

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2805380

Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук" (RU)*

Авторы: *Степанов Андрей Львович (RU), Нуждин Владимир Иванович (RU), Валеев Валерий Фердинандович (RU), Коновалов Дмитрий Александрович (RU)*

Заявка № 2023117997

Приоритет изобретения 07 июля 2023 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 16 октября 2023 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 07 июля 2043 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164baf96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК

H01L 31/18 (2023.08); C23C 14/48 (2023.08); B82Y 40/00 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023117997, 07.07.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.07.2023Дата регистрации:
16.10.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2023

(45) Опубликовано: 16.10.2023 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул.
Арбузова, 8, Калачев Алексей Алексеевич

(72) Автор(ы):

Степанов Андрей Львович (RU),
Нуждин Владимир Иванович (RU),
Валеев Валерий Фердинандович (RU),
Коновалов Дмитрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки "Федеральный
исследовательский центр "Казанский
научный центр Российской академии наук"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: D.P. Datta, T. Som, Strongly
antireflective nano-textured Ge surface by ion-
beam induced self-organization, Solar Energy 223
(2021), 367-375. RU 50049 U1, 10.12.2005. US
11078113 B2, 03.08.2021. BY 23869 C1, 30.12.2022.

(54) Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия

(57) Формула изобретения

Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия с помощью ионной имплантации, отличающийся тем, что формирование антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15} - 1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01L 31/18 (2023.08); C23C 14/48 (2023.08); B82Y 40/00 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023117997, 07.07.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.07.2023Дата регистрации:
16.10.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2023

(45) Опубликовано: 16.10.2023 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул.
Арбузова, 8, Калачев Алексей Алексеевич

(72) Автор(ы):

Степанов Андрей Львович (RU),
Нуждин Владимир Иванович (RU),
Валеев Валерий Фердинандович (RU),
Коновалов Дмитрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки "Федеральный
исследовательский центр "Казанский
научный центр Российской академии наук"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: D.P. Datta, T. Som, Strongly
antireflective nano-textured Ge surface by ion-
beam induced self-organization, Solar Energy 223
(2021), 367-375. RU 50049 U1, 10.12.2005. US
11078113 B2, 03.08.2021. BY 23869 C1, 30.12.2022.

(54) Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия

(57) Реферат:

Изобретение относится к оптической и оптоэлектронной промышленности, в частности к отдельным элементам таких устройств, как сенсоры изображений, фотодетекторы, солнечные элементы и др., сконструированных с использованием полупроводника - германия. Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия включает формирование

антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия с помощью имплантации подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15} - 1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см². Изобретение обеспечивает возможность формирования тонкослойного антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия. 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01L 31/18 (2006.01)
C23C 14/48 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01L 31/18 (2023.08); C23C 14/48 (2023.08); B82Y 40/00 (2023.08)

(21)(22) Application: **2023117997, 07.07.2023**

(24) Effective date for property rights:
07.07.2023

Registration date:
16.10.2023

Priority:

(22) Date of filing: **07.07.2023**

(45) Date of publication: **16.10.2023 Bull. № 29**

Mail address:

**420088, Respublika Tatarstan, g. Kazan, ul.
Arbuzova, 8, Kalachev Aleksej Alekseevich**

(72) Inventor(s):

**Stepanov Andrei Lvovich (RU),
Nuzhdin Vladimir Ivanovich (RU),
Valeev Valerii Ferdinandovich (RU),
Kononov Dmitrii Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe
uchrezhdenie nauki "Federalnyi issledovatel'skii
tsentr "Kazanskii nauchnyi tsentr Rossiiskoi
akademii nauk" (RU)**

(54) **METHOD FOR MANUFACTURING ANTI-REFLECTION OPTICAL COATING BASED ON POROUS GERMANIUM**

(57) Abstract:

FIELD: optical; optoelectronic industry.

SUBSTANCE: invention relates to individual elements of devices such as image sensors, photodetectors, solar cells, etc., constructed using the semiconductor - germanium. A method for manufacturing an anti-reflection optical coating based on porous germanium includes the formation of an anti-reflection optical coating with a porous germanium

structure by implanting a single-crystal germanium substrate with indium ions with an energy of 5-50 keV, radiation dose $1.0 \cdot 10^{15} - 1.0 \cdot 10^{16}$ ions/cm² and the current density in the ion beam is 1-15 mA/cm².

EFFECT: possibility of forming a thin-layer anti-reflection optical coating with a porous germanium structure.

1 cl, 2 dwg

RU 2 805 380 C1

RU 2 805 380 C1

Изобретение относится к оптической и оптоэлектронной промышленности, в частности к отдельным элементам таких устройств, как сенсоры изображений, фотодетекторы, солнечные элементы и др., сконструированных с использованием полупроводника - германия. Германий характеризуется высокой подвижностью электрических зарядов и достаточно высоким поглощением в видимой области спектра. В то же время германиевые поверхности устройств обладают излишне-высоким оптическим отражением, вследствие соответствующих значений коэффициента преломления (>4 в ближней ИК области спектра), что заметно уменьшает эффективность функционирования оптоэлектронных устройств при ограниченном количестве поглощенных фотонов. Для предотвращения повышенного отражения от германиевых поверхностей на практике предлагается использование антиотражающего оптического покрытия из микро- или наноструктурированного германия, в частности, пористого германия. Эффективное рассеяние света на таких структурах препятствует повышенному отражению фотонов от поверхности германия и перенаправляет поток излучения в объем фоторегистрирующего устройства. При этом толщина антиотражающего оптического покрытия должна быть достаточно тонкой для использования в миниатюрных и легких оптоэлектронных устройствах.

Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия является предметом настоящего изобретения.

Известен способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе наноструктурированного (черного) германия, выбранный в качестве аналога. Данный способ изготовления заключается в создании покрытия, содержащего пирамидальные ямки травления на поверхности пластин германия, методом ионного химического травления потоком газа Cl_2 [M. Steglich, T. Käsebier, E.-B. Kley, A. Tünnermann, Black germanium by reactive ion etching, Appl. Phys. A 122 (2016) 836].

Недостатком аналога является то, что при данном способе изготовления антиотражающего оптического покрытия процесс создания поверхности сопровождается загрязнениями продуктами химических реакций из используемого для травления газового потока. Кроме того, такое покрытие германия состоит из слоя с пирамидальными ямками травления, в котором не формируется пористый германий.

Известен способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе слоя пористого германия на поверхности германиевой монокристаллической подложки, формируемого методом высокоэнергетической имплантации ионами криптона в вакууме при комнатной температуре, энергией $E=100$ кэВ и дозах $D=1.0 \cdot 10^{17} - 3.0 \cdot 10^{18}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 10 мкА/см² [D.P. Datta, T. Som, Strongly antireflective nano-textured Ge surface by ion-beam induced self-organization, Solar Energy 223 (2021) 367-375].

Данный способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия, является наиболее близким к заявляемому техническому решению и поэтому выбран в качестве прототипа.

Недостатками прототипа являются:

- при создании антиотражающего оптического покрытия в качестве иона для имплантации используется только один тип иона - $^{84}\text{Kr}^+$ при достаточно высоких дозах $D=1.0 \cdot 10^{17} - 3.0 \cdot 10^{18}$ ион/см², что требует использования достаточно длительного облучения;

- формируемое при данных условиях ионной имплантации антиотражающее оптическое покрытие, состоящее из пористого германия на поверхности германиевой

монокристаллической подложки, является достаточно толстым порядка 100 нм, как следует из SRIM-2013 моделирования. Данное обстоятельство не позволяет создавать тонкослойные антиотражающие оптические покрытия для миниатюрных и легких устройств германиевых фотоприемников.

5 Решаемая техническая задача в заявляемом техническом решении - заключается в способе изготовления тонкослойного антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия на подложке монокристаллического германия.

Поставленная задача в предлагаемом техническом решении способа изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия с помощью
10 ионной имплантации достигается тем, что формирование антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15}$ - $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².

15 На фиг. 1 приведена микрофотография поверхности антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

На фиг. 2 показаны спектры оптического отражения исходной монокристаллической подложки с-Ge и подложки, содержащей антиотражающее оптическое покрытие.

Рассмотрим осуществление предлагаемого технического решения.

20 Рассмотрим способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия на поверхности исходной подложки монокристаллического германия на конкретном примере.

Условие изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия с помощью ионной имплантации заключается в том, что формирование
25 антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15}$ - $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².

30 **Пример.** Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия с помощью ионной имплантации, в котором формирование антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия
35 толщиной 500 мкм марки ГДГ-45 ионами индия при энергии 30 кэВ, дозе $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 в вакууме при комнатной температуре облучаемого германия.

На фиг. 1 показано СЭМ-изображение поверхности антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия, сформированного низкоэнергетической
40 имплантацией пластины монокристаллического германия ионами индия, наблюдаемое при нормальном угле падения зондирующего электронного пучка на образец, при измерении на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ Merlin, Carl Zeiss). На изображении видно, что ионная имплантация приводит к образованию пористой структуры германия, состоящей из переплетающихся нанонитей.

45 Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного индия с энергией 30 кэВ в облучаемой подложке германия с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013, показало, что глубина проникновения ионов индия в германий составляет порядка 30 нм, что и определяет толщину пористого слоя.

На фиг. 2 показаны спектры оптического отражения исходной монокристаллической

подложки с-Ge и подложки, содержащей антиотражающее оптическое покрытие. Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод в спектральном диапазоне от 220 и до 1100 нм. Из приведенных спектров видно, что после проведения имплантации монокристаллического германия ионами индия происходит резкое снижение интегральной интенсивности отражения по всему рассматриваемому спектральному диапазону до величины заметно менее 5% на отдельных его участках.

Выбор режимов ионной имплантации, энергия ионов 5-50 кэВ, доза облучения, обеспечивающая количество вводимых атомов металла в облучаемой подложке $1.0 \cdot 10^{15}$ - $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см², и плотность тока в ионном пучке 1-15 мкА/см² обуславливается тем, что за границами этих режимов не достигается необходимый технический результат создания тонкослойного антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия на поверхности монокристаллического германия.

Энергия иона обуславливает величину его среднего проекционного пробега, которая определяет глубину залегания имплантированного иона, а, следовательно, толщину модифицированного пористого слоя от поверхности образца. Сверху энергия ускорения иона ограничена величиной $E=50$ кэВ, поскольку при увеличении данной энергии происходит столь глубокое проникновение имплантированных ионов индия, что приводит к образованию слишком толстого поверхностного пористого слоя на поверхности монокристаллической пластины германия. Данное условие не позволяет создавать миниатюрные оптоэлектронные устройства с тонкослойным антиотражающим оптическим покрытием. Ограничение снизу величиной $E=5$ кэВ связано с тем, что при дальнейшем уменьшении E не удастся получить структуру, чтобы охарактеризовать её как пористую, а наблюдается лишь распыление его поверхностного слоя.

Доза облучения определяется количеством атомов внедряемого вещества и набором создаваемых ими точечных дефектов, которые приводят к формированию пористого слоя германия. Это условие, согласно нашим исследованиям, выполняется при внедрении ионов индия сверх предела растворимости металла в объем облучаемого материала в количестве порядка 10^{15} ион/см². При этом количество внедренной примеси не должно превышать разумного времени облучения и по оценкам составляет дозу не более $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Плотность тока в ионном пучке J определяет, с одной стороны, время набора дозы имплантации, а с другой скорость нагрева облучаемого материала. Экспериментально установлено, что при превышении плотности ионного тока 15 мкА/см², происходит разогрев локального поверхностного слоя германия, приводящий к его плавлению, который происходит настолько быстро, что формирование пор не образуется. Облучение с малой плотностью ионного тока нецелесообразно увеличивает время имплантации.

Поэтому минимальная плотность ионного тока ограничена величиной 1 мкА/см².

По сравнению с прототипом предлагаемый способ позволяет изготавливать тонкослойные антиотражающие оптические покрытия на основе пористого германия в вакууме без присутствия посторонних элементов загрязнения, как остатков химических реакций. При этом, используя малые дозы имплантации, возникает возможность сократить длительность ионной имплантации, и тем самым ускорить выполнение технологического процесса изготовления антиотражающего оптического покрытия.

(57) Формула изобретения

Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия с помощью ионной имплантации, отличающийся тем, что формирование антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия
5 осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15} - 1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².

10

15

20

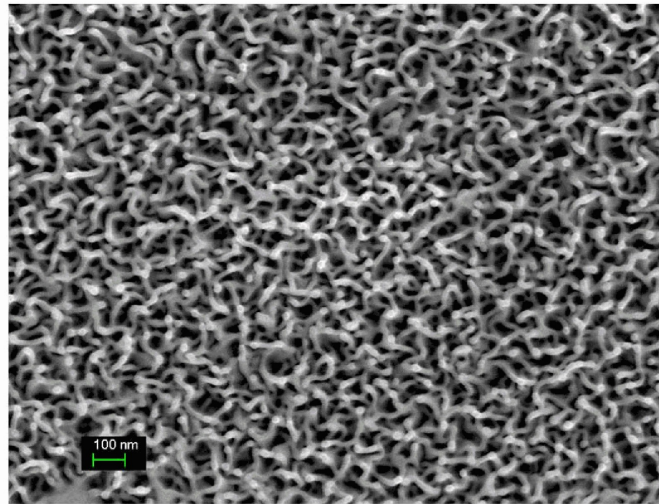
25

30

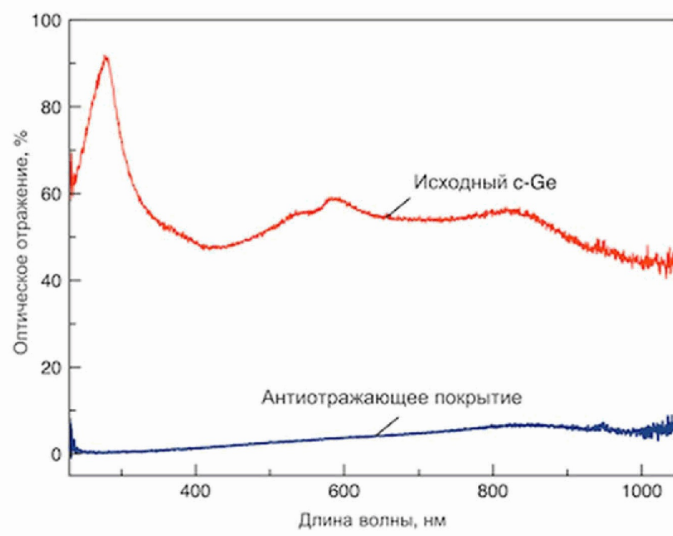
35

40

45



Фиг.1



Фиг.2