

Válasz Richter Péter

“A spektroszkópai ellipszometria és az ionsugaras analitika

néhány alkalmazása az anyagtudományban”

című doktori értekezésem bírálatára

Köszönöm Richter Péternek, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit.

A bírálatban feltett kérdéseire, megjegyzéseire (amelyekre itt dőlt betűkkel utalok) a következőket válaszolom:

- 8. oldal: az a megjegyzés, hogy az ellipszometria az egyetlen, a félvezetőiparban „éles” szeleteken végezhető rétegminősítő eljárás – nem állja meg a helyét (pl. PMR).

Egyetértek a bíráló észrevételével, az ellipszometria mellett például a PMR, azaz a fotomodulált reflexióképesség mérés alkalmas a félvezetőiparban az „éles” szeletek minősítésére. A fotomodulált reflexióképesség és az ionimplantált szilíciumrétegben keltett rácshibák mélységeloszlása között feltárt kapcsolat alapján az ionimplantáció dózisa mérhető megfelelő kalibrálás után a fotomodulált reflexióképesség mérésével (A. Salnick, J. Opsal, Quantitative photothermal characterization of ion-implanted layers in Si, Journal of Applied Physics 91 (2002) 2874), vékony fémrétegek vastagságának monitorozása is lehetséges a fotomodulált reflexióképesség mérésével (G. Dobos, A. Somogyi, S. Lenk, F. Újhelyi, Z. Szita, L. Kocsányi, Application of the photomodulated reflectance technique to the monitoring of metal layers, Physica Status Solidi C 8 (2011) 2961).

- 10. oldal: szerencsétlen a komplex mennyiségeket felülvonással jelölni, összetéveszthető a vektormennyiségekkel.

Egyetértek, felül hullámos vonallal kellett volna a komplex mennyiségeket jelölni.

-13. oldal: a komplex törésmutató és a valós törésmutató jelölése ugyanaz – ez zavaró.

Egyetértek.

-19. oldal: a spektroszkópai ellipszométernél a spektrális felbontást is meg kellett volna adni.

Egyetértek, a Woollam cég által gyártott M-2000DI spektroszkópai ellipszométer spektrális felbontása a 191,0 nm és 998,6 nm hullámhosszak között 1,6 nm, az 1013,4 nm és 1689,6 nm hullámhosszak között 3,5 nm. A szilícium diódasoros detektor és a vegyületfélvezető detektor által detektált hullámhossz-tartományok között egy 14,8 nm széles nem lefedett tartomány van.

-20. oldal: a WVASE32 kiértékelőprogramot, mely a Woollam cég terméke, szükségtelen és indokolatlan ilyen terjedelemben ismertetni, esetleg függelékben jobb helyen lett volna.

Egyetértek, a WVASE32 kiértékelőprogramot a függelékben kellett volna ismertetni.

-60. oldal (1. tézispont): számszerűsíteni kellett volna „az esetek túlnyomó többségében szignifikánsan jobb illeszkedésre vezettek” állítást, valamint konkrétan megadni a célul kitűzött porózus Si vastagságának és porozitásának értékét és a mérés hibáját.

Richter Péter bíráló észrevételének első része: számszerűsíteni kellett volna „az esetek túlnyomó többségében szignifikánsan jobb illeszkedésre vezettek” állítást. Egyetérték.

Válaszom: 22 különböző vastagságú és porozitású pórusos szilícium minta spektroellipszometriai kiértékelése szerepel a tézisekhez kapcsolódó publikációkban. Egyetlen minta esetében fordult elő, hogy az egyréteges optikai modellen és az effektív közeg közelítésen alapuló kiértékelés során az egykristályos szilícium és levegő keverék választása egy kicsivel jobb illeszkedésre vezetett mint a finomszemcsés polikristályos szilícium és levegő keverék választása. Ez a tény motiválta a „az esetek túlnyomó többségében szignifikánsan jobb illeszkedésre vezettek” állítás megfogalmazását. Ennek a mintának a kétréteges optikai modellel végzett kiértékelése során már a finomszemcsés polikristályos szilícium és levegő keverék választása vezetett jobb illeszkedésre.

Richter Péter bíráló észrevételének második része: konkrétan megadni a célul kitűzött porózus Si vastagságának és porozitásának értékét és a mérés hibáját.

Ebből a célból a ps956 jelű pórusos szilícium mintát választom, amely 8 másodpercig tartó elektrolizálással készült. A 270 - 840 nm-es hullámhossztartományban mért ellipszometriai spektrumok kiértékelésére egyréteges optikai modellt választottam, a réteget finomszemcsés polikristályos szilícium és levegő keverékeként tételeztem fel, az effektív közeg közelítés alkalmazásánál a finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison-féle dielektromos függvényét választottam. Két illesztendő paraméter szerepelt a kiértékelési feladatban: a pórusos réteg vastagsága és a levegő térfogatszázaléka, azaz a porozitás. A mérés kiértékelés végén a rétegvastagságra 103 ± 1 nm, a porozításra $56,7 \pm 0,5$ % adódott, ahogy ez a következő ábrán látható. A finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison-féle dielektromos függvényén alapuló kiértékelést a folytonos vonal mutatja.

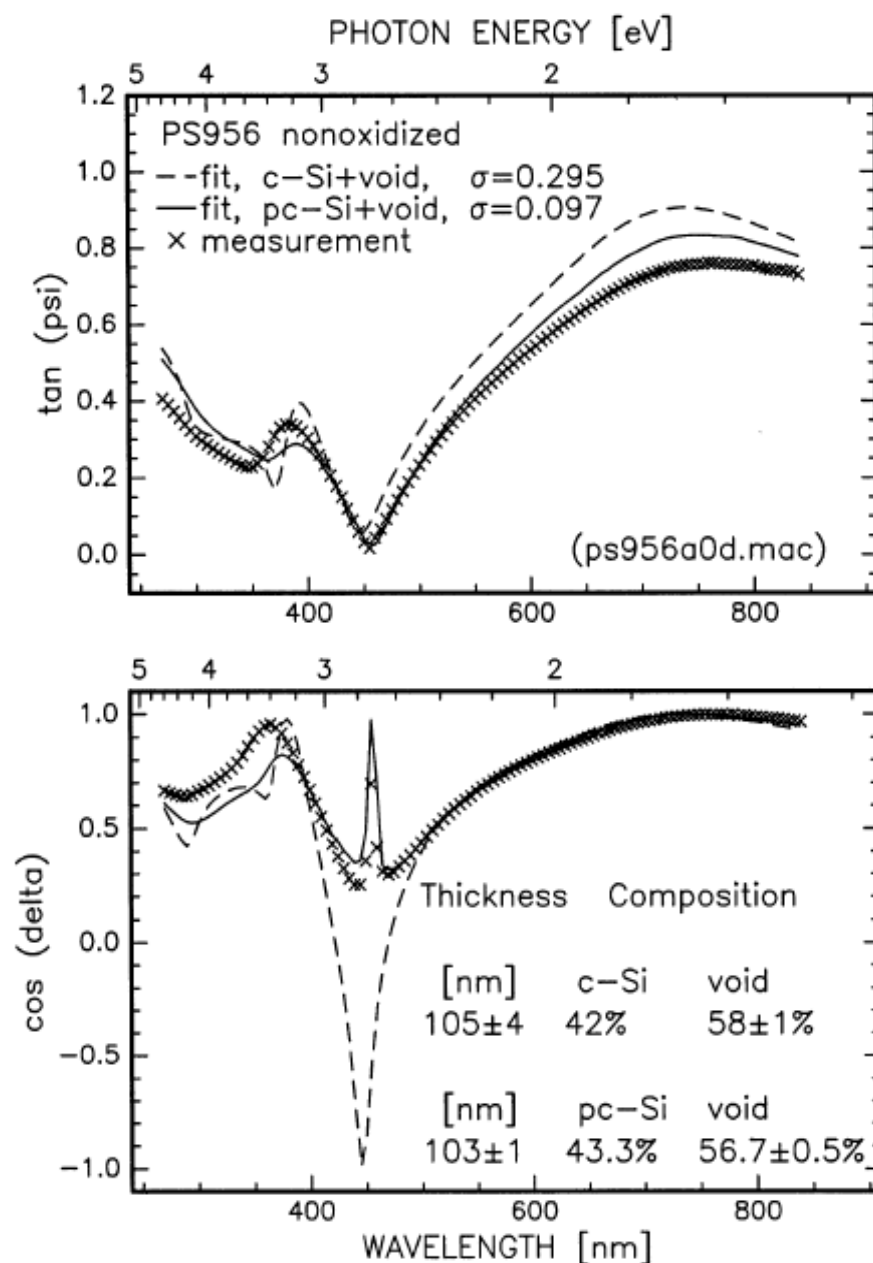


Fig. 2. Measured and calculated SE spectra for the nonoxidized sample ps956. Two kinds of one layer optical model were used for the fit: the first one has c-Si and void as components, the second one has pc-Si and void as components. The inset shows the best fitted parameters of the models and the values of the unbiased estimator σ are shown also in the figure.

-61. oldal: a felületi amorfizáció fogalma nincs meghatározva.

Felületi amorfizációról beszélünk, ha az egykristályos szilíciumot elegendően sok ionnal implantálva közvetlenül a szilícium felületét borító természetes oxidréteg alatt egy vékony, a beimplantált ionok számával arányosan növekvő vastagságú amorf réteg keletkezik. (Pl.: K. Nakajima, K. Kimura: Anomalous Surface Amorphization of Si(001) Induced by 3-5keV Ar⁺ Ion Bombardment, Japanese Journal of Applied Physics 40 (2001) 2119.)

-61.oldal: az utolsó mondat (áthúzódik 62-re), nem értelmezett fogalmakat használ.

Vetített hatótávolság = a céltárgyba implantált ion pályájának a céltárgy felületére merőleges egyenesre vetített hossza sok ionra átlagolva.

straggling = standard deviáció, szórás,

felületi csúcs = egy egykristály csatornázott ionvisszaszórási spektrumában megfigyelhető csúcs (vagy csúcsok, ha nem egyfajta atomból áll a kristály, mint pl. a SiC) amelyet az okoz, hogy az egykristály első atomsorát az analizáló ionnyaláb mindig véletlenszerűen éri el, ekkor még a csatornahatás jelensége nem alakul ki. Értekezésemben pl. a 4.2.1.1.1. ábrán az üres körökkel rajzolt spektrumban látható csúcs a felületi csúcs.

-63. oldal: mi a SRIM programmal végzett szimulációs számítás?

Ha például egy adott anyagba adott energiával implantálunk adott ionokat és a beimplantálás során atommá alakuló ionok mélység szerinti koncentrációeloszlását szeretnénk kiszámítani, megbecsülni, akkor célszerű a SRIM programmal szimulációs számítást végezni.

Egy adott céltárgyba belőtt ionnak a céltárgy atomjaival végbemenő ütközéseit nyomon követő program a SRIM program.

-81. oldal: SRIM program?

Az ion-szilárdtest ütközések paramétereinek (fékezési hatáskeresztmetszet, a teljes ionpálya hossza, behatolási mélység, ütközési kaszkádok, stb) számításaihoz jól alkalmazható a J.F. Ziegler és J.P. Biersack tevékenysége eredményeképpen létrejött TRIM (Transport of Ion in Matter) illetve SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) program, amely az alábbi linken érhető el: <http://www.srim.org/SRIM/SRIM2011.htm>

A program a céltárgyat amorfnak tételezi fel, ebben az esetben a kéttest kölcsönhatásokat kvantitatív módon lehet kezelni, a beimplantált ionok mélységi eloszlását, a vakanciakonzentrációt, a leporlódott atomok számát is kiszámítja.

-86. oldal: miért csökken az érdesség a 15 sec-ig tartó kezelésnél a 7,5 sec-ig tartóhoz képest?

Az értekezés 86. oldalán a következő mondat olvasható: „A 7,5 és a 15 másodpercig tartó PIII kezelés után 0,116 nm illetve 0,106 nm érdességet mértek.” Sajnos az egyik értéket hibásan másoltam át ebbe a mondatba az értekezés 85. oldalán található 4.2.2.2.3. táblázatból, mert a táblázatban a 15 másodpercig tartó PIII kezelésre az I ablakban atomerő-mikroszkóppal végrehajtott mérés szerint 0,109 nm érdesség adódott. A csökkenés így 0,007 nm, azaz 0,07 Ångström, amely valószínűleg a mérés bizonytalansági tartományába esik. A 7,5 másodpercig tartó kezelésre a különböző ablakokban végrehajtott mérés szerint 0,116, 0,111 és 0,119 nm érdesség adódott, a legkisebb és a legnagyobb érték között a különbség $0,119 \text{ nm} - 0,111 \text{ nm} = 0,008 \text{ nm}$. A 15 másodpercig tartó kezelésre a különböző ablakokban végrehajtott mérés szerint 0,109, 0,104 és 0,107 nm érdesség adódott, a legkisebb és a legnagyobb érték között a különbség $0,109 \text{ nm} - 0,104 \text{ nm} = 0,005 \text{ nm}$.

A 4.2.2.2.3. táblázatot szemlélve viszont látjuk, hogy a 7,5 másodpercig tartó kezelésre adódott három felületi érdesség-érték mindegyike nagyobb mint a 15 másodpercig tartó PIII kezelés után mért értékek, tehát egy minimális csökkenés valószínűsíthető. A PIII folyamat során egy időben zajlik ionimplantáció, porlódás és hőmérsékletemelkedés, kérdés, hogy az állandósult állapot milyen hosszú PIII kezelési idő esetén áll be. A porlódásra és a beimplantált foszfor mennyiségére Khánh és munkatársai cikkében találunk adatokat a PIII kezelési idő függvényében (N.Q. Khánh, I. Pintér, Cs. Dücső, M. Ádám, E. Szilágyi, I. Bársony, M.A. El-Sherbiny, J. Gyulai: Ion beam analysis of plasma immersion implanted silicon for solar cell fabrication, Nuclear Instruments Methods in Physics Research B112 (1996) 259-262.). Az idézett cikk 2. ábráján láthatjuk, hogy a beimplantált foszfor mennyisége a 7,5 másodpercig tartó kezelés esetén a legnagyobb, az állandósult állapot a 30 másodpercig tartó kezelésnél következik be, itt a beimplantált foszfor mennyisége csak kb 40%-a a 7,5 másodpercig tartó kezelés esetén mért értéknek. Ugyanezen az ábrán látjuk, hogy a plazmaimmerziós ionimplantáció által roncsolt réteg vastagsága 12 – 14 nm.

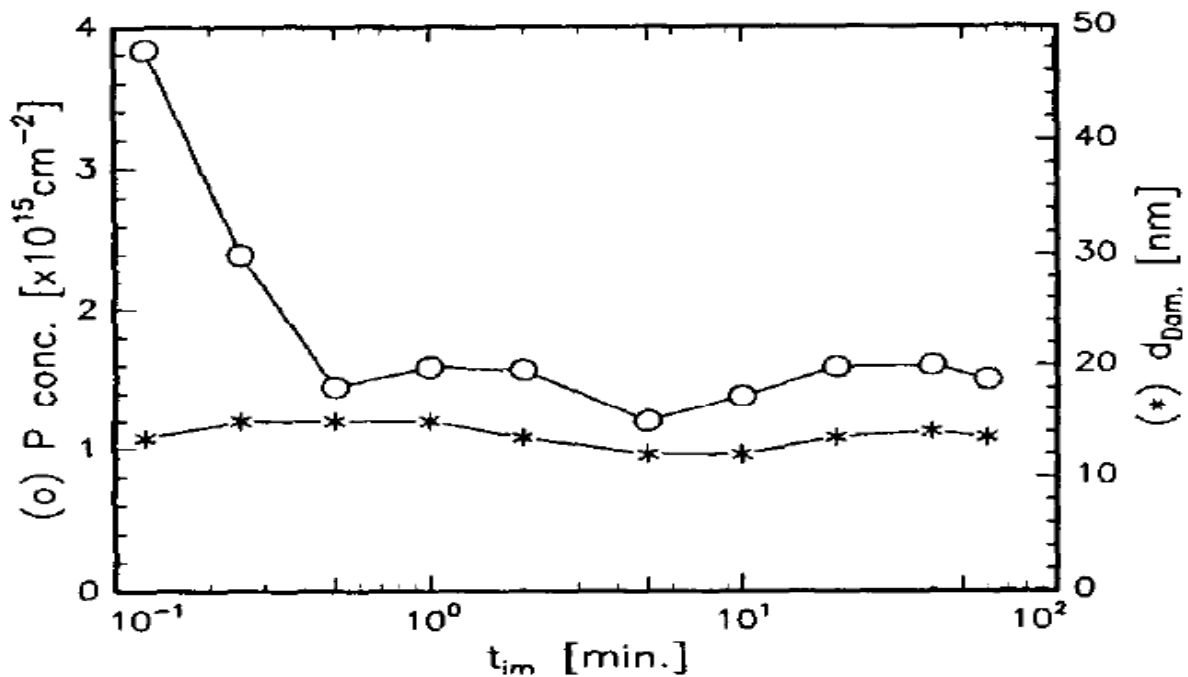


Fig. 2. Phosphorous concentration and damaged layer thickness as a function of PII time.

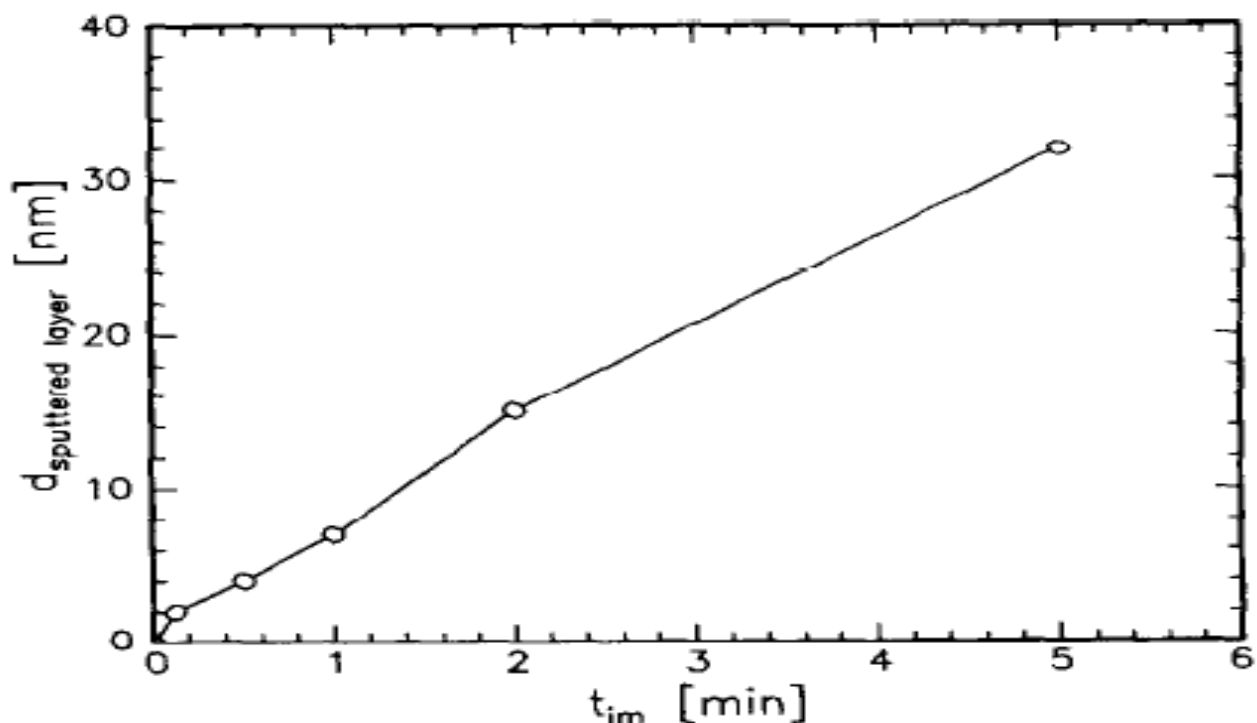


Fig. 6. Sputtered layer thickness as a function of PII time.

A 6. ábrán (Sputtered layer thickness as a function of PII time) a plazmaimmerziós ionimplantáció által leporlasztott réteg vastagságát látjuk a kezelés idejének függvényében.

A plazmaimmerziós kezelés után a vákuumkamrából kivett mintákon szobahőmérsékletű oxidáció kezdődik. Az érdekesség függhet a kialakult oxidréteg vastagságától is. Ezzel kapcsolatosan érdemes megemlíteni, hogy Ponpon kisebb oxidréteg vastagságokat mért manuális ellipszométerrel alacsony energiájú Ar ionokkal bombázott szilícium mintán (“d” görbe) az egykristályos szilícium etalonmintához (“a” görbe) képest a kb 50 perc – 20 000 perc időtartományban, ahogyan azt a következő cikk 6. ábráján láthatjuk (J.P. Ponpon: Room temperature oxidation of ion bombarded silicon. Surface Science 162 (1985) 687-694.).

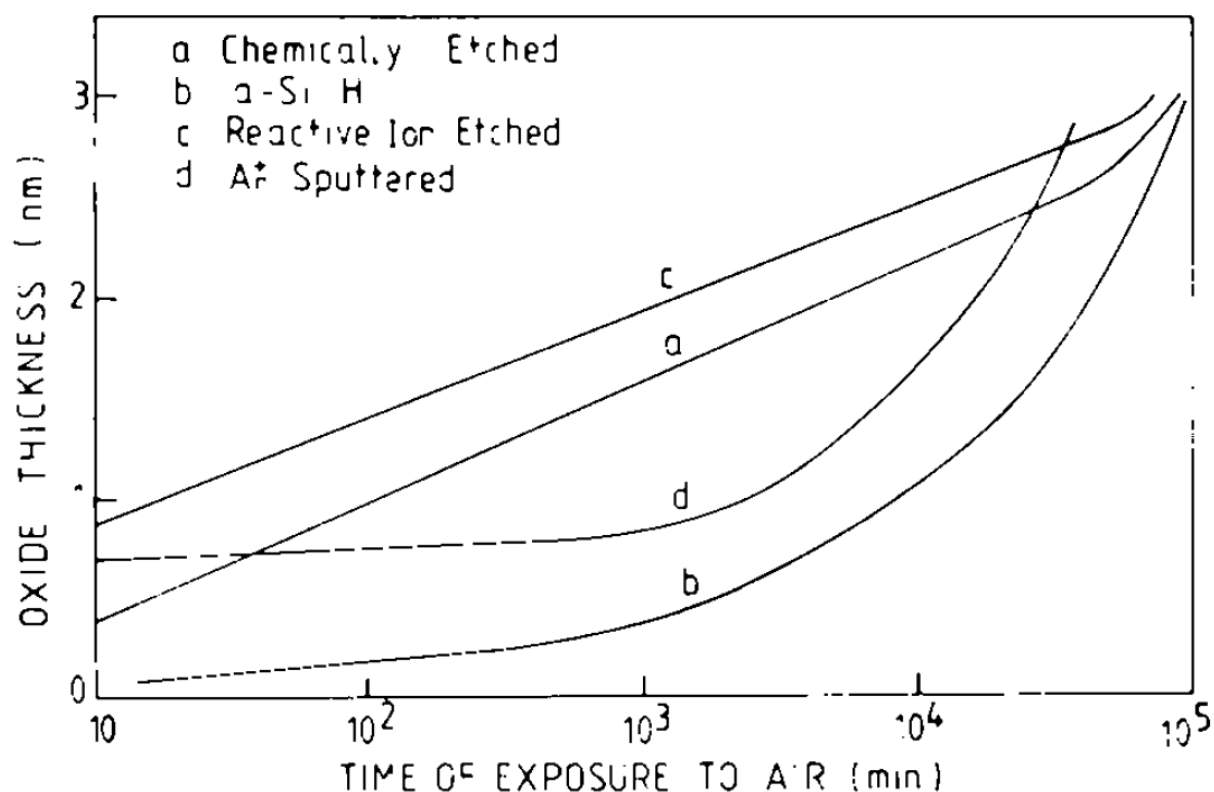


Fig. 6. Formation of the oxide layer on crystalline and amorphous silicon and on dry etched silicon.

Viszont foszforral implantált szilícium magas hőmérsékletű oxidációja esetén az oxidációs sebesség megnövekedését észleltük az implantátatlan szilícium oxidációs sebességéhez képest (G. Mezey, T. Nagy, J. Gyulai, E. Kotai, A. Manuaba, T. Lohner: Enhanced and inhibited oxidation of implanted silicon. Proc. Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors, Eds. F. Chernow, J.A. Borders, and D.K. Brice (Plenum Press, New York, 1977) pp 49-56.) Elképzelhető, hogy a szilíciumba implantált foszfor a szoba-hőmérsékletű oxidáció sebességét is módosítja. Érdeemes felidézni, hogy alacsony energiájú ionbombázást felületek simítására, az érdesség csökkentésére is alkalmazzák (lásd például: F. Frost, R. Fechner, B. Ziberi, J. Völlner, D. Flamm, A. Schindler: Large area smoothing of surfaces by ion bombardment: fundamentals and applications. J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 224026.) Elképzelhető, hogy a PIII

folyamat lezajlása alatt időlegesen létrejönnek olyan feltételek, hogy az ionbombázás simító hatása dominál.

-103. oldal: (2/C tézispont): a tézispont az eddigi eredmények felhasználásának tartom, új tudományos eredményt nem tartalmaz.

Egyetértek, a 2/C tézispontot visszavonom.

-106. oldal: az illesztés jóságát leíró, többször használt szigma paraméter nincs definiálva.

A szigma paramétert definiáló összefüggés:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(N - P - 1)} \sum_{j=1}^n \{(\cos \Delta_j^{meas} - \cos \Delta_j^{calc})^2 + (\tan \Psi_j^{meas} - \tan \Psi_j^{calc})^2\}},$$

amelyben N a mérési pontok száma, P az illesztendő paraméterek száma, a Ψ és a Δ felső indexeiben megjelenő „meas” a mért értékre utal, a „calc” pedig a generált, számított értékre utal. A „j” alsó index (futó index) az aktuális hullámhossz sorszámát mutatja.

A szigma paramétert korábbi munkáinkban használtuk az illesztés jóságának leírására, főleg a SOPRA cég spektroszkópai ellipszométerével végzett mérések spektrumainak kiértékelésére.

-133-149. oldal (7. tézispont): meghatározott minták ellipszometriás mérését végezte el a jelölt eddigi tudományos eredményei alapján, nagyobb pontossággal, mint más módszerekkel. Ez a fejezet esettanulmányként értelmezhető, új tudományos eredményt nem tartalmaz. A tézispont visszavonását javaslom.

Egyetértek a megállapítással, a 7. tézispontot visszavonom.

Még egyszer köszönöm Richter Péternek, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit.

Budapest, 2013.05.15.

Lohner Tivadar