metoda rozpylania katodowego).

**Fig.25.** Deposition rate of  $Si_3N_4$  layer as a function of gas phase composition in sputtering chamber.



**Rys.26.** Widma absorpcji w podczerwieni warstw  $Si_3N_4$  osadzanych metodą rozpylania katodowego  $P=200$  W, 50% Ar, 50%  $N_2$ ,  $p=0.3$  Pa,

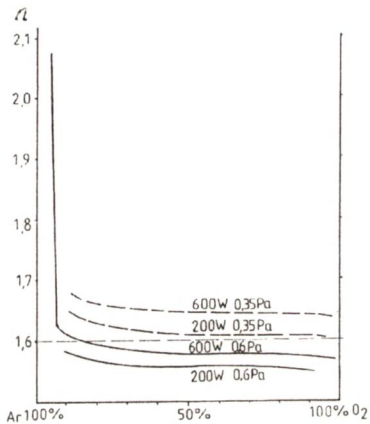
**Fig.26.** IR absorption spectrum of  $Si_3N_4$  layer deposited by sputtering method ( $P=200$  W, 50% Ar, 50%  $N_2$ ,  $p=0.3$  Pa).



Badano również wpływ składu mieszaniny gazów przy jej określonym ciśnieniu na szybkość osadzania warstw (Rys. 25). Zmierzono widma absorpcji w podczerwieni dla szeregu próbek wykonanych w różnych warunkach ich osadzania (Rys. 26). Przyczepność warstw do podłoża była niewystarczająca, zaś ich struktura niestabilna wskutek naprężeń niedopasowania pomiędzy podłożem a warstwą. Być może dalsze próby z podgrzewaniem podłoża podczas osadzania mogłyby wyeliminować obserwowane pękanie warstw i ich odpadanie od podłoża. Ze względu na ograniczone możliwości czasowe, określone przez termin zakończenia badań, nie było możliwe przeprowadzenie dalszych eksperymentów.

### 3.3. Warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{AlN}$

Badania warstw ochronnych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{AlN}$  miały zakres bardzo ograniczony. Pierwotnym zamierzeniem było szczegółowe zbadanie sposobu wytwarzania oraz właściwości warstw o składzie  $\text{Al}_x\text{SiO}_{1-x}$  jak i warstw  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z dodatkiem  $\text{Al}$ . Jak wynika z literatury światowej dodanie atomów  $\text{Al}$  przy wytwarzaniu warstw  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$  znacznie zwiększa odporność tych warstw na szoki wysokotemperaturowe, występujące w wysokich temperaturach koniecznych do uzyskania dużej skuteczności aktywacji implantowanych domieszek. W związku z tym



**Rys.27.** Współczynnik załamania światła dla warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzanych metodą rozpylania katodowego w zależności od składu atmosfery roboczej dla różnych mocy wyładowania i ciśnień.

**Fig.27.** Refractive index of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer deposited by sputtering method as a function of gas phase composition for different discharge powers and pressures.

podjęto w etapie wstępnym próby dodawania  $\text{Al}$  do atmosfery tlenowo-argonowej. Rys. 27 wskazuje, że powyżej 10%  $\text{O}_2$  uzyskuje się prawie stałą wartość współczynnika załamania światła dla warstw osadzanych przy stałej wartości ciśnienia gazów i stałej mocy rozpylania. Wartość tego współczynnika może być zmieniana w granicach 1,55-1,65 i różni się od wartości 1,76 dla czystego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otrzymywane warstwy charakteryzowały się silnym zdefektowaniem, które może być spowodowane uwalnianiem się arsenu z powierzchni płytki  $\text{GaAs}$ . Mechaniczne właściwości warstw były niekorzystne i na podstawie bardzo nielicznych prób wstępnych trudno jest ocenić ich użyteczność.

### PODSUMOWANIE

1. Opracowano technologie warstw ochronnych typu  $\text{SiO}_x$  osadzanych za pomocą metod PECVD oraz reaktywnego rozpylania katodowego. Stwierdzono, że ta ostatnia

metoda w postaci dwuetapowego wzrostu warstwy pozwala na uzyskanie większej skuteczności procesu aktywacji krzemu implantowanego do podłoża z GaAs.

2. Określono warunki procesu impulsowego wygrzewania umożliwiające uzyskanie możliwie dużych koncentracji implantowanego krzemu. Wygrzewanie to stosowane jest do warstw implantowanych przy znacznie większych niż zazwyczaj dawkach Si, co umożliwia osiągnięcie wysokiej koncentracji nośników ładunków, przy niższej skuteczności procesów aktywacji.

3. Polepszenie skuteczności aktywacji elektrycznej implantowanej domieszki wymaga zastosowania warstw o większej odporności na działanie wysokich temperatur (możliwość wydłużenia czasu impulsu grzejnego) i z tego względu celowe są dalsze prace nad technologią warstw  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ .

Uzyskane wyniki znalazły zastosowanie przy opracowaniu w ITME technologii tranzystora MESFET.

## PODZIĘKOWANIE

Pragnę podkreślić ogromny wkład kierowanego przeze mnie zespołu w realizację tego tematu. Na szczególne wyróżnienie zasługuje mgr inż. Grzegorz Gawlik jako główny wykonawca i autor wielu pomysłów, z których niektóre zostały opatentowane.

Praca wykonana w ramach grantu nr 80336 90 01 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Benon J.L. et al.: Carbon reactions in reactive ion etched silicon. *J. Electron. Mater.* 1991, 20, 9
- [2] Kamiński P., Gawlik G., Kozłowski R.: Deep levels in rapid thermal annealed GaAs. *Mater. Sci. and Engin.* B28, 1994, 439
- [3] Peatron S.J.: Ion implantation in GaAs. *Solid State Phenomena* 1&2, 1988, 247
- [4] Nakamura M. et al.: Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides ( $\text{SiO}_x$ ). *Solid State Comm.* 50, 1984, 1079
- [5] Kember P.N.: Plasma deposition of insulator for III-V integrated circuit technology. *Short cours notes - Univ. of Leeds*
- [6] Reinberg A.R.: Plasma deposition of inorganic silicon containing films. *J. Electron Mater.*, 8, 1979, 345
- [7] Heitmann W.: Properties of evaporated  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , and  $\text{TiO}_2$  films. *Appl. Optics*, 10, 1971, 2685
- [8] Bindall A. et al: A process simulation model for silicon ion implantation in undoped, LEC-Grown GaAs. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1989, 2412
- [9] Vanasupa L.S. et al.: Modeling activation of implanted Si in GaAs. *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1991, 2134

- [10] Yu S. et al.: A model of Si diffusion in GaAs based on the effect of the Fermi level. J.Appl.Phys., 66, 1989, 2952
- [11] Kłós A.: Opracowanie metody selektywnej implantacji krzemu do GaAs i aktywacji dawki jonów z zakresu  $10^{13}$  -  $10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ , pod kątem uzyskania maksymalnej koncentracji nośników w domieszkowanej warstwie. Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej. Warszawa ITME; 1992
- [12] Ohkubo N. et al.: Thermal conversion of semi-insulating GaAs in high-temperature annealing. J.Appl.Phys. 73, 1993, 615
- [13] Lee J.L. et al.: The effects of point defects on the electrical activation of Si - implanted GaAs during rapid thermal annealing. IEEE Trans.Electron Devices 32, 1992, 176
- [14] Rosiński W.: Impulsowe wygrzewanie implantowanego GaAs. Sprawozdanie z projektu badawczego nr 8 033 691 01 Warszawa: ITME 1991

## RAPID THERMAL ANNEALING OF IMPLANTED GALIUM ARSENIDE

### Summary

Two technologies of  $\text{SiO}_x$  protective layers by PECVD and reactive sputtering methods were worked out. Satisfactory electrical activity of silicon implanted to GaAs wafers at temperature od 850 °C were obtained. Thermal pulses of 35 s were used. The electrical activity is falling down with growing temperature due to formation of pin-holes, to limit this effect duration of pulse must be appreciably reduced. Further work on layers of better thermal resistance should be continued.

## ИМПУЛЬСНЫЙ ОТЖИГ ИМПЛАНТИРОВАННОГО АРСЕНИДА ГАЛИЯ

### Краткое содержание

Были освоены два типа технологий получения защитных слоёв  $\text{SiO}_x$  - методом RECVD и методом реактивного напыления, позволяющих получить высокую электрическую активность кремния, имплантированного в пластинки GaAs после импульсной термообработки при температуре 850 °C. Использовались тепловые импульсы длительностью 35 s. Электрическая активность уменьшается с ростом температуры из-за формирования микроканалов, для ограничения этого эффекта импульс должен быть заметно сокращен. Дальнейшая работа над слоями с лучшим тепловым сопротивлением должна быть продолжена.