

Válasz

Beke Dezső, a fizikai tudomány doktora bírálói véleményére

Megköszönöm Beke Professzor Úrnak a dolgozatom elbírálását és a pozitív véleményét.

Válaszaim a felvetett problémákra és kérdésekre:

Mi az RCA lépéssorozat?

Az RCA lépéssorozat egy, a Si technológiában széles körben használt felülettisztítási eljárás, elsősorban magashőmérsékletű műveletek (termikus oxidáció, kémiai gőzfázisú leválasztások, gyorshőkezelés, stb.) előtt alkalmazzuk.

Három művelet követi egymást:

- **A szerves szennyezők eltávolítása a felületről:** marás 80°C hőmérsékletű $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:5 arányú keverékében, öblítés ionmentes vízben, a felületi SiO_2 réteg lemarása híg HF-ben, majd öblítés ionmentes vízben;
- **Az ionos, elsősorban fém szennyezők eltávolítása a felületről:** marás $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:5 arányú keverékében, öblítés ionmentes vízben
- **A SiO_2 eltávolítása, az atomosan tiszta Si felület eléréséért:** marás híg HF-ben, majd öblítés ionmentes vízben, szárítás nagytisztaságú N_2 -ben;

A felülettisztítás hatására hidrogénnel borított, szennyeződésektől mentes tiszta Si felületet kapunk.

A 25. oldalon ez szerepel: „Si-D kötések erőssége lényegesen nagyobb, mint a Si-H kötéseké”. Ugyanakkor a 9. oldalon a 2.5 ± 0.2 eV, illetve a 2.67 ± 0.1 eV adatokat adja meg a Si-H illetve Si-D kötéserősségre. Indokolt-e a „lényegesen” jelző?

Köszönöm az észrevételt, valóban nem helyes a „lényegesen” jelző használata. A munkámban bemutattam, hogy a deutériummal borított Si felszín stabilitása nagyobb, mint a hidrogénnel borítotté, azt lényeges különbségnek tartom.

A tézisekhez kapcsolódó közleményekben [24, 28-31] A.E. Pap az első szerző: kérem, pontosan adja meg saját szerepét ezeknek az eredményeknek az elérésében.

A Mattson Thermal Products, Dornstadt, Németország munkatársaival találkozáskor merült fel az a kérdés, hogy hogyan befolyásolja a Si felületi tisztasága a kapuelektróda alatti dielektrikum réteg tulajdonságait. Korábban többször dolgoztam már izotópjelöléses kísérleti módszerekkel, ezekben ritka, de stabil izotópok a mintába való beépülését, mélységi eloszlását tudtam követni izotópszelektív mérési módszerekkel. Izotópjelöléssel vizsgáltuk például Si és SiC termikus oxidációját dúsított $^{18}\text{O}_2$ alkalmazásával. Az én ötletem alapján kezdtük

alkalmazni a nehézvizet Si felületek tisztítására. Pap Andrea Edit vegyész kolléganőmmel együtt dolgoztunk a deutériummal passzívált Si felületek előállításán és vizsgálatán. Az ő feladata volt elsősorban a tisztatérben a minták előállítása, a folyadék és gőzfázisú nehézvizes kezelések elvégzése. A minták nagyműszeres vizsgálata és a mérési eredmények értelmezése az én feladatom volt. Az ipari partnerünk készítette gyors hőkezelési eljárással a Si_3N_4 vékonyrétegeket, a TEM vizsgálatok az MFA Vékonyréteg-fizika osztályán készültek.

Létezik-e arra vonatkozó kvantitatív becslés, hogy mekkora lehet a lokális hőmérséklet emelkedés és mennyi ennek lehet ennek a hővezetés okozta lecsengési ideje?

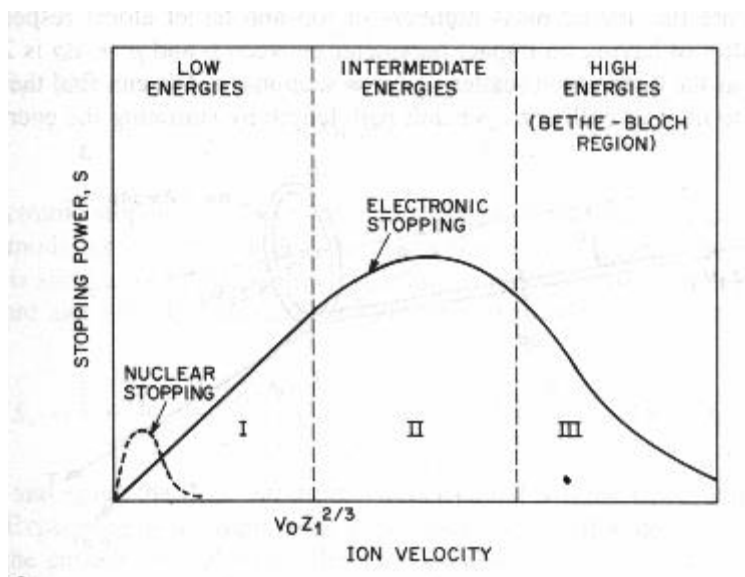
Az implantációs adalékolás technológiájának és fizikájának tanulmányozásakor jelenséget, elsősorban Si esetében, már vizsgálták. Az implantáció közbeni dinamikus hőkezelődés alapvetően meghatározza az implantáció hatására kialakuló hibák mennyiségét. Az anyagba csapódó nagyenergiás ion egy kis térrészben, az ún. ütközési kaszkádban adja le energiáját, melegíti fel az érintett térfogatot. Nagy ionárammal bombázva az anyagot az időben és térben nagyon közel becsapódó ionok ütközési kaszkádjai, a magas hőmérsékletű térrészek átlapolódhatnak. A kialakuló hibaszerkezet függ ezért az ionáramtól is. A target anyagot tarthatjuk magasabb hőmérsékleten is az implantáció közben, ekkor a hibák implantáció közbeni kihőkezelése (IBIA - Ion Beam Induced Annealing) jelentősebb. Az emelt hőmérsékletű térrész lehűlésének sebességét az anyag hővezetőképessége, a hőmérséklete és az implantáció ionárama határozza meg. A magas hőmérsékletű térrész hőmérséklete lokálisan az olvadási hőmérséklet fölött is lehet. A lehűlés gyors, a szilárdulás sebessége akár 20 m/s is lehet. A leginkább használt félvezetők esetében az emelt hőmérséklet lecsengése a 10^{-10} s nagyságrendben van. A SiC hővezetőképessége kétszerese a Si-énak, ezért a lehűlés sebessége is nagyobb, az implantáció során kisebb a rácskárosodás kihőkezelődése. SiC implantációs adalékolásának bevett módszere a magas, $>800^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet melletti implantáció, mert ekkor az IBIA következtében kevésbé roncsolódik a kristálystruktúra az implantáció közben.

[J. Gyulai et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 106 (1995) 328 – 332]

A 40. oldalon a 27. ábra feletti utolsó mondat: „a nagysebességű (még kevés energiát vesztett) ionokra az elektromos fékeződés (kölcsönhatás az elektronfelhők között), míg a lelassult ionok magfékeződéssel (rugalmas ütközés) adják le energiájukat.” hiányos s hibás. Kérem, korrigálja ezt.

Az ionok fékeződése az anyagban többszörös véletlenszerű ütközéseken keresztül valósul meg. Elektronos fékeződés dominál addig, amíg az ion energiája elegendően nagy. Ekkor az ion és a targetatom elektronfelhői között jön létre kölcsönhatás, általában az ionok haladási iránya nem, vagy csak nagyon kis mértékben változik meg. Magfékeződés az, amikor a kölcsönhatás a már lelassult ionok és a targetatom magja között jön létre. Ebben az esetben az ion nagy szögben rugalmasan is szóródhat és a targetatomnak akkora energiát adhat át, hogy azok kimozdulnak a helyükből.

$S = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuclear} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{electronic}$, ahol S a fékeződési hatáskeresztmetszet, dE/dx pedig az ionok egységnyi úton elvesztett energia – az elektronfelhők közötti és a magok közötti kölcsönhatás következtében.



*A fékeződési hatáskeresztmetszet a bombázó ionok energiájának –
sebességének függvényében.*

[J.R. Bird et al, Ion beams for materials analysis, Academic Press, 1989]

A 69. oldalon a k_L , k_p , k_e és D mennyiségeket helyesebb együtthatóknak, mint állandóknak nevezni (függhetnek pl. a hőmérséklettől). Továbbá az itt adott (Deal-Grove-féle) képletek alapján elvileg a k_e reakció sebességi együttható is becsülhető (pl. az $x_c^2 = Ax_c$ feltételből kapható kritikus vastagságból, ha D ismert, vagy a kinetikák részletes elemzéséből). Történt ilyen becslés?

A SiC nanokristályok növekedésével kapcsolatban nem történt becslés a reakció sebességére. A Si és SiC termikus oxidációjának tanulmányozásakor a Deal-Grove oxidációs modell együtthatóit, a reakciósebességet többten meghatározták, hőmérséklet és O_2 gáznyomástól való függésüket kimérték. A jelen munkában azt vizsgáltam, hogy magas hőmérsékleten a CO hogyan diffundál keresztül a SiO_2 -n a SiO_2/Si határfelületig, kísérletileg meg tudtam határozni a CO diffúziós állandóját SiO_2 -ban. A SiO_2/Si határfelületen a SiC nanoszemcsék keletkezésének reakciósebességét nem vizsgáltam.

A 76. oldalon a „... a kialakuló SiC nanoszemcsék nukleációs sűrűsége, $\approx 10^9 - 10^{10} /cm^2$, hasonló nagyságrendben van, mint a határfelületi állapotok száma.” mondatban mit jelent a „határfelületi állapotok száma”?

A termikusan növesztett SiO_2 és a Si határfelülete nem tökéletes, a határfelületen lekötetlen kötések, pont hibák maradnak. Ezek lokalizált energiaállapotokat eredményezhetnek a SiO_2/Si rendszer tiltott sávjában, mennyiségük meghatározható egy MOS szerkezet C-V mérésével.

A SiC nanoszemcsék nukleációs sűrűsége és a SiO₂/Si határfelületi állapotok sűrűsége hasonló nagyságrendű. Ebből következtethetünk arra, hogy a SiC nukleációja a SiO₂/Si határfelületen lévő ponthibáknál, a lekötetlen kötéseknél kezdődik, ezekhez kapcsolódik. A növesztés hőmérsékletén (>900°C) a határfelületi állapotok sűrűsége a szokásos C-V érési módszerekkel nem mérhető, valószínűleg nem marad állandó a hosszúidejű kezelések alatt. Mindezek ellenére jó indikációnak tartom arra, hogy a SiC nanoszemcsék növekedése a SiO₂/Si határfelületen lévő ponthibáknál, lekötetlen kötéseknél kezdődik.

Hogyan számolták a CO molekula diffúziós együtthatóját (73. oldal)?

Fick I. egyenlet alapján számítható ki a CO diffúziós együtthatója, ami megadja az egységnyi felületen időegység alatt átvándorló, átdiffundáló anyag-fluxust:

$$J_c^{18} = -D_{CO} \frac{\partial}{\partial x} [^{18}O]_c$$

ahol J_c^{18} a C¹⁸O molekula tömegárama, D_{CO} a CO diffúziós együtthatója SiO₂-ben, $[^{18}O]_c$ pedig a ¹⁸O koncentrációja x mélységben.

Mintákat készítettünk 50, 100, 200 és 350 mbar C¹⁸O nyomáson, 1100 °C hőmérsékleten, 90 perc kezelési idővel, majd izotóppérzékeny ionsugaras analitikai módszerrel meghatároztam az adott mélységben az ¹⁸O koncentrációt. A mért adatokból számítottam ki a CO diffúziós állandóját.

A CO kezelés hatását SiO₂-re részletesen tárgyaljuk itt:

C. Deville Cavellin, I. Trimaille, J.-J. Ganem, M. D'Angelo, I. Vickridge, A. Pongracz, and G. Battistig, An ¹⁸O study of the interaction between carbon monoxide and dry thermal SiO₂ at 1100 °C, Journal Of Applied Physics 105, 033501 (2009)

Még egyszer megköszönöm munkám értékelését és a bírálatot. Remélem sikerült a felmerült kérdésekre kielégítő válaszokat adnom.

Budapest, 2017. március 26.