

**Válasz Dr. Tóth Zsoltnak a „Spektroellipszometria a mikroelektronikai rétegminősítésben” című doktori értekezésem bírálatára**

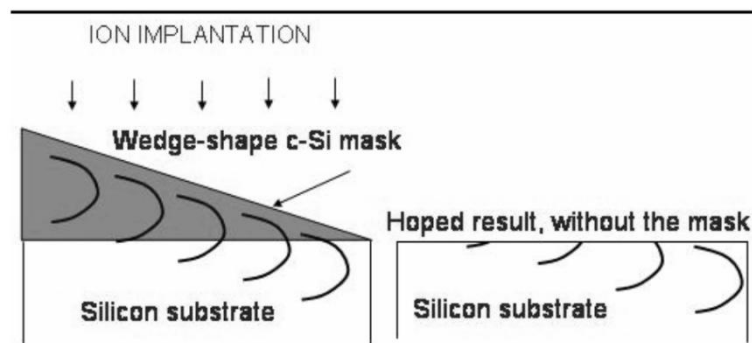
Nagyon köszönöm Dr. Tóth Zsolt PhD Tudományos Főmunkatársnak a dolgozat alapos értékelését. Köszönöm az eredményekkel kapcsolatos elismerő véleményét. Kérdéseire (ezeket dőlt betűvel jelöltem) az alábbiakban válaszolok.

**1. Az eltemetett üregprofilok pontos kiértékeléséhez vezető első lépés a mérés során alkalmazott beesési szögek megfelelő megválasztása volt. Ezek a beesési szögek egy igen szűk, mindössze 3 fokos tartományba estek. Egy ismeretlen minta esetében milyen eljárás javasolható az optimális beesési szögtartomány megválasztásához?**

Célszerű a Brewster szög környékén mérni, azaz olyan beesési szöget választani, ahol  $\Psi$  a mért spektrum fontosnak ítélt hullámhossztartományában nullához közelít. A forgó polarizátoros vagy forgó analizátoros ellipszométerek használata esetén a beesési szög változtatásával elkerülhető lehet, hogy  $\Delta$  a  $0^\circ$  vagy  $180^\circ$  közeli kis-érzékenységtartományba kerüljön. Az értekezésben szereplő üreg-profilos spektrumok erre mutatnak példát. Érdeemes továbbá olyan beesési szöget választani, amely mellett a mért spektrumok markáns változást mutatnak a hullámhossz függvényében. A kérdésben idézett példa ezt az esetet is jól illusztrálja.

**2. Kisebb energiájú He<sup>+</sup> ionok alkalmazásával a Bragg-csúcs felülethez közelebb hozásával lehetőség nyílik-e erősebb roncsoltságú szilícium ellipszometriai vizsgálata, és az ionok által módosított réteg Adachi-féle modellparamétereinek meghatározása?**

A roncsoltsági csúcs felületre hozása egyszerűen megvalósítható oxid rétegen vagy szilícium maszkon keresztül történő implantálással. Ennek különösen kifinomult módja anódikus oxidálással, az oldatból oxidálás közben a szelet folyamatos kihúzásával létrehozott laterálisan változó vastagságú oxidréteg létrehozása [gyu08, pet08], vagy ék-alakú szilícium maszkon keresztül történő implantálás [fri08] (1. ábra). Ebben az esetben a laterális térképezés egyben a felületre hozott roncsoltsági profil mélységbeli térképezésének felel meg. Idézet egy ebben a témában készült cikkünkből [fri08]: „The beveled (wedge-shape) Si mask used in the present experiments was prepared using the wafer bonding technique. Two Si wafers with a thermal oxide on top were bonded to each other without any additional materials, then polished from one side in a very small angle. After polishing the bevel mask was detached by soaking in 20% HF solution. The actual thickness along the mask were determined by high energy proton back scattering measurement.” The slope of the wedge mask proved to be ~4.5 micron/mm, see Fig. 1.”



1. ábra: Ion implantáció ék-alakú szilícium maszkon keresztül [fri08].

**3. A "stain etching" eljárással készült pórusos szilícium vizsgálata során a szerző kimutatta, hogy a minta belseje felé az üregkomponens térfogataránya csökken, és a nanokristályos komponens térfogataránya nő. Számomra az lenne logikus, hogy az alsó határfelületen a pórusok átmérőinek csökkenésével a szemcseméret növekedik. Ez egyben átmenetet is ad az egykristályos tömbi fázishoz. Ezért meglepetést okozott, amikor az értekezés 32. oldalának alján a nanokristályos szilícium komponens térfogatarányának monoton növekedéséhez a szemcseméret csökkenését kötötte. Kérem pár mondatban fejtse ki, mi vezet a szemcseméret csökkenéshez a hordozó irányában.**

A marási fronton elképzelhető, hogy több apró pórus, kimart üreg alakul ki, amelyek később „egybemaráódnak”. A határfelülettől távolodva a nanokristályos komponens csökkenése és az üregkomponens növekedése ezen határfelületek csökkenésére is visszavezethető. Fontos megjegyezni, hogy azonos porozitáshoz különböző szemcseméret is tartozhat (pl. 10 nanométeres falak és 10 nanométeres üregek váltakozása ugyanúgy 50 százalékos porozitást eredményez, mint 50 nanométeres falaké és 50 nanométeres üregeké) tehát a porozitás értéke nem feltétlenül szolgáltat közvetlenül információt a pórusméretről.

**4. Az elektrokémiai marással változó szemcseméretű pórusos szilícium rétegszerkezetek vizsgálata során a szerző sikeresen tanulmányozta a dielektromos függvények változásait a kritikus pontoknak megfelelő hullámhosszak környékén. A pórusos szilícium határfelületein egy-egy átmeneti réteget vezetett be, amit a 35. oldalon az utolsó bekezdésben azzal indokolt, hogy "A pórusos szilícium réteg határfelületei nanométeres skálán optikailag nem tökéletesek." Az összetettebb modellek alkalmazása valóban a mérési eredmények pontosabb illesztéséhez vezetett, ami jól megfigyelhető a 4.6. ábrán. A 4.4. táblázatban a hordozópórusos réteg átmeneti réteg-vastagságára 68,4 nm, a felületi érdességre 29,1 nm adódott. A 456 nm rétegvastagság mellett ezek az értékek szerintem már nem a nanométeres skálán nemtökéletes rétegre utalnak, hanem sokkal inkább a rétegben megjelenő gradiensre. Szét lehet-e választani ellipszometriai kiértékelési módszerekkel a rétegvastagság ingadozását, és a réteg anyagában fellépő gradiens megjelenését?**

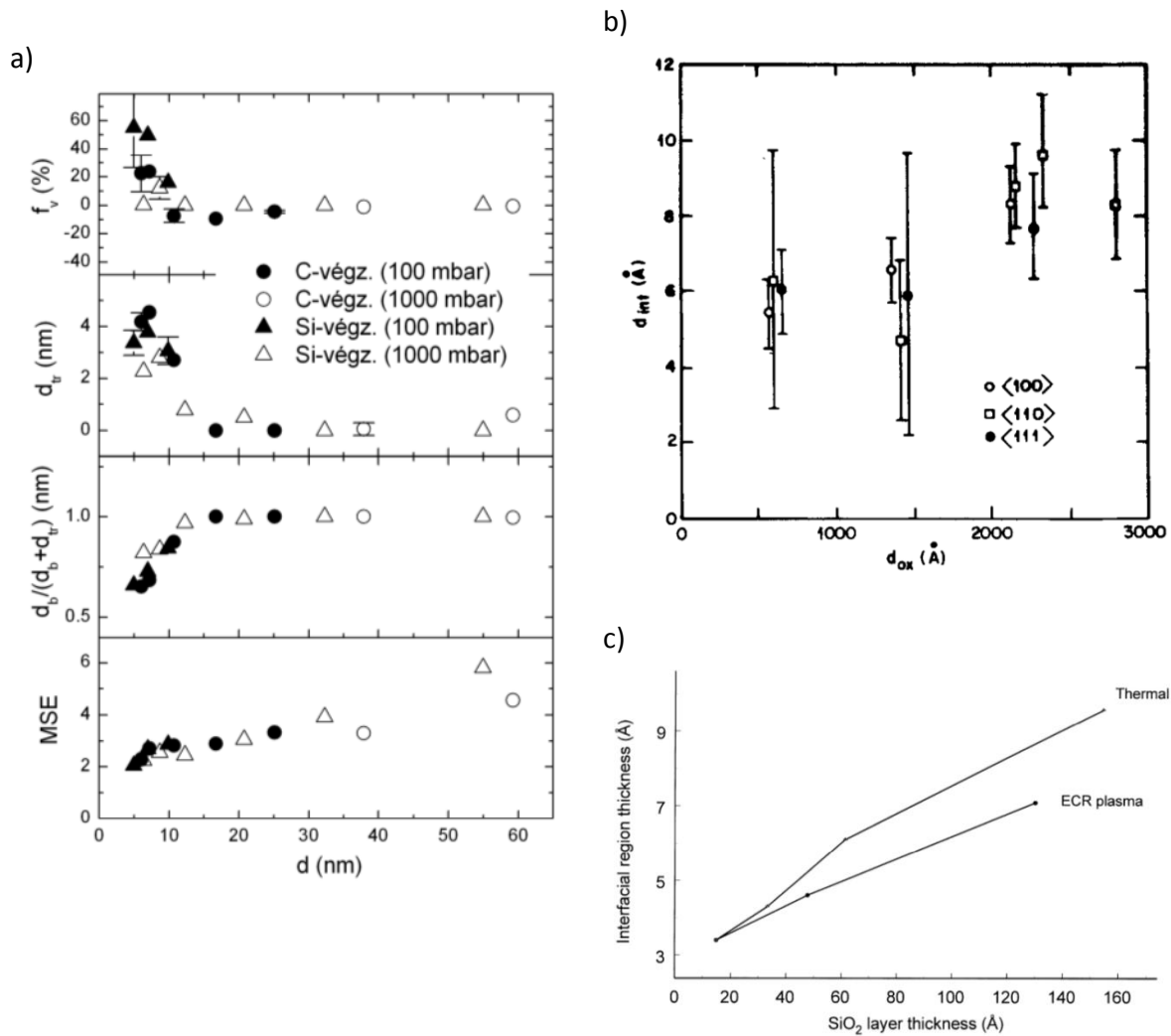
A marási front vonalában néhányszor 10 nanométeres hullámszám még elképzelhető (2. ábra). Az ennél nagyobb, modellekben szereplő határréteg véleményem szerint is tartalmazhatja már a rétegbeli, réteghatár menti inhomogenitást. Ha a rétegvastagság a mérő foltban belül ingadozik, ez depolarizációt és mérési hibát okoz. Ennek mérésére képalkotó mikroszkópiai ellipszometriát lehet alkalmazni. Amennyiben a réteg anyagában fellépő mélységbeli gradiens laterálisan homogén, úgy nem kapunk depolarizációt, tehát ilyen módon a két effektus különválasztható. A mélységbeli inhomogenitás többrétegű vagy gradiens modellekkel kiértékelhető.



2. ábra: Pórusos szilícium marási frontjáról készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel (a [pet09] cikkben szereplő 14-es számú minta; a mellékelt kép a hivatkozott cikkbe végül nem került bele).

**5. Az értekezés 52. oldalának 3. bekezdésében leírja, hogy "Az 5.9 ábra tanúsága szerint a határréteg relatív vastagsága a rétegvastagság csökkenésével növekszik. Ez ellentétes a szilícium oxidációja esetén nagyobb (20 nm fölötti) rétegvastagságokra tapasztalt vastagságfüggéssel [102, 107]." Mi ez a vastagságfüggés?**

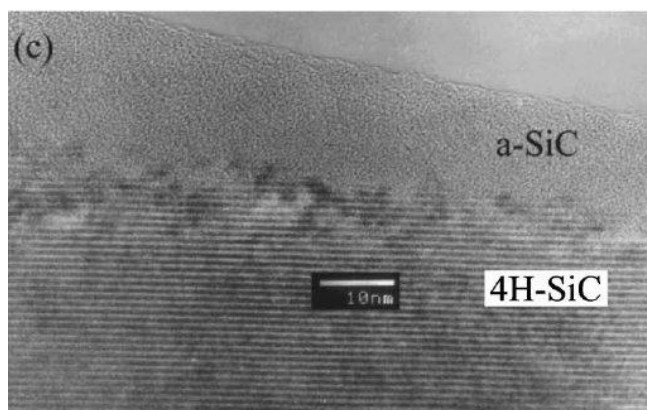
A 3. ábrán a értekezésben hivatkozott [102] és [107] cikkekből idézek, ahol szilícium termikus oxidációjára vizsgált esetekben a határréteg növekedését figyelték már 20 nm alatti vastagságok [c] ábra] esetén is.



3. ábra: (a) Az értekezés 5.9. ábrája, amely a szilícium karbidon kialakuló termikus oxidréteg és a hordozó között létrejött tranziens réteg ( $d_{tr}$ ) vastagságát mutatja az oxidréteg vastagságának ( $d$ ) függvényében. A (b) és (c) ábrák a szilíciumon kialakuló termikus oxidréteg és a hordozó között létrejött tranziens réteg vastagságát mutatják az oxidréteg vastagságának függvényében, rendre az [asp80] és a [lef98] cikkekből.

**6. A 6.5 ábra szerint SiC implantációja 100 keV energiájú  $Xe^+$  ionokkal ahhoz vezet, hogy a felület közelében relatív roncsoltság a növekvő mélységgel nő. A 150 keV  $Al^+$  ionokkal implantált minták relatív roncsoltságának a mélységfüggése hasonló mélységprofilt ad-e? A nem hőkezelt minták a behatolási mélységig homogénnek tekinthetők-e? Ha ezek valójában gradiens rétegek, milyen hibát okoz ez a kiértékelés során?**

A válaszom lenti 4. ábrájának tanúsága szerint a 150 keV energiájú Al ionokkal implantált szilícium karbid a felületig amorfizált. Az ellipszometriai görbéket az oszcillációkat nem tartalmazó, az amorf-kristályos határfelületnél kisebb behatolási mélységhez tartozó hullámhossztartományban illesztettem, így azok homogén tartományt láttak. Kisebb fluenciák esetében előfordulhatott kisebb, de még elhanyagolható mértékű inhomogenitás.



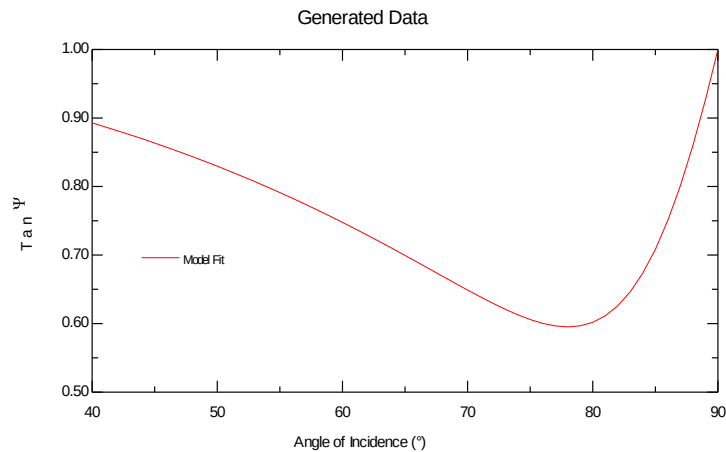
4. ábra: 150 keV energiájú Al ionokkal  $1 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> fluencián implantált SiC keresztmetszeti elektronmikroszkópos képe.

**7a. A BESSY II szinkrotronnál végzett mérések szép eredményeket adnak a dielektromos függvény ionimplantáció hatására történő "kisimulásáról". A dielektromos függvény második deriváltjának analizéséből jól egyező eredményeket kapott a szerző az RBS mérésekből kapott ionnyom méretekkel és a roncsoltsági maximumokkal. Ezeknél a méréseknél miért a 100 keV energiájú Xe<sup>+</sup> ionokat választották az implantációhoz, miért nem a korábban használt Al<sup>+</sup> ionokat?**

Azért választottam Xe<sup>+</sup> ionokat, mert biztos akartam lenni abban, hogy egyedi, teljesen amorfizált ion-nyomok lesznek a rétegben. Az Al-implantálás esetén esély van arra, hogy egy "ponthiba-felhő" veszi körül az ion-nyomokat, ami a nagyobb atomtömegű Xe implantációja esetén elkerülhető. Az inert atomok implantálásának másik előnye, hogy nem jön létre kémiai reakció az implantált atomok és a hordozó atomjai között.

**7b. Kis ellentmondást vélek felbukkanni abban, hogy az ellipszométeres méréseket a szilícium Brewster szögén 75°-on végezte a szerző, de a BST és az SBT rétegek és a szilícium közé egy "átlátszatlan" platina réteg is került. Nem lett volna indokolt inkább a platinára vonatkozó Brewster szögnek megfelelő beesési szöget használni?**

Platina hordozóra a Brewster szög 78 fokos beesési szög környékén van 600 nanométeres hullámhossz esetén (5. ábra). A 75 fokosnál nagyobb beesési szögeket azonban a mérő folt túlzott megnyúlása miatt igyekeztem kerülni.



5. ábra: Platina hordozóra számolt  $\tan \Psi$  a beesési szög függvényében 600 nanométeres hullámhosszon. A görbe minimumánál található az ehhez a hullámhosszhoz tartozó Brewster szög.

**8. Továbbra is marad-e az ellipszometria egy gombnyomásra végső eredményt meg nem adó módszer? Ez a kérdés lényegében a következőket takarja: Az értekezésben megadott mérésbeállítási, kiértékelési és értelmezési receptek összefoglalhatók-e egy nagyobb rendszerbe? Ez a nagyobb rendszer algoritmizálható-e abból a célból, hogy egy számítógépnek átadhassuk azt a kutatói intelligenciát amelyet az ellipszometria művelői, kutatói birtokolnak? Milyen mennyiségű alapinformációt kell egy ilyen jövőbeli számítógépnek megadni, hogy egy megadott (pl. 95%-os) valószínűséggel fizikailag korrekt eredményt adjon ki a nem ellipszométeres felhasználó számára? Szintén ehhez a kérdéshez kötődik az, hogy az elért eredmények alapján a doktori mű szerzője hogyan látja, milyen távlatokban fog az ellipszometria az elkövetkező 10-20 évben fejlődni?**

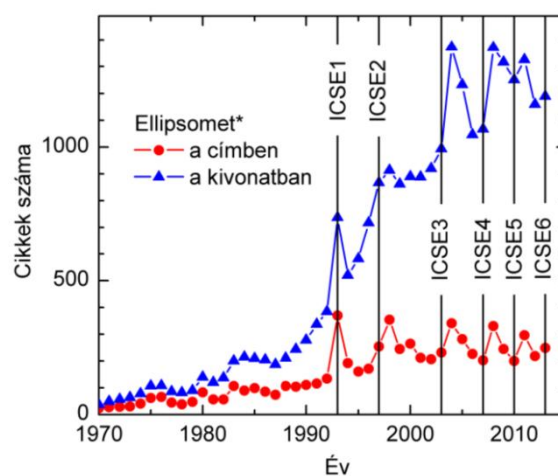
Az ellipszometria utóbbi 40 évét végigtekintve jól kirajzolódó trendek figyelhetők meg. Egyrészt a megjelent publikációk száma a 90-es évek elejétől kezdve jelentős növekedést mutat (6. ábra), másrészt szétvált az ellipszometria mint a kutatás tárgya, és az ellipszometria, mint alkalmazás. Kezdetben a mikroelektronikából származó jó minőségű és jól definiált anyagokból álló szerkezetek vizsgálata volt jellemző. Ilyen volt az egykristályos szilícium felületén termikus oxidációval létrehozott réteg. Azóta mind a vizsgálható rétegszerkezetek és struktúrák, mind a vizsgálható anyagtulajdonságok terén jelentős fejlődés tapasztalható. Megjelent a Mueller polarimetria, amely a polarizáció megváltozásának több paraméterét képes mérni, másrészt jelentősen kibővült a hullámhossztartomány (terahertzről a 10 elektronvolt fölötti foton energiáig). A jövőben az várható, hogy az ellipszometria egyre bonyolultabb, akár a fény hullámhosszával összemérhető, szórást és depolarizációt mutató szerkezeteket is képes lesz megmérni. Másrészt az ezen szerkezetekben található anyagok diszperzióját is pontosabban leszünk képesek modellezni.

Véleményem szerint bizonyos jól körülhatárolható anyagrendszerekre (pl. fémek, dielektrikumok, félvezetők) és szerkezetekre (pl. optikai rácsok, felületen rendezett gömbök,

nanorudak) létrehozhatók a felhasználók számára hasznos adatbázisok. Ezen a téren a fellelhető irodalomban is nagyfokú hiányosságok tapasztalhatók még. Ez a legfőbb motivációja, hogy idén sikerült összeállítanom egy az anyagok és anyagszerkezetek modellezésében hiánypótlónak szánt könyv koncepciótervét, amit a következő néhány évben szeretnék társszerkesztőkkel tető alá hozni. Ez a könyv szolgálhatna olyan, technológusok számára is használható „receptkönyvként”, amely egy konkrét anyag és struktúra ismeretében iránymutatást adhat, hogy milyen modellt, milyen referenciákat, milyen mérési körülmények között érdemes használni.

Atekintetben szkeptikus vagyok, hogy egy ilyen mesterséges intelligenciával felvértezett rendszer tetszőleges ismeretlen szerkezet válaszából meg tudja azt határozni, viszont véleményem szerint hozzávetőlegesen körülhatárolt anyagrendszerek és struktúrák esetén a távoli jövőben létrehozható egy ezek akár automatikus kiértékelését végrehajtani képes, mesterséges intelligenciával ellátott kiértékelő rendszer.

A jelenlegi trendeket figyelembe véve a közeljövőben egyre többször lesz szükség mikro- és nanostruktúrák, biológiai és fotonikus szerkezetek mérésére. A legfontosabb hajtóerő a szenzorika, a napelemtechnológia, a vékonyrétegek, bevonatok és felületek minősítése valamint a mikroelektronika kiterjedése a nyomtatott és organikus elektronika kutatási irányai felé.



6. ábra: A scopus adatbázisban a címben vagy kivonatban az „Ellipsomet\*” kifejezést tartalmazó cikkek száma 1970-től napjainkig. Az ICSE (International Conference on Spectroscopic Ellipsometry) rövidítéssel ellátott időpontokban kerültek megrendezésre a nemzetközi ellipszometriai konferenciák.

Mégegyszer nagyon köszönöm Dr. Tóth Zsoltnak a dolgozat bírálását.

## Hivatkozások

[asp80] D. E. Aspnes and J. B. Theeten, “Optical Properties of the Interface between Si and Its Thermally Grown Oxide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 14, p. 1046, 1979.

[fri08] M. Fried, N. Q. Khanh, and P. Petrik, “Defect profiling by ellipsometry using ion implantation through wedge masks,” *Phys. Status Solidi*, vol. 5, no. 5, pp. 1227–1230, May 2008.

[gyu08] J. Gyulai, G. Battistig, T. Lohner, and Z. Hajnal, “Wedge etching by anodic oxidation and determination of shallow boron profile by ion beam analysis,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 8, pp. 1434–1438, Apr. 2008.

[lef98] P. R. Lefebvre, C. Zhao, and E. a. Irene, “An in situ and ex situ ellipsometry comparison of the interfaces of Si and GaAs resulting from thermal and plasma oxidation,” *Thin Solid Films*, vol. 313–314, pp. 454–458, 1998.

[pet08] P. Petrik, “Ellipsometric models for vertically inhomogeneous composite structures,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 205, no. 4, p. 732, Apr. 2008.

[pet09] P. Petrik, M. Fried, E. Vazsonyi, P. Basa, T. Lohner, P. Kozma, and Z. Makkai, “Nanocrystal characterization by ellipsometry in porous silicon using model dielectric function,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 2, p. 24908, 2009.

Budapest, 2015.11.06

Petrik Péter