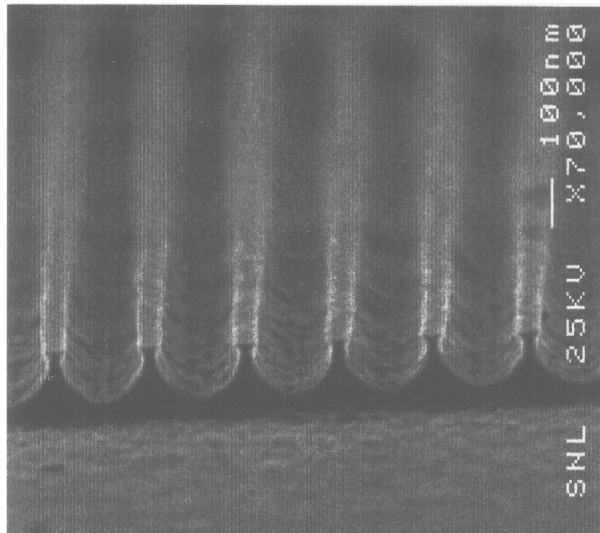


Anyagtudomány és technológia

(kiegészítő vázlat az előadásokhoz)



Dr. Zsebők Ottó

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

1. oldal

Tartalomjegyzék

1. Előszó	6
2. Anyagtudomány és technológia rövid története	7
3. Kristályos anyagok	15
3.1. Kristályrácsok	15
3.2. Kristályrendszerek	18
3.3. Kristálytani síkok és Miller-indexek	21
4. Kristálytani hibák	26
4.1. Kristályhibák típusai	27
4.1.1. Ponthibák (0-dimenziós hibák).....	27
4.1.2. Vonalhibák vagy diszlokációk (1-dimenziós hibák).....	28
4.1.3. Síkhibák (2-dimenziós hibák).....	31
4.1.4. Térfogati hibák (3-dimenziós hibák).....	31
5. Egykristály növesztése	33
5.1. Nagytisztaságú szilícium előállítása	33
5.2. Egykristályos szilícium előállítása	35
5.2.1. Kristálynövesztés Czochralski-módszerrel	36
5.2.2. Czochralski-módszer technológiai alkalmazása.....	37
5.3. Adalékanyagok a szilíciumban.....	39
5.3.1. Az oxigén hatásai szennyezőként.....	39
5.3.2. A szén hatásai szennyezőként.....	39
5.3.3. Adalékolás.....	40
5.4. Elektronikai félvezető hordozók készítése.....	40
5.5. Félvezető hordozók minősítése	42
6. Litográfiai folyamatok.....	43
6.1. Fotolitográfia	43
6.1.1. Maszkillesztési módok	43
6.1.2. Fotorezisztek működése és jellemzői	45

6.2. Röntgenlitográfia.....	48
6.3. Elektronsugaras litográfia	48
6.3.1. Elektronforrás	50
6.3.2. Elektronoptika	51
6.4. A szilícium-dioxid.....	51
6.4.1. A szilícium-dioxid szerepe és előállítása.....	51
6.4.2. Termikusan növesztett szilícium-dioxid réteg tulajdonságai...	54
7. III-V vegyület-félvezetők.....	57
7.1. Heterostruktúrák.....	57
7.2. III-V vegyület-félvezetők.....	58
7.2.1. III-V biner vegyület-félvezetők	58
7.2.2. III-V terner vegyület-félvezetők.....	60
7.2.3. III-V kvaterner vegyület-félvezetők.....	61
8. Epitaxiális rétegnövesztés.....	62
8.1. Rövid történeti áttekintés.....	62
8.2. Homoepitaxia és rácsillesztett heteroepitaxia.....	62
8.3. Rácsillesztetlen heteroepitaxia.....	64
8.4. Nagy strukturális rácsillesztetlenség.....	65
8.5. Tiltott sávok és sáv szerkezetek technológiai.....	66
9. Fém-organikus gőzfázisú epitaxia.....	68
9.1. Bevezetés.....	68
9.2. A MOVPE jellemzői.....	68
9.3. A MOVPE fontosabb folyamatai.....	70
9.4. Rétegnövekedés mechanizmusa és folyamata.....	75
9.4.1. A rétegnövekedés termodinamikája.....	76
9.4.2. Felületi tulajdonságok	77
9.4.3. Kinetika – Gázfázisú és felületi reakciók	78
9.5. Transzportfolyamatok.....	79
9.5.1. Tömeg- és hőszállítás	79
9.5.2. Gázáramlás	80
9.5.3. Rétegnövekedési sebesség	81
9.6. Szennyezők	82
9.6.1. Adalékok	82
9.6.2. Szennyezők.....	83

10. Molekulasugaras epitaxia	85
10.1. Rendszerjellemzők.....	86
10.2. Szennyezők	88
10.3. MBE vs. MOVPE	89
11. Karakterizálási módszerek	91
11.1. Elektronsugaras analízis.....	91
11.1.1. Pásztázó elektronmikroszkópia.....	92
11.1.2. Energiadiszipatív Röntgen-spektrometria	95
11.1.3. Auger-elektron spektroszkópia.....	96
11.2. Röntgen-diffrakció.....	99
12. Maratási módszerek.....	102
12.1. Nedves kémiai maratás	102
12.2. Száraz maratás	104
12.2.1. Plazma–felület kölcsönhatások.....	105
12.2.2. Száraz maratási módszerek.....	107
12.2.3. Kémiaileg segített ionsugaras maratás (CAIBE)	108
13. Vékonyréteg technológia	111
13.1. Integrált vékonyréteg áramköri struktúrák.....	111
13.2. A vékonyrétegek előállítása	111
13.2.1. Vákuumpárolgatás	111
13.2.2. Katódporlasztás	112
13.3. A vékonyrétegek kialakulása.....	112
13.4. Polikristályos (amorf) rétegek vezetése.....	113
13.5. Vékonyréteg áramköri elemek	113
13.5.1. Huzalozási pályák (fémzés)	114
13.5.2. Ellenállások.....	114
13.5.3. Tantál alapú áramkörök	115
13.5.4. Cermet-ellenállások	116
13.5.5. Kondenzátorok.....	116
13.6. Vékonyréteg alapú áramkörök hordozói.....	117
14. Vastagréteg technológia	119
14.1. Integrált vastagréteg áramkörök	119
14.2. Vastagréteg paszták	120

14.2.1. Vastagréteg paszták alkotórészei	120
14.2.2. Vastagréteg pasztatípusok	120
14.3. Rétegfelvitel	122
14.3.1. Szitanyomtatási technológia.....	122
14.3.2. Beégetési technológia.....	124
14.4. Értékbeállítás	125
14.5. Vastagréteg hálózatok tervezési szempontjai.....	126
14.6. Vastagréteg alapú áramkörök hordozói.....	128

1. Előszó

Ez a vázlat az „Anyagtudomány és technológia” című tantárgy tanulásához és előadásainak követéséhez készült, kizárólag a 2008/2009-es tanév II. félévéhez. A tantárgy egyrészt a napjainkban rohamosan fejlődő anyagtudományhoz és elektronikai technológiákhoz alapozást szeretne nyújtani egyrészt a hagyományos elektronikai alkalmazási területek sokféleségének ismertetésével, másrészt pedig bemutatva az ipari és kutatási csúcstechnológiájú mikro- és nanotechnológiai eljárásokat és eszközöket.

A vázlat központi témája a lehetőség szerint minél nagyobb integráltsági fokot megvalósító elektronikai és optoelektronikai eszközök megvalósíthatósága új és nagytisztaságú egykristályos félvezetőanyagokkal. A félvezetőanyagokon kívül természetesen a nanotechnológiák egyéb fontos anyagai is bemutatásra kerülnek. A hagyományos és új, világszínvonalú nanotechnológiák is mind átfogóan, mind pedig leendő mérnökök számára érdeklődésre számot tartó részleteikben kerülnek bemutatásra és lehetőség szerint minél szemléletesebben illusztrálásra. Az előállítási technológiákon kívül atomi szintű vizsgálati módszerek ismertetését is tartalmazza a jegyzet a világ élvonalába tartozó kutatásainak és technológiáinak példáin bemutatott vizsgálatokkal és kiértékelt eredményekkel. A vázlat szeretné bemutatni az elektronikai ipar alapanyagféleségeit ezek kompozíciós lehetőségeivel, a választható különféle technológiákat egészen a kvantumhatásokat mutató atomonként felépített nanostruktúrákig, valamint sokéves kutatási eredményeken alapuló segítséget is szeretne adni a jövő mérnökeinek a legmegfelelőbb vizsgálati módszerek kiválasztására, mely segítségével az anyagok és elektronikai struktúrák legbelsőbb és legösszetettebb titkai tárulhatnak fel.

2. Anyagtudomány és technológia rövid története

Az alábbi fejezet egy rövid történeti áttekintést kíván adni az anyagtudomány és technológia történetéről röviden, elsősorban elektronikai szempontokat figyelembe véve példákat kiragadva – és természetesen a teljesség igénye nélkül.

Rövid anyagtudományi és technológiai összefoglalónkban egészen i.e. 3000-ig tudunk időben visszamenni, amikor már az első ötvözetet, a bronzot (réz-ón ötvözet) sikerült a Közel-Keleten, Krétán és Egyiptomban is előállítani. Nem csak az általános értékmérés, de a mai elektronikai ipar számára is nagy jelentőséggel bíró arany előállítása is Egyiptomból, illetve Núbiából (azaz „az arany földjéről”) származik. Időszámításunk előtt 2130-tól vannak emlékeink a súlyok, mértékegységek és mérőeszközök alkalmazásáról, melyeket a Közel-Keleten, Egyiptomban és Mezopotámiában használtak először. Az egyiptomiaknál ezt el is vonatkoztatták, mivel feltevésük szerint a túlvilágra bejutás előtt az istenek az emberek szívét is lemérték. A mértékegységek zűrzavara aztán egészen 1791. március 30-ig tartott, amikor a francia nemzetgyűlés a Föld kerületének 40 milliomod részét választotta a hosszúság mértékegységének – amivel megszületett a párizsi méter. Ezután 1875-ben egységes mértékrendszert alakítottak ki a hosszúságra, tömegre és időre, amivel megszületett az SI rendszer (System International d'Unités).

De most térjünk vissza az időszámítás előtti időszak anyagtudományára és technológiáira. Természetesen mér a későbbi időkben, i.e. 1000-tól már a nagyobb megmunkálási hőmérsékletet igénylő vas előállítása is lehetővé vált faszén és fűjtató felhasználásával, de a szilícium, foszfor és kén tartalmak még gondot okoztak megfelelő minőségű eszközök előállításához. Meglepő módon körülbelül i.e. 1400-ban készült nagytisztaságú vas tör került elő a törökországi Anatólia romjai alól, mely fejlett technológiára utal. A vasérc kezdett elterjedni a kovácsoláson, vörösizzásra hevítéssel majd lehűtéssel alapuló technológia révén. A XIV. századtól már lehetővé vált olvasztott vasérc feldolgozására megfelelő kemence alkalmazása is, de érdekes módon 1760-ig ez a technológia nem terjedt el. Az iránytű alkalmazására példák már i.e. 1200-tól fellelhetők. Például kis mágneses alakot állítottak arra a differenciálműre, melyet a „délre mutató kocsi” tetején helyeztek el. Ez mintegy kiegyenlítette a kocsi külső és belső kerekeinek fordulatszámá közt különbséget. A számítástechnika szempontjából fontos abakuszt már i.e. 500-tól használták Egyiptomban, Babi-

lonban, Görögországban, Rómában. Míg Egyiptom már 10-es csoportokat használt, Róma 5-ös számrendszert alkalmazott. Anyagtudományos és elektronikai szempontból az egyik legfontosabb szigetelőanyag a porcelán is megjelenéséről i.e. 618-tól nyomon követhető Kínában. Visszaugorva időrendi áttekintésünkben a számítástechnikához, i.e. 876-tól megjelent a nulla, mint szimbólum, melyet Babilonban (Irak) és a maják is használtak, hiszen ki kellett valahogy fejezni a számjegyek értékét is, így létrejött a helyiérték is. A 0 egyébként Nagy Sándor közvetítésével jutott el Indiába.

Az optika alapjainak letétele a bászrai (mai Irak) Ibn al-Haitham nevéhez fűződik 1010-től, aki Kairóban dolgozott. Leírta a szem anatómiáját, a tükröződést és a fénytörést is. A fény tanulmányozására csiszolt lencsét javasolt. Az ásványtan alapjainak lefektetése Avicenna, arab orvos nevéhez fűződik 1020-tól. Négy részre osztotta az ásványokat: vízben oldódó sók; gyúlékony kén típusúak; kőzetek (melyek sem tűz, sem víz hatására nem változnak); és olvasható érc és fémek. Az 1300-as évektől eredeztethetően kialakuló alkímia alapja a kénsav és szulfátok voltak.

Visszatérve az optikához, a szivárvány rejtélyének részbeni megfejtése Dietrich von Freiburg nevéhez fűződik, aki 1304-ben felismerte, hogy a szivárvány kialakulásánál a fénysugár minden egyes esőcsepről „visszatükröződik”. A magyarázat teljessé válásához René Descartes szolgáltatta a kiegészítést, feltárva a fénytörés jelenségét. A további jelentős optikai fejlődés 1590-re tehető, amikor Zacharias Janssen megalkotta 10-szeres nagyítású mikroszkópját, melyet aztán Antoni van Leewenhoek tudta továbbfejleszteni lencserendszereivel 300-szoros nagyítás eléréséig.

A hőmérő megjelenése 1597-ben Galileo Galilei nevéhez fűződött, aki egy nyílással ellátott, lefordított keskeny nyakú üveget helyezett nyílásával lefelé egy vízzel töltött edénybe. Az üveg nyakában lévő víz szintje attól függött, hogy az üvegbe zárt levegő a hőmérséklettől függően mennyire tágult ki. A hőmérő alapja tehát a gázok hőtágulása volt. 1718-ban Daniel Gabriel Fahrenheit igazította a hőmérsékletmérést a víz forrásához, majd Anders Celsius 1742-ben létrehozta a 100 fokos skálát és felismerte a külső légnyomás tengerszinttől való függését.

Az első számológép már 1623-ban megjelenhetett Wilhelm Schickard révén. Számológépének 10-fogú kerekei még szorzást és osztást is lehetővé tettek. Egyébként Pascal és Leibniz is készített hasonló szerkezeteket. A koordinátageometria alapjait René Descartes fektette le 1637-ben. A napjaink félvezető-technológiái számára nélkülözhetetlen vákuumot Otto von Guericke alkalmazta először híres 1654-es magdeburgi gömbös kísérletében, ahol félgömböt illesztett össze, majd a levegő jelentős részét kiszivattyúzta a gömbből, hogy aztán lovak se tudják széthúzni a

külső légnyomás által összetartott félgömböket. Fontos megjegyezni, hogy ebben az időben az emberek a nemlétezés szörnyű gondolatát kapcsolták a vákuumhoz ("horror vacui"), ahogy a latin vacuum szó is üreset jelent. Torricelli és Pascal is foglalkozott a vákuummal, melyre vonatkozóan Pascal gondolata különösen érdekes napjainkban is: „A természet inkább szembenéz a saját elmúlásával, mintsem a legkisebb üres térrel.” Ebben az időben az éter megközelítést próbálták alkalmazni, mely során az étert tekintették a fény szállító médiumának is. Napjainkra már a „legüresebb tér” is különféle mezőkkel van tele.

Az 1654-től megjelenő valószínűségi számítás Pierre de Fermat és Blaise Pascal nevéhez működik. A 0-ra és 1-re épülő bináris számrendszert Gottfried Wilhelm Freiherr von Leibniz dolgozta ki, mellyel a számítástechnika alapjait fektette le – a bináris kódot. Számára a 0 és 1 az ördögöt és az Istentől valót, a hamisat és az igazat, a nemet és az igent jelentette. A kettes számrendszert alkalmazva gyors összeadási műveleteket alakított ki, ahol az egyesek és nullák mintegy „kiválogatják magukat”. A 7-es decimális számot binárisan felírva 111-et kapott, mellyel a világ teremtését lehetett azonosítani, így a bináris számrendszer alkalmazását pogányok megtérítésre javasolta. Napjainkra a bináris számrendszer lett az elektronikus adatfeldolgozás alapja.

A mozgás és gravitáció törvényei: Isaac Newton nevéhez fűződnek 1687-től. A galvánáramot Luigi Galvani fedezte fel 1791-ben, mikor laboratóriumában az elektrosztatikusságot előállító berendezés közelében tartózkodó segédje a fémrácson elhelyezett békalábhhoz ért és az valamely „állati elektromos folyadék” révén összerándult. Kísérletét szabadtéren villámlásos időben folytatta, a kerti kútból a háztetőre kifeszített huzalra rézkampóval békacombokat rögzítve. Amikor a békacombok a vaskorláthoz értek összerándultak, mivel létrejött az első áramkör: rézkampóval, békalábbal és vaskorlással. 1799-ben Alessandro Volta szerint már nem kellett békaláb, hanem helyette elektrolitot kellett használni, létrehozva a Volta-cellát. Az újratölthető elem (akkumulátor) már Wilhelm Ritter nevéhez fűződött, 1801-ben ő fedezte fel az ultraibolya fényt is. Isaac Newton 1666-os találmányát, a prizmat felhasználva tanulmányozta a fehér fény színekre bontását, majd az AgCl réteg elszíneződött a lila melletti egyébként sötét területen is. Egy évvel korábban Friedrich Wilhelm Herschel már felfedezte az infravörös tartomány hasonló prizmás kísérlettel, mely során a vörös melletti sötét felületre apró hőmérőt helyezve jelentős hőmérsékletemelkedést tapasztalt.

Az elektromágnes felfedezése Hans Christian Oersted és William Sturgeon nevéhez fűződik, akik megfigyelték, ahogy a „vas mágnessé vá-

lik”. Az elektronika alapját képező törvény Georg Simon Ohm nevéhez fűződik 1827-ben, melyet számunkra már érdekes módon csak nagyon nehezen ismertek el, pedig a mérőeszközök alapjait is ez képezi. A távközlés szempontjából mérföldkövet jelentő távíró megszületése Wilhelm Eduard Weber, Carl Friedrich Gauss és Samuel Finley Morse neveihez fűződik. A szilárdtest technológia előtti nagyszámítógépeket működtető relék 1836-os feltalálása Joseph Henry nevéhez fűződik. Az elektrosztatika 1836-as megalkotása Michael Faraday nevéhez fűződik, aki leírta az indukció törvényeit, megalkotta az elektromotor elvét, létrehozta a Faraday-féle kalitkát, mely a villámvédelem és zavarcsökkentés alapjait képezi.

A fényképezés Louis Jacques Mondé Daguessé nevéhez fűződik, akiről a dagerotípiát is elnevezték. A felvételt ezüsttel bevont rézlemezre készítette, melyet jódgőzzel aktivált. Az előhívás higanygőzzel, majd nátrium-kloridos (konyhasóoldat) fixálással történt. A negatív-pozitív eljárás kidolgozása William Henry Fox Talbot nevéhez fűződik, aki lehetővé tette korlátlan számú képmásolat előállítását egy elkészített negatív képről.

A hűtőgép 1859-es feltalálása Ferdinand Carré nevéhez fűződik, aki felhasználta Faraday megfigyelését, hogy a párolgó folyadék veszít hőmérsékletéből. Ugyanebben az évben a kémiai összetevők analízise szempontjából fontos szinképelemzés is kidolgozásra került Robert Wilhelm Bunsen nagyhőmérsékletű gázégőjével és Gustav Robert Kirchhoff elméletével, mely szerint minden egyes kémiai elem saját színekkel rendelkezik. A szintetikus anyagok 1862-ben jelentek meg, Alexander Parkes te4rmészetes gumival kísérletezett és állított elő szintetikus anyagú használati tárgyakat, melyek meglepő módon nem keltették fel egyáltalán az érdeklődést akkortájt. A dinamit (görögül dynamis erőt jelent) 1867-es feltalálásával Alfred Nobel forradalmasította az építési technológiákat, de az 1870-es francia-német háború idején a hadiipar is nagy érdeklődést mutatott a találmány iránt. Így mintegy ennek jóvátételeként is került megalapításra a későbbiekben alapítójáról elnevezett legrangosabb tudományos díj. Az anyagtudomány fejlődése során 1869. mérföldkő az elemek periódusos rendszerének összeállítása, melyet Dimitrij Ivanovics Mengyelejev és tőle függetlenül Julius Lothar Meyer végzett el. Rendszerükben még atomsúly (nem pedig a protonok száma) szerint növekedve kerültek a különféle elemek besorolásra, rendszeresen (periodikusan) felbukkanó kémiai és fizikai tulajdonságokat mutatva. Megjósolhatóvá vált a gallium, germánium, szkandium és rénium léte is, 115 elem vált ismertté, a 113-as, 115-ös, és 117-es helyek üresen maradtak. A 92-es számú elemtől az urán kivételével csak mesterségesen előállíthatók az anyagok. A 101-es Mengyelejev-ről került elnevezésre.

A villanykörte 1879-es feltalálásával Thomas Alva Edison bizonyította be, hogy izzó anyag hosszabban ég légüres térben. Izzószálként még bambusznövényt használt, melyet mára volfrámszál helyettesít, a légüres tér helyett argont és nitrogént használtak mindaddig, míg Bródy Imre 1936-ban be nem mutatta kriptonégőjét, mellyel kisebb méretű, fehérebb fényű és hosszabb élettartamú izzók előállítására vált lehetővé. Polányi Mihállyal pedig megfelelő gyártástechnológiát dolgoztak ki, mely eredménye a kripton-töltésű (csekély xenon gázzal keverve) kettősspirális izzószálú izzólámpák sorozatgyártása lett.

A robottechnika és számítástechnika előfutáraként 1805-től már Joseph-Marie Jacquard lyukkártyát használt a szövőgépek különféle beállításaihoz. A lyukkártyát Hermann Hollerith 1886-ban népszámlálás adataihoz is használta. Azonban, ha az első programozható eszközök vagy robotok megjelenéseit keressük, egészen Vaucancon furulyázó juhászáig mehetünk vissza 1738-ba. Nem sokkal később, 1769-ben alkotta meg Kempelen Farkas (egykori győri diák) világhírűvé vált sakkozógépét, mely valójában a pantográf feltalálása volt, mivel a sakkozó török rejtélyének a megoldása az lehet, hogy a rendkívül ötletesen kialakított tükrös-mechanikus szerkezet korának legjobb sakkozóit rejtette. Mivel a sakkozógép eredeti példánya egy philadelphiai tűzben elpusztult, immár csak a találgatások maradhattak. Kempelen Farkas azonban beszélőgépét (fújatókkal és bőrökkel emberi hangot képezve) tekintette legfigyelemreméltóbb művének.

1887: Heinrich Rudolf Hertz 1887-ben felfedezi a rádióhullámokat, mellyel lehetővé válik akusztikus üzenetek elektromágneses hullámokként történő továbbításának lehetősége, amit Guglielmo Marconi 1897-ben már ki is tud használni, amikor egy olasz hajógyárból a „San Martino” páncélos cirkálóra táviratozott. Karl Ferdinand Braun szikramentes antenna áramköreivel a hatótávolságot növelte, így jött létre a csatolt rezgőkörös rádióadó. Braunnak 1874-ben Lipcsében sikerült először szilárd testtel az irányfüggő áramvezetés (egyenirányítás), amikor fém-szulfidokat és higanykontaktust használt. 1909-ben Marconi és Braun együtt Nobel-díjat kapott, hiszen tevékenységük mai szemmel nézve az elektronika kezdetét jelentette, noha még csak polikristályos testekkel – hiszen az egykristályos állapot ismert volt ugyan, de nem elérhető.

Az orvostudomány és az anyagtudományok szempontjából meghatározó jelentőségű volt a röntgensugárzás 1895-ös felfedezése, mely Wilhelm Conrad Röntgen nevéhez fűződött. Katódsugárzást (elektronok fékezésű sugárzását) vizsgálva ismerte fel a röntgensugarak hatását, majd találmányát szabadalmaztatás nélkül nagylelkűen és ellenszolgáltatás nélkül

elérhetővé tette az emberiségnek. A tudományok számára felbecsülhetetlen értékű felfedezése után 1923-ban halt meg teljes szegénységben.

Az oszthatatlannak hitt atomok elektronjait Joseph John Thomson fedezte fel 1897, majd 1904-re megállapítást nyert, hogy az atom gömbölyű, töltést mutató szerkezet, melynek belsejében pozitív és negatív részecskék vannak. Az atommag szerkezetének 1911-es meghatározása már Ernest Rutherford nevéhez fűződik, mely a mai napig elfogadott atommodell, tartalmazva a neutronokat, protonokat és elektronokat – mellyel a modern fizika alapköve letételre került, előkészítve az utat a nanoelektronika felé. A későbbi elektronikai ipar számára oly fontossá váló alapvető vákuumtechnológiák az atomi részecskék megfigyelésével folyamatosan fejlődtek. Thomson bizonyítékot is talált Albert Einstein 1905-ben publikált korszakalkotó relativitás elméletéhez, mivel kísérletileg bizonyította, hogy vákuumban terjedő elektron tömege megnövekszik.

Lee de Forest vákuumcsőben rácsot alakított ki, mellyel vákuumtriódát hozott létre, és a párizsi Eiffel-torony adóállomáson be is mutatta alkalmazását. Ezzel megindult az elektroncsövek fejlődése, és egyre több elektróda szabályozta a működést. A televízió 1924-ben jött létre, melynek az 1897-ben kifejlesztett Braun-cső volt az alapja. A kísérletek már Gottlieb Nipkow révén 1884-ben elkezdődtek, 1911-ben Vladimir Kosma Zworikynnek először sikerült kizárólag elektromos eszközökkel televíziós képet továbbítania, majd 1919-ben Mihály Dénes is jelentős eredményt ért el, erősítőjével 5 km-re tudott küldeni mozgóképeket. Az első elektronikus képletapogatót Zworikyn már az Egyesült Államokban készítette el, mellyel megteremtette a televízió alapjait. John Logie Baird továbbfejlesztett változatával 1929-ben indult el a BBC televíziós adása.

Vonnevar Bush 1930-ban analóg számítógépet készített, de az nem volt elég pontos. Közben az elektroncsövek tovább fejlődtek, méretük csökkent, már számítógépek és radarok működéséhez is kezdték őket a későbbiekben használni. A problémát nagy hőtermelésük, méretbeli korlátuk és az igényelt nagy működési feszültség jelentette. Felmerült a szilárdtest alapú erősítőeszköz igénye. A Bell Laboratóriumban Bardeen, Brattain és Shockley alkotta meg a félvezető tranzisztort 1948-ban, melyért 1956-ban Nobel-díjat kaptak. Eddig csak egyenirányításra, fényérzékelésre és hőérzékelésre volt lehetőség, de megteremtődött az erősítés lehetősége is. A germánium átformálta az életet. Az újabb, kisebb gondokat az okozta, hogy a Földön kevés a germánium, valamint a germánium eszközök felülete nem stabilizálható – így az eszköz romlik. Azonban elindult a versenyfutás az elektroncső és a tranzistor között. A szilícium elektronikai megjelenésével a küzdelem kezdett eldőlni, mind az elektron-

csővel szemben, de a germániumot is háttérbe szorítva. A szilíciumból sok van a Földön, oxidja stabil, sőt multifunkcionális segédanyagként is lehet használni a technológiák során. A planáris technológiák diffúzióval váltak elvégezhetővé. 1950-től pedig megjelentek a vegyület-félvezetők (félvezető ötvözetek), melyek az igényelt elektromos és optikai tulajdonságok széles skáláját tudták lefedni.

1945 júniusában Neumann János megírta az eredetileg belső anyagnak szánt elgondolását a számítógép-tudomány fejlesztési elveiről. Leírta egy tárolt programú, elektronikus számítógép felépítését, jellemzőit, működési elvét, és fő részeit: aritmetikai egység, központi egység, memória, be- és kimeneti egységek. Napjainkig minden kereskedelmi forgalomba került számítógép Neumann-elvű gép volt. Az ENIAC (Electronic Numerical Integrator And Computer) volt a világ első elektronikus nagyszámítógépe.

A napelemek 1958-ban jelentek meg Gerald Pearson révén, aki félvezetők p-n átmenetében létrejövő fotoelektromos hatást használta, mellyel a fény 6%-át tudta elektromossággá alakítani.

Az integrált áramkörök kialakítása is nagy versenyfutást eredményezett, különös tekintettel a szabadalmaztatásra. Jack Kilby fiatalon került a Texas Instrumentshez, ahol nyári szabadsága hiányában kisméretű áramkörök kialakításán kezdett el dolgozni. 1959. februárjában adta be szabadalmi kérelmét „Miniaturized Electronic Circuits” névvel, mely áramkörökben arany vezetősávok kötötték össze az egyes komponenseket. Vele egyidőben Robert Noyce a Fairchild Laboratories munkatársaként hasonló kis áramkörökön dolgozott, de alumínium vezetősávokkal. Szabadalmi kérelmét 1959. július 30-án adta be „Semiconductor Device-and-Lead Structure” névvel. Mindketten szabadalmat kaptak, de időközben kiderült, hogy az alumínium vezetősávok jobbak voltak a célra, így a Fairchild Electronics nyerte meg a versenyt, de a két cég licenceket cserélt, és megindulhatott az integrált áramkörök (IC-k) fejlesztése Noyce révén az alapított Integrated Electronicsnál, azaz INTEL-nél is. Mivel Noyce 1990-ben elhunyt, ezért kettejük közül csak Kilby kaphatott Nobel-díjat az integrált áramkörök kifejlesztéséért 2000-ben. Azóta a mikroprocesszorok váltak a mérés- és szabályozástechnika meghatározóivá, és a félvezető-alapú memóriák is rohamosan fejlődnek a folytonosan növekvő adattárolási igények kielégítésére.

A stimulált emisszió elvét Einstein már 1917-ben kidolgozta, de az első lézere 1957-ig várni kellett, Gordon Gould, illetve Arthur Leonard Schawlow és Charles Hard Townes a gyakorlatban is igazolta a feltevést, mely az 1964-es Nobel-díjhoz vezetett. A félvezető-alapú lézer 1962-ben

jelent meg, azonban még folytonos üzemmód nélkül. A heteroátmenetű lézerek aztán hamarosan elfoglalták helyüket a lézernyomtatókban, CD és DVD lejátszóknak, üvegszálak kommunikációban, ahol 1955-től alkalmazták az optikai kábelt, először Narinder Kapany készített ilyet, majd Charles Kao használta először telefonálásra. A molekulásugaras epitaxia (rétegnövesztés) (MBE) és a kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (CVD) révén nagy tisztaságú félvezetőanyagok előállítása vált lehetővé tökéletes kristályráccsal és atomi átmenetekkel a rétegek között.

A mikroprocesszor 1969-ben jelent meg Marcian Edward Hoff munkájának eredményeképpen, akit a zsebszámológép kifejlesztése motivált az INTEL-nél, ahol Noyce is dolgozott akkor már. A mikroprocesszorra épülve hamarosan megjelent 1972-ben a mobil telefon, majd a laptop és palmtop gépek, végül pedig a személyi számítógép révén.

A folyadékkristályos anyagot Friedrich Reinitzer fedezte fel 1888-ban, majd Otto Lehmann publikálja művét a folyadékkristályokról. Az első folyadékkristályos kijelző Svájcban került előállításra 1971-ben.

Az abszolút nulla fok közelében fémekben fellépő szupravezetést és a hélium szuperfolyadék tulajdonságát Heike Kammerlingh Onnes fedezte fel még 1911-ben. Manapság már sokkal magasabb hőmérsékleten is szupravezetővé válnak a speciális vegyületek, a „zürichi oxidok”. Jelenleg a cél magas hőmérsékleten működő szupravezetőkkel szuperszámítógépek létrehozása kis elektronvesztéssel, lehetőleg egyatomos működést elérve. A szupravezetés elektron-fonon kölcsönhatásának elméletét (BCS) Bardeen, Cooper és Schrieffer dolgozta ki, melyért az 1972-es Nobel-díjat kapták.

Az anyagtudomány és az elektronikai technológia fejlődését számos nagy horderejű felfedezés segítette és segíti napjainkban is, úgyhogy szinte minden nappal újabb és újabb technológiai megoldások jelennek meg, melyek folyamatosan változtatják – és remélhetőleg teszik majd jobba – mindennapjainkat.

3. Kristályos anyagok

Bravais 1848-ban felfedezte, hogy az anyagot alkotó legkisebb részecskék szabályos térbeli „rácpontokban ülnek”. Laue, Friedrich és Knipping 1912-ben röntgenelhajlási kísérletekkel igazolta az izotrópia és anizotrópia jelenségeit. A mikro- és nanoelektronikában használt szilárd anyagok atomjait a vegyértéksáv elektronjai és az ionok között fellépő Coulomb kölcsönhatásból származó erők tartják össze. Ezeknek a kölcsönhatásoknak az alapja minden ilyen közegben ugyanaz, de tapasztalatból tudjuk, hogy a szilárd anyagokat karakterisztikus csoportokba célszerű rendezni, mely alapján meghatározhatunk ionos sókat, kovalens vegyületeket, fémeket, stb. Az elkövetkezendő fejezetben egy rövid bepillantás teszünk az anyag periodikus szerkezetébe, illetve ennek leírási módszereire, melyek segítségével könnyebben megérthetővé és kezelhetővé válhatnak az anyag fizikai és elektronikai tulajdonságai.

3.1. Kristályrácsok

Kristályos testek: Periodikusan ismétlődő geometriai elrendeződések.

Amorf testek: Nincs az egész testre kiterjedő rendezettség, csak rendezett körzetekről beszélhetünk.

Polimorfia: Többalakúság, ugyanazon kémiai összetételű vegyületek különböző kristályformában is előfordulnak. Vegyületek esetén polimorf módosulatokról, míg elemek esetén allotróp módosulatokról beszélünk. Az egyik módosulatból a másik módosulatba történő átmenethez energiára, módosulatváltozási hőre van szükség.

Tekintsük át az egyes kristályrácsok típusait a rácselemek és a rácsösszetartó erők szempontjából:

3.1. táblázat: Kristályrácsok típusai

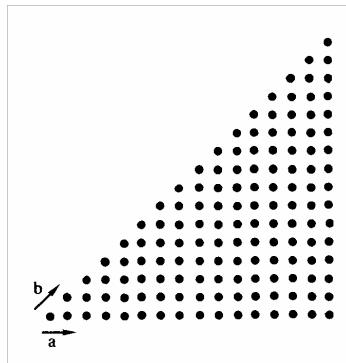
<u>Rácstípus</u>	<u>Rácselem</u>	<u>Rácsösszetartó elem</u>
ionrács	ellentétes töltésű, egyszerű vagy összetett ionok	Coulomb-féle elektrosztatikus vonzóerő
atomrács	atomtörzsek	kovalens kötés
fémrács	pozitív töltésű fémionok	delokalizált elektronok
molekularács	molekulák (polarizáltak)	másodrendű kötőerők

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

A kristályrácsok létrejöttével kapcsolatos fontos jellemző a rácsenergia, mely 1 mol kristályos anyag kötési energiája. A kristályrács létrejöttével egy térben (az esetek többségében) végtelennek tekinthető pontelrendeződés jön létre, mely oly módon rendezett, hogy minden egyes rácspontjának környezete azonos. Így létezik egy olyan tökéletes szimmetrikus transzformáció, mellyel mely egy tetszőlegesen kiválasztott rácsponti viszonyítási pontra vonatkozóan az alábbi módon adják meg az összes többi rácspontot az **a**, **b**, **c** bázisvektorok segítségével:

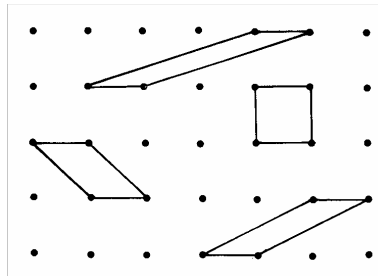
$$\text{Rácspontok: } \mathbf{r}_{123} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \text{ ahol } n_1, n_2, n_3 \text{ egész számok. (3.1)}$$

A bázisvektorok kiválasztásánál a vektorok lehetséges legrövidebb hossza, illetve az egységgrács cella legmagasabb szimmetriájának jellemzése lehetnek a fő szempontok. Másrészt, az egyetlen rácspontra vonatkoztatott térfogat egyedi jellemző egy adott rácsra, de egyben széles választék is áll rendelkezésre az alkalmazható **a**, **b** és **c** bázisvektorok kiválasztására vonatkozóan, így nagyon sokféle alakzatot alakítható ki, ahogy azt a 3.1. és 3.2. ábrákon láthatjuk síkbeli (2-dimenziós) rács esetén. Az egyetlen rácsponthoz tartozó térfogat az úgynevezett primitív cella, mely származtatásában és megjelenésében alapvetően kétféle lehet. Az első esetben a rácspont a primitív cella középpontjába kerül, ahol a cellát a szomszédos rácspontokkal összekötő szakaszok felező szakaszai alkotják, ahogy ez a 3.3. ábrán is látható. Ezt a primitív cellát Wigner-Seitz cellának hívják. Térbeli Wigner-Seitz cella esetén a cellát a központi rácspont szomszédos rácspontokkal összekötő szakaszainak merőleges felezősíkjai képezik. Az így kialakított Wigner-Seitz cellákkal a szomszédos rácspontok irányában haladva a kristály felépíthető. A második esetben az elemi cellát rácspontok összekötőszakaszai is alkotják, ahogy ennek sokféleségét a 3.2. ábra is illusztrálja síkbeli példákkal. Ezen primitív cellákkal párhuzamos és a bázisvektorok irányában történő összeillesztésével a kristály felépíthető.

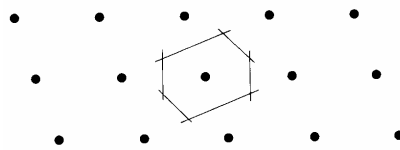


A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

3.1. ábra. Egy síkbeli rács egy részlete két lehetséges bázisvektort jelölve a primitív cella meghatározásához.

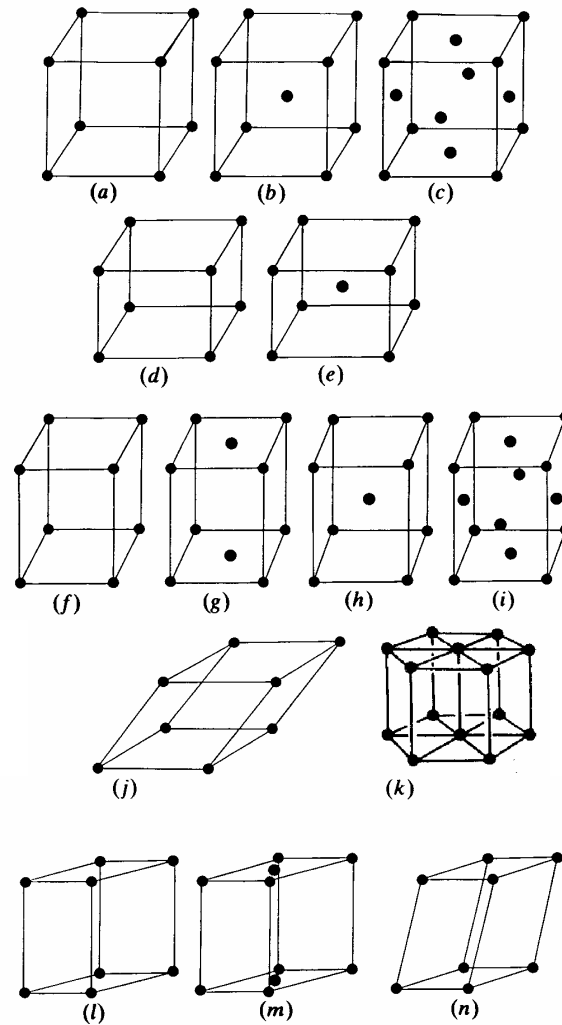


3.2. ábra. A primitív cella formája sokféle lehet, de területe vagy térfogata rögzített.



3.3. ábra. A Wigner-Seitz cella, mely minden egyes rácspontot körülvesz – mind síkbeli, mind pedig térbeli példa esetén.

3.2. Kristályrendszerek



3.4. ábra: A 14 térbeli Bravais-rács megfelelő primitív cellákként tárgyalhatók, azonban egy nagyobb elemi cella alkalmazása több esetben szemléletesebben tükrözi a rács szimmetriáját – például lap- és térközéppontú helyeken lévő atomok jelölésével, 7 kristályrendszerbe sorolva a rácsokat. (a), (b), (c) teszerális (kübös v. szabályos); (d), (e) tetragonális (négyzetes); (f), (g), (h), (i) rombos; (j) trigonális (romboédéres); (k) hexagonális; (l), (m) monoklín (egyhajlású); (n) triklin (háromhajlású),

Az előbbieken tárgyalt elvek alapján mindössze 14-féle módon lehet azonos pontokat (jelen esetben rácspontokat) térben (3 dimenzióban) elren-

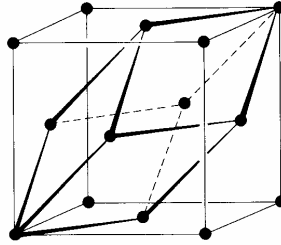
dezni úgy, hogy azonosak legyenek a környezetükkel. Ezt a térben kialakítható 14-féle tömböt nevezik Bravais-rácsoknak, melyek részleteikben a 3.4. ábrán kerülnek bemutatásra. Az azonban az egyes Bravais-rácsok megjelenéséből rögtön látható, hogy az így kialakított térfogatelem nem minden esetben primitív cella – azaz a rácsnak nem csak egyetlen elemét (atomját, rácspontját) foglalja magába. Ez azért alakult így, mivel kristálytani szempontokból gyakran szemléletesebb és kényelmesebb egy nagyobb térfogategységet választani, melyet kristálytani elemi cellának neveznek. A természetben előforduló kristályrácsok többnyire többféle rácselemből (atomok) épülnek fel. Erre jó példa a konyhasó (NaCl) felépítése is, melyben Na^+ és Cl^- ionok ülnek a rácspontokban. Ebben az esetben kettő azonos módon felépített és szabályosan egymásba tolt primitív cella tudná az adott kristályrácsot leírni. Az ilyen összetett rácsnak a különféle összetevőket helyes számarányban és megfelelő helyen tartalmazó rácsa az elemi cella. Ezek párhuzamos és a bázisvektorok irányában történő összeillesztésével a kristály ugyanúgy felépíthető, mint a primitív cellák esetén. A vegyület-félvezetők esetén is (GaAs, GaN, stb.) gyakran lap- és térközéppontú helyeken lévő atomok jelölése rendkívül megkönnyíti a szimmetria és fizikai tulajdonságok tanulmányozását. A 14-féle Bravais-rács az **a**, **b**, **c** bázisvektorok szimmetriájára vonatkozó megfontolások alapján 7 kristályrendszerbe sorolható az alábbi táblázat szerint:

3.2. táblázat: A 7 kristályrendszerbe sorolt 14 Bravais-rács

Kristályrendszer	Elemi cella	Bravais-rács
I. Triklin (azaz háromhajlású)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P (primitív)
II. Monoklin (azaz egyhajlású)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	P (primitív) C (alapcentrált)
III. Rombos	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (primitív) C (alapcentrált) I (tércentrált) F (lapcentrált)
IV. Tetragonális (azaz négyzetes)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (primitív) I (tércentrált)
V. Teszerális (azaz köbös vagy szabályos)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (primitív) I (BCC – body centered cubic) F (FCC – face centered cubic)
VI. Trigonális (azaz romboédes)	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R (romboédes primitív)
VII. Hexagonális (azaz hatszögös)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P (primitív)

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

A 3.5. ábrán egy lapcentrált köbös Bravais-rács látható, melyben illusztrálásra került a rácspontokat összekötő primitív cella is. Míg a Bravais-rács négy atomot tartalmaz, addig a primitív cella természetesen egyet – de ennek ellenére is a Bravais-rács sokkal szemléletesebben és könnyebben kezelhetően tükrözi vissza a szimmetriát.



3.5. ábra: Lapcentrált köbös Bravais-rács és primitív cella.

A fémek esetén a kristályrácsok szerkezete közvetlenül kapcsolatba hozható a Bravais-rácsokkal. Természetesen ez alapján nem gondolhatjuk, hogy csupán 14 lehetséges kristályszerkezet fordulhat elő a természetben, hiszen atomok csoportjait is rendelhetjük az egyes rácspontokhoz. Ezzel azonnal új szerkezeti lehetőségek egész sora tárul fel. Ha minden rácsponthoz egy atomcsoportot rendelünk, úgy az atomcsoport j -edik atomjának a helyvektora a következőképpen alakul:

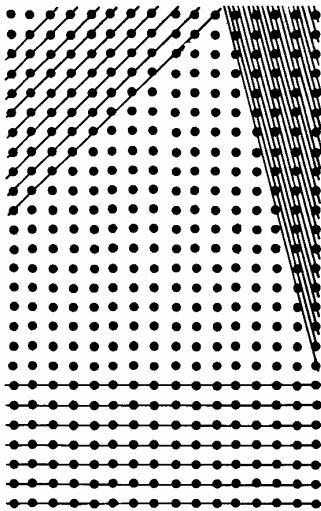
$$\mathbf{r}_{123j} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} + \mathbf{R}_j, \quad (3.2)$$

ahol \mathbf{R}_j a (n_1, n_2, n_3) ponthoz viszonyított helyvektor. A pontoknak vagy atomoknak az a csoportja, melyet minden rácsponttal így összefüggésbe hozunk az úgynevezett bázis. Így a kristályszerkezet két mennyiség összege: mégpedig a rácspontoknak és a bázisnak, mely azon atomok geometriai elrendezése, melyek minden egyes rácsponthoz hozzárendeltek. Egyszerűbb kristálystruktúrák bázisát néhány atom alkotja, de különösképpen a biológiai anyagokban több száz atom is alkothatja azt. A bázis bevezetésével minden egyes rácspont új szimmetriaelemeket hoz magával – mint például a bázis forgatása és tükrözése tengelyekre és síkokra vonatkozóan a megfelelő rácspont viszonylatában, mely műveletekkel vagy műveletek kombinációjával az elrendezés ismét önmagába állítható vissza. Összesen mintegy 230 különféle szimmetriaminta található 3 dimenziójú struktúrákhoz az említett műveletekkel. Azon kristálytani struktúráknak a száma, melyek az azt alkotó különféle atomok távolságát és a bázis összetételét is

figyelembe veszik – természetesen végtelen. Azonban pusztán a szimmetria szempontjából minden struktúra a 230 tércsoport egyikéhez tartozik.

3.3. Kristálytani síkok és Miller-indexek

A Bravais-rácsok pontok 3-dimenziós tömbjeibe rendezettek térben, de 2 dimenziós tömbökből állónak is tekinthető, ahogy azt a 3.6. ábra is illusztrálja. Az ábrából látható, hogy minél nagyobb a síkok közötti távolság, annál nagyobb a rácspontok sűrűsége az adott síkban – mely közvetlenül következik a Bravais-rács pontjainak pontos hasonlóságából és az egyedi jellemző rácsponti (rácsponthoz tartozó) térfogatból. A kristályok anizotrópok, ami azt jelenti, hogy a fizikai tulajdonságok (pl. vezetőképesség, töltéshordozók mozgékonysága, stb.) függenek a kristálytani irányoktól. Ezért szükséges a különféle lehetséges kristálytani irányok jelölése, melyre a Miller-indexek használatosak. Mivel a Bravais-rácsban minden pont egymással egyenértékű, ezért a származtatás tetszőleges.

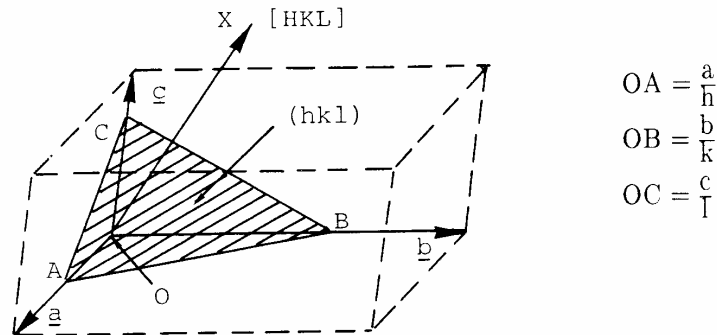


3.6. ábra: A kristályrács úgy is leírható, mint 2 dimenziós atomi síkokból felépülő térrész. Végtelen számú módon választhatunk ki síkokat egy térrész kialakításához, ebből most 3 példát illusztrál az ábra.

A Miller-indexekkel a kristálytani síkok az elemi cellán belül írhatóak le a következő módon, melyet a 3.7. ábra is szemléltet:

- A kiválasztott síkhoz határozzuk meg az x , y és z koordinátatengelyeken a metszéspontokat.

- Fejezzük ki a metszéspontokat az elemi cella bázisvektoraival mint $x/a, y/b, z/c$, melyek nem feltétlenül egész számok, de hányadosuk racionális.
- Képezzük az előbbi törtek reciprokait: $a/x, b/y, c/z$.
- Határozzuk meg a reciprokok legkisebb közös többszörösét úgy, hogy vonatkozó hkl egész számokká alakíthassuk őket.



3.7. ábra. Miller-indexek és a vonatkozó (hkl) sík.

Az adott hkl egész számokból álló számhármast (hkl) -ként jelöli egy síkcsalád azon síkját, mely az elemi cellán belül az origóhoz a legközelebb van. Mivel a választott origó egy rácspont, ezért ennek a rácspontnak is a (hkl) síkcsalád egyik síkjában kell lennie. Ezért a távolság a választott origótól a d_{hkl} síkközi távolság. A hkl indexű síkok közül a (hkl) sík fekszik legközelebb a választott origóhoz, a tengelyeket pedig az $a/h, b/k, c/l$ pontokban metszi. Így az elemi cella minden síkja leírhatóvá válik. A tengelyeket a negatív tartományban metsző síkokat hasonló módon kell kezelni, csak a vonatkozó Miller-indexek is negatívvá válnak. A Miller-indexek jelölésrendszerében egy meghatározott sík vagy párhuzamos síkok együttese (hkl) -ként kerül jelölésre, míg szimmetriájukban megegyező síkok mint $\{hkl\}$ síkok kerülnek jelölésre, mely ebben az utóbbi esetben a különféle negatív indexekkel rendelkező síkokat is tartalmazza. Kristálytani irány mint $[uvw]$ kerül jelölésre, míg egymással szimmetriájukban megegyező irányokat $\langle uvw \rangle$ jelöl. Kizárólag köbös rácsok esetén az irányok a rácssíkok normálvektorával is meghatározhatók, így $[hkl]$ jelöli a (hkl) síkra merőleges irányt. Szimmetria középponttal rendelkező rendszerekben az azonos Miller-indexeket tartalmazó síkok ekvivalensek. Köbös rácsok esetén az $(123), (312), (321), (132), (231)$, és (312) indexű síkok síkközi távolságai

egymással egyenlők, mely igazán fontos szerepet nyer a röntgen diffrakciós kristálytani vizsgálatoknál. A fentebb említett módon minden ilyen index negatív is lehet a köbös rácsokban, így az ekvivalens síkok száma 48 lehet.

A kristálytani struktúrák lehetnek rendkívül bonyolultak, de egészen egyszerűek is előfordulnak. Szerencsére a fémek, félvezetők és egyéb ötvözeteik egyszerű kristálytani struktúrával rendelkeznek. Bizonyos fémek kétféle kristályszerkezetben is kristályosodnak, ahogyan az alábbi összefoglalásból is látszanak. Külön jelölésre került a koordinációs szám (legközelebbi szomszédok száma), valamint a kitöltési tényező (atomok, mint egymással érintkező gömbök által elfoglalt térrész hányada a Bravais-rácson belül).

BCC (body centered cubic) tércentrált köbös:

- koordinációs szám: 8
- kitöltési tényező: 0,680

Li	Na	K	Rb	Cs
Ba				
V	Cr	Fe (< 910°C, > 1390°C)		
Nb	Mo			
Ta	W			
Eu				

FCC (face centered cubic) lapcentrált köbös:

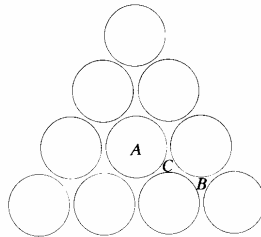
- koordinációs szám: 12
- kitöltési tényező: 0,74

Ca	Sr	Al	Pb
Co	Ni	Cu	Fe (910°C - 1390°C)
Rh	Pd	Ag	
Ir	Pt	Au	
Ce	Yb		
Th			

További elterjedt struktúra a fémek között a hexagonális közel illesztett HCP (hexagonal close packed). Tekintsük a 3.8. ábrát, melyen a rácsot alkotó atomok gömbként illusztráltak és a lehető legnagyobb kitöltési tényezővel kerültek egymás mellé egy síkban rendezésre. Látható, hogy az *A*-val jelölt síkra további gömbökből (atomokból) álló síkok illeszthetők – de az illesztés kép közeli, jól illeszkedő referencialhelyre történhet. Ezeket *B* illetve *C* jelöli. Amennyiben az illesztési sorrend ...*ABCABCABC*..., akkor a jól ismert FCC köbös struktúrát kapjuk. Ebben az esetben vi-

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

szont, ha az illesztési sorrend $\dots ABABABABAB\dots$, akkor a kialakult struktúra a HCP lesz. A HCP struktúrához tartozó Miller–Bravais-indexeket a 3.8. ábra illusztrálja. Fontos megjegyezni, hogy a felvett 4 bázisvektorú koordináta-rendszer szemléletességi és kényelmi okokból lett felvéve, és az $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c}$ bázisvektorok esetén $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$, és hasonlóan a vonatkozó *hkl* Miller-indexekre $i = -(h + k)$. Így a 3 indexet nem szükséges használni, mivel a rendszer az előbb említett okokból kifolyólag túlhatározott. Ennek megfelelően a Miller-indexek a $(hk \cdot l)$ jelöléssel használhatók.



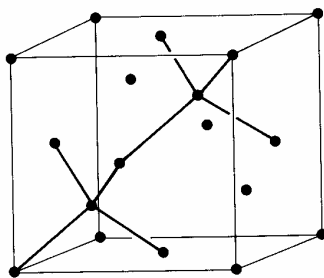
3.8. ábra: A 3-féle különböző lehetséges illeszthető *A*, *B* és *C* atomi síkok.

HCP (hexagonal close packed) hexagonális közel illesztett:

- koordinációs szám: 12
- kitöltési tényező: 0,74

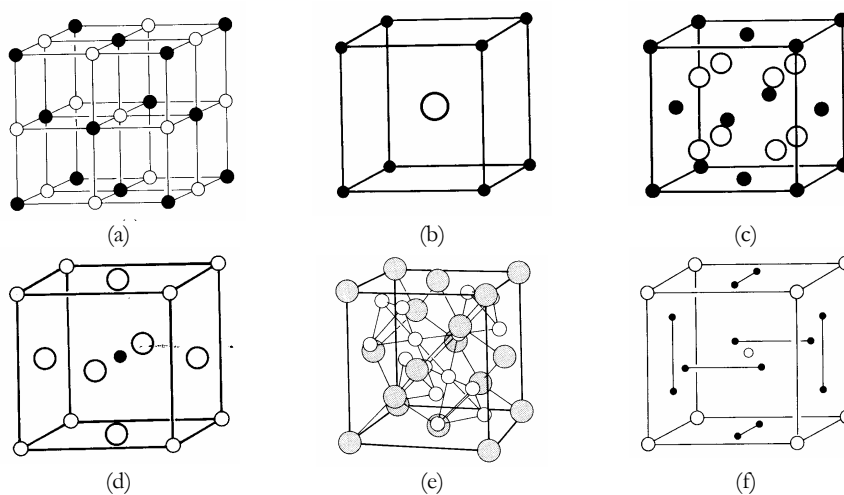
Li (< 78K)		Na (< 40K)				
Be	Mg					
Sc	Ti	Co (< 400K)	Zn			
Y	Zr	Ru	Cd			
Hf	Re	Os	Ti			
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu

A félvezető-technológiák számára fontos anyagok, mint például a szilícium (Si) és a germánium (Ge) gyémántstruktúrában kristályosodnak, mely FCC rács, mely bázisa $000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. Így az FCC rács mind a négy atomjához még egy-egy külön további atomot kell hozzáadnunk, mely eredményeképpen 8 atom lesz a köbös cellában, ahogy ez a 3.9. ábrán is látható.



3.9. ábra: Szilícium és germánium 8 atomot tartalmazó köbös gyémántrácsa.

Végezetül a 3.10. ábra illusztrál néhány gyakoribb típusú kristályrácsot.



3.10. ábra: Néhány szokványosabb kristályrács: (a) NaCl; (b) CsCl; (c) CaF₂; (d) BaTiO₃; (e) Cu₂Mg; (f) β -wolfram (Nb₃Sn).

4. Kristálytani hibák

Ahogy a természetben és az ipari technológiákban előforduló kristályok szerkezete várhatóan eltér a tökéletestől, már a fémmegmunkálási technológiák fejlődése során a szakítóvizsgálatok során is bebizonyosodott, hogy a kristályrácsok „lágyabbak” az ideális kristályrácstól elvárható értékeknél, mivel vonalhibákat, úgynevezett diszlokációkat tartalmaznak. A vonatkozó elméletet Taylor, valamint tőle függetlenül Orowan és Polányi vezették be 1934-ben. Az elmélet általános összefoglalását Burgers végezte el 1938-ra, de az elmélet nyilvánvaló gyakorlati, kristálynövesztéses bizonyítására egészen 1948-ig várni kellett. A kristálytani hibák vizsgálatának legmeghatározóbb eszköze a transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM).

A szilícium, mint a rohamosan fejlődő félvezetőipar legfőbb alapanyaga, a Földön kiterjedten megtalálható, és az egyik legkutatottabb anyag még napjainkban, a vegyület-félvezetők megjelenése után is. A Bardeen, Brattain és Shockley nevéhez fűződő bipoláris tranzisztor feltalálása után a germánium került a középpontba, de ezen félvezető felületi aktivitása és kis tiltott sáv szélességéből adódó nagy szivárgó árama miatt hamar át kellett adnia helyét a szilíciumnak. Napjainkban már az aktuális kihívást a tökéletes kristályrácsok megvalósítása jelenti, melyben felesleges szennyezők nem változtatják meg a tervezett elektromos és optikai tulajdonságokat, illetve kristályhibák nem gátolják és csökkentik a már egyre csökkenő számú (egyre kisebb energiaigényű) szükséges töltéshordozók mennyiségének transzportfolyamatait. A gátló kristálytani tökéletlenségeket nagyfelbontású vizsgálati módszerekkel fel kell tárni és a technológiai folyamatokban – elsősorban a mikroelektronikában és nanotechnológiában – lehetőség szerint minimalizálni, vagy adott esetben lehetőség szerint megszüntetni is kell. Félvezető alapú nagysebességű elektronikai eszközök és monokromatikus fényt kibocsátó optikai eszközök technológiája esetén néhány ppb-szintű (parts per billion – azaz csak pár atom a milliárdból) szennyezők vagy hibák jelenléte észlelhetően romló működési paraméterekhez vezethet – már nem is beszélve például az egyelektronos tranzisztorokról, ahol egyetlen elektron kristályhibák általi esetleges "elvesztése" a várt működés teljes megszűnéséhez vezet.

4.1. Kristályhibák típusai

A kristályhibáknak 4 nagy típusa van, melyek a kristályhiba kiterjedésével, azaz dimenziójából fakad:

- Ponthibák
- Vonalhibák vagy diszlokációk
- Területi vagy sík hibák
- Térfogati hibák

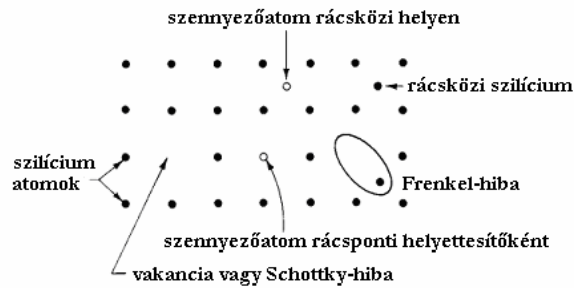
4.1.1. Ponthibák (0-dimenziós hibák)

A ponthibáknak számos formája lehet, ahogy ezt a 4.1. ábra is szemlélteti az elektronika egyik legfőbb alapanyagának, a szilíciumnak példáján. Minden szilíciumtól különböző atom ponthibának tekintendő függetlenül attól, hogy rácspontban vagy rácsközi pozícióban van. Az ilyen atom lehet szándékosan bejuttatott adalék vagy éppen szennyező is. A rács hiányzó atomjai üres rácshelyet – azaz vakanciát vagy úgynevezett Schottky-hibát hoznak létre, ami szintén ponthiba. Egy olyan rácsközi szilícium atom, mely egy vakanciához kötődik – Frenkel-hibaként kerül meghatározásra. Fontos összefüggésként érdemes megjegyezni, hogy a vakanciáknak és a rácsközi atomoknak van egyensúlyi koncentrációi, melyek a hőmérséklettől függenek. Termodinamikai szempontból a hőmérsékletfüggő koncentráció a következő összefüggés révén határozható meg:

$$N_d = A \exp(-E_a/kT), \quad (4.1)$$

ahol N_d a ponthibák koncentrációja, A egy állandó, E_a az aktiválási energia (2,6 eV vakanciákra és 4,5 eV rácsközi atomokra), T az abszolút hőmérséklet, és végül k a Boltzmann-állandó. A ponthibák elsősorban a diffúzió és oxidáció kinetikai folyamatainál játszanak fontos szerepet. Elektronikai szempontból az aktív atomok rendszerint helyettesítő – nem pedig rácsközi – helyet foglalnak el a kristályrácsban. Ilyen rácsközi helyen új energiaszinteket is hoznak létre a félvezető tiltott sávjában. Az alacsony szintek hatékony donorként illetve akceptorként működhetnek, míg a tiltott sáv belsejében lévő energiaszintek töltéshordozók generálásában és rekombinációjukban játszanak szerepet. Vannak bizonyos szennyezők, melyek csak kizárólag rácspontokban, azaz helyettesítőként foglalnak helyet a kristályrácsban, de vannak olyanok is, melyek csak rácsközi helyen találhatóak.

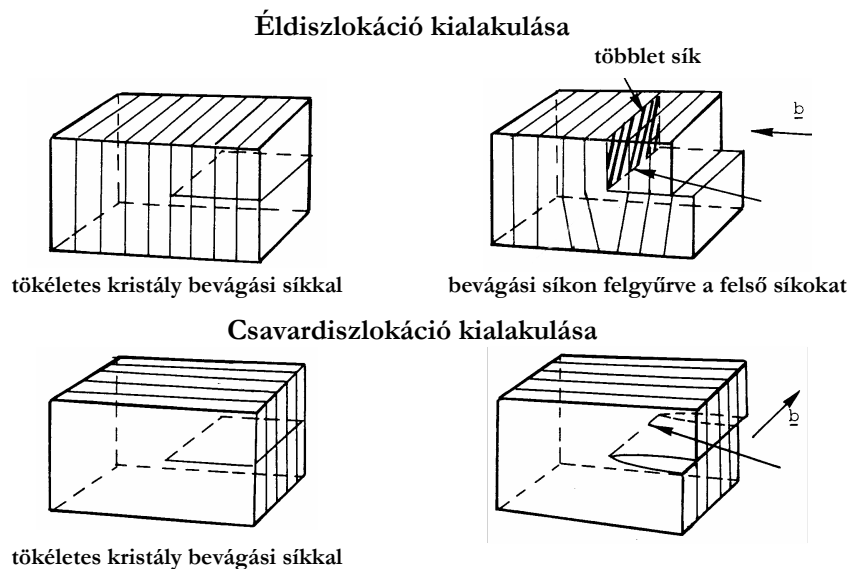
Azonban olyan szennyezők is vannak melyek mindkét előbb említett pozíciót rendre elfoglalják.



4.1. ábra: Ponthibák típusai és előfordulásuk egy egyszerű kristályban.

4.1.2. Vonalhíbak vagy diszlokációk (1-dimenziós hibák)

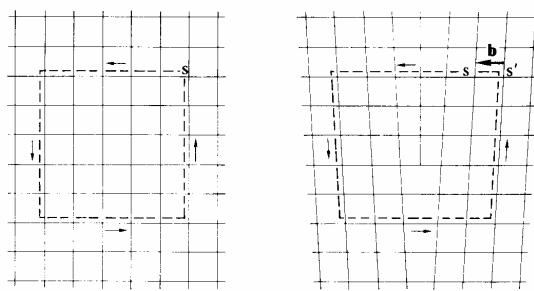
A kristályhibák második nagy csoportjába a diszlokációk, azaz a vonalhíbak tartoznak. Két fajtájuk van – a csavar- és az éldiszlokáció, melyek a diszlokációk tiszta formáit jelenítik meg. Azonban fontos megjegyezni, hogy az átmenet egyikből a másikba folyamatos is lehet. A két diszlokáció típus kialakulásának főbb szemléltető lépéseit a 4.2. ábra illusztrálja.



4.2. ábra. Él- és csavardiszlokációk (felül illetve alul illusztrálva) \mathbf{b} Burgers-vektoruk meghatározásával.

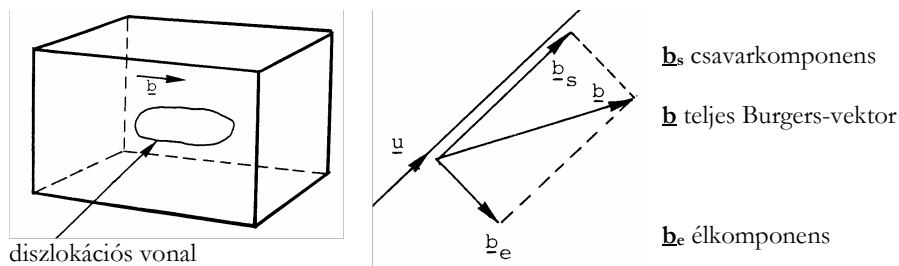
A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

A diszlokáció mértéke a **b** Burgers-vektorral kerül meghatározásra, mely megadja a kristálytani elcsúszás irányát és mértékét. A Burgers-vektor meghatározása a következőkben ismertetett módon lehetséges a 4.3. ábrán szemléltetett módon. Feltesszük, van egy hibáktól mentes ideális kristály és egy kristályhibával, diszlokációval rendelkező kristály. Az ábrán vázolt függőleges síkban egy tetszőleges, rácspontok által megadott pályán választunk rácspontról rácspontra „ugrásokkal”. Amennyiben a kiindulási pontba jutunk vissza úgy, hogy mind függőleges, mind pedig vízszintes irányokban haladva pozitív és negatív irányokban külön-külön egyező számú rácspontot érintettünk (pl. vízszintesen balra 5-öt, majd függőlegesen lefelé 5-öt, majd vízszintesen jobbra 5-öt, majd végül felfelé 5-öt) – akkor ideális kristályban haladtunk a kiválasztott pályán. Amennyiben viszont a zárt hurok nem jön létre, csak egy további, **b** Burgers-vektorral jellemezhető lépéssel – úgy az a bejárt térrész diszlokációt tartalmaz. A feltárt diszlokáció a pályát bezáró, vektorként értelmezhető lépéssel – azaz a **b** Burgers-vektorral zárható be, ahogy ez a 4.3. ábra bal oldalán is látható a megfelelő jelöléssel. Az előbbieket figyelembe véve az ábra alapján megállapítható, hogy éldiszlokáció esetén a Burgers-vektor merőleges a diszlokáció vonalára, míg csavardiszlokáció esetén a Burgers-vektor párhuzamos a diszlokáció vonalával.



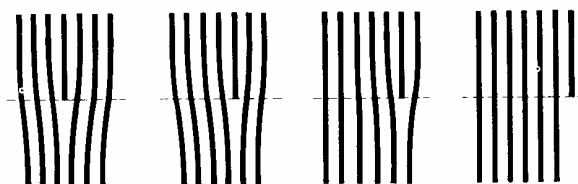
4.3. ábra. A **b** Burgers-vektor meghatározása ideális (bal oldali ábra) és kristályhibával rendelkező (jobb oldali ábra) kristály esetén.

Általánosabban kifejezve, a diszlokáció egy terület határát jelöli, mely felett az anyag elcsúszott **b** vektorral az alatta lévő anyaghoz képest. Természetesen vegyes diszlokációkról is beszélhetünk, ahol a Burgers-vektor és a diszlokáció vonala között 0° és 90° közötti szög alakult ki, ahogy ez a 4.4. ábrán látható.



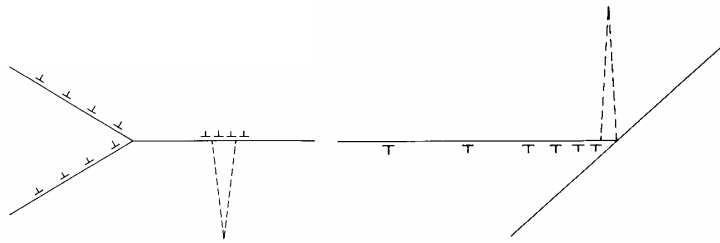
4.4. ábra: Kristályon belül kialakult diszlokációs vonal. A vegyes diszlokáció esetén a Burgers-vektor felbontható él- és csavarkomponensekre.

A diszlokációkat tartalmazó kristályokban a diszlokációk egyenes vonalúak lehetnek, melyek a kristályok felületén végződnek, vagy zárt hurkokat alkothatnak, illetve 3 dimenziós hálózatokat alkothatnak – melyekben a diszlokációs vonalak vagy a felületen végződnek, vagy zárt hurkokat alkotnak, vagy pedig egymásban is végződhetnek, mellyel mintegy kioltják egymást. Zárt hurkok esetén a diszlokáció típusa különféle a hurok különböző részein, de a \mathbf{b} Burgers-vektorok összege 0. A diszlokációk vándorolni is tudnak a kristályon belül, ahogy ezt a 4.5. ábra is szemlélteti. Tisztán lázható az ábrán a diszlokáció, mely mintegy elválasztja a hibásan illesztett (elcsúszott) és hibamentes (csúszásmentes) régiókat. Az ábrázolt éldiszlokáció a szaggatott vonallal jelzett csúszósíknál végződik. Így a felső régió lokálisan egy fél síkkal többet tartalmaz, mint az alsó régió. Külső hatások révén pedig a diszlokáció vándorolni is tud, ahogy ennek mechanizmusa a 4.5. ábrán látható.



4.5. ábra. Éldiszlokáció mozgása a szaggatott vonallal jelzett csúszósíkon.

Azonos csúszósíkkal rendelkező diszlokációk mozgását szemcsehatárok gátolhatják – melyeknél a diszlokációk feltorlódhatnak, sűrűségük jelentősen megnövekedhet. Az egymással kölcsönhatásba kerülő diszlokációk mikro-repedések és mikro-lyukak kialakulásához is vezethetnek. A diszlokációk feltorlódását a 4.6. ábra illusztrálja.



4.6. ábra. Azonos csúszósíkkal rendelkező diszlokációk feltorlódása, illetve mikrorepedések kialakulása a torlódási helyeknél.

4.1.3. Síkhibák (2-dimenziós hibák)

Síkhibák határfelületeknél jöhetnek létre. Ilyen eset lehet, ahol például a kristályorientáció változik meg egy határfelületnél, mintha az egyik oldal tükörképe lenne a másiknak – az ikerfelületének. A szilícium estén az (111) sík ilyen ikersík. Síkhiba található a szemcsehatároknál is, ahol átmenet jön létre kristályos anyagok között, melyek között nincs orientációs összefüggés. A szemcsehatárok rendezetlenebbek mint az ikerfelületek. Például szilíciumban szemcsehatár választhat el egykristályos és polikristályos régiókat. A síkhibák nagy területeket fedhetnek le, de mindkét oldalukon tökéletes kristály határolhatja ezeket a részeket, azonban az ilyen növesztett félvezetőkristályok integrált áramkörök kialakítására rendszerint alkalmatlanok.

4.1.4. Térfogati hibák (3-dimenziós hibák)

Kristályos anyagban belül felhalmozódott szennyező- és adalékanyagok térfogati hibákat hoznak létre precipitátumok formájában. Egy kristályrácsba juttatott bármely szennyező anyagnak oldhatósága van. A legtöbb szennyezőnek úgynevezett retrográd oldhatósága van, azaz oldhatósága csökkenő hőmérséklettel csökken. Így ha egy T_1 hőmérsékleten maximálisan oldható koncentrációban szennyezőket bocsátunk egy kristályos anyagba, majd a kristályt egy alacsonyabb T_2 hőmérsékletre hűtjük, mellyel egy túltelített állapotot hozunk létre. A túltelítettség fokát a T_1 hőmérsékleten elért koncentráció és a T_2 hőmérsékleten létrejött oldhatóságának aránya adja. A kristály így egy egyensúlyi állapotba kerül, mely során a többlet szennyező atomok precipitátumok formájában egy második fázisként kiválnak. Ez a második fázis különböző lesz mind összetételében, mind pedig kristályszerkezetében. Fémszennyezők kiválásakor létrejövő reakciók szilíciumban szilikátok létrejöttét okozzák a szilícium kristályrá-

csán belül. A kiválás kinetikája függ a túltelítettség fokától, az időtől, valamint a precipitátumok kialakulásának helyétől. A mikro- és nanoelektronikai technológiák során precipitátumok kialakulása természetesen kerülendő, hiszen ezek a térrészek segítik a diszlokációk kialakulását. A diszlokációk a precipitátum és a kristályrács térfogati illesztési hibáiból kialakuló belső feszültség felszabadulásán keresztül jönnek létre. Ez a belső feszültség szabadul fel diszlokáció létrehozása révén. A szilícium alapú félvezetőeszközök technológiai során bór, oxigén és fémszennyezők kiválásait lehet adott esetben megfigyelni.

5. Egykristály növesztése

A szilícium (Si) az elektronikai ipar egyik legfontosabb alapanyaga és egybe a legtöbbet kutatott és tanulmányozott eleme is a periódusos rendszernek. A mikroelektronikai monolit integrált áramkörök és eszközök legfőbb alapanyagai a szilícium és az összetettebb, de rendkívüli módon kombinálható vegyület félvezetők. A természetben fellelhető anyagok kémiai feldolgozása révén lehetőség szerint kristályhibáktól mentes, nagy tisztaságú egykristályokat állítanak elő, melyekben a szennyezők és egyéb hibák aránya ppb-szintű lehet – azaz egymilliárd atomonként csak néhány szennyező atom vagy kristályhiba fordulhat elő. A vegyület félvezetők azonban nem mind találhatók meg megfelelő mennyiségben a természetben, illetve napjainkban olyan félvezető anyag vagy egy félvezetőnek olyan kristályrácsa is előállítható mely ipari vagy kísérleti előállításán kívül nem fellelhető. Az egykristályos anyagoknak a legelőnyösebbek a tulajdonságai az elektronika számára (töltéshordozók mozgékonyasága és élettartama, optikai tulajdonságok).

5.1. Nagytisztaságú szilícium előállítása

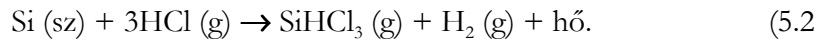
Az elektronikában alkalmazott EGS (electronic grade silicon) szilícium nagytisztaságú egykristályos anyag, melyben a szennyezők aránya a ppb tartományban van, illetve a legkritikusabb szén szennyező aránya nem éri el a 2 ppb-t. Az EGS szilícium előállítása többlépcsős technológiai folyamattal lehetséges, melynek első lépése a metallurgiai fokú szilícium előállítása merülő-elektrodás ívkemencében. A kemencét viszonylag tiszta kvarchomokkal (SiO_2), szénnel és apró fadarabkákkal töltik meg. Így a kemencében számos reakció megy végbe, mely az alábbi általánosítással írható le:



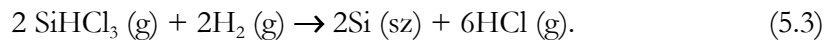
ahol sz, f és g szilárd, folyékony és gáz halmazállapotú anyagokat jelölnek. A fenti folyamat rendkívül energiaigényes, mellyel az előállított MGS szilícium 98%-os tisztaságú, mely természetesen szilárdtest alapú elektronikai eszközök előállítására még messze nem alkalmas.

A következő technológiai lépés során az előbbi technológiai lépéssel előállított szilíciumot porrá őrlik majd hidrogén-kloriddal gázzal reagáltatják, mely során trikloroszilán (SiHCl_3) jön létre az alábbiak szerint:

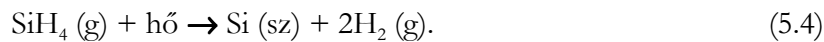
A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.



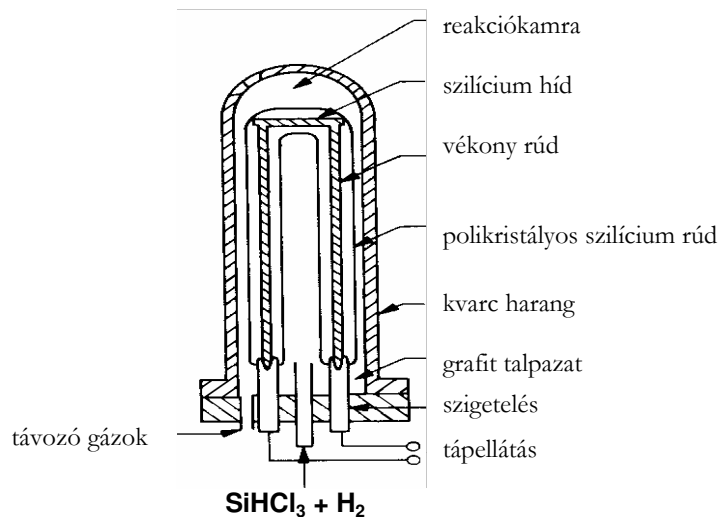
A fenti reakció 300°C-on jön létre katalizátorral, mely során szilícium-tetraklorid és egyéb szennyező kloridok is kialakulnak, ezért tisztítási műveletre van szükség. Mivel a trikloroszilán mindössze 30°C hőmérsékleten forr, ezért a tisztítás frakcionális desztillációval elvégezhető. A már desztillációval megtisztított trikloroszilánból vagy CVD (Chemical Vapour Deposition) kémiai rétegleválasztással lehet EGS szilíciumot előállítani, vagy pedig az alábbiakban részletezett hidrogén redukciós módszerrel:



A fenti folyamat az alábbi ábrán illusztrált rendszerben kerül kialakításra. Az ellenállásfűtött szilícium rúd képezi a kicsapódási felületet a szilícium réteg leválasztásához. A folyamat végére EGS tisztaságú szilícium válik le, de az egykristályos helyett polikristályos struktúrában. Itt megemlíthetjük, hogy a kémiai gőzfázisú rétegleválasztással kialakított szilícium speciális CVD reaktorban kerül előállításra körülbelül 900°C hőmérsékleten. Mivel az így lecsapódó réteg egy egykristályos szilícium hordozóra válik le, ezért a hordozó kristályszerkezetét mintegy folytatva – egykristályos EGS szilícium válik le az alábbi kémiai folyamatban szilán (SiH₄) kiindulási anyagból:



A szilánból történő EGS szilícium előállításának nagy előnye az alacsonyabb költség és a kevésbé káros reakcióanyagok jelenléte.



5.1. ábra. Trikloroszilánból (SiHCl_3) EGS szilícium előállításához használt reaktor.

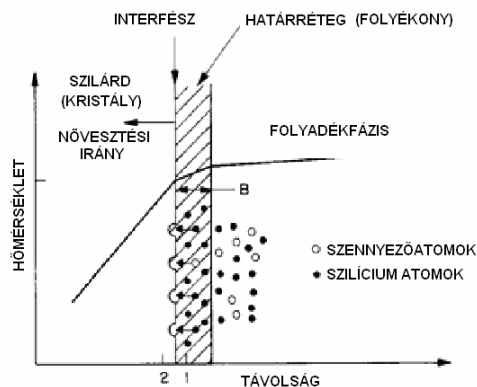
5.2. Egykristályos szilícium előállítása

Az elektronikában alkalmazott egykristályok 80-90%-a a továbbiakban ismertetésre kerülő Czochralski (CZ) módszerrel kerül előállításra. A módszer során egy megfelelően kiválasztott kristálytani orientációval rendelkező apró egykristályra – beoltókristály – kerül folyamatosan leválasztásra folyadékfázisból egykristályos anyag, mely kristályorientációja megegyezik a beoltókristályéval. Az így előállított és az elektronikában (mikroelektronika, nanoelektronika) alkalmazott szilícium hordozók sok, az anyagtudományok szempontjából fontos tulajdonságai és technológiai paraméterei függenek a kristálytani orientációtól. Az $\{111\}$ síkokban legnagyobb az atomok sűrűsége a felületen, míg az $\langle 111 \rangle$ irányokban a legjobban a mechanikai tulajdonságok. A mikroelektronikai technológiák (oxidáció, ionimplantáció, rétegnövesztés, stb.) fokozottan kristályorientációtól függő folyamatok, ahogy például az $\{111\}$ síkok sokkal gyorsabban oxidálódnak, mint az $\{100\}$ síkok. Míg a bipoláris tranzisztorok $\langle 111 \rangle$ kristályorientációjú anyag felületén, addig a MOS (metal-oxid semiconductor) tranzisztorok $\langle 100 \rangle$ kristályorientációjú anyagon kerülnek kialakításra. Fontos azért megjegyezni, hogy sok más kristályorientációnak is lehet hasonlóan kitüntetett szerepe.

5.2.1. Kristálynövesztés Czochralski-módszerrel

A kristálynövesztés során egy fázisátalakulás történik, mely során szilárd, folyékony vagy gőz halmazállapotú anyagfázis alakul át egykristályos szilárd fázissá. A Czochralski-módszert alkalmazzák az elektronikai technológiák egykristályos szilícium hordozóinak előállítására. Alapjaiban véve a Czochralski-módszer egy egykomponensű folyékony-szilárd növesztési folyamat, mely során a folyadékfázis atomjai egy határretegnél szilárdulnak meg egykristályos szilárd anyagot felépítve, ahogy ez az 5.2. ábrán is látható, illusztrálva a kialakult hőgradienst, valamint a szilícium és a különféle szennyező atomok beépülését. Az egykristályos szilárd fázis növekedésének mértékét számos paraméter határozza meg.

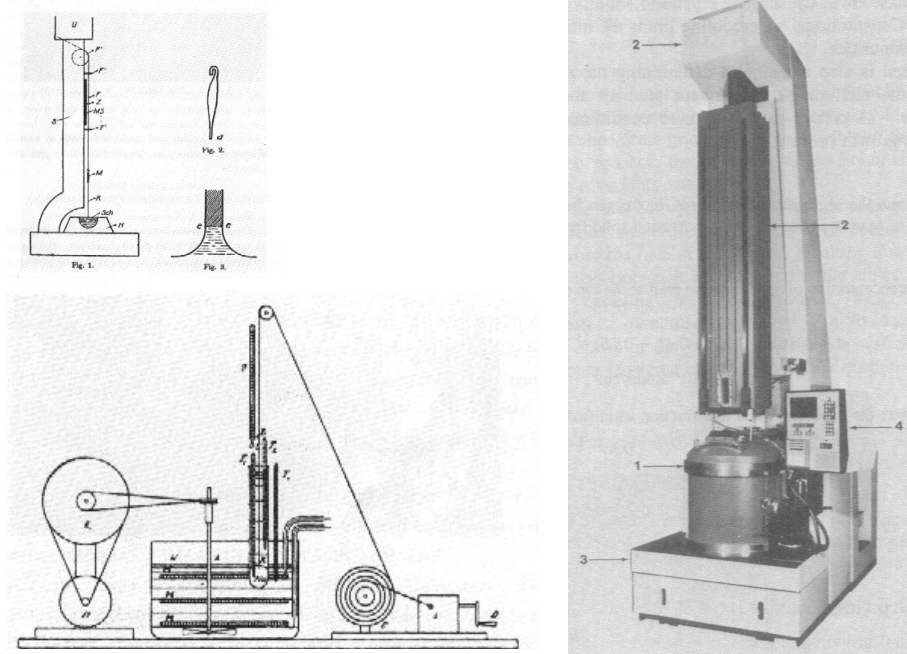
A szilárd fázis húzási sebessége befolyásolja a szennyezők beépülését az egykristályos szilárd fázisba, valamint a kialakuló kristályhibák sűrűségét. A húzási sebesség növelésével a létrehozott kristályátmérő csökken. A kristálynövekedési sebessége különbözik a kristályhúzási sebességtől. Ezek közül a húzási sebesség a makroszkopikus jelzése a megszilárdulási sebességnek, míg a növesztési sebesség maga a megszilárdulási sebesség. A kettő természetesen a felület közeli helyek hőmérsékletének ingadozása miatt különbözik egymástól. A növesztési sebesség meghaladhatja a húzási sebességet, de lehet negatív is egy adott időpontban. Ha a növesztési sebesség negatív, akkor a növesztett egykristályos anyag újra megolvad, azaz folyékony fázisba kerül. A növesztési sebesség hatással van a kialakuló kristályhibák rendszerére és az adalékok eloszlására.



5.2. ábra. Szilícium és a különféle szennyező atomok beépülése folyadékfázisból a szilárd (egykristályos) fázisba a Czochralski kristálynövesztési eljárás során, illusztrálva a kialakuló hőgradienst.

5.2.2. Czochralski-módszer technológiai alkalmazása

A Czochralski kristályhúzó berendezések rajzai az 5.3. ábrán láthatók, illusztrálva Czochralski vázlatát a kristálynövesztőről egykristályos kén növesztéséhez, illetve napjaink számítógéppel vezérelt automatikus kristályhúzó rendszerét.



5.3. ábra. Czochralski vázlat a kristálynövesztőről (balra) és napjaink számítógéppel vezérelt automatikus kristályhúzó rendszere (jobbra) (1: kemence; 2: kristályhúzó mechanika; 3: kristályhúzás környezetének szabályozása; 4: vezérlőrendszer.)

Az első pillanatra felmerülő különbségek ellenére a technológia ugyanazon elvekre és módszerre épül – alapvető különbségek elsősorban a technológiai megvalósítás berendezés orientált háttérében láthatók, melyek a kristályhúzó berendezés finommechanikai és vezérlési felépítését, illetve a berendezés szerkezeti elemeinek nagytisztaságú anyagait érintik. Az ábrázolt modern kristályhúzó berendezés 18 t tömegű és 6,5 m magas, így 60 kg olvadt szilíciumból tud egykristályt növesztetni, mely 10 cm átmérőjű és 3 m hosszú rúd formájában válhat ki a folyadékfázisból. A kristályhúzó berendezés fő részei, ahogy azok az 5.3. ábrán is láthatók, a következők:

Kemence: Tartalmazza az olvasztótégelyt, ennek felfüggesztését, a forgatást biztosító mechanikát, fűtőelemeket, tápegységet. Az olvasztótégely az

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

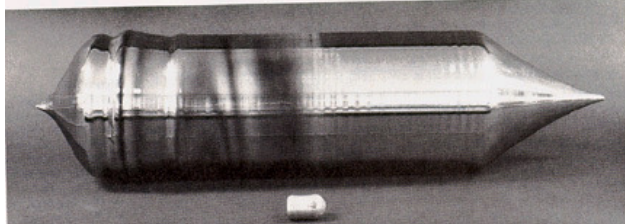
olvadt szilíciummal (olvadáspontja 1415°C) nem reagálhat, mivel ppb szintű szennyeződések gondot okozhatnak. Ezért leginkább nagy tisztaságú szilícium-nitrid (Si_3Ni_4) vagy kvarc (SiO_2) alapú olvasztótégelyeket alkalmaznak. Fontos azonban megjegyezni, hogy a kvarc reagál az olvadó szilíciummal és belőle szilícium és oxigén jut az olvadékba. Az oxigén nagyobb része SiO formájában gázként távozik az olvadékból leválva a tégely oldalán (szennyeződést okozva), de egy része rácsközi oxigénként beépül a növesztett szilícium egykristályba. Szén jelenléte reakciójával elősegítheti a kvarctégely oldódását, mely során a SiO_2 -ből SiO illetve CO jön létre. A fűtés rendszerint rádiófrekvenciás (indukciós) vagy ellenállásfűtés.

Kristályhúzó mechanika: Biztosítja a beoltókristály rögzítését, a húzás alatt lévő egykristály forgatását és egyenletes húzási sebességét. Tipikus húzási sebesség ≤ 1 mm/min, körülbelül 20 fordulat/min forgatás mellett. Az ilyen mechanikának rendkívül pontosnak is kis vibrációjúnak kell lennie. A beoltókristály pontos befogását és orientációjának folyamatos megtartását is biztosítani kell. Hosszú, nagytömegű kristályok precíz forgatása és húzása rendkívül fejlett és pontos mechanikát igényel, valamint a technológiát tovább bonyolítja a magas hőmérsékletű olvadt fázis jelenléte, valamint az egyenletes – mind időben és térben – hűtés biztosítása egy nagy tömegű szilárd fázisra, mely során még öblítő és védőgáz alkalmazásával az esetleges reakciókat is el kell kerülni.

Kristályhúzás környezetének szabályozása: Magában foglalja a gázforrások kapcsolását, gázáramok, gázöblítés és reakciótermékek kijuttatásának szabályozását, és a vákuumrendszert. A Czochralski kristályhúzást vákuumban vagy semleges gáz környezetében kell végezni, mivel egyrészt a forró grafit részeket védeni kell az oxigéntől, másrészt pedig, az olvadt szilíciumnak sem szabad reagálnia semmilyen anyaggal. Semleges gázként általában argon vagy hélium gázt alkalmaznak atmoszferikus vagy ennél kisebb nyomáson.

Vezérlőrendszer: Részei a mikroprocesszoros vezérlők, érzékelők és kimeneti vezérlőeszközök. A vezérlőrendszer visszacsatolt rendszer, mely a folyamatosan mért növesztési paramétereknek megfelelő vezérlőjeleket ad ki. Így válik szabályozhatóvá a hőmérséklet, húzási sebesség és a forgási sebesség. A növesztett kristály nagy tömege természetesen nem teszi lehetővé gyors hőmérsékleti szabályozást. A húzási átmérőt infravörös hőérzékelőkkel lehet szabályozni úgy, hogy közvetlenül a szilárd-folyadék

fázisok határfelületének hőmérsékletét monitorozzuk. Így a húzási sebességhez visszacsatolva változtatható a húzott kristály átmérője.



5.4. ábra. Czochralski növesztési eljárással készített szilícium egykristály rúd.

5.3. Adalékanyagok a szilíciumban

5.3.1. Az oxigén hatásai szennyezőként

Az oxigén szennyezőként van jelen a szilíciumban, rendszerint az olvasztótégelyből válik ki a növesztett kristályba, koncentrációja $5 \cdot 10^{17} - 10^{18}$ atom/cm³. Szegregációs együtthatója (k_0) szilíciumban 0,25, mely a vonatkozó szilárd egyensúlyi koncentrációjának szilíciumban (C_s) és folyadékfázisú egyensúlyi koncentrációjának szilíciumban (C_l) a hányadosa. Az oxigén donorként elektronokat juttathat a szilícium vezetési sávjába, csökkentheti a szilárdságot, illetve precipitátumokat formálva kristályhibákat hozhat létre. Mivel az olvasztótégelyben az olvadt szilícium szintje csökken a húzási folyamat során, ezért alacsonyabb szintnél kevesebb oxigén jut a növesztett egykristályba. A forgási sebesség, környezeti nyomás, és az olvadék szabad felszíne mind befolyásolják az oxigén koncentrációját és eloszlását a növesztett egykristályban. Az olvasztótégely oldódásának csökkentésére új eljárásokat alkalmaznak, mely során nagy mágneses teret létrehozva az olvadékban a hővezetési áramlásokat csökkenteni lehet. Így a hőingadozásokat is csökkenteni lehet a határrétegnél, mely által az adalékatomok sokkal homogénebb eloszlása érhető el a növesztett egykristályban.

5.3.2. A szén hatásai szennyezőként

A szén szennyezőként van jelen a polikristályos szilíciumban, elsősorban az olvasztótégely grafit részeiből szállítva az olvadt szilíciumba, koncentrációja 10^{16} atom/cm³ vagy az alatti, a koncentráció tengelyirányú változása nagy. Azonban a kristálynövesztés utolsó fázisában már a növesztett kristály alsó régiójában koncentrációja elérheti az 5×10^{17} atom/cm³-t is. Ilyen koncentrációknál a szén nem hoz létre precipitátumokat, és elektromos tulajdonságok szempontjából sem aktív.

Szegregációs együtthatója 0,07. A szén az oxigén precipitátumaihoz és kristályhibáihoz kapcsolódik. Ebben a szerepében viszont nemkívánatos, hiszen a kristályhibák kialakulását segíti elő. A szén rácsponti – szilícium atomot helyettesítő – pozíciót foglal el a szilícium kristályrácsában, mellyel optoelektronikai alkalmazások esetén gondot okozhat abszorpciós vonalával az infravörös tartományban.

5.3.3. Adalékolás

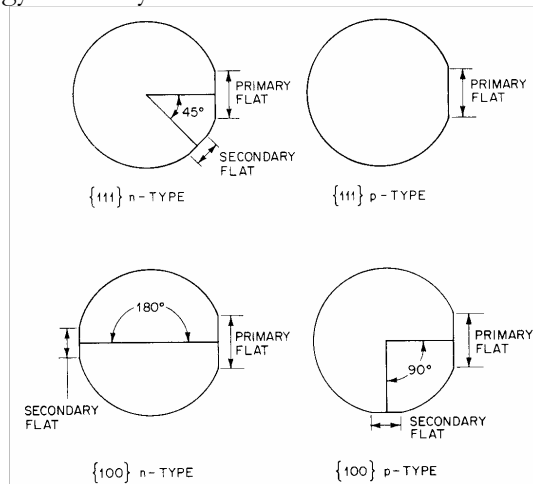
Az adalékolás az előbbieken ismertetett tégelyes eljárásnál az olvadékokban juttatott különféle fémötvözetekkel, tégelymentes gőzfázisú rétegleválasztásnál B_2H_6 ($k_0 = 0,8$), PH_3 ($k_0 = 0,36$), AsH_3 ($k_0 = 0,3$) oldható meg. A bejuttatott adalékatomok rácspozícióba kerülve elektromosan aktívvá válnak. Mivel a gőzfázisból történő adalékolás a diffúzió révén inhomogén eloszlást hoz létre, ezért szilícium foszforral történő adalékolására neutron-transzmutációs (NTD – neutron transmutation doping) eljárást alkalmaznak. Ennek során neutron besugárzásos radiokémiai reakcióban szilícium atomok foszfor atomokká alakulnak.

5.4. Elektronikai félvezető hordozók készítése

A növesztett szilícium rudak (5.4. ábra) elektronikai (mikroelektronika, nanoelektronikai) hordozólapkákká alakításának rendszerint 6 mechanikai művelete, 2 kémiai folyamata és egy vagy két polírozó lépése van, melyeket részletes mérési is minősítési eljárások követnek:

- Először a növesztett rúd végei kerülnek eltávolításra precíziós körfűrészsel.
- Felületi csiszolás, mely a növesztett rúd átmérőjét határozza meg, mely során a nem tökéletes rúd megkapja tökéletes henger alakú formáját, hiszen a növesztés során az átmérő nem tartható a hosszú húzási eljárás során tökéletesen.
- A felületi csiszolást követően síkot csiszolnak a kialakított szilícium henger oldalára, melyek „fő” (primary) és „másodlagos” (secondary) síkok lehetnek, melyek fő kristálytani irányokat jelölnek majd a szilícium hordozólapkákon mikroelektronikai és nanoelektronikai technológiákhoz, illetve kristálytani röntgen-diffrakciós vizsgálatokhoz. A felületi csiszolatok a szilícium hordozólapkákon az 5.5. ábrán illusztrált módon jelölik a lapkák kristálytani orientációját és adalékolásának típusát is.

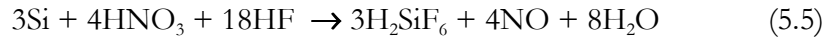
- A következő lépés a szilíciumhenger hordozólapkáká történő szeletelése speciális belső átmérős gyémántalapú körfűrészszel, mely vágás közben feltámasztást és pontos vastagságtartást is biztosít. Ezzel a művelettel több fontos paraméter kerül meghatározásra, mint a felület kristályorientációja, a vastagság és a hajlás. A szeletelés rendszerint kristálytani irányokban történik, de bizonyos különleges feladatokra (mint például 3°-os eltérés $\langle 111 \rangle$ orientációnál epitaxiális rétegnövesztési technológiákhoz) gyakran előfordulhat.
- VLSI (very large scale of integration) alkalmazások esetén a síklapúságnak $2\mu\text{m}$ -en belül kell lenni, mely kétoldalas nagynyomású felület-egyenesítő művelettel érhető el Al_2O_3 és glicerin keverékében. Ennek során mindkét oldalról körülbelül $20\mu\text{m}$ vastagság eltávolításra kerül a lapkákból.
- A mechanikai megmunkálás utolsó fázisaként a szélek lekerekítése történik, hiszen a töredezett széleknél diszlokációk jönnek létre, melyek a lapka belseje felé vándorolhatnak a félvezető eszközök nagy hőmérsékletű gyártási folyamatai során.



5.5. ábra. Kristályorientáció és adalékolás típusának nemzetközi jelölése szilícium hordozólapkákon „fő” (primary) és „másodlagos” (secondary) becsizolt síkok segítségével.

A mechanikai megmunkálást kémiai maratási folyamatok követik, mivel a mechanikai műveletek mindig roncsolt és szennyezett atomi rétegeket hagynak maguk után, melyek mélysége akár a $10\mu\text{m}$ -t is elérheti. Nedves kémiai maratást alkalmazva oxidációs és redukációs folyamatok és a reakciótermékek disszociációja történik. Az alábbi nedves kémiai maratást alkalmazva a roncsolt részek eltávolíthatóak. A maratószer több kompo-

nensből áll, ezek között van oxidálószer (HNO₃), disszociációt elősegítő komponens (HF), míg az oldószer ecetsav (CH₃COOH) vagy víz lehet 4:1:3 arányban, létrehozva a következő kontrollálható szilíciummaratási reakciót:



A legutolsó lépés a polírozás, mely során sima, tükörszerű felületet lehet létrehozni a hordozólapkán. Körülbelül 100Å átmérőjű SiO₂ szemcséket tartalmazó vizes kén-hidroxid oldattal. A súrlódás keltette hó hatására a kén-hidroxid oxidálja a szilíciumot az OH⁻ ionnal, mely oxid kis erővel mechanikusan eltávolítható a felületről. Végetetül fontos megemlíteni, hogy felhasználás előtt a félvezető hordozókat mindig kémiai maratásos tisztítással kell kezelni, hogy eltávolításra kerüljenek a felületéről az időközben rátapadt szennyező szerves anyagok, nehézfémek és elektrosztatikusan tapadó apró szemcsék, porszemek. A célra összetett komponensű nedves kémiai maratási technológiák a legmegfelelőbbek.

5.5. Félvezető hordozók minősítése

A félvezető hordozólapkák gyártástechnológiájának utolsó lépése a végellenőrzés, mely során az alábbi paraméterek szigorú és pontos ellenőrzésére van szükség:

- „Fő” és „másodlagos” azonosító becsiszolások megléte és mérete.
- Mechanikai paraméterek (vastagság, felületi érdesség, hajlás, stb.) és felületi eloszlásuk.
- Kristálytani orientáció és pontosságának eloszlása.
- Fajlagos ellenállás és eloszlása.
- Adalékanyagok koncentrációja és eloszlásuk.
- Szennyezők (oxigén, szén, nehézfémek, stb.) koncentrációja és eloszlása.
- Kristályhibák típusai, koncentrációi és eloszlásuk
- Töltéshordozók koncentrációja különböző hőmérsékleten
- Töltéshordozók mozgékonyasága különböző hőmérsékleteken

6. Litográfiai folyamatok

Litográfia folyamatoknak nevezzük az elektronikai (mikroelektronikai és nanoelektronikai) technológiák során azon technológiai eljárások összességét, melyek révén lehetővé válik valamilyen kép, rajzolat vagy alakzat leképezése az áramköri hordozó felületére, a hordozóra felvitt reziszt rétegbe vagy maszkra. A leképezés során az információ átvihető fény-, elektron-, röntgen- vagy ionsugár révén – így az előbbieknak megfelelően beszélhetünk optikai, elektronsugaras, röntgen- vagy ionsugaras litográfiáról. A továbbiakban tekintsük át elsősorban az optikai litográfián keresztül a különféle litográfiai folyamatokat.

6.1. Fotolitográfia

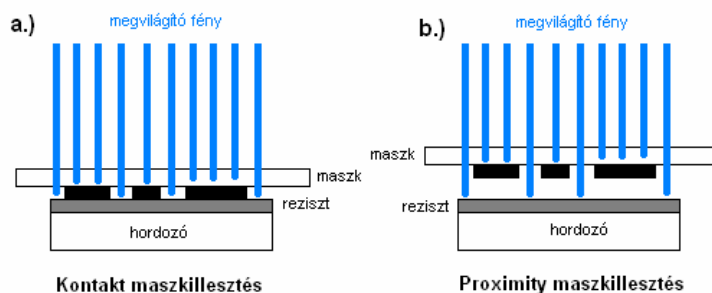
A fotolitográfia során látható vagy ultraibolya fényt használunk, mellyel egészen $0,2\ \mu\text{m}$ -es csíkszélesség állítható elő. Az már az optikai felbontóképesség definíciójából következik, hogy a még éppen felbontható legkisebb két alakzat méretét az alkalmazott fény hullámhossza határozza meg – azaz a felbontás határa a fotolitográfia során alkalmazott fény hullámhossza. Fotolitográfia esetén rendszerint az alkalmazott maszk hordozója üvegből készült, melyre fém (leggyakrabban krómréteg) vákuumpárolgatásával és az azt követő maratással állítják elő a félvezető felületére leképezni kívánt mintázatot. A maszkon lévő mintázat a kialakítandó ábrához viszonyítva lehet *pozitív* vagy *negatív* (mint a fényképezés esetén) – így ennek megfelelően beszélhetünk *pozitív* vagy *negatív* maszkról. A kialakítandó minimális csíkszélesség elérése szempontjából a maszkilllesztés is meghatározó szerepű – azaz hogyan közelítjük a maszkot a rezisztrel bevont félvezető felületéhez. A maszkilllesztés lehet kontakt vagy proximity (érintésmentes), valamint elsősorban nagyipari litográfiai folyamatok esetén a projekciós (vagy más néven vetítés) maszkilllesztési eljárások.

6.1.1. Maszkilllesztési módok

- **Projekciós** (vagy vetítés) maszkilllesztési eljárások során a félvezető felületére leképezendő alakzat egy kép formájában áll rendelkezésre, melyet valamilyen optikai rendszer segítségével viszünk át a rezisztrel bevont félvezető felületére. Az úgynevezett **tükrös vetítés** eljárás során homorú tükör segítségével vetítjük rá az alakzatot a rezisztre. Így egy-egy vetítési lépéssel az alakzat egy-egy részterülete vihető át, de

többszörös vetítési és léptetési ciklusok után a teljes alakzat leképezésre kerül. A **raszter szkennelő** eljárás esetén ez lencserendszerrel visszük át a leképezendő alakzatot részenként, mintegy „raszterenként” a reziszttel bevont félvezető felületére. A **léptető vetítés** ($M:1$ arányú) eljárás esetén a leképezendő alakzat kerülhet kicsinyítve is a reziszttel bevont félvezető felületére leképezésre – így lehetővé válik egy félvezető chip teljes áramkörének kicsinyített leképezése egy lépésben. Ezután majd további hasonló lépésekkel a hordozó további felületére is azonos áramköri rajzolatok kerülhetnek leképezésre, mellyel sok chip hozható létre egy hordozó felületén – tipikus nagyipari chipgyártást megvalósítva. A **léptető vetítés** ($1:1$ arányú) maszkillesztés esetén a leképezés során nem történik kicsinyítés, a litográfiai eljárás során a leképezendő képet sokszorosítjuk a reziszttel bevont félvezető felületén – hasonló nagyipari eredménnyel, mint az $M:1$ arányú vetítés eljárás esetén.

- **Kontakt** maszkillesztés esetén a reziszt fényel történő megvilágítása (expozíció) során a maszkot olyan közel helyezzük a reziszthez, hogy azok egymással érintkezzenek – a maszk lehetőség szerint minél tökéletesebben felfeküdjön a reziszttel bevont félvezető felületére. Kontakt maszkillesztést illusztrál a 6.1.a ábra. Kontakt maszkillesztés esetén a diffrakciós hibák minimalizálhatók, így jobb felbontás érhető el, mint ha nem érintenénk hozzá a maszkot az alatta lévő felülethez. Hátrányként jelentkezik azonban, hogy a fizikai kapcsolat révén mind a maszk, mind pedig a rezisztréteg sérülhet (karcolások, lyukak, stb.) a megvilágítási folyamat során – így a maszk élettartama viszonylag rövid lesz.



6.1. ábra: Maszkillesztési módok.

- **Proximity** (érintésmentes) maszkillesztés során a maszk nem kerül közvetlen fizikai kontaktusba az alatta levő, megvilágítás alatt lévő rezisztrel, ahogy azt a 6.1.b ábra is illusztrálja. A távolság mindössze 20-50 μ m, de a fényelhajlás következtében a megvilágító fény az árnyéktérbe is eljut – ezzel rontva a felbontást, azaz nagyobb elérhető minimális csíkszélességet biztosítva, mint a kontakt maszkillesztés esetén. A proximity maszkillesztés hátránya ugyan a kisebb felbontás, de a maszk élettartama sokkal hosszabb, mint a kontakt eljárások során.

6.1.2. Fotoreziszttek működése és jellemzői

Fotolitográfia során a működés szempontjából kétféle rezisztet használunk – *negatív* és *pozitív* rezisztet.

- **Negatív** reziszt esetén a megvilágított (exponált) részek kevésbé oldhatóvá válnak az előhívás során, mint a nem megvilágított részek. Fő alkotórészei a *kémiailag semleges poliiizoprén gumi* (mely a rétegformáló szerepét tölti be), a *fényre aktiválódó (fotoaktív) komponens* és az *oldószer*, mivel a reziszt rendszerint folyékony állapotban kerül felvitelre a félvezető felületére. A negatív reziszt működése során a fényre aktiválódó komponens a megvilágítás hatására keresztkötéseket („crosslinks”) formál a rétegformáló poliiizoprén gumi óriásmolekulái között, így a kialakult új struktúra kevésbé lesz oldható, mint a megvilágítatlan részek a szerves előhívóoldatban. Mivel a megvilágított részekben keresztkötések jönnek létre, azért ezek a részek megduzzadnak az oldódó részek eltávolításakor – a kialakult ábrák torzulásához vezetve.
- **Pozitív** reziszt esetén a megvilágított (exponált) részek jobban oldhatóvá válnak az előhívás során, mint a nem megvilágított részek. Fő alkotórészei a *reszín*, valamint a *fényre aktiválódó (fotoaktív) komponens*, mely oldódást gátol, és az *oldószer*, mivel ez a reziszt is rendszerint folyékony állapotban kerül felvitelre a félvezető felületére. A pozitív reziszt működése során a megvilágító fény hatására a keresztkötések roncsolódása révén a reszín oldhatóvá válik a szerves előhívóoldatban, így a kialakult roncsolt struktúra jobban oldhatóvá válik a szerves előhívóoldatban, mint a megvilágítatlan részek. Mivel a pozitív reziszt alkalmazása esetén a negatív rezisztelnél tapasztalt megduzzadás nem jellemző – ezért a pozitív reziszt felbontása általában a jobb, illetve árak is rendszerint magasabb.

Ahogy az alkalmazott megvilágító fény, a maszk vagy a maszkillesztés módja, úgy a reziszt is nagy hatással van a litográfiai folyamat felbontóképességére, csíkszélességére. A reziszt alkalmazása esetén a reziszt növekvő vastagsága ugyan nagyobb védelmet ad az alatta lévő felületnek, de a vastag rezisztrétegben a fény elhajlása (diffrakciója) is jelentősebbé válik – lerontva a felbontást. A fény elhajlásán túl még úgynevezett állóhullám-effektus is kialakulhat a rezisztben. Állóhullám-effektus létrejötte esetén a rezisztbe beeső és a félvezető szelet felületéről visszaverődő hullámok interferálnak – fokozott expozíciót létrehozva a rezisztrétegben, mely tovább rontja a felbontást

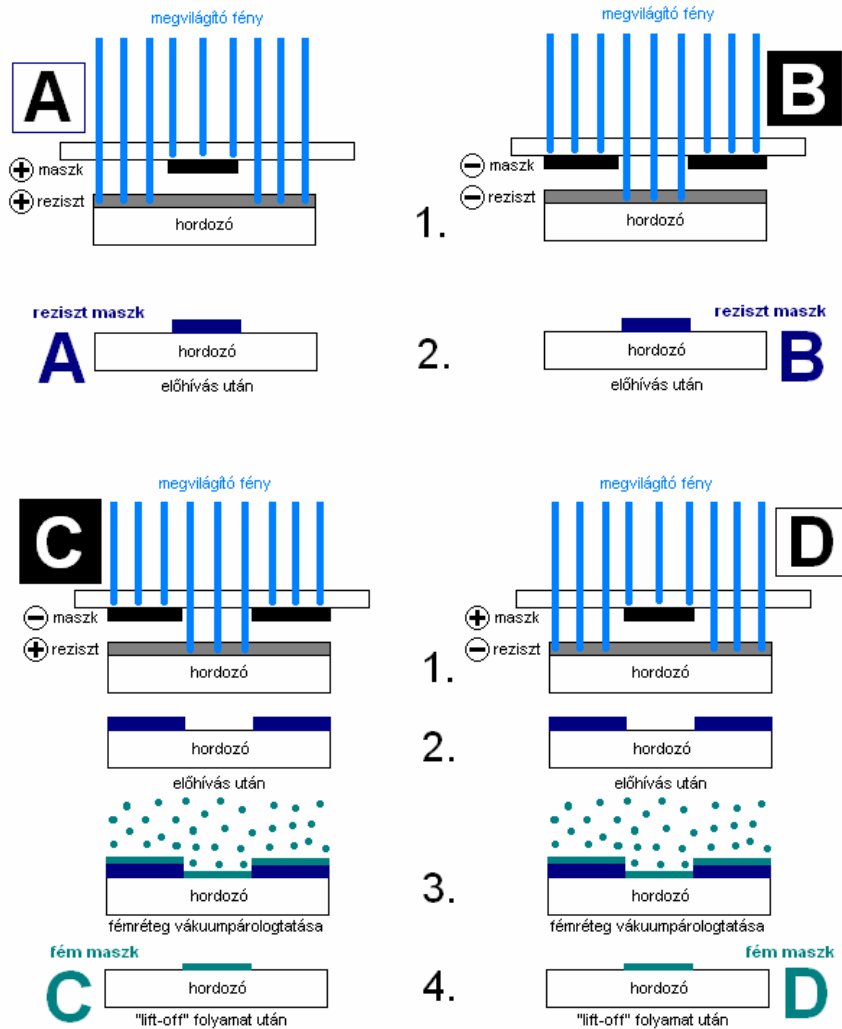
A fotolitográfiai folyamatok szempontjából a reziszt az alábbi fontos jellemzőkkel rendelkezik:

- *Fényérzékenység* – az abszorbeált fotonok és a fotokémiai folyamatban átalakult molekulák számának aránya.
- *Spektrális érzékenység* [mJ/cm^2] (hullámhossz-optimalizálással beállítható).
- *Viszkozitás* – a reziszt felpergetéses („spin-on”) felvitele során a rétegvastagságot befolyásolja.
- *Kontraszt* – az exponált és nem exponált részek oldhatóságának aránya, legalább 60% kontrasztra van szükség fotoreziszt exponálása során.
- *Felbontóképesség* – mely meghatározza a minimálisan elérhető csíkszélességet.
- *Hibasűrűség* – a túlyukak fajlagos száma.

A fenti jellemzők figyelembe vételével a reziszttechnológia – azaz reziszt felvitelének, exponálásának és előhívásának – részletes lépései a következők:

- Dehidratálás – a félvezető lapka felületéhez kötődő víz eltávolítása.
- Adhéziónövelő kémiai kezelés, mely a reziszt megtapadását fogja elősegíteni.
- Rezisztfelvitel (lakkfelvitel) centrifugálással (más néven felpergetés vagy angolul „spin-on”), mellyel a fordulatszám függvényében fotolitográfiához általában $0,5 \dots 2 \mu\text{m}$ rezisztvastagság érhető el.
- Reziszt szárítása (lakkszáritás) – az oldószer eltávolítása.
- Megvilágítás (expozíció) – a megfelelő maszkillesztéssel.
- Előhívás – szerves előhívóoldatban a megvilágított és nem megvilágított részek oldhatósága alapján.

- Reziszt beégetése (lakkbeégetés) – a reziszt réteg keményítése, mellyel a rezisztből kialakított maszk a félvezető felszínén ellenállóbb lesz a későbbi technológia folyamatokkal szemben, azaz jobban védi (maszkolja) az alatta lévő réteget.



6.2. ábra: Pozitív és negatív maszkok illetve rezisztek alkalmazása félvezető felületén történő maszk kialakítására, mellyel az adott ábrát is jelölő betű formájában hozzuk létre a maszkoló réteget – mely lehet rezisztből, de lehet fémből is a litográfiát követő technológiai lépésektől függően.

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

Fontos megjegyezni, hogy például speciális többrétegű reziszttechnológia kerül alkalmazásra nagy felbontást és különösen tökéletes alakzatok kialakításának igénye esetén. Ilyen esetekben több reziszt réteg kerül egymás után felvitelre, mely során a legnagyobb érzékenységű reziszt kerül legalulra. Így a megvilágítás során már nem fordulhat elő, hogy az alsóbb reziszt rétegek kevésbé kerülnek exponálásra, melyvel a rajzolat deformálódhatna, ahogy az egyrétegű rezisztek esetén előfordulhat.

A 6.2. ábra összefoglalóan illusztrálja azt a 4 esetet, amikor különféle maszkokkal (pozitív illetve negatív) és rezisztekkel (pozitív illetve negatív) állítunk elő egy maszkoló alakzatot egy félvezető felületén. Valamennyi esetben ugyanaz az a maszkoló ábra kerül a felületen kialakításra, két esetben rezisztből, másik kettőben fémből, fémmaszkként. A fémmaszk előnye a nagyobb ellenálló képesség, például a különféle száraz maratási technológiákkal szemben. A választást a kialakítandó reziszt alapú vagy fémmaszk között a reziszttechnológiákat követő további technológiai folyamatok határozzák meg.

6.2. Röntgenlitográfia

A röntgenlitográfia alkalmazása arra épül, hogy a hullámhossz határozza meg az elérhető legnagyobb felbontást. Röntgenlitográfia esetén 0,4...5 nm hullámhosszúságú kollimált és csekély divergenciájú, rendszerint szinkrotron sugárzást használnak. Az alkalmazott röntgenhullámhosszak 0,05...0,1 μm felbontást tesznek lehetővé. Röntgenlitográfia esetén az alkalmazott maszkillesztés nem a diffrakciót csökkentő kontakt módszer, hanem a proximity maszkillesztés. Ez utóbbit a maszk rendkívül nagy optikai felbontása és nagyfínomságú kivitele teszi szükségessé az esetleges maszk-reziszt kontaktusból származó sérülések elkerülése érdekében. A nagyfelbontású, költséges maszk kialakítása szilícium membránon (általában 2 μm vastag) történik aranyréteg felvitelével, mely a rajzolatot fogja tartalmazni. Ebben az esetben tipikus 1:1 arányú maszkról beszélhetünk, melyet rendkívül körültekintően kell kezelni.

6.3. Elektronsugaras litográfia

Elektronsugaras litográfia alkalmazása során a képátvitel elektronnyaláb segítségével történik, mely során az elektronnyaláb a rezisztet pásztázva mintegy beleírja (direkt írásos módszer) az adott ábrát a reziszt anyagá-

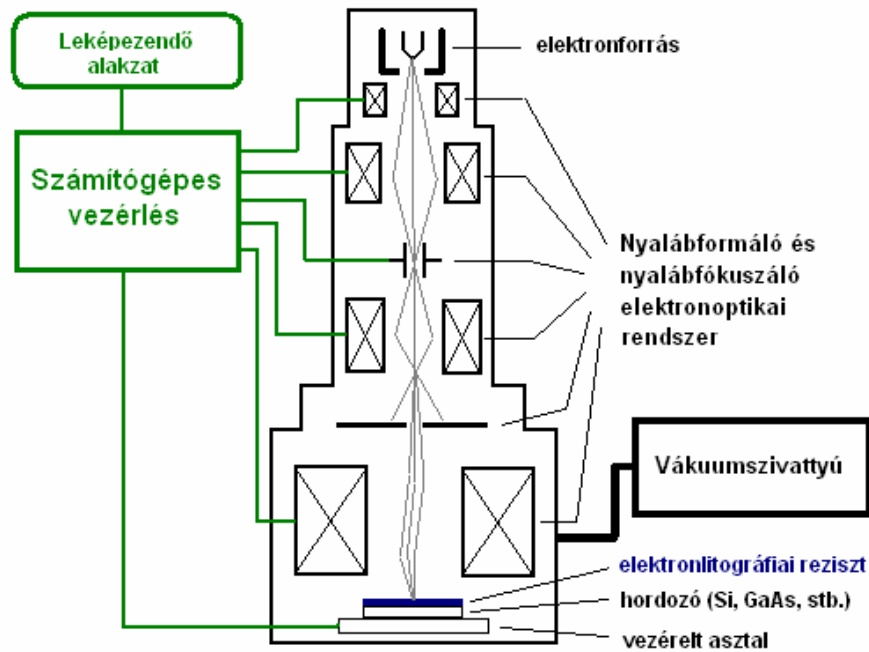
ba. Az elektronsugaras litográfiánál használt reziszt elektronérzékeny, szemben a fotolitográfiában alkalmazott fényre érzékeny fotorezisztekkel. Az elektronlitográfiai rezisztek is lehetnek pozitív illetve negatív rezisztek – itt azonban az aktiválódó komponenst elektronok aktiválják roncsolva (pozitív reziszt) illetve kialakítva (negatív reziszt) a rétegformáló polimer keresztköteit. Elterjedten használt pozitív reziszt például a poli-(metil-metakrilát) (PMMA), illetve negatív reziszt a poli-(klór-metil-sztirol) (PCMS).

Az elektronsugaras litográfia tipikus alkalmazási területe a maszkkészítés optikai litográfia részére. Mivel nagyfelbontású és költséges technológiáról van szó, ezért a prototipizálás és a nagyfelbontású ULSI (Ultra-Large Scale of Integration) áramkörök kialakítása, illetve a nanotechnológiák területén játszik fontos szerepet.

Az elektronsugaras litográfia felbontását az elektronokhoz rendelhető hullámhossz – gondolva a részecske-hullám kettősségre – nem befolyásolja. Példaként említhetjük meg, hogy 1V gyorsító feszültséghez már 1,226 nm-es hullámhossz rendelhető, ami 1kV esetén már csak 0,04 nm, az elektronmikroszkópiában használt legalább 10kV esetén is már 0,01nm – mely értékek már az atomok molekulán vagy kristályrácsos belüli kötéstávolságainál is kisebbek. Az elektronlitográfia felbontását alapvetően az alkalmazott reziszt és az elektronsugaras litográfiai berendezés paraméterei határozzák meg. A rezisztnek megfelelően vékony és hibamentes rétegben kell fedni a félvezető felületét, és a megfelelő kontrasztot kell biztosítani az elektronnyalábbal exponált és nem exponált felületek között. Az elektronsugaras litográfiai berendezésnek a legfontosabb paramétere a legalább néhány tized mikrométerre fókuszált elektronnyaláb. A felbontás szempontjából fontos hatás még az úgynevezett proximity hatás, mely során a félvezetőfelszínéről és térfogatából is elektronok szóródnak vissza a rezisztbe – a kialakítandó ábra torzulását előidézve.

Az elektronlitográfiai berendezés vázlata a 6.3. ábrán látható. Fontos megjegyezni, hogy a berendezés rendkívül hasonló a későbbiekben ismertetésre kerülő pásztázó elektronmikroszkóphoz olyannyira, hogy az elektronsugaras litográfiai berendezés egyben pásztázó elektronmikroszkóp-ként is funkcionál, mivel a felületen markerekhez (felpárologtatott fém jelölőcsíkok) kell igazítani a rezisztbe írandó kép elhelyezését. A markerek keresésekor egy elektrondetektor segítségével meg is jeleníthetjük a képet – így pásztázó elektronmikroszkópos működést kapunk. Az elektronsugaras litográfiai berendezés főbb részei az elektronforrás, a nyalábformáló és elektronoptikai rendszer, a vákuumrendszer a szivattyúkkal, valamint a

számítógépes vezérlőrendszer, mely az ábrának a rezisztbe történő opti-
mális beírását vezérli.



6.3. ábra: Elektronsugaras litográfiára használt berendezés vázlatja.

6.3.1. Elektronforrás

Az elektronlitográfiai berendezéseknek az egyik legfontosabb része az elektronforrás. Ugyanolyan elektronforrások kerülnek alkalmazásra, mint az elektronmikroszkópok esetén – hiszen az elektronlitográfiai berendezés is valójában egy elektronmikroszkópot is magában foglal. Az elektronforrásokkal szembeni igényeink a nagy nyalábsűrűség, kis energiaszóródás a nyalábon belül, nagy elektronsűrűség (fényesség) és elégséges munkatér kialakításának lehetősége a forrás és a minta között. Az alábbiakban tekintjük át a leggyakrabban használt elektronforrásokat:

- **Wolfram-szál** (termionikus forrás): Előnye, hogy kis vákuum kell a működtetéséhez, könnyen kezelhető, jó a stabilitása, és nagy nyaláb-

áram érhető el vele. Hátránya viszont, hogy a fényessége kicsi, és körülbelül 100 órás élettartama is rövidnek tekinthető.

- **Lantál-hexaborid** (LaB_6) (termionikus forrás): Előnye, hogy nagy nyalábárammal rendelkezik és fényessége is nagy. Élettartama a wolfram-szalénak sokszorososa, eléri az 500-1000 órát is. Hátránya viszont, hogy törékeny, nehezen kezelhető, és hosszú időn keresztül használva instabillá válik. Ennek oka, hogy felületének csak egyes pontjai bocsátanak ki elektronnyalábot, melyek ugyan nagy fényességgel rendelkeznek, de vándorolnak a felületen – az elektronoptika ismételt utánállítását igényli.
- **Téremittáló elektronágyú** (FEG – Field Emission Gun): Nagy előnye, hogy nagy fényességgel és több mint 1000 órás élettartammal rendelkezik. Hátránya, hogy rendkívül nagy vákuumra van szüksége és nagyon instabil. Instabilitásának következtében használat közben óránként van szükség az elektronoptika utánállítására.

6.3.2. Elektronoptika

A nyalábformáló és fókuszáló elektronoptikai rendszer a már fizikából megismert Lorentz-erő alapján működik. Lehetőség van mágneses és elektrosztatikus lencsék kialakítására, de az utóbbiak a nagy feszültségigényük révén szigetelési és feltöltődési problémákat okozhatnak. Ez utóbbi okokból kifolyólag elsősorban mágneses lencsék kerülnek alkalmazásra az elektronoptikai rendszerekben. A mágneses lencsék az optikai tengelyhez közeli mozgó elektronokat az optikai lencsékhez hasonlóan fókuszálják. A hasonlóság az optikai lencsékkel még a lencsehibákra is kiterjed. Különbség azonban, hogy a mágneses lencsék az optikai lencsékkel ellentétben a képet forgatják. Nagy előnye a mágneses lencséknek, hogy fókusztávolságuk a tekercseken átfolyó áram erősségével változtatható. További különbség, hogy mágneses lencsékkel csak gyűjtőlencse alakítható ki, szórólencse nem.

6.4. A szilícium-dioxid

6.4.1. A szilícium-dioxid szerepe és előállítása

A Si alapú technológiák esetén különlegesen fontos a szilícium-dioxid (SiO_2) szerepe, mivel a szilícium elterjedése a germániummal szemben egyrészt a szilícium jól passzíválható felületének köszönhető. A csúcsmínőségű Si alapú integrált áramkörökhöz természetesen csúcsmínőségű

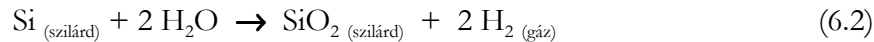
oxidréteg szükséges. A kialakítható SiO₂ rétegnek sokféle funkciója lehet a Si felületén:

- Maszkként funkcionálhat adalékok implantálásánál és diffúziójánál.
- Passzívált felületet hozhat létre.
- Eszközök elszigetelésére alkalmazható például integrált áramkörök esetén.
- MOS (Metal-Oxid Semiconductor) struktúrák szigetelését alkothatja.
- Többrétegű vezetőrétegek kialakítása során az egyes vezetőrétegeket szigetelheti el egymástól.

Hasonlóan az alkalmazás sokrétűségéhez, a SiO₂ előállítási technológiai is sokfélék lehetnek:

- Száraz (O₂ alapú) termikus oxidálás.
- Nedves (H₂O alapú) termikus oxidálás
- Gőzfázisú rétegleválasztó technikák
- Plazma anodizálás vagy oxidálás

A termikus oxidálási technikák a leggyakrabban alkalmazottak, melyek során kihasználásra kerül a Si nagy affinitása az oxigénnel való reakcióra. Az alábbi reakcióknak megfelelően alakul ki a SiO₂ réteg száraz illetve nedves oxidálás során:

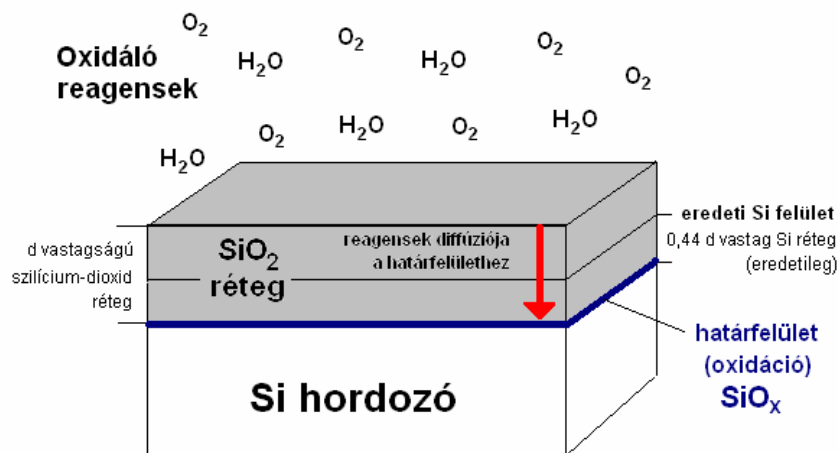


A rétegnövekedés során a kialakuló SiO₂ réteg a Si rétegből alakul ki – mivel a SiO₂ réteg Si atomjai magából a kiindulási Si alapú félvezető kristályból származnak. A kialakuló SiO₂ réteg növekedését a 6.4. ábra illusztrálja. A növekedés részfolyamatait a Deal–Grove-modell írja le, mely 3 transzportfolyamatot különít el:

- Reagensek (O₂ illetve H₂O) transzportja a gázfázisból a gáz-oxid határfelületre. Ezt az áramlást az egységnyi felületen egységnyi idő alatt átáramló atomok vagy molekulák számával tudjuk jellemezni (a Henry-törvény szerint).

- Reagensek transzportja a meglévő oxidrétegben a Si felé. (Az oxidban történő diffúzió a Fick-törvénnyel írható le.)
- Reagálás a szilíciummal a határfelületen. A határfelületen amorf SiO_x alakul ki, ez rendeződik a folyamat további részében SiO_2 kristállá.

Alapállapotban a fenti három folyamat egyensúlyban van. Amennyiben a diffúzió nagyon nagy – például az oxidáció kezdeti fázisában, amikor az oxidréteg még vékony – akkor a Si/SiO₂ határfelületnél végbemenő oxidáció lesz a technológiai folyamat meghatározó lépése. Ekkor reakcióvezérelt esetről beszélünk. Amikor a diffúzió lecsökken – például az oxidáció késői fázisában, amikor az oxidréteg már jelentősen megvastagodott – akkor a reagensek diffúziója a SiO₂ rétegben lesz a technológiai folyamat meghatározó lépése. Ekkor diffúzióvezérelt esetről beszélünk.



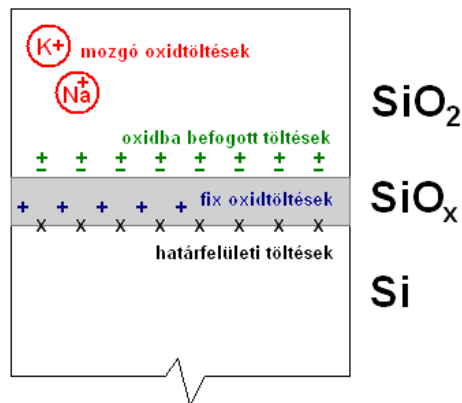
6.4. ábra: Szilícium-dioxid termikus növesztése szilícium felületén. A szilícium hordozó rétegeiből alakul ki a termikusan növesztett oxidréteg, miközben a Si/SiO₂ határréteg folyamatosan a Si hordozó belsejébe vándorol.

A 6.4. ábrán jól látható, hogy a SiO₂ réteg növekedése során a Si/SiO₂ határfelület a Si belsejébe vándorol – mivel a SiO₂ réteg a Si réteg Si atomjait magába építve alakul ki. Így a Si kristálya az O atomok beépülésével SiO₂ kristállá alakul. Ennek következtében megállapítható, hogy egy d vastagságú SiO₂ réteg növesztéséhez a termikus oxidálási technológiákkal $0,44d$ vastagságú Si rétegre van szükség. A termikus oxidációhoz alkalma-

zott hőmérséklet 700-1300°C, melyen általában 30–2000 nm vastagságú oxidrétegeket növesztenek. Érdekes körülmény, hogy azonos térfogatú SiO₂ réteg növesztéséhez kétszer annyi H₂O molekula beépülésére van szükség, mint O₂ molekulára, ráadásul a vízmolekulák diffúziója kisebb a SiO₂ rétegben – mégis a vizet használó nedves oxidációs eljárás vezet az oxidréteg gyorsabb épüléséhez. Ennek a látszólagos ellentmondásnak az az oka, hogy a vízmolekulák sokkal nagyobb koncentrációban tudnak megtapadni a gázfázisból az oxidréteg felületén – ezáltal a nagy felületi koncentráció nagy diffúziós áramlást fog létrehozni. Ezért elsősorban a vastag oxidrétegek előállításához használják a nedves oxidációt, míg a vékony és tökéletesebb oxidrétegekhez inkább a száraz oxidációt választják, mely a későbbiekben ismertetésre kerülő káros oxidtöltésekből kevesebbet tartalmaz.

6.4.2. Termikusan növesztett szilícium-dioxid réteg tulajdonságai

A Si alapú technológiák során termikusan növesztett oxidrétegek amorf struktúrájú rendszerek, átkristályosítsuk csak 1000°C felett lehetséges. A termikusan növesztett SiO₂ kiváló dielektromos tulajdonságokkal rendelkezik, kémiaileg stabil, a Si felületén jó mechanikai szilárdságú és tapadású védőréteget képez. A Si adalékanyagai (B, P, As, Sb, stb.) diffúziója a SiO₂-ban nagyságrendekkel kisebb (azonos hőmérsékletet figyelembe véve), mint a Si-ban, ezért is kiváló maszkoló anyag a Si az úgynevezett diffúziós félvezető-technológiák során. Azonban vannak olyan anyagok is, melyek a SiO₂-ban is jó diffundálnak – ezekre a Si nem maszkol. A különféle töltéssel rendelkező anyagok vagy kristályhibák hatással lehetnek a kialakítandó félvezető-eszközök működésére, melyet az alábbiakban tekintünk át. A különféle töltések elhelyezkedését az oxidrétegben a 6.5. ábra szemlélteti:



6.5. ábra: A szilícium-dioxidban rétegben a termikus növesztés során kialakuló töltések.

A **határfelületi töltések** (Q_{if}) a Si felületének (a SiO₂ határfelületnél lévő) szabad kötéseiből származnak, töltésállapotaikat a Si-mal kölcsönhatásban változtatják. Alacsony hőmérsékletű hidrogénes hőkezeléssel csökkenthető ezeknek a töltéseknek a száma.

A **fix oxidtöltések** (Q_f) a Si/SiO₂ határfelülettől néhány nm távolságra elhelyezkedő, általában pozitív töltések, töltésállapotukat nem változtatják. Kialakulásuk oxidhibákra vezethető vissza. A lassúbb, száraz oxidáció alkalmazásával kialakulásuk csökkenthető.

A **mozgó oxidtöltések** (Q_m) rendszerint pozitív töltésű alkáli ionok vagy nehézfém ionok, melyek már szobahőmérsékleten is jelentős diffúzióval rendelkeznek a SiO₂-on belül. Külső elektromos tér hatására összegyűlve például árnyékoló hatást fejthetnek ki, mellyel az elektronikai eszközök megbízhatóságát csökkentik. Káros hatásaik kiküszöbölése érdekében megkötésükről gondoskodni kell, mely getterezéssel történhet. A getterező réteg lehet foszforüveg vagy bórüveg, de klór- vagy hidrogénklorid atmoszférás hőkezelés is alkalmas megkötésükre.

Az **oxidba befogott töltések** (Q_{of}) nagy ionizáló sugárzás vagy nagy áramok hatására jönnek létre. Ezek a töltések pozitív és negatív töltésűek is lehetnek, attól függően, hogy elektronok vagy lyukak kerültek az oxidba befogásra. Az oxidba befogott töltések száma alacsony hőmérsékletű hőkezeléssel csökkenthető.

Az oxidációs folyamat által keltett hibáknak fontos a hossza, sűrűsége és elektromos aktivitása. Technológiai szempontból a hibák kialakulását döntően meghatározza az oxidnövesztés sebessége, a beállító hőmérséklet

inhomogenitása, a technológia során a hőmérsékletváltozás sebessége és a maximális hőmérséklet. Az egykristályos Si alapanyag is hatással van az oxidáció során kialakuló hibákra. Így szerepe van a kristály orientációjának, a Si-ban lévő adalékoknak, adalékkoncentrációknak, diszlokációknak és szennyezőknek, különös tekintettel az oxigén- és széntartalomra. A kialakuló elektromos hibák a kialakított diódák és tranzisztorok esetén megnövekedett záró irányú áramban, megnövekedett zajban, vagy éppen a MOS tranzisztorok lecsökkent tárolási idejében jelentkezhetnek. Azonban ne feledkezzünk meg arról sem, hogy a SiO₂ belső feszültsége összehúzó a Si felületén, mely akár görbülethez is vezethet.

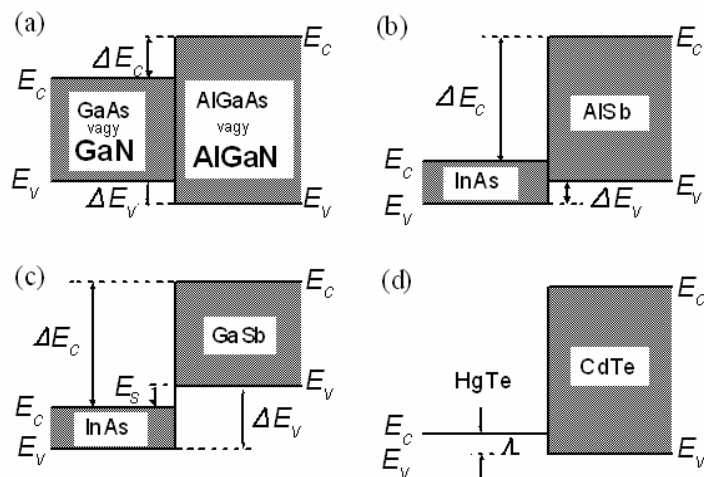
Az előbbi megfontolások figyelembe vételével a fejlődési irányok arra tartanak, hogy a SiO₂ rétegben kialakuló töltések minimális szinten legyenek tartva, mely már az oxidációs fázisban történhet meg. A termikus oxidálási technológiák mellett előtérbe kerültek a rétegépítő kémiai gőzfázisú rétegleválasztási technológiák is, melyek során az oxidréteg felépítéséhez felhasznált oxigén és szilícium is nagytisztaságú külső forrásból származik.

7. III-V vegyület-félvezetők

7.1. Heterostruktúrák

Két különféle, egymásra rétegnövesztett félvezető heteroátmenetet hoz létre. Az olyan kristályos félvezetőket, melyek egy vagy több heteroátmenetet tartalmaznak – heterostruktúráknak nevezzük. A heteroátmeneteknek alapvetően 4 típusa létezik, melyeket a 7.1 ábra szemléltet. Az I-es típus jellemzi a GaAs-AlAs, GaN-AlN, GaSb-AlSb, GaAs-GaP anyagrendszerek átmeneteit, ahol $\Delta E_g = \Delta E_c + \Delta E_v$, azaz a vezetési és vegyértéksávok különbségeinek összege jellemzi az átmenetet. A II-es típus jellemzi az InAs-GaSb, $(\text{InAs})_{1-x}(\text{GaAs})_x - (\text{GaSb})_{1-y}(\text{GaAs})_y$ anyagrendszerek átmeneteit, ahol a töltéshordozó elektronok illetve lyukak térben elkülönülő rétegekbe választódnak szét. Különösen a II-es illesztetlen típusú heterostruktúráknál a vegyértéksáv a GaSb részben az InAs rész vezetési sávjának alja fölött helyezkedik el E_c értékkel, különbözve a II-es lépcsős típusú heterostruktúráktól. Különleges félvezető-kombinációnak tekinthető a HgTe-CdTe, mely III-as típusú heterostruktúrát formál, ahol a HgTe mint 0 tiltott sáv szélességű félvezető szerepel. Ez utóbbi típusú heterostruktúra III-V vegyület-félvezetőkkel nem valósítható meg.

A vezetési és vegyértéksávok heteroátmenetekenél történő folytonosságainak megváltozásai határozzák meg a kvantumvölgy és szuperrács struktúrák alapvető tulajdonságait. Heterostruktúrák kialakításánál olyan félvezetőpárokat kell kiválasztani, melyek rácsállandói közel azonosak, mivel így csökkenthető a kristályhibák sűrűsége és a kialakuló mechanikai feszültség. Azonban eltérő rácsállandójú heteroátmenetek is előállíthatóak az illesztésből adódó kristályhibák nélkül, amennyiben egy kritikus rétegvastagságnál kisebb réteget hozunk csak létre. Ebben az esetben az illesztetlenség mechanikai rácsfeszültségben oszlik szét. Így állíthatók elő a szuperrácsok, melyek eltérő rácsállandójú félvezetőkből állnak, de a kialakuló egységes, elosztott belső mechanikai feszültség révén kristályhibáktól mentesek. Ez ad lehetőséget különféle tiltottsáv szélességű félvezetők előállítására optikai eszközökhöz. Szuperrács struktúrák amorf félvezetők felhasználásával is létrehozhatók, változtatva növesztve amorf szilíciumot, germániumot, szilícium-nitridet és szilícium karbidot.



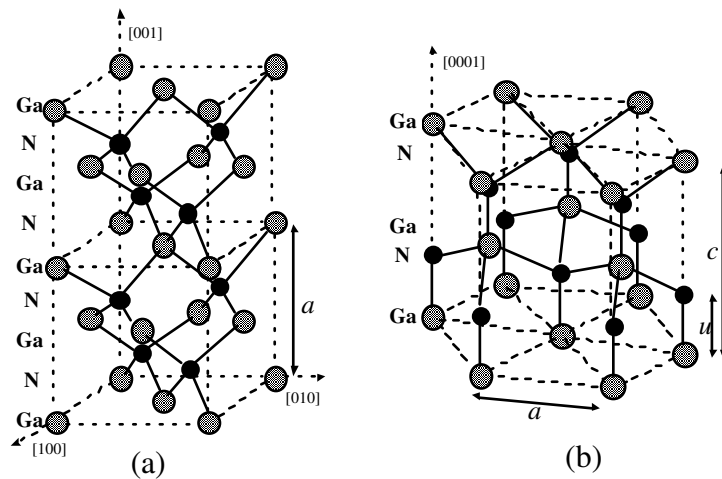
7.1. ábra: Félvezető heteroátmenetek: (a) I-es típus, (b) II-es lépcsős típus, (c) II-es illesztetlen típus, (d) III-as típus.

7.2. III-V vegyület-félvezetők

7.2.1. III-V biner vegyület-félvezetők

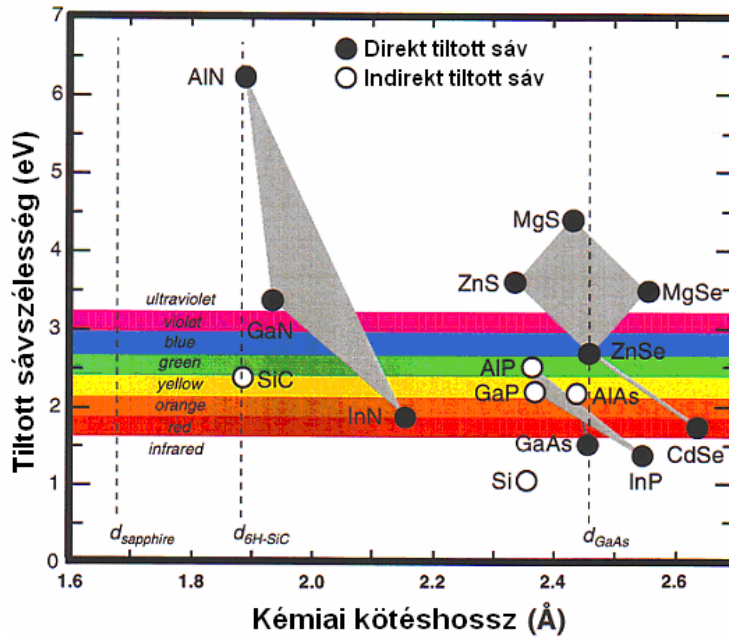
A III-V félvezetők hasonló kristályszerkezetűek mint a gyémánt-rácsú elemi félvezetők (Si, Ge), de létrehozásokhoz a III-as (B, Al, Ga, In) és az V-ös (N, P, As, Sb) csoportok elemeit használjuk. A III-V vegyület-félvezetők (vagy félvezető ötvözetek) általában cinkblende kristályráccsal rendelkeznek, melyet két egymásba hatoló lapcentrált köbös (FCC) rács alkot. A wurtzitrács szintén gyakori, melyet két egymásba hatoló hexagonális közel illesztett (HCP) rács alkot, ahogy az a 7.2. ábrán is látható. A III-nitrid félvezetők (pl. GaN, AlN, InN és a hasonló ötvözetek) a termodinamikailag stabilabb wurtzitrácsban kristályosodnak. Azonban nem egyensúlyi állapotok között cinkblende struktúra is létrehozható köbös kristályrácsú hordozó kristályokon (Pl. Si és GaAs). A két kristályszerkezet hasonló, de a wurtzitrács stabilabb anyagokat formál, míg a cinkblende nagyobb szimmetriát mutat. Mindkét kristályszerkezetben a III-as csoportú atomokat 4 nitrogénatom határol, és minden egyes nitrogénatomot 4 darab III-as csoportú atom határol. A fő különbség azonban az atomi síkok illesztési sorrendje, míg a legközelebbi szomszédok pozíciói majdnem azonosak. Csak a második legközelebbi szomszédok viszonylagos pozíciói különböznek. Minden atomi kötéstávolság azonos a cinkblende struktúrá-

ban, de a wurtzitrács esetén két kissé eltérő atomi kötéstávolság van. Cinkblende rácsnál az egyensúlyi kristálygeometria könnyen meghatározható, ahol a a rácsállandó két atommal az egységvárosban, egyik a $(0,0,0)$, míg a másik a $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ pozícióban, ahol az egységvektorok $\mathbf{a} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$, $\mathbf{b} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a$, és $\mathbf{c} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$. A wurtzitrács esetén 4 atom van a hexagonális egységvárosban. Az $\mathbf{a} = (\frac{1}{2}, \sqrt{\frac{3}{2}}, 0)a$, $\mathbf{b} = (\frac{1}{2}, -\sqrt{\frac{3}{2}}, 0)a$, és $\mathbf{c} = (0, 0, c/a)a$ egységvektorokkal a rácsot alkotó egyik típusú atomok a $(0,0,0)$ és $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ pozíciókban foglalnak helyet, míg a másik típusú atomok a $(0,0,u)$ és $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2})$ pozícióknál találhatók, ahol u egy belső paraméter. Ideális wurtzitrácsra $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$ és $u = \frac{3}{8}$.



7.2. ábra: Cinkblende (a) és wurtzite (b) kristályrácsok. A modern félvezető-technológiák már lehetővé teszik, hogy például a GaN többféle kristályráccsal is előállítható legyen.

Néhány vegyület-félvezető látható a 7.3. ábrán, illusztrálva a különféle anyagcsoportokkal lefedhető tiltott sáv szélességeket a kémiai kötéshosszak függvényében. A különféle kristályrácsú (cinkblende illetve wurtzite) félvezetők összehasonlítása a kémiai kötéshosszakon keresztül válhat közvetlenné. Természetesen vannak olyan vegyület-félvezetők is, melyek mindkét kristályráccsal előállíthatók. A biner félvezetők gyakran használatosak hordozókként a félvezető-technológiákban. A növesztett réteg kristályszerkezete így a hordozóénak fog megfelelni.



7.3. ábra: Vegyület-félvezetők tiltott sáv szélessége és kémiai kötész hossz függvényében. A látható fény tartománya a félvezetők tiltott sávjának szélességéhez viszonyítva látható. A szokásos félvezető-technológiai hordozókhoz tartozó tiltott sáv szélességek szaggatott vonallal jelöltek. A különféle kristályrácsú (cinkblende illetve wurtzit) félvezetők összehasonlítása a kémiai kötész hosszakon keresztül válik közvetlenné.

7.2.2. III-V terner vegyület-félvezetők

Ha a III-as vagy az V-ös csoportból több elemet választunk, és ezeket véletlenszerűen osztjuk szét a III-as és V-ös rácsponti helyekre, III-III-V vagy III-V-V terner vegyület-félvezetőket kapunk. A leggyakrabban használt jelölés $\text{III}_x\text{III}_{1-x}\text{V}$ illetve $\text{IIIIV}_y\text{V}_{1-y}$. Több mint 20-féle lehetséges terner rendszer állítható elő.

A terner vegyület-félvezetők $E_g(x)$ tiltott sáv szélessége az x összetétel függvénye a következők szerint:

$$E_g(x) = E_g(0) + bx + cx^2, \quad (7.1)$$

ahol $E_g(0)$ a kisebb tiltott sáv szélességű biner komponens tiltott sáv szélessége és c a görbületi paraméter. Thompson és Wooley (1967) nevéhez fűződik a négyzetes változás igazolása. A görbületi paraméter elméleti számításokkal meghatározható, mely akkor válik különleges fontossá, amikor tapasztalati adatok nem állnak rendelkezésre egy adott vegyületről.

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

Egy terner vegyület-félvezető a rácsállandója a Vegard-szabály szerint határozható meg. Így a terner vegyület-félvezetők egy átlagos rácsállandója határozható meg az alábbi módon:

$$a_{\text{alloy}} = xa_A + (1 - x)a_B, \quad (7.2)$$

ahol a_A és a_B az A és B biner komponensek rácsállandói. A Vegard-szabály jól illeszkedik a legtöbb III-V terner vegyület-félvezető rácsállandójának változásához.

A különféle III-V terner vegyület-félvezetők kialakítását a különféle fényhullámhosszakhoz kötődő optikai alkalmazások tették szükségesé. Az alapelv az volt, hogy a félvezetők tiltott sávzélességét igazítsák hozzá egy meghatározott hullámhosszhoz, mellyel adott hullámhosszú fotonok kibocsátása illetve detektálása vált lehetővé az így kialakított eszközökkel. Így a felhasznált biner vegyület-félvezetők közötti tartományok is lefedhetővé váltak terner vegyület-félvezetőkkel. Végeredménybe a különféle terner rendszerekkel az egész látható tartomány lefedhetővé vált napjainkra.

7.2.3. III-V kvaterner vegyület-félvezetők

A kvaterner vegyület-félvezetők alkalmazását elsősorban a rácsillesztett heteroátmenetek kialakítása motiválta, melyekkel különféle tiltott sávzélességű félvezető-struktúrák megvalósítása vált lehetővé. Példaként említhető a mechanikai feszültség csökkentése GaAs-en rétegnövesztett $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ rétegekben, ahol kevés P hozzáadásával átmeneti, feszültségcsökkentő kvaterner $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ réteg jött létre. Feltételezve a biner AC komponens a_{AC} rácsállandójából adódó lineáris függést az összetételen keresztül, valamint ugyanilyen összetételen keresztül megvalósuló lineáris összefüggést a többi hasonló biner rácsállandón keresztül is, az $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ kvaterner vegyület rácsállandója a következőképpen fejezhető ki:

$$a_0 = xy a_{AC} + x(1 - y)a_{AD} + (1 - x)y a_{BC} + (1 - x)(1 - y)a_{BD}, \quad (7.3)$$

A tiltott sávzélesség energiájának meghatározása azonban a korábban látottaknál valamivel bonyolultabb. Ha a ϵ görbületi paraméter elhanyagolható, akkor a tiltott sávzélesség energiája a vonatkozó binereken keresztül, egyszerű lineáris változást feltételezve közelíthető:

$$E_g = xy E_{AC} + x(1 - y)E_{AD} + (1 - x)y E_{BC} + (1 - x)(1 - y)E_{BD}. \quad (7.4)$$

8. Epitaxiális rétegnövesztés

8.1. Rövid történeti áttekintés

Az „epitaxia” jelentése egykristályos réteg rendkívüli módon kontrollált, atomi szintű leválasztása egy egykristályos hordozón oly módon, hogy a hordozó kristályszerkezete folytatódik a leválasztott rétegben. Különleges érdeklődés övezi a III-V vegyület-félvezetők epitaxiális rétegnövesztését InP, GaAs és GaSb félvezetőkön alapulva, de napjainkban a GaN is az elektronikai és optikai eszközfejlesztések érdeklődésének középpontjába került. Ezzel az új technológiával új vegyület-félvezetők széles skálája állítható elő a legkülönfélébb optikai és elektronikai tulajdonságokkal rendelkező eszközök formájában.

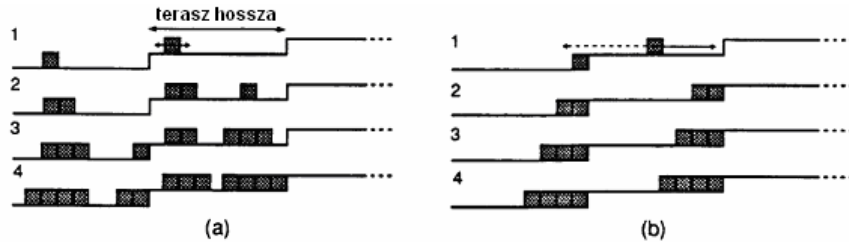
1974-ben optikai abszorpció megfigyelése vált lehetővé epitaxiálisan növesztett 50 - 200 Å széles GaAs-Al_xGa_{1-x}As (0,19 < x < 0,7) kvantumvölgy struktúrában. Az első, folytonos üzemmódban működő dupla heterosztuktúrájú, szobahőmérsékleten működő lézer előállítására 1975-ben vált lehetővé epitaxiális rétegnövesztés révén. Töltéshordozók első sikeres térbeli elkülönítése a modulációs adalékolási technika kidolgozása révén 1978-ban vált lehetővé. A GaAs-Al_xGa_{1-x}As alapú modulációadalékolt szuperrácsok az előzetes elméleti számításokat messze meghaladó elektronmozgékonyságokat értek el. A GaAs-Al_xGa_{1-x}As heterosztuktúrákban létrehozott kétdimenziós elektrongázok (2DEG) 1.000.000 cm²/Vs-ot meghaladó elektronmozgékonytságot mutattak, mellyel új, nagysebességű MODFET struktúrák kialakítása vált lehetővé. A modulációadalékolt HEMT tranzisztorok 1989-ben már tömeggyártásba kerültek és az LSI és VLSI áramkörök alapelemeivé váltak. 1980-ban a kvantált Hall-effektust 2-dimenzionális, epitaxiálisan növesztett struktúrán sikerült megfigyelni nagy mágneses tér és alacsony hőmérséklet alkalmazásával.

8.2. Homoepitaxia és rácsillesztett heteroepitaxia

A rácsillesztett rétegek epitaxiális rétegnövesztése rétegről rétegre történik, mely a Frank–van der Merwe növesztési mechanizmus szerint megy végbe. A GaAs-Al_xGa_{1-x}As struktúráknak közel azonos rácsparaméterekkel rendelkeznek (az eltérés 0,6%-on belüli), mellyel kellően sík és kristályhibamentes rétegről rétegre történő növekedés érhető el. Számos más III-V alapú rendszer is kielégíti az előbbi szigorú feltételeket, mint

például az $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As} - \text{InP}$, $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P} - \text{GaAs}$, $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As} - \text{InP}$ vagy a $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5} - \text{InP}$ rendszerek.

A rétegről rétegre történő növekedés két korlátozó esettel jellemezhető. Ez első ilyen típusú korlátozás, amikor az atomok felületi migrációs hossza sokkal rövidebb, mint a hordozó felületének alakzatai, melyek például az úgynevezett teraszok, amiket atomi szintű „lépcsők” választanak el egymástól. Ezeken a teraszokon a növekedés kétdimenziós sziget kialakulásán keresztül történik, ahogy ez a 8.1.a. ábrán is illusztrált. A második típusú korlátozás akkor lép érvényre, amikor az atomok felületi migrációs hossza sokkal nagyobb, mint a teraszok méretei. Ebben az esetben a teraszokon migráló (vándorló) atomok a teraszok széleibe (lépcsőfokok) épülnek be. Az így fokozatosan kiterjedő lépcsőfokok egy olyan sebességgel fognak terjedni, mely a lépcsők sűrűségétől és a növesztési sebességtől függ, mellyel a lépcsőfokok mintegy végigfolyznak a felületen, ahogy az a 8.1.b ábrán is látható.



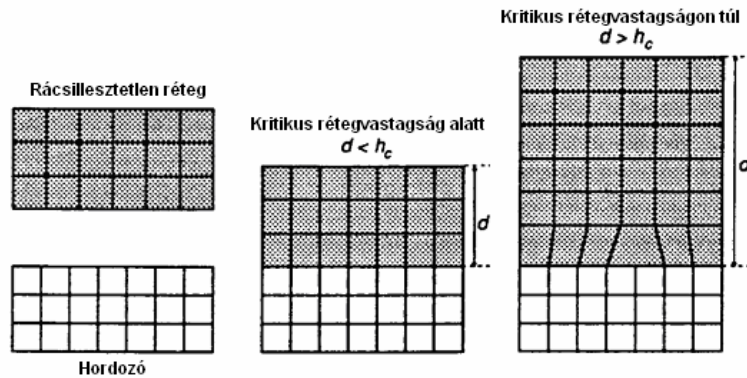
8.1. ábra: Rétegről rétegre történő rétegnövesztés (Frank–van der Merwe) két korlátozó esete: (a) kétdimenziós szigetnövekedés, (b) lépcsőfokok terjedése (végigfolyása a felületen).

Vannak különleges esetek, amikor a rétegnövekedés eltér a rétegről rétegre történő folyamattól. Ez akkor jöhet létre, amikor különböző felületi energiákkal rendelkező anyagokat szeretnénk kombinálni. Egy általános szabály előre megadhatja a kialakuló növekedési módot a γ felületi energiákon keresztül, ahol γ_{sv} a hordozó–határfelület, γ_v a réteg–vákuum, γ_s pedig a hordozó–réteg felületi energiája. A rétegről rétegre növekedés akkor következhet be, ha a réteg csökkenti, vagy konstans értéken tartja a rétegek közötti energiát, azaz $\gamma_v + \gamma_s \leq \gamma_{sv}$. Háromdimenziós (3D) szigetek pedig akkor alakulnak ki, ha a réteg minimalizálja réteg–vákuum és réteg–hordozó határfelületeket, azaz $\gamma_v + \gamma_s > \gamma_{sv}$. Számos 3D szigetkialítási példa megfigyelése vált lehetővé az elmúlt évek során.

8.3. Rácsillesztetlen heteroepitaxia

Lehetséges rácsillesztetlen rétegeket vékony, rácshibamentes vastagságban előállítani, de a létrejött feszített rétegek sáv szerkezete lényeges eltéréseket mutat a tömbanyagokéhoz képest. Az $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ – GaAs , $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ – InP és $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ – Si rendszerek az utóbbi évek kutatásának és fejlesztésének is a középpontjába kerültek.

A csúcsmínőségű epitaxiális rétegeknek megfelelő maximálisan mechanikai feszültséget és rétegvastagságot az illesztési kristályhibák létrejötte és a növesztett réteg felületének atomi szintű érdessé válása korlátozza. A mechanikai feszültség illesztési kristályhibák létrejöttén keresztül felszabadulása széleskörben tanulmányozott. A kritikus vastagság (h_c) az a vastagság, mely felett diszlokációk jönnek létre a növesztett struktúrában. A rétegleválasztás vonatkozó lépései a 8.2. ábrán láthatóak, mely végén illesztési hiba jön létre, mellyel a belső mechanikai feszültség felszabadul. Az ilyen jellegű kristályhibák transzmissziós mikroszkóppal (TEM) figyelhetők meg a hordozó–réteg határfelületeken. Általánosan megállapítható, hogy h_c csökken a különféle anyagkombinációkra a növekvő illesztetlenséggel (f), azaz a rácsállandók különbségével.



8.2. ábra: Rácsillesztetlen anyagok rétegleválasztásának kezdeti fázisai.

Háromféle alapelv létezik a h_c -nek f -től való függésének meghatározására. Matthews és Blakeslee a mechanikai feszültséggel rendelkező réteg energiáját egy olyan réteg energiájához hasonlította, mely illesztési diszlokáció kialakulásán keresztül feszültségmentessé vált. Ahogy megadták, egy kritikus vastagság létezett azon a határon is túl, ahol a feszültségmentessé vált struktúra energetikailag kedvező volt az alábbiak szerint:

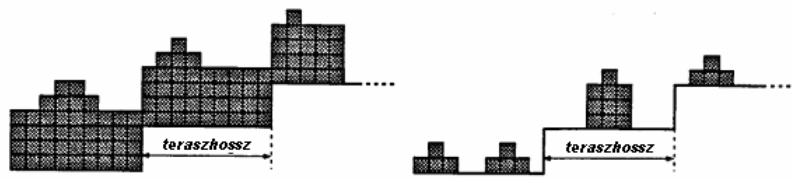
A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (8.1)$$

ahol b a Burgers-vektor, ν a Poisson-szám, λ adja meg a szöveget a csúszási irány és a réteg síkja között, és α a szög a diszlokációs vonal és Burgers-vektora között. Dodson és Tsao olyan modellt dolgozott ki, amelyik magába foglalta a diszlokációk mozgásának kinetikáját a h_c kritikus rétegvastagság meghatározásába. Ez az utóbbi modell ad magyarázatot arra, a megfigyelésre, hogy koherens belső feszültséggel rendelkező rétegek érhetőek el a kritikus rétegvastagságnál nagyobb rétegvastagság esetén is, mint amit az egyensúlyi modellek jeleznek. A modell tanulsága abban nyilvánul meg, hogy a diszlokációk kinetikája korlátozza a relaxációt – azaz a rétegek belső feszültségének diszlokációk kialakulásán keresztül történő felszabadulását. A 0,02-0,03 feletti f értékek egy átmeneti tartományt jellemeznek a rétegről rétegre növekedésből a háromdimenziós (3D) szigetnövekedésbe bizonyos kritikus rétegvastagságoknál. Ez a mechanizmus az úgynevezett Stranski–Krastanov növekedési mód.

8.4. Nagy strukturális rácsillesztetlenség

Néhány technológiai fontossággal bíró heteroepitaxiális rendszer különösen nagy rácsillesztetlenséggel rendelkezik. Egy tipikus példa erre GaAs növesztése Si-on, ahol a rétegnövekedést nagy kristályhiba-sűrűség jellemzi, csavardiszlokációkkal, kisszögű szemcsehatárokkal, illesztési hibákkal, iker és ellenfázisú térrészekkel. Az ilyen rétegek Stransky–Krastanov mechanizmussal növekednek, ahogy az a 8.3.a. ábrán is látható. A kialakuló réteg rosszul fedi a hordozót, és felülete is érdekessé válik. Bizonyos esetekben a háromdimenziós szigetek kialakulás megelőzhető idegen atomoknak kisenergiájú ionbesugárással történő felületre juttatásával, mellyel a 3D-szigetek feltörhetők a növesztés közben. Hatékony módszer az úgynevezett rácsközi áthidaló rétegek („spacer” vagy „Übergitter Schicht”) alkalmazása is, melyek növesztésével a két különböző rácsállandójú réteg között kialakuló belső feszültség az átmeneti rétegben oszlatható szét. Folyamatos háromdimenziós szigetek kialakulása jöhet létre bizonyos különleges esetekben mindennemű vékony köztes réteg kialakulása nélkül, mely az úgynevezett Volmer–Weber növekedési mód a 8.3.b. ábrán illusztrálva.



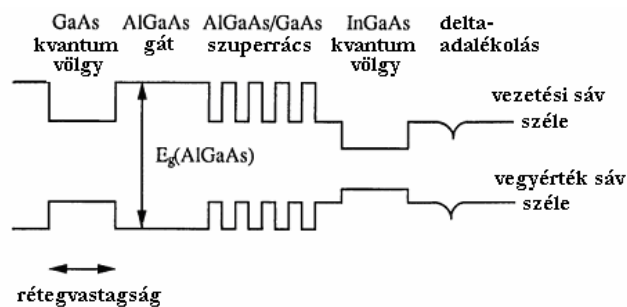
a: Stransky–Krastanov növekedési mód b: Volmer–Weber növekedési mód

8.3. ábra: Rétegnövekedési módok nagy strukturális rácsillesztetlenség esetén.

8.5. Tiltott sávok és sávszerkezetek technológiái

Az utóbbi évek hatalmassá fejlődött anyagválasztéka a széles skálájú tiltott sáv szélességekkel lehetővé tette, hogy szintetizálhassunk különféle félvezető heterostrukturákat. Ahogy azt a 8.1. ábra is illusztrálja, egyszerűen választhatunk ki rácsillesztett anyagokat különféle tiltott sáv szélességekkel, hogy létrehozhassunk heteroátmeneteket, kvantumvölgyeket vagy szuperrácsokat. De van egy még nyilvánvalóbb módszer is, hogy egy tet-szöleges sáv szerkezetet tervezzünk. Egyszerűen csak a vegyület-félvezetők ötvöző anyagainak az arányát kell megváltoztatni a korábban már ismert-tett szabályok szerint, ahogy az a 8.4. ábrán is látható. Fontos megjegyezni, hogy az összetétel anyagon belüli térbeli megváltoztatásával egy belső elektromos térnek megfelelő gradiens jön létre a növesztett félvezetőben. Mivel a vezetési és vegyértéksávoknak különböző a térbeli megváltozása, ezért az elektronok és lyukak által érzékelt tér nem ugyanolyan.

Sok biner, terner és kvaterner vegyület-félvezető anyag és heteroátmenet kerül megtervezésre és kialakításra napjainkban. Ezek az új anyag strukturák olyan elektronikai és optikai tulajdonságokat mutatnak, melyek az eredeti természetes alapanyagokban nem fellelhetők. A fejlett anyagtechnológiai tervezés (material engineering) és folyamattechnológiák olyan újszerű eszközök megvalósításához vezettek, mint a MODFET, a multi-kvantumvölgy (Multi-Quantum-Well – MQW) lézer és a kvantum-zsinór (Quantum Wire – QWI) lézer.



8.4. ábra: Technológiailag tervezett és kialakított tiltott sévszélességekkel létrehozott kvantumvölgyek, potenciálgátak, szuperrácsok, delta-adalékolás és különféle vezetési és vegyértéksáv görbületek.

9. Fém-organikus gőzfázisú epitaxia

9.1. Bevezetés

III-V vegyület-félvezetők első fém-organikus és hidrid forrásanyagokból történő epitaxiális növesztése InP formájában valósult meg trimetil-indium (TMIn) és foszfin (PH_3) felhasználásával zárt csőrendszeren belül. A fém-organikus kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition – MOCVD) elnevezés Manasevit nevéhez fűződik, aki 1969-ben kidolgozta a különféle vegyület-félvezetők gőzfázisú rétegleválasztását.

A fém-organikus gőzfázisú epitaxia (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy - MOVPE), mely kifejezés az MOCVD-nek felel meg, rendkívüli gyorsasággal fejlődött, és napjainkra az elektronikai és optikai eszközök előállításának meghatározó technikájává vált. A különféle elnevezések, mint OMVPE (organo-metallic vapour phase epitaxy), MOCVD (metal-organic chemical vapour deposition), vagy OMCVD (organo-metallic chemical vapour deposition) – ugyanazt a technikát jelölik, ahol a hordozó forró gázvegyületek hatásának van kitéve, mely eredményeképpen a hordozón a hordozó kristályszerkezetének megfelelő szilárd fázisú réteg rakódik le. Az MOVPE napjaink félvezető-kutatásának és fejlesztésének egyik legfontosabb területe. (A megnevezés szempontjából érdekességként megemlíthető, hogy hagyományosan az ipari alkalmazások inkább a CVD kifejezést, a kutatás-fejlesztés pedig inkább a VPE jelölést alkalmazza a technikára.)

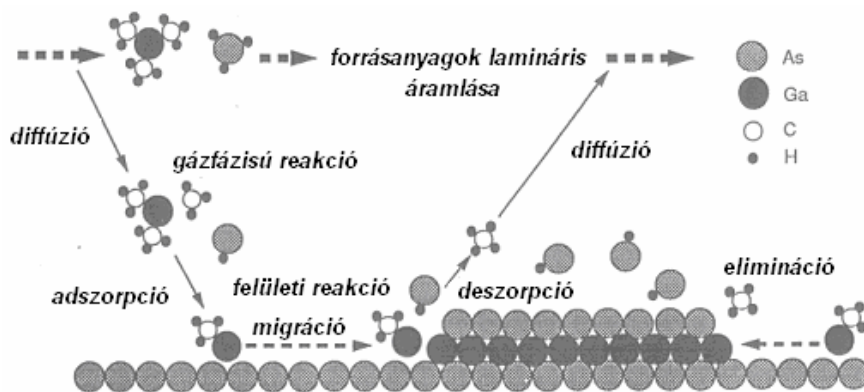
9.2. A MOVPE jellemzői

A kémiai gőzfázisú rétegleválasztás során a gőzfázisból kémiai reakciók révén egy vékony réteg kerül a hordozóra leválasztásra. Reaktív molekulák, melyek a leválasztani kívánt anyag molekuláit tartalmazzák, egy hordozógáz segítségével (egy inert, nem reagáló hordozógázba keverve) jutnak a reakciókamrába. A reakciókamra egy paramétereiben jól kontrollált térrész, melyben a hordozólapkák kerülnek elhelyezésre, melyeken a rétegleválasztódás fog végbemenni. A számos kémiai reakció teszi ezt a technikát eltérővé a fizikai rétegleválasztási módszerektől, mint a szublimáció, vagy a vákuumpárolgatótechnikák. A kémiai reakciókhoz szükséges energia termikus energiaként áll rendelkezésre, de egyéb CVD technikák is kifejlesztésre kerültek, mint a foto-CVD (vagy PCVD), a plazmá-

val segített CVD (plasma enhanced CVD - PECVD). (A Jegyzet a továbbiakban a termikus CVD folyamatokra fog korlátozódni.) A leválasztott vékony réteg növekedése sokrétű felületi reakciókon keresztül valósul meg. Számos lépés általánosan előfordul kémiai gőzfázisú rétegleválasztásnál, melyeket a 9.1. ábra illusztrál. A legfontosabb lépések a következők:

- 1. Reagensek áramlási és diffúziós transzportfolyamatai a reaktor (reakciókamra) bemenetétől a reakciótérbe (a reaktorkamrán belül).*
- 2. Kémiai reakciók a gázfázisban, melyek új köztes reagenseket és melléktermékeket eredményeznek.*
- 3. Reagensek és köztes reagensek áramlási és diffúziós transzportfolyamatai a hordozó felületére.*
- 4. Reagensek és köztes reagensek adszorpciója és kemoszorpciója a hordozó felületén.*
- 5. Adszorbeált részecskék diffúziója (migráció) a felületen.*
- 6. Felület által katalizált heterogén felületi reakciók, melyek szilárd kristályos réteg kialakulásához vezetnek.*
- 7. Reakciótermékek deszorpciója a felületről.*
- 8. Gáz halmazállapotú reakciótermékek diffúziós transzportfolyamatai a hordozó felületéről.*
- 9. Reakciótermékek áramlási és/vagy diffúziós transzportfolyamatai a reakciótérből a reaktorban.*

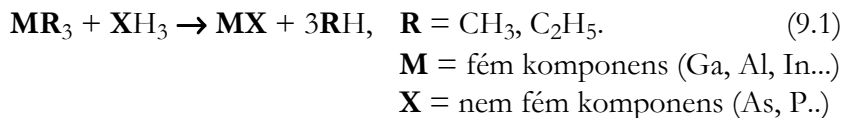
Minden CVD (vagy VPE) folyamatban egy kezdőállapotból (kezdeti reagens gázok) egy másik állapotba (szilárd fázisú végállapot és gázfázisú reakciótermékek) jutunk. A gyakorlatban ezt egy technológiailag megfelelő időtartamon belül kell elérni úgy, hogy az átalakult anyag mennyisége a meghatározó a folyamatban. Ezt az átalakult anyagmennyiséget kémiai kinetika és anyagszállítás határozza meg. A reaktorban lévő gázkeverék általánosan nincs termodinamikai egyensúlyban.



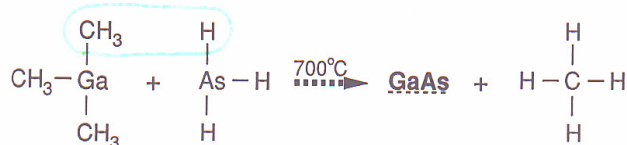
9.1. ábra: MOVPE (vagy MOCVD) folyamatának alapvető lépései. A számokkal jelzett folyamatok az előző oldalon kerülnek ismertetésre.

9.3. A MOVPE fontosabb folyamatai

Vegyület-félvezetők MOVPE rétegnövesztése egy úgynevezett hidegfalú kémiai rétegleválástási folyamat. A folyamat alapját egy III-as csoportú fématomot tartalmazó fém-organikus vegyületnek (pl. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, azaz trimetil-gallium, TMGa, vagy $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, azaz trietil-gallium, TEGa) egy az V-ös csoport atomját tartalmazó hidriddel (pl. AsH_3 , azaz arzin, PH_3 , azaz foszfin) történő reakciója jelenti. Tehát a III-V vegyület-félvezetők előállítása esetén a következő általánosan is leírható reakció megy végbe:

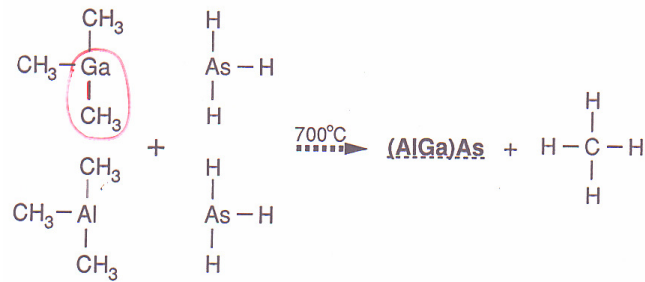


Most egy példán keresztül ismerkedjünk meg az egyik leggyakoribb reakcióval, mely GaAs és $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ rétegnövesztése során megy végbe:

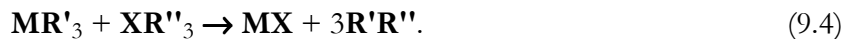


A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

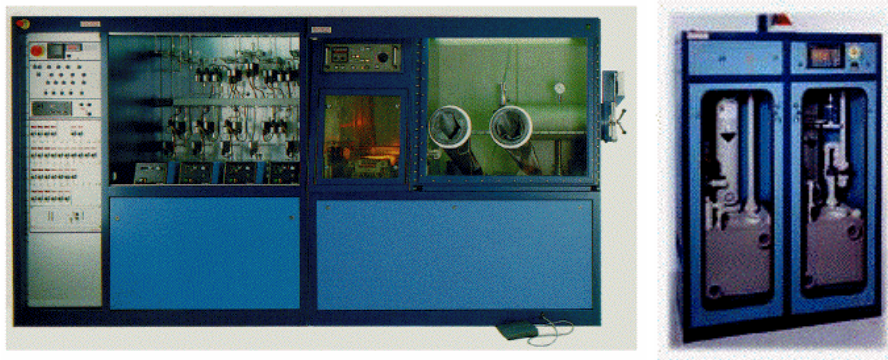
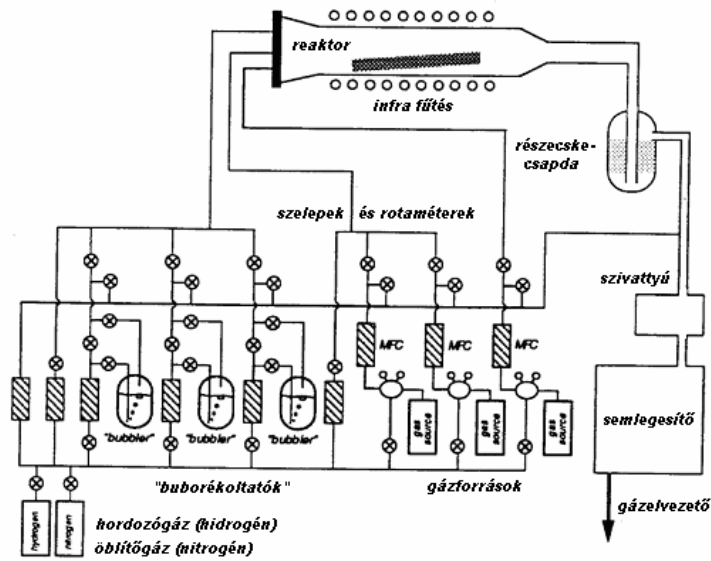
vagy



A *fém-organikus komponensek* szobahőmérséklet környékén általában nagy parciális gáznyomással rendelkező folyadékok. Minden fontos paraméter, mint az olvadáspont, forráspont és gáznyomások ismertek a leggyakrabban használt komponensekre. A fém-organikus komponensek szállíthatók *összeadódó komponensek (addukt komplexek)* formájában is mint fém-alkil és organikus V-ös csoportú komponens, mint például $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ (trimetil-arzin, TMAs) és $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (trimetil-amin), az alábbi általános egyenlettel leírható reakciót eredményezve a kristályos III-V vegyület-félvezető kialakulására:



Az *V-ös csoportú hidridek* általában erősen mérgező gázok. A rétegnövesztési környezet fém-organikus forrásanyagok és hidridek hordozógázban (rendszerint H_2 vagy N_2) gondosan elegyített keverékéből áll. Mivel rendkívül sokféle gáz található a gázadagoló rendszerben, ezért rendkívül bonyolult a pontosan meghatározott összetételű gázkeverék, gázáram, gáznyomás és hőmérséklet szabályozása. Egy MOVPE berendezés gázrendszere látható a 9.2. ábrán:



9.2. ábra: MOVPE rendszer és felül gázrendszerének vázlata.

A gázrendszer tartalmazza hőmérsékletellenőrzött hófürdőkből álló fém-organikus forrásokat, melyek a fém-organikus forrásokat egy meghatározott hőmérsékleten tartja, mellyel parciális nyomásuk állandó értéket vehet fel. A "buborékolatós" (bubbler) és a csatlakozó gázvezetékek a 9.3. ábrán láthatók. Mivel a fém-organikus forrásanyagok általában folyékonnyak, a hordozógáz ezen a folyadékon kerül átbuborékolatásra. A hordozógáz fém-organikus forráson keresztül történő átáramoltatása egy elektronikus rotaméter (MFC) segítségével történik. Mind a fém-organikus komponens parciális nyomása (P_{mo}), mind pedig a forrás teljes nyomása (P_l) mérésre kerül. A forrást elhagyó forrásanyag gázárama (F_{mo}) a bejövő

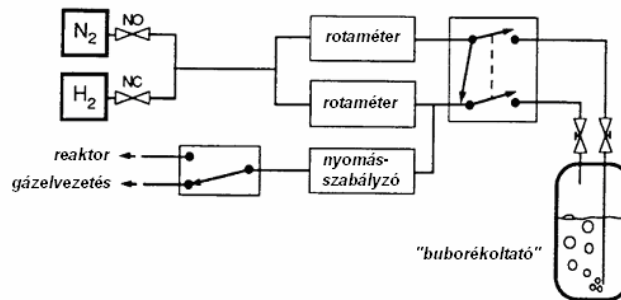
A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

hordozógáz áramán (F_{cg}) és a forrás össznyomásán keresztül határozható meg az alábbi egyenlet szerint:

$$F_{m0} / F_{cg} = \beta / (1 - \beta) \quad \text{ahol } \beta = P_{m0} / P_t . \quad (9.5)$$

Az össznyomásnak a forráson nagyobbak kell lennie mint P_{m0} , hogy megelőzze a forrás esetleges forrását. A hordozógáz áramának viszont megfelelően alacsonynak kell lenni ahhoz, hogy a buborékolató kimenete egyensúlyba kerüljön a forrásanyaggal. A gázrendszerben vagy a reaktor közelében a reaktív folyamatgázok további hígításra, keverésre kerülnek, majd ezután juthatnak be a reaktorba.

Általában rozsdamentes, hegesztéssel csatlakoztatott gázvezetéseket alkalmaznak kizárólag vákuumtechnikai fém-fém tömítésekkel. Az éles összetételi átmeneteket és adalékolásokat tartalmazó félvezető-struktúrák növesztése kapcsolóelemek és gázvezetések alkalmazását igényli. A hordozógáz a folyamat során végig keresztülhalad a fém-organikus forráson, és a kikerülő (bypass) vagy elvezető (vent) irányok között kapcsolva érheti el adott esetben a reaktort, ahogy az a 9.3. ábrán is látható.

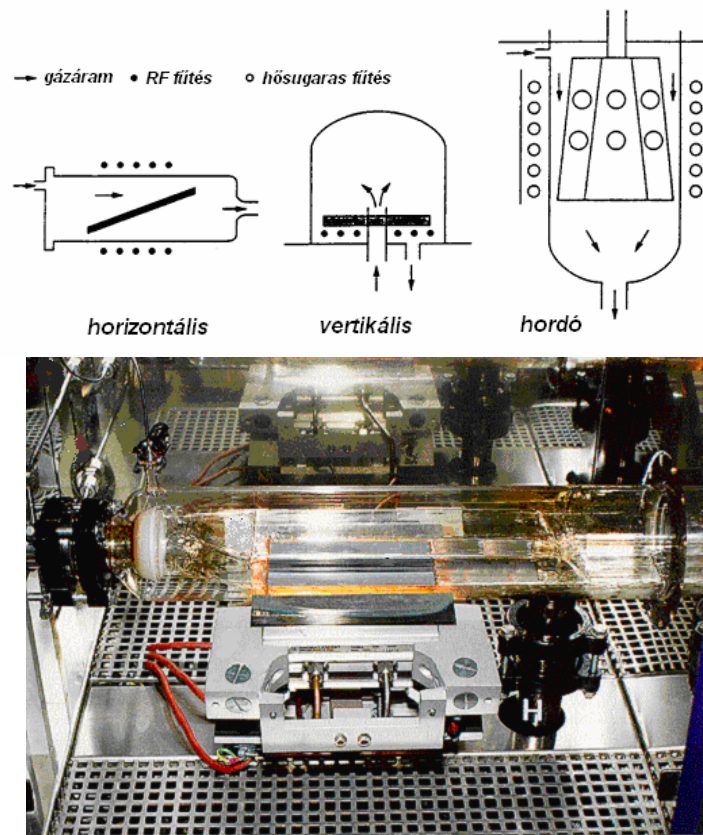


9.3. ábra: Fém-organikus forrás kialakítása.

Az ilyen forrásrendszerek azt követelik meg, hogy a nyomás a forrás egészén állandó legyen a rétegnövesztési folyamat egészén, leszorítva a nyomásingadozásokat a gázvezetés és az aktív gázvonalak között 1 Torr alá. A megfelelő gázkeverék előállítás után a gázok a reaktorba kerülnek bevezetésre.

Néhány szokványos VPE reaktortípus látható a 9.4. ábrán. Alapvetően 3 fő típus létezik: vertikális (függőleges), horizontális (vízszintes) vagy hordó reaktorok. A fő különbség a vertikális és a másik két típusú reaktor között a gázáram és a hordozó egymáshoz viszonyított helyzete. Míg a reaktorba beérkező gázáram a vertikális reaktorban merőleges a hordozó

felületére, addig a két utóbbi reaktor esetén tangenciális a gázáram a hordozóra. A vertikális reaktort általában kísérleti berendezésként alkalmaz-
 zák, mivel a hordozókapacitása mindössze egy hordozó. A horizontális reaktorok sokhordozós kapacitása van, valamint kialakításának viszonyla-
 gos egyszerűsége kísérletezést és kisseriás gyártást is lehetővé tesz. A hordó elrendezésű reaktorok kialakítása teszi lehetővé a nagyipari gyártást
 a kereskedelemben is kapható félvezető alapú eszközökhöz és készülékek-
 hez. Az ilyen reaktorok rendszerint 5 - 20 (legalább 2" átmérőjű) hordozó-
 szelet befogadására is képesek. Valamennyi előbb említett rendszerben a
 gázok olyan hordozókon haladnak keresztül, melyek induktív csatolású
 rádiófrekvenciás fűtéssel ellátott grafit vagy szilícium-karbid (SiC) hordozó-
 tartóval (szelettartóval) rendelkeznek.

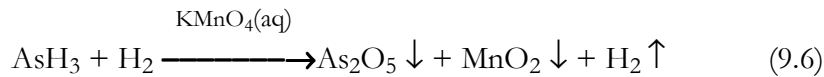


9.4. ábra: Különbéféle MOVPE reaktortípusok és alul egy horizontális reaktor fényképe.

A reaktorok alacsonynyomású működését rendszerint mechanikus szivattyúk biztosítják. A rendszer kivezetése még tartalmazhat mérgező

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

anyagokat, melyek nem kerültek felhasználásra a növesztési folyamatok során. Ezeket az anyagokat mindenképpen kezelni kell valamilyen formában, hogy eltávolíthassuk őket a környezetbe jutó anyagok közül. Ez különösen vonatkozik a rendkívül mérgező arzinra (AsH_3) és foszfinra (PH_3). Aktív szén alapú gázsemlegesítők vagy pirolízis-kemencék alkalmazása gyakori ilyen célokra. Környezetvédelmi szempontból különösen fontos egy példa bemutatása különös tekintettel a fokhagymához hasonló szagú arzin mérgező tulajdonságaira, mely korábban harci gázként történő alkalmazását is lehetővé tette az első világháború során:



A mérgező gázok detektálása különös fontossággal bír a MOVPE reaktorok működtetésénél. Napjainkban szinte minden III-V rétegnövesztő rendszer használ mérgező vagy gyúlékony anyagokat, melyek gyors és pontos detektálása elengedhetetlen a biztonságos ipari működés szempontjából. Elsősorban AsH_3 és PH_3 detektorok alkalmazása fontos, de a hidrogéndetektorok is alapvető fontossággal rendelkeznek, mivel segítségükkel lehet a legkönnyebben felfedni a rendszerek esetleges tömítetlenségét.

A műszaki részletek rövid tanulmányozása után érdemes néhány pillantást vetni a kémiai gőzfázisú rétegleválasztás – és ezen belül is az MOVPE – rétegnövekedési mechanizmusaira és magára a rétegnövekedés folyamatára.

9.4. Rétegnövekedés mechanizmusa és folyamata

Ahogy az már korábban említésre került, a kristályos réteg növesztése során a folyamatok alapvetően két részre oszthatók: *termodinamikai* és *kinetikai*. A termodinamika határozza meg a hajtóerőt az egész folyamat számára, míg a kinetika határozza meg a különféle folyamatok lezajlásának mértékét. *Hidrodinamika* és *anyagok transzportfolyamatai* vezérlik az anyagoknak a növekedési szilárd/gáz határfelülethez történő szállítását. A gőzfázisú kémia reakciók és a rétegnövekedésnél létrejövő reakciók kulcsfontossággal bírnak. Például fontos paraméter a hordozó hőmérséklete vagy a forrásanyagok áramának mértéke, melyek nagymértékben befolyásolják a növekedési sebességet.

9.4.1. A rétegnövekedés termodinamikája

A *termodinamika* kulcsfontosságú a kristálynövesztésben és a folyamattechnológiában. A MOVPE folyamatban szilárd-gáz kölcsönhatások és egyensúly vezérlik rétegnövesztési folyamat körülményeit és az anyagstabilitást. A biner MX kialakulásának reakcióhője megfelel egy szilárd fém és a gázfázisú anion részecskék reakciójának az alábbiak szerint:



Általánosságban a létrejött vegyület termodinamikai stabilitása csökken az alkotó fém vagy anion részek atomszámának növekedésével. A növekvő atomi méret természetesen a biner vegyület rácsállandójának növekedésében is tükröződik.

A III-V vegyületek jellemzője a nagy nyomás, mivel a P, As, Sb önmagában is viszonylag nagy nyomással rendelkeznek szobahőmérsékleten. A termikus egyensúly a gáz és szilárd fázisok között megkívánja, hogy a vegyületnek mind a fém, mind pedig az anion komponense jelen legyen a gázfázisban. Például GaAs esetén nagy hőmérsékleteken egy megfelelő gázkörnyezet biztosítása szükséges, mely ezeket a komponenseket tartalmazza annak érdekében, hogy nehegy a GaAs termikus lebomlása jöhessen létre. A fém és anion komponensek megfelelő parciális nyomástartományait az alábbiak szerint határozhatjuk meg a GaAs példáján keresztül:



A Ga és As_2 parciális nyomásainak GaAs-del egyensúlyban történő figyelembe vétele nem elég, azon túl még figyelembe kell venni az egyensúlyt a folyékony és gázfázisú Ga között is:



A Ga és As_2 parciális nyomásai GaAs-en így aztán a következőképpen határozhatók meg:

$$P_{Ga}P_{As_2}^{1/2}/a_{GaAs} = \exp[-(\Delta G_f - \Delta G_p) / RT], \quad (9.10)$$

ahol a_{GaAs} a GaAs aktivitása 1-nek véve, ΔG_f és ΔG_p a Gibbs szabad energiák a 9.8. és 9.9. egyenletekkel leírt folyamatok során. Ga és As parciális nyomásoknak van egy egész tartománya, melyben egyensúly van GaAs-del anélkül, hogy egyéb fázisok jönnének létre mint Ga(f) és As(sz). Az V-ös csoportú elemek a gázfázisban monomer, dimer és tetramer for-

mában (pl. As, As₂ és As₄) formában találhatók meg. A gázfázisú hőmérséklet határozza meg ezeknek az alkotórészeknek a viszonylagos koncentrációját. Alacsonyabb hőmérsékleteken a tetramer forma dominál, míg magasabb hőmérsékleteken a dimer forma általános. A szilárd-gáz fázisok egyensúlyának teljes termodinamikai leírása fogja meghatározni a relatív parciális nyomásait az ilyen alkotórészeknek.

Két különleges része figyelhető meg ennek a fázisstabilitási tartománynak. A Ga-gazdag tartományban az elemi Ga gőznyomása a GaAs-en nagyon közel van P_{Ga} -hoz egy minimális As nyomással (As + As₂ + As₄). Az előbbinek megfelelően az As-gazdag tartományban a teljes As parciális nyomás közel van a magas As nyomáshoz egyensúlyban az elemi As-nal az adott hőmérsékleten, minimális P_{Ga} mellett. A kristálynövesztési környezetnek a kristály alkotóelemeinek parciális nyomását kell biztosítani ezeken a tartományokon belül. Többlet vagy túltelítés azonban szükséges a gázfázisban a növekedéshez:

$$P_{Ga}^0 P_{As_2}^0 > P_{Ga} P_{As_2} \quad (9.11)$$

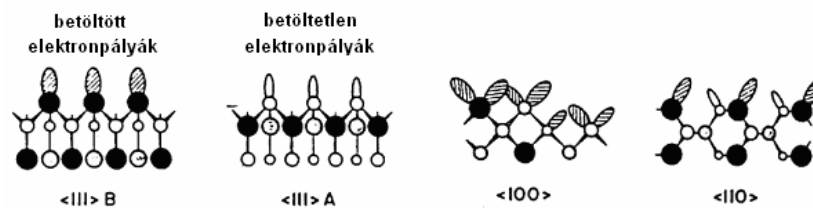
ahol a felső jellel ellátott nyomások jelölik a pillanatnyi nyomást a rétegnövesztési környezetben.

9.4.2. Felületi tulajdonságok

A MOVPE rétegnövesztésre befolyással vannak mind a gázfázisú reakciók, mind pedig a növesztett felületen létrejövő reakciók. A megfelelő felületi részek természete és száma vezérli a növekedési sebességet, kémiai összetételt és a szennyezőatomok beépülését.

A legtöbb vegyület-félvezetőre jellemző cinkblende rácsszerkezet esetén sokféle felületi struktúra jöhet létre. Az adott felület legszemléletesebb képét úgy kaphatjuk, hogy a kristályt egy meghatározott kristálytani felület mentén elvágjuk. Ilyen szemléletes felületi példák láthatók a 9.5. ábrán az (111)A, (111)B, (110) és (100) felületekre vonatkozóan. Minden egyes ilyen illusztrált esetben a felületi atomok mint adszorpciós és felületi katalizált reakcióközpontok válnak aktívvá.

A különféle kristálytani felületstruktúrák vizsgálata reflexiós nagyenergiájú elektrondiffrakcióval (Reflection High-Energy Electron Diffraction – RHEED) lehetséges molekulásugaras epitaxia (Molecular Beam Epitaxial – MBE) rétegnövesztés során – ultra-nagy vákuum alkalmazásával az MBE reaktoron belül. (Hasonló vizsgálat természetesen nem lehetséges kémiai gőzfázisú rétegleválasztás során.)

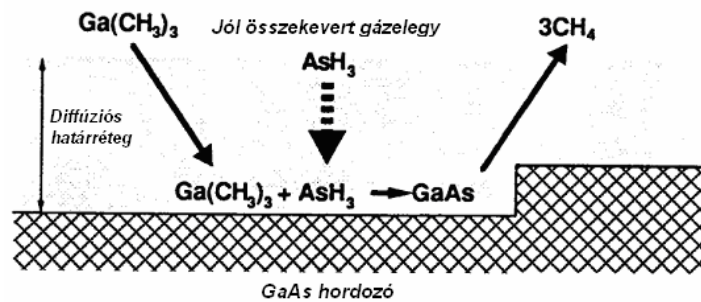


9.5. ábra: Különféle atomi rétegek keresztmetszete.

Az epitaxiálisan növesztett rétegek atomi simasággal rendelkeznek. Egy durvább felületi morfológia megjelenése GaAs MOVPE növesztése esetén hidrokarbon radikálisok bizonyos felületi részekhez történő kötődésével magyarázható, mely a kétdimenziós lépcsőszerű rétegnövekedést gátolhatja.

9.4.3. Kinetika – Gázfázisú és felületi reakciók

A rétegnövekedési folyamat egy egyszerűsített illusztrációja látható a 9.6. ábrán, mely egyben a 9.1. ábra és a 9.2. egyenlet egyszerűsítése is a GaAs példáján keresztül. A rétegnövekedési környezet rendszerint egy V-ös csoportú túlsúllyal rendelkezik a fém-alkilekkel szemben. Számos lépésnek kell megtörténnie, hogy a 9.1. ábrán illusztrált rétegnövekedés létrejöhessen. A leírt folyamat leglassúbb lépése lesz a rétegnövekedést korlátozó lépés. A hordozó hőmérséklete a fém-alkil komponensek pirolízis hőmérsékleténél magasabb értéken van tartva, így biztosítva a komponensek (forrásanyagok) gyors hőbomlását a rétegnövesztési felületnél. A rétegnövekedési sebességet így a III-as csoportú reagenseknek a rétegnövesztési felületre irányuló transzportfolyamatai határozzák meg. Míg a rétegnövekedési sebességet a reagensek felülethez történő transzportja határozza meg, addig a felületi és gázfázisú reakciók befolyásolják a kialakult réteg anyagtulajdonságait. A legegyszerűbb, a 9.2. egyenlet által leírt reakció valójában 60-féle gázfázisú és 19 felületi reagenst foglal magába legalább 232 gázfázisú és 115 felületi reakción keresztül.



9.6. ábra: A növesztett réteg felületének közelében lejátszódó folyamatok.

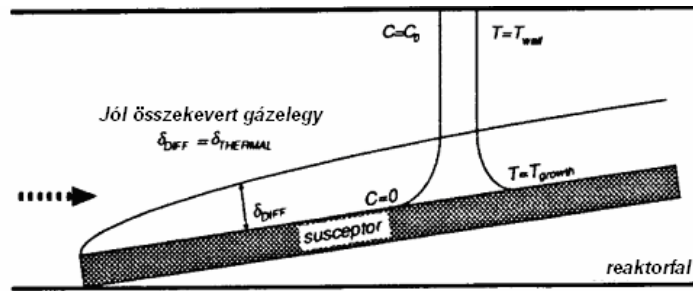
9.5. Transzportfolyamatok

A MOVPE reaktoron belüli folyamatok környezete meglehetősen összetett. A rétegnövekedés egymással kölcsönhatásban lévő összetett gázáramlási, kémiai és termikus rendszerek révén jön létre. Nagyon sok erőfeszítés történt annak érdekében, hogy valamely olyan egyszerűsített modellt lehessen létrehozni a MOVPE rendszerekre, mely még az előbb említett kölcsönhatásokat tartalmazza. A következőkben csak rövid alapelvek ismertetése történik a MOVPE reaktor összetett gázáramlási, kémiai és termikus rendszerjellemzőire vonatkozóan.

9.5.1. Tömeg- és hőszállítás

Tömeg- és hőszállítás a reaktorban többféle mechanizmussal is létrejöhethet: diffúzió, kényszerített- és hővezetés. Turbulencia és hővezetés hiányában *diffúziós folyamatok* dominálnak a transzportfolyamatokban a rétegnövesztési régióban. A gázfázisú tömeg- és hődiffúziós együtthatók hasonlóak és ugyanazon módon fejezhetőek ki. A korábbiaknak megfelelően, a rétegnövekedési sebességet a fém-alkil komponensek növekedési felülethez történő áramlása határozza meg. Megfelelő egyenletes eloszlású növekedéshez ennek az áramnak állandónak kell lennie az egész növesztési felületen. A tömegszállítás egy úgynevezett *diffúziós határréteg* kialakulásával írható le, melyen a reagensek koncentrációja a kezdeti koncentrációról egy növekedési felületi csökkentett koncentrációra változik. Ez a diffúziós határréteg (δ_{DIFF}) a gázáram irányában a hely függvénye, ahogy az a 9.7. ábrán is látható. A leválasztási régió belépő élénél a reagensek felhasználása a rétegnövesztési felületnél elkezd kiüríteni a gázfázist. A rétegnövekedési felület feletti gázrégió, mely fölött a kiürítés létrejön, úgy növekszik, ahogy a gáz a fűtött hordozó felett áramlik. Annak érdekében, hogy a ré-

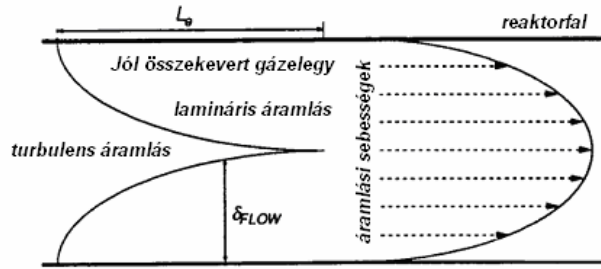
tegnövekedés mindenütt azonos legyen még egy nagy hordozó esetén a horizontális reaktorokban, a reaktor keresztmetszete a gázáram irányában csökkentésre kerül – például a hordozótartó megdöntésével, ahogy ez a 9.7. ábrán is látható. A megdöntött hordozótartó megnöveli a gázáram sebességét, mellyel megváltozik a diffúziós határreteg és a gázfázisú kiürítés.



9.7. ábra: A rétegnövesztés esetén kialakuló gázfázisú kiürítés és a diffúziós határreteg.

9.5.2. Gázáramlás

A reaktoron belüli *gázáramlásnak* döntő jelentősége van a kialakuló réteg tulajdonságainak homogenitására és rétegnövesztési hatékonyságára. A legtöbb reaktor úgy kerül kialakulásra, hogy elkerülje, vagy minimalizálja a turbulens gázáramlást a rétegleválasztási felület közelében. Turbulens gázáramlás azonban a reaktorbemenetnél (ahol a reagensek a reaktorba bevezetésre kerülnek) összekeveri és homogenizálja a gázáramlást. Ha viszont turbulens gázáramlás alakul ki a rétegleválasztási felületnél, az a növesztési környezet helyi változásaihoz vezethet a hordozó felülete mentén. A gázsebesség helyi változásai és növekedési zónából származó gázáramok újra lefelé mozgó áramlásba jutása egyenetlen anyagtulajdonságok, növekedési sebesség és anyagösszetétel-ingadozás kialakulásához vezet a hordozó felületén, és megnövekszik a hirtelen összetételi és adalékolási határfelületek kialakulása is. A legtöbb reaktor úgy kerül megvalósításra, hogy minimalizálja a turbulencia megjelenését lamináris áramlási profil kialakításával a reaktorcsőben. A kívánt lamináris áramlási profil alakul ki a reaktor falainál lamináris gázáramlási határreteg létrejöttén keresztül, ahogy ez a 9.8. ábrán is látható. Az L_e belépési hosszban kialakuló lamináris áramlási profil kialakulása után az áramlási sebesség vonalai mind egyirányúak a reaktorral, ahogy a vonatkozó ábrán is látható.

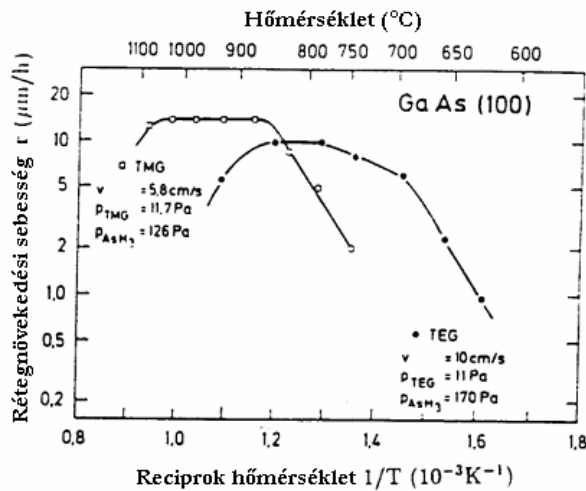


9.8. ábra: MOVPE reaktor lamináris gázáramlási profilja.

9.5.3. Rétegnövekedési sebesség

A már szokványosnak tekintett példánkban, GaAs egykristályos réteg növekedésénél $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ és AsH_3 forrásanyagok felhasználásával ipari szempontból is nagy növesztési hatékonyság érhető el. Ezzel szemben InP hasonló növesztése esetén polimerek kialakulása is létrejön $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ és PH_3 alkalmazása esetén, mellyel a növesztési hatékonyság csökken. Ez utóbbi folyamat még számos rétegnövesztési körülmény mellett a reaktorgeometriára is nagyon érzékeny.

Azonban a rétegnövesztési hőmérséklet (T_{gr}) hatásai eddig még nem kerültek megemlítésre. Ahogy az a 9.9. ábrán két különféle Ga forrásanyagra is látható, három jól elkülöníthető hőmérsékleti tartomány határozható meg a GaAs növekedésére vonatkozóan. Nagyon nagy és nagyon kis hőmérsékleteken a rétegnövekedési sebesség hőmérsékletfüggése jellemző.



A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

9.9. ábra: GaAs rétegnövesztési sebessége a növesztési hőmérséklet függvényében trimetil-gallium (TMG) illetve trietil-gallium (TEG) alkalmazásával mindkét esetben arzin felhasználásával (AsH_3).

- *Alacsony hőmérsékleti tartomány* rendszerint nem alkalmazott MOPVPE rétegnövesztési folyamatok során. Ebben a tartományban a korlátozó tényező a reagensek alacsony mértékű termikus bomlása a rétegnövesztési felületen. Alacsony T_{gr} rétegnövesztési hőmérséklet esetén a rétegnövesztési sebesség arányos a gázfázis fém-alkil koncentrációjával.
- *Magas hőmérsékleti tartományban* szintén erős a hőmérsékletfüggés. A hőmérsékletet megnövelve azonban a rétegnövesztési sebesség csökken több okból is kifolyólag, mint a gázfázis kiürülése a hordozó felett, Ga deszorpciója a növesztett rétegből vagy a nem elhanyagolható Ga gáznyomás a GaAs felett.
- *Hőmérsékleti középtartomány* alkalmazott a MOVPE rétegnövesztési folyamatokra. Itt a rétegnövekedési sebességnek csak nagyon gyenge a függése a növesztési hőmérséklettől. A rétegnövesztési sebesség független az $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ aránytól $V/\text{III} \gg 1$ esetén (fontos tényező ipari gyártási folyamatoknál és laboratóriumi munka során), de arányos $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ gázfázisú koncentrációjával. A rétegnövesztési sebességet ebben a tartományban a reagenseknek a rétegnövesztési felülethez történő szállítása (transzportfolyamat) korlátozza.

9.6. Szennyezők

Bármely epitaxiálisan növesztett réteg tisztaságát és felhasználhatóságát nagymértékben meghatározza a kialakult réteg háttérszennyezettségének típusa, koncentrációja és annak eloszlása. A félvezetők rétegnövesztése a technológiák nagyon magas szintű kézbentartását igényli az *adalékok* szempontjából. A rétegekbe beépült *háttérszennyezők* a növesztési környezetből is származhatnak, de közvetlenül magukból a forrásanyagokból is beépülhetnek.

9.6.1. Adalékok

A IIa és IIb csoportok elemei mint Mg, Be, Zn vagy Cd a IIIa csoport oldalát foglalják el a kristályban. A IVa csoport elemei mint C, Si, Ge és Sn egy sor úgynevezett *amfoter adalékot* hoznak létre, melyek vagy akcep-

torok, vagy pedig donorok attól függően, hogy mely rácspontba kerülnek a kristályban. Magas szennyezőkoncentrációk esetén az amfoter adalékok mind a donor, mind pedig az akceptor oldalon kiválnak, mellyel a töltéshordozók koncentrációja telítődik.

Az adalékanyagok legfontosabb tulajdonsága az elemi parciális gőznyomásuk, szilárdfázisú oldhatóságuk és diffúziós együtthatójuk az adott félvezetőkristályban, valamint MOVPE szempontból megfelelő gőzfázisú forrásanyag elérhetősége. Heterostruktúrák kialakításához jól kontrollálható és éles adalékprofilok kialakítása szükséges a szokványos rétegnövesztési hőmérsékleten. Amennyiben az adalékok gőznyomása magas – „autoadalékolás” jön létre. Autoadalékolás alakul ki, amikor adalékatomok párolognak el a már növesztett rétegből a gázfázisba, majd innen később ismét kiválnak a növesztett rétegbe.

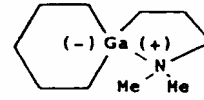
9.6.2. Szennyezők

Sok fentebb említett sekély adalék *szennyezőként* is megjelenhet a forrásanyagokban. A Si, Ge vagy Zn gyakran előfordulhat fém-organikus forrásanyagokban. A MOVPE szempontjából legfontosabb szennyező a szén. A szén amfoter adalék, mely III-V félvezetőkben sekély akceptorként van jelen. A szén beépülésének forrásai lehetnek többek között felületi reakciókból származó hidrokarbon vegyületek, mint C_2H_2 , C_2H_4 és C_2H_6 , tartalmazva egy kettős szénkötést $-C=C-$, azonban ezek a vegyületek viszonylag kevés szén beépüléséhez vezetnek. A szén beépülésének fő forrása a TMGa, méghozzá a felületi reakciók termékeiként létrejövő szén radikálisok rétegbe történő beépülése révén. A szén epitaxiális rétegbe történő beépülésének valószínűsége TMGa áramával arányos. Az arzinból származó többlet hidrogén radikálisok közömbösíthetik a szén radikálisokat, mellyel csökkenthető a szén beépülése. Amennyiben a fontos arány $TMGa/AsH_3 > 1$, az epitaxiális rétegek *p*-típusúak, és amennyiben ez az arány $TMGa/AsH_3 \ll 1$, akkor az epitaxiális réteg *n*-típusú lesz. A szén beépülése a Ga-oldalra történik, így többlet arzinra van szükség a gyors felületlefedéshez és a szén beépülésének elkerüléséhez. Így összefoglalóan megállapítható, hogy az arzin fontos szerepet játszik a szén beépülésében epitaxiálisan növesztett GaAs rétegbe MOVPE alkalmazása esetén.

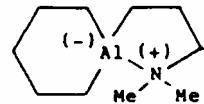
A MOVPE alternatív forrásanyagainak fejlesztése napjaink is egyik fontos feladata, mellyel lehetőség nyílik a szén beépülésének visszaszorítására, illetve kevésbé mérgező és gyúlékony anyagok környezetbarát alkalmazására. Az ilyen lehetséges új forrásanyagok molekulái azonban nagyon

összetettek, de már mutatják a szükséges új forrásanyagok szennyezésmentes tulajdonságait. Fontos megemlíteni, hogy alacsonyabb szénbeépülési szint esetén kevesebb mérgező arzínra van szükség. Néhány, az utóbbi években kifejlesztett új forrásanyag látható az alábbiakban, mintegy illusztrálva ezen anyagok összetettségét, melyek a technológiai szempontok sokrétűsége alakított ki ilyenné:

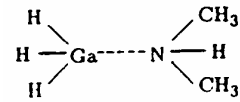
APGH: 1-3-Dimetil-aminopropil-1-galla-ciklohexán



APAH: 1-3-Dimetil-aminopropil-1-ala-ciklohexán



DMAGa: Dimetilamin-gallán



Egyéb szennyezők, melyek extrinszik módon (azaz kívülről) kerülnek a rétegnövesztési folyamatba, az oxigén és nitrogén. Az oxigén mélyen fekvő szennyezőszintet hoz létre sok III-V vegyület-félvezetőben, és hatással van mind az optikai, mind pedig az elektronikai tulajdonságokra. Az oxigén beépülése különösen az Al-tartalmú rétegeknel fontos, mint például az $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

A nitrogén optikailag aktív központokat hoz létre számos terner vegyület-félvezető rendszerben. A nitrogénbeépülés forrása természetesen nem a rendkívül stabil N_2 molekula, hanem az ammónia (NH_3) vagy esetleg szerves nitrogén vegyületek, melyek a fém-alkil forrásokban találhatók.

10. Molekulasugaras epitaxia

A molekulasugaras epitaxia (Molecular Beam Epitaxy – MBE) a legkifinomultabb, csúcstechnológiájú formája a vákuumpárolgatásnak. A technika Günther egyik korai, 1958-as munkájából származtatható. A tanulmány egy háromhőmérsékletes rétegleválasztási technikát írt le, mellyel vegyületek rétegeinek növesztése vált lehetővé egy fűtött hordozón, amire az egyes összetevők különféle hőmérsékletű forrásokból kerültek felpárolgatásra. A molekulasugaras epitaxia kifejezés számos jellegzetességet kifejez. Semleges, termikus energiával rendelkező molekuláris vagy atomi sugarakból jön létre a növesztett anyag. Ezek a molekulák vagy atomok egy ultra-nagy vákuumos (Ultra-High Vacuum – UHV) környezetben haladva ütköznek a fűtött egykristályos hordozóba. Az elpárolgatott molekulák és atomok nagy átlagos szabad úthosszal rendelkeznek, és az UHV környezet rendkívül tiszta rétegnövesztési körülményeket biztosít. A rétegnövesztés folyamatában – azaz *in situ* monitorozható – különféle karakterizáló technikákkal. Az MBE technika messze túlhaladt már a III-V vegyület-félvezetők előállításán. Gázforrású MBE is kifejlesztésre került, lehetővé téve szilárd és gáz halmazállapotú források alkalmazásának lehetőségét egy rendszeren belül.

Az MBE elsődleges előnye az atomi szinten – atomról atomra – felépülő heterostrukturák növesztésének képessége, mellyel a lecsökkent méretek új fizikai és eszköztulajdonságokat eredményeznek. A tipikus rétegnövesztési sebesség egy atomi (vagy mint II-V félvezetők esetén egy kétatomos, azaz Ga-As réteg) másodpercenként, mely lehetőséget ad a közel azonnal rétegnövesztési leállításra az egyes források előtt elhelyezett elektronikusan mozgatható árnyékoló lemezekkel (shutter). Az atomi rétegenkénti rétegnövesztést több tényező is támogatja. Először, a tipikus rétegnövesztési hőmérsékletek elegendő felületi diffúziót biztosítanak az atomi rétegről rétegre történő növekedéshez és ezzel szinte tökéletes határfelületek valósíthatók meg. A tipikusan használt hőmérsékleteken a félvezetőtömbben a rétegek között létrejövő belső diffúzió (interdiffúzió) még minimális, így az autoadalékolás még nem jelentős az MBE által növesztett struktúrákban. Az MBE rendkívül rugalmas technika, mivel lehetővé tesz pulzus-növesztési eljárásokat is a határfelületek simaságának növelésére. Ilyen eljárások a növesztés-megszakítás (Growth Interruption – GI), fáziscsatolt epitaxia (Phase Locked Epitaxy – PLE), atomi réteg epitaxia (Atomic Layer Epitaxy – ALE) és a migráció növelt epitaxia

(Migration Enhanced Epitaxy – MEE). Másik fontos tényező az MBE egyedülálló képessége nagytisztaságú félvezetőanyagok előállítására legfejlettebb elektronikai és optikai tulajdonságok kialakítására csúcstechnológiai új kutatások és különleges ipari követelmények kielégítésére.

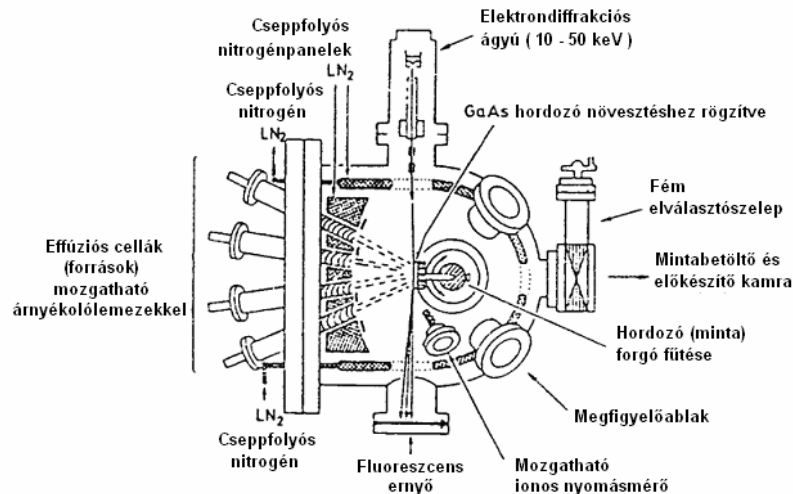
10.1. Rendszerjellemzők

Egy tipikus szilárdforrású MBE rendszer rajza látható a 10.1. ábrán. Az MBE rendszerek általában három jól elkülönülő UHV kamrarészből állnak: *előkészítő kamra*, transzfer és tárolási feladatokat ellátó *átmeneti kamra*, és *rétegnövesztési kamra*. Egy speciális mintakezelő és töltő-záró mechanizmus használatos a minták (azaz hordozólapkák) kamrák közötti átvitelére. Mivel a hordozók és tartószerkezeteik mozgatása egy lezárt UHV rendszeren belül kell hogy történjen, a hordozólapkák kis szállító fémkocsijait nagy külső mágnesek segítségével lehet mozgatni. A fém kereten lévő hordozólapkákat szintén nagy külső mágnesekkel mozgatott speciális belső kezelőrudak segítségével lehet a kocsikra rögzíteni vagy onnan levenni. A hasonló, de hosszabb transferrudakkal lehet a hordozólapkákat a rétegnövesztéshez a növesztési kamrába áttolni és a megfelelő pozícióba behelyezni és rögzíteni. A hordozó tisztító gázkipárologatásos (outgassing) kezelése az előkészítő kamrában történik, majd a hordozólapkák az átmeneti kamrában kerülnek tárolásra, vagy a rétegnövesztési kamrába kerülnek. A kamrákat rendszerint többféle szivattyúval is pumpálják, ionos szivattyúval, krioszivattyúval, Ti szublimációs szivattyúval, cseppfolyós nitrogén csapdás diffúziós szivattyúkkal vagy turbomolekuláris szivattyúkkal. A végső vákuum legalább 10^{-10} Torr kell, hogy legyen a megfelelő szabad úthossz és a szükséges nagytisztaságú egykristályos rétegek előállíthatóságának érdekében.

A források és a hordozó tartórendszere magába foglalja a rendkívül pontosan ($\leq 0.1^\circ\text{C}$ forrásoknál és $\pm 1^\circ\text{C}$ hordozón) szabályozható fűtőelemeket. Továbbá, megfelelő hőátvitelt és forgatást is biztosítani kell a növesztési pozícióba helyezett hordozóhoz, mellyel a réteg növesztési és összetételi homogenitása biztosítható. A hordozólapka molibdén tömbre kerül rögzítésre titán huzalok segítségével, vagy esetleg indium is alkalmazható mint speciális alacsony olvadáspontú rögzítő „ragasztóanyag”, mely jó hővezetése segíti a hordozólapka jó hőmérsékleti szabályozását növesztés közben.

Az epitaxiális rétegnövesztés során a III-as csoportú elemek tapadási együtthatója egységnyinek tekinthető a hordozó teljes hőmérséklettarto-

mányára és mindig monomerként kerül elpárologtatásra a megfelelő folyékony halmazállapotú elemből. Az V-ös csoport elemei tetramerekként (P_4 , As_4 , Sb_4) szállítódnak szublimációval, vagy dimerré (P_2 , As_2 , Sb_2) lebomlást követve a megfelelő bontó zónát (cracker zone) elhagyva. A III-V vegyület-félvezetők összetétele MBE rétegnövesztés során „ön szabályozó” mindaddig, amíg többlet V-ös csoportú molekulák jutnak a hordozó felületére. A többlet V-ös csoportú atomok nem tapadnak a fűtött hordozófelülethez, így a rétegnövekedési sebességet a III-as csoportú elem atomjainak hordozófelületre történő érkezése határozza meg.



10.1. ábra: Szilárd forrású MBE berendezés.

A hőmérsékleteket a párologtató cellákon (források) és a hordozó tartószerkezetén termopárok alkalmazásával lehet megfelelő pontossággal mérni. A hordozó felületének hőmérsékletét optikai pirometriai módszerrel is szokták mérni. Az egyik legfontosabb jellemző, mely az MBE technikát megkülönbözteti más rétegnövesztési módszerektől a rétegnövesztési folyamat közbeni – *in situ* – atomi szintig történő felület-megfigyelés (monitorozás) lehetősége. A legszélesebb körben használt módszer a *reflexiós nagy-energiájú elektrondiffrakció* (Reflection High-Energy Electron Diffraction – RHEED). A módszer alkalmazása során egy elektronnalábort fókuszálunk a minta felületére nagyon kis szög alatt, majd a felületről visszaverődő elektronokat egy foszforral bevont ernyőre irányítjuk. Mivel a RHEED rendszer nem lép kölcsönhatásba a párologó molekuláris vagy

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

atomi áramlással, így a növesztés egész folyamatát lehet folyamatosan megfigyelni, vagy a felületi atomi elrendeződés mintázatát tanulmányozni.

Tömegspektroszkópia alkalmazásával maradványgázokat vagy molekuláris áramlásokat lehet detektálni. Az összetettebb *in situ* alkalmazások lehetnek felületi összetétel-vizsgálatok vagy felületi reakciók karakterizálása, adalék–felület kölcsönhatások vagy felületi szegregáció megfigyelése rétegnövesztés folyamata közben. Még a deszorpciós aránya is meghatározható a hordozóból és a növesztett rétegből a rétegnövesztés során.

10.2. Szennyezők

Az MBE technikával növesztett III-V vegyület-félvezetők tisztaságát az UHV rendszerből és a forrásanyagokból származó háttérszennyezők korlátozzák. A visszamaradó szennyezők koncentrációja a 10^{13} cm^{-3} alsó tartományába esik napjaink alkalmazott MBE technológiái során. Az MBE folyamatokkal akár tömbadalékolás, akár pedig egyetlen atomnyi rétegű adalékolás is előállítható úgynevezett δ -adalékolás kialakításához, mely a kétdimenziós elektronsűrűséget erősen meg tudja növelni modulációadalékolt struktúrákban. Napjainkban egy atomi adalékrétegnek akár a törtrésze is előállítható a fejlett MBE technikákkal – mintegy csak néhány adalékatomot a felületre szórva majd a betemetve.

MBE folyamatok szokványos adalékai a Be mint *p*-típusú (akceptor) adalék és Si mint *n*-típusú (donor) adalék. A II-es csoportú Be szinte tökéletes sekély akceptorként viselkedik a III-V vegyület-félvezetők rétegeiben. Azonban $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -t meghaladó koncentrációk felett a GaAs felületének morfológiája és elektronikai paraméterei leromlanak, és a Be diffúziója megnövekszik 550°C feletti rétegnövesztési hőmérsékleteken. A IV-es csoportú Si elsősorban a III-as csoportú rácshelyekbe épül be MBE rétegnövesztés során As-stabilizált körülmények között, *n*-típusú adalékolást eredményezve. Az *n*-típusú adalékolás felső korlátja $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a szabad elektronsűrűsége GaAs-ben. Ezt valószínűleg az autokompenzáció határozza meg (azaz a Si V-ös csoportú rácshelyekbe is beépül vagy rácshelyközi atomként), vagy úgynevezett [Si–X] komplexek létrejötte, ahol X Ga-vakanciát (azaz üres Ga-rácshelyet) jelöl, mely felelős az erősen adalékolt rétegek kompenzálódásáért.

10.3. MBE vs. MOVPE

Mind az MBE, mind pedig az MOVPE rendelkezik sajátos előnyökkel, melyekkel ez a két rendkívül kidolgozott technika egymást kiegészítővé vált a csúcstechnológiájú optikai és elektronikai eszközök előállításában. Az MBE előnyei közé tartozik az atomilag kontrollált rétegnövesztés és atomi rétegű adalékolás (δ -adalékolás). Az MOVPE kiváló eredményeket mutatott a foszfidok növesztésében, a GaN alapú félvezetők előállításában és a nagyszériájú epitaxiális ipari rétegnövesztésben.

Az MBE technika szempontjából az UHV két fő előnnyel szolgál. Először, a rétegnövesztés rendkívül tiszta körülmények között történik, így a növesztési körülmények rendkívül jól tanulmányozhatók és megérthetők részleteikben. Másodsor, a rétegnövesztés folyamatában – *in situ* – megfigyelhető (monitorozható) RHEED, tömegspektrométer, pásztázó alagútmikroszkóp (Scanning Tunneling Microscopy – STM), Auger-elektronspektroszkópia (Auger Electron Spectroscopy – AES, Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS), kisenergiájú elektrondiffrakció (Low-Energy Electron Diffraction – LEED) és másodlagos ion tömegspektroszkópia (Secondary-Ion Mass Spectroscopy – SIMS) felhasználásával. Azonban az MBE fő hátrányát a rendkívül érzékeny UHV rendszer okozza. Más folyamatokkal előzőleg kialakított, majd újra rétegnövesztendő minták elszennyezhetik az UHV reaktort különféle polimer alapú rezisztmaradványokkal, mellyel a vákuum már korábbi értékeit nem érheti el.

Az MOVPE rétegnövesztés esetén a komplex kémia reakciók a gázfázisban és a felületen a részletekbe menő folyamatkontrollt sokkal összetettebbé teszik, mint az MBE esetén. A reakciókamra viszonylag kis vákuumának következtében az *in situ* monitorozás és karakterizálás lehetősége szinte kizárólag ellipszometrián alapuló módszerekre korlátozódik. Azonban az MOVPE technika nagyon vonzó annak következményeként, hogy komplex kémiai reakciókkal a háttérben, az általános rétegnövesztési folyamat viszonylagos egyszerűséget mutat más rétegnövesztési módszerekkel szemben. Segítségével csúcsminőségű, kisméretű struktúrák valósíthatók meg félvezető-fizikai kutatásokhoz és eszközökhöz. Egyik fő előnye a technikának a szelektív területen növesztés lehetősége mindenmű érzékenység nélkül a megelőző technológiai folyamatokból származó maradványokra. Fő hátránya azonban a III-as csoportú alkil forrásanyagok gyúlékonysága, illetve az V-ös csoportú hidrid forrásanyagok

erősen mérgezőek. Napjainkban ezek a problémák már kiküszöbölés alatt állnak.

A két technika egymást kiegészítő szerepének mintegy megerősítéseként sok hibrid módszer jelent meg az utóbbi években, mint például a gázforrású MBE (Gas-Source MBE – GSMBE), ahol gázhalmazállapotú hidridek az V-ös csoportú forrásanyagok, a fém-organikus MBE (Metal-Organic MBE – MOMBE), ahol fém-alkilek a III-as csoportú forrásanyagok, valamint a kémiai sugaras epitaxia (Chemical Beam Epitaxy – CBE), ahol pedig gázok formájában állnak rendelkezésre mind a III-as, mind pedig az V-ös csoport elemei.

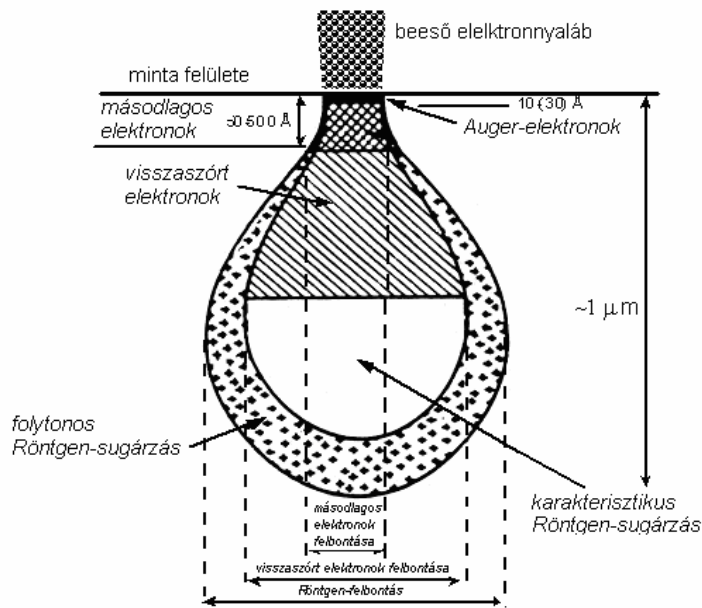
11. Karakterizálási módszerek

Az epitaxiálisan rétegnövesztett III-V vegyület-félvezető struktúrák fontos paramétere a rácshibák sűrűsége, adalékkoncentráció, emissziós hullámhossz, kémiai összetétel, rétegvastagság, morfológia, töltéshordozók koncentrációja és mozgékonyasága, de az előbbi paraméterek eloszlása is különös fontossággal bír napjainkban. Bizonyos vizsgálati módszerek, mint a kémiai maratás, másodlagos ion tömegspektroszkópia, vezetőképesség és mozgékonyaság feltérképezése roncsoló és sok időbe telik. Roncsolásmentes módszerek az optikai, Röntgen és elektronikai módszerek.

11.1. Elektronsugaras analízis

Egy elektronnyaláb anyagon belüli kölcsönhatási térfogata rengeteg tulajdonságot tár fel, mint például helyi kémiai összetétel, kristályok és kristályhibák típusai, réteg morfológiája, csak hogy néhányat megemlítsünk a sok közül. Elektronnyaláb kölcsönhatását szilárd testtel a 11.1. ábra szemlélteti. A *viszasszórt elektronok* rugalmasan szóródnak, energiáik néhány eV-től a beeső nyaláb elektronjainak energiájáig terjed, ami általában 15 - 30 keV. Ezek az elektronok egy ~500 nm mélységbe kiterjedő térfogattól származnak, így az általuk hordozott információ az anyagok tömbtulajdonságaira vonatkozik. A *másodlagos elektronok* rugalmatlan ütközések révén jönnek létre, gerjesztett vezetési elektronokat eredményezve. A másodlagos elektronok kibocsátása 5 nm-es mélységhez köthető a gerjesztett elektronok kicsi, 0 - 50 eV mozgási energiájának következtében. Az ilyen elektronok a felületi morfológia karakterizálására alkalmasak. Nagyenergiájú beeső elektronok belső héjak elektronjait is gerjeszthetik, energiavesztést létrehozva. Ez az energiavesztés generálja a *karakterisztikus Röntgen-sugárzást* és az *Auger-elektronokat*, melyeket külső héj elektronjának belső héj megüresedett helyére (vakancia) történő ugrása eredményez. A karakterisztikus Röntgen-sugárzás a folytonos fékezési háttérsugárzással (Bremsstrahlung) együtt jelenik meg. Az Auger-elektronok tipikus szökési mélysége a 3 nm-t nem haladja meg, de így rendkívül hasznos kémiai összetételi információt ad a felületközeleli rétegekről. A karakterisztikus Röntgen-sugárzás ezzel szemben tömbszerű anyagok kémiai összetételének meghatározására használható eredményesen, mivel a karakterisztikus sugárzás a vizsgált anyag ~1-2 μm -es mélységéből származik. A *karakterisztikus*

kus katódlumineszcencia a félvezetőtömbök tulajdonságait tárja fel. Intrinszik katódlumineszcencia jön létre elektron–lyuk rekombináció során vezetési és vegyérték sávhoz közeli állapotok között, így a vonatkozó detektálható fotonenergia körülbelül a tiltott sáv szélességnek felel meg. Extrinszik katódlumineszcencia olyan átmenetektől nyerhető, ahol szennyezőkre jellemző lokalizált energiaátmenetek vannak. Katódlumineszcencia területi eloszlásának feltérképezése fontos információt ad a kémiai összetétel és szennyezők területi eloszlásáról. Az elektron-sugaras analízist nyújtó rendszerek fő alkotórészei (elektronágyú, fókuszáló optika és detektorok) UHV rendszeren belül vannak elhelyezve.



11.1. ábra: Elektronnyaláb–minta kölcsönhatása, illusztrálva a kölcsönhatási térfogatokat a különféle elektrongerjesztési folyamatokra vonatkozóan.

11.1.1. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópia (Scanning Electron Microscopy – SEM) egy nagyon hatékony roncsolásmentes karakterizálási módszer mindenféle félvezető-felülethez, 2,5 - 50 keV elektrongyorsító feszültséget használva. A SEM vázolata látható a 11.2. ábrán. A másodlagos

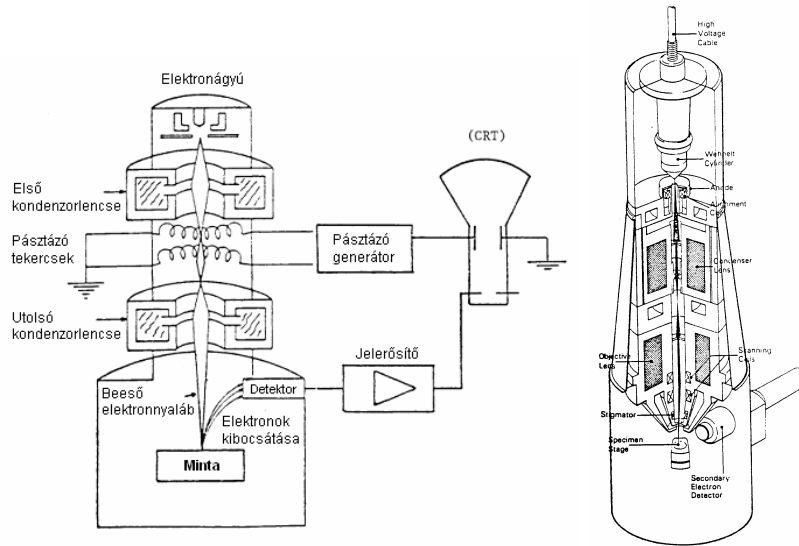
A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

és visszaszórt elektronok detektálásán túl (11.1. ábra), sok SEM rendszer kiegészítőkkel van felszerelve, például Röntgen-sugárzás, abszorbeált elektronok, transzmissziós elektronok, katódlumineszcencia (CL) detektálására. Ha energiadiszipatív Röntgen-analizátor (Energy Dispersive X-ray – EDX) is kapcsolódik az elektronmikroszkóphoz, roncsolásmentes mikroanalizátorként is alkalmazhatóvá válik. Mikroanalízis szempontjából különlegesen fontos az elektronnyaláb átmérője, illetve a mintára eső „folt”, vagy úgynevezett szonda mérete. Ez határozza meg az SEM felbontását. Rendszerint a foltméretnek a kívánt felbontás nagyságrendjében kell lennie. Kis foltméretek esetén nagyszögű rugalmas szóródás csökkenti a felbontást. Téremissziós elektronágyúk (Field Emission Gun – FEG) 1 nm-nél jobb felbontást adnak. A mintát elhagyó karakterisztikus elektronokat a detektor gyűjti be és fotoelektron-sokszorozó erősíti. Ez a jel adja a kijelző monitor katódsugárcsővének (Cathode Ray Tube – CRT) fényerejét.

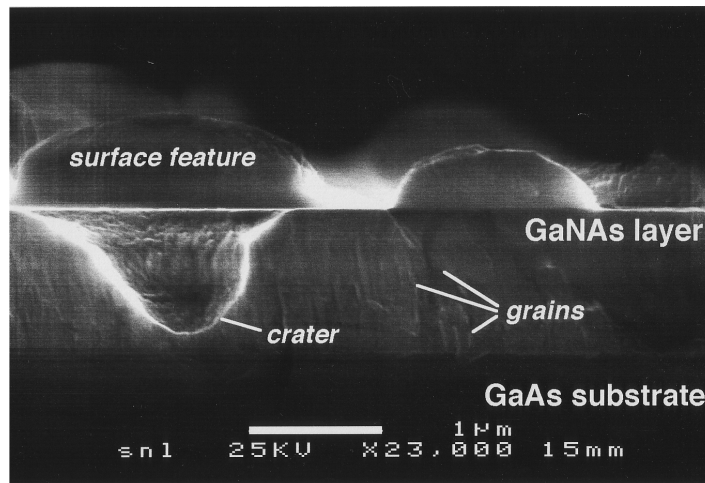
Nagyenergiájú (> 50 eV) *visszaszórt elektronok* a kémiai összetételről (pl. felületi precipitátumok) és a topográfiáról adnak információt, a visszaszórt elektronokat detektáló elektródák megfelelő kombinálásával. A visszaszórt elektronhozam (beeső elektrononkénti visszaszórt elektron) az atomi rendszám monoton növekvő függvényei, úgynevezett atomi kontrasztot eredményezve. A topografikus üzemmódban a visszaszórt elektronok felületi és a félvezető előállítási folyamatai által okozott hibákat tárnak fel.

A kisenergiájú (< 50 eV) másodlagos elektronok létrejöttének kölcsönhatási térfogata jól kisebb, mint a visszaszórt elektronok esetén. Következésképpen a másodlagos elektronok felbontása nagyobb, mint a visszaszórt elektronoké, valamint a kisenergiájú elektronok detektálása is hatékonyabb, jobb jel/zaj viszonyt elérve. A generált másodlagos ionok száma függ a hordozótól, a beeső elektronnyaláb szögétől, és a gyorsító feszültségtől. A vizsgált felület megdöntésével a beérkező elektronok a felülethez közelebbi részekbe hatolnak, több másodlagos elektront gerjesztve. A döntés rendszerint a detektor felé történik, mely tovább növeli a detektálási hatékonyságot. A másodlagos elektronhozam a beeső nyaláb gyorsítófeszültségének függvénye, mely két feszültségnél ad 1 értéket egy beeső elektronra vonatkozóan. Ezek a helyek alkalmasak nem vezető minták vizsgálatára felpárologatott fémréteg (vezetőréteg) nélkül. Vezető öntapadós szénszalagok csökkentik a beeső elektronok által létrejövő elektrosztatikus feltöltődést, mely félvezető rétegek vizsgálatánál jelenthet

gondot. Nagyfelbontású másodlagos elektronokkal készített keresztmetzeti kép és mikroanalízis eredménye látható a 11.3. ábrán.



11.2. ábra: SEM blokkvázlata a főbb alkotórészekkel (balra), illusztrálva az indirekt képalakítást, valamint egy SEM berendezés oszlopának kialakítása (jobbra).



11.3. ábra: Nagyfelbontású SEM mikrográfia MBE-növesztett $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ réteg (0,5% As) keresztmetszeti analíziséről, feltárva szemcséket és kristályhibákat, melyek a hordozó/réteg határfelületről erednek. A sok kristályhiba kialakulásának oka a két félvezető (GaAs és GaN) nagyban eltérő kristályrácsa, melyből fakadóan különféle összetételű fázisok is megfigyelhetők.

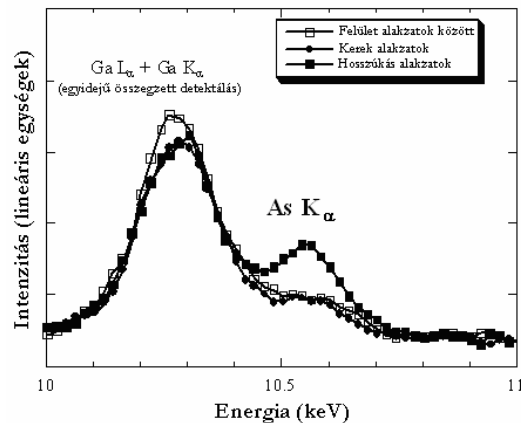
A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

11.1.2. Energiadiszperzív Röntgen-spektrometria

Röntgen-spektroszkópiában a beérkező elektronok egy atom szorosan kötött elektronjait gerjesztik, kiütve elektront például a K-héjról rugalmatlan ütközés révén, mely során az elsődleges elektron a megfelelő energiát elveszti. Amikor a K-vakancia egy külső héj elektronja által betöltésre kerül, a többletenergia karakterisztikus Röntgen-sugárzást és Auger-elektront is létrehozhat, ahogy ez a 11.5. ábrán is látható. A karakterisztikus Röntgen-sugárzás energiái K, L vagy M jelölést kapnak, attól függően, hogy mely elektron kerül kilökésre, míg az alsó index a gerjesztetlen állapotba jutásra utal. Következésképpen K_{α} és K_{β} olyan folyamatokra utalnak, ahol elektron került kilökésre a K-héjról és helyét egy elektron az L- illetve M-héjról foglalta el. A K_{β} -vonal intenzitása $\sim 10\%$ -a a K_{α} -vonal intenzitásának, mely irányelveként tekinthető a különféle spektrális összetevők azonosítása esetén. A beeső elektronok lassulása folytonos Röntgen-háttérrel ad a spektrumhoz.

Elektronsugaras mikroanalízis rendszerint 30 keV elektron gyorsítófeszültséggel történik, az elektronnyalábot 1 μm -ról ~ 20 nm fókuszával a minta felületén, 1 - 100 nA nyalábáramot fenntartva. A Röntgenanalízis felbontása 1 μm -re korlátozódik az elektronnyaláb mintán belüli szóródása következtében, ahogy ez a 11.1. ábrán is illusztrált. Kétféle Röntgen-spektrométer használatos, hullámhossz diszperzív (Wavelength Dispersive – WDX) és energia diszperzív (Energy Dispersive – EDX). WDX rendszerek esetén kristályspektrométer választja szét a különféle hullámhosszú (energiájú) Röntgen-sugarakat, míg az EDX rendszerek Si-Li detektort tartalmaznak. Ebben az utóbbi esetben a Röntgen-sugarak vékony berillium ablakon keresztül érik el a detektort és elektron-lyuk párokat keltenek a beeső Röntgen-sugarak energiáival arányosan. Minden egyes elektron-lyuk pár 3,8 eV energiát igényel, így egy adott E_p energia $E_p/3,8$ elektron-lyuk párt kelt. Ez a jel erősítésre kerül egy multi-csatornás analizátorban, ahol minden csatorna egy meghatározott jelmagasságnak felel meg. Így minden csatorna tartalma annak a mértéke, hogy hány foton található egy meghatározott energiaintervallumban. Ha két Röntgen-foton egyszerre érkezik, úgy ezek energiájának összege kerül detektálásra, ahogy ez a 11.5. ábrán is látható. Berillium ablak használata esetén a kisebb energiájú Röntgen-fotonok erős abszorpció miatt $Z < 11$ elemek analízise nem lehetséges kellő pontossággal, de a nagyobb rendszámú elemek koncentrációi 0,1 - 5% pontossággal meghatározhatók. Mennyiségi (kvantitatív) analízis esetén a folytonos röntgen-háttér eltávolítása szükséges. Tömbsze-

rű minták pontos mennyiségi analízise korrekciót igényel, mivel tiszta mintából származó Röntgen-intenzitások különböznek a többféle elemet tartalmazó mintákból nyerhető intenzitásoktól. A korrekció a rendszám eltérését (Z), Röntgen-abszorpciót (A) és Röntgen-fluoreszcenciát (F) vesz figyelembe – úgynevezett ZAF-korrekcióként.



11.4. ábra: A 11.3. ábrán látható GaAs-en növesztett $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x_{\text{átlag}} = 0.995$, azaz 0.5% As) réteg EDX spektruma, normalizálva a Ga- K_α intenzitásra. A legnagyobb intenzitású csúcs detektálási egyidejűségéből adódó energiaösszegződésként értelmezhető. Az EDX pontossága kis térfogatú felületi kristályoknál lecsökken, mivel a Röntgen-fotonok kölcsönhatási térfogata túlléphet a vizsgálni kívánt térfogatrészen.

11.1.3. Auger-elektron spektroszkópia

Az Auger-elektron spektroszkópia (Auger-Electron Spectroscopy – AES) azon alapul, hogy a beérkező elsődleges elektronok egy atom szorosan kötött elektronjait gerjesztik, rugalmatlan ütközés révén elektront ütnek ki, például a K-héjról, mely során az elsődleges elektron a megfelelő energiát elveszti. Amikor a létrejött K-vakancia egy külső héj elektronja által betöltésre kerül, a többletenergia karakterisztikus Röntgen-sugárzást hoz létre, mely energia Auger-elektront is gerjeszthet, ahogy ez a 11.5. ábrán is látható. A különféle Auger-elektronok a K, L, M, stb. Röntgen-jelöléseket kapják a 11.5. ábra illusztrációja szerint. A KL_3L_1 Auger-elektron úgy jött létre, hogy egy elektron került kilökésre a K-héjról, mely üressé vált helyét az L_3 -héj egy elektronja töltötte be, mely felszabaduló energia Röntgen-fotonja az L_1 -héjról gerjeszt egy elektront, mely mozgási energiája révén elhagyja a mintát, és detektálásra kerül mint karakterisztikus Auger-elektron. Az előbbieket értelmében a KL_3L_1 -elektron mozgási energiája a következőképpen fejezhető ki:

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

$$E_{KL_3L_1} = E_K - E_{L_3} - E_{L_1}, \quad (11.1)$$

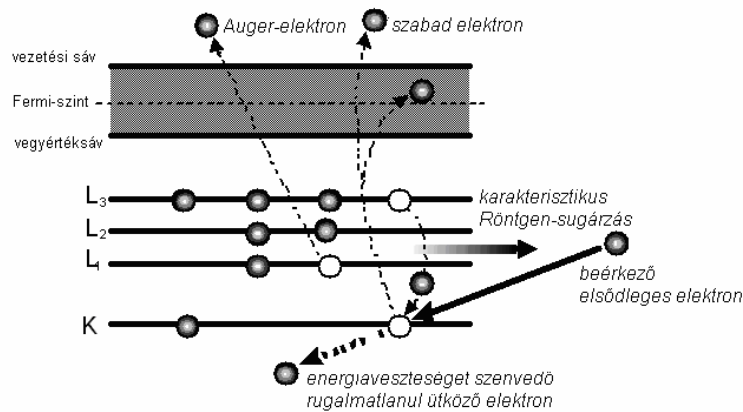
ahol E_K , E_{L_3} és E_{L_1} az Auger-folyamatban résztvevő szintek kötési energiái. Mivel ezek a kötési energiák egyszeres ionizált állapotra vonatkoznak, a 11.1. egyenlet pontatlanná válik kétszeres ionizáció esetére. Továbbá, a kötési energiák a Fermi-szintre vonatkoznak, míg az Auger-elektron mozgási energiája a vákuumszintre. Következésképpen a megfigyelt elektron-energia az analizátor munkafüggvényével (ϕ) csökken. Hogy ezt a két korrekció beépítésével az Auger-elektron energiája a következőképpen adható meg:

$$E_{KL_3L_1}(Z) = E_K(Z) - E_{L_3}(Z) - E_{L_1}(Z + \Delta) - \phi, \quad (11.2)$$

ahol Δ az interpolációs érték a Z és $Z+1$ rendszámok között. A Δ tapasztalati értékei 0,5 és 0,75 között változnak, részben tapasztalati lehetőséget adva a várható Auger-intenzitások helyeinek kiszámításához. Azonban fizikailag valóságosabb megközelítést ad a következő kifejezés:

$$E_{KL_3L_1} = E_K - E_{L_3} - E_{L_1} - F_{L_3L_1} + R_{L_3L_1}(\text{at}) + R_{L_3L_1}(\text{ex}) - \phi, \quad (11.3)$$

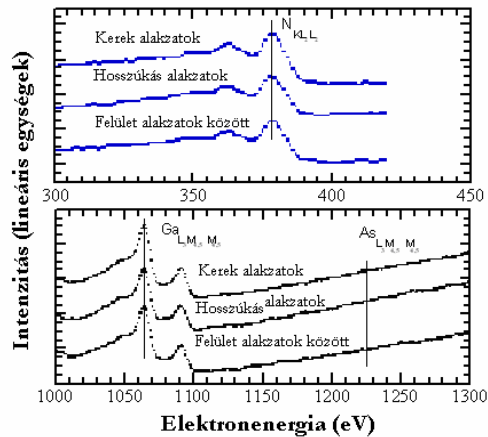
ahol $F_{L_3L_1}$ a kölcsönhatási energia az L_3 és L_1 lyukak között a végső állapotban, míg $R_{L_3L_1}(\text{at})$ és $R_{L_3L_1}(\text{ex})$ az atomi illetve extra-atomai nyugalmi energiák.



11.5. ábra: Beeső elektron által gerjesztett karakterisztikus Röntgen-sugárzás és Auger-elektron létrejötte.

Auger-elektron spektroszkópia során egy 3 - 5 keV energiájú elektronnyalábot bocsátanak a minta felületére 1 nA - 200 μ A nyalábárammal, 10 - 50 nm-től 5 μ m-ig terjedő foltátmérőt létrehozva az analízishez. Az Auger-elektronok energiái viszonylag kicsik, 0 - 2000 eV közé esnek, a felületi rétegek felszínhez legközelebbi régióiból származnak, általában \sim 3 nm-nél kisebb mélységből. Ez az elektronok mintán belüli, rugalmatlan ütközések közötti kis átlagos szabad úthosszából (\sim 10 Å) adódik. Ennek következtében az Auger-jel rendkívül érzékeny a felületre adszorbeált különféle atomi rétegekre. Az Auger-elektronhozam (K-héj vakanciánkénti gerjesztett Auger-elektron) növekszik a csökkenő atomi rendszámmal, rendkívül jó lehetőséget biztosítva a könnyű elemek vizsgálatára. Általában cilindres tüköranalizátor (Cylindrical Mirror Analyser – CMA) használatos a detektáláshoz. A detektált elektronok az elektronsokszorozóval ellátott detektorra fókuszálódnak, ahol az $I(E)$ áram kerül mérésre, vagy kis impulzusok számlálása történik. Mivel az Auger-intenzitáscsúcsok nem igazán nyilvánvalóak a közvetlen $N(E)$ energiaeloszlási spektrumban, ezért a differenciált $dN(E)/dE = d^2I(E)/dE^2$, használt az analitikai gyakorlatban. A pásztázó Auger-mikroszkópia esetén az elektronnyalábbal a minta felületét pásztázva a kompozíciós (kémiai összetételi) eloszlás határozható meg. Ionágyú segítségével felületi rétegek porlaszthatók (marathatók) le Auger-analízis során, mellyel különféle elemek mélységi profiljai is felvehetők az adott mintában. Az Auger-jel felbontása is a beeső elsődleges elektronnyaláb szóródásától függ, mivel a szórt elektronok is gerjeszthetnek Auger-elektronokat. Kisebb gyorsító feszültségek kevesebb másodlagos elektron által generált Auger-elektront hoznak létre. A minőségi (kvalitatív) analízis a kapott Auger-spektrumnak megfigyelt Auger-intenzitásokhoz listájához történő hasonlítás jelent. Mennyiségi (kvantitatív) analízis nagy pontossággal nehéz feladat. Az összetevők meghatározása viszonylagos érzékenységi együtthatókon keresztül lehetséges. Az ilyen mátrix-együtthatók 0,5 – 2,0 között változnak, de a hiba egészen \sim 50%-ig megnőhet. A tipikus detektálási határ AES esetén a legkülső atomi réteg 0,1%-a. Példaként AES közvetlen spektrum látható a 11.6. ábrán GaAs-en növesztett $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x_{\text{átlag}} = 0,995$, azaz 0,5% As) rétegre vonatkozóan pulzusszámlálásos üzemmódban 5 nA beeső nyalábárammal 500 nm alatti foltátmérővel. A megfelelő N, Ga és As koncentrációk kerültek meghatározásra az As/Ga és N/Ga arányokon keresztül, feltárva a különféle összetételű anyagfázisok kialakulását. Az AES kis kölcsönhatási térfogata ideálissá teszi a módszert

mikrométeres és annál kisebb felületi és felületközeli struktúrák vizsgálatára.



11.6. ábra: A 11.3. ábrán látható GaAs-en növesztett GaN_xAs_{1-x} (x_{átlag} = 0,995, azaz 0,5% As) réteg AES spektruma, karakterizálva a megfelelő N, Ga és As koncentrációkat. Az AES kis kölcsönhatási térfogata ideálissá teszi a módszert mikrométeres és annál kisebb felületi és felületközeli struktúrák vizsgálatára.

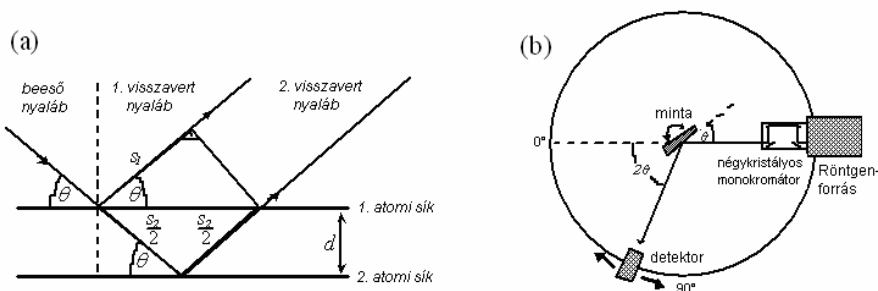
11.2. Röntgen-diffrakció

A Röntgen-diffrakció (X-ray Diffraction – XRD) a Bragg-trövény korai kísérletein alapszik, hogy diffrakciós kép alapján az anyagok szerkezetéről információt lehessen kapni. A reflexiók feltétel két atomi síkról visszaverődő hullám interferenciájával teljesül, ahogy az a 11.7. ábrán is látható. A két hullám (sugár) útkülönbsége megadható az alábbi módon:

$$s_1 - s_2 = \frac{2d}{\sin\theta} (1 - \cos^2\theta) = 2d \sin\theta, \quad (11.4)$$

ahol d az atomi síkok távolsága és θ a beérkező Röntgen-nyaláb szöge. Konstruktív interferencia (erősítés) feltétele, hogy az útkülönbség az a hullámhossz egész számú többszöröse legyen Bragg törvénye szerint:

$$2d \sin\theta = n\lambda. \quad (11.5)$$



11.7. ábra: Két atomi sík által visszavert Röntgen-sugarak, ahol Bragg törvénye írja le az interferenciát (a). Nagyfelbontású Röntgen-diffraktométer, mely 2θ szög alatt visszaverődő Röntgen-sugarakat detektál (b).

Röntgen-diffraktometria során a detektor állandó szögsebességgel mozog egy 2θ , szögtartományban, ahogy az a 11.7.b. ábrán is látható. Ezzel párhuzamosan a minta is forog a diffraktométer tengelye körül a detektor szögsebességének felével. A felvett vonalak helye és közvetlen intenzitásuk kerül az analízis során felhasználásra. A relatív hiba Bragg törvényének deriválásával kapható meg, mely szerint $\Delta d/d = -\cot\theta \Delta\theta$. Ez azt jelenti, hogy növekvő 2θ diffrakciós szögek nagyobb felbontást adnak a rácssíkok közti távolságok és rácállandók meghatározásához. Mivel a Röntgen-sugarak elektromágneses hullámok, kölcsönhatásba kerülnek az elektronokkal, mely révén azok rezgőmozgást végeznek. Az elektronok a beeső hullámmal megegyező hullámhosszú sugárzást bocsátanak ki. Így az elektronokkal történő kölcsönhatásból származó nyaláb koherens lesz a beeső nyalábbal. A teljes szórt intenzitás a P pontban, r távolságra egy elektrontól a Thompson-egyenlet alapján adható meg:

$$I_P = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}, \quad (11.6)$$

ahol e és m az elektron töltése és tömege. Röntgen-sugárzás koherens szóródása atomon csak az atomot alkotó elektronok révén lehetséges. Az atomi szóródási együttható írja le egy atom által létrehozott szóródást egy adott irányban, míg az a létrejött hullám, melyet egy egységgrác valamennyi atomja okozott, az (\mathbf{F}) struktúra faktorral írható le. Így egy Bragg-diffraktált nyaláb intenzitása $|\mathbf{F}|^2$ -tel arányos, melyet az anyag kristályszerkezete határoz meg.

A Röntgen-diffrakció az egyik legegyszerűbben kivitelezhető roncsolásmentes karakterizálási módszer kristályos anyagok vizsgálatára. A

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

minőségi (kvalitatív) analízis Röntgen-diffrakciós vonalak pozícióinak meghatározásával történhet. Mennyiségi (kvantitatív) is végezhető olyan formában, hogy összefüggést kell alkotni az intenzitás és kristálytérfogat között a megfelelő reflexió integrálásával. Rétegnövesztett félvezető-struktúrák esetén a diffrakcióvonalak megadják a kristályszerkezetet, valamint a terner és kvaterner vegyület-félvezetők rácsállandóját és kémiai összetételét, belső mechanikai feszültségét és rácsillesztetlenségét. Az FWHM (full width at half maximum) érték, azaz a maximális intenzitás felénél mért jelszélesség a réteg minőségéről, összetételi inhomogenitásáról és kristályhibainak sűrűségéről ad információt. A kapott intenzitásjelek szélesebbé válnak a romló kristálytani minőséggel, míg a belső mechanikai feszültség is hozzájárul a szélesedéshez.

12. Maratási módszerek

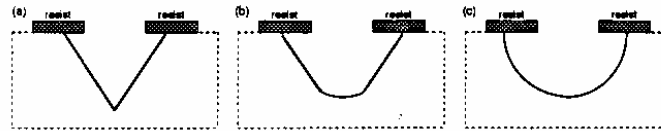
Az eszközök előállításában az additív (azaz hozzáadó) rétegnövesztési technológiák mellett a szubtraktív (azaz elvevő) maratási technológiák is fontos szerepet játszanak. Mind a száraz, mind pedig a nedves kémiai maratási technológiák gyakran kerülnek alkalmazásra. A hagyományos szilícium alapú technológiákkal szemben, a III-V vegyület-félvezetők esetén a nedves kémiai maratás rendkívüli fontossággal bír. A következőkben áttekintjük a különféle maratási módszereket és technológiai szerepüket a félvezetőeszközök kialakításában.

12.1. Nedves kémiai maratás

Szilárd fázisok nedves kémiai maratással történő eltávolítása oxidáción alapul. Ezért a maratószer egyik fő komponense az *oxidálószer*, mint például a hidrogén-peroxid (H_2O_2), salétromsav (HNO_3), bróm (Br_2), stb. Azonban az előbbi erős oxidálószer sem képesek önmagukban marni a III-V vegyület-félvezetőket, mivel a reakciótermékek nem tudnak disszociálni, így a reakció gyorsan leáll. A feloldhatóvá tételéhez *disszociálószer*ek, savak hozzáadása szükséges, mint például sósav (HCl), kénsav (H_2SO_4), foszforsav (H_3PO_4), vagy lúgok, mint a nátrium-hidroxid (NaOH), vagy esetenként ammónia. Így az disszociálószer révén a reakciótermékek oldható komplexekké alakíthatók, melyek már jól oldhatóvá válnak az *oldószer*ekben, mint például az ecetsav, alkoholok, glicerin, stb. A legtöbb marató rendszer tartalmaz vizet, de gyakran szerves oldószer is helyettesítheti a vizet különböző járulékos hatás kihasználása érdekében. Különleges fontossággal bír a $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{OH}$ marató rendszer, ahol a víz metanollal helyettesített. A metanol polírmaró hatású (100) GaAs felületeknél, mellyel nanostruktúrákhoz készíthető atomi szintű maratás.

Maratási folyamatok egyik legfontosabb paramétere a maratási sebesség, mely változtatható a marató rendszer összetételével és a maratás hőmérsékletével. Oldószer (vagy hígítószer) mennyiségének növelésével a maratási sebesség csökken, míg az oxidálószer koncentrációjának növelése növeli a maratási sebességet. Egy marató rendszer fokozott reakciói összetételi inhomogenitás vagy megnövekedett hőmérséklet következtében gyakori okai érdes felületek kialakulásának. A legtöbb maratórendszer esetén a keverés jelentősen megnöveli a maratási sebességet. Egy marató

rendszer időbeli kompozíciós változásai megváltoztatják a maratási profilt kinetikailag kontrolláltól köztesre vagy egészen diffúziókontrolláltra, ahogy az a 12.1. ábrán is látható. A kinetikailag kontrollált maratás anizotróp (van kitüntetett maratási irány), míg a diffúziókontrollált maratás izotróp természetű (nincs kitüntetett maratási irány). Általában a hígítószer mennyisége változtatható a maratási profil megváltoztatása nélkül. A nedves kémiai maratás az alkalmazás szempontjából négy fő kategóriára osztható.

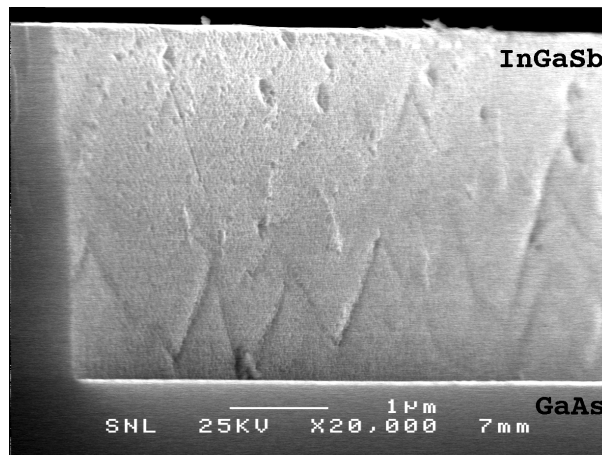


12.1. ábra: Maratási profilok: (a) kinetikailag kontrollált, (b) köztes, (c) diffúziókontrollált.

A nedves kémiai maratás alkalmazható felületek *polírozására* és *kristályhibák feltárására*. További tipikus alkalmazás a *szelektív maratás*, például epitaxiális réteg maratása egy másik rétegekre szelektíven. Mivel a különböző rétegek összetétele elég hasonló lehet, ezért a maratási módszereknek nagy kihívásoknak kell megfelelniük.

Az úgynevezett *profilmaratás* a III-V vegyület-félvezető eszközök előállításának fontos technológiája. A „V” alakú, lekerekített vagy szögletes alakzatok maratása gyakori a félvezető-technológiákban, különösen az optikai eszközök előállítása során. Számos technológiai tapasztalat bizonyítja, hogy a III-V vegyület-félvezetők különféle kristálytani síkjai ugyanazon marató rendszer szempontjából eltérő sebességgel maródnak. Általánosságban, a (111)A síkok sokkal lassabban marathatók, mint az (111)B típusúak, ahol A és B megfelelően a III-as és V-ös csoportú komponenseket jelöli. A különféle kristálytani irányokban történő maratási sebességek ismeretével megtervezhető a maratott alakzat formája, különös tekintettel a reziszt körüli és alatti területekre vonatkozóan. Ebben az esetben a kinetikailag kontrollált maratásról beszélünk, mely anizotróp tulajdonságokat mutat kristályos anyag esetén, ahogy ez a 12.1.a. ábrán is látható. Ha minden sík disszociációs rátája nagyon magas, akkor az aktív maratókomponensek transzportfolyamatai határozzák meg a maratási sebességet, ahogy ez a 12.1.c. ábrán is illusztrált. Az ilyen diffúziókontrollált maratás izotróp tulajdonsággal rendelkezik. Köztes maratási profil akkor jöhet létre, ha a profil egyik része kinetikus kontroll alatt állnak, míg a másik része diffúziókontroll alatt áll, ahogy ez a 12.1.b. ábrán is látható. A 12.2. ábrán egy

olyan példa látható, mely GaAs hordozón növesztett InGaSb réteg szelektív maratását mutatja egy keresztmetszeti pásztázó elektronmikroszkóppal készített képen. A szelektív maratás mellett profilmaratás eredményei is láthatók tökéletesen függőleges oldalfalakkal. Harmadik hatásként pedig kristályhibák feltárása is látható az oldalfalakon, mely a két félvezetőanyag rácsállandójának viszonylag nagy különbségéből adódik. Ennek következtében maratással feltárt, a képen jól látható diszlokációk indulnak a két anyag határfelületéről.



12.2. ábra: GaAs hordozón növesztett InGaSb réteg szelektív maratása profilmarási és kristályhiba-feltáró hatásokkal.

12.2. Száraz maratás

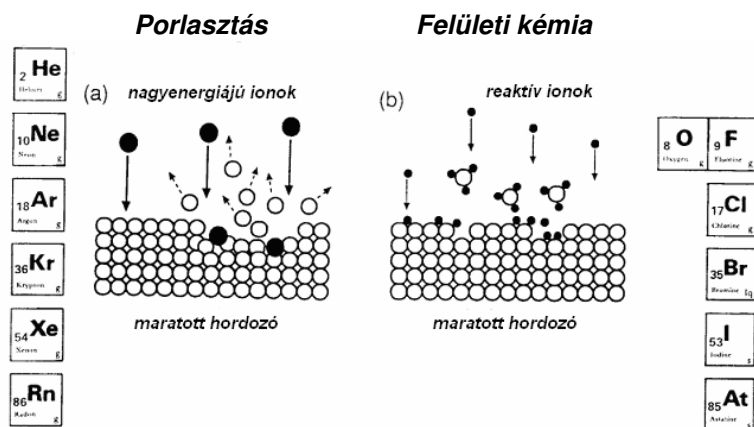
Az 1970-es évekig a maratási folyamatok mind nedves maratások voltak, de napjainkra a helyzet nagymértékben megváltozott. A változás fő oka a száraz maratási technológiák anizotróp tulajdonságaiban rejlik, különös tekintettel arra, hogy ez a tulajdonságuk amorf anyagok maratásakor is jellemző marad, mellyel a felületen kialakított maszk tökéletesen átvihető a félvezetőbe. 2-3 μm alatti alakzatok maratásakor anizotróp módszerekre van szükség a méretek megtartása érdekében. A száraz maratási módszerek általában tisztábban kezelhetők és könnyebben automatizálhatók, míg a nedves maratások kísérleti és egyedi eszközök előállítására előnyösek. A száraz maratási módszerek legszembetűnőbb hátrányai azonban a megmunkált félvezető roncsolódása, a berendezések magas ára és a folyamat bonyolultsága.

12.2.1. Plazma–felület kölcsönhatások

A reaktív plazma mind fizikai, mind pedig kémiai kölcsönhatásokat létrehoz a felülettel. A fizikai kölcsönhatást a plazma sötétere által felgyorsított ionok anyagporlasztásos becsapódása jelenti, míg a kémiai kölcsönhatások reakciókon keresztül, kémiai vegyületek kialakulásával és disszociációjával jönnek létre.

Porlasztás

A felület porlasztása során a porlasztott anyag a becsapódó nagyenergiájú ionok (Ar^+ vagy Xe^+) hatására elhagyja a felületet, ahogy az a 12.3.a. ábrán is látható. A kölcsönhatás tisztán fizikai. Fontos porlasztási paraméter a hozam, melyet az egy beeső ion által kilökött atomok száma ad meg egy meghatározott ionenergiához. A porlasztási hozam a beeső ionnyaláb szögétől is függ. Maximális hozam úgy érhető el, ha a felületi merőleges iránytól eltérítjük a beeső nyalábot. Ebben az esetben egyre kevesebb ütközés szükséges egy atom kilökéséhez.



12.3. ábra: Porlasztás (a) és felületi kémia (b).

Felületi kémia

Sok kémiaileg aktív semleges részecske is van az ionok mellett. Sok esetben ezek a semleges részecskék aktívabb reagensek, mint az eredeti molekuláris gáz, ezért nem lehet a plazmanövelt maratási sebességet pusztán az ionos bombázásnak betudni. Például, klóros és fluor tartalmú plazmák atomos klórt és fluort is tartalmaznak, melyek sokkal reaktívabbak,

mint a természetben előforduló molekuláris változatok. A Cl_2 nem marja a III-V vegyület-félvezetőket spontán módon, de a felület klórral fedetté válik. Ionos bombázás esetén a felület reakciótermékeket deszorbeál, melyek a III-as és V-ös csoportú atomokkal kloridokat hoz létre, melyek elpárolognak a felületről az általánosan nagy parciális nyomásaik következtében, ahogy ez a 12.3.b. ábrán is illusztrált.

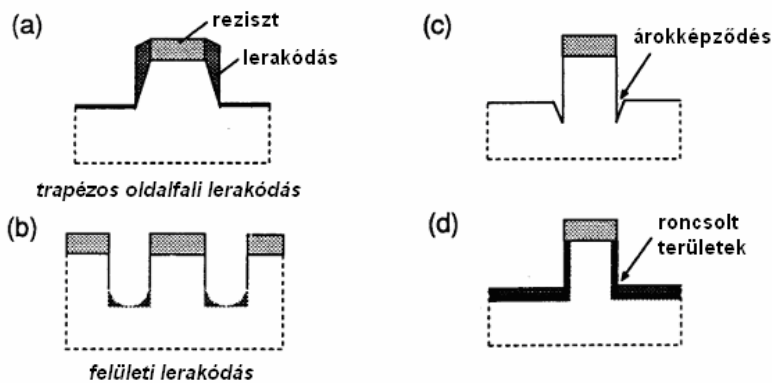
Ionsegített és ionindukált maratás

Amennyiben a plazmából felgyorsított ionok csapódnak a maratott félvezetőbe, akkor ionsegített vagy ionindukált maratás jön létre. Az ionsegített maratás anizotrop maratás némi maszkálaródást létrehozva, míg az ionindukált maratás tökéletesen anizotrop maratást eredményez tökéletesen függőleges (becsapódási irányú) maratási profillal.

Oldalfal mechanizmusok

Bizonyos esetekben stabil újra leválasztott rétegek jöhetnek létre a maratott alakzatok oldalfalain, valamint az alsóbb régiók megnövekedett anizotrópiát mutatnak, ahogy ez részleteiben is látható a 12.4.a-b. ábráson. Legalább két mechanizmus vezet az oldalfali lerakódásokhoz. Ha a plazma freonokat tartalmaz, polimer anyagok válhatnak ki a plazmából. A második ok az ionbombázás felületi maratási maradványainak jelenléte. Ez az oldalfali lerakódás a tipikus újra lerakódás, mely gyakran megfigyelhető olyan porlasztásos maratások esetén, amikor a maratási termékek nem párologóak.

Nagyenergiájú kis szögben érkező visszavert ionok felületközeli megnövekedett ionáramokat hozhatnak létre a reziszték oldalfalainál. Ez a helyileg megnövekedett ionáram a felelős a száraz maratással előállított alakzatok aljánál tapasztalható árokképződésért, ahogy ez a 12.4.c. ábrán látható. Van egy másik hasonló mechanizmus vezető tulajdonságú anyagok maratása során. Itt a felületi topográfia változhat a változó elektromos tér vonalainak megfelelően, megnövekedett ionáramokat létrehozva az alakzatok széleinél árkok kialakulását okozva. Nagy maratási mélységek megnövelik az ionok oldalfalokról történő visszaverődésének lehetőségét és az elektromos tér eltérítő hatásait.



12.4. ábra: Különböző oldalfali lerakódások (a-b), árokképződés (c) és maratás által létrehozott roncsolódás (d).

Maratási roncsolódások

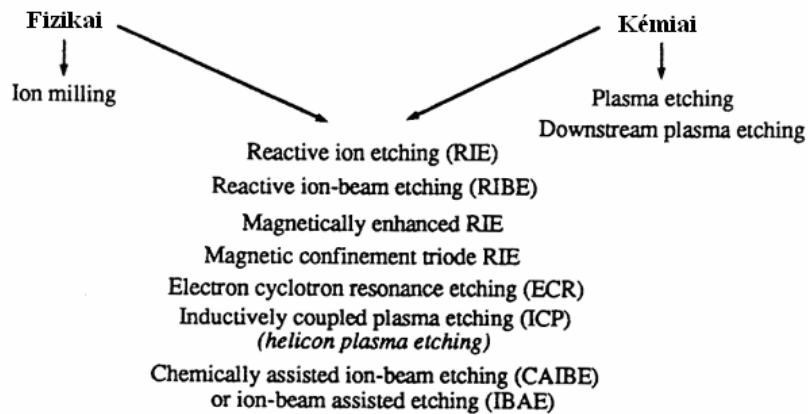
A legényesebb száraz maratási hátrány a maratás által létrehozott nemkívánatos roncsolódás, melyet a nagy energiával rendelkező ionok okoznak. Az ilyen nemkívánatos roncsolódások a felületközelemben történnek, és különösen a nanostruktúrák elektronikai és optikai tulajdonságait rontják le jelentősen. Jól elkülöníthető különbség tehető felületi és oldalfali roncsolódás között, ahogy az a 12.4.d. ábrán is illusztrált. Az előbbi maszkolatlan felület maratása során jön létre, míg az utóbbi eltávolított térrész oldalfalain jön létre. Mindkét roncsolódás eloszlása meghatározható technológiai paraméter. A roncsolódás kiterjedése függ a beeső ion energiájától és a plazma gáznyomásától. Még az egészen kicsi kialakuló hibakoncentrációk ($\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, vakanciákat és rácsközi atomokat tartalmazva) is jelentős eszközromláshoz vezetnek. Nagy roncsolási mélység jöhet létre csatornahatás révén. A roncsolódások révén létrejött diszlokációk optikai rekombinációs központokként és elektronikai szóródási központokként fejthetik ki nemkívánatos hatásukat a különböző csúcstechnológiájú eszközökben.

12.2.2. Száraz maratási módszerek

A különböző főbb száraz maratási módszerek láthatók a 12.5. ábrán. Történelmi okokból fakadóan a párhuzamos elektródás maratás a plazmamaratás. Ebben az esetben a kémiai mechanizmusok dominálnak, míg az ionos porlasztás elhanyagolhatóbb szerepet játszik, alapvetően izotróp

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

maratást eredményezve. Csak különleges feltételek biztosítanak anizotrop maratást, mint a reaktív ionmarás (Reactive Ion Etching – RIE). Reaktív ionsugaras marás (Reactive Ion-Beam Etching – RIBE) esetén az ionok a reaktor egy elkülönített részében jönnek létre. Az ionok a hordozó felülete felé gyorsulnak 600-1200 eV energiával. Az energia és az energiasűrűség külön-külön vezérelhető. Mikrohullámú kisülés, elektron ciklotron rezonancia (Electron Cyclotron Resonance – ECR) is létrehozhat nagy sűrűségű plazmát az elektronok megnövelt élettartamán keresztül. Nagyfrekvenciás mikrohullámú kisülések sűrű plazmát hozhatnak létre, mellyel izotróp és nagy sebességű maratás érhető el. Magnetron porlasztásnál egy mágnest helyeznek a forrás vagy a maratott hordozó mögé az ionsűrűség megnövelésének érdekében, valamint technológiailag kedvezőbb ioneloszlás létrehozásához. Induktívan csatolt plazma (Inductively Coupled Plasma – ICP) források válhatnak a jövő nanotechnológiájának eszközeivé. Végezetül az egyszerű ionmarást kell megemlíteni, amikor nagyenergiájú nemesgázok ionjai bombázzák a maratott felületet. Ekkor a folyamat tisztán fizikai porlasztásnak felel meg.



12.5. ábra: Száraz maratási technológiák marási mechanizmus szerinti csoportosítása a szakirodalomban használt megnevezések feltüntetésével.

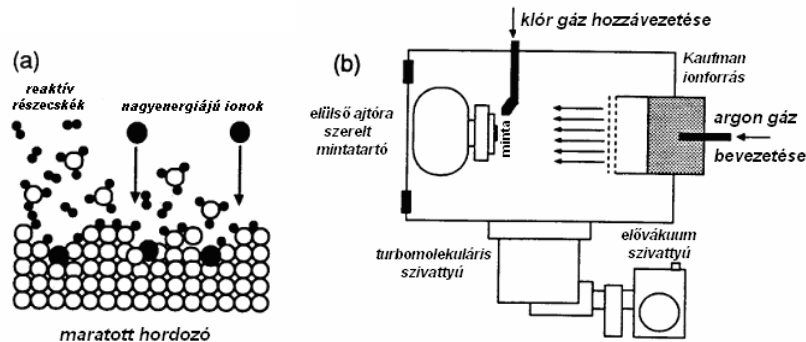
12.2.3. Kémiaileg segített ionsugaras maratás (CAIBE)

Különös tekintettel a nanotechnológiai alkalmazásokra, a RIBE egy fokozatosan előtérbe kerülő változata a kémiaileg segített ionsugaras maratás (Chemically Assisted Ion-Beam Etching – CAIBE), vagy ahogy még

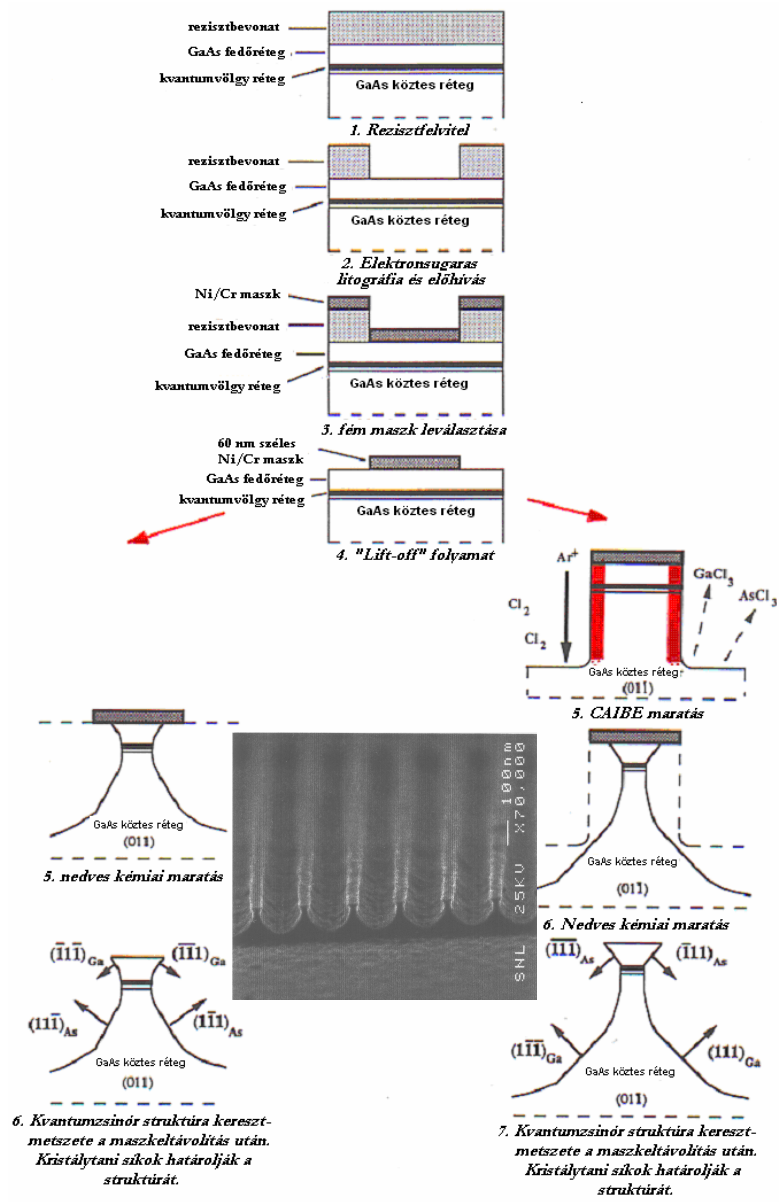
ismert, ionsugárral segített maratás (Ion-Beam Assisted Etching – IBAE). A módszer lényege, hogy reaktív gáz, rendszerint Cl_2 kerül a hordozóhoz eljuttatásra, míg annak felületét nagyenergiájú Ar^+ -ionok bombázzák, ahogy ezt a 12.6.a. is illusztrálja.

Egy CAIBE reaktor tipikus kialakítása látható a 12.6.b. ábrán. A szokásos háttérnyomás $\approx 10^{-6}$ Torr szükséges a maratási folyamathoz. Az Ar^+ -ionok áramát Kaufman ionforrás hozza létre, melyből a maratott felületre jutnak az ionok. A Cl_2 gázt csövek juttatják a maratott felület közelébe, és számos lyuk biztosítja a homogén eloszlást. A gázáramot rotaméterek kontrollálják. Általában a kevésbé folyamatérzékeny és gyors turbomolekuláris szivattyúk használata a szokásos a reaktor szükséges vákuumának létrehozásához.

A maratási folyamat erősen ionos, azaz anizotrop. A III-V vegyület-félvezetők maratása során a porlasztott anyag klórral reagálva a következő reakciótermékeket hozza létre a felületen: GaCl_3 , AsCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , stb. Az előbb említett vegyületek alacsony forráspontjukból adódóan könnyen deszorbeálódnak, elpárolognak a felületről. A maratási sebesség arányos a beeső ionok energiájával és áramsűrűségével. A maratási sebességek aránya GaAs és az egyik leggyakrabban használt maszkanyag, a Ni-Cr között 40:1.



12.6. ábra: A CAIBE maratási módszer alapelve (a) és a maratáshoz használt berendezés vázlatja (b).



12.7. ábra: Nanotechnológiai példa kvantumzsinór struktúrák kialakítására. Az optikailag aktív réteg a kvantumzsinórok legvékonyabb keresztmetszetébe kellett hogy kerüljön.

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

13. Vékonyréteg technológia

13.1. Integrált vékonyréteg áramköri struktúrák

A hagyományos elektronikában és az anyagtudományban a tulajdonságok általában függetlenek a méretektől. A mikro- és nanotechnológiák esetén a csökkentett méretek már módosult fizikai tulajdonságokhoz vezetnek. A legegyszerűbb méretváltoztatás a vastagság csökkentése, így a felület-térfogat arány növekszik. Ez azonban még nem elegendő ahhoz, hogy a test valóban vékonyréteg legyen, hiszen ez pl. egy papírdarab esetében is fennáll. Az igazi vékonyréteg a különböző fizikai jelenségekkel szemben olyan viselkedési formákat mutat, amelyek a 3 dimenziós tömbanyagoknál nagyrészt ismeretlenek, és erősen függenek a vastagságtól a felületre merőleges kitüntetett irányban. Nagyon sok tulajdonság függ a vastagságtól, mint például a fény terjedése, a fajlagos ellenállás vagy vezetőképesség is vastagságfüggő. A vastagság értelmezése ezért viszonylagos, az adott fizikai jelenség függvénye. Az elektronikai technológiák szempontjából a vastagság néhány nm-től néhány μm -ig terjed. Mivel a vékonyrétegek vastagságuk révén önmagukban nehezen előállíthatók vagy kezelhetők, ezért az elektronikában felhasznált vékonyrétegeket megfelelő hordozón állítjuk elő.

13.2. A vékonyrétegek előállítása

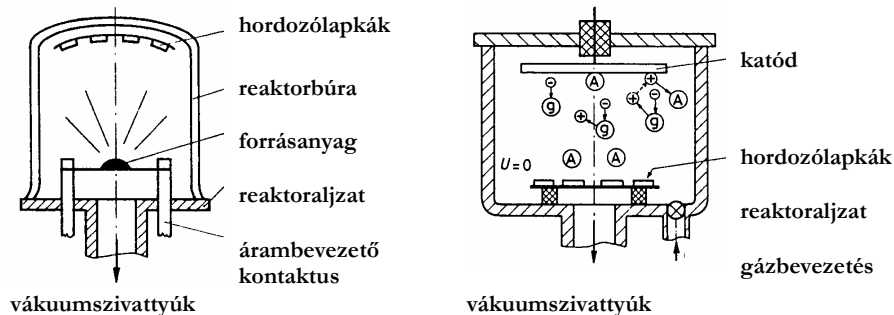
Vékonyrétegek két alapvető eljárással állíthatók elő. *Additív* eljárás esetén a réteg anyagát leválasztják a hordozóra, míg *szubtraktív* eljárás esetén a réteget a hordozó anyagából állítják elő a felesleges anyagrészek eltávolításával, rendszerint kémiai vagy fizikai maratással, termikus vagy anódos anódos oxidálással.

Az additív eljárásoknál a réteg anyagát a gáz- vagy gőzfázisból választják le. A gáz előállítható fizikai *vákuumtechnikai* úton párologtatással vagy *kémiai* reakciókkal is kondenzálódhat a réteg.

13.2.1. Vákuumpárologtatás

A technológiai eljárás során az elpárologtatandó anyagot Joule-hő, fókuszált elektronnyaláb energiája vagy lézer segítségével olyan hőmérsékletre hevítik, hogy az egyensúlyi gőznyomása kb. 1 Pa legyen. Ezen a nyomáson már megfelelően intenzív anyagpárolgás jön létre, és a hordozón a molekulásugaras rétegleválasztásnál azért nagyobb sebességgel növekszik a réteg. A vákuumpárologtató berendezések felépítését a 13.1.

ábra szemlélteti. A vékonyréteg technológiáknál használt párologtató berendezésekben az átlagos szabad úthossz kb. 1 m, így az a nyomás, ami mellett ez a szabad úthossz létrejön kb. 10^{-3} Pa-nak felel meg.



13.1. ábra. Vákuumpárologtató (bal oldalon) és katódporlasztó berendezések (jobb oldalon).

13.2.2. Katódporlasztás

A katódporlasztásos rétegleválasztás során a létrehozott vákuumban két elektróda közötti térrészben önfenntartó villamos kisülés jön létre. A gáztérben levő elektronok felgyorsulnak az elektromos tér hatására, ütköznek a gázatomokkal, amelyekről elektronok szakadnak le, azaz ionizálódnak. A pozitív ionok (kationok) a katódra csapódnak és abból atomokat porlasztanak, ha energiájuk az atomi kötések energiájánál nagyobbak. A katódból kilépő atomok az anódon levő hordozókra csapódnak le, azaz vékonyréteg kondenzálódik. Mivel az ionizált gázok erősen reaktívak, a porlasztást általában nemesgázban, többnyire Ar-gázban végzik.

13.3. A vékonyrétegek kialakulása

A vékonyréteg integrált áramkörök rendszerint üveghordozón kerülnek kialakításra. Itt kerülnek kialakításra az áramkörök működéséhez szükséges ellenállások, kondenzátorok, az elemeket összekötő vezetékek, a beültetendő hibrid elemekhez szükséges kontaktusfelületek, valamint ritkán még esetleg induktivitások is. A vékonyrétegből kialakított elektronikai eszközöket elsősorban a fémrétegek vezetési sajátosságai határozzák meg. Ezen sajátosságokért felelős a töltéshordozók szóródása, mely részben a rácshibákkal, részben a rácspontok rezgéséből adódó fononokkal

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

való kölcsönhatás eredménye. Így a fajlagos vezeték reciproka, a fajlagos ellenállás két részből tevődik össze a *Matthiesen-szabály* szerint:

$$\rho_B = \rho_f + \rho_b,$$

ahol az „f” index jelöli a fonont, míg „b” a hibahelyek kölcsönhatásából számítható részt. A ρ_f a hőmérséklettel változik és eltűnik $T \rightarrow 0$ esetén, míg ρ_b tökéletes kristályszerkezetű fémeknél lesz kis érték. Következésképpen, vékonyréteg áramkörök vezetőrétegének olyan fém jó, aminek a ρ_b értéke kicsi – azaz a lehető legnagyobb tisztaságú. Ezzel szemben ellenállásréteghez nagy ρ_b értékkel rendelkező anyagokat kell használni, mely ötvözetekre vonatkozik. Ha a rétegvastagság az átlagos szabad úthossznál is kisebb, akkor az elektronok a két határfelületen is szóródnak, csökkentve a vezetést a Thomson szabály szerint.

13.4. Polikristályos (amorf) rétegek vezetése

A rétegek felépülésének vizsgálatokor megfigyelhető, hogy a felépülés kezdetén a réteg különálló kristályszemcsékből áll, és ha a szemcsék közötti átlagos távolság 10 nm-nél nem nagyobb, a réteg vezetni kezd. Hasonló tulajdonságokkal rendelkező vastagabb réteget is elő lehet állítani fém és szigetelő anyagok egyidejű párolgatásával. Így szigetelőmátrixba ágyazott fémszemcsék vesznek részt a vezetésben, mely a Cermet (ceramic-metal) réteg. Nyilvánvaló, hogy az ilyen rétegek vezetése nem ohmos, azaz nem érvényesek rájuk a fémek vezetésére vonatkozó alapvető egyenletek. A vezetési mechanizmus erősen leegyszerűsített modellje az alagúteffektus megfontolásain alapul, melynek értelmében a vezetés egyik szemcséről a másikra a kvantummechanikából jól ismert alagúteffektus révén megy végbe.

13.5. Vékonyréteg áramköri elemek

A vékonyréteg áramköri elemeknek alapvetően három fő csoportja állítható elő iparilag vékonyréteg technológiával:

- huzalozási pályák (fémzés),
- ellenállások,
- kondenzátorok.

Fontos megjegyezni, hogy vékonyréteg technológiával készült tranzisztorok ipari előállítására is lehetséges, de a felületszerelt megoldások még sokkal megbízhatóbb és pontosabb paraméterekkel jellemzett megoldást jelentenek. Fontos kiegészítőként említhetők meg a védő- és passzíváló rétegek felvitele is, melyek nem közvetlen áramköri elemek, de a kívánt működési paraméterek elérésében illetve megtartásában játszanak jelentős szerepet.

13.5.1. Huzalozási pályák (fémezés)

A különféle fémezések az áramköri elemek összekötésére, kontaktusfelületek és kondenzátorok fegyverzeteinek kialakítására készülnek. Funkciójuknak megfelelően fő követelmény a jó vezetőképesség, azaz hogy a különféle egyéb áramköri elemekhez jól illeszkedő ohmos (jellegű) kontaktust biztosítsanak, a mikroelektronikában használt kötések révén (forrasztás, termokompressziós kötés, ultrahangos kötés), jól tapadjanak a hordozóra, jó mechanikai és kémiai stabilitással rendelkezzenek. Sajnos, ezt az előbbi követelményrendszert egyetlen fém sem elégíti ki, ezért általában több fémből álló rétegrendszert kell alkalmazni. Az egyik legjobban bevált és viszonylag olcsó kettős réteg a króm-arany. A krómréteg igen jól tapad a hordozóhoz, az erre felvitt arany biztosítja a jó villamos vezetést és a jó köthetőséget. Különösen nagy teljesítményű áramkörök esetén alkalmaznak egyéb fémrendszerek is (pl. Ti-Au, W-Ti-Au, stb.), melyek azonban költségesek. Gyakran alkalmaznak tantált (Ta) is a későbbiekben ismertetett módon. A huzalozások általános tervezési szempontjai mellett azt is figyelembe kell venni, hogy a vezeték (aranyréteg) vastagsága lehetőleg ne haladja meg az $1\ \mu\text{m}$ -t, ellenkező esetben nagy belső mechanikai feszültségek léphetnek fel benne, összetöredezhethet, sőt le is válhat. A szélességet a litográfián kívül korlátozza a megengedhető maximális $2\text{-}3\cdot 10^4\ \text{A}/\text{cm}^2$ áramsűrűség is.

13.5.2. Ellenállások

Az ellenállások hibrid integrált áramkörök talán legfontosabb elemei (13.2. ábra). Anyaguk általában valamilyen ötvözet, kivételesen cermet is lehet. A kis fajlagos ellenállású ötvözetekből legfeljebb $k\Omega$ nagyságrendű ellenállások készülhetnek. A nagyobb értékű ellenállásokat cermetből lehet előállítani.

A technológiák során az előállítandó, adott értékű ellenállás négyzetekből rakható össze. Ha l az ellenállás hossza, d a szélessége, akkor értéke

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

$$R = R \cdot l/d,$$

vagyis az ellenállás tervezésekor nem kell ismerni sem a ρ -t, sem a vastagságot, elég az R –et, azaz a négyzetes ellenállást. Természetesen az ellenállások anyagaként elvileg bármely fémötvözet szóba jöhet. A huzalozásokra vonatkozó megállapítások nagy része az ellenállásokra is vonatkozik. – ezért a gyakorlatban már elég régen kialakult ellenállásanyag a Ni és a Cr különböző arányú ötvöze a gyakori 50-50%-os összetétellel, maximálisan 150Ω négyzetes ellenállással. Az ötvözetrétegeket párologtatással lehet előállítani, de mivel a komponensek egyensúlyi gőznyomása ezzel párolgási sebessége különböző), így a réteg összetétele erőteljesen eltérhet a kiinduló anyagétól.

A párologtatás után nagy relaxációs idejű folyamatok játszódnak le, amelyek lerontják a hosszú idejű stabilitást. Ezeket a folyamatokat hőkezeléssel kell meggyorsítani. A réteg összetétele és a hőkezelés jellemzői egy fontos tulajdonságot, a hőmérséklet okozta ellenállás-változtatást is meghatározzák. Ezt az α hőmérsékleti tényező (TK) jellemzi.



13.2. ábra. Vékonyréteg ellenállások. A jobb oldali ábrán látható meander ellenálláson trimmelési (értékbeállítási) felület is kialakításra került.

13.5.3. Tantal alapú áramkörök

A Tantal alapú vékonyréteg áramkörök azért jelentősek, mert az áramkörök minden eleme előállítható tantalból vákuumporlasztással, ráadásul ugyanazon vákuumtechnológiai cikluson belül. Amennyiben a tantált argon atmoszférában porlasztjuk, kialakul a huzalozás. Nitrogén atmoszférában reaktívan porlasztva a tantal nitridjét kapjuk, amely jó ellenállásanyag a Ni-Cr-hoz hasonló jellemzőkkel. Végül O_2 -tartalmú atmoszférában porlasztva a Ta_2O_5 -ot kapunk, ami kiváló szigetelő, mely síkkondenzátor dielektrikumrétegeként alkalmazható.

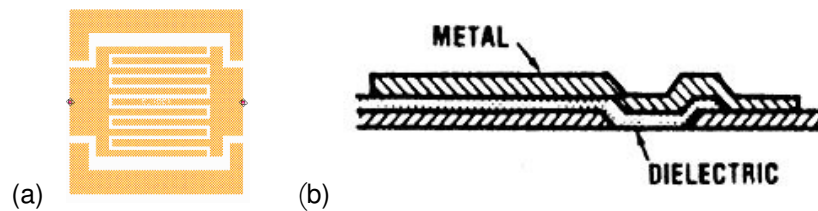
13.5.4. Cermet-ellenállások

Az összefüggő fémellenállások értéke eléggé behatárolt, legfeljebb néhány $k\Omega$ -ig terjedhet. Gyakori azonban, hogy ennél lényegesen nagyobb, $M\Omega$ nagyságrendű ellenállás kialakítása válik szükségessé. Ekkor a fémrétegből olyan hosszú meander struktúrát kellene kialakítani, ami már el sem férne a hordozóm. Ilyen esetben alkalmazzák a cermet rétegeket. Leggyakoribb összetétel $Au + SiO_2$, illetve $Au + SiO$ és $Cr + SiO_2$, esetleg $Cr + Si$, melyek előállítását a fém és szigetelő anyagok külön forrásból történő egyidejű párologtatásával történik.

13.5.5. Kondenzátorok

A kapacitások kialakításához rendelkezésre álló korlátozott hely miatt csak erősen korlátozott kapacitású vékonyréteg kondenzátorok készíthetők. A nagy értékű kapacitásokat hibrid elemként kell az áramkörökhöz integrálni. A rétegtechnikával előállított kondenzátoroknak két alapvető kivitele van, ahogy azt a 13.3. ábra is illusztrálja:

- *koplanár kondenzátor* – az úgynevezett interdigitális kivitel maximum 10 pF kapacitás kialakításának lehetőségével,
- *hagyományos síkkondenzátor* – két fémelektroda közt elhelyezkedő dielektrikumrétegből kialakítva.



13.3. ábra. Vékonyréteg kondenzátorok: (a) koplanár (interdigitális) és (b) hagyományos síkkondenzátor fém (metal) és dielektrikum (dielectric) rétegekkel.

A kondenzátorok fontos jellemzője a *vesztési tényező* ($tg\delta$), melyet az elektródák közötti ohmos vezetés határoz meg (szivárgási áram van az elektródák között). A nagy $tg\delta$ tényező mindenképpen káros, mert lerontja a rezgőkör jóságát, illetve fokozott melegedést okoz. A különböző fémek oxidjai a dielektrikummal szemben támasztott legtöbb követelménynek megfelelnek, nagy részük mechanikailag, kémiaiilag rendkívül stabil, vá-

kuumtechnikai eljárásokkal jól előállíthatók, litografálhatók, jól tapadnak, és kicsi a veszteségi tényezőjük.

A legjobb tulajdonságokkal rendelkező, tehát leggyakrabban alkalmazott oxidok a SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 és a Ta_2O_5 , melyek elsősorban elektronsugaras párologtatással állíthatók elő, mivel legtöbbjüknek magas az olvadáspontja. Újabban nagy energiájú CO_2 lézerrel végzik a párologtatást, mellyel igen tiszta réteg állítható elő, mert a párologás alatt a réteganyag semmiféle anyaggal nem lép kölcsönhatásba, és elkerülhető, hogy a rétegbe nem kívánt töltött részecskék épüljenek be. A reaktív porlasztás is szóba jöhet előállítási eljárásaként, bár az utóbbi időben ez a módszer háttérbe szorul. Ma már csaknem kizárólag a Ta_2O_5 előállítására használják az előzőekben már megismert tantál alapú áramkörök esetében.

13.6. Vékonyréteg alapú áramkörök hordozói

A hordozók feladata a felületükre felvitt rétegek hordozása és egymástól elszigetelése, mely függ a hordozó felületi morfológiájától, vegyi összetétele, hőtechnikai, mechanikai és dielektromos tulajdonságaitól is. A megvalósítandó hibrid integrált áramkör megvalósításához nem csak a megfelelő hordozót kell kiválasztani, de elemezni kell az áramköri követelményeket, a szükséges réteganyagokat, technológiákat, szerelési eljárásokat és nem utolsósorban a gazdaságossági szempontokat is. Így nem meglepő, hogy ideális áramköri hordozó csak elméletben létezik – így csak a szükséges sokféle tulajdonság optimalizálására és kompromisszumokra lehet törekedni. A vékonyréteg-IC-k legelterjedtebb hordozói a következők:

- *boroszilikátüvegek* – melyek közül az alkáli-oxidokban (Li_2O , Na_2O és K_2O) szegény típusokat használják, mivel a fém-oxidok károsak a felületükre leválasztott fémrétegek jellemzőire.
- *kerámiahordozók* (Al_2O_3 , BeO , AlN) – melyek közül az üvegzománc nélküli Al_2O_3 a legelterjedtebben alkalmazott kerámiahordozó, de lényegesen szigorúbb előírásokkal (síklapúság, felületi érdesség, hibahegyek sűrűsége) mint a vastagrétegek hasonló alapanyagú hordozói. Az üvegekkel szemben nagy előnyük a nagy hővezető képesség, de hátrányuk a viszonylag nagy felületi érdesség. A BeO kerámiahordozók elsősorban teljesítmény vékonyréteg integrált áramkörök hordozói, míg az AlN jó a hővezető képességű és nem mérgező, de felületi oxidrétege tapadást ront.

- *szintetikus zafír* – egykristályos hordozóként kiváló elektromos, kémiai, mechanikai (síklapúság, felületi érdesség, hibahelyek sűrűsége) és hővezető tulajdonságokkal rendelkezik. Egyetlen hátránya csak igen magas ára, ezért alkalmazzák csak a legmagasabb követelményeknek megfelelő űrkutatási és hadiipari áramkörökben.

14. Vastagréteg technológia

14.1. Integrált vastagréteg áramkörök

Az integrált vastagréteg áramköri hálózatok megvalósítása során – az előző fejezetben tárgyalt vékonyrétegekhez hasonlóan – egy szigetelőhordozón különböző vastagságú ellenállás-, vezető- és szigetelőrétegeket alakítanak ki egymás mellett, illetve egymás fölött, előre meghatározott geometriai elrendezésben. Ez a technológia ellenállások, kondenzátorok, egy-, két- vagy akár többrétegű huzalozási pályák és kontaktusfelületek kialakítására alkalmas. Eredményként önálló funkcionális egységek vagy olyan szerelőlemezek kaphatók, amelyeken további funkcionális egységek és/vagy alkatrészek beültetésével összetettebb áramköri modulok létrehozása válik lehetővé. Optikailag vezető vagy aktív anyagokból integrált optikai eszközök is kialakíthatók az áramköri technológiákhoz kialakított technológiák megfelelő módosításával. A vékony és vastagréteg struktúrák közös jellemzője, hogy a szigetelőhordozó felületén levő integrált elemek hordozóra merőleges méretei a többi lineáris méreteinél nagyságrendekkel kisebbek. A vastag- és vékonyrétegek jellemzőinek összefoglalását a 8.3. táblázat szemlélteti. A vastagréteg-technológiának két fő változata fejlődött ki egymással párhuzamosan:

- *klasszikus technológia* – az úgynevezett cermet (kerámia-fém) *vastagréteg-technológia*, mely esetén a rétegek szervesetlen anyagokból állnak,
- *polimer vastagréteg (PVR) technológia*, mely esetén a rétegek műanyag alapúak.

14.1. táblázat. Vastag- és vékonyrétegek összehasonlítása

Jellemző	Vastagréteg	Vékonyréteg
Alapanyagok	paszták formájában (összetett kolloid rendszerek)	nagy tisztaságú fémek, ötvözetek, vegyületek
Rétegfelvételi technológia	szitanyomatás, majd beégetés	vákuumpárolgatás, katódporlasztás
Rétegvastagság	néhányszor 10 μm	néhányszor 10...10 nm
Rétegszerkezet	mátrixszerkezet (szemcsék kötőanyagban)	polikristályos (nem összefüggő)

A vázlat kizárólag az „Anyagtudomány és technológia” című tárgy 2008/2009-es tanév II. féléves tantárgyához használható az előadások kiegészítéseként.

14.2. Vastagréteg paszták

A vastagréteg paszták alapvetően kolloid rendszerek, amelyeket különböző pasztagyártó cégek különféle vegyipari technológiákkal állítanak elő.

14.2.1. Vastagréteg paszták alkotórészei

A vastagréteg paszták fő alkotórészei a következő anyagok lehetnek:

- *funkcionális fázis* (por) – vezetőknél fémek, ellenállásoknál fémek vagy fémoxidok (leggyakrabban RuO_2), kondenzátorok dielektrikumaként a BaTiO_3 , kereszteződések (crossover) és többrétegű (multilayer) struktúrák megvalósítására használt pasztákban üvegek és üvegkerámiák.
- *kötőanyag* (finomszemcsés por) – valamilyen üveg (leggyakrabban boroszilikát üveg) vagy fém-oxid (pl. CuO vagy Bi_2O_3). Ezek a beégetéskor vagy megömlenek és a funkcionális fázis összenövé szemcséit a hordozóhoz kötik, vagy ugyanezen kötést kémiai reakciók útján biztosítják.
- *egyéb szerves vegyületek* – a pasztát szitanyomtatásra alkalmassá tevő anyagok, amelyeknek illó és nem illékony összetevőből állnak, melyek oldószerek és szerves kötőanyagok lehetnek. Ezek a szárítás során, valamint a beégetés kezdeti szakaszában eltávoznak.

14.2.2. Vastagréteg pasztatípusok

A vastagréteg technológiák során alkalmazott főbb pasztatípusok a következő csoportokban oszthatók:

- **Vezetőpaszták:** Vastagréteg áramkörök vezetőlézatainak és kontaktusfelületeinek kialakítására használják ezeket a pasztákat, melyek leggyakrabban nemesfémeket tartalmaznak. Fő komponensük az ezüst vagy az arany, melyek palládium és/vagy a platina adalékot tartalmazhatnak. Legelterjedtebbek az Ag-Pd és az Ag-Pd-Pt összetevőjű paszták. Csak rendkívüli megbízhatósági igények esetén alkalmazzák a költséges tiszta aranyat. A drága nemesfémeket a nem nemesfém (réz- vagy nikkell) alapú pasztákkal lehet kiváltani. Az oxidáció elkerülése érdekében ezeket semlegesgáz-atmoszférában, általában nagy tisztaságú nitrogénben kell beégetni.

- **Ellenálláspaszták:** A napjainkban használt ellenálláspaszták többnyire ruténium-dioxid (RuO_2) vagy bizmut-rutenát ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) alapúak. Ezek az alapanyagok félvezető tulajdonságokkal rendelkeznek. Az ellenálláspasztákat rendszerint 10-es rendszerű négyzetes ellenállás lépcsőkben állítják elő. Elterjedtek a széles ($1 \Omega - 10 \text{ M}\Omega$) ellenállás tartományt átfogó pasztacsaládok, melyekkel nem csak minimalizálható, de uniformizálható is a közös hordozón kialakított ellenállások alakja és mérete.
- **Szigetelőpaszták:** A vezetőkereszteződések és a többrétegű struktúrák szigetelőrétegeinél permittivitás értékeinek minimalizálása szükséges, valamint fontos szempont a nagy átütési szilárdság elérése is. A nagy felületű, többrétegű rendszerek megvalósításához olyan szigetelőanyagok szükségesek, amelyek újraégethetők, és hőtágulási együtthatójuk is közel azonos a hordozóéval. Az egyszerű kereszteződésekhez különböző üvegek, a többrétegű struktúrákhoz kristályosodó üvegek és szemcsékkel elegyített üvegek használhatók.
- **Kondenzátordielektrikumok:** Ilyen alkalmazások esetén nagy permittivitásérték elérése szükséges. Jelenleg 10–1500 közötti permittivitásértékek valósíthatók meg. A ferroelektromos BaTiO_3 alapanyagként kiválóan alkalmas dielektrikumok alapanyagának. A vastagréteg technológiával előállított kondenzátorok szigetelőrétegei porózusak, nedvszívóak, ezért védőbevonatok alkalmazása javasolt.
- **Védőréteg dielektrikumok:** Kétféle eltérő anyagkövetelményeket támasztó alkalmazási terület lehetséges, az ellenállások védelmére alacsony, míg a kondenzátorok védelmére magas olvadáspontú üvegbevonatok kerülnek alkalmazásra.
- **Speciális paszták:** Különleges áramköri elemek speciális paszták kifejlesztését igényelték. Elsősorban a különféle vastagréteg alapú érzékelőkhoz lettek kifejlesztve a gáz- és nedvesség érzékeny ellenálláspaszták. Különleges elektronikai tulajdonságokkal rendelkeznek termisztorpaszták, varisztorpaszták, és kapcsolópaszták. Optikai alkalmazások szempontjából az átlátszó vezetők és forraszüvegek fontos alapanyagai a kijelzőknek, de integrált optikai alkalmazásokról is beszélhetünk a megfelelően kialakított fényvezető struktúrák és optikailag aktív vastagréteg anyagok előállításával. További fontos, elsősorban kutatási területet jelentenek a szupravezető paszták, melyekkel egyre magasabb hőmérsékleten sikerül szupravezetést megvalósítani.

- **Forraszpaszták:** Ezekkel a pasztákkal az áramköri forrasztási technológiához szükséges folyasztószerek és a forraszanyagok egy lépésben és jól meghatározható geometriával, mennyiségben és pozícióban vihetők fel a hordozóra. A forraszpaszták elsősorban szerves kötőanyagba ágyazott fém (ötvözet) porokból és folyasztószerekből állnak. Ezeknél a pasztáknál természetesen beégetésről nem beszélhetünk, mivel a felnyomtatott rétegek levegő vagy semleges gáz atmoszférájában megömlészhethetők a forrasztási kötési folyamathoz. A forraszpaszták kitűnően alkalmazhatók nagyszámú, kis méretű felületre szerelhető alkatrész (SMD – surface mounted device)) egy lépésben történő beforrasztására. Az éppen felvitt és még megömletlen forraszpasztta a felületszerelt apró alkatrészeket előnyös módon „ragasztja” a (rendszerint gépi) beültetési pozícióba – ezzel biztosítva az alkatrészek technológiai lépések közötti rögzítését.
- **Polimer alapú paszták:** Ezek a paszták rendszerint kevés oldószert tartalmaznak, vagy teljesen oldószertmentesek, a kötőanyaguk pedig a szokásos üveg helyett valamilyen monomer, amely a hőkezelés, esetleg infravörös (IV) vagy ultraibolya (UV) sugárzással végzett kezelés hatására polimerizálódik. A polimer alapú vezetőpasztákban rendszerint ezüstöt vagy rezet alkalmaznak vezető töltőanyagként, míg a polimer alapú ellenállásokban pedig, réz vagy grafit adja a funkcionális fázist.

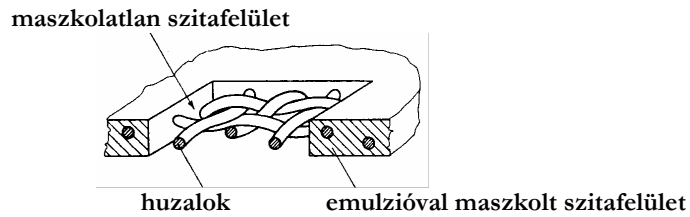
14.3. Rétegfelvitel

A vastagrétegek hagyományos rétegfelviteli technológiájának lépései sorrendben a következők:

- szitanyomtatás,
- szárítás,
- beégetés.

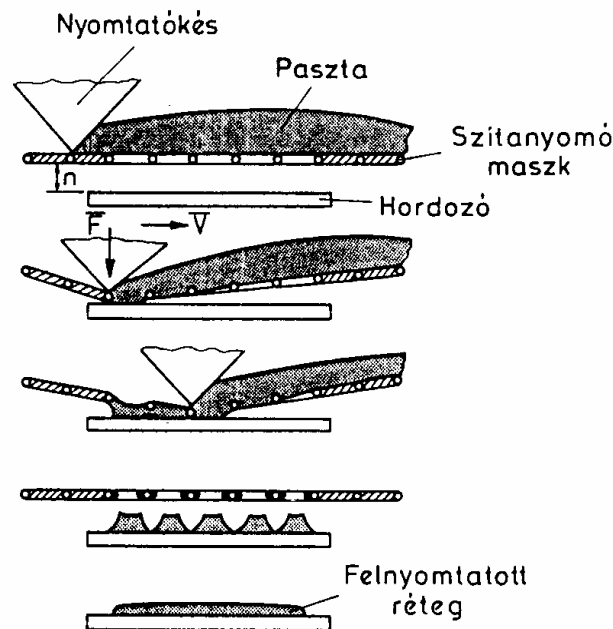
14.3.1. Szitanyomtatási technológia

A szitanyomtatás szitanyomó maszkokon keresztül kerül elvégzésre. A maszkok hordozója általában rozsdamentes acél vagy műanyag szitaszövet. A szitaszövet maszkként úgy alkalmazható, hogy a nemkívánatos helyeken eltömik a nyílásokat, ahogy az a 14.1 ábrán is látható.



14.1. ábra. Szitanyomó maszk kialakítása.

A vastagréteg technológiában használt szitaszövet legfőbb jellemzője az egységnyi hosszra eső nyílások száma – azaz a mesh szám (1 inch-re, azaz 25,4 mm-re vonatkozóan). Mivel a szitaszövet huzalátmérője változhat, ezért a szita vonatkozásában a huzalátmérőt vagy a szitaszöveten lévő nyílások összfelületének százalékos arányát is meg kell adni. A vastagréteg áramkörök ipari előállításánál rendszerint 80–400-as mesh számú szitákat alkalmaznak.



14.2. ábra: Szitanyomtatási folyamat, illusztrálva a nyomtatókés mozgását, mellyel a szitanyomó maszkot a hordozóhoz szorítja és mozgásával a szita szabad nyílásait pasztával tölti ki. A legelső ábrán látható, hogy a nyomtatott réteg a pihentetés után összefolyik, és így folytonossá válik.

A szitanyomtatási technológia során szitakeretben kifeszített szitanyomó maszkot a nyomtatókés a hordozóhoz szorítja és úgy halad el felette, hogy a kés előtt feltorlódott pasztaanyagot a maszk szabad nyílásaiba nyomja, mellyel mintegy kitölti azokat, ahogy ez a folyamat a 14.2. ábrán is látható. A rugalmas szitamaszk a kés elhaladása után rugalmasan eltávolodik a hordozótól, az átpréselt paszta pedig a hordozóhoz tapad. A szitamaszk apró nyílásain átpréselt egyedi lenyomatok a felületi feszültség hatására a pihentetés során összefolynak, és a maszk alakadó nyílásainak megfelelő alakzatot képeznek a hordozón. A paszta egyenletes elterülésére és a felületi kiegyenlítődéssre időt kell biztosítani, mely a technológiai folyamat egyszerű, de fontos része, mely az úgynevezett pihentetés – viszkozitásától függően rendszerint 10–20 min.

A szitanyomtatási technológia során kialakuló rétegvastagságot a paszta, a hordozó és a szita fizikai jellemzői mellett a szitanyomtatás fő paraméterei befolyásolják, amelyek a következők:

- szita–hordozó távolsága (0,35–1 mm);
- nyomtatókés nyomóereje (kb. 2N/cm);
- nyomtatókés előtolási sebessége (5–20 cm/s).

A nyomtatáshoz fél-automatikus vagy automatikus berendezéseket egyaránt használnak. A szitanyomtatás utáni közvetlen pihentetést szárítás eljárás követi általában 100–150°C-on, 15–30 percen keresztül, mely során az illékony oldószerkomponensek eltávoznak a felvitt rétegekből.

14.3.2. Beégetési technológia

A vastagréteg integrált áramkörök gyártásának szárítást követő kulcsfontosságú művelete a beégetés. A beégetési technológia legfontosabb jellemzői

- beégetési hőprofil (beégetés idő-hőmérséklet függvénye);
- beégető kemence (conveyor) atmoszférája.

A beégetőkemencék folyamatos üzemű szállítószalagos alagútkemencék (conveyor). A réteggel ellátott, pihentetett majd szárított hordozókat egyenletes sebességgel mozgó, végtelenített fémszalag juttatja a meghatározott hőeloszlású hevítőtérbe. Ez egy összefüggő acél- vagy kvarccső, 4-5 vagy akár több függetlenül hőmérsékletszabályozott zónával, melyek

mintegy körülveszik az áramkört. A rendszerint alkalmazott hőprofilnak 3 fő szakasza van: előmelegítés, hőntartás és lehűtés.

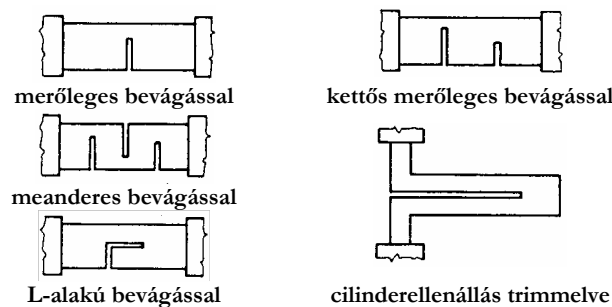
A vastagréteg paszták általában 70–1000°C közötti égetési csúcshőmérsékleten 5–15 perces hőntartást igényelnek, de az ipari reprodukálhatóság érdekében a csúcshőmérséklet ingadozása nem haladhatja meg a $\pm 1-2^{\circ}\text{C}$ értéket. Az áramköröket csak korlátozott sebességgel lehet felhevíteni vagy lehűteni, különben a hordozóban és még a rétegekben is mikrorepedések keletkeznek. Rendszerint 50–100°C/min hűtési sebesség alkalmazása elfogadott technológiai szempontokból.

A kiégetés első szakaszában megy végbe a rétegekben levő szerves kötőanyagok kiégetése. Ezután a paszta üvegtartalma fokozatosan meglágyul, majd megömlik, mely közben lezajlanak a rétegjellemzőket meghatározó kémiai-fizikai folyamatok, és végbemegy a pasztában por formában jele levő szemcsék részbeni összenövése. A pasztákban lejátszódó reakciók szempontjából fontos a kemencében a megfelelő mennyiségű oxigén-szint fenntartása. Jelentős problémát jelent ugyanis, ha a kemence magas hőmérsékletű szakaszába jutnak a szerves kötőanyag tökéletlen égéstermékei. Ezt speciálisan kialakított ellenlégárammal, illetve a kemence elején elszívással akadályozzák meg. A nem nemesfém alapú pasztákat nitrogén-atmoszférában égetik be, mely során a bemeneti és a kimeneti gázfüggönyök akadályozzák meg, hogy levegő jusson a kemence belső terébe. A szerves anyagok elégetése érdekében a kezdeti szakaszban biztosítani kell az oxigén jelenlétét is. Ez a nem nemesfém alapú paszták beégetésének legkényesebb problémája. A korábban említett polimer vastagrétegek lényegesen alacsonyabb beégetési hőmérsékletet igényelnek, amelyet nem minden esetben kell, hogy külön szárítási művelet előzzön meg. Típustól függően az igényelt csúcshőmérséklet a 80–120°C, ill. 30-400°C tartományban lehet. A hőkezelést hagyományos vagy infravörös kemencében végzik, de vannak olyan pasztatípusok is, amelyek a nagyobb energiájú UV fény hatására polimerizálódnak. Ezen utóbbiaknál a rétegek fotolitográfia eljárásokkal is megmunkálhatók.

14.4. Értékbeállítás

A vastagréteg alapú ellenállásokat leggyakrabban a nyomtatott és már beégetett felületi geometriai alak megváltoztatásával lehet értékre állítani. Ellenálláselemek esetén valamilyen *mikrogravitációs technológiával* keskeny szigetelővágatokat munkálnak a rétegbe. A vágatok lecsökkentik az áramvezető-keresztmetszet szélességét, és megnövelik az ellenállás értékét.

A vastagrétegek mikrogravírozási technológiái közül a *homokoptatásos* és a *lézeres* megmunkálás a legelterjedtebb az ipari technológiákban. Az utóbbi években azonban a lézerek rohamos fejlődésével a lézersugaras értékbeállítás szinte teljesen egyeduralgódóvá vált. Mikrogravírozásos értékbeállítással igen nagy pontosságú elemek ($<0,2\%$) készíthetők. Az ellenálláselemek pontosságát elvileg korlátlanul lehet növelni, mert mikrogravírozással kis áramsűrűségű helyen tetszőlegesen kis ellenállásérték-változtatásokat lehet megvalósítani. A vastagréteg ellenállások értékbeállítására alkalmazott legtipikusabb vágatformák a 14.3. ábrán láthatók. Passzív trimmelésnek nevezzük az ellenállások egyedi értékbeállítását ellenállásméréssel. Az aktív vagy funkcionális trimmelés olyan ellenállásérték-változtatást jelent, amellyel már egy tesztelés/végbeállítás alatt működő áramkör valamely paraméterét állítják be.



14.3. ábra. Vastagréteg ellenállások értékbeállítása különféle vágatformákkal.

14.5. Vastagréteg hálózatok tervezési szempontjai

Az alábbiakban csupán néhány általános tervezési szempontot említünk pontokban szedve, melyek elsősorban az alkatrészek elrendezésére és a huzalozás tervezésére vonatkoznak.

Integrált ellenállások méretezése:

- Ellenállás értékét beállításkor csak növelni lehet, így a névleges érték tűrésmezejének felső határának kell megegyeznie a legyártott ellenállás szórásmezejének felső értékével – úgynevezett „alátervezést” megvalósítva.
- A geometriai méretek és az ellenállásérték kapcsolata egyszerű téglalapalakkal a korábbiakban ismertetett módon: $R = R \cdot l/d$, ahol l a hosszúság, d a szélesség, R a négyzetes ellenállás, mely pasztacsaládokból választható ki tetszőlegesen, ahol azonban a közepes R értékű

pasztáknak a legkedvezőbbek a hőtágulásra és zajra vonatkozó paramétereit. A kevesebb féle paszta alkalmazása kevesebb technológiai lépést jelent.

Vezetőrétegek kialakítása:

- Célszerű a hordozó élével párhuzamos, egyenes összeköttetéseket és négyzet vagy téglalap alakú kontaktusfelületeket célszerű kialakítani.
- Minimális vezetékosszra kell törekedni a parazitahatások csökkentése érdekében.
- Integráltsághoz és a technológiai lehetőségekhez mért csíkszélességet és a csíktávolságot célszerű alkalmazni, ügyelni kell a hordozó széleitől való megfelelő távolságra.
- A felületszerelt alkatrészek geometriáját és kivezetéseik (lábak) számát megfelelő kontaktusfelületek kialakításával (inch alapú, 25,4 mm-es rászterosztású) tervezési technológia pontos alkalmazása.
- Ellenállásokat és vonatkozó vezetőrétegeket átfedéssel, valamint a vezető túlnyúlásával kell egymáshoz csatlakoztatni, hiszen az átfedés nem számít bele az ellenállás aktív hosszába, mivel azt a vezetőréteg jelentősen kisebb ellenállása egyszerűen söntöli.

Ellenállások összehuzalozása:

- Zárt ellenálláshurok kialakítását kerülni kell.
- Ellenállások beállításához és ellenőrzéséhez szabad kontaktusfelületeknek kell rendelkezésre állni.
- Ellenállások értékbeállításához szabad felületnek kell rendelkezésre állni.

Kereszteződések kialakítása

- Lehetőség szerint a tervezés során el kell kerülni kereszteződések kialakítását, mert többlet technológiai lépést jelent, mellyel az esetleges hiba lehetősége megnövekszik.
- Szigetelő réteget kell felvinni a kereszteződésekben a két vezető réteg közé, melynek az esetleges rövidzár elkerülése érdekében túl kell nyúlni a vezetőrétegek sávjain.

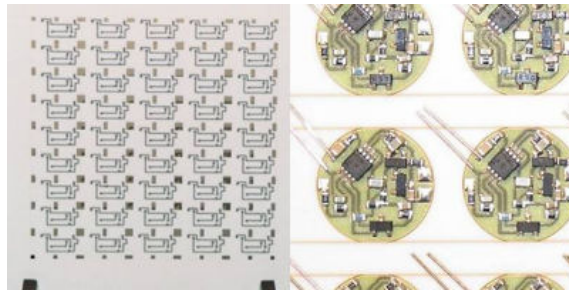
Védőrétegek

- Ellenállások védelmére és a forrasztásgátló maszk szerepének betöltésére, azonban tesztelésre és mérésre ablakokat kell hagyni a mérőkontaktusoknak.

14.6. Vastagréteg alapú áramkörök hordozói

Vastagréteg alapú hibrid integrált áramkörök üvegalapú pasztáihoz rendszerint polikristályos alapú kerámiahordozókat használnak. A hordozók anyaga a következő kerámiák valamelyike, melyek egyébként a vékonyréteg alapú integrált áramkörök hordozóinál is említésre kerültek:

- *alumínium-trioxid* (Al_2O_3),
- *berillium-oxid* (BeO),
- *alumínium-nitrid* (AlN).



14.4. ábra. Alumínium-trioxid (Al_2O_3) hordozón kialakított vastagréteg áramkörök felületszerelt alkatrészekkel.

Általánosan a kerámiahordozók fizikai, elektromos és hőtechnikai tulajdonságainak javítására az alapanyaghoz néhány százalék adalékanyagot (SiO_2 , MgO stb.) kevernek. Fontos megjegyezni, hogy ha a hordozó és a rajta levő rétegek, továbbá az egyes réteganyagok közötti hőtágulási együtthatók eltérőek, úgy a rétegekben mechanikai feszültségek, majd ezek követelményeként mikrorepedések jönnek létre. A kerámiahordozóknak jó hőlékésállóknak (hősokállóknak) kell lenniük a különféle rétegfelviteli és beégetési technológiák alkalmazása miatt. Az áramkörök tömeggyártása miatt a darabolási technológia is fontos szempont. A közös hordozón kialakított több integrált áramkört darabolással, azaz nagyteljesítményű CO_2 -lézer alkalmazásával vakfuratos előkészítéssel majd tördeléssel választják szét.