

# MIKROELEKTRONIKAI ANYAGOK VIZSGÁLATA KISENERGIÁJÚ MAGREAKCIÓS REZONANCIÁKKAL

Ph.D. dolgozat tézisei

Battistig Gábor

MFA - Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

Budapest

2001.

## Előzmények, célkitűzések

A mikroelektronikában az eszközök jellemző méretei meredeken csökkennek. Napjainkban a szilícium alapú MOS eszköz csatornahossza negyed mikrométer alatt van és a gate-oxid vastagsága az 5-7 nm tartományba esik. Az ilyen nagymérvű méretcsökkenés az anyagmérnöktől megkívánja, hogy atomi szintekig ismerje az eszköz előállításának során lejátszódó folyamatokat, elengedhetetlen, hogy mérni lehessen az előállított rétegek és struktúrák fizikai tulajdonságait.

Az ionsugaras anyagvizsgálati módszerek alkalmasak vékonyrétegek roncsolásmentes vizsgálatára, a vizsgált rétegről mind összetételi, mind mélységi információt szolgáltatnak. A kérdéses, rendkívül kis rétegvastagságok esetében azonban a rutinszerűen használt hagyományos visszaszórásos ionsugaras módszerek mélységfelbontóképessége már nem elegendő: különleges ionsugaras analitikai eljárások alkalmazására van szükség. Ilyen a magreakciós rezonancia módszer, melynek legfőbb tulajdonsága, hogy izotópszelektív, azaz a használt magreakció csak egy adott elem egy izotópján következik be. A magreakciós rezonancia módszert izotópjelöléssel kombinálva információt kaphatunk a mintában lejátszódó atomi transzport folyamatokról.

Munkámban a fő cél elsősorban az oxidációs folyamatok követése és megértése volt. Ennek motivációja, hogy a szilícium oxidációját leíró Deal és Grove által felállított modell nem alkalmazható nagyon kis rétegvastagságot eredményező rövididejű és/vagy alacsony nyomású oxidációk leírására. A technológia által megkívánt oxidvastagság csökkenésével azonban ennek a kezdeti tartománynak a szerepe is dominánssá válhat, ezért nélkülözhetetlen a termikus oxidáció mechanizmusának pontos ismerete és vezérlése. A vizsgálathoz  $^{18}\text{O}$  izotóppal dúsított mintákat készítettem és elemeztem. A  $^{18}\text{O}$  izotóp mennyisége jól mérhető a  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  magreakció különböző rezonanciáinak segítségével. A nagyobb mélységfelbontás elérése érdekében a méréseket előnyösnek látszott viszont minél kisebb energián végezni. Az  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  magreakció hatáskeresztmetszetében a 152 keV bombázó energia közelében található rezonancia ugyan korábban is ismert volt, de tudomásom szerint eddig senki sem használta anyagvizsgálatra. Ezért először ennek a rezonanciának a tulajdonságait határoztam meg, majd a módszert különféle anyagvizsgálatokban alkalmaztam.

Az oxidációs folyamatok tanulmányozása mellett részt vettem az MFA-ban folyó pórusos szilícium kutatásokban. Az egykristályos szilíciumból elektrokémiai marással

kialakított pórusos szerkezetről megbízható, általánosan jellemző szerkezeti információ az ismert mikroszkópiai módszerekkel közvetlenül nem nyerhető, ami indokolja az analitikai vizsgálatok kiterjesztését. A fentiek alapján a pórusos szerkezet vizsgálatára az izotópos jelölést és a keskeny magreakciós rezonanciákon alapuló ionsugaras anyagvizsgálati módszert alkalmaztam. Ebben az esetben nitridálást végeztem  $^{15}\text{N}$  izotóppal dúsított ammónia gázban, majd a  $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  magreakció hatáskeresztmetszetében 429 keV energiánál lévő keskeny magreakciós rezonanciát használtam a pórusos rétegek jellemzésére. A magreakciós rezonanciás módszeren kívül más ionsugaras analitikai módszer is bizonyítottan alkalmas a pórusos szilícium kvantitatív vizsgálatára, ahogy publikációimban társszerzőimmel magam is közöltem [f, h, i, l, m, o].

## Új tudományos eredmények

1. Meghatároztam az  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  magreakció 152 keV energiánál található rezonanciájának félértékszélességét, amelyre a legvalószínűbb értéként a  $\Gamma = 50$  eV-t kaptam. Ugyan a méréseim alapján a  $\Gamma = 30$  eV-os vagy a  $\Gamma = 100$  eV-os érték sem zárható ki, de bizonyítottam, hogy a rezonancia egyik legfontosabb paramétere, a félértékszélessége, amely alapvetően befolyasolja az elérhető mélységfelbontóképességet, jóval alatta marad az irodalomból korábban ismert  $\Gamma \leq 500$  eV értéknek [1].
2. Kimutattam, hogy a  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  reakció 152 keV közelében lévő keskeny rezonanciája mérhető erősségű, így kiválóan alkalmas anyagtudományi problémák vizsgálatára, így felületközei oxigén mélységprofilok meghatározására. A módszerrel kapott felületi mélységfelbontó képesség  $\text{SiO}_2$  esetében elérheti a 1 nm-t [2, 3, 5].
3. Új mérőszámot vezettem be a rezonanciák felületi felbontóképességének kvantitatív jellemzésére [2], amely segít az ilyen magreakciós rezonancia mérések optimalizálásában.
4. Meghatároztam a felületi mélységfelbontóképesség beesési szög függését [2]. Az ionok fékeződésének sztochasztikus elméletén alapuló számítási módszer segítségével elemeztem a keskeny rezonanciás mérésekben nagy beesési szögek esetén fellépő többszörös szórás hatását és megállapítottam, hogy a többszörös szórás növekvő beesési szögekkel egyre nagyobb mértékben lerontja az elérhető mélységfelbontóképességet [6].
5. Az izotóperzékeny ionsugaras mérési módszer nagy felületi mélységfelbontóképessége lehetővé teszi az oxidáció közben lejátszódó atomi

transzportfolyamatok tanulmányozását nagyon vékony ( $\leq 10$  nm) oxidokban. Ezzel a módszerrel kimutattam, hogy a Si oxidációjának kezdeti szakaszában a Deal és Grove modell által meghatározottnál nagyobb a növekedési sebesség. A réteg vastagodása során oxidálatlan Si zárványok maradnak az oxidban, ez megnöveli az effektív oxidálandó szilícium felületet. Mivel az oxidáció kinetikáját kezdetben a felület korlátozza, a nagyobb effektív felület gyorsabb rétegnövekedést eredményez [4].

6. Tanulmányoztam a Si szelet felületi tisztításának hatását Si kezdeti oxidációjára [7]. Bizonyítottam, hogy a kémiai tisztítás után homogén, sztöchiometrikus oxid növekszik, ha a réteg vastagsága nagyobb  $\approx 5$  nm-nél. RTC tisztítás esetében azonban nagyon vékony oxidok kialakulásakor a szigetes növekedés sokkal jelentősebb, mint a kémiai tisztítás esetében.
7. Megvizsgáltam, hogy a nagyon vékony oxidrétegen keresztüli ion-implantáció hogyan változtatja meg a réteget. A magreakciós rezonanciavizsgálatokat izotópjelöléssel kombinálva megállapítottam, hogy az implantáció közben csökken az oxidréteg vastagsága, mert porlódik az anyag a felületről. Ion-implantáció közben oxigénatomok kerülnek a Si rétegbe ütközéses implantációval, a rezonanciamódszerrel megmértem a Si rétegbe kerülő oxigénatomok mennyiségét és mélységi eloszlását [8].
8. A 429 keV-es  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  magreakciós rezonancia alkalmazásával elsőként bizonyítottam ionsugaras analitikai módszerrel, hogy az oszlopos szerkezetű pórusos Si rétegben a pórusok átlag-irányultsága megegyezik a Si egykristály hordozó  $\langle 100 \rangle$  kristálytani irányával [9].
9. Bevezettem egy mérőszámot, amely a pórusos szerkezet kvantitatív jellemzésére szolgál. Az ideális oszlopos szerkezettől való eltérést számszerűsítő mérőszám széleskörben hasznosítható a pórusos Si technológiai megmunkálása során, hiszen megmutatja, hogy a kezelések során mennyire degradálódik a pórusos Si szerkezete [9].
10. Kísérletileg igazoltam, hogy az anodizáció után a pórusos Si réteg szerkezete a minta vastagságától függetlenül homogén. Kimutattam, hogy ezt követően a magashőmérsékletű hőkezelés minden mélységben azonos szerkezeti változásokat eredményez [9].

## A dolgozat tárgyához kapcsolódó közlemények

- [1] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge: A very narrow resonance in  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  near 150 keV; Application to isotopic tracing; I. Resonance width measurement, Nucl. Instr. and Methods, **B61** (1991) 369
- [2] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge: A very narrow resonance in  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  near 150 keV; Application to isotopic tracing; II. High resolution depth profiling of  $^{18}\text{O}$ , Nucl. Instr. and Methods, **B66** (1992) 1
- [3] W.H. Schulte, H. Ebbing, H.W. Becker, M. Berheide, M. Buschmann, C. Rolfs, G. Amsel, I. Trimaille, G. Battistig, G.E. Mitchell and J.S. Schweitzer: High resolution depth profiling in near surface regions of solids by narrow nuclear reaction resonances below 0.5 MeV with low energy spread proton beams, Vacuum, **44** (1993) 185
- [4] J.-J. Ganem, G. Battistig, S. Rigo and I. Trimaille: A study of the initial stage of the oxidation of silicon using  $^{18}\text{O}_2$  and RTP, Appl. Surf. Sci., **65/66** (1993) 647
- [5] G. Battistig, G. Amsel, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, W.H. Schulte, and H.W. Becker: High resolution low energy resonance depth profiling of  $^{18}\text{O}$  in near surface isotopic tracing studies, Nucl. Instr. and Methods, **B85** (1994) 326
- [6] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare, and L'Hoir: Multiple scattering induced resolution limits in grazing incidence resonance depth profiling, Nucl. Instr. and Methods, **B85** (1994) 574
- [7] F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille, G. Battistig, W.H. Schulte, and H.W. Becker: IBA study of growth mechanisms of very thin silicon oxide films: The effect of wafer cleaning, Nucl. Instr. and Methods, **B85** (1994) 248
- [8] I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, S. Rigo, J.-J. Ganem, I. Trimaille, G. Battistig, A. L'Hoir, W.H. Schulte, and H.W. Becker: Degradation of very thin gate dielectrics for MOS structures due to through-oxide ion implantation, Nucl. Instr. and Methods, **B96** (1995) 92
- [9] G. Amsel, E. d'Artemare, G. Battistig, V. Morazzani and C. Ortega, A characterisation of the morphology of porous silicon films by proton energy loss fluctuation measurements with a narrow resonance in the  $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  reaction, Nucl. Instr. and Methods, **B122** (1997) 99

## A dolgozatban részletesen nem említett, de kapcsolódó közlemények

Az alábbi közlemények vagy a kisenergiás magreakciós rezonancia módszerek bemutatásával és alkalmazásával, vagy a pórusos szilícium szerkezetek ionsugaras vizsgálatával foglalkoznak.

- [a] G. Mezey, E. Kótai, P. Révész, A. Manuaba, T. Lohner, J. Gyulai, M. Fried, Gy. Vizkelethy, F. Pászti and G. Battistig: Enhanced sensitivity of oxygen detection of 3.045 MeV ( $\alpha, \alpha$ ) elastic scattering and its applications, *Acta Phys. Hung.* **58**, (1985) 39
- [b] G. Battistig, E.F. Kennedy, P. Révész, J. Gyulai, G. Kádár, J. Gyimesi, G. Drozdy and Gy. Vizkelethy: Study of radiation damage in an ion implanted rare-earth iron garnet crystal, *Nucl. Instr. and Methods*, **B15**, (1986) 372
- [c] G. Amsel, E. Girard, G. Vizkelethy, Y. Girard, G. Battistig and E. Szilágyi, High pulse rate and pile up handling in precision RBS, *Nucl. Instr. and Methods*, **B64** (1991) 811
- [d] Z. Hajnal, E. Szilágyi, F. Pászti and G. Battistig, Channeling-like effects due to the macroscopic structure of porous silicon, *Nucl. Instr. and Methods*, **B118** (1996) 617
- [e] G. Battistig, V. Schiller, E. Szilágyi and É. Vázsonyi, Channeling experiments on porous silicon before and after implantation, *Nucl. Instr. and Methods*, **B118** (1996) 654
- [f] A. Manuaba, I. Pintér, E. Szilágyi, G. Battistig, C. Ortega, A. Grosman and G. Amsel, Plasma immersion ion implantation of nitrogen into porous silicon layers, *Materials Science Forum* 248-249 (1997) 233
- [g] G. Amsel, E. d'Artemare, G. Battistig, E. Girard, L.G. Gosset and P. Révész, Narrow nuclear resonance position or cross section shape measurements with a high precision computer controlled beam energy scanning system, *Nucl. Instr. and Methods* **B136-138** (1998) 545
- [h] F. Pászti, E. Szilágyi, Zs. Horváth, A. Manuaba, G. Battistig, Z. Hajnal and É. Vázsonyi, Morphological investigation of porous materials by resonant Rutherford backscattering spectrometry, *Nucl. Instr. and Methods* **B136-138** (1998) 533
- [i] A. Manuaba, F. Pászti, G. Battistig, C. Ortega and A. Grosman, Grazing irradiation of porous silicon by 500 keV He ions, *Vacuum*, **50** (1998) 349
- [j] G. Battistig, I.C. Vickridge and G. Amsel, Narrow Nuclear Resonances and their Application in Ion Beam Analysis, *OECD/NEA Workshop proceedings*, (1999)
- [k] I.C. Vickridge, J.-J. Ganem, G. Battistig and E. Szilágyi, Oxygen isotopic tracing study of the thermal oxidation of 6H SiC, *Nucl. Instr. and Methods* **B161-163** (2000) 462

- [l] Szilágyi E., M. Asrama, Pásztai F., Battistig G. és Hajnal Z., Porózus anyagok vizsgálata ionsugaras módszerekkel, Fizikai Szemle, 4 1999
- [m] A.R. Ramos, O. Conde, F. Pásztai, G. Battistig, M.F. da Silva, J.C. Soares, É. Vázsonyi, M.R. da Silva, IBS of Chromium Silicide on Porous Silicon, Nucl. Instr. and Methods B161-163 (2000) 926
- [o] F. Pásztai, E. Szilágyi, A. Manuaba, G. Battistig, Application of resonant backscattering spectrometry for determination of pore structure changes, Nucl. Instr. and Methods B161-163 (2000) 963