

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 533.9:537.52

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В УСЛОВИЯХ СТРУЙНОГО ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДА В ВАКУУМЕ

© 2009 г. Е. В. Калашников, канд. физ.-мат. наук; С. Н. Калашникова

Научно-исследовательский институт комплексных испытаний оптико-электронных приборов и систем, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.

E-mail: evk5577@yandex.ru

Описан способ получения тонких слоев материала путем ионного легирования предварительно очищенной подложки в условиях струйного диафрагменного разряда в вакууме в магнитогазодинамическом режиме с электромагнитным способом ускорения полученных продуктов разряда. В качестве примера рассмотрена имплантация ионов углерода и фтора в поверхностный слой подложки из монокристаллического кремния с энергией ионов  $E_i = 37,4$  кэВ. На основании анализа рентгеноэлектронных спектров показано, что легированный слой содержит помимо химических элементов из состава материала подложки (кремний Si 2p с энергией связи 99,5 эВ) химические элементы из плазмообразующего материала диафрагмы (углерод C 1s с энергией связи 285 эВ и фтор F 1s с энергией связи 686 эВ) с плавным уменьшением их атомной концентрации при увеличении расстояния от поверхности.

*Ключевые слова:* ионное легирование, струйный диафрагменный разряд, магнитогазодинамический режим, плазменная имплантация.

Коды OCIS: 350.3850; 350.5400

Поступила в редакцию 11.03.2009

### Введение

В современном оптическом материаловедении для изменения свойств поверхности материала используют различные методы, в частности, ионную имплантацию в вакуумных условиях. Метод ионной имплантации основан на использовании специальных источников ионов. В источнике создается полностью ионизированная плазма, затем с помощью ионно-оптических систем ионы вытягиваются из плазмы и ускоряются до энергии в диапазоне 1–500 кэВ. Ускоренные ионы внедряются в поверхность подложки на глубину порядка 1 мкм.

Например, известны способы получения тонких слоев материала путем ионного легирования [1], где для формирования легированного слоя в изделии в высокоскоростной поток плазмы (рабочую среду) вводят газообразные легирующие добавки (азот, углеводородные газы, цианиды). С целью формирования мощных плазменных

струй используют импульсный плазмотрон. При длине межэлектродного зазора 200 мм и напряженности электрического поля 400 кВ/м плазменная струя имеет температуру 15 000–30 000 К и скорость около 5 км/с. Управление временем воздействия плазменного импульса и его энергетическими характеристиками осуществляется изменением емкости конденсаторов, напряжения на обкладках конденсаторной батареи, индуктивности в цепи разряда, расстояния до поверхности изделия и изменением размера активного пятна взаимодействия плазменной струи с поверхностью изделия. В частности, в результате такой импульсно-плазменной обработки на поверхности изделий из сплава на основе железа формировался упрочненный легированный слой с включением оксидов с повышенным содержанием кислорода в качестве легирующей добавки [1].

К недостаткам этого способа получения легированного слоя относится ограничение макси-

мальной скорости плазменного потока до 7 км/с, а следовательно, и энергии ионов легирующих добавок при имплантации. Это уменьшает максимальную глубину внедрения ионизированных атомов в твердотельную подложку при легировании. Выбор легирующих добавок ограничен газообразными соединениями. Проблема равномерного распределения легирующего материала по сечению струи не решена, вследствие этого не решена проблема однородности химического состава легированного слоя по площади. Затруднена точная дозировка имплантируемого элемента.

При исследованиях процессов плазменной имплантации авторами данной работы было впервые показано, что в найденных специальных условиях струйного диафрагменного разряда (СДР)\* в вакууме в магнитогазодинамическом (МГД) режиме возможно получать сверхвысокие (до 50 км/с и выше) скорости вещества при одновременном обеспечении его пространственной однородности по сечению плазменной струи и строго определенного элементного и ионного состава. Эти условия обеспечивают эффективное внедрение в подложку ускоренных ионов из практически любых веществ с точной дозировкой имплантата в поверхностном слое подложки.

### Экспериментальная установка и методика испытаний

Для формирования струйного диафрагменного разряда в магнитогазодинамическом режиме течения струй плазмы на межэлектродном промежутке была использована экспериментальная установка, аналогичная описанной в работе [4]. Параметры разрядного контура, где в качестве электрической нагрузки использовали СДР, определяли на основе электротехнического расчета и проверяли в режиме короткого замыкания. Основные параметры плазменного потока СДР, истекающего из отверстия диафрагмы, определяли расчетом. Исходная система уравнений магнитной газодинамики для одножидкостной модели [5] при расчете параметров плазмы СДР была дополнена уравнением переноса излучения и включала уравнения непрерывности, движения, энергии, состояния, переноса излуче-

\* Здесь и далее, струйный диафрагменный разряд (СДР) – это электрический разряд через отверстие в плазмообразующей пластине (диафрагме) по истекающим из отверстия продуктам световой эрозии внутренней стенки отверстия в диафрагме между кольцевыми электродами [например, 2, 3].

ния, уравнения Максвелла, закон Ома с учетом движения плазмы.

Плазменный поток, истекающий из отверстия диафрагмы как расходного сопла, ускорялся до сверхзвуковой скорости за счет воздействия осевой газодинамической силы и затем до требуемых значений скорости – электромагнитным способом на промежутке диафрагма–кольцевой электрод.

В частности, требуемую скорость потока плазмы СДР за счет электромагнитного механизма ускорения достигали выбором значения тока разряда с учетом перепада магнитного давления плазмы у кольцевого электрода по сравнению с давлением вблизи отверстия в диафрагме, используя эффект магнитного насоса для токопроводящей жидкости. Практически это осуществляли подбором амплитуды  $I_0$  тока разряда и величины  $R/r_{\text{отв}}$  – отношения радиуса отверстия в кольцевых электродах  $R$  к радиусу отверстия в плазмообразующей диафрагме  $r_{\text{отв}}$ .

При этом результирующую скорость  $V_{\text{струи}}$  плазменного потока вдоль оси находили из соотношения

$$V_{\text{струи}} = V^{\text{ТД}} + \Delta V^{\text{ЭМ}}, \quad (1)$$

где  $V^{\text{ТД}} = C_{\text{кр}} \{ [2/(\gamma - 1)] [1 - (P_{\text{вак}}/P_{\text{отв}})^{(\gamma-1)/\gamma}] \}^{1/2}$  – составляющая скорости потока плазмы за счет действия осевой газодинамической силы,  $C_{\text{кр}} = C_{\text{отв}} (P_{\text{вак}}/P_{\text{отв}})^{(\gamma-1)/2\gamma}$  – скорость звука в критическом сечении отверстия,  $C_{\text{отв}} = (\gamma P_{\text{отв}}/\rho_{\text{ос}})^{1/2}$  – скорость звука в среднем сечении отверстия,  $\gamma = c_p/c_v = 1,25$  – постоянная адиабаты с учетом энергии ионизации плазмы,  $P_{\text{вак}}$  – давление в вакуумной камере,  $P_{\text{отв}} = (1 + \gamma)P_{\text{кр}}$  – проталкивающее давление в центре отверстия диафрагмы,  $\Delta V^{\text{ЭМ}} = \mu_0 i^2 (4\pi\omega)^{-1} \ln(R/r_{\text{отв}})$  – скорость потока плазмы за счет действия осевой электромагнитной силы,  $\mu_0 = 1,257 \times 10^{-6}$  Гн/м,  $i$  – ток разряда,  $\omega$  – средняя скорость уноса массы плазмообразующего материала диафрагмы,  $\rho_{\text{ос}}$  – плотность плазмы на оси потока,  $\Delta h_{\text{ос}}$  – удельная энтальпия плазмы на оси потока,  $P_{\text{кр}}$  – давление в критическом сечении.

Плотность потока плазмы СДР на оси  $\rho_{\text{ос}}$  определяли из соотношения

$$\rho_{\text{ос}} = \gamma P_{\text{магн}}/\Delta h_{\text{ос}}(\gamma - 1), \quad (2)$$

где  $\gamma = c_p/c_v = 1,25$  – постоянная адиабаты с учетом энергии ионизации плазмы,  $P_{\text{магн}} = (80p)^{-1}(0,2i/r_{\text{отв}})^2$  – давление, обусловленное магнитным полем тока разряда,  $\Delta h_{\text{ос}} = 2100i^{0,44}/(0,9r_{\text{отв}})^{0,66}$  – удельная энтальпия плазмы на оси потока.

Для осуществления процесса ионизации и ускорения потока амплитуду тока  $I_0$  разряда на стадии МГД-режима выбрали из условия

$$I_0 > (7,1 \times 10^4) l_{\text{отв}}^{1,4} / r_{\text{отв}}^{1,4} (1 + r_{\text{отв}} / 2l_{\text{отв}}), \quad (3)$$

где  $l_{\text{отв}}$  – длина отверстия в плазмообразующей диафрагме. Это обеспечивает получение ионов из выбранного плазмообразующего материала диафрагмы с энергией, выше энергии распыления подложки и достаточной для реализации процесса имплантации ионов в подложку.

Среднюю скорость уноса массы  $\omega$  для МГД-режима рассчитывали по формуле

$$\omega = w_{\text{стен}} S_{\text{стен}} f_{\text{стен}}, \quad (4)$$

где  $w_{\text{стен}}$  – скорость разгорания диаметра отверстия диафрагмы,  $S_{\text{стен}}$  – площадь внутренней стенки отверстия в диафрагме,  $f_{\text{стен}}$  – плотность материала стенки (плазмообразующего материала).

Длительность импульса тока разряда  $t_{\text{имп}}$  измеряли осциллографированием с помощью поясов Роговского.

Данные по зависимости глубины распределения концентрации ионов, внедренных в подложку, от энергии ионов  $E_i$  брали из литературных источников, например [6], или находили экспериментально методом электронной спектроскопии [7].

Полная энергия ионов  $E_i$ , падающих на подложку, определялась авторами на основе рассчитанных значений плотности плазмы на оси потока, удельной энтальпии плазмы на оси потока, концентрации  $N_i$  ионов в осевой зоне потока, а также среднего заряда  $z$  плазмы (кратности ионизации ионов) и измеренного емкостными делителями падения напряжения  $U$  на разрядном промежутке по следующей формуле:

$$E_i = (\rho_{\text{oc}} h_{\text{oc}} / N_i) + zeU, \quad (5)$$

где  $e$  – заряд электрона.

Для расчета ионизированного состава многокомпонентной многократно ионизированной плазмы, т. е. концентрации ионов химических элементов и статистической суммы от заряда ионов, использовался численный метод решения системы уравнений Саха совместно с условиями электронейтральности и стехиометрии многокомпонентной плазмы при заданных (измеренных ранее) значениях температуры электронов и электронной концентрации. Для повышения точности базисом служили концентрации ионов каждого элемента, значения которых максимальны для плазмы с заданными температурой и концентрацией электронов [8]. При расчете

статистических сумм “обрезание” суммирования производилось в соответствии с ограничением, накладываемым условием дебаевского экранирования. Расчеты ионизованного ансамбля для плазмы с химическим составом из плазмообразующего материала диафрагмы проводились для осевой и приосевой зон потока.

Для получения потока ионов требуемого химического состава выбирали соответствующий состав плазмообразующего материала внутренней стенки отверстия диафрагмы СДР. Например, использовали графит в качестве внутренней стенки диафрагмы СДР для получения углеродного слоя в поверхностном слое полированной медной подложки.

Для определения ионизированного состава (кратности ионизации) использовали известные зависимости кратности ионизации химических элементов от температуры плазмы [например, 8].

Собственно процесс внедрения ионов в подложку осуществляли после выделения ионов из осевой зоны требуемого элементного состава предварительно ускоренных продуктов струйного диафрагменного разряда в вакууме, например, пространственно. В противном случае помимо требуемого имплантата в поверхностном объеме подложки, а также на ее поверхности могут оказаться загрязнения (ионы, атомы и другие частицы с низкими скоростями, энергиями и др.).

Выбранное авторами пространственное выделение ионов из осевой зоны потока основано на полученной экспериментально зонной структуре плазменных струй диафрагменного разряда в вакууме в МГД-режиме и зависимости пространственного распределения концентрации заряженных частиц от параметров разряда. Фильтрация ионов осевой зоны струи с известным компонентным и ионизационным составом осуществлялась экранированием приосевой зоны и зоны оболочки струи с помощью отсекающих экранов специальной формы, размещенных между кольцевым электродом и подложкой.

После процесса ионной имплантации для получения высококачественного тонкого легированного слоя проводили отжиг легированных структур с устранением радиационных дефектов в материале подложки.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Параметры плазменного потока, истекающего из отверстия диафрагмы, выполненной из политетрафторэтилена (фторопласта марки Ф4),

рассчитанные на основе аппроксимирующих выражений в результате решения исходной системы уравнений радиационной магнитной плазмодинамики, в частности, составили

- скорость струи  $V_{\text{струи}} = 52,5$  км/с,
- плотность плазмы на оси потока  $\rho_{\text{ос}} = 4 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>,
- удельная энтальпия плазмы на оси потока  $\Delta h_{\text{ос}} = 1270$  кДж/г,
- давление в критическом сечении  $P_{\text{кр}} = 40,5$  МПа,
- давление, обусловленное магнитным полем тока разряда,  $P_{\text{магн}} = 101,9$  МПа,
- средняя скорость уноса массы через осевую зону струи  $\omega_{\text{ос}} = 138$  г/с,
- концентрация ионов в осевой зоне потока  $N_i = 1,2 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,
- средний заряд плазмы  $z = 2,7$ .

Длительность импульса тока разряда, определенная экспериментально с помощью поясов Роговского, составила  $t_{\text{имп}} = 0,05$  мс на уровне 0,1 от максимального значения. Давление в разрядной вакуумной камере, измеряемое вакуумметрами, поддерживалось в диапазоне  $P_{\text{вак}} = 1-10$  Па.

В качестве подложки была выбрана пластина с полированной поверхностью из монокристаллического кремния марки КЭФ4,5 толщиной 0,5 мм и размером 30 мм. Средняя скорость уноса массы плазмообразующего материала (политетрафторэтилен), найденная через взвешивание диафрагмы до и после разряда, составила  $\omega = 221$  г/с. Диафрагма с плазмообразующим веществом была установлена между кольцевыми электродами с диаметром отверстия 40 мм на расстоянии 50 мм от каждого электрода соосно с ними. Подложка была расположена на расстоянии 500 мм от среза диафрагмы, поверхность ее была перпендикулярна плоскости, проходящей через ось разрядного промежутка. Между подложкой и кольцевым электродом (заземленным катодом) на расстоянии 100 мм от кольцевого катода размещался пространственный фильтр – заземленный экран из молибдена с отверстием диаметром 35 мм. При опорном режиме электропитания от емкостного накопителя  $C_0 = 208$  мкФ,  $L_{\text{к}} = 0,8$  мкГн,  $R_{\text{к}} = 12$  мОм при зарядном напряжении  $U_0 = 15$  кВ разряд через цилиндрическое отверстие в диафрагме толщиной 5 мм и диаметром 4,0 мм имел сильноточную стадию длительностью 45 мкс с амплитудой тока 160 кА на 22 мкс от начала разряда. Излучение плазмы разряда позволяло осуществить предварительную световую очистку подложки облученностью

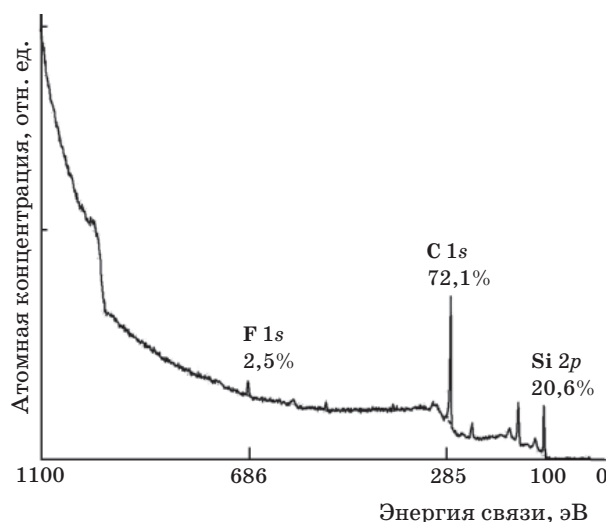
$0,1$  Дж/см<sup>2</sup> в области спектра вакуумного ультрафиолета ( $\Delta\lambda = 0,1-0,2$  мкм). Имплантация ионов углерода и фтора проводилась при среднем заряде плазмы  $z = 2,7$  в течение 0,05 мс в поверхностный слой подложки. Полная энергия ионов  $E_i$  имела значение порядка 37,4 кэВ.

Качество полученных легированных слоев анализировалось на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCA 5400 HP (США) с травлением поверхности образца при анализе растровой ионной пушкой с дифференциальной откачкой, встроенной в спектрометр. Травление осуществляли ионами аргона с энергиями от 500 эВ до 5 кэВ.

На рис. 1 приведен обзорный рентгеноэлектронный спектр химического состава поверхностного слоя на глубине  $264 \pm 5$  нм для подложки из монокристаллического кремния, полученного с помощью описанного способа с плазмообразующей диафрагмой из политетрафторэтилена.

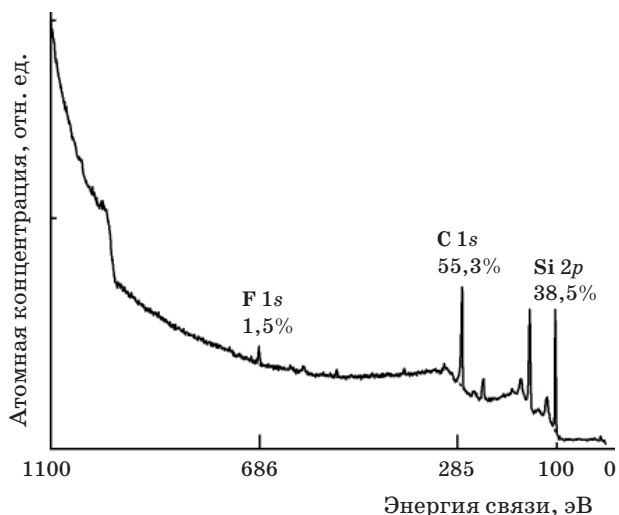
На рис. 2 показан обзорный рентгеноэлектронный спектр химического состава слоя для того же имплантанта на глубине  $504 \pm 5$  нм, полученного с помощью описанного способа ионного легирования.

Детальный анализ всех полученных рентгеноэлектронных спектров подтверждает, что химический состав легированного слоя по всей толщине до 600 нм определяется составом материала подложки (кремний Si 2p с энергией связи



**Рис. 1.** Обзорный рентгеноэлектронный спектр химического состава поверхностного слоя на глубине  $264 \pm 5$  нм подложки из монокристаллического кремния марки КЭФ 4,5.





**Рис. 2.** Обзорный рентгеноэлектронный спектр химического состава поверхностного слоя на глубине  $504 \pm 5$  нм подложки из монокристаллического кремния марки КЭФ 4,5.

99,5 эВ) и имплантантом из плазмообразующего материала диафрагмы (углерод C 1s с энергией связи 285 эВ и фтор F 1s с энергией связи 686 эВ) с плавным уменьшением его атомной концентрации при увеличении расстояния от поверхности. В частности, для углерода с 72,1% на глубине  $264 \pm 3$  нм до 55,3% на глубине  $504 \pm 3$  нм.

Следует отметить важные преимущества предложенного способа ионной имплантации с помощью струйного диафрагменного разряда в МГД-режиме. По сравнению с другими методами введения примеси в твердые тела данный метод позволяет имплантировать любой элемент в любой материал в строго контролируемом количестве. Однородность имплантации по площади подложки обеспечивается высокой пространственной однородностью параметров осевой зоны плазменной струи СДР в радиальном направлении в плоскости размещения подложки. При наличии возможности поперечного перемещения подложки площадь имплантации ограничивается только размерами вакуумной камеры.

Ионы с одинаковой энергией, имплантируемые в подложку, останавливаются в некотором интервале глубин, что обусловлено статистическим разбросом энергетических потерь. При использовании ионов с разными значениями энергий в диапазоне 1,0–50 кэВ возможно получение плоского профиля концентрации по глубине за счет перекрытия областей.

## Заключение

Описан способ получения тонких слоев материала путем ионного легирования предварительно очищенной подложки в условиях струйного диафрагменного разряда в вакууме в магнитогидродинамическом режиме с электромагнитным ускорением полученных продуктов разряда. В качестве примера рассмотрена имплантация ионов углерода и фтора (средний заряд плазмы  $z = 2,7$ ) в течение 0,05 мс в поверхностный слой подложки из монокристаллического кремния марки КЭФ4,5 толщиной 0,5 мм, расположенной ортогонально оси отверстия в плазмообразующей диафрагме. Полная энергия ионов  $E_i$  имела значение порядка 37,4 кэВ. Легированный слой по данным анализа рентгеноэлектронных спектров содержал помимо химических элементов из состава материала подложки химические элементы из плазмообразующего материала диафрагмы. При увеличении расстояния от поверхности установлено плавное уменьшение атомной концентрации легирующих элементов.

Использование предлагаемого способа получения тонких легированных слоев в различных оптических материалах (подложках) из эрозионной плазмы струйного диафрагменного разряда может обеспечить по сравнению с существующими технологиями следующие преимущества:

- высокие скорости процесса легирования при высокой однородности распределения имплантированного вещества по поверхности,
- введение вещества с практически неограниченной растворимостью в твердом состоянии,
- возможность нанесения слоев из трудно испаряемых плазмообразующих веществ,
- отсутствие проблемы адгезии, так как нет поверхности раздела,
- удешевление процесса легирования из-за использования очень малого количества вещества имплантанта,
- простоту методов защиты оптических поверхностей (в виде масок), не требующих обработки ионной бомбардировкой.

Авторы благодарят И.Ю. Дмитриева (ФГУП НИИКИ ОЭП) за внимание и поддержку работы, А.Л. Шахина (РНЦ “Прикладная химия”, Санкт-Петербург) за регистрацию и обработку рентгеноэлектронных спектров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с по-

- мощью плазменных струй // УФН. 2005. Т. 175. № 5. С. 515–544.
2. *Калашников Е.В.* Излучение и проводимость струи плазмы диафрагменного разряда в вакууме // ТВТ. 1995. Т. 33. № 3. С. 339–345.
  3. *Калашников Е.В.* Радиальное распределение давления в струе плазмы сильноточного диафрагменного разряда в вакууме // ТВТ. 1996. Т. 34. № 4. С. 501–505.
  4. *Калашников Е.В., Бедрин А.Г., Рачкулик С.Н., Жилин А.Н., Эльц В.К.* ВУФ-спектры излучения эрозионной плазмы струи сильноточного диафрагменного разряда в вакууме // ТВТ. 2005. Т. 43. № 1. С. 32–38.
  5. *Кролл Н., Трайвеллис А.* Основы физики плазмы: Пер. с англ. / Под ред. Дыхне А.М. М.: Мир, 1975. 525 с.
  6. *Готра З.Ю.* Технология микроэлектронных устройств. Справочник. М.: Радио и связь, 1991. С. 233–239.
  7. *Нефедов В.И., Черепин В.Т.* Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
  8. *Лохте-Хольтгревен В.* Методы исследования плазмы: Пер. с англ. / Под ред. Лукьянова С.Ю. М.: Мир, 1971. 552 с.
-