

Híradástechnikai anyagok és eszközök elektronmikroszondás vizsgálata

ETO 643.423.3: 546.28

I. Az elektronmikroszonda felépítése és alkalmazási területe

Az elektronmikroszonda, ez a sok területen használható mikroanalitikai eszköz — bár a szomszédos országokban már széleskörűen elterjedt — Magyarországon még újdonságnak számít. Néhány figyelemfelkeltő cikk jelent csak meg róla magyar nyelven és Pantó [1] részletesebb ismertetése, utóbbi közlemény azonban a geológusok számára készült és nemigen jutott el a félvezetők előállításával és a híradástechnika más ágaival foglalkozó szakemberekhez. Ezért közleményünk első részében a műszer felépítését és alkalmazási területeit is ismertetjük.

Az elektronmikroszonda segítségével szilárd anyagok néhány μm vastag felületi rétege vizsgálható. A szilárd anyagot finoman fókuszált 5...50 keV energiájú elektronsugár bombázza, s az elektronsugár — az anyagi minőségtől függő módon — elnyelődik, visszaszóródik, röntgensugárzást és másodlagos elektronokat vált ki, vékony filmekben áthalad, p-n átmenetekenél feszültséget indukál. Ezek a hatások alkalmasak arra, hogy segítségével a más-más anyagból álló fázisokat megkülönböztessük, a karakterisztikus röntgensugárzás segítségével pedig kvalitatív és kvantitatív elemzést is végezhetünk — viszonylag rövid idő alatt — a ^{10}Ne -nál, ill. a fejlettebb műszerekkel a ^4Be -nél nehezebb elemekről. A műszer nyomszennyezők kimutatására csak akkor alkalmas, ha azok bizonyos helyeken dúsulnak.

Az elektronsugárral egy bizonyos területet lepatogatva (scanning) az egyes fázisok, az egyes elemek eloszlása, vagy a felület egyenetlenségei — megfelelően szinkronizált katódsugárcsővön — képszerűen, nagyítva megjeleníthetők [2]. Ez az üzemmód átmenet a hasonló elven működő scanning elektronmikroszkóphoz; utóbbinál az elektronsugár közel két nagyságrenddel jobban fókuszált, de a röntgensugárzás segítségével történő elemzésre kevésbé alkalmas [3].

1. Az elektronmikroszonda felépítése

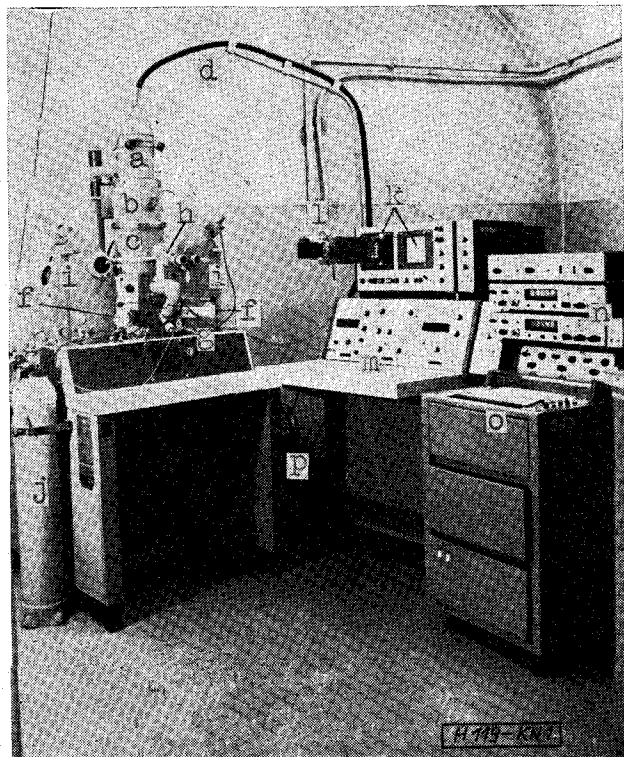
A vizsgálatainkhoz használt JEOL gyártmányú JXA-5 típusú elektronmikroszonda az 1. ábrán látható.

Az izzó wolframkatódos elektrónagyúból kilépő elektronsugarat egy vagy két lencséből álló kondenzor és az objektív fókuszálja a minta felületén. Az elektronoptikai rendszer függőleges, vízszintes vagy ferde elhelyezésű lehet.

A röntgensugárzás jó detektálhatósága érdekében, az objektív fókuszátávolsága viszonylag hosszú, de ez rontja a fókuszálhatóságot. (A szférikus aberráció nő a fókuszátávolsággal.) (Az asztigmatizmus kiküszöböléséről külön sztigmátor gondoskodik.)

Elektronmikroszondákban az elektronsugár általában $1 \mu\text{m}$ körül fókuszálható, ez természetesen függ a gyorsító feszültségtől és a mintaáramtól is.

A röntgensugárzást hullámhossz szerint röntgenspektrométerek választják szét. (Általában egy műszerhez több tartozik.) Elektronmikroszondához jelenleg diszperziós rendszerű spektrométert használnak, amelyben a röntgensugárzást forgatható analízátor-kristály választja szét hullámhossz szerint, a



1. ábra. a) Elektrónagyú — b) kondenzor — c) objektív — d) nagyfeszültségű kábel — j) vízszintes mintamozgató orsó — g) függőleges irányú mintamozgató csavar — h) mikroszkóp — i) röntgenspektrométerek — j) a proporcionális számláló gázpalaekja — k) képernyők — l) fényképezőfeltét fényképezőgéppel — m) az elektronoptikai rendszer kezelőasztala — n) impulzuselemző és -számláló rendszerek — o) regisztráló — p) rotációs vákuumszivattyú

Bragg-törvény alapján. A kiválasztott hullámhosszú sugárzást detektor fogja fel, amely a beérkező röntgenkvantumokat számlálja. Egy mikroszondában általában több elemző kristályt használnak (spektrométerenként kettőt), ezáltal lehetséges a Na-tól vagy a B-tól az U-ig valamennyi elem karakterisztikus sugárzásának átfogása.

Valamely kristály a felületére θ szög alatt eső röntgensugárzást csak akkor veri vissza, ha a d rácsállandó és a λ hullámhossz között fennáll a

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

összefüggés, az ún. Bragg-törvény, ahol n kis egész szám. Egy elemző kristálynál tehát egy bizonyos szöghöz csak néhány különböző λ tartozik. Növekvő n érték, más szóval: magasabbrendű visszaverés esetén az intenzitás erősen csökken.

Ha az elemző kristályt $2R$ sugarú körív mentén meghajlítjuk (és csiszoljuk), az a középpontját érintő R sugarú ún. Bowland-kör területén elhelyezkedő sugárforrás röntgensugárzását a kör szimmetrikus pontján fókuszálja (ha egyidejűleg a Bragg-feltétel is teljesül). Ezt az elvet használják ki a különböző típusú röntgenspektrométerek. Mikroszondáknál egyre inkább terjed a lineárisan fókuszált spektrométerek használata, ahol az elemző kristály egy egyenes mentén mozog és közben elfordul, a mindenkor fókuszpontban elhelyezkedő detektor pedig bonyolult pályán mozog. Ennek a megoldásnak az az előnye, hogy a minta felszíne és a vizsgált röntgensugárzás kilépési iránya közti szög nem változik a hullámhosszal.

Detektorként többnyire gázáramlásos, vagy Xe-töltésű zárt proporcionális számlálót használnak. Ezek segítségével ui. energia szerinti szétválasztás (diszkrimináció) lehetséges, aminek a különböző rendű visszaverések szétválasztásánál és kis energiáknál (nagy hullámhossz) a jel/zaj-viszony javításánál van szerepe.

A röntgenspektrométerhez csatlakoznak a detektorok kimenő jelét feldolgozó impulzus elemző és -számláló rendszerek digitális vagy ratemeter kijelzéssel, esetleg automatikus kiírással.

A vizsgálandó minta az elektronoptikai rendszer tengelyében, többnyire arra merőlegesen helyezkedik el. Csavarmikrométerek segítségével önmagával párhuzamosan, minden irányban mozgatható. A mintatartón a minta mellett rendszerint néhány etalon is elhelyezhető. A vizsgálni kívánt pontot vagy területet egy beépített mikroszkóp segítségével lehet kiválasztani. Ezzel többnyire az elektronbombázás idején is megfigyelhető a minta, így lehetőség van az esetleges katódlumineszcencia megfigyelésére is. A minta az elektronsugár alatt motor segítségével mozgatható, s így valamely elem vonalmenti eloszlása regisztrálható.

Az elektronoptikai rendszerben, a mintakamrában és rendszerint a röntgenspektrométerekben is kb. $5 \cdot 10^{-5}$ Hgmm vákuum van.

A letapogatási (scanning) képek előállítását az elektronoptikai rendszerben elhelyezkedő két eltérítő tekercs vagy lemezpár biztosítja. Az erre adott fűrészelek segítségével az elektronsugár a tengelyre merőlegesen egy vagy két irányban elmozdítható,

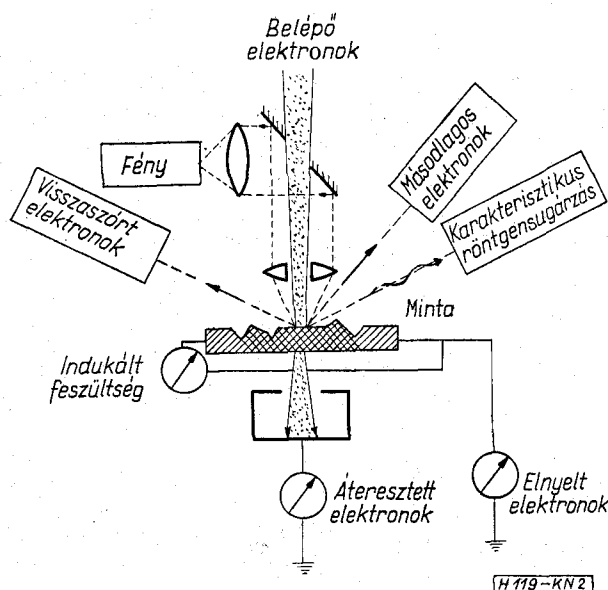
ezáltal a minta egy egyenes mentén vagy egy területen letapogatható. Egy képernyő szinkronizált katódsugarának fényerejét a kívánt üzemmódnak megfelelő jellel vezérelve, a mintáról nagyított képet kapunk. Ennek nagyítása könnyen változtatható. A képképzésre felhasznált jeleket a minta összetétele (átlagos rendszámának változása) és a felületi egyenetlenségek befolyásolják.

Ha a mintában különböző összetételű részek vannak, a nagyobb átlagos rendszámú helyen az elektronok nagyobb része szóródik vissza és kisebb része nyelődik el, mint a könnyebb atomokból álló helyen. Ha a minta könnyű elemekből áll, az elnyelt elektronok, ha nehéz elemekből áll, a visszazórt elektronok érzékenyebbek a változásokra. A másodlagos elektronok kiváltása szintén függ az összetételtől, de a minta egyéb tulajdonságaitól is.

Képképzésre felhasználhatóak (vázlatosan lásd 2. ábra):

- a mintaáram, vagyis az elnyelt elektronok;
- a visszazórt elektronok: két érzékelőt használva, a kettő különbsége („Topográfia” üzemmód) főleg a felületi egyenetlenségekre, összegük („Kompozíció” üzemmód) főleg az összetételbeni különbségekre érzékeny;
- a másodlagos elektronok;
- az áteresztett elektronok (csak vékony rétegeknél);
- valamely elem karakterisztikus röntgensugárzása;
- a p-n átmenet közelében indukált feszültség (félvezetőknél).

Kristályos anyagokról speciális diffrakciós kép, ún. Kossel-felvétel készíthető megfelelő feltét segítségével. Ennél a diffraktáló röntgensugarak pontszerű forrása a minta felszínén helyezkedik el. Segítségével nagy pontossággal mérhető a rácsállandók, a felvételek kiértékelése eléggé bonyolult.



2. ábra. Elektronmikroszondával a mintáról nyerhető információk

2. Elektronmikroszondás vizsgálatok

Követelmények a mintával szemben:

- Kb. $5 \cdot 10^{-5}$ Hgmm vákuumban stabil legyen.
- Az elektronbombázás hatására — ami egyrészt fölmelegedést okoz, másrészt redukáló hatású — se változzék, legfeljebb elhanyagolható mértékben bomoljon.
- Vizsgálendő felülete legyen sík (polírozott). Ha a mintán kisebb kiemelkedések, karcok stb. vannak, attól a kvalitatív vizsgálatok még többnyire elvégezhetők, kvantitatív elemzésre azonban csak a minta sík részei alkalmasak.
- Legyen elektromosan vezető. A nem vezető minták felületét vékony fém- vagy szénréteg vákuumpárolgatásával vezetővé kell tenni, ellenkező esetben feltöltődik és taszítja az elektronsugarat.
- Mérete elég kicsi legyen ahhoz, hogy beférjen a mintatartóba. (A mintatartó átmérője pl. a JXA-5-berendezésnél 2,65 cm; magassága 1,9 cm.)

Az elektronmikroszondás vizsgálatokhoz a mintákat többnyire vágással, csiszolással és polírozással elő kell készíteni. A vizsgálatok során ezért figyelembe kell venni, hogy nem megfelelő előkészítésnél a csiszoló-, ill. polírozó anyag az üregekbe tapadhat és szennyeződések okozhat. Maga a vizsgálat roncsolásmentes.

Az esetek nagy részében *különböző fázisokat* kell megkülönböztetni és vizsgálni. (Ez történt a közlemény második részében ismertetésre kerülő vizsgálatokban is.) Ilyenkor gyakran nincs szükség az egyes fázisok pontos elemzésére, elegendő az elektrónképek segítségével elkülöníteni azokat és — röntgenképekkel, a vonalmenti elemeloszlásból vagy pontszerű vizsgálatokkal — azt megállapítani, hogy melyikhez milyen elemek tartoznak. Ha szükséges, ezt követi az egyes fázisok — inhomogén fázisok esetén az egyes részek — pontos kvantitatív elemzése. Az esetek másik részében valamely fázis *inhomogenitását* kell vizsgálni. Ilyenkor az egyes elemek vonalmenti eloszlását szokták fölvenni (az elektronsugár vonalmenti eltérítésével, vagy a minta mozgatásával) és ezt esetleg kiegészítik bizonyos helyeken történő elemzéssel.

Az elektronmikroszkóp *felbontása* azonos egyéb feltételek (műszer, gyorsító feszültség, sugáráram) mellett az üzemmódtól is függ. Az elektrónképek felbontását az elektronsugár átmérője szabja meg. A röntgenképek vagy a pontszerű elemzés felbontása azonban rosszabb; a mintára érkező elektrónok ui. lefékezés közben a gyorsító feszültségtől és az anyagi minőségtől függően, néhány μm távolságra szóródnak és még itt is gerjesztőképesek.

Az egyes elemek *kimutatási határa* függ az alkalmazott gyorsító feszültségtől, az elemző kristálytól, az illető elem rendszámától és az ugyanott jelenlevő többi elemtől.

A rendszám csökkenésével a karakterisztikus sugárzás hullámhossza nő, áthatolóképessége csökken. Ez a legkönnyebb elemeknél a detektálás határfokát jelentősen rontja. A fékezési sugárzás pedig, ami a

hátter ki nem küszöbölhető részét adja, arányos az átlagos rendszámmal, ezért a nehezebb elemeket tartalmazó fázisokban a háttér megnő.

Tapasztalataink szerint rutinvizsgálatoknál a legkönnyebb elemeknél ($Z < 10$) kb. 0,5...1 súly%, a többinél kb. 0,05...0,1 súly% az alsó határ; ez egy nagyságrenddel rosszabb a katalógusbeli értékeknél. Nyomelemek vizsgálatára a mikroszkóp ezért csak akkor alkalmas, ha a szennyeződés valamelyik fázisban dúsul, pl. precipitátumként kiválik.

Kvantitatív elemzés esetén az egyes elemek karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitását hasonlítjuk össze a mintán és az ismert összetételű etalonon, azonos gyorsító feszültségnél és sugáráramnál. (A mintaáram az összetételtől függően megváltozhat.) A kettő hányadosa első közelítésben egyenlő a koncentrációk hányadosával. Az arányosságtól eltérést okozhatnak, hogy az összetételtől függ:

- a mintára érkező és abban elnyelt gerjesztőképes elektrónok aránya;
- az egységnyi rétegvastagságban elvesztett elektrónenergia;
- a keltett röntgensugárzás abszorpciója a mintában;
- a mintában keltett egyéb karakterisztikus és a folytonos sugárzás által fluoreszcencia révén gerjesztett röntgensugárzás.

Ezeket a hatásokat megfelelő korrekciós eljárással figyelembe lehet venni, bővebben l. [4].

Alkalmazási területek

Az első elektronmikroszkópokat R. Castaing és tőle függetlenül I. B. Borovszkij metallurgiai célokra készítette. Rövidesen elkezdtek alkalmazni a geológiában is, majd a biológiában, a félvezető-kutatásban, de számos egyéb tudományágban is használják. Ma világszerte már többszáz készülék működik (pl. az NDK-ban tíz, Csehszlovákiában és Lengyelországban kb. öt-öt).

Az elektronmikroszkóppal a következő típusú vizsgálatokat szokás elvégezni:

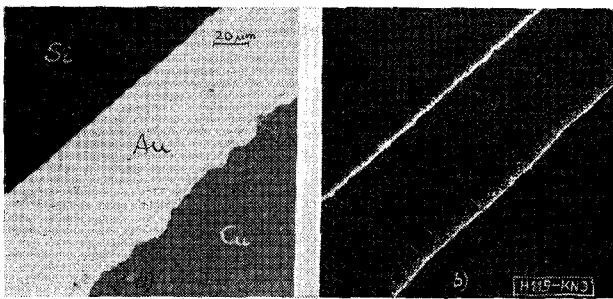
- Kisméretű (1–1000 μm) fázisok, szemcsék, rétegek azonosítása, elemzése, például egy Si alapú félvezető eszköz kontaktusait határoló Ni-réteg kimutatása és azonosítása (3. ábra); egy hibás dióda Al-kontaktusában az oxigén kimutatása (4. ábra).

- Zárványok, kiválások kimutatása, azonosítása, elemzése (részletesebben lásd II. részben).

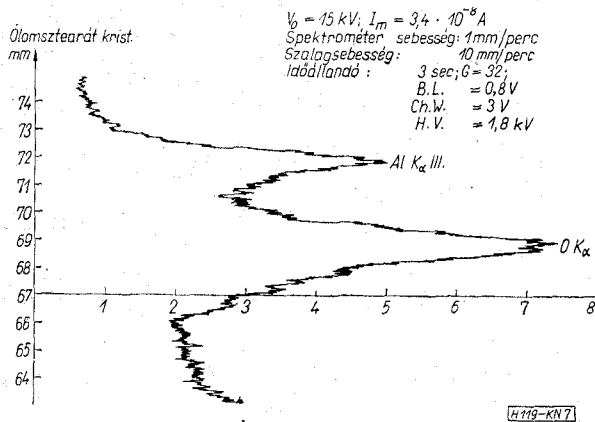
Általában 1 μm átmérőnél valamivel kisebb zárványok is kimutathatók, de kb. 20 μm -nél kisebb méretűekről kvantitatív elemzést csak különleges esetekben lehet készíteni. Azt viszont szinte lehetetlen eldönteni, hogy egy adott matrixban előforduló néhány mikronos zárvány tartalmazza-e a matrixelemeit.

- Nyomelemek, kis átlagos koncentrációban levő elemek esetleges dúsulásának vizsgálata.

- Egy fázison belüli inhomogenitások megállapítása, vizsgálata. Szennyező anyag diffúziós profiljának megállapítása, ebből a diffúziós együttartó kiszámítása. A szennyező anyag koncent-



3. ábra. Félvezető eszköz kontaktusának keresztmetszete. a) Kompozíció — b) Ni K_α kép. A szilíciumlapka és az aranyréteg között, továbbá az aranynak a réztuskó felé eső szélénél vékony nikkelréteg helyezkedik el



4. ábra. Oxidálódott alumíniumkontaktus röntgenspektrumában az O K_α csúcsa és az Al K_α harmadrendű csúcsa

rációja az előzőekben említett koncentrációhatárok között kell legyen, ezért pl. a p-n profil-átmenetek kialakítását célzó szennyező diffúzió nem vizsgálható.

- Félvezető kristályokban rácshibák, félvezető eszközökben p-n átmenetek kimutatása az indukált feszültség segítségével.
- Vékony filmek vizsgálata, vastagságuk mérése.
- Magasabb hőmérsékleten végbemenő fázisátalakulások és egyéb folyamatok vizsgálata.

Nem célszerű viszont az elektronmikroszondát nagyméretű, inhomogén minták átlagelemzésére használni. Ez a feladat elvileg elvégezhető ugyan vele, de nagyon munkaigényes (nagyon sok pontról kell teljes elemzést készíteni), ugyanakkor más módszerekkel könnyen megoldható.

II. Precipitátumok vizsgálata szilíciumban

Ismeretes, hogy a félvezető eszközök elektromos tulajdonságait alapvető módon befolyásolják a félvezető egykristályban eleve meglévő, vagy a gyártás során keletkező rácstorzulások, mint pl. szennyezők beépülése, vagy idegen fázisként való kiválása a kristályrácsból, diszlokációk, illeszkedési hibák stb. E hibák kimutatására számos módszert alkalmaznak (fénymikroszkópia, elektronmikroszkópia, röntgen-topográfia, spektrokémiai vizsgálatok, neutron-aktivációs analízis stb.), amelyekkel egy-egy részlet-

kérdés, például a diszlokációk, illeszkedési hibák, precipitátumok morfológiája, a kristályhibasűrűség és eloszlás; a kristályrácsban levő szennyezők összmenyisége külön-külön igen jól tanulmányozható. Az elektronmikroszondás vizsgálatokkal viszont biztosítható, hogy ugyanazon meghatározás során egyaránt felvilágosítást nyerünk az idegen fázis elhelyezkedéséről, alakjáról és a benne vagy környezetében feldúsuló szennyező anyagokról is.

Félvezető alapanyagok elektronmikroszondás, illetve scanning elektronmikroszkópos vizsgálatáról már többen beszámoltak. Czaja [5] az indukált feszültség módszerével rácshibákat mutatott ki. Shaw és Busen [6] epitaxiálisan növesztett szilícium-egy-kristály rétegekben Al, Cl, P, S, Ti és Au szennyezőt talált, amelyek elsősorban a tripiramisokban dúsultak fel. Biedermann [7] epitaxiális Si-réteg felületén levő, a diffúziós folyamat során elmozduló Fe, Cr, Ni tartalmú alkatokat mutatott ki. Sulvay és munkatársai epitaxiálisan növesztett Si-rétegben Fe-tartalmú [8], Ge-diódákban Si-tartalmú [9] foltokat találtak, véleményük szerint, ezek a szennyezők csökkentik a félvezető eszközök letörési feszültségét. Precipitátumok letörési feszültséget befolyásoló hatását magyar szerzők [10] is kimutatták.

Itt közölt vizsgálataink célja ezért egyrészt annak eldöntése volt, hogy az esetenként a szilícium-egy-kristályok felületén észlelt és morfológiailag azonosított képződmények tartalmaznak-e kimutatható mennyiségben a Si-tól különböző elemeket, másrészt annak megállapítása, hogy a különböző szennyezők hogyan befolyásolják a Si-diódák elektromos paramétereit, elsősorban a letörési feszültség-értékeket. Támpondul szolgál, hogy korábbi vizsgálataink során az alkatatok morfológiáját elektronmikroszkópos módszerekkel is vizsgáltuk [11], továbbá nagyérzékenységű spektrográfiai módszerrel [12] az ilyen alkatokat tartalmazó epitaxiális rétegekben Ag-t, Ca-t, Ba-t, Mg-t, Fe-t és P-t sikerült kimutatni [13]. Mikroszonda hiányában azonban eddig nem sikerült eldönteni, hogy e megfigyelt alkatatok tartalmaznak-e szennyezőket és milyen szennyező elemek dúsulnak a különböző alkatatokban.

Kísérleti körülmények

A vizsgálatok különböző n-típusú As, ill. Sb-nal erősen adalékolt (10^{19} – 10^{20} atom/cm³), eltérő diszlokációsűrűségű (10 – 10^3 /cm²), idegen szennyezőket legfeljebb 10^{-8} – 10^{-10} g/g mennyiségben tartalmazó, (111) orientációjú Si-egykristály szubsztrátumokra vonatkoztak, amelyeken külön-külön SiCl₄ H₂-es redukciójával epitaxiális rétegeket alakítottak ki, s bórtrioxid-forrásból bórt diffundáltattak. Ezen Si-egy-kristályszubsztrátumok, epitaxiális és diffúziós rétegek felülete általában hibamentes volt, vagy csak igen kis számú kristályhibát tartalmazott, azonban néha, nem rendszeresen, fáziskontrasztmikroszkóppal ismeretlen, különböző átmérőjű (1–70 μm) és morfológiájú alkatokat lehetett észlelni. Elektronmikroszondás analízisre ezt a néhány szeletet választottuk ki.

Az alkatokat JEOL gyártmányú JXA-5 elektronmikroszondával vizsgáltuk. A gyorsító feszültséget 10 és 25 kV között esetenként változtattuk. Általá-

ban $1 \dots 3 \cdot 10^{-8}$ A mintaárammal dolgoztunk. A műszerrel a ^{55}B -tól az ^{92}U -ig valamennyi elem kimutatható, a kimutathatósági határ jelen vizsgálatainknál a könnyű elemeknél 1%, a közepes és nehéz elemeknél 0,1% alatt volt. (A $10 \mu\text{m}$ -nél kisebb képződmények esetén azonban a méret csökkenésével romlott.)

A képződmények kis mérete és ismeretlen mélysége miatt nem lehetett eldönteni, hogy a képződmény tartalmaz-e Si-ot, vagy csak a környezet Si-tartalmát mérjük, ezért ennek az elemnek a jelenlétét nem vizsgáltuk.

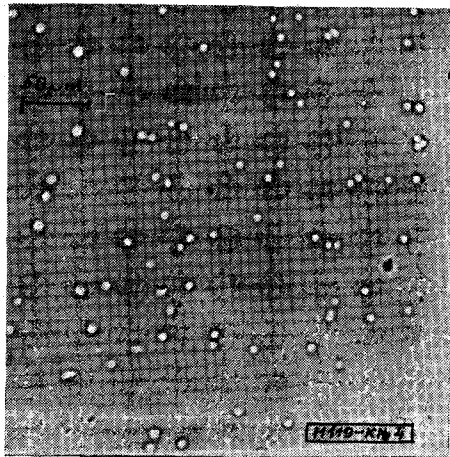
Megfelelő tartozék hiányában, az indukált feszültség módszerét nem alkalmaztuk.

Kísérleti eredmények

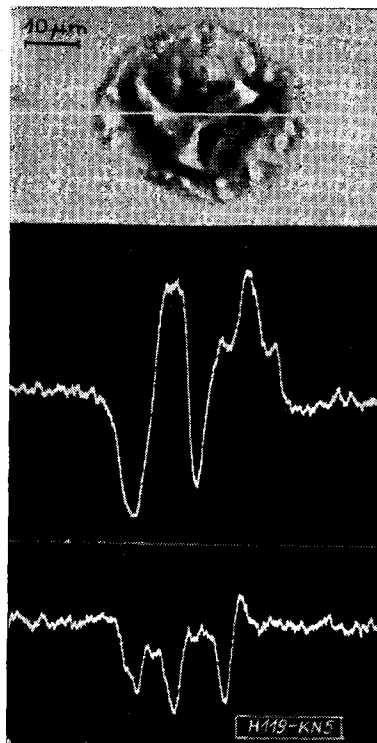
A Si-egyikristálylapkák felületén időnként előforduló $2-100 \mu\text{m}$ átmérőjű képződményeket vizsgálva, azt tapasztaltuk, hogy azokban nem lehetett minden esetben a Si-től különböző elemeket kimutatni. Ezeket a — legfeljebb kis idegen anyag tartalmú — képződményeket geometriai hibáknak neveztük, a nagy szennyezőanyag-tartalmúakat pedig precipitátumoknak.

A hibáknak ebbe a két típusba sorolása nem teljesen egyértelmű. A geometriai hibák közé soroltak közül egyesekben kimutattunk szennyezőanyag-tartalmat, és elképzelhető, hogy a többiben is található a kimutathatósági határnál kisebb mennyiségben idegen anyag. (Lehetséges, hogy valamely geometriai hibát olyan, szennyezőanyagot tartalmazó szemcse okoz, amelyik a felszín alatt az elektronsugár behatolási távolságánál mélyebben helyezkedik el és ezért a mikroszondás vizsgálattal nem mutatható ki.) Másrészt a nagy szennyezőanyag-tartalmú hibák is geometriai jelleggel járnak együtt: a felületből kiemelkednek, vagy belesüllyednek, felszínük sok esetben tagolt.

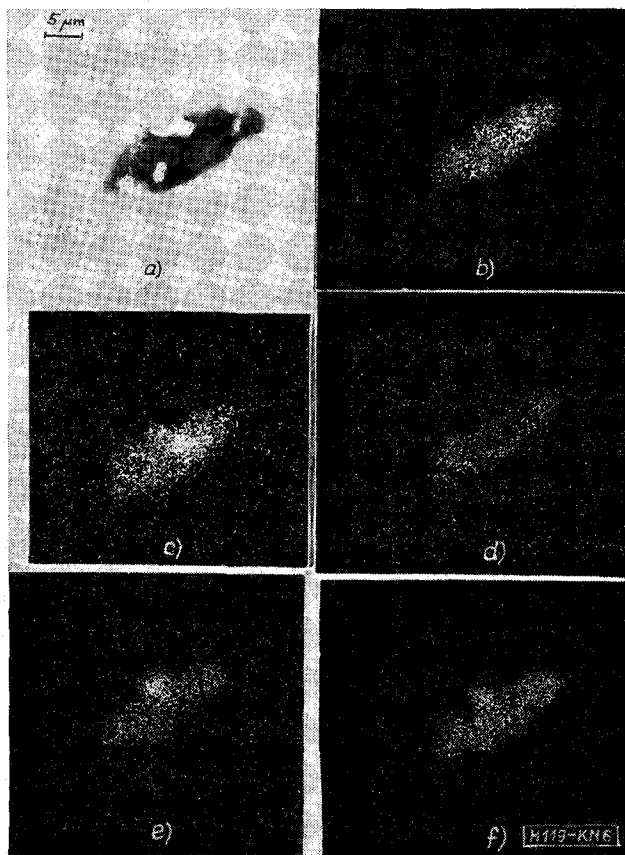
Az ún. geometriai hibákat elsősorban a diffundált szeleteken figyeltük meg. Az 5. és 6. ábrán két ilyen hibát mutatunk be, az abszorbeált elektronképen látható köröcskékben (5. ábra) kevés Mg-ot, a kompozícióképen látható tagolt alakzatban (6. ábra) kevés Al-t lehetett kimutatni. Az epitaxiális rétegekben a tripiramisokhoz hasonló alakzatokat



5. ábra. Kis Mg-tartalmú köröcskék. Elyelt elektronkép



6. ábra. Al-tartalmú alakzat. Főnt: kompozíció és elemzési vonal. Középen: az Al eloszlása az elemzési vonal mentén. Lent: a háttér az elemzési vonal mentén. AZ alakzaton kívül nincs alumínium, ott csak az egyenletes háttér látszik. AZ alakzat felületi domborzata helyenként leárnyékolja mind az Al K_{α} sugárzását, mind a háttérét.



7. ábra. Káliumot, kalciumot és egyéb elemeket tartalmazó precipitátum. a) kompozíció, b) K — c) Ca — d) Na — e) Cl f) S kép

soroltuk a geometriai hibák csoportjába, ezekben — az irodalmi adatokkal megegyezésben — kevés C szennyezőt találtunk.

A nagy szennyezőanyag-tartalmú hibák csoportjában a legáltalánosabb szennyezőfeldúsulás K és Ca együttes előfordulása volt. K és Ca-ot tartalmazó precipitátumokban változó arányban Na, Ba, Cl, S és O is feldúsult. Az ilyen precipitátumok mérete többnyire 5–40 μm közötti volt, a felületből kiemelkedtek, felszínük egyenetlen. A 7. ábrán ezeket a szennyezőket tartalmazó precipitátumnak visszaszórt elektron-képét és a szennyezőelemekre jellemző röntgenképeket mutatjuk be. Gyakran előfordult ezenkívül egyetlen elem, a Ca feldúsulása apró 2–10 μm méretű foltokban; az Al-ot, Al és K-ot, ill. Al és O-t tartalmazó képződmények megjelenése; 3–10 μm -es „rozetták”-ban réz és cink együttes feldúsulása. Néhány epitaxiális rétegben Ag és S együttes előfordulása is megfigyelhető volt.

Adott elem feldúsulása vagy elemcsoport együttes kiválása rendszerint meghatározott morfológiai alakzatban történt, ez a későbbiek során megkönnyítette azonosításukat.

A szennyezéskiválások elektromos paramétereiket, elsősorban a letörési feszültséget befolyásoló szerepének megállapítására azonos kísérleti gyártási sorozatból származó Si-diódákat vizsgáltunk meg. Egyesekben megtaláltuk a Cu és Zn együttes feldúsulását csekély Fe és Sn szennyező kíséretében, viszonylag sokban pedig K, Ca, Cl, S és O változó arányú együttes feldúsulását. A nehézfém szennyezőket tartalmazó diódák letörési feszültsége a tervezett értéknél 20–30%-kal alacsonyabb volt. K, Ca, Cl, S és O kiválása és a letörési feszültségértékek között viszont nem találtunk összefüggést. A kérdés további tisztázására folytatjuk vizsgálatainkat.

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy az elektronmikroszkopos vizsgálatok igen hasznos segítséget nyújtanak a kiválási (precipitálódási) jelenségek tanulmányozásához. Ez a körülmény elméleti szempontból azért jelentős, mert a nyert adatokat fel lehet használni a kiválási jelenségek okainak, a szennyezésbeépülés mechanizmusának stb. tisztázására. A technológus pedig a nemkívánatos szenny-

anyagok jelenlétéből következtetni tud arra, hogy ezek a szennyezőelemek a technológiai folyamatnak mely fázisában kerülhettek a félvezető-szeletbe, milyen segédanyagokat nem szabad felhasználnia, hol kell a gyártási higiéniát tovább növelnie.

Jelen vizsgálataink eredményeként is sikerült néhány felismert szennyezőelem megjelenését és precipitálódását a technológiai folyamat módosításával kiküszöbölni, mint pl. az Ag és S együttes kiválását az epitaxiális rétegben, valamint a Cl, S, O s kisebb mértékben a K és Ca precipitálódását a Si-egy kristályseletek felületén. Előbbi esetben a szennyezőforrást sikerült kiiktatni, utóbbi esetben megfelelő felületi kémiai reakcióval a kiválásra hajlamos szennyezőket más, könnyen eltávolítható atomcsoportból tudtuk kicserélni [10].

A precipitátumok, mint kristályinhomogenitások hatása a félvezetőeszközök paramétereire ismeretesen sokkal jelentősebb a diszlokációk indirekt hatásánál, ez még jobban alátámasztja az elektronmikroszkopos vizsgálatok jelentőségét.

I R O D A L O M

- [1] *Pantó Gy.*: MTA X. Oszt. Közi., 1969. 3. sz. 263—281.
- [2] *Birks L. S.*: Electron probe microanalysis. Wiley, New York—London, 1963.
- [3] *Cosslett, V. E.*: J. of Electron Microscopy, 16 (1967) 1. sz. 51—64.
- [4] *Nagy G.*: Földtani Kutatás, XIII. (1970), 2. sz. 27—38.
- [5] *W. Czaja*: J. Appl. Phys. 37, 2. 918—919. (1966)
- [6] *E. R. Shaw, K. M. Busen*: J. Electrochem. Soc. — 114, 8. 872. (1967).
- [7] *E. Biedermann*: J. Electrochem. Soc.; Solid State Sci. 114, 2. 207—208. (1967).
- [8] *D. V. Sulway et al.*: Solid State Electronics, 11, 567—568. (1968).
- [9] *D. V. Sulway et al.*: Microelectronics and Reliability, 5, 323—327. (1966).
- [10] *Nagy L., Vértesy M.*: TKI Közi. 14, 1. 107. (1969).
- [11] *Jutasi E., Kormány T.*: 6. Magyar Elektronmikroszkóp Konferencia, Balatonszéplak, 1969. (Előadás)
- [12] *L. Vecsernyés*: Z. anal. Chem. 239, 294—303. (1968).
- [13] *T. Kormány, L. Vecsernyés, M. Vértesy, E. Jutasi*: „3. Int. Symp. Reinstoffe in Wissenschaft u. Technik”, Drezda, 1970. (Előadás). Kristall u. Technik — 6, 2. 297. (1971).
- [14] *T. Kormány, G. Kósza*: „ICCG 3, Marseille 1971.” (Előadás).