

# Ionenimplantation in Halbleiter

Von Christian Fritzsche<sup>[\*]</sup>

Die Ionenimplantation ist ein Verfahren zum Einfügen von Fremdatomen in feste Körper, das selbst im Falle kleinsten Mengen und geringster Eindringtiefen große Genauigkeit ermöglicht. Der Grundgedanke ist die Dotierung durch Einschießen beschleunigter Ionen, und das wichtigste Anwendungsgebiet ist die Technologie der Halbleiter-Bauelemente. Die Wirkung der Implantation steht in engem Zusammenhang mit dem gleichzeitig entstehenden Strahlungsschaden und dessen Ausheilverhalten.

## 1. Die Bedeutung der Bestrahlungstechnologien

Verfahren zum Einfügen von Fremdatomen in feste Körper haben grundlegende Bedeutung für die Herstellung von Halbleiter-Bauelementen. Die Verfahren dienen hier der Dotierung, d. h. der Beeinflussung der Leitfähigkeit und des Leitungstyps (p- oder n-Leitung), und die Dotierbarkeit ist eine wesentliche Voraussetzung für die technische Verwendung eines Halbleiters.

In den Anfängen der Halbleitertechnik geschah das Dotieren durch Legieren mit dem Grundmaterial auf dem Wege über eine flüssige Phase. Das Legieren gestattet jedoch keine sonderlich exakte räumliche Begrenzung kleiner p- oder n-leitender Bereiche. Zur Herstellung von Transistoren für hohe Frequenzen mußte man daher die Diffusion als Dotierungstechnik hinzuziehen. Es gelang bald, p-n-Übergänge im Tiefenabstand von etwa 1 µm und, unter Hinzunahme von Maskierungstechniken, auf Flächen von weniger als 10 µm Breite zu erzeugen. Zusammen mit den Eigenschaften der zur Maskierung verwendeten SiO<sub>2</sub>-Schichten bot die Diffusionstechnik auch eine ausgezeichnete Grundlage für die Zusammenfassung vieler Bauelemente zu einer „integrierten“ Schaltung auf einem Halbleiterbaustein. Dies gab der Entwicklung eine neue Richtung: Silicium wurde zum wichtigsten Halbleitermaterial. Die weitere Verkleinerung der Bauelemente und die in diesem Zusammenhang notwendige Verbesserung der Dotierungstechnologie versprachen einen weit größeren technischen Fortschritt als die Bemühungen um die Verwendung anderer Halbleiter mit besseren physikalischen Eigenschaften.

Auch heute, nachdem bereits eine ganze Computer-Zentraleinheit auf einer Halbleiterscheibe untergebracht werden kann, sind die Grenzen der Verkleinerung der Bauelemente noch nicht erreicht. Aber für die Anwendung von Technologien, bei denen kleine Änderungen von Dampfdrücken und hohen Temperaturen die Dotierung beeinflussen, sind die Grenzen bereits unterschritten.

Schon frühzeitig sind Vorschläge gemacht worden, Halbleiter zur präzisen Dotierung mit Ionen oder Elementarteilchen zu bestrahlen. Der Grundgedanke der Ionenimplantation, nämlich die Dotierung durch Einschießen beschleunigter Ionen des Dopmaterials in das Grundmaterial, wurde von Shockley<sup>[1]</sup> schon 1954 in einer Patentanmeldung verwertet. Diese Technik ermöglicht die Beeinflussung der Eigenschaften des Materials in der Nähe der Oberfläche. Für die gleichmäßige Dotierung über große Bereiche ist die Kernumwandlung von Sili-

cium zu Phosphor durch Neutronenbeschuß<sup>[2]</sup> ebenfalls schon frühzeitig vorgeschlagen worden<sup>[3]</sup>. Der Grund für die verzögerte Einführung dieser Bestrahlungstechnologien liegt in der Schwierigkeit des gegenseitigen Abwägens dreier entscheidender Faktoren: Aufwand und Entwicklungsfähigkeit der neuen Methode, Grenzen der bekannten Methoden und wirtschaftlicher Nutzen der erreichbaren Verbesserungen. Für die Ionenimplantation konnte man theoretische Kenntnisse und apparative Entwicklungen aus der Kern- und Elementarteilchenphysik verwerten. Die Einführung des Verfahrens in die Halbleitertechnologie und die Weiterentwicklung der Implantationsanlagen sind parallel verlaufen. Wir wollen daher den Aufbau einer Implantationsanlage gemeinsam mit den sich aus der Technologie ergebenden Anforderungen betrachten.

## 2. Technik und Anwendungsgebiete der Ionenimplantation

Um in einen festen Körper Fremdstoffe durch Ionenimplantation einzubauen, muß man die Fremdstoffe zunächst in einer Ionenquelle ionisieren und dann die Ionen durch ein elektrisches Feld beschleunigen. Von der Ionenquelle und der verfügbaren Beschleunigungsspannung hängen daher die Anwendungsmöglichkeiten und zum großen Teil auch der apparative Aufwand ab. Die Beschleunigungsspannung bestimmt zusammen mit der Ladung eines Ions dessen Energie und damit die Eindringtiefe. Hier ergibt sich aus praktischen Gründen eine Beschränkung. Die Halbleitertechnik ist bereits in so hohem Maße rationalisiert, daß das Verhältnis von Aufwand zu Nutzen einer Implantationsanlage zur Zeit nur in vertretbaren Grenzen bleibt, wenn die Beschleunigungsspannung weniger als 400 kV beträgt. Damit liegt die erreichbare Eindringtiefe fast in allen Fällen unter 1 µm. Das ist nicht viel, doch hat die Ionenimplantation gegenüber dem Einbringen von Fremdstoffen durch Diffusion wesentliche Vorteile. Die Eindringtiefe kann über die Beschleunigungsspannung wesentlich genauer eingestellt werden als durch Konstanthalten von Dampfdrücken und hohen Temperaturen, besonders wenn man sehr kleine Eindringtiefen haben möchte. Temperatur und Dampfdruck – oder an dessen Stelle eine definierte Menge Ausgangsmaterial – bestimmen bei der Diffusion auch die Menge der eindiffundierenden Substanz. Bei der Ionenimplantation bestimmt man die Menge aus der Ladung. Hierin liegt der wichtigste Vorteil. Nach meßtechnischen Gesichtspunkten gewertet, ist das Verhältnis von Ladung zu Masse auch bei schweren Ionen noch groß, so daß bei Mengen, deren exakte Einwaage hoffnungslos wäre, die Messung der

[\*] Dr. C. Fritzsche  
Institut für Angewandte Festkörperphysik der Fraunhofer-Gesellschaft  
Eckerstraße 4, D-7800 Freiburg

Ladung noch problemlos ist. Mit  $1\text{ }\mu\text{A}$  übertragen wir z. B. in  $10\text{ s}$  nur  $3.3 \times 10^{-9}\text{ g}$  Phosphor.

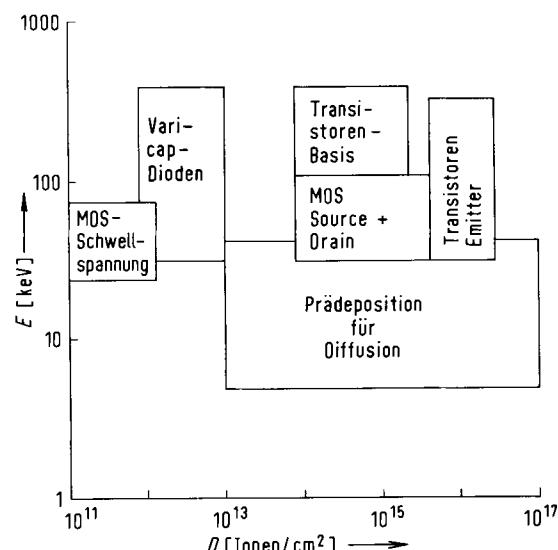


Abb. 1. Dosis- ( $D$ ) und Energiebereiche ( $E$ ) typischer Anwendungen der Ionenimplantation in Halbleiter (modifiziert nach [4]).

Um zu sehen, was dies bezüglich der Implantationsdauer und der Anforderungen an die Ionenquelle bedeutet, betrachten wir zunächst die durch Abbildung 1 erläuterte Verteilung der technologischen Aufgaben nach Energie- und Dosisbereichen. Als Dosis bezeichnet man die Zahl der implantierten Ionen pro  $\text{cm}^2$  der Oberfläche des festen Körpers.

Die geringste Menge an Ionen wird bei der Einstellung der Schwellspannung von MOS-Transistoren<sup>[\*]</sup> implantiert. Da dies zur Zeit eine der wichtigsten Anwendungen der Ionenimplantation ist, soll sie hier kurz erläutert werden. Beim MOS-Transistor wird mit einer vom Halbleiter isolierten Steuerelektrode („Gate“) die Leitfähigkeit in äußerster Nähe der Oberfläche gesteuert. Durchschlagsfestigkeit und Dielektrizitätskonstante der die Steuerelektrode isolierenden Schicht ermöglichen nur eine begrenzte Aufladung, und dies sind unter sicheren Betriebsbedingungen nur  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Elementarladungen pro  $\text{cm}^2$ . Bei dieser Ladung soll aber die Schwellspannung, bei der der Strom durch den Transistor einsetzt, deutlich überschritten sein, d. h. die Dotierung muß  $10^{11}$  bis  $10^{12}$  Atome/ $\text{cm}^2$  betragen. Dabei soll sie auf wenige Prozent genau einstellbar sein. Da der Strom aber nur in einer äußerst dünnen Zone unter der Oberfläche fließt, kommt es hauptsächlich auf die Dotierung bis zu einer Tiefe von höchstens  $100\text{ nm}$  an.

Um die Schwellspannung genau einzustellen, muß man also in geringer Tiefe die Dotierung sehr exakt beherrschen. Man erkennt, daß hierfür die Ionenimplantation eine ideale Technik ist.

Bei den weiteren in Abbildung 1 angegebenen Anwendungsbereichen dient die Ionenimplantation der Herstellung von p-n-Übergängen. Nicht immer genügen dabei die mit Energien unterhalb  $400\text{ keV}$  erreichbaren Eindringtiefen. Aber auch wenn Diffusion erforderlich ist, kann die Implantation gute

[\*] MOS = „Metall Oxide Semiconductor“. Die Anordnung einer metallisch leitenden Schicht und eines Halbleiters, getrennt durch eine isolierende Schicht, unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Kondensator vor allem dadurch, daß mit dem Wechsel des Vorzeichens der Ladung auch der Leitungstyp in der Nähe der Halbleiter-Oberfläche wechselt kann.

Dienste leisten, um zunächst eine genau dosierte Menge des einzudiffundierenden Materials zu deponieren. Weil die implantierten Ionen bei der Diffusion über eine große Tiefe verteilt werden, ist zum Erreichen einer bestimmten Konzentration eine ungewöhnliche hohe Dosis nötig.

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, erfordern die unterschiedlichen Aufgaben Implantationen in einem sehr großen Dosisbereich von  $10^{11}$  bis  $10^{17}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ . Zwischen der Dosis  $D$ , dem Ionenstrom  $I$ , der Zeit  $t$ , der Ionenladung  $q$  und der Fläche  $F$ , in der die Implantation stattfinden soll, besteht die Beziehung

$$D = It/qF$$

Will man eine Dosis von  $10^{14}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  innerhalb einiger Sekunden in eine Fläche von z. B.  $7.5 \times 7.5\text{ cm}^2$  implantieren, so muß hiernach die Ionenquelle einen Strom von etwa  $200\text{ }\mu\text{A}$  liefern. Dies ist eine hohe, aber von einer guten Quelle für einige Ionenarten durchaus erfüllbare Anforderung.

In solchen Quellen werden die Ionen durch Stoß von Elektronen mit Atomen oder mit Molekülen erzeugt, die die zu ionisierenden Atome enthalten. Die Elektronen werden entweder mit hoher Spannung (etwa  $5\text{ kV}$ ) aus einer kalten Kathode abgesaugt (Abb. 2a) oder aus einer Glühkathode emittiert und mit etwa  $70\text{ Volt}$  beschleunigt (Abb. 2b). Die zu ionisieren-

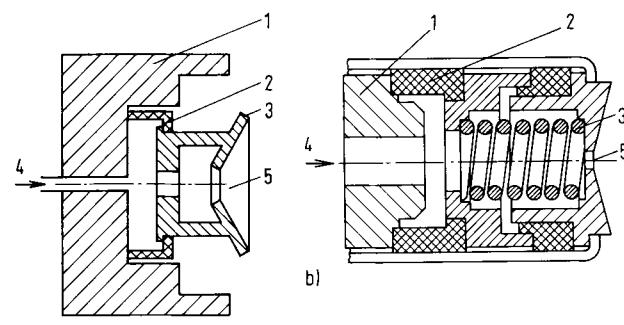


Abb. 2. Ionenquellen a) mit kalter Kathode, b) mit heißer Kathode. 1 Anode, 2 Isolator, 3 Kathode, 4 Gas-Einlaß, 5 Austrittsöffnung für die Ionen.

de Substanz muß gasförmig sein oder bei den in der Quelle erreichbaren Temperaturen mit einem Druck von mindestens  $10^{-2}\text{ mbar}$  verdampfen<sup>[5]</sup>. Ionenquellen, die zur Erzeugung vieler verschiedener Ionenarten verwendet werden sollen, sind daher mit einem kleinen Ofen versehen, aus dem die zu ionisierende Substanz verdampft wird. Auch bevorzugt man in diesem Falle Quellen mit heißer Kathode. Kaltkathoden-Quellen sind robuster und für Produktionszwecke besser geeignet. Der Ionenstrahl wird mit einer Spannung zwischen  $20$  und  $40\text{ kV}$  aus einer Öffnung in der Ionenquelle herausgezogen (extrahiert).

Der Gesamtaufbau einer Implantations-Anlage ist nun anhand von Abbildung 3 leicht zu verstehen. Die Ionenquelle und die Extraktion haben wir bereits besprochen. Da in der Quelle neben der gewünschten Ionenart auch andere anfallen, ist eine Massentrennung erforderlich, die durch Ablenkung in einem Magnetfeld erfolgt. Für wissenschaftliche Arbeiten ist die Massentrennung von größtem Wert, weil sie bei Untersuchungen mit geringsten implantierten Mengen Verwechslungen mit mitgeschleppten Verunreinigungen ausschließt. Um mit Magnetfeldern von weniger als  $1\text{ Tesla}$  auszukommen, erteilt man den Ionen die volle Beschleunigung zweckmäßig

erst, wenn sie den Trennmagneten passiert haben. Zur gleichmäßigen Implantation in große Flächen müssen diese vom Strahl abgetastet werden. Dies geschieht entweder durch elek-

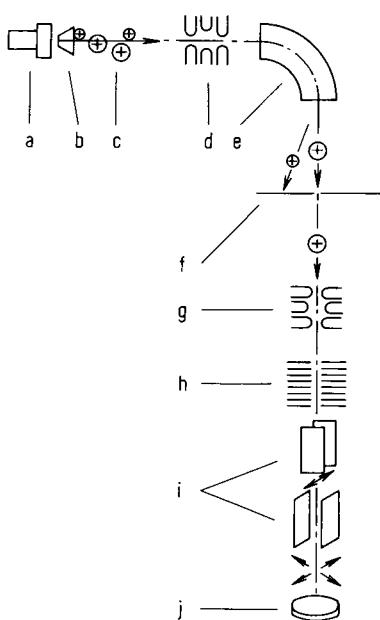


Abb. 3. Skizze einer Implantationsanlage. a) Ionenquelle, b) Extraktions-Elektrode, c) Ionenstrahl, d) Linse, e) Magnet, f) Trennblende, g) Linse, h) Beschleunigungs-Elektroden, i) Ablenk-Elektroden, j) Target.

trische Ablenkung des Strahles oder durch mechanische Bewegung des zu implantierenden Materials (des „Targets“) gegen den Strahl.

### 3. Das Eindringen der Ionen in den festen Körper

Durch die Beschleunigung mit Spannungen bis zu 400 kV erreichen die Ionen Geschwindigkeiten bis zu  $10^9 \text{ cm/s}$  (10000 km/s). Was wird geschehen, wenn sie mit solcher Geschwindigkeit zwischen die Atomkerne und Elektronen des festen Körpers geraten? Zunächst ist zu erwähnen, daß die Ionen sehr bald ein Elektron einfangen und dadurch neutralisiert werden. Zur Unterscheidung von den Atomen des Targets werden wir trotzdem häufig die Bezeichnung „Ionen“ verwenden. Für das Verständnis der Implantationsprozesse ist es wichtig zu wissen, auf welche Weise die Ionen ihre Energie an die Elektronen und Atomkerne des Targets übertragen, bis sie schließlich stecken bleiben.

Die Energieübertragung auf die Elektronen ist wegen deren geringer Masse von der Energieübertragung auf die Atomkerne wesentlich verschieden. In Abbildung 4a ist für beide Prozesse der Energieverlust pro Einheit des zurückgelegten Weges gegen die Energie aufgetragen. Die unterschiedliche Form der Kurven läßt sich folgendermaßen verstehen: Die Bremsung der Ionen durch die Elektronen ähnelt der Reibung<sup>[\*]</sup>. Der Energieverlust ist der Geschwindigkeit proportional, wird also mit abnehmender Energie ständig geringer. Anders verhält sich die Bremsung durch die Kerne der Targetatome. Dieser „nukleare“ Energieverlust wird aus elastischen Stößen zwischen

geladenen Teilchen berechnet. Bei hohen Geschwindigkeiten durchquert das Ion das elektrische Feld eines Targetatoms rasch ohne große Wechselwirkung. Bei sehr niedriger Geschwindigkeit steht wenig Energie zur Übertragung zur Verfügung. Bei mäßiger Geschwindigkeit erreicht die Energieübertragung von Kern zu Kern ein Maximum. Wie man aus Abbildung 4a sieht, ist in dem für die Ionenimplantation interessanten Energiebereich die nukleare Bremsung gegenüber der elektronischen fast niemals zu vernachlässigen. Dies hat drei wichtige Folgen:

1. Die Eindringtiefen der einzelnen Ionen streuen über einen großen Bereich, denn die Entfernung, in der die Ionen an den Kernen der Targetatome vorüberfliegen, und mit ihr die Energieübertragung, ist eine Sache des Zufalls. Die Verteilung der implantierten Ionen wird durch eine mittlere Eindringtiefe und eine Standardabweichung beschrieben. Die mittlere Eindringtiefe  $R_p$  ist in Abbildung 4b für Bor und Phosphor in Silicium in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen. Die Standardabweichung ist von der Energie und der Ion-Target-Kombination abhängig und um den Faktor 1.5 bis 4 kleiner als die mittlere Eindringtiefe. Für eine große Zahl von Ion-Target-Kombinationen sind die Reichweitedaten und der Energieverlust bereits berechnet und in Tabellen veröffentlicht worden<sup>[6-8]</sup>.

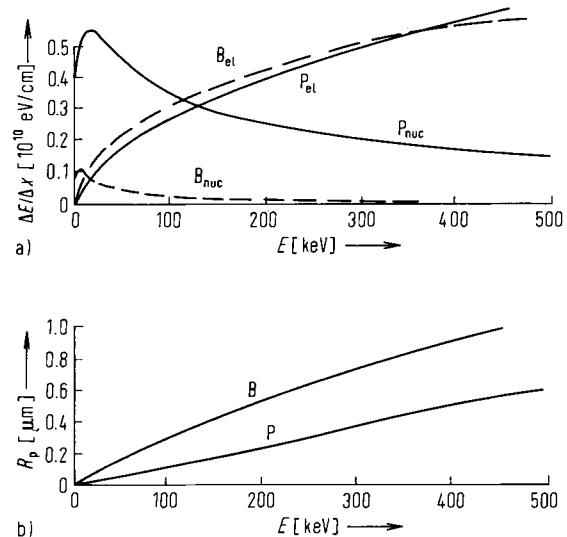


Abb. 4. a) Elektronischer (el) und nuklearer (nuc) Energieverlust pro Einheit des zurückgelegten Weges ( $\Delta E/\Delta x$ ) von Bor- und Phosphor-Ionen in Silicium; b) Eindringtiefe  $R_p$  von Bor- und Phosphor-Ionen in Silicium als Funktion der Ionenenergie  $E$  (Daten aus [6]).

2. Durch die Stöße Kern gegen Kern werden die Ionen aus ihrer ursprünglichen Richtung gelenkt. Die seitliche Ausbreitung bleibt aber wesentlich kleiner als die Eindringtiefe. Für 200 keV-Phosphor in Silicium ist das Verhältnis etwa 1:2.5. Mit zunehmender Energie wird es noch kleiner. Implantiert man durch eine Maske hindurch, so bleiben daher die dotierten Bereiche seitlich viel schärfer begrenzt als bei Diffusion, bei der die seitliche Ausbreitung über den Maskenrand gleich der Eindringtiefe ist.

3. Viele Targetatome werden durch die Stöße Kern gegen Kern aus ihrem Platz im Kristallgitter gestoßen. Es entsteht ein Strahlungsschaden. Aus Abbildung 4a kann entnommen, daß während der Abbremsung von 200 auf 0 keV ein Phosphoratom in Silicium pro cm seines Weges im Mittel

[\*] Exakter wäre der Vergleich mit der Elektrizitätsleitung. Um die Wirkung der Gesamtheit der Elektronen auf das Ion zu ermitteln, kehrt man die Betrachtung um und berechnet den Energieverlust von Elektronen bei Streuung an einem Ion.

$0.4 \times 10^{10}$  eV in nuklearen Stößen überträgt. Bei einer Dosis von  $5 \times 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup> sind das  $2 \times 10^{24}$  eV/cm<sup>3</sup>. Da ein cm<sup>3</sup> Silicium  $5.1 \times 10^{22}$  Atome enthält, werden also bei dieser Dosis bereits im Mittel 40 eV pro Si-Atom übertragen. Das ist das Doppelte der Energie, die nötig ist, um ein angestoßenes Atom aus seiner Bindung im Kristallgitter zu lösen.

Diese einfache Überlegung mag zeigen, daß die Ionimplantation schon bei geringer Dosis erheblichen Strahlungsschaden erzeugt. Zur quantitativen Abschätzung ist die Überlegung jedoch nicht geeignet, weil mit zunehmender Dosis auch solche Atome angestoßen werden, die bereits ihren Gitterplatz verlassen haben und weil die angestoßenen Atome ihre überschüssige Energie nur zum Teil wieder in nuklearen Stößen abgeben<sup>[9]</sup>.

Die Energieübertragung an die Elektronen ist an der Entstehung des Strahlungsschadens nicht unbeteiligt. Sie bewirkt eine Ionisierung der Targetatome längs der Spur des Ions, wodurch anscheinend zusätzliche Leerstellen im Kristallgitter dort entstehen, wo bereits durch einen nuklearen Stoß eine Leerstelle entstanden ist<sup>[10]</sup>. Jedenfalls ist der Strahlungsschaden bei Implantation leichter Ionen nachweislich höher als er sich aus dem berechneten Verlust an nuklearer Energie ergibt. Ob die Ionisierung der Targetatome für sich allein schon zu Gitterfehlern führt, ist bei Halbleitern umstritten<sup>[11]</sup>. Dieser Problemkreis ist von wissenschaftlichem Interesse, weil sowohl die Art der chemischen Bindung als auch die Konzentration der Leitungselektronen einen Einfluß auf den Ablauf der atomaren Prozesse haben muß, wenn die Ionisation die Bildung von Defekten erleichtert.

#### 4. Die Auswirkung der nuklearen Stöße

Mehrere Möglichkeiten für den Ablauf der nuklearen Stöße sind in Abbildung 5 veranschaulicht. Nähert sich ein Ion einem Targetatom nur wenig, so wird wenig Energie übertragen und auch die Richtung nur wenig geändert. Erfolgt der Stoß nahezu in Richtung auf die Mitte des Atoms, so wird ein Vielfaches der zur Lösung aus dem Gitterplatz nötigen Energie übertragen. Das angestoßene Atom kann in dichter Folge weitere Atome aus ihren Plätzen schlagen, so daß ein gestörter Gitterbereich entsteht (Fall 1 in Abb. 5). Bei niedriger Energie sind die Richtungsänderungen so stark, daß schon

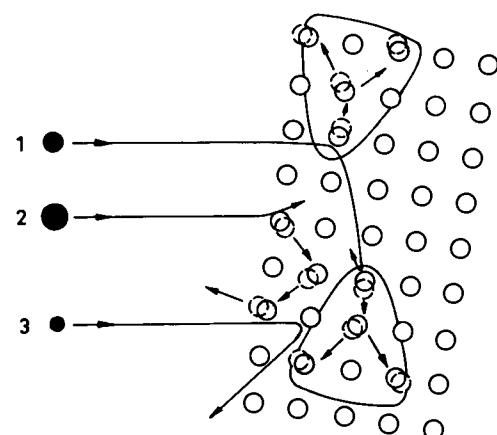


Abb. 5. Nukleare Stoßprozesse. Fall 1 Entstehung des Strahlungsschadens, Fall 2 Sputtering, Fall 3 Rückstreuung. Es ist üblich, den Kristall gegen den Strahl zu neigen. Hierdurch wird vermieden, daß einzelne Ionen nur Stöße mit kleinem Ablenkinkel ausführen und parallel zu einer Kristallachse übermäßig tief eindringen.

nach wenigen Stößen ein Targetatom in Richtung auf die Oberfläche fliegen und den festen Körper verlassen kann (Fall 2). Dieser als Zerstäubung oder Sputtering bezeichnete Effekt führt bei sehr hoher Dosis dazu, daß auch implantierte Ionen wieder verlorengehen. Erreicht die Dicke  $s$  der durch Sputtering abgetragenen Schicht annähernd den Wert der mittleren Eindringtiefe  $R_p$ , so ist die Zahl der im Target enthaltenen Ionen bereits etwa 10 % kleiner als die Zahl der implantierten Ionen<sup>[12]</sup>. Daß dies schon bei mäßiger Dosis eintreten kann, zeigt Abbildung 6.

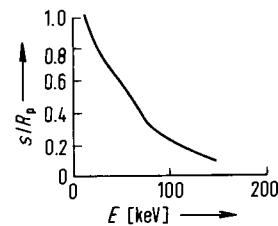


Abb. 6. Verhältnis der Dicke der durch Sputtern abgetragenen Schicht  $s$  zur mittleren Eindringtiefe  $R_p$  als Funktion der Ionenergie  $E$  für  $5 \times 10^{15}$  Te-Ionen/cm<sup>2</sup> in GaAs.

Bei weiterer Erhöhung der Dosis nähert sich schließlich die Konzentration der Ionen im Target einem Grenzwert, der bei starkem Sputter-Effekt nur wenige Atom-% beträgt. Daher ist die Herstellung einfacher chemischer Verbindungen durch Ionimplantation nur dann möglich, wenn das Target schwer zerstäubar ist oder die Ionen eine geringe Masse haben.

Leichte Ionen übertragen wenig Energie auf die Kerne der Targetatome und können bei nahezu zentralem Stoß rückwärts gestreut werden, so daß sie die Oberfläche verlassen (Fall 3). Ihre Energie ist dann abhängig von der Masse des rückstreuenden Atoms und von der Tiefe, in der die Rückstreuung erfolgte. Die Tiefe der Rückstreuung hängt ihrerseits von der Orientierung der Kristallachsen gegen den Ionenstrahl und von der Fehlordnung ab. Daher bietet die Messung der Energieverteilung eine äußerst wertvolle Methode sowohl zur Untersuchung des Strahlungsschadens als auch zur chemischen Analyse dünner Schichten<sup>[13]</sup>. Ein Teil der im nächsten Abschnitt besprochenen Ergebnisse wurde durch Rückstreuung von H<sup>+</sup>- oder He<sup>+</sup>-Ionen mit Anfangsenergien zwischen 0.3 und 2 MeV erhalten.

Fall 1 in Abbildung 5, also der Stoß gegen Targetatome in Richtung größerer Eindringtiefe, kann zu einem besonderen Effekt führen, wenn das Target von einer dünnen Schicht eines anderen Materials bedeckt ist, z.B. Silicium mit einer SiO<sub>2</sub>- oder einer Al-Schicht. Sind Schichtdicke und Ionenenergie so angepaßt, daß kurz vor der Grenzfläche noch viel Energie in nuklearen Stößen übertragen wird, so gelangt eine große Anzahl von Atomen aus der Deckschicht in das Grundmaterial. Diesen Effekt bezeichnet man als Stoß-Implantation („recoil implantation“). Aus SiO<sub>2</sub>-Schichten wird wegen seines geringen Atomgewichtes vor allem der Sauerstoff übertragen. Abbildung 7 zeigt das Beispiel einer Implantation von 100 keV-Arsen-Ionen in SiO<sub>2</sub> auf Si mit einer Dosis von  $5 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Aufgetragen ist die Zahl der in das Silicium stoß-implantierten Sauerstoffatome pro Flächeneinheit gegen die Dicke der Oxidschicht. Wenn die Schichtdicke annähernd gleich der mittleren Reichweite  $R_p$  ist, gelangen ebenso viele Sauerstoffatome in das Silicium wie Arsenatome in das Oxid implantiert wurden<sup>[14]</sup>. Der Sauerstoff im Silicium ist uner-

wünscht, weil er das Ausheilen des Strahlungsschadens erschwert<sup>[15]</sup>.

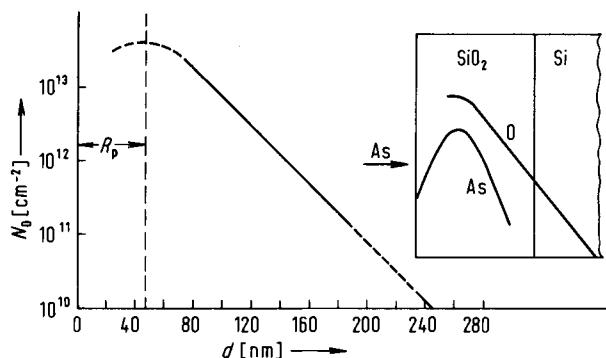


Abb. 7. Stoß-Implantation von Sauerstoff aus  $\text{SiO}_2$  [14]. Primär-Ionen: 100 keV  $\text{As}^+$ , Dosis  $5 \times 10^{13}$  Ionen/ $\text{cm}^3$ .  $N_O$  = Zahl der Sauerstoffatome pro  $\text{cm}^2$  im Si,  $d$  = Dicke der Oxidschicht. Das eingeschobene Bild zeigt die Verteilung des Arsen und des stoß-implantierten Sauerstoffs, wenn das Oxid dick genug ist, um gegen die As-Implantation zu maskieren.

Die Stoß-Implantation kann nützlich sein, wenn in sehr geringer Tiefe eine hohe, schnell abfallende Konzentration der implantierten Ionen erwünscht ist, z. B. bei Solarzellen<sup>[16]</sup>. Dann bringt man das zu implantierende Material in dünner Schicht auf das Grundmaterial auf und bombardiert die Schicht mit Ionen gleicher oder höherer Masse. Unter günstigen Bedingungen kann die Zahl der stoß-implantierten Ionen pro Flächeneinheit um den Faktor 50 höher sein als die Dosis der Primärlionen.

Von den hier besprochenen Folgen der nuklearen Stöße – Strahlungsschaden, Sputtering und Stoß-Implantation – ist der Strahlungsschaden von besonderer Bedeutung, weil er bei Halbleitern unmittelbaren Einfluß auf die Dotierung hat. Dies wird im nächsten Abschnitt deutlich werden.

## 5. Der Zustand des Kristallgitters nach der Implantation und das Dotieren von Halbleitern

### 5.1. Ursachen für unvollkommene Dotierung

Die Implantation von Ionen in Halbleiter dient in den meisten Fällen der Dotierung. Die implantierten Ionen sollen als Donoren oder Aczeptoren wirksam werden, d. h. sie sollen Elektronen oder Löcher für die Elektrizitätsleitung zur Verfügung stellen. Die Zahl der zusätzlichen Ladungsträger pro Quadratzentimeter der Oberfläche muß der Dosis gleich sein, wenn alle implantierten Ionen als Donor oder Acceptor aktiv geworden sind. Häufig ergibt sich jedoch aus elektrischen oder optischen Messungen eine kleinere Zahl. Dies kann verschiedene Ursachen haben:

a) Die implantierten Ionen können Plätze im Kristallgitter einnehmen, auf denen sie nicht elektrisch aktiv werden. Die üblichen Dotierelemente für Silizium z. B. müssen ein Siliziumatom auf normalem Gitterplatz substituieren. Auf Zwischen-Gitterplätzen bleiben sie unwirksam.

b) Es können Gitterdefekte entstanden sein, die der Dotierung entgegenwirken. Zwei Möglichkeiten sind in Betracht zu ziehen: Gitterdefekte können selbst elektrisch aktiv und vom entgegengesetzten Typ wie das implantierte Ion sein. Sie können sich aber auch mit den implantierten Ionen paaren.

In Silizium kann ein Donor durch Paarung mit einer Leerstelle zum Acceptor werden<sup>[17]</sup>. In Verbindungshalbleitern stehen zur Paarung Leerstellen in mindestens zwei Teilgittern zur Verfügung. Die Vielfalt der beobachtbaren Effekte ist entsprechend groß<sup>[18]</sup>.

c) Implantierte Ionen können zur Oberfläche diffundieren und dort ausgeschieden werden. Die zum Ausheilen des Strahlungsschadens erforderlichen Temperaturen und Zeiten können für eine merkliche Diffusion ausreichen.

Die Auswirkung des Strahlungsschadens beschränkt sich nicht auf die Erzeugung elektrisch aktiver Defekte (b). Sie erstreckt sich auch auf die Besetzung der Gitterplätze (a) und die Diffusion (c). Betrachtet man für all dies die Abhängigkeit von der Ionenart, der Dosis und der Targettemperatur, so wird die Fülle der beobachteten Effekte verwirrend. Das Wesentliche erkennt man aber schon aus der Betrachtung zweier wichtiger spezieller Fälle: der Entstehung und Rekristallisation einer amorphen Schicht und der weitestgehenden Vermeidung des Strahlungsschadens durch hohe Targettemperatur.

### 5.2. Dotierung mit Ausnutzung des Strahlungsschadens

Wenn sich nach Implantation vieler Ionen die in Abbildung 5, Fall 1 dargestellten stark gestörten Bereiche überlappen, entsteht eine amorphe Schicht. Die Fehlordnung kann dann nicht mehr durch die Anzahl einzelner Defekte beschrieben werden. In Abbildung 8a ist die aus Rückstreumessungen ermittelte Fehlordnung über der Dosis aufgetragen<sup>[19]</sup>. Sie erreicht einen Sättigungswert bei einer Dosis, die um so niedriger ist, je größer die Masse des Ions. In Abbildung 8b ist statt einer allgemeinen Maßzahl für die Fehlordnung die Anzahl bestimmter Defekte aufgetragen. Anzahl und Art der Defekte wurden aus der paramagnetischen Resonanz ermittelt<sup>[20]</sup>. Als Beispiel wurde das Si-G7-Zentrum (negative Dop-

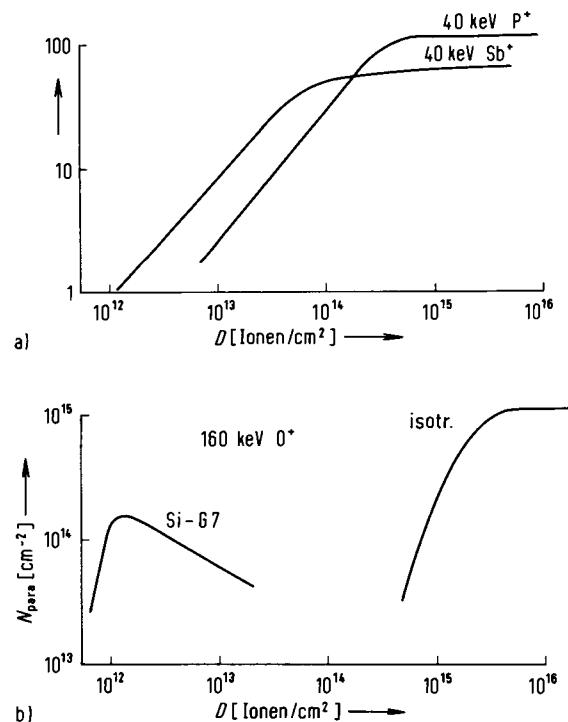


Abb. 8. Dosisabhängigkeit des Strahlungsschadens in Silizium. a) Fehlordnung ermittelt durch Rückstreuung (willkürliche Einheiten) [19], b) Zahl der paramagnetischen Defekte  $N_{\text{para}}$  [20].  $D$  = Dosis.

pel-Leerstelle) gewählt. Andere Gitterdefekte verhalten sich ähnlich. Ihre Zahl nimmt zunächst mit zunehmender Dosis zu. Bei höherer Dosis werden Zentren beobachtet, deren Resonanz nicht richtungsabhängig ist. Ihre Zunahme bei gleichzeitiger Abnahme der Zahl der anderen Zentren beschreibt den Übergang von einzelnen Gitterstörungen in einen völlig ungeordneten Zustand. Man kann durch Elektronenbeugung oder im Rasterelektronenmikroskop zeigen, daß mit der Sättigung des Strahlungsschadens im implantierten Material ein amorpher Bereich entstanden ist<sup>[21-23]</sup>. Im Kontakt mit der kristallinen Unterlage rekristallisiert die amorphe Zone schon bei mäßig hohen Temperaturen, bei Silicium zwischen 550 und 650°C. Meistens nehmen Fremdatome, die Atome des Halbleiters im Kristallgitter substituieren können, während der Rekristallisation zu einem hohen Anteil diese Substitutionsplätze ein. Daher kann die Erzeugung einer amorphen Zone sehr nützlich sein. Dies wird durch Abbildung 9 gezeigt<sup>[24]</sup>. Aus den Kurven geht die Zahl der Leitungselektronen

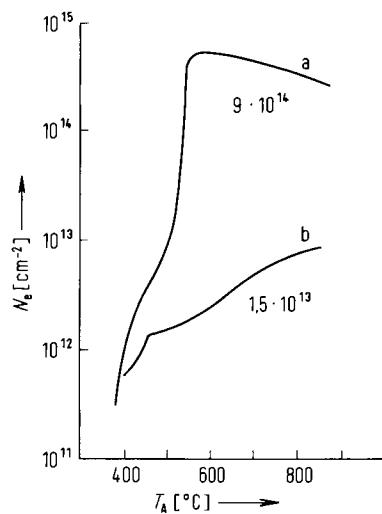


Abb. 9. Elektrische Aktivität von implantiertem Antimon (40 keV) in Silicium [24].  $N_e$  = Zahl der Elektronen pro  $\text{cm}^2$ ,  $T_A$  = Ausheiltemperatur.

unter einem  $\text{cm}^2$  der Oberfläche nach Antimon-Implantation in Silicium und anschließender Temperung hervor. Wenn alle implantierten Ionen als Donor aktiv werden, muß diese Zahl gleich der Dosis sein. Bei einer Sb-Dosis von  $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (Kurve b) entsteht noch keine amorphe Schicht. Der aktive Anteil steigt langsam mit der Ausheiltemperatur und hat bei 800°C noch kein Maximum erreicht.  $9 \times 10^{14}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  (Kurve a) sind weit mehr als die kritische Dosis zur Erzeugung einer amorphen Schicht. Der aktive Anteil steigt sprungartig auf seinen Höchstwert, sobald die amorphe Schicht rekristallisiert.

Phosphor wird auch bei niedriger Dosis sprungartig beim Ausheilen der Defekte aktiv<sup>[25, 26]</sup>. Mit Bor wird gewöhnlich die kritische Dosis nicht überschritten. Der aktive Anteil steigt nach Bor-Implantation mit niedriger Dosis weder sprungartig noch monoton, sondern durchläuft zunächst ein Maximum und darauf ein Minimum. Der Vergleich elektrischer Messungen<sup>[27]</sup> mit Rückstremessungen<sup>[28, 29]</sup> zeigt, daß dabei die in Abschnitt 5.1 unter b) erwähnten Prozesse eine wichtige Rolle spielen, denn die elektrische Aktivität und die Zahl der B-Ionen auf Substitutionsplätzen hängen in unterschiedlicher Weise von der Ausheiltemperatur ab (Abb. 10). Um auch

bei Bor-Implantation hohe Aktivität mit mäßiger Ausheiltemperatur zu erreichen, kann man eine schwere Borverbindung implantieren, z. B.  $\text{BF}_2^{+30}$ , das in der Ionenquelle aus  $\text{BF}_3$  entsteht. Dann reicht bereits eine Dosis von  $1 \times 10^{15}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  zur Bildung einer amorphen Schicht, bei deren Rekristallisation mehr als 90 % der Boratome elektrisch aktiv werden<sup>[\*]</sup>.

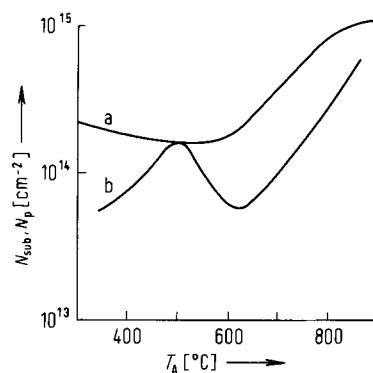


Abb. 10. Elektrische Aktivität von implantiertem Bor in Silicium. a)  $N_{\text{sub}}$  = Zahl der Bor-Atome pro  $\text{cm}^2$  auf Substitutionsplätzen, Implantation 56 keV,  $1.2 \times 10^{15}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  [29], b)  $N_p$  = Zahl der freien Ladungsträger (Löcher) pro  $\text{cm}^2$ , Implantation 40 keV,  $1.0 \times 10^{15}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  [27],  $T_A$  = Ausheiltemperatur.

### 5.3. Dotierung mit Ausnutzung des Selbstausheilens

Nicht immer ist durch Ausheilen einer amorphen Schicht die höchste elektrische Aktivität der implantierten Ionen zu erreichen. Es kann besser sein, durch Heizen des Targets während der Implantation das Entstehen des Strahlungsschadens weitestgehend zu unterdrücken. Die hierzu nötige Temperatur ist niedriger als die Rekristallisationstemperatur nach der Implantation, weil durch die Stöße der Ionen chemische Bindungen gebrochen werden. Bei der Rückbildung der Bindungen, die etwa  $10^{-9}$  s in Anspruch nimmt, wird das Innere des gestörten Bereiches amorph, der Rand kristallin. Die Kristallisation erfordert Diffusionsprozesse, die innerhalb der  $10^{-9}$  s um so weiter voranschreiten, je höher die Targettemperatur ist<sup>[32]</sup>. Es ist zu beachten, daß hier von der gestörten Zone entlang der Bahn eines einzelnen Ions die Rede ist und nicht von der gesamten amorphen Schicht, die erst bei hoher Dosis aus dem Zusammentreffen der einzelnen Zonen entsteht.

Die Wirkung dieses Selbstausheilens während der Implantation zeigt Abbildung 11 am Beispiel von GaAs. Die durch Rückstreuung von He-Ionen ermittelte Fehlordnung ist in Abhängigkeit von der Temperatur des Targets aufgetragen<sup>[33]</sup>. Temperaturen zwischen 100 und 200°C bewirken bereits eine starke Verminderung des Strahlungsschadens. Bei 350°C ist kaum noch eine Fehlordnung nachweisbar. Abbildung 12 läßt den günstigen Einfluß der erhöhten Targettemperatur auf die Aktivität von Se in GaAs erkennen<sup>[34]</sup>. Aufgetragen ist die Ladungsträgerkonzentration über der Tiefe im Target. Das Maximum wird bei 70 nm erwartet. Bei der 350°C-Implantation liegt es tatsächlich dort, und die Konzentration entspricht einer elektrischen Aktivität von 80 %. Bei Raumtemperatur-Implantation ist die Aktivität besonders in dem Bereich ver-

[\*] Die hohe Aktivität ist nicht der einzige Vorteil der  $\text{BF}_2^{+30}$ -Implantation. Die amorphe Schicht verhindert auch das Wandern von Defekten beim Ausheilen in oxidierender Atmosphäre und ermöglicht so die Herstellung implantiert p-n-Übergänge mit niedrigem Leckstrom [31].

mindert, in dem der meiste Strahlungsschaden entsteht. Auch beim Dotieren von PbTe ist es zweckmäßig, den Strahlungsschaden schon während der Implantation ausheilen zu lassen. Hier ist jedoch das Selbstausheilen so stark, daß man das Target mit flüssigem Stickstoff kühlen müßte, wenn man eine amorphe Schicht erhalten wollte<sup>[35]</sup>.

#### 5.4. Restschaden, Ausdiffusion, Wahl der Implantations- und Ausheil-Bedingungen

Es scheint eine Eigenschaft insbesondere der Verbindungshalbleiter zu sein, daß in vielen Fällen Temperung bei den höchsten technologisch sinnvollen Temperaturen nicht ausreicht, um den Einfluß des Strahlungsschadens auf die elektrische Aktivität aufzuheben. Die große Stabilität von Defektpaaren aus einem Dotierungsatom und einer Leerstelle im geeigneten Teilgitter der Verbindung könnte dieses Verhalten erklären. Man kann die Leerstellen teilweise füllen, indem man nicht nur das Dotierungsmaterial, sondern auch die den Lücken entsprechende Komponente der Verbindung implantiert, oder indem man zum Tempern den Halbleiter mit einer Schutzschicht überzieht, die diese Komponente enthält.

Ein restlicher Strahlungsschaden bleibt nach Ausheilen bei hohen Temperaturen auch in den Elementhalbleitern zurück, doch äußert er sich, anders als in vielen Verbindungshalbleitern, weniger in einer Verminderung der elektrischen Aktivität als in geringer Beweglichkeit<sup>[27, 36]</sup> und Lebensdauer<sup>[37]</sup> der Ladungsträger. Dies ist eine Folge der Umwandlung der primär entstandenen Defekte in sekundäre Defekte, insbesondere Versetzungen, die in Si unter ungünstigen Bedingungen selbst bei 1100°C noch nicht verschwinden<sup>[38]</sup>. Typ und Größe der sekundären Defekte hängen von den Implantationsbedingungen, der Ionenart, der Ausheiltemperatur und der umgebenden Atmosphäre beim Ausheilen ab<sup>[39, 40]</sup>. Wesentliche Nachteile verursachen sie erst bei Dosen oberhalb  $5 \times 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup><sup>[41]</sup>.

Die Verminderung des elektrisch aktiven Anteils der implantierten Ionen durch Ausdiffusion kann hier nur kurz erwähnt werden. Ionen, die bei den erforderlichen Ausheiltemperaturen leicht diffundieren, z. B. Sb in Ge, müssen tief implantiert werden, wenn kein wesentlicher Teil ausdiffundieren soll<sup>[41]</sup>. Während der Implantation kann die Diffusion durch die ständige Erzeugung von Defekten begünstigt sein („radiation enhanced diffusion“).

In neuester Zeit hat das Ausheilen des Strahlungsschadens durch Laser-Bestrahlung viel Beachtung gefunden. Die kurzfristige hohe Energiezufuhr durch den Laser hat auf die Gitterdefekte offenbar eine wesentlich andere Wirkung als das anhaltende Erhitzen im Ofen. Te in GaAs konnte durch Laser-Ausheilung selbst bei Konzentrationen, die weit über der Löslichkeit liegen, nahezu vollständig auf Substitutionsplätze gebracht werden<sup>[67]</sup>. Dabei wird jedoch keine höhere Leitfähigkeit erreicht als mit den üblichen Dotierungsverfahren. Auch für B in Si wurde hohe elektrische Aktivität erreicht<sup>[68]</sup>. Bei Einstrahlung einer hinreichend hohen Energie scheint eine flüssige Phase gebildet zu werden, so daß epitaktisches Kristallwachstum aus der flüssigen Phase an die Stelle der Rekristallisation im festen Zustand treten kann<sup>[69]</sup>. Die räumliche Verteilung der Ionen entspricht nicht der durch die Implantation bedingten Gauß-Verteilung<sup>[68, 70]</sup>. Technisch interessant ist das Laser-Ausheilen sowohl wegen der erreichbaren hohen elektrischen Aktivität als auch wegen der Möglichkeit, die Erwärmung des Materials auf die implantierte Schicht zu begrenzen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß den am Anfang dieses Abschnittes aufgezählten Ursachen für verminderte elektrische Aktivität vor allem durch geeignete Wahl der Temperatur bei der Implantation und beim Ausheilen des Strahlungsschadens begegnet werden kann, daß aber die Ergebnisse im einzelnen sehr stark von der Dosis, der Eindringtiefe, zusätzlichen Implantationen und der Verwendung von Schutzschichten beim Tempern abhängen. Einen Überblick über die elektrische Aktivität in Si und GaAs unter verschiedenen Bedingungen gibt Tabelle 1.

#### 6. Implantation in SiO<sub>2</sub>-Schichten und Grenzflächen

Eine der wichtigsten Strukturen der Halbleitertechnik ist die Kombination einer Siliciumscheibe mit einer dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht. Diese Schicht kann als Maske für Diffusions- oder Implantationsprozesse dienen, sie stabilisiert die Siliciumoberfläche, und sie wird als elektrisch isolierende Schicht in MOS-Transistoren verwendet. Wir beschränken uns auf die Beschreibung solcher Schichten, die durch thermische Oxidation des Siliciums erzeugt werden. Die wichtigsten Effekte im Zusammenhang mit der Ionenimplantation sind:

bei Implantation vor der Oxidation: Beeinflussung der Oxida-

Tabelle 1. Elektrische Aktivität implantiertener Ionen in Si und GaAs unter verschiedenen Implantations- und Ausheilbedingungen. RT = Raumtemperatur.

Target	Ion	elektr. aktiv [%]	Dosis [Ionen/cm <sup>2</sup> ]	Energie [keV]	Impl.-Temp. [°C]	Ausheil-Temp. [°C]	Deck- schicht	Lit.
Si	B	100	$10^{15}$	40	RT	950	—	[27]
Si	B	100	$10^{15}$	40	-196	550	—	[27]
Si	Al	70	$10^{13}$	30	RT	650	—	[42]
Si	Al	30	$10^{14}$	30	RT	900	—	[42]
Si	P	90	$5 \times 10^{15}$	280	RT	600	—	[26]
Si	As	100	$3 \times 10^{15}$	280	RT	600	—	[26]
Si	Sb	50	$5 \times 10^{14}$	30	RT	600	—	[42]
Si	Bi	10	$2 \times 10^{14}$	40	RT	600	—	[42]
GaAs	Be	100	$10^{14}$	250	RT	900	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[45]
GaAs	Zn	100	$10^{15}$	150	RT	850	SiO <sub>2</sub>	[43]
GaAs	Cd	100	$10^{14}$	135	RT	850	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[44]
GaAs	Si	70	$10^{13}$	400	RT	850	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[32]
GaAs	S	100	$2 \times 10^{12}$	350	RT	850	SiO <sub>2</sub>	[46]
GaAs	S	16	$10^{14}$	1000	RT	825	Ga-SiO <sub>2</sub>	[47]
GaAs	S	40	$10^{14}$	1000	360	825	Ga-SiO <sub>2</sub>	[47]
GaAs	Se	66	$10^{14}$	400	350	900	AlN	[48]
GaAs	Te	26	$10^{14}$	400	350	900	AlN	[48]

tionsgeschwindigkeit durch die implantierten Ionen und Beeinflussung des Strahlungsschadens durch die Oxidation, bei Implantation nach der Oxidation: Strahlungsschaden im Oxid und Stoß-Implantation von Sauerstoff (siehe Abschnitt 4).

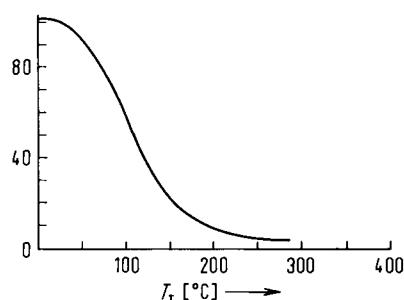


Abb. 11. Gitterfehlordnung (willkürliche Einheiten) in GaAs [33]. Tellur-Implantation 40 keV,  $5 \times 10^{15}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ ,  $T_T$  = Targettemperatur.

Eine Beeinflussung der Oxidationsgeschwindigkeit durch den Strahlungsschaden geschieht nur vorübergehend, da die Oxidationstemperaturen weit über der Ausheiltemperatur liegen. Dotierungselemente beeinflussen die chemische Reaktion unmittelbar. Antimon kann das Wachstum der Oxidschicht um den Faktor 6 beschleunigen, doch muß es dazu in einer Konzentration von etwa  $10^{21}$  Ionen/ $\text{cm}^3$  implantiert werden. Wenn die Oxidation über die implantierte Schicht hinwegschreitet, vermindert sich der Effekt schnell<sup>[49, 50]</sup>. Implantierter Stickstoff kann das Oxidwachstum um mehr als den Faktor 10 vermindern. Man nimmt an, daß der Stickstoff während der Rekristallisation des Siliciums an die Oberfläche gedrückt wird. Dadurch steigt die Konzentration, bis sie zur Bildung einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ausreicht, die das Silicium vor der Oxidation schützt<sup>[51]</sup>.

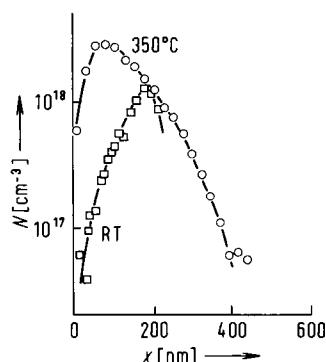


Abb. 12. Implantationsprofile von 400 keV-Se-Ionen in GaAs für zwei Targettemperaturen  $T_T$  [34]. Dosis  $1 \times 10^{14}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ , Ausheiltemperatur  $900^\circ\text{C}$ . Die Eindringtiefen entsprechen nicht dem theoretischen Wert, weil durch eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schutzschicht implantiert wurde. RT = Raumtemperatur,  $N$  = Dichte der freien Ladungsträger,  $x$  = Tiefe unter der Oberfläche.

Wie schon in Abschnitt 5 erwähnt, entstehen beim Ausheilen des Strahlungsschadens in Silicium Versetzungen. Bei thermischer Oxidation können sich die Versetzungsschleifen so stark ausdehnen, daß sie nach chemischer Ätzung im optischen Mikroskop sichtbar werden<sup>[52]</sup>. Man muß den Strahlungsschaden vor der Oxidation ausheilen oder für einen langsamem Ablauf der Oxidation sorgen, wenn man seine nachteilige Wirkung auf die elektrischen Eigenschaften von Bauelementen vermeiden will<sup>[53]</sup>.

Oft werden Oxidschichten dazu benutzt, Teile einer Si-Oberfläche von der Implantation abzuschirmen, oder es wird durch eine vorhandene Oxidschicht hindurch implantiert. Den dabei im  $\text{SiO}_2$  entstehenden Strahlungsschaden kann man sehr einfach anhand der optischen Eigenschaften des  $\text{SiO}_2$  studieren. Als Beispiel sind in Abbildung 13 die IR-Spektren einer nicht implantierten und einer mit Phosphor implantierten  $\text{SiO}_2$ -

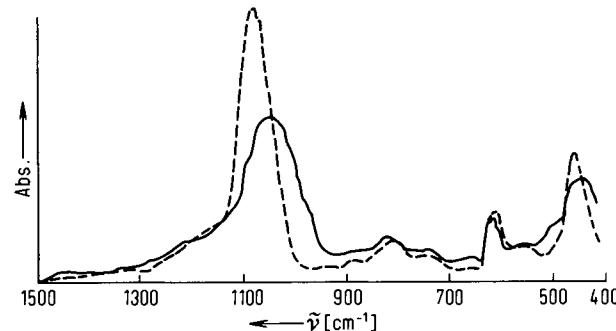


Abb. 13. Wirkung einer Phosphor-Implantation auf das Absorptionsspektrum einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht [54]. Gestrichelt: nicht implantiert, ausgezogen: implantiert. Die Bande bei  $620\text{ cm}^{-1}$  stammt von der wesentlich dickeren Si-Unterlage.

Schicht auf Silicium gezeigt. Das Aufbrechen von Bindungen durch die Implantation hat zur Folge, daß die Lage der Bande nahe  $1100\text{ cm}^{-1}$  verschoben und die Fläche der Bande verkleinert wird. Nach 50 min Temperung bei  $690^\circ\text{C}$  gleicht das Spektrum wieder dem ursprünglichen<sup>[54]</sup>. Obwohl die thermisch gewachsenen Oxidschichten amorph sind, zeigen sie ähnlich den kristallinen Materialien bei einer bestimmten Dosis eine Sättigung des Strahlungsschadens. Hierin äußert sich, daß amorphe Schichten nicht strukturlos sind, und daß die Ionimplantation eine spezielle Art der Unordnung erzeugt.

Die für MOS-Transistoren sehr wichtigen elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Siliciumdioxid und Silicium stehen mit der Fehlordnung im Oxid anscheinend nicht unmittelbar in Zusammenhang. Zwar wird die Dichte der Oberflächenzustände durch Ionimplantation erhöht, doch sinkt sie bereits bei einer Ausheiltemperatur von  $200^\circ\text{C}$  rasch ab<sup>[55]</sup>, also viel früher als der Strahlungsschaden im  $\text{SiO}_2$  ausheilt. Dagegen zeigt die durch Ionimplantation verursachte Erhöhung der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit<sup>[56]</sup> einen deutlichen Zusammenhang mit der Verschiebung der Absorptionsbande, also mit der Fehlordnung (Abb. 14). Die

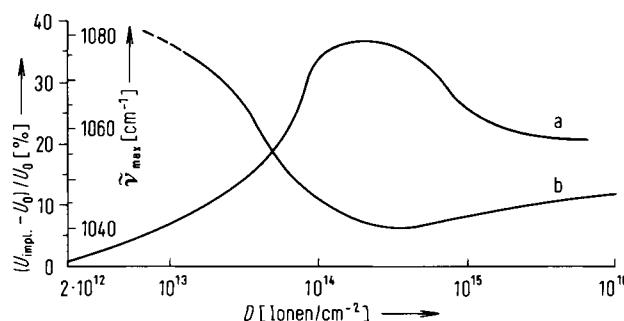


Abb. 14. Dosisabhängigkeit der Änderung des dielektrischen Durchschlags (a) und der Lage der IR-Absorption (b) in  $\text{SiO}_2$  (Phosphor-Implantation) [56].  $U_0$  = Durchschlagsspannung ohne Implantation,  $U_{\text{imp}}$  = Durchschlagsspannung nach Implantation,  $\nu_{\text{max}}$  = Wellenzahl der Hauptbande,  $D$  = Dosis.

Fehlordnung verkürzt die freie Weglänge der Elektronen und vermindert dadurch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron bis zum Erreichen der Stoßionisationsenergie beschleunigt wird.

Der Einfluß der Ionenimplantation auf den dielektrischen Durchschlag mag mehr von wissenschaftlichem als von praktischem Interesse sein, zeigt aber, daß die Ionenimplantation nicht nur ein technologischer Prozeß, sondern auch eine nützliche Untersuchungsmethode für die Forschung ist. Wichtige Beispiele hierfür hat *M. Schulz* zusammengefaßt<sup>[57]</sup>.

## 7. Randgebiete der Implantationstechnik, Grenzen und weitere Entwicklung

Neben der Dotierung von Halbleitern gibt es viele andere Anwendungsmöglichkeiten der Ionenimplantation, deren technische Bedeutung sehr unterschiedlich ist. Die Herstellung der Verbindungen SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub> durch Implantation in Silicium ist möglich, aber nicht erfolgversprechend<sup>[58, 59, 54]</sup>. Gegenstand der Forschung außerhalb der Halbleitertechnik sind die Beeinflussung magnetischer Eigenschaften von Granat-Schichten<sup>[60]</sup>, die Herstellung von Supraleitern<sup>[61, 62]</sup> und die Beeinflussung von Reibung und Verschleiß<sup>[63]</sup>.

Erweitert man das Diagramm von Abbildung 1 zu noch höherer Dosis und extrem niedriger Energie von einigen 100 bis herab zu 40 eV, so stößt man auf das Arbeitsgebiet der Ionenstrahl-Abscheidung dünner Schichten<sup>[64, 65]</sup>. Die Ionenstrahl-Abscheidung ist jedoch sowohl hinsichtlich des Aufbaus der Geräte als auch der physikalischen Probleme so sehr von der Ionenimplantation verschieden, daß sie hier nicht besprochen wird.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß der faszinierende Vorteil der Ionenimplantation, ihre ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, nicht gleichbedeutend ist mit absoluter Genauigkeit in den Werten der Dosis und der Eindringtiefe. Die Genauigkeit wird teils durch apparative Schwierigkeiten begrenzt, die sich nur mit großem Aufwand überwinden lassen, teils durch unzureichende Kenntnisse über einige Nebeneffekte<sup>[66]</sup>. Ungenauigkeiten verursacht schon allein das Strahlablenksystem, weil bei gleicher Winkeländerung je nach Größe des Winkels die überstrichene Fläche verschieden groß ist, insbesondere wenn das Target nicht senkrecht zum Strahl steht. Eine Neigung des Targets gegen den Strahl um etwa 7° ist aber bei Einkristallen erforderlich, um Abweichungen von der normalen räumlichen Verteilung der implantierten Ionen möglichst gering zu halten. Solche Abweichungen entstehen durch Ionen, deren Bahn größtenteils innerhalb bestimmter kristallographischer Vorzugsrichtungen verläuft und dadurch eine erhöhte Reichweite ermöglicht. Auf den Verlust von Ionen infolge Sputtering wurde schon hingewiesen. Häufig wird nicht beachtet, daß leichte Ionen an Targets mit hohem Atomgewicht reflektiert werden können. Bei Implantation von Aluminium in Cadmium-quecksilber-tellurid kann der so verursachte Dosisfehler 20 % erreichen. Vakuum-Schwankungen im gesamten Strahlführungssystem und wechselnde Zusammensetzung des Restgases in der Ionenquelle können in ungünstigen Fällen nicht nur der Genauigkeit, sondern auch der Reproduzierbarkeit Grenzen setzen. Zerfall von Molekülien und Ladungswechsel beeinträchtigen die Gleichmäßigkeit der Eindringtiefe und der Strahlablenkung. Ionen gleicher Masse

wie CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> und <sup>28</sup>Si<sup>+</sup> lassen sich nicht trennen, und ihr Anteil im Strahl kann aus der Intensität begleitender Ionenarten (hier C<sup>+</sup>, O<sup>+</sup> und N<sup>+</sup>) nur grob abgeschätzt werden.

Mit Ausnahme des Winkelfehlers bei der Strahlablenkung machen sich diese Fehlerquellen jedoch nur in speziellen Fällen bemerkbar. Die Ionenimplantation hat sich als Dotierungs-technik hervorragend bewährt. Je verbreiter sie eingesetzt wird, desto attraktiver wird aber auch ihre Anwendung zur Beeinflussung des Ablaufs technischer Prozesse wie etwa Oxidation und Ätzung. Das Bedürfnis, ständig die Bauelemente zu verkleinern und mehr Bauelemente in einer integrierten Schaltung zusammenzufassen, zwingt nicht nur bei der Dotierung, sondern auch bei den Maskierungs- und Ätztechniken zu größerem apparativem Aufwand. Man muß diese Entwicklung mit der Weiterentwicklung der Implantationstechnik gemeinsam betrachten und kann vermuten, daß die Ionenimplantation nicht lediglich eine Ergänzung der Diffusionstechnik bleiben, sondern nach Zusammenfassung aller Neuerungen zu wesentlichen Veränderungen in den technologischen Konzepten führen wird.

*Den Herren F. Friedrich und Dr. M. Schulz danke ich für die Durchsicht des Manuskripts und für wertvolle Hinweise.*

Eingegangen am 24. Juni 1977 [A 220]

- [1] W. Shockley, US-Pat. 2787564 (1957).
- [2] H. A. Herrmann, H. Herzer, J. Electrochem. Soc. 122, 1568 (1975).
- [3] M. Tanenbaum, A. D. Mills, J. Electrochem. Soc. 108, 171 (1961).
- [4] T. Tokuyama, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper VII-1.
- [5] A. Axmann, Solid State Technol. Nov. 1974, S. 36; Feb. 1975, S. 47.
- [6] J. F. Gibbons, W. S. Johnson, S. W. Mylroie: Projected Range Statistics. 2. Aufl. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg 1975, distributed by Halsted Press.
- [7] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, J. Stephen: Ion Implantation. North Holland, Amsterdam 1973.
- [8] R. G. Wilson, G. R. Brewer: Ion Beams. Wiley, New York 1973.
- [9] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P. V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, No. 10 (1963).
- [10] G. Dearnaley, Appl. Phys. Lett. 26, 499 (1975).
- [11] J. W. Corbett, J. C. Bourgois, Radiat. Eff. 30, 255 (1976).
- [12] C. R. Fritzsche, W. Rothenmund, Appl. Phys. 7, 39 (1975).
- [13] J. A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, J. W. Mayer, Can. J. Phys. 45, 4053 (1967).
- [14] A. Goetzberger, D. J. Bartelink, J. P. McVittie, J. F. Gibbons, Appl. Phys. Lett. 29, 259 (1976).
- [15] R. A. Moline, A. G. Cullis, Appl. Phys. Lett. 26, 551 (1975).
- [16] O. Christensen, H. L. Bay, Appl. Phys. Lett. 28, 491 (1976).
- [17] J. W. Mayer, L. Eriksson, J. A. Davies: Ion Implantation in Semiconductors. Academic Press, New York 1970, S. 123.
- [18] J. M. Woodcock, J. M. Shannon, D. J. Clark, Solid State Electron. 18, 267 (1975).
- [19] J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux, J. A. Davies, Can. J. Phys. 46, 663 (1968).
- [20] K. L. Brower, W. Beezhold, J. Appl. Phys. 43, 3499 (1972).
- [21] D. J. Mazey, R. S. Nelson, Radiat. Eff. 1, 229 (1969).
- [22] S. M. Davidson, G. R. Booker in F. H. Eisen, L. T. Chadderton: Ion Implantation. Gordon & Breach, London 1971, S. 51.
- [23] W. Rothenmund, C. R. Fritzsche, Appl. Phys. 10, 111 (1976).
- [24] N. G. E. Johansson, J. W. Mayer, Solid State Electron. 13, 123 (1970).
- [25] P. Burr, J. E. Whitehouse: Europ. Conf. Ion Implantation, Reading 1970. Peter Peregrinus Ltd., Hitchin 1970, S. 61.
- [26] B. L. Crowder, F. F. Morehead, Appl. Phys. Lett. 14, 313 (1969).
- [27] N. G. Blamires: Europ. Conf. Ion Implantation, Reading 1970. Peter Peregrinus Ltd., Hitchin 1970, S. 52.
- [28] J. C. North, W. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. 16, 126 (1970).
- [29] G. Fladda, K. Björkvist, L. Eriksson, D. Sigurd, Appl. Phys. Lett. 16, 313 (1970).
- [30] H. Müller, H. Ryssel, I. Ruge in I. Ruge, J. Graul: Ion Implantation in Semiconductors. Springer, Berlin 1971, S. 85.
- [31] B. A. MacIver, E. Greenstein, J. Electrochem. Soc. 124, 273 (1977).
- [32] F. F. Morehead, B. L. Crowder in F. H. Eisen, L. T. Chadderton: Ion Implantation. Gordon & Breach, London 1971, S. 25.
- [33] J. R. Brawn, W. A. Grant, Inst. Phys. Conf. Ser. 28, 59 (1976).

- [34] J. P. Donelly, W. T. Lindley, C. E. Hurwitz, *Appl. Phys. Lett.* 27, 41 (1975).
- [35] T. Jakobus, W. Rothmund, A. Hurrel, W. H. Koschel, *Verh. Dtsch. Phys. Ges. (VI)* 12, 161 (1977).
- [36] Å. Andersen, G. Swenson: *Europ. Conf. Ion Implantation*, Reading 1970, Peter Peregrinus Ltd., Hitchin 1970, S. 65.
- [37] D. Eirug Davies, S. Roosild, *Solid State Electron.* 14, 975 (1971).
- [38] M. Tamura, *Appl. Phys. Lett.* 23, 651 (1973).
- [39] T. W. Sigmund, E. F. Kennedy, L. Cesepregy, J. W. Mayer, *5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors*. Boulder 1976, Paper VI-13.
- [40] M. Tamura, N. Yoshihiro, T. Tokuyama, *Electrochem. Soc. Ext. Abstr.* 77-1, Spring Meeting Philadelphia, S. 567.
- [41] A. Axmann, M. Schulz, C. R. Fritzsche, *Appl. Phys.* 12, 173 (1977).
- [42] R. Baron, G. A. Shiffrin, O. J. Marsh, J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* 40, 3702 (1969).
- [43] R. Zöllch, H. Ryssel, H. Kranz, H. Reichel, I. Ruge, *5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors*. Boulder 1976, Paper VIII-3.
- [44] B. K. Shin, Y. S. Park, J. E. Ehret, *5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors*. Boulder 1976, Paper II-4.
- [45] P. K. Chatterjee, W. V. McLevige, B. G. Streetman, K. V. Vaidyanathan, *5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors*. Boulder 1976, Paper VIII-5.
- [46] M. Fujimoto, T. Honda, H. Yamazaki, *5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors*. Boulder 1976, Paper II-2.
- [47] D. Eirug Davies, J. K. Kennedy, C. E. Ludington, *J. Electrochem. Soc.* 122, 1374 (1975).
- [48] F. H. Eisen, B. Welch, K. Gamo, T. Inada, H. Mueller, M. A. Nicolet, J. W. Mayer, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 28, 64 (1976).
- [49] K. Nomura, Y. Hirose, Y. Akasaka, K. Horie, S. Kawazu in S. Namba: *Ion Implantation in Semiconductors*. Plenum Press, New York 1975, S. 681.
- [50] G. Mezey, T. Nagy, J. Gyulai, E. Kotai, H. Manuha, T. Lohner, *5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors*. Boulder 1976, Paper I-6.
- [51] C. R. Fritzsche, W. Rothmund, *J. Electrochem. Soc.* 120, 1603 (1973).
- [52] S. Prussin, A. M. Fern, *J. Electrochem. Soc.* 122, 830 (1975).
- [53] K. H. Nicholas, R. A. Ford, P. J. Daniel, C. W. Sullivan, P. Sant, C. Bull, G. R. Borker, *Appl. Phys. Lett.* 26, 320 (1975).
- [54] C. R. Fritzsche, W. Rothmund, *J. Electrochem. Soc.* 119, 1243 (1972).
- [55] W. Fahrner, A. Goetzberger in I. Ruge, J. Graul: *Ion Implantation in Semiconductors*. Springer, Berlin 1971, S. 123.
- [56] C. R. Fritzsche, A. Axmann, H. Seelwind: *Europ. Conf. Ion Implantation*, Reading 1970, Peter Peregrinus Ltd., Hitchin 1970, S. 123.
- [57] M. Schulz, *Appl. Phys.* 4, 91 (1974).
- [58] W. Rothmund, C. R. Fritzsche, *J. Electrochem. Soc.* 121, 586 (1974).
- [59] J. A. Borders, S. T. Picraux, W. Beehold, *Appl. Phys. Lett.* 18, 509 (1971).
- [60] J. Engemann, T. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* 30, 125 (1977).
- [61] B. Stritzker, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 28, 160 (1976).
- [62] J. Geerk, K. G. Langguth, G. Linker, O. Meyer, *IEEE Trans. Magn.* 13, 662 (1977).
- [63] N. E. W. Hartley, *Tribol. Int.* April 1975, S. 65.
- [64] J. Amano, P. Bryce, R. R. W. Lawson, *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 591 (1976).
- [65] S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.* 42, 2953 (1971).
- [66] J. H. Freeman, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 28, 340 (1976).
- [67] J. A. Galorchenko, T.N.C. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 32, 147 (1978).
- [68] R. T. Young et al., *Appl. Phys. Lett.* 32, 139 (1978).
- [69] G. Foti, E. Rimini, W. S. Tseng, J. W. Mayer, *Appl. Phys.* 15, 365 (1978).
- [70] A. Kh. Antonenko, N. N. Gerasimenko, A. V. Dourechenskii, L. S. Smirnov, G. M. Tseitlin, *Sov. Phys. Semicond.* 10, 81 (1976).

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

## Neues über $\pi$ - und $\sigma$ -Succinimidyl-Radikale: Ringöffnungsreaktionen<sup>[\*\*]</sup>

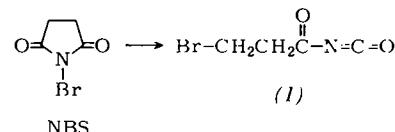
Von Philip S. Skell, James C. Day und Joseph P. Slanga<sup>[\*]</sup>

Bis vor kurzem<sup>[1-3]</sup> waren die Reaktionen des Succinimidyl-Radikals praktisch unbekannt oder unerkannt mit Ausnahme

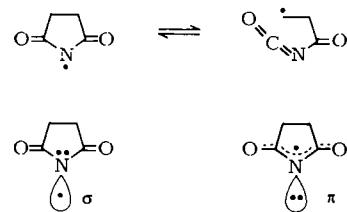
[\*] Prof. Dr. P. S. Skell, Dr. J. C. Day, J. P. Slanga  
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University  
University Park, Pennsylvania 16802 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research unterstützt (2748C).

seines intermediären Auftretens bei der Umlagerung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) in  $\beta$ -Brompropionylisocyanat (1)<sup>[4]</sup>.



Die bisherigen Beobachtungen lassen sich jetzt durch die Hypothese erklären, daß das Succinimidyl-Radikal einer schnellen und reversiblen Ringöffnung unterliegt und daß die offenkettige Form als  $\beta$ -Halogenpropionylisocyanat abgefangen wird. Von den beiden nachgewiesenen<sup>[2]</sup> Typen des Succinimidyl-Radikals wird der  $\sigma$ -Typ gespalten, der  $\pi$ -Typ nicht.



Durch diese Hypothese lassen sich folgende experimentelle Befunde erklären:

- Bestrahlung (oder Erhitzen mit Benzoylperoxid) in Gegenwart von Alkenen erzeugt aus *N*-Brom- (NBS) und *N*-Iod-succinimid (NIS) 25–90 % Acylisocyanate vom Typ (1); aus *N*-Chlorsuccinimid (NCS), *N*-Halogenphthalimiden oder *N*-Halogen-glutarimiden entsteht dagegen kein Isocyanat, obwohl sich diese Verbindungen bei der H-Abstraktion sowie bei der Addition an Alkene und Arene wie NBS und NIS verhalten.
- Diese Befunde sind weitgehend unabhängig von der Alkenkonzentration (siehe auch<sup>[4b]</sup>).