

Félvezető anyagok és struktúrák elektromosan aktív szennyezéseinek vizsgálata

DR. FERENCZI GYÖRGY

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézete



ÖSSZEFOGLALÁS

A félvezető eszközök és a félvezető eszközgyártásban felhasznált hordozó kristályok elektromosan aktív hibahelyeinek vizsgálati módszereit tekinti át a szerző. A félvezető eszközök jellemzőit és a gyártásközi ellenőrzés követelményeit figyelembe véve feltételrendszert dolgoz ki, melynek egy ideális hibaanalízis-módszernek meg kellene felelnie. A jelenleg ismert vizsgálati módszerek közül az elvárásoknak leginkább a Mély Nívók Tranzien Szpektroszkópiája (MNTS) felel meg, de a kimutatott elektromosan aktív hibahelyek kémiai azonosítására ez a módszer sem alkalmas. Reménykeltőek azonban az MNTS és a hibahelyek szimmetriáira érzékeny vizsgálati módszerek kombinációi. A dolgozat az ilyen kombinációs módszerekkel elért első eredmények bemutatásával zárul.

Mély nívók keletkezésmechanizmusa

Félvezető anyagok típusát, vezetőképességét a szándékosan bevitt adalékok határozzák meg. Az adalék-szennyezők külső elektronhéja általában csak egy elektronnal különbözik az anyamatrixot felépítő atomokétól, így a tilos sávon belül a sávszélhez energetikailag közel eső sekély kötött állapotokat hoznak létre. A sekély nívók szerepe, az adalékolás fontossága a félvezető technológia hajnalán is ismert volt, tudatos alkalmazásuk vezetett az első diódák elkészítéséhez.

A sávszéltől energetikailag távolabb eső, úgynevezett mély nívók szisztematikus vizsgálata csak jóval később, a hatvanas évek közepén kezdődött, tulajdonságaik kiaknázása napjaink eszköztechnológiai feladata. A mély nívók eszközparamétereket befolyásoló szerepét jól illusztrálja az az elemi Shockley-Read statisztikához következő eredmény, hogy a kisebb töltéshordozó élettartamot az adalék koncentráció szintnél hat nagyságrenddel kisebb koncentrációjú mély nívók meghatározhatják.

A mély nívókat az ideálisan hibátlan, periodikus kristályrácstól való eltérések okozzák. Ezek: szándékosan vagy nem szándékosan jelenlevő idegen anyag szennyezések, elemi rácshibák (azaz vakancia, intersticiális). Vegyület-félvezetőkben az elemi rácshibák száma az ún. helycserehibákkal bővül. Gyakorlatban viszonylag ritka a fenti hibák tiszta előfordulása; a különböző hibák komplexeket alkotnak, és a nagy számú kombináció miatt igen magas a lehetséges mély nívók száma. A helyzetet tovább bonyolítja, hogy egy idegen atom szennyező rácsta való beépüléséből még nem következik, hogy mély nívót – elektromosan aktív hibahelyet – hoz létre.

Jellegzetes példa az oxigén viselkedése szilíciumban. Intersticiális helyen elektromosan semleges, intersticiális párként elektromosan aktív, mély donor állapotot eredményez.

Beérkezett: 1985. V. 2. (A)

DR. FERENCZI GYÖRGY

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karának fizikus szakán végzett 1970-ben, azóta az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézetének munkatársa. Világító diódák fizikai minősítő módszereinek kidolgozásával kezdett foglalkozni, mely később egy általánosabb problematika, a félvezető anyagok elektromosan aktív hibahelyei vizsgálatává szélesedett. Kandidátusi fokozatot is e témából szerzett. Kutatócsoportjának ma is ez tudományos

főfeladata. Az eszközfizikai kutatások egyik gyakorlati eredményeként az általa vezetett MFKI-KFKI-s kutatócsoport kifejlesztette a világgiacon megjelent első Mély Nívó Spektrométert. Később részt vett a gyártás és értékesítés megszervezésében. A műszert jelenleg 15 országban használják. Mintegy 50 tudományos közlemény, szabadalom szerzője, több tudományos díj kitüntetéttje. A félvezető fizika és kristályhibákkal kapcsolatos nemzetközi konferenciasorozatok szervező bizottsági tagja, két ilyen rendezvény elnöke volt.

Idegen atom szennyezőnek kristályrácsbeli helyzete, az, hogy önmagában vagy más hibákkal alkotott komplexként fordul-e elő, a félvezető anyag vagy eszköz termikus előtörténetétől függ, amit pedig a félvezető eszköz előállításának technológiai lépései szabnak meg.

Az elektromosan aktív hibák keletkezése és eltűnése általában termikusan aktivált folyamat, így a kész eszköz mély nívói gyakran különböznek a kiindulási anyagra jellemzőektől. Egyes technológiai lépések, mint diffúzió, plazmamarás, ion-implantáció stb. a hőkezelési hatásoktól függetlenül is keltnek hibahelyeket.

A fentiekből következik, hogy

- idegen atom szennyezők abszolút koncentrációjának ismerete semmilyen felvilágosítást sem nyújt az elektromosan aktív szennyezések mennyiségére;
- az eszközgyártás kiinduló kristályának mély nívói általában nem azonosak a végtermék elektromosan aktív hibahelyeivel;
- az idegen atom szennyezők és az elemi rácshibák igen sok lehetséges kombinációja nagy számú mély nívót eredményez.

Hibahelyek kimutatásának kísérleti módszerei

A félvezető eszköztechnológia sajátos követelményei az elektromosan aktív hibahelyek vizsgálati módszereivel szemben igen szigorú követelményeket támasztanak. Az előző fejezetben kifejtettek értelmében:

- meg kell tudni különböztetni az elektromosan aktív és elektromosan semleges hibákat.
- saját hibákat vagy saját hibákat komplexben tartalmazó nívókat is detektálni kell;
- ne legyen destruktív;
- felbontó képessége érje el a 10^{10} atom/cm³-es értéket;
- a vizsgálat ne igényeljen félvezető eszköz méreteknél nagyobb mintát;
- legyen alkalmas a hiba kémiai azonosítására;
- a vizsgálati módszer legyen alkalmas a hibahelyek mélységbeli eloszlásának mérésére.

A következőkben a teljesség igénye nélkül megvizsgáljuk, hogy ezeknek a kritériumoknak az ismert vizsgálati módszerek milyen mértékben tesznek eleget. Idegen atom szennyezések kimutatására nagyszámú nagyműszeres analitikai módszer áll rendelkezésre, közülük is kiemelkedik a tömegspektroszkópiai módszerek egyik speciális változata, a SIMS.

A SIMS módszerrel általában 10^{15} atom/cm³ határérzékenységgel lehet a szennyezéseket azonosítani. A módszer hátránya, hogy destruktív, és mélységi felbontása a gyakorlatban korlátozott. Körülbelül hasonló érzékenység érhető el pásztázó elektronmikroszkópiával is. Ezen módszerek — bár alapvető előnyük, hogy közvetlen kémiai azonosításra alkalmasak — felbontóképessége elmarad az eszköz fizikában megkívánttól.

A hibahelyek kimutatásának egyik leghagyományosabb módja a fotolumineszcencia és változatai. Bár igen érzékeny, alkalmazása számos korlátba ütközik:

- nem sugárzásos centrumok — az elektromosan aktív hibák nagy része ilyen — nem figyelhető meg fotolumineszcenciával;
- igen sok hibahely lumineszcenciája olyan hullámhossz-tartományba várható, ahol nem rendelkezünk megfelelő detektorral;
- igen nehézkes, sok esetben nem megoldható a mély nívó abszolút koncentrációjának meghatározása.

Egyre fontosabb szerepet játszanak a hibahelyek vizsgálatában a paramágneses rezonancia módszerek, elsősorban az ESR technika és változatai.

Az ESR módszerrel csak paramágneses átmenettel rendelkező centrumok vizsgálhatók, azonban a szimmetria-tulajdonságok meghatározásának lehetősége miatt a kémiai azonosításhoz elengedhetetlenül szükséges információkat szolgáltat. Az ESR hátránya, hogy határérzékenysége az átfordítható spinek abszolút számával meghatározott, így a vizsgált minta térfogata általában néhány cm³ kell, hogy legyen. Emiatt félvezető eszközök közvetlen vizsgálatára általában nem alkalmas, bár más módszerekkel kombinálva (lásd később) érzékenysége növelhető.

Bizonyos technológiailag fontos szennyezések (elsősorban O és C szilíciumban) igen nagy pontossággal vizsgálhatók infravörös spektroszkópia segítségével. Érzékenysége azonban általában nem elegendő elektromosan aktív hibahelyek kimutatására.

Meg kell még említenem az utóbbi időben fejlődésnek indult elektron—pozitron annihilációs vizsgálatokat, melyek elsősorban vakanciák kimutatására alkalma-

sak. A módszer hátránya, hogy az elnyelődési úthossz általában olyan nagy, hogy csak tömbi anyagok vizsgálhatóak vele eredményesen.

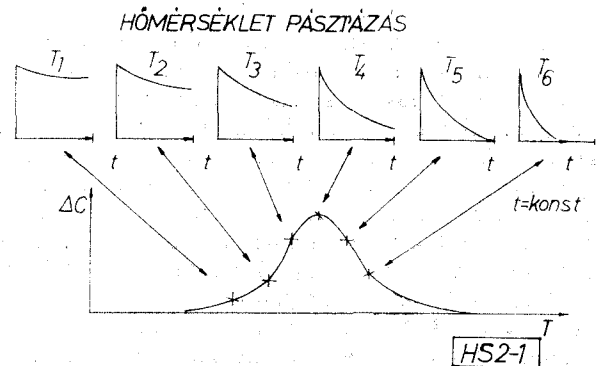
Elektromosan aktív szennyezések vizsgálatának legtermészetesebb módját a mélynívókból termikus emisszióval kiszabaduló töltések kimutatására kidolgozott eljárások jelentik. Hagyományosan hőmérsékletfüggő Hall-effektusmérést, majd termikusan stimulált áram vagy kapacitás mérést alkalmaztak erre a célra. E módszerek továbbfejlesztését jelentette az áram, ill. kapacitás tranziens mérések bevezetése, majd ezek automatizálásának kidolgozása a Mély Nívók Tranziens Spektroszkópiája (angol rövidítéssel: DLTS). A következőkben a DLTS módszer lehetőségeit tekintjük át.

A DLTS mérés

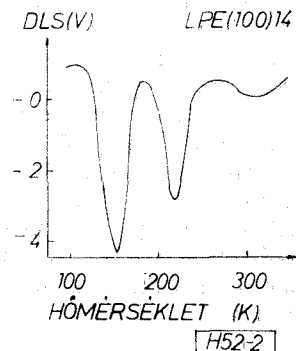
A DLTS mérés elve azon a felismerésen alapul, hogy egy mély nívón kötött elektron (vagy lyuk)

$$e_n = v_{th} a_n N_c \exp[-E_T/kT] \quad (1)$$

emissziós valószínűséggel válik ismét szabaddá. A töltéshordozó emisszió eredményeként a mélynívó töltésállapota megváltozik. A töltésállapot megváltozása detektálható záró irányban előfeszített *p-n* átmenet (Schottky-dióda, MOS kondenzátor) kapacitásváltozásának mérésével. Azaz a kapacitás-tranziens mérés végrehajtásának előfeltétele téröltési tartomány kialakítása. Ez kész eszközök esetében természetes, alapanyag-minősítéshez azonban



1. ábra. Hőmérséklet-scan DLTS mérés elv



2. ábra. Tipikus hőmérséklet-scan DLTS mérés (n típusú GaP Schottky-dióda)

a vizsgálat elvégzése előtt Schottky-átmenetet kell kialakítani. Az emissziós valószínűség hőmérsékletfüggő, így a kapacitás tranziensek különböző hőmérsékleten való detektálásával az E_T aktivációs energia meghatározható. A mérés könnyen automatizálható, ha periodikusan töltjük be a mély nivókat és a teljes tranziens mérése helyett súlyozott integráljával jellemezzük az egy adott hőmérsékleten mérhető kapacitásváltozást (első ábra) [1–2]. A második ábra egy jellegzetes DLTS mérési eredményt mutat. A csúcsok amplitúdója az elektromosan aktív centrum koncentrációját, polaritása a centrum típusát (többségi v. kisebbségi), míg a csúcs helye (hőmérsékletben) a nivó mélységét (aktivációs energiáját, azaz a sávszéltől mért energetikai távolságát) határozza meg.

A 3. ábra azt szemlélteti, hogy a mérési hőmérséklet rögzítése mellett a tranziens integrálási idejének folytonos változtatásával az elektromosan aktív hibahelynek a hőmérséklet-scan mérésével azonos értékű feltérképezését végezhetjük el.

Az irodalomban erre az eljárásra az Izotermikus Kapacitás Tranziens Spektroszkópia (angol rövidítéssel ICTS) megnevezés honosodott meg.

A 4. ábra egy ICTS spektrumot mutat. Az ICTS mérés sok szempontból előnyösebb a hagyományos hőmérséklet-scan DLTS mérésnél:

- rövidebb mérési idő;
- szeleten laterális nivó eloszlási térkép készíthető;
- a mérést nem kíséri hőkezelés, így termikusan aktivált hibareakciók is vizsgálhatóak.

A gerjesztési impulzus szélességének változtatásával lehetőség nyílik a befogási határkeresztmetszet független meghatározására (5. ábra).

Végül az ún. differenciális DLTS elv [3] alkalmazásával az elektromosan aktív hibahelyek mélységi eloszlása is nagy pontossággal feltérképezhető, erre példát a 6. ábra mutat. A DLTS mérésnél alkalmazott tranziens átlagolási módszer következtében a feloldóképesség igen nagy.

Az MFKI–Radelkis Gazdasági Társulás által gyártott SEMITrap DLS–82 típusú berendezés az adalék szennyező koncentrációnál hat nagyságrenddel kisebb mélynivó koncentráció szint kimutatására alkalmas. Ez a felbontóképesség $10 \text{ } \Omega/\text{cm}$ -es szilícium alapanyag esetén 10^9 atom/cm^3 kimutatási határt jelent.

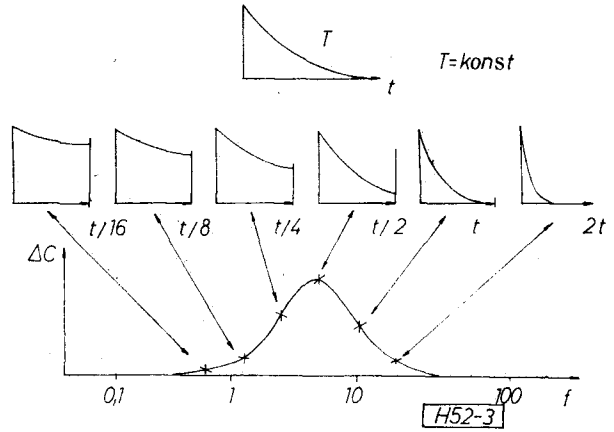
A DLTS módszer értékelése

A DLTS módszer rövid ismertetéséből következik, hogy ez a technika elégti ki leginkább az elektromosan aktív hibahelyek vizsgálati módszereivel szemben támasztott követelményeket:

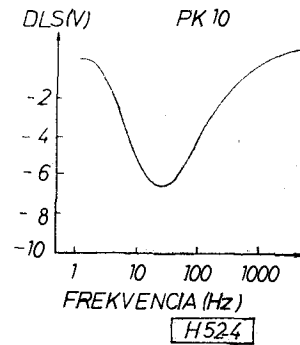
- közvetlenül félvezető eszközökön végezhető;
- nem destruktív;
- eléri a megkívánt felbontóképességet;
- minden elektromosan aktív hiba kimutatására alkalmas;
- mélységben szelektív.

Előnyös tulajdonságai mellett azonban egy lényeges hátránnyal rendelkezik: a hibahelyet annak típusa

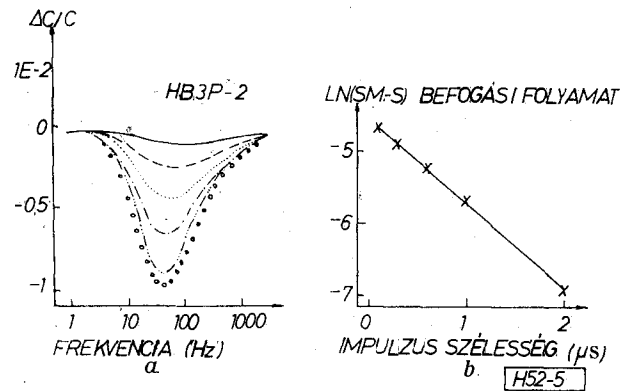
FREKVENCIA-PÁSZTÁZÁS



3. ábra. ICTS (frekvencia scan) mérés elve



4. ábra. Jellegzetes ICTS spektrum (p típusú Si Schottky-dióda)

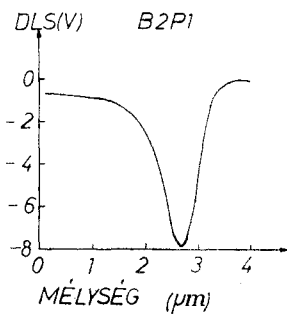


5/a ábra. Befogási határkeresztmetszet mérés frekvencia-scan üzemmódban különböző impulzusszélességek mellett

5/b ábra. A mérés kiértékelése ($C_1 - C_s$ centrum p típusú szilíciumban)

és koncentrációja mellett befogási határkeresztmetszettel és termikus aktivációs energiával jellemzi.

Az E_T és a mennyiségekből azonban nagyon nehéz, sok esetben lehetetlen a hibahely kémiai azonosítását elvégezni. Míg a DLTS a jelenleg ismert egyetlen módszer, amely közvetlenül a félvezető eszközökben képes az eszköz paramétereit meghatározó hiba-



6. ábra. 300 keV-os proton implantációval keltett „damage” centrum mélységi eloszlása 10 Ω cm-es p típusú szilíciumban. A mélynívó $C_i - C_s$ intersticiális pár

helyek kimutatására, a hibahely jelenlétének regisztrálását követő lépést, azaz a hiba azonosítását közvetlenül nem adja meg.

A szerző felmérést készített az öt legfontosabb félvezető anyag (Ga, Si, GaAs, GaP és InP) mély nívóira rendelkezésre álló irodalmi adatokból.

A felmérés adatai alapján a III–V. típusú vegyület-félvezetőkben 55 mély nívót mutattak ki eddig megbízhatóan. (3-nál több kutatócsoport egymástól független azonos eredményét fogadtuk el „megbízható kimutatás” kritériumának.)

Az 55 nívó közül csak kettő Fe és Cr volt idegen atom szennyezéssel egyértelműen azonosítható. Az elemi félvezetőknél a helyzet lényegesen jobb: a kimutatott hibahelyek 50%-a azonosított.

További nehézséget jelent, hogy általában a más módszerekkel, pl. ESR-val, vagy IR-el azonosított centrumok és a DLTS módszerrel meghatározott nívók egymáshoz rendelése sem megoldott.

Mély nívók azonosítása

Az elektromosan aktív hibahelyek vizsgálatára irányuló kutatások napjainkban választóvonalhoz érkeztek. A három legfontosabb kísérleti technika (ESR, IR, DLTS) kiforrott rutin vizsgálati módszerre vált, kiléptek a kutatólaboratóriumok falai közül és sok helyütt technológiaközi ellenőrző módszerként kerülnek alkalmazásra.

Ugyanakkor új eljárások kidolgozására van szükség a hibahelyek azonosítása érdekében.

Az új eljárások mindegyike a DLTS módszer továbbfejlesztését tűzte célul: kiegészítő vizsgálatokat, illetve kombinációs méréseket javasolnak, melyek a DLTS előnyeit megtartva a hibahely szimmetria tulajdonságaira is felvilágosítást tudnak adni. A hibahelyek szimmetria-viszonyainak ismerete ugyanis közvetlen összehasonlításra ad lehetőséget, más, a kémiai azonosítás elvégzése szempontjából direkt módszerek eredményeivel. A teljesség igénye nélkül három ilyen kombinációs mérés elvét ismertetjük.

A) Spin-függő termikus emisszió

A szimmetria-tulajdonságok meghatározásának egyik közvetlen módszere az ESR technika. DLTS-sel kombinálva Lang és munkatársainak [4] először sikerült MOS kondenzátoron a Si–SiO₂ interface trivalens Si hibahelyét azonosítani. A kombináció az ESR felbontó képességének 50-szeres megnövelését eredményezte.

B) Unaxiális nyomás kísérletek

Az elektromosan aktív hibahelyek, különösen a komplexek a kristályrácsban a rács szimmetriánál alacsonyabb szimmetriájú pozíciót foglalnak el.

Különböző kristálytani irányokban alkalmazott unaxiális nyomás az alacsonyabb szimmetriákat felhasítja. Unaxiális nyomás mellett végzett DLTS mérés így alkalmassá válik a szimmetria-viszonyok meghatározására, ahogy ez Meese és munkatársainak [5] a szilícium vakancia-oxigén komplexe esetében sikerült is.

C) Elektromos tér függés

Az elektromosan aktív hibahelyek termikus emissziója függ a kristályra kapcsolt elektromos tér nagyságától (az aktivációs energia Poole–Frenkel-effektus okozta csökkenése miatt). Az elektromos térrel az unaxiális nyomáshoz hasonló módon tüntethetünk ki kristálytani irányokat. A szimmetria elektromos térrel való csökkentése anizotróp termikus emisszióhoz vezet. Ezt a jelenséget használták ki Ferenczi és munkatársai [6] GaP egy intersticiális-pár hibahelyének azonosítására.

Összefoglalás

A félvezető anyagok és eszközök elektromos tulajdonságait döntően befolyásoló elektromosan aktív hibahelyek kimutatására kidolgozott kísérleti módszerek rövid áttekintését végeztük el. Megállapítható volt, hogy az eszköztechnológia követelményeinek az ismert mérési eljárások közül leginkább a DLTS módszer felel meg. A DLTS módszer hátránya, hogy a hibahelyek kémiai azonosítására nem alkalmas. Ezért napjainkban olyan új vizsgálati technikák kidolgozása folyik, melyek a DLTS módszert a hibahelyek szimmetria-tulajdonságainak kimutatására is alkalmassá teszik.

I R O D A L O M

- [1] D. V. Lang: J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974).
- [2] G. Ferenczi and J. Kiss: Acta Phys. Hung. 50, 285 (1981).
- [3] G. Ferenczi, P. Krispin and M. Somogyi: J. Appl. Phys. 54, 3902 (1983).
- [4] H. C. Chen and D. V. Lang: Phys. Rev. Letters, 51, 427 (1983).
- [5] J. M. Meese, J. W. Farmer and C. D. Lamp: Phys. Rev. Letters 51, 1286 (1983).
- [6] G. Ferenczi, M. Somogyi and T. Pavelka: Physica B 116, 436 (1983).